

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039536**

(13) **B1**

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

- |   |   |
|---|---|
| <b>(45)</b> Дата публикации и выдачи патента<br><b>2022.02.08</b> | <b>(51)</b> Int. Cl. <i>A61L 29/04</i> (2006.01)<br><i>A61M 16/00</i> (2006.01)<br><i>A61M 25/00</i> (2006.01)<br><i>A61M 39/08</i> (2006.01)<br><i>C08F 299/00</i> (2006.01)<br><i>C08L 23/14</i> (2006.01)<br><i>C08L 53/02</i> (2006.01) |
| <b>(21)</b> Номер заявки<br><b>201992288</b>                      |   |
| <b>(22)</b> Дата подачи заявки<br><b>2018.04.26</b>               |   |

---

**(54) МЯГКАЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

---

- |   |   |
|---|---|
| <b>(31)</b> 17168616.5  | <b>(56)</b> WO-A1-2016162359<br>EP-A1-2386602 |
| <b>(32)</b> 2017.04.28  |   |
| <b>(33)</b> EP  |   |
| <b>(43)</b> 2020.04.30  |   |
| <b>(86)</b> PCT/EP2018/060665   |   |
| <b>(87)</b> WO 2018/197593 2018.11.01   |   |
| <b>(71)(73)</b> Заявитель и патентовладелец:<br>БОРЕАЛИС АГ (АТ)  |   |
| <b>(72)</b> Изобретатель:<br>Эк Карл-Густаф (SE), Галайтнер<br>Маркус, Ван Цзинбо, Бернрайтнер<br>Клаус (АТ)                                  |   |
| <b>(74)</b> Представитель:<br>Поликарпов А.В., Соколова М.В.,<br>Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев<br>А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU) |   |

- 
- (57)** Полипропиленовая композиция с улучшенной ударной прочностью при низкой температуре, низким модулем упругости при растяжении и низким содержанием геля, ее изготовление и применение, а также изделия, выполненные из новой композиции.

**039536**

**B1**

**039536**  
**B1**

Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции с повышенной ударопрочностью при низких температурах, низким модулем упругости при растяжении и низким содержанием геля, к ее изготовлению и применению, а также к изделиям, выполненным из новой композиции.

Полимеры, такие как полипропилен, все больше и больше используют в различных востребованных областях применения. В то же время не прекращается поиск полимеров с заданными свойствами, отвечающими требованиям этих областей применения.

Например, гетерофазные пропиленовые сополимеры (ГЕСО или СТГЕСО) уже широко используют в промышленности для различных областей применения. Такие ГЕСО или СТГЕСО включают матрицу, которая представляет собой либо пропиленовый гомополимер (в ГЕСО), либо статистический пропиленовый сополимер (в СТГЕСО), в которой диспергирован эластомерный сополимер (каучуковая фаза). Таким образом, полипропиленовая матрица включает (мелко) диспергированные включения, которые не являются частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер. Термин "включение", соответственно, указывает, что матрица и включения образуют разные фазы в гетерофазной системе, например, указанные включения можно увидеть с помощью микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомная силовая микроскопия, или их можно идентифицировать посредством динамо-механического термического анализа (ДМТА). Конкретно в ДМТА присутствие многофазной структуры можно определить по присутствию по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Мягкие гетерофазные пропиленовые сополимеры также широко используют во многих областях применения, например для листов, деталей автомобиля с "софт-тач" (мягким на ощупь) покрытием, медицинских трубок или мешков, пеноматериалов, кровельных покрытий, для модификации битума и т.д. Однако вследствие природы мягких гетерофазных пропиленовых сополимеров, их ударопрочность при низких температурах является плохой из-за относительно высокой  $T_c$  каучуковой фазы (например, в интервале от  $-25$  до  $-50^\circ\text{C}$ ). Следовательно, существует потребность в дальнейшем улучшении этого свойства. Одним путем является смешивание этих материалов с дополнительными каучуковыми материалами, такими как стирольный блок-сополимер или полиэтиленовые пластимеры и т.д. Здесь, однако, улучшение ограничено ввиду того, что непросто решить проблему совместимости внешнего каучука с матрицей.

Другим путем модифицирования мягких гетерофазных пропиленовых сополимеров является прививка. Однако гетерофазные пропиленовые сополимеры особенно подвержены деструкции, в частности, в сочетании с пероксидами, что ограничивает возможность модифицирования прививкой.

В свете вышеуказанных трудностей все же существует потребность в материалах, которые не обладают одним или более отмеченными недостатками, в частности в мягких, эластичных материалах, которые имеют требуемые механические и химические свойства, такие как низкое содержание геля и легко регулируемая мягкость.

Ранее были предложены некоторые разработки для поиска подходящих мягких гетерофазных пропиленовых сополимеров с требуемым комплексом свойств.

В EP 2048185 описаны мягкие ПП композиции (мягкие на ощупь), которые содержат (А) полипропилен, (В) эластомерный сополимер этилена и  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ - $\alpha$ -олефинового сомономера и (С) сополимер этилена и  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -алкилакрилата, где композиция имеет содержание геля от 0,25 до 1,00 мас.%, определенное как количество нерастворимой в горячем ксилоле фракции, при этом полипропилен (А) может представлять собой матрицу гетерофазного пропиленового сополимера (СТГЕСО), а эластомерный сополимер (В) представляет собой аморфную часть указанного гетерофазного пропиленового сополимера (СТГЕСО). Предпочтительно указанная композиция дополнительно содержит звенья (D), полученные из по меньшей мере одного бифункционально ненасыщенного мономера (D') и/или по меньшей мере одного многофункционально ненасыщенного низкомолекулярного полимера (D''). Химическая природа компонента (С) ограничивает практическое применение соответствующих композиций, и примеры демонстрируют необходимость компонента (D) на практике, что приводит к дополнительному усложнению способа получения.

EP 1564231 A1 относится к способу прививки мономеров на полиолефины в присутствии органических пероксидов, в котором мономер(ы) и органический пероксид абсорбированы в полимере-носителе так, что в условиях прививки происходит разрыв цепи вместо сшивания в присутствии органических пероксидов. Согласно этой патентной заявке описанный способ прививки позволяет получить модифицированные по ударным свойствам привитые полиолефиновые соединения с улучшенной экструзируемостью, термической стабильностью и пониженным содержанием геля или дефектов. Модифицированные по ударным свойствам привитые полиолефины получают из этиленового полимера или сополимера (А), модифицирующего ударные свойства сополимера (В) и продукта (С), который представляет собой пропиленовый полимер или сополимер, в который включен органический пероксид и полярный мономер и антиоксиданты. В качестве подходящих модификаторов (В) ударных свойств упомянуты, помимо прочего, сополимер и/или тройной сополимер, содержащий блоки стирол/бутадиен/стирол (СБС), блоки стирол/этилен-бутен/стирол (СЭБС) или блоки стирол/изопрен/стирол (СИС) или их гидрированные или частично гидрированные производные, тогда как в примерах полимер (В) представляет собой гранулированный сополимер этилена и пропилена. Единственным измеренным свойством является адгезия к

алюминиевой фольге.

Тем не менее до сих пор не была описана композиция мягких гетерофазных пропиленовых сополимеров, которая показывает одновременно улучшенные ударные свойства при низких температурах, низкий модуль упругости при растяжении и низкое содержание геля и которую можно легко получить посредством эффективного способа прививки.

Соответственно целью настоящего изобретения является получение такой композиции мягких гетерофазных пропиленовых сополимеров, которая удовлетворяет всем вышеупомянутым требованиям. Суть настоящего изобретения заключается в том, что гетерофазные пропиленовые сополимеры следует прививать особым эластомером на основе стирола, чтобы получить композиции мягких гетерофазных пропиленовых сополимеров, которые удовлетворяют всем вышеупомянутым требованиям.

#### **Сущность изобретения**

Таким образом, настоящее изобретение относится к композиции привитого гетерофазного пропиленового сополимера, которая содержит

(А) от 30,0 до 95,0 мас.% гетерофазного полипропиленового сополимера, имеющего показатель текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг, ISO 1133) от 0,1 до 100 г/10 мин, включающего

(a1) матрицу (М), представляющую собой кристаллический полипропиленовый гомо- или сополимер; и

(a2) эластомерный сополимер (Э), диспергированный в указанной матрице (М);

(В) от 5,0 до 70,0 мас.% эластомера на основе стирола, который представляет собой ненасыщенный стирольный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один диеновый сомономер и имеющий содержание стирола от 5,0 до 50,0 мас.%, измеренное посредством инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ), и при этом эластомер (В) на основе стирола привит на гетерофазный полипропиленовый сополимер (А).

Неожиданно было обнаружено, что такие композиции привитого гетерофазного полипропиленового сополимера имеют улучшенные свойства по сравнению с непривитыми композициями (см. табл. 2). Например, такая композиция привитого гетерофазного полипропиленового сополимера имеет низкий модуль упругости при растяжении, а также высокую ударную прочность, особенно при низких температурах. Кроме того, композиция привитого гетерофазного полипропиленового сополимера имеет низкое содержание геля, определенное как количество фракции, нерастворимой в п-ксилоле при 25°C (фракция НХК).

В другом воплощении настоящее изобретение относится к способу получения композиции привитого гетерофазного полипропиленового сополимера, который представляет собой способ модификации в реакционноспособном расплаве, включающий стадии

(i) смешивания компонента (А) - гетерофазного полипропиленового сополимера - с компонентом (В) - эластомером на основе стирола - и с соединением (С), образующим свободные радикалы при термическом разложении; и

(ii) экструдирования указанной смеси.

В другом воплощении настоящее изобретение относится к применению композиции привитого гетерофазного полипропиленового сополимера для получения экструдированных пленок или трубок, получаемых формованием раздувом или литьем под давлением изделий, и к изделиям, включающим композицию привитого гетерофазного полипропиленового сополимера. В особенности такие изделия представляют собой медицинские трубки или мешки, содержащие более 90 мас.% композиции привитого гетерофазного полипропиленового сополимера.

#### **Подробное описание**

Ниже отдельные компоненты композиции определены более подробно. Композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера согласно настоящему изобретению содержит

(А) от 30,0 до 95,0 мас.% гетерофазного полипропиленового сополимера, имеющего показатель текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг, ISO 1133) от 0,1 до 100 г/10 мин; и

(В) от 5,0 до 70,0 мас.% эластомера на основе стирола, который представляет собой ненасыщенный стирольный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один сомономер, выбранный из бутадиена и изопрена, и имеющий содержание стирола от 5,0 до 50,0 мас.%,

где эластомер (В) на основе стирола привит на гетерофазный полипропиленовый сополимер (А).

Термины "гетерофазный полипропиленовый сополимер", "основной гетерофазный полипропиленовый сополимер", используемые в этом документе, имеют одно и то же значение и таким образом являются взаимозаменяемыми. Эти термины означают непривитый сополимер как таковой, т.е. без эластомера на основе стирола.

Термин "композиция гетерофазного пропиленового сополимера", используемый в этом документе, означает композицию, содержащую гетерофазный пропиленовый сополимер, на который привит эластомер на основе стирола.

Компонент (А) - основной гетерофазный полипропиленовый сополимер.

Основной гетерофазный полипропиленовый сополимер содержит, по меньшей мере,

(a1) матрицу (М), представляющую собой кристаллический полипропиленовый гомо- или сополимер; и

(a2) эластомерный сополимер (Э), диспергированный в указанной матрице (М).

Термин "гетерофазный полипропиленовый сополимер", используемый в этом документе, обозначает сополимеры, состоящие из смолы матрицы, представляющей собой кристаллический полипропиленовый гомо- или сополимер, и эластомерного, т.е. преимущественно аморфного сополимера (Э), диспергированного в указанной матрице (М), как определено более подробно ниже.

Возможно, он дополнительно содержит компонент (a3), представляющий собой фракцию кристаллического сополимера этилена с пропиленом или с  $\alpha$ -олефином  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  и/или (a4) нуклеирующий агент.

В настоящем изобретении термин "матрица" следует понимать в его общепринятом значении, т.е. он относится к непрерывной фазе (в настоящем изобретении - непрерывной полимерной фазе), в которой могут быть диспергированы изолированные или отдельные частицы, такие как каучуковые частицы. Кристаллический пропиленовый полимер присутствует в таком количестве, что он образует непрерывную фазу, которая может служить в качестве матрицы.

Кроме того, термины "эластомерный сополимер", "дисперсная фаза" и "каучуковая фаза" обозначают одно и то же, т.е. являются взаимозаменяемыми.

Компонент (a1).

Компонент (a1) конкретного гетерофазного полипропиленового сополимера представляет собой кристаллический изотактический пропиленовый гомо- или сополимер, образующий матрицу гетерофазного полипропиленового сополимера.

Термин "гомополимер", используемый в настоящем изобретении, относится к полипропилену, который состоит по существу, т.е. по меньшей мере на 97,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 98,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере на 99,0 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,8 мас.%, из пропиленовых звеньев. В предпочтительном воплощении только пропиленовые звенья поддаются обнаружению в пропиленовом гомополимере. Пропиленовый гомополимер матрицы является изотактическим, имеющим высокую концентрацию пентад, т.е. более 96,0 мол.%, например концентрацию пентад по меньшей мере 96,3 мол.%. Концентрация пентад предпочтительно составляет от 96,5 вплоть до 99,9 мол.% и более предпочтительно от 96,7 до 99,8 мол.%.

Матрица также может представлять собой пропиленовый сополимер, т.е. статистический пропиленовый сополимер.

Статистический пропиленовый сополимер включает мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например такие сомономеры, как этилен и/или  $\text{C}_4$ - $\text{C}_8$ - $\alpha$ -олефины, в частности этилен и/или  $\text{C}_4$ - $\text{C}_6$ - $\alpha$ -олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно статистический пропиленовый сополимер включает и в особенности состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом и выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более конкретно статистический пропиленовый сополимер включает, помимо пропилена, звенья, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном воплощении статистический пропиленовый сополимер включает только звенья, получаемые из этилена и пропилена.

Статистический пропиленовый сополимер характеризуется умеренным содержанием сомономера. Соответственно содержание сомономера в статистическом пропиленовом сополимере составляет от 1,0 до 12,0 мас.%, предпочтительно от 2,0 до 10,0 мас.% и более предпочтительно от 3,0 до 8,0 мас.%.

Пропиленовый гомо- или сополимер матрицы имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (ISO 1133, 230°C, 2,16 кг) в интервале от 0,5 до 100,0 г/10 мин, предпочтительно в интервале от 1,0 до 50,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 1,5 до 20,0 г/10 мин и еще более предпочтительно от 2,0 до 10,0 г/10 мин. ПТР<sub>2</sub> матрицы называют показателем текучести расплава матрицы (ПТР<sub>М</sub>).

Кроме того, предпочтительно количество растворимых в ксилоле веществ в пропиленовом гомо- или сополимере матрицы находится в определенном диапазоне. Растворимые в ксилоле вещества представляют собой часть полимера, растворимую в холодном ксилоле, которую определяют посредством растворения в кипящем ксилоле и обеспечения возможности кристаллизации нерастворимой части из остывающего раствора (определяют при 25°C согласно ISO 16152). Фракция растворимых в ксилоле веществ содержит полимерные цепи с низкой стереорегулярностью и является показателем количества некристаллических областей. Соответственно предпочтительно доля растворимых в ксилоле веществ в пропиленовом гомо- или сополимере матрицы составляет от 0,5 до 20,0 мас.%, более предпочтительно от 0,7 до 18,0 мас.%. В еще более предпочтительном воплощении доля растворимых в ксилоле веществ составляет от 0,8 до 16,0 мас.%.

Пропиленовый гомо- или сополимер матрицы может быть унимодальным или мультимодальным, например бимодальным. Когда пропиленовый гомо- или сополимер фазы матрицы является унимодальным в отношении молекулярно-массового распределения, его можно получить в одностадийном процессе, например в процессе с суспензией или газовой фазой в суспензионном или газофазном реакторе. Предпочтительно унимодальную фазу матрицы полимеризуют в процессе суспензионной полимеризации. Альтернативно унимодальную матрицу можно получить в многостадийном процессе с использованием на каждой стадии процесса условий, которые приводят к аналогичным свойствам полимера.

Что касается определения унимодального и мультимодального, например бимодального, это определение представлено ниже.

Когда пропиленовая гомо- или сополимерная матрица содержит два или более различных пропиленовых полимеров, они могут представлять собой полимеры с различной структурой мономеров и/или с различными молекулярно-массовыми распределениями и/или ПТР<sub>2</sub>. Эти компоненты могут иметь одинаковый или различный состав мономеров и тактичность.

Таким образом, в одном воплощении настоящего изобретения матрица является унимодальной, тогда как в другом воплощении матрица (М) является бимодальной и состоит из двух фракций пропиленовых гомополимеров, двух фракций пропиленовых сополимеров или одной фракции гомополимера и одной фракции сополимера.

В одном предпочтительном воплощении матрица компонента (А) представляет собой статистический пропиленовый сополимер (СТ-ПП). Еще более предпочтительно матрица компонента (А) представляет собой статистический сополимер пропилена и этилена.

Компонент (а2).

Компонент (а2) конкретного гетерофазного полипропиленового сополимера представляет собой эластомерный сополимер (Э), который является преимущественно аморфным сополимером (ii) этилена и С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub>- $\alpha$ -олефина.

Таким образом, компонент (а2) представляет собой эластомерный сополимер, диспергированный в указанной матрице (М) (т.е. дисперсную фазу).

Эластомерный сополимер имеет содержание этилена, в полимеризованной форме составляющее от 20,0 до 80,0 мас.%, предпочтительно от 20,0 до 60,0 мас.% и более предпочтительно от 20,0 до 50,0 мас.%.

Эластомерный сополимер (Э) включает, в частности состоит, из этилена и сомономеров, сополимеризуемых с этиленом, например таких сомономеров, как пропилен и/или С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub>- $\alpha$ -олефины, в частности пропилен и/или С<sub>4</sub>-С<sub>6</sub>- $\alpha$ -олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен, в полимеризованной форме. Предпочтительно эластомерный сополимер включает и в особенности состоит из этилена и сомономеров, сополимеризуемых с этиленом и выбранных из группы, состоящей из пропилена, 1-бутена и 1-гексена. Более конкретно эластомерный сополимер (Э) включает, помимо этилена, звенья, получаемые из пропилена и/или 1-бутена. Таким образом, в особенно предпочтительном воплощении эластомерный сополимер (Э) включает только звенья, получаемые из этилена и пропилена. Особенно предпочтительно статистический пропиленовый сополимер (СТ-ПП) и эластомерный сополимер (Э) включают одинаковые сомомеры в полимеризованной форме. Соответственно в одном конкретном воплощении статистический пропиленовый сополимер (СТ-ПП) матрицы и эластомерный сополимер (Э) включают только пропилен и этилен в полимеризованной форме.

Как отмечено выше, термины "эластомерный сополимер", "дисперсная фаза" и "каучуковая фаза" обозначают одно и то же, т.е. являются взаимозаменяемыми.

Как и пропиленовая гомо- или сополимерная матрица, дисперсная фаза может быть унимодальной или мультимодальной, например бимодальной.

В одном воплощении дисперсная фаза является унимодальной. Более конкретно дисперсная фаза предпочтительно является унимодальной с точки зрения характеристической вязкости и/или распределения сомономеров.

Что касается определения унимодального и мультимодального, например бимодального, это определение представлено ниже.

Предпочтительно унимодальную дисперсную фазу получают в одну реакционную стадию, более предпочтительно в газофазном реакторе, и она включает и соответственно состоит из одной фракции сополимера.

Компонент (а3).

В качестве компонента (а3), возможно, присутствует фракция кристаллического этиленового сополимера этилена с  $\alpha$ -олефином, содержащим 3-10 атомов углерода, причем указанная фракция нерастворима в ксилоле при температуре окружающей среды.

$\alpha$ -Олефины с 3-10 атомами углерода представляют собой, например, пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен и 1-октен.

Кристаллический этиленовый сополимер представляет собой побочный продукт реакции, полученный при приготовлении гетерофазного полипропиленового сополимера. Такой кристаллический этиленовый сополимер присутствует по термодинамическим причинам в виде включения в аморфной фазе.

Кристаллический этиленовый сополимер имеет температуру плавления Тпл(2) и энтальпию плавления Нпл(2), определяемые с помощью ДСК анализа согласно ISO 11357.

Предпочтительно Тпл(2) кристаллического этиленового сополимера составляет от 105 до 130°C, более предпочтительно от 110 до 127°C и наиболее предпочтительно от 112 до 124°C.

Предпочтительно Нпл(2) кристаллического этиленового сополимера составляет менее 4,0 Дж/г, более предпочтительно менее 2,0 Дж/г и наиболее предпочтительно менее 1,0 Дж/г.

Кристаллический этиленовый сополимер присутствует в количестве от 0,0 до 5,0 мас.%.

Компонент (а4).

В качестве возможного компонента (а4) может присутствовать нуклеирующий агент (НА) для содействия образованию  $\alpha$ -фазы изотактического полипропилена, т.е.  $\alpha$ -нуклеирующий агент.

$\alpha$ -Нуклеирующий агент предпочтительно выбран из группы, состоящей из

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

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбита) и  $C_1$ - $C_8$ -алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбит) или замещенных нонитол-производных, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]-нонитол;

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, таких как 2,2'-метил-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия или алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метил-бис(4,6-ди-трет-бутил)фосфат];

(iv) полимерного нуклеирующего агента; и

(v) их смесей.

Такие добавки в общем выпускаются в промышленности и описаны, например, в Hans Zweifel, "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001.

Предпочтительно  $\alpha$ -нуклеирующий агент представляет собой полимерный нуклеирующий агент, более предпочтительно винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер.

Указанный полимерный нуклеирующий агент можно вводить в гетерофазный сополимер посредством смешивания с маточной смесью (МС) вместе, например, с полимером-носителем или в течение полимеризации гетерофазного пропиленового сополимера; предпочтительно полимерный нуклеирующий агент вводят в композицию посредством предварительной полимеризации катализатора, используемого для приготовления части или всего гетерофазного пропиленового сополимера.

Можно использовать любой известный полимерный нуклеирующий агент, включая полимеры винилалканов или винилциклоалканов.

Предпочтительным примером такого полимерного нуклеирующего агента является виниловый полимер, такой как виниловый полимер, полученный из мономеров формулы



где  $R^1$  и  $R^2$  вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, образуют систему возможно замещенного, насыщенного или ненасыщенного или ароматического кольца или конденсированную систему колец, где кольцо или группировка конденсированных колец содержит от четырех до 20 атомов углерода, предпочтительно представляет собой 5-12-членное насыщенное или ненасыщенное или ароматическое кольцо или систему конденсированных колец или независимо представляет собой линейный или разветвленный  $C_4$ - $C_{30}$ -алкан,  $C_4$ - $C_{20}$ -циклоалкан или  $C_4$ - $C_{20}$ -ароматическое кольцо. Предпочтительно  $R^1$  и  $R^2$  вместе с атомом углерода, к которому они присоединены, образуют пяти- или шестичленное насыщенное или ненасыщенное или ароматическое кольцо или независимо представляют собой низшую алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода. Предпочтительные виниловые соединения для получения полимерного нуклеирующего агента, используемого в соответствии с настоящим изобретением, в частности, представляют собой винилциклоалканы, в частности винилциклогексан (ВЦГ), винилциклопентан и винил-2-метилциклогексан, 3-метил-1-бутен, 3-этил-1-гексен, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен или их смеси. ВЦГ является особенно предпочтительным мономером.

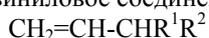
В случае когда нуклеирующий агент включают в гетерофазный пропиленовый сополимер в форме маточной смеси (МС), указанный полимерный нуклеирующий агент, который предпочтительно представляет собой  $\alpha$ -нуклеирующий агент, наиболее предпочтительно полимер винилциклоалкана, такого как винилциклогексан (ВЦГ), и/или полимер винилалкана, предпочтительно винилциклогексана (ВЦГ), как определено выше или ниже, предпочтительно присутствует в количестве не более 500 частей на миллион (ч./млн), более предпочтительно от 1 до 200 ч./млн и еще более предпочтительно от 5 до 100 ч./млн, в расчете на массу маточной смеси (100 мас.%). В этом воплощении более предпочтительно указанная маточная смесь (МС) присутствует в количестве не более 10,0 мас.%, более предпочтительно не более 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно не более 3,5 мас.%, при этом предпочтительное количество маточной смеси (МС) составляет от 1,5 до 3,5 мас.% в расчете на общее количество гетерофазного пропиленового сополимера. Наиболее предпочтительно маточная смесь (МС) включает, предпочтительно состоит, из гомополимера или сополимера, предпочтительно гомополимера пропилен, который был нуклеирован в соответствии с BNT-технологией, как описано ниже.

Предпочтительно полимерный нуклеирующий агент вводят в гетерофазный пропиленовый сополимер в течение процесса полимеризации гетерофазного пропиленового сополимера. Нуклеирующий агент предпочтительно вводят в гетерофазный пропиленовый сополимер путем полимеризации сначала определенного выше винилового соединения, предпочтительно винилциклоалкана, как определено выше или ниже, в присутствии каталитической системы, включающей твердый каталитический компонент, предпочтительно твердый каталитический компонент катализатора Циглера-Натта, сокатализатор и возможный внешний донор, и полученную реакционную смесь полимера винилового соединения, предпочти-

тельно полимера винилциклогексана (ВЦГ), и каталитической системы затем используют для получения гетерофазного пропиленового сополимера. Вышеописанное введение полимерного нуклеирующего агента в гетерофазный пропиленовый сополимер в течение процесса полимеризации указанного гетерофазного пропиленового сополимера в этом документе называют BNT-технологией, как описано ниже. Эту полученную реакционную смесь ниже в этом документе взаимозаменяемо упоминают как модифицированную каталитическую систему.

Предпочтительно полимерный нуклеирующий агент представляет собой полимер винилциклогексана (ВЦГ), который вводят в гетерофазный пропиленовый сополимер посредством BNT-технологии. Более предпочтительно в этом предпочтительном воплощении количество полимерного нуклеирующего агента, такого как полимер винилциклогексана (ВЦГ) и/или винилалкановый полимер, более предпочтительно полимер винилциклогексана (ВЦГ), в гетерофазном пропиленовом сополимере составляет не более 500 ч./млн, более предпочтительно от 1 до 200 ч./млн и наиболее предпочтительно от 5 до 100 ч./млн.

Что касается BNT-технологии, она описана в международных заявках WO 99/24478, WO 99/24479 и в особенности в WO 00/68315. Согласно этой технологии каталитическую систему, предпочтительно прокатализатор Циглера-Натта, можно модифицировать посредством полимеризации винилового соединения в присутствии каталитической системы, содержащей, в частности, прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, при этом виниловое соединение имеет формулу



как описано выше.

Полимеризованное виниловое соединение действует в качестве  $\alpha$ -нуклеирующего агента. Массовое отношение винилового соединения к твердому каталитическому компоненту на стадии модификации катализатора предпочтительно составляет вплоть до 5 (5:1), предпочтительно вплоть до 3 (3:1), наиболее предпочтительно от 0,5 (1:2) до 2 (2:1). Наиболее предпочтительным виниловым соединением является винилциклогексан (ВЦГ).

Когда полимерный нуклеирующий агент вводят в гетерофазный пропиленовый сополимер в течение процесса полимеризации, количество нуклеирующего агента, присутствующего в гетерофазном пропиленовом сополимере, предпочтительно составляет не более 500 ч./млн, более предпочтительно от 0,025 до 200 ч./млн, еще более предпочтительно от 1 до 100 ч./млн и наиболее предпочтительно от 5 до 100 ч./млн, в расчете на массу гетерофазного пропиленового сополимера и нуклеирующего агента, предпочтительно в расчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера, включая все добавки.

Свойства компонента (A) - основного гетерофазного полипропиленового сополимера.

Гетерофазный полипропиленовый сополимер по настоящему изобретению дополнительно характеризуется общим показателем текучести расплава (ПТР<sub>0</sub>) (ISO 1133, 230°C, 2,16 кг) от 0,1 до 100,0 г/10 мин, предпочтительно от 1,0 до 80,0 г/10 мин, более предпочтительно от 2,0 до 60,0 г/10 мин и еще более предпочтительно от 4,0 до 40,0 г/10 мин.

Предпочтительно конечный показатель текучести расплава гетерофазного пропиленового сополимера регулируют в течение процесса полимеризации. Соответственно полученный в реакторе гетерофазный пропиленовый сополимер имеет показатель текучести расплава, как определено выше или в формуле изобретения. "Полученный в реакторе гетерофазный пропиленовый сополимер" обозначает в этом документе, что показатель текучести расплава гетерофазного пропиленового сополимера не модифицирован намеренно путем последующей обработки. Соответственно в предпочтительном воплощении гетерофазный пропиленовый сополимер не модифицирован для понижения вязкости, в частности не модифицирован для понижения вязкости с использованием пероксида. Соответственно показатель текучести расплава не повышен путем укорачивания длины цепи гетерофазного пропиленового сополимера по изобретению с использованием пероксида. Таким образом, предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер не содержит никакого пероксида и/или продукта его разложения.

Также важно, чтобы общее содержание этиленовых сомономеров во всем гетерофазном пропиленовом сополимере было довольно умеренным. Соответственно предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер имеет общее содержание этиленовых сомономеров от 2,5 до 15,0 мас.%, предпочтительно от 3,0 до 12,0 мас.% и более предпочтительно от 4,0 до 10,0 мас.%.

Кроме того, гетерофазный полипропиленовый сополимер по изобретению имеет по меньшей мере первую температуру стеклования T<sub>c</sub>(1) и вторую температуру стеклования T<sub>c</sub>(2), где указанная первая температура стеклования T<sub>c</sub>(1) выше второй температуры стеклования T<sub>c</sub>(2). Температуру стеклования T<sub>c</sub> определяют посредством динамо-механического анализа согласно ISO 6721-7. Соответственно особенно предпочтительно гетерофазный полипропиленовый сополимер имеет первую температуру стеклования T<sub>c</sub>(1) от -12 до +4°C и/или вторую температуру стеклования T<sub>c</sub>(2) от -65 до -30°C. Многофазную структуру гетерофазного полипропиленового сополимера (преимущественно аморфный этиленовый сополимер, диспергированный в матрице) можно идентифицировать по присутствию по меньшей мере двух различных температур стеклования. Более высокая первая температура стеклования T<sub>c</sub>(1) представляет матрицу, т.е. кристаллический полипропиленовый гомо- или сополимер, тогда как более низкая вторая температура стеклования T<sub>c</sub>(2) отражает преимущественно аморфный этиленовый сополимер гетерофазного полипропиленового сополимера.

Предпочтительно первая температура стеклования  $T_g(1)$  составляет от  $-8$  до  $+3^\circ\text{C}$ , более предпочтительно от  $-5$  до  $+2,0^\circ\text{C}$ . Вторая температура стеклования  $T_g(2)$  предпочтительно составляет от  $-62$  до  $-40^\circ\text{C}$ , более предпочтительно от  $-60$  до  $-45^\circ\text{C}$ .

Количество растворимой в холодном ксилоле (РХК) фракции в гетерофазном пропиленовом сополимере составляет от 10,0 до 50,0 мас.% с точки зрения основного гетерофазного пропиленового сополимера, предпочтительно от 10,0 до 40,0 мас.% и более предпочтительно от 10,0 до 30,0 мас.%.

Характеристическая вязкость (ХВ), измеренная согласно ISO 1628-1 (при  $135^\circ\text{C}$  в декалине), РХК фракции гетерофазного пропиленового сополимера составляет от более 1,0 до 5,0 дл/г, предпочтительно от 1,2 до 4,0 дл/г и более предпочтительно от 1,3 до 3,0 дл/г.

Гетерофазный пропиленовый сополимер по настоящему изобретению состоит из компонентов (a1) и (a2) и возможных компонентов (a3) и/или (a4).

Компонент (a1) присутствует в количестве от 50,0 до 90,0 мас.%, предпочтительно от 52,0 до 88,0 мас.% и более предпочтительно от 54,0 до 85,0 мас.%.

Компонент (a2) присутствует в количестве от 10,0 до 50,0 мас.%, предпочтительно от 12,0 до 48,0 мас.% и более предпочтительно от 15,0 до 46,0 мас.%.

Компонент (a3) присутствует в количестве от 0 до 5,0 мас.%, предпочтительно от 0,0 до 4,0 мас.% и более предпочтительно от 0,0 до 3,0 мас.%.

Компонент (a4) присутствует в количестве от 0,0 до 1,0 мас.%, предпочтительно от 0,0 до 0,5 мас.% и более предпочтительно от 0,0 до 0,1 мас.%.

Если компонент (a4) добавляют в форме маточной смеси (МС), количество маточной смеси, содержащей компонент (a4), составляет вплоть до 10 мас.% относительно всего количества гетерофазного пропиленового сополимера, предпочтительно вплоть до 5 мас.% и более предпочтительно от 1,5 до 3,5 мас.% в расчете на общее количество гетерофазного пропиленового сополимера.

Сумма фракций (a1), (a2), (a3) и (a4) составляет 100 мас.% или менее в зависимости от дополнительных фракций или добавок. Интервалы в массовых процентах (мас.%), используемые в данном документе, определяют количество каждой из фракций или компонентов в расчете на общее количество гетерофазного пропиленового сополимера согласно настоящему изобретению. Все фракции и компоненты в сумме составляют 100 мас.%.

Гетерофазный пропиленовый сополимер согласно настоящему изобретению, помимо полимерных компонентов и нуклеирующего агента (a4), возможно в форме маточной смеси (МС), может дополнительно содержать неполимерные компоненты, например добавки для различных целей. Возможные добавки являются следующими: стабилизаторы процесса и термостабилизаторы, пигменты и другие окрашивающие агенты, позволяющие сохранять прозрачность, антиоксиданты, антистатики, антифрикционные добавки, препятствующие слипанию агенты, УФ-стабилизаторы и поглотители кислоты. В зависимости от типа добавки их можно добавлять в количестве от 0,001 до 2,0 мас.% в расчете на массу гетерофазного пропиленового сополимера.

Получение гетерофазного пропиленового сополимера.

Гетерофазный пропиленовый сополимер согласно настоящему изобретению может быть получен посредством любого подходящего процесса, включая, в частности, процессы смешивания, такие как механическое смешивание, включая процессы перемешивания и смешивания в расплаве и любые их сочетания, а также смешивание по месту (in situ) в течение процесса полимеризации. Эти процессы можно осуществлять известными специалисту способами, включая периодические процессы и непрерывные процессы.

Гетерофазный пропиленовый сополимер согласно настоящему изобретению предпочтительно получают посредством процесса последовательной полимеризации, как описано ниже, в присутствии каталитической системы, содержащей катализатор Циглера-Натта (ЦН-К), сокатализатор (Со) и, возможно, внешний донор (Внеш. Д), как описано ниже.

Термин "система последовательной полимеризации" согласно этому изобретению указывает на то, что гетерофазный пропиленовый сополимер получают по меньшей мере в двух реакторах полимеризации, соединенных последовательно. Соответственно система полимеризации по настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор (P1) полимеризации, второй реактор (P2) полимеризации, возможно, третий реактор (P3) полимеризации и дополнительно, возможно, четвертый реактор (P4) полимеризации. Термин "реактор полимеризации" должен указывать на то, что происходит основная полимеризация. Предпочтительно по меньшей мере один из двух реакторов полимеризации (P1) и (P2) представляет собой газофазный реактор (ГФР). Более предпочтительно второй реактор (P2) полимеризации, возможный третий реактор (P3) полимеризации и возможный четвертый реактор (P4) полимеризации представляют собой газофазные реакторы (ГФР), т.е. первый газофазный реактор (ГФР1), второй газофазный реактор (ГФР2) и третий газофазный реактор (ГФР3). Газофазный реактор (ГФР) согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой реактор с псевдооживленным слоем, реактор с быстрым псевдооживленным слоем или реактор с неподвижным слоем или любое их сочетание.

Соответственно первый реактор (P1) полимеризации предпочтительно представляет собой суспензионный реактор (СР) и может быть корпусным реактором непрерывного действия или периодического

действия с простым перемешиванием или петлевым реактором, работающим в массе или в суспензии. "В массе" означает полимеризацию в реакционной среде, которая содержит по меньшей мере 60 мас.% мономера. Согласно настоящему изобретению суспензионный реактор (СР) предпочтительно представляет собой петлевой реактор (ПР) (полимеризации в массе). В первом реакторе (Р1) полимеризации получают пропиленовый гомо- или сополимер матрицы или его часть, т.е. первую фракцию пропиленового гомо- или сополимера.

Предпочтительно этот пропиленовый гомо- или сополимер первого реактора (Р1) полимеризации, более предпочтительно полимерную суспензию петлевого реактора (ПР), содержащую матрицу (М) или ее часть, т.е. первую фракцию пропиленового гомо- или сополимера, подают непосредственно во второй реактор (Р2) полимеризации, т.е. в первый газофазный реактор (ГФР1), без стадии мгновенного испарения между ступенями. Такой вид прямой подачи описан в ЕР 887379 А, ЕР 887380 А, ЕР 887381 А и ЕР 991684 А.

Под "прямой подачей" понимают процесс, в котором содержимое первого реактора (Р1) полимеризации, т.е. петлевого реактора (ПР), полимерную суспензию, содержащую пропиленовую гомо- или сополимерную матрицу или ее часть, т.е. первую фракцию пропиленового гомо- или сополимера, направляют непосредственно в газофазный реактор следующей ступени.

Альтернативно пропиленовый гомо- или сополимер первого реактора (Р1) полимеризации, предпочтительно полимерную суспензию петлевого реактора (ПР), содержащую пропиленовую гомо- или сополимерную матрицу или ее часть, можно также направлять на стадию мгновенного испарения или через дополнительную стадию концентрирования перед подачей во второй реактор (Р2) полимеризации, т.е. в первый газофазный реактор (ГФР1). Соответственно эта "непрямая подача" относится к процессу, в котором содержимое первого реактора (Р1) полимеризации - петлевого реактора (ПР), т.е. полимерную суспензию, подают во второй реактор (Р2) полимеризации - в (первый) газофазный реактор (ГФР1) - через блок разделения реакционной среды и в виде реакционной среды в форме газа из блока разделения.

Более конкретно второй реактор (Р2) полимеризации и любой последующий реактор, например третий реактор (Р3) полимеризации или четвертый реактор (Р4) полимеризации, предпочтительно представляют собой газофазные реакторы (ГФР). Такие газофазные реакторы (ГФР) могут представлять собой любые реакторы с механическим перемешиванием или псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (ГФР) включают реактор с механическим перемешиванием и псевдооживленным слоем со скоростями газа по меньшей мере 0,2 м/с. Таким образом, предпочтительно газофазный реактор представляет собой реактор с псевдооживленным слоем и мешалкой с механическим приводом.

Таким образом, в предпочтительном воплощении первый реактор (Р1) полимеризации представляет собой суспензионный реактор (СР), такой как петлевой реактор (ПР), тогда как второй реактор (Р2) полимеризации, возможный третий реактор (Р3) полимеризации и возможный четвертый реактор (Р3) полимеризации представляют собой газофазные реакторы (ГФР).

Согласно способу по изобретению используют по меньшей мере предпочтительно два реактора (Р1) и (Р2) полимеризации или три реактора (Р1), (Р2) и (Р3) полимеризации или даже четыре реактора (Р1), (Р2), (Р3) и (Р4) полимеризации, а именно суспензионный реактор (СР), такой как петлевой реактор (ПР), и (первый) газофазный реактор (ГФР1), возможный второй газофазный реактор (ГФР2) и, возможно, третий газофазный реактор (ГФР3), соединенные последовательно.

Перед суспензионным реактором (СР) расположен реактор предварительной полимеризации. Поскольку способ включает также стадию предварительной полимеризации, все количество катализатора Циглера-Натта (ЦН-К) подают в реактор предварительной полимеризации. Затем продукт предварительной полимеризации, содержащий катализатор Циглера-Натта, перемещают в первый реактор (Р1) полимеризации.

Особенно хороших результатов достигают при тщательном выборе температуры в реакторах. Соответственно предпочтительно рабочая температура в первом реакторе (Р1) полимеризации составляет от 62 до 85°C, более предпочтительно от 65 до 82°C, еще более предпочтительно от 67 до 80°C.

Альтернативно или дополнительно к предыдущему абзацу предпочтительно рабочая температура во втором реакторе (Р2) полимеризации, в возможном третьем реакторе (Р3) полимеризации и в возможном четвертом реакторе (Р4) полимеризации составляет от 75 до 95°C, более предпочтительно от 78 до 92°C.

Предпочтительно рабочая температура во втором реакторе (Р2) полимеризации равна или выше рабочей температуры в первом реакторе (Р1) полимеризации. Соответственно предпочтительно рабочая температура

(а) в первом реакторе (Р1) полимеризации составляет от 62 до 85°C, более предпочтительно от 65 до 82°C, еще более предпочтительно от 67 до 80°C, например от 70 до 80°C; и

(б) во втором реакторе (Р2) полимеризации составляет от 75 до 95°C, более предпочтительно от 78 до 92°C, еще более предпочтительно от 78 до 88°C,

при условии, что рабочая температура во втором реакторе (Р2) полимеризации равна или выше рабочей температуры в первом реакторе (Р1) полимеризации.

Обычное давление в первом реакторе (Р1) полимеризации, предпочтительно в петлевом реакторе (ПР), составляет от 2,0 до 8,0 МПа (от 20 до 80 бар), предпочтительно от 3,0 до 7,0 МПа (от 30 до 70 бар), например от 3,5 до 6,5 МПа (от 35 до 65 бар), тогда как давление во втором реакторе (Р2) полимеризации

ции, т.е. в (первом) газофазном реакторе (ГФР1), и в любом последующем реакторе, таком как третий реактор (Р3) полимеризации, т.е. второй газофазный реактор (ГФР2), или четвертый реактор (Р4) полимеризации, т.е. третий газофазный реактор (ГФР3), составляет от 0,5 до 5 МПа (от 5 до 50 бар), предпочтительно от 1,5 до 4,0 МПа (от 15 до 40 бар). Предпочтительно в каждый реактор добавляют водород, чтобы регулировать молекулярную массу, т.е. показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub>.

Предпочтительно среднее время пребывания в реакторах (Р1) и (Р2) полимеризации является достаточно большим. В общем среднее время пребывания ( $\tau$ ) определяют как отношение реакционного объема (VR) к объемной скорости ( $Q_0$ ) выходящего из реактора потока (т.е.  $VR/Q_0$ ), т.е.  $\tau=VR/Q_0$  [ $\tau=VR/Q_0$ ]. В случае петлевого реактора реакционный объем (VR) равен объему реактора.

Соответственно среднее время пребывания ( $\tau$ ) в первом реакторе (Р1) полимеризации предпочтительно составляет по меньшей мере 5 мин, более предпочтительно от 15 до 80 мин, еще более предпочтительно от 20 до 60 мин, например от 24 до 50 мин, и/или среднее время пребывания ( $\tau$ ) во втором реакторе (Р2) полимеризации предпочтительно составляет по меньшей мере 70 мин, более предпочтительно от 70 до 220 мин, еще более предпочтительно от 80 до 210 мин, еще более предпочтительно от 90 до 200 мин, например от 90 до 190 мин. Предпочтительно среднее время пребывания ( $\tau$ ) в третьем реакторе (Р3) полимеризации или в четвертом реакторе (Р4) полимеризации, если они присутствуют, предпочтительно составляет по меньшей мере 30 мин, более предпочтительно от 30 до 120 мин, еще более предпочтительно от 40 до 100 мин, например от 50 до 90 мин.

Как отмечено выше, получение гетерофазного пропиленового сополимера предпочтительно включает, помимо (основной) полимеризации пропиленового полимера по меньшей мере в двух реакторах (Р1, Р2 и возможных Р3, Р4), перед этим предварительную полимеризацию в реакторе (ПР) предварительной полимеризации, расположенном выше по потоку от первого реактора (Р1) полимеризации.

В реакторе (ПР) предварительной полимеризации получают полипропилен (Пре-ПП). Предварительную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта (ЦН-К). Согласно этому воплощению катализатор Циглера-Натта (ЦН-К), сокатализатор (Со) и внешний донор (Внеш. Д) все вместе вводят на стадию предварительной полимеризации. Однако это не должно исключать варианта, в котором, например, дополнительный сокатализатор (Со) и/или внешний донор (Внеш. Д) добавляют в процесс полимеризации на более поздней ступени, например, в первый реактор (Р1). В одном воплощении катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) сокатализатор (Со) и внешний донор (Внеш. Д) добавляют только в реактор (ПР) предварительной полимеризации. Реакцию предварительной полимеризации обычно проводят при температуре от 10 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C и более предпочтительно от 20 до 45°C. Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким, чтобы поддерживать реакционную смесь в жидкой фазе. Таким образом, давление может быть от 2,0 до 10,0 МПа (от 20 до 100 бар), например от 3,0 до 7,0 МПа (от 30 до 70 бар).

В предпочтительном воплощении предварительную полимеризацию проводят как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза главным образом включает пропилен с возможными инертными компонентами, растворенными в нем. Кроме того, согласно настоящему изобретению можно подавать этилен в течение предварительной полимеризации, как отмечено выше.

Возможно также добавлять другие компоненты на ступень предварительной полимеризации. Таким образом, на ступень предварительной полимеризации можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы полипропилена (Пре-ПП), как известно в технике. Дополнительно можно использовать антистатические добавки для предотвращения слипания частиц друг с другом или их прилипания к стенкам реактора. Точный контроль условий предварительной полимеризации и реакционных параметров находится в пределах знаний специалиста в данной области техники.

Благодаря указанным выше рабочим условиям при предварительной полимеризации получают смесь катализатора Циглера-Натта (ЦН-К) и полипропилена (Пре-ПП), полученного в реакторе (ПР) предварительной полимеризации. Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) (мелко) диспергирован в полипропилене (Пре-ПП). Другими словами частицы катализатора Циглера-Натта (ЦН-К), введенные в реактор (ПР) предварительной полимеризации, расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределяются в растущем полипропилене (Пре-ПП). Размеры введенных частиц катализатора Циглера-Натта (ЦН-К), а также полученных фрагментов не имеют существенного значения для настоящего изобретения, и их выбор находится в пределах знаний специалиста в данной области техники.

Соответственно гетерофазный пропиленовый сополимер предпочтительно получают в способе, включающем полимеризацию пропиленов по меньшей мере на двух последовательных стадиях полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта, где

(а) в первом реакторе (Р1) полимеризации, т.е. в петлевом реакторе (ПР), пропилен полимеризуют, возможно, в присутствии сомомера, получая либо первую фракцию пропиленового гомо- или сополимера, либо пропиленовый гомо- или сополимер матрицы (М), перемещая указанную первую фракцию пропиленового гомо- или сополимера или пропиленовый гомо- или сополимер матрицы (М) во второй реактор (Р2) полимеризации;

(b) во втором реакторе (P2) полимеризации получают либо вторую фракцию пропиленового гомо- или сополимера, образуя вместе с первой фракцией пропиленового гомо- или сополимера пропиленовый гомо- или сополимер матрицы (M), либо фракцию (a2) преимущественно аморфного этиленового сополимера в присутствии пропиленового гомо- или сополимера матрицы (M), полученного на предшествующей стадии (a); после чего

(c) если в первом и втором реакторах полимеризации получают пропиленовый гомо- или сополимер матрицы (M), в третьем реакторе (P3) полимеризации получают фракцию (a2) преимущественно аморфного этиленового сополимера в присутствии пропиленового гомо- или сополимера матрицы (M), полученного на предшествующих стадиях (a) и (b).

В другом предпочтительном способе перед реакцией в первом реакторе (P1) полимеризации включена также стадия предварительной полимеризации. На этой стадии предварительной полимеризации перед реакцией в первом реакторе (P1) полимеризации получают смесь катализатора Циглера-Натта (ЦН-К) и полипропилена (Пре-ПП) из реактора (ПР) предварительной полимеризации. Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) (мелко) диспергирован в полипропилене (Пре-ПП). После предварительной полимеризации смесь катализатора Циглера-Натта (ЦН-К) и полипропилена (Пре-ПП), полученную в реакторе (ПР) предварительной полимеризации, перемещают в первый реактор (P1). Обычно общее количество полипропилена (Пре-ПП) в конечном гетерофазном пропиленовом сополимере (СТГЕ-СО) довольно низкое и составляет не более 5,0 мас.%, более предпочтительно не более 4,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 4,0 мас.%, например от 1,0 до 3,0 мас.%

Предпочтительный многостадийный процесс представляет собой процесс "петлевой реактор - газофазный реактор", разработанный Vorealis (известный как технология BORSTAR®) и описанный, например, в патентной литературе, такой как EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или WO 00/68315.

Другим подходящим суспензионно-газофазным процессом является процесс Spheripol® от Basell.

Предпочтительно все компоненты катализатора вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако, когда твердый каталитический компонент (i) и сокатализатор (ii) можно подавать отдельно, возможно вводить только часть сокатализатора на стадию предварительной полимеризации, а оставшуюся часть вводить в последующие стадии полимеризации. Также в таких случаях необходимо вводить на стадию предварительной полимеризации столько сокатализатора, чтобы получить на этой стадии достаточную реакцию полимеризации. Также возможно добавлять другие компоненты на стадию предварительной полимеризации. Таким образом, на стадию предварительной полимеризации можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы форполимера, как известно в технике. Кроме того, можно использовать антистатические добавки для предотвращения слипания частиц или прилипания их к стенкам реактора. Точное регулирование условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в пределах знаний специалиста в данной области техники.

Согласно изобретению гетерофазную полипропиленовую композицию получают посредством многостадийного процесса полимеризации, как описано выше, в присутствии каталитической системы.

В описанном выше способе для получения гетерофазной полипропиленовой композиции используют катализатор Циглера-Натта (ЦН-К). Этот катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) может быть любым стереоспецифическим катализатором Циглера-Натта (ЦН-К) для полимеризации пропилена, который предпочтительно может быть способен катализировать полимеризацию и сополимеризацию пропилена и сомономеров при давлении от 500 до 10000 кПа, в частности от 2500 до 8000 кПа, и при температуре от 40 до 110°C, в частности от 60 до 110°C. Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) включает тип катализатора Циглера-Натта с высоким выходом, включающий компонент - внутренний донор, который можно использовать при высоких температурах полимеризации - 80°C или выше.

Такой катализатор Циглера-Натта с высоким выходом (ЦН-К) может включать сукцинат, простой дизфир, фталат и т.д. или их смеси в качестве внутреннего донора (Внут. Д), и его примерами являются катализаторы, промышленно выпускаемые, например, LyondellBasell под торговым наименованием Avant ZN.

Особенно пригодные твердые катализаторы также описаны в WO-A-2003/000757, WO-A-2003/000754, WO-A-2004/029112 и WO 2007/137853. Эти катализаторы представляют собой твердые катализаторы из сферических частиц с плотной структурой и низкой площадью поверхности частиц. Кроме того, эти катализаторы характеризуются равномерным распределением каталитически активных центров по частицам катализатора. Катализаторы приготавливают посредством метода отверждения из эмульсии, где не требуется внешний носитель. Дисперсная фаза эмульсии в форме капель жидкости образует часть катализатора, которая превращается в частицы твердого катализатора в течение стадии отверждения. Таким образом, в особенно предпочтительном воплощении настоящего изобретения твердый каталитический компонент получают посредством способа, включающего

получение раствора магниевых комплексов посредством осуществления взаимодействия алкоксимагниевых соединений и донора электронов или его предшественника в жидкой реакционной среде из C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ароматического соединения;

осуществление реакции указанного магниевого комплекса с четырехвалентным соединением титана, предпочтительно  $TiCl_4$ , при температуре более 10 и менее  $50^\circ C$  с получением эмульсии плотной, дисперсной фазы, имеющей молярное отношение  $Ti/Mg$  от 0,1 до 10, в непрерывной фазе, имеющей молярное отношение  $Ti/Mg$  от 10 до 100; и

перемешивание эмульсии, возможно, в присутствии стабилизатора эмульсии и/или агента, минимизирующего турбулентное движение, для поддержания капель указанной дисперсной фазы в пределах среднего размера от 5 до 200 мкм.

Частицы катализатора получают после отверждения указанных капель дисперсной фазы путем нагревания, предпочтительно при температуре от 80 до  $110^\circ C$ . В указанном процессе добавляют алкилалюминиевое соединение формулы  $AlR_{3-n}X_n$ , где R представляет собой алкильную и/или алкоксильную группу, содержащую от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, X представляет собой галоген и n составляет 0, 1 или 2, и приводят его в контакт с каплями дисперсной фазы перемешиваемой эмульсии. Альтернативно алкилалюминиевое соединение формулы  $AlR_{3-n}X_n$  приводят в контакт с затвердевшими частицами на стадии промывки перед извлечением готовых твердых частиц. Подходящими внутренними донорами электронов являются, помимо прочего, (ди)эфиры ароматических (ди)карбоновых кислот. Указанные эфиры или диэфиры карбоновых кислот можно получить *in situ* посредством проведения реакции хлорида ароматической карбоновой кислоты или дикислоты с  $C_2$ - $C_{16}$ -алканолом и/или диолом, причем ди-2-этилгексилфталат является предпочтительным.

Другим подходящим катализатором для настоящего изобретения является твердый катализатор Циглера-Натта, который включает соединения переходного металла групп 4-6 по классификации ИЮПАК, такого как титан, соединения металла группы 2, такого как магний, и внутренний донор, представляющий собой не фталевое соединение, более предпочтительно эфир не фталевой кислоты, еще более предпочтительно диэфир не фталевых дикарбоновых кислот, как описано более подробно ниже. Таким образом, катализатор совсем не содержит нежелательных фталевых соединений. Кроме того, твердый катализатор не содержит никаких внешних материалов-носителей, таких как диоксид кремния или  $MgCl_2$ , но катализатор является самонесущим.

Катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) можно дополнительно определить через способ его получения.

Соответственно катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) предпочтительно получают посредством способа, включающего следующие стадии (а):

(а<sub>1</sub>) предоставление раствора по меньшей мере алкоксильного соединения (Ах) металла группы 2, представляющего собой продукт реакции соединения металла группы 2 и одноатомного спирта (А), содержащего, помимо гидроксильной группы, по меньшей мере одну группу простого эфира, возможно, в органической жидкой реакционной среде; или

(а<sub>2</sub>) предоставление раствора по меньшей мере алкоксильного соединения (Ах') металла группы 2, представляющего собой продукт реакции соединения металла группы 2 и спиртовой смеси одноатомного спирта (А) и одноатомного спирта (В) формулы  $ROH$ , возможно, в органической жидкой реакционной среде; или

(а<sub>3</sub>) предоставление раствора смеси алкоксильного соединения (Ах) металла группы 2 и алкоксильного соединения (Вх) металла группы 2, представляющего собой продукт реакции соединения металла группы 2 и одноатомного спирта (В) формулы  $ROH$ , возможно, в органической жидкой реакционной среде; или

(а<sub>4</sub>) предоставление раствора алкоксида металла группы 2 формулы  $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$  или смеси алкоксидов металла группы 2  $M(OR_1)_nX_{2-n}$  и  $M(OR_2)_mX_{2-m}$ , где М представляет собой металл группы 2, X представляет собой галоген,  $R_1$  и  $R_2$  представляют собой различные алкильные группы из  $C_2$ - $C_{16}$  атомов углерода и  $0 \leq n < 2, 0 \leq m < 2$  и  $n+m+(2-n-m)=2$  при условии, что как n, так и  $m \neq 0, 0 < n' \leq 2$  и  $0 < m' \leq 2$ ;

а также следующие стадии (b) и (c):

(b) добавление указанного раствора со стадии (а) к по меньшей мере одному соединению переходного металла группы 4-6; и

(c) получение частиц твердого каталитического компонента и добавление не фталевого внутреннего донора на любой стадии перед стадией (c). Внутренний донор или его предшественника предпочтительно добавляют в раствор стадии (а).

Согласно описанной выше процедуре катализатор Циглера-Натта можно получить посредством метода осаждения или посредством метода отверждения из эмульсии (двухфазная система жидкость-жидкость) в зависимости от физических условий, в особенности от температуры на стадиях (b) и (c).

В обоих способах (осаждения или отверждения из эмульсии) химия катализатора является такой же.

В способе осаждения осуществляют объединение раствора стадии (а) с по меньшей мере одним соединением переходного металла стадии (b) и всю реакционную смесь выдерживают при по меньшей мере  $50^\circ C$ , более предпочтительно в интервале температур от 55 до  $110^\circ C$ , более предпочтительно в интервале от 70 до  $100^\circ C$ , чтобы обеспечить полное осаждение каталитического компонента в форме твердых частиц (стадия (c)).

В способе отверждения из эмульсии на стадии (b) раствор стадии (а) обычно добавляют к по меньшей мере одному соединению переходного металла при более низкой температуре, например,

от -10 до ниже 50°C, предпочтительно от -5 до 30°C. В течение перемешивания эмульсии температуру обычно поддерживают в интервале от -10 до ниже 40°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Капли дисперсной фазы эмульсии образуют композицию активного катализатора. Отверждение (стадия (с)) капель подходящим образом осуществляют посредством нагревания эмульсии до температуры от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 110°C.

Предпочтительно в настоящем изобретении используют катализатор, полученный способом отверждения из эмульсии.

В предпочтительном воплощении на стадии (а) используют растворы (а<sub>2</sub>) или (а<sub>3</sub>), т.е. раствор (Ах') или раствор смеси (Ах) и (Вх).

Предпочтительно металл группы 2 представляет собой магний.

Алкоксильные соединения магния (Ах), (Ах') и (Вх) можно получить *in situ* на первой стадии способа получения катализатора (стадии (а)) посредством осуществления реакции магниевого соединения со спиртом или спиртами, как описано выше, или указанные алкоксильные соединения магния могут представлять собой отдельно приготовленные алкоксильные соединения магния, или они даже могут представлять собой выпускаемые в промышленности готовые алкоксильные соединения магния и используемые как таковые в способе получения катализатора по изобретению.

Иллюстративными примерами спиртов (А) являются моноэфиры двухатомных спиртов (гликолевые моноэфиры). Предпочтительные спирты (А) представляют собой С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>-гликолевые моноэфиры, где эфирные группы включают от 2 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода. Предпочтительными примерами являются 2-(2-этилгексилокси)этанол, 2-бутилоксиэтанол, 2-гексилоксиэтанол и монобутиловый эфир 1,3-пропиленгликоля, 3-бутоксид-2-пропанол, где 2-(2-этилгексилокси)этанол и монобутиловый эфир 1,3-пропиленгликоля, 3-бутоксид-2-пропанол являются особенно предпочтительными.

Примерами одноатомных спиртов (В) являются спирты формулы ROH, где R представляет собой линейный или разветвленный С<sub>6</sub>-С<sub>10</sub>-алкильный радикал. Наиболее предпочтительным одноатомным спиртом является 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно смесь алкоксильных соединений Mg (Ах) и (Вх) или смесь спиртов (А) и (В), соответственно, используют в молярном отношении Вх:Ах или В:А, составляющем от 8:1 до 2:1, более предпочтительно от 5:1 до 3:1.

Магниево алкоксильное соединение может представлять собой продукт реакции спирта или спиртов, как определено выше, и магниевого соединения, выбранного из диалкилов магния, алкоксидов алкилмагния, диалкоксидов магния, галогенидов алкоксилмагния и галогенидов алкилмагния. Алкильные группы могут представлять собой одинаковые или различные С<sub>1</sub>-С<sub>20</sub>-алкильные группы, предпочтительно С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub>-алкильные группы. Типичные алкилалкоксильные магневые соединения, если их используют, представляют собой бутоксид этилмагния, пентоксид бутилмагния, бутоксид октилмагния и октоксид октилмагния. Предпочтительно используют диалкилы магния. Наиболее предпочтительными диалкилами магния являются бутилоктилмагний или бутилэтил магний.

Также возможно, что магниево соединение может, помимо спирта (А) и спирта (В), также вступать в реакцию с многоатомным спиртом (С) формулы R<sup>n</sup>(OH)<sub>m</sub> с образованием указанных алкоксидных соединений. Предпочтительными многоатомными спиртами, если их используют, являются спирты, в которых R<sup>n</sup> представляет собой линейный, циклический или разветвленный С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>-углеводородный радикал, а m представляет собой целое число от 2 до 6.

Таким образом, магневые алкоксильные соединения стадии (а) выбирают из группы, состоящей из диалкоксидов магния, диарилкоксидов магния, галогенидов алкилоксилмагния, галогенидов арилоксилмагния, алкоксидов алкилмагния, алкоксидов арилмагния и арилоксидов алкилмагния. Кроме того, можно использовать смесь дигалогенида магния и диалкоксида магния.

Растворители, используемые для получения катализатора по настоящему изобретению, можно выбирать среди ароматических и алифатических, линейных, циклических и разветвленных углеводородов, содержащих от 5 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 5 до 12 атомов углерода, или их смесей. Подходящие растворители включают бензол, толуол, кумол, ксилол, пентан, гексан, гептан и нонан. Особенно предпочтительными являются гексаны и пентаны.

Соединение Mg обычно предоставляют в виде 10-50 мас.% раствора в растворителе, указанном выше. Обычные имеющиеся в продаже соединения Mg, в особенности растворы диалкилмагния, представляют собой 20-40 мас.% растворы в толуоле или гептанах.

Реакцию получения магниевого алкоксильного соединения можно осуществлять при температуре от 40 до 70°C. Наиболее подходящую температуру выбирают в зависимости от используемого соединения Mg и спирта (спиртов).

Соединение переходного металла группы 4-6 предпочтительно представляет собой соединение титана, наиболее предпочтительно галогенид титана, такого как TiCl<sub>4</sub>.

Не фталевый внутренний донор, используемый при получении катализатора, используемого в настоящем изобретении, предпочтительно выбирают из (ди)эфиров не фталевых карбоновых (ди)кислот, простых 1,3-диэфиров, их производных и их смесей. Особенно предпочтительными донорами являются

диэфиры мононенасыщенных дикарбоновых кислот, в частности сложные эфиры, принадлежащие группе, включающей малонаты, малеаты, сукцинаты, цитраконаты, глутараты, циклогексен-1,2-дикарбоксилаты и бензоаты, и любые их производные и/или их смеси. Предпочтительными примерами являются, например, замещенные малеаты и цитраконаты, наиболее предпочтительными являются цитраконаты.

В эмульсионном способе двухфазную систему жидкость-жидкость можно получить посредством простого перемешивания и возможного добавления (дополнительного) растворителя или растворителей и добавок, таких как минимизирующий турбулентное движение агент (МТА), и/или эмульгирующие агенты, и/или стабилизаторы эмульсии, такие как поверхностно-активные вещества, которые используют таким же образом, как известно в технике, для облегчения образования эмульсии и/или для ее стабилизации. Предпочтительно поверхностно-активные вещества представляют собой акриловые или метакриловые полимеры. Особенно предпочтительными являются неразветвленные C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-(мет)акрилаты, такие как поли(гексадецил)метакрилат и поли(октадецил)метакрилат и их смеси. Минимизирующий турбулентное движение агент (МТА), если его используют, предпочтительно выбирают из  $\alpha$ -олефиновых полимеров  $\alpha$ -олефиновых мономеров, имеющих от 6 до 20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен, полиундецен или полидодецен, или их смесей. Наиболее предпочтительным является полидецен.

Твердый продукт в виде частиц, полученный посредством метода осаждения или метода отверждения из эмульсии, можно отмыть по меньшей мере один раз, предпочтительно по меньшей мере дважды, наиболее предпочтительно по меньшей мере трижды ароматическими и/или алифатическими углеводородами, предпочтительно толуолом, гептаном или пентаном. Катализатор можно дополнительно высушить, например, посредством испарения или продувки азотом, или он может быть суспендирован с получением маслянистой жидкости без стадии сушки.

Полученный в конечном итоге катализатор Циглера-Натта предпочтительно находится в форме частиц, имеющих обычно средний размер от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 10 до 100 мкм. Частицы являются плотными, с низкой пористостью, и имеют площадь поверхности менее 20 г/м<sup>2</sup>, более предпочтительно менее 10 г/м<sup>2</sup>. Обычно количество Ti составляет от 1 до 6 мас.%, количество Mg составляет от 10 до 20 мас.% и количество донора составляет от 10 до 40 мас.% от массы каталитической композиции.

Подробное описание получения катализатора раскрыто в WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 и EP 2610272, которые включены в данный документ путем ссылки.

Катализатор Циглера-Натта (ЦН-К) предпочтительно используют в связи с алкилалюминиевым сокатализатором (Со) и возможными с внешними донорами (Внеш. Д).

В настоящем полимеризационном процессе в качестве дополнительного компонента предпочтительно присутствует внешний донор (Внеш. Д). Подходящие внешние доноры включают определенные силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. Особенно предпочтительно использовать силаны. Наиболее предпочтительно использовать силаны формулы



где Ra, Rb и Rc представляют собой углеводородные радикалы, в частности алкильную или циклоаксильную группу, а p и q представляют собой число от 0 до 3, где сумма p+q равна или меньше 3. Ra, Rb и Rc можно выбирать независимо друг от друга, и они могут быть одинаковыми и различными. Конкретные примеры таких силанов включают (трет-бутил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (циклогексил)(метил)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (фенил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (циклопентил)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, или имеющие основную формулу



где R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> могут быть одинаковыми и различными и представляют собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> независимо выбирают из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, разветвленной алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, и циклической алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода. Особенно предпочтительно R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> независимо выбирают из группы, состоящей из метила, этила, n-пропила, n-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> являются одинаковыми, еще более предпочтительно как R<sup>3</sup>, так и R<sup>4</sup> представляют собой этильную группу.

Особенно предпочтительными внешними донорами (Внеш. Д) являются донор дициклопентилдиметоксисилан (D-донор) или донор циклогексилдиметоксисилан (C-донор).

Помимо катализатора Циглера-Натта (ЦН-К) и возможного внешнего донора (Внеш. Д), можно использовать сокатализатор (Со). Сокатализатор (Со) предпочтительно представляет собой соединение группы 13 периодической таблицы (ИЮПАК), например алюмоорганическое соединение, такое как соединение алюминия, подобное алкилалюминию, галогениду алюминия или алкилгалогениду алюминия. Соответственно в одном конкретном воплощении изобретения сокатализатор (Со) представляет собой

триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (ТЭАЛ), хлорид диалкилалюминия или дихлорид алкилалюминия, или их смеси. В одном конкретном воплощении сокатализатор (Со) представляет собой триэтилалюминий (ТЭАЛ).

Предпочтительно следует тщательно выбирать соотношение между сокатализатором (Со) и внешним донором (Внеш. Д) [Со/Внеш. Д] и/или соотношение между сокатализатором (Со) и переходным металлом (ПМ) [Со/ПМ].

Соответственно

(а) молярное отношение сокатализатора (Со) к внешнему донору (Внеш. Д) [Со/Внеш. Д] должно составлять от 5 до 45, предпочтительно от 5 до 35, более предпочтительно от 5 до 25; и возможно,

(б) молярное отношение сокатализатора (Со) к соединению титана (ТС) [Со/ТС] должно составлять от более 80 до 500, предпочтительно от 100 до 350, более предпочтительно от 120 до 300.

Гетерофазную полипропиленовую композицию по этому изобретению предпочтительно получают в присутствии

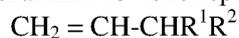
(а) катализатора Циглера-Натта, содержащего внутренний донор (Внут. Д);

(б) возможно, сокатализатора; и

(с) возможно, внешнего донора (Внеш. Д).

Как отмечено выше, катализатор Циглера-Натта (ЦН-К), возможно, модифицирован по так называемой технологии BNT в течение вышеописанной стадии предварительной полимеризации, чтобы ввести полимерный нуклеирующий агент.

Такой полимерный нуклеирующий агент представляет собой, как описано выше, виниловый полимер, такой как виниловый полимер, образованный из мономеров формулы



как описано выше.

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

Полимеризацию винилового соединения, например ВЦГ, можно осуществлять в любой инертной текучей среде, в которой не растворяется образующийся полимер (например, полимер ВЦГ). Важно соблюдать вязкость конечной смеси катализатора, полимеризованного винилового соединения и инертной текучей среды достаточно высокой, чтобы предотвратить оседание частиц катализатора в течение хранения и транспортировки.

Регулирование вязкости смеси можно осуществлять либо перед, либо после полимеризации винилового соединения. Например, возможно проводить полимеризацию в масле низкой вязкости и после полимеризации винилового соединения вязкость можно регулировать посредством добавления высоковязкого вещества. Такое высоковязкое вещество может представлять собой "воск", такой как масло или смесь масла с твердым или высоковязким веществом (смазочное масло). Вязкость такого вязкого вещества составляет обычно от 1000 до 15000 сП при комнатной температуре. Преимущество использования воска состоит в том, что улучшается хранение катализатора и его подача в процесс. Поскольку не требуется отмывка, сушка, рассев и перемещение, активность катализатора сохраняется.

Массовое соотношение масла и твердого или высоковязкого полимера предпочтительно составляет менее 5:1.

Помимо вязких веществ на стадии модифицирования в качестве среды также можно использовать жидкие углеводороды, такие как изобутан, пропан, пентан и гексан.

Полипропилены, получаемые с катализатором, модифицированным полимеризованными виниловыми соединениями, по существу не содержат свободных (непрореагировавших) виниловых соединений. Это означает, что виниловые соединения должны полностью прореагировать на стадии модифицирования катализатора. С этой точки зрения массовое отношение (добавленного) винилового соединения к катализатору должно составлять от 0,05 до 10, предпочтительно менее 3, более предпочтительно от примерно 0,1 до 2,0 и, в частности, примерно от 0,1 до 1,5. Следует отметить, что при использовании виниловых соединений в избытке не достигается никаких преимуществ. Кроме того, время реакции модификации катализатора посредством полимеризации винилового соединения должно быть достаточным для обеспечения возможности завершения реакции виниловых соединений, т.е. полимеризацию продолжают до тех пор, пока количество непрореагировавших виниловых соединений в реакционной смеси (включая полимеризационную среду и реагенты) не составит менее 0,5 мас.%, в частности менее 2000 ч./млн (по результатам анализа). Таким образом, когда предварительно полимеризованный катализатор содержит максимум примерно 0,1 мас.% винилового соединения, конечное содержание винилового соединения в полипропилене будет ниже предела определения с использованием метода ГХ-МС (0,01 ч./млн). В общем при работе в промышленных масштабах требуется время полимеризации по меньшей мере 30 мин. Предпочтительно время полимеризации составляет по меньшей мере 1 ч и, в частности, по меньшей мере 5 ч. Время полимеризации может составлять даже от 6 до 50 ч. Модифицирование можно проводить при температуре от 10 до 60°C, предпочтительно от 15 до 55°C.

Основные условия для модифицирования катализатора также раскрыты в WO 00/6831, включенном

в данный документ путем ссылки в отношении модифицирования катализатора полимеризации. Предпочтительные воплощения, ранее описанные в данной заявке в отношении винилового соединения, также применимы в отношении катализатора полимеризации по настоящему изобретению и предпочтительной полипропиленовой композиции в соответствии с настоящим изобретением.

Подходящие среды для стадии модифицирования включают, помимо масел, также алифатические инертные органические растворители с низкой вязкостью, такие как пентан и гептан. Кроме того, на стадии модифицирования можно использовать небольшое количество водорода.

Компонент (B) - эластомер на основе стирола.

Дополнительным требуемым компонентом в настоящем изобретении является эластомер на основе стирола. Было обнаружено, что не любой эластомер на основе стирола подходит для настоящего изобретения, а только определенный класс таких эластомеров. Соответственно для настоящего изобретения эластомер на основе стирола представляет собой ненасыщенный стирольный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один диеновый сомономер, предпочтительно выбранный из бутадиена и изопрена и имеющий содержание стирола от 5,0 до 50,0 мас.%, определенное посредством инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ).

Соответственно предпочтительно эластомер (B) на основе стирола, предпочтительно блок-сополимер стирол-изопрен-стирол (СИС), блок-сополимер стирол-бутадиен-стирол (СБС) или блок-сополимер стирол-изопрен-бутадиен-стирол (СИБС), имеет содержание стирола по меньшей мере 5,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10,0 мас.% и более предпочтительно по меньшей мере 15,0 мас.%. Верхний предел составляет 50,0 мас.%, предпочтительно 40,0 мас.%, более предпочтительно 35,0 мас.% и еще более предпочтительно 30,0 мас.%.

Кроме того, предпочтительно эластомер (B) на основе стирола, предпочтительно блок-сополимер стирол-изопрен-стирол (СИС), имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, ISO 1133) не более 200,0 г/10 мин, предпочтительно не более 150,0 г/10 мин и более предпочтительно не более 100,0 г/10 мин. С другой стороны, показатель текучести расплава эластомера (B) на основе стирола, предпочтительно блок-сополимера стирол-изопрен-стирол (СИС) или блок-сополимера стирол-бутадиен-стирол (СБС), более предпочтительно блок-сополимера стирол-изопрен-стирол (СИС), не должен составлять менее 2,0 г/10 мин. Соответственно предпочтительный диапазон составляет от 2,0 до 200,0 г/10 мин, более предпочтительно от 8,0 до 150,0 г/10 мин и еще более предпочтительно от 10,0 до 100,0 г/10 мин.

Кроме того, эластомер (B) на основе стирола, предпочтительно блок-сополимер стирол-изопрен-стирол (СИС), может быть определен его плотностью. Предпочтительно эластомер (B) на основе стирола, предпочтительно блок-сополимер стирол-изопрен-стирол (СИС), имеет плотность от 0,900 г/см<sup>3</sup> до 0,950 г/см<sup>3</sup>, предпочтительно от 0,910 до 0,950 г/см<sup>3</sup> и более предпочтительно от 0,915 до 0,945 г/см<sup>3</sup>.

Дополнительно или альтернативно эластомер (B) на основе стирола, предпочтительно блок-сополимер стирол-изопрен-стирол (СИС) может быть определен твердостью по Шору А. Таким образом, эластомер (B) на основе стирола имеет твердость по Шору А, измеренную согласно ASTM D 2240, от 25 до 80, предпочтительно от 30 до 75.

Примеры эластомера (B) на основе стирола представляют собой DEXCO TSRC - линейка продуктов VECTOR для СИС и СБС, запущенных в серийное производство под торговыми наименованиями VECTOR 4111A (СИС, твердость по Шору А - 40, содержание стирола - 18 мас.%, плотность - 0,93 г/см<sup>3</sup>), VECTOR 4211 (СИС, 29 мас.% стирола, плотность - 0,94 г/см<sup>3</sup>, твердость по Шору А - 68) или VECTOR 8508 (СБС, 29 мас.% стирола, плотность - 0,94 г/см<sup>3</sup>, твердость по Шору А - 67), или продукты из линеек продуктов Kraton D (СБС), Kraton D (СИС) или Kraton S (СИБС), такие как, например, Kraton D1102 А (СБС, 29,5 мас.% стирола, плотность - 0,94 г/см<sup>3</sup>, твердость по Шору А - 70), Kraton D1111 К (СИС, 22 мас.% стирола, плотность - 0,93 г/см<sup>3</sup>, твердость по Шору А - 45) или Kraton D1119 В (СИС, 16 мас.% стирола, плотность - 0,94 г/см<sup>3</sup>, твердость по Шору А - 38), или от Versalis Eni - линейка продуктов "Eurogrene" для СИС и СБС, например Eurogrene SOL T 190 (СИС, 16 мас.% стирола, плотность - 0,92 г/см<sup>3</sup>, твердость по Шору А - 30) или Eurogrene SOL T 6205 (СБС, 25 мас.% стирола, плотность - 0,93 г/см<sup>3</sup>, твердость по Шору А - 68).

Композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера.

Композиция по настоящему изобретению включает компонент (A) и компонент (B), как описано выше, где компонент (B) привит на компонент (A).

Количество компонента (A) - основного гетерофазного пропиленового сополимера - составляет от 30,0 до 95,0 мас.%, предпочтительно от 40,0 до 90,0 мас.%, более предпочтительно от 50,0 до 85,0 мас.% и еще более предпочтительно от 55,0 до 80,0 мас.%.

Таким образом, количество компонента (B) - эластомера на основе стирола - составляет от 5,0 до 70,0 мас.%, предпочтительно от 10,0 до 60,0 мас.%, более предпочтительно от 15,0 до 50,0 мас.% и еще более предпочтительно от 20,0 до 45,0 мас.%.

Композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера характеризуется показателем текучести расплава композиции (ПТР<sub>2</sub>) (ISO 1133, 230°C, 2,16 кг) от 0,5 до 50,0 г/10 мин, предпочтительно от 1,0 до 40,0 г/10 мин, более предпочтительно от 1,5 до 30,0 г/10 мин и еще более предпочтительно в интервале от 2,0 до 15,0 г/10 мин.

Композицию привитого гетерофазного пропиленового сополимера дополнительно или альтернативно определяют содержанием геля. Содержание геля является хорошим показателем химического модифицирования композиции по изобретению (показатель нежелательного сшивания).

Предпочтительно содержание геля поддерживают на довольно низком уровне, имея в виду, что в способе получения композиции по изобретению преобладающей реакцией является прививка, а не сшивание. Согласно настоящему изобретению композиция характеризуется содержанием геля от 0,05 мас.% до менее 5,00 мас.%, которое определяют как относительное количество полимера, нерастворимого в кипящем ксилоле (нерастворимая в горячем ксилоле фракция, НГК фракция). Предпочтительно содержание геля в композиции по изобретению составляет от 0,10 до 2,00 мас.% и более предпочтительно от 0,15 до 1,50 мас.%.

Более того композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера по настоящему изобретению предпочтительно имеет модуль упругости при растяжении, измеренный согласно ISO 527-1,2 (скорость ползуна = 1 мм/мин), менее 350 МПа, предпочтительно менее 320 МПа и более предпочтительно менее 300 МПа. Нижний предел может составлять 100 МПа, предпочтительно 200 МПа.

Дополнительно композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера по настоящему изобретению предпочтительно имеет довольно высокую ударную прочность, особенно при низких температурах. Соответственно композиция согласно изобретению имеет ударную прочность, измеренную посредством испытания ударной прочности по Шарли на образце с надрезом согласно ISO 179 (1eA) при  $-20^{\circ}\text{C}$ , по меньшей мере  $15,0 \text{ кДж/м}^2$ , предпочтительно по меньшей мере  $30,0 \text{ кДж/м}^2$ , более предпочтительно по меньшей мере  $50,0 \text{ кДж/м}^2$  и еще более предпочтительно по меньшей мере  $65,0 \text{ кДж/м}^2$ . Верхний предел значения, полученного при испытании ударной прочности по Шарли на образце с надрезом согласно ISO 179 (1eA) при  $-20^{\circ}\text{C}$ , может составлять  $150 \text{ кДж/м}^2$ , предпочтительно  $100 \text{ кДж/м}^2$ .

Кроме того, композиция по изобретению имеет ударную прочность, измеренную посредством испытания ударной прочности по Шарли на образце с надрезом согласно ISO 179 (1eA) при  $-30^{\circ}\text{C}$ , по меньшей мере  $7,0 \text{ кДж/м}^2$ , предпочтительно по меньшей мере  $10,0 \text{ кДж/м}^2$ , более предпочтительно по меньшей мере  $12,0 \text{ кДж/м}^2$  и еще более предпочтительно по меньшей мере  $14 \text{ кДж/м}^2$ . Верхний предел значения, полученного при испытании ударной прочности по Шарли на образце с надрезом согласно ISO 179 (1eA) при  $-30^{\circ}\text{C}$ , может составлять  $60 \text{ кДж/м}^2$ , предпочтительно  $50 \text{ кДж/м}^2$ .

Композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера по настоящему изобретению имеет прочность расплава F30 по меньшей мере 3,0 сН, предпочтительно по меньшей мере 4,5 сН и более предпочтительно по меньшей мере 5,0 сН, где прочность расплава F30 измеряют посредством испытания Rheotens при  $200^{\circ}\text{C}$  согласно ISO 16790:2005.

Получение композиции привитого гетерофазного пропиленового сополимера.

Композицию привитого гетерофазного пропиленового сополимера по настоящему изобретению можно получить посредством простого способа прививки, который также можно назвать способом модификации в реакционноспособном расплаве. Выбор этих двух конкретных полимеров (А) и (В) обеспечивает хорошую совместимость двух компонентов с точки зрения эффективной и однородной прививки полимера (В) на полимер (А).

Таким образом, согласно другому воплощению настоящее изобретение относится к способу получения композиции привитого гетерофазного пропиленового сополимера, который представляет собой способ модификации в реакционноспособном расплаве, включающий следующие стадии:

(i) смешивание компонента (А) - гетерофазного полипропиленового сополимера - с компонентом (В) - эластомером на основе стирола - и с соединением (С), образующим свободные радикалы при термическом разложении; и

(ii) экструдирование указанной смеси.

В этом способе соединение (С), образующее свободные радикалы при термическом разложении, добавляют для инициирования реакции прививки эластомера (В) на основе стирола на основной гетерофазный пропиленовый сополимер (А).

Предпочтительные агенты, образующие свободные радикалы при термическом разложении, представляют собой пероксиды.

Особенно предпочтительными являются следующие перечисленные пероксиды.

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

Алкилпероксиды: аллил-трет-бутилпероксид, 2,2-бис(трет-бутилпероксибутан), 1,1-бис(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, н-бутил-4,4-бис(трет-бутилперокси)валерат, диизопропиламинометил-трет-амилпероксид, диметиламинометил-трет-амилпероксид, диэтиламинометил-трет-бутилпероксид, диметиламинометил-трет-бутилпероксид, 1,1-ди-(трет-амилоперокси)циклогексан, трет-амилпероксид, трет-бутилкумилпероксид, трет-бутилпероксид и/или 1-гидроксибутил-н-бутилпероксид.

Сложные перэферы и пероксикарбонаты: бутилперацетат, кумилперацетат, кумилперпропионат, циклогексилперацетат, ди-трет-бутилперадипат, ди-трет-бутилперазелат, ди-трет-бутилперглутарат, ди-трет-бутилперталат, ди-трет-бутилперсебакат, 4-нитрокумилперпропионат, 1-фенилэтилпербензоат, фенилэтилперпербензоат, трет-бутилбисцикло-(2,2,1)гептанперкарбоксилат, трет-бутил-4-карбометоксипербутарат, трет-

бутилциклобутанперкарбоксилат, трет-бутилциклогексилперкарбоксилат, трет-бутилциклопентилперкарбоксилат, трет-бутилциклопропанперкарбоксилат, трет-бутилдиметилперциннамат, трет-бутил-2-(2,2-дифенилвинил)пербензоат, трет-бутил-4-метоксипербензоат, трет-бутилпербензоат, трет-бутилкарбоксиклогексан, трет-бутилпернафтоат, трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, трет-бутилпертолуат, трет-бутил-1-фенилциклопропилперкарбоксилат, трет-бутил-2-пропилперпентен-2-оат, трет-бутил-1-метилциклопропилперкарбоксилат, трет-бутил-4-нитрофенилперацетат, трет-бутилнитрофенилпероксикарбамат, трет-бутил-N-сукцинимидоперкарбоксилат, трет-бутилперкротонат, трет-бутилпермалеиновая кислота, трет-бутилперметакрилат, трет-бутилпероктоат, трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, трет-бутилперизобутират, трет-бутилперакрилат и/или трет-бутилперпропионат.

Можно также использовать смеси одного или более из этих перечисленных выше образующих свободные радикалы агентов.

Соединение (С), предпочтительно один или более из вышеперечисленных пероксидов, присутствует в концентрации от 0,3 до 4,0 мас.% относительно общего количества полимеров А и В, обычно от 0,5 до 3,0 мас.% относительно общего количества полимеров А и В.

Соответственно привитую, модифицированную по ударной прочности композицию мягкого привитого гетерофазного пропиленового сополимера согласно настоящему изобретению можно получить путем смешивания компонентов в подходящих устройствах перемешивания расплава для получения полимерных соединений, в частности, включая экструдеры, такие как одношнековые экструдеры, а также двухшнековые экструдеры. Особенно предпочтительными являются двухшнековые экструдеры, включающие секцию интенсивного перемешивания и секцию вымешивания. Подходящие температуры расплава, т.е. средние температуры в сосуде (цилиндре), для получения композиций составляют от 170 до 280°C, предпочтительно от 180 до 250°C.

Прививку или модификацию в реакционноспособном расплаве можно осуществлять, например, посредством дозирования компонентов (А) и (В) по отдельности в двухшнековый экструдер, такой как Prism TSE24 40D, с температурным профилем, например, 80/200/210/220/220/230/230/220/225/220°C и скоростью шнека от 200 до 500 об/мин, предпочтительно от 250 до 400 об/мин, более предпочтительно примерно 300 об/мин (например, от 280 до 320 об/мин). После нагревания и расплавления полимерной смеси непосредственно в экструдер вводят раствор агента, образующего свободные радикалы при термическом разложении, например раствор трет-бутилпероксиизопропилкарбоната, предпочтительно в ацетоне (10,0 мас.%). Смесь полимерный расплав/жидкость/газ пропускают через экструдер, а затем на интенсивное испарение, выгружают и гранулируют.

Применение.

Изобретение также направлено на применение композиции гетерофазного пропиленового сополимера. Соответственно, настоящее изобретение направлено на применение композиции привитого гетерофазного пропиленового сополимера для получения изделий, таких как экструдированные пленки или трубки, получаемые формованием с раздувом или литьем под давлением изделия, и на изделия, содержащие композицию привитого гетерофазного пропиленового сополимера, предпочтительно содержащие более 90,0 мас.% композиции привитого, модифицированного по ударным свойствам гетерофазного пропиленового сополимера. В особенности такие изделия представляют собой медицинские трубки или мешки, содержащие более 90,0 мас.% композиции привитого гетерофазного пропиленового сополимера.

Изобретение далее описано со ссылками на неограничивающие примеры.

Методы.

Фракция, растворимая в ксилоле при комнатной температуре (РХК, мас.%). Количество полимера, растворимого в ксилоле, определяют при температуре 25°C согласно ISO 16152; 5th edition; 2005-07-01.

Характеристическая вязкость (ХВ).

Значение характеристической вязкости (ХВ) возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. Значения ХВ, например, фракции РХК измеряют согласно ISO 1628/1 в декалине при 135°C.

Температуру стеклования  $T_g$  определяют посредством динамо-механического термического анализа согласно ISO 6721-7. Измерения проводят в торсионном режиме на полученных прессованием образцах (40×10×1 мм) в интервале температур от -100 до +150°C при скорости нагрева 2°C/мин и частоте 1 Гц.

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

Показатель текучести расплава измеряют как ПТР<sub>2</sub> (230°C) согласно ISO 1133 15 (230°C, нагрузка 2,16 кг) для полипропилена и согласно ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг) для полиэтилена и выражают в г/10 мин. ПТР является показателем текучести и, следовательно, обрабатываемости полимера. Чем выше показатель текучести расплава, тем ниже вязкость полимера.

ПТР<sub>2</sub> фракции (В), полученной в присутствии фракции (А), рассчитывают с использованием измеренных значений ПТР<sub>2</sub> фракции (А) и смеси, полученной после образования фракции (В) ("конечный")

$$\text{Log}(\text{ПТР}_{\text{конечный}}) = \text{массовая доля (А)} * \text{Log}(\text{ПТР}_{\text{А}}) + \text{массовая доля (В)} * \text{Log}(\text{ПТР}_{\text{В}})$$

Определение содержания сомономера посредством ЯМР-спектроскопии. Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) дополнительно использовали для количественного определения содержания сомономера и распределения последовательностей сомономера в полимерах. Количе-

ственные ЯМР-спектры  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  записывали в состоянии раствора с использованием ЯМР-спектрометра Bruker Advance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно. Все спектры записывали с использованием 10-миллиметрового датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°, используя газообразный азот для всего пневматического оборудования. Примерно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- $d_2$  (ТХЭ- $d_2$ ) вместе с ацетилацетонатом хрома (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ), получая 65 мМ раствор релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V. *PolymerTesting* 28, 5 (2009), 475). Чтобы обеспечить гомогенный раствор, после первоначальной подготовки образца в нагревательном блоке трубку ЯМР дополнительно нагревали во вращающейся печи в течение по меньшей мере 1 ч. При введении в магнит трубку вращали при частоте 1 Гц. Этот режим был выбран главным образом по причине высокого разрешения и необходимости точной количественной оценки содержания этилена. Стандартное одноимпульсное возбуждение применялось без ядерного эффекта Оверхаузера, с использованием оптимизированного угла наконечника, задержкой между сканами 1 с и двухуровневой схемой развязки WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B. J. *Mag. Reson.* 187 (2007), 225; Busico, V., Carboniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Для каждого спектра потребовалось 6144 (6к) импульсов.

Количественные  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектры обрабатывали, интегрировали и определяли соответствующие количественные свойства из интегралов, используя собственные компьютерные программы. Все химические сдвиги косвенно относили к центральной этиленовой группе этиленового блока (ЭЭЭ) при 30,00 ppm, при использовании химического сдвига растворителя. Этот подход позволил осуществлять сравнимое сопоставление, даже когда это структурное звено не присутствовало. Характеристические сигналы, соответствующие включению этилена, наблюдали в Cheng, H.N. *Macromolecules* 17 (1984), 1950.

С наблюдаемыми характеристическими сигналами, соответствующими 2,1-эритро-региодефектам (как описано в Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F. *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253; Cheng, H.N. *Macromolecules* 1984, 17, 1950; и в Wang, W-J. and Zhu, S. *Macromolecules* 2000, 33, 1157), требовалась корректировка по влиянию региодефектов на определяемые свойства. Характеристических сигналов, соответствующих другим региодефектам, не наблюдали.

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

Для систем, где в последовательностях ППЭПП наблюдали только изолированный этилен, метод Wang et al. был модифицирован, чтобы снизить влияние ненулевых интегралов центров, про которые известно, что они отсутствуют. Этот подход сократил завышенную оценку содержания этилена для таких систем, и его осуществляли посредством снижения количества центров, используемых для определения абсолютного содержания этилена, до

$$\text{Э} = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Посредством использования этого набора центров соответствующее интегральное уравнение приобретает вид

$$\text{Э} = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

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

Мольное процентное содержание внедренного сомономера рассчитывали из мольной доли

$$\text{Э [мольн. \%]} = 100 * \text{доля Э}$$

Массовое процентное содержание внедренного сомономера рассчитывали из мольной доли

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

Распределение последовательности сомономеров на уровне триад определяли, используя аналитический метод Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Этот метод был выбран ввиду присущей ему надежности, и интервалы интегрирования слегка регулировали, чтобы повысить применимость в широком интервале содержания сомономера.

Температура плавления.

Температуру плавления ( $T_{пл}$ ) измеряли с помощью прибора Mettler TA820 для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на образцах массой от 5 до 10 мг. ДСК выполняли согласно ISO 3146 (часть 3, метод C2) за 15 циклов нагрев/охлаждение/нагрев со скоростью сканирования 10°C в интервале температур от +23 до +210°C. Температуру плавления определяли из второй стадии нагрева.

Модуль упругости при растяжении в направлении обработки определяли согласно ISO 527-1,2 при 23°C на 50 мкм литой пленке, полученной на линии литья однослойной пленки при температуре плавления 220°C и температуре охлаждающего барабана 20°C. Испытание выполняли при скорости ползуна 1 мм/мин.

Содержание стирола.

Содержание стирола измеряли посредством инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ). Тонкую пленку толщиной 300 мкм получали из гранулированного материала посредством горячего прессования (190°C, 100 бар, 1 мин).

На каждый образец изготавливали две пленки. Приготовленные таким образом пленки-образцы анализировали с помощью системы ИК-спектрофотометра Perkin Elmer IR-Spectrophotometer System 2000FTIR. Пик при 1602 см<sup>-1</sup> (поглощение фенила) интегрировали и оценивали с использованием установленной внутри системы калибровочной кривой. Среднее арифметическое значение из двух измерений принимали за результат.

Калибровка. Различные полипропиленовые соединения, состоящие из ПП и содержащего стирол эластомера (с известным содержанием стирола) приготавливали и анализировали согласно методу, описанному выше.

Ударная прочность по Шарли, измеренная на образце с надрезом.

Ударную прочность по Шарли на образце с надрезом (УПН) измеряли согласно ISO 179 1eA при +23 и -20°C, используя полученные литые под давлением образцы в форме брусков 80×10×4 мм<sup>3</sup>, приготовленные согласно EN ISO 1873-22.

Модуль упругости при растяжении в направлении обработки определяли согласно ISO 527-3 при 23°C на 50 мкм литой пленке, полученной на линии литья однослойной пленки при температуре плавления 220°C и температуре охлаждающего барабана 20°C. Испытание выполняли при скорости ползуна 1 мм/мин.

F30 - испытание Rheotens.

Описанное в этом документе испытание соответствует ISO 16790:2005. Характер деформационного упрочнения определяли методом, описанным в статье "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, vol. 36, p. 925-935. Содержание этого документа включено путем ссылки. Характер деформационного упрочнения полимеров исследуют с помощью устройства Rheotens (изготовитель Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Germany), в котором нить расплава удлиняют вытягиванием вниз с определенным ускорением.

Эксперимент Rheotens моделирует промышленные процессы экструзии и прядения. В принципе расплав сжимают или экструдуют через круглую головку и полученную нить оттягивают. Напряжение на экструдате регистрируют в зависимости от свойств расплава и параметров измерений (в особенности отношения между скоростью на выходе и скоростью оттягивания, фактически меры степени растяжения). Для представленных ниже результатов материалы экструдировали с помощью системы лабораторного экструдера HAAKE PolyLab и шестеренчатого насоса с цилиндрической головкой экструдера (L/D=6,0/2,0 мм). Шестеренчатый насос предварительно регулировали для скорости экструдирования нити 5 мм/с, и устанавливали температуру расплава 200°C. Расстояние перемещения между головкой и колесами Rheotens составляло 80 мм. В начале эксперимента скорость намотки колес Rheotens доводили до скорости экструдированной полимерной нити (сила натяжения равна нулю). Затем начинали эксперимент путем медленного увеличения скорости намотки колес Rheotens до разрыва полимерного волокна. Ускорение колес было достаточно небольшим для того, чтобы измерять силу натяжения при квазистационарных условиях. Ускорение вытягиваемой нити (2) расплава составляло 120 мм/с<sup>2</sup>. Rheotens эксплуатировали в сочетании с компьютерной программой EXTENS. Эта программа сбора данных в реальном времени, которая отображает и хранит измеренные данные по силе натяжения и скорости вытягивания вниз. Конечные точки кривой Rheotens (сила в зависимости от скорости вращения шкива) принимают за значения прочности расплава и способности к вытяжке.

#### Примеры по изобретению

Твердый каталитический компонент получали согласно примеру 8 (WO 2004/029112) за исключением того, что в качестве соединения алюминия использовали хлорид диэтилалюминия вместо триэтилалюминия.

Полученный таким образом катализатор использовали совместно с триэтилалюминием (ТЭАЛ) в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилоном в качестве донора (D-донора) для получения гетерофазного полипропиленового сополимера (А), используемого согласно настоящему изобретению. Полимеризацию осуществляли на установке Vorstar со стадией предварительной полимеризации, одним петлевым реактором и двумя газофазными реакторами. Условия можно видеть в табл. 1. Матрица представляла собой статистический пропиленовый сополимер. Таким образом получали СТГЕСО.

Таблица 1

Получение гетерофазного полипропиленового сополимера (А) со статистическим сополимером в качестве матрицы, т.е. СТГЕСО

Предварительная полимеризация		
ТЭАЛ/Ti	[моль/моль]	210
ТЭАЛ/донор	[mol/mol]	6,95
Температура	[°C]	20

Время пребывания	[h]	0,38
Петлевой реактор		
Температура	[°C]	70
Давление	[кПа]	5000
Разделение	[%]	35
Отношение H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	1,7
Отношение C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	4,5
ПТР <sub>2</sub>	[г/10 мин]	8,0
РХК	[мас. %]	6,5
Содержание C <sub>2</sub>	[мол. %]	3,7
ГФР 1		
Температура	[°C]	80
Давление	[кПа]	2800
Разделение (Split)	[%]	52
Отношение H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	21,5
Отношение C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	28,1
ПТР <sub>2</sub> (ПТР <sub>М</sub> )	[г/10 мин]	8,0
РХК	[мас. %]	7,5
Содержание C <sub>2</sub>	[мол. %]	5,9
ГФР 2		
Температура	[°C]	75
Давление	[кПа]	2600
Разделение	[%]	13
Отношение C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	490
Отношение H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	530
ПТР <sub>2</sub> (ПТР <sub>0</sub> )	[г/10 мин]	7,0
РХК	[мас. %]	20,0
ХВ (РХК)	[дл/г]	1,5
C <sub>2</sub> (РХК)	[мол. %]	40,3
Содержание C <sub>2</sub>	[мол. %]	11,5

C<sub>2</sub> - этилен.

Отношение H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> - отношение водород/пропилен.

Отношение C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> - отношение этилен/пропилен.

ГФР 1/2 - 1-й/2-й газофазный реактор.

Петля - петлевой реактор.

СТГЕСО смешивали в двухшнековом экструдере с 0,2 мас.% Irganox B225 (смесь 1:1 Irganox 1010 (пентаэритрил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуил)пропионат и трис(2,4-ди-трет-бутил)фосфат)фосфит) от BASF AG, Германия) и 0,1 мас.% стеарата кальция.

На следующей стадии СТГЕСО (А) смешивали с 35,0 мас.% эластомера (В) на основе стирола. Эластомер (В) на основе стирола представлял собой VECTOR 4111А, блок-сополимер стирол-изопре-стирол (СИС), поставляемый DEXCO. Этот эластомер (В) на основе стирола согласно DEXCO имеет содержание стирола 18,0 мас.%, ПТР<sub>5</sub> при 200°C, составляющий 12,0 г/10 мин, твердость по Шору А (ASTM D2240), составляющую 40, и плотность 0,93 г/см<sup>3</sup>.

Смешивание проводили в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении (Prism TSE24 40D), с температурным профилем 80/200/210/220/220/230/230/220/225/220°C и скоростью шнека 300 об/мин. После нагрева и расплавления полимерной смеси (т.е. компонентов (А) и (В)) непосредственно в экструдер впрыскивали раствор агента, образующего свободные радикалы при термическом разложении, т.е. трет-бутилпероксиизопрропилкарбоната, в ацетоне, поставляемый AkzoNobel. Смесь полимерный расплав/жидкость/газ пропускали через экструдер. После этого смесь полимерного расплава выгружали, гранулировали и получали композиции привитого, модифицированного по ударным свойствам СТГЕСО. Свойства этих композиций представлены в табл. 2.

Сравнительный пример 1 представляет собой чистый основной СТГЕСО, полученный согласно табл. 1.

Сравнительный пример 2 представляет собой смесь в расплаве чистого основного СТГЕСО, полученного согласно табл. 1, и 35,0 мас.% эластомера (В) на основе стирола, который также представляет собой VECTOR 4111А, без добавления РОХ.

Таблица 2

	Единица измерения	Сравн. пр.1	Сравн. пр.2	Пример 1 по изобрет.	Пример 2 по изобрет.	Пример 3 по изобрет.
РАНЕКО (А)	мас. %	100	65	64,5	63,5	62,5
VECTOR 4111A	мас. %	0	35	35	35	35
РОХ	мас. %	0	0	0,5	1,5	2,5
ПТР <sub>к</sub>	г/10 мин	8,0	9,5	2,8	2,4	8,7
РХК <sub>к</sub>	мас. %	20,0	46,8	41,0	20,8	14,4
НГК (гели)	мас. %	0	0	0,45	1,05	0,16
F30	сН	н.о.	2,6	5,1	5,2	5,2
Модуль упругости при растяжении	МПа	650	366	284	285	287
УПН -20°C	кДж/м <sup>2</sup>	1,0	11,3	70,8	71,3	71,6
УПН -30°C	кДж/м <sup>2</sup>	2,2	5,1	30,0	н.о.	14,8

ПТР<sub>к</sub> - ПТР<sub>2</sub> композиции.

РХК<sub>к</sub> - РХК композиции.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера, которая содержит (А) от 30,0 до 95,0 мас. % гетерофазного полипропиленового сополимера, имеющего показатель текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг, ISO 1133) от 0,1 до 100 г/10 мин и включающего (а1) матрицу (М), представляющую собой кристаллический полипропиленовый гомо- или сополимер, при этом сополимер матрицы включает сомомеры, выбранные из этилена и/или C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>- $\alpha$ -олефинов; и (а2) эластомерный сополимер (Э), диспергированный в указанной матрице (М), при этом эластомерный сополимер (Э) является аморфным сополимером этилена и C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ -олефина; и (В) от 5,0 до 70,0 мас. % эластомера на основе стирола, который представляет собой ненасыщенный стирольный блок-сополимер, содержащий по меньшей мере один диеновый сомономер и имеющий содержание стирола от 5,0 до 50,0 мас. %, измеренное посредством инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ), при этом эластомер (В) на основе стирола привит на основной гетерофазный полипропиленовый сополимер (А), при этом композиция привитого гетерофазного пропиленового сополимера имеет ударную прочность, измеренную посредством испытания ударной прочности по Шарли на образце с надрезом согласно ISO 179 (1eA) при -20°C, по меньшей мере 15,0 кДж/м<sup>2</sup>, ударную прочность, измеренную посредством испытания ударной прочности по Шарли на образце с надрезом согласно ISO 179 (1eA) при -30°C, по меньшей мере 7,0 кДж/м<sup>2</sup> и прочность расплава F30 по меньшей мере 3,0 сН, измеренную посредством испытания Rheotens при 200°C согласно ISO 16790:2005.
- Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по п.1, где гетерофазный полипропиленовый сополимер имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (РХК), определенное согласно ISO 16152 (25°C), в интервале от 10,0 до 50,0 мас. %, причем фракция, растворимая в холодном ксилоле (РХК), имеет характеристическую вязкость (ХВ), определенную согласно DIN ISO 1628/1 (в декалине при 135°C), в интервале от 1,0 до 5,0 дл/г.
- Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по п.1 или 2, где гетерофазный полипропиленовый сополимер имеет общий показатель текучести расплава (ПТР<sub>0</sub>) (ISO 1133, 230°C, 2,16 кг) в интервале от 0,1 до 100,0 г/10 мин; общее содержание этиленового сомономера в полимеризованной форме в интервале от 2,5 до 15,0 мас. %; первую температуру стеклования T<sub>с</sub>(1) в интервале от -12 до +4°C и/или вторую температуру стеклования T<sub>с</sub>(2) в интервале от -65 до -30°C.
- Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по любому из предшествующих пунктов, в которой матрица (М) гетерофазного полипропиленового сополимера представляет собой статистический пропиленовый сополимер (СТ-ПП), где статистический пропиленовый сополимер (СТ-ПП) имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C), измеренный согласно ISO 1133, в интервале от 0,5 до 100,0 г/10 мин; и содержание этиленового и/или C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>- $\alpha$ -олефинового сомономера в полимеризованной форме в интервале от 1,0 до 12,0 мас. %.
- Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по любому из предшествующих пунктов, в которой как статистический пропиленовый сополимер (СТ-ПП), так и эластомерный сополимер (Э) выполнены только из мономеров этилена и пропилена.
- Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по любому из предшествующих пунктов, в которой диеновый сомономер эластомера (В) на основе стирола выбран из бутадиена и изопрена.

7. Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по любому из предшествующих пунктов, в которой эластомер (В) на основе стирола имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, ISO 1133) в интервале от 2,0 до 200,0 г/10 мин; и твердость по Шору А, измеренную согласно ASTM D 2240, в интервале от 25 до 65.
8. Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по любому из предшествующих пунктов, где композиция гетерофазного пропиленового сополимера имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, ISO 1133) в интервале от 0,5 до 50,0 г/10 мин; и содержание нерастворимой в горячем ксилоле фракции в интервале от 0,10 до 2,00 мас. %.
9. Композиция гетерофазного пропиленового сополимера по любому из предшествующих пунктов, где композиция гетерофазного пропиленового сополимера имеет модуль упругости при растяжении согласно ISO 527-1,2, измеренный на 50 мкм литой пленке, менее 350 МПа; и ударную прочность по Шарли, измеренную на образце с надрезом согласно ISO 179 (1eA) при -20°C, по меньшей мере 15,0 кДж/м<sup>2</sup>, а при -30°C по меньшей мере 7,0 кДж/м<sup>2</sup>.
10. Способ получения композиции привитого гетерофазного пропиленового сополимера по любому из пп.1-9, который представляет собой способ модификации в реакционноспособном расплаве, включающий стадии
- (i) смешивания компонента (А) - гетерофазного полипропиленового сополимера - с компонентом (В) - эластомером на основе стирола - и с соединением (С), образующим свободные радикалы при термическом разложении; и
  - (ii) экструдирования указанной смеси.
11. Способ по п.10, в котором гетерофазный полипропиленовый сополимер (А) получают в много-стадийном способе, включающем по меньшей мере два реактора, соединенных последовательно.
12. Способ по п.10 или 11, в котором соединение (С), образующее свободные радикалы при термическом разложении, представляет собой пероксид.
13. Применение композиции привитого гетерофазного полипропиленового сополимера по любому из пп.1-9 для получения изделий, выбранных из экструдированных пленок или трубок, мешков, получаемых формованием с раздувом изделий или получаемых литьем под давлением изделий.
14. Изделие, содержащее более 90 мас.% композиции привитого гетерофазного полипропиленового сополимера по любому из пп.1-9, где изделие представляет собой медицинскую трубку или мешок, содержащие более 90 мас.% композиции привитого гетерофазного полипропиленового сополимера по любому из пп.1-9.

