

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092466** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2021.03.25

(22) Дата подачи заявки
2019.05.07

(51) Int. Cl. *C08F 210/06* (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

(54) **ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ТРУБ**

(31) 18171564.0

(32) 2018.05.09

(33) EP

(86) PCT/EP2019/061601

(87) WO 2019/215108 2019.11.14

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

Лескинен Паули (FI), Ван Цзинбо,
Галайтнер Маркус, Бернрайтнер
Клаус (AT)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Полипропиленовая композиция, имеющая температуру плавления $T_{пл}$ от 135 до 140°C (методом ДСК в соответствии с ISO 11357/часть 3), ПТР₂ от 0,05 до 0,50 г/10 мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133), содержание растворимых в ксилоле веществ (XS) от 0,2 до 2,5 мас.%, в соответствии с ISO16152, и молекулярно-массовое распределение Mw/Mn, составляющее по меньшей мере 2,8 и менее 6,0, где Mn является среднечисленной молекулярной массой и Mw является среднемассовой молекулярной массой, причем оба показателя определены методом гелипроникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99, причем полипропиленовая композиция содержит звенья, полученные из 1-гексена, в количестве от 1,80 до 5,0 мас.%.

A1

202092466

202092466

A1

Полипропиленовая композиция для труб

Область техники

Изобретение относится к полипропиленовой композиции, пригодной для применения при изготовлении труб, а также к изготовленным из нее трубам. Изобретение также относится к двухстадийному способу полимеризации с использованием металлоценовых катализаторов для получения указанной полипропиленовой композиции.

Уровень техники

Для получения полиолефиновых композиций, пригодных для применения при изготовлении труб, необходимо, чтобы катализатор обеспечивал получение относительно высокой молекулярной массы полимера, так как в противном случае не могут быть достигнуты требуемые механические свойства. Это довольно общая проблема для одноцентрового катализатора (ОЦК, катализатор с одним типом активных центров). Для производства пригодных для труб сортов необходимо достичь величин показателя текучести расплава (2,16 кг) ниже примерно 0,50 г/10 мин. Большинство одноцентровых катализаторов, пригодных для полипропилена, не позволяют достичь таких низких показателей текучести расплава. В этом контексте следует иметь в виду, что использование в качестве сомомера α -олефинов более высокой молекулярной массы, таких как 1-гексен, как правило, увеличивает показатель текучести расплава, что делает указанную цель еще более труднодостижимой. Еще одно практическое ограничение касается чувствительности одноцентровых катализаторов к водороду, используемому в качестве агента, регулирующего молекулярную массу, что означает, что небольшие различия в количестве водорода могут вызвать флуктуации при полимеризации пропилена.

В EP 2386603 описаны пропиленовые сополимерные композиции (P), включающие (a) полипропилен (A), имеющий содержание сомомера не более 1,0 масс.%, где сомомеры представляют собой α -олефины от C5 до C12, и b) пропиленовый сополимер (B), имеющий содержание сомомера от 4,0 до 20,0 масс.%, где сомомеры представляют собой α -олефины от C5 до C12. Композиции имеют нежелательно высокие

значения показателя текучести расплава (ПТР₂), практически исключающие применение для изготовления труб.

В WO 2015014632 описан способ получения сополимера пропилена и С4-12 α -олефина (PPC), причем указанный сополимер (PPC) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), измеренный в соответствии с ISO 1133, ниже 3,0 г / 10 мин, в котором пропилен и С4-12 α -олефин полимеризуют в присутствии одноцентрового катализатора. WO 2015014632 направлен на получение относительно высокого содержания растворимой в ксилоле фракции (XS) – от 0,5 до 16,0 масс.%, и довольно низкой температуры плавления. Полимеры также являются унимодальными, что обусловлено одностадийной полимеризацией и что также отражается в низком значении Mw/Mn – примерно 2,2, соответствующем ограниченной технологичности.

Таким образом, по-прежнему существует потребность в полипропиленовом материале для труб, а также в изготовленной из него трубе, с достаточно высокой температурой плавления, относительно низким показателем текучести расплава и относительно высоким содержанием сомономера, а также типичными для одноцентрового катализатора характеристиками распределения сомономеров и одновременно хорошей технологичностью.

Изобретение основано на открытии того, что конкретная одноцентровая каталитическая система вместе с последовательным процессом обеспечивает получение достаточно низкого показателя текучести расплава, пригодного для применения при изготовлении труб, и одновременно имеет превосходную чувствительность к сомономеру, позволяющую достигать высоких степеней включения сомономера. Изобретение также основано на неожиданном обнаружении того, что трубы, изготовленные из композиций по изобретению, имеют отличную стабильность при испытании давлением.

Сущность изобретения

В изобретении, таким образом, предложена

полипропиленовая композиция, имеющая

- температуру плавления Тпл. от 135°C до 140°C (методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с ISO 11357 / часть 3),

- ПТР₂ от 0,05 до 0,50 г/10 мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133),

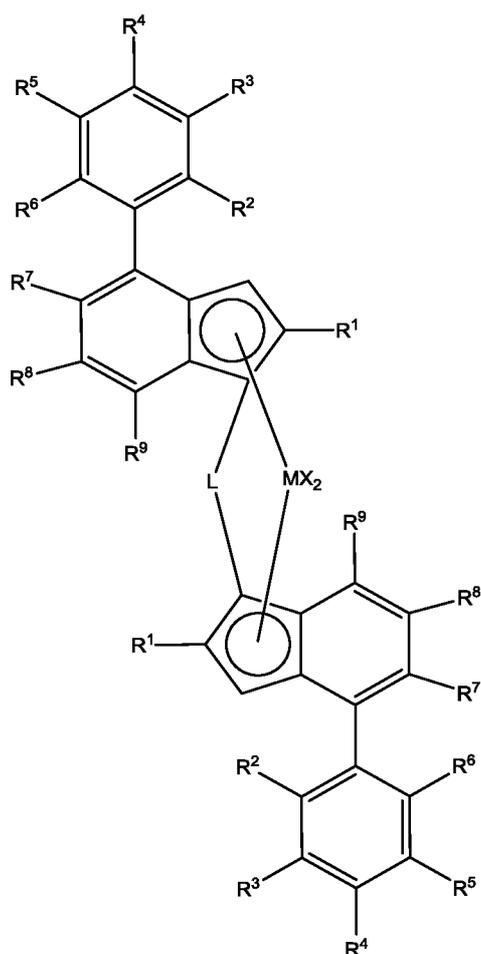
- содержание растворимых в ксилоле веществ (XS) в соответствии с ISO16152 от 0,2 до 0,5 масс.%, и

- молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , составляющее по меньшей мере 2,8 и меньше 6,0, где M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой, причем обе определены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99, причем полипропиленовая композиция включает звенья, полученные из 1-гексена, в количестве от 1,80 масс.% до 5,0 масс.%.

В изобретении также предложено изделие, предпочтительно труба, содержащая полипропиленовую композицию согласно изобретению.

В другом аспекте изобретения предложен способ получения полипропиленовой композиции согласно изобретению, включающий стадии

- (а) введения потока пропилена и 1-гексена в первый реактор, так что отношение скорости подачи 1-гексена к скорости подачи пропилена составляет от 2,0 до 4,0 мол/кмоль; дополнительного введения в первый реактор потока каталитической системы, причем катализатор имеет следующую структуру



где

M представляет собой цирконий или гафний;

каждый X независимо представляет собой сигма-донорный лиганд;

L представляет собой мостик формулы $-(ER^{10})_y-$;

y составляет 1 или 2;

E представляет собой C или Si;

каждый R^{10} независимо представляет собой C_1 - C_{20} -гидрокарбильную группу, три(C_1 - C_{20} алкил)силильную группу, C_6 - C_{20} арильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_7 - C_{20} алкиларильную группу, или L представляет собой алкиленовую группу, такую как метилен или этилен;

каждый из R^1 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой группу CH_2-R^{11} , где R^{11} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_3 - C_8 циклоалкильную группу, C_6 - C_{10} арильную группу;

каждый из R^3 , R^4 and R^5 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу, при условии, что если всего имеется четыре или более группы R^3 , R^4 and R^5 , отличные от H, то один или более из R^3 , R^4 and R^5 отличается от трет-бутила;

каждый из R^7 and R^8 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H, группу CH_2-R^{12} , где R^{12} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, SiR^{13}_3 , GeR^{13}_3 , OR^{13} , SR^{13} , NR^{13}_2 ,

где

R^{13} представляет собой линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу,

каждый из R^9 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу; и

все R^2 и R^6 представляют собой H;

в присутствии сокаталитической системы, включающей борсодержащий сокатализатор и алюмооксановый сокатализатор

с полимеризацией пропилена и 1-гексена в присутствии каталитической системы в первом реакторе для получения первого промежуточного продукта (PP1);

(b) выведения потока продукта, содержащего первый промежуточный продукт (PP1), из первого реактора;

(c) перемещения первого промежуточного продукта (PP1) во второй реактор и дальнейшей полимеризации во втором реакторе первого промежуточного

продукта (PP1) путем подачи дополнительного пропилена, 1-гексена и, возможно, этилена далее в присутствии водорода, так что

отношение концентрации водорода к концентрации пропилена находится в диапазоне от 0,1 до 0,8 мол/кмоль; а также

отношение концентрации 1-гексена к концентрации пропилена находится в диапазоне от 3,0 до 6,0 мол/кмоль,

с получением при этом сырой полипропиленовой композиции (PP2),

(d) экструдирования указанной сырой полипропиленовой композиции (PP2) для получения полипропиленовой композиции.

В еще одном аспекте изобретение относится к полипропиленовой композиции, описанной здесь и полученной способом согласно изобретению.

Полипропиленовая композиция по изобретению имеет огромную ценность для изготовления изделий, в частности труб и связанных с трубами форм применения. В частности, полипропиленовая композиция по изобретению имеет очень хорошую технологичность, превосходное распределение сомономеров и позволяет получать изделия, в частности трубы, с очень хорошей жесткостью. В дополнение к этому, композиции согласно изобретению обеспечивают превосходную ударную прочность образцов с надрезом в широком диапазоне температур от -20°C до 23°C . Такая ударная прочность также получается при относительно высокой жесткости, что означает по меньшей мере частичное преодоление компромисса между жесткостью и ударной прочностью.

Трубы, изготовленные из полипропиленовой композиции по изобретению, также имеют превосходные свойства при испытании давлением как при комнатной температуре, так и при высокотемпературных испытаниях при 95°C .

Помимо этого, способ по изобретению позволяет обеспечивать превосходное качество полипропиленового порошка, о чем свидетельствуют низкое содержание мелких частиц и очень низкое общее содержание летучих веществ, что указывает на лучшую однородность. Это позволяет опустить или свести к минимуму дальнейшие процессы обработки ниже по потоку, такие как удаление летучих веществ в дополнительных реакторах путем азрации или аналогичных процессов.

В другом преимущественном аспекте способ по изобретению позволяет обеспечить хорошую производительность, несмотря на низкую концентрацию водорода. Способ в соответствии с изобретением вместе с каталитической системой позволяет также в умеренной степени расширить молекулярно-массовое распределение по сравнению с

однореакторным процессом. В дополнение к этому, способ по изобретению проявляет превосходную чувствительность к сомономеру, особенно чувствительность к гексену, так что выделение сомономера, особенно выделение гексена, не обязательно требуется даже в промышленных масштабах.

Температура плавления $T_{пл}$ композиции по изобретению составляет от 135°C до 140°C (ДСК в соответствии с ISO 11357 / часть 3) и предпочтительно от 136°C до 139°C.

ПТР₂ полипропиленовой композиции по изобретению составляет от 0,05 до 0,50 г/10 мин, предпочтительно от 0,16 до 0,33 г/10 мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133), более предпочтительно от 0,21 до 0,32 г/10 мин, еще более предпочтительно от 0,22 до 0,32 г/10 мин, и наиболее предпочтительно от 0,23 до 0,31 г/10 мин.

Содержание в полипропиленовой композиции по изобретению звеньев, полученных из 1-гексена, составляет от по меньшей мере 1,80 масс.% до 5,0 масс.%, предпочтительно от 2,10 масс.% до 3,5 масс.%, более предпочтительно от 2,20 масс.% до 3,0 масс.%, и наиболее предпочтительно от 2,30 масс.% до 2,9 масс.%.

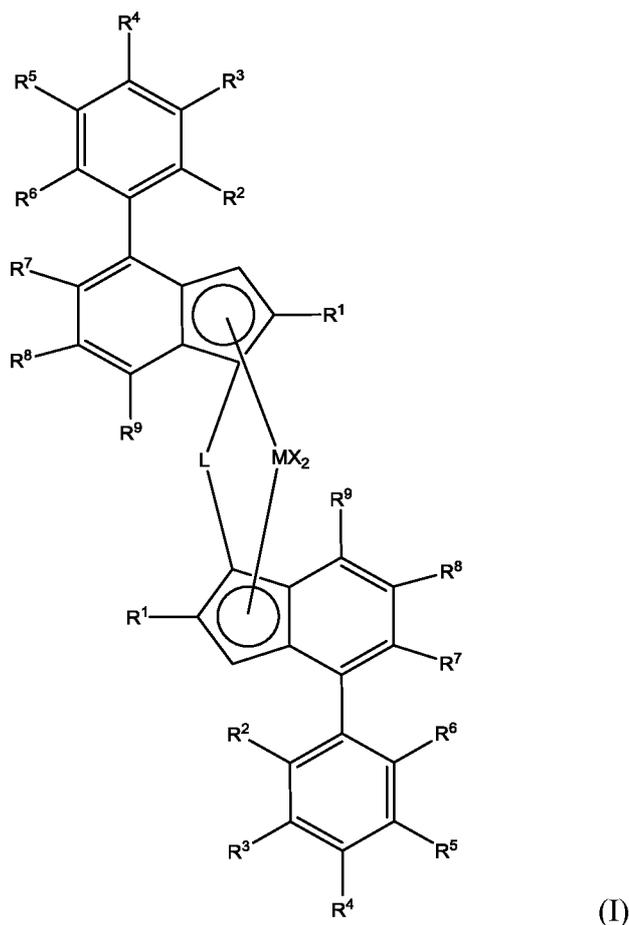
Содержание в полипропиленовой композиции по изобретению растворимых в ксилоле веществ в соответствии с ISO16152 составляет от 0,2 до 2,5 масс.%, от 0,3 до 1,5 масс.%, более предпочтительно от 0,3 до 1,0 масс.%, и наиболее предпочтительно от 0,4 до 0,8 масс.%. Когда этилен присутствует в качестве дополнительного сомономера, содержание в полипропиленовой композиции по изобретению растворимых в ксилоле веществ в соответствии с ISO16152 немного выше. В таком воплощении содержание растворимых в ксилоле веществ предпочтительно составляет между 1,5 и 2,5 масс.%.

Молекулярно-массовое распределение M_w/M_n полипропиленовой композиции по изобретению составляет по меньшей мере 2,8 и меньше 6,0 (причем M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой, обе определены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99), предпочтительно по меньшей мере 3,0, еще более предпочтительно по меньшей мере 3,5 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 4,0. Молекулярно-массовое распределение M_w/M_n полипропиленовой композиции по изобретению предпочтительно не превышает 5,5.

Полипропиленовая композиция согласно изобретению предпочтительно имеет модуль упругости при изгибе по меньшей мере 800 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 900 МПа и наиболее предпочтительно по меньшей мере 950 МПа при измерении в соответствии с ISO 178 с использованием испытательных образцов, имеющих размер 80 x 10 x 4,0 мм³ (длина x ширина x толщина) и изготовленных путем

литья под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2. Когда полипропиленовая композиция по изобретению не содержит звеньев, полученных из этилена, модуль упругости при изгибе обычно составляет по меньшей мере 900 МПа и предпочтительно по меньшей мере 950 МПа. Когда полипропиленовая композиция по изобретению содержит этилен в небольших количествах, до 1,0 масс.% в расчете на полипропиленовую композицию, модуль упругости при изгибе несколько ниже, то есть выше 800 МПа. Обычно модуль упругости при изгибе полипропиленовой композиции по изобретению не превышает 1500 МПа. Если этилен присутствует в небольших количествах, до 1,0 масс.% в расчете на полипропиленовую композицию, модуль упругости при изгибе обычно не превышает 1200 МПа.

Каталитическая система, используемая в настоящем изобретении, включает каталитический компонент формулы (I)



где

M представляет собой цирконий или гафний;

каждый X независимо представляет собой сигма-донорный лиганд;

L представляет собой мостик формулы $-(ER^{10})_y-$;

y составляет 1 или 2;

Е представляет собой С или Si;

каждый R^{10} независимо представляет собой C_1 - C_{20} -гидрокарбильную группу, три(C_1 - C_{20} алкил)силильную группу, C_6 - C_{20} арильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_7 - C_{20} алкиларильную группу, или L представляет собой алкиленовую группу, такую как метилен или этилен;

каждый из R^1 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой группу CH_2-R^{11} , где R^{11} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_3 - C_8 циклоалкильную группу, C_6 - C_{10} арильную группу;

каждый из R^3 , R^4 and R^5 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу, при условии, что если всего имеется четыре или более группы R^3 , R^4 и R^5 , отличные от H, то один или более из R^3 , R^4 and R^5 отличается от трет-бутила;

каждый из R^7 and R^8 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H, группу CH_2-R^{12} , где R^{12} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, SiR^{13}_3 , GeR^{13}_3 , OR^{13} , SR^{13} , NR^{13}_2 ,

где

R^{13} представляет собой линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу.

Каталитическая система может включать также

ii) сокаталитическую систему, включающую борсодержащий сокатализатор и алюмооксидный сокатализатор;

Следует подчеркнуть, что в некоторых случаях использование такого сокатализатора может не потребоваться.

Каталитическая система согласно изобретению может быть использована в форме без носителя или в твердой форме. Каталитическая система согласно изобретению может быть использована в виде гомогенной каталитической системы или гетерогенной каталитической системы.

Каталитическая система согласно изобретению в твердой форме, предпочтительно в форме твердых частиц может быть либо нанесенной на материал внешнего носителя, такого как диоксид кремния или диоксид алюминия, либо, в особенно предпочтительном воплощении, свободной от внешнего носителя, тем не менее оставаясь в твердой форме. Например, твердая каталитическая система может быть получена способом, в котором

а) формируют эмульсионную систему жидкость/жидкость, где эмульсионная система жидкость/жидкость включает раствор компонентов (i) и (ii) катализатора, диспергированных в растворителе, так чтобы образовать диспергированные капли; и

б) путем затвердевания указанных диспергированных капель формируют твердые частицы.

Частные варианты комплексов согласно изобретению включают:

Рац-анти-диметилсиландиил[2-метил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5,6,7-тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-изобутил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5,6,7- тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-неопентил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5,6,7- тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-бензил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5,6,7-тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-циклогексилметил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5,6,7- тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-метил-4-(3,5-диметилфенил)-5,6,7-тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(3,5-диметилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-изобутил-4-(3,5-диметилфенил)-5,6,7-тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(3,5-диметилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-неопентил-4-(3,5-диметилфенил)-5,6,7-тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(3,5-диметилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил,

Рац-анти-диметилсиландиил[2-бензил-4-(3,5-диметилфенил)-5,6,7-тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(3,5-диметилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил, и

Рац-анти-диметилсиландиил[2-циклогексилметил-4-(3,5-диметилфенил)-5,6,7-тригидро-*s*-индацен-1-ил][2-метил-4-(3,5-диметилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинденил-цирконий дихлорид или диметил.

Эти катализаторы были описаны, в частности, в WO2015/011135, который включен в это описание путем ссылки. Особенно предпочтительным катализатором является катализатор номер 3 из WO2015/011135. Получение металлоценов описано в WO2013/007650, который включен в это описание путем ссылки. Получение комплекса особенно предпочтительного катализатора описано в WO2013/007650 примером E2.

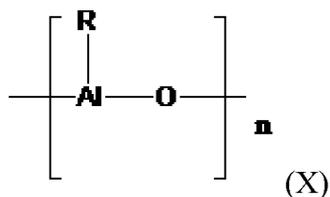
Во избежание сомнений, любое более узкое определение заместителя, предложенное выше, может сочетаться с любым другим широким или более узким определением любого другого заместителя.

На протяжении всего приведенного выше описания изобретения, там, где представлено более узкое определение заместителя, это более узкое определение считается раскрытым в сочетании со всеми более широкими и более узкими определениями других заместителей в описании.

Лиганды, необходимые для формирования комплексов и, следовательно, катализаторов/каталитических систем согласно изобретению, можно синтезировать любым способом, и квалифицированный химик-органик сможет разработать различные методы синтеза для производства необходимых материалов лигандов. Например, в WO2007/116034 описана необходимая химия. Методы синтеза также в общем можно найти в WO2002/02576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052, WO2011/076780 и WO2015/158790. Часть описания, относящаяся к примерам, также обеспечивает специалиста достаточными сведениями.

Как указывалось выше, сокатализатор требуется не всегда. Однако при его использовании сокаталитическая система включает борсодержащий сокатализатор, а также алюмоксановый сокатализатор.

Алюмоксановый сокатализатор может представлять собой одно из соединений формулы (X):



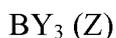
где n обычно составляет от 6 до 20, и R имеет значение, указанное ниже.

Алюмоксаны получают при частичном гидролизе алюминийорганических соединений, например соединений формулы AlR_3 , AlR_2Y и $Al_2R_3Y_3$, где R может представлять собой, например, C_1 - C_{10} алкил, предпочтительно C_1 - C_5 алкил, или C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_7 - C_{12} -арилалкил или алкиларил и/или фенил или нафтил, и где Y может представлять собой водород, галоген, предпочтительно хлор или бром, или C_1 - C_{10} алкокси-группу, предпочтительно метокси-группу или этокси-группу. Полученные кислородсодержащие алюмоксаны в общем не являются чистыми соединениями, а представляют собой смесь олигомеров формулы (X).

Предпочтительным алюмоксаном является метилалюмоксан (MAO). Так как алюмоксаны, используемые в соответствии с изобретением в качестве сокатализаторов, не являются, ввиду их способа приготовления, чистыми соединениями, молярность растворов алюмоксанов в описании рассчитана на основе содержания в них алюминия.

Согласно изобретению, алюмоксановый сокатализатор используют в сочетании с борсодержащим сокатализатором, то есть в случае присутствия сокаталитической системы или сокатализатора, что обычно не требуется.

Борсодержащие сокатализаторы, представляющие интерес, включают соединения формулы (Z)



где Y, независимо одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода, алкильную группу, содержащую от 1 до примерно 20 атомов углерода, арильную группу, содержащую от 6 до примерно 15 атомов углерода, алкиларил, арилалкил, галогеналкил или галогенарил, каждый из которых содержит от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и от 6-20 атомов углерода в арильном радикале, или фтор, хлор, бром или иод. Предпочтительными примерами Y являются метил, пропил, изопропил, изобутил или трифторметил, ненасыщенные группы, например, арил или галогенарил, такие как фенильная, толильная, бензильная группы, п-фторфенил, 3,5-дифторфенил, пентахлорфенил, пентафторфенил, 3,4,5-трифторфенил и 3,5-ди(трифторметил)фенил. Предпочтительными вариантами являются трифторборан, трифенилборан, трис(4-фторфенил)боран, трис(3,5-дифторфенил)боран, трис(4-фторметилфенил)боран, трис(2,4,6-трифторфенил)боран, трис(пентафторфенил)боран, трис(толил)боран, трис(3,5-диметилфенил)боран, трис(3,5-дифторфенил)боран и/или трис(3,4,5-трифторфенил)боран.

Особо предпочтительным является трис(пентафторфенил)боран.

Могут быть использованы бораты, т.е. соединения, содержащие ион борат $3+$. Такие ионные сокатализаторы предпочтительно содержат некоординированный анион, такой как тетракис(пентафторофенил)борат и тетрафенилборат. Подходящими противоионами являются протонированные производные амина или анилина, такие как метиламмоний, анилиний, диметиламмоний, диэтиламмоний, N-метиланилиний, дифениламмоний, N,N-диметиланилиний, триметиламмоний, триэтиламмоний, три-n-бутиламмоний, метилдифениламмоний, пиридиний, p-бром-N,N-диметиланилиний или p-нитро-N,N-диметиланилиний.

Предпочтительные ионные соединения, которые могут быть использованы в соответствии с изобретением, включают: триэтиламмонийтетра(фенил)борат,

трибутиламмонийтетра(фенил)борат,
триметиламмонийтетра(толил)борат,
трибутиламмонийтетра(толил)борат,
трибутиламмонийтетра(пентафторфенил)борат,
трипропиламмонийтетра(диметилфенил)борат,
трибутиламмонийтетра(трифторметилфенил)борат,
трибутиламмонийтетра(4-фторфенил)борат,
N,N-диметилциклогексиламмонийтетракис(пентафторфенил)борат,
N,N-диметилбензиламмонийтетракис(пентафторфенил)борат,
N,N-диметиланилинийтетра(фенил)борат,
N,N-диэтиланилинийтетра(фенил)борат,
N,N-диметиланилинийтетракис(пентафторфенил)борат,
N,N-ди(пропил)аммонийтетракис(пентафторфенил)борат,
ди(циклогексил)аммонийтетракис(пентафторфенил)борат,
трифенилфосфонийтетракис(фенил)борат,
триэтилфосфонийтетракис(фенил)борат
дифенилфосфонийтетракис(фенил)борат,
три(метилфенил)фосфонийтетракис(фенил)борат,
три(диметилфенил)фосфонийтетракис(фенил)борат,
трифенилкарбенийтетракис(пентафторфенил)борат,
или ферроценийтетракис(пентафторфенил)борат.

Предпочтительными являются трифенилкарбенийтетракис(пентафторфенил) борат, N,N-диметилциклогексиламмонийтетракис(пентафторфенил)борат или N,N-диметилбензиламмонийтетракис(пентафторфенил)борат.

Подходящее количество сокатализатора хорошо известно специалисту.

Молярное отношение бора к иону металла в металлоцене может находиться в диапазоне от 0,5:1 до 10:1 моль/моль, предпочтительно от 1:1 до 10:1, особенно от 1:1 до 5:1 моль/моль.

Молярное отношение Al в алюмоксане к иону металла в металлоцене может находиться в диапазоне от 1:1 до 2000:1 моль/моль, предпочтительно от 10:1 до 1000:1, и более предпочтительно от 50:1 до 500:1 моль/моль.

Катализатор по изобретению может быть использован в нанесенной или ненанесенной форме. Используемый материал твердых частиц носителя предпочтительно является органическим или неорганическим материалом, таким как диоксид кремния, оксид алюминия или оксид циркония или смешанный оксид, такой как диоксид кремния-оксид алюминия (алюмосиликат), в частности диоксид кремния, оксид алюминия или алюмосиликат (диоксид кремния-оксид алюминия). Предпочтительно использовать носитель диоксид кремния. Специалисту известны методы, необходимые для обеспечения носителя металлоценового катализатора.

Особенно предпочтительно носитель является пористым материалом, так что комплекс может быть загружен в поры носителя, например, с использованием способа, аналогичного тем, которые описаны в WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) и WO2006/097497. Размер частиц не критичен, однако предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 20 до 80 мкм. Использование этих носителей является обычным в данной области техники.

В альтернативном воплощении вообще не используют носитель. Такая каталитическая система может быть приготовлена в растворе, например, в ароматическом растворителе, таком как толуол, путем контакта металлоцена (в твердом виде или в виде раствора) с сокатализатором, например метилалюмоксаном, ранее растворенным в ароматическом растворителе, или может быть приготовлена путем последовательного добавления растворенных компонентов катализатора в среду полимеризации.

В одном особенно предпочтительном воплощении внешний носитель не используется, но катализатор тем не менее находится в твердой форме в виде твердых частиц. Таким образом, не используется никакого внешнего материала носителя, такого как инертный органический или неорганический носитель, например диоксид кремния, описанный выше.

Для того, чтобы получить катализатор согласно изобретению в твердой форме, но без использования внешнего носителя, предпочтительно использовать эмульсионную

систему жидкость/жидкость. Этот способ включает формирование дисперсии компонентов (i) и (ii) катализатора в растворителе и отвердевание указанных диспергированных капель для формирования твердых частиц.

В частности, способ включает приготовление раствора одного или более компонентов катализатора; диспергирование указанного раствора в растворителе для формирования эмульсии, в которой указанные один или более компонентов катализатора присутствуют в каплях диспергированной фазы; иммобилизацию компонентов катализатора в диспергированных каплях в отсутствие внешнего носителя в виде пористых частиц для формирования твердых частиц, включающих указанный катализатор, и возможно, выделения указанных частиц.

Этот способ позволяет получать активные частицы катализатора с улучшенной морфологией, например, с заданной сферической формой, поверхностными свойствами и размером частиц и без использования какого-либо дополнительного внешнего пористого материала носителя, такого как неорганический оксид, например диоксид кремния. Под термином «приготовление раствора одного или более компонентов катализатора» подразумевается, что соединения для формирования катализатора могут быть объединены в одном растворе, который диспергируют в не смешивающемся с ним растворителе или, в качестве альтернативы, могут быть приготовлены по меньшей мере два отдельных раствора катализатора для каждой части соединений для формирования катализатора, которые затем последовательно диспергируют в не смешивающемся с ними растворителе.

В предпочтительном способе формирования катализатора можно приготовить по меньшей мере два отдельных раствора для каждого катализатора или его части, которые затем последовательно диспергируют в не смешивающемся с ними растворителе.

Более предпочтительно, раствор комплекса, включающего соединение переходного металла и сокатализатор, объединяют с растворителем для формирования эмульсии, в которой этот инертный растворитель образует непрерывную жидкую фазу, а раствор, содержащий компоненты катализатора, образует дисперсную фазу (прерывную фазу) в виде диспергированных капель. Капли затем затвердевают с формированием твердых частиц катализатора, и твердые частицы отделяют от жидкости и, возможно, промывают и/или сушат. Растворитель, образующий непрерывную фазу, может быть не смешивающимся с раствором катализатора по меньшей мере в условиях (например, при температурах), используемых во время стадии диспергирования.

Термин «не смешивающийся с раствором катализатора» означает, что растворитель (непрерывная фаза) полностью не смешивается или частично не смешивается, то есть не является полностью смешиваемым с раствором дисперсной фазы.

Предпочтительно указанный растворитель является инертным по отношению к соединениям получаемой каталитической системы. Полное описание необходимого способа можно найти в WO 03/051934.

Инертный растворитель должен быть химически инертным по меньшей мере в условиях (например, при температуре), используемых во время диспергирования. Предпочтительно, растворитель указанной непрерывной фазы не содержит в растворенном виде каких-либо существенных количеств соединений для формирования катализатора. Таким образом, твердые частицы катализатора образуются в каплях из соединений, которые получают из дисперсной фазы (то есть их подают в эмульсию в растворе, диспергированном в непрерывной фазе).

Термины «иммобилизация» и «затвердевание» используются здесь взаимозаменяемо для одной и той же цели, т.е. для обозначения формирования сыпучих частиц твердого катализатора в отсутствие внешнего пористого носителя в виде твердых частиц, такого как диоксид кремния. Затвердевание, таким образом, происходит в каплях. Указанная стадия может быть осуществлена разными способами, как описано в указанном WO 03/051934. Предпочтительно затвердевание вызвано внешним воздействием на эмульсионную систему, таким как изменение температуры, вызывающим затвердевание. Таким образом, на этой стадии компонент(ы) катализатора остаются «зафиксированными» в сформированных твердых частицах. Возможно также, что в реакции затвердевания/иммобилизации могут принимать участие один или более компонентов катализатора.

Соответственно, могут быть получены твердые, композиционно-однородные частицы, имеющие заданный диапазон размеров частиц.

Кроме того, размер частиц катализатора согласно изобретению можно контролировать через размер капель в растворе, и можно получать сферические частицы с однородным распределением размеров частиц.

Этот процесс также является экономически выгодным, поскольку он позволяет проводить получение твердых частиц с помощью одnoreакторного процесса. Для производства катализатора также возможно использование непрерывных или полунепрерывных процессов.

В способе полимеризации в соответствии с изобретением свежий катализатор предпочтительно вводят только в первый реактор или, в реактор или сосуд предварительной полимеризации, если он присутствует, то есть свежий катализатор не вводят во второй реактор или в какой-либо дополнительный реактор, присутствующий выше по потоку первого реактора или выше по потоку сосуда предварительной полимеризации. Свежий катализатор обозначает исходные частицы катализатора или исходные частицы катализатора, подвергнутые предварительной полимеризации.

В дополнительном аспекте первый промежуточный продукт (PP1), полученный из первого реактора, предпочтительно имеет

- температуру плавления $T_{пл}$ в диапазоне от 145 до 157 °C (метод ДСК согласно ISO 11357 / часть 3, стабилизированный),

и/или

- ПТР₂ (ISO 1133, 2,16 кг) от 0,30 до 0,80 г/10 мин,

и/или

- звенья, полученные из 1-гексена, в количестве по меньшей мере 1,0 масс.%,

и/или

- звенья, полученные из 1-гексена, в количестве менее 2,5 масс.%,

и/или

- содержание растворимых в ксилоле веществ (XS), измеренное в соответствии с ISO16152, менее 2,0 масс. %,

и/или

- содержание XS, измеренное в соответствии с ISO16152, более 0,5 масс. %.

Особенно предпочтительно, когда первый промежуточный продукт (PP1), полученный из первого реактора, имеет

- температуру плавления $T_{пл}$ в диапазоне от 145 до 156 °C (метод ДСК согласно ISO 11357 / часть 3, стабилизированный),

и

- ПТР₂ (ISO 1133, 2,16 кг) от 0,30 до 0,60 г/10 мин,

и

- звенья, полученные из 1-гексена, в количестве по меньшей мере 1,1 масс.%,

и

- звенья, полученные из 1-гексена, в количестве менее 2,0 масс.%,

и

- содержание XS, измеренное в соответствии с ISO16152, менее 1,5 масс. %,

и

- содержание XS, измеренное в соответствии с ISO16152, более 0,5 масс. %.

Количество первого промежуточного продукта (PP1) в конечной полипропиленовой композиции предпочтительно составляет от 41 до 49% масс., более предпочтительно от 41 до 45% масс. Более предпочтительно количество первого промежуточного продукта (PP1) в сырой полипропиленовой композиции (PP2) предпочтительно составляет от 41 до 49% масс., более предпочтительно от 41 до 45% масс.

Первый реактор предпочтительно является петлевым реактором и/или второй реактор является газофазным реактором.

Обычно в способе по изобретению предварительная полимеризация предшествует первой стадии полимеризации, происходящей в первом реакторе или в сосуде предварительной полимеризации.

В способе по изобретению полимеризацию предпочтительно осуществляют без внешнего донора.

Сырая полипропиленовая композиция (PP2), полученная из второго реактора, предпочтительно имеет содержание мелких частиц менее 0,04 масс.% и/или предпочтительно общее содержание летучих веществ менее 90 частей на миллион (VDA277), более предпочтительно менее 80 частей на миллион. Мелкими частицами считают частицы, имеющие D_{v50} меньше 0,105 мкм при измерении в соответствии с ISO 13320-1. Эти аспекты делают способ по изобретению особенно выгодным по сравнению с традиционными последовательными способами. Как описано выше, активность катализатора в реакторной установке, описанной здесь, является достаточно высокой даже для того, чтобы выделение сомомера возможно не было необходимым.

Подробное описание

Ниже описаны особенно предпочтительные воплощения изобретения.

В первом предпочтительном воплощении полипропиленовая композиция по изобретению имеет

- температуру плавления $T_{пл}$ от 136°C до 140°C (методом ДСК в соответствии с ISO 11357 / часть 3),

- ПТР₂ от 0,20 до 0,40 г/10 мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133),

- содержание XS в соответствии с ISO16152 от 0,2 до менее 1,0 масс.%, и

- молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , составляющее по меньшей мере 3,5 и менее 6,0, где M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой, причем обе определены методом геле-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99, причем полипропиленовая композиция включает звенья, полученные из 1-гексена, в количестве от 2,30 масс.% до 3,5 масс.%.

В этом предпочтительном воплощении полимерная часть полипропиленовой композиции предпочтительно включает только звенья, полученные из пропилена и 1-гексена.

Во втором воплощении полипропиленовая композиция по изобретению имеет

- температуру плавления $T_{пл.}$ от 137°C до 140°C (методом ДСК в соответствии с ISO 11357 / часть 3),

- ПТР₂ от 0,20 до 0,40 г/10 мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133),

- содержание XS в соответствии с ISO16152 от 1,5 до 2,5 масс.%, и

- молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , составляющее по меньшей мере 3,5 и менее 6,0, где M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой, причем обе определены методом геле-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99,

причем полипропиленовая композиция включает звенья, полученные из 1-гексена, в количестве от 2,30 масс.% до 3,5 масс.%, и звенья, полученные из этилена, в количестве менее 1,0 масс.%.

В третьем предпочтительном воплощении полипропиленовая композиция по изобретению имеет

- температуру плавления $T_{пл.}$ от 136°C до 140°C (методом ДСК в соответствии с ISO 11357 / часть 3),

- ПТР₂ от 0,20 до 0,40 г/10 мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133),

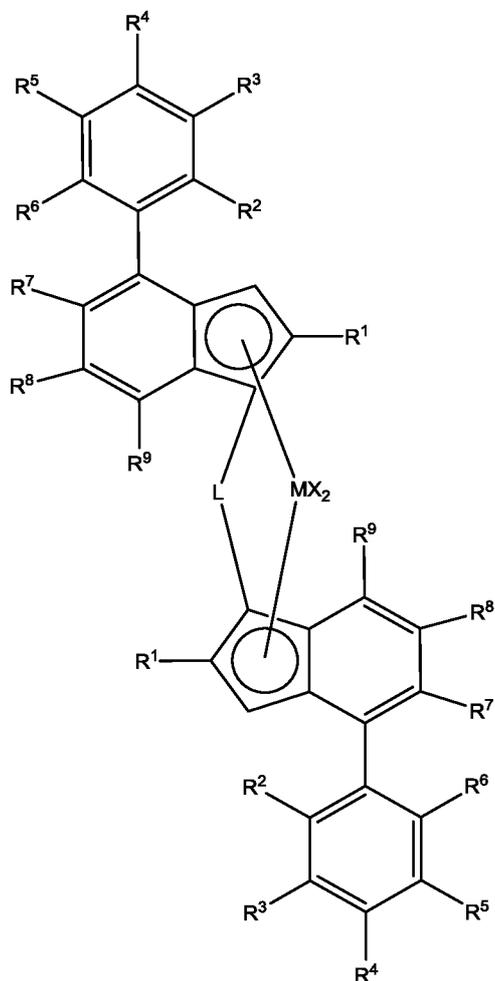
- содержание XS в соответствии с ISO16152 от 0,2 до 1,0 масс.%, и

- молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , составляющее по меньшей мере 3,5 и менее 6,0, где M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой, причем обе определены методом геле-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99,

причем полипропиленовая композиция включает звенья, полученные из 1-гексена, в количестве от 2,30 масс.% до 3,5 масс.%,

и может быть получена путем

- (а) введения потока пропилена и 1-гексена в первый реактор, так что отношение скорости подачи 1-гексена к скорости подачи пропилена составляет от 2,0 до 4,0 мол/кмоль; дополнительного введения в первый реактор потока каталитической системы, причем катализатор имеет следующую структуру



где

M представляет собой цирконий или гафний;

каждый X независимо представляет собой сигма-донорный лиганд;

L представляет собой мостик формулы $-(ER^{10})_y-$;

y составляет 1 или 2;

E представляет собой C или Si;

каждый R^{10} независимо представляет собой C_1 - C_{20} -гидрокарбильную группу, три(C_1 - C_{20} алкил)силильную группу, C_6 - C_{20} арильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_7 - C_{20} алкиларильную группу, или L представляет собой алкеновую группу, такую как метилен или этилен;

каждый из R^1 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой группу CH_2-R^{11} , где R^{11} представляет собой H или линейную или

разветвленную C₁-C₆ алкильную группу, C₃-C₈ циклоалкильную группу, C₆-C₁₀ арильную группу;

каждый из R³, R⁴ and R⁵, независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C₁-C₆ алкильную группу, C₇-C₂₀ арилалкильную группу, C₇-C₂₀ алкиларильную группу или C₆-C₂₀ арильную группу, при условии, что если всего имеется четыре или более группы R³, R⁴ и R⁵, отличные от H, то один или более из R³, R⁴ и R⁵ отличается от трет-бутила;

каждый из R⁷ and R⁸, независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H, группу CH₂-R¹², где R¹² представляет собой H или линейную или разветвленную C₁-C₆ алкильную группу, SiR¹³₃, GeR¹³₃, OR¹³, SR¹³, NR¹³₂,

где

R¹³ представляет собой линейную или разветвленную C₁-C₆ алкильную группу, C₇-C₂₀ алкиларильную группу, C₇-C₂₀ арилалкильную группу или C₆-C₂₀ арильную группу,

каждый из R⁹, независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C₁-C₆ алкильную группу; и

все R² и R⁶ представляют собой H;

для осуществления полимеризации пропилена и 1-гексена в присутствии каталитической системы в первом реакторе для получения первого промежуточного продукта (PP1);

(b) выведения потока продукта, содержащего первый промежуточный продукт, из первого реактора; перемещения первого промежуточного продукта (PP1) во второй реактор и

(c) дальнейшей полимеризации во втором реакторе первого промежуточного продукта (PP1) путем подачи дополнительного пропилена и 1-гексена в присутствии водорода, так что

отношение концентрации водорода к концентрации пропилена находится в диапазоне от 0,1 до 0,8 мол/кмоль; а также

отношение концентрации 1-гексена к концентрации пропилена находится в диапазоне от 3,0 до 6,0 мол/кмоль, с получением при этом сырой полипропиленовой композиции (PP2),

(d) и экструдирования указанной сырой полипропиленовой композиции (PP2) для получения полипропиленовой композиции.

Это обеспечивает превосходное распределение сомомера.

В четвертом воплощении полипропиленовая композиция по изобретению имеет

- температуру плавления $T_{пл}$. от 137°C до 140°C (методом ДСК в соответствии с ISO 11357 / часть 3),

- ПТР₂ от 0,20 до 0,40 г/10 мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133),

- содержание XS в соответствии с ISO16152 от 1,5 до 2,5 масс.%, и

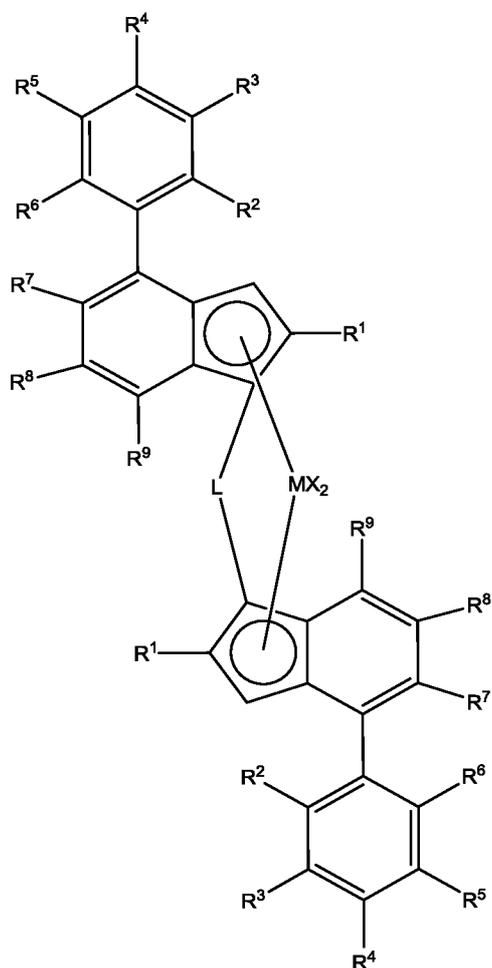
- молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , составляющее по меньшей мере 3,5 и менее 6,0, где M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой, причем обе определены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99,

причем полипропиленовая композиция включает звенья, полученные из 1-гексена, в количестве от 2,30 масс.% до 3,5 масс.%,

и звенья, полученные из этилена, в количестве от 0,1 масс.% до 1,0 масс.%,

и может быть получена путем

(а) введения потока пропилена и 1-гексена в первый реактор, так что отношение скорости подачи 1-гексена к скорости подачи пропилена составляет от 2,0 до 4,0 мол/кмоль; дополнительного введения в первый реактор потока каталитической системы, причем катализатор имеет следующую структуру



где

M представляет собой цирконий или гафний;

каждый X независимо представляет собой сигма-донорный лиганд;

L представляет собой мостик формулы $-(ER^{10})_y-$;

y составляет 1 или 2;

E представляет собой C или Si;

каждый R^{10} независимо представляет собой C_1 - C_{20} -гидрокарбильную группу, три(C_1 - C_{20} алкил)силильную группу, C_6 - C_{20} арильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_7 - C_{20} алкиларильную группу, или L представляет собой алкеновую группу, такую как метилен или этилен;

каждый из R^1 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой группу CH_2-R^{11} , где R^{11} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_3 - C_8 циклоалкильную группу, C_6 - C_{10} арильную группу;

каждый из R^3 , R^4 and R^5 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу, при условии, что если всего имеется четыре или более группы R^3 , R^4 и R^5 , отличные от H, то один или более из R^3 , R^4 и R^5 отличается от трет-бутила;

каждый из R^7 and R^8 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H, группу CH_2-R^{12} , где R^{12} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, SiR^{13}_3 , GeR^{13}_3 , OR^{13} , SR^{13} , NR^{13}_2 ,

где

R^{13} представляет собой линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу,

каждый из R^9 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу; и

все R^2 и R^6 представляют собой H;

полимеризации пропилена и 1-гексена в присутствии каталитической системы в первом реакторе для получения первого промежуточного продукта (PP1);

(b) выведения потока продукта, содержащего первый промежуточный продукт (PP1), из первого реактора;

(c) перемещения первого промежуточного продукта (PP1) во второй реактор и дальнейшей полимеризации во втором реакторе первого промежуточного

продукта (PP1) путем подачи дополнительного пропилена, 1-гексена и этилена в присутствии водорода, так что

отношение концентрации водорода к концентрации пропилена находится в диапазоне от 0,1 до 0,8 мол/кмоль; а также

отношение концентрации 1-гексена к концентрации пропилена находится в диапазоне от 3,0 до 6,0 мол/кмоль,

с получением при этом сырой полипропиленовой композиции (PP2),

(d) и экструдирования указанной сырой полипропиленовой композиции (PP2) с получением полипропиленовой композиции.

Что касается способа в целом, то пропиленовую композицию получают в процессе последовательной полимеризации, включающем по меньшей мере две зоны полимеризации, работающие в разных условиях, для получения пропиленовой композиции. Зоны полимеризации могут работать в условиях суспензии, раствора или газовой фазы или их комбинаций. Соответствующие процессы раскрыты, в частности, в WO-A-98/58976, EP-A-887380 и WO-A-98/58977.

Катализатор может быть перемещен в зону полимеризации любыми средствами, известными из уровня техники. Таким образом, можно суспендировать катализатор в разбавителе и поддерживать его в виде гомогенной суспензии. Особенно предпочтительным является использование в качестве разбавителя масла, имеющего вязкость от 20 до 1500 мПа·с, как описано в WO-A-2006/063771. Также можно смешать катализатор с вязкой смесью смазки и масла и подать полученную пасту в зону полимеризации. Кроме того, можно позволить катализатору осесть и ввести части полученного таким образом катализаторного шлама в зону полимеризации таким образом, как описано, например, в EP-A-428054.

Полимеризацию в газовой фазе можно проводить в реакторе с псевдооживленным слоем, в реакторе с быстрым псевдооживленным слоем или в реакторе с осажденным слоем или в любой их комбинации. При использовании комбинации реакторов полимер перемещают из одного реактора полимеризации в другой. Кроме того, часть полимера или весь полимер из стадии полимеризации могут быть возвращены в предшествующую стадию полимеризации.

В предпочтительном воплощении предварительную полимеризацию проводят непрерывно в виде суспензионной полимеризации в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза в основном содержит пропилен с незначительным количеством других реагентов и, возможно, растворенные в нем инертные компоненты. Предпочтительно

предварительную полимеризацию проводят в проточном реакторе с мешалкой или петлевым реакторе.

Реакцию предварительной полимеризации обычно проводят при температуре от 0 до 40°C, предпочтительно от 10 до 30°C и более предпочтительно от 15 до 25°C.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление может быть от 20 до 100 бар (от 2 до 10 МПа), например, от 30 до 70 бар (от 3 до 7 МПа).

Условия реакции хорошо известны в уровне техники, как описано, среди прочего, в GB 1580635.

На стадии предварительной полимеризации также можно подавать сомомеры на стадию предварительной полимеризации.

В среднем, количество предварительного полимера (преполимера) на катализаторе предпочтительно составляет от 10 до 1000 г на грамм компонента твердого катализатора, более предпочтительно от 50 до 500 г на грамм компонента твердого катализатора.

Как известно специалисту, не все частицы катализатора, извлеченные из проточного реактора предварительной полимеризации с мешалкой, содержат одинаковое количество преполимера. Напротив, каждая частица имеет свое характерное количество, которое зависит от времени пребывания этой частицы в реакторе предварительной полимеризации. Поскольку некоторые частицы остаются в реакторе в течение относительно длительного времени, а некоторые в течение относительно короткого времени, то количество преполимера на различных частицах также различается, и некоторые отдельные частицы могут содержать количество преполимера, которое находится вне вышеуказанных пределов. Однако среднее количество преполимера на катализаторе предпочтительно находится в пределах, указанных выше. Количество преполимера известно из уровня техники, в частности, из GB 1580635.

Можно на стадии предварительной полимеризации добавлять и другие компоненты. Таким образом, как известно из уровня техники, на стадию предварительной полимеризации может быть добавлен водород для регулирования молекулярной массы преполимера. Кроме того, может быть использована антистатическая добавка для предотвращения адгезии частиц друг к другу или к стенкам реактора, как описано в WO-A-00/66640.

Полимеризацию в первой зоне полимеризации можно проводить в суспензии. Затем частицы полимера, полученные в результате полимеризации, вместе с

катализатором, фрагментированным и диспергированным внутри частиц, суспендируют в жидком углеводороде. Суспензию перемешивают, чтобы обеспечить перемещение реагентов из текучей среды в частицы.

Суспензионная полимеризация предпочтительно представляет собой так называемую полимеризацию в массе. Под «полимеризацией в массе» подразумевается процесс, при котором полимеризацию проводят в жидком мономере по существу в отсутствие инертного разбавителя. Однако, как известно специалисту, мономеры, используемые в промышленном производстве, никогда не являются чистыми, но всегда содержат в качестве примеси алифатические углеводороды. Например, пропиленовый мономер может содержать в качестве примеси до 5% пропана. Поскольку пропилен расходуется в реакции, а также его возвращают рециклом из выходящего реакционного потока обратно в полимеризацию, инертные компоненты обычно накапливаются, и, таким образом, реакционная среда может содержать до 40 масс.% соединений, отличающихся от мономера. Однако следует понимать, что такой процесс полимеризации по-прежнему находится в пределах значения термина «полимеризация в массе», определенного выше.

Температура суспензионной полимеризации, как правило, составляет от 50 до 110°C, предпочтительно от 60 до 100°C и, в частности, от 65 до 95°C. Давление составляет от 1 до 150 бар (от 0,1 до 15 МПа), предпочтительно от 10 до 100 бар (от 1 до 10 МПа). В некоторых случаях может быть предпочтительно проводить полимеризацию при температуре выше критической температуры смеси текучей среды, образующей реакционную фазу, и при давлении выше критического давления этой смеси текучей среды. Такие условия реакции часто называют «сверхкритическими условиями». Термин «сверхкритическая среда» используется для обозначения текучей среды (жидкости) или смеси текучих сред при температуре и давлении, превышающем критическую температуру и давление указанной текучей среды (жидкости) или смеси текучих сред.

Суспензионную полимеризацию можно проводить в любом известном реакторе, используемом для суспензионной полимеризации. Такие реакторы включают проточный реактор с мешалкой и петлевой реактор. Особенно предпочтительно проводить полимеризацию в петлевом реакторе. В таких реакторах суспензия циркулирует с высокой скоростью в замкнутой трубе с помощью циркуляционного насоса. Петлевые реакторы широко известны в уровне техники, их примеры приведены, например, в US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 и US-A-5391654.

Суспензия может быть выведена из реактора либо непрерывно, либо периодическим образом. Предпочтительным способом периодического вывода является

использование осадительных труб, где концентрация твердых веществ суспензии может увеличиваться перед выводом из реактора партии концентрированной суспензии. Использование осадительных труб описано, в частности, в US-A-3374211, US-A-3242150 и EP-A-1310295. Непрерывный вывод описан, в частности, в EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 и EP-A-1860125. Непрерывный вывод может быть объединен с подходящим методом концентрирования, как описано в EP-A-1860125 и EP-A-1591460.

На стадию суспензионной полимеризации, как известно в уровне техники, могут быть введены и другие компоненты. В реактор также могут быть введены технологические добавки для улучшения стабильного протекания процесса.

Когда за стадией суспензионной полимеризации следует стадия полимеризации в газовой фазе, предпочтительно перемещать суспензию непосредственно в зону полимеризации в газовой фазе без операции быстрого снижения давления между стадиями. Этот вид прямой подачи описан в EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 и EP-A-991684.

Обычно полимер экструдуют и гранулируют. Экструзия может быть проведена способом, в общем известным из уровня техники, предпочтительно в двухшнековом экструдере. Одним из примеров подходящих двухшнековых экструдеров является двухшнековый экструдер с шнеками, вращающимися в одном направлении. Они производятся, в частности, фирмами Coperion или Japan Steel Works. Другим примером является двухшнековый экструдер со встречным вращением. Такие экструдеры производятся, в частности, Kobe Steel и Japan Steel Works.

Экструдеры обычно включают секцию плавления, где полимер подвергают расплавлению, и секцию смешивания, где расплав полимера гомогенизируют. Плавление и гомогенизацию осуществляют путем ввода энергии в полимер. Чем больше энергии вводят в полимер, тем лучше достигается эффект гомогенизации. Однако введение слишком высокой энергии приводит к деструкции полимера и ухудшению механических свойств. Подходящий уровень удельного ввода энергии (SEI) составляет от 200 до примерно 450 кВт·ч/т полимера, предпочтительно от 240 до 350 кВт·ч/т.

Обычное среднее время пребывания полимера в экструдере составляет от 30 секунд до примерно 10 минут. Эта величина в некоторой степени зависит от типа экструдера. Однако для большинства типов экструдера значения от 1 минуты до 5 минут приводят к хорошему сочетанию гомогенности и механических свойств полимера. Подходящие способы экструзии раскрыты, в частности, в EP-A-1600276 и WO-A-98/15591.

Перед экструзией с полимером смешивают необходимые добавки. Примерами таких добавок являются, в частности, антиоксиданты, технологические стабилизаторы, УФ-стабилизаторы, пигменты, наполнители, антистатические добавки, антиадгезивы, зародышеобразователи и поглотители кислот.

Подходящими антиоксидантами и стабилизаторами являются, например, 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол, тетраakis-[метилден-3-(3',5-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионат]метан, октадецил-3-3(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионат, дилаурилтиодипропионат, дистеарилтиодипропионат, трис-(нонилфенил)фосфат, дистеарил-пентаэритрит-дифосфит и тетраakis(2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилен-дифосфонит.

Некоторые пространственно затрудненные фенолы продаются под торговыми наименованиями Irganox 1076 и Irganox 1010. Также известны коммерчески доступные смеси антиоксидантов и технологических стабилизаторов, такие как Irganox B225 от фирмы Ciba-Geigy.

Подходящими поглотителями кислот являются, например, стеараты металлов, такие как стеарат кальция и стеарат цинка. Они используются в количествах, широко известных в уровне техники, обычно от 500 частей на миллион (ч/млн) до 10000 ч/млн и предпочтительно от 500 до 5000 ч/млн.

Экспериментальная часть

Методы измерения

Определение Al и Zr (ICP-метод)

Элементный анализ катализатора проводили путем взятия твердого образца массой M , при охлаждении сухим льдом. Образцы были разбавлены до известного объема V путем растворения в азотной кислоте (HNO_3 , 65%, 5% от V) и свежей деионизированной (DI) воде (5% от V). Раствор затем добавляли во фтороводородную кислоту (HF , 40%, 3% от V), разбавляли DI водой до конечного объема V , и оставили стабилизироваться в течение двух часов.

Анализ проводили при комнатной температуре с использованием прибора Thermo Elemental iCAP 6300 Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) (индуктивно связанный плазменно-оптический (ИСП) эмиссионный спектрометр с термоэлементом iCAP 6300), который был откалиброван с помощью холостой пробы (раствор 5% HNO_3 , 3% HF в DI воде), и 6 стандартов 0,5 ч/млн, 1 ч/млн, 10 ч/млн, 50

ч/млн, 100 ч/млн и 300 ч/млн Al, с 0,5 ч/млн, 1 ч/млн, 5 ч/млн, 20 ч/млн, 50 ч/млн и 100 ч/млн Hf и Zr в растворах 5% HNO₃, 3% HF в DI воде.

Непосредственно перед анализом калибровка была «перекалибрована» с помощью холостой пробы и стандарта 100 ч/млн Al, 50 ч/млн Hf, Zr, и образец для контроля качества (КК) (20 ч/млн Al, 5 ч/млн Hf, Zr в растворе 5% HNO₃, 3% HF в DI воде) использовали для подтверждения перекалибровки. Образец КК также использовали после каждого 5-го образца и в конце запланированной серии анализов.

Содержание гафния отслеживали с использованием линий 282,022 нм и 339,980 нм, а содержание циркония – с использованием линии 339,198 нм. Содержание алюминия отслеживали с помощью линии 167,079 нм, когда концентрация Al в образце для ИСП составляла 0-10 ч/млн (калибровка только до 100 ч/млн) и с помощью линии 396,152 нм для концентраций Al выше 10 ч/млн.

Сообщаемые значения являются средними для трех последовательных аликвот, взятых из одного и того же образца, и пересчитаны на исходный катализатор путем ввода в программное обеспечение исходной массы образца и объема разбавления.

В случае анализа элементного состава катализаторов, подвергнутых предварительной полимеризации, полимерную часть превращают в золу таким образом, что элементы могут свободно растворяться в кислотах. Общее содержание рассчитывают так, чтобы оно соответствовало масс. % в расчете на катализатор, подвергнутый предварительной полимеризации.

ГПХ: средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение и индекс полидисперсности (Mn, Mw, Mw/Mn)

Средние молекулярные массы (Mw, Mn), молекулярно-массовое распределение (ММР) и его ширина, описываемая индексом полидисперсности, ИП = Mw/Mn (где Mn является среднечисленной молекулярной массой и Mw является среднемассовой молекулярной массой), определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99.

Прибор PolymerChar GPC, снабженный инфракрасным (ИК) детектором, использовали с колонками 3 x Olexis и 1x Olexis Guard от Polymer Laboratories и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизирован 250 мг/л 2,6-дитретбутил-4-метилфенола) в качестве растворителя при 160°C и при постоянной скорости потока 1 мл/мин. Для анализа вводили 200 мкл раствора образца. Набор колонок откалиброван с использованием универсальной калибровки (в соответствии с ISO 16014-2:2003) с

помощью по меньшей мере 15 стандартов полистирола (ПС) с узким ММР, в диапазоне от 0,5 кг/мол до 11 500 кг/мол. Использовали константы Марка-Хувинка для ПС, полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), как описано в ASTM D 6474-99. Все образцы подготавливали путем растворения 5,0-9,0 мг полимера в 8 мл (при 160°C) стабилизированного ТХБ (такого же, как подвижная фаза) в течение 2,5 ч для ПП или 3 ч для ПЭ при максимум 160°C при непрерывном осторожном встряхивании в автодозаторе прибора ГПХ.

Количественная оценка микроструктуры сополимера спектроскопией ЯМР

Содержание сомономера (этилен)

Количественные ЯМР-спектры ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ регистрировали в растворе с помощью ЯМР-спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частоте 400,15 и 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Все спектры были записаны с помощью оптимизированного для ^{13}C удлиненного 10 мм температурного зонда при температуре 125°C с использованием газообразного азота для всей пневматической системы. Примерно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана-d2 (ТХЭ-d2) вместе с хром-(III)-ацетилацетонатом ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), с получением 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе, как описано в G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, *Polymer Testing* 2009, 28(5), 475.

Для обеспечения гомогенного раствора, после первоначального приготовления образца в тепловом блоке, ЯМР ампулу дополнительно нагревали в ротационной печи в течение по меньшей мере 1 часа. После введения в магнит ампулу вращали со скоростью 10 Гц. Эта установка была выбрана в первую очередь из-за высокого разрешения и количественных параметров, необходимых для точной количественной оценки содержания этилена. Использовали стандартное одноимпульсное возбуждение без ядерного эффекта Оверхаузера (NOE), используя оптимизированный угол при вершине, задержку рециркуляции 1 с и двухуровневую схему развязки WALTZ16, как описано в статьях Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225 и V. Busico, P. Carboniere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128. В общей сложности было получено 6144 (6 k) переходов на спектр. Количественные спектры ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ЯМР были обработаны, интегрированы, и соответствующие количественные свойства определены из интегралов. Все химические сдвиги были косвенно отнесены к центральной метиленовой группе этиленового блока (EEE) при 30,00 м.д. с

использованием химического сдвига растворителя. Такой подход позволил получить сопоставимые отнесения, даже когда это структурное звено отсутствовало.

При наличии наблюдаемых характеристических сигналов, соответствующих 2,1-эритро-региодефектам (как описано в L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, в Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, и в W-J. Wang and S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) требовалась коррекция с учетом влияния региодефектов на определяемые свойства. Характеристических сигналов, соответствующих другим типам региодефектов, не наблюдалось.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие включению этилена (как описано в Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950), и долю сомономера рассчитывали как долю этилена в полимере по отношению ко всему мономеру в полимере.

Долю сомономера количественно определяли с использованием способа W-J. Wang and S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157, путем интегрирования множества сигналов по всей спектральной области в спектрах $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$. Этот метод был выбран ввиду его надежности и способности учитывать наличие региодефектов, когда это необходимо. Области интегрирования были слегка скорректированы, чтобы увеличить применимость во всем интервале обнаружения содержания сомономера.

Содержание сомономера (1-гексен)

Количественные ЯМР-спектры $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ регистрировали в расплаве с помощью спектрометра Bruker Avance III 500 NMR, работающего на частоте 500,13 и 125,76 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Все спектры были записаны с помощью оптимизированного для ^{13}C 7 мм зонда с вращением под магическим углом (MAS) при 180°C с использованием газообразного азота для всей пневматической системы. Примерно 200 мг материала помещали в ротор MAS из диоксида циркония с внешним диаметром 7 мм и вращали при 4 кГц. Эта установка была выбрана в первую очередь ввиду высокой чувствительности, необходимой для быстрой идентификации и точной количественной оценки (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382., Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007;208:2128., Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373). Стандартное одноимпульсное возбуждение применяли с использованием NOE при коротких задержках рециркуляции 3с (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.*

2006;207:382., Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004;37:813) и схемы развязки RS-HEPT (Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239., Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198). В общей сложности было получено 16384 (16k) переходов на спектр.

Количественные ЯМР-спектры ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ были обработаны, интегрированы, и соответствующие количественные свойства определены из интегралов. Все химические сдвиги имеют внутреннее отнесение на метил-изотактическую пентаду (*mmmm*) при 21,85 м.д.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие включению 1-гексена, и содержание сомомера количественно определяли следующим образом.

Количество 1-гексена, включенного в изолированные последовательности РНР, количественно определяли с использованием интеграла участков αB4 при 44,2 м.д., с учетом количества участков регистрации на один сомономер:

$$H = I_{\alpha\text{B4}} / 2$$

Количество 1-гексена, включенного в двойные следующие друг за другом последовательности РННР, количественно определяли с использованием интеграла участка $\alpha\alpha\text{B4}$ при 41,7 м.д., с учетом количества участков регистрации на один сомономер:

$$HH = 2 * I_{\alpha\alpha\text{B4}}$$

Когда наблюдали двойное последовательное включение, возникала необходимость компенсировать количество 1-гексена, включенного в изолированные последовательности РНР, ввиду перекрывания сигналов αB4 и αB4B4 при 44,4 м.д.:

$$H = (I_{\alpha\text{B4}} - 2 * I_{\alpha\alpha\text{B4}}) / 2$$

Общее содержание 1-гексена рассчитывали на основе суммы изолированного и последовательно включенного 1-гексена:

$$\text{Нобщ.} = H + HH$$

Когда не наблюдали никаких участков, указывающих на последовательное включение, то общее содержание сомомера 1-гексена рассчитывали исключительно исходя из этого количества:

$$\text{Нобщ.} = H$$

Наблюдали характеристические сигналы, указывающие на регио-2,1-эритродефекты (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Наличие 2,1-эритро-региодефектов определяли по наличию метильных участков $R\alpha\beta$ ($21e8$) и $R\alpha\gamma$ ($21e6$) при 17,7 и 17,2 м.д. и подтверждали другими характеристическими сигналами.

Общее количество вторичного (2,1-эритро) внедренного пропилена определяли количественно на основе участка $\alpha\alpha 21e9$ метилена при 42,4 м.д.:

$$P21 = I_{\alpha\alpha 21e9}$$

Общее количество первичного (1,2) внедренного пропилена количественно определено на основе основных участков $S\alpha\alpha$ метилена при 46,7 м.д. и с компенсацией на относительное количество неучтенных 2,1-эритро, $\alpha B4$ и $\alpha\alpha B4B4$ метиленовых групп пропилена (обращаем внимание, что Н и НН – это число мономеров гексена на последовательность, а не число последовательностей):

$$P12 = I_{S\alpha\alpha} + 2 * P21 + H + HH / 2$$

Общее количество пропилена количественно определено как сумма первичного (1,2) и вторичного (2,1-эритро) внедренного пропилена:

$$P_{\text{общ.}} = P12 + P21 = I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha 21e9} + (I_{\alpha B4} - 2 * I_{\alpha\alpha B4}) / 2 + I_{\alpha\alpha B4}$$

Это упрощается до:

$$P_{\text{общ.}} = I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha 21e9} + 0.5 * I_{\alpha B4}$$

Общую мольную долю 1-гексена в полимере затем рассчитывают так:

$$fH = \text{Н}_{\text{общ.}} / (\text{Н}_{\text{общ.}} + P_{\text{общ.}})$$

Полное интегральное уравнение для мольной доли 1-гексена в полимере является следующим:

$$fH = (((I_{\alpha B4} - 2 * I_{\alpha\alpha B4})/2) + (2 * I_{\alpha\alpha B4})) / ((I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha 21e9} + 0.5 * I_{\alpha B4}) + ((I_{\alpha B4} - 2 * I_{\alpha\alpha B4}) / 2) + (2 * I_{\alpha\alpha B4}))$$

Оно упрощается до:

$$fH = (I_{\alpha B4}/2 + I_{\alpha\alpha B4}) / (I_{S\alpha\alpha} + 3 * I_{\alpha\alpha 21e9} + I_{\alpha B4} + I_{\alpha\alpha B4})$$

Общее внедрение сомономера 1-гексена в мольных процентах рассчитывают из мольной доли обычным путем:

$$H [\text{мол.}\%] = 100 * fH$$

Общее внедрение сомономера 1-гексена в массовых процентах рассчитывают из мольной доли стандартным образом:

$$H (\text{масс.}\%) = 100 * (fH * 84.16) / (fH * 84.16) + (1 - fH) * 42.08)$$

Плотность

Плотность измеряли в соответствии с ISO 1183-187. Подготовку образца осуществляли путем прессования в формах в соответствии с ISO 1872-2:2007.

Анализ ДСК, температура плавления (Тпл.) и температура кристаллизации (Ткр.):

измеряют с помощью прибора TA Instrument Q2000 для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на образцах от 5 до 7 мг. ДСК проводят в соответствии с ISO 11357 / часть 3 /метод C2 в цикле нагрев / охлаждение / нагрев со скоростью сканирования 10°C/мин в температурном диапазоне от -30 до +225°C.

Температуру кристаллизации и теплоту кристаллизации (Нкр.) определяют на стадии охлаждения, в то время как температуру плавления и теплоту плавления (Нпл.) определяют на второй стадии нагрева.

Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS)

Фракцию, растворимую в ксилоле (XS), как определено и описано в изобретении, определяют в соответствии с ISO 16152 следующим образом: 2,0 г полимера растворяли в 250 мл п-ксилола при 135°C при перемешивании. Через 30 минут раствору давали остыть в течение 15 минут при температуре окружающей среды, а затем давали осадиться в течение 30 минут при температуре 25 +/- 0,5°C. Раствор фильтровали через фильтровальную бумагу в две колбы по 100 мл. Раствор из первого сосуда объемом 100 мл выпаривали в потоке азота, и остаток сушили под вакуумом при 90°C до достижения постоянной массы. Растворимая в ксилоле фракция (в процентах) может быть определена следующим образом:

$XS\% = (100 \cdot m \cdot V_0) / (m_0 \cdot v)$; где m_0 – исходное количество полимера (г); m – масса остатка (г); V_0 – исходный объем (мл); v – объем анализируемого образца (мл).

Показатель текучести расплава (ПТР)

Показатель текучести расплава (ПТР), или индекс расплава (ИР) измеряют в соответствии с ISO 1133. В тех случаях, когда могут использоваться различные нагрузки, нагрузку обычно указывают в виде нижнего индекса, например, ПТР₂, что означает нагрузку 2,16 кг. Температуру выбирают в соответствии с ISO 1133 для конкретного

полимера, например, 230°C для полипропилена. Таким образом, для полипропилена ПТР₂ измеряют при температуре 230°C и при нагрузке 2,16 кг.

Модуль упругости при изгибе

Модуль упругости при изгибе определяют в соответствии с ISO 178. Образцы для испытаний имеют размер 80 x 10 x 4,0 мм³ (длина x ширина x толщина), и их готовят путем литья под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2. Длина участка между опорами: 64 мм. Скорость при испытании: 2 мм/мин. Сила: 100 Н.

Ударная вязкость образца с надрезом (УВОН)

Ударную вязкость образца с надрезом (УВОН) по Шарпи измеряли в соответствии с ISO 179 1eA при 23°C, с использованием образцов пластин для испытаний, полученных литьем под давлением, размерами 80 x 10 x 4 мм³, приготовленных в соответствии с EN ISO 1873-2.

Испытание трубы давлением

Испытание давлением труб, произведенных из двух композиций по изобретению и одной сравнительной композиции, проводили в соответствии с ISO 1167-1 и -2. Трубы, имеющие диаметр 32 мм и толщину стенки 3 мм, изготавливали в соответствии с ISO 1167-2 на обычной линии экструзии трубы, а затем подвергали окружной (кольцевой) нагрузке 16 МПа при температуре 20°C в установке «вода-в-воде» в соответствии с ISO 1167-1. Регистрировали время в часах до разрушения, указание времени с добавлением «все еще работает» означает, что время разрушения еще не достигнуто на момент подачи данной патентной заявки.

Активность катализатора

Активность катализатора рассчитывали на основе следующей формулы:

$$\text{Активность катализатора (кг ПП/г кат}\cdot\text{ч)} = \frac{\text{количество полученного полимера (кг)}}{\text{загрузка кат-ра (г) время полимеризации (ч)}}$$

Производительность

Общую производительность рассчитывали как:

$$\text{Производительность катализатора (кг ПП/г)} = \frac{\text{количество полученного полимера (кг)}}{\text{время полимеризации (ч)}}$$

загрузка катализатора (г)

Как для активности катализатора, так и для производительности загрузка катализатора представлена либо в граммах предварительно полимеризованного катализатора, либо в граммах металлоцена, присутствующего в этом количестве предварительно полимеризованного катализатора.

Степень предварительной полимеризации (СПП): масса полимера/масса твердого катализатора перед стадией предварительной полимеризации

Состав катализаторов (до внепотоковой стадии предварительной полимеризации) определяли методом ИСП, как описано выше. Содержание металлоцена в предварительно полимеризованных катализаторах рассчитывали на основе данных ИСП следующим образом:

Уравнение 1

$$\frac{\text{Al}}{\text{Zr}} \text{ (мол./мол)} = \frac{\text{Al (масс.\%, ИСП)} / 26,98}{\text{Zr (масс.\%, ИСП)} / 91,22}$$

Уравнение 2

$$\text{Zr (мол.\%)} = \frac{100}{\text{Al/Zr (мол./мол)} + 1}$$

Уравнение 3

$$\text{МЦ (масс.\%, непрепол. кат-р)} = \frac{100 \times (\text{Zr, мол.\%} \times \text{Mw МЦ})}{\text{Zr, мол.\%,} \times \text{Mw МЦ} - (100 - \text{Zr, мол.\%}) \times \text{Mw MAO}}$$

Уравнение 4

$$\text{МЦ (масс.\%, препол. кат-р)} = \frac{\text{МЦ (масс.\%, непрепол. кат-р)}}{\text{СПП} + 1}$$

Размеры частиц

Распределение размеров частиц измеряли в соответствии с ISO 13320-1 с помощью анализатора размера частиц Coulter LS 200. Прибор способен измерять распределение размеров частиц в диапазоне от 0,4 до 2000 мкм. Способ представляет собой способ лазерной дифракции, где лазерный луч направляют на образец, проходящий через проточную кювету. В качестве образца жидкости использовали н-гептан.

Образец полимера сначала предварительно обрабатывали путем отсеивания частиц крупнее 2 мм. Просеянный образец смешивали с изопропанолом и помещали в ультразвуковое устройство для отделения частиц друг от друга. Затем предварительно обработанный образец помещали в блок для образца и анализировали. Результат рассчитывали с помощью компьютерной программы, предоставленной вместе с прибором.

Индекс распределения по размерам частиц, РРЧ (также называемый SPAN) определяют с помощью следующего уравнения (3), представленного ниже:

$$\text{Индекс РРЧ} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

где d_{50} ($DV50$) представляет собой средний медианный объемный диаметр частиц, d_{90} ($Dv90$) представляет собой наименьший диаметр частиц, такой что 90% частиц имеют меньший диаметр, чем d_{90} ; d_{10} ($Dv10$) представляет собой наименьший диаметр частиц, такой что 10% частиц имеют меньший диаметр, чем d_{10} .

В экспериментах использовали следующие показатели размера частиц и распределения размеров частиц:

$Dv90$ – объемное количество диаметра частиц при 90% кумулятивном размере,

$Dv10$ – объемное количество диаметра частиц при 10% кумулятивном размере,

$Dv50$ – объемное количество диаметра частиц при 50% кумулятивном размере (средний медианный объемный размер частиц),

$$\text{SPAN} = (Dv90 - Dv10)/Dv50.$$

Примеры

Представленные в примерах опыты выполнены в экспериментальном масштабе. Использовали установку петлевой реактор – газофазный реактор.

Примеры полимеризации представлены в таблице 1. Сравнительные примеры выполнены с катализатором Циглера-Натта, TEAL и донором D. Сначала в реакторе при атмосферном давлении 0,1 моль $MgCl_2 \times 3 EtOH$ суспендировали в инертных условиях в 250 мл декана. Раствор охлаждали до температуры $-15^\circ C$, и добавляли 300 мл холодного $TiCl_4$ при поддержании температуры на указанном уровне. Затем температуру суспензии медленно повышали до $20^\circ C$. При такой температуре в суспензию добавляли 0,02 моль диоктилфталата (ДОФ). После добавления фталата температуру повышали до $135^\circ C$ в течение 90 минут, и суспензию оставляли на 60 минут. Затем добавляли еще 300 мл $TiCl_4$,

и поддерживали температуру 135°C в течение 120 минут. После этого катализатор отфильтровывали от жидкости и промывали шесть раз по 300 мл гептана при 80°C. Затем твердый компонент катализатора отфильтровывали и высушивали. Катализатор и методика его приготовления описаны в целом, например, в патентных публикациях EP491566, EP591224 и EP586390.

Катализатор, используемый в рабочих примерах, готовили, как подробно описано в WO 2015/011135 A1 (металлоценовый комплекс MC1 с метилалюмоксаном (MAO) и боратом, с получением Катализатора 3 (Catalyst 3), описанного в WO 2015/011135 A1, при условии, что поверхностно-активное вещество представляет собой 2,3,3,3-тетрафтор-2-(1,1,2,2,3,3,3-гептафторпропокси)-1-пропанол. Металлоценовый комплекс (MC1 в WO 2015/011135 A1) готовили, как описано в WO 2013/007650 A1 (металлоцен E2 в WO 2013/007650 A1).

Во всех случаях в качестве сомономера использовали гексен, и гексен подавали в оба реактора, петлевой реактор и газофазный реактор, чтобы регулировать необходимое содержание гексена в конечном продукте.

В рабочем примере 3 в газофазный реактор также подавали этилен.

Пример	Сравнит. пример 1	Сравнит. пример 2	Рабочий пример 1	Рабочий пример 2	Рабочий пример 3
Тип продукта	PP-г (гексен)	PP-г (гексен)	PP-г (гексен)	PP-г (гексен)	PP-г (гексен)
Тип катализатора	ZNPP	ZNPP	SSC	SSC	SSC
Катализатор			WO 2015/011135 катализатор 3	WO 2015/011135 катализатор 3	WO 2015/011135 катализатор 3
	TEAL	TEAL			
Сокаталитическая система			борат/TEAL	борат/TEAL	борат/TEAL
Тип донора	D	D	Без донора	Без донора	Без донора
Реактор предвар. полимеризации					
Подача катализатора (г/ч)	1,72	1,69	3,72	3,85	3,55
Внешняя подача сокатализатора (г/т пропилена)	139	137	0	0	0
Подача донора (г/т пропилена)	28	27	0	0	0
Отношение Al/Ti (мол/мол)	199	201	-	-	-
Отношение Al/донор (мол/мол)	10	10	-	-	-

В1 температура (°С)	25,1	25	20	20	20
В1 давление (кПа)	5500	5500	4791	4765	4792
В1 время пребывания (ч)	0,21	0,21	0,2	0,22	0,2
В1 подача водорода (г/ч)	0,330	0,350	0,102	0,102	0,102
Петлевой реактор					
Температура (°С)	80	80	75	75	75
Давление (кПа)	5361	5368	4552	4527	4553
Подача пропилена (кг/ч)	136,4	136,5	164,9	164,5	164,9
Подача гексена (кг/ч)	4,00	4,10	1,10	1,10	1,09
Отношение H ₂ /C ₃ (мол/кмол)	0,060	0,070	0,020	0,020	0,020
Отношение C ₆ /C ₃ (мол/кмол)	14,6	15,1	3,3	3,3	3,3
Время пребывания (ч)	0,6	0,61	0,5	0,5	0,5
Производительность (кг/ч)	31	31,2	34,9	36,8	37,6
Доля полимера (масс.%)	48	50	45	42	42
Производительность катализатора (кг/г)	18	18	9,9	10,1	11,1
Тпл. (°С)	160,7	162,1	146,4	149,4	155,4
ПТР2 (г/10 мин)	0,040	0,06	0,39	0,58	0,51
Содержание C ₆ (%)	0,3	0,4	1,3	1,2	1,2
XS (%)	1,8	1,7	1,1	1,2	1,3
Средний размер частиц	0,95	0,85	1,2	1,2	1,2
Объемная плотность (кг/м ³)	330	321	463	466	472
Газофазный реактор					
Температура (°С)	85	85	80	80	80
Давление (кПа)	2023	2291	2400	2399	2400
Подача пропилена (кг/ч)	120	120	210	208	207
Подача водорода (г/ч)	34	17	0,7	0,3	0,5
Отношение H ₂ /C ₃ (мол/кмол)	10,6	6,9	0,53	0,38	0,63

Отношение концентраций С6/С3 (мол/кмол)	14,2	14,1	4,3	5,2	4,3
Отношение концентраций С2/С3 (мол/кмол)					55,0
Время пребывания (ч)	1,77	1,86	2,1	2,3	2,2
Производительность (кг/ч)	34	30	43	39	43
Доля полимера (масс.%)	52	50	55	58	58
Общее содержание летучих веществ (PP2)	600	550	75	72	80
Общая производительность катализатора (кг/г)	37,8	36,3	20,8	19,7	22,6
Объемная плотность (кг/м ³)	410	361	508	501	531
Средний размер частиц (мм) (PP2)	1,31	1,14	1,38	1,35	1,51
Содержание мелких частиц (масс.%) (PP2)	1,8	1,9	0,01	0,03	0,03
Конечный продукт					
Тпл. (°С)	154,5	156,2	139,6	137,9	139,4
Ткр. (°С)	117,9	116,5	103,0	102,4	97,9
ПТР ₂ (г/10 мин; 230°С; 2.16 кг)	0,29	0,31	0,31	0,29	0,32
XS (%)	1,3	1,3	0,79	0,58	1,98
Mw/Mn (ГПХ)	8,5	-	4,3	4,6	4,4
Общее содержание С6 (масс.%)	1,40	1,30	2,30	2,50	2,80
Общее содержание С2 (масс.%)					0,70
Модуль упругости при изгибе	1460	-	1013	969	825
Ударная прочность по Шарпи с надрезом (23°С)	2,9		7,2	7,6	6,2
Ударная прочность по Шарпи с надрезом (0°С)	1,5		2,4	2,1	1,9

Ударная прочность по Шарпи с надрезом (-20°C)	1,0		2,0	2,1	1,5
Труба					
Испытание ударной прочности трубы (0°C)			10	не опред.	не опред.
Испытание трубы давлением 20°C, 16 МПа	23 ч		7748 ч	не опред.	38 ч
Испытание трубы давлением 95°C, 4,5 МПа	650 ч		>9900 ч (все еще работает)	не опред.	>9400 ч (все еще работает)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция, имеющая
 - температуру плавления $T_{пл}$ от 135°C до 140°C (методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с ISO 11357 / часть 3),
 - показатель текучести расплава ПТР₂ от 0,05 до 0,50 г/10мин (2,16 кг, 230°C, ISO1133),
 - содержание растворимых в ксилоле веществ (XS) в соответствии с ISO16152 от 0,2 до 2,5 масс.%, и
 - молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , составляющее по меньшей мере 2,8 и менее 6,0, где M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой, причем обе определены методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99, причем полипропиленовая композиция содержит звенья, полученные из 1-гексена, в количестве от 1,80 масс.% до 5,0 масс.%.
2. Полипропиленовая композиция по п. 1, имеющая модуль упругости при изгибе по меньшей мере 800 МПа при измерении в соответствии с ISO 178 с использованием испытательных образцов, имеющих размер 80 x 10 x 4,0 мм³ (длина x ширина x толщина) и изготовленных путем литья под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2.
3. Полипропиленовая композиция по п. 1 или 2, имеющая модуль упругости при изгибе по меньшей мере 900 МПа при измерении в соответствии с ISO 178 с использованием испытательных образцов, имеющих размер 80 x 10 x 4,0 мм³ (длина x ширина x толщина) и изготовленных путем литья под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2, причем полипропиленовая композиция не содержит звеньев, полученных из этилена.
4. Полипропиленовая композиция по п. 1 или 2, где полипропиленовая композиция содержит звенья, полученные из этилена, в количестве от 0,1 до 1,0 масс.%.
5. Изделие, содержащее полипропиленовую композицию по любому из предшествующих пунктов.

6. Изделие по п.5, представляющее собой трубу, обладающую следующими характеристиками:

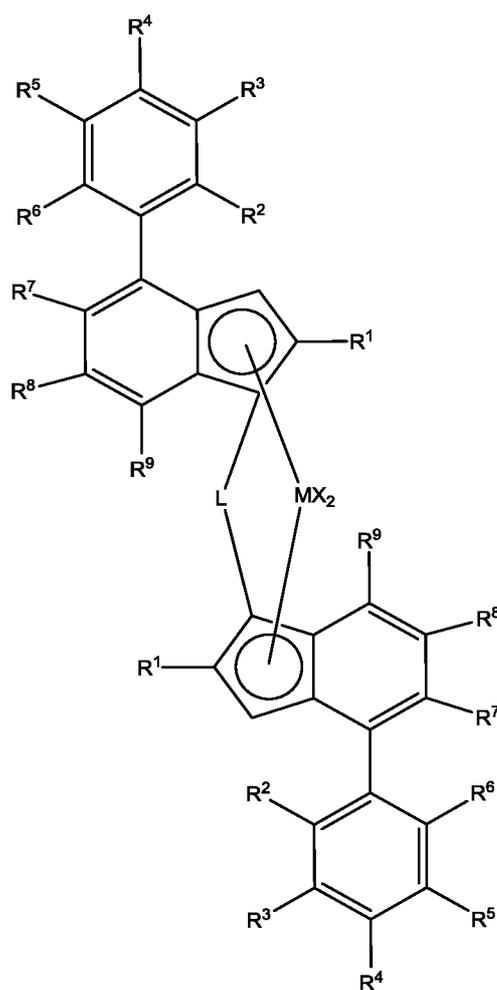
стабильность при испытании трубы давлением по меньшей мере 2000 ч (20°C, 16 МПа) по ISO 1167-1 и -2

и/или

стабильность при испытании трубы давлением по меньшей мере 2000 ч (95°C, 4,5 МПа) по ISO 1167-1 and -2.

7. Способ получения полипропиленовой композиции по любому из пп. 1-4 путем процесса последовательной полимеризации, включающий стадии

(а) введения потока пропилена и 1-гексена в первый реактор, так что отношение скорости подачи 1-гексена к скорости подачи пропилена составляет от 2,0 до 4,0 мол/кмоль; дополнительного введения в первый реактор потока каталитической системы, причем катализатор имеет следующую структуру



где

M представляет собой цирконий или гафний;

каждый X независимо представляет собой сигма-донорный лиганд;

L представляет собой мостик формулы $-(ER^{10})_y-$;

y составляет 1 или 2;

E представляет собой C или Si;

каждый R^{10} независимо представляет собой C_1 - C_{20} -гидрокарбильную группу, три(C_1 - C_{20} алкил)силильную группу, C_6 - C_{20} арильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_7 - C_{20} алкиларильную группу, или L представляет собой алкиленовую группу, такую как метилен или этилен;

каждый из R^1 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой группу CH_2-R^{11} , где R^{11} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_3 - C_8 циклоалкильную группу, C_6 - C_{10} арильную группу;

каждый из R^3 , R^4 and R^5 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу, при условии, что если всего имеется четыре или более группы R^3 , R^4 и R^5 , отличных от H, то один или более из R^3 , R^4 и R^5 отличается от трет-бутила;

каждый из R^7 and R^8 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H, группу CH_2-R^{12} , где R^{12} представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, SiR^{13}_3 , GeR^{13}_3 , OR^{13} , SR^{13} , NR^{13}_2 ,

где

R^{13} представляет собой линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу, C_7 - C_{20} алкиларильную группу, C_7 - C_{20} арилалкильную группу или C_6 - C_{20} арильную группу,

каждый из R^9 , независимо одинаковых или отличающихся друг от друга, представляет собой H или линейную или разветвленную C_1 - C_6 алкильную группу; и

все R^2 и R^6 представляют собой H;

в присутствии сокаталитической системы, включающей борсодержащий сокатализатор и алюмооксановый сокатализатор

для осуществления полимеризации пропилена и 1-гексена в присутствии каталитической системы в первом реакторе для получения первого промежуточного продукта;

(b) выведения потока продукта, содержащего первый промежуточный продукт, из первого реактора;

(с) перемещения первого промежуточного продукта (PP1) во второй реактор и дальнейшей полимеризации во втором реакторе первого промежуточного продукта (PP1) путем подачи дополнительного пропилена, 1-гексена и, возможно, этилена далее в присутствии водорода, так что

отношение концентрации водорода к концентрации пропилена находится в диапазоне от 0,1 до 0,8 мол/кмоль; а также

отношение концентрации 1-гексена к концентрации пропилена находится в диапазоне от 3,0 до 6,0 мол/кмоль, с получением при этом сырой полипропиленовой композиции (PP2),

(d) экструдирования указанной сырой полипропиленовой композиции (PP2) для получения полипропиленовой композиции.

8. Способ по п. 7, включающий подачу свежей каталитической системы только в первый реактор или только в реактор предварительной полимеризации, если таковой имеется.
9. Способ по п. 7 или 8, в котором первый промежуточный продукт (PP1) имеет
- температуру плавления $T_{пл}$ в диапазоне от 145 до 157°C (метод ДСК согласно ISO 11357 / часть 3, стабилизированный),
- и/или
- ПТР₂ (ISO 1133, 2,16 кг) от 0,30 до 0,80 г/10 мин,
- и/или
- звенья, полученные из 1-гексена, в количестве по меньшей мере 1,0 масс.%,
- и/или
- звенья, полученные из 1-гексена, в количестве менее 2,5 масс.%,
- и/или
- содержание XS, измеренное в соответствии с ISO16152, менее 2,0 масс. %,
- и/или
- содержание XS, измеренное в соответствии с ISO16152, более 0,5 масс. %.
10. Способ по любому из пп. 7-9, в котором первый реактор представляет собой петлевой реактор и/или второй реактор представляет собой газофазный реактор.

11. Способ по любому из пп. 7-10, в котором предварительная полимеризация предшествует первой стадии полимеризации, проходящей в первом реакторе.
12. Способ по любому из пп. 7-11, в котором полимеризацию осуществляют без внешнего донора.
13. Способ по любому из пп. 7-12, в котором полипропиленовая композиция (PP2), полученная непосредственно из второго реактора, имеет содержание мелких частиц менее 0,05 масс.%
и/или
общее содержание летучих веществ менее 90 частей на миллион (согласно VDA277).
14. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1-4, полученная способом по любому из пп. 7-12.