

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039282**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.28

(21) Номер заявки
201991194

(22) Дата подачи заявки
2017.11.28

(51) Int. Cl. **C08L 23/14** (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ ВСПЕНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

(31) **16201645.5**

(32) **2016.12.01**

(33) **EP**

(43) **2019.10.31**

(86) **PCT/EP2017/080585**

(87) **WO 2018/099882 2018.06.07**

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

(72) Изобретатель:
**Кален Сюзанн (АТ), Милева
Даниэла (BG), Грестенбергер Георг,
Траннингер Микаэль, Жерабек
Микаэль, Николусси Дитер, Хартл
Анна (АТ)**

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(56) **WO-A1-2016005301
EP-A1-2902438
WO-A1-2015077902**

(57) Изобретение относится к композиции полипропилена (С), содержащей гетерофазный сополимер пропилена и неорганический наполнитель, применению указанной композиции полипропилена (С) для получения вспененного изделия и вспененному изделию, полученному из указанной полипропиленовой композиции (С).

B1

039282

**039282
B1**

Изобретение относится к композиции полипропилена (С), содержащей гетерофазный сополимер пропилена и неорганический наполнитель, применению указанной композиции полипропилена (С) для получения вспененного изделия и вспененному изделию, полученному из указанной композиций полипропилена (С).

Возрастающий интерес в области автомобильной промышленности вызывают пластиковые материалы, характеризующиеся пониженной массой при сохранении профиля механических свойств, поскольку Европейский Союз утвердил жесткие ограничения по выбросам CO₂, которые предписывают производителю автомобилей сократить выбросы от нынешних 160 г/км в настоящее время до 120 г/км или ниже. Следовательно, продолжает существовать потребность в концепциях снижения массы для соответствия указанному законодательному акту.

Для получения частей и деталей с низкой плотностью может быть использована технология литья пеной под давлением. Она может быть использована для получения видимых и невидимых частей и деталей автомобиля. Вспененные части и детали имеют ряд преимуществ, состоящих в пониженной плотности, низкой усадке и короблении, но механические свойства и внешний вид частей и деталей плохие, вследствие чего подавляющее большинство вспененных частей и деталей не используют для видимых внутренних или внешних применений.

Соответственно, в данной области техники существует потребность в композиции полипропилена, которая после стадии литья под давлением во вспененном состоянии характеризуется гомогенным внешним видом поверхности и сбалансированными механическими свойствами.

Следовательно, объект настоящего изобретения относится к вспениваемой композиции полипропилена, применяемой для получения вспененного изделия с однородным/хорошим внешним видом поверхности и механическими свойствами.

Находка настоящего изобретения состоит в обеспечении композиции полипропилена (С), содержащей гетерофазный сополимер пропилена и неорганический наполнитель.

Соответственно, настоящее изобретение относится к композиции полипропилена (С), содержащей:

а) первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) с содержанием сомономера фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), равным или более 40,0 мол.%, указанный первый гетерофазный сополимер пропилена содержит:

i) первую матрицу, представляющую первый пропиленовый полимер (M1), и ii) первый эластомерный сополимер пропилена (E1), диспергированный в указанной первой матрице,

б) второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) с содержанием сомономера фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 39,0 мол.%, указанный второй гетерофазный сополимер пропилена содержит:

iii) вторую матрицу, представляющую второй пропиленовый полимер (M2); и

iv) второй эластомерный сополимер пропилена (E1), диспергированный в указанной второй матрице,

с) неорганический наполнитель (F);

д) необязательно полиэтилен высокой плотности (HDPE); и

е) необязательно пластиomer (PL), представляющий сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина.

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что вспененная часть или деталь, полученная из композиции полипропилена (С), содержащей два отличающихся гетерофазных сополимера пропилена, характеризуется превосходными механическими свойствами и внешним видом поверхности. Дисперсная фаза гетерофазной системы может иметь бимодальное распределение молекулярной массы для обеспечения хорошего баланса механических свойств и внешнего вида поверхности. Дополнительно, полиэтилен высокой плотности (HDPE) и другие добавки могут быть использованы для улучшения стойкости к царапинам, что, по существу, полезно для внутренних применений. Композиции подходят как для химического, так и для физического вспенивания.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), второго гетерофазного сополимера (HECO2) имеет характеристическую вязкость (IV) более 3,5 дл/г.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (С) содержит:

а) от 40,0 до 60,0 мас.% первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1);

б) от 21,0 до 31,0 мас.% второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2);

с) от 10,0 до 20,0 мас.% неорганического наполнителя (F);

д) необязательно от 2,0 до 10,0 мас.% полиэтилена высокой плотности (HDPE); и

е) необязательно от 5,0 до 15,0 мас.% пластиомера (PL), представляющего сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина,

от общей массы полипропиленовой композиции (С).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения матрица первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1), представляющая первый пропиленовый полимер (M1), имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 120 до 500 г/10

мин, и матрица второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2), представляющая второй пропиленовый полимер (M2), имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 40 до 170 г/10 мин.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 50 до 90 г/10 мин; и/или

ii) содержание сомономера в пределах от 20,0 до 50,0 мол.%; и/или

iii) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 10,0 до 35,0 мас.%.
Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 15 г/10 мин; и/или

ii) содержание сомономера в пределах от 5,0 до 30,0 мол.%; и/или

iii) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 20,0 до 40,0 мас.%.
По существу, предпочтительно первый пропиленовый полимер (M1) и/или второй пропиленовый полимер (M2) представляют гомополимеры пропилена.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и/или второй эластомерный сополимер пропилена (E2) представляют гомополимеры пропилена и этилена.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (C) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 10 до 40 г/10 мин.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения пластомер (PL) представляет сополимер этилена и 1-октена.

По существу, предпочтительно неорганический наполнитель (F) представляет тальк и/или волластонит.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (C) представляет вспениваемую полипропиленовую композицию.

Дополнительно, настоящее изобретение относится к применению полипропиленовой композиции (C), как указано выше, для получения вспененного изделия.

Дополнительно, изобретение относится к вспененному изделию, содержащему полипропиленовую композицию (C), как указано выше.

По существу, предпочтительно указанное вспененное изделие представляет изделие для автомобильной промышленности.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Полипропиленовая композиция (C).

Полипропиленовая композиция (C) по настоящему изобретению содержит первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1), содержащий первую матрицу, представляющую пропиленовый полимер (M1) и первый эластомерный сополимер пропилена (E1), и второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2), содержащий вторую матрицу, представляющую пропиленовый полимер (M2) и второй эластомерный сополимер пропилена (E2).

Соответственно, полипропиленовая композиция (C) по изобретению содержит гетерофазную систему, содержащую матрицу (M), образованную первым пропиленовым полимером (M1) и вторым пропиленовым полимером (M2), и первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и второй эластомерный сополимер пропилена (E2) диспергированы в указанной матрице (M). Следовательно, матрица (M) содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы (M), и указанные включения содержат первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и второй эластомерный сополимер пропилена (E2). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица (M) и включения образуют различные фазы, как указано ниже.

Дополнительно, полипропиленовая композиция по настоящему изобретению содержит неорганический наполнитель (F).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (C) содержит, более предпочтительно состоит из от 60 до 95 мас.% матрицы (M), более предпочтительно от 70 до 90 мас.%, еще более предпочтительно от 75 до 80 мас.% и от 5 до 40 мас.% дисперсной фазы, содержащей первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и второй эластомерный сополимер пропилена (E2), более предпочтительно от 10 до 30 мас.%, еще более предпочтительно от 20 до 25 мас.% и от 10 до 20 мас.% неорганического наполнителя (F), более предпочтительно от 12 до 18 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 16 мас.% от общей массы полипропиленовой композиции (C).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (C) содержит первый пропиленовый полимер (M1) и второй пропиленовый полимер (M2), образующие матрицу (M), в соотношении от 1:1 до 3:1, и первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и второй эластомерный сополимер пропилена (E2) в

соотношении от 1:1 до 3:1. Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (С) содержит от 40 до 63 мас.%, более предпочтительно от 46 до 60 мас.%, еще более предпочтительно от 50 до 53 мас.% первого пропиленового полимера (M1), от 20 до 32 мас.%, более предпочтительно от 23 до 30 мас.%, еще более предпочтительно от 25 до 27 мас.% второго пропиленового полимера (M2) и от 3 до 26 мас.%, более предпочтительно от 7 до 20 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 17 мас.% первого эластомерного сополимера пропилена (E1), и от 2 до 14 мас.%, более предпочтительно от 3 до 10 мас.%, еще более предпочтительно от 6 до 8 мас.% второго эластомерного сополимера пропилена (E2), и от 10 до 20 мас.% более предпочтительно от 12 до 18 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 16 мас.% неорганического наполнителя (F) от общей массы полипропиленовой композиции (С).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (С) дополнительно содержит полиэтилен высокой плотности (HDPE) и пластомер (PL), представляющий сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина. Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (С) содержит от 30 до 53 мас.%, более предпочтительно от 36 до 50 мас.%, еще более предпочтительно от 40 до 43 мас.% первого пропиленового полимера (M1), от 20 до 32 мас.%, более предпочтительно от 23 до 30 мас.%, еще более предпочтительно от 25 до 27 мас.% второго пропиленового полимера (M2) и от 3 до 20 мас.%, более предпочтительно от 7 до 19 мас.%, еще более предпочтительно от 10 до 17 мас.% первого эластомерного сополимера пропилена (E1), и от 2 до 14 мас.%, более предпочтительно от 3 до 10 мас.%, еще более предпочтительно от 6 до 8 мас.% второго эластомерного сополимера пропилена (E2), от 10 до 20 мас.% более предпочтительно от 12 до 18 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 16 мас.% неорганического наполнителя (F), от 2 до 10 мас.%, более предпочтительно от 3 до 8 мас.%, еще более предпочтительно от 4 до 6 мас.% полиэтилена высокой плотности (HDPE) и от 5 до 15 мас.%, более предпочтительно от 6 до 11 мас.%, еще более предпочтительно от 7 до 9 мас.% пластомера (PL) от общей массы полипропиленовой композиции (С).

Предпочтительно полипропиленовую композицию (С) получают в процессе последовательной полимеризации, где по меньшей мере два, такие как три, реактора соединены в серию. Например, указанный способ включает стадии:

- a) полимеризации пропилена и необязательно этилена в первом реакторе (R1) с получением первого пропиленового полимера (M1);
- b) перемещения первого пропиленового полимера (M1) во второй реактор (R2);
- c) полимеризации в указанном втором реакторе (R2) в присутствии указанного первого пропиленового полимера (M1) пропилена и необязательно этилена с получением второго пропиленового полимера (M2), указанный первый пропиленовый полимер (M1) и указанный второй пропиленовый полимер (M2) образуют матрицу (M);
- d) перемещения матрицы (M) в третий реактор (R3);
- e) полимеризации в указанном третьем реакторе (R3) в присутствии матрицы (M) пропилена и/или C₄-C₈ α-олефина с получением третьей фракции полимера, указанная фракция полимера представляет первый эластомерный сополимер (E1);
- f) перемещения матрицы (M) и первого эластомерного сополимера (E1) в четвертый реактор (R4);
- g) полимеризации в указанном четвертом реакторе (R4) в присутствии матрицы (M) и первого эластомерного сополимера пропилена (E1) пропилена и/или C₄-C₈ α-олефина с получением четвертой фракции полимера, указанная фракция полимера представляет второй эластомерный сополимер (E2), указанная матрица (M) и указанный первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и указанный второй эластомерный сополимер пропилена образуют гетерофазный сополимер пропилена;
- h) необязательно смешивание в расплаве указанного гетерофазного сополимера пропилена, полученного в четвертом реакторе (R4) с неорганическим наполнителем (F), необязательно полиэтиленом высокой плотности (HDPE) и необязательно пластомером (PL).

В качестве альтернативы, полипропиленовую композицию (С) получают смешиванием в расплаве первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1), содержащего матрицу, представляющую первый пропиленовый полимер (M1), и дисперсную фазу, представляющую первый эластомерный сополимер пропилена (E1), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2), содержащего матрицу, представляющую второй пропиленовый полимер (M2), и дисперсную фазу, представляющую второй эластомерный сополимер пропилена (E2), неорганического наполнителя (F), необязательно полиэтилена высокой плотности (HDPE) и необязательно пластомера (PL). Смешивание в расплаве указанного первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) и указанного второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) приводит к получению гетерофазной системы, где первый пропиленовый полимер (M1) и второй пропиленовый полимер (M2) образуют матрицу, и первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и второй эластомерный сополимер пропилена (E2) образуют дисперсную фазу.

По существу, предпочтительно полипропиленовую композицию (С) получают смешиванием в расплаве указанного первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) и указанного второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) с неорганическим наполнителем (F) и необязательно полиэтиленом высокой плотности (HDPE) и/или пластомером (PL).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (С) содержит от 40 до 60 мас.%, более предпочтительно от 41 до 59 мас.%, еще более предпочтительно от 42 до 57 мас.% первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1), от 21 до 31 мас.%, более предпочтительно от 23 до 30 мас.%, еще более предпочтительно от 25 до 27 мас.% второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2), от 10 до 20 мас.% более предпочтительно от 12 до 18 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 16 мас.% неорганического наполнителя (F), необязательно от 2 до 10 мас.%, более предпочтительно от 3 до 8 мас.%, еще более предпочтительно от 4 до 6 мас.% полиэтилена высокой плотности (HDPE) и необязательно от 5 до 15 мас.%, более предпочтительно от 6 до 11 мас.%, еще более предпочтительно от 7 до 9 мас.% пластимера (PL), от общей массы полипропиленовой композиции (С).

Полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению также может содержать добавки (AD). Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (С) содержит, предпочтительно состоит из от 40 до 60 мас.%, более предпочтительно от 41 до 59 мас.%, еще более предпочтительно от 42 до 57 мас.% первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1), от 21 до 31 мас.%, более предпочтительно от 23 до 30 мас.%, еще более предпочтительно от 25 до 27 мас.% второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2), от 10 до 20 мас.% более предпочтительно от 12 до 18 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 16 мас.% неорганического наполнителя (F), необязательно от 2 до 10 мас.%, более предпочтительно от 3 до 8 мас.%, еще более предпочтительно от 4 до 6 мас.% полиэтилена высокой плотности (HDPE) и необязательно от 5 до 15 мас.%, более предпочтительно от 6 до 11 мас.%, еще более предпочтительно от 7 до 9 мас.% пластимера (PL) и от 0,05 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 3 мас.% добавок (AD) от общей массы полипропиленовой композиции (С). Добавки (AD) более подробно описаны ниже.

Предпочтительно полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению не содержит (а) дополнительный полимер(ы), отличающийся от первого пропиленового полимера (M1), второго пропиленового полимера (M2), первого эластомерного сополимера пропилена (E1), второго эластомерного сополимера пропилена (E2), полиэтилена высокой плотности (HDPE) и пластимера (PL) в количестве, превышающем 5,0 мас.%, предпочтительно в количестве, превышающем 3,0 мас.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 2,5 мас.%, от общей массы полипропиленовой композиции (С).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (С) имеет умеренную скорость течения расплава. Следовательно, предпочтительно скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенная согласно ISO 1133, полипропиленовой композиции (С) составляет в пределах от 10 до 40 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 15 до 35 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 20 до 32 г/10 мин.

Дополнительно, предпочтительно полипропиленовая композиция (С) характеризуется довольно высоким модулем упругости при изгибе. Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (С) имеет модуль упругости при изгибе, измеренный при использовании полученных литьем под давлением образцов согласно ISO 178, в пределах от 1000 до 3000 МПа, более предпочтительно в пределах от 1200 до 2800 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 1500 до 2700 МПа.

Далее будут более подробно описаны первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1), второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2), полиэтилен высокой плотности (HDPE), пластимер (PL) и неорганический наполнитель (F).

Первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1).

Полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению содержит первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1).

Первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению содержит матрицу (M), представляющую первый пропиленовый полимер (M1) и диспергированный в ней эластомерный сополимер пропилена (E), представляющий первый эластомерный сополимер пропилена (E1). Следовательно, матрица (M) содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы (M), и указанные включения содержат эластомерный сополимер пропилена (E). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица (M) и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена (HECO1). Присутствие второй фазы или так называемых включений можно увидеть, например, при использовании микроскопии с высокой разрешающей способностью, такой как электронная микроскопия, или атомно-силовой микроскопии, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при DMTA наличие многофазной структуры может быть определено наличием по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Соответственно, первая гетерофазная композиция (HECO1) по настоящему изобретению предпочтительно содержит:

- (a) (полу)кристаллический первый пропиленовый полимер (M1) в качестве матрицы (M); и
- (b) первый эластомерный сополимер пропилена (E1).

Предпочтительно массовое соотношение первого пропиленового полимера (M1) и эластомерного сополимера пропилена (E1) [M1/E1] первой гетерофазной композиции (HECO1) составляет в пределах от 90/10 до 40/60, более предпочтительно в пределах от 85/15 до 45/55, еще более предпочтительно в пределах от 83/17 до 50/50, такое как в пределах от 82/18 до 60/40.

Предпочтительно первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению содержит в качестве полимерных компонентов только первый пропиленовый полимер (M1) и первый эластомерный сополимер пропилена (E1). Другими словами, первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) может содержать дополнительные добавки, но не другой полимер в количестве, превышающем 5,0 мас.%, более предпочтительно превышающем 3,0 мас.%, таком как превышающем 1,0 мас.%, от общей массы первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1). Одним из дополнительных полимеров, который может присутствовать, является полиэтилен, который является побочным продуктом, образующимся при получении первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1). Соответственно, по существу, предпочтительным является то, что первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению содержит только первый пропиленовый полимер (M1), первый эластомерный сополимер пропилена (E1) и необязательно полиэтилен в количествах, указанных в этом абзаце.

Первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению характеризуется довольно высокой скоростью течения расплава. Соответственно, первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C) в пределах от 50 до 90 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 60 до 80 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 65 до 71 г/10 мин.

Предпочтительно желательно первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) термомеханически стабилен. Соответственно, понятно, что первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) имеет температуру плавления по меньшей мере 160°C, более предпочтительно в пределах от 160 до 167°C, еще более предпочтительно в пределах от 162 до 165°C.

Первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) содержит помимо пропилена также сомомеры. Предпочтительно первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) содержит помимо пропилена этилен и/или C₄-C₈ α-олефины. Соответственно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "сополимер пропилена" относится к полипропилену, содержащему, предпочтительно состоящему из единиц, полученных из:

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

Следовательно, первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1), т.е. первый пропиленовый полимер (M1) наряду с первым эластомерным сополимером пропилена (E1) может содержать мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Предпочтительно первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению содержит единицы, получаемые только из пропилена. Еще более предпочтительно первый пропиленовый полимер (M1) наряду с первым эластомерным сополимером пропилена (E1) первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) содержит те же сомомеры, такие как этилен.

Дополнительно, понятно, что первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) предпочтительно имеет довольно низкое общее содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена. Следовательно, предпочтительно содержание сомономера первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) составляет в пределах от 4,0 до 25,0 мол.%, предпочтительно в пределах от 6,0 до 18,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 10,0 до 13,0 мол.%.

Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), измеренное согласно ISO 16152 (25°C), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) составляет в пределах от 10,0 до 40,0 мас.%, предпочтительно в пределах от 15,0 до 30,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 17,0 до 25,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 19,0 до 22,0 мас.%.

Дополнительно понятно, что фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) определяется ее характеристической вязкостью. Низкий показатель характеристической вязкости (IV) отражает низкую среднемассовую молекулярную массу. Для настоящего изобретения понятно, что фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) имеет характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1628/1 (при 135°C в декалине), в пределах от 1,0 до 3,3 дл/г, предпочтительно в пределах от 1,5 до 3,2 дл/г, более предпочтительно в пределах от 1,7 до 3,0 дл/г.

Дополнительно, предпочтительно содержание сомономера, т.е. содержание этилена фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) составляет равное или более 40 мол.%, предпочтительно в пределах от 40 до 55 мол.%, более предпочтительно в пределах от 42 до 50 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 43 до 46 мол.%. Сомомеры, присутствующие во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), представляют таковые опреде-

ленные выше для первого пропиленового полимера (M1) и первого эластомерного сополимера пропилен-а (E1) соответственно. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения сомономер представляет только этилен.

Первый гетерофазный сополимер пропилен-а (HECO1) может быть дополнительно определен его индивидуальными компонентами, т.е. первым пропиленовым полимером (M1) и первым эластомерным сополимером пропилен-а (E1).

Первый пропиленовый полимер (M1) может представлять сополимер пропилен-а или гомополимер пропилен-а, последний является предпочтительным.

В случае, когда первый пропиленовый полимер (M1) представляет сополимер пропилен-а, первый пропиленовый полимер (M1) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен.

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (M1) по настоящему изобретению содержит, по существу, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (M1) по настоящему изобретению содержит помимо пропилен-а единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый пропиленовый полимер (M1) содержит единицы, получаемые только из пропилен-а.

Первый пропиленовый полимер (M1) по изобретению имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 120 до 500 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 130 до 200 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 140 до 170 г/10 мин.

Как указано выше, первый гетерофазный сополимер пропилен-а (HECO1) характеризуется низким содержанием сомономера. Соответственно, содержание сомономера первого пропиленового полимера (M1) 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 первый пропиленовый полимер (M1) представляет гомополимер пропилен-а.

Первый гетерофазный сополимер пропилен-а (HECO1) предпочтительно содержит от 60 до 95 мас.%, более предпочтительно от 60 до 90 мас.%, еще более предпочтительно от 65 до 87 мас.% первого пропиленового полимера (M1) от общей массы первого гетерофазного сополимера пропилен-а (HECO1).

Дополнительно, первый гетерофазный сополимер пропилен-а (HECO1) предпочтительно содержит от 5 до 40 мас.%, более предпочтительно от 10 до 40 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 35 мас.% первого эластомерного сополимера пропилен-а (E1) от общей массы первого гетерофазного сополимера пропилен-а (HECO1).

Следовательно, понятно, что первый гетерофазный сополимер пропилен-а (HECO1) предпочтительно содержит, более предпочтительно состоит из от 60 до 95 мас.%, предпочтительно от 60 до 90 мас.%, более предпочтительно от 65,0 до 87,0 мас.% первого пропиленового полимера (M1) и от 5 до 40 мас.%, предпочтительно от 10 до 40 мас.%, более предпочтительно от 13,0 до 35,0 мас.% первого эластомерного сополимера пропилен-а (E1) от общей массы первого гетерофазного сополимера пропилен-а (HECO1).

Соответственно, дополнительный компонент первого гетерофазного сополимера пропилен-а (HECO1) представляет эластомерный сополимер пропилен-а (E1), диспергированный в матрице (M), представляющей первый пропиленовый полимер (M1). Относительно сомономеров, используемых в первом эластомерном сополимере пропилен-а (E1), приводится ссылка на информацию, указанную для первого гетерофазного сополимера пропилен-а (HECO1). Соответственно, первый эластомерный сополимер пропилен-а (E1) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно первый эластомерный сополимер пропилен-а (E1) содержит, по существу, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Предпочтительно первый эластомерный сополимер пропилен-а (E1) содержит помимо пропилен-а единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. Следовательно, по существу, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый эластомерный сополимер пропилен-а (E1) содержит единицы, получаемые из только из пропилен-а.

Содержание сомономера первого эластомерного сополимера пропилен-а (E1) предпочтительно составляет в пределах от 35,0 до 70,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 37,0 до 60,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 40,0 до 50,0 мол.%.

Первый гетерофазный сополимер пропилен-а (HECO1), как указано в описании настоящей патентной заявки, может содержать вплоть до 5,0 мас.% добавок, таких как нуклеирующие агенты и антиоксиданты, наряду с агентами, понижающими трение, и агентами против слипания. Предпочтительно содержание добавки (без α-нуклеирующих агентов) составляет менее 3,0 мас.%, такое как менее 1,0 мас.%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения первый гетерофазный сополимер пропилен-а (HECO1) содержит α-нуклеирующий агент.

α-нуклеирующий агент по настоящему изобретению не является добавкой (AD).

α -нуклеирующий агент предпочтительно выбирают из группы, состоящей из:

- i) солей монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или третбутилбензоата алюминия; и
- (ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит) и C_1 - C_8 -алкиламещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбит), или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилден]-нонит; и
- (iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например натрия 2,2'-метилденбис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат или алюминийгидрокси-бис[2,2'-метилден-бис(4,6-ди-*t*-бутилфенил)фосфат]; и
- (iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера (как описано более подробно ниже); и
- (v) их смесей.

Предпочтительно композиции по настоящему изобретению содержат α -нуклеирующий агент, представляющий винилциклогексановый полимер и/или винилалкановый полимер, предпочтительно винилциклогексановый (VCH) полимер. Винилциклогексановый полимер (VCH) является, по существу, предпочтительным в качестве α -нуклеирующего агента. Следует принимать во внимание, что количество винилциклоалканового, такого как винилциклогексановый полимер (VCH), и/или винилалкановый полимер, более предпочтительно винилциклогексановый полимер (VCH), в композиции составляет не более чем 500 ч./млн, предпочтительно не более чем 200 ч./млн, более предпочтительно не более чем 100 ч./млн, такое как в пределах от 0,1 до 500 ч./млн, предпочтительно в пределах от 0,5 до 200 ч./млн, более предпочтительно в пределах от 1 до 100 ч./млн. Дополнительно, следует принимать во внимание, что винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер вводят в композицию при использовании BNT технологии. Касательно BNT-технологии приводится ссылка на международные патентные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315. Согласно этой технологии каталитическая система, предпочтительно прокатализатор Циглера-Натта, может быть модифицирована полимеризацией виниловым соединением в присутствии каталитической системы, содержащей, в частности, специфический прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, где виниловое соединение имеет формулу



где R^3 и R^4 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения гетерофазной композиции (HECO), присутствующей в модифицированной композиции полипропилена (mPP). В качестве α -нуклеирующего агента может использоваться соединение полимеризованного винила. Массовое соотношение винилового соединения к твердому каталитическому компоненту на стадии модификации катализатора предпочтительно составляет вплоть до 5 (5:1), более предпочтительно вплоть до 3 (3:1), такое как в пределах от 0,5 (1:2) до 2 (2:1).

Такие нуклеирующие агенты коммерчески доступны и описаны, например, "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001 of Hans Zweifel (стр. 967-990).

Первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) может быть получен смешиванием первого пропиленового полимера (M1) и первого эластомерного сополимера пропилена (E1). Однако предпочтительно первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) получают при использовании последовательного процесса с использованием реакторов серийной конфигурации и работающих при различных реакционных условиях. Как следствие, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, может иметь свое собственное распределение молекулярной массы и/или распределение содержания сомономера.

Первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) по настоящему изобретению предпочтительно получают в процессе последовательной полимеризации, т.е. в многостадийном процессе, известном из предшествующего уровня техники, где первый пропиленовый полимер (M1) получают по меньшей мере в одном суспензионном реакторе, предпочтительно в суспензионном реакторе и необязательно в последующем газофазном реакторе, и затем первый эластомерный сополимер пропилена (E1) получают по меньшей мере в одном, т.е. одном или двух, газофазном реакторе(ах).

Соответственно, предпочтительно первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) получают в процессе последовательной полимеризации, включающем стадии:

(a) полимеризации пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина в первом реакторе (R1) с получением первой фракции полипропилена первого пропиленового полимера (M1), предпочтительно указанная первая фракция полипропилена представляет гомополимер пропилена;

(b) перемещения первой фракции полипропилена во второй реактор (R2);

(c) полимеризации во втором реакторе (R2) и в присутствии указанной первой фракции полипропилена пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина с получением, таким образом, второй фракции полипропилена, предпочтительно указанная вторая фракция полипропи-

лена представляет второй гомополимер пропилена, указанная первая фракция полипропилена и указанная вторая фракция полипропилена образуют первый пропиленовый полимер (M1), т.е. матрицу первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1);

(d) перемещения первого пропиленового полимера (M1) стадии (с) в третий реактор (R3);

(e) полимеризации в третьем реакторе (R3) и в присутствии первого пропиленового полимера (M1), полученного на стадии (с), пропилена и этилена с получением первого эластомерного сополимера пропилена (E1), диспергированного в первом пропиленовом полимере (M1), первый пропиленовый полимер (M1) и первый эластомерный сополимер пропилена (E1) образуют первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1).

Конечно, вторая фракция полипропилена может быть получена в первом реакторе (R1), и первая фракция полипропилена может быть получена во втором реакторе (R2). То же утверждение верно и для фазы эластомерного сополимера пропилена.

Предпочтительно между вторым реактором (R2) и третьим реактором (R3) мономеры испаряют мгновенным испарением.

Используемый в настоящей патентной заявке термин "процесс последовательной полимеризации" указывает на то, что первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) получают по меньшей мере в двух, таких как трех или четырех реакторах, соединенных в серию. Соответственно, способ по настоящему изобретению включает, по меньшей мере, первый реактор (R1) и второй реактор (R2), более предпочтительно первый реактор (R1), второй реактор (R2) и третий реактор (R3). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "реактор полимеризации" относится к месту, в котором происходит основная полимеризация. Следовательно, в случае, когда способ "состоит из" четырех реакторов полимеризации, это определение не исключает того, что весь процесс включает 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.

Первый реактор (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% (мас./мас.) мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор (SR) предпочтительно представляет (для полимеризации в массе) циркуляционный реактор (LR).

Второй реактор (R2) может представлять суспензионный реактор, такой как циркуляционный реактор, в качестве первого реактора или, в качестве альтернативы, газофазный реактор (GPR).

Третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) 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/с. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

Следовательно, в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения первый реактор (R1) представляет суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), при этом второй реактор (R2) и третий реактор (R3) представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере три реактора, а именно суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), и первый газофазный реактор (GPR-1) и необязательно второй газофазный реактор (GPR-2), соединенные в серию. Если требуется, перед суспензионным реактором (SR) помещен реактор предварительной полимеризации.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор (R1) и второй реактор (R2) представляют суспензионные реакторы (SR), такие как циркуляционные реакторы (LR), при этом третий реактор (R3) представляет газофазный реактор (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере три реактора, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно, два суспензионных реактора (SR), таких как два циркуляционных реактора (LR), и газофазный реактор (GPR-1), соединенные в серию. Если требуется, перед первым суспензионным реактором (SR) может быть помещен реактор предварительной полимеризации.

Предпочтительный многостадийный способ представляет "циркуляционно-газофазный способ", такой как разработанный Borealis A/S, Denmark (известен как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентных документах, таких как EP 0887379, 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® Basell.

Предпочтительно в способе получения первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1) по настоящему изобретению, как указано выше, условия для первого реактора (R1), т.е. суспензионного реактора (SR), такого как циркуляционный реактор (LR), могут быть следующими:

температура составляет в пределах от 50 до 110°C, предпочтительно составляет в пределах от 60 до 100°C, в пределах от 68 до 95°C,

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

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

Затем реакционную смесь со стадии (a) перемещают во второй реактор (R2), т.е. газофазный реактор (GPR-1), т.е. на стадию (c), при этом условия на стадии (c) предпочтительно следующие:

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

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

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

Условия в третьем реакторе (R3), предпочтительно во втором газофазном реакторе (GPR-2), аналогичны таковым во втором реакторе (R2).

Время выдержки может варьировать в трех реакторных зонах.

В одном варианте воплощения способа получения полипропилена время выдержки в реакторе полимеризации в массе, например циркуляционном реакторе, составляет в пределах от 0,1 до 2,5 ч, например от 0,15 до 1,5 ч, а время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет в пределах от 0,2 до 6,0 ч, такое как в пределах от 0,5 до 4,0 ч.

Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в первом реакторе (R1), т.е. суспензионном реакторе (SR), таком как циркуляционный реактор (LR), и/или конденсацией в газофазных реакторах (GPR).

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

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

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 10 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, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Следовательно, давление составляет от 20 до 100 бар, например от 30 до 70 бар.

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

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

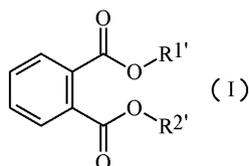
Точный контроль условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Согласно настоящему изобретению гетерофазную композицию (HECO1) получают при использовании процесса многостадийной полимеризации, как указано выше, в присутствии каталитической системы, содержащей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, содержащий продукт перэтерификации низшего спирта и сложного фталиевого эфира.

Прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, для получения гетерофазной композиции (HECO), получают:

a) реактивованием аддукта в виде спрея в кристаллизованной форме или форме отвержденной эмульсии $MgCl_2$ и C_1 - C_2 -спирта с $TiCl_4$;

b) реактивованием продукта со стадии a) с диалкилфталатом с формулой (I)



где R^1 и R^2 представляют независимо по меньшей мере C_5 -алкил, при условиях, когда между указанными C_1 - C_2 -спиртом и указанным диалкилфталатом с формулой (I) происходит транс-этерификация с получением внутреннего донора;

с) промывкой продукта со стадии b); или

d) необязательно проведением реакции продукта со стадии с) с дополнительным $TiCl_4$.

Прокатализатор может быть получен, как описано, например, в патентных заявках WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0491566. Содержание этих документов введено здесь ссылкой.

Сначала из $MgCl_2$ и C_1 - C_2 спирта получают аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, и n составляет 1-6. В качестве спирта предпочтительно используют этанол.

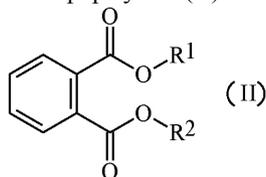
В качестве носителя катализатора используют аддукт, который сначала расплавляют, затем подвергают кристаллизации распылением или отверждением эмульсии.

На следующей стадии полученный кристаллизацией распылением или отверждением эмульсии аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, и n составляет 1-6, контактирует с $TiCl_4$ с получением титанизованного носителя, который подвергают следующим стадиям:

нанесение на указанный титанизованный носитель (i) диалкилфталата с формулой (I) с R^1 и R^2 , представляющими независимо, по меньшей мере, C_5 -алкил, такой как, по меньшей мере, C_8 -алкил или предпочтительно:

(ii) диалкилфталата с формулой (I) с R^1 и R^2 , представляющими один и тот же и представляющими по меньшей мере C_5 -алкил, такой как по меньшей мере C_8 -алкил; или более предпочтительно:

(iii) диалкилфталата с формулой (I), выбранного из группы, состоящей из пропилгексилфталата (PrHP), диоктилфталата (DOP), ди-изо-децилфталата (DIDP) и дитридецилфталата (DTDP), еще более предпочтительно диалкилфталата с формулой (I), представляющего диоктилфталат (DOP), такой как ди-изо-октилфталат или диэтилгексилфталат, в частности диэтилгексилфталат, с получением первого продукта, проведение обработки указанного первого продукта при условиях, подходящих для транс-этерификации, т.е. при температуре выше $100^\circ C$, предпочтительно в пределах от 100 до $150^\circ C$, более предпочтительно в пределах от 130 до $150^\circ C$, таким образом, что указанный метанол или этанол переэтерифицируется указанными сложноэфирными группами указанного диалкилфталата с формулой (I) с получением предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, более предпочтительно 90 мол.%, наиболее предпочтительно 95 мол.%, диалкилфталата с формулой (II)



где R^1 и R^2 представляют метил или этил, предпочтительно этил, диалкилфталат с формулой (II) представляет внутренний донор и извлечение указанного продукта переэтерификации в качестве композиции прокатализатора (компонент (i)).

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, n составляет 1-6, расплавляют и затем расплав предпочтительно инжектируют при использовании газа в охлажденный растворитель или охлажденный газ, таким образом, аддукт кристаллизуется в морфологически предпочтительную форму, как, например, описано в WO 87/07620.

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

Поскольку остаток катализатора удаляют экстрагированием, получают аддукт титанизованного носителя и внутренний донор, в котором изменена группа, происходящая от сложного эфира спирта.

В случае, когда на носителе остается достаточное количество титана, он будет активным элементом прокатализатора.

В противном случае титанизацию повторяют после указанной выше обработки для обеспечения достаточной концентрации титана и, следовательно, активности.

Предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, содержит максимально 2,5 мас.% титана, предпочтительно максимально 2,2% мас.%, более предпочтительно максимально 2,0 мас.%. Содержание донора предпочтительно составляет в пределах от 4 до 12 мас.% и более предпочтительно в пределах от 6 до 10 мас.%.

Более предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, получают при использовании этанола в качестве спирта и диоктилфталата (DOP) в качестве диалкилфталата с формулой (I), с получением диэтилфталата (DEP) в качестве соединения внутреннего донора.

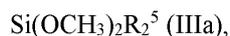
Еще более предпочтительно катализатор, используемый в настоящем изобретении, представляет катализатор, описанный в части примеров; в частности, при использовании диоктилфталата в качестве диалкилфталата с формулой (I).

Для получения сополимера пропилена, т.е. гетерофазного сополимера пропилена (HECO) по настоящему изобретению, используют каталитическую систему, предпочтительно включающую дополнительно к специальному прокатализатору Циглера-Натта металлоорганический сокатализатор в качестве компонента (ii).

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

Компонент (iii) каталитической системы, используемый в качестве внешнего донора, представлен формулой (IIIa) или (IIIb).

Формула (IIIa)



где R^5 представляет разветвленную алкильную группу с в пределах от 3 до 12 атомов углерода, предпочтительно разветвленная алкильная группа имеет в пределах от 3 до 6 атомов углерода, или циклоалкил с в пределах от 4 до 12 атомов углерода, предпочтительно циклоалкил, имеющий в пределах от 5 до 8 атомов углерода.

По существу, предпочтительно, чтобы R^5 был выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Формула (IIIb)



где R^x и R^y могут быть одинаковыми или отличаться и представляют углеводородную группу с от 1 до 12 атомами.

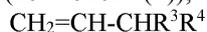
R^x и R^y могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомов, разветвленной алифатической или ароматической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами и циклической алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами. По существу, предпочтительно, чтобы R^x и R^y 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, и R^x , и R^y , являются идентичными, еще более предпочтительно оба, и R^x , и R^y , являются этильной группой.

Более предпочтительно внешний донор представляет таковой с формулой (IIIa), такой как дициклопентилдиметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$ или диизопропилдиметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

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

В дополнительном варианте воплощения изобретения прокатализатор Циглера-Натта может быть модифицирован проведением полимеризации винилового соединения в присутствии каталитической системы, включающей специальный прокатализатор Циглера-Натта (компонент (i)), внешний донор (компонент (iii)) и необязательно сокатализатор (компонент (ii)), где виниловое соединение имеет формулу



где R^3 и R^4 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения гетерофазной композиции (HECO) по настоящему изобретению. В качестве α -нуклеирующего агента может использоваться соединение полимеризованного винила.

Касательно модификации контрольного катализатора проводится ссылка на международные патентные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315, введенных здесь ссылкой в отношении условий реакции, относящихся к модификации катализатора, наряду с таковыми, относящимися к реакции полимеризации.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2).

Полипропиленовая композиция (C) по настоящему изобретению дополнительно содержит второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2).

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) по настоящему изобретению содержит матрицу (M), представляющую второй пропиленовый полимер (M2) и диспергированный в ней эластомерный сополимер пропилена (E), представляющий второй эластомерный сополимер пропилена (E2). Следовательно, матрица (M) содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы (M), и указанные включения содержат эластомерный сополимер пропилена (E). Касательно исполь-

зуюемого в описании настоящей патентной заявки термина включения ссылка приводится на приведенное выше определение.

Соответственно, вторая гетерофазная композиция (HECO2) по настоящему изобретению предпочтительно содержит:

- (a) (полу)кристаллический второй пропиленовый полимер (M2) в качестве матрицы (M); и
- (b) второй эластомерный сополимер пропилена (E2).

Предпочтительно массовое соотношение второго пропиленового полимера (M2) и эластомерного сополимера пропилена (E2) [M2/E2] второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) составляет в пределах от 90/10 до 40/60, более предпочтительно в пределах от 85/15 до 45/55, еще более предпочтительно в пределах от 83/17 до 50/50, такое как в пределах от 75/25 до 60/40.

Предпочтительно, второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) по настоящему изобретению содержит в качестве полимерных компонентов только второй пропиленовый полимер (M2) и второй эластомерный сополимер пропилена (E2). Другими словами, второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) может содержать дополнительные добавки, но не другой полимер в количестве, превышающем 5,0 мас.%, более предпочтительно превышающем 3,0 мас.%, таком как превышающем 1,0 мас.%, от общей массы второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2). Одним из дополнительных полимеров, который может присутствовать, является полиэтилен, который является побочным продуктом, образующимся при получении второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2). Соответственно, по существу, предпочтительным является то, что второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) по настоящему изобретению содержит только второй пропиленовый полимер (M2), второй эластомерный сополимер пропилена (E2) и необязательно полиэтилен в количествах, указанных в этом абзаце.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) по настоящему изобретению характеризуется довольно низкой скоростью течения расплава. Соответственно, второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C) в пределах от 1,0 до 20 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 3,0 до 15 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,0 до 10 г/10 мин.

Предпочтительно желательно второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) термомеханически стабилен. Соответственно, понятно, что второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) имеет температуру плавления по меньшей мере 162°C, более предпочтительно в пределах от 163 до 167°C, еще более предпочтительно в пределах от 163 до 165°C.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) содержит помимо пропилена также сомономер. Предпочтительно второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) содержит помимо пропилена этилен и/или C₄-C₈ α-олефины. Касательно используемого в описании настоящей патентной заявки термина "сополимер пропилена" приводится ссылка на указанное выше определение.

Следовательно, второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2), т.е. второй пропиленовый полимер (M2) наряду со вторым эластомерным сополимером пропилена (E2), может содержать мономер, сополимеруемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно, второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) по настоящему изобретению содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеруемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Предпочтительно второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) по настоящему изобретению содержит единицы, получаемые только из пропилена. Еще более предпочтительно второй пропиленовый полимер (M1) наряду со вторым эластомерным сополимером пропилена (E2) второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) содержит те же сомомеры, такой как этилен.

Дополнительно, понятно, что второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) предпочтительно имеет довольно низкое общее содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена. Следовательно, предпочтительно содержание сомономера второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) составляет в пределах от 5,0 до 30,0 мол.%, предпочтительно в пределах от 6,0 до 18,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 7,0 до 13,0 мол.%.

Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), измеренное согласно ISO 16152 (25°C), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) составляет в пределах от 15,0 до 40,0 мас.%, предпочтительно в пределах от 17,0 до 35,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 20,0 до 33,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 23,0 до 30,0 мас.%.

Дополнительно, понятно, что фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) определяется ее характеристической вязкостью. Низкий показатель характеристической вязкости (IV) отражает низкую среднemasсовую молекулярную массу. Для настоящего изобретения понятно, что фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) имеет характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1628/1 (при 135°C в декалине), более 3,5 дл/г. Более предпочтительно второй гетерофазный сополимер

пропилена (HECO2) имеет характеристическую вязкость (IV) в пределах от 3,5 до 9,0 дл/г, предпочтительно в пределах от 3,7 до 8,5 дл/г, более предпочтительно в пределах от 3,9 до 8,0 дл/г.

Дополнительно, предпочтительно содержание сомономера, т.е. содержание этилена, фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) составляет менее 39 мол.%, предпочтительно в пределах от 20 до 38 мол.%, более предпочтительно в пределах от 23 до 35 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 25 до 29 мол.%. Сомомеры, присутствующие во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), представляют таковые, указанные выше для второго пропиленового полимера (M2) и второго эластомерного сополимера пропилена (E2) соответственно. В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения сомономер представляет только этилен.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) может быть дополнительно определен его индивидуальными компонентами, т.е. вторым пропиленовым полимером (M2) и вторым эластомерным сополимером пропилена (E2).

Второй пропиленовый полимер (M2) может представлять сополимер пропилена или гомополимер пропилена, последний является предпочтительным.

В случае, когда второй пропиленовый полимер (M2) представляет сополимер пропилена, то второй пропиленовый полимер (M2) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно второй пропиленовый полимер (M2) по настоящему изобретению содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Предпочтительно второй пропиленовый полимер (M2) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения второй пропиленовый полимер (M2) содержит единицы, получаемые только из пропилена.

Второй пропиленовый полимер (M2) по настоящему изобретению имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 70 до 300 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 75 до 250 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 80 до 200 г/10 мин.

Как указано выше, второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) характеризуется низким содержанием сомономера. Соответственно, содержание сомономера второго пропиленового полимера (M2) 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 второй пропиленовый полимер (M2) представляет гомополимер пропилена.

Второй пропиленовый полимер (M2) предпочтительно содержит по меньшей мере две фракции полимера, такие как две или три фракции полимера, каждая из которых представляет гомополимер пропилена. Еще более предпочтительно второй пропиленовый полимер (M2) содержит, предпочтительно состоит из первой фракции гомополимера пропилена (H-PP1) и второй фракции гомополимера пропилена (H-PP2).

Предпочтительно первая фракция гомополимера пропилена (H-PP1) и вторая фракция гомополимера пропилена (H-PP2) отличаются скоростью течения расплава.

Соответственно, одна из фракций гомополимера пропилена (H-PP1) и (H-PP2) второго пропиленового полимера (M2) представляет собой фракцию с низкой скоростью течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), и другая фракция представляет собой фракцию с высокой скоростью течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), где дополнительно фракция с низкой скоростью течения расплава и фракция с высокой скоростью течения расплава отвечают неравенству (I), более предпочтительно неравенству (Ia), еще более предпочтительно неравенству (Ib)

$$\frac{MFR(\text{high})}{MFR(\text{low})} \geq 2.0 \quad (\text{I}),$$

$$8.0 \geq \frac{MFR(\text{high})}{MFR(\text{low})} \geq 2.5 \quad (\text{Ia}),$$

$$5.0 \geq \frac{MFR(\text{high})}{MFR(\text{low})} \geq 3.5 \quad (\text{Ib}),$$

где MFR (high)(высокая) представляет скорость течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг) [г/10 мин] фракции гомополимера пропилена с более высокой скоростью течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), и MFR (low)(низкая) представляет скорость течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг) [г/10 мин] фракции гомополимера пропилена с более низкой скоростью течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг).

Предпочтительно первая фракция сополимера пропилена (H-PP1) представляет фракцию неупорядоченного сополимера пропилена с более высокой скоростью течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), и вторая фракция сополимера пропилена (H-PP2) представляет фракцию неупорядоченного сополимера пропилена с более низкой скоростью течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг).

Соответственно, предпочтительно первая фракция гомополимера пропилена (H-PP1) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг) в пределах от 90 до 160 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 100 до 150 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 120 до 140 г/10 мин, и/или вторая фракция сополимера пропилена (E2) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг) в

пределах от 10 до 39 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 17 до 32 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 22 до 27 г/10 мин.

Дополнительно, массовое соотношение первой фракции гомополимера пропилена (Н-PP1) и второй фракции гомополимера пропилена (Н-PP2) предпочтительно составляет от 20:80 до 80:20, более предпочтительно от 75:25 до 25:75, еще более предпочтительно от 55:45 до 45:55.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) предпочтительно содержит от 60 до 95 мас.%, более предпочтительно от 70 до 90 мас.%, еще более предпочтительно от 72 до 87 мас.% второго пропиленового полимера (M2) от общей массы второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2).

Дополнительно, второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) предпочтительно содержит от 5 до 40 мас.%, более предпочтительно от 10 до 30 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 28 мас.% второго эластомерного сополимера пропилена (E2) от общей массы второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2).

Следовательно, понятно, что второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) предпочтительно содержит, более предпочтительно состоит из от 60 до 95 мас.%, более предпочтительно от 70 до 90 мас.%, еще более предпочтительно от 72 до 87 мас.% второго пропиленового полимера (M2) и от 5 до 40 мас.%, более предпочтительно от 10 до 30 мас.%, еще более предпочтительно от 13 до 28 мас.% второго эластомерного сополимера пропилена (E2) от общей массы второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2).

Соответственно, дополнительный компонент второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) составляет второй эластомерный сополимер пропилена (E2), диспергированный в матрице (M), представляющей второй пропиленовый полимер (M2). Относительно сомономеров, используемых во втором эластомерном сополимере пропилена (E2), приводится ссылка на информацию, указанную для первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1). Соответственно, второй эластомерный сополимер пропилена (E2) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно второй эластомерный сополимер пропилена (E2) содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Предпочтительно второй эластомерный сополимер пропилена (E2) содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. Следовательно, по существу, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения второй эластомерный сополимер пропилена (E2) содержит единицы, получаемые только из пропилена.

Содержание сомономера второго эластомерного сополимера пропилена (E2) предпочтительно составляет в пределах от 15,0 до 55,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 20,0 до 50,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 25,0 до 40,0 мол.%.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2), как указано в описании настоящей патентной заявки, может содержать вплоть до 5,0 мас.% добавок, таких как нуклеирующие агенты и антиоксиданты, наряду с агентами, понижающими трение, и агентами против слипания. Предпочтительно содержание добавки (без α-нуклеирующих агентов) составляет менее 3,0 мас.%, такое как менее 1,0 мас.%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) содержит α-нуклеирующий агент.

Относительно предпочтительных α-нуклеирующих агентов ссылка приводится на указанные выше α-нуклеирующие агенты для первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1).

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) может быть получен смешиванием второго пропиленового полимера (M2) и второго эластомерного сополимера пропилена (E2). Однако предпочтительно второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) получают при использовании последовательного процесса с использованием реакторов серийной конфигурации и работающих при различных реакционных условиях. Как следствие, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, может иметь свое собственное распределение молекулярной массы и/или распределение содержания сомономера.

Соответственно, предпочтительно второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) получают в процессе последовательной полимеризации, включающей стадии:

(a) полимеризации пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина в первом реакторе (R1) с получением первой фракции полипропилена первого пропиленового полимера (M1), предпочтительно указанная первая фракция полипропилена представляет гомополимер пропилена;

(b) перемещения первой фракции полипропилена во второй реактор (R2);

(c) полимеризации во втором реакторе (R2) и в присутствии указанной первой фракции полипропилена пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина с получением, таким образом, второй фракции полипропилена, предпочтительно указанная вторая фракция полипропилена представляет второй гомополимер пропилена, указанная первая фракция полипропилена и указанная вторая фракция полипропилена образуют второй пропиленовый полимер (M2), т.е. матрицу второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2);

(d) перемещения второго пропиленового полимера (M2) стадии (с) в третий реактор (R3);

(е) полимеризации в третьем реакторе (R3) и в присутствии второго пропиленового полимера (M2), полученного на стадии (с), пропилена и этилена с получением первой фракции сополимера пропилена второго эластомерного сополимера пропилена (E2), диспергированного во втором пропиленовом полимере (M2);

(f) перемещения второго пропиленового полимера (M2) и первой фракции сополимера пропилена второго эластомерного сополимера пропилена (E2) в четвертый реактор (R4);

(g) полимеризации в четвертом реакторе (R4) и в присутствии второго пропиленового полимера (M2) и первой фракции сополимера пропилена второго эластомерного сополимера пропилена (E2) пропилена и этилена с получением второй фракции сополимера пропилена второго эластомерного сополимера пропилена (E2), диспергированного во втором пропиленовом полимере (M2), второй пропиленовый полимер (M2) и второй эластомерный сополимер пропилена (E) образуют второй сополимер пропилена (HECO2).

Конечно, вторая фракция полипропилена может быть получена в первом реакторе (R1), и первая фракция полипропилена может быть получена во втором реакторе (R2). То же утверждение верно и для фазы эластомерного сополимера пропилена.

Предпочтительно между вторым реактором (R2) и третьим реактором (R3) мономеры испаряют мгновенным испарением.

Используемый в настоящей патентной заявке термин "процесс последовательной полимеризации" указывает на то, что второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) получают по меньшей мере в двух, таких как трех или четырех реакторах, соединенных в серию. Соответственно, способ по настоящему изобретению включает, по меньшей мере, первый реактор (R1) и второй реактор (R2), более предпочтительно первый реактор (R1), второй реактор (R2) и третий реактор (R3). На используемый в описании настоящей патентной заявки термин "реактор полимеризации" приводится ссылка на приведенное выше определение.

Первый реактор (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% (мас./мас.) мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор (SR) предпочтительно представляет (для полимеризации в массе) циркуляционный реактор (LR).

Второй реактор (R2) может представлять суспензионный реактор, такой как циркуляционный реактор, в качестве первого реактора или, в качестве альтернативы, газофазный реактор (GPR).

Третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) 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/с. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

Следовательно, в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения первый реактор (R1) представляет суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), при этом второй реактор (R2) и третий реактор (R3) представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере три реактора, а именно суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), первый газофазный реактор (GPR-1) и необязательно второй газофазный реактор (GPR-2), соединенные в серию. Если требуется, перед суспензионным реактором (SR) помещен реактор предварительной полимеризации.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор (R1) и второй реактор (R2) представляют суспензионные реакторы (SR), такие как циркуляционные реакторы (LR), при этом третий реактор (R3) представляет газофазный реактор (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере три реактора, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно, два суспензионных реактора (SR), таких как два циркуляционных реактора (LR), и газофазный реактор (GPR-1), соединенные в серию. Если требуется, перед первым суспензионным реактором (SR) может быть помещен реактор предварительной полимеризации.

Предпочтительный многостадийный способ представляет "циркуляционно-газофазный способ", такой как разработанный Borealis A/S, Denmark (известен как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентных документах, таких как EP 0887379, 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® Basell.

Предпочтительно в способе получения второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2) по

настоящему изобретению, как указано выше, условия для первого реактора (R1), т.е. суспензионного реактора (SR), такого как циркуляционный реактор (LR), могут быть следующими:

температура составляет в пределах от 50 до 110°C, предпочтительно составляет в пределах от 60 до 100°C, в пределах от 68 до 95°C,

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

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

Затем реакционную смесь со стадии (a) перемещают во второй реактор (R2), т.е. газофазный реактор (GPR-1), т.е. на стадию (c), при этом условия на стадии (c) предпочтительно следующие:

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

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

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

Время выдержки может варьировать в трех реакторных зонах.

В одном варианте воплощения способа получения полипропилена время выдержки в реакторе полимеризации в массе, например циркуляционном реакторе, составляет в пределах от 0,1 до 2,5 ч, например от 0,15 до 1,5 ч, а время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет в пределах от 0,2 до 6,0 ч, такое как в пределах от 0,5 до 4,0 ч.

Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в первом реакторе (R1), т.е. суспензионном реакторе (SR), таком как циркуляционный реактор (LR), и/или конденсацией в газофазных реакторах (GPR).

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

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

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 10 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, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Следовательно, давление составляет от 20 до 100 бар, например от 30 до 70 бар.

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

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

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

Согласно настоящему изобретению второй гетерофазный сополимер пропилен (HECO2) получают при использовании процесса многостадийной полимеризации, как указано выше, в присутствии каталитической системы, содержащей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, содержащий продукт перэтерификации низшего спирта и сложного фталиевого эфира.

Касательно предпочтительной каталитической системы приводится ссылка на катализатор, указанный выше в описании настоящей патентной заявки для первого гетерофазного сополимера пропилен (HECO1).

В дополнительном варианте осуществления изобретения прокатализатор Циглера-Натта для получения второго гетерофазного сополимера пропилен (HECO2) также может быть модифицирован полимеризацией винилового соединения в присутствии каталитической системы, как указано выше.

Пластомер (PL).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (C) дополнительно содержит пластомер (PL), представляющий сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина.

Пластомер (PL) может представлять любой эластомерный полиолефин при условии, что он химически отличается от эластомерных сополимеров пропилен (E1) и (E2), как приведено в описании настоя-

шей патентной заявки. Более предпочтительно пластомер (PL) представляет полиолефин очень низкой плотности, еще более предпочтительно полиолефин очень низкой плотности, полимеризованный при использовании катализа с единым центром полимеризации на металле, предпочтительно металлоценового катализа. Как правило, пластомер (PL) представляет сополимер этилена.

Пластомер (PL) имеет плотность менее $0,900 \text{ г/см}^3$. Более предпочтительно плотность пластомера (PL) составляет равную или менее $0,890 \text{ г/см}^3$, еще более предпочтительно в пределах от $0,845$ до $0,890 \text{ г/см}^3$.

Предпочтительно пластомер (PL) имеет скорость течения расплава MFR_2 (190°C , $2,16 \text{ кг}$) менее чем 50 г/10 мин , более предпочтительно составляет от $10,0$ до 40 г/10 мин , еще более предпочтительно $15,0$ до 35 г/10 мин , такую как в пределах от $25,0$ до $33,0 \text{ г/10 мин}$.

Предпочтительно пластомер (PL) содержит единицы, полученные из этилена и $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -олефина.

Пластомер (PL) содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из (i) этилена и (ii) по меньшей мере иного $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -олефина, такого как $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ α -олефин, более предпочтительно единиц, полученных 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 пластомер (PL) содержит по меньшей мере единицы, полученные из (i) этилена и (ii) 1-бутена или 1-октена. По существу, предпочтительно пластомер (PL) представляет сополимер этилена и 1-октена.

По существу, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пластомер (PL) состоит из единиц, получаемых из этилена и 1-октена.

Содержание сомономера, такое как содержание $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -олефина, в пластомере (PL) составляет в пределах от $3,0$ до $25,0 \text{ мол.}\%$, более предпочтительно в пределах от $4,0$ до $20,0 \text{ мол.}\%$, еще более предпочтительно в пределах от $5,0$ до $15,0 \text{ мол.}\%$, такое как в пределах от $6,0$ до $10,0 \text{ мол.}\%$.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомер (E) получают при использовании по меньшей мере одного металлоценового катализатора. Эластомер (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 эластомер (E) представляет, по существу, линейный этиленовый полимер (SLEP). SLEP и другие, полученные при использовании металлоценового катализатора эластомеры (E), известны из предшествующего уровня техники, например US 5272236. Эти смолы также представляют коммерчески доступные, например пластомеры Queo™ от Borealis, термопластичные смолы ENGAGE™ от Dow Chemical Co. или полимеры EXACT™ от Exxon, или полимеры TAFMER™ от Mitsui.

Полиэтилен высокой плотности (HDPE).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (C) дополнительно содержит полиэтилен высокой плотности (HDPE).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "полиэтилен высокой плотности" относится к полиэтилену, полученному в присутствии катализатора Циглера-Натта или металлоценового катализатора, который, по существу, т.е. более чем на $99,70 \text{ мол.}\%$, еще более предпочтительно по меньшей мере на $99,80 \text{ мол.}\%$ состоит из этиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления изобретения в полиэтилене высокой плотности (HDPE) определяются только этиленовые единицы.

Полиэтилен высокой плотности (HDPE) имеет плотность по меньшей мере $0,800 \text{ г/см}^3$. Более предпочтительно, полиэтилен высокой плотности (HDPE) имеет плотность в пределах от $0,830$ до $0,970 \text{ г/см}^3$, еще более предпочтительно в пределах от $0,900$ до $0,965 \text{ г/см}^3$, такую как в пределах от $0,940$ до $0,960 \text{ г/см}^3$.

По существу, предпочтительно полиэтилен высокой плотности (HDPE) имеет среднечисловую молекулярную массу M_w в пределах от 60 до 85 кг/моль , предпочтительно в пределах от 65 до 85 кг/моль , еще более предпочтительно в пределах от 70 до 80 кг/моль .

Дополнительно, предпочтительно полиэтилен высокой плотности (HDPE) имеет довольно широкое распределение молекулярной массы (M_w/M_n). Соответственно, предпочтительно распределение молекулярной массы (M_w/M_n) полиэтилена высокой плотности (HDPE) составляет в пределах от $6,0$ до $8,0$, более предпочтительно в пределах от $6,5$ до $7,5$, такое как в пределах от $6,5$ до $7,0$.

Дополнительно, предпочтительно полиэтилен высокой плотности (HDPE) имеет довольно высокую скорость течения расплава. Соответственно, скорость течения расплава (190°C), измеренная согласно ISO 1133, полиэтилена высокой плотности (HDPE) предпочтительно составляет в пределах от 20 до 40 г/10 мин , более предпочтительно в пределах от 25 до 35 г/10 мин , еще более предпочтительно в пределах от 27 до 32 г/10 мин при 190°C .

Предпочтительно полиэтилен высокой плотности (HDPE) по настоящему изобретению представляет полиэтилен высокой плотности, известный из предшествующего уровня. В частности, предпочтительно полиэтилен высокой плотности (HDPE) представляет коммерческий гомополимер этилена MG9641 от Borealis AG.

Неорганический наполнитель (F).

Дополнительным требованием композиции по настоящему изобретению является присутствие неорганического наполнителя (F).

Предпочтительно неорганический наполнитель (F) представляет минеральный наполнитель. Следует принимать во внимание, что неорганический наполнитель (F) представляет филлосиликат, слюду или волластонит. Еще более предпочтительно неорганический наполнитель (F) выбирают из группы, состоящей из слюды, волластонита, каолинита, смектита, монтмориллонита и талька.

Наиболее предпочтительным неорганическим наполнителем (F) является тальк и/или волластонит.

Следует принимать во внимание, что наполнитель (F) имеет медианный размер частиц (D50) в пределах от 0,8 до 20 мкм, максимальную величину размера частиц (D95) в пределах от 10 до 20 мкм, предпочтительно медианный размер частиц (D50) составляет в пределах от 5,0 до 8,0 мкм и максимальная величина размера частиц (D95) в пределах от 12 до 17 мкм, более предпочтительно медианный размер частиц (D50) составляет в пределах от 5,5 до 7,8 мкм и максимальная величина размера частиц (D95) составляет от 13 до 16,5 мкм.

Согласно настоящему изобретению, наполнитель (F) не принадлежит к классу α -нуклеирующих агентов (NU) и добавок (AD).

Наполнитель (F) представляет продукт, известный из предшествующего уровня техники, и является коммерчески доступным продуктом.

Добавки (AD).

Дополнительно к первому гетерофазному сополимеру пропилена (HECO1), второму гетерофазному сополимеру пропилена (HECO2), неорганическому наполнителю (F), необязательному пластиomerу (PL) и необязательному полиэтилену высокой плотности (HDPE) композиция (C) по 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. Как указано выше, неорганический наполнитель (F) не рассматривается как добавка (AD).

Такие добавки коммерчески доступны и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 6th edition 2009 of Hans Zweifel (стр. 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 композиция (C) по настоящему изобретению не содержит (а) дополнительный полимер(ы), отличающийся от первого и второго гетерофазного сополимеров пропилена (HECO1) и (HECO2), пластиомера (PL) и полиэтилена высокой плотности (HDPE), в количестве, превышающем 15 мас.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10 мас.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 9 мас.% от общей массы композиции (C). Любой материал-носитель для добавок (AD) не рассчитывается по количеству полимерных соединений, как указано в описании настоящей патентной заявки, а по количеству соответствующей добавки.

Полимерный материал-носитель добавок (AD) представляет полимерный носитель для обеспечения равномерного распределения в композиции (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 α -олефина, такого как сомономер C_3-C_8 α -олефина, гомополимер пропилена и/или сополимер пропилена, полученный из пропилена и сомономера α -олефина, такого как этилен и/или сомономер C_4-C_8 α -олефина.

Изделие.

Предпочтительно композицию (C) по настоящему изобретению используют для получения изделий, более предпочтительно вспененных изделий. Еще более предпочтительно ее применяют для получения изделий для автомобильной промышленности, в частности частей и деталей для внешней и внутренней отделки, таких как бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, продукты и изделия для внутренней отделки салона и аналогичное им.

Также настоящее изобретение относится к изделиям, более предпочтительно вспененным изделиям, содержащим, предпочтительно содержащим по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, таким как состоящим из композиции по настоящему изобретению. Соответственно, настоящее изобретение в частности, относится к частям и деталям изделий для автомобильной промышленности, в частности, частям и деталям для внешней и внутренней отделки, таким как бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, продукты и изделия для внутренней отделки салона и аналогичное им, содержащим, предпочтительно содержащим по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, таким, как состоящим из композиции по настоящему изобретению.

Применение.

Изобретение относится к применению композиции по настоящему изобретению для получения вспененного изделия, как указано в предшествующих абзацах.

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

Примеры

1. Методы измерения.

Для приведенного выше описания настоящего изобретения, если ясно не указано иное, наряду с приведенными ниже примерами применяют следующие определения терминов и методы измерения.

Расчет содержания сомономера фракции эластомерного сополимера, т.е. фракции полимера, полученной в третьем реакторе (R3), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1)

$$\frac{C(PP) - w(PP12) \times C(PP12)}{w(PP3)} = C(PP3) \quad (I)$$

где w(PP12) - масса фракции [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

w(PP3) - масса фракции [мас. %] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3);

C(PP12) - содержание сомономера [мол. %] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

C(PP) - содержание сомономера [мол. %] первой фракции пропиленового полимера, второй фракции пропиленового полимера и фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

C(PP3) - расчетное содержание сомономера [мол. %] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3).

Расчет содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем реакторе (R3), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1)

$$\frac{XS(HECO) - w(PP12) \times XS(PP12)}{w(E)} = XS(E) \quad (II)$$

где w(PP12) - масса фракции [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

w(E) - масса фракции [мас. %] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3);

XS(PP12) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %], первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

XS(HECO) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %], первой фракции пропиленового полимера, второй фракции пропиленового полимера и фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

XS(E) - расчетное содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %], фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного во втором и третьем реакторе (R2+3).

Расчет скорости течения расплава MFR₂ (230°C) фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем реакторе (R3), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1)

$$MFR(PP3) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP12) \times \log(MFR(PP12))}{w(PP3)} \right]} \quad (III)$$

где w(PP12) - масса фракции [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

w(PP3) - масса фракции [мас. %] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3);

MFR(PP12) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [г/10 мин] первой и второй фракций пропилена, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

MFR(PP) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [г/10 мин] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

MFR(PP3) - расчетная скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [г/10 мин] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3).

Расчет содержания сомономера фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем реакторе (R3), первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1)

$$\frac{C(HECO) - w(PP) \times C(PP)}{w(E)} = C(E) \quad (IV)$$

где w(PP) - масса фракции [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

w(E) - масса фракции [мас. %] эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3);

$C(PP)$ - содержание сомономера [мол.%] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$C(HECO)$ - содержание сомономера [мол.%] сополимера пропилена, т.е. содержание сомономера [в мол.%] полимера, полученного после полимеризации в третьем реакторе (R3);

$C(E)$ - расчетное содержание сомономера [мол.%] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3).

Расчет содержания фракции сомономера первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем реакторе (R3), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2)

$$\frac{C(PP) - w(PP12) \times C(PP12)}{w(PP3)} = C(PP3) \quad (V)$$

где $w(PP12)$ - масса фракции [мас.%] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$w(PP3)$ - масса фракции [мас.%] фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3);

$C(PP12)$ - содержание сомономера [мол.%] первой и второй фракций пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$C(PP)$ - содержание сомономера [мол.%] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

$C(PP2)$ - расчетное содержание сомономера [в мол.%] фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3).

Расчет содержания сомономера фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в четвертом реакторе (R3), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2):

$$\frac{C(PP) - w(PP123) \times C(PP123)}{w(PP4)} = C(PP4) \quad (VI)$$

где $w(PP123)$ - масса фракции [мас.%] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

$w(PP4)$ - масса фракции [мас.%] фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (R4);

$C(PP123)$ - содержание сомономера [мол.%] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

$C(PP)$ - содержание сомономера [мол.%] первой и второй фракций пропиленового полимера и фракций первого и второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором, третьем и четвертом реакторах (R1+R2+R3);

$C(PP4)$ - расчетное содержание сомономера [мол.%] фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (R4).

Расчет содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем и четвертом реакторах (R3+R4), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2)

$$\frac{XS(HECO) - w(PP12) \times XS(PP12)}{w(E)} = XS(E) \quad (VII)$$

где $w(PP12)$ - масса фракции [мас.%] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$w(E)$ - масса фракции [мас.%] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем и четвертом реакторах (R3+R4);

$XS(PP12)$ - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас.%] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$XS(HECO)$ - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас.%] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором, третьем и четвертом реакторах (R1+R2+R3+R4);

$XS(E)$ - расчетное содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас.%], фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем и четвертом реакторах (R3+R4).

Расчет содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем реакторе (R3), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2)

$$\frac{XS(PP) - w(PP12) \times XS(PP12)}{w(PP3)} = XS(PP3) \quad (VIII)$$

где $w(PP12)$ - масса фракции [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$w(PP3)$ - масса фракции [мас. %] фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3);

$XS(PP12)$ - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %] фракций первого и второго эластомерного пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$XS(PP)$ - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

$XS(PP3)$ - расчетное содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %] фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3).

Расчет содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в четвертом реакторе (R4)

$$\frac{XS(PP) - w(PP123) \times XS(PP123)}{w(PP4)} = XS(PP4) \quad (IX)$$

где $w(PP123)$ - масса фракции [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

$w(PP4)$ - масса фракции [мас. %] второй фракции сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (R4);

$XS(PP123)$ - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

$XS(PP)$ - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %] первой и второй фракции пропиленового полимера и фракций первого и второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3+R4);

$XS(PP4)$ - расчетное содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [мас. %] фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (R4).

Расчет скорости течения расплава MFR_2 (230°C) фракции второго пропиленового полимера, т.е. фракции полимера, полученной во втором реакторе (R2), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2)

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]} \quad (X)$$

где $w(PP1)$ - масса фракции [мас. %] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (R1);

$w(PP2)$ - масса фракции [мас. %] первой фракции второго пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (R2);

$MFR(PP1)$ - скорость течения расплава MFR_2 (230°C) [г/10 мин] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (R1);

$MFR(PP)$ - скорость течения расплава MFR_2 (230°C) [г/10 мин] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$MFR(PP2)$ - расчетная скорость течения расплава MFR_2 (230°C) [г/10 мин] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (R2).

Расчет характеристической вязкости фракции, растворимой в холодном ксилоле, фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем реакторе (R3), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2)

$$\frac{IV(PP) - XCS(PP12) \times IV(PP12)}{XCS(PP3)} = IV(PP3) \quad (XI)$$

где $XCS(PP12)$ - фракция, растворимая в холодном ксилоле [мас. %], первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$XCS(PP3)$ - фракция, растворимая в холодном ксилоле [мас. %], фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3);

$IV(PP12)$ - характеристическая вязкость [дл/г] фракции, растворимой в холодном ксилоле, первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

$IV(PP)$ - характеристическая вязкость [дл/г] фракции, растворимой в холодном ксилоле, первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

IV(PP3) - расчетная характеристическая вязкость [дл/г] фракции, растворимой в холодном ксилоле, фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (R3).

Расчет характеристической вязкости фракции, растворимой в холодном ксилоле, фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в четвертом реакторе (R4), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2)

$$\frac{IV(PP) - XCS(PP123) \times IV(PP123)}{XCS(PP4)} = IV(PP4) \quad (XII)$$

где XCS(PP123) - фракция, растворимая в холодном ксилоле [мас.%], первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

XCS(PP4) - фракция, растворимая в холодном ксилоле [мас.%], фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (R4);

IV(PP123) - характеристическая вязкость [дл/г] фракции, растворимой в холодном ксилоле, первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором и третьем реакторе (R1+R2+R3);

IV(PP) - характеристическая вязкость [дл/г] фракции, растворимой в холодном ксилоле, первой и второй фракции пропиленового полимера и фракции первого и второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором, третьем и четвертом реакторах (R1+R2+R3+R4);

IV(PP4) - расчетная характеристическая вязкость [дл/г] фракции, растворимой в холодном ксилоле, фракции второго эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в четвертом реакторе (R4).

Расчет содержания сомономера фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. фракции полимера, полученной в третьем и четвертом реакторах (R3+R4), второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2)

$$\frac{C(HECO) - w(PP12) \times C(PP12)}{w(E)} = C(E) \quad (XIII)$$

где w(PP12) - масса фракции [мас.%] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

w(E) - масса фракции [мас.%] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем и четвертом реакторах (R3+R4);

C(PP12) - содержание сомономера [мол.%] первой и второй фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом и втором реакторе (R1+R2);

C(HECO) - содержание сомономера [мол.%] первой и второй фракции пропиленового полимера и эластомерный сополимер пропилена, т.е. полимера, полученного в первом, втором, третьем и четвертом реакторах (R1+R2+R3+R4);

C(E) - расчетное содержание сомономера [мол.%] фракции эластомерного сополимера пропилена, т.е. полимера, полученного в третьем и четвертом реакторах (R3+R4).

MFR₂ (230°C) измеряют согласно ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг).

MFR₂ (190°C) измеряют согласно ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг).

Количественный анализ микроструктуры полимера 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 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 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 ^1H и ^{13}C соответственно. Весь спектр записывают при использовании ^{13}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 растворяют в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана-d₂ (TCE-d₂) с хром-(III)-ацетилацетонатом (Cr(acac)₃) 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 течение по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана в первую очередь в виду необходимости высокого разрешения для определения регулярности молекулярной структуры. Создали стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE, с оптимизированным углом наклона, с 1 секундной задержкой повтора и двух уровневой схемой развязки WALTZ 16 (Zhou Z., Kuemmerle R., Qiu X., Redwine D., Cong R., Taha A., Baugh D. Winniford B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico V., Carboniere P., Cipullo R., Pellicchia R., Severn J., Talarico G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). 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 использо-

ванием специальных собственных компьютерных программ. Для сополимеров этилен-пропилена все химические сдвиги косвенно указывают на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 ч./млн при использовании химического сдвига в растворителе. Этот подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Наблюдались характерные сигналы, соответствующие встраиванию этилена. Cheng H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

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

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

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

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

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

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

На присутствие 2,1 эритрорегиодефектов указывает наличие двух метальных участков в 17,7 и 17,2 ч./млн и подтверждается другими характерными участками.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Наблюдали характерные для сополимера сигналы, соответствующие встраиванию этилена (Cheng H.N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

Также при наблюдаемых региодефектах (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 сомономера.

Провели количественную оценку фракции сомономера при использовании способа Wang et al. (Wang W.-J., Zhu S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 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

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

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

Среднечисловая молекулярная масса (Mn), среднемассовая молекулярная масса (Mw) и распределение молекулярной массы (MWD).

Средние молекулярные массы (Mw, Mn) и распределение молекулярной массы (MWD), т.е. Mw/Mn (где Mn представляет среднечисловую молекулярную массу, и Mw представляет среднемассовую молекулярную массу), определяют при использовании гельпроникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99. Устройство PolymerChar GPC, снабженное инфракрасным (IR) детектором, использовали с 3х Olexis и 1х 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 140°C и постоянном массовом расходе, равном 1 мл/мин. Для анализа ввели 200 мкл 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 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 0,5-4,0 мг полимера в 4 мл (при 140°C) стабилизированного ТХБ (совпадающего с подвижной фазой) и выдерживанием в течение для PP 2,5 ч или для PE 3 ч максимально. Образцы подвергали непрерывному легкому встряхиванию при температуре 160°C до момента помещения в пробозаборник устройства ГПХ.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC анализ), температура плавления (Tm), температура кристаллизации (Tc): измерения провели при использовании дифференциального сканирующего калориметра TA Instalment Q2000 и образцов от 5-7 мг. DSC провели согласно ISO 11357/часть 3/метод C2 в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования 10°C/мин при температуре в пределах от -30 до +230°C. Температуру кристаллизации определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления определяли по скану нагревания.

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

Плотность измеряют согласно ISO 1183-187. Образцы получают формованием прессованием согласно ISO 1872-2:2007.

Фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS, мас.%). Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), определили при 25°C согласно ISO 16152; first edition (первое издание); 2005-07-01. Часть, оставшаяся не растворенной представляет фракцию, нерастворимую в холодном ксилоле (XCI).

Модуль упругости при изгибе определяли при использовании 3-точечного изгиба согласно ISO 178 на полученных поточным литьем под давлением тестовых образцах в виде пластинок 80×10×4 мм³, полученных согласно EN ISO 1873-2.

Тест на ударную прочность с надрезом по Шарпи. Ударную прочность с надрезом по Шарпи (Charpy NIS) измеряют согласно ISO 179 2C/DIN 53453 при температуре +23°C и при температуре -20°C при использовании тестового образца 80×10×4 мм³, полученного литьем под давлением согласно ISO 294-1:1996

Продольную и поперечную усадку определяют на полученных литьем под давлением пластинах с использованием пленочного литника: один из них представляет вектор (радиус 300 мм и углом раствора 20°) и другой представляет полосу (340×65 мм).

Одновременно отлили под давлением два образца с различной толщиной и противодавлением (2 мм и 300, 400, 500 бар; 2,8 мм и 300, 400, 500 бар; 3,5 мм и 300, 400, 500 бар). Температура расплава составила 240°C, температура формы 25°C. Средняя скорость фронта потока составила 3,0±0,2 мм/с для 2 мм формы, 3,5±0,2 мм/с для формы 2,8 мм и 0±0,2 мм/с для 3,5 мм формы.

После проведения литья под давлением провели измерение усадки образцов при температуре 23°C и 50% влажности. Интервалы измерений составили 1, 4, 24, 48 и 96 ч после литья под давлением. Для определения усадки использовали 83 и 71 измерительные точки (образованные эродированными точками на поверхности формы) сектора и полосы, соответственно, запись проводили с использованием робота. В обоих случаях, и продольной, и поперечной усадки в качестве конечных результатов приняты результаты пластин толщиной 2,8 мм, подвергшихся противодействию 400 бар через 96 ч после литья под давлением.

Внешний вид поверхности прессованной и вспененной части или детали.

Оценивали склонность к образованию следов потоков при использовании описанного ниже спосо-

ба. Этот способ детально описан в WO 2010/149529, введенной здесь ссылкой в полном объеме.

Для оценки качества поверхности использовали систему оптического измерения, описанную Sybille Frank et al. В PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc. 2009 or Proceedings of the SPIE, Volume 6831, pp 68130T-68130T-8 (2008).

Этот метод состоит из двух аспектов.

1. Запись изображения.

Основным принципом системы измерения является освещение пластин определенным источником света (LED) в замкнутой окружающей среде, и записывают изображение при использовании камеры с системой CCD.

Схема приведена на фиг. 1.

2. Анализ изображения.

Образец освещали с одной стороны и отраженную им часть света через отражения в двух зеркалах посылали на сенсор CCD. Полученное таким образом изображение градации серых тонов анализировали в линейном направлении. Количественное выражение качества поверхности/однородность поверхности рассчитали при использовании зафиксированных отклонений показателей средней квадратичной погрешности (MSEaverage) или показателей максимальной квадратичной погрешности полученной градации серых тонов, т.е. чем выше показатель MSE, тем больше дефектов поверхности. Показатели MSEaverage и MSEmax - не сравнимы.

Как правило, один и тот же материал имеет склонность к увеличению образования следов потоков при увеличении скорости впрыска.

Собирали показатели MSEaverage, для чего использовали полученные литьем под давлением с пресованием пластины размером 440×148×2,8 мм с зернистостью G1. Пластины получали литьем под давлением с различным временем заполнения 1,5, 3 и 6 с соответственно.

Другие условия.

Температура плавления: 240°C.

Температура формы 30°C.

Динамическое давление: 10 бар гидравлическое.

Чем меньше показатель MSE при определенном времени заполнения, тем менее склонность к образованию следов потоков.

Показатели MSEmax получали при использовании вспененных полученных литьем под давлением с прессованием пластин 210×148×2 мм, полученных при использовании одноточечной литниковой системы, и зернистостью, указанной, как G2, которая отличается от G1. Пластины получили литьем под давлением со временем заполнения 0,8 с. В качестве химического вспенивающего агента использовали Hydrocerol ITP 825 от Clariant, с температурой разложения 200°C. Вспенивающий агент добавляют во время стадии модификации в форме мастербатча, который содержит 40% активного вещества, определенного, как лимонная кислота [www.clariant.com].

Структуру ячейки вспененной части или детали определяют при использовании световой микроскопии поперечного сечения вспененной полученной литьем под давлением пластины.

Максимальное усилие до момента разрушения определяют при использовании пластин размером 148×148×2 мм во время инструментального теста на ударную прочность падающим грузом согласно ISO 6603-2. Тест проводят при комнатной температуре с использованием смазанного смазкой груза диаметром 20 мм и скоростью соударения 10 мм/с. Максимальное усилие до момента разрушения определяют, как максимальный пик кривой усилие-деформация, полученное во время теста.

Тест на сопротивление сжатию проводят при использовании пластин 10×10×2 мм при комнатной температуре согласно ISO 604: 2002. Тесты проводят при использовании устройства Zwick Z010U со скоростью тестирования 0,87 мм/мин при комнатной температуре. Сжимающее напряжение определяют при 1 мм деформации. Следовательно, сжимающее напряжение определяют, как усилие до момента разрушения при 1 мм деформации, деленное на площадь образцов в начале эксперимента.

2. Примеры.

Получение катализатора для НЕСО1, НЕСО2 и НЕСО2а.

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

Катализатор дополнительно модифицировали предварительной полимеризацией (VCH модифика-

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

Получение катализатора для НЕСО2b.

80 мг катализатора ZN104 от LyondellBasell активировали в течение 5 мин смесью триэтилалюминия (TEAL; раствор в гексане 1 моль/л) и дициклопентилдиметоксисилана в качестве донора (0,3 моль/л в гексане) - в молярном соотношении 18,7 (Co/ED) после 5 мин контактирования - и 10 мл гексана в дозаторе катализатора. Молярное соотношение TEAL и Ti катализатора составляет 220 (Co/TC)). После активации катализатор вылили с 250 г пропилена в реактор с мешалкой с температурой 23°C. Поддерживали скорость перемешивания 250 оборотов в минуту. После 6 мин предварительной полимеризации при 23°C начали полимеризацию, как указано в табл. 1.

Таблица 1. Получение НЕСО1, НЕСО2, НЕСО2а и НЕСО2b

		НЕСО1	НЕСО2	НЕСО2а	НЕСО2b
Предварительная полимеризация					
TEAL/Ti	[моль/моль]	200	200	220	220
TEAL/донор	[моль/моль]	5,01	10	7,3	18
Температура	[°C]	30	30	30	30
Время выдержки	[ч]	0,17	0,26	0,08	0,1
Циркуляционный					
Температура	[°C]	80	76	72	70
Разделение потока	[%]	34	35	35	32,5
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	7	25	15	14
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	0	0	0	0
MFR ₂	[г/10 минут]	162	160	55	35
XCS	[масс.%]	2,0	2,1	2,0	2,0
Содержание C ₂	[мол.%]	0	0	0	0,0
GPR 1					
Температура	[°C]	95	80	80	78
Давление	[кПа]	1500	2400	2231	2214
Разделение потока	[%]	45	40	30	34,5
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	84	45	150	78
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	0	0	0	0
MFR ₂	[г/10 минут]	159	55	55	35
XCS	[масс.%]	2,9	2,0	2,0	2,0
Содержание C ₂	[мол.%]	0	0	0	0
GPR 2					
Температура	[°C]	85	67	70	71
Давление	[кПа]	1400	2100	2291	2292
Разделение потока	[%]	21	15	19	21
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	600	242	584	715
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	170	23	117	219
MFR ₂	[г/10 минут]	66	20	11	12
XCS	[масс.%]	20	18	18	19
IV (XCS)	[дл/г]	2,9	н.о.	н.о.	н.о.
C ₂ (XCS)	[мол.%]	53	н.о.	н.о.	н.о.

Содержание C ₂	[мол.%]	18	10	18	12
GPR 3					
Температура	[°C]		67	85	83
Давление	бар		1500	1421	1383
Разделение потока	[%]		10	16	12
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]		250	585	747
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]		22	93	203
MFR ₂	[г/10 минут]		5	11	13
XCS	[масс.%]		25	32	30
IV (XCS)	[дл/г]		6,3	3,1	2,2
C ₂ (XCS)	[мол.%]		25,7	48	55
Содержание C ₂	[мол.%]		11,2	19	22

C₂ - этилен;

Соотношение H₂/C₃ - соотношение водород/пропилен;

Соотношение C₂/C₃ - соотношение этилен/пропилен;

Соотношение H₂/C₂ - соотношение водород/этилен;

GPR 1/2/3 - 1-й/2-й/3-й газофазный реактор;

циркуляционный - циркуляционный реактор.

Для основной полимеризации использовали пилотную установку Vorstar PP, состоящую из реактора предварительной полимеризации с постоянным перемешиванием, циркуляционного реактора полимеризации в жидкости и в массе и трех газофазных реакторов (GPR1-GPR3). Полученные в результате порошкообразные полимеры компаундировали в двух шнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении, Coregion ZSK 57 при 220°C с 0,2 мас.% Irganox B225 (1:1 - смесь Irganox 1010 (Пентаэритритил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет.бутил-4-гидрокситолуил)пропионат и трис(2,4-ди-т-5-бутилфенил)фосфат)фосфит) от BASF AG, Germany) и 0,05 мас.% стеарата кальция.

Получение композиции (С).

HECO1 и HECO2 (по настоящему изобретению), HECO2a (сравнительный) или HECO2b (сравнительный) и необязательно PL и HDPE смешивают в расплаве при использовании двух шнекового экструдера со шнеками, вращающимися в одном направлении, с 0,1 мас.% Songnox 1010FF (Пентаэритритил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)), 0,07 мас.% Kinox-68 G (Трис(2,4-ди-т-бутилфенил)фосфит) от HPL Additives, 0,16 мас.% светостабилизаторов, представляющих затрудненные амины, которые смешивают с получением 1:1 смеси на основе Sabostab UV119 (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) и Hilite 77(G)(бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат), 0,1 мас.% NA11UH (натрия 2,2'-метилен бис-(4,6-ди-трет.бутилфенил)фосфат) и 0,1 мас.% эрукамида (13-докосенамид). Смесь расплава полимера выгружают и гранулируют.

Таблица 2. Свойства сравнительных и полученных по изобретению примеров, полученных при использовании 2 мм полученных литьем под давлением с прессованием вспененных пластин

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4
HECO1	[масс. %]	42,5	56,5	56,5	42,5	42,5	56,5	56,5
HECO2	[масс. %]				26,5	26,5	25,5	25,5
HECO2a	[масс. %]	26,5		25,5				
HECO2b	[масс. %]		25,5					
PL	[масс. %]	8,0			8,0	8,0		
HDPE	[масс. %]	5,0			5,0	5,0		
Волластонит	[масс. %]	14,5	14,5	14,5	14,5		14,5	
Тальк1	[масс. %]					14,5		
Тальк2	[масс. %]							14,5
Пигменты	[масс. %]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Добавки	[масс. %]	2	2	2	2	2	2	2
Properties of compact parts								
MFR	[г/10 минут]	28,0	39,0	36,0	21,0	20,0	32,0	27,0
Продольная усадка сектор, 96ч	[-]	0,55	0,51	0,54	0,52	0,81	0,64	0,77
Поперечная усадка сектор, 96ч	[-]	1,40	1,30	1,4	1,35	1,09	1,56	1,04
Изотропная усадка сектор, 96ч	[-]	1,02	1,00	1,00	1,00	1,00	1,15	0,94
Модуль	[МПа]	2157	2613	2663	2272	1886	2678	2505

упругости при изгибе								
Ударная прочность по Шарпи, +23 °С	[кДж/м ²]	10	5	5	16	14	6	6
Ударная прочность по Шарпи, 20 °С	[кДж/м ²]	н.о.	3,6	н.о.	2,5	н.о.	н.о.	н.о.
Максимальное усилие до момента разрушения	Н		1250	1300	1400	1600	1750	1850
Сжимающее напряжение при 1 мм	МПа		70	75	70	69	80	90
MSEaverage, 1,5 с, G1	[-]	18	7	6	4	3	4	3
MSEmax, 0,8 с, G2	[-]		45	40	40	42	41	45
Свойства вспененной части или детали								
Размер ячейки [μм]	90	80	70	70	60	60	60	
Структура ячейки	[-]	Грубая	Грубая	Грубая	Тонкая	Тонкая	Тонкая	Тонкая
Поверхность части или детали	[-]	плохая	плохая	плохая	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая
Максимальное усилие до момента разрушения	Н	н.о.	900	1000	1200	1300	1400	1650
Сжимающее напряжение при 1 мм	МПа	н.о.	65	65	69	69	75	75
MSEmax, G2		н.о.	43	43	41	43	40	43

НЕСО2а - коммерческий гетерофазный сополимер пропилена EE050AE от Borealis;
 НЕСО2b - коммерческий гетерофазный сополимер пропилена EE041AE от Borealis;
 PL - коммерческий сополимер этилена-октена Queo8230 от Borealis с плотностью 0,880 г/см³, скоростью течения расплава MFR.2 (190°C) 30,0 г/10 мин и содержанием 1-октена 7,0 мол.%;
 HDPE - коммерческий полиэтилен высокой плотности MG9601 от Borealis;
 волластонит - коммерческий волластонит Nyglos 8 от Imerys;
 тальк1 - коммерческий тальк Jet тонкая 3CA от Luzenac;
 тальк2 - коммерческий тальк HAR T84 от Luzenac;
 пигменты - мастербатч 70 мас.% линейного полиэтилена низкой плотности (LDPE) и 30 мас.% углеродной сажи, с MFR (190°C/21,6 кг) 15 г/10 мин;
 добавки - мастербатч Songnox 1010FF (пентаэритритилтетраакис(3-(3',5'-ди-трет.бутил-4-гидрокси-фенил))), Kinox-68 G (трис(2,4-ди-*t*-бутилфенил)фосфит) от HPL Additives, светостабилизаторы, представляющие затрудненные амины, которые смешивают с получением 1:1 смеси на основе Sabostab UV119 (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) и Hilite 77(G)(бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат), NA11UH (натрия 2,2'-метилен бис-(4,6-ди-трет.бутилфенил)фосфат) и эрукамида (13-докосенамид), как указано выше.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Вспененное изделие, содержащее полипропиленовую композицию (С), которая содержит:
 - a) первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) с содержанием сомономера во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), равным или более 40,0 мол.%, указанный первый гетерофазный сополимер пропилена содержит:
 - i) первую матрицу, представляющую первый пропиленовый полимер (M1); и
 - ii) первый эластомерный сополимер пропилена и этилена (E1), диспергированный в указанной первой матрице,
 - b) второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) с содержанием сомономера во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 39,0 мол.%, указанный второй гетерофазный сополимер пропилена содержит:
 - iii) вторую матрицу, представляющую второй пропиленовый полимер (M2); и
 - iv) второй эластомерный сополимер пропилена и этилена (E2), диспергированный в указанной второй матрице,
 - c) неорганический наполнитель (F).
2. Вспененное изделие по п. 1, где полипропиленовая композиция (С) дополнительно содержит:
 - d) полиэтилен высокой плотности (HDPE); и/или
 - e) пластомер (PL), представляющий собой сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина.
3. Вспененное изделие по п. 1 или 2, где фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), второго гетерофазного сополимера (HECO2) имеет характеристическую вязкость (IV) более 3,5 дл/г.
4. Вспененное изделие по любому из пп. 1-3, где полипропиленовая композиция (С) содержит:
 - a) от 40,0 до 60,0 мас.% первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1);
 - b) от 21,0 до 31,0 мас.% второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2);
 - c) от 10,0 до 20,0 мас.% неорганического наполнителя (F);
 - d) необязательно от 2,0 до 10,0 мас.% полиэтилена высокой плотности (HDPE); и
 - e) необязательно от 5,0 до 15,0 мас.% пластомера (PL), представляющего сополимер этилена и C₄-C₈ α-олефина, от общей массы полипропиленовой композиции (С).
5. Вспененное изделие по любому из предшествующих пунктов, где:
 - i) матрица первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO1), представляющая первый пропиленовый полимер (M1), имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 120 до 500 г/10 мин; и
 - ii) матрица второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO2), представляющая второй пропиленовый полимер (M2), имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 40 до 170 г/10 мин.
6. Вспененное изделие по любому из предшествующих пунктов, где первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) имеет:
 - i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 50 до 90 г/10 мин; и/или
 - ii) содержание сомономера в пределах от 20,0 до 50,0 мол.%; и/или
 - iii) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 10,0 до 35,0 мас.%.
7. Вспененное изделие по любому из предшествующих пунктов, где второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) имеет:
 - i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), определенную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 15 г/10 мин; и/или
 - ii) содержание сомономера в пределах от 5,0 до 30,0 мол.%; и/или
 - iii) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 20,0 до 40,0 мас.%.
8. Вспененное изделие по любому из предшествующих пунктов, где первый пропиленовый полимер (M1) и/или второй пропиленовый полимер (M2) представляют гомополимеры пропилена.
9. Вспененное изделие по любому из предшествующих пунктов, содержащее полипропиленовую композицию (С) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C), определенной согласно ISO 1133, в пределах от 10 до 40 г/10 мин.
10. Вспененное изделие по любому из пп. 2-8, где пластомер (PL) представляет сополимер этилена и 1-октена.
11. Вспененное изделие по любому из предшествующих пунктов, где неорганический наполнитель (F) представляет тальк и/или волластонит.
12. Вспененное изделие по любому из предшествующих пунктов, где указанное вспененное изделие представляет изделие для автомобильной промышленности.
13. Применение полипропиленовой композиции (С) для получения вспененного изделия, где полипропиленовая композиция содержит:
 - a) первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO1) с содержанием сомономера во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), равным или более 40,0 мол.%, указанный первый гетерофазный

сополимер пропилена содержит:

- i) первую матрицу, представляющую первый пропиленовый полимер (M1); и
- ii) первый эластомерный сополимер пропилена и этилена (E1), диспергированный в указанной первой матрице,
- b) второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO2) с содержанием сомономера во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 39,0 мол.%, указанный второй гетерофазный сополимер пропилена содержит:
 - iii) вторую матрицу, представляющую второй пропиленовый полимер (M2); и
 - iv) второй эластомерный сополимер пропилена и этилена (E2), диспергированный в указанной второй матрице,
- c) неорганический наполнитель (F).

