

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042471**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.16

(21) Номер заявки
201992724

(22) Дата подачи заявки
2018.06.27

(51) Int. Cl. **C08F 2/00** (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ**

(31) **17178776.5**

(32) **2017.06.29**

(33) **EP**

(43) **2020.06.04**

(86) **PCT/EP2018/067201**

(87) **WO 2019/002346 2019.01.03**

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

(72) Изобретатель:
**Ван Цзинбо, Галяйтнер Маркус,
Поттер Элизабет (AT), Ахо Джани (FI),
Бернрайтнер Клаус (AT), Монниссен
Люк (BE), Цигон Мета (AT)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-2016347944
EP-A1-3015504
EP-A1-3064514**

(57) Изобретение относится к способу получения полипропиленовой композиции путем последовательной полимеризации, при этом полипропиленовая композиция характеризуется улучшенной сбалансированной комбинацией высокой текучести, высокой жесткости и ударопрочности и высокого уровня оптических свойств.

В1

042471

042471
В1

Настоящее изобретение относится к способу получения полипропиленовой композиции путем последовательной полимеризации. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения полипропиленовой композиции, содержащей пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, и к полипропиленовой композиции, полученной при помощи указанного способа. Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему полипропиленовую композицию.

Пропиленовые гомополимеры и сополимеры подходят для многих применений, таких как упаковка, текстиль, автомобили и трубы. Важной областью применения пропиленовых гомополимеров и сополимеров является упаковочная промышленность, в частности, в области пленок и формования.

В области упаковки очень важно иметь хорошо текучую полипропиленовую композицию с хорошими механическими свойствами, т.е. высоким модулем упругости на растяжение и хорошей ударной вязкостью. Хорошая текучесть необходима для достижения хорошей обрабатываемости в различных процессах изготовления изделий, таких как, например, процесс литья под давлением, что обеспечивает высокую скорость производства, которая обычно требуется на рынках продукции массового производства. Механические свойства также важны в указанном типе применений, в частности, в области емкостей, в которых необходимо удерживать содержимое, такое как пищевые продукты или жидкость, находящаяся в них. Кроме того, существует потребность в достаточной жесткости емкостей для возможности их укладывания друг на друга.

Кроме того, полипропиленовая композиция также должна выдерживать механические повреждения при сжатии, которые обычно возникают, например, при падении изделий.

Кроме того, мутность также должна быть приемлемой. В частности, необходим хороший баланс между жесткостью и мутностью.

Тем не менее по меньшей мере некоторые из указанных свойств могут быть достигнуты только за счет других из указанных свойств. Например, с увеличением скорости течения расплава может быть улучшена жесткость, в то время как свойства сопротивления ударным нагрузкам значительно снижаются. Таким образом, ударная вязкость и скорость течения расплава полипропиленовой композиции ведут себя противоположным образом.

Кроме того, высокая степень кристалличности полипропиленовой композиции делает ее довольно жесткой, тем не менее она также увеличивает мутность. Таким образом, баланс жесткости и мутности в полипропиленовой композиции имеет большое значение.

Таким образом, существует общая потребность в способе изготовления полипропиленовой композиции, которая характеризуется сбалансированной комбинацией высокой текучести, высокой жесткости и ударопрочности и высокого уровня оптических свойств (низкое значение мутности).

В документе EP 2539398 описан способ получения статистического пропиленового сополимера путем последовательной полимеризации, включающий стадии

a) полимеризации пропилена и по меньшей мере одного из этилена и/или C_4 - C_{20} α -олефина в первом реакторе (R1) с получением полипропилена (PP1), представляющего собой статистический пропиленовый сополимер (R-PP1), причем указанный полипропилен (PP1) имеет скорость течения расплава MFR_{10} (230°C), измеренную в соответствии с ISO 1133, не более 1,5 г/10 мин;

b) переноса первого полипропилена (PP1) во второй реактор (R2);

c) полимеризации во втором реакторе (R2) и в присутствии указанного первого полипропилена (PP1) пропилена и необязательно по меньшей мере одного из этилена и/или C_4 - C_{20} α -олефина с получением в результате второго полипропилена (PP2), причем указанный первый полипропилен (PP1) и указанный второй полипропилен (PP2) образуют (однородную) смесь, и указанный второй полипропилен (PP2) представляет собой первый пропиленовый гомополимер (H-PP1) или второй статистический пропиленовый сополимер (R-PP2);

d) переноса смеси первого полипропилена (PP1) и второго полипропилена (PP2) в третий реактор (R3); и

e) полимеризации в третьем реакторе (R3) и в присутствии смеси первого полипропилена (PP1) и второго полипропилена (PP2) пропилена и необязательно по меньшей мере одного из этилена и/или C_4 - C_{20} α -олефина с получением в результате третьего полипропилена (PP3), причем указанный третий полипропилен (PP3) представляет собой второй пропиленовый гомополимер (H-PP2) или третий статистический пропиленовый сополимер (R-PP3), и первый полипропилен (PP1), второй полипропилен (PP2) и третий полипропилен (PP3) образуют (однородную) смесь.

Тем не менее изобретение, описанное в документе EP 2539398, относится к трубам, и, таким образом, MFR_2 получающегося статистического пропиленового сополимера составляет от 0,5 до 10,0 г/10 мин, и он может содержать, в частности, бета-нуклеирующие агенты. Кроме того, в документе EP 2539398 ничего не говорится о свойствах мутности получающегося статистического пропиленового сополимера.

Настоящее изобретение основано на том факте, что описанные выше потребности в сбалансированной комбинации высокой текучести, высокой жесткости и ударопрочности и высокого уровня оптических свойств (низкое значение мутности) могут быть достигнуты при помощи способа получения кон-

кретной полипропиленовой композиции. Таким образом, в настоящем изображении предложен способ получения полипропиленовой композиции путем последовательной полимеризации, включающий стадии

а) полимеризации в первом реакторе, предпочтительно суспензионном реакторе, мономеров, включающих пропилен и необязательно один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, с получением фракции первого пропиленового полимера с содержанием сомономера в диапазоне от 0,0 до 1,0 мас.%;

б) полимеризации во втором реакторе, предпочтительно первом газофазном реакторе, мономеров, включающих пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, в присутствии фракции первого пропиленового полимера с получением фракции второго пропиленового полимера с содержанием сомономера в диапазоне от 0,3 до 2,0 мас.%;

с) полимеризации в третьем реакторе, предпочтительно втором газофазном реакторе, мономеров, включающих пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, в присутствии фракции второго пропиленового полимера с получением фракции третьего пропиленового полимера с содержанием сомономера в диапазоне от 1,5 до 5,0 мас.%;

д) экструдирования фракции третьего пропиленового полимера в присутствии по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента, где полипропиленовая композиция имеет значение MFR_2 в диапазоне от 12,0 до 60,0 г/10 мин, измеренное в соответствии с ISO 1133 при 230°C под нагрузкой 2,16 кг.

Фракции первого, второго и третьего пропиленовых полимеров согласно настоящему изобретению получают при помощи способа последовательной полимеризации. В настоящей заявке термин "способ последовательной полимеризации" указывает, что фракции пропиленового полимера получают при помощи способа, включающего по меньшей мере три реактора, соединенные последовательно. В одном предпочтительном варианте реализации в настоящей заявке термин "способ последовательной полимеризации" указывает, что реакционную смесь первого реактора, т.е. фракцию первого пропиленового полимера с непрореагировавшими мономерами, переносят, предпочтительно напрямую переносят, во второй реактор, в котором получают фракцию второго пропиленового полимера. Реакционную смесь второго реактора, т.е. фракцию второго пропиленового полимера с непрореагировавшими мономерами, переносят, предпочтительно напрямую переносят, в третий реактор, в котором получают фракцию третьего пропиленового полимера

Соответственно в способе согласно настоящему изобретению

i) фракция первого пропиленового полимера, полученная в первом реакторе, обычно содержит первый пропиленовый полимер, который получают в указанном первом реакторе,

ii) фракция второго пропиленового полимера, полученная во втором реакторе, обычно содержит второй пропиленовый полимер, который получают в указанном втором реакторе,

iii) фракция третьего пропиленового полимера, полученная в третьем реакторе, обычно содержит третий пропиленовый полимер, который получают в указанном третьем реакторе.

Соответственно способ согласно настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор, второй реактор и третий реактор. Способ может включать по меньшей мере один дополнительный реактор полимеризации после третьего реактора. В одном конкретном варианте реализации способ согласно настоящему изобретению состоит из трех реакторов полимеризации, т.е. первого реактора, второго реактора и третьего реактора. Термин "реактор полимеризации" указывает, что в нем происходит основная полимеризация. Таким образом, в случае если способ состоит из трех или более реакторов полимеризации, указанное определение не исключает варианта, при котором способ в целом включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Термин "состоит из" является только указанием на наличие основных реакторов полимеризации. В случае если способ согласно настоящему изобретению в целом включает реактор предварительной полимеризации, термин "фракция первого пропиленового полимера" обозначает суммарное количество (co)полимера, получаемого в реакторе предварительной полимеризации, и (co)полимера, получаемого в первом реакторе.

Реакторы обычно выбирают из суспензионных и газофазных реакторов.

Первый реактор предпочтительно является суспензионным реактором и может представлять собой любой емкостный реактор непрерывного действия или периодического действия с перемешиванием или петлевой реактор, функционирующий в режиме полимеризации в массе или суспензионной полимеризации. Под "полимеризацией в массе" подразумевают процесс, в котором полимеризацию проводят в жидком мономере по существу при отсутствии инертного растворителя. Тем не менее специалисту в данной области техники известно, что мономеры, применяемые в промышленном производстве, никогда не бывают чистыми и всегда содержат алифатические углеводороды в качестве примесей. Например, пропиленовый мономер может содержать вплоть до 5% пропана в качестве примеси. Таким образом, "полимеризация в массе" предпочтительно обозначает полимеризацию в реакционной среде, которая содержит по меньшей мере 60% (мас./мас.) мономера. Согласно настоящему изобретению первый реактор более предпочтительно представляет собой петлевой реактор.

Второй реактор предпочтительно представляет собой первый газофазный реактор. Указанный пер-

вый газофазный реактор может представлять собой любой реактор с механическим перемешиванием или с псевдооживленным слоем или реактор с уплотненным слоем. Предпочтительно первый газофазный реактор включает реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростями потоков газа по меньшей мере 0,2 м/с. Первый газофазный реактор типа реактора с псевдооживленным слоем может дополнительно включать механическую мешалку для облегчения перемешивания в псевдооживленном слое.

Третий реактор предпочтительно представляет собой второй газофазный реактор. Указанный второй газофазный реактор может представлять собой любой реактор с механическим перемешиванием или с псевдооживленным слоем или реактор с уплотненным слоем. Предпочтительно второй газофазный реактор включает реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростями потоков газа по меньшей мере 0,2 м/с. Второй газофазный реактор типа реактора с псевдооживленным слоем может дополнительно включать механическую мешалку для облегчения перемешивания в псевдооживленном слое.

Необязательный(е) последующий(е) реактор или реакторы полимеризации предпочтительно представляет(ют) собой газофазный(е) реактор(ы).

Предпочтительный способ полимеризации представляет собой способ "с комбинированием петлевого и газофазного реакторов", такой как разработанный Borealis и известный как технология BORSTAR™. Примеры указанного способа полимеризации описаны в документах EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 и WO 00/68315.

Когда способ согласно настоящему изобретению в целом включает реактор предварительной полимеризации, указанную стадию предварительной полимеризации осуществляют перед полимеризацией в первом реакторе. Стадию предварительной полимеризации осуществляют в реакторе предварительной полимеризации, в котором проводят предварительную (со)полимеризацию пропилена. Реактор предварительной полимеризации имеет меньший размер по сравнению с первым реактором, вторым реактором, третьим реактором и последующим(и) реактором или реакторами полимеризации согласно настоящему изобретению соответственно. Реакционный объем реактора предварительной полимеризации может составлять, например, от 0,001 до 10% от реакционного объема первого реактора, такого как петлевой реактор. В указанном реакторе предварительной полимеризации предварительную (со)полимеризацию пропилена проводят в массе или суспензии с получением пропиленового (со)полимера.

Рабочая температура в реакторе предварительной полимеризации находится в диапазоне от 0 до 60°C, предпочтительно в диапазоне от 15 до 50°C, более предпочтительно в диапазоне от 18 до 35°C.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критическим параметром, но оно должно быть достаточно высоким, чтобы поддерживать реакционную смесь в жидкой фазе. Таким образом, давление в реакторе предварительной полимеризации может находиться в диапазоне от 20 до 100 бар, предпочтительно в диапазоне от 30 до 70 бар.

В реактор предварительной полимеризации можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы и соответственно скорости течения расплава MFR₂ пропиленового (со)полимера, получаемого в реакторе предварительной полимеризации.

В первый реактор способа согласно настоящему изобретению подают мономерное сырье, состоящее из пропилена и необязательно одного или более сомономеров, выбранных из этилена и C₄-C₁₀ альфа-олефинов. В случае наличия в способе стадии предварительной полимеризации в первый реактор также подают пропиленовый (со)полимер, полученный в реакторе предварительной полимеризации. В первом реакторе получают фракцию первого пропиленового полимера.

Фракция первого пропиленового полимера обычно имеет содержание сомономера, выбранного из этилена и C₄-C₁₀ альфа-олефинов, в диапазоне от 0,0 до 1,0 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 0,0 до 0,8 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,0 до 0,7 мас.% в расчете на общее количество мономеров, присутствующих во фракции первого пропиленового полимера.

Как правило, фракция первого пропиленового полимера имеет скорость течения расплава (MFR₂) в диапазоне от 11 до 60 г/10 мин, предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно в диапазоне от 17 до 35 г/10 мин. MFR₂ определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и под нагрузкой 2,16 кг.

Рабочая температура в первом реакторе обычно находится в диапазоне от 62 до 85°C, предпочтительно в диапазоне от 65 до 82°C, более предпочтительно в диапазоне от 67 до 80°C.

Обычно давление в первом реакторе находится в диапазоне от 20 до 80 бар, предпочтительно в диапазоне от 30 до 70 бар, более предпочтительно в диапазоне от 35 до 65 бар.

В первый реактор можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы и, соответственно, скорости течения расплава MFR₂ фракции первого пропиленового полимера, получаемой в указанном первом реакторе.

Как правило, отношение водород/пропилен (H₂/C₃) в первом реакторе находится в диапазоне от 1,5 до 6,0 моль/кмоль, предпочтительно в диапазоне от 1,6 до 5,5 моль/кмоль, более предпочтительно в диапазоне от 1,7 до 5,0 моль/кмоль.

Как правило, отношение одного или более сомономеров (выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов) к C_3 в первом реакторе составляет менее 10,0 моль/кмоль, предпочтительно в диапазоне от 0,0 до 8,0 моль/кмоль, более предпочтительно в диапазоне от 0,0 до 7,5 моль/кмоль.

Как правило, реакционную смесь первого реактора переносят, предпочтительно напрямую переносят, во второй реактор. Под "переносом напрямую" подразумевают способ, при котором реакционную смесь первого реактора направляют непосредственно на следующую стадию полимеризации, т.е. во второй реактор. Мономеры, включающие пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, подают во второй реактор. Во втором реакторе получают фракцию второго пропиленового полимера.

Фракция второго пропиленового полимера обычно имеет содержание сомономера, выбранного из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, в диапазоне от 0,3 до 2,0 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 1,7 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,6 до 1,5 мас.%, в расчете на общее количество мономеров, присутствующих во фракции второго пропиленового полимера.

Как правило, фракция второго пропиленового полимера имеет скорость течения расплава (MFR_2) в диапазоне от 11 до 60 г/10 мин, предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно в диапазоне от 17 до 35 г/10 мин. MFR_2 определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и под нагрузкой 2,16 кг.

Рабочая температура во втором реакторе обычно находится в диапазоне от 70 до 95°C, предпочтительно в диапазоне от 75 до 90°C, более предпочтительно в диапазоне от 78 до 88°C.

Обычно давление во втором реакторе находится в диапазоне от 5 до 50 бар, предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 бар.

Во второй реактор можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы и, соответственно, скорости течения расплава MFR_2 фракции второго пропиленового полимера, получаемой в указанном втором реакторе.

Как правило, отношение водород/пропилен (H_2/C_3) во втором реакторе находится в диапазоне от 12,0 до 70,0 моль/кмоль, предпочтительно в диапазоне от 15,0 до 60,0 моль/кмоль, более предпочтительно в диапазоне от 16,0 до 50,0 моль/кмоль.

Как правило, отношение одного или более сомономеров (выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов) к C_3 во втором реакторе находится в диапазоне от 4,5 до 20,0 моль/кмоль, предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 18,0 моль/кмоль, более предпочтительно в диапазоне от 5,5 до 17,0 моль/кмоль.

Как правило, реакционную смесь второго реактора переносят, предпочтительно напрямую переносят, в третий реактор. Под "переносом напрямую" подразумевают способ, при котором реакционную смесь второго реактора направляют непосредственно на следующую стадию полимеризации, т.е. в третий реактор. Мономеры, включающие пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, подают в третий реактор. В третьем реакторе получают фракцию третьего пропиленового полимера.

Фракция третьего пропиленового полимера обычно имеет содержание сомономера, выбранного из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, в диапазоне от 1,5 до 5,0 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 1,6 до 4,0 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 1,7 до 3,5 мас.%, в расчете на общее количество мономеров, присутствующих во фракции третьего пропиленового полимера.

Как правило, фракция третьего пропиленового полимера имеет скорость течения расплава (MFR_2) в диапазоне от 12 до 60 г/10 мин, предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно в диапазоне от 17 до 35 г/10 мин. MFR_2 определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и под нагрузкой 2,16 кг.

Рабочая температура в третьем реакторе обычно находится в диапазоне от 70 до 95°C, предпочтительно в диапазоне от 75 до 90°C, более предпочтительно в диапазоне от 78 до 88°C.

Обычно давление в третьем реакторе находится в диапазоне от 5 до 50 бар, предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 бар.

В третий реактор можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы и, соответственно, скорости течения расплава MFR_2 фракции третьего пропиленового полимера, получаемой в указанном третьем реакторе.

Как правило, отношение водород/пропилен (H_2/C_3) в третьем реакторе находится в диапазоне от 15,0 до 80,0 моль/кмоль, предпочтительно в диапазоне от 17,0 до 70,0 моль/кмоль, более предпочтительно в диапазоне от 19,0 до 60,0 моль/кмоль.

Как правило, отношение одного или более сомономеров (выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов) к C_3 в третьем реакторе находится в диапазоне от 45,0 до 200,0 моль/кмоль, предпочтительно в диапазоне от 50,0 до 180,0 моль/кмоль, более предпочтительно в диапазоне от 55,0 до 170,0 моль/кмоль.

В способе согласно настоящему изобретению пропиленовый полимер, получаемый в первом реакторе, т.е. первый пропиленовый полимер, обычно получают в количестве в диапазоне от 8 до 55 мас.%, предпочтительно в количестве в диапазоне от 9 до 52 мас.%, более предпочтительно в количестве в диапазоне от 10 до 50 мас.%.

В способе согласно настоящему изобретению пропиленовый полимер, получаемый во втором реакторе, т.е. второй пропиленовый полимер, обычно получают в количестве в диапазоне от 30 до 86 мас.%, предпочтительно в количестве в диапазоне от 35 до 80 мас.%, более предпочтительно в количестве в диапазоне от 38 до 78 мас.%.

В способе согласно настоящему изобретению пропиленовый полимер, получаемый в третьем реакторе, т.е. третий пропиленовый полимер, обычно получают в количестве в диапазоне от 6 до 30 мас.%, предпочтительно в количестве в диапазоне от 7 до 28 мас.%, более предпочтительно в количестве в диапазоне от 8 до 27 мас.%. Количества первого пропиленового полимера, второго пропиленового полимера и третьего пропиленового полимера приведены в расчете на суммарное количество первого пропиленового полимера, второго пропиленового полимера и третьего пропиленового полимера, содержащихся во фракции третьего пропиленового полимера.

В предпочтительном варианте реализации один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, вводят в реакторы способа согласно настоящему изобретению в различных количествах с получением фракции третьего пропиленового полимера, имеющей тримодальное распределение сомономеров в отношении содержания сомономеров в каждом из пропиленовых полимеров, содержащихся в указанной фракции третьего пропиленового полимера, т.е. первого пропиленового полимера, второго пропиленового полимера и третьего пропиленового полимера.

В способе согласно настоящему изобретению один или более сомономеров выбраны из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, предпочтительно выбраны из этилена и C_4 - C_8 альфа-олефинов, более предпочтительно выбраны из этилена и C_4 - C_6 альфа-олефинов, более предпочтительно выбраны из одного или более сомономеров, включающих этилен, еще более предпочтительно сомономер выбран только из этилена, согласно настоящему изобретению.

После стадии полимеризации в третьем реакторе фракцию третьего пропиленового полимера, полученную в третьем реакторе, извлекают при помощи обычных способов, известных специалисту в данной области техники. Извлеченная фракция третьего пропиленового полимера согласно настоящему изобретению обычно находится в форме частиц.

Как правило, в способе согласно настоящему изобретению присутствует катализатор полимеризации. Катализатор полимеризации предпочтительно представляет собой катализатор Циглера-Натта. Как правило, катализатор полимеризации Циглера-Натта содержит одно или более соединений переходного металла (ТМ) групп 4-6, как определено в ИЮПАК версии 2013, такого как титан, а также соединение металла группы 2, такое как соединение магния, и внутренний донор (ID).

Каталитические компоненты могут быть нанесены на подложку в виде частиц, такую как, например, неорганический оксид, такой как, например, диоксид кремния или оксид алюминия. Альтернативно твердую подложку может образовывать галогенид магния. Также возможно, что каталитические компоненты не нанесены на внешнюю подложку, и катализатор получают при помощи способа эмульсионного отверждения или при помощи способа осаждения, как хорошо известно специалисту в области получения катализаторов.

Предпочтительно в способе согласно настоящему изобретению присутствует катализатор Циглера-Натта конкретного типа. Важно, чтобы в указанном катализаторе Циглера-Натта конкретного типа внутренний донор представлял собой нефталевое соединение. Предпочтительно не применять фталевые соединения в течение всего процесса получения катализатора Циглера-Натта конкретного типа, таким образом, конечный катализатор Циглера-Натта конкретного типа не содержит каких-либо фталевых соединений. Таким образом, катализатор Циглера-Натта конкретного типа не содержит фталевых соединений. Следовательно, фракция третьего пропиленового полимера, получаемая в третьем реакторе способа согласно настоящему изобретению, не содержит фталевых соединений.

Как правило, катализатор Циглера-Натта конкретного типа содержит внутренний донор (ID), который выбирают из соединений, отличных от фталевых соединений, таким образом, катализатор Циглера-Натта конкретного типа полностью не содержит фталевых соединений. Кроме того, катализатор Циглера-Натта конкретного типа может представлять собой твердый катализатор, который предпочтительно не содержит какого-либо материала внешней подложки, такого как диоксид кремния или $MgCl_2$, и, таким образом, твердый катализатор является самонесущим (англ. self-supported).

Твердый катализатор получают при помощи следующей общей процедуры:

а) обеспечение раствора

а₁) по меньшей мере алкоксисоединения металла группы 2 (Ax), являющегося продуктом реакции соединения металла группы 2 и спирта (A), содержащего в дополнение к гидроксильному фрагменту по меньшей мере один фрагмент простого эфира, необязательно в органической жидкой реакционной среде, или

а₂) по меньшей мере алкоксисоединения металла группы 2 (Ax'), являющегося продуктом реакции соединения металла группы 2 и спиртовой смеси спирта (A) и одноатомного спирта (B) формулы ROH, необязательно в органической жидкой реакционной среде, или

а₃) смеси алкоксисоединения металла группы 2 (Ax) и алкоксисоединения металла группы 2 (Bx), являющегося продуктом реакции соединения металла группы 2 и одноатомного спирта (B), необязатель-

но в органической жидкой реакционной среде, или

а₄) алкоксисоединения металла группы 2 формулы $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ или смеси алкоксидов группы 2 $M(OR_1)_nX_{2-n}$ и $M(OR_2)_mX_{2-m}$, где M представляет собой металл группы 2, X представляет собой галоген, R₁ и R₂ представляют собой различные алкильные группы, содержащие от 2 до 16 атомов углерода, и $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ и $n+m+(2-n-m)=2$ при условии, что n и m одновременно не равны 0, $0 < n' \leq 2$ и $0 < m' \leq 2$; и

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

с) получение частиц твердого каталитического компонента, и

добавление нефталевого внутреннего донора электронов (ID) по меньшей мере за одну стадию перед стадией с).

Внутренний донор (ID) или его предшественник предпочтительно добавляют к раствору со стадии а) или к соединению переходного металла перед добавлением раствора со стадии а).

В соответствии с описанной выше процедурой твердый катализатор можно получать при помощи способа осаждения или при помощи способа эмульсионного отверждения в зависимости от физических условий, особенно от температуры, применяемой на стадиях b) и с). Эмульсию также называют двухфазной системой типа жидкость-жидкость. В обоих способах (осаждение или эмульсионное отверждение) химический состав катализатора одинаков.

В способе осаждения объединение раствора со стадии а) с по меньшей мере одним соединением переходного металла осуществляют на стадии b) и всю реакционную смесь выдерживают при по меньшей мере 50°C, более предпочтительно в диапазоне температур от 55 до 110°C, более предпочтительно в диапазоне от 70 до 100°C для обеспечения полного осаждения каталитического компонента в виде частиц твердого каталитического компонента (стадия с)).

В способе эмульсионного отверждения на стадии b) раствор со стадии а) обычно добавляют к по меньшей мере одному соединению переходного металла при более низкой температуре, например, от -10°C до менее 50°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Во время перемешивания эмульсии температуру обычно поддерживают на уровне от -10°C до менее 40°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Капли дисперсной фазы эмульсии образуют активную каталитическую композицию. Отверждение (стадия с)) капель осуществляют путем нагревания эмульсии до температуры от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 110°C. В настоящем изобретении предпочтительно применяют катализатор, полученный при помощи способа эмульсионного отверждения.

На стадии а) предпочтительно используют раствор а₂) или а₃), т.е. раствор (Ax') или раствор смеси (Ax) и (Bx).

Предпочтительно металл группы 2 представляет собой магний. Алкоксисоединения магния (Ax), (Ax'), (Bx) можно получать *in situ* на первой стадии способа получения катализатора, стадии а), путем приведения соединения магния во взаимодействие со спиртом(ами), как описано выше. Другим вариантом является получение указанных алкоксисоединений магния отдельно, или их можно даже приобретать в виде уже приготовленных алкоксисоединений магния и применять в таком виде в способе получения катализатора согласно настоящему изобретению.

Иллюстративными примерами спиртов (A) являются простые моноэфиры гликолей. Предпочтительные спирты (A) представляют собой C₂-C₄ простые моноэфиры гликолей, в которых фрагменты простого эфира содержат от 2 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода. Предпочтительными примерами являются 2-(2-этилгексилокси)этанол, 2-бутилоксиэтанол, 2-гексилоксиэтанол и простой монобутиловый эфир 1,3-пропиленгликоля, 3-бутоксид-2-пропанол, при этом 2-(2-этилгексилокси)этанол, простой монобутиловый эфир 1,3-пропиленгликоля и 3-бутоксид-2-пропанол являются особенно предпочтительными.

Иллюстративный одноатомный спирт (B) представлен структурной формулой ROH, где R представляет собой C₂-C₁₆ алкильный остаток с линейной или разветвленной цепью, предпочтительно C₄-C₁₀ алкильный остаток, более предпочтительно C₆-C₈ алкильный остаток. Наиболее предпочтительный одноатомный спирт представляет собой 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно используют смесь алкоксисоединений Mg (Ax) и (Bx) или смесь спиртов (A) и (B) соответственно, и ее применяют в мольном отношении Bx:Ax или B:A от 10:1 до 1:10, более предпочтительно от 6:1 до 1:6, более предпочтительно от 5:1 до 1:3, наиболее предпочтительно от 5:1 до 3:1.

Алкоксисоединение магния может представлять собой продукт реакции между спиртом(ами), как определено выше, и соединением магния, выбранным из диалкилмагния, алкоксида алкилмагния, диалкоксида магния, галогенида алкоксимагния и галогенида алкилмагния. Кроме того, можно применять диалкоксид магния, диарилоксид магния, арилоксигалогенид магния, арилоксид магния и алкиларилоксид магния. Алкильные группы в соединении магния могут являться одинаковыми или различными C₁-C₂₀ алкильными группами, предпочтительно C₂-C₁₀ алкильными группами. В случае применения типичными алкилалкоксисоединениями магния являются бутоксид этилмагния, пентоксид бутилмагния, бутоксид октилмагния и октоксид октилмагния. Предпочтительно применяют диалкилсоединения маг-

ния. Наиболее предпочтительными диалкилсоединениями магния являются бутилоктилмагний или бутилэтилмагний.

Также возможно, что соединение магния в дополнение к спирту (А) и спирту (В) взаимодействует с многоатомным спиртом (С) формулы $R''(\text{OH})_m$ с образованием указанного алкоксида магния. В случае применения предпочтительными многоатомными спиртами являются спирты, в которых R'' представляет собой C_2 - C_{10} углеводородный остаток с линейной, циклической или разветвленной цепью, и m представляет собой целое число от 2 до 6.

Таким образом, алкоксисоединения магния стадии а) выбирают из группы, состоящей из диалкоксидов магния, диарилкоксисоединений магния, галогенидов алкилоксида магния, галогенидов арилоксида магния, алкоксидов алкилмагния, алкоксидов арилмагния и арилоксидов алкилмагния или смеси дигалогенида магния и диалкоксида магния.

Растворитель, который следует применять для получения катализатора согласно настоящему изобретению, может быть выбран из ароматических и алифатических углеводородов с линейной, разветвленной или циклической цепью, содержащих от 5 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 5 до 12 атомов углерода, или их смесей. Подходящие растворители включают бензол, толуол, кумол, ксилол, пентан, гексан, гептан, октан и нонан. Гексаны и пентаны являются особенно предпочтительными.

Реакцию получения алкоксисоединения магния можно проводить при температуре от 40 до 70°C. Специалисту в данной области техники известно, как выбирать наиболее подходящую температуру в зависимости от применяемых соединения Mg и спирта(ов).

Соединение переходного металла (ТМ) групп 4-6, как определено в ИЮПАК версии 2013, предпочтительно представляет собой соединение титана, наиболее предпочтительно галогенид титана, такой как TiCl_4 .

Нефталевый внутренний донор (ID), применяемый для получения катализатора Циглера-Натта конкретного типа, применяемого в настоящем изобретении, предпочтительно выбран из сложных моно- и диэфиров нефталевых одно- и двухосновных карбоновых кислот, простых 1,3-диэфиров, их производных и смесей. Особенно предпочтительным донором является сложный диэфир мононенасыщенных нефталевых двухосновных карбоновых кислот, в частности сложный эфир, относящийся к группе, включающей малонаты, малеаты, сукцинаты, цитраконаты, глутараты, циклогексен-1,2-дикарбоксилаты и бензоаты, их производные и/или смеси. Предпочтительными примерами являются, например, замещенные малеаты и цитраконаты, наиболее предпочтительно цитраконаты.

Здесь и далее термин "производное" включает замещенные соединения.

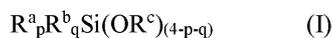
В способе эмульсионного отверждения двухфазную систему типа жидкость-жидкость можно получать путем простого перемешивания и необязательно добавления (затем) растворителя(ей) и/или добавок, таких как агент, минимизирующий турбулентность, (ТМА), и/или эмульгатор, и/или стабилизатор эмульсии, такой как поверхностно-активное вещество, которые применяют способом, известным в данной области техники. Указанные растворители и/или добавки применяют для облегчения образования эмульсии и/или ее стабилизации. Предпочтительно поверхностно-активные вещества представляют собой акриловые или метакриловые полимеры. Особенно предпочтительными являются неразветвленные C_{12} - C_{20} (мет)акрилаты, такие как, например, поли(гексадецил)-метакрилат и поли(октадецил)-метакрилат и их смеси. В случае применения агент, минимизирующий турбулентность, (ТМА) предпочтительно выбирают из полимеров α -олефиновых мономеров, содержащих от 6 до 20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен, полиундецен или полидодэцен, или их смесей. Наиболее предпочтительным является полидецен.

Твердый продукт в виде частиц, получаемый при помощи способа осаждения или эмульсионного отверждения, можно промывать по меньшей мере один раз, предпочтительно по меньшей мере два раза, наиболее предпочтительно по меньшей мере три раза. Промывание можно осуществлять с применением ароматического и/или алифатического углеводорода, предпочтительно толуола, гептана или пентана. Также возможно промывание с применением TiCl_4 необязательно в сочетании с ароматическим и/или алифатическим углеводородом. Жидкости для промывания также могут содержать доноры и/или соединения группы 13, такие как триалкилалюминий, галогенированные соединения алкилалюминия или соединения алкоксиалюминия. Соединения алюминия также можно добавлять во время получения катализатора. Катализатор может быть дополнительно высушен, например, путем выпаривания или продувания азотом, или его можно суспендировать в маслянистой жидкости без какой-либо стадии высушивания.

Конечный получаемый катализатор Циглера-Натта конкретного типа желателно получать в виде частиц, имеющих в общем средний размер частиц в диапазоне от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 10 до 100 мкм. Частицы обычно являются компактными с низкой пористостью и обычно имеют площадь поверхности менее 20 $\text{г}/\text{м}^2$, более предпочтительно менее 10 $\text{г}/\text{м}^2$. Обычно количество Ti , присутствующего в катализаторе, находится в диапазоне от 1 до 6 мас.%, количество Mg находится в диапазоне от 10 до 20 мас.%, и количество внутреннего донора, присутствующего в катализаторе, находится в диапазоне от 10 до 40 мас.% композиции катализатора. Подробное описание получения катализаторов, применяемых в настоящем изобретении, приведено в документах WO 2012/007430, EP 2610271 и EP 2610272,

которые включены в настоящую заявку посредством ссылки.

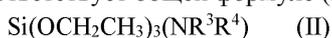
В способе полимеризации согласно настоящему изобретению в качестве дополнительного компонента предпочтительно присутствует внешний донор (ED). Подходящие внешние доноры (ED) включают определенные силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. Особенно предпочтительно применять силаны. Наиболее предпочтительно применять силаны общей формулы (I)



где R^a , R^b и R^c обозначают углеводородный радикал, в частности алкильную или циклоалкильную группу, и

p и q представляют собой числа в диапазоне от 0 до 3, причем их сумма ($p+q$) равна или меньше 3.

R^a , R^b и R^c можно выбирать независимо друг от друга, и они могут являться одинаковыми или могут различаться. Конкретными примерами силанов в соответствии с формулой (I) являются (трет-бутил)₂Si(OCH₃)₂, (циклогексил)(метил)Si(OCH₃)₂, (фенил)₂Si(OCH₃)₂ и (циклопентил)₂Si(OCH₃)₂. Другой наиболее предпочтительный силан соответствует общей формуле (II)



где R^3 и R^4 могут являться одинаковыми или могут различаться и представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

Особенно предпочтительно, чтобы R^3 и R^4 независимо были выбраны из группы, состоящей из метила, этила, *n*-пропила, *n*-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила. Наиболее предпочтительно применяют этил.

Как правило, в дополнение к катализатору Циглера-Натта или катализатору Циглера-Натта конкретного типа и необязательному внешнему донору (ED) в способе полимеризации согласно настоящему изобретению может присутствовать сокатализатор (Co). Сокатализатор предпочтительно представляет собой соединение элемента группы 13 периодической таблицы (ИЮПАК, версия 2013), такое как, например, соединение алюминия, например алюминийорганическое соединение или галогенид алюминия. Примером подходящего алюминийорганического соединения является алкилалюминий или галогенид алкилалюминия. Соответственно в одном конкретном варианте реализации сокатализатор (Co) представляет собой триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (TEAL), хлорид диалкилалюминия или дихлорид алкилалюминия или их смеси. В одном конкретном варианте реализации сокатализатор (Co) представляет собой триэтилалюминий (TEAL).

Как правило, мольное отношение между сокатализатором (Co) и внешним донором (ED) [Co/ED] и/или мольное отношение между сокатализатором (Co) и переходным металлом (TM) [Co/TM] тщательно подбирают для каждого процесса. Мольное отношение между сокатализатором (Co) и внешним донором (ED), [Co/ED], может находиться в диапазоне от 2,5 до 50,0 моль/моль, предпочтительно в диапазоне от 4,0 до 35,0 моль/моль, более предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 30,0 моль/моль. Подходящий нижний предел может составлять 2,5 моль/моль, предпочтительно 4,0 моль/моль, более предпочтительно 5,0 моль/моль. Подходящий верхний предел может составлять 50,0 моль/моль, предпочтительно 35,0 моль/моль, более предпочтительно 30,0 моль/моль. Нижнее и верхнее указанные значения диапазонов включены в них.

Мольное отношение между сокатализатором (Co) и переходным металлом (TM), [Co/TM], может находиться в диапазоне от 20,0 до 500,0 моль/моль, предпочтительно в диапазоне от 50,0 до 400,0 моль/моль, более предпочтительно в диапазоне от 100,0 до 300,0 моль/моль. Подходящий нижний предел может составлять 20,0 моль/моль, предпочтительно 50,0 моль/моль, более предпочтительно 100,0 моль/моль. Подходящий верхний предел может составлять 500,0 моль/моль, предпочтительно 400,0 моль/моль, более предпочтительно 300,0 моль/моль. Нижнее и верхнее указанные значения диапазонов включены в них.

Согласно настоящему изобретению фракцию третьего пропиленового полимера, извлекаемую из процесса полимеризации, экструдировать в присутствии по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента с получением полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению.

Экструдер, на котором проводят стадию экструзии, может представлять собой любой экструдер, известный в данной области техники. Таким образом, экструдер может представлять собой одношнековый экструдер; двухшнековый экструдер, такой как двухшнековый экструдер с однонаправленным вращением или двухшнековый экструдер со встречным вращением; или многошнековый экструдер, такой как кольцевой экструдер. Предпочтительно экструдер представляет собой одношнековый экструдер или двухшнековый экструдер. Особенно предпочтительный экструдер представляет собой двухшнековый экструдер с однонаправленным вращением.

Экструдер обычно имеет зону загрузки, зону плавления, зону смешивания и необязательно зону формования.

Экструдер обычно имеет отношение длины к диаметру, L/D, вплоть до 60:1, предпочтительно вплоть до 40:1.

Экструдер также может иметь одно или более загрузочных отверстий для введения в экструдер дополнительных компонентов, таких как, например, добавки. Расположение таких дополнительных загрузочных отверстий зависит от типа материала, добавляемого через отверстие.

Примеры добавок включают, но не ограничиваются ими, стабилизаторы, такие как антиоксиданты (например, стерически затрудненные фенолы, фосфиты/фосфониты, серосодержащие антиоксиданты, акцепторы алкильных радикалов, ароматические амины, стабилизаторы на основе затрудненных аминов или их смеси), дезактиваторы металлов (например, Irganox® MD 1024) или УФ-стабилизаторы (например, светостабилизаторы на основе затрудненных аминов). Другие типичные добавки представляют собой модификаторы, такие как антистатические или противофлокуляционные агенты (например, этоксилированные амины и амиды или сложные эфиры глицерина), акцепторы кислоты (например, стеарат Ca), вспенивающие агенты, агенты липкости (например, полиизобутен), смазывающие вещества и смолы (например, иономерные воски, воски на основе полиэтилена и сополимеров этилена, воски Фишера-Тропша, монтан-воски, соединения на основе фтора или парафиновые воски), а также антифрикционные и антиадгезивные агенты (например, эрукамид, олеамид, тальк, природный диоксид кремния и синтетический диоксид кремния или цеолиты) и их смеси.

Как правило, общее количество добавок, вводимых в экструдер в способе согласно настоящему изобретению, составляет не более 5,0 мас.%, предпочтительно не более 2,0 мас.%, более предпочтительно не более 1,5 мас.%. Количество добавок приведено в расчете на общее количество полипропиленовой композиции, вводимой в экструдер.

В способе согласно настоящему изобретению фракцию третьего пропиленового полимера экструдируют при температуре, которая превышает температуру плавления фракции третьего пропиленового полимера, но меньше температуры разложения фракции третьего пропиленового полимера. Подходящим образом фракцию третьего пропиленового полимера экструдируют при температуре, по меньшей мере на 30°C превышающей температуру плавления фракции третьего пропиленового полимера, предпочтительно фракцию третьего пропиленового полимера экструдируют при температуре, по меньшей мере на 40°C превышающей температуру плавления фракции третьего пропиленового полимера, более предпочтительно фракцию третьего пропиленового полимера экструдируют при температуре, по меньшей мере на 50°C превышающей температуру плавления фракции третьего пропиленового полимера, но меньшей по сравнению с температурой разложения фракции третьего пропиленового полимера, т.е. менее 300°C.

В способе согласно настоящему изобретению фракцию третьего пропиленового полимера экструдируют в присутствии количества по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента в диапазоне от 0,01 до 1,0 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 0,03 до 0,9 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 0,8 мас.%. Количество по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента приведено в расчете на общее количество полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению.

α -Нуклеирующий агент обычно выбирают из группы, состоящей из

(i) солей одноосновных карбоновых кислот и многоосновных карбоновых кислот, например бензоата натрия или трет-бутилбензоата алюминия;

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

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

(iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера; и

(v) их смесей.

Предпочтительно α -нуклеирующий агент представляет собой дибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбит) или C_1 - C_8 алкилзамещенное производное дибензилиденсорбита, такое как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбит) или замещенное нонитное производное, такое как 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]нонит.

По меньшей мере один α -нуклеирующий агент обычно подают в экструдер через зону загрузки. Тем не менее по меньшей мере один α -нуклеирующий агент можно подавать в экструдер через одно или более загрузочных отверстий, имеющихся в экструдере, например через боковое загрузочное отверстие.

В конце экструдера получают расплав полипропиленовой композиции. Затем расплав полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению можно пропускать через головку в необязательной зоне формования экструдера. Когда расплав полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению пропускают через головку, его обычно дополнительно охлаждают и гранулируют.

Зона формования обычно включает головку, которая обычно представляет собой толстый металлический диск с несколькими отверстиями. Отверстия параллельны оси шнека.

Гранулятор обычно представляет собой стренговый гранулятор или подводный гранулятор.

В настоящем изобретении также предложена полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению.

Полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, обычно содержит один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, предпочтительно выбранных из этилена и C_4 - C_8 альфа-олефинов, более предпочтительно выбранных из этилена и C_4 - C_6 альфа-олефинов, еще более предпочтительно выбранных из одного или более сомономеров, включающих этилен, еще более предпочтительно сомономер выбран только из этилена.

Полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет содержание сомономера в диапазоне от 1,5 до 5,0 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 1,6 до 4,0 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 1,7 до 3,5 мас.%. Содержание сомономера приведено в расчете на общее количество мономеров, присутствующих в полипропиленовой композиции.

Как правило, полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет скорость течения расплава (MFR_2) в диапазоне от 12 до 60 г/10 мин, предпочтительно в диапазоне от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно в диапазоне от 17 до 35 г/10 мин. MFR_2 определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и под нагрузкой 2,16 кг.

Как правило, полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет значение мутности <20%, предпочтительно от 2% до 18%, более предпочтительно от 3 до 17%. Значение мутности измеряют в соответствии с ASTM D1003 на изготовленных путем литья под давлением пластинах толщиной 1 мм, изготовленных, как описано в EN ISO 1873-2.

Как правило, полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет температуру плавления >152°C, предпочтительно в диапазоне от 153 до 163°C, более предпочтительно в диапазоне от 154 до 162°C. Температуру плавления (T_m) измеряют при помощи ДСК в соответствии с ISO 11357/3.

Как правило, полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет температуру кристаллизации >120°C, предпочтительно в диапазоне от 122 до 132°C, более предпочтительно в диапазоне от 123 до 130°C. Температуру кристаллизации (T_c) измеряют при помощи ДСК в соответствии с ISO 11357/3.

Как правило, полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет содержание фракции, растворимой в ксилоле, (XCS) в диапазоне от 5,5 до 18,0 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 6,0 до 16,0 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 6,2 до 15,0 мас.%. Растворимую в ксилоле фракцию определяют в соответствии с ISO 16152 при 25°C.

Как правило, полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет модуль упругости на растяжение >950 МПа, более предпочтительно в диапазоне от 951 до 1600 МПа, более предпочтительно в диапазоне от 1000 до 1600 МПа, еще более предпочтительно в диапазоне от 1050 до 1550 МПа. Модуль упругости на растяжение измеряют в соответствии с ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012 при 23°C на изготовленных путем литья под давлением образцах для испытаний.

Как правило, полипропиленовая композиция, получаемая, предпочтительно полученная, при помощи способа согласно настоящему изобретению, имеет ударную вязкость образца с надрезом по Шарли $\geq 4,8$ кДж/м², предпочтительно в диапазоне от 4,9 до 20,0 кДж/м², более предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 15,0 кДж/м², более предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 13,0 кДж/м², более предпочтительно в диапазоне от 7,0 до 13 кДж/м². Ударную вязкость образца с надрезом по Шарли измеряют в соответствии с ISO 179/1eA при 23°C на изготовленных путем литья под давлением образцах для испытаний, как описано в EN ISO 1873-2.

В настоящем изобретении также предложено изделие, содержащее полипропиленовую композицию, получаемую, предпочтительно полученную, при помощи способа согласно настоящему изобретению. Подходящие изделия представляют собой пленки, такие как, например, отлитые из раствора пленки, и изделия, изготовленные путем литья под давлением. Предпочтительным изделием является запорный колпачок, колпачок с резьбой или укупорочная система для упаковки пищевых продуктов или жидкостей.

Наконец, настоящее изобретение относится к применению полипропиленовой композиции, получаемой, предпочтительно полученной, при помощи способа согласно настоящему изобретению для изготовления отлитой из раствора пленки или изделия, изготовленного путем литья под давлением, предпочтительно запорного колпачка, колпачка с резьбой или укупорочной системы для упаковки пищевых продуктов или жидкостей. Жидкость обычно определяют как вещество, которое постоянно деформируется (течет) под воздействием приложенного сдвигового напряжения.

Примеры

I. Способы измерения.

а) Скорость течения расплава.

Скорость течения расплава (MFR) определяли в соответствии с ISO 1133 и указывали в г/10 мин. MFR является показателем текучести и, следовательно, обрабатываемости полимера. Чем выше скорость течения расплава, тем ниже вязкость полимера. MFR2 полипропилена определяли при температуре 230°C и под нагрузкой 2,16 кг.

б) ДСК анализ.

Температуру плавления и температуру кристаллизации измеряли при помощи устройства для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) TA Instrument Q2000 в соответствии с ISO 11357/3 на образцах массой 5-10 мг в атмосфере азота 50 мл/мин. Температуры кристаллизации и плавления получали в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при скорости сканирования 10°C/мин в диапазоне от 30 до 225°C. За температуры кристаллизации и плавления принимали пики эндотермических и экзотермических кривых на стадии охлаждения и второй стадии нагревания соответственно.

в) Содержание фракции, растворимой в ксилоле (XCS, мас.%).

Содержание полимера, растворимого в ксилоле, измеряли в соответствии с ISO 16152; 5-е издание; 2005-07-01 при 25°C.

г) Модуль упругости на растяжение.

Модуль упругости на растяжение измеряли в соответствии с ISO 527-1:2012/ISO527-2:2012 при 23°C и при скорости поперечной головки=50 мм/мин с применением изготовленных путем литья под давлением образцов для испытаний, как описано в EN ISO 1873-2 (форма "собачьей кости", толщина 4 мм).

д) Ударная вязкость образца с надрезом по Шарпи.

Ударную вязкость образца с надрезом по Шарпи определяли в соответствии с ISO 179/1eA при 23°C на изготовленных путем литья под давлением образцах для испытаний, как описано в EN ISO 1873-2 (80×10×4 мм).

е) Мутность.

Мутность измеряли в соответствии с ASTM D1003 на изготовленных путем литья под давлением пластинах толщиной 1 мм и площадью 60×60 мм², изготовленных как описано в EN ISO 1873-2.

ж) Содержание сомономера.

Определение содержания этилена в сополимерах пропилена и этилена путем ИК-спектроскопии.

Количественную инфракрасную (ИК) спектроскопию применяли для количественного определения содержания этилена в сополимерах этилена и пропилена путем калибровки по первичному эталону.

Калибровку упрощали за счет использования набора собственных некоммерческих калибровочных стандартов с известными содержаниями этилена, определенными путем количественной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ¹³C в растворе. Процедуру калибровки проводили обычным способом, хорошо описанным в литературе. Калибровочный набор состоял из 38 калибровочных стандартов с содержанием этилена в диапазоне 0,2-75,0 мас.%, изготовленных в лабораторном или промышленном масштабе в различных условиях. Калибровочный набор выбирали так, чтобы он отображал типичное разнообразие сополимеров, обнаруживаемых конечным способом количественной ИК-спектроскопии.

Количественные ИК-спектры записывали в твердом состоянии с применением ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70. Спектры записывали на квадратных пленках 25×25 мм толщиной 300 мкм, изготовленных путем формования под давлением при 180-210°C и 4-6 мПа. Для образцов с очень высоким содержанием этилена (>50 мол.%) использовали пленки толщиной 100 мкм. Применяли стандартную ИК-Фурье-спектроскопию пропускания с применением спектрального диапазона 5000-500 см⁻¹, апертуры 6 мм, спектрального разрешения 2 см⁻¹, 16 сканирований фона, 16 сканирований спектра, фактора заполнения интерферограммы нулями, равняющегося 64, и трехчленной функции аподизации Блэкмана-Харриса.

Количественный анализ проводили с применением общей площади колебательных деформаций CH₂ при 730 и 720 см⁻¹ (A_Q), соответствующих (CH₂)₂ структурным звеньям (интеграционный способ G, пределы 762 и 694 см⁻¹). Количественную полосу нормализовывали по площади полосы CH при 4323 см⁻¹ (A_R), соответствующей CH структурным звеньям (интеграционный способ G, пределы 4650, 4007 см⁻¹). Затем прогнозировали содержание этилена в единицах массовых процентов на основе нормированного поглощения (A_Q/A_R) с применением квадратичной калибровочной кривой. Калибровочную кривую строили ранее путем регрессии по обычному методу наименьших квадратов (OLS) нормализованных поглощений и содержаний первичных сомономеров, измеренных при помощи калибровочного набора.

Определение содержания этилена в сополимерах пропилена и этилена для калибровки с применением ¹³C ЯМР-спектроскопии.

Количественные ¹³C{¹H} ЯМР-спектры записывали в растворе с применением ЯМР-спектрометра Bruker Avance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для ¹H и ¹³C соответственно. Все спектры

записывали с применением оптимизированной по ^{13}C 10-мм измерительной головки расширенного температурного диапазона при 125°C с применением газообразного азота для всей пневматики. Примерно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтан- d_2 (TCE- d_2) вместе с ацетилацетонатом хрома (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) с получением 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Для обеспечения однородности раствора после первоначальной подготовки образца в термостате пробирку для ЯМР дополнительно нагревали во вращающейся сушильной камере в течение по меньшей мере 1 ч. После вставки в магнит пробирку вращали с частотой 10 Гц. Указанную установку выбирали главным образом для обеспечения высокого разрешения и количества, необходимых для точного количественного определения содержания этилена. Стандартное одноимпульсное возбуждение применяли без NOE с использованием оптимизированного угла наклона, времени ожидания восстановления, составляющего 1 с, и двухуровневой схемы развязки WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007), 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, 28, 1128). Всего получали 6144 (6k) переходов на спектр. Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры обрабатывали, интегрировали и соответствующие количественные свойства определяли из интегралов. Все химические сдвиги косвенно относили к центральной метиленовой группе этиленового блока (EEE) при 30,00 м.д. (ppm) с применением химического сдвига растворителя. Указанный подход позволял проводить сопоставление даже при отсутствии указанного структурного звена. Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие включению этилена (Cheng, H.N., *Macromolecules*, 17 (1984), 1950), и долю сомономера рассчитывали как долю этилена в полимере по отношению ко всем мономерам в полимере по формуле

$$fE=(E/(P+E))$$

Долю сомономера количественно оценивали с применением способа, предложенного Вангом (Wang) et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules*, 33 (2000), 1157), путем интегрирования множества сигналов по всей спектральной области в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектрах. Указанный способ выбирали из-за его надежности и способности учитывать наличие регио-дефектов при необходимости. Интегральные области немного корректировали для повышения применимости во всем диапазоне содержаний обнаруживаемых сомономеров. Для систем с очень низким содержанием этилена, где наблюдали только выделенный этилен в последовательностях PPEPP, способ, предложенный Вангом (Wang) et al., модифицировали, снижая влияние интеграции участков, которые больше не присутствовали. Указанный подход позволил снизить завышение оценки содержания этилена для таких систем и обеспечивался за счет снижения количества участков, используемых для определения абсолютного содержания этилена, до

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

Благодаря использованию указанного набора участков соответствующее интегральное уравнение принимало вид

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

с использованием тех же обозначений, что применялись в статье за авторством Ванга (Wang) et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, применяемые для абсолютного содержания пропилена, не модифицировали. Мольный процент включения сомономера рассчитывали на основе мольной доли

$$E[\text{мол.}\%]=100*fE$$

Массовый процент включения сомономера рассчитывали на основе мольной доли

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

II. Примеры согласно настоящему изобретению и примеры сравнения.

а) Получение катализатора.

Для получения катализатора 3,4 л 2-этилгексанола и 810 мл простого монобутилового эфира пропиленгликоля (в мольном отношении 4/1) добавляли в 20,0 л реактор. Затем к хорошо перемешиваемой спиртовой смеси медленно добавляли 7,8 л 20,0% раствора ВЕМ (бутилэтилмагний) в толуоле, предоставленного Crompton GmbH. Во время добавления температуру поддерживали на уровне $10,0^\circ\text{C}$. После добавления температуру реакционной смеси повышали до $60,0^\circ\text{C}$ и перемешивание продолжали при указанной температуре в течение 30 мин. Наконец, после охлаждения до комнатной температуры полученный алкоксид Mg переносили в емкость для хранения.

21,2 г алкоксида Mg, полученного выше, смешивали с 4,0 мл бис(2-этилгексил)цитраконата в течение 5 мин. После смешивания полученный комплекс Mg сразу применяли для получения каталитического компонента.

19,5 мл тетраоксида титана помещали в 300 мл реактор, снабженный механической мешалкой, при $25,0^\circ\text{C}$. Скорость перемешивания довели до 170 об/мин. 26,0 г комплекса Mg, полученного выше, добавляли в течение 30 мин, поддерживая температуру $25,0^\circ\text{C}$. Добавляли 3,0 мл Viscoplex® 1-254 и 1,0 мл раствора 2 мг Necadd 447™ в толуоле. Затем добавляли 24,0 мл гептана с получением эмульсии. Перемешивание продолжали в течение 30 мин при $25,0^\circ\text{C}$, после чего температуру реактора повышали до $90,0^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивали в течение дополнительных 30 мин при

90,0°C. Затем перемешивание прекращали и реакционной смеси давали отстояться в течение 15 мин при 90,0°C. Твердый материал промывали 5 раз: промывания проводили при 80,0°C при перемешивании в течение 30 мин со скоростью 170 об/мин. После прекращения перемешивания реакционной смеси давали отстояться в течение 20-30 мин, а затем подвергали сифонированию.

Промывание 1: промывание проводили смесью 100 мл толуола и 1 мл донора.

Промывание 2: промывание проводили смесью 30 мл $TiCl_4$ и 1 мл донора.

Промывание 3: промывание проводили 100 мл толуола.

Промывание 4: промывание проводили 60 мл гептана.

Промывание 5: промывание проводили 60 мл гептана при перемешивании в течение 10 мин.

Затем перемешивание прекращали и реакционной смеси давали отстояться в течение 10 мин при понижении температуры до 70°C с последующим сифонированием, а затем продували N_2 в течение 20 мин с получением порошка, чувствительного к воздушной среде.

б) Примеры согласно настоящему изобретению (IE1 и IE2).

Фракции третьих пропиленовых полимеров, относящихся к примерам согласно настоящему изобретению (IE), получали на экспериментальной установке с реактором предварительной полимеризации, одним суспензионным петлевым реактором и двумя газофазными реакторами. Твердый каталитический компонент, описанный выше, вместе с триэтилалюминием (TEAL) в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилоном (D-донор) в качестве внешнего донора применяли в способе согласно настоящему изобретению.

Условия процесса полимеризации и свойства фракции пропиленового полимера описаны в табл. 1.

Полипропиленовые композиции согласно настоящему изобретению получали путем экструзии соответствующей фракции третьего пропиленового полимера с нуклеирующим агентом в двухшнековом экструдере с однонаправленным вращением типа Coregion ZSK 40 (диаметр шнека 40 мм, отношение L/D 38). Температуры в экструдере находились в диапазоне 190-230°C. В каждом из примеров согласно настоящему изобретению в экструдер в качестве добавок добавляли 0,05 мас.% Irganox 1010 (пентаэритритилтетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат, CAS № 6683-19-8, коммерчески доступный в BASF AG, Германия), 0,05 мас.% Irgafos 168 (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит, CAS № 31570-04-4, коммерчески доступный в BASF AG, Германия), 0,10 мас.% стеарата кальция (CAS № 1592-23-0, коммерчески доступного под торговым наименованием Ceasit FI производства Baerlocher GmbH, Германия) и 0,06 мас.% моностеарата глицерина (CAS № 97593-29-8, коммерчески доступного с чистотой 90% под торговым наименованием Grindsted PS 426 производства Danisco A/S, Дания).

После стадии экструзии и после отверждения нитей в водяной бане полученную полипропиленовую композицию гранулировали в стренговом грануляторе.

Свойства полипропиленовой композиции описаны в табл. 2.

с) Примеры сравнения (CE1 и CE2).

CE-1 представляет собой статистический сополимер пропилена и C_2 со значением MFR_2 13,0 г/10 мин, получаемый в однореакторном способе и распространяемый Borealis под торговым наименованием RE420MO.

CE-2 представляет собой статистический сополимер пропилена и C_2 со значением MFR_2 20,0 г/10 мин, получаемый в однореакторном способе и распространяемый Borealis под торговым наименованием RF365MO.

Таблица 1

Условия процесса полимеризации и свойства фракций пропиленового полимера

		IE1	IE2
Реактор предварительной полимеризации			
Температура	[°C]	30	30
Подача катализатора	[г/ч]	2,5	2,6
D-донор	[г/т пропилена]	41	41
TEAL/пропилен	[г/т пропилена]	170	170
Al/D-донор [Co/ED]	[моль/моль]	8,3	8,2
Al/Ti [Co/TM]	[моль/моль]	217	211
Время пребывания	[ч]	0,3	0,3
Петлевой реактор (фракция первого пропиленового полимера)			
Температура	[°C]	70	70
Давление	[кПа]	5270	5270
Время пребывания	[ч]	0,4	0,4
Разбивка	[%]	47	36
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	2,4	2,3
Отношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	3,6	3,6
MFR ₂	[г/10 мин]	24,8	21,9
Содержание C ₂	[масс.%]	0,5	0,4
Первый газофазный реактор (фракция второго пропиленового полимера)			
Температура	[°C]	80	80
Давление	[кПа]	2400	2400
Время пребывания	[ч]	1,4	1,4
Разбивка	[%]	38	48
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	28,7	27,2
Отношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	9,2	9,1
MFR ₂	[г/10 мин]	22,4	19,0
Содержание C ₂	[масс.%]	0,98	0,93
Второй газофазный реактор (фракция третьего пропиленового полимера)			
Температура	[°C]	80	80
Давление	[кПа]	2350	2350
Время пребывания	[ч]	0,9	0,9
Разбивка	[%]	15	16
Отношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	36,9	45,4
Отношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	69,3	71,2
MFR ₂	[г/10 мин]	19,0	18,4
Содержание C ₂	[масс.%]	2,6	3,0

* Разбивка относится к количеству пропиленового полимера, полученному в каждом конкретном реакторе.

Таблица 2

Условия процесса экструзии и свойства полипропиленовой композиции

		IE1	IE2	CE1	CE2
Нуклеирующий агент (Millad 3988®)	[масс.%]	0,17	0,17	0,0	0,0
Свойства композиции*					
MFR ₂	[г/10 мин]	19,0	18,0	13	20
Содержание C ₂	[масс.%]	2,6	2,9	3,4	3,4
XCS	[масс.%]	6,9	8,6	5,8	6,8
Модуль упругости на растяжение	[МПа]	1305	1240	921	1138
Ударная вязкость образца с надрезом по Шарпи	[кДж/м ²]	5,5	7,22	5,3	4,5
Мутность (1 мм)	[%]	17	15	23	20
Tm	[°C]	160	159	150	151
Tc	[°C]	128	128	120	120

* Измеряли на гранулах, полученных после процесса экструзии.

Из табл. 2 можно заключить, что полипропиленовые композиции (примеры согласно настоящему изобретению) демонстрируют улучшенную сбалансированную комбинацию высокой текучести, высокой жесткости и ударопрочности и высокого уровня оптических свойств (низкое значение мутности) по сравнению с примерами сравнения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полипропиленовой композиции путем последовательной полимеризации, включающий стадии

а) полимеризации в первом реакторе мономеров, включающих пропилен и необязательно один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, с получением фракции первого пропиленового полимера с содержанием сомономера в диапазоне от 0,0 до 1,0 мас.%;

б) полимеризации во втором реакторе мономеров, включающих пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, в присутствии фракции первого пропиленового полимера с получением фракции второго пропиленового полимера с содержанием сомономера в диапазоне от 0,3 до 2,0 мас.%;

в) полимеризации в третьем реакторе мономеров, включающих пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, в присутствии фракции второго пропиленового полимера с получением фракции третьего пропиленового полимера с содержанием сомономера в диапазоне от 1,5 до 5,0 мас.%;

д) экструдирования фракции третьего пропиленового полимера в присутствии по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента,

где полипропиленовая композиция имеет значение MFR_2 в диапазоне от 12,0 до 60,0 г/10 мин, измеренное в соответствии с ISO 1133 при 230°C под нагрузкой 2,16 кг.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что первый реактор представляет собой суспензионный реактор.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что второй реактор представляет собой газофазный реактор.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что третий реактор представляет собой газофазный реактор.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанную последовательную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта, предпочтительно катализатора Циглера-Натта, который не содержит фталевых соединений.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что катализатор Циглера-Натта представляет собой катализатор Циглера-Натта с переходным металлом групп 4-6 периодической таблицы, содержащий внутренний донор, необязательно сокатализатор и необязательно внешний донор, причем внутренний донор представляет собой нефталевый внутренний донор.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что нефталевый внутренний донор выбран из сложных диэфиров нефталевых двухосновных карбоновых кислот, причем сложный диэфир относится к группе, включающей малонаты, малеаты, сукцинаты, цитраконаты, глутараты, циклогексен-1,2-дикарбоксилаты и бензоаты и их смеси.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере один из сомономеров в первом, втором и/или третьем реакторах представляет собой этилен.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что сомономер в первом, втором и/или третьем реакторе выбран только из этилена.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что

а) отношение водород/пропилен (H_2/C_3) в первом реакторе находится в диапазоне от 1,5 до 6,0 моль/кмоль;

б) отношение водород/пропилен (H_2/C_3) во втором реакторе находится в диапазоне от 12,0 до 70,0 моль/кмоль; и

в) отношение водород/пропилен (H_2/C_3) в третьем реакторе находится в диапазоне от 15,0 до 80,0 моль/кмоль.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что фракцию третьего пропиленового полимера экструдировать в присутствии количества по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента в диапазоне от 0,01 до 1,0 мас.% в расчете на общее количество полипропиленовой композиции.

12. Полипропиленовая композиция, полученная по способу по любому из пп.1-11, в котором указанные один или более сомономеров, выбранных из этилена и C_4 - C_{10} альфа-олефинов, введены в реакторы в разных количествах, в результате чего фракция третьего пропиленового полимера имеет тримодальное распределение сомономеров в отношении содержания сомономеров в каждом из пропиленовых полимеров, содержащихся в указанной фракции третьего пропиленового полимера.

13. Полипропиленовая композиция по п.12, отличающаяся тем, что полипропиленовая композиция

имеет содержание фракции, растворимой в ксилоле, (XCS) в диапазоне от 5,5 до 18,0 мас.%, определенное в соответствии с ISO 16152 при 25°C.

14. Полипропиленовая композиция по любому из пп.12, 13, отличающаяся тем, что полипропиленовая композиция имеет температуру плавления $>152^{\circ}\text{C}$ и температуру кристаллизации $>120^{\circ}\text{C}$, измеренные путем ДСК в соответствии с ISO 11357/3.

15. Полипропиленовая композиция по любому из пп.12-14, отличающаяся тем, что полипропиленовая композиция имеет модуль упругости на растяжение >950 МПа, измеренный в соответствии с ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012 при 23°C на изготовленных путем литья под давлением образцах для испытаний.

16. Полипропиленовая композиция по любому из пп.12-15, отличающаяся тем, что полипропиленовая композиция имеет ударную вязкость образца с надрезом по Шарпи $>4,8$ кДж/м², измеренную в соответствии с ISO 179/1eA при 23°C на изготовленных путем литья под давлением образцах для испытаний.

17. Полипропиленовая композиция по любому из пп.12-16, отличающаяся тем, что полипропиленовая композиция имеет значение мутности $<20\%$, измеренное в соответствии с ASTM D1003 на изготовленных путем литья под давлением пластинах толщиной 1 мм, изготовленных, как описано в EN ISO 1873-2.

18. Запорный колпачок, содержащий полипропиленовую композицию по любому из пп.12-17.

