

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201992693** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
2020.04.27

(51) Int. Cl. *C08L 23/12* (2006.01)  
*C08L 23/08* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2018.06.21

---

(54) **ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ПРЕВОСХОДНЫМ ВНЕШНИМ ВИДОМ ПОВЕРХНОСТИ**

---

(31) 17177842.6; 18159755.0

(32) 2017.06.26; 2018.03.02

(33) EP

(86) PCT/EP2018/066547

(87) WO 2019/002078 2019.01.03

(71) Заявитель:  
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

Луммерсторфер Томас, Милева  
Даниела, Грестенбергер Георг (AT)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев  
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)

---

(57) Настоящее изобретение направлено на гетерофазную полипропиленовую композицию (НС), содержащую модифицированную полипропиленовую композицию (mPP), способ получения указанной гетерофазной полипропиленовой композиции (НС) и изделие, содержащее указанную гетерофазную полипропиленовую композицию (НС). Настоящее изобретение дополнительно направлено на применение композиции, содержащей пероксид (РО) и сшивающий агент (СА), для уменьшения полосатости полипропиленовой композиции (PP).

---

**A1**

**201992693**

**201992693**

**A1**

### **Полиолефиновая композиция с превосходным внешним видом поверхности**

Настоящее изобретение направлено на гетерофазную полипропиленовую композицию (НС), содержащую модифицированную полипропиленовую композицию (mPP), способ получения указанной гетерофазной полипропиленовой композиции (НС) и изделие, содержащее указанную гетерофазную полипропиленовую композицию (НС). Настоящее изобретение дополнительно направлено на применение композиции, содержащей пероксид (РО) и сшивающий агент (СА), для уменьшения полосатости (“tigerskin” – «тигровая шкура») полипропиленовой композиции (PP).

Хороший внешний вид поверхности деталей, полученных литьем под давлением, является основным необходимым предварительным условием для многих видимых и неокрашенных применений в автомобильной области. В связи с этим, во многих случаях образование следов потоков в особенности ухудшает визуальное восприятие таких деталей, и множество усилий были предприняты для того, чтобы избежать появления следов потоков в течение обработки.

Один подход к уменьшению образования следов потоков в составах для внешней отделки автомобилей основан на использовании пероксидов в течение смешивания в расплаве, и он приводит к превосходному внешнему виду поверхности даже при очень жестких условиях обработки. Однако указанный улучшенный внешний вид поверхности часто сопровождается пониженными механическими свойствами при растяжении и пониженной ударной прочностью. В особенности последнее является недостатком, так как хорошая ударная характеристика существенна для многих ответственных применений в автомобильной области.

Соответственно, в уровне техники существует потребность в полипропиленовой композиции, применимой для изготовления деталей, получаемых литьем под давлением, без появления следов потоков, при сохранении на высоком уровне ее ударных характеристик.

Поэтому целью настоящего изобретения является создание полипропиленовой композиции, обладающей пониженным количеством следов потоков и высокой ударной прочностью после литья под давлением.

Открытие настоящего изобретения состоит в том, что гетерофазная система, обработанная пероксидом и сшивающим агентом, характеризуется превосходными внешним видом и ударной характеристикой после литья под давлением.

Соответственно, в настоящем изобретении предложена гетерофазная полипропиленовая композиция (НС), содержащая модифицированную полипропиленовую композицию (mPP), где указанная модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) получена путем обработки полипропиленовой композиции (PP) пероксидом (PO) и сшивающим агентом (CA), причем указанная полипропиленовая композиция (PP) содержит

i) пропиленовый полимер (PP1) и

ii) пластомер (PL), являющийся сополимером этилена и по меньшей мере одного C4 – C20  $\alpha$ -олефина,

где указанная гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имеет отношение XCS/XHU в интервале от 0,6 до 2,6, где XCS является содержанием (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), и XHU является содержанием (в масс.%) нерастворимой в горячем ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), и

где массовое отношение пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL)  $[w(PP1)/w(PL)]$  в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) выше 1,0, где  $w(PP1)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пропиленового полимера (PP1) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) и  $w(PL)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пластомера (PL) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP).

Согласно одному воплощению настоящего изобретения гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имеет содержание нерастворимой в горячем ксилоле фракции (XHU) в интервале от 11,0 до 25,0 масс.%.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имеет содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS), определенное согласно ISO 16152, равное или ниже 29,0 масс.%.

Особенно предпочтительно, чтобы гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имела показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, по меньшей мере 10,0 г/10 мин.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения массовое отношение пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL)  $[w(PP1)/w(PL)]$  в модифицированной

полипропиленовой композиции (mPP) выше 1,0, более предпочтительно составляет от более 1,0 до 3,0, еще более предпочтительно от 1,1 до 1,8, еще более предпочтительно от 1,1 до 1,4, например, от 1,1 до 1,2.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения полипропиленовая композиция (PP) содержит

i) по меньшей мере 10,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 80,0 масс.%, еще более предпочтительно от 30,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 65,0 масс.%, например, от 55,0 до 62,0 масс.% пропиленового полимера (PP1) и

ii) по меньшей мере 5,0 масс.%, более предпочтительно от 10,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 60,0 масс.%, еще более предпочтительно от 35,0 до 55,0 масс.%, например, от 38,0 до 42,0 масс.% пластомера (PL)

по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (PP).

Согласно другому воплощению настоящего изобретения пропиленовый полимер (PP1)

i) является пропиленовым гомополимером (H-PP1) и/или

ii) имеет показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, равный или ниже 35,0 г/10 мин.

Особенно предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) содержал

i) первую полипропиленовую фракцию (PP1a), имеющую показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 5,0 до 20,0 г/10 мин и

ii) вторую полипропиленовую фракцию (PP1b), имеющую показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 30,0 до 65,0 г/10 мин.

Согласно еще одному воплощению настоящего изобретения пластомер (PL) является сополимером этилена и 1-бутена или 1-октена.

Особенно предпочтительно, чтобы пластомер (PL) имел

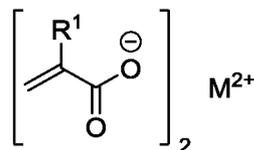
(a) показатель текучести расплава  $MFR$  (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, ниже 30 г/10 мин,

(b) содержание сомономера по отношению к общей массе пластомера (PL) в интервале от 8,0 до 35,0 мольн.% и

(c) плотность ниже 0,880 г/см<sup>3</sup>.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения пероксид (РО) является алкилпероксидом или арилпероксидом, предпочтительно 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексаном.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения сшивающий агент является соединением формулы (I)



(I)

в которой  $\text{M}^{2+}$  является двухвалентным ионом металла и  $\text{R}^1$  является водородом или метилом.

В настоящем изобретении также предложено изделие, предпочтительно формованное изделие, содержащее описанную выше гетерофазную полипропиленовую композицию (НС).

В настоящем изобретении также предложено применение композиции, содержащей пероксид (РО) и сшивающий агент (СА), для уменьшения полосатости полипропиленовой композиции (PP), при котором получают описанную выше гетерофазную полипропиленовую композицию (НС).

Предпочтительно, чтобы уменьшение полосатости выполняли при условии, что значения MSE (средней квадратичной ошибки) равны или ниже 10.

В настоящем изобретении также предложен способ получения описанной выше гетерофазной композиции (НС), в котором полипропиленовую композицию (PP), содержащую пропиленовый полимер (PP1), пластомер (PL) и, возможно, пропиленовый гомополимер (H-PP), ekstrудируют в ekstrудере в присутствии пероксида (РО) и сшивающего агента (СА).

Далее настоящее изобретение описано более подробно.

#### Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС)

Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по настоящему изобретению содержит модифицированную полипропиленовую композицию (mPP). Указанную модифицированную полипропиленовую композицию (mPP) получают путем обработки полипропиленовой композиции (PP) пероксидом (РО) и сшивающим агентом (СА).

Указанная полипропиленовая композиция (PP) содержит пропиленовый полимер (PP1) и пластомер (PL).

Гетерофазная полипропиленовая композиция (HC) по настоящему изобретению должна содержать модифицированную полипропиленовую композицию (mPP). Кроме этого композиция может содержать альфа-нуклеирующие агенты (NU), неорганические наполнители (F) и добавки (AD). Соответственно, предпочтительно, чтобы модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) составляла по меньшей мере 80 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 масс.%, например, по меньшей мере 95 масс.% от гетерофазной полипропиленовой композиции (HC). В одном конкретном воплощении гетерофазная полипропиленовая композиция (HC) состоит из модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) и возможных альфа-нуклеирующих агентов (NU), неорганических наполнителей (F) и/или добавок (AD).

Как указано выше, модифицированную полипропиленовую композицию (mPP) получают путем обработки полипропиленовой композиции (PP) пероксидом (PO) и сшивающим агентом (CA). Предпочтительные пероксиды (PO) и сшивающие агенты (CA) перечислены ниже в разделе «Модифицированная полипропиленовая композиция (mPP)».

Пероксид (PO) предпочтительно вводят в форме маточной смеси. То есть пероксид (PO) предварительно смешивают с полимерным материалом-носителем. Указанный полимерный материал-носитель не вносит вклада в улучшенные свойства гетерофазной полипропиленовой композиции (HC). Предпочтительно полимерный материал-носитель является полиэтиленом или полипропиленом, причем последний является предпочтительным. Обычно полимерный материал-носитель отличен от пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL). Предпочтительно полимерный материал-носитель является гомополимером пропилена, имеющим более низкий показатель текучести расплава, чем пропиленовый полимер (PP1). Количество указанного полимерного материала-носителя предпочтительно находится в интервале от 1 до 15 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2 до 12 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (HC).

Таким образом, гетерофазная полипропиленовая композиция (HC) предпочтительно содержит

(а) от 85 до 99 масс.%, более предпочтительно от 90 до 98 масс.%, еще более предпочтительно от 95 до 97 масс.%, например, от 48 до 61 масс.% по отношению к

общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) и

(b) от 1 до 15 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2 до 12 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 3 до 10 масс.%, например, в интервале от 5 до 9 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), полимерного материала-носителя пероксида (PO).

Сшивающий агент (СА) предпочтительно также вводят в форме маточной смеси. То есть сшивающий агент предварительно смешивают с полимерным материалом-носителем. Указанный полимерный материал-носитель не вносит вклада в улучшенные свойства гетерофазной полипропиленовой композиции (НС). Предпочтительно полимерный материал-носитель является полиэтиленом или полипропиленом, причем последний является предпочтительным. Обычно полимерный материал-носитель отличен от пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL). Предпочтительно полимерный материал-носитель является гомополимером пропилена, имеющим более низкий показатель текучести расплава, чем пропиленовый полимер (PP1). Количество указанного полимерного материала-носителя предпочтительно находится в интервале от 1 до 15 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2 до 12 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС).

Соответственно, гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) предпочтительно содержит

(a) от 85 до 99 масс.%, более предпочтительно от 90 до 98 масс.%, еще более предпочтительно от 95 до 97 масс.%, например, от 48 до 61 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), модифицированной полипропиленовой композиции (mPP),

(b) от 1 до 15 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2 до 12 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 3 до 10 масс.%, например, в интервале от 5 до 9 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), полимерного материала-носителя пероксида (PO) и

(c) от 1 до 15 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2 до 12 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 3 до 10 масс.%, например, в интервале от 5 до 9 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), полимерного материала-носителя сшивающего агента (СА).

Как упоминалось выше, кроме этого гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) может содержать альфа-нуклеирующие агенты (NU), неорганические наполнители

(F) и/или добавки (AD). По этому изобретению ни нуклеирующий агент (NU), ни наполнитель (F) не являются добавкой (AD). Далее, по изобретению наполнитель (F) не является альфа-нуклеирующим агентом (NU). Соответственно, предпочтительно, чтобы гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) содержала до 5,0 масс.%, предпочтительно от  $1,0 \times 10^{-5}$  до 4,0 масс.%, более предпочтительно от  $2,0 \times 10^{-5}$  до 2,0 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), альфа-нуклеирующих агентов (NU), до 30,0 масс.%, более предпочтительно до 20,0 масс.%, еще более предпочтительно до 15 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), неорганических наполнителей (F) и/или до 8,0 масс.%, предпочтительно от 0,1 до 6,0 масс.%, более предпочтительно от 0,5 до 4,0 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), добавок (AD). Альфа-нуклеирующие агенты (NU), неорганические наполнители (F) и добавки (AD) более подробно описаны ниже.

Соответственно, гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) предпочтительно содержит

(а) от 85 до 99 масс.%, более предпочтительно от 90 до 98 масс.%, еще более предпочтительно от 95 до 97 масс.%, например, от 48 до 61 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), модифицированной полипропиленовой композиции (mPP),

(b) от 1 до 15 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2 до 12 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 3 до 10 масс.%, например, в интервале от 5 до 9 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), полимерного материала-носителя пероксида (PO),

(с) от 1 до 15 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2 до 12 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 3 до 10 масс.%, например, в интервале от 5 до 9 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), полимерного материала-носителя сшивающего агента (СА),

(d) до 5,0 масс.%, предпочтительно от  $1,0 \times 10^{-5}$  до 4,0 масс.%, более предпочтительно от  $2,0 \times 10^{-5}$  до 2,0 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), альфа-нуклеирующих агентов (NU),

(е) до 30,0 масс.%, более предпочтительно до 20,0 масс.%, еще более предпочтительно до 15 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), неорганических наполнителей (F) и

(f) до 8,0 масс.%, предпочтительно от 0,1 до 6,0 масс.%, более предпочтительно от 0,5 до 4,0 масс.% по отношению к общей массе гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), добавок (AD).

Предпочтительно, чтобы гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по настоящему изобретению имела показатель текучести расплава MFR (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, по меньшей мере 10,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 10,0 до 30,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 10,0 до 20,0 г/10 мин, например, в интервале от 10,0 до 15,0 г/10 мин.

Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имеет отношение XCS/XHU в интервале от 0,6 до 2,6, более предпочтительно в интервале от 0,8 до 1,8, еще более предпочтительно в интервале от 0,9 до 1,7, например, в интервале от 1,0 до 1,5, где XCS является содержанием (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС) и XHU является содержанием (в масс.%) нерастворимой в горячем ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС).

Предпочтительно гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имеет содержание нерастворимой в горячем ксилоле фракции (XHU) в интервале от 11,0 до 25,0 масс.%, более предпочтительно в интервале от 12,0 до 22,0 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 15,0 до 20,0 масс.%, например, в интервале от 17,0 до 20,0 масс.% .

Дополнительно или альтернативно предшествующему абзацу, предпочтительно, чтобы гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имела содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS), определенное согласно ISO 16152, равное или ниже 29,0 масс.%, более предпочтительно в интервале от 15,0 до 28,0 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 18,0 до 25,0 масс.%, например, в интервале от 19,0 до 23,0 масс.%.

Особенно предпочтительно, чтобы гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имела отношение  $IV(XCS)/IV(XCI)$  по меньшей мере 1,63, более предпочтительно по меньшей мере 1,70, еще более предпочтительно по меньшей мере 1,85, например в интервале от 1,85 до 2,5, где  $IV(XCS)$  является характеристической вязкостью IV, определенной согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), растворимой в ксилоле фракции XCS, и  $IV(XCI)$  является характеристической вязкостью IV, определенной согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), нерастворимой в ксилоле фракции XCI.

Далее, предпочтительно, чтобы характеристическая вязкость IV, определенная согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), растворимой в холодном ксилоле фракции XCS гетерофазной полипропиленовой композиции (НС) составляла ниже 2,0 дл/г, более предпочтительно ниже 1,7 дл/г, еще более предпочтительно ниже 1,5 дл/г.

Кроме того, предпочтительно, чтобы характеристическая вязкость IV, определенная согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), нерастворимой в ксилоле фракции XCI гетерофазной полипропиленовой композиции (НС) составляла ниже 1,5 дл/г, более предпочтительно ниже 1,0 дл/г, еще более предпочтительно ниже 0,8 дл/г.

Предпочтительно гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по изобретению характеризуется довольно высокой ударной прочностью. Соответственно, предпочтительно, чтобы гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имела ударную прочность по Шарпи образца с надрезом, определенную согласно ISO 179 / 1eA при 23°C по меньшей мере 20,0 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно по меньшей мере 30,0 кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно по меньшей мере 50,0 кДж/м<sup>2</sup>, например, в интервале от 50,0 до 100,0 кДж/м<sup>2</sup>.

Дополнительно или альтернативно предшествующему абзацу, предпочтительно, чтобы гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имела модуль упругости при изгибе, определенный согласно ISO 178, выше 500 МПа, более предпочтительно в интервале от 500 до 1000 МПа, еще более предпочтительно в интервале от 600 до 800 МПа.

#### Модифицированная полипропиленовая композиция (mPP)

Как указано выше, гетерофазная пропиленовая композиция (НС) содержит модифицированную полипропиленовую композицию (mPP), полученную путем обработки полипропиленовой композиции (PP) пероксидом (PO) и сшивающим агентом (CA).

Указанная модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) должна содержать пропиленовый полимер (PP1) и пластимер (PL). В предпочтительном воплощении пропиленовый полимер (PP1) и пластимер (PL) составляют вместе по меньшей мере 80 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 масс.%, например, по меньшей мере 95 масс.% модифицированной полипропиленовой композиции (mPP). В одном конкретном воплощении модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) состоит из пропиленового полимера (PP1) и пластимера (PL).

Полимерный материал-носитель пероксида (PO), полимерный материал-носитель сшивающего агента, альфа-нуклеирующие агенты (NU) и добавки (AD) не считаются частью модифицированной полипропиленовой композиции (mPP), но считаются частью конечной гетерофазной полипропиленовой композиции (HC).

Массовое отношение пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL)  $[w(PP1)/w(PL)]$  в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) составляет выше 1,0, более предпочтительно составляет от более 1,0 до 3,0, еще более предпочтительно от 1,1 до 1,8, еще более предпочтительно от 1,1 до 1,4, например, от 1,1 до 1,2, где  $w(PP1)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пропиленового полимера (PP1) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP), и  $w(PL)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пластомера (PL) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP).

Дополнительно или альтернативно предшествующему абзацу, предпочтительно, чтобы модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) содержала по меньшей мере 10,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 80,0 масс.%, еще более предпочтительно от 30,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 65,0 масс.%, например, от 55,0 до 62,0 масс.% пропиленового полимера (PP1) и по меньшей мере 5,0 масс.%, более предпочтительно от 10,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 60,0 масс.%, еще более предпочтительно от 35,0 до 55,0 масс.%, например, от 38,0 до 42,0 масс.% пластомера (PL) по отношению к общей массе модифицированной полипропиленовой композиции (mPP).

Как можно понять из формулировки «модифицированная», полипропиленовая композиция (mPP) является композицией, то есть полипропиленовой композицией (PP), которая была химически обработана путем применения пероксида (PO) и сшивающего агента (CA). В данном случае модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) является полипропиленовой композицией (PP), которая была химически модифицирована посредством либо частичного сшивания отдельных полимерных цепей, разветвления отдельных цепей, либо развития морфологии предпочтительной диспергированной фазы путем изменения отношения вязкостей диспергированной фазы и матрицы полимерной композиции. Уменьшение содержания растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS), сопровождающееся повышением содержания нерастворимой в горячем ксилоле фракции (XHU), вызванное добавлением пероксида и сшивающего агента, может служить доказательством изменения макромолекулярного уровня системы.

Как указано выше, для получения модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) полипропиленовую композицию (PP) необходимо обработать пероксидом (PO) и сшивающим агентом (CA).

Подобно модифицированной полипропиленовой композиции (mPP), полипропиленовая композиция (PP) также должна содержать пропиленовый полимер (PP1) и пластомер (PL). В предпочтительном воплощении пропиленовый полимер (PP1) и пластомер (PL) составляют вместе по меньшей мере 80 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 масс.%, например, по меньшей мере 95 масс.% от полипропиленовой композиции (PP). В одном конкретном воплощении полипропиленовая композиция (PP) состоит из пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (PP) содержит по меньшей мере 10,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 80,0 масс.%, еще более предпочтительно от 30,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 65,0 масс.%, например, от 55,0 до 62,0 масс.% пропиленового полимера (PP1) и по меньшей мере 5,0 масс.%, более предпочтительно от 10,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 60,0 масс.%, еще более предпочтительно от 35,0 до 55,0 масс.%, например, от 38,0 до 42,0 масс.% пластомера (PL) по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (PP).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (PP) является гетерофазной системой, содержащей кристаллическую матрицу, являющуюся пропиленовым полимером (PP1), и диспергированную фазу, являющуюся пластомером (PL). Соответственно, пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно является (полу)кристаллическим пропиленовым полимером (PP1), а пластомер (PL) является эластомерным полимером, и пластомер (PL) (мелко) диспергирован в (полу)кристаллическом пропиленовом полимере (PP1). Другими словами, (полу)кристаллический пропиленовый полимер (PP1) составляет матрицу, в которой пластомер (PL) образует включения в матрице, то есть в (полу)кристаллическом пропиленовом полимере (PP1). Таким образом, матрица содержит (мелко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат пластомер (PL). Термин «включение» по этому изобретению должен предпочтительно указывать на то, что матрица и включение образуют разные фазы в полипропиленовой композиции (PP), причем указанные включения являются видимыми, например, с помощью микроскопии высокого разрешения, такой как электронная

микроскопия или атомно-силовая спектроскопия, или с помощью динамико-механического теплового анализа (ДМТА). Конкретно в ДМТА присутствие многофазной структуры можно определить по присутствию по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Предпочтительно, чтобы модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) имела показатель текучести расплава MFR (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, выше 9,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 9,0 до 30 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 10,0 до 25,0 г/10 мин, например, в интервале от 10,0 до 15,0 г/10 мин.

Далее, предпочтительно, чтобы характеристическая вязкость IV, определенная согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), растворимой в холодном ксилоле фракции XCS модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) составляла ниже 2,0 дл/г, более предпочтительно ниже 1,7 дл/г, еще более предпочтительно ниже 1,5 дл/г.

Кроме того, предпочтительно, чтобы характеристическая вязкость IV, определенная согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), нерастворимой в ксилоле фракции XCI модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) составляла ниже 1,5 дл/г, более предпочтительно ниже 1,0 дл/г, еще более предпочтительно ниже 0,8 дл/г.

Особенно предпочтительно, чтобы отношение  $IV(XCS)/IV(XCI)$  модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) составляло по меньшей мере 1,63, более предпочтительно по меньшей мере 1,70, еще более предпочтительно по меньшей мере 1,90, где IV(XCS) является характеристической вязкостью IV, определенной согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), растворимой в ксилоле фракции XCS и IV(XCI) является характеристической вязкостью IV, определенной согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), нерастворимой в ксилоле фракции XCI.

Индивидуальные свойства пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL) в полипропиленовой композиции (PP) можно получить из приведенной ниже информации.

Пероксид (PO) для модификации полипропиленовой композиции (PP) предпочтительно представляет собой термически разлагающиеся вещества, образующие свободные радикалы. Более предпочтительно пероксид (PO), то есть термически разлагающееся вещество, образующее свободные радикалы, выбирают из группы, состоящей из ацилпероксида, алкилпероксида, гидропероксида, сложного перэфира и пероксикарбоната.

Перечисленные далее пероксиды являются особенно предпочтительными.

Ацилпероксиды: бензоилпероксид, 4-хлорбензоилпероксид, 3-метоксибензоилпероксид и/или метилбензоилпероксид.

Алкилпероксиды: аллилтретбутилпероксид, 2,2-бис(третбутилпероксибутан), 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексан, 1,1-бис(третбутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, н-бутил-4,4-бис(третбутилперокси)валерат, диизопропиламинометилтретамилпероксид, диметиламинометилтретамилпероксид, диэтиламинометилтретбутилпероксид, диметиламинометилтретбутилпероксид, 1,1-ди-(третамилперокси)циклогексан, третамилпероксид, третбутилкумилпероксид, третбутилпероксид и/или 1-гидроксibuтил-н-бутилпероксид.

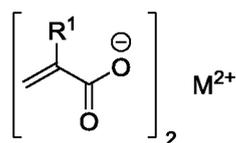
Сложные перэфиры и пероксикарбонаты: бутилперацетат, кумилперацетат, кумилперпропионат, циклогексилперацетат, дитретбутилперадипат, дитретбутилперазелат, дитретбутилперглутарат, дитретбутилперфталат, дитретбутилперсебацнат, 4-нитрокумилперпропионат, 1-фенилэтилпербензоат, фенилэтилнитропербензоат, третбутилцикло-(2,2,1)гептанперкарбоксилат, третбутил-4-карбометоксипербутират, третбутилциклобутанперкарбоксилат, третбутилциклогексилпероксикарбоксилат, третбутилциклопентилперкарбоксилат, третбутилциклопропанперкарбоксилат, третбутилдиметилперциннамат, третбутил-2-(2,2-дифенилвинил)пербензоат, третбутил-4-метоксипербензоат, третбутилпербензоат, третбутилкарбоксихилогексан, третбутилпернафтоат, третбутилпероксиизопропилкарбонат, третбутилпертолуат, третбутил-1-фенилциклопропилперкарбоксилат, третбутил-2-пропилперпетен-2-оат, третбутил-1-метилциклопропилперкарбоксилат, третбутил-4-нитрофенилперацетат, третбутилнитрофенилпероксикарбамат, третбутил-N-сукциимидокарбоксилат, третбутилперкротонат, третбутилпермалеиновая кислота, третбутилперметакрилат, третбутилпероктоат, третбутилпероксиизопропилкарбонат, третбутилперизобутират, третбутилперакрилат и/или третбутилперпропионат или смеси этих вышеперечисленных веществ, образующих свободные радикалы.

В предпочтительном воплощении пероксид (PO) является алкилпероксидом. Особенно предпочтительно, если пероксид (PO) является 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексаном.

Сшивающий агент (СА) для модификации полипропиленовой композиции (PP) предпочтительно является соединением, содержащим по меньшей мере две группы, подходящие для сшивания. Соответственно, сшивающий агент (СА) предпочтительно является соединением, содержащим по меньшей мере две этиленненасыщенные

функциональные группы. Неограничивающими примерами подходящих сшивающих агентов (СА) являются N,N'-метилденбисакриламид, N,N'-метилденбисметакриламид, дивиниловый эфир этиленгликоля, дивиниловый эфир триэтиленгликоля, дивиниловый эфир циклогександиола, триаллиламиновые и/или тетрааллиловые аммониевые соли, тетрааллилоксиэтан, пентаэритриттриаллиловый эфир, дивинилбензол, триаллилизотиоцианурат, этилендиамин, диэтилентриамин, 1,4-бутандиолдиакрилат, 1,4-бутандиолдиметакрилат, 1,3-бутиленгликольдиакрилат, 1,3-бутиленгликольдиметакрилат, диэтиленгликольдиакрилат, диэтиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиметакрилат, этоксилированный бисфенол-А-диакрилат, этоксилированный бисфенол-А-диметакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиметакрилат, неопентилгликольдиметакрилат, полиэтиленгликольдиакрилат, полиэтиленгликольдиметакрилат, триэтиленгликольдиакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат, дипентаэритритпентаакрилат, пентаэритриттетраакрилат, пентаэритриттриакрилат, триметилпропантриакрилат, триметилпропантриметакрилат, циклопентадиендиакрилат, трис(2-гидроксиэтил)изоцианураттриакрилат и/или трис(2-гидроксиэтил)изоцианураттриметакрилат, триаллилтерефталат, диаллилмалеат, диаллилфумарат, тривинилтримеллитат, дивиниладипат, диаллилсукцинат.

Особенно предпочтительно сшивающий агент (СА) является соединением формулы (I)



(I)

в которой  $\text{M}^{2+}$  является двухвалентным ионом металла и  $\text{R}^1$  является водородом или метилом.

Предпочтительно  $\text{M}^{2+}$  выбирают из группы, состоящей из  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ . Особенно предпочтительно, чтобы  $\text{M}^{2+}$  являлся  $\text{Zn}^{2+}$ .

Далее, предпочтительно, чтобы  $\text{R}^1$  являлся водородом.

Соответственно, особенно предпочтительно, сшивающим агентом (СА) является диакрилат цинка.

В первом воплощении способа по изобретению модифицированную полипропиленовую композицию (mPP) получают путем экструдирования полипропиленовой композиции (PP), содержащей пропиленовый полимер (PP1) и пластимер (PL), в экструдере в присутствии пероксида (PO) и сшивающего агента (СА).

При необходимости, указанную модифицированную полипропиленовую композицию (mPP) затем смешивают (в расплаве) с неорганическим наполнителем (F) с получением гетерофазной полипропиленовой композиции (HC).

Во втором воплощении способа по изобретению полипропиленовую композицию (PP), содержащую пропиленовый полимер (PP1) и пластомер (PL) и, возможно, неорганический наполнитель (F), экструдуют в экструдере в присутствии пероксида (PO) и сшивающего агента (CA) с получением гетерофазной полипропиленовой композиции (HC).

Модифицирование можно, в частности, осуществлять путем дозирования полипропиленовой композиции (PP) или смеси полипропиленовой композиции и, при необходимости, неорганического наполнителя (F) в двухшнековый экструдер, такой как Prism TSE24 40D, предпочтительно с температурным профилем 80/200/210/220/220/230/230/220/225/220°C и скоростью вращения шнека 300 об/мин. Маточную смесь в порошковой форме, состоящую из пероксида (PO), такого как 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексан, сшивающего агента (CA), такого как диакрилат цинка, и полипропилена добавляют непосредственно в экструдер, достигая концентрации от 0,001 до 1,0 масс.% пероксида (PO) и от 0,05 до 3,0 масс.% сшивающего агента (CA) по отношению к смеси. Смесь полимерного расплава проходит через экструдер, затем на интенсивное удаление летучих веществ, ее выгружают и гранулируют, получая таким образом модифицированную полипропиленовую композицию (mPP) или конечную гетерофазную полипропиленовую композицию (HC).

Свойства пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL) могут изменяться в результате использования пероксида (PO) и сшивающего агента (CA). Это применимо, в частности, к характеристической вязкости и показателю текучести расплава пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL). В некоторых случаях показатель текучести расплава MFR (230°C, 2,16 кг) пропиленового полимера (PP1) можно повысить в результате использования пероксида (PO).

Далее пропиленовый полимер (PP1) и пластомер (PL) описаны более подробно.

#### Пропиленовый полимер (PP1)

Пропиленовый полимер (PP1) может представлять собой пропиленовый сополимер или пропиленовый гомополимер, причем последний является предпочтительным.

В случае, если пропиленовый полимер (PP1) является пропиленовым сополимером, пропиленовый полимер (PP1) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом,

например, такие сомомеры, как этилен и/или  $C_4$ - $C_8$   $\alpha$ -олефины, в частности, этилен и/или  $C_4$ - $C_6$   $\alpha$ -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) по этому изобретению содержит, в особенности состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более конкретно, полипропиленовый полимер (PP1) по этому изобретению содержит, помимо пропилена, звенья, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном воплощении пропиленовый полимер (PP1) содержит звенья, получаемые только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера в пропиленовом полимере (PP1) находится в интервале от 0,0 до 5,0 мольн.%, более предпочтительно в интервале от 0,0 до 3,0 мольн.%, еще более предпочтительно в интервале от 0,0 до 1,0 мольн.%.

Особенно предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) являлся пропиленовым гомополимером (H-PP1).

В настоящем изобретении выражение «пропиленовый гомополимер» относится к полипропилену, который в основном, то есть по меньшей мере на 99,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере на 99,5 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,8 масс.%, например, по меньшей мере на 99,9 масс.%, состоит из пропиленовых звеньев. В другом воплощении обнаруживают только пропиленовые звенья, то есть был полимеризован только пропилен.

Предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) характеризовался умеренным показателем текучести расплава. Соответственно, предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) имел показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, равный или ниже 35,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 5,0 до 30,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 15,0 до 25,0 г/10 мин, например, в интервале от 18,0 до 23,0 г/10 мин.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) является изотактическим. Соответственно, предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) имел довольно высокую пентадную концентрацию (мммм%), то есть более 94,1%, более предпочтительно более 94,4%, например, от более 94,4 до 98,5%, еще более предпочтительно по меньшей мере 94,7%, например, в интервале 94,7 – 97,5%.

Дополнительной характеристикой пропиленового полимера (PP1) является низкое количество неправильных внедрений пропилена в полимерной цепи, которое указывает на то, что пропиленовый полимер (PP1) получают в присутствии катализатора Циглера-Натта. Соответственно, пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно характеризуется

низким количеством 2,1-эритро региодефектов, то есть меньшим или равным 0,4 мольн.%, более предпочтительно меньшим или равным 0,2 мольн.%, например, не более 0,1 мольн.%, определенным с помощью  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. В особенно предпочтительном воплощении не обнаруживают никаких 2,1-эритро региодефектов.

Предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) характеризовался довольно низким содержанием растворимой в холодном ксилоле (XCS) фракции, то есть содержанием растворимой в холодном ксилоле (XCS) фракции ниже 3,1 масс.%. Соответственно, пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно имеет содержание растворимой в холодном ксилоле (XCS) фракции в интервале от 1,0 до 3,0 масс.%, более предпочтительно в интервале от 2,0 до 2,8 масс.%, еще более предпочтительно в интервале от 2,2 до 2,6 масс.%.

Далее, пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно является кристаллическим пропиленовым гомополимером. Термин «кристаллический» указывает на то, что пропиленовый полимер (PP1) имеет довольно высокую температуру плавления. Соответственно, во всем изобретении пропиленовый полимер (PP1) считают кристаллическим, если не указано другое. Поэтому пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно имеет температуру плавления  $T_m$ , измеренную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), по меньшей мере  $160^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно по меньшей мере  $161^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно по меньшей мере  $163^{\circ}\text{C}$ , например, в интервале от  $163^{\circ}\text{C}$  до  $167^{\circ}\text{C}$ .

Также предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) имел температуру кристаллизации  $T_c$ , измеренную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), равную или больше  $110^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в интервале от  $110$  до  $132^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в интервале от  $114$  до  $130^{\circ}\text{C}$ .

Пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно характеризуется высокой жесткостью. Соответственно, пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно имеет довольно высокий модуль упругости при изгибе. Соответственно, предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) имел модуль упругости при изгибе согласно ISO 178, составляющий по меньшей мере 1500 МПа, более предпочтительно в интервале от 1800 до 3000 МПа, еще более предпочтительно в интервале от 2000 до 2500 МПа.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) получают путем полимеризации пропилена в присутствии катализатора Циглера-Натта, как описано ниже. Более предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) по этому изобретению получают с

помощью способа, подробно определенного ниже, с использованием катализатора Циглера-Натта.

Пропиленовый полимер (PP1) может содержать две фракции, более предпочтительно состоять из двух фракций, а именно первой полипропиленовой фракции (PP1a) и второй полипропиленовой фракции (PP1b). Предпочтительно массовое отношение между первой полипропиленовой фракцией (PP1a) и второй полипропиленовой фракцией (PP1b) [(PP1a):(PP1b)] составляет от 70:30 до 40:60, более предпочтительно от 65:35 до 45:55.

Первая полипропиленовая фракция (PP1a) и вторая полипропиленовая фракция (PP1b) могут различаться показателем текучести расплава. В частности, предпочтительно, чтобы показатель текучести расплава MFR (230°C, 2,16 кг) первой полипропиленовой фракции (PP1a) был ниже показателя текучести расплава MFR (230°C, 2,16 кг) второй полипропиленовой фракции (PP1b).

Предпочтительно первая полипропиленовая фракция (PP1a) имеет показатель текучести расплава MFR (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 5,0 до 20,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 7,0 до 15,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 8,0 до 12,0 г/10 мин.

Далее, предпочтительно, чтобы вторая полипропиленовая фракция (PP1b) имела показатель текучести расплава MFR (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 30,0 до 65,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 40,0 до 60,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 45,0 до 55,0 г/10 мин.

Пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению может содержать дополнительные компоненты. Однако, предпочтительно, чтобы пропиленовый полимер (PP1) по изобретению содержал в качестве компонентов полимера только пропиленовый полимер (PP1), определенный в настоящем изобретении. Соответственно, количество пропиленового полимера (PP1) может не составлять 100,0 масс.% по отношению общей массе пропиленового полимера (PP1). Таким образом, остающуюся часть до 100,0 масс.% могут составлять дополнительные добавки, известные в уровне техники. Однако, эта остающаяся часть должна составлять не более 5,0 масс.%, например, не более 3,0 масс.%, во всем пропиленовом полимере (PP1). Например, пропиленовый полимер (PP1) по изобретению может дополнительно содержать небольшое количество добавок, выбранных из группы, состоящей из антиоксидантов, стабилизаторов, неорганических наполнителей, красителей, нуклеирующих агентов и антистатических добавок. В общем, их вводят в ходе гранулирования порошкообразного продукта, полученного при полимеризации.

Соответственно, пропиленовый полимер (PP1) составляет по меньшей мере 95,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 97,0 масс.% во всем пропиленовом полимере (PP1).

В случае, если пропиленовый полимер (PP1) содержит  $\alpha$ -нуклеирующие агенты, предпочтительно, чтобы он не содержал  $\beta$ -нуклеирующих агентов. Эти  $\alpha$ -нуклеирующие агенты предпочтительно выбирают из группы, состоящей из

(i) солей монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или третбутилбензоата алюминия,

(ii) дибензилиденсорбитола (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбитола) и замещенных  $C_1$ - $C_8$  алкилом производных дибензилиденсорбитола, таких как метилдибензилиденсорбитол, этилдибензилиденсорбитол или диметилдибензилиденсорбитол (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбитол), или замещенных нонитолом производных, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]-нонитол,

(iii) солей сложных диэфиров фосфорной кислоты, например, натрий-2,2'-метиленбис-(4,6-дитретбутилфенил)фосфата или алюминий-гидроксибис[2,2'-метиленбис-(4,6-дитретбутилфенил)фосфата],

(iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера (как более подробно обсуждается ниже), и

(v) их смесей.

Такие добавки обычно имеются в продаже и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", pp. 871 - 873, 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) содержит до 5,0 масс.%  $\alpha$ -нуклеирующего агента. В предпочтительном воплощении пропиленовый гомополимер содержит не более 500 частей на млн., более предпочтительно от 0,025 до 200 частей на млн., более предпочтительно от 0,1 до 200 частей на млн., еще более предпочтительно от 0,3 до 200 частей на млн., наиболее предпочтительно от 0,3 до 100 частей на млн.  $\alpha$ -нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбитола (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбитола), производного дибензилиденсорбитола, предпочтительно диметилдибензилиденсорбитола (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбитола), или замещенных производных нонитола, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]-нонитол, натрий-2,2'-метиленбис-(4,6-дитретбутилфенил)фосфата, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

Пропиленовый полимер (PP1) по этому изобретению предпочтительно получают в присутствии

(а) катализатора Циглера-Натта, содержащего соединения (ТС) переходного металла Групп 4 – 6 IUPAC, соединения (МС) металла Группы 2 и внутреннего донора (ID),

(b) при необходимости, сокатализатора (Co), и

(с) при необходимости, внешнего донора (ED).

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) получают в процессе последовательной полимеризации, дополнительно описанном ниже, включающем по меньшей мере два реактора (R1) и (R2), где в первом реакторе (R1) получают первую полипропиленовую фракцию (PP1a) и затем перемещают во второй реактор (R2), а во втором реакторе (R2) получают вторую полипропиленовую фракцию (PP1b) в присутствии первой полипропиленовой фракции (PP1a).

Способ получения пропиленового гомополимера, а также катализатор Циглера-Натта, дополнительно подробно описаны ниже.

Как уже указано выше, пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно получают в процессе последовательной полимеризации.

Термин «система последовательной полимеризации» указывает на то, что пропиленовый полимер (PP) получают в по меньшей мере двух реакторах, соединенных последовательно. Соответственно, данная система полимеризации содержит по меньшей мере первый реактор (R1) полимеризации и второй реактор (R2) полимеризации и, возможно, третий реактор (R3) полимеризации. Термин «реактор полимеризации» указывает на то, что происходит основная полимеризация. Таким образом, в случае, если способ включает два реактора полимеризации, это определение не исключает вариант, при котором вся система содержит, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Термин «состоит из» является закрытой формулировкой только с точки зрения реакторов основной полимеризации.

Предпочтительно по меньшей мере один из двух реакторов (R1) и (R2) полимеризации является газофазным реактором (GPR). Еще более предпочтительно второй реактор (R2) полимеризации и возможный третий реактор (R3) полимеризации являются газофазными реакторами (GPR), то есть первым газофазным реактором (GPR1) и вторым газофазным реактором (GPR2). Газофазный реактор (GPR) по этому изобретению предпочтительно является реактором с псевдооживленным слоем, реактором

с быстрым псевдооживленным слоем или реактором с уплотненным слоем или любым их сочетанием.

Соответственно, первый реактор (R1) полимеризации предпочтительно является суспензионным реактором (SR), который может быть любым реактором непрерывного действия или дозирующим реактором с простым перемешиванием или петлевым реактором, работающим в массе или в суспензии. «В массе» означает полимеризацию в реакционной среде, которая содержит по меньшей мере 60 масс.% мономера. По настоящему изобретению суспензионный реактор (SR) предпочтительно является («массовым») петлевым реактором (LR). Соответственно, средняя концентрация первой фракции (1F) пропиленового полимера (PP1), то есть первой полипропиленовой фракции (PP1a), в полимерной суспензии внутри петлевого реактора (LR) обычно составляет от 15 масс.% до 55 масс.% по отношению к общей массе полимерной суспензии внутри петлевого реактора (LR). В одном предпочтительном воплощении настоящего изобретения средняя концентрация первой полипропиленовой фракции (PP1a) в полимерной суспензии внутри петлевого реактора (LR) составляет от 20 масс.% до 55 масс.% и более предпочтительно от 25 масс.% до 52 масс.% по отношению к общей массе полимерной суспензии внутри петлевого реактора (LR).

Предпочтительно пропиленовый гомополимер первого реактора (R1) полимеризации, то есть первую полипропиленовую фракцию (PP1a), более предпочтительно полимерную суспензию петлевого реактора (LR), содержащую первую полипропиленовую фракцию (PP1a), непосредственно подают во второй реактор (R2) полимеризации, то есть в (первый) газофазный реактор (GPR1), без стадии мгновенного испарения между стадиями. Этот вид прямой подачи описан в EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A и EP 991684 A. Под «прямой подачей» понимают способ, в котором содержимое первого реактора (R1) полимеризации, то есть петлевого реактора (LR), полимерную суспензию, содержащую первую полипропиленовую фракцию (PP1a), направляют непосредственно в газофазный реактор следующей стадии.

Альтернативно, пропиленовый гомополимер из первого реактора (R1) полимеризации, то есть первую полипропиленовую фракцию (PP1a), более предпочтительно полимерную суспензию из петлевого реактора (LR), содержащую первую полипропиленовую фракцию (PP1a), также можно направлять на стадию мгновенного испарения или через предварительную стадию дополнительного концентрирования подавать во второй реактор (R2) полимеризации, то есть в газофазный реактор (GPR). Соответственно, эта «непрямая подача» относится к процессу, в котором

содержимое первого реактора (R1) полимеризации - петлевого реактора (LR), то есть полимерную суспензию, подают во второй реактор (R2) полимеризации, в (первый) газофазный реактор (GPR1), через блок отделения реакционной среды и с реакционной средой в виде газа из блока разделения.

Более конкретно, второй реактор (R2) полимеризации и любой последующий реактор, например, третий реактор (R3) полимеризации, предпочтительно являются газофазными реакторами (GPR). Такие газофазные реакторы (GPR) могут быть любыми реакторами с механическим перемешиванием или с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (GPR) включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростями газа по меньшей мере 0,2 м/с. Таким образом, следует понимать, что газофазный реактор является реактором с псевдооживленным слоем, предпочтительно с механической мешалкой.

Таким образом, в предпочтительном воплощении первый реактор (R1) полимеризации является суспензионным реактором (SR), таким как петлевой реактор (LR), в то время как второй реактор (R2) полимеризации и любой возможный последующий реактор, такой как третий реактор (R3) полимеризации, являются газофазными реакторами (GPR). Соответственно, для данного способа используют по меньшей мере два, предпочтительно два реактора (R1) и (R2) полимеризации или три реактора (R1), (R2) и (R3) полимеризации, а именно суспензионный реактор (SR), такой как петлевой реактор (LR), и (первый) газофазный реактор (GPR1) и, возможно, второй газофазный реактор (GPR2), соединенные последовательно. Если требуется, до суспензионного реактора (SR) расположен реактор предварительной полимеризации.

Катализатор Циглера-Натта подают в первый реактор (R1) полимеризации и перемещают с полимером (полимерной суспензией), полученным в первом реакторе (R1) полимеризации, в последующие реакторы. Если способ также включает стадию предварительной полимеризации, предпочтительно, чтобы весь катализатор Циглера-Натта подавали в реактор предварительной полимеризации. Затем продукт предварительной полимеризации, содержащий катализатор Циглера-Натта, перемещают в первый реактор (R1) полимеризации.

Предпочтительным многостадийным способом является «петлевой - газофазный» процесс, такой как разработанный Borealis A/S, Дания (известный как технология BORSTAR®), описанный в патентной литературе, такой, например, как EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

Другим подходящим суспензионно-газофазным способом является способ Spheripol<sup>®</sup> от Basell.

Особенно хороших результатов достигают в случае, когда тщательно выбирают температуру в реакторах.

Соответственно, предпочтительно, чтобы рабочая температура в первом реакторе (R1) полимеризации находилась в интервале от 62 до 85<sup>0</sup>С, более предпочтительно в интервале от 65 до 82<sup>0</sup>С, еще более предпочтительно в интервале от 67 до 80<sup>0</sup>С.

Альтернативно или дополнительно предшествующему абзацу, предпочтительно, чтобы рабочая температура во втором реакторе (R2) полимеризации и, возможно, в третьем реакторе (R3) полимеризации находилась в интервале от 62 до 95<sup>0</sup>С, более предпочтительно в интервале от 67 до 92<sup>0</sup>С.

Предпочтительно рабочая температура во втором реакторе (R2) полимеризации выше или равна рабочей температуре в первом реакторе (R1) полимеризации. Соответственно, предпочтительно, чтобы рабочая температура

(а) в первом реакторе (R1) полимеризации находилась в интервале от 62 до 85<sup>0</sup>С, более предпочтительно в интервале от 65 до 82<sup>0</sup>С, еще более предпочтительно в интервале от 67 до 80<sup>0</sup>С, например, от 70 до 80<sup>0</sup>С,

(б) во втором реакторе (R2) полимеризации находилась в интервале от 75 до 95<sup>0</sup>С, более предпочтительно в интервале от 78 до 92<sup>0</sup>С, еще более предпочтительно в интервале от 78 до 88<sup>0</sup>С, при условии, что рабочая температура во втором реакторе (R2) полимеризации выше или равна рабочей температуре в первом реакторе (R1) полимеризации.

Обычно давление в первом реакторе (R1) полимеризации, предпочтительно в петлевом реакторе (LR), находится в интервале от 2 до 8 МПа (от 20 до 80 бар), предпочтительно от 3 до 7 МПа (от 30 до 70 бар), например, от 3,5 до 6,5 МПа (от 35 до 65 бар), в то время как давление во втором реакторе (R2) полимеризации, то есть в (первом) газофазном реакторе (GPR1) и, возможно, в последующем реакторе, таком как третий реактор (R3) полимеризации, например, во втором газофазном реакторе (GPR2), находится в интервале от 500 кПа до 5 МПа (от 5 до 50 бар), предпочтительно от 1,5 до 4 МПа (от 15 до 40 бар).

Предпочтительно в каждый реактор полимеризации добавляют водород для того, чтобы регулировать молекулярную массу, то есть показатель текучести расплава MFR<sub>2</sub>.

Предпочтительно среднее время пребывания в реакторах (R1) и (R2) полимеризации является довольно продолжительным. В общем, среднее время

пребывания ( $\tau$ ) определяют как отношение объема реакции ( $V_R$ ) к объемной скорости истечения из реактора ( $Q_0$ ) (то есть  $V_R/Q_0$ ), то есть  $\tau = V_R/Q_0$ . В случае петлевого реактора объем реакции ( $V_R$ ) равен объему реактора.

Как упомянуто выше, получение пропиленового гомополимера может включать, помимо (основной) полимеризации пропиленового гомополимера в по меньшей мере двух реакторах (R1, R2 и, возможно, R3) полимеризации, до нее, предварительную полимеризацию в реакторе (PR) предварительной полимеризации выше по потоку от первого реактора (R1) полимеризации.

В реакторе (PR) предварительной полимеризации получают полипропилен (Pre-PP). Предварительную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта. Согласно этому воплощению катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако это не должно исключать возможность, что на более поздней стадии в процесс полимеризации добавляют, например, дополнительный сокатализатор (Co) и/или внешний донор (ED), например, в первый реактор (R1). В одном воплощении в реактор (PR) предварительной полимеризации добавляют только катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Co) и внешний донор (ED), если применяют предварительную полимеризацию.

Реакцию предварительной полимеризации обычно проводят при температуре от 0 до 60<sup>0</sup>C, предпочтительно от 15 до 50<sup>0</sup>C, еще более предпочтительно от 20 до 35<sup>0</sup>C.

В предпочтительном воплощении предварительную полимеризацию проводят в виде суспензионной полимеризации в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза в основном содержит пропилен, возможно, с растворенными в нем инертными компонентами. Более того, по настоящему изобретению, как упомянуто выше, в течение предварительной полимеризации применяют подачу этилена.

На стадии предварительной полимеризации также можно добавлять другие компоненты. Таким образом, на стадии предварительной полимеризации можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы полипропилена (Pre-PP), как известно в уровне техники. Кроме того, можно использовать антистатические добавки для предотвращения слипания частиц друг с другом или со стенками реактора.

Точное регулирование условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в области компетенции специалистов.

В силу определенных выше условий процесса при предварительной полимеризации предпочтительно получают смесь (MI) катализатора Циглера-Натта и полипропилена (Pre-PP), полученную в реакторе (PR) предварительной полимеризации. Предпочтительно

катализатор Циглера-Натта (мелко) диспергирован в полипропилене (Pre-PP). Другими словами, частицы катализатора Циглера-Натта, введенные в реактор (PR) предварительной полимеризации, расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределяются в растущем полипропилене (Pre-PP). Размеры введенных частиц катализатора Циглера-Натта, а также полученных фрагментов, не имеют существенного значения для данного изобретения и находятся в области компетенции специалистов.

В случае, когда предварительную полимеризацию не используют, пропилен и другие ингредиенты, такие как катализатор Циглера-Натта, непосредственно вводят в первый реактор (R1) полимеризации.

Соответственно, пропиленовый гомополимер предпочтительно получают в процессе, включающем следующие стадии, при указанных выше условиях:

(a) в первом реакторе (R1) полимеризации, то есть в петлевом реакторе (LR), пропилен полимеризуют с получением первой полипропиленовой фракции (PP1a) пропиленового полимера (PP1),

(b) перемещение указанной первой полипропиленовой фракции (PP1a) во второй реактор (R2) полимеризации,

(c) во втором реакторе (R2) полимеризации пропилен полимеризуют в присутствии первой полипропиленовой фракции (PP1a) с получением второй полипропиленовой фракции (PP1b) пропиленового гомополимера, при этом указанная первая полипропиленовая фракция (PP1a) и указанная вторая полипропиленовая фракция (PP1b) образуют пропиленовый полимер (PP1).

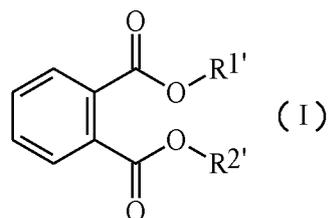
Описанную выше предварительную полимеризацию можно выполнять до стадии (a).

По изобретению пропиленовый полимер (PP1) получают путем описанного выше многостадийного процесса полимеризации в присутствии каталитической системы, содержащей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, который содержит продукт переэтерификации низшего спирта и сложного эфира фталевой кислоты.

Прокатализатор, используемый по изобретению для получения пропиленового полимера (PP1), получают путем

a) реакции кристаллизованного распылением или отвержденного из эмульсии аддукта  $MgCl_2$  и  $C_1-C_2$  спирта с  $TiCl_4$

b) реакции продукта стадии a) с диалкилфталатом формулы (I)



в которой  $R^{1'}$  и  $R^{2'}$  независимо являются по меньшей мере  $C_5$  алкилом, при условиях, когда переэтерификация между указанным  $C_1 - C_2$  спиртом и указанным диалкилфталатом формулы (I) происходит с образованием внутреннего донора

с) промывки продукта стадии b) или

d) возможной реакции продукта стадии с) с дополнительным  $TiCl_4$ .

Прокатализатор получают так, как определено в патентных заявках WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0491566. Содержание этих документов включено в данный документ путем ссылки.

Сначала образуют аддукт  $MgCl_2$  и  $C_1-C_2$  спирта, формулы  $MgCl_2 \cdot nROH$ , в которой R является метилом или этилом, и n составляет от 1 до 6. В качестве спирта предпочтительно используют этанол.

Данный аддукт, который сначала расплавляют и затем кристаллизуют распылением или отверждают из эмульсии, используют в качестве носителя катализатора.

На следующей стадии кристаллизованный распылением или отвержденный из эмульсии аддукт формулы  $MgCl_2 \cdot nROH$ , в которой R является метилом или этилом, предпочтительно этилом, и n составляет от 1 до 6, приводят в контакт с  $TiCl_4$  с образованием титанированного носителя, после чего следуют стадии

- добавления в указанный титанированный носитель

(i) диалкилфталата формулы (I) с  $R^{1'}$  и  $R^{2'}$ , независимо являющимися по меньшей мере  $C_5$ -алкилом, например, по меньшей мере  $C_8$ -алкилом,

или предпочтительно

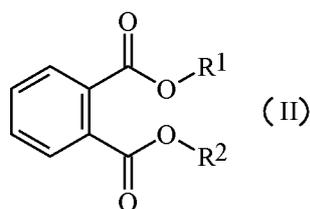
(ii) диалкилфталата формулы (I) с  $R^{1'}$  и  $R^{2'}$ , являющимися одинаковыми и являющимися по меньшей мере  $C_5$ -алкилом, например, по меньшей мере  $C_8$ -алкилом,

или более предпочтительно

(iii) диалкилфталата формулы (I), выбранного из группы, состоящей из пропилгексилфталата (PrHP), диоктилфталата (DOP), диизодецилфталата (DIDP) и дитридецилфталата (DTDP), еще более предпочтительно диалкилфталат формулы (I) представляет собой диоктилфталат (DOP), такой как диизооктилфталат или диэтилгексилфталат, в частности, диэтилгексилфталат,

с образованием первого продукта,

- воздействия на указанный первый продукт подходящих условий переэтерификации, то есть температуры выше  $110^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от 100 до  $150^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно от 130 до  $150^{\circ}\text{C}$ , так чтобы указанный метанол или этанол подвергся переэтерификации с указанными сложноэфирными группами указанного диалкилфталата формулы (I) с образованием предпочтительно по меньшей мере 80 мольн.%, более предпочтительно 90 мольн.%, наиболее предпочтительно 95 мольн.% диалкилфталата формулы (II)



с  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$ , являющимися метилом или этилом, предпочтительно этилом, причем диалкилфталат формулы (II) является внутренним донором, и

- извлечения указанного продукта переэтерификации в качестве композиции прокатализатора (компонента (i)).

Аддукт формулы  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ , в которой R является метилом или этилом и n составляет от 1 до 6, в предпочтительном воплощении расплавляют, и затем расплав предпочтительно вводят с помощью газа в охлажденный растворитель или охлажденный газ, посредством чего аддукт кристаллизуется в морфологически преимущественной форме, такой, например, как описанная в WO 87/07620.

Этот кристаллизованный аддукт предпочтительно используют в качестве носителя катализатора, и он реагирует с прокатализатором, практически используемым в настоящем изобретении, как описано в WO 92/19658 и WO 92/19653.

Когда остаток катализатора удаляют путем экстракции, получают аддукт из титанированного носителя и внутреннего донора, в котором изменена группа, получающаяся из спирта сложного эфира.

В случае, когда достаточно титана остается на носителе, он действует как активный элемент прокатализатора.

В противном случае титанирование повторяют после указанной выше обработки для того, чтобы обеспечить достаточную концентрацию титана и, таким образом, активность.

Предпочтительно используемый по изобретению прокатализатор содержит не более 2,5 масс.% титана, предпочтительно не более 2,2 масс.% и более предпочтительно не более 2,0 масс.%. Содержание донора в нем предпочтительно составляет от 4 до 12 масс.% и более предпочтительно от 6 до 10 масс.%.

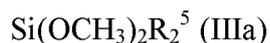
Более предпочтительно используемый по изобретению прокатализатор получен путем использования этанола в качестве спирта и диоктилфталата (DOP) в качестве диалкилфталата формулы (I), с получением диэтилфталата (DEP) в качестве соединения - внутреннего донора.

Еще более предпочтительно используемый по изобретению прокатализатор является катализатором, описанным в разделе примеров, особенно с использованием диоктилфталата в качестве диалкилфталата формулы (I).

Для получения пропиленового полимера (PP1) по изобретению используемая каталитическая система предпочтительно содержит, помимо специального прокатализатора Циглера-Натта, металлоорганический сокатализатор в качестве компонента (ii).

Соответственно, предпочтительно выбрать сокатализатор из группы, состоящей из триалкилалюминия, такого как триэтилалюминий (TEA), хлорида диалкилалюминия и сесквихлорида алкилалюминия.

Компонентом (iii) используемой каталитической системы является внешний донор, представленный формулами (IIIa) или (IIIb). Формула (IIIa) представляет собой



в которой  $\text{R}^5$  представляет собой разветвленную алкильную группу, содержащую от 3 до 12 атомов углерода, предпочтительно разветвленную алкильную группу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода, или циклоалкильную группу, содержащую от 4 до 12 атомов углерода, предпочтительно циклоалкильную группу, содержащую от 5 до 8 атомов углерода.

Особенно предпочтительно, чтобы  $\text{R}^5$  выбирали из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третиамила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Формула (IIIb) представляет собой



в которой  $\text{R}^x$  и  $\text{R}^y$  могут быть одинаковыми или разными и представлять собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

$R^x$  и  $R^y$  независимо выбирают из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, разветвленной алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, и циклической алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода. Особенно предпочтительно, чтобы  $R^x$  и  $R^y$  независимо выбирали из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, н-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третамила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно  $R^x$  и  $R^y$  являются одинаковыми, еще более предпочтительно  $R^x$  и  $R^y$  являются этильной группой.

Более предпочтительно внешний донор является донором формулы (IIIa), таким как дициклопентилдиметоксисилан  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$ , диизопропилдиметоксисилан  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ .

Наиболее предпочтительно внешний донор представляет собой дициклопентилдиметоксисилан  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$  (донор D).

В другом воплощении прокатализатор Циглера-Натта можно модифицировать путем полимеризации винилового соединения в присутствии каталитической системы, содержащей специальный прокатализатор Циглера-Натта (компонент (i)), внешний донор (компонент (iii)) и, при необходимости, сокатализатор (компонент (ii)), и виниловое соединение имеет формулу



в которой  $R^3$  и  $R^4$  вместе образуют насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо с 5 или 6 членами или независимо представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения пропиленового полимера (PP1) по изобретению. Полимеризованное виниловое соединение может действовать как  $\alpha$ -нуклеирующий агент.

В связи с модификацией катализатора даны ссылки на международные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и в особенности WO 00/68315, включенные в данный документ путем ссылки в отношении того, что касается условий реакции, связанных с модификацией катализатора, а также того, что касается реакции полимеризации.

#### Пластомер (PL)

Пластомер (PL) может быть любым эластомерным полиолефином, при условии, что он химически отличается от эластомерного сополимера (EPR) этилена и пропилена,

определенного в данном документе. Более предпочтительно пластомер (PL) является полиолефином очень низкой плотности, более предпочтительно полиолефином очень низкой плотности, полимеризованным с использованием катализатора с одним активным центром, предпочтительно металлоценового катализатора. Обычно пластомер (PL) является сополимером этилена.

Как упомянуто выше, свойства пластомера (PL) изменяются ввиду использования пероксида (PO) и сшивающего агента (CA). То есть, свойства, определенные в этом разделе, могут отличаться после того, как пластомер (PL) был обработан пероксидом (PO). В частности, изменяются плотность, а также показатель текучести расплава  $MFR_2$  (190°C, 2,16 кг). Однако содержание сомономера не изменяется.

В предпочтительном воплощении пластомер (PL) имеет плотность ниже 0,880 г/см<sup>3</sup>. Более предпочтительно плотность пластомера (PL) равна или ниже 0,870 г/см<sup>3</sup>, еще более предпочтительно находится в интервале от 0,845 до 0,865 г/см<sup>3</sup>, например, в интервале от 0,855 до 0,862 г/см<sup>3</sup>.

Предпочтительно пластомер (PL) имеет показатель текучести расплава  $MFR_2$  (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, ниже 30 г/10 мин, более предпочтительно от 0,1 до 15 г/10 мин, еще более предпочтительно от 0,1 до 10 г/10 мин, например, в интервале от 0,1 до 5,0 г/10 мин.

Предпочтительно пластомер (PL) содержит звенья, полученные из этилена и C4 – C20  $\alpha$ -олефина.

Пластомер (PL) содержит звенья, предпочтительно состоит из звеньев, получаемых из (i) этилена и (ii) по меньшей мере другого C4 – C20  $\alpha$ -олефина, такого как C4 – C10  $\alpha$ -олефин, более предпочтительно из звеньев, получаемых из (i) этилена и (ii) по меньшей мере другого  $\alpha$ -олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена. Особенно предпочтительно, чтобы пластомер (PL) содержал по меньшей мере звенья, получаемые из (i) этилена и (ii) 1-бутена или 1-октена.

В особенно предпочтительном воплощении пластомер (PL) состоит из звеньев, получаемых из (i) этилена и (ii) 1-бутена или 1-октена.

Содержание сомономера, например, содержание C4 – C20  $\alpha$ -олефина в пластомере (PL) находится в интервале от 8 до 30 мольн.%, более предпочтительно в интервале от 10 до 25 мольн.%, еще более предпочтительно в интервале от 11 до 23 мольн.%, например, в интервале от 12 до 20 мольн.%.

В одном предпочтительном воплощении эластомер (E) получают с по меньшей мере одним металлоценовым катализатором. Эластомер (E) также можно получить с

более чем одним металлоценовым катализатором, или он может быть смесью множества эластомеров, полученных с различными металлоценовыми катализаторами. В некоторых воплощениях эластомер (E) является по существу линейным этиленовым полимером (“substantially linear ethylene polymer”, SLEP). SLEP и другие эластомеры (E), полученные на металлоценовых катализаторах, известны в уровне техники, например, в US 5272236. Эти полимеры также имеются в продаже, например, как пластомеры Queo™, поставляемые Borealis, пластомеры ENGAGE™, поставляемые Dow Chemical Co. или полимеры EXACT™ от Exxon или полимеры TAFMER™ от Mitsui.

### Неорганический наполнитель (F)

Дополнительным возможным требованием к композиции по этому изобретению является присутствие неорганического наполнителя (F).

Предпочтительно неорганический наполнитель (F) является минеральным наполнителем. Преимуществом является, если неорганический наполнитель (F) является листовым силикатом, слюдой или волластонитом. Даже более предпочтительно неорганический наполнитель (F) выбирают из группы, состоящей из слюды, волластонита, каолинита, глинистых минералов, монтмориллонита и талька. Наиболее предпочтительным неорганическим наполнителем (F) является тальк.

Следует понимать, что наполнитель (F) имеет медианный размер ( $D_{50}$ ) частиц в интервале от 0,8 до 20 мкм и верхнюю точку отсечки размера ( $D_{95}$ ) частиц в интервале от 10 до 20 мкм, предпочтительно медианный размер ( $D_{50}$ ) частиц в интервале от 5,0 до 8,0 мкм и верхнюю точку отсечки размера ( $D_{95}$ ) частиц в интервале от 12 до 17 мкм, более предпочтительно медианный размер ( $D_{50}$ ) частиц в интервале от 5,5 до 7,8 мкм и верхнюю точку отсечки размера ( $D_{95}$ ) частиц от 13 до 16,5 мкм.

По этому изобретению наполнитель (F) не принадлежит к классу альфа-нуклеирующих агентов (NU) и добавок (AD).

Наполнитель (F) известен в уровне техники и является имеющимся в продаже продуктом.

### Добавки (AD)

Помимо модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) и возможного неорганического наполнителя (F) гетерофазная полипропиленовая композиция (HC) по изобретению может содержать добавки (AD). Обычными добавками являются поглотители кислоты, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы,

антифрикционные добавки, добавки против царапин, диспергирующие добавки, технологические добавки, смазочные вещества, пигменты и т. п. Как указано выше, неорганический наполнитель (F) не считают добавкой (AD).

Такие добавки имеются в продаже и описаны, например, в “Plastic Additives Handbook”, 6<sup>th</sup> edition 2009 of Hans Zweifel (pages 1141 to 1190).

Более того, термин «добавки (AD)» по настоящему изобретению также включает материалы-носители, в частности полимерные материалы-носители.

#### Полимерный материал-носитель

Предпочтительно гетерофазная полипропиленовая композиция (HC) по изобретению не содержит дополнительного полимера(ов), отличного от модифицированной полипропиленовой композиции (mPP), то есть отличного от пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL), в количестве, превышающем 15 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 9 масс.%, по отношению к массе гетерофазной полипропиленовой композиции (HC). Если присутствует дополнительный полимер, такой полимер обычно является полимерным материалом-носителем для пероксида (PO), сшивающего агента (CA) и добавок (AD). Любой материал-носитель для добавок (AD) не учитывают в количестве полимерных соединений, указанных в настоящем изобретении, но учитывают в количестве соответствующей добавки. Соответственно, в настоящем изобретении делают различие между полимерным материалом-носителем пероксида (PO) и добавок (AD). Как упомянуто выше, полимерные материалы-носители пероксида (PO) и сшивающего агента (CA) учитывают отдельно, в то время как полимерный материал-носитель добавок (AD) считают частью указанных добавок (AD).

Полимерный материал-носитель добавок (AD) является полимером-носителем для обеспечения однородного распределения в гетерофазной полипропиленовой композиции (HC) по изобретению. Полимерный материал-носитель не ограничен конкретным полимером. Полимерный материал-носитель может быть этиленовым гомополимером, этиленовым сополимером, полученным из этилена и  $\alpha$ -олефинового сомономера, такого как  $C_3 - C_8$   $\alpha$ -олефиновый сомономер, пропиленовым гомополимером и/или пропиленовым сополимером, полученным из пропилена и  $\alpha$ -олефинового сомономера, такого как этилен и/или  $C_4 - C_8$   $\alpha$ -олефиновый сомономер.

Гетерофазную полипропиленовую композицию (НС) по настоящему изобретению предпочтительно используют для получения изделий, более предпочтительно формованных изделий, еще более предпочтительно изделий, полученных литьем под давлением. Даже более предпочтительным является применение для получения деталей стиральных или посудомоечных машин, а также автомобильных изделий, в особенности деталей внутренней и внешней отделки автомобилей, таких как бамперы, боковая отделка салона, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, внутренняя отделка салона и т. п.

В настоящем изобретении также предложены изделия, более предпочтительно формованные изделия, такие как полученные литьем под давлением изделия, содержащие, предпочтительно содержащие по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.%, например, состоящие из гетерофазной полипропиленовой композиции (НС) по изобретению. Соответственно, настоящее изобретение в особенности направлено на детали стиральных или посудомоечных машин, а также автомобильных изделий, в особенности детали внутренней и внешней отделки автомобилей, таких как бамперы, боковая отделка салона, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, внутренняя отделка салона и т. п., содержащие, предпочтительно содержащие по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.%, например, состоящие из гетерофазной полипропиленовой композиции (НС) по изобретению.

### Применение

Настоящее изобретение также направлено на применение композиции, содержащей пероксид (РО) и сшивающий агент (СА), для уменьшения полосатости полипропиленовой композиции (РР), где получают гетерофазную полипропиленовую композицию (НС), причем указанная гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) содержит модифицированную полипропиленовую композицию (mPP). Что касается определения гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) и полипропиленовой композиции (РР), они описаны в представленной выше информации.

Уменьшение полосатости предпочтительно происходит в случае, когда значения MSE (средней квадратичной ошибки) равны или ниже 10, более предпочтительно

находятся в интервале от 1 до 10, еще более предпочтительно в интервале от 1 до 5 для гетерофазной полипропиленовой композиции (НС).

Настоящее изобретение теперь описано более подробно с помощью приведенных ниже примеров.

## Примеры

## 1. Определения/Способы измерения

Следующие определения терминов и способы определения применяют для приведенного выше общего описания изобретения, а также для приведенных ниже примеров, если не определено другое.

Количественное определение микроструктуры полимера с помощью ЯМР спектроскопии

Количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовали для количественного определения содержания сомономеров в полимерах. Количественные ЯМР спектры  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  регистрировали в состоянии раствора с использованием ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , соответственно. Все спектры регистрировали с использованием оптимизированной для  $^{13}\text{C}$  10 мм удлиненной головки датчика температуры при 125°C, используя газообразный азот для всего пневматического оборудования. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- $\text{d}_2$  (TCE- $\text{d}_2$ ) вместе с ацетилацетонатом хрома (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ), получая 65 мМ раствор релаксирующего агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28, 5 (2009), 475). Чтобы обеспечить гомогенный раствор, после приготовления исходного образца в нагревательном блоке, трубку ЯМР дополнительно нагревали во вращающейся печи в течение по меньшей мере 1 часа. После установки в магнит трубку вращали при частоте 10 Гц. Этот режим был выбран главным образом для высокого разрешения и количественного определения, требуемого для точного определения содержания этилена. Стандартное одноимпульсное возбуждение использовали без ядерного эффекта Оверхаузера, используя оптимизированный угол наклона, время ожидания восстановления 1 с и двухуровневую систему развязки WALTZ16 (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., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Получали общее количество переходов 6144 (6k) на спектр.

Количественные  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и определяли соответствующие количественные свойства из интегралов, используя собственные компьютерные программы. Все химические сдвиги косвенно относили к центральной

метиленовой группе этиленового блока (EEE) при 30,00 м.д., используя химический сдвиг растворителя. Этот подход позволил осуществлять сравнимое сопоставление, даже когда это структурное звено не присутствовало. Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие внедрению этилена (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

С наблюдавшимися характеристическими сигналами, соответствующими 2,1-эритро региодефектам (описанными в L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, в Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950 и в W-J. Wang and S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157), требовалась коррекция на влияние региодефектов на определяемые свойства. Характеристических сигналов, соответствующих другим типам региодефектов, не наблюдалось.

Количественное определение фракции сомономера осуществляли с использованием способа Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) посредством интегрирования множества сигналов по всей спектральной области в  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектрах. Этот способ был выбран за присущую ему надежность и возможность учитывать присутствие региодефектов, когда требуется. Интегрируемые области слегка регулировали для повышения применимости по всему интервалу встречающихся содержаний сомономера.

Для систем, в которых в последовательностях PPEPP наблюдали только изолированный этилен, метод Wang et. al. был модифицирован, чтобы снизить влияние ненулевых интегралов центров, про которые известно, что они не присутствуют. Этот подход понижает переоценку содержания этилена для таких систем, и его осуществляли посредством снижения количества центров, используемых для определения абсолютного содержания этилена, до:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Посредством использования этого набора центров соответствующее интегральное уравнение приобретает вид:

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

при использовании таких же обозначений, что и в статье Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для абсолютного содержания пропилена, не модифицировали.

Мольное процентное содержание внедренного сомономера рассчитывали из мольной доли:

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * \text{доля } E.$$

Массовое процентное содержание внедренного сомономера рассчитывали из мольной доли:

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

Распределение сомономерных последовательностей на уровне триад определяли, используя способ анализа Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Этот способ был выбран за присущую ему надежность, и области интегрирования слегка регулировали для повышения применимости к более широкому интервалу содержаний сомономеров.

Вычисление показателя текучести расплава  $MFR_2$  (230 °C) второй полипропиленовой фракции (PP1b), то есть полимерной фракции, полученной во втором реакторе (R2), пропиленового полимера (PP1):

$$MFR(PP1b) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(PP1)) - w(PP1a) \times \log(MFR(PP1a))}{w(PP1b)} \right]}$$

где

$w(PP1a)$  является массовой долей [в масс. %] первой пропиленовой полимерной фракции, то есть полимера, полученного в первом реакторе (R1),

$w(PP1b)$  является массовой долей [в масс. %] второй пропиленовой полимерной фракции, то есть полимера, полученного во втором реакторе (R2),

$MFR(PP1a)$  является показателем текучести расплава  $MFR_2$  (230 °C) [в г/10 мин] первой пропиленовой полимерной фракции, то есть полимера, полученного в первом реакторе (R1),

$MFR(PP1)$  является показателем текучести расплава  $MFR_2$  (230 °C) [в г/10 мин] первой и второй пропиленовых фракций, то есть полимера, полученного в первом и втором реакторах (R1 + R2),

$MFR(PP1b)$  является вычисленным показателем текучести расплава  $MFR_2$  (230 °C) [в г/10 мин] второй пропиленовой полимерной фракции, то есть полимера, полученного во втором реакторе (R2).

Количественное определение содержания сомономера в пластомере с помощью ЯМР спектроскопии

Количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовали для количественного определения содержания сомономеров в полимерах. Количественные ЯМР спектры  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  регистрировали в расплавленном состоянии с

использованием ЯМР спектрометра Bruker Advance III 500, работающего при 500,13 и 125,76 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , соответственно. Все спектры регистрировали с использованием оптимизированной для  $^{13}\text{C}$  7 мм вращающейся под магическим углом (MAS) измерительной головки при 150°C, используя газообразный азот для всего пневматического оборудования. Приблизительно 200 мг материала упаковывали в циркониевый MAS ротор с внешним диаметром 7 мм и вращали при 4 кГц. Этот режим был выбран в основном для высокой чувствительности, требуемой для быстрой идентификации и точного определения количества (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382.; Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007;208:2128.; Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373). Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение с использованием переходного ядерного эффекта Оверхаузера при коротких временах ожидания восстановления, составляющих 3 с (Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004;37:813.; Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382), и систему распаривания RS-HEPT (Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239.; Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007 45, S1, S198). Получали общее количество переходов 1024 (1k) на спектр. Этот режим выбирали из-за его высокой чувствительности к низким содержаниям сомономера. Количественные  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и определяли количественные свойства, используя выполненные на заказ программы автоматизации спектрального анализа. Все химические сдвиги внутренне относили к сигналу объемного метилена ( $\delta^+$ ) при 30,00 м.д. (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201).

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие внедрению сомономеров (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201), и все содержания вычисляли по отношению ко всем другим мономерам, присутствующим в полимере.

Для дополнительной информации см. Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225 и Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128.

Содержание сомономера в пластомере (PL) измеряли известным образом на основе инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКСПФ), калиброванной с помощью  $^{13}\text{C}$  ЯМР, используя ИК спектрометр Nicolet Magna 550 вместе с программным обеспечением Nicolet Omnic FTIR. Пленки, имеющие толщину примерно 250 мкм, получали прямым прессованием из образцов. Похожие пленки изготавливали из калибровочных образцов, имеющих известное содержание сомономера. Содержание сомономера определяли из спектра в интервале волновых чисел от 1430 до 1100  $\text{см}^{-1}$ . Поглощательную способность измеряли как высоту пика путем выбора так называемой короткой или длинной базовой линии или обеих. Короткую базовую линию проводят от примерно 1410 до 1320  $\text{см}^{-1}$  через минимальные точки, а длинную базовую линию - от примерно 1410 до 1220  $\text{см}^{-1}$ . Калибровки необходимо выполнять конкретно для каждого типа базовой линии. Кроме того, содержание сомономера в неизвестном образце должно находиться внутри интервала содержаний сомономеров в калибровочных образцах.

MFR<sub>2</sub> (230°C) измеряли согласно ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг).

MFR<sub>2</sub> (190°C) измеряли согласно ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг).

Растворимая в холодном ксилоле фракция (XCS, масс.%): Содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS) определяли при 25°C согласно ISO 16152, первое издание, 2005-07-01. Часть, которая остается нерастворенной, представляет собой нерастворимую в холодном ксилоле фракцию (XCI).

Нерастворимая в горячем ксилоле фракция (XHU, масс.%): Содержание геля полагают идентичным с нерастворимой в горячем ксилоле фракцией (XHU), которую определяют путем экстракции 1 г мелко нарезанного полимерного образца в 350 мл ксилола в экстракторе Сокслета в течение 5 часов при температуре кипения. Остающееся количество твердого вещества сушат при 90°C и взвешивают для определения количества нерастворимого вещества.

Характеристическую вязкость измеряют согласно DIN ISO 1628/1, октябрь 1999 (в декалине при 135°C).

Плотность измеряют согласно ISO 1183-187. Получение образцов выполняют прямым прессованием согласно ISO 1872-2:2007.

Испытание на изгиб: Модуль упругости при изгибе и прочность на изгиб определяли при трехточечном изгибе согласно ISO 178 на полученных литьем под давлением образцах 80 x 10 x 4 мм, изготовленных согласно ISO 294-1:1996.

Ударную прочность по Шарпи образца с надрезом определяют согласно ISO 179/1A при 23<sup>0</sup>C, используя полученные литьем под давлением опытные образцы, как описано в EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 мм).

Усадка: Усадку определяют на полученных литьем под давлением круглых дисках с центральным входом (диаметром 180 мм, толщиной 3 мм, имеющих угол отклонения потока 355<sup>0</sup> и отсечку 5<sup>0</sup>). Два образца формуют, применяя два различных времени выдержки под внешним давлением (10 с и 20 с, соответственно). Температура расплава на входе составляет 260<sup>0</sup>C и средняя скорость фронта потока в форме 100 мм/с. Температура прибора 40<sup>0</sup>C, обратное давление 60 МПа (600 бар). После выдерживания образца при комнатной температуре в течение 96 часов для обоих дисков измеряют изменения размеров, радиальные и тангенциальные к направлению потока. Средние соответствующие значения для обоих дисков представлены как конечные результаты.

#### Следы потоков

Склонность показывать следы потоков исследовали с помощью описанного ниже способа. Этот способ подробно описан в WO 2010/149529, который включен в данный документ во всей своей полноте.

Систему оптического измерения, описанную Sybille Frank et al. в PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009 или Proceedings of the SPIE, Volume 6831, pp 68130T-68130T-8 (2008), использовали для определения качества поверхности.

Способ состоит из двух аспектов.

#### 1. Запись изображения

Основной принцип измерительной системы состоит в освещении пластин заданным источником света (светодиодом) в замкнутой среде и в записи изображения с помощью системы камеры с зарядовой связью. Схематическая установка приведена на Фиг. 1.

#### 2. Анализ изображения

Образец освещают с одной стороны и отраженную вверх часть света отклоняют посредством двух зеркал в датчик с зарядовой связью. Такое созданное изображение, с насыщенностью серого цвета, анализируют в потоке. Из записанных отклонений насыщенности серого цвета вычисляют среднее квадратичное отклонение (MSE), что обеспечивает количественную оценку качества поверхности, то есть чем больше значение MSE, тем больше выражен дефект поверхности.

В общем, для одного и того же материала склонность к следам потоков возрастает, когда повышают скорость литья.

Для этой оценки использовали пластины 440 x 148 x 2,8 мм с зерном VW K50 и пленочный литник 1,4 мм, и их получали с различными временами наполнения, составляющими 1,5, 3 и 6 секунд, соответственно.

Дополнительные условия:

Температура расплава 240<sup>0</sup>С

Температура формы 30<sup>0</sup>С

Динамическое давление 1 МПа абс. (10 бар абс.)

Чем меньше значение MSE при определенном времени наполнения, тем меньше склонность к следам потоков.

Температуру стеклования  $T_g$  и динамический модуль упругости  $G'(23^\circ\text{C})$  определяют с помощью динамического механического анализа согласно ISO 6721-7. Измерения выполняют в режиме крутильных колебаний на полученных прямым прессованием образцах (40 x 10 x 1 мм<sup>3</sup>) от -100<sup>0</sup>С до +150<sup>0</sup>С со скоростью нагрева 2<sup>0</sup>С/мин и частотой 1 Гц.

## 2. Примеры

Получение PP1

Получение катализатора

Сначала 0,1 моля  $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$  суспендировали при инертных условиях в 250 мл декана в реакторе при атмосферном давлении. Раствор охлаждали до температуры -15<sup>0</sup>С и добавляли 300 мл холодного  $\text{TiCl}_4$ , при этом поддерживая температуру на указанном уровне. Затем температуру суспензии медленно повышали до 20<sup>0</sup>С. При этой температуре в суспензию добавляли 0,02 моля диоктилфталата (DOP). После добавления фталата температуру повышали до 135<sup>0</sup>С в течение 90 минут, и суспензию оставляли на 60 минут. Затем добавляли еще 300 мл  $\text{TiCl}_4$ , и температуру поддерживали при 135<sup>0</sup>С в течение 120 минут. После этого катализатор отфильтровывали от жидкости и промывали шесть раз 300 мл гептана при 80<sup>0</sup>С. Затем твердый каталитический компонент фильтровали и сушили. Катализатор и концепция его приготовления описаны в общем, например, в патентных публикациях EP 491566, EP 591224 и EP 586390.

Катализатор дополнительно модифицировали (VCH модификация катализатора).

30 мл минерального масла (Paraffinum Liquidum PL68) добавляли в 125 мл реактор из нержавеющей стали, затем добавляли 0,82 г триэтилалюминия (TEAL) и 0,33 г дициклопентилдиметоксисилана (донор D) в инертных условиях при комнатной температуре. Спустя 10 минут добавляли 5,0 г полученного выше катализатора (содержание Ti 1,4 масс.%) и спустя еще 20 минут добавляли 5,0 г винилциклогексана

(VCH). Температуру повышали до 60<sup>0</sup>С в течение 30 минут и поддерживали ее в течение 20 часов. Наконец, температуру понижали до 20<sup>0</sup>С и анализировали концентрацию непрореагировавшего VCH в смеси масла и катализатора и обнаружили, что она составляет 200 масс. частей на млн.

Таблица 1. Полимеризация PP1

		PP1
Предварительная полимеризация		
Время пребывания	[ч]	0,38
Температура	[°С]	30
Отношение Co/ED	[моль/моль]	11
Отношение Co/TC	[моль/моль]	180
Петлевой реактор (R1)		
Время пребывания	[ч]	0,35
Температура	[°С]	80
Отношение H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	5
Расщепление	[%]	60
MFR	[г/10 мин]	10
XCS	[масс.%]	1,0
1-й газофазный реактор (R2)		
Время пребывания	[ч]	1,5
Температура	[°С]	80
Давление	[бар]	24
Отношение H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	140
Расщепление	[%]	40
MFR	[г/10 мин]	20
XCS	[масс.%]	2,0

Порошок PP1 стабилизировали в двухшнековом экструдере со стандартным набором добавок, содержащим 0,4 масс.% талька (Talc HM 2 от IMI), 0,1 масс.% Irganox B 215 FF и 0,07 масс.% стеарата кальция, поставляемого Croda.

Получение модифицированной полипропиленовой композиции (mPP)

**Пример СЕ1 (сравнительный)**

60,0 масс.% PP1 и 40,0 масс.% сополимера этилена и бутена Engage НМ 7487 от Dow смешивали в расплаве в двухшнековом экструдере с вращением в одном направлении. Полимерную расплавленную смесь выгружали и гранулировали.

**Пример СЕ2 (сравнительный)**

К смеси 58,0 масс.% PP1 и 40,0 масс.% сополимера этилена и бутена Engage НМ 7487 от Dow добавляли 2,0 масс.% маточной смеси из 5 масс.% 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексана с полипропиленом в основном загрузочном бункере двухшнекового экструдера ZSK 18 (длина экструдера 40 D) с профилем температуры 20/190/220/225/230/230/210/200°C и скоростью шнека 300 об/мин. Полимерную расплавленную смесь выгружали и гранулировали.

**Пример СЕ3 (сравнительный)**

К смеси 57,0 масс.% PP1 и 40,0 масс.% сополимера этилена и бутена Engage НМ 7487 от Dow добавляли 3,0 масс.% маточной смеси из 5 масс.% 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексана с пропиленом в основном загрузочном бункере двухшнекового экструдера ZSK 18 (длина экструдера 40 D) с профилем температуры 20/190/220/225/230/230/210/200°C и скоростью шнека 300 об/мин. Полимерную расплавленную смесь выгружали и гранулировали.

**Пример СЕ4 (сравнительный)**

К смеси 56,0 масс.% PP1 и 40,0 масс.% сополимера этилена и бутена Engage НМ 7487 от Dow добавляли 4,0 масс.% маточной смеси из 5 масс.% 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексана с пропиленом в основном загрузочном бункере двухшнекового экструдера ZSK 18 (длина экструдера 40 D) с профилем температуры 20/190/220/225/230/230/210/200°C и скоростью шнека 300 об/мин. Полимерную расплавленную смесь выгружали и гранулировали.

**Пример IE4 (по изобретению)**

К смеси 48,0 масс.% PP1 и 40,0 масс.% сополимера этилена и бутена Engage НМ 7487 от Dow добавляли 2,0 масс.% маточной смеси из 5 масс.% 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексана с пропиленом, 2,0 масс.% диакрилата цинка (Dymalink 633 от Total Cray Valley) и 8,0 масс.% пропиленового гомополимера (HC001) в основном загрузочном бункере двухшнекового экструдера ZSK 18 (длина экструдера 40 D) с профилем температуры 20/190/220/225/230/230/210/200°C и скоростью шнека 300 об/мин. Полимерную расплавленную смесь выгружали и гранулировали.

Таблица 2. Композиции и свойства сравнительных примеров и примера по изобретению модифицированной полипропиленовой композиции (mPP)

		CE1	CE2	CE3	CE4	IE1
PP1	[масс.%]	60	58	57	56	48
PP2	[масс.%]	0	0	0	0	8
PL	[масс.%]	40	40	40	40	40
POX PP	[масс.%]	0	2	3	4	2
CA	[масс.%]	0	0	0	0	2
MFR	[г/10 мин]	7,0	28,9	34,5	38,5	10,4
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	1016	759	730	686	631
Прочность на изгиб	[МПа]	21,8	16,9	16,4	15,3	13,9
Ударная прочность по Шарпи образца с надрезом (+23°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	64,8	8,7	10,2	8,6	62,9
Ударная прочность по Шарпи образца с надрезом (-20°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	12,4	6,6	8,2	7,4	nd
Средняя усадка формы	[%]	1,25	1,76	1,81	1,83	nd
MSE	[-]	225	6,0	2,4	6,5	3,2
XCS	[масс.%]	41,1	40,4	40,2	40,1	21,7
XHU	[масс.%]	0,01	0,04	0,04	0,05	18,01
IV(XCS)	[дл/г]	2,03	1,74	1,76	1,77	1,45
IV(XCI)	[дл/г]	1,70	1,07	0,91	0,93	0,76
IV(XCS)/ IV(XCI)	[-]	1,19	1,62	1,93	1,90	1,90
DMTA tanδ	[°C]	-58,1	-56,0	-56,0	-56,0	-56,1
G'(23°C) DMTA	[МПа]	419	322	314	288	245

PP2 является полипропиленовым гомополимером общего назначения для литья под давлением, не содержащим антифрикционных и препятствующих слипанию добавок и стеарата кальция, содержащий 500 частей на млн. осажденного карбоната кальция (Socal U1S1, поставляемого Solvay Chemicals) в качестве поглотителя кислоты в виде частиц, с MFR (230°C/2,16 кг) 2,0 г/10 мин и плотностью 905 кг/м<sup>3</sup>.

PL является имеющимся в продаже сополимером этилена и бутена Engage HM 7487 от Dow, имеющим плотность 0,860 г/см<sup>3</sup>, показатель текучести расплава MFR<sub>2</sub> (190°C, 2,16 кг) 2,0 г/10 мин и содержание 1-бутена 19,1 мольн.%.

POX PP является маточной смесью из 5 масс.% 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексана с пропиленом.

CA является диакрилатом цинка Dymalink 633 от Total Cray Valley.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС), содержащая модифицированную полипропиленовую композицию (mPP), в которой указанная модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) получена путем обработки полипропиленовой композиции (PP) пероксидом (PO) и сшивающим агентом (СА), причем указанная полипропиленовая композиция (PP) содержит

i) пропиленовый полимер (PP1) и

ii) пластомер (PL), являющийся сополимером этилена и по меньшей мере одного C4 – C20  $\alpha$ -олефина,

где указанная гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имеет отношение XCS/XHU в интервале от 0,6 до 2,6, где XCS является содержанием (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), и XHU является содержанием (в масс.%) нерастворимой в горячем ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), и

где массовое отношение пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL)  $[w(PP1)/w(PL)]$  в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) выше 1,0, где  $w(PP1)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пропиленового полимера (PP1) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP), и  $w(PL)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пластомера (PL) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP).

2. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по п. 1, имеющая содержание нерастворимой в горячем ксилоле фракции (XHU) в интервале от 11,0 до 25,0 масс. %.

3. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по п. 1 или 2, имеющая содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS), определенное согласно ISO 16152, равное или ниже 29,0 масс. %.

4. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, имеющая показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, по меньшей мере 10,0 г/10 мин.

5. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой массовое отношение пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL)  $[w(PP1)/w(PL)]$  в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) выше 1,0, более предпочтительно составляет от более 1,0 до 3,0, еще более предпочтительно от 1,1 до 1,8, еще более предпочтительно от 1,1 до 1,4, например, от 1,1 до 1,2.

6. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой полипропиленовая композиция (PP) содержит

i) по меньшей мере 10,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 80,0 масс.%, еще более предпочтительно от 30,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 65,0 масс.%, например, от 55,0 до 62,0 масс.% пропиленового полимера (PP1) и

ii) по меньшей мере 5,0 масс.%, более предпочтительно от 10,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 60,0 масс.%, еще более предпочтительно от 35,0 до 55,0 масс.%, например, от 38,0 до 42,0 масс.% пластомера (PL)

по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (PP).

7. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пропиленовый полимер (PP1)

i) является пропиленовым гомополимером (H-PP1) и/или

ii) имеет показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, равный или ниже 35,0 г/10 мин.

8. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пропиленовый полимер (PP1) содержит

i) первую полипропиленовую фракцию (PP1a), имеющую показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 5,0 до 20,0 г/10 мин и

ii) вторую полипропиленовую фракцию (PP1b), имеющую показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 30,0 до 65,0 г/10 мин.

9. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пластомер (PL) является сополимером этилена и 1-бутена или 1-октена.

10. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пластомер (PL) имеет

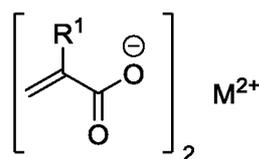
(а) показатель текучести расплава MFR (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, ниже 30 г/10 мин,

(б) содержание сомономера по отношению к общей массе пластомера (PL) в интервале от 8,0 до 35,0 мольн.% и

(с) плотность ниже 0,880 г/см<sup>3</sup>.

11. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пероксид (PO) является алкилпероксидом или арилпероксидом, предпочтительно 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексаном.

12. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой сшивающий агент является соединением формулы (I)



(I)

в которой M<sup>2+</sup> является двухвалентным ионом металла и R<sup>1</sup> является водородом или метилом.

13. Изделие, предпочтительно формованное изделие, содержащее гетерофазную полипропиленовую композицию (НС) по любому из пп. 1 – 12.

14. Применение композиции, содержащей пероксид (PO) и сшивающий агент (СА), для уменьшения полосатости полипропиленовой композиции (PP), в котором получают гетерофазную полипропиленовую композицию (НС), определенную в любом из предшествующих пп. 1 – 12.

15. Применение по п. 14, в котором уменьшение полосатости выполняют при условии, что значения MSE (средней квадратичной ошибки) равны или ниже 10.

16. Способ получения гетерофазной композиции (НС) по любому из пп. 1 - 12, в котором полипропиленовую композицию (PP), содержащую пропиленовый полимер (PP1), пластомер (PL) и, возможно, пропиленовый гомополимер (H-PP), экструдируют в экструдере в присутствии пероксида (PO) и сшивающего агента (CA).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

(измененная на международной стадии)

1. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС), содержащая модифицированную полипропиленовую композицию (mPP), в которой указанная модифицированная полипропиленовая композиция (mPP) получена путем обработки полипропиленовой композиции (PP) пероксидом (PO) и сшивающим агентом (СА), причем указанная полипропиленовая композиция (PP) содержит

i) пропиленовый полимер (PP1) и

ii) пластомер (PL), являющийся сополимером этилена и по меньшей мере одного C4 – C20  $\alpha$ -олефина,

где указанная гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) имеет отношение XCS/XHU в интервале от 0,6 до 2,6, где XCS является содержанием (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), и XHU является содержанием (в масс.%) нерастворимой в горячем ксилоле фракции гетерофазной полипропиленовой композиции (НС), и

где массовое отношение пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL)  $[w(PP1)/w(PL)]$  в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) составляет от более 1,0 до 3,0, где  $w(PP1)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пропиленового полимера (PP1) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP), и  $w(PL)$  представляет собой общее количество (в масс.%) пластомера (PL) в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP).

2. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по п. 1, имеющая содержание нерастворимой в горячем ксилоле фракции (XHU) в интервале от 11,0 до 25,0 масс.%.

3. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по п. 1 или 2, имеющая содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS), определенное согласно ISO 16152, равное или ниже 29,0 масс.%.

4. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, имеющая показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, по меньшей мере 10,0 г/10 мин.

5. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой массовое отношение пропиленового полимера (PP1) и пластомера (PL)  $[w(PP1)/w(PL)]$  в модифицированной полипропиленовой композиции (mPP) составляет от 1,1 до 1,8, предпочтительно от 1,1 до 1,4, например, от 1,1 до 1,2.

6. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой полипропиленовая композиция (PP) содержит

i) по меньшей мере 10,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 80,0 масс.%, еще более предпочтительно от 30,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 65,0 масс.%, например, от 55,0 до 62,0 масс.% пропиленового полимера (PP1) и

ii) по меньшей мере 5,0 масс.%, более предпочтительно от 10,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 60,0 масс.%, еще более предпочтительно от 35,0 до 55,0 масс.%, например, от 38,0 до 42,0 масс.% пластомера (PL)

по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (PP).

7. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пропиленовый полимер (PP1)

i) является пропиленовым гомополимером (H-PP1) и/или

ii) имеет показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, равный или ниже 35,0 г/10 мин.

8. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пропиленовый полимер (PP1) содержит

i) первую полипропиленовую фракцию (PP1a), имеющую показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 5,0 до 20,0 г/10 мин и

ii) вторую полипропиленовую фракцию (PP1b), имеющую показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 30,0 до 65,0 г/10 мин.

9. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пластомер (PL) является сополимером этилена и 1-бутена или 1-октена.

10. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пластомер (PL) имеет

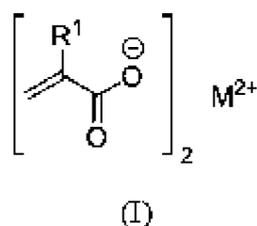
(а) показатель текучести расплава MFR (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, ниже 30 г/10 мин,

(б) содержание сомономера по отношению к общей массе пластомера (PL) в интервале от 8,0 до 35,0 мольн.% и

(с) плотность ниже 0,880 г/см<sup>3</sup>.

11. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой пероксид (PO) является алкилпероксидом или арилпероксидом, предпочтительно 2,5-диметил-2,5-ди-(третбутилперокси)гексаном.

12. Гетерофазная полипропиленовая композиция (НС) по любому из предшествующих пунктов, в которой сшивающий агент является соединением формулы (I)



в которой M<sup>2+</sup> является двухвалентным ионом металла и R<sup>1</sup> является водородом или метилом.

13. Изделие, предпочтительно формованное изделие, содержащее гетерофазную полипропиленовую композицию (НС) по любому из пп. 1 – 12.

14. Применение композиции, содержащей пероксид (PO) и сшивающий агент (CA), для уменьшения полосатости полипропиленовой композиции (PP), в котором получают гетерофазную полипропиленовую композицию (НС), определенную в любом из предшествующих пп. 1 – 12.

15. Применение по п. 14, в котором уменьшение полосатости выполняют при условии, что значения MSE (средней квадратичной ошибки) равны или ниже 10.

16. Способ получения гетерофазной композиции (НС) по любому из пп. 1 - 12, в котором полипропиленовую композицию (PP), содержащую пропиленовый полимер (PP1), пластомер (PL) и, возможно, пропиленовый гомополимер (H-PP), экструдируют в экструдере в присутствии пероксида (PO) и сшивающего агента (CA).