

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

300 533

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-1389**
(22) Přihlášeno: **09.11.1998**
(30) Právo přednosti: **07.11.1997 FI 1997/974175**
(40) Zveřejněno: **13.09.2000**
(**Věstník č. 9/2000**)
(47) Uděleno: **30.04.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **10.06.2009**
(**Věstník č. 23/2009**)
(86) PCT číslo: **PCT/FI1998/000866**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/024478**

(56) Relevantní dokumenty:

EP 0607703 A1; EP 0369658 A2; CS 280351 B6; CS PV 1992-1907.

(73) Majitel patentu:

BOREALIS A/S, Lyngby, DK

(72) Původce:

Karbasí Amir, Helsinky, FI
Leskinen Pauli, Helsinky, FI
Jääskeläinen Pirjo, Porvoo, FI
Malm Bo, Espoo, FI
Pitkänen Päivi, Halkia, FI
Härkönen Mika, Porsgrunn, NO
Haugen John, Stathelle, NO

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby propylenového polymeru
krystalizovaného s polymerovým
krystalizačním činidlem

(57) Anotace:

Proces přípravy propylenového polymeru krystalovaného s polymeračními krystalizačními činidly obsahujícími jednotky vinylových sloučenin. Metoda zahrnuje modifikaci katalyzátoru polymeraci vinylových sloučenin v přítomnosti zmíněného katalyzátoru v médiu, které v podstatě nerozpouští polymerované vinylové sloučeniny, a pokračování polymerace vinylových sloučenin, dokud není koncentrace vinylových sloučenin menší než asi 0,5 % hmotn. Takto získaný modifikovaný katalytický prostředek je použit pro polymeraci propylenu libovolně dohromady s komonomery v přítomnosti zmíněných katalytických prostředků. Modifikace katalyzátoru podle prezentovaného vynálezu bude redukovat cenu produkce a poskytovat vysoce spolehlivou katalytickou aktivitu.

CZ 300533 B6

Způsob výroby propylenového polymeru krystalizovaného s polymerovým krystalizačním činidlem

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká propylenových polymerů. Zvláště se předložený vynález týká způsobu výroby účinně vykrytalizovaných propylenových kopolymerů.

Dosavadní stav techniky

10

Polypropylenové (PP) homo a kopolymery mají skvělou odolnost k teplotě a chemikáliím, stejně tak mají atraktivní mechanické vlastnosti jako je tuhost a odolnost k nárazu. Avšak zpracovávání polypropylenů pomocí např. injektováním do dutých forem, termoformováním, foukáním do dutých forem tvořící tenkostěnné kontejnery má za výsledek produkty s neefektivní tuhostí, transparentností a životností. Je to způsobeno semikrystalickou podstatou polypropylenů.

15

V předchozí technice bylo navrženo zlepšení tuhosti, transparentnosti a životnosti litého propylenů smícháním polymeru s různými krystalizačními činidly jako dibenzylidensorbitolem (DBS), benzoátem sodným nebo dialkylbenzylidensorbitolem. Tato běžná krystalizační činidla mají tendenci vytékat z polymerového prostředí během zpracovávání a většina z nich uvolňuje plyn s intenzivním zápachem. Jako řešení těchto problémů bylo navrženo v technice použití vinylových sloučenin takových jako polymery vinylocykloalkanů a 3-methyl-1-butenu jako krystalizačních činidel pro tvorbu propylenových kopolymerů nebo propylenových sloučenin, patentové spisy EP 0 151 883, EP 0 152 701, EP 0 206 515, EP 0 368 577, EP 0 369 658 a EP 0 417 319. Patent EP 0 152 701 objevuje prepolymeraci Ziegler-Nattových katalyzátorů s vinylocyklohexanem poskytující polymerní vrstvu, která je omyta a destilována za produkce vinylocyklohexanového prášku obsahujícího aktivní katalyzátor. Prepolymerovaný katalytický prostředek je pak použit k polymeraci propylenů za vzniku propylenových kopolymerů se zlepšenou tuhostí a vysokým stupněm krystality a vysokou krystalizační teplotou.

30

Hlavní problémy vznikly s prvními technickými řešeními používajícími polymerované vinylové sloučeniny pro tvorbu krystalických jader polypropylenů. Produkty obsahují nečistoty ve formě nereaktivních monomerů a musí být prováděno značné promývání produktu před použitím katalyzátoru. Promývací kroky redukují aktivitu katalyzátorů. Celý vývoj polymerizovaných katalyzátorů zahrnuje separaci katalyzátoru z polymerizačního média, promývání a sušení způsobující vysokou cenu a zhoršení aktivity katalyzátoru.

35

Nakonec musí být upozorněno, že znalosti v technice uskutečňují prepolymeraci používající např. vinylocyklohexan v médiu obsahujícím viskózní složky (finský patent FI 95387). Následkem faktu, že např. promývání, sušení, prosévání a transportní kroky nejsou potřebné, je katalytická aktivita zachována.

40

Podstata vynálezu

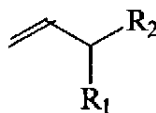
45

Předmětem předkládaného vynálezu je eliminace problémů týkajících se prvotní techniky a poskytnutí nového procesu přípravy krystalických propylenových polymerů např. propylenové homopolymery, propylenové kopolymery a propylenové náhodně blokované polymery.

50

Vynález se týká způsobu výroby propylenového polymeru krystalizovaného s polymerovým krystalizačním činidlem obsahujícím jednotky vinylových sloučenin, vyznačující se tím, že se modifikuje katalyzátor

– polymerací vinylových sloučenin obecného vzorce



kde R_1 a R_2 dohromady tvoří 5 nebo 6 členný nasycený nebo nenasycený nebo aromatický kruh, při hmotnostním poměru vinylové sloučeniny k množství katalyzátoru od 0,1 do méně než 3, za přítomnosti zmíněného katalyzátoru

- 5 – provedením modifikace v médiu, které v podstatě nerozpouští polymerované vinylové sloučeniny a
 - a pokračováním polymerace vinylových sloučenin dokud není koncentrace nezreagovaných vinylových sloučenin menší než 0,5 % hmotnostních
- za vzniku modifikované katalytického prostředku, přičemž uvedená modifikace je provedena prakticky před všemi polymeračními kroky katalyzátoru s olefinovým monomerem, a že
- 10 se polymerizuje propylen případně dohromady s komonomery v přítomnosti zmíněného katalytického prostředku.

Konkrétně je prezentovaný vynález zaměřen na zlepšení prvotní techniky ve finském patentu FI 95387 (odpovídající patent EP 0 607 703), když poskytuje proces, pomocí kterého je možné

15 připravit modifikované katalyzátory poskytující excelentní tvorbu krystalizačních jader propylenových polymerů a obsahuje v podstatě nereaktivní nebo rozpustné zbytky, které zhoršují dlouhodobou aktivitu katalyzátoru.

20 Dále je objektem prezentovaného vynálezu poskytnutí procesu přípravy propylenových polymerů, které mohou být použity jako obaly na potraviny kvůli tomu, že neobsahují žádné zbytky sloučenin s pachutí nebo zápachem.

Dalším objektem prezentovaného vynálezu je poskytování vytlačovaných nebo litých produktů obsahujících propylenové homo- a kopolymerové sloučeniny.

25

Tento a jiné objekty dohromady s jejich přednostmi vzhledem ke známým procesům a produktům, které se stanou jasnými z přesného popisu, který následuje, jsou dokonale vynalézavostí jak je následně popsáno a nárokováno.

30

Tento vynález je založen na poskytnutí katalytického prostředku užitečného pro polymerizaci propylenu volitelně dohromady s kopolymery. Katalyzátor je modifikován polymerací vinylových sloučenin v přítomnosti zmíněného katalyzátoru. Modifikace zaujímá místo v médiu, ve kterém je katalyzátor také zahrnut do polymeračního procesu. Médium je kapalně nebo vysoce viskózní uhlovodíkové médium, které nerozpouští polymerizovaný polymer. Také modifikace je komplikovaná v takovém směru, že všechny nebo prakticky všechny vinylové sloučeniny použité pro modifikaci jsou zkonzumovány během polymerace. K dosažení tohoto záměru je polymerace kontinuální za zvýšené teploty dokud není koncentrace nereaktivních vinylových sloučenin v katalytickém prostředku po polymeraci asi 0,5 % hmotn., lépe méně než 2000 ppm (0,2 % hmotn.) a zejména 1000 ppm (0,1 % hmotn.) nebo méně. Počáteční množství reaktantu je také omezeno na maximum do třikrát větší hmotnosti katalyzátoru. Modifikace je provedena před běžnou, obvykle kontinuální polymerací s olefinovým monomerem k zajištění, že polymerace vinylových sloučenin je kompletní.

35

40

Jako výsledek těchto charakteristik je množství zbytku reaktantů v modifikovaném katalytickém prostředku malé a ve finálním propylenovém polymeru je pod limitem určeným použitím plynové chromatografie-hmotnostní spektroskopie (GS-MS) metody, který je nižší než 0,01 ppm (0,01.10⁻⁴ hmotn.) zatímco reakční médium obsahuje pouze velmi malá množství nezreagovaných zbytků nebo rozpuštěných zbytků polymeru, není nutné promývání a modifikace katalytického prostředku před přidavkem katalyzátoru k polymeraci.

45

50

Více specificky je vynález hlavně charakterizován tím, jak je uveden v charakterizující části nároku 1.

5 Vynález dociluje počtu důležitých předností. Modifikace katalyzátoru jeho použitím pro polymeraci vinylových sloučenin v kapalném nebo vysoce viskózním médiu popsaném výše bude redukovat cenu, protože může být použita vyšší kapacita a netvoří se odpad. Spolehlivost katalytické aktivity je dobrá, protože tato modifikace je součástí polymerační produkce a žádný druh transferu, sušení a přesívání není nutný.

10 Protože finální produkty neobsahují škodlivá rezidua vinylových sloučenin, propylenové polymery vyráběné podle prezentovaného vynálezu mají široký okruh využití.

15 Ačkoli použití jistých typů externích donorů je polem zájmu a cenným efektem v produkci polymerů, jak je vysvětleno ve vlastní patentové přihlášce mající za následek prezentovaný vynález, je také možnost produkce modifikovaných katalytických prostředků s vysokou a trvalou aktivitou bez žádného vnějšího donoru.

20 Použitím modifikovaných katalytických prostředků prezentovaného vynálezu mohou být připraveny propylenové polymery s průtokem v roztavené formě (Melt Flow Rate—MFR₂) od 0,01 do 1000 g/10 min. (měřeno pomocí ISO Standard 1133 při 230 °C za použití 2,16 kg) a T_{kr} o více než 7 °C vyšší než T_{kr} odpovídajícího nekystalického polymeru. Schopnost krystalizovat je u propylenových homopolymerů obecně přes 48 %.

25 Prezentovaný proces může být využit k produkci propylenových polymerů, které jsou použitelné ve spoustě různých druhů polymerových věcí. Propylenové polymery produkované podle vynálezu mohou být použity ve vysrážené nebo nevysrážené formě, jak bude diskutováno později v této přihlášce. Hlavní výhody jsou pozorovány ve využití polymerů nejlépe smíchaných nebo sloučených s jinými složkami pro přípravu litých a vytlačovaných produktů.

30 Další vynález bude blíže zkoušen pomocí následujících detailů popsaných s odkazy v přiložených nákresech.

Podrobný popis vynálezu

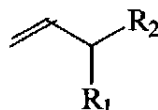
35 Obecně zahrnuje předkládaný vynález způsob výroby krystalizovaného propylenového polymeru s polymerizačním krystalizačním činidlem obsahujícím jednotky vinylových sloučenin kroky pro modifikaci katalyzátoru polymeraci v přítomnosti vinylové sloučeniny k poskytnutí modifikované katalytické kompozice prepolymerizováním modifikovaného katalytického prostředku s propylenem a jiným 1–olefinem a polymerováním propylenem volitelně dohromady s komonomery v přítomnosti zmíněného polymerovaného modifikovaného katalytického prostředku. Modifi-
40 kační krok vinylové sloučeniny je uskutečněn jako první před všemi polymeracemi s olefinovým monomerem.

45 Výše zmíněné kroky jsou také vyličený v detailech v přiložených nákresech. Podle podstaty znázorněné v blokovém diagramu je katalyzátor nejdříve navrstven ve vhodném médiu, potom jsou přidány vinylové sloučeniny a podrobeny polymeraci v přítomnosti katalyzátoru za zvýšené teploty do 70 °C k poskytnutí modifikovaného katalyzátoru. Takto získaný katalytický prostředek je polymerován s propylenem (nebo jiným 1–olefinem) a potom je polymerovaný katalytický prostředek použit pro katalyzační polymeraci propylenu libovolně s komonomery. Prepolymeraci se zde míní obvyklý krok kontinuálního procesu před hlavními polymeračními kroky, kde je katalyzátor polymerován s olefiny do minimálního stupně 10 g polyolefinu na 5 g katalyzátoru. Připravené polymery zahrnují propylenové homopolymery, propylenové náhodné kopolymery a propylenové blokové kopolymery. V závislosti na popsaných vlastnostech propylenového

polymeru může být rozprostření molarity provedené jak je popsáno níže. Polymerace může být provedena v přítomnosti specifických externích donorů k poskytnutí polymerů s vysokou tuhostí.

Dále jsou ve větším detailu diskutovány hlavní rysy vynálezu.

Vinylové sloučeniny užité pro katalytickou modifikaci polymerací jsou reprezentovány obecným vzorcem



kde R_1 a R_2 tvoří dohromady 5 až 6 členů nasycených nebo nenasycených aromatických kruhů nebo jsou to nezávislé nižší alkyly mající 1 až 4 uhlíkové atomy.

Následující specifické příklady vinylových sloučenin mohou být zmíněny: vinylcykloalkany, zejména vinylcyklohexan (VCH), vinylcyklopentan, vinyl-2-methylcyklohexan a vinyl norbornan, 3-methyl-1-buten, styren, *p*-methylstyren, 3-ethyl-1-hexen nebo jejich směs. VCH je zvláště preferovaný monomer.

Pro smysl prezentovaného vynálezu „krystalovaný propylenový polymer je polymer mající zvýšený a kontrolovaný stupeň krystality a krystalizační teploty, která je nejméně o 7 °C, lépe nejméně o 10 °C a zejména o více než 13 °C vyšší než krystalizační teplota odpovídající nekrystalovanému polymeru. Použitím účinných Ziegler-Nattových katalyzátorů je krystalizační teplota krystalizovaného propylenového homopolymeru vyšší než 120 °C, lépe přes 124 °C a zvláště pak přes 126 °C, a krystalovost je přes 50 %.

Krystalizované propylenové polymery nebo kopolymery obsahují asi od 0,0001 do 1 %, lépe 0,0001 až 0,1 %, zvláště pak 0,0001 až 0,01 % (vztaheno na hmotnost prostředku) dříve zmíněných polymerovaných jednotek vinylových sloučenin.

Podle prezentovaného vynálezu je modifikace katalyzátorů jejich polymerizací s vinylovými sloučeninami jako VCH provedena v inertním plynu, který nerozpouští formovaný polymer (např. polyVCH).

Jedno zvláště preferované polymerační médium zahrnuje v následujícím viskózní substance, „vosky“ jako jsou olej nebo směsi olejů s pevnou vysoce viskózní látkou (olejová kolomaz). Viskozita takových viskózních substancí je obvykle 1000 až 15 000 cP (= mPa·s) pokojové teploty. Výhoda používaných vosků je, že katalyzátor může být modifikován, skladován a přidáván do procesu v tom samém médiu, a katalytické voskové preparáty a modifikace katalyzátorů je provedena ve stejném procesu vynálezu. Jak bylo výše zmíněno, jestliže nebylo nutné promývání sušení, prosívání a přenos, je katalytická aktivita zachována.

Hmotnostní poměr mezi olejem a pevným nebo vysoce viskózním polymerem je nejlépe méně než 5: 1.

Navíc mohou být také použity viskózní substance, kapalné uhlovodíky jako isobutan, propan, pentan a hexan.

Polypropyleny produkované s katalyzátory modifikovanými polymerizovanými vinylovými sloučeninami by neměli v podstatě obsahovat volné (nezreagované) vinylové sloučeniny. Tím je míněno, že vinylové sloučeniny by měly být kompletně spotřebovány v polymeračním kroku.

Nakonec hmotnostní poměr (přidaných) vinylových sloučenin ke katalyzátoru by měl být v oblasti od 0,05 do méně než 3, nejlépe asi 0,1 až 2, zvláště pak asi 0,1 až 1,5.

Reakční doba katalytické modifikace polymerací vinylových sloučenin by měla umožnit úplné zreagování vinylových monomerů. Obecně je potřeba, když operace prováděna v průmyslovém měřítku, nejméně 30 minutová doba polymerace, lépe nejméně 1 hodina a nejlépe pak nejméně 5 hodin. Doba polymerace v rozmezí od 6 do 50 hodin může být také použita. Modifikace může být provedena při teplotě 10 až 70 °C, lépe 35 až 65 °C.

Analýza katalytických prostředků připravovaných podle prezentovaného vynálezu ukazuje, že množství nereaktivních vinylových sloučenin v reakční směsi (zahrnuto polymerační médium a reaktanty) je menší než 0,5 % hmotn., zvláště pak 0,2 % hmotn. (2000 ppm hmotn.). To, že pre-polymerovaný katalyzátor obsahuje maximum asi 0,1 % hmotn. vinylových sloučenin způsobuje, že finální obsah vinylových sloučenin v propylenu bude pod limitem určení použitím GS-MS metody (méně než $0,01 \cdot 10^{-4}$ % hmotn. (méně než 0,01 ppm hmotn.).

Všechny stereospecifické katalyzátory, které jsou schopné katalyzovat polymeraci a kopolymeraci propylenu a komonomerů při tlaku $5 \cdot 10^5$ až $100 \cdot 10^5$ Pa (5 až 100 bar), zejména $25 \cdot 10^5$ až 80^5 Pa (25 až 80 bar) při teplotě 40 až 110 °C, zvláště pak při 60 až 110 °C. Ziegler-Nattovy katalyzátory stejně tak jako metalocenní katalyzátory mohou být použity.

Obecně obsahují Ziegler-Nattovy katalyzátory použité v prezentovaném vynálezu katalytické složky, kokatalytické složky, vnější donory, katalytické složky katalytických systémů primárně obsahujících hořčík, titan, halogen a vnitřní donor.

Jak bylo zmíněno dříve, prezentovaný vynález také poskytuje modifikace katalyzátorů bez použití všech vnějších donorů.

Katalyzátor zejména obsahuje sloučeniny přechodných kovů jako pro katalytické složky. Sloučeniny přechodných kovů jsou vybírány ze skupiny sloučenin titanu mající oxidační číslo 3 nebo 4, sloučeniny vanadu, zirkonia, chrómu, kobaltu, niklu, wolframu a zřídka sloučeniny kovů alkalických zemin, a chlorid titanitý, titaničitý jsou zvláště preferovány.

Příklady vhodných katalytických systémů jsou popsány např. ve finských patentech FI 86866, FI 96615 a FI 88047 a FI 88048.

Jeden zvláště preferovaný katalyzátor, který může být použit v předkládaném vynálezu je objeven v finském patentu FI 88047. Jiné preferované katalyzátory jsou objeveny ve finské patentové přihlášce FI 963 707.

Katalytický systém použitý v prezentovaném procesu může být připraven reakcí sloučenin magnesiumu halogenidů s chloridem titaničitým a vnitřním donorem. Sloučenina magnesiumu halogenidu je např. vybraná ze skupiny magnesiumu chloridů, komplexů magnesiumu chloridů s nižším alkanolem a jinými deriváty chloridu hořečnatého. $MgCl_2$ může být použit jako takový nebo může být kombinován s křemenem např. absorbcí křemene se roztokem nebo kalem obsahujícím $MgCl_2$. Užitý nižší alkohol může být zejména methanol nebo ethanol, zejména ethanol.

Sloučeniny titanu použité k přípravě prokatalyzátoru jsou zejména organické a anorganické sloučeniny titanu mající oxidační číslo titanu 3 až 4. Také jiné sloučeniny přechodných kovů, takových jako vanad, zirkonium, chróm, molybden a wolfram mohou být smíchány se sloučeninami titanu. Titanové sloučeniny jsou obvykle halogenidy nebo oxohalogenidy, organické methal halogenidy kovů nebo pouze organokovové sloučeniny, ve kterých je organický ligand pouze připojen k přechodnému kovu. Zvláště preferovanými jsou titanium halogenidy speciálně $TiCl_4$. Zvláště titanace je zahrnuta do dvou nebo tří kroků.

Ziegler-Nattovy katalyzátory mohou být také použity na katalytické bázi heterogenních nevázaných $TiCl_3$. Tyto druhy katalyzátorů jsou typicky pevné $TiCl_3$ v deltě krystalické formy, které jsou aktivovány aluminium chloridovými alkyly, jako je diethylaluminiumchlorid. Pevný

TiCl₃ katalyzátory jsou typicky připraveny redukcí TiCl₄ s aluminium alkyly a aluminiumchlorid alkyly možné kombinovanými s ošetřením teplotou do maximální míry vyžadované delty krystalické formy TiCl₃. Chování, zejména stereospecifita těchto katalyzátorů může být zlepšena použitím Lewisových bází (donor elektronů), jako jsou estery, ethery nebo aminy.

Jeden zvláště atraktivní katalytický typ zahrnuje transesterifikovaný katalyzátor, konkrétně katalyzátor transesterifikovaný s ftalovou kyselinou nebo jejími deriváty (finské patenty zmíněné výše). Alkoxy skupiny esterů ftalových kyselin používaných k transesterifikaci katalyzátorů obsahujících nejméně pět uhlíkových atomů, nejlépe nejméně 8 uhlíkových atomů. Tyto estery propylhexylftalát, dioktylftalát, dinonylftalát, diisodecylftalát, diundecylftalát, dicitridecylftalát nebo ditetradecylftalát mohou být například užity.

Částečná nebo úplná transesterifikace esteru ftalové kyseliny může být provedena např. selekcí esteru ftalové kyseliny a párového nižšího alkoholu, který okamžitě nebo s pomocí katalyzátoru, který nepoškozuje prokatalytický prostředek, transesterifikuje katalyzátor za zvýšených teplot. To je zejména provedeno při teplotě, která spadá do rozmezí 110 až 150 °C, zvláště pak 120 až 140 °C.

Katalyzátor připravený podle metody výše uvedené je použitelný dohromady s organokovovým kokatalyzátorem a vnějším donorem. Obecně má vnější donor obecný vzorec IV



kde R a R' mohou být stejné nebo odlišné a značí lineární větvené nebo cyklické alifatické nebo aromatické skupiny

R'' je methyl nebo ethyl;

N je celé číslo od 0 do 3;

M je celé číslo od 0 do 3; a

n+m je 1 až 3.

Alifatické skupiny ve značení R a R' mohou být nasycené nebo nenasycené. Lineární C1 až C12 uhlovodíky zahrnující methyl, ethyl, propyl, butyl, oktyl a dekanyl. Příklady vhodných nasycených vedlejších řetězců C1 až C8 alkylových skupin jsou následující skupiny: isopropyl, isobutyl, isopentyl, terc-butyl, terc-amyl a neopentyl. Cyklické alifatické skupiny obsahující 4 až 8 uhlíkových atomů zahrnují např. cyklopentyl, cyklohexyl, methyl cyklopentyl a cykloheptyl.

Podle prezentovaného vynálezu mohou být donory použité se silně koordinovanými donory, které tvoří relativně silné komplexy, které katalyzují povrch, hlavně s MgCl₂ povrchem v přítomnosti aluminiumalkylu a TiCl₄. Donorové sloučeniny jsou charakterizovány silnou komplexní afinitou ke katalytickému povrchu a stericky větším a ochranným uhlovodíkem (R'). Silná koordinace s MgCl₂ vyžaduje vzdálenost kyslík–kyslík od 2,5 do 2,9 Å (Albizzati et al., Macromol. Symp. 89 (1995) 73–89).

Typicky mají tyto druhy donorů strukturu obecného vzorce II



kde R''' je větvená alifatická nebo cyklická nebo aromatická skupina a n je 1 nebo 2, nejlépe 2 (Härkönen et al., Macromol. Chem. 192 (1991) 2 857–2 863).

Jiné skupiny takových donorů jsou 1,3-diethery mající obecný vzorec III



kde R' a R'' jsou stejné nebo odlišné takto značené lineární větvené řetězce alifatických, cyklických nebo aromatických skupin.

- 5 Zvláště jsou vnější donory selektovány ze skupiny sestávající z dicyklopentyldimethoxysilanu, diisopropyldimethoxysilanu, methylecyklohexyldimethoxysilanu, diisobutyldimethoxysilanu a di-*t*-butyldimethoxysilanu.

- 10 Organohlinitá sloučenina je používána jako kokatalyzátor. Tato organohlinitá sloučenina je selektována zejména ze skupiny sestávající z trialkylaluminia, dialkylaluminiumchloridu a alkylaluminiumsesquichloridu.

- 15 Metalocenní katalyzátory zahrnují metalocen/aktivátorové reakční produkty impregnované do porézního nosiče do maximálního objemu pórů. Katalytický komplex zahrnuje ligand, který je vázán typicky můstkem, a přechodný kov skupin IVA až VIA, typicky metalhalogenidy a aluminiumalkyl. Ligandy mohou náležet do skupiny herocyklicky substituovaných nebo nesubstituovaných sloučenin např. indoceny, nafteny a všechny jiné objemné sloučeniny, které mohou kontrolovat stereo selektivitu katalyzátoru zvláště pak, když jsou ligandy můstkem nebo jinými chemickými vazbami vázány dohromady se silanem. Aktivátor je vybrán ze skupiny, ve které jsou deriváty vody a aluminiumalkylů, např. trimethylaluminium, triethylaluminium a tri-*t*-butylaluminium nebo jiná sloučenina schopná aktivace komplexu. Metalocen/aktivátorový reakční produkt, rozpouštědlo schopné ho rozpouštět a porézní nosič jsou vneseny do vzájemného kontaktu, rozpouštědlo je odstraněno a porézní materiál je impregnován metalocen/aktivátorovým reakčním produktem, maximální množství odpovídá objemu pórů nosiče, mezinárodní patentová
25 přihláška č. PCT/FI94/00499.

- Jedna typická struktura metalocenní sloučeniny mající sníženou citlivost k řetězu přenosných reakcí je přemostěna bis(2-R-4R'-indenyl)MCl₂, kde jsou oba R a R' alifatické, cykloalifatické a aromatické uhlovodíky mající 1 až 18 C atomů, R' je typicky benzyl, fenyl nebo naftyl, a R je typicky methyl nebo ethyl. M je přechodný kov typicky benzyl, fenyl nebo naftyl a R je typicky methyl nebo ethyl. M je přechodný kov typicky titan, zirkonium nebo hafnium. R a R' mohou obsahovat heteroatomy jako je křemík, dusík, fosfor nebo germanium. Můstek mezi indenyly je tvořen 1 až 3 atomy jako je uhlík, křemík, dusík, fosfor nebo germanium. Typickým můstkem je dimethylsilyl nebo ethyl. Příkladem takových metalocenních sloučenin jsou dimethylsilyl-bis(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonumdichlorid a dimethylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzylindenyl)zirkonumdichlorid. V praxi je modifikace katalyzátoru prováděna přidáváním katalyzátoru, kokatalyzátoru a donoru, jestliže jsou všechny potřebné pro míchaný (vsádkový) reaktor. Je preferováno přidávat kokatalyzátor prvně k odstranění všech nečistot. Je také možné přidat katalyzátor a pak kokatalyzátor volitelně s donorem.

- 40 Potom jsou vinylové sloučeniny přidávány do reakčního média. Hmotnostní poměr vinylové sloučeniny ke katalyzátoru je menší než 3, lépe 2 nebo méně. Vinylová sloučenina reaguje s katalyzátorem dokud nejsou všechny nebo prakticky všechny vinylové sloučeniny spotřebovány. Jak bylo uvedeno výše, doba polymerace 1 hodinu reprezentuje minimum pro průmyslové měřítko, reakční doba by měla být obvykle 5 hodin a více.

- Po reakci může být katalyzátor oddělen z reakčního média nebo obsah celého vsádkového reaktoru je použit pro polymerizaci propylenu. Oddělení katalyzátoru může být provedeno např. filtrací nebo dakantováním.

- 50 Shrnutím dříve řečeného pro jedno z preferovaných provedení modifikace Ziegler-Nattových katalyzátorů ve viskózním médiu je shrnuto do kroků obsahujících:

- vnos katalyzátoru do reakčního média;
- přidavek kokatalyzátoru;

- přidavek vinylových sloučenin do reakčního média v hmotnostním poměru od 0,1 do 1,5 vinylových sloučenin na kokatalyzátor;
- dodávání vinylových sloučenin k polymerační reakci v přítomnosti zmíněného katalyzátoru při teplotě 35 až 65 °C, a
- 5 – pokračování polymerační reakce dokud není pozorována maximální koncentrace nereaktivní vinylové sloučeniny menší než 0,2 % hmotn. (2000 ppm), lépe než 0,1 % hmotn. (1000 ppm).

10 Po modifikaci katalyzátoru vinylovou sloučeninou prvotní preferované podstaty je katalyzátor dodáván ke kontinuální polymeraci s propylenem nebo 1-olefiny, což má za následek polymeraci propylenu libovolně s komonomery.

15 Homo nebo kopolymer propylenu mohou mít unimodální nebo bimodální rozprostření molární hmotnosti. Vybavení polymerizačního procesu může zahrnovat všechny polymerizační reaktory běžného designu pro produkci homo nebo kopolymerů propylenu.

Pro návrh předkládaného vynálezu označuje „kalový reaktor“ všechny reaktory jako kontinuální nebo jednoduché vsádkové míchané tankové reaktory nebo kruhové reaktory pracující většinou ve kalové, ve kterých jsou částečně tvořeny polymerové formy.

20 „Většinová“ polymerace značí polymeraci v reakčním médiu, která zahrnuje nejméně 60 % (hmotn.) monomeru. Podle preferovaného provedení zahrnují kalové reaktory kruhové většinové reaktory. „Plynným fázovým reaktorem“ se rozumí všechny mechanicky míchané nebo průtočné reaktory. Zejména plynný fázový reaktor obsahuje mechanicky nestálé průtokové vrstevné reaktory s rychlostí nejméně 0,2 m/s.

30 Polymerační reaktorový systém může obsahovat jeden nebo více běžných míchaných tankových kalových reaktorů jak je popsáno v WO 94/26794 nebo jeden nebo více plynných fázových reaktorů. Zvláště používané reaktory jsou selektovány ze skupiny kruhových a plynných fázových reaktorů a zvláště je proces používající nejméně jeden kruhový reaktor a jeden plynný fázový reaktor. Tato alternativa je vhodná zvláště pro produkci bimodálního polypropylenu. Provedením polymerace v různých polymeračních reaktorech v přítomnosti různých množství vodíku může být molekulová hmotnost (MWD) produktu rozšířena a jejich mechanické vlastnosti a využitelnost zlepšena. Je také možné užít několik reaktorů každého typu, např. kruhový reaktor a dva nebo tři plynové fázové reaktory, nebo dva kruhové a jeden plynový fázový reaktor v sériích.

40 Preferované provedení vynálezu zahrnuje provedení polymerace procesem zahrnujícím kruhový a plynové fázové reaktory v kaskádě, kde kruhový reaktor pracuje s kapalným propylenem a při vysokých polymeračních teplotách. Je možné mít Flešování („Flash“) mezi plynnými a fázovými reaktory. Druhý polymerační krok je prováděn v plynných fázových reaktorech k rozšíření distribuce molekulové hmotnosti polymeru.

45 Ve všech polymeračních krocích je možné použít také komonomery selektované ze skupiny ethylenu, propylenu, butenu, pentenu, hexenu a podobně z jejich směsí.

50 Jak bylo zmíněno dříve polymerace musí být provedena při vysokých polymeračních teplotách. S transferovanými Zn-katalyzátory dávajícími vysoký výtěžek budou tyto teploty zvyšovat isotakticitu polymerů. Při 80 až 90 °C transesterifikovaný katalyzátor připravený podle FI 88047 dohromady se silně koordinovanými vnějšími donory (dicyklopentylidimethoxysilan) dává vysoký výtěžek a nízké rozpustitelné množství xyleny menší než 1,5 % odpovídající 2 až 2,5 % při 70 °C.

Dále k aktuálním polymeračním reaktorům používaným pro produkci homo nebo kopolymerů propylenu může polymerační reakční systém také zahrnovat počet přídatných reaktorů jako jsou pre nebo postreaktory. Prereaktory zahrnují všechny reaktory pro polymeraci modifikovaného

katalyzátoru s propylenem nebo 1-olefinem, jestliže je to nezbytné. Postreaktory zahrnují reaktory používané pro modifikaci a zlepšení vlastností polymerové produkce (níže). Všechny reaktory reakčního systému jsou zejména začleněny do sérií.

5 Tento plynový fázový reaktor může být obvyklý průtočný vrstvý reaktor, ačkoli jiné typy plynových fázových reaktorů mohou být použity. V průtočném vrstvovém reaktoru vrstva sestává z vytvořených a rostoucích polymerových částic, stejně tak ze stále aktivního katalyzátoru, který jde s polymerovou frakcí. Vrstva zůstává v tekutém stavu vnesením plyných složek, například monomeru s takovou průtokovou rychlostí, která bude tvořit částice jako tekutina. Tekutý plyn může obsahovat také inertní nosný plyn jako je dusík a také vodík jako modifikátor. Tekutá
10 plyná fáze reaktoru může být vybavena mechanickým mixérem.

Plyný fázový reaktor může pracovat při teplotě okolo 50 až 115 °C, lépe mezi 60 až 110 °C a reakčním tlaku mezi 5 až 50 bar a parciálním tlaku monomeru mezi 2 až 45 bar.

15 Tlak eluentu, např. polymeračního produktu obsahující plyné reakční médium může být uvolněn po plynovém fázovém reaktoru za možným účelem oddělení části plyných a možných těkavých složek, např. v nepravých tancích. Horní tok nebo jeho část recirkuluje v reaktoru.

Preferovaně produkováný homo nebo kopolymer propylenu má molekulovou hmotnost (MWD) od 2 do 20, lépe 3 až 10 a MFR2 v rozmezí 0,01 až 1500 g/10 min., lépe od 0,05 do 500 g/10 min. Polymer má větší tuhost a zvýšený celkový stupeň krystality a krystalizační teplotu měřenou s DSC větším než 7, lépe přes 10 a zvláště o 13 °C vyšší než je teplota odpovídající
20 nekystalovanému polymeru. Stupeň krystality propylenového homopolymeru je obecně přes 48, často přes 50 % a modul elasticity může rovnat asi 2000 MPa nebo více.

Jestliže požadovaný polymerační produkt může být přidán do plyné fáze reaktoru, ve kterém je kaučukovitý kopolymer poskytován (ko)polymerační reakcí k produkci modifikovaného polymeračního produktu. Tato polymerační reakce bude dávat vlastnosti polymeračního produktu např.
25 zlepšená odolnost k nárazu. Krok poskytující elastomer může být proveden různými cestami. Tento preferovaný elastomer je produkován kopolymerací alespoň propylenu a ethylenu do elastomeru. Podmínky pro kopolymeraci jsou v limitech konvenčních EPM produkčních podmínkách takové, jak byly uvedeny např. v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Vol. 6, p. 545 až 558. Kaučukovitý produkt je tvořen, jestliže obsahuje opakované ethylenové jednotky v polymerových polohách v jistém rozmezí. Zvláště ethylen a propylen jsou ko-
30 polymerovány do elastomeru v takovém poměru, že kopolymer obsahuje od 10 do 70 % (hmotn.) ethylenových jednotek. Zvláště ethylenové jednotky obsahují od 30 do 50 % (hmotn.) amorfních částí kopolymerovaného propylen/ethylenového elastomeru. Jinými slovy jsou ethylen a propylen kopolymerovány do elastomeru v molárním poměru ethylenu ku propylenu 30/70 až 50/50.
35 Polymery modifikované přísadkou kaučukovitěho kopolymeru v plyném fázovém reaktoru jsou typicky nazývány polypropylen blokované kopolymery nebo heterofázové kopolymery.

Elastomer může být také poskytován mícháním rozpuštěného hotového a surového elastomeru k produkci polymeru obsahujícího elastomer nevyrobený v postreaktoru.
40

Množství kaučukových složek se může měnit v širokém rozmezí a je zejména od 5 do 30 % hmotn., lépe asi 10 až 20 % hmotn.

45 Modul elasticity heterofázového kopolymeru obsahujícího asi 12 % hmotn. kaučukového obsahu je asi 1500 MPa nebo více.

Předkládaný polymerační produkt z reaktorů také nazývaný reaktorovým práškem ve formě polypropylenového prášku ve formě prachu, kuliček atd. je normálně taven a míchán, slučován a
50 srážen s přísadami jako jsou aditiva, plnidla a ztužovače běžně používané v technice a pro jiné polymery. Vhodná aditiva zahrnují antioxidanty, zachycovače kyselin, antistatická činidla, činidla zvyšující ohnivzdornost, světelné a tepelné stabilizátory, mazadla, krystalizační činidla, zjasňo-

vače, pigmenty a jiná barvicí činidla zahrnující uhlově černou. Plnidla jako jsou mastková slída a wollastonit mohou být použity. Reaktorový prášek může být alternativně použit bez dalšího slučování a srážení, to je v negranulované formě. Obvykle je požadována inkorporace nějakých aditiv jako jsou antioxidanty a zachycovače kyselin, např. pomocí impregnace reaktorového prášku roztavenými nebo rozpuštěnými aditivy. Impregnovaná aditiva mohou být alternativně pevné částice dispergované např. ve vodě nebo oleji.

Tento druh přídavku reaktorového prášku je známý v technice, např. EP 0 411 628, ale známé technologie mají několik omezení s ohledem na tvorbu krystalizačních jader negranulovaného reaktorového prášku. Impregnace reaktorového prášku s rozpuštěnými, roztavenými nebo dispergovanými krystalizačními činidly neposkytuje moc dobrou distribuci krystalizačních činidel do polymeru, která je předpokladem pro efektivní krystalizaci. Není možné například přidat dobře distribuovaný mastek jako krystalizační činidlo k tomuto druhu reaktorového prášku, většina známých krystalizačních činidel jako jsou sorbitolové deriváty mají příliš vysokou teplotu tání nebo rozpouštění pro použití v impregnačním procesu. V dřívější technice byl efektivní stupeň míchání taveniny nutný pro dobrý krystalizační efekt.

Překvapivě jsme zjistili, že použití katalyzátoru modifikovaného polymerací vinylových sloučenin podle prezentovaného vynálezu je prášek přirozeně krystalizovaný a dobrý krystalizační efekt doveden do PP také bez granulování, např. efektivním stupněm míchání taveniny. Dobrý krystalizační efekt může být zjištěn DSC analýzou z čistě zvýšené teploty krystalického exotermního píku. Tvar píku může být uniformní bez vedlejších ramen.

Barvicí činidla používaná v tomto vynálezu mohou být všechny organické nebo anorganické barevné pigmenty. Jak je vysvětleno ve větším detailu v naší patentové přihlášce zvýrazněním krystalizačního efektu pigmentu, jestliže nějaký je, poskytne n homo nebo kopolymer propylenů regulované a předpovídané smrštění bez ohledu na pigment. Příklady barevných pigmentů jsou bílé pigmenty, takové jako oxid titaničitý, žlutý/oranžový pigment jako je isoindolinon nebo zkapalněný dusík, červený/fialový pigment jsou takové jako quinacridon nebo di ketopyrrolopyrol, modrý/zelený pigment je ultramarínová modrá nebo Cu ftalocyaninová modrá a černý pigment jako je uhlově černá. Pigmenty dávající odstín (průhledný profilovaný produkt) mohou být také brány v úvahu. Množství pigmentů je obvykle 0,01 až 5 % hmotn. propylenové složky.

Podle preferované podstaty jsou prezentované propylenové polymery smíchány a opticky slučovány s propylenovým polymerem vyrobeným s nemodifikovaným katalyzátorem nebo jinými polymery z části vybranými ze skupiny LD-, LLD-, MD-, a HD-polyethyleny a polybutyleny. Vytužovací činidla vhodná pro použití v prezentovaném vynálezu mohou být selektovány ze skupiny sekaných nebo celých skleněných vláken, uhlíkových vláken a celulosových vláken.

S odkazy na plniče jak je popsáno v naší patentové přihlášce bude poskytovat přídavek mastku v množství od 0,1 do 10 % hmotn. zvláště zajímavé zisky. Tuhost propylenového polymerového prostředku vzroste nanejvýš o 5 %. Mastek v polypropylenových prostředcích dává vznik vyššímu tensnímu modulu než mastek v standardním PP kopolymeru. Teplotní odchylka (Heat Deflection Temperature-HDT) se také zvětšila přidavkem mastku a HDT hodnota vzrostla více v přítomnosti polypropylenových prostředků krystalizovaných s vinylovými sloučeninami než pro standardní PP. Krystalizační teplota prezentovaných prostředků je poněkud vyšší než standardního PP obsahujícího mastek ve stále tolerovaných limitech a prezentovaný vynález poskytuje unikátní kombinaci skvělé tuhosti, kontrolovaného smršťování a vysoké krystalizační teploty (T_{kr}) dávající dobrý periodický potenciál.

Prezentované směsi mohou být produkovány metodami známými *per se*, např. smícháním polymerových složek s mastkem v žádaném hmotnostním poměru použitím vsádkového nebo kontinuálního procesu. Jako příklady typických vsádkových míchadel může být zmíněn Bandury a horký váleček mlýnku. Příklady kontinuálních míchadel jsou Farrelovo míchadlo, Bussův hnětač a jedno nebo dvojzávitové vysunovače.

Homopolymerový nebo kopolymerový prostředek zde zmíněný může být použit pro výrobu lisovaných a vytlačovaných předmětů, v jednotlivých předmětech tvořených injekčním lisováním, kompresním lisováním, termoformováním, vyfukováním a pěněním. Presentované polymery jsou užitečné pro přípravu rour, kabelů, tabulí nebo filmů stejně tak pro výrobu šálků, konví, lahví, kontejnerů, boxů, automobilových částí, přístrojů, technických součástí, víčka uzávěrů a poklic.

Následující nelimitní příklady ilustrují tento vynález.

10 Přehled obrázků na výkresech

Na obrázku 1 je znázorněn blokový diagram podstaty procesu prezentovaného vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

15 Příklad 1

Modifikace katalyzátoru byla provedena v 5,0 dm³ reaktoru. Směs Ondina Oil 68 N (Shell) a Vaseline Grease SW (Fuchs Lubrificanti S.R.L.) byla použita jako modifikační médium katalyzátoru. Směs olej–kolomaz byla vytvořena odděleně. Tato směs byla zahřána do 70 °C, vakuována a nitrigována.

20 Směs olej–kolomaz o objemu 700 ml byla nejdříve nalita do reaktoru. Reaktor byl uzavřen a tlakem testován. Bylo zapnuto míchadlo a směs olej–kolomaz byla opatrně vakuována a několikrát nitrigována.

25 Třetí z kokatalyzátorů a 100 % triethylaluminium (TEA) byly přidány do reaktoru. Teplota byla 30 °C. Jako kokatalyzátor byl použit vysoce aktivní a stereospecifický Ziegler–Nattův katalyzátor (ZN–katalyzátor) podle finského patentu FI 88047. 175 g suchého katalyzátoru bylo opatrně přidáno do reaktoru. Byl přidán po odstranění 2/3 TEA a totální molární poměr Al/Ti byl 2.

30 Katalyzátor reagoval 10 až 15 minut se sloučeninami alkylaluminia a s donorem v kalu před začátkem přidávání vinylcyklohexanu (VCH). Byl použit VCH/katalyzátor hmotnostní poměr 1/1. Reakční doba (modifikační doba) byla 180 min. při teplotě 50 °C.

35 Po modifikaci katalyzátoru byl reaktor ochlazen na pokojovou teplotu a byly odebrány vzorky na polymerační test a k měření viskozity a hustoty.

Viskozita katalytického kalu

40 Viskozita modifikovaného katalytického kalu byla měřena při 10 °C s Brookfield DV II viskozimetrem (hřídel 7, rychlost 100 rpm). Přesnost měření viskozimetrem je ±0,5 Pa s. Viskozita byla 7,2 (Pa s).

Hustota katalytického kalu

Hustota modifikovaného katalytického kalu byla měřena použitím 25 ml lahve.

Přesnost měření hustoty je ±0,05 g/ml. Hustota katalytického kalu byla 0,88 g/ml.

45 Nezreagovaný VCH

Mělo by být studováno, jak moc modifikovaného katalyzátoru obsahuje nezreagovaný monomer, VCH obsah v katalytickém kalu byl analyzován okamžitě po modifikaci GC–metodou. Obsah VCH byl 960 ppm hmotn.

50

Polymerace propylenu

Test polymerace byl uskutečněn v 2,0 dm³ laboratorním autoklávu vybaveným míchadlem. 1 dm³ propylenu byl nejdříve přidán do reaktoru jako polymerační ředidlo a monomer. Propylen byl čištěn před polymerací oxidem hlinitým a třemi purifikačními katalyzátory.

- 5 Do oddělené nádoby bylo dáno 30 ml heptanu, asi 0,68 ml triethylaluminia (TEA) a asi 0,05 ml cyklohexyl-methyldimethoxysilanu (CHMMS), a tyto substance se nechaly asi 5 min. reagovat s občasným mícháním. Potom bylo z nádoby odebráno 15 ml TEA-donor-heptan roztoku a přidáno na modifikovaný katalyzátor na septum lahve, která byla protřepávána pro vznik suspenze.
- 10 Zbytek TEA-donor-heptan roztoku byl přidán do reaktoru. Suspenze katalyzátoru byla opatrně vnesena do reaktoru a polymerace byla iniciována přidavkem vodíku do reaktoru a následným zvýšením teploty. Tlak bylo dovoleno zvednout do 40 bar a teplotu do 70 °C na 15 min. Rotační rychlost míchadla byla zvednuta na asi 600 l/min. Polymerace propylenu byla ukončena za 1 h.

15 Příklad 2

Jako příklad 1, ale:

- pentan byl použit jako modifikační ředidlo katalyzátoru;
- všechna TEA byla přidána do reaktoru před katalyzátorem;
- Al/Ti molární poměr byl 5;
- 20 - vnější donor, cyklohexylmethyldimethoxysilan (CHMMS) byl přidán do reaktoru po TEA, TEA AL/donor molární poměr byl 5;
- modifikační doba katalyzátoru byla 1 260 min.;
- modifikační teplota katalyzátoru byla 40 °C.

25 Příklad 3

Byla opakována procedura příkladu 1 s výjimkou, že:

- byl použit metalo cenní katalyzátor (jednomístný katalyzátor, SSC), rac-dimethylsilandiyl-bis-1,1'-(2-methyl-4-fenylindenyl)zirkonium dichlorid a methylaluminoxan vázaný v pórech SiO₂
- 30 - bez přidavku vnějšího kokatalyzátoru nebo donoru.
- VCH/katalyzátor váhový poměr byl 0,4.
- modifikační teplota katalyzátoru byla 35 °C.
- modifikační doba katalyzátoru byla 1 440 min.

35 Příklad 4

Jako příklad 1, ale:

- prepolymerace byla provedena v 100 dm³ reaktoru.
- kokatalyzátor (TEA) byl přidán po přidavku katalyzátoru.
- VCH/katalyzátor hmotnostní poměr byl 0,75.
- 40 - modifikační čas katalyzátoru byl 360 min.

Modifikační podmínky katalyzátoru, test polymeračních výsledků (polymerace propylenu) a charakteristiky produktu jsou uvedeny v tabulce 1. Odpovídající data pro nemodifikované katalyzátory jsou uvedeny v tabulce 2 pro reference.

- Následující testovací metody byly použity v následujících tabulkách a příkladech:
- HFR2: ISO 1133 Standard. při 230 °C za použití 2,16 kg navážky
- HDT (teplota tepelné odchylky): ISO 75–2, metoda B/0,45 MPa
- 5 – Charpy: ISO 179/za pokojové teploty (jestliže není zmíněna jiná teplota)
- Modul připojení: ISO 178/za pokojové teploty (jestliže není zmíněna jiná teplota)
- Tažný modul a tažná síla: ISO 527–2
- SHI (střížný index řidnutí) (0/50): Je definován jako poměr nulové střížné viskozity h_0 k viskozitě $G^* = 50$ kPa. SHI je míra distribuce molekulové hmotnosti.
- 10 – XS: Polymer rozpustný v xylenu při 25 °C měřený rozpuštěním polymeru v xylenu při 135 °C a ochlazením na °C a filtrováním dokud není nerozpustná část odstraněna.
- AM: Amorfni část, měřena oddělením horní xylenové rozpustné frakce a precipitací amorfni částí s acetonem.

15 Teplotní podmínky:

Teplota tání T_m , krystalizační teplota T_{kr} a stupeň krystality byl měřen s Mettler TA820 diferenciálním snímáním kolorimetrem (DSC) v $3 \pm 0,5$ mg vzorku. Krystalizace a křivka tání byly měřeny při 10 °C/min. ochlazením a ohříváním snímaným mezi 30 a 225 °C. Teplota tání a krystalizační teplota byly brány jako exotermní a endotermní píky. Stupeň krystality byl spočítán srovnáním s fúzním teplem a ideální krystalitou polypropylenu, např. 209 J/g.

Tabulka 1. Modifikační podmínky katalyzátoru a testování výsledků polymerace (polymerace propylenu).

MODIFIKACE KATALYZÁTORU				
	1	2	3	4
Katalytický typ	ZN 1	ZN 2	SSC	ZN 2
Al/Ti, (mol/mol)	2 TEA (1/3+2/3)	5 TIBA	-	2 TEA (po přidání kat.)
Al/Don, (mol/mol)	-	5 CHMMS	-	-
VCH/katalyst, (g/g)	1/1	1/1	0,4/1	0,75/1
C (nemodifikovaný katalyzátor), g kat./dm ³ kat.-olej-kolomaz	184	pentan	50	130
C (modifikovaný), g kat./dm ³ kat.-olej-kolomaz	368	pentan	70	260
Olej/kolomaz, (g/g)	3/1	-	1,75/1	3/1
Olej-kolomaz/kat. (ml (70°C)/ g)	4,00	-	80	4,2
Doba modifikace	180	1260	1440	360
Teplota modifikace, (°C)	50	40	35	50
Viskozita, (Pa s)	12,6	nm	11,5	8,9
Hustota, (g/ml)	0,960	nm	0,91	0,950
POLYMERACE PROPYLENU				
Aktivita PP/g kat. (1h)	31,1	30,2	4,6	39,2
Izotakticitá, II (%) *	96,5	96,4	99,0	96,5
MFR2 (g/10 min.)	5,2	7,7	72	3,2
Krystalizační teplota T_{kr} (°C)	125,9	124,3	122,7	124,4

25 nm. = neměřeno

*nerozpustný ve vařícím n-heptanu

Tabulka 2. Data pro nemodifikované katalyzátory.

Katalyzátor před modifikací	ZN 1	ZN 2	SSC
Aktivita, kg PP/g kat. (1h)	30,1	32,4	5,0
Izotakticitá, %	97,7	98,5	99,0
MFR2,g/10 min.	4,9	3,8	70,0
Krystalizační teplota, T_{kr} (°C)	112,6	113,4	112,7

Smysl následujících příkladů je ukázat, že množství VCH zbytků je vyšší, jestliže VCH/-katalyzátor poměr je příliš vysoký a modifikační doba a teplota jsou relativně nižší (příklad 4 EP 0 607 703).

Test

Katalyzátor 3,5 g(Ti 1,7 %)
vosk/olej 200 ml ~ 180 g
10 VCH/kat. 3 hmotnostní poměry $\Rightarrow$ 10,5 g VCH
TEA 0,850 ml
Donor C, 0,124 ml
Heptan 0,720 ml

15 Koncentrace katalyzátoru ~17,3 g/l

Al/Ti 5
Al/Do 10

20 Doba modifikace s VCH byla 6 h, teplota byla 38 °C. VCH obsah katalyzátoru byl analyzován okamžitě po modifikaci GC–metodou. VCH koncentrace po modifikaci byla 4,75 % hmotn..

Příklad 5

25 Vysoce výtěžný $MgCl_2$ nesený $TiCl_4$ Ziegler–Nattovým katalyzátorem připravený podle finského patentu FI 88047 byl dispergován do směsi oleje a kolomazi (Shell Ondia Oil N68 a Fuchs Vaseline Grease SW v objemovém poměru 2.1 oleje ku kolomazi). Obsah titanu v katalyzátoru byl 2,5 % hmotn. a koncentrace katalyzátoru ve směsi s olejem byl 15 g kat/dm³.

30 Triethylaluminium (TEAL) byl přidán do katalyzátom dispergovaném v TEAL k molům titanu v poměru 1,5. Potom byl vinylcyklohexan (VCH) přidán k reakční směsi a hmotnostní poměr VCH ke katalyzátoru byl 1:1. Reakční směs byla promíchána při teplotě 55 °C dokud koncentrace nezreagovaného VCH v reakční směsi nebyla 1 000 ppm hmotn.

35

Příklad 6

40 Propylenové homopolymery byly produkovány v pokusném zařízení mající polymerační reaktor a kruhový reaktor a plynný průtočný výstelkový reaktor zahrnutý do série. Katalyzátor používaný v polymeraci byl VCH–modifikovaný Ziegler–Nattův katalyzátor připravený podobně jako v příkladu 6, kokatalyzátorem bylo triethylaluminium, TEA a jako vnější donor byl použit dicyklopentylidimethoxy silan, D.

45 VCH modifikovaný katalyzátor, TEA a donor byly přidány do prepolymeračního reaktoru pro prepolymeraci s propylenem. Po prepolymeračním kroku byly katalyzátor, TEA a donor přeneseny

ny do kruhového reaktoru, kde polymerace v kapalném propylenu umístěna. Z kruhového reaktoru byl propylen přenesen do plynného fázového reaktoru bez průchodu nezreagovaného monomeru a vodíku mezi reaktory. Polymerace byla ukončena v plynovém fázovém reaktoru, do kterého byl přidán propylen a vodík.

5 Polymerační teplota v kruhovém a plynovém fázovém reaktoru byla 70 °C. Vodíková nálož byla plněna tak, že polymer v kruhovém reaktoru měl MFR2 0,04 g/10 min. a plynný fázový reaktor MFR2 obsahoval 3,4 g/10 min. Hodnota produkčního poměru mezi kruhovým a plyným fázovým reaktorem byl 45/55.

10 Vlastnosti vyrobených polymerů jak je popsáno výše jsou sumarizovány v tabulce 3.

Tabulka 3. Vlastnosti polymerů.

		Příklad 7
MFR2	g/10 min.	3,4
XS	%	1,5
T _m	°C	166,1
T _{kr}	°C	126,1
Krystalita	%	53,3
Nulová viskozita	Pa s	18 000
SHI (0/50)		19
Tažná síla	MPa	39,4
Tensní moduly	MPa	2,070
Modul ohybu	MPa	1,950
Charpy, vrub	kJ/m ²	4,4
HDT(0,45 MPa)	°C	110

15 Příklad 7

Modifikace katalyzátoru s polymerizací vinylcykloalkanu:

20 Vysoce výtěžný MgCl₂ nesený Ziegler–Nattovým katalyzátorem připraveným podle finského patentu FI 88047 byl dispergován do směsi oleje a kolomazi (Shell Ondina Oil N68 a Fuchs vaseline Grease Sw v objemovém poměru olej/kolomaz 3,2:1). Obsah titanu v katalyzátoru byl 2,5 % hmotn. a koncentrace katalyzátoru ve směsi s olejem byl 189 g kat./dm³.

25 Triethylaluminium (TEAL) byl přidán k dispersi katalyzátoru v TEAL do molárního poměru titanu 1,5. Potom byl přidán vinylcyklohexan (VCH) k reakční směsi a poměr VCH ke katalytické směsi byl 1:1. Reakční směs byla mixována při teplotě 55 °C dokud nebyla koncentrace nezreagovaného VCH v reakční směsi 1000 ppm hmotn.

30 Příklad 8

Kopolymerace propylenu a ethylenu

Modifikovaný katalyzátor ve směsi olej–kolomaz (katalytický kal) zmíněný v příkladu 8 byl kontinuálně přidáván do procesu sestávajícího z kruhového reaktoru a průtočného plynového

vrstevného reaktoru dohromady s TEAL, dicyklopentyldimethoxysilanem a propylenem. TEAL a dicyklopentyldimethoxysilan v hmotnostním poměru 3,2 byly smíchány před smícháním s katalytickým kalem. Potom byla směs smíchána s propylenem obsahujícím správné množství vodíku jako regulátoru molekulové hmotnosti, přidána do kontinuálně míchaného prepolymeračního reaktoru. Po prepolymeraci byla přidána reakční směs spolu s dalším propylenem a vodíkem do kontinuálního kruhového reaktoru pracujícího při 68 °C. Získaný PP homopolymerový propylenový kal obsahující katalyzátor byl kontinuálně recyklován z kruhového reaktoru čisticí jednotkou, kde byl kapalný polymer odpařen a pevné částice polymeru obsahující aktivní modifikovaný katalyzátor byly odstraněny a dále přidány do kontinuálního průtočného vrstevného plynového reaktoru, kde byl produkován pružný propylenethylenový kopolymer pro účinnou modifikaci.

Plynový fázový reaktor pracoval při 77 °C. Dostatečné množství propylenu a ethylenu bylo kontinuálně přidáváno do reaktoru a molekulová hmotnost produkovaného kopolymeru byla kontrolována dostatečným množstvím vodíku. Finální polymer byl kontinuálně recyklován ve fázovém reaktoru. Po purifikaci nezreagovaných monomerů byly žádané stabilizátory a jiné příměsi přidány a polymerový prášek, který byl vytlačováním granulován.

Finální polymer měl MFR₂ 15 g/10 min. a ethylenový obsah 8 % hmotn. Množství polymeru precipitovaného s acetonem z roztoků v 23 °C xylenu byl 13,9 % hmotn., který odpovídal množství elastického kopolymeru vyrobeného v plynovém fázovém reaktoru. MFR₂ polymeru recyklovaného z kruhového reaktoru byl 20 g/10 min. Obsah ethylenu v polymeru precipitovaném acetonem z roztoků při 23 °C xylenu byl 37,4 % hmotn..

Příklad 9

TiCl₃ katalyzátor byl modifikován s VCH v heptanovém kalu při 25 °C v laboratorním měřítku. Polymerace modifikovaného katalyzátoru byla provedena v heptanovém kalu v 2 dm³ stolním reaktoru při teplotě 70 °C a tlaku 7 bar.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4 dole:

Tabulka 4. Modifikace TiCl₃ katalyzátoru

Katalyzátor	TiCl ₃
Kokatalyzátor	diethylaluminium chlorid
Donor	ne
Modifikace	
Heptan	15 ml
Al/Ti, molární poměr	5
VCH/katalyzátor, g/g	0,5
VCH reakční čas, h	24
VCH obsah po ošetření, % hmotn.	0,19
Polymerace	
Al/Ti molární poměr	5
Aktivita, kg/g, 3 h polymerace	0,8
T _{kr} , °C	130,0

*prepolymerace s propylenem 1/1 (Ti-obsah 15,7%)

T_{kr} bez modifikace 110 až 112 °C, aktivita na stejné úrovni.

Příklad 10

Preparace propylenových homopolymerů v negranulované formě

5

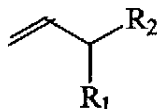
Polypropylenový homopolymer s MFR₂ 2 vyrobený podle prezentovaného vynálezu má krystalizační teplotu (T_{kr}) 128,3 °C v negranulované reaktorové práškové formě. Sloučené a peletované vzorky vyrobené ze stejných polypropylenových homopolymerů mají T_{kr} 128,8 °C, například krystalizační teplota negranulovaných a granulovaných polymerů byla v podstatě stejná. Jako srovnání propylenových homopolymerů s MFR₂ 2 měl vyrobený reaktorový prášek s nemodifikovaným katalyzátorem T_{kr} 110,8 °C. Všechny vzorky byly určeny stejným DSC přístrojem a stejným teplotním programem a pro všechny vzorky krystalizační pík sestává z jednoho píku.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby propylenového polymeru krystalizovaného s polymerovým krystalizačním činidlem obsahujícím jednotky vinylových sloučenin, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se modifikuje katalyzátor

– polymerací vinylových sloučenin obecného vzorce



25

kde R_1 a R_2 dohromady tvoří 5 nebo 6 členný nasycený nebo nenasycený nebo aromatický kruh, při hmotnostním poměru vinylové sloučeniny k množství katalyzátoru od 0,1 do méně než 3, za přítomnosti zmíněného katalyzátoru,

– provedením modifikace v médiu, které v podstatě nerozpouští polymerované vinylové sloučeniny a

30

– a pokračováním polymerace vinylových sloučenin dokud není koncentrace nezreagovaných vinylových sloučenin menší než 0,5 % hmotnostních

za vzniku modifikovaného katalytického prostředku, přičemž uvedená modifikace je provedena prakticky před všemi polymeračními kroky katalyzátoru s olefinovým monomerem, a že

35

se polymerizuje propylen případně dohromady s komonomery v přítomnosti zmíněného katalytického prostředku.

40

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vinylová sloučenina je vybírána ze skupiny vinylcyklohexanu, vinylcyklopentanu, vinyl-2-methylcyklohexanu a vinylnorbornanu, styrenu, *p*-methylstyrenu a jejich směsí.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor je vybrán ze skupiny katalytických prostředků obsahujících sloučeninu přechodného kovu jako prokatalytickou složku.

45

4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sloučenina přechodného kovu je vybírána ze skupiny sloučenin titanu majících oxidační stupeň 3 nebo 4, sloučenin vanadu, zirkonia, sloučenin chromu, kobaltu, niklu, wolframu a sloučenin kovů vzácných zemin.

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že sloučeninami titanu jsou TiCl_3 nebo TiCl_4 .

6. Způsob podle některého z nároků 3 až 5, **vyznačující se tím**, že prokatalytický prostředek je nesen na inertní organické nebo anorganické sloučenině zejména oxidu kovu nebo halogenidu kovu.

7. Způsob podle některého z nároků 3 až 6, **vyznačující se tím**, že katalytický prostředek obsahuje kokatalyzátor ze skupiny sloučenin hliníku, sloučenin alkalického kovu, a sloučenin kovů vzácných zemin.

8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že kokatalyzátor je vybírán ze skupiny Al-trialkylů, Al-alkylhalogenidů, Al-alkoxidů, Al-alkoxyhalogenidů a Al-halogenidů.

9. Způsob podle některého z nároků 3 až 8, **vyznačující se tím**, že katalyzátor obsahuje donory elektronů.

10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že donor má obecný vzorec



kde R' a R může být stejný nebo odlišný a představovat lineární, větvenou nebo cyklickou alifatickou nebo aromatickou skupinu, R'' je methyl nebo ethyl, a n a m jsou 0 nebo 1 a $n+m$ je 1 nebo 2.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že donor je vybrán ze skupiny sestávající z dicyklopentyl-dimethoxysilanu, di-terc.butyl-dimethoxysilanu, metylcyklohexyl-dimethoxysilanu, diisopropyl-dimethoxysilanu a diisobutyl-dimethoxysilanu.

12. Způsob podle některého z nároků 9, **vyznačující se tím**, že donor má obecný vzorec



kde R' a R'' jsou stejné nebo odlišné a jsou to větvené alifatické nebo cyklické nebo aromatické skupiny.

13. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že katalytický systém obsahuje metalocenní katalyzátor.

14. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že metalocenní katalyzátor obsahuje metalocen/aktivátorový reakční produkt impregnovaný do pórů nosiče používané sloučeniny metalocen/aktivátorového reakčního produktu a rozpouštědlo, které koresponduje s maximálním objemem pórů vázaného katalytického komplexu, katalytický halogenid kovu, aluminium alkyl a nosič.

15. Způsob podle nároků 13 a 14, **vyznačující se tím**, že metalocenní sloučenina v metalocenním katalyzátoru je vázána bis(2-R-4-R'-indenyl)M Cl_2 , kde R a R' jsou alifatické, cykloalifatické nebo aromatické uhlovodíky mající 1 až 18 atomů C, R' je typicky benzyl, fenyl nebo naftyl a R je nižší alkyl, M je přechodný kov, a R a R' mohou obsahovat heteroatomy, jako je křemík, dusík, fosfor nebo germánium a vazby mezi indenyly obsahují 1 až 3 atomy jako jsou uhlík, křemík, dusík, fosfor nebo germánium.

16. Způsob podle nároků 14 a 15, **vyznačující se tím**, že metalocenní sloučeninou je dimethylsilyl-bis(2-methyl-4-pentyl-indenyl)zirkoniumchlorid nebo dimethylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzylindenyl)zirkoniumdichlorid.

17. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že modifikace katalyzátoru je provedena v médiu vybraném ze skupiny isobutanu, propanu, pentanu, hexanu nebo viskózní hmota, která je inertní k reaktantům.
- 5 18. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že viskózní hmota zahrnuje viskózní hmotu mající při pokojové teplotě viskozitu od 1000 do 15 000 MPa.s.
- 10 19. Způsob podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že viskózní hmota obsahuje olej volitelně smíchaný s pevnou nebo vysoce viskózní hmotou.
20. Způsob podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že olej obsahuje poly-alfa-olefinové oleje.
- 15 21. Způsob podle nároku 19 nebo 20, **vyznačující se tím**, že pevná nebo vysoce viskózní hmota obsahuje kolomaz nebo vosk.
22. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor se modifikuje
- vnesením katalyzátoru do reakčního média;

20 – přidavkem kokatalyzátoru;

 - přidáním vinylové sloučeniny pro nastartování reakčního média v hmotnostním poměru sloučenina/katalyzátor od 0,1 do 2, výhodně od 0,1 do 1,5;
 - podrobení vinylových sloučenin polymerační reakci v přítomnosti zmíněného katalyzátoru při teplotě 35 až 65 °C, a

25 – pokračováním polymerační reakce dokud nebude maximální koncentrace nereaktivní vinylové sloučeniny menší než 0,2 % hmotnostních, lépe menší než 0,1 % hmotnostních.
23. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že modifikovaný katalytický prostředek je jako takový přidáván dohromady s podíly reakčního média
- 30 v polymeračním reaktoru.
24. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že propylen je polymerován podrobením propylenu a volitelně s jinými olefiny polymeraci v mnoha polari-
začních reaktorech obsažených v sérii.
- 35 25. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že polymerace byla provedena v nejméně jednom reaktoru vybraném ze skupiny kalových reaktorů a plyných fázových reaktorů.
- 40 26. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že propylen je polymerován v kaskádě reaktorů zahrnující nejméně jeden kruhový reaktor a nejméně jeden plyný fázový reaktor.
- 45 27. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím**, že využívá jiného molárního množství vodíku jako modifikátoru v nejméně dvou reaktorech, aby poskytl vysokomolekulární polymerační produkt a nízko nebo médium molární polymerační produkt.
28. Způsob podle některého z nároků 25 až 27, **vyznačující se tím**, že kalový reaktor pracuje při polymerační teplotě 60 až 110 °C.
- 50 29. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že produkt polymerace plyného reaktoru je přidán do dalšího reaktoru, ve kterém je polymerační produkt kombinován s elastomerem za produkce modifikovaného polymeračního produktu.

30. Způsob podle nároku 29, **vyznačující se tím**, že modifikovaný polymerační produkt vykazuje vlastnosti lepší odolnosti proti nárazu.
- 5 31. Způsob podle nároku 29 nebo 30, **vyznačující se tím**, že elastomer je produkován kopolymerací propylenů a ethylenů do elastomeru v takovém poměru, že amorfní frakce propylen/ethylenového kopolymeru obsahuje od 10 do 70 %, zejména 30 až 50 % hmotn. ethylenových jednotek.
- 10 32. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že propylenový polymer je připravený tak, že má rychlost toku taveniny (Melt Flow Rate–MFR₂) od 0,01 do 1500 g/10 min. a T_{kr} o více než 7 °C vyšší než T_{kr} odpovídající nekrytalizovanému polymeru.
- 15 33. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že množství nezreagovaných vinylových sloučenin v propylenovém kopolymeru je pod limitem stanovení GC–MS metodou.
- 20 34. Způsob podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že propylenový polymer je smíchán a volitelně slučován s plnidly vybranými ze skupiny příměsí, plnidel, posilovačů a jiných polymerů.
- 35 35. Způsob podle nároku 34, **vyznačující se tím**, že propylenový polymer je smíchán s příměsími v negranulované formě.
- 25 36. Způsob podle nároku 35, **vyznačující se tím**, že propylenový polymer ve formě reaktorového prášku je smíchán s příměsími impregnací prášku roztavenými, kapalnými nebo dispergovanými příměsími.
- 30 37. Způsob podle nároku 34, **vyznačující se tím**, že propylenový polymer je smíchán a volitelně slučován s propylenovými polymery připravenými s nemodifikovanými katalyzátory.
- 35 38. Způsob podle některého z předchozích nároků 34 až 37, **vyznačující se tím**, že přísady jsou vybírány ze skupiny antioxidantů, neutralizačních činidel, antistatických činidel, činidel způsobujících žárovzdornost, světelných a tepelných stabilizátorů, mazadel, krystalizačních činidel, pigmentů, barvicích činidel zahrnujících uhlíkovou čern.
- 40 39. Způsob podle některého z nároků 34 až 38, **vyznačující se tím**, že plnidla jsou vybírána ze skupiny slídy, uhličitanu vápenatého, mastku a křemičitanu vápenatého.
- 45 40. Způsob podle některého z nároků 34 až 39, **vyznačující se tím**, že polymer byl smíchán s jinými polymery, zejména polyolefiny vybranými ze skupiny LD–, LLD–, MD– a HD–polyethylenů a polybutylenů.
- 50 41. Způsob podle některého z nároků 34 až 40, **vyznačující se tím**, že zpevňující činidla jsou vybírána ze skupiny sekaných nebo kontinuálních skleněných vláken, uhlíkových vláken, ocelových vláken a celulosových vláken.
- 55 42. Použití polymerového preparátu připraveného podle některého z předchozích nároků pro přípravu polymerových výrobků připravených litím nebo vytlačováním.
43. Použití polymerového preparátu připraveného podle některého z nároků 1 až 41 pro přípravu polymerových výrobků připravených injekčním litím, lisováním, termoformováním, vyfukováním nebo pěněním.

44. Použití polymerového preparátu podle nároku 42 nebo 43 pro přípravu trubek, kabelů, desek a filmů.

5 **45.** Použití polymerového preparátu podle nároku 42 nebo 43 pro přípravu hrnků, kbelíků, lahví, boxů, kontejnerů, automobilových částí, přístrojů, technických výrobků, uzávěrů, zátek, víček.

1 výkres

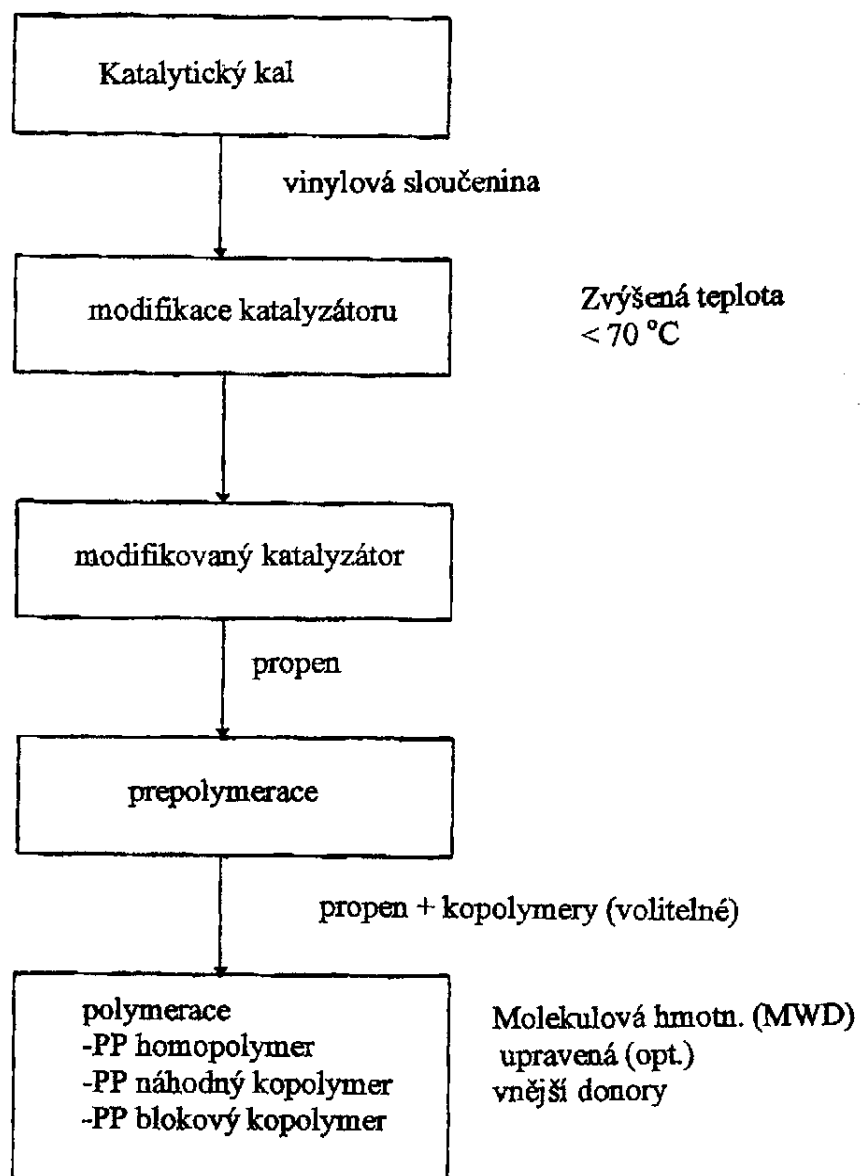


Fig. 1

Konec dokumentu
