

5713/89

40353

LINEÁRIS ETILÉN INTERPOLIMER KEVERÉKEK

EXXON CHEMICAL PATENTS Inc., Linden, NJ, Amerikai Egyesült Államok

Bejelentés napja: 1989.09.28.

Bejelentés száma: (PCT/US89/04259)

Elsőbbsége: 1988.09.30. (252,094) Amerikai Egyesült Államok

Nemzetközi közzététel száma: WO 90/03414

K I V O N A T

A találmány szerinti lineáris etilén interpolimer keverékek szűk molekulatömeg-eloszlású (például $M_w/M_n \leq 3$) és szűk összetétel-eloszlás szélességi mutatószámu (például $> 50 \%$) komponenseket tartalmaznak. A keverék keverék komponensei azonos molekulatömegűek, de különböző komonomertartalmuak, azonos komonomertartalmuak, de különböző molekulatömegűek vagy a molekulatömeg növekedésével növekvő komonomertartalmuak lehetnek.

A keverékek M_w/M_n értéke nagyobb, mint 3, és/vagy CDBI értéke kisebb, mint 50 %.

A keverékek általában mentesek minden olyan komponestől, amelyek átlagos molekulatömege nagyobb, átlagos komonomertartalma kisebb, mint bármely másik keverék komponensé.

69830-3102D-TEL

5713-85

40080

Képviseelő:

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEGY IRODA Kft.

Budapest

-54722- IV & J 5

C 08 L 23/08

A

LINEÁRIS ETILÉN INTERPOLIMER KEVERÉKEK

EXXON CHEMICAL PATENTS Inc., Linden, NJ, Amerikai Egyesült Államok

Feltalálók:

STEHLING Ferdinand Christian, Baytown, TX

SPEED Charles Stanley, Dayton, TX

WELBORN, Jr. Howard Curtis, Houston, TX

Amerikai Egyesült Államok

Nemzetközi bejelentés napja: 1989.09.28.

Nemzetközi bejelentés száma: (PCT/US89/04259)

Elsőbbsége: 1988.09.30. (252,094) Amerikai Egyesült Államok

Nemzetközi közzététel száma: WO 90/03414

69830-3102D-TEL

Találmányunk kristályos interpolimereket, mint például LLDPE-t tartalmazó polimer keverékekre, elsősorban az olyan interpolimereket tartalmazó keverékekre vonatkozik, amelyek mindegyikének szűk a molekulatömeg- és összetétel-eloszlása, és ezáltal a keverék az egyes komponenseknél jobb tulajdonságokkal rendelkezik.

A szakterületen különböző típusu polietiléneket ismerünk. A kis sűrűségű polietiléneket ("LDPE") általában nagy nyomáson, szabadgyökös iniciátorok alkalmazásával állítják elő, és sűrűségük általában $0,915 - 0,940 \text{ g/cm}^3$. Az LDPE-t a fő polimerláncból elágazó, viszonylag nagyszámú hosszú lánc-elágazás miatt "elágazó" polietilénnek is nevezik.

A nagy sűrűségű polietilén ("HDPE") sűrűsége általában nagyobb, mint $0,940 - 0,960 \text{ g/cm}^3$. A HDPE előállítása valamilyen koordinációs katalizátorral, például Ziegler-Natta-típusú katalizátorral, alacsony vagy mérsékelt, de némely esetben nagy nyomáson történik. A HDPE általában lényeges oldalláncelágazásokat nem tartalmazó, lineáris polietilén.

A lineáris, kis sűrűségű polietilént ("LLDPE") általában a HDPE-hez hasonlóan állítják elő azzal a különbséggel, hogy a képződő polimer sűrűségének az LDPE sűrűségtartományába való csökkentésére az egyébként lineáris polimerláncba viszonylag kis mennyiségű α -olefin, mint például butén, hexén vagy oktén komonomer alkalmazásával elegendő mennyiségű, rövid láncu elágazást visznek be. Az etilén interpolimerizálására koordinációs katalizátort alkalmaznak, és az α -olefin hatására általában viszonylag széles molekulatömeg-elosztású, azaz 3-nál nagyobb M_w/M_n értékű LLDPE képződik. Az ilyen LLDPE összetétel-

eloszlása a polimermolekulákhoz társított α -olefin komonomermolekulák arányának változása miatt viszonylag széles. A kisebb molekulatömegű polimermolekulák általában viszonylag nagyobb mennyiségű α -olefin komonomert tartalmaznak, mint a nagyobb molekulatömegű polimermolekulák.

Az ilyen széles molekulatömeg-eloszlású polietilén, mint az LLDPE nem minden végtermék felhasználási területre alkalmas. A viszonylag nagy tömegű molekulákat tartalmazó, eddig ismert LLDPE orientációra hajlamos, ami a feldolgozási folyamatban keresztirányú anizotrópikus tulajdonságok kialakulására vezet. A viszonylag kisebb tömegű molekulákat tartalmazó gyanta pedig, amelyben a komonomer megváltoztathatatlanul koncentrálnak, összetömröködésre és tapadásra hajlamos. Ezek a kisebb molekulatömegű, nagyon elágazó molekulák zavarják a gyantához kevert, bizonyos adalékanyagok megfelelő hatásának kifejtését, növelik az extrahálható polimer mennyiségét, és növelik a polimerizáló berendezésekben az eltömődés veszélyt. A kis molekulatömegű polimermolekulák viszonylag kis α -olefin komonomertartalma azt eredményezi, hogy az ilyen polimermolekulák amorfformájúak, a feldolgozott polimer termék felületén izzadmány képződik, és ezért ragad.

Az eddig ismert polietilének, mint például az LLDPE komonomereloszlása nagyon széles és nem egyenletes, azaz a polimermolekulák egy része viszonylag sok α -olefin komonomert, más része viszonylag keveset tartalmaz. A kis komonomertartalmú polimermolekulák általában kristályosabbak és nagyobb az ömlési hőmérsékletük, a nagy komonomertartalmú polimermolekulák pedig amorfabbak, és kisebb hőmérsékleten olvadnak. A nagyobb molekulatömegű komponens alkalmazása számos felhasználá-

lási területen, például azokon a területeken, ahol a légyság vagy az átlátszóság kívánatos, hátrányos. Azonban a kisebb olvadási hőmérsékletű komponens jelenléte gyakran nagyobb mennyiségű extrahálható részt eredményez, amely korlátozza a polimer élelmiszerekhez való alkalmazhatóságát.

Az eddig ismert polietilén keverékeket úgy állítják elő, hogy a keverék komponenseihez viszonyítva a keverék egy vagy több tulajdonsága javuljon, ezért az eddig ismert polietilének a fentiekben ismertetett hátrányokat nem küszöbölik ki. Például, ha a kristályosság csökkentésére nagy átlagos komonomertartalmu keverék komponenszt alkalmaznak, általában nő az extrahálható rész, az egyéb tulajdonságok is változnak, így a keverék előnyei nem hasznosíthatók teljes mértékben. Emiatt fennáll az olyan etilén interpolimer keverékek kidolgozása iránti igény, amelyek kiváló tulajdonságúak, és a keverék összes előnyös tulajdonsága hasznosítható.

Találmányunk olyan, szűk molekulatömeg- és összetétel-eloszlású, etilén interpolimer komponenseket tartalmazó keverékekre vonatkozik, amelyek molekulatömeg- és összetétel-eloszlását úgy állítjuk be, hogy a kapott keverék a komponensek kiváló tulajdonságait mutassa. Bővebben kifejtve a találmányunk szerinti keverékek nagyobb részben olyan lineáris etilén interpolimer komponenseket tartalmaznak, amelyek mindegyike 3-nál kisebb vagy ezzel egyenlő M_w/M_n értékű, és a készítmény összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma (a későbbiekben ismertetettek szerint) 50 % vagy ettől nagyobb. A keverék lényegében nem tartalmaz bármelyik polietilén komponensénél nagyobb átlagos molekulatömegű és kisebb átlagos komonomertartalmu komponenszt.

A keverék komponenseit úgy választjuk ki, hogy a kapott keverék molekulatömeg-eloszlása, komonomertartalma vagy mindkettő (multimodális) változtatható legyen.

Találmányunk továbbá olyan keverékekre vonatkozik, amelyek a fentiek szerinti szűk molekulatömeg- és összetétel-eloszlású lineáris etilén interpolimer komponenseket tartalmazzák, és ezek a komponensek a következő csoportok valamelyikébe sorolhatók:

- 1.) lényegében ugyanolyan átlagos molekulatömegű, de különböző átlagos komonomertartalmu lineáris etilén interpolimerek;
- 2.) lényegében ugyanolyan átlagos komonomertartalmu, de különböző átlagos molekulatömegű lineáris etilén interpolimerek; és
- 3.) olyan különböző átlagos molekulatömegű és komonomertartalmu lineáris etilén interpolimerek, amelyek átlagos molekulatömeg szerinti sorában az átlagos molekulatömeg a komonomertartalom növekedésével azonos rendben nő.

Találmányunk olyan keverékekre is vonatkozik, amelyek a fentieknek megfelelő, szűk molekulatömeg- és összetétel-eloszlású lineáris etilén interpolimer komponenseket tartalmazznak, és a lineáris etilén interpolimer komponensek növekvő átlagos molekulatömeg szerinti sorában minden következő komponens átlagos komonomertartalma azonos vagy nagyobb a megelőző komponens átlagos komonomertartalmától.

Találmányunk olyan, lineáris etilén interpolimerekre is vonatkozik, amelyek tulajdonságai komonomertartalmával változtathatók, molekulatömeg-eloszlása szűk, azaz a

$M_w/M_n \leq 3$, és az egész készítmény összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma kisebb, mint 50 %.

Találmányunk továbbá olyan lineáris etilén interpolimerekre vonatkozik, amelyek molekulatömege úgy változtatható, hogy a keverék széles molekulatömeg-eloszlású, azaz 3-nál nagyobb M_w/M_n értékű legyen, és a készítmény összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma 50 %-nál nagyobb vagy ezzel egyenlő legyen.

Találmányunk a komonomertartalommal és molekulatömeggel egyaránt változtatható tulajdonságú lineáris etilén interpolimerre is vonatkozik, amely többségében olyan szűk molekulatömeg-eloszlású komponenseket tartalmaz, hogy minden frakció M_w/M_n értéke 3 vagy ennél kisebb, és komponensek növekvő molekulatömeg szerinti sorában a molekulatömeg növekedés a komonomertartalom növekedésével jár együtt.

Találmányunk a fentieken túlmenően a komonomertartalommal és a molekulatömeggel egyaránt változtatható tulajdonságú lineáris etilén interpolimer keverékre is vonatkozik, amely többségében olyan komponenseket tartalmaz, amelyek összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma 50 % vagy ettől nagyobb, és a komponensek növekvő komonomertartalom szerinti sorában a növekvő komonomertartalomhoz növekvő átlagos molekulatömeg tartozik.

Az ábrák rövid ismertetése

Az 1. ábrán: szűk molekulatömeg- és összetétel-eloszlású poli(etilén-ko- α -olefin) keverék komponensekből előállított, különböző keverékek vázlatos ismertetését mutatjuk be;

- a 2. ábrán: egy eddig ismert, tipikus LLDPE széles molekulatömeg- és összetétel-eloszlását ábrázoljuk;
- a 3. ábrán: egy találmányunk szerinti, szűk molekulatömeg- és összetétel-eloszlású keveréket mutatunk be;
- a 4. ábrán: egy olyan, találmányunk szerinti LLDPE keverék molekulatömeg- és összetétel-eloszlását mutatjuk be, amelyek azonos molekulatömegű, de különböző komonomertartalmú keverék komponenseket tartalmaznak;
- az 5. ábrán: egy olyan, találmányunk szerinti LLDPE keverék molekulatömeg- és összetétel-eloszlását mutatjuk be, amelyek azonos komonomertartalmú, de különböző molekulatömegű komponenseket tartalmaznak; és
- a 6. ábrán: egy olyan, találmányunk szerinti LLDPE keveréket mutatunk be, amelyek komonomertartalma molekulatömegének növekedésével nő.

A találmányunk szerinti lineáris etilén interpolimer keverék komponensek nagyobb arányban etilént és kisebb arányban komonomert tartalmazó több szénatomos interpolimerek. Az interpolimerizálásra kerülő monomerek általában 70-100 mól%-a, általában 70-97 mól%-a és gyakran 70-80, 80-90- vagy 90-95 mól%-a etilén, 0-30 mól%-a, általában 3-30 mól%-a és gyakran 20-30, 10-20 vagy 5-10 mól%-a komonomer. A keverék komponensek, és közöttük általában az elasztomer keverék komponensek sűrűsége $0,85-0,900 \text{ g/cm}^3$, a nagyon kis sűrűségű polietilén keverék komponensek sűrűsége $0,900-0,915 \text{ g/cm}^3$, és a lineáris kis sűrűségű polietilén keverék komponensek sűrűsége $0,915-0,940 \text{ g/cm}^3$. A nagy sűrűségű polietilén sűrűség tartományába tartozó, azaz a $0,940 \text{ g/cm}^3$ feletti sűrűségű etilén interpolimereket is tartalmazhatnak a ta-

lálományunk szerinti keverékek.

Az etilén interpolimer keverék komponensek etilénből való interpolimerizációs előállítására általában azok a komonomerek alkalmasak, amelyek az etilénnel oly módon kopolimerizálódnak, hogy a keverék komponens molekulatömeg- és komonomer-eloszlása a kívánt értékű legyen. Komonomerként előnyösen 3-12 szénatomos α -olefineket, mint például propilént, 1-butént, 1-pentént, 1-hexént, 3-metil-1-pentént, 4-metil-1-pentént, 1-oktént, 1-decént, 1-dodekánt alkalmazhatunk. Jól alkalmazható komonomerek a vinil-ciklohexén, norbornén, vinil-ciklohexén, valamint az egyéb diéntípusú komonomerek, mint például az 1,3-butadién, 1,4-hexadién, 4-metil-1,4-hexadién, 5-metil-1,4-hexadién vagy 1,5-hexadién. Az etilén interpolimerek egy vagy több, ilyen komonomert tartalmazhatnak, azaz lehetnek kopolimerek, terpolimerek, stb.

Az LLDPE keverék komponensek molekulatömege a késztermék felhasználástól függően 10^3 -tól 10^6 vagy efeletti értékig terjed, előnyösen 10^4 - 10^6 , elsősorban 2×10^4 - 5×10^5 .

A leírásunkban alkalmazott "átlagos molekulatömeg" és "molekulatömeg" kifejezés, ha másként nem jelezzük, a tömeg szerinti átlagos molekulatömeget jelenti.

A lineáris polietilén komponens molekulatömeg-eloszlása (molecula weight distribution = MWD) előnyösen szűk. A "szűk MDW" kifejezés azt jelenti, hogy a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg (M_w) szám szerinti átlagos molekulatömeghez (M_n) viszonyított aránya 3,0-nál kisebb. Különösen előnyösek azok a lineáris polietilén keverék komponensek, amelyek MWD-je nagyon szűk, azaz az M_w/M_n érték kisebb, mint 2,5 vagy ezzel egyenlő,

és még előnyösebben kisebb, mint 2,0 vagy ezzel egyenlő. Az etilén interpolimerek molekulatömeg-eloszlását a szakember könnyen meghatározhatja. A meghatározás történhet például méret kizárásos kromatográfiás eljárással.

A lineáris polietilén keverék komponensek összetétel-eloszlása (composition distribution = CD) előnyösen olyan, hogy a (composition distribution breadth index = CDBI) készítmény összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma legalább 50 % legyen. A CDBI-t az olyan kopolimermolekulák tömeg%-ában adjuk meg, amelyek komonomertartalma a közepes összes moláris komonomertartalom 50 %-én belül van. A komonomert nem tartalmazó lineáris polietilén CDBI értékét tekintjük 100 %-nak. Valamely kopolimer CDBI értékét a szakterületen ismert eljárásokkal nyert adatokból könnyen meghatározhatjuk. Ilyen eljárás például a hőmérséklet növelő eluciós frakcionálás, amint azt például a 151 350. számon bejelentett, amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban vagy a Wild et al., J. Poly. Sci, Poly Phys. Ed. vol. 20, p. 441 (1982) irodalmi helyen ismertetik.

Ha másként nem jelöljük, a "komonomertartalom", az "átlagos komonomertartalom" és hasonló kifejezések a jelzett interpolimer keverék, keverék komponens vagy frakció moláris bázison kifejezett egész komonomer tartalmára vonatkozik.

Egy példaként ismertetett, keskeny MWD-jű, keskeny CD-jű keverék komponens grafikus bemutatását a 3. ábrán láthatjuk. Ezen a háromdimenziós ábrán az Y-tengelyen a molekulatömeget, az X-tengelyen a moláris komonomertartalmat és a Z-tengelyen a molekulák tömegarányát tüntetjük fel. Látható, hogy a keverék komponens MWD-je és CD-je szűk és viszonylag éles csucsokkal rajzolható fel. A 2. ábrán pedig egy tipikus,

hagyományos LLDPE MWD/CD diagramját ábrázoljuk, amelyek láthatóan széles MWD-t és CD-t mutatnak, és komonomertartalmuk a molekulatömeg növelésével csökkenő tendenciát mutat.

A találmányunk szerinti keverékek egy vagy több tulajdonságát megfelelően kiválasztott szűk MWD-jű és CD-jű keverék komponensekkel javítjuk. Az egyik, találmányunk szerinti keverék szakítószilárdságát például körülbelül azonos átlagos molekulatömegű, de különböző átlagos komonomertartalmu lineáris polietilén alkalmazással szabályozzuk. Ilyen keveréket mutatunk be az 1. ábra B görbájével. Egy másik, találmányunk szerinti keverék lineáris polietilén keverék komponenseinek komonomertartalma azonos, de molekulatömege változik, amint azt az 1. ábra C görbéje mutatja. Az 1. ábra D, E és F görbájével pedig olyan, találmányunk szerinti keverékeket mutatunk be, amelyekben a keverék komponensek növekvő molekulatömeg szerinti vagy növekvő moláris komonomertartalom szerinti sorában a növekvő molekulatömeghez ugyanazon vagy nagyobb komonomertartalom, illetve a növekvő komonomertartalomhoz ugyanazon vagy nagyobb molekulatömeg tartozik.

Leírásunkban az olyan, két vagy több keverék komponenst tekintjük lényegében azonos molekulatömegűnek, amelyek mindegyik keverék komponens MWD-jéhez hasonlóan szűk MWD-jű keveréket eredményeznek, azaz a kapott keverék M_w/M_n értéke 3,0-nál kisebb, vagy ezzel egyenlő, előnyösen 2,5-nél kisebb. Két vagy több keverék komponenst pedig akkor tekintünk különböző molekulatömegűnek, ha olyan keveréket eredményeznek, amelyek M_w/M_n értéke mindegyik keverék komponens M_w/M_n értékénél viszonylag nagyobb, azaz a keverék M_w/M_n értéke 3,0-nál nagyobb. Két vagy több keverék komponenst pedig akkor tekintünk különböző komonomer tartalmúnak, ha a belő-

lük kapott keverék CDBI-je viszonylag kisebb, mint bármelyik komponens CDBI-je, azaz kisebb, mint 50 %. Ennek megfelelően, két vagy több keverék komponens moláris komonomertartalma lényegében akkor azonos, ha a belőlük kapott keverék CD-je mindegyik komponenshez hasonlóan keskeny, azaz a kapott keverék CDBI értéke 50 % vagy ettől nagyobb. Könnyen belátható, hogy valamely keverék CD-je és MWD-je az alkalmazott keverék komponensek relativ mennyiségétől függ. Az is belátható, hogy a keverék komponensek egy bizonyos keverék céljára azonos molekulatömegűek lehetnek, de egy másik keverékhez már nem, például a keverék komponensek arányuktól függően 3,0-nál kisebb vagy ennél nagyobb MWD-jü keveréket eredményezhetnek. Ehhez hasonlóan a keverék komponensek egy bizonyos keverék céljára különböző komonomertartalmuak lehetnek, de egy másik keverékhez már nem, például a keverék komponensek arányuktól függően 50 %-nál kisebb vagy nagyobb CDBI-jü kész keveréket eredményezhetnek.

A 4. ábrán egy találmányunk szerinti un. bimodális keverék molekulatömeg- és összetétel-eloszlását mutatjuk be. Ezen az MWD/CD diagramon látható, hogy a keverék komponensek mindegyikének komonomertartalma különböző, de molekulatömegük körülbelül azonos. Ez a keverék az 1. ábra B görbéjének felel meg. Egy tipikus, hagyományos LLDPE hasonló diagramját láthatjuk a 2. ábrán és az 1. ábra A görbéjén. Ezek azt mutatják, hogy kisebb molekulatömegű frakciók több komonomert tartalmaznak, mint a nagyobb molekulatömegű frakciók. A kisebb molekulatömegű molekulák, amelyek, mint ez a hagyományos LLDPE, viszonylag több komonomert tartalmaznak, nem kívánt hatásokat hoznak létre. Ilyen hatás például a gyenge felületi tulajdonságok, tömörödés és ragadósság, tapadás, nagy mennyiségű extrahálható rész, és a

polimerizáló berendezések eltömődése.

A találmányunk szerinti keverékekben ezek a hatások minimalizálódnak, és a B, C, D, E és F típusu görbékkel bemutatott keverékek esetében ezek a tulajdonságok javulnak.

A B görbével bemutatott keverék esetén például azt tapasztaltuk, hogy

- egy 50 tömeg% LLDPE-t, amelynek 1-butén-tartalma 6,4 mól% és Mw értéke 80400 ($M_w/M_n = 2,3$; CDBI = ~ 67 %; MI = 4,0 dg/perc; sűrűség 0,9042 g/cm³); és
- egy 50 tömeg% HDPE-t, amelynek 1-butén-tartalma 0,0 mól%, Mw értéke 76700 ($M_w/M_n = 2,8$; CDBI = ~ 100 %; MI = 5,0 dg/perc; sűrűség 0,9552 g/cm³);

tartalmazó keverék Elmendorf szakítószilárdsága 210 g/mm. Ez az érték azt mutatja, hogy a termék szakítószilárdsága a két komponens szakítószilárdságához képest, amely rendre 111 g/mm és 48 g/mm, szinergikus javulást mutat. Ugyanezen komponensek 25-75 arányu keveréke 227 g/mm értékkel további Elmendorf szakítószilárdság javulást mutat. Ez az eredmény egész meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a kisebb szakítószilárdságú HDPE-t nagyobb mennyiségben alkalmazzuk, és a várhatóval ellentétben a kapott keverék szakítószilárdsága nem csökken, hanem nő.

Az 5. ábrán és az 1. ábra C görbéjével bemutatott, találmányunk szerinti un. multimodális MWD-jű keverék szűk molekulatömeg- és összetétel-eloszlású, körülbelül ugyanolyan komonomertartalmu, de különböző molekulatömegű lineáris polietilén komponenseket tartalmaz. Az ilyen keverékek molekulatömeg-eloszlása javítja az ömledék feldolgozási és reológiai jellemzőket, például nagy extrúziós sebességet, nagy buborék stabilitást, nagy nyíró érzékenységet és kisebb húzási rezonanciát eredményez.

Emellett az egyedi komponensek optikai, felületi, mechanikai tulajdonságai, például a szakítószilárdság, modulusz, termék-szilárdság, tömörödés csökkenés, átlátszóság, felület csillóság és homályosság a keverékben általában megmaradnak vagy javulnak. Ezen túlmenően az ilyen keverékek kevesebb oldható molekulát tartalmaznak, mint az eddigi, hasonló molekulatömeg-eloszlású kopolimerek. A kívánt molekulatömeg- és összetétel-eloszlást úgy érjük el, hogy a megfelelő, különböző komponenseket összekeverjük, vagy a keverék komponenseket ugyanabban a reaktorban vagy több reaktorban egymás mellett polimerizáljuk.

A hagyományos LLDPE-hez hasonló, viszonylag kevesebb komonomertartalmú, nagyobb molekulatömegű frakciók a feldolgozási folyamatban anizotróp morfológiát eredményeznek. Az ilyen morfológiát más néven "sor magvu" vagy "shish-ka-bob" morfológiának nevezzük. A feltételezések szerint ez az anizotróp morfológia a folyékony ömledékből kristályosított tárgyak gyenge keménységét okozza.

A találmányunk szerinti keverékek anizotrópiáját úgy csökkentjük, hogy az ilyen nagy molekulatömegű molekulákból kis mennyiséget alkalmazunk, a keverék komonomertartalmát viszonylag kis értéken tartjuk, és a keverék komponensek komonomertartalmát a C, D, E és F görbéknek megfelelően állítjuk be.

Az 5. ábrán és az 1. ábra D görbéjével bemutatott keverék szűk molekulatömeg- és összetételeloszlású, de különböző átlagos molekulatömegű és átlagos komonomertartalmú komponenseket tartalmaz, de a keverék nagyobb molekulatömegű frakcióinak vagy komponenseinek komonomertartalma az 1. ábra A görbéjével és a 2. ábrán bemutatott keverék nagyobb molekulatömegű frakcióinak vagy komponenseinek komonomertartalmával ellentétben nagyobb, mint

a kisebb molekulatömegű frakcióké vagy keverék komponenseké. Ilyen eloszlást úgy nyerünk például, ha olyan szűk MWD-jű és szűk CD-jű lineáris polietilén gyantákat keverünk össze, amelyekben a komponensek növekvő molekulatömeg szerinti sorában a növekvő molekulatömeghez növekvő mennyiségű komonomer tartozik. Azt is figyelembe kell venni, hogy a keverék, amint azt az 1. ábra F görbéje mutatja, két vagy több azonos molekulatömegű keverék komponenst tartalmazhat; ebben az esetben az ilyen komponensek növekvő átlagos komonomertartalmuk szerint rendezzük sorba. Két vagy több, ugyanolyan komonomertartalmu keverék komponens esetén, amint azt az 1. ábra E görbéje mutatja, a keverék inkább legalább egy, nagyobb koncentrációtartalmu és molekulatömegű vagy legalább egy, kisebb komonomertartalmu és kisebb molekulatömegű komponenst tartalmazzon, mint bármilyen, ugyanolyan komonomertartalmu komponenst. Az ilyen keverék előnyösen lényegében nem tartalmaz keverék komponenseket, és molekulatömege nagyobb, komonomertartalma kisebb, mint a keverék bármely komponenséé.

Az ilyen keverékek tulajdonságai nagymértékben eltérnek az eddig ismert, olyan keverékek és hagyományos LLDPE gyanták tulajdonságaitól, amelyek komonomertartalma a komponensek vagy frakciók molekulatömegének növekedésével arányosan csökken.

Az ilyen keverékekből előállított fóliák izotrópiája és keménysége javul, minimalizálódik az anizotróp skish-kabob vagy sormagvu morfológia, amelyet az LLDPE gyantákban általában a nagy molekulatömegű molekulákban lévő kis koncentrációjú komonomer okoz. Emellett az ilyen keverékek egyéb tulajdonságai is javulnak, például a hagyományos LLDPE gyantákhoz viszonyítva

csökken a tömörödés, a surlódási koefficiens, kisebb lesz az extrahálható rész.

A találmányunk szerinti lineáris polietilén keverékek a szűk CD/MWD-jű gyanták előállítására alkalmas metallocén katalizátor-rendszerekkel állíthatók elő. A találmányunk szerinti keverékek polimer komponensei egy metallocén-komplex vegyületet és egy alumoxán kokatalizátort vagy valamilyen reakciótermékét tartalmazó ciklopentadién katalizátor-rendszer alkalmazásával állíthatók elő.

A metallocén katalizátor olyan $(C_p)_m M R_n R'_p$ általános képletű vegyülettel jellemezhető, amelyben

C_p jelentése adott esetben helyettesített ciklopentadienil-gyűrű;

M jelentése valamilyen, IVB vagy VB csoportbeli átmeneti-fém;

R és R' jelentése egymástól függetlenül halogénatom, hidrokarboncsoport vagy 1-20 szénatomos hidrokarboxicsoport;

m értéke 1-3;

n értéke 0-3;

p értéke 0-3; és

$m + n + p$ értéke az M oxidációs fokával azonos.

A találmányunk szerinti polimer komponensek polimerizálását különböző formájú metallocén katalizátor-rendszerekkel végezhetjük. Ezek a katalizátorok lehetnek homogén vagy heterogén, hordozós katalizátorok, amelyek valamilyen, inert hordozóra együtt felvitt vagy a hordozón együtt reagáltatott katalizátort és alumoxán kokatalizátort tartalmaznak, és gázfázisu, nagy nyomásu, szuszpenziós vagy oldat polimerizálásra alkalmazhatók.

A katalizátorhoz alkalmazott ciklopentadienil-vegyületek adott esetben halogénatommal vagy hidrokarboncsoporttal helyettesítettek. A hidrokarboncsoport lehet például 1-20 szénatomos alkil-, alkenil, aril-, alkil-aril-, vagy aril-alkil-csoport vagy a ciklopentadienil-csoport két szénatomjának egymáshoz kapcsolódásával képződő 4-6 szénatomos gyűrű. Ilyen csoportok például a metil-, etil-, propil-, butil-, amil-, izoamil-, hexil-, izobutil-, heptil-, oktil-, nonil-, decil-, cetil-, 2-etil-hexil- vagy fenilcsoport. A halogén szubsztituens klór-, bróm-, fluor- vagy jódatom lehet. Előnyös a klóratom. A hidrokarboncsoport lehet metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi- vagy amiloxi-csoport. A találmányunk szerinti keverékekben alkalmazható polimerek előállításához jól alkalmazhatók például a következő metallocén katalizátorok:

bisz(ciklopentadienil)-titán-dimetil,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-difenil,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-difenil,
 bisz(ciklopentadienil)-hafnium-dimetil és difenil,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-di-neopentil,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-di-neopentil,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-dibenzil,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dibenzil,
 bisz(ciklopentadienil)-vanádium-dimetil; a monoalkil-metallocének, mint például bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-klorid, bisz(ciklopentadienil)-titán-etil-klorid,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-fenil-klorid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-klorid,

bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-etil-klorid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-fenil-klorid,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-bromid,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-metil-jodid,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-etil-bromid,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-etil-jodid,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-fenil-bromid,
 bisz(ciklopentadienil)-titán-fenil-jodid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-bromid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-jodid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-etil-bromid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-etil-jodid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-fenil-bromid,
 bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-fenil-jodid; a trialkil-
 metallocének, mint például a ciklopentadienil-titán-trimetil,
 ciklopentadienil-cirkónium-trifenil, és ciklopentadienil-
 -cirkónium-trineopentil, ciklopentadienil-cirkónium-trimetil,
 ciklopentadienil-hafnium-trifenil,
 ciklopentadienil-hafnium-trineopentil, és
 ciklopentadienil-hafnium-trimetil.

Egyéb metallocénként alkalmazhatók még a következő vegyületek:

a monociklopentadienil-titanocének, mint például a pentametil-
 -(ciklopentadienil)-titán-triklorid;
 pentaetil-(ciklopentadienil)-titán-triklorid;
 bisz(pentametil-ciklopentadienil)-titán-difenil; valamint
 a bisz(ciklopentadienil)-titán = CH_2 képletű karbén vegyület
 és származékai, mint például a bisz(ciklopentadienil)Ti = CH_2 .

• $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2)_2$, $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$; helyettesített bisz(ciklopentadienil (IV) vegyületek, mint például a bisz(indenil)-titán-difenil vagy -diklorid, bisz(metil-ciklopentadienil)-titán-difenil vagy dihalogenidek; dialkil-, trialkil-, tetraalkil- és pentaalkil-ciklopentadienil-titán-vegyületek, mint például a bisz(1,2-dimetil-ciklopentadienil)-titán-difenil vagy -diklorid, bisz(1,2-dietyl-ciklopentadienil)-titán-difenil vagy -diklorid és egyéb dihalogén komplexek; szilícium-, foszfin-, amin- vagy szénhidás ciklopentadienil komplexek, mint például dimetil-szilil-ciklopentadienil-titán-difenil- vagy -diklorid, metil-foszfin-diciklopentadienil-titán-difenil- vagy -diklorid, metilén-ciklopentadienil-titán-difenil vagy -diklorid és egyéb dihalogén komplexek.

Cirkocén-katalizátorként alkalmazhatók még bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil; bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid, bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-metil-klorid, pentametil-ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, pentaetil-ciklopentadienil-cirkónium-triklorid, bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-difenil; az alkil-helyettesített ciklopentadiének, mint például bisz(etilciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(3-fenil-propil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(ciklohexil-metil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(n-oktil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil; és ezek halogén-alkil- és dihalogén-komplexei; dialkil-, trialkil-, tetraalkil- és pentaalkil-ciklopentadiének, mint például bisz(pentametil-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil, bisz(1,2-dime-

til-ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil és ezek dihalogén-komplexei; szilícium-, foszfor- és szénhidas ciklopentadienil-komplexei, mint például dimetil-szilil-(ciklopentadienil)-cirkónium-dimetil vagy -dihalogén, metilén-(diciklopentadienil)-cirkónium-dimetil vagy -dihalogén, metilén-(diciklopentadienil)-hidas bisz(tetrahidroindenil)-cirkónium-dimetil vagy -dihalogén; $\text{Cp}_2\text{Zr} = \text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ általános képletű karbénvegyületek, valamint ezek származékai, mint például $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$.

Egyéb metallocénként alkalmazható még bisz(ciklopentadienil)-hafnium-diklorid és bisz(ciklopentadienil)-vanádium-diklorid.

Az alumoxénok olyan aluminium polimervegyületek, amelyek $(\text{R-Al-O})_n$ általános képlettel vagy $\text{R}(\text{R-Al-O})_n\text{AlR}_2$ általános képlettel jellemezhetők. Az $(\text{R-Al-O})_n$ gyűrűs vegyület, és az $\text{R}(\text{R-Al-O})_n\text{AlR}_2$ lineáris vegyület. A képletekben R jelentése 1-5 szénatomos alkilcsoport, mint például metil-, etil-, propil-, butil- és pentilcsoport; és n értéke 2-20 egész szám.

Ha az alumoxént például trimetil-aluminiumból és vízből állítjuk elő, általában lineáris és gyűrűs vegyületek elegyét kapjuk.

Az alumoxénok előállítása különböző eljárásokkal történhet. Az előállítást előnyösen úgy végezzük, hogy vizet valamilyen trialkil-aluminium oldattal, például trimetil-aluminium megfelelő oldószeres, mint például benzolos vagy valamilyen alifás szénhidrogénes oldatával érintkeztetjük. A trimetil-aluminium vízzel való érintkeztetése például vizes oldószeres formában történhet. Egy másik eljárásban az alkil-alu-

miniumot, például trimetil-aluminiumot hidratált sóval, mint például hidratált réz-szulfáttal érintkeztetjük.

Az alumoxán előállítás előnyösen hidratált vas(II)-szulfát jelenlétében történhet, amint azt a 4 665 208. számú, amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetik. Az előállítást úgy végzik, hogy trimetil-aluminium valamilyen hig oldatát, például toluolos oldatát $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ képletű vas-szulfáttal kezelik. A vas-szulfát trimetil-aluminiumhoz viszonyított aránya előnyösen 1 : (6-7). A reakció metán fejlődéssel jár.

Az alumoxán aluminium komponensének aránya a metallocén összes fémtartalmához (0,5 : 1) - (10.000 : 1), előnyösen (5 : 1) - (1000 : 1).

A találmányunk szerinti polimer keverékek interpolimer komponenseit különböző, hordozós katalizátor-rendszerekkel állíthatjuk elő.

A polimerizálást általában 0 - 160 °C-on vagy ettől még magasabb hőmérsékleten végezzük, de végezhetjük bármilyen, olyan hőmérséklettartományban is, amely hatására a találmányunk szerinti keverékekben szükséges szerkezet kialakul. A polimerizációs nyomás a fentiekben ismertetett metallocén-katalizátorok alkalmazása mellett atmoszférikus, közepes vagy nagy lehet. A katalizátort általában olyan katalizátor készítmény koncentrációban alkalmazzuk, hogy mennyisége az etilén polimer polimerizációjához alkalmazott monomerek tömegére számolva előnyösen 1-5000 ppm, még előnyösebben 10-300 ppm legyen.

Szuszpenziós polimerizálást általában nagy nyomáson és 40-110 °C-on végzünk. A szuszpenziós polimerizálás során folyékony polimerizációs közegben szilárd, szemcsés po-

limer szuszpenzió képződik, és ehhez adjuk hozzá az etilént, a komonomereket, valamint gyakran hidrogént és a katalizátort. Folyékony polimerizációs közegként alkalmazhatunk alkánt vagy cikloalkánt vagy valamilyen aromás szénhidrogént, mint például toluolt, etil-benzolt vagy xilolt. Az alkalmazott közeg a polimerizálási körülmények között folyékony és inert legyen. Előnyösen hexánt vagy toluolt alkalmazunk.

Egy másik eljárásban úgy állíthatjuk elő a találmányunk szerinti keverék polimer komponenseit, hogy gázfázisu polimerizálást végzünk. A gázfázisu polimerizálás közepes nyomáson és 50-120 °C-on megy végbe. A polimerizálást kevert vagy fluidizált katalizátor ágyon végezhetjük a termék szemcsék és a nem reagált gázok elválasztására alkalmas nyomásálló reakcióedényben. A szemcsék 50-120 °C-on való tartására termosztált etilént, komonomert, hidrogént és inert hígító gázt, mint például nitrogént vezethetünk be vagy recirkuláltathatunk a reaktorban. A víz, oxigén és egyéb, esetleg jelenlévő szennyeződések eltávolítására trietil-alumíniumot alkalmazhatunk. A képződő termék elvezetése történhet folyamatosan vagy fél-folyamatosan, olyan sebességgel, hogy a reaktorban az állandó termékképződés fennmaradjon. A polimerizálás befejezése és a katalizátor dezaktiválása után a polimert bármilyen alkalmas eszközzel kinyerhetjük. Az ipari gyakorlatban a polimerterméket általában közvetlenül a gázfázisu reaktorból vezetik el, nitrogénes kifúvatással eltávolítják a maradék monomert, és a katalizátor dezaktiválása vagy eltávolítása nélkül használják fel. A kapott polimer vízbe extrudálható, és így pelletekké alakítható vagy egyéb megfelelő formájúvá zuzható. A polimerhez a szakterületen szokásosan al-

kalmazott pigmentek, antioxidánsok és egyéb adalékok adhatók.

A találmányunk szerinti keverékek előállítását úgy végezzük, hogy a megfelelő komponenseket a kívánt arányban összekeverjük. A keverést valamilyen hagyományos keverő berendezésben és eljárással, például csavar-extruderrel vagy Banbury keverővel végezzük. A keveréket a keverék komponensek elválasztása nélkül, közvetlen polimerizálással is végezhetjük például úgy, hogy egy reaktorban két vagy több katalizátort vagy két vagy több, soros vagy párhuzamos reaktorban egyetlen katalizátort alkalmazunk. A keverékhez különböző szokásosan alkalmazott adalékanyagokat is adhatunk. Ilyen anyagok például az antioxidánsok, UV-stabilizátorok, pigmentek, töltőanyagok, csuszátatók és tömörödésgátlók. A keverék előnyösen nem tartalmaz olyan mennyiségű adalékanyag komponensét, amely az LLDPE gyanták keverésével kapott keverék kívánt tulajdonságait lényegesen befolyásolná.

A következő példák találmányunk részletesebb bemutatására szolgálnak.

1. Példa

Először etilén homopolimer gyantát állítottunk elő, azonosítására a 'CC6 jelölést alkalmazzuk, és tulajdonságait az 1. táblázatban foglaljuk össze. Az előállítást gázfázisú reaktorban és az alábbiakban ismertetésre kerülő szilícium-dioxid hordozós, átmenetifém-katalizátor alkalmazásával végeztük.

A gázfázisú reakciót 35 °C-on, 1,4 MPa etilénnyomáson, 0,00041 hidrogén/etilén molarány mellett, 2 óra tartózkodási idő alatt végeztük.

Ezután a gázfázisú reaktorban, ugyanazon, később-

biekben ismertetésre kerülő katalizátor alkalmazásával egy '013 azonosító jelű, 1. táblázatban összefoglalt tulajdonságu etilén--1-butén második kopolimert állítottunk elő.

A gázfázisú reakció 60 °C reaktorhőmérsékleten, 1,4 MPa etilénnyomáson, 0,123 1-butén/etilén mólarány mellett és 2 óra tartózkodási idő alatt játszódott le.

A szilícium-dioxid hordozós átmenetifém-katalizátort a következőképpen állítottuk elő.

100 g nagy felületű (Davison 952) szilícium-dioxidot vízmentes hidrogénáramban, 800 °C-on, 5 órán át dehidratáltunk, majd egy 2500 ml térfogatu, mágneses keverővel ellátott gömblombikban, nitrogénatmoszférában, 25 °C-on 500 ml toluolban szuszpendáltuk. Ehhez állandó keverés mellett, 15 perc alatt 250 ml metil-alumoxán toluolos oldatot csepegtettünk (aluminiumkoncentráció 1,03 mól/liter). A keverést 30 percig folytattuk úgy, hogy a hőmérsékletet 25 °C-on tartottuk. Az alumoxénnal kezelt szilícium-oxid szuszpenzióhoz 15 perc alatt, állandó keverés mellett hozzécsepegtettünk 250 ml, 2,00 g bisz-(n-butil-ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridot tartalmazó toluolos oldatot. Ezt az elegyet a hőmérséklet 65 °C-on tartása mellett további fél órán át kevertük, majd a toluolt dekantáltuk, a szilárd anyagot kinyertük, és 4 órán át vákuumban szárítottuk. Az elemzés azt mutatta, hogy a katalizátor 4,5 tömeg% aluminiumot és 0,63 tömeg% cirkóniumot tartalmaz.

A '006 és '013 jelű gyantákat ezután egyenlő tömegarányban, 182 °C-on alaposan összekevertük. A keverést Banbury ömledék keverőben végeztük, és a keverékhez 1000-1000 ppm Irganox 1076 és Irgafos 168 adalékot is adtunk.

A megömlött keveréket a Banbury keverőből egy henger malomba vittük, ahol vékony lemezt hengereltünk és szobahőmérsékletre hűtöttük. A lehűtött lapot ezután körülbelül 3,05 mm-es darabokra szaggattuk. Ennek a B1 azonosító jelű keveréknek a jellemzőit az 1. táblázatban foglaljuk össze.

A feldarabolt lemezből ezután nyomás alatt 0,12 mm vastag lemezeket öntöttünk úgy, hogy 160 °C-on, 5 percig 20 tonna nyomásnak vetettük alá, majd a keveréket nyomás alatt, 15 °C/perc sebességgel szobahőmérsékletre hűtöttük. Az így kapott próbatestek tulajdonságait a 2. táblázatban foglaljuk össze.

2. Példa

Az 1. példában ismertetett eljárással egy másik, nyomással öntött lemezt készítettünk ezzel a különbséggel, hogy ez a B2 azonosító jelű keverék egy rész '006 jelű és három rész '013 jelű komponenst tartalmazott. A B2 keverék tulajdonságait az 1. táblázatban, a próbatestek tulajdonságait a 2. táblázatban foglaljuk össze.

1. Táblázat

A polimer jellemzői

A minta jele	Butén ^a [mól%]	M _w ^b	M _w /M _n ^b	Sűrűség ^c	Folyási mutató ^d szám	CDBI ^e
'006	0,0%	76,700	2,8	0,9552	5,0	100%
'013	6,4	80,400	2,3	0,9042	4,0	67%
Keverék B1	2,7	76,500	2,4	0,9335	4,4	25%
Keverék B2	4,9	76,900	2,3	0,9172	4,3	44%

a táblázatban

^a C-13 NMR meghatározással;

- b az M_w = tömeg szerinti átlagos molekulatömeg, az M_n = szám szerinti átlagos molekulatömeg és az M_w/M_n meghatározás méret kizárásos kromatográfiás eljárással;
- c sűrűség [g/ml]: oszlop gradiens eljárással, az ASTM D1585 szabvány szerint;
- d folyási mutatószám [dg/perc]: az ASTM D1738 E eljárással;
- e CDBI, összetétel-eloszlás szélességi mutatószám, az olyan polimer molekulák tömeg%-ában adjuk meg, amelyek komonomertartalma a közepes összes moláris komonomertartalmának 50 %-én belül van; HDPE esetén ez a szám 100 %. Meghatározása hőmérsékletemelő eluciós frakcionálással, tetraklór-etilén oldószer alkalmazással, 6-120 °C-on, a 151 350. számon bejelentett amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismerttetettek szerint történik. Lásd még: a Wild et al., J. Poly. Sci. Ed. Vol. 20. p 441 (1982) irodalmi helyen.

2. Táblázat

Az öntött lapok szakító és húzó szilárdsága

Minta jel	Szakítószilárdság ^e	Húzószilárdság ^f		Nyúlás ^f		Modulus ^f	
		léggyulátsnál	törétsnél	léggyulátsnál	törétsnél	szekeks	tanens
'006	48	26,0 [MPa]	6,0	18%	710%	127,000	155,000
'013	111	5,7	23,1	70	1830	165,000	---
Keverék B1	210	13,5	20,5	23	1620	70,600	76,000
Keverék B2	227	9,5	21,6	28	1530	37,700	42,000

- ^e szakítószilárdság, [g/mm]: ASTM 1922 eljárással, szakítóellenállás ingamódszerrel;
- ^f húzószilárdság, nyúlás és modulus: ASTM D638 eljárással.

3. Példa

A következőkben ismertetésre kerülő, O3 azonosító jelű polimerizálással keverék komponensként alkalmazható polimereket állítottunk elő. A polimerizálást 1 liter térfogatú, saválló acél Zipperclave autóklávban végeztük. A reaktor hűtésre és fűtésre szolgáló köpennyel, a folyékony komponensek bevezetésére szolgáló több elágazású bemenő vezetékkel, a tisztított hexán bevezetésre szolgáló mérőbürettával, és a tisztított etilén és nitrogén szabályozott nyomású bevezetésére szolgáló nyomás szabályozó egységgel volt ellátva.

A polimerizálást úgy kezdtük, hogy a reaktort kitisztítottuk, és néhány órán át tiszta nitrogénnel öblítettük. Ezután a reakcióedénybe a mérőbürettával, 25 °C-on 800 ml tisztított hexánt adtunk. Ehhez nitrogénatmoszférában 100 ml tisztított 1-hexánt adtunk, és a reaktor tartalmát 1200/perc fordulatszámmal kevertük folyamatosan. A reakcióelegyhez ezután 10,0 ml, 10 tömeg%-os metil-alumoxán oldatot injektáltunk, és a reaktor hőmérsékletét 60 °C-os reakcióhőmérsékleten hoztuk egyensúlyba. Az ebben a kísérletben nem alkalmazott hidrogént, alkalmazása esetén, ekkor kell bevezetni a reakcióelegybe. Az ismert térfogatu hidrogén beadagolást nagyon pontosan szabályozott tulnyomással kell végezni. A reaktorba bevezetésre kerülő hidrogén mmólban megadott mennyiségét az ideális gáztörvénnyel számoljuk ki.

Ezt követően a reaktorba 1,00 ml, 0,01 tömeg%-os bisz(n-butyl-ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid toluolos oldatot injektáltunk be, majd tisztított etilénnel azonnal 644,0 kPa nyomás alá helyeztük. A reaktor keverését az etilén folyamatos bevezetésével tartottuk fenn, miközben a reaktor hőmérsékletét 60 °C-on, nyomását 640,0 kPa nyomáson tartottuk.

10 perces polimerizálás után a reakciót gyors hűtéssel, a nyomás megszüntetésével és a termék levegővel való érintkezésével leállítottuk. A polimerterméket a folyékony komponensek vákuumban, 1 órán át végzett elpárologtatásával nyertük ki. Így 89,7 % hozamu, CO₃ jelű poli(etilén-ko-1-hexén) polimert kaptunk.

A fenti eljárással további polimerizálásokat végeztünk azzal a különbséggel, hogy a térfogatot, hőmérsékletet és az egyéb polimerizálási feltételeket a 3. táblázatban bemutatott értékeknek megfelelően változtattuk. A keverék komponensek jellemzőit a 4. táblázatban foglaljuk össze.

A 8A, 9D, 20C, 21F és 22E keverékek mindegyikét úgy állítottuk elő, hogy a három keverék komponensét egyenlő arányban kevertük össze. (A keverékek betűjele az 1. ábrán bemutatott típusu keverékre utal.) A keverékek komponensei a 4. táblázatban láthatók. A keveréket a következőkben ismertetésre kerülő oldat keverési eljárással, egyenként 14,0 g keverék komponens összekeverésével állítottuk elő. 2000 ml xilolt 1 órán át átöblítettünk nitrogénnel, hozzáadtuk a három keverék komponensét, majd az így kapott elegyet kevertük, és a polimerek feloldására 144 °C-ra melegítettük. A polimer oldatot lehűtöttük, majd a polimer kicsapására 2000 ml metanolt adtunk hozzá. Az elegyet ezután 22 °C-ra hűtöttük, a kicsapott polimert leszűrtük, és vákuum kemencében megszáritottuk. A keverékek átlagos összetételét, összetétel-eloszlás szélességi mutatószámát, molekula-tömegét és sűrűségét a 4. táblázatban foglaljuk össze. Az összekevert polimerekből 0,12 mm vastag nyomással öntött lemezeket állítottunk elő úgy, hogy az összekevert polimereket 20 tonna nyomással 5 percig préseltük, és nyomás alatt szobahőmérsékletre hűtöttük.

A 8A, 9D, 20C, 21F és 22E keverékek öntött lemezeiből készített próbatestek jellemzőit az 5. táblázatban foglaljuk össze.

Az 5. táblázatban megadjuk hexánnal 69 °C-on extrahálható polimerfrakció %-os értékét is.

Az 5. táblázatban látható, hogy 9D, 20C, 21F és 22E keverékek, azaz az új összetétel- és molekulatömeg-eloszlású keverékek mindegyike nagyobb szakítószilárdságu, mint a hagyományos összetétel- és molekulatömeg-eloszlású 8A keveréké.

Számos alkalmazási területen kívánatos, hogy az extrahálható polimertartalom kicsi legyen, és az 5. táblázatban azt is láthatjuk, hogy a 9D, 20C, 21F és 22E keverékek ebben a tekintetben is jobbak a 8A keveréknél. Emellett a hagyományos típusú 8A keverék lágyulásnál mért húzószilárdsága is összemérhető az egyéb keverékekével. Ez azt jelenti, hogy a találmányunk szerinti keverékek nagyobb szakítószilárdsága és kis extrahálható polimertartalma a húzószilárdság csökkenése nélkül érhető el.

A kísérlet adataiból látható, hogy bizonyos új összetétel- és molekulatömeg-eloszlású keverékek előnyei eltérnek a hagyományos típusú keverékekétől. A 9D és 20C átlagos molekulatömege és molekulatömeg-eloszlása például a hagyományos típusú keverékekéhez hasonló. Ennek megfelelően ezek a keverékek hasonló folyási és öntési feldolgozási tulajdonságúak, mint a hagyományos típusú 8A keverék. Ez azt jelenti, hogy a 9D és 20C keverékek kívánt mechanikai és oldhatósági tulajdonságai azonos feldolgozási költséggel érhető el. Ezen túlmenően a 21F és 22E keverékek átlagos molekulatömege kisebb, mint a 8A keveréké, ezért ezek sokkal könnyebben dolgozhatók fel különböző ipari cikkeké, mint például fóliákká, szálakká és öntött termékeké.

A kísérlet eredményeit úgy foglalhatjuk össze, hogy a C-, D-, E- és F-típusú keverékek átlagos molekulatömege és molekulatömeg-eloszlása az összetétel-eloszlástól függetlenül változtatható. Ezért az ömledékfázisú feldolgozás előnyeinek feláldozása nélkül végezhetünk szilárdfázisú feldolgozást.

3. Táblázat

Polimerizálási körülmények

Polimerizálási kísérlet száma	Reakcióhőmérséklet [°C]	C ₂ = nyomás [MPa]	Idő [perc]	Hexén [ml]	1-hexén [ml]	Kat. old. [ml]	Hozam [g]	H ₂ [mmól]
03	60	0,64	10	800	100,0	1,00	89,7	--
09	80	0,41	10	800	75,0	1,00	36,6	--
15	80	0,41	15	800	--	1,00	47,0	10
19	80	0,41	60	800	75,0	0,25	44,2	5
27	90	0,41	45	800	150,0	0,50	96,5	--
30	75	0,53	42	800	87,5	0,55	86,3	--
38	60	0,93	20	800	150,0	0,20	89,5	--
42	60	0,41	30	800	--	1,00	81,0	--
48	70	1,21	9	300	600,0	0,50	114,0	--
64	68	2,15	60	--	800,0	0,05	53,0	--

4. TáblázatA keverékek és keverék komponensek polimer jellemzői

Minta jel ^(h)	Hexén ^(a) [mól%]	M _w ^(b)	M _w /M _n ^(b)	Sűrűség ^(b)	cDBI ^(b)
--------------------------	--------------------------------	-------------------------------	---	------------------------	---------------------

C27	6,1	12,500	1,9	--	77
C30	2,0	48,800	1,9	--	81
C42	0,0	259,000	2,0	--	100
Keverék 8A ^(c)	2,7	113,000	9,0	0,933	24

C15	0,0	13,400	2,7	--	100
C30	2,0	48,000	1,9	--	81
C64	4,2	223,000	2,2	--	--
Keverék 9D ^(d)	2,1	95,600	9,8	0,940	42

C19	2,3	13,600	1,9	--	70
C30	2,0	48,800	1,9	--	81
C38	2,2	240,000	2,2	--	--
Keverék 20C ^(e)	2,3	94,800	8,8	0,932	64

C15	0,0	13,400	2,7	--	100
C09	3,0	52,000	2,4	--	79
C03	3,1	121,000	2,2	--	67
Keverék 21F ^(f)	--	62,000	6,4	0,946	46

C15	0,0	13,400	2,7	--	100
C09	3,0	52,000	2,4	--	79
C48	7,2	50,000	1,9	--	75
Keverék 22E ^(g)	--	37,800	4,2	0,940	37

a táblázatban

- (a) az 1378 cm^{-1} IR spektrumból számoltuk, a szomszédos IR sávok átlagolását spektrum kivonással korrigáltuk. Az 1378 cm^{-1} hullámhosszon mért maradék csucst hexéntartalommá számoltuk át. Kalibrálásra poli(etilén-kohexén) Cl_3 NMR elemzést alkalmaztunk.
- (b) azonos az 1. táblázatban ismerttetettekkel.
- (c) egyenlő mennyiségű C27, C30 és C42 komponenseket tartalmazó 8A keverék.
- (d) egyenlő mennyiségű C15, C30 és C64 komponenseket tartalmazó 9D keverék.
- (e) egyenlő mennyiségű C19, C30 és C38 komponenseket tartalmazó 20C keverék.
- (f) egyenlő mennyiségű C15, C09 és C03 komponenseket tartalmazó 21F keverék.
- (g) egyenlő mennyiségű C15, C09 és C48 komponenseket tartalmazó 22F keverék.
- (h) a táblázatban feltüntetett keverék komponenseket C betűvel és a 3. táblázatban feltüntetett polimerizáció számmal jelöljük. Például a C27 jelű komponenst a 27. kísérlettel nyertük.

5. Táblázat

Öntött lemez tulajdonságok

Minta	Szakítószilárdság ^(a) [g/mm]	Húzószilárdság ^(b) lágylásnál [MPa]	Hexánnal ^(c) extrahálható polimer [%]
Keverék 8A	68	12,6	22,0
Keverék 9D	241	14,1	3,0
Keverék 20C	426	10,0	6,3
Keverék 21F	205	14,3	4,5
Keverék 22E	107	14,3	6,7

a táblázatban:

- (a) a szakítószilárdságot az ASTM 1922 eljárással, a szakítóellenállást ingamódszerrel mértük.
- (b) a lágyulásnál mutatott húzószilárdságot az ASTM D638 eljárással mértük.
- (c) az extrahálható maradékot a következő eljárással mértük: Lemértünk körülbelül 0,5 g, 5 mm vastag öntött polimer lapot, és egy lemért, cellulóz extrahálógyűszűbe tettük. A polimert tartalmazó gyűszűt egy gőzköpennyel ellátott Soxlet-típusú extraháló berendezésbe tettük, és a polimer extrahálást a 69 °C-on forró hexán kondenzált gőzeivel végeztük 16 órán át. A maradék polimert tartalmazó gyűszűt kivettük, vákuum kemencében megszárítottuk, és az extrahálható, azaz az oldható polimertartalom meghatározására lemértük.

Az előzőekben ismertetett példákat a találmányunk szerinti keverékek bemutatására ismertettük. A példákban ismertettett anyagok, berendezések és műveletek természetesen számos, különböző módon megváltoztathatók, és az így kapott keverékek is találmányunk tárgyát képezik.

Szabadalmi igénypontok

1.) Egy polimer keverék, a z z a l j e l l e m e z -
v e , h o g y többféle lineáris etilén interpolimer keverék
komponenst tartalmaz, amelyek mindegyikének szűk a molekulatö-
meg-eloszlása, azaz $M_w/M_n \leq 3$ és összetétel-eloszlás szélességi
mutatószáma legalább 50 %;

a keverék lényegében mentes minden olyan komponenstől, amelynek
átlagos molekulatömege nagyobb, átlagos komonomertartalma pedig
kisebb, mint bármelyik másik polietilén keverék komponensé; és
a keveréknek vagy a molekulatömeg-eloszlása nagyobb, mint 3,
azaz $M_w/M_n > 3$ vagy az összetétel-eloszlás szélességi mutatószá-
ma kisebb, mint 50 %, vagy mindkét feltétel igaz.

2.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l
j e l l e m e z v e , h o g y a sűrűsége 0,85-0,94 g/cm³.

3.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l
j e l l e m e z v e , h o g y a komponensek 0-30 mól% α -ole-
fin komonomert és 100-70 mól% etilént tartalmaznak.

4.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l
j e l l e m e z v e , h o g y
poli(etilén-ko- α -olefin) elasztomereket;
nagyon kis sűrűségű lineáris polietiléneket; és
lineáris kis sűrűségű polietiléneket tartalmaz.

5.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l
j e l l e m e z v e , h o g y lényegében azonos molekula-
tömegű és különböző komonomertartalmu keverék komponenseket
tartalmaz.

6.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l
j e l l e m e z v e , h o g y lényegében azonos komonomer-

tartalmu és különböző molekulatömegű keverék komponenseket tartalmaz.

7.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y különböző komonomertartalmu és molekulatömegű keverék komponenseket tartalmaz.

8.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y $M_w/M_n \leq 2,5$ értékű keverék komponenseket tartalmaz.

9.) Az 1. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y olyan keverék komponenseket tartalmaz, amelyek mindegyikének 70 %-nál nagyobb az összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma.

10.) Egy polimer keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y többféle lineáris etilén polimer, vagy interpolimer keverék komponenseket tartalmaz, amelyek mindegyikének szűk a molekulatömeg-eloszlása, azaz $M_w/M_n \leq 3$, és összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma legalább 50 %; és a keverék komponensek a következők lehetnek:

- 1) lényegében azonos átlagos molekulatömegű, de különböző átlagos komonomertartalmu komponensek;
- 2) lényegében azonos komonomertartalmu, de különböző átlagos molekulatömegű komponensek; és
- 3) olyan különböző átlagos molekulatömegű és komonomertartalmu komponensek, amelyekben a nagyobb átlagos molekulatömeghez nagyobb komonomertartalom tartozik.

11.) A 10. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y sűrűsége $0,85-0,94 \text{ g/cm}^3$.

12.) A 10. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y átlagos moláris α -olefin komo-

nomertartalma 1-30 %.

13.) A 10. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y keverék komponensként poli(etilén-ko- α -olefin) elasztomert is tartalmaz.

14.) A 12. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y keverék komponensként nagyon kis sűrűségű, lineáris polietiléneket tartalmaz.

15.) A 12. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y keverék komponensként lineáris kis sűrűségű polietiléneket tartalmaz.

16.) A 10. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y 2-5 keverék komponenst tartalmaz.

17.) A 10. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y a keverék mentes minden olyan komponenstől, amelynek átlagos molekulatömege nagyobb és átlagos komonomertartalma kisebb, mint bármelyik másik keverék komponensé.

18.) A 10. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y molekulatömege és/vagy komonomertartalma multimodális.

19.) A 12. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y α -olefinként 3-12 szénatomos α -olefineket tartalmaz.

20.) A 10. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y olyan komponenseket tartalmaz, amelyek mindegyike $M_w/M_n \leq 2,5$ értékű, és 50-70 % összetétel-eloszlás szélességi mutatószámu.

21.) A 20. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y olyan komponenseket tartalmaz, amelyek mindegyike $M_w/M_n \leq 2,0$ értékű.

22.) A 20. igénypont szerinti keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y olyan komponenseket tartalmaz, amelyek mindegyike 50-90 % összetétel-eloszlás szélességi mutatószámu.

23.) Egy polimer keverék, amelynek szakítószilárdsága jobb, mint az egyedi komponenseké, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y többféle, lineáris, etilén interpolimer keverék komponenset tartalmaz, amelyek mindegyikének szűk a molekulatömeg-eloszlása, azaz $M_w/M_n \leq 3$, és összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma legalább 50 %; és a komponensek elsődlegesen a növekvő molekulatömeg, másodlagosan növekvő átlagos komonomertartalom szerinti sorában minden következő komponens átlagos komonomertartalma azonos vagy nagyobb, mint az előtte lévő komponensé.

24.) Egy lineáris etilén interpolimer polimer keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y molekulatömeg-eloszlása $M_w/M_n > 2$ és összetétel-eloszlás szélességi mutatószáma 50 %, vagy ettől nagyobb.

25.) Egy lineáris etilén interpolimer keverék, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y olyan szűk molekulatömeg-eloszlásu frakciókat tartalmaz, amelyekben $M_w/M_n \leq 3$ és a frakciók növekvő molekulatömeg szerinti sorában a növekvő molekulatömeghez növekvő átlagos komonomertartalom tartozik.

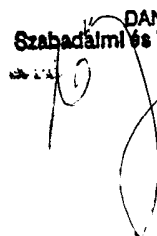
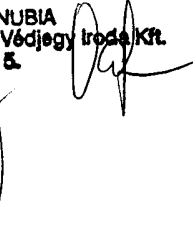
26.) Egy lineáris etilén interpolimer keverék,
a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y
olyan frakciókat tartalmaz, amelyek összetétel-eloszlás
szélességi mutatószáma 50 % vagy ettől nagyobb, és a
frakciók növekvő komonomertartalom szerinti sorában a
növekvő komonomertartalomhoz növekvő átlagos molekula-
tömeg tartozik.

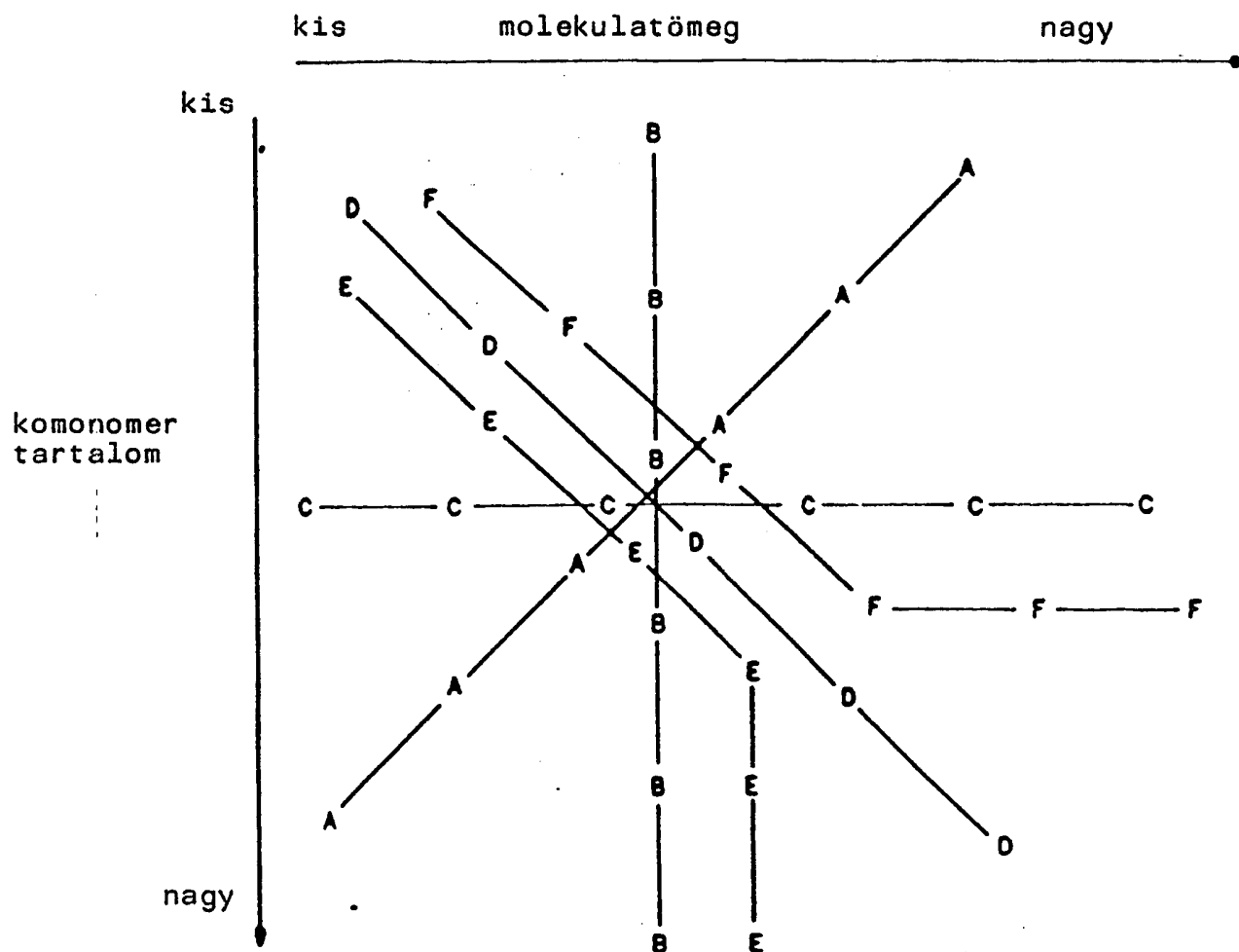
- 2 rajz -

M

A meghatalmazott:

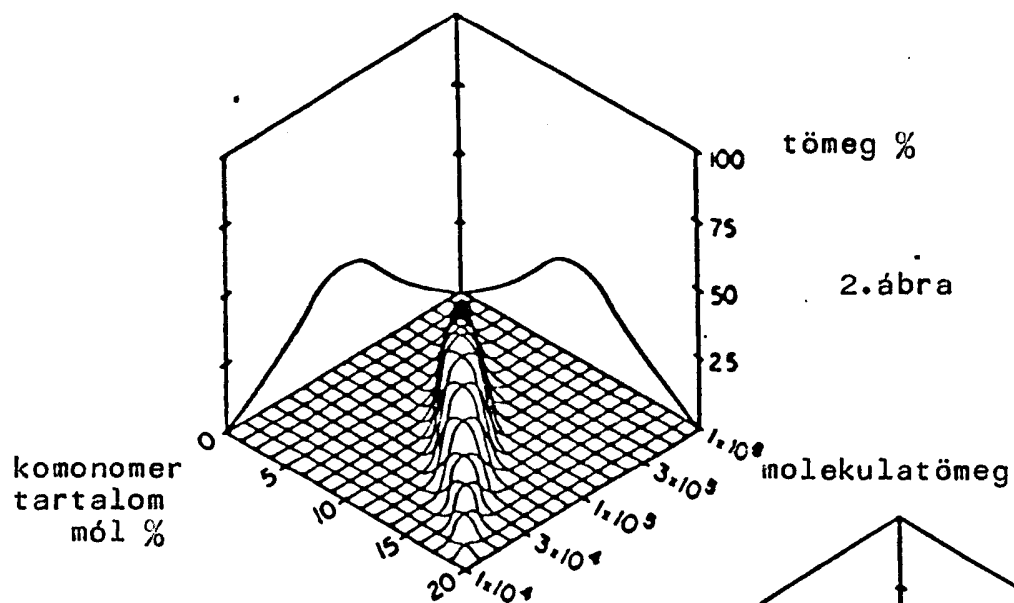
DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
5.



- A---A technika állása szerinti LLDPE
 B---B állandó molekulatömeg, változó komonomer tartalom
 C---C állandó komonomer tartalom, változó molekulatömeg
 D---D növekvő molekulatömeg, növekvő komonomer tartalom
 E---E növekvő molekulatömeg, növekvő/állandó komonomer tartalom
 F---F növekvő/állandó molekulatömeg, növekvő komonomer tartalom

1. ábra



3. ábra

