



(51) МПК
C08F 210/06 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
B60K 15/03 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010131623/04, 19.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 19.12.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 28.12.2007 EP 07150453.4
 09.01.2008 US 61/010,534

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2012 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 10.02.2013 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 2001/000258 A1, 12.04.2001. WO
 2007/127414 A2, 08.11.2007. WO 2005/061565
 A1, 07.07.2005. WO 2005/059210 A1,
 30.06.2005. WO 2006/002778 A1, 12.01.2006. WO
 2007/003523 A1, 11.01.2007. RU 2283802 C2,
 20.09.2006.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 28.07.2010

(86) Заявка РСТ:
 EP 2008/068036 (19.12.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/083500 (09.07.2009)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

КАВАЛЬЕРИ Клаудио (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

**БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ
 С.Р.Л. (ИТ)**

**(54) ПЛАСТМАССОВЫЕ БАКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ СЛУЧАЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
 ПРОПИЛЕНА И ГЕКСЕНА-1**

(57) Реферат:

Изобретение относится к пластмассовым бакам, изготовленным из сополимеров пропилена и гексена-1. Соплимер пропилен-гексена-1 содержит растворимую в ксилоле фракцию в количестве менее 5 мас.% относительно общей массы сополимера и удовлетворяет соотношению:

$$\frac{A \cdot T_m}{V} > 70$$

где А - скорость течения расплава, измеренная согласно способу ISO 1133 (230°C, 5 кг), выраженная в г/10 мин,

T_m - температура плавления, измеренная с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, выраженная в °С,

В - содержание гексена-1, выраженное в процентах по массе относительно общей массы сополимера. Технический результат - способность пластмассовых баков давать

оптимальные рабочие характеристики в терминах сопротивления высокотемпературной ползучести, времени до разрушения и характера разрушения. 6 з.п. ф-лы, 5 табл., 2 пр.

RU 2 4 7 4 5 9 0 C 2

RU 2 4 7 4 5 9 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 210/06 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
B60K 15/03 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010131623/04, 19.12.2008**

(24) Effective date for property rights:
19.12.2008

Priority:

(30) Convention priority:
28.12.2007 EP 07150453.4
09.01.2008 US 61/010,534

(43) Application published: **10.02.2012 Bull. 4**

(45) Date of publication: **10.02.2013 Bull. 4**

(85) Commencement of national phase: **28.07.2010**

(86) PCT application:
EP 2008/068036 (19.12.2008)

(87) PCT publication:
WO 2009/083500 (09.07.2009)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

KAVAL'ERI Klaudio (IT)

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.R.L. (IT)

(54) **PLASTIC TANKS MADE FROM RANDOM COPOLYMERS OF PROPYLENE AND HEXENE-1**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: propylene-hexene-1 copolymer contains a xylene-soluble fraction in amount of less than 5 wt % with respect to total weight of the copolymer and satisfying the relationship:

where A is the melt flow rate
$$\frac{A \cdot T_m}{B} > 70,$$

measured according to the method ISO 1133 (230°C,

5 kg) expressed in g/10 min, T_m is the melting temperature measured by differential scanning calorimetry, expressed in °C and B is hexene-1 content expressed in percentage by weight with respect to total weight of the copolymer.

EFFECT: capacity of the plastic tanks to provide optimum operating characteristics in terms of resistance to high-temperature creep, time to failure and failure behaviour.

7 cl, 5 tbl, 2 ex

Изобретение относится к пластмассовым бакам, изготовленным из пропиленовых сополимеров пропилена и гексена-1.

Под термином “пластмассовые баки” подразумеваются, например, расширительные баки, водосборные баки, вертикальные и горизонтальные баки, баки с коническим дном, открытые сверху баки и другие.

Особый вид баков, в частности расширительные баки для контуров охлаждения, разработан, чтобы выдерживать средне-длительные циклы воздействия температуры и давления. Данные конкретные условия, особенно при температурах выше 100°C, вызывают появление трещин или волосовин при воздействии напряжения значительно ниже предела текучести материала. Такие волосовины могут распространяться и, в конце концов, вызывать утечку или разрушение. При более высоких уровнях напряжения пластическое течение может произойти немедленно или спустя некоторое время с появлением или без появления волосовин.

Чтобы удовлетворять вышеупомянутым потребностям пластмассовый материал, используемый для изготовления пластмассовых баков, должен обладать высокими механическими свойствами. Более того, поскольку пластмассовые баки производят технологией инжекционного формования, указанный пластмассовый материал должен сочетать оптимальные собственные механические свойства с пригодностью для производства однородных баков, изготавливаемых инжекционным формованием.

Сополимеры пропилена, включающие пропилен и гексен-1, уже известны в данной области техники и используются в различных приложениях, например, международная заявка WO 2005/059210 раскрывает волокна для термической сварки, включающие случайные сополимеры пропилена и гексена-1, показывающие хороший баланс механических свойств, в частности высокую способность к сцеплению и хорошее удлинение при разрыве.

Международная заявка WO 2006/002778 раскрывает системы трубопроводов, изготовленные из полимеров пропилена и гексена-1, показывающие хорошие сопротивление давлению разрыва и жесткость. В обоих приложениях ничего не говорится о механических рабочих характеристиках указанных сополимеров при высоких температурах или об их применении в области пластмассовых баков.

Соответственно, задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предоставить пластмассовые баки, в частности расширительные баки, изготовленные из сополимеров пропилена-гексена-1, способных давать оптимальные рабочие характеристики в терминах сопротивления высокотемпературной ползучести, времени до разрушения и характера разрушения.

Дополнительная задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предоставить сополимеры пропилена-гексена-1, в особенности подходящие для пластмассовых баков, получаемых технологией инжекционного формования.

Согласно настоящему изобретению предоставлены пластмассовые баки, в частности расширительные баки, включающие сополимер пропилена-гексена-1, необязательно включающий дополнительное повторяющееся звено, производное от α -олефинов, выбранных из этилена и C₅-C₁₀- α -олефина, за исключением гексена-1, содержащий растворимую в ксилоле фракцию в количестве менее 5 мас.%, предпочтительно менее 4 мас.%, относительно общей массы сополимера и удовлетворяющий следующему соотношению:

$$\frac{A \cdot T_m}{B} > 70$$

в котором A представляет собой MFR (скорость течения расплава), измеренную

согласно способу ISO 1133 (230°C, 5 кг), выраженную в г/10 мин, T_m представляет собой температуру плавления, измеренную с помощью DSC, выраженную в °C, и V представляет собой содержание гексена-1, выраженное в процентах по массе относительно общей массы сополимера и измеренное с помощью ИК-спектроскопии.

Предпочтительно, отношение $A \cdot T_m / V$ имеет значение более 100, более предпочтительно оно заключено между 110 и 500.

Неожиданно было найдено, что сополимеры пропилена-гексена-1, удовлетворяющие вышеприведенному соотношению, являются особенно подходящими для применения в пластмассовых баках, в частности в расширительных баках, давая баки с оптимальным балансом между механическими свойствами, такими как жесткость и средне-длительное сопротивление высокотемпературной ползучести, и особенно подходящими для применения в технологии инжекционного формования.

Сополимеры пропилена-гексена-1, не удовлетворяющие вышеупомянутому соотношению, следовательно, имеющие значение отношения $A \cdot T_m / V$ менее 70, показывают низкие механические свойства при высоких температурах и не могут быть использованы для изготовления пластмассовых баков, в частности расширительных баков.

Оптимальные результаты в терминах механических свойств при высоких температурах могут быть получены, когда температура плавления сополимеров пропилена-гексена-1 выше 145°C, предпочтительно выше 147°C, и значения MFR заключены между 0,8 и 30 г/10 мин, предпочтительно от 1 до 25 г/10 мин, содержание гексена-1 находится в диапазоне от 0,5 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,2 до 4 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 3 мас.%, относительно общей массы сополимера.

Сополимеры пропилена-гексена-1 согласно настоящему изобретению показывают значения индекса полидисперсности, определенного реологическим способом, описанным ниже, типично заключены между 1 и 7, предпочтительно между 2 и 6.

При 130°C указанные сополимеры пропилена-гексена-1 показывают модуль упругости при растяжении, заключенный между 150 и 220 МПа, предпочтительно между 180 и 210 МПа, измеренный согласно способу, описанному ниже, на образцах, вырезанных перпендикулярно потоку.

Типичные значения Izod при 23°C, измеренные согласно способу ISO 180/1A, заключены между 5 и 20 кДж/м², предпочтительно между 8 и 15 кДж/м², тогда как значения модуля изгиба могут находиться в диапазоне от 1100 до 1700 Н/мм², предпочтительно от 1300 до 1500 Н/мм².

Полимеры пропилена-гексена-1, использованные в настоящем изобретении, могут быть получены полимеризацией в одной или более ступенях полимеризации. Такая полимеризация может быть осуществлена в присутствии катализаторов Циглера-Натта.

Предпочтительно, стадию полимеризации осуществляют в присутствии высокостереоспецифичного гетерогенного катализатора Циглера-Натта.

Катализаторы Циглера-Натта, подходящие для получения полимерных композиций пропилена настоящего изобретения, включают твердый компонент катализатора, включающий по меньшей мере одно соединение титана, имеющее по меньшей мере одну связь титан-галоген, и по меньшей мере одно электронодонорное соединение (внутренний донор), которые оба нанесены на подложку хлорида магния. Системы катализаторов Циглера-Натта дополнительно включают алюминийорганическое соединение в качестве существенного сокатализатора и необязательно внешнее электронодонорное соединение.

Подходящие системы катализаторов описаны в Европейских патентах EP45977, EP361494, EP728769, EP1272533 и в международной патентной заявке WO00/63261.

Предпочтительно, твердый компонент катализатора включает Mg, Ti, галоген и донор электронов, выбранный из эфиров фталевых кислот, раскрытый в EP45977, и, в частности, либо диизобутилфталат, либо дигексилфталат, либо диэтилфталат и их смеси.

Согласно предпочтительному способу твердый компонент катализатора может быть получен реакцией соединения титана формулы $Ti(OR)_{n-y}X_y$, где n представляет собой валентность титана, а y представляет собой число между 1 и n, предпочтительно $TiCl_4$, с хлоридом магния, источником которого является аддукт формулы $MgCl_2 \cdot pROH$, где p представляет собой число между 0,1 и 6, предпочтительно от 2 до 3,5, а R представляет собой углеводородный радикал, имеющий 1-18 атомов углерода. Аддукт может быть получен подходящим образом в сферической форме смешением спирта и хлорида магния в присутствии инертного углеводорода, несмешиваемого с аддуктом, в условиях выполнения смешения при температуре плавления аддукта (100-130°C). Затем эмульсию быстро охлаждают, вызывая тем самым затвердевание аддукта в форме сферических частиц. Примеры сферических аддуктов, полученных согласно данной методике, описаны в патенте США 4399054 и патенте США 4469648. Полученный таким образом аддукт может быть непосредственно введен в реакцию с соединением Ti, или же он может быть предварительно подвергнут термически контролируемому удалению спирта (80-130°C), чтобы получить аддукт, в котором число молей спирта обычно меньше 3, предпочтительно составляет от 0,1 до 2,5. Реакция с соединением Ti может быть проведена суспендированием аддукта (из которого удален спирт или как такового) в холодном $TiCl_4$ (обычно 0°C); смесь нагревают до 80-130°C и выдерживают при этой температуре в течение 0,5-2 часов. Обработка $TiCl_4$ может быть проведена один или более раз. Внутренний донор может быть добавлен в ходе обработки $TiCl_4$, и обработка электронодонорным соединением может быть повторена один или более раз. Обычно внутренний донор используют в молярном отношении относительно $MgCl_2$ от 0,01 до 1, предпочтительно от 0,05 до 0,5. Получение компонентов катализатора в сферической форме описано, например, в заявке на Европейский патент EP-A-395083 и в международной патентной заявке WO98/44001. Твердые компоненты катализатора, полученные согласно вышеописанному способу, содержат соединение титана в выражении на Ti обычно в количестве от 0,5 до 10% по массе.

Более того, твердые компоненты катализатора обнаруживают площадь поверхности (согласно способу В.Е.Т.) обычно от 20 до 500 м²/г и предпочтительно от 50 до 400 м²/г и общую пористость (согласно способу В.Е.Т.) более 0,2 см³/г, предпочтительно от 0,2 до 0,6 см³/г. Пористость (способ измерения с использованием Hg), обусловленная порами с радиусом вплоть до 10000 Е, обычно находится в диапазоне от 0,3 до 1,5 см³/г, предпочтительно от 0,45 до 1 см³/г.

Алюминийорганическое соединение представляет собой предпочтительно алкил-Al, выбранное из триалкилалюминиевых соединений, таких как, например, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Также возможно использовать смеси триалкилалюминиев с галогенидами алкилалюминия, гидридами алкилалюминия или сесквихлоридами алкилалюминия, такими как $AlEt_2Cl$ и $Al_2Et_3Cl_3$.

Al-алкильное соединение обычно используют в таком количестве, чтобы отношение Al/Ti составляло от 1 до 1000.

Предпочтительные электронодонорные соединения включают соединения кремния, простые эфиры, сложные эфиры, такие как этил-4-этоксibenзоат, амины, гетероциклические соединения и, в частности, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, кетоны и простые 1,3-диэфиры. Другой класс предпочтительных внутренних донорных соединений представляет собой класс соединений кремния формулы $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$, где a и b представляют собой целое число от 0 до 2, c представляет собой целое число от 1 до 3, a сумма (a+b+c) равна 4; R^5 , R^6 и R^7 представляют собой алкильные, циклоалкильные или арильные радикалы с 1-18 атомами углерода, необязательно содержащие гетероатомы. Особенно предпочтительными являются метилциклогексилдиметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, метил-трет-бутилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, 2-этилпиперидинил-2-трет-бутилдиметоксисилан, 1,1,1-трифторпропил-2-этилпиперидинилдиметоксисилан и 1,1,1-трифторпропил-метилдиметоксисилан. Внутреннее электронодонорное соединение используют в таком количестве, чтобы создать молярное отношение между литийорганическим соединением и указанным электронодонорным соединением от 0,1 до 500.

В частности, хотя многие другие сочетания ранее указанных компонентов катализатора могут допускать получение полимерных композиций пропилена согласно настоящему изобретению, полимеры пропилена-гексена-1 предпочтительно получают, используя катализаторы, содержащие эфир фталевой кислоты в качестве внутреннего донора и (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$ в качестве внешнего донора.

Катализаторы, обычно используемые в способе изобретения, способны давать полипропилен, который нерастворим в ксилоле при окружающей температуре более чем на 90 мас.%, предпочтительно более чем на 95 мас.%.

Как уже упоминалось, указанные полимеры пропилена-гексена-1 могут быть получены хорошо известным способом полимеризации. Согласно предпочтительному способу полимеризации такие полимеры получают способом полимеризации, осуществляемом в реакторе газофазной полимеризации, включающем по меньшей мере две сообщающиеся зоны полимеризации.

Способ согласно предпочтительному способу полимеризации проиллюстрирован в заявке на патент EP 782587.

Подробно, способ осуществляют в первой и во второй сообщающихся зонах полимеризации, в которые пропилен и гексен-1 подают в присутствии каталитической системы и из которых отводят произведенный полимер. В указанном способе растущие полимерные частицы текут вверх через одну (первую) из указанных зон полимеризации (труба восходящего потока) в условиях быстрого псевдооживления, покидают указанную трубу восходящего потока и входят в другую (вторую) зону полимеризации (труба нисходящего потока), через которую они текут вниз в уплотненной форме под действием силы тяжести, покидают указанную трубу нисходящего потока и повторно вводятся в трубу восходящего потока, что создает, таким образом, циркуляцию полимера между трубой восходящего потока и трубой нисходящего потока.

В трубе нисходящего потока достигаются значения плотности твердого вещества, которые приближаются к объемной плотности полимера. Таким образом, может быть получен положительный прирост в давлении вдоль направления потока, так что становится возможным повторное введение полимера в трубу восходящего потока без

помощи специального механического средства. Таким путем устанавливается “петлевая” циркуляция, которая определяется балансом давлений между двумя зонами полимеризации и потерей напора, введенного в систему.

5 Обычно условие быстрого псевдооживления в трубе восходящего потока устанавливается путем подачи в указанную трубу восходящего потока газовой смеси, включающей соответствующие мономеры. Предпочтительно, чтобы подача газовой смеси осуществлялась ниже точки повторного введения полимера в указанную трубу восходящего потока путем использования, если необходимо, газораспределительного
10 средства. Скорость транспортирующего газа, поступающего в трубу восходящего потока, выше транспортирующей скорости в эксплуатационных условиях, от 2 до 15 м/с.

Обычно полимер и газовая смесь, покидающие трубу восходящего потока, направляют в зону разделения твердого вещества/газа. Разделение твердого
15 вещества/газа может быть осуществлено с использованием общепринятых способов разделения. Из зоны разделения полимер поступает в трубу нисходящего потока. Газовую смесь, покидающую зону разделения, сжимают, охлаждают и переносят, если необходимо с добавлением подпитки мономеров и/или регуляторов молекулярной
20 массы, в трубу восходящего потока. Перенос может быть проведен посредством линии рециркуляции для газовой смеси.

Регулировка циркуляции полимера между двумя зонами полимеризации может быть осуществлена дозированием количества полимера, покидающего трубу нисходящего
25 потока, с использованием средств, подходящих для регулировки течения твердых веществ, таких как механические клапаны.

Рабочие параметры, такие как температура, представляют собой таковые, которые являются обычными в способе полимеризации олефинов, например, в диапазоне от 50 до 120°C.

30 Рабочие давления могут находиться в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, предпочтительно от 1,5 до 6 МПа.

Необязательно один или более инертных газов, таких как азот или алифатический углеводород, удерживают в зонах полимеризации в таких количествах, чтобы сумма
35 парциальных давлений инертных газов предпочтительно находилась в диапазоне от 5 до 80% общего давления газов.

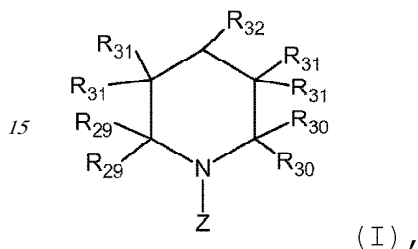
Различные катализаторы подают в трубу восходящего потока в любой точке указанной трубы восходящего потока. Однако они могут быть также поданы в любой
40 точке трубы нисходящего потока. Катализатор может находиться в любом физическом состоянии, следовательно, могут быть использованы катализаторы либо в твердом, либо в жидком состоянии.

Сополимеры пропилена-гексена-1 изобретения также могут быть смешаны с любыми другими добавками, обычно применяемыми в данной области техники, такими как антиоксиданты, светостабилизаторы, термостабилизаторы, фенольные
45 антиоксиданты, агенты, улучшающие скольжение, такие как стеарат кальция, и любые другие агенты зародышеобразования, выбранные из талька, солей ароматических карбоновых кислот, соли монокарбоновых или поликарбоновых кислот, например бензоат натрия, трет-бутилбензоат алюминия или дицетилпероксидикарбонат.

50 Согласно одному конкретному варианту осуществления изобретения в сополимеры пропилена-гексена-1 настоящего изобретения может быть добавлен по меньшей мере светостабилизатор на основе затрудненного амина (HALS) вместо фенольных антиоксидантов.

Замена фенольных антиоксидантов определенным количеством HALS дает сополимеры пропилена-гексена-1, которые обнаруживают лучший индекс желтизны относительно сополимеров, включающих фенольные антиоксиданты, что означает, что пластмассовые баки, включающие сополимеры пропилена-гексена-1 с добавкой HALS, показывают пониженное обесцвечивание по сравнению с пластмассовыми баками, включающими сополимеры пропилена-гексена-1, смешанные с обычным набором стабилизаторов.

HALS, использованные согласно настоящему изобретению, представляют собой мономерные или олигомерные соединения, содержащие в молекуле одну или более замещенных пиперидиновых групп, имеющих общую формулу (I):



в которой радикалы R_{29} , одинаковые или разные, представляют собой C_1 - C_4 -алкильные радикалы или тетраметилпиперидиновые радикалы, или алкильные радикалы образуют с пиперидиновыми атомами углерода, с которыми они связаны, C_5 - C_9 -циклоалкильный радикал; радикалы R_{30} , одинаковые или разные, представляют собой водород или C_1 - C_{18} -алкильные радикалы, C_7 - C_{18} -арилалкильные радикалы или алкильный радикал образуют с пиперидиновыми атомами углерода, с которыми он связан, C_5 - C_{10} -циклоалкильный радикал; радикалы R_{31} , одинаковые или разные, представляют собой водород, или C_1 - C_{18} -алкильные радикалы, или C_7 - C_{18} -арилалкильные радикалы; радикал R_{32} представляет собой водород, или C_1 - C_8 -алкильный радикал, или бензильный радикал; Z представляет собой водород, C_1 - C_{18} -алкил, C_1 - C_{12} -алкилен, C_3 - C_{12} -алкенил, C_3 - C_5 -алкинил, C_7 - C_{18} -арилалкил, C_2 - C_4 -ацил, C_2 - C_{18} -алканоил, C_3 - C_{18} -алкоксиалкил, C_3 - C_{18} -алкеноил, оксильный, цианометильный, ксиленильный радикал или радикал, имеющий валентность от 1 до 4 и содержащий от 1 до 4 гидроксильных групп и, необязательно, простые эфирные, сложноэфирные или гетероциклические группы, причем валентности указанного радикала связаны с азотом пиперидиновых групп, или бивалентный радикал, содержащий одну или более сложноэфирных или амидных групп, или радикал $-CO-N(R_{33})(R_{34})$, где R_{33} и R_{34} представляют собой углеводородные радикалы.

Предпочтительно, Z представляет собой C_1 - C_{12} -алкильный радикал или C_3 - C_8 -алкенил, C_7 - C_{11} -аралкил или бивалентный радикал, содержащий одну или более сложноэфирных групп, причем валентности указанных радикалов связаны с атомом азота пиперидиновых групп.

Конкретные примеры предпочтительных HALS согласно настоящему изобретению включают поли[[6-[(1,1,3,3-тетраметилбутил)амино]-1,3,5-триазин-2,4-диил][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]-1,6-гександиил[(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)имино]]; N,N',N'',N''' -тетраakis(4,6-бис(бутил-(N-метил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-амино)триазин-2-ил)-4,7-диазадекан-1,10-диамин; (1,6-гександиамин, N,N' -бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)-полимер и поли(N- β -гидроксиэтил-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидилсукцинат). Они коммерчески доступны от Ciba Speciality Chemicals Corporation под торговой маркой Chimassorb 944, торговой маркой Chimassorb 119, торговой маркой Chimassorb 2020 и торговой

маркой Tinuvin 622 или Tinuvin 119, соответственно.

Типично, количество HALS, включенного в сополимеры пропилена-гексена-1 согласно настоящему изобретению, может находиться в диапазоне от 200 до 300 частей на миллион (ppm), предпочтительно от 500 до 2500 ppm.

Следующие примеры даны, чтобы проиллюстрировать настоящее изобретение, не имея ограничивающей цели.

Данные, относящиеся к сополимерам пропилена данных примеров, определены посредством способов, описанных ниже.

- Температура плавления и температура кристаллизации: определены дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC). Навеску 6 ± 1 мг нагревают до $220 \pm 1^\circ\text{C}$ со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдерживают при $220 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 2 минут в токе азота и после этого охлаждают со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $40 \pm 2^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре в течение 2 мин для кристаллизации образца. Затем образец снова расплавляют при скорости повышения температуры $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ вплоть до $220 \pm 1^\circ\text{C}$. Регистрируют второй скан плавления, получают термограмму и исходя из нее считывают температуры, соответствующие пикам.

- Скорость течения расплава: определена согласно способу ISO 1133 (230°C , 5 кг).

- Растворимость в ксилоле: определена следующим образом.

2,5 г полимера и 250 мл ксилола помещают в стеклянную колбу, оборудованную холодильником и магнитной мешалкой. Температуру повышают в течение 30 минут вплоть до точки кипения растворителя. Полученный таким образом прозрачный раствор затем выдерживают при кипении и перемешивании в течение дополнительных 30 минут. Затем закрытую колбу выдерживают в течение 30 минут в бане со льдом и водой и в термостатируемой водяной бане при 25°C также в течение 30 минут. Образовавшееся таким образом твердое вещество фильтруют на фильтровальной бумаге для быстрого фильтрования. 100 мл профильтрованной жидкости вливают в предварительно взвешенный алюминиевый контейнер, который нагревают на нагревательной плитке в токе азота, чтобы удалить растворитель путем испарения. Затем контейнер выдерживают в печи при 80°C под вакуумом до получения постоянной массы. Затем рассчитывают массовый процент полимера, растворимого в ксилоле при комнатной температуре.

- Содержание 1-гексена: определено ИК-спектроскопией.

- Индекс полидисперсности (PI): определен при температуре 200°C с использованием реометра с параллельными пластинами, модель RMS-800, продаваемого RHEOMETRICS (США), работающего при частоте колебаний, которая увеличивается от 0,1 рад/сек до 100 рад/сек. Из модуля поперечного сдвига можно вывести PI. посредством уравнения:

$$P.I. = 10^5 / G_c,$$

в котором G_c представляет собой модуль поперечного сдвига, который определен как значение (выраженное в Па), при котором $G' = G''$, где G' представляет собой модуль накопления, а G'' - модуль потерь.

- Испытания на статическое напряжение растяжения и одноосную ползучесть при растяжении: образцы испытаний как на статическое напряжение, так и на ползучесть вырезали из пластинок, полученных инъекционным формованием ($250 \times 150 \times 3,15$ мм), некоторые образцы вырезали параллельно направлению инъекционного потока, некоторые другие - перпендикулярно направлению инъекционного потока. Форма образца была выбрана такой же, как профиль стандартных брусков типа ISO R527 1B для определения растяжения, а толщина оставалась такой же, как у пластинок, из

которых были вырезаны образцы (3,15 мм).

Образцы фиксировали вертикально за один конец в подложке внутри кондиционирующей печи, способной поддерживать температуру на заданном значении, и гирю помещали на другой конец для того, чтобы создать требуемое напряжение в образце. Регистрировали удлинение образца в ходе испытания и время разрушения. Результаты испытания на статическое напряжение растяжения приведены в Таблице 3.

Результаты испытания на ползучесть приведены в Таблице 4.

- Индекс желтизны: определен согласно способу ASTM E313-95.

Пример 1

Полимеры пропилена-гексена-1 получают полимеризацией пропилена и гексена-1 в присутствии катализатора в непрерывных условиях в установке, включающей в себя секцию предварительного контакта, секцию предполимеризации и полимеризационный аппарат, который включает два сообщающихся цилиндрических реактора, трубу восходящего потока и трубу нисходящего потока. Условия быстрого псевдооживления устанавливаются в трубе восходящего потока подачей газа, рециркулированного из сепаратора газа-твердого вещества.

Использованный катализатор включает компонент катализатора, полученный по аналогии с примером EP-A-728769, но с использованием микросфероидального $MgCl_2 \cdot 1,7C_2H_5OH$ вместо $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$. Такой компонент катализатора смешивают с дициклопентилдиметоксисиланом (DCPMS) в качестве внешнего донора и с триэтилалюминием (TEAL) в секции предварительного контакта. Затем каталитическую систему подвергают предполимеризационной обработке перед ее введением в полимеризационный аппарат.

Частицы полимера, выходящие из реактора, подвергают обработке паром, чтобы удалить реакционно-способные мономеры и летучие вещества, и затем высушивают.

Частицы полимера экструдируют совместно с обычным набором стабилизаторов.

Указанный набор стабилизаторов включает: 0,1 мас.% стеарата кальция, 0,25 мас.% Irgafos 168, 0,05 мас.% A.O. 1790 N°853 (Cyanox), 0,015 мас.% SE-10 N°203 (Hostanox) и 0,15 мас.% DSTDP-IRGPS 802 FL.

Основные рабочие условия способа полимеризации показаны в Таблице 1.

В Таблице 2 приведены основные свойства полимера.

Пример 2

Повторяли пример 1 за исключением того, что обычный набор стабилизаторов заменяли 0,05 мас.% стеарата кальция и 0,15 мас.% Irganox 168 и 0,2 мас.% Chimassorb 2020.

Свойства сополимеров пропилена-гексена-1 приведены в Таблице 2.

Сравнительный пример 1 (1с)

Образцы коммерческого продукта Stamilan P4935, доступного от Sabic.

Сравнительный пример 2 (2с)

Образцы сополимера пропилена-этилена, имеющего характеристики, указанные в Таблице 2.

Результаты испытания на статическое напряжение растяжения приведены в Таблице 3.

Результаты испытания на ползучесть в терминах условий испытаний, типа и времени разрушения, если образец разрушался в ходе проведения испытания, приведены в Таблицах 4 и 5, соответственно, в соответствии с данными, полученными для образцов, вырезанных перпендикулярно потоку, и для образцов, вырезанных

параллельно потоку.

		Таблица 1	
Пример		1	
5	Предварительный контакт		
	Температура, °C	15	
	Время пребывания, мин	13	
	TEA/Твердый компонент катализатора, G/G	5,0	
	TEA/DCPMS, G/G	4,0	
10	Предполимеризация		
	Температура, °C	25	
	Время пребывания, мин	7,5	
15	Полимеризация		
	Температура, °C	85	
	Давление, бар	26	
	C ₆ ⁻ /(C ₃ ⁻ +C ₆ ⁻), моль/моль	0,013	
	H ₂ /C ₃ ⁻ , моль/моль	0,001	

					Таблица 2	
Примеры		1	2	1с	2с	
20	Содержание 1-гексена, мас. %	1,1	1,1	0	0	
	Содержание этилена, мас. %	0	0	1,3	0,3	
	MFR, г/10 мин	2,5	1,7	1,2	1,2	
	Температура плавления, °C	149,9	150,3	156,3	159	
	Температура кристаллизации, °C	101,7	101,4	123	103,4	
25	Содержание растворимых в ксилоле, мас. %	1,9	1,9	6,5	4	
	A·T _п /B	340	232	-	-	

						Таблица 3				
Результаты испытания на статическое напряжение растяжения						1	2	1с	2с	
Примеры						1	2	1с	2с	
30	Образцы, вырезанные перпендикулярно потоку, испытанные при 130°C	Модуль растяжения, МПа				205	190	140	260	
		Максимальное напряжение при растяжении, МПа				4,5	4,4	4,6	5,8	
35	Образцы, вырезанные параллельно потоку, испытанные при 130°C	Модуль растяжения, МПа				140	145	130		
		Максимальное напряжение при растяжении, МПа				4,8	5	5		

						Таблица 4				
Испытание на ползучесть до разрыва, образцы вырезаны перпендикулярно потоку						1	2	1с	2с	
Примеры						1	2	1с	2с	
40	T=130°C Напряжение=2,5 МПа	Время в часах в печи				230	230	230	230	
		Волосовины				Нет	Нет	Нет	Нет	
		Y/R				Нет	Нет	Нет	Нет	
		Растяжение, % 200 часов				3,2%	3,0%	4,6%	2,9%	
45	T=130°C Напряжение=3 МПа	Время в часах в печи				280	260	280		
		Волосовины				Мало	Мало	Мало		
		Y/R				Нет	Нет	Нет		
		Растяжение, % 200 часов				4,1%	4,1%	7,2%		
50	T=130°C Напряжение=3,5 МПа	Время в часах в печи				280	280	158	158	
		Волосовины				Несколько	Несколько	Много	Несколько	
		Y/R				Нет	Нет	67 ч (Y)	50 ч (R)	
		Растяжение, % 200 часов				5,8%	6,3%			

	Т=130°C Напряжение=4 МПа	Время в часах в печи Волосовины Y/R Растяжение, % 200 часов	500 Много 500 ч (Y) 8,4%	500 Много Нет 9,3%	158 Много 12 ч (R)
5	Т=130°C Напряжение=4,2 МПа	Время в часах в печи Волосовины Y/R Растяжение, % 200 часов		266 Много Нет 15,4%	266 Много 8,9 ч (R)

10

Таблица 5					
Испытание на ползучесть до разрыва, образцы вырезаны параллельно потоку					
Примеры		1	2	1с	
15	Т=130°C Напряжение=3,5 МПа	Время в часах в печи Волосовины Y/R Растяжение, % 200 часов	250 Нет Нет 8,7%	250 Нет Нет 6,9%	250 1-2 Нет 11,2%
20	Т=130°C Напряжение=4 МПа	Время в часах в печи Волосовины Y/R Растяжение, % 200 часов	250 Нет Нет 13,5%	260 Мало Нет 4,1%	250 1-2 2 ч (Y)
	Т=130°C Напряжение=4,2 МПа	Время в часах в печи Волосовины Y/R Растяжение, % 200 часов	266 Нет Нет 16,3%	266 Нет Нет 10,4%	
25	Т=130°C Напряжение=4,5 МПа	Время в часах в печи Волосовины Y/R Растяжение, % 200 часов	15 Нет 0,27 ч (Y)	15 Нет 7,9 ч (Y)	15 Нет 0,08 ч (Y)

30

Неожиданно сополимеры пропилена-гексена-1 по настоящему изобретению показывают лучшие результаты в терминах сопротивления высокотемпературной ползучести относительно сополимеров пропилена-этилена сравнительных примеров. В частности, образцы, вырезанные перпендикулярно потоку, не показывают ни разрыва, ни пластического течения при 130°C и 3,5 МПа, тогда как сополимеры пропилена-этилена согласно сравнительным примерам в тех же условиях обнаруживают худшие характеристики долгосрочного сопротивления.

35

Также, при 4,2 МПа сопротивление ползучести при 130°C сополимеров пропилена-гексена-1 намного лучше, чем таковое сополимеров пропилена-этилена, причем первые не показывают ни разрыва, ни пластического течения, а последние показывают разрыв уже после нескольких часов.

40

Формула изобретения

45

1. Пластмассовый бак, содержащий сополимер пропилена-гексена-1, содержащий растворимую в ксилоле фракцию в количестве менее 5 мас.% относительно общей массы сополимера и удовлетворяющий следующему соотношению:

$$\frac{A \cdot T_m}{B} > 70,$$

50

в котором А представляет собой скорость течения расплава, измеренную согласно способу ISO 1133 (230°C, 5 кг), выраженную в г/10 мин, T_m представляет собой температуру плавления, измеренную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, выраженную в °C, и В представляет собой содержание гексена-1,

выраженное в процентах по массе относительно общей массы сополимера.

2. Пластмассовый бак по п.1, в котором значение T_m сополимера пропилена-гексена-1 составляет более 147°C .

5 3. Пластмассовый бак по п.1, в котором значения скорости течения расплава сополимера пропилена-гексена-1 составляют от 0,8 до 30 г/10 мин.

4. Пластмассовый бак по любому из пп.1-3, в котором содержание гексена-1 в сополимере пропилена-гексена-1 находится в диапазоне от 0,5 до 5 мас.% относительно общей массы сополимера.

10 5. Пластмассовый бак по п.1, в котором сополимер пропилена-гексена-1 удовлетворяет следующему соотношению:

$$\frac{A \cdot T_m}{B} > 100.$$

15 6. Пластмассовый бак по п.1, в котором указанный пластмассовый бак дополнительно включает от 200 до 3000 млн⁻¹ по меньшей мере светостабилизатора на основе затрудненного амина (HALS).

7. Пластмассовый бак по п.1, который представляет собой расширительный бак.

20

25

30

35

40

45

50