



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 23/142 (2017.08); C08F 2/001 (2017.08); C08F 210/16 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2015114349, 17.09.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.09.2013Дата регистрации:
16.03.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.09.2012 EP 12185072.1

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2016 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 16.03.2018 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.04.2015(86) Заявка РСТ:
EP 2013/069304 (17.09.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/044687 (27.03.2014)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

ВЬОН Жан-Марк Ролан Гислен (BE)

(73) Патентообладатель(и):

ИНЕОС ЮРОУП АГ (CH)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2602894 C2, 20.11.2016. WO
2012/126759 A1, 27.09.2012. WO 2010/100098
A1, 10.09.2010. WO 2006/082144 A1, 10.08.2006.

(54) СТАТИСТИЧЕСКИЙ СОПОЛИМЕР ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции статистического сополимера и изготовленным из нее инъекционным формованием изделиям. Композиция статистического сополимера пропилена содержит (А) 60-85 мас.% сополимера пропилена и от 0,1 до 2 мас.% звеньев, образованных из этилена, который имеет значение скорости течения расплава, в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), от 80 до 200 г/10 мин и (В) 15-40 мас.% сополимера пропилена и от 7 до 17 мас.% звеньев, образованных из этилена. Композиция имеет

общее содержание этилена от 3 до 4,5 мас.% и значение скорости течения расплава, в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), в диапазоне от свыше 60 до 150 г/10 мин. При этом композицию не подвергают какой-либо проводимой после выгрузки из реактора обработке, которая увеличивает скорость течения ее расплава более чем на 5 г/10 мин. Композиция по изобретению обладает высокой жесткостью, высокой ударопрочностью, а также высокой прозрачностью. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 23/14 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08L 23/142 (2017.08); C08F 2/001 (2017.08); C08F 210/16 (2017.08)(21)(22) Application: **2015114349, 17.09.2013**(24) Effective date for property rights:
17.09.2013Registration date:
16.03.2018

Priority:

(30) Convention priority:
19.09.2012 EP 12185072.1(43) Application published: **10.11.2016 Bull. № 31**(45) Date of publication: **16.03.2018 Bull. № 8**(85) Commencement of national phase: **20.04.2015**(86) PCT application:
EP 2013/069304 (17.09.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/044687 (27.03.2014)Mail address:
**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1, sektsiya
1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

VON Zhan-Mark Rolan Gislen (BE)

(73) Proprietor(s):

INEOS YUROUP AG (CH)**(54) STATISTIC COPOLYMER OF PROPYLENE WITH ETHYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a random copolymer composition and injection molding articles made therefrom. Composition of the random propylene co-polymer contains (A) 60–85 wt% of propylene copolymer and 0.1 to 2 % by weight of links derived from ethylene which has a melt flow rate value in accordance with ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg), from 80 to 200 g / 10 min, and (B) 15–40 % by weight of a propylene copolymer and from 7 to 17 % by weight of links derived from ethylene. Composition has total ethylene content

of 3 to 4.5 % by weight and a melt flow rate value in accordance with ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg), in the range from above 60 to 150 g / 10 min. At that, the composition is not subjected to any treatment that is carried out after discharge from the reactor, which increases its melt flow rate by more than 5 g / 10 min.

EFFECT: composition according to the invention has high rigidity, high impact strength, and also high transparency.

15 cl, 2 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к термопластичным полиолефиновым композициям и изготовленным из них изделиям. В частности, композиции, описанные ниже в настоящем изобретении, являются подходящими для производства формованных изделий, обладающих высокой жесткостью и высокой ударопрочностью, а также обладающих высокой прозрачностью.

Гомополимеры пропилена обладают хорошей стойкостью к воздействию тепла и химических веществ, а также полезными механическими характеристиками. Однако для конкретных случаев применения необходимо улучшение других характеристик гомополимеров пропилена, таких как ударопрочность, в особенности при низкой температуре, гибкость/жесткость, прозрачность или мутность.

Известно, что механические характеристики, такие как ударопрочность, или оптические характеристики можно улучшить путем сополимеризации пропилена с этиленом или другими альфа-олефинами. Если такие сомономеры статистически распределены вдоль полимерной цепи, то образуется статистический сополимер пропилена. Статистические сополимеры пропилена можно использовать для формования с раздувом, инъекционного формования и экструзии пленок при производстве таких материалов, как упаковка для пищевых продуктов, упаковка для медицинских продуктов и потребительские продукты. Для конкретных случаев применения может потребоваться включение большого количества сомономера в полипропилен, например, для получения материала, обладающего более высокой ударопрочностью, а также более высокой гибкостью и мягкостью: известно, что включение сомономера приводит к уменьшению жесткости. Кроме того, у полипропиленов, содержащих большее количество сомономера, улучшаются оптические характеристики, а также герметизирующая способность.

Из предшествующего уровня техники известно, что для изделий, предназначенных для соприкосновения с пищевыми продуктами, весьма желательны хорошие органолептические характеристики и это обеспечивается сведением к минимуму количества образующихся и выделяющихся органических соединений, обладающих низкой молекулярной массой. В WO 03/046021 описаны термопластичные полиолефиновые композиции, подходящие для производства изделий инъекционным формованием, содержащие малое количество экстрагирующихся гексаном компонентов; указанные композиции в своем самом широком варианте осуществления содержат полимер пропилена, обладающий скоростью течения расплава (СТР), равной 3-30 г/10 мин, который содержит 50-90 мас. % сополимера пропилена, содержащего 1-7 мас. % звеньев, образованных из этилена, и 10-50 мас. % сополимера пропилена, содержащего 8-40 мас. % звеньев, образованных из этилена. Конечный полимер пропилена, обладающий указанной СТР, получают путем пероксидного расщепления композиции-предшественника, обладающей более низким значением СТР. Однако известно, что процедура пероксидного расщепления или "крекинга" приводит к получению соединений, обладающих ухудшенными органолептическими характеристиками, а также ухудшенной жесткостью.

В EP 1873173A раскрыт статистический сополимер пропилена, обладающий СТР, равной 70-150 г/10 мин, который обычно содержит 1-7 мас. % этиленового сомономера и который может являться бимодальным. Утверждают, что сополимер можно получить путем висбрекинга (т.е. расщепления или крекинга) сополимера пропилена при степени висбрекинга, равной 6,5-15. Другие методики получения сополимеров, обладающих такими высокими СТР, не раскрыты.

Как указано выше, хотя разложение (висбрекинг или крекинг) является хорошо

известной методикой повышения СТР сополимера полипропилена, однако она обладает некоторыми недостатками, поскольку приводит к худшим органолептическим характеристикам, а также худшей жесткости. Кроме того, она, очевидно, включает дополнительную стадию способа и иногда две дополнительные стадии способа, если для улучшения органолептических характеристик требуется последующая процедура удаления придающих привкус веществ.

В нашей заявке РСТ/ЕР 2012/054259 раскрыты статистические сополимеры, содержащие 60-85 мас. % сополимера пропилена и от 0,1 до 2 мас. % звеньев, образованных из этилена; и 15-40 мас. % сополимера пропилена и от 7 до 17 мас. % звеньев, образованных из этилена, эта композиция обладает полным содержанием этилена, составляющим от 3 до 4,5 мас. %, СТР, равной от 10 до 120 г/10 мин. В этой заявке утверждают, что, если СТР равна от 50 до 120 г/10 мин, то предпочтительно, если конечный полимер пропилена, обладающий указанной СТР, получают путем расщепления, тогда как в случае, если СТР равна от 10 до 60 г/10 мин, то предпочтительно, если композицию не подвергают какому-либо расщеплению с целью увеличения значения СТР.

В WO 2006/082144 раскрыт полимер пропилена, обладающий СТР, равной 20-40 г/10 мин, который не был получен путем расщепления и который в своем самом широком варианте осуществления содержит 75-95 мас. % сополимера пропилена, содержащего 0,5-3 мол. % звеньев, образованных из этилена, и 5-25 мас. % сополимера пропилена, содержащего 25-45 мол. % звеньев, образованных из этилена.

В WO 2010100098 раскрыты статистические сополимеры пропилена, обладающие слабым запахом и вкусом, которые содержат 2,5-5 мас. % этиленового сомономера и обладают СТР, равной 25-100 г/10 мин. Они получены способом, который не включает разложение. Однако раскрыты только мономодальные композиции. Бимодальные или многомодальные композиции, которые содержат два или большее количество сополимеров пропилена с этиленом, могут обладать лучшим балансом механических характеристик, а также лучшими органолептическими характеристиками. Кроме того, они обладают пониженной липкостью в порошкообразном состоянии при высоком значении СТР и полном содержании этилена.

Согласно изобретению установлено, что многомодальные композиции, содержащие сополимер пропилена, обладающие высокой СТР, можно получить без проведения стадии какого-либо расщепления. Соответственно, первым объектом настоящего изобретения является композиция статистического сополимера, содержащая

(А) 60-85 мас. % сополимера пропилена и от 0,1 до 2 мас. % звеньев, образованных из этилена, и эта фракция обладает значением скорости течения расплава, определенным в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), равным от 60 до 200 г/10 мин; и

(В) 15-40 мас. % сополимера пропилена и от 7 до 17 мас. % звеньев, образованных из этилена,

указанная композиция обладает полным содержанием этилена, составляющим от 3 до 4,5 мас. %, и значением скорости течения расплава, определенным в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), равным от 60 до 150 г/10 мин, предпочтительно равным более 60 и не более 150 г/10 мин, композицию не подвергают какой-либо проводимой после выгрузки из реактора обработке, которая увеличивает скорость течения ее расплава более, чем на 5 г/10 мин, и предпочтительно, если композицию не подвергают какой-либо проводимой после выгрузки из реактора обработке, которая увеличивает скорость течения ее расплава более, чем на 10 г/10 мин.

Поскольку композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, не подвергаются какому-либо разложению с целью увеличения СТР, они могут находиться в форме порошка.

Предпочтительно, если композицию не подвергают какой-либо проводимой после выгрузки из реактора обработке пероксидом или кислородом.

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают превосходным балансом ударопрочности и жесткости, а также хорошей термостойкостью и скоростью кристаллизации, в особенности по сравнению с аналогичными композициями, которые содержат большее количество этилена во фракции (А) и которые обладают более низким значением СТР. Более значительное различие содержания этилена в двух блоках по сравнению с такими композициями, как раскрытые в ЕР 2042552 А, обеспечивает увеличение жесткости композиции вследствие лучшего разделения фаз блоков, а также более быстрой кристаллизации, и тем самым приводит к тому, что жесткость регулируется главным образом матрицей (А), которая обладает относительно низким содержанием этилена по сравнению с (В).

Относительно высокая СТР также обеспечивает хорошую обрабатываемость, что является особенно важным для инъекционного формования. Баланс содержания этилена в двух фракциях также обеспечивает достаточно хорошие оптические характеристики, тогда как баланс СТР обеих фракций - относительно высокой в случае обладающей большей степенью кристалличности фракции (А) и относительно низкой в случае более высокоэластичной фракции (В) - может привести к снижению количества экстрагирующихся гексаном веществ.

Значение скорости течения расплава, определенное в соответствии с ISO 1133, составляет от 60 до 150 г/10 мин, предпочтительно составляет более 60 и не более 150 г/10 мин, и предпочтительно составляет от 70 до 130 г/10 мин. Наиболее предпочтительная СТР равна от 80 до 120 г/10 мин.

Характеристика молекулярно-массового распределения, M_w/M_n , фракции (А), определенная с помощью гель-проникающей хроматографии, предпочтительно составляет 3,5 или больше и более предпочтительно 4 или больше. Это может обеспечить улучшение жесткости и обрабатываемости при инъекционном формовании. Кажущееся молекулярно-массовое распределение и соответствующие средние значения, нескорректированные на наличие длинноцепочечных разветвлений, определяют с помощью гель-проникающей (или эксклюзионной) хроматографии в соответствии со стандартами ISO 16014-1, ISO 16014-2 и 16014-4, с использованием PL 220, выпускающегося Polymer Laboratories, снабженного 4 колонками WATERS STYRAGEL NMW 6E длиной 30 см и 1 защитной колонкой Waters Styragel, 4,6×30 мм, и дифференциальным рефрактометром, являющимся детектором. Используемым растворителем является 1,2,4-трихлорбензол, нагретый до 150°C, стабилизированный с помощью БГТ (бутилгидрокситолуол), при концентрации 0,2 г/л. Растворы полимеров при концентрации 0,8 г/л готовят путем нагревания при 150°C в течение 2 ч без перемешивания. Номинальный инжестируемый объем устанавливают равным 400 мкл и номинальная скорость потока составляет 1 мл/мин. Относительную калибровку проводят с использованием 13 стандартов линейного полистирола (ПС), обладающих узким молекулярно-массовым распределением:

45

Стандарт ПС	Молекулярная масса
1	7520000
2	4290000
3	2630000
4	1270000
5	706000
6	355000
7	190000
8	114000
9	43700
10	18600
11	10900
12	6520
13	2950

Для каждого стандарта ПС регистрируют элюирующийся объем V . Затем молекулярную массу ПС пересчитывают в эквивалентную молекулярную массу ПП (полипропилен) с использованием следующих параметров Марка-Ховинка: $K_{ПС}=1,75 \cdot 10^{-4}$ дл·г⁻¹; $\alpha_{ПС}=0,67$; $k_{ПП}=1,56 \cdot 10 \eta^{-4}$ дл·г⁻¹; $\alpha_{ПП}=0,76$.

Затем калибровочную кривую $M_w(ПП)=f(V)$ аппроксимируют с помощью линейного уравнения первого порядка: все расчеты проводят с использованием программного обеспечения Empower 2, выпускающегося фирмой Waters.

Фракция (А) предпочтительно содержится в композиции в количестве, составляющем 65-83 мас. % и более предпочтительно 68-82 мас. %.

Скорость течения расплава фракции (А) предпочтительно равна от 70 до 150 г/10 мин, более предпочтительно от 80 до 130 г/10 мин.

Отношение скорости течения расплава фракции (А) к скорости течения расплава композиции составляет от 1,0 до 2,0, предпочтительно от 1,0 до 1,7, более предпочтительно от 1,1 до 1,5.

Фракция (В) предпочтительно содержится в композиции в количестве, составляющем 17-35 мас. % и более предпочтительно 18-32 мас. %.

Содержание звеньев, образованных из этилена, во фракции (А) предпочтительно составляет 0,3-1,7 мас. % и более предпочтительно 1,0-1,7 мас. %.

Содержание звеньев, образованных из этилена, во фракции (В) предпочтительно составляет 9-16 мас. % и более предпочтительно 9-13 мас. %.

Отношение количества звеньев, образованных из этилена, во фракции (В) (в мас. %) к количеству звеньев, образованных из этилена, во фракции (А) (в мас. %) составляет от 2 до 9, предпочтительно от 4 до 9 и более предпочтительно от 5 до 8.

Содержание этилена во фракции (А) и во всей композиции определяют с помощью ИКФС (инфракрасная Фурье-спектроскопия). Содержание фракции (В) в конечной

композиции определяют путем сравнения содержания остаточного количества катализатора во фракции (А) с его содержанием в конечной композиции (т.е. фракция (А)+ фракция (В)), предполагая, что фракция (В) не содержит остаточного количества катализатора, поскольку при получении фракции (В) не добавляют дополнительное количество катализатора. Аналогичным образом, содержание этилена во фракции (В) рассчитывают исходя из содержания фракции (В), содержания этилена во фракции (А) и содержания этилена в конечной композиции.

Фракция (А) предпочтительно обладает характеристической вязкостью $\eta(A)$, равной 0,6-1,3 дг/л, предпочтительно 0,7-1,2 дг/л и более предпочтительно 0,7-1,0 дг/л.

Характеристическую вязкость определяют в соответствии со стандартом ISO 1628-1 в тетралине при 135°C.

Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, предпочтительно обладает характеристической вязкостью η , равной 0,6-1,0 дг/л, более предпочтительно 0,7-1,0 дг/л и наиболее предпочтительно 0,7-0,9 дг/л.

До проведения какого-либо расщепления отношение характеристических вязкостей фракций (А) и (В), $\eta(A)/\eta(B)$, предпочтительно составляет 0,6-1,25, более предпочтительно 0,65-1,1 и наиболее предпочтительно 0,7-0,9.

Характеристическую вязкость фракции (В) рассчитывают с использованием измеренных значений характеристических вязкостей фракции (А) и всей композиции и измеренной массы фракции (В), $w(B)$, в соответствии со следующей формулой:

$$[\eta(B)w(B)]/100=\eta(\text{композиции})-[1-w(B)/100]\eta(A)$$

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно обладают ударпрочностью (испытание с надрезом по Изоду в соответствии со стандартом ISO 180/1 А или испытание с надрезом по Шарпи в соответствии со стандартом ISO 179/1 еА), составляющей по меньшей мере 4,5 кДж/м² при 23°C или по меньшей мере 2,5 кДж/м² при 0°C.

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно обладают модулем упругости при изгибе (измеренным в соответствии со стандартом ISO 178), составляющем по меньшей мере 1100 МПа.

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно обладают значением мутности, измеренным с использованием пластин толщиной 2 мм, полученных инжекционным формованием, равным менее 45%. Значения мутности определяют с использованием мутномера "Haze-Guard plus", выпускающегося фирмой BYK Garder, указанного в стандарте ASTM-D1003.

Температура кристаллизации (T_c) композиций, предлагаемых в настоящем изобретении, определенная с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости охлаждения, равной 10°C/мин, предпочтительно составляет более 121°C, более предпочтительно более 123°C и наиболее предпочтительно более 125°C.

Это может обеспечить существенное преимущество при переработке материала инжекционным формованием, при котором меньшее время охлаждения может обеспечить меньшую продолжительность технологического цикла.

В композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, содержание экстрагирующихся гексаном компонентов предпочтительно составляет менее 5,5 мас. %, особенно предпочтительно менее 4,5 мас. %. Содержание экстрагирующихся гексаном компонентов определяют по методике FDA (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов), method 177, section 1520, Annex B), с использованием приготовленных из полимера пленок толщиной 100 мкм.

Полимеры пропилена и композиции полимеров пропилена, использующиеся для

изготовления изделий, предлагаемых в настоящем изобретении, также могут содержать добавки, обычно используемые в данной области техники, такие как антиоксиданты, светостабилизаторы, термостабилизаторы, зародышеобразователи, осветлители, красители и наполнители. В частности, добавление зародышеобразователей приводит к существенному улучшению важных физико-механических характеристик, таких как модуль упругости при изгибе, температура деформации при нагреве (ТДН), предел текучести при растяжении и прозрачность.

Примерами зародышеобразователей являются п-трет-бутилбензоат и 1,3- и 2,4-дибензилиденсорбиты и 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]нонит.

Зародышеобразователи предпочтительно добавляют в количествах, находящихся в диапазоне от 0,05 до 2 мас. %, более предпочтительно от 0,1 до 1 мас. % и наиболее предпочтительно от 0,15 до 0,5 мас. % в пересчете на полную массу

Осветлитель предпочтительно содержится в композиции в количестве, составляющем от 0,01 до 0,6 мас. %, предпочтительно от 0,1 до 0,5 мас. % и более предпочтительно от 0,2 до 0,4 мас. %. Примером осветлителя является Millad NX-8000.

Добавление неорганических наполнителей, таких как тальк, карбонат кальция и минеральные волокна, также приводит к существенному улучшению некоторых механических характеристик, таких как модуль упругости при изгибе и ТДН. Тальк может действовать также как зародышеобразователь.

Статистические сополимеры пропилена, предлагаемые в настоящем изобретении, можно получить при условиях осуществления способа получения статистических сополимеров, известных специалисту в данной области техники. Предпочтительно, если статистический сополимер пропилена получают способом, включающим следующие стадии:

(i) получение статистического сополимера пропилена на первой стадии, и
(ii) направление статистического сополимера пропилена на вторую стадию, на которой продолжают (со)полимеризацию и получают другой статистический сополимер пропилена.

С помощью определенного выше способа можно получить смесь статистический сополимер пропилена/статистический сополимер пропилена.

Соответственно, другим объектом настоящего изобретения является способ получения статистического сополимера пропилена, включающий стадии:

(i) проведения сополимеризации пропилена и этилена на первой стадии и получения первого статистического сополимера пропилена, и

(ii) направления первого статистического сополимера пропилена на вторую стадию, необязательно в другой реактор, который не используют на первой стадии, на которой продолжают сополимеризацию и получают второй статистический сополимер пропилена, где конечный полимер, полученный на второй стадии, до проведения какой-либо последующей обработки обладает СТР, равной 60-150 г/10 мин.

Предпочтительно, если второй статистический сополимер пропилена получают в отдельном реакторе, который не используют для получения первого сополимера. Альтернативно, второй статистический сополимер пропилена можно получить в другой части того же реактора, которую не используют для получения первого сополимера. В этой части реактора необходимо обеспечить достаточно высокую концентрацию сомономера и водорода.

Статистические сополимеры пропилена, предлагаемые в настоящем изобретении, успешно получают в газовой фазе. Методики полимеризации олефинов в газовой фазе или в паровой фазе, в общем, описаны в публикации "Polypropylene Handbook" pp. 293-

298, Hanser Publications, NY (1996), и более подробно описаны в публикации "Simplified Gas-Phase Polypropylene Process Technology", представленной в журнале Petrochemical Review, March, 1993.

Газофазная реакторная установка может работать как реактор идеального вытеснения, в котором продукт не подвергают противоточному смешению, когда он проходит через реактор; при этом условия в одной части реактора могут отличаться от условий в другой части реактора. Примером системы в основном идеального вытеснения является горизонтальная, снабженная мешалкой установка с псевдооживленным слоем, такая как описанная в US 3957448; US 3965083; US 3971768; US 3970611; US 4129701; US 4101289; US 4130699; US 4287327; US 4535134; US 4640963; US 4921919, US 6069212, US 6350054 и US 6590131. Предпочтительно, если реакторная установка, используемая для получения композиций, предлагаемых в настоящем изобретении, работает, как реактор идеального вытеснения.

Термин "реактор идеального вытеснения" означает реакторы, предназначенные для осуществления способа с непрерывным потоком жидкости без принудительного перемешивания и при такой скорости потока, что смешение происходит в основном только перпендикулярно направлению течения потока. Может потребоваться перемешивание технологического потока, в особенности если содержатся измельченные компоненты; если перемешивание проводят, то его проводят таким образом, что в основном не происходит противоточного смешения. Невозможно обеспечить совершенно идеальное вытеснение, поскольку диффузия всегда приводит к небольшому перемешиванию, режим течения технологического потока является турбулентным, а не ламинарным. Поскольку на практике невозможно обеспечить условия идеального вытеснения, реакторную установку идеального вытеснения иногда описывают, как работающую при условиях в основном идеального вытеснения. Изменяя условия осуществления способа получения, можно регулировать различные характеристики олефиновых полимеров. Типичные условия, которые можно изменять, включают температуру, давление, время пребывания, концентрации компонентов катализатора, концентрацию регулятора-модификатора молекулярной массы (такого как водород) и т.п.

Каталитической системой, используемой в способе, предпочтительно является каталитическая система Циглера-Натта. Типичные каталитические системы Циглера-Натта содержат компонент, содержащий переходный металл (обычно металл групп 4-6 по номенклатуре IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии)), предпочтительно титансодержащий компонент, вместе с металлоорганическим соединением, таким как алкилалюминиевые соединения. Типичным и предпочтительным титансодержащим компонентом является соединение галогенида титана, основанное на тетрагалогениде титана или тригалогениде титана, которое может находиться на подложке или может быть объединено с другим материалом. В настоящее время такие системы хорошо известны в данной области техники. Твердый компонент на основе переходного металла также обычно содержит электронодонорное соединение для содействия стереоспецифичности.

Титансодержащий компонент катализатора на подложке, предназначенный для полимеризации олефинов, обычно получают по реакции галогенида титана(IV), органического электронодонорного соединения и магнийсодержащего соединения. Такой находящийся на подложке титансодержащий продукт реакции можно необязательно дополнительно обработать или модифицировать путем дополнительной химической обработки дополнительным донором электронов или кислотами Льюиса.

Подходящие магнийсодержащие соединения включают галогениды магния; продукт реакции галогенида магния, такого как хлорид магния или бромид магния, с органическим соединением, таким как спирт или эфир органической кислоты, или с металлоорганическим соединением, образованным из металлов групп 1, 2 или 13; алкоголяты магния или алкилпроизводные магния.

Подходящие твердые каталитические системы на основе титана, находящиеся на подложке, описаны в US 4866022, US 4988656, US 5013702, US 4990479 и US 5159021.

В типичном катализаторе на подложке, применимом для получения сополимеров пропилена, предлагаемых в настоящем изобретении, отношение количества молей магния к количеству молей титана может находиться в диапазоне от 1:1 до 30:1, более предпочтительно от 10:1 до 20:1. Компоненты – внутренние доноры электронов обычно включены в твердый компонент катализатора на подложке в полном количестве, составляющем до примерно 1 моля в пересчете на 1 моль титана, содержащегося в соединении титана. Типичные количества внутреннего донора составляют от 0,01 до 1 моля в пересчете на 1 моль титана.

Твердый титансодержащий компонент предпочтительно содержит 1-6 мас. % титана, 10-25 мас. % магния и 45-65 мас. % галогена. Типичный твердый компонент катализатора содержит 1-3,5 мас. % титана, 15-21 мас. % магния и 55-65 мас. % хлора.

Предпочтительные соединения – внутренние доноры электронов включают эфиры ароматических кислот. Предпочтительными являются следующие доноры электронов: моно- и дикарбоновые кислоты и галоген-, гидрокси-, оксо-, алкил-, алкокси-, арил- и арилоксизамещенные ароматические моно- и дикарбоновые кислоты. Из них предпочтительными являются алкиловые эфиры бензойной и галогенбензойной кислот, где алкильная группа содержит от 1 до примерно 6 атомов углерода, такие как метилбензоат, метилбромбензоат, этилбензоат, этилхлорбензоат, этилбромбензоат, бутилбензоат, изобутилбензоат, гексилбензоат и циклогексилбензоат. Другие предпочтительные сложные эфиры включают этил-п-анизат и метил-п-толуат. Особенно предпочтительным ароматическим сложным эфиром является диалкилфталат, в котором алкильная группа содержит от примерно 2 до примерно 10 атомов углерода. Примерами предпочтительных фталатов являются диизобутилфталат, диэтилфталат, этилбутилфталат и ди-н-бутилфталат. Другими пригодными внутренними донорами являются замещенные простые диэфиры, эфиры замещенной янтарной кислоты, замещенная глутаровая кислота, замещенная малоновая кислота и замещенная фумаровая или малеиновая кислота.

Компонентом-сокатализатором предпочтительно является алюминийорганическое соединение, которое не содержит галоген. Подходящие не содержащие галоген алюминийорганические соединения включают, например, алкилалюминиевые соединения формулы AlR_3 , в которой R обозначает алкильный радикал, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, такой как, например, триметилалюминий (ТМА), триэтилалюминий (ТЭА) и триизобутилалюминий (ТИБА).

Органическими донорами электронов, применимыми в качестве внешних модификаторов в указанной выше системе сокатализатора, являются органические соединения, содержащие кислород, кремний, азот, серу и/или фосфор. Такие соединения включают органические кислоты, ангидриды органических кислот, эфиры органических кислот, спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, силаны, амины, аминоксиды, амиды, тиолы, неорганические кислоты, металлоорганические халькогенидные производные сероводорода, различные сложные эфиры и амиды фосфорной кислоты и т.п. Также можно использовать смеси органических доноров электронов.

Особенно предпочтительные вещества – внешние доноры электронов включают органические соединения кремния, такие как силаны, описываемые формулой $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}'_{4-n}$, где R и R' независимо выбраны из числа C_1 - C_{10} -алкильных и циклоалкильных групп и $n=1-4$. Предпочтительно, если группы R и R' независимо выбраны из числа C_2 - C_6 -алкильных, циклоалкильных и гетероалкильных групп, таких как этил, изобутил, 5 изопропил, циклопентил, циклогексил, диалкиламиногруппа и т.п. Примеры подходящих силанов включают тетраэтоксисилан (ТЭОС), дициклопентилдиметоксисилан (ДЦПДМС), диизопропилдиметоксисилан (ДИПДМС), диизобутилдиметоксисилан (ДИБДМС), 10 изобутилизопропилдиметоксисилан (ИБИПДМС), изобутилметилдиметоксисилан (ИБМДМС), циклогексилметилдиметоксисилан (ЦГМДМС), ди-трет-бутилдиметоксисилан (ДТБДМС), н-пропилтриэтоксисилан (НПТЭОС), изопропилтриэтоксисилан (ИПТЭОС), октилтриэтоксисилан (ОТЭОС), диэтиламинотриэтоксисилан (ДЭАТЭОС) и т.п. Использование органических соединений кремния в качестве внешних доноров электронов описано, например, в US 4218339; US 15 4395360; US 4328122 и US 4473660.

Способность определенного внешнего донора обеспечивать стереорегулярность обычно обратно пропорциональна его чувствительности по отношению к водороду. Например, донор ДИПДМС обладает значительно меньшей чувствительностью по отношению к водороду, чем донор ТЭОС, но обеспечивает более высокую 20 стереорегулярность, чем ТЭОС. Поскольку ДИПДМС обеспечивает более высокую стереорегулярность, то при одинаковом давлении водорода в реакторе использование ДИПДМС обеспечивает получение полимера, обладающего более высокой степенью кристалличности и более высокой молекулярной массой и, следовательно, более низкой СТР, чем донор ТЭОС, обеспечивающий более низкую стереорегулярность. Обычно 25 алкилтриалкоксисиланы и, в особенности, алкилтриэтоксисиланы обладают более высокой чувствительностью по отношению к водороду и обеспечивают более низкую стереорегулярность. Аналогичным образом, диалкил- или дициклоалкилдиметоксисиланы, такие как ДИБДМС, ДЦПДМС и ДИПДМС, обеспечивают более высокую стереорегулярность. Кроме того, разветвленный 30 алкилсилан обычно обеспечивает более высокую стереорегулярность, чем неразветвленный алкилсилан.

Особенно предпочтительными являются силаны, описываемые формулой $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$ или $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R и R' независимо выбраны из числа C_1 - C_{10} -алкильных, циклоалкильных 35 и гетероалкильных групп. Предпочтительной группой R, содержащейся в силане, является этил. Также можно использовать смеси силанов.

Типичную каталитическую систему, предназначенную для полимеризации или сополимеризации альфа-олефинов, получают путем объединения магний- или титансодержащего катализатора на подложке или компонента катализатора и 40 алкилалюминиевого соединения, используемого в качестве сокатализатора, вместе по меньшей мере с одним внешним модификатором, которым обычно является донор электронов, предпочтительно, силан. Таким образом, каталитическая система, особенно предпочтительная для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включает катализатор Циглера-Натта, алкилалюминиевое соединение, используемое в качестве 45 сокатализатора, и силан, использующийся в качестве внешнего модификатора. Предпочтительно, если твердый магний- или титансодержащий компонент добавляют в первый реактор установки, состоящей из нескольких реакторов, наряду с компонентом – алкилалюминиевым сокатализатором и дополнительными компонентами-

модификаторами, но отдельно от них. Раздельное добавление катализатора и сокатализатора необходимо для предотвращения полимеризации в случае, если в линии подачи катализатора находится мономер. Обычно компоненты катализатора впрыскивают в газофазный реактор для проведения полимеризации в жидком мономере.

5 Подробное описание предпочтительных катализаторов также приведено в US 4988656.

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, являются подходящими для изготовления получаемых инъекционным формованием изделий, которые можно использовать в качестве емкостей, например, для пищевых продуктов и напитков, или колпачков и крышек, получаемых экструзионным ламинированием изделий и сформованных из расплава волокон.

10 Изделия, получаемые инъекционным формованием, можно изготовить по хорошо известным методикам. Получаемые экструзионным ламинированием изделия и сформованные из расплава волокна обычно обладают толщиной или, в случае волокон, диаметром, находящимся в диапазоне от 10 до 25 мкм.

15 Сформованные из расплава волокна могут быть одно- или многокомпонентными, например, двухкомпонентными волокнами. В случае многокомпонентных волокон композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может обеспечить снижение температуры слипания волокна или увеличение его мягкости.

ПРИМЕРЫ

20 Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, получали в состоящей из двух реакторов реакторной установке непрерывного действия, предназначенной для полимеризации. Каждый из двух реакторов представлял собой горизонтальный цилиндрический реактор диаметром 2,7 м и длиной 16 м, снабженный горизонтально расположенным устройством для перемешивания. Промежуточная система газообмена, помещенная между двумя реакторами, позволяла проводить сбор продукта полимеризации из первого реактора, откачку для удаления газа первого реактора и затем повторное заполнение свежим газом. Такую систему газообмена включали для предотвращения образования разных композиций газов в каждом реакторе. Оба реактора были снабжены выходами для отходящего газа для рециркуляции газа реактора

25 через конденсатор и обратно по линии рециркуляции к соплам в реакторе и для содействия регулированию температуры полимеризации в качестве охлаждающей жидкости использовали жидкий пропилен.

Полимеризацию инициировали путем загрузки в первый реактор обладающего высокой активностью титансодержащего компонента катализатора на подложке, полученного в соответствии с примером 1, описанным в US 4988656, через промываемое жидким пропиленом загрузочное сопло для катализатора. Органосилановый модификатор и раствор триалкилалюминиевого (ТЭА) сокатализатора загружали в первый реактор отдельно через другое промываемое жидким пропиленом загрузочное сопло. В ходе полимеризации порошкообразный активный полимер отбирали из первого реактора и обрабатывали путем проведения серии стадий откачки газа и повторного создания давления и затем добавляли во второй реактор. Водород загружали в каждый реактор для обеспечения необходимой скорости течения расплава (СТР). Этилен и пропилен загружали отдельно для поддержания необходимого соотношения количеств двух газов.

45 Затем композицию сравнительного примера 1 подвергали пероксидному расщеплению с использованием 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана, имеющегося в продаже под названием Trigonoх 301.

ТАБЛИЦА 1

ПРИМЕР		1	2	Сравнительный пример 1
ГЭА/донор	г/г	2,1	2,1	2,1
ГЭА/катализатор	г/г	2,1	2,1	2,1
Компонент А				
Температура	°С	66	66	66
Давление	МПа	2,3	2,3	2,3
H ₂ /(C ₂ +C ₃)	моль/моль	0,0620	0,0680	0,0380
C ₂ /C ₃	моль/моль	0,0060	0,0060	0,0600
СТР	г/10 мин	109,0	122,0	44,0
C ₂ (А)	мас.%	1,5	1,50	1,60
Компонент В				
Температура	°С	66	66	66
Давление	МПа	2,2	2,2	2,2
H ₂ /(C ₂ +C ₃)	моль/моль	0,0348	0,0385	0,024
Расщепление	мас.%	26,6	25,6	28,2
C ₂ (В)	мас.%	10,5	9,9	10,1
C ₂ /C ₃	моль/моль	0,0296	0,0284	0,0308
Конечная композиция (на выходе из реактора)				
СТР	г/10 мин	88,0	99,8	42,0
C ₂ (полное содержание)	мас.%	3,90	3,65	4,00
η (общая)	дг/л	0,89	0,85	1,14
η _А	дг/л	0,82	0,78	1,13
η _А /η _В		0,75	0,74	0,96
Состав				
Irganox 1010	мас.%	0,04	0,04	0,04
Irganox 168	мас.%	0,08	0,08	0,08
Стеарат кальция	мас.%	0,05	0,05	0,05
Millad NX8000	мас.%	0,2	0,2	0,2
GMS90	мас.%	1,2	1,2	1,2

ПРИМЕР		1	2	Сравнительный пример 1
Tgiponox 301	мас. %	-	-	0,02
Характеристики (после гранулирования)				
СТР	г/10 мин	81,5	98,4	80
Модуль упругости при изгибе при 23°C	МПа	1195	1250	1066
Ударопрочность по Шарпи при 23°C	кДж/м ²	5,4	4,7	4,6
Ударопрочность по Изоду при 23°C	кДж/м ²	5,0	4,7	4,5
Ударопрочность по Изоду при 0°C	кДж/м ²	3,7	3,6	3,4
Мутность при толщине 2 мм	%	26,2	27,1	26,5
Экстрагирующиеся гексаном вещества (50°C)	мас. %	3,1	2,9	3,0
Температура кристаллизации, 20°C/мин	°C	126,1	125,5	125,9

Для композиций, предлагаемых в настоящем изобретении, важными характеристиками являются жесткость, ударопрочность, оптические характеристики (мутность) и органолептические характеристики (экстрагирующиеся гексаном вещества). Из приведенных выше примеров видно, что композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают хорошим балансом всех этих характеристик. Например, улучшен баланс жесткости и ударопрочности. При сравнимых или даже более высоких значениях ударопрочности по Шарпи/Изоду модуль упругости при изгибе композиций примеров, предлагаемых в настоящем изобретении, более чем на 10% выше модуля упругости при изгибе композиции сравнительного примера. Поскольку содержание этилена в композиции примера 1 всего на 0,1 мас. % ниже, чем содержание этилена в композиции сравнительного примера, это улучшение, очевидно, связано не с этим фактом, а является непосредственным результатом того, что не проводили какую-либо процедуру разложения.

(57) Формула изобретения

1. Композиция статистического сополимера пропилена, предназначенная для производства инъекционным формованием изделий, содержащая

(А) 60-85 мас. % сополимера пропилена и от 0,1 до 2 мас. % звеньев, образованных из этилена, и эта фракция обладает значением скорости течения расплава, определенным в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), равным от 60 до 200 г/10 мин;

и

(В) 15-40 мас. % сополимера пропилена и от 7 до 17 мас. % звеньев, образованных из этилена,

указанная композиция обладает полным содержанием этилена, составляющим от 3 до 4,5 мас. %, и значением скорости течения расплава, определенным в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), равным от более 60 до 150 г/10 мин, композицию не подвергают какой-либо проводимой после выгрузки из реактора обработке, которая увеличивает скорость течения ее расплава более чем на 5 г/10 мин.

2. Композиция по п. 1, обладающая значением скорости течения расплава, равным от 70 до 130 г/10 мин.

3. Композиция по п. 1 или 2, которая находится в форме порошка.

4. Композиция по п. 1 или 2, в которой фракция (А) содержится в количестве, составляющем 65-83 мас. %, предпочтительно 68-82 мас. %.

5. Композиция по п. 1 или 2, в которой фракция (В) содержится в количестве, составляющем 17-35 мас. %, предпочтительно 18-32 мас. %.

6. Композиция по п. 1 или 2, в которой содержание звеньев, образованных из этилена, во фракции (А) составляет 0,3-1,7 мас. %, предпочтительно 1,0-1,7 мас. %.

5 7. Композиция по п. 1 или 2, в которой содержание звеньев, образованных из этилена, во фракции (В) составляет 9-16 мас. %, предпочтительно 9-13 мас. %.

8. Композиция по п. 1 или 2, в которой фракция (А) обладает характеристической вязкостью $\eta(A)$, равной 0,6-1,0 дг/л, предпочтительно 0,7-0,95 дг/л и более предпочтительно 0,75-0,9 дг/л.

10 9. Композиция по п. 1 или 2, где характеристическая вязкость η композиции равна 0,7-1,0 дг/л, предпочтительно 0,75-0,95 дг/л и более предпочтительно 0,8-0,9 дг/л.

10. Композиция по п. 1 или 2, в которой отношение характеристических вязкостей фракций (А) и (В), $\eta(A)/\eta(B)$, составляет 0,6-1,25, более предпочтительно 0,65-1,1 и наиболее предпочтительно 0,7-0,9.

15 11. Композиция по п. 1 или 2, в которой содержание экстрагирующихся гексаном компонентов, определенное по методике FDA, method 177, section 1520, Annex B, с использованием приготовленных из полимера пленок толщиной 100 мкм, составляет менее 5,5 мас. %.

12. Полученное инъекционным формованием изделие, изготовленное из композиции, 20 определенной в любом предыдущем пункте.

13. Способ получения статистического сополимера пропилена по любому из пп. 1-11, включающий стадии:

(i) проведения сополимеризации пропилена и этилена на первой стадии и получения первого статистического сополимера пропилена, и (ii) направления первого 25 статистического сополимера пропилена на вторую стадию, необязательно в другой реактор, который не используют на первой стадии, на которой продолжают сополимеризацию и получают второй статистический сополимер пропилена, где конечный полимер, полученный на второй стадии, до проведения какой-либо последующей обработки обладает значением скорости течения расплава, определенным 30 в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), равным 60-150 г/10 мин.

14. Способ по п. 13, в котором сополимеризацию проводят в присутствии каталитической системы, включающей катализатор Циглера-Натта, алкилалюминиевое соединение, используемое в качестве сокатализатора, и силан, использующийся в качестве внешнего модификатора.

35 15. Способ по п. 14, в котором силан описывается формулой $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$ или $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R и R' независимо выбраны из числа C₁-C₁₀-алкильных и циклоалкильных групп.

40

45