

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **020881**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.02.27

(21) Номер заявки
201270091

(22) Дата подачи заявки
2010.07.12

(51) Int. Cl. **C08F 210/16** (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

(54) ИЗДЕЛИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ БИМОДАЛЬНОЙ СМОЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 09165213.1; 10153585.4

(32) 2009.07.10; 2010.02.15

(33) EP

(43) 2012.05.30

(86) PCT/EP2010/059999

(87) WO 2011/004032 2011.01.13

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ТОТАЛ РЕСЕРЧ ЭНД
ТЕКНОЛОДЖИ ФЕЛЮИ (ВЕ)**

(72) Изобретатель:
**Стандар Ален, Люижк Ромен,
Славински Мартин, Вантомм
Орельен (ВЕ)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) EP-A1-1201711
EP-A1-1201713
EP-A1-0881237
WO-A1-0018814
EP-A1-1359192

(57) Данное изобретение относится к крышкам и пробкам, полученным литьем под давлением с бимодальной смолой полиэтилена высокой плотности (HDPE), которая содержит фракцию низкомолекулярного полиэтилена высокой плотности, в основном не включающую сомономер, и фракцию высокомолекулярного полиэтилена низкой плотности, имеющую молекулярно-массовое распределение по меньшей мере 3,5, предпочтительно больше чем 4,0, полученные в двух реакторах, соединенных последовательно, в присутствии содержащей металлоцен каталитической системы, где металлоцен содержит бисинденильный или бистетрагидрогенированный инденильный компонент.

B1

020881

020881

B1

Данное изобретение относится к изделию, полученному литьем под давлением бимодальной смолы полиэтилена высокой плотности (HDPE), и получения отлитых под давлением изделий, в частности к крышкам и пробкам. В частности, крышки и пробки данного изобретения могут использоваться для закрывания бутылок, таких как бутылки для газированных и негазированных напитков.

Крышки и пробки обычно получают из смол HDPE, полученных с каталитическими системами Циглера-Натта (ZN). Эти смолы характеризуются приемлемой стойкостью к растрескиванию под действием напряжения (ESCR), но остается место для улучшения. Например, мономодальные полиэтилены Циглера-Натта характеризуются только средними ESCR, технологическими свойствами и стабильностью размеров. В частности, органолептические свойства требуют большего улучшения. Такими смолами являются, например Hostalen® GD4755, введенная в коммерческое обращение LyondellBasell, или Eltex® B4020N1331, введенная в коммерческое обращение Ineos. По аналогии бимодальные полиэтилены Циглера-Натта обладают улучшенными ESCR и технологическими свойствами, но в ущерб стабильности размеров и органолептическим свойствам. Такими смолами являются, например, Hostalen® ACP6541A или Eltex® Superstress CAP602. Таким образом, остается потребность в поиске смол с улучшенными ESCR, технологическими свойствами, стабильностью размеров и органолептическими свойствами для использования в применениях литья под давлением, в частности для получения крышек и пробок.

Полученные из металлоценового HDPE смолы, характеризующиеся узким мономодальным индексом полидисперсности менее чем 3, тестированные для крышек и пробок, проявляют хорошие органолептические свойства и стабильность размеров (см. EP 1357136), но ограниченные механические свойства.

EP 1833908 раскрывает крышки и пробки, полученные литьем под давлением с катализированной металлоценом бимодальной смолой полиэтилена высокой плотности (HDPE), причем металлоцен соединен мостиком бисинденила или бистетрагидроинденила. Они характеризуются хорошими ESCR, органолептическими свойствами и стабильностью размеров. Однако и ESCR, и технологические свойства все еще могут быть улучшены. В частности, пригодность для химической переработки бимодального полиэтилена здесь сравнима с бимодальным полиэтиленом Циглера-Натта. Таким образом, существует потребность в поиске смолы с лучшей пригодностью для химической переработки, т. е. с повышенной производительностью, и/или пониженным потреблением энергии, и/или продленным сроком службы формы, и/или пониженной частотой проведения технического обслуживания формы. Улучшенная пригодность для химической переработки, однако, не должна осуществляться за счет ухудшения других свойств крышек и пробок. В частности, улучшенная пригодность для химической переработки необходима без снижения стойкости к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды и без ухудшения органолептических свойств, стабильности размеров, плотности прилегания и легкости открывания.

Таким образом, целью данного изобретения является получение смол, которые могут быть использованы для производства изделий, в частности, крышек и пробок, более быстро при помощи литья под давлением.

Также целью данного изобретения является получение смол, которые могут быть использованы для производства изделий, в частности, крышек и пробок, литьем под давлением с меньшим износом формы.

Следующей целью данного изобретения является увеличение продолжительности срока формы, используемой в литье под давлением изделий, в частности, крышек и пробок.

Целью данного изобретения является снижение частоты проведения технического обслуживания формы, используемой в литье под давлением изделий, в частности, крышек и пробок.

Также целью данного изобретения является получение отлитых под давлением изделий, в частности, крышек и пробок, с такой же или даже улучшенной стойкостью к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды.

Другой целью данного изобретения является обеспечение отлитых под давлением изделий, в частности, крышек и пробок, с такой же или даже улучшенной плотностью прилегания.

Следующей целью данного изобретения является получение отлитых под давлением изделий, в частности, крышек и пробок, с такой же или даже улучшенной стабильностью размеров.

Также целью данного изобретения является получение отлитых под давлением изделий, в частности, крышек и пробок, с такой же или даже улучшенной легкостью открывания.

Еще одной целью данного изобретения является получение отлитых под давлением изделий, в частности, крышек и пробок, с такими же или даже улучшенными органолептическими свойствами.

Одна или несколько вышеуказанных целей разрешаются данным изобретением.

Краткое описание данного изобретения

Соответственно, данное изобретение раскрывает изделие, полученное литьем под давлением бимодальной смолы полиэтилена высокой плотности (HDPE), в частности, крышки и пробки, включающей две полиэтиленовые фракции А и В, полученные в разных реакторах из двух реакторов, соединенных последовательно, в присутствии содержащей металлоцен каталитической системы, где металлоцен представляет собой мостиковый бисинденильный металлоцен и/или мостиковый бистетрагидрогенированный

инденильный металлоцен, полиэтиленовая фракция А в основном не содержит сомономер и обладает низкой молекулярной массой и высокой плотностью относительно полиэтиленовой фракции В, бимодальная смола HDPE обладает молекулярно-массовым распределением (MWD), определенным соотношением среднemasсовой молекулярной массы M_w к среднечисловой молекулярной массе M_n , по меньшей мере 3,5. Металлоцен выбран из формул (I) и (II) ниже.

Если фракция А получена в первом реакторе двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение индекса расплава MI_2 фракции А к MI_2 бимодальной смолы HDPE предпочтительно находится в диапазоне от 1,05 до 2000, предпочтительно от 1,1 до 1000, более предпочтительно от 1,2 до 500 и наиболее предпочтительно от 1,2 до 250.

Однако, если фракция В получена в первом реакторе двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение индекса расплава при высокой нагрузке HLM1 фракции В к MI_2 бимодальной смолы HDPE предпочтительно находится в диапазоне от 0,06 до 0,95, предпочтительно от 0,06 до 0,9, более предпочтительно от 0,06 до 0,85 и наиболее предпочтительно от 0,06 до 0,80.

Предпочтительно бимодальная смола HDPE в основном состоит из полиэтиленовых фракций А и В.

Предпочтительно металлоцен содержит мостиковый незамещенный бис(тетрагидроинденил), такой как этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дихлорид и этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дифторид.

Предпочтительно два реактора последовательно представляют собой два петлевых реактора, более предпочтительно два петлевых реактора в режиме полного заполнения жидкостью, т.е. двухпетлевой реактор в режиме полного заполнения жидкостью.

Предпочтительно полиэтиленовая фракция А получается в первом реакторе, а полиэтиленовая фракция В получается во втором реакторе. Предпочтительно полиэтиленовая фракция А не является дегазированной.

В альтернативном варианте осуществления указанная полиэтиленовая фракция В получается в первом реакторе, а указанная полиэтиленовая фракция А получается во втором реакторе, при этом полиэтиленовая фракция В является дегазированной так, что фракция А, полученная во втором реакторе, в основном не содержит сомономер.

Данное изобретение также охватывает способ получения бимодальной смолы HDPE, где этилен полимеризован в присутствии содержащей металлоцен каталитической системы, где металлоцен представляет собой мостиковый бисинденильный и/или мостиковый бис-тетрагидрогенированный инденильный металлоцен, для получения полиэтиленовых фракций А и В, полученных в разных реакторах двух реакторов, соединенных последовательно, при этом полиэтиленовая фракция А в основном не содержит сомономер и имеет низкую молекулярную массу и высокую плотность относительно полиэтиленовой фракции В, а полученная в результате бимодальная смола HDPE имеет молекулярно-массовое распределение по меньшей мере 3,5. Металлоцен выбран из формул (I) и (II) ниже.

Если фракция А получается в первом реакторе двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение MI_2 фракции А к MI_2 бимодальной смолы HDPE предпочтительно находится в диапазоне от 1,05 до 2000, предпочтительно от 1,1 до 1000, более предпочтительно от 1,2 до 500 и наиболее предпочтительно от 1,2 до 250.

Однако если фракция В получается в первом реакторе двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение HLM1 фракции В к MI_2 бимодальной смолы HDPE предпочтительно находится в диапазоне от 0,06 до 0,95, предпочтительно от 0,06 до 0,9, более предпочтительно от 0,06 до 0,85 и наиболее предпочтительно от 0,06 до 0,80.

Предпочтительно бимодальная смола HDPE в основном состоит из полиэтиленовых фракций А и В.

Предпочтительно металлоцен содержит мостиковый незамещенный бис(тетрагидроинденил), такой как этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дихлорид и этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дифторид.

Предпочтительно два реактора, соединенные последовательно, представляют собой два петлевых реактора, более предпочтительно два петлевых реактора в режиме полного заполнения жидкостью, т.е. двухпетлевой реактор в режиме полного заполнения жидкостью.

Предпочтительно полиэтиленовая фракция А получается в первом реакторе, а полиэтиленовая фракция В получается во втором реакторе. Предпочтительно полиэтиленовая фракция А не является дегазированной.

В альтернативном варианте осуществления указанная полиэтиленовая фракция В получается в первом реакторе, а указанная полиэтиленовая фракция А получается во втором реакторе, при этом полиэтиленовая фракция В является дегазированной так, что фракция А, полученная во втором реакторе, в основном не содержит сомономер.

Данное изобретение также охватывает отлитые под давлением изделия, в частности, крышки и пробки, полученные с бимодальной смолой HDPE по данному изобретению, а также способ литья под давлением для получения крышек и пробок с бимодальной смолой HDPE по данному изобретению. Предпочтительно крышка или пробка подходит для закрывания бутылок или контейнеров. Более предпочтительно крышка или пробка подходит для закрывания бутылок для газированных и негазированных

напитков. Еще более предпочтительно изделием является цельная крышка или пробка, включая резьбовую крышку.

В заключение, данное изобретение также охватывает применение бимодальной смолы HDPE по данному изобретению в литье под давлением для получения изделий, в частности, крышек и пробок, для уменьшения времени производственного цикла при литье под давлением, и/или продления срока службы формы, и/или снижения частоты проведения технического обслуживания формы по сравнению со смолой HDPE, имеющей меньший MWD и/или полученной с системами Циглера-Натта или другими содержащими металлоцен каталитическими системами.

Детальное описание изобретения

Выражение "бимодальный" относится к наличию в той же полиэтиленовой смоле двух совокупностей полиэтиленовых макромолекул, т. е. полиэтиленовых фракций А и В, причем каждая обладает различными свойствами (например, молекулярная масса или содержание сомономера).

Таким образом, бимодальная смола HDPE представляет собой смесь на уровне полимерных частиц, где различные фракции могут быть получены функционированием двух реакторов при различных условиях полимеризации.

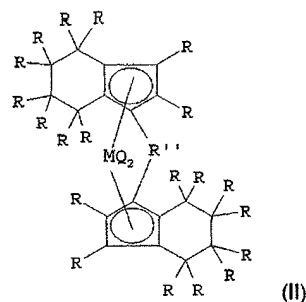
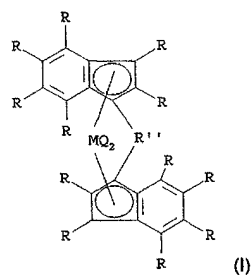
Предпочтительно бимодальная смола HDPE имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение.

Два реактора могут функционировать в режиме разделения сомономера/водорода "обратной" (также описанной в данном документе как "реверсная") конфигурации, где первая низкомолекулярная фракция А полиэтилена высокой плотности получается в первом реакторе, а вторая высокомолекулярная фракция В полиэтилена низкой плотности получается во втором реакторе. В этом случае первая полиэтиленовая фракция не должна быть дегазированной перед перенесением во второй реактор. Полиэтиленовая фракция А в основном не будет содержать сомономер. В отличие от "прямой" конфигурации, где первая высокомолекулярная фракция В полиэтилена низкой плотности получается в первом реакторе, а вторая низкомолекулярная фракция А полиэтилена высокой плотности получается во втором реакторе, в этом случае первая полиэтиленовая фракция В не должна быть дегазированной для удаления практически всего неполимеризованного сомономера, и, таким образом, указанная вторая фракция А практически не будет содержать сомономер.

В варианте осуществления, когда фракция А получается в первом реакторе двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение MI_2 фракции А к MI_2 бимодальной смолы HDPE (MI_2R) находится в диапазоне от 1,05 до 2000, предпочтительно от 1,1 до 1000, более предпочтительно от 1,2 до 500 и наиболее предпочтительно от 1,2 до 250.

Однако если фракция В получается в первом реакторе двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение HLM I фракции В к MI_2 бимодальной смолы HDPE находится в диапазоне от 0,06 до 0,95, предпочтительно от 0,06 до 0,9, более предпочтительно от 0,06 до 0,85 и наиболее предпочтительно от 0,06 до 0,80.

Бимодальная смола HDPE по данному изобретению получается в присутствии содержащей металлоцен каталитической системы. Металлоцен содержит мостиковый бис-индениловый или мостиковый бис-тетрагидрогенированный индениловый каталитический компонент. Металлоцен выбран из металлоцена следующей формулы (I) или (II):



где каждый R независимо выбран из водорода, метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила и

трет-бутила или XR'_{ν} , в котором X выбран из 14 группы Периодической таблицы (предпочтительно, углерода), кислорода или азота, и каждый R^1 выбран из водорода или углеводорода из 1-20 атомов углерода, $\nu+1$ является валентностью X; R'' является структуральным мостиком между двумя инденилами или тетрагидрогенированными инденилами для обеспечения стереожесткости, который содержит C_1 - C_4 алкиленовый радикал, диалкил германия, кремния или силоксана, или алкилфосфиновый или аминный радикал;

Q является углеводородным радикалом, включающим от 1 до 20 атомов углерода, или галогеном, предпочтительно Q представляет собой F, Cl или Br; и M является переходным металлом 4 группы Периодической таблицы или ванадием.

Каждый инденильный или тетрагидрогенированный инденильный компонент может быть замещен R таким же или отличным от другого в одном или нескольких положениях на циклопентадиенильном кольце или на циклогексенильном кольце. Каждый заместитель выбран независимо.

Если циклопентадиенильное кольцо замещено, его замещающие группы не должны быть настолько объемными, чтобы воздействовать на координирование олефинового мономера к металлу M. Какие-либо заместители XR'_{ν} на циклопентадиенильном кольце предпочтительно являются метилом. Более предпочтительно по меньшей мере одно и наиболее предпочтительно оба циклопентадиенильных кольца не замещены.

В особенно предпочтительном варианте осуществления металлоцен содержит мостиковый незамещенный бис-инденил и/или бис-тетрагидрогенированный инденил, т.е. все R являются водородами. Более предпочтительно металлоцен содержит мостиковый незамещенный бис-тетрагидрогенированный инденил. Наиболее предпочтительно металлоценом является этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дихлорид или этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дифторид.

Активная каталитическая система, применяемая для полимеризации этилена, содержит вышеописанный каталитический компонент и подходящее активирующее средство, обладающее ионизирующим действием.

Подходящие активирующие средства хорошо известны в данном уровне техники: они включают алумоксан алкилов алюминия или соединения на основе бора. Предпочтительно активирующее средство выбрано из алкилов алюминия, более предпочтительно из одного или нескольких из TIBAL, TEAL или TNOAL. Наиболее предпочтительно активирующим средством является TIBAL.

Необязательно каталитический компонент может поддерживаться на подложке. Предпочтительно подложкой является оксид кремния, модифицированный алюмосиликат или модифицированный оксид кремния, например MAO-модифицированный оксид кремния или подложка из фторированного диоксида кремния.

Полимеризацию полученного с металлоценом полиэтилена высокой плотности можно выполнить в фазе газа, раствора или взвеси. Полимеризация из взвеси предпочтительно используется для получения полиэтилена высокой плотности. Температура полимеризации находится в диапазоне от 20 до 125°C, предпочтительно от 55 до 105°C, более предпочтительно от 60 до 100°C и наиболее предпочтительно от 65 до 98°C, а давление находится в диапазоне от 0,1 до 10 МПа, предпочтительно от 1 до 6 МПа, более предпочтительно от 2 до 4,5 МПа, в течение времени в диапазоне от 10 мин до 6 ч, предпочтительно от 1 до 3 ч, наиболее предпочтительно от 1 до 2,5 ч.

Двухпетлевой реактор предпочтительно применяют для проведения полимеризации. Более предпочтительно два реактора, соединенных последовательно, предпочтительно представляют собой двухпетлевой реактор в режиме полного заполнения жидкостью, где каждая петля функционирует при разных условиях, для получения бимодальной смолы HDPE. Двухпетлевой реактор может функционировать в обратной конфигурации, где полиэтиленовую фракцию A получают в первой петле реактора, а полиэтиленовую фракцию B получают во второй петле реактора. В этой конфигурации полиэтиленовая фракция A не должна быть дегазированной перед перемещением во второй реактор, поскольку она уже практически не содержит сомономер. Двухпетлевой реактор может также функционировать в прямой конфигурации, где полиэтиленовая фракция B получается в первой петле реактора, а полиэтиленовая фракция A получается во второй петле реактора. В этой конфигурации первая полиэтиленовая фракция B должна быть дегазирована перед перемещением во второй реактор так, чтобы фракция A, полученная во второй петле реакторов, практически не содержит сомономер.

Полиэтиленовая фракция A при получении в первом реакторе предпочтительно имеет MI2 от 10 до 1000 дг/мин, предпочтительно от 50 до 600 дг/мин и наиболее предпочтительно от 100 до 300 дг/мин. Плотность этой фракции A предпочтительно составляет от 0,960 до 0,980 г/см³, предпочтительно от 0,965 до 0,975 г/см³ и наиболее предпочтительно от 0,970 до 0,975 г/см³. Пропорция этой фракции находится в диапазоне, предпочтительно от 40 до 65 вес.%, более предпочтительно от 45 до 65 вес.%, еще более предпочтительно от 45 до 55 вес.% и наиболее предпочтительно от 45 до 53 вес.% общего веса бимодальной смолы HDPE. Предпочтительно бимодальная смола HDPE в основном состоит из фракций A и B.

Полиэтиленовая фракция B, если получена в первом реакторе, предпочтительно, имеет HLMI от 3 до 20 дг/мин, предпочтительно от 5 до 15 дг/мин и наиболее предпочтительно от 5 до 10 дг/мин. Плот-

ность этой фракции В предпочтительно составляет от 0,925 до 0,940 г/см³, предпочтительно от 0,930 до 0,940 г/см³ и наиболее предпочтительно от 0,930 до 0,935 г/см³. Пропорция этой фракции находится в диапазоне предпочтительно от 35 до 60 вес.%, более предпочтительно от 35 до 55 вес.%, еще более предпочтительно от 45 до 55 вес.% и наиболее предпочтительно от 47 до 55 вес.% общего веса бимодальной смолы HDPE. Предпочтительно бимодальная смола HDPE в основном состоит из фракций А и В.

Затем первая полиэтиленовая фракция, А или В, из первого реактора перемещается во второй реактор, где вторая полиэтиленовая фракция, В или А, соответственно, получается в присутствии первой фракции, таким образом, образуя химически смешанную бимодальную смолу HDPE.

Бимодальная смола HDPE предпочтительно имеет плотность от 0,940 до 0,965 г/см³, более предпочтительно от 0,948 до 0,957 г/см³, еще более предпочтительно от 0,950 до 0,955 г/см³ и наиболее предпочтительно от 0,951 до 0,954 г/см³. Бимодальная смола HDPE предпочтительно имеет индекс расплава MI2 от 0,5 до 50 дг/мин, предпочтительно от 0,5 до 10 дг/мин, более предпочтительно от 0,5 до 8 дг/мин, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 дг/мин, еще более предпочтительно от 0,5 до 2,4 дг/мин и наиболее предпочтительно от 0,5 до 2,2 дг/мин. Бимодальная смола HDPE имеет молекулярно-массовое распределение (MWD), которое представляет собой соотношение среднемассовой молекулярной массы Mw к среднечисловой молекулярной массе Mn, по меньшей мере 3,5, более предпочтительно больше чем 4,0, еще более предпочтительно больше чем 4,1, наиболее предпочтительно больше чем 4,2. MWD бимодальной смолы HDPE может составлять до 6,0.

Плотность измеряется по способу стандартного теста ASTM 1505 при температуре 23°C на пеллетах бимодальной смолы HDPE. Индексы текучести расплава MI2 и HLM1 измерены по способу стандартного теста ASTM D 1238 при температуре 190°C и соответственно при нагрузках 2,16 и 21,6 кг на пеллетах бимодальной смолы HDPE. Молекулярно-массовое распределение (MWD) представляет собой соотношение среднемассовой молекулярной массы Mw к среднечисловой молекулярной массе Mn, т.е. Mw/Mn. Молекулярные массы определяются при помощи гелепроникающей хроматографии (GPC) на пеллетах бимодальной смолы HDPE.

Бимодальная смола HDPE по данному изобретению обладает конкретными реологическими свойствами. Бимодальная смола HDPE данного изобретения имеет реологическую горизонтальную энергию активации более чем 45 кДж/моль при частоте 1 с⁻¹ и реологическую горизонтальную энергию активации менее чем 45 кДж/моль при частоте 100 с⁻¹. Более предпочтительно бимодальная смола HDPE имеет реологическую горизонтальную энергию активации более чем 50 кДж/моль при частоте 1 с⁻¹ и реологическую горизонтальную энергию активации менее чем 40 кДж/моль при частоте 100 с⁻¹. Это можно увидеть на Фигуре 1. Реологическая энергия активации горизонтального течения измеряется на вискозиметре Rheometrics® ARES при 170, 190 и 210°C путем индуцирования деформации сдвига в линейном вязкоупругом режиме (при 10% деформации) и снятия показаний комплексной вязкости при различных скоростях сдвига.

Изделия, в частности, крышки и пробки, данного изобретения получают литьем под давлением смолы по данному изобретению. В данном изобретении может быть использована любая машина для литья под давлением, известная в данном уровне техники, такая как, например, ENGEL 125T. Могут применяться все типы формы. Крышки и пробки по данному изобретению особенно подходят для закрытия бутылок, в частности, бутылок для газированных и негазированных напитков. Преимущественно, смола по данному изобретению особенно подходит для цельных крышек и пробок, включая резьбовые крышки.

Цикл литья под давлением может быть разделен на три стадии: заполнение, уплотнение-удерживание и охлаждение. Во время заполнения расплав полимера продавливается в пустую холодную полость; как только полость заполняется, избыточный материал уплотняется внутри полости и удерживается под высоким давлением для компенсации увеличения плотности во время охлаждения. Стадия охлаждения начинается тогда, когда литник полости закрывается отвердеванием полимера; во время стадии охлаждения происходит дальнейшее снижение температуры и кристаллизация полимера. Типичными температурами стадии заполнения являются от 160 до 280°C, предпочтительно от 220 до 260°C.

Наблюдается, что со смолой по данному изобретению пиковое давление литья под давлением снижается по сравнению с другими материалами, обработанными при тех же условиях (т.е. по сравнению с Циглер-Матт-катализируемым мономобальным и бимодальным полиэтиленом и катализируемым металлоценом бимодальным полиэтиленом, полученным из "прямой" конфигурации реактора без промежуточного дегазирования, включая и то, когда металлоцен имеет мостиковый бисинденильный или бистетрагидроинденильный компонент, имеющим такие же или подобные индексы плавления и плотности и/или имеющим MWD менее чем 3,5). Это снижение давления само по себе вызывает меньшее изнашивание формы, следовательно, продлевается срок ее службы, и/или снижается частота проведения ее технического обслуживания.

Альтернативно, пиковое давление литья под давлением может поддерживаться более высоким, вместо обеспечения снижения температуры обработки полимера, следовательно, уменьшается необходимое время охлаждения (что приводит к уменьшению времени цикла), и, таким образом, понижается полное потребление энергии цикла литья под давлением.

Изделия, и в частности крышки и пробки, по данному изобретению также характеризуются улучшенным ESCR по сравнению с мономодальным Циглера-Натта-катализированным полиэтиленом и бимодальным металлоцен-катализированным полиэтиленом, где высокомолекулярная с низкой плотностью фракция изготавливается в первом реакторе, не являющаяся дегазированной, включая то, когда металлоцен имеет мостиковый бисинденильный или бистетрагидроинденильный компонент, имеет такие же или подобные индексы плавления и плотности и/или MWD менее чем 3,5.

Кроме того, смолы по данному изобретению показывают удивительно низкое содержание летучих органических соединений без необходимости аэрации, что позволяет избежать дополнительной стадии обработки и уменьшает энергию, необходимую для получения. Преимущественные органолептические свойства позволяют применение смолы для изготовления крышек и пробок, в частности для закрывания бутылок, например, бутылок для газированных и негазированных напитков. Это является преимуществом над смолами, изготовленными с катализаторами Циглера-Натта, которым обычно требуется этап глубокой аэрации для удаления летучих органических соединений.

Бимодальная смола HDPE по данному изобретению может содержать добавки, в частности добавки, подходящие для литья под давлением, такие как, в качестве примера, технологические добавки, средства, улучшающие разъем формы, средства, препятствующие скольжению, первичные и вторичные антиоксиданты, светостабилизаторы, анти-УФ-средства, поглотители кислоты, ингибиторы горения, наполнители, наноккомпозиты, смазывающие вещества, антистатические добавки, зародышеобразователи/осветляющие средства, антибактериальные средства, пластификаторы, красители/пигменты/окрашивающие вещества и их смеси. Иллюстративные пигменты или красители включают диоксид титана, сажу, оксиды кобальта-алюминия, такие как кобальт голубой, и оксиды хрома, такие как зеленый оксид хрома. Также подходящими являются пигменты, такие как ультрамариновый синий, фталоцианиновый синий и красный оксид железа. Конкретные примеры добавок включают смазывающие вещества и средства, улучшающие разъем формы, такие как стеарат кальция, стеарат цинка, SHT, антиоксиданты, такие как Irgafos 168™, Irganox 1010™ и Irganox 1076™, средства, препятствующие скольжению, такие как эрукамид, светостабилизаторы, такие как tinuvin 622™ и tinuvin 326™, и зародышеобразователи, такие как Milliken HPN20E™.

Обзор добавок, которые могут быть использованы в отлитых под давлением изделиях данного изобретения, может быть найден в *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5^e издание, 2001, Hanser Publishers.

Перечень фигур

Чертеж представляет реологическую горизонтальную энергию активации против частоты при сравнении различных полиэтиленов известного уровня техники с полиэтиленом ER-1, ER-2 и ER-3 по данному изобретению.

Примеры

В табл. 3а и 3б показаны примеры различных сравнительных полиэтиленов А-1, А-2, В-1, С-1 и С-2 и соответствующие им свойства по сравнению с бимодальными смолами HDPE ER-1, ER-2 и ER-3 по данному изобретению, полученными с металлоцен этилен-бис(тетрагидроинденил)цирконием дихлоридом с использованием "обратной" конфигурации двухпетлевого реактора.

Следует отметить, что С-2 выполняется с использованием "прямой" конфигурации двухпетлевого реактора, но без дегазирования первой полиэтиленовой фракции. Таким образом, вторая фракция (фракция высокой плотности с более низкой средней молекулярной массой) содержит существенное количество сомономера, выходящего из первого реактора.

Условия полимеризации для ER-1, ER-2 и ER-3 представлены в табл. 1 ниже.

Таблица 1

	Параметр		ER-1	ER-2	ER-3
Первый реактор	Температура	°C	95,0	95,0	95,0
	Давление	бар	40	40	40
	Разбавитель		изобутан	изобутан	изобутан
	Твердые вещества	Вес. %	31,0	31,0	31,0
	Соотношение подачи C6/C2	кг/Т	0	0	0
	Распределение	Вес. %	49	48,5	48,4
	M12	дл/минута	145	293	295
	Плотность	г/см ³	972,0	974,0	974,0
Второй реактор	Температура	°C	90	90	90
	Давление	бар	40	40	40
	Разбавитель		изобутан	изобутан	изобутан
	Твердые вещества	Вес. %	32,0	32,5	32,5
	Соотношение подачи C6/C2	кг/Т	50	61	61
	Концентрация C6/C2	Массовое соотношение	0,19	0,24	0,24
	M12 (бимодальной смолы HDPE)	дл/минута	2,0	2,1	1,7
	Плотность (бимодальной смолы HDPE)	г/см ³	952,2	952,3	952,6

Измерения различных свойств смол проводили согласно следующей методике.

TP VOC: Пеллеты смолы нагревали до 150°C и летучие органические соединения адсорбировали на ловушке Tenax при -40°C. Флеш-десорбцию ловушки проводили при 230°C и соединения определяли с применением газовой хроматографии - пламенно-ионизационного детектора (GC-FID).

Тест на вкус: 5 г пеллет смолы помещали в 1 литр воды на 8 дней при 55°C. Полученную в результате воду разбавляли стандартной водой при 0, 33, 50 и 66 вес.% и давали пробовать группе экспертов. При ощущении разницы во вкусе по сравнению со стандартной водой устанавливали оценку согласно таблице ниже.

Таблица 2

% тестовой воды	оценка
100	0
66	0,5
50	1
33	2

Обработка А литьем под давлением: смолу получали литьем под давлением на литьевой машине Netstal Synergy 1000, оснащенной формой с одной полостью. Конструктивное исполнение крышки предназначалось для газированных безалкогольных напитков и соответствовало горлышку PCO1810. Маточную смесь не добавляли к бимодальной смоле HPDE.

Обработка В литьем под давлением: смолу получали литьем под давлением на литьевой машине Netstal Synergy 4200K, оснащенной формой с ~96 полостями. Конструктивное исполнение крышки предназначалось для газированных безалкогольных напитков и соответствовало горлышку PCO1810. 0,8 вес.% маточной смеси, содержащей красный пигмент, добавляли к бимодальной смоле HPDE.

Легкость открывания: группу экспертов попросили оценить легкость открывания бутылок с соответствующими крышками с применением оценок от 1 до 5, оценка 5 представляла самое легкое открывание.

Все другие измерения стандартов и методики показаны в табл. 3а и табл. 3б.

Таблица 3а

Маркировка смолы	-	A-1	B-1	A-2	C-1	C-2	ER-1	ER-2	ER-3	
Катализатор	-	ZN	ZN	ZN	Met THI	Met THI	Met THI	Met THI	Met THI	
Конфигурация	-	Мономодальная	мономодальная	бимодальная	мономодальная	бимодальная	бимодальная	бимодальная	бимодальная	
Конфигурация двухпетлевого реактора						прямая (без дегазирования)	обратная	обратная	обратная	
Плотность смолы (ASTM D1238)	кг/м ³	954,3	955,1	954,4	949,4	951,8	952,2	952,3	952,6	
MI2 смолы (ASTM D1238)	дл/мин	2,1	2,2	0,8	1,9	2,0	2,0	2,1	1,7	
Плотность первой фракции PE (ASTM 1505)	кг/м ³	сведений нет	сведений нет	сведений нет	сведений нет	942,1	972,0	974,0	974,0	
MI 2 первой фракции PE (ASTM D1238)	дл/мин	сведений нет	сведений нет	сведений нет	сведений нет	0,43	145	293	295	
Молекулярная масса (GPC)	Mn	кДа	17	16	13	24	22	17	15	
	Mw	кДа	108	106	135	65	71	73	70	
	Mz	кДа	651	650	675	125	155	192	182	
	Mw/ Mn	-	6,3	6,5	10,2	2,7	3,2	4,4	4,6	
	Mz/Mw	-	6,0	6,2	5,0	1,9	2,2	2,6	2,6	
Испытание на растяжение (ISO 527 образец 1B)	Модуль упругости на растяжение (стандартное отклонение)	МПа	сведений нет	1060 (19)	1101 (19)	966 (14)	987 (18)	1017 (12)	957 (12)	964 (8)
	Напряжение на выходе (стандартное отклонение)	МПа	сведений нет	26,1 (0,2)	25,8 (0,3)	24,7 (0,2)	25,0 (0,1)	25,4 (0,1)	24,7 (0,2)	24,6 (0,1)
Органолептические свойства	Тест на вкус (см. описание)	-	1,7	1,2	1,6	0,5	0,8	1,2	1,2	1,1
	VOC миграция (EPA 524,2 rev 4.0)	-	сведений нет	Все компоненты ниже 0,1 PPb	сведений нет	сведений нет	сведений нет	сведений нет	сведений нет	сведений нет
	TP VOC (см. описание)	ppm	329	284	794	112	101	173	177	221

Таблица 3b

Маркировка смолы		-	A-1	B-1	A-2	C-1	C-2	ER-1	ER-2	ER-3
Катализатор		-	ZN	ZN	ZN	Met THI	Met THI	Met THI	Met THI	Met THI
Конфигурация		-	мономодальная	мономодальная	бимодальная	мономодальная	бимодальная	бимодальная	бимодальная	бимодальная
Конфигурация двухпетлевого реактора							прямая (без дегазирования)	обратная	обратная	обратная
Растрескивание под напряжением (ASTM D1693 23°C, 100% Igepal)	Bell ESCR F0	час	358	259	>1500	24	162	>1500	>1500	>1500
	Bell ESCR F50	час	379	285	nb	42	163	nb	nb	nb
Растрескивание под напряжением (ISO 16770, образец D, 23°C, 11,44 МПа, 2%)	FNCT	час (стандартное отклонение)	8 (1)	4 (1)	44 (10)	2 (1)	5 (1)	27 (3)	36 (9)	65 (9)
Обработка А (см. описание)	Давление нагнетания	бар	1019	сведений нет	сведений нет	сведений нет	831	755	сведений нет	811
	Температура плавления	°C	220	сведений нет	сведений нет	сведений нет	220	220	сведений нет	220
	Время цикла	секунды	6,19	сведений нет	сведений нет	сведений нет	6,16	6,14	сведений нет	6,38
	Размеры	-	ОК	сведений нет	сведений нет	сведений нет	ОК	ОК	сведений нет	ОК
Обработка В (см. описание)	Давление нагнетания	бар	сведений нет	1707	сведений нет	сведений нет	сведений нет	1483	сведений нет	сведений нет
	Температура плавления	°C	сведений нет	234	сведений нет	сведений нет	сведений нет	235	сведений нет	сведений нет
	Цикл обработки	s	сведений нет	4,23	сведений нет	сведений нет	сведений нет	4,24	сведений нет	сведений нет
	Размеры	-	сведений нет	ОК	сведений нет	сведений нет	сведений нет	ОК	сведений нет	сведений нет
Легкость открывания			2	2	3	3	3	4	4	4

Обсуждение результатов табл. 3а и 3б

ER-1 и ER-3 по данному изобретению по сравнению с C-1 показывали пониженное давление литья, таким образом, обеспечивая пониженный износ формы, т. е. повышенный срок службы и/или пониженную частоту проведения технического обслуживания формы. ER-2 также показывает пониженное давление литья по сравнению с C-2.

Альтернативно, может поддерживаться более высокое давление литья, которое позволяет снизить температуру обработки. Это приведет к снижению времени цикла за счет более быстрого охлаждения. Сниженная температура обработки также понижает потребление энергии.

ER-1, ER-2 и ER-3 также показывают улучшенное сопротивление растрескиванию при напряжении по отношению к A-1, B-1, C-1 и C-2. ER-1, ER-2 и ER-3 показывают такое же сопротивление растрескиванию при напряжении, что и A-2.

A-2 обладает хорошим сопротивлением растрескиванию при напряжении. Однако его органолептические свойства неудовлетворительные. С другой стороны, все из ER-1, ER-2 и ER-3 обладают отличной перерабатываемостью и органолептическими свойствами.

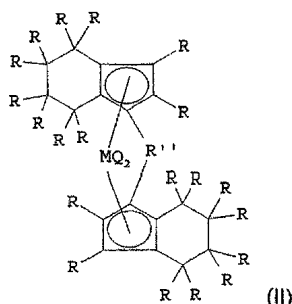
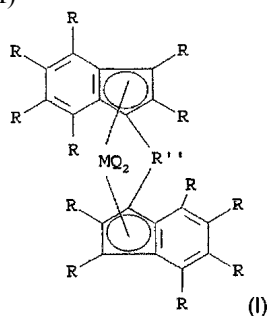
Таким образом, бимодальные смолы HDPE по данному изобретению легко обрабатываются и имеют улучшенное ESCR без ухудшения органолептических свойств.

Также определяли стабильность размеров крышек и плотность посадки крышек на бутылках и легкость открывания бутылок с этими крышками (полученных обработкой процедуры В литьем под давлением). Все крышки по данному изобретению обладали лучшей стабильностью размеров и проявляли улучшенную плотность посадки, чем в сравнительных примерах. Бутылки с крышками по данному изобретению также было легче открывать, чем в сравнительных примерах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Изделие, полученное литьем под давлением бимодальной смолы полиэтилена высокой плотности (HDPE), имеющей молекулярно-массовое распределение (MWD), определенное соотношением средне-массовой молекулярной массы (M_w) к среднечисловой молекулярной массе (M_n), по меньшей мере 3,5, включающей две полиэтиленовые фракции А и В, причем фракция А в основном не содержит сомономер и имеет более низкую среднечисловую молекулярную массу и более высокую плотность, чем фракция В, каждая фракция может быть получена в двух разных реакторах, соединенных последовательно, в при-

сутствии содержащей металлоцен каталитической системы, где металлоцен выбран по меньшей мере из одного металлоцена формулы (I) или (II)



где каждый R независимо выбран из водорода, метила, этила, н-пропила, изопропила, н-бутила и трет-бутила или XR'_v , в котором X выбран из углерода, кремния, германия, кислорода или азота, каждый R' выбран из водорода или углеводорода с 1-20 атомами углерода, $v+1$ является валентностью X;

R'' является структуральным мостиком между двумя инденилами или тетрагидрогенированными инденилами для обеспечения стереожесткости, который содержит C_1 - C_4 алкиленовый радикал, диалкил германия, кремния или силоксана, или алкилфосфиновый, или аминовый радикал;

Q представляет собой углеводородный радикал с 1-20 атомами углерода или галоген; а

M является переходным металлом 4 группы Периодической таблицы или ванадием;

где, в случае если фракция A получена в первом реакторе из двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение MI_2 фракции A к MI_2 бимодальной смолы HDPE находится в диапазоне от 1,05 до 2000;

где, в случае если фракция B получена в первом реакторе из двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение индекса расплава при высокой нагрузке (HLMI) фракции B к MI_2 бимодальной смолы HDPE находится в диапазоне от 0,06 до 0,95;

где изделие представляет собой крышку или пробку.

2. Изделие по п.1, где металлоцен содержит мостиковый незамещенный бис(тетрагидроинденил).

3. Изделие по п.2, где металлоцен выбран из этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дихлорида и этилен-бис(тетрагидроинденил)циркония дифторида.

4. Изделие по любому из предыдущих пунктов, где два реактора, соединенных последовательно, представляют собой двухпетлевой реактор.

5. Изделие по любому из предыдущих пунктов, где бимодальная смола HDPE имеет индекс расплава MI_2 , измеренный по ASTM D 1238 при температуре 190°C и при загрузке 2,16 кг, от 0,5 до 50 дг/мин, и плотность, измеренную по ASTM 1505 при температуре 23°C , от 0,940 до 0,965 г/см³.

6. Изделие по п.1, где полиэтиленовая фракция A получена из первого реактора, а полиэтиленовая фракция B получена из второго реактора, где полиэтиленовая фракция A имеет индекс расплава MI_2 , измеренный по ASTM D 1238 при температуре 190°C и при загрузке 2,16 кг, от 10 до 1000 дг/мин, и плотность, измеренную по ASTM 1505 при температуре 23°C , от 0,960 до 0,980 г/см³.

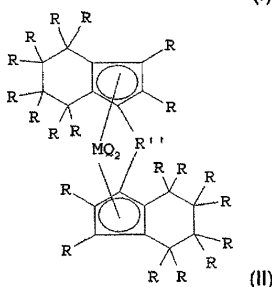
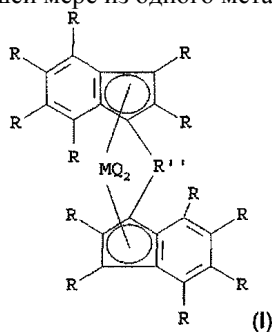
7. Изделие по любому из предыдущих пунктов, где реологическая энергия активации горизонтального течения бимодальной смолы HDPE при частоте 1 c^{-1} составляет более 45 кДж/моль, а при частоте 100 c^{-1} составляет менее 45 кДж/моль.

8. Изделие по п.7, где реологическая энергия активации горизонтального течения бимодальной смолы HDPE при частоте 1 c^{-1} составляет более 50 кДж/моль, а при частоте 100 c^{-1} составляет менее 40 кДж/моль.

9. Изделие по любому из предыдущих пунктов, где бимодальная смола HDPE имеет стойкость к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды (ESCR) по Беллу F0, измеренную согласно ASTM D1693 при 23°C и 100% Игепала, по меньшей мере 1500 ч и концентрацию летучего органического соединения не более чем 250 млн^{-1} , измеренную при помощи

нагревания образца смолы до 150°C,
 поглощения таким образом высвобожденных летучих органических соединений из образца абсорбционной ловушкой типа Tenax при -40°C,
 с последующей флеш-десорбцией ловушки при 230°C, и
 обнаружения и определения количества десорбированных летучих органических соединений с применением газовой хроматографии - пламенно-ионизационного детектора.

10. Способ получения изделия из бимодальной смолы полиэтилена высокой плотности (HDPE), имеющей молекулярно-массовое распределение (MWD), определенное соотношением среднечисловой молекулярной массы M_w к среднечисловой молекулярной массе M_n по меньшей мере 3,5, включающей две полиэтиленовые фракции А и В, полученные в двух разных реакторах, соединенных последовательно, в присутствии содержащей металлоцен каталитической системы, включающий этапы, на которых получают полиэтиленовую фракцию А, в основном не содержащую сомономер и имеющую более низкую среднечисловую молекулярную массу и более высокую плотность, чем полиэтиленовая фракция В, в одном из двух реакторов, получают полиэтиленовую фракцию В в другом из двух реакторов, где металлоцен выбирают по меньшей мере из одного металлоцена формулы (I) или (II)



где каждый R независимо выбран из водорода, метила, этила, n-пропила, изопропила, n-бутила и трет-бутила или XR'_v , в котором X выбран из углерода, кремния, германия, кислорода или азота, каждый R' независимо выбран из водорода или углеводорода с 1-20 атомами углерода, v+1 является валентностью X;

R'' является структуральным мостиком между двумя инденилами или тетрагидрогенированными инденилами для обеспечения стереожесткости, который содержит C_1 - C_4 алкиленовый радикал, диалкил германия, кремния или силоксана, или алкилфосфиновый или аминовый радикал;

Q представляет собой углеводородный радикал с 1-20 атомами углерода или галоген и

M является переходным металлом 4 группы Периодической таблицы или ванадием;

где, в случае если фракция А получена в первом реакторе из двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение MI_2 фракции А к MI_2 бимодальной смолы HDPE находится в диапазоне от 1,05 до 2000;

где, в случае если фракция В получена в первом реакторе из двух реакторов, соединенных последовательно, соотношение индекса расплава при высокой нагрузке (HLM_I) фракции В к MI_2 смолы бимодального HDPE находится в диапазоне от 0,06 до 0,95;

где изделие представляет собой крышку или пробку, изготовленную литьем под давлением.

11. Способ по п.10, где полиэтиленовую фракцию А получают в первом реакторе, а полиэтиленовую фракцию В получают во втором реакторе из двух реакторов, соединенных последовательно.

12. Способ по п.10, где полиэтиленовую фракцию В получают из первого реактора, а полиэтиленовую фракцию А получают из второго реактора, при этом полиэтиленовая фракция В является дегазированной так, что фракция А, полученная во втором реакторе, в основном не содержит сомономер.

