



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08L 23/14 (2020.05); C08L 23/26 (2020.05)

(21)(22) Заявка: 2019126272, 19.01.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.01.2018

Дата регистрации:
08.10.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.02.2017 US 62/461,600

(45) Опубликовано: 08.10.2020 Бюл. № 28

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 23.09.2019

(86) Заявка РСТ:
US 2018/014376 (19.01.2018)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2018/156278 (30.08.2018)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский бульвар,11,
Строкова Ольга Владимировна

(72) Автор(ы):

**ТРЕНОР, Скотт Р. (US),
СПРИНКЛ, Джэйсон Д. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

МИЛЛИКЕН ЭНД КОМПАНИ (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2007/071494 A1, 29.06.2007. WO
2015/138305 A1, 17.09.2015. WO 2015/169690 A1,
12.11.2015. RU 2588568 C2, 10.07.2016.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным композициям, которые содержат вторичный полимер. Описан способ получения полимерной композиции. Способ включает стадии предоставления улучшающего совместимость агента, предоставления гетерофазной полимерной композиции, предоставления второй полимерной композиции, содержащей вторичный полимер, и стадию их смешивания. После чего генерируют свободные радикалы в фазе пропиленового полимера и фазе этиленового полимера

гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции. Улучшающий совместимость агент содержит две или более функциональные группы, способные реагировать со свободными радикалами в реакции радикального присоединения. Технический результат – получение полимерной композиции, имеющей желаемую комбинацию высокого показателя текучести расплава и высокую ударную прочность. 14 з.п. ф-лы, 11 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 23/14 (2020.05); C08L 23/26 (2020.05)(21)(22) Application: **2019126272, 19.01.2018**(24) Effective date for property rights:
19.01.2018Registration date:
08.10.2020

Priority:

(30) Convention priority:
21.02.2017 US 62/461,600(45) Date of publication: **08.10.2020 Bull. № 28**(85) Commencement of national phase: **23.09.2019**(86) PCT application:
US 2018/014376 (19.01.2018)(87) PCT publication:
WO 2018/156278 (30.08.2018)Mail address:
**119019, Moskva, Gogolevskij bulvar,11, Strokovna
Olga Vladimirovna**

(72) Inventor(s):

**TRENOR, Scott R. (US),
SPRINKLE, Jason D. (US)**

(73) Proprietor(s):

MILLIKEN & COMPANY (US)(54) **METHOD OF PRODUCING HETEROPHASE POLYMER COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polymer compositions which contain a secondary polymer. Described is a method of producing a polymer composition. Method includes steps of providing a compatibilizing agent, providing a heterophase polymer composition, providing a second polymer composition containing a secondary polymer, and a step for mixing thereof. After that free radicals are generated in phase of propylene polymer and phase of ethylene polymer

of heterophase polymer composition and second polymer composition. Compatibility enhancing agent contains two or more functional groups capable of reacting with free radicals in the radical addition reaction.

EFFECT: technical result is obtaining a polymer composition having the desired combination of high melt flow index and high impact strength.

15 cl, 11 tbl, 4 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к полимерным композициям, которые содержат вторичный полимер и имеют желаемую комбинацию высокого показателя текучести расплава и высокую ударную прочность. Настоящее изобретение также направлено на способы изготовления таких композиций. Особый интерес представляют модифицированные ударопрочные сополимеры полипропилена.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Термопластичные полимеры применяются повсюду. Например, термопластичные полимеры используются в различных товарах длительного пользования (напр., в бытовой технике, бытовой электронике, мебели и автомобилях), расходных материалах и упаковочных материалах для таких товаров. Повсеместное распространение термопластичных полимеров в сочетании с увеличением скоростей рециркуляции позволило производителям смол вводить сорта смолы, содержащие значительное количество переработанного материала, такого как бывший в употреблении переработанный (PCR) материал (напр., с содержанием PCR 25-50%). Хотя эти вторичные смолы являются полезными с точки зрения устойчивости, эти смолы часто проявляют ухудшенные физические свойства по сравнению со 100% первичными смолами. Например, вторичные смолы обычно демонстрируют более низкую ударную прочность и жесткость. Кроме того, многие вторичные смолы обычно демонстрируют относительно низкий показатель текучести расплава (MFR), что может потребовать использования пероксида для увеличения MFR до желаемого диапазона для переработки. Однако увеличение MFR с помощью пероксида обычно приводит к дальнейшему снижению ударной прочности и жесткости вторичной смолы. Соответственно, когда существующие технологии применяются в сочетании с вторичными смолами, необходимо найти компромисс между увеличением содержания PCR и нежелательным уменьшением ударной прочности и жесткости получаемой полимерной композиции.

Поэтому остается потребность в добавках и способах, которые могут приводить к полимерным композициям, имеющим высокое содержание вторичного полимера при сохранении или даже улучшении ударной прочности полимерной композиции по сравнению с композициями, имеющими более низкое содержание вторичного полимера.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В первом варианте выполнения изобретение относится к способу получения полимерной композиции, включающему стадии:

(а) предоставление улучшающего совместимость агента, причем улучшающий совместимость агент содержит две или более функциональные группы, способные реагировать со свободным радикалом в реакции радикального присоединения;

(b) предоставление гетерофазной полимерной композиции, причем гетерофазная полимерная композиция содержит фазу пропиленового полимера и фазу этиленового полимера;

(с) предоставление второй полимерной композиции, причем вторая полимерная композиция содержит вторичный полимер;

(d) смешивание улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции; и

(е) генерирование свободных радикалов в фазе пропиленового полимера и фазе этиленового полимера гетерофазной полимерной композиции и в полимере второй полимерной композиции, в результате чего по меньшей мере часть улучшающего совместимость агента реагирует со свободными радикалами.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Следующие определения предоставлены для разъяснения нескольких терминов, используемых по тексту данной заявки.

Используемый в настоящем документе термин «вторичный полимер» относится к бывшему в употреблении потребителем переработанному полимеру, бывшему в употреблении в промышленности переработанному полимеру и их смесям.

Используемый в настоящем документе термин «бывший в употреблении потребителем вторичный» (PCR) относится к материалу (напр., полимеру или полимерам), который достиг целевого конечного пользователя или потребителя и больше не используется по своему прямому назначению, и который был собран или утилизирован после того, как он был выброшен конечным пользователем или потребителем. Таким образом, напр., подразумевается, что термин относится к материалу, который в противном случае был бы утилизирован как отходы, но вместо этого был собран и повторно использован (утилизирован) в качестве исходного материала вместо нового исходного материала в процессе переработки или производства. Термин включает такие собранные или утилизированные материалы, которые были дополнительно обработаны или переработаны для облегчения повторного использования материала. Так, напр., термин включает материал, который был переработан из собранного или утилизированного материала посредством производственного процесса и превращен в продукт или в компонент для включения в продукт.

Используемый в настоящем документе термин «бывший в употреблении в промышленности вторичный» (PIR) относится к материалу (напр., полимеру или полимерам), который никогда не достигал конечного потребителя и был собран или утилизирован из потока отходов, произведенного на производстве. Термин «бывший в употреблении в промышленности вторичный» не включает материалы, которые образуются в процессе производства, а затем повторно используются в качестве замены сырья в том же процессе производства, такие как измельченный полимер, который собирают из потока отходов производственного процесса (напр., процесса термоформования), измельчают для уменьшения его размера, а затем повторно используют в качестве заменителя первичного полимера в том же производственном процессе (напр., в том же процессе термоформования). Термин включает такие собранные или утилизированные материалы, которые были дополнительно обработаны или переработаны для облегчения повторного использования материала в другом производственном процессе.

Используемый в настоящем документе термин «гидрокарбильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из углеводов путем удаления атома водорода от атома углерода углеводорода.

Используемый в настоящем документе термин «замещенные гидрокарбильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из замещенных углеводов путем удаления атома водорода от атома углерода замещенного углеводорода. В этом определении термин «замещенный углеводород» относится к соединениям, полученным из ациклических, моноциклических и полициклических, неразветвленных и разветвленных углеводов, в которых (1) один или несколько атомов водорода углеводорода заменен неводородным атомом (напр., атомом галогена) или негидрокарбильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой или гетероарильной группой) и/или (2) углерод-углеродная цепь углеводорода прерывается атомом кислорода (напр., как в простом эфире), атомом азота (напр., как в амине) или атомом серы (напр., как в сульфиде).

Используемый в настоящем документе термин «замещенные алкильные группы»

относится к одновалентным функциональным группам, полученным из замещенных алканов путем удаления атома водорода от атома углерода алкана. В этом определении термин «замещенные алканы» относится к соединениям, полученным из ациклических неразветвленных и разветвленных углеводородов, в которых (1) один или несколько атомов водорода углеводорода заменен неводородным атомом (напр., атомом галогена) или неалкильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой, арильной группой или гетероарильной группой) и/или (2) углерод-углеродная цепь углеводорода прерывается атомом кислорода (как в простом эфире), атомом азота (как в амине) или атомом серы (как в сульфиде).

Используемый в настоящем документе термин «замещенные циклоалкильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из замещенных циклоалканов путем удаления атома водорода от атома углерода циклоалкана. В этом определении термин «замещенные циклоалканы» относится к соединениям, полученным из насыщенных моноциклических и полициклических углеводородов (с боковыми цепями или без них), в которых (1) один или несколько атомов водорода углеводорода заменен неводородным атомом (напр., атомом галогена) или неалкильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой, арильной группой или гетероарильной группой) и/или (2) углерод-углеродная цепь углеводорода прерывается атомом кислорода, атомом азота или атомом серы.

Используемый в настоящем документе термин «алкенильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из ациклических, неразветвленных и разветвленных олефинов (т.е. углеводородов, имеющих одну или несколько углерод-углеродных двойных связей) путем удаления атома водорода от атома углерода олефина.

Используемый в настоящем документе термин «замещенные алкенильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из ациклических, замещенных олефинов путем удаления атома водорода от атома углерода олефина. В этом определении термин «замещенные олефины» относится к соединениям, полученным из ациклических, неразветвленных и разветвленных углеводородов, имеющих одну или несколько двойных углерод-углеродных связей, в которых (1) один или несколько атомов водорода углеводорода заменены неводородным атомом (напр., атомом галогена) или неалкильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой, арильной группой, гетероарильной группой) и/или (2) углерод-углеродная цепь углеводорода прерывается атомом кислорода (как в простом эфире) или атомом серы (как в сульфиде).

Используемый в настоящем документе термин «замещенные циклоалкенильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из замещенных циклоалкенов путем удаления атома водорода от атома углерода циклоалкена. В этом определении термин «замещенные циклоалкены» относится к соединениям, полученным из моноциклических и полициклических олефинов (т.е. углеводородов, имеющих одну или несколько углерод-углеродных двойных связей), в которых один или несколько атомов водорода олефина заменен неводородным атомом (напр., атомом галогена) или неалкильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой, арильной группой или гетероарильной группой).

Используемый в настоящем документе термин «замещенные арильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из замещенных аренов путем удаления атома водорода от атома углерода кольца. В этом определении термин «замещенные арены» относится к соединениям, полученным из моноциклических и полициклических ароматических углеводородов, в которых один или несколько

атомов водорода углеводорода заменены неводородным атомом (напр., атомом галогена) или неалкильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой).

Используемый в настоящем документе термин «замещенные гетероарильные группы» относится к одновалентным функциональным группам, полученным из замещенных гетероаренов путем удаления атома водорода от атома кольца. В этом определении термин «замещенные гетероарены» относится к соединениям, полученным из моноциклических и полициклических ароматических углеводородов, в которых (1) один или несколько атомов водорода углеводорода заменены неводородным атомом (напр., атомом галогена) или неалкильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой) и (2) по меньшей мере одна метановая группа (-C=) углеводорода заменена трехвалентным гетероатомом и/или по меньшей мере одна винилиденовая группа (-CH=CH-) углеводорода заменена двухвалентным гетероатомом.

Используемый в настоящем документе термин «алкандиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из алканов путем удаления двух атомов водорода у алкана. Эти атомы водорода могут быть удалены от одного и того же атома углерода алкана (как в этан-1,1-диоле) или от разных атомов углерода (как в этан-1,2-диоле).

Используемый в настоящем документе термин «замещенная алкандиильная группа» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из замещенных алканов путем удаления двух атомов водорода у алкана. Эти атомы водорода могут быть удалены от одного и того же атома углерода замещенного алкана (как в 2-фторэтан-1,1-диоле) или от разных атомов углерода (как в 1-фторэтан-1,2-диоле). В этом определении термин «замещенные алканы» имеет такое же значение, которое указано выше в определении замещенных алкильных групп.

Используемый в настоящем документе термин «циклоалкандиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из циклоалканов (моноциклических и полициклических) путем удаления двух атомов водорода у циклоалкана. Эти атомы водорода могут быть удалены от одного и того же атома углерода циклоалкана или от разных атомов углерода.

Используемый в настоящем документе термин «замещенные циклоалкандиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из замещенных циклоалканов путем удаления двух атомов водорода у циклоалкана. В этом определении термин «замещенные циклоалканы» имеет то же значение, которое указано выше в определении замещенных циклоалкильных групп.

Используемый в настоящем документе термин «циклоалкендиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из циклоалкенов (моноциклических и полициклических) путем удаления двух атомов водорода у циклоалкена. Эти атомы водорода могут быть удалены от одного и того же атома углерода циклоалкена или от разных атомов углерода.

Используемый в настоящем документе термин «замещенные циклоалкендиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из замещенных циклоалкенов путем удаления двух атомов водорода у циклоалкена. Эти атомы водорода могут быть удалены от одного и того же атома углерода циклоалкена или от разных атомов углерода. В этом определении термин «замещенные циклоалкены» имеет такое же значение, как указано выше в определении замещенных циклоалкеновых групп.

Используемый в настоящем документе термин «арендиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из аренов (моноциклических

и полициклических ароматических углеводородов) путем удаления двух атомов водорода от атомов углерода кольца.

Используемый в настоящем документе термин «замещенные арендиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из замещенных аренов путем удаления двух атомов водорода от атомов углерода в кольце. В этом определении термин «замещенные арены» относится к соединениям, полученным из моноциклических и полициклических ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода углеводорода заменены неводородным атомом (напр., атомом галогена) или неалкильной функциональной группой (напр., гидроксигруппой).

Используемый в настоящем документе термин «гетероарендиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из гетероаренов путем удаления двух атомов водорода от атомов кольца. В этом определении термин «гетероарены» относится к соединениям, полученным из моноциклических и полициклических ароматических углеводородов, в которых по меньшей мере одна метановая группа (-C=) углеводорода заменена трехвалентным гетероатомом и/или по меньшей мере одна винилиденовая группа (-CH=CH-) углеводорода заменена двухвалентным гетероатомом.

Используемый в настоящем документе термин «замещенные гетероарендиильные группы» относится к двухвалентным функциональным группам, полученным из замещенных гетероаренов путем удаления двух атомов водорода от атомов кольца. В этом определении термин «замещенные гетероарены» имеет то же значение, что указано выше в определении замещенных гетероарильных групп.

Если не указано иное, условия представляют собой 25°C, давление 1 атм. и 50% относительная влажность, концентрации по массе, и молекулярная масса основана на средневесовой молекулярной массе. Термин «полимер», используемый в настоящей заявке, обозначает материал, имеющий средневесовую молекулярную массу (M_w) по меньшей мере 5000. Термин «сополимер» используется в широком смысле для обозначения полимеров, содержащих два или более различных мономерных звеньев, таких как терполимеры, и, если не указано иное, включает случайные, блочные и статистические сополимеры. Концентрация этилена или пропилена в конкретной фазе или в гетерофазной композиции основана на массе прореагировавших этиленовых звеньев или пропиленовых звеньев по отношению к общей массе полиолефинового полимера в фазе или гетерофазной композиции соответственно, исключая любые наполнители или другие неполиолефиновые добавки. Концентрация каждой фазы в общей гетерогенной полимерной композиции основана на общей массе полиолефиновых полимеров в гетерофазной композиции, исключая любые наполнители или другие неполиолефиновые добавки или полимеры. В структурах функциональных групп, изложенных ниже, усеченные связи (т.е. связи, усеченные волнистыми линиями) представляют собой связи с другими частями соединения, содержащего показанную группу.

В первом варианте выполнения изобретение относится к способу получения полимерной композиции. Способ включает стадии (a) предоставления улучшающего совместимость агента, (b) предоставления гетерофазной полимерной композиции, (c) предоставления второй полимерной композиции, (d) смешивания улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции и (e) генерирования свободных радикалов в гетерофазной полимерной композиции и в полимере второй полимерной композиции. Улучшающий совместимость агент предпочтительно содержит две или более функциональные группы, способные

реагировать со свободным радикалом в реакции радикального присоединения. Композиция гетерофазного полимера предпочтительно содержит фазу пропиленового полимера и фазу этиленового полимера. Вторая полимерная композиция предпочтительно содержит вторичный полимер.

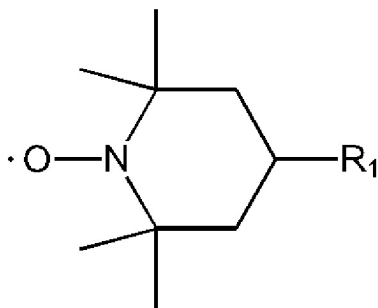
- 5 Улучшающий совместимость агент предпочтительно представляет собой органическое или металлоорганическое соединение, содержащее две или более функциональные группы, способные реагировать со свободным радикалом в реакции радикального присоединения (каждая такая функциональная группа в дальнейшем может упоминаться как «реакционноспособная функциональная группа»). Подходящие
- 10 реакционноспособные функциональные группы для улучшающего совместимость агента, включают, но не ограничиваются ими, группы, содержащие кратные связи углерод-углерод (напр., циклические и ациклические двойные связи углерод-углерод и тройные связи углерод-углерод), нитроксидные радикалы (включая функциональные группы или фрагменты, которые образуют нитроксидные радикалы *in situ* при обработке
- 15 полимера), нитроны и группы, содержащие по меньшей мере одну третичную углерод-водородную связь (напр., одну третичную углерод-водородную связь, имеющую энергию диссоциации связи около 380 кДж/моль или менее). Подходящие примеры групп, содержащих кратные связи углерод-углерод, включают, но не ограничиваются ими, винильные группы, аллильные группы, акрилатные группы и метакрилатные группы.
- 20 Улучшающий совместимость агент может содержать две или более одинаковые реакционноспособные функциональные группы или в улучшающем совместимость агенте может присутствовать более чем один тип реакционноспособных функциональных групп. Подходящие примеры улучшающих совместимость агентов включают, но не ограничиваются ими, бутадиен, бутадиеновые олигомеры, изопрен,
- 25 изопреновые олигомеры и их смеси.

В одном предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент содержит нитроксидный радикал или функциональную группу или фрагмент, который образует нитроксидный радикал в процессе переработки полимера. Примеры нитроксидных соединений, которые можно использовать в качестве

30 улучшающего совместимость агента в настоящем изобретении можно найти в *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*, L.B. Volodarsky et al. CRC Press, Inc. (1994). Нитроксидное соединение может представлять собой 5- или 6-членное гетероциклическое соединение, которое может содержать нитроксидный азот в кольцевой структуре. Например, улучшающий совместимость агент может быть основан на 2,2,6,6-тетраметил-1-

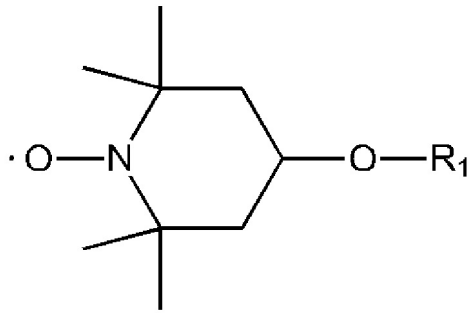
35 пиперидинилокси (TEMPO), таком как соединения Формулы (AI)-(AVII) ниже:

(AI)



(AII)

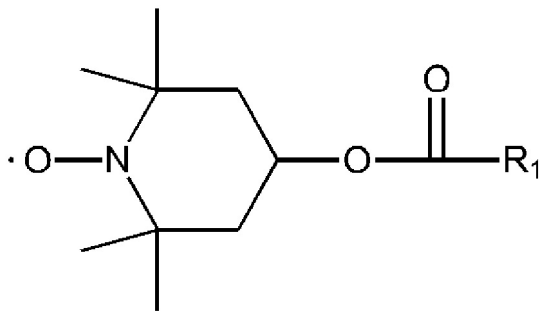
5



10

(AIII)

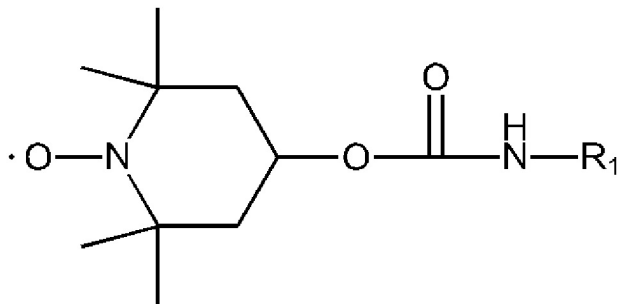
15



20

(AIV)

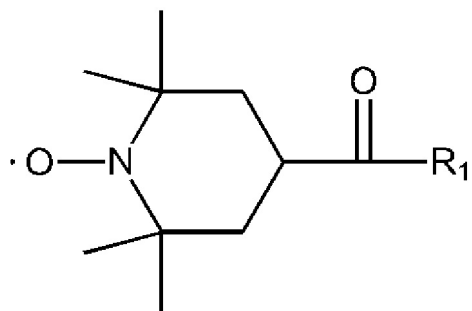
25



30

(AV)

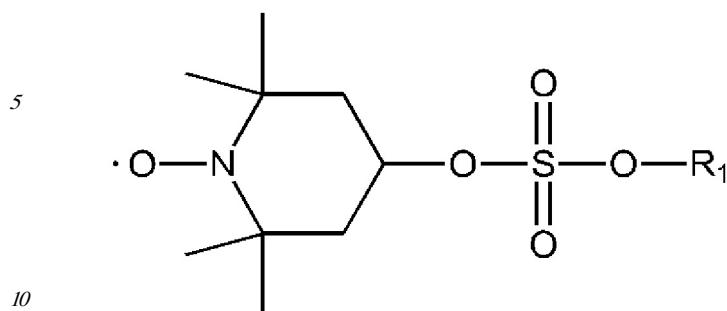
35



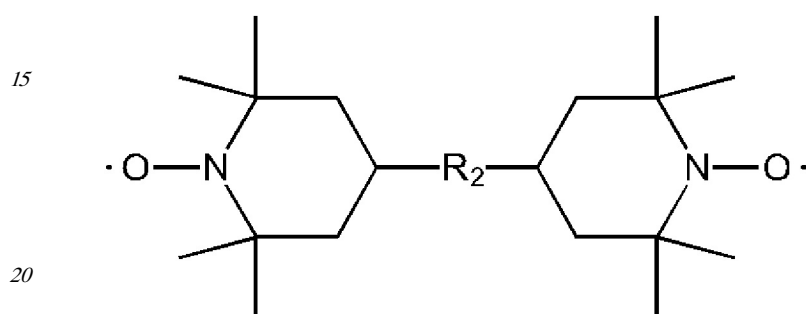
40

45

(AVI)



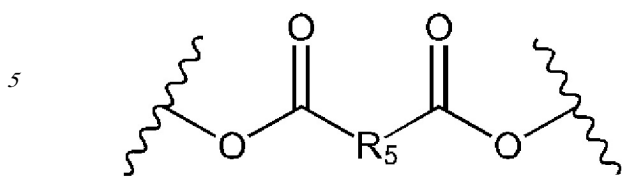
(AVII)



В структурах Формул (AI)-(AVI) R_1 представляет собой функциональную группу, способную реагировать со свободным радикалом в реакции радикального присоединения. Предпочтительно, R_1 содержит ненасыщенную углерод-углеродную связь, такую как углерод-углеродная двойная связь или углерод-углеродная тройная связь. Подходящие примеры включают, но не ограничиваются ими, алифатические алкенильные группы и алкенилзамещенные ароматические группы, такие как фенил. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения алкенильная группа выбрана из группы, состоящей из C_1 - C_{10} алкенильных групп, более предпочтительно C_1 - C_8 алкенильных групп, C_1 - C_6 алкенильных групп или C_1 - C_4 алкенильных групп. Конкретные примеры соединений, соответствующих одной из Формул (AI)-(AVI) и подходящих для использования в качестве улучшающего совместимость агента, включают, но не ограничиваются ими, 4-(Метакрилоилокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил («ТЕМПО-Метакрилат»), 4-(Акрилоилокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил («ТЕМПО-Акрилат») и 4-[(4-винилбензил)окси]-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил («ТЕМПО-Стирол»). В структуре Формулы (AVII) R_2 представляет собой двухвалентную группу, связывающую два фрагмента ТЕМПО. В одном предпочтительном варианте выполнения изобретения R_2 представляет собой группу формулы $-O-(CH_2CH_2O)_n-$, где n представляет собой целое число, равное или большее 1 (напр., от 1 до 100). В предпочтительном варианте выполнения изобретения R_2 представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (AVIII) ниже

45

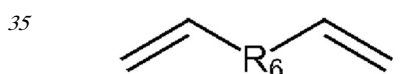
(AVIII)



10 В структуре Формулы (AVIII) R_5 представляет собой двухвалентную группу, выбранную из группы, состоящей из алкандиильных групп, замещенных алкандиильных групп, циклоалкандиильных групп, замещенных циклоалкандиильных групп, циклоалкендиильных групп, замещенных циклоалкендиильных групп, арендиильных групп и замещенных арендиильных групп. Предпочтительно, R_5 выбирается из группы, состоящей из алкандиильных групп, циклоалкандиильных групп и циклоалкендиильных групп. Конкретные примеры соединений, соответствующих структуре Формулы (AVII) и подходящих для использования в качестве улучшающего совместимость агента, включают, но не ограничиваются ими, бис-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себакат и 4,4'-[бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-диилбис(карбонилокси)]бис(2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси).

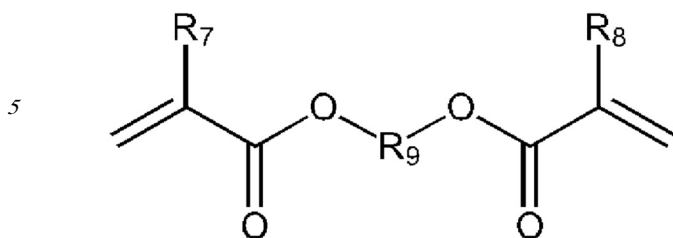
20 Как было отмечено выше, подходящие реакционноспособные функциональные группы для улучшающего совместимость агента включают кратные связи углерод-углерод, предпочтительно двойные связи углерод-углерод. Таким образом, в другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент представляет собой соединение, содержащее две или более двойных углерод-углеродных связей, предпочтительно две или более ациклических двойных углерод-углеродных связей. Примеры улучшающих совместимость агентов, включающих кратные ациклические углерод-углеродные двойные связи, включают, но не ограничиваются ими, дивинильные соединения (напр., дивинилбензол), многофункциональные акрилаты и акр штатные соли многовалентных ионов. Общие структуры для таких улучшающих совместимость агентов, показаны ниже. Например, структура Формулы (AIX) изображает общую структуру для подходящих дивинильных соединений

(AIX)



40 В структуре Формулы (AIX) R_6 представляет собой двухвалентную группу, выбранную из группы, состоящей из алкандиильных групп, замещенных алкандиильных групп, циклоалкандиильных групп, замещенных циклоалкандиильных групп, циклоалкендиильных групп, замещенных циклоалкендиильных групп, арендиильных групп, замещенных арендиильных групп, гетероарендиильных групп и замещенных гетероарендиильных групп. В предпочтительном варианте выполнения изобретения R_6 выбирается из группы, состоящей из арендиильных групп и замещенных арендиильных групп, причем особенно предпочтительным представляется фендиил. Структура Формулы (AX) изображает общую структуру для многофункционального акрилата, в частности, диакрилата

(AX)

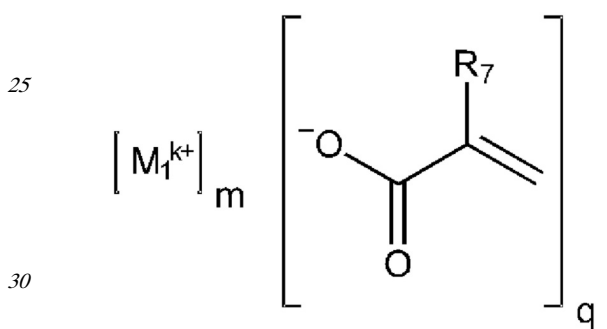


10 В структуре Формулы (AX) R_7 и R_8 независимо выбираются из группы, состоящей из водорода и алкильных групп (напр., метила). R_9 представляет собой двухвалентную группу, выбранную из группы, состоящей из алкандиильных групп, замещенных алкандиильных групп, циклоалкандиильных групп, замещенных циклоалкандиильных групп, циклоалкендиильных групп, замещенных циклоалкендиильных групп, арендиильных групп, замещенных арендиильных групп, гетероарендиоловых групп и замещенных гетероарендиильных групп. Более предпочтительно, R_9 выбирается из группы, состоящей из алкандиильных групп, таких как C_1 - C_8 алкандиильные группы. Одним подходящим примером такого диакрилатного соединения является диметакрилат бутандиола. Структура Формулы (AXI) изображает общую структуру для акрилатных солей, подходящих для использования в качестве улучшающего совместимость агента.

15

20

(AXI)



В структуре Формулы (AXI) R_7 выбирается из группы, состоящей из водорода и алкильных групп (напр., метила). M_1 представляет собой катион металла, а переменная k представляет собой валентность катиона металла M_1 и представляет собой положительное целое число, равное или большее 2. Переменная m представляет собой положительное целое число, равное или большее 1, и представляет собой число катионов металла M_1 . Переменная q представляет собой положительное целое число, равное или большее 2. Переменные k , m и q удовлетворяют следующему уравнению $k \cdot m = q$. В предпочтительном варианте выполнения изобретения M_1 выбирается из группы, состоящей из щелочноземельных металлов и переходных металлов (т.е. таких элементов, которые классифицированы в d-блоке и f-блоке периодической Таблицы элементов). Одним примером акрилатной соли, подходящей для использования в качестве улучшающего совместимость агента, является диметакрилат цинка.

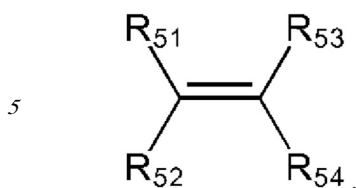
35

40

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент выбирается из группы, состоящей из соединений, соответствующих структуре Формулы (BI)

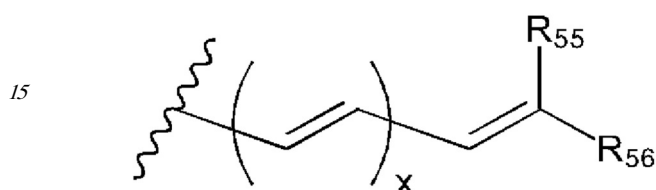
45

(BI),



10 В структуре Формулы (BI) R_{51} выбирается из группы, состоящей из арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп, замещенных гетероарильных групп и групп, соответствующих структуре Формулы (BV)

(BV)



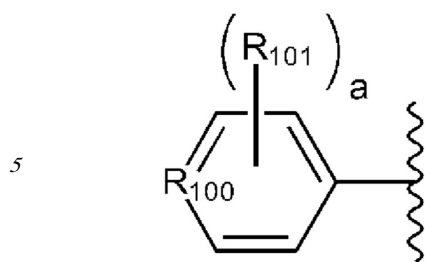
20 В структуре Формулы (BV) R_{55} и R_{56} независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, замещенных алкильных групп, циклоалкильных групп, замещенных циклоалкильных групп, арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп, или R_{55} и R_{56} могут быть
 25 объединены для образования циклической структуры. Переменная x представляет собой целое число, выбранное из группы, состоящей из 0, 1 и 2. В предпочтительном варианте выполнения изобретения переменная x равна 0, R_{55} представляет собой
 30 водород и R_{56} выбирается из группы, состоящей из арильных групп (напр., C_6-C_{12} арильных групп), замещенных арильных групп (напр., C_6-C_{12} замещенных арильных групп), гетероарильных групп (напр., C_4-C_{12} гетероарильных групп) и замещенных
 гетероарильных групп (напр., C_4-C_{12} замещенных гетероарильных групп).

35 В структуре Формулы (BI) R_{52} выбирается из группы, состоящей из водорода, галогенов, алкильных групп, замещенных алкильных групп, арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп. Если R_{51} и R_{52} оба являются ароматическими группами, то (i) R_{51} и R_{52} соединены
 40 прямой связью, алкандиильной группой (напр., метандиильной группой), атомом кислорода, атомом серы или атомом азота (напр., группа $-N(H)-$) или (ii) по меньшей мере один из R_{51} и R_{52} выбирается из группы, состоящей из замещенных арильных групп, замещенных электроноакцепторной группой, гетероарильных групп и
 замещенных гетероарильных групп.

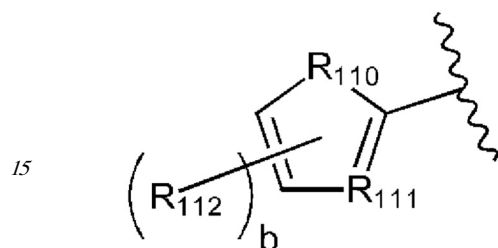
В предпочтительном варианте выполнения структуры Формулы (BI) по меньшей мере один из R_{51} и R_{52} представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (C), (CX) или (CXV)

(C)

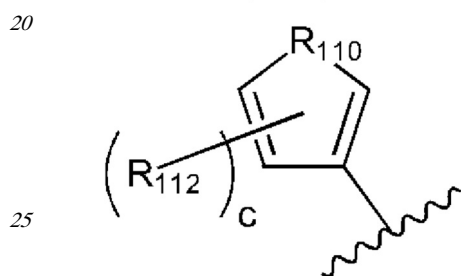
45



10 (C)



20 (CXV)



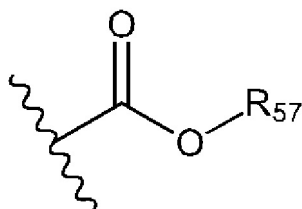
В структуре Формулы (C) R_{100} выбирается из группы, состоящей из $C(H)$, $C(R_{101})$ и атома азота. Переменная a представляет собой целое число от 0 до 4. Каждый R_{101} независимо выбирается из группы, состоящей из алкильных групп (напр., C_1-C_{10} алкильных групп), замещенных алкильных групп (напр., C_1-C_{10} замещенных алкильных групп), арильных групп (напр., C_6-C_{12} арильных групп), замещенных арильных групп (напр., C_6-C_{12} замещенных арильных групп), гетероарильных групп (напр., C_4-C_{12} гетероарильных групп), замещенных гетероарильных групп (напр., C_4-C_{12} замещенных гетероарильных групп), галогенов, нитрогрупп, цианогрупп, аминогрупп, гидроксигрупп, алкоксигрупп (напр., C_1-C_{10} алкоксигрупп), арилоксигрупп (напр., C_6-C_{10} арилоксигрупп), алкенильных групп (напр., C_2-C_{10} алкенильных групп), алкинильных групп (напр., C_2-C_{10} алкинильных групп), алкилэфирных групп (напр., C_1-C_{10} алкилэфирных групп) и арилэфирных групп (напр., C_6-C_{12} арильные эфирных групп). Кроме того, две соседние группы R_{101} могут быть связаны с образованием конденсированной кольцевой структуры, такой как полициклическая арильная группа.

В структуре Формулы (CX) R_{110} выбирается из группы, состоящей из атома кислорода, атома серы и $N(R_{115})$. R_{115} выбирается из группы, состоящей из водорода, алкильных групп (напр., C_1-C_{10} алкильных групп), замещенных алкильных групп (напр., C_1-C_{10} замещенных алкильных групп), арильных групп (напр., C_6-C_{12} арильных групп) и

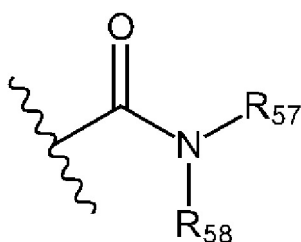
замещенных арильных групп (напр., C₆-C₁₂ замещенные арильных групп). R₁₁₁ выбирается из группы, состоящей из C(H), C(R₁₁₂) и атома азота. R₁₁₂ выбирается из группы, состоящей из алкильных групп (напр., C₁-C₁₀ алкильных групп), замещенных алкильных групп (напр., C₁-C₁₀ замещенных алкильных групп), арильных групп (напр., C₆-C₁₂ арильных групп), замещенных арильных групп (напр., C₆-C₁₂ замещенных арильных групп), гетероарильных групп (напр., C₄-C₁₂ гетероарильных групп), замещенных гетероарильных групп (напр., C₄-C₁₂ замещенных гетероарильных групп), галогенов, нитрогрупп, цианогрупп, аминокгрупп, гидроксигрупп, алкоксигрупп (напр., C₁-C₁₀ алкоксигрупп), арилоксигрупп (напр., C₆-C₁₂ арилоксигрупп), алкенильных групп (напр., C₁-C₁₀ алкенильных групп), алкинильных групп (напр., C₂-C₁₀ алкинильных групп), алкилэфирных групп (напр., C₂-C₁₀ алкилэфирных групп) и арилэфирных групп (напр., C₆-C₁₂ арилэфирных групп). Кроме того, две соседние группы R₁₁₂ могут быть связаны с образованием конденсированной кольцевой структуры, такой как полициклическая арильная группа. Переменная b представляет собой целое число от 0 до 2. В структуре Формулы (CXV) R₁₁₀ и R₁₁₂ выбираются из тех же групп, что описаны выше для Формулы (CX), а переменная c представляет собой целое число от 0 до 3.

В структуре Формулы (BI) R₅₃ и R₅₄ независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, замещенных алкильных групп, циклоалкильных групп, замещенных циклоалкильных групп, цианогрупп, нитрогрупп и групп, соответствующих структуре Формулы (BVI), (BVII), (BVIII) или (BIX)

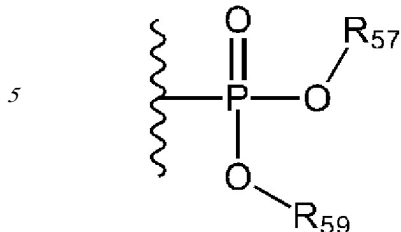
(BVI)



(BVII)

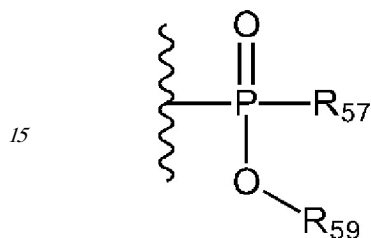


(BVIII)



10

(BIX)



20

25

30

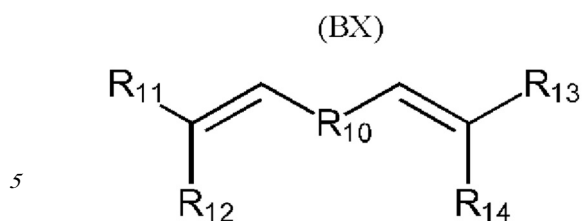
35

40

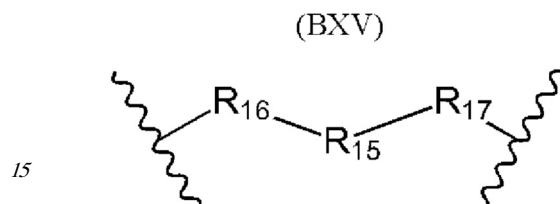
45

В структурах Формул (BVI), (BVII), (BVIII) и (BIX) R_{57} и R_{59} независимо выбираются из группы, состоящей из алкильных групп (напр., C_1 - C_{22} алкильных групп), замещенных алкильных групп (напр., C_1 - C_{22} замещенных алкильных групп), циклоалкильных групп (напр., C_3 - C_{22} циклоалкильных групп), замещенных циклоалкильных групп (напр., C_3 - C_{22} замещенных циклоалкильных групп), арильных групп (напр., C_6 - C_{22} арильных групп), замещенных арильных групп (напр., C_6 - C_{22} замещенных арильных групп), гетероарильных групп (напр., C_4 - C_{22} гетероарильных групп) и замещенных гетероарильных групп (напр., C_4 - C_{22} замещенных гетероарильных групп). R_{58} выбирается из группы, состоящей из водорода, алкильных групп (напр., C_1 - C_{22} алкильных групп), замещенных алкильных групп (напр., C_1 - C_{22} замещенных алкильных групп), циклоалкильных групп (напр., C_3 - C_{22} циклоалкильных групп), замещенных циклоалкильных групп (напр., C_3 - C_{22} замещенных циклоалкильных групп), арильных групп (напр., C_6 - C_{22} арильных групп), замещенных арильных групп (напр., C_6 - C_{22} замещенных арильных групп), гетероарильных групп (напр., C_4 - C_{22} гетероарильных групп) и замещенных гетероарильных групп (напр., C_4 - C_{22} замещенных гетероарильных групп). Для групп, соответствующих структуре Формулы (BVIII), R_{57} и R_{59} могут быть объединены с образованием циклической структуры. Наконец, в структуре Формулы (BI) по меньшей мере один из R_{53} и R_{54} выбирается из группы, состоящей из цианогрупп, нитрогрупп и групп, соответствующих структуре Формулы (BVI), (BVII), (BVIII) или (BIX). В предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{53} и R_{54} независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, цианогрупп, нитрогрупп и групп, соответствующих структуре Формулы (BVI), где R_{57} представляет собой алкильную группу (напр., C_1 - C_{22} алкильную группу).

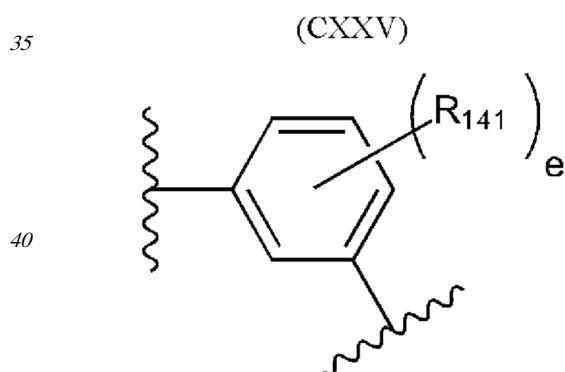
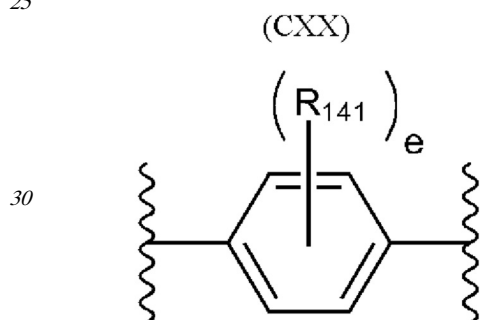
В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент выбирается из группы, состоящей из соединений, соответствующих структуре Формулы (BX)



В структуре Формулы (BX) R_{10} выбирается из группы, состоящей из аренильных групп, замещенных аренильных групп, гетероаренильных групп, замещенных гетероаренильных групп и групп, соответствующих структуре Формулы (BXV)

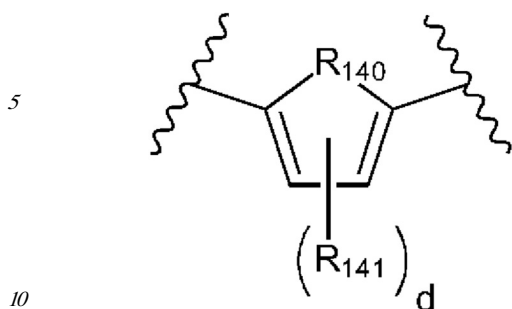


В структуре Формулы (BXV) R_{15} выбирается из группы, состоящей из прямой связи между R_{16} и R_{17} , атома кислорода, алкандиольной группы и замещенной алкандиольной группы. R_{16} и R_{17} независимо выбираются из группы, состоящей из аренильных групп, замещенных аренильных групп, гетероаренильных групп и замещенных гетероаренильных групп. В предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{10} представляет собой группу, соответствующую структуре, выбранной из группы,

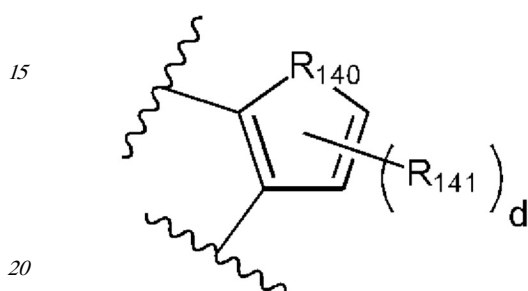


45

(CXXX)



(CXXXV)



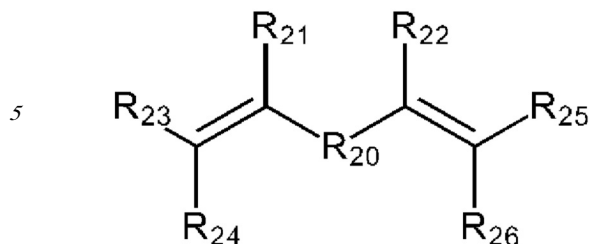
В структурах Формул (CXXX) и (CXXXV) R_{140} выбирается из группы, состоящей от атома кислорода, атома серы -N(H)- и -N(R_{145})-, где R_{145} выбирается из группы, состоящей из C_1 - C_{10} алкильных групп и C_6 - C_{12} арильных групп. В структурах Формул (CXX), (CXXV), (CXXX) и (CXXXV) каждый R_{141} выбирается из группы, состоящей из атомов галогена. Переменная d представляет собой целое число от 0 до 2, а переменная e представляет собой целое число от 0 до 4. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{10} представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (BXV), где R_{15} выбирается из прямой связи и атома кислорода, а R_{16} и R_{17} представляют собой группы, соответствующие структуре Формулы (CXX).

В структуре Формулы (BX) R_{11} , R_{12} , R_{13} и R_{14} независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, замещенных алкильных групп, циклоалкильных групп, замещенных циклоалкильных групп, цианогрупп, нитрогрупп и групп, соответствующих структуре Формулы (BVI), (BVII), (BVIII) или (BIX), как описано выше. В структуре Формулы (BX) по меньшей мере один из R_{11} и R_{12} и по меньшей мере один из R_{13} и R_{14} выбирается из группы, состоящей из цианогрупп, нитрогрупп и групп, соответствующих структуре Формулы (BVI), (BVII), (BVIII) или (BIX).

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент выбирается из группы, состоящей из соединений, соответствующих структуре Формулы (BXX)

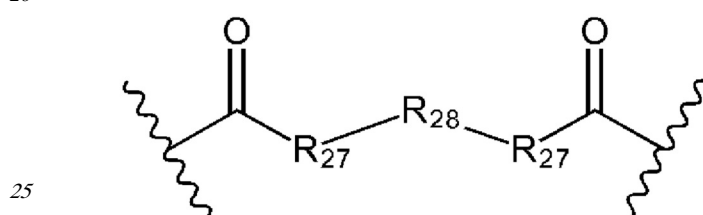
45

(BXX)



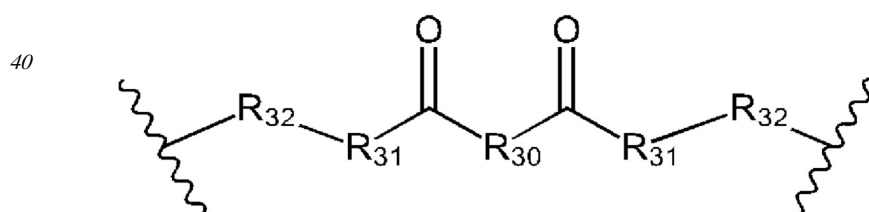
10 В структуре Формулы (BXX) R_{20} представляет собой двухвалентную связывающую группу. Двухвалентная связывающая группа может быть любой подходящей двухвалентной связывающей группой. Подходящие двухвалентные связывающие группы включают, но не ограничиваются ими, алкандиильные группы, замещенные алкандиильные группы, циклоалкандиильные группы, замещенные циклоалкандиильные группы, арендиильные группы, замещенные арендиильные группы, гетероарендиильные группы и замещенные гетероарендиильные группы. В одном предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{20} представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (BXXV)

(BXXV)



В структуре Формулы (BXXV) R_{27} выбирается из группы, состоящей от атома кислорода, $-N(H)-$ и $-N(R_{29})-$, где R_{29} выбирается из группы, состоящей из алкильных групп, замещенных алкильных групп, циклоалкильных групп и замещенных циклоалкильных групп. R_{28} выбирается из группы, состоящей из алкандиильных групп и циклоалкандиильных групп. В предпочтительном варианте выполнения изобретения оба R_{27} представляют собой атомы кислорода, а R_{28} представляет собой алкандиильную группу (напр., C_1-C_8 алкандиильную группу). В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{20} представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (BXXX)

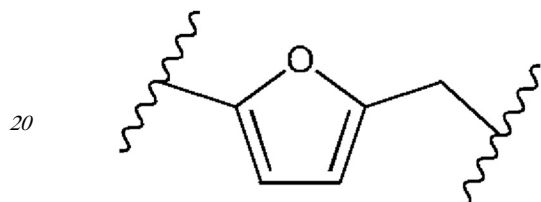
(BXXX)



В структуре Формулы (BXXX) R_{30} выбирается из группы, состоящей из алкандиильных групп и циклоалкандиильных групп. R_{31} выбирается из группы, состоящей из атома кислорода, $-N(H)-$ и $-N(R_{29})-$, где R_{29} выбирается из группы,

состоящей из алкильных групп, замещенных алкильных групп, циклоалкильных групп и замещенных циклоалкильных групп. R_{32} выбирается из группы, состоящей из арениидильных групп, замещенных арениидильных групп, гетероарениидильных групп, замещенных гетероарениидильных групп, и $-R_{35}R_{36}$, где R_{35} выбирается из группы, состоящей из арениидильных групп, замещенных арениидильных групп, гетероарениидильных групп и замещенных гетероарениидильных групп, и R_{36} выбирается из группы, состоящей из алкандиидильных групп (напр., C_1 - C_4 алкандиидильных групп). В предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{30} представляет собой алкандиидильную группу (напр., C_1 - C_8 алкандиидильную группу), оба R_{31} представляют собой атомы кислорода, и оба R_{32} выбираются из гетероарениидильных групп, замещенных гетероарениидильных групп и $-R_{35}R_{36}$. Более конкретно, в таком предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{32} предпочтительно соответствует структуре Формулы (BXL)

(BXL)



В структуре Формулы (BXX) R_{21} и R_{22} выбираются из группы, состоящей из цианогрупп, нитрогрупп и групп, соответствующих структуре Формулы (BVI), (BVII), (BVIII) или (BIX), как описано выше. R_{23} , R_{24} , R_{25} и R_{26} независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, замещенных алкильных групп, циклоалкильных групп, замещенных циклоалкильных групп, арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп, замещенных гетероарильных групп и групп, соответствующих структуре Формулы (BV), как описано выше. В структуре Формулы (BXX) по меньшей мере один из R_{23} и R_{24} и по меньшей мере один из R_{25} и R_{26} выбирается из группы, состоящей из арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп, замещенных гетероарильных групп и групп, соответствующих структура Формулы (BV). Кроме того, если R_{23} и R_{24} оба являются ароматическими группами, то (i) R_{23} и R_{24} соединены прямой связью или алкильной группой или (ii) по меньшей мере один из R_{23} и R_{24} выбирается из группы, состоящей из замещенных арильных групп, замещенных с электроноакцепторной группой, гетероарильными группами и замещенными гетероарильными группами. И, если R_{25} и R_{26} оба являются ароматическими группами, то (i) R_{25} и R_{26} соединены прямой связью или алкильной группой или (ii) по меньшей мере один из R_{25} и R_{26} выбирается из группы, состоящей из замещенных арильных групп, замещенных электроноакцепторной группой, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп.

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент содержит (i) по меньшей мере одну третичную углерод-водородную связь и (ii) по меньшей мере одну ациклическую углерод-углеродную двойную связь. Третичная углерод-водородная связь в улучшающем совместимость агенте предпочтительно является относительно слабой или лабильной, что, как полагают,

позволяет атому водорода диссоциировать от улучшающего совместимость агента путем гомолиза и давать радикальную форму улучшающего совместимость агента, несущую неспаренный электрон на третичном атоме углерода. Не желая связываться с какой-либо конкретной теорией, полагается, что третичная природа этого атома углерода приводит к образованию радикала, который обладает достаточной стабильностью для реакции с полимерными радикалами, образующимися в гетерофазной полимерной композиции. Относительная сила или лабильность третичной углерод-водородной связи может быть охарактеризована энергией диссоциации связи. Энергия диссоциации связи третичной углерод-водородной связи представляет собой энтальпию (на моль), необходимую для разрыва третичной углерод-водородной связи путем гомолиза. Поэтому третичная углерод-водородная связь в улучшающем совместимость агенте может иметь любую энергию диссоциации связи, которая является достаточно низкой для того, чтобы улучшающий совместимость агент был стабильным при хранении и в то же время образовывал радикалы в гетерофазной полимерной композиции, как описано выше. Предпочтительно, третичная углерод-водородная связь имеет энергию диссоциации связи около 380 кДж/моль или менее (около 90,8 ккал/моль или менее) при 298 К. Более предпочтительно, третичная углерод-водородная связь имеет энергию диссоциации связи около 377 кДж/моль или менее (около 90 ккал/моль или менее), около 375 кДж/моль или менее (около 89,6 ккал/моль или менее), около 355 кДж/моль или менее (около 85 ккал/моль или менее), около 345 кДж/моль или менее (около 82,5 ккал/моль или менее), около 343 кДж/моль или менее (около 82 ккал/моль или менее) около 341 кДж/моль или менее (около 81,5 ккал/моль или менее), около 339 кДж/моль или менее (около 81 ккал/моль или менее), около или около 337 кДж/моль или менее (около 80,5 ккал/моль или менее). Не желая быть связанными с какой-либо конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что приемлемая энергия диссоциации связи для третичной углерод-водородной связи может зависеть по меньшей мере частично от количества ациклических углерод-углеродных двойных связей, присутствующих в улучшающем совместимость агенте. Например, если улучшающий совместимость агент содержит две или более ациклические углерод-углеродные двойные связи, то улучшающий совместимость агент может демонстрировать удовлетворительные характеристики, когда энергия диссоциации связи третичной углерод-водородной связи лежит выше в диапазонах, перечисленных выше. С другой стороны, если улучшающий совместимость агент содержит только одну ациклическую углерод-углеродную двойную связь, энергия диссоциации связи третичной углерод-водородной связи предпочтительно находится ниже в диапазонах, перечисленных выше. Например, если улучшающий совместимость агент содержит только одну ациклическую углерод-углеродную двойную связь, энергия диссоциации третичной углерод-водородной связи предпочтительно составляет около 355 кДж/моль или менее (около 85 ккал/моль или менее), более предпочтительно около 345 кДж/моль или менее (около 82,5 ккал/моль или менее), более предпочтительно около 343 кДж/моль или менее (около 82 ккал/моль или менее) и наиболее предпочтительно около 341 кДж/моль или менее (около 81,5 ккал/моль или менее). Все перечисленные выше энергии диссоциации связи относятся к гомолитическому расщеплению третичной углерод-водородной связи при температуре 298 К.

Энергия диссоциации связи третичной углерод-водородной связи может быть определена любым подходящим способом. Учитывая трудности, присущие непосредственному измерению энергии диссоциации связей в молекуле, энергия диссоциации связей обычно рассчитывается на основе молекулярной модели

улучшающего совместимость агента с использованием коммерчески доступного программного обеспечения для молекулярного моделирования. Например, энергия диссоциации связи может быть рассчитана с использованием теории функционала плотности с функционалом B3LYP. Энергия диссоциации связи третичной углерод-водородной связи ($\Delta H^\circ(\text{C-H})$) в молекуле М определяется в Уравнении 1 ниже

$$\text{Уравнение 1: } \Delta H^\circ(\text{C-H}) = [H^\circ(\text{M}\cdot) + H^\circ(\text{H}\cdot)] - H^\circ(\text{M}).$$

В Уравнении 1 $H^\circ(\text{M})$, $H^\circ(\text{M}\cdot)$ и $H^\circ(\text{H}\cdot)$ представляют собой абсолютные энтальпии при 298 К молекулы М, радикала $\text{M}\cdot$ и радикала $\text{H}\cdot$ соответственно. Абсолютные энтальпии можно рассчитать, например, с помощью программы Dmol3 в программной среде Materials Studio (версия 8.0) от Biovia. При использовании программы Dmol3 входные параметры для расчетов показаны в Таблице А для молекулы М и в Таблице В для радикалов $\text{M}\cdot$ и $\text{H}\cdot$. Значение $H^\circ(\text{H}\cdot)$ рассчитывают при $-0,496344$ Хартри (1 Хартри (Ha)=627,51 ккал/моль).

Таблица А. Входные параметры для молекулы М.

| Параметры расчета | |
|------------------------------|------------------|
| Opt_energy_convergence | 1.0000e-005 Ha |
| Opt_gradient_convergence | 2.0000e-003 Ha/A |
| Opt_displacement_convergence | 5.0000e-003 A |
| Opt_iterations | 500 |
| Opt_max_displacement | 0.3000 A |
| Initial_hessian | improved |
| Symmetry | off |
| Max_memory | 2048 |
| File_usage | smart |
| Scf_density_convergence | 1.000000e-006 |

| | | |
|----|------------------------------|-----------------------------|
| 5 | Scf_charge_mixing | 2.000000e-001 |
| | Scf_diis | 6 pulay |
| | Scf_iterations | 50 |
| | Электронные параметры | |
| | Spin_polarization | restricted |
| 10 | Charge | 0 |
| | Basis set | dnp |
| | Pseudopotential | none |
| | Functional | B3LYP umesh=xcoarse minu=-3 |
| 15 | Aux_density | octupole |
| | Integration_grid | fine |
| | Occupation | thermal 0.0050 |
| 20 | Cutoff_Global | 3.7000 angstrom |

25

30

35

40

45

Таблица В. Входные параметры для Радикала М•.

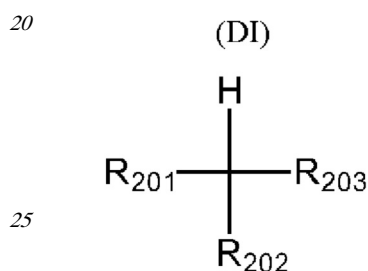
| Параметры расчета | | |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 5 | Opt_energy_convergence | 1.0000e-005 Ha |
| | Opt_gradient_convergence | 2.0000e-003 Ha/A |
| | Opt_displacement_convergence | 5.0000e-003 A |
| | Opt_iterations | 500 |
| 10 | Opt_max_displacement | 0.3000 A |
| | Initial_hessian | improved |
| | Symmetry | off |
| 15 | Max_memory | 2048 |
| | File_usage | smart |
| | Scf_density_convergence | 1.000000e-006 |
| 20 | Scf_charge_mixing | 2.000000e-001 |
| | Scf_diis | 6 pulay |
| | Scf_iterations | 300 |
| Электронные параметры | | |
| 25 | Spin_polarization | unrestricted |
| | Charge | 0 |
| | Basis set | dnp |
| 30 | Pseudopotential | none |
| | Functional | B3LYP umesh=xcoarse minu=-3 |
| | Aux_density | octupole |
| 35 | Integration_grid | fine |
| | Occupation | thermal 0.0050 |
| | Cutoff_Global | 3.7000 angstrom |

40 Энергии диссоциации связи для третичной углерод-водородной связи в улучшающем совместимости агенте предпочтительно рассчитывают с использованием процедуры, описанной выше.

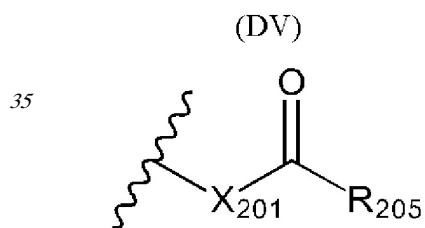
Как используется в описании улучшающего совместимости агента, термин «ациклическая углерод-углеродная двойная связь» относится к углерод-углеродной 45 двойной связи, которая не содержится в циклической системе, такой как ароматическое кольцо. Так, например, углерод-углеродные двойные связи в винилиденовых группах (-CH=CH-), содержащиеся в фенильном кольце, не являются ациклическими углерод-углеродными двойными связями. Однако углерод-углеродная двойная связь,

содержащаяся в винильной группе стирольного соединения (т.е. фенилэтена), является ациклической углерод-углеродной двойной связью. Кроме того, углерод-углеродные двойные связи, которые являются боковыми по отношению к циклической системе (напр., углерод-углеродная связь образуется между первым атомом углерода, который представляет собой часть циклической системы, и вторым атомом углерода, который не представляет собой часть циклической системы) также являются ациклическими углерод-углеродными двойными связями. В предпочтительном варианте выполнения изобретения ациклическая углерод-углеродная двойная связь в улучшающем совместимость агенте имеет по меньшей мере два атома водорода, связанных с атомами углерода в ациклической углерод-углеродной двойной связи. Эти атомы водорода могут быть связаны с одним и тем же атомом углерода в ациклической углерод-углеродной двойной связи, такой как в винильной группе, или эти атомы водорода могут быть связаны с каждым из атомов углерода в ациклической углерод-углеродной двойной связи, такой как в 2-фенилэтильной группе. В предпочтительном варианте выполнения изобретения ациклическая углерод-углеродная двойная связь содержит два атома водорода, связанных с одним из атомов углерода в ациклической углерод-углеродной двойной связи.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент соответствует структуре Формулы (DI) ниже



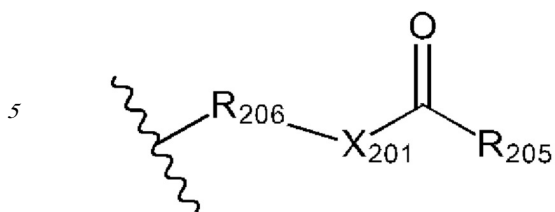
В структуре Формулы (DI) R_{201} , R_{202} и R_{203} независимо выбираются из группы, состоящей из арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп, замещенных гетероарильных групп, электроноакцепторных групп и групп, соответствующих структуре Формулы (DV), Формулы (DVI), Формулы (DVII) или Формулы (DVIII) ниже. Структура Формулы (DV) представляет собой



В структуре Формулы (DV) X_{201} выбирается из группы, состоящей из кислорода и -N(H)-, и R_{205} выбирается из группы, состоящей из алкенильных групп, замещенных алкенильных групп, замещенных арильных групп и замещенных гетероарильных групп при условии, что замещенные арильные группы и замещенные гетероарильные группы содержат по меньшей мере одну алкенильную группу или замещенную алкенильную группу. Структура Формулы (DVI) представляет собой

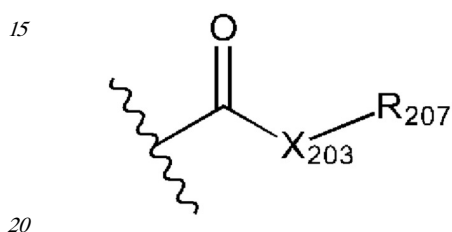
45

(DVI)



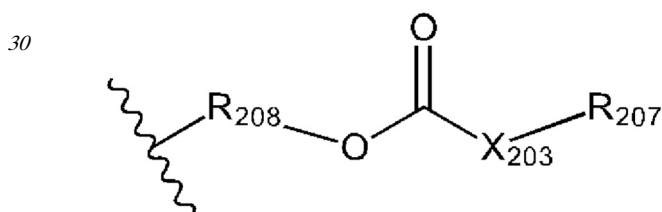
В структуре Формулы (DVI) R_{206} выбирается из группы, состоящей из алкандиильных групп и замещенных алкандиильных групп, а X_{201} и R_{205} выбираются из групп, указанных выше для структуры Формулы (DV). Структура Формулы (DVII) представляет собой

(DVII)



В структуре Формулы (DVII) X_{203} выбирается из группы, состоящей из кислорода, -N(H)- и -N(R₇)-. R_{207} выбирается из группы, состоящей из алкенильных групп, замещенных алкенильных групп, замещенных арильных групп и замещенных гетероарильных групп при условии, что замещенные арильные группы и замещенные гетероарильные группы содержат по меньшей мере одну алкенильную группу или замещенную алкенильную группу. Структура Формулы (DVIII) представляет собой

(DVIII)

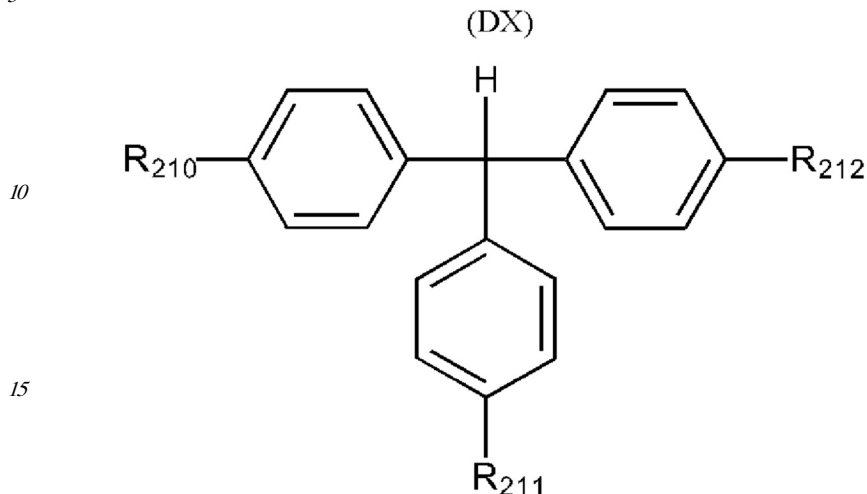


В структуре Формулы (DVIII) R_{208} выбирается из группы, состоящей из алкандиильных групп, а X_{203} и R_{207} выбираются из групп, указанных выше для структуры Формулы (DVII). В структуре Формулы (DI), когда два или более из R_{201} , R_{202} и R_{203} являются ароматическими группами, две из групп могут быть конденсированы с помощью связующего элемента, выбранного из группы, состоящей из прямой связи, атома кислорода и атома серы. Кроме того, в предпочтительном варианте выполнения структуры Формулы (DI) по меньшей мере один из R_{201} , R_{202} и R_{203} выбирается из группы, состоящей из арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп. Наконец, по меньшей мере один из R_{201} , R_{202} и R_{203} содержит по меньшей мере одну ациклическую углерод-углеродную двойную связь. В одном конкретном варианте выполнения структуры Формулы (DI) R_{201} представляет собой цианогруппу, R_{202} представляет собой фенильную

группу и R_{203} представляет собой 4-этилфенильную группу.

В более конкретном предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент соответствует структуре Формулы (DX), приведенной ниже.

5

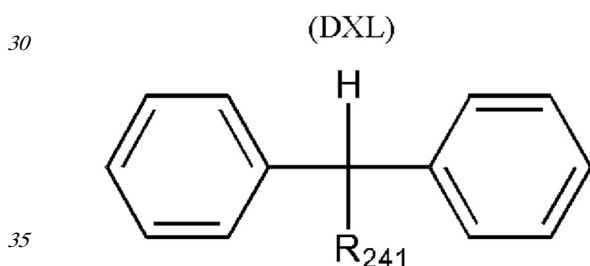


В структуре Формулы (DX) R_{210} , R_{211} и R_{212} независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, галогенов, алкенильных групп, замещенных алкенильных групп, соответствующих структуре Формулы (DV) (как определено выше в описании структуры Формулы (DI)) и групп, соответствующих структуре $-O-R_{215}$, где R_{215} выбирается из группы, состоящей из алкенильных групп и замещенных алкенильных групп. В структуре Формулы (DX) по меньшей мере один из R_{210} , R_{211} и R_{212} содержит по меньшей мере одну ациклическую углерод-углеродную двойную связь.

30

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент соответствует структуре Формулы (DXL) ниже

35

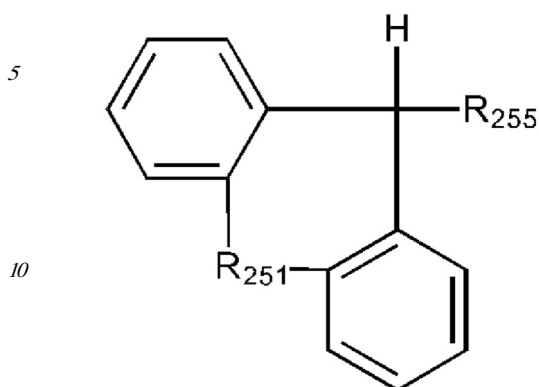


В структуре Формулы (DXL) R_{241} выбирается из группы, состоящей из групп, соответствующих структуре Формулы (DV) или Формулы (DVII) (как определено выше в описании структуры Формулы (DI)). В одном конкретном варианте выполнения структуры Формулы (DXL) R_{241} представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (DVII), X_{203} представляет собой $-N(H)-$ и R_{207} представляет собой замещенную арильную группу, предпочтительно 4-этилфенильную группу. В другом конкретном варианте выполнения структуры Формулы (DXL) R_{241} представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (DV), X_{201} представляет собой $-N(H)-$ и R_{205} представляет собой замещенную алкенильную группу, предпочтительно 2-фенилэтильную группу.

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий

совместимость агент соответствует структуре Формулы (DL) ниже

(DL)



15 В структуре Формулы (DL) R₂₅₁ выбирается из группы, состоящей из прямой связи и кислорода, а R₂₅₅ выбирается из группы, состоящей из замещенных арильных групп, групп, соответствующих структуре Формулы (DV) (как определено выше в описании

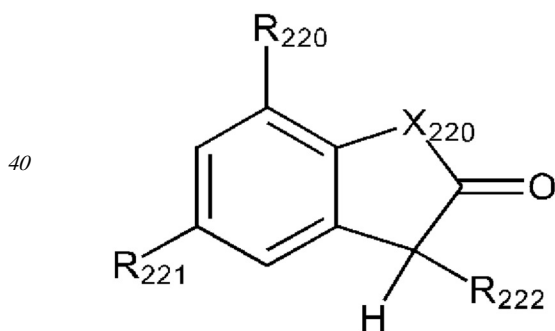
20 структуры Формулы (DI)) и групп, соответствующих структуре Формулы (DVI) (как определено выше в описании структуры Формулы (DI)). В конкретном варианте выполнения структуры Формулы (DL) R₂₅₁ представляет собой прямую связь, а R₂₅₅ представляет собой 4-этилфенильную группу. В другом конкретном варианте

25 выполнения структуры Формулы (DL) R₂₅₁ представляет собой кислород, а R₂₅₅ представляет собой 4-этилфенильную группу. В другом конкретном варианте выполнения структуры Формулы (DL) R₂₅₁ представляет собой прямую связь, R₂₅₅ представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (DV), X₂₀₁ представляет собой кислород и R₂₀₅ представляет собой 1-метилэтильную группу. В

30 другом конкретном варианте выполнения структуры Формулы (DL) R₂₅₁ представляет собой прямую связь, R₂₅₅ представляет собой группу, соответствующую структуре Формулы (DVIII), R₂₀₈ представляет собой метандиильную группу, X₂₀₃ представляет собой -N(H)- и R₂₀₇ представляет собой 4-этилфенильную группу.

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент соответствует структуре Формулы (DXX) ниже

(DXX)

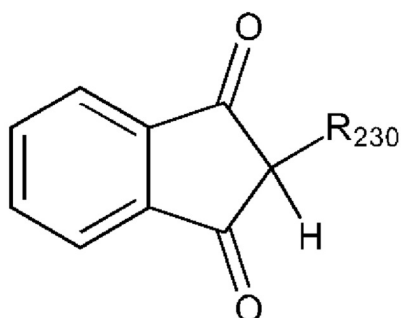


В структуре Формулы (DXX) X₂₂₀ выбирается из группы, состоящей из кислорода и -N(H)-, R₂₂₀ и R₂₂₁ независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄ алкильных групп и групп, соответствующих структуре Формулы (DV) (как описано

выше в связи со структурой Формулы (DI) выше). R₂₂₂ выбирается из группы, состоящей из арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп. В структуре Формулы (DXX) по меньшей мере один из R₂₂₀, R₂₂₁ и R₂₂₂ содержит по меньшей мере одну ациклическую углерод-углеродную двойную связь.

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент соответствует структуре Формулы (DXXX) ниже

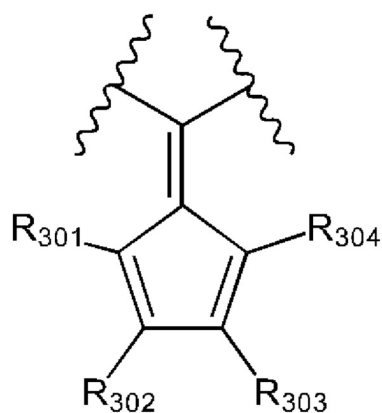
(DXXX)



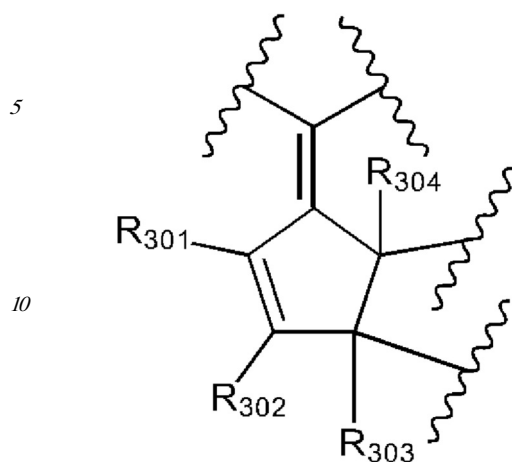
В структуре Формулы (DXXX) R₂₃₀ выбирается из группы, состоящей из замещенных арильных групп и замещенных гетероарильных групп, при условии, что замещенные арильные группы и замещенные гетероарильные группы содержат по меньшей мере одну алкенильную группу или замещенную алкенильную группу.

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент может быть любым органическим соединением, содержащим фульвеновый фрагмент или полученный из фульвена фрагмент. Фрагмент может быть незамещенным или замещенным, что означает, что атомы водорода в кольце во фрагменте и/или концевом винильном атоме углерода могут быть заменены неводородными группами. Таким образом, в предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент выбирают из группы, состоящей из соединений, включающих фрагмент, соответствующий структуре Формулы (EI), соединений, содержащих фрагмент, соответствующий структуре Формулы (EII), и соединений, соответствующих структуре Формулы (EV)

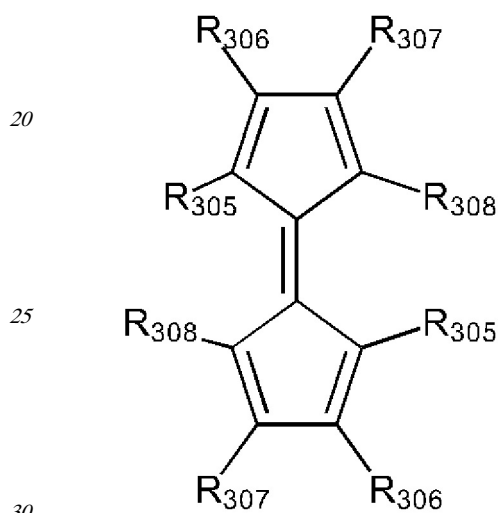
(EI)



(EIII)



(EV)



В структурах Формулы (EI) и Формулы (EIII) R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} независимо
 выбирают из группы, состоящей из водорода, галогенов, гидрокарбильных групп и
 замещенных гидрокарбильных групп, при условии, что смежные гидрокарбильные
 группы или замещенные гидрокарбильные группы могут быть объединены с
 35 образованием вторичного кольца, слитого с кольцом фрагмента. Кроме того, по
 меньшей мере один из R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} представляет собой водород;
 предпочтительно по меньшей мере два из R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} являются атомами
 водорода. Усеченные связи (т.е. связи, усеченные волнистыми линиями), присоединенные
 40 к концевому виниловому атому углерода (как в Формуле (EI), так и в Формуле (EIII)),
 и соседние атомы углерода в кольце (в Формуле (EIII)) представляют собой связи с
 другими частями улучшающего совместимость агента. В структуре Формулы (EV) R_{305} ,
 R_{306} , R_{307} и R_{308} независимо выбирают из группы, состоящей из галогенов.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304}
 45 независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, галогенов, алкильных
 групп, замещенных алкильных групп, арильных групп, замещенных арильных групп,
 гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп. Подходящие алкильные

группы включают, но не ограничиваются ими, линейные и разветвленные C₁-C₁₈ алкильные группы. Подходящие замещенные алкильные группы включают, но не ограничиваются ими, линейные и разветвленные C₁-C₁₈ алкильные группы, замещенные

 5 одной или несколькими неводородными группами, выбранными из группы, состоящей из галогенов, гидроксигрупп, арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп. Подходящие арильные группы включают, но не ограничиваются ими, арильные группы, такие как фенил и нафтил. Подходящие замещенные арильные группы включают, но не ограничиваются ими, моноциклические

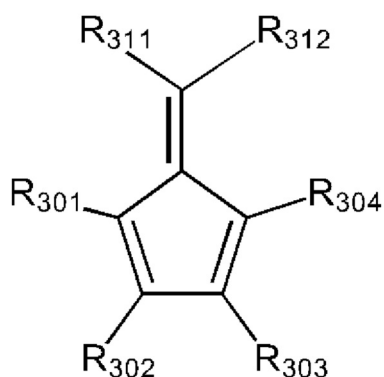
 10 и полициклические арильные группы, замещенные одной или несколькими неводородными группами, выбранными из группы, состоящей из галогенов, гидроксигрупп, алкильных групп и замещенных алкильных групп. Подходящие гетероарильные группы включают, но не ограничиваются ими, фурил, тиенил, пирролил, имидазол, пиразол, оксазол, пиридин, пиразин, пиримидин и бензотриазол, такие как бензотриазол. Подходящие замещенные гетероарильные группы

 15 включают, но не ограничиваются этим, гетероарильные группы, описанные непосредственно выше, замещенные одной или несколькими неводородными группами, выбранными из группы, состоящей из галогенов, гидроксигрупп, алкильных групп и замещенных алкильных групп. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄ каждый представляют собой водород.

 20

В более конкретном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент может представлять собой соединение, соответствующее структуре Формулы (EX) ниже

(EX)



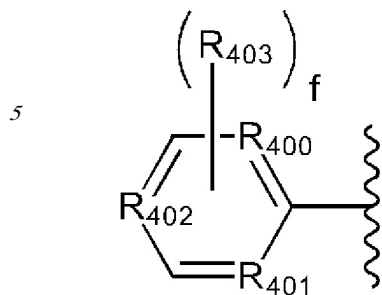
В структуре Формулы (EX) R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄ независимо выбираются из групп, указанных выше для структуры Формулы (EI), и R₃₁₁ и R₃₁₂ представляют собой отдельные заместители, независимо выбранные из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, замещенных алкильных групп, алкенильных групп, замещенных

 40 алкенильных групп, аминных групп, замещенных аминных групп, арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп, или R₃₁₁ и R₃₁₂ вместе образуют один заместитель, выбранный из группы, состоящей из арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп. Предпочтительно, не более чем один из R₃₁₁ и R₃₁₂

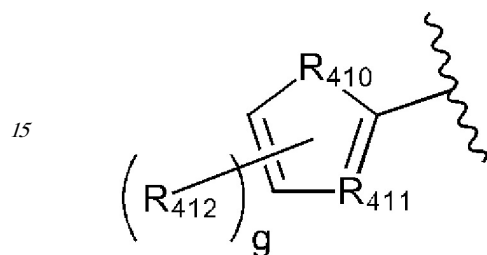
 45 может быть водородом.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения R₃₁₁ и R₃₁₂ независимо представляют собой группы, соответствующие структуре, выбранной из группы, состоящей из Формулы (F), Формулы (FX) и Формулы (FXV)

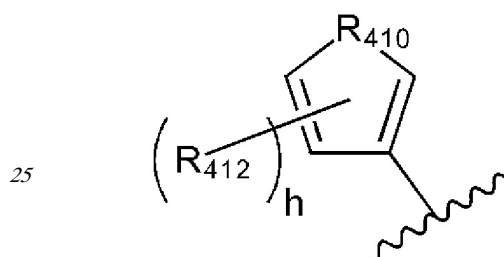
(F)



(FX)



(FXV)



В структуре Формулы (F) R_{400} , R_{401} и R_{402} независимо выбираются из группы, состоящей из C(H), C(R_{401}) и атома азота. Переменная f представляет собой целое число от 0 до 4, но не превышает значения, равного $5-z$, где z представляет собой число атомов азота в кольце. Каждый R_{401} независимо выбирается из группы, состоящей из алкильных групп (напр., C_1 - C_{10} алкильных групп), замещенных алкильных групп (напр., C_1 - C_{10} замещенных алкильных групп), арильных групп (напр., C_6 - C_{12} арильных групп), замещенных арильных групп (напр., C_6 - C_{12} замещенные арильные группы), гетероарильных групп (напр., C_4 - C_{12} гетероарильных групп), замещенных гетероарильных групп (напр., C_4 - C_{12} замещенных гетероарильных групп), галогенов, нитрогрупп, цианогрупп, аминогрупп, гидроксигрупп, алкоксигрупп (напр., C_1 - C_{10} алкоксигрупп), арилоксигрупп (напр., C_6 - C_{12} арилоксигрупп), алкенильных групп (напр., C_2 - C_{10} алкенильных групп), алкинильных групп (напр., C_2 - C_{10} алкинильных групп), алкилэфирных групп (напр., C_1 - C_{10} алкилэфирных групп) и арилэфирных групп (напр., C_6 - C_{12} арилэфирных групп). Кроме того, две соседние группы R_{401} могут быть связаны с образованием конденсированной кольцевой структуры, такой как полициклическая арильная группа. В структуре Формулы (FX) R_{410} выбирается из группы, состоящей от атома кислорода, атома серы и N(R_{415}). R_{415} выбирается из

30

35

40

45

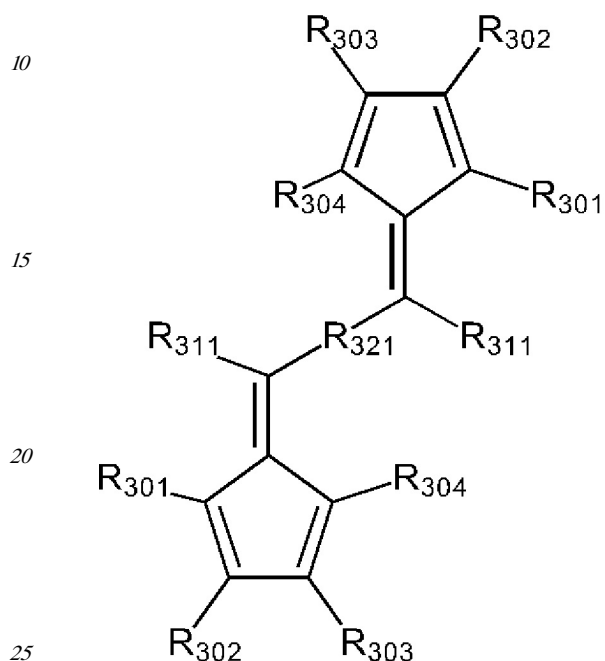
группы, состоящей из водорода, алкильных групп (напр., C₁-C₁₀ алкильных групп),
 замещенных алкильных групп (напр., C₁-C₁₀ замещенных алкильных групп), арильных
 групп (напр., C₆-C₁₂ арильных групп) и замещенных арильных групп (напр., C₆-C₁₂
 5 замещенных арильных групп). R₄₁₁ выбирается из группы, состоящей из C(H), C(R₁₁₂)
 и атома азота. R₄₁₂ выбирается из группы, состоящей из алкильных групп (напр., C₁-C₁₀
 алкильных групп), замещенных алкильных групп (напр., C₁-C₁₀ замещенных алкильных
 групп), арильных групп (напр., C₆-C₁₂ арильных групп), замещенных арильных групп
 10 (напр., C₆-C₁₂ замещенных арильных групп), гетероарильных групп (напр., C₄-C₁₂
 гетероарильных групп), замещенных гетероарильных групп (напр., C₄-C₁₂ замещенных
 гетероарильных групп), галогенов, нитрогрупп, цианогрупп, аминогрупп,
 гидроксигрупп, алкоксигрупп (напр., C₁-C₁₀ алкоксигрупп), арилоксигрупп (напр.,
 C₆-C₁₂ арилоксигрупп), алкенильных групп (напр., C₁-C₁₀ алкенильных групп),
 15 алкинильных групп (напр., C₂-C₁₀ алкинильных групп), алкилэфирных групп (напр.,
 C₂-C₁₀ алкилэфирных групп) и арилэфирных групп (напр., C₆-C₁₂ арилэфирных групп).
 Кроме того, две соседние группы R₄₁₂ могут быть связаны с образованием
 конденсированной кольцевой структуры, такой как полициклическая арильная группа.
 20 Переменная g представляет собой целое число от 0 до 2. В структуре Формулы (FXV)
 R₄₁₀ и R₄₁₂ выбираются из тех же групп, что описаны выше для Формулы (FX), а
 переменная h представляет собой целое число от 0 до 3.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃, R₃₀₄
 25 представляет собой водород, и каждый R₃₁₁ и R₃₁₂ представляет собой фенильную
 группу. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R₃₀₁,
 R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄ представляет собой водород, и каждый R₃₁₁ и R₃₁₂ представляет собой
 4-хлорфенильную группу. В другом предпочтительном варианте выполнения
 изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄ представляет собой водород, и каждый R₃₁₁
 30 и R₃₁₂ представляет собой 4-фторфенильную группу. В другом предпочтительном
 варианте выполнения изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄ представляет собой
 водород, R₃₁₁ представляет собой металльную группу и R₃₁₂ представляет собой фенил.
 В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃
 35 и R₃₀₄ представляет собой водород, R₃₁₁ представляет собой водород и R₃₁₂ представляет
 собой 2-тиенильную группу. В другом предпочтительном варианте выполнения
 изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄ представляет собой водород, R₃₁₁
 представляет собой водород и R₃₁₂ представляет собой 3-тиенильную группу. В другом
 40 предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄
 представляет собой водород, R₃₁₁ представляет собой металльную группу и R₃₁₂
 представляет собой 2-фурильную группу. В другом предпочтительном варианте
 выполнения изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃ и R₃₀₄ представляет собой водород,
 45 R₃₁₁ представляет собой водород и R₃₁₂ представляет собой диметиламиногруппу. В
 другом предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R₃₀₁, R₃₀₂, R₃₀₃
 и R₃₀₄ представляет собой водород, и каждый R₃₁₁ и R₃₁₂ представляют собой C₁-C₈
 алкильные группы, предпочтительно пропильные группы. В другом предпочтительном

варианте выполнения изобретения каждый R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} представляет собой водород, R_{311} представляет собой водород и R_{312} представляет собой 2-фенилэтильную группу.

Увеличивающий совместимость агент может содержать несколько фульвеновых фрагментов. Например, улучшающий совместимость агент может содержать два фульвеновых фрагмента и соответствовать структуре Формулы (EXX) ниже:

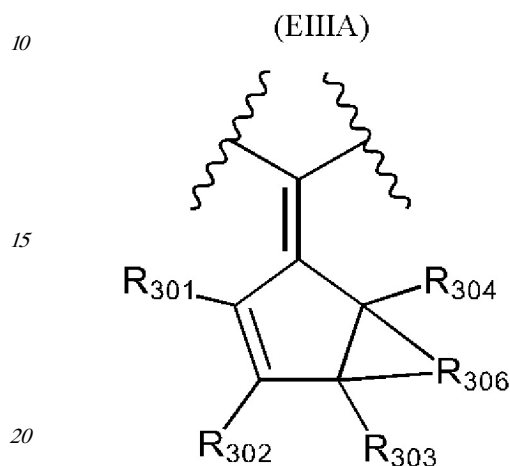
(EXX)



В структуре Формулы (EXX) каждый R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} независимо выбирается из групп, указанных выше в структуре Формулы (EI), каждый R_{311} независимо выбирается из группы, указанной выше в структуре Формулы (EX), и R_{321} выбирается из группы, состоящей из алкандиильных групп, замещенных алкандиильных групп, арендиильных групп, замещенных арендиильных групп, гетероарендиильных групп и замещенных гетероарендиильных групп. В предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} представляет собой водород, каждый R_{311} представляет собой ароматическую группу и R_{321} представляет собой арендиильную группу. Более конкретно, в таком предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} представляет собой водород, каждый R_{311} представляет собой фенильную группу и R_{321} представляет собой фен-1,4-диильную группу. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения каждый R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} и R_{311} представляет собой водород, а R_{321} представляет собой арендиильную группу, предпочтительно фен-1,4-диильную группу.

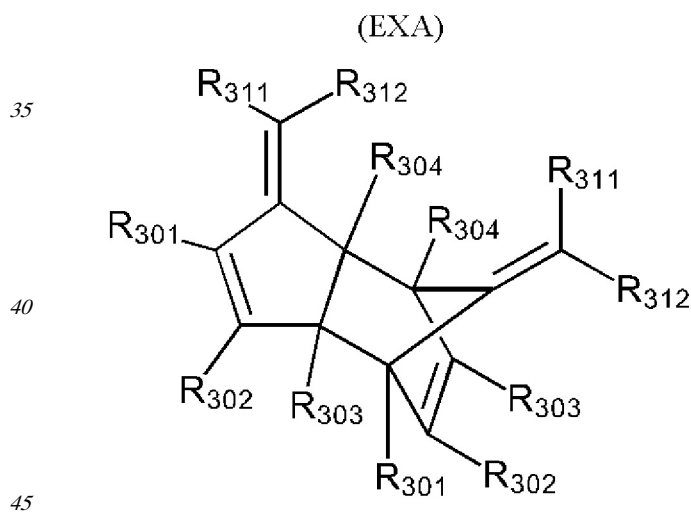
В некоторых случаях, улучшающий совместимость агент может подвергаться димеризации или олигомеризации посредством реакции авто-Дильса-Альдера. В такой реакции авто-Дильса-Альдера циклопентадиенильный фрагмент в одной молекуле улучшающего совместимость агента действует как диен, а двойная связь в циклопентадиенильном фрагменте другой молекулы улучшающего совместимость агента действует как диенофил. Когда фульвеновый фрагмент, соответствующий структуре Формулы (EI), представляет собой диенофил в реакции Дильса-Альдера,

фульвеновый фрагмент превращается во фрагмент, соответствующий структуре Формулы (EIII) выше. В структуре Формулы (EIII), приведенной выше, усеченные связи, присоединенные к соседним атомам углерода в кольце, представляют собой связи, образующие часть циклического фрагмента, получающегося в результате реакции с диеном. Таким образом, в более конкретном примере улучшающего совместимость агента, включающего фрагмент, соответствующий структуре Формулы (EIII) выше, улучшающий совместимость агент может содержать фрагмент, соответствующий структуре Формулы (EIIIА) ниже



В структуре Формулы (EIIIА) R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} выбираются из групп, указанных выше, и R_{306} представляет собой вицинальный двухвалентный фрагмент, содержащий по меньшей мере одну двойную связь, такой как двухвалентный циклический фрагмент (напр., двухвалентный циклопентенильный фрагмент). Когда R_{306} представляет собой двухвалентный циклический фрагмент (напр., двухвалентный циклопентенильный фрагмент), улучшающий совместимость агент содержит бициклический фрагмент, образованный связями с соседними атомами углерода в циклическом фрагменте.

30 Димер, полученный в результате реакции авто-Дильса-Альдера улучшающего совместимость агента, соответствующего структуре Формулы (EX) выше, будет соответствовать структуре Формулы (EXА) ниже



В структуре Формулы (EXА) R_{301} , R_{302} , R_{303} , R_{304} , R_{311} и R_{312} выбираются из групп, описанных выше для соединения, соответствующего структуре Формулы (EX). Димер может быть как эндо-, так и экзо-изомером. Кроме того, димер, имеющий структуру

Формулы (ЕХА), может служить диенофилом в последующих реакциях Дильса-Альдера с диеном, причем такие последующие реакции приводят к множеству олигомерных соединений. Не желая быть связанными с какой-либо конкретной теорией, полагается, что димерные и олигомерные виды, описанные выше, могут подвергаться реакции ретро-Дильса-Альдера с образованием фульвенсодержащих соединений, из которых первоначально были получены димерные и олигомерные виды. Считается, что эта реакция ретро-Дильса-Альдера может происходить, когда полимерная композиция, содержащая димерные или олигомерные виды, нагревается во время обработки, такой как нагревание, которое происходит, когда полимерная композиция подвергается экструзии.

Улучшающий совместимость агент может иметь любую подходящую молярную массу. Как будет понятно специалистам в данной области техники, молярная масса соединения в сочетании с другими факторами влияет на температуру плавления и температуру кипения соединения. Таким образом, соединения с более высокими молярными массами обычно имеют более высокие температуры плавления и точки кипения. Не желая быть связанными с какой-либо конкретной теорией, полагается, что температура плавления и температура кипения улучшающего совместимость агента могут влиять на эффективность улучшающего совместимость агента в композициях по изобретению. Например, считается, что улучшающий совместимость агент, имеющий относительно низкую молярную массу и низкую температуру кипения (напр., температуру кипения, которая значительно ниже, чем температура, при которой полимерная композиция подвергается экструзии), может улетучиваться в значительной степени во время экструзионного процесса, тем самым оставляя меньше улучшающего совместимость агента для изменения свойств полимерной композиции. Таким образом, улучшающий совместимость агент предпочтительно имеет молярную массу, которая достаточно высока, чтобы улучшающий совместимость агент проявлял температуру кипения, превышающую температуру, при которой полимерная композиция подвергается экструзии. В ряде предпочтительных вариантов выполнения изобретения улучшающий совместимость агент предпочтительно имеет молярную массу около 130 г/моль или более, около 140 г/моль или более, около 150 г/моль или более или около 160 г/моль или более. Также считается, что улучшающий совместимость агент, имеющий относительно высокую температуру плавления (напр., температуру плавления, которая выше, чем температура, при которой полимерная композиция подвергается экструзии), может плохо диспергироваться в расплавленном полимере во время процесса экструзии или по меньшей мере не диспергироваться так, как улучшающий совместимость агент, имеющий температуру плавления ниже температуры экструзии. А плохая дисперсия улучшающего совместимость агента будет отрицательно влиять на улучшения физических свойств, которые могут быть достигнуты по сравнению с хорошо диспергированным улучшающим совместимость агентом. Таким образом, в ряде предпочтительных вариантов выполнения изобретения улучшающий совместимость имеет температуру плавления около 230°C или менее, около 220°C или менее, около 210°C или менее или около 200°C или менее.

Концентрация улучшающего совместимость агента в композиции может варьироваться для достижения целей конечного пользователя. Например, концентрацию можно варьировать для достижения желаемого увеличения MFR полимерной композиции с минимальным уменьшением (или потенциально даже увеличением) прочности полимера, в частности, ударной прочности. В предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент может присутствовать в количестве

около 10 част./млн или более, около 50 част./млн или более, около 100 част./млн или более, около 150 част./млн или более или около 200 част./млн или более в расчете на общую массу полимерной композиции. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент может присутствовать в количестве около 5% масс. (50000 част./млн) или менее, около 4% масс. (40000 част./млн) или менее, около 3% масс. (30000 част./млн) или менее, около 2% масс. (20000 част./млн) или менее, около 1% масс. (10000 част./млн) или менее или около 0,5% масс. (5000 част./млн) или менее в расчете на общую массу полимерной композиции. Таким образом, в некоторых предпочтительных вариантах выполнения изобретения улучшающий совместимость агент может присутствовать в количестве от около 10 до около 50000 част./млн, от около 100 до около 10000 част./млн или от около 200 до около 5000 част./млн в расчете на общую массу полимерной композиции.

Когда используют химический генератор свободных радикалов (как описано ниже), концентрация улучшающего совместимость агента в полимерной композиции может дополнительно или альтернативно быть выражена в терминах соотношения между количеством улучшающего совместимость агента и количеством химического генератора свободных радикалов. Для того чтобы нормализовать это соотношение для различий в молекулярной массе улучшающих совместимость агентов и количестве пероксидных связей в химических генераторах свободных радикалов, это отношение обычно выражают как отношение числа молей улучшающего совместимость агента в композиции к молярным эквивалентам пероксидных связей (связей O-O), присутствующих в результате добавления химического генератора свободных радикалов. Предпочтительно, соотношение (т.е. отношение молей улучшающего совместимость агента к молярным эквивалентам пероксидных связей) составляет около 1:10 или более, около 1:5 или более, около 3:10 или более, около 2:5 или более, около 1:2 или более, около 3:5 или более, около 7:10 или более, около 4:5 или более, около 9:10 или более или около 1:1 или более. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения соотношение составляет около 10:1 или менее, около 5:1 или менее, около 10:3 или менее, около 5:2 или менее, около 2:1 или менее, около 5:3 или менее, около 10:7 или менее, около 5:4 или менее, около 10:9 или менее или около 1:1 или менее. Таким образом, в ряде предпочтительных вариантов выполнения изобретения улучшающий совместимость агент может присутствовать в композиции в соотношении молей улучшающего совместимость агента к молярным эквивалентам пероксидных связей от около 1:10 до около 10:1, от около 1:5 до около 5:1, от около 1:4 до около 4:1, от около 3:10 до около 10:3, от около 2:5 до около 5:2 или от около 1:2 до около 2:1.

Вторая стадия способа по изобретению относится к предоставлению гетерофазной полимерной композиции. Гетерофазная полимерная композиция предпочтительно представляет собой гетерофазную полиолефиновую полимерную композицию. Указанные гетерофазные полиолефиновые полимеры, которые могут быть преимущественно модифицированы в соответствии со способом по изобретению, характеризуются по меньшей мере двумя различными фазами: пропиленовой полимерной фазой; и этиленовой полимерной фазой. Пропиленовая полимерная фаза предпочтительно содержит пропиленовые полимеры, выбранные из группы, состоящей из полипропиленовых гомополимеров и сополимеров пропилена и вплоть до 50% масс. этилена и/или C₄-C₁₀ α-олефинов. Этиленовая полимерная фаза предпочтительно содержит этиленовые полимеры, выбранные из группы, состоящей из этиленовых гомополимеров и сополимеров этилена и C₃-C₁₀ α-олефинов. Содержание этилена в фазе этиленового полимера предпочтительно составляет по меньшей мере 8% масс.

Когда этиленовая фаза представляет собой сополимер этилена и C_3-C_{10} α -олефинов, содержание этилена в этиленовой фазе может находиться в диапазоне от 8 до 90% масс. В одном варианте выполнения изобретения содержание этилена в этиленовой фазе предпочтительно составляет по меньшей мере 50% масс. Либо пропиленовая полимерная фаза, либо этиленовая полимерная фаза может образовывать непрерывную фазу композиции, а другая будет образовывать дискретную или дисперсную фазу композиции. Например, этиленовая полимерная фаза может быть дисперсной фазой, а полипропиленовая полимерная фаза может быть непрерывной фазой. В одном варианте выполнения изобретения содержание пропилена в пропиленовой полимерной фазе предпочтительно больше, чем содержание пропилена в этиленовой полимерной фазе.

Относительные концентрации пропиленовой полимерной фазы и этиленовой полимерной фазы в композиции гетерофазного полимера может изменяться в широком диапазоне. В качестве примера, этиленовая полимерная фаза может составлять от 5 до 80% масс. от общей массы пропиленовых полимеров и этиленовых полимеров в композиции, а фаза пропиленового полимера может составлять от 20 до 95% масс. от общей массы пропиленовых полимеров и этиленовых полимеров в композиции.

В различных вариантах выполнения изобретения (i) содержание этилена может составлять от 5 до 75% масс. или даже от 5 до 60% масс. в расчете на общее содержание пропиленового полимера и этиленового полимера в гетерофазной композиции, (ii) этиленовая полимерная фаза может представлять собой этилен-пропиленовый или этилен-октеновый эластомер и/или (iii) содержание пропилена в пропиленовой полимерной фазе может составлять 80% масс. или более.

Способ по изобретению особенно полезен для модификации полипропиленовых ударопрочных сополимеров. Подходящие ударопрочные сополимеры могут характеризоваться (i) непрерывной фазой, содержащей полипропиленовые полимеры, выбранные из группы, состоящей из полипропиленовых гомополимеров и сополимеров пропилена и вплоть до 50% масс. этилена и/или C_4-C_{10} α -олефинов и (ii) дисперсной фазой, содержащей эластомерные этиленовые полимеры, выбранные из группы, состоящей из сополимеров этилена и C_3-C_{10} α -олефиновых мономеров.

Предпочтительно, этиленовые полимеры имеют содержание этилена от 8 до 90% масс.

В различных вариантах выполнения изобретения, относящихся к пропиленовым ударопрочным сополимерам, (i) содержание этилена в дисперсной фазе может составлять от 8 до 80% масс., (ii) содержание этилена в гетерофазной композиции может составлять от 5 до 30% масс. в расчете на общее количество пропиленовых полимеров и этиленовых полимеров в композиции; (iii) содержание пропилена в непрерывной фазе может составлять 80% масс. или более и/или (iv) дисперсная фаза может составлять от 5 до 35% масс. от общего количества пропиленовых полимеров и этиленовых полимеров в композиции.

Примерами гетерофазных полиолефиновых полимеров, которые могут быть модифицированы, являются ударопрочные сополимеры, характеризующиеся относительно жесткой полипропиленовой гомополимерной матрицей (непрерывная фаза) и тонкодисперсной фазой частиц этиленпропиленового каучука (EPR). Такие полипропиленовые ударопрочные сополимеры могут быть получены в двухстадийном процессе, где полипропиленовый гомополимер полимеризуется первым, а этиленпропиленовый каучук полимеризуется на второй стадии. Альтернативно, ударопрочный сополимер может быть изготовлен в три или более стадий, как известно в данной области техники. Подходящие способы можно найти в следующих ссылках:

Патент США No. 5,639,822 и Патент США No. 7,649,052 В2. Примеры подходящих способов получения полипропиленовых ударопрочных сополимеров известны в промышленности под коммерческими названиями Spheripol[®], Unipol[®], Мицуи-процесс, Новолен-процесс, Spherizone[®], Catalloy[®], Чиссо-процесс, Innovene[®], Borstar[®] и Синопек-процесс. В этих процессах могут использоваться гетерогенные или гомогенные катализаторы Циглера-Натта или металлоценовые катализаторы для осуществления полимеризации.

Гетерофазная полимерная композиция может быть образована путем смешивания в расплаве двух или более полимерных композиций, которые образуют по меньшей мере две отдельные фазы в твердом состоянии. В качестве примера, гетерофазная композиция может содержать три отдельные фазы. Гетерофазная полимерная композиция может быть получена в результате смешивания в расплаве двух или более типов вторичных полимерных композиций (напр., полиолефиновых полимерных композиций). Соответственно, фраза «предоставление гетерофазной полимерной композиции», используемая в данном документе, включает использование полимерной композиции в процессе, который уже гетерофазный, а также смешивание в расплаве двух или более полимерных композиций во время процесса, где две или более полимерные композиции образуют гетерофазную систему. Например, гетерофазная полимерная композиция может быть получена смешиванием в расплаве полипропиленового гомополимера и этилен/ α -олефинового сополимера, такого как этилен/бутеновый эластомер. Примеры подходящих этилен/ α -олефиновых сополимеров являются коммерчески доступными под названиями Engage[™], Exact[®], Vistamaxx[®], Versify[™], INFUSE[™], Nordel[™], Vistalon[®], Exxelor[™] и Affinity[™]. Кроме того, можно понять, что смешиваемость полимерных компонентов, которые образуют гетерофазную полимерную композицию, может изменяться, когда композицию нагревают выше температуры плавления непрерывной фазы в системе, и система будет образовывать две или более фазы, когда она охлаждается и затвердевает. Примеры гетерофазных полимерных композиций можно найти в Патенте США No. 8,207,272 В2 и Европейском Патенте EP 1391482 В1.

Были обнаружены некоторые характеристики объемной гетерофазной полимерной композиции (измеренные до обработки улучшающим совместимость агентом), влияющие на улучшение физических свойств (напр., увеличение ударной прочности), что реализуется путем включения улучшающего совместимость агента. В частности, что касается объемных характеристик гетерофазной полимерной композиции, этилен предпочтительно составляет около 6% масс. или более, около 7% масс. или более, около 8% масс. или более или около 9% масс. или более от общей массы гетерофазной полимерной композиции. Гетерофазная полимерная композиция предпочтительно содержит около 10% масс. или более, около 12% масс. или более, около 15% масс. или более или около 16% масс. или более растворимых в ксилоле или аморфных компонентов. Кроме того, около 5% мол. или более, около 7% мол. или более, около 8% мол. или более или около 9% мол. или более этилена, присутствующего в гетерофазной полимерной композиции, предпочтительно присутствует в этиленовых триадах (т.е. группах из трех этиленовых мономерных звеньев, связанных последовательно). Наконец, среднечисловая длина последовательности этиленовых серий (этиленовых мономерных звеньев, связанных последовательно) в гетерофазной полимерной композиции предпочтительно составляет около 3 или более, около 3,25 или более, около 3,5 или более, около 3,75 или более или около 4 или более. % Мол.

этилена в этиленовых триадах и среднечисловая длина последовательности этиленовых серий могут быть измерены с использованием методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{13}C , известных в данной области техники. Гетерофазная полимерная композиция может проявлять любую из характеристик, описанных в этом параграфе.

Предпочтительно, гетерофазная полимерная композиция демонстрирует две или более характеристики, описанные в этом параграфе. Наиболее предпочтительно, гетерофазная полимерная композиция проявляет все характеристики, описанные в этом параграфе.

Некоторые характеристики этиленовой фазы гетерофазной полимерной композиции (измеренные до обработки улучшающим совместимость агентом) также были обнаружены как влияющие на улучшение физических свойств (напр., увеличение ударной прочности), реализуемые путем включения улучшающего совместимость агента.

Характеристики этиленовой фазы композиции могут быть измерены с использованием любой подходящей методики, такой как элюиционное фракционирование при повышении

температуры (TREF) и ^{13}C ЯМР-анализ полученных фракций. В предпочтительном варианте выполнения изобретения около 30% мол. или более, около 40% мол. или более или около 50% мол. или более этилена, присутствующего во фракции TREF 60°C в гетерофазной полимерной композиции, присутствует в этиленовых триадах. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения в этиленовых триадах

присутствует около 30% мол. или более, около 40% мол. или более или около 50% мол. или более этилена, присутствующего во фракции TREF 80°C гетерофазной полимерной композиции. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения около 5% мол. или более, около 10% мол. или более, около 15% мол. или более или около 20%

мол. или более этилена, присутствующего во фракции TREF 100°C гетерофазной полимерной композиции, присутствует в этиленовых триадах. Среднечисловая длина последовательности этиленовых серий, присутствующих во фракции TREF 60°C в

гетерофазной полимерной композиции, предпочтительно составляет около 3 или более, около 4 или более, около 5 или более или около 6 или более. Среднечисловая длина последовательности этиленовых серий, присутствующих во фракции TREF 80°C в составе

гетерофазной полимерной композиции, предпочтительно составляет около 7 или более, около 8 или более, около 9 или более или около 10 или более. Среднечисловая длина последовательности этиленовых серий, присутствующих во фракции TREF 100°C в

гетерофазной полимерной композиции, предпочтительно составляет около 10 или более, около 12 или более, около 15 или более или около 16 или более. Гетерофазная полимерная композиция может демонстрировать любую из характеристик фракции

TREF, описанную выше, или любую подходящую комбинацию характеристик фракции TREF, описанную выше. В предпочтительном варианте выполнения изобретения гетерофазная полимерная композиция обладает всеми характеристиками фракции TREF, описанными выше (т.е. характеристиками этиленовой триады и среднечисловой длины

последовательности для фракций TREF 60°C, 80°C и 100°C, описанных выше).

Обнаружено, что гетерофазные полимерные композиции, проявляющие характеристики, описанные в двух предыдущих параграфах, более благоприятно реагируют на добавление улучшающего совместимость агента, чем гетерофазные полимерные композиции, которые не проявляют этих характеристик. В частности,

гетерофазные полимерные композиции, демонстрирующие эти характеристики, показывают значительные улучшения ударной прочности при обработке в соответствии со способом по изобретению, тогда как гетерофазные полимерные композиции, которые не проявляют этих характеристик, не показывают таких заметных улучшений при обработке в тех же условиях. Этот дифференциальный отклик и рабочие характеристики

наблюдались даже тогда, когда разные полимерные композиции имеют приблизительно одинаковое общее содержание этилена (т.е. процентное содержание этилена в каждой полимерной композиции приблизительно одинаково). Этот результат удивителен и не ожидался.

5 В одном варианте выполнения изобретения гетерофазная полимерная композиция не имеет полиолефиновые компоненты с ненасыщенными связями. В частности, пропиленовые полимеры в пропиленовой фазе и этиленовые полимеры в этиленовой фазе не содержат ненасыщенных связей.

10 В другом варианте выполнения изобретения в дополнение к пропиленовым полимерным и этиленовым полимерным компонентам гетерофазная полимерная композиция может дополнительно содержать эластомер, такой как эластомерные сополимеры этилена, эластомерные сополимеры пропилена, блок-сополимеры стирола, такие как стирол-бутадиен-стирол (SBS), стирол-этилен-бутилен-стирол (SEBS), стирол-этилен-пропилен-стирол (SEPS) и стирол-изопрен-стирол (SIS), пластомеры, этилен-15 пропилен-диеновые терполимеры, LLDPE, LDPE, VLDPE, полибутадиен, полиизопрен, натуральный каучук и аморфные полиолефины. Каучуки могут быть первичными или вторичными.

В способе по изобретению предпочтительно используют вторую полимерную композицию в дополнение к гетерофазной полимерной композиции, описанной выше. 20 Вторая полимерная композиция предпочтительно содержит вторичный полимер. Предпочтительно, вторая полимерная композиция содержит около 1% масс. или более вторичного полимера. Более предпочтительно, вторая полимерная композиция содержит около 5% масс. или более, около 10% масс. или более, около 15% масс. или более, около 20% масс. или более или около 25% масс. или более вторичного полимера. Вторичный 25 полимер, присутствующий во второй полимерной композиции, может представлять собой любой подходящий полимер или комбинацию полимеров. Обычно, вторичный полимер, присутствующий во второй полимерной композиции, выбирают из группы, состоящей из полиолефинов (напр., полипропилена, полиэтилена), сложных полиэфиров (напр., полиэтилентерефталата), полистирола, поливинилхлорида и их смесей. 30 Предпочтительно, содержание вторичного полимера во второй полимерной композиции, в основном, складывается из полиолефинового полимера или комбинации полиолефиновых полимеров. Другими словами, вторичные полиолефины предпочтительно составляют около 50% масс. или более (напр., около 60% масс. или более, около 70% масс. или более, около 75% масс. или более или около 80% масс. или 35 более) от содержания вторичного полимера во второй полимерной композиции. В предпочтительном варианте выполнения изобретения вторичное содержание второй полимерной композиции, главным образом, получают из полимера PCR (напр., более 50% масс., около 60% масс. или более, около 70% масс. или более, около 75% масс. или более, около 80% масс. или более, около 85% масс. или более, около 90% масс. или 40 более или около 95% масс. или более от содержания вторичного полимера составляет полимер PCR).

В дополнение к переработанному полимеру, вторая полимерная композиция может содержать первичный полимер (т.е. полимер, который не был использован потребителем/конечным пользователем, а затем рециркулирован). Когда он присутствует во второй 45 полимерной композиции, этот первичный полимер может быть любым подходящим полимером или комбинацией полимеров. Предпочтительно, первичный полимер представляет собой полиолефин, такой как полипропиленовый полимер.

В некоторых вариантах выполнения изобретения вторая полимерная композиция

может дополнительно содержать один или несколько наполнителей. Например, вторая полимерная композиция может содержать тальк, карбонат кальция и их смеси.

Как было отмечено выше, способ предусматривает стадию смешивания улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции. Улучшающий совместимость агент, гетерофазная полимерная композиция и вторая полимерная композиция могут быть смешаны с использованием любой подходящей методики или устройства. В одном варианте выполнения изобретения полимерную композицию получают путем смешивания в расплаве гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции с улучшающим совместимость агентом в присутствии свободных радикалов, которые образуются в композиции. Стадию смешивания в расплаве проводят в таких условиях, что композицию нагревают до температуры выше температуры плавления основного полиолефинового компонента смеси (т.е. смеси гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции) и смешивают в расплавленном состоянии. Примеры подходящих процессов смешивания в расплаве включают смешивание в расплаве, такое как в экструдере, литье под давлением и смешивание в смесителе Бенбери или книдере. В качестве примера, смесь может быть смешана в расплаве при температуре от 160°C до 300°C. В частности, пропиленовые ударопрочные сополимеры могут быть смешаны в расплаве при температуре от 180°C до 290°C. Гетерофазная полимерная композиция (пропиленовая полимерная фаза и этиленовая полимерная фаза), вторая полимерная композиция, улучшающий совместимость агент и органический пероксид могут быть смешаны в расплаве в экструдере при температуре выше температуры плавления всех полиолефиновых полимеров в композиции (т.е. смеси гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции).

В другом варианте выполнения изобретения гетерофазная полимерная композиция и вторая полимерная композиция могут быть растворены в растворителе, а улучшающий совместимость агент может быть добавлен к полученному раствору полимера и свободные радикалы могут быть сгенерированы в растворе. В другом варианте выполнения изобретения улучшающий совместимость агент может быть объединен с гетерофазной полимерной композицией, а вторая полимерная композиция в твердом состоянии и свободные радикалы могут образовываться во время твердофазного сдвигового измельчения, как описано в *Macromolecules*, "Ester Functionalization of Polypropylene via Controlled Decomposition of Benzoyl Peroxide during Solid-State Shear Pulverization" vol. 46, pp. 7834-7844 (2013).

Может использоваться обычное технологическое оборудование для смешивания гетерофазной полимерной композиции (напр., пропиленовых полимеров и этиленовых полимеров) и улучшающего совместимость агента в одну стадию в присутствии свободных радикалов, которые либо добавляются в смесь, таких как органический пероксид, либо образуются in-situ, напр., при сдвиге, УФ-облучении и т.д. Тем не менее, также возможно смешивать различные комбинации компонентов на нескольких стадиях и в различных последовательностях и впоследствии подвергать смесь условиям, при которых улучшающий совместимость агент реагирует с полиолефиновыми полимерами, как описано в настоящем документе.

Например, улучшающий совместимость агент и/или генератор свободных радикалов (когда используется химическое соединение) может быть добавлен к полимеру в форме одной из композиций или композиции маточной смеси. Подходящие композиции маточной смеси могут содержать улучшающий совместимость агент и/или генератор свободных радикалов в носителе-смоле. Улучшающий совместимость агент и/или

генератор свободных радикалов могут присутствовать в композиции маточной смеси в количестве от около 1% масс. до около 80% масс. в расчете на общую массу композиции. Любой подходящий носитель-смола может быть использован в композициях маточной смеси, такой как любой подходящий термопластичный полимер. Например, носитель-смола для композиций маточной смеси может представлять собой полиолефиновый полимер, такой как полипропиленовый ударопрочный сополимер, полиолефиновый сополимер, этилен/ α -олефиновый сополимер, полиэтиленовый гомополимер, линейный полиэтиленовый полимер низкой плотности, полиолефиновый воск, или смеси таких полимеров. Носитель-смола также может представлять собой пропиленовый полимер или этиленовый полимер, который является таким же или похожим на пропиленовый полимер или этиленовый полимер, присутствующий в гетерофазной полиолефиновой полимерной композиции. Такая композиция маточной смеси позволила бы конечному пользователю манипулировать соотношением пропиленового полимера(ов) к этиленовому полимеру(ам), присутствующим в гетерофазной полимерной композиции. Это может быть предпочтительным, когда конечному пользователю необходимо изменить соотношение пропилена к этилену коммерчески доступного сорта смолы для того, чтобы достичь желаемого набора свойств (напр., баланса ударной прочности и жесткости).

Способ дополнительно включает стадию генерирования свободных радикалов в полученной смеси улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции. Более конкретно, эта стадия включает генерирование свободных радикалов в фазе пропиленового полимера и фазе этиленового полимера гетерофазной полимерной композиции и в полимере второй полимерной композиции. Свободные радикалы могут быть получены в гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции любым подходящим способом.

Генератор свободных радикалов используют в настоящем изобретении для того, чтобы вызвать расщепление полимерной цепи и тем самым положительно влиять (т.е. увеличивать) на MFR полимерной композиции, в то время как генерирование достаточных свободных радикалов способствует реакции улучшающего совместимость агента со свободными радикалами, образующимися в полимерах (напр., пропиленовых и этиленовых полимерах в гетерофазной полимерной композиции и полимерах во второй полимерной композиции). Генератор свободных радикалов может представлять собой химическое соединение, такое как органический пероксид или бис-азосоединение, или свободные радикалы могут быть получены путем воздействия на смесь улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции ультразвуком, сдвигом, пучком электронов (напр. β -лучами), светом (напр., ультрафиолетовым светом), теплом и излучением (напр., γ -лучами и рентгеновскими лучами) или комбинацией вышеперечисленного.

Органические пероксиды, имеющие одну или несколько функциональностей O-O, особенно полезны в качестве генератора свободных радикалов в способе по настоящему изобретению. Примеры таких органических пероксидов включают: 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексин-3,3,6,6,9,9-пентаметил-3-(этилацетат)-1,2,4,5-тетраоксициклононан, трет-бутилгидропероксид, пероксид водорода, дикумилпероксид, трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, ди-трет-бутилпероксид, п-хлорбензоилпероксид, дибензоилдипероксид, трет-бутилкумилпероксид; трет-бутилгидроксиэтилпероксид, ди-трет-амилпероксид и 2,5-диметилгексен-2,5-диперизонаноат, ацетилциклогексансульфонилпероксид, диизопропилпероксидикарбонат, трет-амилпернеодеканоат, трет-бутил-пернеодеканоат,

трет-бутил-перпивалат, трет-амилперпивалат, бис(2,4-дихлорбензоил)пероксид, диизонаноилпероксид, дидеканоилпероксид, диоктаноилпероксид, дилауроилпероксид, бис(2-метилбензоил)пероксид, дисукциноилпероксид, диацетилпероксид, дибензоилпероксид, трет-бутилпер-2-этилгексаноат, бис(4-хлорбензоил)пероксид, трет-бутилперизобутират, трет-бутилпермалеат, 1,1-бис(трет-бутилперокси)-3,5,5-триметилциклогексан, 1,1-бис(трет-бутилперокси)циклогексан, трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, трет-бутилперизонаоат, 2,5-диметилгексан-2,5-дибензоат, трет-бутилперацетат, трет-амилпербензоат, трет-бутилпербензоат, 2,2-бис(трет-бутилперокси)бутан, 2,2-бис(трет-бутилперокси)пропан, дикумилпероксид, 2,5-диметилгексан, 2,5-ди-трет-бутилпероксид, 3-трет-бутилперокси-3-фенилфталид, ди-трет-амилпероксид, α, α' -бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензол, 3,5-бис(трет-бутилперокси)-3,5-диметил-1,2-диоксолан, ди-трет-бутилпероксид, 2,5-диметилгексин, 2,5-ди-трет-бутилпероксид, 3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5-тетраоксациклононан, гидропероксид п-ментана, гидропероксид пинана, моно- α -гидропероксид

15 диизопропилбензола, гидропероксид кумола или гидропероксид трет-бутила.

Органический пероксид может присутствовать в композиции (т.е. в смеси улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции), в любом подходящем количестве. Подходящее количество органического пероксида будет зависеть от нескольких факторов, таких как конкретные

20 полимеры, которые используются в композиции, исходный MFR гетерофазной полимерной композиции и/или второй полимерной композиции и желаемый MFR конечной полимерной композиции. В предпочтительном варианте выполнения изобретения органический пероксид может присутствовать в полимерной композиции в количестве около 10 част./млн или более, около 50 част./млн или более или около 100

25 част./млн или более в расчете на общую массу полимерной композиции. В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения органический пероксид может присутствовать в полимерной композиции в количестве около 2% масс. (20000 част./млн) или менее, около 1% масс. (10000 част./млн) или менее, около 0,5% масс. (5000 част./млн) или менее, около 0,4% масс. (4000 част./млн) или менее, около 0,3% масс. (3000 част./млн) или менее, около 0,2% масс. (2000 част./млн) или менее, или около 0,1% масс. (1000 част./млн) или менее в расчете на общую массу полимерной композиции.

30 Таким образом, в ряде предпочтительных вариантов выполнения изобретения органический пероксид может присутствовать в полимерной композиции в количестве от около 10 до около 20000 част./млн, от около 50 до около 5000 част./млн, от около 100 до около 2000 част./млн или от около 100 до около 1000 част./млн в расчете на

35 общую массу полимерной композиции. Количество органического пероксида также может быть выражено через молярное соотношение улучшающего совместимость агента и пероксидных связей, как описано выше. Понятно, что количества пероксида, представленные выше и в других местах заявки, относятся к начальному количеству

40 пероксида, присутствующего в композиции (т.е. смеси улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции) до генерирования свободных радикалов. Как будет понятно специалистам в данной области техники, пероксид расходуется для образования свободных радикалов, и, следовательно, конечная полимерная композиция (после образования свободных радикалов) содержит

45 очень мало, если вообще содержит, остаточного пероксида.

Подходящие бис-азосоединения также могут быть использованы в качестве источника свободных радикалов. Такие азосоединения включают, напр., 2,2'-азобисизобутиронитрил, 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), 2,2'-азобис(2,4-

диметилвалеронитрил), 2,2'-азобис(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил), 1,1'-азобис(1-циклогексанкарбонитрил), 2,2'-азобис(изобутирамид)дигидрат, 2-фенилазо-2,4-диметил-4-метоксивалеронитрил, диметил-2,2'-азобисизобутират, 2-(карбамоилазо)изобутиронитрил, 2,2'-азобис(2,4,4-триметилпентан), 2,2'-азобис(2-метилпропан), 2,2'-азобис(N,N'-диметиленизобутирамидин) в виде свободного основания или гидрохлорида, 2,2'-азобис(2-амидинопропан) в виде свободного основания или гидрохлорида, 2,2'-азобис{2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиметил)этил]пропионамид} и 2,2'-азобис{2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиметил)-2-гидроксиэтил]пропионамид}.

Другие химические соединения, используемые в качестве генераторов свободных радикалов, включают 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан и пространственно затрудненный гидроксиламиновый сложный эфир. Различные генераторы свободных радикалов, описанные выше, могут использоваться отдельно или в комбинации.

Как в общем описано выше, по меньшей мере часть свободных радикалов, образующихся в полимерах (пропиленовой полимерной фазе и этиленовой полимерной фазе гетерофазной полимерной композиции и полимерах во второй полимерной композиции), реагирует с реакционноспособными функциональными группами, присутствующими в улучшающем совместимость агенте. В частности, свободные радикалы и реакционноспособные функциональные группы реагируют по реакции радикального присоединения, тем самым связывая улучшающий совместимость агент с полимером. Например, когда улучшающий совместимость агент реагирует со свободным радикалом в фазе пропиленового полимера и со свободным радикалом в фазе этиленового полимера, улучшающий совместимость агент затем обеспечивает связь или мостик между двумя фазами. Кроме того, когда улучшающий совместимость агент реагирует со свободным радикалом в гетерофазной полимерной композиции (в фазе этиленового полимера или фазе пропиленового полимера) и со свободным радикалом в полимере второй полимерной композиции, улучшающий совместимость агент обеспечивает связь или мостик между этими двумя полимерами. Не желая быть связанными с какой-либо конкретной теорией, полагается, что такие связи или мостики между полимерами композиции ответственны за увеличение прочности, наблюдаемое в полимерных композициях, которые были модифицированы в соответствии со способом по изобретению.

Полимерная композиция по изобретению совместима с различными типами добавок, традиционно используемых в термопластичных композициях, включая стабилизаторы, УФ-абсорберы, светостабилизаторы на основе пространственно-затрудненных аминов (HALS), антиоксиданты, антипирены, кислотные нейтрализаторы, понижающие трение агенты, антиблокировочные агенты, антистатика, средства против царапин, технологические добавки, вспенивающие агенты, красители, замутнители, углеродные волокна, отбеливатели и/или ядрообразующие агенты. В качестве дополнительного примера, композиция может содержать наполнители, такие как карбонат кальция, тальк, стекловолокно, стеклянные сферы, нитевидный оксисульфат магния, нитевидный сульфат кальция, нитевидный карбонат кальция, слюда, волластонит, глины, такие как монтмориллонит, и био- или природный наполнитель. Добавки могут составлять вплоть до 75% масс. от общего количества компонентов в модифицированной гетерофазной полимерной композиции.

Полимерная композиция по настоящему изобретению может быть использована в обычных приложениях переработки полимеров, в том числе, но без ограничения, литье под давлением, тонкостенном литье под давлением, одношнековом компаундировании, двухшнековом компаундировании, смешивании Бенберите, смешивании кокнидер,

двухвальцовом размоле, листовой экструзии, волокнистой экструзии, пленочной экструзии, трубной экструзии, профильной экструзии, экструзионном покрытии, экструзионно-выдувном формовании, инъекционно-выдувном формовании, инъекционно-выдувном формовании с раздувом, компрессионном формовании, 5 экструзионном компрессионном формовании, компрессионном-выдувном формовании, компрессионном-выдувном формовании с раздувом, термоформовании и ротационном формовании. Изделия, изготовленные с использованием гетерофазной полимерной композиции по изобретению, могут состоять из нескольких слоев с одним или любым подходящим количеством нескольких слоев, содержащих гетерофазную полимерную 10 композицию по изобретению. В качестве примера, типичные продукты конечного использования включают контейнеры, упаковку, автомобильные детали, бутылки, газонаполненные или вспененные изделия, детали приборов, крышки, чашки, фурнитуру, предметы домашнего обихода, ячейки для батареек, ящики, поддоны, пленки, лист, волокна, трубу и вращательно отлитые части.

15 Следующие примеры дополнительно иллюстрируют сущность изобретения, раскрытую выше, но, конечно, не должны быть истолкованы как каким-либо образом ограничивающие объем притязаний. Следующие способы, если не указано иное, были использованы для определения свойств, описанных в последующих примерах.

Каждая из композиций компаундирована путем смешивания компонентов в закрытом 20 контейнере в течение приблизительно одной минуты. Композиции, которые затем расплавляли, компаундировали в полностью взаимозацепляющемся параллельном двухшнековом экструдере Prism TSE-16-TC с вращением в одном направлении с диаметром шнека 16 мм и соотношением длина/диаметр 25:1. Температура цилиндра экструдера была повышена с приблизительно 195°C до приблизительно 215°C, и скорость 25 шнека была установлена на уровне приблизительно 500 об/мин. Экструдат (в форме нити) для каждой композиции полипропиленового сополимера охлаждали на водяной бане и затем пеллетировали.

Пеллетированные композиции были затем использованы для формирования стержней методом литья под давлением композиций на 7-тонном устройстве для литья под 30 давлением Nissei HM7, имеющем диаметр шнека 14 мм. Температура цилиндра устройства для литья под давлением составляла приблизительно от 215 до 230°C, а температура пресс-формы составляла приблизительно 25°C. Полученные стержни имеют длину около 80 мм, ширину около 10 мм и толщину около 4,0 мм.

Показатель текучести расплава (MFR) определяли на пеллетированных композициях 35 согласно (ASTM D1238) при 230°C с нагрузкой 2,16 кг для полипропилена.

Ударную прочность по Изоду с надрезом для стержней измеряли в соответствии с методом ISO 180/A. Ударную прочность по Изоду с надрезом измеряли при +23°C на стержнях, которые были выдержаны при +23°C или -30°C. Модуль упругости при изгибе, представленный как модуль упругости по хорде, для стержней измеряли в соответствии 40 с методом ISO 178.

Растворимые в ксилоле фракции определяли с помощью модифицированной версии ASTM D5492-10 и представляют как меру количества каучука, присутствующего в гетерофазных полипропиленовых сополимерах. Приблизительно 0,6 г полимера взвешивали и помещали в круглодонную колбу вместе с мешалкой. К полимеру в колбе 45 добавляли 50 мл ксилола. Смесь полимера и ксилола нагревали до температуры рефлюкса при интенсивном перемешивании. По достижении температуры рефлюкса раствор перемешивали дополнительно 30 минут, затем охлаждали до комнатной температуры. Полученную смесь полимер/ксилол осторожно перемешивали для

разрушения любого осажденного полимерного геля, затем пропускали через фильтровальную бумагу №4, и собирали как фильтрат, содержащий растворимую фракцию, так и нерастворимую фракцию. Аликвоту фильтрата 10 мл отбирали пипеткой Класса А и переносили в чашку для взвешивания. Чашку, содержащую фильтрат, затем помещали на нагревательную плитку с регулируемой температурой, поддерживающую температуру 155°C, для испарения ксилола. После испарения большей части ксилола чашку переносили в вакуумную печь с установленной температурой 80±10°C. Давление понижали до уровня менее чем 13,3 кПа, и образец сушили в течение приблизительно 2 часов или до достижения постоянной массы. Массу чашки затем вычитали, получая массу остаточного растворимого полимера. Процент растворимого полимера в исходном образце рассчитывали с использованием следующего уравнения:

$$S_s = ((V_{bo}/V_{b1}) * (W_2 - W_1)) / W_0 * 100.$$

В уравнении S_s - растворимая фракция образца, выраженная в процентах; V_{bo} - исходный объем растворителя в миллилитрах; V_{b1} - объем аликвоты, используемой для определения растворимости, в миллилитрах; W_2 - масса чашки и растворимого вещества в граммах; W_1 - масса чашки в граммах; и W_0 - масса исходного образца в граммах.

ПРИМЕР 1

Этот пример демонстрирует получение нескольких полимерных композиций согласно изобретению и улучшенные физические свойства, проявляемые этими полимерными композициями.

В общей сложности восемь полимерных композиций (Образцы 1А-1С и Сравнительные Образцы 1А-1Е) было получено с использованием гетерофазной полимерной композиции, второй полимерной композиции, содержащей бывший в употреблении вторичный полимер, пероксида и улучшающего совместимость агента. В частности, гетерофазная полимерная композиция представляла собой полипропиленовый ударопрочный сополимер, а именно Pro-Fax SG702 от LyondellBasell, который содержал приблизительно 19% растворимых в ксилоле веществ. Вторая полимерная композиция представляла собой бывший в употреблении вторичный полипропилен, доступный от Entropex LLC из Sarnia, Ontario, Canada. Пероксид представлял собой Varox DBPH, доступный от Vanderbilt Chemicals, LLC. Улучшающий совместимость агент представлял собой дифенилфульвен. Загрузка второй полимерной композиции, пероксида и улучшающего совместимость агента в каждой полимерной композиции приведена в Таблице 1 ниже. Для каждой полимерной композиции полипропиленовый ударопрочный сополимер обеспечивал баланс полимерной композиции.

40

45

Таблица 1. Композиция для Образцов 1А-1С и Сравнительных Образцов 1А-1Е (С.С. 1А-1Е).

| Образец | Вторая Полимерная Композиция (%мас.) | Загрузка Пероксида (част./млн) | Загрузка Улучшающего Совместимости Агента (част./млн) |
|---------|---|--------------------------------------|---|
| С.С. 1А | 0 | 0 | 0 |
| С.С. 1В | 0 | 500 | 0 |
| С.С. 1С | 10 | 500 | 0 |
| 1А | 10 | 500 | 800 |
| С.С. 1D | 20 | 500 | 0 |
| 1В | 20 | 500 | 800 |
| С.С. 1Е | 40 | 500 | 0 |
| 1С | 40 | 500 | 800 |
| С.С. 1F | 50 | 0 | 0 |
| 1D | 50 | 500 | 800 |
| С.С. 1G | 60 | 0 | 0 |
| 1Е | 60 | 500 | 800 |

Компоненты для каждой полимерной композиции смешивали и экструдировали в гранулы, как описано выше, а часть гранул для каждой композиции были отлиты под давлением в стержни в соответствии с общей процедурой, описанной выше.

Экструдированные гранулы использовали для определения показателя текучести расплава (MFR), проявляемого полимерной композицией, а отлитые под давлением стержни испытывали для определения модуля упругости при изгибе и ударной прочности по Изоду, как описано выше. Результаты этого испытания приведены в Таблице 2 ниже.

Таблица 2. Результаты испытаний для Образцов 1A-1C и Сравнительных Образцов 1A-1E (C.S. 1A-1E).

| Образец | MFR (г/10 мин) | Модуль Упругости по Хорде (МПа) | Прочность по Изоду 23°C (кДж/м ²) | Тип Разрушения |
|---------|-------------------|--|---|-------------------------|
| C.S. 1A | 17 | 953 | 15 | Полное |
| C.S. 1B | 48 | 775 | 12 | Полное |
| C.S. 1C | 53 | 792 | 10 | Полное |
| 1A | 27 | 807 | 43 | Частичное |
| C.S. 1D | 48 | 813 | 11 | Полное |
| 1B | 26 | 778 | 43 | Частичное |
| C.S. 1E | 43 | 816 | 10 | Полное |
| 1C | 24 | 832 | 42 | Частичное |
| C.S. 1F | 16 | 881 | 14 | Полное |
| 1D | 26 | 847 | 26 | Частичное |
| C.S. 1G | 16 | 892 | 12 | Полное |
| 1E | 27 | 851 | 18 | 7 Полное 3 Частичное |

Как видно из данных в Таблицах 1 и 2, полимерные композиции, содержащие смолу РСР (т.е. вторую полимерную композицию) и не содержащие улучшающего совместимости агента, обычно проявляют уменьшенные свойства при изгибе (более низкий модуль упругости по хорде) и ударную прочность (более низкую прочность по Изоду) по сравнению с первичным полипропиленовым ударопрочным сополимером (C.S. 1A). В противоположность этому, те полимерные композиции, которые содержат улучшающий совместимости агент (т.е. Образцы 1A, 1B, 1C, 1D и 1E), все демонстрировали увеличение ударной прочности по Изоду по сравнению с первичным ударопрочным полипропиленовым сополимером (C.S. 1A). Действительно, ударная прочность по Изоду образцов 1A, 1B и 1C почти в три раза превышала ударную прочность первичного полипропиленового ударопрочного сополимера. Кроме того, эти улучшения ударной прочности по Изоду были достигнуты при одновременном значительном увеличении показателя текучести расплава полимерной композиции, что должно привести к преимуществам при переработки во время производства.

ПРИМЕР 2

Этот пример демонстрирует получение нескольких полимерных композиций согласно изобретению и улучшенные физические свойства, проявляемые этими полимерными композициями.

5 В общей сложности девять полимерных композиций (Образцы 2А-2F и Сравнительные Образцы 2А-2С) было получено с использованием различных комбинаций гетерофазной полимерной композиции, второй полимерной композиции, содержащей бывший в употреблении вторичный полимер, пероксида и улучшающего совместимость агента. В частности, гетерофазная полимерная композиция представляла собой

10 полипропиленовый ударопрочный сополимер, а именно Pro-Fax SG702 от LyondellBasell, который содержал приблизительно 19% растворимых в ксилоле веществ. Вторая полимерная композиция представляла собой бывший в употреблении вторичный полипропилен, доступный от Entropex LLC из Sarnia, Ontario, Canada. Пероксид представлял собой Varox DBPH, доступный от Vanderbilt Chemicals, LLC. Улучшающий

15 совместимость агент, используемый в каждой полимерной композиции, приведен в Таблице 3 ниже. Загрузка второй полимерной композиции, пероксида и улучшающего совместимость агента в каждой полимерной композиции приведена в Таблице 4 ниже. Для каждой полимерной композиции полипропиленовый ударопрочный сополимер обеспечивал баланс полимерной композиции.

20

25

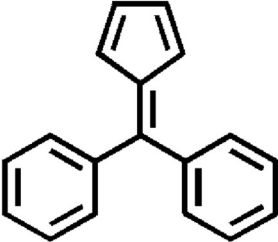
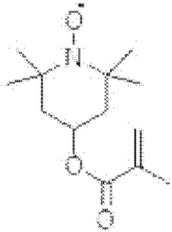
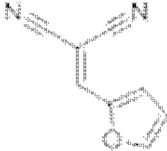
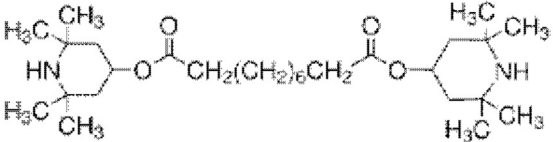
30

35

40

45

Таблица 3. Улучшающие Совместимость Агенты для Образцов 2А-2F и Сравнительных
Образцов 2А-2С (С.С. 2А-2С).

| Образец | Химическое наименование и структура Улучшающего Совместимость Агента |
|---------|--|
| 2А | Дифенилфульвен  |
| 2В | Темпо Метакрилат  |
| 2С | (2-Фурилметилен)малононитрил  |
| 2D | Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себакат  |

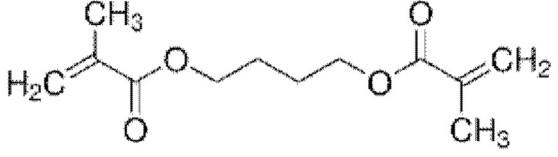
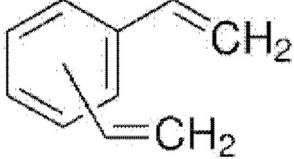
| Образец | Химическое наименование и структура Улучшающего Совместимость Агента |
|---------|---|
| 2E | 1,4-Бутандиолдиметакрилат  |
| 2F | Дивинилбензол  |
| C.S. 2A | Нет |
| C.S. 2B | Нет |
| C.S. 2C | Нет |

Таблица 4. Композиция для Образцов 2A-2F и Сравнительных Образцов 2A-2C (C.S. 2A-2C).

| Образец | Вторая Полимерная Композиция (%мас.) | Загрузка Пероксида (част./млн) | Загрузка Улучшающего Совместимость Агента (част./млн) |
|---------|---|--------------------------------------|---|
| C.S. 2A | 0 | 0 | 0 |
| C.S. 2B | 20 | 0 | 0 |
| C.S. 2C | 20 | 500 | 0 |
| 2A | 20 | 500 | 792 |
| 2B | 20 | 500 | 826 |
| 2C | 20 | 500 | 496 |

| | | | |
|----|----|-----|------|
| 2D | 20 | 500 | 1758 |
| 2E | 20 | 500 | 778 |
| 2F | 20 | 500 | 448 |

Компоненты для каждой полимерной композиции смешивали и экструдировали в pellets, как описано выше, а часть pellets для каждой композиции были отлиты под давлением в стержни в соответствии с общей процедурой, описанной выше.

Экструдированные pellets использовали для определения показателя текучести расплава (MFR), проявляемого полимерной композицией, а отлитые под давлением стержни испытывали для определения модуля упругости при изгибе и ударной прочности по Изоду, как описано выше. Результаты этого испытания приведены в Таблице 5 ниже.

Таблица 5. Результаты испытаний для Образцов 2A-2F и Сравнительных Образцов 2A-2C (C.S. 2A-2C).

| Образец | MFR (г/10 мин) | Модуль Упругости по Хорде (МПа) | Прочность по Изоду 23°C (кДж/м ²) | Тип Разрушения |
|---------|-------------------|--|---|-------------------|
| C.S. 2A | 17 | 747 | 41 | Частичное |
| C.S. 2B | 17 | 827 | 39 | Частичное |
| C.S. 2C | 48 | 800 | 10 | Полное |
| 2A | 26 | 765 | 41 | Частичное |
| 2B | 23 | 807 | 40 | Частичное |
| 2C | 30 | 807 | 40 | Частичное |
| 2D | 18 | 825 | 43 | Частичное |
| 2E | 36 | 793 | 16 | Полное |
| 2F | 35 | 789 | 21 | Частичное |

Данные, приведенные в Таблицах 4 и 5, показывают, что полимерные композиции, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению (Образцы 2A, 2B, 2C, 2D, 2E и 2F) проявляли увеличенную прочность по Изоду по сравнению с аналогичной полимерной композицией, полученной без улучшающего совместимость агента (C.S. 2C). Действительно, каждый из Образцов 2A, 2B, 2C и 2D продемонстрировал ударную прочность по Изоду, которая была практически такой же, как у первичного ударопрочного сополимера полипропилена (C.S. 2A), что удивительно, учитывая, что все полимерные композиции содержат 20% масс. полимерной композиции, содержащий

полимер PCR. Кроме того, все Образцы 2А, 2В, 2С, 2D, 2Е и 2F проявляли увеличение модуля упругости по хорде по сравнению с первичным полипропиленовым ударопрочным сополимером. Опять же, эти улучшения в свойствах при изгибе и стойкости к ударным нагрузкам были достигнуты при увеличении показателя текучести расплава полимерной композиции по сравнению с первичным полипропиленовым ударопрочным сополимером. Наконец, данные в Таблицах показывают, что эти улучшения могут быть получены с использованием множества различных улучшающих совместимость агентов.

ПРИМЕР 3

Этот пример демонстрирует получение нескольких полимерных композиций согласно изобретению и улучшенные физические свойства, проявляемые этими полимерными композициями.

В общей сложности семь полимерных композиций (Образцы 3А-3С и Сравнительные Образцы 3А-3D) было получено с использованием различных комбинаций гетерофазной полимерной композиции, второй полимерной композиции, содержащей бывший в употреблении вторичный полимер, пероксида и улучшающего совместимость агента. В частности, гетерофазная полимерная композиция представляла собой полипропиленовый ударопрочный сополимер, а именно PP7414 от ExxonMobil, который содержал приблизительно 20% растворимых в ксилоле веществ. Вторая полимерная композиция представляла собой бывший в употреблении вторичный полипропилен, доступный от Entropex LLC из Sarnia, Ontario, Canada. Пероксид представлял собой Varox DBPH, доступный от Vanderbilt Chemicals, LLC. Улучшающий совместимость агент представлял собой дифенилфульвен. Загрузка второй полимерной композиции, пероксида и улучшающего совместимость агента в каждой полимерной композиции приведена в Таблице 6 ниже. Для каждой полимерной композиции полипропиленовый ударопрочный сополимер обеспечивал баланс полимерной композиции.

Таблица 6. Композиция для Образцов 3А-3С и Сравнительных Образцов 3А-3D (С.С. 3А-3D).

30

35

40

45

| Образец | Вторая Полимерная Композиция (%мас.) | Загрузка Пероксида (част./млн) | Загрузка Улучшающего Совместимость Агента (част./млн) |
|---------|--|--------------------------------------|---|
| C.S. 3A | 0 | 0 | 0 |
| C.S. 3B | 10 | 0 | 0 |
| 3A | 10 | 500 | 800 |
| C.S. 3C | 20 | 0 | 0 |
| 3B | 20 | 500 | 800 |
| C.S. 3D | 40 | 0 | 0 |
| 3C | 40 | 500 | 800 |

Компоненты для каждой полимерной композиции смешивали и экструдировали в pellets, как описано выше, а часть pellets для каждой композиции были отлиты под давлением в стержни в соответствии с общей процедурой, описанной выше.

Экструдированные pellets использовали для определения показателя текучести расплава (MFR), проявляемого полимерной композицией, а отлитые под давлением стержни испытывали для определения модуля упругости при изгибе и ударной прочности по Изоду, как описано выше. Результаты этого испытания приведены в Таблице 7 ниже.

Таблица 7. Результаты испытаний для Образцов 3A-3C и Сравнительных Образцов 3A-3D (C.S. 3A-3D).

| Образец | MFR (г/10 мин) | Модуль Упругости по Хорле (МПа) | Прочность по Изоду 23°C (кДж/м ²) |
|---------|-------------------|---------------------------------------|---|
| C.S. 3A | 24 | 872 | 11 |
| C.S. 3B | 22 | 913 | 11 |
| 3A | 34 | 882 | 14 |
| C.S. 3C | 21 | 922 | 11 |

| | | | |
|---------|----|-----|----|
| 3В | 30 | 853 | 13 |
| C.S. 3D | 18 | 913 | 10 |
| 3С | 29 | 850 | 13 |

Данные в Таблицах 6 и 7 показывают, что полимерные композиции, полученные в соответствии со способом по изобретению (Образцы 3А, 3В и 3С) проявляли увеличение ударной прочности по Изоду по отношению к первичному полипропиленовому ударопрочному сополимеру (C.S. 3А). Кроме того, эти увеличения ударной прочности по Изоду были достигнуты при одновременном значительном увеличении показателя текучести расплава полимерной композиции по сравнению с первичным полипропиленовым ударопрочным сополимером и смесью полипропиленового ударопрочного сополимера и второй полимерной композиции (C.S. 3В).

ПРИМЕР 4

Этот пример демонстрирует получение нескольких полимерных композиций согласно изобретению и улучшенные физические свойства, проявляемые этими полимерными композициями.

В общей сложности, девять полимерных композиций (Образцы 4А-4С и Сравнительные Образцы 4А-4F) было получено с использованием различных комбинаций гетерофазной полимерной композиции, второй полимерной композиции, содержащей бывший в употреблении вторичный полимер, пероксида и улучшающего совместимость агента. В частности, гетерофазная полимерная композиция представляла собой полипропиленовый ударопрочный сополимер, а именно Pro-Fax SG702 от LyondellBasell, который содержал приблизительно 19% растворимых в ксилоле веществ. Вторая полимерная композиция представляла собой бывший в употреблении вторичный полипропилен, а именно KW 621 от KW Plastics из Troy, Alabama. Пероксид представлял собой Varox DBPH, доступный от Vanderbilt Chemicals, LLC. Улучшающий совместимость агент представлял собой дифенилфульвен. Загрузка второй полимерной композиции, пероксида и улучшающего совместимость агента в каждой полимерной композиции приведена в Таблице 8 ниже. Для каждой полимерной композиции полипропиленовый ударопрочный сополимер обеспечивал баланс полимерной композиции.

Таблица 8. Композиция для Образцов 4А-4С и Сравнительных Образцов 4А-4G (C.S. 4А-4G).

| Образец | Вторая Полимерная Композиция (%мас.) | Загрузка Пероксида (част./млн) | Загрузка Вспомогательного Средства (част./млн) |
|---------|--|-----------------------------------|---|
| C.S. 4A | 30 | 0 | 0 |
| C.S. 4B | 30 | 500 | 0 |
| 4A | 30 | 500 | 800 |
| C.S. 4D | 40 | 0 | 0 |
| C.S. 4E | 40 | 500 | 0 |
| 4B | 40 | 500 | 800 |
| C.S. 4F | 50 | 0 | 0 |
| C.S. 4G | 50 | 500 | 0 |
| 4C | 50 | 500 | 800 |

Компоненты для каждой полимерной композиции смешивали и экструдировали в пеллеты, как описано выше, а часть пеллет для каждой композиции были отлиты под давлением в стержни в соответствии с общей процедурой, описанной выше.

Экструдированные пеллеты использовали для определения показателя текучести расплава (MFR), проявляемого полимерной композицией, а отлитые под давлением стержни испытывали для определения модуля упругости при изгибе и ударной прочности по Изоду, как описано выше. Результаты этого испытания приведены в Таблице 9 ниже.

Таблица 9. Результаты испытаний для Образцов 4A-4C и Сравнительных Образцов 4A-4F (C.S. 4A-4F).

| Образец | MFR (г/10 мин) | Модуль Упругости по Хорде (МПа) | Прочность по Изоду 23°C (кДж/м ²) |
|---------|-------------------|---------------------------------------|---|
| C.S. 4A | 15 | 942 | 12 |
| C.S. 4B | 47 | 910 | 9 |

| | | | | |
|----|---------|----|------|----|
| | 4A | 25 | 901 | 17 |
| 5 | C.S. 4C | 14 | 994 | 10 |
| | C.S. 4D | 46 | 948 | 9 |
| | 4B | 26 | 935 | 12 |
| 10 | C.S. 4E | 14 | 1018 | 9 |
| | C.S. 4F | 44 | 996 | 8 |
| 15 | 4C | 25 | 991 | 11 |

Данные, приведенные в Таблицах 8 и 9, показывают, что полимерные композиции, полученные в соответствии со способом по изобретению (Образцы 4А, 4В и 4С), проявляют желаемую комбинацию высокого показателя текучести расплава и относительно высокой стойкости к ударным нагрузкам. Данные также показывают увеличение ударной прочности по Изоду по отношению к первичному полипропиленовому ударопрочному сополимеру (С.С. 3А). Действительно, эти желательные характеристики были достигнуты даже при постепенном увеличении количества содержащей PCR полимерной композиции (т.е. второй полимерной композиции), достигая 50% от второй полимерной композиции. Эти данные позволяют предположить, что способ по изобретению можно использовать для получения полимерных композиций, содержащих заметные количества полимера PCR, без пагубного воздействия - и часто улучшения - физических свойств полимерной композиции по сравнению с полипропиленовым ударопрочным сополимером.

Все ссылки, включая публикации, патентные заявки и патенты, процитированные в данном документе, включены посредством ссылки в той же степени, как если бы каждая ссылка была индивидуально и конкретно указана для включения посредством ссылки и была изложена во всей ее полноте в настоящем документе.

Использование терминов «а» и «an» и «the» и аналогичных ссылок в контексте описания сущности настоящей заявки (особенно в контексте следующей далее формулы изобретения) должно толковаться как охватывающее как единственное, так и множественное число, если иное не указано в настоящем документе или явно не противоречит контексту. Термины «содержащий», «имеющий», «включающий» и «содержащий» следует толковать как неограничивающие термины (т.е. означающие «включающий, но без ограничения»), если не указано иное. Указание диапазонов значений предназначено лишь для использования в качестве сокращенного способа отсылки индивидуально к каждой отдельной величине, попадающей в диапазон, если там не указано иное, и каждая отдельная величина включена в описание, как если бы она была индивидуально указана в настоящем документе. Все описанные в настоящем документе способы могут быть выполнены в подходящем порядке, если в настоящем документе не указано иное или это явно противоречит контексту. Использование любых и всех примеров или указывающих на примеры формулировок (напр., «такой как»), представленных в настоящем документе, предназначено лишь для лучшего освещения предмета заявки и не налагает ограничений на объем притязаний, если не заявлено иное. Ни одно из указаний в описании не должно быть истолковано как указывающее

на какой-либо не заявленный элемент как существенный для осуществления предмета изобретения, раскрытого в настоящем документе.

Предпочтительные варианты выполнения предмета настоящей заявки описаны в настоящем документе наряду с наилучшим известным авторам изобретения способом выполнения заявленного предмета изобретения. Изменения этих предпочтительных вариантов выполнения изобретения могут стать очевидными для специалистов в данной области техники после прочтения описания. Авторы изобретения ожидают, что специалисты в данной области будут использовать такие варианты в зависимости от обстоятельств, и авторы изобретения предполагают, что предмет изобретения, раскрытый в настоящем документе, может применяться на практике иначе, чем как конкретно описанный в настоящем документе. Соответственно, настоящее описание включает все модификации и эквиваленты сущности изобретения, изложенной в прилагаемой формуле изобретения, как это разрешено применимым законодательством. Кроме того, любая комбинация вышеописанных элементов во всех возможных их вариантах охватывается настоящим раскрытием, если иное не указано в настоящем документе или иное явно не противоречит контексту.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения полимерной композиции, где способ включает стадии:

(a) предоставление улучшающего совместимость агента, причем улучшающий совместимость агент содержит две или более функциональные группы, способные реагировать со свободным радикалом в реакции радикального присоединения, причем улучшающий совместимость агент представляет собой органическое соединение;

(b) предоставление гетерофазной полимерной композиции, причем гетерофазная полимерная композиция содержит фазу пропиленового полимера и фазу этиленового полимера;

(c) предоставление второй полимерной композиции, причем вторая полимерная композиция содержит вторичный полимер, содержащий один или более полиолефинов;

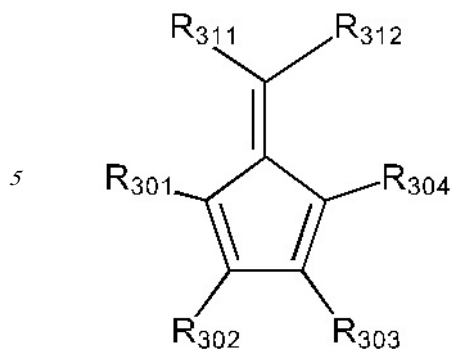
(d) смешивание улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции; и

(e) генерирование свободных радикалов в фазе пропиленового полимера и фазе этиленового полимера гетерофазной полимерной композиции и в полимере второй полимерной композиции, в результате чего по меньшей мере часть улучшающего совместимость агента реагирует со свободными радикалами.

2. Способ по п. 1, в котором улучшающий совместимость агент присутствует в смеси улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции в количестве от 200 ч./млн до около 5000 ч./млн.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором улучшающий совместимость агент имеет температуру плавления около 230°C или менее.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором улучшающий совместимость агент представляет собой соединение, соответствующее структуре Формулы (EX)
(EX)



15 где R_{301} , R_{302} , R_{303} и R_{304} независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, галогенов, алкильных групп, замещенных алкильных групп, арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп; R_{311} и R_{312} представляют собой отдельные заместители, независимо выбранные из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, замещенных алкильных групп, алкенильных групп, замещенных алкенильных групп, аминогрупп, замещенных аминогрупп, арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп, или R_{311} и R_{312} вместе образуют один заместитель, выбранный из группы, состоящей из арильных групп, замещенных арильных групп, гетероарильных групп и замещенных гетероарильных групп.

20 5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором гетерофазная полимерная композиция представляет собой полипропиленовый ударопрочный сополимер.

25 6. Способ по п. 5, в котором полипропиленовый ударопрочный сополимер содержит (i) непрерывную фазу, включающую полипропиленовые полимеры, выбранные из группы, состоящей из полипропиленовых гомополимеров и сополимеров пропилена и вплоть до 50% масс. этилена и/или C_4 - C_{10} α -олефинов, и (ii) дисперсную фазу, включающую эластомерные этиленовые полимеры, выбранные из группы, состоящей из сополимеров этилена и C_3 - C_{10} α -олефиновых мономеров.

30 7. Способ по п. 6, в котором содержание этилена в дисперсной фазе составляет от около 8% масс. до около 80% масс.

8. Способ по п. 6, в котором содержание этилена в гетерофазной композиции составляет от около 5% масс. до около 30% масс. в расчете на общее количество пропиленовых полимеров и этиленовых полимеров в композиции.

35 9. Способ по п. 6, в котором содержание пропилена в непрерывной фазе составляет около 80% масс. или более.

10. Способ по п. 6, в котором дисперсная фаза составляет от около 5% масс. до около 35% масс. от общего количества пропиленовых полимеров и этиленовых полимеров в композиции.

40 11. Способ по любому из пп. 1-10, в котором вторая полимерная композиция содержит около 5% масс. или более вторичного полимера.

12. Способ по п. 11, в котором вторая полимерная композиция содержит около 15% масс. или более вторичного полимера.

13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором свободные радикалы генерируются на стадии (e) путем добавления органического пероксида.

45 14. Способ по п. 13, в котором органический пероксид присутствует в смеси улучшающего совместимость агента, гетерофазной полимерной композиции и второй полимерной композиции в количестве от около 100 ч./млн до около 2000 ч./млн.

15. Способ по п. 13, в котором улучшающий совместимость агент присутствует в

КОМПОЗИЦИИ В СООТНОШЕНИИ МОЛЕЙ УЛУЧШАЮЩЕГО СОВМЕСТИМОСТЬ АГЕНТА К МОЛЯРНЫМ ЭКВИВАЛЕНТАМ ПЕРОКСИДНЫХ СВЯЗЕЙ ОТ ОКОЛО 1:10 ДО ОКОЛО 10:1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45