

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201800233 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.10.31

(51) Int. Cl. C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.09.28

(54) КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(31) 15188576.1

(32) 2015.10.06

(33) EP

(86) PCT/EP2016/073092

(87) WO 2017/060139 2017.04.13

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:
Луммершторфер Томас,
Грештенбергер Георг, Траннингер
Михаэль (AT)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к новым композициям полипропилена, подходящим для применения в области автомобильной промышленности, с хорошим балансом механических свойств и по существу низким блеском. Композиции по настоящему изобретению характеризуются по меньшей мере двумя гетерофазными сополимерами пропилена (НЕСО), где по меньшей мере один из НЕСО характеризуется полимером с довольно высокой молекулярной массой, эластомером этилена и α -олефина (ЕОЕ) с довольно низкой скоростью течения расплава MFR².

A1

201800233

201800233

A1

КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Настоящее изобретение относится к новым композициям полипропилена, подходящим для применения в области автомобильной промышленности.

Полипропилен (PP) в настоящее время полимер является тем материалом, который используют для получения и изготовления деталей и частей, применяемых в автомобильной промышленности, таких как бамперы, панели дверей и приборные панели. В частности, гетерофазные сополимеры пропилена (НЕСО) являются подходящими, поскольку комбинируют жесткость с хорошими ударными свойствами. Гетерофазные сополимеры пропилена (НЕСО) хорошо известны из предшествующего уровня техники. Такие гетерофазные сополимеры пропилена (НЕСО) содержат матрицу, представляющую либо гомополимер пропилена, либо неупорядоченный сополимер пропилена, в который диспергирован эластомерный сополимер. Следовательно, полипропиленовая матрица содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «включения» предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО), указанные включения видны, например, при использовании микроскопа с высокой разрешающей способностью, такого как электронный микроскоп, или сканирующей силовой микроскопии.

Детали и части, применяемые в автомобильной промышленности, такие как приборные панели, обшивка и облицовка дверей или обшивка и облицовка кузова, как правило, изготавливают из полимеров на основе пропилена. В частности, соединения термопластичного полиолефина, содержащие наполнитель, такой как тальк, широко используют для этих применений. Изделия, детали и части для внутренней отделки салона автомобиля часто пытаются имитировать кожаную или тканеподобную поверхность и ощущение от прикосновения к ним и придать впечатление высококачественной внутренней отделки салона. Следовательно, материалы должны иметь очень низкий уровень блеска поверхности. Дополнительно, обычными требованиями для применения в области автомобильной промышленности являются такие как низкая плотность, низкая усадка, высокая жесткость, высокая ударная прочность и хорошая текучесть.

Одним из основных является вопрос «низкого блеска поверхности полимеров», и в предшествующем уровне существует несколько различных полимеров. Для полипропилена существует и описано несколько различных возможных подходов для получения литых под давлением изделий с высококачественной поверхностью с низким блеском:

В ЕР 618259 описывается «Термопластичный эластомер, его композиция и способ его получения, наряду с литым или отформованным иным образом продуктом, полученным из

термопластичного эластомера», в котором использованы компоненты (частично) сшитого диена.

US 6048942 относится к «Изделиям из термопластичного олефина с высоким блеском поверхности и высокой стойкостью к царапинам». Указывается, что композиции термопластичного олефина, пригодные для получения литых изделий с высоким блеском поверхности и высокой устойчивостью к царапинам содержат: (1) от около 10 до около 90 частей гомополимера пропилена, сополимера или терполимера, (2) от около 90 до около 10 частей либо композиции олефинового полимера, которая содержит каучук на основе сополимера этилена с низкой молекулярной массой; эластомерный сополимер этилена и C_3-C_8 α -олефина, полученные при использовании металлоценового катализатора, либо смеси из двух, и (3) от около 0,1 до около 10 частей лубриканта на сто частей (1) плюс (2).

В EP 1040162 описываются «Композиции термопластичного полимера» на основе PP. Указывается, что эти композиции подходят для термоформования, при котором демонстрируют хорошее сохранение зернистости при малой толщине, низкий блеск и конкурентную цену при многих применениях, в частности в области автомобильной промышленности. Композиции содержат (a) 10-35 масс.% полипропилена или сополимера этилена/пропилена, (b) 0-30 масс.% несшитого каучука на основе сополимера этилена и пропилена с содержанием этилена 60-80 масс.%, (c) 10-25 масс.% иономерного сополимера этилена и α,β -ненасыщенной C_3-C_8 карбоновой кислоты, (d) 2-6 масс.% сополимера этилена и глицидилакрилата или глицидилметакрилата, (e) 5-20 масс.% полиэтилена, и (f) 0-25 масс.% эластомера сополимера этилена и альфа-олефина.

В US 2005/0267261 описывается «композиция термопластичного полиолефина с низким блеском» с двумя различными типами эластомеров, отличающимися вязкостью по Муни. Несмотря на то, что US 2005/02672 61 предполагает обеспечение композицией с «низким блеском», фактически достигнутые показатели блеска в настоящее время не подходят для применения во внутренней отделке автомобилей.

В EP 2197947 описывается «композиция полипропиленового полимера». Описывается комбинация PP сополимера с пластомером, минеральным наполнителем и модификатором поверхности (таким как амиды жирных кислот или моноглицеридов) с высокими ударными свойствами для достижения целевой комбинации свойств, в которой желателен низкий блеск и высокая устойчивость к царапинам. Для улучшения устойчивости к царапинам используют модифицированный PP, такой как PP, модифицированный ангидридом жирной кислоты. Здесь показатели блеска в настоящее время также неприемлемы для применения во внутренней отделке автомобилей.

Альтернативным подходом является применение покрывающего слоя с низким блеском (краска, лак) на полимерную часть, такого как, например, описанный в US 5750234, описывающем «ламинат для внутренней отделки автомобилей с термопластичным покрытием

с низким блеском»), но такой подход неизбежно приведет к увеличению стоимости системы.

Дополнительно, желательно, чтобы композиции полипропилена для применения во внутренней отделке автомобиля имели достаточно низкую плотность и низкую усадку. Низкая плотность требуется для низкой массы детали или части, применяемых в автомобильной промышленности, низкая усадка является необходимым условием для точной геометрии детали или части, применяемых в автомобильной промышленности. Как правило, достижение этих двух свойств взаимоисключаемо.

Также дополнительно желательно, чтобы композиции полипропилена для применения во внутренней отделке автомобиля имели достаточно высокую ударную прочность и жесткость. Опять же, как правило, достижение обоих этих признаков высокой степени невозможно.

Продолжает существовать необходимость в композиции полипропилена для применения во внутренней отделке автомобиля с очень низким блеском, низкой усадкой, но также с низкой плотностью и высокой ударной прочностью, в частности при комнатной температуре, но также с достаточно высокой жесткостью.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что комбинация двух гетерофазных сополимеров пропилена со специфическими свойствами вместе с сополимерами этилена и α -олефина определенных типов с довольно высокой молекулярной массой позволяет получить заданный профиль свойств беспрецедентной степени.

Следовательно, настоящее изобретение относится к композиции полипропилена (PPC) со скоростью течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренной согласно ISO 1133 $\geq 9,0$ г/10 минут, где композиция содержит:

а) по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO), где по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO) содержатся в общем количестве по меньшей мере 50 масс.% от общей массы композиции,

б) эластомер этилена и α -олефина (EOE) со скоростью течения расплава MFR_2 (190 °C), измеренной согласно ISO 1133 $< 0,5$ г/10 минут,

с) где соотношение MFR_2 по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) к MFR_2 эластомера этилена и α -олефина (EOE) [$MFR_2(HECO) / MFR_2(EOP)$] составляет в пределах от 2/1 до 100/1, и

д) где характеристическая вязкость (IV), измеренная согласно ISO 1628-1, (декалин) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) составляет $\geq 2,5$ дл/г.

Гетерофазные сополимеры пропилена (HECO) известны в предшествующем уровне техники и широко используются в автомобильной промышленности. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «гетерофазный» указывает на то, что эластомерный сополимер, предпочтительно эластомерный сополимер пропилена,

представляет (тонко) диспергированный в матрице. Другими словами, эластомерный сополимер образует включения в матрице. Следовательно, матрица содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «включения» предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена, указанные включения видны, например, при использовании микроскопии с высокой разрешающей способностью, такой как электронная микроскопия, или сканирующей силовой микроскопии.

Общая MFR_2 (230 °C) композиций полипропилена (PPC) должна составлять по меньшей мере 9,0 г/10 минут, предпочтительно от 9,0 до 40,0 г/10 минут, более предпочтительно 9,0 – 30,0, еще более предпочтительно 9,5 – 25,0, еще более предпочтительно 10,0 – 20,0 г/10 минут.

Поскольку композицию полипропилена по настоящему изобретению используют главным образом для литья под давлением, указанные выше пределы MFR обеспечивают достаточную текучесть в процессе литья под давлением.

Общее количество по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) от общей массы композиций полипропилена (PPC) должно составлять по меньшей мере 50 масс.%. Это минимальное количество гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) требуется для обеспечения основных свойств композиций полипропилена (PPC), таких как, например, жесткость.

Дополнительно, требуется, чтобы молекулярная масса эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) была достаточно высокой. Это выражается MFR_2 (190 °C) эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) менее чем 0,5 г/10 минут, предпочтительно от 0,05 – 0,50, более предпочтительно от 0,10 – 0,45, еще более предпочтительно от 0,15 – 0,40 г/10 минут, наиболее предпочтительно от 0,20 – 0,40 г/10 минут.

Дополнительно, авторы настоящего изобретения считают, что необходимо обеспечить хорошую дисперсию эластомера этилена и эластомера α -олефина (ЕОЕ) по меньшей мере в двух гетерофазных сополимерах пропилена (HECO). Считается, что для достижения этого необходимо, чтобы MFR_2 по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) к MFR_2 эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) [$MFR_2(HECO) / MFR_2(EOP)$] не находился за определенными пределами. Следовательно, [$MFR_2(HECO) / MFR_2(EOP)$] составляет в пределах от 2/1 до 100/1, предпочтительно от 3/1 до 80/1, более предпочтительно от 5/1 до 50/1, еще более предпочтительно от 8/1 до 30/1, наиболее предпочтительно в пределах от 10/1 до 20/1.

По аналогичной причине, как указано выше, также для внесения вклада в очень низкий блеск композиции полипропилена по настоящему изобретению (PPC) характеристическая вязкость (IV), измеренная согласно ISO 1628-1, (декалин) фракции, растворимой в холодном

ксилоле (XCS), по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (НЕСО) составляет $\geq 2,5$ дл/г, предпочтительно $\geq 2,7$ дл/г, более предпочтительно $\geq 2,9$ дл/г, еще более предпочтительно $\geq 3,0$ дл/г, наиболее предпочтительно $\geq 3,1$ дл/г.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения

а) по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (НЕСО) содержатся в общем количестве 55 – 85 масс.% и/или

б) эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) содержится в количестве 5 – 25 масс.% от общей массы композиции.

Предпочтительно общее количество гетерофазных сополимеров пропилена (НЕСО) составляет 60 – 80 масс.%, более предпочтительно 65 – 78 масс.%, наиболее предпочтительно 68 – 75 масс.% от общей массы композиции.

Дополнительно, предпочтительно количество эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) составляет 7 – 22 масс.%, более предпочтительно 9 – 20 масс.%, наиболее предпочтительно 11 – 19 масс.% от общей массы композиции.

Преимущественные комбинации соответствующих количеств гетерофазных сополимеров пропилена (НЕСО) и эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) предпочтительно составляют 60 – 80 масс.% НЕСО и 7 – 22 масс.% ЕОР, более предпочтительно 65 – 78 масс.% НЕСО и 9 – 20 масс.% ЕОР, наиболее предпочтительно 68 – 75 масс.% НЕСО и 11 – 19 масс.% ЕОР, такое как 71 – 74 масс.% НЕСО и 14 – 17 масс.% ЕОР.

Для достижения эффектов по настоящему изобретению хорошо, чтобы гетерофазные сополимеры пропилена (НЕСО) присутствовали в композиции полипропилена по настоящему изобретению в определенном соотношении.

Следовательно, согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (РРС) содержит первый гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) и второй гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2), где дополнительно массовое соотношение между первым гетерофазным сополимером пропилена (НЕСО-1) и вторым гетерофазным сополимером пропилена (НЕСО-2) [(НЕСО-1)/(НЕСО-2)] составляет в пределах от 4/1 до 1/2.

Предпочтительно массовое соотношение [(НЕСО-1)/(НЕСО-2)] составляет в пределах от 3/1 до 1/2, более предпочтительно оно составляет в пределах от 2/1 до 1/2, наиболее предпочтительно оно составляет в пределах от 1,5/1 до 1/1,5, еще более предпочтительно в пределах от 1,2/1 до 1/1,2, такое как около 1/1.

Дополнительно, понятно, что не только относительные количества первого и второго гетерофазного сополимера пропилена являются важными для настоящего изобретения, но также их относительное содержание в композиции полипропилена (РРС).

Следовательно, согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения:

а) первый гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) содержится в количестве 20 – 75 масс.%, и/или

б) второй гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) содержится в количестве 15 – 50 масс.% от общей массы композиции.

Предпочтительно первый гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) содержится в количестве 25 – 65 масс.%, более предпочтительно 28 – 55 масс.%, еще более предпочтительно 31 – 50, наиболее предпочтительно 34 – 45 масс.% от общей массы композиции.

Дополнительно, предпочтительно второй гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) содержится в количестве 15 – 45 масс.%, более предпочтительно 20 – 45 масс.%, наиболее предпочтительно 25 – 40 масс.% от общей массы композиции.

Предпочтительные преимущественные комбинации указанных выше количеств НЕСО-1 и НЕСО-2 составляют 25 – 65 масс.% НЕСО-1 и 15 – 45 масс.% НЕСО-2, более предпочтительно 31 – 50 масс.% НЕСО-1 и 20 – 45 масс.% НЕСО-2, наиболее предпочтительно 34 – 45 масс.% НЕСО-1 и 25 – 40 масс.% НЕСО-2 от общей массы композиции.

Первый гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1 ВJ356МО) имеет:

а) скорость течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренную согласно ISO 1133 50 – 500 г/10 минут, и/или

б) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), от 10,0 до 30,0 масс.%, и/или

с) общее содержание пропилена от 75,0 до 97,0 масс.%, и/или

д) содержание пропилена во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), от 55,0 до 75,0 масс.% и/или

е) характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1268-1, (декалин) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), 1,5 – 4,0 дл/г.

Первый гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) демонстрирует относительно высокую скорость течения расплава для обеспечения конечной композиции по настоящему изобретению, характеризующейся достаточно высокой скоростью течения расплава. Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) по настоящему изобретению предпочтительно имеет скорость течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 65,0 до 300,0 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 75,0 до 200,0 г/10 минут, еще более предпочтительно от 85,0 до 180,0 г/10 минут, наиболее предпочтительно от 90,0 до 120 г/10 минут.

Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) по настоящему изобретению предпочтительно содержит:

(а) полипропиленовую матрицу (М-PP1) и

(b) эластомерный сополимер пропилена (Е-PP1), содержащий единицы, полученные из:

- пропилена и
- этилена и/или $C_4 - C_{12}$ α -олефина.

Предпочтительно содержание пропилена в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-1) составляет от 75,0 до 97,0 масс.%, более предпочтительно от 80,0 до 96,0 масс.%, наиболее предпочтительно от 85,0 до 94,0 масс.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-1), более предпочтительно от общего количества полимерных компонентов гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-1), еще более предпочтительно от общего количества полипропиленовой матрицы (М-PP1) и эластомерного сополимера пропилена (Е-PP1) вместе. Оставшуюся часть составляют сомомеры, предпочтительно этилен.

Как приведено в описании настоящей патентной заявки, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) содержит в качестве полимерных компонентов только полипропиленовую матрицу (М-PP1) и эластомерный сополимер (Е-PP1). Другими словами, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1) может содержать дополнительные добавки, но не другой полимер, в количестве, превышающем 5 масс.%, более предпочтительно превышающем 3 масс.%, таком как превышающем 1 масс.%, от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-1), более предпочтительно от общей массы полимеров, присутствующих в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-1). Один из дополнительных полимеров, который может присутствовать в таких низких количествах, представляет полиэтилен, который представляет продукт реакции получения гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-1). Соответственно, по существу понятно, что гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1), как приведено в описании настоящей патентной заявки, содержит только полипропиленовую матрицу (М-PP1), эластомерный сополимер (Е-PP1) и необязательно полиэтилен в количествах, указанных в этом абзаце. Дополнительно, в описании настоящей патентной заявки фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХС1), - полипропиленовая матрица (М-PP1) и необязательно полиэтилен гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-1), при этом фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХС2) представляет эластомерную часть гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-1), то есть, эластомерный сополимер пропилена (Е-PP1).

Соответственно, содержание полипропиленовой матрицы (М-PP1), то есть, содержание фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХС1), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-1) предпочтительно составляет в пределах от 70,0 до 90,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 75,0 до 90,0 масс.%, наиболее предпочтительно от 80,0 до 88,0 масс.%. В случае, когда в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-1) присутствует полиэтилен, показатели содержания полипропиленовой матрицы (М-PP1), но не содержания фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХС1), могут быть немного снижены.

С другой стороны, содержание эластомерного сополимера пропилена (E-PP1), то есть, содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в гетерофазном сополимере пропилена (HECO-1) предпочтительно составляет в пределах от 10,0 до 30,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 10,0 до 25,0 масс.%, наиболее предпочтительно от 12,0 до 20,0 масс.%.

Полипропиленовая матрица (M-PP1) предпочтительно представляет неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) или гомополимер пропилена (H-PP1), последний по существу предпочтителен.

Соответственно, содержание сомономера в полипропиленовой матрице (M-PP1) равно или менее 1,0 масс.%, еще более предпочтительно не более чем 0,8 масс.%, еще более предпочтительно не более чем 0,5 масс.%, такое как не более чем 0,2 масс.%.

Как указано выше, полипропиленовая матрица (M-PP1) предпочтительно представляет гомополимер пропилена (H-PP1).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «гомополимер пропилена» относится к полипропилену, по существу состоящему из пропиленовых единиц, то есть более чем 99,7 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 99,8 масс.% из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена состоит только из пропиленовых единиц.

В случае, когда полипропиленовая матрица (M-PP1) представляет неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1), следует принимать во внимание, что неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или $C_4 - C_{12}$ α -олефины, в частности этилен и/или $C_4 - C_8$ α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) по настоящему изобретению содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) по настоящему изобретению содержит помимо пропиленовых единиц, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) содержит только единицы, полученные из этилена и пропилена.

Дополнительно, следует принимать во внимание, что неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) предпочтительно имеет содержание сомономера в пределах от более чем 0,3 до 1,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от более чем 0,3 до 0,8 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,3 до 0,7 масс.%.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «неупорядоченный» указывает на то, что сомономеры неупорядоченных сополимеров пропилена (R-PP1) распределены случайным образом в сополимере пропилен. Используемый в описании

настоящей патентной заявки термин «неупорядоченный» следует понимать согласно ИЮПАК (IUPAC) (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996).

Полипропиленовая матрица (М-PP1) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1), предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP1), представляющая гомополимер пропилена (Н-PP1), может представлять унимодальную, бимодальную или мультимодальную, с точки зрения молекулярной массы, предпочтительно представляет унимодальную с точки зрения молекулярной массы.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «унимодальный», «мультимодальный» или «бимодальный» относится к модальности полимера, то есть

- форме кривой распределения молекулярной массы, которая является графиком молекулярной массы фракции, как функции ее молекулярной массы

и/или

- форме кривой распределения содержания сомономера, которая представляет график содержания сомономера, как функцию молекулярной массы фракций полимера.

Как будет описано ниже, гетерофазные сополимеры пропилена наряду с их отдельными компонентами (матрица и эластомерный сополимер) могут быть получены смешиванием полимеров различных типов, то есть, с различными молекулярными массами и/или содержанием сомономера. Однако предпочтительно, чтобы гетерофазные сополимеры пропилена наряду с их отдельными компонентами (матрица и эластомерный сополимер) были получены при использовании последовательного процесса с использованием реакторов серийной конфигурации и при различных условиях реакции. Как следствие, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, будет иметь свое собственное распределение молекулярной массы и/или распределение содержания сомономера.

Дополнительно, следует принимать во внимание, что полипропиленовая матрица (М-PP1) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) имеет довольно высокую скорость течения расплава MFR_2 (230 °C). Как указано выше, фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (XCI), гетерофазного сополимера пропилена по существу идентична матрице указанного гетерофазного сополимера пропилена. Соответственно скорость течения расплава MFR_2 (230 °C) полипропиленовой матрицы (М-PP1) соразмерна скорости течения расплава MFR_2 (230 °C) фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1). Соответственно, предпочтительно фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (XCI), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренную согласно ISO 1133, от 50,0 до 700,0 г/10 минут, более предпочтительно от 80,0 до 400,0 г/10 минут, еще более предпочтительно от 120,0 до 250,0 г/10 минут.

Предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP1) является изотактической. Соответственно, следует принимать во внимание, что полипропиленовая матрица (М-PP1)

имеет довольно высокую концентрацию изотактических пентад, то есть, более чем 80 %, более предпочтительно более чем 85 %, еще более предпочтительно более чем 90 %, еще более предпочтительно более чем 92 % и еще более предпочтительно более чем 93 %, такое как более чем 95 %.

Второй компонент гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) представляет эластомерный сополимер пропилена (E-PP1).

Эластомерный сополимер пропилена (E-PP1) содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого $C_4 - C_{12}$ α -олефина, такого как $C_4 - C_{10}$ α -олефин, более предпочтительно единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого α -олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена.

Соответственно эластомерный сополимер пропилена (E-PP1) содержит по меньшей мере единицы, полученные из пропилена и этилена, и может содержать другие единицы, полученные из дополнительного α -олефина, как указано в предшествующем абзаце. Однако по существу предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E-PP1) содержит только единицы, полученные из пропилена и этилена. Следовательно, по существу предпочтительным является этилен-пропиленовый каучук (EPR1) в качестве эластомерного сополимера пропилена (E-PP1).

Такая полипропиленовая матрица (M-PP1) эластомерного сополимера пропилена (E-PP1) может представлять унимодальную или мультимодальную, такую как бимодальная, последняя является предпочтительной. Определение унимодальной и мультимодальной, такой как бимодальная, приведено выше.

В настоящем изобретении содержание единиц, полученных из пропилен, в эластомерном сополимере пропилена (E-PP1) соразмерно содержанию пропилена, определяемого во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS). Соответственно, пропилен, определяемый во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), составляет в пределах от 55,0 до 75,0 масс.%, более предпочтительно от 57,0 до 70,0 масс.%, наиболее предпочтительно от 59,0 до 67,0 масс.%. Следовательно, в конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E-PP1), то есть, фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), содержит от 25,0 до 45,0 масс.%, более предпочтительно от 30,0 до 43,0 масс.%, наиболее предпочтительно от 33,0 до 41,0 масс.%, единиц, полученных из сомономеров, иных чем пропилен, таких как этилен. Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E-PP1) представляет этилен-пропиленовый каучук (EPR1) с содержанием пропилена и/или этилена, как указано в этом абзаце.

Дополнительное предпочтительное требование настоящего изобретения состоит в том, что характеристическая вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) находится в умеренных пределах.

Соответственно, следует принимать во внимание, что характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) составляет в пределах от 1,5 до 4,0 дл/г. Также характеристическая вязкость (IV) должна быть не слишком высокой, в противном случае повышается текучесть. Следовательно, характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) предпочтительно составляет в пределах от 1,8 до 3,0 дл/г, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 2,8 дл/г. Характеристическая вязкость измерена согласно ISO 1268 в декалине при температуре 135 °C.

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) представляет прошедший α -нуклеированию.

Соответственно, предпочтительные α -нуклеирующие агенты выбирают из группы, состоящей из:

- (i) солей монокарбоновых и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или третбутилбензоата алюминия и
- (ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3 : 2,4 дибензилиденсорбит) и C_1 - C_8 -алкил-замещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3 : 2,4 ди(метилбензилиден) сорбит), или нонит-замещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]-нонит, и
- (iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, натрия 2,2'-метиленбис (4, 6,-ди-трет-бутилфенил) фосфата или алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-*t*-бутилфенил)фосфата] и
- (iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера, и
- (v) талька.

Содержание нуклеирующего агента гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) предпочтительно составляет вплоть до 2 масс. %.

Такие добавки, как правило, коммерчески доступны и описаны, например, в Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 3rd Edition, Hanser Publishers, Munich, 1990.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) содержит от 0,1 до 1,0 масс. %, предпочтительно от 0,15 до 0,25 масс. % нуклеирующего агента, в частности солей диэфиров фосфорной кислоты, например, натрия 2,2'-метиленбис (4, 6,-ди-трет-бутилфенил) фосфата или алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-*t*-бутилфенил)фосфата]. В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) прошел α -нуклеирование при использовании полимеризованных винильных соединений.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения

гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) прошел α -нуклеирование при использовании талька с содержанием талька от 0,1 до 1,5 масс.%, предпочтительно от 0,5 до 1,0 масс.%.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2 BC250MO) имеет:

- a) скорость течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренную согласно ISO 1133, 0,5 – 20 г/10 минут, и/или
- b) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), от 10,0 до 30,0 масс.%, и/или
- c) общее содержание пропилена от 70,0 до 95,0 масс.%, и/или
- (d) содержание пропилена во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), от 50,0 до 70,0 масс.% и/или
- e) характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1268-1 (декалин), фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), 3,0 – 5,0 дл/г.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) демонстрирует скорость течения расплава от средней до низкой, что по мнению авторов настоящей патентной заявки вносит свой вклад в то, что эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) равномерно распределяется в композиции полипропилена (PPC). Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) по настоящему изобретению предпочтительно имеет скорость течения расплава MFR_2 (230 °C) в пределах от 0,5 до 20,0 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 15,0 г/10 минут, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0 г/10 минут.

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) по настоящему изобретению предпочтительно содержит:

- (a) полипропиленовую матрицу (М-PP2) и
- (b) эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2), содержащий единицы, полученные из
 - пропилена и
 - этилена и/или $C_4 - C_{12}$ α -олефина.

Предпочтительно содержание пропилена в гетерофазном сополимере пропилена (HECO-2) составляет от 70,0 до 95,0 масс.%, более предпочтительно от 75,0 до 93,0 масс.%, еще более предпочтительно от 80,0 до 90,0 масс.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (Н-PP2), более предпочтительно от общего количества полимерных компонентов гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2), еще более предпочтительно от общего количества полипропиленовой матрицы (М-PP2) и эластомерного сополимера пропилена (Е-PP2) вместе. Оставшаяся часть составляет сомономеры, отличающиеся от пропилена (этилен и/или $C_4 - C_{12}$ α -олефин), предпочтительно состоит из этилена.

Определение гетерофазного полипропилена приведено в части, описывающей гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1). Соответственно, гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) содержит в качестве полимерных компонентов только

полипропиленовую матрицу (М-PP2) и эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2). Другими словами, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) может содержать дополнительные добавки, но не другой полимер в количестве, превышающем 5 масс.%, более предпочтительно превышающем 3 масс.%, таком как превышающем 1 масс.%, от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2), более предпочтительно от общей массы полимеров, присутствующих в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2). Одним из дополнительных полимеров, которые могут присутствовать в таких низких количествах, является полиэтилен, который представляет продукт реакции, образующийся при получении гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2). Соответственно, в частности, следует принимать во внимание, что гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) по настоящему изобретению содержит только полипропиленовую матрицу (М-PP2), эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2) и необязательно полиэтилен в количествах, указанных выше в этом абзаце. Дополнительно в настоящем изобретении фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХСІ), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2) представляет матрицу (М-PP2) и необязательно полиэтилен, при этом фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХСS) представляет эластомерную часть гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2), то есть, эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2).

Соответственно, содержание полипропиленовой матрицы (М-PP2), то есть, содержание фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСІ), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2) предпочтительно составляет в пределах от 70,0 до 90,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 73,0 до 87,0 масс.%, такое как от 75,0 до 85,0 масс.%. В случае, когда присутствует полиэтилен в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2), показатели содержания полипропиленовой матрицы (М-PP2), но не содержания фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСІ), могут быть немного снижены.

С другой стороны, содержание эластомерного сополимера пропилена (Е-PP2), то есть, содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСS), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2) предпочтительно составляет в пределах от 10,0 до 30,0 масс.%, предпочтительно в пределах от 13,0 до 27,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от 15,0 до 25,0 масс.%.

Соответственно, содержание эластомерного сополимера пропилена (Е-PP2), то есть, содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСS) в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2) предпочтительно выше по сравнению с содержанием эластомерного сополимера пропилена (Е-PP1), то есть, содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСS), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-1). Следовательно, следует принимать во внимание, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСS), гетерофазного полипропилена (НЕСО-1), как измерено согласно ISO 6427 ниже, предпочтительно по меньшей мере на 1,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере на

3,0 масс.%, ниже содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) в гетерофазном полипропилене (HECO-2), как измерено согласно ISO 6427. Соответственно следует принимать во внимание, что следующая формула (I), предпочтительно (Ia), отвечает:

$$\text{XCS (HECO-1)} \leq 1,2 \times \text{XCS (HECO-2)} \quad (\text{I})$$

$$\text{XCS (HECO-1)} \leq 1,3 \times \text{XCS (HECO-2)} \quad (\text{Ia})$$

где

XCS (HECO-1) - содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле, как измерено согласно ISO 6427, приведено в массовых процентах от гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1), и

XCS (HECO-2) - содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле, как измерено согласно ISO 6427, приведено в массовых процентах от гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2).

Дополнительно полипропиленовая матрица (М-PP2) предпочтительно представляет неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) или гомополимер пропилена (H-PP2), последний по существу предпочтителен.

Соответственно, содержание сомономера полипропиленовой матрицы (М-PP2) равно или менее 1,0 масс.%, еще более предпочтительно не более чем 0,8 масс.%, еще более предпочтительно не более чем 0,5 масс.%, такое как не более чем 0,2 масс.%.

Как указано выше, полипропиленовая матрица (М-PP2) предпочтительно представляет гомополимер пропилена (H-PP2).

В случае, когда полипропиленовая матрица (М-PP2) представляет неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2), следует принимать во внимание, что неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ α -олефины, в частности этилен и/или $\text{C}_4 - \text{C}_8$ α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) по настоящему изобретению содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) по настоящему изобретению содержит - помимо пропилена - единицы, полученные из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) содержит только единицы, полученные из этилена и пропилена.

Дополнительно следует принимать во внимание, что неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) предпочтительно имеет содержание сомономера в пределах от более чем 0,3 до 10,0 масс.%, более предпочтительно в пределах от более чем 0,3 до 0,8 масс.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,3 до 0,7 масс.%.

Полипропиленовая матрица (М-PP2) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2),

предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP2), представляющая гомополимер пропилена (Н-PP2), может представлять унимодальную или мультимодальную, такую как бимодальную с точки зрения молекулярной массы.

Дополнительно и предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP2) имеет довольно низкую скорость течения расплава.

Соответственно, предпочтительно в настоящем изобретении полипропиленовая матрица (М-PP2), то есть, фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХСІ), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2) имеет MFR₂ (230 °С) в пределах от 0,5 до 30,0 г/10 минут, более предпочтительно от 1,0 до 25,0 г/10 минут, еще более предпочтительно от 3,0 до 15,0 г/10 минут.

Предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP2) является изотактической. Соответственно, следует принимать во внимание, что полипропиленовая матрица (М-PP2) имеет довольно высокую концентрацию изотактических пентад, то есть, более чем 80 %, более предпочтительно более чем 85 %, еще более предпочтительно более чем 90 %, еще более предпочтительно более чем 92 % и еще более предпочтительно более чем 93 %, такое как более чем 95 %.

Второй компонент гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2) представляет эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2).

Эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2) содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого C₄ - C₁₂ α-олефина, такого как C₄ - C₁₀ α-олефина, более предпочтительно единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена и по меньшей мере другого α-олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Предпочтительно эластомерный сополимер состоит из единиц, полученных только из (i) пропилена и (ii) этилена и/или C₄ - C₁₂ α-олефинов.

Соответственно, эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2) содержит по меньшей мере единицы, полученные из пропилена и этилена, и может содержать другие единицы, полученные из другого α-олефина, как указано в абзаце выше. Однако, по существу предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2) содержит только единицы, полученные из пропилена и этилена. Следовательно, этилен-пропиленовый каучук (ЕPR2) в качестве эластомерного сополимера (Е-PP2) является по существу предпочтительным.

Такая полипропиленовая матрица (М-PP2) эластомерного сополимера пропилена (Е-PP2) может представлять унимодальную или мультимодальную, такую как бимодальную. Определение унимодальной, мультимодальной, такой как бимодальная, приведено выше.

В настоящем изобретении содержание единиц, полученных из пропилена, в эластомерном сополимере пропилена (Е-PP2) соразмерно содержанию пропилена, определяемого во фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСS). Соответственно,

пропилен, определяемый во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), составляет в пределах от 50,0 до 70,0 масс.%, более предпочтительно от 55,0 до 65,0 масс.%. Следовательно, в конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E-PP2), то есть, фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), содержит от 30,0 до 50,0 масс.%, более предпочтительно от 35,0 до 45,0 масс.% единиц, полученных из этилена и/или $C_4 - C_{12}$. Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E-PP2) представляет этилен-пропиленовый каучук (EPR2) с содержанием пропилена и/или этилена, как указано в этом абзаце.

Для достижения по существу хорошего баланса между жесткостью и ударными свойствами характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), двух гетерофазных полипропиленов, предпочтительно должна отличаться. Следовательно, следует принимать во внимание, что характеристическая вязкость (IV), измеренная согласно ISO 1268-1 (декалин), во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) ниже по сравнению с характеристической вязкостью (IV), измеренной согласно ISO 1268-1 (декалин), во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2).

Соответственно, предпочтительно характеристическая вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2) довольно высокая. Соответственно, следует принимать во внимание, что характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2) составляет более 2,5 дл/г, более предпочтительно более 2,8 дл/г. Еще более предпочтительно характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2) составляет в пределах от 3,0 до 5,0 дл/г, предпочтительно в пределах от 3,2 до 4,2 дл/г.

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) прошел α -нуклеирование. Если ниже не указано иное, то разъяснения, приведенные выше, для прошедшего α -нуклеирования гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) также применимы для гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2).

Содержание нуклеирующего агента в гетерофазном сополимере пропилена (HECO-2) предпочтительно составляет вплоть до 2 масс.%.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) содержит от 0,1 до 1,0 масс.%, предпочтительно от 0,15 до 0,25 масс.% нуклеирующего агента, в частности солей диэфиров фосфорной кислоты, например, натрия 2,2'-метиленис (4, 6-ди-трет-бутилфенил) фосфата или алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метиленис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфата]. В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) прошел α -нуклеирование при использовании полимеризованных винильных

соединений.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) прошел α -нуклеирование при использовании талька, с содержанием талька от 0,1 до 1,5 масс.%, предпочтительно от 0,2 до 1,0 масс.%

Одним из аспектов настоящего изобретения является то, что конечная композиция должна характеризоваться хорошей текучестью.

Соответственно, следует принимать во внимание, что композиция полипропилена (PPC) по настоящему изобретению характеризуется достаточно высокой скоростью течения расплава. По существу хорошие результаты достигаются в случае, когда композиция полипропилена (PPC) по настоящему изобретению содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) с более высокой скоростью течения расплава и гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) с более низкой скоростью течения расплава, как указано выше. По существу предпочтительно два гетерофазных сополимера пропилена (HECO-1) и (HECO-2) отличаются скоростью течения расплавов. Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения скорость течения расплава MFR_2 (230 °C) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) больше, чем скорость течения расплава MFR_2 (230 °C) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2). Более предпочтительно следует принимать во внимание, что скорость течения расплава MFR_2 (230 °C) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) составляет по меньшей мере на 5 г/10 минут, более предпочтительно по меньшей мере на 10 г/10 минут, более чем скорость течения расплава MFR_2 (230 °C) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2).

Соответственно, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция содержит:

(a) от 20 до 75 масс.%, предпочтительно от 30 до 50 масс.% первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1), предпочтительно с MFR_2 (230°C) в пределах от 65,0 до 300,0 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 75,0 до 200,0 г/10 минут, еще более предпочтительно от 85,0 до 180,0 г/10 минут, наиболее предпочтительно от 90,0 до 120 г/10 минут, и

(b) от 15 до 50 масс.%, предпочтительно от 20 до 45 масс.% второго гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2), предпочтительно с MFR_2 (230°C) в пределах от 0,5 до 20,0 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 15,0 г/10 минут, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0 г/10 минут, от общей массы композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ):

а) имеет плотность, измеренную согласно ISO 1183-187 ≤ 870 кг/м³, предпочтительно 850 – 870 кг/м³ и/или

б) сомономер α -олефина эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) представляет C₄-C₁₀

α -олефин, предпочтительно 1-бутен или 1-гексен или 1-октен.

Композиции по настоящему изобретению дополнительно содержат эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ). Эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) (химически) отличается от эластомерных сополимеров (Е-PP1) и (Е-PP2) указанной выше гетерофазной системы.

Эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) предпочтительно имеет плотность, измеренную согласно ISO 1183-1 ≤ 870 кг/м³, предпочтительно 850 – 870 кг/м³, более предпочтительно в пределах от 855 до 865 кг/м³.

Предпочтительно эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) характеризуется довольно низкой скоростью течения расплава, а именно скоростью течения расплава MFR₂ (190 °C), измеренной согласно ISO 1133 менее чем 0,5 г/10 минут, предпочтительно 0,05 – 0,50, более предпочтительно 0,10 – 0,45, еще более предпочтительно 0,15 – 0,40 г/10 минут, наиболее предпочтительно 0,20 – 0,40 г/10 минут.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) представляет сополимер, содержащий в качестве основных единицы, полученные из этилена. Соответственно, следует принимать во внимание, что эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) содержит по меньшей мере 5,0 масс.% единиц, полученных из этилена, более предпочтительно по меньшей мере 55,0 масс.% единиц, полученных из этилена. Следовательно, следует принимать во внимание, что эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) содержит от 50,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 55,0 до 75 масс.% единиц, полученных из этилена.

Сомомеры, то есть, α -олефин(ы), присутствующие в эластомере этилена и α -олефина (ЕОЕ), представляют C₄ - C₂₀ α -олефины, такие как 1-бутен, 1-гексен и 1-октен, 1-бутен является по существу предпочтительным. Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) представляет сополимер этилена и 1-бутена в количествах, приведенных в этом абзаце.

Согласно преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения композиции полипропилена (PPC) содержит армирующий минеральный наполнитель (F) в количестве вплоть до 10 масс.%.

Армирующие минеральные наполнители традиционно используют в области полимерных композиций, например, для улучшения механических свойств, в частности жесткости композиции. Указанное выше специфическое количество минерального наполнителя (F) достаточно для достижения этого эффекта, то есть, для улучшения жесткости композиции полипропилена по настоящему изобретению (PPC). Указанное выше специфическое количество минерального наполнителя (F), однако, достаточно малое для того, чтобы композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению представляли легкие композиции и отвечающие требованию низкой плотности.

Армирующий минеральный наполнитель (F), подходящий для настоящего

изобретения, ограничивается минеральными наполнителями, характеризующимися значительной анизотропией частиц, то есть, представляющих форму пластинок или форму игл. Предпочтительно армирующий минеральный наполнитель (F) представляет листовой силикат, слюду или волластонит. Более предпочтительно армирующий минеральный наполнитель (F) выбран из группы, состоящей из слюды, волластонита, смектита, монтмориллонита и талька. Еще более предпочтительно армирующий минеральный наполнитель (F) представляет тальк. Коммерчески доступный пример подходящего армирующего минерального наполнителя (F) представляет тальк HAR T84 от Luzenac.

В случае, когда присутствует армирующий минеральный наполнитель (F), он содержится в количестве от более чем 1,0 до 1,0 масс.%, предпочтительно от 2,0 до 8,0 масс.% от общей массы композиции настоящего изобретения. Более предпочтительно наполнитель (F) присутствует в количестве от 3,0 до 7,0 масс.%.

Минеральный наполнитель (F) предпочтительно имеет средний размер частиц d_{50} (Лазерная дифракция) от 0,8 до 25,0 $\mu\text{м}$, более предпочтительно от 2,5 до 15,0 $\mu\text{м}$.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения:

- a) композиция полипропилена (PPC) не содержит полиэтилен высокой плотности (HDPE) и/или
- b) композиция полипропилена (PPC) не содержит не органический агент, препятствующий слипанию.

HDPE, как правило, добавляют в композиции, используемые в автомобильной промышленности, для улучшения их устойчивости к царапинам. Однако, композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению демонстрируют достаточно высокую степень устойчивости к царапинам, такую, что добавление HDPE не требуется. Также добавление HDPE, как правило, в результате приводит к высокому блеску, который не желателен. Композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению по существу свободны от полиэтилена высокой плотности (HDPE) с плотностью, измеренной согласно ISO 1183-187 по меньшей мере 940 кг/м^3 .

Предпочтительно композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению также свободны от неорганических агентов, препятствующих слипанию.

Агенты, препятствующие слипанию, известны в предшествующем уровне техники для предотвращения или снижения адгезии двух соседних слоев пленки за счет придания шероховатости их поверхностям. Однако, в композиции используемые в автомобильной промышленности агенты, препятствующие слипанию, иногда используют для снижения блеска поверхности полимера. Однако, композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению уже демонстрируют очень низкий блеск, таким образом, дополнительное добавление агента, препятствующего слипанию, не требуется. Композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению по существу свободны от не органических агентов,

препятствующих слипанию, примеры таковых включают натуральный и синтетический диоксид кремния (добытый и промышленно переработанный диоксид кремния), поперечно сшитые полимерные сферы, керамические сферы (такие как промышленно полученные керамические алюмосиликаты) и цеолиты.

Дополнительно, композиция полипропилена (PPC) по настоящему изобретению предпочтительно не содержит диеновые сополимеры эластомера этилена и α -олефина.

Дополнительно, композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению предпочтительно не содержат органические наполнители, такие как наполнитель на основе целлюлозы.

Композиции полипропилена (PPC) по настоящему могут дополнительно содержать дополнительные добавки, иные чем необязательный армирующий минеральный наполнитель (F). Например, следует принимать во внимание, что композиции содержат поглотители кислот, антиоксиданты, нуклеирующие агенты, светостабилизаторы на основе пространственно затрудненных аминов и пигменты. Предпочтительно количество добавок в композиции не должно превышать 5 масс.%, более предпочтительно не должно превышать 3,5 масс.%, такое как не более чем 2,0 масс.% в композиции по настоящему изобретению.

Все компоненты, используемые для получения композиции по настоящему изобретению, известны. Соответственно, их получение также хорошо известно. Например, гетерофазные полипропилены по настоящему изобретению предпочтительно получают при использовании многостадийного процесса, известного из предшествующего уровня техники, где матрицу получают по меньшей мере в одном суспензионном реакторе и затем по меньшей мере в одном газофазном реакторе получают эластомерный сополимер.

Следовательно, полимеризационная система может включать один или более традиционный суспензионный реактор с мешалкой и/или один или более газофазный реактор. Предпочтительно используют реакторы, выбранные из группы, состоящей из циркуляционного реактора и газофазного реактора, в частности, в способе используют по меньшей мере один циркуляционный реактор и по меньшей мере один газофазный реактор. Также возможно использование нескольких реакторов каждого типа, например, один циркуляционный реактор и два или три газофазных реактора, или два циркуляционных реактора и один или два газофазных реактора, объединенных в серии.

Предпочтительно способ включает также предварительную полимеризацию с выбранной каталитической системой, как детально описано ниже, включающей прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят, как полимеризацию в суспензии в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза главным образом включает пропилен с незначительным количеством других реагентов и необязательно с инертными компонентами,

растворенными в нем.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре в пределах от 0 до 50 °С, предпочтительно в пределах от 10 до 45 °С и более предпочтительно в пределах от 15 до 40 °С.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Следовательно, давление может составлять в пределах от 20 до 100 бар, например, в пределах от 30 до 70 бар.

Предпочтительно все каталитические компоненты вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако, если твердый каталитический компонент (i) и сокатализатор (ii) подают отдельно, возможно введение только части сокатализатора на стадии предварительной полимеризации, а остальную часть вводят на последующих стадиях полимеризации. Также в таких случаях необходимо вводить такое количество сокатализатора на стадии предварительной полимеризации, которое достаточно для прохождения реакции полимеризации.

Также на стадии предварительной полимеризации возможно добавлять другие компоненты. Следовательно, для контроля молярной массы на стадии предварительной полимеризации может быть добавлен водород при использовании способа, известного из предшествующего уровня техники. Дополнительно, для предотвращения адгезии частиц друг с другом или стенками реактора могут быть добавлены антистатические добавки.

Точный контроль условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Суспензионный реактор представляет собой реактор непрерывного действия или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «полимеризация в массе» означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60 масс.% мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор предпочтительно представляет циркуляционный реактор для полимеризации в массе.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «газофазный реактор» относится к любому реактору с механическим перемешиванием или реактору с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазный реактор включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/секунду.

По существу предпочтительный вариант осуществления получения гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению включает проведение полимеризации при

использовании процесса, включающего или комбинацию из одного циркуляционного и одного или двух газофазных реакторов, или комбинации двух циркуляционных и одного или двух газофазных реакторов.

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ суспензионно-газофазный, такой как технология, разработанная Borealis и известная как технология BORSTAR®. В отношении этого аспекта приведены ссылки на EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 и WO 00/68315. Все введены в описании настоящей патентной заявки ссылкой в полном объеме.

Дополнительный подходящий суспензионно-газофазный способ представляет способ Spheripol® Basell.

Предпочтительно композицию гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению получают при использовании специфического прокатализатор Циглера-Натта в комбинации со специфическим внешним донором, как описано более подробно ниже, предпочтительно в процессе Spheripol® или в процессе Borstar®-PP.

Следовательно, один из многостадийных процессов может включать стадии:

- получения полипропиленовой матрицы в присутствии выбранной каталитической системы, как, например, описанной подробно ниже, содержащей специфический прокатализатор Циглера-Натта (i), внешний донор (iii) и сокатализатор (ii), в первом суспензионном реакторе и необязательно во втором суспензионном реакторе, в обоих суспензионных реакторах используют одни и те же условия полимеризации.

- перемещение продукта, полученного в суспензионном реакторе, по меньшей мере в первый газофазный реактор, такой как газофазный реактор или первый и второй газофазные реакторы, соединенные в серию,

- получение эластомерного сополимера в присутствии полипропиленовой матрицы и в присутствии каталитической системы в указанном по меньшей мере первом газофазном реакторе,

- извлечение полимерного продукта для дальнейшей технологической обработки.

Относительно указанного выше процесса, предпочтительно проводимого в суспензионно-газофазном реакторах, приводится следующая информация относительно условий процесса.

Температура предпочтительно составляет от 40 до 110 °C, предпочтительно от 50 до 100 °C, в частности от 60 до 90 °C, давление составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 60 бар, при необязательном добавлении водорода для контроля молекулярной массы известным способом *per se*.

Продукт реакции суспензионной полимеризации, которую предпочтительно проводят в циркуляционном реакторе, перемещают в последующий газофазный реактор(ы), где температура предпочтительно составляет в пределах от 50 до 130 °C, более предпочтительно

от 60 до 100 °С, при давлении в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 8 до 35 бар, опять же при необязательном добавлении водорода для контроля молекулярной массы известным способом *per se*.

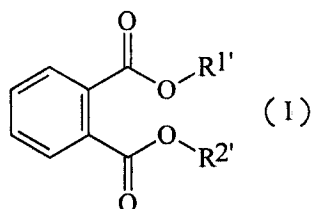
Время пребывания может варьировать в указанных выше зонах реактора. В одном варианте воплощения настоящего изобретения время пребывания в суспензионном реакторе, например, в циркуляционном, составляет в пределах от 0,5 до 5 часов, например, от 0,5 до 2 часов, при этом среднее время пребывания в газофазном реакторе, как правило, составляет от 1 до 8 часов.

Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в суспензионном реакторе, предпочтительно циркуляционном реакторе, и/или конденсацией в газофазном реакторе.

Согласно настоящему изобретению гетерофазные полипропилены получают при использовании многостадийного способа полимеризации, как указано выше, в присутствии каталитической системы, включающей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, который содержит продукт транс-этерификации низшего спирта и эфира фталевой кислоты.

Прокатализатор, используемый по настоящему изобретению, получают:

- a) проведением реакции полученного кристаллизацией при распылении или отверждении эмульсии аддукта $MgCl_2$ и C_1 - C_2 спирта с $TiCl_4$
- b) проведением реакции продукта стадии a) с диалкилфталатом с формулой (I),



где $R^{1'}$ и $R^{2'}$ представляют независимо по меньшей мере C_5 алкил

при условиях, когда между указанными C_1 - C_2 спиртом и указанным диалкилфталатом с формулой (I) происходит транс-этерификация с получением внутреннего донора

- c) промывкой продукта со стадии b) или
- d) необязательно проведением реакции продукта со стадии c) с дополнительным $TiCl_4$.

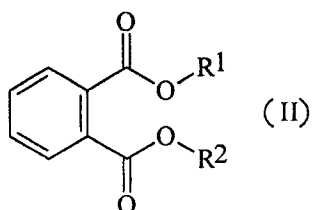
Прокатализатор может быть получен, как описано, например, в патентных заявках WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0 491 566. Содержание этих документов введено здесь ссылкой.

Сначала из $MgCl_2$ и C_1 - C_2 спирта получают аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, и n составляет 1 - 6. В качестве спирта предпочтительно используют этанол.

В качестве носителя катализатора используют аддукт, который сначала расплавляют, затем подвергают кристаллизации распылением или отверждением эмульсии.

На следующей стадии полученный кристаллизацией распылением или отверждением эмульсии аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, и n составляет 1 - 6, контактирует с $TiCl_4$ с получением титанизированного носителя, который подвергают следующим стадиям

- нанесение на указанный титанизированный носитель
 - (i) диалкилфталата с формулой (I) с R^1 и R^2 , представляющими независимо по меньшей мере C_5 -алкил, такой как по меньшей мере C_8 -алкил или предпочтительно
 - (ii) диалкилфталата с формулой (I) с R^1 и R^2 , представляющими тот же самый и представляющими по меньшей мере C_5 -алкил, такой как по меньшей мере C_8 -алкил, или более предпочтительно
 - (iii) диалкилфталата с формулой (I), выбранного из группы, состоящей из пропилгексилфталата (PrHP), диоктилфталата (DOP), ди-изо-децилфталата (DIDP) и дитридецилфталата (DTDP), еще более предпочтительно диалкилфталата с формулой (I), представляющего диоктилфталат (DOP), такой как ди-изо-октилфталат или диэтилгексилфталат, в частности диэтилгексифталат с получением первого продукта,
- проведение обработки указанного первого продукта при условиях, подходящих для транс-этерификации, то есть, при температуре выше $100^\circ C$, предпочтительно в пределах от 100 до $150^\circ C$, более предпочтительно в пределах от 130 до $150^\circ C$, таким образом, что указанный метанол или этанол переэтерифицируется указанными сложноэфирными группами указанного диалкилфталата с формулой (I) с получением предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, более предпочтительно 90 мол.%, наиболее предпочтительно 95 мол.%, диалкилфталата с формулой (II)



с R^1 и R^2 представляют метил или этил, предпочтительно этил, диалкилфталат с формулой (II) представляет внутренний донор и

- извлечение указанного продукта переэтерификации в качестве композиции прокатализатора (компонент (i)).

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, n составляет 1 - 6, расплавляют и затем расплав предпочтительно инжeksiруют при использовании газа в охлажденный

растворитель или охлажденный газ, таким образом, аддукт кристаллизуется в морфологически предпочтительную форму, как, например, описано в WO 87/07620.

Этот кристаллизованный аддукт предпочтительно используют в качестве носителя катализатора, и он вступает в реакцию с используемым в настоящем изобретении прокатализатором, как описано в WO 92/19658 и WO 92/19653.

Поскольку остаток катализатора удаляют экстрагированием, получают аддукт титанизованного носителя и внутренний донор, в котором изменена группа, происходящая от эфира спирта.

В случае, когда на носителе остается достаточное количество титана, он будет активным элементом прокатализатора.

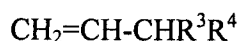
В противном случае титанизацию повторяют после указанной выше обработки для обеспечения достаточной концентрации титана и, следовательно, активности.

Предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, содержит максимально 2,5 масс.% титана, предпочтительно максимально 2,2% масс.%, более предпочтительно максимально 2,0 масс.%. Содержание донора предпочтительно составляет в пределах от 4 до 12 масс.% и более предпочтительно в пределах от 6 до 10 масс.%.

Более предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, получают при использовании этанола в качестве спирта и диоктилфталата (DOP) в качестве диалкилфталата с формулой (I), с получением диэтилфталата (DEP) в качестве соединения внутреннего донора.

Еще более предпочтительно катализатор, используемый в настоящем изобретении, представляет BC-1 катализатор Borealis (полученный согласно WO 92/19653, как описано в WO 99/24479; в частности, при использовании диоктилфталата в качестве диалкилфталата с формулой (I) согласно WO 92/19658) или катализатор Polytrack 8502, коммерчески доступный от Grace.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения прокатализатор Циглера-Натта может быть модифицирован полимеризацией винилового соединения в присутствии каталитической системы, содержащей, в частности, специальный прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, виниловое соединение которого имеет формулу:



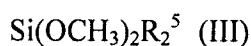
где R^3 и R^4 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения композиции гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению. Полимеризованное виниловое соединение действует, как α -нуклеирующий агент.

Касательно модификации катализатора, ссылка делается на международные патентные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315, введенные здесь ссылками в отношении условий реакции модификации катализатора, наряду с реакцией полимеризации.

Для получения гетерофазных полипропиленов по настоящему изобретению используют каталитическую систему, предпочтительно включающую дополнительно к специфическому прокатализатору Циглера-Натта металлоорганический сокатализатор в качестве компонента (ii).

Соответственно, предпочтительно выбирать сокатализатор из группы, состоящей из триалкилалюминия, такого как триэтилалюминий (TEA), хлорида диалкилалюминия и сесквихлорида алкилалюминия.

Компонент (iii) каталитической системы, используемой в качестве внешнего донора, представлен формулой (III):



где R^5 представляет разветвленную алкильную группу с в пределах от 3 до 12 атомов углерода, предпочтительно разветвленная алкильная группа имеет в пределах от 3 до 6 атомов углерода, или циклоалкил с в пределах от 4 до 12 атомов углерода, предпочтительно циклоалкил, имеющий в пределах от 5 до 8 атомов углерода.

По существу предпочтительно, чтобы R^5 был выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третамила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно внешний донор выбирают из группы, состоящей из диэтиламинотриэтоксисилана $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$, дициклопентилдиметоксисилана $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$, диизопропилдиметоксисилана $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ и их смесей.

Для смешивания отдельных компонентов композиции по настоящему изобретению могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например, миксер Banbury, 2-вальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Вышедшие из экструдера полимерные материалы, как правило, имеют форму гранул. Затем эти гранулы предпочтительно подвергают последующей технологической обработке, например, литью под давлением с получением изделий и продуктов из композиции по настоящему изобретению.

Соответственно, настоящее изобретение также относится к способу получения композиции по настоящему изобретению, включающему стадии добавления полимерных компонентов среди прочего по меньшей мере с двумя гетерофазными сополимерами пропилена (НЕСО), эластомером этилена и α -олефина (ЕОЕ), необязательным минеральным наполнителем (F) и необязательно другими добавками в экструдере (как указано выше) и экструдирование их с получением указанной композиции полипропилена (PPC).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения оно относится к композиции полипропилена (PPC) со скоростью течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренной согласно ISO 1133, от 9,0 до 20,0 г/10 минут, композициям, содержащим:

- а) первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) в количестве 20 – 75 масс.% и
- б) второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) в количестве 5 – 50 масс.% и
- с) эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) в количестве 5 – 25 масс.% и
- д) армирующий минеральный наполнитель (F) в количестве 1 – 10 масс.% от общей массы композиции.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения оно относится к композиции полипропилена (PPC) со скоростью течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренной согласно ISO 1133, от 9,0 до 20,0 г/10 минут, композициям, содержащим:

- а) первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) в количестве 25 – 50 масс.%, предпочтительно 30 – 40 масс.% и
- б) второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) в количестве 25 – 50 масс.%, предпочтительно 30 – 40 масс.% и
- с) эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) в количестве 10 – 20 масс.% и
- д) армирующий минеральный наполнитель (F) в количестве 2 – 8 масс.% от общей массы композиции.

Полипропилен на основе композиции по настоящему изобретению может быть гранулирован и компаундирован при использовании любого из множества способов компаундирования и смешивания, хорошо известных и широко используемых в области компаундирования полимеров.

Также настоящее изобретение относится к изделиям (для автомобильной промышленности), таким как литые под давлением изделия, содержащие по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.%, такие как состоящие из композиции по настоящему изобретению. Соответственно, настоящее изобретение по существу относится к изделиям для автомобильной промышленности, по существу для внутренней и внешней отделки автомобиля, таким как бамперы, изделия и продукты для обшивки и облицовки кузова, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, детали и изделия для внутренней обшивки и облицовки кузова и аналогичное им, содержащие по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.%, такие как состоящие из композиции полипропилена по настоящему изобретению.

ПРИМЕРЫ

Для приведенного выше описания настоящего изобретения, если ясно не указано иное, наряду с приведенными ниже Примерами применяют следующие определения терминов и методы определения

1. Методы измерения

Плотность измеряют согласно ISO 1183-1 - method A (2004). Образцы получают формованием прессованием согласно ISO 1872-2:2007.

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

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

Содержание сомономера в полипропилене количественно определяют при использовании инфракрасной спектроскопии Фурье с преобразованием (ИКСФП) после калибровки основных стандартов при использовании количественной спектроскопии ¹³C ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) способом, хорошо известным из предшествующего уровня техники. Тонкие пленки прессуют до толщины 250 мкм и фиксируют спектры при различных типах волн в трансмиссионном режиме.

В частности, содержание этилена в сополимере полипропилена и этилена определяют при использовании скорректированной площади пика базовой линии полос при 720-722 и 730-733 см⁻¹. Количественные результаты получают в зависимости от толщины пленки.

Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS, масс.%), определяют при температуре 25 °C согласно ISO 16152; first edition; 2005-07-01.

Характеристическую вязкость измеряют согласно DIN ISO 1628/1, October 1999 (в декалине при 135 °C).

Модуль упругости при изгибе измеряют согласно ISO 178 при использовании полученных литьем под давлением образцов, как описано в EN ISO 1873-2, размером 80 x 10 x 4 мм³. При определении модуля упругости при изгибе скорость ползуна составила 2 мм/минуту.

Тест на ударную прочность по Шарпи: ударную прочность по Шарпи с надрезом (Charpy NIS) определяют согласно ISO 179-1/1eA / DIN 53453 при температуре 23°C и при температуре -20 °C, с использованием образцов, полученных литьем под давлением, в форме брусков размером 80 x 10 x 4 мм³, полученных согласно ISO 294-1:1996.

Усадка (SH) радиальная; Усадку (SH) тангенциальную определяют в круглых дисках, полученных литьем под давлением в формах с центральным литником (диаметр 180 мм, толщина 3 мм, с углом потока 355° и отсечением 5°). Два образца отлили с применением двух различных временных показателей приложения давления (10с и 20с соответственно). Температура плавления на литнике составила 260°C, и средняя скорость фронта потока в форме 100 мм/с. Температура устройства: 40 °C, противодействие: 600 бар.

После выдержки образца при комнатной температуре в течение 96 часов измерили изменения радиальных и тангенциальных размеров к направлению потока на обоих дисках.

Среднее соответствующих показателей обоих дисков представляют, как конечные результаты.

Средний размер частиц d50 (лазерная дифракция) рассчитали по распределению размера частиц [массовый процент], как определили при использовании лазерной дифракции (Mastersizer) согласно ISO 13320-1.

Блеск измерили согласно DIN 67530 под углом 60° с использованием образцов с грубой поверхностью, полученных литьем под давлением.

2. Примеры

Получили четыре композиции полимеров по настоящему изобретению (IE: Примеры по настоящему изобретению) и четыре сравнительные композиции (CE: Сравнительные примеры). Компоненты композиций приведены в Таблицах 1 и 2 ниже. Композиции полимеров получили традиционным способом смешиванием компонентов в расплаве.

Таблица 1: Используемые гетерофазные сополимеры пропилена (HECO)

		HECO 1	HECO 2	HECO 3	HECO 4
Общая MFR ₂	[г/10 минут]	100	4,0	3,0	0,25
MFR ₂ XCI	[г/10 минут]	160	9,0	2,5	0,30
XCS	[масс.%]	15,0	21,0	14,0	13,0
Общий C ₂	[масс.%]	7,0	12,3	3,6	5,1
C ₂ XCS	[масс.%]	39	38	27	33
IV XCS	[дл/г]	2,3	3,5	1,4	3,5

«HECO 1» - коммерчески доступный продукт BJ356MO от Borealis

«HECO 2» - коммерчески доступный продукт BC250MO от Borealis

«HECO 3» - коммерчески доступный продукт BC918CF от Borealis

«HECO 4» - коммерчески доступный продукт BA212E от Borealis

Таблица 2: Композиции

Пример*		IE1	IE2	IE3	IE4	CE1	CE2	CE3	CE4
HECO 1	[масс.%]	37	54	37	35	70	39	58	37
HECO 2	[масс.%]	36	18	36	36	-	-	-	36
HECO 3	[масс.%]	-	-	-	-	-	30	-	-
HECO 4	[масс.%]	-	-	-	-	-	-	10	-
ЕОЕ 1	[масс.%]	15	16	7,5	-	18	18	18	-
ЕОЕ 2	[масс.%]	-	-	7,5	-	-	-	-	-
ЕОЕ 3	[масс.%]	-	-	-	15	-	-	-	-
ЕОЕ 4	[масс.%]	-	-	-	-	-	-	-	15
Наполнитель	[масс.%]	5	5	5	5	5	5	5	5

Плотность	[кг/м ³]	930	930	930	930	930	930	930	930
MFR ₂	[г/10 минут]	11,0	16,8	1,0	9,0	3,0	7,7	16,6	12,8
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	1347	1411	1353	1404	1260	1375	1600	1409
Ударная прочность (+23°C)	[кДж/м ²]	58,4	1,8	57,8	53,1	7,6	49,4	12,6	49,8
Ударная прочность (-20°C)	[кДж/м ²]	8,8	6,5	8,0	7,1	4,6	6,5	5,9	6,6
Блеск (60°)	[%]	2,2	2,2	2,5	2,2	2,5	2,9	3,5	2,7
Усадка	[%]	1,13	1,23	1,09	1,27	1,54	1,08	1,11	1,15

* Остальное до 100 масс.% представляют добавки, такие как антиоксиданты и пигменты (например, газовая сажа)

ЕОЕ 1 - коммерчески доступный продукт Engage NM 7487 от Dow Elastomers, который представляет сополимер этилена и бутена с MFR₂ (190 °C) 0,31 г/10 минут и плотностью 860 кг/м³. Содержание 1-бутена составило 32,1 масс.%, как определили при использовании ИКСФП, калиброванной по 13^C-ЯМР.

ЕОЕ 2 - коммерчески доступный продукт Engage 8842 от Dow Elastomers, который представляет сополимер этилена и октена с MFR₂ (190 °C) 1,0 г/10 минут и плотностью 857 кг/м³. Содержание 1-октена составило 39,2 масс.%, как определили при использовании ИКСФП, калиброванной по 13^C-ЯМР.

ЕОЕ 3 - коммерчески доступный продукт Engage NM 7387 от Dow Elastomers, который представляет сополимер этилена и бутена с MFR₂ (190 °C) <0,5 г/10 минут и плотностью 870 кг/м³.

ЕОЕ 4 - коммерческий сополимер этилена и октена Queo 8201 от Borealis с MFR₂ (190°C) 1,0 г/10 минут и плотностью 882 кг/м³.

Наполнитель - коммерческий тальк HAR T84 от Luzenac со средним размером частиц d50 11,5 μm (Mastersizer) и удельной поверхностью (BET) 18,5 м²/г.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция полипропилена (PPC) со скоростью течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренной согласно ISO 1133 $\geq 9,0$ г/10 минут, где композиция содержит:

а) по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO), где по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO) содержатся в общем количестве по меньшей мере 50 масс.% от общей массы композиции,

б) эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) со скоростью течения расплава MFR_2 (190 °C), измеренной согласно ISO 1133 $< 0,5$ г/10 минут,

с) где соотношение MFR_2 по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) к MFR_2 эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) [$MFR_2(HECO) / MFR_2(EOP)$] составляет в пределах от 2/1 до 100/1, и

д) где характеристическая вязкость (IV), измеренная согласно ISO 1628-1 (декалин), фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) $\geq 2,5$ дл/г.

2. Композиция полипропилена (PPC) по п. 1, где

а) по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO) содержатся в общем количестве 55 – 85 масс.% и/или

б) эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ) содержится в количестве 5 – 25 масс.% от общей массы композиции.

3. Композиция полипропилена (PPC) по п. 1 или 2, где композиция полипропилена (PPC) содержит первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) и второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2), где дополнительно массовое соотношение между первым гетерофазным сополимером пропилена (HECO-1) и вторым гетерофазным сополимером пропилена (HECO-2) [(HECO-1)/(HECO-2)] составляет в пределах от 3/1 до 1/2.

4. Композиция полипропилена (PPC) по п. 3, где

а) первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) содержится в количестве 20 – 75 масс.% и/или

б) второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) содержится в количестве 15 – 50 масс.% от общей массы композиции.

5. Композиция полипропилена (PPC) по п. 3 или 4, где первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1 BJ356MO) имеет:

а) скорость течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренную согласно ISO 1133, 50 – 500 г/10 минут, и/или

- b) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), от 10,0 до 30,0 масс.%, и/или
- c) общее содержание пропилена от 75,0 до 97,0 масс.%, и/или
- (d) содержание пропилена во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), от 55,0 до 75,0 масс.% и/или
- e) характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1268-1 (декалин), фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), 1,5 – 4,0 дл/г.

6. Композиция полипропилена (PPC) по любому из п.п. 3 - 5, где второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2 BC250MO) имеет:

- a) скорость течения расплава MFR_2 (230 °C), измеренную согласно ISO 1133, 0,5 – 20 г/10 минут, и/или
- b) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), от 10,0 до 30,0 масс.%, и/или
- c) общее содержание пропилена от 70,0 до 95,0 масс.%, и/или
- (d) содержание пропилена во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), от 50,0 до 70,0 масс.% и/или
- e) характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1268-1 (декалин), фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), 3,0 – 5,0 дл/г.

7. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, где эластомер этилена и α -олефина (ЕОЕ):

- a) имеет плотность, измеренную согласно ISO 1183-1 ≤ 870 кг/м³, предпочтительно 850 – 870 кг/м³ и/или
- b) сомономер α -олефина эластомера этилена и α -олефина (ЕОЕ) представляет C₄-C₁₀ α -олефин, предпочтительно 1-бутен или 1-гексен, или 1-октен.

8. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (PPC) содержит армирующий минеральный наполнитель (F) в количестве вплоть до 10 масс.%.

9. Композиция полипропилена (PPC) по п. 8, где минеральный наполнитель (F):

- a) выбирают из листового силиката, слюды или волластонита, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из слюды, волластонита, каолинита, смектита, монтмориллонита и талька, еще более предпочтительно представляет тальк; и/или
- b) имеет средний размер частиц d₅₀ от 0,8 до 25,0 μ м, более предпочтительно от 2,5 до 15,0 μ м.

10. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, где

a) композиции полипропилена (PPC) не содержит полиэтилен высокой плотности (HDPE) и/или

b) композиции полипропилена (PPC) не содержит неорганический агент, препятствующий слипанию.

11. Изделие для автомобильной промышленности, содержащее композицию полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов.