

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039699**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.01

(51) Int. Cl. *C08L 23/14* (2006.01)

(21) Номер заявки
201992770

(22) Дата подачи заявки
2018.06.26

(54) **ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТРУБ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

(31) **201710503983.4**

(56) EP-A1-3067608

(32) **2017.06.27**

EP-A1-2796499

(33) **CN**

EP-A1-3040364

(43) **2020.04.30**

(86) **PCT/EP2018/067067**

(87) **WO 2019/002268 2019.01.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**АБУ ДАБИ ПОЛИМЕРС КО. ЛТД
(БОРУЖ) Л.Л.С. (АЕ); БОРЕАЛИС
АГ (АТ)**

(72) Изобретатель:

**Инепекоглоу Иоаннис (АЕ), Тюнюс
Антти Тапио (АТ), Фан Дунюй (СН)**

(74) Представитель:

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

(57) Настоящее изобретение направлено на полипропиленовую композицию (С), применимую для получения напорных труб, причем указанная композиция содержит пропиленовый статистический сополимер (гРР) и модификатор ударной прочности, являющийся полиэтиленом (РЕ), а также на изделие, содержащее указанную композицию.

B1

039699

039699

B1

Настоящее изобретение направлено на полипропиленовую композицию (С), применимую для получения напорных труб, причем указанная композиция содержит пропиленовый статистический сополимер (гРР) и модификатор ударной прочности, являющийся полиэтиленом (РЕ), а также на изделие, содержащее указанную композицию.

Полипропиленовые материалы часто используют для различных трубопроводных применений, таких как транспортировка текучей среды, в течение которой повышают давление текучей среды и/или ее нагревают. В частности, полипропиленовые материалы используют в таких применениях инженерного оборудования зданий, как внутренние напорные трубы и фитинги горячего и холодного водоснабжения, системы обогрева пола и стен и соединительные патрубки радиаторов.

В связи с этим пропиленовые статистические сополимеры особенно подходят для применений напорных труб для горячей воды и промышленных труб, так как пропиленовые статистические сополимеры характеризуются хорошими ударной характеристикой, жесткостью, стойкостью к ползучести, свойствами медленного растрескивания и долгосрочным сопротивлением напору.

Хорошо известно, что повышение ударных свойств оказывает ухудшающее влияние на жесткость и наоборот. Для труб высокого давления, однако, хороший баланс между ударными свойствами и жесткостью является необходимым для обеспечения достаточного сопротивления внутреннему давлению. Дополнительно превосходная обрабатываемость пропиленового статистического сополимера требуется для облегчения экструзии трубы, а также литья под давлением фитингов. Для повышения жесткости материала из пропиленового статистического сополимера до требуемого уровня можно понизить количество сомономера в полимере, что, однако, оказывает негативное влияние на ударную вязкость материала. В особенности сорта статистического пропиленового полимера для применений горячего и холодного водоснабжения часто не имеют удовлетворительной ударной прочности, особенно при низких температурах. Другим обычно используемым подходом для улучшения ударной характеристики, сохраняя при этом жесткость на высоком уровне, является получение блок-сополимеров, в которых частицы богатого этиленом полимера диспергированы в гомополипропиленовой матрице. Однако в применениях напорных труб блок-сополимеры не являются предпочтительными, так как частицы полимера являются слабыми областями против внутреннего давления, что приводит к недостаточному сопротивлению напору труб.

Альтернативно для улучшения ударной характеристики в пропиленовые статистические сополимеры можно добавлять модификаторы ударной прочности, что, однако, также оказывает негативное воздействие на жесткость и поэтому сопротивление напору.

Соответственно в уровне техники существует потребность в материалах из пропиленового статистического сополимера, показывающих улучшенные ударные характеристики без ущерба для жесткости.

Поэтому целью настоящего изобретения является предоставление пропиленового статистического сополимера, применимого для получения труб, которые имеют легко осуществимый баланс между ударными свойствами и свойствами жесткости, который предпочтительно вносит вклад в сопротивление напору.

Соответственно настоящее изобретение направлено на полипропиленовую композицию (С), содержащую

(i) от 90,0 до 99,0 мас.% пропиленового статистического сополимера (гРР), содержащего пропилен и по меньшей мере один сомономер, являющийся этиленом и/или C_4 - C_8 - α -олефином, причем указанный пропиленовый статистический сополимер (гРР) имеет показатель текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 0,05 до 1,0 г/10 мин; и

(ii) от 1,0 до 10,0 мас.% полиэтилена (РЕ), который является полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), являющимся гомополимером этилена, имеющего плотность, равную или ниже 940 кг/м³ по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (С),

где полипропиленовая композиция (С), помимо пропиленового статистического сополимера (гРР) и полиэтилена (РЕ), не содержит какого-либо дополнительного полимерного материала в количестве, превышающем 1,5 мас.% по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (С).

Неожиданно авторами изобретения было обнаружено, что добавление полиэтилена (РЕ), имеющего плотность, равную или ниже 940 кг/м³, обеспечивает легко осуществимый баланс между ударными свойствами и свойствами жесткости, который предпочтительно вносит вклад в сопротивление напору, как показано в экспериментальной части, с эластичными свойствами и механическими свойствами при растяжении для свойства жесткости и свойств ударной прочности по Шарпи в особенности при комнатной температуре. Предпочтительное сопротивление напору выражают с помощью испытания под давлением (НРТ).

Согласно одному воплощению настоящего изобретения полипропиленовая композиция (С) имеет показатель текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 0,05 до 1,0 г/10 мин.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения полипропиленовая композиция (С) имеет ударную прочность по Шарпи образца с надрезом при 23°C по меньшей мере 15,0 кДж/м², определенную согласно ISO 179/1eA:2000.

Согласно дополнительному воплощению настоящего изобретения полипропиленовая композиция

(С) имеет содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS) в интервале от 1,0 до 15,0 мас.%, определенное согласно ISO 16152.

Согласно еще одному воплощению настоящего изобретения отношение $MFR(C)/MFR(rPP)$ находится в интервале от 0,8 до 1,3, где $MFR(C)$ является показателем текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенным согласно ISO 1133, полипропиленовой композиции (С) и $MFR(rPP)$ является показателем текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенным согласно ISO 1133, пропиленового статистического сополимера (rPP).

Согласно одному воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (rPP) имеет содержание сомономера в интервале от 1,0 до 15,0 мол.%.

Согласно еще одному воплощению изобретения пропиленовый статистический сополимер (rPP) имеет содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS) в интервале от 1,0 до 15,0 мас.%, определенное согласно ISO 16152.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (rPP) имеет температуру плавления ниже 155°C.

Особенно предпочтительно, чтобы пропиленовый статистический сополимер (rPP) являлся монофазным, как подчеркнута более подробно ниже.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (rPP) является по меньшей мере бимодальным.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (rPP) является бимодальным пропиленовым статистическим сополимером (rPP-2), содержащим

i) от 35,0 до 55,0 мас.% первого пропиленового статистического сополимера (rPP-2a), имеющего показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,4 до 3,0 г/10 мин; и

ii) от 45,0 до 65,0 мас.% второго пропиленового статистического сополимера (rPP-2b), который отличается от первого пропиленового статистического сополимера (rPP-2a), где бимодальный статистический сополимер (rPP-2) имеет общий показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,01 до 5,0 г/10 мин.

Особенно предпочтительно, чтобы первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-2a) имел содержание сомономера в интервале от 1,0 до 5,0 мол.% и бимодальный пропиленовый статистический сополимер (rPP-2) имел общее содержание сомономера в интервале от 3,0 до 10,0 мол.%, где первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (rPP-2b) являются сополимерами пропилена и этилена и/или C_4 - C_8 - α -олефина. Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (rPP-2b) являются сополимерами пропилена и одинакового сомономера(ов). Более предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (rPP-2b) являются сополимерами пропилена и этилена.

Согласно дополнительному воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (rPP) является тримодальным пропиленовым статистическим сополимером (rPP-3), содержащим

i) от 30,0 до 50,0 мас.% первого пропиленового статистического сополимера (rPP-3a), имеющего показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,4 до 5,0 г/10 мин;

ii) от 42,0 до 60,0 мас.% второго пропиленового статистического сополимера (rPP-3b), который отличен от первого пропиленового статистического сополимера (rPP-3a); и

iii) от 1,0 до 15,0 мас.% третьего пропиленового статистического сополимера (rPP-3c), который отличен от первого пропиленового статистического сополимера (rPP-3a) и второго пропиленового статистического сополимера (rPP-3b),

где общий показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C, тримодального пропиленового статистического сополимера (rPP-3) находится в интервале от 0,1 до 3,0 г/10 мин.

Особенно предпочтительно, чтобы первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-3a) имел содержание сомономера в интервале от 1,0 до 4,9 мол.% и тримодальный пропиленовый статистический сополимер (rPP-3) имел общее содержание сомономера в интервале от 4,0 до 12,0 мол.%. Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (rPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (rPP-3c) являются сополимерами пропилена и этилена и/или C_4 - C_8 - α -олефина. Более предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (rPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (rPP-3c) являются сополимерами пропилена и одинакового сомономера(ов). Наиболее предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (rPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (rPP-3c) являются сополимерами пропилена и этилена.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (гРР) состоит из сополимера пропилена и этиленового сомономера.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения полиэтилен (РЕ) имеет показатель текучести расплава MFR₂, определенный согласно ISO 1133 при 190°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,1 до 6,0 г/10 мин.

Согласно дополнительному воплощению настоящего изобретения сумма пропиленового статистического сополимера (гРР) и полиэтилена (РЕ) составляет по меньшей мере 95 мас.% по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (С).

Настоящее изобретение также направлено на изделие, являющееся трубой, содержащее описанную выше полипропиленовую композицию (С). Предпочтительно изделие содержит по меньшей мере 90 мас.% описанной выше полипропиленовой композиции, наиболее предпочтительно изделие состоит из нее.

Полимерная композиция (С) по изобретению очень подходит для трубопроводных применений, предпочтительно для применений труб высокого давления. Таким образом, изделие предпочтительно является трубой или фитингом для трубы, предпочтительно трубой высокого давления или фитингом для трубы высокого давления.

Далее настоящее изобретение описано более подробно.

Полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению содержит пропиленовый статистический сополимер (гРР) и полиэтилен (РЕ).

Соответственно предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) имела довольно низкое содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (ХКС). В частности, полипропиленовая композиция (С) предпочтительно имеет содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (ХКС) в интервале от 1,0 до 15,0 мас.%, более предпочтительно в интервале от 2,0 до 13,0 мас.%, еще более предпочтительно в интервале от 4,0 до 12,5 мас.%, например в интервале от 6,0 до 12,0 мас.%, определенное согласно ISO 16152.

Полипропиленовая композиция (С) содержит от 80,0 до 99,9 мас.%, более предпочтительно от 90,0 до 99,0 мас.%, еще более предпочтительно от 95,0 до 98,0 мас.% пропиленового статистического сополимера (гРР) и от 0,1 до 20,0 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 10,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мас.% полиэтилена (РЕ) по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (С).

Особенно предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению содержала пропиленовый статистический сополимер (гРР) и полиэтилен (РЕ) в массовом отношении 85:15, более предпочтительно в массовом отношении 90:10, еще более предпочтительно в массовом отношении 95:5, например в массовом отношении 98:2.

Еще более предпочтительно, чтобы количество суммы пропиленового статистического сополимера (гРР) и полиэтилена (РЕ) составляло по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (С) по изобретению. Предпочтительно массовое отношение пропиленового статистического сополимера (гРР) и полиэтилена (РЕ) составляет 85:15, более предпочтительно 90:10, еще более предпочтительно 95:5, например 98:2.

Другими словами, предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция по изобретению содержала по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (С) по изобретению, композиции, состоящей из пропиленового статистического сополимера (гРР) и полиэтилена (РЕ). Полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению может содержать добавки (AD). Соответственно предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция содержала, более предпочтительно состояла из от 80,0 до 99,9 мас.%, более предпочтительно от 90,0 до 99,0 мас.%, еще более предпочтительно от 95,0 до 98,0 мас.% пропиленового статистического сополимера (гРР), от 0,1 до 20,0 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 10,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мас.% полиэтилена (РЕ) и от 0,0 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,05 до 3,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 3,0 мас.% добавок (AD) по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (С). Добавки (AD) описывают более подробно ниже.

Предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению не содержала, помимо пропиленового статистического сополимера (гРР) и полиэтилена (РЕ), какого-либо дополнительного полимерного материала в количестве, превышающем 5,0 мас.%, предпочтительно в количестве, превышающем 3,0 мас.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 2,5 мас.%, еще более предпочтительно в количестве, превышающем 1,5 мас.% по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (С). Из "полимерного материала" в данном документе исключают любой полимер(ы)-носитель(и) возможной добавки, например маточную смесь(и) добавки(ок) вместе с полимером-носителем, возможно присутствующую в полимерной композиции. Такой возможный полимер(ы)-носитель(и) учитывают в количестве соответствующей добавки по отношению к количеству (100%) полимерной композиции.

Полимеры, которые являются частью добавочных смесей, например полимеры-носители в маточ-

ных смесях, исключают из определения "полимерный материал".

Предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению характеризовалась довольно низким показателем текучести расплава. Соответственно предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) имела показатель текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 0,05 до 1,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 0,1 до 0,8 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 0,15 до 0,6 г/10 мин, например в интервале от 0,25 до 0,4 г/10 мин.

Кроме того, предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) являлась термомеханически стабильной. Поэтому полипропиленовая композиция (С) предпочтительно имеет температуру плавления по меньшей мере 135°C, более предпочтительно в интервале от 137 до 160°C, еще более предпочтительно в интервале от 140 до 152°C, например в интервале от 142 до 148°C.

Как подчеркнуто выше, свойство жесткости полимерной композиции (С) по изобретению является легко осуществимым при получении труб высокого давления. Соответственно предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) имела модуль упругости при изгибе, измеренный на полученных литьем под давлением образцах согласно ISO 178, по меньшей мере 700 МПа, более предпочтительно в интервале от 750 до 1200 МПа, еще более предпочтительно в интервале от 800 до 1000 МПа, например в интервале от 850 до 950 МПа.

Кроме того, предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) показывала хорошую ударную характеристику. Поэтому предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция (С) имела ударную прочность по Шарпи образца с надрезом при 23°C по меньшей мере 15 кДж/м², более предпочтительно по меньшей мере 20 кДж/м², еще более предпочтительно от 20 до 130 кДж/м², определенную согласно ISO 179/1eA:2000, и/или имела ударную прочность по Шарпи образца с надрезом при 0°C по меньшей мере 2,0 кДж/м², более предпочтительно от 2,0 до 40 кДж/м², определенную согласно ISO 179/1eA:2000.

Далее более подробно описаны пропиленовый статистический сополимер (гРР) и полиэтилен (РЕ).

Пропиленовый статистический сополимер (гРР).

Основным компонентом полипропиленовой композиции (С) по изобретению является пропиленовый статистический сополимер (гРР).

Термин "статистический" указывает на то, что сомономер этилена в статистическом сополимере (гРР) пропилена и этилена случайно распределен в пропиленовом сополимере. Термин статистический понимают согласно IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996). Таким образом, статистический сополимер пропилена включает фракцию, которая нерастворима в ксилоле, т.е. нерастворимую в холодном ксилоле фракцию (XCS), в количестве по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 85 мас.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% по отношению к общему количеству статистического сополимера пропилена.

Как известно специалисту, статистический сополимер отличается от гетерофазного полипропилена. В общем гетерофазный полипропилен является пропиленовым сополимером, содержащим компонент (1) пропиленовой гомо- или статистической сополимерной матрицы и компонент (2) эластомерного сополимера пропилена с одним или более сомономеров из этилена и C₄-C₈-олефинов, где эластомерный (аморфный) сополимерный компонент (2) диспергирован в указанном полимере (1) гомо- или статистической сополимерной матрицы. Присутствие эластомерной фазы, или так называемых включений, видимо, например, с помощью микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия. Статистический сополимер не содержит диспергированной в нем эластомерной полимерной фазы.

Таким образом, из термина "статистический сополимер пропилена и этилена" по настоящему изобретению исключают все гетерофазные системы. Другими словами, статистический сополимер (гРР) пропилена и этилена не содержит эластомерной фазы. Соответственно статистический сополимер (гРР) пропилена и этилена является монофазным.

Присутствие второй фазы, или так называемых включений, видимо, например, с помощью микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или с помощью динамико-механического термического анализа (ДМТА). Конкретно в ДМТА присутствие многофазной структуры можно определить с помощью присутствия по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Соответственно предпочтительно, чтобы пропиленовый статистический сополимер (гРР) по этому изобретению имел температуру стеклования ниже -30°C, более предпочтительно ниже -25°C, еще более предпочтительно ниже -20°C.

Дополнительно или альтернативно предпочтительно, чтобы пропиленовый статистический сополимер (гРР) по этому изобретению имел температуру стеклования в интервале от -12 до +2°C, более предпочтительно в интервале от -10 до +2°C.

Кроме того, предпочтительно, чтобы общее количество 2,1 региодефектов в пропиленовом статистическом сополимере (гРР), определенное с помощью ¹³C ЯМР спектроскопии, составляло менее 0,2%, более предпочтительно менее 0,1%.

Пропиленовый статистический сополимер (гРР), используемый в полипропиленовой композиции (С) по изобретению, содержит по меньшей мере один сомономер, выбранный из α -олефинов, содержащих 2 или от 4 до 8 атомов углерода.

Пропиленовый статистический сополимер (гРР) может содержать только один тип сомономеров или два или более типов сомономеров.

Сомомеры указанного пропиленового статистического сополимера (гРР) предпочтительно выбирают из этилена и C_4 - C_6 - α -олефинов. Особенно предпочтительным сомономером является этилен.

Особенно подходящим для полипропиленовой композиции (С) по настоящему изобретению является пропиленовый статистический сополимер (гРР) с этиленовым сомономером.

Предпочтительно пропиленовый статистический сополимер (гРР) имеет содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена, в интервале от 1,0 до 15,0 мол.%, более предпочтительно в интервале от 2,0 до 10,0 мол.%, еще более предпочтительно в интервале от 4,0 до 8,0 мол.%, еще более предпочтительно в интервале от 5,0 до 7,5 мол.%, например в интервале от 6,0 до 7,1 мол.%, по отношению к общему содержанию мономерных звеньев в пропиленовом статистическом сополимере (гРР).

Пропиленовый статистический сополимер (гРР) по настоящему изобретению характеризуется довольно низким количеством растворимых в ксилоле веществ. Соответственно предпочтительно, чтобы пропиленовый статистический сополимер (гРР) имел содержание растворимой в ксилоле фракции (ХС) в интервале от 1,0 до 15,0 мас.%, более предпочтительно в интервале от 2,0 до 13,0 мас.%, еще более предпочтительно в интервале от 3,0 до 12,0 мас.%, например в интервале от 4,0 до 10,0 мас.%

Кроме того, пропиленовый статистический сополимер (гРР) имеет довольно низкий показатель текучести расплава. В частности, пропиленовый статистический сополимер (гРР) имеет показатель текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 0,05 до 1,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 0,1 до 0,6 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 0,15 до 0,5 г/10 мин, например в интервале от 0,2 до 0,4 г/10 мин.

Особенно предпочтительно, чтобы отношение $MFR(C)/MFR(гРР)$ находилось в интервале от 0,8 до 1,3, более предпочтительно в интервале от 0,9 до 1,2, еще более предпочтительно в интервале от 0,99 до 1,15, где $MFR(C)$ является показателем текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенным согласно ISO 1133, полипропиленовой композиции (С) и $MFR(гРР)$ является показателем текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенным согласно ISO 1133, полипропиленового статистического сополимера (гРР).

Предпочтительно пропиленовый статистический сополимер (гРР) является термомеханически стабильным. Соответственно предпочтительно пропиленовый статистический сополимер (гРР) имеет температуру плавления ниже 155°C, более предпочтительно в интервале от 130 до 155°C, еще более предпочтительно в интервале от 140 до 150°C, например в интервале от 145 до 148°C.

Пропиленовый статистический сополимер (гРР) предпочтительно имеет модуль упругости при изгибе по меньшей мере 700 МПа, предпочтительно по меньшей мере 750 МПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 780 МПа, определенный согласно ISO 178, при скорости испытания 2 мм/мин и усилии 100 Н на испытываемый образец, имеющий размеры 80×10×4,0 мм³ (длина×ширина×толщина), полученный литьем под давлением согласно EN ISO 1873-2. Верхний предел модуля упругости при изгибе обычно не превышает 1400 МПа и предпочтительно составляет 1200 МПа или менее. Полипропиленовая композиция наиболее предпочтительно имеет модуль упругости при изгибе от 780 до 1100 МПа.

Кроме того, пропиленовый статистический сополимер (гРР) предпочтительно имеет предел текучести при растяжении по меньшей мере 15 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 20 МПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 23 МПа, определенный согласно ISO 527-2:1996 с использованием полученных литьем под давлением опытных образцов типа 1А, полученных согласно ISO 527-2:1996. Верхнее значение предела текучести при растяжении обычно не превышает 50 МПа и предпочтительно не выше 45 МПа.

Кроме того, предпочтительно пропиленовый статистический сополимер (гРР), используемый по настоящему изобретению, является мультимодальным пропиленовым статистическим сополимером.

Обычно пропиленовый полимер, содержащий по меньшей мере две пропиленовые полимерные фракции (компонента), которые были получены при различных условиях полимеризации, приводящих к различным (среднемассовым) молекулярным массам и/или различным содержаниям сомономеров для фракций, предпочтительно проведенной путем полимеризации на многих стадиях полимеризации с различными условиями полимеризации, называют "мультимодальным". Приставка "мульти" относится к числу различных полимерных фракций состоящего из них пропиленового полимера. Примером мультимодального полипропилена является пропиленовый полимер, состоящий из двух фракций, называемый "бимодальным", в то время как пропиленовый полимер, состоящий из трех фракций, называют "тримодальным".

Таким образом, термин "различный" означает, что фракции пропиленового полимера отличаются друг от друга по меньшей мере одним свойством, предпочтительно среднемассовой молекулярной массой, или содержанием сомономера, или обоими, более предпочтительно по меньшей мере среднемассо-

вой молекулярной массой.

Форма кривой молекулярно-массового распределения, т.е. внешний вид графика доли массы полимера в зависимости от молекулярной массы, такого мультимодального полимера, по меньшей мере явно шире по сравнению с кривыми отдельных фракций.

Пропиленовый статистический сополимер (гPP), используемый в настоящем изобретении, предпочтительно является мультимодальным пропиленовым статистическим сополимером. Соответственно предпочтительно, пропиленовый статистический сополимер (гPP) является по меньшей мере бимодальным пропиленовым статистическим сополимером.

Согласно первому воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (гPP) является бимодальным пропиленовым статистическим сополимером (гPP-2).

Указанный бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-2) предпочтительно содержит первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b), который отличен от первого пропиленового статистического сополимера (гPP-2a).

Предпочтительно бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-2) содержит по меньшей мере первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a), имеющий низкую молекулярную массу, и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b), имеющий высокую молекулярную массу. Таким образом, первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) имеет более низкую среднемассовую молекулярную массу, чем второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b).

Хорошо известно, что показатель текучести расплава (MFR) полимера указывает на среднемассовую молекулярную массу (M_w) полимера: чем выше MFR, тем ниже M_w полимера и соответственно чем ниже MFR, тем выше M_w полимера. Соответственно MFR первого пропиленового статистического сополимера (гPP-2a) выше, чем MFR второго пропиленового статистического сополимера (гPP-2b).

В частности, первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) предпочтительно имеет показатель текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 0,4 до 3,0 г/10 мин, более предпочтительно MFR_2 в интервале от 0,5 до 2,0 г/10 мин, более предпочтительно интервале от 0,6 до 1,5 г/10 мин, еще более предпочтительно интервале от 0,75 до 1,0 г/10 мин и общий бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-2) предпочтительно имеет показатель текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, в интервале от 0,01 до 5,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 0,1 до 2,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 0,15 до 0,4 г/10 мин.

Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) имеет более высокий показатель текучести расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, чем общий бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-2).

Предпочтительно как первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a), так и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b) являются фракциями пропиленового статистического сополимера, которые могут иметь по существу одинаковое или различное содержание сомономера. Предпочтительно содержание сомономера во втором пропиленовом статистическом сополимере (гPP-2b) равно или выше, предпочтительно выше, чем содержание сомономера в первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-2a).

Содержание сомономера в первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-2a) предпочтительно находится в интервале от 1,0 до 5,0 мол.%, более предпочтительно от 2,0 до 4,5 мол.%, еще более предпочтительно в интервале от 3,0 до 4,0 мол.%, например в интервале от 3,5 до 4,5 мол.% по отношению к общему содержанию мономерных звеньев в первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-2a).

Общее содержание сомономера в бимодальном пропиленовом статистическом сополимере (гPP-2) предпочтительно находится в интервале от 3,0 до 10,0 мол.%, более предпочтительно от 4,0 до 9,0 мол.%, еще более предпочтительно в интервале от 5,0 до 8,0 мол.%, например в интервале от 6,0 до 6,5 мол.%, по отношению к общему содержанию мономерных звеньев в бимодальном пропиленовом статистическом сополимере (гPP-2).

Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) имеет более низкое содержание сомономера, чем общий бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-2).

Предпочтительно бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-2) является пропиленовым статистическим сополимером, содержащим по меньшей мере пропиленовый статистический сополимер, имеющий низкую молекулярную массу (первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a)), и пропиленовый статистический сополимер, имеющий высокую молекулярную массу (второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b)) и более высокое содержание сомономера, чем первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a). В этом предпочтительном воплощении содержание сомономера в первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-2a) находится в определенных выше предпочтительных интервалах.

Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b) являются сополимерами пропилена и этилена и/или C_4 - C_6 - α -олефина. Особенно предпочтительным сомономером является этилен.

Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b) являются сополимерами пропилена и одинакового(ых) сомономера(ов). Более предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b) являются сополимерами пропилена и этилена.

Первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b) могут содержать одинаковый тип сомономера или различные типы сомономеров. Предпочтительно обе фракции содержат одинаковый тип сомономера, например этилена.

Первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-2a) предпочтительно присутствует в пропиленовом статистическом сополимере в количестве от 30,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно в количестве от 35,0 до 47,0 мас.% и наиболее предпочтительно в количестве от 37,0 до 47,0 мас.% по отношению к общему количеству пропиленового статистического сополимера (100 мас.%) и второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-2b) предпочтительно присутствует в пропиленовом статистическом сополимере в количестве от 65,0 до 45,0 мас.%, более предпочтительно в количестве от 65,0 до 53,0 мас.% и наиболее предпочтительно в количестве от 63,0 до 53,0 мас.% по отношению к общему количеству пропиленового статистического сополимера (100 мас.%).

Согласно второму воплощению настоящего изобретения пропиленовый статистический сополимер (гPP) является тримодальным пропиленовым статистическим сополимером (гPP-3).

Указанный тримодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-3) предпочтительно содержит первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-3b), который отличен от первого пропиленового статистического сополимера (гPP-3a), и третий пропиленовый статистический сополимер (гPP-3c), который отличен от первого пропиленового статистического сополимера (гPP-3a) и второго пропиленового статистического сополимера (гPP-3b).

В частности, предпочтительно тримодальный пропиленовый статистический сополимер (гPP-3) содержит первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-3a), имеющий показатель текучести расплава MFR₂, определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,4 до 5,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 0,5 до 3,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 0,5 до 1,2 г/10 мин, второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (гPP-3c), где общий показатель текучести расплава MFR₂, определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, тримодального пропиленового статистического сополимера (гPP-3) находится в интервале от 0,1 до 3,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 0,2 до 2,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 0,3 до 1,0 г/10 мин.

Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (гPP-3c) являются сополимерами пропилена и одинакового(ых) сомономера(ов). Более предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (гPP-3c) являются сополимерами пропилена и этилена.

Первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-3a) предпочтительно имеет содержание сомономера в интервале от 1,0 до 4,9 мол.%, более предпочтительно в интервале от 2,0 до 4,8 мол.%, еще более предпочтительно в интервале от 3,0 до 4,7 мол.% по отношению к общему содержанию мономерных звеньев в первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3a).

Предпочтительно содержание сомономера в объединенных первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3a) и втором пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3b) выше, чем содержание сомономера в первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3a). В частности, предпочтительно содержание сомономера в объединенных первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3a) и втором пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3b) находится в интервале от 5,0 до 10,0 мол.%, более предпочтительно в интервале от 5,5 до 7,0 мол.%, еще более предпочтительно в интервале от 5,8 до 6,5 мол.% по отношению к общему содержанию мономерных звеньев в первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3a) и втором пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3b).

Кроме того, предпочтительно общее содержание сомономера в тримодальном пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3) выше, чем содержание сомономера в объединенных первом пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3a) и втором пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3b).

Общее содержание сомономера в тримодальном пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3) находится в интервале от 4,0 до 12,0 мол.%, более предпочтительно в интервале от 5,0 до 10,0 мол.%, еще более предпочтительно в интервале от 6,0 до 7,5 мол.%, например в интервале от 6,6 до 7,0 мол.% по отношению к общему содержанию мономерных звеньев в тримодальном пропиленовом статистическом сополимере (гPP-3).

Предпочтительно первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (гPP-3c) являются сополимерами пропилена и этилена и/или C₄-C₈- α -олефина. Особенно предпочтительным сомономером является этилен.

Первый пропиленовый статистический сополимер (гPP-3a), второй пропиленовый статистический сополимер (гPP-3b) и третий пропиленовый статистический сополимер (гPP-3c) могут содержать одина-

ковый тип сомомера или различные типы сомомеров. Предпочтительно все три фракции содержат одинаковый тип сомомера, такой как этилен.

Предпочтительно тримодальный пропиленовый статистический сополимер (гРР-3) содержит от 30,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно от 32,0 до 48,0 мас.%, еще более предпочтительно от 35,0 до 47,0 мас.% первого пропиленового статистического сополимера (гРР-3а), от 42,0 до 60,0 мас.%, более предпочтительно от 43,0 до 58,0 мас.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 56,0 мас.% второго пропиленового статистического сополимера (гРР-3б) и от 1,0 до 15,0 мас.%, более предпочтительно от 3,0 до 13,0 мас.%, еще более предпочтительно от 5,0 до 12,0 мас.% третьего пропиленового статистического сополимера (гРР-3с) по отношению к общей массе тримодального пропиленового статистического сополимера (гРР-3).

Пропиленовый статистический сополимер (гРР), такой как бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гРР-2) или тримодальный пропиленовый статистический сополимер (гРР-3), по настоящему изобретению возможно содержит нуклеирующий агент (NU), предпочтительно α -нуклеирующий агент.

В случае когда пропиленовый статистический сополимер (гРР), такой как бимодальный пропиленовый статистический сополимер (гРР-2) или тримодальный пропиленовый статистический сополимер (гРР-3), содержит α -нуклеирующий агент, предпочтительно он не содержит β -нуклеирующих агентов, а α -нуклеирующий агент предпочтительно выбирают из группы, состоящей из

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

(ii) дибензилиденсорбитола (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбитола) и замещенных C₁-C₈-алкилом производных дибензилиденсорбитола, таких как метилдибензилиденсорбитол, этилдибензилиденсорбитол или диметилдибензилиденсорбитол (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбитол), или замещенных нонитолом производных, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-((4-пропилфенил)метилен)-нонитол;

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

(iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера (как обсуждают более подробно ниже); и

(v) их смесей.

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

Предпочтительно пропиленовый статистический сополимер (гРР) содержит вплоть до 5,0 мас.% α -нуклеирующего агента. В предпочтительном воплощении пропиленовый гомополимер содержит не более 500 ч./млн, более предпочтительно от 0,025 до 200 ч./млн, более предпочтительно от 0,1 до 200 ч./млн, еще более предпочтительно от 0,3 до 200 ч./млн, наиболее предпочтительно от 0,3 до 100 ч./млн α -нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбитола (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбитола), производной дибензилиденсорбитола, предпочтительно диметилдибензилиденсорбитола (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбитола), или замещенных нонитолом производных, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-((4-пропилфенил)метилен)-нонитол, натрий-2,2'-метиленбис-(4,6-дитретбутилфенил)фосфата, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

Более того полипропиленовая композиция по изобретению может содержать добавки, включая, без ограничения, осветлители, реагенты для придания блеска, поглотители кислоты и антиоксиданты, а также антифрикционные добавки, неорганический наполнитель и стабилизаторы УФ-излучения. Каждую добавку можно использовать, например, в обычном количестве, причем общее количество добавок, присутствующих в полипропиленовой композиции, предпочтительно является таким, как определено ниже. Такие добавки в общем имеются в продаже и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 5-th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Полное количество возможных дополнительных добавок предпочтительно составляет от 0,0001 до 2,5 мас.%, более предпочтительно от 0,0001 до 1,5 мас.%, еще более предпочтительно от 0,0001 до 1,0 мас.% по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (100 мас.%). В случае когда возможную(ые) добавку(и) добавляют в возможную маточную смесь, тогда материал-носитель, например полимер-носитель, добавки учитывают в (общем) количестве добавки(ок) по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (100 мас.%).

Полипропиленовую композицию по изобретению предпочтительно получают в непрерывном многостадийном способе обычным образом. Следует понимать, что как только авторы изобретения обнаружили преимущественное свойство баланса, приводящее к полипропиленовой композиции, в области компетенции специалиста находится настройка параметров способа и регулирования для производства промышленного масштаба с получением свойств полипропиленовой композиции. Способ предпочтительно содержит по меньшей мере две стадии полимеризации.

Соответственно в способе получения полипропиленовой композиции, описанной выше или ниже, пропиленовый статистический сополимер полимеризуют в многостадийном способе полимеризации в присутствии

(i) твердого каталитического компонента, содержащего галогенид магния, галогенид титана и внутренний донор электронов; и

(ii) сокатализатора, содержащего алкилалюминий и, возможно, внешний донор электронов.

Согласно первому воплощению настоящего изобретения, в котором пропиленовый статистический сополимер (гРР) является бимодальным пропиленовым статистическим сополимером (гРР-2), указанный многостадийный способ содержит стадии

(a1) непрерывной полимеризации пропилена вместе с сомономером, выбранным из α -олефинов, содержащих 2 или от 4 до 8 атомов углерода, на первой стадии полимеризации путем введения потоков пропилена, водорода и указанного сомономера на первую стадию полимеризации при температуре от 60 до 80°C и давлении от 3000 до 6500 кПа с получением первого пропиленового статистического сополимера, где указанный первый пропиленовый статистический сополимер имеет показатель текучести расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг, ISO 1133) от 0,2 до 3,0 г/10 мин;

(b1) извлечения из первой стадии полимеризации потока, содержащего указанный первый пропиленовый статистический сополимер, и перемещения указанного потока на вторую стадию полимеризации;

(c1) полимеризации пропилена вместе с сомономером, выбранным из α -олефинов, содержащих 2 или от 4 до 8 атомов углерода, на указанной второй стадии полимеризации путем введения потоков пропилена, указанного сомономера и, возможно, водорода на указанную вторую стадию полимеризации при температуре от 70 до 90°C и давлении от 1000 до 3000 кПа с получением пропиленового статистического сополимера указанного первого пропиленового статистического сополимера и второго пропиленового статистического сополимера;

(d1) непрерывного извлечения потока, содержащего указанный пропиленовый статистический сополимер из второй стадии полимеризации и, возможно, смешивания указанного пропиленового статистического сополимера с добавками; и

(e1) экструдирования указанной смеси пропиленового статистического сополимера в гранулы.

В случае альтернативного второго воплощения настоящего изобретения, в котором пропиленовый статистический сополимер (гРР) является тримодальным пропиленовым статистическим сополимером (гРР-3), описанный выше многостадийный способ содержит дополнительные стадии после стадии (c1) и перед стадией (d1), а именно

(d2) извлечения из второй стадии полимеризации потока, содержащего указанный первый пропиленовый статистический сополимер и указанный второй пропиленовый статистический сополимер, и перемещения указанного потока на третью стадию полимеризации;

(c2) полимеризации пропилена вместе с сомономером, выбранным из α -олефинов, содержащих 2 или от 4 до 8 атомов углерода, на указанной третьей стадии полимеризации путем введения потоков пропилена, указанного сомономера и, возможно, водорода на указанную третью стадию полимеризации при температуре от 60 до 100°C и давлении от 1000 до 3000 кПа с получением пропиленового статистического сополимера указанного первого пропиленового статистического сополимера, второго пропиленового статистического сополимера и третьего пропиленового статистического сополимера, и поток пропиленового статистического сополимера, полученный из трех реакторов полимеризации, обрабатывают, как описано на указанных выше стадиях (d1) и (e1).

Указанный первый пропиленовый статистический сополимер предпочтительно отображает пропиленовый статистический сополимер, содержащий фракцию (гРР-2a) с низкой молекулярной массой бимодального пропиленового статистического сополимера (гРР-2), и указанный второй пропиленовый статистический сополимер отображает фракцию (гРР-2b) с высокой молекулярной массой пропиленового статистического сополимера, как определено выше. Таким образом, сополимерная смесь, содержащая первый пропиленовый статистический сополимер и второй пропиленовый статистический сополимер, предпочтительно отображает смесь фракции (гРР-2a) с низкой молекулярной массой и фракции (гРР-2b) с высокой молекулярной массой пропиленового статистического сополимера, как определено выше.

В случае альтернативного второго воплощения настоящего изобретения, в котором пропиленовый статистический сополимер (гРР) является тримодальным пропиленовым статистическим сополимером (гРР-3), указанный первый пропиленовый статистический сополимер, полученный на первой стадии полимеризации, предпочтительно отображает первый пропиленовый статистический сополимер (гРР-3a) и второй пропиленовый статистический сополимер, полученный на второй стадии полимеризации, предпочтительно отображает второй пропиленовый статистический сополимер (гРР-3b) тримодального пропиленового статистического сополимера (гРР-3). Указанный третий пропиленовый статистический сополимер, полученный на третьей стадии полимеризации, предпочтительно отображает третий пропиленовый статистический сополимер (гРР-3c), как определено выше.

Количество любой фракции форполимера, таким образом, предпочтительно добавляют к количеству фракции с низкой молекулярной массой.

Сополимерную смесь образуют путем введения частиц первого пропиленового статистического сополимера, содержащего диспергированный в нем активный катализатор, вместе с дополнительным пропиленом и сомономером на вторую стадию полимеризации и в случае второго воплощения реакционной смеси, полученной на второй стадии полимеризации, на третью стадию полимеризации. Это вызывает образование второго сополимера на частицах, содержащих первый пропиленовый статистический сополимер, и в случае второго воплощения образование третьего сополимера на частицах, содержащих первый и второй пропиленовый статистический сополимер. Вторую стадию полимеризации и в случае второго воплощения третью стадию полимеризации предпочтительно проводят в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем. По этой причине термины "вторая/третья стадия полимеризации" и "газофазный реактор 1/2" можно использовать взаимозаменяемо в рамках настоящего изобретения.

Также на второй стадии полимеризации и в случае второго воплощения третьей стадии полимеризации содержание сомономеров регулируют для получения требуемого содержания сомономеров в сополимерной смеси. Полученная реакционная смесь является пропиленовым статистическим сополимером.

Способ по изобретению описывают более подробно ниже.

Таким образом, можно использовать обычные технологии полимеризации, например полимеризацию в газовой фазе, в фазе раствора, суспензии или полимеризацию в массе.

В общем сочетание суспензионного (или массового) и по меньшей мере одного газофазного реактора часто является предпочтительным для полимеризации пропиленового статистического сополимера. Дополнительно предпочтительно порядок реакторов является таким, что за суспензионным (или массовым) реактором следует один или более газофазных реакторов.

В случае полимеризации пропилена в суспензионных реакторах температура реакции в общем находится в интервале от 60 до 110°C, например от 60 до 85°C, давление в реакторе в общем находится в интервале от 500 до 8 МПа (от 5 до 80 бар), например от 2 до 6 МПа (от 20 до 60 бар) и время пребывания в общем находится в интервале от 0,1 до 5 ч, например от 0,1 до 2 ч. Мономер обычно используют в качестве реакционной среды.

В газофазных реакторах используемая температура реакции в общем находится в интервале от 60 до 115°C, например от 70 до 110°C, давление в реакторе в общем находится в интервале от 1 МПа до 2,5 МПа (от 10 до 25 бар) и время пребывания в общем находится в интервале от 0,5 до 8 ч, например от 0,5 до 4 ч. Используемый газ является мономером, возможно в виде смеси с неактивным газом, таким как азот или пропан.

Помимо фактически существующих стадий и реакторов способ может содержать любые дополнительные стадии полимеризации, например стадию предварительной полимеризации, и любые дополнительные стадии после стадий обращения с реактором, как известно в уровне техники.

Предпочтительно пропиленовый статистический сополимер получают в последовательном способе полимеризации, содержащем по меньшей мере две зоны полимеризации, альтернативно по меньшей мере три зоны полимеризации, действующие при различных условиях, с получением пропиленового статистического сополимера. Зоны полимеризации могут действовать в суспензии, растворе или в газофазных условиях или в их сочетаниях. Подходящие способы описывают, в том числе в WO-A-98/58975, WO-A-98/58976, EP-A-887380 и WO-A-98/58977.

В предпочтительном воплощении предварительную полимеризацию проводят непрерывным образом как массовую полимеризацию в суспензии в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза в основном содержит пропилен с небольшим количеством других реагентов и, возможно, растворенных в нем инертных компонентов. Предпочтительно предварительную полимеризацию проводят в реакторе с постоянным перемешиванием или в петлевом реакторе, предпочтительно в петлевом реакторе.

Предварительную полимеризацию обычно проводят при температуре от 0 до 60°C, предпочтительно от 10 до 50°C и более предпочтительно от 20 до 45°C.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критическим, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление может составлять от 2 до 10 МПа (от 20 до 100 бар), например от 3 до 7 МПа (от 30 до 70 бар).

Условия реакции хорошо известны в уровне техники и описаны в том числе в GB 1580635.

Первый пропиленовый статистический сополимер получают путем введения катализатора полимеризации, возможно, через стадию предварительной полимеризации, как описано выше, на первую стадию полимеризации вместе с первой мономерной смесью, содержащей пропилен и сомономер, выбранный из этилена и α -олефинов, содержащих от 4 до 8 атомов углерода.

Полимеризацию в первой зоне полимеризации предпочтительно проводят в суспензии в петлевом реакторе. По этой причине термины "первая стадия полимеризации" и "петлевой реактор" можно использовать взаимозаменяемо в рамках настоящего изобретения. Затем полимерные частицы, образованные при полимеризации, вместе с катализатором, фрагментированным и диспергированным в частицах, суспендируют в текучем углеводороде. Суспензию перемешивают, для того чтобы обеспечить перемещение реагентов из текучей среды в частицы. В петлевых реакторах суспензию циркулируют с высокой скоростью вдоль замкнутой трубы, используя циркуляционный насос. Петлевые реакторы в общем известны в уровне техники и их примеры приведены, например, в US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093,

EP-A-479186 и US-A-5391654.

Полимеризация в суспензии предпочтительно является так называемой полимеризацией в массе. Под "полимеризацией в массе" понимают способ, в котором полимеризацию проводят в жидком мономере по существу в отсутствие инертного разбавителя.

Температура в суспензионной полимеризации обычно составляет от 50 до 110°C, предпочтительно от 60 до 80°C и более предпочтительно от 65 до 75°C. Давление составляет от 100 кПа до 15 МПа (от 1 до 150 бар), предпочтительно от 1 до 10 МПа (от 10 до 100 бар) и наиболее предпочтительно от 3 до 6,5 МПа (от 30 до 65 бар).

Суспензию можно извлекать из реактора либо непрерывно, либо периодически. Предпочтительным способом периодического извлечения является использование осадительных колонн, в которых концентрацию твердых веществ в суспензии оставляют повышаться перед извлечением порции концентрированной суспензии из реактора. Использование осадительных колонн описывают в том числе в US-A-3374211, US-A-3242150 и EP-A-1310295. Непрерывное извлечение описывают в том числе в EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 и EP-A-1860125. Непрерывное извлечение можно объединить с подходящим способом концентрации, как описано в EP-A-1860125 и EP-A-1591460.

Как известно в уровне техники, на стадию полимеризации в суспензии также вводят другие компоненты. Таким образом, водород используют для регулирования молекулярной массы полимера. Для облегчения стабильной работы способа в реактор можно вводить технологические добавки, такие как антистатик.

Суспензию предпочтительно проводят непосредственно на вторую стадию полимеризации, которая предпочтительно является стадией полимеризации в газовой фазе, для получения второго пропиленового статистического сополимера. Под "непосредственно" понимают, что суспензию вводят из петлевого реактора в газофазный реактор без стадии мгновенного испарения между стадиями полимеризации в суспензии и в газовой фазе для удаления по меньшей мере части реакционной смеси из полимера. Таким образом, по существу весь поток суспензии, извлеченный из первой стадии полимеризации, направляют на вторую стадию полимеризации. Этот вид прямой подачи описывают в EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 и EP-A-991684. Предпочтительно, чтобы весь поток суспензии, извлеченный из петлевого реактора, направляли в газофазный реактор без любой стадии отделения между ними. Однако в области защиты настоящего изобретения можно отбирать небольшие образцы или образцы потоков из полимера или из текучей фазы или из обеих для анализа полимера и/или композиции реакционной смеси. Как понятно специалисту, объем таких образцов потоков мал по сравнению с общим потоком суспензии, извлеченным из петлевого реактора, и обычно намного меньше 1 мас.% от всего потока, например не более 0,1, или 0,01, или даже 0,001 мас.%.

Когда весь поток суспензии из первой стадии полимеризации вводят на вторую стадию полимеризации и из второй стадии полимеризации на третью стадию полимеризации соответственно, тогда существенное количество пропилена, сомономера и водорода вводят на вторую стадию полимеризации и на третью стадию полимеризации вместе с полимером.

Дополнительные пропилен и сомономер обычно вводят на вторую и третью стадии полимеризации. Их вводят для поддержания требуемой концентрации пропилена и для достижения требуемого отношения сомономера к пропилену в газе псевдооживления. Даже если действительное отношение сомономера к мономеру, которое требуется, для того чтобы достичь требуемого содержания сомономера в полимере, зависит от используемого в способе катализатора, композицию мономера и подачи сомономера настраивают подходящим образом так, чтобы газ псевдооживления имел отношение сомономера к пропилену от примерно 10 до 100 моль/кмоль, предпочтительно от 15 до 70 моль/кмоль.

Также на вторую и третью стадии полимеризации часто необходимо вводить дополнительный водород для регулирования MFR сополимерной смеси, как хорошо известно специалисту.

В газофазном реакторе с псевдооживленным слоем олефины полимеризуют в присутствии катализатора полимеризации в движущемся вверх потоке газа.

Полимерный слой псевдооживляют с помощью газа псевдооживления, содержащего олефиновый мономер, возможный(ые) сомономер(ы), возможные регуляторы роста цепи или агенты переноса цепи, такие как водород, и возможный инертный газ, как хорошо известно специалисту.

Непрореагировавший газ псевдооживления удаляют из верхней части реактора и охлаждают в теплообменнике для удаления теплоты реакции. Газ охлаждают до температуры, которая ниже температуры слоя, для предотвращения нагрева слоя, вызванного реакцией. Можно охладить газ до температуры, при которой часть его конденсируется. Когда капельки жидкости поступают в зону реакции, они испаряются. Теплота испарения затем вносит вклад в удаление теплоты реакции. Этот вид действия называют конденсированным режимом, и его варианты описаны в том числе в WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 и WO-A-94/25495. Также можно добавлять конденсирующие агенты в поток рециркулирующего газа, как описано в EP-A-696293. Конденсирующие агенты являются неполимеризуемыми компонентами, такими как н-пентан, изопентан, н-бутан или изобутан, которые по меньшей мере частично конденсируются в охладителе.

Полимерный продукт можно извлекать из газофазного реактора либо непрерывно, либо периодически.

ски. Также можно использовать сочетания этих способов. Непрерывное извлечение описывают в том числе в WO-A-00/29452. Периодическое извлечение описывают в том числе в US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 и EP-A-579426.

Также в газозащитный реактор можно вводить антистатик(и), если требуется. Подходящие антистатики и способы их использования описывают в том числе в US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 и EP-A-560035. Они обычно являются полярными соединениями и включают в том числе воду, кетоны, альдегиды и спирты.

Обычно реактор(ы) полимеризации с псевдооживленным слоем работает(ют) при температуре в интервале от 50 до 100°C, предпочтительно от 70 до 90°C. Давление подходящим образом составляет от 1 до 4 МПа (от 10 до 40 бар), предпочтительно от 1 до 3 МПа (от 10 до 30 бар).

Вышеописанные способы полимеризации и оборудование хорошо описаны в литературе.

Что касается катализатора, пропиленовый статистический сополимер можно получать путем полимеризации в присутствии любого стандартного координационного катализатора, включая катализатор Циглера-Натта, хромовый катализатор и катализатор с одним активным центром (такой как металлоценовый катализатор), предпочтительно в присутствии катализатора Циглера-Натта. Такие катализаторы Циглера-Натта обычно содержат твердый компонент переходного металла и сокатализатор.

Твердый каталитический компонент Циглера-Натта предпочтительно содержит компонент переходного металла, который предпочтительно является галогенидом титана, и галогенид магния. Эти соединения можно нанести на носитель в виде частиц, такой как неорганический оксид, например диоксид кремния или оксид алюминия, или обычно на галогенид магния с образованием вышеуказанного твердого носителя. Примеры таких твердых каталитических компонентов описывают в том числе в WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842.

Как хорошо известно, твердые каталитические компоненты для полимеризации пропиленового статистического сополимера обычно содержат, помимо галогенида магния и соединения переходного металла, донор электронов (внутренний донор электронов).

Подходящими донорами электронов являются в том числе сложные эфиры карбоновых кислот, такие как фталаты, цитраконаты и сукцинаты. Также можно использовать кислородсодержащие или азотсодержащие кремнийорганические соединения. Примеры подходящих соединений показаны в WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4347160, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4530912 и US 4560671.

Более того указанные твердые каталитические компоненты предпочтительно используют в сочетании с хорошо известными внешними донорами электронов, включающими без ограничения эфиры, кетоны, амины, спирты, фенолы, фосфины и силаны, например силанорганические соединения, содержащие связи Si-OCOR, Si-OR или Si-NR₂, содержащие кремний в качестве центрального атома, и R является алкилом, алкенилом, арилом, арилалкилом или циклоалкилом, содержащим 1-20 атомов углерода, и хорошо известными сокатализаторами, которые предпочтительно содержат соединение алкилалюминия, как известно в уровне техники для полимеризации пропиленового статистического сополимера.

Как подчеркнуто выше, пропиленовый статистический сополимер (rPP) можно подвергнуть воздействию нуклеирующего агента, предпочтительно α-нуклеирующего агента. В качестве нуклеирующего агента (NU) можно использовать полимерный нуклеирующий агент, предпочтительно полимер винилового соединения, более предпочтительно полимерный нуклеирующий агент, получаемый путем полимеризации мономеров винилциклоалкана или мономеров винилалкана.

Полимерный нуклеирующий агент более предпочтительно является полимеризованным виниловым соединением следующей формулы



в которой R¹ и R² вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, возможно, содержащее заместители, или независимо представляют алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, где в случае когда R¹ и R² образуют ароматическое кольцо, атом водорода во фрагменте -CHR¹R² не присутствует.

Еще более предпочтительно полимерный нуклеирующий агент выбирают из винилциклоалканового полимера, предпочтительно полимера винилциклогексана (VCH), винилциклопентанового полимера, полимера 3-метил-1-бутена и полимера винил-2-метилциклогексана.

Наиболее предпочтительно нуклеирующий агент является полимером винилциклогексана (VCH).

Как упомянуто выше, в предпочтительном воплощении нуклеирующий агент является полимерным нуклеирующим агентом, более предпочтительно полимером винилового соединения формулы (I), как определено выше, даже более предпочтительно полимером винилциклогексана (VCH).

Количество нуклеирующего агента предпочтительно составляет не более 10000 масс. ч./млн (что означает части на миллион по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (100 мас.%), также кратко обозначенные в данном документе как ч./млн), более предпочтительно не более 6000 ч./млн, даже более предпочтительно не более 5000 ч./млн по отношению к общей массе пропилено-

вого статистического сополимера (гРР) (100 мас.%).

Количество нуклеирующего агента еще более предпочтительно составляет не более 500 ч./млн, предпочтительно составляет от 0,025 до 200 ч./млн и более предпочтительно составляет от 0,1 до 200 ч./млн, более предпочтительно составляет от 0,3 до 200 ч./млн, наиболее предпочтительно составляет от 0,3 до 100 ч./млн по отношению к общей массе пропиленового статистического сополимера (гРР) (100 мас.%).

В предпочтительном воплощении нуклеирующий агент является полимерным нуклеирующим агентом, более предпочтительно определенным выше полимером винилового соединения формулы (I), еще более предпочтительно определенным выше полимером винилциклогексана (VCH), и количество указанного нуклеирующего агента составляет не более 200 ч./млн, более предпочтительно составляет от 0,025 до 200 ч./млн и более предпочтительно составляет от 0,1 до 200 ч./млн, более предпочтительно составляет от 0,3 до 200 ч./млн, наиболее предпочтительно составляет от 0,3 до 100 ч./млн по отношению к общей массе пропиленового статистического сополимера (гРР) (100 мас.%).

Нуклеирующий агент можно ввести в пропиленовый статистический сополимер (гРР), например, во время процесса полимеризации пропиленового статистического сополимера (гРР) или можно внедрить в пропиленовый статистический сополимер (гРР) путем механического смешивания с полимером, подвергшимся воздействию нуклеирующего агента, содержащим полимерный нуклеирующий агент (так называемая технология маточной смеси), или путем механического смешивания пропиленового статистического сополимера (гРР) с нуклеирующим агентом как таковым.

Таким образом, нуклеирующий агент можно ввести в пропиленовый статистический сополимер (гРР) во время процесса полимеризации пропиленового статистического сополимера (гРР). Нуклеирующий агент предпочтительно вводят в пропиленовый статистический сополимер (гРР) путем первой полимеризации определенного выше винилового соединения формулы (I), еще более предпочтительно винилциклогексана (VCH), в присутствии определенной выше каталитической системы, содержащей твердый каталитический компонент Циглера-Натта, сокатализатор и возможный внешний донор, и полученную реакционную смесь полимера определенного выше винилового соединения формулы (I), еще более предпочтительно полимера винилциклогексана (VCH), и каталитической системы затем используют для получения пропиленового статистического сополимера (гРР).

Общее получение такой модифицированной каталитической системы описывают, например, в EP 1028984 или WO 00/6831.

В другом воплощении полимерный нуклеирующий агент добавляют с помощью так называемой технологии маточной смеси, в которой уже подвергшийся воздействию нуклеирующего агента полимер, предпочтительно пропиленовый гомополимер, содержащий полимерный нуклеирующий агент (маточную смесь), смешивают с пропиленовым статистическим сополимером (гРР). Такую маточную смесь предпочтительно получают путем полимеризации пропилена в процессе последовательной полимеризации.

Полиэтилен (PE).

Полипропиленовая композиция (C) по изобретению дополнительно содержит от 0,1 до 20,0 мас.% полиэтилена (PE).

Указанный полиэтилен (PE) имеет плотность, равную или меньше 940 кг/м^3 . Более предпочтительно полиэтилен (PE) имеет плотность в интервале от 910 до 940 кг/м^3 , еще более предпочтительно в интервале от 912 до 928 кг/м^3 , например в интервале от 915 до 925 кг/м^3 .

Дополнительно предпочтительно полиэтилен (PE) имеет довольно низкий показатель текучести расплава. Соответственно показатель текучести расплава MFR_2 (190°C , 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, полиэтилена (PE) предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 5,0 г/10 мин, более предпочтительно в интервале от 0,2 до 2,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в интервале от 0,5 до 1,8 г/10 мин.

Выбор полиэтилена не является критическим при условии, что он соответствует плотности и MFR , определенным выше, ниже или в формуле изобретения.

Согласно одному предпочтительному воплощению настоящего изобретения полиэтилен (PE) является полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП). Термин ПЭНП имеет хорошо известное значение в области полимеров и описывает природу полиэтилена, полученного при высоком давлении, т.е. с характерными признаками, такими как другая архитектура ветвления, отличающимися ПЭНП от ПЭ, полученного в присутствии катализатора полимеризации олефинов (также известного как координационный катализатор).

Предпочтительно указанный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) имеет температуру плавления в интервале от 100 до 125°C , более предпочтительно в интервале от 100 до 120°C , еще более предпочтительно в интервале от 100 до 115°C .

Далее предпочтительно полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) имеет плотность в интервале от 910 до 940 кг/м^3 , более предпочтительно в интервале от 911 до 935 кг/м^3 , еще более предпочтительно в интервале от 912 до 928 кг/м^3 , например в интервале от 915 до 925 кг/м^3 .

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) может быть сополимером этилена или гомополимером этилена, причем последний является предпочтительным, как хорошо известно в уровне техники.

Однако особенно предпочтительно полиэтилен низкой плотности является гомополимером этилена.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) предпочтительно является обычным полимером ПЭНП, который может иметься в продаже или его получают в так называемом способе полимеризации высокого давления, используя радикальный инициатор, обычно пероксид, под давлением. Полимеризацию можно осуществлять, например, в трубчатом реакторе или в автоклавном реакторе или в любых их сочетаниях. Способ полимеризации высокого давления, условия и технологическое регулирование хорошо описаны в литературе и специалист может выбрать условия в зависимости от требуемого полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Подходящим неограничивающим примером имеющихся в продаже полиэтиленов низкой плотности является FT5230 от Borealis AG.

Добавки.

Полипропиленовая композиция (С) по настоящему изобретению может содержать добавки (AD). Обычными добавками являются поглотители кислоты, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы, антифрикционные добавки, добавки против царапин, диспергирующие добавки, технологические добавки, смазочные вещества, пигменты, наполнители и т.п.

Такие добавки имеются в продаже и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 6-th edition 2009 of Hans Zweifel (p. 1141-1190).

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

Изделие.

Настоящее изобретение дополнительно направлено на изделие, содержащее описанную выше полипропиленовую композицию (С).

Указанное изделие содержит по меньшей мере 90 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 98 мас.%, например 99 мас.%, полипропиленовой композиции (С). Особенно предпочтительно изделие состоит из полипропиленовой композиции (С).

Полимерная композиция по изобретению весьма подходит для трубопроводных применений, предпочтительно для применений труб высокого давления. "Трубопроводное применение" включает трубы как таковые и фитинги или другие детали трубы и в данном документе его кратко называют "труба".

Предпочтительно указанное изделие является трубой, более предпочтительно трубой высокого давления.

Используемое в данном документе выражение "труба высокого давления" относится к трубе, которая при использовании подвергается воздействию положительного избыточного давления, т.е. давление внутри трубы выше давления вне трубы.

Трубу или фитинг для трубы можно получить обычным образом, например, используя способ экструзии трубы и имеющееся в продаже оборудование для экструзии трубы. Такой способ и оборудование для экструзии трубы хорошо описаны в литературе уровня техники. Условия экструзии полимерной композиции (С) по изобретению может выбрать специалист на основе требуемого конечного применения.

Настоящее изобретение далее описано более подробно с помощью представленных ниже примеров.

Примеры

1. Способы измерения.

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

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

MFR₂₁ (230°C) измеряют согласно ISO 1133 (230°C, нагрузка 21,6 кг).

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

Растворимая в холодном ксилоле фракция (XCS, мас.%)

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

Количественное определение микроструктуры с помощью ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) использовали для количественного определения содержания сомомера и распределения последовательностей сомомеров в полимере. Количественные ЯМР спектры ¹³C{¹H} регистрировали в состоянии раствора с использованием ЯМР спектрометра Bruker Avance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для ¹H и ¹³C соответственно. Все спектры регистрировали с использованием оптимизированной для ¹³C 10 мм удлиненной головки датчика температуры при 125°C, используя газообразный азот для всего пневматического оборудования. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана-d₂ (TCE-d₂) вместе с ацетилацетонатом хрома (III) (Cr(ацац)₃), получая 65 мМ раствор релаксирующего агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28, 5 (2009), 475). Чтобы обеспечить гомогенный раствор после приготовления исходного образца в нагревательном блоке, трубку ЯМР дополнительно нагревали во вращающейся печи в течение по меньшей мере 1 ч. После установки в магнит трубку вращали при частоте 10 Гц. Этот режим был выбран главным образом для высокого разрешения и количественного определения, требуемого для точного определения содержания этилена. Стандартное одноимпульсное

возбуждение использовали без ядерного эффекта Оверхаузера, используя оптимизированный угол наклона, время ожидания восстановления 1 с и двухуровневую систему распаривания WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid-Commun, 2007, 28, 1128). Получали общее количество переходов 6144 (6k) на спектр. Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и определяли соответствующие количественные свойства из интегралов, используя собственные компьютерные программы. Все химические сдвиги косвенно относили к центральной метиленовой группе этиленового блока (EEE) при 30,00 ч./млн, используя химический сдвиг растворителя. Этот подход позволил осуществлять сравнимое сопоставление, даже когда это структурное звено не присутствовало. Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие внедрению этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

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

Распределение тактичности количественно определяли посредством интегрирования области метила между 23,6 и 19,7 ч./млн, внося поправку на любые центры, не относящиеся к представляющим интерес стерео последовательностям (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Конкретно влияние региодефектов и сомономера на количественное определение распределения тактичности исправляли путем вычитания характерных интегралов региодефектов и сомономера из конкретных интегральных областей стерео последовательностей.

Изотактичность определяли на пентадном уровне и представляли в виде процентной доли последовательностей изотактических пентад (mmmm) по отношению ко всем пентадным последовательностям

$$(\text{mmmm})\% = 100 \times (\text{mmmm} / \text{сумма всех пентад})$$

На присутствие 2,1 эритро региодефектов указывало присутствие двух метиловых центров при 17,7 и 17,2 ч./млн и подтверждалось другими характеристическими центрами.

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

Количество 2,1 эритро региодефектов определяли, используя средний интеграл двух характеристических метиловых центров при 17,7 и 17,2 ч./млн, по формуле

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

Количество 1,2 первичного внедренного пропена определяли на основе метиловой области с поправкой, взятой на центры, включенные в эту область и не относящиеся к первичному внедрению, и на центры первичного внедрения, исключенные из этой области, по формуле

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

Общее количество пропена количественно определяли как сумму первичного внедренного пропена и всех других присутствующих региодефектов по формуле

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

Мольный процент 2,1 эритро региодефектов количественно определяли по отношению ко всему пропену по формуле

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

Для сополимеров наблюдали характеристические сигналы, соответствующие внедрению этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Также с наблюдавшимися региодефектами (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) требовалась поправка на влияние таких дефектов на содержание сомономера.

Количественное определение фракции сомономера осуществляли с использованием способа 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 способ был выбран за присущую ему надежность и возможность учитывать присутствие региодефектов, когда требуется. Интегральные области слегка регулировали для повышения применимости по всему интервалу встречающихся содержаний сомономера.

Для систем, где в последовательностях PPEPP наблюдали только изолированный этилен, метод Wang et al. был модифицирован, чтобы снизить влияние от ненулевых интегралов центров, которые больше не присутствуют. Этот подход понижал переоценку содержания этилена для таких систем, и его достигали посредством снижения числа центров, используемых для определения абсолютного содержания этилена, до

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

Посредством использования этого набора центров соответствующее интегральное уравнение приобретает вид

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

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

Мольное процентное содержание внедренного сомономера рассчитывали из мольной доли по формуле

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

Массовое процентное содержание внедренного сомономера рассчитывали из мольной доли по формуле

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

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

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

Средние молекулярные массы (M_w , M_n) и молекулярно-массовое распределение (ММР), т.е. M_w/M_n (где M_n является среднечисленной молекулярной массой и M_w является среднемассовой молекулярной массой), определяли с помощью гелепроникающей хроматографии (ГПХ) согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99. Использовали прибор PolymerChar GPC, оборудованный инфракрасным (ИК) датчиком, с колонками 3×Olexis и 1×Olexis Guard от Polymer Laboratories и 1,2,4-трихлорбензол (ТСВ, стабилизированный 250 мг/л 2,6-дитретбутил-4-метилфенолом) в качестве растворителя при 160°C и при постоянном расходе 1 мл/мин. На один анализ вводили 200 мкл образца раствора. Набор колонок калибровали, используя универсальную калибровку (согласно ISO 16014-4:2003), по меньшей мере 15 стандартами полистирола (PS) с узким ММР в интервале от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. Используемые константы Марка-Хаувинка для PS, PE и PP являются такими, как описаны в ASTM D 6474-99. Все образцы приготавливали путем растворения 5,0-9,0 мг полимера в 8 мл (при 160°C) стабилизированного ТСВ (так же как и для подвижной фазы) в течение 2,5 ч для PP или 3 ч для PE при максимум 160°C при непрерывном бережном встряхивании в автодозаторе прибора ГПХ.

Анализ ДСК, температура плавления (T_m) и теплота плавления (H_f), температура кристаллизации (T_c) и теплота кристаллизации (H_c)

Измеряли с помощью прибора TA Instrument Q200 дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на образцах от 5 до 7 мг. ДСК проводили согласно ISO 11357/часть 3/метод C2 в цикле нагрев/охлаждение/нагрев со скоростью сканирования 10°C/мин в температурном интервале от -30 до +225°C. Температуру кристаллизации (T_c) и теплоту кристаллизации (H_c) определяли из стадии охлаждения, при этом температуру плавления (T_m) и теплоту плавления (H_f) определяли из второй стадии нагрева.

Плотность измеряют согласно ISO 1183-187. Приготовление образцов осуществляют путем прямого прессования согласно ISO 1872-2:2007.

Температуру стеклования T_g определяли с помощью динамико-механического анализа согласно ISO 6721-7. Измерения осуществляли в крутильной форме колебаний на полученных прямым прессованием образцах (40×10×1 мм³) при температуре от -100 до +150°C со скоростью нагрева 2°C/мин и частотой 1 Гц.

Механические свойства при растяжении определяли на образцах, приготовленных из полученных прямым прессованием пластин, имеющих толщину образца 4 мм. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ISO 527-2/1 В при 1 мм/мин и 23°C. Для определения предела текучести при растяжении и относительной деформации при пределе текучести использовали скорость 50 мм/мин.

Испытание на ударную прочность по Шарпи образца с надрезом.

Ударную прочность по Шарпи образца с надрезом (Charpy NIS) измеряли согласно ISO 179 2C/DIN 53453 при 23 и 0°C, используя полученные литьем под давлением опытные образцы с перемычкой 80×10×4 мм, приготовленные согласно ISO 294-1:1996.

Модуль упругости при изгибе определяли при трехточечном изгибе согласно ISO 178 на полученных литьем под давлением образцах 80×10×4 мм, приготовленных согласно ISO 294-1:1996.

Показатель сдвигового разжижения $SHI_{2,7/210}$.

Определение характеристик полимерных расплавов с помощью сдвиговых динамических измерений отвечает стандартам ISO 6721-1 и 6721-10. Измерения выполняли на вращательном реометре с регулируемыми напряжениями Anton Paar MCR501, оборудованном 25 мм параллельными плоскими пластинками. Измерения выполняли на полученных прямым прессованием пластинах с использованием азотной атмосферы и установкой напряжения в линейном вязкоупругом режиме. Испытания пульси-

рующего сдвига осуществляли при 190°C, применяя интервал частот от 0,01 до 600 рад/с и устанавливая зазор 1,3 мм.

В сдвиговом динамическом эксперименте образец подвергают однородной деформации при синусоидально изменяющейся деформации сдвига или напряжении сдвига (режим регулируемой деформации и напряжения соответственно). При эксперименте регулируемой деформации образец подвергают синусоидальной деформации, которую можно выразить как

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Если приложенная деформация находится в линейном вязкоупругом режиме, получающийся синусоидальный отклик напряжения можно выразить как

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

где σ_0 и γ_0 являются амплитудами напряжения и деформации соответственно,

ω является угловой частотой,

δ является фазовым сдвигом (углом потерь между приложенной деформацией и откликом напряжения),

t является временем.

Результаты динамического испытания обычно выражают с помощью нескольких различных реологических функций, а именно

динамического модуля упругости при сдвиге, G' ,

модуля механических потерь при сдвиге, G'' ,

комплексного модуля упругости при сдвиге, G^* ,

комплексной вязкости при сдвиге, η^* ,

динамической вязкости при сдвиге, η' ,

противофазной составляющей комплексной вязкости при сдвиге, η'' , и

тангенса угла потерь, $\tan \eta$,

которые можно выразить следующим образом:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Па]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Па]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Па]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Па} \cdot \text{с]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Па} \cdot \text{с]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Па} \cdot \text{с]} \quad (8)$$

Определение так называемого показателя сдвигового разжижения, который коррелирует с ММР и не зависит от M_w , осуществляют, как описано в уравнении

$$SHI_{(x/y)} = \frac{\eta^* \text{ для } (G^* = x \text{ кПа})}{\eta^* \text{ для } (G^* = y \text{ кПа})} \quad (9)$$

Например, the $SHI_{(2,7/210)}$ определяют с помощью значения комплексной вязкости, в Па·с, определенного для значения G^* , равного 2,7 кПа, деленного на значение комплексной вязкости, в Па·с, определенного для значения G^* , равного 210 кПа.

Значения динамического модуля упругости (G'), модуля механических потерь (G''), комплексного модуля упругости (G^*) и комплексной вязкости (η^*) получали в зависимости от частоты (ω).

Таким образом, например, $\eta^*_{300\text{рад/с}}$ используют как обозначение комплексной вязкости при частоте 300 рад/с и $\eta^*_{0,05\text{рад/с}}$ используют как сокращение для комплексной вязкости при частоте 0,05 рад/с.

Тангенс угла потерь $\tan(\delta)$ определяют как отношение модуля механических потерь (G'') и динамического модуля упругости (G') при данной частоте. Таким образом, например, $\tan_{0,05}$ используют как сокращение для отношения модуля механических потерь (G'') и динамического модуля упругости (G') при 0,05 рад/с и \tan_{300} используют как сокращение для отношения модуля механических потерь (G'') и динамического модуля упругости (G') при 300 рад/с. Баланс эластичности $\tan_{0,05}/\tan_{300}$ определяют как отношение тангенса угла потерь $\tan_{0,05}$ и тангенса угла потерь \tan_{300} .

Помимо вышеупомянутых реологических функций также можно определить другие реологические параметры, такие как так называемый индекс эластичности $EI(x)$. Индекс эластичности $EI(x)$ является значением динамического модуля упругости (G'), определенным для значения модуля механических потерь (G''), составляющего x кПа, и его можно описать уравнением

$$EI(x) = G' \text{ для } (G'' = x \text{ кПа}) \text{ [Па]} \quad (10)$$

Например, $EI(5 \text{ кПа})$ определяют путем значения динамического модуля упругости (G'), определенного для значения G'' , равного 5 кПа.

Вязкость γ_{747} измеряют при очень низком постоянном напряжении сдвига, составляющем 747 Па, и

она обратно пропорциональна течению под действием силы тяжести полиэтиленовой композиции, т.е. чем выше γ_{747} , тем ниже стекание полиэтиленовой композиции.

Показатель полидисперсности, PI, определяют уравнением

$$PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{\text{COR}})}, \quad \omega_{\text{COR}} = \omega \text{ для } (G' = G'') \quad (11)$$

где ω_{COR} является переходной угловой частотой, определенной как угловая частота, для которой динамический модуль упругости, G, равен модулю механических потерь, G".

Значения определяют с помощью процедуры одноточечной интерполяции, определенной программным обеспечением Rheoplus. В ситуациях, для которых данное значение G* экспериментально не достигается, значения определяют с помощью экстраполяции, используя такую же процедуру, как и раньше. В обоих случаях (интерполяции и экстраполяции) применяют режим "Interpolate y-values to x-values from parameter" и "logarithmic interpolation type" от Rheoplus.

Ссылки.

[1] "Rheological characterization of polyethylene fractions", Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1, 360-362.

[2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.

[3] "Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers", Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

Характеристику испытания под давлением измеряют согласно ISO 1167. В этом испытании образец подвергают воздействию постоянного тангенциального (окружного) напряжения 16 МПа (для полипропиленовых сополимеров) и соответственно 21 МПа (для полипропиленовых гомополимеров) при повышенной температуре 20°C в "вода в воде" или 4,5 МПа (для полипропиленовых сополимеров) и соответственно 3,5 МПа (для полипропиленовых гомополимеров) при температуре 95°C в "вода в воде". Регистрируют время в часах до разрушения. Испытания выполняли на трубах, полученных на стандартном оборудовании для экструзии труб, причем трубы имели диаметр 32 мм и толщину стенки 3 мм.

В. Примеры.

1. Получение компонента пропиленового статистического сополимера (гPP) - бимодального пропиленового статистического сополимера (гPP-2) и тримодального пропиленового статистического сополимера (гPP-3).

Получение катализатора.

Сперва 0,1 моль $\text{MgCl}_2 \times 3\text{EtOH}$ суспендировали в инертных условиях в 250 мл декана в реакторе при атмосферном давлении. Раствор охлаждали до температуры -15°C и добавляли 300 мл холодного TiCl_4 , при этом поддерживая температуру на указанном уровне. Затем температуру суспензии медленно повышали до 20°C. При этой температуре в суспензию добавляли 0,02 моль диэтилгексилфталата (DOP). После добавления фталата температуру повышали до 135°C в течение 90 мин и суспензию оставляли в покое на 60 мин. Затем добавляли еще 300 мл TiCl_4 и температуру поддерживали при 135°C в течение 120 мин. После этого катализатор отфильтровывали от жидкости и промывали шесть раз 300 мл гептана при 80°C. Затем твердый каталитический компонент фильтровали и сушили. Катализатор и идею его приготовления описывают в общем, например, в патентных публикациях EP 491566, EP 591224 и EP 586390.

Получение бимодального пропиленового статистического сополимера (гPP-2).

Для получения (гPP-2) триэтилалюминий (TEAL), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS) в качестве донора (Do) и полученный выше катализатор добавляли в масло, такое как минеральное масло, например Technol 68 (кинематическая вязкость при 40°C - 62-74 сСт), в таком количестве, чтобы Al/Ti составляло 3-4 моль/моль и Al/Do также составляло 3-4 моль/моль. Концентрация катализатора в конечной суспензии масло-катализатор составляла 10-20 мас.%.

Для полимеризации (гPP-2) катализатор подавали вместе с пропиленом в реактор предварительной полимеризации. Триэтилалюминий использовали в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилан в качестве донора. Суспензию из стадии предварительной полимеризации непосредственно подавали в петлевой реактор. В петлевой реактор дополнительно добавляли пропилен, водород и этилен. Суспензию из петлевого реактора вводили в газофазный реактор через трубопровод прямой подачи, т.е. без мгновенного испарения мономера между реакторами. Пропилен, этилен и водород подавали в газофазный реактор. Условия полимеризации и сырье перечислены в табл. 1.

Таблица 1

Получение гPP-2

		гPP-2
Предварительная полимеризация		
TEAL/Ti	[моль/моль]	200
TEAL/донор	[моль/моль]	30
Температура	[°C]	30
Давление	[кПа]	5300
Петлевой реактор		
Температура	[°C]	70
Давление	[кПа]	5300
Расщепление	[%]	40
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	0,65
MFR ₂	[г/10 мин]	0,75
XCS	[мас. %]	5,0
Содержание C ₂	[мол. %]	4,4
Газофазный реактор 1		
Температура	[°C]	80
Давление	[кПа]	1600
Расщепление	[%]	60
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	2,0
Конечный MFR ₂	[г/10 мин]	0,3
Конечное XCS	[мас. %]	6,8
Конечное содержание C ₂	[мол. %]	6,3

C₂ - этилен.

Отношение H₂/C₃ отношение водород/пропилен.

Получение тримодального пропиленового статистического сополимера (гPP-3).

Для получения тримодального пропиленового статистического сополимера (гPP-3) триэтилалюминий (TEAL), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS) в качестве донора (Do) полученный выше катализатор и винилциклогексан (VCH) добавляли в масло, такое как минеральное масло, например Technol 68 (кинематическая вязкость при 40°C 62-74 сСт), в таком количестве, чтобы Al/Ti составляло 3-4 моль/моль и Al/Do также составляло 3-4 моль/моль и массовое отношение VCH:твердый катализатор составляло 1:1. Смесь нагревали до 60-65°C и оставляли реагировать до тех пор, пока содержание непрореагировавшего винилциклогексана в реакционной смеси не становилось меньше 1000 ч./млн. Концентрация катализатора в конечной суспензии масло-катализатор составляла 10-20 мас. %.

Для полимеризации катализатор, включая полимеризованный VCH, подавали вместе с пропиленом в реактор предварительной полимеризации. Триэтилалюминий использовали в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилан в качестве донора. Условия полимеризации и подачи перечислены в табл. 2. Суспензию из стадии предварительной полимеризации непосредственно подавали в петлевой реактор. В петлевой реактор дополнительно добавляли пропилен, водород и этилен. Условия полимеризации и подачи перечислены в табл. 2. Суспензию из петлевого реактора вводили в газофазный реактор через трубопровод прямой подачи, т.е. без мгновенного испарения мономера между реакторами. Пропилен, этилен и водород подавали в первый газофазный реактор и дополнительно перемещали во второй газофазный реактор. Конечное содержание полимеризованного VCH в полученном конечном полимере составляло 200 ч./млн или меньше.

Таблица 2

Получение гPP-3

		гPP-3
Предварительная полимеризация		
Подача TEAL	[г/т(C3)]	740
Подача донора	[г/т(PP)]	13
Температура	[°C]	33
Давление	[кПа]	5300
Петлевой реактор		
Температура	[°C]	72
Давление	[кПа]	5000
Расщепление	[%]	39
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	0,5
MFR ₂	[г/10 мин]	0,8
XCS	[мас. %]	4,5
Содержание C ₂	[мол. %]	4,1
1-й газофазный реактор		
Температура	[°C]	80
Давление	[кПа]	2900
Расщепление	[%]	51
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	1,9
Содержание C ₂	[мол. %]	6,0
2-й газофазный реактор		
Температура	[°C]	80
Давление	[кПа]	2400
Расщепление	[%]	10
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	0,50
Конечный MFR ₂	[г/10 мин]	0,317
Конечное XCS	[мас. %]	9,9
Конечное содержание C ₂	[мол. %]	6,7

C₂ - этилен.

Отношение H₂/C₃ - отношение водород/пропилен.

2. Полиэтиленовый (PE) компонент.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) ПЭНП является имеющимся в продаже полиэтиленом низкой плотности FT5230 от Borealis, имеющим плотность 923 кг/м³, показатель текучести расплава MFR₂ (190°C) 0,75 г/10 мин и температуру плавления 112°C.

3. Получение полипропиленовой композиции (С).

Пропиленовые статистические сополимеры (гPP-2) и (гPP-3) смешивали в расплаве с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) в количестве, указанном в табл. 3 и 4. Получали полимерные гранулы из композиций по изобретению и из сравнительных композиций для опытных образцов для перечисленных ниже механических и тепловых испытаний или их экструдировали в трубы для испытания обрабатываемости композиций. Свойства сравнительных композиций и композиций по изобретению суммированы в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Композиция и свойства сравнительного примера СЕ1 и примеров
ЕЕ1 и ЕЕ2 по изобретению

		СЕ1	ЕЕ1	ЕЕ2
rPP-2	[мас. %]	100	98	95
ПЭНП	[мас. %]	0	2	5
MFR ₂	[г/10 мин]	0,30	0,30	0,32
T _m	[°C]	142,0	142,1	142,1
ΔH _m	[Дж/г]	75	76	77
T _c	[°C]	103,3	103,1	103,0
ΔH _c	[Дж/г]	80	79	83
C ₂	[мол. %]	6,3	9,6	13,3
XCS	[мас. %]	6,8	7,0	6,6
M _w	[кг/моль]	477	477	472
MMP	[-]	9,8	10,1	10,2
η (0,05 рад/с)	[Па·с]		68800	67900
η (300 рад)	[Па·с]		667	651
SHI (2,7/210)	[-]		131,3	146,0
Модуль упругости при растяжении	[МПа]		810	780
Предел текучести при растяжении	[МПа]		25,0	24,3
Относительное удлинение при пределе текучести	[%]		12,8	13,1
Прочность при разрыве	[МПа]		28,7	27,9
Условная деформация при разрыве	[%]		460	450
Модуль упругости при изгибе	[МПа]		900	880
Ударная прочность по Шарпи образца с надрезом при 23°C	[кДж/м ²]		38,3	42,6
Ударная прочность по Шарпи образца с надрезом при 0°C	[кДж/м ²]		2,48	3,05
Испытание под давлением (4,5 МПа/95 °C)	[ч]		551 (B) ¹⁾	1071(B) ¹⁾

¹⁾ Хрупкое разрушение.

Таблица 4
Композиция и свойства сравнительного примера СЕ2 и примеров
IE3 и IE4 по изобретению

		СЕ2	IE3	IE4
гPP-2	[мас. %]	100	98	95
ПЭНП	[мас. %]	0	2	5
MFR ₂	[г/10 мин]	0,32	0,33	0,35
Tm	[°C]	147,8	147,9	147,9
ΔHm	[Дж/г]	75	74	75
Tc	[°C]	117,8	117,7	117,7
ΔHc	[Дж/г]	80	79	81
C ₂	[мол. %]	7,0	10,0	14,0
XCS	[мас. %]	9,9	10,1	11,4
Mw	[кг/моль]	469	475	472
MMP	[-]	10,1	10,6	10,9
η (0,05 рад/с)	[Па·с]	61000	62300	61700
η (300 рад)	[Па·с]	661	658	641
SHI (2,7/210)	[-]	117,6	122,0	134,0
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	820	840	820
Предел текучести при растяжении	[МПа]	25,1	25,4	24,9
Относительное удлинение при пределе текучести	[%]	12,7	12,8	13,6
Прочность при разрыве	[МПа]	26,2	28,9	27,4
Условная деформация при разрыве	[%]	440	460	420
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	920	900	870
Ударная прочность по Шарпи образца с надрезом при 23°C	[кДж/м ²]	60,0	62,9	66,3

Как можно понять из табл. 3 и 4, композиции по изобретению, содержащие небольшое количество полиэтиленов ПЭНП, характеризуются улучшенными ударными свойствами, при этом модуль упругости при изгибе остается на высоком уровне. Характеристика испытания под давлением труб на основе бимодального пропиленового статистического сополимера (гPP-2) была хорошей и на нее не оказывал значительного влияния полиэтиленовый модификатор ударной прочности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция (С), содержащая

(i) от 90,0 до 99,0 мас.% пропиленового статистического сополимера (гPP), содержащего пропилен и по меньшей мере один сомономер, являющийся этиленом и/или C₄-C₈-α-олефином, причем указанный пропиленовый статистический сополимер (гPP) имеет показатель текучести расплава MFR₂, определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,05 до 1,0 г/10 мин; и

(ii) от 1,0 до 10,0 мас.% полиэтилена (PE), который является полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), являющимся гомополимером этилена, имеющего плотность, равную или ниже 940 кг/м³ по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (С),

где полипропиленовая композиция (С), помимо пропиленового статистического сополимера (гPP) и полиэтилена (PE), не содержит какого-либо дополнительного полимерного материала в количестве, превышающем 1,5 мас.% по отношению к общей массе полипропиленовой композиции (С).

2. Полипропиленовая композиция (С) по п.1, имеющая показатель текучести расплава MFR₂, определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,05 до 1,0 г/10 мин.

3. Полипропиленовая композиция (С) по п.1, имеющая ударную прочность по Шарпи образца с надрезом при 23°C по меньшей мере 15,0 кДж/м², определенную согласно ISO 179/1eA:2000.

4. Полипропиленовая композиция (С) по п.1, имеющая содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS) в интервале от 1,0 до 15,0 мас.%, определенное согласно ISO 16152.

5. Полипропиленовая композиция (С) по п.1, в которой отношение MFR(С)/MFR(гPP) находится в

интервале от 0,8 до 1,3, где $MFR(C)$ является показателем текучести расплава MFR_2 , определенным согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, полипропиленовой композиции (C) и $MFR(rPP)$ является показателем текучести расплава MFR_2 , определенным согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, пропиленового статистического сополимера (rPP).

6. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой пропиленовый статистический сополимер (rPP) имеет содержание сомономера в интервале от 1,0 до 15,0 мол. %.

7. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой пропиленовый статистический сополимер (rPP) имеет содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (XCS) в интервале от 1,0 до 15,0 мас. %, определенное согласно ISO 16152.

8. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой пропиленовый статистический сополимер имеет температуру плавления ниже 155°C.

9. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой пропиленовый статистический сополимер является монофазным.

10. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой пропиленовый статистический сополимер (rPP) является по меньшей мере бимодальным.

11. Полипропиленовая композиция (C) по п.10, в которой пропиленовый статистический сополимер (rPP) является бимодальным пропиленовым статистическим сополимером (rPP-2), содержащим

i) от 35,0 до 55,0 мас. % первого пропиленового статистического сополимера (rPP-2a), предпочтительно имеющего показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,4 до 3,0 г/10 мин; и

ii) от 45,0 до 65,0 мас. % второго пропиленового статистического сополимера (rPP-2b), который отличается от первого пропиленового статистического сополимера (rPP-2a),

где бимодальный статистический сополимер (rPP-2) предпочтительно имеет общий показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,01 до 5,0 г/10 мин.

12. Полипропиленовая композиция (C) по п.11, в которой

(i) первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-2a) имеет содержание сомономера в интервале от 1,0 до 5,0 мол. %; и

(ii) бимодальный пропиленовый статистический сополимер (rPP-2) имеет общее содержание сомономера в интервале от 3,0 до 10,0 мол. %,

причем и первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-2a) и второй пропиленовый статистический сополимер (rPP-2b) являются сополимерами пропилена и этилена и/или C_4 - C_8 - α -олефина.

13. Полипропиленовая композиция (C) по п.10, в которой пропиленовый статистический сополимер (rPP) является тримодальным пропиленовым статистическим сополимером (rPP-3), содержащим

i) от 30,0 до 50,0 мас. % первого пропиленового статистического сополимера (rPP-3a), предпочтительно имеющего показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,4 до 5,0 г/10 мин;

ii) от 42,0 до 60,0 мас. % второго пропиленового статистического сополимера (rPP-3b), который отличается от первого пропиленового статистического сополимера (rPP-3a); и

iii) от 1,0 до 15,0 мас. % третьего пропиленового статистического сополимера (rPP-3c), который отличается от первого пропиленового статистического сополимера (rPP-3a) и второго пропиленового статистического сополимера (rPP-3b),

где общий показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 230°C, тримодального пропиленового статистического сополимера (rPP-3) предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 3,0 г/10 мин.

14. Полипропиленовая композиция (C) по п.13, в которой

(i) первый пропиленовый статистический сополимер (rPP-3a) имеет содержание сомономера в интервале от 1,0 до 4,9 мол. %; и

(ii) тримодальный пропиленовый статистический сополимер (rPP-3) имеет общее содержание сомономера в интервале от 4,0 до 12,0 мол. %,

где пропиленовый статистический сополимер (rPP-3a), пропиленовый статистический сополимер (rPP-3b) и пропиленовый статистический сополимер (rPP-3c) являются сополимерами пропилена и этилена и/или C_4 - C_8 - α -олефина.

15. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой пропиленовый статистический сополимер (rPP) состоит из сополимера пропилена и этилена.

16. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой полиэтилен (PE) имеет показатель текучести расплава MFR_2 , определенный согласно ISO 1133 при 190°C и нагрузке 2,16 кг, в интервале от 0,1 до 6,0 г/10 мин.

17. Полипропиленовая композиция (C) по п.1, в которой сумма пропиленового статистического со-

полимера (гРР) и полиэтилена (РЕ) составляет по меньшей мере 95 мас.% по отношению к общему количеству полипропиленовой композиции (С).

18. Изделие, содержащее полипропиленовую композицию (С) по любому из пп.1-17, где изделие является трубой.

19. Изделие по п.18, где труба состоит из полипропиленовой композиции (С).

