



F1000103513B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 103513 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.07.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

// C 08L 23/02, C 08F 10/00
(C 08L 23/02, 23:08, 23:10)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 913681

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 01.08.1991

(24) Alkupäivä - Löpdag 01.08.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 02.02.1992

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

01.08.1990 IT 21169/90 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Montell North America Inc., 2801 Centerville Road, Wilmington, DE 19850-5439, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Cecchin, Giuliano, 2, via U. Foscolo, 44100 Ferrara, Italy, (IT)
2. Guglielmi, Floriano, 96, via Aeroporto, 44100 Ferrara, Italy, (IT)
3. Pelliconi, Anteo, 16, via E. Fermi, S.M. Maddalena, 44030 Ro. Ferrara, Italy, (IT)
4. Burgin, Emanuele, 21, Via Predosa, 40069 Zola Predosa, Bologna, Italy, (IT)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Elastoplastisia polypropeenikoostumuksia
Elastoplastiska polypropenkompositioner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 99016 (C 08F 10/06) (PL 2 § 2 mom. 4. virke),
FI C 100188 (C 08J 5/18) (PL 2 § 2 mom. 4. virke),
EP A 77532 (C 08F 297/08), EP A 170255 (C 08F 297/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Elastoplastisia polyolefiinikoostumuksia, joilla on suuri joustavuus ja jotka käsiteltävät: A) 10 - 50 paino-osaa propeeni-homopolymeeriä, jonka isotaktisuusindeksi on suurempi kuin 80, tai kopolymeriä propeenista ja eteenistä, α -olefiinista tai niiden yhdistelmästä, joka kopolymeri sisältää yli 85 paino-% propeenia; B) 5 - 20 paino-osaa eteeniä sisältävää kopolymerifraktiota, joka on ksyleeniin liukenematon vallitsevassa lämpötilassa; C) 40 - 80 paino-osaa kopolymerifraktiota eteenistä ja propeenista tai muusta α -olefiinista tai niiden yhdistelmästä, mahdollisesti pienen dieenimäärän kanssa, joka fraktio sisältää alle 40 paino-% eteeniä, mainitun fraktion ollessa ksyleeniin liukoinen vallitsevassa lämpötilassa ja sen rajaviskositeetin ollessa 1,5 - 4 dl/g; jolloin (B) ja (C) fraktioiden painoprosenttien summa koko polyolefiinikoostumukseen nähden on

50 - 90 % ja (B)/(C)-painosuhte on pienempi kuin 0,4, menetelmä tällaisten polyolefiinikoostumusten valmistamiseksi sekä niistä valmistetut tuotteet.

Elastoplastiska polyolefinkompositioner, vilka förlänats hög flexibilitet, varvid de omfattar A) 10 - 50 viktdelar homopolymer av propylen med ett isotaktiskt index som överstiger 80, eller en sampolymer av propylen med etylen, ett annat α -olefin, eller kombinationer av dessa, varvid sampolymeren innehåller över 85 vikt-% propylen; B) 5 - 20 viktdelar sampolymerfraktion som innehåller etylen och är olöslig i xylen vid omgivningens temperatur; C) 40 - 80 viktdelar sampolymerfraktion av etylen och propylen eller något annat α -olefin, eller kombinationer av dessa, och valfritt mindre andelar dien, varvid denna fraktion innehåller mindre än 40 vikt-% etylen och är löslig i xylen vid omgivningens temperatur samt har en gränsviskositet från 1,5 till 4 dl/g; varvid procenttalet per vikt av summan (B) och (C)-fraktioner i förhållande till totala polyolefinkompositionen är 50 - 90 % och viktförhållandet (B)/(C) är lägre än 0,4, ett förfarande för framställning av dylika polyolefinkompositioner och produkter, vilka framställts av dessa.

Elastoplastisia polypropeenikoostumuksia

Keksintö koskee erittäin joustavia elastoplastisia polypropeenikoostumuksia sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

On tunnettua, että voidaan valmistaa polyolefiinikoostumuksia, joilla on elastisia ominaisuuksia, säilyttäen samalla hyvä termoplastinen käyttäytyminen (ts. ne voidaan muuttaa lopputuotteiksi samoilla menetelmillä, joita käytetään kestopuovipolymeereille), peräkkäiskopoly-
10 meroimalla propeeniam, joka sisältää mahdollisesti pieniä määriä olefiinikomomeeria, ja sitten eteeni/propeeni- tai eteeni/ α -olefiini-seoksia.

Tarkoitukseen on käytetty katalyyttejä, jotka perustuvat halogenoituihin titaaniyhdisteisiin magnesiumkloridikantajalla.

Koska käytännön kiinnostus tämän tyyppisiä koostumuksia kohtaan on kasvava, mikä johtuu muun muassa arvokkaista ominaisuuksista, jotka ovat tyypillisiä polyolefiineille (kuten kemiallinen inerttiys, mekaaniset ominaisuudet ja myrkyttömyys), tehdään alalla yhä enemmän yrityksiä kyseisten koostumusten käytön laajentamiseksi useille erilaisille alueille.

Julkisessa EP-patenttihakemuksessa 400 333 esitetään elastoplastisia polyolefiinikoostumuksia, jotka on saatu peräkkäiskopolymeroinnilla ja jotka käsittävät:

A) 10 - 60 paino-osaa kiteistä propeenipolymeeriä tai -kopolymeeriä;

B) 10 - 40 paino-osaa eteeniä sisältävää polymeerifraktiota, joka on liukenematon ksyleeniin ympäristön lämpötilassa;

C) 30 - 60 paino-osaa eteeni/propeeni-kopolymeerifraktiota, joka liukenee ksyleeniin ympäristön lämpötilassa.

Kyseiset koostumukset ovat joustavia ja niillä on arvokkaita elastisia ominaisuuksia, mitä osoittavat matalat joustomoduuliarvot (alle 700 MPa ja tyypillisesti yli 200 MPa) yhdistyneenä hyviin jännitysominaisuuksiin, mutta niiden optiset ominaisuudet (läpinäkyvyys) ei ole kovin-
5 kaan hyvä.

On todettu myös, että perättäispolymeroinnilla valmistetuissa koostumuksissa voidaan päästä hyviin läpinäkyvyysominaisuuksiin, kun ensimmäisessä polymerointivaiheessa saadun kiteisen polymeerin pitoisuus on suhteellisen korkea, elastisuuden ja joustavuuden kustannuksella.
10

Esimerkiksi julkisessa EP-patenttihakemuksessa 373 660 esitetään perättäispolymeroinnilla saatuja polypropeenikoostumuksia, jotka sisältävät (A) 70 - 98 paino-% kiteistä propeenikopolymeeriä ja (B) 2 - 30 paino-% elastomeerista kopolyymeeriä eteenistä ja propeenista ja/tai muusta α -olefiinista, jonka ksyleeniin liukoisen osuuden rajaviskositeetti korreloi erityisellä tavalla kiteisen kopolymerin rajaviskositeetin kanssa.
15

Vaikka näiden koostumusten optinen laatu onkin hyvä, on niillä kuitenkin korkea taivutuskerroin (tyypillisesti yli 600 MPa), mikä johtuu suuresta kiteisen kopolymerin (A) pitoisuudesta.
20

Sen vuoksi tarvitaan elastoplastisia polyolefiini-koostumuksia, jotka ovat vieläkin joustavampia (ts. niiden taivutuskertaimet ovat alhaisemmat) kuin jo saatavilla olevilla tuotteilla. Myös on toivottavaa, että kyseisten koostumusten optinen laatu on hyvä.
25

Tosiasiassa joustavia polymeerimateriaaleja käytetään laajasti monenlaisissa sovellutuksissa, kuten esimerkiksi lääketieteen alalla (esimerkiksi plasma- tai veriliuospuussien valmistuksessa tai flebolyysiputkissa) samoin kuin pakkauksina, kalanteroituina materiaaleina tai ekstruusiopäällysteinä tai sähköjohtojen ja kaapeleiden päällysteinä.
30
35

Monissa näistä sovellutuksista käytetään nykyisin vinyylidikloridipolymeerejä, jotka sisältävät sopivaa pehmitintä, jotka ovat välttämättömiä antamaan polymeereille halutut jousto-ominaisuudet.

5 Kyseiset polymeerituotteet ovat kuitenkin yhä kasvavan arvostelun kohteena sekä niiden sisältämien pehmitinten epäillyn toksisuuden vuoksi että sen vuoksi, että poltettuina ne saattaavat levittää ilmaan erittäin myrkyllisiä sivutuotteita, kuten esimerkiksi dioksiinia.

10 Sen vuoksi olisi erittäin hyödyllistä korvata kyseiset materiaalit tuotteilla, jotka toivottujen jousto-ominaisuuksien, ja mahdollisesti läpinäkyvyyden, ohella olisivat kemiallisesti inerttejä ja myrkyttömiä, mikä on tyypillistä olefiinipolymeereille.

15 Keksintö koskee erittäin joustavia elastoplastisia polypropeenikoostumuksia, jotka käsittävät paino-osina:

A) 10 - 50, edullisesti 10 - 40 ja edullisemmin 20 - 35 propeenihomopolymeeriä, jonka isotaktisuusindeksi on suurempi kuin 80, edullisesti 85 - 98, tai kopolymeeriä propeenista ja eteenistä, $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinista, jossa R on 2 - 8 -hiilinen alkyyliradikaali, tai niiden yhdistelmästä, joka kopolymeeri sisältää yli 85 paino-%, edullisesti 90 - 99 paino-% propeenista ja jonka isotaktisuusindeksi on yli 80;

25 B) 5 - 20, edullisesti 7 - 15 eteeniä sisältävää kopolymeerifraktiota, joka on ksyleeniin liukenematon ympäristön lämpötilassa;

30 C) 40 - 80, edullisesti 50 - 70 kopolymeerifraktiota eteenistä ja (i) propeenista tai (ii) muusta $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinista, jossa R on 2 - 8 -hiilinen alkyyliradikaali, tai (ii) niiden yhdistelmästä, mahdollisesti pienen dieenimäärän kanssa, joka fraktio sisältää alle 40 paino-%, edullisesti 20 - 38 %, edullisemmin 25 - 38 % eteeniä, mainitun fraktion ollessa myös ksyleeniin liukoinen

ympäristön lämpötilassa ja sen rajaviskositeetin ollessa 1,5 - 4 dl/g, edullisesti 1,7 - 3 dl/g;

jolloin (B) ja (C) fraktioiden painoprosenttien summa koko polyolefiinikoostumukseen nähden on 50 - 90 %, edullisesti 65 - 80 % ja (B)/(C)-painosuhte on pienempi kuin 0,4, edullisesti 0,1 - 0,3.

Kopolymeroidun eteenin kokonaismäärä on edullisesti 15 - 35 paino-%.

Koostumuksella on vähintään yksi sulamishuippu DSC:llä määritettynä, ja se esiintyy 120 °C:tta korkeammissa lämpötiloissa, sekä vähintään yksi, lasiutumista johtuva huippu lämpötilassa -10 - -35 °C.

Lisäksi kyseisten koostumusten taivutuskerroin on alle 150 MPa, yleensä 20 - 100 MPa; myötökohta 3 - 20 MPa:n vetomurtojännityksellä sekä murtovenymä vastaavasti 10 - 20 MPa ja se on suurempi kuin 400 %; jäännösvenymä 75 %:n venymällä 20 - 50 %; Shore D -kovuus 20 - 35; lisäksi ne eivät murru kun IZOD-iskukoe tehdään -50 °C:ssa. Sameusarvot ovat edullisesti alle 40 %.

Kopolymeerit propeenista ja eteenistä tai α -olefiinista tai niiden yhdistelmästä ovat edullisia (A)-komponentteja, koska ne antavat keksinnön mukaisille koostumuksille hyvän läpinäkyvyyden.

Koostumukset voidaan valmistaa polymerointimenetelmällä, joka käsittää vähintään kaksi vaihetta, joista ensimmäisessä vaiheessa asiaankuuluva(t) monomeeri(t) polymeroidaan (A)-komponentin muodostamiseksi ja seuraavissa vaiheissa eteeni-propeeni-, eteeni ja muu α -olefiini-, eteeni-propeeni-muu α -olefiini-seokset ja mahdollisesti dieeni polymeroidaan komponenttien (B) ja (C) muodostamiseksi.

Polymerointi suoritetaan nestefaasissa, kaasufaasissa tai neste-kaasufaasissa.

On esimerkiksi mahdollista suorittaa propeenin polymerointivaihe käyttäen laimentimena nestemäistä propee-

nia ja seuraavat vaiheet kaasufaasissa ilman välivaiheita paitsi propeenikaasun osittaista poistoa.

Propeenin polymerointi komponentin (A) muodostamiseksi voidaan suorittaa eteenin ja α -olefiinin, esimerkiksi buteeni-1, penteeni-1, 4-metyylipenteeni-1, hekseeni-1 ja okteeni-1, tai niiden yhdistelmien läsnä ollessa sellaisina määrinä, että saadun (A)-komponentin isotaktisuusindeksi on alle 80 %.

Kuten edellä mainittiin propeenin ja eteenin tai muun α -olefiinin tai niiden yhdistelmien kopolymerointi (B) ja (C) komponenttien muodostamiseksi voi tapahtua dieenin, konjugoidun tai konjugoimattoman, läsnä ollessa, kuten esimerkiksi butadieenin, 1,4-heksadieenin, 1,5-heksadieenin tai etylideeni-norborneeni-1:n läsnä ollessa.

Dieeniä käytettäessä sen määrä on tyypillisesti 0,5 - 10 paino-% suhteessa painoon (B) + (C).

Reaktiolämpötila polymerointivaiheessa komponentin (A) valmistamiseksi ja komponenttien (B) ja (C) valmistamiseksi voi olla sama tai erilainen ja tavallisesti se on 40 - 90 °C, edullisesti 50 - 80 °C (A)-komponentin valmistamiseksi ja 40 - 60 °C komponenttien (B) ja (C) valmistamiseksi.

Paine ensimmäisessä vaiheessa, jos vaihe tapahtuu nestemäisessä monomeerissa, on sellainen, joka vastaa nestemäisen propeenin höyrönpainetta toimintalämpötilassa ja sitä modifioidaan mahdollisesti pienellä määrällä inerttiä laimenninta, jota käytetään katalyyttiseoksen syöttöön, ja mahdollisten monomeerien ja molekyyllipainon säätöön käytetyn vedyn ylipaineella.

Polymerointipaine, jos polymerointi tapahtuu nestefaasissa, voi olla 5 - 30 atm. Viipymäajat näiden kahden vaiheen kesken riippuvat halutusta suhteesta fraktioiden (A) ja (B) + (C) välillä ja tavallisesti ne ovat 15 minuutista 8 tuntiin. Molekyyllipainon säätäjinä voidaan käyttää

tavanomaisia alalla tunnettuja ketjungsiirtäjäaineita, kuten esimerkiksi $ZnEt_2$:ta.

5 Polymeroinnissa käytettävä katalyytti käsittää reaktiotuotteen kiinteästä tuotteesta, joka sisältää ti-
taaniyhdistettä ja elektronin luovuttajayhdistettä (sis-
äinen luovuttaja) magnesiumkloridikantajalla, sekä Al-tri-
alkyyliyhdisteestä ja elektronin luovuttajayhdisteestä
(ulkoinen luovuttaja).

10 Jotta keksinnön mukaiset koostumukset saataisiin juoksevina pallomaisina partikkeleina, joilla on suuri
kiintoainetiheys, on ratkaisevaa, että kiinteällä kataly-
tyttikomponentilla on seuraavat ominaisuudet:

pinta-ala alle $100 \text{ m}^2/\text{g}$, edullisesti $50 - 80 \text{ m}^2/\text{g}$.

huokoisuus: $0,25 - 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15 röntgensädespektri: juova kulmissa 2γ on $33,5^\circ$ ja
 35° , ei heijastuksia kun $2 \gamma = 14,95$.

Katalyyttikomponentti valmistetaan seuraavilla me-
netelmillä.

20 Magnesiumkloridin addukti alkoholien kanssa, jossa on yleensä 3 moolia alkoholia $MgCl_2$ -moolia kohti saadaan
pallomaisina partikkeleina emulgoimalla addukti sulassa
tilassa inerttiin hiilivetynesteeseen, joka on adduktiin
liukenematon, ja jäädyttämällä emulsio sitten hyvin nope-
asti adduktin kiinteyttämiseksi pallomaisten partikkelien
25 muotoon.

Partikkeleille tapahtuu sitten osittainen dealko-
holoituminen kuumennussyklin vaikutuksesta $50 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$:n
lämpötilassa, mikä tekee alkoholipitoisuudeksi kolmesta
1 - 1,5:n moolia $MgCl_2$ -moolia kohden.

30 Addukti suspendoidaan sitten kylmään $TiCl_4$:in
(tyypillisesti $0 \text{ }^\circ\text{C}$:ssa) $40 - 50 \text{ g/l}$ pitoisuudella ja tuo-
daan sitten $80 - 135 \text{ }^\circ\text{C}$:seen, jossa sitä pidetään 1 - 2
tuntia.

35 Elektronin luovuttajayhdiste, joka edullisesti on
alkyyli-, sykloalkyyli- tai aryyliftalaatti, kuten esimer-

kiksi di-isobutyryli-, di-n-butyryli- tai di-n-oktyylyfta-
laatti, lisätään sitten $TiCl_4$:in.

$TiCl_4$ -ylimäärä erotetaan kuumana suodattamalla tai
sedimentoimalla ja $TiCl_4$ -käsittely toistetaan kerran tai
5 useammin; myöhemmin kiintoaine pestään heptaanilla tai
heksaanilla ja kuivataan sitten.

Näin saadulla katalyyttikomponentilla on seuraavat
ominaisuudet:

10 pinta-ala alle $100 \text{ m}^2/\text{g}$, edullisesti $50 - 80 \text{ m}^2/\text{g}$.

huokoisuus: $0,25 - 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

huokostilavuusjakauma, jossa yli 50 % huokosista on
halkaisijaltaan suurempia kuin 100 \AA .

röntgensädespektri: juova maksimi-intensiteetillä
15 kulmissa $2\gamma = 33,5^\circ$ ja 35° , ja heijastusta ei ole kun
 $2\gamma = 14,95^\circ$.

Katalyytti saadaan sekoittamalla tällainen kata-
lyyttikomponentti Al-trialkyylilyhdisteen, erityisesti Al-
trietyyli- tai Al-tri-isobutyryliyhdisteen, ja elektronin
luovuttajayhdisteen kanssa, joka on kaavan $R'R''Si(OR)_2$ mu-
20 kainen silaaniyhdiste, jossa R' ja R'' ovat samoja tai eri-
laisia ja ne ovat C_{1-18} -alkyyli-, C_{3-18} -sykloalkyyli tai C_{6-18} -
aryyliradikaaleja ja R on C_{1-4} -alkyyli-
radikaali.

Edustavia silaaneja ovat difenyyliidimetoksisilaani,
disykloheksyyliidimetoksisilaani, metyyli-tert-butyyliidime-
25 toksisilaani, di-isopropyliidimetoksisilaani, disyklopen-
tyyliidimetoksisilaani, sykloheksyyliidimetoksisilaani.
ni.

Silaaniyhdisteitä, kuteen fenyylitrietoksisilaania,
voidaan myös käyttää.

30 Al-Ti-suhde on yleensä $10 - 200$ ja silaani/Al-moo-
lisuhde $1/1 - 1/100$.

Katalyytit voidaan saattaa esikosketukseen pienen
olefiinimäärän kanssa (esipolymerointi), pitäen katalyytti
suspensiossa hiilivetyliuotuksessa ja polymeroimalla läm-
35 pötilassa, joka vaihtelee vallitsevasta 60°C :seen, jol-

lolin polymeerimääräksi saadaan 0,5 - 3 kertaa katalyytin paino.

Vaihe voi tapahtua myös nestemäisessä monomeerissa, jolloin tässä tapauksessa saataisiin polymeerimääräksi
5 1000 kertaa katalyytin paino.

Edellä mainittuja katalyyttejä käyttäen polyolefiinikoostumukset saadaan pallomaisina partikkeleina, joiden keskimääräinen halkaisija on 0,5 - 7 mm.

Keksinnön mukaisista polyolefiinikoostumuksista valmistetuilla tuotteilla on sovellutuksia varsinkin lääketieteeseen, auto-, pakkaus- ja sähkökaapelien päällyste-
10 aloilla samoin kuin kalanterointimateriaalina.

Voidaan lisätä myös olefiinipolymeereille tavallisesti käytettyjä lisäaineita, täyteaineita ja pigmenttejä
15 kuten esimerkiksi kiteytymisaineita, paisuntaöljyjä, mineraalitäyteaineita, orgaanisia ja epäorgaanisia pigmenttejä.

Esimerkeissä ja selityksessä esitetyt seuraavia ominaisuuksia koskevat tulokset on määritetty seuraavassa
20 esitetyillä menetelmillä.

<u>Ominaisuus</u>	<u>Menetelmä</u>
- sulavirtaus (MFRL.)	ASTM-D 1238 -olosuhteet L
- eteenin paino-% osuus	IR-spektrosskopia
- rajaviskositeetti	Määritetty tetrahydronafta- 25 leenissa 135 °C:ssa
- ksyleeniin liukoinen paino-%	(Katso huomautukset jäljempänä)
- taivutuskerroin 23°C:ssa ja lasiutumislämpötila (Tg)	Määritetty dynaamis-mekaanisella mittauslaitteella 30 DMTA Polymer Laboratories seuraavissa olosuhteissa: taajuusmittaus: 1 Hz pyyhkäisylämpötila: 2°C/min Tutkittava polymeerinäyte 35 oli valmistettu 40x10x2 mm

- laatoista, jotka oli saatu Carver-puristimessa 200 °C:ssa 10 tonnin (painella) 10 min ja 15 °C/min jäähdytetystä puristusmuovastusta levystä.
- 5
- IZOD-lovi-iskulujuus ASTM - D 256
 - sameus ASTM - D 1003
 - Shore-kovuus D ASTM - D 2240
- 10
- Jäännösvenymä 75 %:ssa ASTM - D 412
 - Murto- ja myötövetolujuus ASTM - D 638
 - Pinta-ala B.E.T.
 - Huokoisuus B.E.T.
 - Kiintoainetiheys DIN - 53194
- 15
- Ellei toisin mainita eri fysikaalis-mekaanisiin tutkimuksiin alistetut näytteet muovattiin käyttäen Negri & Bossi 90 -ruiskupuristinta sen jälkeen kun näyte oli stabiloitu IRGANOX^R 1010 -estetyllä fenolisella stabilisaattorilla (0,1 paino-%) ja BHT:lla (2,6-di-tert-butyyli-
- 20
- p-kresoli) (0,1 paino-%) ja pelleteimalla näyte Bandera-yksiruuvisuulakepuristimessa (sylinterin halkaisija 30 mm) 210 °C:ssa. Olosuhteet olivat seuraavat:
- sulatteen lämpötila 250 °C;
 - muotin lämpötila 60 °C;
- 25
- injektointiaika 20 s;
 - jäähdytysaika 25 s.
- Sameuskoetta varten muovattiin näytteet GBF G 235/90 -ruiskupuristimella seuraavissa olosuhteissa:
- sulatteen lämpötila 260 °C;
- 30
- muotin lämpötila 40 °C;
 - injektointiaika 20 s;
 - jäähdytysaika 10 s.
- Sameustestinäytteiden mitat olivat 75x75x1 mm.
- (B)- ja (C)-fraktioiden summapaino-%, jota merkitään (B+C)-%, on laskettu määrittämällä toisen vaiheen
- 35

aikana syötetyn seoksen paino ja vertaamalla sitä lopputuotteen painoon.

Tekstissä esitettyjen (A)-, (B)- ja (C)-fraktioiden paino-osuus (%) on määritetty seuraavasti:

$$5 \quad \% (A) = 100 - \% (B+C)$$

$$\% (C) = S_F - p_A S_A$$

jossa S_F ja S_A ovat vastaavasti lopputuotteen ja (A)-fraktion ksyleeniin liukenevan osuuden paino-osuudet; p_A on fraktion (A) ja lopputuotteen välinen painosuhde.

$$10 \quad \% (B) = 100 - \% (A) - \% (C)$$

Kopolymeerifraktion (C) sisältämän eteenin painosuus, joka liukenee ksyleeniin, laskettiin seuraavasta kaavasta:

$$15 \quad \text{eteeni paino-\% fraktiossa (C)} = \frac{C_F - C_A \cdot X}{1 - X}$$

jossa:

C_F = eteeni-% lopputuotteen ksyleeniin liukoisessa osassa;

C_A = eteeni-% fraktion (A) ksyleeniin liukoisessa osassa;

$$20 \quad X = S_A \cdot p_A / S_F$$

Fraktion (C) rajaviskositeetti ($I.V._c$) on laskettu seuraavasta kaavasta:

$$(I.V._c) = (I.V._{SF} - I.V._A \cdot X) / (1 - X)$$

jossa:

25 - $I.V._{SF}$ on lopputuotteen ksyleeniin liukoisen osan rajaviskositeetti;

- $I.V._A$ on fraktion (A) ksyleeniin liukoisen osan rajaviskositeetti.

Huomautuksia

30 **Ksyleeniin liukenevan osuuden määrittäminen**

2,5 g polymeeriä liuotetaan 250 ml:an ksyleeniä 135 °C:ssa sekoittaen. 20 minuutin kuluttua liuos jäädytetään 25 °C:seen sekoittaen ja sen jälkeen annetaan sen asettua 30 minuuttia.

35 Sakka suodatetaan suodatinpaperilla; liuos haihdutetaan typpivirrassa ja jäännös kuivataan vakuuissa

80 °C:ssa kunnes vakiopaino saavutetaan. Sitten lasketaan ksyleeniin liukoisen polymeerin paino-osuus vallitsevassa lämpötilassa. Vallitsevassa lämpötilassa ksyleeniin liukenemattoman polymeerin paino-osuutta pidetään polymeerin isotaktisuusindeksinä. Arvo vastaa oleellisesti isotaktisuusindeksiä, joka saadaan uutosta kiehuvalle n-heptaanilla, mikä määritelmän mukaan vastaa polypropeenin isotaktisuusindeksiä.

Esimerkit

10 Yleiset toimintolosuhteet

Kokeet suoritettiin 22 litran ruostumattomassa teräsautoklaavissa, jossa oli kierteinen magneettisekoittaja, joka pyöri nopeudella noin 90 rpm.

15 Kaasufaasia analysoitiin jatkuvasti prosessikaasukromatografilla eteenin, propeenin ja vedyn pitoisuuksien määrittämiseksi. Polymeroinnin aikana eteeniä, propeenia ja vetyä syötettiin siten, että niiden pitoisuus kaasufaasissa pysyi vakiona.

20 Menetelmä oli epäjatkuva, kaksivaiheinen: ensimmäisenä vaiheena oli propeenin ja eteenin polymerointi nestemäisessä monomeerissa ja toisena eteenin ja propeenin kopolymerointi kaasufaasissa.

a) 1. vaihe:

25 20 °C:seen autoklaaviin tuotiin järjestyksessä:
16 litraa propeenia, sopiva määrä eteeniä ja vetyä, kuten esitetään taulukossa 1A, ja katalyyttikompleksi, joka koostui myöhemmin esitettävällä tavalla valmistetusta kiinteästä komponentista (noin 0,15 g) ja seoksesta, joka koostui 75 ml:sta Al-trietyyliä (TEAL) 10 % pitoisuudella
30 heksaanissa ja sopivasta määrästä sykloheksyyylimetyylidimetoksisilaani (CMMS) -luovuttajaa, niin että (Al/CMMS -moolisuhde = 7,5). Katalyyttisysteemi syötettiin autoklaaviin propeenin paineessa. Lämpötila nostettiin 70 °C:seen noin 10 minuutissa ja pidettiin vakiona koko polymeroinnin
35 ajan.

Ennalta määrätyn ajan kuluttua oleellisesti kaikki reagoimaton monomeeri (-monomeerit) poistettiin kaasuna 60 °C:ssa ilmanpaineessa.

B) 2. vaihe

5 Kun oli poistettu näyte eri analyysien suoritusta varten, vietiin ensimmäisen vaiheen polymeeri lämpötilaan, joka oli ennalta määrätty. Sitten syötettiin järjestyksessä propeenä ja eteeniä halutussa suhteessa ja haluttuina määrinä koostumuksen pitämiseksi kaasufaasissa ja ennalta
10 määrättyssä paineessa.

 Polymeroinnin aikana paine ja kaasufaasin koostumus pidettiin vakiona syöttämällä eteeni-propeeni-seosta, jolla oli sama koostumus kuin halutulla kopolymeerillä, virtausnopeutta säätävillä ja/tai mittaavilla laitteilla.
15 Syötön pituus riippui katalyyttisysteemin reaktiivisuudesta ja valmistettavan kopolymeerin määrästä.

 Polymeroinnin lopussa partikkelimainen polymeeri poistettiin, stabiloidaan kuten aiemmin esitettiin ja kuivattiin uunissa typpivirrassa 60 °C:ssa. Käytetty katalyyttikomponentti oli valmistettu $MgCl_2 \cdot 3 C_2H_5OH$ -adduktista, joka oli valmistettu seuraavasti:

 28,4 g vedetöntä $MgCl_2$:ta, 49,5 g puhdasta vedetöntä etanolia, 100 ml ROL OB/30 -vaseliiniöljyä ja 100 ml sili-koniöljyä (viskositeetti 350 cS) pantiin pulloon, joka oli
25 upotettu lämpötilaltaan säädettyyn 120 °C hauteeseen sekoittaen inertti-ilmakehässä, kunnes $MgCl_2$ oli kokonaan liuennut. Seos siirrettiin sitten kuumana, koko ajan inertti-ilmakehässä, 150 ml säiliöön, jossa oli kuumennus-
vaippa ja joka sisälsi 150 ml vaseliiniöljyä ja 150 ml
30 silikoniöljyä. Seos pidettiin 120 °C:ssa ja sekoituksen alaisena, joista viime mainittu tapahtui Hanke & Kunkel K.G. Ika Werke Ultra Turrax T-45 N -sekoittajalla, Sekoi-
tus jatkui 3 minuuttia nopeudella 3000 rpm. Seos pantiin
2 litran astiaan, joka sisälsi 100 ml vedetöntä n-heptaa-
35 nia sekoittaen ja jäähdyttäen siten, että lopullinen läm-

pötila ei ylittänyt 0 °C. Näin saadut $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{EtOH}$ -mikropalloset suodatettiin ja kuivattiin vakuumissa vallitsevassa lämpötilassa. Tällä tavoin saatu kuivattu addukti
5 joka nousi vähitellen 50 °C:sta 100 °C:seen typpivirrassa kunnes alkoholipitoisuus oli 1,5 moolia per mooli MgCl_2 :ta.

Osittain dealkoholoituneen adduktin pinta-ala = 9,1 m^2/g ja kiintoainetiheys = 0,564 g/cm^3 .

25 g kyseistä adduktia lisättiin sekoittaen
10 0 °C:ssa 625 ml:an TiCl_4 :ia. Seos kuumennettiin sitten 100 °C:seen 1 tunnissa. Kun lämpötila saavutti 40 °C lisättiin di-isobutyyliftalaattia sellainen määrä, että $\text{Mg}/\text{di-isobutyyliftalaatti-moolisuhde} = 8$. Saatu seos kuumennettiin 100 °C:seen vielä 2 tuntia ja annettiin sitten
15 asettua ja neste sifonoitiin kuumana. 550 ml TiCl_4 :ia lisättiin ja seosta kuumennettiin 120 °C:ssa 1 tunti.

Sen annettiin asettua ja neste sifonoitiin kuumana. Kiinteä aine pestiin kuudesti 200 ml:lla 60 °C:ista vedetöntä heksaania ja kolmesti 200 ml:lla huoneenlämpöistä
20 vedetöntä heksaania.

Vakuumikuivauksen jälkeen kiintoaineella oli seuraavat ominaisuudet:

huokoisuus = 0,261 cm^3/g ;

pinta-ala = 66,5 m^2/g ;

25 kiintoainetiheys = 0,55 g/cm^3 .

Kaikki suoritettut analyysit ja niihin liittyvät toimintaolosuhteet on esitetty taulukoissa 1A ja 1B.

Taulukko 1A

Esimerkit		1	2	3	4	5
1. faasi						
5	Lämpötila, °C	70	70	70	70	70
	Paine, ate	31	31	31	31	31
	Aika, min	30	20	30	30	30
10	H ₂ :ta kaasufaasissa, mooli-%	0,58	0,10	0,30	0,49	0,22
15	Eteeniä kaasufaasissa, mooli-%	1,45	2,60	2,50	1,96	1,70
	Eteeniä polymerissä, paino-%	3,0	4,3	4,1	3,8	3,9
20	Rajavisk., dl/g	2,18	3,09	2,31	2,54	2,72
	Ksyt. liuk. (S _A), paino-%	9,4	9,0	10,7	11,0	12,5
25	Eteeniä ksyt. liukenevassa (C _A), paino-%	11	16	17	22	20
30	Ksyt. liuk. rajavisk. (I.V. _A), dl/g	1,15	1,39	1,19	1,28	1,32
2. faasi						
35	Lämpötila, °C	50	50	50	50	50
	Paine (gauge), at	11,3	11,5	11,3	11,3	11,3
	Aika, min	335	500	250	250	260
40	H ₂ :ta kaasufaasissa, mooli-%	2,23	3,0	2,05	2,2	2,1
	Eteeniä kaasufaasissa, mooli-%	15,9	16,9	22,54	18,65	18,9

Taulukko 1B

	1	2	3	4	5
Esimerkit					
Lopputuote	11	16,3	9,9	8,0	9,1
Saanto, kg pol/g kat	24,6	22,7	29,0	22,6	25,5
Konnonmeeri, paino-%	70	67	71,8	57	66
Bipolymeeri (B+C), paino-%	2,05	2,3	2,34	2,42	2,4
Rajaviskositeetti, dl/g	63,4	60,5	63,5	51,3	60,5
Ksylv. liuk. (S _F), paino-%	30,2	27,0	34,8	31,2	31,4
Eteeniä ksyl. liukoisessa (C _F), paino-%	1,83	2,02	2,12	1,83	1,98
Ksylv. liukenevan rajaviskositeetti I.V. _{SF} , dl/g	9,45	9,37	11,34	10,4	9,75
Fraktio B, paino-%	60,55	57,63	60,46	46,6	56,15
Fraktio C, paino-%	51,9	57,1	53,7	52,9	59,8
Eteenifraktio (B), paino-%	31,1	27,6	35,7	32,1	32,3
Eteenifraktio (C), paino-%	1,86	2,05	2,18	1,89	2,03
Fraktion (C) rajaviskositeetti (I.V. ^o), dl/g	150	147	145	144	144
Sulamispiste, °C	30	77	82	106	120
Taivutuskerroin, Mpa	DB	DB	DB	DB	DB
Lovettu IZOD -50 °C:ssa, J/m	24	25	20	29	24
Shore D-kovuus	41	28	36	45	38
Jäännösvenymä 75 %:ssa, %	13,8	15,8	15,4	17,3	16,4
Vetojäännitys, MPa	5,0	5,8	4,6	15,5	6,1
Myötövetolujuus, MPa	517	925	940	410	892
Murtovenymä, %	31	34	35	36	36
Sameus, %	-25	-23	-28	-31	ei.
Lasiutumislämpötila 1), °C	(P)	(P)	(P)	(P)	määr.
	-75	-119	-81	-2	
	-128		-121	-125	

Patenttivaatimukset

1. Joustava elastoplastinen polypropeenikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

5 A) 10 - 50 paino-osaa propeenihomopolymeeriä, jonka isotaktisuusindeksi on suurempi kuin 80, tai kopolymeeriä propeenista ja eteenistä, $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinista, jossa R on 2 - 8 -hiilinen alkyyliradikaali, tai niiden yhdistelmästä, joka kopolymeeri sisältää yli 85 paino-% propeenaa;

10 B) 5 - 20 paino-osaa eteeniä sisältävää kopolymeerifraktiota, joka on ksyleeniin liukenematon ympäristön lämpötilassa;

C) 40 - 80 paino-osaa kopolymeerifraktiota eteenistä ja propeenista tai muusta $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinista, jossa R on 2 - 8 -hiilinen alkyyliradikaali, tai niiden yhdistelmästä, mahdollisesti pienen dieenimäärän kanssa, joka fraktio sisältää alle 40 paino-% eteeniä, mainitun fraktion ollessa ksyleeniin liukoinen ympäristön lämpötilassa ja sen rajaviskositeetin ollessa 1,5 - 4 dl/g;

20 jolloin (B) ja (C) fraktioiden painoprosenttien summa koko polyolefiinikoostumukseen nähden on 50 - 90 % ja (B)/(C)-painosuhte on pienempi kuin 0,4.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyolefiinikoostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumus on pallomaisten partikkeleiden muodossa, joiden halkaisija on 0,5 - 7 mm.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polyolefiinikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroituneen eteenin kokonaispitoisuus on 15 - 35 paino-%.

30 4. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polyolefiinikoostumus, t u n n e t t u siitä, että taiputuskerroin on alle 150 MPa, jäännösvenymä 75 %:ssa on 20 - 40 % ja sameus on alle 40 %.

5. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksista 2 - 4 mukaisen koostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u

siitä, että ensimmäisessä vaiheessa polymeroidaan propeeni tai sen seokset eteenin tai muun $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefiinin tai niiden yhdistelmän kanssa, jossa R on $\text{C}_2 - \text{C}_8$ -alkyyli-
5 raadiikaali polymeerikomponentin (A) muodostamiseksi, ja yhdessä tai useammassa vaiheessa polymeroidaan eteenin ja propeenin tai mainitun muun α -olefiinin tai näiden yhdistelmän seoksia, joka mahdollisesti sisältää dieeniä, polymeeri-
komponenttien (B) ja (C) muodostamiseksi käyttäen katalyyttiä, joka on saatu Al-trialkyyliyhdisteestä ja kiinteästä komponentista, joka käsittää Ti-halidin tai -halo-
10 geenialkoholaatin ja elektronin luovuttajayhdisteen vedettömällä magnesiumkloridikantajalla, mainitun kiinteän komponentin pinta-alan ollessa alle $100 \text{ m}^2/\text{g}$, huokoisuuden $0,2 - 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, huokostilavuusjakautuman sellainen, että
15 yli 50 % kiinteän komponentin partikkeleista on halkaisijaltaan suurempia kuin 100 \AA , ja röntgensädespektrin sellainen, että siinä on juova, jonka maksimi-intensiteetti on kulmien $2 \gamma = 33,5^\circ$ ja 35° välissä eikä heijastusta ole kulmalla $2 \gamma = 14,95^\circ$.

20 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensimmäinen polymerointivaihe suoritetaan nestemäisessä monomeerissa ja seuraava vaihe tai vaiheet suoritetaan kaasufaasissa.

25 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaikki vaiheet suoritetaan kaasufaasissa.

8. Tuote, tunnettu siitä, että se käsittää patenttivaatimuksen 1 mukaista polyolefiinikoostumusta.

Patentkrav

1. Flexibel elastoplastisk polypropenkomposition,
k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar:

- 5 A) 10 - 50 viktdelar av en propenhomopolymer med ett iso-
taktiskt index över 80, eller en sampolymer av propen och
eten, $\text{CH}_2=\text{CHR}$ - α -olefin, där R är en alkylradikal med 2 -
8 kolatomer, eller en kombination av dessa, vilken sampoly-
mer innehåller över 85 vikt-% propen,
10 B) 5 - 20 viktdelar av en sampolymerfraktion som innehål-
ler eten och är olöslig i xylen vid omgivningens tempera-
tur,
C) 40 - 80 viktdelar av en sampolymerfraktion av eten och
propen eller annan $\text{CH}_2=\text{CHR}$ - α -olefin, där R är en alkylradi-
15 kal med 2 - 8 kolatomer, eller en kombination av dessa,
eventuellt med en liten mängd dien, vilken fraktion inne-
håller under 40 vikt-% eten, varvid fraktionen är löslig i
xylen vid omgivningens temperatur och den har en gränsvi-
kositet på 1,5 - 4 dl/g,
20 varvid summan av (B)- och (C)-fraktionernas viktprocenter
i förhållande till hela polyolefinkompositionen är 50 - 90
% och viktförhållandet (B)/(C) är under 0,4.

2. Polyolefinkomposition enligt patentkrav 1,
k ä n n e t e c k n a d av att kompositionen har formen
25 av sfäriska partiklar med en diameter på 0,5 - 7 mm.

3. Polyolefinkomposition enligt patentkrav 1 eller
2, k ä n n e t e c k n a d av att den totala halten av
sampolymeriserad eten är 15 - 35 vikt-%.

4. Polyolefinkomposition enligt något av de före-
gående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att böj-
30 modulen är under 150 Mpa, den kvarstående töjningen vid 75
% 20 - 40 % och grumligheten under 40 %.

5. Förfarande för framställning av en komposition
enligt något av patentkraven 2 - 4, k ä n n e t e c k -

n a t av att man i ett första steg polymeriserar propen eller dess blandningar med eten eller annan $\text{CH}_2=\text{CHR}-\alpha$ -olefin eller en kombination av dessa, där R är en $\text{C}_2 - \text{C}_8$ -alkylradikal, för bildande av en polymerkomponent (A), och i
5 ett eller flera steg polymeriserar blandningar av eten och propen eller nämnda andra α -olefin eller en kombination av dessa, som eventuellt innehåller dien, för bildande av polymerkomponenter (B) och (C) under användning av en katalyt som erhållits ur en Al-trialkylföreningen och en
10 fast komponent, som omfattar Ti-halid eller -halogenalkoholat och en elektrondonatorförening på en vattenfri magnesiumkloridbärare, varvid nämnda fasta komponent har en area som är under $100 \text{ m}^2/\text{g}$, porositet $0,2 - 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, porvolymfördelning sådan att över 50 % av den fasta komponentens partiklar har större diameter än 100 \AA , och röntgenstrålspektrum sådant att det har en linje med maximal intensitet mellan vinklarna $2 \gamma = 33,5^\circ$ och 35° och ingen reflexion vid $2 \gamma = 14,95^\circ$.

6. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e -
20 t e c k n a t av att det första polymerisationssteget utförs i en flytande monomer och det följande steget eller de följande stegen utförs i gasfas.

7. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e -
t e c k n a t av att alla stegen utförs i gasfas.

25 8. Produkt, k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar en polyolefinkomposition enligt patentkrav 1.