

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 881

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/08 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-172**
(22) Přihlášeno: **03.09.2014**
(30) Právo přednosti:
03.09.2013 CZ PV 2013-676
(40) Zveřejněno: **25.05.2016**
(Věstník č. 21/2016)
(47) Uděleno: **12.07.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku:
23.08.2017
(Věstník č. 34/2017)
(86) PCT číslo: **PCT/CZ2014/000097**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2015/032370**

(56) Relevantní dokumenty:

EP 1 306 391 A1; EP 0 952 163 A1; EP 0 855 409 A1; WO 2009/085649 A1; US 4 719 193; EP 1 273 413 A1; WO 2007/122240 A1.

(73) Majitel patentu:
UNIPETROL RPA, s.r.o., Litvínov - Záluží 1, CZ

(72) Původce:
Jan Grůza, Příbram na Moravě, CZ
Miroslav Skoumal, Brno, CZ
Igor Cejpek, Brno, CZ
Ladislav Pospíšil, Brno, CZ
Jan Kratochvíla, Velké Meziříčí, CZ

(74) Zástupce:
KANIA*SEDLÁK*SMOLA
Patentová a známková kancelář, Mgr. Martina
Dvořáková, Mendlovo nám. 1a, 603 00 Brno

(54) Název 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 306881 B6

Polyolefinový prášek, způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

5

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

10 Dosavadní stav techniky

Známé termoplastické polymery, jako jsou polyethylen, polypropylen a různé kopolymery a terpolymery ethylenu a propylenu s vyššími α -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.

20

Charakter výsledných polymerních částic těchto polyolefinů závisí na složení prekatalyzátoru a jeho morfologii, dále také na 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 až 2,0 mm), povrch těchto částic obvykle bývá více méně hladký a sytná hmotnost vztahovaná k jejich morfologii a distribuci velikosti částic bývá relativně vysoká (350 až 500 g/l). Takovéto polymerní částice se vyznačují, díky svému tvaru a vysoké sytné hmotnosti, snadným transportem a skladovatelností. Z jiného pohledu je morfologie těchto polymerních částic nevýhodná, např. pro využití tohoto polymeru z hlediska sorpčních schopností.

30

Podstata vynálezu

35 Úkolem vynálezu je připravit polyolefinový prášek se změněnou morfologií, nalézt výhodný způsob jeho výroby, jakož i výhodný 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.

40 Tyto částice jsou tvořeny vlákny polyolefinu, která mají rozdílný průměr a délku. Vlákna běžně dosahují průměru 5 až 100 μm , s výhodou 10 až 50 μm a délky 10 až 2000 μm , s výhodou 50 až 1000 μm . Jde o částice nekompaktní, jelikož délka vláken je vždy několikanásobně vyšší než jejich průměr. Tím se tyto předmětné částice odlišují od běžných kompaktních částic polyolefinu, jež vykazují uniformitu ve všech 3 rozměrech. Vlákna částic polyolefinového prášku podle vynálezu jsou různě propletena a vytváří trojrozměrnou strukturu s různě velkými meziprostory v závislosti na jejich počtu, průměru a délce. Tyto meziprostory mezi vlákny obsahují vzduch (případně je lze vyplnit jinou látkou). Meziprostory mezi vlákny mají významnou roli v absorpčních a izolačních schopnostech polymeru tvořeného těmito částicemi. Částice polyolefinu s vláknennou strukturou ve formě prášku dosahují makroskopické velikosti od 0,1 do 4 mm, s výhodou od 0,2 do 2 mm – tato velikost je závislá na velikosti částic použitého polymeračního katalyzátoru, na podmínkách jeho tepelné aktivace a na podmínkách polymerace.

50

Termín "částice polyolefinu s chomáčkovou morfologií" podle vynálezu znamená částici polyolefinu s trojrozměrnou strukturou tvořenou různě propletenými vlákny polyolefinu s meziprostory mezi vlákny.

55

S ohledem na praktické využití se jeví také vhodné, když polyolefinový prášek tvoří polyolefin, jehož sypaná hmotnost je v rozmezí 20 až 300 g/l, z pohledu sorpčních a tepelně-izolačních schopností se jeví jako výhodnější rozsah 20 až 200 g/l. Sypaná hmotnost (SH) polymerního prášku byla stanovena podle normy ISO 60(E).

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

Termín "Zieglerův-Nattův prekatyzátor" podle vynálezu je látka tvořená sloučeninou obsahující přechodový kov z IV. – VIII. skupiny. Jedná se zpravidla o halogenidy nebo oxyhalogenidy Ti, V nebo Cr, zejména pak Ti. Výhodnými Zieglerovy-Nattovy prekatyzátory jsou zejména $TiCl_3$, $TiCl_4$, směsi $VOCl_3$ s $TiCl_4$ a směsi $VC1_4$ s $TiCl_4$. Vhodnými nosiči pro Zieglerovy-Nattovy prekatyzátory jsou silika nebo hořčíkové sloučeniny jako jsou halidy hořčíku, zejména pak $MgCl_2$; dále pak alkoxidy hořčíku, dialkyl hořčíkové sloučeniny a organické halidy hořčíku. Jsou to sloučeniny známé a běžně při polymeraci olefinu používané. V případě Zieglerových-Nattových prekatyzátorů vázaných na povrchu nosiče a určených pro polymeraci propylenu a kopolymeraci propylenu s jinými 1-olefiny je na povrchu nosiče navázána elektrondonorní sloučenina nazývaná "interní donor" určená ke zvýšení stereospecifity těchto prekatyzátorů. Podle použitého typu interního donoru můžeme Zieglerovy-Nattovy prekatyzátory rozdělit např. na ftalátové, dietherové nebo sukcinátové.

Tepelná úprava tohoto Zieglerova-Nattova prekatyzátoru se provádí při sníženém tlaku pod 1 kPa nebo pod průtokem inertního plynu vybraného ze skupiny obsahující dusík, helium nebo argon, s výhodou dusík, při teplotách v rozmezí 50 °C až 150 °C po dobu 1 minuty až 10 hodin. Následná aktivace takto tepelně upraveného Zieglerova-Nattova prekatyzátoru se provádí reakcí s organohlinitou sloučeninou obecného vzorce AlR_nZ_{3-n} , kde R je C_1 - C_{20} alkylová skupina, Z je halogen vybraný ze skupiny obsahující F, Cl, Br nebo I a n je číslo 0, 1, 2 nebo 3, např. reakcí s některou z 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-decyl-hliník (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.

Termín "nepolární uhlovodíkové rozpouštědlo" podle vynálezu zahrnuje rozpouštědla vybraná ze skupiny obsahující zkapalněný propan, zkapalněný butan, izomery pentanu, hexanu, heptanu a dalších C_8 - C_{18} lineárních nasycených uhlovodíků, cyklopentanu, cyklohexanu, benzenu, toluenu, xylenu a minerální oleje.

Vhodným prekatyzátorem k tepelné úpravě a následné koordinační polymeraci 1-olefinů za účelem výhodné přípravy polyolefinového prášku s chomáčkovou morfologií je Zieglerův-Nattův prekatyzátor, který obsahuje jeden nebo více interních donorů vybraných ze skupiny sloučenin obecných vzorců I, II a III:

- 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;
 5 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-difenyl-1,3-dimethoxypropan;
 10 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropan;
 2,2-dicyklopentyl-1,3-dimethoxypropan;
 2,2-bis(cyklohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan;
 1,1-bis(methoxymethyl)-cyklopentadien;
 1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyklopentadien;
 15 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;
 20 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;
 25 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;
- 30 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;
 35 naftalen-1,8-diyl bis(3,3-dimethylbutanoát);
 8-(cyklohexankarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;
 8-(cyklo-1-hexen-karbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;
 8-(cyklohexankarbonyloxy)naftalen-1-yl-2-methylbenzoát;
 8-(2-methylcyklohexankarbonyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;
 40 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;

5

c) sloučeniny 2,6-dioxoheptandioátů zahrnujících:

dimethyl-2,6-dioxaheptandioát;
 diethyl-2,6-dioxaheptandioát;
 diethyl-2,6-dioxa-3,5-dimethylheptandioát;
 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.

10

15 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.

20

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

25

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

Objasnění výkresů

30

Vynález bude blíže objasněn s použitím následujících obrázků:

35

Obr. 1A znázorňuje charakter polypropylenových částic s chomáčkovým charakterem připravených na prekatalyzátoru KAT A tepelně upraveném při 105 °C po dobu 4 hodin při tlaku sníženém pod 10 Pa a aktivovaném kokatalyzátorem THA. Sypná hmotnost výsledného polypropylenu s těmito chomáčkovými částicemi činila 97 g/l.

40

Obr. 1B znázorňuje charakter polypropylenových částic s chomáčkovým charakterem připravených na prekatalyzátoru KAT B tepelně upraveném při 105 °C po dobu 4 hodin při tlaku sníženém pod 10 Pa a aktivovaném kokatalyzátorem TIBA. Sypná hmotnost výsledného polypropylenu s těmito chomáčkovými částicemi činila 100 g/l.

45

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

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

Podrobný popis vynálezu

50

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 50 až 150 °C po dobu 1 min až 10 h za podmínek sníženého tlaku (pod 1 kPa), vhodnější však je 90 až 120 °C po dobu 1 až 4 hodin za podmínek sníženého tlaku (pod 10 Pa). Takto upravený katalyzátor má významně nižší polymerační aktivitu a je vhodný k přípravě polyolefinů s chomáčkovou morfologií, například při syntéze homopolymeru polypropylenu, při syntéze kopolymerů propylenu s ethylenem a terpolymerů propylenu s ethylenem a vyššími α -olefiny. Částice s vláknitou strukturou takto připravených polyolefinů dosahují velikosti od 0,1 do 4 mm. Velikost a charakter vláknité struktury těchto částic jsou závislé na velikosti částic použitého polymeračního katalyzátoru, na druhu přítomného interního donoru, na podmínkách tepelné modifikace Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru a na podmínkách polymerace související zejména s typem kokatalyzátoru použitého k aktivaci Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru a časovou délkou jejího provedení.

Výsledný polyolefin má vlivem chomáčkové morfologie, způsobené výše zmíněnými faktory ovlivňujícími velikost a charakter vláknité struktury částic, významně sníženou sypanou hmotnost v rozmezí 20 až 300 g/l. Ostatní vlastnosti polymeru jako je index toku taveniny a izotakticitu polyolefinu se mění jen nepatrně. 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, izotakticitu) 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. minerální 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 tepelné 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.

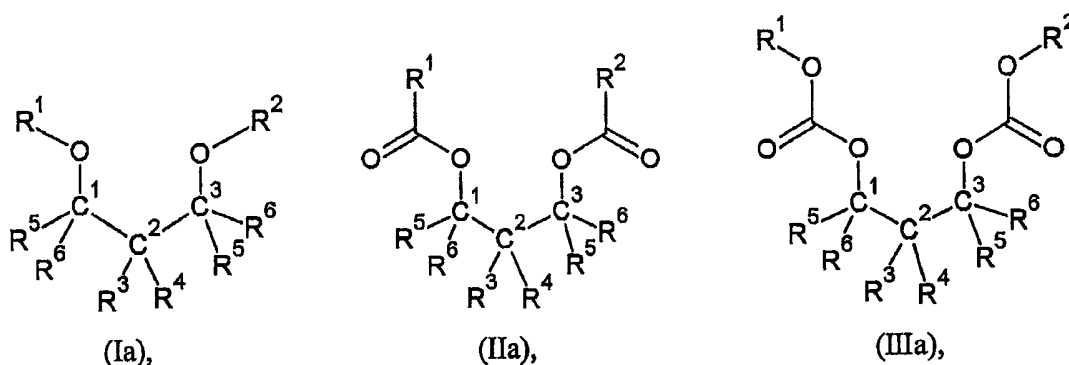
Vynález dále popisuje způsob úpravy Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru, následnou syntézu polyolefinu s chomáčkovými částicemi na takto upraveném, aktivovaném katalyzátoru a možnosti použití tohoto polyolefinu s částicemi s chomáčkovou morfologií:

a) Výběr výhodného Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru k následné tepelné úpravě

Bylo zjištěno, že polyolefin s chomáčkovou morfologií lze připravit s využitím Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru. Tento Zieglerův–Nattův prekatalyzátor obsahuje s výhodou halogenitanovou sloučeninu a vybranou sloučeninu interního elektronového donoru, přičemž jsou obě sloučeniny nanášeny na halogen-hořečnatém nosiči.

Podle ještě dalšího provedení vynálezu sloučenina interního donoru obsahuje 2 kyslíkové funkční skupiny v etherové skupině $-O-R^1R^2$ podle obecného vzorce Ia navázané na uhlíkové atomy C^1 a C^3 atomárního seskupení $C^1-C^2-C^3$ nebo obsahuje 2 kyslíkové funkční skupiny v esterové skupině $-O-CO-R^1R^2$ podle obecného vzorce IIa navázané na uhlíkové atomy C^1 a C^3 atomárního seskupení $C^1-C^2-C^3$ nebo se jedná o 2 kyslíkové funkční skupiny v pozici 2 a 6 ve 2,6-dioxoheptandioátu navázané na uhlíkové atomy C^1 a C^3 atomárního seskupení $C^1-C^2-C^3$ ve sloučenině podle obecného vzorce IIIa, přičemž buď

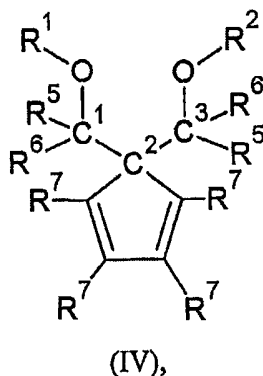
15



a) uhlíkové atomy C^1 , C^2 a C^3 tvoří alifatický řetězec, kde R^3 a R^4 jsou stejné nebo různé a jsou vybrané ze skupiny obsahující vodík nebo lineární nebo rozvětvené C_1-C_{20} alkyly, a R^5 a R^6 jsou stejné nebo různé a jsou vybrané ze skupiny obsahující vodík nebo lineární nebo rozvětvené C_1-C_{20} alkyly, a R^1 a R^2 jsou stejné nebo různé a jsou vybrány ze skupiny zahrnující lineární nebo rozvětvené C_1-C_{20} alkyly, C_4-C_{20} cykloalkyly, C_6-C_{20} aryly, C_7-C_{20} alkaryly, C_7-C_{20} aralkyly, podle obecných vzorců Ia, IIa a IIIa výše; nebo

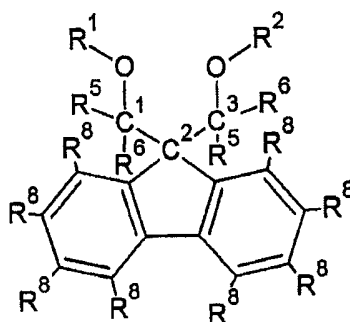
b) uhlíkové atomy C^1 , C^2 a C^3 tvoří alifatický řetězec, kde C^2 je součástí cyklické struktury tvořené 5 až 7 členným cyklem a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby a R^5 a R^6 jsou stejné nebo různé a jsou vybrané ze skupiny obsahující vodík nebo lineární nebo rozvětvené C_1-C_{20} alkyly, a R^7 je vybrán ze skupiny obsahující vodík; halogeny, s výhodou Cl nebo F; lineární nebo rozvětvené C_1-C_{20} alkyly, C_4-C_{20} cykloalkyly, C_6-C_{20} aryly, C_7-C_{20} alkaryly, C_7-C_{20} aralkyly, a R^1 a R^2 jsou různé nebo stejné a jsou vybrány ze skupiny zahrnující lineární nebo rozvětvené C_1-C_{20} alkyly, C_4-C_{20} cykloalkyly, C_6-C_{20} aryly, C_7-C_{20} alkaryly, C_7-C_{20} aralkyly, podle obecného vzorce IV níže

30



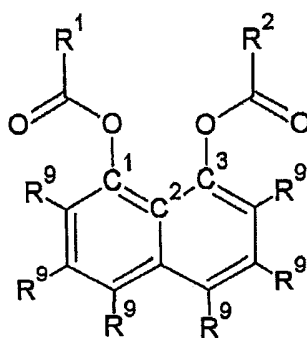
nebo

- 5 c) uhlíkové atomy C^1 , C^2 a C^3 tvoří alifatický řetězec, kde C^2 je součástí polycyklické struktury tvořené 5 až 7 členným cyklem a obsahující v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby a C^1 a C^3 , kde R^5 a R^6 různé nebo stejné a jsou vybrány ze skupiny obsahující vodík nebo lineární nebo rozvětvené C_1 – C_{20} alkyly, kde R^8 je vybrán ze skupiny obsahující vodík; halogeny, s výhodou Cl nebo F; lineární nebo rozvětvené C_1 – C_{20} alkyly, C_4 – C_{20} cykloalkyly, C_6 – C_{20} aryly, C_7 – C_{20} alkaryly, C_7 – C_{20} aralkyly a R^1 a R^2 jsou různé nebo stejné a jsou vybrány ze skupiny zahrnující
- 10 lineární nebo rozvětvené C_1 – C_{20} alkyly, C_4 – C_{20} cykloalkyly, C_6 – C_{20} aryly, C_7 – C_{20} alkaryly, C_7 – C_{20} aralkyly, podle obecného vzorce V níže



(V),

- 15 d) uhlíkové atomy C^1 , C^2 a C^3 jsou součástí polycyklické struktury tvořené 5 až 7 člennými cykly a obsahujícími v každém cyklu 2 nebo 3 nenasycené vazby, kde R^9 je vybrán ze skupiny obsahující vodík; halogeny, s výhodou Cl nebo F; lineární nebo rozvětvené C_1 – C_{20} alkyly, C_4 – C_{20} cykloalkyly, C_6 – C_{20} aryly, C_7 – C_{20} alkaryly nebo C_7 – C_{20} aralkyly, a R^1 a R^2 jsou různé nebo stejné a jsou vybrány ze skupiny zahrnující lineární nebo rozvětvené C_1 – C_{20} alkyly, C_4 – C_{20} cykloalkyly, C_6 – C_{20} aryly, C_7 – C_{20} alkaryly, C_7 – C_{20} aralkyly, podle obecného vzorce VI níže
- 20



(VI).

Mezi vybrané sloučeniny interního donoru patří s výhodou:

- 25 1) Sloučeniny 1,3-dietherů podle obecného vzorce Ia a zahrnující např.:
- 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan;
 - 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropan;
 - 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropan;

30 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-difenyl-1,3-dimethoxypropan;
 5 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropan;
 2,2-dicyklopentyl-1,3-dimethoxypropan a
 2,2-bis(cyklohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropan.
- 2) Sloučeniny 1,3-diesterů podle obecného vzorce IIa a zahrnující např.:
- 10 diethyl 2,2-dibenzylmalonát;
 diethyl 2-isobutyl-2-cyklohexylmalonát;
 dimethyl 2-n-butyl-2-isobutylmalonát;
 diethyl 2-methyl-2-isopropylmalonát;
 diethyl 2-methyl-2-isobutylmalonát a
 15 diethyl 2-isopropyl-2-isobutylmalonát.
- 3) Sloučeniny 2,6-dioxaheptandioátu podle obecného vzorce IIIa zahrnujících např.:
- dimethyl-2,6-dioxaheptandioát;
 diethyl-2,6-dioxaheptandioát;
 20 diethyl-2,6-dioxa-3,5-dimethylheptandioát;
 diethyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát a
 diisopropyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát.
- 4) Sloučeniny 1,3-dietherů podle obecného vzorce IV zahrnující např.:
- 25 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.
- 30 5) Sloučeniny 1,3-dietherů podle obecného vzorce V 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
 35 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyklopentylfluoren.
- 6) Sloučeniny 1,8-naftyl diesterů podle obecného vzorce VI zahrnující např.:
- naftalen-1,8-diyl-dicyklohexan-karboxylát;
 naftalen-1,8-diyl bis(3,3-dimethylbutanoát);
 40 8-(cyklohexankarboxyloxy)naftalen-1-yl-benzoát;
 8-(cyklohexankarboxyloxy)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 Polyolefin s chomáčkovou morfologií lze dále připravit i s využitím Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru, 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 nanесeny na halogen-hořečnatém nosiči.

10 Příprava takovýchto Zieglerových–Nattových prekatalyzátorů, které obsahují vybranou sloučeninu interního donoru, je dobře známa z literatury. Jsou připravovány reakcí bezvodého halogen-hořečnatého nosiče s alkoholem, nanесením 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 prekatalyzátor může např. obsahovat 2 až
15 7 % hmotn. Ti, 10 až 25 % hmotn. Mg a 5 až 30 % hmotn. interního donoru.

b) Tepelná úprava výhodného dietherového Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru

20 V případě tohoto vynálezu se jedná o využití tepelné úpravy výhodného typu Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru 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 sypaná hmotnost výsledného polyolefinu. V závislosti na charakteru složení Ziegler–Nattova prekatalyzátoru, jeho teplotní a časové úpravě, charakteru složení reakční
25 směsi a polymeračních podmínek je tato sypaná hmotnost výsledného polyolefinu významně snížena a dosahuje hodnot 20 až 300 g/l.

30 V popisovaném vynálezu bylo zjištěno, že polyolefin s chomáčkovou morfologií lze připravit s využitím výhodného dietherového Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru popsaného výše, který je nutno tepelně upravit specifickým způsobem.

35 Tento specifický způsob tepelné úpravy výhodného dietherového Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru je prováděn buďto za podmínek sníženého tlaku (pod 1 kPa) nebo pod průtokem inertního plynu (např. dusíku) při teplotě vyšší než 30 °C, typicky za podmínek sníženého tlaku (pod 10 Pa) v teplotním rozmezí mezi 50 °C a 150 °C, s výhodou za podmínek sníženého tlaku (pod 10 Pa) v teplotním rozmezí mezi 90 °C a 120 °C. Bylo zjištěno, že za daných výhodných podmínek specifické tepelné úpravy, tedy sníženého tlaku (pod 10 Pa) a zvýšené teploty (90 °C až
40 120 °C), postačuje k popisované specifické tepelné úpravě Ziegler–Nattova prekatalyzátoru časový úsek delší než 1 minuta, s výhodou 5 minut až 10 hodin, výhodněji 30 minut až 4 hodiny. Specifická tepelná úprava Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru může probíhat samozřejmě i déle než 10 hodin, výsledná chomáčková morfologie polyolefinů připravených na takto tepelně upravených vybraných Zieglerových–Nattových prekatalyzátorech se ale s narůstajícím časovým úsekem (delším než 10 hodin) dále nemění, tedy sypaná hmotnost takto připravených polyolefinů
45 dále neklesá.

Tato tepelná úprava Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru se projevuje u výhodného dietherového Zieglerova–Nattova dietherového prekatalyzátoru aktivovaného kokatalyzátorem tri-n-hexyl-hliníkem (THA) například takto:

50 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 čtyřhodinové tepelné úpravě při 105 °C za sníženého tlaku (pod 10 Pa), 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 čtyřhodinové tepelné úpravě při 105 °C za sníženého tlaku (pod 10 Pa), tedy na 25,2 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 3.

- 5 Polyolefinické částice s chomáčkovou morfologií podle vynálezu jsou znázorněny pro tepelně upravené dietherové Zieglerovy–Nattovy rekatalyzátoru KAT A a KAT B na Obr. 1A a 1B.

c) Syntéza polyolefinu s chomáčkovou morfologií na takto tepelně upraveném a aktivovaném Zieglerově–Nattově prekatalyzátoru

10

Bylo zjištěno, že polyolefinový prášek obsahující částice s chomáčkovou morfologií podle vynálezu lze připravit s využitím výhodného Zieglerova–Nattova dietherového prekatalyzátoru, který je nutno tepelně upravit specifickým způsobem podle vynálezu. Způsob aktivace takto připraveného Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru (na jeho polymerace schopnou formu) dále ovlivňuje

15

charakter výsledné chomáčkové morfologie částic polyolefinu.

Aktivace výhodného Zieglerova–Nattova dietherového prekatalyzátoru zahrnuje reakci s organohlinitou sloučeninou (kokatalyzátor) obecného vzorce AlR_nZ_{3-n} , kde R je C1–C20 alkyl, 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-oktylhliník (TOA) a tri-n-decylhliník (TDA).

20

Bylo zjištěno, že charakter kokatalyzátoru použitého k aktivaci výhodného, tepelně upraveného Zieglerova–Nattova dietherového 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 výhodného, tepelně upraveného Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru vyššími kokatalyzátory jako 25 je tri-iso-butylhliník (TIBA), tri-n-hexylhliník (THA), tri-iso-hexylhliník (TIHA) a tri-n-decylhliník (TDA).

30

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

35

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,

40

jak je popsáno v Příkladu 4.

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

45

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

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

102 g/l u prekatalyzátoru aktivovaného za poměru TIB A/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,

5

jak je popsáno v Příkladu 4.

Výhodný, tepelně upravený Zieglerův–Nattův dietherový prekatalyzátor je po aktivaci schopný
 produkce polyolefinu s chomáčkovou morfologií při polymeraci jednoho typu olefinu (homo-
 polymerace) nebo více typů olefinů (kopolymerace nebo terpolymerace).

10

Další reakční složkou přítomnou při těchto polymeracích může být volitelně tzv. externí donor
 jako modifikátor stereregularity 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 Zieglerova–Nat-
 tova prekatalyzátoru, pohybuje v rozmezí 0,5 až 100 mol/mol nebo molární poměr organohlinité-
 ho kokatalyzátoru k externímu donoru je v rozmezí 0,5 až 100 mol/mol, výhodnější je molární
 poměr organohlinitého kokatalyzátoru k externímu donoru 0,5 až 50 mol/mol.

15

20

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

25

Provádění polymerace s vhodným, tepelně upraveným Zieglerovým–Nattovým prekatalyzátorem
 lze provádět v rozpouštědlovém prostředí nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla (např. iso-
 hexan, heptan), v prostředí zplyněného monomeru (etylen, propylen, vyšší α -olefiny) nebo mo-
 nomerů, v prostředí kapalného monomeru (propylen, vyšší α -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 poly-
 merace olefinů s vybraným, tepelně upraveným Zieglerovým–Nattovým katalyzátorem mohou
 provádět při teplotách v rozmezí 50 až 120 °C a tlaku 0,5 až 10 MPa, typické jsou teploty 70 až
 105 °C a tlaky 1 až 4 MPa.

30

35

Takto lze připravit různé typy polyolefinových prášků s chomáčkovou morfologií. Polyolefino-
 vým práškem podle vynálezu se míní produkty koordinačních polymerací na Zieglerových–Nat-
 tových katalyzátorech tvořené homopolymery, kopolymery dvou a více 1-olefinů a jejich vzá-
 jemné směsi připravené při dvou a více krokových polymeracích. Výhodné jsou homopolymery
 propylenu a ethylenu, statistické kopolymery propylenu a ethylenu, ethylenu a 1–butenu, propy-
 lenu a 1–butenu, ethylenu a 1–hexenu, propylenu a 1–hexenu; statistické terpolymery ethylenu,
 propylenu a 1–butenu a ethylenu, propylenu a 1–hexenu; blokované kopolymery tvořené homo-
 matricí polypropylenu a statistickým kopolymerem propylenu a ethylenu, blokované kopolymery
 tvořené homomatricí polypropylenu a statistickým kopolymerem ethylenu s 1–butenem, blokované
 kopolymery tvořené homomatricí polypropylenu a statistickým kopolymerem ethylenu s 1–hexe-
 nem, blokované kopolymery tvořené homomatricí polypropylenu a statistickým terpolymerem
 propylenu s ethylenem a 1–butenem, blokované kopolymery tvořené homomatricí polypropylenu
 a statistickým terpolymerem propylenu s ethylenem a 1–hexenem.

45

50

Nejllepšími polyolefinovými prášky podle vynálezu jsou izotaktický polypropylen (i-PP), statis-
 tické kopolymery propylenu s ethylenem a blokované kopolymery tvořené homomatricí polypropy-
 lenu a statistickým kopolymerem propylenu a ethylenu.

Tento způsob přípravy polyolefinů podle vynálezu na specificky tepelně upraveném Zieglerově–Nattově dietherovém prekatalyzátoru aktivovaném kokatalyzátorem THA se projevuje například takto:

5

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 Pa) v případě syntézy homopolymeru polyethylenu v rozpouštědlovém prostředí hexanu, tedy na 35,9 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 6.

10

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 Pa) v případě syntézy homopolymeru polypropylenu v prostředí zplyněného propylenu, tedy na 24,6 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 1.

15

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 Pa) v případě syntézy homopolymeru polypropylenu v prostředí kapalného propylenu, tedy na 14,7 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 1.

20

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 Pa) 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.

25

5) U polyolefinu připraveném 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 Pa) v případě syntézy terpolymeru ethylenu, propylenu a 1–butenu dvoukrokovou polymerací tvořenou homopolymerací propylenu a statistickou kopolymerací ethylenu s 1–butenem, tedy na 31,1 % původní hodnoty jak je popsáno v Příkladu 8.

30

35

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

40

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

Polyolefin s chomáčkovou morfologií, připravený podle způsobu 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 mezivlákněných prostor. Vzhledem k tomu, že jsou tyto mezivlákněné 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. minerální 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 nasákavosti běžných anorganických sorpčních materiálů, které dosahují 1 až 2 g minerálního oleje/g sorbentu (např. v případě expandovaného a hydrofobizovaného perlitu, což je amorfní křemičitan hlinitý sopečného původu).

55

Z Příkladu 9 je zřejmé, že klesající sypaná hmotnost a tedy narůstající chomáčekový 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.

5 Sorpční schopnosti těchto materiálů mohou v závislosti na dalším poklesu jejich sypané 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 sypané hmotnosti těchto materiálů a s ní související nárůst jejich chomáčekového cha-
 10 rakteru je závislé na vhodné kombinaci pro tuto vlastnost určujících předpokladů, které zahrnují výběr prekatalyzátoru (vliv typu interního donoru), charakter tepelné úpravy tohoto prekatalyzá-
 toru (vliv teploty úpravy, doby trvání úpravy, podmínek sníženého tlaku), charakter aktivace tohoto prekatalyzátoru (vliv typu kokatalyzátoru), charakter polymeračního módu (polymerace
 15 v prostředí kapalného monomeru, v prostředí zplyněného monomeru, v prostředí nepolárního uhlovodíkového rozpouštědla), charakter polymeračních komponent (koncentrace kokatalyzá-
 toru, externího donoru, vodíku) a charakter polymeračních podmínek (polymerační teplota, poly-
 merační tlak, doba trvání polymerace). Vhodnou kombinací těchto, pro sypanou hmotnost poly-
 olefinu s chomáčekovou morfologií určujících předpokladů, lze dosáhnout výsledné sypané hmot-
 nosti kolem 20 g/l, která odpovídá sorpčním schopnostem blízcím se devítinásobku hodnoty
 vlastní hmotnosti těchto polyolefinů.

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

25 1) Při pětinasobné opakované sorpci a následné desorpci minerálního oleje bylo dosaženo u homopolymeru polypropylenu se sypanou hmotností 87 g/l, připraveném na katalytickém systému KAT B / THA (KAT B byl upravovaný 4 hodiny při 105 °C při tlaku sníženém pod 10 Pa) 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.

30 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 upravovaný 4 hodiny při 105 °C při tlaku sníženém pod 10 Pa) v jednotlivých cyk-
 35 lech 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 chomáčekovou morfologií jako materiál vhodný k tepelným izolacím

40 Syntetické polymery, jako je polypropylen, jsou sami o sobě špatné vodiče tepla a tedy dobré tepelné izolanty. V případě polyolefinů s chomáčekovou morfologií podle vynálezu, připravených podle způsobu uvedeného výše, se k této skutečnosti ještě přidává vysoký obsah vzduchu uza-
 vřeného 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 obsahující tyto
 45 chomáčekové částice významně sníženou tepelnou vodivost a je tedy vhodný k tepelným izola-
 cím. 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.

50 Například v případě polypropylenu s chomáčekovou 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.

55 Z Příkladu 11 je zřejmé, že klesající sypaná hmotnost a tedy narůstající chomáčekový 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 až 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 W/(m*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 g/l, která odpovídá poklesu tepelné vodivosti o 60 % ve srovnání s polypropylenem s klasickou částicovou morfologií o sypané hmotnosti 447 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 mezivlákných prostor. Tento volný, částicový objem je využitelný k tomu, aby již při míchání za laboratorní teploty (23 ± 2 °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 to 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.

Příklady uskutečnění vynálezu

Tepelná úprava Zieglerova–Nattova prekatalyzátoru

Postup tepelné úpravy vybraných Zieglerových–Nattových prekatalyzátorů byl prováděn následovně:

Pro tepelnou úpravu Zieglerových–Nattových dietherových prekatalyzátorů KAT A, KAT B a KAT C s 1,3-dietherovým interním donorem, konkrétně se jednalo o 2–isopropyl–2–isobutyl–1,3–dimethoxypropan, 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 prekatalyzátoru byl prekatalyzátor 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 prekatalyzátorem 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 Pa. Po dosažení požadovaného podtlaku byla baňka s prekatalyzátorem ponořena do glycerinové lázně temperované na předem určenou teplotu. V této sestavě byl za dané teploty lázně, po stanovenou dobu a za sníženého tlaku prekatalyzátor tepelně upravován. Po skončení stanovené doby tepelné úpravy prekatalyzátoru byla ukončena evakuace, do baňky byl napuštěn dusík na atmosférický tlak a pod stálým průtokem dusíku byla baňka ochlazena na laboratorní teplotu. Po dosažení laboratorní teploty byla baňka uzavřena teflonovým uzávěrem. Takto tepelně upravený Zieglerův–Nattův prekatalyzátor byl připravený k použití v polymeraci pro přípravu polyolefinu s chomáčkovou morfologií.

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

Příprava polyolefinového prášku obsahujícího částice 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 dietherových Zieglerových–Nattových prekatalyzátorů KAT A, KAT B a KAT C s 1,3–dietherovým interním donorem, konkrétně se jednalo o 2–isopropyl–2–isobutyl–1,3–dimethoxypropan, nicméně způsob 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. Jednotlivé prekatalyzátory obsahovaly následující množství Ti: KAT A – 2,8 % hmotn., KAT B – 3,7 % hmotn. a KAT C – 2,4 % hmotn. a dále se také lišily množstvím interního donoru naneseného na MgCl₂ nosiči.

Výsledný polyolefin obsahuje částice s chomáčkovou morfologií, tvořeny vlákny polyolefinu s průměrem 10 až 50 μm a délkou 50 až 1000 μm. Vlákna částic polyolefinového prášku jsou různě propletena a vytváří trojrozměrnou strukturu s různě velkými meziprostory v závislosti na jejich počtu, průměru a délce. Tyto meziprostory mezi vlákny obsahují vzduch (případně lze vyplnit jinou látkou). Meziprostory mezi vlákny mají významnou roli v absorpčních a izolačních schopnostech polymeru tvořeného těmito částicemi. Částice polyolefinu s vláknou strukturou ve formě prášku dosahují s výhodou makroskopické velikosti od 0,2 do 2 mm. Tyto částice tvoří polyolefinový prášek, jehož sytná hmotnost se pohybuje v rozmezí 20 až 300 g/l, z pohledu sorpčních a tepelně–izolačních schopností se jeví jako výhodnější rozsah 20 až 200 g/l.

Polymerace propylenu byly provedeny v nasadovém 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 čisticí 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 propylenu 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 propylenu 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 (X.S.) byl stanoven podle normy ISO 6427(E). Synná 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 (KAT A) a jednak tepelně upraveném (KAT A, KAT B) při teplotě 105 °C, po dobu 4 hodin, při tlaku sníženém pod 10 Pa. 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 přídavku externího donoru, H₂ – počáteční dávka – 10 mmol, H₂/C₃ = 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 přídavku externího donoru, H₂ – počáteční dávka – 15 mmol, H₂/C₃ = 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
Polymerace v bloku kapalného propylenu					
bez úpravy	KAT A / THA	36,0	6,0	3,2	415
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	2,4	9,5	4,6	61
105°C - 4 hod.	KAT B / THA	1,8	13,8	8,3	48
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu					
bez úpravy	KAT A / THA	28,0	9,0	2,8	395
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	3,8	8,8	3,2	97
105°C - 4 hod.	KAT B / THA	4,3	14,6	7,5	87

5 Jak je popsáno v Tabulce 1, tepelná úprava prekatalyzátoru KAT A při tlaku sníženém pod 10 Pa (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 při tlaku sníženém pod 10 Pa (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*).

20 Příklad 2

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

25 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, při tlaku sníženém pod 10 Pa, při teplotách 60 °C, 90 °C, 105 °C, 120 °C, 150 °C. Tento prekatalyzátor byl ve všech případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

30 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, H₂ – počáteční dávka – 10 mmol, H₂/C₃ = 4,9 – 5,3 mmol/mol.

35 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
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu					
bez úpravy	KAT A / THA	28,0	9,0	2,8	395
60°C - 240 min	KAT A / THA	8,6	7,4	3,6	251
90°C - 240 min	KAT A / THA	6,5	7,4	3,3	177
105°C - 240 min	KAT A / THA	3,8	8,8	3,2	97
120°C - 240 min	KAT A / THA	2,1	10,0	3,8	131
150°C - 240 min	KAT A / THA	0,4	n.d.	3,4	187

5 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 při tlaku sníženém pod 10 Pa, 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 polypropylenu z hodnoty 97 g/l na hodnotu 187 g/l. Míra poklesu sypné hmotnosti odráží nárůst vláknitého charakteru chomáčekové 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 za 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*).

20

Příklad 3

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

25

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, při tlaku sníženém pod 10 Pa, 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.

30

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, H₂ – počáteční dávka – 10 mmol, H₂/C₃ = 4,8 – 5,2 mmol/mol.

35

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

Tabulka 3

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

5

V Tabulce 3 je popsán vliv časového trvání tepelné úpravy prekatalyzátoru KAT B při 105 °C při tlaku sníženém pod 10 Pa 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, při tlaku sníženém pod 10 Pa) prekatalyzátoru KAT B z 5 minut na 240 minut dochází k významnému poklesu sypné hmotnosti polypropylenu z hodnoty 171 g/l na hodnotu 87 g/l. Míra poklesu sypné hmotnosti odráží nárůst vláknitého charakteru chomáčkové morfologie polypropylenových částic. Vliv časového trvání tepelné úpravy prekatalyzátoru KAT B při 105 °C při tlaku sníženém pod 10 Pa 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*).

10

15

Příklad 4

20

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

25

Syntéza homopolymeru polypropylenu v Příkladě 4 probíhala na 1,3–dietherovém prekatalyzátoru KAT B tepelně upravovaném při teplotě 105 °C, po dobu 4 hodin, při tlaku sníženém pod 10 Pa. Tento prekatalyzátor byl v jednotlivých případech polymeračně aktivován těmito kokatalyzátory: trimethylhliník (TMA), triethylhliník (TEA), triisobutylhliník (TIBA), trihexylhliník (THA) a tridecylhliník (TDA).

30

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, H₂ – počáteční dávka – 10 mmol, H₂/C₃ = 4,4–5,2 mmol/mol.

35

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*hod)	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu					
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

5

Tabulka 4b

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Al/Ti	Aktivita katal. kg/(g*hod)	Index toku 21,6 N g/10 min	X.S. hm. %	Sypná hmotnost g/l
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu						
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

10

V Tabulce 4a je popsán vliv charakteru aktivace (kokatalyzátory TMA, TEA, TIBA, THA a TDA) prekatalyzátoru KAT B, upraveného 4 hodiny při 105 °C při tlaku sníženém pod 10 Pa, 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 chomáčekové 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.

20

Příklad 5

Vliv koncentrace externího donoru na morfologii polypropylenu

25

Syntéza homopolymeru polypropylenu v Příkladě 5 probíhala na 1,3-dietherovém prekatalyzátoru KAT A tepelně upravovaném při teplotě 105 °C, po dobu 4 hodin, při tlaku sníženém pod 10 Pa. Tento prekatalyzátor byl ve všech případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

30

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, H₂ – počáteční dávka – 10 mmol, H₂/C₃ = 5,2 – 5,3 mmol/mol.

35

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
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu						
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

5

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 při tlaku sníženém pod 10 Pa), který byl aktivován kokatalyzátorem THA. Z Tabulky 5 je zřejmé, že přítomnost externího donoru a jeho koncentrace má na sypnou hmotnost pouze minoritní vliv.

10

Příklad 6

15

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, při tlaku sníženém pod 10 Pa. Tento prekatalyzátor byl v obou případech polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

20

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 přídavku externího donoru, H₂ (počáteční dávka) – 200 mmol.

25

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

30

Tabulka 6

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

35

Jak je popsáno v Tabulce 6, tepelná úprava prekatalyzátoru při tlaku sníženém pod 10 Pa (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 zběžné na morfologii chomáčkovou, jak bylo popsáno výše. Tepelná úprava prekatalyzátoru při tlaku sníženém pod 10 Pa (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*).

40

Příklad 7

Syntéza kopolymeru ethylenu a propylenu s chomáčkovou morfologií

5

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, při tlaku sníženém pod 10 Pa. Tento prekatalyzátor byl polymeračně aktivován kokatalyzátorem THA.

10 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 přísadky externího donoru, H₂ (počáteční dávka) – 10 mmol, H₂/C₃ = 5,0 mmol/mol.

15

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 C₂/C₃:

20 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.

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

Tabulka 7

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Dávkování ethylenu g C ₂ /100g C ₃	H ₂ /C ₃ 2.krok mmol/mol	C ₂ /C ₃ 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
2-kroková polymerace: v 1. kroku propylenu, ve 2. kroku ethylenu a propylenu									
bez úpravy	KAT A / THA	2,4	5,1	12,7	1,5	18,1	7,5	5,0	364
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	2,4	4,9	20,0	2,9	6,7	7,4	8,9	84
2-kroková polymerace: v 1. kroku propylenu, ve 2. kroku ethylenu a propylenu									
bez úpravy	KAT A / THA	4,8	4,8	23,8	3,3	28,7	6,4	10,6	399
105°C - 4 hod.	KAT A / THA	4,8	4,9	33,6	5,6	7,9	4,6	21,3	136

30

Jak je popsáno v Tabulce 7, tepelná úprava prekatalyzátoru KAT A při tlaku sníženém pod 10 Pa (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 při tlaku sníženém pod 10 Pa (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.

40

Příklad 8

Syntéza terpolymeru ethylen–propylen–buten s chomáčkovou morfologií

5

Syntéza terpolymeru ethylen, propylen, buten v Příkladě 8 probíhala na 1,3–dietherovém prekatyzátoru KAT A tepelně upraveném při teplotě 105 °C, po dobu 4 hodin, při tlaku sníženém pod 10 Pa. Tento prekatyzátor byl polymeračně aktivován kokatyzátorem THA.

10 Polymerace probíhaly ve 2 krocích:

V 1. kroku probíhala 30 minut homopolymerace ve zplyněném propyleny za těchto podmínek: polymerační teplota 75 °C, polymerační tlak 2,2 MPa (g), Al/Ti = 150, bez přídavku externího donoru, H₂ (počáteční dávka) – 30 mmol, H₂/C₃ = 16 mmol/mol.

15

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

20

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

Tabulka 8

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

25

Jak je popsáno v Tabulce 8, tepelná úprava prekatyzátoru KAT A při tlaku sníženém pod 10 Pa (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 prekatyzátoru při tlaku sníženém pod 10 Pa (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*).

35

Příklad 9

Vliv charakteru chomáčkové morfologie polypropyleny na nasákavost minerálního oleje a ropy

40

Ke studiu nasákavosti minerálního oleje byl využit polypropylen připravený na 1,3–dietherových prekatyzátorech KAT A a KAT B, jednak tepelně neupravených a jednak tepelně upravených při teplotě 105 °C, po dobu 4 hodin, při tlaku sníženém pod 10 Pa. Tyto prekatyzátory byly polymeračně aktivovány kokatyzátory TEA, TIBA a THA v případě sorpce minerálního oleje, jak je uvedeno v Tabulce 9a a kokatyzátory TIBA a THA v případě sorpce ropy, jak je uvedeno v Tabulce 9b. Ke studiu sorpčních schopností těchto polyolefiny byly jako sorbované médium využity: bílý medicínální olej (paraffinum liquidum) o hustotě 870 g/dm³ (při 15 °C) a středně těžká ropa o hustotě 863 g/dm³ (při 15 °C).

45

Postup stanovení nasákavosti minerálního oleje byl následující:

50

- 1) Polyolefin o dané sypné hmotnosti byl přesně odvážen v množství $4,0 \pm 0,1$ g a byl ponechán 10 minut ve směsi se 100 ml bílého medicijního oleje nebo 100 ml středně těžké ropy za občasného promíchání (3x za dobu 10 minut).
- 5 2) Následně byl 30 minut filtrován na sítu s velikostí ok 0,2 mm. Tato doba byla dostatečná k odfiltrování veškerého, do polymeru nenasorbovaného minerálního oleje nebo ropy. Výsledný polymer s nasorbovaným minerálním olejem nebo ropou byl zvážen a z jeho výsledné hmotnosti bylo spočteno množství nasorbovaného minerálního oleje nebo ropy.
- 10 Výsledné množství nasorbovaného minerálního oleje nebo ropy je pro jednotlivé případy uvedeno v Tabulce 9a a 9b:

Tabulka 9a

15

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Al/Ti	Sypná hmotnost g/l	Nasákavost min. oleje g min. oleje / g PP
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu				
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

20

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Poměr Al/Ti	Sypná hmotnost g/l	Nasákavost ropy g ropy / g PP
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu				
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 minerálního oleje a ropy polypropylenem s chomáčkovou morfologií 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 minerálního 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 minerálního oleje cca 7x vyšší (zvýšení nasákavosti z 0,8 g min. oleje/g PP na 5,7 g min. oleje/g PP).
- 25
- 30

Příklad 10

5 Vliv charakteru chomáčekové morfologie polypropylenu na možnosti opakované desorpce sorbovaného minerálního oleje a ropy

10 Ke studiu opakované desorpce minerálního 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, při tlaku sníženém pod 10 Pa. Tyto prekatalyzátory byly polymeračně aktivovány koka-

15 Postup stanovení opakované desorpce minerálního 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 (minerální olej nebo ropa) tak, aby hladina sorbovaného média byla cca 1 cm nad polyolefinem. 20 Kyveta se směsí chomáčekového 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.

25 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):

$$30 \quad Y_{NDES} = PO_C - PO_0 \quad (i).$$

Toto množství nedesorbovaného média (Y_{NDES}) v gramech vztážené k celkovému, předem známému množství do polyolefinu nesorbovaného média (Y_s) v gramech dává jako výsledek v každém ze sorpčň/desorpčňích cyklů procento desorbovaného média (DES) podle vzorce (ii):

$$35 \quad DES(\%) = \left(1 - \frac{Y_{NDES}}{Y_s} \right) \cdot 100 \quad (ii).$$

Tento sorpčň/desorpčňí cyklus byl opakován celkem pětkrát.

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

Tabulka 10a

45

Úprava prekatalyzátoru	Kat. systém	Sypná hmotnost g/l	Opakovaná desorpce min. 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.
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu							
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.
Polymerace v prostředí zplyněného propylenu							
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

5

Jak je popsáno v Tabulce 10a a 10b, dochází při opakované sorpci a desorpci minerálního 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 absorbovaného minerálního oleje a cca 95 % v případě absorbované ropy). Charakter desorpce vyjádřený desorbovaným množstvím minerálního 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 pětinašobné opakované sorpci a následné desorpci dosaženo v jednotlivých desorpčních krocích prakticky neměnné desorpce minerálního oleje (96,7% – 96,9%) i desorpce ropy (96,2% – 96,4%)

20 Příklad 11

Vliv charakteru chomáčkové morfologie polypropylenu na tepelnou vodivost polypropylenu

Ke studiu tepelné vodivosti polyolefinu 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, při tlaku sníženém pod 10 Pa. 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.

40

Tabulka 11

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

5

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 prekatalyzátor 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)).

15

Příklad 12

20 Polyolefin s chomáčkovou morfologií jako nosič aditiv

Ke studiu schopnosti polyolefinu 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, při tlaku sníženém pod 10 Pa, 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 morfologii a míru charakteru této změny, jak bylo popsáno výše.

25

30

Ke studiu schopnosti polyolefinu 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).

35

40

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.

45

Připravené práškové směsi byly zpracovávány na dvoušnekovém extrudéru 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 extrudéru 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.

10 Tabulka 12a

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

15 Tabulka 12b

Polypropylen typ	Dimodan hm. %	Irganox B225 hm. %	Výsledek extruze	Zpracování aditiva
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 polyolefinu 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, při tlaku sníženém pod 10 Pa, 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 polypropylenů. Polypropylen B s chomáčkovou morfologií má oproti polypropylenu A s běžnou morfologií významně sníženou sypnou hmotnost, což dokumentuje zejména jeho změněnou morfologii a míru charakteru této změny, jak bylo popsáno výše.

Ke studiu schopnosti polyolefinu 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 polypropylenů, pigmentu, stabilizátoru a dispergátoru) k polypropylenu A s běžnou morfologií a v množství 30 % hm. (vztaženo na směs polypropylenů, 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, patřící do skupiny antrachinonových organických pigmentů. Jednotlivé směsi polypropylenů, 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 polypropylenů, 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 polypropylenů, 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 extrudéru 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 extrudéru byly nastaveny tyto teploty (od násypky k hlavě): 130, 180, 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
A	běžná	19,0	1,6	441
B	chomáčková	20,5	4,7	189

Tabulka 13b

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

Koncentráty organického pigmentu byly vyrobeny ve formě granulátu a pak podrobeny testu podle ASTM standardu D 6265 – 98: "Separation of Contaminants in Polymers Using an Extruder Filter Test".

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

10

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

15

20

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polyolefinový prášek, **vyznačující se tím**, že je tvořen částicemi polyolefinu mající chomáčkovou morfologii vláknitého charakteru.

25

2. Polyolefiny 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.

30

35

3. Polyolefinový prášek podle nároku 1 nebo nároku 2, **vyznačující se tím**, že jeho sypná hmotnost je v rozmezí 20 až 300 g/l.

40

4. Způsob přípravy polyolefinového prášku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se Zieglerův–Nattův prekatalyzátor, který obsahuje jeden nebo více interních donorů vybraných ze skupiny zahrnující:

45

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;

50

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;
 5 2,2–dicyklohexyl–1,3–dimethoxypropan;
 2,2–difenyl–1,3–dimethoxypropan;
 2,2–dibenzyl–1,3–dimethoxypropan;
 2,2–dicyklopentyl–1,3–dimethoxypropan;
 2,2–bis(cyklohexylmethyl)–1,3–dimethoxypropan;
 10 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;
 15 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;
 20 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;
 25 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;
 30 naftalen–1,8–diyl bis(3,3–dimethylbutanoát);
 8–(cyklohexankarbonyloxy)naftalen–1–yl–benzoát;
 8–(cyklo–1–hexen–karbonyloxy)naftalen–1–yl–benzoát;
 8–(cyklohexankarbonyloxy)naftalen–1–yl–2–methylbenzoát;
 8–(2–methylcyklohexankarbonyloxy)naftalen–1–yl–benzoát;
 35 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;
 40 1,8–naftyl–di–4–methylbenzoát;
 1,8–naftyl–di–4–fluorobenzoát;
 dimethyl–2,6–dioxheptandioát;

- diethyl-2,6-dioxaheptandioát;
 diethyl-2,6-dioxa-3,5-dimethylheptandioát;
 diethyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;
 diisopropyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;
 5 diisobutyl-2,6-dioxa-3,5-diisopropylheptandioát;
 diethyl-2,6-dioxa-3-isopropyl-5-isobutylheptandioát;

tepelně upraví při sníženém tlaku pod 10 Pa a za zvýšené teploty v rozmezí 90 °C až 120 °C po dobu 5 minut až 10 hodin,

10

načež se aktivuje reakcí s organohlinitou sloučeninou obecného vzorce AlR_nZ_{3-n} , kde R je C_1 – C_{20} alkylová skupina, Z je halogen a n je 0, 1, 2 nebo 3,

15

a poté se na takto aktivovaném Zieglerově–Nattově prekatalyzátoru provede koordinační polymerace 1-olefinů.

5. Způsob podle z nároku 4, **vyznačující se tím**, že organohlinitá sloučenina zahrnuje 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.

20

6. Způsob podle nároku 4 nebo 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 vybraného ze skupiny obsahující zkapalněný propan, zkapalněný butan, izomery pentanu, hexanu, heptanu a C_8 – C_{18} lineárních nasycených uhlovodíků, cyklopentanu, cyklohexanu, benzenu, toluenu, xylenu a minerálního oleje.

25

7. Použití polyolefinového prášku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3 jako sorbentu látek vybraných ze skupiny hydrofobních uhlovodíkových sloučenin zahrnujících ropu, rostlinné a minerální oleje, benzín, naftu, petrolej a nepolární uhlovodíková rozpouštědla tvořená z C_5 – C_{20} uhlíků.

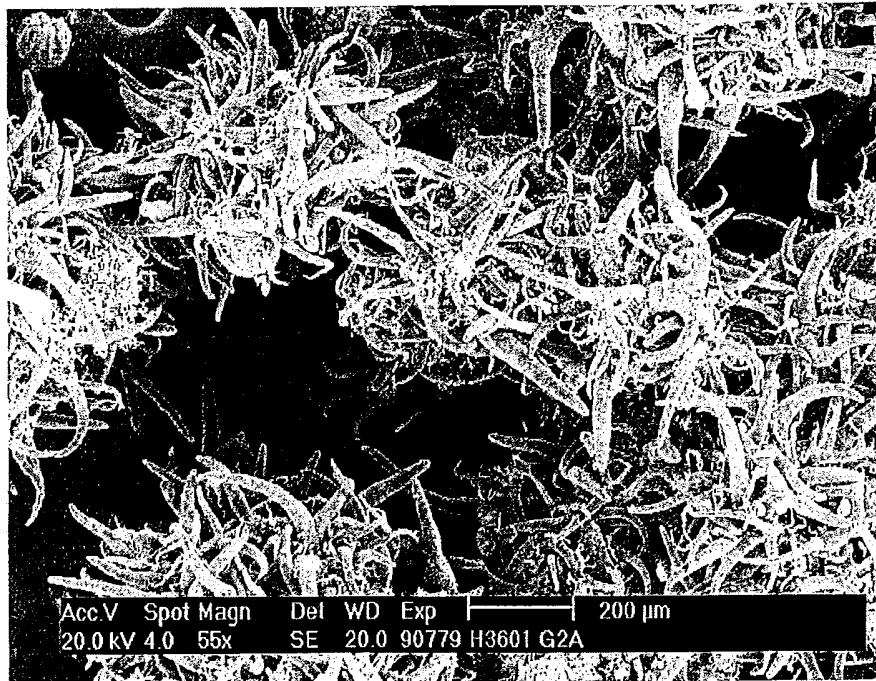
30

8. Použití polyolefinového prášku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3 jako materiálu k tepelným izolacím.

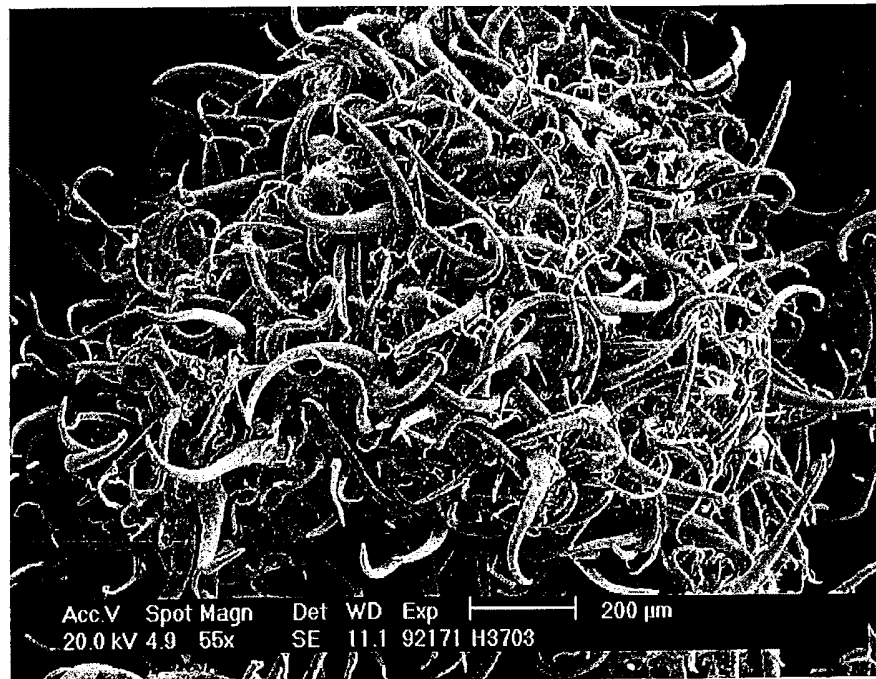
35 9. Použití polyolefinového prášku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3 jako materiálu k výrobě koncentrátu anorganických pigmentů, organických pigmentů a aditiv pro polyolefiny zahrnujících antistatika, nukleační činidla a kluzná činidla.

40

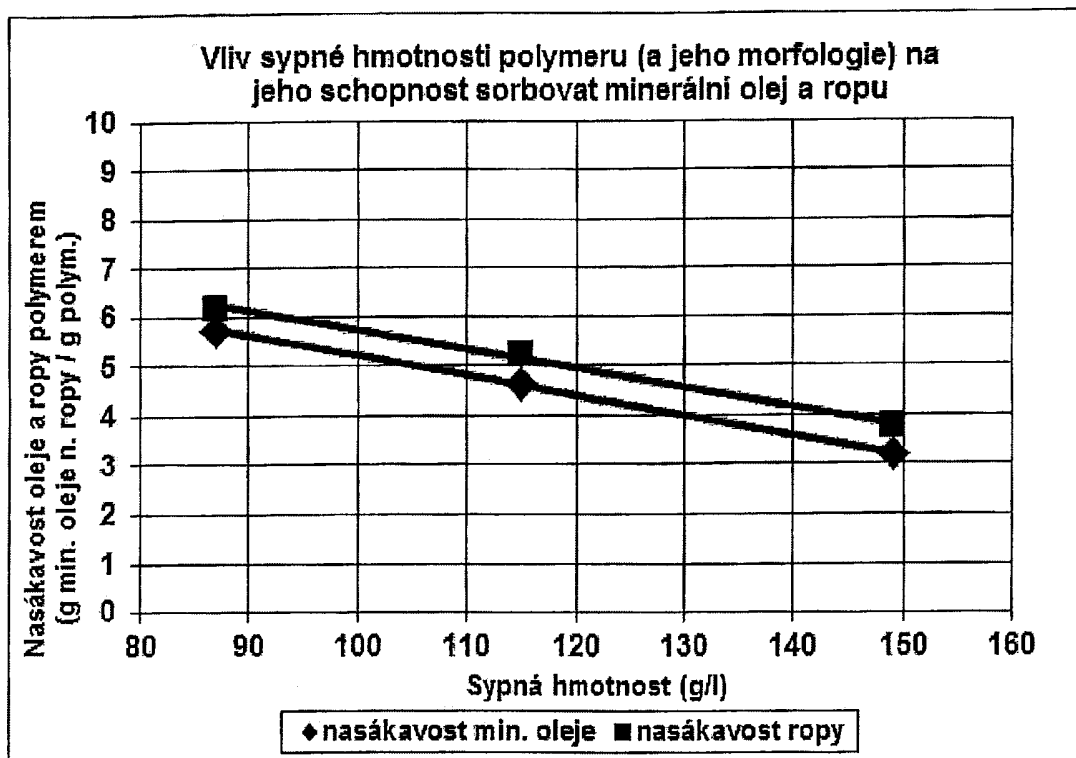
2 výkresy



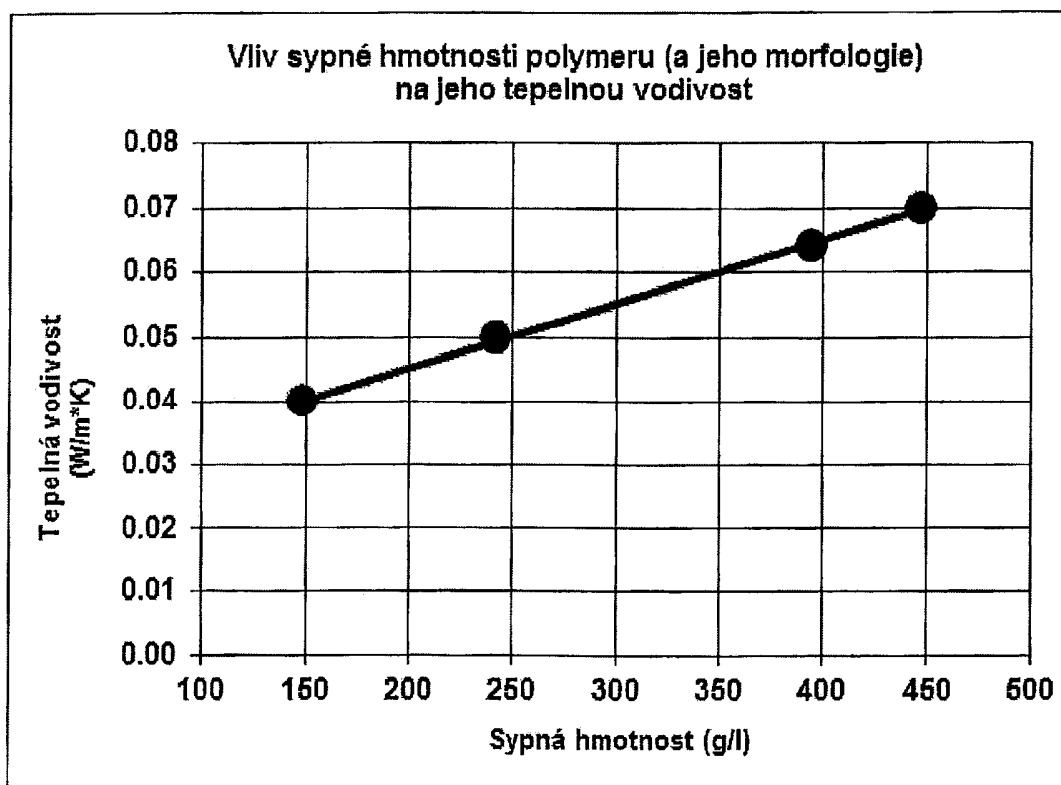
Obr. 1A



Obr. 1B



Obr. 2



Obr. 3

Konec dokumentu
