

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042998**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.04.14**

(21) Номер заявки  
**202090678**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.12.11**

(51) Int. Cl. **C08L 23/14** (2006.01)  
**C08F 210/06** (2006.01)  
**B65D 41/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ**

---

(31) **17207404.9**

(32) **2017.12.14**

(33) **EP**

(43) **2020.09.07**

(86) **PCT/EP2018/084315**

(87) **WO 2019/115510 2019.06.20**

(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) EP-A1-2338657  
WO-A1-2012126759  
WO-A1-2016116606

---

(57) Изобретение относится к способу получения полипропиленовой композиции, имеющей улучшенное сбалансированное сочетание высокой текучести, высокой жесткости и ударопрочности, а также высокий уровень оптических свойств. Кроме того, настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции, имеющей вышеуказанные свойства, а также к изделию, содержащему указанную полипропиленовую композицию.

---

**B1**

**042998**

**042998**  
**B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения полипропиленовой композиции. 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, а также к полипропиленовой композиции, полученной указанным способом. Настоящее изобретение дополнительно относится к изделию, содержащему указанную полипропиленовую композицию.

Гомополимеры и сополимеры пропилена пригодны для многих применений, таких как упаковка, текстиль, автомобильные детали и трубы. Важной областью применения гомополимеров и сополимеров пропилена является упаковочная промышленность, в частности, производство пленок и формованных изделий.

В области упаковки очень важно иметь полипропиленовую композицию с высокой текучестью и хорошими механическими свойствами, т.е. с высоким модулем упругости при растяжении и хорошей ударопрочностью. Высокая текучесть необходима для достижения хорошей технологичности в различных способах производства изделий, таких как, например, процессы литьевого формования, что обеспечивает возможность высокой скорости производства, обычно необходимой для рынка продукции массового производства. Механические свойства также важны для данного типа применения, в частности, в области производства контейнеров, которые должны удерживать содержимое, такое как пищевые продукты или жидкости, находящиеся в них. Кроме того, необходимо, чтобы контейнеры имели достаточную жесткость для складывания их в штабеля.

Кроме того, полипропиленовая композиция должна выдерживать повреждение от механического сжатия, которое часто возникает, например, при падении изделий.

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

Однако по меньшей мере некоторые из указанных свойств могут быть достигнуты за счет другого из этих свойств. Например, при увеличении показателя текучести расплава может быть улучшена жесткость, но при этом существенно ухудшаются свойства ударопрочности. Таким образом, ударопрочность и показатель текучести расплава полипропиленовой композиции взаимно противоположны.

Кроме того, высокая степень кристалличности полипропиленовой композиции делает ее довольно жесткой, однако также увеличивает ее мутность. Таким образом, баланс между жесткостью и мутностью полипропиленовой композиции имеет большое значение.

Следовательно, существует общая потребность в способе производства полипропиленовой композиции, характеризующейся сбалансированным сочетанием высокой текучести, высокой жесткости и ударопрочности, а также высоким уровнем оптических свойств (низким значением мутности).

В EP2539398 описан способ получения статистического сополимера пропилена в процессе последовательной полимеризации, и указанный способ включает стадии:

a) полимеризации пропилена и по меньшей мере одного этилена и/или  $C_4$ - $C_{20}$   $\alpha$ -олефина в первом реакторе (R1) с получением полипропилена (PP1), представляющего собой статистический сополимер пропилена (R-PP1), и указанный полипропилен (PP1) имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>10</sub> (230°C), измеренный в соответствии с ISO 1133, не более 1,5 г/10 мин,

b) подачи 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 этилена и/или  $C_4$ - $C_{20}$   $\alpha$ -олефина с получением второго полипропилена (PP2), причем указанный первый полипропилен (PP1) и указанный второй полипропилен (PP2) образуют (однородную) смесь, и указанный второй полипропилен (PP2) представляет собой первый гомополимер пропилена (H-PP1) или второй статистический сополимер пропилена (R-PP2),

d) подачи смеси первого полипропилена (PP1) и второго полипропилена (PP2) в третьем реакторе (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 этилена и/или  $C_4$ - $C_{20}$   $\alpha$ -олефина с получением третьего полипропилена (PP3), причем указанный третий полипропилен (PP3) представляет собой второй гомополимер пропилена (H-PP2) или третий статистический сополимер пропилена (R-PP3), и при этом первый полипропилен (PP1), второй полипропилен (PP2) и третий полипропилен (PP3) образуют (однородную) смесь.

Однако изобретение, описанное в EP2539398, относится к трубам, следовательно, ПТР<sub>2</sub> полученного статистического сополимера пропилена составляет от 0,5 до 10,0 г/10 мин, и он может содержать, в частности, бета-нуклеирующие агенты. Кроме того, в EP2539398 отсутствует описание свойств мутности полученного статистического сополимера пропилена.

EP2338657 относится к гетерофазной полипропиленовой композиции с довольно высоким показателем текучести расплава, высокой жесткостью, приемлемыми свойствами ударопрочности и выгодным балансом между жесткостью и прозрачностью. Описанная композиция содержит 30-60 мас.% фракции (A) гомополимера пропилена, 10-50 мас.% фракции (B) статистического сополимера пропилена, 1-20

мас.% фракции (С) первого эластомерного сополимера этилена и пропилена, 1-20 мас.% фракции (D) второго эластомерного сополимера этилена и пропилена и 5-25 мас.% фракции (E) гомо- или сополимера этилена. В данном документе нет описания значений мутности образцов толщиной 2 мм. Кроме того, приведенные примеры не содержат альфа-нуклеирующий агент. Кроме того, для D1 не описана стадия гранулирования.

WO2012/126759 относится к термопластичным полиолефиновым композициям, имеющим хороший баланс механических и оптических свойств. Предложенная композиция статистического сополимера пропилена содержит 60-85 мас.% сополимера пропилена и от 0,1 до 2 мас.% звеньев, образованных из этилена, и 15-40 мас.% сополимера пропилена, и от 7 до 17 мас.% звеньев, образованных из этилена, причем указанная композиция имеет общее содержание этилена от 3 до 4,5 мас.%, значение показателя текучести расплава в соответствии с ISO 1133(230/2,16) от 10 до 120 г/10 мин. В документе не описано присутствие полимера пропилена (PP-с) с содержанием сомономера 0,5-2,5 мас.%.

WO2016/116606 относится к композициям бимодального статистического сополимера полипропилена, имеющим хороший баланс механических и оптических свойств. Он отличается от настоящего изобретения тем, что не содержит полимер пропилен (PP-с) с содержанием сомономера 0,5-2,5 мас.%.

Настоящее изобретение основано на обнаружении того факта, что рассмотренные выше потребности в сбалансированном сочетании высокой текучести, высокой жесткости и ударпрочности, а также высокого уровня оптических свойств (низкого значения мутности) могут быть удовлетворены с применением способа получения специальной полипропиленовой композиции. Таким образом, в настоящем изобретении предложен особый способ получения специальной полипропиленовой композиции, включающий стадии:

а) полимеризации в первом реакторе, предпочтительно в суспензионном реакторе мономеров, содержащих пропилен и необязательно один или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов, с получением первой фракции полимера пропилена, имеющей содержание сомономера от 0,0 до 1,0 мас.%,

б) полимеризации во втором реакторе, предпочтительно в газофазном реакторе мономеров, содержащих пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов, в присутствии первой фракции полимера пропилена с получением второй фракции полимера пропилена, имеющей содержание сомономера от 4,5 до 20,0 мас.%,

с) гранулирования второй фракции полимера пропилена,

д) смешивания в расплаве гранулированной второй фракции полимера пропилена в присутствии:

i. полимера пропилена (PP-с), содержащего один или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов, причем содержание мономера составляет от 0,5 до 2,5 мас.%, и

ii. по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента,

причем указанная полипропиленовая композиция имеет:

i - ПТР<sub>2</sub> от 11,0 до 60,0 г/10 мин, измеренный в соответствии с ISO 1133 при 230°C под нагрузкой 2,16 кг,

ii - значение мутности < 20%, измеренное в соответствии с ASTM D1003 на отлитых под давлением образцах толщиной 1 мм, полученных так, как описано в EN ISO 1873-2.

Первую и вторую фракции полимера пропилена, в соответствии с настоящим изобретением, получают в процессе последовательной полимеризации в присутствии катализатора полимеризации олефинов.

Термин "процесс последовательной полимеризации" в способе получения первой и второй фракций полимера пропилена означает, что фракции полимера пропилена получают способом, включающим по меньшей мере два реактора, соединенных последовательно. В одном предпочтительном варианте реализации термин "процесс последовательной полимеризации" в процессе получения первой и второй фракций полимера пропилена означает, что реакционную смесь из первого реактора, т.е. первую фракцию полимера пропилена с непрореагировавшими мономерами подают, предпочтительно напрямую подают во второй реактор, где получают вторую фракцию полимера пропилена.

Соответственно, в процессе последовательной полимеризации для получения первой и второй фракций полимера пропилена, в соответствии с настоящим изобретением:

i - первая фракция полимера пропилена, полученная в первом реакторе, содержит, в основном, первый полимер пропилена (PP-a), который получен в указанном первом реакторе,

ii - вторая фракция полимера пропилена, полученная во втором реакторе, содержит, в основном, второй полимер пропилена (PP-b), который получен в указанном втором реакторе.

Соответственно, предложенный способ включает, по меньшей мере, первый реактор и второй реактор. Предложенный способ может включать, по меньшей мере, один дополнительный реактор полимеризации, расположенный после второго реактора. В одном конкретном варианте реализации способ согласно настоящему изобретению состоит из двух реакторов полимеризации, т.е. первого реактора и второго реактора. Термин "реактор полимеризации" означает, что происходит основная реакция полимеризации. Таким образом, если способ состоит из двух или более реакторов полимеризации, то данное определение не исключает возможность, что процесс в целом содержит, например, стадию преполимеризации в реак-

торе преполимеризации. Термин "состоит из" представляет собой ограничивающую формулировку в отношении основных реакторов полимеризации. Если процесс согласно настоящему изобретению в целом содержит реактор преполимеризации, то термин "первая фракция полимера пропилена" означает сумму (со)полимера, полученного в реакторе преполимеризации, и (со)полимера, полученного в первом реакторе.

Обычно реакторы выбраны из суспензионных и газофазных реакторов.

Первый реактор, предпочтительно, представляет собой суспензионный реактор и может быть любым реактором непрерывного действия или простым смесительным реактором периодического действия, или петлевым реактором, работающим в режиме полимеризации в массе или суспензионной полимеризации. "Полимеризация в массе" означает процесс, в котором полимеризацию осуществляют в жидком мономере, по существу в отсутствие инертного разбавителя. Однако специалистам в данной области техники известно, что мономеры, используемые для промышленного производства, никогда не бывают чистыми, и всегда содержат примеси алифатических углеводородов. Например, мономер пропилен может содержать до 5% пропана в качестве примеси. Таким образом, "полимеризация в массе" предпочтительно означает процесс полимеризации в реакционной среде, которая содержит по меньшей мере 60% (мас./мас.) мономера. В соответствии с настоящим изобретением, первый реактор, более предпочтительно, представляет собой петлевой реактор.

Второй реактор предпочтительно представляет собой газофазный реактор. Указанный газофазный реактор может представлять собой любой реактор с механическим перемешиванием или с псевдооживленным слоем, или реактор с неподвижным слоем. Предпочтительно, газофазный реактор содержит реактор с механически перемешиваемым псевдооживленным слоем со скоростью газа по меньшей мере 0,2 м/с. Газофазный реактор по типу реактора с псевдооживленным слоем может дополнительно содержать механическую мешалку для облегчения перемешивания в псевдооживленном слое.

Возможный следующий реактор или реакторы полимеризации предпочтительно представляет(ют) собой газофазный реактор.

Предпочтительный способ полимеризации представляет собой "газофазный процесс в петлевом реакторе", такой как разработан компанией Borealis и известен как технология BORSTAR™. Примеры такого способа полимеризации описаны в EP0887379, WO92/12182, WO2004/000899, WO2004/111095, WO99/24478, WO99/24479 и WO00/68315.

Если способ согласно настоящему изобретению, в целом, включает реактор преполимеризации, то указанную стадию преполимеризации осуществляют до полимеризации в первом реакторе. Стадию преполимеризации осуществляют в реакторе преполимеризации, в котором проводят предварительную (со)полимеризацию пропилен. Реактор преполимеризации меньше по размеру по сравнению с первым реактором, вторым реактором и последующим реактором или реакторами полимеризации, согласно настоящему изобретению, соответственно. Реакционный объем реактора преполимеризации может составлять, например, от 0,001% до 10% от реакционного объема первого реактора, такого как петлевой реактор. В указанном реакторе преполимеризации осуществляют предварительную (со)полимеризацию пропилен в массе или в суспензии с получением (со)полимера пропилен.

Рабочая температура в реакторе преполимеризации составляет от 0 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C, более предпочтительно от 18 до 35°C.

Давление в реакторе преполимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким для сохранения реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление в реакторе преполимеризации может составлять от 20 до 100 бар, предпочтительно от 30 до 70 бар.

В реактор преполимеризации можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы и, следовательно, показателя текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (со)полимера пропилен, получаемого в реакторе преполимеризации.

В первый реактор способа согласно настоящему изобретению подают мономерное сырье, состоящее из пропилен и необязательно одного или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов. В случае наличия в указанном процессе стадии преполимеризации, в первый реактор подают также (со)полимер пропилен, полученный в реакторе преполимеризации. В первом реакторе получают первую фракцию полимера пропилен.

Первая фракция полимера пропилен обычно имеет содержание сомономера, выбранного из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов, от 0,0 до 1,0 мас.%, предпочтительно от 0,0 до 0,8 мас.%, более предпочтительно от 0,0 до 0,7 мас.% относительно общего количества мономеров, присутствующих в первой фракции полимера пропилен.

Обычно первая фракция полимера пропилен имеет показатель текучести расплава (ПТР<sub>2</sub>) от 11 до 60 г/10 мин, предпочтительно от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно от 17 до 35 г/10 мин. ПТР<sub>2</sub> определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и при нагрузке 2,16 кг.

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

Как правило, давление в первом реакторе составляет от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 70 бар, более предпочтительно от 35 до 65 бар.

В первый реактор можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы и, следовательно, показателя текучести расплава ПТР<sub>2</sub> первой фракции полимера пропилена, получаемой в первом реакторе.

Обычно отношение водород/пропилен ( $H_2/C_3$ ) в первом реакторе составляет от 1,5 до 6,0 моль/кмоль, предпочтительно от 1,6 до 5,5 моль/кмоль, более предпочтительно от 1,7 до 5,0 моль/кмоль.

Обычно 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 от 0,0 до 8,0 моль/кмоль, более предпочтительно от 0,0 до 7,5 моль/кмоль.

Обычно реакционную смесь из первого реактора подают, предпочтительно напрямую подают во второй реактор. "Подают напрямую" означает процесс, в котором реакционную смесь из первого реактора направляют непосредственно на следующую стадию полимеризации, т.е. во второй реактор. Мономеры, содержащие пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и  $C_4$ - $C_{10}$  альфа-олефинов, подают во второй реактор. Во втором реакторе получают вторую фракцию полимера пропилена.

Вторая фракция полимера пропилена обычно имеет содержание сомономера, выбранного из этилена и  $C_4$ - $C_{10}$  альфа-олефинов, от 4,5 до 20,0 мас.% предпочтительно от 4,7 до 17,0 мас.% более предпочтительно от 4,9 до 15,0 мас.% относительно общего количества мономеров, присутствующих во второй фракции полимера пропилена.

Обычно вторая фракция полимера пропилена имеет показатель текучести расплава (ПТР<sub>2</sub>) от 12 до 60 г/10 мин, предпочтительно от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно от 17 до 35 г/10 мин. ПТР<sub>2</sub> определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и при нагрузке 2,16 кг.

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

Обычно давление во втором реакторе составляет от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 40 бар.

Во второй реактор можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы и, следовательно, показателя текучести расплава ПТР<sub>2</sub> второй фракции полимера пропилена, получаемой во втором реакторе.

Обычно отношение водород/пропилен ( $H_2/C_3$ ) во втором реакторе составляет от 15,0 до 80,0 моль/кмоль, предпочтительно от 17,0 до 70,0 моль/кмоль, более предпочтительно от 19,0 до 60,0 моль/кмоль.

Обычно отношение одного или более сомономеров (выбранных из этилена и  $C_4$ - $C_{10}$  альфа-олефинов) к  $C_3$  во втором реакторе составляет от 45,0 до 200,0 моль/кмоль, предпочтительно от 50,0 до 180,0 моль/кмоль, более предпочтительно от 55,0 до 170,0 моль/кмоль.

В способе согласно настоящему изобретению полимер пропилен, полученный в первом реакторе, т.е. первый полимер пропилен (PP-a) обычно получают в количестве от 20 до 90 мас.% предпочтительно в количестве от 25 до 85 мас.% более предпочтительно в количестве от 30 до 80 мас.%.

В способе согласно настоящему изобретению полимер пропилен, полученный во втором реакторе, т.е. второй полимер пропилен (PP-b) обычно получают в количестве от 10 до 80 мас.% предпочтительно в количестве от 15 до 75 мас.% более предпочтительно в количестве от 20 до 70 мас.%. Количество первого полимера пропилен (PP-a) и второго полимера пропилен (PP-b) выражено относительно общей суммы первого полимера пропилен (PP-a) и второго полимера пропилен (PP-b), содержащейся во второй фракции полимера пропилен.

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, еще более предпочтительно выбраны из одного или более сомономеров, содержащих этилен, еще более предпочтительно указанный сомономер выбран из чистого этилена, в контексте настоящего изобретения.

После полимеризации в реакторе на второй стадии вторую фракцию полимера пропилен, полученную во втором реакторе, выделяют стандартными способами, известными специалистам в данной области техники. Выделенная вторая фракция полимера пропилен согласно настоящему изобретению обычно представлена в форме частиц.

Полимер пропилен (PP-c) обычно получают в процессе полимеризации, таком как процесс суспензионной полимеризации, процесс газовой комбинации или их комбинация, в присутствии катализатора полимеризации олефинов.

В предпочтительном варианте реализации полимер пропилен (PP-c) получают в процессе последовательной многореакторной полимеризации. Термин "процесс последовательной полимеризации" означает, что полимер пропилен (PP-c) получен способом, включающим по меньшей мере два реактора, соединенных последовательно. Обычно реакторы выбраны из суспензионных и газовых реакторов.

Более предпочтительный способ полимеризации представляет собой "газовый процесс в петлевом реакторе", такой как разработан компанией Borealis и известен как технология BORSTAR™. Примеры такого способа полимеризации описаны в EP0887379, WO92/12182, WO2004/000899, WO2004/111095, WO99/24478, WO99/24479 и WO00/68315.

Обычно катализатором полимеризации олефинов является катализатор Циглера-Натта. Обычно катализатор полимеризации Циглера-Натта содержит одно или более соединений переходных металлов (ПМ) 4-6 групп, в соответствии с определением ИЮПАК версии 2013 года, таких как титан, дополнительно соединение металла 2 группы, такое как соединение магния, и внутренний донор (ID).

Компоненты катализатора могут быть нанесены на подложку в форме частиц, такую как, например, подложка из неорганического оксида, такого как, например, диоксид кремния или оксид алюминия. Альтернативно, твердую подложку может образовывать галогенид магния. Также возможно, что компоненты катализатора не нанесены на внешнюю подложку, но катализатор получен способом отверждения эмульсии или способом осаждения, как известно специалистам в области получения катализаторов.

Предпочтительно, катализатором полимеризации олефинов является особый тип катализатора Циглера-Натта. В таком особом типе катализатора Циглера-Натта важно, что внутренний донор не является фталевым соединением. Предпочтительно, в течение всего процесса получения специального типа катализатора Циглера-Натта не используют фталатные соединения, поэтому готовый катализатор Циглера-Натта специального типа не содержит никаких фталевых соединений. Таким образом, особый тип катализатора Циглера-Натта не содержит фталевого соединения. Следовательно, вторая фракция полимера пропилена и полимер пропилена (PP-с), полученные в присутствии особого типа катализатора Циглера-Натта, не содержат фталевого соединения.

Обычно катализатор Циглера-Натта специального типа содержит внутренний донор (ID), который представляет собой нефталатное соединение, и, таким образом, катализатор Циглера-Натта специального типа совершенно не содержит фталатного соединения. Кроме того, катализатор Циглера-Натта специального типа может представлять собой твердый катализатор, предпочтительно не содержащий материала внешней подложки, такого как диоксид кремния или  $MgCl_2$ , и, следовательно, твердый катализатор является самонесущим.

Твердый катализатор может быть получен следующим общим способом:

а) обеспечение раствора,

а<sub>1</sub>) по меньшей мере алкокси-соединения металла 2 группы (Ax), представляющего собой продукт реакции соединения металла 2 группы и спирта (A), содержащего, помимо гидроксильного фрагмента, по меньшей мере один фрагмент простого эфира, необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а<sub>2</sub>) по меньшей мере алкокси-соединения металла 2 группы (Ax'), представляющего собой продукт реакции соединения металла 2 группы и спиртовой смеси спирта (A) и одноатомного спирта (B) формулы ROH, необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а<sub>3</sub>) смеси алкокси-соединения металла 2 группы (Ax) и алкокси-соединения металла 2 группы (Bx), представляющего собой продукт реакции соединения металла 2 группы и одноатомного спирта (B), необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а<sub>4</sub>) алкокси-соединения металла 2 группы формулы  $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$  или смеси алкоксидов 2 группы  $M(OR_1)_nX_{2-n'}$  и  $M(OR_2)_mX_{2-m'}$ , где M представляет собой металл 2 группы, X представляет собой галоген, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> представляют собой различные алкильные группы из 2-16 атомов углерода, и  $0 \leq n < 2$ ,  $0 \leq m < 2$ , и  $n+m+(2-n-m)=2$ , при условии, что оба n и m не равны 0 одновременно,  $0 < n' \leq 2$ , и  $0 < m' \leq 2$ ; и

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

с) получения твердых частиц компонента катализатора,

и добавления нефталатного внутреннего донора (ID) электронов на по меньшей мере одной стадии до стадии с).

Внутренний донор (ID) или его предшественник предпочтительно добавляют в раствор на стадии а) или к соединению переходного металла до добавления раствора на стадии а).

В соответствии с описанным выше способом, твердый катализатор может быть получен способом осаждения или способом отверждения эмульсии, в зависимости от физических условий, особенно от температуры, используемой на стадиях b) и с). Эмульсию также называют двух фазной жидкость-жидкостной системой. В обоих способах (осаждения или отверждения эмульсии) химическая сущность катализатора является одинаковой.

В способе осаждения на стадии b) получают комбинацию раствора со стадии а) с по меньшей мере одним соединением переходного металла и выдерживают всю реакционную смесь при по меньшей мере 50°C, более предпочтительно при температуре от 55 до 110°C, более предпочтительно от 70 до 100°C для обеспечения полного осаждения компонента катализатора в форме твердых частиц каталитического компонента.

В способе отверждения эмульсии на стадии b) раствор со стадии а) обычно добавляют к по меньшей мере одному соединению переходного металла при более низкой температуре, такой как от -10 до менее 50°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Во время перемешивания эмульсию обычно поддерживают при температуре от -10 до менее 40°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Капли дисперсной фазы эмульсии образуют активную каталитическую композицию. Отверждение (стадию с) капель обычно осуществляют

нагреванием эмульсии до температуры 70-150°C, предпочтительно 80-110°C. Согласно настоящему изобретению, предпочтительно используют катализатор, полученный способом отверждения эмульсии.

На стадии а) предпочтительно используют раствор  $a_2$ ) или  $a_3$ ), т.е. раствор (Ах') или раствор смеси (Ах) и (Вх).

Предпочтительно, металл 2 группы представляет собой магний. Алкокси-соединения магния (Ах), (Ах'), (Вх) могут быть получены *in situ* на первой стадии способа получения катализатора, стадии а), посредством приведения во взаимодействие соединения магния со спиртом(ами), как описано выше. Другая возможность заключается в отдельном получении указанных алкокси-соединений магния, или они могут быть даже доступны в продаже в виде уже готовых алкокси-соединений магния, и их можно использовать в таком виде в способе получения катализатора согласно настоящему изобретению.

Иллюстративные примеры спиртов (А) представляют собой простые моноэфиры гликолей. Предпочтительные спирты (А) представляют собой простые моноэфиры  $C_2-C_4$  гликолей, где фрагменты простого эфира содержат от 2 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода. Предпочтительные примеры представляют собой 2-(2-этилгексилокси)этанол, 2-бутилоксиэтанол, 2-гексилоксиэтанол и монобутиловый эфир 1,3-пропиленгликоля, 3-бутоксид-2-пропанол, причем особенно предпочтительным является 2-(2-этилгексилокси)этанол и монобутиловый эфир 1,3-пропиленгликоля, 3-бутоксид-2-пропанол.

Иллюстративный одноатомный спирт (В) представлен структурной формулой ROH, где R представляет собой неразветвленный или разветвленный  $C_2-C_{16}$  алкильный остаток, предпочтительно  $C_4-C_{10}$  алкильный остаток, более предпочтительно  $C_6-C_8$  алкильный остаток. Наиболее предпочтительный одноатомный спирт представляет собой 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно, смесь алкокси-соединений Mg (Ах) и (Вх) или смесь спиртов (А) и (В), соответственно, используют и применяют в молярном соотношении Вх:Ах или В:А от 10:1 до 1:10, более предпочтительно от 6:1 до 1:6, еще более предпочтительно от 5:1 до 1:3, наиболее предпочтительно от 5:1 до 3:1.

Алкокси-соединение магния может быть продуктом реакции спирта(ов), как описано выше, и соединения магния, выбранного из диалкилмагния, алкоксидов алкилмагния, диалкоксидов магния, алкокси-галогенидов магния и галогенидов алкилмагния. Кроме того, можно использовать диалкоксид магния, диарилоксид магния, арилоксигалогенид магния, арилоксид магния и алкиларилоксид магния. Алкильные группы в соединении магния могут быть одинаковыми или различными  $C_1-C_{20}$  алкильными группами, предпочтительно  $C_2-C_{10}$  алкильными группами. Типичные алкокси-соединения алкилмагния, при их использовании, представляют собой бутоксид этилмагния, пентоксид бутилмагния, бутоксид октилмагния и октоксид октилмагния. Предпочтительно, используют диалкилмагниевого соединения. Наиболее предпочтительные диалкилмагниевого соединения представляют собой бутилоктилмагний или бутилэтилмагний.

Также возможно, что соединение магния взаимодействует, помимо спирта (А) и спирта (В), с многоатомным спиртом (С) формулы  $R''(OH)_m$  с образованием указанных алкоксидных соединений магния. Предпочтительные многоатомные спирты, при их использовании, представляют собой спирты, в которых  $R''$  представляет собой неразветвленный, циклический или разветвленный  $C_2-C_{10}$  углеводородный остаток, и  $m$  представляет собой целое число от 2 до 6.

Таким образом, алкокси-соединения магния на стадии а) выбраны из группы, состоящей из диалкоксидов магния, диарилоксимагния, алкоксигалогенидов магния, арилоксигалогенидов магния, алкоксидов алкилмагния, алкоксидов арилмагния и арилоксидов алкилмагния, или смеси дигалогенида магния и диалкоксида магния.

Растворитель, используемый для получения предложенного катализатора, может быть выбран из ароматических и алифатических неразветвленных, разветвленных и циклических углеводородов, содержащих от 5 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 5 до 12 атомов углерода, или их смесей. Подходящие растворители включают бензол, толуол, кумол, ксилол, пентан, гексан, гептан, октан и нонан. Особенно предпочтительны гексаны и пентаны.

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

Соединение переходного металла (ТМ) 4-6 группы, в соответствии с определением ИЮПАК версии 2013 года, предпочтительно представляет собой соединение титана, наиболее предпочтительно галогенид титана, такой как  $TiCl_4$ .

Нефталевый внутренний донор (ID), используемый при получении специального типа катализатора Циглера-Натта для применения согласно настоящему изобретению, предпочтительно выбран из сложных (ди)эфиров нефталевых карбоновых (ди)кислот, простых 1,3-диэфиров, их производных и смесей. Особенно предпочтительный донор представляет собой сложный диэфир мононенасыщенных дикарбоновых кислот, в частности, сложный эфир, принадлежащий к группе, включающей малонаты, малеаты, сукцинаты, цитраконаты, глутараты, циклогексан-1,2-дикарбоксилаты и бензоаты, а также их производные и/или смеси. Предпочтительные примеры представляют собой, например, замещенные малеаты и цитра-

конаты, наиболее предпочтительно цитраконаты.

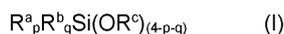
Здесь и далее термин "производное" включает замещенные соединения.

В способе отверждения эмульсии указанная двухфазная жидкость-жидкостная система может быть получена простым перемешиванием и необязательно добавлением (дополнительного) растворителя(ей) и/или добавок, таких как агент для минимизации турбулентности (ТМА) и/или эмульгирующий агент, и/или стабилизатор эмульсии, такой как поверхностно-активное вещество, которые используют так, как известно в данной области техники. Указанные растворители и/или добавки используют для облегчения образования эмульсии и/или для ее стабилизации. Предпочтительно, поверхностно-активные вещества представляют собой акриловые или метакриловые полимеры. Особенно предпочтительны неразветвленные  $C_{12}$ - $C_{20}$  (мет)акрилаты, такие как, например, поли(гексадецил)метакрилат и поли(октадецил)метакрилат, а также их смеси. Агент для минимизации турбулентности (ТМА), при его использовании, предпочтительно выбран из полимеров  $\alpha$ -олефиновых мономеров, содержащих от 6 до 20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен, полиундецен или полидодецен, или их смесей. Наиболее предпочтительно, он представляет собой полидецен.

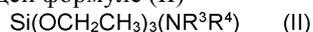
Твердый продукт в форме частиц, полученный способом осаждения или отверждения эмульсии, можно промывать по меньшей мере один раз, предпочтительно по меньшей мере два раза, наиболее предпочтительно по меньшей мере три раза. Промывание можно осуществлять ароматическим и/или алифатическим углеводородом, предпочтительно толуолом, гептаном или пентаном. Промывание также возможно с использованием  $TiCl_4$ , необязательно в комбинации с ароматическим и/или алифатическим углеводородом. Промывочные растворы также могут содержать доноры и/или соединения 13 группы, такие как триалкилалюминий, галогенированные соединения алкилалюминия или алкокси-соединения алюминия. Соединения алюминия также можно добавлять во время синтеза катализатора. Затем катализатор можно сушить, например, выпариванием или продуванием азота, или можно суспендировать в маслянистой жидкости без стадии сушки.

Полученный в конечном итоге катализатор Циглера-Натта особого типа предпочтительно получают в форме частиц, обычно имеющих средний диапазон размера частиц от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 10 до 100 мкм. Указанные частицы обычно плотно упакованы с низкой степенью пористости, и обычно имеют площадь поверхности менее  $20 \text{ г/м}^2$ , более предпочтительно менее  $10 \text{ г/м}^2$ . Как правило, количество  $Ti$ , присутствующего в катализаторе, составляет от 1 до 6 мас.% количество  $Mg$  составляет от 10 до 20 мас.% и количество внутреннего донора, присутствующего в катализаторе, составляет от 10 до 40 мас.% от композиции катализатора. Подробное описание получения катализаторов, используемых согласно настоящему изобретению, представлено в WO2012/007430, EP2610271 и EP2610272.

Внешний донор (ED) предпочтительно присутствует в качестве дополнительного компонента в способах полимеризации согласно настоящему изобретению. Подходящие внешние доноры (ED) включают некоторые силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. Особенно предпочтительно использовать силан. Наиболее предпочтительно использовать силаны общей формулы (I)



где  $R^a$ ,  $R^b$  и  $R^c$  означают углеводородный радикал, в частности, алкильную или циклоалкильную группу, и где  $p$  и  $q$  представляют собой числа от 0 до 3, причем их сумма ( $p+q$ ) равна или меньше 3.  $R^a$ ,  $R^b$  и  $R^c$  могут быть выбраны независимо друг от друга и могут быть одинаковыми или различными. Конкретные примеры силанов в соответствии с формулой (I) представляют собой (трет-бутил) $_2Si(OCH_3)_2$ , (циклогексил)(метил) $Si(OCH_3)_2$ , (фенил) $_2Si(OCH_3)_2$  и (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$ . Другой наиболее предпочтительный силан соответствует общей формуле (II)



где  $R^3$  и  $R^4$  могут быть одинаковыми или различными и представляют собой линейную, разветвленную или циклическую углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода. Особенно предпочтительно,  $R^3$  и  $R^4$  независимо 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, используют этил.

Как правило, помимо катализатора Циглера-Натта или особого типа катализатора Циглера-Натта и необязательного внешнего донора (ED), в способах полимеризации согласно настоящему изобретению может присутствовать сокатализатор (Co). Сокатализатор предпочтительно представляет собой соединение 13 групп периодической таблице (ИЮПАК, версия 2013 года), такое как, например, соединение алюминия, например, алюминийорганическое соединение или галогенидное соединение 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, следует тщательно выбирать молярное соотношение между сокатализатором (Co) и

внешним донором (ED) [Co/ED] и/или молярное соотношение между сокатализатором (Co) и переходным металлом (TM) [Co/TM]. Молярное соотношение 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. Указанные верхние и нижние значения диапазонов являются включительными.

Молярное соотношение 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. Указанные верхние и нижние значения диапазонов являются включительными.

В соответствии с настоящим изобретением, вторую фракцию полимера пропилена, выделенную в процессе полимеризации, обычно смешивают в расплаве в присутствии добавок.

Примеры добавок включают, но не ограничиваются ими, стабилизаторы, такие как антиоксиданты (например, стерически затрудненные фенолы, фосфиты/фосфониты, серосодержащие антиоксиданты, нейтрализаторы алкильных радикалов, ароматические амины, затрудненные аминные стабилизаторы или их смеси), дезактиваторы металлов (например, Irganox® MD 1024) или УФ стабилизаторы (например, светостабилизаторы на основе затрудненных аминов). Другие типы добавок представляют собой модификаторы, такие как антистатические агенты или агенты против запотевания (например, этоксилированные амины и амиды сложных эфиров глицерина), нейтрализаторы кислот (например, стеарат Ca), вспенивающие агенты, сцепляющие агенты (например, полиизобутен), смазывающие вещества и смолы (например, иономерные воски, воски на основе полиэтилена и сополимеров этилена, воски Фишера-Тропша, монтанные воски, фторсодержащие соединения или парафиновые воски), а также скользящие и антиблок-агенты (например, эрукамид, олеамид, тальк, природный диоксид кремния и синтетический диоксид кремния или цеолиты), а также их смеси.

После стадии смешивания в расплаве полученную вторую фракцию полимера пропилена, смешанную в расплаве, гранулируют, например, в подводном грануляторе или посредством отверждения одной или более стренг в водяной бане в обычном грануляторе.

В соответствии с настоящим изобретением, гранулированную вторую фракцию полимера пропилена смешивают в расплаве в присутствии

- i. полимера пропилена (PP-c), содержащего один или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов, причем содержание мономера составляет от 0,5 до 2,5 мас.% и
- ii. по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента, с получением полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению.

Полимер пропилена (PP-c) согласно настоящему изобретению обычно представляет собой сополимер пропилена.

Полимер пропилена (PP-c) обычно содержит один или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов, предпочтительно выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> альфа-олефинов, более предпочтительно выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> альфа-олефинов, еще более предпочтительно выбранных из одного или более сомономеров, содержащих этилен, еще более предпочтительно указанный сомономер выбран из чистого этилена.

Полимер пропилена (PP-c) согласно настоящему изобретению обычно имеет содержание сомономера от 0,5 до 2,5 мас.% предпочтительно от 0,6 до 2,0 мас.% более предпочтительно от 0,7 до 1,8 мас.% относительно общего количества мономеров, присутствующих в полимере пропилена.

Обычно полимер пропилена (PP-c) имеет показатель текучести расплава (ПТР<sub>2</sub>) от 11 до 60 г/10 мин, предпочтительно от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно от 17 до 35 г/10 мин. ПТР<sub>2</sub> определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и при нагрузке 2,16 кг.

Альфа-нуклеирующий агент обычно выбран из группы, состоящей из:

- (i) солей монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или трет-бутилбензоата алюминия,
- (ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3: 2,4-дибензилиденсорбита) и C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкил-замещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбит), или замещенных производных нонита, таких как 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нонит,
- (iii) солей сложных диэфиров фосфорной кислоты, например, 2,2'-метиленис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия или гидрокси-бис[2,2'-метиленис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат] алюминия,
- (iv) винилциклоалкановых полимеров и винилалкановых полимеров, и

(v) их смесей.

Предпочтительно, альфа-нуклеирующий агент представляет собой дибензилиденсорбит (например, 1,3: 2,4-дибензилиденсорбит) или C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкил-замещенное производное дибензилиденсорбита, такое как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3: 2,4-ди(метилбензилиден)сорбит), или замещенное производное нонита, такое как 1,2,3-тридезоксид, 4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]нонит.

В соответствии с настоящим изобретением, обычно от 15 до 84 мас.% гранулированной второй фракции полимера пропилена смешивают в расплаве в присутствии 15-84 мас.% полимера пропилена (PP-c) и 0,01-1,0 мас.% по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента относительно общей суммы гранулированной второй фракции полимера пропилена, полимера пропилена (PP-c) и по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента.

Предпочтительно, от 18 до 79,1 мас.% гранулированной второй фракции полимера пропилена смешивают в расплаве в присутствии 20-81,1 мас.% полимера пропилена (PP-c) и 0,03-0,90 мас.% по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента относительно общей суммы гранулированной второй фракции полимера пропилена, полимера пропилена (PP-c) и по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента.

Более предпочтительно, от 20 до 74,2 мас.% гранулированной второй фракции полимера пропилена смешивают в расплаве в присутствии 25-79,2 мас.% полимера пропилена (PP-c) и 0,05-0,80 мас.% по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента относительно общей суммы гранулированной второй фракции полимера пропилена, полимера пропилена (PP-c) и по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента.

Смешивание в расплаве гранулированной второй фракции полимера пропилена с полимером пропилена (PP-c) и по меньшей мере одним альфа-нуклеирующим агентом обычно осуществляют в устройстве непрерывного смешивания в расплаве, таком как, например, экструдер или месильная машина с вращением в одном направлении. Устройство для смешивания в расплаве может содержать зону загрузки, зону вымешивания и зону мундштука.

Обычно вдоль шнека устройства для смешивания в расплаве поддерживают определенный профиль температуры.

Смешивание в расплаве гранулированного второго полимера пропилена с полимером пропилена (PP-c) и по меньшей мере одним альфа-нуклеирующим агентом предпочтительно осуществляют в экструдере.

Экструдер может быть любым экструдером, известным в данной области техники. Так, экструдер может представлять собой одношнековый экструдер; двухшнековый экструдер, такой как двухшнековый экструдер с вращением в одном направлении, или двухшнековый экструдер с вращением в противоположных направлениях; или многошнековый экструдер, такой как кольцевой экструдер. Предпочтительно, экструдер представляет собой одношнековый экструдер или двухшнековый экструдер. Особенно предпочтительный экструдер представляет собой двухшнековый экструдер с вращением в одном направлении.

Экструдер обычно содержит зону загрузки, зону плавления, зону смешивания и зону мундштука. Экструдер, как известно специалистам в данной области техники, обычно составлен из цилиндрических частей, которые находятся в указанных выше зонах экструдера.

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

Зона загрузки.

Гранулированную вторую фракцию полимера пропилена, полимер пропилена (PP-c) и по меньшей мере один альфа-нуклеирующий агент обычно вводят в экструдер через зону загрузки. Зона загрузки обеспечивает подачу гранулированной второй фракции полимера пропилена, полимера пропилена (PP-c) и по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента в зону плавления. Как правило, зона плавления состоит из загрузочной воронки и соединительной трубы, связывающей воронку с зоной плавления. Обычно гранулированная вторая фракция полимера пропилена, полимер пропилена (PP-c) и по меньшей мере один альфа-нуклеирующий агент проходят через зону загрузки под действием силы тяжести, т.е. обычно вниз.

В предпочтительном варианте реализации по меньшей мере один альфа-нуклеирующий агент полностью или частично подают через одно или более загрузочных отверстий, расположенных в экструдере, например, через боковой механизм подачи.

Зона плавления.

Как правило, смесь гранулированной второй фракции полимера пропилена, полимера пропилена (PP-c) и по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента поступает из зоны загрузки в зону плавления. В зоне плавления смесь расплавляется.

Зона смешивания.

После зоны плавления расплавленная смесь поступает в зону смешивания. Шнек в зоне смешивания обычно содержит одну или более смешивательных секций, которые содержат винтовые элементы, в известной мере обеспечивающие обратный поток.

Зона смешивания может содержать дополнительные элементы, такие как дроссельный клапан или червячный насос.

Зона мундштука.

Зона мундштука обычно содержит головку экструдера. В отношении конструкции головки экструдера нет никаких ограничений.

В способе согласно настоящему изобретению гранулированную фракцию второго полимера пропилена, полимера пропилена (PP-с) и по меньшей мере один альфа-нуклеирующий агент обычно смешивают в расплаве при температуре от 190 до 260°C, предпочтительно от 200 до 250°C.

Специалисты в данной области техники хорошо знакомы со скоростью вращения шнека в экструдере и могут без труда определить подходящую скорость вращения шнека. Как правило, скорость вращения шнека регулируют до диапазона от 100 до 750 оборотов в минуту (об/мин), предпочтительно от 150 до 650 об/мин.

Экструдер также может иметь одно или более загрузочных отверстий для подачи дополнительных компонентов, таких как, например, другие полимеры или добавки, в экструдер. 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, нейтрализаторы алкильных радикалов, ароматические амины, затрудненные аминные стабилизаторы или их смеси), дезактиваторы металлов (например, Irganox® MD 1024) или УФ стабилизаторы (например, светостабилизаторы на основе затрудненных аминов). Другие типы добавок представляют собой модификаторы, такие как антистатические агенты или агенты против запотевания (например, этоксилированные амины и амиды сложных эфиров глицерина), нейтрализаторы кислот (например, стеарат Ca), вспенивающие агенты, сцепляющие агенты (например, полиизобутен), смазывающие вещества и смолы (например, иономерные воски, воски на основе полиэтилена и сополимеров этилена, воски Фишера-Тропша, монтанные воски, фторсодержащие соединения или парафиновые воски), а также скользящие и антиблок-агенты (например, эрукамид, олеамид, тальк, природный диоксид кремния и синтетический диоксид кремния или цеолиты), а также их смеси.

Как правило, общее количество добавок, вводимых в экструдер во время смешивания в расплаве гранулированной фракции второго полимера пропилена, полимера пропилена (PP-с) и по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента, согласно настоящему изобретению, составляет не более 5,0 мас.%, предпочтительно не более 2,0 мас.%, более предпочтительно не более 1,5 мас.%. Количество добавок выражено относительно общего количества полипропиленовой композиции, введенной в экструдер.

В конце экструдера получают расплав полипропиленовой композиции. Затем расплав полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению пропускают через головку в необязательной зоне мундштука экструдера. При пропускании расплава полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению через головку экструдера, обычно осуществляют дополнительное охлаждение и гранулирование.

Зона мундштука обычно содержит фильерную пластину, которая обычно представляет собой металлический диск большой толщины с множеством отверстий. Отверстия расположены параллельно оси шнека.

Гранулятор обычно представляет собой стренговый гранулятор или подводный гранулятор.

В настоящем изобретении предложена также полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению.

Полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, обычно содержит один или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов, предпочтительно выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> альфа-олефинов, более предпочтительно выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> альфа-олефинов, еще более предпочтительно выбранных из одного или более сомономеров, содержащих этилен, еще более предпочтительно указанный сомономер выбран из чистого этилена.

Полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, обычно имеет содержание сомономера от 1,5 до 5,0 мас.%, предпочтительно от 1,6 до 4,0 мас.%, более предпочтительно от 1,7 до 3,5% мол. Содержание сомономера выражено относительно общего количества мономеров, присутствующих в полипропиленовой композиции.

Как правило, полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, имеет показатель текучести расплава (ПТР<sub>2</sub>) от 12 до 60 г/10 мин, предпочтительно от 15 до 40 г/10 мин, более предпочтительно от 17 до 35 г/10 мин. ПТР<sub>2</sub> определяют в соответствии с ISO 1133 при температуре 230°C и при нагрузке 2,16 кг.

Обычно полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, имеет значение мутности <20%, предпочтительно от 2 до 28%, более предпочтительно от 3 до 17%. Значение мутности измеряют в соответствии с ASTM D1003 на отлитых под давлением образцах толщиной 1 мм, полученных так, как описано в EN ISO 1873-2.

Как правило, полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, имеет температуру плавления  $>152^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $153$  до  $163^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно от  $154$  до  $162^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно от  $154$  до  $160^{\circ}\text{C}$ . Температуру плавления (Тпл.) измеряют с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357/3.

Как правило, полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, имеет температуру кристаллизации  $>120^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $122$  до  $132^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно от  $123$  до  $130^{\circ}\text{C}$ . Температуру кристаллизации (Ткрисст.) измеряют с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357/3.

Как правило, полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, имеет содержание веществ, растворимых в ксилоле (XCS)  $5,5$  до  $18,0$  мас.%, предпочтительно от  $6,0$  до  $16,0$  мас.%, более предпочтительно от  $6,2$  до  $15,0$  мас.%. Долю соединений, растворимых в ксилоле, определяют в соответствии с ISO 16152 при  $25^{\circ}\text{C}$ .

Как правило, полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, имеет упругости при растяжении  $>950$  МПа, предпочтительно от  $951$  до  $1600$  МПа, более предпочтительно от  $1000$  до  $1600$  МПа, еще более предпочтительно от  $1050$  до  $1550$  МПа. Модуль упругости при растяжении измеряют в соответствии с ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012 при  $23^{\circ}\text{C}$  на экспериментальных образцах, полученных литьевым формованием.

Как правило, полипропиленовая композиция, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи  $>4,8$  кДж/м<sup>2</sup>, предпочтительно от  $4,9$  до  $20,0$  кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно от  $5,0$  до  $15,0$  кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно от  $5,0$  до  $13,0$  кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно от  $7,0$  до  $13$  кДж/м<sup>2</sup>. Ударную прочность с надрезом по Шарпи измеряют в соответствии с ISO 179/1eA при  $23^{\circ}\text{C}$  на экспериментальных образцах, полученных литьевым формованием, как описано в EN ISO 1873-2.

В настоящем изобретении предложено также изделие, содержащее полипропиленовую композицию, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению. Подходящие изделия представляют собой пленки, такие как, например, поливные пленки, и изделия, получаемые литьевым формованием. Предпочтительное изделие представляет собой затворную крышку, винтовую крышку или укупорочную систему для упаковки пищевых продуктов или жидкостей.

Наконец, настоящее изобретение относится к применению полипропиленовой композиции, которая может быть получена, предпочтительно получена способом согласно настоящему изобретению, при получении поливной пленки или формованного изделия, предпочтительно затворной крышки, винтовой крышки или укупорочной системы для упаковки пищевых продуктов или жидкостей. Жидкость обычно определяют как вещество, которое непрерывно деформируется (течет) под действием приложенного напряжения сдвига.

## Примеры

### I. Методы измерений.

#### а) Показатель текучести расплава.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяют в соответствии с ISO 1133 и записывают в г/10 мин. ПТР является показателем текучести и, следовательно, технологичности полимера. Чем выше показатель текучести расплава, тем ниже вязкость полимера. ПТР<sub>2</sub> полипропилена определяют при температуре  $230^{\circ}\text{C}$  и при нагрузке  $2,16$  кг.

#### б) Анализ ДСК.

Температуру плавления и температуру кристаллизации измеряют на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) TA Instrument Q2000 в соответствии с ISO 11357/3 на образцах массой  $5-10$  мг, в потоке азота  $50$  мл/мин. Температуры кристаллизации и плавления записывали в цикле нагревания/охлаждения/нагревания со скоростью сканирования  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  от  $30$  до  $225^{\circ}\text{C}$ . Температуры кристаллизации и плавления записывали как пики эндотерм и экзотерм на стадии охлаждения и на второй стадии нагревания, соответственно.

#### в) Содержание соединений, растворимых в ксилоле (XCS, мас.%).

Содержание полимера, растворимого в ксилоле, определяют в соответствии с ISO 16152; 5<sup>е</sup> издание; 2005-07-01 при  $25^{\circ}\text{C}$ .

#### г) Модуль упругости при растяжении.

Модуль упругости при растяжении измеряют в соответствии с ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012 при  $23^{\circ}\text{C}$  и скорости ползунка =  $50$  мм/мин.; используя экспериментальные образцы, полученные литьевым формованием, как описано в EN ISO 1873-2 (образец в форме гантели, толщина  $4$  мм).

#### д) Ударопрочность с надрезом по Шарпи.

Ударную прочность с надрезом по Шарпи измеряют в соответствии с ISO 179/1eA при  $23^{\circ}\text{C}$  на экспериментальных образцах, полученных литьевым формованием, как описано в EN ISO 1873-2 ( $80 \times 10 \times 4$  мм).

#### е) Мутность.

Значение мутности измеряют в соответствии с ASTM D1003 на отлитых под давлением образцах

толщиной 1 мм и площадью 60×60 мм<sup>2</sup>, полученных так, как описано в EN ISO 1873-2.

g) Содержание сомономера.

Содержание этилена в поли(пропилен-со-этилене), измеренное с помощью ИК спектроскопии

Использовали количественную инфракрасную (ИК) спектроскопию для количественного определения содержания этилена в сополимерах поли(этилен-со-пропена), на основе калибровки для первичного метода.

Калибровку проводили с применением набора собственных, некоммерческих калибровочных стандартов с известным содержанием этилена, определенным методом количественной спектроскопии <sup>13</sup>C ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в растворе. Процедуру калибровки проводили обычным образом, подробно описанным в литературе. Калибровочный набор состоял из 38 калибровочных стандартов с содержанием этилена от 0,2 до 75,0 мас.%, полученных на пилотной установке или на полномасштабной установке в разных условиях. Калибровочный набор выбирали так, чтобы он отражал типичное многообразие сополимеров, обнаруженных методом количественной ИК спектроскопии. Количественные ИК спектры записывали в твердом состоянии на ИК спектрометре Bruker Vertex 70 с преобразованием Фурье. Спектры записывали на квадратных образцах пленки 25×25 мм толщиной 300 мкм, полученных прессованием в форме при 180-210°C и 4-6 мПа. Использовали образцы пленок толщиной 100 мкм с весьма высоким содержанием этилена (>50% мол.). Использовали стандартную трансмиссионную ИК спектроскопию с преобразованием Фурье в спектральном диапазоне 5000-500 см<sup>-1</sup>, с апертурой 6 мм, спектральным разрешением 2 см<sup>-1</sup>, 16 сканами фона, 16 сканами спектра, фактором 64 заполнения инфорограммы нулями и с аподизацией трехчленной функцией Блэкмана-Харриса.

Количественный анализ проводили, используя общую площадь колебательных деформаций CH<sub>2</sub> при 730 и 720 см<sup>-1</sup> (A<sub>Q</sub>), соответствующих структурным единицам (CH<sub>2</sub>)<sub>>2</sub> (метод интегрирования G, пределы 762 и 694 см<sup>-1</sup>). Количественную полосу нормализовали по площади полосы CH при 4323 см<sup>-1</sup> (A<sub>R</sub>), соответствующей структурным единицам CH (метод интегрирования G, пределы 4650, 4007 см<sup>-1</sup>). Затем на основании нормализованного поглощения (A<sub>Q</sub>/A<sub>R</sub>) прогнозировали содержание этилена в единицах массовых процентов, используя квадратичную калибровочную кривую. Калибровочную кривую заранее строили обычным методом регрессии наименьших квадратов (OLS) нормализованных значений поглощения, и измеряли первичное содержание сомономера по калибровочному набору.

Содержание этилена в поли(пропилен-со-этилене) для калибровки с использованием спектроскопии <sup>13</sup>C ЯМР.

Количественные <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР спектры записывали в растворе с помощью ЯМР спектрометра Bruker Avance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, соответственно. Все спектры записывали с применением <sup>13</sup>C-оптимизированной 10 мм измерительной головки для расширенного температурного диапазона при 125°C, используя газообразный азот в пневматических приборах. Примерно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>) вместе с ацетилацетонатом хрома (III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) 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 первоначального получения образца в термоблоке, ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревали в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 часа. После установки в магнит ампулу вращали при 10 Гц. Такая настройка была выбрана, главным образом, ввиду необходимости высокого разрешения и точного количественного определения содержания этилена. Использовали стандартное одноимпульсное возбуждение без ЯЭО, используя оптимизированный угол наконечника, задержку повторного цикла 1 с и двухуровневую WALTZ16 схему развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). В целом, для одного спектра записывали 6144 (6 тыс.) переходов. Количественные <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и определяли по интегралам соответствующие количественные свойства. Все химические сдвиги косвенно относили к центральной метиленовой группе этиленового блока (EEE) при 30,00 м.д., используя химический сдвиг растворителя. Такой подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии данной структурной единицы. Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие внедрению этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950), и рассчитывали содержание сомономера как долю этилена в полимере относительно всего мономера в полимере: fE=(E/(P+E)). Содержание фракции сомономера количественно определяли методом Wang et. al. (Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) посредством интегрирования нескольких сигналов по всей спектральной области на <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} спектре. Указанный способ выбирали благодаря его надежности и возможности при необходимости учитывать наличие региодефектов. Интегральные области немного корректировали для улучшения применимости ко всему диапазону встречающегося содержания сомономера. Для систем, в которых наблюдали только изолированный этилен в последовательностях PPEPP, способ Wang et. al. модифицировали для уменьшения влияния интегрирования заведомо отсутствующих положений. Такой подход снижает завышение оценки содержания этилена в указанных системах и реализован посредством уменьшения количества положений, используемых для определения абсолютного

содержания этилена, до формулы  $E=0,5(S\beta\beta+S\beta\gamma+S\beta\delta+0,5(S\alpha\beta+S\alpha\gamma))$ . При использовании указанного набора положений, соответствующее интегральное уравнение принимает вид:  $E=0,5(I_H+I_G+0,5(I_C+I_D))$ , с использованием обозначений, принятых в статье Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для определения абсолютного содержания пропилена, не модифицировали. Молярный процент внедрения сомономера рассчитывали по молярной доле:  $E[\text{мол.}\%]=100*fE$ . Массовый процент внедрения сомономера рассчитывали по молярной доле:  $E[\text{мас.}\%]=100*(fE*28,06)/((fE*28,06)+((1-fE)*42,08))$ .

II. Примеры по изобретению и сравнительные примеры.

а) Получение катализатора.

Для получения катализатора в реактор объемом 20,0 л добавляли 3,4 л 2-этилгексанола и 810 мл бутилового моноэфира пропиленгликоля (в молярном соотношении 4/1). Затем к быстро перемешиваемой спиртовой смеси медленно добавляли 7,8 л 20,0% толуольного раствора ВЕМ (бутилэтилмагния) производства компании Srompton GmbH. В процессе добавления температуру поддерживали при 10,0°C. После добавления температуру реакционной смеси повышали до 60,0°C и продолжали перемешивание при указанной температуре в течение 30 минут. Наконец, после охлаждения до комнатной температуры полученный алкоксид Mg переносили в емкость для хранения.

21,2 г алкоксида Mg, полученного так, как описано выше, смешивали с 4,0 мл бис(2-этилгексил)цитраконата в течение 5 минут. После смешивания полученный комплекс Mg сразу использовали для получения компонента катализатора.

В реактор объемом 300 мл, оснащенный механической мешалкой, помещали 19,5 мл тетрахлорида титана при 25,0°C. Скорость перемешивания доводили до 170 об/мин. За 30 минут добавляли 26,0 г комплекса Mg, полученного так, как описано выше, поддерживая температуру при 25,0°C. Добавляли 3,0 мл Viscoplex® 1-254 и 1,0 мл толуольного раствора с 2 мг Necadd 447™. Затем добавляли 24,0 мл гептана с получением эмульсии. Смешивание продолжали в течение 30 минут при 25,0°C, после чего температуру реактора повышали до 90,0°C за 30 минут. Реакционную смесь перемешивали еще 30 минут при 90,0°C. Затем прекращали перемешивание и оставляли реакционную смесь отстаиваться в течение 15 минут при 90,0°C. Твердое вещество промывали 5 раз: промывочные растворы получали при 80,0°C при перемешивании в течение 30 минут со скоростью 170 об/мин. После прекращения перемешивания реакционную смесь оставляли отстаиваться на 20-30 минут и затем пропускали через сифон.

Промывание 1: промывочный раствор получали из смеси 100 мл толуола и 1 мл донора.

Промывание 2: промывочный раствор получали из смеси 30 мл  $TiCl_4$  и 1 мл донора.

Промывание 3: промывочный раствор получали из 100 мл толуола.

Промывание 4: промывочный раствор получали из 60 мл гептана.

Промывание 5: промывочный раствор получали из 60 мл гептана при перемешивании в течение 10 минут.

Затем перемешивание прекращали и оставляли реакционную смесь отстаиваться в течение 10 минут с одновременным снижением температуры до 70°C с последующим пропусканием через сифон, с последующим продуванием  $N_2$  в течение 20 минут с получением порошка, чувствительного к воздуху.

б) Примеры по изобретению (IE1, IE2 и IE3).

Вторую фракцию полимера пропилена, а также полимер пропилена (PP-с) для примеров согласно настоящему изобретению (IE1, IE2 и IE3) получали на пилотной установке с реактором преполимеризации, с одним суспензионным петлевым реактором и с одним газофазным реактором. Для получения второй фракции полимера пропилена и полимера пропилена (PP-с) использовали компонент твердого катализатора, описанный выше, вместе с триэтилалюминием (TEAL) в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилоном (D-донор) в качестве внешнего донора, соответственно.

Условия процесса полимеризации и свойства второй фракции полимера пропилена и полимера пропилена (PP-с) описаны в табл. 1.

Полипропиленовые композиции согласно настоящему изобретению получали экструзией соответствующего количества второй фракции полимера пропилена, полимера пропилена (PP-с) и нуклеирующего агента в двухшнековом экструдере с вращением шнеков в одном направлении типа Coregion ZSK 40 (диаметр шнека 40 мм, отношение L/D 38). Температура в экструдере составляла 190-230°C. В каждом примере согласно настоящему изобретению в экструдер добавляли 0,05 мас.% Irganox 1010 (пентаэритритил-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат, CAS № 6683-19-8, доступный в продаже у компании BASF AG, Германия), 0,05 мас.% Irgafos 168 (трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит, CAS № 31570-04-4, доступный в продаже у компании BASF AG, Германия), 0,10 мас.% стеарата кальция (CAS № 1592-23-0, доступный в продаже под торговым названием Ceasit FI у компании Baerlocher GmbH, Германия), и 0,06 мас.% моностеарата глицерина (CAS № 97593-29-8, доступный в продаже с чистотой 90% под торговым названием Grindsted PS 426 у компании Danisco A/S, Дания).

После стадии экструзии и после затвердевания стренг в водяной бане полученную полипропиленовую композицию гранулировали в стренговом грануляторе.

Свойства полипропиленовой композиции описаны в табл. 2.

с) Сравнительные примеры (СЕ1 и СЕ2).

СЕ-1 представляет собой статистический сополимер пропилена  $C_2$ , имеющий ПТР<sub>2</sub> 13,0 г/10 мин, полученный одnoreакторным способом и доступный в продаже у компании Borealis под торговым названием RE420MO.

СЕ-2 представляет собой статистический сополимер пропилена  $C_2$ , имеющий ПТР<sub>2</sub> 20,0 г/10 мин, полученный одnoreакторным способом и доступный в продаже у компании Borealis под торговым названием RF365MO.

Таблица 1

Получение и свойства второй фракции полимера пропилена и полимера пропилена (PP-c)

		Вторая фракция полимера пропилена	Полимер пропилена (PP-c)
<b>Реактор преполимеризации</b>			
Температура	[ °C]	30	30
Подача катализатора	[г/ч]	3,0	2,9
D-донор	[г/т пропилена]	41,1	41,1
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	216
Время пребывания	[ч]	0,3	0,3
<b>Петлевой реактор</b>			
Температура	[ °C]	70	70
Давление	[кПа]	5270	5380
Время пребывания	[ч]	0,4	0,4
Расщепление	[%]	56	64
Отношение H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	1,7	1,8
Отношение C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	3,1	3,1
ПТР <sub>2</sub>	[г/10 мин]	19	21
Содержание C <sub>2</sub>	[% масс.]	0,5	0,5
<b>Газофазный реактор</b>			
Температура	[ °C]	80	80
Давление	[кПа]	1900	1820
Время пребывания	[ч]	1,4	1,4
Расщепление	[%]	44	36
Отношение H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	45,9	27,4
Отношение C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	[моль/кмоль]	62,9	8,5
ПТР <sub>2</sub>	[г/10 мин]	20	22
Содержание C <sub>2</sub>	[% масс.]	4,5	1,0

\* Расщепление относится к количеству полимера пропилена, полученному в каждом конкретном реакторе.

Таблица 2  
Условия процесса экструзии и свойства полипропиленовой композиции

		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2
Вторая фракция полимера пропилена	[% масс.]	59,6	42,0	22,0	0,0	0,0
Полимер пропилена (PP-c)	[% масс.]	40,0	57,6	77,6	0,0	0,0
Нуклеирующий агент (Millad 3988®)	[% масс.]	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0
<b>Свойства композиции*</b>						
ПТР <sub>2</sub>	[г/10 мин]	21,0	20,0	22,0	13,0	20,0
Содержание С <sub>2</sub>	[% масс.]	3,0	2,4	1,7	3,4	3,4
XCS	[% масс.]	11,4	9,1	6,5	5,8	6,8
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	1256	1397	1573	921	1138
Ударная прочность с надрезом по Шарпи при 23 °С	[кДж/м <sup>2</sup> ]	7,0	5,6	4,9	5,3	4,5
Мутность (1 мм)	[%]	17	18	18	23	20
Тпл.	[°С]	160	160	160	150	151
Ткрст.	[°С]	127	128	127	120	120

\* Измеряли на гранулах, полученных после процесса экструзии.

На основании табл. 2, можно сделать вывод, что полипропиленовые композиции (образцы по данному изобретению) демонстрируют улучшенное сбалансированное сочетание высокой текучести, высокой жесткости и ударопрочности, а также высокий уровень оптических свойств (низкое значение мутности), по сравнению со сравнительными примерами.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полипропиленовой композиции последовательной полимеризацией, включающей стадии:

а) полимеризации в первом реакторе мономеров, содержащих пропилен, с получением первой фракции полимера пропилена, имеющей содержание сомономера от 0,0 до 1,0 мас.%, где присутствующий сомономер представляет собой один или более сомономеров, выбранных из этилена и С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub> альфа-олефинов,

б) полимеризации во втором реакторе мономеров, содержащих пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub> альфа-олефинов, в присутствии первой фракции полимера пропилена с получением второй фракции полимера пропилена, имеющей содержание сомономера от 4,5 до 20,0 мас.%,

в) гранулирования второй фракции полимера пропилена,

д) смешивания в расплаве гранулированной второй фракции полимера пропилена в присутствии

i. полимера пропилена (PP-c), полученного способом, включающим по меньшей мере два реактора, соединенных последовательно, содержащего один или более сомономеров, выбранных из этилена и С<sub>4</sub>-С<sub>10</sub> альфа-олефинов, причем содержание сомономера составляет от 0,5 до 2,5 мас.%, и

ii. по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента,

причем указанная полипропиленовая композиция имеет

i - ПТР<sub>2</sub> от 11,0 до 60,0 г/10 мин, измеренный в соответствии с ISO 1133 при 230°C под нагрузкой 2,16 кг,

ii - значение мутности <20%, измеренное в соответствии с ASTM D1003 на отлитых под давлением образцах толщиной 1 мм, полученных так, как описано в EN ISO 1873-2;

iii - от 15 до 84 мас.% гранулированной второй фракции полимера относительно общего количества полипропиленовой композиции;

iv - от 15 до 84 мас.% полимера пропилена (PP-c) относительно общего количества полипропиленовой композиции;

v - от 0,01 до 1,0 мас.% по меньшей мере одного альфа-нуклеирующего агента относительно общего количества полипропиленовой композиции; и

vi - причем первую фракцию полимера пропилена получают в количестве от 20 до 90 мас.% относительно общей суммы первого полимера пропилена и второго полимера пропилена, содержащейся во второй фракции полимера пропилена.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полипропиленовая композиция имеет содержание сомономера от 1,5 до 5,0 мас.% относительно общего количества мономеров, присутствующих в полипропи-

леновой композиции.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что смешивание в расплаве гранулированной второй фракции полимера пропилена осуществляют при температуре от 190 до 260°C.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что смешивание в расплаве гранулированной второй фракции полимера пропилена осуществляют в одношнековом экструдере или в двухшнековом экструдере.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что вторая фракция полимера пропилена и полимер пропилена (PP-c) не содержат фталевое соединение.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный первый реактор представляет собой суспензионный реактор.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный второй реактор представляет собой газофазный реактор.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на стадии а) полимеризуют мономеры, содержащие пропилен и один или более сомономеров, выбранных из этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов.

9. Полипропиленовая композиция, полученная способом по любому из пп.1-8, где полипропиленовая композиция имеет

i - ПТР<sub>2</sub> от 11,0 до 60,0 г/10 мин, измеренный в соответствии с ISO 1133 при 230°C под нагрузкой 2,16 кг,

ii - значение мутности < 20%, измеренное в соответствии с ASTM D1003 на отлитых под давлением образцах толщиной 1 мм, полученных так, как описано в EN ISO 1873-2.

10. Полипропиленовая композиция по п.9, отличающаяся тем, что указанная полипропиленовая композиция имеет содержание соединений, растворимых в ксилоле (XCS), от 5,5 до 18,0 мас.% определенное в соответствии с ISO 16152 при 25°C.

11. Полипропиленовая композиция по любому из пп.9, 10, отличающаяся тем, что указанная полипропиленовая композиция имеет температуру плавления >152°C и температуру кристаллизации >120°C, измеренную в соответствии с ISO 11357/3.

12. Полипропиленовая композиция по любому из пп.9-11, отличающаяся тем, что указанная полипропиленовая композиция имеет модуль упругости при растяжении >950 МПа, измеренный в соответствии с ISO 527-1:2012/ISO 527-2:2012 на экспериментальных образцах, полученных литьевым формованием, при 23°C.

13. Полипропиленовая композиция по любому из пп.9-12, отличающаяся тем, что указанная полипропиленовая композиция имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи >4,8 кДж/м<sup>2</sup>, измеренную в соответствии с ISO 179/1eA при 23°C на экспериментальных образцах, полученных литьевым формованием, как описано в EN ISO 1873-2.

14. Полипропиленовая композиция по любому из пп.9-13, отличающаяся тем, что указанная полипропиленовая композиция не содержит фталевое соединение.

15. Изделие, содержащее полипропиленовую композицию по любому из пп.9-14, где указанное изделие представляет собой поливную пленку, изделие, полученное литьевым формованием, затворную крышку, винтовую крышку или укупорочную систему для упаковки пищевых продуктов или жидкостей.

16. Применение полипропиленовой композиции по любому из пп.9-14 для получения изделия, выбранного из поливной пленки, изделия, получаемого литьевым формованием, затворной крышки, винтовой крышки или укупорочной системы для упаковки пищевых продуктов или жидкостей.

