

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035198**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.05.14**

(51) Int. Cl. **C08L 23/12** (2006.01)  
**C08L 23/16** (2006.01)  
**G02B 6/44** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201800066**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.07.07**

---

(54) **ТРУБКА, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ИЗ КОМПОЗИЦИИ ГЕТЕРОФАЗНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

---

(31) **15175780.4**

(56) EP-A1-2154194  
WO-A1-03046074

(32) **2015.07.08**

(33) **EP**

(43) **2018.07.31**

(86) **PCT/EP2016/066087**

(87) **WO 2017/005837 2017.01.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**БОРЕАЛИС АГ (АТ)**

(72) Изобретатель:  
**Ватсон Анн (GB), Фаджардо Билл,  
Горманос Тед (US), Гахлеитнер  
Маркус, Ванг Джингбо, Браун  
Херманн (АТ), Бергфорс Фредрик (SE)**

(74) Представитель:  
**Шилан К.А. (RU)**

(57) Изобретение относится к трубкам, содержащим композицию гетерофазного полипропилена, содержащую гетерофазный сополимер полипропилена с антиоксидантом, содержащим стерически затрудненный фенол. Гетерофазный сополимер полипропилена имеет относительное содержание кристаллического полипропилена более 20 мас.%. Относительное количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) в гетерофазном сополимере полипропилена, составляет по меньшей мере 10 мас.%, и относительное содержание изолированных последовательностей этилена (I(E)) в XCS отвечает уравнению

$$I(E) < 78 - 1.97 \times C + 0,015 \times (C)^2 \quad (I)$$

где C - содержание сомономера [мас.%] во фракции XCS, и содержание I(E) определяют по формуле

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{BEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100$$

где I(E) - относительное содержание изолированных последовательностей этилена по отношению к блочным в %.

**B1****035198****035198 B1**



правлениях относительно направления подачи потока.

Несмотря на то что в области композиций гетерофазного полипропилена было сделано множество разработок, до настоящего времени не удалось найти хорошо сбалансированную композицию полимера относительно хорошего баланса между жесткостью и ударной прочностью в комбинации с низкой усадкой.

Используемый в описании и в формуле изобретения термин "трубки" включает в объем понятия любой элемент, который имеет или которому может быть придана трубчатая форма, в частности, в структуре кабеля. Примеры таких трубчатых элементов включают буферные трубки, имеющие по меньшей мере один элемент передачи, или полимерную оболочку, расположенную вокруг внутренних частей телекоммуникационного кабеля, например одна или более буферная трубка. Указанная полимерная оболочка предпочтительно имеет форму трубки (например, экструдированной вокруг указанной внутренней части).

#### Краткое описание

Настоящее изобретение относится к экструдированным трубкам, содержащим композицию гетерофазного полипропилена, содержащую:

(a) гетерофазный сополимер полипропилена,

(b) антиоксидант, содержащий стерически затрудненный фенол,

где гетерофазный сополимер полипропилена отвечает следующим признакам:

(i) относительное количество кристаллического РР в гетерофазном сополимере полипропилена составляет более 20 мас.%,

(ii) относительное количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в указанном гетерофазном сополимере полипропилена составляет по меньшей мере 10 мас.%,

(iii) относительное содержание изолированных последовательностей этилена (I(E)) в XCS отвечает уравнению

$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0,015x(C)^2 \quad (I)$$

где C - содержание сомономера [мас.%] во фракции XCS,

I(E) содержание определяют по формуле

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

где I(E) - относительное содержание изолированных последовательностей этилена по отношению к блочным в %;

fPEP - молярная фракция последовательностей пропилен/этилен/пропилен (PEP) в образце;

fPEE - молярная фракция последовательностей пропилен/этилен/этилен (PEE) и последовательностей этилен/этилен/пропилен (EEP) в образце;

fEEE - молярная фракция последовательностей этилен/этилен/этилен (EEE) в образце, где концентрации всех последовательностей основываются на статистическом анализе триад, полученном при использовании данных <sup>13</sup>C-ЯМР.

Содержание I(E), которое может быть обозначено как нормализованный показатель PEP (nPEP), отвечающий уравнению

$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0,015x(C)^2$$

где C - содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена [мас.%] во фракции XCS.

Такой тип композиции подходит для экструзии трубок, таких как буферные трубки, с хорошим балансом жесткости и ударной прочности и низкой усадкой.

Композиции по настоящему изобретению основываются на гетерофазных сополимерах, демонстрирующих улучшенный баланс сопротивление удару/усадка и с хорошим временем окислительной индукции (OIT) при использовании композиции гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению. Другие признаки, такие как ударная прочность с надрезом при температуре -20°C, также дополнительно улучшены.

Композиция гетерофазного полипропилена подходит для экструзии полых компонентов, таких как трубки с хорошим балансом жесткости/ударной прочности и низкой усадкой.

Стерически затрудненный фенол означает, что фенол стерически затруднен заместителями, например трет-бутильными группами во 2- и 6-позициях. Дополнительно, это описано в справочнике; Stabilization of Polymeric Materials, Hans Zweifel, Springer, 1977, см., главу 2.1.2.1, с. 43-47.

Типичные примеры компонентов стерически затрудненных фенолов, подходящих в качестве антиоксидантов для настоящего изобретения, включают

пентаэритритил-тетраakis-(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (CAS no. 6683-19-8),

октадецил 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (CAS no. 2082-79-3),

1,3,5-трис-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)изоцианурат (CAS no. 27676-62-6).

Количество антиоксиданта, содержащего стерически затрудненный фенол, предпочтительно составляет от 0,1 до 2,0 мас.% композиции гетерофазного полипропилена, предпочтительно от 0,2 до 1,0 мас.%.

### Детальное описание

Гетерофазный сополимер полипропилена может иметь общее содержание сомономера, определенное как сумма содержания этилена и  $\alpha$ -олефинов с 4-10 атомов углерода в пределах от 7 до 26 мас.%, предпочтительно от 7 до 20 мас.%, более предпочтительно от 8 до 15 мас.%, еще более предпочтительно от 8 до 12 мас.%. Предпочтительно общее содержание этилена составляет в пределах от 7 до 26 мас.%, предпочтительно от 7 до 20 мас.%, более предпочтительно от 8 до 15 мас.%, еще более предпочтительно от 8 до 12 мас.%.  
Относительное количество кристаллического РР в гетерофазном сополимере полипропилена предпочтительно составляет выше 25 мас.%, более предпочтительно выше 30 мас.%. Дополнительно, количество кристаллического РР в гетерофазном сополимере полипропилена предпочтительно составляет менее чем 45 мас.%, более предпочтительно менее чем 40 мас.%.  
В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер полипропилена имеет содержание этилена во фракции XCS от 32 до 70 мас.%, предпочтительно от 33 до 60 мас.% и более предпочтительно от 35 до 50 мас.%.  
В подходящем варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер полипропилена характеризуется характеристической вязкостью во фракции XCS в пределах от 1,5 до 7,0 дл/г, предпочтительно от 2,0 до 5,0 дл/г, более предпочтительно от 2,5 до 5,0 дл/г.  
В другом варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер полипропилена содержит:

(iii) 90-70 мас.% фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI), с содержанием этилена в пределах от 1,0 до 10,0 мас.% и с относительным содержанием изолированных последовательностей этилена (I(E)) менее чем 20%;

(iv) 30-10 мас.% фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), с содержанием этилена в пределах от 30 до 60 мас.% и относительным содержанием изолированных последовательностей этилена (I(E)) менее 45%.

В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер полипропилена имеет следующие признаки:

(v) содержит кристаллический полипропилен с температурой плавления ( $T_m$ ) от 160 до 170°C по данным анализа DSC согласно ISO 11357;

(vi) необязательно содержит кристаллический полиэтилен с температурой плавления от 105 до 130°C по данным анализа DSC согласно ISO 11357.

Еще более предпочтительно гетерофазный сополимер полипропилена имеет определяемое содержание кристаллического полиэтилена, который отвечает уравнению  $Hm-PE/Hm-PP < 5$ . Это означает, что фракция PE в гетерофазном сополимере полипропилена имеет кристаллическую фракцию. Ее измеряют, как Hm-PE, и предпочтительно она составляет менее чем 2,0 кДж/мг, предпочтительно менее чем 1,0 кДж/мг, более предпочтительно 0,8 кДж/мг.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения количество гетерофазного сополимера полипропилена составляет от 50 до 99 мас.% композиции гетерофазного полипропилена, предпочтительно от 75 до 98 мас.%.  
В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция гетерофазного полипропилена имеет  $MFR_2$  от 1,0 до 10 г/10 мин, измеренную при температуре 230°C, предпочтительно от 2,0 до 6,0 г/10 мин.  $MFR_2$  для применения должна быть сбалансирована. Низкая  $MFR_2$  улучшает механические свойства, снижая при этом производительность экструдера. Эти два свойства необходимо сбалансировать относительно друг друга.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция гетерофазного полипропилена содержит от 0,1 до 3,0 мас.% армирующего наполнителя, предпочтительно талька. Количество талька не должно быть слишком большим. Количество талька следует выбирать таким образом, чтобы не оказывать какого-либо очевидного дополнительного нуклеирующего эффекта для наблюдения. Это можно более или менее без изменений в Tc-PP. Изменение в Tc-PP в композиции гетерофазного полипропилена с тальком или без талька должно составлять менее чем 5,0°C, предпочтительно менее чем 3,0°C. Тальк имеет неожиданный эффект улучшения ОИТ при 210°C, дополнительно, оказывает эффект уменьшения усадки. В одном варианте осуществления настоящего изобретения в композицию гетерофазного полипропилена не добавляют никакого нуклеирующего агента.

Армирующий наполнитель повышает термомеханические свойства полимера, в частности жесткость и термоустойчивость, с получением в результате, например, более высокой температуры тепловой деформации.

Композиция гетерофазного полипропилена может дополнительно содержать от 0,1 до 10 мас.% дополнительных добавок и/или наполнителей, предпочтительно от 0,2 до 2,0 мас.%.  
В качестве необязательных добавок композиция полимера по настоящему изобретению предпочтительно содержит традиционные добавки для применения в трубках, таких как буферные трубки, включая без ограничения антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, абсорбенты, осветлители, блескообразователи, по-

глутителы кислот, технологические агенты, наряду с добавками, понижающими трение, предпочтительно одну или более добавку выбирают по меньшей мере из группы антиоксидантов, УФ-стабилизаторов, осветлителей, блескообразователей, поглотителей кислот, технологических агентов и добавок, понижающих трение. Добавки могут быть использованы в традиционных количествах.

В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция гетерофазного полипропилена содержит дополнительный антиоксидант, содержащий по меньшей мере одну или более аминную группу. Этот дополнительный антиоксидант предпочтительно представляет УФ-добавку, такую как стабилизаторы и/или абсорбенты. Предпочтительно дополнительная добавка включает аминную группу, например, такую как

поли((6-((1,1,3,3-тетраметилбутил)амино)-1,3,5-триазин-2,4-диил)(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино)-1,6-гександиол ((2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино)) (CAS no. 71878-19-8),  
 2-гидрокси-4-н-октокси-бензофенон (CAS no. 1843-05-6),  
 2,4-ди-трет-бутилфенил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзоат (CAS no. 4221-80-1),  
 н-гексадецил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзоат (CAS no. 67845-93-6),  
 поли[2-гидрокси-4-(акрилоилоксиэтокси)бензофенон] (CAS no. 29963-76-6),  
 2-(3',5'-ди-трет-бутил-2'-гидроксифенил)-5-хлоробензотриазол (CAS no. 3864-99-1),  
 2-(3',4'-бутил-5'-метил-2'-гидроксифенил)-5-хлоробензотриазол (CAS no. 3896-11-5),  
 2-(3',5'-ди-1,1-диметилпропил-2'-гидроксифенил)бензотриазол (CAS no. 25973-55-1),  
 2-(2'-гидрокси-5'4-октилфенил)бензотриазол (CAS no. 3147-75-9),  
 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол (CAS no. 2440-22-4),  
 2,2'-метилен-бис-(6-(2Н-бензотриазол-2-ил)-4-1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол (CAS no. 103597-45-1),  
 2-(2-гидрокси-3,5-ди-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -диметилбензил)фенил)-2Н-бензотриазол (CAS no. 70321-86-7),  
 2-(4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2-ил)-5-((гексил)окси)фенол (CAS no. 147315-50-2),  
 2-(2'-гидрокси-3',5'-ди-трет-бутилфенил)бензотриазол (CAS no. 3846-71-7),  
 2-этил, 2'-этоксикаланилид (CAS no. 23949-66-8),  
 2-[4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин-2-ил]-5-(октилокси)фенол (CAS no. 2725-22-6),  
 пентаэритрит тетраакис-(2-циано-3,3-дифенилакрилат) (CAS no. 178671-58-4),  
 бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат (CAS no. 52829-07-9),  
 бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себакат (CAS no. 41556-26-7),  
 пропандиовая кислота, ((4-метоксифенил)-метилен), сложный эфир бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидила) (CAS no. 147783-69-5),  
 N,N-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-N,N'-гексаметилен-бис-(формамид) (CAS no. 124172-53-8),  
 полимер диметил сукцината с 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидин этанолом (CAS no. 65447-77-0),  
 бис-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил) себакат (CAS no. 129757-67-1) и  
 бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)(3,5-бис-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил метил)бутилпропандиоат (CAS no. 63843-89-0).

Наиболее предпочтительно дополнительный антиоксидант содержит по меньшей мере одну аминную группу, содержащую группу третичного амина.

В еще более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция гетерофазного полипропилена содержит деактиватор металла и/или УФ-стабилизатор/абсорбент, наиболее подходит комбинация деактиватора металла и УФ-стабилизатора/абсорбента.

Одним вариантом осуществления настоящего изобретения являются экструдированные трубки, предпочтительно буферные трубки. Предпочтительно буферные трубки представляют используемые для оптоволоконного кабеля. Указанный оптоволоконный кабель содержит по меньшей мере одну буферную трубку, предпочтительно несколько буферных трубок.

Получение гетерофазного сополимера полипропилена.

Гетерофазный сополимер полипропилена получают при использовании многостадийного способа, включающего по меньшей мере три реактора, соединенных в серию, где матрицу из гомополимера пропилен (А) получают на первой стадии, а на последующей стадии получают сополимер пропилен (В) в присутствии матрицы (А).

Еще одной возможностью получения гетерофазного сополимера полипропилена по настоящему изобретению является смешивание гетерофазного сополимера полипропилена, полученного при использовании многостадийного способа, включающего по меньшей мере три реактора, соединенных в серию, где матрицу из гомополимера пропилен (А) получают на первой стадии, сополимер пропилен (В) на последующей стадии в присутствии матрицы (А), с определенными дополнительными количествами матрицы из гомополимера полипропилена (А) для достижения целевых свойств во фракции ХС.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения матрицу из гомополимера пропилен (А) получают в одном суспензионном реакторе и последующем газофазном реакторе и после этого сополимер пропилен (В) получают по меньшей мере в одном дополнительном газофазном реакторе.

Соответственно, композиция гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению, как правило, может быть получена в каскаде по меньшей мере из трех реакторов с необязательным четвертым реактором, где первый реактор представляет реактор жидкофазной блочной полимеризации предпочтительно циркуляционного типа и все последующие реакторы представляют газофазные реакторы предпочтительно с псевдооживленным слоем.

Предпочтительно компоненты, полученные в первых двух реакторах, представляют кристаллизуемые гомополимеры пропилена (получение матрицы), при этом компонент, полученный в третьем реакторе, представляет главным образом аморфный сополимер с более высоким количеством сомономера. Необязательно дополнительный компонент может быть получен в четвертом реакторе, который также представляет главным образом либо аморфный сополимер, либо кристаллический гомо- или сополимер этилена.

В случае, когда гетерофазные сополимеры полипропилена получают в третьем или четвертом реакторах полимеризации (R1), (R2), (R3) и необязательном (R4), матрицу (A) композиции полипропилена, т.е. гомополимера полипропилена, получают в реакторе полимеризации (R1), таком как суспензионный реактор (SR1), например, в циркуляционном реакторе (LR1), и реакторе полимеризации (R2), таком как газофазный реактор (GPR-1), при этом главным образом аморфный сополимер (B) получают в реакторе полимеризации (R3), например в газофазном реакторе (GPR-2) и в необязательном реакторе полимеризации (R4), например в необязательном газофазном реакторе (GPR-3).

Предпочтительно:

(a) в первом реакторе пропилен полимеризуют с получением первой фракции гомополимера пропилена,

(b) перемещают указанную первую фракцию гомополимера пропилена во второй реактор,

(c) полимеризуют в указанном втором реакторе в присутствии первой фракции гомополимера пропилена дополнительный пропилен с получением второй фракции гомополимера пропилена, указанную первую фракцию гомополимера пропилена и указанную вторую фракцию гомополимера пропилена с получением матрицы (A),

(d) перемещают указанную матрицу (A) в третий реактор,

(e) полимеризуют в указанном третьем реакторе в присутствии матрицы (A) пропилен и этилен и/или C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-олефин с получением главным образом аморфного сополимера пропилена (B), указанная матрица (A) и указанный главным образом аморфный сополимер пропилена (B) образуют гетерофазный сополимер полипропилена.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используют третий газофазный реактор, таким образом, способ дополнительно включает стадии:

(f) перемещение композиции, полученной на стадии (e), в четвертый реактор;

(g) полимеризация в указанном четвертом реакторе в присутствии гетерофазного сополимера полипропилена с получением в четвертом реакторе фракции пропилена и этилена и/или C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-олефина с получением дополнительного главным образом аморфного сополимера пропилена (B), указанный дополнительный главный образом аморфный сополимер пропилена (B) вместе с гетерофазным сополимером полипропилена стадии (e) образует конечный гетерофазный сополимер полипропилена.

Используя, как указано выше, циркуляционный реактор и по меньшей мере один газофазный реактор в серийной конфигурации и работая при различных условиях, может быть получена мультимодальная (например, бимодальная) матрица из гомополимера пропилена (A).

Первый реактор, предпочтительно представляющий суспензионный реактор, представляет любой реактор непрерывного действия, или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. Используемый в описании термин "полимеризация в массе" означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60 мас.% мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор предпочтительно представляет циркуляционный реактор (для полимеризации в массе).

Второй реактор, третий реактор и необязательный четвертый реактор предпочтительно представляют газофазные реакторы. Такие газофазные реакторы могут представлять любой реактор с механическим перемешиванием или реактор с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазный реактор включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/с. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем, предпочтительно с механическим перемешиванием.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор представляет суспензионный реактор, такой как циркуляционный реактор, при этом второй реактор и третий реактор представляют газофазные реакторы. Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют, например, по меньшей мере три, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно суспензионный реактор, такой как циркуляционный реактор, первый газофазный реактор и второй газофазный реактор, соединенные в серию. В случае необходимости перед суспензионным реактором располагают реактор предварительной полимеризации.

Предпочтительный многостадийный способ представляет суспензионно-газофазный способ, такой как технология, разработанная Borealis и известная как технология BORSTAR®. В отношении этого аспекта приведены ссылки на EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 и WO 00/68315. Все введены здесь ссылкой в полном объеме.

Дополнительный подходящий суспензионно-газофазный способ представляет способ Spheripol® Basell.

Предпочтительно в указанном выше способе получения гетерофазного сополимера полипропилена по настоящему изобретению условия для первого реактора, т.е. суспензионного реактора, такого как циркуляционный реактор, могут быть следующими:

температура составляет в пределах от 50 до 110°C, предпочтительно составляет от 60 до 100°C, от 62 до 85°C,

давление составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 40 до 70 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Затем реакционную смесь из первого реактора перемещают во второй реактор, т.е. газофазный реактор, при этом условия предпочтительно следующие:

температура составляет в пределах от 50 до 130°C, предпочтительно от 60 до 100°C, более предпочтительно от 75 до 95°C,

давление составляет в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 35 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Условия в третьем реакторе и четвертом реакторе аналогичны таковым во втором реакторе.

Время выдержки в трех реакторных зонах может варьировать.

В одном варианте осуществления способа получения гетерофазного сополимера полипропилена по настоящему изобретению время выдержки в реакторе полимеризации в массе, таком как циркуляционный реактор, составляет, например, от 0,1 до 3,5 ч, например от 0,15 до 3,0 ч, а время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 0,2 до 6,0 ч, такое как от 0,5 до 5,0 ч.

Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в первом реакторе, т.е. суспензионном реакторе, таком как циркуляционный реактор, и/или конденсацией в газофазных реакторах.

Предпочтительно способ также включает предварительную полимеризацию при использовании каталитической системы, как более детально описано ниже, включающей прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и необязательно сокатализатор.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза главным образом включает пропилен с небольшим количеством других реагентов и необязательно инертные компоненты, растворенные в нем.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 0 до 60°C, предпочтительно от 10 до 50°C и более предпочтительно от 20 до 45°C.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Следовательно, давление составляет от 20 до 100 бар, например от 30 до 70 бар.

Предпочтительно все катализирующие компоненты вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако, если твердый каталитический компонент (i) и сокатализатор (ii) подают отдельно, возможно введение только части сокатализатора на стадии предварительной полимеризации, а остальную часть вводят на последующих стадиях полимеризации. Также в таких случаях необходимо вводить такое количество сокатализатора на стадии предварительной полимеризации, которое достаточно для прохождения реакции полимеризации.

Также на стадии предварительной полимеризации можно добавлять другие компоненты. Следовательно, для контроля молярной массы на стадии предварительной полимеризации может быть добавлен водород при использовании способа, известного из предшествующего уровня техники. Дополнительно, для предотвращения адгезии частиц друг с другом или стенками реактора могут быть добавлены антистатические добавки.

Точный контроль условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Соответственно, гетерофазный сополимер полипропилена по настоящему изобретению получен при использовании указанного выше многостадийного процесса полимеризации в присутствии каталитической системы.

Как указано выше, в конкретном указанном выше способе получения гетерофазного сополимера полипропилена должен быть использован специфический катализатор Циглера-Натта.

Соответственно, далее будет подробно описан катализатор Циглера-Натта.

Используемый в настоящем изобретении катализатор представляет твердый катализатор Циглера-Натта, который содержит соединение переходного металла группы 4-6 IUPAC, такого как титан, соединение металла группы 2, такого как магний, и внутренний донор не является сложным эфиром фталевой кислоты, наиболее предпочтительно не является сложным диэфиром фталевой двухосновной карбоновой кислоты, как более детально описано ниже. Следовательно, катализатор, используемый в настоящем изобретении, полностью свободен от нежелательных фталевых соединений. Следовательно, катализатор полностью свободен от нежелательных фталевых соединений. Дополнительно, твердый катализатор свободен от любого внешнего материала подложки, такого как кремний или  $MgCl_2$ , поскольку катализатор является самонесущим.

Дополнительно, катализатор Циглера-Натта (ZN-C) может быть определен способом его получения.

Соответственно, катализатор Циглера-Натта (ZN-C) предпочтительно получен способом, включающим следующие стадии:

а)

a1) обеспечение раствора, по меньшей мере, алкокси соединения ( $Ax$ ) металла группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и спирта (A), содержащего дополнительно к гидроксильной группе по меньшей мере одну группу сложного эфира необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

a2) раствор, по меньшей мере, алкокси соединения металла группы 2 ( $Ax'$ ), представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и спиртовой смеси из спирта (A) и одноатомного спирта (B) с формулой  $RON$ , необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

a3) обеспечение раствора из смеси алкокси соединения ( $Ax$ ) группы 2 и алкокси соединения металла (Bx) группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и одноатомного спирта (B), необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

a4) обеспечение раствора из смеси алкоксида группы 2 с формулой  $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$  или из смеси алкоксидов группы 2 с формулой  $M(OR_1)_nX_{2-n}$  и  $M(OR_2)_mX_{2-m}$ , где M представляет металл группы 2, X представляет галоген,  $R_1$  и  $R_2$  представляют отличающиеся алкильные группы с  $C_2$ - $C_{16}$  атомами углерода и  $0 < n < 2$ ,  $0 < m < 2$  и  $n+m+(2-n-m)=2$  при условии, что оба, n, и m,  $\neq 0$ ,  $0 < n' < 2$  и  $0 < m' < 2$ ; и

b) добавление к указанному раствору со стадии (a) по меньшей мере одного соединения (TC) переходного металла групп 4-6; и

c) получение твердого каталитического компонента в виде частиц и добавление внутреннего донора электронов, предпочтительно не фталевого внутреннего донора, на любой стадии перед стадией (c).

Внутренний донор или его предшественник предпочтительно добавляют в раствор стадии (a).

Согласно процедуре указанный выше катализатор Циглера-Натта может быть получен при использовании способа осаждения или способа отверждения эмульсии (двухфазная система жидкость/жидкость) - в зависимости от физических условий, в частности температуры, используемой на стадиях (b) и (c).

В обоих способах (осаждение или отверждение эмульсии) получают химически идентичный катализатор.

В способе осаждения проводят комбинирование раствора стадии a), по меньшей мере одного соединения переходного металла (TC) стадии (b) и всю реакционную смесь выдерживают при температуре по меньшей мере  $50^\circ C$ , более предпочтительно при температуре от  $55$  до  $110^\circ C$ , более предпочтительно от  $70$  до  $100^\circ C$  для обеспечения полного осаждения каталитического компонента в форме твердых частиц (стадия c).

В способе отверждения эмульсии на стадии (b) в раствор стадии (a), как правило, добавляют по меньшей мере одно соединение переходного металла (TC) при более низкой температуре, такой как от  $-10$  до менее  $50^\circ C$ , предпочтительно от  $-5$  до  $30^\circ C$ . Во время перемешивания эмульсии температуру, как правило, поддерживают от  $-10$  до менее  $40^\circ C$ , предпочтительно от  $-5$  до  $30^\circ C$ . Капли диспергированной фазы эмульсии образуют активную каталитическую композицию. Стадию отверждения (стадия c) капель соответствующим образом проводят нагреванием эмульсии до температуры от  $70$  до  $150^\circ C$ , предпочтительно от  $80$  до  $110^\circ C$ .

В настоящем изобретении предпочтительно используют катализатор, полученный способом отверждения эмульсии.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения на стадии (a) используют раствор a2) или a3), т.е. раствор ( $Ax'$ ) или раствор из смеси ( $Ax$ ) и ( $Bx$ ).

Предпочтительно металлом группы 2 (MC) является магний.

Алкокси соединения магния ( $Ax$ ), ( $Ax'$ ) и ( $Bx$ ) могут быть получены *in situ* на первой стадии процесса получения катализатора, стадии (a), реактивованием соединения магния с указанным выше спиртом(ами), или указанные алкокси соединения магния могут представлять отдельно полученные алкокси соединения магния, или они могут быть даже коммерчески доступными как готовые алкокси соединения магния и использованы в качестве процесса получения катализатора по настоящему изобретению.

Иллюстрирующие примеры таких предпочтительных спиртов (А) представляют моноэфиры двухатомных спиртов (моноэфиры гликоля). Предпочтительные спирты (А) представляют  $C_2$ - $C_4$  моноэфиры гликоля, где эфирные группы содержат от 2 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода. Предпочтительные примеры представляют 2-(2-этилгексилокси)этанол, 2-бутилокси этанол, 2-гексилокси этанол и 1,3-пропилен-гликоль-монобутил простой эфир, 3-бутоксид-2-пропанол, с 2-(2-этилгексилокси)этанол и 1,3-пропилен-гликоль-монобутил простым эфиром, по существу предпочтительным является 3-бутоксид-2-пропанол.

Иллюстрирующие одноатомные спирты (В) представляют таковые с формулой  $RON$ , где R представляет прямолинейный или разветвленный  $C_6$ - $C_{10}$  алкильный остаток. Наиболее предпочтительным одноатомным спиртом является 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно используют смесь алкокси соединения  $Mg$  (Ах) и (Вх) или смесь спиртов (А) и (В) соответственно и используют в молярном соотношении Вх:Ах или В:А от 8:1 до 2:1, более предпочтительно от 5:1 до 3:1.

Алкокси соединения магния может представлять продукт реакции указанного выше спирта(ов), и соединение магния выбирают из соединений диалкилов магния, алкоксидов алкильных соединений магния, диалкоксидов магния и галогенидов алкоксисоединений магния и галогенидов алкилмагния. Алкильные группы могут представлять идентичные или отличающиеся группы  $C_1$ - $C_{20}$ -алкила, предпочтительно  $C_2$ - $C_{10}$ -алкила. Типичные используемые алкоксиды алкильных соединений магния представляют бутоксид этил-магния, пентоксид бутил-магния, бутоксид октил-магния и октоксид октил-магния. Предпочтительно используют диалкил магния. Наиболее предпочтительно диалкил магния представляет бутил-октил магния или бутил-этил магния.

Также возможно, чтобы соединение магния прореагировало дополнительно к спирту (А) и спирту (В) также с многоатомным спиртом (С) с формулой  $R'(OH)_m$  с получением указанных алкоксидных соединений магния. Предпочтительные многоатомные спирты, если их используют, представляют спирты, где  $R''$  представляет прямоцепочечный, циклический или разветвленный  $C_2$ - $C_{10}$  углеводородный остаток, и  $m$  представляет целое число от 2 до 6.

Следовательно, алкоксисоединения магния стадии а) выбраны из группы, состоящей из диалкоксидных соединений магния, диарилкоксильных соединений магния, галогенидов алкилоксильных соединений магния, галогенидов арилкоксильных соединений магния, алкоксидов алкильных соединений магния, алкоксидов арильных соединений магния и арилкоксидов алкильных соединений магния. Дополнительно может быть использована смесь дигалогенида магния и диалкоксида магния.

Растворители, используемые для получения катализатора по настоящему изобретению, могут быть выбраны из ароматических и алифатических прямоцепочечных, разветвленных и циклических углеводородов с 5-20 атомами углерода, предпочтительно с 5-12 атомами углерода или их смесей. Подходящие растворители включают бензол, толуол, кумол, ксилол, пентан, гексан, октан и нонан. По существу предпочтительными являются гексаны и пентаны.

Соединение  $Mg$  (МС), как правило, составляет от 10 до 50 мас.% раствора указанного выше растворителя. Типичные коммерчески доступные МС растворы составляют 20-40 мас.% растворы в толуоле или гептанах.

Реакция получения комплекса соединения магния (МС) может быть проведена при температуре от 40 до 70°C. Наиболее подходящую температуру выбирают в зависимости от используемого соединения  $Mg$  и спирта(ов).

Соединение переходного металла группы 4-6 предпочтительно представляет соединение титана, наиболее предпочтителен галогенид титана, такой как  $TiCl_4$ .

Внутренний донор (ID), используемый в осаждении катализатора, используемого в настоящем изобретении, предпочтительно выбирают из сложных (ди)эфиров нефталевых карбоновых (ди)кислот, 1,3-диэфиров, производных и их смесей. По существу предпочтительными донорами являются сложные диэфиры мононенасыщенных дикарбоновых кислот, в частности сложными эфирами являются эфиры, принадлежащие к группе, состоящей из малонатов, маленатов, цитраконатов, глутаратов, циклогексен-1,2-дикарбоксилатов и бензоатов, и любые производные и/или их смеси. Предпочтительные примеры представляют, например, замещенные маленаты и цитраконаты, наиболее предпочтительно цитраконаты.

В способе получения при использовании эмульсии двухфазная система жидкость-жидкость может быть получена простым перемешиванием и необязательно добавлением (дополнительного) растворителя(ей) и добавок, таких как агент, минимизирующий турбулентность (ТМА), и/или эмульгирующие агенты, и/или стабилизаторы эмульсии, такие как поверхностно-активные вещества, например, которые используют известным способом для облегчения образования и/или стабилизации эмульсии. Предпочтительно поверхностно-активные вещества представляют класс на основе акриловых или метакриловых полимеров. По существу предпочтительными являются неразветвленные  $C_{12}$ - $C_{20}$ -(мет)акрилаты, такие как поли(гексадецил)метакрилат и поли(октадецил)метакрилат и их смеси. Агент, минимизирующий турбулентность, если его используют, предпочтительно выбирают из  $\alpha$ -олефиновых полимеров из  $\alpha$ -олефиновых мономеров с 6-20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен или по-

лидодецен, или их смесей. Наиболее предпочтительным является полидецен.

Твердый продукт в форме частиц, полученный осаждением или способом отверждения эмульсии, может быть промыт по меньшей мере однократно, предпочтительно по меньшей мере дважды, наиболее предпочтительно по меньшей мере трижды ароматическими и/или алифатическими углеводородами, предпочтительно толуолом, гептаном или пентаном. Далее катализатор может быть высушен при

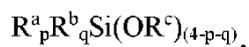
использовании как выпаривания, так и мгновенного испарения азотом или может быть суспендирован в маслянистой жидкости без проведения стадии сушки.

Конечный полученный катализатор Циглера-Натта предпочтительно находится в форме частиц, как правило, со средним диаметром в пределах от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 10 до 100 мкм. Частицы компактны, имеют низкую пористость и площадь поверхности менее 20 г/м<sup>2</sup>, более предпочтительно менее 10 г/м<sup>2</sup>. Типичное количество Ti составляет от 1 до 6 мас.%, Mg от 10 до 20 мас.% и донора от 10 до 40 мас.% каталитической композиции.

Подробное описание катализаторов приведено в WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 и EP2610272, которые введены здесь ссылкой в полном объеме.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта используют в сочетании с сокатализатором на основе алкильных соединений алюминия и необязательно внешними донорами.

В качестве дополнительного компонента в способе полимеризации по настоящему изобретению предпочтительно присутствует внешний донор (ED). Подходящие внешние доноры (ED) включают определенные силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. По существу предпочтительно применение силанов. Наиболее предпочтительно применение силанов с общей формулой

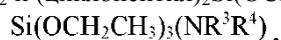


где R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> и R<sup>c</sup> обозначают углеводородный радикал, в частности алкильную или циклоалкильную группу;

p и q являются числами в пределах от 0 до 3, а сумма p + q составляет равную или менее 3;

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> и R<sup>c</sup> могут быть выбраны независимо друг от друга и могут представлять идентичные или отличающиеся группы.

Конкретные примеры таких силанов представляют (трет-бутил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (циклогексил)(метил)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (фенил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (циклопентил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, или с общей формулой



где R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> могут представлять идентичные или отличающиеся углеводородные группы с от 1 до 12 атомами углерода.

R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейных алифатических углеводородных соединений с 1-12 атомами, разветвленных алифатических или ароматических углеводородных соединений с 1-12 атомами и циклических алифатических углеводородных соединений с 1-12 атомами. По существу предпочтительно, чтобы R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, н-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно оба R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> представляют идентичные, еще более предпочтительно оба R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> представляют этиловую группу.

По существу предпочтительными внешними донорами являются пентилдиметоксисилановый донор (D-донор) или циклогексилметилдиметоксисилановый донор (C-донор).

Дополнительно к катализатору Циглера-Натта и необязательному внешнему донору может быть использован сокатализатор. Предпочтительно сокатализатор представляет соединение группы 13 Периодической таблицы (IUPAC) (ИЮПАК), например алюминийорганическое соединение, такое как соединение алюминия, такое как алкильное соединение алюминия, галогенидное соединение алюминия или алкилгалогенидное соединение алюминия. Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор представляет триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (TEAL), диалкилалюминий-хлорид или алкилалюминий-хлорид или их смеси. В одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор представляет триэтилалюминий (TEAL).

Предпочтительно соотношение между сокатализатором (Co) и внешним донором (ED) [Co/ED] и/или соотношение между сокатализатором (Co) и переходным металлом (TM) [Co/TM] должно тщательно выбираться.

Соответственно:

(a) молярное соотношение сокатализатора (Co) к внешнему донору (ED) [Co/ED] должно составлять от 3 до 45, предпочтительно от 4 до 35, более предпочтительно от 5 до 25, еще более предпочтительно от 4,5 до 25; и необязательно

(b) молярное соотношение сокатализатора (Co) к соединению титана (TC) [Co/TC] должно составлять от выше 80 до 500, предпочтительно от 100 до 350, еще более предпочтительно от 120 до 300.

Предпочтительно гетерофазный сополимер полипропилена по настоящему изобретению получают в присутствии:

(a) катализатора Циглера-Натта (ZN-C), содержащего соединения (TC) переходного металла групп 4-6 IUPAC, соединение металла группы 2 и внутренний донор, где указанный внутренний донор (ID) представляет не фталевое соединение, предпочтительно не является сложным эфиром фталевой кислоты и еще более предпочтительно не является сложным диэфиром фталевой двухосновной карбоновой кислоты;

(b) необязательно сокатализатора (Co) и

(c) необязательно внешнего донора (ED).

Предпочтительно внутренний донор (ID) выбирают из необязательно замещенных малонатов, маленатов, сукцинатов, глутаратов, циклогексен-1,2-дикарбоксилатов и бензоатов и производных и/или их смесей, предпочтительно внутренний донор (ID) представляет цитраконат. Дополнительно или в качестве альтернативы, молярное соотношение сокатализатора (Co) к внешнему донору (ED) [Co/ED] составляет от 5 до 45.

В случае, когда гетерофазный сополимер полипропилена получают компаундированием указанных выше фракций, любые добавки могут быть добавлены во время проведения указанной стадии компаундирования или после нее.

Предпочтительно эти добавки смешивают с композицией перед или во время процесса экструзии в одностадийном процессе компаундирования. В качестве альтернативы может быть составлен мастербатч, где гетерофазный сополимер полипропилена сначала смешивают только с некоторыми добавками.

Для смешивания могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например миксер Banbury, двухвальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Двухшнековый экструдер может представлять экструдер со шнеками, вращающимися в противоположном направлении, и шнеками, вращающимися в одном направлении. Предпочтительно смешивание проводят в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении. Предпочтительно композицию получают смешиванием добавок вместе с полимерным материалом при температуре, достаточно высокой для размягчения и пластифицирования полимера. Температура и давление, используемые при этой операции в экструдере, известны из предшествующего уровня техники. Как правило, температура может быть выбрана из таковой в пределах от 150 до 350°C. Предпочтительно давление, используемое при экструзии, составляет от 50 до 500 бар. Вышедшие из экструдера полимерные материалы, как правило, имеют форму гранул. Далее эти гранулы предпочтительно подвергают последующей технологической обработке, например литью под давлением с получением изделий и продуктов из композиции по настоящему изобретению.

Указанное выше необязательное смешивание гетерофазного сополимера полипропилена по настоящему изобретению с дополнительным материалом матрицы из гомополимера пропилен (A) предпочтительно проводят перед или в комбинации с внесением добавок или мастербатчей.

Следовательно, в другом варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер полипропилена, полученный, как указано выше, смешивают с дополнительным материалом матрицы из гомополимера пропилен (A).

В этом варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер полипропилена, полученный, как указано выше, называется "базовым гетерофазным сополимером полипропилена".

Материал матрицы из гомополимера пропилен (A), полученный после указанного выше первого газофазного реактора способа, считается смесью-партнером (blend partner), которая приводит к "разбавлению" "базового гетерофазного сополимера полипропилена", таким образом, свойства фракции XCS могут быть оптимизированы, с точки зрения количества XCS и механических свойств, за счет осторожного добавления определенных количеств дополнительного материала матрицы из гомополимера пропилен (A).

Предпочтительно такие смеси содержат 60 до 99 мас.%, предпочтительно от 65 до 95 мас.% и более предпочтительно от 68 до 93 мас.% "базового гетерофазного сополимера полипропилена" и от 1,0 до 40 мас.%, предпочтительно от 5 до 35 мас.% и более предпочтительно от 7 до 32 мас.% дополнительного материала матрицы из гомополимера пропилен (A).

Для смешивания опять же могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например миксер Banbury, двухвальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Двухшнековый экструдер может представлять экструдер со шнеками, вращающимися в противоположном направлении, и шнеками, вращающимися в одном направлении, предпочтительно в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении.

Методы тестирования.

Количественный анализ микроструктуры с использованием ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для оценки изотактичности, региорегулярности и содержания в гомополимерах пропилен.

Количественный анализ  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах от 400,15 до 100,62 МГц для  $^1\text{H}$  и

$^{13}\text{C}$  соответственно. Весь спектр записывают при использовании  $^{13}\text{C}$  оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при  $125^\circ\text{C}$  при использовании во всей пневматике газообразного азота.

Для гомополимеров пропилена около 200 мг материала растворяют в 1,2-тетрахлорэтана- $\text{d}_2$  (TCE- $\text{d}_2$ ). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревали в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергали воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана в первую очередь ввиду необходимости высокого разрешения количественного анализа регулярности молекулярной структуры (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Создали стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE при оптимизированном угле наклона с 1-секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ 16 схемой развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007), 225; Busico, V., Carboniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Всего для спектра потребовалось 8192 (8k) импульсов.

Провели количественный анализ на основе  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектра с определенным средним значением и определили соответствующие количественные значения при использовании интеграла с использованием специальных собственных компьютерных программ.

Для гомополимеров пропилена все химические сдвиги внутренне привязаны к метиловой изотактической пентаде (mmmm) при 21,85 ч./млн.

Наблюдались сигналы, соответствующие региодефектам или сомономерам (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules, 33 (2000), 1157; Cheng, H.N., Macromolecules, 17 (1984), 1950).

Провели количественную оценку регулярности распределения через интеграцию метильной области в пределах 23,6-19,7 ч./млн с поправкой для любых участков, не связанных с интересующей стереопоследовательностью (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001), 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules, 30 (1997), 6251).

В частности, воздействие региодефектов и сомономера на количественный анализ регулярности распределения молекулярной структуры корректируют, вычитая интегралы репрезентативного региодефекта и сомономера из конкретной области интеграла стереопоследовательностей.

Изотактичность определяли по уровню пентад и указали, как процент последовательностей изотактических пентад (mmm) от последовательностей всех пентад:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{сумма всех пентад}).$$

На присутствие 2,1-эритрорегиодефектов указывает наличие двух метильных участков в 17,7 и 17,2 ч./млн и подтверждается другими характерными участками. Не наблюдались характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Количественный анализ 2,1-эритрорегиодефектов провели при использовании среднего интеграла двух характерных метиловых участков в 17,7 и 17,2 ч./млн:

$$P_{21e} = (I_{c6} + I_{c8}) / 2$$

Количественный анализ 1,2 первично вставленного пропена проводят, исходя из метиловой области, с поправкой на не принятые во внимание участки, включенные в эту область, не связанные с первичной вставкой, и участки первичной вставки, исключенные из этой области:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

Общее количество пропена количественно оценивают как сумму первично вставленного пропена и всех других присутствующих региодефектов:

$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

Молярный процент 2,1-эритрорегиодефектов количественно оценивают от общего содержания пропена:

$$[21e] \text{ мол.}\% = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}}).$$

Определение сомономера при использовании ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для количественной оценки содержания сомономера и распределения последовательностей сомономера в полимерах.

Количественный анализ  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах от 400,15 до 100,62 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно. Весь спектр записывают при использовании  $^{13}\text{C}$  оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при  $125^\circ\text{C}$  при использовании во всей пневматике газообразного азота.

Около 200 мг материала растворяют в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>) с хром-(III)-ацетилацетонатом (Cr(acac)<sub>3</sub>) с получением в результате 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing*, 285 (2009), 475). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревают в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана в первую очередь ввиду необходимости высокого разрешения и точности количественной оценки содержания этилена. Создали стандартное одноимпульсное возбуждение при оптимизированном угле наклона с 1-секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ 16 схемы развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Всего для спектра потребовалось 6144 (6k) импульсов.

Провели количественный анализ на основе <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР спектра с определенным средним значением и определили соответствующие количественные значения при использовании интеграла с использованием специальных собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги косвенно указывают на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 ч./млн при использовании химического сдвига в растворителе. Этот подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Наблюдали характерные сигналы, соответствующие введению этилена (Cheng, H.N., *Macromolecules*, 17 (1984), 1950).

Наблюдались характерные сигналы, соответствующие 2,1-эритрорегиодефектам (приведенные в L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100(4), 1253, in Cheng, H.N., *Macromolecules*, 1984, 17, 1950, and in W.-J. Wang and S. Zhu, *Macromolecules*, 2000, 33:1157), требуется коррекция из-за влияния региодефектов на определенные свойства. Не наблюдались характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов. Наблюдали характерные сигналы, соответствующие 2,1-эритрорегиодефектам.

Провели количественную оценку фракции сомономера при использовании способа Wang et. Al. (Wang, W.-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектра, полученного при заданных условиях. Этот способ был выбран за его точность, надежность и возможность при необходимости объяснить присутствие региодефектов. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Для систем, где наблюдается только соединенный в блоки этилен в PPEPP последовательностях, использовали способ Wang et. al., модифицированный для снижения влияния областей ненулевых интегралов, которые, как известно, отсутствуют. Такой подход снижает переоценку содержания этилена для такой системы и позволяет снизить число областей, используемых для определения абсолютного содержания этилена:

$$E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma)).$$

При использовании этого ряда областей соответствующее интегральное уравнение становится:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

Используются те же обозначения, что и в статье Wang et. al. (Wang, W.-J., Zhu, S., *Macromolecules*, 33 (2000), 1157). Уравнения, использованные для определения абсолютного содержания пропилена, не модифицировали.

Молярный процент сомономера, введенного в полимер, рассчитывают по молярной фракции согласно

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * fE$$

Массовый процент сомономера, введенного в полимер, рассчитывают по молярной фракции согласно

$$E [\text{масс.}\%] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

Распределение последовательности сомономера в триадах определяют при использовании метода Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules*, 15 (1982), 1150) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектра, полученного при заданных условиях. Этот способ был выбран за его надежность. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле при комнатной температуре (XCS, мас.%): Количество полимера, растворимого в холодном ксилоле, определили при температуре 25°C согласно ISO 16152; 5<sup>th</sup> edition; 2005-07-01.

Характеристическая вязкость (IV).

Показатель характеристической вязкости (IV) увеличивается с молекулярной массой полимера. Показатели IV, например XCS, измеряют согласно ISO 1628/1 в декалине при температуре 135°C.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC анализ), при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) измерили температуру плавления (T<sub>m</sub>), энтальпию плавления

( $H_m$ ), температуру кристаллизации ( $T_c$ ) и теплоту кристаллизации ( $H_c$ ) при использовании устройства TA Instrument Q2000 и образцов от 5 до 10 мг. DSC провели согласно ISO 11357/часть 3/method C2 в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  при температуре от  $-30$  до  $225^\circ\text{C}$ . Температуру кристаллизации и энтальпию кристаллизации ( $H_c$ ) определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления и энтальпию плавления ( $H_m$ ) определяли на второй стадии нагревания соответственно по первой стадии нагревания в случае пленки.

Температуру стеклования  $T_g$  определили при использовании динамо-механического термического анализа согласно ISO 6721-7. Измерения провели в режиме крутильных колебаний при использовании образцов, полученных прессованием в форме ( $40 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$ ) от  $-100$  до  $150^\circ\text{C}$  при скорости нагревания  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  и частоте 1 Гц. Образец получили прессованием в форме согласно ISO 1872-2:2007.

MFR<sub>2</sub> ( $230^\circ\text{C}$ ) измерили согласно ISO 1133 ( $230^\circ\text{C}$ , нагрузка 2,16 кг).

Скорость течения расплава полипропилена измерили как MFR<sub>2</sub> согласно 1133 ( $230^\circ\text{C}$ , нагрузка 2,16 кг), и скорость течения расплава полиэтилена измерили согласно ISO 1133 ( $190^\circ\text{C}$ , нагрузка 2,16 кг) и указали в г/10 мин. MFR указывает на текучесть и, следовательно, технологическую обрабатываемость полимера. Чем выше скорость течения расплава, тем ниже вязкость полимера.

Ударная прочность с надрезом по Шарпи (MS).

Ударную вязкость с надрезом по Шарпи определяли согласно ISO 179/1eA при температуре  $23^\circ\text{C}$  и при температуре  $-20^\circ\text{C}$  при использовании тестового образца ( $80 \times 10 \times 4 \text{ мм}^3$ ), полученного литьем под давлением согласно EN ISO 1873-2 размером.

Время окислительной индукции.

Время окислительной индукции (OIT) при  $210^\circ\text{C}$  определяли при использовании TA Instrument Q20 согласно ISO 11357-6. Калибровку устройства проводили при использовании индия и титана согласно ISO 11357-1. Каждый образец полимера (цилиндрической формы диаметром 5 мм и толщиной  $0,5 \pm 0,05 \text{ мм}$ ) поместили в открытый алюминиевый тигель, который нагревали от 25 до  $210^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  в азоте со скоростью потока газа 50 мл/мин, и выдерживали в течение 5 мин перед воздействием атмосферного кислорода также при скорости потока 50 мл/мин. Образцы выдерживали при постоянной температуре и регистрировали экзотермическое тепло, ассоциируемое с окислением. Время окислительной индукции представляет временной интервал между началом подачи потока кислорода и началом окислительной реакции.

Усадка.

Усадку определили литьем под давлением смолы при использовании устройства для литья под давлением в форме с полостью, формирующей пластину размером  $150 \times 80 \times 2 \text{ мм}^3$ , согласно ISO 1873-2. После охлаждения при комнатной температуре в течение 96 ч определили длину и ширину пластины для расчета продольной и поперечной усадки в процентах.

Модуль упругости при изгибе.

Модуль упругости при изгибе определяли при использовании трехточечного изгиба согласно ISO 178 на полученных литьем под давлением тестовых брусках  $80 \times 10 \times 4 \text{ мм}^3$ , полученных согласно EN ISO 1873-2.

Материалы.

Катализаторы.

Катализаторы, используемые в процессе полимеризации гетерофазного сополимера полипропилена получили следующим образом.

Используемые химические реагенты:

20% раствор в толуоле бутилэтилмагния (Mg(Bu)(Et), BEM) от Chemtura,

2-этилгексильный спирт от Amphochem,

3-бутоксипропанол - (DOWANOL™ PnB) от Dow,

бис-(2-этилгексил)цитраконат от SynphaBase,

TiCl<sub>4</sub> от Millenium Chemicals,

толуол от Aspokem,

Viscoplex® 1-254 от Evonik,

гептан от Chevron.

Получение катализатора 1 для PP2 и PP3.

Получение соединения алкокси магния.

Раствор алкоксида магния (Mg) получили добавлением при перемешивании мешалкой (70 об/мин) в 11 кг 20 мас.% раствора в толуоле бутилэтилмагния (Mg(Bu)(Et), BEM) смеси 4,7 кг 2-этилгексильного спирта и 1,2 кг бутоксипропанола в 20-литровом реакторе из нержавеющей стали. Во время добавления поддерживали температуру содержимого реактора ниже  $45^\circ\text{C}$ . После добавления перемешали мешалкой (70 об/мин) реакционную смесь при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в раствор алкоксида Mg добавили 2,3 кг донора бис-(2-этилгексил)цитраконата с поддержанием температуры ниже  $25^\circ\text{C}$ . Провели смешивание в течение 15 мин при перемешивании мешал-

кой (70 об/мин).

Получение компонента твердого катализатора.

В 20-литровый реактор из нержавеющей стали поместили 20,3 кг  $TiCl_4$  и 1,1 кг толуола. При перемешивании мешалкой 350 об/мин и поддержании температуры  $0^\circ C$  в течение 1,5 ч добавили 14,5 кг комплекса Mg по примеру 1. Добавили 1,7 л Viscoplex® 1-254 и 7,5 кг гептана и через 1 ч перемешивания при температуре  $0^\circ C$  получили эмульсию, температуру которой подняли до  $90^\circ C$  в течение 1 ч. Через 30 мин перемешивание остановили, отвердили капли катализатора и осадили частицы катализатора. После осаждения (1 ч) откачали жидкий супернатант. Затем частицы катализатора промыли 45 кг толуола при температуре  $90^\circ C$  в течение 20 мин с двумя последующими промывками гептаном (30 кг, 15 мин). Во время первой промывки гептаном температуру понизили до  $50^\circ C$  и во время второй промывки температуру понизили до комнатной.

Полученный таким образом катализатор использовали вместе с триэтилалюминием (TEAL) в качестве сокатализатора и ди(циклопентил)диметоксисилана (D-донор) в качестве донора.

Молярное соотношение сокатализатора (Co) к внешнему донору (ED) [Co/ED] и молярное соотношение сокатализатора (Co) к соединению титана (TC) [Co/TC] приведены в табл. 1.

Полимеризацию провели в пилотной установке Vorstar, включающей реактор предварительной полимеризации, циркуляционный реактор и два или три газофазных реактора. Условия полимеризации также приведены в табл. 1.

Получение катализатора 2 для PP1.

Сначала в реакторе при атмосферном давлении суспендировали в 250 мл декана 0,1 моль  $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$  в инертных условиях. Раствор охладили до температуры  $-15^\circ C$  и добавили 300 мл холодного  $TiCl_4$  с поддержанием температуры на указанном уровне. Затем медленно повысили температуру суспензии до  $20^\circ C$ . При этой температуре в суспензию добавили 0,02 моль диоктилфталата (DOP). Затем добавили фталат, температуру повысили до  $135^\circ C$  в течение 90 мин и оставили суспензию на 60 мин. Затем добавили другие 300 мл  $TiCl_4$  и поддерживали температуру  $135^\circ C$  в течение 120 мин. После этого катализатор отфильтровали от жидкости и промыли шесть раз 300 мл гептана при температуре  $80^\circ C$ . Затем компонент твердого катализатора отфильтровали и высушили. Катализатор и концепция его получения описаны в общем, например, в патентных публикациях EP 491566, EP 591224 и EP 586390.

Катализатор дополнительно модифицировали предварительной полимеризацией (VCH модификация катализатора). В 125 мл реактор из нержавеющей стали добавили 35 мл минерального масла (Paraffinum Liquidum PL68), затем добавили 0,82 г триэтилалюминия (TEAL) и 0,33 г дициклопентилдиметоксисилана (донор D) в инертных условиях при комнатной температуре. Через 10 мин добавили 5,0 г катализатора, полученного в 1a (содержание Ti 1,4 мас.%) и после дополнительных 20 мин добавили 5,0 г винилциклогексана (VCH)). В течение 30 мин повысили температуру до  $60^\circ C$  и поддерживали ее в течение 20 ч. Наконец, температуру снизили до  $20^\circ C$  и проанализировали концентрацию не прореагировавшего VCH в смеси масло/катализатор, она составила 200 ppm по массе.

В качестве внешнего донора использовали ди(циклопентил)диметоксисилан (донор D).

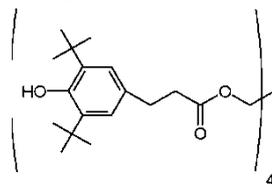
Таблица 1

## Полимеризация гетерофазного сополимера полипропилена

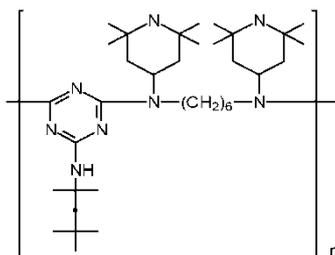
		PP3	PP2	PP1
Катализатор		Катализатор 1	Катализатор 1	Катализатор 2
Предварительная полимеризация				
Температура	°С	20	20	20
[Co/ED]	моль/моль	7	7	7
[Co/TC]	моль/моль	245	240	200
Время выдержки	ч	0,34	0,34	0,34
Циркуляционный				
Температура	°С	80	80	85
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	моль/кмоль	1,2	1,2	1,4
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	моль/кмоль	0	0	0
Разделение потока (Split)	масс. %	39	41	48
MFR	г/10 минут	6,9	7,0	2,5
XCS	масс. %	2,5	2,5	1,5
GPR1				
Температура	°С	80	80	85
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	моль/кмоль	0	0	0
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	моль/кмоль	15,9	14,7	14,0
Разделение потока (Split)	масс. %	43	43	39
MFR	г/10 минут	8,3	7,4	2,5
XCS	масс. %	1,9	1,9	1
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	моль/кмоль	524	417	380
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	моль/кмоль	29,38	31,7	550
Разделение потока (Split)	масс. %	18,0	16,0	13
MFR	г/10 минут	3,5	3,5	2,5
XCS	масс. %	20,2	18,3	14
Содержание этилена	масс. %	10	8,7	3,6

Добавки.

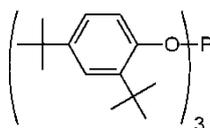
Irganox 1010, стерически затрудненный фенол с каталожным номером CAS no. 6683-19-:



Chimassorb 944, УФ-стабилизатор с каталожным номером CAS no. 71878-19-8:



Irgafos 168 (BASF AG, Germany), антиоксидант на основе фосфора с каталожным номером CAS no. 31570-04-4:



Стеарат кальция (Croda Polymer Additives, Germany), поглотитель кислот с каталожным номером CAS по 216-472-8.

Hyperform HPN-20E (Milliken, USA),  $\alpha$ -нуклеирующий агент, Ca соль гексагидрофталевой кислоты.

Тальк - коммерчески продукт "HM2" от IMI-Fabi (Italy) со средним размером частиц  $d_{50}$  2,4 мкм, отсечение по размеру частиц  $d_{95}$  7,7 мкм и удельной поверхностью 21 м<sup>2</sup>/г.

### Примеры

Композиции полипропилена получили смешиванием в расплаве компонентов в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении, типа Coregion ZSK 40 (диаметр шнека 40 мм, соотношение L/D 38) при температурах в пределах 170-190°C, с использованием шнека с конфигурацией высокоинтенсивного перемешивания с двумя группами перемешивающих блоков.

Таблица 2

## Композиция гетерофазного полипропилена и ее свойства

	Единицы	Сравнительный пример 1	Пример по насто-ящему изобре-тению 1	Пример по насто-ящему изобре-тению 2	Пример по насто-ящему изобре-тению 3	Пример по насто-ящему изобре-тению 4
Базовый полимер		PP1	PP2	PP2	PP2	PP3
Irganox 1010	масс.%	0,033	0,4	0,4	0,4	0,033
Irgafos 168	масс.%	0,067	0,2	0,2	0,2	0,067
Стеарат кальция	масс.%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Chimassorb 944	масс.%				0,15	
MFR <sub>2</sub>	г/10 минут			3,22	3,67	3,6
Модификация		PVCH/ HPN20E 500чнм	по	0,5% тальк	0,5% тальк	0,5% тальк
Общий C <sub>2</sub>	масс.%	5,38	9,57	9,57	9,57	12,34
EEE	мол.%	2,49	6,58	6,58	6,58	9,29
EEP	мол.%	2,72	5,17	5,17	5,17	6,29
PEP	мол.%	2,06	2,06	2,06	2,06	2,35
Общий I(E)	%	39,54	14,92	14,92	14,92	13,11
C <sub>2</sub> XCS	масс.%	29,91	41,34	41,34	41,34	46,53
EEE	мол.%	10,05	18,5	18,5	18,5	24,51
EEP	мол.%	16,1	22,37	22,37	22,37	22,71
PEP	мол.%	12,62	10,83	10,83	10,83	9,54
XCS I(E)	%	48,26	20,95	20,95	20,95	16,81
C <sub>2</sub> XI	масс.%	1,27	4	4	4	4,56
EEE	мол.%	1,14	4,02	4,02	4,02	5,12
EEP	мол.%	0,37	1,18	1,18	1,18	1,36

PEP	мол.%	0,41	0,32	0,32	0,32	0,54
Tc-PE	°C	n.d.	95	95	95	93
Tc-PP	°C	129	122	123	123	123
Tm-PP	°C	168	165	166	166	165
Tm-PE	°C	n.d.	119	119	119	117
Hm-PP	кДж/мг	104	74	74	74	78
Кристаллический PP	масс.%	50%	36%	36%	36%	38%
Hm-PE	кДж/мг	n.d.	0,4	0,4	0,4	0,28
Кристаллический PE	масс.%		0,14	0,14	0,14	0,10
XCS	масс.%	15	18	18	18	20
IV-XCS	дг/л	1,7	4	4	4	5,3
OIT-210°C	min	6	35	42	48	8
NIS@-20°C	кДж/м <sup>2</sup>	1,5	5	5	5	7,21
Модуль упругости при изгибе	МПа	1400	1200	1200	1200	1121
SH-flow	%	1,54	1,4	1,32	1,32	1,29

SH-flow - усадка в направлении потока и SH-Cross - усадка в поперечном направлении.

NIS - ударная прочность с надрезом.

C<sub>2</sub> XCS - содержание этилена в XCS.

Hm-PE - энтальпия расплава полиэтилена и Hm-PP - энтальпия расплава полипропилена. Кристаллический PP и кристаллический PE в композиции, рассчитанные по формуле

$$Hm/H0 \times 100\%,$$

где Hm - энтальпия плавления фракции PP и фракции PE в композиции;

H0 - энтальпия 100% кристаллического образца,

для PP - 207 кДж/мг и PE - 288 кДж/мг (Wang, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2009, 111, 194-202).

Примеры по настоящему изобретению продемонстрировали очень хорошую жесткость и ударную прочность, сохраняя при этом на низком уровне усадку. Хотя сравнительный пример имеет низкую IV богатого пропиленом полимера, усадка остается все еще слишком большой. Дополнительно, тальк дает более высокий OIT, как показал сравнительный пример по настоящему изобретению 1 и 2. Более высокая характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (IV-XCS), значительно повышает NIS, что требуется для применения в буферных трубках.

Экструдировали трубки диаметром 12 мм с толщиной стенок 1,8 мм из композиции примера по настоящему изобретению 2 и сравнительному примеру 1 на экструзионной линии Battenfeld "PRO R1349". Скорость шнека и выход составили 32 об/мин и 25 кг/ч. Температуру цилиндра установили от 190 до 230°C с зоны 1 по 4 зону. Температуру плавления установили 230°C. Давление вакуумного резервуаро-оросителя было установлено как 0,3 бар, и температура воды составляла 20°C.

Нарезали пять образцов ~300 мм и измерили их длину через 2 ч и через 24 ч [относительная влажность 50% и температура 23°C]. Среднюю усадку длины определили в %. Измерили внешний диаметр и усадку непосредственно после получения и через 24 ч.

Параметр	Единицы	Пример настоящему изобретению	Сравнительный пример 1
Усадка в длину через 2 ч	%	0,14	0,13
Усадка в длину через 24 ч	%	0,18%	0,21%
Диаметр калибрующей втулки	мм	12,5	12,5
Внешний диаметр (OD) после нарезки	мм	12	11,9
OD через 24 ч	мм	11,9	11,8
Усадка после нарезки	%	4	4,8

Усадку трубки рассчитывают по формуле

$$shrinkage \% = 100 \times \frac{l - l_0}{l_0}$$

где shrinkage - усадка;

$l_0$  - оригинальный размер образца, например длина трубки, отрезанной непосредственно после получения, и диаметр калибрующей втулки;

$l$  - размер образца после выдержки.

Результаты показали, что пример по настоящему изобретению имеет более низкую усадку, чем сравнительные примеры, в частности, после хранения, что критически важно для целевого применения, например, буферных трубок.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Экструдированная трубка, содержащая композицию гетерофазного полипропилена, содержащую:

(a) гетерофазный сополимер полипропилена;

(b) антиоксидант, содержащий стерически затрудненный фенол,

где гетерофазный сополимер полипропилена отвечает следующим признакам:

(i) относительное количество кристаллического полипропилена в гетерофазном сополимере полипропилена составляет более 20 мас.%;

(ii) относительное количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), определенное при 25°C согласно ISO 16152, в гетерофазном сополимере полипропилена составляет по меньшей мере 10 мас.%;

(iii) относительное содержание изолированных последовательностей этилена (I(E)) в XCS отвечает уравнению

$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0.015x(C)^2 \quad (I)$$

где C - содержание сомономера в мас.% во фракции XCS,

содержание I(E) определяют по уравнению

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

где I(E) - относительное содержание изолированных последовательностей этилена по отношению к блочным в %;

$f_{PEP}$  - молярная фракция последовательностей пропилен/этилен/пропилен (PEP) в образце;

$f_{PEE}$  - молярная фракция последовательностей пропилен/этилен/этилен (PEE) и последовательностей этилен/этилен/пропилен (EEP) в образце;

$f_{EEE}$  - молярная фракция последовательностей этилен/этилен/этилен (EEE) в образце где концентрации всех последовательностей основываются на статистическом анализе триад, полученном при использовании данных  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

2. Экструдированная трубка по п.1, где гетерофазный сополимер полипропилена имеет содержание этилена в XCS, определенное при 25°C согласно ISO 16152, от 32 до 70 мас.%.  
3. Экструдированная трубка по п.1 или 2, где гетерофазный сополимер полипропилена имеет общее содержание сомономера, определенное как сумма содержания этилена и  $\alpha$ -олефинов с 4-10 атомами углерода, от 7 до 26 мас.%.  
4. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер полипропилена содержит:

(iii) 90-70 мас.% фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI), с содержанием этилена от 1,0

до 10,0 мас.% и относительным содержанием изолированных последовательностей этилена (I(E)) менее чем 20%;

(iv) 10-30 мас.% фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), определенной при 25°C согласно ISO 16152, с содержанием этилена от 30 до 60 мас.% и относительным содержанием изолированных последовательностей этилена (I(E)) менее чем 45%.

5. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер полипропилена отвечает следующим признакам:

(v) содержит кристаллический полипропилен с температурой плавления ( $T_m$ ) от 160 до 170°C по данным анализа DSC согласно ISO 11357 и

(vi) необязательно содержит кристаллический полиэтилен с температурой плавления от 105 до 130°C по данным анализа DSC согласно ISO 11357.

6. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где количество гетерофазного сополимера полипропилена составляет от 50 до 99 мас.% композиции гетерофазного полипропилена.

7. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где композиция гетерофазного полипропилена имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> от 1,0 до 10,0 г/10 мин, измеренную в соответствии с ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг.

8. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где композиция гетерофазного полипропилена содержит от 0,1 до 3,0 мас.% армирующего наполнителя, предпочтительно талька.

9. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер полипропилена имеет определяемое содержание кристаллического полиэтилена, которое отвечает уравнению  $H_m-PE/H_m-PP < 5$ , где H<sub>m</sub>-PE - это энтальпия расплава полиэтилена и H<sub>m</sub>-PP - это энтальпия расплава полипропилена.

10. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер полипропилена дополнительно характеризуется характеристической вязкостью, измеренной согласно ISO 1628/1 в декалине при 135°C, фракции XCS, определенной при 25°C согласно ISO 16152, в пределах от 2 до 7,0 дл/г.

11. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где композиция гетерофазного полипропилена содержит дополнительный стабилизатор, содержащий по меньшей мере одну аминную группу.

12. Экструдированная трубка по любому из предшествующих пунктов, где композиция гетерофазного полипропилена дополнительно содержит деактиватор металла и/или УФ-стабилизатор.

13. Буферная трубка, где трубка представляет собой экструдированную трубку по любому из предшествующих пунктов.

14. Оптиковолоконный кабель, содержащий по меньшей мере одну буферную трубку по п.13.

