

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

211 023 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 3109/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 09. 27.
(30) Elsőbbségi adatok:
21601 A/90 1990. 09. 29. IT

(51) Int. Cl.⁶

C 08 L 23/14

C 08 L 23/16

C 08 F 210/06

(40) A közzététel napja: 1992. 05. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 09. 28.

(72) Feltalálók:

Ciarrocchi, Antonio, Ferrara (IT)
Covezzi, Massimo, Ferrara (IT)

(73) Szabadalmaz:

HIMONT Inc., Wilmington, Delaware (US)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) **Alacsony hőmérsékleten hegeszthető kristályos propilénpolimer
készítmény és eljárás előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti készítmény, amely propilénből és 4–8 szénatomos α -olefinből felépülő A) kopolimert, továbbá propilénből, etilénből és adott esetben 4–8 szénatomos α -olefinből felépülő B) kopolimert tartalmaz, ahol

az A) kopolimer 80–98 t% propilént tartalmazó kristályos kopolimer, amely 40 t%-nál nagyobb mennyiségben, de legfeljebb 65 t%-ban van jelen;

a B) kopolimer kristályos kopolimer, mely adott

esetben 2–10 t% 4–8 szénatomos α -olefint tartalmaz, mimellett a kopolimer 2–10 t% etilént tartalmaz, ha a 4–8 szénatomos α -olefin nincs jelen, és 0,5–5 t% etilént tartalmaz, ha a 4–8 szénatomos α -olefin jelen van;

ahol a B) kopolimer 35 t% vagy annál nagyobb, de 60 t%-nál kisebb mennyiségben van jelen; és

a xilolban 25 °C-on oldható frakció aránya pedig legfeljebb 20 t%.

A találmány alacsony hőmérsékleten hegeszthető kristályos propilénpolimer készítményre vonatkozik.

A találmány kiterjed a készítmények előállítására alkalmas eljárásra is.

Propilén olefinekkel (főképpen etilénnel és/vagy 1-buténnel), vagy más olefinpolimerekkel, alkotott kristályos kopolimerjeinek, mint záró tulajdonságokkal rendelkező anyagoknak, a használata ismert a szakterületen.

A kristályos kopolimer propilénnek kis mennyiségű olefinkomonomerekkel koordináló katalizátorok jelenlétében történő polimerizálása útján kaphatók.

A komonomerek statisztikusan vannak eloszolva a keletkező polimerben, és ennek a polimernek az olvadáspontja alacsonyabb, mint a propilén közzétételi irat homopolimerjének az olvadáspontja.

A kristályos szerkezet részleges lebomlásához vezet a komonomerek bevitelle, a viszonylag nagy mennyiségben polimer-frakciók képződésével együtt, amelyek oldható hideg xilolban (25 °C-on).

Ennélfogva a polimer mechanikai tulajdonságai romlanak, és éppen ha e polimer kerül felhasználásra többretegű film készítésére, például polipropilénnel való együttextrudálásra, bizonyos összeférhetlenségi problémák keletkeznek a polipropilénnel és így nem érhető el kielégítő és tartós hegesztőzárás.

Ezen túlmenően nagy mennyiségű xilol oldható anyagok jelenléte oda vezet, hogy a polimert könnyen megtámadják szerves anyagok és alkalmatlanná teszik az élelmiszertermékek csomagolására.

Az említett hátrányok nem győzhetők le könnyen azzal, hogy a propilén más polimerekkel alkotott kristályos kopolimerjeinek elegyét használjuk, mivel a záró tulajdonságok összefüggeni látszanak a kristályos frakciók természetével és viszonylagos mennyiségeivel, továbbá a xilol oldható frakcióval és valószínűleg annak eloszlásával a polimer anyagban.

Ezen kívül a keverékek készítése olyan kezeléseket kíván, amelyek költségesek mind az időtartamok, mind az energia szempontjából (például a granulálás) annak érdekében, hogy az alkotóanyagok homogén diszperzióját kapjuk.

Éppen ezért szükség volt olyan propilénpolimerek előállítására, amelyek közvetlenül felhasználhatók olyan zárófilmek készítésére, amelyek alacsony kezdeti hegesztési vagy forrasztási hőmérséklettel rendelkeznek és emellett kicsi az oldhatóanyag-tartalmuk (például nagy a kristályosodási szintjük).

Az US 4 822 840. számú szabadalmi leírásban erre a célra olyan kristályos polimerkészítményt ismertetnek, amely propilénből, etilénből és 4–20 szénatomos α -olefinből randomizált propilén kopolimert tartalmaz 60–95 t% mennyiségben, és a fennmaradó 5–40 t%-ot olyan kismértékben kristályos, randomizált (II) propilénkopolimert teszi ki, amely propilénből és 4–20 szénatomos α -olefinből áll. Ez a (II) kopolimer a készítményben előnyösen 8–30 t%-ot, különösen előnyösként pedig 12–25 t%-ot tesz ki; a példákban 9–31 t%-ot alkalmaznak.

Amennyiben azonban a (II) kopolimer mennyisége 31 t% (10. példa), akkor a készítmény xilolban oldható

részének aránya igen nagy, nevezetesen 27,2 t%, és ez az érték elfogadhatatlanul magas. Az US leírás 1. összehasonlító példája továbbá azt mutatja, hogy ha a (II) kopolimer mennyisége 43 t%, akkor a xilolban oldható rész aránya 37,3 t%, ami mindinkább elfogadhatatlan a találmányunk szerinti célkitűzés szempontjából.

Ezen túlmenően a fenti USA-beli szabadalmi leírás szerint a (II) kopolimer propiléntartalma – t%-ra számolva – 7,7–87 t%, de előnyösként 24–80,9 t%-ot, különösen előnyösként 43–75 t%-ot jelölnek meg, a példákban pedig 40,4–71,5 t%-ot alkalmaznak. Az ismertetett konkrét gyakorlati kitanítás szerint tehát a (II) kopolimer propiléntartalma 80 t%-nál kisebb kell legyen. Ezt az a tény is megerősíti, hogy a (II) kopolimert az US leírásban „kismértékben kristályos kopolimer”-nek (low crystalline copolymer) nevezik.

Az US 4 822 840. számú leírás kitanítása szerint tehát

- 1) kis mennyiségű (II) kopolimert kell alkalmazni a készítményben, és
- 2) a (II) kopolimernek kis propiléntartalmúnak (következésképpen nagy buténtartalmúnak) kell lennie, azaz nagy mennyiségű amorf frakciót tartalmaz, ennek következtében kismértékben kristályos.

Az US 4 822 840. leírás gyakorlati kitanítását követve tehát egy szakember, aki olyan készítményt szeretne előállítani, amely csak kis mennyiségben (azaz kevesebb, mint 20 t%-ban) tartalmaz xilolban oldható frakciókat, ugyanakkor jól hegeszthető (azaz alacsony a kezdeti hegesztési hőmérséklete), mindenképpen olyan készítményt választana, amelyben a (II) kopolimer mennyisége 30 t%-nál kisebb.

Ezzel szemben mi meglepő módon azt találtuk, hogy azt a célkitűzést, hogy kis mennyiségű xilolban oldható frakciót tartalmazó, de jól hegeszthető készítményt állítsunk elő, olyan készítménnyel érhetjük el, amely

- 1) kristályos propilénpolimerekből áll, azaz mind az A), mind a B) kopolimer kristályos;
- 2) az A) kopolimer legalább 80 t% propilént tartalmaz;
- 3) az B) kopolimer legalább 85 t% propilént tartalmaz;
- 4) az A) kopolimer – ami megfelel a fenti USA-beli leírás (II) kopolimerjének – mennyisége a készítményben 40 t%-nál nagyobb.

Közelebbről találmányunk olyan propilénkopolimer készítményre vonatkozik, amely propilénből és 4–8 szénatomos α -olefinből felépülő A) kopolimert, továbbá propilénből, etilénből és adott esetben 4–8 szénatomos α -olefinből felépülő B) kopolimert tartalmaz.

A találmány szerinti készítményt az jellemzi, hogy az A) kopolimer 80–98 t% propilént tartalmazó kristályos kopolimer, amely 40 t%-nál nagyobb mennyiségben, de legfeljebb 65 t%-ban van jelen;

a B) kopolimer kristályos kopolimer, mely adott esetben 2–10 t% 4–8 szénatomos α -olefint tartalmaz, mimellett a kopolimer 2–10 t% etilént tartalmaz, ha a 4–8 szénatomos α -olefin nincs jelen, és 0,5–5 t% etilént tartalmaz, ha a 4–8 szénatomos α -olefin jelen van; ahol a B) kopolimer 35 t% vagy annál nagyobb, de 60 t%-nál kisebb mennyiségben van jelen; és

a xilolban 25 °C-on oldható frakció aránya pedig legfeljebb 20 t%.

Az említett 4-8 szénatomos α -olefin előnyösen 1-bután, 1-pentén, 1-hexén, 4-metil-1-pentén és az 1-oktén. Különösen előnyös az 1-bután.

Előnyösek azok a készítmények, amelyekben a 4-8 szénatomos α -olefin nincs jelen a (B) kopolimerben.

Ezenkívül a fenti készítmények a következő tulajdonságokat mutatják:

olvadáspont 125–140 °C;

kezdeti hegesztési hőmérséklet 100–110 °C (alább megadjuk);

xilolban oldható frakció 25 °C-on 20 tömeg%-nál kevesebb, előnyös 15 tömeg%-nál kevesebb, különösen pedig 10 tömeg%-nál kevesebb;

n-hexánban 50 °C-on oldható frakció 5,5%-nál kevesebb.

A „kezdeti hegesztési hőmérséklet” vagy rövidítve S. I. T. (seal initiation temperature) az a legalacsonyabb hegesztési hőmérséklet, amelynél olyan többrétegű film hegesztett része, amely legalább egy polipropilénréteget és egy találmány szerinti készítményből álló réteget foglal magában, nem törik akkor, ha 200 grammal megterheljük a filmet. A részleteket a példákban adjuk meg.

A találmány szerinti készítményeket egy különleges polimerizációs eljárással úgy állítjuk elő, hogy egymást követően polimerizáljuk a monomereket sztereospecifikus (fajlagos szerkezetformáló) Ziegler-Natta-féle katalizátorok jelenlétében, amelyeket aktivált magnézium-dihalogenidre viszünk rá aktív formában. Ezek a katalizátorok lényeges elemként tartalmaznak olyan szilárd katalizátor-komponenst, amely legalább egy titán-halogén kötéssel rendelkezik és egy elektron-szolgáltató (elektron-donor) vegyületet foglal magában, mindkettőt felvéve magnézium-halogenid hordozóra, amely aktív formában van.

A találmány szerinti eljárást az új készítmény előállítására az jellemzi, hogy

a monomereket aktív formában levő magnézium-halogenidekre felvitt sztereospecifikus Ziegler-Natta katalizátorok jelenlétében önmagában ismert módon polimerizáljuk legalább két fokozatban, így az A) és B) frakciót külön-külön és egymást követő fokozatokban állítjuk elő, mimellett mindegyik egymást követő fokozatot az azt közvetlenül megelőző fokozatban képzett polimer és az ott alkalmazott katalizátor jelenlétében vitelezzük ki, és a kapott kopolimer keveréket önmagában ismert módon mossuk és szárítjuk.

A találmány szerinti eljárás során használt katalizátorokat az jellemzi, hogy azok képesek olyan polipropilént termelni, amelyeknek az izotaktikus indexe nagyobb 90%-nál, előnyösen nagyobb, mint 95%. Olyan katalizátorok, amelyek a fenti jellemzőkkel rendelkeznek, jól ismertek a szabadalmi helyekről.

Különösen hasznosnak bizonyultak a 4 339 054. számú USA-beli és a 45 977. számú európai szabadalmi leírásokban ismertetett katalizátorok. Más hasznos katalizátorok erre a célra a 4 472 524. számú és a 4 473 660. számú USA-beli szabadalmi leírásokból ismertek.

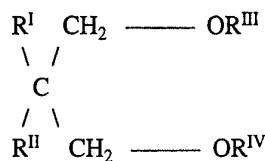
Ezeknek a katalizátoroknak a készítésénél használt szilárd katalizátor-komponensek, mint elektron-donor vegyületek, éterek, ketonok, laktonok, N, P és/vagy S atomokat tartalmazó vegyületek, valamint mono- és

5 dikarbonsav-észterek közül kerülnek ki.

Különösen alkalmasak a ftálsav-észterek, így a diizobutil-, dioktil- és a difenil-ftalát, továbbá a benzil-butil-ftalát; a malonsavészterek, így a diizobutil- és a dietil-malonát; az akril- és aril-pivalátok; az alkil-, cikloalkil- és aril-maleátok, az alkil- és aril-karbonátok, így a diizobutil-karbonát, az etil-fenil-karbonát és a difenil-karbonát; a szukcinsav-észterek, így a mono- és dietil-szukcinát.

Más elektron-donorok az 1,3-diéterek, amelyek a

15 következő általános képletnek felelnek meg,



20

amelyben R^I és R^{II} egymással megegyező vagy egymástól különböző lehet, és 1–18 szénatomos alkilcsoportot, 3–18 szénatomos cikloalkilcsoportot vagy 6–18 szénatomos arilcsoportot képvisel; míg R^{III} és R^{IV} ugyancsak egymással megegyező vagy egymástól különböző lehet és 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent.

25

Ilyen típusú éterek a 361 439. számú európai közre-

30

bocsátási iratban vannak leírva. E vegyületek jellemző képviselői a 2-metil-2-izopropil-1,3-dimetoxi-propán, a 2,2-diizobutil-1,3-dimetoxi-propán és a 2-izopropil-2-ciklopropil-2-ciklopentil-1,3-dimetoxi-propán.

35

A fent említett katalizátor-alkotókat különböző módszerekkel állítjuk elő.

Így például a magnézium-halogenidet (amelyet vízmentes állapotban alkalmazunk 1 tömeg%-nál kisebb víztartalommal), a titánvegyületet és az elektron-donor vegyületet aprítjuk vagy összeőröljük egymással olyan körülmények között, amelyek a magnézium-halogenidet aktiválják; a megőrölt terméket ezután egyszer vagy többször kezeljük feleslegben lévő $TiCl_4$ -gyel 80 °C és 135 °C közötti hőmérsékleten, majd ismételen mossuk valamely szénhidrogénnel (így például hexánnal) mindaddig, ameddig már nem található kloridionok a mosószerben.

45

Más módszer szerint a vízmentes magnézium-halogenidet ismert módszerekkel előaktiváljuk és utána feleslegben lévő $TiCl_4$ vegyülettel reagáltatjuk elektron-donor vegyülettel tartalmazó oldatban. A hőmérsékletet a művelet idején 80 °C és 135 °C között tartjuk. Adott esetben a $TiCl_4$ vegyülettel való kezelést megismételjük és a szilárd anyagot ezután hexánnal vagy más szénhidrogén oldószerrel mossuk annak érdekében, hogy eltávolítsuk a reagálatlan $TiCl_4$ -nyomokat.

55

Ismét más módszert követve valamely $MgCl_2 \cdot ROH$ adduktumot (különösen gömb alakú részecskék formájában), ahol n értéke általában 1–3 szám, és ROH jelentése etanol, butanol vagy izobutanol, felesleges mennyiség-

60

ben lévő TiCl_4 vegyülettel reagáltatunk elektron-donor vegyületet tartalmazó oldatban. A hőmérsékletet általában 80°C és 120°C között tartjuk. A szilárd anyagot ezután elkülönítjük és ismét reagáltatjuk TiCl_4 vegyülettel, majd elkülönítjük a szilárd anyagot és valamely szénhidrogénnel mossuk addig, ameddig már nem találunk kloridionokat a mosófolyadékban.

Egy további módszer szerint magnézium-alkoholátokat és klór-alkoholátokat (a klór-alkoholátokat különösen a 4 220 554. számú USA-beli szabadalmi leírásban ismertetett módon állítjuk elő) reagáltatunk feleslegben lévő TiCl_4 vegyülettel elektron-donor vegyületet tartalmazó oldatban az előzőekben leírt reakciókörülmények között.

A szilárd katalizátor-komponensben a titánvegyület Ti -ként kifejezve általában 0,5–10 tömeg% mennyiségben van jelen, míg az elektron-donor vegyület mennyisége, amely rögzítve marad a szilárd anyagon (belső donor), általában 5–20 mól% a magnézium-halogenidre vonatkoztatva.

Azok a titánvegyületek, amelyek felhasználhatók a katalizátor-komponensek készítésére, halogenidek és halogén-alkoholátok. A titán-tetraklorid az előnyös vegyület.

Kielégítő eredményeket érhetünk el titán-trihalogenidekkel is, különösen $\text{TiCl}_3\cdot\text{HR}$, $\text{TiCl}_3\cdot\text{ARA}$ – ahol ARA jelentése redukált és aktivált alumínium – vegyületekkel és halogén-alkoholátokkal, így TiCl_3OR -rel, ahol R fenilcsoport.

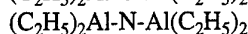
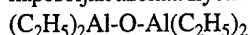
A fent megadott reakciók aktív formában lévő magnézium-halogenidhez vezetnek. A szakterületen ismeretek más reakciók is, így az éppen most említettek mellett olyanok, amelyek szintén aktív formában lévő magnézium-halogenidek képződéséhez vezetnek, ha olyan magnézium-vegyületekből indulunk ki, amelyek különböznek a halogenidektől, így például magnézium-karboxilátokból.

A magnézium halogenid aktív formájának a szilárd katalizátor-komponensekben való jelenlétét valószínűsíti az a tény, hogy a katalizátor-komponens Röntgen-sugár spektrumában a maximális erősségű reflexió (visszaverődés), amely megjelenik a nem-aktivált magnézium-halogenid spektrumában ($3\text{ m}^2/\text{g}$ -nál kisebb felületi területtel) tovább már nincs jelen, de a helyén egy maximális erősségű halogén van, helyet cserélve a nem-aktivált magnézium-halogenid maximális erősségű reflexiójával, vagy az a tény igazolja, hogy a maximális erősségű reflexió legalább 30%-kal nagyobb fél-csúcs szélességet képvisel, mint az a maximális erősségű reflexió, amely megjelenik a nem-aktivált Mg-halogenid spektrumában. A legaktívabb formák azok, ahol a Röntgensugárspektrum halogénatomot mutat.

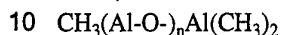
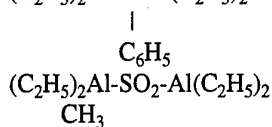
A klorid az előnyös vegyület a magnézium-halogenidek között. A legaktívabb Mg-klorid formák esetében a katalizátor-komponens Röntgensugár spektruma halogént mutat azon a reflexióhelyen, amely megjelenik $2,56\text{ Å}$ távolságnál a nem-aktivált klorid spektrumában.

Azok az Al-alkil-vegyületek, amelyek használhatók ko-katalizátorokként, az Al-tri-alkil-vegyületek, így az Al-tri-*tert*-butil-, Al-tri-*isobut*il-, Al-tri-*n*-butil-vegyületek és a lineáris vagy ciklusos Al-alkil-vegyületek, amelyek két vagy több Al-atomot tartalmaznak és közöttük O vagy N ato-

mok vagy SO_2 és SO_3 csoportok vannak, amelyek összekapcsolják azokat. Ilyen vegyületek például a következők:



5



15 Ezekben a képletekben n értéke 1–20 szám.

Használhatunk $\text{AlR}_2\text{OR}'$ vegyületeket is, amelyekben R' olyan arilcsoport, amely helyettesítve van egy vagy több helyzetben, és R jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, és alkalmazhatunk AlR_2H vegyületeket is, ahol R jelentése a fent megadottakkal egyezik.

20

Az Al-alkil-vegyületet általában olyan mennyiségben használjuk, amely lehetővé teszi, hogy az Al/Ti-arány 1 és 1000 között legyen.

25

Az elektron-donor vegyületek, amelyek használhatók külső donorként (hozzáadva az Al-alkil-vegyülethez), magukban foglalnak aromás savésztereket, így alkil-benzoátokat, és különösen szilíciumvegyületeket, amelyek legalább egy Si-OR kötést tartalmazónak (ahol R = szénhidrogéncsoport), 2,2,6,6-tetrametil-piperidint és 2,6-diizopropil-piperidint.

30

Alkylas szilíciumvegyületek például a (terc-butil) $_2$ -Si(OCH $_3$) $_2$, a (ciklohexil) $_2$ -Si(OCH $_3$) $_2$ és a (fenil) $_2$ -Si(OCH $_3$) $_2$ vegyületek. Előnyösen használhatók azok az 1,3-diéterek is, amelyek az előbbieken megadott általános képletnek felelnek meg. Abban az esetben, ha a külső donor ezeknek a diétereknek az egyike, akkor a külső donorkok elhagyhatók.

35

40

A polimerizálást legalább két fokozatban vitelezzük ki, amelynek során az (A) és (B) frakciókat elkülönített és egymást követő fokozatokban állítjuk elő, és mindegyik fokozatban a polimer és az előző fokozatban használt katalizátor jelenlétében dolgozunk. Így például a (B) frakciót az egyik fokozatban állíthatjuk elő, és az (A) frakciót egy következő fázisban készítjük. A sorrend, amely szerint az (A) és a (B) frakciókat készítjük nem döntő jelentőségűek, de előnyös, ha az (A) frakciót a (B) frakció előtt állítjuk elő.

45

A polimerizálási eljárást folyamatosan vagy szakaszosan végezhetjük ismert módszereket követően és folyékony fázisban dolgozunk valamely közömbös hígítóanyag jelenlétében vagy anélkül, de dolgozhatunk gázfázisban is vagy vegyes folyadék-gáz fázisú módszerek felhasználásával. Előnyösen gázfázisban végezzük a polimerizálást.

50

55

A reakcióidők és a reakcióhőmérsékletek nem kritikusak a két fokozat viszonylatában, de a legjobb, ha 20°C és 100°C közötti hőmérséklettartományban dolgozunk. A molekulatömeg szabályozását ismert szabályozók felhasználása közben végezzük. Egy ilyen szabályozó különösen a hidrogén.

60

A katalizátorokat előre érintkezésbe hozhatjuk kis mennyiségű olefinekkel (előpolimerizálás). Az előpolimerizálás javítja mind a katalizátor teljesítményét, mind pedig a polimer morfológiáját.

Az előpolimerizálást úgy végezzük, hogy a katalizátort valamely szénhidrogén-oldószerben (hexán, heptánban és hasonlóban) szuszpendáljuk és a polimerizálást környezeti hőmérséklettől 60 °C-ig terjedő hőmérséklettartományban annyi ideig végezzük, amely elegendő olyan mennyiségű polimer termeléséhez, amely a szilárd katalizátorkomponens 0,5–3-szoros tömegét teszi ki a fent megadott hőmérsékleti viszonyok között, és olyan mennyiségű polimer előállításához vezet, amely 1000 g termelést biztosít 1 gramm katalizátorkomponensre számítva.

Mivel az (A) és (B) frakciókat közvetlenül állítjuk elő a polimerizálás során, a találmány szerinti készítmények nem-extrudált részecskék formájában vannak. Az (A) és (B) frakciókat ilyen részecskék formájában optimális módon összekeverjük úgy, hogy a találmány szerinti készítményeket közvetlenül használhatjuk hővel hegeszthető zárófilm készítéséhez anélkül, hogy előkezelésekre, így pelletezésre lenne szükség.

Az előnyös készítmények polimerizált gömbalakú részecskék formájában vannak jelen és a részecskék átmérője 0,5–4,5 mm tartományban van, továbbá szűk részecskeméret-eloszlással rendelkeznek, azaz a részecskék legalább 90%-ának az átmérője 0,5 mm és 3,5 mm között van. Ilyen típusú részecskéket úgy kaphatunk például, ha a 4 472 524. számú USA-beli szabadalmi leírásban ismertetett katalizátort használjuk.

A következő példák a találmány további bemutatását szolgálják, de a találmány oltalmi köre nem korlátozódik csupán a példákban leírtakra. A leírásban, a példákban és az igénypontokban a részek, százalékok és arányok tömegrészeket, tömegszázalékokat és tömegarányokat jelentenek, amennyiben másként nem adjuk meg.

A szilárd katalizátor-komponens előállítása

Közömbös gáz alatt és környezeti hőmérsékleten 48 g vízmentes magnézium-kloridot, 77 g vízmentes etil-alkoholt és 830 ml kerozint beviszünk egy 2 literes autoklávba, amelyet turbinakeverővel és vízbe merített végű csővel szereltünk fel.

Az autokláv tartalmát 120 °C-ra melegítjük keverés közben, amelynek során adduktum képződik $MgCl_2$ és alkohol között, amely megolvad és a maradékot hozzákeverjük a diszpergáló szerhez. A nitrogén-nyomást az autoklávon belül 15 atmoszférán tartjuk. Az autokláv vízbe merített végű csővét kívülről melegítjük 120 °C-on alkalmas fűtőköpennyel, amelynek a belső átmérője 1 mm és a hossza 3 méter a fűtőköpeny egyik végétől a másikig.

A keveréket ezután a cső hosszában végigfolyatjuk körülbelül 7 méter/másodperc sebességgel. A cső kivezetésénél a diszperziót összegyűjtjük keverés közben egy 5 literes palackban, a palack 2,5 liter kerozint tartalmaz és ezt kívülről hűtjük hűtőköpeny segítségével, amelyet –40 °C kezdeti hőmérsékleten tartunk. Az emulzió végső hőmérséklete 0 °C. A gömb alakú szilárd

anyag alkotja az emulzió diszpergált fázisát, amelyet üleptéssel és szűréssel elkülönítünk, heptánnal mosunk és szárítunk.

Mindezeket a műveleteket közömbös gáz légkörben hajtjuk végre.

Ilymódon 130 g $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ -t kapunk szilárd gömb alakú részecskék alakjában, amelyeknek a legnagyobb átmérője 50 μm -nél kisebb. A szilárd terméket vákuumban szárítjuk két órán át és így 105 g termékhez jutunk.

A szilárd terméket nitrogénáramban melegítjük körülbelül 60 °C-on annak érdekében, hogy részben eltávolítsuk az alkoholt az adduktumból. Ilymódon $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$ adduktumot kapunk.

Az ilymódon előállított adduktumot felhasználva, a következő módon készítjük a szilárd katalizátorkomponenst.

Egy 1 literes üveglombikba, amelyet kondenzátorral, mechanikus keverővel és hőmérővel szereltünk fel, vízmentes nitrogéngáz légközben, keverés közben és 0 °C-on beviszünk 625 ml $TiCl_4$ vegyületet és utána 25 g $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$ adduktumot adunk hozzá.

A lombik tartalmát 100 °C-on melegítjük 1 óra hosszat, majd 9 mmól diizobutil-ftalátot adunk be a lombikba, amikor a hőmérséklet 40 °C-ra emelkedik. A hőmérsékletet 100 °C-on tartjuk 2 óra hosszat, ezután ülepedni hagyjuk az elegyet és utána a folyadékot leszívjuk. A maradékhoz hozzáadunk 550 ml $TiCl_4$ -et és a hőmérsékletet 120 °C-on tartjuk 1 óra hosszat, majd ezután a lombik szilárdanyag-tartalmát leülepedni hagyjuk és a folyadékot leszívjuk. A szilárd maradékot ezután 6-szor mossuk 200 ml vízmentes hexánnal 60 °C-on és 3-szor környezeti hőmérsékleten.

1. és 2. példák

Két polimerizálást végzünk, amelyek során a fent leírt katalizátorkomponenst használjuk.

Általános műveleti körülmények

A polimerizálást folyamatosan vitelezzük ki egy reaktorsorozatban, amelyek olyan eszközökkel vannak felszerelve, amelyek átviszik a terméket az egyik reaktorból a következő reaktorba közömbös gáz légkörben.

A gázfázisban a hidrogént és a monomereket folyamatosan elemezzük és ezeket beadagoljuk annak érdekében, hogy a kívánt koncentrációkat állandóan fenn-tartsuk.

A következő példákban egy trietil-alumínium (TEAL) aktivátor és egy diciklohexil-dimetoxi-szilán elektrondonor elegyét, amelyben a TEAL/szilícium tömegarány körülbelül 6,4, érintkeztetjük a szilárd katalizátorkomponenssel egy reaktorban –5 °C-on körülbelül 15 percig olymódon, hogy a TEAL/Ti molarány 65.

A katalizátort ezután átvisszük másik reaktorba, amely feleslegben tartalmaz folyékony propilént, és polimerizálunk 3 percig 20 °C-on.

Az első fázisban az előpolimert átvisszük egy másik reaktorba avégett, hogy polimerizáljuk a gázfázisban lévő monomereket úgy, hogy (B) frakciót képezzünk az 1. példában és (A) frakciót a 2. példában.

A második fázisban a közvetlenül előző reaktor termékét, a reagálatlan monomerek eltávolítása után, betápláljuk a második reaktorba gázfázisba annak érdekében, hogy polimerizáljuk a monomereket és a két frakció másikat képezzük.

A második polimerizáló fázis végén a polimert átviszük egy mosóberendezésbe, ahol a reagálatlan monomereket és az illékony anyagokat eltávolítjuk gőzzel való kezeléssel 105 °C-on és légköri nyomáson körülbelül 10 perc alatt, majd hagyományos módszerekkel szárítjuk a terméket.

A kiindulási anyagokat és a műveleti körülményeket az 1A. táblázat mutatja be, míg az (A) és (B) frakciókra, valamint a végső készítményekre vonatkozó polimerizációs vizsgálatok eredményeit az 1B. táblázat szemlélteti.

A következő analitikai módszereket használtuk annak érdekében, hogy az 1B. táblázatban lévő eredményhez jussunk.

Etiléntartalom (C₂)

IR spektroszkópiával meghatározva

1-butén-tartalom (C₄)

IR spektroszkópiával meghatározva

Olvadáspont

DSC-vel meghatározva

Xilolban oldható frakció

A meghatározást úgy végezzük, hogy az anyag egy mintáját szolubilizáljuk xilolban 125 °C-on és az oldatot környezeti hőmérsékletre hűtjük. Az oldható és oldhatatlan frakciókat szűrővel szétválasztjuk.

Hexánban oldható frakció

A meghatározást úgy végezzük, hogy a termék 100 µm vastag filmjét hexánnal extraháljuk autoklávban 50 °C-on 2 óra hosszat. A hexánt ezután lepároljuk és a száraz maradékot meghatározzuk.

Olvadási index

Meghatározva az ASTM D 1238, condition L szerint

Valdi (belső) viszkozitás

Tetrahydronaftalinban 135 °C-on meghatározva.

1A. táblázat

Példák	1	2
ELSŐ REAKTOR GÁZFÁZISBAN		
Hőmérséklet °C-ban	65	65
Nyomás atm-ban	17	17
Tartózkodási idő percben	75	75
H ₂ /C ₃ arány (mól)	0,003	0,035
H ₂ /C ₂ arány (mól)	0,151	–
C ₂ (C ₂ + C ₃) arány (mól)	0,023	–
C ₄ (C ₄ + C ₃) arány (mól)	0,044	0,178
MÁSODIK REAKTOR GÁZFÁZISBAN		
Hőmérséklet °C-ban	70	70
Nyomás atm-ban	17	20
Tartózkodási idő percben	45	45
H ₂ /C ₃ arány (mól)	0,005	0,026
H ₂ /C ₂ arány (mól)	–	0,605
C ₂ (C ₂ + C ₃) arány (mól)	–	0,041
C ₄ (C ₄ + C ₃) arány (mól)	0,214	–

1B. táblázat

Példák	1	2
(A) frakció tömeg%-ban	52	45,1
(B) frakció tömeg%-ban	48	54,9
C ₂ (B)-ben tömeg%-ban	2,5	3,8
C ₄ (A)-ben tömeg%-ban	14,2	15,3
C ₄ (B)-ben tömeg%-ban	3,6	–
Olvadáspont* (°C)		132,8
MIL* (g/10 perc)	1,65	6,07
Valódi (belső) viszkozitás*	2,31	1,69
Xilolban oldható anyagok 25 °C-on tömeg%-ban	15,72	11,72
Xilolban oldható anyagok valódi (belső) viszkozitása dl/g	1,78	1,02
Hexánban oldható anyagok 50 °C-on tömeg%-ban	3	5
Hozam, g polimer/g katalizátor-komponens	6500	20 000

* a végtermék vonatkoztatva;

– MIL jelentése melt index „L”;

– H₂ jelentése hidrogéngáz,

C₃ jelentése propilén monomer.

A kezdeti hegesztési hőmérséklet (SIT) meghatározását az 1. és 2. példák szerinti készítmények esetében a következő módszerekkel végezzük.

A film készítése

50 µm vastagságú különböző filmeket készítünk oly módon, hogy az 1. és 2. példa szerinti készítményeket extrudáljuk 200 °C körüli hőmérsékleten.

Mindegyik így kapott filmet ráhelyezzük egy poli-propilén filmre, amelyet olyan polipropilénből készítettünk, amelynek az izotaktikus indexe 97 (forró n-heptánban) és az olvadási indexe 4,5 g/10 perc. A poli-propilén film vastagsága 560 µm.

A rétegzett filmeket etázsprésben összekötjük 200 °C-on 9000 kg terheléssel, amelyet 5 percig alkalmazunk.

Az összekötött filmeket nyújtjuk hosszuknak 6-szorosára mindkét irányban egy filmnyújtó segítségével, amely a TM LONG terméke, és így 20 µm vastagságú filmeket formálunk.

5 × 10 cm méretű mintákat készítünk a fent említett filmekből.

Az S. I. T. meghatározása

A vizsgálatot úgy végezzük, hogy 200 g terhelést alkalmazunk a hőhegesztéssel lezárt mintákra.

Mindegyik vizsgálathoz a fenti mintákból kettőt egymásra helyezünk a hőhegesztéssel lezárható rétegekkel (amelyeket az 1. és 2. példák szerinti készítményekből állítottunk elő) egymással szemben. Ezeket az egymásra helyezett mintákat összehegesztjük 5 cm-es szegély egy SENTINEL COMBINATION LABORATORY SEALER model 12–12 AS segítségével.

A hegesztési idő 5 másodperc, a nyomás 1,2 atmoszféra és a hegesztési szélesség 2,5 cm. A hegesztési hőmérsékletet 2 °C-kal emeljük mindegyik vizsgálandó minta számára.

Az összehegesztett mintákat ezután szétvágjuk 2,5 × 10 cm nagyságú darabokra és a hegesztetlen végüket egy erőmérőhöz erősítjük.

Ahogy az előzőekben említettük, a legkisebb hegesztési hőmérséklet, ahol a hegesztés nem törik el, ha 200 g terhelést alkalmazunk, képviseli a kezdeti hegesztési hőmérsékletet (S. I. T.).

Az S. I. T. érték az 1. és 2. példák szerinti mintáknak megfelelő készítményekre 100 °C, illetve 105 °C nagyságú.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Alacsony hőmérsékleten hegeszthető kristályos propilénkopolimer készítmény, amely propilénből és 4–8 szénatomos α -olefinből felépülő A) kopolimert, továbbá propilénből, etilénből és adott esetben 4–8 szénatomos α -olefinből felépülő B) kopolimert tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy

az A) kopolimer 80–98 t% propilént tartalmazó kristályos kopolimer, amely 40 t%-nál nagyobb mennyiségben, de legfeljebb 65 t%-ban van jelen;

a B) kopolimer kristályos kopolimer, mely adott esetben 2–10 t% 4–8 szénatomos α -olefint tartalmaz, mimellett a kopolimer 2–10 t% etilént tartalmaz, ha a

4–8 szénatomos α -olefin nincs jelen, és 0,5–5 t% etilént tartalmaz, ha a 4–8 szénatomos α -olefin jelen van; ahol a B) kopolimer 35 t% vagy annál nagyobb, de 60 t%-nál kisebb mennyiségben van jelen; és

a xilolban 25 °C-on oldható frakció aránya pedig legfeljebb 20 t%.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy 0,5–4,5 mm átmérőjű nem-extrudált gömbalakú részecskékből áll.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a 4–8 szénatomos α -olefin 1-butén-, 1-hexén-, 4-metil-1-pentén vagy 1-oktén.

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az n-hexánban 50 °C-on oldható frakció aránya legfeljebb 5,5 t%.

5. Eljárás az 1. igénypont szerinti készítmény előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a monomereket aktív formában levő magnézium-dihalogenidekre felvitt sztereospecifikus Ziegler-Natta katalizátorok jelenlétében önmagában ismert módon polimerizáljuk legalább két fokozatban, így az A) és B) frakciót külön-külön és egymást követő fokozatokban állítjuk elő, mimellett mindegyik egymást követő fokozatot az azt közvetlenül megelőző fokozatban képzett polimer és az ott alkalmazott katalizátor jelenlétében vitelezünk ki, és a kapott kopolimer keveréket önmagában ismert módon mossuk és szárítjuk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy valamennyi polimerizációs fokozatot gázfázisban hajtjuk végre.