

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202090983** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
**2020.08.25**

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

(22) Дата подачи заявки  
**2018.12.04**

---

(54) **АРМИРОВАННАЯ ВОЛОКНОМ КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

---

(31) **17205456.1**

(72) Изобретатель:

(32) **2017.12.05**

**Жерабек Микаэль, Штокрейтер**

(33) **EP**

**Вольфганг, Луммершторфер Томас**

(86) **PCT/EP2018/083402**

**(AT)**

(87) **WO 2019/110539 2019.06.13**

(74) Представитель:

(71) Заявитель:

**Шилан К.А. (RU)**

**БОРЕАЛИС АГ (AT)**

---

(57) Настоящее изобретение относится к гранулам, содержащим армированную волокном композицию (С), указанная композиция содержит пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилена (E) и длинные волокна (LF).

**202090983**

**A1**

**A1**

**202090983**

## АРМИРОВАННАЯ ВОЛОКНОМ КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Настоящее изобретение относится к гранулам, содержащим армированную волокном композицию (С), указанная композиция содержит пропиленовый полимер (РР), эластомерный сополимер пропилена (Е) и длинные волокна (LФ).

Механические свойства армированных волокном композиций полипропилена, в частности жесткость и прочность, как правило, регулируются содержанием волокон. В частности, увеличение содержания волокон приводит к увеличению жесткости и прочности. Добавление волокон в композицию полипропилена также приводит к улучшенной ударной прочности с надрезом и прочности к проколу. Однако, в таких композициях ударное поведение полностью контролируется содержанием волокон, в следствие чего дальнейшее улучшение ударных свойств армированных волокном композиций полипропилена является очень сложной задачей.

Самым очевидным подходом придания ударной вязкости (жесткости) армированной волокном композиции полипропилена является добавление эластомерных компонентов в значительных количествах. Недостатком такого подхода является значительное снижение жесткости и прочности.

Соответственно, продолжает существовать потребность в армированной волокном композиции полипропилена, характеризующейся превосходными свойствами прочности и высокой жесткости.

Следовательно, объект настоящего изобретения обеспечивает армированную волокном композицию полипропилена, характеризующуюся улучшенной ударной прочностью с надрезом и прочностью к проколу без ухудшения механических свойств при растяжении.

Находка настоящего изобретения обеспечивает армированную волокном композицию, содержащую малое количество эластомера.

Следовательно, настоящее изобретение относится к гранулам, содержащим армированную волокном композицию (С), содержащую:

i) по меньшей мере бимодальный пропиленовый полимер (РР),  
ii) эластомерный сополимер пропилена (Е), представляющий сополимер этилена и С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub> α-олефина,

iii) усилитель адгезии (АР), и

iv) длинные волокна (LФ),

где указанная армированная волокном композиция (С) отвечает неравенству (I)

$$\left(\frac{w(PP)}{w(E)}\right) > 4.2 \quad (I),$$

где  $w(PP)$  - массовая доля [в масс. %] пропиленового полимера (PP) от общей массы композиции полипропилена (C), и  $w(E)$  - массовая доля [в масс. %] эластомерного сополимера пропилена (E) от общей массы армированной волокном композиции (C).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, армированная волокном композиция (C) содержит:

- i) от 30,0 до 80,0 масс. % пропиленового полимера (PP),
  - ii) от 2,0 до 12,0 масс. % эластомерного сополимера пропилена (E),
  - iii) от 0,1 до 5,0 масс. % усилителя адгезии (AP) и
  - iv) от 10,0 до 60,0 масс. % длинных волокон (LF)
- от общей массы армированной волокном композиции (C).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, усилитель адгезии (AP) представляет полярный модифицированный полипропилен (PM-PP), представляющий гомо- или сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом со скоростью течения расплава MFR (190 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 50,0 г/10 минут.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, эластомерный сополимер пропилена (E) имеет скорость течения расплава MFR (190 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 25,0г/10 минут.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, эластомерный сополимер пропилена (E) имеет содержание сомономера от 2,0 до 25,0 мол. %.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, эластомерный сополимер пропилена (E) имеет плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup>.

По существу предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E) представляет сополимер этилена и 1-октена.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, длинные волокна (LF) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна, предпочтительно длинные волокна (LF) представляют длинные стекловолокна (LGF).

По существу предпочтительно длинные волокна имеют диаметр по меньшей мере 10 мкм.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, пропиленовый полимер (PP) содержит:

- i) первый пропиленовый полимер (PP1) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub>

(230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 100 г/10 минут, и

ii) второй пропиленовый полимер (PP2) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 150 г/10 минут,

при условии, что первый полипропилен (PP1) имеет более высокую скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по сравнению со вторым пропиленовым полимером (PP2).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, второй пропиленовый полимер (PP2) представляет по меньшей мере бимодальный.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, гранулы содержат:

а) внутренний слой, содержащий длинные волокна (LF) и первый пропиленовый полимер (PP1), и

б) внешний слой, нанесенный на ядро, содержащий второй пропиленовый полимер (PP2) и эластомерный сополимер пропилена (E),

где внутренний слой и/или внешний слой дополнительно содержит усилитель адгезии (AP).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, гранулы получают:

а) контактированием длинных волокон (LF) с расплавом первого полипропилена (PP1) и усилителем адгезии (AP) с получением таким образом пропитанного волокна,

б) контактированием пропитанного волокна, полученного на стадии а), с расплавом второго полипропилена (PP2) и эластомерного сополимера пропилена (E) с получением таким образом стренги из армированного волокном полипропилена, и

с) нарезкой стренги из армированного волокном полипропилена, полученной на стадии б), на гранулы.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Армированная волокном композиция полипропилена (С)

Как указано выше, настоящее изобретение относится к гранулам, содержащим армированную волокном композицию полипропилена (С).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, гранулы содержат по меньшей мере 80,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 90,0 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95,0 масс.%, такое как по меньшей мере 99,0 масс.% армированной волокном композиции полипропилена (С) от

общей массы гранул. По существу предпочтительно гранулы состоят из армированной волокном композиции (С).

Как указано выше, указанная армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилена (Е), усилитель адгезии (AP) и длинные волокна (LF). В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилена (Е), усилитель адгезии (AP) и длинные волокна (LF) составляют основную часть армированной волокном композиции полипропилена (С). В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилена (Е), усилитель адгезии (AP) и длинные волокна (LF), где пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилена (Е) и усилитель адгезии (AP) являются основными полимерными компонентами в армированной волокном композиции полипропилена (С), то есть, армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит не более чем 10 масс.%, предпочтительно не более чем 5 масс.% от общего количества армированной волокном композиции полипропилена (С) полимеров, иных, чем пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилена (Е) и усилитель адгезии (AP). Такие дополнительные полимеры могут представлять, например, полимерные носители для добавок (AD). Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном композиция полипропилена (С) состоит из пропиленового полимера (PP), эластомерного сополимера пропилена (Е), усилителя адгезии (AP), длинных волокон (LF) и добавок (AD), включая их полимерные носители.

Армированная волокном композиция (С) содержит эластомерный сополимер пропилена (Е) в достаточно малых количествах для достижения хорошего баланса свойств жесткости и прочности.

Соответственно, армированная волокном композиция (С) отвечает неравенству (I), более предпочтительно неравенству (Ia), еще более предпочтительно неравенству (Ib),

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 4.2 \quad (I),$$

$$40.0 > \frac{w(PP)}{w(E)} > 5.3 \quad (Ia),$$

$$31.0 > \frac{w(PP)}{w(E)} > 6.5 \quad (Ib),$$

где  $w(PP)$  - массовая доля [в масс.%] пропиленового полимера (PP) от общей массы композиции полипропилена (С), и  $w(E)$  - массовая доля [в масс.%] эластомерного

сополимера пропилена (E) от общей массы армированной волокном композиции (C).

По существу предпочтительно армированная волокном композиция содержит от 30,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 40,0 до 78,0 масс.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 75,0 масс.% пропиленового полимера (PP), от 2,0 до 12,0 масс.%, более предпочтительно от 2,2 до 11,0 масс.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 10,0 масс.% эластомерного сополимера пропилена (E), от 0,1 до 5,0 масс.%, более предпочтительно от 1,0 до 3,0 масс.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 2,0 масс.% усилителя адгезии (AP) и от 10,0 до 60,0 масс.%, более предпочтительно от 15 до 50,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20 до 40,0 масс.% длинных волокон (LF) от общей массы армированной волокном композиции (C).

Как указано выше, армированная волокном композиция полипропилена (C) может включать добавки (AD).

Соответственно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) содержит, более предпочтительно состоит из от 30,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 40,0 до 78,0 масс.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 75,0 масс.% пропиленового полимера (PP), от 2,0 до 12,0 масс.%, более предпочтительно от 2,2 до 11,0 масс.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 10,0 масс.% эластомерного сополимера пропилена (E), от 0,1 до 5,0 масс.%, более предпочтительно от 1,0 до 3,0 масс.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 2,0 масс.% усилителя адгезии (AP), от 10,0 до 60,0 масс.%, более предпочтительно от 15 до 50,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20 до 40,0 масс.% длинных волокон (LF) и необязательно от 0,5 до 5,0 масс.%, более предпочтительно от 0,1 до 4,0 масс.%, еще более предпочтительно от 1,0 до 3,0 масс.% добавок (AD) от общей массы армированной волокном композиции (C). Добавки (AD) описаны более подробно ниже.

Как указано выше, следует понимать, что армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению представляет довольно жесткий материал. Соответственно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) имеет модуль упругости при растяжении, как определено согласно ISO 527, по меньшей мере 4000 МПа, более предпочтительно в пределах от 4500 до 17 000 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 5000 до 10 500 МПа.

Дополнительно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению характеризуется улучшенной ударной прочностью. Следовательно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) имеет энергию прокола, как определено согласно ISO 6603, по меньшей мере 8,0 Дж, более предпочтительно по меньшей мере 9,5 Дж, еще более

предпочтительно по меньшей мере 10,0 Дж.

Дополнительно или в качестве альтернативы, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (С) имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи, как определено согласно ISO 179 / 1eA при 23 °С, по меньшей мере 10,0 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно по меньшей мере 12,0 кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно по меньшей мере 15,0 кДж/м<sup>2</sup>, и/или ударную прочность без надреза по Шарпи, как определено согласно ISO 179 / 1eU при 23 °С, по меньшей мере 40,0 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно по меньшей мере 50,0 кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно по меньшей мере 60,0 кДж/м<sup>2</sup>.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, армированная волокном композиция полипропилена (С) и/или гранулы, содержащие указанную армированную волокном композицию полипропилена (С), имеет/имеют в поперечном сечении двух слойную структуру, предпочтительно структуру ядро-покрытие, где внутренний слой содержит длинные волокна (LF), пропитанные первым пропиленовым полимером (PP1) со скоростью течения расплава (230 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 100 г/10 минут, и внешний слой состоит из второго пропиленового полимера (PP2) со скоростью течения расплава (230 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 150 г/10 минут и эластомерного сополимера пропилена (Е), при условии, что первый полипропилен (PP1) имеет более высокую скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по сравнению со вторым пропиленовым полимером (PP2).

Следовательно, армированная волокном композиция полипропилена (С) и/или гранулы предпочтительно включает(ют) ядро из волокон, которое пропитано полипропиленом, и покрытие из полипропилена по существу свободное от волокон. Предпочтительно пропиточный полипропилен, то есть, первый пропиленовый полимер (PP1), должен быть обработан для того, чтобы пропитать волокна. Соответственно, предпочтительно первый пропилен (PP1) содержит усилитель адгезии (AP).

Соответственно, как будет описано более подробно ниже, предпочтительно пропиленовый полимер (PP) содержит:

- i) первый пропиленовый полимер (PP1) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 100 г/10 минут, и
- ii) второй пропиленовый полимер (PP2) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 150 г/10 минут,

при условии, что первый полипропилен (PP1) имеет более высокую скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по сравнению со вторым пропиленовым полимером (PP2).

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP) содержит первый пропиленовый полимер (PP1) и второй пропиленовый полимер (PP2) в массовом соотношении от 1:99 до 20:80, более предпочтительно от 5:95 до 15:85, еще более предпочтительно от 7:93 до 12:88, таком как 10:90.

Соответственно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит от 2,0 до 20,0 масс.%, более предпочтительно от 4,0 до 12,0 масс.%, еще более предпочтительно от 5,0 до 9,0 масс.% первого пропиленового полимера (PP1), от 30,0 до 75,0 масс.%, более предпочтительно от 35,0 до 70,0 масс.%, еще более предпочтительно от 39,0 до 67,0 масс.% второго пропиленового полимера (PP2), от 2,0 до 12,0 масс.%, более предпочтительно от 2,2 до 11,0 масс.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 10,0 масс.% эластомерного сополимера пропилен (Е), от 0,1 до 5,0 масс.%, более предпочтительно от 1,0 до 3,0 масс.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 2,0 масс.% усилителя адгезии (AP), от 10,0 до 60,0 масс.%, более предпочтительно от 15 до 50,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20 до 40,0 масс.% длинных волокон (LF) и необязательно от 0,5 до 5,0 масс.%, более предпочтительно от 0,1 до 4,0 масс.%, еще более предпочтительно от 1,0 до 3,0 масс.% добавок (AD) от общей массы армированной волокном композиции полипропилена (С).

Предпочтительно гранулы получают

а) контактированием длинных волокон (LF) с расплавом первого полипропилена (PP1) и усилителем адгезии (AP) с получением таким образом пропитанного волокна,

б) контактированием пропитанного волокна, полученного на стадии а), с расплавом второго полипропилена (PP2) и эластомерного сополимера пропилен (Е) с получением таким образом стренга армированного волокном полипропилена, и

с) нарезкой стренги армированного волокном полипропилена, полученной на стадии б) на гранулы.

Далее будут более подробно описаны пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилен (Е), усилитель адгезии и длинные волокна (LF).

Пропиленовый полимер (PP)

Как указано выше, армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит пропиленовый полимер (PP).

Пропиленовый полимер (PP) может представлять сополимер пропилен или гомополимер пропилен, последний по существу предпочтителен.

В случае, когда пропиленовый полимер (PP) представляет сополимер пропилен,



пропиленовый полимер (PP) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> α-олефины, в частности этилен и/или C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub> α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый полимер (PP) по настоящему изобретению содержит, в частности состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно пропиленовый полимер (PP) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления пропиленовый полимер (PP) содержит единицы, получаемые только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера пропиленового полимера (PP) составляет в пределах от 0,0 до 5,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 3,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 1,0 мол.%.

По существу предпочтительно пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена (H-PP).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «гомополимер пропилена» относится к полипропилену, который по существу состоит, то есть, более чем на 99,7 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,8 масс.%, таком как по меньшей мере на 99,9 масс.%, из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в гомополимере пропилена определяются только пропиленовые единицы, то есть, только полимеризованный пропилен.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), представляет изотактический. Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), имеет довольно высокую концентрацию пентад (mmmm%) то есть, более чем 94,1 %, более предпочтительно более чем 94,4 %, такую как от более чем от 94,4 до 98,5 %, еще более предпочтительно по меньшей мере 94,7 %, такую как в пределах от 94,7 до 97,5 %.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), характеризуется довольно низким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть, содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 3,1 масс.%. Соответственно, пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 1,0 до 3,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 2,8 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 2,6 масс.%.

Как указано выше, гранулы по настоящему изобретению имеют в поперечном сечении двух слойную структуру, предпочтительно структуру ядро-покрытие, где

внутренний слой содержит длинные волокна (LF) пропитанные первым пропиленовым полимером (PP1), и внешний слой состоит из второго пропиленового полимера (PP2) и эластомерного сополимера пропилена (E).

Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP) содержит первый пропиленовый полимер (PP1) и второй пропиленовый полимер (PP2).

Далее более подробно будут описаны указанный первый пропиленовый полимер (PP1) и указанный второй пропиленовый полимер (PP2).

#### Первый пропиленовый полимер (PP1)

Как указано выше, предпочтительно армированная волокном композиция (C) и/или гранулы по настоящему изобретению включает(ют) ядро из волокон, которое пропитано первым пропиленовым полимером (PP1).

Первый пропиленовый полимер (PP1) может представлять сополимер пропилена или гомополимер пропилена.

В случае, когда первый пропиленовый полимер (PP1) представляет сополимер пропилена, он содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры такие как этилен и/или C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> α-олефины, в частности этилен и/или C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub> α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению содержит, в частности состоят из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый пропиленовый полимер (PP1) содержит единицы, получаемые только из этилена и пропилена.

Содержание сомономеров первого пропиленового полимера (PP1) составляет в пределах от 0,0 до 5,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 3,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 1,0 мол.%.

Как указано выше, однако предпочтительно пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена (H-PP). Следовательно, предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) представляет гомополимер пропилена. В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина «гомополимер пропилена», делается ссылка на приведенное выше определение.

Первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет пропиленовый полимер с высокой скоростью течения расплава. Следовательно,

предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 100 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 150 до 800 г/10 минут, еще более предпочтительно в пределах от 200 до 500 г/10 минут, еще более предпочтительно в пределах от 300 до 490 г/10 минут, такую как в пределах от 400 до 480 г/10 минут.

В этом отношении предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг. Если не указано иное, в описании настоящей патентной заявки, то скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1), предпочтительно представляет скорость течения расплава (230°C/2,16 кг) после висбрекинга.

Соответственно, скорость течения расплава  $MFR_2$  (начальная) (230°C/2,16 кг), то есть, скорость течения расплава перед висбрекингом, первого пропиленового полимера (PP1) значительно ниже, такая как от 15 до 150 г/10 минут. Например, скорость течения расплава  $MFR_2$  (начальная) (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) перед висбрекингом составляет от 30 до 120 г/10 минут, такую как от 50 до 120 г/10 минут.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг с соотношением висбрекинга [конечная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) / начальная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)] по меньшей мере 5, где «конечная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)» представляет  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) после висбрекинга, и «начальная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)» представляет  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) перед висбрекингом. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг с соотношением висбрекинга [конечная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) / начальная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)] от 5 до 25, где «конечная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)» представляет  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) гомополимера пропилена после висбрекинга, и «начальная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)» представляет  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) гомополимера пропилена перед висбрекингом. Более предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг с соотношением висбрекинга [конечная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) / начальная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)] от 5 до 15, где «конечная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)» представляет  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) после висбрекинга, и «начальная  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг)» представляет  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) перед висбрекингом.

Как указано выше, одной из характеристик первого пропиленового полимера (PP1) является то, что первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг. Предпочтительными смешивающими устройствами для висбрекинга являются квидеры

периодического и непрерывного действия, двухшнековые экструдеры и одношнековые экструдеры со специальными секциями для смешивания и кокнидеры.

При висбрекинге первого пропиленового полимера (PP1) за счет нагревания или при более контролируемых условиях при использовании перекиси распределение молярной массы (MWD) становится более узким, поскольку длинные молекулярные цепи значительно легче разрушаются или разрезаются, и молярная масса  $M_n$  снижается, соответственно,  $MFR_2$  повышается. Повышение  $MFR_2$  увеличивается с увеличением количества используемой перекиси.

Такой висбрекинг, как правило, проводят при использовании известного способа, такого как использование перекиси в качестве снижающего вязкость агента. Типичные снижающие вязкость агенты представляют: 2,5-диметил-2,5-бис(трет.бутил-перокси)гексан (DНВР) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Luperox 101 и Trigonox 101), 2,5-диметил-2,5-бис(трет.бутил-перокси)гексин-3 (DYBP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Luperox 130 и Trigonox 145), дикумил-пероксид (DCUP) (пероксид Luperox DC и Perkadox BC), ди-трет.бутил-пероксид (DTBP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Trigonox B и Luperox Di), трет.бутил-кумил-пероксид (BCUP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Trigonox T и Luperox 801) и бис (трет.бутилперокси-изопропил)бензол (DIPP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Perkadox 14S и Luperox DC). Подходящие количества перекиси для использования в способе по настоящему изобретению в принципе известны специалисту в области, техники, к которой относится настоящее изобретение, и легко могут быть рассчитаны, исходя из количества первого пропиленового полимера (PP1), подвергаемого висбрекингу,  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг) значение для первого пропиленового полимера (PP1), подвергаемого висбрекингу, и заданная целевая  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг) получаемого продукта. Соответственно, типичные количества перекисного агента для висбрекинга составляют от 0,005 до 0,7 масс.%, более предпочтительно от 0,01 до 0,4 масс.% от общего количества используемого первого пропиленового полимера (PP1).

Как правило, висбрекинг в настоящем изобретении проводят в экструдере при подходящих условиях и повышенной скорости течения расплава. В процессе висбрекинга цепочки с более высокой молярной массой исходного продукта разбиваются статистически значительно чаще, чем молекулы с более низкой молярной массой, с получением в результате общего уменьшения средней молекулярной массы и повышения скорости течения расплава.

Первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет полученный

висбрекингом первый пропиленовый полимер (PP1), предпочтительно висбрекингом с использованием перекиси.

Дополнительной характеристикой первого пропиленового полимера (PP1) является малое количество ошибочных вставок пропилена в полимерной цепи, что указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) получают в присутствии катализатора Циглера-Натта, предпочтительно в присутствии катализатора Циглера-Натта (ZN-C1), как описано более подробно ниже. Соответственно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет характеризующийся малым количеством 2,1-эритро региодефектов, то есть, равное или менее 0,4 мол.%, более предпочтительно равное или менее чем 0,2 мол.%, такое как не более чем 0,1 мол.%, как определено при использовании <sup>13</sup>C-ЯМР спектроскопии. В одном по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения 2,1-эритро региодефекты не определяются.

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) характеризуется довольно низким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть, содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 4,1 масс.%. Соответственно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 1,0 до 4,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,8 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,2 до 3,5 масс.%.

Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), дополнительно указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет свободный от какого-либо эластомерного полимерного компонента, такого как этилен-пропиленовый каучук. Другими словами, первый пропиленовый полимер (PP1) не должен представлять гетерофазный полипропилен, то есть, систему, состоящую из полипропиленовой матрицы, в которой диспергирована эластомерная фаза. Такие системы характеризуются довольно высоким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле.

Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), дополнительно указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно не содержит эластомерные (со)полимеры, образующие включения в качестве второй фазы для улучшения механических свойств. Полимер, содержащий эластомерные (со)полимеры, поскольку вставки второй фазы напротив будут называться гетерофазными, и предпочтительно не являются частью настоящего изобретения. Присутствие вторых фаз или так называемых включений можно увидеть при использовании, например, микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-

силовая микроскопия, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при использовании DMTA может быть определено присутствие мультифазной структуры за счет наличия по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Соответственно, предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению не имеет температуру стеклования ниже  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно ниже  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно ниже  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от  $-12$  до  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $-10$  до  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Дополнительно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно является кристаллическим. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «кристаллический» указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) имеет достаточно высокую температуру плавления. Соответственно, первый пропиленовый полимер (PP1), указанный в описании настоящей патентной заявки, является кристаллическим, если явно не указано иное. Следовательно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно имеет температуру плавления  $T_m$ , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), по меньшей мере  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно по меньшей мере  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно по меньшей мере  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ , такую как в пределах от  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Дополнительно, предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) имеет температуру кристаллизации  $T_c$ , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), равную или более  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $110$  до  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $114$  до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) получают полимеризацией пропилена в присутствии катализатора Циглера-Натта, как указано ниже. Более предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению получают способом, описанным более подробно ниже, при использовании катализатора Циглера-Натта.

Первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению предпочтительно представляет полученный в присутствии:

(a) катализатора Циглера-Натта (ZN-C1), содержащего соединения (TC) переходного металла группы 4 - 6 IUPAC, соединения металла группы 2 (MC) и внутренний донор (ID);

(b) необязательно сокатализатора (Co), и

(с) необязательно внешнего донора (ED).

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) получают при использовании способа последовательной полимеризации, как указано далее ниже, включающего по меньшей мере один реактор, такие как два реактора (R1) и (R2). Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) получают в одном реакторе полимеризации (R1).

Способ получения гомополимера пропилена наряду с катализатором Циглера-Натта далее будут описаны более подробно.

Реактор полимеризации (R1) может представлять газофазный реактор (GPR) или суспензионный реактор (SR). Газофазный реактор (GPR) по настоящему изобретению предпочтительно представляет реактор с псевдооживленным слоем, реактор с быстрым псевдооживленным слоем, реактор с неподвижным слоем или любую их комбинацию.

Предпочтительно реактор полимеризации (R1) представляет суспензионный реактор (SR) и может представлять любой реактор непрерывного действия или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. В массе - означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60 % (масса/масса) мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор (SR) предпочтительно представляет (для полимеризации в массе) циркуляционный реактор (LR).

Второй реактор полимеризации (R2) и любой последующий реактор, в случае его присутствия, предпочтительно представляет газофазный реактор (GPR). Такие газофазные реакторы (GPR) могут представлять любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (GPR) включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/секунду. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

В случае, если присутствует, в любой последующий реактор гомополимер пропилена первого реактора полимеризации (R1) предпочтительно напрямую подается во второй реактор полимеризации (R2), то есть в (первый) газофазный реактор (GPR1), без стадии мгновенного испарения (flash step) между стадиями. Такой тип прямой подачи описан в EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A и EP 991684 A. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «прямая подача» относится к способу, когда содержимое первого реактора полимеризации (R1), то есть первого циркуляционного реактора (LR), подают непосредственно на следующую стадию в

газофазный реактор.

В качестве альтернативы, гомополимер пропилена из первого реактора полимеризации (R1), более предпочтительно полимерная суспензия из циркуляционного реактора (LR), также может быть направлена на стадию мгновенного испарения или через дополнительную стадию концентрирования перед подачей во второй реактор полимеризации (R2), то есть, в газофазный реактор (GPR). Соответственно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин «непрямая подача» относится к способу, при котором содержимое первого реактора полимеризации (R1), циркуляционного реактора (LR), то есть полимерную суспензию, подают во второй реактор полимеризации (R2), в (первый) газофазный реактор (GPR1), при использовании устройства для отделения реакционной среды, и реакционную среду удаляют из устройства для отделения в виде газа.

Однако, предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) получают в одном реакторе, то есть, реакторе полимеризации (R1) представляющем циркуляционный реактор (LR).

Если требуется, то перед суспензионным реактором (SR), то есть, циркуляционным реактором (LR), размещают реактор предварительной полимеризации.

Катализатор Циглера-Натта подают в первый реактор полимеризации (R1). В случае, когда в способе также используют стадию предварительной полимеризации, предпочтительно весь катализатор Циглера-Натта подают в реактор предварительной полимеризации. Затем продукт предварительной полимеризации, содержащий катализатора Циглера-Натта, перемещают в первый реактор полимеризации (R1).

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ «циркуляционно-газофазный», такой как предложенный Borealis A/S, Denmark (известный, как технология BORSTAR<sup>®</sup>), описанный, например, в патентной литературе, такой как EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

Особенно хорошие результаты достигаются в случае тщательного подбора температур в реакторах.

Соответственно, предпочтительно рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1) составляет в пределах от 62 до 90 °C, более предпочтительно в пределах от 65 до 85 °C, еще более предпочтительно в пределах от 67 до 83 °C.

Как правило, давление в реакторе полимеризации (R1), предпочтительно в циркуляционном реакторе (LR), составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 70 бар, такое как от 35 до 65 бар.



Предпочтительно для контроля молекулярной массы, то есть скорости течения расплава MFR2, в каждый реактор полимеризации подают водород.

Предпочтительно среднее время пребывания в реакторах полимеризации (R1) и (R2) относительно длительное. Как правило, среднее время пребывания ( $\tau$ ) определяют, как соотношение объема реакционной смеси ( $V_R$ ) к объемной скорости выхода из реактора ( $Q_o$ ) (то есть  $V_R/Q_o$ ), то есть  $\tau = V_R/Q_o$  [ $\tau = V_R/Q_o$ ]. В случае циркуляционного реактора, объем реакционной смеси ( $V_R$ ) равен объему реактора.

Соответственно, среднее время пребывания ( $\tau$ ) в реакторе полимеризации (R1) предпочтительно составляет по меньшей мере 15 минут, более предпочтительно в пределах от 15 до 90 минут, еще более предпочтительно в пределах от 20 до 80 минут, такое как в пределах от 24 до 60 минут.

Как указано выше, способ по настоящему изобретению может включать дополнительно к (основной) полимеризации гомополимера пропилена в реакторе полимеризации (R1) предшествующую им предварительную полимеризацию в реакторе предварительной полимеризации (PR) по технологической линии выше реактора полимеризации (R1).

В реакторе предварительной полимеризации (PR) получают полипропилен (Pre-PP). Предварительную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта. Согласно этому варианту воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) - все вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако это не исключает возможности того, что на более поздней стадии в процессе полимеризации добавляют, например, дополнительно сокатализатор (Co) и/или внешний донор (ED), например, в первый реактор (R1). В одном варианте воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) добавляют только в реактор предварительной полимеризации (PR), если проводят предварительную полимеризацию.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 0 до 60 °C, предпочтительно от 15 до 50 °C и более предпочтительно от 20 до 45 °C.

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

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как полимеризацию суспензии в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза главным образом содержит пропилен с

необязательными инертными компонентами, растворенными в нем. Дополнительно, согласно настоящему изобретению осуществляют подачу этилена во время предварительной полимеризации, как указано выше.

Также на стадии предварительной полимеризации возможно добавление других компонентов. Соответственно, на стадии предварительной полимеризации также может быть введен водород для контроля молекулярной массы полипропилена (Pre-PP), как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Дополнительно, для предотвращения адгезии частиц друг с другом и стенками реактора могут быть добавлены антистатические добавки.

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

В виду указанных выше условий процесса предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации (PR) предпочтительно получают смесь (MI) катализатора Циглера-Натта и полипропилена (Pre-PP). Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (тонко) диспергирован в полипропилене (Pre-PP). Другими словами, частицы катализатора Циглера-Натта, введенного в реактор предварительной полимеризации (PR), расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределены в растущем полипропилене (Pre-PP). Размеры вводимых частиц катализатора Циглера-Натта наряду с полученными фрагментами не имеют существенного значения для настоящего изобретения и находятся в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Как указано выше, в случае, если проводят предварительную полимеризацию, то после указанной предварительной полимеризации смесь (MI) катализатора Циглера-Натта и полипропилена (Pre-PP), полученную в реакторе предварительной полимеризации (PR), подают в первый реактор (R1). Как правило, общее количество полипропилена (Pre-PP) в конечном полипропилене (PP) достаточно низкое, и, как правило, составляет не более чем 5,0 масс.%, более предпочтительно не более чем 5,0 масс.%, более предпочтительно не более чем 4,0 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,5 до 4,0 масс.%, такое как в пределах от 1,0 до 3,0 масс.%.

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

Соответственно, гомополимер пропилен предпочтительно представляет полученный способом, включающим следующие стадии при указанных выше условиях:

(a) в первом реакторе полимеризации (R1), то есть в циркуляционном реакторе (LR), полимеризуют пропилен с получением первого пропиленового полимера (PP1).

Указанную выше стадию предварительной полимеризации проводят перед стадией (a).

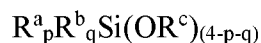
В указанном выше способе для получения первого пропиленового полимера (PP1) используют катализатор Циглера-Натта (ZN-C1). Этот катализатор Циглера-Натта (ZN-C1) может представлять любой стереоспецифический катализатор Циглера-Натта (ZN-C1) для полимеризации пропилена, который предпочтительно способен катализировать полимеризацию и сополимеризацию пропилена и сомономеров под давлением от 500 до 10000 кПа, по существу от 2500 до 8000 кПа и при температуре от 40 до 110°C, по существу от 60 до 110°C.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-C1) включает катализатор типа Циглера-Натта, включающий компонент внутреннего донора, который может быть использован при высокотемпературной полимеризации 80°C или более. Такой катализатор Циглера-Натта (ZN-C1) с высоким выходом может содержать сукцинат, простой диэфир, фталат и аналогичное им или их смеси в качестве внутреннего донора (ID) и представляет, например, коммерчески доступный от LyondellBasell под торговой маркой Avant ZN. Примерами серий Avant ZN являются Avant ZN 126 и Avant ZN 168. Avant ZN 126 представляет катализатор Циглера-Натта с 3,5 масс.% титана и соединение простого диэфира в качестве внутреннего донора электронов, коммерчески доступный от LyondellBasell. Avant ZN 168 представляет катализатор Циглера-Натта с 2,6 масс.% титана и соединение сукцината в качестве внутреннего донора электронов, коммерчески доступный от LyondellBasell. Дополнительным примером серий Avant ZN является катализатор ZN180M от LyondellBasell.

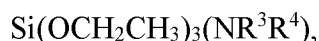
Дополнительные подходящие катализаторы описаны, например, в WO 2012/007430, EP2610271, EP261027 и EP2610272.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-C1) используют в сочетании с сокатализатором на основе алкильных соединений алюминия и необязательно внешними донорами.

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



где  $R^a$ ,  $R^b$  и  $R^c$  обозначает углеводородный радикал, в частности алкильную или циклоалкильную группу, и где  $p$  и  $q$  являются числами в пределах от 0 до 3, а сумма  $p + q$  составляет равную или менее 3.  $R^a$ ,  $R^b$  и  $R^c$  могут быть выбраны независимо друг от друга и могут представлять идентичные или отличающиеся. Конкретные примеры таких силанов представляют (третбутил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (циклогексил)(метил)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (фенил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (циклопентил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, или с общей формулой



где  $R^3$  и  $R^4$  могут представлять идентичные или отличающиеся углеводородные группы с от 1 до 12 атомами углерода.

$R^3$  и  $R^4$  могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейных алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомов, разветвленных алифатических или ароматических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами и циклических алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами. По существу предпочтительно, чтобы  $R^3$  и  $R^4$  были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, *n*-пропила, *n*-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третиламила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно оба  $R^1$  и  $R^2$  представляют идентичные, еще более предпочтительно оба  $R^3$  и  $R^4$  представляют этиловую группу.

По существу предпочтительными внешними донорами (ED) являются дициклопентилдиметоксисилановый донор (D-донор) или циклогексилметилдиметоксисилановый донор (C-донором).

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

варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триэтилалюминий (TEAL).

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

Соответственно,

(a) Молярное соотношение сокатализатора (Co) к внешнему донору (ED) [Co/ED] должно составлять в пределах от 5 до 45, предпочтительно в пределах от 5 до 35, более предпочтительно в пределах от 5 до 25, еще более предпочтительно в пределах от 4,5 до 25;

и необязательно

(b) молярное соотношение сокатализатора (Co) к соединению титана (TC) [Co/TC] должно составлять в пределах от выше 80 до 500, предпочтительно в пределах от 90 до 350, еще более предпочтительно в пределах от 100 до 300.

Второй пропиленовый полимер (PP2)

Второй пропиленовый полимер (PP2) предпочтительно имеет умеренную скорость течения расплава. Соответственно, предпочтительно скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, второго пропиленового полимера (PP2) составляет в пределах от 20 до 200,0 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 40,0 до 100,0 г/10 минут, еще более предпочтительно в пределах от 45,0 до 80,0 г/10 минут, такую как в пределах от 50,0 до 70,0 г/10 минут.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, второй пропиленовый полимер (PP2) представляет по меньшей мере бимодальный. Следовательно, предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) содержит по меньшей мере две различные фракции полипропилена. Предпочтительно указанные различные фракции полипропилена имеют различные скорости течения расплавов.

Следовательно, предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) содержит пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b).

Предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) содержит пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) в массовом соотношении от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 3:1 до 1:3, еще более предпочтительно от 2:1 до 1:2, таком как 1:1.

Пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) может представлять сополимер пропилена или гомополимер пропилена.

В случае, когда пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) представляют сополимер пропилена, пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) содержат мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> α-олефины, в частности этилен и/или C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub> α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) по настоящему изобретению содержит, в частности состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) содержит единицы, получаемые только из этилена и пропилена.

Содержание сомономеров пропиленового полимера (PP2a) и пропиленового полимера (PP2b) составляет в пределах от 0,0 до 5,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 3,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 1,0 мол.%, соответственно.

Однако, предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) и пропиленовый полимер (PP2b) представляют гомополимеры пропилена. В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина «гомополимер пропилена» делается ссылка на приведенное выше определение.

Пропиленовый полимер (PP2a) предпочтительно имеет умеренную скорость течения расплава. Соответственно, предпочтительно скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, пропиленового полимера (PP2a) составляет в пределах от 20,0 до 150,0 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 40,0 до 120,0 г/10 минут, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 минут.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) характеризуется довольно низким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть, содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) менее 4,1 масс.%. Соответственно, второй пропиленовый полимер (PP2) предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) в пределах от 1,0 до 4,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,8 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,2 до 3,5 масс.%.  
Следовательно, аналогично первому пропиленовому полимеру (PP1), предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) свободен от какого-либо эластомерного

компонента. В этом отношении делается ссылка на приведенные выше определения.

Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) по настоящему изобретению не имеет температуру стеклования ниже  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно ниже  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно ниже  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пропиленовый полимер (PP2a) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от  $-12$  до  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $-10$  до  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Дополнительно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) представляет кристаллический гомополимер пропилена. В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина «кристаллический» делается ссылка на приведенное выше определение. Следовательно, пропиленовый полимер (PP2a), предпочтительно имеет температуру плавления  $T_m$ , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), по меньшей мере  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно по меньшей мере  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно по меньшей мере  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ , такую как в пределах от  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Дополнительно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) имеет температуру кристаллизации  $T_c$ , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), равную или более  $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $110$  до  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $112$  до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) получают полимеризацией пропилена в присутствии катализатора Циглера-Натта. Более предпочтительно пропиленовый полимер (PP2a) по настоящему изобретению получают способом при использовании катализатора Циглера-Натта.

Для получения пропиленового полимера (PP2a) может быть использован способ полимеризации и катализатор Циглера-Натта, описанные выше для первого пропиленового полимера (PP1). Следовательно, делается ссылка на способ и катализатор Циглера-Натта, описанные выше для первого пропиленового полимера (PP1).

Пропиленовый полимер (PP2b) предпочтительно имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  ( $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2,16\text{ кг}$ ), как определено согласно ISO 1133, в пределах от  $0,1$  до  $50,0\text{ г/10 минут}$ , более предпочтительно в пределах от  $1,0$  до от  $30,0\text{ г/10 минут}$ , еще более предпочтительно в пределах от  $10,0$  до  $28,0\text{ г/10 минут}$ .

Также предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) имеет довольно низкое содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть, содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) менее  $4,1\text{ масс.}\%$  Соответственно,

пропиленовый полимер (PP2b) предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 1,0 до 4,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 3,8 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,5 масс.%.

Следовательно, аналогично первому пропиленовому полимеру (PP1) и пропиленовому полимеру (PP2a), предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) свободен от какого-либо эластомерного компонента. В этом отношении делается ссылка на приведенные выше определения.

Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) по настоящему изобретению не имеет температуру стеклования ниже  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно ниже  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно ниже  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пропиленовый полимер (PP2b) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от  $-12$  до  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $-10$  до  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Дополнительно пропиленовый полимер (PP2b) предпочтительно представляет кристаллический гомополимер пропилена. В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина «кристаллический» делается ссылка на приведенное выше определение. Следовательно, пропиленовый полимер (PP2b) предпочтительно имеет температуру плавления  $T_m$ , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), по меньшей мере  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно по меньшей мере  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно по меньшей мере  $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ , такую как в пределах от  $163\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Дополнительно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) имеет температуру кристаллизации  $T_c$ , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), равную или более  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $110$  до  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно в пределах от  $114$  до  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) прошел зародышеобразование, более предпочтительно  $\alpha$ -нуклеирован. Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) получают в присутствии нуклеирующего агента, предпочтительно  $\alpha$ -нуклеирующего агента.

В случае, когда пропиленовый полимер (PP2b) содержит  $\alpha$ -нуклеирующий агент, то он предпочтительно свободен от  $\beta$ -нуклеирующих агентов.  $\alpha$ -нуклеирующий агент предпочтительно выбран из группы, состоящей из:

- (i) соли монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например,



бензоата натрия или третбутилбензоата алюминия и

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3 : 2,4 дибензилиденсорбит) и C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкил-замещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3 : 2,4 ди(метилбензилиден) сорбит), или нонит-замещенных производных, таких как 1,2,3,- тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]-нонит, и

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, натрия 2,2'-метиленбис (4, 6,- ди-трет-бутилфенил) фосфата или алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-*t*-бутилфенил) фосфата] и

(iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера (как описано более детально ниже) и

(v) их смесей.

Такие добавки, как правило, коммерчески доступны и описаны, например, в «Plastic Additives Handbook», 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) содержит вплоть до 5 масс.%  $\alpha$ -нуклеирующего агента. В предпочтительном варианте осуществления, гомополимер пропилена содержит не более чем 500 чнм, более предпочтительно от 0,025 до 200 чнм, более предпочтительно от 0,1 до 200 чнм, еще более предпочтительно от 0,3 до 200 чнм, наиболее предпочтительно от 0,3 до 100 чнм  $\alpha$ -нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3 : 2,4 дибензилиденсорбита), производного дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3 : 2,4 ди(метилбензилиден) сорбита), или нонит-замещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]-нонит, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

Пропиленовый полимер (PP2b) по настоящему изобретению предпочтительно получают в присутствии:

(a) катализатора Циглера-Натта (ZN-C2), содержащего соединения (ТС) переходный металл группы 4 - 6 IUPAC, соединение металла группы 2 (МС) и внутренний донор (ID);

(b) необязательно сокатализатора (Со), и

(c) необязательно внешнего донора (ED).

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP2b) получают при использовании способа последовательной полимеризации, включающего по меньшей мере два реактора (R1) и (R2), в первом реакторе (R1) получают первую фракцию гомополимера пропилена

(A) и далее перемещают во второй реактор (R2), во втором реакторе (R2) получают вторую фракцию гомополимера пропилена (B) в присутствии первой фракции гомополимера пропилена (PP3a).

Далее будет более подробно описан способ получения гомополимера пропилена наряду с катализатор Циглера-Натта (ZN-C2).

Как указано выше, пропиленовый полимер (PP2b) предпочтительно получают при использовании способа последовательной полимеризации.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «система последовательной полимеризации» указывает на то, что пропиленовый полимер (PP2b) получен по меньшей мере в двух реакторах, последовательно соединенных в серию. Соответственно, система полимеризации по настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор (1R), второй реактор (2R) и необязательно третий реактор (3R). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «реактор полимеризации» относится к месту, в котором происходит основная полимеризация. Следовательно, в случае, когда способ состоит из двух реакторов полимеризации, это определение не исключает возможности того, что общая система включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «состоит из» относится только к закрытой формулировке, с точки зрения реакторов основной полимеризации.

Предпочтительно по меньшей мере один из двух реакторов полимеризации (R1) и (R2) представляет газофазный реактор (GPR). Еще более предпочтительно второй реактор полимеризации (R2) и необязательно третий реактор полимеризации (R3) представляют газофазные реакторы (GPR), то есть первый газофазный реактор (GPR1) и второй газофазный реактор (GPR2). Газофазный реактор (GPR) по настоящему изобретению предпочтительно представляет реактор с псевдооживленным слоем, реактор с быстрым псевдооживленным слоем, реактор с неподвижным слоем или любую их комбинацию.

Соответственно, первый реактор полимеризации (R1) предпочтительно представляет суспензионный реактор (SR) и может представлять любой реактор непрерывного действия или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. В массе - означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60 % (масса/масса) мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор (SR) предпочтительно представляет (для полимеризации в массе) циркуляционный реактор (LR). Соответственно, средняя концентрация первой фракции (1st F) пропиленового полимера (PP2b), то есть, первой фракции гомополимера пропилена (A), в полимерной

суспензии в циркуляционном реакторе (LR), как правило, составляет от 15 масс.% до 55 масс.% от общей массы полимерной суспензии в циркуляционном реакторе (LR). В одном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения средняя концентрация первой фракции гомополимера пропилена (A) в полимерной суспензии в циркуляционном реакторе (LR) составляет от 20 масс.% до 55 масс.% и более предпочтительно от 25 масс.% до 52 масс.% от общей массы полимерной суспензии в циркуляционном реакторе (LR).

Предпочтительно гомополимер пропилена первого реактора полимеризации (R1), то есть первая фракция гомополимера пропилена (A), более предпочтительно полимерная суспензия в циркуляционном реакторе (LR), содержащем первую фракцию гомополимера пропилена (A), напрямую подается во второй реактор полимеризации (R2), то есть в (первый) газофазный реактор (GPR1) без стадии мгновенного испарения (flash step) между стадиями. Такой тип прямой подачи описан в EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A и EP 991684 A. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «прямая подача» относится к способу, когда содержимое первого реактора полимеризации (R1), то есть первого циркуляционного реактора (LR), полимерную суспензию, содержащую первую фракцию гомополимера пропилена (A), подают непосредственно на следующую стадию в газофазный реактор.

В качестве альтернативы, гомополимер пропилена из первого реактора полимеризации (R1), то есть первая фракция гомополимера пропилена (A), также может быть направлена на стадию мгновенного испарения или через дополнительную стадию концентрирования перед подачей во второй реактор полимеризации (R2), то есть, в газофазный реактор (GPR). Соответственно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин «непрямая подача» относится к способу, при котором содержимое первого реактора полимеризации (R1), циркуляционного реактора (LR), то есть полимерную суспензию, подают во второй реактор полимеризации (R2), в (первый) газофазный реактор (GPR1), при использовании устройства для отделения реакционной среды, и реакционную среду удаляют из устройства для отделения в виде газа.

Более предпочтительно, второй реактор полимеризации (R2) и любой последующий реактор, например, третий реактор полимеризации (R3), предпочтительно представляют газофазные реакторы (GPR).

Такие газофазные реакторы (GPR) могут представлять любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (GPR) включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2

м/секунду. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления первый реактор полимеризации (R1) представляет суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), при этом второй реактор полимеризации (R2) и любой необязательный последующий реактор, такой как третий реактор полимеризации (R3), представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере два (R1) и (R2) или три реактора полимеризации (R1), (R2) и (R3), а именно, суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), первый газофазный реактор (GPR1) и второй газофазный реактор (GPR2), объединенные в серию. Если требуется, то перед суспензионным реактором (SR) располагают реактор предварительной полимеризации.

Катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) подают в первый реактор полимеризации (R1) и затем перемещают с полимером (суспензия), полученным в первом реакторе полимеризации (R1), в последующие реакторы. В случае, когда в способе также используют стадию предварительной полимеризации, предпочтительно весь катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) подают в реактор предварительной полимеризации. Затем продукт предварительной полимеризации, содержащий катализатора Циглера-Натта (ZN-C2), перемещают в первый реактор полимеризации (R1).

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ «циркуляционно-газофазный», такой как предложенный Borealis A/S, Denmark (известный, как технология BORSTAR<sup>®</sup>), описанный, например, в патентной литературе, такой как EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

Дополнительный, подходящий суспензионно-газофазный способ представляет способ Spheripol<sup>®</sup> Basell.

Особенно хорошие результаты достигаются в случае тщательного подбора температур в реакторах.

Соответственно, предпочтительно рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1) составляет в пределах от 62 до 90 °C, более предпочтительно в пределах от 65 до 85 °C, еще более предпочтительно в пределах от 67 до 82 °C.

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующему абзацу, предпочтительно рабочая температура во втором реакторе полимеризации (R2) и необязательно в третьем реакторе (R3) составляет в пределах от 62 до 95 °C, более предпочтительно в пределах от 67 до 92 °C.

Предпочтительно рабочая температура во втором реакторе полимеризации (R2) равна или более высокая, чем рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1). Соответственно, предпочтительно рабочая температура:

(а) в первом реакторе полимеризации (R1) составляет в пределах от 62 до 85 °С, более предпочтительно в пределах от 65 до 90 °С, еще более предпочтительно в пределах от 67 до 85 °С, такую как от 70 до 82 °С;

и

(b) во втором реакторе полимеризации (R2) составляет в пределах от 75 до 95 °С, более предпочтительно в пределах от 78 до 92 °С, еще более предпочтительно в пределах от 78 до 88 °С,

при условии, что рабочая температура во втором реакторе полимеризации (R2) равна или более высокая, чем рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1).

Как правило, давление в первом реакторе полимеризации (R1), предпочтительно в циркуляционном реакторе (LR), составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 70 бар, такое как от 35 до 65 бар, при этом давление во втором реакторе полимеризации (R2), то есть в (первом) газофазном реакторе (GPR-1), и необязательно в любом последующем реакторе, таком как в третьем реакторе полимеризации (R3), например, во втором газофазном реакторе (GPR-2), составляет в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 40 бар.

Предпочтительно для контроля молекулярной массы, то есть скорости течения расплава  $MFR_2$  в каждый реактор полимеризации подают водород.

Предпочтительно среднее время пребывания в реакторах полимеризации (R1) и (R2) относительно длительное. Как правило, среднее время пребывания ( $\tau$ ) определяют, как соотношение объема реакционной смеси ( $V_R$ ) к объемной скорости выхода из реактора ( $Q_o$ ) (то есть  $V_R/Q_o$ ), то есть  $\tau = V_R/Q_o$  [ $\tau = V_R/Q_o$ ]. В случае циркуляционного реактора объем реакционной смеси ( $V_R$ ) равен объему реактора.

Соответственно, среднее время пребывания ( $\tau$ ) в первом реакторе полимеризации (R1) предпочтительно составляет по меньшей мере 15 минут, более предпочтительно в пределах от 15 до 90 минут, еще более предпочтительно в пределах от 20 до 80 минут, такое как в пределах от 24 до 60 минут, и/или среднее время пребывания ( $\tau$ ) во втором реакторе полимеризации (R2) предпочтительно составляет по меньшей мере 70 минут, более предпочтительно в пределах от 70 до 220 минут, еще более предпочтительно в пределах от 80 до 210 минут, еще более предпочтительно в пределах от 90 до 200 минут, такое как в пределах от 90 до 190 минут. Предпочтительно среднее время пребывания ( $\tau$ ) в

третьем реакторе полимеризации (R3), если он присутствует, предпочтительно составляет по меньшей мере 30 минут, более предпочтительно в пределах от 30 до 120 минут, еще более предпочтительно в пределах от 40 до 100 минут, такое как в пределах от 50 до 90 минут.

Как указано выше, способ по настоящему изобретению может включать дополнительно к (основной) полимеризации гомополимера пропилена по меньшей мере в двух реакторах полимеризации (R1, R3 и необязательном R3) предшествующую им предварительную полимеризацию в реакторе предварительной полимеризации (PR) выше по технологической линии первого реактора полимеризации (R1).

В реакторе предварительной полимеризации (PR) получают полипропилен (Pre-PP). Предварительную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта (ZN-C2). Согласно этому варианту воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта (ZN-C2), сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) - все вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако, это не исключает возможности того, что на более поздней стадии в процессе полимеризации добавляют, например, дополнительно сокатализатор (Co) и/или внешний донор (ED), например, в первый реактор (R1). В одном варианте воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта (ZN-C2), сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) добавляют только в реактор предварительной полимеризации (PR), если проводят предварительную полимеризацию.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 0 до 60 °C, предпочтительно от 15 до 50 °C и более предпочтительно от 20 до 45 °C.

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

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как полимеризацию суспензии в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза главным образом содержит пропилен с необязательными инертными компонентами, растворенными в нем. Дополнительно, согласно настоящему изобретению осуществляют подачу этилена во время предварительной полимеризации, как указано выше.

Также на стадии предварительной полимеризации возможно добавление других компонентов. Соответственно, на стадии предварительной полимеризации также может быть введен водород для контроля молекулярной массы полипропилена (Pre-PP), как

известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Дополнительно, для предотвращения адгезии частиц друг с другом и стенками реактора могут быть добавлены антистатические добавки.

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

В виду указанных выше условий процесса предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации (PR) предпочтительно получают смесь (MI) катализатора Циглера-Натта (ZN-C2) и полипропилена (Pre-PP). Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) (тонко) диспергирован в полипропилене (Pre-PP). Другими словами, частицы катализатора Циглера-Натта (ZN-C2), введенного в реактор предварительной полимеризации (PR), расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределены в растущем полипропилене (Pre-PP). Размеры вводимых частиц катализатора Циглера-Натта (ZN-C2) наряду с полученными фрагментами не имеют существенного значения для настоящего изобретения и находятся в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Как указано выше, в случае, если проводят предварительную полимеризацию, то после указанной предварительной полимеризации смесь (MI) катализатора Циглера-Натта (ZN-C2) и полипропилена (Pre-PP), полученную в реакторе предварительной полимеризации (PR), подают в первый реактор (R1). Как правило, общее количество полипропилена (Pre-PP) в конечном полипропилене (PP) достаточно низкое, и, как правило, составляет не более чем 5,0 масс.%, более предпочтительно не более чем 5,0 масс.%, более предпочтительно не более чем 4,0 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,5 до 4,0 масс.%, такое как в пределах от 1,0 до 3,0 масс.%.

В случае, когда не проводят предварительную полимеризацию, пропилен и другие ингредиенты, такие как катализатор Циглера-Натта (ZN-C2), напрямую подают в первый реактор полимеризации (R1).

Соответственно, гомополимер пропилен предпочтительно представляет полученный способом, включающим следующие стадии при указанных выше условиях:

(a) в первом реакторе полимеризации (R1), то есть в циркуляционном реакторе (LR), полимеризуют пропилен с получением первой фракции гомополимера пропилен (A) пропиленового полимера (PP2b),

(b) перемещение указанной первой фракции гомополимера пропилен (A) во второй реактор полимеризации (R2),

(с) во втором реакторе полимеризации (R2) полимеризуют пропилен в присутствии первой фракции гомополимера пропилена (А) с получением второй фракции гомополимера пропилена (В) пропиленового полимера (PP2b), указанная первая фракция гомополимера пропилена (А) и указанная вторая фракция гомополимера пропилена (В) образуют пропиленовый полимер (PP2b).

Указанную выше стадию предварительной полимеризации проводят перед стадией (а).

Используемый в настоящем изобретении катализатор представляет твердый катализатора Циглера-Натта (ZN-C2), который содержит соединение (ТС) переходного металла группы 4 - 6 IUPAC, такого как титан, соединение металла группы 2 (МС), такого как магний, и внутренний донор (ID), не является сложным эфиром фталевой кислоты, наиболее предпочтительно не является сложным диэфиром фталевой двухосновной карбоновой кислоты, как более детально описано ниже. Следовательно, катализатор, используемый в настоящем изобретении, полностью свободен от нежелательных фталевых соединений. Дополнительно, твердый катализатор свободен от любого внешнего материала подложки, такого как кремний или  $MgCl_2$ , поскольку катализатор является самонесущим (self-supported).

Дополнительно, катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) может быть определен способом получения. Соответственно, катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) предпочтительно получен способом, включающим следующие стадии:

а)

а1) обеспечение раствора по меньшей мере алкокси соединения (Ах) металла группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (МС) и спирта (А), содержащего дополнительно к гидроксильной группе по меньшей мере одну группу сложного эфира необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а2) раствор по меньшей мере алкокси соединения металла группы 2 (Ах'), представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (МС) и спиртовой смеси из спирта (А) и одноатомного спирта (В) с формулой ROH, необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а3) обеспечение раствора из смеси алкокси соединения (Ах) металла группы 2 и алкокси соединения металла (Вх) металла группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (МС) и одноатомного спирта (В), необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а4) обеспечение раствора алкокси соединения металла группы 2 с формулой  $M(OR^1)_n(OR^2)_mX_{2-n-m}$  или смеси алкоксидов группы 2  $M(OR^1)_nX_{2-n}$  и  $M(OR^2)_mX_{2-m}$ , где М



– металл группы 2, X -галоген, R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> – отличающиеся алкильные группы с C<sub>2</sub> - C<sub>16</sub> атомов углерода, и  $0 < n < 2$ ,  $0 < m < 2$  и  $n+m+(2-n-m) = 2$ , при условии, что оба n и m  $\neq 0$ ,  $0 < n' < 2$  и  $0 < m' < 2$ ; и

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

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

Внутренний донор (ID) или его предшественник предпочтительно добавляют в раствор стадии a) или в соединение переходного металла перед добавлением в раствор стадии a).

Согласно процедуре, указанный выше, катализатор Циглера-Натта (ZN-C) может быть получен при использовании способа осаждения или способа отверждения эмульсии в зависимости от физических условий, в частности температуры, используемой на стадиях b) и c). также в описании настоящей патентной заявки эмульсию называют двухфазной системой жидкость/жидкость.

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

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

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

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

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения на стадии

используют а) раствор а2) или а3), то есть раствор (Ах') или раствор из смеси (Ах) и (Вх), в частности раствор а2).

Предпочтительно металлом группы 2 (МС) является магний.

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

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

Иллюстрирующие одноатомные спирты (В) представляют таковые с формулой ROH, где R представляет прямолинейный или разветвленный С<sub>2</sub>-С<sub>16</sub> алкильный остаток, предпочтительно С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub>, более предпочтительно С<sub>6</sub>-С<sub>8</sub> алкильный остаток. Наиболее предпочтительным одноатомным спиртом является 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно используют смесь алкокси соединения Mg (Ах) и (Вх) или смесь спиртов (А) и (В), соответственно, и используют в молярном соотношении Вх:Ах или В:А от 10:1 до 1:10, более предпочтительно от 6:1 до 1:6, наиболее предпочтительно от 4:1 до 1:4.

Алкокси соединения магния может представлять продукт реакции указанного выше спирта(ов), и соединения магния выбирают из соединений диалкилов магния, алкоксидов алкильных соединений магния, диалкоксидов магния и галогенидов алкоксисоединений магния и галогенидов алкилмагния. Алкильные группы могут представлять идентичные или отличающиеся группы С<sub>1</sub>-С<sub>20</sub> алкила, предпочтительно С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub> алкила. Типичные используемые алкоксиды алкильных соединений магния представляют бутоксид этил-магния, пентоксид бутил-магния, бутоксид октил-магния и октоксид октил-магния. Предпочтительно используют диалкил магния. Наиболее предпочтительно диалкил магния представляет бутил-октил магния или бутил-этил магния.

Также возможно, чтобы соединения магния прореагировало дополнительно к

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

Следовательно, алкоксисоединения магния стадии а) выбраны из группы, состоящей из диалкилоксидных соединений магния, диарилоксильных соединений магния, галогенидов алкилоксильных соединений магния, галогенидов арилоксильных соединений магния, алкоксидов алкильных соединений магния, алкоксидов арильных соединений магния и арилоксидов алкильных соединений магния.

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

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

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

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

В способе получения при использовании эмульсии двухфазная система жидкость-жидкость может быть получена простым перемешиванием и необязательно добавлением (дополнительного) растворителя(ей) и добавок, таких как агент, минимизирующий турбулентность (ТМА), и/или эмульгирующие агенты, и/или стабилизаторы эмульсии, такие как поверхностно-активные вещества, например, которые используют известным

способом для облегчения образования и/или стабилизации эмульсии. Предпочтительно поверхностно-активные вещества представляют класс на основе акриловых или метакриловых полимеров. По существу предпочтительными являются неразветвленные C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> (мет)акрилаты, такие как поли(гексадецил)-метакрилат и поли(октадецил)-метакрилат и их смеси. В случае, когда использую агент, минимизирующий турбулентность (ТМА), то его предпочтительно выбирают из  $\alpha$ -олефиновых полимеров из  $\alpha$ -олефиновых мономеров с от 6 до 20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен или полидодецен, или их смесей. Наиболее предпочтительным является полидецен.

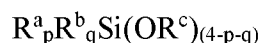
Твердый продукт в форме частиц, полученный осаждением или способом отверждения эмульсии, может быть промыт по меньшей мере однократно, предпочтительно по меньшей мере дважды, наиболее предпочтительно по меньшей мере трижды ароматическими и/или алифатическими углеводородами, предпочтительно толуолом, гептаном или пентаном и/или TiCl<sub>4</sub>. Растворы для промывки также могут содержать доноры и/или соединения группы 13, такие как соединения триалкилалюминия, галогенсодержащие соединения алкилалюминия. Соединения алюминия также могут быть добавлены во время синтеза катализатора. Далее катализатор может быть высушен при использовании, например, выпаривания или продувки азотом или может быть суспендирован в масляной жидкости без проведения какой-либо стадии сушки.

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

Подробное описание катализаторов приведено в WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 и EP2610272, которые введены здесь ссылкой в полном объеме.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) используют в сочетании с сокатализатором на основе алкильных соединений алюминия и необязательно внешними донорами.

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



где  $R^a$ ,  $R^b$  и  $R^c$  обозначает углеводородный радикал, в частности алкильную или циклоалкильную группу, и где  $p$  и  $q$  являются числами в пределах от 0 до 3, а сумма  $p + q$  составляет равную или менее 3.  $R^a$ ,  $R^b$  и  $R^c$  могут быть выбраны независимо друг от друга и могут представлять идентичные или отличающиеся. Конкретные примеры таких силанов представляют (третбутил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (циклогексил)(метил)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (фенил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (циклопентил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, или с общей формулой



где  $R^3$  и  $R^4$  могут представлять идентичные или отличающиеся углеводородные группы с от 1 до 12 атомами углерода.

$R^3$  и  $R^4$  могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейных алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомов, разветвленных алифатических или ароматических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами и циклических алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами. По существу предпочтительно, чтобы  $R^3$  и  $R^4$  были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, *n*-пропила, *n*-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно оба  $R^1$  и  $R^2$  представляют идентичные, еще более предпочтительно оба  $R^3$  и  $R^4$  представляют этиловую группу.

В частности, предпочтительными внешними донорами (ED) являются пентилдиметоксисилановый донор (D-донор) или циклогексилметилдиметоксисилановый донор (C-донором), наиболее предпочтительным является последний.

Дополнительно к катализатору Циглера-Натта (ZN-C2) и необязательному внешнему донору (ED) может быть использован сокатализатор. Предпочтительно сокатализатор представляет соединение группы 13 периодической таблицы (IUPAC) (ИЮПАК), например, алюминийорганическое соединение, такое как соединение алюминия, такое как алкильное соединение алюминия, галогенидное соединение алюминия или алкилгалогенидное соединение алюминия. Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (TEAL), диалкилалюминий-хлорид или алкилалюминий-хлорид или их смеси. В одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет

триэтилалюминий (TEAL).

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

Соответственно,

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

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

Как указано выше, катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) предпочтительно представляет модифицированный при использовании, так называемой BNT-технологии во время указанной выше стадии предварительной полимеризации для обеспечения введения полимерного нуклеирующего агента.

Такой полимерный нуклеирующий агент представляет таковой, указанный выше виниловый полимер, такой как виниловый полимер, полученный из мономеров с формулой:



где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> вместе с атомами углерода, прикрепленными к ним, образуют необязательно замещенное насыщенное или ненасыщенное, или ароматическое кольцо, или слитую кольцевую систему, где кольцо или слитая кольцевая группа содержит от 4 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 12 членное насыщенное или ненасыщенное, или ароматическое кольцо, или слитую кольцевую систему, или независимо представляет линейный или разветвленный C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> алкан, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> циклоалкан или C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ароматическое кольцо. Предпочтительно R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, вместе с атомом C, прикрепленным к ним, образуют пяти- или шести членное насыщенное или ненасыщенное, или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода. Предпочтительно виниловое соединение для получения полимерного нуклеирующего агента, используемое по настоящему изобретению, представляют в частности винил циклоалканы, по существу винил циклогексан (VCH), винил циклопентан и винил-2-метил циклогексан, 3-метил-1-бутен, 3-этил-1-гексен, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен или их смеси. По существу предпочтительным мономером является VCH.

Массовое соотношение винилового соединения к катализатору полимеризации на стадии модификации катализатора полимеризации предпочтительно составляет 0,3 или более вплоть до 40, такое как от 0,4 до 20 или более предпочтительно от 0,5 до 15, такое как от 0,5 до от 2,0.

Полимеризация винилового соединения, например, VCH, может быть проведена в любой инертной жидкости, которая не растворяет образовавшийся полимер (например, polyVCH). Важно гарантировать, чтобы вязкость смеси конечный катализатор/полимеризованное винилового соединение/инертная жидкость была достаточно высокой для предотвращения осаждения частиц катализатора во время хранения и транспортировки.

#### Эластомерный сополимер пропилена (E)

Армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению дополнительно содержит эластомерный сополимер пропилена (E).

Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E) представляет полиолефин очень низкой плотности, более предпочтительно полиолефин очень низкой плотности, полимеризованный при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле, предпочтительно металлоценовый катализ.

В предпочтительном варианте осуществления эластомерный сополимер пропилена (E) имеет плотность менее  $0,900 \text{ г/см}^3$ . Более предпочтительно плотность эластомерного сополимера пропилена (E) равна или менее  $0,890 \text{ г/см}^3$ , еще более предпочтительно составляет в пределах от  $0,845$  до  $0,890 \text{ г/см}^3$ , такая как в пределах от  $0,870$  до  $0,885 \text{ г/см}^3$ .

Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E) имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (190 °C, 2,16 кг) по меньшей мере 25 г/10 минут, более предпочтительно от 25 до 50 г/10 минут, еще более предпочтительно от 28 до 40 г/10 минут, такую как в пределах от 29 до 35 г/10 минут.

Эластомерный сополимер пропилена (E) содержит единицы, полученные из этилена и C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> α-олефина.

Эластомерный сополимер пропилена (E) содержит, предпочтительно состоят из единиц, получаемых из (i) этилена и (ii) по меньшей мере иного C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> α-олефина, более предпочтительно единиц, получаемых из (i) этилена и (ii) по меньшей мере иного α-олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена. По существу предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E) содержит по меньшей мере единицы, получаемые из (i) этилена и (ii) 1-бутен или 1-октена.

В одном по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E) состоит из единиц, получаемых из (i) этилена и (ii) 1-бутена или 1-октена. По существу предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E) представляет сополимер этилена и 1-октена.

Содержание сомономера, такое как содержание C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> α-олефина, эластомерного сополимера пропилена (E) составляет в пределах от 4 до 25 мол.%, более предпочтительно в пределах от 5 до 20 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 6 до 12 мол.%, такое как в пределах от 5 до 10 мол.%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E) получают при использовании по меньшей мере одного металлоценового катализатора. Эластомерный сополимер пропилена (E) также может быть получен при использовании более чем одного металлоценового катализатора или может представлять смесь множества эластомеров, полученных при использовании различных металлоценовых катализаторов. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E) представляет по существу линейный этиленовый полимер (SLEP). SLEPs и другие полученные при использовании металлоценового катализа эластомерные сополимеры пропилена (E) известны из предшествующего уровня техники, например, US 5,272,236. Эти полимеры также коммерчески доступны, например, как пластомеры Queo™ от Borealis, пластомерные смолы ENGAGE™ от Dow Chemical Co., полимеры EXACT™ от Exxon или полимеры TAFMER™ от Mitsui, полимеры Lucene от LG, полимеры Fortify от Sabic или полимеры Solumer от SK Chemicals.

#### Усилитель адгезии (AP)

Согласно настоящему изобретению, армированная волокном композиция полипропилена (C) дополнительно содержит усилитель адгезии (AP). Усилитель адгезии (AP) указан, как полярный модифицированный гомо- или сополимер полипропилен (PM-PP).

Полярный модифицированный полипропилен (PM-PP) гомо- или сополимер содержит соединение с низкой молекулярной массой с реактивными полярными группами. Модифицированные гомополимеры пропилена и сополимеры, такие как сополимеры пропилена и этилена или с другими α-олефинами, например, C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> α-олефинами, являются наиболее предпочтительными, поскольку они имеют высокую совместимость с пропиленовым полимером (PP) армированной волокном композиции полипропилена (C) по настоящему изобретению.



С точки зрения структуры, полярный модифицированный гомо- или сополимер полипропилена (PM-PP) предпочтительно выбирают из графт- или блок-сополимеров.

В этом контексте предпочтение отдается полярным модифицированным гомо- или сополимерам полипропилена (PM-PP), содержащим группы, полученные из полярных соединений, в частности, выбранных из группы, состоящей из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов, а также ионных соединений.

Конкретные примеры указанных полярных соединений представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические сложные эфиры, и производные дикислот. В частности, может быть использован малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> линейных и разветвленных диалкилмалеинатов, C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> линейных и разветвленных диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> линейных и разветвленных сложных эфиров итаконовой кислоты и диалкила, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

По существу предпочтение отдается применению гомо- или сополимеру полипропилена, привитому малеиновым ангидридом или акриловой кислоты в качестве полярного модифицированного гомо- или сополимера полипропилена (PM-PP), то есть, усилителю адгезии (AP).

Модифицированный полимер, то есть, усилитель адгезии, может быть получен проведением простой реакционной экструзии полимера, например, с малеиновым ангидридом в присутствии источников свободных радикалов (таких как органические перекиси), как описано, например, в US 4,506,056, US 4,753,997 или EP 1 805 238.

Предпочтительные количества групп, полученных из полярных соединений, в полярном модифицированном полипропилене (PM-PP) гомо- или сополимере, то есть, усилителе адгезии (AP), составляет от 0,5 до 10 масс.%. Например, в пределах от 0,5 масс.% до 8 масс.%, предпочтительно в пределах от 0,5 масс.% до 6 масс.%, более предпочтительно в пределах от 0,5 масс.% до 4 масс.% и наиболее предпочтительно в пределах от 0,5 масс.% до 3,5 масс.%.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR<sub>2</sub> (190 °C) для полярного модифицированного гомо- или сополимера полипропилена (PM-PP), то есть, для усилителя адгезии (AP), составляют от 2 до 500 г/10 минут. По существу предпочтительно полярный модифицированный гомо- или сополимер полипропилена (PM-PP) имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (190 °C) по меньшей мере 50 г/10 минут.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, усилитель адгезии (AP) представляет модифицированный малеиновым ангидридом гомо-

или сополимер полипропилена и/или модифицированный акриловой кислотой гомо- или сополимер полипропилена. Предпочтительно усилитель адгезии (AP) представляет модифицированный малеиновым ангидридом гомополимер полипропилена и/или модифицированный акриловой кислотой гомополимер полипропилена и предпочтительно модифицированный малеиновым ангидридом гомополимер полипропилена. Например, подходящие полярные модифицированные гомо- или сополимеры полипропилена (PM-PP) включают, например, гомополимер полипропилена, привитой малеиновым ангидридом (PP-g-МАН), гомополимер полипропилена, привитой акриловой кислотой (PP-g-АА).

#### Длинные волокна (LF)

Существенными компонентами армированной волокном композиция полипропилена (С) по настоящему изобретению являются длинные волокна (LF).

Предпочтительно длинные волокна (LF) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна. Предпочтительным является стекловолокно. В частности, длинные волокна (LF) получают из стеклоровинга.

Длинные волокна (LF), используемые в армированной волокном композиции полипропилена (С), предпочтительно имеют средний диаметр по меньшей мере 8 мкм, более предпочтительно от 12 до 25 мкм, более предпочтительно от 14 до 20 мкм, например, 15 до 18 мкм.

Как указано выше, гранулы по настоящему изобретению предпочтительно получают из стренги из армированного волокном полипропилена, полученного контактированием длинных волокон (LF) с расплавом первого полипропилена (PP1) и усилителем адгезии (AP) и последующим контактированием полученного, таким образом, пропитанного волокна с расплавом второго полипропилена (PP2) и эластомерным сополимером пропилен (Е). Далее полученную, таким образом, стренгу нарезают на гранулы.

Соответственно, длина резанных длинных волокон (LF) в гранулах зависит от размера гранул. Предпочтительно длина резанных длинных волокон (LF) составляет в пределах от 8,0 до 25,0 мм, более предпочтительно в пределах от 9,0 до 18,0 мм, такую как в пределах от 10,0 до 15,0 мм.

#### Добавки (AD)

Дополнительно к пропиленовому полимеру (PP), эластомерному сополимеру

пропилена (E), усилителю адгезии (AP) и длинным волокнам (LF) армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению может содержать добавки (AD). Типичные добавки представляют поглотители кислот, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы, добавки, понижающие трение, агенты, придающие устойчивость к царапинам, диспергирующие агенты, технологические добавки, лубриканты, пигменты и аналогичное им.

Такие добавки коммерчески доступны и описаны, например, в «Plastic Добавки Notebook», 6th edition 2009 of Hans Zweifel (страницы 1141 - 1190).

Дополнительно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин «добавки (AD)» по настоящему изобретению также включает в объем понятия материалы-носители, в частности, полимерные материалы-носители.

#### Полимерный материал-носитель

Предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению не содержит (a) дополнительный полимер(ы), отличающийся от пропиленового полимера (PP), эластомерного сополимера пропилена (E) и усилителя адгезии (AP), в количестве, превышающем 15 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 9 масс.% от общей массы армированной волокном композиции полипропилена (C). Любой материал-носитель для добавки (AD) рассчитывается не по количеству полимерных соединений, а по количеству соответствующей добавки, как указано в описании настоящей патентной заявки.

Полимерный материал-носитель добавки (AD) представляет полимерный носитель для обеспечения равномерного распределения в армированной волокном композиции полипропилена (C) по настоящему изобретению. Полимерный материал-носитель не ограничивается конкретным полимером. Полимерный материал-носитель может представлять гомополимер этилена, сополимер этилена, полученный из этилена и сомономера  $\alpha$ -олефина, такого как сомономер C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>  $\alpha$ -олефина, гомополимер пропилена и/или пропилен сополимер, полученный из пропилена и сомономера  $\alpha$ -олефина, такой как этилен и/или сомономер C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub>  $\alpha$ -олефина. Предпочтительно полимерный материал-носитель не содержит мономерные единицы, получаемые из стирола или его производных.

#### Изделие

Настоящее изобретение также относится к полученному литьем под давлением

изделию, такому как полученное литьем под давлением изделие для автомобильной промышленности, содержащему указанную выше армированную волокном композицию полипропилена (С). Настоящее изобретение, в частности, относится к полученному литьем под давлением изделию, такому как полученное литьем под давлением изделие для автомобильной промышленности, содержащее по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 масс.%, такое как по меньшей мере 95 масс.% или по меньшей мере 99 масс.% указанной выше армированной волокном композиции полипропилена (С). В одном по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения настоящее изобретение относится к полученному литьем под давлением изделию, такому как полученное литьем под давлением изделие для автомобильной промышленности, состоящему из указанной выше армированной волокном композиции полипропилена (С).

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на приведенные ниже иллюстрирующие примеры.

Дополнительно настоящее изобретение относится к следующему варианту осуществления настоящего изобретения:

Вариант осуществления настоящего изобретения 1:

Гранулы, содержащие армированную волокном композицию (С), содержащую:

- i) по меньшей мере бимодальный пропиленовый полимер (PP),
- ii) эластомерный сополимер пропилена (E),
- iii) усилитель адгезии (AP), и
- iv) длинные волокна (LF),

где указанная армированная волокном композиция (С) отвечает неравенству (I)

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 4.2 \quad (I),$$

где  $w(PP)$  - массовая доля [в масс.%] пропиленового полимера (PP) от общей массы композиции полипропилена (С), и  $w(E)$  - массовая доля [в масс.%] эластомерного сополимера пропилена (E) от общей массы армированной волокном композиции (С)

Вариант осуществления настоящего изобретения 2:

Гранулы по варианту 1 осуществления настоящего изобретения, где эластомерный сополимер пропилена (E) представляет сополимер этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-олефина.

Вариант осуществления настоящего изобретения 3:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где армированная волокном композиция (С) содержит:

- i) от 30,0 до 80,0 масс.% пропиленового полимера (PP),
- ii) от 2,0 до 12,0 масс.% эластомерного сополимера пропилена (E),

- iii) от 0,1 до 5,0 масс.% усилителя адгезии (AP) и
  - iv) от 10,0 до 60,0 масс.% длинных волокон (LF)
- от общей массы армированной волокном композиции (C).

Вариант осуществления настоящего изобретения 4:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где усилитель адгезии (AP) представляет полярный модифицированный полипропилен (PM-PP), представляющий гомо- или сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом, со скоростью течения расплава MFR (190 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 50,0 г/10 минут.

Вариант осуществления настоящего изобретения 5:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где эластомерный сополимер пропилена (E) имеет скорость течения расплава MFR (190 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 25,0г/10 минут.

Вариант осуществления настоящего изобретения 6:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где эластомерный сополимер пропилена (E) имеет содержание сомомера от 2,0 до 25,0 мол.%.

Вариант осуществления настоящего изобретения 7:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где эластомерный сополимер пропилена (E) имеет плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup>.

Вариант осуществления настоящего изобретения 8:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где эластомерный сополимер пропилена (E) представляет сополимер этилена и 1-октена.

Вариант осуществления настоящего изобретения 9:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена.

Вариант осуществления настоящего изобретения 10:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где длинные волокна (LF) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна, предпочтительно длинные волокна (LF) представляют длинные стекловолокна (LGF).

Вариант осуществления настоящего изобретения 11:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где длинные волокна имеют диаметр по меньшей мере 10 мкм.

Вариант осуществления настоящего изобретения 12:

Гранулы по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где пропиленовый полимер (PP) содержит

i) первый пропиленовый полимер (PP1) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 100 г/10 минут, и

ii) второй пропиленовый полимер (PP2) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 150 г/10 минут,

при условии, что первый полипропилен (PP1) имеет более высокую скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по сравнению со вторым пропиленовым полимером (PP2).

Вариант осуществления настоящего изобретения 13:

Гранулы согласно варианта 12 осуществления настоящего изобретения, где второй пропиленовый полимер (PP2) представляет по меньшей мере бимодальный.

Вариант осуществления настоящего изобретения 14:

Гранулы согласно варианта 12 или 13 осуществления настоящего изобретения, включающие:

a) внутренний слой, содержащий длинные волокна (LF) и первый пропиленовый полимер (PP1), и

b) внешний слой, нанесенный на ядро, включающее второй пропиленовый полимер (PP2) и эластомерный сополимер пропилена (E),

где внутренний слой и/или внешний слой дополнительно содержит усилитель адгезии (AP).

Вариант осуществления настоящего изобретения 15:

Гранулы по любому из вариантов осуществления настоящего изобретения 12 - 14, где указанный гранулы получают:

a) контактированием длинных волокон (LF) с расплавом первого полипропилена (PP1) и усилителем адгезии (AP) с получением, таким образом, пропитанного волокна,

b) контактированием пропитанного волокна, полученного на стадии a), с расплавом второго полипропилена (PP2) и эластомерным сополимером пропилена (E) с получением, таким образом, стренги из армированного волокном полипропилена, и

c) нарезкой стренги из армированного волокном полипропилена, полученной

на стадии b), на гранулы.

#### ПРИМЕРЫ.

##### 1. Методы измерения

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

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

Скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) второго пропиленового полимера (PP2) рассчитывают согласно уравнению (I)

$$\log MFR(PP2) = w(PP2a) \cdot \log MFR(PP2a) + w(PP2b) \cdot \log MFR(PP2b) \quad (I),$$

где

w(PP2a) - массовая доля пропиленового полимера (PP2a)

w(PP2b) - массовая доля пропиленового полимера (PP2b)

MFR(PP2a) - скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг) в г/10 минут пропиленового полимера (PP2a)

MFR(PP2b) - скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг) в г/10 минут пропиленового полимера (PP2b), и

MFR(PP2) - скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг) в г/10 минут второго пропиленового полимера (PP2)

Количественный анализ микроструктуры при использовании ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для оценки содержания сомономера в полимерах и распределения последовательности сомономера в полимерах. Количественный анализ <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, соответственно. Весь спектр записывают при использовании <sup>13</sup>C оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°C при использовании во всей пневматике газообразного азота. Около 200 мг материала растворили в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>) с хром-(III)-ацетилацетонатом (Cr(acac)<sub>3</sub>) с получением в результате 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревают в печи с круглым вращающимся подом в течении по меньшей мере 1 часа. При установке в магнит ампулу

подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана в первую очередь в виду необходимости высокого разрешения количественного анализа для точного количественного определения содержания этилена. Создают стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE при оптимизированном угле наклона с 1 секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ16 схемой развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 11289). Всего для спектра потребовалось 6144 (6k) импульсов.

Провели количественный анализ на основе  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектра с определенным средним значением и определили соответствующие количественные значения при использовании интеграла с использованием специальных компьютерных программ. Для сополимеров этилен-пропилена все химические сдвиги косвенно указывают на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 чнм при использовании химического сдвига в растворителе. Этот подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Наблюдались характерные сигналы, соответствующие введению этилена Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

Для гомополимеров пропилена все химические сдвиги по сути указывают на метил-изотактическую пентаду (mmmm) в концентрации 21,85 чнм.

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

Регулярность распределения молекулярной структуры количественно определяют через интеграцию метильной области в пределах 23,6-19,7 частей на миллион с поправкой для любых участков, не связанных с интересующей стереопоследовательностью (Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., *Macromolecules* 30 (1997) 6251).

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



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

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

На присутствие 2,1 эритро региодефектов указывает наличие двух метильных участков в 17,7 и 17,2 частей на миллион и подтверждается другими характерными участками.

Не наблюдались характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Количественный анализ 2,1 эритрорегиодефектов провели при использовании среднего интеграла двух характерных метиловых участков в 17,7 и 17,2 частей на миллион:

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

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

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

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

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

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

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

Наблюдали характерные сигналы для сополимеров, соответствующие введению этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Также наблюдали региодефекты (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), требуется коррекция влияния таких дефектов на содержание сомомера.

Фракцию сомомера количественно оценили при использовании способа Wang et. Al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  спектра, полученного при заданных условиях. Этот способ был выбран за его точность, надежность и возможность при необходимости объяснить присутствие региодефектов. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам

содержания сомономеров.

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

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

При использовании этого ряда областей соответствующее интегральное уравнение становится:

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

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

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

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * fE$$

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

$$E [\text{масс.}\%] = 100 * (fE * 28,05) / ((fE * 28,05) + ((1-fE) * 42,08))$$

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

Среднечисловую молекулярную массу ( $M_n$ ), среднемассовую молекулярную массу ( $M_w$ ) и распределение молекулярной массы (MWD)

Средние молекулярные массы ( $M_w$ ,  $M_n$ ), распределение молекулярной массы (MWD), то есть,  $M_w/M_n$  (где  $M_n$  представляет среднечисловую молекулярную массу, а  $M_w$  представляет среднемассовую молекулярную массу) определяют при использовании гельпроникающей хроматографии (GPC) согласно ISO 16014-4 2003 и ASTM D 6474-99. Используют устройство PolymerChar GPC, снабженное инфракрасным (IR) детектором, использовали с 3 x Olexis и 1 x Olexis предохранительными колонками от Polymer Laboratories и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизированным 250 мг/л 2,6-дитретбутил-

4-метилфенола) в качестве растворителя при температуре 160°C и постоянном массовом расходе, равном 1 мл/мин. Для анализа ввели 200  $\mu$ л раствора образца. Набор колонок калибровали при использовании универсальной калибровки (согласно ISO 16014-2:2003) по меньшей мере с 15 полистирольными (ПС) стандартами с узким ММР в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. Для PS, PE и PP использовали постоянные Марка Хоуинка (Mark Houwink), как приведено в ASTM D 6474-99. Все образцы получили растворением 0,5-9,0 мг полимера в 8 мл (при 160°C) стабилизированного ТХБ (совпадающего с подвижной фазой) и выдерживанием в течение для PP 2,5 часов или для PE 3 часов максимально. Образцы подвергали непрерывному легкому встряхиванию при температуре 160°C до момента помещения в пробозаборник устройства ГПХ.

DSC анализ, температура плавления ( $T_m$ ) и теплота плавления ( $H_f$ ), температура кристаллизации ( $T_c$ ) и теплота кристаллизации ( $H_c$ ): измерения провели при использовании TA Instrument Q200 для дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на образцах размером от 5 до 7 мг. DSC провели согласно ISO 11357/ часть 3 /method C2 в цикле нагревание /охлаждение/ нагревание при показателе сканирования 10 °C/минуту при температуре в пределах от -30 до +225°C. Температуру кристаллизации ( $T_c$ ) и энтальпию кристаллизации ( $H_c$ ) определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления ( $T_m$ ) определяли на второй стадии нагревания. Кристалличность рассчитали по энтальпии плавления, принимая показатель  $H_m$  209 Дж/г для полностью кристаллического полипропилена (смотрите, Brandrup, J., Immergut, E. H., Eds. *Полимер Handbook*, 3rd ed. Wiley, New York, 1989; Chapter 3).

Температуру стеклования  $T_g$  определили при использовании динамомеханического термического анализа согласно ISO 6721-7. Измерения провели в режиме крутильных колебаний при использовании образцов, полученных литьем под давлением (40x10x1 мм<sup>3</sup>) от -100 °C до +150 °C при скорости нагревания 2 °C/минуту и частоте 1 Гц.

Содержание сомономера в эластомере (E) определяют при использовании известного метода инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR), калиброванной по результатам <sup>13</sup>C-ЯМР при использовании спектрометра Nicolet Magna 550 IR вместе с программным обеспечением Nicolet Omnic FTIR. Пленки толщиной около 250 мкм получают из образцов, полученных литьем под давлением. Аналогичные пленки получают из калибровочных образцов с известным содержанием сомономера. Содержание сомономера определяют по спектральному окну с волновым числом в пределах от 1430 до 1100 см<sup>-1</sup>. Поглощение измеряют, как самый высокий пик, выбирая так называемую короткую или длинную базу или обе. Короткая база составляет в пределах 1410 – 1320 см<sup>-1</sup>, проходя через минимум точек, а длинная база составляет в пределах 1410 - 1220 см<sup>-1</sup>.

Калибровку необходимо проводить специально для каждой базы. Также содержание сомомера неизвестного образца должно составлять в пределах содержания сомомера калибровочных образцов.

Содержание золы измеряют измерено согласно ISO 3451-1 (1997).

Плотность измеряют согласно ISO 1183-187. Образец получают литьем под давлением согласно ISO 1872-2:2007.

Средний диаметр волокна определяют согласно ISO 1888:2006(E), Method B, при увеличении разрешения микроскопа 1000.

Ударную прочность с надрезом по Шарпи и ударную прочность без надреза по Шарпи определяют согласно ISO 179/1eA и ISO 179-1/1eU при температуре 23°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением размером (80 x 10 x 4 мм<sup>3</sup>), полученного согласно ISO 19069-2 с модификациями, указанными ниже.

Механические свойства при растяжении определяют при использовании литых под давлением образцов в форме костей для собак согласно ISO 19069-2 с модификациями, указанными ниже.

Модуль упругости при растяжении определяют согласно ISO 527-1A при 1 мм/минуту и 23°C. Для определения при пределе текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести использовали скорость 50 мм/минуту.

Испытания на удар падающим грузом: Энергию прокола, максимальное значение силы и изгиб при проколе определяют проведением испытания на удар падающим грузом согласно ISO 6603-2 при использовании литых под давлением пластин 60x60x3 мм, полученных согласно ISO 19069-2, с модификациями, указанными ниже, и тестовой скоростью 4,4 м/с. Указанную энергию прокола получают при использовании интеграла кривой энергии разрушения, как измерено при +23°C и 30°C.

Тестовые образцы для определения указанных выше ударной прочности с надрезом по Шарпи и без надреза по Шарпи, механические свойства при растяжении и испытание на удар падающим грузом получили согласно ISO 19069-2 со следующими модификациями:

Скорость фронта потока:	100 мм/с
Температура массы:	250 °C
Гидравлическое противодействие:	1 бар
Время приложения давления:	от 30 с
Время охлаждения:	25 с.

## 2. Примеры

Композиции по Примерам СЕ1, СЕ2 и ІЕ1 -ІЕ3 получили пропиткой стеклоровингов (LF) при использовании инструмента для пропитки согласно ЕР 0 397 505 В1 композицией, содержащей коммерческий гомополимер пропилена с высокой скоростью течения расплава HL504FB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С) 450 г/10 минут (PP1) и усилителем адгезии (AP) (SCONA TPPP 9012 GA от Scona). Пропитанные ровинги комбинировали и подвергли технологической обработке при использовании матрицы для нанесения покрытия из композиции, содержащей коммерческий гомополимер пропилена HJ120UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С) 75 г/10 минут (PP2a), коммерческий гомополимер пропилена HF955MO от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С) 20 г/10 минут (PP2b) и коммерческий сополимер этилена-октена Queo8230 от Borealis с плотностью 0,885 г/см<sup>3</sup> (Е) в массовом соотношении согласно Таблице 1. Стренги получают при скорости 40 м/минуту и сразу же после получения протягивают через водяную баню длиной около 8 м. Затем покрытые покрытием стренги сушат на протяжении 5 м. Затем высушенные стренги подвергли технологической обработке при использовании гранулятора, где нарезали на гранулы длиной 15 мм.

Композицию по Примеру СЕ3 получили нанесением покрытия на стеклоровинги (LF) из композиции, содержащей коммерческий гомополимер пропилена НК060UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °С) 125 г/10 минут (PP3), усилитель адгезии (AP) (SCONA TPPP 9012 GA от Scona) и коммерческий сополимер этилена-октена Queo8230 от Borealis с плотностью 0,880 г/см<sup>3</sup> (Е) в массовом соотношении согласно Таблице 1. Стренги подвергли указанной выше технологической обработке.

Композиции по Примерам СЕ4, СЕ5 и ІЕ4 - ІЕ7 получили аналогично композициям по СЕ1, СЕ2 и ІЕ1 - ІЕ3 с тем отличием, что указанные выше пропиленовые полимеры и стеклоровинги использовали в массовом соотношении согласно Таблице 2 и стренги получали при скорости 65 м/минуту.

Свойства композиции по настоящему изобретению и сравнительным примерам в Таблицах 3 и 4.

Таблица 1: Композиция армированных волокном композиций, содержащих 20,0 масс.% длинных волокон

		СЕ1	СЕ2	СЕ3	ІЕ1	ІЕ2	ІЕ3
PP1	[масс.%]	34,80	27,30		33,55	32,30	29,80
PP2a	[масс.%]	34,80	27,30		33,55	32,30	29,80

PP2b	[масс.%]	8,0	8,0		8,0	8,0	8,0
PP3	[масс.%]			65,25			
E	[масс.%]		15,0	10,0	2,50	5,00	10,0
LF	[масс.%]	20,0	20,0	22,0	20,0	20,0	20,0
AP	[масс.%]	1,04	1,04	1,50	1,04	1,04	1,04
Пигмент 1	[масс.%]	0,64	0,64		0,64	0,64	0,64
Пигмент 2	[масс.%]			0,50			
AD	[масс.%]	0,72	0,72	0,75	0,72	0,72	0,72

Таблица 2: Композиция армированных волокном композиций, содержащих 40,0 масс.% длинных волокон

		CE4	CE5	IE4	IE5	IE6	IE7
PP1	[масс.%]	25,51	18,01	24,26	23,01	21,76	20,51
PP2a	[масс.%]	25,51	18,01	24,26	23,01	21,76	20,51
PP2b	[масс.%]	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
E	[масс.%]		15,0	2,50	5,0	7,5	10,0
LF	[масс.%]	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
AP	[масс.%]	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Пигмент 1	[масс.%]	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
AD	[масс.%]	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54

Таблица 3: Свойства армированных волокном композиций, содержащих 20,0 масс.% длинных волокон

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3
Содержание золы	[масс.%]	19,4	19,5	21,7	19,7	19,6	19,5
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	5712	5021	5350	5678	5543	5367

Прочность при растяжении до разрыва	[МПа]	114,4	103,6	103,0	115,2	115,3	112,1
Относительное удлинение при предел прочности на разрыв	[%]	2,60	2,75	2,56	2,65	2,75	2,73
Разрушающее напряжение при растяжении	[МПа]	114,39	103,61	103,0	115,16	115,34	112,14
Относительное удлинение при разрыве	[%]	2,60	2,75	2,56	2,65	2,74	2,73
Ударная прочность с надрезом по Шарпи (23 °С)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	14,31	18,79	16,6	13,61	14,14	16,43
Ударная прочность без надреза по Шарпи (23 °С)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	43,88	59,75	52,3	51,74	57,09	55,05
Максимальное значение силы	[N]	1748,4	1769,6	н.о.	1735,7	1874,0	1794,4
Изгиб при максимальном значении силы	[мм]	5,24	6,31	н.о.	5,23	6,08	5,95
Энергия при максимальном значении силы	[Дж]	5,21	7,44	н.о.	5,39	6,92	6,99

Изгиб при проколе	[мм]	7,59	8,75	н.о.	7,01	8,91	8,73
Энергия прокола	[Дж]	8,32	10,8	9,96	7,75	10,6	10,65

н.о. - не определяют

Таблица 4: Свойства армированных волокном композиций, содержащих 40,0 масс.% длинных волокон

		CE4	CE5	IE4	IE5	IE6	IE7
Содержание золы	[масс.%]	39,9	40,3	39,7	39,8	39,8	39,9
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	10559	9367	10337	10143	10103	9984
Прочность при растяжении до разрыва	[МПа]	175,2	144,9	174,2	167,3	165,8	161,5
Относительное удлинение при пределе прочности на разрыв	[%]	2,20	2,28	2,25	2,24	2,28	2,29
Разрушающее напряжение при растяжении	[МПа]	175,2	144,9	174,2	167,3	165,8	161,5
Относительное удлинение при разрыве	[%]	2,20	2,28	2,25	2,24	2,28	2,29
Ударная прочность с надрезом по Шарпи (23 °С)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	26,55	29,28	29,76	32,04	30,21	33,53
Ударная прочность без надреза по Шарпи (23 °С)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	83,6	74,8	80,49	82,34	80,26	76,87



Максимальное значение силы	[N]	2498,0	2568,3	2704,2	2688,8	2659,2	2693,5
Изгиб при максимальном значении сил	[мм]	4,67	5,24	5,18	5,66	5,53	5,67
Энергия при максимальном значении силы	[Дж]	7,02	8,26	8,56	9,72	9,33	9,67
Изгиб при проколе	[мм]	7,58	9,88	8,49	8,60	9,19	9,50
Энергия прокола	[Дж]	12,7	17,9	15,55	15,93	17,33	17,82

PP1 - коммерческий гомополимер пропилена с высокой скоростью течения расплава HL504FB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) 450 г/10 минут и температурой стеклования Tg +0 °C.

PP2a - коммерческий гомополимер пропилена HJ120UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) 75 г/10 минут, плотностью 905 кг/м<sup>3</sup> и температурой стеклования Tg +2 °C.

PP2b - коммерческий гомополимер пропилена HF955MO от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) 20 г/10 минут, плотностью 908 кг/м<sup>3</sup> и температурой стеклования Tg +4 °C. Гомополимер пропилена HF955MO прошел α-зародышеобразование(нуклеирование) при использовании поливинилциклогексана (polyVCH).

PP3 - коммерческий гомополимер пропилена HK060UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) 125 г/10 минут.

E - коммерческий сополимер этилена-октена Queo8230 от Borealis с плотностью 0,885 г/см<sup>3</sup>, скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (190 °C) 30,0 г/10 минут и содержанием 1-октена 7,5 мол.%.

LF - коммерческий стеклоровинг Performax SE4849 от Owens Corning.

AP - усилитель адгезии SCONA TPPP 9012 GA от Scona представляющий полипропилен, функционализированный малеиновым ангидридом с содержанием малеинового ангидрида 1,4 масс.% и MFR (190 °C) выше 50 г/10 минут.

Пигмент 1 - мастербатч, содержащий 1 масс.% Remafin Schwarz P-AP (MP 99-BLACK 7-PP-от 30) от Clariant.

Пигмент 2 - черный пигмент PCD PP-3719 BMB PPINJ PB25/1250 (MB 990 – black 7-PP-40).

AD - композиция, содержащая 1 часть по массе трис-(2,4-ди-*t*-бутилфенил) фосфита (Kinox-68- G от HPL Добавки) и 2 части по массе пентаэритритил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет. бутил-4-гидроксифенил)-пропионата (Irganox 1010FF от BASF).

Как можно видеть из Таблиц 3 и 4, композиция по Сравнительному примеру CE2, содержащая 15,0 масс.% эластомерного соединения, характеризуется высокой энергией прокола и, следовательно, превосходными ударопрочными свойствами, но модуль упругости при растяжении значительно снижен по сравнению с CE1, который содержит такое же количество волокон, но не содержит эластомерное соединение. Композиции по Примерам по настоящему изобретению IE1 - IE7, содержащие от 2,5 до 10,0 масс.% эластомерного соединения, также продемонстрировали высокие энергии прокола, но при этом модуль упругости при растяжении остался на высоком уровне. Следовательно, достигнут хороший баланс между жесткостью и ударной прочностью.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гранулы, содержащие армированную волокном композицию (С), содержащую:

- i) по меньшей мере бимодальный пропиленовый полимер (PP),
- ii) эластомерный сополимер пропилена (Е), представляющий сополимер этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-олефина,
- iii) усилитель адгезии (AP), и
- iv) длинные волокна (LF),

где указанная армированная волокном композиция (С) отвечает неравенству (I)

$$\frac{w(PP)}{w(E)} > 4.2 \quad (I),$$

где w(PP) - массовая доля [в масс. %] пропиленового полимера (PP) от общей массы композиции полипропилена (С), и w(E) - массовая доля [в масс. %] эластомерного сополимера пропилена (Е) от общей массы армированной волокном композиции (С)

2. Гранулы по п.1, где армированная волокном композиция (С) содержит:

- i) от 30,0 до 80,0 масс. % пропиленового полимера (PP),
- ii) от 2,0 до 12,0 масс. % эластомерного сополимера пропилена (Е),
- iii) от 0,1 до 5,0 масс. % усилителя адгезии (AP), и
- iv) от 10,0 до 60,0 масс. % длинных волокон (LF)

от общей массы армированной волокном композиции (С).

3. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где усилитель адгезии (AP) представляет полярный модифицированный полипропилен (PM-PP), представляющий гомо- или сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом, со скоростью течения расплава MFR (190 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 50,0 г/10 минут.

4. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где эластомерный сополимер пропилена (Е) имеет скорость течения расплава MFR (190 °С, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 25,0 г/10 минут.

5. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где эластомерный

сополимер пропилена (Е) имеет содержание сомономера от 2,0 до 25,0 мол. %.

6. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где эластомерный сополимер пропилена (Е) имеет плотность менее 0,900 г/см<sup>3</sup>.

7. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где эластомерный сополимер пропилена (Е) представляет сополимер этилена и 1-октена.

8. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена.

9. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где длинные волокна (LF) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна, предпочтительно длинные волокна (LF) представляют длинные стекловолокна (LGF).

10. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где длинные волокна имеют диаметр по меньшей мере 10 мкм.

11. Гранулы по любому из предшествующих пунктов, где пропиленовый полимер (PP) содержит:

i) первый пропиленовый полимер (PP1) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 100 г/10 минут, и

ii) второй пропиленовый полимер (PP2) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 150 г/10 минут,

при условии, что первый полипропилен (PP1) имеет более высокую скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по сравнению со вторым пропиленовым полимером (PP2).

12. Гранулы по п. 11, где второй пропиленовый полимер (PP2) представляет по меньшей мере бимодальный.

13. Гранулы по п. 11 или 12, включающие:

а) внутренний слой, содержащий длинные волокна (LF) и первый пропиленовый полимер (PP1), и

b) внешний слой, нанесенный на ядро, содержащий второй пропиленовый полимер (PP2) и эластомерный сополимер пропилена (E),

где внутренний слой и/или внешний слой дополнительно содержит усилитель адгезии (AP).

14. Гранулы по любому из пунктов 11 - 13, где указанный гранулы получают:

a) контактированием длинных волокон (LF) с расплавом первого полипропилена (PP1) и усилителем адгезии (AP) с получением, таким образом, пропитанного волокна,

b) контактированием пропитанного волокна, полученного на стадии a), с расплавом второго полипропилена (PP2) и эластомерным сополимером пропилена (E) с получением, таким образом, стренги из армированного волокном полипропилена, и

c) нарезкой стренги из армированного волокном полипропилена, полученной на стадии b), на гранулы.