ÖZET

BORU UYGULAMALARI İÇİN ÇOK MODLU POLİPROPİLEN KOMPOZİSYONU

Bir çok modlu propilen kopolimeri kompozisyonu olup, bir çok modlu propilen kopolimeri (U) içeren kalıplama ve boru uygulamaları için uygundur.

İ

buradaki çok modlu polipropilen kompozisyonunun eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde her 10 dakikada 0.25 ila 1.00 g arasındadır; ksilen soğuk çözülebilir (XCS) içeriği, ISO 16152'ye göre 25°C'de belirlenen şekilde ağırlığa göre %4.0 ila 17.0 arasındadır; ve

polidispersite endeksi, PI, Belirleme yöntemleri altında yukarıda tarif edildiği gibi ISO 6721-1 ve ISO 6721-10'a göre reolojik ölçümlerle belirlenen şekilde 2.5 ila 4.0 Pa^{-1} arasındadır.

dakikada 0.10 ila 0.60 g arasında veya komonomer birimleri içeriği, mol olarak %3.0 ila %12.0 arasında veya her ikisinin de olduğu ağırlığa göre %40 ila 70 arasında ikinci rastgele kopolimeri (W).

buradaki R^1 ve R^2 birlikte 5 veya 6 üyeli doymuş, doymamış veya aromatik bir halka oluşturur veya birbirinden bağımsız olarak 1 ila 4 karbon atomu içeren bir alkil grubunu temsil eder, tercihen birlikte isteğe göre ikame ediciler içeren 5 veya 6 üyeli doymuş, doymamış veya aromatik bir halka oluşturur veya birbirinden bağımsız olarak C_1 ila C_4-alkil grupları arasından seçilir; bu suretle R^1 ve R^2'nin bir aromatik halka oluşturduğu durumda $-CHR^1R^2$ yarımındaki hidrojen atomu mevcut olmaz ve burada çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin miktarı, çok modlu polipropilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) ve çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin birleşik miktarı bazında, 0.1 ila 500 ppm arasındadır.

az 5.0 kJ/m^2, daha tercihen en az 6.0 kJ/m^2, çok daha tercihen 7.0 kJ/m^2 ve en fazla tercihen de 8.0 ila 40 kJ/m^2 arasındadır.

(A) propilenin, isteğe göre etilen ve en az bir C4-C8 alfa-olefinlerin oluşturduğu gruptan seçilen bir komonomerin, birinci bir polimerizasyon kademesinde, propilen, hidrojen ve isteğe göre adı geçen komonomeri içeren akışları, 60 ila 100°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 40 ila 65 bar arasındaki bir basınçta birinci polimerizasyon kademesine dahil etmek suretiyle sürekli olarak polimerize edilmesi ve böylelikle birinci bir propilen polimeri (V) üretilmesi; buradaki birinci propilen polimeri (V)'in eriyik akış hızı MFR2 (2.16 kg, 230°C; ISO 1133), her 10 dakikada 1.0 ila 5.0 g arasındadır;

(B) birinci polimerizasyon kademesinden, birinci propilen polimeri (V)'i içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, ikinci bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(C) propilenin, adı geçen birinci propilen polimeri (V) varlığında ikinci polimerizasyon kademesinde 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 19 ila 25 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve isteğe göre en az bir komonomer içeren akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle adı geçen birinci propilen polimeri (V) ve ikinci bir propilen polimeri (W)'den oluşan bir kopolimer kompozisyonu (X) üretilmesi; ancak adı geçen birinci ve ikinci polimer (V) ve (W)'den en az biri, bir propilen rastgele kopolimeri olmalıdır; tercihen en azından ikinci polimer (W) bir propilen rastgele kopolimeri olmalıdır, daha tercihen hem birinci hem de ikinci propilen polimeri (V) ve (W), propilen rastgele kopolimerleri olmalıdır; adı geçen kopolimer kompozisyonu (X), şunları içerir

kopolimer kompozisyonu (X)'e ilişkin olarak, ağırlığa göre %30 ila 60 arasında adı geçen birinci propilen polimeri (V) ve ağırlığa göre %40 ila 70 arasında adı geçen ikinci propilen polimeri (W),

buradaki kopolimer kompozisyonu (X)'in eriyik akış hızı MFR_2, her 10 dakikada of 0.25 ila 1.0 g arasındadır ki bu, adı geçen birinci polimer (V)'nin MFR2'sinden daha düşüktür ve ağırlığa %4.0 ila 15.0 arasında bir ksilen soğuk çözülebilir madde içeriğine sahiptir;

(D) adı geçen ikinci polimerizasyon kademesinden, kopolimer kompozisyonu (X)'u içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, üçüncü bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(E) propilenin ve en az bir komonomerin, kopolimer kompozisyonu (X) varlığında, üçüncü polimerizasyon kademesinde, 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 10 ila 100 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve en az bir komonomerden oluşan akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle kopolimer kompozisyonu (X) ve başka bir propilen kopolimeri (Y) bileşeni içeren çok modlu propilen kopolimeri (U) üretilmesi; buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun eriyik akış hızı MFR2, her 10 dakikada 0.25 ila 1.0 g arasındadır;

buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U); ağırlığa göre %75 ila 98, tercihen ağırlığa göre %85 ila 95 arasında adı geçen kopolimer kompozisyonu (X) ve ağırlığa göre %2 ila 25, tercihen ağırlığa göre %5 ila 15 arasında adı geçen propilen kopolimeri (Y) içerir; ve

burada propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriği, mol olarak %9.0 ila 40 arasındadır;

(F) üçüncü polimerizasyon kademesinden sürekli olarak çok modlu propilen kopolimeri (U) içeren bir akışın çekilmesi ve isteğe göre çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun katkı maddeleri ile karıştırılması; ve

(G) çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun peletler halinde ekstrüde edilmesi.

13. İstem 12'ye göre çok kademeli proses olup, buradaki çok kademeli proses, (A) adımından önce bir başka adım (AA) daha içerir; ki bu (AA) adımında, istem 6 veya 7'de tanımlandığı gibi formül (1)'e ait bir vinil bileşiğinin, tercihen vinilsikloheksanın (VCH), katı katalizör bileşeni (I) içeren bir katalizör sistemi varlığında polimerize edilmesiyle katı katalizör bileşeni (I) ve formül (1)'e ait vinil bileşiğinin üretilmiş polimerini içeren reaksiyon karışımı olan modifiye edilmiş bir katalizör sistemi elde edilir; ve tercihen burada formül (1)'e ait vinil bileşiğinin polimerinin katı katalizör bileşenine (I) ağırlık oranı (g), 5 (5:1) kadar, tercihen 3 (3:1) kadar, en fazla tercihen de 0.5 (1:2) ila 2 (2:1) arasındadır ve elde edilen modifiye edilmiş katalizör sistemi, çok modlu propilen kopolimeri (U) üretmek için çok kademeli prosesin (A) polimerizasyon adımına beslenir.

14. Onceki istemler 1 ila 11'den herhangi birine göre çok modlu polipropilen kompozisyonu olup, önceki istemler 12 veya 13'e ait çok kademeli prosesle elde edilebilir.

15. Tercihen sıcak ve soğuk basınçlı boru uygulamaları için bir öğe, tercihen kalıplanmış bir öğe veya bir basınç borusu, daha tercihen enjeksiyonla kalıplanmış (IM) veya üflenerek kalıplanmış bir öğe, daha tercihen boru teçhizatları dahil olmak üzere enjeksiyonla kalıplanmış bir öğe olup istem 1 ila 11 veya 14'ten herhangi birine göre polipropilen kompozisyonu içerir.

25079

TARİFNAME

BORU UYGULAMALARI İÇİN ÇOK MODLU POLİPROPİLEN KOMPOZİSYONU

Giriş

Mevcut buluş, darbe ve bükülmezlik/esneklik özellikleri dahil olmak üzere mekanik özellikler ile alakalı avantajlı bir özellik dengesine ve avantajlı işleme özelliklerine sahip polipropilen kompozisyonlar ile ilgilidir.

Polipropilen malzemeler, örn., su veya doğal gaz gibi o sırada akışkana basınç uygulanan ve/veya bunun ısındığı akışkan taşıma gibi çeşitli boru ve boru teçhizatı uygulamalarında sıklıkla kullanılır. Özellikle polipropilen malzemeler, iç mekan sıcak ve soğuk su basınçlı boruları ve teçhizatları, yerden ve duvardan ısıtma sistemleri ve radyatör bağlantıları gibi tesisat ve ısıtma uygulamalarında kullanılır.

Bu yüzden propilen rastgele kopolimerleri, sıcak su ve endüstriyel borular için basınçlı boru uygulamalarında özellikle uygundur çünkü rastgele kopolimerler, diğerleri arasında, iyi bir darbe performansına, bükülmezliğe, sürünme direncine ve yavaş çatlama özelliklerine ve uzun süreli basınç direncine sahiptir.

Tekniğin Bilinen Durumu

Darbe veya bükülmezlik/esneklik özelliklerinden birinin artmasının, diğerinden ödün vermek anlamına geldiği iyi bilinir.

Ayrıca sıcak ve soğuk su basınç uygulamalarında propilen kopolimerleri bazlı borular sıklıkla örn., Yeşil, Gri, Mavi ve Beyaz, vb. gibi renklendirilir. Farklı pigmentler, propilen rastgele kopolimerleri üzerinde farklı çekirdeklenme etkisi gösterir ve bir renkten diğerine etki yoğunluğunun değişik olması, çekirdeklenmeyle bağlantılı çekme farklılıklarından ötürü ebatla ilgili varyasyonlara neden olur. Çekme özellikleri esasen renkten bağımsız olan bir malzemenin olması arzu edilir.

Doğal olarak boru üretimi ırasında ekstrüzyon çıkış oranı gibi işlenebilirlik ve teçhizatların enjeksiyonla kalıplanması sırasında daha kısa döngü süresi ve ayrıca son boru ve/veya teçhizatın yüzey kalitesi endüstriyel açıdan uygundur.

WO 00/68315 (EP 1 183 307), propilenin çekirdeklenmiş homo polimerini ve heterofazik kopolimerini ve bunların, temel olarak kalıplama uygulamalarını ilgilendiren çeşitli uygulamalarda kullanımını açıklar. Kompozisyonların yüksek eriyik akış hızları, boru uygulamalarını kolaylaştırmaz.

WO 99/24479'da Borealis, çekirdeklenmiş propilen polimeri açıklar ancak örneklerde propilenin homo polimerleri ve propilenin heterofazik kopolimerleri açıklanır. Propilen heterofazik

kopolimerlerinin "bükülmez" (örnek 9 ve 10, örn., eğilme katsayısı 1500 ve 1600 MPa civarında) olduğu belirtilir bu yüzden bunlar, kanalizasyon borusu uygulamaları için uygundur.

WO 2006/010414, film ve borular için uygun bir propilen kopolimerini açıklar. Adı geçen kompozisyon, herhangi bir rastgele kopolimer ihtiva etmez.

WO 2003/016553, eriyik akış hızları (230 °C, 2.16kg), her 10 dakikada 16 g veya daha yüksek olan film ve elyaflar için kullanılacak bir kompozisyon ile ilgilidir. Kompozisyonlar, metalosen bileşiklerine dayanan katalizör sistemleriyle üretilir.

EP 885 926, şeffaflık, gererek beyazlatma direnci ve iyi bir düşük sıcaklıkta darbe direnci gerektiren kullanımlar için uygun, eriyik akış hızı, her 10 dakikada 0.6 g veya daha yüksek olan kompozisyonlar ile ilgilidir. MFR_2'nin her 10 dakikada 0.6 olduğu örnek 6 dışında bütün örneklerde MFR_2, her 10 dakikada 1.0 g'den daha yüksektir. Tablo 1'deki veriler, örnek 6'nın etilen birimleri içeriğinin, ağırlığa göre %9.1 veya mol olarak %13 olduğunu gösterir.

Boru uygulamaları, özellikle basınçlı boru uygulamaları, daha tercihen sıcak ve soğuk su basınçlı boru uygulamaları için gerekli giderek artan talepleri karşılayan avantajlı mekanik özellik dengesine sahip yeni propilen kopolimer kompozisyonlarına hala devam eden bir ihtiyaç söz konusudur.

Mevcut buluşun Hedefi

Mevcut buluş, boru uygulamaları, tercihen sıcak ve soğuk su basınçlı boru uygulamaları için yüksek düzeyde uygun yeni çok modlu bir polipropilen kompozisyonu sağlar. Mevcut buluş ayrıca buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu ihtiva eden bir öğe, tercihen bir boru, yani tercihen basınçlı bir boru, daha tercihen sıcak ve soğuk su uygulamaları için bir basınçlı boru veya bir boru teçhizatı da sağlar.

Buluşun Ozeti

Mevcut buluş buraya kadar şunları sağlar
Boru uygulamaları için uygun olup şunları içeren çok modlu bir polipropilen kompozisyonu toplam mol olarak %4.0 ila 10.0 arasındaki miktarda 2 veya 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinler arasından seçilen en az bir komonomere sahip çok modlu bir propilen kopolimeri (U): burada çok modlu propilen kopolimeri (U)

(A) bir propilen rastgele kopolimer kompozisyonunun (X) ağırlık olarak %75 ila 98'ini içerir,
burada propilen rastgele kopolimer kompozisyonunun (X) komonomeri, etilenden ve C_4-C_8 alfa-olefinlerinden meydana gelen gruptan en az birinden seçilir, ve
burada propilen rastgele kopolimer kompozisyonu (X), 0.25 ila 1.0g/10 dakikalık bir eriyik akış hızına MFR_2 ya da %2.0 ila 12.0 mol ya da her ikisi arasında bir komonomer birimi içeriğine sahiptir ve propilen rastgele kopolimer kompozisyonu (X) ISO 16152'ye göre

25°C'de tespit edilen ağırlık olarak %4.0 ila 15.0 arasında bir ksilen soğuk çözünür madde içeriğine (XCS) sahiptir; ve

(B) ağırlık olarak %2 ila 25 oranında bir propilen kopolimer (Y) içerir, burada komonomer etilenden ve C_4-C_8 alfa-olefinlerden meydana gelen gruptan en az biri arasından seçilir ve
böylece propilen kopolimer (Y), 0.0001 ila 0.1 g/ 10 dakika arasında bir eriyik akış hızına MFR_2 ya da %9.0 ila 40.0 mol arasında bir komonomer birimi içeriğine ya da her ikisine de sahiptir, ve

buradaki çok modlu polipropilen kompozisyonunun eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230 °C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde her 10 dakikada 0.25 ila 1.00 g arasındadır; ksilen soğuk çözülebilir (XCS) içerisi, ISO 16152'ye göre 25°C'de belirlenen şekilde ağırlığa göre %4.0 ila 17.0 arasındadır;
ve
polidispersite endeksi, PI, belirleme yöntemleri altında aşağıda tarif edildiği gibi ISO 6721-1 ve ISO 6721-10'a göre reolojik ölçümlerle belirlenen şekilde 2.5 ila 4.0 Pa^{-1} arasındadır.

Mevcut buluş ayrıca tercih edilebilir her düzenek ve bunların alt grupları dahil olmak üzere yukarıda veya aşağıda tanımlandığı gibi buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu içeren bir öğe, tercihen kalıplanmış bir öğe, tercihen enjeksiyonla kalıplanmış (IM) bir öğe veya üflenerek kalıplanmış bir öğe, daha tercihen boru teçhizatları veya ayrıca bir boru da sağlar.

Tanımlar

Buradaki bir propilen kopolimeri, esasen propilen birimleri ve komonomer birimlerinden oluşan, bu suretle komonomer birimlerinin toplam miktar içinde mol olarak en az %0.1'e tekabül ettiği bir polimeri işaret eder.

Bir propilen rastgele kopolimeri, propilen monomer birimleri ve komonomer birimlerinden oluşan, komonomer birimlerinin, polimerik zincir içerisinde rastgele dağılmış olduğu bir kopolimeri işaret eder. Rastgele kopolimer, içerisine disperse olmuş elastomerik bir polimer fazı ihtiva etmez.

Uzman kişilerce bilindiği üzere rastgele kopolimerler, propilenin, bir propilen homo veya rastgele kopolimer matris bileşeni (1) ve ve bir elastomerik kopolimer bileşeni (2) ile etilen ve C_4-C_8 alfa-olefin kopolimerlerinden birini veya daha fazlasını içeren içeren bir propilen kopolimeri olan, elastomerik (amorf) kopolimer bileşeni (2)'nin, adı geçen propilen homo veya rastgele kopolimer matris polimeri (1) içerisinde disperse olduğu heterofazik polipropilenden farklıdır.

Bir propilen homopolimeri bu yüzden esasen propilen monomer birimlerinden oluşan bir polimeri işaret eder. Büyük ölçekli polimerizasyon gerekliliklerinden dolayı propilen homopolimerinin az miktarlarda, genellikle propilen homopolimerinin mol olarak %0.1'inin altında, tercihen mol olarak %0.05'inin altında, en fazla tercihen de mol olarak %0.01'inin altında komonomer birimleri içermesi mümkün olabilir.

Bir çekirdeklendirici ajan burada katı polimer içerisinde kristalleşme oranını arttırmak ve katı polimerin kristallik derecesinin artmasına (ve sıklıkla daha küçük kristal ebadına) yol açmak amacıyla ilave edilen bir bileşik veya kompozisyonu işaret eder.

Genellikle farklı polimerizasyon koşulları altında üretilerek fraksiyonlar için farklı (ağırlıklı ortalama) moleküler ağırlıklara ve/veya farklı komonomer içeriklerine yol açmış, tercihen polimerizasyon koşulları farklı olan birçok polimerizasyon kademesinde polimerizasyon yapılarak üretilmiş en az iki propilen polimer fraksiyonu (bileşeni) içeren bir propilen polimeri, "çok modlu" olarak anılır. "Çok" ön eki, propilen polimerinin müteşekkil olduğu farklı polimer fraksiyonlarının sayısı ile ilgilidir. Çok modlu polimerin bir örneği olarak, sadece iki fraksiyondan oluşan bir propilen polimeri, "iki modlu" adıyla anılırken sadece üç fraksiyondan oluşan bir propilen polimeri, "üç modlu" adıyla anılır.

Bu suretle "farklı" terimi, propilen polimeri fraksiyonlarının birbirinden en az bir özellik bakımından, tercihen ağırlıklı ortalama moleküler ağırlık veya komonomer içeriği veya her ikisi bakımından, daha tercihen en azından ağırlıklı ortalama moleküler ağırlık bakımından farklı olması anlamına gelir.

Bu tür bir çok modlu propilen polimerinin, moleküler ağırlık dağılımı eğrisinin şekli, yani moleküler ağırlığının fonksiyonu olarak polimer ağırlıklı fraksiyonunun grafiğinin görünümü, tek tek fraksiyonlar için eğriler ile kıyaslandığında en azından ayırt edilecek kadar geniştir.

Bir polimerin eriyik akış hızının (MFR), polimerin ağırlıklı ortalama moleküler ağırlığının (Ma) bir göstergesi olduğu; polimerin Ma'sı yükseldikçe Ma'sının düştüğü ve buna karşılık MFR'si düştükçe Ma'nın yükseldiği iyi bilinir.

Buluşun Detaylı Tarifi

Mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, soğuk sıcaklık 0°C'de ve tercihen ayrıca oda sıcaklığında Charpy Çentikli Darbe Mukavemetinden görülebileceği gibi, Eğilme Katsayısı ve Darbe özellikleri bakımından mekanik özellikler arasında avantajlı bir özellik dengesine sahip olduğu şaşırtıcı şekilde bulunmuştur. Soğuk sıcaklıkta Eğilme Katsayısı ile Charpy Çentikli Darbe Mukavemeti arasındaki denge, buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonuna yeterli esneklik ve iyi darbe özellikleri kazandırarak bunun, kalıplama uygulamaları için, tercihen kalıplanmış bir öğe, tercihen enjeksiyonla kalıplanmış (IM) veya üflenerek kalıplanmış bir öğe, daha tercihen boru teçhizatları dahil olmak üzere enjeksiyonla kalıplanmış bir öğe üretiminde veya ayrıca boru uygulamaları için, tercihen basınçlı bir boru, tercihen bir sıcak ve soğuk su basınçlı borusu üretiminde yüksek düzeyde uygun hale getirir. Daha tercihen mevcut çok modlu polipropilen kompozisyonu, çekme gerilmesinden görülebileceği gibi avantajlı şekilde uygun sürünme direnci gösterir. Ayrıca tercihen mevcut çok modlu polipropilen kompozisyonu, basınçlı boru uygulamaları için gerekli olan avantajlı basınç direncine de sahiptir. Mevcut çok modlu polipropilen kompozisyonu tercihen ayrıca teçhizatlar gibi kalıplanmış öğelerde döngü süresi bakımından avantajlı bir işlenme davranışına ve ayrıca avantajlı ekstrüzyon

özelliklerine de sahiptir. Elde edilen son öğe, tek biçimli bir çekme davranışı ve iyi bir yüzey kalitesi gösterir.

Buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu ve bundan oluşan öğe, aşağıda tercih edilebilir genelleştirilebilir düzenekler ve bunların alt grupları ile ve tercih edilebilir özellikler ve bunlardan oluşan özellik dizileri ile daha fazla tarif edilecektir. "Genelleştirilebilir", buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonunun tercih edilebilir düzenekleri, alt grupları, özellikleri ve özellik dizilerinden herhangi birinin bir diğerine ve herhangi bir sırayla birleştirilebilmesi anlamına gelir.

Herhangi bir teoriye bağlı kalmaksızın, çok modlu polipropilen kompozisyonunun en azından komonomer içeriğinin ve soğuk çözülebilir (XCS) içeriğinin, buluşa ait Eğilme Katsayısı ve Darbe özellikleri arasındaki avantajlı özellik dengesine ve ayrıca basınç direncine katkıda bulunduğuna inanılır.

Tercihen buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu, şunları içeren çok modlu bir propilen kopolimeri (U) içerir

(A) ağırlığa göre %75 ila 98 arasında bir propilen rastgele kopolimer kompozisyonu (X), burada propilen rastgele kopolimer kompozisyonunun (X) komonomeri etilenden ve C_4-C_8 alfa-olefinlerinden meydana gelen gruptan en az birinden seçilir ve burada propilen rastgele kopolimer kompozisyonu (X) her 10 dakikada 0.25 ila 1.0 g arasında eriyik akış hızı MFR_2'yi veya mol olarak %2.0 ila %12.0 arasında veya her ikisinin de olduğu bir komonomer birimleri içeriğine sahiptir; ve propilen rastgele

kopolimer kompozisyonu (X), ağırlık olarak 4.0 ila 15.0 arasında bir ksilen soğuk çözünebilir (XCS) içeriğine sahiptir; ve

(B) ağırlığa göre %2 ila 25 arasında bir propilen kopolimeri (Y); buradaki komonomer, etilen ve C_4-C_8 alfa-olefinlerin oluşturduğu grubun en az birinden seçilir ve böylelikle propilen kopolimerinin (Y) eriyik akış hızı MFR_2 tercihen her 10 dakikada 0.0001 ila 0.1 g arasında veya komonomer birimleri içeriği, mol olarak %0.9 ila 40.0 arasında olur veya her ikisi de olur.

Aşağıdaki metinde buluşa ait bileşenlerin tanımları alternatif olarak kısaltılabilir; bu durumda (U), (X), (Y), (V), (W), vb. harfi, ilgili bileşene karşılık gelir. Örn., "propilen rastgele kopolimeri kompozisyonu (X)" kısaca "propilen kopolimeri kompozisyonu (X)" veya "kopolimer kompozisyonu (X) şeklinde de kullanılır ve benzer şekilde "çok modlu propilen kopolimeri (U)" kısaca "propilen kopolimeri (U)" şeklinde de kullanılır.

Tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X) ve propilen kopolimeri (Y), komonomer içeriği bakımından ve/veya MFR_2 değerleri bakımından farklıdır, tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X) ve propilen kopolimeri (Y), en azından farklı MFR_2 değerlerine, daha tercihen en azından farklı komonomer içeriğine ve MFR_2 değerlerine sahiptir.

Propilen kopolimeri kompozisyonu (X) ve propilen kopolimeri (Y)'den oluşan kombinasyon, buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonunun komonomer içeriğine ve soğuk çözülebilir (XCS) içeriğine ulaşılmasında avantajlıdır ve böylelikle buluşa ait Eğilme

Katsayısı ile Darbe özellikleri arasındaki avantajlı özellik dengesine ve ayrıca basınç direncine katkıda bulunur.

Propilen kopolimeri kompozisyonu (X) tercihen en azından farklı MFR_2 veya farklı komonomer içerisine sahip olan ve propilen homopolimeri ve propilen kopolimeri arasından seçilen en az iki propilen polimer bileşeni içerir, ancak iki bileşenden en az biri, bir propilen rastgele kopolimeridir, tercihen iki propilen polimer bileşenin her ikisi de, propilen rastgele kopolimerleridir.

Böylelikle tercihen buluşa ait çok modlu polimer kompozisyonu, şunları içeren propilen kopolimeri kompozisyonu (X) içeren çok modlu propilen kopolimeri (U) içerir

MFR_2'si, her 10 dakikada 1.0 ila 5.0 g arasında olan ağırlığa göre %30 ila 60 arasında birinci bir propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (V); ve

MFR_2'si, her 10 dakikada 0.1 ila 0.60 g arasında olan ağırlığa göre %40 ila 70 arasında ikinci bir propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (W); ancak adı geçen birinci propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (V) ve adı geçen ikinci propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (W)'den en az biri, bir propilen rastgele kopolimeri olmalıdır.

Birinci propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (V) ve ikinci propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (W), komonomer içeriği bakımından ve/veya MFR_2 değerleri bakımından farklıdır ve tercihen birinci propilen homopolimeri ve rastgele kopolimeri (V)'in MFR_2'si, ikinci propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'sinden daha yüksektir ve isteğe göre ve tercihen ikinci

propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'si, propilen kopolimeri (Y)'nin MFR_2'sinden daha yüksektir.

En azından adı geçen ikinci propilen homopolimeri veya rastgele kopolimeri (W) tercihen bir propilen rastgele kopolimeridir.

Daha tercihen buluşa ait çok modlu polimer kompozisyonu, şunları içeren propilen kopolimeri kompozisyonu (X) içeren çok modlu propilen kopolimeri (U) içerir

MFR_2'si, her 10 dakikada 1.0 ila 5.0 g arasında veya komonomer birimleri içeriği, mol olarak %1.0 ila %6.0 arasında veya her ikisinin de olduğu ağırlığa göre %30 ila 60 arasında birinci propilen rastgele kopolimeri (V); ve

MFR_2'si, her 10 dakikada 0.10 ila 0.60 g arasında veya komonomer birimleri içeriği, mol olarak %3.0 ila %12.0 arasında veya her ikisinin de olduğu ağırlığa göre %40 ila 70 arasında ikinci rastgele kopolimeri (W).

Aşağıda, tercih edilebilir MFR özellikleri ve komonomer içeriği tanımları, tercih edilen birinci ve ikinci propilen rastgele kopolimer bileşenleri (V) ve (W) için verilmiştir, bununla birlikte MFR özelliklerinin tanımları, ayrı ayrı birinci ve ikinci propilen homopolimeri (V) ve (W) için eşit düzeyde geçerlidir.

Birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W), komonomer içeriği bakımından ve/veya MFR_2 değerleri bakımından farklıdır; tercihen birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W), en azından farklı MFR_2 değerlerine, daha tercihen de en azından farklı komonomer içeriği ve MFR_2 değerlerine sahiptir.

Birinci propilen rastgele kopolimeri (V), ikinci propilen rastgele kopolimeri (W) ve propilen kopolimeri (Y)'den her biri tercihen farklı bir MFR_2'ye ve/ komonomer içeriğine, daha tercihen en azından farklı bir MFR_2'ye, en fazla tercihen de farklı MFR_2'ye ve farklı komonomer içeriğine sahiptir.

Tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in MFR_2'si, propilen kopolimeri (Y)'nin MFR_2'sinden daha yüksektir ve/veya propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in komonomer içeriği, propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriğinden daha düşüktür. Daha tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in MFR_2'si, propilen kopolimeri (Y)'nin MFR_2'sinden daha yüksektir ve/veya propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in komonomer içeriği, propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriğinden daha düşüktür.

Daha tercihen birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in MFR_2'si, ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'sinden daha yüksektir ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'si, propilen kopolimeri (Y'nin MFR_2'sinden daha yüksektir; ve/veya birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in komonomer içeriği, ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin komonomer içeriğinden daha düşüktür ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin komonomer içeriği, propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriğinden daha düşüktür.

Çok daha tercihen birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in MFR_2'si, ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'sinden daha yüksektir ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin

MFR_2'si, propilen kopolimeri (Y)'nin MFR_2'sinden daha yüksektir; ve/veya birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'nin komonomer içeriği, ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin komonomer içeriğinden daha düşüktür ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin komonomer içeriği, propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriğinden daha düşüktür.

Polimer kompozisyonu (X), bir ön polimer fraksiyonu ihtiva edebilir. Bir ön polimer fraksiyonunun mevcut olduğu durumda adı geçen fraksiyon, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in miktarına (ağırlığa göre %), daha tercihen birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in miktarına (ağırlığa göre %) göre hesaplanır. Ön polimer fraksiyonu, bir propilen homopolimeri veya kopolimeri olabilir.

Çok modlu polipropilen kompozisyonu, isteğe göre bir çekirdeklendirme ajanı (Z) içerir.

Buna göre tercih edilebilir çekirdeklendirme ajanı (Z), çok modlu polipropilen kompozisyonuna, tercih edilebilir çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin tamamının veya bir bölümünün ayrı bir şekilde (örn., iyi bilinen bileşik haline getirme teknikleriyle) çok modlu propilen kopolimeri (U)'ya eklenmesi suretiyle dahil edilebilir. Alternatif olarak tercih edilebilir çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin bir kısmı veya tamamı, çok modlu polipropilen kompozisyonuna, çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun her veya tüm yukarıda adı geçen polipropilen bileşenleri içerisinde, yani kopolimer kompozisyonu (X) içerisinde, tercihen birinci propilen kopolimeri (V) ve/veya ikinci propilen rastgele kopolimeri (W) içerisinde, daha tercihen hem birinci hem de

ikinci propilen kopolimeri (V) ve (W) içerisinde ve/veya propilen kopolimeri (Y) içerisinde, daha tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in birinci propilen kopolimeri (V) içerisinde ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W) içerisinde ve ayrıca propilen kopolimeri (Y) içerisinde mevcut olmak suretiyle de dahil edilebilir.

Buna göre buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu, çok modlu propilen kopolimeri (U), isteğe göre ve tercihen çekirdeklendirme ajanı (Z) ve isteğe göre başka katkı maddeleri içerir, tercihen bunlardan oluşur.

Çok daha tercihen çok modlu polipropilen kompozisyonunun adı geçen çok modlu propilen kopolimeri (U), adı geçen propilen kopolimeri kompozisyonu (X), adı geçen propilen kopolimeri (Y), adı geçen opsiyonel ve tercih edilebilir çekirdeklendirme ajanı (Z) ve opsiyonel başka katkı maddelerinden oluşur.

Çok daha tercihen çok modlu polipropilen kompozisyonunun adı geçen çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun adı geçen propilen kopolimeri kompozisyonu (X), birinci propilen rastgele kopolimeri (V), ikinci propilen rastgele kopolimeri (W), adı geçen opsiyonel ve tercih edilebilir çekirdeklendirme ajanı (Z) ve opsiyonel başka katkı maddelerinden oluşur. Ek olarak tercihen adı geçen propilen kopolimeri (Y), propilen kopolimeri (Y) ve adı geçen opsiyonel ve tercih edilebilir çekirdeklendirme ajanı (Z) ve opsiyonel başka katkı maddelerinden oluşur.

Tercih edilebilir çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin çok modlu

polipropilen kompozisyonu içerisindeki miktarı, tercihen mevcut olduğu durumda, ağırlığa göre 0.1 ila 10000 ppm arasındadır (çok modlu polipropilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) ve çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin birleştirilmiş miktarı bazında her bir milyon başına kısımlar anlamına gelir, ayrıca burada kısaca ppm olarak kısaltılır). Adı geçen miktar, çok modlu polipropilen kompozisyonu içerisinde mevcut çekirdeklendirme ajanı (Z) miktarının toplam yekünü anlamına gelir. Yani adı geçen miktar, kompozisyonun oluşturulduğu sırada çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin propilen kopolimeri (U)'ya ayrı bir şekilde dahil edilmesinden kaynaklanan ve/veya orijinal olarak propilen kopolimeri (U) içerisinde, yani propilen kopolimeri kompozisyonu (X) içerisinde, tercihen birinci propilen rastgele kopolimeri (V) içerisinde ve/veya ikinci propilen rastgele kopolimeri (W) içerisinde ve/veya ikinci propilen kopolimeri (Y) içerisinde mevcut olan çekirdeklendirme ajanı (Z) miktarlarından çıkan miktarların toplamı olabilir.

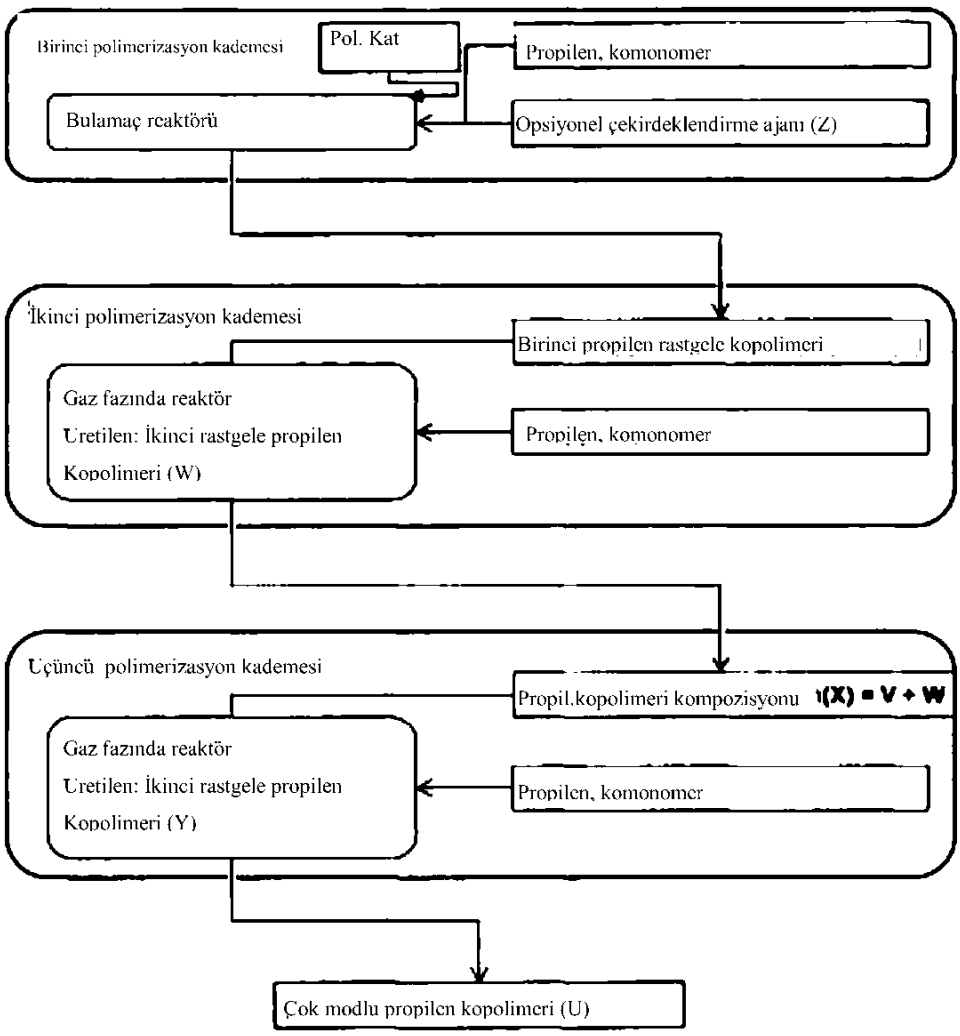
Çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin çok modlu polipropilen kompozisyonu içerisinde mevcut olması tercih edilir. Çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin, buluşa ait Eğilme Katsayısı ile Darbe özellikleri arasındaki avantajlı özellik dengesine ve ayrıca basınç direncine katkıda bulunduğuna inanılır.

Çok modlu propilen kopolimeri (U), bir, iki veya daha fazla tipte, tercihen bir veya iki tip, en fazla tercihen de bir tip komonomer içerebilir.

Adı geçen çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun komonomerleri tercihen C_2 ve C_4 ila C_6 alfa-olefinlerden seçilir. Özellikle tercih edilen bir komonomer, etilendir.

Mevcut buluşa ait polipropilen kompozisyonu daha tercihen etilen komonomeri ile bir propilen kopolimeri olan çok modlu bir propilen kopolimeri (U)'dur.

Şema 1, buluşa ait en çok tercih edilebilir çok modlu polipropilen kompozisyonunu ve bunun tercih edilen polipropilen bileşenlerini üretmeye yönelik tercih edilebilir üretim prosesini gösteren genel bir akış çizelgesidir.



Şema 1

Buluşa ait çok modlu polipropilen polimeri kompozisyonu ayrıca anlamı, patent alanından iyi bilinen, prosese göre ürün tanımlama yöntemiyle de tanımlanabilir.

Buna göre yukarıda tercih edilebilir alt gruplara eşit düzeyde alternatif olarak çok modlu polipropilen kompozisyonu, mol olarak %4.0 ila %10 arasındaki toplam miktar içerisinde 2 veya 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerden seçilen en az bir komonomer ihtiva eden çok modlu

bir propilen kopolimeri (U) içerir; buradaki çok modlu polipropilen kompozisyonunun eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230 °C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde her 10 dakikada 0.25 ila 1.00 g arasında, ksilen soğuk çözülebilirleri (XCS) içeriği, ISO 16152'ye göre 25°C'de belirlenen şekilde ağırlığa göre %4.0 ila 17.0 arasındadır; buradaki çok modlu polipropilen kompozisyonu, çok kademeli bir prosesle elde edilebilir; buradaki propilen ve 2 veya 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerden seçilen en az bir komonomer, şunlar varlığında polimerize edilir

(I) bir magnezyum halid, bir titanyum halid ve bir dahili elektron donörü içeren bir katı katalizör; ve

(II) bir alüminyum alkil ve isteğe göre bir harici elektron donörü içeren bir kokatalizör; ve

(III) bir opsiyonel çekirdeklendirme ajanı (Z), tercihen bir polimerik çekirdeklendirme ajanı (Z); tercihen çekirdeklendirme ajanı (Z) mevcuttur ve tercihen aşağıda tanımlanacağı gibi formül 1'e ait bir vinil bileşiğinin bir polimeri, daha tercihen vinil sikloheksanon ve/veya 3-metil-1-butenin bir polimeri, çok daha tercihen vinil sikloheksanın bir polimeridir;

çok kademeli proses, şu adımları içerir

(A) propilenin, isteğe göre etilen ve en az bir C_4-C_8 alfa-olefinlerin oluşturduğu gruptan seçilen bir komonomerin, birinci bir polimerizasyon kademesinde, propilen, hidrojen ve isteğe göre adı geçen komonomeri içeren akışları, 60 ila 100°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 40 ila 65 bar arasındaki bir basınçta birinci polimerizasyon kademesine dahil etmek suretiyle sürekli olarak polimerize edilmesi ve böylelikle birinci bir propilen polimeri (V) üretilmesi; buradaki birinci propilen polimeri (V)'in eriyik akış hızı

MFR_2 (2.16 kg, 230°C; ISO 1133), her 10 dakikada 1.0 ila 5.0 g arasındadır;

(B) birinci polimerizasyon kademesinden, birinci propilen polimeri (V)'i içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, ikinci bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(C) propilenin, adı geçen birinci propilen polimeri (V) varlığında ikinci polimerizasyon kademesinde 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 19 ila 25 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve isteğe göre en az bir komonomer içeren akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle adı geçen birinci propilen polimeri (V) ve ikinci bir propilen polimeri (W)'den oluşan bir kopolimer kompozisyonu (X) üretilmesi; ancak adı geçen birinci ve ikinci polimer (V) ve (W)'den en az biri, bir propilen rastgele kopolimeri olmalıdır; adı geçen kopolimer kompozisyonu (X), şunları içerir kopolimer kompozisyonu (X)'e ilişkin olarak, ağırlığa göre %30 ila 60 arasında adı geçen birinci propilen polimeri (V) ve ağırlığa göre %40 ila 70 arasında adı geçen ikinci propilen polimeri (W), buradaki kopolimer kompozisyonu (X)'in eriyik akış hızı MFR_2, her 10 dakikada of 0.25 ila 1.0 g arasındadır ki bu, adı geçen birinci polimer (V)'nin MFR_2'sinden daha düşüktür;

(D) adı geçen ikinci polimerizasyon kademesinden, kopolimer kompozisyonu (X)'u içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, üçüncü bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(E) propilenin ve en az bir komonomerin, kopolimer kompozisyonu (X) varlığında, üçüncü polimerizasyon kademesinde, 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 10 ila 100 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve en az bir

komonomerden oluşan akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle kopolimer kompozisyonu (X) ve başka bir propilen kopolimeri (Y) bileşeni içeren çok modlu propilen kopolimeri (U) üretilmesi; buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun eriyik akış hızı MFR_2, her 10 dakikada 0.25 ila 1.00 g arasındadır;

buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U); ağırlığa göre %75 ila 98, tercihen ağırlığa göre %85 ila 95 arasında adı geçen kopolimer kompozisyonu (X) ve ağırlığa göre %2 ila 25, tercihen ağırlığa göre %5 ila 15 arasında adı geçen propilen kopolimeri (Y) içerir; ve

burada propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriği, mol olarak %9.0 ila 40 arasındadır;

(F) üçüncü polimerizasyon kademesinden sürekli olarak çok modlu propilen kopolimeri (U) içeren bir akışın çekilmesi ve isteğe göre çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun katkı maddeleri ile karıştırılması; ve

(G) çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun peletler halinde ekstrüde edilmesi.

Daha tercihen buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu, yukarıda tanımlandığı gibi olup, (A) adımından önce bir başka adım (AA) daha içeren, ki bu (AA) adımında, yukarıda veya aşağıda tanımlandığı gibi formül (1)'e ait bir vinil bileşiğinin, tercihen vinilsikloheksanın (VCH), katı katalizör bileşeni (I) ve formül (1)'e ait vinil bileşiğinin üretilmiş polimerini içeren reaksiyon karışımı olan bir katalizör sistemi elde etmek için katı katalizör bileşeni (I) içeren bir katalizör sistemi varlığında ve buradaki formül (1)'e ait vinil bileşiğinin polimerinin katı katalizör bileşenine (I) ağırlık oranının (g),

5 (5:1) kadar, tercihen 3 (3:1) kadar, en fazla tercihen de 0.5 (1:2) ila 2 (2:1) arasında olduğu ve elde edilen modifiye edilmiş katalizör sisteminin, çok modlu propilen kopolimeri (U) üretmek için çok kademeli prosesin (A) polimerizasyon adımına beslendiği çok kademeli prosesle elde edilebilir.

Tercihen çok modlu polipropilen kompozisyonu, daha tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U), aşağıdaki özelliklere sahiptir. Aşağıdaki tercih edilebilir alt grupların ve/veya özellik dizilerinin, herhangi bir sırayla birleştirilebileceği anlaşılacaktır:

a) MFR

Mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde, her 10 dakikada 0.25 ila 1.00 g arasında, tercihen her 10 dakikada 0.30 ila 0.90g arasında, daha tercihen her 10 dakikada 0.35 ila 0.80 g arasındadır.

XCS içeriği

Ayrıca mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun ksilen soğuk çözülebilirleri (XCS) içeriği, ISO 16152'ye göre 25°C'de belirlenen şekilde, çok modlu propilen rastgele kopolimerinin ağırlığına ilişkin olarak ağırlığa göre %4.0 ila 17.0, tercihen ağırlığa göre %5.0 ila 15.0 ve en çok tercihen ağırlığa göre %6.0 ila 13.5 arasındadır.

b) XCU içeriği

Ayrıca mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun soğuk çözülebilir (XCS) içeriği, ISO 16152'ye göre 25°C'de belirlenen şekilde, çok modlu propilen rastgele kopolimerinin ağırlığına ilişkin olarak ağırlığa göre %83.0 ila 96.0, daha tercihen ağırlığa göre %85.0 ila 95.0 arasında ve en fazla tercihen de ağırlığa göre %86.5 ila 94.0 arasındadır.

c) Polidispersite endeksi

Mevcut buluşa göre çok modlu propilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun polidispersite endeksi (PI), örnek bölümünde aşağıda tarif edilen reolojik ölçümlerle belirlenen şekilde 2.5 ila 4.0 Pa^{-1}, tercihen 2.9 ila 3.9 Pa^{-1} ve en fazla tercihen de 3.1 ila 3.8 Pa^{-1} arasındadır.

d) Kristalleşme Sıcaklığı

Ayrıca mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun kristalleşme sıcaklığı T_C, , ISO 11357-1, -2 ve 3'e göre belirlenen şekilde, en az 110°C, daha tercihen en az 112°C ve en fazla tercihen de en az 114°C'dir. Genellikle kristalleşme sıcaklığı T_C, 130°C'den yüksek değildir.

e) 0°C'de Charpy Çentikli Darba Mukavemeti

Mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha

tercihen propilen kopolimeri (U)'nun 0°C'de Charpy Çentikli Darbe Mukavemeti (NIS), enjeksiyonla kalıplanmış çentikli örnekler kullanılarak ISO 179/1eA:2000'e göre belirlenen şekilde, en az 4.0 kJ/m^2, daha tercihen en az 5.0 kJ/m^2, yine daha tercihen en az 6.0 kJ/m^2, çok daha tercihen en az 7.0 kJ/m^2 ve en fazla tercihen de en az 8.0 kJ/m^2'dir. Genellikle 0°C'de Charpy Çentikli Darbe Mukavemeti, 40 kJ/m^2'den yüksek değildir.

f) 23°C'de Charpy Çentikli Darbe Mukavemeti

Mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun 23°C'de Charpy Çentikli Darbe Mukavemeti (NIS), enjeksiyonla kalıplanmış çentikli örnekler kullanılarak ISO 179/1eA:2000'e göre belirlenen şekilde, en az 30 kJ/m^2, daha tercihen en az 40 kJ/m^2 ve en fazla tercihen de en az 50 kJ/m2'dir. Genellikle 23°C'de Charpy Çentikli Darbe Mukavemeti, 130 kJ/m^2'den yüksek değildir.

g) Eğilme Katsayısı

Mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun eğilme katsayısı, EN ISO 1873-2'ye göre enjeksiyonlu kalıplama işlemiyle hazırlanan 80x10x4.0 mm^3 (boy x en x kalınlık) ebatlarında test örnekleri üzerinde dakikada 2 mm'lik bir test hızında ve 100N'lik bir kuvvette ISO 178'e göre belirlenen şekilde tercihen en az 700 MPa'dır, daha tercihen en az 750 MPa'dır, daha tercihen en az 800 MPa'dır, daha tercihen en az 830 MPa'dır. Eğilme katsayısının üst limiti genellikle 1400 MPa'yı aşmaz

ve tercihen 1200 MPa ya da daha azdır. Polipropilen bileşiminin eğilme katsayısı en çok tercihen 830 ila 1100 MPa'dır.

h) Akma Sınırında Çekme Gerilmesi

Mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonunun, daha tercihen propilen kopolimeri (U)'nun akma sınırında çekme gerilmesi, ISO 572-2:1996'ya göre hazırlanmış tip 1A enjeksiyonla kalıplanmış test örnekleri kullanılarak ISO 527-2:1996'ya göre belirlenen şekilde en az 20 MPa, daha tercihen en az 22 MPa ve en fazla tercihen de en az 24 MPa'dır. Genellikle akma sınırında çekme gerilmesi, 40 MPa'dan yüksek değildir.

i) Komonomer içeriği

Mevcut buluşa göre çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun en az bir komonomeri, çok modlu propilen kopolimeri (U) içerisindeki toplam monomerik birim içeriği bazında toplam mol olarak %3.5 ila 12.0, tercihen mol olarak %4.0 ila 10.0, daha tercihen mol olarak %4.5 ila 9.0, en fazla tercihen de mol olarak %5.0 ila 9.0 arasındaki bir miktarda 2 veya 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerden seçilir.

j) Kristelleşme Sıcaklığı T_C ile Komonomer içeriği arasındaki ilişki

Mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonu, daha tercihen propilen kopolimeri (U) tercihen kristalleşme sıcaklığı T_C ile komonomer içeriği arasında aşağıdaki ilişkiye sahiptir: Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun T_C x kopolimer içeriği, en az 400°C %

moldür; daha tercihen en az 450°C %mol ve en fazla tercihen de en az 480°C %moldür ve 1500°C %mol'den yüksek değildir.

k) Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun kopolimer kompozisyonu (X) içeriği

Çok modlu propilen kopolimeri (U) içerisindeki propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in miktarı, ağırlığa göre %75 ila %98, tercihen ağırlığa göre %85 ila %95, daha tercihen ağırlığa göre %88 ila %95 arasındadır.

l) Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun propilen kopolimeri (Y) içeriği

Ayrıca çok modlu propilen kopolimeri (U) içerisindeki propilen kopolimeri (Y)'nin miktarı, ağırlığa göre %2 ila %25, tercihen ağırlığa göre %5 ila %15, daha tercihen ağırlığa göre %5 ila %12 arasındadır.

Ayrıca çok modlu propilen kopolimeri (U) tercihen aşağıdaki özelliklere ve/veya özellik dizlerine de sahiptir:

m) $MFR_{2,U}$'nun $MFR_{2,X}$'e bölünmesinin sonucu

Tercihen mevcut buluşa göre $MFR_{2,U}$'nun $MFR_{2,X}$'e bölünmesinin sonucu, 0.4 ila 0.95, tercihen 0.5 ila 0.90 ve en fazla tercihen de 0.6 ila 0.85 arasındadır.

n) $C_{2,X}$'in $C_{2,U}$'ya bölünmesinin sonucu

Tercihen mevcut buluşa göre kopolimer kompozisyonu (X)'in komonomer içeriği $C_{2,X}$'in, çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun komonomer içeri $C_{2,U}$'ya bölünmesinin sonucu, 0.50 ila 0.96, tercihen 0.55 ila 0.95 ve en fazla tercihen de 0.60 ila 0.90 arasındadır.

o) Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun Kopolimer kompozisyonu (X)

i. Kopolimer kompozisyonu (X)'in MFR_2'si

Mevcut buluşa göre kopolimer kompozisyonu (X)'in eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde, her 10 dakikada 0.25 ila 1.0 g arasında, her 10 dakikada 0.3 ila 1.0 g arasında ve en fazla tercihen de her 10 dakikada 0.4 ila 0.9 g arasındadır.

ii. Kopolimer kompozisyonu (X)'in birinci propilen homo veya kopolimer (V) içeriği

Mevcut buluşa göre kopolimer kompozisyonu (X) içerisindeki tercih edilebilir birinci homo veya kopolimerin, tercihen propilen rastgele kopolimeri (V)'in miktarı, ağırlığa göre %30 ila %60, tercihen ağırlığa göre %33 ila %55 ve en fazla tercihen de ağırlığa göre %40 ila %53 arasındadır.

iii. Kopolimer kompozisyonu (X)'in ikinci propilen homo veya kopolimer (W) içeriği

Mevcut buluşa göre kopolimer kompozisyonu (X) içerisindeki tercih edilebilir ikinci propilen homo veya kopolimerinin, tercihen propilen rastgele kopolimeri (W)'nin miktarı, ağırlığa göre %40 ila %70, tercihen ağırlığa göre %45 ila %67 ve en fazla tercihen de ağırlığa göre %47 ila %60 arasındadır.

iv. Kopolimer kompozisyonu (X)'in XCS içeriği

Ayrıca mevcut buluşa göre kopolimer kompozisyonu (X)'in ksilen soğuk çözülebilirleri (XCS) içeriği, ISO 16152'ye göre 25°C'de belirlenen şekilde, kopolimer kompozisyonu (X)'in ağırlığına ilişkin olarak, ağırlığa göre %4.0 ila 15.0 arasında ve tercihen de ağırlığa göre %4 ila 7 arasındadır.

v. Kopolimer kompozisyonu (X)'in komonomer içeriği

Mevcut buluşa göre kopolimer kompozisyonu (X)'in komonomeri, kopolimer kompozisyonu (X) içerisindeki toplam monomerik birim içeriği bazında, toplam mol olarak %2.0 ila %12.0, tercihen mol olarak %2.5 ila %10.0 ve en fazla tercihen de mol olarak %4.0 ila %6.0 arasındaki bir miktarda etilen ve 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerin oluşturduğu grubun en az birinden seçilir.

vi. $MFR_{2,X}$'in $MFR_{2,V}$'ye bölünmesinin sonucu

Tercihen mevcut buluşa göre propilen kopolimer kompozisyonu (X)'in MFR_2 değerinin, birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in

MFR_2değerine bölünmesinin sonucu, 0.20 ila 0.80, tercihen 0.25 ila 0.75 ve en fazla tercihen de 0.30 ila 0.70 arasındadır.

vii. Komonomer içeriği $C_{2,V}$'nin komonomer içeriği $C_{2,X}$'e bölünmesinin sonucu

Tercihen mevcut buluşa göre birinci propilen kopolimeri (V)'in komonomer içeriği $C_{2,V}$'n in, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'un komonomer içeriği $C_{2,X}$'e bölünmesinin sonucu, 0.50 ila 0.98, tercihen 0.60 ila 0.98 ve en fazla tercihen de 0.70 ila 0.98 arasındadır.

p) Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in tercih edilebilir birinci propilen homo veya kopolimeri (V)

i. MFR_2

Mevcut buluşa göre birinci homo veya kopolimerin, tercihen propilen rastgele kopolimeri (V)'in eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde, her 10 dakikada 1.0 ila 5.0 g arasında, her 10 dakikada 1.0 ila 4.0 g arasında ve en fazla tercihen de her 10 dakikada 1.5 ila 3.0 g arasındadır.

ii. XCS içeriği

Ayrıca mevcut buluşa göre birinci propilen homo veya kopolimerinin, tercihen propilen rastgele kopolimeri (V)'in ksilen soğuk çözülebilirleri (XCS) içeriği, ISO 16152'ye göre 25°C'de belirlenen

şekilde propilen, kopolimer kompozisyonu (X)'in ağırlığına ilişkin olarak ağırlığa göre %1.0 ila 20.0, tercihen ağırlığa göre %2.0 ila 15.0 arasında ve en fazla tercihen de ağırlığa göre %3,0 ila 10,0 arasındadır.

iii. Komonomer içeriği

Mevcut buluşa göre tercih edilen birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in komonomeri, birinci propilen rastgele kopolimeri (V) içerisindeki toplam monomerik birim içeriği bazında, toplam mol olarak %0.1 ila %6.0, tercihen mol olarak %0.5 ila % 5.0 ve en fazla tercihen de mol olarak %2.0 ila %5.0 arasındaki bir miktarda etilen ve 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerin oluşturduğu grubun en az birinden seçilir.

q) Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in tercih edilebilir ikinci propilen homo veya kopolimeri, tercihen propilen rastgele kopolimeri (W)

i) MFR

Mevcut buluşa ikinci propilen homo veya kopolimerinin, tercihen propilen rastgele kopolimeri (W)'nin eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde, her 10 dakikada 0.10 ila 0.60 g arasında, tercihen her 10 dakikada 0.10 ila 0.50 g arasında ve en fazla tercihen de her 10 dakikada 0.20 ila 0.40 g arasındadır.

ii) Komonomer içeriği

Mevcut buluşa göre tercih edilen ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin komonomeri, ikinci propilen rastgele kopolimeri (W) içerisindeki toplam monomerik birim içeriği bazında, toplam mol olarak %3.0 ila %12.0, tercihen mol olarak %3.5 ila % 10.0 ve en fazla tercihen de mol olarak %4.0 ila %7.0 arasındaki bir miktarda etilen ve 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerin oluşturduğu grubun en az birinden seçilir.

r) Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun propilen kopolimeri (Y)

i) MFR

Mevcut buluşa göre propilen kopolimeri (Y)'nin eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C), ISO 1133'e göre belirlenen şekilde, her 10 dakikada 0.0001 ila 0.10 g arasında, tercihen her 10 dakikada 0.001 ila 0.08 g arasında ve en fazla tercihen de her 10 dakikada 0.005 ila 0.07 g arasındadır.

ii) Komonomer içeriği

Mevcut buluşa göre propilen kopolimeri (Y)'nin komonomeri, propilen kopolimeri (Y) içerisindeki toplam monomerik birim içeriği bazında toplam mol olarak %9 ila %40, tercihen mol olarak %10 ila %40, tercihen mol olarak %12 ila %40, daha tercihen mol olarak %12 ila %38 ve en fazla tercihen de mol olarak %12 ila %30 arasındaki bir

miktarda etilen ve 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerin oluşturduğu grubun en az birinden seçilir.

Kompozisyonun bir öğe, tercihen bir boru veya boru teçhizatı halinde şekillendirilmesinden sonra polipropilen kompozisyonundaki çekme tercihen %6'dan fazla değildir, daha tercihen %5'ten fazla değildir, en fazla tercihen de %4'ten fazla değildir.

Opsiyonel ve Tercih edilebilir Çekirdeklendirme ajanı (Z)

Yukarıda belirtildiği gibi çekirdeklendirme ajanı (Z) tercihen buluşa ait polipropilen kompozisyonu içerisinde mevcuttur ve tercihen şunlardan seçilir

- polimerik çekirdeklendirme ajanları,
- monokarboksilik asitlerin ve polikarboksilik asitlerin tuzları, örneğin sodyum benzoat;
- sorbitol bileşikleri, örneğin sorbitol ve ksilitolün diasetalleri, örneğin 1,3 : 2,4 Bis(3,4-dimetilbenziliden)sorbitol (CAS-no. 135861-56-2, örn. Millad 3988, tedarikçi Milliken);
- nonitol bazlı çekirdeklendirme ajanları, örneğin 1,2,3-trideoksi-4,6:5,7-bis-O-((4-propilfenil)metilen)nonitol (CAS-no. 882073-43-0, örn., Millad NX8000, tedarikçi Milliken):
- fosfor bazlı bileşikler, örneğin mono-, bis- veya tetra-fenil fosfatlar, örneğin sodyum 2,2'- metilen bis-(4,6-di-tert.butilfenil)fosfat (CAS-no. 85209-91-2, örn. NA-11, tedarikçi Adeka Corporation) veya Hidtoksibis (2,4,8,10-tetra-tert.butil-6-hidroksi-12-H-dibenzo(d,g)(1,3,2)dioksafosfosin 6-oksidato)alüminyum (CAS-no.

151841-65-5, örn. ADK STAB NA-21, tedarikçi Adeka Corporation) veya

- talk
- veya bunların her karışımı.

Daha tercihen çekirdeklendirme ajanı (Z), bu konuda iyi bilinen beta-çekirdeklendirme ajanlarından farklıdır.

Adı geçen çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin, bir polimerik çekirdeklendirme ajanı, tercihen polimerize edilmiş bir vinil bileşiği, daha tercihen vinilsikloalkan monomerlerinin veya vinilalkan monomerlerinin polimerize edilmesiyle elde edilebilen polimerik bir çekirdeklendirme ajanı olması tercih edilir.

Polimerik çekirdeklendirme ajanı (Z) daha tercihen şu formüle göre vinil bileşiğinin bir polimeridir

$$CH_2=CH-CHR^1R^2 \qquad (1)$$

buradaki R^1 ve R^2 birlikte isteğe göre ikame ediciler ihtiva eden 5 veya 6 üyeli doymuş, doymamış veya aromatik bir halka oluşturur veya birbirinden bağımsız olarak 1 ila 4 karbon atomu içeren bir alkil grubunu temsil eder, bu suretle R_1 ve R_2'nin bir aromatik halka oluşturduğu durumda $-CHR_1R_2$ yarımında hidrojen atomu mevcut olmaz.

Çok daha tercihen çekirdeklendirme ajanı (Z), şunlara arasından seçilir: vinil sikloalkan polimeri, tercihen vinil sikloheksan (VCH)

polimeri, vinil siklopentan polimeri, 3-metil-1-buten polimeri ve vinil-2-metil sikloheksan polimeri. En fazla tercih edilen çekirdeklendirme ajanı (Z), vinil sikloheksan (VCH) polimeridir.

Yukarıda belirtildiği gibi, tercih edilen bir düzenekte, çekirdeklendirme ajanı (Z), bir polimerik çekirdeklendirme ajanı, daha tercihen yukarıda tanımlandığı gibi formül (1)'e göre vinil bileşiğinin bir polimeri, çok daha tercihen vinil sikloheksan (VCH) polimeridir.

Çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin miktarı, çok modlu polipropilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) ve çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin birleşik ağırlığı bazında, tercihen 10000 ppm'den fazla değil, daha tercihen 6000 ppm'den fazla değil, çok daha tercihen 5000 ppm'den fazla değildir.

Çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin miktarı, çok modlu polipropilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) ve çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin birleşik ağırlığı bazında, yine daha tercihen 500 ppm'den fazla değil, tercihen 0.025 ila 200 ppm arasında ve daha tercihen 0.1 ila 200 ppm arasında, daha tercihen 0.3 ila 200 ppm arasında, en fazla tercihen de 0.3 ila 100 ppm arasındadır.

Tercih edilen düzenekte çekirdeklendirme ajanı (Z), bir polimerik çekirdeklendirme ajanı, en fazla tercihen yukarıda tanımlandığı gibi formül (1)'e göre vinil bileşiğinin bir polimeri, çok daha tercihen de yukarıda tanımlandığı gibi vinil sikloheksan (VCH) polimeridir ve adı

geçen çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin miktarı, çok modlu polipropilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) ve çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin birleşik ağırlığı bazında, 500 ppm'den fazla değil, tercihen 0.025 ila 200 ppm arasında ve daha tercihen 0.1 ila 200 ppm arasında, daha tercihen 0.3 ila 200 ppm arasında, en fazla tercihen de 0.3 ila 100 ppm arasındadır.

Çekirdeklendirme ajanı (Z), çok modlu propilen kopolimeri (U)'ya, örn., çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun polimerizasyon prosesi sırasında, tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in polimerizasyon prosesi sırasında, yani bunun birinci ve ikinci propilen bileşenleri (V) ve (W)'nin polimerizasyon prosesi sırasında ve tercihen de propilen kopolimeri (Y)'nin polimerizasyon prosesi sırasında dahil edilebilir. Alternatif olarak çekirdeklendirme ajanı (Z), çok modlu propilen kopolimeri (U)'ya, örn., bir taşıyıcı polimer ile birlikte ana harman (MB) şeklinde de dahil edilebilir. Çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin çok modlu propilen kopolimeri (U)'ya, çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun polimerizasyon prosesi sırasında dahil edilmesi tercih edilir. Çekirdeklendirme ajanı (Z) en fazla tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U)'ya, ilk önce yukarıda tanımlandığı gibi formül (1)'e göre yukarıda tanımlanan vinil bileşiğinin, çok daha tercihen vinil sikloheksanın (VCH), bir katı katalizör bileşeni, tercihen bir katı Ziegler Natta katalizör bileşeni, bir kokatalizör ve opsiyonel bir harici donör içeren bir katalizör sistemi varlığında polimerize edilmesiyle dahil edilir ve yukarıda tanımlandığı gibi formül (1)'e göre vinil bileşiğinin polimeri, çok daha tercihen vinil sikloheksan (VCH) polimeri ve katalizör sisteminden oluşan elde

edilen reaksiyon karışımı daha sonra çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun üretiminde kullanılır.

Elde edilen adı geçen reaksiyon karışımı aşağıda dönüşümlü olarak modifiye edilmiş katalizör sistemi şeklinde de anılacaktır.

Diğer Opsiyonel Katkı Maddeleri

Ayrıca çekirdeklendirme ajanı (Z)'ye ek olarak buluşa ait propilen kompozisyonu, boru uygulamaları için uygun başka katkı maddeleri, tercihen boru uygulamaları için klasik katkı maddeleri, örneğin ve bunlarla sınırlı olmaksızın, başka çekirdeklendirme ajanları, berraklaştırıcılar, parlaklaştırıcılar, asit süpürücüler ve antioksidanlar ve ayrıca kaydırma ajanları, inorganik dolgu maddesi ve UV ışını stabilizerleri de ihtiva edebilir. Her bir katkı maddesi, örn., klasik miktarlarda kullanılabilir; propilen kompozisyonu içerisinde mevcut toplam katkı maddesi miktarı tercihen aşağıda tanımlandığı gibidir. Bu tür katkı maddeleri genellikle ticari yollarla elde edilebilir ve örneğin "Plastic Additives Handbook", 5inci baskı, 2001 of Hans Zweifel'de tarif edilir.

Opsiyonel diğer katkı maddelerinin toplam miktarı, propilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen ağırlığa göre %0.0001 ile %10, tercihen ağırlığa göre %0.0001 ile %5.0, tercihen ağırlığa göre %0.0001 ile %2.5, daha tercihen ağırlığa göre %0.0001 ile %1.5, yine daha tercihen ağırlığa göre %0.0001 ile %1.0 arasındadır. Çekirdeklendirme ajanı (Z) ve/veya opsiyonel katkı madde(ler)inin bir opsiyonel ana harman

halinde ilave edildiği durumda katkı maddesinin taşıyıcı malzemesi, örn., taşıyıcı polimeri, polipropilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) ve çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin birleşik ağırlığı bazında, katkı madde(ler)inin (toplam) miktarına göre hesaplanır.

Buluşa göre polipropilen kompozisyonunun, tamamı yukarıda tanımlandığı gibi, çok modlu propilen kopolimeri (U), çekirdeklendirme ajanı (Z) ve opsiyonel diğer katkı maddelerinden oluşması özellikle tercih edilir.

Katalizör

Çok modlu propilen kopolimeri (U), Ziegler-Natta, kromyum ve tek sahalı (metalosen katalizörü gibi) dahil olmak üzere herhangi bir bilindik katalizör sistemi varlığında, tercihen bir Ziegler-Natta katalizör sistemi varlığında üretilebilir. Bu tür bir Ziegler-Natta katalizör sistemi tipik olarak katı bir katalizör bileşeni, tercihen bir katı geçiş metali bileşeni ve bir kokatalizör ve isteğe göre bir harici donör içerir. Katı katalizör bileşeni en fazla tercihen bir magnezyum halid, bir titanyum halid ve bir dahili elektron donörü içerir. Bu tür katalizörler, bu konuda iyi bilinir.

Çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin çok modlu propilen kopolimeri (U)'ya, çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun polimerizasyon prosesi sırasında dahil edilmesi tercih edilir.

Daha tercihen yukarıda veya aşağıda tanımlandığı gibi formül (1)'e ait bir vinil bileşiği, tercihen vinil sikloheksan (VCH), katı katalizör bileşeni, tercihen bir katı Ziegler Natta katalizör bileşeni içeren bir katalizör sistemi varlığında polimerize edilerek katı katalizör bileşeni ve formül (1)'e ait vinil bileşiğinin üretilmiş polimerini içeren reaksiyon karışımı olan modifiye edilmiş bir katalizör sistemi elde edilir. Elde edilen modifiye edilmiş katalizör sisteminde formül (1)'e ait vinil bileşiğinin polimerinin katı katalizör bileşenine ağırlık oranı (g) tercihen 5 (5:1) kadar, tercihen 3 (3:1) kadar, en fazla tercihen de 0.5 (1:2) ila 2 (2:1) arasındadır. Elde edilen modifiye edilmiş katalizör sistemi daha sonra buluşa ait çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun polimerize edilmesi için kullanılır.

Buluşa ait modifiye edilmiş katalizör sisteminin ve bir vinil bileşiği (1) ile çekirdeklenmiş polipropilenin genel preparasyonu, örn., EP 1 028 984'te açıklanmaktadır.

Modifikasyon için kullanılan katı Ziegler Natta katalizör bileşenine ilişkin olarak, adı geçen katalizör bileşeni tercihen bir geçiş metali bileşeni ve bir magnezyum halid içerir. Bu bileşikler, inorganik oksid, örn., silika veya alümina gibi bir partikülat desteği veya genellikle yukarıda adı geçen katı desteği oluşturmak için magnezyum halid üzerinde desteklenebilir. Bu tür katı katalizör bileşenlerinin örnekleri, diğerleri arasında, WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842'de açıklanır.

Propilen polimerizasyonu için mevcut buluşta tipik olarak kullanılan

bir Ziegler-Natta tipi katalizör, esansiyel bileşenler olarak Mg, Ti, Al ve Cl içeren stereospesifik, yüksek verimli Ziegler-Natta katalizörüdür. Bu tip katalizörler tipik olarak bir katı geçiş metali (Ti gibi) bileşenine ek olarak kokatalizör(ler) ve ayrıca stereoregüle edici ajan olarak harici donör(ler) de içerir.

Bu bileşikler, inorganik oksid, örn., silika veya alümina gibi bir partikülat desteği üzerinde desteklenebilir veya genellikle katı desteği, magnezyum halid oluşturabilir. Ayrıca katı katalizörlerin kendinden destekli olması, yani katalizörlerin, bir harici destek üzerinde desteklenmeyip emülsiyon katılaştırma yöntemiyle hazırlanması da mümkündür.

Çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun polimerize edilmesi için katı katalizör bileşenleri tipik olarak, magnezyum halid ve geçiş metali bileşiğine ek olarak, bir elektron donörü (dahili elektron donörü) de içerir.

Uygun elektron donörleri, diğerleri arasında, karboksilik asitlerin esterleri, örn., fitalatlar, sitrakonatlar ve sukinatlardır. Ayrıca oksijen veya nitrojen içerikli silikon bileşikleri de kullanılabilir. Uygun bileşiklerin örnekleri, WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4 347 160, US 4 382 019, US 4 435 550, US 4 465 782, US 4 473 660, US 4 530 912 ve US 4 560 671'de gösterilmiştir.

Geçiş metali bileşiği ile kombinasyon halinde kullanılan kokatalizör tipik olarak bir alüminyum alkil bileşiği içerir. Alüminyum alkil bileşiği tercihen trialkil alüminyum, örn., trimetilalüminyum,

trietilalüminyum, tri-izobutil alüminyum veya tri-n-oktilaüminyumdur. Bununla birlikte bir alkil alüminyum halid, örn., dietil alüminyum klorid, dimetilalüminyum klorid ve etilalüminyum seskiklorid de olabilir. Trietilalüminyum, özellikle tercih edilen bir alüminyum alkil bileşiğidir. Alüminyum alkil tercihen arzu edilen bir alüminyum-titanyum oranına ulaşmak için dahil edilir. Uygun oranlar, katalizöre bağlıdır ve 30 ila 1000 mol/mol, örn., 50 ila 600 mol/mol aralığında yer alır.

Ayrıca adı geçen katı katalizör bileşenleri tercihen iyi bilinen harici elektron donörleri, örneğin ve bunlarla sınırlı olmaksızın, eterler, ketonlar, aminler, alkoller, fenoller, fosfinler ve silanlar, örneğin Si-OCOR, Si-OR veya Si-NR_2 bağları içeren, merkezi atom olarak silikona sahip ve R'nin, 1-20 karbon atomlu alkil, alkenil, aril, arilalkil veya sikloalkil olduğu organosilan bileşikleri ve tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) üretmek için tekniğinde bilindiği gibi bir alüminyum alkil bileşiği içeren iyi bilinen kokatalizörler ile kombinasyon halinde de kullanılır. Özellikle tercih edilen harici donörler arasında alkil ikame edicileri taşıyan alkoksisilanlar, örn., metilikloheksildimetoksisilan ve disiklopentildimetoksisikan yer alır.

Çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin çok modlu propilen kopolimeri (U)'ya, çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun polimerizasyon prosesi sırasında dahil edildiği durumda çok modlu propilen kopolimeri (U) içerisinde mevcut çekirdeklendirme ajanı (Z) miktarı, propilen kompozisyonunun toplam ağırlığı (ağırlığa göre %100) bazında, tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U) ve çekirdeklendirme ajanı (Z)'nin birleşik ağırlığı bazında, tercihen 500

ppm'den fazla değil, daha tercihen 0.025 ila 200 ppm arasında, yine daha tercihen 1 ila 100 ppm arasında ve en fazla tercihen de 5 ila 100 ppm arasındadır.

Genel Proses

Buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu (U) tercihen bir sürekli çok kademeli bir prosesle klasik bir şekilde üretilir. Mucitlerin çok modlu propilen kompozisyonu (U) ile sonuçlanan avantajlı özellik dengesini bulduğu andan itibaren endüstriyel ölçekte üretim için proses parametrelerinin ve kontrollerin ayarlanmasıyla çok modlu polipropilen kompozisyonu (U)'nun özelliklerinin elde edilmesinin, uzman bir kişinin uzmanlık alanında yer alacağı anlaşılacaktır. Proses tercihen en az üç polimerizasyon kademesi içerir.

Prosesin, tercihen birinci polimerizasyon kademesinde yer alan ilave adımlar da ihtiva edebileceği anlaşılmalıdır. Bu, bir ön polimerizasyon adımı gibi ilave polimerizasyon adımları ihtiva edebilir. Ayrıca üç polimerizasyon kademesinden herhangi biri, o kademedeki polimeri içeren reaksiyon karışımı ile sonuçlanacak iki veya daha fazla polimerizasyon alt adımı da içerebilir. En çok tercih edilen düzenekte proses, her biri, tek bir polimerizasyon adımı içerirken birinci polimerizasyon kademesinin ek olarak bir ön polimerizasyon adımı da içerebildiği üç polimerizasyon kademesinden oluşur.

Buna göre buluş ayrıca yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibi çok modlu polipropilen kompozisyonu üretmeye yönelik çok kademeli bir proses de sağlar; buradaki propilen ve 2 veya 4 ila 8

karbon atomlu alfa-olefinlerden seçilen en az bir komonomer, şunlar varlığında:

(I) bir magnezyum halid, bir titanyum halid ve bir dahili elektron donörü içeren bir katı katalizör; ve

(II) bir alüminyum alkil ve isteğe göre bir harici elektron donörü içeren bir kokatalizör; ve

(III) bir opsiyonel çekirdeklendirme ajanı (Z), tercihen yukarıda veya aşağıda tanımlandığı gibi bir çekirdeklendirme ajanı (Z) varlığında polimerize edilir;

çok kademeli proses, şu adımları içerir

(A) propilenin, isteğe göre etilen ve en az bir C_4-C_8 alfa-olefinlerin oluşturduğu gruptan seçilen bir komonomerin, birinci bir polimerizasyon kademesinde, propilen, hidrojen ve isteğe göre adı geçen komonomeri içeren akışları, 60 ila 100°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 40 ila 65 bar arasındaki bir basınçta birinci polimerizasyon kademesine dahil etmek suretiyle sürekli olarak polimerize edilmesi ve böylelikle birinci bir propilen polimeri (V) üretilmesi; buradaki birinci propilen polimeri (V)'in eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C; ISO 1133), her 10 dakikada 1.0 ila 5.0 g arasındadır;

(B) birinci polimerizasyon kademesinden, birinci propilen polimeri (V)'i içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, ikinci bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(C) propilenin, adı geçen birinci propilen polimeri (V) varlığında ikinci polimerizasyon kademesinde 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 19 ila 25 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve isteğe göre en az bir komonomer içeren akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle adı geçen birinci

propilen polimeri (V) ve ikinci bir propilen polimeri (W)'den oluşan bir kopolimer kompozisyonu (X) üretilmesi; buradaki şart adı geçen birinci polimerden (V) ve ikinci polimerden (W) en az birinin bir propilen rastgele kopolimeri olmasıdır, adı geçen kopolimer kompozisyonu (X), şunları içerir

kopolimer kompozisyonu (X)'e ilişkin olarak, ağırlığa göre %30 ila 60 arasında adı geçen birinci propilen polimeri (V) ve ağırlığa göre %40 ila 70 arasında adı geçen ikinci propilen polimeri (W), buradaki kopolimer kompozisyonu (X)'in eriyik akış hızı MFR_2, her 10 dakikada of 0.25 ila 1.0 g arasındadır ki bu, adı geçen birinci polimer (V)'nin MFR_2'sinden daha düşüktür; ve ağırlığa göre %40 ila 15.0'lik bir ksilen soğuk çözünebilirleri (XCS) içeriği

(D) adı geçen ikinci polimerizasyon kademesinden, kopolimer kompozisyonu (X)'u içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, üçüncü bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(E) propilenin ve en az bir komonomerin, kopolimer kompozisyonu (X) varlığında, üçüncü polimerizasyon kademesinde, 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 10 ila 100 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve en az bir komonomerden oluşan akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle kopolimer kompozisyonu (X) ve başka bir propilen kopolimeri (Y) bileşeni içeren çok modlu propilen kopolimeri (U) üretilmesi; buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun eriyik akış hızı MFR_2, her 10 dakikada 0.25 ila 1.00 g arasındadır;

buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U); ağırlığa göre %75 ila 98, tercihen ağırlığa göre %85 ila 95 arasında adı geçen kopolimer kompozisyonu (X) ve ağırlığa göre %2 ila 25, tercihen ağırlığa

göre %5 ila 15 arasında adı geçen propilen kopolimeri (Y) içerir; ve

burada propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriği, mol olarak %9.0 ila 40 arasındadır;

(F) üçüncü polimerizasyon kademesinden sürekli olarak çok modlu propilen kopolimeri (U) içeren bir akışın çekilmesi ve isteğe göre çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun katkı maddeleri ile karıştırılması; ve

(G) çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun peletler halinde ekstrüde edilmesi.

En azından adı geçen ikinci propilen polimeri (W) tercihen bir propilen rastgele kopolimeridir.

Buluşun tercih edilen çok kademeli prosesinde propilen ve 2 veya 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinlerden seçilen en az bir komonomer, şunlar varlığında:

(I) bir magnezyum halid, bir titanyum halid ve bir dahili elektron donörü içeren bir katı katalizör; ve

(II) bir alüminyum alkil ve isteğe göre bir harici elektron donörü içeren bir kokatalizör; ve

(III) bir opsiyonel çekirdeklendirme ajanı (Z), tercihen yukarıda veya aşağıda tanımlandığı gibi bir çekirdeklendirme ajanı (Z) varlığında polimerize edilir;

çok kademeli proses, şu adımları içerir

(A) propilenin, isteğe göre etilen ve en az bir C_4-C_8 alfa-olefinlerin oluşturduğu gruptan seçilen bir komonomerin, birinci bir polimerizasyon kademesinde, propilen, hidrojen ve adı geçen

komonomeri içeren akışları, 60 ila 100°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 40 ila 65 bar arasındaki bir basınçta birinci polimerizasyon kademesine dahil etmek suretiyle sürekli olarak polimerize edilmesi ve böylelikle birinci bir propilen polimeri (V) üretilmesi;

buradaki birinci propilen polimeri (V)'in eriyik akış hızı MFR_2 (2.16 kg, 230°C; ISO 1133), her 10 dakikada 1.0 ila 5.0 g arasındadır;

(B) birinci polimerizasyon kademesinden, birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'i içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, ikinci bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(C) propilenin, adı geçen birinci propilen rastgele kopolimeri (V) varlığında ikinci polimerizasyon kademesinde 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 19 ila 25 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve en az bir komonomer içeren akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle adı geçen birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ve ikinci bir propilen rastgele kopolimeri (W)'den oluşan bir kopolimer kompozisyonu (X) üretilmesi; adı geçen kopolimer kompozisyonu (X), şunları içerir kopolimer kompozisyonu (X)'e ilişkin olarak, ağırlığa göre %30 ila 60 arasında adı geçen birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ve ağırlığa göre %40 ila 70 arasında adı geçen ikinci propilen rastgele kopolimeri (W),

buradaki kopolimer kompozisyonu (X)'in eriyik akış hızı MFR_2, her 10 dakikada of 0.25 ila 1.0 g arasındadır ki bu, adı geçen birinci polimer (V)'nin MFR_2'sinden daha düşüktür;

(D) adı geçen ikinci polimerizasyon kademesinden, kopolimer kompozisyonu (X)'u içeren bir akışın çekilmesi ve adı geçen akışın, üçüncü bir polimerizasyon kademesine aktarılması;

(E) propilenin ve en az bir komonomerin, kopolimer kompozisyonu (X) varlığında, üçüncü polimerizasyon kademesinde, 65 ila 90°C arasındaki bir sıcaklıkta ve 10 ila 100 bar arasındaki bir basınçta, propilen, hidrojen ve en az bir komonomerden oluşan akışları dahil etmek suretiyle polimerize edilmesi ve böylelikle kopolimer kompozisyonu (X) ve başka bir propilen kopolimeri (Y) bileşeni içeren çok modlu propilen kopolimeri (U) üretilmesi; buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun eriyik akış hızı MFR_2, her 10 dakikada 0.25 ila 1.00 g arasındadır;

buradaki çok modlu propilen kopolimeri (U); ağırlığa göre %75 ila 98, tercihen ağırlığa göre %85 ila 95 arasında adı geçen kopolimer kompozisyonu (X) ve ağırlığa göre %2 ila 25, tercihen ağırlığa göre %5 ila 15 arasında adı geçen propilen kopolimeri (Y) içerir; ve

burada propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriği, mol olarak %9.0 ila 40 arasındadır;

(F) üçüncü polimerizasyon kademesinden sürekli olarak çok modlu propilen kopolimeri (U) içeren bir akışın çekilmesi ve isteğe göre çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun katkı maddeleri ile karıştırılması; ve

(G) çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun peletler halinde ekstrüde edilmesi.

Ayrıca mevcut buluşa göre çok kademeli prosesin, (A) adımından önce aşağıdaki proses adımını da içermesi tercih edilir: (AA) yukarıda veya aşağıda tanımlandığı gibi formül (1)'e ait bir vinil bileşiğinin, tercihen vinilsikloheksanın (VCH), katı katalizör bileşeni

(I) içeren bir katalizör sistemi varlığında polimerize edilmesiyle tercihen katı katalizör bileşeni (I) ve formül (1)'e ait vinil bileşiğinin üretilmiş polimerini içeren reaksiyon karışımı olan ve formül (1)'e ait vinil bileşiğinin polimerinin katı katalizör bileşenine (I) ağırlık oranının (g), 5 (5:1) kadar, tercihen 3 (3:1) kadar, en fazla tercihen de 0.5 (1:2) ila 2 (2:1) arasında olduğu modifiye edilmiş bir katalizör sistemi elde edilmesi ve elde edilen modifiye edilmiş katalizör sisteminin, çok modlu propilen kopolimeri (U) üretmek için çok kademeli prosesin (A) polimerizasyon adımına beslenmesi.

Buluşa ait çok kademeli proses, bunlarla sınırlı olmaksızın tercih edilen birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin üretimine gönderme yapılarak aşağıda daha detaylı şekilde tarif edilecektir. Buna göre aşağıdaki tarif, buluşa ait prosesin genel prensiplerini verir ve birinci ve ikinci propilen polimerleri (V) ve (W)'den biri olarak opsiyonel propilen homopolimerinin preparasyonuna adapte edilebilir:

a) Ön polimerizasyon adımı

Tercih edilen bir düzenekte ön polimerizasyon adımı, sıvı propilen içinde yığın bulamaç polimerizasyonu şeklinde sürekli bir şekilde gerçekleştirilir, yani sıvı faz temel olarak propilen, az miktarda başka reaktanlar ve burada çözündürülmüş isteğe göre eylemsiz bileşenler içerir. Tercihen ön polimerizasyon adımı, sürekli karıştırılan bir tank reaktör veya bir çevrim reaktör içerisinde gerçekleştirilir. Ön polimerizasyon reaksiyonu tipik olarak 0 ila 60°C, tercihen 10 ila 50°C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Ön polimerizasyon

reaktörü içerisindeki basınç, önemli değildir ancak reaksiyon karışımını sıvı fazda tutmak için yeterince yüksek olmalıdır. Bu yüzden basınç, 20 ila 100 bar, örneğin 30 ila 70 bar arasında olabilir. Reaksiyon koşulları, diğerleri arasında, GB 1 580 635'te açıklandığı gibi bu konuda iyi bilinir. Ayrıca ön polimerizasyon adımına komonomerlerin beslenmesi de mümkündür. Uygun komonomerlerin örnekleri, etilen veya 4 ila 10 karbon atomlu alfa-olefinlerdir. Özellikle uygun komonomerler, etilen, 1-buten, 1-heksen, 1-okten veya bunların karışımlarıdır. Ön polimerizasyon adımında üretilen polimer miktarı, bütün polimerizasyon kademelerinde üretilen toplam polimer miktarının ağırlığa göre %5'ini geçmez, tercihen toplam polimer miktarının ağırlığa göre %3'ünü geçmez ve özellikle toplam polimer miktarının ağırlığa göre %2'sini veya hatta ağırlığa göre %1'ini geçmez.

b) Birinci polimerizasyon kademesi

Birinci polimerizasyon kademesinde birinci propilen rastgele kopolimeri (V) üretilir. Bu, bir polimerizasyon katalizörünün, tercihen yukarıda açıklandığı gibi ön polimerizasyon adımından geçerek, propilen ve isteğe göre etilen ve 4 ila 10 karbon atomlu alfa-olefinler arasından seçilen bir komonomer ihtiva eden monomer karışımı ile birlikte birinci polimerizasyon kademesine dahil edilmesiyle yapılır.

Monomer içeriği, eğer varsa, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibi birinci propilen rastgele kopolimeri (V) içerisinde arzu edilen bir komonomer içeriği elde etmek için kontrol edilir.

Birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in MFR_2'si tercihen yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibidir.

Komonomer içeriğiyle gösterilen şekilde birinci propilen rastgele kopolimeri (V), uyarı kristallidir ve amorf değildir (yani elastomerik faz mevcut değildir). Birinci propilen rastgele kopolimeri (V) içerisindeki 25°C'de ksilen soğuk çözülebilir polimer fraksiyonu, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibidir.

Birinci polimerizasyon kademesinde polimerizasyon tercihen bir çevrim reaktörde bulamaç halinde gerçekleştirilir. Sonra polimerizasyonda oluşan polimer partikülleri, parçalara ayrılmış ve partiküller içerisine disperse edilmiş katalizör ile birlikte, bir akışkan hidrokarbon içerisinde süspanse edilir. Bulamaç çalkalanarak reaktanların akışkandan partiküller haline geçmesi sağlanır. Çevrim reaktörlerinde bulamaç, bir sirkülasyon pompası kullanılarak kapalı bir boru içerisinde yüksek velosite ile sirküle edilir. Çevrim reaktörleri, bu konuda iyi bilinir ve örnekler, örneğin, US 4 582 816, US 3 405 109, US 3 324 093, EP 479 186 ve US 5 391 654'te verilmiştir. Bulamaç polimerizasyonu tercihen yığın polimerizasyonu adıyla bilinir. "Yığın polimerizasyonu" ile, polimerizasyonun, esasen eylemsiz bir seyreltici içermeyen bir sıvı monomer içerisinde gerçekleştirilmesi kast edilir. Bununla birlikte bu konuda uzman kişilerce bilindiği üzere, ticari üretimde kullanılan monomerler, asla saf değildir ve her zaman impüriteler olarak alifatik hidrokarbonlar ihtiva eder. Örneğin propilen monomeri, bir impürite olarak ağırlığa göre %5 kadar propan ihtiva edebilir. Propilen, reaksiyon içeriğinde tükendiğinden ve ayrıca reaksiyon atık suyundan tekrar

polimerizasyona geri dönüştürüldüğünden eylemsiz bileşenler birikme eğilimi gösterir ve böylece reaksiyon ortamı, monomer dışında ağırlığa göre %40 kadar başka bileşik içerebilir. Bununla birlikte bu tür bir polimerizasyon prosesinin hala yukarıda tanımlandığı gibi "yığın polimerizasyonu"nun anlamı dahilinde olduğu anlaşılacaktır.

Bulamaç polimerizasyonunda sıcaklık tipik olarak 60 ila 100 °C, tercihen 60 ila 75°C ve özellikle de 65 ila 72°C arasındadır. Basınç, 10 ila 100 bar, tercihen 25 ila 80 bar ve en fazla tercihen de 40 ila 65 bar arasındadır. Basınç normalde seçilen çalışma sıcaklığında akışkan reaksiyon karışımının buhar basıncından daha yüksek olacak şekilde seçilir. Birinci polimerin moleküler ağırlığını veya MFR_2'sini kontrol etmek için reaktöre genellikle hidrojen dahil edilir. Tipik olarak hidrojen, reaktör içerisinde tutarlı bir hidrojen-propilen molar oranını korumak için dahil edilir. Bazı katalizörler için hidrojenin propilene oranının, 0.1 ila 4.0 mol/kmol (veya mol/1000 mol), tercihen 0.3 ila 3.0 mol/kmol ve en fazla tercihen de 0.4 ila 2.5 mol/kmol arasında olduğu durumda birinci polimerin MFR_2'sinin, mevcut buluş için gerekli tercih edilen sınırlar içerisinde olduğu bulunmuştur.

Komonomer, polimer içerisinde arzu edilen komonomer birimleri içeriğine ulaşmak için dahil edilir. Komonomerin gerçek miktarı tercihen 1.0 ila 30.0 mol/kmol, tercihen 3.0 ila 10.0 mol/kmol ve en fazla tercihen de 5.0 ila 8.5 mol/kmol aralığındadır. Bulamaç, reaktörden sürekli yada aralıklı olarak çekilebilir. Tercih edilen bir aralıklı çekme yolu, reaktörden konsantre edilmiş bir bulamaç harmanı çekilmeden önce bulamacın katı konsantrasyonunun artmasına olanak sağlayan çöktürme bacakları kullanılmasıdır. Çöktürme bacakları kullanımı, diğerleri arasında, US 3 374 211, US 3

242 150 ve EP 1 310 295'te açıklanır. Sürekli çekme, diğerleri arasında, EP 891 990, EP 1 415 999, EP 1 591 460 ve EP 1 860 125'te açıklanır. Sürekli çekme, EP 1 860 125 ve EP 1 591 460'ta açıklandığı gibi uygun bir konsantrasyon yöntemi ile birleştirilebilir.

Birinci polimerizasyon kademesine, bu konuda bilindiği gibi başka bileşenler de dahil edilir. Stabil bir proses çalışmasını kolaylaştırmak için reaktör içerisine antistatik ajan gibi proses katkıları da dahil edilebilir.

Mevcut buluşun tercih edilen bir düzeneğine göre bulamaç, direkt olarak müteakip ikinci bir polimerizasyon kademesine iletilir. "Direkt olarak" ile, bulamacın, birinciden ikinci polimerizasyon kademesine, reaksiyon karışımının en az bir bölümünü polimerden çıkarmak için iki polimerizasyon kademesi arasında bir flaş adım olmadan dahil edilmesi kast edilir. Bu tür bir doğrudan besleme, EP 887 379, EP 887 380, EP 887 381 ve EP 991 684'te tarif edilir. Böylelikle kademeler arasında hiçbir ayrılık olmaz. Bununla birlikte polimerin ve/veya reaksiyon karışımı kompozisyonunun analiz edilmesi için polimerden veya akışkan fazdan veya her ikisinden de küçük örnekler veya örnek akışları alınması, mevcut buluşun sahası içerisinde yer alır.

İkinci polimerizasyon kademesi

İkinci polimerizasyon kademesinde birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ve ikinci propilen rastgele kopolimeri (W) içeren propilen kopolimer kompozisyonu (X) oluşturulur. Bu, içerisine disperse edilmiş aktif katalizörü ihtiva eden birinci propilen rastgele kopolimeri (V) partiküllerinin ilave propilen ve isteğe göre komonomer ile birlikte ikinci polimerizasyon kademesine dahil

edilmesiyle yapılır. Moleküler ağırlığı kontrol etmek için hidrojen dahil edilir. Bu, birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ihtiva eden partiküller üzerinde ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin oluşmasına neden olur.

Propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in MFR_2'si, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibidir. Ayrıca propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in MFR_2'si, birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'nin MFR_2'sinden düşüktür. Tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in MFR_2'sinin, birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'nin MFR_2'sine oranı, $MFR_{2,X}/MFR_{2,V}$, 0.20 ila 0.80 arasında bir değerdedir. Bu konuda iyi bilindiği üzere, ikinci polimerizasyon kademesinde üretilen ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'si, direkt olarak ölçülemez çünkü ikinci propilen rastgele kopolimeri (W), propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'ten izole edilemez. Bununla birlikte birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ve propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'un polimer ağırlık fraksiyonları ve eriyik indislerinin bilinmesiyle ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'sinin hesaplanması mümkündür. Bu, denklem 2 kullanılarak yapılabilir:

$$MI_b = (w_1 \cdot MI_1^{-0.0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0.0965})^{-\frac{1}{0.0965}} \qquad (2)$$

buradaki w, karışım içerisindeki bileşenin ağırlık fraksiyonudur; MI, MFR_2'dir ve b, 1 ve 2 alt simgeleri, ayrı ayrı karışım, bileşen 1 ve bileşen 2'ye karşılık gelir. İkinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin MFR_2'sinin hesaplanması, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibidir.

Komonomer, etilen ve 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinler arasından seçilir. İkinci polimerizasyon kademesinde kullanılan komonomer, birinci polimerizasyon kademesinde kullanılan komonomer ile aynı veya bundan farklı olabilir. Tercihen birinci ve ikinci polimerizasyon kademelerinde aynı komonomer kullanılır. İkinci polimerizasyon kademesindeki komonomer içeriği, propilen kopolimer kompozisyonu (X)'da arzu edilen komonomer içeriğini elde edecek şekilde kontrol edilir. Tipik olarak propilen kopolimer kompozisyonu (X), yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibi komonomerden türetilmiş birimler ve propilen birimleri ihtiva eder. Ayrıca propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'un komonomer içeriği, birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in komonomer içeriğinden yüksektir. Tercihen birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in komonomer içeriğinin, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'un komonomer içeriğine oranı (her ikisi de mol olarak % cinsinden ifade edilir), C_V/C_X, 0.50 ila 0.98 arasındadır.

İkinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin komonomer içeriği, direkt olarak ölçülemez. Bununla birlikte standart karıştırma kuralı kullanılarak propilen kopolimer kompozisyonu (X)'in ve birinci propilen rastgele kopolimeri (V)'in komonomer içeriklerinden hesaplanabilir.

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \qquad (3)$$

buradaki C, ağırlığa göre % cinsinden komonomer içeriğidir; w, karışım içerisindeki bileşenin ağırlık fraksiyonudur ve b, 1 ve 2 alt simgeleri, ayrı ayrı genel karışıma, bileşen 1'e ve bileşen 2'ye karşılık gelir.

Sonra ikinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibi komonomerden türetilmiş birimler ve propilen birimleri ihtiva ettiği bulunabilir. Bu konuda uzman kişilerce iyi bilindiği üzere ikili bir kopolimer içerisindeki ağırlık bazında komonomer içeriği, aşağıdaki denklem 4 kullanılarak mol basında komonomer içeriğine dönüştürülebilir:

$$c_m = \frac{1}{1+\left(\frac{1}{c_w}-1\right)\cdot\frac{MW_c}{MW_m}} \qquad (4)$$

buradaki c_m, kopolimer içerisindeki komonomer birimlerinin mol fraksiyonudur; c_w, kopolimer içerisindeki komonomer birimlerinin ağırlık fraksiyonudur, MW_c, komonomerin (örn., etilen) moleküler ağırlığıdır ve MW_m, ana monomerin (yani propilen) moleküler ağırlığıdır. Komonomer içeriğiyle gösterilen şekilde ikinci propilen rastgele kopolimeri (W), yarı kristallidir ve amorf değildir (yani elastomerik faz mevcut değildir).

Propilen kopolimeri kompozisyonu (X) içerisindeki 25°C'de ksilen çözülebilir polimer fraksiyonu, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibidir.

İkinci propilen rastgele kopolimeri (W) içerisindeki ksilen çözülebilir polimer içeriği, direkt olarak ölçülemez. Bununla birlikte miktar, standart karıştırma kuralı kullanılarak tahmin edilebilir:

$$XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \qquad (5)$$

buradaki XS, ağırlığa göre % cinsinden ksilen çözülebilir polimer içeriğidir; w, karışım içerisindeki bileşenin ağırlık fraksiyonudur ve b, 1 ve 2 alt simgeleri, ayrı ayrı genel karışıma, bileşen 1'e ve bileşen 2'ye karşılık gelir. İkinci propilen rastgele kopolimeri (W)'nin ksilen çözülebilir polimer içeriğinin yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibi olduğu bulunabilir. Propilen kopolimeri kompozisyonu (X), ağırlığa göre %30 ila %60 arasında birinci propilen rastgele kopolimeri (V) ve ağırlığa göre %40 ila %70 arasında ikinci propilen rastgele kopolimeri (W) içerir. Propilen kopolimeri kompozisyonu (X), yarı kristallidir ve amorf değildir (yani elastomerik faz mevcut değildir).

İkinci polimerizasyon kademesi tercihen akışkan yataklı bir gaz fazı reaktöründe gerçekleştirilir. İkinci polimerizasyon kademesine, propilen kopolimeri kompozisyonunun MFR'sini kontrol etmek için sıklıkla ilave hidrojen dahil edilmesi gerekir. Uygun şekilde hidrojen beslemesi, akışkanlaştırma gazı içerisinde hidrojen-propilen oranını sabit tutacak şekilde kontrol edilir. Gerçek oran, katalizöre bağlıdır. Oranın 0.1 ila 4 mol/kmol aralığında tutulmasıyla iyi sonuçlar elde edilmiştir. Her ne kadar gerçek komonomer-monomer oranı, proseste kullanılan komonomer tipine ve katalizör tipine bağlı olsa da monomer ve komonomer beslemelerinin kompozisyonu, akışkanlaştırma gazı içerisindeki komonomer-propilen oranı tercihen yaklaşık 10 ila 100 mol/kmol (veya mol/1000 mol), tercihen 15 ila 70 mol/kmol ve en fazla tercihen de 25 ila 40 mol/kmol arasında olacak şekilde uygun biçimde ayarlanır. Bu tür oranların, bazı katalizörlerin durumunda iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur.

Akışkan yataklı gaz fazında bir reaktörde olefinler, yukarı yönde hareket eden gaz akışı içinde bir polimerizasyon katalizörü varlığında polimerize edilir. Reaktör tipik olarak aktif katalizör ihtiva eden büyüyen polimer partikülleri içeren bir akışkan yatak ihtiva eder; adı geçen akışkan yatak, bir akışkanlaştırma ızgarası üzerinde tabana ve gaz fazında reaktör içerisinde bir üst seviyeye sahiptir. Polimer yatağı, olefin monomeri, olası komonomer(ler), olası zincir büyüme kontrolörleri veya zincir transfer ajanları, örn., hidrojen ve olası eylemsiz gaz içeren akışkanlaştırma gazının yardımıyla akışkanlaştırılır. Akışkanlaştırma gazı, reaktörün altındaki bir giriş bölmesine dahil edilir. Gaz akışının, giriş bölmesinin enine kesit yüzey alanı üzerinden tek biçimli şekilde dağıldığından emin olmak için giriş borusu, bu konuda bilindiği gibi bir akış bölücü element ile donatılabilir, örn. US 4 933 149 ve EP 684 871. Yukarıda adı geçen bileşenlerden biri veya daha fazlası tipik olarak diğerleri arasında reaksiyon veya ürün çekilmesinin neden olduğu kayıpları kompanse etmek için akışkanlaştırma gazına sürekli olarak ilave edilir.

Giriş bölmesinden gelen gaz akışı, bir akışkanlaştırma ızgarasından yukarı doğru geçerek akışkanlaştırılmış yatağa girer. Akışkanlaştırma ızgarasının amacı, gaz akışını, yatağın enine kesit alanından düzgün şekilde geçirerek bölmektir. Bazen akışkanlaştırma ızgarası, WO 2005/087361'de açıklandığı gibi, reaktör çeperlerini süpürecek bir gaz akışı oluşturmak için düzenlenebilir. Diğer akışkanlaştırma ızgarası tipleri, diğerleri arasında, US 4 578 879, EP 600 414 ve EP 721 798'de açıklanır. Bir genel değerlendirme, Geldart ve Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Cilt 42, 1985'te verilmiştir. Akışkanlaştırma gazı, akışkanlaştırılmış

yatağın içinden geçer. Akışkanlaştırma gazının yüzeysel velositesi, akışkanlaştırılmış yatak içerisinde yer alan partiküllerin minimum akışkanlaştırma velositesinden yüksek olmalıdır yoksa akışkanlaştırma olmaz. Diğer taratan gazın velositesi, taşıma velositesinden düşük olmalıdır yoksa yatağın tamamı, akışkanlaştırma gazı ile kuşatılır. Yatak boşluğu tipik olarak 0.8'den az, tercihen 0.75'ten az ve daha tercihen 0.7'den azdır. Genel olarak yatak boşluğu, en az 0.6'dır. Bir genel değerlendirme, diğerleri arasında, Geldart: Gas Fluidization Technology, J.Wiley & Sons, 1986, bölüm 2.4 ve 2.5 (sayfa 17-18)'de ve ayrıca bölüm 7.3 ila 7.5 (sayfa 169-186, özellikle sayfa 183'teki Şekil 7.21)'de verilmiştir. Akışkanlaştırma gazının, aktif katalizör içerikli yatak ile temas ettirildiği durumda gazın reaktif bileşenleri, örn., monomerler ve zincir transfer ajanları, katalizör varlığında reaksiyona girerek polimer ürünü üretir. Aynı zamanda gaz, reaksiyon ısısıyla ısıtılır. Reaksiyona girmeyen akışkanlaştırma gazı, reaktörün tepesinden çıkarılır ve bir ısı değiştiricide soğutularak reaksiyonun ısısı giderilir. Gaz, yatağınkinden daha düşük olan bir sıcaklığa kadar soğutularak yatağın, reaksiyondan dolayı ısınmasının önüne geçirilir. Gazın, bir bölümünün yoğuştuğu bir sıcaklığa kadar soğutulması mümkündür. Reaksiyon zonuna sıvı damlacıklarının girdiği durumda bunlar buharlaştırılır. Buharlaştırma ısısı daha sonra reaksiyon ısısının giderilmesine katkıda bulunur. Bu tür bir çalışma, yoğuşturmalı mod adıyla anılır ve bunun varyasyonları, diğerleri arasında, WO 2007/025640, US 4 543 399, EP 699 213 ve WO 94/25495'te açıklanır. Ayrıca geri dönüşüm gaz akışı içerisine, EP 696 293'te açıklandığı gibi yoğuşturma ajanları katılması da mümkündür. Yoğuşturma ajanları, soğutucu içerisinde en azından kısmen

yoğuşturulan polimerize olabilir olmayan bileşenler, örn., n-pentan, izopentan, n-butan veya izobutandır. Gaz daha sonra kompreslenir ve reaktörün giriş bölmesine geri dönüştürülür. Reaktör içerisine girmeden önce akışkanlaştırma gaz akışı içerisine taze reaktanlar dahil edilerek reaksiyonun ve ürün çekmenin neden olduğu kayıplar kompanse edilir. Genellikle kompozisyonu sabit tutma için akışkanlaştırma gazı kompozisyonunun analiz edildiği ve gaz bileşenlerinin dahil edildiği bilinir. Gerçek kompozisyon, ürünün ve polimerizasyonda kullanılan katalizörün arzu edilen özelliklerine göre belirlenir.

Polimerik ürün, gaz fazında reaktörden sürekli yada aralıklı olarak çekilebilir. Bu yöntemlerin kombinasyonları da kullanılabilir. Sürekli çekme, diğerleri arasında WO 00/29452'de açıklanır. Aralıklı çekme, diğerleri arasında, US 4 621 952, EP 188 125, EP 250 169 ve EP 579 426'da açıklanır. Gaz fazında reaktörün üst bölümünde bilinen adıyla bir ayrılma zonu yer alabilir. Bu tür bir zonda reaktörün çapı, gaz velositesinin düşmesi ve akışkanlaştırma gazlı yataktan taşınan partiküllerin tekrar yatağa çökmesini sağlamak için arttırılır. Yatak seviyesi, yani üst seviye, bu konuda bilinen farklı tekniklerle gözlenebilir. Örneğin reaktörün tabanı ile yatağın spesifik yüksekliği arasındaki basınç farkı, reaktörün bütün uzunluğu üzerinden kaydedilebilir ve yatak seviyesi, basınç farkı değerlerine dayanarak hesaplanabilir. Bu tür bir hesaplama, zaman ortalamalı bir seviye verir. Ultrasonik sensörler veya radyoaktif sensörler kullanılması da mümkündür. Bu yöntemlerle anlık seviyeler elde edilebilir ve hiç şüphesiz daha sonra bunların zaman üzerinden ortalaması alınarak zaman ortalamalı yatak seviyesi elde edilebilir.

Ayrıca gerekirse gaz fazında reaktör içerisine antistatik ajan(lar) da dahil edilebilir. Uygun antistatik ajanlar ve bunları kullanma yöntemleri, diğerleri arasında, US 5 026 795, US 4 803 251, US 4 532 311, US 4 855 370 ve EP 560 035'te açıklanır. Bunlar genellikle polar bileşiklerdir ve diğerleri arasında su, ketonlar, aldehidler ve alkolleri kapsarlar. Reaktör ayrıca akışkan yatak içerisinde karıştırmayı kolaylaştırmak için mekanik bir çalkalayıcı da içerebilir. Uygun bir çalkalayıcı tasarımının bir örneği, EP 707 513'te verilmiştir.

Akışkan yataklı polimerizasyon reaktörü, 60 ila 100°C, tercihen 65 ila 90°C ve en fazla tercihen de 75 ila 85°C arasındaki bir sıcaklıkta çalıştırılır. Basınç uygun şekilde 10 ila 100 bar, tercihen 15 ila 30 bar ve en fazla tercihen de 19 ila 25 bar arasındadır.

c) Üçüncü polimerizasyon kademesi

Üçüncü polimerizasyon kademesinde, propilen kopolimeri kompozisyonu (X) ve propilen kopolimeri (Y) içeren çok modlu propilen kopolimeri (U) oluşturulur. Bu, içerisine disperse edilmiş aktif katalizörü ihtiva propilen kopolimeri kompozisyonu (X) partiküllerinin ilave propilen ve bir komonomer ile birlikte üçüncü polimerizasyon kademesine dahil edilmesiyle yapılır. Moleküler ağırlığı kontrol etmek için hidrojen dahil edilebilir. Bu, propilen rastgele kopolimeri kompozisyonu (X) ihtiva eden partiküller üzerinde propilen kopolimeri (Y)'nin oluşmasına neden olur.

Çok modlu propilen kopolimeri (U)'in MFR_2'si, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibidir. Çok modlu propilen kopolimeri

(U)'nun MFR'si, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in MFR'sinden düşüktür. Tercihen çok modlu propilen kopolimeri (U)'nun MFR_2'sinin, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'in MFR_2'sine oranı en çok 0.95'tir. Tipik olarak oran, 0.4'ün altında değildir.

Propilen kopolimeri kompozisyonu (X) için yukarıda açıklandığı gibi propilen kopolimeri (Y)'nin MFR_2'si ölçülemez çünkü propilen kopolimeri (Y), çok modlu propilen kopolimeri (U)'dan izole edilemez. Bununla birlikte propilen kopolimeri (Y)'nin MFR_2'si, yukarıdaki denklem 2 kullanılarak hesaplanabilir. Bu durunda bileşen 1, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'tir; bileşen 2, propilen kopolimeri (Y)'dir ve son harman, çok modlu propilen kopolimeri (U)'dur. Daha sonra propilen kopolimeri (Y)'nin MFR_2'sinin yukarıda yada istemlerde tanımlandığı gibi olduğu bulunabilir. Buna göre propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriği, denklem 3 kullanılarak hesaplanabilir.

Hidrojen beslemesi, polimerde arzu edilen bir eriyik akış hızına (veya moleküler ağırlığa) ulaşacak şekilde ayarlanır. Uygun şekilde hidrojen beslemesi, reaksiyon karışımı içerisinde hidrojen-propilen oranını sabit tutacak şekilde kontrol edilir. Gerçek oran, katalizöre ve ayrıca polimerizasyonun tipine bağlıdır. Oranın 0.1 ila 3.0 mol/kmol, tercihen 0.2 ila 2.0 mol/kmol ve en fazla tercihen de 0.3 ila 1.5 mol/kmol aralığında tutulmasıyla gaz fazında polimerizasyonda iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Komonomer, etilen ve 4 ila 8 karbon atomlu alfa-olefinler arasından

seçilir. Üçüncü polimerizasyon kademesinde kullanılan komonomer, önceki polimerizasyon kademelerinde kullanılan komonomer ile aynı veya bundan farklı olabilir. Tercihen bütün polimerizasyon kademelerinde aynı komonomer kullanılır. Etilen, komonomer olarak çok uygun şekilde kullanılır. Üçüncü polimerizasyon kademesindeki komonomer içeriği, çok modlu propilen kopolimeri (U)'da arzu edilen komonomer içeriğini elde edecek şekilde kontrol edilir. Tipik olarak çok modlu propilen kopolimeri (U), yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibi komonomerden türetilmiş birimler ve propilen birimleri ihtiva eder. Çok modlu propilen kopolimeri (U)'daki komonomer birimleri içeriği, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'teki komonomer birimleri içeriğinden yüksektir. Tercihen propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'teki komonomer birimleri içeriğinin çok modlu propilen kopolimeri (U)'daki komonomer birimleri içeriğine oranı, C_X/C_U, ki burada hem C_X hem de C_U, mol olarak % cinsinden ifade edilir, 0.50 ila 0.96 arasındadır.

Propilen kopolimer kompozisyonu (X) için yukarıda müzakere edildiği gibi, propilen kopolimeri (Y)'nin komonomer içeriği, direkt olarak ölçülemez. Bunun yerine, yukarıdaki denklem 3 kullanılarak hesaplanabilir. Bu durunda bileşen 1, propilen kopolimeri kompozisyonu (X)'tir; bileşen 2, propilen kopolimeri (Y)'dir ve son harman, çok modlu propilen kopolimeri (U)'dur. Propilen kopolimeri (Y) içerisindeki komonomer birimleri içeriği, yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibidir. Komonomerin propilene molar oranı tercihen 50 ila 500 mol/kmol, tercihen 100 ila 350 mol/kmol ve en fazla tercihen de 150 ila 300 mol/kmol arasındadır. Çok modlu propilen kopolimeri (U), yukarıda veya istemlerde tanımlandığı gibi

propilen kopolimeri kompozisyonu (X) ve propilen kopolimeri (Y) içerir. Üçüncü polimerizasyon kademesi tercihen yukarıda tarif edildiği gibi akışkan yataklı gaz fazında bir reaktörü içerisinde gerçekleştirilir.

Üçüncü kademe, 60 ila 100°C, tercihen 65 ila 90°C ve en fazla tercihen de 75 ila 85°C arasındaki bir sıcaklıkta çalıştırılır. Basınç uygun şekilde 10 ila 100 bar, tercihen 15 ila 30 bar ve en fazla tercihen de 19 ila 25 bar arasındadır.

Ekstrüzyon:

polimerin son polimerizasyon kademesinden çıkarılmış olduğu durumda bu tercihen polimerden rezidual hidrokarbonların çıkması için proses adımlarına tabi tutulur. Bu tür prosesler, bu konuda iyi bilinir ve bunlar, basınçla indirgeme adımları, temizleme adımları, soyma adımları, özümleme adımları ve benzerini içerebilir. Farklı adımların kombinasyonları da mümkündür. Rezidual hidrokarbonlar çıkarıldıktan sonra ikinci propilen kopolimeri kompozisyonu tercihen bu konuda iyi bilindiği üzere katkı maddeleri ile karıştırılır. Bu tür katkı maddeleri arasında antioksidanlar, proses stabilizerleri, nötralize ediciler, yağlama ajanları, çekirdeklendirme ajanları, pigmentler ve benzeri yer alır. polimer partikülleri daha sonra bu konuda iyi bilindiği üzere peletler halinde ekstrüde edilir. Tercihen ekstrüzyon adımı için birlikte dönen ikiz vidalı ekstrüder kullanılır. Bu tür ekstrüderler, örneğin Coperion (Werner & Pfleiderer) ve Japan Steel Works tarafından üretilir.

Buluşun öğesi:

Ayrıca mevcut buluş, mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonu içeren bir öğe ile de ilgilidir.

Tercih edilen bir düzenekte öğe, buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu içeren kalıplanmış bir öğe, tercihen enjeksiyonlar kalıplanmış veya üflenerek kalıplanmış bir öğe, en fazla tercihen de enjeksiyonla kalıplanmış bir öğe, ekstrüde edilmiş bir öğe, tercihen bir boru arasından seçilir. Kalıplanmış öğe, ambalaj malzemeleri, örn., kutular, evle ilgili öğeler, termo-şekillendirilebilir öğeler, endüstriyel kullanım için öğeler, vb. dahil olmak üzere sahada iyi bilinen her kalıplama uygulamasına yönelik olabilir. Buluşa ait tercih edilen öğe, kalıplanmış bir öğe, özellikle enjeksiyonla kalıplanmış bir öğedir, daha tercihen adı geçen IM öğe, boru uygulamaları için bir teçhizattır.

Bir boru teçhizatı gibi buluşa ait kalıplanmış öğe tercihen buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonundan oluşur.

Buluşa ait boru, buluşa ait çok modlu polipropilen kompozisyonu içeren, tercihen bundan oluşan en az bir tabaka içerir.

Buluşa ait Kalıplanmış bir Öğenin Uretimi:

Buluşa ait kalıplanmış öğe, bu konuda bilinen yöntemler ve ekipman kullanılarak mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonundan üretilebilir. Bu yüzden tercih edilen bir yönteme göre çok modlu polipropilen kompozisyonu, klasik kalıplama

ekipmanı kullanılarak klasik bir şekilde, arzu edilen bir öğe, tercihen bir boru teçhizatı biçiminde kalıplanır, tercihen enjeksiyonla kalıplanır veya üflenerek kalıplanır, daha tercihen enjeksiyonla kalıplanır.

Buluşa ait boru üretimi:

Borular, bu konuda bilinen yöntemlere göre mevcut buluşa göre çok modlu polipropilen kompozisyonundan üretilebilir. Bu yüzden tercih edilen bir yönteme göre çok modlu polipropilen kompozisyonu, bir halkalı kalıptan arzu edilen bir iç çapa kadar ekstrüde edilir, daha sonra çok modlu polipropilen kompozisyonu soğutulur.

Boru ekstrüderi tercihen nispeten düşük sıcaklıkta çalışır ve böylelikle aşırı ısı birikiminden kaçınılmalıdır. Boy-çap oranı L/D, 15'in üzerinde, tercihen en az 20 ve özellikle en az 25 olmakla yüksek olan ekstrüderler tercih edilir. Modern ekstrüderlerin L/D oranı tipik olarak yaklaşık 30 ila 35 arasındadır.

Polimer eriyik, uçtan beslemeli yada yandan beslemeli bir konfigürasyonda düzenlenmiş olabilen bir halkalı kalıp içerisinden ekstrüde edilir. Yandan beslemeli kalıplara sıklıkla ekstrüderinkine paralel eksen monte edilir ki bu, ekstrüdere bağlantıda dik açıyla dönüş gerektirir. Yandan beslemeli kalıpların avantajı, mandrelin kalıp içinden uzatılabilmesidir ve bu, örneğin, soğuk su borularının mandrele kolay erişmesini sağlar.

Plastik eriyik kalıptan ayrıldıktan sonra bu, doğru çapa gelecek şekilde kalibre edilir. Bir yöntemde ekstrüdat, bir metal tüp (kalibrasyon

manşonu) içerisine yönlendirilir. Ekstrüdatın iç kısmına basınç uygulanır ve böylelikle plastik, tüpün çeperine doğru bastırılır.

Bir başka yönteme göre kalıptan ayrılan ekstrüdat, ortasında delikli bir bölüm olan bir tüp içerisine yönlendirilir. Boruyu, ebatlandırma bölmesinin çeperlerine yaslı tutmak için delikten hafif bir vakum çekilir.

Ebatlandırıldıktan sonra boru, tipik olarak boyu yaklaşık 5 metre veya daha uzun olan bir su banyosu içerisinde soğutulur.

Belirleme Yöntemleri

a) Eriyik Akış Hızı

Eriyik akış hızı (MFR), ISO 1133'e göre belirlenir ve her 10 dakikada g cinsinden gösterilir. MFR, polimerin akışkanlık ve böylelikle işlenebilirliğinin bir göstergesidir. Eriyik akış hızı ne kadar yüksekse polimerin viskozitesi o kadar düşüktür. Polipropilenin 230°C'lik bir sıcaklıkta ve 2.16 kg'lik bir yükte MFR_2'si.

Eriyik endeksi MFR_2'nin burada aşağıdaki karıştırma kuralını (denklem) izlediği varsayılır:

$$MI_b = \left(w_1 \cdot MI_1^{-0.0965} + w_2 \cdot MI_2^{-0.0965}\right)^{-\frac{1}{0.0965}} \quad \text{(Denklem 1)}$$

Buradaki w, karışım içerisindeki bileşenin ağırlık fraksiyonudur; MI, eriyik endeksi MFR_2'dir ve b, 1 ve 2 alt simgeleri, ayrı ayrı karışım, bileşen 1 ve bileşen 2'ye karşılık gelir.

b) Yoğunluk

Polimerin yoğunluğu, EN ISO 1872-2'ye göre hazırlanmış (Şubat 2007) kompresyonla kalıplanmış örnek üzerinde ISO 1183-1:2004 Yöntem A'ya göre ölçüldü ve kg/m^3 cinsinden verildi.

c) Komonomer içeriği

Komonomer içeriği, temel tahsis, bu konuda iyi bilinen bir şekilde ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi vasıtasıyla kalibre edildikten sonra kantitatif Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile belirlendi. İnce filmler, 100-500 mikrometre arasındaki bir kalınlığa kadar preslenir ve spektrumlar, transmisyon modunda kaydedilir.

Spesifik olarak bir polipropilen-ko-etilen kopolimerinin etilen içeriği, kantitatif bantların 720-722 ve 730-733 cm^{-1}'de bulunan taban çizgisi düzeltilmiş pik alanı kullanılarak belirlenir. Spesifik olarak bir polipropilen kopolimerinin buten veya heksen içeriği, kantitatif bantların 1377-1379 cm^{-1}'de bulunan taban çizgisi düzeltilmiş pik alanı kullanılarak belirlenir. Kantitatif sonuçlar, film kalınlığına gönderme yapılarak elde edilir.

Komonomer içeriğinin burada aşağıdaki karıştırma kuralını (denklem 2) izlediği varsayılır:

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad \text{(denklem 2)}$$

Buradaki C, ağırlığa göre % cinsinden komonomer içeriğidir; w, karışım içerisindeki bileşenin ağırlık fraksiyonudur ve b, 1 ve 2 alt simgeleri, ayrı ayrı genel karışıma, bileşen 1 ve bileşen 2'ye karşılık gelir.

Bu konuda uzman kişilerce iyi bilindiği üzere ikili bir kopolimer içerisindeki ağırlık bazında komonomer içeriği, aşağıdaki denklem kullanılarak mol bazında komonomer içeriğine dönüştürülebilir

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad \text{(Denklem 3)}$$

buradaki c_m, kopolimer içerisindeki komonomer birimlerinin mol fraksiyonudur; c_w, kopolimer içerisindeki komonomer birimlerinin ağırlık fraksiyonudur, MW_c, komonomerin (örn., etilen) moleküler ağırlığıdır ve MW_m, ana monomerin (yani propilen) moleküler ağırlığıdır.

d) Ksilen Soğuk Çözülebilirleri

Ksilen soğuk çözülebilirleri (XCS, ağırlığa göre %) içeriği, 25°C'de ISO 16152; birinci baskı; 2005-07-01'e göre belirlendi.

Ksilen çözülebilir polimer içeriğinin burada aşağıdaki karıştırma kuralını (denklem 4) izlediği varsayılır:

$$XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad \text{(Denklem 4)}$$

Buradaki XS, ağırlığa göre % cinsinden ksilen çözülebilir polimer içeriğidir; w, karışım içerisindeki bileşenin ağırlık fraksiyonudur ve b, 1 ve 2 alt simgeleri, ayrı ayrı genel karışıma, bileşen 1 ve bileşen 2'ye karşılık gelir.

e) Eğilme Katsayısı

Eğilme katsayısı, ISO 178'e göre belirlendi. 80 x 10 x 4.0 mm^3 (boy x en x kalınlık) ebadında test örnekleri, EN ISO 1873-2'ye göre enjeksiyonlu kalıplama yoluyla hazırlandı. Destekler arasındaki mesafenin uzunluğu, 64 mm idi ve test hızı, dakikada 2 mm ve kuvvet, 100 N idi.

f) Akma sınırındaki Çekme gerilmesi, Akma sınırındaki Çekme dayanımı

Akma sınırındaki çekme gerilmesi ve akma sınırındaki çekme dayanımı, test örneği ISO 527-2:1996 tip 1A kalıplanmış örnek üzerinde ISO 527-1:1996 ve ISO 527-2:1996'ya göre belirlendi; Enjeksiyonlu kalıplama, ISO 1873-2:2007'ye göre yapıldı.

g) Charpy Çentikli Darbe Mukavemeti

Charpy çentikli darbe mukavemeti (Charpy NIS), test örneği ISO 527-2:1996 tip 1A'dan kesilmiş 80x10x4mm ebatlarında çentikli örnek üzerinde ISO 179-1:2000'e göre belirlendi. ISO 179-1/1eA:2000'e göre çentikli darbe örneği kullanıldı. Test sıcaklığı, 23°C'de Charpy

NIS için 23±2°C ve 0°C'de Charpy NIS için 0±2°C'dir. Enjeksiyonlu kalıplama, ISO 1873-2:2007'ye göre yapıldı.

h) Kristalleşme Sıcaklığı, Erime Sıcaklığı

Kristalleşme sıcaklığı T_c ve erime sıcaklığı T_m, ISO 11357-3:1999'a göre 3 ± 0.5 mg'lik örnekler üzerinde bir Mettler TA820 diferansiyel tarama kalorimetrisi aleti (DSC) ile ölçüldü. Kristalleşme sıcaklığı, dakikada 10°C soğutma ve 30°C ile 225°C arasındaki ısıtma taramaları sırasında elde edildi.

Kristalleşme sıcaklıkları, adı geçen piklerin eksotermlerinin pikleri olarak alındı.

Erime sıcaklıkları, endotermlerin pikleri olarak alındı.

i) Moleküler ağırlık dağılımı MWD, Mw, Mn ve Mz

Ağırlıklı ortalama moleküler ağırlık Mw ve moleküler ağırlık dağılımı (MWD = Mw/Mn; buradaki Mn, sayısal ortalama moleküler 10 ağırlıktır ve Mw, ağırlıklı ortalama moleküler ağırlıktır), ISO 16014-1:2003 ve ISO 16014-4:2003'e dayanan bir yöntemle ölçülür. Refraktif endeks detektörü ve çevrim içi viskosimetre ile donatılmış bir Waters Alliance GPCV 2000 enstrümanı, TosoHaas'tan 3x TSK-jel kolonu (GMHXL-HT) ve solvent olarak 1,2,4-triklorobenzen (TCB, 200 mg/L 15 2,6-Di tert butil-4-metilfenol ile stabilize edilmiş) ile 145°C'de ve dakikada 1 ml'lik bir sabit akış hızında kullanıldı. Analiz başına 216.5 µl örnek çözeltisi enjekte edildi. Kolon seti, 0.5

kg/mol ila 11 500 kg/mol aralığında 19 adet dar MWD polistiren (PS) standardı ve iyi karakterize edilmiş geniş polipropilen standartlarından oluşan bir set ile göreli kalibrasyon kullanılarak kalibre edildi. 20 Bütün örnekler, 5 - 10 mg arasında polimerin 10 ml (160°C'de) stabilize edilmiş TCB (mobil fazla aynı) içinde çözündürülmesi ve GPC enstrümanı içerisine örneklenmeden önce 3 saat süreyle sürekli çalkalanarak tutulması suretiyle hazırlandı.
PP durumunda sabitler şunlardır: PP için K: 19 x10^{-3} ml/g ve a: 0.725.

j) Reolojik parametreler, Polidispersite Endeksi

Polimer eriyiklerin dinamik kesme ölçümleriyle karakterizasyonu, ISO standartları 6721-1 ve 6721-10 ile uyumludur. Ölçümler, 25 mm'lik bir paralel plaka geometrisi ile donatılmış bir Anton Paar MCR501 gerilme kontrollü döner reometre üzerinde yapıldı. Ölçümler, kompreslemeyle kalıplanmış plakalar üzerinde, nitrojen atmosferi kullanılarak ve germe, lineer viskoelastik rejim içerisinde ayarlanarak alındı. Salınımlı kesme testleri, 190°C'de, 0.01 ile 600 rad/s arasında bir frekans aralığı uygulanarak ve 1.3 mm'lik bir boşluk ayarlanarak alındı.

Bir dinamik kesme deneyinde prob, sinüsoidal olarak değişken bir kesme zorlaması veya kesme geriliminde (ayrı ayrı zorlama ve gerilme kontrollü mod) homojen bir deformasyona tabi tutulur. Kontrollü bir zorlama deneyinde prob, şununla ifade edilebilen sinüsoidal zorlamaya tabi tutulur

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \qquad (6)$$

Uygulanan zorlamanın lineer viskoelastik rejim içerisinde olması durumunda sonuçta elde edilen sinüsoidal gerilme tepkisi, şununla verilebilir

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \qquad (7)$$

buradaki σ_0 ve γ_0, ayrı ayrı gerilme ve zorlama amplitüdleridir; ω, açısal frekanstır; δ, faz kaymasıdır (uygulanan zorlama ile gerilme tepkisi arasındaki kayıp açısı); t, süredir.

Dinamik test sonuçları tipik olarak birkaç farklı reolojik fonksiyon, yani kesme depolama katsayısı G', kesme kaybı katsayısı G", kompleks kesme katsayısı G*, kompleks kesme viskozitesi η*, dinamik kesme viskozitesi η', kompleksin faz dışı bileşeninin kesme viskozitesi η" ve şu şekilde ifade edilebilen kayıp tanjantı tan η vasıtasıyla ifade edilir:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\cos\delta \text{ [Pa]} \qquad (8)$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}\sin\delta \text{ [Pa]} \qquad (9)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \qquad (10)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \qquad (11)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \qquad (12)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \qquad (13)$$

Depolama katsayısı (G'), kayıp katsayısı (G"), kompleks katsayısı (G*) ve kompleks viskozitesi (η*) değerleri, frekansın (ω) bir fonksiyonu olarak elde edildi. Bu suretle örn., $\eta^*_{300\ rad/s}$ ($eta^*_{300\ rad/s}$), 300 rad/s'lik frekansta kompleks viskozitesini bir kısaltması olarak kullanılır ve $\eta^*_{0.05\ rad/s}$ ($eta^*_{0.05\ rad/s}$), 0.05 rad/s'lik frekansta kompleks viskozitesinin bir kısaltması olarak kullanılır.

Kayıp tanjantı tan (delta), verilen bir frekansta kayıp katsayısı (G") ve depolama katsayısının (G') oranı olarak tanımlanır. Bu suretle örn., $tan_{0.05}$, kayıp katsayısı (G") ve depolama katsayısının (G') 0.05 rad/s'deki oranının kısaltması olarak kullanılır ve tan_{300}, kayıp katsayısı (G") ve depolama katsayısının (G') 300 rad/s'deki oranının kısaltması olarak kullanılır.

Elastiklik dengesi $tan_{0.05}/tan_{300}$, kayıp tanjantı $tan_{0.05}$ ve kayıp tanjantı tan_{300}'ün oranı olarak tanımlanır.

Polidispersite endeksi PI, denklem 14 ile tanımlanır.

$$PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}, \quad \omega_{COP} = \omega\ for\ (G' = G'') \qquad (14)$$

buradaki, ω_{COP}, depolama katsayısı G'nün kayıp katsayısı G"'ye eşit olduğu açısal sıklık olarak belirlenen çaprazlama açısal frekanstır.

Değerler, Rheoplus yazılımıyla tanımlanan şekilde tek noktalı bir interpolasyon prosedürü vasıtasıyla belirlenir. Verilen bir G* değerine deney yoluyla ulaşılamayan durumlarda değer, öncekiyle aynı prosedür kullanılarak bir ekstrapolasyon vasıtasıyla belirlenir. Her iki durumda da (interpolasyon veya ekstrapolasyon) Rheoplus'tan "- y-

değerlerinin parametreden gelen x değerlerine interolate edilmesi" opsiyonu ve "logaritmik interpolasyon tipi" uygulandı.

Referanslar:

[1] Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11inci (1992), 1, 360-362

[2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Cilt 70, No. 3, sayfa 701-754, 1998.

k) Boru basınç testi

Basınç testi performansı, ISO 1167'ye göre ölçüldü. Bu testte bir örnek, su içinde su içerisinde 20°C yükseltilmiş sıcaklıkta 16 MPa'lık veya su içinde su içerisinde 95°C'lik bir sıcaklıkta 4.9 MPa'lık sabit dairesel (çember) gerilmeye maruz bırakılır. Başarısızlık süresi saat cinsinden kaydedilir. Testler, klasik boru ekstrüzyon ekipmanı üzerinde üretilmiş olan borular üzerinde yapıldı, boruların çapı, 32 mm ve çeper kalınlığı, 3 mm idi.

l) 0°'de Düşen ağırlık darbesi testleri

Ölçüm, spesifik bir düşme yüksekliği, sıcaklık, vurucu tipi ve ağırlık kullanılarak EN744-1995'e uygun şekilde yapıldı.

Koşullama Sıcaklığı: 0°C; Koşullama Periyodu: 60 dak.; Koşullama: havada; Vurucu: d25; Ağırlık: 0,25kg; Düşme yüksekliği: 100cm

Başarısızlık tipi kaydedildi.

m) ISO9854-1 ve 2:1994'e göre test borularından hazırlanmış örneklerden 0°C'de Charpy darbe ölçümü

Test örnekleri, borunun dışında hazırlanır. Test örneğinin ebadı, 120x15mm'dir. Uygulama standardındaki kriterler, ISO15874-2'ye göre %10'dan daha az başarısızlıktır.

Örnekler

a) Katalizör Preparasyonu

İlk önce 0.1 mol $MgCl_2$ x 3 EtOH, eylemsiz koşullar altında atmosferi basınçta bir reaktörde 250 ml dekan içerisinde süspanse edildi. Çözelti, -15°C'lik sıcaklığa kadar soğutuldu ve 300 ml soğuk $TiCl_4$ ilave edilirken sıcaklık, adı geçen seviyede tutuldu. Sonra bulamacın sıcaklığı, yavaş yavaş 20°C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta bulamaca, 0.02 mol dietilheksilfitalat (DOP) ilave edildi. Fitalat ilavesinden sonra sıcaklık, 90 dakika zarfında 135°C'ye çıkarıldı ve bulama, 60 dakika süreyle beklemeye bırakıldı. Sonra 300 ml daha $TiCl_4$ ilave edildi ve sıcaklık, 120 dakika süreyle 135°C'de tutuldu. Bundan sonra katalizör, sıvıdan filtre edildi ve 80°C'de 300 ml heptan ile altı kez yıkandı. Sonra katı katalizör filtre edildi ve kurutuldu. Katalizör ve bunun preparasyon konsepti, genel olarak, örn., patent yayınları EP 491 566, EP 591 224 ve EP 586 390'da tarif edilmektedir.

Buluş ait ait örnek IE1'in ve ayrıca Karşılaştırma Örneği CE1 trietilalüminyum (TEAL), disiklopentildimetoksisilan (DCPDMS)'nin donör (Do) olarak preparasyonu için yukarıda üretilen şekilde katalizör ve vinilsikloheksan (VCH), mineral yağ gibi bir yağ, örn., Technol 68 (kinematik viskozitesi 40°C'de 62-74 cSt) içerisine, Al/Ti, 3-4 mol/mol, Al/Do da 3-4 mol/mol olacak ve VCH/katı katalizör ağırlık oranı, 1:1 olacak miktarlarda ilave edildi. Karışım, 60 ila 65°C'ye kadar ısıtıldı ve reaksiyon karışımı içerisindeki reaksiyona girmemiş vinilsikloheksan içeriği, 1000 ppm'nin altında olana kadar reaksiyona girmeye bırakıldı. Nihai yağ-katalizör bulamacındaki katalizör konsantrasyonu, ağırlığa göre %10 ila %20 arasındaydı.

b) Buluşa ait Örnek IE1 ve Karşılaştırma Örneği CE1'in Polimerizasyonu

Buluşa ait Örnek IE1 ve Karşılaştırma Örneği CE1'in polimerizasyonu için polimerize edilmiş VCH içeren katalizör, propilen ile birlikte bir ön polimerizasyon reaktörüne beslendi. Bir kokatalizör olarak trietilalüminyum ve bir donör olarak da disiklopentildimetoksisilan kullanıldı. Polimerizasyon koşulları ve beslemeler, Tablo 1'de sıralanmıştır.

Ön polimerizasyon kademesinden gelen bulamaç, direkt olarak bir çevrim reaktörüne beslendi. Çevrim reaktörüne ayrıca propilen, hidrojen ve etilen de ilave edildi. Polimerizasyon koşulları ve beslemeler, Tablo 1'de sıralanmıştır.

Çevrim reaktöründen gelen bulamaç, doğrudan besleme hattı

vasıtasıyla, yani reaktörler arasında monomer parlaması olmaksızın bir gaz fazında reaktöre dahil edildi.

Propilen, etilen ve hidrojen, birinci gaz fazında reaktöre beslendi ve sonra ikinci bir gaz fazında reaktöre transfer edildi.

Polimerizasyon koşulları ve beslemeler, Tablo 1'de sıralanmıştır.

Buluşa ait Örnek IE1 ve Karşılaştırma Örneği CE1'in elde edilen son polimerlerindeki son Poli-VCH içeriği, 200 ppm veya daha azdı.

Karşılaştırma Örneği CE1'in preparasyonu, başka durumda 3üncü polimerizasyon kademesinin mevcut olmaması ve prosesin, Tablo 1'de gösterildiği gibi yürütülmesi dışında aynı yolla gerçekleştirildi.

a) Bileşik haline getirme

Buluşa ait Örnek IE1 ve Karşılaştırma Örneği CE1'in, gaz fazından reaktörden çıkan polipropilen resinleri (Tablo 1'de reaktör tozu olarak tanımlanır), klasik antioksidanlar ve Ca-stearat ile birlikte bileşik haline getirildi (Buluşa ait ve Referans Örnekler için aynı miktarlar kullanıldı) ve bir W&P ZSK 70 ikiz vidalı ekstrüder (Coperion) içerisinde, 240°C'lik bir eriyik sıcaklığı ve saatte 200 g'lik bir ekstrüder randımanında pelet haline getirildi.

Buluşa ait ve referans örneklerin polimer peletleri hazırlanarak örnekler, aşağıda sıralandığı gibi mekanik ve termal testler için test edildi veya kompozisyonların işlenebilirliğini test etmek için borular halinde ekstrüde edildi.

Tablo 1: Ornek CE1 ve IE1'in polimerizasyon koşulları

		Değer	Birim	CE1	IE1
Ön polimerizasyon dahil 1inci kademe	Ön polimerizasyon	Katalizör		Örneğe göre hem buluşa hem de karşılaştırma örneğine ait pVCH modifiye edilmiş katalizör için	
		Donör		Disiklopentilmetoksisilan	
		Cocat. feed	[g/t(C_3)]	200	740
		Donor feed	[g/t(PP)]	40	14
		T	[°C]	26	29
		P	[bar]	53	53
	Döngü	*T*	[°C]	68	70
		H_2/C_3	[mol/kmol]	0.14	2.0
		C_2/C_3	[mol/kmol]	12.2	7.8
		P	[bar]	53	50
	V	MFR_2	[g/10 dak.]	0.13	2.5
		XCS	[%ağr].	10	5.1
		C_2	[%ağr. (%mol)]	4.8 (7.0)	3.1 (4.6)
2nci kademe	Gbr1	*T*	[°C]	70	80
		H_2/C_3	[mol/kmol]	15	2.5
		C_2/C_3	[mol/kmol]	20.1	35
		P	[bar]	27	22
		Split: V:W		65:35	50:50
	W	MFR_2*	[g/10 dak.]	0.55	0.31
		XCS*	[%ağr].	2.8	7.0
		C_2*	[%mol]	1.9 (2.8)	4.1 (6.0)
	X	MFR_2	[g/10 dak.]	0.21	0.84
		XCS	[%ağr].		5.5
		C_2	[%ağr. (%mol)]	3.8 (5.6)	3.6 (5.3)
		MFR_2: X/V			0.34
		C_2: V/X			0.86
3üncü kademe	Gbr2	*T*	[°C]		65
		H_2/C_3	[mol/kmol]		1.7
		C_2/C_3	[mol/kmol]		175
		P	[bar]		17
		Split: (V+X):Y			93:7
	Y	MFR_2*	[g/10 dak.]		0.02
		XCS*	[%ağr].		>12
		C_2*	[%ağr. (%mol)]		19 (26)
	U**/Son	MFR_2	[g/10 dak.]	0.21	0.61
		XCS	[%ağr].	7.4	9.1
		C_2	[%ağr. (%mol)]	3.8 (5.6)	4.5 (6.6)
		MFR_2: U/X			0.73

Eğilme Katsayısı	[MPa]	790	894
NIS,Oda sıcaklığı	[kJ/m²]	41	68
NIS, 0°C	[kJ/m²]	8.0	9.9
Akma sınırındaki gerilme	[MPa]	29	25
Akma sınırındaki zorlama	[%]	13	13
T_M	[°C]	147	145
T_C	[°C]	115	117
PI	[Pa^{-1}]	4.1	3.6
Uretkenlik	[kg(PP/cat)]	33	46
Hız	[t/h]	38	50

* Değerler hesaplanmıştır.

** yukarıda tarif edildiği gibi (a) adımındaki bileşik haline getirme sonrasında son kompozisyon (U)'dan (=son çok modlu polipropilen kompozisyonu)'ndan ölçülen.

b) Boru testleri:

Test Borusu preparasyonu: Buluşa ait Örneğin polimeri, bir Reifenhauser 381-1-70-30 boru ekstrüderi kullanılarak borular halinde ekstrüde edildi. Ekstrüderden çıkış, saatte 46 ila 48 kg; eriyik basıncı, 180 ila 220 barg ve eriyik sıcaklığı, 180 ila 230°C idi. Aşağıdaki boru testleri A.-B'de değişken ebatlarda test boruları kullanıldı. Boru ebatları, her bir test A. ve B altında aşağıda verilmiştir.

Uretilmiş olan test borularında çekme, açıkça %5'ten azdı.

A. Basınç testi:

Buluşa ait örnek IE1'in polimerleri için çapı 32 mm ve çeper kalınlığı 3 mm olan test boruları hazırlandı.

Basınç testi performansı, ISO 1167'ye göre ölçüldü. Bu testte bir örnek, su içinde su içerisinde 20°C yükseltilmiş sıcaklıkta 16 MPa'lık

veya su içinde su içerisinde 95°C'lik bir sıcaklıkta 4.9 MPa'lık sabit dairesel (çember) gerilmeye maruz bırakılır. Başarısızlık süresi saat cinsinden kaydedilir. Testler, klasik boru ekstrüzyon ekipmanı üzerinde üretilmiş olan borular üzerinde yapıldı, boruların çapı, 32 mm ve çeper kalınlığı, 3 mm idi. Sonuçlar, Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2:

Örnek	IE1
20°C ve 16 MPa [h]'de basınç direnci	7

B. ISO9854-1 ve 2:1994'e göre test borularından hazırlanmış örneklerden 0°C'de Charpy darbe ölçümü

Buluşa ait örnek IE1'in polimerleri için çapı 32 mm ve çeper kalınlığı 4.4 mm olan test boruları hazırlandı.

Test parçası, borunun dışında hazırlandı. Test parçasının ebadı, 120x15mm'dir. Uygulama standardındaki kriterler, ISO15874-2'ye göre %10'dan daha az başarısızlıktır. Sonuçlar, aşağıdaki tablo 3'te verilmiştir:

Tablo 3: 0°C'de Charpy darbesi, çentik yok, destek aralığı 70mm; Tokmak 15Jul

Örnek	IE1
0°C'de Charpy darbesi, çentik yok [kJ/m^2]	Kırık yok

TARİFNAME İÇERİSİNDE ATIF YAPILAN REFERANSLAR

Başvuru sahibi tarafından atıf yapılan referanslara ilişkin bu liste, yalnızca okuyucunun yardımı içindir ve Avrupa Patent Belgesinin bir kısmını oluşturmaz. Her ne kadar referansların derlenmesine büyük önem verilmiş olsa da, hatalar veya eksiklikler engellenememektedir ve EPO bu bağlamda hiçbir sorumluluk kabul etmemektedir.

Tarifname içerisinde atıfta bulunulan patent dökümanları:

- WO 0068315 A **[0007]**
- EP 1183307 A **[0007]**
- WO 9924479 A, Borealis **[0008]**
- WO 2006010414 A **[0009]**
- WO 2003016553 A **[0010]**
- EP 885926 A **[0011]**
- EP 1028984 A **[0107]**
- WO 8707620 A **[0108]**
- WO 9221705 A **[0108]**
- WO 9311165 A **[0108]**
- WO 9311166 A **[0108]**
- WO 9319100 A **[0108]**
- WO 9736939 A **[0108]**
- WO 9812234 A **[0108]**
- WO 9933842 A **[0108]**
- WO 9219659 A **[0112]**
- WO 9219653 A **[0112]**
- WO 9219658 A **[0112]**
- US 4347160 A **[0112]**
- US 4382019 A **[0112]**
- US 4435550 A **[0112]**
- US 4465782 A **[0112]**
- US 4473660 A **[0112]**
- US 4530912 A **[0112]**
- US 4560671 A **[0112]**
- GB 1580635 A **[0123]**
- US 4582816 A **[0128]**
- US 3405109 A **[0128]**
- US 3324093 A **[0128]**
- EP 479186 A **[0128]**
- US 5391654 A **[0128]**
- US 3374211 A **[0130]**
- EP 891990 A **[0130]**
- EP 1415999 A **[0130]**
- EP 1591460 A **[0130]**
- EP 1860125 A **[0130]**
- EP 887379 A **[0132]**
- EP 887380 A **[0132]**
- EP 887381 A **[0132]**
- EP 991684 A **[0132]**
- US 4933149 A **[0141]**
- EP 684871 A **[0141]**
- WO 2005087361 A **[0142]**
- US 4578879 A **[0142]**
- EP 600414 A **[0142]**
- EP 721798 A **[0142]**
- WO 2007025640 A **[0142]**
- US 4543399 A **[0142]**
- EP 699213 A **[0142]**
- WO 9425495 A **[0142]**
- EP 696293 A **[0142]**
- WO 0029452 A **[0143]**
- US 4621952 A **[0143]**
- EP 188125 A **[0143]**
- EP 250169 A **[0143]**
- EP 579426 A **[0143]**
- US 5026795 A **[0144]**
- US 4803251 A **[0144]**
- US 4532311 A **[0144]**
- US 4855370 A **[0144]**
- EP 560035 A **[0144]**
- EP 707513 A **[0144]**
- EP 491566 A **[0200]**
- EP 591224 A **[0200]**

• US 3242150 A **[0130]**
• EP 1310295 A **[0130]**
• EP 586390 A **[0200]**

Tarifnamede belirtilen patentleştirilmemiş literatür:

• CHEMICAL ABSTRACTS, 135861-56-2 **[0090]**
• CHEMICAL ABSTRACTS, 882073-43-0 **[0090]**
• CHEMICAL ABSTRACTS, 85209-91-2 **[0090]**
• CHEMICAL ABSTRACTS, 151841-65-5 **[0090]**
• **HANS ZWEIFEL.** Plastic Additives Handbook. 2001 **[0101]**
• **GELDART ; BAYENS.** The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds. Powder Technology, 1985, vol. 42 **[0142]**
• **GELDART.** Gas Fluidization Technology. J.Wiley & Sons, 1986, 17-18 **[0142]**
• Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers. Pure & Appl. Chem., 1998, vol. 70 (3), 701-754 **[0194]**
• **HEINO, E.L. ; LEHTINEN, A. ; TANNER J. ; SEPPÄLÄ, J. ; NESTE OY ; PORVOO, FINLAND.** Rheological characterization of polyethylene fractions. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th, 1992, vol. 1, 360-362 **[0194]**
• **HEINO, E.L. ; BOREALIS POLYMERS OY ; PORVOO, FINLAND.** The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995 **[0194]**