

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992718** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2020.05.15

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

(22) Дата подачи заявки
2018.06.26

(54) **ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ИМЕЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТЬ С
БЕЗУПРЕЧНЫМ ВНЕШНИМ ВИДОМ**

(31) 17179064.5

(32) 2017.06.30

(33) EP

(86) PCT/EP2018/067115

(87) WO 2019/002294 2019.01.03

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

Милева Даниела, Кален Сюзанн,
Грестенбергер Георг, Загедер Антон,
Вурнич Христоф, Хартль Анна, Рофер
Патрик, Пиркльбауэр Эрвин (AT)

(74) Представитель:

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

(57) Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (К), включающей гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), имеющий характеристическую вязкость (ХВ) растворимой в ксилоле фракции (РКФ), которая составляет более 3,5 дл/г, неорганический наполнитель (Н) и зародышеобразующий агент (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению указанной полипропиленовой композиции (К) для получения вспененного изделия, а также к вспененному изделию, включающему указанную полипропиленовую композицию (К). Настоящее изобретение также относится к применению зародышеобразующего агента (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль для снижения полосатости полипропиленовой композиции.

A1

201992718

201992718

A1

ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ИМЕЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТЬ С БЕЗУПРЕЧНЫМ ВНЕШНИМ ВИДОМ

Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (К), включающей гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), который имеет характеристическую вязкость (ХВ) растворимой в ксилоле фракции (РКФ), составляющую более 3,5 дл/г, неорганический наполнитель (Н) и зародышеобразующий агент (сокращенно ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению указанной полипропиленовой композиции (К) для получения вспененного изделия, а также к вспененному изделию, включающему указанную полипропиленовую композицию (К). Настоящее изобретение также относится к применению зародышеобразующего агента (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль, для снижения полосатости (tigerskin) полипропиленовой композиции.

Последние требования к полимерам для автомобильной промышленности включают снижение массы при сохранении комплекса механических свойств и внешнего вида поверхности. В Европейском Союзе были одобрены жесткие ограничения выбросов CO₂, которые требуют от производителей автомобилей (первоначальных производителей оборудования, Original Equipment Manufacturers, OEM) сократить к 2012-2015 годам объем выбросов от 160 г/км, имеющих в настоящее время, до 120 г/км. Таким образом, производители автомобилей ищут возможности сократить массу изделий и выполнить требования закона. Одним из подходов к получению полипропиленовых композиций, отличающихся пониженной плотностью, является применение композиций, содержащих неорганические наполнители или стекловолокно. Однако, снижение плотности путем применения соединений полипропилена, армированных неорганическим наполнителем или стекловолокном, имеет свои ограничения.

Таким образом, следующим возможным шагом в направлении дополнительного снижения массы является вспенивание при проведении стадии формования литьем под давлением, которым могут быть получены как находящиеся на виду, так и невидимые детали автомобилей. Преимуществом вспененных деталей является пониженная плотность, но они имеют неудовлетворительную поверхность и неудовлетворительные

механические свойства. Таким образом, большинство вспененных деталей не применяют в находящихся на виду внутренних/внешних конструкциях.

Соответственно, в данной области техники имеется необходимость получения вспениваемой полипропиленовой композиции, отличающейся комплексом хороших механических характеристик в сочетании с безупречным внешним видом поверхности.

Таким образом, одна из задач настоящего изобретения состоит в предоставлении полипропиленовой композиции, имеющей высокую степень текучести, хорошую стабильность размеров, хороший баланс механических свойств и внешнего вида поверхности и, что немаловажно, чтобы полученные из композиции вспененные изделия сохраняли имеющийся комплекс характеристик.

При разработке настоящего изобретения было обнаружено, что из гетерофазной полипропиленовой композиции с наполнителем, включающей фракцию высокомолекулярного эластомера и зародышеобразующий агент, представляющий собой дикарбоновую кислоту, могут быть получены вспененные изделия, имеющие превосходные механические свойства и подходящий внешний вид поверхности.

Соответственно, настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (К), включающей:

а) гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), имеющий характеристическую вязкость (ХВ) растворимой в ксилоле фракции (РКФ), составляющую более 3,5 дл/г, где указанный гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) включает:

i) матрицу (М1), представляющую собой пропиленовый полимер, и
ii) эластомерный пропиленовый сополимер (Э1), диспергированный в указанной матрице,

b) неорганический наполнитель (Н), и

c) зародышеобразующий агент (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения, содержание сомомера в растворимой в ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) составляет менее 40,0% мол.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) дополнительно включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), имеющий содержание сомомера в растворимой в ксилоле фракции (РКФ),

которое больше или равно 40,0% мол., где указанный первый гетерофазный пропиленовый сополимер включает:

- i) матрицу (M2), представляющую собой первый пропиленовый полимер, и
- ii) эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), диспергированный в указанной матрице.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) дополнительно включает полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и/или пластимер (ПЛ), который представляет собой сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) включает:

- i) от 15,0 до 35,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1),
 - ii) от 36,0 до 60,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2),
 - iii) от 5,0 до 30,0% масс. неорганического наполнителя (Н),
 - iv) от 0,001 до 2,0% масс. зародышеобразующего агента (ЗА),
 - v) возможно от 2,0 до 10,0% масс. полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), и
 - vi) возможно от 5,0 до 15,0% масс. пластимера (ПЛ), который представляет собой сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина,
- исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет:

- i) показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии с ISO 1133, от 1,0 до 20,0 г/10 мин, и/или
- ii) содержание сомономера от 5,0 до 30,0% мол., и/или
- iii) содержание растворимой в ксилоле фракции (РКФ) от 15,0 до 40,0% масс.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) имеет:

- i) показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии с ISO 1133, от 50 до 120 г/10 мин, и/или
- ii) содержание сомономера, составляющее от 4,0 до 30,0% мол., и/или
- iii) содержание растворимой в ксилоле фракции (РКФ), составляющее от 8,0 до 35,0% масс.

Особенно предпочтительно первый пропиленовый полимер (M1) и/или второй пропиленовый полимер (M2) представляют собой гомополимеры пропилена.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения, первый эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и/или второй эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) представляют собой сополимеры пропилена и этилена.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии с ISO 1133, от 10,0 до 40,0 г/10 мин.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, пластомер (ПЛ) представляет собой сополимер этилена и 1-октена.

Согласно одному из воплощений настоящего изобретения, неорганический наполнитель (Н) представляет собой тальк и/или волластонит.

Особенно предпочтительно зародышеобразующий агент (ЗА) представляет собой 1,2-циклогександикарбоновую кислоту и/или ее соль.

Настоящее изобретение также относится к применению зародышеобразующего агента (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль, для снижения полосатости полипропиленовой композиции (К), как указано выше.

Настоящее изобретение также относится к применению полипропиленовой композиции (К), рассмотренной выше, для получения вспененного изделия.

Настоящее изобретение также относится к вспененному изделию, предпочтительно к вспененной автомобильной детали, включающей полипропиленовую композицию (К), рассмотренную выше.

Ниже настоящее изобретение раскрыто более подробно.

Полипропиленовая композиция (К)

Согласно изобретению, полипропиленовая композиция (К) включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), включающий матрицу (М1), представляющую собой пропиленовый полимер (ПП1), и эластомерный пропиленовый сополимер (Э1), диспергированный в указанной матрице. Таким образом, матрица (М1) содержит (мелко) диспергированные включения, которые не являются частью матрицы (М1), и указанные включения содержат эластомерный пропиленовый сополимер (Э1). Термин “включение” указывает на то, что матрица (М1) и включения образуют различные фазы, описанные ниже.

Кроме того, согласно изобретению, полипропиленовая композиция включает неорганический наполнитель (Н) и зародышеобразующий агент (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль.

Соответственно, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно включает по меньшей мере 15,0% масс., более предпочтительно по меньшей мере 20,0% масс., еще более предпочтительно по меньшей мере 25,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), от 5,0 до 30,0% масс., более предпочтительно от 8,0 до 25,0% масс., еще более предпочтительно от 12,0 до 16,0% масс. неорганического наполнителя (Н), и от 0,001 до 2,0% масс., более предпочтительно от 0,01 до 1,0% масс., еще более предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс. зародышеобразующего агента (ЗА), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Согласно одному из предпочтительных воплощений настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) дополнительно включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), который отличается от гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Указанный гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) включает матрицу (М2), которая представляет собой пропиленовый полимер (ПП2), и эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), диспергированный в указанной матрице. Таким образом, матрица (М2) содержит (мелко) диспергированные включения, которые не являются частью матрицы (М2), и указанные включения содержат эластомерный пропиленовый сополимер (Э2).

Таким образом, в том случае, если полипропиленовая композиция (К) включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), то полипропиленовая композиция (К) включает гетерофазную систему, включающую матрицу (М), образованную пропиленовым полимером (ПП1) и пропиленовым полимером (ПП2), и первый эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) диспергированы в указанной матрице (М). Таким образом, матрица (М) содержит (мелко) диспергированные включения, которые не являются частью матрицы (М), и указанные включения содержат эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э2).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) включает от 15,0 до 35,0% масс., более предпочтительно от 18,0 до 30,0% масс., еще более предпочтительно от 22,0 до 27,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1); от 36,0 до 60,0% масс., более предпочтительно от 37,0 до 53,0% масс., еще более предпочтительно от 38,0 до 45,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2); от 5,0 до 30,0% масс., более предпочтительно от 8,0 до 25,0% масс., еще более предпочтительно от 12,0 до 16,0% масс. неорганического наполнителя (Н) и от 0,001 до 2,0% масс., более предпочтительно

от 0,01 до 1,0% масс., еще более предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс. зародышеобразующего агента (ЗА), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит пропиленовый полимер (ПП1) и пропиленовый полимер (ПП2), образующие матрицу (М), в отношении от 1 : 1 до 3 : 1, и эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) в отношении от 1 : 1 до 3:1.

Соответственно, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно включает от 40 до 63% масс., более предпочтительно от 46 до 60% масс., еще более предпочтительно от 50 до 53% масс. пропиленового полимера (ПП1); от 20 до 32% масс., более предпочтительно от 23 до 30% масс., еще более предпочтительно от 25 до 27% масс. пропиленового полимера (ПП2); от 3 до 26% масс., более предпочтительно от 7 до 20% масс., еще более предпочтительно от 13 до 17% масс. эластомерного пропиленового сополимера (Э1); от 2 до 14% масс., более предпочтительно от 3 до 10% масс., еще более предпочтительно от 6 до 8% масс. эластомерного пропиленового сополимера (Э2); от 5,0 до 30,0% масс., более предпочтительно от 8,0 до 25,0% масс., еще более предпочтительно от 12,0 до 16,0% масс. неорганического наполнителя (Н) и от 0,001 до 2,0% масс., более предпочтительно от 0,01 до 1,0% масс., еще более предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс. зародышеобразующего агента (ЗА), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Кроме того, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно включает полиэтилен высокой плотности (ПЭВП).

Таким образом, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно включает от 15,0 до 35,0% масс., более предпочтительно от 18,0 до 30,0% масс., еще более предпочтительно от 22,0 до 27,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1); от 36,0 до 60,0% масс., более предпочтительно от 37,0 до 53,0% масс., еще более предпочтительно от 38,0 до 45,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2); от 2,0 до 10,0% масс., более предпочтительно от 3,0 до 8,0% масс., еще более предпочтительно от 4,0 до 6,0% масс. полиэтилена высокой плотности (ПЭВП); от 5,0 до 30,0% масс., более предпочтительно от 8,0 до 25,0% масс., еще более предпочтительно от 12,0 до 16,0% масс. неорганического наполнителя (Н) и от 0,001 до 2,0% масс., более предпочтительно от 0,01 до 1,0% масс., еще более предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс. зародышеобразующего агента (ЗА), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Дополнительно или в качестве альтернативы изложенному в предыдущем абзаце, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно дополнительно включает пластимер (ПЛ), который представляет собой сополимер этилена и C_4 - C_8 α -олефина.

Соответственно, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно включает от 15,0 до 35,0% масс., более предпочтительно от 18,0 до 30,0% масс., еще более предпочтительно от 22,0 до 27,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1); от 36,0 до 60,0% масс., более предпочтительно от 37,0 до 53,0% масс., еще более предпочтительно от 38,0 до 45,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2); от 2,0 до 10,0% масс., более предпочтительно от 3,0 до 8,0% масс., еще более предпочтительно от 4,0 до 6,0% масс. полиэтилена высокой плотности (ПЭВП); от 5,0 до 15,0% масс., более предпочтительно от 6,0 до 12,0% масс., еще более предпочтительно от 7,0 до 10,0% масс. пластимера (ПЛ); от 5,0 до 30,0% масс., более предпочтительно от 8,0 до 25,0% масс., еще более предпочтительно от 12,0 до 16,0% масс. неорганического наполнителя (Н) и от 0,001 до 2,0% масс., более предпочтительно от 0,01 до 1,0% масс., еще более предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс. зародышеобразующего агента (ЗА), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Предпочтительно полипропиленовую композицию (К) получают способом последовательной полимеризации, в котором по меньшей мере два, например, три реактора соединяют последовательно. Например, указанный способ включает следующие этапы:

- a) полимеризацию пропилена и возможно этилена в первом реакторе (P1) с получением пропиленового полимера (ПП1),
- b) транспортировку пропиленового полимера (ПП1) во второй реактор (P2),
- c) полимеризацию пропилена и возможно этилена в указанном втором реакторе (P2) в присутствии указанного пропиленового полимера (ПП1) с получением пропиленового полимера (ПП2), где указанный пропиленовый полимер (ПП1) и указанный пропиленовый полимер (ПП2) образуют матрицу (М),
- d) транспортировку матрицы (М) в третий реактор (P3),
- e) полимеризацию пропилена и/или C_4 - C_8 α -олефина в указанном третьем реакторе (P3) в присутствии матрицы (М) с получением третьей полимерной фракции, представляющей собой эластомерный пропиленовый сополимер (Э1),
- f) транспортировку матрицы (М) и эластомерного пропиленового сополимера (Э1) в четвертый реактор (P4),

g) полимеризацию пропилена и/или C_4-C_8 α -олефина в указанном четвертом реакторе (P4) в присутствии матрицы (M) и эластомерного пропиленового сополимера (Э1) с получением четвертой полимерной фракции, представляющей собой эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), причем указанная матрица (M) и указанный эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и указанный пропиленовый эластомерный сополимер (Э2) образуют гетерофазный пропиленовый сополимер,

h) смешивание в расплаве указанного гетерофазного пропиленового сополимера, полученного в четвертом реакторе (P4), с неорганическим наполнителем (H), зародышеобразующим агентом (ЗА), возможно полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) и возможно пластомером (ПЛ).

В альтернативном варианте полипропиленовую композицию (K) получают смешиванием в расплаве первого гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), включающего матрицу (M1), представляющую собой пропиленовый полимер (ПП1), и диспергированную фазу, представляющую собой эластомерный пропиленовый сополимер (Э1), второго гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2), включающего матрицу (M2), представляющую собой пропиленовый полимер (ПП2), и диспергированную фазу, представляющую собой эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), неорганического наполнителя (H), зародышеобразующего агента (ЗА), возможно полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и возможно пластомера (ПЛ). Смешивание в расплаве указанного первого гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) и указанного второго гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2) приводит к получению гетерофазной системы, в которой пропиленовый полимер (ПП1) и пропиленовый полимер (ПП2) образуют матрицу (M), а эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) образуют диспергированную фазу.

Особенно предпочтительно полипропиленовую композицию (K) получают смешиванием в расплаве указанного первого гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) и указанного второго гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2) с неорганическим наполнителем (H), зародышеобразующим агентом (ЗА) и возможно полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) и/или пластомером (ПЛ).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (K) согласно настоящему изобретению включает в качестве полимерных компонентов только гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и пластомер (ПЛ). Другими словами, полипропиленовая композиция (K) может содержать дополнительные добавки, но не

содержит другого полимера в количестве, превышающем 5,0% масс., более предпочтительно превышающем 3,0% масс., например, превышающем 1,0% масс., исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К). Одним из дополнительных полимеров, который может присутствовать в таких низких количествах, является полиэтилен, который представляет собой побочный продукт реакции, полученный в процессе образования полипропиленовой композиции (К). Соответственно, особенно предпочтительно полипропиленовая композиция (К) согласно изобретению содержит только гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и пластомер (ПЛ), и возможно полиэтилен в количестве, указанном в этом абзаце.

Полипропиленовая композиция (К) согласно настоящему изобретению может включать добавки (ДОБ).

Соответственно, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно включает, более предпочтительно состоит из от 15,0 до 35,0% масс., более предпочтительно от 18,0 до 30,0% масс., еще более предпочтительно от 22,0 до 27,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1); от 36,0 до 60,0% масс., более предпочтительно от 37,0 до 53,0% масс., еще более предпочтительно от 38,0 до 45,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2); от 2,0 до 10,0% масс., более предпочтительно от 3,0 до 8,0% масс., еще более предпочтительно от 4,0 до 6,0% масс. полиэтилена высокой плотности (ПЭВП); от 5,0 до 15,0% масс., более предпочтительно от 6,0 до 12,0% масс., еще более предпочтительно от 7,0 до 10,0% масс. пластомера (ПЛ); от 5,0 до 30,0% масс., более предпочтительно от 8,0 до 25,0% масс., еще более предпочтительно от 12,0 до 16,0% масс. неорганического наполнителя (Н); от 0,001 до 2,0% масс., более предпочтительно от 0,01 до 1,0% масс., еще более предпочтительно от 0,05 до 0,1% масс. зародышеобразующего агента (ЗА) и от 0,0 до 5,0% масс., более предпочтительно от 0,05 до 4,0% масс., еще более предпочтительно от 0,1 до 3,0% масс. добавок (ДОБ), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К). Добавки (ДОБ) более подробно рассмотрены ниже.

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) имеет умеренный показатель текучести расплава. Таким образом, предпочтительно показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C, 2,16 кг) полипропиленовой композиции (К), определяемый в соответствии с ISO 1133, составляет от 10,0 до 40,0 г/10 мин, более предпочтительно от 12,0 до 35,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 14,0 до 28,0 г/10 мин, например, от 14,0 до 19,0 г/10 мин.

Кроме того, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно отличается достаточно высоким модулем упругости при изгибе, определяемом на плотном (не вспененном) образце, полученном литьем под давлением.

Соответственно, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно имеет модуль упругости при изгибе, определяемый на образцах, полученных литьем под давлением, согласно ISO 178, от 1000 до 3000 МПа, более предпочтительно от 1500 до 2800 МПа, еще более предпочтительно от 2000 до 2500 МПа.

Дополнительно или в качестве альтернативы изложенному в предыдущем абзаце, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно имеет величину ударной прочности по Шарпи, определяемую в соответствии с ISO 179/1eA при 23°C на плотном образце, полученном литьем под давлением, по меньшей мере 10,0 кДж/м², более предпочтительно по меньшей мере 12,0 кДж/м², еще более предпочтительно по меньшей мере 15,0 кДж/м².

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) имеет достаточно низкую плотность, определяемую на плотном образце, полученном литьем под давлением. В частности, полипропиленовая композиция (К) предпочтительно имеет плотность, составляющую менее 4,0 г/см³, более предпочтительно менее 2,0 г/см³, еще более предпочтительно менее 1,5 г/см³, например, менее 1,1 г/см³.

Предпочтительно вспененная полученная литьем под давлением полипропиленовая композиция (К) имеет достаточно низкую плотность. В частности, плотность вспененной полипропиленовой композиции предпочтительно составляет менее 2,0 г/см³, более предпочтительно менее 1,5 г/см³, еще более предпочтительно менее 1,1 г/см³, например, менее 0,9 г/см³.

Ниже более подробно рассмотрены гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), пластомер (ПЛ), неорганический наполнитель (Н) и зародышеобразующий агент (ЗА).

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1)

Полипропиленовая композиция (К) согласно изобретению включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1).

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно настоящему изобретению включает матрицу (М1), представляющую собой пропиленовый полимер (ПП1), и диспергированный в ней эластомерный пропиленовый сополимер, который представляет собой эластомерный пропиленовый сополимер (Э1). Таким образом,

матрица (М1) содержит (мелко) диспергированные включения, которые не являются частью матрицы (М1), и указанные включения содержат эластомерный пропиленовый сополимер (Э1). Термин “включение” означает, что матрица (М1) и включения образуют в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО1) разные фазы. Присутствие второй фазы или так называемых включений можно наблюдать, например, с помощью микроскопа высокого разрешения, например, электронного микроскопа или атомно-силового микроскопа, или они могут быть обнаружены с помощью динамико-механического термического анализа (ДМТА). В частности, при проведении ДМТА присутствие многофазной структуры может быть идентифицировано по наличию по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Соответственно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно настоящему изобретению предпочтительно включает:

(а) (полу)кристаллический пропиленовый полимер (ПП1) в качестве матрицы (М1)

и

(b) эластомерный пропиленовый сополимер (Э1).

Предпочтительно массовое отношение [ПП1/Э1] количества пропиленового полимера (ПП1) к количеству эластомерного пропиленового сополимера (Э1) в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО1) составляет от 90/10 до 40/60, предпочтительнее от 85/15 до 45/55, более предпочтительно от 83/17 до 50/50, например, от 75/25 до 60/40.

Предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно настоящему изобретению включает в качестве полимерных компонентов только пропиленовый полимер (ПП1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э1). Другими словами, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) может содержать дополнительные добавки, но не содержит другой полимер в количестве, превышающем 5,0% масс., более предпочтительно превышающем 3,0% масс., например, превышающем 1,0% масс., исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1). Одним из дополнительных полимеров, которые могут присутствовать в таких низких количествах, является полиэтилен, который представляет собой побочный продукт реакции получения гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1). Соответственно, особенно следует отметить, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно изобретению содержит только пропиленовый полимер (ПП1), эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и возможно полиэтилен в количестве, указанном в настоящем абзаце.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), используемый согласно настоящему изобретению, отличается достаточно низким показателем текучести расплава. Соответственно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C) от 1,0 до 20,0 г/10 мин, предпочтительно от 3,0 до 15,0 г/10 мин, более предпочтительно от 5,0 до 10 г/10,0 мин.

Предпочтительно желательно, чтобы гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) обладал термомеханической стабильностью. Соответственно, предпочтительно температура плавления гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) составляет по меньшей мере 162°C, более предпочтительно от 163 до 167°C, еще более предпочтительно от 163 до 165°C.

Кроме пропилена, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) включает сомомеры. Предпочтительно, кроме пропилена, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) включает этилен и/или C₄-C₈ α-олефины. Соответственно, термин «пропиленовый сополимер» согласно настоящему изобретению означает полипропилен, включающий, предпочтительно состоящий из звеньев, получаемых из

- (a) пропилена и
- (b) этилена и/или C₄-C₈ α-олефинов.

Таким образом, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), т.е. пропиленовый полимер (ПП1) в сочетании с эластомерным пропиленовым сополимером (Э1), может включать мономеры, способные сополимеризоваться с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности, этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно настоящему изобретению включает, в частности, состоит из мономеров, способных сополимеризоваться с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. В частности, кроме пропилена, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно настоящему изобретению включает звенья, которые могут быть получены из этилена и/или 1-бутена. В одном из предпочтительных воплощений гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно настоящему изобретению включает звенья, которые могут быть получены только из этилена и пропилена. Еще более предпочтительно, пропиленовый полимер (ПП1), а также эластомерный пропиленовый сополимер (Э1), составляющие гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), содержат одни и те же сомомеры, такие как этилен.

Кроме того, следует учитывать, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно имеет достаточно низкое общее содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена. Таким образом, содержание сомономера в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО1) предпочтительно составляет от 5,0 до 30,0% мол., предпочтительно от 6,0 до 18,0% мол., более предпочтительно от 7,0 до 13,0% мол.

Количество растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО1), определяемое в соответствии с ISO 16152 (25°C), составляет от 15,0 до 40,0% масс., предпочтительно от 17,0 до 35,0% масс., более предпочтительно от 20,0 до 33,0% масс., еще более предпочтительно от 23,0 до 30,0% масс.

Дополнительно следует учитывать, что количество растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) обусловлено его характеристической вязкостью. Низкая величина характеристической вязкости (ХВ) отражает низкую среднемассовую молекулярную массу. Для целей настоящего изобретения предпочтительно, чтобы определяемая в соответствии с ISO 1628/1 (при 135°C в декалине) характеристическая вязкость (ХВ) растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) составляла более 3,5 дл/г. Более предпочтительно, характеристическая вязкость (ХВ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) составляет от 3,5 до 9,0 дл/г, предпочтительно от 3,7 до 8,5 дл/г, более предпочтительно в диапазоне от 3,9 до 8,0 дл/г.

Кроме того, содержание сомономера, т.е. содержание этилена, в растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) предпочтительно составляет менее 39,0% мол., предпочтительно от 20,0 до 38,0% мол., предпочтительнее от 23,0 до 35,0% мол., более предпочтительно от 25,0 до 29,0% мол. Присутствующие в растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) сомомеры представляют собой сомомеры, указанные выше при описании пропиленового полимера (М1) и эластомерного пропиленового сополимера (Э1), соответственно. В одном из предпочтительных воплощений сомономер представляет собой только этилен.

Характеристика гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) может дополнительно включать характеристики его индивидуальных компонентов, т.е. пропиленового полимера (ПП1) и эластомерного пропиленового сополимера (Э1).

Пропиленовый полимер (ПП1) может представлять собой пропиленовый сополимер или пропиленовый гомополимер, причем предпочтительным является пропиленовый гомополимер.

В том случае, если пропиленовый полимер (ПП1) представляет собой пропиленовый сополимер, пропиленовый полимер (ПП1) включает мономеры, способные сополимеризоваться с пропиленом, например, такие сомономеры, как этилен и/или C_4-C_8 α -олефины, в частности, этилен и/или C_4-C_6 α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) согласно настоящему изобретению включает, в частности, состоит из мономеров, способных сополимеризоваться с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. В частности, пропиленовый полимер (ПП1) согласно настоящему изобретению, кроме пропилена, включает звенья, которые могут быть получены из этилена и/или 1-бутена. В одном из предпочтительных воплощений пропиленовый полимер (ПП1) включает звенья, которые могут быть получены только из этилена и пропилена.

Показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C/2,16 кг) пропиленового полимера (ПП1) согласно настоящему изобретению, определяемый в соответствии с ISO 1133, составляет от 70 до 300 г/10 мин., более предпочтительно от 75 до 250 г/10 мин., еще более предпочтительно в диапазоне от 80 до 200 г/10 мин.

Как было отмечено выше, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) отличается низким содержанием сомономера. Соответственно, содержание сомономера в пропиленовом полимере (ПП1) составляет от 0,0 до 5,0% мол., более предпочтительно от 0,0 до 3,0% мол., еще более предпочтительно от 0,0 до 1,0% мол. Особенно предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) представляет собой пропиленовый гомополимер.

Пропиленовый полимер (ПП1) предпочтительно включает по меньшей мере две полимерные фракции, например, две или три полимерные фракции, каждая из которых представляет собой пропиленовый гомополимер. Еще более предпочтительно, пропиленовый полимер (ПП1) включает, предпочтительно состоит из первой фракции (Г-ПП1а) пропиленового гомополимера и второй фракции (Г-ПП1b) пропиленового гомополимера.

Предпочтительно первая фракция (Г-ПП1а) пропиленового гомополимера и вторая фракция (Г-ПП1b) пропиленового гомополимера различаются показателями текучести расплава.

Соответственно, одна из фракций (Г-ПП1а) и (Г-ПП1б) пропиленового гомополимера, составляющего пропиленовый полимер (ПП1) имеет низкий показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг), а другая фракция имеет высокий показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг), и при этом фракция с низким показателем текучести расплава и фракция с высоким показателем текучести расплава соответствуют уравнению (I), более предпочтительно уравнению (Ia), еще более предпочтительно уравнению (Ib):

$$\frac{\text{ПТР (высокий)}}{\text{ПТР (низкий)}} \geq 2,0 \quad (I)$$

$$8,0 \geq \frac{\text{ПТР (высокий)}}{\text{ПТР (низкий)}} \geq 2,5 \quad (Ia)$$

$$5,0 \geq \frac{\text{ПТР (высокий)}}{\text{ПТР (низкий)}} \geq 3,5 \quad (Ib)$$

где ПТР (высокий) – показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг) [г/10 мин] фракции пропиленового гомополимера с более высоким показателем текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг), и ПТР (низкий) – показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг) [г/10 мин] фракции пропиленового гомополимера с более низким показателем текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг).

Предпочтительно первая фракция (Г-ПП1а) пропиленового сополимера представляет собой фракцию статистического сополимера с более высоким показателем текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг), и вторая фракция (Г-ПП1б) пропиленового сополимера представляет собой фракцию статистического сополимера с более низким показателем текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг).

Соответственно, показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг) первой фракции (Г-ПП1а) пропиленового гомополимера предпочтительно составляет от 90 до 160 г/10 мин, более предпочтительно от 100 до 150 г/10 мин, еще более предпочтительно от 120 до 140 г/10 мин, и/или показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С/2,16 кг) второй фракции (Г-ПП1б) пропиленового гомополимера предпочтительно составляет от 10 до 39 г/10 мин, более предпочтительно от 17 до 32 г/10 мин, еще более предпочтительно от 22 до 27 г/10 мин.

Кроме того, массовое отношение между первой фракцией (Г-ПП1а) пропиленового гомополимера и второй фракцией (Г-ПП1б) пропиленового гомополимера предпочтительно составляет от 20:80 до 80:20, более предпочтительно от 75:25 до 25:75, еще более предпочтительно от 55:45 до 45:55.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно включает от 60 до 95% масс., более предпочтительно от 70 до 90% масс., еще более предпочтительно от 72 до 87% масс. пропиленового полимера (ПП1), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Дополнительно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно включает от 5 до 40% масс., более предпочтительно от 10 до 30% масс., еще более предпочтительно от 13 до 28% масс. эластомерного пропиленового сополимера (Э1), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Таким образом, согласно изобретению, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно включает, более предпочтительно состоит из от 60 до 95% масс., более предпочтительно от 70 до 90% масс., еще более предпочтительно от 72 до 87% масс. пропиленового полимера (ПП1) и от 5 до 40% масс., более предпочтительно от 10 до 30% масс., еще более предпочтительно от 13 до 28% масс. эластомерного пропиленового сополимера (Э1), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Соответственно, другим компонентом гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) является эластомерный пропиленовый сополимер (Э1), диспергированный в матрице (М1), представляющей собой пропиленовый полимер (ПП1). Информация, раскрытая при описании сомономеров, используемых для получения первого гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), также относится к сомономерам, используемым для получения эластомерного пропиленового сополимера (Э1). Соответственно, эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) включает мономеры, способные сополимеризоваться с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или С₄-С₈ α-олефины, в частности, этилен и/или С₄-С₆ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) включает, в частности, состоит из мономеров, способных сополимеризоваться с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. В частности, эластомерный пропиленовый сополимер (Э1), кроме пропилена, включает звенья, которые могут быть получены из этилена и/или 1-бутена. Таким образом, в одном из особенно предпочтительных воплощений эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) включает звенья, которые могут быть получены только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера в эластомерном пропиленовом сополимере (Э1) предпочтительно составляет от 15,0 до 55,0% мол., более предпочтительно от 20,0 до 50,0% мол., еще более предпочтительно от 25,0 до 40,0% мол.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) согласно изобретению может содержать до 5,0% масс. добавок, таких как зародышеобразующие агенты и антиоксиданты, а также понижающие трение добавки и добавки, препятствующие слипанию. Предпочтительно содержание добавок (без α -зародышеобразующих агентов) составляет менее 3,0% масс., например, менее 1,0% масс.

Согласно одному из предпочтительных воплощений настоящего изобретения, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) содержит α -зародышеобразующий агент.

Согласно настоящему изобретению альфа-зародышеобразующий агент не является добавкой (ДОБ).

Альфа-зародышеобразующий агент предпочтительно выбран из группы, состоящей из:

(i) солей монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или трет-бутилбензоата алюминия,

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбита) и C_1 - C_8 -алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбит), или замещенных производных нонита, таких как 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилден]-нонит, и

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, 2,2'-метилден-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия или гидрокси-бис[2,2'-метилден-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат]алюминия, и

(iv) винилциклоалканового полимера или винилалканового полимера, и

(v) их смесей.

Предпочтительно альфа-зародышеобразующий агент, включенный в композицию согласно изобретению, представляет собой винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер, более предпочтительно винилциклоалкановый полимер, такой как винилциклогексановый (ВЦГ) полимер. Особенно предпочтительным α -зародышеобразующим агентом является винилциклогексановый (ВЦГ) полимер. Следует учитывать, что количество винилциклоалканового, например, винилциклогексанового (ВЦГ) полимера и/или винилалканового полимера, более предпочтительно винилциклогексанового (ВЦГ) полимера в композиции составляет не более 500 частей на миллион, предпочтительно не более 200 частей на миллион, более предпочтительно не более 100 частей на миллион, например, от 0,1 до 500 частей на миллион,

предпочтительно от 0,5 до 200 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 100 частей на миллион. Кроме того, следует учитывать, что винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер вводят в композицию посредством BNT-технологии. Описание BNT-технологии может быть найдено в WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315. Согласно этой методике, каталитическая система, предпочтительно прокатализатор Циглера-Натта, может быть модифицирована полимеризацией винилсодержащего соединения в присутствии каталитической системы, включающей, в частности, специальный прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, который представляет собой винилсодержащее соединение, имеющее формулу:



где R^3 и R^4 совместно образуют 5- или 6-членный насыщенный, ненасыщенный или ароматический цикл или независимо представляют собой алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор предпочтительно используют для получения гетерофазной композиции (ГЕКО), содержащейся в модифицированной полипропиленовой композиции (МПП). Полимеризованное винилсодержащее соединение служит альфа-зародышеобразующим агентом. Массовое отношение количества винилсодержащего соединения к количеству твердого каталитического компонента на стадии модификации катализатора предпочтительно составляет до 5 (5:1), более предпочтительно до 3 (3:1), например, от 0,5 (1:2) до 2 (2:1).

Такие зародышеобразующие агенты выпускаются в промышленности и рассмотрены, например, в "Plastic Additives Handbook", 5-е изд., 2001, Hans Zweifel (стр. 967-990).

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) может быть получен смешиванием пропиленового полимера (ПП1) и эластомерного пропиленового сополимера (Э1). Однако, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно получают способом, включающим последовательность этапов, применяя последовательно соединенные реакторы, работающие в разных реакционных условиях. Вследствие этого, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, может иметь свое собственное молекулярно-массовое распределение и/или распределение содержания сомономера.

Соответственно, предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) получают способом последовательной полимеризации, включающим следующие этапы:

(а) полимеризацию пропилена и возможно по меньшей мере одного из следующих веществ: этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина в первом реакторе (P1), что приводит к получению первой полипропиленовой фракции пропиленового полимера (ПП1), и предпочтительно указанная первая полипропиленовая фракция представляет собой пропиленовый гомополимер,

(b) транспортировку первой полипропиленовой фракции во второй реактор (P2),

(с) полимеризацию пропилена и возможно по меньшей мере одного из следующих веществ: этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина во втором реакторе (P2), в присутствии указанной первой полипропиленовой фракции, с получением второй полипропиленовой фракции, и предпочтительно указанная вторая полипропиленовая фракция представляет собой второй пропиленовый гомополимер, причем указанная первая полипропиленовая фракция и указанная вторая полипропиленовая фракция образуют пропиленовый полимер (ПП1), т.е. матрицу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1),

(d) транспортировку пропиленового полимера (ПП1), полученного на этапе (с), в третий реактор (P3),

(е) полимеризацию пропилена и этилена в третьем реакторе (P3), в присутствии пропиленового полимера (ПП1) полученного на этапе (с), с получением первой фракции пропиленового сополимера, являющейся компонентом эластомерного пропиленового сополимера (Э1), диспергированной в пропиленовом полимере (ПП1),

(f) транспортировку пропиленового полимера (ПП1) и первой фракции пропиленового сополимера, являющейся компонентом эластомерного пропиленового сополимера (Э1), в четвертый реактор (P4),

(g) полимеризацию пропилена и этилена в четвертом реакторе (P4), в присутствии пропиленового полимера (ПП1) и первой фракции пропиленового сополимера, являющейся компонентом эластомерного пропиленового сополимера (Э1), с получением второй фракции пропиленового сополимера, являющейся компонентом эластомерного пропиленового сополимера (Э1), диспергированной в пропиленовом полимере (ПП1), где пропиленовый полимер (ПП1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) образуют гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1).

Разумеется, в первом реакторе (P1) может быть получена вторая полипропиленовая фракция, и во втором реакторе (P2) может быть получена первая полипропиленовая фракция. То же самое относится к фазам эластомерного пропиленового сополимера.

Предпочтительно на участке между вторым реактором (P2) и третьим реактором (P3) производят мгновенное испарение мономеров.

Термин «способ последовательной полимеризации» указывает на то, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) получают по меньшей мере в двух, например, трех или четырех реакторах, соединенных последовательно. Соответственно, способ согласно изобретению включает по меньшей мере первый реактор (P1) и второй реактор (P2), более предпочтительно первый реактор (P1), второй реактор (P2), третий реактор (P3) и четвертый реактор (P4). Термин «реактор полимеризации» указывает на то, что происходит основная полимеризация. Таким образом, в том случае, если способ состоит из четырех реакторов полимеризации, указанное определение не исключает того, что весь способ включает, например, этап предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Термин «состоит из» является ограничивающей формулировкой только при описании реакторов основной полимеризации.

Первый реактор (P1) предпочтительно представляет собой суспензионный реактор (СР), который может представлять собой любой реактор непрерывного действия или простой реактор-резервуар периодического действия с перемешиванием или петлевой реактор, в котором реакцию проводят в массе или в суспензии. Полимеризация в массе означает полимеризацию в реакционной среде, которая включает по меньшей мере 60% (масс.) мономера.

Согласно настоящему изобретению, суспензионный реактор (СР) предпочтительно представляет собой петлевой реактор (ПР) (для проведения реакции в массе).

Второй реактор (P2) может быть суспензионным реактором, например, петлевым реактором, таким как первый реактор, или, в альтернативном варианте, газофазным реактором (ГФР).

Третий реактор (P3) и четвертый реактор (P4) предпочтительно представляют собой газофазные реакторы (ГФР).

Газофазные реакторы (ГФР) могут представлять собой любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (ГФР) включают реакторы с псевдооживленным слоем и механическим перемешиванием, скорости газа в которых достигают по меньшей мере 0,2 м/с. Таким образом, предпочтительно газофазный реактор представляет собой

реактор с псевдооживленным слоем, предпочтительно снабженный механической мешалкой.

Таким образом, в одном из предпочтительных воплощений первый реактор (P1) представляет собой суспензионный реактор (CP), такой как петлевой реактор (ПР), в то время как второй реактор (P2), третий реактор (P3) и четвертый реактор (P4) представляют собой газофазные реакторы (ГФР). Соответственно в способе согласно изобретению применяют по меньшей мере четыре, предпочтительно четыре реактора полимеризации, а именно: суспензионный реактор (CP), такой как петлевой реактор (ПР), первый газофазный реактор (ГФР-1), второй газофазный реактор (ГФР-2) и третий газофазный реактор (ГФР-3), соединенные последовательно. При необходимости, перед суспензионным реактором (CP) размещают реактор предварительной полимеризации.

В другом предпочтительном воплощении первый реактор (P1) и второй реактор (P2) представляют собой суспензионные реакторы (CP), такие как петлевые реакторы (ПР), а третий реактор (P3) и четвертый реактор (P4) представляют собой газофазные реакторы (ГФР). Соответственно, в способе согласно изобретению применяют по меньшей мере три, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно, два суспензионных реактора (CP), таких как два петлевых реактора (ПР), и два газофазных реактора (ГФР-1) и (ГФР-2), соединенные последовательно. При необходимости, перед первым суспензионным реактором (CP) размещают реактор предварительной полимеризации.

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

Другим подходящим суспензионно-газофазным способом является способ Spheripol®, разработанный Basell.

Предпочтительно, в раскрытом выше способе получения гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) согласно изобретению в первом реакторе (P1), т.е. в суспензионном реакторе (CP), таком как петлевой реактор (ПР), этапа (а) могут быть созданы следующие условия:

- температура от 50°C до 110°C, предпочтительно от 60°C до 100°C, более предпочтительно от 68 до 95°C,

- давление от 20 бар до 80 бар (от 2 до $8 \cdot 10^6$ Па), предпочтительно от 40 бар до 70 бар (от 4 до $7 \cdot 10^6$ Па),

- для регулирования молярной массы может быть добавлен водород известными в данной области техники способами.

Затем реакционную смесь, полученную на этапе (а), транспортируют во второй реактор (Р2), т.е. в газофазный реактор (ГФР-1), т.е. на этап (с), и этап (с) предпочтительно проводят в следующих условиях:

- температура от 50°C до 130°C, предпочтительно от 60°C до 100°C,
- давление от 5 бар до 50 бар (от 0,5 до $5 \cdot 10^6$ Па), предпочтительно от 15 бар до 35 бар (от 1,5 до $3,5 \cdot 10^6$ Па),

- для регулирования молярной массы может быть добавлен водород известными в данной области техники способами.

Время пребывания в зонах трех реакторов может быть различным.

В одном из воплощений способа получения полипропилена время пребывания в реакторе, в котором реакция протекает в массе, например, в контуре (петлевого реактора), составляет от 0,1 до 2,5 часов, например, от 0,15 до 1,5 часов, и время пребывания в газофазном реакторе обычно составляет от 0,2 до 6,0 часов, например, от 0,5 до 4,0 часов.

Затем реакционную смесь, полученную на этапе (с), транспортируют в третий реактор (Р3), т.е. газофазный реактор (ГФР-2), и возможно в четвертый реактор (Р4), т.е. газофазный реактор (ГФР-3). Условия и время пребывания в реакторах (Р3) и/или (Р4) предпочтительно идентичны условиям и времени пребывания в реакторе (Р2), указанным в предыдущих абзацах.

При необходимости, в первом реакторе (Р1), т.е. в суспензионном реакторе (СР), в таком как петлевой реактор (ПР), и/или в конденсированном режиме в газофазных реакторах (ГФР) известным образом может быть проведена полимеризация в сверхкритических условиях.

Предпочтительно способ также включает предварительную полимеризацию в присутствии каталитической системы, более подробно рассмотренной ниже, включающей прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и возможно сокатализатор.

В одном предпочтительном воплощении предварительную полимеризацию проводят как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза в основном включает пропилен с небольшим количеством других реагентов и возможно растворенные в пропилене инертные компоненты.

Реакцию предварительной полимеризации обычно проводят при температуре от 10 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C и более предпочтительно от 20 до 45°C.

Выбор величины давления в реакторе предварительной полимеризации не критичен, но давление должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление может составлять от 20 до 100 бар (от 0,2 до $1 \cdot 10^7$ Па), например, от 30 до 70 бар (от 3 до $7 \cdot 10^6$ Па).

Все компоненты катализатора предпочтительно вводят на этапе предварительной полимеризации. Однако, если твердый компонент (i) катализатора и сокатализатор (ii) можно подавать по отдельности, возможно только часть сокатализатора вводят при выполнении этапа предварительной полимеризации, а оставшуюся часть вводят при выполнении последующих этапов полимеризации. Кроме того, в таких случаях на этап предварительной полимеризации необходимо вводить такое количество сокатализатора, которого достаточно для проведения реакции полимеризации на этом этапе.

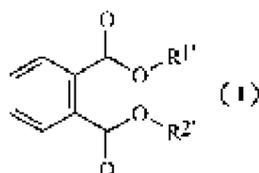
При выполнении этапа предварительной полимеризации также могут быть добавлены другие компоненты. Таким образом, как известно в данной области техники, для регулирования молекулярной массы форполимера, при выполнении этапа предварительной полимеризации можно добавлять водород. Кроме того, для предотвращения слипания частиц или их прилипания к стенкам реактора можно использовать антистатическую добавку.

Точное регулирование условий предварительной полимеризации и параметров реакции известно в данной области техники.

Согласно изобретению, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) получают многостадийным способом полимеризации, рассмотренным выше, в присутствии каталитической системы, включающей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, который содержит продукт транс-этерификации низшего спирта и сложного эфира фталевой кислоты.

Прокатализатор, используемый согласно изобретению для получения гетерофазной композиции (ГЕСО1), получают посредством:

- a) проведения реакции кристаллизованного распылением или отвержденного в эмульсии аддукта $MgCl_2$ и C_1-C_2 спирта с $TiCl_4$;
- b) проведения реакции продукта, полученного на этапе a), с диалкилфталатом, имеющим формулу (I)



где $R^{1'}$ и $R^{2'}$ независимо представляют собой по меньшей мере C_5 алкил, в условиях, в которых реакция транс-этерификации, протекающая между указанным C_1 - C_2 спиртом и указанным диалкилфталатом, имеющим формулу (I), приводит к образованию внутреннего донора;

с) промывки продукта, полученного в этапе b), или

d) возможно проведения реакции продукта, полученного на этапе с), с дополнительным количеством $TiCl_4$.

Прокатализатор получают как указано, например, в WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0491566. Содержания этих документов включены в настоящее описание посредством ссылки.

Сначала получают аддукт $MgCl_2$ и C_1 - C_2 спирта, имеющий формулу $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет собой метил или этил, а n составляет от 1 до 6. В качестве спирта предпочтительно применяют этанол.

Аддукт, который сначала расплавляют, а потом кристаллизуют распылением или отверждением в эмульсии, применяют в качестве носителя катализатора.

На следующем этапе кристаллизованный распылением или отвержденный в эмульсии аддукт, имеющий формулу $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет собой метил или этил, предпочтительно этил, а n составляет от 1 до 6, вводят в контакт с $TiCl_4$, что приводит к образованию титанированного носителя, после чего выполняют следующие этапы:

- добавление к указанному титанированному носителю

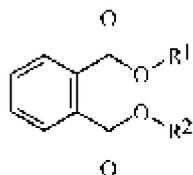
(i) диалкилфталата, имеющего формулу (I), в которой $R^{1'}$ и $R^{2'}$ независимо представляют собой по меньшей мере C_5 алкил, например, по меньшей мере C_8 алкил, или предпочтительно

(ii) диалкилфталата, имеющего формулу (I), в которой $R^{1'}$ и $R^{2'}$ одинаковы и представляют собой по меньшей мере C_5 алкил, например, по меньшей мере C_8 алкил, или более предпочтительно

(iii) диалкилфталата, имеющего формулу (I), который выбран из группы, состоящей из пропилгексилфталата (ПрГФ), диоктилфталата (ДОФ), ди-изодецилфталата (ДИДФ) и дитридецилфталата (ДТДФ), более предпочтительно диалкилфталата, имеющего формулу (I), который представляет собой диоктилфталат (ДОФ), такой как ди-изооктилфталат или диэтилгексилфталат, в частности, диэтилгексилфталат,

с получением первого продукта,

• воздействие на указанный первый продукт условий, подходящих для транс-этерификации, т.е. температуры, превышающей 100°C, предпочтительно составляющей от 100 до 150°C, более предпочтительно от 130 до 150°C, в результате чего происходит транс-этерифицирование указанным метанолом или этанолом указанных сложноэфирных групп указанного диалкилфталата, имеющего формулу (I), с образованием предпочтительно по меньшей мере 80% мол., более предпочтительно 90% мол., наиболее предпочтительно 95% мол. диалкилфталата, имеющего формулу (II)



где R¹ и R² представляют собой метил или этил, предпочтительно этил, диалкилфталат, имеющий формулу (II), представляет собой внутренний донор, и

• извлечение указанного продукта транс-этерификации, который является композицией прокатализатора (компонента (i)).

В одном предпочтительном воплощении аддукт, имеющий формулу MgCl₂*nROH, где R представляет собой метил или этил, а n составляет от 1 до 6, подвергают плавлению, после чего расплав предпочтительно вводят с помощью газа в охлажденный растворитель или охлажденный газ, в результате чего аддукт кристаллизуется в морфологически предпочтительной форме, как, например, описано в WO 87/07620.

Получаемый кристаллизованный аддукт предпочтительно применяют в качестве носителя катализатора, и его вводят в реакцию с прокатализатором, используемым согласно настоящему изобретению, как указано в WO 92/19658 и WO 92/19653.

После удаления остатка катализатора экстракцией получают аддукт титанированного носителя и внутреннего донора, в котором заменена спиртовая группа сложного эфира.

В том случае, если на носителе остается достаточное количество титана, он будет действовать как активный элемент прокатализатора.

В противном случае после описанной выше обработки повторяют титанирование для создания достаточной концентрации титана, и таким образом, достаточной активности.

Предпочтительно прокатализатор, используемый согласно изобретению, 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.

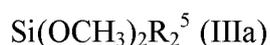
Более предпочтительно прокатализатор, используемый согласно изобретению, получают, используя в качестве спирта этанол, а в качестве диалкилфталата, имеющего формулу (I) – диоктилфталат (ДОФ), в результате получая диэтилфталат (ДЭФ), представляющий собой внутренний донор.

Еще более предпочтительно катализатор, используемый согласно изобретению, представляет собой катализатор, рассмотренный в разделе «Примеры»; в частности, при применении диоктилфталата в качестве диалкилфталата, имеющего формулу (I).

Используя, наряду со специальным прокатализатором Циглера-Натта, для получения гетерофазной композиции (ГЕКО) согласно изобретению каталитическая система предпочтительно включает металлорганический сокатализатор в качестве компонента (ii).

Соответственно, сокатализатор предпочтительно выбирают из группы, состоящей из триалкилалюминия, например, триэтилалюминия (ТЭА), хлорида диалкилалюминия и сесквихлорида алкилалюминия.

Компонент (iii) используемой каталитической системы представляет собой внешний донор, представленный формулой (IIIa) или (IIIb). Формула (IIIa) представлена ниже:



где 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 циклоалкил, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, предпочтительно циклоалкил, содержащий от 5 до 8 атомов углерода.

В частности, R^5 предпочтительно выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Формула (IIIb) представлена ниже:



где R^x и R^y могут быть одинаковыми или различными и представлять собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

R^x и R^y независимо выбраны 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. В частности, R^x и R^y предпочтительно независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, н-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно R^x и R^y одинаковы, еще более предпочтительно R^x и R^y представляют собой этильные группы.

Более предпочтительно внешний донор имеет формулу (Ша), например, представляет собой дициклопентилдиметоксисилан $[Si(OCH_3)_2(\text{циклопентил})_2]$, диизопропилдиметоксисилан $[Si(OCH_3)_2(CH(CH_3)_2)_2]$.

Наиболее предпочтительно внешний донор представляет собой дициклопентилдиметоксисилан $[Si(OCH_3)_2(\text{циклопентил})_2]$ (донор D).

В другом воплощении прокатализатор Циглера-Натта можно модифицировать полимеризацией винилсодержащего соединения в присутствии каталитической системы, включающей специальный прокатализатор Циглера-Натта (компонент (i)), внешний донор (компонент (iii)) и возможно сокатализатор (компонент (iii)), где винилсодержащее соединение имеет формулу:



где R^3 и R^4 совместно образуют 5- или 6-членный насыщенный, ненасыщенный или ароматический цикл или независимо представляют собой алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения гетерофазной композиции (ГЕКО) согласно настоящему изобретению. Полимеризованное винилсодержащее соединение может служить α -зародышеобразующим агентом.

Сведения о модификации катализатора имеются в WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315, которые включены в настоящее описание посредством ссылки в той части, которая касается условий реакций, применяемых для модификации катализатора, а также в той части, которая касается реакции полимеризации.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2)

Согласно одному из предпочтительных воплощений настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) дополнительно включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), который отличается от гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) согласно настоящему изобретению включает матрицу (М2), которая представляет собой пропиленовый полимер (ПП2), и диспергированный в ней эластомерный пропиленовый сополимер, который представляет собой эластомерный пропиленовый сополимер (Э2). Таким образом, матрица (М2) содержит (мелко) диспергированные включения, которые не являются частью матрицы (М2), и указанные включения содержат эластомерный пропиленовый сополимер (Э2). Разъяснение термина «включения» приведено выше.

Соответственно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) согласно настоящему изобретению предпочтительно включает:

- (a) (полу)кристаллический пропиленовый полимер (ПП2) в качестве матрицы (М2)
- и
- (b) эластомерный пропиленовый сополимер (Э2).

Предпочтительно массовое отношение [ПП2/Е2] количества пропиленового полимера (ПП2) к количеству эластомерного пропиленового сополимера (Э2) в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО2) составляет от 90/10 до 40/60, предпочтительнее от 85/15 до 45/55, более предпочтительно от 83/17 до 50/50, например, от 82/18 до 60/40.

Предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) согласно настоящему изобретению включает в качестве полимерных компонентов только пропиленовый полимер (ПП2) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э2). Другими словами, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) может содержать дополнительные добавки, но не содержит другой полимер в количестве, превышающем 5,0% масс., более предпочтительно превышающем 3,0% масс., например, превышающем 1,0% масс., исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2). Одним из дополнительных полимеров, которые могут присутствовать в таких низких количествах, является полиэтилен, который представляет собой побочный продукт реакции получения гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2). Соответственно, особенно следует отметить, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) согласно изобретению содержит только пропиленовый полимер (ПП2), эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) и возможно полиэтилен в количестве, указанном в этом абзаце.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), используемый согласно настоящему изобретению, отличается достаточно низким показателем текучести расплава. Соответственно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) имеет показатель

текучести расплава ПТР₂ (230°C) от 50 до 120 г/10 мин, предпочтительно от 60 до 110 г/10 мин, более предпочтительно от 65 до 91 г/10 мин.

Предпочтительно желательно, чтобы гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) обладал термомеханической стабильностью. Соответственно, предпочтительно температура плавления гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО₂) составляет по меньшей мере 160°C, более предпочтительно от 160 до 167°C, еще более предпочтительно от 162 до 165°C.

Кроме пропилена, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) также включает сомомеры. Предпочтительно, кроме пропилена, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) включает этилен и/или С₄-С₈ α-олефины. Соответственно, термин «сополимер пропилена» согласно настоящему изобретению означает полипропилен, включающий, предпочтительно состоящий из звеньев, получаемых из

- (a) пропилена и
- (b) этилена и/или С₄-С₈ α-олефинов.

Таким образом, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂), т.е. пропиленовый полимер (ПП2) в сочетании с эластомерным пропиленовым сополимером (Э2), может включать мономеры, способные сополимеризоваться с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или С₄-С₈ α-олефины, в частности, этилен и/или С₄-С₆ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) согласно настоящему изобретению включает, в частности, состоит из мономеров, способных сополимеризоваться с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. В частности, кроме пропилена гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) согласно настоящему изобретению включает звенья, которые могут быть получены из этилена и/или 1-бутена. В одном предпочтительном воплощении гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) согласно настоящему изобретению включает звенья, которые могут быть получены только из этилена и пропилена. Еще более предпочтительно пропиленовый полимер (ПП2), а также эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), составляющие гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂), содержат одни и те же сомомеры, такие как этилен.

Кроме того, следует учитывать, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) предпочтительно имеет достаточно низкое общее содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена. Таким образом, содержание сомономера в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО₂) предпочтительно составляет от 4,0 до

30,0% мол., предпочтительно от 6,0 до 18,0% мол., более предпочтительно от 10,0 до 13,0% мол.

Количество растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО₂), определяемое в соответствии с ISO 16152 (25°C), составляет от 8,0 до 35,0% масс., предпочтительно от 11,0 до 30,0% масс., более предпочтительно от 12,0 до 25,0% масс., еще более предпочтительно от 13,0 до 22,0% масс.

Дополнительно следует учитывать, что количество растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО₂) обусловлено его характеристической вязкостью. Низкая величина характеристической вязкости (ХВ) отражает низкую среднемассовую молекулярную массу. Для целей настоящего изобретения предпочтительно, чтобы определяемая в соответствии с ISO 1628/1 (при 135°C в декалине) характеристическая вязкость (ХВ) растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО₂) составляла от 1,0 до 3,3 дл/г, предпочтительно от 1,5 до 3,2 дл/г, более предпочтительно от 1,7 до 3,0 дл/г.

Кроме того, содержание сомономера, т.е. содержание этилена, в растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО₂) предпочтительно больше или равно 40% мол., предпочтительно составляет от 40 до 55% мол., предпочтительнее от 42 до 50% мол., более предпочтительно от 43 до 46% мол. Присутствующие в растворимой в холодном ксилоле фракции (РКФ) сомомеры представляют собой сомомеры, указанные выше при описании пропиленового полимера (ПП2) и эластомерного пропиленового сополимера (Э2), соответственно. В одном из предпочтительных воплощений сомономер представляет собой только этилен.

Характеристика гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО₂) может дополнительно включать характеристики его индивидуальных компонентов, т.е. пропиленового полимера (ПП2) и эластомерного пропиленового сополимера (Э2).

Пропиленовый полимер (ПП2) может представлять собой пропиленовый сополимер или пропиленовый гомополимер, причем предпочтительным является пропиленовый гомополимер.

В том случае, если пропиленовый полимер (ПП2) представляет собой пропиленовый сополимер, пропиленовый полимер (ПП2) включает мономеры, способные сополимеризоваться с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности, этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП2) согласно настоящему изобретению

включает, в частности, состоит из мономеров, способных сополимеризоваться с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. В частности, пропиленовый полимер (ПП2) согласно настоящему изобретению, кроме пропилена, включает звенья, которые могут быть получены из этилена и/или 1-бутена. В одном из предпочтительных воплощений пропиленовый полимер (ПП2) включает звенья, которые могут быть получены только из этилена и пропилена.

Показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C/2,16 кг) пропиленового полимера (ПП2) согласно настоящему изобретению, определяемый в соответствии с ISO 1133, составляет от 120 до 500 г/10 мин., более предпочтительно от 130 до 200 г/10 мин., еще более предпочтительно от 140 до 170 г/10 мин.

Как было отмечено выше, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) отличается низким содержанием сомономера. Соответственно, содержание сомономера в пропиленовом полимере (ПП2) составляет от 0,0 до 5,0% мол., более предпочтительно от 0,0 до 3,0% мол., еще более предпочтительно от 0,0 до 1,0% мол. Особенно предпочтительно пропиленовый полимер (ПП2) представляет собой пропиленовый гомополимер.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) предпочтительно включает от 60 до 95% масс., более предпочтительно от 60 до 90% масс., еще более предпочтительно от 65 до 87% масс. пропиленового полимера (ПП2), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2).

Дополнительно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) предпочтительно включает от 5 до 40% масс., более предпочтительно от 10 до 40% масс., еще более предпочтительно от 13 до 35% масс. эластомерного пропиленового сополимера (Э2), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2).

Таким образом, согласно изобретению, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) предпочтительно включает, более предпочтительно состоит из: от 60 до 95% масс., предпочтительно от 60 до 90% масс., более предпочтительно от 65,0 до 87,0% масс. пропиленового полимера (ПП2) и от 5 до 40% масс., предпочтительно от 10 до 40% масс., более предпочтительно от 13,0 до 35,0% масс. эластомерного пропиленового сополимера (Э2), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2).

Соответственно, другим компонентом гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2) является эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), диспергированный в матрице (М2), представляющей собой пропиленовый полимер (ПП2). Информация,

раскрытая при описании сомономеров, используемых для получения гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО₂), также относится к сомономерам, используемым для получения эластомерного пропиленового сополимера (Э2). Соответственно, эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) включает мономеры, способные сополимеризоваться с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или С₄-С₈ α-олефины, в частности, этилен и/или С₄-С₆ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно, эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) включает, в частности, состоит из мономеров, способных сополимеризоваться с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. В частности, эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), кроме пропилена, включает звенья, которые могут быть получены из этилена и/или 1-бутена. Таким образом, в одном из особенно предпочтительных воплощений эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) включает звенья, которые могут быть получены только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера в эластомерном пропиленовом сополимере (Э2) предпочтительно составляет от 35,0 до 70,0% мол., более предпочтительно от 37,0 до 60,0% мол., еще более предпочтительно от 40,0 до 50,0% мол.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) согласно изобретению может содержать до 5,0% масс. добавок, таких как зародышеобразующие агенты и антиоксиданты, а также снижающие трение добавки и добавки, препятствующие слипанию. Предпочтительно содержание добавок (без α-зародышеобразующих агентов) составляет менее 3,0% масс., например, менее 1,0% масс.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) содержит α-зародышеобразующий агент.

Согласно настоящему изобретению альфа-зародышеобразующий агент не является добавкой (ДОБ).

Альфа-зародышеобразующий агент предпочтительно выбран из группы, состоящей из:

(i) солей монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или трет-бутилбензоата алюминия,

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбита) и С₁-С₈-алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбит), или замещенных производных нонита, таких как 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилден]-нонит, и

(iii) солей сложных диэфиров фосфорной кислоты, например, 2,2'-метилден-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия или гидрокси-бис[2,2'-метилден-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат]алюминия, и

(iv) винилциклоалканового полимера или винилалканового полимера, и

(v) их смесей.

Предпочтительно альфа-зародышеобразующий агент, включенный в композицию согласно изобретению, представляет собой винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер, более предпочтительно винилциклоалкановый полимер, такой как винилциклогексановый (ВЦГ) полимер. Особенно предпочтительным α -зародышеобразующим агентом является винилциклогексановый (ВЦГ) полимер. Следует учитывать, что количество винилциклоалканового, например, винилциклогексанового (ВЦГ) полимера и/или винилалканового полимера, более предпочтительно винилциклогексанового (ВЦГ) полимера в композиции составляет не более 500 частей на миллион, предпочтительно не более 200 частей на миллион, более предпочтительно не более 100 частей на миллион, например, от 0,1 до 500 частей на миллион, предпочтительно от 0,5 до 200 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 100 частей на миллион. Кроме того, следует учитывать, что винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер вводят в композицию посредством BNT-технологии. Описание BNT-технологии может быть найдено в WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315. Согласно этой технологии, каталитическая система, предпочтительно прокатализатор Циглера-Натта, может быть модифицирована полимеризацией винилсодержащего соединения в присутствии каталитической системы, включающей, в частности, специальный прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, который представляет собой винилсодержащее соединение, имеющее формулу:



где R^3 и R^4 совместно образуют 5- или 6-членный насыщенный, ненасыщенный или ароматический цикл или независимо представляют собой алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор предпочтительно используют для получения гетерофазной композиции (ГЕКО), содержащейся в модифицированной полипропиленовой композиции (МПП). Полимеризованное винилсодержащее соединение служит альфа-зародышеобразующим агентом. Массовое отношение количества винилсодержащего соединения к количеству

твердого компонента катализатора на этапе модификации катализатора предпочтительно составляет до 5 (5:1), более предпочтительно до 3 (3:1), например, от 0,5 (1:2) до 2 (2:1).

Такие зародышеобразующие агенты коммерчески доступны и рассмотрены, например, в руководстве "Plastic Additives Handbook", 5-е изд., 2001, Hans Zweifel (стр. 967-990).

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) может быть получен смешиванием пропиленового полимера (ПП₂) и эластомерного пропиленового сополимера (Э₂). Однако предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) получают способом, включающим последовательность этапов, применяя последовательно соединенные реакторы, работающие в разных реакционных условиях. Вследствие этого, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, может иметь свое собственное молекулярно-массовое распределение и/или распределение содержания сомомера.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) согласно настоящему изобретению предпочтительно получают способом последовательной полимеризации, т.е. многостадийным способом, известным в данной области техники, в котором пропиленовый полимер (ПП₂) получают по меньшей мере в одном суспензионном реакторе, предпочтительно в суспензионном реакторе и возможно в расположенном после него газофазном реакторе, и затем эластомерный пропиленовый сополимер (Э₂) получают по меньшей мере в одном, т.е. в одном или двух газофазных реакторах.

Соответственно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО₂) предпочтительно получают способом последовательной полимеризации, включающим следующие этапы:

(а) полимеризацию пропилена и возможно по меньшей мере одного из следующих веществ: этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина в первом реакторе (P1), с получением первой полипропиленовой фракции пропиленового полимера (ПП₂), и предпочтительно указанная первая полипропиленовая фракция представляет собой пропиленовый гомополимер,

(b) возможно транспортировку первой полипропиленовой фракции во второй реактор (P2),

(с) полимеризацию пропилена и возможно по меньшей мере одного из следующих веществ: этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина во втором реакторе (P2) в присутствии указанной первой полипропиленовой фракции, что приводит к получению второй полипропиленовой фракции, где указанная вторая полипропиленовая фракция предпочтительно представляет собой второй пропиленовый гомополимер, и указанная

полипропиленовая первая полипропиленовая фракция и указанная вторая полипропиленовая фракция образуют пропиленовый полимер (ПП2), т.е. матрицу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2),

(d) транспортировку пропиленового полимера (ПП2), полученного на этапе (с), в третий реактор (Р3),

(е) полимеризацию пропилена и этилена в третьем реакторе (Р3), в присутствии пропиленового полимера (ПП2) полученного на этапе (с), с получением эластомерного пропиленового сополимера (Э2), диспергированного в пропиленовом полимере (ПП2), причем пропиленовый полимер (ПП2) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) образуют гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2).

Разумеется, в первом реакторе (Р1) может быть получена вторая полипропиленовая фракция, и во втором реакторе (Р2) может быть получена первая полипропиленовая фракция. То же самое относится к фазам эластомерного пропиленового сополимера.

Предпочтительно на участке между вторым реактором (Р2) и третьим реактором (Р3) производят мгновенное испарение мономеров.

Термин «способ последовательной полимеризации» указывает на то, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) получают по меньшей мере в двух, например, трех или четырех реакторах, соединенных последовательно. Соответственно, способ согласно изобретению включает по меньшей мере первый реактор (Р1) и второй реактор (Р2), более предпочтительно первый реактор (Р1), второй реактор (Р2) и третий реактор (Р3). Определение термина «реактор полимеризации» приведено выше.

Первый реактор (Р1) предпочтительно представляет собой суспензионный реактор (СР), который может представлять собой любой реактор непрерывного действия или простой реактор-резервуар периодического действия с перемешиванием или петлевой реактор, в котором реакцию проводят в массе или в суспензии. Полимеризация в массе означает полимеризацию в реакционной среде, которая включает по меньшей мере 60% (масс.) мономера.

Согласно настоящему изобретению, суспензионный реактор (СР) предпочтительно представляет собой петлевой реактор (ПР) (для проведения реакции в массе).

Второй реактор (Р2) может быть суспензионным реактором, например, петлевым реактором, таким как первый реактор, или, в альтернативном варианте, газофазным реактором (ГФР).

Третий реактор (Р3) предпочтительно представляет собой газофазный реактор (ГФР).

Газофазные реакторы (ГФР) могут представлять собой любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (ГФР) включают реакторы с псевдооживленным слоем и механическим перемешиванием, скорости газа в которых достигают по меньшей мере 0,2 м/с. Таким образом, предпочтительно газофазный реактор представляет собой реактор с псевдооживленным слоем, предпочтительно снабженный механической мешалкой

Таким образом, в одном предпочтительном воплощении первый реактор (P1) представляет собой суспензионный реактор (СР), такой как петлевой реактор (ПР), в то время как второй реактор (P2) и третий реактор (P3) представляют собой газофазные реакторы (ГФР). Соответственно, в способе согласно изобретению применяют по меньшей мере три, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно, суспензионный реактор (СР), такой как петлевой реактор (ПР), первый газофазный реактор (ГФР-1) и второй газофазный реактор (ГФР-2), соединенные последовательно. При необходимости перед суспензионным реактором (СР) размещают реактор предварительной полимеризации.

В другом предпочтительном воплощении первый реактор (P1) и второй реактор (P2) представляют собой суспензионные реакторы (СР), такие как петлевые реакторы (ПР), в то время как третий реактор (P3) представляет собой газофазный реактор (ГФР). Соответственно в способе согласно изобретению применяют по меньшей мере три, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно, два суспензионных реактора (СР), например, два петлевых реактора (ПР), и газофазный реактор (ГФР-1), соединенные последовательно. При необходимости, перед первым суспензионным реактором (СР) размещают реактор предварительной полимеризации.

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

Другим подходящим суспензионно-газофазным способом является способ Spheripol®, разработанный Basell.

Предпочтительно, в раскрытом выше способе получения гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2) согласно изобретению в первом реакторе (P1), т.е. в

суспензионном реакторе (СР), таком как петлевой реактор (ПР), этапа (а) могут быть созданы следующие условия:

- температура от 50°C до 110°C, предпочтительно от 60°C до 100°C, более предпочтительно от 68 до 95°C,
- давление от 20 бар до 80 бар (от 2 до $8 \cdot 10^6$ Па), предпочтительно от 40 бар до 70 бар (от 4 до $7 \cdot 10^6$ Па),
- для регулирования молярной массы может быть добавлен водород известными в данной области техники способами.

Затем реакцию смесь, полученную на этапе (а), транспортируют во второй реактор (Р2), т.е. в газофазный реактор (ГФР-1), т.е. на этап (с), и этап (с) предпочтительно проводят в следующих условиях:

- температура от 50°C до 130°C, предпочтительно от 60°C до 100°C,
- давление от 5 бар до 50 бар (от 0,5 до $5 \cdot 10^6$ Па), предпочтительно от 15 бар до 35 бар (от 1,5 до $3,5 \cdot 10^6$ Па),
- для регулирования молярной массы может быть добавлен водород известными в данной области техники способами.

Условия в третьем реакторе (Р3), который предпочтительно представляет собой второй газофазный реактор (ГФР-2), аналогичны условиям во втором реакторе (Р2).

Время пребывания в зонах трех реакторов может быть различным.

В одном из воплощений способа получения полипропилена время пребывания в реакторе, в котором реакция протекает в массе, например, в контуре (петлевого реактора), составляет от 0,1 до 2,5 часов, например, от 0,15 до 1,5 часов, и время пребывания в газофазном реакторе обычно составляет от 0,2 до 6,0 часов, например, от 0,5 до 4,0 часов.

При необходимости в первом реакторе (Р1), т.е. в суспензионном реакторе (СР), в таком как петлевой реактор (ПР), и/или в конденсированном режиме в газофазных реакторах (ГФР) известным образом может быть проведена полимеризация в сверхкритических условиях.

Предпочтительно способ также включает предварительную полимеризацию в присутствии каталитической системы, более подробно рассмотренной ниже, включающей прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и возможно сокатализатор.

В одном из предпочтительных воплощений предварительную полимеризацию проводят как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза в основном включает пропилен с небольшим количеством и других реагентов и возможно растворенные в пропилене инертные компоненты.

Реакцию предварительной полимеризации обычно проводят при температуре, составляющей от 10 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C, и более предпочтительно от 20 до 45°C.

Выбор величины давления в реакторе предварительной полимеризации не критичен, но давление должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление может составлять от 20 до 100 бар (от 0,2 до $1 \cdot 10^7$ Па), например, от 30 до 70 бар (от 3 до $7 \cdot 10^6$ Па).

Все компоненты катализатора предпочтительно вводят на этапе предварительной полимеризации. Однако, если твердый каталитический компонент (i) и сокатализатор (ii) можно подавать по отдельности, возможно, что только часть сокатализатора вводят на этапе предварительной полимеризации, а оставшуюся часть вводят на последующих этапах полимеризации. Кроме того, в таких случаях на этап предварительной полимеризации необходимо вводить такое количество сокатализатора, которого достаточно для проведения реакции полимеризации.

При выполнении этапа предварительной полимеризации также могут быть добавлены другие компоненты. Таким образом, как известно в данной области техники, для регулирования молекулярной массы форполимера на этапе предварительной полимеризации может быть добавлен водород. Кроме того, для предотвращения слипания частиц или их прилипания к стенкам реактора можно использовать антистатическую добавку.

Точное регулирование условий предварительной полимеризации и параметров реакции известно в данной области техники.

Согласно изобретению, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) получают многостадийным способом полимеризации, рассмотренным выше, в присутствии каталитической системы, включающей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, который содержит продукт транс-этерификации низшего спирта и сложного эфира фталевой кислоты.

При выборе предпочтительной каталитической системы можно отметить катализатор, раскрытый выше при описании гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Согласно другому предпочтительному воплощению, катализатор Циглера-Натта, подходящий для получения гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2), включает катализатор Циглера-Натта, обеспечивающий высокий выход, который включает в качестве компонента внутренний донор, который можно использовать при высоких

температурах полимеризации, составляющих 80°C или более. В качестве внутреннего донора (ВнтД) катализатор Циглера-Натта, обеспечивающий высокий выход, может включать сукцинат, простой диэфир, фталат и т.д. или их смеси, и представлять собой например, выпускаемый в промышленности катализатор, предоставляемый LyondellBasell под торговым наименованием Avant ZN. Примерами катализаторов серии Avant ZN являются Avant ZN 126 и Avant ZN 168. Avant ZN 126 представляет собой катализатор Циглера-Натта, содержащий 3,5% масс. титана и соединение простого диэфира в качестве внутреннего донора электронов; этот катализатор поставляет LyondellBasell. Avant ZN 168 представляет собой катализатор Циглера-Натта, содержащий 2,6% масс. титана и сукцинат в качестве внутреннего донора электронов; этот катализатор поставляет LyondellBasell. Другим примером катализатора серии Avant ZN является катализатор ZN180M, поставляемый LyondellBasell.

В другом воплощении прокатализатор Циглера-Натта, подходящий для получения второго гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО₂), также может быть модифицирован полимеризацией винилсодержащего соединения в присутствии каталитической системы, рассмотренной выше.

Пластомер (ПЛ)

Согласно одному из предпочтительных воплощений настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) дополнительно включает пластомер (ПЛ), который представляет собой сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина.

Пластомер (ПЛ) может представлять собой любой эластомерный полиолефин при условии, что он химически отличается от эластомерных пропиленовых сополимеров (Э1) и (Э2), определенных в данном документе. Более предпочтительно, пластомер (ПЛ) представляет собой полиолефин очень низкой плотности, еще более предпочтительно полиолефин очень низкой плотности, полимеризованный в присутствии катализатора с единым центром полимеризации, предпочтительно металлоценового катализатора. Обычно пластомер (ПЛ) представляет собой этиленовый сополимер.

Плотность пластомера (ПЛ) составляет менее 0,900 г/см³. Более предпочтительно плотность пластомера (ПЛ) меньше или равна 0,890 г/см³, еще более предпочтительно составляет от 0,845 до 0,890 г/см³.

Предпочтительно, показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C, 2,16 кг) пластомера (ПЛ) составляет менее 50 г/10 мин, более предпочтительно составляет от 10,0 до 40 г/10

мин, еще более предпочтительно от 15,0 до 35 г/10 мин, например, от 25,0 до 33,0 г/10 мин.

Предпочтительно пластомер (ПЛ) включает звенья, полученные из этилена и C₄-C₂₀ α-олефина.

Пластомер (ПЛ) включает, предпочтительно состоит из звеньев, которые могут быть получены из (i) этилена и (ii) по меньшей мере другого C₄-C₂₀ α-олефина, такого как C₄-C₁₀ α-олефин, более предпочтительно из звеньев, которые могут быть получены из (i) этилена и (ii) по меньшей мере другого α-олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена. Особенно предпочтительно пластомер (ПЛ) включает по меньшей мере звенья, которые могут быть получены из (i) этилена и (ii) 1-бутена или 1-октена. Особенно предпочтительно пластомер (ПЛ) представляет собой сополимер этилена и 1-октена.

В одном особенно предпочтительном воплощении пластомер (ПЛ) состоит из звеньев, которые могут быть получены из этилена и 1-октена.

Содержание сомономера, например, содержание C₄-C₂₀ α-олефина, в пластомере (ПЛ) составляет от 3,0 до 25,0% мол., более предпочтительно от 4,0 до 20,0% мол., еще более предпочтительно от 5,0 до 15,0% мол., например, от 6,0 до 10,0% мол.

В одном предпочтительном воплощении пластомер (ПЛ) получают в присутствии по меньшей мере одного металлоценового катализатора. Пластомер (ПЛ) также может быть получен в присутствии более чем одного металлоценового катализатора, или он может представлять собой смесь эластомеров, полученных в присутствии различных металлоценовых катализаторов. В некоторых воплощениях пластомер (ПЛ) представляет собой по существу неразветвленный этиленовый полимер (СНЭП). Полимеры типа СНЭП и другие пластомеры (ПЛ), получаемые с использованием металлоценовых катализаторов, известны в данной области техники, например, описаны в US 5272236. Эти полимеры также выпускаются в промышленности, например, пластомеры под наименованием Queo™, поставляемые Borealis, пластомерные полимеры ENGAGE™, поставляемые Dow Chemical Co., или полимеры EXACT™, поставляемые Exxon, или полимеры TAFMER™, поставляемые Mitsui.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)

Согласно одному предпочтительному воплощению настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) дополнительно включает полиэтилен высокой плотности (ПЭВП).

Выражение «полиэтилен высокой плотности», используемое при описании настоящего изобретения, относится к полиэтилену, полученному в присутствии катализатора Циглера-Натта или металлоценового катализатора, который по существу т.е. более чем на 99,70% мол., еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,80% мол. состоит из звеньев этилена. В одном предпочтительном воплощении в полиэтилене высокой плотности (ПЭВП) можно обнаружить только звенья этилена.

Плотность полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) составляет по меньшей мере 0,800 г/см³. Более предпочтительно плотность полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) составляет от 0,830 до 0,970 г/см³, еще более предпочтительно от 0,900 до 0,965 г/см³, например, от 0,940 до 0,960 г/см³.

Особенно предпочтительно среднемассовая молекулярная масса M_w полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) составляет от 60 до 85 кг/моль, предпочтительно от 65 до 85 кг/моль, еще более предпочтительно от 70 до 80 кг/моль.

Кроме того, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) предпочтительно имеет достаточно широкое молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n). Соответственно, молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) предпочтительно составляет от 6,0 до 8,0, более предпочтительно от 6,5 до 7,5, например, от 6,5 до 7,0.

Кроме того, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) предпочтительно имеет достаточно низкий показатель текучести расплава. Соответственно, показатель текучести расплава ПТР (190°C, 2,16 кг) полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), определяемый в соответствии с ISO 1133, предпочтительно составляет от 0,1 до 15,0 г/10 мин, более предпочтительно от 1,0 до 10,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 2,0 до 4,0 г/10 мин при 190°C.

Предпочтительно полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) согласно настоящему изобретению представляет собой полиэтилен высокой плотности, известный в технике. В частности, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) предпочтительно представляет собой промышленно выпускаемый этиленовый гомополимер MB7541 от Borealis AG.

Зародышеобразующий агент (ЗА)

Полипропиленовая композиция (К) согласно настоящему изобретению дополнительно включает зародышеобразующий агент (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль.

Соответственно, указанный зародышеобразующий агент (ЗА) предпочтительно представляет собой алифатическое или ароматическое соединение, включающее две функциональные группы карбоновой кислоты в виде свободных кислот или в виде кислот, частично или полностью нейтрализованных катионами щелочных или щелочноземельных металлов. В частности, функциональные группы карбоновой кислоты зародышеобразующего агента (ЗА) согласно настоящему изобретению могут представлять собой свободные кислоты или кислоты, частично или полностью нейтрализованные катионами натрия, лития, калия, кальция, бария, магния, стронция или смесями перечисленных катионов. Предпочтительно все катионы представляют собой катионы щелочноземельных металлов. Особенно предпочтительно катион щелочноземельного металла представляет собой катион кальция.

Предпочтительно указанный зародышеобразующий агент (ЗА) представляет собой алифатическое соединение, включающее две функциональные группы карбоновой кислоты в виде свободных кислот или кислот, частично или полностью нейтрализованных катионами щелочных или щелочноземельных металлов. В частности, зародышеобразующий агент (ЗА) может быть линейным или циклическим алифатическим соединением. Соответственно, зародышеобразующий агент (ЗА) выбран из группы, состоящей из щавелевой кислоты, малоновой кислоты, янтарной кислоты, яблочной кислоты, лимонной кислоты, 1,2-циклогександикарбоновой кислоты, 1,3-циклогександикарбоновой кислоты, 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты, 1,2-циклопентандикарбоновой кислоты и/или их солей.

Особенно предпочтительно зародышеобразующий агент (ЗА) представляет собой циклическое алифатическое соединение, включающее две кислотные функциональные группы в виде свободных кислот или кислот, частично или полностью нейтрализованных катионами щелочных или щелочноземельных металлов. Соответственно, зародышеобразующий агент (ЗА) выбран из группы, состоящей из 1,2-циклогександикарбоновой кислоты, 1,3-циклогександикарбоновой кислоты, 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты, 1,2-циклопентандикарбоновой кислоты и/или их солей.

Особенно предпочтительно зародышеобразующий агент (ЗА) представляет собой 1,2-циклогександикарбоновую кислоту. В частности, предпочтительно зародышеобразующий агент (ЗА) представляет собой композицию, включающую 1,2-циклогександикарбоновую кислоту и ее кальциевую соль.

Настоящее изобретение также относится к применению зародышеобразующего агента (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль, для снижения полосатости полипропиленовой композиции (К), рассмотренной выше.

Согласно настоящему изобретению зародышеобразующий агент (ЗА) не относится к классу наполнителей (Н) и добавок (ДОБ).

Неорганический наполнитель (Н)

Другим требованием к композиции согласно настоящему изобретению является присутствие неорганического наполнителя (Н).

Предпочтительно неорганический наполнитель (Н) представляет собой минеральный наполнитель. Согласно изобретению, неорганический наполнитель (Н) представляет собой филлосиликат, слюду или волластонит. Более предпочтительный неорганический наполнитель (Н) выбран из группы, состоящей из слюды, волластонита, каолинита, смектита, монтмориллонита и талька.

Наиболее предпочтительными неорганическими наполнителями (Н) являются тальк и/или волластонит. Особенно предпочтительно неорганический наполнитель (Н) представляет собой тальк.

Предпочтительно средний размер (D_{50}) частиц наполнителя (Н) составляет от 0,8 до 20 мкм, и верхний пороговый размер (D_{95}) частиц составляет от 10 до 20 мкм; предпочтительно средний размер (D_{50}) частиц составляет от 5,0 до 8,0 мкм, и верхний пороговый размер (D_{95}) частиц составляет от 12 до 17 мкм, более предпочтительно средний размер (D_{50}) частиц составляет от 5,5 до 7,8 мкм, и верхний пороговый размер (D_{95}) частиц составляет от 13 до 16,5 мкм.

Согласно настоящему изобретению наполнитель (Н) не относится к классу альфа-зародышеобразующих агентов и добавок (ДОБ).

Наполнитель (Н) представляет собой известный в технике и промышленно выпускаемый продукт.

Добавки (ДОБ)

Кроме гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2), неорганического наполнителя (Н), возможно пластимера (ПЛ) и возможно полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), композиция (К) согласно изобретению может включать добавки (ДОБ). Типичными добавками являются поглотители кислоты, антиоксиданты, окрашивающие вещества, светостабилизаторы,

пластификаторы, снижающие трение добавки, противозадирные добавки, диспергирующие добавки, технологические добавки, смазывающие вещества, пигменты и подобные вещества. Как указано выше, зародышеобразующий агент (ЗА) и неорганический наполнитель (Н) не относятся к добавкам (ДОБ).

Такие добавки выпускаются в промышленности и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 6-е изд., 2009, Hans Zweifel (стр. 1141-1190).

Кроме того, термин «добавки (ДОБ)» согласно настоящему изобретению также включает материалы носителей, в частности, полимерные материалы носителей.

Полимерный материал носителя

Предпочтительно композиция (К) согласно изобретению не включает другого полимера или полимеров, отличающихся от гетерофазных пропиленовых сополимеров (ГЕСО1) и (ГЕСО2), пластомера (ПЛ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), в количестве, превышающем 15% масс., предпочтительно в количестве, превышающем 10% масс., более предпочтительно в количестве, превышающем 9% масс., исходя из массы композиции (К). Количество любого полимера, который является материалом носителя для добавок (ДОБ), не включают в количество полимерных соединений, указанных в настоящем изобретении, а включают в количество соответствующей добавки.

Полимерный материал носителя добавок (ДОБ) представляет собой полимер-носитель, обеспечивающий равномерное распределение добавки в композиции (К) согласно изобретению. Выбор полимерного материала носителя не ограничен конкретным полимером. Полимерный материал носителя может представлять собой этиленовый гомополимер, этиленовый сополимер, полученный из этилена и α -олефинового сомономера, такого как C_3 - C_8 α -олефиновый сомономер, пропиленовый гомополимер и/или пропиленовый сополимер, полученный из пропилена и α -олефинового сомономера, такого как этилен и/или C_4 - C_8 α -олефиновый сомономер.

Изделие

Композицию согласно настоящему изобретению предпочтительно применяют для получения изделий, более предпочтительно вспененных изделий. Еще более предпочтительно ее применяют для получения деталей автомобилей, в частности, внутренних и внешних деталей легковых автомобилей, таких как бамперы, боковые панели, отделка ступеней, панели корпуса, спойлеры, приборные панели, внутренние панели и подобные детали.

Настоящее изобретение также относится к изделиям, более предпочтительно вспененным изделиям, включающим, предпочтительно включающим по меньшей мере 60% масс., более предпочтительно по меньшей мере 80% масс., еще более предпочтительно по меньшей мере 95% масс. композиции согласно изобретению например, состоящим из указанной композиции. Соответственно, изобретение главным образом относится к частям деталей автомобилей, в частности, внутренних и внешних деталей легковых автомобилей, таким как бамперы, боковые панели, отделка ступеней, панели корпуса, спойлеры, приборные панели, внутренние панели и подобные детали, которые включают, предпочтительно включают по меньшей мере 60% масс., более предпочтительно по меньшей мере 80% масс., еще более предпочтительно по меньшей мере 95% масс., например, состоят из композиции согласно изобретению.

Применение

Настоящее изобретение также относится к применению композиции согласно изобретению для получения вспененного изделия, описанного выше.

Настоящее изобретение более подробно раскрыто ниже с помощью приведенных примеров.

ПРИМЕРЫ

1. Методы измерений

Если не указано иное, нижеследующие определения терминов и описания методов относятся к приведенному выше общему описанию изобретения, а также к приведенным ниже примерам.

Вычисление содержания сомономера в первой эластомерной фракции пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), получаемой в третьем реакторе (P3):

$$\frac{C(\text{ПП}) - w(\text{ПП12}) \times C(\text{ПП12})}{w(\text{ПП3})} = C(\text{ПП3})$$

где

$w(\text{ПП12})$ - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$w(\text{ПП3})$ - массовая доля [в % масс.] первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

$C(\text{ПП12})$ - содержание сомономера [в % мол.] в первой и второй фракциях пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$C(\text{ПП})$ - содержание сомономера [в % мол.] в первой и второй фракциях пропиленового полимера и в первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (P1+P2+P3),

$C(\text{ПП2})$ - вычисленное содержание сомономера [в % мол.] в первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3).

Вычисление содержания сомономера во второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), полученной в четвертом реакторе (P3):

$$\frac{C(\text{ПП}) - w(\text{ПП123}) \times C(\text{ПП123})}{w(\text{ПП4})} = C(\text{ПП4})$$

где

$w(\text{ПП123})$ - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (P1+P2+P3),

$w(\text{ПП4})$ - массовая доля [в % масс.] второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (P4),

$C(\text{ПП123})$ - содержание сомономера [в % мол.] в первой и второй фракциях пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (P1+P2+P3),

$C(\text{ПП})$ - содержание сомономера [в % мол.] в первой и второй фракциях пропиленового полимера и первой и второй фракциях эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (P1+P2+P3),

$C(\text{ПП4})$ - вычисленное содержание сомономера [в % мол.] во второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (P4).

Вычисление содержания растворимой в холодном ксилоле (РКФ) фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), полученной в третьем и четвертом реакторах (P3+P4):

$$\frac{PK(ГЕКО) - w(ПП12) \times PK(ПП12)}{w(Э)} = PK(Э)$$

где

$w(ПП12)$ - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$w(Э)$ - массовая доля [в % масс.] фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем и четвертом реакторах (P3 + R4),

$PK(ПП12)$ - содержание растворимого в холодном ксилоле (PKФ) вещества [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$PK(ГЕКО)$ - содержание растворимого в холодном ксилоле (PKФ) вещества [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера и фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором, третьем и четвертом реакторах (P1 + P2 + P3 + R4),

$PK(Э)$ - вычисленное содержание растворимого в холодном ксилоле (PKФ) вещества [в % масс.] фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем и четвертом реакторах (P3+R4).

Вычисление содержания растворимого в холодном ксилоле (PKФ) вещества первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), полученной в третьем реакторе (P3):

$$\frac{PK(ПП) - w(ПП12) \times PK(ПП12)}{w(ПП3)} = PK(ПП3)$$

где

$w(ПП12)$ - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$w(ПП3)$ - массовая доля [в % масс.] первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

$PK(ПП12)$ - содержание растворимого в холодном ксилоле (PKФ) вещества [в % масс.] первой и второй фракций эластомерного пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$PK(ПП)$ - содержание растворимого в холодном ксилоле (PKФ) вещества [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (P1+P2+P3),

РК(ППЗ) - вычисленное содержание растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества [в % масс.] первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (РЗ).

Вычисление содержания растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции, полученной в четвертом реакторе (Р4):

$$\frac{РК(ПП) - w(ПП123) \times РК(ПП123)}{w(ПП4)} = РК(ПП4)$$

где

w(ПП123) - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (Р1+Р2+РЗ),

w(ПП4) - массовая доля [в % масс.] второй фракции пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (Р4)

РК(ПП123) - содержание растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества [в % масс.] в первой и второй фракций пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (Р1+Р2+РЗ),

РК(ПП) - содержание растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества [в % масс.] в первой и второй фракций пропиленового полимера и первой и второй фракциях эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (Р1 + Р2 + РЗ + Р4),

РК(ПП4) - вычисленное содержание растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества [в % масс.] во второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (Р4).

Вычисление показателя текучести расплава ПТР₂ (230°С) второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), полученной во втором реакторе (Р2):

$$ПТР(ПП2) = 10^{\frac{\log(ИТР(ПП) - \square(ПП1) \square \square \square(ИТР(ПП1)))}{\square(ПП2)}}$$

где

w(ПП1) - массовая доля [в % масс.] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (Р1),

$w(\text{ПП2})$ - массовая доля [в % масс.] второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2),

$\text{ПТР}(\text{ПП1})$ – показатель текучести расплава ПТР_2 (230°C) [г/10 мин] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

$\text{ПТР}(\text{ПП})$ – показатель текучести расплава ПТР_2 (230°C) [г/10 мин.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1 + P2),

$\text{ПТР}(\text{ПП2})$ – вычисленный показатель текучести расплава ПТР_2 (230°C) [г/10 мин] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2).

Вычисление характеристической вязкости растворимого в ксилоле вещества первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), полученной в третьем реакторе (P3):

$$\frac{\text{ХВ}(\text{ПП}) - \text{РКФ}(\text{ПП12}) \times \text{ХВ}(\text{ПП12})}{\text{РКФ}(\text{ПП3})} = \text{ХВ}(\text{ПП3})$$

где

$\text{РКФ}(\text{ПП12})$ - доля растворимого в ксилоле вещества [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$\text{РКФ}(\text{ПП3})$ - доля растворимого в ксилоле вещества [в % масс.] первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

$\text{ХВ}(\text{ПП12})$ - характеристическая вязкость [дл/г] растворимой в ксилоле фракции первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$\text{ХВ}(\text{ПП})$ - характеристическая вязкость [дл/г] растворимой в ксилоле фракции первой и второй фракций пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (P1 + P2 + P3),

$\text{ХВ}(\text{ПП3})$ - вычисленная характеристическая вязкость [дл/г] растворимой в ксилоле фракции первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3).

Вычисление характеристической вязкости растворимой в ксилоле фракции второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции

гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), полученной в четвертом реакторе (Р4):

$$\frac{ХВ(ПП) - РКФ(ПП123) \times ХВ(ПП123)}{РКФ(ПП4)} = ХВ(ПП4)$$

где

РКФ(ПП123) - доля растворимого в ксилоле вещества [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (Р1 + Р2 + Р3),

РКФ(ПП4) - доля растворимого в ксилоле вещества [в % масс.] второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (Р4),

ХВ(ПП123) - характеристическая вязкость [дл/г] растворимой в ксилоле фракции первой и второй фракций пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (Р1 + Р2 + Р3),

ХВ(ПП) - характеристическая вязкость [дл/г] растворимой в ксилоле фракции первой и второй фракций пропиленового полимера и первой и второй фракций эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором, третьем и четвертом реакторах (Р1 + Р2 + Р3 + Р4),

ХВ(ПП4) - вычисленная характеристическая вязкость [дл/г] растворимой в ксилоле фракции второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (Р4).

Вычисление содержания сомономера во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. фракции полимера гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), полученной в третьем и четвертом реакторах (Р3+Р4):

$$\frac{С(ГЕСО) - w(ПП12) \times C(ПП12)}{w(Э)} = C(Э)$$

где

w(ПП12) - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (Р1+Р2),

w(Э) - массовая доля [в % масс.] фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем и четвертом реакторах (Р3 + Р4)

$C(\text{ПП12})$ - содержание сомономера [% мол.] в первой и второй фракциях пропиленового полимера, т.е. в полимере, полученном в первом и втором реакторах (P1+P2),

$C(\text{ГЕКО})$ - содержание сомономера [% мол.] в первой и второй фракциях пропиленового полимера и в эластомерном пропиленовом сополимере, т.е. в полимере, полученном в первом, втором, третьем и четвертом реакторах (P1 + P2 + P3 + R4),

$C(\text{Э})$ - вычисленное содержание сомономера [% мол.] во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном в третьем и четвертом реакторах (P3+R4).

Вычисление содержания сомономера во фракции эластомерного сополимера, т.е. в полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2), полученной в третьем реакторе (P3):

$$\frac{C(\text{ПП}) - w(\text{ПП12}) \times C(\text{ПП12})}{w(\text{ПП3})} = C(\text{ПП3})$$

где

$w(\text{ПП12})$ - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$w(\text{ПП3})$ - массовая доля [в % масс.] фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

$C(\text{ПП12})$ - содержание сомономера [в % мол.] в первой и второй фракциях пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$C(\text{ПП})$ - содержание сомономера [в % мол.] в первой фракции пропиленового полимера, второй фракции пропиленового полимера и фракции пропиленового эластомерного сополимера, т.е. в полимере, полученном в первом, втором и третьем реакторах (P1 + P2 + P3),

$C(\text{ПП3})$ - вычисленное содержание сомономера [в % мол.] во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3).

Вычисление содержания растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2), полученной в третьем реакторе (P3):

$$\frac{PK(ГЕКО) - w(ПП12) \times PK(ПП12)}{\square(\mathcal{E})} = PK(\mathcal{E})$$

где

$w(ПП12)$ - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$w(\mathcal{E})$ - массовая доля [в % масс.] фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3)

$PK(ПП12)$ - содержание растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества [в % масс.] в первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. в полимере, полученном в первом и втором реакторах (P1+P2),

$PK(ГЕКО)$ - содержание растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества [в % масс.] в первой фракции пропиленового полимера, второй фракции пропиленового полимера и фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном в первом, втором и третьем реакторах (P1 + P2 + P3),

$PK(\mathcal{E})$ - вычисленное содержание растворимого в холодном ксилоле (РКФ) вещества [в % масс.] во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном во втором и третьем реакторах (P2+P3).

Вычисление показателя текучести расплава ПТР₂ (230°C) фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2), полученной в третьем реакторе (P3):

$$ПТР(ПП3) = 10^{\frac{\log(ПТР(ПП12)) - \square(ПП12) \square \square \square (ПТР(ПП12))}{\square(ПП3)}}$$

где

$w(ПП12)$ - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$w(ПП3)$ - массовая доля [в % масс.] фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

$ПТР(ПП12)$ – показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C) [г/10 мин.] первой и второй пропиленовых фракций, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

$ПТР(ПП)$ – показатель ПТР₂ текучести расплава (230°C) [г/10 мин.] первой и второй фракций пропиленового полимера и фракции эластомерного пропиленового

сополимера, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторах (P1 + P2 + P3),

ПТР(ППЗ) – вычисленный показатель ПТР₂ текучести расплава (230 °С) [г/10 мин.] фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3).

Вычисление содержания сомономера во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерной фракции гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2), полученной в третьем реакторе (P3):

$$\frac{C(\text{ГЕСО}) - w(\text{ПП}) \times C(\text{ПП})}{w(\text{Э})} = C(\text{Э})$$

где

w(ПП) - массовая доля [в % масс.] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторах (P1+P2),

w(Э) - массовая доля [в % масс.] эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

C(ПП) - содержание сомономера [% мол.] в первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. в полимере, полученном в первом и втором реакторах (P1+P2),

C(ГЕСО) - содержание сомономера [% мол.] в пропиленовом сополимере, т.е. содержание сомономера [% мол.] в полимере, полученном после полимеризации в третьем реакторе (P3),

C(Э) - вычисленное содержание сомономера [% мол.] во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном в третьем реакторе (P3).

ПТР₂ (230°С) определяют в соответствии с ISO 1133 (230°С, нагрузка 2,16 кг).

ПТР₂ (190°С) определяют в соответствии с ISO 1133 (190°С, нагрузка 2,16 кг).

Количественное определение микроструктуры с применением ЯМР спектроскопии

Для количественного определения содержания сомономеров и последовательности распределения сомономеров в полимерах применяли количественную ядерную магнитную резонансную (ЯМР) спектроскопию. Количественные спектры ЯМР ¹³С (¹Н) регистрировали в растворах, применяя ЯМР спектрометр Broker Advance III 400 на частотах 400,15 и 100,62 МГц для ¹Н и ¹³С спектров, соответственно. Все спектры записывали, применяя 10-мм измерительную головку для ¹³С, адаптированную для широкого диапазона температур, при 125°С, подавая газообразный азот во все

пневматические устройства. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (ТХЭ- d_2), содержащем хром-(III)-ацетилацетонат ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), получая 65 мМ раствор релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Для получения гомогенного раствора, после начальной подготовки образца в термостате, пробирку для ЯМР дополнительно нагревали в роторной печи в течение по меньшей мере 1 часа. После помещения в магнит пробирку вращали с частотой 10 Гц. Такой режим был выбран в основном для достижения высокого разрешения и позволяет количественно и точно определять содержание этилена. Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение без ядерного эффекта Оверхаузера, используя оптимизированный угол конуса, время ожидания восстановления 1 сек и двухуровневую схему расщепления WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Vaugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Всего за один спектр было набрано 6144 (6k) переходов. Количественные спектры ^{13}C (^1H) ЯМР обрабатывали, интегрировали и из интегралов определяли требуемые количественные параметры с помощью собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги опосредованно сопоставляли с центральной метиленовой группой этиленового блока (EEE) (где «E» означает этилен) в области 3000 м.д. (миллионных долей), используя химический сдвиг растворителя. Такой подход позволял проводить сравнительное отнесение даже при условии отсутствия этого структурного звена. Характеристические сигналы, соответствующие встраиванию этилена, были описаны в работе Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950.

Все химические сдвиги полипропиленовых гомополимеров соотносили с внутренним эталоном, изотактической пентадой (mmmm) метила при 21,85 м.д.

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

Распределение тактичности количественно оценивали интегрированием области метила в диапазоне 23,6-19,7 м.д., проводя корректировку любых участков, которые не относились к интересующим стереопоследовательностям (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251).

В частности, влияние региодефектов и сомономера на количественное определение распределения тактичности корректируют вычитанием интегралов соответствующего региодефекта и сомономера из конкретных областей интегрирования стереопоследовательностей.

Изотактичность определяли на уровне пентады и выражали в виде процентной доли последовательностей изотактической пентады (mmmm) от всех последовательностей пентады:

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

На присутствие 2,1-эритрорегиодефектов указывало наличие двух метильных участков в областях 17,7 и 17,2 м.д., что подтверждалось другими характеристическими участками.

Характеристические сигналы, соответствующие региодефектам других типов, не наблюдали (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Количество 2,1-эритрорегиодефектов оценивали по величине среднего интеграла двух характеристических метильных участков в областях 17,7 и 17,2 м.д.:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8})/2$$

Количество первично включаемого 1,2-пропена определяли на основании данных метильной области с поправкой на включаемые в эту область участки, не относящиеся к первичному включению, и на участки первичного включения, исключаемые из этой области:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Общее количество пропена определяли как сумму первично включаемого пропена и всех других присутствующих региодефектов:

$$P_{\text{общ}} = P_{12} + P_{21e}$$

Молярное процентное содержание 2,1-эритрорегиодефектов определяли из отношения ко всему количеству пропена:

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

В спектрах сополимеров наблюдали характеристические сигналы, соответствующие встраиванию этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

При наличии наблюдаемых региодефектов (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) требовались поправки, учитывающие влияние таких дефектов на содержание сомономера.

Количество фракции сомономера определяли способом Wang и др. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157), включающим интегрирование множества сигналов по всей спектральной области ^{13}C (^1H) спектров. Этот способ был выбран из-за его надежности и способности при необходимости учитывать присутствие региодефектов. Области интегрирования слегка регулировали для повышения применимости способа ко всему диапазону полученного содержания сомономеров.

Для исследования систем, в которых наблюдали только изолированный этилен в последовательностях PPEPP, способ Wang и др. был модифицирован для снижения влияния ненулевых интегралов на центрах, которые, как известно, отсутствуют. Такой подход снижает переоцененное содержание этилена в таких системах и включает уменьшение количества центров, используемых для определения абсолютного содержания этилена, до следующего выражения:

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

При использовании этого набора центров соответствующее интегральное уравнение превращается в следующее:

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

в соответствии с указанием, имеющимся в работе Wang и др. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для оценки абсолютного содержания пропилена, не изменяли.

Молярное процентное содержание включаемого сомономера вычисляли, исходя из мольной доли:

$$E [\% \text{ мол.}] = 100 * fE$$

Массовое процентное содержание включаемого сомономера вычисляли, исходя из мольной доли:

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

Распределение последовательностей сомономеров на уровне триады определяли аналитическим способом, предложенным Kakugo и др. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Этот способ был выбран из-за его надежности, и области интегрирования слегка регулировали для повышения применимости способа к более широкому диапазону содержания сомономеров.

Количественное определение содержания сомономера в пластомере (ПЛ) методом ЯМР спектроскопии

Количественную ядерную магнитную резонансную (ЯМР) спектроскопию применяли для определения содержания сомономера в полимерах.

Количественные спектры ЯМР ^{13}C (^1H) регистрировали в расплавленном состоянии с помощью ЯМР спектрометра Broker Advance III 400 на частоте 500,13 и 125,76 МГц для ^1H и ^{13}C спектров, соответственно. Все спектры записывали, применяя оптимизированную 7-мм измерительную головку для ^{13}C с вращением образца под магическим углом (МУ) при 150°C , подавая газообразный азот во все пневматические устройства. Приблизительно 200 мг материала помещали с уплотнением в ротор для вращения под магическим углом, полученный из оксида циркония, имеющий внешний диаметр 7 мм, и вращали при 4 кГц. Такой режим был выбран в основном для достижения высокой чувствительности, необходимой для быстрой идентификации и точного количественного определения (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; *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules*, Chapter 24, 401 (2011)). Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение с ядерным эффектом Оверхаузера с малым временем ожидания восстановления, составляющим 3 сек (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 схему расщепления RS-HEPT (многоимпульсный способ Хана с синхронизацией ротора) (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, SI, с. 198). Всего за один спектр было набрано 1024 (1k) переходов. Такой режим был выбран из-за его высокой чувствительности к низким содержаниям сомономеров.

Количественные спектры ^{13}C (^1H) ЯМР обрабатывали, интегрировали, и количественные параметры определяли с помощью адаптированных для конкретных нужд автоматических программ для спектрального анализа. Все химические сдвиги соотносили с внутренним эталоном, которым являлся сигнал основной массы метиленовых групп (δ^+) в области 30,00 м.д. (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201).

Содержание октена в сополимере этилена и октена

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие встраиванию 1-октена (J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.; Liu, W., Rinaldi, P., McIntosh, L., Quirk, P., *Macromolecules* 2001, 34, 4757; Qiu, X., Redwine, D., Gobbi, G.,

Nuamthanom, A., Rinaldi, P., *Macromolecules* 2007, 40, 6879), и содержание каждого из сомономеров вычисляли как отношение к содержанию всех других мономеров, присутствующих в полимере.

Наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатами локализованного встраивания 1-октена, т.е. последовательности сомономеров EEOEE. Локализованное встраивание 1-октена количественно оценивали по интегралу сигнала в области 38,37 м.д. Этот интеграл был отнесен к неразрешенным сигналам, соответствующим участкам *B6 и *βB6B6 локализованной (EEOEE) и локализованной двойной не непрерывной (EEOEOEE) последовательности 1-октена, соответственно. Для компенсации влияния двух участков *βB6B6 использовали интеграл участка ββB6B6 в области 24,7 м.д.:

$$O = I_{*B6+*\beta B6B6} - 2 * I_{\beta\beta B6B6}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатом непрерывного встраивания 1-октена, т.е. последовательности EEOOEE сомономеров. Такое непрерывное встраивание 1-октена количественно оценивали по величине интеграла сигнала в области 40,57 м.д., соотнесенного с участками ααB6B6, которые соответствуют числу выявленных участков на один сомономер:

$$OO = 2 * I_{\alpha\alpha B6B6}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатом локализованного не непрерывного встраивания 1-октена, т.е. последовательности EEOEOEE сомономеров. Такое локализованное не непрерывное встраивание 1-октена количественно оценивали по величине интеграла сигнала в области 24,7 м.д., соотнесенного с участками ββB6B6, которые соответствуют числу выявленных участков на один сомономер:

$$OO = 2 * I_{\beta\beta B6B6}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатом локализованного тройного непрерывного встраивания 1-октена, т.е. последовательности EEOOOEE сомономеров. Такое локализованное тройное непрерывное встраивание 1-октена количественно оценивали по величине интеграла сигнала в области 41,2 м.д., соотнесенного с участками ααγB6B6B6, которые соответствуют числу выявленных участков на один сомономер:

$$OOO = 3/2 * I_{\alpha\alpha\gamma B6B6B6}$$

Поскольку других сигналов, указывающих на присутствие других последовательностей сомономеров, не наблюдали, общее содержание сомомера 1-

октена вычисляли только на основании количества локализованной (ЕЕОЕЕ), локализованной двойной непрерывной (ЕЕООЕЕ), локализованной непрерывной (ЕЕОЕОЕЕ) и локализованной тройной непрерывной (ЕЕОООЕЕ) последовательностей сомономера 1-октена:

$$O_{\text{общ}} = O + OO + OEO + OOO$$

Наблюдали характеристические сигналы насыщенных концевых групп. Количество насыщенных концевых групп определяли из среднего значения интегралов двух разрешенных сигналов в областях 22,84 и 32,23 м.д. Интеграл сигнала при 22,84 м.д. соответствовал неразрешенным сигналам, соответствующим участкам 2В6 и 2S 1-октена и насыщенному концу цепочки, соответственно. Интеграл сигнала при 32,23 м.д. соответствовал неразрешенным сигналам, соответствующим участкам 3В6 и 3S 1-октена и насыщенному концу цепочки, соответственно. Для компенсации влияния участков 2В6 и 3В6 1-октена на общее содержание 1-октена применяли следующее уравнение:

$$S = (1/2) * (I_{2S+2B6} + I_{3S+3B6} - 2 * O_{\text{общ}})$$

Содержание этиленового сомономера количественно оценивали по интегралу основной массы метиленовых групп (основной части) в области 30,00 м.д. Этот интеграл включал γ и 4В6 участки сигналов 1-октена, а также δ^+ участки. Общее содержание этиленового сомономера вычисляли на основании величины интеграла основных сигналов, учитывая обнаруженные последовательности 1-октена и концевые группы:

$$E_{\text{общ}} = (1/2) * [I_{\text{осн.}} + 2 * O + 1 * OO + 3 * OEO + 0 * OOO + 3 * S]$$

Следует отметить, что в интеграле основных сигналов не требуется учитывать присутствие локализованных последовательностей (ЕЕОООЕЕ) 1-октена тройного встраивания, поскольку количество этиленовых звеньев, находящихся за верхним и нижним пределами интеграла, равно.

Общую мольную долю 1-октена в полимере вычисляли следующим образом:

$$fO = (O_{\text{общ}} / (E_{\text{общ}} + O_{\text{общ}}))$$

Общее количество встраиваемого сомономера 1-октена (% мол.) вычисляли, исходя из мольной доли в соответствии со стандартным уравнением:

$$O[\% \text{ мол.}] = 100 * fO$$

Процентную мольную долю встраиваемого этилена вычисляли по формуле:

$$E[\% \text{ мол.}] = 100 - O[\% \text{ мол.}]$$

Содержание бутена в сополимере этилена и бутена

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие встраиванию 1-бутена (J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201), и содержание каждого из сомономеров вычисляли как отношение к содержанию всех других мономеров, присутствующих в полимере.

Наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатами локализованного встраивания 1-бутена, т.е. последовательности EEBEE сомономеров. Локализованное встраивание 1-бутена количественно оценивали по величине интеграла сигнала в области 39 м.д., соотнесенного с участками *B2, которые соответствуют числу выявленных участков на один сомономер:

$$B = I_{*B2}$$

Наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатом двойного непрерывного встраивания 1-бутена, т.е. последовательности EEBBEE сомономеров. Непрерывное двойное встраивание 1-бутена количественно оценивали по величине интеграла сигнала в области 39,4 м.д., соотнесенного с участками $\alpha\alpha B2B2$, которые соответствуют числу выявленных участков на один сомономер:

$$BB = 2 * I_{\alpha\alpha B2B2}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатом не непрерывного встраивания 1-бутена, т.е. последовательности EEBEBEE сомономеров. Не непрерывное встраивание 1-бутена количественно оценивали по величине интеграла сигнала в области 24,7 м.д., соотнесенного с участками $\beta\beta B2B2$, которые соответствуют числу выявленных участков на один сомономер:

$$BEV = 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

Из-за перекрытия участков *B2 и $\beta\beta B2B2$ локализованного (EEBEE) и не непрерывно встраиваемого (EEBEBEE) 1-бутена, соответственно, общее количество встраиваемого локализованного 1-бутена корректируют в соответствии с количеством не непрерывно встраиваемого 1-бутена:

$$B = I_{*B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

Наблюдали характеристические сигналы, являющиеся результатом тройного непрерывного встраивания 1-бутена, т.е. последовательности EEBBBEE сомономеров. Непрерывное тройное встраивание 1-бутена количественно оценивали по величине интеграла сигнала в области 40,4 м.д., соотнесенного с участками $\alpha\alpha\gamma B2B2B2$, которые соответствуют числу выявленных участков на один сомономер:

$$BBB = 3 * I_{\alpha\alpha\gamma B2B2B2}$$

Поскольку других сигналов, указывающих на присутствие других последовательностей сомономеров, т.е. на начало выстраивания цепочки бутена, не наблюдали, общее содержание сомономера 1-бутена вычисляли только на основании количества локализованной (EEBEE), двойной непрерывной (EEVBEE), не непрерывной (EEVEBEE) и тройной непрерывной (EEVBVEE) последовательностей 1-бутенового сомономера:

$$V_{\text{общ}} = V + BV + BEV + BBV$$

Наблюдала характеристические сигналы насыщенных концевых групп. Содержание насыщенных концевых групп количественно определяли из среднего значения интегралов сигналов в областях 22,84 и 32,23 м.д., отнесенных к 2s и 3s участкам, соответственно:

$$S = (1/2) * (I_{2S} + I_{3S})$$

Относительное содержание этилена количественно определяли из величины интеграла сигналов основной массы метилена (δ^+) при 30,00 м.д.:

$$E = (1/2) * I_{\delta^+}$$

Общее содержание этиленового сомономера вычисляли на основании величины интеграла сигналов основной массы метиленовых групп, учитывая этиленовые звенья, присутствующие в других обнаруженных последовательностях сомономеров или концевых группах:

$$E_{\text{общ}} = E + (5/2) * V + (7/2) * BV + (9/2) * BEV + (9/2) * BBV + (3/2) * S$$

Общую мольную долю 1-бутена в полимере вычисляли следующим образом:

$$fV = (V_{\text{общ}} / (E_{\text{общ}} + V_{\text{общ}}))$$

Общее количество встраиваемого сомономера 1-бутена (% мол.) вычисляли, исходя из мольной доли, обычным образом:

$$V [\% \text{ мол.}] = 100 * fV$$

Процентную мольную долю встраиваемого этилена вычисляли по формуле:

$$E [\% \text{ мол.}] = 100 - V [\% \text{ мол.}]$$

Среднечисленная молекулярная масса (M_n), среднемассовая молекулярная масса (M_w) и молекулярно-массовое распределение (MWD)

Средние молекулярные массы (M_w , M_n) и молекулярно-массовое распределение (MWD), т.е. величину M_w/M_n (где M_n – среднечисленная молекулярная масса, и M_w – среднемассовая молекулярная масса), определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в соответствии с ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99. Применяли

устройство для ГПХ PolymerChar, снабженное детектором инфракрасного излучения (ИК), в сочетании с колонками 3xOlexis и 1xOlexis Guard, поставляемыми Polymer Laboratories, и в качестве растворителя применяли 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ, стабилизированный добавлением 250 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) при 160°C и постоянном расходе 1 мл/мин. Для анализа впрыскивали 200 мкл раствора образца. Набор колонок подвергали универсальной калибровке (в соответствии с ИЗО 16014-2:2003) с помощью по меньшей мере 15 эталонов из полистирола (ПС) с узким молекулярно-массовым распределением (MWD) от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. Как указано в ASTM D 6474-99, для ПС, ПЭ и ПП применяли константы Марка Хаувинка. Все образцы были получены растворением 5,0 - 9,0 мг полимера в 8 мл (при 160°C) стабилизированного ТХБ (того же, что составлял подвижную фазу) в течение 2,5 часов для образцов ПП или 3 часов для образцов ПЭ при максимальной температуре 160°C при непрерывном осторожном встряхивании в автоматическом пробоотборнике устройства для проведения ГПХ.

Температура плавления и степень кристалличности

ДСК анализ: температуру плавления (T_m) и температуру кристаллизации (T_c) определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра TA Instrument Q2000 (ДСК), используя образцы массой от 5 до 7 мг. Анализ ДСК выполняли в соответствии с ISO 11357/часть 3/способ C2 в цикле нагревания-охлаждения-нагревания при скорости сканирования, составляющей 10°C/мин в диапазоне температур от -30 до +230°C. Температуру кристаллизации определяли в этапе охлаждения, а температуру плавления определяли в этапе нагревания.

Характеристическую вязкость определяли в соответствии с DIN ISO 1628/1, октябрь 1999 (в декалине при 135°C).

Плотность определяли в соответствии с ISO 1183-187. Образцы получали либо прессованием в соответствии с ISO 1872-2:2007, либо образцы размером 10x10x2 мм вырезали из вспененных деталей, полученных литьем под давлением.

Растворимая в ксилоле фракция (РКФ, % масс.): Содержание вещества, растворимого в холодном ксилоле (РКФ), определяли при 25°C в соответствии с ISO 16152, первое изд.; 2005-07-01. Часть, которая остается нерастворимой, представляет собой нерастворимую в холодном ксилоле фракцию (НХК).

Модуль упругости при изгибе: Модуль упругости при изгибе определяли в испытании на трехточечный изгиб согласно ISO 178, используя стержни размером 80x10x4 мм, полученные литьем под давлением, при 23°C в соответствии с EN ISO 1873-2.

Определение ударной прочности по Шарпи: ударную прочность по Шарпи (УП по Шарпи) определяли в соответствии с ISO 179 2C / DIN 53453 при 23°C и -20°C, используя в качестве образцов стержни размером 80x10x4 мм, полученные литьем под давлением в соответствии с ISO 294-1:1996.

Коэффициент линейного термического расширения: Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) определяли в соответствии с ISO 1 1359-2: 1999, используя образцы длиной 10 мм, отрезанные от таких же образцов, полученных литьем под давлением, что и используемые для определения модуля упругости при изгибе. Измерения проводили при температуре, составляющей от -30 до +80°C, при скорости нагрева 1°C/мин.

Внешний вид поверхности плотных и вспененных изделий

Тенденцию к образованию следов течения определяли методом, описанным ниже. Этот метод подробно описан в WO 2010/149529, содержание которого включено в настоящее описание посредством ссылки.

Для получения характеристик качества поверхности применяли оптическую систему измерения, описанную в Sybille Frank и др., PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009 или Proceedings of the SPIE, том 6831, стр. 68130T-68130T-868130T-68130T-8 (2008).

Этот метод состоит из двух аспектов:

1. Регистрация изображения:

Принцип, на котором основана измерительная система, состоит в освещении пластин определенным источником света (светодиодный индикатор) в закрытом помещении и регистрации изображения с помощью системы, снабженной ПЗС-камерой.

Схема устройства представлена на Фиг. 1.

2. Анализ изображения:

Образец ярко освещают с одной стороны, и часть света, отражаемую вверх, отклоняют двумя зеркалами на ПЗС-датчик. Полученное таким образом изображение в оттенках серого цвета анализируют на наличие полос. Из полученных отклонений оттенков серого вычисляли среднюю среднеквадратичную погрешность ($СКП_{\text{средн}}$) или максимальную среднеквадратичную погрешность ($СКП_{\text{макс}}$), на основании которых количественно определяли качество/однородность поверхности; чем выше величина СКП, тем более выраженным является дефект поверхности. Величины $СКП_{\text{средн}}$ и $СКП_{\text{макс}}$ не сравнивают. Обычно для одного и того же материала склонность к образованию следов течения повышается при повышении скорости литья.

Величины $СКП_{\text{средн}}$ определяли на плотных полученных литьем под давлением пластинках размерами 440x148x2,8 мм, полученных из материала с размером зерна G1. Пластинки получали литьем под давлением с разными периодами заполнения, составляющими 1, 5, 3 и 6 секунд, соответственно.

Дополнительные условия:

Температура расплава: 240°C

Температура формы: 30°C

Динамическое давление: гидравлическое, 10 бар (10^6 Па)

Величины $СКП_{\text{макс}}$ определяли на плотных и вспененных полученных литьем под давлением пластинках размерами 210x148x2 мм, полученных в системе с одним литником (one-point gating) из материала с размером зерна G2, отличающимся от G1. Пластинки получали литьем под давлением с периодом заполнения, составляющим 0,8 с. В качестве химического вспенивающего вещества применяли Hydrocerol ITP 825 от Clariant, имеющий температуру разложения 200°C. Вспенивающее вещество добавляли при проведении этапа конверсии, в виде маточной смеси, которая содержала 40% активного вещества, представляющего собой лимонную кислоту [www.clariant.com].

Ячеистую структуру вспененных изделий определяли способом оптической микроскопии на срезе вспененной пластинки, полученной литьем под давлением.

Максимальное усилие при разрыве определяли на пластинках размерами 148x148x2 мм в испытании на ударную нагрузку в соответствии с ISO 6603-2. Испытание проводили при комнатной температуре, применяя смазанный смазочным материалом ударник диаметром 20 мм и скорость удара 10 мм/сек. Максимальное усилие при разрыве

определяли как максимум пика на кривой усилие-деформация, полученной при испытании.

Испытания на сжатие проводили на пластинках размером 10x10x2 мм при комнатной температуре согласно ISO 604:2002. Испытания проводили на устройстве Zwick Z010U при скорости испытания 0,87 мм/мин и комнатной температуре. Усилие сжатия определяли при деформации 1 мм. Таким образом, усилие сжатия определяли как отношение усилия при разрыве при деформации 1 мм к площади образца в начале эксперимента.

Сопротивление проколу определяли в испытании на ударную нагрузку согласно ISO 6603-2 на полученных литьем под давлением пластинках размером 60x60x1 мм при скорости испытания 2,2 м/сек, на которые опускали смазанный смазочным материалом ударник диаметром 20 мм. Приведенное сопротивление проколу получено интегрированием площади под кривой работы разрушения, определенной при (60x60x2 мм).

Усилие сжатия при разрыве определяли на пластинках размером 10x10x3 мм при комнатной температуре согласно ISO 604:2002. Испытания проводили на устройстве Zwick Z010U при скорости испытания 0,87 мм/мин при комнатной температуре. Усилие сжатия определяли при деформации 1 мм. Таким образом, усилие сжатия определяли как отношение усилия при разрыве при деформации 1 мм к площади образца в начале эксперимента.

2. Примеры

Получение катализатора для ГЕСО1а и ГЕСО2а

Сначала 0,1 моль $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ суспендировали в инертной атмосфере в 250 мл декана в реакторе при атмосферном давлении. Раствор охлаждали до температуры $-15^\circ C$, и добавляли 300 мл холодного $TiCl_4$, поддерживая указанную температуру. Затем температуру суспензии медленно повышали до $20^\circ C$. При этой температуре в суспензию добавляли 0,02 моль диоктилфталата (ДОФ). После добавления фталата температуру повышали до $135^\circ C$ в течение 90 минут, и суспензию оставляли на 60 минут. Затем добавляли еще 300 мл $TiCl_4$, и поддерживали температуру $135^\circ C$ в течение 120 минут. После этого катализатор отделяли от жидкости фильтрованием и шесть раз промывали

300 мл гептана при 80°C. Затем твердый каталитический компонент отделяли фильтрованием и сушили. Катализатор и общий способ его получения описан, например, в EP 491566, EP 591224 и EP 586390.

Катализатор подвергали дополнительной модификации (модификация катализатора ВЦГ). В реактор из нержавеющей стали емкостью 125 мл в инертной атмосфере при комнатной температуре помещали 15–35 мл минерального масла (Paraffinum Liquidum PL68), затем добавляли 0,82 г триэтилалюминия (ТЭАЛ) и 0,33 г дициклопентилдиметоксисилана (донор D). Спустя 10 минут добавляли 5,0 г катализатора, полученного как указано выше (содержание Ti 1,4% масс.), и спустя еще 20 минут добавляли 5,0 г винилциклогексана (ВЦГ). Температуру повышали до 60°C в течение 30 минут и поддерживали эту температуру в течение 20 часов. Наконец, температуру понижали до 20°C, и определяли концентрацию непрореагировавшего ВЦГ в смеси масло/катализатор, которая составила 200 масс. частей на миллион.

Получение катализатора для ГЕСО1b

Катализатор для получения ГЕСО1b получали аналогично катализатору для ГЕСО1a и ГЕСО2a, за исключением того, что вместо дициклопентилдиметоксисилана использовали диэтиламинотриэтоксисилан (донор U).

Получение катализатора для ГЕСО2b

Катализатор для получения ГЕСО2b представляет собой выпускаемый в промышленности катализатор ZN180M от Lyondell Basell, который использовали в сочетании с дициклопентилдиметоксисиланом в качестве донора (донор D).

Отношение количества алюминия к количеству донора, отношение количества алюминия к количеству титана и условия полимеризации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Получение ГЕСО1a, ГЕСО1b, ГЕСО2a и ГЕСО2b

		ГЕСО1a	ГЕСО1b	ГЕСО2a	ГЕСО2b
Предварительная полимеризация					
ТЭАЛ/Ti	[моль/моль]	200	205	200	220
ТЭАЛ/донор	[моль/моль]	10	10	5,01	10
Температура	[°C]	30	30	30	30

Время пребывания	[%]	0,26	0,09	0,17	0,08
Петлевой реактор					
Температура	[°C]	76	72	80	75
Отношение производительности	[%]	35	29	34	52
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	25	21	7	22
Отношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	0	0	0	0
ПТР ₂	[г/10 мин]	160	120	162	160
РКФ	[% масс.]	2,1	2,2	2,0	2,0
Содержание C ₂	[% мол.]	0	0	0	0
ГФР 1					
Температура	[°C]	80	85	95	80
Давление	[кПа]	2400	2500	1500	2200
Отношение производительности	[%]	40	36	45	34
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	45	204	84	175
Отношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	0	0	0	0
ПТР ₂	[г/10 мин]	55	120	159	160
РКФ	[% масс.]	2,0	2,0	2,9	13,0
ХВ (РКФ)	[дл/г]	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
C ₂ (РКФ)	[% мол.]	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
Содержание C ₂	[% мол.]	0	0	0	0
ГФР 2					
Температура	Г°С1	67	75	85	80
Давление	[кПа]	2100	2000	1400	2190
Отношение производительности	[%]	15	22	21	14
Отношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	242	701	600	550
Отношение H ₂ /C ₂	[моль/кмоль]	23	85	170	250
ПТР ₂	[г/10 мин]	20	40	66	95
РКФ	[% масс.]	18	18	20	15
ХВ (РКФ)	[дл/г]	н.а.	н.а.	2,9	2,3
C ₂ (РКФ)	[% мол.]	н.а.	10,8	53	20

Содержание C2	[% мол.]	10		18	11
ГФР 3					
Температура	[°C]	67	85		
Давление	бар	1500	1400		
Отношение производительности	[%]	10	13		
Отношение C2/C3	[моль/кмоль]	250	699		
Отношение H2/C2	[моль/кмоль]	22	129		
ПТР ₂	[г/10 мин]	5	24		
РКФ	[% масс.]	25	29		
ХВ (РКФ)	[дл/г]	6,3	3,2		
C2 (РКФ)	[% мол.]	25,7	56		
Содержание C2	[% мол.]	11,2	20		

C2 – этилен

Отношение H2/C3 = отношение водород / пропилен

Отношение C2/C3 = отношение этилен / пропилен

Отношение H2/C2 = отношение водород / этилен

ГФР 1/2/3 – 1-ый/2-ой/3-ий газофазный реактор

н.а. – не анализировали

Для проведения основной полимеризации применяли пилотную установку Vorstar ПП, которая включала снабженный перемешивающим устройством реактор резервуарного типа для предварительной полимеризации, петлевой реактор для проведения реакции в массе жидкости и один, два или три газофазных реактора (ГФР1- ГФР3). Полученные порошки полимеров смешивали в экструдере Coreion ZSK 57, снабженном двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, при 220°C с добавлением 0,2% масс. Irganox B225 (смесь 1:1 Irganox 1010 (смесь пентаэритрил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуил)-пропионата и трис(2,4-ди-трет-5-бутилфенил)фосфат)фосфита) от BASF AG, Германия) и 0,05% масс. стеарата кальция.

Получение композиции (К)

Примеры 1 и 2 согласно изобретению

ГЕСО1а, ГЕСО2а, ГЕСО2б, ПЛ и ПЭВП смешивали в расплаве в экструдере, снабженном двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, в количестве, указанном в таблице 2, с добавлением 0,1% масс. Songnox 1010FF (пентаэритрил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил))), 0,07% масс. Kinox-68 G (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит) от HPL Additives, 0,16% масс. светостабилизаторов на основе пространственно-экранированных аминов, которые добавляли при смешивании в отношении 1:1 в смесь на основе Sabostab UV119 (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) и Hilite 77(G) (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат), 0,1% масс. 1,2-циклогександикарбоновой кислоты и Ca-соли от Miliken, 0,1% масс. эрукамида (13-докозенамида) и 1,47% масс. полипропиленового гомополимера HC001A-B1. Расплавленную полимерную смесь выгружали и гранулировали.

Сравнительные примеры 1 и 2

ГЕСО1а и ГЕСО2а и возможно ПЛ и ПЭВП смешивали в расплаве в экструдере, снабженном двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, в количестве, указанном в таблице 2, с добавлением 0,1% масс. Songnox 1010FF (пентаэритрил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил))), 0,07% масс. Kinox-68 G (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит) от HPL Additives, 0,16% масс. светостабилизаторов на основе пространственно-экранированных аминов, которые добавляли при смешивании в отношении 1:1 в смесь на основе Sabostab UV119 (1,3,5-триазин-2,4,6-триамина и Hilite 77(G) (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат), 0,1% масс. NA11UH (2,2'-метиленис-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия), 0,1% масс. эрукамида (13-докозенамида) и 1,47% масс. полипропиленового гомополимера HC001A-B1. Расплавленную полимерную смесь выгружали и гранулировали.

Сравнительный пример 3

ГЕСО1b, ГЕСО2b, ПЛ и ПЭВП смешивали в расплаве в экструдере, снабженном двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, в количестве, указанном в таблице 2, с добавлением 0,1% масс. Songnox 1010FF (пентаэритрил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил))), 0,07% масс. Kinox-68 G (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит) от HPL Additives, 0,16% масс. светостабилизаторов на основе пространственно-экранированных аминов, которые добавляли при смешивании в отношении 1:1 в смесь на основе Sabostab UV119 (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) и Hilite 77(G) (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат), 0,1% масс. 1,2-циклогександикарбоновой кислоты и Са-соли от Miliken, 0,1% масс. эрукамида (13-докозенамида) и 1,47% масс. полипропиленового гомополимера HC001A-B1. Расплавленную полимерную смесь выгружали и гранулировали.

Таблица 2. Свойства композиций по сравнительным примерам (СПр.) и примерам согласно изобретению (Пр.), полученные при испытаниях плотных и вспененных с применением химического вещества пластинок толщиной 2 мм, полученных литьем под давлением

		Пр.1	Пр.2	СПр.1	СПр.2	СПр.3
ГЕСО1а	[% масс.]	26,50	26,50	26,50	25,50	
ГЕСО1б	[% масс.]					26,5
ГЕСО2а	[% масс.]		38,11	42,50	56,50	
ГЕСО2б	[% масс.]	38,11				37,62
ПЛ	[% масс.]	8,00	8,00	8,00		8,00
ПЭВП1	[% масс.]	5,00	5,00			5,00
ПЭВП2	[% масс.]			5,00		
Тальк1	[% масс.]			14,50		
Тальк2	[% масс.]	14,50	14,50		14,50	14,50
ЗА1	[% масс.]			0,10	0,10	
ЗА2	[% масс.]	0,10	0,10			0,10
Пигменты	[% масс.]	5,89	5,89	1,50	1,50	6,38
Добавки	[% масс.]	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
Свойства плотных изделий, толщина 2 мм						
ПТР	[г/10 мин]	18	16	20	27	32
ИРТ, энергия максимума	[Дж]	21	22	н.а.	н.а.	21
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	2030	2007	1886	2505	2072
КЛТР (-30/80 °С)	[-]	87	92	н.а.	н.а.	н.а.
Ударная прочность по Шарпи, +23°С	[кДж/м ²]	15	19	14	6	10
Усилие сжатия при разрыве	[МПа]	84	92	69	85	78
СКП _{средн} , 1,5 с, G3	[-]	25	40	45	н.а.	25
Плотность	[г/см ³]	1,03	1,03	1,04	1,04	1,04
Свойства вспененных изделий, толщина 3 мм						
Размер ячеек	[мкм]	50	50	60	60	70
КЛТР (-30/80 °С)	[-]	95	102	н.а.	н.а.	н.а.
Усилие сжатия при разрыве	[МПа]	56	35	30	55	33
СКП _{макс} , 0,8 с, G2	[-]	н.а.	н.а.	43	43	н.а.

СКП _{макс} , 1,5 с, G3	[-]	40	40	50	н.а.	120
Плотность	[г/см ³]	0,85	0,85	0,89	0,89	0,89

н.а. – не анализировали

ПЛ – этилен-октеновый сополимер Queo8230 от Borealis, имеющий плотность 0,880 г/см³, показатель ПТР₂ текучести расплава (190°C) 30,0 г/10 мин, и содержание 1-октена 7,0% мол.

ПЭВП1 –полиэтилен высокой плотности MB7541 от Borealis

ПЭВП2 –полиэтилен высокой плотности MG9601 от Borealis

Тальк1 –тальк Jetfine 3CA от Luzenac

Тальк2 –тальк HAR T84 от Luzenac

ЗА1 – 2,2'-метилен-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия

ЗА2 – 1,2-циклогександикарбоновая кислота и Ca-соль, поставляемая Miliken

Пигменты представляют собой маточную смесь, состоящую из 70% масс. полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и 30% масс. углеродной сажи, где ПТР (190°C/21,6 кг) смеси составляет 15 г/10 мин.

Добавки представляют собой маточную смесь, содержащую Songnox 1010FF (пентаэритрил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил))), Kinox-68 G (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит) от HPL Additives, светостабилизаторы на основе пространственно-экранированных аминов, которые добавляли при смешивании в отношении 1:1 в смесь на основе Sabostab UV119 (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин), Hilite 77(G) (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат), эрукамид (13-докозенамида) и полипропиленовый гомополимер HC001A-B1, описанную выше.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция (К), включающая:

а) гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), имеющий характеристическую вязкость (ХВ) растворимой в ксилоле фракции (РКФ), составляющую более 3,5 дл/г, где указанный гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) включает:

i) матрицу (М1), представляющую собой пропиленовый полимер, и

ii) эластомерный пропиленовый сополимер (Э1), диспергированный в указанной матрице,

б) неорганический наполнитель (Н), и

с) зародышеобразующий агент (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль.

2. Полипропиленовая композиция (К) по п.1, в которой содержание сомономера в растворимой в ксилоле фракции (РКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) составляет менее 40,0% мол.

3. Полипропиленовая композиция (К) по п.1 или п.2, дополнительно включающая гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2), имеющий содержание сомономера в растворимой в ксилоле фракции (РКФ), которое больше или равно 40,0% мол., где указанный первый гетерофазный пропиленовый сополимер включает:

i) матрицу (М2), представляющую собой первый пропиленовый полимер, и

ii) эластомерный пропиленовый сополимер (Э2), диспергированный в указанной матрице.

4. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающая полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и/или пластомер (ПЛ), который представляет собой сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина.

5. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, включающая:

i) от 15,0 до 35,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1),

ii) от 36,0 до 60,0% масс. гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО2),
iii) от 5,0 до 30,0% масс. неорганического наполнителя (Н),
iv) от 0,001 до 2,0% масс. зародышеобразующего агента (ЗА),
v) возможно от 2,0 до 10,0% масс. полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), и
vi) возможно от 5,0 до 15,0% масс. пластомера (ПЛ), который представляет собой сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина,
исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

6. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет

- i) показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии с ISO 1133, от 1,0 до 20,0 г/10 мин, и/или
- ii) содержание сомономера от 5,0 до 30,0% мол., и/или
- iii) содержание растворимой в ксилоле фракции (РКФ) от 15,0 до 40,0% масс.

7. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО2) имеет

- i) показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии с ISO 1133, от 50 до 120 г/10 мин, и/или
- ii) содержание сомономера от 4,0 до 30,0% мол., и/или
- iii) содержание растворимой в ксилоле фракции (РКФ) от 8,0 до 35,0% масс.

8. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой пропиленовый полимер (ПП2) и/или второй пропиленовый полимер (М2) представляют собой пропиленовые гомополимеры.

9. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой эластомерный пропиленовый сополимер (Э1) и/или эластомерный пропиленовый сополимер (Э2) представляют собой сополимеры пропилена и этилена.

10. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, имеющая показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии с ISO 1133, от 10,0 до 40,0 г/10 мин.

11. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой пластомер (ПЛ) представляет собой сополимер этилена и 1-октена.

12. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой неорганический наполнитель (Н) представляет собой тальк и/или волластонит.

13. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой зародышеобразующий агент (ЗА) представляет собой 1,2-циклогександикарбоновую кислоту и/или ее соль.

14. Применение зародышеобразующего агента (ЗА), который представляет собой дикарбоновую кислоту и/или ее соль, для снижения полосатости полипропиленовой композиции (К) по любому из пп.1-13.

15. Применение полипропиленовой композиции (К) по любому из пп.1-13 для получения вспененного изделия.

16. Вспененное изделие, предпочтительно вспененная деталь автомобиля, включающая полипропиленовую композицию (К) по любому из пп. 1-13.