



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011152110/04, 29.04.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.04.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.05.2009 EP 09160867.9;
29.05.2009 US 61/217,343

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2013 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 03/046021 A1, 05.06.2003 . WO 2006/114357 A1, 02.11.2006 . WO 98/59002 A1, 30.12.1998. EP 0597461 A2, 18.05.1994 . RU 2255948 A, 10.07.2005

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 21.12.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2010/055788 (29.04.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/133434 (25.11.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ЧЬЯРАФОНИ Марко (IT),
МАССАРИ Паола (IT),
БЬОНДИНИ Джизелла (IT),
КАПУТО Тициана (IT),
ГАЛЬВАН Моника (IT)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ
С.Р.Л. (IT)**

(54) КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОВОГО ПОЛИМЕРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции для получения формовых изделий на основе пропиленового полимера. Пропиленовая композиция включает (в процентах по массе) 60-90% кристаллического пропиленового сополимера, содержащего от 3,5% до 10,0%

звеньев, образованных этиленом и 10-40% сополимера пропилена, содержащего от 18,5 до 23,5% звеньев, образованных этиленом. Технический результат - улучшение мягкости и прозрачности пропиленовой композиции. 5 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.

**С 2
5
2
8
4
2
5
R U**

**R U
2 5 2 8 4 2 5
С 2**



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 23/14 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011152110/04, 29.04.2010**

(24) Effective date for property rights:
29.04.2010

Priority:

(30) Convention priority:
21.05.2009 EP 09160867.9;
29.05.2009 US 61/217,343

(43) Application published: **27.06.2013** Bull. № 18

(45) Date of publication: **20.09.2014** Bull. № 26

(85) Commencement of national phase: **21.12.2011**

(86) PCT application:
EP 2010/055788 (29.04.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/133434 (25.11.2010)

Mail address:
129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
Ch'JaRAFONI Marko (IT),
MASSARI Paola (IT),
B'ONDINI Dzhizella (IT),
KAPUTO Titsiana (IT),
GAL'VAN Monika (IT)

(73) Proprietor(s):
BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.R.L. (IT)

(54) **PROPYLENE POLYMER-BASED COMPOSITIONS**

(57) Abstract:
FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: invention relates to a composition for producing moulded articles based on a propylene polymer. The propylene composition includes (in wt %) 60-90% of a crystalline propylene copolymer containing 3.5%-10.0% of links formed by ethylene

and 10-40% of a propylene copolymer containing 18.5-23.5% of links formed by ethylene.
EFFECT: improved softness and transparency of the propylene composition.
6 cl, 2 tbl, 2 ex

C 2
2 5 2 8 4 2 5
R U

R U
2 5 2 8 4 2 5
C 2

Настоящее изобретение относится к композиции на основе пропиленового полимера, имеющей оптимальный баланс свойств, в частности улучшенной ударной прочности и отличных оптических свойств.

5 Как известно, изотактическому полипропилену присуща исключительная комбинация отличных свойств, что делает его подходящим для широкого ряда областей применения. Чтобы улучшать названные свойства, в процесс стереорегулярной гомополимеризации пропилена были включены одна или более стадий сополимеризации или введен один или более мономер в матрицу гомополимера.

10 WO 01/92406 относится к композициям на основе пропиленового полимера, включающим:

А) от 70 до 90%, предпочтительно от 75 до 85% статистического сополимера пропилена с этиленом, содержащего от 1 до 6%, предпочтительно от 1,5 до 4% этилена, и

15 В) от 10% до 30%, предпочтительно от 15% до 25% сополимера пропилена с этиленом, содержащего от 8 до 18, предпочтительно от 10 до 18% этилена.

Отмечено, что указанная композиция имеет оптимальный баланс прозрачности, жесткости и ударной прочности даже при низких температурах.

WO 2006/082144 относится к композиции на основе пропиленового полимера, включающей:

20 (А) 75-95% по массе сополимера пропилена, включающего от 0,5 (0,3 масс.%) до 3,0 мол.% (2 масс.%) сомономерных звеньев, образованных этиленом, и

(В) 5-25% по массе сополимера пропилена, включающего от 25 (18 масс.%) до 45 мол.% (35 масс.%) этиленовых звеньев.

25 Указано, что названная композиция имеет хороший баланс гибкости и ударной прочности.

WO 03/051984 относится к полиолефиновой композиции, включающей (в процентах по массе):

1) 55-90%, предпочтительно 62-85% кристаллического гомополимера или сополимера пропилена, содержащего до 15%, предпочтительно до 10% этилена и/или C₄-C₁₀ альфа-олефина; и

30 2) 10-45%, предпочтительно 15-40% смеси сополимера пропилена с более чем 15% и до 40% этилена, предпочтительно от 18% до 35% этилена (сополимера (а)), и сополимера этилена с одним или более C₄-C₁₀ альфа-олефином(ами), содержащим от 10% до 40%, предпочтительно от 10% до 35% названного C₄-C₁₀ альфа-олефина(ов) (сополимера (b)).

WO 03/046021 относится к композиции на основе пропиленового полимера, включающей:

40 А) от 50 до 90% одного или более сополимера(ов) пропилена, выбранного из группы, состоящей из (А1) статистических сополимеров пропилена с этиленом, содержащих от 1 до 7% этилена; (А2) сополимеров пропилена с одним или более C₄-C₈ альфа олефинами, содержащих 2-10% C₄-C₈ альфа-олефина(ов); (А3) сополимеров пропилена с этиленом и одним или более C₄-C₈ альфа-олефином(ами), содержащих 0,5-5% этилена и 2-6% C₄-C₈ α-олефинов; и

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

Заявитель нашел, что можно достичь улучшения свойств с точки зрения мягкости и

прозрачности за счет использования конкретного класса пропиленовой композиции.

Целью настоящего изобретения является пропиленовая композиция, включающая (в процентах по массе):

А) 60-90%, предпочтительно 70-90%, более предпочтительно 75-88%, даже еще более предпочтительно 80-88% кристаллического пропиленового сополимера, содержащего от 3,5% до 10,0%, предпочтительно от 3,5% до 9,0%, более предпочтительно от 4,0% до 6,5%, даже более предпочтительно от 4,0% до 5,5% звеньев, образованных этиленом;

В) 10-40%, предпочтительно 10-30%, более предпочтительно 12%-25%, даже более предпочтительно 12-20% сополимера пропилена и от 18,5% до 23,5%, предпочтительно от 18,5% до 22,0%, даже более предпочтительно от 19,0% до 21,0% звеньев, образованных этиленом.

Из представленных выше определений очевидно, что термин «сополимер» включает полимеры, содержащие сомомеры только двух типов.

Другими предпочтительными признаками композиций по настоящему изобретению являются:

- MFR L (скорость течения расплава, измеренная согласно ISO 1133, условие L, при 230°C и нагрузке 2,16 кг) от 0,5 до 50 г/10 мин, в частности от 3 до 20 г/10 мин; более предпочтительно от 4 до 20 г/10 мин,

- характеристическая вязкость [IV] фракции (из всей композиции), растворимой в ксилоле при комнатной температуре, составляет от 1 до 4,5, предпочтительно от 1,1 до 3 дл/г, более предпочтительно от 1,1 до 2 дл/г, даже более предпочтительно от 1,1 до 1,6 дл/г.

Композиции согласно настоящему изобретению имеют, по меньшей мере, один пик плавления, определенный методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) при температуре в интервале 130-150°C, предпочтительно 135-145°C.

Кроме того, композициям по настоящему изобретению предпочтительно присущи некоторые или все данные свойства:

- модуль упругости при изгибе в пределах между 700 МПа и 500 МПа;
 - мутность, измеренная на 1 мм пластинках, ниже 25%, предпочтительно ниже 23%;
 - ударная прочность по Изоду, измеренная при 23°C, и скорость течения расплава (MFR), отвечающие следующим зависимостям:

$MFR * I_{z23} > MFR * 15 + 85$; предпочтительно $MFR * I_{z23} > MFR * 20 + 85$, более предпочтительно $MFR * I_{z23} > MFR * 25 + 85$,

где I_{z23} представляет ударную прочность по Изоду, измеренную при 23°C, и MFR представляет скорость течения расплава по ISO 1133, условие L, при 230°C и 2,16.

Композиции на основе пропиленового полимера согласно настоящему изобретению могут быть получены последовательной полимеризацией, по меньшей мере, в две стадии, где каждая последующая стадия полимеризации проводится в присутствии полимерного материала, образовавшегося в результате предшествующей реакции полимеризации, где сополимер (А) обычно получают, по меньшей мере, на одной первой стадии полимеризации, а сополимер (В) обычно получают, по меньшей мере, на одной второй стадии полимеризации.

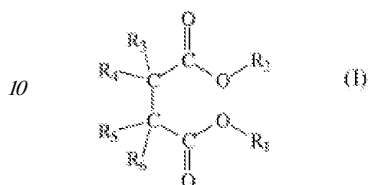
Предпочтительно каждую стадию полимеризации проводят в присутствии гетерогенного катализатора Циглера-Натта высокой стереоспецифичности.

Катализаторы Циглера-Натта, подходящие для получения композиций на основе пропиленового полимера по изобретению, включают твердый каталитический компонент, включающий, по меньшей мере, одно соединение титана, содержащее, по меньшей мере, одну связь титан-галоген и, по меньшей мере, электронодонорное

соединение (внутренний донор), оба нанесенные на хлорид магния. Каталитические системы Циглера-Натта дополнительно включают алюминийорганическое соединение как главный сокатализатор и необязательно внешнее электронодонорное соединение.

Подходящие каталитические системы рассмотрены в Европейских патентах EP45977, EP361494, EP728769, EP1272533 и в международной патентной заявке WO 00163261.

Предпочтительно твердый каталитический компонент включает Mg, Ti, галоген и донор электронов, выбранный из сукцинатов формулы (I):



15 где радикалы R^1 и R^2 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой C_1 - C_{20} линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы, принадлежащие к группам 15-17 Периодической таблицы; радикалы R^3 - R^6 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой атом водорода или C_1 - C_2 линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы, и радикалы R^3 - R^6 , которые присоединены к одному атому углерода, могут быть соединены вместе с образованием циклической структуры.

25 R^1 и R^2 предпочтительно представляют собой C_1 - C_8 алкильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную и алкиларильную группы.

Особенно предпочтительными являются соединения, в которых R^1 и R^2 выбраны из первичных алкилов и особенно разветвленных первичных алкилов. Примерами подходящих групп R^1 и R^2 являются метил, этил, н-пропил, н-бутил, изобутил, неопентил, 2-этилгексил. Особенно предпочтительными являются этил, изобутил и неопентил.

30 Одной из предпочтительных групп соединений, описываемых формулой (I), является та, в которой R^3 - R^5 представляют собой атом водорода и R^6 представляет собой разветвленный алкильный, циклоалкильный, арильный, арилалкильный и алкиларильный радикал, содержащий от 3 до 10 атомов углерода. Другая предпочтительная группа соединений из тех, что описываются формулой (I), является та, в которой, по меньшей мере, два радикала из R^3 - R^6 отличаются от атома водорода и выбраны из C_1 - C_{20} линейной или разветвленной алкильной, алкенильной, циклоалкильной, арильной, арилалкильной или алкиларильной группы, необязательно содержащей гетероатомы, принадлежащие к группам.

Особенно предпочтительными являются соединения, в которых два радикала, отличные от атома водорода, присоединены к одному и тому же атому углерода. Кроме того, также соединения, в которых, по меньшей мере, два радикала, отличные от атома водорода, присоединены к различным атомам углерода, то есть R^3 и R^5 или R^4 и R^6 являются особенно предпочтительными.

Согласно предпочтительному способу, твердый каталитический компонент может быть получен при взаимодействии соединения титана формулы $Ti(OR)_nX_y$, где n

представляет валентность титана и y означает число между 1 и n , предпочтительно $TiCl_4$, с хлоридом магния, образованным из аддукта формулы $MgCl_2 \cdot pROH$, где p представляет число между 0,1 и 6, предпочтительно от 2 до 3,5, и R представляет углеводородный радикал, содержащий 1-18 атомов углерода. Аддукт может быть

5 подходящим образом получен в сферической форме смешением спирта и хлорида магния в присутствии инертного углеводорода, не смешиваемого с аддуктом, при перемешивании при температуре плавления аддукта (100-130°C). Затем эмульсию быстро охлаждают, вызывая тем самым отверждение аддукта в форме сферических

10 частиц. Примеры сферических аддуктов, полученных согласно данному методу, описаны в патенте США 4399054 и патенте США 44469648. Полученный таким образом аддукт может сразу же взаимодействовать с соединением Ti или он может быть предварительно подвергнут деалкоголизации в условиях температурного контроля (80-130°C) с

15 получением аддукта, в котором число молей спирта обычно ниже 3, предпочтительно между 0,1 и 2,5. Реакцию с соединением Ti можно проводить путем суспендирования аддукта (деалкоголизированного или как такового) в холодном $TiCl_4$ (обычно 0°C); смесь нагревают до 80-130°C и поддерживают при данной температуре в течение 0,5-2

20 часов. Обработку $TiCl_4$ можно проводить один или более раз. Внутренний донор может быть добавлен в ходе обработки $TiCl_4$, и обработку электронодонорным соединением можно повторять однократно или несколько раз. Обычно сукцинат формулы (I)

используют в молярном отношении к $MgCl_2$ от 0,01 до 1, предпочтительно от 0,05 до 0,5. Получение каталитических компонентов в сферической форме описано, например, в Европейской патентной заявке EP-A-395083 и в международной патентной заявке

25 WO 98144001. Твердые каталитические компоненты, полученные согласно указанному выше методу, характеризуются удельной поверхностью (по методу BET) обычно между 20 и 500 м²/г и предпочтительно между 50 и 400 м²/г, и общей пористостью (по методу BET) выше 0,2 см³/г, предпочтительно между 0,2 и 0,6 см³/г. Пористость (метод Hg)

30 вследствие пор с радиусом до 10000 Å обычно лежит в интервале от 0,3 до 1,5 см³/г, предпочтительно от 0,45 до 1 см³/г.

Алюминийорганическим соединением является предпочтительно алкил-Al, выбранный из соединений триалкилалюминия, таких как, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-*n*-бутилалюминий, три-*n*-гексилалюминий, три-*n*-октилалюминий. Можно также использовать смеси триалкилалюминия с галогенидами

35 алкилалюминия, гидридами алкилалюминия или сесквихлоридами алкилалюминия, такими как $AlEt_2Cl$ и $Al_2Et_3Cl_3$.

Предпочтительные внешние электронодонорные соединения включают соединения кремния, простые эфиры, сложные эфиры, такие как этил-4-этоксibenзоат, амины, гетероциклические соединения и особенно 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, кетоны и

40 простые 1,3-диэфиры. Другой класс предпочтительных внешних донорных соединений представляет класс соединений кремния формулы $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$, где a и b представляют целое число от 0 до 2, c представляет целое число от 1 до 3 и сумма $(a+b+c)$ равна 4; R^5 , R^6 и R^7 представляют такие радикалы, как алкил, циклоалкил или арил с содержанием атомов углерода 1-18, необязательно содержащие гетероатомы. Особенно

45 предпочтительными являются метилциклогексилдиметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, метил-*t*-бутилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан,

2-этилпиперидинил-2-трет-бутилдиметоксисилан и 1,1,1-трифторпропил-2-этилпиперидинилдиметоксисилан и 1,1,1-трифторпропилметилдиметоксисилан. Внешнее электронодонорное соединение используется в таком количестве, чтобы обеспечить молярное отношение между алюминийорганическим соединением и названным электронодонорным соединением от 0,1 до 500.

Процесс полимеризации можно проводить в газовой фазе и/или в жидкой фазе, в реакторах непрерывного или периодического действия, таких как реактор с псевдооживленным слоем или суспензионный реактор. Например, можно осуществлять полимеризацию пропиленового полимера (А) в жидкой фазе с использованием жидкого пропилена в качестве растворителя, тогда как стадию сополимеризации с получением фракции (В) сополимера пропилена проводят в газовой фазе, без промежуточных стадий, за исключением частичной дегазации мономеров. В альтернативном случае, все последовательные стадии полимеризации могут быть осуществлены в газовой фазе. Время реакции, температура и давление на стадиях полимеризации не являются критическими параметрами, однако температура при получении фракции (А) и (В), которая может быть одинаковой или различной, обычно составляет от 50°C до 120°C. Давление полимеризации предпочтительно лежит в интервале от 0,5 до 12 МПа, если полимеризация проводится в газовой фазе. Можно осуществлять предварительный контакт (форполимеризацию) каталитической системы с небольшими количествами олефинов. Молекулярная масса композиции на основе пропиленового полимера регулируется при использовании известных регуляторов, таких как водород.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, пропиленовый полимер (А) образуется в процессе газовой полимеризации, проводимом, по меньшей мере, в двух взаимосвязанных зонах полимеризации. Названный процесс полимеризации рассмотрен в Европейском патенте EP 782587.

Процесс проводят в первой и второй взаимосвязанной зоне полимеризации, в которую подают пропилен и этилен или альфа-олефины в присутствии каталитической системы и из которой выводят образующийся полимер. Растущие полимерные частицы протекают через первую из названных зон полимеризации (восходящий поток) в условиях быстрого псевдооживления, покидают названную первую зону полимеризации и входят во вторую из названных зон полимеризации (нисходящий поток), через которую они протекают в уплотненной форме под действием силы тяжести, покидают названную вторую зону полимеризации и повторно входят в названную первую зону полимеризации, таким образом устанавливая циркуляцию полимера между двумя зонами полимеризации. В целом, условия быстрого псевдооживления в первой зоне полимеризации устанавливаются при подаче смеси газообразных мономеров ниже точки повторного введения растущего полимера в названную первую зону полимеризации. Скорость транспортного газа в первой зоне полимеризации выше, чем скорость перемещения в рабочих условиях и составляет обычно между 2 и 15 м/с. Во второй зоне полимеризации, где полимер протекает в уплотненной форме под действием силы тяжести, достигаются высокие величины плотности твердого вещества, которая приближается к объемной плотности полимера, и таким образом может быть достигнут положительный прирост давления вдоль направления течения, так что становится возможным повторно вводить полимер в первую зону реакции без помощи механических средств. Таким путем устанавливается циркуляционная «петля», которая определяется балансом давлений между двумя зонами полимеризации и теплотерями в системе. Необязательно, в зонах полимеризации поддерживают среду из одного или более инертных газов, таких как азот или алифатический углеводород, в таких количествах, что сумма парциальных

давлений инертных газов предпочтительно лежит между 5 и 80% от общего давления газов. Рабочие параметры, такие как, например, температура, представляют те, которые обычно характерны для процессов газофазной полимеризации олефинов, например, между 50°C и 120°C. Процесс может быть проведен при рабочем давлении между 0,5 и 10 МПа, предпочтительно между 1,5 и 6 МПа. Предпочтительно в первую зону полимеризации вводят различные каталитические компоненты в любой точке названной первой зоны полимеризации. Однако их также можно вводить в любой точке второй зоны полимеризации. Регуляторы молекулярной массы, известные в данной области, особенно водород, могут быть использованы для регулирования молекулярной массы растущего полимера.

На второй стадии особенно предпочтительного процесса полимеризации сополимер (В) пропилен/этилен образуется в традиционном газофазном реакторе с псевдооживленным слоем в присутствии полимерного материала и каталитической системы, поступающей с предшествующей стадии полимеризации. Полимеризационная смесь отводится из нисходящего потока в сепаратор газ-твердое вещество и затем подается в газофазный реактор с псевдооживленным слоем, работающий в обычных условиях температуры и давления.

Композиции на основе пропиленового полимера по настоящему изобретению также могут быть получены путем отдельного получения названных сополимеров (А) и (В), в условиях работы с теми же катализаторами и по существу в тех же условиях полимеризации, что показаны выше, с последующим механическим смешением названных сополимеров в расплавленном состоянии при использовании традиционного смесительного оборудования, такого как двухшнековые экструдеры.

Композиции на основе пропиленового полимера по настоящему изобретению могут дополнительно включать добавки, традиционно используемые в области полиолефинов, такие как антиоксиданты, светостабилизаторы, зародышеобразователи кристаллизации, акцепторы кислот, окрашивающие агенты и наполнители.

Основная область использования композиций на основе пропиленового полимера по изобретению - производство формовых изделий, особенно шприцованных формовых изделий. Шприцованные формовые изделия, включающие композиции на основе пропиленового полимера по изобретению, имеют хорошую гибкость и хорошую ударопрочность и им также присуща хорошая прозрачность.

Следующие примеры даны для пояснения и не предназначены ограничивать настоящее изобретение.

ПРИМЕРЫ

Данные о свойствах пропиленовых полимерных материалов получены следующими методами.

Содержание растворимой в ксилоле фракции

2,5 г полимера и 250 мл о-ксилола помещали в стеклянную колбу, снабженную холодильником и магнитной мешалкой. Температуру повышали в течение 30 минут до температуры кипения растворителя. Полученный таким образом раствор затем кипятили в условиях дефлегмации и перемешивания в течение дополнительно 30 минут. Затем закрытую колбу держали в течение 30 минут на водно-ледяной бане, а также на термостатируемой водяной бане при 25°C в течение 30 минут. Полученный в результате твердый остаток отфильтровывали на фильтровальную бумагу, а фильтровальную жидкость разделяли на две порции по 100 мл. Одну 100 мл порцию фильтровальной жидкости выливали в предварительно взвешенный алюминиевый контейнер, который нагревали на плитке в токе азота с удалением растворителя в результате выпаривания.

Затем контейнер держали в термостате при 80°C под вакуумом до достижения постоянного веса. Остаток взвешивали для определения процентного содержания растворимого в ксилоле полимера.

Содержание этилена (C2)

5 Методом ИК спектроскопии

Содержание сомономера в компоненте В определяли по осажденной «аморфной» фракции полимера. Осажденную «аморфную» фракцию получали следующим образом: в одну 100 мл порцию отфильтрованной жидкости, полученную, как описано выше (метод определения растворимой в ксилоле фракции), при интенсивном перемешивании добавляли 200 мл ацетона. О завершении осаждения свидетельствовало четкое
10 разделение раствор - твердое вещество. Полученное таким образом твердое вещество отфильтровывали через тарированное металлическое сито и сушили в вакуумном термостате при 70°C до достижения постоянного веса.

Молярное отношение исходных газов

15 Определяли методом газовой хроматографии

Скорость течения расплава (MFR)

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

Характеристическая вязкость

Определяли в тетрагидронафталине при 135°C

20 **Модуль упругости при изгибе**

Определяли согласно стандарту ISO 178

Напряжение при текучести и при разрыве

Определяли согласно стандарту ISO 527

Удлинение в пределе текучести и при разрыве

25 Определяли согласно стандарту ISO 527

Ударная прочность по Изоду

Определяли согласно стандарту ISO 18011A

Температура перехода в хрупкое состояние (D/B)

30 Согласно данному методу определяли ударную прочность в двух направлениях под действием удара автоматическим компьютеризованным ударным маятником.

Круглые образцы для испытаний получали вырубанием круговым ручным штампом (диаметром 38 мм). Их кондиционировали по меньшей мере в течение 12 часов при 23°C и относительной влажности 50 RH, а затем помещали в термостатируемую баню с температурой испытания на 1 час. Кривую зависимости сила-время определяли при
35 ударе ударным маятником (5,3 кг, полусферический копер с ½ диаметра) по круглому образцу для испытаний, лежащим на кольцевой подложке. Использованным прибором для испытаний был прибор CHEAST 67581000 модели №2. Температура перехода D/B представляет собой температуру, при которой 50% образцов претерпевает хрупкое разрушение при проведении вышеупомянутого теста с ударом. Пластинки для измерения
40 D/B, имеющие размеры 127×127×1,5 мм, получали согласно следующему методу. В качестве литьевого пресса использовали Negri Bossi ТМ типа (NB 90) с силой смыкания 90 тонн. Пресс-форма имела квадратную форму (127x127x1,5 мм).

Ниже представлены основные технологические параметры:

Избыточное давление (бар): 20

45 Время литья (с): 3

Максимальное давление литья (МПа): 14

Гидравлическое давление литья (МПа): 6-3

Гидравлическое давление первого удерживания (МПа): 4±2

Время первого удерживания (с): 3

Гидравлическое давление второго удерживания (МПа): 3 ± 2

Время второго удерживания (с): 7

Время охлаждения (с): 20

5 Температура формования ($^{\circ}\text{C}$): 60

Температура плавления между 220 и 280°C

Мутность (на 1 мм пластине)

Согласно использованному методу, образцы для испытаний размером 5×5 см вырубали из прессованных пластин толщиной 1 мм и измеряли величину мутности при
10 использовании фотометрической установки Гарднера, соединенной с измерителем мутности типа UX-10 или эквивалентным прибором, имеющим источник света G.E. 1209 с фильтром «С». Для калибрования прибора использовали стандартные образцы с известной мутностью. Тестируемые пластинки изготавливали следующим методом:

15 Пластины размером $75 \times 75 \times 1$ мм формовали на литьевом прессе GBF Plastinjector G235190, 90 тонн в следующих технологических условиях:

Скорость вращения шнека: 120 об/мин

Обратное давление: 10 бар

Температура плавления: 260°C

Время литья: 5 с

20 Переключение на давление удерживания: 50 бар

Давление удерживания первой стадии: 30 бар

Давление второй стадии: 20 бар

Профиль давления удерживания: первая стадия 5 с

Вторая стадия 10 с

25 Время охлаждения: 20 с

Температура воды в пресс-форме: 40°C

Температура плавления, энтальпия плавления и температура кристаллизации

Определяли методом ДСК при изменении температуры 20°C в минуту

Примеры 1-2

30 Катализатор Циглера-Натта готовили согласно примеру 5, строки 48-55 Европейского патента EP728769. Триэтилалюминий (ТЭА) использовали в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилан в качестве наружного донора.

Композиции на основе пропиленового полимера примеров готовили процессом двухстадийной полимеризации, где сополимер (А) получали на первой стадии
35 полимеризации подачей мономеров и каталитической системы в реактор газофазной полимеризации, включающий две взаимосвязанные зоны полимеризации, восходящий поток и нисходящий поток, как описано в Европейском патенте EP782587 (реактор MZCR). Полимеризационную смесь выгружали из названного реактора, направляли в сепаратор газ-твердое вещество и полимеризационный материал направляли в
40 традиционный газофазный реактор с псевдооживленным слоем, где происходило получение пропиленэтиленового сополимера (В). Рабочие условия показаны в таблице 1.

Полимерные частицы, выходящие со второй стадии полимеризации, обрабатывали паром с удалением непрореагировавших мономеров и сушили.

45 К композиции на основе пропиленового полимера добавляли следующие добавки: стеарат кальция 500 млн.ч., GMS90 500 млн.ч., Irganox B215 1500 млн.ч., Millad 3988 1800 млн.ч. - и шприцевали через двухчервячный экструдер Verstorff (L/D=33) в следующих рабочих условиях:

Температура зоны питания: 190-210°C

Температура плавления: 240°C

Температура в зоне экструзионной головки: 230°C

Расход: 16 кг/ч

5 Скорость вращения: 250 об./мин

Таблица 1				
Пример		1	2	
Компонент А (реакторный MZCR)				
10	TEAL/внешний донор	масс./масс.	4	4
	TEAL/катализатор	масс./масс.	5	5
	Температура	°C	72	72
	Давление	бар-г	27	27
	Удерживание распределения восходящий поток	масс.%	45	40
15	нисходящий поток	масс.%	55	60
	C ₃ - восходящий поток	мол.%	79	75
	C ₂ - восходящий поток	мол.%	2,8	3,1
	H ₂ /C ₃ - восходящий поток	моль/моль	0,021	0,09
20	C ₂ / (C ₂ + C ₃)	моль/моль	0,035	0,041
	MFR	г/10 мин	5	21
	Общее содержание C ₂ -	масс.%	4,6	4,7
	XS	масс.%	8,8	8,9
	Tm	°C		137,5
Компонент В (газофазный реактор)				
25	Температура	°C	75	75
	Давление	МПа	1,7	1,7
	Распределение*	%	20	16
	C ₂ / (C ₂ + C ₃)	моль/моль	0,19	0,2
	H ₂ /C ₂ -	моль/моль	0,47	0,47
30	*Количество компонента А относительно А+В			
	C ₂ - этилен C ₃ - пропилен			

Сравнительный пример 1 представляет пример 1 WO 03/046021, сравнительный пример 2 представляет пример 3 WO 2006/114357.

35 Свойства данных материалов вместе со свойствами композиций по изобретению представлены в таблице 2.

Таблица 2						
Пример		1	2	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	
40	MFR компонента А)	г/10 мин	5,0	21,0	4,3	0,9
	C ₂ -	масс.%	4,6	4,7	3,8	1,10
	XS фракция, растворимая в ксилоле	%	8,8	8,9	7,3	2,6
	% компонента В) в сополимере	масс.%	20	16	20	16
	%C ₂ - в компоненте В)	масс.%	19	21	24	24
45	MFR композиции	г/10 мин	4,5	18	7,5	1,3
	Содержание C ₂ -	масс.%	7,4	7,4	8	4,80
	Количество растворимых в ксилоле веществ	%	21,4	20	24,1	15,3
	XSV характеристическая вязкость фракции, растворимой в ксилоле	дл/г	1,29	1,44	1,69	1,26
	Модуль упругости при изгибе	МПа	614	617	490	1035

Ударная прочность по Изоду при 23°C	кДж/м ²	51,0	33,8	15,8	62,3
Ударная прочность по Изоду при 0°C	кДж/м ²	45	9,9	-	24,0
Ударная прочность по Изоду при -20°C	кДж/м ²	3,3	4,9	2,6	2,4
D/В ТТ	°С	-15,4	-15,0	-25	-5,8
Мутность (1 мм пластины)	%	10,6	22	12,9*	15,1
Глянец °60		125,4	108,6	51*	-
ДСК Тm	°С	145,4	143,8	146,8	-
ДСК Тс	°С	109,3	109,1	100,2	-
ДСК Нm	Дж/г	74,1	69,4	67,2	
*измеренный на 50 мкм пленке;					
C ₂ =этилен					

При сравнении сравнительного примера 1 с примерами по настоящему изобретению можно видеть, что когда содержание этилена в компоненте В лежит вне заявленных пределов, ударная прочность по Изоду снижается. И наоборот, когда содержание этилена в сополимере А лежит вне заявленного интервала, модуль упругости при изгибе выше, и поэтому образующийся сополимер является менее мягким.

Формула изобретения

1. Пропиленовая композиция для получения формовых изделий, включающая (в процентах по массе):

А) 60-90% кристаллического пропиленового сополимера, содержащего от 3,5% до 10,0% звеньев, образованных этиленом;

В) 10-40% сополимера пропилена, содержащего от 18,5 до 23,5% звеньев, образованных этиленом.

2. Композиция по п.1, где компонент А) представляет собой сополимер пропилена, содержащий от 3,5% до 9,0% по массе звеньев, образованных этиленом, и компонент В) представляет сополимер пропилена, содержащий от 18,5% до 22% по массе звеньев, образованных этиленом.

3. Композиция по п.1, где MFR (скорость течения расплава, измеренная согласно ISO 1133, условие L, при 230°C и нагрузке 2,16 кг) находится в интервале от 0,5 до 50 г/10 мин.

4. Композиция по п.1, имеющая модуль упругости при изгибе между 700 МПа и 500 МПа.

5. Композиция по п.1, имеющая мутность ниже 25%.

6. Композиция по п.1, где ударная прочность по Изоду, измеренная при 23°C, и скорость течения расплава MFR соответствуют следующей зависимости:

$MFR \cdot Iz_{23} > MFR \cdot 15 + 85$; где Iz_{23} представляет ударную прочность по Изоду, измеренную при 23°C, и MFR представляет скорость течения расплава, измеренную согласно ISO 1133, условие L, 230°C и 2,16 кг.