



C08F 110/06 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005105593/04, 30.07.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.07.2003(30) Конвенционный приоритет:
01.08.2002 (пп.1-9) EP 02017287.0

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2005

(45) Опубликовано: 27.05.2008 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 02/30998 A1, 18.04.2002. WO
00/63261 A1, 26.10.2000. WO 01/57099 A1,
09.08.2001. WO 00/49056 A1, 24.08.2000. RU
2107079 C1, 20.03.1998. RU 2134274 C1,
10.08.1999. RU 2114125 C1, 27.06.1998. JP 58-
138711 17.08.1983. JP 58-138709 17.08.1983.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
01.03.2005(86) Заявка РСТ:
EP 03/08491 (30.07.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/013193 (12.02.2004)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

МЕСТЕРС Элс (ВЕ),

НЬЮС Джин (ИТ),

ГВИДИЧИНИ Алессандро (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ С.П.А. (ИТ)

RU 2 325 404 C2

(54) ВЫСОКОСТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЙ ПОЛИПРОПИЛЕН С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к кристаллическим пропиленовым полимерам, имеющим высокий уровень стереорегулярности, в частности высокое содержание изотактических пентад, улучшенную перерабатываемость в расплавленном состоянии, и к способу их получения. Получают пропиленовый полимер, имеющий следующие характеристики: содержание изотактических пентад, измеренное методом ЯМР, выше 98%, молекулярно-массовое распределение, выраженное отношением $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

от 6 до 11, и значение отношения $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ равное или ниже 5,5. Указанный полимер получают

в присутствии специальной комбинации твердых компонентов катализатора Циглера-Натта и высокостереорегулирующих электронодонорных соединений. Пленка или лист выполнены из пропиленового полимера, имеющего вышеуказанные характеристики. Многослойное ламинированное изделие содержит вышеуказанные пленку или лист. Технический результат состоит в том, что пропиленовые полимеры могут быть переработаны в широком интервале температур и, таким образом, являются более легко перерабатываемыми. Пленки и листы имеют хорошую однородную толщину, а также высокое удлинение при разрыве и высокий предел прочности при разрыве. 3 н. и 6 з.п. ф-лы, 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 110/06 (2006.01)*C08F 10/06* (2006.01)*C08F 10/00* (2006.01)*C08F 4/651* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005105593/04, 30.07.2003**(24) Effective date for property rights: **30.07.2003**(30) Priority:
01.08.2002 (cl.1-9) EP 02017287.0(43) Application published: **20.07.2005**(45) Date of publication: **27.05.2008 Bull. 15**(85) Commencement of national phase: **01.03.2005**(86) PCT application:
EP 03/08491 (30.07.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/013193 (12.02.2004)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**MESTERS Ehls (BE),
N'JuS Dzhin (IT),
GVIDICHINI Alessandro (IT)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.P.A. (IT)(54) **HIGHSTEREOREGULAR POLYPROPYLENE WITH IMPROVED PROPERTIES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to crystalline propylene polymers with high stereoregularity, specifically high content of isotactic pentalogies, improved processability in molten state and to production method. Propylene polymer is produced with the following properties: isotactic pentalogies content, measured by nuclear magnetic resonance (NMR), is higher than 98%, chain-length distribution expressed by ratio $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ is from 6 to 11, and value of ratio

 $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ is equal or lower than 5.5. Specified

polymer is produced with special combination of solid components of Ziegler-Natt catalyst and highstereoregular electron-donor compounds. Film or plate is made of propylene polymers having said properties. Sandwiched laminated product comprises specified film or plate. Films and plate are characterized by good homogeneous thickness, as well as high ultimate elongation and high ultimate tensile strength.

EFFECT: propylene polymers are more easily recycled.

9 cl, 4 tbl, 8 ex

Настоящее изобретение относится к кристаллическим пропиленовым полимерам, имеющим высокий уровень стереорегулярности, в частности высокое содержание изотактических пентад, улучшенную перерабатываемость в расплавленном состоянии, и к способу их получения.

Известно, что благодаря высоким уровням стереорегулярности, достигнутым с помощью катализаторов Циглера-Натта, сегодня можно получать высококристаллические пропиленовые полимеры, имеющие высокие механические свойства, и они поэтому являются подходящими для получения изделий с хорошей жесткостью и механической прочностью, даже если они являются небольшими и тонкими. Обычно используемые пропиленовые полимеры показывают достаточно высокие уровни прочности расплава, т.е. вязкоупругие свойства в расплавленном состоянии.

Известно, что недостаточно высокие уровни прочности расплава пропиленовых полимеров вызывают неравномерную деформацию расплавленной массы в процессе переработки с последующими проблемами, относящимися к пригодности в использовании.

Европейская заявка на патент № 573862 рассматривает, что прочность расплава может быть значительно улучшена расширением молекулярно-массового распределения полимера. Согласно заявке молекулярно-массовое распределение составляет не менее 20. Соответственно, пригодность к использованию высококристаллических пропиленовых полимеров улучшается. Однако профиль толщины и совместимость ориентированных пленок, полученных из указанных пропиленовых полимеров, еще не являются полностью удовлетворительными.

Теперь установлено, что при использовании в полимеризации в подходящих условиях специальной комбинации компонентов катализаторов Циглера-Натта и высокостереорегулирующих электронодонорных соединений (внешних доноров) можно получить пропиленовые полимеры, характеризующиеся высокой жесткостью и другими механическими свойствами, типичными для высококристаллических пропиленовых полимеров, а также улучшенную пригодность к работе, несмотря на умеренно широкое молекулярно-массовое распределение. В частности, преимуществами является то, что настоящие пропиленовые полимеры могут быть переработаны в широком интервале температур и, таким образом, являются более легко перерабатываемыми.

Другой вариант настоящего изобретения относится к двухосноориентированным пленкам или листам, содержащим указанные пропиленовые полимеры.

Преимуществом ламинированных изделий, в частности, пленок и листов, настоящего изобретения является то, что они имеют хорошую однородную толщину, а также высокое удлинение при разрыве и высокий предел прочности при разрыве.

Настоящие ламинированные изделия, в частности пленки или листы, особенно используются в упаковке блоков, таких как блоки сигарет, и в пищевой упаковке.

Поэтому настоящее изобретение предусматривает пропиленовые полимеры, предпочтительно, гомополимеры, имеющие следующие характеристики:

1) содержание изотактических пентад (mmmm), измеренное методом ЯМР, выше 97%, предпочтительно выше 97,5%, более предпочтительно выше 98%;

2) молекулярно-массовое распределение, выраженное как отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисленной молекулярной массе ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$), равно или выше 6, предпочтительно от 6 до 11; и

3) значение отношения z средней молекулярной массы к средневесовой молекулярной массе ($\bar{M}_z / \bar{M}_w$) равно или ниже 5,5, предпочтительно равно или ниже 5, более предпочтительно до 4,8.

Необязательно указанные пропиленовые полимеры могут содержать незначительные количества сомономеров, подобных этилену или C_4 - C_{10} -альфа-олефинов (примерами которых являются 1-бутен, 1-гексен, 3-метил-1-пентен). Обычно (когда присутствуют) такие сомомеры не превышают 5 мас.% (предпочтительно 2 мас.% в случае этилена) по отношению к общей массе полимера.

Другими предпочтительными характеристиками полимеров настоящего изобретения

являются:

- содержание стереоблока при до 98°C 10% или ниже, измеренное методом фракционирования элюированием при возрастании температуры (TREF);
- содержание фракции, растворимой в ксилоле при комнатной температуре (около 23°C), равно или ниже 2,5 мас.%, более предпочтительно равно или ниже 2 мас.%;
- индекс полидисперсности (P.I.) 6 или менее, более предпочтительно 5,5 или менее, в частности менее 5;
- значение главного пика температуры элюирования (измеренной методом TREF) выше 114°C;
- значение фракции, элюированной при 94°C (TREF), равно или ниже 5%;
- значение показателя текучести расплава (MFR) от 0,1 до 50 г/10 мин, более предпочтительно от 1 до 30 г/10 мин.

Предпочтительные полимеры согласно настоящему изобретению имеют температуру плавления 164°C или выше, более предпочтительно 165°C или выше, такую как от 165°C до 168°C.

Пропиленовые полимеры настоящего изобретения могут быть получены непосредственно полимеризацией с использованием катализатора Циглера-Натта, содержащего:

- твердый каталитический компонент, содержащий Mg, Ti, галоген и, по меньшей мере, два электронодонорных соединения, причем указанный твердый каталитический компонент характеризуется тем, что, по меньшей мере, одно из электронодонорных соединений, которое присутствует в количестве от 15 до 50 мол.% по отношению к общему количеству электронодонорных соединений, выбрано из сложных эфиров янтарной кислоты, которые не экстрагируются в условиях, описанных ниже, более чем на 20 мол.% (неэкстрагируемые сукцинаты), и, по меньшей мере, другое электронодонорное соединение, которое является экстрагируемым в тех же условиях на более чем 30 мол.% (экстрагируемые электронодонорные соединения);
 - металлоорганическое соединение;
 - высокостереорегулирующее электронодонорное соединение (внешний донор).
- Указанный каталитический компонент описан в WO 02/30998.

Как разъяснено выше, твердый каталитический компонент содержит в дополнение к вышеуказанным электронодонорным соединениям Ti, Mg и галоген. В частности, твердый каталитический компонент содержит титановое соединение, имеющее, по меньшей мере, связь Ti-галоген, и вышеуказанные электронодонорные соединения, нанесенные на галогенид Mg. Галогенидом магния является, предпочтительно, $MgCl_2$ в активной форме, который широко известен из патентной литературы в качестве носителя для катализаторов Циглера-Натта. Патенты США 4298718 и 4495338 впервые описали использование указанных соединений в катализаторах Циглера-Натта. Из указанных патентов известно, что дигалогениды магния в активной форме, используемые в качестве носителя или соносителя в компонентах катализаторов полимеризации олефинов, характеризуются рентгеновскими спектрами, в которых дифракционная линия наибольшей интенсивности, которая появляется в спектре неактивного галогенида, ослабевает в интенсивности и заменяется гало, чья максимальная интенсивность смещается к меньшим углам по отношению к углам более интенсивной линии.

Предпочтительными титановыми соединениями являются $TiCl_4$ и $TiCl_3$; кроме того, также могут использоваться Ti-галогеналкоголяты формулы $Ti(OR)_{n-y}X_y$, где n представляет собой валентность титана, y представляет собой число между 1 и (n-1), X представляет собой галоген и R представляет собой углеводородный радикал, имеющий от 1 до 10 углеродных атомов.

Получение твердого каталитического компонента может быть осуществлено несколькими способами, хорошо известными и описанными в технике.

Согласно предпочтительному способу твердый каталитический компонент может быть получен взаимодействием титанового соединения формулы $Ti(OR)_{n-y}X_y$, где n

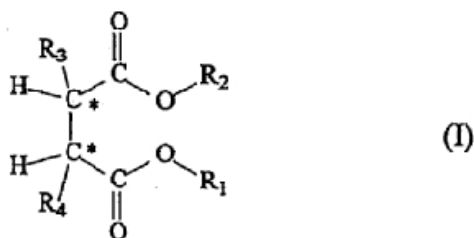
представляет собой валентность титана, и у представляет собой число между 1 и n, предпочтительно, $TiCl_4$, с хлоридом магния, происходящим от аддукта формулы $MgCl_2 \cdot pROH$, где p представляет собой число между 0,1 и 6, предпочтительно от 2 до 3,5, и R представляет собой углеводородный радикал, имеющий 1-18 углеродных атомов.

Аддукт может быть успешно получен в сферической форме смешением спирта и хлорида магния в присутствии инертного углеводорода, несмешивающегося с аддуктом, при работе в условиях перемешивания при температуре плавления аддукта ($100-130^\circ C$). Затем эмульсию быстро охлаждают, вызывая поэтому затвердевание аддукта в форме сферических частиц.

Примеры сферических аддуктов, полученных в соответствии с указанной методикой, описаны в USP 4399054 и USP 4469648. Полученный таким образом аддукт может непосредственно взаимодействовать с соединением Ti, или он может быть предварительно подвергнут регулируемой термической деалкоголизации ($80-130^\circ C$) с тем, чтобы получить аддукт, в котором число молей спирта обычно меньше 3, предпочтительно, между 0,1 и 2,5. Взаимодействие с соединением Ti может быть осуществлено при суспендировании аддукта (деалкоголированного или как такового) в холодном $TiCl_4$ (обычно при $0^\circ C$); смесь нагревают до $80-130^\circ C$ и выдерживают при этой температуре в течение 0,5-2 ч. Обработка $TiCl_4$ может проводиться один или более раз. Электронодонорные соединения могут вводиться в процессе обработки $TiCl_4$. Они могут вводиться вместе с той же обработкой $TiCl_4$ или отдельно в двух или более обработках.

Независимо от используемого способа получения конечное количество двух или более электронодонорных соединений является таким, что молярное соотношение с $MgCl_2$ составляет от 0,01 до 1, предпочтительно от 0,05 до 0,5.

Среди неэкстрагируемых сукцинатов, указанных выше, особенно предпочтительными являются сукцинаты формулы (I), приведенной ниже:



в которой радикалы R_1 и R_2 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой C_1-C_{20} линейную или разветвленную алкил-, алкенил-, циклоалкил-, арил-, арилалкил- или алкиларилгруппу, возможно содержащую гетероатомы; и радикалы R_3 и R_4 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой C_1-C_{20} алкил-, циклоалкил-, арил-, арилалкил- или алкиларилгруппу, возможно содержащую гетероатомы, при условии, что, по меньшей мере, один из них является разветвленным алкилом; причем указанные соединения являются по отношению к двум асимметричным углеродным атомам, идентифицированным в структуре формулы (I), стереоизомерами типа (S,R) или (R,S), которые присутствуют в чистых формах или в смесях.

Радикалы R_1 и R_2 , предпочтительно, представляют собой C_1-C_{20} линейные или разветвленные алкил-, циклоалкил-, арил-, арилалкил- или алкиларилгруппы.

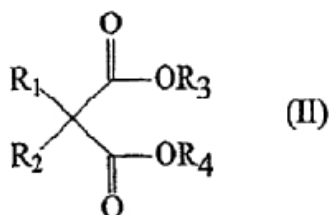
Особенно предпочтительными являются соединения, у которых R_1 и R_2 выбраны из первичных алкилов и, в частности, разветвленных первичных алкилов. Примерами подходящих групп R_1 и R_2 являются метил, этил, н-пропил, н-бутил, изобутил, неопентил, 2-этилгексил. Особенно предпочтительными являются этил, изобутил и неопентил.

Особенно предпочтительными являются соединения, у которых радикалы R_3 и/или R_4 представляют собой вторичные алкилы, например изопропил, втор-бутил, 2-пентил, 3-пентил, или циклоалкилы, например циклогексил, циклопентил, циклогексилметил.

Примерами вышеуказанных соединений являются (S,R),(R,S) формы, чистые или в смеси, необязательно в рацемической форме, диэтил-2,3-бис(триметилсилил)сукцината, диэтил-2,3-бис(2-этилбутил)сукцината, диэтил-2,3-дибензилсукцината, диэтил-2,3-диизопропилсукцината, диизобутил-2,3-диизопропилсукцината, диэтил-2,3-бис(циклогексилметил)сукцината, диэтил-2,3-диизобутилсукцината, диэтил-2,3-динеопентилсукцината, диэтил-2,3-дициклопентилсукцината, диэтил-2,3-дициклогексилсукцината.

Среди экстрагируемых электронодонорных соединений особенно предпочтительными являются сложные эфиры моно- или дикарбоновых органических кислот, такие как бензоаты, малонаты, фталаты и сукцинаты. Предпочтительными являются сложные эфиры ароматических карбоновых кислот.

Среди малонатов особенно предпочтительными являются малонаты формулы (II):



в которой R_1 представляет собой H или $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ линейную или разветвленную алкил-, алкенил-, циклоалкил-, арил-, ариалкил- или алкиларилгруппу; R_2 представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ линейную или разветвленную алкил-, алкенил-, циклоалкил-, арил-, ариалкил- или алкиларилгруппу; R_3 и R_4 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ линейные или разветвленные алкилгруппы или $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -циклоалкилгруппы.

Предпочтительно, R_3 и R_4 являются первичными линейными или разветвленными $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ алкилгруппами, более предпочтительно, они являются первичными разветвленными $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ алкилгруппами, такими как изобутил- или неопентилгруппы.

R_2 представляет собой, предпочтительно, в частности, когда R_1 представляет собой H, линейную или разветвленную $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ алкил-, циклоалкил- или ариалкилгруппу; более предпочтительно, R_2 представляет собой $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ вторичный алкил-, циклоалкил- или ариалкилгруппу.

Предпочтительные сложные эфиры ароматических карбоновых кислот выбраны из сложных $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ алкил- или арилэфиров бензойной и фталевой кислот, возможно замещенных. Сложные алкилэфиры указанных кислот являются предпочтительными. Особенно предпочтительными являются $\text{C}_1\text{-C}_6$ линейные или разветвленные сложные алкилэфиры. Отдельными примерами являются этилбензоат, н-бутилбензоат, параметоксиэтилбензоат, параэтоксиэтилбензоат, изобутилбензоат, этил-паратолуат, диэтилфталат, ди-н-пропилфталат, ди-н-бутилфталат, ди-н-пентилфталат, диизопентилфталат, бис(2-этилгексил)фталат, этилизобутилфталат, этил-н-бутилфталат, ди-н-гексилфталат, диизобутилфталат.

Ранее указанное металлоорганическое соединение, предпочтительно, выбрано среди алкил-Al-соединений и, в частности, среди триалкилалюминиевых соединений, таких как, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Также можно использовать алкилалюминийгалогениды, алкилалюминийгидриды или алкилалюминийсесквихлориды, такие как AlEt_2Cl и $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, возможно в смеси с вышеуказанными триалкилалюминиями.

Подходящие внешние электронодонорные соединения включают некоторые силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, гетероциклические соединения и кетоны. В частности, подходящие высокостереорегулирующие силаны содержатся в классе, имеющем формулу $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, где a и b представляют собой целые числа от 0 до 2, c представляет собой целое число от 1 до 4, и сумма $(a+b+c)$ равна 4; R^5 , R^6 и R^7 представляют собой алкил-, алкилен-, циклоалкил- или арилрадикалы с 1-18 углеродными

атомами, необязательно содержащие гетероатомы. Особенно предпочтительными являются соединения кремния, в которых, по меньшей мере, один из R⁵ и R⁶ выбран из разветвленных алкил- и циклоалкилгрупп с 3-10 углеродными атомами, R⁷ представляет собой C₁-C₁₀ алкилгруппу, в частности метил. Отдельными примерами предпочтительных
5
силанов являются дициклопентил- диметоксисилан, трет-гексилтриметоксисилан и диизопропилдиметоксисилан. Дициклопентилдиметоксисилан является особенно предпочтительным.

Внешний донор используют в таком количестве, чтобы получить мольное отношение
10
алюмоорганического соединения к указанному внешнему электронодонорному соединению от 0,1 до 500, предпочтительно от 1 до 300 и более предпочтительно от 3 до 100.

Способ полимеризации может быть осуществлен по известной технологии, например, суспензионной полимеризацией с использованием в качестве разбавителя инертного углеводородного растворителя или полимеризацией в массе с использованием жидкого мономера (например, пропилена) в качестве реакционной среды. Кроме того, можно
15
осуществить способ полимеризации в газовой фазе, работая в одном или более реакторов с псевдооживленным или механически перемешиваемым слоем.

Полимеризацию обычно проводят при температуре от 20 до 120°C, предпочтительно от 40 до 80°C. Когда полимеризацию проводят в газовой фазе, рабочее давление обычно
20
находится в интервале от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно от 1 до 6 МПа. Для полимеризации в массе рабочее давление обычно находится в интервале от 1 до 8 МПа, предпочтительно от 1,5 до 5 МПа.

Ничего, в частности, не стоит, что указанный широкий интервал значений молекулярно-массового распределения получается в единственной стадии полимеризации, т.е. с по
25
существом мономодальным распределением, что позволяет избежать любой проблемы, обусловленной неомогенностью полимерного продукта.

Согласно предпочтительному способу полимеризации полимеры настоящего изобретения могут быть получены способом газофазной полимеризации, проведенной, по
30
меньшей мере, в двух соединенных полимеризационных зонах. Указанный вид способа показан в Европейской заявке на патент 782587.

Подробно вышеуказанный способ содержит подачу одного или более мономера (мономеров) в указанные полимеризационные зоны в присутствии катализатора в
35
реакционных условиях и собирание полимерного продукта из указанных полимеризационных зон. В указанном способе поток растущих полимерных частиц идет вверх через одну (первую) из указанных полимеризационных зон (стояк) в условиях быстрого псевдооживления, выходит из указанного стояка и поступает в другую (вторую) полимеризационную зону (сливную трубу), через которую они стекают вниз в желаемую форму под действием силы тяжести, выходят из указанной сливной трубы и повторно входят в стояк, таким образом, устанавливая циркуляцию полимера между стояком и сливной трубой.

В сливной трубе достигаются высокие значения плотности твердого вещества, что обеспечивает объемную плотность полимера. Положительный прирост давления может
40
быть, таким образом, получен в направлении потока, так что становится возможным повторно ввести полимер в стояк без помощи специального механического устройства. Таким образом, устанавливается "замкнутая контурная" циркуляция, которая определяется
45
уравновешенностью давлений между двумя полимеризационными зонами и потерей напора, вводимого в систему.

Обычно условия быстрого псевдооживления в стояке устанавливаются при подаче газовой смеси, содержащей рассматриваемые мономеры, в указанный стояк. Предпочтительно, подачу газовой смеси осуществляют ниже точки повторного введения
50
полимера в указанный стояк при использовании (где подходит) газораспределительного устройства. Скорость транспортирования газа в стояк является выше скорости транспортирования в рабочих условиях, предпочтительно от 2 до 15 м/с.

Обычно полимер и газообразная смесь, выходящие из стояка, транспортируются в зону

разделения твердое вещество/газ. Разделение твердое вещество/газ может осуществляться с использованием традиционного сепараторного устройства. Из зоны разделения полимер поступает в сливную трубу. Газообразную смесь, выходящую из зоны разделения, сжимают, охлаждают и транспортируют (если подходит) с введением свежих

5 мономеров и/или регуляторов молекулярной массы в стояк. Транспортирование может осуществляться с помощью линии рециклирования газообразной смеси.

Контроль циркулирования полимера между двумя полимеризационными зонами может осуществляться измерением количества полимера, выходящего из выпуска, с использованием устройства, подходящего для контроля потока твердого вещества, такого

10 как механические клапаны.

Рабочие параметры, такие как температура, являются такими, как используются в способе газовой полимеризации олефинов, например, в интервале 50-120°C.

Способ может осуществляться при рабочих давлениях в интервале 0,5-10 МПа, предпочтительно 1,5-6 МПа.

15 Преимущественно один или более инертных газов поддерживаются в полимеризационных зонах в таких количествах, что сумма парциального давления инертных газов составляет, предпочтительно, 5-80% общего давления газов. Инертным газом может быть, например, азот или пропан.

Различные катализаторы подают в стояк в любой точке указанного стояка. Однако их

20 могут также подавать в любой точке сливной трубы. Катализатор может быть в любом физическом состоянии, поэтому катализаторы могут использоваться либо в твердом, либо в жидком состоянии.

Обычные добавки, такие как стабилизаторы и пигменты, также могут вводиться в полимеры и композиции настоящего изобретения.

25 Как указано выше, пропиленовые полимеры согласно настоящему изобретению являются особенно подходящими для получения пленок и листов, в частности двухосноориентированных пленок и листов.

Другой вариант настоящего изобретения предусматривает ламинированные изделия, в частности пленки и листы, имеющие улучшенные растяжимость и барьерные свойства, в

30 частности влагонепроницаемые свойства. Указанные изделия получают из полимерных композиций, содержащих вышеуказанные полимеры и твердую смолу, такую как полимеры коксового газа, крекированного лигроина, газойля и терпенового масла и терпеновая смола. Терпеновые соединения являются предпочтительными. Твердая смола находится обычно в количестве от 0,5 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 15 мас.%, по

35 отношению ко всей композиции.

Ламинированные изделия, т.е. пленки и листы, настоящего изобретения могут быть многослойными, и, по меньшей мере, один слой содержит вышеуказанные пропиленовые полимеры или композиции.

Ламинированные изделия, т.е. пленки и листы, настоящего изобретения получают из

40 вышеуказанных пропиленовых полимеров и композиций при использовании хорошо известных способов получения полиолефиновых пленок/листов.

Следующие примеры приводятся для того, чтобы иллюстрировать, но не ограничивать настоящее изобретение.

Определение характеристик

Испытание на экстрагируемость электронодонорных (ED) соединений

А. Получение твердого каталитического компонента

В 500-мл четырехгорлую круглую колбу, продутую азотом, вводят при 0°C 250 мл TiCl_4 . При перемешивании вводят 10,0 г микросфероидального $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 2 USP 4399054, но при работе при 3000

50 об/мин вместо 10000 об/мин). Также вводят 4,4 ммоль выбранного электронодонорного соединения.

Температуру повышают до 100°C и поддерживают при указанной температуре в течение 120 мин. Затем перемешивание прерывают, позволяют осесть твердому продукту и

сливают сифоном надосадочную жидкость.

Добавляют 250 мл свежего TiCl_4 . Смесь взаимодействует при 120°C в течение 60 мин, и затем сливают сифоном надосадочную жидкость. Твердое вещество (А) промывают шесть раз безводным гексаном (100 мл каждый раз) при 60°C , сушат в вакууме и анализируют с количественным определением Mg и электронодонорного соединения. Затем определяют мольное соотношение электронодонорного соединения и Mg (соотношение А).

В. Обработка твердого вещества (А)

В 250-мл стеклянный реактор, оборудованный рубашкой, с механической мешалкой и фильтрационной перегородкой вводят в азотной атмосфере 190 мл безводного н-гексана, 19 ммоль AlEt_3 и 2 г каталитического компонента, полученного, как описано в разделе А. Смесь нагревают при 60°C в течение 1 ч при перемешивании (скорость перемешивания 400 об/мин). После указанного времени смесь фильтруют, промывают четыре раза н-гексаном при 60°C и, наконец, сушат в вакууме в течение 4 ч при 30°C . Твердое вещество затем анализируют с количественным определением Mg и электронодонорного соединения. Затем определяют мольное соотношение электронодонорного соединения и Mg (соотношение В).

Экструдированность электронодонорного соединения рассчитывают согласно следующей формуле:

% экстрагированного электронодонорного соединения = (соотношение А - соотношение В)/соотношение А

Микроструктурный анализ полимера

50 мг каждой фракции, нерастворимой в ксилоле, растворяют в 0,5 мл $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

^{13}C -ЯМР-спектры снимают на приборе Bruker DPX-400 (100,61 МГц, 90° импульс, 12 с запаздывание между импульсами). Около 3000 переменных хранится для каждого спектра; пик пентад mmmm (21,8 м.д.) используется для сравнения.

Микроструктурный анализ выполняют, как описано в литературе (*Polymer*, 1984, 25, 1640, by Inoue Y. et al. и *Polymer*, 1994, 35, 339, by Chujo R. et al.).

Определение фракции, нерастворимой в ксилоле (X.I.)

2,5 г полимера растворяют в 250 мл ортоксилола при перемешивании при 135°C в течение 30 мин, затем раствор охлаждают до 25°C и через 30 мин отфильтровывают нерастворенный полимер. Полученный раствор выпаривают в токе азота, и остаток сушат и взвешивают с определением процентного содержания растворимого полимера, а затем по разности - % НПК.

Метод TREF

Фракционирование полимера методом TREF выполняют при растворении 1 г пропиленового полимера в ортоксилоле при 135°C и медленном охлаждении (20 ч) до 25°C в колонне, загруженной стеклянными шариками. Элюирование ортоксилолом (600 мл/ч) сначала проводят при 25°C в течение 1 ч с получением ксилолрастворимой фракции. Температуру колонны затем повышают от 25 до 95°C со скоростью $0,7^\circ\text{C}/\text{мин}$ без элюирования и температуру выдерживают при 95°C в течение 2 ч перед элюированием при данной температуре в течение 1 ч с выходом единственной фракции. Наконец, элюирование продолжают при повышении температуры от 95 до 120°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{ч}$, с собиранием отдельных фракций при температурных интервалах в 1°C . Согласно настоящему изобретению содержание стереоблока рассматривается как общая масса фракций, нерастворимых в ксилоле при 25°C , которые элюируются при температуре ниже 100°C , по отношению к общей массе полимера.

Показатель текучести расплава (MFR)

Определяется согласно стандарту ISO 1133 (230°C , 2,16 кг).

Молекулярная масса ($\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ и $\bar{M}_z$),

Определяется методом гелепроникающей хроматографии (GPC) в 1,2,4-

трихлорбензоле.

Определение индекса полидисперсности (P.I.)

Данное свойство строго связано с молекулярно-массовым распределением полимера при исследовании. В частности, оно обратно пропорционально сопротивлению ползучести полимера в расплавленном состоянии. Указанное сопротивление, названное модульным разделением при низком значении модуля (500 Па), определяется при температуре 200°C при использовании пластометра с параллельными пластинами модели RMS-800, поставляемого фирмой RHEOMETRICS (США), работающего с частотой колебаний, которая увеличивается от 0,1 до 100 рад/с. Из значения модульного разделения можно вывести ИП с помощью уравнения:

$$\text{ИП} = 54,6 \times (\text{модульное разделение})^{-1,76},$$

в котором модульное разделение определяется как:

модульное разделение = частота при $G' = 500$ Па / частота при $G'' = 500$ Па,

где G' представляет собой модуль накопления, и G'' представляет собой модуль потерь.

Модуль упругости при изгибе

Определяется согласно стандарту ISO, метод 178.

Ударная прочность по Изоду

Определяется согласно стандарту ISO, метод 180/1A.

Примеры 1 и 2

Получение твердого каталитического компонента

В 500-мл четырехгорлую круглую колбу, продутую азотом, вводят при 0°C 250 мл TiCl_4 . При перемешивании вводят 10,0 г микросфероидального $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (полученного в соответствии с методикой, описанной в примере 2 USP 4399054, но при работе при 3000 об/мин вместо 10000 об/мин). В качестве внутренних электронодоноров также вводят предварительно приготовленную смесь диизобутилфталата (DIBP) и смесь как рацемической формы, так и мезоформы диэтил-2,3-(диизопропил)сукцината (DIBIPS). Содержание внутреннего электронодонора в твердом каталитическом компоненте показано в таблице 1.

Температуру повышают до 100°C и поддерживают в течение 120 мин. Затем перемешивание прерывают, позволяют осадиться твердому продукту и сливают сифоном надосадочную жидкость.

Добавляют 250 мл свежего TiCl_4 . Смесь взаимодействует при 120°C в течение 60 мин, и затем сливают сифоном надосадочную жидкость. Твердое вещество промывают шесть раз безводным гексаном (100 мл каждый раз) при 60°C.

Полимеризация

В 4-л автоклав, продутый током азота при 70°C в течение одного часа, вводят в токе пропилена при 30°C 75 мл безводного гексана, содержащего 7 ммоль AlEt_3 , дициклопентилдиметоксисилан в качестве внешнего электронодонорного соединения (количество указано в таблице 1) и твердый каталитический компонент. Автоклав закрывают, вводят 1,5 нл водорода и затем при перемешивании подают 1,2 кг жидкого пропилена. Температура повышается до 70°C в течение пяти минут, и полимеризация проводится при данной температуре в течение двух часов. Непрореагировавший пропилен сбрасывают, полимер извлекают и сушат при 70°C в вакууме в течение трех часов и затем взвешивают и фракционируют ортоксилолом с определением количества фракции, нерастворимой в ксилоле (X.I.) при 25°C, и его микроструктуры. Условия полимеризации представлены в таблице 1.

Пример 3

Повторяют пример 1, за исключением того, что для полимеризации используют смесь 70 мас.% дициклопентилдиметоксисилана и 30 мас.% циклогексилметилдиметоксисилана в качестве внешнего электронодонорного соединения.

Условия полимеризации представлены в таблице 1.

Пример 4

Повторяют пример 1, за исключением того, что аддукт $MgCl_2$ с этанолом деалкоголируют, как описано в примере 1 Европейской заявки на патент 728769.

Условия полимеризации представлены в таблице 1.

Сравнительный пример 1 (1с)

5 Получение твердого каталитического компонента

Твердый каталитический компонент получают согласно вышеуказанному примеру 1, за исключением того, что он содержит простой диэфир, а именно 9,9-бис(метоксиметил)флуорен, в качестве внутреннего электронодонорного соединения вместо производных фталата и сукцината.

10 Содержание внутреннего донора в твердом каталитическом компоненте показано в таблице 1.

Полимеризация

Полимеризацию проводят непрерывно в последовательном ряду из двух реакторов, оборудованных устройствами для транспортирования продукта, идущего из
15 непосредственно предшествующего реактора в непосредственно следующий реактор.

В газовой фазе водород и мономер непрерывно анализируются и подаются таким образом, что требуемая концентрация поддерживается постоянной.

Смесь триэтилалюминиевого активатора и дициклопентилдиметоксисилана в качестве внешнего электронодонорного соединения контактирует с твердым каталитическим
20 компонентом в контейнере при 40°C в течение 13 мин.

Катализатор затем переносят в реактор, содержащий избыток жидкого пропилена, и проводят его форполимеризацию при 20°C в течение периода времени приблизительно от 1,5 до 2 мин.

25 Форполимер затем транспортируют в другой реактор, где имеет место полимеризация в газовой фазе с образованием фракции (A).

Продукт из вышеуказанного реактора подают во второй реактор в газовой фазе с образованием фракции (B).

Условия полимеризации представлены в таблице 1.

30

Таблица 1					
Пример		1	2	3	4 1с
Внутренний электронодонор	Содержание DIBIPS, мас.%	4,54	6,79	6,79	4,63 0
	Содержание DIBP, мас.%	12,8	11,68	11,68	6,63 0
	Содержание простого диэфира, мас.%	0	0	0	0 16,4
Мольное соотношение DIBIPS/DIBP		0,35	0,63	0,63	0,75 0
Подача твердого каталитического компонента, г/ч		8,2	7	6,6	6 -
AlEt ₃ /твердый каталитический компонент, г/г		10	13	14	13 6,1
Массовое соотношение AlEt ₃ /внешний донор		30	15	4	8 5,8
Температура полимеризации, °C		70	70	70	75 70

35

40 Физические и механические свойства полимеров из примеров 1-4 и из сравнительного примера 1 представлены в таблице 2. Механические свойства определены на образцах, полученных литьем под давлением. Пластины из примеров и из сравнительного примера растягивают при температурах, изменяющихся от 140 до 155°C с шагом 5°C.

45

Таблица 2					
Пример	1	2	3	4	1с
mmmm, %	>98	98,52	>98	98,61	98,43
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	9,2	9,6	8,7	-	-
$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	4,2	4,1	4,8	-	-
Температура главного пика элюирования, °C	-	114	-	117	113
Содержание стереоблока до 95°C, мас.%	-	5,2	-	-	6,4
Содержание стереоблока до 98°C, мас.%	-	5,2	-	6,2	6,2
Фракция, элюированная до 94°C, %	-	-	-	4,6	4,1
MFR, г/10 мин	3,5	3,5	2,6	2,6	3,5
Фракция, растворимая в ксилоле, мас.%	1,7	1,6	1,4	1,5	1,3
Индекс полидисперсности	4,8	5	4,9	4,6	5,5

50

Температура плавления, °C	163	163	163	165,7	162
Механические свойства полимера					
Модуль упругости при изгибе, МПа	1725	1770	1850	1780-1940	1810-1885
Ударная прочность по Изоду при 23°C, кДж/м ²	4,5	4,6	6	5,1	4,6

Пример 5 и сравнительный пример 2 (2с)

Полимер из примера 4 и из сравнительного примера 1 перерабатывают на пилотной линии Stenter получения двухосноориентированной полипропиленовой пленки с получением 20 мкм плоской двухосноориентированной пленки. Полимеры экструдированы через щелевую экструзионную головку в виде листа, который охлаждают в контролируемых условиях на установке отлива. После выхода с установки отлива лист повторно нагревают до соответствующей температуры и затем растягивают 4×1,1 в продольном направлении при пропускании пленки через систему нагретых валков, вращающихся с различными скоростями. Растяжение в поперечном направлении осуществляется последовательно непрерывно тянущей рамой, которая заключена в печь с горячим воздухом. Пленка предварительно нагревается в указанной печи (температуры предварительного нагрева - как указано в таблице) и затем растягивается 8 раз в поперечном направлении системой смонтированных на цепи зажимов, движущихся по расходящейся рельсовой системе. После растяжения пленку отжигают и обрабатывают коронным разрядом. Боковые кромки удаляют и наконец пленку сматывают в рулон. Скорость линии составляет 70 м/мин.

Таблица 3		
Пример 3	5	2с
Минимальная температура печи предварительной обработки, °C	162	164
Оптимальная температура печи предварительной обработки, °C	174	174
Отклонение на пленке 20 мкм толщины, мкм	1-2	0,5-3

Пример 5 показывает, что на основании значения отклонения пленка согласно настоящему изобретению имеет более равномерную толщину, чем пленка сравнительного примера. Также показано, что полимер может быть растянут при более низкой температуре печи предварительного нагревания с получением еще приемлемой пленки по сравнению с полимером сравнительного примера 2, что означает, что полимер согласно настоящему изобретению является легче перерабатываемым по сравнению со сравнительным полимером.

Примеры 6-8 и сравнительный пример 3 (3с)

Композиции примеров 1-3 и сравнительного примера 1 формуют прессованием в 1,0 мм пластины и затем двухосно ориентируют на длинной растягивающей раме ТМ (Tenter Frame). Растяжение имеет место одновременно с фиксированной степенью растяжения в 7 раз в продольном направлении и в 7 раз в поперечном направлении.

Конечная толщина двухосноориентированной пленки составляет 20 мкм.

Пленочные свойства определяют на образцах ориентированной пленки, растянутой при оптимальной температуре растяжения, что соответствует 0% неудачного испытания 5 пластин при каждой температуре.

Свойства пленок показаны в таблице 4.

Таблица 4 (двухосноориентированные пленки от растягивающей рамы)				
Пример 3	6	7	8	3с
Удлинение при разрыве, %	26	28	28	21
Растягивающее напряжение при разрушении, МПа	140	145	146	135
Модуль упругости при растяжении, МПа	2970	2730	2955	3180

Пленки согласно настоящему изобретению показывают более высокое удлинение при разрыве и более высокое растягивающее напряжение при разрушении по отношению к сравнительной пленке.

Формула изобретения

1. Пленка или лист, выполненные из пропиленового полимера, имеющего следующие

характеристики:

- 1) содержание изотактических пентад, измеренное методом ЯМР, выше 98%;
- 2) молекулярно-массовое распределение, выраженное как $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, от 6 до 11; и
- 3) значение отношения $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ равно или ниже 5,5.

2. Пленка или лист по п.1, где пропиленовый полимер является пропиленовым гомополимером.

3. Пленка или лист по п.1, где пропиленовый полимер имеет содержание стереоблока 10% или ниже, измеренное при до 98°C методом TREF.

4. Пленка или лист по п.1, где пропиленовый полимер имеет значение $\overline{M}_z / \overline{M}_w$, равное или ниже 5.

5. Пленка или лист по п.1, где пропиленовый полимер имеет температуру плавления 164°C или выше.

6. Пленка или лист по одному из пп.1-5, включающие дополнительно твердую смолу.

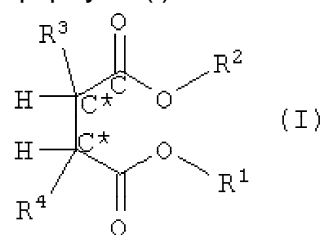
7. Многослойное ламинированное изделие, содержащее пленку или лист по любому из пп.1-6.

8. Способ получения пропиленового полимера, имеющего следующие характеристики:

- 1) содержание изотактических пентад, измеренное методом ЯМР, выше 98%;
- 2) молекулярно-массовое распределение, выраженное как $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, от 6 до 11; и
- 3) значение отношения $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ равно или ниже 5,5,

включающий только одну стадию полимеризации, проводимую в присутствии катализатора Циглера-Натта, содержащего твердый каталитический компонент, содержащий Mg, Ti, галоген и, по меньшей мере, два электронодонорных соединения, причем указанный каталитический компонент характеризуется тем, что, по меньшей мере, одно из электронодонорных соединений, которое присутствует в количестве от 15 до 50 мол.% по отношению к общему количеству доноров, выбрано из сложных эфиров янтарных кислот, которые являются неэкстрагируемыми в условиях, описанных в описании, более, чем на 20 мол.%, а, по меньшей мере, другое электронодонорное соединение, является экстрагируемым в тех же условиях более, чем на 30 мол.%; металлоорганическое соединение; внешнее электронодонорное соединение, выбранное из дициклопентилдиметоксисилана, третгексилтриметоксисилана и диизопропилдиметоксисилана.

9. Способ по п.8, в котором сложные эфиры янтарных кислот выбраны из сукцинатов формулы (I) ниже



в которой радикалы R_1 и R_2 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой C_1 - C_{20} линейную или разветвленную алкил-, алкенил-, циклоалкил-, арил-, арилалкил- или алкиларилгруппу, возможно содержащую гетероатомы; радикалы R_3 и R_4 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой C_1 - C_{20} алкил-, циклоалкил-, арил-, арилалкил- или алкиларилгруппу, возможно содержащую гетероатомы, при условии, что, по меньшей мере, один из них является разветвленным алкилом, причем указанные соединения являются по отношению к двум асимметричным углеродным атомам, идентифицированным в структуре формулы (I), стереоизомерами типа (S,R) или (R,S), которые присутствуют в чистых формах или в смесях.