



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215125
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 210/16

(22) Přihlášeno 21 09 79

(21) [PV 6381-79]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 09 78
[117107/1978] Japonsko

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 15 10 84

(72)

Autor vynálezu

SUZUKI TAKESHI, CHIBA HIROMASA, YASUNAGA RYOHICHI a SEKINE
HIRONAKA, ICHIHARASHI (Japonsko)

(73)

Majitel patentu

CHISSO CORPORATION, OSAKA (Japonsko)

(54) Způsob přípravy modifikovaného polypropylenu

1

Vynález se týká způsobu přípravy modifikovaného polypropylenu kopolymerací propylenu s ethylenem v přítomnosti stereospecifického katalytického systému, který obsahuje jako jednu složku organohlinitou sloučeninu a jako další složku halogenid přechodného kovu, ve třech v sérii zařazených stupních. Takto získaný produkt si zachovává původní specifické vlastnosti krystalického polypropylenu a kromě toho je obohacen o nové žádané vlastnosti.

Výroba polymerů propylenu za použití stereospecifických katalyzátorů se v průmyslovém měřítku běžně provádí, přičemž takto získaný polypropylen se jako víceúčelová hmota používá v mnoha oborech. V závislosti na specifických požadavcích na materiál se polypropylen používá na jedné straně v oborech, které jsou běžné pro polyethylen, na druhé straně se však používá i v případech, které jsou odlišné od typických oblastí použití polyethylenu.

Vysoce krystalické polymery, získávané jako α -olefinové polymery z propylenu, vynikají relativně vysokým bodem tání, tvrdostí a pevností v tahu. Na druhé straně ovšem vykazují vysokou teplotu křehnutí a nízkou rázovou houževnatost. Polymery připravené z ethylenu mohou být oproti tomu použity v těch případech, kde je poža-

2

dována nízká teplota křehnutí. Nevýhodou ethylenových polymerů je však ve srovnání s polypropylenem malá tuhost a odolnost vůči vroucí vodě.

Pro zlepšení rázové houževnatosti a křehkosti za nízkých teplot u krystalického polypropylenu se používají modifikace elastomerů, které jsou představovány například ethylen-propylenovými kaučuky. Nevýhodou těchto modifikací je však snížení pevnosti svarů, nižší lesk a nižší tuhost.

Snížení křehkosti za nízkých teplot lze u krystalického polypropylenu dosáhnout známými postupy, které spočívají ve statistické nebo blokové kopolymeraci propylenu s dalšími olefiny, například s ethylenem. Nicméně v případě statistické kopolymerace propylenu s ethylenem je potlačení křehkosti za nízkých teplot nedostatečné a navíc dochází k výraznému snížení hodnot pevnosti v tahu. V případě blokových kopolymerů dochází na druhé straně k tomu, že se vzrůstajícím obsahem ethylenu v kopolymeru, kterým se zlepšuje rázová houževnatost za nízkých teplot, se zároveň snižuje tuhost a transparentnost v porovnání s polypropylenem a výrobní postup se stává obtížnějším vlivem amorfního polymeru. Jestliže se navíc zvyšuje průměrná molekulová hmotnost podílu ethylen-propylenového statistického ko-

polymeru za účelem zvýšení rázové houževnatosti polymeru za nízkých teplot, dochází k tomu, že v porovnání s propylenovým homopolymerem se dosahuje u hotových výrobků z tohoto kopolymeru mnohem nižšího lesku.

Ze shora uvedených důvodů byly pro zlepšení výsledných vlastností propylenových polymerů obsahujících jako komonomer ethylen učiněny pokusy v provedení třístupňové blokované kopolymerace.

V japonské zveřejněné patentové přihlášce č. 20621/1969 je například uveden postup kopolymerace propylenu s ethylenem za vzniku propylen-ethylenového blokovaného kopolymeru, který má vynikající rázovou houževnatost při nízkých teplotách a vysokou výtěžnost. Uvedený postup spočívá ve zvyšování obsahu ethylenu v blokovaných strukturních jednotkách příslušných kopolymerů v každém ze stupňů třístupňové kopolymerace. Obsah ethylenu se zvyšuje v pořadí od prvního stupně k druhému a od druhého stupně ke třetímu. Současně se však snižuje vznikající podíl odpovídajících blokovaných strukturních jednotek v pořadí od prvního stupně k druhému a od druhého stupně ke třetímu, aby se zabránilo tvorbě velkého množství amorfního polymeru, který je rozpustný v polymeračním rozpouštědle a který vzniká jako vedlejší produkt, a dále aby se též zabránilo značnému snížení krystalinity blokovaného kopolymeru.

Japonská zveřejněná přihláška 24 593/1974 uvádí způsob kopolymerace propylenu s ethylenem za vzniku blokovaného kopolymeru se zlepšenými vlastnostmi při namáhání rázem a v ohybu za použití dvojstupňové polymerace po vytvoření propylenového homopolymeru. Při uvedeném postupu se v druhém stupni používá vyššího reakčního poměru ethylenu k propylenu i většího množství reagujícího ethylenu než ve stupni první.

Japonská bezprůzkumová patentová přihláška 3094/1977 dále uvádí způsob kopolymerace ethylenu s propylenem za vzniku polymeru, jehož vlastnosti dosahují kvality polymerů získávaných šaržovitým způsobem kopolymerace, s vynikající reprodukovatelností. Postup podle této přihlášky spočívá v tom, že se v druhém stupni pracuje v podstatě bez přítomnosti vodíku a reakční poměr ethylenu k propylenu se zvyšuje tak, jak postupuje kopolymerace k tomuto stupni. Tím se získá blokový kopolymer, který má vysokou rázovou houževnatost a vysokou tuhost.

Cílem uvedeného vynálezu je navrhnout nový způsob blokované kopolymerace polypropylenu ve třech stupních, kterým by bylo možno získat produkt se zlepšenými vlastnostmi ve srovnání s krystalickým polypropylenem.

Podstata způsobu přípravy modifikovaného polypropylenu s obsahem ethylenu v rozmezí od 5 do 20 % hmotnostních, kopoly-

merací propylenu s ethylenem v přítomnosti stereospecifického katalytického systému, který obsahuje jako jednu složku organohlinitou sloučeninu a jako další složku halogenid přechodného kovu, která probíhá v sérii ve třech stupních, spočívá podle vynálezu v tom, že se v prvním stupni polymerace uvedený katalytický systém uvádí do styku buďto se samotným propylenem, nebo s propylenem a ethylenem v množství v rozmezí od 70 do 95 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost propylenu a ethylenu přiváděného ve třech uvedených stupních, přičemž obsah ethylenu v uvedené směsi propylenu a ethylenu je maximálně 2 % hmot., vztaženo na celkovou hmotnost směsi, v druhém stupni polymerace se reakční směs z prvního stupně uvádí do styku s propylenem a ethylenem v množství v rozmezí od 9 do 0,2 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost propylenu a ethylenu přiváděnou ve všech třech stupních, přičemž obsah ethylenu v uvedené směsi propylenu a ethylenu, přiváděné v tomto druhém stupni, se pohybuje v rozmezí od 20 do 90 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, a v třetím stupni polymerace se reakční směs z druhého stupně uvádí do styku s propylenem a ethylenem v množství v rozmezí od 21 do 4,8 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost propylenu a ethylenu přiváděnou ve všech třech stupních, přičemž obsah ethylenu v propylenu a ethylenu přiváděném v tomto třetím stupni se pohybuje v rozmezí od 80 do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, přičemž pořadí provedení druhého a třetího stupně je vzájemně zaměnitelné.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je obsah ethylenu ve směsi propylenu a ethylenu přiváděného v druhém stupni v rozmezí od 65 do 80 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost, a obsah ethylenu ve směsi propylenu a ethylenu přiváděného do třetího stupně se pohybuje v rozmezí od 20 do 75 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost.

Rovněž je výhodné, jestliže se polymerace v druhém stupni provádí při koncentraci vodíku v parní fázi, přítomné v polymerizačním systému, v rozmezí od 0 do 1,0 % molového. Podobně je výhodné, jestliže se polymerace v třetím stupni provádí při koncentraci vodíku v parní fázi, přítomné v polymerizačním systému, v rozmezí od 0 do 3,0 % molových.

Postupem podle vynálezu se získá produkt, u něhož byly výrazně zlepšeny nedostatky krystalického polypropylenu, tj. rázová houževnatost při nízkých teplotách, zejména při teplotách v rozmezí od 10 do 0 °C nebo nižších, a vysoká teplota křehnutí, aniž došlo ke zhoršení specifických vlastností krystalického polypropylenu, jako jsou tuhost, lesk atd. Propylenový kopolymer připravený způsobem podle vynálezu má dále lepší tokové

charakteristiky taveniny, čímž se zlepšuje i jeho zpracovatelnost a rozměrová stálost vstřikových výrobků, dále má vyvážené vlastnosti a může být vyráběn s přijatelnou výtěžností.

Při provádění postupu podle vynálezu se v prvním stupni polymerace získá propylenový polymer v množství odpovídajícímu 75 až 90 % hmot., vztaženo na hmotnost konečného modifikovaného polypropyleny, přičemž polymer obsahuje 2 % hmotnostní ethyleny nebo méně. V druhém stupni se připraví ethylen-propylenový statistický kopolymer (A), který má vnitřní viskozitu 12 dl/g nebo vyšší (měřeno v tetralinu při teplotě 135 stupňů Celsia), a obsah ethyleny je od 50 do 95 % hmotnostních, a v třetím stupni se připraví ethylen-propylenový statistický kopolymer (B), který má vnitřní viskozitu 9,5 dl/g nebo nižší (měřeno v tetralinu při teplotě 135 °C) a který je odlišný od dříve uvedeného ethylen-propylenového kopolymeru (A), přičemž obsah ethyleny v kopolymeru (B) je od 40 do 90 % hmotnostních.

Výsledkem je, že se podíl uvedeného ethylen-propylenového statistického kopolymeru (A) v celkovém množství uvedených ethylen-propylenových statistických kopolymerů (A) a (B) upraví na 4 až 30 % hmot. První stupeň výroby se provádí vždy jako první, ale pořadí druhého stupně se třetím je navzájem zaměnitelné.

Vynález je založen na poznatku, že jestliže se příslušné vnitřní viskozity statistických kopolymerů udržují v čase dvojestupňové statistické kopolymerace, která následuje po v podstatě homopolymeraci propyleny, na určitých hodnotách, získá se kopolymer, který má výhodnější fyzikální vlastnosti než kopolymery připravené běžnými postupy. Obsah ethyleny ve statických kopolymerech a podíl jednotlivých statistických kopolymerů je přitom proměnný.

Jak bylo uvedeno výše, vyrábí se podle vynálezu kopolymer ve třech stupních, přičemž v tomto postupu se v prvním stupni připraví propylenový polymer, který má obsah vodíku 2 % hmotnostní nebo nižší, a ve dvou následujících stupních po tomto prvním stupni se připraví ethylen-propylenový statistický kopolymer.

V prvním stupni postupu podle vynálezu se vyrobí propylenový homopolymer nebo propylen-ethylenový kopolymer, který má obsah vodíku 2 % hmotnostní nebo nižší. Pokud se týče kvantitativního podílu polymeru připraveného v prvním stupni, je nutné, aby tento podíl byl udržován na 70 až 90 % hmotnostních vzhledem k celkovému množství polymeru, získanému postupem podle vynálezu. Průměrná molekulová hmotnost polymeru vyrobeného v prvním stupni může být řízena například metodou s plyným vodíkem a obvykle se reguluje tato hodnota tak, aby index toku taveniny (označovaný dále jako η) se pohyboval v rozmezí od 0,5 do 100 dg/min. Jestliže se jako mono-

meru po polymeraci použije také ethyleny, získají se stejné výsledky. Ethylen se přitom může do reakce zavádět buď kontinuálně, nebo diskontinuálně. Jestliže obsah ethyleny v polymeru připraveném v prvním stupni je vyšší než 2 % hmotnostní, dojde ke značnému snížení tuhosti výsledného kopolymeru.

V druhém a třetím stupni, které následují po prvním stupni postupu podle vynálezu, se vyrobí ethylen-propylenové statistické kopolymery, přičemž se postupuje takovým způsobem, aby bylo dosaženo určitého obsahu ethyleny, dále požadovaného obsahu ethyleny ve výsledném získaném blokovém kopolymeru, požadovaného podílu dvou druhů statistických kopolymerů z jejich celkového množství a kromě toho i předem stanovených poměrů vnitřních viskozit, jejichž hodnoty se získají výpočtem podle následující rovnice:

Jestliže se vnitřní viskozita polymeru získaného při dokončení prvního stupně polymerace označí $(\eta)_1$ a odpovídající vnitřní viskozita blokových kopolymerů polymeru a statistických kopolymerů získaných po dokončení kopolymerace druhého a třetího stupně se označí $(\eta)_{1+2}$ a $(\eta)_{1+2+3}$, potom provedení kopolymerace určují hodnoty $(\eta)_2$ a $(\eta)_3$, které jsou zachyceny vztahem:

$$(W_1 + W_2) (\eta)_{1+2} = W_1 (\eta)_1 + W_2 (\eta)_2$$

$$(W_1 + W_2 + W_3) (\eta)_{1+2+3} =$$

$$= W_1 (\eta)_1 + W_2 (\eta)_2 + W_3 (\eta)_3$$

$$W_1 + W_2 + W_3 = 1$$

přičemž ve výše uvedených rovnicích znamenají:

W_1 , W_2 a W_3 hmotnostní podíly polymeru nebo kopolymerů, které jsou nerozpustné v polymeračním rozpouštědle a byly připraveny v prvním, druhém a třetím stupni, resp. ve výsledném připraveném kopolymeru, který je nerozpustný v polymerizačním rozpouštědle, a

$(\eta)_2$ a $(\eta)_3$ jsou vypočtené hodnoty pro kopolymery připravené v druhém a třetím stupni.

Hodnoty $(\eta)_2$ a $(\eta)_3$ uváděné ve vynálezu nejsou používány ve stejném smyslu jako v rovnici:

$$(\eta) = K \cdot M^a$$

ve které znamená

K a a konstanty a

M je molekulová hmotnost vysokomolekulárního podílu, která se obvykle používá pro zjišťování molekulové hmotnosti polymeru, ale slouží jako vodítko pro průběh kopolymerace.

Vnitřní viskozita [měřeno v tetralinu při teplotě 135 °C, přičemž uváděné hodnoty jsou v jednotkách dl/g a viskozita bude dá-

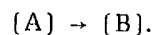
le označována jako $[\eta]$ statistického kopolymeru, který byl připraven v druhém stupni (nebo v třetím stupni) je ta, která byla vypočtena pro polymer, který se získá po dokončení stupně, a který je nerozpustný v polymerizačním rozpouštědle. Jelikož je příprava kopolymeru o vysoké molekulové hmotnosti při této kopolymeraci důležitá z hlediska vlastností polymeru při nízkých teplotách a z hlediska tokových vlastností taveniny při zpracování, je třeba regulovat proces polymerace tak, aby bylo možno dosáhnout předem určené hodnoty $[\eta]$, a to v nepřítomnosti vodíku, který se běžně používá pro úpravy molekulové hmotnosti, nebo v přítomnosti malých množství vodíku, která se přidávají do monomeru určeného pro kopolymeraci. Jestliže se kopolymer připraví bez použití vodíku, vykazuje výsledný polymer vynikající rázovou houževnatost za nízkých teplot. Je výhodné, aby obsah ethylenu ve statistických ethylen-propylenových kopolymerech získaných v tomto stupni ležel v rozmezí od 50 do 95 % hmotnostních, nejlépe v rozmezí od 70 do 90 % hmotnostních. Tento obsah ethylenu je důležitý z hlediska rázové houževnatosti výsledného produktu za nízkých teplot. Hmotnostní přírůstek kopolymeru získaného v tomto stupni leží při výhodném provedení postupu podle vynálezu v rozmezí od 4 do 30 % hmotnostních, a nejvýhodněji je to v rozmezí od 8 do 25 % hmotnostních, vztaheno na celkový součet tohoto přírůstku a hmotnostního přírůstku kopolymeru, který se získá v následujícím stupni. Jestliže je hmotnostní přírůstek v tomto stupni nižší než 4 % hmotnostní, není zvýšení rázové houževnatosti výsledného produktu za nízkých teplot tak výrazné. Jestliže převyší hmotnostní přírůstek v tomto stupni 30 % hmotnostních, je zlepšení lesku vstřikovaného výrobku nedostatečné v případě, že kopolymer (A) se připraví v druhém stupni a kopolymer (B) se připraví v třetím stupni. Ke zlepšení lesku však v tomto případě dojde tehdy, když se kopolymer (B) připraví v druhém stupni a kopolymer (A) v třetím stupni.

V třetím stupni (nebo v druhém stupni) se proces kopolymerace řídí tak, aby hodnota $[\eta]$ ethylen-propylenového kopolymeru byla 9,5 nebo nižší, ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je tato hodnota 9,0 nebo nižší. Tyto hodnoty jsou důležité z hlediska lesku. Jestliže hodnota $[\eta]$ převyší 9,5, je zlepšení lesku u výrobků zhotovených vstřikováním nedostatečné. Ve výhodném provedení podle vynálezu tvoří obsah ethylenu v kopolymeru získaném v tomto stupni 40 až 90 % hmotnostních, zejména je tento obsah v rozmezí od 50 do 80 % hmotnostních. Jestliže je obsah ethylenu v kopolymeru tohoto stupně nižší, než je spodní mez uvedeného intervalu, nebo jestliže je vyšší, než je jeho horní mez, je zvýšení rázové houževnatosti výsledného

polymeru při nižších teplotách nedostatečné. Ne druhé straně je z hlediska lesku a zatékavosti do spirály výhodné provést kopolymeraci tak, aby hodnoty $[\eta]^2$ a $[\eta]^3$ byly navzájem značně odlišné.

Obsah ethylenu v celkovém množství výsledného polymeru, který byl vyroben postupem podle vynálezu, tvoří ve výhodném provedení postupu 5 až 20 % hmotnostních, zejména se toto množství pohybuje v rozmezí od 8 do 15 % hmotnostních. Jestliže je obsah ethylenu ve výsledném polymeru nižší než 5 % hmotnostních, je zvýšení rázové houževnatosti za nízkých teplot nedostatečné. Jestliže je obsah ethylenu vyšší než 20 % hmotnostních, snižuje se tuhost.

Jak již bylo dříve uvedeno, je při statistické kopolymeraci ethylenu s propylenem podle vynálezu možno namísto přípravy kopolymeru (A) v druhém stupni a přípravy kopolymeru (B) v třetím stupni vyrobit kopolymer (B) v druhém stupni a potom připravit kopolymer (A) v třetím stupni. Z hlediska zvýšení rázové houževnatosti výsledného kopolymeru za nízkých teplot je nicméně výhodné použít dříve uvedeného sledu:



Jak již bylo uvedeno v souvislosti se stereospecifickým katalyzátorem pro polymeraci a kopolymeraci podle vynálezu, používají se v postupu podle vynálezu katalyzátory, které obsahují jako jednu složku organickou sloučeninu hliníku a jako další složku halogenid přechodného kovu, to znamená Zieglerovské katalyzátory používané pro výrobu izotaktického polypropylenu. Jako příklad takového katalyzátoru je možno uvést kombinaci alkylhliníku nebo halogenidu alkylhliníku s chloridem titanitým.

Co se týká chloridu titanitého, může se použít například chlorid titanitý, který se připraví redukcí chloridu titaničitého kovovým titanem nebo vodíkem, redukcí chloridu titaničitého kovovým hliníkem nebo dalším mletím vznikající zredukované látky, nebo je možno použít chlorid titanitý vzniklý redukcí chloridu titaničitého pomocí organokovové sloučeniny, jako jsou organické sloučeniny hliníku atd. Dále mohou být také použity sloučeniny získané úpravou takto připraveného chloridu titaničitého (nebo jeho směsí) pomocí sloučenin, které jsou donory elektronů, jako jsou ethery, ketony, estery, sloučeniny křemíku, sloučeniny dusíku atd. Navíc mohou být rovněž použity produkty reakce chloridu titaničitého s komplexními sloučeninami hořčíku.

Z organických sloučenin hliníku je možno použít v postupu podle vynálezu sloučeniny, které je možno vyjádřit následujícím vzorcem:

ve kterém

R znamená alkylovou skupinu, která obsahuje 1 až 8 atomů uhlíku v molekule, n je celé číslo od 1 do 3 a

X je atom halogenu.

Mezi takové sloučeniny patří například dimethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumchlorid, diethylaluminiumjodid, ethylaluminiumseskvichlorid, triethylaluminium atd. Tyto sloučeniny mohou být použity buď samostatně, nebo ve směsi.

Co se týče provedení samotného polymerizačního pochodu, je možno v postupu podle vynálezu použít jakékoliv suspenzní polymerace, při které se používá inertní rozpouštědlo, jako je propan, hexan, heptan atd., dále je možno použít polymerace prováděné v propyleny jako monomeru, polymerace prováděné v plynné fázi atd. Při statistické kopolymeraci ethyleny s propylenem v druhém a třetím stupni postupu podle vynálezu je výhodné použít polymerace v inertním rozpouštědle nebo polymerace v plynné fázi, a to z důvodu snazší regulace složení statistického kopolymeru.

Polymerace nebo kopolymerace v prvním stupni postupu podle vynálezu probíhá ve výhodném provedení při teplotách pohybujících se v rozmezí od teploty okolí do 90 °C a tlak při polymeraci nebo kopolymeraci se obvykle udržuje v rozmezí od 0 do 4 MPa. Polymerizační čas se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu pohybuje v rozmezí od 30 minut do 10 hodin.

Kopolymerace ethyleny s propylenem v druhém a třetím stupni postupu podle vynálezu probíhá ve výhodném provedení při teplotě pohybující se v rozmezí od 40 do 65 °C. Jestliže je polymerizační teplota vyšší než 65 °C, dochází k tomu, že se vytváří velká množství polymeru rozpustného v polymerizačním rozpouštědle. Při použití polymerizační teploty nižší než 40 °C dochází k horšímu odvádění polymerizačního tepla a snižuje se rychlost polymerace. Polymerizační tlak leží při výhodném provedení v rozmezí od 0 do 4 MPa a čas polymerace v rozmezí od jedné minuty do 7 hodin.

Postup podle vynálezu bude v dalším ilustrován pomocí příkladů provedení a srovnávacích příkladů.

Příklad 1

Do polymerizační nádoby o kapacitě 50 l, která byla propláchnuta dusíkem, bylo napaštěno 20 l normálního hexanu a dále byly přidány 4 g směsi chloridu titanitého, která byla získána smísením 8 g dimethylaluminiumchloridu a 4 g směsi chloridu titanitého. Tato směs byla připravena smísením tak zvaného A typu chloridu titani-

tého (produkt redukce chloridu titanitého kovovým hliníkem) s produktem reakce chloridu titanitého s etyléterem a následným rozemletím. Potom byl přidán vodík a teplota byla udržována na hodnotě 70 °C.

Do polymerizační nádoby byl poté zaveden propylen a byla provedena polymerizace. Tlak v polymerizační nádobě činil během reakce 1 MPa a polymerizační teplota byla 70 °C. Jakmile dosáhlo množství zreagovaného propyleny 5 kg, byl přívod monomeru uzavřen a nezreagovaný propylen byl vypláchnut. Potom byl v polymerizační nádobě udržován tlak 0,01 MPa a teplota 60 °C.

Kopolymerizace v druhém stupni byla provedena bez toho, že by se do polymerizační nádoby uváděl vodík, nebo s malým množstvím vodíku. Po naplnění plynou směsí etylénu s propylenem byly z nádoby vypláchnuty nezreagované monomery.

Kopolymerizace v třetím stupni byla provedena tak, že se do polymerizační nádoby dávkoval vodík, zatímco se uvnitř nádoby udržovala teplota na hodnotě 60 °C při nulovém přetlaku a potom plyná směs etylénu s propylenem při tlaku uvnitř nádoby 0,2 MPa. Nezreagované monomery byly vypláchnuty. Poté byl přidán jeden litr isobutylalkoholu a směs byla promíchávána po dobu 30 minut při teplotě 75 °C. Dále bylo do nádoby přidáno 50 ml vodního roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 20 % a míchání pokračovalo dalších 20 minut. Po přidání 5 l vody bylo provedeno dvojnásobné promývání a separace. Tím byla získána suspenze, ze které se po filtraci a vysušení obdržel kopolymer ve formě bílého prášku.

Výsledky analýzy polymeru a hodnoty jeho změřených fyzikálních vlastností jsou uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 1

V postupu podle tohoto srovnávacího příkladu byla polymerizace v prvním stupni provedena stejným způsobem jako v postupu podle příkladu 1. Kopolymerizace v druhém stupni se však prováděla po delší dobu než v příkladu 1 a kopolymerizace v třetím stupni nebyla provedena vůbec. Výsledky jsou zachyceny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 2

Kopolymer byl v postupu podle tohoto příkladu získán stejným způsobem jako v postupu podle příkladu 1, s výjimkou toho, že (η) kopolymeru připraveného v druhém stupni kopolymerizace bylo nižší, než jsou hodnoty odpovídající rozsahu udaném předmětným vynálezem. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

TABULKA 1

Kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer tlak	1 % hmotnostní MPa min	
kopolymerizace třetího stupně	polymerizační čas množství dodaného vodíku etylen/celkový monomer polymerizační čas	1 % hmotnostní min	
vnitřní viskozita (vypočtené hodnoty)	(η) ₁ (η) ₂ (η) ₃	dl/g dl/g dl/g	
třístupňová polymerizace			
Příklad 1—1	příklad 1—2	příklad 1—3	příklad 1—4
0	0	0,6	1,3
70	70	70	70
0,2	0,2	0,2	0,2
10	5	15	10
3,5	3,0	2,8	3,0
45	47	47	47
110	115	105	110
1,54	1,41	1,32	1,44
19,6	16,2	13,0	12,1
7,2	8,2	9,3	8,3
Obsah etylénu v kopolymeru vznikajícím v každém stupni (2) výsledný kopolymer	druhý stupeň třetí stupeň hmotnostní podíl polymerů vzniklých v každém ze stupňů obsah etylénu v celkovém polymeru (2) IT výsledného polymeru (3) rozpustný polymer (4)	% hmotnostní % hmotnostní % hmotnostní g/10 min % hmotnostní	
třístupňová polymerizace			
Příklad 1—1	příklad 1—2	příklad 1—3	příklad 1—4
82	78	81	78
65	67	67	67
83/2/15	85/1/14	83/3/14	82/2/16
11,4	10,2	11,8	12,3
7,5	6,8	7,2	5,8
4,3	4,8	4,5	4,7
Hodnoty fyzikálních vlastností	rázová houževnatost (23 °C) rázová houževnatost (—20 °C) (5) teplota křehnutí (6) lesk (7) tvrdost (8) modul pružnosti v ohybu (9) pevnost v tahu (10) zatékavost do spirály (11)	kg . cm/cm ² kg . cm/cm ² °C % škála R × 10 ³ MPa MPa mm	
třístupňová polymerizace			
příklad 1—1	příklad 1—2	příklad 1—3	příklad 1—4
13,5	12,8	13,1	13,8
8,3	8,0	7,5	7,7
—18	—16	—13	—10
78	79	68	77
92	94	92	93
1,25	1,25	1,25	1,25
28,5	28,5	28,5	28,5
110	101	95	95

215125

Kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer tlak polymerizační čas	1 % hmotnostní MPa min
kopolymerizace třetího stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer polymerizační čas	1 % hmotnostní min
vnitřní viskozita (vypočtené hodnoty)	$(\eta)_1$ $(\eta)_2$ $(\eta)_3$	dl/g dl/g dl/g
dvojstupňová polymerizace		
srov. příklad 1—1'	srov. příklad 1—2'	srov. příklad 1—3'
0,8 47 0,2 120 0,98 12,9 —	1,5 47 0,2 120 1,15 10,8 —	3,5 47 0,25 120 1,53 6,0 —
Obsah etylénu v kopolymeru vytvořeném v každém ze stupňů Výsledný kopolymer	druhý stupeň třetí stupeň hmotnostní podíl kopolymerů vytvořených v každém ze stupňů obsah etylénu v celkovém polymeru (2) IT výsledného polymeru (3) rozpustný polymer (4)	% hmotnostní % hmotnostní % hmotnostní g/10 min % hmotnostní
dvojstupňová polymerizace		
Srov. příklad 1—1'	srov. příklad 1—2'	srov. příklad 1—3'
70 — 83/17 11,9 7,4 4,6	68 — 84/16 10,9 7,2 4,1	71 — 80/20 14,2 6,5 7,5
Hodnoty fyzikálních vlastností	rázová houževnatost (23 °C) (5) rázová houževnatost (—20 °C) teplota křehnutí (6) lesk (7) tvrdost (8) modul pružnosti v ohybu (9) pevnost v tahu (10) zatékavost do spirály (11)	kg . cm/cm ² °C % škála R × 10 ³ MPa MPa mm
dvojstupňová polymerizace		
srov. příklad 1—1'	srov. příklad 1—2'	srov. příklad 1—3'
12,5 6,1 —14 51 91 1,25 27,5 90	10,6 5,8 —10 60 94 1,20 28 88	12,7 7,4 —7 75 83 1,05 26 85

215125

Kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1) tlak	1 % hmotnostní MPa
kopolymerizace třetího stupně	polymerizační čas množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1) polymerizační čas	min 1 % hmotnostní min
vnitřní viskozita (vypočtené hodnoty)	$(\eta)_1$ $(\eta)_2$ $(\eta)_3$	dl/g dl/g dl/g

třístupňová polymerizace (nízké η_2)

srov. příklad 2—1'	srov. příklad 2—2'	srov. příklad 2—3'
5,0	2,4	1,5
70	70	70
0,2	0,2	0,2
15	10	10
3,0	3,0	3,0
45	47	47
105	110	110
1,45	1,43	1,46
4,5	9,0	10,8
7,0	6,5	8,7

Obsah etylénu v kopolyměru vytvořeném v každém stupni (2)	druhý stupeň třetí stupeň	% hmotnostní % hmotnostní
výsledný získaný kopolymer	hmotnostní podíl polymerů vytvořených v každém stupni obsah etylénu v celkovém polymeru (2) IT výsledného polymeru (3) rozpustný polymer (4)	% hmotnostní % hmotnostní g/10 min % hmotnostní

třístupňová polymerizace (nízké η_2)

srov. příklad 2—1'	srov. příklad 2—2'	srov. příklad 2—3'
81	80	79
64	68	65
82/3/15	82/2/16	82/2/16
12,0	11,5	12,0
7,0	6,8	7,5
5,6	5,0	4,4

Hodnoty fyzikálních vlastností	rázová houževnatost (23 °C) (5) rázová houževnatost (—20 °C) teplota křehnutí (6) lesk (7) tvrdost (8) modul pružnosti v ohybu (9) pevnost v tahu (10) zatékavost do spirály (11)	kg . cm/cm ² kg . cm/cm ² °C % škála R × 10 ³ MPa MPa mm
-----------------------------------	---	--

třístupňová polymerizace (nízké η_2)

srov. příklad 2—1'	srov. příklad 2—2'	srov. příklad 2—3'
9,2	8,5	12,3
5,4	5,2	6,4
—2	—3	—6
78	78	75
90	93	93
1,20	1,25	1,25
28,5	28,0	28,5
89	88	90

Vysvětlivky k položkám v tabulce

(Význam termínů v tabulkách 2, 3 a 4 je stejný jako v tabulce 1.)

- (1) Hmotnostní poměr smísených monomerů, které se zavádějí do polymerizační nádoby.
- (2) Stanoveno metodou infračervené spektroskopie.
- (3) ASTM D-1238 (230 °C, 21,2 N).
- (4) Hmotnostní poměr {polymer rozpouštěný v polymerizačním rozpouštědle}/[(polymer nerozpustný v polymerizačním rozpouštědle + polymer rozpouštěný v polymerizačním rozpouštědle)].
- (5) Rázová houževnatost Izod, JISK-7110.
- (6) ASTM D-746.
- (7) ASTM D-523.
- (8) JIS K-7202.
- (9) JIS K-7203.
- (10) JIS K-7113.
- (11) Vstřikovací teplota 240 °C; vstřikovací tlak 4 MPa; teplota spirálové formy 50 °C.

Jak vyplývá z výsledků uvedených v tabulce 1, byly hodnoty lesku a rázové houževnatosti za nízkých teplot ve srovnávacích příkladech 1—1' a 1—2' nižší než v příkladu 1. V postupu podle srovnávacího příkladu 1—3' vzniklo větší množství rozpustného polymeru než v příkladu 1 a bylo též dosaženo nižších hodnot tuhosti než v příkladu 1. Ve srovnávacím příkladu 2 nebylo dosaženo horšího lesku než v příkladu 1, ale oproti příkladu 1 byly zjištěny horší vlastnosti z hlediska rázové houževnatosti za nízkých teplot (−20 °C) a teploty křehnutí. Dále došlo ke snížení hodnoty zatékavosti do spirály (vodítko pro posouzení tokových vlastností polymeru při zpracování), což bylo způsobeno kopolymerizací, při které došlo k vytvoření nižšího $(\eta)_2$, i když poměr etylénu k celkovému monomeru byl stejný jako v příkladu 1.

Již dříve bylo uvedeno, že hmotnostní přírůstek kopolymeru získávaného v druhém stupni (nebo v třetím stupni) leží v rozmezí od 4 do 30 % hmotnostních, vztaženo na tento celkový přírůstek a na hmotnostní přírůstek kopolymeru, který se získává v následujícím stupni:

V příkladu 1—1 tabulky 1 je například u položky „Hmotnostní poměr polymerů vzniklých v každém ze stupňů“ ve „výsledném polymeru“ uvedena hodnota „2“ a u dalšího přírůstku hodnota „15“, tj. $2/(2+15) = 11,8 \%$. Tato hodnota leží v intervalu 4 až 30 % hmotnostních.

Příklad 2

a srovnávací příklad 3

Kopolymery byly v postupu podle tohoto příkladu získány za stejných podmínek jako v příkladu 1, s výjimkou toho, že hmotnostní podíly kopolymerů připravených v druhém a třetím stupni byly rozdílné od příkladu 1. Výsledky jsou zachyceny v tabulce 2.

Příklad 3

a srovnávací příklad 4

Kopolymery byly podle tohoto příkladu připraveny za stejných podmínek jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že obsah etylénu byl v kopolymerech připravených v druhém stupni jiný než v příkladu 1. Výsledky jsou zachyceny v tabulce 2.

Srovnávací příklad 5

Kopolymery byly připraveny za stejných podmínek jako v příkladu 1, s výjimkou toho, že vypočtené hodnoty vnitřních viskozit $(\eta)_3$ kopolymerů připravených v třetím stupni byly rozdílné. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

TABULKA 2

kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1) tlak polymerizační čas	1 % hmotnostní MPa min
kopolymerizace třetího stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer polymerizační čas	1 % hmotnostní min
vnitřní viskozita	$(\eta)_1$ $(\eta)_2$ $(\eta)_3$	dl/g dl/g dl/g

druhý stupeň/třetí stupeň		poměr polymerů	
Příklad 2—1	příklad 2—2	srov. příkl. 3—1'	srov. příkl. 3—2'
0	0	0	0
70	70	70	70
0,2	0,3	0,2	0,2
10	10	5	50
2,8	2,8	3,8	3,5
45	45	45	45
110	110	115	70
1,85	1,82	2,10	1,90
22,8	25,7	18,3	17,3
9,0	9,1	6,7	7,6

Obsah etylénu v kopolymeru
vytvořeném v každém
ze stupňů (2)
výsledný kopolymer

druhý stupeň
třetí stupeň
hmotnostní podíl kopolymerů
vytvořených v každém stupni
obsah etylénu v celkovém
polymeru (2)
IT výsledného polymeru (3)

% hmotnostní
% hmotnostní

% hmotnostní
gram/10 min

druhý stupeň/třetí stupeň		poměr polymerů	
příklad 2—1	příklad 2—2	srov. příkl. 3—1'	srov. příkl. 3—2'
81	80	78	81
71	69	68	67
85/2,5/12,5	85/3,5/11,5	83/0,5/16,5	82/7,5/10,5
10,9	10,7	11,6	13,1
2,6	2,3	2,5	2,3

Hodnoty fyzikálních
vlastností

rázová houževnatost (23 °C)
(5)
rázová houževnatost (—20 °C)
(5)
teplota křehnutí (6)
lesk (7)
tvrdost (8)
modul pružnosti v ohybu (9)
pevnost v tahu (10)
zatékavost do spirály (11)

kg . cm/cm²

kg . cm/cm²

°C

%

škála R

× 10³ MPa

MPa

mm

Druhý stupeň/třetí stupeň		poměr polymerů	
příklad 2—1	příklad 2—2	srov. příkl. 3—1'	srov. příkl. 3—2'
21,3	19,7	14,0	18,9
10,4	9,6	7,1	9,4
—25	—27	—15	—25
70	65	76	54
93	94	90	91
1,25	1,25	1,25	1,20
28,5	28,5	28,0	27,5
85	80	65	70

kopolymerizace
druhého stupně

množství dodaného vodíku
etylén/celkový monomer
tlak

l
% hmotnostní
MPa

kopolymerizace
třetího stupně

polymerizační čas
množství dodaného vodíku
etylén/celkový monomer
polymerizační čas

min
l
% hmotnostní
min

vnitřní viskozita
(vypočtené hodnoty)

{ η }₁
{ η }₂
{ η }₃

dl/g
dl/g
dl/g

obsah etylénu v druhém stupni

příkl. 3—1	příkl. 3—2	příkl. 3—3	srov. př. 4—1'	srov. př. 4—2'
0	0	0	0	0
78	45	25	85	15
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
10	10	15	10	15
4,0	2,9	3,0	4,0	4,0
45	45	45	45	47
115	110	110	110	115
1,56	1,40	1,47	1,62	1,50
19,4	18,6	15,7	19,7	13,5
6,2	8,8	6,1	5,8	5,8
Obsah etylénu v kopoly- rech vytvořených v každém ze stupňů (2) výsledný kopolymer		druhý stupeň třetí stupeň hmotnostní podíl polymerů vytvořených v každém stupni (2) obsah etylénu ve výsledném polymeru (2) IT výsledného polymeru (3)		% hmotnostní % hmotnostní % hmotnostní % hmotnostní gram/10 min

obsah etylénu ve druhém stupni

příkl. 3—1	příkl. 3—2	příkl. 3—3	srov. příkl. 4—1'	srov. příkl. 4—2'
90	65	55	98	40
65	63	65	65	68
85/2/13	85/2/13	85/2/13	84/2/14	83/3/14
10,3	9,5	9,6	11,1	10,7
6,5	7,5	6,8	6,3	7,2
Hodnoty fyzikálních vlastností		rázová houževnatost (23 °C) (5) rázová houževnatost (—20 °C) teplota křehnutí (6) lesk (7) tvrdost (8) modul pružnosti v ohybu (9) pevnost v tahu (10) zatékavost do spirály (11)		kg . cm/cm ² kg . cm/cm ² °C % škála R × 10 ³ MPa MPa mm

obsah etylénu v druhém stupni

příkl. 3—1	příkl. 3—2	příkl. 3—3	srov. příkl. 4—1'	srov. příkl. 4—2'
11,7	12,6	12,5	9,5	11,8
7,0	8,4	8,3	6,3	5,7
—12	—15	—13	—6	—4
75	72	78	73	75
93	90	90	95	90
1,20	1,30	1,20	1,20	1,20
28,0	28,5	28,0	28,0	28,0
98	102	95	94	89

		srov. př. 5—1' η^3 srov. př. 5—2'		
kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)	l % hmot.	0,1 70	0 50
	tlak	MPa	0,2	0,2
	polymerizační čas	min	10	10
kopolymerizace třetího stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)	l % hmot.	1,0 50	0,5 50
	polymerizační čas	min	110	110
vnitřní viskozita (vypočtené hodnoty)	$(\eta)_1$	dl/g	1,16	0,95
	$(\eta)_2$	dl/g	16,0	18,8
	$(\eta)_3$	dl/g	11,9	13,4
obsah etylénu v kopolyměru	druhý stupeň	% hmot.	81	75
	třetí stupeň	% hmot.	72	70
vzniklém v každém ze stupňů (2)	hmotnostní podíl polymerů vytvořených v každém stupni			
výsledný kopolymer	obsah etylénu ve výsledném polymeru (2)	% hmot.	86/2/12 10,2	84/2/14 11,3
	IT výsl. polymeru (3)	g/10 min	6,4	6,0
hodnoty	rázová houževnatost (23 °C)	kg . cm/cm ²	11,5	12,0
fyzikálních	rázová houževnatost (—20 °C)	kg . cm/cm ²	7,5	8,2
vlastností	teplota křehnutí (6)	°C	—13	—16
	lesk (7)	%	56	48
	tvrdost (8)	škála R	92	91
	modul pružnosti v ohybu (9)	$\times 10^3$ MPa	1,25	1,25
	pevnost v tahu (10)	MPa	28,0	27,5
	zatékavost do spirály (11)	mm	93	87

Jak je zřejmé z výsledků zachycených v tabulce 2, bylo ve srovnávacím příkladu 3—1' dosaženo horších vlastností rázové houževnatosti (při 23 °C a —20 °C) a teploty křehnutí než v příkladu 2. Ve srovnávacím příkladu 3—2' bylo dosaženo nižších hodnot lesku než v příkladu 2. Polymer připravený podle srovnávacího příkladu 4 vykazoval nižší rázovou houževnatost (při —20 °C) a vyšší teplotu křehnutí než v příkladu 3. Ve srovnávacím příkladu 5 bylo dosaženo horších hodnot rázové houževnatosti (při —20 °C), teploty křehnutí a lesku než v příkladu 1.

Příklad 4

a srovnávací příklad 6

Kopolymery byly v postupu podle těchto příkladů připraveny za stejných podmínek jako v příkladu 1, rozdílný byl pouze obsah etylénu v kopolymerech připravených v třetím stupni. Výsledky jsou zachyceny v tabulce 3.

Příklad 5

a srovnávací příklad 7

Zde byly kopolymery získány za stejných podmínek jako v příkladu 1, různý byl pouze obsah etylénu ve výsledných kopolymerech nerozpustných v polymerizačním rozpouštědle. Výsledky jsou zachyceny v tabulce 3.

Příklad 6

a srovnávací příklad 8

Kopolymery byly v postupu podle těchto příkladů připraveny za stejných podmínek jako v příkladu 1, s výjimkou toho, že vypočtené hodnoty $(\eta)_2$ vnitřních viskozit kopolymerů získaných v druhém stupni byly sníženy a vypočtené hodnoty $(\eta)_3$ vnitřních viskozit kopolymerů získaných v třetím stupni byly zvýšeny. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

TABULKA 3

Kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)		1 % hmotnostní	
	tlak		MPa	
	polymerizační čas		min	
kopolymerizace třetího stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)		1 % hmotnostní	
	tlak		MPa	
	polymerizační čas		min	
vnitřní viskozity (vypočtené hodnoty)	{ η } ₁		dl/g	
	{ η } ₂		dl/g	
	{ η } ₃		dl/g	
obsah etylénu v třetím stupni				
příklad 4—1	příklad 4—2	příklad 4—2	srov. příkl. 6—1'	srov. příkl. 6—2'
0	0	0	0	0,5
70	70	70	70	65
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
10	10	10	10	10
2,5	4,1	4,5	2,0	4,0
20	70	85	10	92
0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
110	110	105	110	105
1,57	1,58	1,49	1,59	1,43
19,7	19,2	19,5	20,1	14,4
6,6	6,3	5,1	6,7	5,7
Obsah etylénu v kopolymeru vytvořeném v každém ze stupňů (2)	druhý stupeň třetí stupeň		% hmotnostní % hmotnostní	
výsledný kopolymer	hmotnostní podíl kopolymerů vytvořených v každém stupni			
	obsah etylénu v celkovém polymeru (2)		% hmotnostní	
	IT výsledného polymeru (3)		g/10 min	
	rozpustný polymer (4)		% hmotnostní	
obsah etylénu v třetím stupni				
příkl. 1—4	příkl. 4—2	příkl. 4—3	srov. příkl. 6—1'	srov. příkl. 6—2'
81	82	82	83	76
53	80	89	30	95
80/3/17	80/2/18	80/2/18	82/2/16	80/3/17
11,4	16,0	17,8	6,4	18,4
0,6	6,8	7,7	6,6	6,3
—	3,1		8,1	4,2
Hodnoty fyzikálních vlastností	rázová houževnatost (23 °C) (5)		kg . cm/cm ²	
	rázová houževnatost (—20 °C)		kg . cm/cm ²	
	teplota křehnutí (6)		°C	
	lesk (7)		%	
	tvrdost (8)		škála R	
	modul pružnosti v ohybu (9)		× 10 ³ MPa	
	pevnost v tahu (10)		MPa	
	zatékavost do spirály (11)		mm	
obsah etylénu v třetím stupni				
příkl. 4—1	příkl. 4—2	příkl. 4—3	srov. příkl. 6—1'	srov. příkl. 6—2'
12,5	13,7	12,8	9,3	7,6
7,5	8,9	8,2	5,2	4,5
—14	—23	—18	—2	—5
75	73	71	78	70
89	91	93	88	93
1,15	1,20	1,25	1,15	1,25
27,5	28,0	28,5	27,0	28,5
102	106	103	86	97

215125

Kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)	l	% hmotnostní	
	tlak	MPa		
	polymerizační čas	min		
kopolymerizace třetího stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)	l	% hmotnostní	
	tlak	MPa		
	polymerizační čas	min		
vnitřní viskozita (vypočtené hodnoty)	(η) ₁	dl/g		
	(η) ₂	dl/g		
	(η) ₃	dl/g		
obsah etylénu ve výsledném polymeru				
příkl. 5—1	příkl. 5—2	příkl. 5—3	srov. příkl. 7—1'	srov. příkl. 7—2'
0	0	0,5	0	0,5
55	60	60	55	65
1,0	0,3	0,2	0,1	0,2
10	10	10	5	20
3,5	5,0	6,0	3,5	5,0
45	45	70	45	47
0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
80	120	120	60	100
1,63	1,52	1,57	1,75	1,22
16,2	20,8	15,4	15,3	15,1
7,6	4,5	5,2	7,4	4,6

Obsah etylénu v kopolymeru
vytvořeném v každém
ze stupňů

druhý stupeň
třetí stupeň

% hmotnostní
% hmotnostní

Výsledný kopolymer

hmotnostní podíl polymerů
vytvořených v každém stupni
obsah etylénu ve výsledném
polymeru (2)
IT výsledného polymeru (3)
rozpustný polymer (4)

% hmotnostní
g/10 min
% hmotnostní

obsah etylénu ve výsledném
polymeru

příkl. 5—1	srov. příkl. 7—1'	příkl. 5—2	příkl. 5—3	srov. příkl. 7—2'
76	77	77	75	79
65	65	85	63	71
91/1/7	79/3/18	77/3/20	94/0,5/5,5	67/5/28
5,4	14,0	19,3	3,8	23,8
6,4	7,7	6,9	7,5	7,4
	5,5		2,6	10,6

Hodnoty fyzikálních
vlastností

rázová houževnatost (23 °C (5)
rázová houževnatost (—20 °C)
teplota křehnutí (6)
lesk (7)
tvrdost (8)
modul pružnosti v ohybu (9)
pevnost v tahu (10)
zatékavost do spirály (11)

kg . cm/cm²
kg . cm/cm²
°C
%
škála R
× 10³ MPa
MPa
mm

obsah etylénu ve výsledném
polymeru

příkl. 5—1	příkl. 5—2	příkl. 5—3	srov. příkl. 7—1'	srov. příkl. 7—2'
9,7	14,3	14,7	8,4	15,1
7,0	9,1	9,1	5,1	9,3
—8	—27	—25	—1	—31
81	71	67	80	64
94	86	83	95	81
1,30	1,15	1,15	1,30	1,0
29,0	26,5	26,0	29,5	24,5
92	104	99	89	93

15

16

nizké η_2 /vysoké η_3
př. 6—1 př. 6—2 srov. př. 8

Kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)	l % hmot.	3,5 45	2,6 45	3,5 45
	tlak	MPa	0,2	0,2	0,2
	polymerizační čas	min	110	110	110
kopolymerizace třetího stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1)	l % hmot.	0 70	0,2 70	3,5 70
	tlak	MPa	0,3	0,2	0,2
	polymerizační čas	min	7	10	10
vnitřní viskozita (vypočtené hodnoty)	$[\eta]_1$	dl/g	1,64	1,62	1,43
	$[\eta]_2$	dl/g	7,6	9,0	6,6
	$[\eta]_3$	dl/g	19,5	16,5	8,5

nizké η_2 /vysoké η_3
př. 6—1 př. 6—2 srov. př. 8

obsah etylénu v kopolymeru vzniklém v každém stupni	druhý stupeň	% hmot.	64	66	64
	třetí stupeň	% hmot.	81	80	83
výsledný kopolymer	hmotnostní poměr polymerů vzniklých v každém stupni		83/15/2	84/14/2	84/14/2
	obsah etylénu ve výsledném polymeru (2)	% hmot.	11,2	10,8	10,6
	IT výsledného polymeru	g/10 min.	7,2	6,3	6,9
	rozpuštěný polymer (4)	% hmot.	4,7	4,3	5,8

nizké η_2 /vysoké η_3
př. 6—1 př. 6—2 srov. př. 8

hodnoty fyzikálních vlastností	rázová houževnatost (23 °C)	kg . cm/cm ²	11,5	10,9	10,3
	rázová houževnatost (—20 °C)	kg . cm/cm ²	7,2	6,8	5,4
	teplota křehnutí (6)	°C	—11	—8	—2
	lesk (7)	%	77	79	76
	tvrdost (8)	škála R	93	94	94
	modul pružnosti v ohybu (9)	× 10 ³ MPa	1,25	1,25	1,25
	pevnost v tahu (10)	MPa	28,5	28,5	28,5
	zatékavost do spirály	mm	98	95	87

Z výsledků shrnutých v tabulce 3 je zřejmé, že ve srovnávacím příkladu 6 bylo oproti příkladu 4 dosaženo nižších hodnot rázové houževnatosti (při 23 °C a —20 °C) a vyšší teploty křehnutí. Ve srovnávacím příkladu 7—1' bylo dosaženo horších hodnot z hlediska rázové houževnatosti (při 23 °C) a z hlediska teploty křehnutí než v příkladu 5. Výsledky příkladu 7—2' jsou horší než výsledky příkladu 5 v hodnotách lesku a modulu pružnosti v ohybu. U příkladu 6 a srovnávacího příkladu 8 jsou zaznamenány vyšší hodnoty teploty křehnutí.

Příklad 7
a srovnávací příklad 9
(nižší η_2)

Kopolymery byly v postupu podle těchto příkladů připraveny za stejných podmínek jako v příkladu 1, s výjimkou toho, že při etylén-propylenové kopolymerizaci v druhém stupni bylo bezprostředně před dávkováním plynné směsi propylenu s etylénem (nebo bezprostředně před dávkováním malých množství vodíku, byl-li vodík použit) přidáno 1,9 g trietylaluminia. Výsledky jsou zachyceny v tabulce 4. V tomto případě byla zvýšena aktivita polymerizačního kataly-

zátoru při druhém a třetím stupni kopolymerizace, i když fyzikální vlastnosti výsledných kopolymerů a množství rozpustného polymeru byly téměř stejné jako v případě, kdy se kopolymerizace prováděla bez přídavku trietylaluminia.

Shora uvedené zlepšení polymerizační aktivity katalyzátoru je dokumentováno nižšími hodnotami polymerizačního tlaku a času v druhém a třetím stupni polymerizace, která je uvedena v tabulce 4.

Příklad 8
a srovnávací příklad 9
(nižší η_2)

Kopolymery byly v postupu podle těchto příkladů připraveny za stejných podmínek jako v postupu podle příkladu 1, s výjimkou toho, že chlorid titanitý, který byl použit jako složka polymerizačního katalyzátoru v příkladu 1, byl nahrazen 2,5 g složky, která byla připravena redukcí chloridu titaničitého dietylaluminiumchloridem, úpravou vzniklé pevné látky hexanovým roztokem diizoamyléteru a reakcí s chloridem titaničitým s následující separací a vysušením. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.

TABULKA 4

Kopolymerizace druhého stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1) tlak polymerizační čas	1 % hmotnostní MPa min	
kopolymerizace třetího stupně	množství dodaného vodíku etylén/celkový monomer (1) tlak polymerizační čas	1 % hmotnostní MPa min	
vnitřní viskozita (vypočtené hodnoty)	(η) ₁ (η) ₂ (η) ₃	dl/g dl/g dl/g	
Al(Et) ₃		TiCl ₃	
příklad 7	srov. příklad 9	příklad 8	srov. příklad 10
0	2,5	0	2,5
75	70	70	70
0,15	0,15	0,15	0,15
5	5	5	5
4,0	2,5	4,0	2,5
45	45	45	45
0,15	0,15	0,15	0,15
6,3	6,0	5,8	5,9
1,40	1,65	1,47	1,69
17,8	9,4	18,3	9,5
6,3	6,0	5,8	5,9
Obsah etylénu v kopolymeru vytvořeném v každém stupni výsledný kopolymer	druhý stupeň třetí stupeň hmotnostní poměr polymerů vzniklých v každém ze stupňů obsah etylénu ve výsledném polymeru (2) IT výsledného polymeru (3) rozpustný polymer (4)	% hmotnostní % hmotnostní % hmotnostní g/10 min % hmotnostní	
Al(Et) ₃		TiCl ₃	
příklad 7	srov. příklad 9	příklad 8	srov. příklad 10
80	82	79	80
68	71	67	69
85/2,5/12,5	84/3/13	85/3/12	85/3/12
10,5	11,7	10,4	10,7
5,6	6,4	5,9	6,3
4,5	5,9	3,8	4,7
Hodnoty fyzikálních vlastností	rázová houževnatost (23 °C) (5) rázová houževnatost (—20 °C) teplota křehnutí (6) lesk (7) tvrdost (8) modul pružnosti v ohybu (9) pevnost v tahu (10) zatékavost do spirály (11)	kg . cm/cm ² kg . cm/cm ² °C % škála R × 10 ³ MPa MPa mm	
Al(Et) ₃		TiCl ₃	
příklad 7	srov. příklad 9	příklad 8	srov. příklad 10
13,0	11,6	12,4	11,3
7,7	6,2	7,9	6,1
—16	—8	—17	—6
80	63	76	61
91	92	94	94
1,25	1,25	1,30	1,30
28,5	28,5	29,0	29,0
108	91	104	87

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy modifikovaného polypropylenu s obsahem ethyleny v rozmezí od 5 do 20 % hmot. kopolymerací propylenu s ethylenem v přítomnosti stereospecifického katalytického systému, který obsahuje jako jednu složku organohlinitou sloučeninu a jako další složku halogenid přechodného kovu, ve třech v sérii zařazených stupních, vyznačující se tím, že se v prvním stupni polymerace uvedený katalytický systém uvádí do styku buďto se samotným propylenem, nebo s propylenem a ethylenem v množství v rozmezí od 70 do 95 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost propylenu a ethyleny, které jsou přiváděny ve všech třech stupních, přičemž obsah ethyleny v uvedené směsi propylenu a ethyleny je maximálně 2 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, v druhém stupni polymerace se reakční směs z prvního stupně uvádí do styku s propylenem a ethylenem v množství v rozmezí od 9 do 0,2 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost propylenu a ethyleny přiváděnou ve všech třech stupních, přičemž obsah ethyleny v uvedené směsi propylenu a ethyleny přiváděné v tomto druhém stupni se pohybuje v rozmezí od 20 do 90 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, a v třetím stupni polymerace se reakční směs z druhého stupně přivádí do styku s propylenem a ethylenem v množství v rozmezí od

21 do 4,8 % hmotnostního, vztaženo na celkovou hmotnost propylenu a ethyleny, která je přiváděna ve všech třech stupních polymerace, přičemž obsah ethyleny v propyleny a ethyleny, přiváděném v tomto třetím stupni, se pohybuje v rozmezí od 80 do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi, přičemž provedení druhého a třetího stupně co do pořadí je vzájemně zaměnitelné.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že obsah ethyleny ve směsi propylenu a ethyleny přiváděné v druhém stupni polymerace se pohybuje v rozmezí od 65 do 80 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že obsah ethyleny ve směsi propylenu a ethyleny přiváděné do třetího stupně se pohybuje v rozmezí od 20 % do 75 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že polymerace v druhém stupni se provádí při koncentraci vodíku v parní fázi, přítomné v polymerizačním systému, v rozmezí od 0 do 1,0 % molového.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že polymerace v třetím stupni se provádí při koncentraci vodíku v parní fázi, přítomné v polymerizačním systému, v rozmezí od 0 do 3,0 % molových.