

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034073

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.24

(21) Номер заявки
201800295

(22) Дата подачи заявки
2016.11.17

(51) Int. Cl. C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИЯ С ВЫСОКОЙ ТЕКУЧЕСТЬЮ И ПРЕВОСХОДНЫМ БАЛАНСОМ
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ВНУТРЕННЕЙ ОТДЕЛКИ САЛОНА
АВТОМОБИЛЯ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ, ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СОПОЛИМЕР
ПРОПИЛЕНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(31) 15194948.4

(32) 2015.11.17

(33) EP

(43) 2018.11.30

(86) PCT/EP2016/078020

(87) WO 2017/085194 2017.05.26

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

(56) WO-A1-2012049204
WO-A1-2014083130
WO-A1-2005113672

(72) Изобретатель:
Грестенбергер Георг, Сандхольцер
Мартина (AT)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Изобретение относится к гетерофазному сополимеру пропилена (HECO), композиции полиолефина (PO), содержащей гетерофазный сополимер пропилена (HECO), изделию для автомобильной промышленности, содержащему гетерофазный сополимер пропилена (HECOHECO) и/или композицию полиолефина (PO), и способу получения композиции полиолефина (PO), наряду с применением гетерофазного сополимера пропилена (HECO) для улучшения механические свойства композиции полиолефина (PO).

B1

034073

034073

B1

Настоящее изобретение относится к гетерофазному сополимеру пропилена (HECO), композиции полиолефина (PO), содержащей гетерофазный сополимер пропилена (HECO), изделию для автомобильной промышленности, содержащему гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и/или композицию полиолефина (PO), и способу получения композиции полиолефина (PO) наряду с применением гетерофазного сополимера пропилена (HECO) для улучшения механических свойств композиции полиолефина (PO).

Полипропилен представляет материал, выбираемый для множества применений, поскольку он хорошо подходит для конкретных целей и нужд. Например, гетерофазные сополимеры пропилена (HECOs) широко используют в области автомобилестроения, например в бампере, приборной доске, панели для облицовки салона автомобиля, боковом нижнем молдинге и в щитках, защищающих колеса от грязи. Гетерофазные полипропилены содержат полипропиленовую матрицу, в которой диспергирована аморфная фаза.

Для литья под давлением этих больших деталей для автомобилей требуются полимеры с низкой вязкостью (для легкого заполнения формы), но в тоже время со сбалансированными механическими характеристиками, в частности хорошо сбалансированной жесткостью и прочностью. Повышение текучести, как правило, сопровождается снижением молекулярной массой полимерных цепей. Более низкая молекулярная масса в результате не только приводит к более низкой вязкости полимера, но также и изменяет его механические свойства, например снижает прочность. Следовательно, комбинация высокой текучести и превосходные механические свойства, то есть сбалансированные жесткость и прочность, не так легко достичь.

Было предпринято множество попыток обеспечения композиций полиолефинов, содержащих гетерофазные сополимеры пропилена с требуемой хорошей текучестью, скомбинированной с превосходным балансом жесткости и прочности. Например, в WO 2013150057 A1 описывается термопластичная композиция полиолефинов, содержащая фазу матрицы и фазу, диспергированную в ней. Характеристическая вязкость диспергированной фазы довольно низкая и, следовательно, прочность композиции полиолефина также низкая. В WO 2005113672 A1 описывается композиция полиолефинов с приемлемой жесткостью и прочностью, но, в частности, для этих вариантов осуществления изобретения с довольно высоким балансом жесткости и прочности текучесть недостаточна.

Следовательно, объект настоящего изобретения относится к материалу, обеспечивающему комбинацию хорошей текучести с превосходным балансом жесткость/прочность.

Находка настоящего изобретения относится к гетерофазному сополимеру пропилена (HECO), содержащему гомополимер пропилена (HPP) и эластомерный сополимер пропилена-этилена (E) с определенными характеристиками.

Соответственно настоящее изобретение относится к гетерофазному сополимеру пропилена (HECO), содержащему:

а) гомополимер пропилена (HPP) со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133, в пределах от 100 до 200 г/10 мин, и

б) эластомерный сополимер пропилена-этилена (E), где гетерофазный сополимер пропилена (HECO):

(i) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин,

(ii) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), в количестве от 26 до 36 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO),

где дополнительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет:

(iii) характеристическую вязкость (IV) в пределах от 2,8 до 3,8 дл/г, и

(iv) содержание этилена (EC) от 35 до 50 мас.% от общей массы фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Согласно одному варианту воплощения гетерофазного сополимера пропилена по настоящему изобретению (HECO) гомополимер пропилена (HPP) является унимодальным по отношению к скорости течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133, и/или имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), не более чем 5 мас.%.

Согласно другому варианту воплощения гетерофазного сополимера пропилена по настоящему изобретению (HECO) гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет содержание этилена (EC-HECO) от 8 до 18 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Согласно другому варианту воплощения гетерофазного сополимера пропилена по настоящему изобретению (HECO) фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), является унимодальной по отношению к содержанию этилена (EC) и/или унимодальной по отношению к распределению молекулярной массы (MWD).

Согласно одному варианту воплощения гетерофазного сополимера пропилена по настоящему изобретению (HECO) массовое соотношение гетерофазного сополимера пропилена (HECO) к гомополимеру

полипропилена (HPP) [HECO/HPP] составляет от 3,0:1,0 до 1,0:1,0.

Согласно другому варианту воплощения гетерофазного сополимера пропилена по настоящему изобретению (HECO) гетерофазный сополимер пропилена (HECO) прошел α -нуклеирование (зародышеобразование), то есть содержит α -нуклеирующий агент.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения обеспечена композиция полиолефина (PO). Композиция полиолефина (PO) содержит ≥ 95 мас.% гетерофазного сополимера пропилена (HECO) от общей массы композиции, как приведено в описании настоящей патентной заявки.

Согласно одному варианту воплощения композиции полиолефина (PO) по настоящему изобретению композиция содержит неорганический наполнитель (F), предпочтительно наполнитель выбирают из группы, состоящей из талька, волластонита, слюды, мела и их смесей.

Согласно другому варианту воплощения композиции полиолефина (PO) по настоящему изобретению композиция имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа и/или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ≥ 30 кДж/м².

Согласно другому варианту воплощения композиции полиолефина (PO) по настоящему изобретению композиция имеет:

i) модуль упругости при растяжении в пределах от 850 до 1250 МПа и/или

ii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C в пределах от 30 до 60 кДж/м².

Также настоящее изобретение относится к изделию для автомобильной промышленности, содержащему гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и/или композицию полиолефина (PO), как приведено в описании настоящей патентной заявки.

Предпочтительно изделие для автомобильной промышленности представляет изделие для внешней или внутренней отделки для автомобильной промышленности, выбранное из бамперов, панелей кузова, боковых нижних молдингов, панелей для облицовки салона автомобиля, деталей внутренней отделки салона, подножек, спойлеров, щитков, защищающих колеса от грязи, и приборных панелей.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение относится к способу получения композиции полиолефина (PO), как приведено в описании настоящей патентной заявки, экструдированием гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и необязательного неорганического наполнителя (F) в экструдере.

Согласно одному варианту воплощения способа по настоящему изобретению гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получают путем получения гомополимера пропилена (HPP) по меньшей мере в одном реакторе, перемещением указанного гомополимера пропилена (HPP) по меньшей мере в один последующий реактор, где в присутствии гомополимера пропилена (HPP) получают эластомерный сополимер пропилена-этилена (E).

В дополнительном аспекте настоящее изобретение относится к применению гетерофазного сополимера пропилена (HECO), как приведено в описании настоящей патентной заявки, для улучшения механических свойств композиции полиолефина (PO), где улучшение достигается, когда композиция имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа и/или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ≥ 30 кДж/м².

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO).

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO) по настоящему изобретению содержит:

а) гомополимер пропилена (HPP) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C), измеренной согласно ISO 1133, в пределах от 100 до 200 г/10 мин, и

б) эластомерный сополимер пропилена-этилена (E), где гетерофазный сополимер пропилена (HECO):

(i) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин,

(ii) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), в количестве от 26 до 36 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO),

где дополнительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет:

(iii) характеристическую вязкость (IV) в пределах от 2,8 до 3,8 дл/г, и

(iv) содержание этилена (EC) от 35 до 50 мас.% от общей массы фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Как видно из терминов, используемых для различных полимеров (HECO, HPP и E) по настоящему изобретению, они должны (химически) отличаться друг от друга. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гетерофазный" означает, что матрица, то есть гомополимер пропилена (HPP),

содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица, то есть гомополимер пропилена (НРР), эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО), указанные включения видны, например, при использовании микроскопа с высокой разрешающей способностью, такого как электронный микроскоп, или атомно-силовой микроскопии. Конечная композиция полиолефина (РО), содержащая матрицу, то есть гомополимер пропилена (НРР), и эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е), как часть гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), возможно представляет сложную структуру.

Следовательно, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по настоящему изобретению содержит:

- а) гомополимер пропилена (НРР) в качестве матрицы (М) и
- б) эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е), содержащий, предпочтительно состоящий из единиц, полученных из пропилена и этилена.

Предпочтительно содержание пропилена (РС-НЕСО) в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) составляет от 82 до 92 мас.%, более предпочтительно от 85 до 91 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), более предпочтительно от общего количества полимерных компонентов гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), еще более предпочтительно от общего количества матрицы (М), то есть гомополимера пропилена (НРР), и эластомерного сополимера пропилена-этилена (Е) вместе. Остальную часть составляют сомомеры, предпочтительно этилен.

Соответственно содержание сомомера, предпочтительно содержание этилена (ЕС-НЕСО) в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) предпочтительно составляет от 8 до 18 мас.%, более предпочтительно от 9 до 15 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), более предпочтительно от общего количества полимерных компонентов гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), еще более предпочтительно от общего количества матрицы (М), то есть гомополимера пропилена (НРР), и эластомерного сополимера пропилена-этилена (Е) вместе.

Предпочтительно содержание гомополимера пропилена (НРР) в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) составляет в пределах от 64 до 74 мас.%, более предпочтительно в пределах от 66 до 72 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

С другой стороны, содержание эластомерного сополимера пропилена-этилена (Е) в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) предпочтительно составляет в пределах от 26 до 36 мас.%, более предпочтительно в пределах от 28 до 34 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Предпочтительно гомополимер пропилена (НРР) присутствует в специфическом массовом соотношении по сравнению с гетерофазным сополимером пропилена (НЕСО).

Например, массовое соотношение гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) к гомополимеру полипропилена (НРР) [НЕСО/НРР] составляет от 3,0:1,0 до 1,0:1,0. Предпочтительно массовое соотношение гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) к гомополимеру полипропилена (НРР) [НЕСО/НРР] составляет от 2,5:1,0 до 1,0:1,0, более предпочтительно от 2,0:1,0 до 1,1:1,0 и наиболее предпочтительно от 1,8:1,0 до 1,1:1,0.

Одно из требований настоящего изобретения состоит в том, что гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин.

Полипропиленовая матрица (М) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) представляет гомополимер пропилена (НРР).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилена (НРР)" относится к полипропилену, по существу, состоящему из пропиленовых единиц, то есть по меньшей мере на 99,5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 99,7 мас.%, такое как по меньшей мере на 99,8 мас.%. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена (НРР) состоит только из пропиленовых единиц.

Соответственно содержание сомомера в полипропиленовой матрице (М), то есть гомополимере пропилена (НРР), предпочтительно составляет равное или менее 0,3 мас.%, такое как не более чем 0,2 мас.%, например, не определяется.

Дополнительным требованием является то, что полипропиленовая матрица (М), то есть гомополимер пропилена (НРР), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) имеет относительно высокую скорость течения расплава MFR_2 (230°C). Соответственно предпочтительно гомополимер пропилена (НРР) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 100 до 200 г/10 мин, более предпочтительно от 100 до 190 г/10 мин, еще более предпочтительно от 110 до 190 г/10 мин.

Предпочтительно гомополимер пропилена (НРР) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) является унимодальным по отношению к скорости течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно

ISO 1133.

Предпочтительно гомополимер пропилена (HPP) имеет специфическую скорость течения расплава MFR_2 (230°C) по сравнению с гетерофазным сополимером пропилена (HECO).

Например, скорость течения расплава MFR_2 (230°C) гомополимера полипропилена (HPP) [HECO/HPP], измеренная согласно ISO 1133, к скорости течения расплава MFR_2 (230°C) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), измеренной согласно ISO 1133, [MFR_2 (HPP)/ MFR_2 (HECO)] составляет от 10,0:1,0 до 2,0:1,0. Предпочтительно скорость течения расплава MFR_2 (230°C) гомополимера полипропилена (HPP) [HECO/HPP], измеренная согласно ISO 1133, к скорости течения расплава MFR_2 (230°C) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), измеренной согласно ISO 1133, [MFR_2 (HPP)/ MFR_2 (HECO)] составляет от 9,0:1,0 до 3,0:1,0, более предпочтительно от 8,0:1,0 до 3,5:1,0 и наиболее предпочтительно от 7,0:1,0 до 4,0:1,0.

Предпочтительно содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в матрице (М), то есть в гомополимере пропилена (HPP), составляет не более чем 5 мас.%, более предпочтительно не более чем 4,5 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 3,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (HPP). Еще более предпочтительно содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле, в матрице (М), то есть в гомополимере пропилена (HPP), составляет не более чем 2,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (HPP).

Дополнительно или в качестве альтернативы содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена в матрице (М), то есть в гомополимере пропилена (HPP), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) составляет не более чем 2 мас.%, более предпочтительно не более чем 1,5 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 1 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (HPP). Предпочтительно содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена в матрице (М), то есть в гомополимере пропилена (HPP) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), составляет не более чем 0,5 мас.%, более предпочтительно не более чем 0,3 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 0,1 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (HPP).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена (HPP) имеет молекулярную массу (M_w) предпочтительно в пределах 100000-400000, такую как 100000-250000.

Дополнительно или в качестве альтернативы гомополимер пропилена (HPP) имеет распределение молекулярной массы (MWD) предпочтительно в пределах 3-9, такое как 4-8.

Одним дополнительным основным компонентом гетерофазного сополимера пропилена (HECO) является эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е).

Эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена.

В настоящем изобретении содержание единиц, полученных из пропилена (РС) в эластомерном сополимере пропилена-этилена (Е) предпочтительно составляет в пределах от 50 до 65 мас.%, более предпочтительно от 52 до 64 мас.%, еще более предпочтительно от 54 до 63 мас.% и наиболее предпочтительно от 56 до 62 мас.% от общей массы эластомерного сополимера пропилена-этилена (Е).

Следовательно, эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) предпочтительно содержит единицы, полученные из этилен (ЕС), в пределах от 35 до 50 мас.%, более предпочтительно от 36 до 48 мас.%, еще более предпочтительно от 37 до 46 мас.% и наиболее предпочтительно от 38 до 44 мас.% от общей массы эластомерного сополимера пропилена-этилена (Е). Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) представляет полимер из этиленпропиленового не конъюгированного монодиена (EPDM1) или этиленпропиленовый каучук (EPR1), последний, по существу, предпочтителен, с содержанием пропилена и/или этилена, как приведено в этом абзаце или в предшествующем абзаце.

Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) представляет унимодальный по отношению к скорости течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) предпочтительно имеет унимодальное распределение молекулярной массы. Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) имеет молекулярную массу (M_w) предпочтительно в пределах 150000-700000, такую как 250000-650000.

Дополнительно или в качестве альтернативы эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е) имеет распределение молекулярной массы (MWD) предпочтительно в пределах 3,5-8, такое как 3,5-7.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет M_w (XCS) к M_w (XCU) в пределах 1,5-3,5, такое как 2-3.

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS).

Одно из требований настоящего изобретения состоит в том, что гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), в количестве от 26 до 36 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO). Например, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), в количестве более

предпочтительно в пределах от 28 до 34 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Дополнительным требованием настоящего изобретения является то, что фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет содержание этилена (EC) от 35 до 50 мас.%, более предпочтительно от 36 до 48 мас.%, еще более предпочтительно от 37 до 46 мас.% и наиболее предпочтительно от 38 до 44 мас.% от общей массы фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Предпочтительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) является унимодальной по отношению к содержанию этилена (EC).

Дополнительно или в качестве альтернативы пропилен, определяемый во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), предпочтительно составляет в пределах от 50 до 65 мас.%, более предпочтительно от 52 до 64 мас.%, еще более предпочтительно от 54 до 63 мас.% и наиболее предпочтительно от 56 до 62 мас.%.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения характеристическая вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) довольно высокая. Довольно высокие показатели характеристической вязкости (IV) улучшают прочность. Соответственно следует принять во внимание, что характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) составляет более 2,8 дл/г. С другой стороны, характеристическая вязкость (IV) не должна быть слишком высокой, в противном случае снизится текучесть. Следовательно, одно дополнительное требование настоящего изобретения состоит в том, что характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) составляет в пределах от 2,8 до 3,8 дл/г.

Предпочтительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) является унимодальной по отношению к скорости течения расплава MFR₂ (230°C), измеренной согласно ISO 1133.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) предпочтительно имеет унимодальное распределение молекулярной массы. Предпочтительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет молекулярную массу (Mw) предпочтительно в пределах 150000-700000, такую как 250000-650000.

Дополнительно или в качестве альтернативы фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет распределение молекулярной массы (MWD) предпочтительно в пределах 3,5-8, такое как 3,5-7.

Предпочтительно желательно, чтобы гетерофазный сополимер пропилена (HECO) демонстрировал хорошую прочность. Соответственно следует принять во внимание, что гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет ударная прочность с надрезом по Шарпи при +23°C ≥ 30 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м².

Дополнительно или в качестве альтернативы гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет ударная прочность с надрезом по Шарпи при -20°C в пределах от 5 до 20 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 5 до 16 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 6 до 13 кДж/м².

Дополнительно или в качестве альтернативы гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет хороший модуль упругости при растяжении. Предпочтительно модуль упругости при растяжении гетерофазного сополимера пропилена (HECO) составляет ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа.

Следовательно, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) предпочтительно имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, и/или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарли при 23°C ≥ 30 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м².

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до

1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарли при $23^{\circ}\text{C} \geq 30 \text{ кДж/м}^2$, более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м^2 , еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м^2 и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м^2 .

В качестве альтернативы гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет:

i) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении $\geq 850 \text{ МПа}$, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, и

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при $23^{\circ}\text{C} \geq 30 \text{ кДж/м}^2$, более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м^2 , еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м^2 и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м^2 .

Например, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет:

i) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении $\geq 850 \text{ МПа}$, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, и

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при $23^{\circ}\text{C} \geq 30 \text{ кДж/м}^2$, более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м^2 , еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м^2 и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м^2 , и

iv) ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C в пределах от 5 до 20 кДж/м^2 , еще более предпочтительно в пределах от 5 до 16 кДж/м^2 и наиболее предпочтительно в пределах от 6 до 13 кДж/м^2 .

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) прошел α -нуклеирование (зародышеобразование). Еще более предпочтительно настоящее изобретение свободно от β -нуклеирующих агентов. Соответственно α -нуклеирующий агент предпочтительно представляет выбранный из группы, состоящей из:

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

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит) и C_1 - C_8 -алкиламещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбит), или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нонит, и

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например натрия 2,2'-метиленбис-(4, 6-дитрет-бутилфенил)фосфат или алюминий-гидрокси-бис-[2,2'-метилен-бис-(4,6-ди-*t*-бутилфенил)фосфат], и

(iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера (как описано более детально ниже), и

(v) их смесей.

Такие добавки, как правило, коммерчески доступны и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001 of Hans Zweifel, с. 871-73.

Предпочтительно композиция гетерофазного полипропилена (HECO) содержит вплоть до 5 мас.% α -нуклеирующего агента. В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения композиция гетерофазного полипропилена (HECO1) содержит не более чем 200 ч./млн, более предпочтительно от 1 до 200 ч./млн, более предпочтительно от 5 до 100 ч./млн α -нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбита), производного дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбита) или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нонит, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

По существу, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит винилциклоалкан, такой как винилциклогексановый (VCH) полимер и/или винилалкановый полимер. Предпочтительно винилциклоалкан, представляющий винилциклогексановый (VCH) полимер, вводят в гетерофазный сополимер пропилена (HECO) при использовании BNT технологии.

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO) предпочтительно получен при использовании специфического способа. Соответственно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) предпочтительно получен при использовании процесса последовательной полимеризации в первом реакторе (1st R) и необязательно во втором реакторе (2nd R) с получением гомополимера пропилена (HPP), при этом в третьем реакторе (3rd R) и необязательно в четвертом реакторе (4th R) получают эластомерный сополимер пропилена (E) гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) предпочтительно получают при использовании процесса предварительной полимеризации, где в первом реакторе (1st R) получают гомополимер пропилена (HPP), при этом в третьем реакторе (3rd R) получают эластомерный сополимер пропилена-этилена (E) гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

В качестве альтернативы гетерофазный сополимер пропилена (HECO) предпочтительно получают при использовании процесса предварительной полимеризации, где в первом реакторе (1st R) и во втором реакторе (2nd R) получают гомополимер пропилена (HPP), при этом в третьем реакторе (3rd R) и четвертом реакторе (4th R) получают эластомерный сополимер пропилена-этилена (E) гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "процесс последовательной полимеризации" указывает на то, что гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получен по меньшей мере в двух реакторах, предпочтительно последовательно соединенных в серию из трех или четырех реакторов. Соответственно способ по настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор (1st R), необязательно второй реактор (2nd R), третий реактор (3rd R) и необязательно четвертый реактор (4th R). Например, способ по настоящему изобретению содержит по меньшей мере первый реактор (1st R), второй реактор (2nd R), третий реактор (3rd R) и необязательно четвертый реактор (4th R), предпочтительно по меньшей мере первый реактор (1st R), второй реактор (2nd R), третий реактор (3rd R) и четвертый реактор (4th R). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "полимеризационный реактор" относится к месту, в котором происходит основная полимеризация. Следовательно, в случае, когда способ состоит из трех или четырех полимеризационных реакторов, это определение не исключает возможности того, что общий способ включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "состоит из" относится только к закрытой формулировке с точки зрения реакторов основной полимеризации.

Из первого реактора (1st R) или необязательного второго реактора (2nd R) получают матрицу (M), то есть гомополимер пропилена (HPP) гетерофазного сополимера пропилена (HECO). Затем эту матрицу перемещают в третий реактор (3rd R) и необязательный четвертый реактор (4th R), в котором получают эластомерный сополимер пропилена (E) и, следовательно, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) по настоящему изобретению.

Предпочтительно массовое соотношение между матрицей, то есть гомополимером пропилена (HPP) и эластомерным сополимером пропилена-этилена (E) [(M)/(E)] составляет от 85/15 до 55/45, более предпочтительно от 80/20 до 60/40.

Первый реактор (1st R) предпочтительно представляет суспензионный реактор (SR), может представлять любой реактор непрерывного действия, или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. В массе - означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 6% (мас./мас.) мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор (SR) предпочтительно представляет (для полимеризации в массе) циркуляционный реактор (LR).

Необязательный второй реактор (2nd R), третий реактор (3rd R) и необязательный четвертый реактор (4th R) предпочтительно представляют газофазные реакторы (GPR). Такие газофазные реакторы (GPR) могут представлять любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдоожиженным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (GPR) включают реактор с псевдоожиженным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/с. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдоожиженным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

Следовательно, в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения первый реактор (1st R) представляет суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), при этом необязательный второй реактор (2nd R), третий реактор (3rd R) и необязательный четвертый реактор (4th R) представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере два, предпочтительно два или три полимеризационных реактора, а именно суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), первый газофазный реактор (GPR-1), второй газофазный реактор (GPR-2) и необязательно третий газофазный реактор (GPR-3), соединенные в серию. Если требуется, перед суспензионным реактором (SR) помещен реактор предварительной полимеризации.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения второй реактор (2nd R) может представлять суспензионный реактор (SR). В этом варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор (1st R) и второй реактор (2nd R) представляют суспензионные реакторы (SR), и третий реактор (3rd R) и необязательный четвертый реактор (4th R) представляют газофазные (GPR).

Предпочтительный многостадийный способ представляет "циркуляционно-газофазный способ", такой как разработанный Borealis A/S, Denmark (известен как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентных документах, таких как EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO

2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или WO 00/68315.

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

Предпочтительно в способе получения гетерофазного сополимера пропилена (HECO), как было указано выше, условия для первого реактора (1st R), то есть суспензионного реактора (SR), такого как циркуляционный реактор (LR), могут быть следующими:

температура составляет в пределах от 40 до 110°C, предпочтительно составляет в пределах от 60 до 100°C, в пределах от 68 до 95°C,

давление составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно в пределах от 35 до 70 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа per se.

Затем реакционная смесь из первого реактора (1st R) перемещается в необязательный второй реактор (2nd R), то есть газофазный реактор (GPR-1), при этом условия предпочтительно следующие:

температура составляет в пределах от 50 до 130°C, предпочтительно в пределах от 60 до 100°C,

давление составляет в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно в пределах от 15 до 35 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа per se.

Если первый реактор (1st R) и второй реактор (2nd R) представляют суспензионные реакторы, то условия во втором реакторе (2nd R), то есть суспензионном реакторе, предпочтительно аналогичны первому реактору (1st R).

Условия в третьем реакторе (3rd R) и необязательном четвертом реакторе (4th R), предпочтительно во втором газофазном реакторе (GPR-2) и третьем газофазном реакторе (GPR-3) аналогичны таковым во втором реакторе (2nd R). В этом варианте осуществления настоящего изобретения условия во втором реакторе (2nd R), то есть газофазном реакторе (GPR-1), предпочтительно отличаются от условий в первом реакторе (1st R).

Если первый реактор (1st R) и второй реактор (2nd R) представляют суспензионные реакторы, то условия в третьем реакторе (3rd R) и необязательном четвертом реакторе (4th R) предпочтительно следующие:

температура составляет в пределах от 50 до 130°C, предпочтительно в пределах от 60 до 100°C,

давление составляет в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно в пределах от 10 до 35 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа per se.

Время выдержки может варьировать в трех реакторных зонах.

В одном варианте воплощения способа получения гетерофазного сополимера пропилена (HECO) по настоящему изобретению время выдержки в первом реакторе (1st'), то есть суспензионном реакторе (SR), таком как циркуляционный реактор (LR), составляет в пределах от 0,2 до 4 ч, например в пределах от 0,3 до 1,5 ч, а время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет в пределах от 0,2 до 6,0 ч, такое как в пределах от 0,5 до 4,0 ч.

Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в первом реакторе (1st R), то есть суспензионном реакторе (SR), таком как циркуляционный реактор (LR), и/или конденсацией в газофазных реакторах (GPR).

Предпочтительно способ также включает предварительную полимеризацию при использовании каталитической системы.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза главным образом включает пропилен с небольшим количеством других реагентов и необязательно инертные компоненты, растворенные в нем.

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

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

Предпочтительно все катализирующие 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 добавление других компонентов. Следовательно, для контроля молярной массы на стадии предварительной полимеризации может быть добавлен водород при использовании способа, известного из предшествующего уровня техники. Дополни-

тельно 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.

Согласно настоящему изобретению гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) получают при использовании процесса последовательной полимеризации, как указано выше, в присутствии каталитической системы. Следует принять во внимание, что отсутствуют специфические ограничения относительно каталитической системы при условии использования катализатора Циглера-Натта. Относительно каталитической системы, подходящей для получения гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), сделана ссылка, например, на WO 2014/023603, EP 591224, WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 и EP 2610272, которые введены здесь ссылкой в полном объеме.

Композиция полиолефина (РО).

Следует принять во внимание, что композиция полиолефина (РО) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве ≥ 95 мас.% от общей массы композиции.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полиолефина (РО) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве ≥ 96 мас.% от общей массы композиции. Предпочтительно композиция полиолефина (РО) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве ≥ 97 мас.% или ≥ 98 мас.% от общей массы композиции.

Например, композиция полиолефина (РО) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве от 95 до 100 мас.%, предпочтительно от 96 до 99,8 мас.% от общей массы композиции. Предпочтительно композиция полиолефина (РО) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве от 97 до 100 мас.%, более предпочтительно от 97 до 99,8 мас.% от общей массы композиции.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полиолефина (РО) состоит из гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Необязательно включения конечной композиции полиолефина (РО) также могут содержать неорганический наполнитель (F); однако предпочтительно неорганический наполнитель (F) образует отдельные включения в матрице, то есть гомополимере пропилена (НРР).

Дополнительно к полимерным компонентам композиция полиолефина (РО) по настоящему изобретению может содержать неорганический наполнитель (F) предпочтительно в количестве ≤ 5 мас.% от общей массы композиции. Следует принять во внимание, что неорганический наполнитель (F) может быть выбран из группы, состоящей из талька, волластонита, слюды, мела и их смесей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения неорганический наполнитель (F) представляет тальк.

Неорганический наполнитель (F) предпочтительно имеет средний размер частиц d_{50} в пределах от 0,5 до 20,0 $\mu\text{м}$, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 15,0 $\mu\text{м}$, еще более предпочтительно в пределах от 0,75 до 10,0 $\mu\text{м}$.

Как правило, неорганический наполнитель (F) имеет предельную величину размера частиц d_{95} [мас.%], составляющее равное или менее 25,0 $\mu\text{м}$, более предпочтительно составляет в пределах от 1,5 до 17,5 $\mu\text{м}$, еще более предпочтительно составляет в пределах от 2,0 до 15,0 $\mu\text{м}$.

Композиция полиолефина (РО) имеет хорошую текучесть, то есть довольно низкую скорость течения расплава. Следовательно, понятно, что композиция полиолефина (РО) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин. Более предпочтительно композиция полиолефина (РО) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 18 до 35 г/10 мин.

Дополнительно предпочтительно композиция полиолефина (РО) имеет превосходный баланс жесткость/прочность. Следовательно, предпочтительно композиция полиолефина (РО) демонстрирует хорошую прочность. Соответственно следует принять во внимание, что композиция полиолефина (РО) имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи при +23°C ≤ 30 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м².

Дополнительно или в качестве альтернативы композиция полиолефина (РО) имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C в пределах от 5 до 20 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 5 до 16 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 6 до 13 кДж/м².

Дополнительно или в качестве альтернативы композиция полиолефина (РО) должна иметь хороший модуль упругости при растяжении. Предпочтительно модуль упругости при растяжении композиции полиолефина (РО) составляет ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа.

Следовательно, композиция полиолефина (РО) имеет:

i) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, и/или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при $23^{\circ}\text{C} \geq 30$ кДж/м², более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м².

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полиолефина (РО) имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при $23^{\circ}\text{C} \geq 30$ кДж/м², более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м².

В качестве альтернативы композиция полиолефина (РО) имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, и

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при $23^{\circ}\text{C} \geq 30$ кДж/м², более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м².

Например, композиция полиолефина (РО) имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 18 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, более предпочтительно в пределах от 850 до 1250 МПа, еще более предпочтительно от 900 до 1250 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 950 до 1200 МПа и наиболее предпочтительно в пределах от 950 до 1100 МПа, и

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при $23^{\circ}\text{C} \geq 30$ кДж/м², более предпочтительно в пределах от 30 до 60 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 30 до 56 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 30 до 53 кДж/м², и

iv) ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C в пределах от 5 до 20 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 5 до 16 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 6 до 13 кДж/м².

Для получения композиция полиолефина (РО) могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например миксер Vanburg, 2-вальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Выходящая из экструдера композиция полиолефина (РО), как правило, находится в форме гранул. Затем эти гранулы предпочтительно подвергают дальнейшей технологической обработке, например литью под давлением с получением изделий и продуктов из композиции полиолефина (РО) по настоящему изобретению.

Соответственно настоящее изобретение также относится к способу получения композиции полиолефина (РО), включающему стадии добавления гетерофазного сополимер пропилена (НЕСО) и необязательно неорганического наполнителя (F) в экструдер (как указано выше) и экструдирования с получением, таким образом, указанной композиции полиолефина (РО).

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) получают при производстве гомополимера пропилена (НРР) по меньшей мере в одном реакторе, например двух реакторах, перемещением указанного гомополимера пропилена (НРР) по меньшей мере в один последующий реактор, например два реактора, где в присутствии гомополимера пропилена (НРР) получают эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е).

Композиция полиолефина (РО) по настоящему изобретению может быть гранулирована и компаундирована при использовании любого из множества различных способов компаундирования и смешивания, хорошо известных и широко используемых в области компаундирования смол и полимеров.

Изделия для автомобильной промышленности и применение по настоящему изобретению.

Следует принять во внимание, что гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по настоящему изобретению обеспечивает комбинацию хорошей текучести с превосходным балансом жесткость/прочность, предпочтительно полученным из него композициям полиолефинов.

Соответственно следует отметить, что литые изделия, полученные из гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) и/или композиции полиолефина (РО), демонстрируют хорошую текучесть с превосходным балансом жесткость/прочность.

Следовательно, согласно другому аспекту настоящее изобретение относится к применению гетерофазного сополимера пропилена (HECO), как приведено в описании настоящей патентной заявки, для улучшения механических свойств композиции полиолефина (PO), где улучшение достигается, когда композиция полиолефина (PO) имеет:

i) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа и/или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ≥ 30 кДж/м².

В одном варианте осуществления настоящего изобретения улучшение достигается, когда композиция полиолефина (PO) имеет:

i) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ≥ 30 кДж/м².

Предпочтительно улучшение достигается, когда композиция полиолефина (PO) имеет:

i) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин,

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа и

iii) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ≥ 30 кДж/м².

Касательно определения гетерофазного сополимера пропилена (HECO) композиции полиолефина (PO) и предпочтительного варианта осуществления настоящего изобретения приводится ссылка на приведенные выше термины при описании технических характеристик гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и композиции полиолефина (PO).

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и/или композиция полиолефина (PO) предпочтительно является частью изделия для автомобильной промышленности, предпочтительно литого (под давлением) изделия для автомобильной промышленности, то есть изделия (для внутренней или внешней отделки) для автомобильной промышленности. Например, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и/или композиция полиолефина (PO) являются частью композиции, которая, в свою очередь, является частью изделия для автомобильной промышленности, предпочтительно литого (под давлением) изделия для автомобильной промышленности, то есть изделия (для внутренней или внешней отделки) для автомобильной промышленности.

По существу, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) является частью композиции полиолефина (PO), которая, в свою очередь, является частью изделия для автомобильной промышленности, предпочтительно литого (под давлением) изделия для автомобильной промышленности, то есть изделия (для внутренней или внешней отделки) для автомобильной промышленности.

Ввиду очень хороших результатов настоящее изобретение относится не только к гетерофазному сополимеру пропилена (HECO) и/или композиции полиолефина (PO), но также к изделию для автомобильной промышленности, частью которого является гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и/или композиция полиолефина (PO).

Соответственно настоящее изобретение дополнительно относится к изделию для автомобильной промышленности, содержащему гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и/или композицию полиолефина (PO).

Предпочтительно изделие для автомобильной промышленности содержит композиция полиолефина (PO), указанная композиция полиолефина (PO) содержит, предпочтительно состоит из гетерофазного сополимера пропилена (HECO), содержащего:

a) гомополимер пропилена (HPP) со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133, в пределах от 100 до 200 г/10 мин, и

b) эластомерный сополимер пропилена-этилена (E), где гетерофазный сополимер пропилена (HECO):

i) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин,

ii) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), в количестве от 26 до 36 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO),

где дополнительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет:

iii) характеристическую вязкость (IV) в пределах от 2,8 до 3,8 дл/г и

iv) содержание этилена (EC) от 35 до 50 мас.% от общей массы фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "изделие для автомобильной промышленности" относится к трехмерному изделию для внутренней или внешней отделки автомобилей, как правило, полученных литьем под давлением. Типичные изделия для автомобильной промышленно-

сти представляют бамперы, панели кузова, боковые нижние молдинги, панели для облицовки салона автомобиля, детали внутренней отделки салона, подножки, спойлеры, щитки, защищающие колеса от грязи, приборные панели и аналогичное им. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "для внешней отделки" относится к изделию, которое не является частью салона автомобиля, а являются частью наружной отделки корпуса автомобиля. Соответственно предпочтительные изделия для внешней отделки для автомобильной промышленности выбирают из группы, состоящей из бамперов, панелей для облицовки салона автомобиля, подножек, панелей кузова, щитков, защищающих колеса от грязи, и спойлеров. В противоположность используемый в описании настоящей патентной заявки термин "для внутренней отделки" относится к изделию, которое является частью внутренней отделки салона автомобиля, а не частью внешней отделки корпуса автомобиля. Соответственно предпочтительные изделия для внутренней отделки для автомобильной промышленности выбирают из группы, состоящей из боковых нижних молдингов, приборных панелей и изделий для внутренней отделки салона.

Предпочтительно изделие для автомобильной промышленности, то есть изделие для внешней или внутренней отделки для автомобильной промышленности, содержит равное или более чем 50,0 мас.%, более предпочтительно равное или более чем 55,0 мас.%, еще более предпочтительно равное или более чем 70,0 мас.%, еще более предпочтительно равное или более чем 80,0 мас.%, еще более предпочтительно состоит из гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и/или композиция полиолефина (PO).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения изделие для автомобильной промышленности, то есть изделие для внешней или внутренней отделки для автомобильной промышленности, содержит равное или более чем 80,0 мас.%, более предпочтительно равное или более чем 90,0 мас.%, еще более предпочтительно равное или более чем 95,0 мас.%, еще более предпочтительно равное или более чем 99,0 мас.%, еще более предпочтительно состоит из гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и/или композиция полиолефина (PO).

Для смешивания отдельных компонентов композиции полиолефина (PO) могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например миксер Banbury, 2-вальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Выходящие из экструдера полимерные материалы, как правило, находятся в форме гранул. Затем эти гранулы предпочтительно подвергают дальнейшей технологической обработке, например литью под давлением, с получением изделий, то есть изделий (для внутренней или внешне отделки) для автомобильной промышленности.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующие не ограничивающие и иллюстрирующие его примеры.

Примеры

А. Методы измерения.

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

Расчет содержания сомономеров во второй фракции (F2)

$$\frac{C(R2) - w(F1) \times C(F1)}{w(F2)} = C(F2)$$

где

w(F1) - масса фракции первой фракции (F1), то есть продукта из первого реактора (R1),

w(F2) - масса фракции второй фракции (F2), то есть полимера, полученного во втором реакторе (R2),

C(F1) - содержание сомономеров [в мас. %] в первой фракции (F1), то есть продукта из первого реактора (R1),

C(R2) - содержание сомономеров [в мас. %] в продукте, полученном во втором реакторе (R2), то есть смесь первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

C(F2) - расчетное содержание сомономеров [в мас. %] во второй фракции (F2).

Расчет содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), во второй фракции (F2)

$$\frac{XS(R2) - w(F1) \times XS(F1)}{w(F2)} = XS(F2)$$

где

w(F1) - масса фракции первой фракции (1), то есть продукта из первого реактора (R1),

w(F2) - масса фракции второй фракции (F2), то есть полимера, полученного во втором реакторе (R2),

XS(F1) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], в первой фракции (F1), то есть в продукте из первого реактора (R1),

XS(R2) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], в продукте, полученном во втором реакторе (R2), то есть смесь первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

XS(F2) - расчетное содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], во второй фракции (F2).

Расчет скорости течения расплава MFR₂ (230°C) второй фракции (F2)

$$MFR(F2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R2)) - w(F1) \times \log(MFR(F1))}{w(F2)} \right]}$$

где

w(F1) - масса фракции первой фракции (F1), то есть продукта из первого реактора (R1),

w(F2) - масса фракции второй фракции (F2), то есть полимера, полученного во втором реакторе (R2),

MFR(F1) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] первой фракции (F1), то есть продукта из первого реактора (R1),

MFR(R2) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] в продукте, полученном во втором реакторе (R2), то есть смесь первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

MFR(F2) - расчетная скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] во второй фракции (F2).

Расчет содержания сомономера в третьей фракции (F3)

$$\frac{C(R3) - w(R2) \times C(R2)}{w(F3)} = C(F3)$$

где

w(R2) - масса фракции из второго реактора (R2), то есть смеси первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

w(F3) - масса фракции третьей фракции (F3), то есть полимера, полученного в третьем реакторе (R3),

C(R2) - содержание сомономера [в мас. %] в продукте из второго реактора (R2), то есть смеси первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

C(R3) - содержание сомономера [в мас. %] в продукте, полученном в третьем реакторе (R3), то есть смесь первой фракции (F1), второй фракции (F2) и третьей фракции (F3),

C(F3) - расчетное содержание сомономера [в мас. %] в третьей фракции (F3).

Расчет содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в третьей фракции (F3)

$$\frac{XS(R3) - w(R2) \times XS(R2)}{w(F3)} = XS(F3)$$

где

w(R2) - масса фракции из второго реактора (R2), то есть смеси первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

w(F3) - масса фракции третьей фракции (F3), то есть полимера, полученного в третьем реакторе (R3),

XS(R2) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], продукта из второго реактора (R2), то есть смеси первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

XS(R3) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], в продукте, полученном в третьем реакторе (R3), то есть смесь первой фракции (F1), второй фракции (F2) и третьей фракции (F3),

XS(F3) - расчетное содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], в третьей фракции (F3).

Расчет скорости течения расплава MFR₂ (230°C) третьей фракции (F3)

$$MFR(F3) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R3)) - w(R2) \times \log(MFR(R2))}{w(F3)} \right]}$$

где

w(R2) - масса фракции из второго реактора (R2), то есть смеси первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

w(F3) - масса фракции третьей фракции (F3), то есть полимера, полученного в третьем реакторе (R3),

MFR(R2) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] продукта из второго реактора (R2), то есть смеси первой фракции (F1) и второй фракции (F2),

MFR(R3) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] в продукте, полученном в третьем реакторе (R3), то есть смесь первой фракции (F1), второй фракции (F2) и третьей фракции (F3),

MFR(F3) - расчетная скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] в третьей фракции (F3).

Расчет содержания сомономера в четвертой фракции (F4)

$$\frac{C(R4) - w(R3) \times C(R3)}{w(F4)} = C(F4)$$

где

w(R3) - масса фракции из третьего реактора (R3), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2) и третьей фракции (F3) (возможна опечатка, поскольку фракция указана как 3 и далее эта фракция указана как третья фракция (F3)),

w(F4) - масса фракции четвертой фракции (F4), то есть полимера, полученного в четвертом реакто-

ре (R4),

C(R3) - содержание сомономера [в мас. %] в продукте из третьего реактора (R3), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2) и третьей фракции (F3),

C(R4) - содержание сомономера [в мас. %] в продукте, полученном в четвертом реакторе (R4), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2), третьей фракции (F3) и четвертой фракции (F4),

C(F4) - расчетное содержание сомономера [в мас. %] в четвертой фракции (F4).

Расчет содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в четвертой фракции (F4)

$$\frac{XS(R4) - w(R3) \times XS(R3)}{w(F4)} = XS(F4)$$

где

w(R3) - масса фракции из третьего реактора (R3), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2), третьей фракции (F3),

w(F4) - масса фракции четвертой фракции (F4), то есть полимера, полученного в четвертом реакторе (R4),

XS(R3) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], в продукте из третьего реактора (R3), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2) и третьей фракции (F3),

XS(R4) - содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], в продукте, полученном в четвертом реакторе (R4), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2), третьей фракции (F3) и четвертой фракции,

XS(F4) - расчетное содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [в мас. %], четвертой фракции (F4).

Расчет скорости течения расплава MFR₂ (230°C) четвертой фракции (F4)

$$MFR(F4) = 10^{\frac{\log(MFR(R4)) - w(R3) \times \log(MFR(R3))}{w(F4)}}$$

где

w(R3) - масса фракции из третьего реактора (R3), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2), третьей фракции (F3),

w(F4) - масса фракции четвертой фракции (F4), то есть полимера, полученного в четвертом реакторе (R4),

MFR(R3) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] продукта из третьего реактора (R3), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2) и третьей фракции (F3),

MFR(R4) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] в продукте, полученном в четвертом реакторе (R4), то есть смеси первой фракции (F1), второй фракции (F2), третьей фракции (F3) и четвертой фракции (F4),

MFR(F4) - расчетная скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [в г/10 мин] четвертой фракции (F4).

Измерения ЯМР-спектроскопии.

Данные ¹³C-ЯМР-спектра образцов пропиленов, растворенных в 1,2,4-трихлорбензоле/бензоле-d₆ (90/10 мас./мас.) получают при использовании спектрометра Broker, работающего на частоте 400 МГц при температуре 130°C. Проводят триадный анализ при использовании способов, описанных в литературе: T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chujo и T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) и Chujo R., et al., Polymer 35 339 (1994).

ЯМР-измерения использовали для определения концентрации mmmm пентад способом, хорошо известным из области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Количественное определение содержания сомономера при использовании инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR).

Количественное определение содержания сомономеров определяют при использовании известного метода инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR), калиброванной по результатам количественного ¹³C-ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) при использовании способа, хорошо известного из предшествующего уровня техники. Тонкие пленки спрессовали до толщины в пределах 100-500 мм, и записывали спектр при передаче волн.

В частности, содержание этилена в сополимере полипропилена-этилена определяли при использовании базового скорректированного пика площади поверхности количественных полос при 720-722 и 730-733 см⁻¹. В частности, содержание бутена и гексена в сополимере полиэтилена оценивали при использовании базового скорректированного пика площади поверхности количественных полос при 1377-1379 см⁻¹. Количественные результаты получены в зависимости от толщины пленки.

Плотность измерили согласно ISO 1183-187. Образцы получили формованием прессованием согласно ISO 1872-2:2007.

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

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

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

Фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS мас.%): содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), определяли при температуре 25°C согласно ISO 16152; первое издание; 2005-07-01, остальная нерастворимая часть представляет фракцию, нерастворимую в холодном ксилоле (XCI).

Температуру плавления T_m , температуру кристаллизации T_c определяли при использовании сканирующего калориметра Mettler TA820 с проведением дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) 5-10 мг образцов. Обе кривые: и кривую кристаллизации, и кривую плавления получили при показателе сканирования 10°C/мин при охлаждении и нагревании при температуре в пределах от 30 до 225°C. Температуру плавления и кристаллизации определили как пики эндотерм и экзотерм.

Также энтальпию плавления и кристаллизации (H_m и H_c) определили при использовании DSC метода согласно ISO 11357-1.

Среднечисловую молекулярную массу (M_n), среднемассовую молекулярную массу (M_w) и распределение молекулярной массы (MWD) определяют при использовании гелипроникающей хроматографии (GPC) согласно следующему способу:

Среднемассовую молекулярную массу M_w и распределение молекулярной массы ($MWD=M_w/M_n$, где M_n представляет среднечисловую молекулярную массу, а M_w представляет среднемассовую молекулярную массу) измеряют при использовании способа, основанного на ISO 16014-1:2003 и ISO 16014-4:2003. Используют устройство Waters Alliance GPCV 2000 с рефрактометрическим детектором и он-лайн вискозиметром при использовании колонок 3×TSK-gel (GMHXL-HT) от TosoHaas и 1,2,4-трихлорбензола (TCB, стабилизированный 200 мг/л 2,6-дитретбутил-4-метилфенолом) в качестве растворителя при температуре 145°C и постоянной скорости потока 1 мл/мин. Для анализа инжектируют 216,5 μ л образца раствора. Колонку калибруют при использовании относительной калибровки по узким 19 MWD стандартам полистирола (PS) в пределах от 0,5 до 11,500 кг/моль и хорошо изученным широким стандартам полипропилена. Все образцы получают, растворяя в пределах от 5 до 10 мг полимера в 10 мл (при 160°C) стабилизированного TCB (такой же, как мобильная фаза), и выдерживают в течение 3 ч с непрерывным перемешиванием перед забором образцов в устройство для GPC.

Средний размер частиц d_{50} (седиментация) рассчитали по распределению размера частиц [мас.%) при использовании гравитационной седиментации в жидкости согласно ISO 13317-3 (Sedigraph).

Модуль упругости при растяжении; относительное удлинение при разрыве измерили согласно ISO 527-2 (скорость ползуна=50 мм/мин; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением согласно EN ISO 1873-2 (образцы в форме костей для собак, 4 мм толщиной).

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

Тест на ударную прочность по Шарпи: ударную прочность образца с надрезом по Шарпи определяют согласно ISO 179-1/leA/DIN 53453 при 23, -20 и -30°C при использовании для тестирования образцов, полученных литьем под давлением 80×10×4 мм³ согласно ISO 294-1:1996.

Радиальную усадку (SH), тангенциальную усадку (SH) определяли при использовании круглых дисков (диаметр 180 мм, толщина 3 мм, с углом отклонения потока 355° и отсечением 5°), полученных литьем под давлением в форме с центральным литником. Два образца отлили при двух различных периодах приложения давления (10 и 20 с соответственно). Температура плавления в 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 ч провели измерения обоих дисков для определения изменений размеров радиального и тангенциального направлений потока. В качестве конечных результатов взяли средние соответствующие показатели обоих дисков.

Предельную величину размера частиц d_{95} (седиментация) рассчитывают по распределению размера частиц [мас.%], как определено при использовании гравиметрического метода осаждения из жидкости согласно ISO 13317-3 (Sedigraph).

2. Примеры.

Все полимеры получили в пилотной установке Borstar с реактором предварительной полимеризации, одним суспензионно-циркуляционным реактором и тремя газофазными реакторами. Использованный в процессе полимеризации для примера по настоящему изобретению катализатор представлял коммерчески доступный катализатор BCF55P (1,9 мас.% Ti катализатор Циглера-Натта, как описано в EP 591 224) от Borealis AG с триэтилалюминием (TEAL) в качестве сокатализатора и диэтиламинотриэтоксисиланом $[Si(OCH_2CH_3)_3(N(CH_2CH_3)_2)]$ (U донор) или дициклопентилдиметоксисиланом (D-донор). Получение гетерофазного сополимера пропилена (HECO), содержащего гомополимер пропилена (HPP) и эластомерный сополимер пропилена-этилена (E), включая соотношение алюминия к донору, приведено в следующей табл. 1. Также в табл. 1 приведены условия получения сравнительных примеров (CE).

В табл. 2 приведены профили свойств гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) по настоящему изобретению и сравнительным примерам (CE).

Таблица 1

Условия полимеризации гетерофазных сополимеров пропилена (HECO)
по настоящему изобретению и сравнительным примерам (CE)

		HECO1	HECO2	HECO3	HECO4	HECO5	HECO6	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
Donor		U	D	D	D	U	U	D	D	U	U	U	U	D
TEAL/D	[моль/ моль]	5	13	13	13	11	6	13	13	11	11	11	11	13
Мат- рица														
Раз- деле- ние потока (split)	[масс.%]	66	72	66	64	68	71	68	61	53	66	52	57	61
MFR2	[г/ 10мин]	183	120	176	176	188	113	113	177	285	300	323	339	63
Е														
Раз- деле- ние потока (split)	[масс.%]	34	28	34	36	32	29	32	39	47	34	48	43	39
Соот- ноше- ние H ₂ /C ₃	[моль/ кмоль]	80	140	140	140	90	Н.о.	140	140	90	36/ 152*	36/ 152*	150 /35*	40
Соот- ноше- ние C ₂ /C ₃	[моль/ кмоль]	450	555	550	550	460	Н.о.	555	550	470	440	440	240/ 440*	555

* - бимодальный;

Н.о. - не определяли.

Таблица 2

Свойства гетерофазных сополимеров пропилена (HECO)
и сравнительных примеров (CE)

Example		HECO1	HECO2	HECO3	HECO4	HECO5	HECO6	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7
Мат- рица	[масс.%]	70,5	69,7	68,0	66,1	68,8	71,0	63,5	61,8	63,2	63,4	64,2	71,2	65,0
MFR ₂	[г/10мин]	183	120	176	176	188	113	113	177	285	300	323	339	63
Матрица														
XCS	[масс.%]	29,5	30,3	32,0	33,9	31,2	29,0	36,5	38,2	36,8	36,6	35,8	28,8	35,0
IV (XCS)	[дл/г]	3,3	3,5	3,2	3,2	3,0	3,1	3,3	3,0	3,2	3,0	3,2	3,7	3,1
C ₂ (XCS)	[масс.%]	41,0	40,5	40,9	40,9	42,4	42	40,6	40,7	44,2	47,1	40,2	45,3	40
MFR ₂ общая	[г/10мин]	34	25	26	25	32	24	17,9	17,2	22,8	30,3	22,6	30,4	13,0
C ₂ общая	[масс.%]	12#	12#	13#	14#	15	13	15,7	16,4	19,5	20,1	16,2	16	15
Модуль упру- гости при рас- тяже- нии	[МПа]	1045	1093	1036	962	963	1041	844	801	750	760	775	970	856
Отно- сите- льное удли- нение при раз- рыве	[%]	20	33	23	30	39	53	66,8	47,8	44	14	35	13	221
Модуль упру- гости при из- гибе	[МПа]	Н.о.	905	863	804	Н.о.	927	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.

Шарпи NIS +23 °C	[кДж/м²]	30,3	42,7	51,4	47,6	44,6	46,0	67,8	67,8	67,9	52,4	64,6	17,5	68,7
Шарпи NIS -20 °C	[кДж/м²]	8,1	7,9	9,0	10,5	9,6	8,7	15,3	15,8	14,9	13,4	11,6	8,4	13,5
SH ради- альная	[%]	1,77	1,65	1,67	1,65	1,7	1,76	1,54	1,54	1,65	1,66	1,65	1,74	1,55
SH тан- ген- циаль- ная	[%]	1,60	1,5	1,52	1,48	1,53	1,63	1,38	1,38	1,47	1,48	1,43	1,57	1,33

Н.о. - не определяли;

- показатели рассчитали.

В противоположность сравнительным примерам материалы по настоящему изобретению НЕСО1 - НЕСО5 обеспечивают превосходную комбинацию механических свойств. В частности, можно заключить, что гетерофазные сополимеры пропилена (НЕСО) по настоящему изобретению обеспечивают хорошую текучесть в комбинации с превосходным балансом жесткость/прочность.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО), содержащий:
 - а) гомополимер пропилена (НРР) со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133, в пределах от 100 до 200 г/10 мин, и
 - б) эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е), где гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО):
 - i) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин,
 - ii) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (ХКС), в количестве от 26 до 36 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), где дополнительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХКС), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) имеет:
 - iii) характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно DIN ISO 1628/1, в пределах от 2,8 до 3,8 дл/г, и
 - iv) содержание этилена (ЕС) от 35 до 50 мас.% от общей массы фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).
2. Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по п.1, где гомополимер пропилена (НРР) является унимодальным в отношении скорости течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133, и/или имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС), не более чем 5 мас.%.
3. Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по любому из предшествующих пунктов, имеющий содержание этилена (ЕС-НЕСО) от 8 до 18 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).
4. Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по любому из предшествующих пунктов, где фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХКС), является унимодальной в отношении содержания этилена (ЕС) и/или унимодальной по отношению к распределению молекулярной массы (MWD).
5. Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по любому из предшествующих пунктов, где массовое соотношение гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) к гомополимеру полипропилена (НРР) [НЕСО/НРР] составляет от 3,0:1,0 до 1,0:1,0.
6. Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по любому из предшествующих пунктов является α -нуклеированным и содержит α -нуклеирующий агент.
7. Композиция полиолефина (РО), содержащая ≥ 95 мас.% гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) по любому из предшествующих пунктов и ≤ 5 мас.% неорганического наполнителя (F) в расчете на общую массу композиции.
8. Композиция по п.7, где неорганический наполнитель (F) выбран из группы, состоящей из талька, волластонита, слюды, мела и их смесей.
9. Композиция по п. 7 или 8, имеющая:
 - i) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин,
 - ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, измеренный согласно ISO 527-2, и/или
 - iii) ударную прочность с надрезом по Шарли при 23°C ≥ 30 кДж/м², измеренную согласно ISO 179-1/1eA.
10. Композиция по п.9, имеющая:

i) модуль упругости при растяжении в пределах от 850 до 1250 МПа, измеренный согласно ISO 527-2, и/или

ii) ударную прочность с надрезом по Шарли при 23°C в пределах от 30 до 60 кДж/м², измеренную согласно ISO 179-1/еА.

11. Изделие для автомобильной промышленности, содержащее гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по любому из пп.1-6 и/или композицию полиолефина (РО) по любому из пп.7-10.

12. Изделие по п.11, представляющее собой изделие для внешней или внутренней отделки для автомобильной промышленности, выбранное из бамперов, панелей кузова, боковых нижних молдингов, панелей для облицовки салона автомобиля, деталей внутренней отделки салона, подножек, спойлеров, щитков, защищающих колеса от грязи, и приборных панелей.

13. Способ получения композиции полиолефина (РО) по любому из пп.7-10 путем экструдирования гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) и неорганического наполнителя (F) в экструдере.

14. Способ по п.13, где гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) получают путем получения гомополимера пропилена (НРР) по меньшей мере в одном реакторе с последующим перемещением полученного гомополимера пропилена (НРР) по меньшей мере в один последующий реактор, где в присутствии гомополимера пропилена (НРР) получают эластомерный сополимер пропилена-этилена (Е).

15. Применение гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) по любому из пп.1-6 для улучшения механических свойствах композиции полиолефина (РО), где улучшение достигается, когда композиция имеет:

i) скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 15 до 35 г/10 мин, и

ii) модуль упругости при растяжении ≥ 850 МПа, измеренный согласно ISO 527-2, и/или

iii) ударную прочность с надрезом по Шарли при 23°C ≥ 30 кДж/м², измеренную согласно ISO 179-1/еА.

