



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010151420/04, 04.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.02.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.02.2009 EP 09001548.8

(45) Опубликовано: 20.07.2012 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2222553 C2, 27.01.2004. RU 2201425
C2, 27.03.2003. EP 0000953597 B1, 17.09.2003.
WO 2006122702 A1, 23.11.2006. RU 2312115
C2, 10.12.2007. US 0005473016 A1, 05.12.1995.
WO 2006074887 A1, 20.07.2006. RU 2134274 C1,
10.08.1999.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 14.12.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2010/000701 (04.02.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/089121 (12.08.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег.№ 517

(72) Автор(ы):

**ГАЛЯЙТНЕР Маркус (АТ),
МАЛЬМ Бо (FI),
БЕРНРАЙТНЕР Клаус (АТ),
БРАУН Юлиане (АТ)**

(73) Патентообладатель(и):

БОРЕАЛИС АГ (АТ)**(54) ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ВЫСОКОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ И УДАРНОЙ
ВЯЗКОСТЬЮ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к полипропиленовой композиции, имеющей очень высокую жесткость в сочетании с хорошей ударной вязкостью, к способу ее получения, к изделию и к применению указанной композиции для получения труб, автомобильных деталей, бытовых приборов, транспортных контейнеров. Композиция включает пропиленовый гомо- или сополимер (А) с показателем полидисперсности (PI), определенным в соответствии со

стандартом ISO 6721-1, по меньшей мере 5,8 Па⁻¹, и неорганический наполнитель (В) в количестве от 4,0 до 18,0 частей по массе в расчете на 100 частей по массе (А)+(В). При этом должно выполняться следующее соотношение $(80F+1700)MПа \leq T$, где F обозначает части по массе компонента (В) в расчете на 100 частей по общей массе (А)+(В), Т обозначает модуль упругости при растяжении в МПа, определенный в соответствии с ISO 527-2, полипропиленовой

композиции, измеренный на образце для испытаний, полученном литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Полимер

обладает хорошими поверхностными свойствами и хорошим сопротивлением царапанию. 4 н. и 7 з.п. ф-лы, 5 ил., 3 табл., 7 пр.

R U 2 4 5 6 3 0 2 C 1

R U 2 4 5 6 3 0 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 10/06 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010151420/04, 04.02.2010**

(24) Effective date for property rights:
04.02.2010

Priority:

(30) Convention priority:
04.02.2009 EP 09001548.8

(45) Date of publication: **20.07.2012 Bull. 20**

(85) Commencement of national phase: **14.12.2010**

(86) PCT application:
EP 2010/000701 (04.02.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/089121 (12.08.2010)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):

**GALJaJTNER Markus (AT),
MAL'M Bo (FI),
BERNRAJTNER Klaus (AT),
BRAUN Juliane (AT)**

(73) Proprietor(s):

BOREALIS AG (AT)

(54) POLYPROPYLENE COMPOSITION HAVING HIGH RIGIDITY AND IMPACT VISCOSITY

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition contains a propylene homo- or copolymer (A) with polydispersity index (PI) determined according to standard ISO 6721-1 equal to at least 5.8 Pa^{-1} , and inorganic filler (B) in amount of 4.0-18.0 pts.wt per 100 pts.wt (A)+(B). The relationship $(80F+1700)\text{MPa} \leq T$ must be

satisfied, where F denotes pts.wt of component (B) per 100 pts.wt (A)+(B), T denotes modulus of elasticity in tension in MPa, determined according to ISO 527-2, of the propylene composition measured on a test sample obtained by pressure moulding according to standard ISO 1873-2.

EFFECT: polymer has good surface properties and good scratch resistance.

11 cl, 5 dwg, 3 tbl, 7 ex

Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции, имеющей очень высокую жесткость, в сочетании с хорошей ударной вязкостью, к способу ее получения и изделию, особенно трубам, деталям автомобилей, бытовым приборам и прозрачным контейнерам, изготовленным из нее.

5 Были предприняты различные попытки улучшить жесткость полипропиленов за счет высокого содержания наполнителей и за счет объединения наполнителей с особым зародышеобразованием (образованием активных центров), обычно центров бета-кристаллизации. Однако высокое количество наполнителей имеет несколько
10 недостатков, таких как снижение жесткости, увеличение хрупкости, более высокая склонность к царапанию и более высокое количество поверхностных дефектов, ухудшение технологических свойств и, в зависимости от типа наполнителя, проблемы запаха и вкуса.

15 Образование активных бета-центров или центров бета-кристаллизации полипропилена обычно приводит к пониженной жесткости по сравнению с альфа-кристаллизацией полипропилена при несколько лучших показателях ударной вязкости. Чтобы улучшить жесткость бета-кристаллизованного полипропилена, обычно добавляют большое количество наполнителя, обычно приблизительно 50
20 мас. %.

WO 03/097731 описывает бета-кристаллизованный полипропилен с содержанием талька до 70%. Хотя композиции, рассмотренные в ней, обладают приемлемой ударной вязкостью при испытании на прочность по Шарпи на образцах с надрезом, жесткость композиций является весьма низкой. Бета-кристаллизация также снижает
25 термостойкость композиций. Температуры плавления композиций являются довольно низкими.

Патент США 5141994 описывает кристаллический полипропилен с приемлемой ударной вязкостью, но относительно низкой жесткостью.

30 Европейский патент 1183307 описывает способ получения кристаллического полипропилена. Проблема ударной прочности рассматривается только для гетерофазных пропиленовых сополимеров.

WO2006/074887 описывает нанокompозиты с улучшенным ингибированием горения, улучшенными механическими свойствами и улучшенными барьерными свойствами.

35 EP0953597 описывает термостабилизацию графт-сополимеров пропиленовых полимерных материалов.

WO2006/122702 описывает полипропиленовую композицию, которую можно перерабатывать при низкой температуре расплава и/или давлении расплава, но
40 однако с получением материала с высокой жесткостью и отличными свойствами поверхности.

US5473016 описывает полиолефиновую матовую пленку или лист, полученные из полимерной смеси.

45 Учитывая вышеупомянутые недостатки, задачей настоящего изобретения является разработка полипропиленовой композиции, имеющей высокую ударную прочность и высокую жесткость. Кроме того, полимер должен иметь хорошие поверхностные свойства и хорошее сопротивление царапанию.

Поэтому настоящее изобретение в первом варианте осуществления относится к композиции, включающей:

- 50 - пропиленовый гомо- или сополимер (А) с показателем полидисперсности (PI), определенным в соответствии со стандартом ISO 6721-1, по меньшей мере $5,8 \text{ Па}^{-1}$, и
- неорганический наполнитель (В) в количестве от 2,0 до 20 частей по массе в

расчете на 100 частей по массе (A)+(B).

Изобретение во втором варианте его осуществления относится к полипропиленовой композиции, включающей

- пропиленовый гомо- или сополимер (A) и

- неорганический наполнитель (B),

причем выполняется следующее соотношение

$$(80F+1700)МПа \leq T,$$

где F обозначает части по массе компонента (B) в расчете на 100 частей по массе (A)+(B),

T обозначает модуль эластичности при растяжении в МПа, определенный в соответствии с ISO 527-2, полипропиленовой композиции, измеренный на образце для испытаний, полученном литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2.

Например, величина F 5 обозначает количество 5 частей по массе компонента (B) в расчете на 100 частей по массе (A)+(B).

Неожиданно было установлено, что полипропиленовые композиции согласно первому и второму вариантам осуществления изобретения дают высокую ударную прочность и высокую жесткость. Кроме того, композиции по изобретению дают изделия, имеющие хорошее качество поверхности и хорошее сопротивление царапанию, обусловленные низким количеством наполнителя.

Молекулярно-массовое распределение часто определяют как M_w/M_n методом гелипроникающей хроматографии (ГПХ), который представляет собой растворный метод, измеряющий процент или распределение молекул, имеющих различную молекулярную массу. Метод обычно осуществляют согласно ISO16014-1:2003. M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу и M_n представляет среднечисленную молекулярную массу. В литературе термины «молекулярно-массовое распределение», «(ММР)», «полидисперсность» и «показатель полидисперсности» используются главным образом синонимично для обозначения отношения M_w/M_n , которое с научной точки зрения является некорректным.

Применение метода ГПХ анализа имеет ограничения, когда дело касается ультравысокомолекулярных молекул. ГПХ как растворный метод требует, чтобы полимерные цепи были достаточно растворимыми и достаточно стабильными в растворе. Полимеры, имеющие молекулярную массу >2000000 г/моль, обычно являются полностью нерастворимыми. Кроме того, даже если полимерные цепи с молекулярной массой выше приблизительно 1000000 г/моль растворимы, то они могут распадаться при растворении для измерения методом ГПХ или в ходе измерений, что приводит к неверным результатам. Таким образом, метод ГПХ нелегко применять к полимерам, включающим значительное количество фракции, имеющей M_w выше 1000000 г/моль.

Помимо измерений методом ГПХ, ширину кривой молекулярно-массового распределения также можно определить измерениями реологических свойств расплава согласно стандарту ISO 6721-1. Величины, полученные при данных измерениях, представляют в $Па^{-1}$. Данную величину также называют в литературе показателем полидисперсности (PI), например, в заявке WO 2008/006586.

Значения выражений, содержащих буквы греческого алфавита, даются в квадратных скобках в случае возможных ошибок при перепечатке.

Величины динамического модуля упругости (G'), модуля потерь (G''), комплексного модуля (G^*) и комплексной вязкости (η^*) [(η^*)] получают как функцию частоты (ω) [(омега)], как описано в экспериментальной части. Показатель полидисперсности

$$PI=10^5/G_c,$$

рассчитывают по точке пересечения $G'(\omega)$ [G' (омега)] и $G''(\omega)$ [G'' (омега)] при 230°C, для которой справедливо равенство

$$G'(\omega_c)=G''(\omega_c)=G_c \quad [G'(\omega_c)_c=G''(\omega_c)_c=G_c]$$

Разница между показателем полидисперсности (PI), измеренным согласно ISO 6721-1, и M_w/M_n , лишена какой-либо неопределенности, так как M_w/M_n является величиной безразмерной, тогда как PI, определенный согласно ISO 6721-1, представлен в Па¹. В настоящем изобретении термин «показатель полидисперсности» или «PI» обозначает величину, полученную согласно ISO 6721-1.

Благодаря большой ширине кривой молекулярно-массового распределения пропиленового гомо- или сополимера (А), использованного в настоящем изобретении, показатель полидисперсности согласно ISO 6721-1 использован для определения молекулярно-массового распределения.

Кроме того, вследствие высокой полидисперсности пропиленового гомо- или сополимера (А) также возможно определить среднемассовую молекулярную массу (M_w) обычным путем методом ГПХ. Вместо этого среднемассовую молекулярную массу рассчитывали по нулевой вязкости сдвига (η_0) [$(\eta)_0$] как результирующую из конверсии Коха-Мерца комплексной вязкости. Данный расчет осуществляли с использованием калибровочной кривой, построенной по Grein et al., Rheol. Acta, (2007), 1083-1089. Если не указано иначе, величины для M_w , представленные ниже, определены, как описано в настоящем параграфе.

Модуль упругости при растяжении является параметром свойства пропиленового гомо- или сополимера. Поэтому образец для испытаний не включает никакого агента зародышевого кристаллообразования. Точный метод определения описан в экспериментальной части.

Термин «полипропилен» обозначает пропиленовый гомо- или сополимер или смесь пропиленовых гомо- или сополимеров.

Полипропиленовая композиция согласно изобретению может быть формована в изделия различной конфигурации известными методами, такими как литье под давлением, экструзия, формование с раздувом, прессование, термоформование, прядение волокна, вспенивание, получение пленки отливкой и/или раздувом и т.п.

Предпочтительно в полипропиленовой композиции согласно первому варианту осуществления изобретения выполняется следующее уравнение

$$(80F+1700)MPa \leq T,$$

где F обозначает части по массе компонента (В) в расчете на 100 частей по массе (А)+(В),

T обозначает модуль упругости при растяжении в МПа, определенный согласно ISO 527-2, для полипропиленовой композиции, измеренный на образце для испытаний, полученном литьем под давлением согласно ISO 1873-2.

Во втором варианте осуществления изобретения пропиленовый гомо- или сополимер (А) предпочтительно имеет показатель полидисперсности (PI), определенный согласно ISO 6721-1, по меньшей мере, 5,8 Па⁻¹.

Предпочтительно во втором варианте осуществления изобретения неорганический наполнитель (В) присутствует в количестве от 2,0 до 20 частей по массе в расчете на 100 частей по массе (А)+(В).

Ниже рассмотрены предпочтительные отличительные признаки первого и второго

вариантов осуществления настоящего изобретения.

Предпочтительно компонент (А) имеет показатель полидисперсности, по меньшей мере, $6,0 \text{ Па}^{-1}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $7,0 \text{ Па}^{-1}$, даже более предпочтительно, по меньшей мере, $7,5 \text{ Па}^{-1}$, даже более предпочтительно, по меньшей мере, $8,0 \text{ Па}^{-1}$ и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, $8,5 \text{ Па}^{-1}$. Названный параметр PI обычно не будет превышать $15,0 \text{ Па}^{-1}$.

Предпочтительно компонент (А), полученный из реактора, имеет MFR_2 , измеренную согласно ISO 1133 при 230°C и под нагрузкой 2, 16 кг, по меньшей мере, $0,01 \text{ г/10 мин}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $0,1 \text{ г/10 мин}$, даже более предпочтительно, по меньшей мере, $1,0 \text{ г/10 мин}$, даже более предпочтительно, по меньшей мере, $2,0 \text{ г/10 мин}$, даже более предпочтительно, по меньшей мере, $3,5 \text{ г/10 мин}$.

Кроме того, предпочтительно компонент (А), полученный из реактора, имеет MFR_2 , измеренный согласно ISO 1133 при 230°C и под нагрузкой 2,16 кг, не более 50 г/10 мин , более предпочтительно не более 25 г/10 мин , даже более предпочтительно не более 10 г/10 мин .

Предпочтительно компонент (А) имеет величину MFR_2 после гранулирования, измеренную согласно ISO 1133 при 230°C и под нагрузкой 2,16 кг, по меньшей мере, $0,10 \text{ г/10 мин}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $0,05 \text{ г/10 мин}$ даже более предпочтительно, по меньшей мере, $0,1 \text{ г/10 мин}$ и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, $1,0 \text{ г/10 мин}$.

Кроме того, предпочтительно компонент (А) имеет MFR_2 после гранулирования, измеренный согласно ISO 1133 при 230°C и под нагрузкой 2,16 кг, не более 100 г/10 мин , более предпочтительно не более 50 г/10 мин , даже более предпочтительно не более 25 г/10 мин , даже более предпочтительно не более 10 г/10 мин и наиболее предпочтительно не более $5,0 \text{ г/10 мин}$.

Предпочтительно пропиленовый гомо- или сополимер (А) имеет модуль упругости при растяжении, определенный согласно ISO 527-2, по меньшей мере, 1600 МПа , более предпочтительно, по меньшей мере, 1675 МПа , даже более предпочтительно, по меньшей мере, 1750 МПа и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 1800 МПа , измеренный на образце для испытаний, полученном литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Обычно названный модуль упругости при растяжении не превышает 3500 МПа .

Предпочтительно пропиленовый гомо- или сополимер (А) имеет растягивающее напряжение в пределе текучести, определенное согласно ISO 527-2, по меньшей мере, $35,0 \text{ МПа}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $37,0$, измеренное на образце для испытаний, полученном литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Обычно названное растягивающее напряжение в пределе текучести не превышает $70,0 \text{ МПа}$.

Предпочтительно пропиленовый гомо- или сополимер (А) имеет относительную деформацию растяжения в пределе текучести, определенную согласно ISO 527-2, не более $10,0\%$, более предпочтительно не более $9,0\%$ и наиболее предпочтительно не более $8,5\%$, измеренную на образце для испытаний, полученном литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2.

Предпочтительно пропиленовый гомо- или сополимер (А) имеет ударную вязкость по Шарпи на образце с надрезом согласно ISO 170/1eA:2000 при 23°C , по меньшей мере, $3,0 \text{ кДж/м}^2$, более предпочтительно, по меньшей мере, $3,5 \text{ кДж/м}^2$, и наиболее

предпочтительно, по меньшей мере, 4,0 кДж/м², измеренную на V-образном образце для испытаний с надрезом, полученном литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Названная ударная вязкость обычно не будет превышать 50,0 кДж/м².

5 Предпочтительно компонент (А) имеет среднемассовую молекулярную массу (M_w), по меньшей мере, 400000 г/моль, более предпочтительно, по меньшей мере, 450000 г/моль, даже более предпочтительно, по меньшей мере, 500000 г/моль и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 550000 г/моль. По причине обеспечения перерабатываемости названный M_w обычно не превышает 1500000 г/моль.

10 Предпочтительно конечное время релаксации λ_t [лямбда_t] пропиленового гомо- или сополимера (А), рассчитанное при релаксации напряжения $H(\lambda)$ [$H(\lambda)$] 0,1 Па, составляет, по меньшей мере, 1000 с, более предпочтительно, по меньшей мере, 2500 с, даже более предпочтительно, по меньшей мере, 4000 с. Обычно названное
15 конечное время релаксации λ_t [лямбда_t], рассчитанное при релаксации напряжения $H(\lambda)$ [$H(\lambda)$] 0,1 Па, не будет превышать 50000 с.

Предпочтительно пропиленовый гомо- или сополимер (А) имеет концентрацию пентад более 90%, более предпочтительно более 95% и наиболее предпочтительно более 97%.

20 Предпочтительно количество компонента (А) составляет, по меньшей мере, 70 мас.%, более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 80 мас.% и наиболее предпочтительно составляет, по меньшей мере, 85 мас.% полипропиленовой композиции.

25 Кроме того, предпочтительно количество компонента (А) составляет не более 97,5 мас.%, более предпочтительно составляет не более 95,0 мас.% и наиболее предпочтительно составляет не более 90 мас.% полипропиленовой композиции.

Предпочтительно компонентом (А) является пропиленовый гомополимер или пропиленовый блок-сополимер, включающий пропиленовый гомополимер и каучук
30 пропилен/альфа-олефин. В случае когда компонент (А) включает каучук пропилен/альфа-олефин, сомомеры, использованные для получения каучука пропилен/альфа-олефин, могут быть выбраны из числа любых сополимеризуемых альфа-олефинов. Однако этилен и/или C₄-C₂₀-альфа-олефины являются
35 предпочтительными, даже более предпочтительными являются этилен и/или C₄-C₁₅-альфа-олефины, даже более предпочтительными являются этилен и/или C₄-C₁₀-альфа-олефины, например, этилен, 1-бутен, 1-гексен, 1-октен, и наиболее предпочтительным альфа-олефином является этилен.

Более предпочтительно компонентом (А) является пропиленовый гомополимер.

40 Предпочтительно компонент (В) выбран из группы неорганических модификаторов, имеющих высоко анизотропную структуру, и анизотропия проявляется в одном направлении (нитеподобная) или в двух направлениях (пластинчатая). Предпочтительные примеры включают природные силикаты,
45 аморфные чешуйки и/или волокна, более предпочтительно иносиликаты (например, волластонит), филлосиликаты (например, минеральные глины и слюда) и/или аморфные чешуйки, даже более предпочтительно филлосиликаты или волластонит, даже более предпочтительно минеральные глины (например, тальк, монтмориллонит, гекторит, вермикулит, бентонит), слюда и волластонит. Из них тальк, слюда и
50 волластонит являются особенно предпочтительными, из которых особенно предпочтительным является тальк.

Предпочтительно количество неорганического наполнителя (В) составляет, по меньшей мере, 4,0, более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 6,0 и

наиболее предпочтительно составляет, по меньшей мере, 8,0 частей по массе в расчете на 100 частей по массе (A)+(B).

Кроме того, предпочтительно количество неорганического наполнителя (B) составляет не более 18,0, более предпочтительно не более 16,0 и наиболее предпочтительно не более 14,0 частей по массе в расчете на 100 частей по массе (A)+(B).

Предпочтительно перед смешением компонент (B) имеет размер частиц d_{95} 50 микрометров или менее, предпочтительно 25 микрометров или менее и наиболее предпочтительно 15 микрометров или менее, измеренный методом лазерной дифрактометрии согласно стандарту ISO 13320-1:1999.

Предпочтительно размер частиц d_{95} перед смешением компонента (B) предпочтительно составляет не менее 1 микрометра, более предпочтительно не менее 2 микрометров, измеренный методом лазерной дифрактометрии согласно стандарту ISO 13320-1:1999.

Предпочтительно компонент (B) имеет удельную поверхность (BET) перед смешением, по меньшей мере, $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $7,0 \text{ м}^2/\text{г}$ и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, $9,0 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренную согласно стандарту DIN 66131/2. Названная удельная поверхность обычно будет составлять не больше $100,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

Предпочтительно компонент (B) имеет среднее соотношение геометрических размеров, определенное как соотношение между самым большим и самым маленьким средним размером усиливающих агентов перед смешением полипропиленовой композиции, по меньшей мере, 5,0, даже более предпочтительно, по меньшей мере, 7,5 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 10,0. Обычно среднее соотношение геометрических размеров не будет превышать 50,0.

Предпочтительно полипропиленовая композиция имеет величину MFR_2 , измеренную согласно ISO 1133 при 230°C и под нагрузкой 2,16 кг, по меньшей мере, 0,01 г/10 мин, более предпочтительно, по меньшей мере, 0,05 г/10 мин и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 0,1 г/10 мин.

Кроме того, предпочтительно полипропиленовая композиция имеет величину MFR_2 , измеренную согласно ISO 1133 при 230°C и под нагрузкой 2,16 кг, не более 100 г/10 мин, более предпочтительно, не более 50 г/10 мин и наиболее предпочтительно, не более 20 г/10 мин.

Кроме того, предпочтительно полипропиленовая композиция имеет температуру плавления T_m , определенную согласно стандарту ISO 3146-3/C2, по меньшей мере, 155°C , более предпочтительно, по меньшей мере, 160°C и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 165°C , измеренную на образцах для испытаний, полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Названная температура плавления обычно не будет превышать 250°C .

Предпочтительно полипропиленовая композиция имеет теплоту плавления, определенную согласно стандарту ISO 3146-3/C2, по меньшей мере, 80 Дж/г, более предпочтительно, по меньшей мере, 90 Дж/г и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 95 Дж/г, измеренную на образце для испытаний, полученном методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Обычно названная теплота плавления не будет составлять более 120 Дж/г.

Полипропиленовая композиция предпочтительно имеет температуру кристаллизации T_c , определенную согласно стандарту ISO 3146-3/C2, по меньшей мере, 120°C , более предпочтительно, по меньшей мере, 125°C , измеренную на образцах

для испытаний, полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Обычно T_c не будет превышать 130°C.

Полипропиленовая композиция предпочтительно имеет теплоту кристаллизации, определенную согласно стандарту ISO 3146-3/C2, по меньшей мере, 75 Дж/г, более предпочтительно, по меньшей мере, 85 Дж/г и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 90 Дж/г, измеренную на образцах для испытаний, полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Обычно названная теплота кристаллизации не будет превышать 110 Дж/г.

Кроме того, предпочтительно полипропиленовая композиция имеет модуль упругости при растяжении, определенный согласно стандарту ISO 527-2, по меньшей мере, 2000 МПа, более предпочтительно, по меньшей мере, 2200 МПа и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 2300 МПа, измеренный на образцах для испытаний, полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2.

Кроме того, предпочтительно для полипропиленовой композиции выполняется следующее соотношение

$$(80F+1800)\text{МПа} \leq T,$$

где F обозначает части по массе компонента (B) в расчете на 100 частей по массе (A)+(B),

T обозначает модуль упругости при растяжении в МПа, определенный согласно ISO 527-2, для полипропиленовой композиции, измеренный на образцах для испытаний, полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2.

Наиболее предпочтительно для полипропиленовой композиции выполняется следующее соотношение

$$(80F+1900)\text{МПа} \leq T,$$

где F и T имеют те же значения, что определены выше.

Названный модуль упругости при растяжении обычно не будет превышать 7000 МПа.

Полипропиленовая композиция предпочтительно имеет растягивающее напряжение в пределе текучести, определенное согласно стандарту ISO 527-2, по меньшей мере, 38,0 МПа, более предпочтительно, по меньшей мере, 39,0 МПа, измеренное на образцах для испытаний, полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Обычно названное растягивающее напряжение в пределе текучести не будет превышать 90,0 МПа.

Предпочтительно полипропиленовая композиция имеет ударную вязкость при испытании на образцах с надрезом по Шарпи согласно стандарту ISO 179/1eA:2000 при +23°C, по меньшей мере, 3,8 кДж/м², предпочтительно, по меньшей мере, 4,0 кДж/м², измеренную на V-образных образцах для испытаний с надрезом, полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Названная ударная вязкость обычно не будет превышать 20,0 кДж/м².

Кроме того, предпочтительно полипропиленовая композиция имеет температуру тепловой деформации, определенную согласно стандарту ISO 75A при 1,8 МПа, по меньшей мере, 55°C, более предпочтительно, по меньшей мере, 58°C, измеренную на образцах для испытаний, имеющих размер 80x10x4 мм² и полученных методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2. Обычно названная температура тепловой деформации не будет превышать 120°C.

Образец, использованный для определения продольной и поперечной усадки полипропиленовой композиции, имеет размер 150x80x2 мм³ и получен методом литья

под давлением, как описано в экспериментальной части. Продольную и поперечную усадку обе измеряют на стороне 150x80 мм² образца для испытаний. Продольная усадка означает усадку в направлении течения полимера в процессе литья под давлением. Поперечная усадка означает усадку в направлении, перпендикулярном направлению течения.

Предпочтительно полипропиленовая композиция имеет продольную усадку не более 2,2%, более предпочтительно не более 1,8% и наиболее предпочтительно не более 1,5%.

Кроме того, предпочтительно полипропиленовая композиция имеет поперечную усадку не более 2,0%, более предпочтительно не более 1,6% и наиболее предпочтительно не более 1,3%.

Кроме того, полипропиленовая композиция согласно изобретению может дополнительно содержать различные добавки, такие как совместимые термопласты, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, мягчители, агенты, облегчающие съём изделий из пресс-форм, агенты зародышеобразования, наполнители, окрашивающие агенты и вспенивающие агенты, которые могут добавляться в композицию перед, в ходе или после смешения в количестве до 5,0 мас.%, предпочтительно до 3,0 мас.%, в расчете на общее количество полипропиленовой композиции.

Предпочтительно пропиленовый гомо- или сополимер (А) получают в присутствии катализатора Циглера-Натта, более предпочтительно в присутствии катализатора Циглера-Натта, способного катализировать полимеризацию пропилена при давлении от 10 до 100 бар, предпочтительно от 25 до 80 бар, и при температуре от 40 до 120°C, предпочтительно от 60 до 100°C.

Катализатор Циглера-Натта, использованный в настоящем изобретении, предпочтительно включает компонент катализатора, компонент сокатализатора, внешний донор, компонент катализатора каталитической системы содержит в основном магний, титан, галоген и внутренний донор. Доноры электронов регулируют стереоспецифические свойства и/или улучшают активность каталитической системы. Ряд доноров электронов, включая простые эфиры, сложные эфиры, полисиланы, полисилоксаны и алкоксисиланы, известен в данной области.

Катализатор предпочтительно содержит соединение переходного металла в качестве компонента прокатализатора. Соединение переходного металла выбрано из группы, состоящей из соединений титана, имеющих степень окисления 3 или 4, соединений ванадия, соединений циркония, соединений кобальта, соединений никеля, соединений вольфрама и соединений щелочноземельных металлов. Соединением титана обычно является галогенид или оксигалогенид, органический галогенид металла или чистое органическое соединение металла, в котором только органические лиганды присоединены к переходному металлу. Особенно предпочтительными являются галогениды титана, особенно тетрахлорид титана, трихлорид титана, а тетрахлорид титана является особенно предпочтительным.

Дихлорид магния может быть использован как таковой или он может быть объединен с диоксидом кремния, например, при абсорбции диоксида кремния раствором или суспензией, содержащей дихлорид магния. Может быть использован низший спирт, который предпочтительно представляет собой метанол или этанол и наиболее предпочтительно этанол.

Предпочтительный тип катализатора, используемого в настоящем изобретении, раскрыт в Европейском патенте 591224, который предлагает способ получения композиции прокатализатора из дихлорида магния, соединения титана, низшего

спирта и сложного эфира фталевой кислоты, содержащей, по меньшей мере, пять атомов углерода. Согласно Европейскому патенту 591224, реакция транс-этерификации протекает при повышенной температуре между низшим спиртом и сложным эфиром фталевой кислоты, причем сложноэфирные группы из низшего спирта и фталевые группы сложного эфира меняются местами.

Алкоксигруппа используемого сложного эфира фталевой кислоты включает, по меньшей мере, пять атомов углерода, предпочтительно, по меньшей мере, восемь атомов углерода. Таким образом, в качестве сложного эфира может быть использован пропилгексилфталат, диоктилфталат, ди-изодецилфталат и дитридецилфталат. Молярное отношение сложного эфира фталевой кислоты и галогенида металла составляет предпочтительно приблизительно 0,2:1.

Трансэтерификацию можно проводить, например, выбором пары сложный эфир фталевой кислоты - низший спирт, которая самопроизвольно или под действием катализатора, который не повреждает композиции прокатализатора, трансэтерифицирует катализатор при повышенной температуре. Предпочтительно проводить трансэтерификацию при температуре, которая составляет, по меньшей мере, 110°C, предпочтительно составляет, по меньшей мере, 120°C, и которая предпочтительно не превышает 140°C, более предпочтительно не превышает 115°C.

Катализатор используется вместе с металлоорганическим сокатализатором и с внешним донором. В общем, внешний донор имеет формулу



где R и R' могут быть одинаковыми или различными и представляют линейную, разветвленную или циклическую алифатическую или ароматическую группу;

R'' обозначает метил или этил;

n представляет целое число от 0 до 3;

m представляет целое число от 0 до 3;

и n+m равно числу от 1 до 3.

В частности, внешний донор выбран из группы, состоящей из циклогексилметилметоксисилана (CHMMS); дициклопентилдиметоксисилана (DCPDMS); диизопропилдиметоксисилана, диизобутилдиметоксисилана и ди-трет-бутилдиметоксисилана.

Любой сокатализатор, известный в данной области, может быть использован в настоящем изобретении, предпочтительно в качестве сокатализатора используют алюминийорганическое соединение. Алюминийорганическое соединение предпочтительно выбрано из группы, состоящей из триалкилалюминия, диалкилалюминийхлорида и алкилалюминийсесквихлорида.

Данные катализаторы предпочтительно вводят только в первый реактор. Компоненты катализатора могут быть введены в реактор по отдельности или одновременно, или может быть осуществлен предварительный контакт компонентов каталитической системы перед введением в реактор.

Данный предварительный контакт может также включать каталитическую форполимеризацию перед введением в реактор полимеризации. При форполимеризации компоненты катализатора контактируют в течение короткого промежутка времени с мономером перед подачей в реактор.

Пропиленовый гомо- или сополимер (А) может иметь унимодальное или мультимодальное, такое как бимодальное, молекулярно-массовое распределение (ММР). Таким образом, оборудование для процесса полимеризации может включать любые полимеризационные реакторы традиционной конструкции для получения

пропиленовых гомо- или сополимеров (А). Для целей настоящего изобретения «суспензионный реактор» обозначает любой реактор, такой как непрерывный или простой периодический емкостной реактор с мешалкой или петлевой реактор, работающий в массе или суспензии и в котором полимер образуется в форме частиц.

«В массе» означает полимеризацию в реакционной среде, которая включает, по меньшей мере, 60 мас.% мономера. Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, суспензионный реактор включает объемный петлевой реактор. Под «газофазным реактором» подразумевается любой реактор с механически перемешиваемым или псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазный реактор включает реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростями газа, по меньшей мере, 0,2 м/сек.

Таким образом, система полимеризационного реактора может включать один или несколько традиционных суспензионных емкостных реакторов с перемешиванием, как описано в WO 94/26794, и/или один или несколько газофазных реакторов.

Предпочтительно использованные реакторы выбраны из группы петлевых и газофазных реакторов и, в частности, процесс предусматривает использование, по меньшей мере, одного петлевого реактора и, по меньшей мере, одного газофазного реактора. Данная альтернатива особенно пригодна для получения пропиленового гомо- или сополимера (А) с широким молекулярно-массовым распределением (ММР) согласно настоящему изобретению. Осуществляя полимеризацию в различных полимеризационных реакторах, в присутствии различных количеств водорода, можно расширить ММР продукта и улучшить его механические свойства. Также возможно использовать несколько реакторов каждого типа, например, один петлевой реактор и два или три газофазных реактора или два петлевых реактора и один газофазный реактор, последовательно.

Более предпочтительно компонент (А) получают способом, описанным следующим образом.

Способ получения полиолефинов в одном или нескольких реакторах, где, по меньшей мере, в одном реакторе способ включает следующие стадии:

(с) подачу одного или нескольких (со)мономеров и водорода в реактор, причем концентрация водорода в названном реакторе периодически меняется;

(d) получение олефинового гомо- или сополимера в присутствии катализатора олефиновой полимеризации;

(е) вывод олефинового гомо- или сополимера из названного, по меньшей мере, одного реактора;

причем выполняется следующее соотношение:

$$\frac{P}{\tau} > 2.0$$

где P представляет время одного периода изменения концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе; и

τ [тау] представляет среднее время нахождения полимера в названном, по меньшей мере, одном реакторе.

Среднее время нахождения τ [тау] в реакторе определяется как отношение реакционного объема реактора V_R к объемной скорости отвода из реактора Q_o , т.е. $\tau = V_R / Q_o$ [тау = V_R / Q_o].

В случае петлевого реактора или наполненного жидкостью емкостного реактора с перемешиванием непрерывного действия (CSTR) V_R равен объему реактора; в случае

нормального CSTR он равен объему суспензии внутри реактора.

Период изменения представляет промежуток времени, в течение которого величина начальной концентрации водорода в реакторе достигается вновь, при условии, что происходит продолжительное изменение. Например, если начальная концентрация водорода составляет 80 млн.ч. и повышается до 5000 млн.ч. и вновь снижается, период изменения будет означать промежуток времени, за который концентрация водорода в реакторе вновь достигнет 80 млн.ч.

Способ позволяет значительно расширить MMR (Mw/Mn) и показатель полидисперсности (PI) (до 200%), по сравнению с полимером, полученным в одном реакторе без периодического изменения концентрации водорода в названном реакторе, причем способ применим к реакторам любого размера и нескольким типам реакторов, например, емкости с перемешиванием или петлевому реактору в жидкой фазе, но он также может быть осуществлен в газофазном реакторе, типа реактора с псевдооживленным слоем или реактора с перемешиваемым слоем.

Для настоящего изобретения функция периодического изменения будет состоять из одного или нескольких периодов той же продолжительности.

В функции периодического изменения условие

$$f(x+a)=f(x)$$

соответствует всем величинам x , причем « a » означает продолжительность одного периода изменения.

Что касается настоящего изобретения, то для различных кинетик зависимости от времени будут справедливы следующие определения.

В настоящей заявке «монотонно возрастающая функция» означает функцию, в которой $f(x_2) \geq f(x_1)$, когда $x_2 > x_1$.

В настоящей заявке «строго монотонно возрастающая функция» означает функцию, в которой $f(x_2) > f(x_1)$, когда $x_2 > x_1$.

В настоящей заявке «монотонно убывающая функция» означает функцию, в которой $f(x_2) \leq f(x_1)$, когда $x_2 > x_1$.

В настоящей заявке «строго монотонно убывающая функция» означает функцию, в которой $f(x_2) < f(x_1)$, когда $x_2 > x_1$.

Изменение концентрации водорода в реакторе может протекать по синусоидальной функции, несинусоидальной прямоугольной функции, зубчатой функции, треугольной функции, одной или несколькими импульсными функциями, одной или несколькими ступенчатых функциями или любой их комбинации.

Термин «концентрация водорода, по меньшей мере, в одном из названных реакторов периодически меняется» означает, что концентрация водорода в названном, по меньшей мере, одном названном реакторе является функцией времени, которое не является постоянным.

Концентрация водорода в реакторе обычно определяется оперативной газовой хроматографией.

Если ниже не указано иначе, термин «полимеризация» эквивалентен выражению «получение олефинового гомо- или сополимера в присутствии катализатора олефиновой полимеризации».

Для целей настоящего изобретения термин «млн.ч.» для концентрации водорода означает частей по массе водорода на один миллион частей по массе объединенного количества водорода, мономеров и разбавителя, если таковые содержатся в реакторе.

Предпочтительно концентрация водорода в названном реакторе меняется в интервале, определенном нижним пределом и верхним пределом, причем нижний

предел концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе меняется в пределах предпочтительно, по меньшей мере, 10 млн.ч., более предпочтительно, по меньшей мере, 30 млн.ч. и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 60 млн.ч., и где верхний предел интервала концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе меняется в пределах предпочтительно не более 20000 млн.ч., более предпочтительно не более 17500 млн.ч. даже более предпочтительно не более 15000 млн.ч. и наиболее предпочтительно не более 12500 млн.ч.

Предпочтительно разница: [верхний предел минус нижний предел] составляет, по меньшей мере, 3500 млн.ч., более предпочтительно, по меньшей мере, 5000 млн.ч., и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 6500 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 8000 млн.ч.

Разница: [верхний предел минус нижний предел] составляет предпочтительно не более 19000 млн.ч., более предпочтительно не более 16000 млн.ч., и наиболее предпочтительно не более 13000 млн.ч.

Это будет пояснено с помощью следующих не ограничительных примеров, где

- концентрация водорода меняется между 80 млн.ч. и 10000 млн.ч.;

- таким образом, разница [верхний предел минус нижний предел] составляет 9920 млн.ч.

Периодическое изменение концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе предпочтительно начинается с увеличения концентрации водорода в названном реакторе.

Предпочтительно один период изменения включает, более предпочтительно состоит из двух отрезков времени S_{inc} и S_{dec} , где

отрезок времени S_{inc} определяется

- начальным временем $t_{inc}(0)$;

- концентрацией водорода в названном реакторе в начальный момент времени $t_{inc}(0)$, определенной как $c_{inc}(0)$;

- конечным временем $t_{inc}(final)$;

- продолжительностью отрезка времени S_{inc} , определяемой как

$I(S_{inc})=t_{inc}(final)-t_{inc}(0)$;

- концентрацией водорода в названном реакторе в конечный момент времени $t_{inc}(final)$, определяемой как $c_{inc}(final)$; и

- концентрация водорода в названном реакторе в начальный момент времени $t_{inc}(0)$

названного отрезка времени $S_{inc}(c_{inc}(0))$ ниже, по сравнению с конечным временем

$t_{inc}(final)$ названного отрезка времени $S_{inc}(c_{inc}(final))$;

и где отрезок времени S_{dec} определяется

- начальным временем $t_{dec}(0)$;

- концентрацией водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в начальный момент времени $t_{dec}(0)$, определенной как $c_{dec}(0)$;

- конечным временем $t_{dec}(final)$;

- продолжительностью отрезка времени S_{dec} , определяемой как

$I(S_{dec})=t_{dec}(final)-t_{dec}(0)$;

- концентрацией водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в конечный момент времени $t_{dec}(final)$, определяемой как $c_{dec}(final)$; и

- концентрация водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в начальный момент времени $t_{dec}(0)$ названного отрезка времени $S_{dec}(c_{dec}(0))$ выше, по

сравнению с конечным временем $t_{dec}(final)$ названного отрезка времени $S_{dec}(c_{dec}(final))$.

Таким образом, концентрация водорода в начале S_{inc} ниже, чем в конце S_{inc} , и концентрация водорода в начале S_{dec} выше, чем в конце S_{dec} .

Увеличение концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в течение отрезка времени S_{inc} предпочтительно протекает согласно следующему уравнению (I)

$$c(t)=c_{inc}(0)+f_1(t)\cdot\text{млн.ч/с (I)},$$

где $c(t)$ означает концентрацию водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в момент времени t ,

$c_{inc}(0)$ означает концентрацию водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в начальный момент времени $t_{inc}(0)$ отрезка времени S_{inc} ,

$f_1(t)$ означает монотонно возрастающую функцию или строго монотонно возрастающую функцию; и

$$f_1(t_{inc}(0))=0 \text{ с.}$$

Предпочтительно $f_1(t)$ означает строго монотонно возрастающую функцию и более предпочтительно $f_1(t)$ означает линейную возрастающую функцию.

Не ограничивающие примеры для S_{inc} даны на фиг. 1 а)-с), где

- на фиг.1 а) $f_1(t)$ означает монотонно возрастающую функцию;

- на фиг.1 б) $f_1(t)$ означает строго монотонно возрастающую функцию; и

- на фиг.1 с) $f_1(t)$ означает линейную возрастающую функцию.

Снижение концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе на отрезке времени S_{dec} предпочтительно протекает согласно следующему уравнению (II)

$$c(t)=c_{dec}(0)+f_2(t)\cdot\text{млн.ч/с (II)},$$

где $c(t)$ означает концентрацию водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в момент времени t ,

$c_{dec}(0)$ означает концентрацию водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в начальный момент времени $t_{dec}(0)$ отрезка времени S_{dec} ,

$f_2(t)$ означает монотонно убывающую функцию или строго монотонно убывающую функцию; и

$$f_2(t_{dec}(0))=0 \text{ с.}$$

Предпочтительно $f_2(t)$ означает строго монотонно убывающую функцию и более предпочтительно линейную убывающую функцию.

Не ограничивающие примеры для S_{inc} даны на фиг. 1 d)-е), где

- на фиг.1 d) $f_2(t)$ означает монотонно убывающую функцию;

- на фиг.1 e) $f_2(t)$ означает строго монотонно убывающую функцию; и

- на фиг.1 f) $f_2(t)$ означает линейную убывающую функцию.

Период изменения может дополнительно включать отрезок времени S_{const} между отрезком времени S_{inc} и отрезком времени S_{dec} , когда полимеризация протекает при постоянной концентрации водорода C_{const} в реакторе, причем

- в случае, когда отрезок времени S_{inc} предшествует отрезку времени S_{dec} , предпочтительно $c_{const}=c_{inc}(final)$;

- в случае, когда отрезок времени S_{dec} предшествует отрезку времени S_{inc} , предпочтительно $c_{const}=c_{dec}(final)$; и

- предпочтительно длина отрезка времени S_{const} ($I(S_{const})$), если таковой имеется, составляет менее 10,0 часов, более предпочтительно менее 5,0 часов, даже более предпочтительно менее 1,0 часа и наиболее предпочтительно менее 0,5 часов.

Не ограничивающие примеры периода изменения, включающего отрезок времени S_{const} между отрезком времени S_{inc} и отрезком времени S_{dec} , даны на фиг. 2 а)-b), где
 - на фиг.2 а) 21a соответствует S_{inc} , 22a соответствует S_{const} и 23a соответствует S_{dec} ; и

- на фиг. 2b) 21b соответствует S_{dec} , 22b соответствует S_{const} и 23b соответствует S_{inc} .

Предпочтительно один период изменения состоит из отрезков времени S_{inc} , S_{dec} и S_{const} и более предпочтительно один период изменения состоит из отрезков времени S_{inc} и S_{dec} .

В случае, когда S_{inc} предшествует S_{dec} , предпочтительно $c_{inc}(final)=c_{dec}(0)$ и/или $c_{inc}(0)=c_{dec}(final)$, более предпочтительно $c_{inc}(final)=c_{dec}(0)$ и $c_{inc}(0)=c_{dec}(final)$.

В случае, когда S_{dec} предшествует S_{inc} , $c_{dec}(final)=c_{inc}(0)$ и/или $c_{dec}(0)=c_{inc}(final)$, более предпочтительно $c_{dec}(final)=c_{inc}(0)$ и $c_{dec}(0)=c_{inc}(final)$.

В каждом периоде изменения S_{inc} предпочтительно предшествует S_{dec} . Таким образом, предпочтительно периодическое изменение начинается с увеличения концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе.

В случае, когда каждый период изменения состоит из отрезков времени S_{inc} , S_{dec} и S_{const} , продолжительность одного периода изменения (P) определяется как

$$P=I(S_{inc})+I(S_{dec})+I(S_{const}).$$

В случае, когда каждый период изменения состоит из отрезков времени S_{inc} и S_{dec} , продолжительность одного периода изменения (P) определяется как

$$P=I(S_{inc})+I(S_{dec}).$$

Изменение концентрации водорода в реакторе предпочтительно происходит при изменении концентрации водорода в сырье водород/мономер.

Когда концентрация водорода в сырье водород/мономер повышается или снижается, концентрация водорода в реакторе также соответственно повышается или снижается. Однако изменение концентрации водорода в сырье водород/мономер не эквивалентно концентрации водорода в реакторе, так как химическая система обычно потребует некоторого времени для ответа на химический ввод.

Снижение концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе в каждый период изменения обычно достигается снижением концентрации водорода в сырье водород/мономер.

Снижение концентрации водорода в сырье водород/мономер может происходить при монотонном снижении или строго монотонном снижении функции.

В альтернативном варианте и предпочтительно, концентрация водорода в сырье водород/мономер резко снижается, более предпочтительно резко снижается до нижнего предела интервала изменения концентрации водорода в названном реакторе.

Предпочтительно в случае, когда один период изменения включает, более предпочтительно состоит из двух отрезков времени S_{inc} и S_{dec} , концентрация водорода в сырье водород/мономер снижается внутри отрезка времени S_{dec} до $c_{dec}(final)$, более предпочтительно резко падает до $c_{dec}(final)$ на отрезке времени S_{dec} , и наиболее предпочтительно резко падает до $c_{dec}(final)$ в момент $t_{dec}(0)$.

Резкое снижение концентрации водорода в сырье водород/мономер приводит к снижению концентрации водорода в реакторе благодаря поглощению водорода, присутствующего в реакторе.

Предпочтительно стадии (с) предшествует следующая стадия

(b) подачи одного или нескольких (со)мономеров и водорода в реактор, при этом концентрация водорода в реакторе остается постоянной.

Не ограничивающий пример способа, включающего стадию (b), показан на фиг. 3, где 31 соответствует стадии (b) и 32 и 32а каждый являются одним периодом изменения.

Предпочтительно на стадии (b), если такая есть, те же сомономеры, что и на стадии (c), подают в названный, по меньшей мере, один реактор.

На стадии (b), если содержится, концентрация водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе предпочтительно либо равна $c_{inc}(0)$ в случае, когда стадия (d) начинается с отрезком времени S_{inc} , или равна $c_{dec}(0)$ в случае, когда стадия (d) начинается с отрезком времени S_{dec} .

Предпочтительно стадии (b), если присутствует, или стадии (c), если стадия (b) отсутствует, предшествует стадия

(a) форполимеризации катализатора олефиновой полимеризации с одним или несколькими сомономерами.

Предпочтительно способ представляет собой способ получения C_2 - C_8 олефиновых гомо- или сополимеров, более предпочтительно, получения пропиленового гомо- или сополимера, даже более предпочтительно, получения пропиленового гомополимера или пропиленового блок-сополимера, включающего пропиленовый гомополимер и каучук пропилен/альфа-олефин. В последнем случае сомономеры, использованные для получения каучука пропилен/альфа-олефин, предпочтительно выбраны из этилена и/или C_4 - C_{20} альфа-олефинов, даже более предпочтительно выбраны из этилена и/или C_4 - C_{15} альфа-олефинов, даже более предпочтительно выбраны из этилена и/или C_4 - C_{10} альфа-олефинов, например, этилена, 1-бутена, 1-гексена, 1-октена, и наиболее предпочтительно альфа-олефином является этилен.

По техническим и экономическим причинам обычно в ходе процесса в реактор подают не более пяти различных сомономеров.

Предпочтительно технологические стадии (c), (d) и (b), если они есть, протекают при температуре, по меньшей мере, 40°C , более предпочтительно, по меньшей мере, 50°C .

Кроме того, предпочтительно технологические стадии (c), (d) и (b), если такие есть, протекают при температуре не более 110°C , более предпочтительно не более 90°C и наиболее предпочтительно не более 80°C .

Предпочтительно продолжительность одного периода изменения (P) составляет, по меньшей мере, 4,0 ч, более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 6,0 ч, даже более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 8,0 ч и наиболее предпочтительно составляет, по меньшей мере, 10,0 ч.

Кроме того, предпочтительно продолжительность периода изменения (P) составляет не более 50 ч, более предпочтительно не более 40 ч, даже более предпочтительно не более 30 ч, даже более предпочтительно составляет не более 25 ч и наиболее предпочтительно составляет не более 20 ч.

Предпочтительно среднее время пребывания (τ) [(tau)] составляет, по меньшей мере, 0,25 часов, более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 0,50 часов, даже более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 0,75 часов, даже более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 1,0 час и наиболее предпочтительно составляет, по меньшей мере, 1,25 часа.

Кроме того, предпочтительно среднее время пребывания (τ) [(tau)] составляет не более 3,0 часов, более предпочтительно составляет не более 2,5 часов, даже более предпочтительно составляет не более 2,0 часов и наиболее предпочтительно составляет не более 1,75 часов.

Предпочтительно отношение P/τ [P/tau] составляет, по меньшей мере, 3,0, даже

более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 4,0, даже более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 5,0, даже более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 6,0 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 7,0.

5 Предпочтительно отношение P/τ [P/τ] составляет не более 50, более предпочтительно составляет не более 35, даже более предпочтительно составляет не более 25, даже более предпочтительно составляет не более 20 и наиболее предпочтительно составляет не более 18.

10 В случае, когда каждый период изменения состоит из отрезков времени S_{inc} , S_{dec} и S_{const} , продолжительность одного периода изменения (P) определяется как $P=I(S_{inc})+I(S_{dec})+I(S_{const})$.

15 В случае, когда каждый период изменения состоит из отрезков времени S_{inc} , S_{dec} , продолжительность одного периода изменения (P) определяется как $P=I(S_{inc})+I(S_{dec})$.

Предпочтительно $I(S_{inc})$ составляет, по меньшей мере, 2,0 часов, более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 3,0 часов, более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 4,0 часов и наиболее предпочтительно составляет, по меньшей мере, 5,0 часов.

20 Кроме того, предпочтительно $I(S_{inc})$ составляет не более 20 часов, более предпочтительно составляет не более 15 часов, более предпочтительно составляет не более 12,5 часов и наиболее предпочтительно составляет не более 10 часов.

25 Предпочтительно $I(S_{dec})$ составляет, по меньшей мере, 2,0 часов, более предпочтительно составляет, по меньшей мере, 4,0 часов и наиболее предпочтительно составляет, по меньшей мере, 5,0 часов.

Кроме того, предпочтительно $I(S_{dec})$ составляет не более 20 часов, более предпочтительно составляет не более 15 часов, более предпочтительно составляет не более 12,5 часов и наиболее предпочтительно составляет не более 10 часов.

30 Предпочтительно стадию (b), если таковая есть, проводят в течение не более 5 часов, более предпочтительно в течение не более 4 часов, даже более предпочтительно в течение не более 3 часов и наиболее предпочтительно в течение не более 2,5 часов.

35 Предпочтительно технологические стадии (c), (d) и (b), если таковые есть, проводят при давлении, по меньшей мере, 10 бар, более предпочтительно при давлении, по меньшей мере, 20 бар и наиболее предпочтительно при давлении, по меньшей мере, 30 бар.

40 Кроме того, предпочтительно технологические стадии (c), (d) и (b), если таковые есть, проводят при давлении не более 100 бар, более предпочтительно при давлении не более 80 бар и наиболее предпочтительно при давлении не более 50 бар.

45 Предпочтительно на стадии (a), если таковая есть, среднее время пребывания полимера, рассчитанное по расходу и объему, как описано выше для τ [τ], составляет, по меньшей мере, 2,0 мин, более предпочтительно, по меньшей мере, 4,0 мин и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 6,0 мин.

На стадии (a), если таковая есть, среднее время пребывания полимера, рассчитанное по расходу и объему, как описано выше для τ [τ], предпочтительно составляет не более 15,0 мин, более предпочтительно более 12,0 мин и наиболее предпочтительно не более 9,0 мин.

50 Предпочтительно стадия (a), если таковая есть, проводится при температуре, по меньшей мере, 5°C, более предпочтительно, по меньшей мере, 10°C мин и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 15°C.

Стадия (a), если таковая есть, проводится предпочтительно при температуре не

более 50°C, более предпочтительно не более 35°C мин и наиболее предпочтительно не более 25°C.

В случае, когда процесс осуществляют более чем в одном реакторе, технологические стадии (с), (d), (e) и (b), если таковые есть, могут быть проведены в каждом из названных реакторов. Обычно в целях рентабельности процесс осуществляют не более чем в трех реакторах, более предпочтительно не более чем в двух реакторах и наиболее предпочтительно изменение проводят только в одном реакторе.

Обычно в процессе используют не более пяти реакторов, более предпочтительно не более трех реакторов и наиболее предпочтительно не более двух реакторов.

Отвод полимера из названного, по меньшей мере, одного реактора может осуществляться непрерывно и/или периодически, предпочтительно непрерывно.

Предпочтительно в процессах согласно изобретению полученные полимеры непрерывно отводят из названного реактора в ходе стадии (d).

Предпочтительно в процессах согласно изобретению полиолефин подвергают не более чем одному периоду изменения в названном, по меньшей мере, одном реакторе.

Предпочтительно полимер, отводимый в каждом периоде изменения, направляют в другую емкость, по сравнению с предыдущим периодом изменения. Названная емкость представляет предпочтительно цилиндрический накопитель, в котором порошкообразный полимер собирается и хранится в неокисляющей атмосфере, предпочтительно в атмосфере азота.

Предпочтительно полимер, полученный с каждого полного периода изменения, гомогенизируют.

Гомогенизацию отводимого полимера можно проводить в гомогенизационной установке, и предпочтительно смешивают полимер из двух или более цилиндрических накопителей. Наиболее предпочтительно смешение проводят в установке для гранулирования.

Катализатором олефиновой полимеризации на стадии d) является предпочтительно катализатор Циглера-Натта, как рассмотрено выше.

Изобретение, кроме того, относится к способу получения полипропиленовой композиции, включающей

- пропиленовый гомо- или сополимер (A) с показателем полидисперсности (PI), определенном согласно стандарту ISO 6721-1, по меньшей мере, $5,8 \text{ Па}^{-1}$; и
- неорганический наполнитель (B) в количестве от 2,0 до 20 частей по массе в расчете на 100 частей по массе (A)+(B).

Изобретение также относится к способу получения полипропиленовой композиции, включающей

- пропиленовый гомо- или сополимер (A); и
- неорганический наполнитель (B);

причем выполняется следующая зависимость

$$(80A+1700)\text{МПа} \leq T,$$

где F означает частей по массе компонента (B) в расчете на 100 частей по массе (A)+(B);

T означает модуль упругости при растяжении, определенный согласно стандарту ISO 527-2 на образце, состоящем из полипропиленовой композиции и полученном методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2, в МПа.

Полипропиленовая композиция согласно изобретению может быть получена смешением компонентов любым подходящим методом, известным в данной области,

5 типа экструдеров со сдвоенным шнеком, смесители Бэнбери, 2- или 4-валковые резиномесители или месилки Бусса. Предпочтительно смешение проводить на экструдере со сдвоенным шнеком с одним или более зонами смешения высокой интенсивности и предпочтительно при температуре от 170 до 270°C, более предпочтительно от 180 до 250°C.

Изобретение также относится к изделию, полученному из полипропиленовой композиции по изобретению. Предпочтительно названное изделие выбрано из труб, деталей автомобилей, бытовых приборов и/или контейнеров для транспортировки.

10 Изобретение также относится к использованию полипропиленовой композиции по изобретению для получения труб, деталей автомобилей, бытовых приборов, контейнеров для транспортировки.

Фиг. 1a) - фиг. 1c) показывают не ограничивающие примеры для S_{inc} .

15 Фиг. 1d) - фиг. 1f) показывают не ограничивающие примеры для S_{dec} .

Фиг. 2a) и 2b) показывают не ограничивающие примеры для периода изменения, включающего отрезок времени S_{const} между отрезком времени S_{inc} и отрезком времени S_{dec} .

20 Фиг. 3 показывает не ограничивающий пример способа, включающего необязательную стадию b) перед проведением изменения.

Фиг. 4 показывает конечное время релаксации λ_T [лямбда T] пропиленового гомо- или сополимера (A), использованного в примерах, рассчитанное при напряжении релаксации $H(\lambda)$ [H(лямбда)] 0,1 МПа.

25 Ниже настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано с помощью не ограничивающих объема притязаний примеров.

ПРИМЕРЫ

Описание методов испытаний

30 Образцы для испытаний для измерения модуля упругости при растяжении, ударной вязкости на образцах с надрезом, прочностных свойств при растяжении, температуры тепловой деформации и усадки пропиленового гомо- и сополимера (A) состоят на 99,85 мас.% из пропиленового гомо- или сополимера и 0,05 мас.% в качестве обычных добавок трис(2,4-ди-третбутилфенил)фосфита, 0,05 мас.% пентаэритритол тетракис(3-(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)пропионата (Irganox B225, распространяемый Ciba Specialty Chemicals) и 0,05 масс.% стеарата Ca («SP», распространяемый Faci.

40 Добавки, типа вышеупомянутых, традиционно используются для стабилизации полипропиленов. Без данных добавок полипропилен будет разрушаться в ходе последующей переработки. Например, при получении образцов для испытаний полипропилен будет разрушаться, приводя к неверным результатам.

а) Скорость течения расплава

45 Скорость течения расплава (MFR) определяют по стандарту ISO 1133 и указывают в г/10 мин. Величина MFR является мерой текучести и, следовательно, перерабатываемости полимера. Чем выше скорость течения расплава, тем ниже вязкость полимера. MFR₂ полипропилена определяют при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг.

б) Ударная вязкость по Шарпи, определенная на образцах с надрезом

50 Ударную вязкость по Шарпи на образцах с надрезом определяли по стандарту ISO 179-1eA:2000 на образцах с V-образным надрезом размером 80x10x4 мм³ при +23°C. Образцы для испытаний готовили методом литья под давлением согласно стандарту ISO 1873-2.

с) Испытания при растяжении

Испытания при растяжении проводили согласно ISO 527-2 при +23°C на образцах для испытаний, полученных методом литья под давлением (тип 1В, толщиной 4 мм) согласно стандарту ISO 1873-2.

Модуль упругости при растяжении (Е-модуль) рассчитывали по линейному участку кривой, построенной по результатам названных испытаний при растяжении, при проведении данной части измерений со скоростью растяжения 5 мм/мин.

Для определения растягивающего напряжения в пределе текучести (в МПа), относительной деформации растяжения в пределе текучести (в %), прочности при растяжении (в МПа), относительной деформации при разрыве (в %), растягивающего напряжения при разрыве (в МПа) и относительной деформации при разрыве (в %) вышеназванный образец для испытаний при растяжении согласно стандарту ISO 527-2 при +23°C подвергали удлинению при растяжении со скоростью 50 мм/мин до разрыва образца.

d) Плотность

Плотность полимера измеряли согласно стандарту ISO 1183/D на образцах, полученных прессованием.

e) Измерения методом ЯМР-спектроскопии

¹³C-ЯМР спектры полипропиленов записывали на спектрометре Bruker 400 МГц при 130°C из образцов, растворенных в 1,2,4-трихлорбензол/бензоле-d6 (90/10 м/м). Для анализа пентад строится кривая распределения согласно методу, описанному в литературе (Т. Hayashi, Y. Inoue, R. Chüjō и Т. Asakura, Polymer 29, 138-43 (1968) и Chujo R. Et al., Polymer 35, 339(1994). ЯМР измерения использовали для определения концентрации mmmm пентад методом, хорошо известным в данной области.

f) Комплексная вязкость и вязкость при нулевом сдвиге

Реологические измерения в динамическом режиме проводили на реометре Anton Paar MCR501 на прессованных образцах, в атмосфере азота при 230°C, используя пластину диаметром 25 мм и геометрию пластины. При проведении измерений интервал частот (ω) [(омега)] составлял от 10^{-2} до $5,10^2$. Комплексную вязкость, $\eta^*(\omega)$ [эта*(омега)] рассчитывали по динамическому модулю упругости и модулю потерь G' , $G''(\omega)$ [G' , G'' (омега)]

$$\eta^*(\omega) = (G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2)^{1/2} / \omega$$

$$[\text{эта}*(\text{омега}) = (G'(\text{омега}) + G''(\text{омега})^2)^{1/2} / \text{омега}]$$

Для расчета вязкости при нулевом сдвиге допускали справедливость отношения Cox/Merz

$$\eta(\gamma') = \eta^*(\omega) \text{ для } \gamma' = \omega$$

$$[\text{эта}(\text{гамма}') = \text{эта}*(\text{омега}) \text{ для } \text{гамма} = \text{омега}]$$

где γ' [гамма'] является скоростью сдвига. Затем определяли вязкость при нулевом сдвиге, η_0 [эта₀], по нижнему пределу кривой изменения вязкости $\eta(\gamma')$ [эта(гамма')].

g) Среднемассовая молекулярная масса

Среднемассовую молекулярную массу (M_w) рассчитывали по вязкости при нулевом сдвиге (η_0) [эта₀], полученной из преобразования Cox-Merz комплексной вязкости и с помощью калибровочной кривой, установленной в публикации Grein et al., Rheol. Acta 46 (2007) 1983-1989.

h) Показатель полидисперсности (PI)

Реологические измерения в динамическом режиме проводили на реометре Anton Paar MCR501 на прессованных образцах в атмосфере азота при 230°C, при использовании

пластины диаметром 25 мм и геометрии пластины. Эксперименты по колебательному сдвигу проводили внутри линейного вязкоупругого интервала деформации при частотах от 0,01 до 500 рад/с согласно стандарту ISO 6721-1.

5 Величины динамического модуля упругости (G'), модуля потерь (G''), комплексного модуля (G^*) и комплексной вязкости (η^*) [эта*] получали в зависимости от частоты (ω) [(омега)]. Показатель полидисперсности

$$PI=10^5/G_c,$$

10 рассчитывают по точке пересечения $G'(\omega)$ [$G'(\text{омега})$] и $G''(\omega)$ [$G''(\text{омега})$] при 230°C, для которой справедливо

$$G'(\omega_c)=G''(\omega_c)=G_c \quad [G'(\text{омега}_c)=G''(\text{омега}_c)=G_c]$$

15 j) Определение среднемассовой молекулярной массы и молекулярно-массового распределения методом ГПХ (только полимеры 5, 6 и 7)

15 Среднемассовая молекулярная масса M_w и молекулярно-массовое распределение ($MMP=M_w/M_n$, где M_n представляет среднечисленную молекулярную массу и M_w представляет среднемассовую молекулярную массу) измеряют методом, основанным на стандарте ISO 16014-1:2003 и ISO 16014-4:2003. Использовали прибор Waters Alliance GPCV 2000, снабженный детектором показателя преломления и синхронным
20 вискозиметром, с колонками 3 × TSK-гель (GMHXL-HT) от TosoHaas и 1,2,4-трихлорбензол (ТСВ, стабилизированный 200 мл/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в качестве растворителя, при 145°C и при постоянном расходе 1 мл/мин. Для анализа впрыскивали 216,5 микролитров раствора образца. Набор колонок калибровали с
25 использованием 19 полистирольных (ПС) стандартов с узким MMP в интервале от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль и набора хорошо охарактеризованных широких полипропиленовых стандартов. Все образцы получали растворением 5-10 мг полимера в 10 мл (при 160°C) стабилизированного ТВС (того же, что и подвижная фаза) и 3-часовым непрерывным встряхиванием перед отбором проб в ГПХ хроматограф.

30 к) Конечное время релаксации λ_T [лямбда_T]

Чтобы дополнительно определить содержание высокомолекулярных компонентов, решающих для кристаллизации и жесткости полимеров и композиций на их основе, рассчитывали конечное время релаксации λ_T [лямбда_T]. Для этого рассчитывали
35 непрерывный спектр времен релаксации $H(\lambda)$ [H(лямбда)] по динамическому модулю упругости и модулю потерь ($G', G''(\omega)$) [($G', G''(\text{омега})$)] с использованием программного обеспечения Rheoplus 123 Software V 2.66 от Anton Paar KG. Лежащие в основе расчета принципы рассмотрены, например, в публикации T. Mezger, The Rheology Handbook, Vincentz Network 2006, pages 109-113. Устанавливали ширину
40 полосы частот 1% и заранее задавали 50 величин времени релаксации λ [лямбда], используя автоматический выбор предела. Параметр регуляризации α устанавливали на 0,01 и для выравнивания использовали кубический сплайн. Для характеристики самых длинных молекул рассчитывали конечное время релаксации λ_T [лямбда_T] при
45 напряжении релаксации $H(\lambda)$ [H(лямбда)] 0,1 Па.

l) Температура тепловой деформации (НДТ)

НДТ определяли на образцах для испытаний размером 80x10x4 мм³, полученных литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2 и выдержанных при +23°C, по
50 меньшей мере, в течение 96 часов перед проведением измерений. Испытание проводили на плоско расположенных образцах для испытаний согласно стандарту ISO 75, условие А, при номинальном поверхностном напряжении 1,80 МПа.

m) Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

ДСК проводят согласно стандарту ISO 3146 (часть 3) метод С2 в тепловом цикле

нагревания/охлаждения при скорости сканирования 10°С/мин в температурном интервале от +23 до +210°С. Температуру кристаллизации и энтальпию определяют на стадии охлаждения, тогда как температуру плавления и энтальпию плавления определяют по второй стадии нагревания.

5 н) ЯМР-спектроскопические измерения

Спектры ¹³С-ЯМР полипропиленов снимали на спектрометре Bruker 400 МГц при 130°С из образцов, растворенных в 1,2,4-трихлорбензоле/бензоле-d₆ (90/10 м/м). Для анализа пентад строится распределение согласно методам, описанным в литературе (Т. Hayashi, Y. Inoue, R. Chüjō and T. Asakura, Polymer 29, 138-43 (1988) и Chujo R. Et al., Polymer 35, 339(1994). ЯМР измерения использовали для определения концентрации mmmm пентад методом, хорошо известным в данной области.

о) Содержание этилена

15 Относительное содержание С₂ в полимере (только для полимера 4) измеряли методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). При измерении содержания этилена в полипропилене готовили тонкую пленку образца (толщиной приблизительно 250 мкм) методом прессования. Площадь пика поглощения -СН₂- (800-650 см⁻¹) измеряли на спектрометре FTIR Perkin Elmer 1600.

20 Метод измерения калибровали по содержанию этилена, измеренному методом ¹³С-ЯМР.

р) Усадка

25 Усадку измеряли на прямоугольных пластинах, полученных методом литья под давлением, размером 150x80x2 мм³, заполненных треугольным распределителем и кадровым окном вдоль короткой стороны. Температура расплава составляла 260°С, температура пресс-формы 60°С и скорость впрыска в кадровое окошко 100 мм/с при получении образцов для испытаний, которые вынимали из распределителя сразу же после выемки из пресс-формы. Затем образцы для испытаний хранили при +23°С в течение 14 дней и определяли относительную усадку в сравнении с размерами пресс-формы в обоих продольном (направление течения) и поперечном направлении, проводя измерения от центра образца в каждом случае. Были испытаны 10 образцов для определения средней величины усадки, а разницу рассчитывали по средним 35 величинам.

q) Размер частиц (наполнителя перед смешением)

Размер частиц d₅₀ и d₉₅ рассчитывают по распределению частиц по размерам, измеренному лазерной дифракцией согласно стандарту ISO 13320-1:1999.

40 г) Удельная поверхность наполнителя

Удельную поверхность талька определяют согласно стандарту DIN 66131/2.

с) Среднее отношение геометрических размеров частиц наполнителя

45 Среднее отношение геометрических размеров определено по изображениям чистого неорганического наполнителя, полученным методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) на сеточных анализаторах ТЕМ, покрытых пленкой из водной суспензии, путем вращения образца с интервалом в 1° от -75° до +75°, например, на микроскопе JEOL JEM-2100, и реконструкции трехмерной структуры (например, с помощью программы JEOL TEMography™), измерения проводили на 100 частицах и рассчитывали среднее значение. Отношение геометрических размеров частицы 50 представляет отношение самого длинного и самого короткого радиусов частицы, которые проходят через геометрический центр частицы.

В случае анизотропии структур в одном направлении (подобно волокну) и в двух направлениях (подобно пластине) геометрический центр равен центру тяжести

частицы.

Композиции

В следующих примерах концентрацию водорода в реакторе определяли методом оперативной газовой хроматографии.

5 Получение пропиленовых полимеров

Пример 1. Экспериментальный пропиленовый гомополимер получен на пилотной установке Bortstar PP следующим образом:

Катализатор получен, как определено в Европейском патенте 0491566 A2;

10 Европейском патенте 0591224 B1 или Европейском патенте 0586390 B1.

(Ti=1,9 мас.%), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS) использовали как донор, а триэтилалюминий (TEA) как сокатализатор с отношением TEA/C₃ [г/кг] 0,20 и отношением TEA/донор [мас.%/мас.%] 5. Катализатор подавали в пастообразной форме при концентрации 100 г/л в смеси с 70 об.% парафинового масла и 30 об.% вазелина, форполимеризованный в жидком пропилене при 20°C в реакторе с мешалкой для форполимеризации, имеющем среднее время пребывания 7 минут.

Реальную полимеризацию проводили в однопетлевом реакторе при температуре 621°C и давлении 3400 кПа, начиная с подачи пропилена со скоростью 70 кг/ч, с 80 млн.ч.

15 водорода (c₀), соответствующей MFR₂ 0,1 г/10 мин, для которой устанавливали плотность петли 520 кг/м³ (соответствующую среднему времени пребывания τ [тау] 1,5 ч.) перед началом периода изменения. При t₀=0 начинался сбор полимера. Через 2 часа после t₀ линейно повышали концентрацию водорода в реакторе во времени путем регулирования концентрации водорода в сырье водород/мономер таким образом, что максимальная концентрация (c_{max}) 10000 млн.ч. (соответствующая MFR₂ 80 г/мин) достигалась в реакторе через 9 часов после t₀, и концентрация водорода в сырье водород/мономер вновь снижалась до 80 млн.ч. (T_I=7 ч). Полимеризацию продолжали, и в течение 9 ч могла быть достигнута (T_R=9 ч) исходная концентрация водорода 80 млн.ч. в реакторе, означая, что продолжительность одного периода изменения P составила 16 ч, а отношение между P и τ [тау] составило 10,67.

25 После дезактивации катализатора паром и сушки образующегося полимерного порошка теплым азотом полученные 500 кг полимера переносили в цилиндрический накопитель для порошка и гомогенизировали, затем полученный пропиленовый гомополимер смешивали с 0,07 мас.% стеарата кальция (SP, распространяемого Faci) и 0,60 мас.% Irganox B225 (комбинации антиоксидантов, поставляемой Ciba Specialty Chemicals) в двухшнековом экструдере при температуре от 270 до 300°C. Для данного полимера установленная величина MFR₂ составила 1,2 г/10 мин, величина PI 7,3 Па⁻¹ и 40 среднемассовая молекулярная масса (M_w) 679 кг/моль.

Пример 2. Процесс проводили, как и в примере 1, за исключением того, что повышение концентрации водорода в реакторе начинали сразу же при t₀=0 (T_I=9 ч), но все остальные параметры оставались постоянными. Это означает, что 45 продолжительность одного периода изменения P составила 18 ч и отношение между P и τ [тау] составило 12. Для данного полимера установленная величина MFR₂ составила 2,3 г/10 мин, величина PI 8,6 Па⁻¹ и среднемассовая молекулярная масса (M_w) 607 кг/моль.

50 Пример 3. Процесс проводили, как и в примере 1, за исключением того, что повышение концентрации водорода в реакторе начинали сразу же при t₀=0 и устанавливали максимальную концентрацию водорода C_{max} 8000 млн.ч, достигаемую через 6 часов (T_I=6 ч), поддерживая остальные параметры постоянными; начальная

концентрация водорода в реакторе (c_0) могла достигаться здесь через 6 часов ($T_1=6$ ч.). Это означает, что продолжительность одного периода изменения P составила 12 ч и отношение между P и τ [тау] составило 8. Для данного полимера установленная величина MFR_2 составила 2,3 г/10 мин, величина PI $7,0 \text{ Па}^{-1}$ и среднемассовая молекулярная масса (M_w) 586 кг/моль.

Пример 4. Экспериментальный пропиленовый сополимер получен на пилотной установке Bortstar PP следующим образом:

Катализатор получен, как определено в Европейском патенте 0491566 A2; Европейском патенте 0591224 B1 или Европейском патенте 0586390 B1.

($Ti=1,9$ мас.%), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS) использовали как донор, а триэтилалюминий (TEA) как сокатализатор с отношением TEA/ C_3 [г/кг] 0,20 и отношением TEA/донор [мас.%/мас.%] 5.

Катализатор подавали в пастообразной форме при концентрации 100г/л в смеси с 70 об.% парафинового масла и 30 об.% вазелина, форполимеризованный в жидком пропилене при 20°C в реакторе с мешалкой для форполимеризации, имеющем среднее время пребывания 7 минут. Первую стадию полимеризации проводили в однопетлевом реакторе при температуре 62°C и давлении 3400 кПа, начиная с подачи пропилена с 80 млн.ч. водорода (c_0), для которой устанавливали плотность петли 520 кг/м^3 перед началом периода изменения. В определенный момент времени $t_0=0$ начинали сбор полимера, и концентрацию водорода в сырье водород/мономер линейно повышали во времени таким путем, что конечная концентрация водорода в реакторе 8000 млн.ч. (соответствующая MFR_2 80 г/мин) достигалась через 1,5 часа после t_0 , в момент которого полимер переносили в газофазный реактор и подачу водорода сохраняли постоянной (для расчетных целей принимали $T_1=1,5$ ч и $T_R=6$ ч, что означало, что продолжительность одного периода изменения P составила 7,5 ч, а отношение между P и τ [тау] составило 5). Вторую стадию полимеризации проводили в газофазном реакторе с перемешиваемым слоем и подачей чистого пропилена (без дополнительного водорода) при 60°C и 1500 кПа, без третьей стадии во втором газофазном реакторе с перемешиваемым слоем и подачей чистого пропилена с 80 млн.ч. водорода при 60°C и 1500 кПа.

После дезактивации катализатора паром и сушки образующегося полимерного порошка теплым азотом полученные 500 кг полимера переносили в цилиндрический накопитель для порошка и гомогенизировали, затем полученный пропиленовый гомополимер смешивали с 0,07 мас.% стеарата кальция (SP, распространяемый Faci) и 0,60 мас.% Irganox B225 (комбинации антиоксидантов, поставляемой Ciba Specialty Chemicals) в двухшнековом экструдере при температуре от 270 до 300°C . Для данного полимера установленная величина MFR_2 составила 1,3 г/10 мин, величина PI $5,9 \text{ Па}^{-1}$ и среднемассовая молекулярная масса 596 кг/моль, а содержание этилена 1,8 мас.%.

Полимер 5 (HD601CA): Это пропиленовый гомополимер, коммерчески доступный от Borealis, имеющий MFR_2 8 г/10 мин, плотность 905 кг/м^3 и точку плавления 165°C .

Полимер 6 (HF700SA): Это пропиленовый гомополимер, коммерчески доступный от Borealis, имеющий MFR_2 20 г/10 мин, плотность 905 кг/м^3 и точку плавления 164°C .

Полимер 7 (DM55 pharm.): Это пропиленовый гомополимер, коммерчески доступный от Borealis, имеющий MFR_2 2,8 г/10 мин, плотность 905 кг/м^3 и точку плавления 163°C .

В таблице 1 показаны свойства пропиленовых полимеров 1-7.

Таблица 1

		1	2	3	4	5	6	7	
	исходное Н ₂ -сырье	млн.ч.	80	80	80	80	п.а.	п.а.	п.а.
	максимальное Н ₂ -сырье	млн.ч.	10,000	10,000	8,000	8,000	п.а.	п.а.	п.а.
5	Среднее время пребывания τ	ч	1,5	1,5	1,5	1,5	п.а.	п.а.	п.а.
	Период увеличения T ₁	ч	7	9	6	1,5	п.а.	п.а.	п.а.
	Период снижения T _R	ч	9	9	6	6	п.а.	п.а.	п.а.
	P	ч	16	18	12	7,5	п.а.	п.а.	п.а.
	Pτ [P/тау]	---	10,67	12	8	5	п.а.	п.а.	п.а.
10	MFR ₂ (230°C, 2,16 кг) порошок	г/10 мин	3,9	10,9	7,1	4,4	8,0	n.d.	2,8
	MFR ₂ (230°C, 2,16 кг) гранулят	г/10 мин	1,2	2,3	2,3	1,3	8,0	20	2,8
	Показатель полидисперсности (PI)	Па ⁻¹	7,3	8,6	7,0	5,9	3,5	2,8	3,3
	M _w	кг/моль	679	607	586	596	367	260	540
	Модуль упругости при растяжении	МПа	1833	1852	1844	1837	1420	1500	1350
15	Растягивающее напряжение в пределе текучести	МПа	38	38	38	38	32,0	34,0	29
	Относительная деформация растяжения в пределе текучести	%	8	8	8	8	n.d.	8,0	9,0
	Прочность при растяжении	МПа	38	38	38	38	n.d.	n.d.	n.d.
20	Относительная деформация растяжения	%	8	8	8	8	n.d.	n.d.	n.d.
	Растягивающее напряжение при разрыве	МПа	15	17	17	15	n.d.	n.d.	n.d.
	Относительная деформация растяжения при разрыве	%	115	90	110	109	n.d.	n.d.	n.d.
25	Ударная вязкость, измеренная на образцах с надрезом при 23°C	кДж/м ²	5	4	4	6	3,8	3,5	4,1
	λ _T при H(λ) = 0,1 Па [лямбда _T при H(лямбда)=0,1 Па]	s	10800	7220	4610	4730	165	95	950
	n.d. = не определено; п.а. не применяется								

30

Полученные непрерывные спектры времен релаксации H(λ) H(лямбда) полимеров по изобретению и сравнительных представлены на фиг. 4. Для характеристики самых длинных присутствующих молекул рассчитывали конечное время релаксации λ_T (лямбда_T) при релаксации напряжения H(λ) H(лямбда) 0,1 Па. Названные результаты также представлены ниже в таблице 1.

35

В сравнительном испытании пропиленовые гомо- и сополимеры 1-4 подвергались альфа-зародышеобразованию смешением расплава с 0,2 мас.% Adekastab NA-11UH (поставляемый Adeka Palmarole). Данные полимеры с альфа-зародышеобразователем обозначены сравнительными композициями 1В, 2В, 3В и 4В в таблице 2. Как показано в представленной ниже таблице 2, модуль упругости при растяжении повышался, но ударная вязкость по Шарпи на образцах с надрезом согласно ISO 179/1eA:2000 снижалась.

40

45

Таблица 2

		1	2	3	4	5	6	7	
	Композиция (без зародышеобразователя)								
	Порошок MFR ₂ (230°C, 2,16 кг)	г/10 мин	3,9	10,9	7,1	4,4	8,0	2,8	
	Гранулят MFR ₂ (230°C, 2,16 кг)	г/10 мин	1,2	2,3	2,3	1,3	8,0	20	2,8
	Модуль упругости при растяжении	МПа	1833	1852	1844	1837	1420	1500	1350
50	Растягивающее напряжение в пределе текучести	МПа	38	38	38	38	32	34,0	29
	Относительная деформация растяжения в пределе текучести	%	8	8	8	8	n.d.	n.d.	n.d.
	Прочность при растяжении	МПа	38	38	38	38	n.d.	n.d.	n.d.

	Относительная деформация растяжения при разрыве	%	8	8	8	8	n.d.	n.d.	n.d.
	Растягивающее напряжение при разрыве	МПа	15	17	17	15	n.d.	n.d.	n.d.
	Относительная деформация растяжения в пределе текучести	%	115	90	110	109	n.d.	n.d.	n.d.
5	Ударная вязкость по Шарпи на образцах с надрезом при 23°C	кДж/м ²	5	4	4	6	3,8	3,5	4,1
	Показатель полидисперсности (PI)	Па ⁻¹	7,3	8,6	7,0	5,9	3,5	2,8	3,3
	M _w	кг/моль	679	607	586	596	367	260	540

10

	Сравнительная композиция (с альфа-зародышеобразователем)		1В	2В	3В	5В			
	Модуль упругости при растяжении	МПа	2287	2277	2247	2271			
	Растягивающее напряжение в пределе текучести	МПа	42	42	42	42			
15	Относительная деформация растяжения в пределе текучести	%	6	6	6	6			
	Прочность при растяжении	МПа	42	42	42	42			
	Относительная деформация растяжения при разрыве	%	6	6	6	6			
	Растягивающее напряжение при разрыве	МПа	12	24	19	15			
20	Относительная деформация растяжения в пределе текучести	%	79	24	45	154			
	Ударная прочность при 23°C	кДж/м ²	3	3	2	3			
	Модуль упругости при растяжении дельта	МПа	454	425	396	430			
	Ударная прочность дельта	кДж/м ²	-2	-1	-2	-2			
25	n.d. не определено								

Смешение композиций осуществляли на двухшнековом экструдере с двумя зонами высокоинтенсивного смешения и при температуре от 190 до 230°C.

30 Сравнительные композиции 5С, 7С и композиции по изобретению 1С, 2С, 3С и 4С получали смешением 94,2 мас.% соответствующего полимера с 5 мас.% талька (Jetfine 3СА, распространяемый Luzenac), 0,1 мас.% стеарата Са (SP, распространяемый Faci), 0,2 мас.% Irganox В225 (распространяемый Ciba) и 0,5 моностеарата глицерина (GMS, распространяемый Faci).

35 Сравнительные композиции 5D, 7D и композиции по изобретению 1D, 2D, 3D и 4D получали смешением 89,2 мас.% соответствующего полимера с 10 мас.% талька (Jetfine 3СА, распространяемый Luzenac), 0,1 мас.% стеарата Са (SP, распространяемый Faci), 0,2 мас.% Irganox В225 (распространяемый Ciba) и 0,5 моностеарата глицерина (GMS, распространяемый Faci).

40 Сравнительную композицию 6Е и композицию по изобретению 3Е получали смешением 94,2 мас.% полимера 3 с 5 мас.% талька (HAR Т84, распространяемый Luzenac), 0,1 мас.% стеарата Са (SP, распространяемый Faci), 0,2 мас.% Irganox В225 (распространяемый Ciba) и 0,5 моностеарата глицерина (GMS, распространяемый Faci).

45 Сравнительную композицию 6F и композиции по изобретению 3F получали смешением 89,2 мас.% полимера 3 с 10 мас.% талька (HAR Т84, распространяемый Luzenac), 0,1 мас.% стеарата Са (SP, распространяемый Faci), 0,2 мас.% Irganox В225 (распространяемый Ciba) и 0,5 моностеарата глицерина (GMS, распространяемый Faci).

50 Irganox В225 представляет собой смесь 50% Irgafos 168 и 50% Irganox 1010, Jetfine 3СА, распространяемый Luzenac, представляет тальк, имеющий - остаток на сите (Alpine Airjet) 0,03% частиц >15 мкм

- величину d50 1,0 мкм и величину d95 3,3 мкм, обе рассчитаны по распределению частиц по размерам, измеренному методом лазерной дифракции согласно стандарту ISO 13320-1:1999,

- 5 - удельную поверхность, измеренную согласно стандарту DIN 66131/2, 14,5 м²/г,
- удельную плотность, определенную согласно стандарту ISO 787/10, 2,78 г/см³,
- твердость по шкале Moh 1,
- содержание влаги, определенное согласно стандарту ISO 787/2, ≤0,3%,
- среднее отношение геометрических размеров 9,5.

10 HAR T84, распространяемый Luzenac, представляет тальк, имеющий

- величину d50 2 мкм и величину d95 10 мкм, обе, рассчитанные по распределению частиц по размерам, измеренному методом лазерной дифракции согласно стандарту ISO 13320-1:1999,

- 15 - удельную поверхность, измеренную согласно стандарту DIN 66131/2, 16 м²/г,
- удельную плотность, определенную согласно стандарту ISO 787/10, 2,78 г/см³,
- твердость по шкале Moh 1,
- содержание влаги, определенное согласно стандарту ISO 787/2, ≤0,3%,
- среднее отношение геометрических размеров 14,5.

20 Результаты показаны в представленных ниже таблицах 3А и 3В.

		Таблица 3А								
		Композиции по изобретению								
		1С	1D	2С	2D	3С	3D	3Е	3F	
25	MFR ₂ (230°C, 2,16 кг)	г/10 мин	1,2	1,28	2,97	3,12	2,76	2,67	2,69	2,92
Кристаллизация										
	Температура плавления	°С	166,1	167	165,8	166,7	167	166,4	165,9	166,6
	Теплота плавления	Дж/г	106,9	102,3	108	102,4	103,9	100,8	107,2	101,4
	Температура кристаллизации	°С	127,3	127,6	127,6	127,9	126,6	127,9	126,2	126,9
30	теплота кристаллизации	Дж/г	103,1	94,5	103,9	94,8	103,2	93,6	103,6	92,6
Испытания при растяжении										
	Модуль упругости при растяжении	МПа	2404,1	2757,2	2440,4	2815	2367,5	2765,5	2428,8	2903,5
	Растягивающее напряжение в пределе текучести	МПа	40,1	40,2	40,1	40,3	39,8	39,9	39,3	40,1
35	Относительная деформация растяжения в пределе текучести	%	6	5,3	5,6	5	6	5,3	5,7	5
	Прочность при растяжении	МПа	40,1	40,2	40,1	40,3	39,8	39,9	39,3	40,1
	Деформация при растяжении	%	5,98	5,3	5,64	4,98	5,98	5,32	5,69	5,02
	Растягивающее напряжение при разрыве	МПа	4,4	4,1	22	14,7	8,3	5,4	6,8	16,6
40	Относительная деформация растяжения при разрыве	%	80,6	50,17	18,72	20,75	49,67	39,26	36,25	21,78
Ударная вязкость по Шарпи										
	23°C, образец с надрезом	КДж/м ²	7,5	6,1	4,3	4	5	4,2	5,4	4,4
НДТ										
45	Температура	°С	59	61,6	59	62	58,4	61,4	58,4	62,6
Усадка										
	Продольная	%	1,989	1,84	1,664	1,571	1,701	1,602	1,699	1,528
	Поперечная	%	1,272	1,228	1,192	1,154	1,176	1,165	1,199	1,135
	Δ (продольная-поперечная)	%	0,717	0,612	0,472	0,417	0,525	0,437	0,5	0,393

50

		Таблица 3В							
--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--

		Композиции по изобретению		Сравнительные композиции						
		4C	4D	5C	5D	6E	6F	7C	7D	
	MFR ₂ (230°C, 2,16 кг)	г/10 мин	1,29	1,45	7,64	8,1	23,41	24,7	2,91	3,19
5	Кристаллизация									
	Температура плавления	°C	166,5	167,1	165,2	165,4	164,5	165,1	164,7	164,8
	Теплота плавления	Дж/г	105,1	98,8	103,8	96,3	103,4	97,5	100,2	94,7
	Температура кристаллизации	°C	127	127,6	126,1	127,2	126,2	127,6	125,1	126,1
	теплота кристаллизации	Дж/г	102,7	92,6	102,1	90,3	102,7	91,3	98,7	88,7
10	Испытания при растяжении									
	Модуль упругости при растяжении	МПа	2427,9	2771,5	2096,8	2493,9	2044,3	2353,5	2069,2	2405,5
	Растягивающее напряжение в пределе текучести	МПа	40	40,2	37,5	37,8	36,5	36,7	37,6	38
15	Относительная деформация растяжения в пределе текучести	%	6	5,3	6,6	5,7	7,2	6,1	6,9	6,1

	Прочность при растяжении	МПа	40	40,2	37,5	37,8	36,5	36,7	37,6	38
	Деформация при растяжении	%	5,97	5,32	6,57	5,74	7,17	6,1	6,9	6,08
20	Растягивающее напряжение при разрыве	МПа	4,2	4,3	8,2	6,1	9,7	18,8	5,7	2,1
	Относительная деформация растяжения при разрыве	%	85,61	44,9	56,54	39,28	50,1	23,56	93,44	91,01
	Ударная вязкость по Шарпи									
	23°C, образец с надрезом	КДж/м ²	7,4	5,7	3,7	3,7	2,7	2,3	6,2	5,4
25	НДТ									
	Температура	°C	58,9	63,5	55,6	58,7	55,4	57,3	54,4	60,9
	Усадка									
	Продольная	%	1,957	1,821	1,234	1,176	1,059	1,017	1,544	1,415
	Поперечная	%	1,257	1,208	1,173	1,128	1,114	1,082	1,203	1,162
30	Δ (продольная-поперечная)	%	0,7	0,613	0,061	0,048	-0,055	-0,065	0,341	0,253

Формула изобретения

1. Полипропиленовая композиция, включающая
 - пропиленовый гомо- или сополимер (А) с показателем полидисперсности (PI),
 определенным в соответствии со стандартом ISO 6721-1, по меньшей мере, 5,8 Па⁻¹, и
 - неорганический наполнитель (В) в количестве от 4,0 до 18,0 мас.ч. в расчете на 100
 мас.ч. (А)+(В), где выполняется следующее соотношение
 $(80F+1700)MПа \leq T$;

где F обозначает части по массе компонента (В) в расчете на 100 частей по общей
 массе (А)+(В);

T обозначает модуль упругости при растяжении в МПа, определенный в
 соответствии с ISO 527-2, полипропиленовой композиции, измеренный на образце для
 испытаний, полученном литьем под давлением согласно стандарту ISO 1873-2.

2. Полипропиленовая композиция по п.1, где компонент (В) выбран из природных
 силикатов или аморфных чешуек или волокон.

3. Полипропиленовая композиция по п.1, где среднее соотношение геометрических
 размеров наполнителя составляет, по меньшей мере, 5,0.

4. Полипропиленовая композиция по п.1, где MFR₂ полипропиленовой композиции,
 определенная согласно ISO 1133 при 230°C и под нагрузкой 2,16 кг, составляет от 0,01
 до 100 г/10 мин.

5. Полипропиленовая композиция по п.1, имеющая модуль упругости при

растяжении, определенный согласно ISO 527-2, по меньшей мере, 2000 МПа, измеренный на образцах для испытаний, полученных методом литья под давлением согласно ISO 1873-2.

5 6. Полипропиленовая композиция по п.1, имеющая ударную вязкость по Шарпи, измеренную на образцах с надрезом согласно ISO 179/1eA:2000 при 23°C, по меньшей мере, 3,8 кДж/м², измеренную на образцах с V-образным надрезом, полученных методом литья под давлением согласно ISO 1873-2.

10 7. Полипропиленовая композиция по п.1, имеющая усадку в продольном направлении не более 2,2%.

8. Полипропиленовая композиция по п.1, имеющая усадку в поперечном направлении не более 2,0%.

15 9. Способ получения полипропиленовой композиции по любому из пп.1-8, включающий получение пропиленового гомо- или сополимера(А) в одном или более реакторах, где, по меньшей мере, в одном реакторе проводят следующие стадии:

(с) подачу одного или нескольких (со)мономеров и водорода в реактор, причем концентрация водорода в названном реакторе периодически меняется;

20 (d) получение пропиленового гомо- или сополимера в присутствии катализатора олефиновой полимеризации;

(е) вывод пропиленового гомо- или сополимера (А) из названного, по меньшей мере, одного реактора;

причем выполняется следующее соотношение

25
$$\frac{P}{\tau} > 2,0,$$

где Р представляет время одного периода изменения концентрации водорода в названном, по меньшей мере, одном реакторе; τ [тау] представляет среднее время нахождения полимера в названном, по меньшей мере, одном реакторе.

30 10. Изделие, полученное из полипропиленовой композиции по п.1.

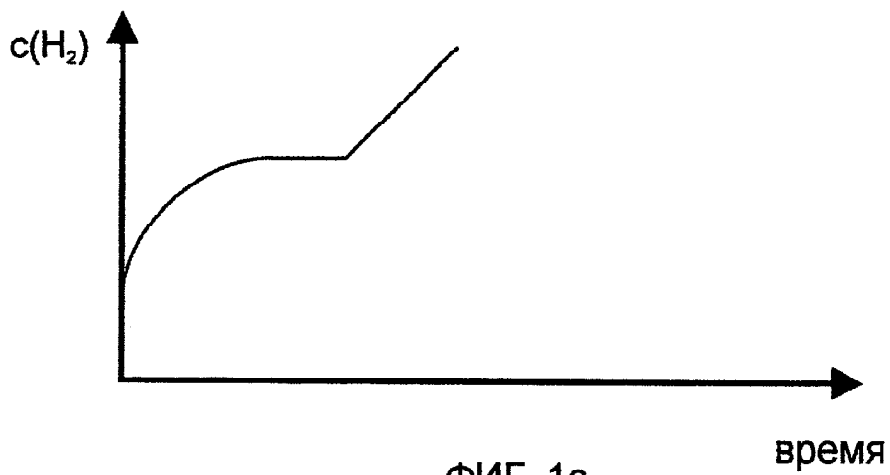
11. Применение полипропиленовой композиции по п.1 для получения труб, автомобильных деталей, бытовых приборов, транспортных контейнеров.

35

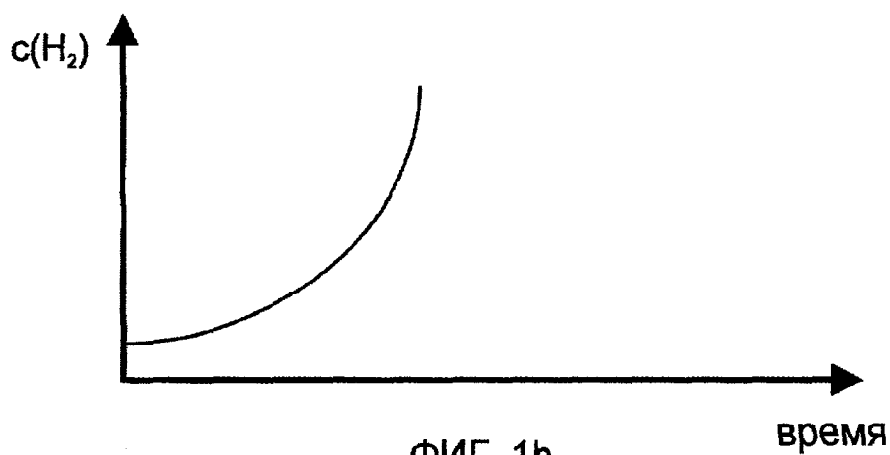
40

45

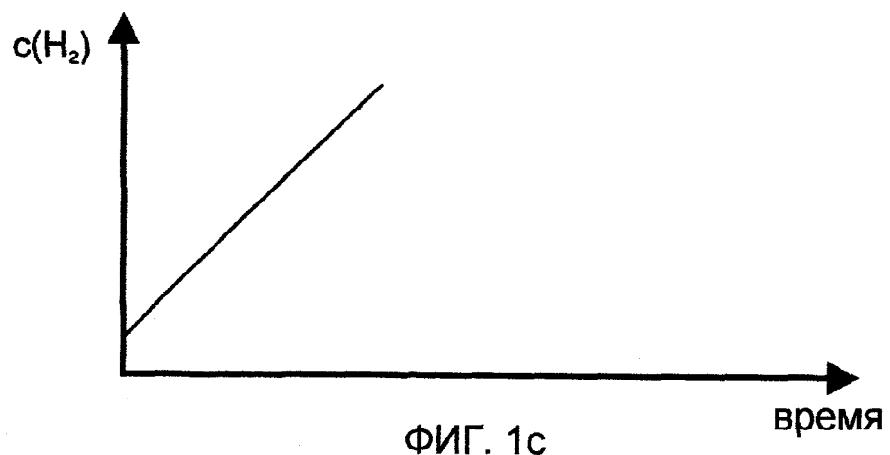
50



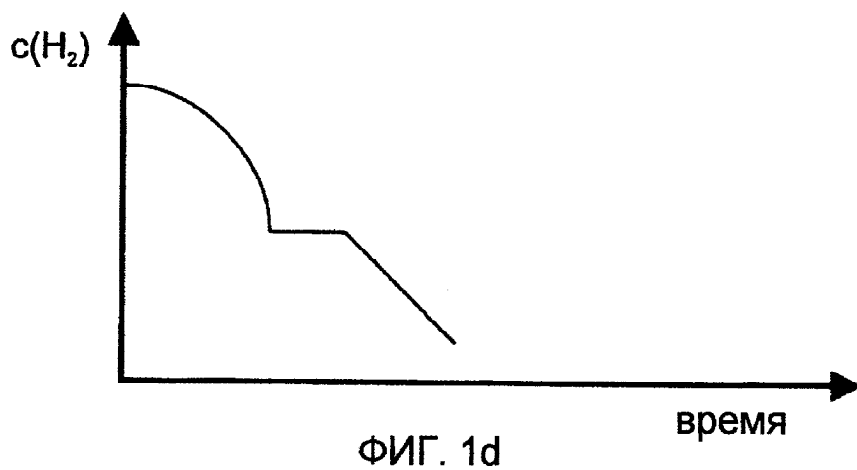
ФИГ. 1а



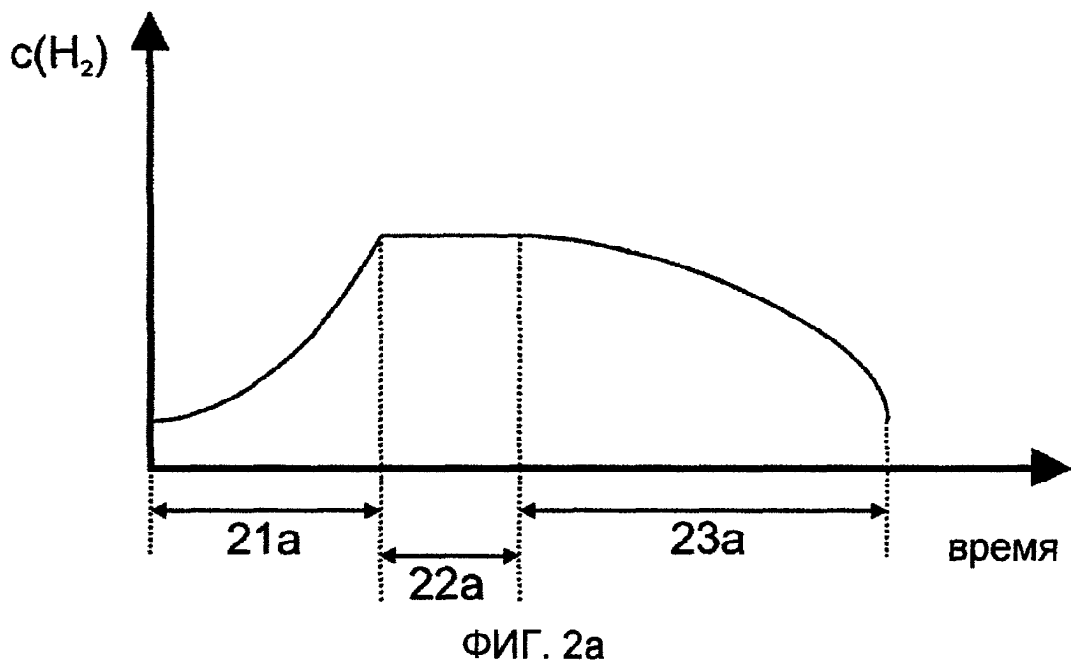
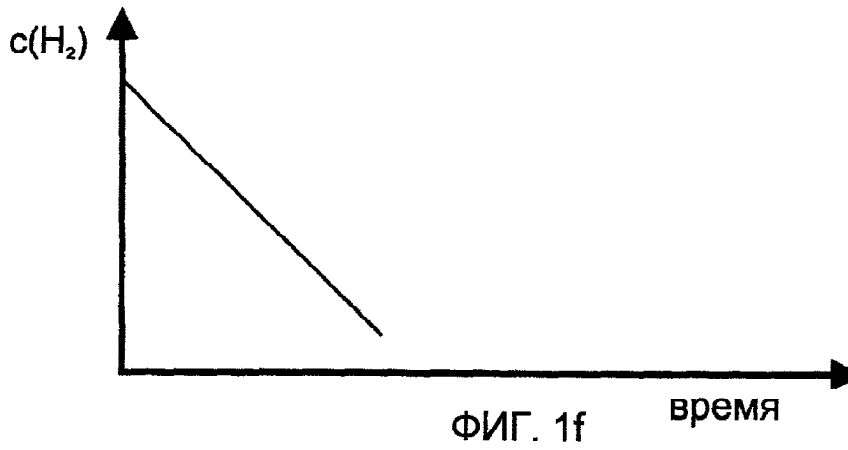
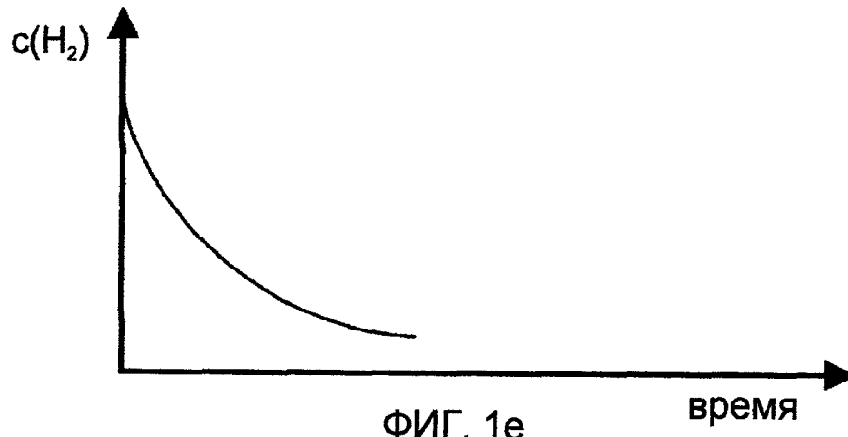
ФИГ. 1б

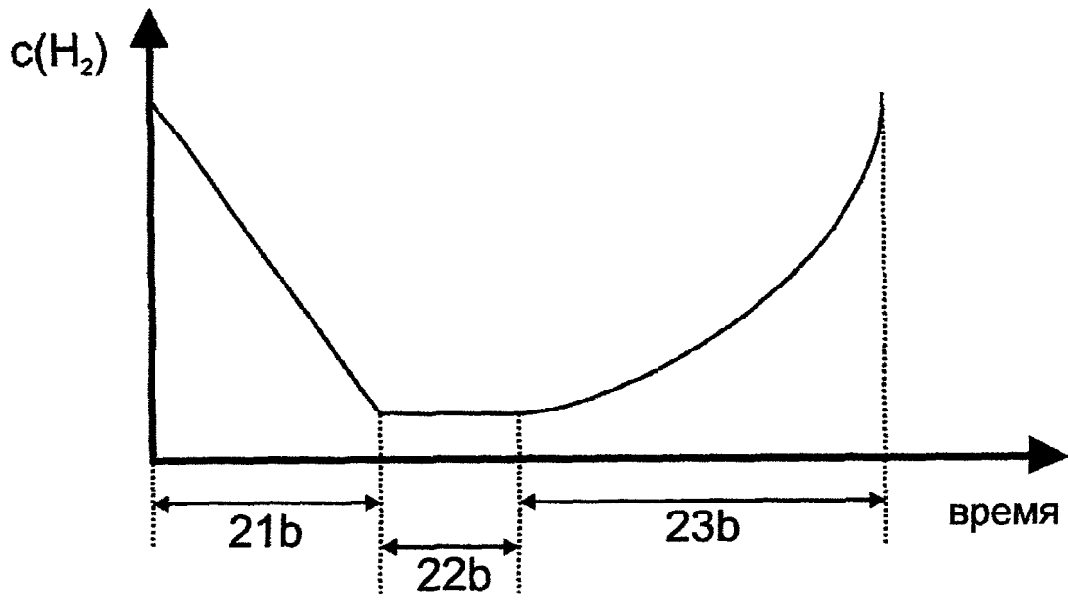


ФИГ. 1с

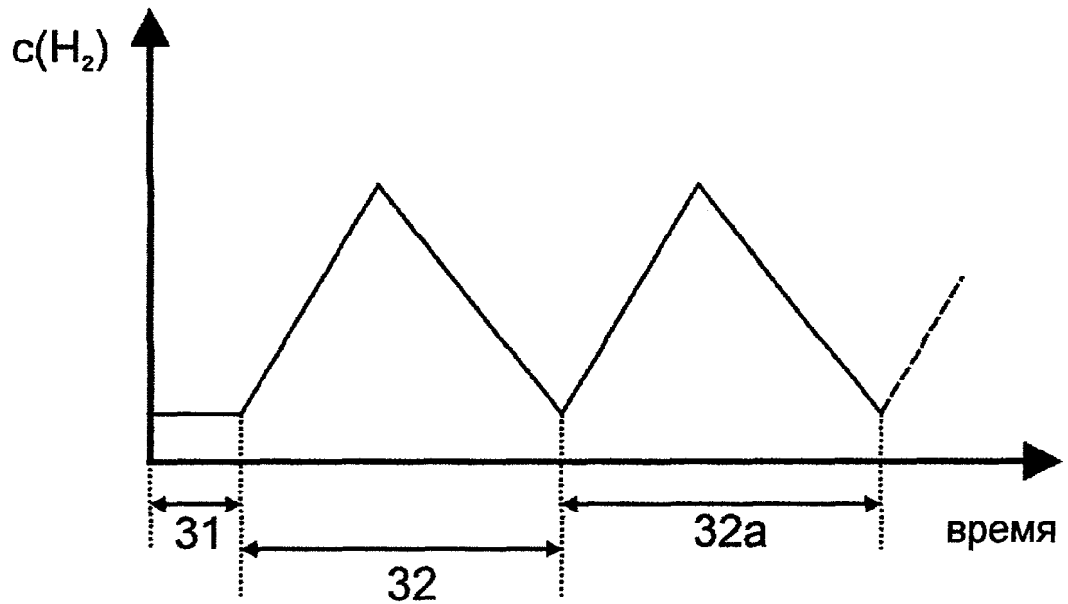


ФИГ. 1d

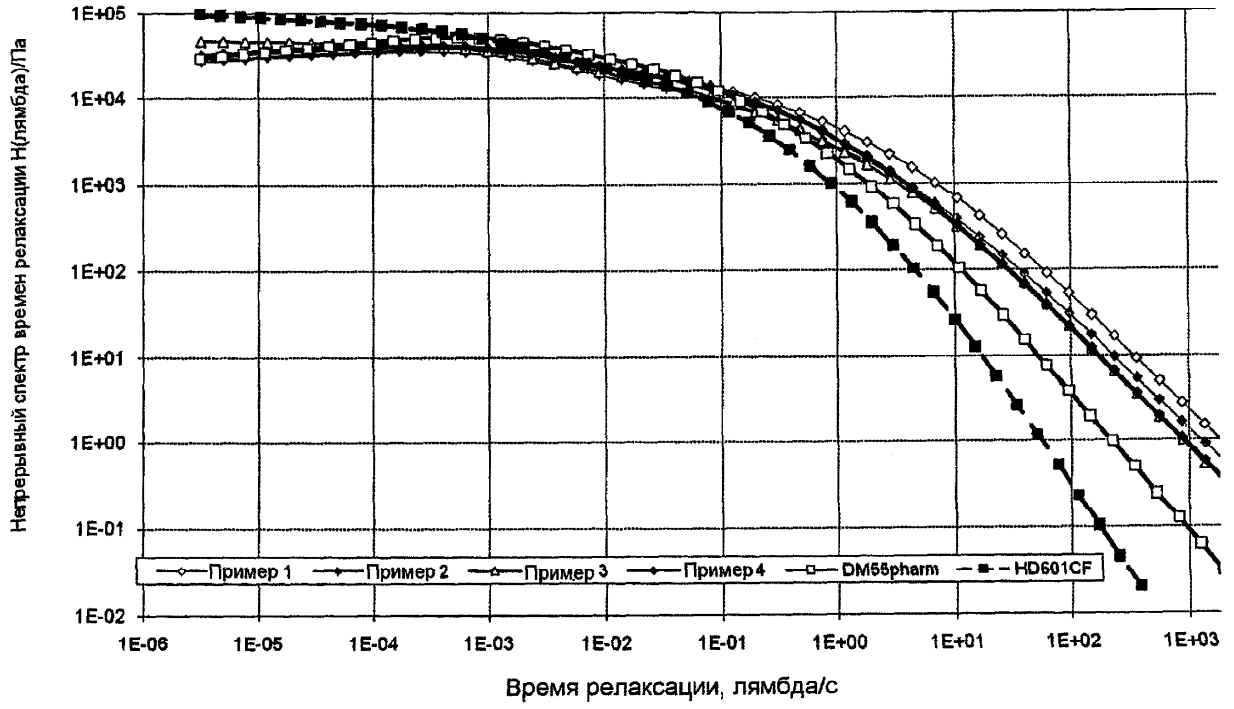




ФИГ. 2b



ФИГ. 3



ФИГ. 4