



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009130729/05, 09.01.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.01.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.01.2007 US 60/880,290(43) Дата публикации заявки: **20.02.2011** Бюл. № 5(45) Опубликовано: **27.07.2012** Бюл. № 21(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2004119431 A, 27.02.2006. US**
2004/077787 A1, 22.04.2004. RU 2278130 C2,
20.06.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **12.08.2009**(86) Заявка РСТ:
US 2008/050612 (09.01.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/088995 (24.07.2008)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364**

(72) Автор(ы):

**ХЕНШКЕ Олаф (СН),
ТОРРЕС Энрике (СН)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)****(54) КОМПОЗИЦИЯ, ПРИГОДНАЯ ДЛЯ ТОНКОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ
ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к термопластичным композициям, пригодным при получении тонкостенных изделий, получаемых литьем под давлением, имеющих толщину стенок от 500 мкм до 2,0 мм. Композиция содержит смесь 2-15 мас.% сополимера пропилена-этилена, имеющего по существу изотактические последовательности пропилена (А), 85-98 мас.% статистического сополимера полипропилена (В) и 500-2500 мас. ч./млн. добавки зародышеобразователя/просветлителя (по

отношению к массе статистического сополимера полипропилена) (С). Сополимер пропилена-этилена, имеющего по существу изотактические последовательности пропилена (А), содержит, по меньшей мере, 75% масс. единиц, получаемых из пропилена, и от 11 до 18% масс. единиц, получаемых из этилена, и имеет скорость течения расплава от 4 до 30 г/10 мин. При этом скорость течения расплава композиций составляет от 20 до 125 г/10 мин. Изделия, получаемые литьем под давлением из композиции настоящего изобретения, демонстрируют превосходный

баланс жесткости, твердости и оптических свойств, таких как высокая прозрачность и/или низкая матовость, а также хорошую стойкость

к побелению под нагружением. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 8 ил., 2 табл., 4 пр.

RU 2 4 5 7 2 2 5 C 2

RU 2 4 5 7 2 2 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 23/14 (2006.01)*C08J 5/00* (2006.01)*B29C 45/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009130729/05, 09.01.2008**(24) Effective date for property rights:
09.01.2008

Priority:

(30) Convention priority:
12.01.2007 US 60/880,290(43) Application published: **20.02.2011 Bull. 5**(45) Date of publication: **27.07.2012 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **12.08.2009**(86) PCT application:
US 2008/050612 (09.01.2008)(87) PCT publication:
WO 2008/088995 (24.07.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**KhENShKE Olaf (CH),
TORRES Ehnrike (CH)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ EhIEhlSi (US)**(54) COMPOSITION SUITABLE FOR THIN-WALLED ARTICLES OBTAINED VIA PRESSURE CASTING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition contains a mixture of 2-15 wt % propylene-ethylene copolymer having essentially isotactic propylene sequences (A), 85-98 wt % random polypropylene copolymer (B) and 500-2500 ppm by weight of an additive of nucleating agent/clarifying agent (with respect to weight of the random polypropylene copolymer) (C). The propylene-ethylene copolymer, having essentially isotactic propylene sequences (A), contains at least

75 wt % units obtained from propylene, and 11-18 wt % units obtained from ethylene, and has melt flow rate of 4-30 g/10 min. The melt flow rate of the compositions ranges from 20 to 125 g/10 min.

EFFECT: articles made by pressure casting using the disclosed composition demonstrate excellent balance of rigidity, hardness and optical properties such as high transparency or low turbidity, good resistance to whitening under load.

10 cl, 8 dwg, 2 tbl, 4 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к термопластичным композициям, пригодным при получении тонкостенных изделий, получаемых литьем под давлением, имеющих толщину стенок от 500 мкм до 2,0 мм, которые демонстрируют хорошие оптические свойства, жесткость и прочность на разрыв. В дополнение к этому, настоящее изобретение относится к тонкостенным изделиям, получаемым литьем под давлением, содержащим композицию по настоящему изобретению. Кроме того, настоящее изобретение относится к изделиям, получаемым литьем под давлением, таким как решетчатые контейнеры, коробки, ведра, посудные изделия, мебель, стаканчики для питья, колпаки и крышки и другие изделия, которые содержат композицию по настоящему изобретению.

Уровень техники

Полипропилен широко используется благодаря его высокой универсальности и относительно хорошей температурной стойкости. Его твердость и низкая плотность делает его наиболее экономичным материалом для множества изделий, получаемых литьем под давлением, в целом ряде применений. Сегодня отсутствие жесткости гомополимеров полипропилена, особенно при низких температурах, преодолевается посредством добавления каучуков в реакторе. Получаемые ударопрочные сополимеры имеют очень хороший баланс жесткости/ударопрочности и являются доступными при скоростях течения расплава (230°C, 2,16 кг) от MFR, меньших единицы до больших чем 100 г/10 мин. Неудовлетворенная потребность для применений с литьем под давлением, требующих как твердости, так и жесткости, представляет собой полипропилен, который обеспечивает хорошие оптические свойства, такие как низкую матовость и высокую прозрачность, и показывает низкую чувствительность к побелению под нагрузением. Это сочетание свойств должно быть доступно при высоких скоростях течения расплава, чтобы сделать возможными короткие времена цикла и хорошую экономичность при получении тонкостенных (от 500 мкм до 2,0 мм) изделий, получаемых литьем под давлением.

Исторически прозрачные изделия получают литьем под давлением с помощью осветленных статистических сополимеров полипропилена с пониженной кристалличностью. Более низкая жесткость по сравнению с гомополимерами может компенсироваться конструкцией изделия. Как и в гомополимерах полипропилена, отсутствие жесткости, особенно при низких температурах, требует добавления, по меньшей мере, одного компонента каучука для большинства применений; особенно, когда изделия будут транспортироваться при низкой температуре.

Композиции, содержащие смеси статистических сополимеров полипропилена с полиэтиленами с низкой кристалличностью, например с металлоценовым полиэтиленом, требуют относительно высоких уровней модификатора ударопрочности для достижения значительного улучшения ударопрочности. Добавление этих высоких уровней модификатора ударопрочности в машину для литья под давлением является сложным и приводит к неприемлемому повышению затрат.

Доступные коммерческие продукты содержат этилен-пропиленовый каучук, полученный в реакторе, и статистический сополимер полипропилена. Эти продукты являются менее прозрачными по сравнению с немодифицированными статистическими сополимерами, дают фиксированный уровень ударопрочности и являются ограниченными по скорости течения расплава. В применениях для тонкостенного литья под давлением использование таких продуктов приводит к более высоким затратам на исходные материалы и к более высоким затратам на

преобразование из-за более продолжительного цикла времени, по сравнению со статистическими сополимерами полипропилена.

То, что желательно, представляет собой композицию, которая может легко отливаться под давлением в изделия, которые демонстрируют превосходный баланс жесткости, превосходных оптических свойств (таких как низкая матовость и/или высокая прозрачность) и приемлемых уровней жесткости, в то же время обеспечивая также более низкую стоимость исходных материалов и более низкие затраты на преобразование благодаря конкурентоспособным временам цикла. В дополнение к этому, желательно, чтобы изделия противостояли побелению под нагружением при манипуляциях и действиях с ними.

Цели изобретения

Одна из целей настоящего изобретения заключается в создании композиции, которая может быть сформирована в виде изделий, получаемых литьем под давлением, демонстрирующих превосходный баланс жесткости, твердости и оптических свойств, таких как высокая прозрачность и/или низкая матовость.

Другой целью настоящего изобретения являются изделия, получаемые литьем под давлением, которые демонстрируют рассмотренные выше свойства и, кроме того, демонстрируют хорошую стойкость к побелению под нагружением.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание композиции, содержащей модификатор ударопрочности, который является совместимым с осветленными полипропиленами и по этой причине может смешиваться в сухом состоянии в машине для литья под давлением, и устраняет необходимость в продолжительных временах смешивания.

Сущность изобретения

В первом варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой композицию, пригодную для получения изделий, получаемых литьем под давлением, имеющих минимальную толщину стенок от 500 мкм до 2,0 мм, данная композиция содержит:

(А) от 2 до 15 мас. % (предпочтительно, от 4 до 10 мас. %, более предпочтительно от 5 до 9 мас. %) сополимера пропилена-этилена, имеющего по существу изотактические последовательности пропилена, сополимер пропилена-этилена содержит:

(1) по меньшей мере, 75% масс единиц, получаемых из пропилена, и от 11 до 18% масс единиц, получаемых из этилена;

(2) сополимер пропилена-этилена, имеющий скорость течения расплава от 4 до 30 г/10 мин (предпочтительно от 5 до 26 г/10 мин, более предпочтительно, от 6 до 20 г/10 мин);

(В) от 85 до 98% масс статистического сополимера полипропилена, имеющего от 2,5 до 5,0% масс единиц, получаемых из этилена (для наилучшего баланса оптических свойств/жесткости, предпочтительно, статистический сополимер полипропилена имеет от 3,0 до 4,0% масс единиц, получаемых из этилена), скорость течения расплава от 25 до 130 г/10 мин (для более быстрого получения изделий, получаемых литьем под давлением, скорость течения расплава предпочтительно составляет от 30 до 60 г/10 мин, а более предпочтительно от 40 до 50 г/10 мин);

(С) от 500 до 2500 массовых частей на миллион (масс. ч/млн.) добавки зародышеобразователя/просветлителя (по отношению к массе статистического сополимера полипропилена),

где скорость течения расплава композиции составляет от 20 до 125 г/10 мин и где

секция изделия, получаемого литьем под давлением, толщиной 1,6 мм демонстрирует:

(1) ударную прочность при определении с помощью падающего заостренного груза при комнатной температуре (23°C) согласно ISO 6603, по меньшей мере, 7,5 Дж/мм (предпочтительно, от 7,5 до 15 Дж/мм);

(2) прочность на разрыв согласно ISO 527 в пределах между 20 и 30 МПа;

(3) ударную прочность при определении с помощью падающего заостренного груза при 0°C согласно ISO 6603, по меньшей мере, от 0,43 до 0,75 Дж/мм (предпочтительно, от 0,45 до 0,75 Дж/мм) и

(4) значение для матовости, меньшее чем 50%, предпочтительно, меньшее чем 48% согласно ASTM 1003.

Любая добавка, которая одновременно осветляет и вызывает зародышеобразование, может использоваться в качестве добавки зародышеобразователя/просветлителя. Добавки

зародышеобразователей/просветлителей, такие как ADK NA-11 и ADK NA-21, являются коммерчески доступными от Asahi Denka Kōkai и могут добавляться к кристаллическому полипропилену по настоящему изобретению для улучшения баланса жесткости/твердости/прозрачности смол. Сорбитолы

(зародышеобразователи/просветлители типа сорбитолов), подобные Millad 3988, доступному от Milliken & Company, или Geniset MD LM-30, доступному от RIKI International Ltd., представляют собой другой пример добавки

зародышеобразователя/просветлителя, пригодной для настоящего изобретения.

Зародышеобразователь/просветлитель предпочтительно присутствует в статистическом сополимере полипропилена при уровнях, по меньшей мере, 500 мас. ч./млн. и меньших чем 2500 мас. ч./млн. (по отношению к массе статистического сополимера полипропилена)/, более предпочтительно,

зародышеобразователь/просветлитель присутствует при уровнях, по меньшей мере, 800 мас. ч./млн. и меньших чем 2400 мас. ч./млн.; наиболее предпочтительно, зародышеобразователь/просветлитель находится при уровнях, по меньшей мере, 1200 мас. ч./млн. и меньших чем 2200 мас. ч./млн. В некоторых применениях, где низкие уровни матовости являются особенно важными,

зародышеобразователь/просветлитель предпочтительно представляет собой

зародышеобразователь/просветлитель типа сорбитала, такой как Millad 3988 (1,2,3,4-ди-мета,пара-метилбензилиденсорбитол) или Geniset MD LM-30 (1,3,2,4-ди(метилбензилиден)сорбитол), при уровнях в пределах между 800 и 2500 мас. ч./млн. предпочтительно, между 1200 и 2300 мас. ч./млн., более предпочтительно, между 1700

мас. ч./млн. и 2200 мас. ч./млн., по отношению к массе используемого статистического сополимера полипропилена. Просветлитель также работает как зародышеобразователь и делает возможными короткие времена циклов в способе литья под давлением.

Предпочтительно, добавку зародышеобразователя/просветлителя добавляют к статистическому сополимеру полипропилена во время гранулирования статистического сополимера полипропилена.

Сополимеры пропилен-этилена имеют распределение молекулярных масс (M_w/M_n) меньше чем 3,5. В одном из предпочтительных аспектов настоящего изобретения сополимеры пропилен-этилена также демонстрируют широкое распределение кристалличности, как описывается позже в разделе, подробно описывающем сополимеры пропилен-этилена. В альтернативном предпочтительном аспекте настоящего изобретения сополимер пропилен-этилена демонстрирует узкое

распределение кристалличности.

Во втором варианте осуществления композиция дополнительно содержит
гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина, выбранный из линейного по
существу полиэтилена и гомогенного разветвленного линейного полиэтилена,
5 имеющего распределение молекулярных масс (M_w/M_n) меньше чем 3,5, плотность
от 0,885 до 0,915 г/мл и удельную теплоту плавления от 65 до 125 Дж/г, где массовое
отношение сополимера пропилена-этилена (А) к гомогенному интерполимеру
этилена - альфа-олефина составляет от 97:3 до 80:20. Если он присутствует,
10 гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина предварительно смешивается с
сополимером пропилена-этилена перед введением в экструдер машины для литья под
давлением. Более предпочтительно, гомогенный интерполимер этилена - альфа-
олефина смешивается с сополимером пропилена-этилена во время получения
сополимера пропилена-этилена, наиболее предпочтительно, перед гранулированием
15 сополимера пропилена-этилена.

В третьем варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой
тонкостенное изделие, получаемое литьем под давлением, имеющее минимальную
толщину стенок от 500 мкм до 2,0 мм, которое содержит композицию первого и/или
20 второго варианта осуществления. Примеры тонкостенных изделий, получаемых
литьем под давлением, включают в себя контейнеры для пищевых продуктов,
решетчатые контейнеры, коробки, ведра, посудные изделия, мебель, стаканчики для
питья, колпаки и крышки и другие изделия, которые содержат композицию.

Предпочтительно, тонкостенные изделия, получаемые литьем под давлением,
25 демонстрируют поведение с низким побелением под нагрузением. Поведение
побеления под нагрузением определяется следующим образом. Уровень побеления
под нагрузением оценивается визуально качественным образом, при этом образцы,
которые соударяются с заостренным грузом, группируются с точки зрения уровня
30 побеления под нагрузением, демонстрируемого в области соударения. "Низкий"
присваивается образцам, демонстрирующим практически отсутствие побеления под
нагрузением, "средний" - образцам, демонстрирующим некоторую степень побеления,
и "высокий" - образцам, которые делаются белыми на поверхности соударения.

Фиг.1 показывает спектр ^{13}C ЯМР сополимера пропилена-этилена (получаемого с
35 помощью активированного неметаллоценового металло-центрированного
катализатора с гетероарильным лигандом, сходного с катализатором А), который
является сходным с сополимерами пропилена-этилена, используемыми в примерах.

Фиг.2 показывает спектр ^{13}C ЯМР такого же сополимера пропилена-этилена как на
40 фиг.1. Однако спектр показан при увеличенном масштабе по оси Y по сравнению с
фиг.1, чтобы яснее показать пики регио-ошибок примерно при 14,6 и 15,7 мас. ч./млн.

Фиг.3 показывает спектр ^{13}C ЯМР сополимера пропилена-этилена, получаемого с
использованием металлоценового катализатора. Фиг. 3 демонстрирует отсутствие
45 пиков регио-ошибок в области около 15 мас. ч./млн. для сополимера пропилена-
этилена, получаемого с помощью металлоценового катализатора.

Фиг.4 показывает кривую DSC (дифференциальной сканирующей калориметрии)
для двух сополимеров пропилена-этилена.

Фиг.5 показывает примерный инфракрасный спектр для сополимера пропилена-
50 этилена.

Фиг.6 показывает калибровку, используемую для вычисления массовой доли
пропилена, с использованием общей площади и частичной площади от коэффициентов
поглощения при частотах, больших чем 2940 см^{-1} , в инфракрасном спектре, таком как

на фиг.5.

Фиг.7 показывает распределение композиции согласно GPC-FTIR (гель-проникающей хроматографии - ИК спектроскопии с преобразованием Фурье) для сополимера пропилена-этилена (Р-Е 2) на фиг.4.

Фиг.8 показывает распределение композиции согласно GPC-FTIR для металлоценового сополимера пропилена этилена, имеющего 13,7 процентов массовых единиц, получаемых из этилена (как вычисляется с помощью способа ЯМР, описанного ранее).

Подробное описание

Статистический сополимер полипропилена для композиции

Полипропилен, используемый в композиции, представляет собой статистический сополимер полипропилена.

Статистический сополимер полипропилена имеет, по меньшей мере, 94% масс единиц, получаемых из пропилена, вместе с 5% масс или менее единиц, получаемых из этилена.

Статистический сополимер полипропилена содержит от 2,0 до 5,0 мас.% единиц, получаемых из этилена, предпочтительно от 3,0 до 4,0 мас.% единиц, получаемых из этилена.

Содержание этилена составляет 5,0 мас.% или меньше, чтобы удовлетворять требованиям совместимости при контакте с пищевыми продуктами. Статистический сополимер полипропилена может быть получен с помощью повсеместно доступных катализаторов, включая катализаторы Циглера-Натта и металлоценовые катализаторы. Предпочтительно, статистический сополимер полипропилена получают с использованием системы катализаторов типа Циглера-Натта.

Статистические сополимеры полипропилена, пригодные для использования в настоящем изобретении, имеют скорость течения расплава от 25 до 130 г/10 мин, предпочтительно, от 30 до 60 г/10 мин, а более предпочтительно, от 40 до 50 г/10 мин.

Предпочтительно, к статистическому сополимеру полипропилена добавляют количество добавки зародышеобразователя/просветлителя, достаточное для получения 500-2500 мас. ч./млн. добавки зародышеобразователя/просветлителя по отношению к массе статистического сополимера полипропилена, предпочтительно, от 800 до 2400 мас. ч./млн., более предпочтительно от 1200 до 2300 мас. ч./млн. по отношению к массе статистического сополимера полипропилена.

Сополимер пропилена-этилена

Сополимер пропилена-этилена по настоящему изобретению отличается тем, что имеет по существу изотактические последовательности пропилена. "По существу изотактические последовательности пропилена" и сходные термины означают, что последовательности имеют изотактическую триаду (mm), измеренную с помощью ¹³C ЯМР, больше примерно чем 0,85, предпочтительно, больше примерно, чем 0,90, более предпочтительно, больше примерно чем 0,92 и наиболее предпочтительно, больше примерно чем 0,93. Изотактические триады хорошо известны в данной области и описаны, например, в патенте США №5504172 и заявке на Международный патент WO 00/01745, которые относятся к изотактической последовательности в терминах единиц триады в молекулярной цепи сополимера, определяемых с помощью спектров ¹³C ЯМР. Спектры ЯМР определяют, как описано ниже.

Сополимеры пропилена-этилена содержат, по меньшей мере, 75% масс единиц, получаемых из пропилена (иногда упоминается как "содержание пропилена").

Сополимер пропилена-этилена содержит от 11 до 18 мас.% единиц, получаемых из

этилена (иногда упоминается как "содержание этилена"), предпочтительно, от 12 до 17% масс единиц, получаемых из этилена, более предпочтительно, от 13 до 16 мас.% единиц, получаемых из этилена.

5 Сополимеры пропилена-этилена, как правило, демонстрируют удельную теплоту плавления от 2,5 Дж/г до 36 Дж/г; предпочтительно, от 7,5 Дж/г до 31 Дж/г; более предпочтительно, от 12 Дж/г до 26 Дж/г; наиболее предпочтительно, от 12 Дж/г до 20 Дж/г.

10 Сополимеры пропилена-этилена по настоящему изобретению могут содержать единицы, получаемые из других альфа-олефинов, в дополнение к единицам, получаемым из пропилена и этилена.

15 Спектроскопия ^{13}C ЯМР представляет собой одну из ряда методик, известных в области измерения включения сомономеров в полимер и измерения уровней изотактических триад в сополимерах на основе пропилена, таких как настоящий сополимер пропилена-этилена. Пример этой методики описан для определения содержания сомономера, для сополимеров этилен/ α -олефин в Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317 (1989)). Основная процедура для определения содержания сомономеров

20 олефинового интерполимера включает в себя получение спектра ^{13}C ЯМР при условиях, где интенсивность пиков, соответствующих различным атомам углерода в образце, прямо пропорциональна общему количеству вносящих вклад ядер в образце. Способы для обеспечения этой пропорциональности известны в данной области и

25 включают в себя предоставление достаточного времени для релаксации после импульса, использование методик с распариванием с воротами, агентов для релаксации и тому подобное. Относительную интенсивность пика или группы пиков получают на практике из генерируемого компьютером интеграла. После получения спектра и интегрирования пиков выявляются пики, ассоциируемые с сомономером.

30 Это приписывание пиков может прodelываться посредством ссылок на известные спектры или на литературу или посредством синтеза и анализа модельных соединений, или посредством использования изотопно меченного сомономера. Молярный % сомономера может определяться по отношению интегралов, соответствующих

35 количеству молей сомономера, к интегралам, соответствующим количеству молей всех мономеров в интерполимере, например, как описано в Randall.

Данные собирают с использованием спектрометра Varian UNITY Plus 400 MHz NMR, соответствующего резонансной частоте ^{13}C 100,4 МГц. Выбирают параметры

40 получения данных для обеспечения получения количественных данных для ^{13}C в присутствии агента для релаксации. Данные получают с использованием распаривания с воротами ^1H , 4000 динамических единиц информации на файл данных, задержка между повторением импульсов 7 сек, спектральная ширина 24,200 Гц и размер файла 32К точек данных, с головкой датчика, нагретой до 130°C. Образец

45 приготавливают посредством добавления приблизительно 3 мл смеси 50/50 тетрахлорэтан-d2/ортодихлорбензол, то есть 0,025 М, в ацетилацетонате хрома (релаксационного агента) к 0,4 г образца в 10 мм пробирки для ЯМР. Пространство над жидкостью в пробирке продувают от кислорода посредством вытеснения чистым азотом. Образец растворяют и гомогенизируют посредством нагрева пробирки и ее

50 содержимого до 150°C с периодической дефлегмацией, инициируемой с помощью тепловой пушки.

После сбора данных химические сдвиги соотносятся с внутренним стандартом пентады mmmm при 21,90 мас. ч./млн.

Для сополимеров пропилена-этилена, для вычисления молярного процента этилена в полимере используют следующую процедуру. Области интеграла определяют следующим образом:

5

Таблица А Области интеграла для определения % этилена	
Обозначение области	мас. ч./млн.
A	44-49
B	36-39
C	32,8-34
P	31,0-30,8
Q	Пик при 30,4
R	Пик при 30
F	28,0-29,7
G	26-28,3
H	24-26
I	19-23

10

15

Область D вычисляют как $D = P \times (G \times Q) / 2$. Область E $E = R + Q + (G \times Q) / 2$.

20

Таблица В Вычисление области D		
$PPP = (F + A - 0,5 D) / 2$		
$PPE = D$		
$EPE = C$		
$EEE = (E - 0,5 G) / 2$		
$PEE = G$		
$PEP = H$		
Моли Р=сумма Р-центрированных триад		
Моли Е=сумма Е-центрированных триад		
Моли Р	$= (B + 2A) / 2$	
Моли Е	$= (E + G + 0,5B + H) / 2$	

25

30

35

Значения C2 вычисляют как среднее для двух способов, указанных выше (суммирование триад и алгебраически), хотя они обычно не отличаются. Процент массовый единиц, получаемых из этилена, в сополимерах пропилена-этилена может быть вычислен из значений для молярного процента этилена специалистом в данной области.

40

В одном из предпочтительных аспектов настоящего изобретения сополимер пропилена-этилена, используемый в настоящем изобретении, включает в себя сополимер пропилена-этилена, получаемый с использованием неметаллоценового металло-центрированного катализатора с гетероарильным лигандом, как описано в заявке на патент США, серийный № 10/139786, зарегистрированной 5 мая 2002 года, которая включается сюда в качестве ссылки во всей ее полноте относительно ее концепции, относящейся к таким катализаторам. Для таких катализаторов термин "гетероарил" включает в себя замещенный гетероарил. Пример такого неметаллоценового, металлоцентрированного, катализатора с гетероарильным лигандом представляет собой катализатор А, описанный в примерах. Сополимеры пропилена-этилена, получаемые с помощью такого неметаллоценового металло-центрированного катализатора с гетероарильным лигандом демонстрирует

45

50

уникальную регио-ошибку. Регио-ошибка идентифицируется с помощью пиков ^{13}C ЯМР соответствующим примерно 14,6 и примерно 15,7 мас. ч./млн., которые, как предполагается, представляют собой результат ошибок стереоселективной 2,1-вставки пропиленовых единиц в растущую полимерную цепь. В этом особенно
 5 предпочтительном аспекте эти пики имеют примерно равную интенсивность.

Сравнение нескольких спектров ^{13}C ЯМР дополнительно иллюстрирует уникальные регио-ошибки сополимеров пропилена-этилена, предпочтительно используемых в особенно предпочтительном аспекте настоящего изобретения. Фиг.1
 10 и 2 представляют собой спектр сополимеров пропилена-этилена, сходных с сополимерами пропилена-этилена, используемыми в примерах. Спектр каждого полимера говорит о высокой степени изотактичности (изотактическая триада (mm), измеренная с помощью ^{13}C ЯМР больше чем 0,94) и об уникальных регио-ошибках
 15 этих сополимеров на основе пропилена-этилена. Спектр ^{13}C ЯМР на фиг.3 представляет собой спектр сополимера пропилена-этилена, получаемого с использованием металлоценового катализаторов. Этот спектр не говорит о регио-ошибке (около 15 мас. ч./млн.).

Изотактичность на уровне триады (mm) определяется из интегралов триады mm (22,70-21,28 мас. ч./млн.), триады mr (21,28-20,67 мас. ч./млн.) и триады rr (20,67-19,74). Изотактичность mm определяется посредством деления интенсивности триады mm на
 20 сумму триад mm, mr и rr. Для сополимеров пропилена-этилена область mr корректируют посредством вычитания интеграла 37,5-39 мас. ч./млн. Для сополимеров с другими мономерами, которые дают пики в областях триад mm, mr и rr, интегралы
 25 для этих областей подобным же образом корректируются посредством вычитания интенсивности перекрывающегося пика с использованием стандартных методик ЯМР после идентификации пиков. Это может осуществляться, например, с помощью анализа ряда сополимеров с различными уровнями включения мономера, посредством
 30 сравнения с литературными данными, посредством изотопного мечения или с помощью других средств, которые известны в данной области.

Широкое распределение кристалличности

В другом, особенно предпочтительном аспекте настоящего изобретения, сополимеры пропилена-этилена демонстрируют широкое распределение
 35 кристалличности. Авторы предполагают, что использование сополимера пропилена-этилена, имеющего широкое распределение кристалличности, будет приводить к получению композиций, имеющих лучшую твердость (то есть более высокие ее значения).

Для сополимеров пропилена-этилена, имеющих удельную теплоту плавления большую чем 20 Дж/г, распределение кристалличности предпочтительно определяют с помощью анализа TREF/ATREF, как описано ниже.

Определение распределения длин кристаллизуемых последовательностей может достигаться в препаративном масштабе посредством фракционирования с
 45 элюированием при повышении температуры (TREF). Относительные массы отдельных фракций могут использоваться в качестве основы для оценки более гладкого распределения. L. Wild, et al., Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed., 20, 441 (1982), масштабировали в сторону уменьшения размера образца и добавили детектор массы для получения непрерывного представления распределения как функции
 50 температуры элюирования. Эта масштабированная в сторону уменьшения версия, аналитическое фракционирование с элюированием при повышении температуры (ATREF), не имеет дела с реальным выделением фракций, но только с

более точным определением распределения массовых долей.

Хотя TREF изначально применялся к сополимерам этилена и высших α -олефинов, оно также может использоваться для анализа сополимеров пропилена с этиленом (или высшими α -олефинами). Анализ сополимеров пропилена требует более высоких температур для растворения и кристаллизации чистого изотактического полипропилена, но большая часть продуктов сополимеризации, представляющих интерес, элюируется при температурах, сходных с теми, которые наблюдаются для сополимеров этилена. Следующая далее таблица представляет собой сводку условий, используемых для анализа сополимеров пропилена. За исключением тех мест, где отмечено, условия для TREF совпадают с условиями Wild, et al., *ibid*, и Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25(1990).

Таблица С Параметры, используемые для TREF	
Параметр	Пояснение
Тип и размер колонки	Дробь из нержавеющей стали с промежуточным объемом 1,5 см ³
Детектор масс	Однолучевой инфракрасный детектор при 2920 см ⁻¹
Температура инжектирования	150°C
Устройство для контроля температуры	Печь для ЖХ
Растворитель	1,2,4-трихлорбензол
Концентрация	0,1-0,3% (мас./мас.)
Скорость охлаждения 1	140-120°C и -6,0°C/мин
Скорость охлаждения 2	120-44,5°C и -0,1°C/мин
Скорость охлаждения 3	44,5-20°C и -0,3°C/мин
Скорость нагрева	20-140°C и 1,8°C/мин
Скорость получения данных	12/мин

Данные, получаемые из TREF, представляются как нормированный график массовой доли как функции температуры элюирования. Механизм разделения является аналогичным механизму для сополимеров этилена, при этом молярное содержание кристаллизуемого компонента (этилена) представляет собой первичный фактор, который определяет температуру элюирования. В случае сополимеров пропилена он представляет собой молярное содержание единиц изотактического пропилена, которое, прежде всего, определяет температуру элюирования.

Один из статистических коэффициентов, который может использоваться для описания распределения кристалличности сополимера пропилена-этилена, представляет собой коэффициент асимметрии, который является статистическим параметром, который отражает асимметрию кривой TREF для конкретного полимера. Уравнение 1 математически представляет индекс асимметрии S_{ix} как меру этой асимметрии.

Уравнение 1.

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

Значение T_{Max} определяется как температура, при которой элюируется самая большая массовая доля между 50 и 90°C на кривой TREF. T_i и w_i представляют собой температуру элюирования и массовую долю, соответственно, произвольной i -той фракции в распределении TREF. Распределения нормируются (сумма W_i равна 100%) по отношению к общей площади кривой, элюируемой выше 30°C. Таким образом,

индекс отражает только форму кристаллизованного полимера, и любой некристаллизуемый полимер (полимер, по-прежнему находящийся в растворе при 30°C или ниже) исключается из вычисления, показанного в уравнении 1. В особенно предпочтительном аспекте настоящего изобретения индекс асимметрии для сополимера пропилена-этилена больше чем (-1,2), предпочтительно, больше чем -1,0, более предпочтительно, больше чем -0,8, и еще более предпочтительно, больше чем -0,7, и в некоторых случаях больше чем -0,60. Такой индекс асимметрии является показателем сополимера пропилена-этилена, имеющего широкое распределение кристалличности.

В дополнение к индексу асимметрии, другая мера ширины кривой TREF (а следовательно, мера ширины распределения кристалличности сополимера) представляет собой медианную температуру элюирования конечного элюирующегося квантиля (T_{M4}). Медианная температура элюирования представляет собой медианную температуру элюирования 25% массовой доли распределения TREF (полимер, по-прежнему находящийся в растворе при 30°C или ниже, исключается из вычисления, как обсуждалось выше для индекса асимметрии), которая элюируется последней или при самых высоких температурах. Диапазон верхнего температурного квантиля (T_{M4} - T_{Max}) определяет разницу между медианной температурой элюирования конечного элюируемого квантиля и температурой пика T_{Max} . В этом особенно предпочтительном аспекте настоящего изобретения сополимеры пропилена - альфа-олефина имеют широкие распределения кристалличности, показываемые частично с помощью диапазона верхнего квантиля температур больших чем 4,0°C, предпочтительно, температуры равной, по меньшей мере, 4,5°C, более предпочтительно, по меньшей мере, 5°C, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 6°C, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 7°C, а в некоторых случаях, по меньшей мере, 8°C и даже, по меньшей мере, 9°C. Как правило, чем выше значение диапазона верхнего квантиля температур, тем шире распределение кристалличности сополимера.

Кроме того, в этом особенно предпочтительном аспекте сополимеры пропилена-этилена показывают необычные и неожиданные результаты, когда исследуются с помощью TREF. Распределения имеют тенденцию к перекрыванию большого диапазона температур элюирования, при этом давая в то же время яркий узкий пик. В дополнение к этому, в широком диапазоне включения этилена температура пика T_{Max} находится вблизи 60°C-65°C. В обычных сополимерах пропилена-этилена, для сходных уровней включений этилена, этот пик смещается к более высоким температурам элюирования при более низком включении этилена.

Для обычных металлоценовых катализаторов примерное отношение мольной доли пропилена X_p к температуре элюирования TREF для максимума пика T_{Max} дается следующим уравнением:

$$\text{Log}_e(X_p) = -289/(273 + T_{max}) + 0,74$$

Для сополимеров пропилена-этилена в этом особенно предпочтительном аспекте натуральный log молярной доли пропилена $\text{Ln}P$ больше чем для обычных металлоценов, как показано в этом уравнении:

$$\text{Ln}P > -289/(273 + T_{max}) + 0,75$$

Для сополимеров пропилена - альфа-олефина, демонстрирующих удельную теплоту плавления меньше чем удельная теплота плавления 20 Дж/г, широкое распределение кристалличности предпочтительно показывается либо с помощью определения высокой доли кристалличности (HCF) с использованием DSC, либо посредством

определения относительного дрейфа композиции (RCD) с использованием GPC-FTIR. Эти анализы осуществляют следующим образом.

Фракция с высокой кристалличностью HCF определяется как частичная площадь на кривой плавления DSC для сополимера пропилена - альфа-олефина выше 128°C.

Частичную площадь получают посредством получения, сначала, удельной теплоты плавления, затем опускают вертикальную линию при 128°C и получают частичную площадь выше 128°C (по отношению к той же базовой линии, как используется для удельной теплоты плавления). Сополимеры пропилена-этилена, используемые в особенно предпочтительном аспекте настоящего изобретения, имеют удельную теплоту плавления, меньшую чем 20 Дж/г, и имеют фракцию HCF, большую примерно чем 0,1 Дж/г, и содержание этилена больше примерно чем 11 мас.%, более предпочтительно, HCF будет больше чем 0,2 Дж/г, а наиболее предпочтительно, HCF будет больше примерно, чем 0,5 Дж/г, а также иметь содержание этилена больше примерно чем 11 мас.%.

Фиг.4 показывает сравнение широких и узких распределений кристалличности согласно DSC для сополимера пропилена-этилена (P-E 2), сходного с сополимером пропилена-этилена P/E 1 из примеров, за исключением того, что он имеет скорость течения расплава 12 г/10 мин, содержание единиц, получаемых из этилена, 15 процентов массовых, удельную теплоту плавления примерно 9,6 Дж/г и MWD 2,46, и для сополимера пропилена-этилена, катализируемого металлоценом, имеющего примерно 13,7 процента массового единиц, получаемых из этилена, и скорость течения расплава приблизительно 150 г/10 мин. Фиг.4 также показывает частичную площадь фракции с высокой кристалличностью (HCF) по отношению к площади, представляющей удельную теплоту плавления.

В качестве альтернативы или дополнения к способу DSC, описанному выше, относительная ширина распределения кристалличности для сополимеров с более низкой кристалличностью может устанавливаться с использованием методологий GPC-FTIR [таких как R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, ACS Symposium Series: Chromatography of Polymers, v. 521, pp. 270-276, 199; R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith, Polymeric Materials Science and Engineering, 65, 98-100, 1991; P. J. DesLauriers, D. C. Rohlfing, E. T. Hsieh, "Quantifying Short Chain Branching in Ethylene 1-olefin Copolymers using Size Exclusion Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer, 43 (2002), 159-170]. Эти способы, изначально предполагавшиеся для сополимеров на основе этилена, могут легко адаптироваться к системам на основе пропилена с получением композиции сополимера как функции молекулярной массы полимера. Сополимеры пропилена-этилена, демонстрирующие широкие распределения композиции (по отношению к включению этилена), когда измеряют, как описано в следующем далее способе GPC-FTIR, как обнаружено, также демонстрируют широкие распределения кристалличности, как показано с помощью высоких значений HCF в описанном выше способе DSC. По этой причине, для целей настоящего изобретения, распределение композиции и распределение кристалличности могут рассматриваться как конгруэнтные, в том смысле, что относительная ширина распределения кристалличности, как показано посредством амплитуды значения HCF для сополимера с низкой общей кристалличностью (то есть для удельной теплоты плавления меньше чем 20 Дж/г), соответствует более широкому распределению композиции, как показано с помощью амплитуды RCD (будет описано ниже), измеренной с помощью GPC-FTIR.

Различные описания и параметры для анализа GPC-FTIR приводятся в таблицах D

и Е. Последовательные спектры получают от системы GPC-FTIR в то время, когда растворенные фракции сополимера элюируют из колонки для GPC (в порядке уменьшения молекулярной массы) через сконструированную соответствующим образом проточную ячейку [Part # 0820-2000, Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA].

Область поглощения от 2750 см^{-1} до 3050 см^{-1} в каждом спектре FTIR интегрируют, как показано на фиг.5, и регистрируют как функцию спектрального числа или объема элюирования и используют как очень хорошую аппроксимацию массы (или концентрации) при каждом спектральном числе или объеме элюирования на хроматограмме GPC. Эта площадь интегрирования упоминается как общее поглощение спектра и впоследствии нормируется посредством деления на сумму всех других интегралов по всей площади для всех других спектров. Это нормированная общая площадь, таким образом, равна массовой доли полимера в целом, представленного с помощью данного спектра (при конкретном объеме элюирования). Следовательно, массовая доля элюируемого полимера представляет собой Гауссову кривую на фиг.7-8, которую получают из нормированных общих площадей каждого спектра. Композиция пропилена/этилена в каждом наборе из последовательности спектров (или в каждом последовательном объеме элюирования) оценивается с использованием частичной площади поглощения в спектре, имеющем место при более чем 2940 см^{-1} , как показано на фиг.5, с использованием калибровочной кривой (например, как на фиг.6). Калибровку осуществляют посредством интегрирования усредненных элюируемых спектров для нескольких сополимеров, у которых композицию определяют заранее с помощью ЯМР, с использованием способов, имеющихся здесь. Таким образом, композиция (массовая доля этилена) может быть определена для каждого спектра и представлена в виде графика как функция спектрального числа или объема элюирования. Эти распределения показаны на фиг.7-8.

Наконец, ширина любого конкретного распределения композиции согласно GPC-FTIR (и согласно определению, описанному выше, для относительного распределения кристалличности) может оцениваться посредством сравнения максимального и минимального содержания этилена (для фракций) с использованием только спектров с самым высоким общим поглощением (то есть с самой высокой концентрацией полимера), которые, когда суммируются, дают 95 мас.% элюируемого полимера, и игнорируя спектры с самым низким общим поглощением (или "крыльев" на кривой GPC, как показано на фиг.7 и 8). Это необходимо для устранения проблем, возникающих из-за низкого отношения сигнал/шум. Максимальные и минимальные значения выбираются как медианное значение из трех самых высоких и самых низких вычисленных значений для этилена, соответственно, среди 95 мас.% спектров, для которых вычисляются композиции. Разница между композицией с максимальным и минимальным содержанием этилена, деленная на усредненное вычисленное значение для композиции этилена в полимере в целом, определяется как относительный дрейф композиции или RCD и выражается как процент. Если элюируемые частицы, имеющие самое высокое содержание этилена, появляются при более высокой молекулярной массе (то есть при более ранних объемах элюирования), чем частицы, имеющие самое низкое содержание этилена, тогда значение RCD положительное, в ином случае оно отрицательное. Сопolíмеры пропилена-этилена, используемые в особенно предпочтительном аспекте настоящего изобретения, демонстрируют широкое распределение кристалличности, как определено с помощью RCD, большего примерно чем 15%, более предпочтительно, большего чем 30% и наиболее предпочтительно,

большого чем 45%. Кроме того, в наиболее предпочтительном аспекте значения RCD, демонстрируемые этими сополимерами пропилена-этилена, являются положительными. В этом особенно предпочтительном аспекте, сополимеры пропилена - альфа-олефина демонстрируют как широкое распределение кристалличности, так и имеют полимерные цепи, которые в среднем имеют более высокое включение этилена и большую молекулярную массу по отношению к полимерным цепям, содержащим более низкие количества этилена.

Молекулярные массы вычисляют из зарегистрированной средневзвешенной молекулярной массы M_w и зарегистрированной среднечисленной молекулярной массы M_n для каждого полимера. Их получают из анализов, описанных в другом месте настоящего документа. Каждое последовательное спектральное число (или объем элюирования) может преобразовываться в молекулярную массу посредством одновременного решения следующих уравнений:

$$M_w = \sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s \quad M_n = \left[\sum_{s=0}^N w_s / M_s \right]^{-1} \quad \text{Log } M_s = m \cdot S + b$$

В этих уравнениях S представляет собой спектральное число (которое аналогично объему элюирования) для каждого из $N+1$ ($0 \leq S \leq N$) последовательных спектров FTIR, M_s представляет собой молекулярную массу при данном спектральном числе S , w_s представляет собой нормированную общую площадь для спектра, S и m , и b представляют собой необходимые коэффициенты для вычисления молекулярной массы в каждом спектре S . Эти уравнения легко решаются с использованием таких инструментов как SOLVER* [Microsoft Corp., Redmond, WA], с помощью, например, минимизации следующей функции относительно a и b :

$$f(a, b) = \left[1 - \frac{M_w}{M_n} \right]^2 + \left[1 - \frac{M_n}{M_w} \right]^2 = \left[1 - \frac{M_w}{\sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s} \right]^2 + \left[1 - \frac{M_n}{\sum_{s=0}^N w_s / M_s} \right]^2$$

Таблица D Сводка параметров FTIR [Thermo Electron Corp., Waltham, MA]	
ИНФОРМАЦИЯ О СБОРЕ ДАННЫХ	ОПИСАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА
Количество сканирований образца: 32	Спектрометр: Magna System 560
Интервал сбора данных: 9,32 сек	Источник: ИК
разрешение: 4000	Детектор: МСТ/А
	Расщепитель луча: KBr
Уровни нулевой регистрации: 0	Шаг измерений: 20000
Количество точек сканирования: 8480	Биты оцифровки: 20
Количество точек FFT (быстрого преобразования Фурье): 8192	Скорость зеркала: 3,1647
Частота лазера: 15798,3 см ⁻¹	Апертура: 95,00
Позиция пика интерферограммы: 4096	Выборочный выигрыш: 1,0
Аподизация: Happ-Genzel	Высокочастотный фильтр: 200,0000
Количество фоновых сканирований: 0	Низкочастотный фильтр: 20000,0000
Расплывание базовой линии: 0,0	
	ИСТОРИЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ
ОПИСАНИЕ ДАННЫХ	Тип сбора данных: GC/IR (жидкостная хроматография/ИК-спектроскопия)
Количество точек: 1738	Общее время сбора: 30,01
ось X: волновые числа (см ⁻¹)	Конечный формат: однолучевой
ось Y: однолучевой	разрешение: 4,000

Первое значение X: 649,9036	от 649,9036 до 3999,7031
Последнее значение X: 3999,7031	
Шаг измерений: 1,928497	ОПИСАНИЕ РЯДА
	Минимальное значение: 0,1553
	Максимальное значение: 30,0080
	Размер шага: 0,1555
	Количество спектров: 193

Таблица Е

Сводка параметров проточной ячейки [Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA] и GPC [Waters Corp., Milford, MA].

Интерфейс FTIR Polymer Labs (Part # 0820-2000) с соединениями для протекания жидкостей сверху

Окна ячейки: фторид кальция (мертвый объем: 70 мкл, длина оптического пути: 1 миллиметр)

Инструмент GPC: Waters 150C High Temperature GPC

Колонки: 4×300×7,5 миллиметров Polymer Labs 10 микрон Mixed B

Растворитель: перхлорэтилен (Sigma-Aldrich, качество для ВЭЖХ)

Скорость потока: 1 мл/мин.

Концентрация: 2,5 мг/мл

Инжекция: 250 мкл

Температура: 110°C

Фиг.5 показывает примерный инфракрасный спектр сополимера пропилена-этилена. Спектр получен на системе GPC-FTIR и показывает области валентных колебаний связей углерод-водород. Коэффициенты поглощения на частотах больше чем 2940 см^{-1} вычисляют как долю от общего поглощения от 2750 см^{-1} до 3050 см^{-1} и используют для вычисления массовой доли пропилена.

Фиг.6 показывает калибровку, используемую для вычисления массовой доли пропилена, с использованием общей площади и частичной площади для коэффициентов поглощения на частотах, больших чем 2940 см^{-1} , в инфракрасном спектре, таком как на фиг.5.

Фиг.7 показывает распределение композиции согласно GPC-FTIR для сополимера пропилена-этилена (Р-Е 2) на фиг.4. Ключевые представленные данные представляют собой полный нормированный коэффициент поглощения для каждого спектра (объема элюирования), массовую долю этилена для каждого спектра (объема элюирования) и относительный дрейф композиции (RCD) для распределения композиции. Композиции вычисляют только для 95 мас.% спектров, представляющих самые высокие концентрации полимера, для устранения ошибок, вызываемых низким отношением сигнал/шум.

Фиг.8 показывает распределение композиции согласно GPC-FTIR для металлоценового сополимера пропилена-этилена, имеющего 13,7 процента массового единиц, получаемых из этилена (как вычислено с помощью способа ЯМР, описанного ранее). Ключевые представленные данные представляют собой общий нормированный коэффициент поглощения для каждого спектра (объема элюирования), массовую долю этилена для каждого спектра (объема элюирования) и относительный дрейф композиции (RCD) для распределения композиции. Композиции вычисляют только для 95 мас.% спектров, представляющих самые высокие концентрации полимера, для устранения ошибок, вызываемых низким отношением сигнал - шум.

Молекулярная масса и распределение молекулярных масс

Сополимер на основе пропилена имеет распределение молекулярных масс (MWD), определяемое как средневзвешенная молекулярная масса, деленная на среднечисленную молекулярную массу (M_w/M_n), равные 3,5 или меньше.

Распределение молекулярных масс полимеров определяется с использованием геле-проникающей хроматографии (GPC) на высокотемпературной хроматографической установке Polymer Laboratories PL-GPC-220, снабженной четырьмя колонками с линейно изменяющимся смешанным слоем (Polymer Laboratories (размер частиц 20-микрон)). Температура печи равна 160°C, с горячей зоной автодозатора при 160°C и теплой зоной при 145°C. Растворитель представляет собой 1,2,4-трихлорбензол, содержащий 200 мас. ч./млн. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола. Скорость потока составляет 1,0 миллилитр/минута, объем инъекции равен 100 микролитров. Растворы образцов, примерно 0,2 мас.%, подготавливают для инъектирования посредством растворения образца в продутом азотом 1,2,4-трихлорбензоле, содержащем 200 мас. ч./млн. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, в течение 2,5 час при 160°C с осторожным перемешиванием.

Определение молекулярных масс получают посредством использования десяти полистирольных стандартов с узким распределением молекулярных масс (от Polymer Laboratories, EasiCal PS 1, в диапазоне 580-7500000 г/моль) в сочетании с их объемами элюирования. Эквивалентные молекулярные массы сополимера пропилена-этилена определяют посредством использования соответствующих коэффициентов Марка-Хоувинка для полипропилена (как описано в Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers and A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984)) и полистирола (как описано E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)) в уравнении Марка-Хоувинка:

$$\{N\} = KM^a$$

где $K_{pp} = 1,90E-04$, $a_{pp} = 0,725$ и $K_{ps} = 1,26E-04$, $a_{ps} = 0,702$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) представляет собой обычную методику, которая может использоваться для исследования плавления и кристаллизации полукристаллических полимеров. Общие принципы измерений DSC и применений DSC для исследования полукристаллических полимеров описаны в стандартных текстах (например, E. A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981). В особенно предпочтительном аспекте настоящего изобретения сополимеры пропилена-этилена используются в настоящем изобретении и характеризуются с помощью кривой DSC с T_{me} , которая остается по существу одинаковой (при 128°C или выше, предпочтительно, выше 140°C) и T_{max} , которая уменьшается, когда количество ненасыщенного сомономера в сополимере увеличивается. T_{me} обозначает температуру, при которой заканчивается плавление, и T_{max} обозначает температуру пика плавления, обе - как определяют специалисты в данной области из анализа DSC, используя данные с конечной стадией нагрева.

Анализ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) определяют с использованием модели Q1000 DSC от TA Instruments, Inc.

Калибровку DSC осуществляют следующим образом. Сначала получают базовую линию посредством осуществления DSC от -90°C до 290°C без какого-либо образца в алюминиевом поддоне для DSC. Затем анализируют 7 миллиграмм свежего образца индия с помощью нагрева образца до 180°C, охлаждения образца до 140°C при скорости охлаждения 10°C/мин, с последующим изотермическим выдерживанием

образца при 140°C в течение 1 минуты, с последующим нагревом образца от 140°C до 180°C при скорости нагрева 10°C/мин. Удельную теплоту плавления и наступление плавления образца индифференциально определяют, и согласно проверке оно происходит в пределах 0,5°C от 156,6°C, для наступления плавления, и в пределах 0,5 Дж/г от 28,71 Дж/г, для удельной теплоты плавления. Затем анализируют деионизованную воду посредством охлаждения малой капли свежего образца в поддоне для DSC от 25°C до -30°C при скорости охлаждения 10°C/мин. Образец выдерживают изотермически при -30°C в течение 2 минут и нагревают до 30°C при скорости нагрева 10°C/мин. Наступление плавления определяют, согласно проверке оно происходит в пределах 0,5°C от 0°C.

Образцы сополимеров на основе пропилена прессуются в виде тонкой пленки при температуре 190°C. Примерно 5-8 мг образца взвешивают и помещают в поддон для DSC. На поддоне заворачивают крышку для обеспечения замкнутой атмосферы. Поддон с образцом помещают в ячейку DSC, а затем нагревают при высокой скорости примерно 100°C/мин до температуры примерно на 30°C выше, чем температура плавления. Образец поддерживают при этой температуре в течение примерно 3 минут. Затем образец охлаждают при скорости 10°C/мин до -40°C и изотермически поддерживают при этой температуре в течение 3 минут. После этого образец нагревают при скорости 10°C/мин до полного плавления.

Выходные данные от DSC состоят из времени (сек), температуры (°C) и теплового потока (ватты). Последующие стадии при анализе эндотерм плавления являются следующими. Во-первых, тепловой поток делят на массу образца с получением удельного теплового потока (единицы Вт/г). Во-вторых, строят базовую линию и вычитают из удельного теплового потока с получением теплового потока с вычитенной базовой линией. Для анализов, представленных здесь, используется базовая линия в виде прямой линии. Нижний температурный предел для базовой линии выбирают как точку на высокотемпературной стороне от стеклования. Верхний температурный предел для базовой линии выбирают как температуру примерно на 5-10°C выше завершения эндотермы плавления. Хотя базовая линия в виде прямой линии теоретически не является точной, она дает большую простоту и консистентность анализа, и вносимая ошибка является относительно не важной для образцов с удельными теплотами плавления примерно 15-20 Дж/г или выше. Использование базовой линии в виде прямой линии вместо более корректной теоретически базовой линии по существу не влияет на какие-либо результаты или выводы, представленные ниже, хотя мелкие детали результатов, как ожидается, изменяются для различных предписаний относительно инструментальной базовой линии.

Получаемые в результате кривые энтальпии анализируются на температуру пика плавления (которая представляет собой температуру, при которой тепловой поток с вычитенной базовой линией имеет максимум (здесь считается, что тепловой поток в образец является положительным)), на температуры наступления и пика кристаллизации, на удельную теплоту плавления и теплоту кристаллизации, на T_{me} и на другие анализы DSC, представляющие интерес. Коэффициент, который используется для преобразования удельной теплоты плавления в номинальный % массовый кристалличности, представляет собой 165 Дж/г=100 мас.% кристалличности. При таком коэффициенте преобразования общая кристалличность сополимера на основе пропилена (единицы: мас.% кристалличности) вычисляется как умноженная на 100% удельная теплота плавления, деленная на 165 Дж/г.

Измерение скорости течения расплава (MFR) осуществляют согласно ASTM D-1238. Условия: 230°C/масса 2,16 килограмма (кг). Как и для индекса расплава, скорость течения расплава обратно пропорциональна молекулярной массе полимера. Таким образом, чем выше молекулярная масса, тем ниже скорость течения расплава, хотя соотношение не является линейным.

Необязательный гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина

Гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина, используемый в смеси, предпочтительно представляет собой интерполимер из единиц, получаемых из этилена и сомономера C₄-C₂₀ альфа-олефина. Предпочтительные сомомеры альфа-олефинов представляют собой C₄-C₁₂ альфа-олефины, более предпочтительно, C₄-C₈ альфа-олефины и 4-метил-1-пентен, еще более предпочтительно, C₄, C₆ и C₈ альфа-олефины, а наиболее предпочтительно, 1-октен. Гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина содержит от 91 до 97 молярного процента единиц, получаемых из этилена, при этом остаток содержит альфа-олефин. Гомогенные интерполимеры этилена - альфа-олефина выбирают из линейных по существу полимеров полиэтилена и гомогенного разветвленного линейного полиэтилена (оба более полно описываются ниже). Гомогенные интерполимеры этилена - альфа-олефина могут быть получены с использованием способов получения, известных специалистам в данной области, таких как газофазные способы, способы получения из раствора или способы получения полимеров в суспензии. Примеры гомогенных интерполимеров этилена - альфа-олефина, пригодных для использования в настоящем изобретении, представляют собой этилен/1-октен, по существу линейный полиэтилен, доступный от The Dow Chemical Company под торговым наименованием "AFFINITY" и "ENGAGE", гомогенный разветвленный линейный полиэтилен, доступный от ExxonMobil Chemical и DEX-Пластомеры (DSM/ExxonMobil Chemical) под торговым наименованием "EXACT" и "EXCEED", и интерполимеры этилена - альфа-олефина, доступные от Innovene (дочернее предприятие BP Group) под торговым наименованием "INNOVEX", сополимеры этилена - альфа-олефина, доступные от Basell под торговым наименованием "LUPOLEX" и "LUFLEXEN", и сополимеры этилена - альфа-олефина, доступные от Mitsui Chemicals под торговым наименованием "TAFMER".

Полиэтилен представляет собой любой полимер, содержащий больше семнадцати молярных процентов повторяющихся единиц -CH₂CH₂-, получаемых из этиленового мономера. Интерполимеры включают в себя сополимеры, терполимеры, тетраполимеры и полимеры более высоких порядков этилена и C₄-C₂₀ - олефинов.

"По существу линейный полиэтилен" представляет собой полиэтилен, как описано в патентах США №№ 5272236 и 5278272.

"Гомогенные разветвленные линейные полиэтилены" представляют собой полиэтилены, имеющие CDBI больше чем 50%, как вычислено в соответствии с заявкой на Международный патент WO 1993004486(A1) с использованием оборудования и процедур, как описано в патенте США № 5008204, такие как полиэтилены, доступные от Exxon Chemical Company под торговым наименованием "EXCEED" и "EXACT".

Индекс расплава (MI) гомогенного интерполимера этилена - альфа-олефина составляет от 0,1 до 1500 г/10 мин, более предпочтительно, от 0,3 до 20 г/10 мин, еще более предпочтительно, от 0,5 до 15 г/10 мин, наиболее предпочтительно, от 1 до 10 г/10 мин. Измерение индекса расплава (MI) осуществляют согласно ASTM D-1238, условия 190°C/масса 2,16 килограмма (кг), известных ранее как "Condition E" и

известных также как M_I или I_2 . Индекс расплава является обратно пропорциональным молекулярной массе полимера.

Плотность гомогенных интерполимеров этилена - альфа-олефина составляет от 0,885 до 0,915 г/мл, предпочтительно, от 0,890 до 0,910 г/мл, более предпочтительно, от 0,895 до 0,905 г/мл, и наиболее предпочтительно, от 0,897 до 0,903 г/мл (измеряют в образцах, получаемых литьем под давлением, при 190°C согласно ASTM D4703-00 и охлаждают с использованием процедуры В).

Гомогенные интерполимеры этилена - альфа-олефина демонстрируют удельную теплоту плавления от 65 до 125 Дж/г, предпочтительно, от 75 до 115 Дж/г, более предпочтительно, от 80 до 105 Дж/г, а наиболее предпочтительно, от 89 до 101 Дж/г.

Гомогенные интерполимеры этилена - альфа-олефина демонстрируют температуру пика кристаллизации от 64°C до 94°C, предпочтительно, от 69°C до 90°C, более предпочтительно, от 75°C до 83°C, а наиболее предпочтительно, от 76°C до 82°C.

Гомогенные интерполимеры этилена - альфа-олефина демонстрируют температуру пика плавления от 78°C до 110°C, предпочтительно, от 84°C до 105°C, более предпочтительно, от 90°C до 101°C, а наиболее предпочтительно, от 92°C до 99°C.

Гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина демонстрирует секущий модуль изгиба (2%, согласно ASTM D790) для образцов, получаемых литьем под давлением, с использованием описанного ранее условия, примерно 27 до 131 МПа; предпочтительно, примерно 35 до 101 МПа; более предпочтительно, примерно 45-78 МПа, а наиболее предпочтительно, примерно 51-70 МПа.

Предпочтительно, гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина имеет коэффициент преломления, измеренный согласно ASTM D542-00, от 1,496 до 1,516, более предпочтительно, от 1,503 до 1,509, и наиболее предпочтительно, от 1,505 до 1,507. Хотя и не желая ограничиваться теорией, предполагается, что ограничение коэффициента преломления интерполимера этилена - альфа-олефина в этих пределах будет особенно полезным для улучшения оптических свойств, когда его включают в композицию по настоящему изобретению, которая содержит статистический сополимер полипропилена.

Гомогенные интерполимеры этилена - альфа-олефина присутствуют при уровне, по меньшей мере, 3 процентов массовых по отношению к массе сополимера пропилена-этилена и гомогенного интерполимера этилена - альфа-олефина, присутствующего в композиции, более предпочтительно, по меньшей мере, 5 процентов массовых; и меньше чем 25 процентов массовых, предпочтительно, меньше чем 18 процентов массовых, по отношению к сополимеру пропилена-этилена и гомогенному интерполимеру этилена - альфа-олефина, присутствующего в композиции, в целом.

Максимальное количество гомогенного интерполимера этилена -альфа-олефина, которое должно использоваться, ограничивается требованием совместимости между статистическим сополимером полипропилена, сополимером пропилена-этилена и гомогенным интерполимером этилена - альфа-олефина. В дополнение к этому, слишком большое количество гомогенного интерполимера этилена -альфа-олефина может приводить к увеличению побеления под нагрузением.

Изделия, получаемые литьем под давлением (меньше чем 2,0 мм)

Изделия, получаемые из композиции, могут использоваться в широком диапазоне применений. Они будут особенно пригодными для жестких контейнеров для хранения пищевых продуктов или других жидких или твердых товаров. Изделия, получаемые литьем под давлением, будут демонстрировать превосходный баланс жесткости (прочности на разрыв от 20 до 30 МПа, как измеряют согласно ISO 527), твердости

(ударной прочности при определении с помощью падающего заостренного груза, по меньшей мере, 7,5 Дж/мм, измеренной при 23°C и, по меньшей мере, 0,43 Дж/мм, измеренной при 0°C, обе величины измеряют согласно ISO 6603) и оптических свойств (значения матовости меньше чем 50%, измеряемые на секции изделия, получаемого
 5 литьем под давлением, толщиной 1,6 мм, измеряют согласно ASTM 1003). В дополнение к этому, тонкостенные изделия, получаемые литьем под давлением, получаемые из композиции, предпочтительно будут демонстрировать превосходное поведение стойкости к побелению под нагружением, как оценивают посредством
 10 эффекта побеления, возникающего от соударения с заостренным грузом, при исследовании ударной прочности с помощью падающего заостренного груза согласно ISO 6603.

Примеры

Полимеры, описанные в примерах, являются следующими.

15 Р-Е 1 представляет собой смесь (1) 85 процентов массовых сополимера пропилена-этилена, имеющего тактичность триад, по меньшей мере, 93%, содержание этилена приблизительно 15 процентов массовых, плотность 0,857 г/см³, удельную теплоту плавления 9,6 Дж/г, скорость течения расплава 8 г/10 мин, распределение
 20 молекулярных масс (Mw/Mn) 2,5, и имеет широкое распределение кристалличности, который получают с использованием Катализатора А, с использованием способа полимеризации, сходного с процедурой полимеризации, описанной ниже, и (2) 15 процентов массовых по существу линейного полиэтилена (Е/О-1), который
 25 представляет собой по существу линейный полиэтилен этилен - 1-октен, доступный от The Dow Chemical Company под торговым наименованием сорта AFFINITY PL 1280, имеющего содержание этилена 81 процентов массовых, содержание октена 19 процентов массовых, плотность 0,900 г/см³, индекс расплава 6 г/10 мин и I10/12, равное 8, распределение молекулярных масс (Mw/Mn) примерно 2,3, и демонстрирует
 30 удельную теплоту плавления 95 Дж/г. Смесь имеет скорость течения расплава 8 грамм/10 минут.

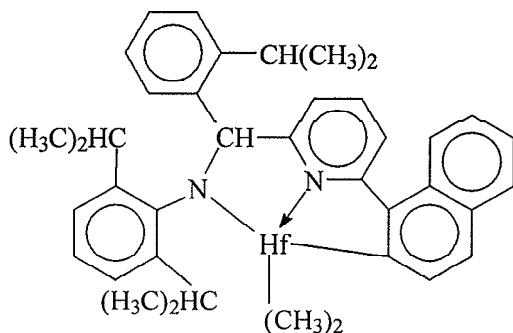
РСР-1 представляет собой получаемый с помощью зародышеобразования статистический сополимер полипропилена, доступный от The Dow Chemical Company под обозначением R798-42RN, который получают с помощью катализатора Циглера-
 35 Натта. Смола имеет скорость течения расплава 42 г/10 мин, содержит 2000 мас. ч./млн. Geniset MD LM-30 (добавки зародышеобразователя/просветлителя типа сорбитола). Смола содержит 96,3 процента массового единиц, получаемых из пропилена, и 3,7 процента массового единиц, получаемых из этилена.

40 Е/О-2 представляет собой этилен - 1-октен, по существу линейный полиэтилен, доступный от The Dow Chemical Company под торговым наименованием сорта AFFINITY EG8185, имеющий содержание этилена 69 процентов массовых, содержание октена 31 процент массовый, плотность 0,885 г/см³, индекс расплава 30 грамм/10 минут, I10/12, равное 7,2, и распределение молекулярных масс (Mw/Mn)
 45 примерно 2,2.

Катализатор А

Синтез катализатора А

50 [N-[2,6-бис(1-Метилэтил)фенил]-α-[2-(1-метилэтил)фенил]-6-(1-нафтанленил-к-С²)-2-пиридинметанаминато(2-)-κN¹,κN²]диметилгафний



а) 2-Формил-6-бромпиридин. Это соединение синтезируют в соответствии с процедурами, известными из литературы, *Tetrahedron Lett.* (2001), 42, 4841.

б) 6-Бром-2-(2,6-диизопропилфенил)иминопиридин. Сухую 500-миллилитровую 3-горлую круглодонную колбу загружают раствором 2-формил-6-бромпиридина (72,1 г, 383 ммоль) и 2,6-диизопропиланилина (72,5 г, 383 ммоль) в 500 мл безводного толуола, содержащего молекулярные сита с размером пор 0,3 нм (6 г) и 80 мг *p*-TsOH. Реактор снабжают конденсором, расположенной сверху механической мешалкой и глухим каналом для термопары. Смесь нагревают до 70°C в атмосфере N₂ в течение 12 часов. После фильтрования и удаления летучих продуктов при пониженном давлении выделяют коричневое масло. Выход составляет 109 г, 81,9 процента.

GC/MS 346 (M⁺), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.

с) 6-(1-Нафтил)-2-[(2,6-диизопропилфенил)имино]пиридин. Нафтилбороновую кислоту (54,5 г, 316 ммоль) и Na₂CO₃ (83,9 г, 792 ммоль) растворяют в 200 мл дегазированной смеси, 1:1, H₂O/EtOH. Этот раствор добавляют к толуоловому раствору (500 мл) 6-бром-2-(2,6-диизопропилфенил)иминопиридина (109 г, 316 ммоль). Внутри сухого бокса 1 г (0,86 ммоль) тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) растворяют в 50 мл дегазированного толуола. Раствор удаляют из сухого бокса и загружают в продуваемый N₂ реактор. Двухфазный раствор энергично перемешивают и нагревают до 70°C в течение 4-12 часов. После охлаждения до комнатной температуры органическую фазу отделяют, водный слой промывают толуолом (3×75 мл), объединенные органические экстракты промывают H₂O (3×200 мл) и сушат над MgSO₄. После удаления летучих продуктов при пониженном давлении получаемое светло-желтое масло очищают посредством перекристаллизации из метанола с получением желтого твердого продукта. Выход 109 г, 87,2 процента; т.пл. 142-144°C.

¹H ЯМР (CDCl₃): δ 1,3 (д, 12H), 3,14 (м, 2H), 7,26 (м, 3H), 7,5-7,6 (м, 5H), 7,75-7,8 (м, 3H), 8,02 (м, 1H), 8,48 (м, 2H).

¹³C ЯМР (CDCl₃): δ 23,96, 28,5, 119,93, 123,50, 124,93, 125,88, 125,94, 126,49, 127,04, 127,24, 128,18, 128,94, 129,7, 131,58, 134,5, 137,56, 137,63, 138,34, 148,93, 154,83, 159,66, 163,86.

GC/MS 396 (M⁺), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

д) 2-Изопропилфениллитий. Внутри перчаточного бокса с инертной атмосферой *n*-бутиллитий (52,5 ммоль, 21 мл 2,5 М раствора в гексане) добавляют с помощью дополнительной воронки за период 35-45 мин к эфирному раствору (50 мл) 2-изопропилбромбензола (9,8 г, 49,2 ммоль). После завершения добавления смесь перемешивают при температуре окружающей среды в течение 4 час. Затем эфирный растворитель удаляют в вакууме в течение ночи. На следующий день к оставшемуся белому твердому продукту добавляют гексан, смесь фильтруют, промывают дополнительным гексаном, а затем сушат в вакууме. 2-Изопропилфениллитий (4,98 г,

39,52 ммоль) собирают в виде ярко-белого порошка. Вторую порцию продукта (0,22 г) получают позже от второго фильтрования фильтрата исходного гексана.

¹H ЯМР (d₈-THF): δ 1,17 (д, J=6,8 Гц, 6H), 2,91 (с, J=6,8, 1H), 6,62-6,69 (м, 2H), 6,77 (д, J=7,3 Гц, 1H), 7,69 (м, 1H).

¹³C ЯМР (d₈-THF): δ 25,99, 41,41, 120,19, 122,73, 122,94, 142,86, 160,73, 189,97.

е) N-[2,6-Бис(1-метилэтил)фенил]-α-[2-(1-метилэтил)фенил]-6-(1-нафтанленил)-2-пиридинметанамина

6-(1-Нафтил)-2-[(2,6-диизопропилфенил)имино]пиридинимин от стадии с) (2,20 г, 5,6 ммоль) перемешивают с помощью магнитной мешалки как суспензию в 60-70 мл сухого простого эфира в атмосфере азота. Эфирный раствор 2-изопропилфениллития (1,21 г, 9,67 ммоль в 25 мл сухого простого эфира) медленно добавляют с использованием шприца за период 4-5 мин. После завершения добавления малый образец удаляют, гасят 1 н. NH₄Cl и органический слой анализируют с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для проверки полного потребления исходных материалов. Остаток реакционной смеси гасят с помощью осторожного медленного добавления 1 н. NH₄Cl (10 мл). Смесь разбавляют дополнительным количеством простого эфира, органический слой промывают дважды насыщенным раствором соли, сушат (Na₂SO₄), фильтруют и извлекают растворитель при пониженном давлении. Сырой продукт, который получают в виде густого красного масла (2,92 г; теоретический выход 2,87 г), используют без дополнительной очистки.

¹H ЯМР (CDCl₃): δ 0,96 (д, J=6,6 Гц, 3H), 1,006 (д, J=6,8 Гц, 3H), 1,012 (д, J=6,8 Гц, 6H), 1,064 (д, J=6,8 Гц, 6H), 3,21-3,34 (м, 3H), 4,87 (уш. с, NH), 5,72 (с, 1H), 6,98 (д, J=7,6 Гц, 1H) 7,00-7,20 (м, 7H), 7,23-7,29 (м, 4H), 7,51 (д, J=7,1 Гц 1H), 7,60-7,65 (м, 2H), 7,75 (м, 1H), 8,18 (м, 1H).

¹³C ЯМР (CDCl₃): δ 23,80, 24,21, 24,24, 24,36, 28,10, 28,81, 67,08, 120,20, 122,92, 123,96, 124,42, 125,35, 125,81, 126,01, 126,28, 126,52, 126,58, 126,65, 127,80, 128,52, 128,62, 129,25, 131,82, 134,52, 136,81, 138,82, 140,94, 143,37, 143,41, 146,66, 159,05, 162,97.

ф) [N-[2,6-Бис(1-метилэтил)фенил]-α-[2-(1-метилэтил)фенил]-6-(1-нафтанленил-κ-C²)-2-пиридинметанаминато(2-)-κN¹,κN²]диметилгафний.

В стеклянную банку загружают 8,89 ммоль лиганда со стадии е), растворенного в 30 мл толуола. К этому раствору добавляют с помощью шприца 8,98 ммоль n-BuLi (2,5 М раствор в гексане). Этот раствор перемешивают в течение 1 часа, затем добавляют 8,89 ммоль твердого HfCl₄. Банку закрывают сверху обратным холодильником с воздушным охлаждением и смесь нагревают с обратным холодильником в течение 1 часа. После охлаждения добавляют с помощью шприца 31,1 ммоль MeMgBr (3,5 эквивалента, 3,0 М раствор в простом диэтиловом эфире) и получаемую смесь перемешивают в течение ночи при температуре окружающей среды. Растворитель (толуол, гексан и простой диэтиловый эфир) удаляют из реакционной смеси с использованием вакуумной системы, присоединенной к сушильному боксу. Толуол (30 мл) добавляют к остатку, смесь фильтруют и остаток (соли магния) промывают дополнительным толуолом (30 мл). Растворитель удаляют из объединенного толуолового раствора с помощью вакуума и добавляют гексан, а затем удаляют с помощью вакуума. Снова добавляют гексан и получаемую суспензию фильтруют, продукт промывают пентаном с получением желаемого продукта в виде желтого порошка.

¹H ЯМР (C₆D₆): δ 8,58 (д, J=7,8 Гц, 1H), 8,25 (д, J=8,4 Гц, 1H), 7,82 (д, J=7,5 Гц, 1H),

7,72 (д, J=6,9 Гц, 1H), 7,50 (д, J=8,1 Гц, 1H), 7,36-7,27 (м, 3H), 7,19-6,99 (м, 7H), 6,82 (т, J=8,1 Гц, 1H), 6,57 (с, 1H), 6,55 (д, J=7,8 Гц, 1H), 3,83 (септ, J=6,9 Гц, 1H), 3,37 (септ, J=6,9 Гц, 1H), 2,89 (септ, J=6,9 Гц, 1H), 1,38 (д, J=6,6 Гц, 3H), 1,37 (д, J=6,9 Гц, 3H), 1,17 (д, J=6,9 Гц, 3H), 1,15 (д, J=7,2 Гц, 3H), 0,96 (с, 3H), 0,70 (с, 3H), 0,69 (д, J=5,4 Гц, 3H), 0,39 (д, J=6,9 Гц, 3H).

Общая непрерывная петлевая процедура сополимеризации пропилена-этилена в растворе

Сополимеры пропилена-этилена, используемые в примерах, получают с использованием способа полимеризации, сходного с процедурой полимеризации, описанной ниже. Катализатор А используют для получения всех сополимеров пропилена-этилена из примеров.

Способ полимеризации является экзотермическим. Имеются ~ 900 BTU (949,5 кДж), высвобождаемых на фунт полимеризуемого пропилена и ~1,500 BTU (1582,5 кДж), высвобождаемых на фунт (0,4 кг) полимеризуемого этилена. Главная проблема при конструировании способа заключается в том, как удалить тепло реакции. Сополимеры пропилена-этилена получают в петлевом реакторе полимеризации в растворе низкого давления, сделанном из 3-дюймовой (7,62 см) петлевой трубы плюс два теплообменника, общий объем которых равен 31,4 галлона (119,3 л). Растворитель и мономер (пропилен) инжектируются в реактор как жидкость. Газообразный сомономер (этилен) полностью растворяют в жидком растворителе. Исходные материалы охлаждают до 5°C перед инжектированием в реактор. Реактор работает при концентрациях полимера, равных 18 мас.%. Адиабатический рост температуры раствора учитывает некоторое удаление тепла из реакции полимеризации. Теплообменники в реакторе используют для удаления оставшегося тепла реакции, делая возможным контроль температуры реактора при 105°C.

Используемый растворитель представляет собой изопарафиновую фракцию высокой чистоты, купленную от Exxon, называемую Isopar E. Свежий пропилен проходит через слой Selexsorb COS для очистки перед смешиванием с потоком рецикла (содержит растворитель, пропилен, этилен и водород). После смешивания с потоком рецикла объединенный поток проходит через слой 75 мас.% Molecular Sieve 13X и 25 мас.% Selexsorb CD для дополнительной очистки перед использованием насоса для исходных материалов высокого давления (700 фунт/кв.дюйм (43,4 кг/см²) в датчике) для закачки содержимого в реактор. Свежий этилен проходит через слой Selexsorb COS для очистки перед сжатием потока до 750 фунт/кв.дюйм (46,5 кг/см²) в датчике. Водород (телоген используют для уменьшения молекулярной массы) смешивают со сжатым этиленом, перед тем как они оба смешиваются/растворяются в жидких исходных материалах. Общий поток охлаждается до соответствующей температуры исходных материалов (5°C). Реактор работает при 525 фунт/кв.дюйм в датчике и при контролируемой температуре, равной 105°C. Преобразование пропилена в реакторе поддерживается посредством контроля скорости инжектирования катализатора. Температуру реакции поддерживают посредством контроля температуры воды со стороны оболочки теплообменника при 85°C. Время пребывания в реакторе является коротким, 10 минут. Конверсия пропилена за один проход через реактор составляет 60 мас.%.

Когда он покидает реактор, в раствор полимера инжектируют воду и добавку. Вода гидролизует катализатор, прерывая реакцию полимеризации. Добавки состоят из антиоксидантов, 500 мас. ч./млн. Irganox™ 1010 и 1000 мас. ч./млн. Irgafos™ 168, которые остаются в полимере и действуют как стабилизаторы для предотвращения

деградации полимера, перед последующим изготовлением изделий на предприятии конечного пользователя. Раствор после реактора перегревается от температуры реактора до 230°C при приготовлении к двухстадийной деволятилизации.

Растворитель и непрореагировавшие мономеры удаляют во время процесса деволятилизации. Расплав полимера закачивают в головку для нарезки гранул под водой. Пары растворителя и мономера, покидающие верхнюю часть деволятилизаторов, направляются в устройство для коалесценции. Устройство для коалесценции удаляет полимер, захваченный в парах во время деволятилизации. Поток чистых паров, покидающих устройство для коалесценции, частично конденсируется с помощью ряда теплообменников. Двухфазная смесь попадает в разделительный барабан. Сконденсированный растворитель и мономеры очищаются (это поток рецикла, описанный выше) и повторно используются в процессе реакции. Пары, покидающие разделительный барабан, содержащие в основном пропилен и этилен, направляются в горелку блока и сжигаются.

Смешивание полимеров

Композиции могут быть получены простым и недорогим способом, с помощью процессов, известных специалистам в данной области, таких как (а) сухое смешивание гранул компонентов; (b) непосредственное введение гранул компонентов с помощью системы смесителя (волюметрически или гравиметрически), установленной на экструдер для литья под давлением.

Благодаря хорошей совместимости между осветленным статистическим сополимером полипропилена (который составляет большую часть матрицы) и сополимером пропилен-этилена (который диспергируется в матрице), сухое смешивание и введение в одно- или двухшнековый экструдер для литья под давлением будет в достаточной степени смешивать компоненты. Также композиции по настоящему изобретению могут быть получены с помощью способов в реакторе, известных специалистам в данной области, при этом индивидуальные полимерные компоненты получают в индивидуальных реакторах и/или на стадиях полимеризации либо последовательно, либо параллельно, при этом компоненты объединяются в "реакторную смесь".

Композиции подвергаются литью под давлением в виде изделий толщиной до 2 мм в соответствии со способами, известными специалистам в данной области. Тонкостенные изделия, получаемые литьем под давлением, как правило, имеют, по меньшей мере, 500 микрон (мкм).

В следующих далее примерах используются одиннадцатилитровые (11) ведра с толщиной стенок 1,6 мм округлой формы и с плоским дном. Компоненты смешиваются в сухом виде перед введением их в машину. Машина, используемая в примерах для получения ведер литьем под давлением, представляет собой Netstal SynErgy 420 (размер шнека экструдера 70 мм). Экструдер работает при таком профиле температуры, что температура плавления равна 220°C.

Последующее исследование ведер показывает, что они демонстрируют превосходную стойкость к побелению под нагрузением.

Свойства на разрыв и оптические свойства измеряют на образце, который вырезают из середины стенки ведра в направлении потока. Свойства ударной прочности при определении с помощью падающего заостренного груза и стойкости к побелению под нагрузением измеряют на образце, вырезанном из дна ведра.

Примеры 1-4.

Пример	RCP-1	E/O-2	P-E 1	Скорость течения расплава композиции (г/10 мин)
1	92 мас. %	8 мас. %		Не измеряют
2	92 мас. %		8 мас. %	Не измеряют
3	95 мас. %		5 мас. %	Не измеряют
4	92 мас. %	5,5 мас. %	2,5 мас. %	Не измеряют

Композиции примеров 1-4 исследуют на свойства, приведенные в таблице 2, ниже.

Таблица 2				
Номер примера	1	2	3	4
Ударная прочность при определении с помощью падающего заостренного груза (ISO 6603@23°C) (Дж/мм)	6,99	11,13	8,45	8,41
Ударная прочность при определении с помощью падающего заостренного груза (ISO 6603@0°C) (Дж/мм)	0,39	0,46	0,55	0,68
Номер примера	1	2	3	4
% матовости (ASTM D1003) (секция изделия толщиной 1,6 мм, получаемого литьем под давлением)	46,3	47,2	45,8	45,2
Прочность на разрыв (ISO 527) (МПа)	23,35	22,32	23,72	22,59
Побеление под нагружением	Высокое	Низкое	Низкое	Среднее

Данные в таблице 2 демонстрируют, что все композиции по настоящему изобретению приводят к получению превосходного баланса оптических свойств, твердости и жесткости. Пример 4 показывает, что когда дополнительный гомогенный интерполимер этилена - альфа-олефина используется при уровнях, превышающих предпочтительные уровни, стойкость к побелению под нагружением может ухудшаться, приводя к появлению более высоких уровней побеления под нагружением. Для многих конечных применений низкие уровни побеления под нагружением являются приемлемыми, а средние уровни побеления под нагружением - нет.

Формула изобретения

1. Композиция, пригодная для получения изделий, получаемых литьем под давлением, имеющих толщину стенок в пределах между 500 мкм и 2,0 мм, содержащая смесь из:

(А) от 2 до 15 мас. % сополимера пропилена-этилена, имеющего, по существу, изотактические последовательности пропилена, сополимер пропилена-этилена содержит:

по меньшей мере, 75 мас. % единиц, получаемых из пропилена, и от 11 до 18 мас. % единиц, получаемых из этилена, и имеет скорость течения расплава от 4 до 30 г/10 мин; и

(В) от 85 до 98 мас. % статистического сополимера полипропилена, имеющего содержание этилена от 2,5 до 5,0 мас. % скорость течения расплава от 25 до 130 г/10 мин, где скорость течения расплава для смеси составляет от 20 до 125 г/10 мин;

(С) от 500 до 2500 мас. ч./млн добавки зародышеобразователя/просветлителя по отношению к массе статистического сополимера полипропилена (В),

где скорость течения расплава композиции составляет от 20 до 125 г/10 мин, и где секция изделия, получаемого литьем под давлением, толщиной 1,6 мм, демонстрирует:

(1) ударную прочность при определении с помощью падающего заостренного груза при комнатной температуре (23°C) согласно ISO 6603, по меньшей мере, 7,5 Дж/мм;

(2) прочность на разрыв согласно ISO 527 в пределах между 20 и 30 МПа;

(3) ударную прочность при определении с помощью падающего заостренного груза при 0°C согласно ISO 6603, по меньшей мере, от 0,43 до 0,75 Дж/мм; и

(4) значение матовости меньшее, чем 50%, согласно ASTM 1003; причем скорость течения расплава определяют согласно ASTM D-1238 при 230°C/масса 2,16.

2. Композиция по п.1, в которой сополимер пропилена-этилена имеет распределение молекулярных масс (M_w/M_n) меньше, чем 3,5.

3. Композиция по п.1, в которой добавка зародышеобразователя/просветлителя представляет собой зародышеобразователь/просветлитель типа сорбита.

4. Композиция по п.3, в которой зародышеобразователь/просветлитель выбирают из группы, состоящей из Geniset MD-LM-30 (1,3,2,4-ди(метилбензилиден)сорбита) и Millad 3988 (1,2,3,4-ди-мета,пара-метилбензилиденсорбита).

5. Композиция по п.3, в которой зародышеобразователь/просветлитель присутствует при уровне в пределах между 800 и 2500 мас. ч./млн по отношению к массе статистического сополимера полипропилена в композиции.

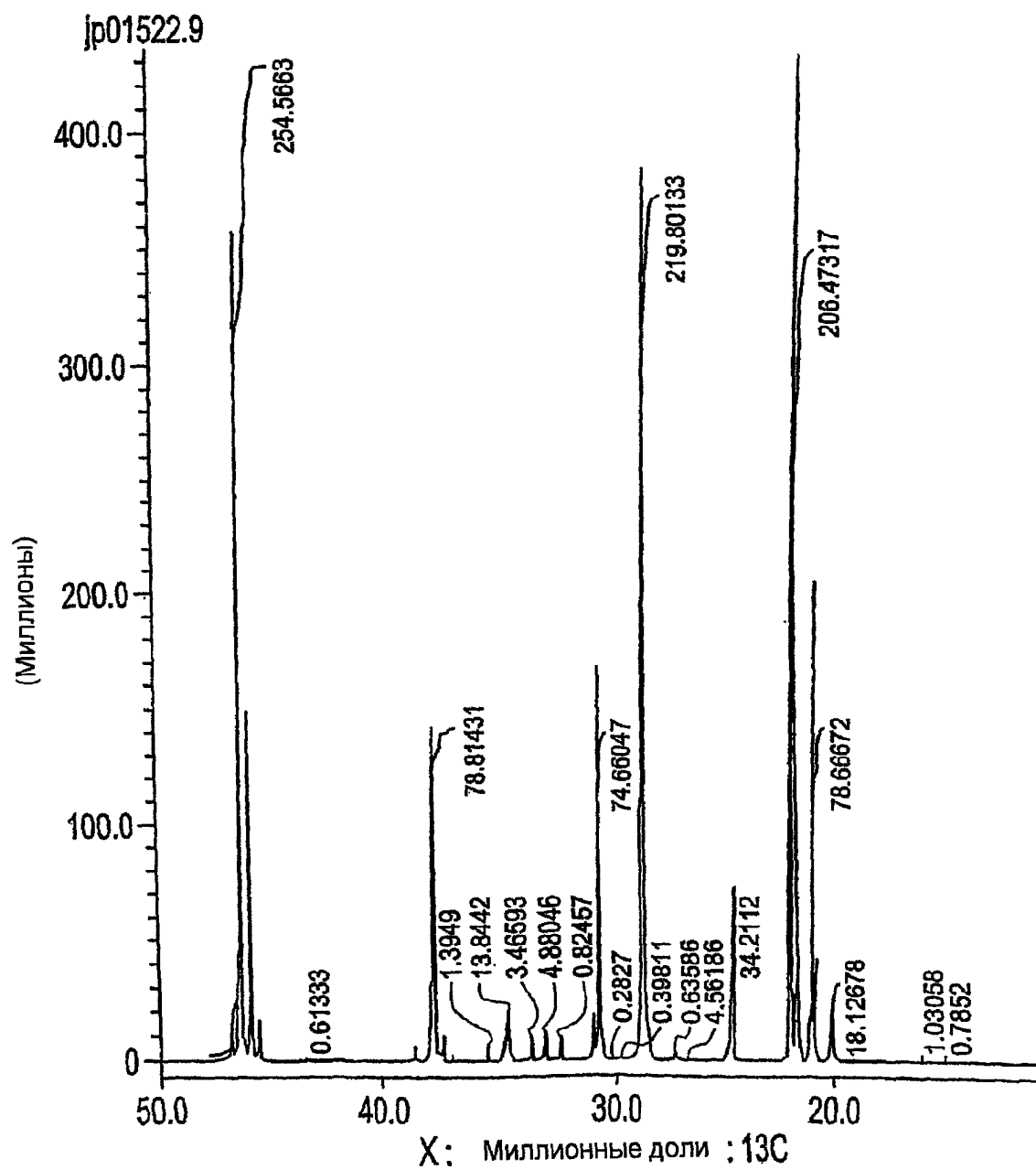
6. Композиция по п.1, в которой сополимер пропилена-этилена, имеющий, по существу, изотактические последовательности пропилена, имеет скорость течения расплава от 5 до 26 г/10 мин, измеренную согласно ASTM D-1238 при 230°C/масса 2,16.

7. Композиция по п.1, в которой статистический сополимер полипропилена содержит 3-4 процента массовых единиц, получаемых из этилена.

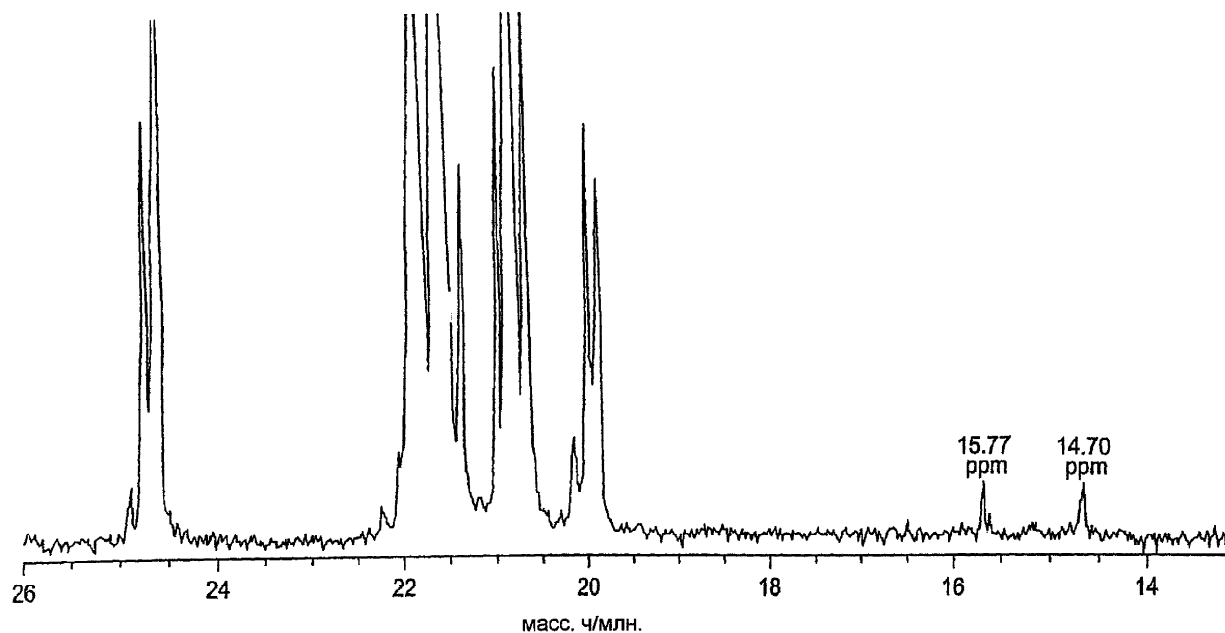
8. Композиция по п.1, дополнительно включающая гомогенный интерполимер этилена - альфа олефина.

9. Тонкостенное изделие, получаемое литьем под давлением, имеющее минимальную толщину стенок в пределах между 500 мкм и 2,0 мм, содержащее композицию по любому из пп.1-8.

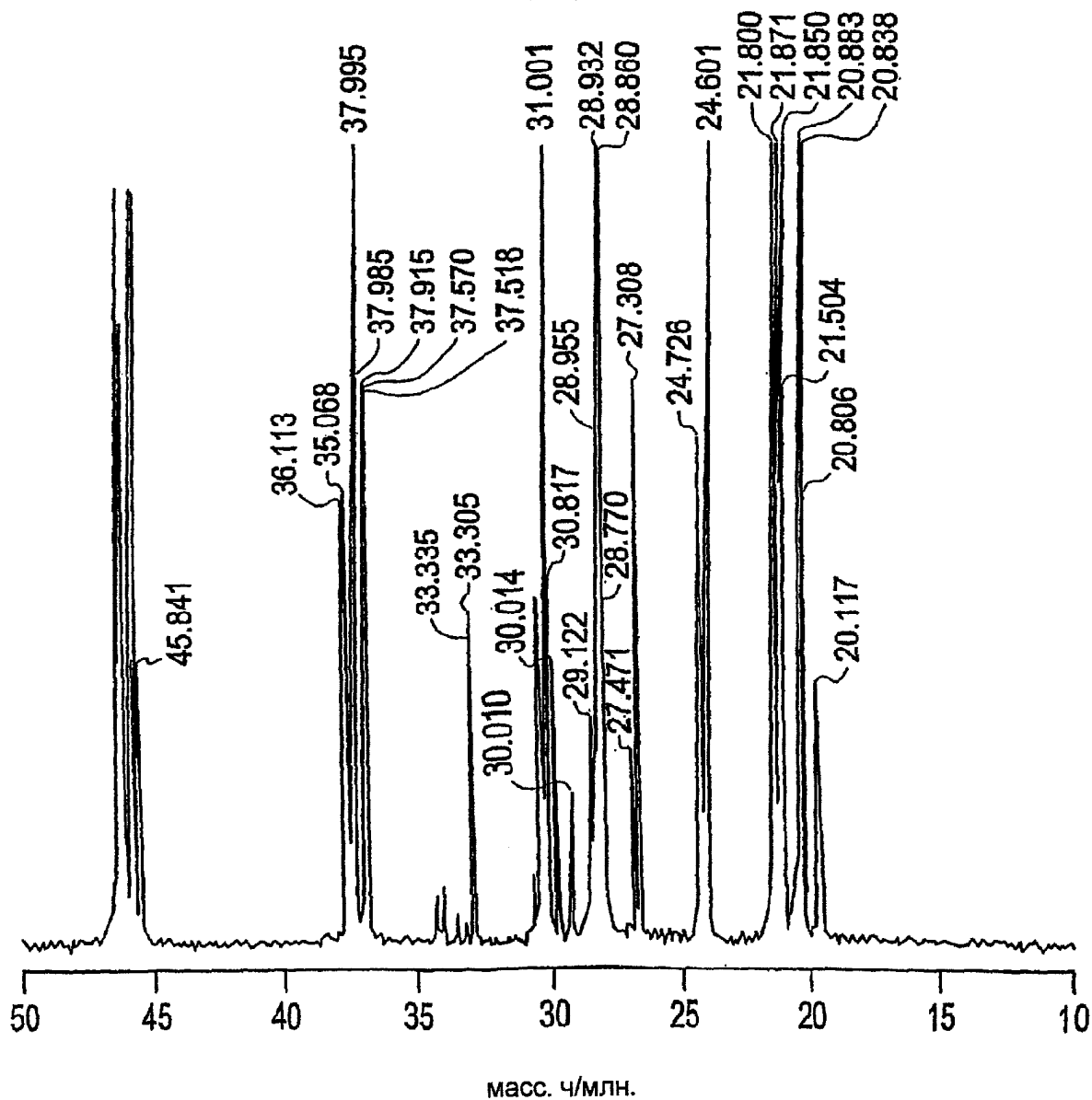
10. Изделие, получаемое литьем под давлением по п.9, в котором изделие включает в себя решетчатые контейнеры, коробки, ведра, посудные изделия, мебель, стаканчики для питья, колпаки и крышки.



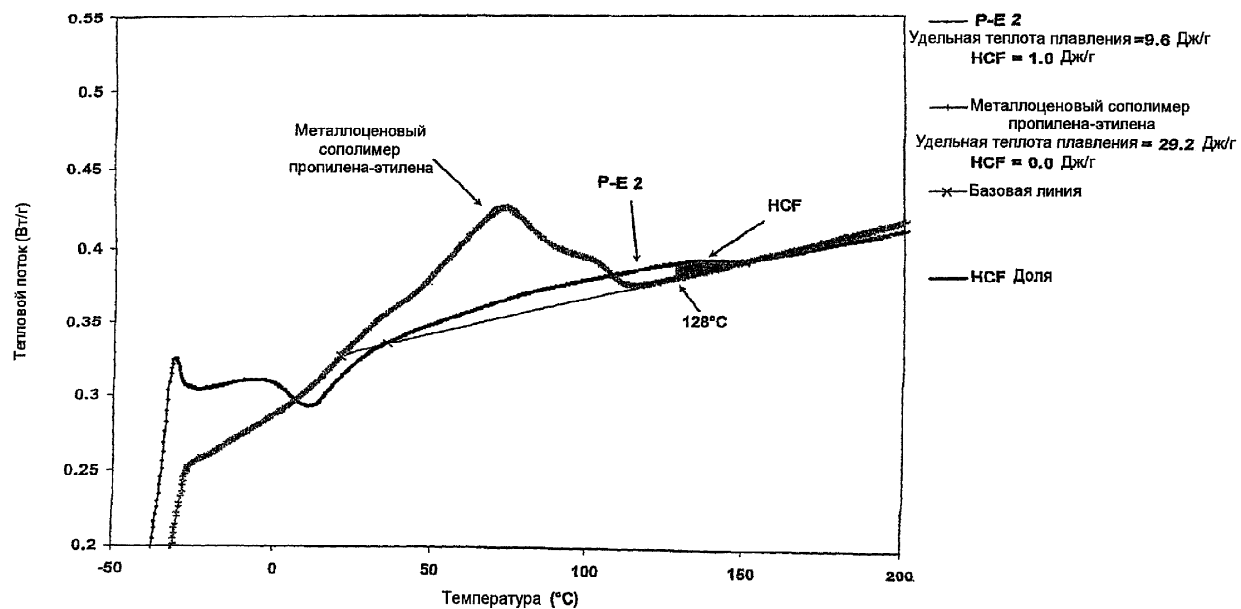
Фиг.1



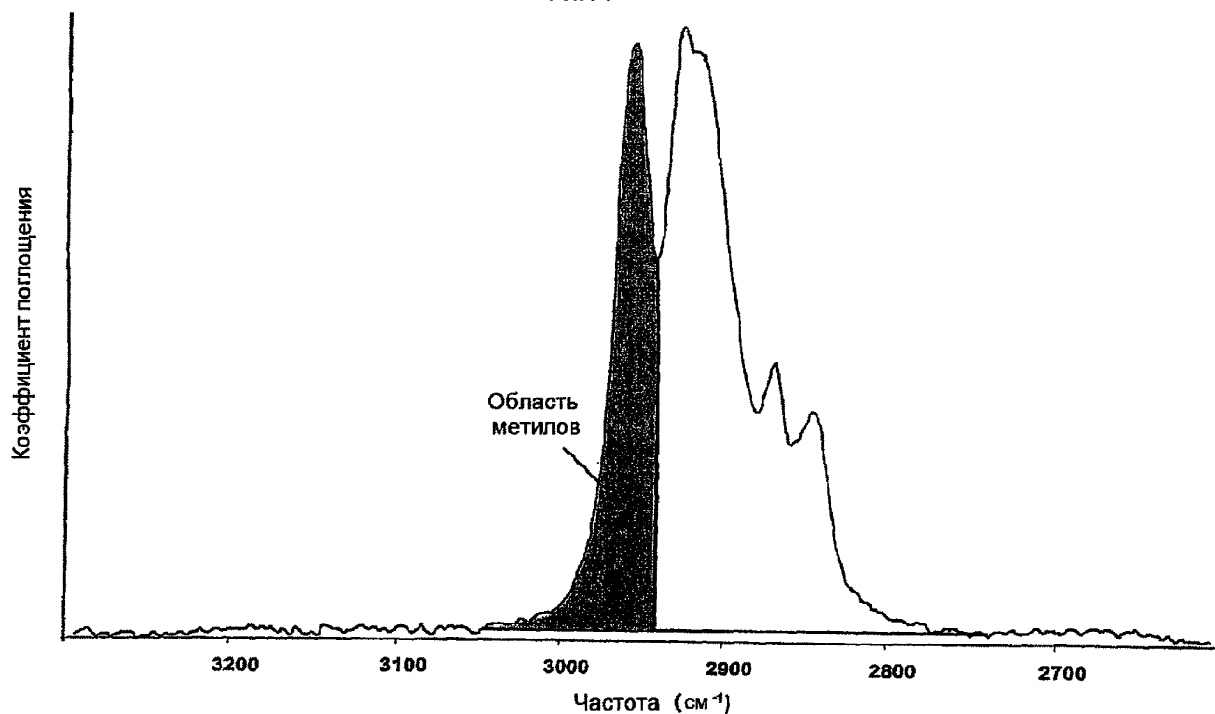
Фиг.2



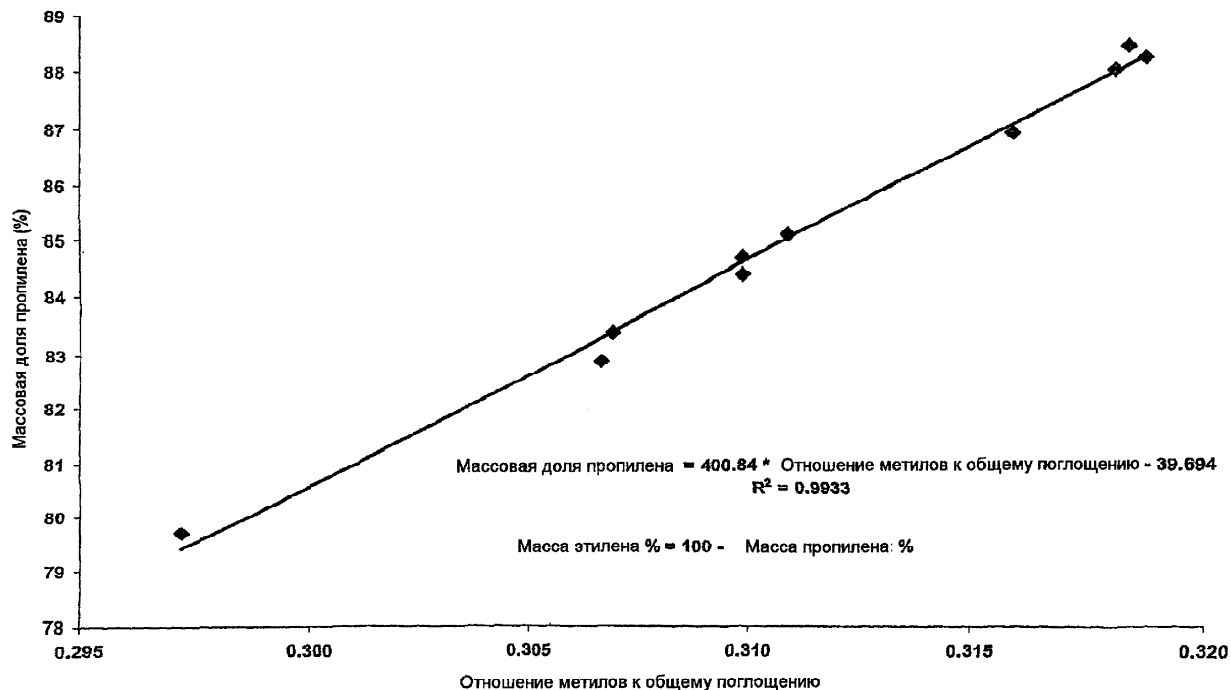
Фиг.3



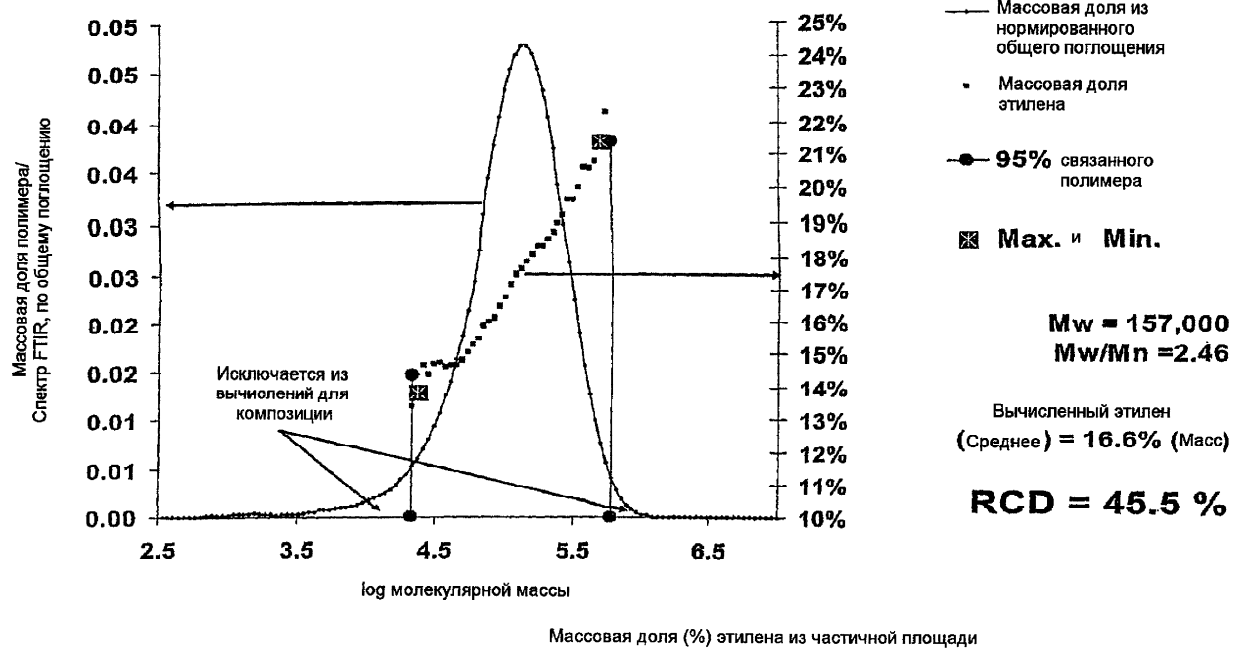
Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6



Фиг.7

