



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004119431/04, 22.11.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.11.2002

(30) Конвенционный приоритет:
27.11.2001 (пп.1-6) EP 01128193.8

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2006

(45) Опубликовано: 10.04.2007 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 00/11076 A1, 02.03.2000. WO
01/19915 A1, 22.03.2001. WO 00/39238 A1,
06.07.2000. RU 2141487 C1, 20.11.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
28.06.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 02/13145 (22.11.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/046021 (05.06.2003)

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):

ПЕЛЛИКОНИ Антео (IT),
ЛОНАРДО Анджело (IT),
МЕЙ Габриеле (IT)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ С.П.А. (IT)

(54) ПРОЗРАЧНАЯ И ГИБКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПРОПИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИЗДЕЛИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ ИЗ НЕЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится как к термопластичной эластомерной композиции пропиленовых полимеров, так и к изделиям, полученным из нее литьем под давлением. Композиция имеет значение скорости течения расплава MFR (2), определенное в соответствии со способом ISO method 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в диапазоне от 3 до 30 г/10 мин, и содержит А) от 50 до 90 мас.% одного или нескольких пропиленовых, имеющих содержание фракции, нерастворимой в ксилоле при комнатной температуре, не менее чем 85 мас.%, выбираемых из группы, состоящей из статистических сополимеров пропилена и этилена, содержащих от 1 до 7 мас.% этилена, сополимеров пропилена-С₄-С₈ α-олефина, содержащих 2-10

мас.% С₄-С₈ α-олефинов, сополимеров пропилена, этилена и С₄-С₈ α-олефина, содержащих 0,5-5 мас.% этилена и 2-6 мас.% С₄-С₈ α-олефинов и В) 10-50% сополимера пропилена, содержащего от 8 до 40 мас.% этилена и необязательно 1-10 мас.% С₄-С₈, α-олефина. При этом упомянутое значение скорости течения расплава композиции MFR (2) получают путем проведения деструкции композиции-предшественника, содержащей те же самые сополимеры А) и В) в упомянутых выше пропорциях, но отличающейся значением скорости течения расплава MFR (1) в диапазоне от 0,1 до 5 г/10 мин, при соотношении MFR (2) и MPR (1)) в диапазоне от 1,5 до 20. Полученные из композиции изделия отличаются хорошей гибкостью, хорошим сопротивлением ударным нагрузкам даже при низкой температуре, хорошими оптическими

свойствами, в частности прозрачностью, и низким уровнем выделения химических соединений, т.е.

пригодны для использования в контакте с пищевыми продуктами. 3 н. и 3 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 2 9 6 7 7 2 C 2

RU 2 2 9 6 7 7 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 8/50 (2006.01)*C08L 23/10* (2006.01)*C08L 23/16* (2006.01)*C08J 5/18* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004119431/04, 22.11.2002**(24) Effective date for property rights: **22.11.2002**(30) Priority:
27.11.2001 (cl.1-6) EP 01128193.8(43) Application published: **27.02.2006**(45) Date of publication: **10.04.2007 Bull. 10**(85) Commencement of national phase: **28.06.2004**(86) PCT application:
EP 02/13145 (22.11.2002)(87) PCT publication:
WO 03/046021 (05.06.2003)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):

**PELLIKONI Anteo (IT),
LONARDO Andzhelo (IT),
MEJ Gabriele (IT)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.P.A. (IT)(54) **CLEAR AND FLEXIBLE PROPYLENE POLYMER COMPOSITION OF AND ARTICLE OBTAINED THEREFROM**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention relates to thermoplastic elastomer composition of propylene polymers and to articles obtained therefrom by means of injection casting technique. Composition is characterized by melt flow rate value (MFR 2) as measured according ISO method 1133 at 230°C under loading 2.16 kg within a range of 3 to 30 g/10 min and contains: (A) 50 to 90 wt % one or several propylene polymers including at least 85 wt % of fraction insoluble in xylene at room temperature and selected from group consisting of random propylene-ethylene copolymers with 1-7 wt % ethylene, propylene/C₄-C₈- α -olefin copolymer with 2-10 wt % C₄-C₈- α -olefins, propylene-ethylene/C₄-C₈- α -olefin copolymers with 0.5-5 wt

% ethylene and 2-6 wt % C₄-C₈- α -olefins; and (B) 10-50% propylene copolymer containing 8-40 wt % ethylene and optionally 1-10 wt % C₄-C₈- α -olefins. Above-mentioned melt flow rate value MFR 2 for composition is obtained by way of destroying composition precursor containing the same A and B copolymers in above-mentioned proportions but differing in melt flow rate value (MFR 1), which ranges from 0.1 to 5 g/10 min. while MFR 2/MFR 1 ratio varies between 1.5 and 20. Articles made from the composition are characterized by good flexibility, good resistance against impact loads even at low temperatures, good optical properties, in particular opacity, and low level of chemicals emission.

EFFECT: improved consumer's properties of articles obtained from composition.

6 cl, 2 tbl, 8 ex

Настоящее изобретение относится как к термопластичным эластомерным композициям пропиленовых полимеров, так и к изделиям, полученным из них.

Композиции, описанные далее в настоящем документе, в особенности пригодны для изготовления пленок и изделий, получаемых по методу литья под давлением. В частности, упомянутые изделия отличаются хорошей гибкостью, хорошим сопротивлением ударным нагрузкам даже при низкой температуре, хорошими оптическими свойствами, в частности прозрачностью, и низким уровнем выделения химических соединений. Таким образом, упомянутые изделия в особенности пригодны для использования в контакте с пищевыми продуктами.

Из предшествующего уровня техники хорошо известно, что для получения мягких сополимеров желательное высокое содержание фракции, растворимой в ксилоле. Однако высокие значения содержания фракции, растворимой в ксилоле, в результате становятся причиной появления больших количеств фракций, экстрагируемых гексаном, так что мягкий сополимер в результате становится неподходящим для использования в сфере упаковки продуктов питания. Преимущество композиций настоящего изобретения заключается в том, что им присущи низкие значения содержания фракций, экстрагируемых в гексане, при относительно высоких значениях содержания фракции, растворимой в ксилоле.

Поэтому композициям настоящего изобретения свойственен в особенности ценный баланс содержаний фракции, растворимой в ксилоле, и фракции, экстрагируемой в гексане. Композиции при желаемой текучести отличаются низкими значениями модуля упругости при изгибе, а также низким содержанием фракций, экстрагируемых в гексане.

Таким образом, настоящее изобретение предлагает композиции пропиленовых полимеров, отличающиеся значением скорости течения расплава (MFR) в диапазоне от 3 до 30 г/10 мин, предпочтительно от 3 до 20 г/10 мин, наиболее предпочтительно от 3 до 15 г/10 мин, содержащие (в массовых процентах):

А) от 50 до 90%, предпочтительно от 60 до 85% одного или нескольких пропиленовых сополимеров, имеющих содержание фракции, нерастворимой в ксилоле при комнатной температуре (приблизительно 23°C), не менее чем 85%, предпочтительно не менее чем 90%, выбираемых из группы, состоящей из (A1) статистических сополимеров пропилена с этиленом, содержащих от 1 до 7%, предпочтительно от 1,5 до 6% этилена; (A2) сополимеров пропилена с одним или несколькими C₄-C₈ α-олефинами, содержащих 2-10% C₄-C₈ α-олефинов; (A3) сополимеров пропилена с этиленом и одним либо несколькими C₄-C₈ α-олефинами, содержащих 0,5-5% этилена и 2-6% C₄-C₈ α-олефинов; и

В) от 10 до 50%, предпочтительно от 15 до 40% сополимера пропилена, содержащего от 8 до 40%, предпочтительно от 8 до 30%, наиболее предпочтительно от 10 до 28% этилена и необязательно 1-10% C₄-C₈ α-олефина;

при этом упомянутое значение MFR (MFR (2)) получают в результате проведения деструкции композиции-предшественника, содержащей те же самые сополимеры (А) и (В) в упомянутых выше пропорциях, но имеющей значение MFR (MFR (1)) в диапазоне от 0,1 до 5 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 4 г/10 мин, при соотношении MFR (2) и MFR (1) в диапазоне от 1,5 до 20, предпочтительно от 2 до 15.

Из приведенных выше определений очевидно, что термин «сополимер» включает полимеры, содержащие более одного типа сомономеров.

C₄-C₁₀ α-олефины, которые могут присутствовать в упомянутом пропиленовом полимере или полимерной композиции в качестве сомономеров, описываются формулой CH₂=CHR, где R представляет собой алкильный радикал, линейный или разветвленный, имеющий 2-8 атомов углерода, или арильный радикал, такой, как C₆-C₁₀ арильный радикал (в частности, фенильный). Примерами упомянутых C₄-C₁₀ α-олефинов являются 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен и 1-октен. В особенности предпочтителен 1-бутен.

Как уже упоминалось выше, у полимерных композиций-предшественников, получаемых в процессе полимеризации, значение MFR находится в диапазоне от 0,1 до 5 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 4 при измерении в соответствии со способом ISO method 1133 (230°C, 2,16 кг). Для того, чтобы получить требуемые значения MFR, измеренные в

соответствии с упомянутым способом, упомянутые композиции после этого подвергают обработке, приводящей к химической деструкции полимерных цепей (легкий крекинг), в соответствии со способами, хорошо известными на современном уровне техники.

Химическую деструкцию полимера проводят в присутствии свободно-радикальных

5 инициаторов, таких, как пероксиды. Примерами инициаторов - радикалов, которые можно использовать для данной цели, являются 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилпероксид)гексан и дикумилпероксид.

Обработку, приводящую к деструкции, проводят при использовании подходящих количеств свободно-радикальных инициаторов, и предпочтительно она происходит в инертной атмосфере, такой, как азотная. Для реализации данного способа можно воспользоваться способами, аппаратурой и рабочими условиями, известными на современном уровне техники.

Наиболее предпочтительные композиции пропиленовых полимеров настоящего изобретения содержат от более 60 до 85% (мас.) сополимера (А) и от 15 до менее 40% (мас.) сополимера (В).

Упомянутые композиции пропиленовых полимеров обычно характеризуются модулем упругости при изгибе, меньшим, чем 500 МПа, предпочтительно меньшим, чем 450 МПа, наиболее предпочтительно меньшим, чем 400 МПа.

В композиции пропиленового полимера настоящего изобретения содержание фракции, экстрагируемой в гексане, предпочтительно меньше 5,5% (мас.), в частности меньше 4,5% (мас.) в соответствии со способом, описанным далее в настоящем документе.

Содержание фракции, растворимой в ксилоле, в композициях пропиленовых полимеров, соответствующих настоящему изобретению, предпочтительно находится в диапазоне от 18 до 45% (мас.), наиболее предпочтительно от 22 до 35% (мас.). Содержание этилена в упомянутой фракции предпочтительно варьируется в диапазоне от 18 до 30% (мас.), более предпочтительно от 20 до 38% (мас.), при этом наиболее предпочтительным диапазоном является диапазон от 20 до 25% (мас.).

Обычно массовое соотношение между содержанием фракции, растворимой в ксилоле, и содержанием фракции, экстрагируемой гексаном, превышает 4.

Композиции пропиленовых полимеров настоящего изобретения обычно характеризуются величиной мутности менее 20%, предпочтительно менее 18% при измерении для пленок либо пластинок в соответствии со способом, описанным далее в настоящем документе.

Кроме этого, настоящее изобретение также относится к эффективному и недорогому способу получения упомянутых композиций пропиленовых полимеров. Способ включает следующие стадии:

1) получение ранее упомянутой композиции-предшественника в результате полимеризации мономеров, по меньшей мере, в две последовательные стадии, где сополимеры (А) и (В) получают на независимых последовательных стадиях, проводя реакцию на каждой стадии в присутствии полимера, полученного на предшествующей стадии, и катализатора, использованного на ней, и дозируя регулятор степени полимеризации (предпочтительно водород) в таких количествах, чтобы получить значение MFR (1) для композиции-предшественника в диапазоне от 0,1 до 5 г/10 мин, предпочтительно от 0,5 до 4 г/10 мин; и

2) деструкция композиции-предшественника, полученной на стадии 1), с тем, чтобы получить значения MFR (2) для конечной композиции в диапазоне от 3 до 20 г/10 мин, предпочтительно от 3 до 15 г/10 мин, при соотношении деструкции, выраженном через соотношение MFR (2) и MFR (1), в диапазоне от 1,5 до 20, предпочтительно от 2 до 15.

Такой предпочтительный способ чрезвычайно удобен, поскольку он позволяет обходиться без отдельного получения компонентов (то есть, сополимеров) композиции-предшественника и отдельного проведения обработок, приводящих к деструкции.

Из предшествующего описания должно быть ясно, что в композиции-предшественнике содержание сомономеров и относительное количество сополимеров (А) и (В) являются теми же самыми, что и в конечной композиции (после деструкции). При обработке,

приводящей к деструкции, имеет место увеличение значения MFR для композиции от MFR (1) до MFR (2), при этом упомянутые значения соотношения между двумя величинами MFR, а именно MFR (2)/MFR (1), находятся в диапазоне от 1,5 до 20, предпочтительно от 2 до 15.

Композиции настоящего изобретения можно получить в результате полимеризации в две

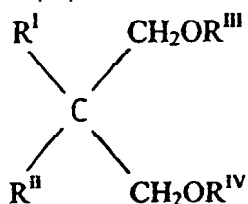
или более стадии полимеризации. Таковую полимеризацию проводят в присутствии стереоспецифических катализаторов Циглера-Натта. Существенным компонентом упомянутых катализаторов является твердый компонент катализатора, содержащий соединение титана, имеющее, по меньшей мере, одну связь титан-галоген, и электронодонорное соединение, при этом оба соединения наносят на галогенид магния в активной форме. Еще одним существенным компонентом (сокатализатором) является алюминийорганическое соединение, такое, как алюминийалкильное соединение.

Необязательно добавляют внешний донор.

Катализаторы, обычно используемые в способе изобретения, дают возможность получить полипропилен со значением уровня нерастворимости в ксилоле при комнатной температуре, превышающим 90%, предпочтительно превышающим 95%.

Катализаторы, обладающие упомянутыми выше характеристиками, хорошо известны в патентной литературе; в особенности полезны катализаторы, описанные в патенте США 4399054 и Европейском патенте 45977. Другие примеры можно найти в патенте США 4472524.

Твердые компоненты катализатора, используемые в упомянутых катализаторах, содержат в качестве доноров электронов (внутренних доноров) соединения, выбираемые из группы, состоящей из простых эфиров, кетонов, лактонов, соединений, содержащих атомы N, P и/или S, и сложных эфиров одно- и двухосновных карбоновых кислот. В особенности подходящими электронодонорными соединениями являются простые 1,3-диэфиры, описываемые формулой:



где R^I и R^{II} являются одинаковыми или различными и представляют собой C₁-C₁₈ алкильные, C₃-C₁₈ циклоалкильные или C₇-C₁₈ арильные радикалы; R^{III} и R^{IV} являются одинаковыми или различными и представляют собой C₁-C₄ алкильные радикалы; или простые 1,3-диэфиры, у которых атом углерода в положении 2 входит в циклическую или полициклическую структуру, образованную из 5, 6, либо 7 атомов углерода, или же 5-n либо 6-n' атомов углерода и, соответственно, n атомов азота и n' гетероатомов, выбираемых из группы, состоящей из N, O, S и Si, где n равен 1 или 2, а n' равен 1, 2 или 3, при этом упомянутая структура содержит две или три ненасыщенности (циклополиенильная структура) и необязательно конденсирована с другими циклическими структурами или же замещена одним или несколькими заместителями, выбираемыми из группы, состоящей из линейных или разветвленных алкильных радикалов, циклоалкильных, арильных, аралкильных, алкарильных радикалов и галогенов, или же конденсирована с другими циклическими структурами и замещена одним или несколькими упомянутыми выше заместителями, которые также могут быть соединены с конденсированными циклическими структурами; при этом один или несколько представителей из упомянутых выше алкильных, циклоалкильных, арильных, аралкильных или алкарильных радикалов и конденсированных циклических структур необязательно содержат один или несколько гетероатомов в качестве заместителей атомов углерода либо водорода, или и тех, и других.

Простые эфиры данного типа описываются в опубликованных Европейских патентных заявках 361493 и 728769. Представительными примерами упомянутых простых диэфиров

являются 2-метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изоамил-1,3-диметоксипропан, 9,9-бис(метоксиметил)флуорен.

Другими подходящими электронодонорными соединениями являются сложные эфиры фталевой кислоты, такие, как диизобутил-, диоктил-, дифенил- и бензилбутилфталат.

Получение упомянутых выше компонентов катализатора проводят в соответствии с различными способами.

Например, аддукт $MgCl_2 \cdot nROH$ (в частности, в виде сфероидальных частиц), где n в общем случае находится в диапазоне от 1 до 3, а ROH представляет собой этанол, бутанол или изобутанол, вводят в реакцию с избытком $TiCl_4$, содержащего электронодонорное соединение. Температура реакции в общем случае находится в диапазоне от 80 до 120°C. После этого твердую фазу выделяют и еще раз вводят в реакцию с $TiCl_4$ в присутствии либо в отсутствие электронодонорного соединения, после чего ее выделяют и промывают аликвотами углеводорода до тех пор, пока не исчезнут все ионы хлора.

В твердом компоненте катализатора соединение титана, в расчете на Ti , в общем случае присутствует в количестве в диапазоне от 0,5 до 10% (мас.). Количество электронодонорного соединения, которое остается фиксированным на твердом компоненте катализатора, в общем случае находится в диапазоне от 5 до 20% (моль.) в расчете на дигалогенид магния.

Соединения титана, которые можно использовать при получении твердого компонента катализатора, представляют собой галогениды и галогеналкоголяты титана. Предпочтительным соединением является тетрахлорид титана.

Реакции, описанные выше, в результате приводят к получению галогенида магния в активной форме. В литературе известны и другие реакции, которые приводят к образованию галогенида магния в активной форме, исходя из соединений магния, отличных от галогенидов, таких, как карбоксилаты магния.

Al -алкильные соединения, используемые в качестве сокатализаторов, включают Al -триалкилы, такие как Al -триэтил, Al -триизобутил, Al -три- n -бутил, и линейные либо циклические Al -алкильные соединения, содержащие два или более атомов Al , соединенных друг с другом при помощи атомов O либо N или же групп SO_4 либо SO_3 .

Al -алкильное соединение в общем случае используют в таком количестве, чтобы соотношение Al/Ti находилось в диапазоне от 1 до 1000.

Электронодонорные соединения, которые можно использовать в качестве внешних доноров, включают сложные эфиры ароматических кислот, такие, как алкилбензоаты, и, в частности, соединения кремния, содержащие, по меньшей мере, одну связь $Si-OR$, где R представляет собой углеводородный радикал.

Примерами соединений кремния являются (трет-бутил) $_2Si(OCH_3)_2$, (циклогексил)(метил) $Si(OCH_3)_2$, (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$ и (фенил) $_2Si(OCH_3)_2$. Желательно также использовать и простые 1,3-диэфиры, описываемые приведенными выше формулами. Если внутренним донором будет один из данных простых диэфиров, внешние доноры можно будет и не использовать.

В частности, даже если многие другие комбинации ранее упомянутых компонентов катализатора могут позволить получить композиции пропиленовых полимеров, соответствующие настоящему изобретению, статистические сополимеры предпочтительно получают при использовании катализаторов, содержащих фталат в качестве внутреннего донора и (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$ в качестве внешнего донора или упомянутые простые 1,3-диэфиры в качестве внутренних доноров.

Как уже говорилось ранее, способ полимеризации можно реализовать в две либо более стадии. Стадии полимеризации предпочтительно последовательные, то есть, первый пропиленовый сополимер, такой, как сополимер (А), и второй сополимер, такой как сополимер (В), получают на независимых последовательных стадиях, проводя реакцию на каждой стадии, за исключением первой стадии, в присутствии полимера, полученного на

предшествующей стадии, и катализатора, использованного на ней. Очевидно, что, если композиция будет содержать дополнительные полимеры, то для их получения станет необходимым добавление дополнительных стадий полимеризации. Упомянутые стадии полимеризации можно проводить в отдельных реакторах либо в одном или нескольких

5 реакторах, где создают градиенты концентраций мономеров и условия проведения полимеризации. Катализатор в общем случае добавляют только на первой стадии, однако его активность такова, что он все еще остается активным и на всех последующих стадиях.

Регулирование молекулярной массы проводят, используя известные регуляторы, в частности водород.

10 В результате надлежащего дозирования на соответствующих стадиях концентрации регулятора степени полимеризации получают описанные ранее значения MFR.

Весь процесс полимеризации, который может быть непрерывным или периодическим, проводят по известным методикам, проводя реакцию в жидкой фазе, в присутствии или в

15 отсутствии инертного разбавителя, в газовой фазе или в соответствии со смешанными газожидкостными методиками.

Время, давление и температура реакции для обеих стадий не являются существенными, однако, лучше всего, если температура будет находиться в диапазоне от 20 до 100°C. Давление может быть атмосферным либо более высоким.

Катализаторы можно предварительно ввести в контакт с небольшим количеством

20 олефинов (форполимеризация).

В соответствии с предпочтительным способом полимеризации композиции настоящего изобретения получают по способу ступенчатой полимеризации, описанной выше, за исключением того, что сополимер (А) получают по способу газофазной полимеризации, реализуемом, по меньшей мере, в двух взаимосвязанных зонах полимеризации.

25 Используемый на первой стадии способ полимеризации с получением сополимера (А) в соответствии с предпочтительным способом проиллюстрирован в заявке EP 782587.

Подробно, упомянутый способ включает подачу в условиях реакции одного или нескольких мономеров в упомянутые зоны полимеризации в присутствии катализатора и отбор полимерного продукта из упомянутых зон полимеризации. В упомянутом способе

30 растущие полимерные частицы перетекают вверх через одну (первую) из упомянутых зон полимеризации (лифт-реактор) в условиях быстрого псевдооживления, покидают упомянутый лифт-реактор и поступают в другую (вторую) зону полимеризации (реактор-осадитель), через которую они перетекают вниз в уплотненной форме под действием силы тяжести, покидают упомянутый реактор-осадитель и повторно поступают в лифт-реактор,

35 таким образом создавая циркуляцию полимера между лифт-реактором и реактором-осадителем.

В реакторе-осадителе достигаются высокие значения плотности твердой фазы, которые приближаются к величине насыпной плотности полимера. Таким образом, вдоль

40 направления течения можно получить положительный прирост давления, так что становится возможным повторное введение полимера в лифт-реактор без помощи специальных механических приспособлений. Таким образом, устанавливается циркуляция в «цикле», которую определяют баланс давлений между двумя зонами полимеризации и потери напора, присутствующие в системе.

Обычно условия быстрого псевдооживления в лифт-реакторе устанавливают в

45 результате подачи в упомянутый лифт-реактор газовой смеси, содержащей соответствующие мономеры. Предпочтительно, подачу газовой смеси проводить ниже точки повторного ввода полимера в упомянутый лифт-реактор при использовании там, где это будет уместно, газораспределительных приспособлений. Скорость транспортирующего газа при подаче в лифт-реактор превышает скорость транспортирования в рабочих

50 условиях, предпочтительно она находится в диапазоне от 2 до 15 м/с.

Обычно полимер и газовую смесь, покидающие лифт-реактор, перепускают в зону разделения твердой/газообразной фаз. Разделение твердой/газообразной фаз можно осуществлять, используя обычные устройства для разделения. Из зоны разделения

полимер поступает в реактор-осадитель. Газообразную смесь, покидающую зону разделения, подвергают сжатию, охлаждают и перепускают, если это будет уместно, при добавлении компенсирующих расход количеств мономеров и/или регуляторов степени полимеризации, в лифт-реактор. Перепускание можно осуществлять при помощи линии отправления на рецикл для газообразной смеси.

Управление циркуляцией полимера между двумя зонами полимеризации можно осуществлять дозированием количества полимера, покидающего реактор-осадитель, используя устройства, подходящие для управления потоком твердых частиц, такие, как механические клапаны.

Рабочие параметры, такие, как температура, такие же, как те, что обычно используют в способе газофазной полимеризации олефинов, например, они находятся в диапазоне от 50 до 120°C.

Данный процесс первой стадии можно проводить при рабочих давлениях в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно от 1,5 до 6 МПа.

В зонах полимеризации выгодно поддерживать присутствие одного или нескольких инертных газов в таких количествах, чтобы сумма парциального давления инертных газов предпочтительно находилась в диапазоне от 5 до 80% от полного давления газов. Инертным газом, например, может быть азот или пропан.

В лифт-реактор в любой точке упомянутого лифт-реактора подают различные катализаторы. Однако их также можно подавать и в любой точке реактора-осадителя. Катализатор может находиться в любом агрегатном состоянии, поэтому возможно использование катализаторов либо в твердом, либо в жидком состоянии.

На второй стадии полимеризации предпочтительного способа обычно получают сополимер (B) по обычно используемым газофазным технологиям с псевдоожженным слоем.

Композиции также можно получить в результате отдельного получения упомянутых сополимеров, проводя реакции с использованием тех же самых катализаторов и по существу при тех же самых условиях проведения полимеризации, что и описанные ранее, (за исключением того, что упомянутые сополимеры будут получать на отдельных стадиях полимеризации) и последующего механического перемешивания упомянутых сополимеров в расплавленном состоянии. Можно использовать обычные смесительные аппараты, такие, как шнековые экструдеры, в частности двухшнековые экструдеры.

Пропиленовые полимеры и композиции пропиленовых полимеров, используемые для изделий настоящего изобретения, также могут содержать добавки, обычно используемые на современном уровне техники, такие, как антиоксиданты, светостабилизаторы, термостабилизаторы, зародышеобразователи, красители и наполнители.

В частности, добавление зародышеобразователей приводит к значительному улучшению важных физико-механических свойств, таких, как модуль упругости при изгибе, теплостойкость (HDT), прочность на растяжение при пределе текучести и прозрачность.

Обычными примерами зародышеобразователей являются п-трет-бутилбензоат и 1,3- и 2,4-добензилиденсорбиты.

Зародышеобразователи предпочтительно добавляют в количестве в диапазоне от 0,05 до 2% (мас.), более предпочтительно от 0,1 до 1% (мас.) в расчете на полную массу.

Добавление неорганических наполнителей, таких, как тальк, карбонат кальция и минеральные волокна, также приводит к улучшению некоторых механических свойств, таких, как модуль упругости при изгибе и HDT. Тальк также может действовать и в качестве зародышеобразователя.

Основной областью применения композиции настоящего изобретения представляет собой область применения отлитых пленок либо листов и контейнеров, полученных по способу литья под давлением. Отлитые пленки или листы и полученные по способу литья под давлением изделия в особенности пригодны для использования при упаковке продуктов питания и для контейнеров для пищи либо напитков.

Отлитые пленки, листы и полученные по способу литья под давлением изделия

настоящего изобретения можно получать по хорошо известным способам.

Пленки настоящего изобретения имеют толщину, которая обычно находится в диапазоне от 10 до 100 мкм, тогда как листы в общем случае имеют толщину, больше либо равную 100 мкм.

5 Отлитые пленки/листы настоящего изобретения могут быть одно- или многослойными пленками/листами. В многослойных пленках/листах, по меньшей мере, основной слой (также называемый «несущим слоем»), который находится в контакте с пищей, содержит композицию пропиленовых полимеров, соответствующую настоящему изобретению. Другой
10 слой (слои) может содержать другие типы полимеров, такие, как кристаллические либо полукристаллические полимеры C_2-C_6 α -олефинов, полиамид и сополимер поли(этилен-винилацетат). Полиэтилен предпочтительно выбирают из ЛПЭНП и ПЭНП. Такие многослойные пленки/листы получают в результате совместного экструдирования индивидуальных пленок/листов, соединяемых при использовании обычных условий технологического процесса.

15 Следующие далее примеры приведены для иллюстрирования настоящего изобретения без целей его ограничения.

Данные, относящиеся к полимерным материалам и пленкам из примеров, получали при использовании методов, приведенных ниже.

20 - Скорость течения расплава: определяли в соответствии с методом ISO method 1133 (230°C, 2,16 кг).

- Растворимость в ксилоле: определяли следующим образом.

В стеклянную колбу, оснащенную холодильником и механической мешалкой, вводили 2,5 г полимера и 250 мл ксилола. Температуру увеличивали в течение 30 минут до температуры кипения растворителя. Полученный таким образом прозрачный раствор
25 выдерживали при температуре кипения при перемешивании еще в течение 30 минут. Затем закрытую колбу выдерживали в течение 30 минут в водяной бане со льдом, а также в течение 30 минут в термостатированной водяной бане при 25°C. Полученную таким образом твердую фазу фильтровали на бумаге для быстрого фильтрования. 100 мл отфильтрованной жидкости выливали в предварительно взвешенный алюминиевый
30 контейнер, который нагревали на нагревательной плитке в потоке азота для удаления растворителя в результате его испарения. После этого контейнер выдерживали в печи при 80°C под вакуумом до тех пор, пока не достигали постоянной массы. Затем рассчитывали массовый процент полимера, растворимого в ксилоле при комнатной температуре. Массовый процент полимера, нерастворимого в ксилоле при комнатной
35 температуре, рассматривали в качестве индекса изотактичности полимера. Данная величина по существу соответствует индексу изотактичности, определенному в результате экстрагирования в кипящем н-гептане, который по определению представляет собой индекс изотактичности полипропилена.

40 - Характеристическую вязкость (IV): определяли в тетрагидронафталине при 135°C.

- Содержание фракции, экстрагируемой в гексане, для пленки или пластинки: определяли в соответствии с методом FDA 177, 1520 в результате суспендирования образца композиции в избытке гексана. Образец представлял собой пленку или пластинку с толщиной 100 мкм. Пленку получали в результате экструдирования. Пластинку получали в результате прямого прессования. Суспензию помещали в автоклав при 50°C на 2 часа.
45 После этого гексан удаляли в результате его испарения, а высушенный остаток взвешивали.

- Температуру плавления, энтальпию плавления и температуру кристаллизации: определяли при помощи ДСК, изменяя температуру на 20°C в минуту.

50 - Содержание этилена: определяли по методу ИК-спектроскопии.

- Температуру перехода от пластического состояния к хрупкому разрушению: определяли в соответствии с внутренним методом от компании Basell MTM 17324, который может быть предоставлен по запросу.

- Модуль упругости при изгибе: определяли в соответствии с методом ISO 178.

- Напряжение пластического течения и разрушающее напряжение: определяли в соответствии с методом ISO 527.

- Относительное удлинение при пределе текучести и относительное удлинение при разрыве: определяли в соответствии с методом ASTM D-882.

5 - Ударную вязкость по Изоду: определяли в соответствии с методом ISO 180.

- Мутность пленки: определяли в соответствии с методом ASTM method D 1003/61.

- Энергию разрушения при - 20°C: определяли в соответствии с внутренним методом от компании Basell MTM 17324, который может быть предоставлен по запросу.

- Блеск пленки: определяли в соответствии с методом ASTM 523/89.

10 Примеры 1-3

В следующих далее примерах композицию-предшественника получали путем полимеризации пропилена и этилена в непрерывном режиме в установке, включающей аппарат для газофазной полимеризации, с дальнейшей деструкцией полученной таким образом композиции до получения конечной композиции, соответствующей изобретению.

15 Использованный катализатор включал каталитический компонент, полученный по аналогии с примером 5 из EP-A-728 769, но при использовании микросфероидального $\text{MgCl}_2 \cdot 1,7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вместо $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Такой каталитический компонент использовали вместе с дициклопентилдиметоксисиланом в качестве внешнего донора и триэтилалюминием (TEAl). Массовое отношение TEAl/каталитический компонент было равно 5. Массовое отношение TEAl/внешний донор было равно 4.

20 Прежде всего в аппарате для газофазной полимеризации в присутствии упомянутого катализатора получали сополимер (A). Аппарат включал два взаимосвязанных цилиндрических реактора (лифт-реактор и реактор-осадитель). Условия быстрого псевдооживления в лифт-реакторе создавали в результате рециркуляции газа из сепаратора газообразной/твердой фаз.

25 Полученный таким образом сополимер (A) затем перепускали в обычный реактор с псевдооживленным слоем, где получали сополимер (B) в нисходящем потоке газо-фазного реактора.

30 Полимерные частицы, покидающие второй реактор, подвергали обработке паром для удаления реакционно-способных мономеров и летучих соединений, а затем высушивали.

Другие рабочие условия и характеристики полученных полимеров приведены в таблицах.

35 Полученные таким образом полимерные частицы, которые составляли композицию-предшественника, смешивали с 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексаном, который выступал в роли свободно-радикального инициатора при последующей экструзионной обработке.

Получали полимерную смесь, содержащую следующее количество компонентов (в массовых процентах):

- 1) 99,72 частей полимерной композиции;
- 40 2) 0,03 части 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана; и
- 3) 0,05 части стеарата кальция;
- 4) 0,05 части масла; и
- 5) 0,15 части стабилизирующих добавок.

45 После этого полимерную смесь помещали в двухшнековый экструдер Berstoff (L/D = 33) и экструдировали при следующих рабочих условиях:

- температура в узле питателя: 190-210°C;
- температура расплава: 240°C;
- температура в узле мунштука: 230°C;
- расход: 12,6 кг/ч;
- 50 - скорость вращения шнека: 250 об./мин

Составы и основные свойства образцов вместе с основными рабочими условиями приведены в таблице 1.

Таблица 1

	Пример	1	2	3
	Условия проведения полимеризации и результаты анализа сополимера поли(пропилена-этилена) (А), полученного в аппарате для газовой полимеризации			
	Температура, °C	70	70	70
5	$C_2/(C_2 + C_3)$ (соотношение в газе) (моль/моль)	0,04	0,04	0,04
	Содержание этилена (мас. %)	3,8	4	4
	MFR (г/10 мин)	4,3	4	1,4
	Растворимость в ксилоле (мас. %)	7,3	8,5	7,9
	Условия проведения полимеризации и результаты анализа сополимера поли(пропилена-этилена) (В), полученного во 2-м реакторе			
	Температура, °C	85	85	85
10	$C_2/(C_2 + C_3)$ (соотношение в газе) (моль/моль)	0,12	0,15	0,15
	Содержание этилена (мас. %)	24	26	26
	Результаты анализа полимерной композиции			
	Содержание сополимера (В) (%) (мас. %)	20	19	24
	Содержание этилена (мас. %)	8	8,2	9,3
	Содержание этилена во фракции, растворимой в ксилоле (мас. %)	22,5	22,2	23,5
15	Содержание этилена во фракции, нерастворимой в ксилоле (мас. %)	4	3,7	4,5
	Свойства полимерной композиции-предшественника			
	MFR (г/10 мин)	2,8	2,3	0,97
	I. V. фракции, растворимой в ксилоле (дл/г)	2,54	2,47	2,45
	Модуль упругости при изгибе (МПа)	560	490	-
	Свойства полимерной композиции после легкого крекинга			
20	MFR (г/10 мин)	7,5	7,3	6,9
	Растворимость в ксилоле (мас. %)	24,1	23,5	28,8
	Нерастворимость в ксилоле (мас. %)	75,9	76,5	71,2
	I. V. фракции, растворимой в ксилоле (дл/г)	1,69	-	1,58
	I. V. фракции, нерастворимой в ксилоле (дл/г)	1,49	-	1,57
	Содержание фракции, экстрагируемой гексаном, для пленки (100 мкм) (мас. %)	3,6	3,8	3,8
25	Содержание фракции, экстрагируемой гексаном, для пластинки (100 мкм) (мас. %)	5,5	-	7,4
	Температура плавления (°C)	146,8	144,9	147,5
	Энтальпия плавления (Дж/г)	67,2	60,8	59,3
	Температура кристаллизации (°C)	100,2	100,4	101,5
	Температура перехода от пластического состояния к хрупкому разрушению (°C)	-25	-32	-40
30	Модуль упругости при изгибе (МПа)	490	470	370
	Напряжение пластического течения (МПа)	17	17	14
	Относительное удлинение при пределе текучести (%)	16	16,4	19,8
	Разрушающее напряжение (МПа)	24	16	17
	Относительное удлинение при разрушении (%)	422	420	424
	Ударная вязкость по Изоду при 23°C (кДж/м ²)	15,8	14,1	-
35	Ударная вязкость по Изоду при -20°C (кДж/м ²)	2,6	2	3,6
	Энергия разрушения при -20°C (Дж)	12,6	12,6	12,3
	Мутность пленки (50 мкм) (%)	12,9	17,7	11
	Блеск пленки (50 мкм) (%)	51	43	56,1

Приведенные в качестве примера композиции отличаются уровнями содержания фракции, экстрагируемой в гексане (HE), ниже 4% (мас.). Уровень HE измеряли для отлитой пленки толщиной 100 мкм, полученной в соответствии с предписанием FDA (Управления по контролю за продуктами и лекарствами). Измеренные величины в достаточной мере меньше предела, установленного FDA (5,5% (мас.)).

Приведенные в качестве примера композиции демонстрируют низкие значения модуля упругости при изгибе (значения модуля упругости при изгибе, меньшие 500 МПа) и хорошее противодействие ударным нагрузкам при низкой температуре (энергия разрушения при -20°C, приблизительно равна 12 Дж).

Отлитые пленки толщиной 50 мкм, полученные из приведенной в качестве примера композиции, соответствующей настоящему изобретению, также демонстрируют низкие значения модуля упругости при растяжении и напряжения пластического течения при растяжении и очень хорошие оптические свойства.

В таблице 1 приведены характеристики композиций, описанных в примерах 1 и 2, до и после деструкции. В сравнении с композициями сразу после полимеризации композиции,

подвергнутые химической деструкции, обнаруживают более высокую текучесть, то же самое содержание фракции, растворимой в ксилоле, и несколько меньшее значение модуля упругости при изгибе.

Сравнительные примеры 1с-5с

5 Композиции из примеров 1с-5с получали в результате полимеризации пропилена и этилена по способу ступенчатой полимеризации.

В первом реакторе газовой фазной полимеризации в результате подачи непрерывного и постоянного потока системы форполимеризованного катализатора, водорода (используемого для регулирования степени полимеризации), пропилена и этилена в газовой фазе получали сополимер (А) (сополимер пропилена/этилена).

10 Непрерывным потоком проводили отбор сополимера, полученного в первом реакторе, который после удаления непрореагировавших мономеров в результате продувки непрерывным потоком вводили во второй газовой фазы реактор вместе с количественно постоянными потоками водорода, пропилена и этилена в газообразном состоянии.

15 Полимерные частицы, покидающие второй реактор, подвергали обработке паром для удаления реакционно-способных мономеров и летучих соединений и после этого высушивали.

Катализатор использовали тот же самый, что и катализатор, использованный в примерах 1-3.

20 Полимерные частицы не подвергали химической деструкции для получения желаемых значений MFRL, поскольку желаемые значения MFRL получали непосредственно в ходе полимеризации.

В таблице 2 приведены условия проведения полимеризации и составы для полученных таким образом сополимеров.

25	Таблица 2					
	Сравнительный пример	1с	2с	3с	4с	5с
30	Условия проведения полимеризации и результаты анализа сополимера поли(пропилена-этилена) (А), полученного в 1-м реакторе					
	Температура, °С	80	80	80	80	80
	Содержание этилена (мас.%)	4,3	3,7	4,2	3,5	3,3
	MFR (г/10 мин)	10,5	13,2	8,8	11,4	11,3
	Растворимость в ксилоле (мас.%)	8,0	6,8	7,9	6,5	6
	Условия проведения полимеризации и результаты анализа сополимера поли(пропилена-этилена) (В), полученного во 2-м реакторе (по расчету)					
35	Температура, °С	65	65	65	65	65
	C ₂ /(C ₂ + C ₃) (соотношение в газе) (моль/моль)	0,2	0,17	0,2	0,2	0,2
	Содержание этилена (мас.%)	28	26	28	28	28
	Растворимость в ксилоле (мас.%)	94	94	94	94	94
	Результаты анализа и свойства полимерной композиции					
	Содержание сополимера (В) (мас.%)	16	33	21	15	18
40	Содержание этилена (мас.%)	8,0	11,2	9,1	7,1	7,8
	MFR (г/10 мин)	8,0	7,7	6,7	9,3	9,7
	Растворимость в ксилоле (мас.%)	21,8	35,4	26,1	20,5	22,8
	I. V. фракции, растворимой в ксилоле (дл/г)	1,61	1,83	1,62	1,61	1,45
	I. V. фракции, нерастворимой в ксилоле (дл/г)	1,65	1,55	1,67	1,65	1,60
	Содержание фракции, экстрагируемой гексаном, для пластинки (100 мкм) (мас.%)	7,5	13,1	9,4	7,2	8,8

45 По сравнению с композициями 1 и 3 сравнительные композиции 1с-5с обнаруживают подобные значения для конечной MFR, характеристических вязкостей фракции, растворимой в ксилоле, и фракции, нерастворимой в ксилоле, и содержания этилена. Статистическая матрица композиции также подобна.

50 Содержание фракции, экстрагируемой гексаном, измеряли для пластинки толщиной 100 мкм, полученной по способу прямого прессования. Величина содержания фракции, экстрагируемой гексаном, измеренная для пластинки толщиной 100 мкм, превышает соответствующую величину для фракции, экстрагируемой в гексане, измеренную для отлитой пленки толщиной 100 мкм; однако, данный способ используется часто, поскольку требуются малые количества материала. По сравнению с композициями сравнительных

примеров 1с-5с композиции 1 и 3 обнаруживают значительно более низкие значения соотношения между содержанием фракции, экстрагируемой в гексане, и содержанием фракции, растворимой в ксилоле.

5

Формула изобретения

1. Композиция пропиленовых полимеров, пригодная для изготовления изделий, таких, как пленки или листы и контейнеры, получаемые литьем под давлением, имеющая значение скорости течения расплава, определенное в соответствии со способом ISO method 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, от 3 до 30 г/10 мин, содержащая, мас. %:

10

А) от 50 до 90 одного или нескольких пропиленовых сополимеров, имеющих содержание фракции, не растворимой в ксилоле при комнатной температуре, не менее чем 85%, выбираемых из группы, состоящей из (A1) статистических сополимеров пропилена с этиленом, содержащих от 1 до 7% этилена, (A2) сополимеров пропилена с одним или несколькими C₄-C₈ α-олефинами, содержащих 2-10% C₄-C₈ α-олефинов, (A3) сополимеров

15

пропилена с этиленом и одним или несколькими C₄-C₈ α-олефинами, содержащих 0,5-5% этилена и 2-6% C₄-C₈ α-олефинов; и

В) от 10 до 50 сополимера пропилена, содержащего от 8 до 40% этилена и необязательно 1-10% C₄-C₈ α-олефина;

20

при этом упомянутое значение скорости течения расплава (MFR (2)), определенное в соответствии со способом ISO method 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, получают в результате проведения химической деструкции композиции-предшественника, содержащей те же самые сополимеры (А) и (В) в упомянутых выше пропорциях, но имеющей значение (MFR (1)), определенное в соответствии со способом ISO method 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, от 0,1 до 5 г/10 мин при отношении MFR (2) к MFR (1) от 1,5 до 20.

25

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержание сополимера (А) находится в диапазоне от 60 до 85 мас.%, а содержание сополимера (В) находится в диапазоне от 15 до 40 мас. %.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что сополимер (В) содержит от 8 до 30 мас.% этилена.

30

4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что сополимер (В) содержит от 10 до 28 мас.% этилена.

5. Одно- или многослойное изделие, выполненное в виде пленки или листа, где, по меньшей мере, один слой содержит композицию по п.1.

35

6. Контейнер, получаемый литьем под давлением из композиции, содержащей композицию по п.1.

40

45

50