



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 97 00490

(22) A bejelentés napja: 1997. 02. 20.

(30) Elsőbbségi adatok:

196 06 510.0 1996. 02. 22. DE

(40) A közzététel napja: 1997. 12. 29.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 12. 28.

(11) Lajstromszám:

218 856 B

(51) Int. Cl.⁷

C 08 F 210/06

(72) Feltalálók:

Chicote Carrion, Eduardo,

Riudoms/Tarragona (ES)

dr. Dolle, Volker, Bensheim (DE)

Terwyen, Herbert, Frankfurt/Main (DE)

(73) Szabadalmaz:

Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main (DE)

(74) Képviselő:

Karácsonyi Béla, ADVOPATENT Szabadalmi és
Védjegy Iroda, Budapest

(54)

Széles móltömeg-eloszlású, nagymolekulájú polipropilén

KIVONAT

Nagymolekulájú kopolimer etilén- és propilénmonome-
rekből, melynek etiléntartalma 1–10 tömeg%, MFR
(230/5) olvadási indexe <5 dg/min és móltömeg-
eloszlása 6–20 között van. A találmány tárgya még eljárás a kopolimer előállítására katalizátor, szerves alumíni-
umvegyület (B) és szerves szilíciumvegyület (C) jelenlé-

tében, melynél a polimerizációt két reakciófokozatban folytatják le, ahol az első fokozatban a szuszpenzió köz-
zege egyben a monomer, és az első fokozatban 400–700 ml/g viszkozitású polipropilént és az összes polimer 20–80% részét állítják elő.

A találmány etilén- és propilénmolekulákból álló nagymolekulájú kopolimerizátumokra vonatkozik, melyek etiléntartalma 1–10 tömeg%.

A találmány tárgya továbbá eljárás ezeknek a polimerizátumoknak előállítására, valamint sajtolt alakzatok, csőidomok, üreges testek és lemezek az említett polimerizátumokból.

A DE-A-40 19053 számú szabadalmi dokumentumból széles móltömeg-eloszlású homopolimerek jól ismertek. Ezeket a homopolimereket csak nagy ráfordítással lehet csövekké feldolgozni. Az így előállított csövek azonban hátrányos módon igen törekenyek és érdes felülettel rendelkeznek, következésképpen ezek a csövek a gyakorlatban többé nem használhatók.

Az EP-A-573 862 számú szabadalmi dokumentum eljárást ismertet polipropilén előállítására, melynek móltömegeloszlása $M_w/M_n > 20$ és jó megmunkálási tulajdonsággal rendelkezik. Az olvadási index 2 dg/min; a belső viszkozitás 280 ml/g. Az így leírt polipropilént gázfázisú polimerizációval állítják elő. Az EP-A-573 862 1–4. példái széles eloszlású homopolipropilénpor előállítását ismertetik. Az M_w/M_n polidiszperzitás ugyan egyik példában sincs beadva, a belső viszkozitás adatai alapján (800 ml/g és 67 ml/g) az első és a második fokozatban igen nagy móltömegeloszlásra lehet következtetni.

A technika állásából (EP-A-573-862) ismert eljárásokat reprodukáltuk, hogy az anyagok tulajdonságait megvizsgálhassuk. Azt találtuk, hogy valamennyi nyersanyag korlátozott megmunkálási minőség mellett, kapcsolódva anyaghomogenitással nagymértékű törekenységet mutatott. A polipropilén-csővek előállítására valamely szokásos extrúziós eljárásban nem volt lehetőség, mivel az olvadék viszkozitása nem volt kielégítő.

Találmányunk kidolgozásához azt a feladatot tűztük ki, hogy olyan javított formázómasszát találjunk, amellyel a szokásos gyártási eszközökkel olyan csöveket lehessen előállítani, melyek csekély mértékű törekenység és sima felület mellett kiegészítőleg megfelelő nyújthatósággal és keménységgel rendelkeznek kiváló időállóság mellett.

Ezt a feladatot a bevezetőben említett minőségű kopolimerizátumokkal oldottuk meg, melyek meghatározott jellemzői abból állnak, hogy olvadási indexük $MFR (230/5) < 2$ dg/perc és M_w/M_n móltömegeloszlásuk 6–20 között van.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a találmányunk szerinti propilén/etilén kopolimerizátumok a szokásos gyártási eszközökkel olyan csövekké dolgozhatók fel, melyek sima késztermékfelülettel, jó megmunkálási minőséggel, magas ütésállósággal rendelkeznek megfelelő keménységgel és időállósággal.

A találmány propilén/etilén kopolimerizátumok előállítási eljárására is vonatkozik, propilén és etilén kopolimerizációjával, adott esetben egy további, 4–20 szénatomos 1-olefinnel, szuszpenzióban, 30–150 °C közötti hőmérsékleten, 10–100 bar nyomáson, 30 perc és 6 óra közötti időtartam alatt, a kereskedelemben kapható katalizátor (például a Montell Mailand Italien cég FT4S katalizátora), valamely szerves alumíniumvegyület (B) és adott esetben valamely szerves szilíciumve-

gyület (C) jelenlétében. Az eljárást az jellemzi, hogy a polimerizációt két reakciófokozatban visszük végbe, melynél az első fokozatban a szuszpenzióközeg mind a monomer-, mind a szuszpenzióközeg is lehet, és így az első reakciófokozatban 500–1400 ml/g viszkozitású polipropilént és az összes polimer 20–80% részét állítjuk elő, melynél a második reakciófokozat után az összes polimer 400–700 ml/g viszkozitást és 6–20 M_w/M_n polidiszperzitást mutat fel.

10 Az első reakciófokozatban 500–1400 ml/g viszkozitású nagymolekulájú terméket és az összes polimer 20–80 tömeg%, előnyösen 45–75 tömeg% részét, különösen előnyösen 48–65 tömeg% részét állítjuk elő, míg a második reakciófokozatban 200–400 ml/g viszkozitású kismolekulájú terméket és egy 80–20 tömeg%, előnyösen 55–25 tömeg%, különösen előnyösen 52–35 tömeg% részt állítunk elő.

20 A polimerizációt úgynevezett tömbpolimerizációs eljárással (bulkprocess) két lépcsőben folytatjuk le, melynek során a monomer, a propilén egyidejűleg kiindulási anyag és szuszpenzióközeg.

A találmány szerinti eljárást mint kétlépcsős polimerizációt előpolimerizációval visszük végbe. Mind az első és a második reakciólépést, mind az előpolimerizációt is nem folyamatos és folyamatos üzemeltetési eljárással valósítjuk meg. Előnyben részesül a folyamatos üzemeltetés.

30 A B és C komponenseket az előpolimerizáció előtt egymással összekeverjük, és utána a katalizátorral érintkeztetjük. Az aktív komponensek jelenlétében propilént szuszpenzióban vagy tömbpolimerizációval előpolimerizálunk. Az előpolimerizációt előnyösen folyékony monomerben visszük végbe. A folyamat időtartama 4–10 perc, az előpolimerizáció hőfoka 10–25 °C.

35 Ezután az előpolimerizátumot a polimerizáció első reakciófokozatába visszük, és folyékony propilénben, 55–100 °C hőmérsékleten, 0,5–3,5 óra hosszat polimerizálunk. 2,5–4 l folyékony propilén/kg polipropilén, előnyösen 3,3 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarányt állítunk be. Az első reakciófokozatba folyamatosan etilént adagolunk, ezzel a folyékony fázisban 0,1–20 tömeg%, előnyösen 0,1–10 tömeg% C_2 -koncentrációt állítunk be. A móltömeg szabályozásához hidrogént adagolunk.

45 Az első reakciófokozat után a többfázisú rendszert a második reakciólépcsőbe vezetjük, és ott 55–100 °C hőmérsékletnél polimerizálunk. A második reakciófokozat egy második reaktorban megy végbe. Ott 1–2,5 l folyékony propilén/kg polipropilén, előnyösen 1,9 l folyékony propilén/kg fázisarány beállítására kerül sor. A találmány értelmében előnyös, ha az itt leírt eljárásnál a különböző fázisarányokat mindkét reaktorban beállítjuk. A fent leírtakhoz hasonlóan etilént és H_2 -t adagolunk.

55 A hőmérsékletek, hidrogénkoncentrációk és etilénkoncentrációk mindkét reaktorban azonosak vagy különbözők lehetnek. Megfelelő reaktorok a keverőüst-reaktorok vagy gyűrűs reaktorok.

60 A két reaktor között a monomerfeszültség csökkenthető és a még aktív katalizátor/polipropilén rendszert a

második reaktorba lehet beadagolni. Emellett a második reaktorban az első reaktorhoz képest alacsonyabb hidrogénkoncentrációt is be lehet állítani, mint az első reaktorban.

B komponensként trimetil-alumíniumot, triizobutil-alumíniumot vagy trietil-alumíniumot alkalmazunk.

C komponensként ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt, bisz-ciklopentil-dimetoxi-szilánt vagy difenil-dimetoxi-szilánt alkalmazunk. Különösen előnyös a ciklohexil-metil-dimetoxi-szilán vagy a bisz-ciklopentil-dimetoxi-szilán.

A B komponens 0,001–10 mmol/l, előnyösen 0,1–5 mmol/l koncentrációban alkalmazzuk. A C komponens a B komponenshez R arányban alkalmazzuk. Az arány mint a B koncentrációnak a C koncentrációhoz mért hányadosa kerül kiszámításra, mindenkor mol/l-ben.

A találmány értelmében előnyösek a 0,01–5 dg/min, különösen előnyösek a 0,02–2 dg/min MFR (230/5) értékű termékek. A találmány szerinti kopolimerizátum 1,0–10 tömeg% etilénből és 99–90 tömeg% propilénből épül fel.

A második reakciófokozat után a propilénből, hidrogénből és etilénből álló keveréket feldolgozzuk. Előnyös a folyékony monomerek gyors elgőzölögtetése egy fokozatban. Végül a tisztított kopolimer inertgáz-áramban szárítjuk és megállapítjuk, hogy a kopolimer monomeres. Az így kapott nagymolekulájú kopolimeret stabilizátorokkal, síkosítóanyagokkal, pigmentekkel stb. elegyítjük, és extruderben vagy gyűrőgépből granuláljuk.

Az elgőzölögtetett monomerkeveréket kondenzáljuk, és desztilláció útján etilénre, propilénre és hidrogénre választjuk szét. A desztillációt úgy folytatjuk, hogy <150 ppm, előnyösen <80 ppm hidrogénkoncentráció jöjjön létre. Az így tisztított monomert ismét az első reaktorba adagoljuk.

A következő példák a találmányt magyarázzák. Az előállított termékek jellemzéséhez a következő polimeranalitikus módszereket alkalmazzuk.

Olvadási index

MFR (230/5) DIN 53755 szerint
Viszkozitás szám (ml/g) meghatározva 135 °C-on dekalinban

Időtartam DIN 53759 szerint

Ütésállóság DIN 8078 szerint

1. példa

Két egymás után kapcsolt keverőüstben, egyenként 16 l tartalommal, folyamatosan polimerizálunk. Mindkét reaktorba 10 l folyékony propilént adagolunk. B-katalizátorként trietil-alumíniumot alkalmazunk 1 mmol/l koncentrációban; a C sztereoregulátor koncentrációja 0,1 mmol/l. C sztereoregulátorként ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt használunk. A vizes fázisban a hidrogénkoncentrációt 60 vol. ppm-re állítjuk be.

Az első reaktorban propilénből és etilénből álló keveréket polimerizálunk Montell FT4S katalizátor jelenlétében. Folyamatosan utánaadagolunk katalizátort, katalizátort, etilént, propilént és hidrogént. Kg propilénre 15 g etilént adagolunk. 224 g polipropilén szilárd-

anyag-rész/liter szuszpenzió keletkezik. Ebből 3,3 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarány adódik. A hidrogén-utánaadagolást úgy kell szabályozni, hogy a folyékony fázisban 60 ppm koncentráció álljon be.

Az első reaktorban kapott polipropilént a katalizátorral együtt a második reaktorba vezetjük. A második reaktorban etilén-, hidrogén- és propilén-utánaadagolásra kerül sor. A propilénhez kilogrammonként 15 g etilént adagolunk. A folyékony fázisban a H₂-koncentráció 420 vol. ppm. A reakció hőmérséklete a második reaktorban 70 °C. 324 g polipropilén-szilárdanyag-rész/liter szuszpenzió keletkezik. Ebből 1,9 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarány adódik.

Miután a polimerizátumot a második reaktorból porként elkülönítettük, 26 kg polipropilén/g katalizátorkihozatal keletkezett. 9,0 M_w/M_n móltömegeloszlást mértünk, 0,8 dg/min MFR-értéket, 630 ml/g viszkozitás számot. IR-spektroszkópiával 3,6 tömeg% C₂-beépülést mértünk. A xilolban hidegen oldható résznel 7,9 tömeg%-ot mértünk.

1. összehasonlító példa

Az 1. példa szerint jártunk el. A folyékony propilén fázisarányát 1/kg polipropilénre mérve, az 1. és 2. reaktorban azonos értékre állítottuk be; mindkét reaktorban ugyanazokat a hidrogénkoncentrációkat állítottuk be. M_w/M_n-re 4,0 értéket határoztunk meg.

2. példa

Az 1. példából kapott port inert gáz alatt kétcsigás extruderben – csigaátmérő 53 mm – körülbelül 240 °C-on granuláltuk. Stabilizátorként 0,15 tömeg% [®]Irgenox 1010-et és 0,15 [®]Hostanox PAR 24-et alkalmaztunk. Ezen felül egy festékeveréket adagoltunk. A kapott granulátumot M_w/M_n meghatározásnak vetettük alá. Az M_w/M_n érték 8,0 volt.

2. összehasonlító példa

Az 1. összehasonlító példából nyert port inert gáz alatt kétcsigás extruderben – csigaátmérő 53 mm – körülbelül 240 °C-on granuláltuk. Stabilizátorként 0,15 [®]Irgenox 1010-et és 0,15 [®]Hostanox PAR 24-et alkalmaztunk. Ezenfelül egy festékeveréket adagoltunk. A kapott granulátumot M_w/M_n meghatározásnak vetettük alá. Az M_w/M_n érték 3,8 volt.

Az így előállított granulátumot csőextrudáló berendezésen – 60 mm rovátkolt perselyes extruderrel és vákuumszórótartállyal – 32×4,5 mm csövekké (belső átmérő=32 mm, falvastagság=4,5 mm) dolgoztuk fel. A massa áthaladási teljesítménye 150 kg/h. A massa hőmérsékletét 210 °C-ra állítottuk be. A cső felülete nagyon érdes volt.

3. példa

A 2. példa szerinti granulátumot csőextrudáló berendezésen – 60 mm rovátkolt perselyes extruderrel és vákuumszórótartállyal – 32×4,5 mm csövekké (belső átmérő=32 mm, falvastagság=4,5 mm) dolgoztuk fel. A massa áthaladási teljesítménye 150 kg/h volt. A massa hőmérsékletét 210 °C-ra állítottuk be.

Megállapítottuk, hogy a megmunkálás nagyon egyenletesen ment végbe, és a csőfelületek mind belül, mind kívül igen simák voltak. A csőfelületeket karakterizáltuk azzal, hogy olyan csövekkel hasonlítottuk össze, melyeket szűk móltömeg-eloszlású granulátumból (1. 2. összehasonlító példa; $M_w/M_n=3,8$) ugyanolyan csőextrudáló berendezésen, azonos feltételek mellett állítottak elő.

A csövek ütésállósága (3. példa) jó volt és megfelelt a DIN 8078 3,5 szakasz követelményeinek.

A 3. példa szerinti csövek különböző időállósági, a DIN 53759 szerinti vizsgálatoknak voltak alávetve.

Vizsgálati hőmérséklet	Próba-feszítés	Legkisebb időtartam	Elért időtartam
95 °C	3,5 MPa	>1000 h	>5000 h
95 °C	3,7 MPa	>300 h	>2250 h
120 °C	2,3 MPa	>300 h	>2200 h

A DIN 8078-ban (polipropilén [PP] csövek), előírt legkisebb időtartamok PP-R részére jelentősen meghaladták a fenti értékeket. A 3. példa szerinti csövek igen jó időállóságot és kimagaslóan sima felületet mutatnak.

3. összehasonlító példa

Bimodálisan előállított homo-PP-granulátumból (a DE-A-40 19053 szerint) csöveket állítottunk elő. Ezeket a csöveket a DIN 53759 szerinti időállósági vizsgálatnak vetettük alá, és a felület minőségét DIN szerint ítéltük meg. Az így előállított csövek érdekesek voltak, és az időállóságnak nem feleltek meg.

4. példa

Két egymás után kapcsolt reaktorral rendelkező polimerizációs berendezésben propilént polipropilénné (PP) polimerizálunk. A katalizátort (FT4S, Montell), trietil-alumíniumot és ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt egymással elkeverjük, és egy előkapcsolt előpolimerizációs rendszerben folyamatosan folyékony propilénben előpolimerizálunk. A katalizátor, trietil-alumínium, ciklohexil-metil-dimetoxi-szilán, propilén és polipropilén keverékét az első reaktorba adagoljuk. Egy tartalék edényen át kiegészítőleg propilént vezetünk az első reaktorba. Folyékony propilénben hidrogént és etilént oldunk és a reaktorba adagoljuk. Folyékony propilénben 60 ppm hidrogénkoncentrációt állítunk be. Az első reaktorba 17 t/h propilént viszunk be. A propilénbe tonnáként 7,5 kg etilént adagolunk. A reaktorban FT4S katalizátor jelenlétében propilént polipropilénné alakítunk át. Az első reaktorból folyamatosan elvesszük a reakciókeveréket, és a második reaktorba adagoljuk. A második reaktorba 7 t/h propilént utánaadagolunk. Ebben a propilénáramban 420 ppm hidrogént állítunk be; 7,5 kg etilén/t propilénkoncentrációt állítunk be. A második reaktoron átfutva a reakciókeveréket 18 bar-ra beállítva feldolgozzuk, és a PP-t és a gáz alakú komponenseket egymástól elkülönítjük. A gáz alakú propilént kondenzáljuk, desztilláljuk, és visszavezetjük a tartalék edénybe. A folyékony propilénre, melyet az első reaktorba adagoltunk, 0,9 μmol Al-ot 0,18 μmol donort és 5 μmol katalizátort (μmol Ti-ként mérve) adagolunk.

Az első reaktorban 3,3 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarányt állítottunk be; a második reaktor-

ban 1,9 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarányt állítottunk be. A reaktorokból elvezetett hőmennyiségek aránya 1,4:1 volt (1. reaktor/2. reaktor).

4. összehasonlító példa

A 4. példa szerint jártunk el, azonban az első és a második reaktorban is 3,3 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarányt állítottunk be. A reaktorokból elvezetett hőmennyiségek aránya 3,4:1 volt (1. reaktor/2. reaktor).

A kapott polipropiléntermék 4,8 M_w/M_n polidiszperzitást mutatott. Az így kapott polipropilénport a 2. példával analóg módon granuláltuk. A granulátumból a 3. példát követve csöveket állítottunk elő, és a 4. példával azonosan időállósági vizsgálatnak vetettük alá. A csövek felülete igen érdes volt, és nem feleltek meg a DIN 8078, 3,5 szakasz követelményeinek. A vizsgált termék a szükséges értékeket nem érte el.

5. példa

A 4. példa szerint jártunk el, de az első reaktorba 10 kg etilén/t propilén és a második reaktorba 5 kg etilén/t propilén etiléntömeget vittünk be. Az így kapott polipropilénport a 2. példával analóg módon granuláltuk. A granulátumból a 3. példát követve csöveket állítottunk elő, és a 3. példával azonosan időállósági vizsgálatnak vetettük alá. A termékek eleget tettek a DIN 8078, 3,5 szakasz követelményeinek. A csövek a különböző időállósági vizsgálatnak megfeleltek a DIN 53 759 feltételeit követve.

Vizsgálati hőmérséklet	Próba-feszítés	Legkisebb időtartam	Elért időtartam
95 °C	3,5 MPa	>1000 h	>7000 h
95 °C	3,7 MPa	>300 h	>3250 h
120 °C	2,3 MPa	>300 h	>3250 h

A DIN 8078-ban (polipropiléncsővek) előírt legkisebb időtartamokat a vizsgált termékek jelentősen túllépték. A csövek igen jó időállóságot és kimagaslóan sima felületet mutatnak.

6. példa

A 5. példa szerint jártunk el, de az első reaktorba 5 kg etilén/t propilén és a második reaktorba 10 kg etilén/t propilén etiléntömeget vezettünk be.

A csővizsgálatnál a DIN 8075 3,5 követelményeinek a termék megfelelt.

A csövek a különböző időállósági vizsgálatnak voltak alávetve a DIN 53759-nek megfelelően.

Vizsgálati hőmérséklet	Próba-feszítés	Legkisebb időtartam	Elért időtartam
95 °C	3,5 MPa	>1000 h	>5000 h
95 °C	3,7 MPa	>300 h	>2250 h
120 °C	2,3 MPa	>300 h	>2200 h

7. példa

Az 5. példa szerint jártunk el, de az első reaktorba 15 kg etilén/t propilén és a második reaktorba 1 kg etilén/t propilén etiléntömeget vezettünk be.

A csővizsgálatnál a DIN 8075 3,5 szakasz követelményeinek a termék megfelelt. A csövek különböző

időállósági vizsgálatnak voltak alávetve a DIN 53759-nek megfelelően.

Vizsgálati hőmérséklet	Próba-feszítés	Legkisebb időtartam	Elért időtartam
95 °C	3,5 MPa	>1000 h	>7000 h
95 °C	3,7 MPa	>300 h	>3250 h
120 °C	2,3 MPa	>300 h	>3250 h

A DIN 8078-ban (polipropilén-csővek) előírt legkisebb időtartamokat a vizsgált termékek jelentősen túllépték. A csövek igen jó időállóságot és kimagaslóan

8. példa

Az 5. példa szerint jártunk el, de a második reaktorba 15 kg etilén/t propilén és az első reaktorba 1 kg etilén/t propilén etiléntömeget vezettünk be.

A csővizsgálatnál a DIN 8075 3,5 szakasz követelményeinek a termék megfelelt. A csövek különböző időállósági vizsgálatnak voltak alávetve a DIN 53759-nek megfelelően.

Vizsgálati hőmérséklet	Próba-feszítés	Legkisebb időtartam	Elért időtartam
95 °C	3,5 MPa	>1000 h	>1100 h
95 °C	3,7 MPa	>300 h	>350 h
120 °C	2,3 MPa	>300 h	>340 h

A DIN 8078-ban (polipropilén-csővek) előírt legkisebb időtartamokat a vizsgált termékek jelentősen túllépték. A csövek igen jó időállóságot és kimagaslóan

9. példa

A 4. példa szerint jártunk el, de diciklopentil-metoxi-szilánt alkalmaztunk mint sztereoregulátort. A koncentráció 0,036 mmol diciklopentil-dimetoxi-szilán/l folyékony propilén volt. Az első reaktorba 40 ppm hidrogént adagoltunk. A második reaktorban a bemenő-áramban 3500 mol ppm hidrogénkoncentrációt állítottunk be. A végtermékben 18,5 M_w/M_n móltömegeloszlást találtunk. Az MFR (230/5) érték 0,8 dg/min volt. Mind az első, mind a második reaktorba propilénton-nánként 7,5 kg etilént adagoltunk.

A granulálást és a csövek előállítását a 2. és 3. példakkal analóg módon vittük végbe. A csővizsgálatnál a DIN 8078 3,5 szakasz követelményeinek a termék megfelelt. A csövek különböző időállósági vizsgálatnak voltak alávetve a DIN 53759-nek megfelelően.

Vizsgálati hőmérséklet	Próba-feszítés	Legkisebb időtartam	Elért időtartam
95 °C	3,5 MPa	>1000 h	>7900 h
95 °C	3,7 MPa	>300 h	>3550 h
120 °C	2,3 MPa	>300 h	>3500 h

A DIN 8078-ban (polipropilén-csővek) előírt legkisebb időtartamokat a vizsgált termékek jelentősen túllépték. A csövek igen jó időállóságot és kimagaslóan

10. példa

A 9. példa szerint jártunk el, de az első reaktorba 10 kg etilén/t propilén és a második reaktorba 5 kg etilén/t propilén etiléntömeget vezettünk be. A por granu-

lálása és a csöveknek a 2. és 3. példák alapján történt előállítása után a DIN 53759 szerinti időállósági vizsgálat azt eredményezte, hogy a termékek jelentősen túllépték az előírt értékeket; a csőfelületek belül és kívül tökéletesen simák voltak.

11. példa

A 9. példa szerint jártunk el, de az első reaktorba 10 kg etilén/t propilén és a második reaktorba 5 kg etilén/t propilén etiléntömeget vezettünk be. A por granulálása és a csöveknek a 2. és 3. példák alapján történt előállítása után a DIN 53759 szerinti időállósági vizsgálat azt eredményezte, hogy a termékek ismét jelentősen túllépték az előírt értékeket; a csőfelületek belül és kívül tökéletesen simák voltak.

12. példa

A 4. példa szerint jártunk el, de difenil-dimetoxi-szilánt mint sztereoregulátort alkalmaztunk. A pornál 6,1 M_w/M_n -értéket mértünk. A DIN szerinti időállósági vizsgálat eredménye meghaladta az előírt értékeket; a csőfelület sima volt.

13. példa

A 9. példa szerint jártunk el, de az első reaktorba 80 ppm hidrogént, a második reaktorba 1500 ppm hidrogént adagoltunk. A pornál 12, 5 M_w/M_n értéket mértünk. A 2. és 3. példák alapján a porból előállított csöveknél a DIN szerinti vizsgálat eredménye meghaladta az előírt értékeket; a csőfelület sima volt.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Nagymolekulájú kopolimer etilén- és propilénmonomerekből, melynek etiléntartalma 1–10 tömeg%, *azzal jellemezve*, hogy MFR (230/5) olvadási indexe <5 dg/min és M_w/M_n móltömegeloszlása 6–20 között van.

2. Az 1. igénypont szerinti kopolimer, *azzal jellemezve*, hogy a kopolimer 0,02–2 dg/min MFR (230/5) értéket és 7–18 M_w/M_n móltömegeloszlást mutat.

3. Eljárás az 1. igénypont szerinti propilén/etilén kopolimer előállítására propilén és etilén kopolimerizálásával, adott esetben egy további, 4–20 szénatomos 1-olefinnel szuszpenzióban, 30–150 °C-on 10–100 bar nyomáson, 30 perc és 6 óra közötti időtartam alatt, katalizátor, szerves alumíniumvegyület (B) és szerves szilíciumvegyület (C) jelenlétében, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizációt két reakciófokozatban folytatjuk le, melynek során az első fokozatban 500–1400 ml/g viszkozitását polipropilént és az összes polimer 20–80% részét állítjuk elő, és melynél a második reakciófokozat után az összes polimer 400–700 ml/g viszkozitást és 50 6–20 M_w/M_n polidiszperzitást mutat fel.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első reakciófokozatban polipropilént állítunk elő az összes polimerre számítva 45–75 tömeg% részből.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második reakciófokozatban kismolekulájú poli-

propilént állítunk elő 200–400 ml/g viszkozitással, és az összes polimerre számítva 55–25 tömeg%, előnyösen 52–35 tömeg% részben.

6. A 3–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy előpolimerizációt folytatunk le, melynek során a B és a C komponenseket az előpolimerizáció előtt egymással elkeverjük, majd utána a katalizátorral érintkezésbe hozzuk, és az említett aktív komponensek jelenlétében propilént előpolimerizálunk szuszpenzióban 4–10 perc időtartam alatt és 10–25 °C hőmérsékleten.

7. A 3–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első reakciófokozatban a polimerizációt folyékony propilénben folytatjuk le 55–100 °C hőmérsékleten, 0,5–3,5 óra időtartam alatt.

8. A 3–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első reakciófokozatban 2,5–4 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarányt állítunk be.

9. A 3–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első reakciófokozatban a folyékony fázisban 0,1–20 tömeg% etilénkoncentrációt állítunk be.

10. A 3–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második reakciófokozatban

55–100 °C hőmérsékleten polimerizálunk, melynél 1–2,5 l folyékony propilén/kg polipropilén fázisarányt állítunk be.

11. A 3–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első és a második reakciófokozatban különböző fázisarányokat állítunk be.

12. A 3–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy B komponensként trimetil-alumíniumot, triizobutil-alumíniumot vagy trietil-alumíniumot alkalmazunk.

13. A 3–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy C komponensként ciklohexil-metil-dimetoxi-szilánt, bisz-ciklopentil-dimetoxi-szilánt vagy difenil-dimetoxi-szilánt alkalmazunk.

14. A 3–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a B komponenst 0,001–10 mmol/l, előnyösen 0,1–5 mmol/l koncentrációban alkalmazzuk.

15. A 3–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a C komponenst a B komponenshez R arányban alkalmazzuk, az arányt mint a B koncentrációnak a C koncentrációhoz mért hányadosát – mely 1–200, előnyösen 2–100, különösen előnyösen 2,5–75 tartományban van – számítjuk ki mol/l-ben.