

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 2013-676

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

<i>C08F 10/02</i>	(2006.01)
<i>C08F 10/06</i>	(2006.01)
<i>C08F 10/04</i>	(2006.01)
<i>C08F 2/14</i>	(2006.01)
<i>C08F 2/34</i>	(2006.01)
<i>C08F 4/16</i>	(2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.09.2013**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.03.2015**  
(Věstník č. 10/2015)

(71) Přihlašovatel:  
POLYMER INSTITUTE BRNO, spol. s r. o., Brno,  
CZ

(72) Původce:  
Mgr. Jan Grůza, Ph.D., Přibram na Moravě, CZ  
Dr. Ing. Miroslav Skoumal, Brno, CZ  
RNDr. Igor Cejpek, CSc., Brno, CZ  
RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc., Brno, CZ  
Ing. Jan Kratochvíla, CSc., Velké Meziříčí, CZ

(74) Zástupce:  
KANIA, SEDLÁK, SMOLA, Mgr. Martina  
Dvořáková, Mendlovo náměstí 1a, 603 00 Brno

(54) Název přihlášky vynálezu:  
**Polyolefinový prášek, způsob jeho výroby a  
použití**

(57) Anotace:  
Polyolefinový prášek obsahuje částice s chomáčkovou  
morfologií. Způsob přípravy polyolefinového prášku se  
provádí při koordinační polymeraci 1-olefinů na tepelně  
upraveném Zieglerově-Nattově prekatalyzátoru  
aktivovaném organohlinitým kokatalyzátorem.



CZ 2013 - 676 A3

## Polyolefinový prášek, způsob jeho výroby a použití

### Oblast techniky

Vynález se týká polyolefinového prášku, způsobu jeho výroby a použití, dále způsobu úpravy Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru určeného k výrobě polyolefinového prášku.

### Dosavadní stav techniky

Známé termoplastické polymery, jako jsou polyethylen, polypropylen a různé kopolymery a terpolymery ethylenu a propylenu s vyššími  $\alpha$ -olefiny jsou obvykle vyráběny na Zieglerových-Nattových katalytických systémech, u nichž tzv. prekatalyzátor je obvykle tvořen  $MgCl_2$ ,  $TiCl_4$  a interním donorem. K aktivaci tohoto prekatalyzátoru na jeho polymerace schopnou formu, tedy katalyzátor, bývá obvykle využíván organohlinitý kokatalyzátor o obecné struktuře  $AlR_3$ , kde R je n-alkyl nebo iso-alkyl. Eventuálně může být tento katalyzátor modifikován různými typy externích donorů z důvodu zvýšení jeho stereospecifity i stereoregularity výsledného termoplastického polyolefinu.

Charakter výsledných polymerních částic těchto polyolefinů závisí na složení prekatalyzátoru a jeho morfologie, dále také charakteru a zastoupení jednotlivých reakčních složek (kokatalyzátor, externí donor, vodík, monomery) v reakční směsi a v neposlední řadě také na polymeračních podmínkách (teplota, tlak, fázové prostředí). Výsledné polymerní částice jsou kulovitě až oválného tvaru proměnlivého rozměru (0,2 – 2,0 mm), povrch těchto částic obvykle bývá více méně hladký a sypná hmotnost vztahovaná k jejich morfologii a distribuci velikosti částic bývá relativně vysoká (350 – 500 g/l). Takovéto polymerní částice se vyznačují, díky svému tvaru a vysoké sypné hmotnosti, snadným transportem a skladovatelností. Z jiného pohledu je morfologie těchto polymerních částic nevýhodná, např. pro využití tohoto polymeru z hlediska sorpčních schopností.

## Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je připravit polyolefinový prášek se změněnou morfologií, nalézt výhodný způsob jeho výroby, jakož i vhodný Zieglerův-Nattův prekatalyzátor k provádění tohoto způsobu výroby. Toho se podle vynálezu značnou měrou dosáhne polyolefinovým práškem, který obsahuje částice s chomáčkovou morfologií a to alespoň ze 40 % hmotnostních.

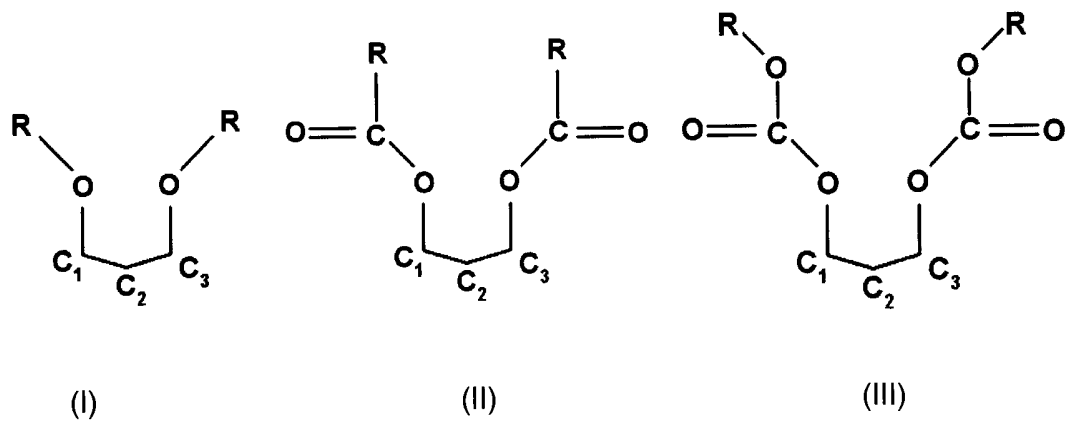
S ohledem na praktické využití se jeví také vhodné, když polyolefinový prášek tvoří polyolefin, jehož sytná hmotnost je v rozmezí 20 – 300 g/l.

Výhodný způsob přípravy polyolefinového prášku spočívá zejména v tom, že se na tepelně upraveném Zieglerově-Nattově prekatalyzátoru aktivovaném organohlinitým kokatalyzátorem provádí koordinační polymerace 1-olefinů.

Tepelná úprava tohoto Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru se provádí při sníženém tlaku pod  $10^{-2}$  bar nebo pod průtokem inertního plynu při teplotách v rozmezí 50°C – 150°C po dobu 1 minuty až 10 hodin a následně aktivace takto tepelně upraveného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru se provádí reakcí s organohlinitou sloučeninou obecného vzorce  $AlR_nZ_{3-n}$ , kde R je alkylová skupina mající 1-20 atomů, Z je halogen a n je číslo 0, 1, 2 nebo 3, např. reakcí s některou s organohlinitých sloučenin zahrnujících trimethylhliník (TMA), triethylhliník (TEA), triisobutylhliník (TIBA), tri-n-hexylhliník (THA), tri-iso-hexylhliník (TIHA), tri-n-oktyl-hliník (TOA) a tri-n-decylhliník (TDA).

Koordinační polymerace 1-olefinů může být prováděna v prostředí plynného nebo kapalného 1-olefinu nebo v prostředí nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla nasyceného 1-olefinem a výsledkem této polymerace mohou být homopolymery ethylenu nebo propylenu, dále kopolymery ethylenu nebo propylenu s vyššími 1-olefiny a dále terpolymery ethylenu a propylenu s vyššími 1-olefiny, které vždy obsahují částice s chomáčkovou morfologií.

Vhodným prekatalyzátorem k tepelné úpravě a následné koordinační polymeraci 1-olefinů za účelem výhodné přípravy polyolefinového prášku s chomáčkovou morfologií je Zieglerův-Nattův prekatalyzátor, který obsahuje jeden nebo více interních donorů vybraných ze skupiny sloučenin o obecné struktuře (I), (II) a (III):



kteře obsahují 2 kyslíkové funkční skupiny v etherovém -O-R (I) uspořádaní navázané na uhlíkové atomy C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> atomárního seskupení C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> podle schematu (I) nebo obsahují 2 kyslíkové funkční skupiny v esterovém -O-CO-R (II) uspořádaní navázané na uhlíkové atomy C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> atomárního seskupení C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> podle schematu (II) nebo obsahují 2 kyslíkové funkční skupiny v pozici 2 a 6 ve 2,6-dioxoheptandioátu navázané na uhlíkové atomy C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> atomárního seskupení C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> podle schematu (III), kde R v etherové skupině -OR (I) nebo R v esterové skupině -OCOR (II) může být alkyl, cykloalkyl, nebo aryl a R v dioátových skupinách (III) může být alkyl, případně alkyly dvou dioátových skupin mohou být spojeny dohromady a formovat alifatický kruh a uhlíkové atomy C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>:

a) tvoří buďto alifatický řetězec s disubstituovaným C<sub>2</sub> uhlíkovým atomem, kdy substituenty může být libovolná kombinace substituentů z řad alkylů, cykloalkylů a arylů nebo

b) je uhlíkový atom C<sub>2</sub> součástí cyklické nebo polycyklické struktury vytvořené z cyklu nebo cyklů s 5, 6 nebo 7 uhlíkovými atomy a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby a uhlíky C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> jsou na tento atom C<sub>2</sub> navázány nebo

c) jsou uhlíkové atomy C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub> součástí polycyklické struktury vytvořené z cyklů s 5, 6 nebo 7 uhlíkových atomů a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby nebo

d) jsou uhlíkové atomy C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub> součástí cyklické struktury vytvořené z cyklu s 5, 6 nebo 7 uhlíkových atomů.

Například se jedná o následující struktury interních donorů vybraných ze skupiny:

a) sloučenin 1,3-dietherů zahrnujících:

2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan;

- 2-isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2-heptyl-2-pentyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2-isopropyl-2-cyklopentyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2-isopropyl-2-cyklohexyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2-isopropyl-2-cyklohexylmethyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-dipropyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-diisopropyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-diisobutyl-1,3-diethoxypropan;  
 2,2-diisobutyl-1,3-dibutoxypropan;  
 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-bis(cyklohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-cyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetrafenylcyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-3,4-dicyklopentylcyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-inden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-methylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-isopropylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyklopentylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyklohexylinden;  
 9,9-bis(methoxymethyl)fluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyklopentylfluoren;
- b) sloučenin 1,8-naftyl diesterů a 1,8-naftyl diaryloátů zahrnujících:  
 naftalen-1,8-diyl-dicyklohexan-karboxylát;

- naftalen-1,8-diyl-dicyklohexan-karboxylát;  
 naftalen-1,8-diyl-dicyklo-1-hexen-karboxylát;  
 naftalen-1,8-diyl-dicyklo-2-hexen-karboxylát;  
 naftalen-1,8-diyl bis(3,3-dimethylbutanoát);  
 8-(cyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 8-(cyklo-1-hexen-carbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 8-(cyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl-2-methylbenzoát;  
 8-(2-methylcyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 8-(1-cyklohexenkarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 dekahydronaftalen-1,8-diyl-dibenzoát;  
 1,8-naftyl-dibenzoát;  
 1,8-naftyl-di-2-methylbenzoát;  
 1,8-naftyl-di-3-methylbenzoát;  
 1,8-naftyl-di-4-methylbenzoát;  
 1,8-naftyl-di-4-fluorobenzoát;.
- c) sloučenin 2,6-dioxaheptandioátů zahrnujících:
- dimethyl-2,6-dioxaheptandioát;
  - diethyl-2,6-dioxaheptandioát;
  - diethyl-2,6-dioxa-3,5-dimethylheptandioát;
  - diethyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;
  - diethyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;
  - diisopropyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;
  - diisobutyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;
  - diethyl-2,6-dioxa-3-isopropyl-5-isobutylheptandioát.

Polyolefinový prášek s chomáčkovou morfologií lze výhodně použít jako sorbent látek vybraných ze skupiny hydrofobních uhlovodíkových sloučenin zahrnujících ropu, rostlinné a minerální oleje, benzín, naftu, petrolej a nepolární uhlovodíková rozpouštědla tvořená z C5-C20 uhlíků.

Polyolefinový prášek s chomáčkovou morfologií lze výhodně použít pro materiál k tepelným izolacím.

Polyolefinový prášek s chomáčkovou morfologií lze výhodně použít jako materiál k výrobě koncentrátů anorganických pigmentů, organických pigmentů a aditiv pro polyolefiny zahrnujících antistatika, nukleační činidla a kluzná činidla.

### Stručný přehled obrázků

Vynález bude blíže objasněn s použitím následujících obrázků:

Obr. 1A znázorňuje charakter polypropylenových částic s chomáčkovým charakterem připravených na prekatalyzátoru KAT A tepelně upraveném při 105°C po dobu 4 hodin za podmínek sníženého tlaku a aktivovaném kokatalyzátorem THA. Sypná hmotnost výsledného polypropylenů s těmito chomáčkovými částicemi činila 97 g/l.

Obr. 1B znázorňuje charakter polypropylenových částic s chomáčkovým charakterem připravených na prekatalyzátoru KAT B tepelně upraveném při 105°C po dobu 4 hodin za podmínek sníženého tlaku a aktivovaném kokatalyzátorem TIBA. Sypná hmotnost výsledného polypropylenů s těmito chomáčkovými částicemi činila 100 g/l.

Obr. 2 znázorňuje vliv sypné hmotnosti polypropylenů dané charakterem chomáčkové morfologie jeho polypropylenových částic na jeho schopnost sorbovat olej nebo ropu.

Obr. 3 znázorňuje vliv sypné hmotnosti polypropylenů dané charakterem chomáčkové morfologie jeho polypropylenových částic na jeho tepelnou vodivost.

### Popis vynálezu

Polyolefiny s chomáčkovými částicemi je podle tohoto vynálezu možné připravit na Zieglerových-Nattových katalyzátorech, které jako interní donor obsahují sloučeninu vybranou ze skupiny gama-dietherových sloučenin, gama-diesterových sloučenin nebo sloučenin tvořených 2,6-dioxoheptandioátem. Aby byl takový katalyzátor schopný produkce polyolefinů s chomáčkovými částicemi, je nutné jej nejprve tepelně upravit, buďto za podmínek sníženého tlaku nebo v inertní atmosféře. Vhodné podmínky pro tepelnou úpravu Zieglerových-Nattových prekatalyzátorů jsou 60-150°C po dobu 1 min až 10h za podmínek sníženého tlaku, vhodnější však je 90-120°C po dobu 1 - 4 hodin za podmínek sníženého tlaku. Takto upravený katalyzátor má významně nižší polymerační aktivitu a je vhodný k přípravě polyolefinu s chomáčkovou morfologií,

například při syntéze homopolymeru polypropylenu, při syntéze kopolymerů propylenu s ethylenem a terpolymerů propylenu s ethylenem a vyššími  $\alpha$ -olefiny. Výsledný polyolefin má vlivem chomáčkové morfologie významně sníženou sypanou hmotnost. Ostatní vlastnosti polymeru jako je index toku taveniny a izotacticita polyolefinu se mění jen nepatrně. Dalším významným faktorem, který při polymeraci ovlivňuje sypanou hmotnost výsledného polyolefinu je charakter kokatalyzátoru a jeho koncentrace. Syntézní parametry jako je koncentrace vodíku a přítomnost externího donoru a jeho koncentrace mají na sypanou hmotnost výsledného polyolefinu minoritní vliv.

Výsledný polyolefin s chomáčkovými částicemi má jako materiál polymerní vlastnosti (index toku, izotacticita) běžných polyolefinů. Lze jej tedy dále zpracovávat v tavenině do formy granulátu podle běžných technologických postupů extruze. Mechanické vlastnosti výsledného granulátu odpovídají vlastnostem původního práškového polymeru, připraveného na katalyzátoru bez tepelné úpravy a nijak se neliší od běžných hodnot.

Vzhledem ke své chomáčkové morfologii je výhodné použití takto připraveného polyolefinu v různých průmyslových aplikacích:

- 1) Je to materiál vhodný k sorpcím hydrofobních kapalin, jako jsou např. ropa a produkty z ní, např. oleje. Sorpční schopnosti těchto nově připravených materiálů významně narůstají s poklesem jejich sypané hmotnosti a dosahují až devítinásobku hodnoty vlastní hmotnosti těchto polyolefinů. Tato vlastnost sorbovat hydrofobní kapalinu je vratnou, tj. sorbovanou látku lze následně odstředěním separovat a polyolefin připravený podle tohoto vynálezu využít znovu ke stejnému účelu.
- 2) Je to materiál vhodný k tepelným izolacím v důsledku jeho významně snížené tepelné vodivosti. Tepelná vodivost těchto polyolefinů významně klesá s poklesem jejich sypané hmotnosti a dosahuje až hodnot obvyklých pro pokročilé tepelně izolační materiály jako je například extrudovaný polystyren.
- 3) Je to materiál vhodný jako nosič různých aditiv a pigmentů pro polyolefiny. Při použití polyolefinu připraveného podle tohoto vynálezu je možno zvýšit výslednou koncentraci aditiva, např. antistatika na bázi esterů glycerolu s vyššími mastnými kyselinami, až na dvojnásobek oproti použití běžného polymerního prášku nebo granulátu. Při použití polyolefinu připraveného podle tohoto vynálezu je možno zlepšit dispergaci organického pigmentu v polyolefinu při přípravě koncentráту organického pigmentu v polyolefinu, což se projevuje nižším nárůstem tlaku měřeného před filtračním sítem při filtračním testu těchto materiálů.

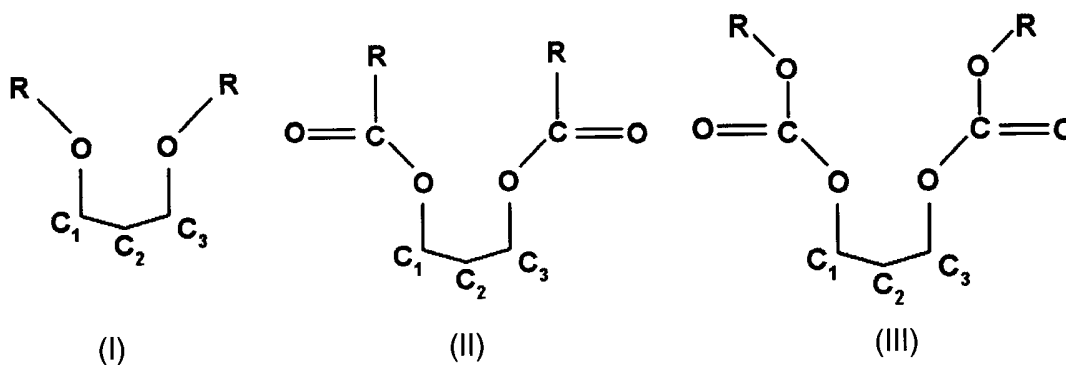


Vynález dále popisuje způsob úpravy Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru a následnou syntézu polyolefinu s chomáčkovými částicemi na takto upraveném, aktivovaném katalyzátoru a lze jej popsat následujícími kroky:

**a) Výběr vhodného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru k následné tepelné úpravě.**

Bylo zjištěno, že polyolefin s chomáčkovou morfologií lze připravit s využitím vhodného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru. Tento vhodný Zieglerův-Nattův prekatalyzátor obsahuje halogen-titanovou sloučeninu a vybranou sloučeninu interního elektronového donoru, přičemž jsou obě sloučeniny nanoseny na halogen-hořčnatém nosiči.

Vybraná sloučenina interního elektronového donoru obsahuje 2 kyslíkové funkční skupiny v etherovém –O-R (I) nebo esterovém –O-CO-R (II) uspořádání navázané na uhlíkové atomy C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> atomárního seskupení C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> podle schématu (I) a (II) nebo se jedná o 2 kyslíkové funkční skupiny v pozici 2 a 6 ve 2,6-dioxoheptandioátu navázané na uhlíkové atomy C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> atomárního seskupení C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> podle schématu (III).



R v etherové skupině -OR (I) nebo R v esterové skupině -OCOR (II) může být alkyl, cykloalkyl, nebo aryl a R v dioátových skupinách (III) může být alkyl, případně alkyly dvou dioátových skupin mohou být spojeny dohromady a formovat alifatický kruh.

Uhlíkové atomy  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$ :

a) tvoří buďto alifatický řetězec s disubstituovaným  $C_2$  uhlíkovým atomem, kdy substituenty může být libovolná kombinace substituentů z řad alkylů, cykloalkylů a arylů nebo

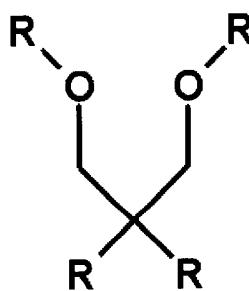
b) je uhlíkový atom  $C_2$  součástí cyklické nebo polycyklické struktury vytvořené z cyklu nebo cyklů s 5, 6 nebo 7 uhlíkovými atomy a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby a uhlíky  $C_1$  a  $C_3$  jsou na tento atom  $C_2$  navázány nebo

c) jsou uhlíkové atomy  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$  součástí polycyklické struktury vytvořené z cyklů s 5, 6 nebo 7 uhlíkových atomů a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby nebo

d) jsou uhlíkové atomy  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$  součástí cyklické struktury vytvořené z cyklu s 5, 6 nebo 7 uhlíkových atomů.

Mezi tyto vybrané sloučeniny interního elektronového donoru například patří:

1) Struktury 1,3-dietherů podle schématu (IV)



(IV)

a zahrnují např.:

2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan;

2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan;

2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan;

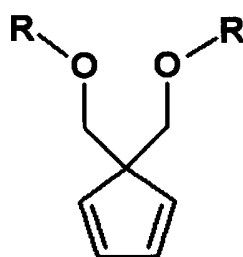
2-isopropyl-2-cyklopentyl-1,3-dimethoxypropan;

2-isopropyl-2-cyklohexyl-1,3-dimethoxypropan;

2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan;

- 2,2-diisobutyl-1,3-diethoxypropan;  
 2,2-diisobutyl-1,3-dibutoxypropan;  
 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropan a  
 2,2-bis(cyclohexylmethyl) -1,3-dimethoxypropan.

2) Struktury 1,3-dietherů podle schematu (V)

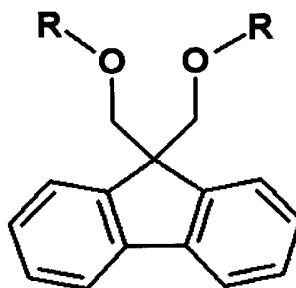


(V)

a zahrnující např.:

- 1,1-bis(methoxymethyl)-cyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-3,4-dicyklopentylcyklopentadien a  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetrafenylcyklopentadien.

3) Struktury 1,3-dietherů podle schematu (VI)



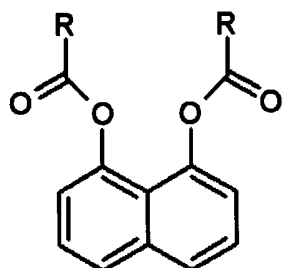
(VI)

a zahrnující např.:

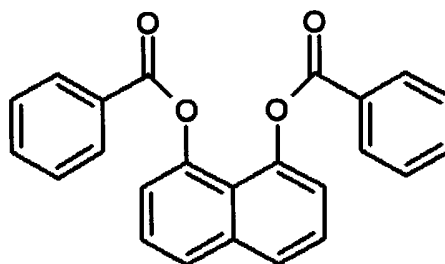
- 9,9-bis(methoxymethyl)fluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluoren a

9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyklopentylfluoren.

4) Struktury 1,8-naftyl diesterů podle schematu (VII) a 1,8-naftyl diaryloátů podle schematu (VIII)



(VII)



(VIII)

a zahrnující např.:

naftalen-1,8-diyl dicyklohexan-karboxylát;

naftalen-1,8-diyl bis(3,3-dimethylbutanoát);

8-(cyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl benzoát;

8-(cyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl 2-methylbenzoát;

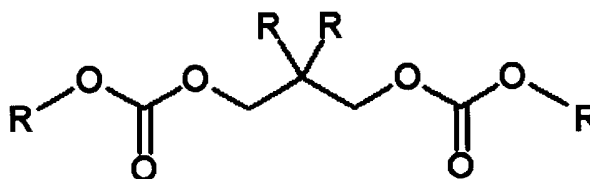
1,8-naftyl-dibenzoát;

1,8-naftyl-di-2-methylbenzoát;

1,8-naftyl-di-3-methylbenzoát a

1,8-naftyl-di-4-methylbenzoát.

5) Struktury 2,6-dioxoheptandioátu podle schematu (IX)



(IX)

a zahrnující např.:

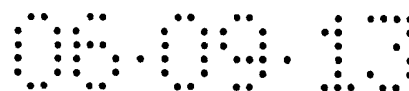
dimethyl-2,6-dioxaheptandioát;

diethyl-2,6-dioxaheptandioát;

diethyl-2,6-dioxa-3,5-dimethylheptandioát;

diethyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát a

diisopropyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát.



Polyolefin s chomáčkovou morfologií lze dále připravit i s využitím Zieglerova-Nattova prekatyzátoru, který obsahuje 1 nebo více vybraných sloučenin interního elektronového donoru popsaných výše a spolu s ní i další sloučeninu interního donoru z řady etherů a esterů. Tyto sloučeniny interních donorů jsou společně s halogen-titanovou sloučeninou nanoseny na halogen-hořečnatém nosiči.

Příprava takovýchto Zieglerových-Nattových prekatyzátorů, které obsahují vybranou sloučeninu interního elektronového donoru, je dobře známa z literatury. Jsou připravovány reakcí bezvodého halogen-hořečnatého nosiče s alkoholem, nanesením halogen-titanové složky na tento nosič a následně reakcí tohoto titanem saturovaného nosiče s vybraným interním donorem, případně i s dalším typem interního donoru. Výsledný Zieglerův-Nattův prekatyzátor může např. obsahovat 2 – 7 hm. % Ti, 10 – 25 hm. % Mg a 5 – 30 hm. % interního donoru.

#### **b) Tepelná úprava vhodného Zieglerova-Nattova prekatyzátoru.**

V případě tohoto vynálezu se jedná o využití tepelné úpravy vhodného typu Zieglerova-Nattova prekatyzátoru k následné syntéze polyolefinu se změněným typem morfologie částic polyolefinu. Efekt této změny, tedy výsledná chomáčková morfologie polymerních částic, vede k významným změnám vlastností výsledných polyolefinů. Jednou z vlastností, která kvantitativně a reprodukovatelně popisuje tyto změny v morfologii polymerních částic a byla proto k popisu těchto změn využita, je **sytná hmotnost výsledného polyolefinu**. V závislosti na charakteru složení Ziegler-Nattova prekatyzátoru, jeho teplotní a časové úpravě, charakteru složení reakční směsi a polymeračních podmínek je tato sytná hmotnost výsledného polyolefinu významně snížena a dosahuje hodnot 20 – 300 g/l.

V popisovaném vynálezu bylo zjištěno, že polyolefin s chomáčkovou morfologií lze připravit s využitím vhodného Zieglerova-Nattova prekatyzátoru popsaného výše, který je nutno tepelně upravit specifickým způsobem.

Tento specifický způsob tepelné úpravy Zieglerova-Nattova prekatyzátoru je prováděn buďto za podmínek sníženého tlaku (pod  $10^{-2}$  bar) nebo pod průtokem inertního plynu (např. dusíku) při teplotě vyšší než 30°C, typicky za podmínek sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) v teplotním rozmezí mezi 60°C a 150°C, ideálně za podmínek sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) v teplotním rozmezí mezi 90°C a 120°C. Bylo zjištěno, že za daných ideálních podmínek specifické tepelné úpravy, tedy sníženého

tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) a zvýšené teploty ( $90^{\circ}\text{C}$  -  $120^{\circ}\text{C}$ ), postačuje k popisované specifické tepelné úpravě Ziegler-Nattova prekatyzátoru časový úsek delší než 1 minuta, typicky 5 minut až 10 hodin, ideálně 30 minut až 4 hodiny. Specifická tepelná úprava Zieglerova-Nattova prekatyzátoru může probíhat samozřejmě i déle než 10 hodin, výsledná chomáčková morfologie polyolefinů připravených na takto tepelně upravených vybraných Zieglerových-Nattových prekatyzátorech se ale s narůstajícím časovým úsekem (delším než 10 hodin) dále nemění, tedy sypaná hmotnost takto připravených polyolefinů dále neklesá.

Tato tepelná úprava Zieglerova-Nattova prekatyzátoru se projevuje u typického Zieglerova-Nattova dietherového katalyzátoru aktivovaného kokatalyzátorem tri-n-hexylhliníkem (THA) například takto:

1) U KAT A klesá hodnota sypané hmotnosti polypropylenu z 395 g/l pro katalyzátor bez tepelné úpravy na hodnotu sypané hmotnosti 97 g/l při 4-hodinové tepelné úpravě při  $105^{\circ}\text{C}$  za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar), tedy na 24,6 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 2,

2) U KAT B klesá hodnota sypané hmotnosti polypropylenu z 345 g/l pro katalyzátor bez tepelné úpravy na hodnotu sypané hmotnosti 87 g/l při 4-hodinové tepelné úpravě při  $105^{\circ}\text{C}$  za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar), tedy na 25,2 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 3.

Polyolefinické částice s chomáčkovou morfologií jsou znázorněny pro tepelně upravené Zieglerovy-Nattovy dietherové prekatyzátory KAT A a KAT B na Obrázku 1A a 1B.

### **c) Syntéza polyolefinu s chomáčkovou morfologií na takto tepelně upraveném a aktivovaném Zieglerově-Nattově prekatyzátoru.**

Bylo zjištěno, že polyolefin s chomáčkovou morfologií lze připravit s využitím vhodného Zieglerova-Nattova prekatyzátoru, který je nutno tepelně upravit specifickým způsobem. Způsob aktivace takto připraveného Zieglerova-Nattova prekatyzátoru (na jeho polymerace schopnou formu) dále ovlivňuje charakter výsledné chomáčkové morfologie polyolefinu.

Aktivace vhodného Zieglerova-Nattova prekatyzátoru zahrnuje reakci s organohlinitou sloučeninou (kokatalyzátor) obecného vzorce  $\text{AlR}_n\text{Z}_{3-n}$ , kde R je alkylová skupina mající 1-20 atomů, Z je halogen a n je 0, 1, 2 nebo 3. Vhodnými příklady



takovýchto kokatalyzátorů jsou trimethylhliník (TMA), triethylhliník (TEA), triisobutylhliník (TIBA), tri-n-hexylhliník (THA), tri-iso-hexylhliník (TIHA), tri-n-oktyl-hliník (TOA) a tri-n-decyl-hliník (TDA).

Bylo zjištěno, že charakter kokatalyzátoru použitého k aktivaci vhodného, tepelně upraveného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru dále významně ovlivňuje charakter chomáčkové morfologie výsledného polyolefinu. V závislosti na struktuře kokatalyzátoru dosahuje sypaná hmotnost výsledného polyolefinu s chomáčkovou morfologií rozdílných hodnot. Nejnižších hodnot sypaných hmotností výsledných polyolefinů bylo dosaženo v případě aktivace vhodného, tepelně upraveného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru vyššími kokatalyzátory jako je tri-iso-butylhliník (TIBA), tri-n-hexylhliník (THA), tri-iso-hexylhliník (TIHA) a tri-n-decyl-hliník (TDA).

Například u polypropylenu připraveném na prekatalyzátoru KAT B, tepelně upravovaném 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) dosahuje hodnota sypané hmotnosti:

268 g/l v případě prekatalyzátoru aktivovaného kokatalyzátorem TMA,

179 g/l v případě prekatalyzátoru aktivovaného kokatalyzátorem TEA,

100 g/l v případě prekatalyzátoru aktivovaného kokatalyzátorem TIBA,

87 g/l v případě prekatalyzátoru aktivovaného kokatalyzátorem THA a

112 g/l v případě prekatalyzátoru aktivovaného kokatalyzátorem TDA,

jak je popsáno v Příkladu 4.

V závislosti na použité polymerační technologii a typu Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru se vhodné množství organohlinité sloučeniny dávkované do polymeračního reaktoru v molárním poměru na přechodový kov Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru pohybuje v rozmezí 10 - 1000 mol/mol, preferovanější je 30 – 300 mol/mol. Množství použitého kokatalyzátoru se také částečně projevuje na kvalitě výsledného polyolefinu s chomáčkovou morfologií.

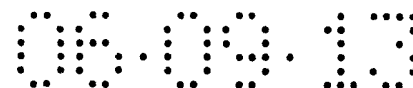
Například u polypropylenu připraveném na prekatalyzátoru KAT B, tepelně upravovaném 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) a aktivovaném kokatalyzátorem TIBA dosahuje hodnota sypané hmotnosti:

116 g/l u prekatalyzátoru aktivovaného za poměru TIBA/Ti = 15 mol/mol,

102 g/l u prekatalyzátoru aktivovaného za poměru TIBA/Ti = 50 mol/mol,

100 g/l u prekatalyzátoru aktivovaného za poměru TIBA/Ti = 150 mol/mol,

80 g/l u prekatalyzátoru aktivovaného za poměru TIBA/Ti = 500 mol/mol a



77 g/l u prekatalyzátoru aktivovaného za poměru TIBA/Ti = 1000 mol/mol, jak je popsáno v Příkladu 4.

Vybraný, tepelně upravený Zieglerův-Nattův prekatalyzátor je po aktivaci schopný produkce chomáčkového polyolefinu při polymeraci jednoho typu olefinu (homopolymerace) nebo více typů olefinů (kopolymerace nebo terpolymerace).

Další reakční složkou přítomnou při těchto polymeracích může být volitelně tzv. externí donor jako modifikátor stererregularity syntetizovaného polyolefinu. Vhodnými strukturami takových externích donorů jsou silany, ethery a estery, například k těmto účelům hojně využívané struktury dimethoxysilanů, jako je např. diisopropyl-dimethoxysilan, diisobutyl-dimethoxysilan, methyl-cyklohexyl-dimethoxysilan a dicyklopentyl-dimethoxysilan. V závislosti na použité technologii a typu Ziegler-Nattova prekatalyzátoru se vhodné množství externího elektronového donoru dávkováno do polymeračního reaktoru, v molárním poměru na přechodný kov Ziegler-Nattova prekatalyzátoru, pohybuje v rozmezí 0 -100 mol/mol nebo v molárním poměru na organohlinitý kokatalyzátor v rozmezí 0 - 100 mol/mol, preferovanější je molární poměr na organohlinitý kokatalyzátor 0 - 50 mol/mol.

Další reakční složkou přítomnou při těchto polymeracích obvykle bývá vodík fungující jako regulátor molekulové hmotnosti a indexu toku taveniny výsledného polyolefinu.

Provádění polymerace s vhodným, tepelně upraveným Zieglerovým-Nattovým prekatalyzátorem lze provádět v rozpouštědlovém prostředí (např. isohexan, heptan), v prostředí zplyněného monomeru (etylen, propylen, vyšší  $\alpha$ -olefiny) nebo monomerů, v prostředí kapalného monomeru (propylen, vyšší  $\alpha$ -olefiny), případně lze jednotlivé polymerační fáze prováděné v několika typech polymeračního prostředí i kombinovat (např. polymerace v kapalném monomeru následovaná polymerací v prostředí zplyněného monomeru) při všech standardních polymeračních podmínkách. V závislosti na polymerační technologii a požadovaných vlastnostech syntetizovaného polyolefinu s chomáčkovou morfologií se polymerace olefinů s vybraným, tepelně upraveným Zieglerovým-Nattovým katalyzátorem mohou provádět při teplotách v rozmezí 50 - 120°C a tlaku 0,5 - 10 MPa, typické jsou teploty 70 - 105°C a tlaky 1 - 4 MPa.

Takto lze připravit různé typy polyolefinových prášků s chomáčkovou morfologií. Polyolefinovým práškem myslíme produkty koordinačních polymerací na Zieglerových-Nattových katalyzátorech tvořené homopolymery, kopolymery dvou a více 1-olefinů a



jejich vzájemné směsi připravené při dvou a více krokových polymeracích. Preferované jsou homopolymery propylenu a ethylenu, statistické kopolymery propylenu a ethylenu, ethylenu a 1-butenu, propylenu a 1-butenu, ethylenu a 1-hexenu, propylenu a 1-hexenu; statistické terpolymery ethylenu, propylenu a 1-butenu a ethylenu, propylenu a 1-hexenu; polyolefinové prášky z 2 krokových polymerací tvořených homopolymerací propylenu následovanou statistickou kopolymerací propylenu s ethylenem, homopolymerací propylenu následovanou statistickou kopolymerací ethylenu s 1-butenem, homopolymerací propylenu následovanou statistickou kopolymerací ethylenu s 1-hexenem, homopolymerací propylenu následovanou statistickou terpolymerací propylenu s ethylenem a 1-butenem, homopolymerací propylenu následovanou statistickou terpolymerací propylenu s ethylenem a 1-hexenem.

Nejpreferovanějšími polyolefinovými prášky jsou vysokohustotní polyethylen (HDPE), lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE), izotaktický polypropylen (i-PP), statistické kopolymery propylenu s ethylenem, polyolefinické prášky vzniklé při 2 krokové polymeraci tvořené homopolymerací propylenu a statistickou kopolymerací propylenu s ethylenem a polyolefinické prášky vzniklé při 2 krokové polymeraci tvořené homopolymerací propylenu a statistickou kopolymerací ethylenu s 1-butenem.

Tento způsob přípravy polyolefinu na specificky tepelně úpraveném Zieglerově-Nattově dietherovém prekatalyzátoru aktivovaném kokatalyzátorem THA se projevuje například takto:

1) U polyolefinu připraveném na prekatalyzátoru KAT A polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem THA klesá hodnota sypané hmotnosti z 276 g/l pro katalyzátor bez tepelné úpravy na hodnotu sypané hmotnosti 99 g/l pro katalyzátor tepelně upravovaný 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) v případě syntézy homopolymeru polyethylenu v rozpouštědlovém prostředí hexanu, tedy na 35,9 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 6.

2) U polyolefinu připraveném na prekatalyzátoru KAT A polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem THA klesá hodnota sypané hmotnosti z 395 g/l pro katalyzátor bez tepelné úpravy na hodnotu sypané hmotnosti 97 g/l pro katalyzátor tepelně upravovaný 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) v případě syntézy homopolymeru polypropylenu v prostředí zplyněného propylenu, tedy na 24,6 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 1.

3) U polyolefinu připraveném na prekatalyzátoru KAT A polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem THA klesá hodnota sypané hmotnosti z 415 g/l pro

katalyzátor bez tepelné úpravy na hodnotu sypané hmotnosti 61 g/l pro katalyzátor tepelně upravovaný 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) v případě syntézy homopolymeru polypropylenu v prostředí kapalného propylenu, tedy na 14,7 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 1.

4) U polyolefinu připraveném na prekatalyzátoru KAT A polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem THA klesá hodnota sypané hmotnosti z 364 g/l pro katalyzátor bez tepelné úpravy na hodnotu sypané hmotnosti 84 g/l pro katalyzátor tepelně upravovaný 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) v případě syntézy kopolymeru ethylenu a propylenu 2 krokovou polymerací tvořenou homopolymerací propylenu a statistickou kopolymerací propylenu s ethylenem, tedy na 23,1 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 7.

5) U polyolefinu připaveném na prekatalyzátoru KAT A polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem THA klesá hodnota sypané hmotnosti z 411 g/l pro katalyzátor bez tepelné úpravy na hodnotu sypané hmotnosti 128 g/l pro katalyzátor tepelně upravovaný 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku (pod  $10^{-4}$  bar) v případě syntézy terpolymeru ethylenu, propylenu a 1-butenu 2 krokovou polymerací tvořenou homopolymerací propylenu a statistickou kopolymerací ethylenu s 1-butenem, tedy na 31,1 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 8.

Tento vynález dále popisuje možnosti využití takto připravených polyolefinů s chomáčkovými částicemi v následujících aplikacích:

**d) Polyolefin s chomáčkovou morfologií jako materiál vhodný k sorpcím hydrofobních kapalin.**

Polyolefin s chomáčkovou morfologií, připravený podle postupu uvedeného výše, je materiálem ropného původu a tedy hydrofobní povahy. Díky své morfologii, kterou lze obecně popsat jako chomáčkovou, je charakterizován velkým množstvím různě objemných mezivlákných prostor. Vzhledem k tomu, že jsou tyto mezivlákné prostory v této polyolefinové chomáčkové částici snadno přístupné, je tento materiál, vhodný k sorpcím hydrofobních kapalin, jako jsou např. ropa a produkty z ní, např. oleje. Sorpční schopnosti těchto materiálů významně narůstají s poklesem jejich sypané hmotnosti a dosahují až šestinásobku hodnoty vlastní hmotnosti těchto polyolefinů, jak je dokumentováno v Příkladu 9. Tato hodnota je srovnatelná s hodnotami nasákavosti

netkaných textilií z polypropylenu a vysoce překračuje hodnoty nasákavostí běžných anorganických sorpčních materiálů, které dosahují 1 - 2 g oleje / g sorbentu (např. v případě expandovaného a hydrofobizovaného perlitu, což je amorfni křemičitan hlinitý sopečného původu).

Z Příkladu 9 je zřejmé, že klesající sypná hmotnost a tedy narůstající chomáčkový charakter výsledných polyolefinů je přímo úměrný jejich sorpčním schopnostem bez ohledu na typ prekatalyzátoru a typ kokatalyzátoru použitého k jeho aktivaci, jak je znázorněno na Obrázku 2.

Sorpční schopnosti těchto materiálů mohou v závislosti na dalším poklesu jejich sypné hmotnosti dosahovat ještě vyšších hodnot sorbovaného množství hydrofobních kapalin než je uvedeno v Příkladu 9. Ty se mohou blížit až devítinásobku hodnoty vlastní hmotnosti těchto polyolefinů. Snižování sypné hmotnosti těchto materiálů a s ní související nárůst jejich chomáčkového charakteru je závislé na vhodné kombinaci pro tuto vlastnost určujících předpokladů, které zahrnují výběr prekatalyzátoru (vliv typu interního donoru), charakter tepelné úpravy tohoto prekatalyzátoru (vliv teploty úpravy, doby trvání úpravy, podmínek sníženého tlaku), charakter aktivace tohoto prekatalyzátoru (vliv typu kokatalyzátoru), charakter polymeračního módu (polymerace v prostředí kapalného monomeru, v prostředí zplyněného monomeru, v prostředí nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla), charakter polymeračních komponent (koncentrace kokatalyzátoru, externího donoru, vodíku) a charakter polymeračních podmínek (polymerační teplota, polymerační tlak, doba trvání polymerace). Vhodnou kombinací těchto, pro sypnou hmotnost polyolefinu s chomáčkovou morfologií určujících předpokladů, lze dosáhnout výsledné sypné hmotnosti kolem 20 g/l, která odpovídá sorpčním schopnostem blízkým se devítinásobku hodnoty vlastní hmotnosti těchto polyolefinů.

Vlastnost sorbovat hydrofobní kapalinu má u těchto materiálů vratný charakter, tj. sorbovanou látku lze následně odstředěním separovat a polyolefin s chomáčkovou morfologií připravený podle tohoto vynálezu využít znovu ke stejnému účelu. Například.:

1) Při pětinasobné opakované sorpci a následné **desorpci minerálního oleje** bylo dosaženo u homopolymeru polypropylenu se sypnou hmotností 87 g/l, připraveném na katalytickém systému KAT B / THA (KAT B byl upravován 4 hodiny při 105°C za podmínek sníženého tlaku) v jednotlivých cyklech sorpce a desorpce odstranění 96,7%,

96,8%, 96,8%, 96,9% a 96,7% nasorbovaného množství minerálního oleje, jak je dokumentováno v Příkladu 10.

2) Při pětinasobné opakované sorpci a následné **desorpci ropy** bylo dosaženo u homopolymeru polypropylenu se sypanou hmotností 87 g/l, připraveném na katalytickém systému KAT B / THA (KAT B byl upravován 4 hodiny při 105°C za podmínek sníženého tlaku) v jednotlivých cyklech sorpce a desorpce odstranění 96,4%, 96,3%, 96,2%, 96,2% a 96,2% nasorbovaného množství ropy, jak je dokumentováno v Příkladu 10.

**e) Polyolefin s chomáčkovou morfologií jako materiál vhodný k tepelným izolacím.**

Syntetické polymery, jako je polypropylen, jsou sami o sobě špatné vodiče tepla a tedy dobré tepelné izolanty. V případě polyolefinů s chomáčkovou morfologií, připravených podle postupu uvedeného výše, se k této skutečnosti ještě přidává vysoký obsah vzduchu uzavřeného v meziprostorech mezi vlákny jednotlivých částic. Vzhledem k tomu, že je vzduch jeden z nejhorších vodičů tepla (jeden z nejlepších tepelných izolantů), má i materiál tvořený těmito chomáčkovými částicemi významně sníženou tepelnou vodivost a je tedy vhodný k tepelným izolacím. V závislosti na poklesu sypané hmotnosti těchto materiálů narůstá i podíl obsahu vzduchu v jejich částicích, což způsobuje pokles tepelné vodivosti a nárůst tepelně-izolačních schopností.

Například v případě polypropylenu s chomáčkovou morfologií a sypanou hmotností 115 g/l, připraveném na prekatalyzátoru KAT B, upravovaném 4 hodiny při 105°C za sníženého tlaku a aktivovaném kokatalyzátorem THA se dosahuje poklesu tepelné vodivosti o 43% ve srovnání s polypropylenem s klasickou částicovou morfologií o sypané hmotnosti 447 g/l, připraveném na stejném prekatalyzátoru bez tepelné úpravy.

Z Příkladu 11 je zřejmé, že klesající sypaná hmotnost a tedy narůstající chomáčkový charakter výsledných polyolefinů, je přímo úměrný jejich tepelné vodivosti a tedy i tepelně-izolačním schopnostem, bez ohledu na typ prekatalyzátoru a typ kokatalyzátoru použitého k jeho aktivaci, jak je znázorněno na Obrázku 3. Tepelná vodivost v případě polymerních materiálů s nejnižší sypanou hmotností dosahuje hodnot kolem 0,040 W/(m\*K). Tyto hodnoty jsou zcela srovnatelné s tepelnou vodivostí EPS (expandovaný polystyren), která dosahuje hodnot v rozsahu 0,043 – 0,035 W/(m\*K)

v závislosti na hustotě EPS (čím vyšší je hustota EPS, tím je jeho tepelná vodivost nižší).

Tepelně-izolační schopnosti těchto materiálů mohou v závislosti na dalším poklesu jejich sypané hmotnosti dosahovat ještě nižších hodnot tepelné vodivosti než je uvedeno v Příkladu 11. Ty se mohou blížit až hodnotě tepelné vodivosti kolem  $0,030 \text{ W/(m}^{\circ}\text{K)}$ . Snižování sypané hmotnosti těchto materiálů a s ní související nárůst jejich tepelně-izolačních schopností je závislé na vhodné kombinaci pro tuto vlastnost určujících předpokladů, které zahrnují výběr prekatalyzátoru (vliv typu interního donoru), charakter tepelné úpravy tohoto prekatalyzátoru (vliv teploty úpravy, doby trvání úpravy, podmínek sníženého tlaku), charakter aktivace tohoto prekatalyzátoru (vliv typu kokatalyzátoru), charakter polymeračního módu (polymerace v bloku kapalného monomeru nebo ve zplyněném monomeru), charakter polymeračních komponent (koncentrace kokatalyzátoru, externího donoru, vodíku) a charakter polymeračních podmínek (polymerační teplota, polymerační tlak, doba trvání polymerace). Vhodnou kombinací těchto, pro sypanou hmotnost polyolefinu s chomáčkovou morfologií určujících předpokladů, lze dosáhnout výsledné sypané hmotnosti kolem  $20 \text{ g/l}$ , která odpovídá poklesu tepelné vodivosti o 60% ve srovnání s polypropylenem s klasickou částicovou morfologií o sypané hmotnosti  $447 \text{ g/l}$ .

#### **f) Polyolefin s chomáčkovou morfologií jako nosič aditiv a pigmentů.**

Částice polyolefinu s chomáčkovou morfologií obsahuje, na rozdíl od standardní polyolefinové částice, velké množství různě objemných mezivláčkových prostor. Tento volný, částicový objem je využitelný k tomu, aby již při míchání za laboratorní teploty ( $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) došlo k průniku částic aditiva (antistatikum, nukleační činidlo, kluzné činidlo atd.) nebo pigmentu (anorganický nebo organický) do polyolefinové částice. Takto vytvořená směs pak umožňuje vyrobit koncentrát aditiva nebo pigmentu s vyšší koncentrací aktivní složky (antistatikum, nukleační činidlo, kluzné činidlo atd.) nebo pigmentu (anorganický nebo organický) než je tomu možné při použití polyolefinu se standardními polyolefinovými částicemi. Např. při použití polypropylenu s chomáčkovou morfologií připraveného podle tohoto vynálezu je možno zvýšit výslednou koncentraci aditiva v polyolefinu, např. antistatika na bázi esterů glycerolu s vyššími mastnými kyselinami, až na dvojnásobek oproti použití běžného polymerního prášku nebo granulátu, jak je popsáno v Příkladu 12 nebo zlepšit dispergaci organického pigmentu

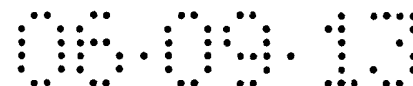
v polyolefinu při přípravě koncentráту organického pigmentu v polyolefinu, což se projevuje snížením nárůstu tlaku před filtračním sítem při filtračním testu zhruba na polovinu oproti použití běžného polymerního prášku, jak je popsáno v Příkladu 13.

### **Příkladné provedení tepelné úpravy Zieglerova-Nattova prekatyzátoru**

Postup tepelné úpravy vybraných Zieglerových-Nattových prekatyzátorů byl prováděn následovně:

Pro tepelnou úpravu **Zieglerových-Nattových prekatyzátorů KAT A, KAT B a KAT C s 1,3-dietherovým interním donorem** byla využita aparatura skládající se ze skleněné baňky s teflonovým uzávěrem, glycerinové lázně napojené na termostat a olejové rotační vývěvy. Při tepelné úpravě Zieglerova-Nattova prekatyzátoru byl prekatyzátor v práškové formě nadávkován v množství cca 1 g pod ochrannou atmosférou dusíku v suchém boxu do skleněné baňky o objemu cca 50 ml a uzavřen teflonovým uzávěrem. Následně byla skleněná baňka s prekatyzátorem v práškové formě přenesena k vlastní aparatuře a připojena ke zdroji dusíku. Pod ochranným průtokem dusíku byl teflonový uzávěr odstraněn a nahrazen ucpávkou s těsněním. Průtok dusíku byl zastaven a tlak v baňce byl snížen pomocí rotační olejové vývěvy pod  $10^{-4}$  bar. Po dosažení požadovaného podtlaku byla baňka s prekatyzátorem ponořena do glycerinové lázně temperované na předem určenou teplotu. V této sestavě byl za dané teploty lázně, po stanovenou dobu a za sníženého tlaku prekatyzátor tepelně upravován. Po skončení stanovené doby tepelné úpravy prekatyzátoru byla ukončena evakuace, do baňky byl napuštěn dusík na atmosférický tlak a pod stálým průtokem dusíku byla baňka ochlazená na laboratorní teplotu. Po dosažení laboratorní teploty byla baňka uzavřena teflonovým uzávěrem. Takto tepelně upravený Zieglerův-Nattův prekatyzátor byl připravený k použití v polymeraci pro přípravu polyolefinu s chomáčkovou morfologií.

Tímto způsobem byla otestována teplota úpravy Zieglerova-Nattova prekatyzátoru s 1,3-dietherovým interním donorem KAT A při 60°C, 90°C, 105°C, 120°C a 150°C, Zieglerova-Nattova prekatyzátoru s 1,3-dietherovým interním donorem KAT B při 90°C, 105°C a 120°C a Zieglerova-Nattova prekatyzátoru s 1,3-dietherovým interním donorem KAT C při 105°C.



### **Příkladná provedení přípravy polyolefinu s chomáčkovou morfologií a jeho využití**

Postup přípravy polyolefinu s chomáčkovou morfologií a jeho využití je popsán v následujících příkladech. Příkladná provedení byla realizována s využitím **3 typů Zieglerových-Nattových prekatalyzátorů KAT A, KAT B a KAT C s 1,3-dietherovým interním donorem**, nicméně objev postupu přípravy polyolefinu s chomáčkovou morfologií není limitován jen na tento typ Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru, ale zahrnuje i kombinace tohoto prekatalyzátoru s dalšími typy interních donorů, jak bylo popsáno výše.

Polymerace propylenu byly provedeny v násadovém diskontinuálním nerezovém reaktoru o objemu 1,8 L vybaveném míchadlem spirálovitého tvaru. Reaktor byl připojen na termostatický okruh umožňující externí regulaci jeho vnitřní teploty. Množství dávkovaného propylenu před i během polymerace bylo měřeno na základě úbytku hmotnosti zásobní tlakové nádoby s propylenem, v případě jiných monomerů a vodíku na základě integrace jejich průtoku hmotnostními dávkovači. Tlak v reaktoru byl měřen digitálním manometrem a teplota ve spodní (Tr) a horní části (Tr2) reaktoru termočláanky typu E.

Během čistící procedury byl reaktor proplachován proudem dusíku po dobu cca 30 min při 95°C. Následně byla provedena tlaková zkouška na těsnost (30 min při 95°C a 3,0 MPa propylenu). Po tlakové zkoušce byl reaktor ochlazen na 40°C, vypnuto míchání a nadávkován kokatalyzátor a případně externí donor. Během dávkování těchto polymeračních komponent byl vnitřní prostor reaktoru chráněn před kontaminací ochranným průtokem dusíku. Po nadávkování všech komponent byl reaktor uzavřen a naplněn vhodným množstvím monomeru a vodíkem. Parciální tlak zbytkového dusíku v reaktoru byl cca 0,1 MPa (a).

Polymerace začala nástřikem prekatalyzátoru do reaktoru přetlačením kapalným propylenem při teplotě 40°C. Následný nájezd na polymerační teplotu a tlak trval méně než 5 min. Rychlost míchání před i během polymerace byla 500 ot./min v případě polymerace ve zplyněném propylenem nebo ve zplyněné směsi monomerů a 250 ot./min v případě polymerace v prostředí kapalného propylenu. Složení parní fáze v reaktoru bylo analyzováno každých 10 min po dobu celé polymerace pomocí plynového chromatografu. Polymerace byly prováděny při teplotě 75°C a tlaku 2,2 MPa v případě homopolymerace ve zplyněném propylenem a při teplotě 70°C a tlaku 3,1 MPa v případě

homopolymerace v prostředí kapalného propylenu. Polymerační doba byla většinou nastavena na časový úsek 60 min od dosažení polymeračních podmínek.

Celý proces nájezdu i vlastní polymerace byl řízen a monitorován počítačem. Po dosažení požadované polymerační teploty a tlaku byly polymerační podmínky následně udržovány na požadované úrovni až do skončení polymerace. V případě homopolymerace ve zplyněném propylenu byl konstantní tlak udržován kontinuálním dávkováním monomeru, v případě kopolymerace kontinuálním dávkováním směsi monomerů daného poměru. V závislosti na spotřebě propylenu byl v případě polymerace ve zplyněném propylenu během polymerace kontinuálně dávkován i vodík, čímž byla udržována jeho konstantní koncentrace v parní fázi během celé polymerace.

Na konci polymerace byl reaktor opatrně odtlakován a zbytkový monomer a kokatalyzátor odstraněny několikanásobným tlakováním dusíkem na 0,5 MPa. Následně byl polymerní prášek vyjmut z reaktoru, zvážen a sušen 2 hodiny při 70°C ve vakuové sušárně.

Pro zjištění vlivu úpravy a aktivace vybraného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru a vlivu následných polymeračních podmínek na vlastnosti syntetizovaných polyolefinů byly použity následující standardní analytické metody stanovení:

Index toku (IT) polypropylenu byl měřen podle normy ISO 1133(E) při 230°C a silou působící na píst 21,6 N. Index toku taveniny polyethylenu byl měřen podle stejné normy při teplotě 190°C a zátěži 49 N. Obsah polypropylenu rozpustného ve studeném xylenu (XS) byl stanoven podle normy ISO 6427(E). Sypná hmotnost polymerního prášku (SH) byla stanovena podle normy ISO 60(E).

## **Příklad 1**

### **Syntéza homopolymeru polypropylenu s chomáčkovou morfologií.**

Syntéza homopolymeru polypropylenu v Příkladě 1 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT A, jednak tepelně neupraveném a jednak tepelně upraveném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku. Tento prekatalyzátor byl v obou případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.



Polymerace ve zplyněném propylenu probíhaly za těchto podmínek: polymerační teplota 75°C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), trvání polymerace 60 min od dosažení polymeračních podmínek, Al/Ti = 150, bez přidavku externího donoru, H<sub>2</sub> – počáteční dávka – 10 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 5,0 mmol/mol.

Polymerace v bloku kapalného propylenu probíhaly za těchto podmínek: polymerační teplota 70°C, polymerační tlak 3,1 MPa (g), trvání polymerace 60 min od dosažení polymeračních podmínek, Al/Ti = 500, bez přidavku externího donoru, H<sub>2</sub> – počáteční dávka – 15 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 5,5 – 5,7 mmol/mol (v plynné fázi).

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 1:

**Tabulka 1**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Aktivita katal. kg/(g* <i>hod</i> )	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>Polymerace v bloku kapalného propylenu</b>					
bez úpravy	KAT A / THA	36,0	6,0	3,2	<b>415</b>
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	2,4	9,5	4,6	<b>61</b>
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>					
bez úpravy	KAT A / THA	28,0	9,0	2,8	<b>395</b>
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	3,8	8,8	3,2	<b>97</b>

Jak je popsáno v Tabulce 1, tepelná úprava prekatalyzátoru KAT A za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla po aktivaci THA k významnému snížení sypné hmotnosti polypropylenu na něm připraveném, jak při polymeraci v bloku kapalného polymeru, kdy sypná hmotnost polypropylenu poklesla z hodnoty 415 g/l na hodnotu 61 g/l, tak i při polymeraci ve zplyněném propylenu, kdy sypná hmotnost polypropylenu poklesla z hodnoty 395 g/l na hodnotu 97 g/l. Tato skutečnost souvisí se změnou charakteru částic polypropylenu z běžné morfologie (kulovitého až oválného tvaru) na morfologii chomáčkovou (vláknitého charakteru). Tepelná úprava prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla rovněž k významnému snížení aktivity katalyzátoru, jak při polymeraci v bloku kapalného polymeru, kdy aktivita katalyzátoru poklesla z hodnoty 36,0 kg/(g\**hod*) na hodnotu 2,4 kg/(g\**hod*), tak i při polymeraci ve zplyněném propylenu, kdy aktivita katalyzátoru poklesla z hodnoty 28,0 kg/(g\**hod*) na hodnotu 3,8 kg/(g\**hod*).

## Příklad 2

## Vliv teploty při tepelné úpravě prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku na morfologii polypropylenu.

Syntéza homopolymeru polypropylenu v Příkladě 2 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT A, jednak tepelně neupraveném a jednak tepelně upravovaném po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku, při teplotách 60°C, 90°C, 105°C, 120°C, 150°C. Tento prekatalyzátor byl ve všech případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

Polymerace probíhaly ve zplyněném propylenu za těchto podmínek: polymerační teplota 75°C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), trvání polymerace 60 min od dosažení polymeračních podmínek, Al/Ti = 150, bez přidavku externího donoru, H<sub>2</sub> – počáteční dávka – 10 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 4,9 – 5,3 mmol/mol.

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 2:

Tabulka 2

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Aktivita katal. kg/(g* <i>hod</i> )	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>					
bez úpravy	KAT A / THA	28,0	9,0	2,8	<b>395</b>
60°C - 240 min	KAT A / THA	8,6	7,4	3,6	<b>251</b>
90°C - 240 min	KAT A / THA	6,5	7,4	3,3	<b>177</b>
105°C - 240 min	KAT A / THA	3,8	8,8	3,2	<b>97</b>
120°C - 240 min	KAT A / THA	2,1	10,0	3,8	<b>131</b>
150°C - 240 min	KAT A / THA	0,4	n.d.	3,4	<b>187</b>

V Tabulce 2 je popsán vliv teploty při tepelné úpravě prekatalyzátoru KAT A za podmínek sníženého tlaku na sypnou hmotnost polypropylenu připraveného na takto upravených prekatalyzátorech, aktivovaných kokatalyzátorem THA. Z tabulky 2 je zřejmé, že s nárůstem teploty ze 60°C až do 105°C při tepelné úpravě prekatalyzátoru po dobu 4 hodin za podmínek sníženého tlaku, dochází k výraznému poklesu sypné hmotnosti polypropylenu z hodnoty 251 g/l na hodnotu 97 g/l. Dalším zvyšováním teploty ze 105°C až na 150°C dochází naopak k nárůstu sypné hmotnosti polypropylenu z hodnoty 97 g/l na hodnotu 187 g/l. Míra poklesu sypné hmotnosti odráží nárůst vláknitého charakteru chomáčkové morfologie polypropylenových částic. Tepelná

úprava prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku rovněž vede se vzrůstající teplotou úpravy k významnému poklesu aktivity katalyzátoru. S nárůstem teploty úpravy prekatalyzátoru ze 60°C až na 150°C dochází k poklesu aktivity katalyzátoru z hodnoty 8,6 kg/(g\*hod) na hodnotu 0,4 kg/(g\*hod).

### Příklad 3

#### Vliv trvání tepelné úpravy prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku na morfologii polypropylenu.

Syntéza homopolymeru polypropylenu v Příkladě 3 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT B, jednak tepelně neupraveném a jednak tepelně upravovaném při teplotě 105°C, za podmínek sníženého tlaku, po dobu 5 minut, 15 minut, 30 minut, 60 minut, 150 minut a 240 minut. Tento prekatalyzátor byl ve všech případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

Polymerace probíhaly ve zplyněném propylenu za těchto podmínek: polymerační teplota 75°C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), trvání polymerace 60 min od dosažení polymeračních podmínek, Al/Ti = 150, bez přídavku externího donoru, H<sub>2</sub> – počáteční dávka – 10 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 4,8 – 5,2 mmol/mol.

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 3:

**Tabulka 3**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Aktivita katal. kg/(g*hod)	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>					
bez úpravy	KAT B / THA	28,6	13,6	5,6	<b>345</b>
105°C - 5 min	KAT B / THA	20,8	13,9	6,3	<b>171</b>
105°C - 15 min	KAT B / THA	13,0	12,9	6,3	<b>172</b>
105°C - 30 min	KAT B / THA	10,8	12,9	6,6	<b>104</b>
105°C - 60 min	KAT B / THA	10,5	15,3	6,9	<b>93</b>
105°C - 150 min	KAT B / THA	5,8	15,1	7,5	<b>84</b>
105°C - 240 min	KAT B / THA	4,3	14,6	7,5	<b>87</b>

V Tabulce 3 je popsán vliv časového trvání tepelné úpravy prekatalyzátoru KAT B při 105°C za podmínek sníženého tlaku na sypnou hmotnost polypropylenu

připraveném na takto upravených prekatalyzátorech, aktivovaných kokatalyzátorem THA. Z tabulky 3 je zřejmé, že s nárůstem časového trvání tepelné úpravy (při teplotě 105°C, za podmínek sníženého tlaku) prekatalyzátoru KAT B z 5 minut na 240 minut dochází k významnému poklesu sytné hmotnosti polypropylenu z hodnoty 171 g/l na hodnotu 87 g/l. Míra poklesu sytné hmotnosti odráží nárůst vláknitého charakteru chomáčkové morfologie polypropylenových částic. Vliv časového trvání tepelné úpravy prekatalyzátoru KAT B při 105°C za podmínek sníženého tlaku se rovněž projevuje významným poklesem aktivity katalyzátoru. S nárůstem doby úpravy prekatalyzátoru z 5 minut až na 240 minut dochází k poklesu aktivity katalyzátoru z hodnoty 20,8 kg/(g\**hod*) na hodnotu 4,3 kg/(g\**hod*).

#### Příklad 4

**Vliv typu kokatalyzátoru a jeho koncentrace při aktivaci prekatalyzátoru na morfologii polypropylenu.**

Syntéza homopolymeru polypropylenu v Příkladě 4 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT B tepelně upravovaném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku. Tento prekatalyzátor byl v jednotlivých případech polymeračně aktivován těmito kokatalyzátory: trimethylhliník (TMA), triethylhliník (TEA), triisobutylhliník (TIBA), trihexylhliník (THA) a tridecylhliník (TDA).

Polymerace probíhaly ve zplyněném propylenu za těchto podmínek: polymerační teplota 75°C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), trvání polymerace 60 min od dosažení polymeračních podmínek, Al/Ti = 50 (aktivace TMA a TEA), Al/Ti = 15, 50, 150, 500, 1000 (aktivace TIBA), Al/Ti = 150 (aktivace THA, TDA), bez přídavku externího donoru, H<sub>2</sub> – počáteční dávka – 10 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 4,4 – 5,2 mmol/mol.

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 4a a 4b:

Tabulka 4a

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Aktivita katal. kg/(g* <i>hod</i> )	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>					
105°C - 240 min	KAT B / TMA	11,4	24,7	6,8	268
105°C - 240 min	KAT B / TEA	11,6	14,8	5,7	179
105°C - 240 min	KAT B / TIBA	8,6	10,9	6,3	100
105°C - 240 min	KAT B / THA	4,3	14,6	7,5	87
105°C - 240 min	KAT B / TDA	2,2	13,8	8,0	112

Tabulka 4b

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Al/Ti	Aktivita katal. kg/(g* <i>hod</i> )	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>						
105°C - 240 min	KAT B / TIBA	15	5,2	18,0	7,8	116
105°C - 240 min	KAT B / TIBA	50	7,2	12,6	7,2	102
105°C - 240 min	KAT B / TIBA	150	8,6	10,9	6,3	100
105°C - 240 min	KAT B / TIBA	500	8,2	10,2	5,6	80
105°C - 240 min	KAT B / TIBA	1000	8,1	10,9	5,4	77

V Tabulce 4a je popsán vliv charakteru aktivace (kokatalyzátory TMA, TEA, TIBA, THA a TDA) prekatalyzátoru KAT B, upraveného 4hodiny při 105°C za podmínek sníženého tlaku, na sypnou hmotnost polypropylenu připraveném na takto aktivovaných katalyzátorech. Z tabulky 4a je zřejmé, že charakter aktivace prekatalyzátoru významně ovlivňuje výslednou sypnou hmotnost polypropylenu a tedy i vláknitý charakter chomáčkové morfologie polypropylenových částic. Z Tabulky 4a je dále zřejmé, že s nárůstem délky alkylů u kokatalyzátoru sypná hmotnost výsledného polypropylenu postupně klesá a minima 87 g/l dosahuje při aktivaci kokatalyzátorem THA. Obdobně klesá i aktivita katalyzátoru, která dosahuje nejnižší hodnoty 2,2 kg/(g\**hod*) v případě aktivace kokatalyzátorem TDA.

### Příklad 5

#### Vliv koncentrace externího donoru na morfologii polypropylenu.

Syntéza homopolymeru polypropylenu v Příkladě 5 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT A tepelně upravovaném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za

podmínek sníženého tlaku. Tento prekatalyzátor byl ve všech případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

Polymerace probíhaly ve zplyněném propylenu za těchto podmínek: polymerační teplota 75°C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), trvání polymerace 60 min od dosažení polymeračních podmínek, Al/Ti = 150, Si/Ti = 0 a 5, H<sub>2</sub> – počáteční dávka – 10 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 5,2 – 5,3 mmol/mol.

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 5:

**Tabulka 5**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Si/Ti	Aktivita katal. kg/(g* <i>hod</i> )	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>						
105°C - 240 min	KAT A / THA	0	4,0	9,8	3,5	115
105°C - 240 min	KAT A / THA	5	1,1	6,0	2,2	136

V Tabulce 5 je popsán vliv koncentrace externího donoru na sypnou hmotnost polypropylenu. Jednalo se o polymerace na tepelně upraveném prekatalyzátoru KAT A (tepelná úprava při 105°C po dobu 4 hodin za podmínek sníženého tlaku), který byl aktivován kokatalyzátorem THA. Z Tabulky 5 je zřejmé, že přítomnost externího donoru a jeho koncentrace má na sypnou hmotnost pouze minoritní vliv.

## Příklad 6

### Syntéza homopolymeru polyethylenu s chomáčkovou morfologií.

Syntéza homopolymeru polyethylenu v Příkladě 6 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT A, jednak tepelně neupraveném a jednak tepelně upraveném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku. Tento prekatalyzátor byl v obou případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

Polymerace ve zplyněném ethylenu probíhaly v prostředí isohexanu (500 ml) za těchto podmínek: polymerační teplota 65°C, polymerační tlak 1,2 MPa (g), trvání polymerace 60 min od dosažení polymeračních podmínek, Al/Ti = 200, bez přidavku externího donoru, H<sub>2</sub> (počáteční dávka) – 200 mmol.

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 6:

**Tabulka 6**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Aktivita katal. kg/(g* <i>hod</i> )	Index toku 49 N g/10 min	Sypná hmotnost g/l
<b>Polymerace v prostředí zplyněného ethylenu</b>				
bez úpravy	KAT A / THA	2,5	0,178	276
105°C - 240 min	KAT A / THA	0,7	0,034	99

Jak je popsáno v Tabulce 6, tepelná úprava prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla k významnému snížení sypné hmotnosti polyethylenu na něm připraveném (polymerace v prostředí isohexanu), kdy sypná hmotnost polyethylenu poklesla z hodnoty 276 g/l na hodnotu 99 g/l. Tato skutečnost souvisí se změnou morfologie částic polyethylenu z běžné na morfologii chomáčkovou, jak bylo popsáno výše. Tepelná úprava prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla rovněž ke snížení aktivity katalyzátoru z hodnoty 2,5 kg/(g\**hod*) na hodnotu 0,7 kg/(g\**hod*).

### Příklad 7

#### Syntéza kopolymeru ethylenu a propylenu s chomáčkovou morfologií.

Syntéza kopolymeru ethylenu a propylenu v Příkladě 7 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT A tepelně upraveném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku. Tento prekatalyzátor byl polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

Polymerace probíhaly ve 2 krocích:

V 1. kroku probíhala 30 minut homopolymerace ve zplyněném propylenu za těchto podmínek: polymerační teplota 75°C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), Al/Ti = 150, bez přídavku externího donoru, H<sub>2</sub> (počáteční dávka) – 10 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 5,0 mmol/mol.

Ve 2. kroku probíhala 30 minut statistická kopolymerace ethylenu s propylenem v plynné fázi při polymerační teplotě 75°C. Tato kopolymerace byla prováděna při dvou různých poměrech C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>:

a) polymerační tlak 2.25 MPa (g), dávkování C2/C3: 2,4 g C2 / 100 g C3,

b) polymerační tlak 2.30 MPa (g), dávkování C2/C3: 4,8 g C2 / 100 g C3.

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 7:

**Tabulka 7**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Dávkování ethylenu g C2/100g C3	H2/C3 2.krok mmol/mol	C2/C3 2.krok mmol/mol	Obsah ethylenu hm. %	Aktivita katal. kg/(g*hod)	I.T. 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>2-kroková polymerace: v 1. kroku propylenu, ve 2. kroku ethylenu a propylenu</b>									
bez úpravy	KAT A / THA	2,4	5,1	12,7	1,5	18,1	7,5	5,0	<b>364</b>
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	2,4	4,9	20,0	2,9	6,7	7,4	8,9	<b>84</b>
<b>2-kroková polymerace: v 1. kroku propylenu, ve 2. kroku ethylenu a propylenu</b>									
bez úpravy	KAT A / THA	4,8	4,8	23,8	3,3	28,7	6,4	10,6	<b>399</b>
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	4,8	4,9	33,6	5,6	7,9	4,6	21,3	<b>136</b>

Jak je popsáno v Tabulce 7, tepelná úprava prekatalyzátoru KAT A za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla k významnému snížení sypné hmotnosti kopolymeru ethylenu a propylenu na něm připraveném. Při dávkování ethylenu v množství 2,4 g na 100 g propylenu ve 2. kroku polymerace poklesla sypná hmotnost kopolymeru z hodnoty 364 g/l na hodnotu 84 g/l. Při dávkování ethylenu v množství 4,8 g na 100 g propylenu ve 2. kroku polymerace poklesla sypná hmotnost kopolymeru z hodnoty 399 g/l na hodnotu 136 g/l. Tato skutečnost souvisí se změnou morfologie částic kopolymeru na chomáčkovou, jak bylo popsáno výše. Tepelná úprava prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla rovněž v obou případech ke snížení aktivity katalyzátoru na zhruba třetinovou hodnotu a ke zvýšení výsledného obsahu ethylenu v kopolymeru a obsahu X.S. v kopolymeru na zhruba dvojnásobnou hodnotu.

### Příklad 8

#### Syntéza terpolymeru ethylen-propylen-buten s chomáčkovou morfologií.

Syntéza terpolymeru ethylen, propylen, buten v Příkladě 8 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT A tepelně upraveném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku. Tento prekatalyzátor byl polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.



Polymerace probíhaly ve 2 krocích:

V 1. kroku probíhala 30 minut homopolymerace ve zplyněném propylenu za těchto podmínek: polymerační teplota 75°C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), Al/Ti = 150, bez přídavku externího donoru, H<sub>2</sub> (počáteční dávka) – 30 mmol, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> = 16 mmol/mol.

Ve 2. kroku probíhala 30 minut statistická kopolymerace ethylenu a 1-butenu při polymerační teplotě 75°C a polymeračním tlaku 0,6 MPa (g).

Výsledná aktivita katalyzátoru a vlastnosti polymeru jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 8:

**Tabulka 8**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Obsah ethylenu hm. %	Obsah propylenu hm. %	Obsah butenu hm. %	Aktivita katal. kg/(g*hod)	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>2-kroková polymerace: v 1. kroku propylenu, ve 2. kroku ethylenu a 1-butenu</b>								
<b>bez úpravy</b>	KAT A / THA	28,7	70,0	1,3	20,6	7,0	1,8	<b>411</b>
<b>105°C - 240 min</b>	KAT A / THA	50,8	47,8	1,5	4,1	6,3	1,4	<b>128</b>

Jak je popsáno v Tabulce 8, tepelná úprava prekatalyzátoru KAT A za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla k významnému snížení sypné hmotnosti terpolymeru ethylen-propylen-buten na něm připraveném. Sypná hmotnost terpolymeru poklesla z hodnoty 411 g/l na hodnotu 128 g/l. Tato skutečnost souvisí se změnou charakteru morfologie částic terpolymeru na chomáčkovou, jak bylo popsáno výše. Tepelná úprava prekatalyzátoru za podmínek sníženého tlaku (4 hodiny při 105°C) vedla rovněž ke snížení aktivity katalyzátoru z hodnoty 20,6 kg/(g\*hod) na hodnotu 4,1 kg/(g\*hod).

### Příklad 9

**Vliv charakteru chomáčkové morfologie polypropylenu na nasákavost oleje a ropy.**

Ke studiu nasákavosti oleje byl využit polypropylen připravený na 1,3-dietherových prekatalyzátorech KAT A a KAT B, jednak tepelně neupravených a jednak tepelně upravených při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku.

Tyto prekatalyzátory byly polymeračně aktivovány kokatalyzátory TEA, TIBA a THA v případě sorpce oleje, jak je uvedeno v Tabulce 9a a kokatalyzátory TIBA a THA v případě sorpce ropy, jak je uvedeno v Tabulce 9b. Ke studiu sorpčních schopností těchto polyolefinů byly jako sorbované médium využity: bílý medicínální olej (paraffinum liquidum) o hustotě  $870 \text{ g/dm}^3$  (při  $15^\circ\text{C}$ ) a středně těžká ropa o hustotě  $863 \text{ g/dm}^3$  (při  $15^\circ\text{C}$ ).

Postup stanovení nasákavosti oleje byl následující:

1) Polyolefin o dané sypné hmotnosti byl přesně odvážen v množství  $4,0 \pm 0,1 \text{ g}$  a byl ponechán 10 minut ve směsi se 100 ml bílého medicínálního oleje nebo 100 ml středně těžké ropy za občasných promíchání (3x za dobu 10 minut).

2) Následně byl 30 minut filtrován na sítu s velikostí ok  $0,2 \text{ mm}$ . Tato doba byla dostatečná k odfiltrování veškerého, do polymeru nenasorbovaného oleje nebo ropy. Výsledný polymer s nasorbovaným olejem nebo ropou byl zvážen a z jeho výsledné hmotnosti bylo spočteno množství nasorbovaného oleje nebo ropy.

Výsledné množství nasorbovaného oleje nebo ropy je pro jednotlivé případy uvedeno v Tabulce 9a a 9b:

**Tabulka 9a**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Al/Ti	Sypná hmotnost g/l	Nasákavost oleje g oleje / g PP
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>				
bez úpravy	KAT A / TEA	50	447	0,8
bez úpravy	KAT B / THA	150	395	0,8
105°C - 4 hod	KAT A / TEA	50	242	1,9
105°C - 4 hod	KAT A / TIBA	150	149	3,2
105°C - 4 hod	KAT A / THA	150	115	4,6
105°C - 4 hod	KAT B / THA	150	87	5,7

**Tabulka 9b**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Al/Ti	Sypná hmotnost g/l	Nasákavost ropy g ropy / g PP
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>				
105°C - 4 hod	KAT A / TIBA	150	149	3,8
105°C - 4 hod	KAT A / THA	150	115	5,3
105°C - 4 hod	KAT B / THA	150	87	6,2

Jak je popsáno v Tabulce 9a a 9b a na obrázku 2, nasákavost oleje a ropy polypropylenem s chomáčkovou morfológií přímo úměrně narůstá s poklesem jeho

sypné hmotnosti. Charakter chomáčkové morfologie, daný právě hodnotou sypné hmotnosti, je tedy pro sorpční schopnosti těchto materiálů určující. Srovnáme-li nasákavost oleje u polypropylenu s klasickou morfologií, připraveném na prekatalyzátoru KAT A, polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem TEA, se sypnou hmotností 447 g/l, s polypropylenem s chomáčkovou morfologií, připraveném na prekatalyzátoru KAT B, polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem THA, se sypnou hmotností 87 g/l, lze konstatovat, že takto připravený polypropylen s chomáčkovou morfologií má nasákavost oleje cca 7x vyšší (zvýšení nasákavosti z 0,8 g oleje/g PP na 5,7 g oleje/g PP).

#### **Příklad 10**

#### **Vliv charakteru chomáčkové morfologie polypropylenu na možnosti opakované desorpce sorbovaného oleje a ropy**

Ke studiu opakované desorpce oleje byl využit polypropylen připravený na 1,3-dietherových prekatalyzátorech KAT A a KAT B tepelně upravených při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku. Tyto prekatalyzátory byly polymeračně aktivovány kokatalyzátory TIBA a THA, jak je uvedeno v Tabulce 10a a 10b. Ke studiu desorpčních schopností těchto polyolefinů byly jako sorbované médium znovu využity: bílý medicínální olej (paraffinum liquidum) o hustotě 870 g/dm<sup>3</sup> (při 15°C) a středně těžká ropa o hustotě 863 g/dm<sup>3</sup> (při 15°C).

Postup stanovení opakované desorpce oleje byl následující:

1) Polyolefin o dané sypné hmotnosti byl přesně odvážen v množství  $0,50 \pm 0,02$  g a byl umístěn do tlustostěnné centrifugační kyvety o vnitřním průměru 1,5 cm a délce 7,5 cm, vespod zakončené 1,0 cm dlouhou kapilárou o vnitřním průměru 1 mm. Polymer byl zalit sorbovaným médiem (olej nebo ropa) tak, aby hladina sorbovaného média byla cca 1 cm nad polyolefinem. Kyveta se směsí chomáčkového polymeru a sorbovaného média byla ponechána po dobu 15 minut ve svislé poloze tak, aby zbytek nenasorbovaného média mohl samovolně odtéct kapilárou ve spodní části kyvety.

2) Následně byl vzorek v kyvetě 60 minut centrifugován při 4000 ot./min. a poté byl zvážen.

Odečteme-li od hmotnosti vzorku po centrifugaci ( $PO_c$ ) v gramech hmotnost vzorku před sorpcí ( $PO_0$ ) v gramech, dostaneme hmotnost nedesorbovaného média ( $Y_{NDES}$ ) v gramech podle vzorce (i):

$$Y_{NDES} = PO_c - PO_0 \quad (i)$$

Toto množství nedesorbovaného média ( $Y_{NDES}$ ) v gramech vztažené k celkovému, předem známému množství do polyolefinu nasorbovaného média ( $Y_S$ ) v gramech dává jako výsledek v každém ze sorpčně/desorpčních cyklů procento desorbovaného média (DES) podle vzorce (ii):

$$DES(\%) = \left(1 - \frac{Y_{NDES}}{Y_S}\right) \cdot 100 \quad (ii)$$

Tento sorpčně/desorpční cyklus byl opakován celkem pětkrát.

Výsledné procento desorbovaného oleje nebo ropy pro jednotlivé desorpční kroky je pro jednotlivé případy uvedeno v Tabulce 10a a 10b.

**Tabulka 10a**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Sypná hmotnost g/l	Opakovaná desorpce oleje z polymeru				
			1. desorpce desorb. olej % hm.	2. desorpce desorb. olej % hm.	3. desorpce desorb. olej % hm.	4. desorpce desorb. olej % hm.	5. desorpce desorb. olej % hm.
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>							
105°C - 4 hod	KAT A / TIBA	149	95,2	95,2	95,2	95,2	95,1
105°C - 4 hod	KAT A / THA	115	96,0	96,0	96,1	96,2	96,1
105°C - 4 hod	KAT B / THA	87	96,7	96,8	96,8	96,9	96,7

**Tabulka 10b**

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Sypná hmotnost g/l	Opakovaná desorpce ropy z polymeru				
			1. desorpce desorb. ropa % hm.	2. desorpce desorb. ropa % hm.	3. desorpce desorb. ropa % hm.	4. desorpce desorb. ropa % hm.	5. desorpce desorb. ropa % hm.
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>							
105°C - 4 hod	KAT A / TIBA	149	95,0	94,6	94,4	94,5	94,4
105°C - 4 hod	KAT A / THA	115	95,3	95,1	95,0	95,0	95,0
105°C - 4 hod	KAT B / THA	87	96,4	96,3	96,2	96,2	96,2

Jak je popsáno v Tabulce 10a a 10b, dochází při opakované sorpci a desorpci oleje i ropy, v závislosti na sypné hmotnosti polypropylenu s chomáčkovou morfologií, po každém cyklu k uvolnění podobného množství sorbovaného média (cca 96 % v případě adsorbovaného oleje a cca 95 % v případě adsorbované ropy). Charakter desorpce vyjádřený desorbovaným množstvím oleje i ropy tedy naznačuje, že se účinnost desorpce v jednotlivých cyklech v podstatě nemění. Například v případě polypropylenu s chomáčkovou morfologií a se sypnou hmotností 87 g/l, připraveném na tepelně upraveném (105°C, 4 hodiny, podmínky sníženého tlaku) prekatalyzátoru KAT B, polymeračně aktivovaném kokatalyzátorem THA, bylo při pětinasobné opakované sorpci a následné desorpci dosaženo v jednotlivých desorpčních krocích prakticky neměnné desorpce oleje (96,7% - 96,9%) i desorpce ropy (96,2% - 96,4%)

#### **Příklad 11**

#### **Vliv charakteru chomáčkové morfologie polypropylenu na tepelnou vodivost polypropylenu.**

Ke studiu tepelné vodivosti polyolefinů s chomáčkovou morfologií byl využit polypropylen připravený na 1,3-dietherových prekatalyzátorech KAT A a KAT B tepelně upravených při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku. Tyto prekatalyzátory byly polymeračně aktivovány kokatalyzátory TEA, TIBA a THA, jak je uvedeno v Tabulce 11.

Ke studiu tepelně izolačních schopností polymerů s chomáčkovou morfologií byl využit analyzátor tepelné vodivosti TCi (přístroj C-Therm TCi) kalibrovaný na pěnové materiály, který umožňuje tepelnou analýzu v rozsahu tepelné vodivosti od 0,01 do 100 W/(m\*K).

Tímto přístrojem byla naměřena tepelná vodivost celkem 4 polyolefinových materiálů, které se lišily sypnou hmotností a odpovídající morfologií. Celkem bylo při každé analýze prováděno 10 měření, z nichž se následně stanovila výsledná tepelná vodivost materiálu jako průměrná hodnota.

Výsledné hodnoty tepelné vodivosti jsou pro jednotlivé případy uvedeny v Tabulce 11.

Tabulka 11

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Al/Ti	Sypná hmotnost g/l	Tep. vodivost polymeru W/m*K
<b>Polymerace v prostředí zplyněného propylenu</b>				
bez úpravy	KAT A / TEA	50	<b>447</b>	<b>0,070</b>
bez úpravy	KAT B / THA	150	<b>395</b>	<b>0,064</b>
105°C - 4 hod	KAT A / TEA	50	<b>242</b>	<b>0,050</b>
105°C - 4 hod	KAT A / TIBA	150	<b>149</b>	<b>0,040</b>

Jak je popsáno v Tabulce 11 a na Obrázku 3, tepelná vodivost polypropylenu s chomáčkovou morfologií přímo úměrně klesá (tzn. izolační schopnost materiálu narůstá) s poklesem jeho sypné hmotnosti. Charakter chomáčkové morfologie, daný právě hodnotou sypné hmotnosti, je tedy pro tepelnou vodivost těchto materiálů určující. Srovnáme-li tepelnou vodivost u polypropylenu s klasickou morfologií částic (teplotně neupravený prekatalyzátor KAT A polymeračně aktivovaný kokatalyzátorem TEA) se sypnou hmotností 447 g/l s polypropylenem s chomáčkovou morfologií částic (teplotně upravený prekatalyzátoru KAT A polymeračně aktivovaný kokatalyzátorem TIBA) se sypnou hmotností 149 g/l, lze konstatovat, že polypropylen s chomáčkovou morfologií má tepelnou vodivost o cca 40 % nižší (došlo k snížení tepelné vodivosti z 0,070 W/(m\*K) na 0,040 W/(m\*K)).

## Příklad 12

### Polyolefin s chomáčkovou morfologií jako nosič aditiv.

Ke studiu schopnosti polyolefinů s chomáčkovou morfologií fungovat jako nosič aditiv byl využit polypropylen připravený na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT C tepelně upraveném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku, aktivovaný kokatalyzátorem THA. Tento polypropylen s chomáčkovou morfologií je označen v tabulce 12a jako polypropylen B a jeho schopnost fungovat jako nosič aditiv je srovnávána s polypropylenem A s běžnou částicovou morfologií, připraveném na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru bez tepelné úpravy, aktivovaném kokatalyzátorem TEA. V tabulce 12a jsou srovnány vlastnosti obou typů polypropylenu. Polypropylen B s chomáčkovou morfologií má oproti polypropylenu A s běžnou morfologií významně

sníženou sypnou hmotnost, což dokumentuje zejména jeho změněnou morfologií a míru charakteru této změny, jak bylo popsáno výše.

Ke studiu schopnosti polyolefinů s chomáčkovou morfologií fungovat jako nosič aditiv byl využit postup, ve kterém bylo antistatikum **Dimodan PV** (glycerolmonostearát s obsahem dalších derivátů glycerolu a volného glycerolu v množství max. 3 % hm., výrobce Danisco) přimícháváno postupně v množství 20 % hm. (vztaženo na směs polypropylenu, aditiva a stabilizátoru) k polypropylenu A s běžnou morfologií a v množství 20 % hm., 30 % hm. a 40 % hm. (vztaženo na směs polypropylenu, aditiva a stabilizátoru) k polypropylenu B s chomáčkovou morfologií (viz Tabulka 12b). Jednotlivé směsi polypropylenu a aditiva byly stabilizovány **Irganoxem B225** (směs **Irganoxu 1010** – tj. [metylen-3,(3',5'-di-*terc*.butyl)-4'-hydroxyfenyl-propionát])metan a **Irgafosu 168** – tj. tris(2,4-di-*terc*.butylfenyl)fosfit v poměru 1:1 hmotnostně, výrobce BASF) v množství 0,25 % hm. (vztaženo na směs polypropylenu, aditiva a stabilizátoru).

Podmínky mísení v mísiči Thyssen Henschel byly následující: vstupní teplota surovin – 23,5 °C, objem mísiče - 5 litrů, otáčky míchadla - 200 otáček/min., doba mísení - 5 minut. Během mísení se směs ohřála na 31,2 °C, ale zůstala sypkou.

Připravené práškové směsi byly zpracovávány na dvoušnekovém extruderu se souhlasně rotujícími šneky Werner&Pfleiderer ZSK 25 (D=25 mm, L/D=53). Jednotlivé směsi byly dávkovány do prvního vstupu surovin. Byly připravovány granule ze strun na hlavě se dvěma otvory o průměru 4 mm. Struny byly chlazeny ve vodě a ofukovány tlakovým vzduchem před sekáním. Na extruderu byly nastaveny tyto teploty (od násypky k hlavě): 100, 150, 160, 170, 180, 180, 180, 180, 180, 180, 180, 180 °C a otáčky 200 otáček/min. Tavenina byla odplyňována za podmínek sníženého tlaku ve vzdálenosti 40D od vstupu surovin.

**Tabulka 12a**

Polypropylen	Morfologie	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>A</b>	běžná	19,0	1,6	<b>441</b>
<b>B</b>	chomáčková	20,5	4,7	<b>189</b>

Tabulka 12b

Polypropylen typ	Dimodan	Irganox B225	Výsledek extruze	Zpracování aditiva
	hm. %	hm. %		
A	20	0,25	s problémy	částečné
B	20	0,25	bez problémů	úplné
B	30	0,25	bez problémů	úplné
B	40	0,25	bez problémů	úplné

Jak je popsáno v tabulce 12b, po přimíchání 20 % hm. aditiva **Dimodan PV k polypropylenu s běžnou morfologií typu A** probíhala následná extruze této nastabilizované směsi s problémy, konkrétně docházelo už při tomto množství aditiva k přetrhávání struny a aditivum samé nebylo, podle vizuálního zhodnocení, dostatečně zapracované do taveniny. Naopak, po přimíchání 20 % hm., 30 % hm. i 40 % hm. aditiva **Dimodan PV k polypropylenu s chomáčkovou morfologií typu B** probíhala následná extruze těchto nastabilizovaných směsí bez problémů, konkrétně v žádném z těchto případů nedocházelo k přetrhávání struny a aditivum samé bylo, podle vizuálního zhodnocení, zcela zapracované do taveniny. Z těchto výsledků vyplývá, že v případě použití polyolefinu s chomáčkovou morfologií je možno při přimíchávání aditiv výrazně zvýšit výslednou koncentraci aditiva v granulátu.

Uvedený příklad prokázal, že při použití chomáčkového polymeru lze zvýšit množství antistatika (na bázi esterů glycerolu s vyššími mastnými kyselinami) zabudovaného do polymerního materiálu až na dvojnásobek oproti použití běžného polymerního prášku nebo granulátu a dosáhnout bez výrobních problémů i hodnoty 40 hm. % aditiva zabudovaného ve výsledném granulátu polypropylenu.

### Příklad 13

**Polyolefin s chomáčkovou morfologií jako nosič organických barevných pigmentů.**

Ke studiu schopnosti polyolefinů s chomáčkovou morfologií fungovat jako nosič organických pigmentů byl využit polypropylen připravený na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT C tepelně upraveném při teplotě 105°C, po dobu 4 hodin, za podmínek sníženého tlaku, aktivovaný kokatalyzátorem THA. Tento polypropylen



s chomáčkovou morfologií je označen v tabulce 13a jako polypropylen B a jeho schopnost fungovat jako nosič organických pigmentů je srovnávána s polypropylenem A s běžnou částicovou morfologií, připraveném na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru bez tepelné úpravy, aktivovaném kokatalyzátorem TEA. V tabulce 13a jsou srovnány vlastnosti obou typů polypropylenu. Polypropylen B s chomáčkovou morfologií má oproti polypropylenu A s běžnou morfologií významně sníženou sypanou hmotnost, což dokumentuje zejména jeho změněnou morfologii a míru charakteru této změny, jak bylo popsáno výše.

Ke studiu schopnosti polyolefinů s chomáčkovou morfologií fungovat jako nosič organických pigmentů byl využit postup, ve kterém byl organický pigment přimícháván postupně v množství 30 % hm. (vztaženo na směs polypropylenu, pigmentu, stabilizátoru a dispergátoru) k polypropylenu A s běžnou morfologií a v množství 30 % hm. (vztaženo na směs polypropylenu, organického pigmentu, stabilizátoru a dispergátoru) k polypropylenu B s chomáčkovou morfologií, jak je dokumentováno v tabulce 13b. Organickým pigmentem byla versálová červeň A3BN (výrobce SYNTHESIA a.s., Pardubice-Semtín, Česká republika) mající tzv. Colour Index Pigment Red 177/65300 a CAS Number 4051-63-2, patří do skupiny antrachinonových organických pigmentů. Jednotlivé směsi polypropylenu, organického pigmentu a dispergátoru byly stabilizovány stabilizátorem **Irganox B225** (směs **Irganoxu 1010** – tj. [metylen-3,(3',5'-di-*terc*.butyl)-4'-hydroxyfenyl-propionát])metan a **Irgafosu 168** – tj. tris(2,4-di-*terc*.butylfenyl)fosfit v poměru 1:1 hmotnostně, výrobce BASF) v množství 0,5 % hm. (vztaženo na směs polypropylenu, organického pigmentu, stabilizátoru a dispergátoru) a jako dispergátor byl použit kapalný kopolymer etylénoxidu s propylénoxidem (obchodní název SLOVACID S-44P, výrobce Sasol) v množství 0,5 % hm. (vztaženo na směs polypropylenu, organického pigmentu, stabilizátoru a dispergátoru), jak je rovněž dokumentováno v tabulce 13b.

Podmínky mísení v mísiči Thyssen Henschel byly následující: vstupní teplota surovin – 23,8 °C, objem mísiče - 5 litrů, otáčky míchadla - 200 otáček/min., doba mísení - 5 minut. Během mísení se směs ohřála na 32,7 °C, ale zůstala sypkou.

Připravené práškové směsi byly zpracovávány na dvoušnekovém extruderu se souhlasně rotujícími šneky Werner&Pfleiderer ZSK 25 (D=25 mm, L/D=53). Jednotlivé směsi byly dávkovány do prvního vstupu surovin. Byly připravovány granule ze strun na hlavě se dvěma otvory o průměru 4 mm. Struny byly chlazeny ve vodě a ofukovány tlakovým vzduchem před sekáním. Na extruderu byly nastaveny tyto teploty (od

násypky k hlavě): 130, 180, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 200 °C a otáčky 500 otáček/min.

**Tabulka 13a**

Polypropylen	Morfologie	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
<b>A</b>	běžná	19,0	1,6	<b>441</b>
<b>B</b>	chomáčková	20,5	4,7	<b>189</b>

**Tabulka 13b**

Polypropylen typ	Versálová červeň A3BN hm. %	Irganox B225 hm. %	Slovacid S-44P hm. %	Tlak před filtračním sítím s otvory 125 µm MPa
<b>A</b>	<b>30</b>	0,5	5,0	<b>18</b>
<b>B</b>	<b>30</b>	0,5	5,0	<b>10</b>

Koncentráty organického pigmentu byly vyrobeny ve formě granulátu a pak podrobeny testu podle ČSN EN 13900-5: Pigmenty a plniva – Metody dispergace a hodnocení dispergovatelnosti v plastech – Část 5: Stanovení zkouškou na tlakovém filtru.

Koncentrát na bázi polypropylenového prášku A se standardní morfologií vykazoval na sítu s otvory 125 mikrometrů nárůst tlaku 18 MPa po projití 600 g koncentrátu filtrem.

Koncentrát na bázi polypropylenového prášku B s chomáčkovou morfologií vykazoval na sítu s otvory 125 mikrometrů nárůst tlaku 10 MPa po projití 600 g koncentrátu filtrem.

Výhoda polypropylenového prášku s chomáčkovou morfologií připraveného podle tohoto vynálezu je i při přípravě koncentrátu organického pigmentu zřejmá, protože za jinak stejných technologických podmínek dochází u polypropylenů s chomáčkovou morfologií k účinnější dispergaci organického pigmentu v tavenině polypropylenů, která se následně projevuje sníženým nárůstem tlaku před filtračním sítím.

**Průmyslová využitelnost**

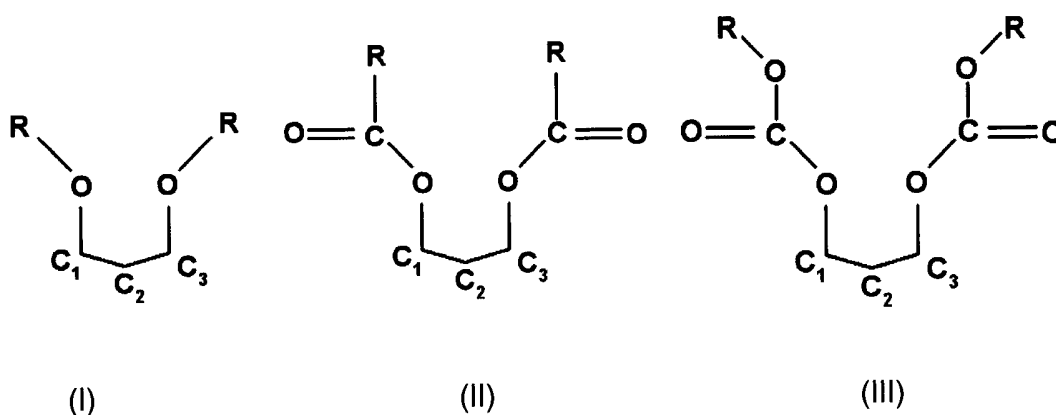
Polyolefinový prášek podle vynálezu je vhodný jako účinný sorbent hydrofobních uhlovodíkových látek, je to materiál vhodný k výrobě tepelných izolací a k výrobě koncentrátů anorganických a organických pigmentů a aditiv pro polyolefiny.

**Patentové nároky**

1. Polyolefinový prášek, vyznačující se tím, že obsahuje částice s chomáčkovou morfologií.
2. Polyolefinový prášek podle nároku 1, vyznačující se tím, že je tvořen částicemi s chomáčkovou morfologií alespoň ze 40 % hmotnostních.
3. Polyolefinový prášek podle nároku 1, vyznačující se tím, že odpovídající polyolefin je vybrán ze skupiny polyolefinů zahrnujících homopolymer propylenu, homopolymer ethylenu, statistický kopolymer propylenu a ethylenu, ethylenu a 1-butenu, propylenu a 1-butenu, ethylenu a 1-hexenu, propylenu a 1-hexenu; statistický terpolymer ethylenu, propylenu a 1-butenu a ethylenu, propylenu a 1-hexenu; polymer z 2 krokové polymerace tvořené homopolymerací propylenu následované statistickou kopolymerací propylenu s ethylenem, polymer z 2 krokové polymerace tvořené homopolymerací propylenu následované statistickou kopolymerací ethylenu s 1-butenem, polymer z 2 krokové polymerace tvořené homopolymerací propylenu následované statistickou kopolymerací ethylenu s 1-hexenem, polymer z 2 krokové polymerace tvořené homopolymerací propylenu následované statistickou terpolymerací propylenu s ethylenem a 1-butenem, polymer z 2 krokové polymerace tvořené homopolymerací propylenu následované statistickou terpolymerací propylenu s ethylenem a 1-hexenem.
4. Polyolefinový prášek podle nároku 1, vyznačující se tím, že jeho sypná hmotnost je v rozmezí 20 – 300 g/l.
5. Způsob přípravy polyolefinového prášku podle nároku 1, vyznačující se tím, že se provádí při koordinační polymeraci 1-olefinů na tepelně upraveném Zieglerově-Nattově prekatalyzátoru aktivovaném organohlinitým kokatalyzátorem.
6. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že tepelná úprava Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru se provádí při sníženém tlaku pod  $10^{-2}$  bar nebo pod průtokem

inertního plynu při teplotách v rozmezí 50°C – 150°C po dobu 1 minuty až 10 hodin.

7. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že aktivace tepelně upraveného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru se provádí reakcí s organohlinitou sloučeninou obecného vzorce  $\text{AlR}_n\text{Z}_{3-n}$ , kde R je alkylová skupina mající 1-20 atomů, Z je halogen a n je 0, 1, 2 nebo 3.
8. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že aktivace tepelně upraveného Zieglerova-Nattova prekatalyzátoru se provádí reakcí s organohlinitou sloučeninou zahrnující trimethylhliník (TMA), triethylhliník (TEA), trisobutylhliník (TIBA), tri-n-hexylhliník (THA), tri-iso-hexylhliník (TIHA), tri-n-oktyl-hliník (TOA) a tri-n-decylhliník (TDA).
9. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že polymerace se provádí v prostředí plynného nebo kapalného 1-olefinu nebo v prostředí nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla nasyceného 1-olefinem.
10. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že Zieglerovův-Nattův prekatalyzátor obsahuje jeden nebo více interních donorů vybraných ze skupiny sloučenin o obecné struktuře (I), (II) a (III):



které obsahují 2 kyslíkové funkční skupiny v etherovém –O-R (I) uspořádání navázané na uhlíkové atomy C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> atomárního seskupení C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> podle schématu (I) nebo obsahují 2 kyslíkové funkční skupiny v esterovém –O-CO-R

(II) uspořádání navázané na uhlíkové atomy  $C_1$  a  $C_3$  atomárního seskupení  $C_1-C_2-C_3$  podle schématu (II) nebo obsahují 2 kyslíkové funkční skupiny v pozici 2 a 6 ve 2,6-dioxoheptandioátu navázané na uhlíkové atomy  $C_1$  a  $C_3$  atomárního seskupení  $C_1-C_2-C_3$  podle schématu (III), kde R v etherové skupině -OR (I) nebo R v esterové skupině -OCOR (II) může být alkyl, cykloalkyl, nebo aryl a R v dioátových skupinách (III) může být alkyl, případně alkyly dvou dioátových skupin mohou být spojeny dohromady a formovat alifatický kruh a uhlíkové atomy  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$ :

- a) tvoří buďto alifatický řetězec s disubstituovaným  $C_2$  uhlíkovým atomem, kdy substituenty může být libovolná kombinace substituentů z řad alkylů, cykloalkylů a arylů nebo
- b) je uhlíkový atom  $C_2$  součástí cyklické nebo polycyklické struktury vytvořené z cyklu nebo cyklů s 5, 6 nebo 7 uhlíkovými atomy a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby a uhlíky  $C_1$  a  $C_3$  jsou na tento atom  $C_2$  navázány nebo
- c) jsou uhlíkové atomy  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$  součástí polycyklické struktury vytvořené z cyklů s 5, 6 nebo 7 uhlíkových atomů a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby nebo
- d) jsou uhlíkové atomy  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$  součástí cyklické struktury vytvořené z cyklu s 5, 6 nebo 7 uhlíkových atomů.

11. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že Zieglerovův-Nattův prekatalyzátor obsahuje jeden nebo více interních donorů vybraných ze sloučenin zahrnujících:

- 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2-isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2-heptyl-2-pentyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2-isopropyl-2-cyklopentyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2-isopropyl-2-cyklohexyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2-isopropyl-2-cyklohexylmethyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2,2-dipropyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2,2-diisopropyl-1,3-dimethoxypropan;
- 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropan;

2,2-diisobutyl-1,3-diethoxypropan;  
 2,2-diisobutyl-1,3-dibutoxypropan;  
 2,2-dicyklohexyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropan;  
 2,2-bis(cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-cyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetrafenylcyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-3,4-dicyklopentylcyklopentadien;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-inden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-methylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-isopropylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyklopentylinden;  
 1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyklohexylinden;  
 9,9-bis(methoxymethyl)fluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluoren;  
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyklopentylfluoren;  
 naftalen-1,8-diyl-dicyklohexan-karboxylát;  
 naftalen-1,8-diyl-dicyklohexan-karboxylát;  
 naftalen-1,8-diyl-dicyklo-1-hexen-karboxylát;  
 naftalen-1,8-diyl-dicyklo-2-hexen-karboxylát;  
 naftalen-1,8-diyl bis(3,3-dimethylbutanoát);  
 8-(cyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 8-(cyklo-1-hexen-carbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 8-(cyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl-2-methylbenzoát;  
 8-(2-methylcyklohexancarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 8-(1-cyklohexenkarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;  
 dekahydronaftalen-1,8-diyl-dibenzoát;

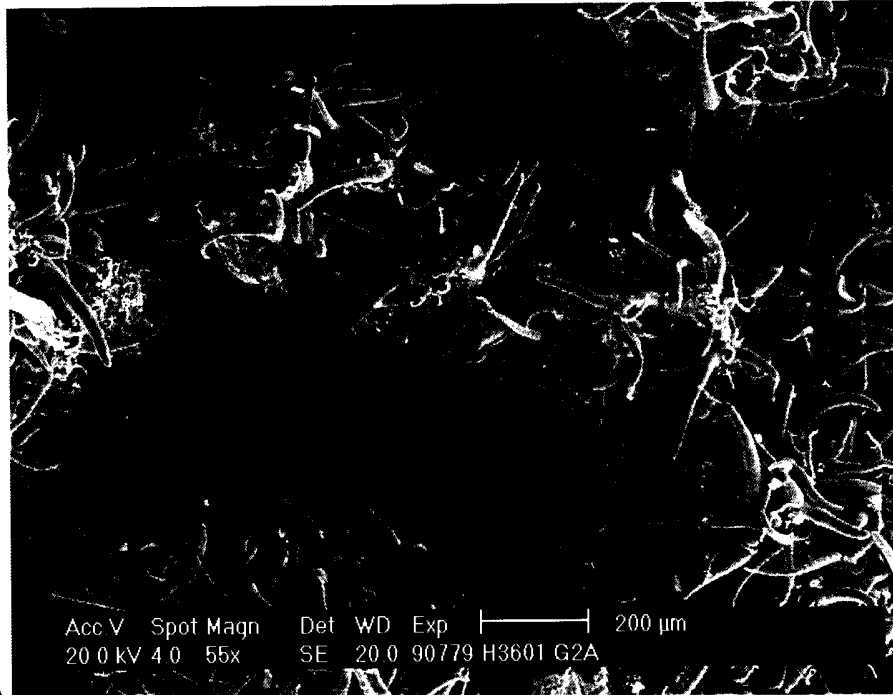
1,8-naftyl-dibenzoát;  
1,8-naftyl-di-2-methylbenzoát;  
1,8-naftyl-di-3-methylbenzoát;  
1,8-naftyl-di-4-methylbenzoát;  
1,8-naftyl-di-4-fluorobenzoát;  
dimethyl-2,6-dioxaheptandioát;  
diethyl-2,6-dioxaheptandioát;  
diethyl-2,6-dioxa-3,5-dimethylheptandioát;  
diethyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;  
diethyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;  
diisopropyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;  
diisobutyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;  
diethyl-2,6-dioxa-3-isopropyl-5-isobutylheptandioát.

12. Použití polyolefinového prášku s chomáčkovou morfologií podle nároku 1 jako sorbentu látek vybraných ze skupiny hydrofobních uhlovodíkových sloučenin zahrnujících ropu, rostlinné a minerální oleje, benzín, naftu, petrolej a nepolární uhlovodíková rozpouštědla tvořená z C5-C20 uhlíků.

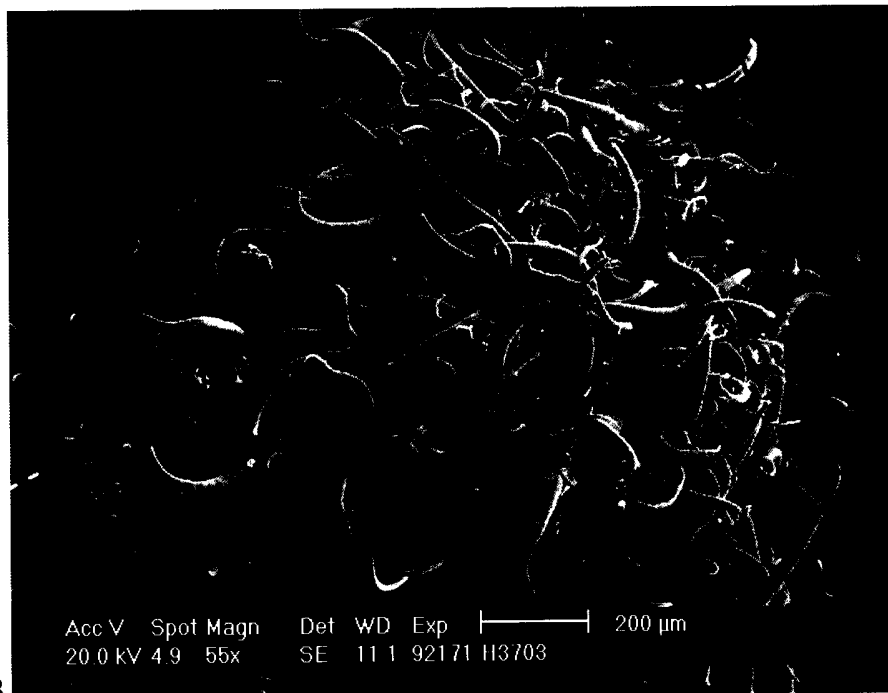
13. Použití polyolefinového prášku s chomáčkovou morfologií podle nároku 1 pro materiál k tepelným izolacím.

14. Použití polyolefinového prášku s chomáčkovou morfologií podle nároku 1 jako materiálu k výrobě koncentrátu anorganických pigmentů, organických pigmentů a aditiv pro polyolefiny zahrnujících antistatika, nukleační činidla a kluzná činidla.

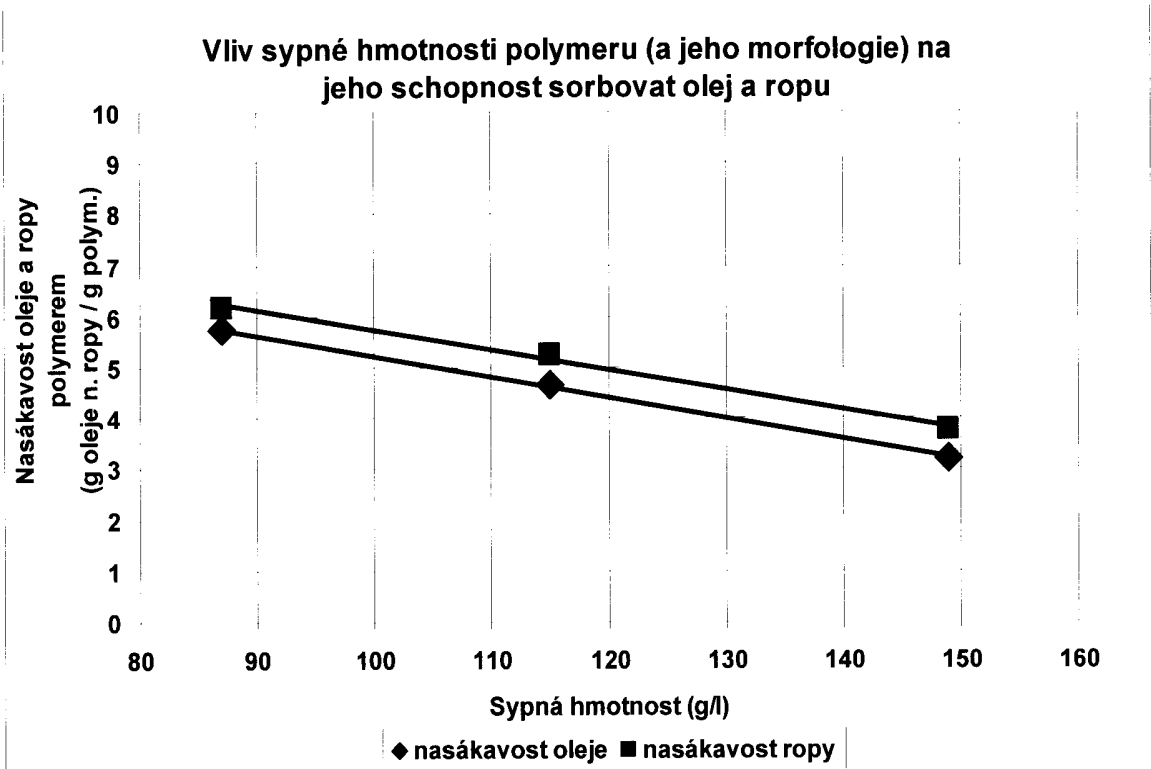




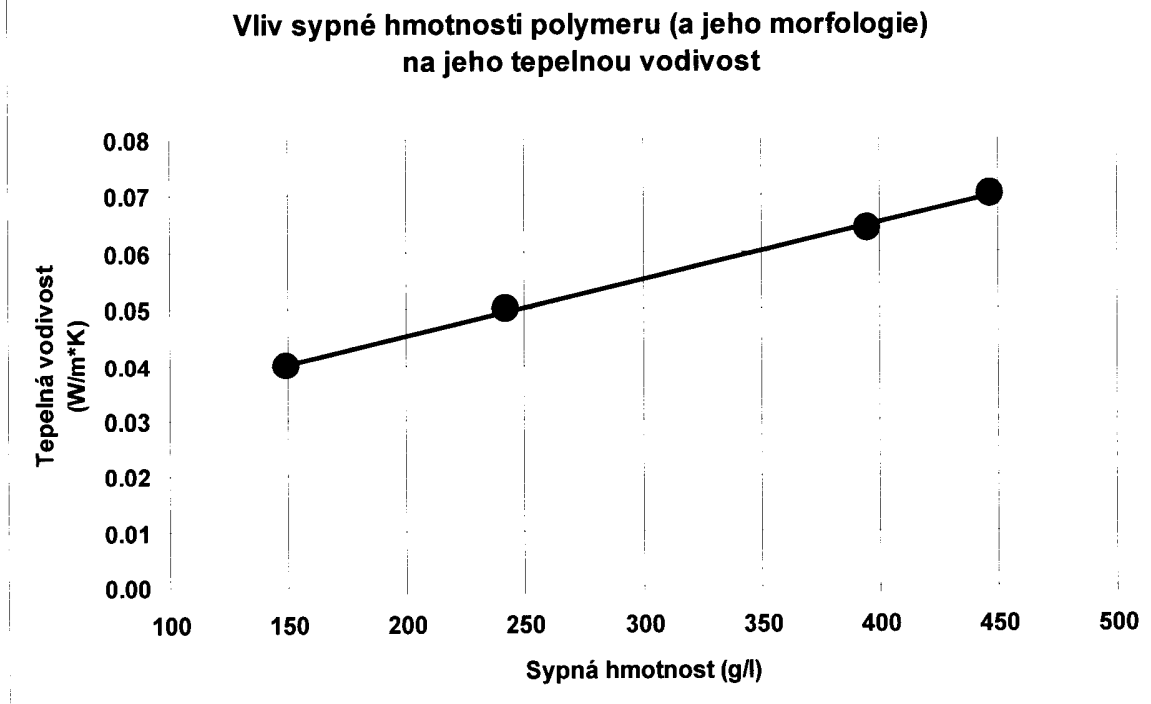
Obr. 1A



Obr. 1B



Obr. 2



Obr. 3