

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201991131 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30

(22) Дата подачи заявки
2017.12.08

(51) Int. Cl. C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)

(54) ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ВСПЕНИВАНИЯ

(31) 16203274.2

(32) 2016.12.09

(33) EP

(86) PCT/EP2017/082046

(87) WO 2018/104524 2018.06.14

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:
Грестенбергер Георг, Кален Сюзанн,
Милева Даниела, Штокрайтер
Вольфганг, Кастнер Эрвин (AT),
Кастль Йохен (DE)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (К), включающей гетерофазный пропиленовый сополимер и неорганический наполнитель, применению указанной полипропиленовой композиции (К) для получения вспененного изделия и к вспененному изделию, полученному из указанной полипропиленовой композиции (К).

A1

201991131

201991131

A1

Полипропиленовая композиция для вспенивания

Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (К), включающей гетерофазный пропиленовый сополимер и неорганический наполнитель, применению указанной полипропиленовой композиции (К) для получения вспененного изделия и вспененному изделию, полученному из указанной полипропиленовой композиции (К).

Одной из главных задач в автомобильной промышленности является снижение массы автомобиля без потерь его механической функциональности. Поскольку основные элементы автомобиля получают из современных полипропиленовых материалов, также существует потребность в снижении массы таких полимеров. Одним из важных шагов в этом направлении стало снижение количества наполнителя в полипропиленовых материалах. Другой подход для снижения массы состоит в создании трехслойной структуры, включающей два плотных поверхностных слоя и вспененный внутренний слой, посредством способа инжекционного формования. Тем не менее, нахождение баланса между максимальным вспениванием и степень раскрытия инструмента и механическими свойствами является сложной задачей. Кроме того, в автомобильной промышленности требуется хороший внешний вид поверхности готовых деталей, особенно в отношении компонентов, которые находятся на виду.

Соответственно, в технике существует потребность в пенополипропилене, отличающемся хорошими оптическими и механическими свойствами.

Таким образом, целью настоящего изобретения является обеспечение полипропиленовой композиции, которая является вспениваемой в способе инжекционного формования, где полученная пена отличается хорошей ячеистой структурой, хорошим внешним видом поверхности и в то же время сохраняет хорошие механические свойства.

Настоящее изобретение направлено на обеспечение полипропиленовой композиции (К), включающей пропиленовый полимер, гетерофазный пропиленовый сополимер и неорганический наполнитель.

Соответственно, настоящее изобретение направлено на полипропиленовую композицию (К), включающую:

а) по меньшей мере 20 масс.%, исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К), гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), включающего:

- i) матрицу (М), содержащую первый пропиленовый полимер (ПП1) и
- ii) эластомерный пропиленовый сополимер (Э);

б) по меньшей мере 30 масс.%, исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К), второго пропиленового полимера (ПП2);

в) возможно, пропиленовый гомополимер (Г-ПП3) с показателем текучести расплава ПТР₂ (230°C), определенным в соответствии со стандартом ISO 1133, менее 50 г/10 мин;

г) усилитель адгезии (УА), и

д) неорганический наполнитель (Н),

где указанный первый пропиленовый полимер (ПП1) и указанный второй пропиленовый полимер (ПП2) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определенный в соответствии со стандартом ISO 1133, более 50 г/10 мин.

В соответствии с одним воплощением настоящего изобретения, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определенный в соответствии со стандартом ISO 1133, от 10 до 30 г/10 мин.

В соответствии с еще одним воплощением настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) включает:

а) от 20 до 40 масс.% гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), включающего первый пропиленовый сополимер (ПП1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э),

б) от 30 до 55 масс.% второго пропиленового полимера (ПП2),

в) возможно, от 5 до 25 масс.% пропиленового гомополимера (Г-ПП3),

г) от 0,5 до 5 масс.% усилителя адгезии (УА), и

д) от 10 до 30 масс.% неорганического наполнителя (Н),

исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Особенно предпочтительно неорганический наполнитель (Н) представляет собой стекловолокно.

В соответствии с другим воплощением настоящего изобретения, усилитель адгезии (УА) представляет собой полярный модифицированный полипропилен (ПМ-ПП), являющийся пропиленовым гомо- или сополимером, привитым малеиновым ангидридом, предпочтительно с показателем текучести расплава ПТР (190°C), определенным в соответствии со стандартом ISO 1133, по меньшей мере 50 г/10 мин.

В соответствии с еще одним воплощением настоящего изобретения, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет:

i) содержание сомомера от 5,0 до 35,0 моль% и/или

ii) количество растворимой в ксилоле фракции (РХКФ) в пределах от 15,0 до 40,0 масс.%, исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

В соответствии с одним воплощением настоящего изобретения, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет характеристическую вязкость растворимой в ксилоле фракции (РХКФ), измеренную в соответствии со стандартном ISO 1628/1 (при температуре 135°C в декалине), от 1,0 до 4,5 дл/г.

Особенно предпочтительно первый пропиленовый полимер (ПП1) и/или второй пропиленовый полимер (ПП2) представляют собой пропиленовые гомополимеры.

В соответствии с другим воплощением настоящего изобретения, эластомерный пропиленовый сополимер (Э) является сополимером пропилена и этилена.

В соответствии с другим воплощением настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, от 8 до 30 г/10 мин.

В соответствии с еще одним воплощением настоящего изобретения, полипропиленовая композиция (К) является вспениваемой полипропиленовой композицией.

Настоящее изобретение также направлено на применение полипропиленовой композиции (К), описанной выше, для получения вспененного изделия.

Кроме того, настоящее изобретение направлено на вспененное изделие, включающее полипропиленовую композицию (К), описанной выше.

Особенно предпочтительно указанное вспененное изделие является изделием для автомобиля.

Далее настоящее изобретение описано более подробно.

Пропиленовая композиция (К)

Полипропиленовая композиция (К) в соответствии с настоящим изобретением включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), причем указанный гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) включает матрицу (М), содержащую первый пропиленовый полимер (ПП1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э), второй пропиленовый полимер (ПП2) и, возможно, пропиленовый гомополимер (Г-ПП3). Соответственно, пропиленовую композицию (К) также можно рассматривать как гетерофазную систему (ГЭСО), в которой первый пропиленовый полимер (ПП1), второй пропиленовый полимер (ПП2) и, возможно, пропиленовый гомополимер (Г-ПП3) образуют матрицу (М), а эластомерный пропиленовый сополимер (Э) образует

дисперсную фазу. Таким образом, матрица (М) содержит (мелкодисперсные) включения, не входящие в состав матрицы (М), и указанные включения содержат эластомерный пропиленовый сополимер (Э). Термин «включения» указывает на то, что матрица (М) и включения образуют различные фазы, как определено ниже.

Гетерофазная система (ГЕСО) включает по меньшей мере 80 масс.% матрицы (М), содержащей первый пропиленовый полимер (ПП1), второй пропиленовый полимер (ПП2) и, возможно, пропиленовый гомополимер (Г-ПП3), и по меньшей мере 10 масс.% эластомерного пропиленовый сополимера (Э). Особенно предпочтительно гетерофазная система (ГЕСО) включает, предпочтительно состоит из, от 80 до 90 масс.%, более предпочтительно от 81 до 88 масс.%, еще более предпочтительно от 83 до 87 масс.% матрицы (М), включающей первый пропиленовый полимер (ПП1), второй пропиленовый полимер (ПП2) и, возможно, пропиленовый гомополимер (Г-ПП3), и от 10 до 20 масс.%, более предпочтительно от 12 до 19 масс.%, еще более предпочтительно от 13 до 17 масс.% эластомерного пропиленовый сополимера (Э), исходя из общей массы гетерофазной системы (ГЕСО).

Предпочтительно гетерофазная система (ГЕСО) содержит первый пропиленовый полимер (ПП1) и второй пропиленовый полимер (ПП2), образующие матрицу (М), в соотношении от 1:1,5 до 1:3,5, более предпочтительно в соотношении от 1:1,6 до 1:3,0, еще более предпочтительно в соотношении от 1:1,8 до 1:2,7.

В том случае, когда матрица (М) также содержит пропиленовый гомополимер (Г-ПП3), предпочтительно соотношение между суммарным количеством первого пропиленового полимера (ПП1) и второго пропиленового полимера (ПП2) и пропиленовым гомополимером (Г-ПП3) $[(ПП1 + ПП2)/Г-ПП3]$ составляет менее 10, более предпочтительно от 2 до 8, еще более предпочтительно от 3 до 6.

Соответственно, предпочтительно гетерофазная система (ГЕСО) включает от 20 до 32 масс.%, более предпочтительно от 22 до 30 масс.%, еще более предпочтительно от 23 до 37 масс.% первого пропиленового полимера (ПП1), от 50 до 68 масс.%, более предпочтительно от 52 до 66 масс.%, еще более предпочтительно от 54 до 65 масс.% второго пропиленового полимера (ПП2), возможно от 5 до 25 масс.%, более предпочтительно от 7 до 20 масс.%, еще более предпочтительно от 10 до 15 масс.% пропиленового гомополимера (Г-ПП3) и от 10 до 20 масс.%, более предпочтительно от 12 до 19 масс.%, еще более предпочтительно от 13 до 17 масс.% эластомерного пропиленового сополимера (Э), исходя из общей массы гетерогенной системы (ГЕСО).

Кроме того, предпочтительно показатель текучести расплава МТР (230°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, для первого пропиленового полимера (ПП1) и второго пропиленового полимера (ПП2) выше, чем показатель текучести расплава ПТР (230 °C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, для пропиленового гомополимера (Г-ПП3). Соответственно, предпочтительно отношение $[ПТР(ПП1)/ПТР(Г-ПП3)]$ и/или отношение $[ПТР(ПП1)/ПТР(Г-ПП3)]$ меньше или равно 15, более предпочтительно составляет от 1 до 12, еще более предпочтительно от 3 до 10, где ПТР(ПП1) представляет собой показатель текучести расплава ПТР (230 °C) первого пропиленового полимера (ПП1), ПТР(ПП2) представляет собой показатель текучести расплава ПТР (230°C) второго пропиленового полимера (ПП2), а ПТР(Г-ПП3) представляет собой показатель текучести расплава ПТР (230°C) пропиленового гомополимера (Г-ПП3), которые определяют в соответствии со стандартом ISO 1133, соответственно.

Заявленная полипропиленовая композиция (К) также включает ускоритель адгезии (УА). Предпочтительно указанный ускоритель адгезии (УА) включает малеиновый ангидрид.

Кроме того, заявленная полипропиленовая композиция включает неорганический наполнитель (Н).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) включает от 50 до 80 масс.%, более предпочтительно от 51 до 75 масс.%, еще более предпочтительно 52 до 69 масс.% матрицы (М), от 5 до 20 масс.%, более предпочтительно от 7 до 15 масс.%, еще более предпочтительно от 8 до 12 масс.% эластомерного пропиленового сополимера (Э), возможно, от 5 до 25 масс.%, более предпочтительно от 7 до 20 масс.%, еще более предпочтительно от 10 до 15 масс.% пропиленового гомополимера (Г-ПП3), от 0,5 до 5 масс.%, более предпочтительно от 0,8 до 2 масс.%, еще более предпочтительно от 1,2 до 1,5 масс.% ускорителя адгезии (УА) и от 10 до 30 масс.%, более предпочтительно от 15 до 25 масс.%, еще более предпочтительно от 18 до 22 масс.% неорганического наполнителя (Н), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Как указано выше, матрица (М) гетерофазной системы (ГЕСО) содержит, предпочтительно состоит из первого пропиленового полимера (ПП1), второго пропиленового полимера (ПП2) и, возможно, пропиленового гомополимера (Г-ПП3).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит первый пропиленовый полимер (ПП1), второй пропиленовый полимер (ПП2) и, возможно,

пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ), образующие матрицу (М) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) в соотношении от 1,2:2,3:1,0 до 1,8:4,0:1,0.

Таким образом, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) включает, более предпочтительно состоит из, от 12 до 27 масс.%, более предпочтительно от 15 до 25 масс.%, еще более предпочтительно от 17 до 20 масс.% первого пропиленового полимера (ПП1), от 30 до 55 масс.%, более предпочтительно от 32 до 50 масс.%, еще более предпочтительно от 34 до 49 масс.% второго пропиленового полимера (ПП2), от 5 до 20 масс.%, более предпочтительно от 7 до 15 масс.%, еще более предпочтительно от 8 до 12 масс.% эластомерного пропиленового сополимера (Е), возможно, от 5 до 25 масс.%, более предпочтительно от 7 до 20 масс.%, еще более предпочтительно от 10 до 15 масс.% пропиленового гомополимера (Г-ППЗ), от 0,5 до 5 масс.%, более предпочтительно от 0,8 до 2 масс.%, еще более предпочтительно от 1,2 до 1,5 масс.% ускорителя адгезии (УА) и от 10 до 30 масс.%, более предпочтительно от 15 до 25 масс.%, еще более предпочтительно от 18 до 22 масс.% неорганического наполнителя, исходя из общей массы полипропиленовой композиции (С).

Предпочтительно полипропиленовую композицию (К) получают способом последовательной полимеризации, в котором по меньшей мере два, возможно три, реактора соединены последовательно. Например, указанный способ включает следующие стадии:

а) полимеризация пропилена и, возможно, этилена в первом реакторе (Р1) с получением первого пропиленового полимера (ПП1);

б) перемещение первого пропиленового полимера (ПП1) во второй реактор (Р2),

в) полимеризацию в указанном втором реакторе (Р2) в присутствии указанного первого пропиленового полимера (ПП1) и, возможно, этилена с получением пропиленового второго полимера (ПП2), причем указанные первый пропиленовый полимер (ПП1) и указанный второй пропиленовый полимер (ПП2) образуют матрицу (М);

г) возможно, перемещение матрицы (М) в третий реактор (Р3);

д) возможно, полимеризацию в указанном третьем реакторе (Р3) в присутствии указанного первого пропиленового полимера (ПП1) и указанного второго пропиленового полимера (ПП2) с получением пропиленового гомополимера (Г-ППЗ), причем указанные первый пропиленовый полимер (ПП1, указанный второй пропиленовый полимер (ПП2) и указанный пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) образуют матрицу (М);

е) перемещение матрицы (М) в четвертый реактор (Р4);

ж) полимеризацию в указанном четвертом реакторе (Р4) в присутствии матрицы (М) пропилена и/или $C_4 - C_8$ α -олефина с получением третьей полимерной фракции, причем указанная полимерная фракция представляет собой эластомерный сополимер (Э),

з) смешивание в расплаве композиции, полученной в четвертом реакторе (Р4), с неорганическим наполнителем (Н) и ускорителем адгезии (УА).

В качестве альтернативы, полипропиленовую композицию (К) получают смешиванием в расплаве второго пропиленового полимера (ПП2) с гетерофазным пропиленовым сополимером (ГЕСО1), включающим матрицу, представляющую собой первый пропиленовый полимер (ПП1), и дисперсную фазу, представляющую собой, эластомерный пропиленовый сополимер (Э), неорганического наполнителя (Н) и, возможно, пропиленового гомополимера (Г-ПП3). Смешивание в расплаве указанного второго пропиленового полимера (ПП2) и указанного гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) приводит к получению гетерофазной системы, в которой второй полимер пропиленовый (ПП2), первый пропиленовый полимер (ПП1) и, возможно, пропиленовый гомополимер (Г-ПП3) образуют матрицу, а эластомерный пропиленовый сополимер (Э) образует дисперсную фазу.

Особенно предпочтительно полипропиленовую композицию (К) получают посредством смешивания в расплаве указанного второго пропиленового полимера (ПП2) и указанного гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) с неорганическим наполнителем (Н), ускорителем адгезии (УА) и, возможно, пропиленовым гомополимером (Г-ПП3).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) включает от 20 до 40 масс.%, более предпочтительно от 25 до 35 масс.% еще более предпочтительно от 27 до 30 масс.% гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), от 30 до 55 масс.%, более предпочтительно от 32 до 50 масс.%, еще более предпочтительно от 34 до 49 масс.% второго пропиленового полимера (ПП2), возможно, от 5 до 25 масс.%, более предпочтительно от 7 до 20 масс.%, еще более предпочтительно от 10 до 15 масс.% пропиленового гомополимера (Г-ПП3), от 0,5 до 5 масс.%, более предпочтительно 0,8 до 2 масс.%, еще более предпочтительно от 1,2 до 1,5 масс.% ускорителя адгезии (УА) и от 10 до 30 масс.%, более предпочтительно от 15 до 25 масс.%, еще более предпочтительно от 18 до 22 масс.% неорганического наполнителя, исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Полипропиленовая композиция (К) по настоящему изобретению может включать добавки (Д).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) включает, предпочтительно состоит из, от 20 до 40 масс.%, более предпочтительно от 25 до 35 масс.% еще более предпочтительно от 27 до 30 масс.% гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), от 30 до 55 масс.%, более предпочтительно от 32 до 50 масс.%, еще более предпочтительно от 34 до 49 масс.% второго пропиленового полимера (ПП2), возможно, от 5 до 25 масс.%, более предпочтительно от 7 до 20 масс.%, еще более предпочтительно 10 to 15 масс.% пропиленового гомополимера (Г-ПП3), от 0,5 до 5 масс.%, более предпочтительно от 0,8 до 2 масс.%, еще более предпочтительно от 1,2 до 1,5 масс.% ускорителя адгезии (УА) и от 10 до 30 масс.%, более предпочтительно от 15 до 25 масс.%, еще более предпочтительно от 18 до 22 масс.% неорганического наполнителя и от 0,05 до 5 масс.%, предпочтительно от 0,1 до 3 масс.% добавок (Д), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К). Добавки (Д) описаны ниже более подробно.

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) изобретения не содержит (а) другого полимера (полимеров), отличного от второго пропиленового полимера (ПП2), первого пропиленового полимера (ПП1), эластомерного пропиленового сополимера (Э), ускорителя адгезии (УА) и, возможно, пропиленового гомополимера (Г-ПП3) в количестве превосходящем 15 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 9 масс.%, исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) имеет умеренный показатель текучести расплава. Таким образом, предпочтительно показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, полипропиленовой композиции (К) составляет от 8 до 30 г/10 мин, более предпочтительно от 10 до 16 г/10 мин, еще более предпочтительно от 11 до 13 г/10 мин.

Кроме того, предпочтительно соотношение между показателем текучести расплава ПТР (230 °C), определяемым в соответствии со стандартом ISO 1133, пропиленового гомополимера (Г-ПП3) и совокупным показателем текучести расплава ПТР (230 °C), определяемым в соответствии со стандартом ISO 1133, первого пропиленового полимера (ПП1) и второго пропиленового полимера (ПП2) $[\text{ПТР}(\text{Г-ПП3})/(\text{ПТР}(\text{ПП1}) + (\text{ПТР}(\text{ПП2})))]$ составляет от 0,001 to 1,0, более предпочтительно от 0,02 до 0,2, еще более предпочтительно от 0,06 до 0,16, где ПТР(ПП1) представляет собой показатель текучести расплава ПТР (230°C) первого пропиленового полимера (ПП1), ПТР(ПП2) представляет

собой показатель текучести расплава ПТР (230°C) второго пропиленового полимера (ПП2), а ПТР(Н-ПП3) представляет собой показатель текучести расплава ПТР (230 °C) пропиленового гомополимера (Г-ПП3), которые определяют в соответствии со стандартом ISO 1133, соответственно.

Далее более подробно описаны гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), второй пропиленовый полимер (ПП2), пропиленовый гомополимер (Г-ПП3), ускоритель адгезии (УА) и неорганический наполнитель (Н).

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1)

Заявленная полипропиленовая композиция (К) включает гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1).

Первый гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) в соответствии с изобретением включает матрицу (М), представляющую собой первый пропиленовый полимер (ПП1) и диспергированный в ней эластомерный пропиленовый сополимер (Э). Таким образом, матрица (М) содержит (мелкодисперсные) включения, не входящие в состав матрицы (М), и указанные включения содержат эластомерный пропиленовый сополимер (Э). Термин «включения» указывает на то, что матрица (М) и включения образуют различные фазы в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО1). Наличие вторых фаз или так называемых включений, например, обнаруживается посредством микроскопии с высоким разрешением, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или посредством динамико-механического термического анализа (ДМТА). Более конкретно, в ходе ДМТА наличие многофазной структуры может быть определено по наличию по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Соответственно, гетерофазная композиция (ГЕСО1) в соответствии с данным изобретением предпочтительно включает:

(а) (полу)кристаллический первый пропиленовый полимер (ПП1) в качестве матрицы (М) и

(б) эластомерный пропиленовый сополимер (Э).

Предпочтительно массовое соотношение между первым пропиленовым полимером (ПП1) и эластомерным пропиленовым сополимером (Э) [ПП1/Э] гетерофазной композиции (ГЕСО1) составляет от 90/10 до 40/60, более предпочтительно от 85/15 до 45/55, еще более предпочтительно от 83/17 до 50/50, возможно, от 82/18 до 60/40.

Предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) в соответствии с данным изобретением включает в качестве полимерных компонентов только первый

пропиленовый полимер (ПП1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э). Другими словами, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) может содержать другие добавки, но не другой полимер, в количестве, превышающем 3,0 масс.%, возможно, превышающем 1,0 масс.%, исходя из общего количества гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1). Одним из дополнительных полимеров, которые могут присутствовать в таких низких количествах, является полиэтилен, который представляет собой побочный продукт, получаемый при приготовлении второго гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1). Соответственно, следует особо отметить, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) содержит только первый пропиленовый полимер (ПП1), эластомерный пропиленовый сополимер (Э) и, возможно, полиэтилен в количестве, упомянутом в этом абзаце.

Первый гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), используемый в соответствии с настоящим изобретением, отличается умеренным показателем текучести расплава. Соответственно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C) от 10 до 30 г/10 мин, предпочтительно от 12 до 25 г/10 мин, более предпочтительно от 16 до 20 г/10 мин.

Предпочтительно требуется, чтобы гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) являлся термомеханически стабильным. Соответственно, предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет температуру плавления по меньшей мере 160°C, более предпочтительно от 162 до 170°C, еще более предпочтительно от 163 до 167°C.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) также включает, помимо пропилена, сомомеры. Предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) включает, помимо пропилена, этилен и/или C₄ - C₈ α-олефины. Соответственно, термин «пропиленовый сомономер» в соответствии с данным изобретением следует понимать, как полипропилен, включающий, предпочтительно состоящий из, звеньев, полученных из

- (a) пропилена и
- (b) этилена и/или C₄ - C₈ α-олефинов.

Таким образом, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), т.е. первый пропиленовый полимер (ПП1), так же как и эластомерный пропиленовый сополимер (Э), может включать мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или C₄ - C₈ α-олефины, в частности, этилен и/или C₄ - C₈ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно гетерофазный

пропиленовый сополимер (ГЕСО1) в соответствии с настоящим изобретением включает, в частности, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом и выбранных из группы, состоящей из этилена, 1 бутена и 1-гексена. Более конкретно, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) по настоящему изобретению включает, помимо пропилена, звенья, полученные из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном воплощении гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) в соответствии с настоящим изобретением включает звенья, полученные только из этилена и пропилена. Еще более предпочтительно первый пропиленовый полимер (ПП1), так же как и первый эластомерный пропиленовый сополимер (Э) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), содержит такие же сомомеры, например, этилен.

Кроме того, следует учитывать, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно имеет умеренное содержание сомомера, предпочтительно содержание этилена. Таким образом, предпочтительно содержание сомомера в гетерофазном пропиленом сополимере (ГЕСО1) составляет от 5,0 до 35,0 мольн.%, предпочтительно от 8,0 до 20,0 мольн.%, более предпочтительно от 9,0 до 15,0 мольн.%, возможно, от 10,0 до 12,0 моль%.

Количество растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ), измеренное в соответствии со стандартом ISO 16152 (25°C), для гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) составляет от 15,0 до 40,0 масс.%, предпочтительно от 20,0 до 35,0 масс.%, более предпочтительно от 22,0 до 32,0 масс.%, еще более предпочтительно от 27,0 до 30,0 масс.%, исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Кроме того, следует учитывать, что растворимая в холодном ксилоле фракция (РХКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) характеризуется ее характеристической вязкостью. Низкое значение характеристической вязкости (ХВ) отражает низкую среднемассовую молекулярную массу. Следует учитывать, что в настоящем изобретении растворимая (РХКФ) в холодном ксилоле фракция гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) имеет характеристическую вязкость (ХВ), измеренную в соответствии со стандартом ISO 1628/1 (при температуре 135°C в декалине) от 1,0 до 4,5 дл/г, предпочтительно от 1,5 до 4,0 дл/г, более предпочтительно от 1,8 до 3,8 дл/г.

Кроме того, предпочтительно содержание сомомера, т.е. содержание этилена в растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) больше или равно 30 мольн.%, предпочтительно от 32 до

65 мольн.%, более предпочтительно от 35 до 60 мольн.%, еще более предпочтительно от 38 до 55 мольн.%. Сомономеры, присутствующие в растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) являются такими, как определено выше для первого пропиленового полимера (ПП1) и эластомерного пропиленового сополимера (Э), соответственно. В одном предпочтительном воплощении сомономер является только этиленом.

Кроме того, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) может быть определен его отдельными компонентами, т.е. первым пропиленовым полимером (ПП1) и эластомерным пропиленовым сополимером (Э).

Первый пропиленовый полимер (ПП1) может быть пропиленовым сополимером или пропиленовым гомополимером, причем последний является предпочтительным.

В том случае, когда первый пропиленовый полимер (ПП1) является пропиленовым сополимером, первый пропиленовый полимер (ПП1) включает мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или $C_4 - C_8$ α -олефины, в частности этилен и/или $C_4 - C_6$ α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (ПП1) в соответствии с настоящим изобретением включает, более конкретно, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более конкретно, первый пропиленовый полимер (ПП1) по настоящему изобретению включает, помимо пропилена, звенья, полученные из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном воплощении первый пропиленовый полимер (ПП1) включает звенья, полученные только из этилена и пропилена.

Первый пропиленовый полимер (ПП1) в соответствии с настоящим изобретением имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C/2,16 кг), измеренный в соответствии со стандартом ISO 1133, более 50 г/10 мин, более предпочтительно от 70 до 90 г/10 мин, более предпочтительно от 75 до 88 г/10 мин, еще более предпочтительно от 80 до 88 г/10 мин.

Содержание сомономера в первом пропиленовом полимере (ПП1) составляет от 0,0 до 5,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 0,0 до 3,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 0,0 до 1,0 мольн.%. Особенно предпочтительно первый пропиленовый полимер (ПП1) является пропиленовым гомополимером (Г-ПП1).

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно включает от 50 до 90 масс.%, более предпочтительно от 60 до 80 масс.%, еще более предпочтительно от 63 до 70 масс.% первого пропиленового полимера (ПП1), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Кроме того, первый гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно включает от 10 до 50 масс.%, более предпочтительно от 20 до 40 масс.%, еще более предпочтительно от 30 до 37 масс.% эластомерного пропиленового сополимера (Э), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Таким образом, следует учитывать, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) предпочтительно включает, более предпочтительно состоит из от 50 до 90 масс.%, более предпочтительно от 60 до 80 масс.%, еще более предпочтительно от 63 до 70 масс.% первого пропиленового полимера (ПП1), такого как пропиленовый гомополимер (Г-ПП1), и от 10 до 50 масс.%, более предпочтительно от 20 до 40 масс.%, еще более предпочтительно от 30 до 37 масс.% эластомерного пропиленового сополимера (Э), исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Соответственно, еще одним компонентом гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) является эластомерный пропиленовый сополимер (Э), диспергированный в матрице (М), которая представляет собой первый пропиленовый полимер (ПП1). Что касается сомономеров, используемых в эластомерном пропиленовом сополимере (Э), можно сослаться на информацию, представленную для гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1). Соответственно, эластомерный пропиленовый сополимер (Э) включает мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, такие сомомеры, как этилен и/или $C_4 - C_8$ α -олефины, в частности, этилен и/или $C_4 - C_6$ α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно, эластомерный пропиленовый сополимер (Э) включает, в особенности, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более конкретно, эластомерный пропиленовый сополимер (Э) включает, помимо пропилена, звенья, полученные из этилена и/или 1-бутена. Таким образом, в конкретном предпочтительном воплощении эластомерный пропиленовый сополимер (Э) включает звенья, полученные только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера в эластомерном пропиленовом сополимере (Э) предпочтительно от 60,0 до 85,0 мольн.%, более предпочтительно в пределах от 70,0 до 80,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 72,0 до 76,0 мольн.%.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1), как определено в настоящем изобретении, может содержать до 5,0 масс.% добавок, таких как нуклеирующие агенты и антиоксиданты, а также добавки, понижающие трение, и агенты, препятствующие слипанию. Предпочтительно содержание добавок (без α -нуклеирующих агентов) составляет менее 3,0 масс.%, например, менее 1,0 масс.%.

Второй гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) может быть получен посредством смешивания первого пропиленового полимера (ПП1) и эластомерного пропиленового сополимера (Э). Однако предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) получают посредством способа с последовательными стадиями, при использовании реакторов, размещенных последовательно и работающих при различных реакционных условиях. Как следствие, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, может иметь свое собственное молекулярно-массовое распределение и/или распределение содержания сомомера.

Гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) в соответствии с данным изобретением предпочтительно получают посредством способа последовательной полимеризации, т.е. многостадийного способа, известного в технике, где первый пропиленовый полимер (ПП1) получают по меньшей мере в одном суспензионном реакторе, предпочтительно в суспензионном реакторе и, возможно, в последующем газофазном реакторе, и затем получают эластомерный пропиленовый сополимер (Э) по меньшей мере в одном, т.е. в одном или двух, газофазном реакторе (реакторах).

Соответственно, предпочтительно гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) получают посредством способа последовательной полимеризации, включающего следующие стадии:

(а) полимеризация пропилена и, возможно, по меньшей мере одного этилена и/или $C_4 - C_{12}$ α -олефина в первом реакторе (P1) с получением первого пропиленового полимера (ПП1), предпочтительно указанный первый пропиленовый полимер (ПП1) представляет собой пропиленовый гомополимер,

(б) перемещение первого пропиленового полимера (ПП1) во второй реактор (P2),

(в) полимеризация во втором реакторе (P2) и в присутствии указанного первого пропиленового полимера (ПП1) и по меньшей мере одного этилена и/или $C_4 - C_{12}$ α -олефина с получением таким образом первой фракции (EC1) пропиленового сополимера,

(г) перемещение первого пропиленового полимера (ПП1) и первой фракции (EC1) пропиленового сополимера стадии (в) в третий реактор (P3),

(д) полимеризация в третьем реакторе (P3) и в присутствии первого пропиленового полимера (ПП1) и первой фракции (EC1) пропиленового сополимера, полученной на стадии (в), пропилена и этилена с получением второй фракции (EC2) пропиленового сополимера, причем первый пропиленовый полимер (ПП1), первая фракция (EC1) пропиленового сополимера и вторая фракция (EC2) пропиленового сополимера образуют гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1).

Конечно, в первом реакторе (P1) можно получить вторую пропиленовую фракцию, а во втором реакторе (P2) можно получить первую пропиленовую фракцию. То же самое относится к фазе эластомерного пропиленового сополимера.

Предпочтительно между вторым реактором (P2) и третьим реактором (P3) мономеры подвергают мгновенному испарению.

Термин «способ последовательной полимеризации» указывает на то, что гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) получают по меньшей мере в двух, например, в трех или четырех реакторах, соединенных последовательно. Соответственно, настоящий способ включает по меньшей мере первый реактор (P1) и второй реактор (P2), более предпочтительно первый реактор (P1), второй реактор (P2) и третий реактор (P3). Термин «реактор полимеризации» должен показать, что происходит основная полимеризация. Таким образом, в случае, если способ состоит из четырех реакторов полимеризации, это определение не исключает возможности того, что способ в целом включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Термин «состоит из» является закрытой формулировкой лишь с точки зрения основных реакторов полимеризации.

Первый реактор (P1) предпочтительно является суспензионным реактором (СР) и может представлять собой любой реактор непрерывного действия или простой реактор периодического действия с мешалкой или петлевой реактор, действующий в объеме или суспензии. «В объеме» означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60 % (масс/масс) мономера. В соответствии с настоящим изобретением суспензионный реактор (СР) предпочтительно является (объемным) петлевым реактором (ПР).

Второй реактор (P2) может быть суспензионным реактором, таким как петлевой реактор, как первый реактор или, альтернативно, газофазным реактором (ГФР).

Третий реактор (P3) предпочтительно является газофазным реактором (ГФР).

Такие газофазные реакторы (ГФР) могут представлять собой любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (ГФР) включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью газа по меньшей мере 0,2 м/с. Таким образом, следует учитывать, что газофазный реактор является реактором с псевдооживленным слоем, предпочтительно с механическим перемешиванием.

Таким образом в предпочтительном воплощении первый реактор (P1) является суспензионным реактором (СР), таким как петлевой реактор (ПР), тогда как второй

реактор (P2) и третий реактор (P3) являются газофазными реакторами (ГФР). Соответственно, для данного способа используют по меньшей мере три, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно, суспензионный реактор (СР), возможно петлевой реактор (ПР), первый газофазный реактор (ГФР-1) и второй газофазный реактор (ГФР-2), соединенные последовательно. При необходимости, перед первым суспензионным реактором (СР) размещают реактор предварительной полимеризации.

В еще одном воплощении первый реактор (P1) и второй реактор (P2) представляют собой суспензионные реакторы (СР), такие как петлевые реакторы (ПР), тогда как третий реактор (P3) является газофазным реактором (ГФР). Соответственно, для данного способа используют по меньшей мере три, предпочтительно три реактора полимеризации, а именно, два суспензионных реактора (СР), таких как два петлевых реактора (ПР) и газофазный реактор (ГФР-1), соединенный последовательно. При необходимости, перед первым суспензионным реактором (СР) размещают реактор предварительной полимеризации.

Предпочтительно многостадийный способ является «петлевым-газофазным» способом, таким как разработанный Borealis A/S, Дания (известен как BORSTAR® технология), описанный, например, в патентной литературе, например, в EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

Еще одним подходящим суспензионным-газофазным способом является Spheripol® способ Basell.

Предпочтительно в настоящем способе для получения первого гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), как определено выше, условия для первого реактора (P1), т.е. суспензионного реактора (СР), такого как петлевой реактор (ПР), на стадии (а) могут быть следующими:

- температура от 50°C до 110°C, предпочтительно от 60°C до 100°C, более предпочтительно от 68 до 95°C,
- давление от 2 МПа до 8 МПа (от 20 бар до 80 бар), предпочтительно от 4 МПа до 7 МПа (от 40 бар до 70 бар),
- можно добавлять водород для регулирования молярной массы способом, который известен как таковой.

Далее реакционную смесь со стадии (а) перемещают во второй реактор (P2), т.е. газофазный реактор (ГФР-1), т.е. на стадию (в), причем условия на стадии (в) являются следующими:

- температура от 50°C до 130°C, предпочтительно от 60°C до 100°C,
- давление от 0,5 МПа до 5 МПа (от 5 бар до 50 бар), предпочтительно от 1,5 МПа до 3,5 МПа (от 15 бар до 35 бар),
- можно добавлять водород для регулирования молярной массы способом, который известен как таковой.

Условия в третьем реакторе (P3), предпочтительно во втором газофазном реакторе (ГФР-2), подобны условиям во втором реакторе (P2).

Время пребывания может быть различным в трех реакторных зонах.

В одном воплощении способа получения полипропилена время пребывания в объемном реакторе, например, в петлевом реакторе, составляет от 0,1 до 2,5 часов, например, от 0,15 до 1,5 ч, а время пребывания в газофазном реакторе в общем составляет от 0,2 до 6,0 ч, например, от 0,5 до 4,0 ч.

При необходимости, полимеризация может быть выполнена известным способом, в сверхкритических условиях в первом реакторе (P1), т.е. в суспензионном реакторе (СР), таком как петлевой реактор (ПР), и/или в конденсационном режиме в газофазном реакторе (ГФР).

Предпочтительно способ также включает полимеризацию с каталитической системой, как подробно описано далее, включающей предкатализатор Циглера-Натта, внешний донор и, возможно, сокатализатор.

В предпочтительном воплощении предварительную полимеризацию осуществляют как объемную суспензионную полимеризацию в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза в основном включает пропилен, с незначительным количеством других реагентов и, возможно, инертных компонентов, растворенных в нем.

Реакцию полимеризации обычно осуществляют при температуре от 10 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C, и более предпочтительно от 20 до 45°C.

Давление в реакторе полимеризации не является критическим, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление может составлять от 2 МПа до 10 МПа (от 20 до 100 бар), например от 3 МПа до 7 МПа (от 30 до 70 бар).

Предпочтительно все компоненты катализатора вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако в тех случаях, когда твердый компонент (i) катализатора и сокатализатор (ii) можно подавать отдельно, возможно только часть сокатализатора вводят на стадии предварительной полимеризации, а оставшуюся часть вводят на последующих стадиях полимеризации. Кроме того, в таких случаях необходимо ввести

столько сокатализатора на стадии предварительной полимеризации, чтобы получить достаточную реакцию полимеризации.

Кроме того, возможно добавление других компонентов на стадии предварительной полимеризации. Таким образом, можно добавлять водород на стадии предварительной полимеризации для регулирования молекулярной массы форполимера, как это известно в технике. Кроме того, можно использовать антистатическую добавку для предотвращения прилипания частиц друг к другу или к стенкам реактора.

Точное регулирования условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в компетентности специалиста в данной области техники.

В соответствии с изобретением, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) получают многостадийным способом полимеризации, как описано выше, в присутствии системы катализатора, включающей в качестве компонента (i) предкатализатор Циглера-Натта, содержащий продукт переэтерификации низшего спирта и эфира фталевой кислоты.

Первый гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно получают в присутствии:

(а) катализатора Циглера-Натта (ЦН-К1), включающего соединения (ПС) переходного металла 4-6 группы по классификации ИЮПАК, соединение металла 2 группы (СМ) и внутренний донор (ВД);

(b) возможно, со-катализатор (Со), и

(с) возможно, внешний донор (ВД).

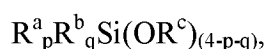
Данный катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) может быть любым стереоспецифическим катализатором Циглера-Натта для полимеризации пропилена, который предпочтительно позволяет катализировать полимеризацию и сополимеризацию пропилена и возможных сомономеров при давлении от 500 до 10000 кПа, в частности, от 2500 до 8000 кПа, и при температуре от 40 до 110°C, в частности, от 60 до 110°C.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) включает тип катализатора Циглера-Натта с высоким выходом продукта, включающий в качестве компонента внутренний донор, который можно использовать при высоких температурах полимеризации 80°C и более. Такой катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) с высоким выходом продукта может содержать сукцинат, диэфир, фталат и т.д., или их смеси в качестве внутреннего донора (ВД) и их, например, выпускают в LyondellBasell. Примером подходящего катализатора является катализатор ZN 104 от LyondellBasell.

Дополнительные подходящие катализаторы описаны, например, в EP 2738214 A1 и WO 2016/066453 A1.

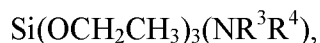
Катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) предпочтительно применяют в сочетании с алкилалюминием в качестве сокатализатора и, возможно, внешними донорами.

В данном способе полимеризации в качестве еще одного компонента предпочтительно присутствует внешний донор (ВД). Подходящие внешние доноры (ВД) включают силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. Особенно предпочтительным является применение силана. Наиболее предпочтительным является применение силанов общей формулы



где R^a , R^b and R^c обозначают углеводородные радикалы, в частности алкильную или циклоалкильную группу,

а p и q представляют собой числа от 0 до 3, причем их сумма $p + q$ меньше или равна 3. R^a , R^b и R^c можно выбирать независимо друг от друга и могут быть одинаковыми или различными. Конкретными примерами таких силанов являются (трет-бутил)₂Si(OCH₃)₂, (циклогексил)(метил)Si(OCH₃)₂, (фенил)₂Si(OCH₃)₂ и (циклопентил)₂Si(OCH₃)₂, или силаны общей формулы



где R^3 и R^4 могут быть одинаковыми или различными и представляют собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

R^3 и R^4 независимо выбирают из группы, состоящей из линейных алифатических углеводородных групп, содержащих от 1 до 12 атомов углерода, разветвленных алифатических углеводородных групп, содержащих от 1 до 12 атомов углерода и циклических алифатических углеводородных групп, содержащих от 1 до 12 атомов углерода. Особенно предпочтительно R^3 и R^4 независимо выбирают из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, н-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно R^3 и R^4 являются одинаковыми, еще более предпочтительно R^3 и R^4 представляют собой этильную группу.

Особенно предпочтительными внешними донорами (ВД) являются дициклопентилдиметоксисилановый донор (Д донор) или циклогексилметилдиметоксисилановый донор (Ц-донор).

Помимо катализатора Циглера-Натта (ЦН-К1) и, возможно, внешнего донора (ВД), можно использовать сокатализатор. Сокатализатор предпочтительно является соединением 13 группы периодической таблицы (ИЮПАК), например, алюминийорганическим соединением, таким как соединения алюминия, подобные соединениям алкилалюминий, галогенид алюминия или галогенид алкилалюминия. Соответственно, в одном конкретном воплощении сокатализатор (Со) является триалкилалюминием, таким как триэтилалюминий (ТЭАЛ), хлорид диалкилалюминия или дихлорид алкилалюминия или их смеси. В одном конкретном воплощении сокатализатор (Со) является триэтилалюминием (ТЭАЛ).

Предпочтительно соотношение между сокатализатором (Со) и внешним донором (ВД) [Со/ВД] и/или между сокатализатором (Со) и переходным металлом (ПМ) [Со/ПМ] следует выбирать с осторожностью.

Соответственно,

(а) молярное отношение сокатализатора (Со) к внешнему донору (ВД) [Со/ВД] должно составлять от 5 до 45, предпочтительно от 5 до 35, более предпочтительно от 5 до 25;

и возможно,

(б) молярное отношение сокатализатора (Со) к соединению титана (СТ) [Со/СТ] должно составлять от 80 до 500, предпочтительно от 100 до 350, еще более предпочтительно от 120 до 300.

Второй пропиленовый полимер (ПП2)

Заявленная полипропиленовая композиция (К) включает второй пропиленовый полимер (ПП2).

Как указано выше, второй пропиленовый полимер (ПП2) и первый пропиленовый полимер (ПП1) образуют матрицу (М) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1). Соответственно, предпочтительно второй пропиленовый полимер (ПП2) представляет собой (полу)кристаллический пропиленовый полимер.

Второй пропиленовый полимер (ПП2) в соответствии с данным изобретением может быть пропиленовым сополимером или пропиленовым гомополимером, причем последний является предпочтительным.

В том случае, когда второй пропиленовый полимер (ПП2) является пропиленовым сополимером, второй пропиленовый полимер (ПП2) также включает, помимо пропилена,

сомономеры. Предпочтительно второй пропиленовый полимер (ПП2) включает, помимо пропилена, этилен и/или $C_4 - C_8$ α -олефины. Соответственно, термин «пропиленовый сополимер» в соответствии с данным изобретением следует понимать как полипропилен, содержащий, предпочтительно состоящий из звеньев, полученных из

- (а) пропилена, и
- (б) этилена и/или $C_4 - C_8$ α -олефинов.

Таким образом, второй пропиленовый полимер (ПП2) может включать мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, такие сомономеры, как этилен и/или $C_4 - C_8$ α -олефины, в частности, этилен и/или $C_4 - C_8$ α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно второй пропиленовый полимер (ПП2) в соответствии с настоящим изобретением включает, в частности, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более конкретно, второй пропиленовый полимер (ПП2) по настоящему изобретению включает, помимо пропилена, звенья, полученные из этилена и/или 1-бутена. В том случае, когда первый пропиленовый полимер (ПП1) является пропиленовым сополимером, предпочтительно первый пропиленовый полимер (ПП1) и второй пропиленовый полимер (ПП2) включают одинаковый сомономер, такой как этилен. В предпочтительном воплощении второй пропиленовый полимер (ПП2) в соответствии с настоящим изобретением включает звенья, полученные только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера во втором пропиленовом полимере (ПП2) составляет от 0,0 до 5,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 0,0 до 3,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 0,0 до 1,0 мольн.%. Особенно предпочтительно второй пропиленовый полимер (ПП2) является пропиленовым гомополимером.

Предпочтительно требуется, чтобы второй пропиленовый полимер (ПП2) являлся термомеханически стабильным. Соответственно, следует учитывать, что второй пропиленовый полимер (ПП2) имеет температуру плавления по меньшей мере 160°C , более предпочтительно от 162 до 170°C , еще более предпочтительно в пределах от 163 до 167°C .

Второй пропиленовый полимер (ПП2) в соответствии с настоящим изобретением имеет показатель текучести расплава ПТР₂ ($230^{\circ}\text{C}/2,16$ кг), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, более 50 г/10 мин, предпочтительно от 60 до 80 г/10 мин, более предпочтительно от 65 до 77 г/10 мин, еще более предпочтительно от 70 до 75 г/10 мин.

Первый пропиленовый полимер (ПП1) и второй пропиленовый полимер (ПП2) в соответствии с настоящим изобретением могут быть различными или одинаковыми. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (ПП1) и второй пропиленовый полимер (ПП2) имеют различные показатели текучести расплава ПТР (230°C), определяемые в соответствии со стандартом ISO 1133. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (ПП1) имеет более высокий показатель текучести расплава ПТР (230°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, чем второй пропиленовый полимер (ПП2).

Термин «способ последовательной полимеризации» указывает на то, что второй пропиленовый полимер (ПП2) получают по меньшей мере в двух реакторах, соединенных последовательно. Соответственно, способ по настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор и, возможно, второй реактор. Под термином «способ полимеризации» следует понимать, что протекает основная полимеризация. Таким образом, если способ состоит из трех реакторов полимеризации, это определение не исключает возможности того, что способ в целом включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Термин «состоит из» является закрытой формулировкой лишь с точки зрения основного способа полимеризации.

Первый реактор предпочтительно является суспензионным реактором и может представлять собой любой реактор непрерывного действия или простой реактор периодического действия с мешалкой или петлевой реактор, действующий в объеме или суспензии. «В объеме» означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60 % (масс/масс) мономера. В соответствии с настоящим изобретением суспензионный реактор предпочтительно является (объемным) петлевым реактором.

Предпочтительный многостадийный способ представляет собой «петлевой-газофазный» способ, такой как разработан Borealis A/S, Дания (известен как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентной литературе, например в EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 or in WO 00/68315.

Еще одним подходящим суспензионным-газофазным способом является способ Spheripol® Basell.

Предпочтительно в настоящем способе получения второго пропиленового полимера (ПП2), определенного выше, условия для первого реактора, т.е. суспензионного реактора, такого как петлевой реактор, могут быть следующими:

- температура от 62°C до 85°C, предпочтительно от 65°C до 82°C, более предпочтительно от 67 до 80°C,

- давление от 2 МПа до 8 МПа (от 20 бар до 80 бар), предпочтительно от 3,5 МПа до 7 МПа (от 35 бар до 70 бар),

- можно добавлять водород для регулирования молярной массы способом, который известен как таковой.

При необходимости, полимеризация может быть выполнена известным способом в сверхкритических условиях в первом реакторе, т.е. в суспензионном реакторе, таком как петлевой реактор и/или в конденсационном режиме в газофазных реакторах.

Второй пропиленовый полимер (ПП2) в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно получают в присутствии:

(а) катализатора Циглера-Натта (ЦН-К2), включающего соединения переходного металла (ПС) 4 - 6 группы по классификации ИЮПАК, соединения металла 2 группы (СМ) и внутренний донор (ВД);

(б) возможно, сокатализатора (Со), и

(с) возможно, внешнего донора (ВД).

Данный катализатор Циглера-Натта (ЦН-К2) может быть любым стереоспецифическим катализатором Циглера-Натта (ЦН-К2) для полимеризации пропилена, который предпочтительно позволяет катализировать полимеризацию и сополимеризацию пропилена и возможно сомономеров при давлении от 500 до 10000 кПа, в частности, от 2500 до 8000 кПа и при температуре от 40 до 110°C, в частности, от 60 до 110°C.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ЦН-К2) включает тип катализатора Циглера-Натта с высоким выходом продукта, включающий в качестве компонента внутренний донор, который можно использовать при высоких температурах полимеризации 80°C или более. Такой катализатор Циглера-Натта (ЦН-К2) может включать сукцинат, диэфир, фталат и т.д., или их смеси в качестве внутреннего донора (ВД), и их выпускает LyondellBasell. Примером подходящего катализатора является катализатор ZN M1 от LyondellBasell.

Дополнительные подходящие катализаторы описаны, например, в EP 2738214 A1 и WO 2016/066453 A1.

Катализатор Циглера-Натта (ЦН-К2) предпочтительно используют в сочетании с алкилалюминиевым сокатализатором и, возможно, внешними донорами.

Что касается подходящих внешних доноров (ВД), они определены выше в связи с описанием первого гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

Пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ)

Заявленная полипропиленовая композиция (К) также включает пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ).

Выражение «пропиленовый гомополимер», используемое в настоящем изобретении, относится к полипропилену, по существу состоящему из звеньев пропилена, т.е. содержащему более 99,70 мольн.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 99,80 мольн.%, звеньев пропилена. В предпочтительном воплощении только звенья пропилена можно обнаружить в пропиленовом гомополимере.

Соответственно, предпочтительно пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) имеет содержание растворимого ксилола (СРК) менее 5,0 масс.%, более предпочтительно менее 4,0 масс.%, еще более предпочтительно менее 3,5 масс.%.

Предпочтительно пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) имеет довольно низкий показатель текучести расплава. Соответственно, показатель текучести расплава (230°C), измеренный в соответствии со стандартом ISO 1133, для пропиленового гомополимера (Г-ППЗ) предпочтительно составляет от 5 до 35,0 г/10 мин, более предпочтительно от 8 до 32 г/10 мин, еще более предпочтительно от 9 до 30 г/10 мин.

В предпочтительном воплощении пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) является термомеханически стабильным. Соответственно, предпочтительно пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) имеет температуру плавления $T_{пл}$ по меньшей мере 160°C, более предпочтительно по меньшей мере 162°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 163°C. Целесообразный верхний предел для $T_{пл}$ составляет 170°C.

Предпочтительно пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) в соответствии с настоящим изобретением представляет собой пропиленовый гомополимер, известный в технике. Особенно предпочтительно пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) представляет собой промышленно выпускаемый пропиленовый гомополимер НК060АЕ или НГ265FB, выпускаемый Borealis AG.

Кроме того, особенно предпочтительно пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ) является полипропилен (ВПр-ПП) с высокой прочностью расплава.

Предпочтительно полипропилен (ВПр-ПП) с высокой прочностью расплава является разветвленным полипропиленом. Разветвленный полипропилен отличается от линейного пропилена тем, что полипропилен включает, помимо основной цепи, боковые

цепи, тогда как неразветвленный полипропилен, т.е. линейный полипропилен, не включает боковые цепи. Боковые цепи оказывают значительное влияние на реологические свойства полипропилена. Соответственно, линейные полипропилены и разветвленные полипропилены можно четко различить по их поведению в условиях механического напряжения.

Таким образом, предпочтительно полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава имеет прочность расплава F_{30} более 5,8 сН, возможно, от более 5,8 до 20,0 сН, более предпочтительно более 6,0 сН, еще более предпочтительно от 6,0 до 18,0 сН, еще более предпочтительно от 6,2 до 15,0 сН, еще более предпочтительно от 6,0 до 13,0 сН или от 6,2 до 13,0 сН, наиболее предпочтительно от 6,0 до 12,0 сН или от 6,5 до 12,0 сН, например, от 6,6 до 12,0 сН или от 6,6 до 11,5 сН и растяжимость расплава v_{30} от более 210 до 300 мм/с, возможно, от более 220 до 300 мм/с, более предпочтительно более 225 мм/с, еще более предпочтительно от 225 до 300 мм/с, еще более предпочтительно от 230 до 290 мм/с. Прочность расплава F_{30} и растяжимость расплава v_{30} измеряют в соответствии со стандартом ISO 16790:2005.

Дополнительно или альтернативно полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава также может быть определен фактором деформационного упрочнения (ФДУ). Соответственно, предпочтительным является то, что настоящая полипропиленовая композиция имеет фактор деформационного упрочнения (ФДУ) по меньшей мере 1,7, более предпочтительно по меньшей мере 1,9, еще более предпочтительно от 1,9 до 7,0, еще более предпочтительно от 1,9 до 6,5, измеренный при скорости деформации $3,0 \text{ с}^{-1}$ и величине деформации по Генки, составляющей 2,5.

Кроме того, предпочтительно полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C), измеренный в соответствии со стандартом ISO 1133, по меньшей мере 2,0 г/10 мин, более предпочтительно от 2,0 до 40,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 4,0 до 30,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 5,0 до 20,0 г/10 мин, например, от 7,0 до 13,0 г/10 мин, например, от 8,0 до 12,0 г/10 мин.

Предпочтительно полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава имеет температуру плавления по меньшей мере 130°C, более предпочтительно по меньшей мере 135°C и наиболее предпочтительно по меньшей мере 140°C. Температура кристаллизации предпочтительно составляет по меньшей мере 110°C, более предпочтительно по меньшей мере 120°C.

Полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава может дополнительно включать ненасыщенные мономеры. Другими словами, полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава может включать ненасыщенные звенья, такие как бифункциональный ненасыщенный мономер (мономеры) и/или многофункциональный ненасыщенный низкомолекулярный полимер (полимеры), отличный от пропилена. Термины «бифункциональный ненасыщенный» или «многофункциональный ненасыщенный», используемые выше, предпочтительно означают наличие двух или более неароматических двойных связей, например, как в дивинилбензоле, или цикlopентадиене, или полибутадиене.

Соответственно, в одном предпочтительном воплощении полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава включает звенья, полученные из

- (i) пропилена и
- (ii) бифункционального ненасыщенного мономера (мономеров) и/или многофункционального ненасыщенного полимера (полимеров) с низкой молекулярной массой.

Полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава получают посредством обработки полипропилена (ПП), предпочтительно линейного полипропилена (Л-ПП), при термическом разложении радикалообразующих агентов. Однако в данном случае существует высокий риск деградации полипропилена (ПП), предпочтительно линейного пропилен (Л-ПП), что наносит ущерб. Таким образом, предпочтительно проводят химическое модифицирование посредством использования дополнительного бифункционального ненасыщенного мономера (мономеров) и/или многофункционального ненасыщенного низкомолекулярного полимера (полимеров) в качестве химически связанного мостикового звена (звеньев). Соответствующий способ получения полипропилена (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава, например, раскрыт в ЕР 0 787 750, ЕР 0 879 830 А1 и ЕР 0 890 612 А2. Все документы включены в данный документ посредством ссылки.

Способ получения полипропилена (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава, пригодного для полипропиленовой композиции (К) по настоящему изобретению, описан в WO 2014/016206 А1.

Предпочтительно пропиленовый гомополимер (Г-ППЗ), представляющий собой полипропилен (ВПР-ПП) с высокой прочностью расплава, является пропиленовым гомополимером, известным в технике. Особенно предпочтительно полипропилен (ВПР-

ПП) с высокой прочностью расплава является пропиленовым гомополимером WE100HMS, выпускаемым Borealis AG.

Ускоритель адгезии (УА)

В соответствии с настоящим изобретением, полипропиленовая композиция (К) также включает ускоритель адгезии (УА). Ускоритель адгезии (УА) определен как гомо- или сополимер полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП).

Гомо- или сополимер полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП) включает соединение с низкой молекулярной массой, содержащее реакционноспособные полярные группы. Наиболее предпочтительными являются модифицированные полипропиленовые гомополимеры и сополимеры, такие как сополимеры пропилена и этилена или других α -олефинов, например, C_4 - C_{10} α -олефинов, поскольку они являются в высшей степени совместимыми с гомо- или сополимерами кристаллического полипропилена (ПП) заявленной полимерной композиции (ПК).

С точки зрения структуры, гомо- или сополимер полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП) предпочтительно выбирают из привитых гомо- или сополимеров.

В этой связи предпочтение отдают гомо- или сополимер полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП), содержащим группы, полученные из полярных соединений, в частности, выбранных из группы, состоящей из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксилсодержащих соединений, оксазолина и эпоксидов, и также ионных соединений.

Конкретными примерами указанных полярных соединений являются ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические сложные диэфиры и производные двухосновных кислот. В частности, можно использовать малеиновый ангидрид и соединения, выбираемые из таких как C_1 - C_{10} линейные или разветвленные диалкилмалеинаты, C_1 - C_{10} линейные или разветвленные диалкилфумараты, итаконовый ангидрид, C_1 - C_{10} линейные или разветвленные диалкиловые эфиры итаконовой кислоты, акриловая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота и их смеси.

Особое предпочтение отдают использованию гомо- или сополимера, привитого малеиновым ангидридом или акриловой кислотой, в качестве гомо- или сополимера полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП), т.е. ускорителя адгезии (УА).

Модифицированный полимер, т.е. ускоритель адгезии, может быть получен простым способом посредством реакционной экструзии полимера, например, с помощью малеинового ангидрида или акриловой кислоты в присутствии генераторов свободных радикалов (таких как органические пероксиды) как описано, например, в US 4506056, US 4753997 или EP 1 805 238.

Предпочтительное количество групп, полученных из полярных соединений, в гомо- или сополимере полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП), т.е. ускорителе адгезии (УА), составляет от 0,5 до 10 масс.%. Например, от 0,5 масс.% до 8 масс.%, предпочтительно от 0,5 масс.% до 6 масс.%, более предпочтительно от 0,5 масс.% до 4 масс.% и наиболее предпочтительно от 0,5 масс.% до 3,5 масс.%.

Предпочтительные значения показателя текучести расплава ПТР₂ (190°C) для гомо- или сополимера полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП), т.е. ускорителя адгезии (УА), составляют от 2 до 500 г/10 мин. Особенно предпочтительно гомо- или сополимер полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C) по меньшей мере 50 г/10 мин.

В одном предпочтительном воплощении настоящего изобретения ускоритель адгезии (УА) представляет собой модифицированный малеиновым ангидридом гомо- или сополимер полипропилена и/или модифицированный акриловой кислотой гомо- или сополимер полипропилена. Предпочтительно ускоритель адгезии (УА) представляет собой модифицированный малеиновым ангидридом гомополимер полипропилена и/или модифицированный акриловой кислотой гомополимер полипропилена, и предпочтительно модифицированный малеиновым ангидридом гомополимер полипропилена. Например, соответствующие гомо- или сополимеры полярного модифицированного полипропилена (ПМ-ПП) включают, например, гомополимер полипропилена, привитый малеиновым ангидридом (ПП-п-МАН) и гомополимер полипропилена, привитый акриловой кислотой (ПП-п-АК).

Пластомер (ПЛ)

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения полипропиленовая композиция (К) также включает пластомер (ПЛ), представляющий собой сополимер этилена и C₄ - C₈ α-олефина.

Пластомер (ПЛ) может быть эластомерным полиолефином при условии, что он химически отличается от эластомерного пропиленового сополимера (Э), определенного в данном документе. Более предпочтительно пластомер (ПЛ) является полиолефином очень

низкой плотности, еще более предпочтительно полиолефином очень низкой плотности, полимеризуемым с использованием катализатора с единым центром полимеризации, предпочтительно металлоценового катализатора. Обычно, пластомер (ПЛ) является этиленовым сополимером.

Пластомер (ПЛ) имеет плотность менее $0,900 \text{ г/см}^3$. Более предпочтительно, плотность пластомера (ПЛ) меньше или равна $0,890 \text{ г/см}^3$, еще более предпочтительно, она составляет от $0,845$ to $0,890 \text{ г/см}^3$.

Предпочтительно пластомер (ПЛ) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C , $2,16 \text{ кг}$) менее 50 г/10 мин , более предпочтительно от $10,0$ до 40 г/10 мин , еще более предпочтительно от $15,0$ до 35 г/10 мин , например, от $25,0$ до $33,0 \text{ г/10 мин}$.

Предпочтительно пластомер (ПЛ) включает звенья, полученные из этилена и C_4 - C_{20} α -олефина.

Пластомер (ПЛ) включает, предпочтительно состоит из звеньев, полученных из (i) этилена и (ii) по меньшей мере одного другого C_4 - C_{20} α -олефина, например, C_4 - C_{10} α -олефина, более предпочтительно звеньев, полученных из (i) этилена и (ii) по меньшей мере одного другого α -олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена. Особенно предпочтительно пластомер (ПЛ) включает по меньшей мере звенья, полученные из (i) этилена и (ii) 1-бутена или 1-октена. Особенно предпочтительно пластомер (ПЛ) является сополимером этилена и 1-октена.

Содержание сомономера, например, содержание C_4 - C_{20} α -олефина в пластомере (ПЛ) составляет от $3,0$ до $25,0$ мольн.%, более предпочтительно от $4,0$ до $20,0$ мольн.%, еще более предпочтительно от $5,0$ до $15,0$ мольн.%, например, от $6,0$ до $10,0$ мольн.%.

В одном предпочтительном воплощении пластомер (ПЛ) получают с использованием по меньшей мере одного металлоценового катализатора. Пластомер (ПЛ) также может быть получен с использованием более чем одного металлоценового катализатора или может быть смесью эластомеров, полученных с использованием различных металлоценовых катализаторов. В некоторых воплощениях пластомер (ПЛ) представляет собой по существу линейный этиленовый полимер (ПЛЭП). В технике известны ПЛЭП и другие катализируемые металлоценами пластомеры (ПЛ), например, они описаны в US 5272236. Такие смолы выпускаются в промышленности, например, пластомеры Queo™, выпускаемые Borealis, пластомерные смолы ENGAGE™, выпускаемые Dow Chemical Co. Или пластомеры EXACT™, выпускаемые Exxon или полимеры TAFMER™ выпускаемые Mitsui.

Однако предпочтительно заявленная полипропиленовая композиция не содержит пластимер (ПЛ).

Неорганический наполнитель (Н)

В качестве другого требования к композиции в соответствии с настоящим изобретением является присутствие неорганического наполнителя (Н).

Предпочтительно неорганический наполнитель (Н) является минеральным наполнителем. Предпочтительно неорганический наполнитель (Н) представляет собой филлосиликат, слюду или волластонит. Еще более предпочтительно неорганический наполнитель (Н) выбран из группы, состоящей из слюды, волластонита, каолинита, смектита, монтмориллонита, талька и волокон.

Наиболее предпочтительными неорганическими наполнителями (Н) являются волокна.

Предпочтительно волокна выбраны из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна и графитового волокна. Стекловолокну является особенно предпочтительным. Стекловолокну может быть либо резаным стекловолокном, либо непрерывным стекловолокном, хотя предпочтительным является применение резаных стекловолокон, также известных как короткие волокна или рубленные стекловолокна.

Волокна имеют средний диаметр 20,0 мкм или менее.

Более предпочтительно волокна имеют средний диаметр 14,0 мкм или менее, например, средний диаметр от 9,5 до 13,5 мкм.

Особенно предпочтительно волокна имеют диаметр 11,5 мкм или менее, более предпочтительно 11,0 мкм или менее, еще более предпочтительно 10,5 мкм или менее, например, от 8,0 до 12,0 мкм, от 9,0 до 11,5 мкм или от 10,0 до 11,0 мкм.

В общем, стекловолокну может иметь длину от 1 до 50 мм. Резаные или короткие стекловолокна, используемые в усиленной волокнами композиции, предпочтительно имеют длину от 1,0 до 10,0 мм, более предпочтительно от 1,0 до 7,0 мм, и/или диаметр от 8 до менее 12 мкм, более предпочтительно от 9 до 11,5 мкм.

Полярный модифицированный полипропилен в качестве ускорителя адгезии (УА) используют для того, чтобы достичь химической реакции между стекловолокном и ускорителем адгезии. В результате, стекловолокна можно легче и более однородно диспергировать в полимерной матрице.

В соответствии с данным изобретением, наполнитель (Н) не принадлежит классу альфа-нуклеирующих агентов и добавок (Д).

Наполнитель (Н) известен в технике и является промышленно выпускаемым продуктом.

Добавки

Полипропиленовая композиция (К) по настоящему изобретению может включать добавки (Д). Типичные добавки представляют собой поглотители кислот, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы, добавки, понижающие трение, вещества придающие стойкость к царапанию, диспергирующие агенты, технологические добавки, смазочные вещества, пигменты, наполнители и т.п.

В соответствии с настоящим изобретением, наполнители (Н) не принадлежат к классу добавок (Д).

Такие добавки выпускаются в промышленности и, например, описаны в “Plastic Additives Handbook”, 6th edition 2009 of Hans Zweifel (pages 1141 to 1190).

Более того, термин «добавки (Д)» в соответствии с настоящим изобретением также включает материалы-носители, в частности полимерные материалы-носители.

Полимерный материал-носитель

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) по изобретению не включает (а) дополнительный полимер (полимеры), отличные от гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), второго пропиленового полимера (ПП2), ускорителя адгезии (УА) и пропиленового гомополимера (Г-ПП3), в количестве, превышающем 15 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 9 масс.%, исходя из массы полипропиленовой композиции (К). При этом количество полимера, являющегося материалом-носителем для добавок (Д) приписывают не к количеству полимерных соединений, как показано в настоящем изобретении, а к количеству соответствующей добавки (Д).

Полимерный материал-носитель для добавок (Д) представляет собой полимер-носитель для обеспечения однородного распределения добавок в композиции (К) по изобретению. Полимерный материал-носитель не ограничен конкретным полимером. Полимерный материал-носитель может быть этиленовым гомополимером, этиленовым сополимером, полученным из этилена и α -олефинового сомономера, такого как C_3 - C_8 α -

олефин, пропиленовым гомополимером и/или пропиленовым сополимером, полученного из пропилена и α -олефинового сомономера, такого как этилен и/или $C_4 - C_8$ α -олефин.

Изделие

Композицию настоящего изобретения предпочтительно используют для получения изделий, более предпочтительно вспененных изделий. Еще более предпочтительным является применение для получения изделий для автомобиля, более конкретно, для салона и корпуса автомобиля, таких как бамперы, боковые накладки, вспомогательные ступени, панели кузова, спойлеры, передние панели, элементы внутренней отделки и т.п.

В настоящем изобретении также обеспечивают изделия, более предпочтительно вспененные изделия, включающие композицию по изобретению, предпочтительно в количестве по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.%, например, состоящие из композиции по изобретению. Соответственно, настоящее изобретение главным образом направлено на детали изделий для автомобиля, более конкретно, салона и корпуса автомобиля, такие как бамперы, боковые накладки, вспомогательные ступени, панели кузова, спойлеры, передние панели, элементы внутренней отделки и т.п., включающие композицию по изобретению, предпочтительно в количестве по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.%, например, состоящие из композиции по изобретению.

Применение

Настоящее изобретение также направлено на применение заявленной композиции для получения вспененного изделия, как описано выше.

Далее настоящее изобретение описано более подробно посредством примеров, представленных ниже.

ПРИМЕРЫ

1. Методы измерения

Нижеследующие определения терминов и методы определения применимы для представленного выше основного описания изобретения, а также представленных ниже примеров, если не указано иное.

Расчет содержания сомономера в первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2):

$$\frac{C(ПП) - \omega(ПП1) \times C(ПП1)}{\omega(ПП2)} = C(ПП2) \quad (I)$$

где

$\omega(ПП1)$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

$\omega(ПП2)$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2),

$C(ПП1)$ представляет собой содержание сомономера (в мольн.%) в первой фракции пропиленового полимера, т.е. в полимере, полученном в первом реакторе (P1),

$C(ПП)$ представляет собой содержание сомономера (в мольн.%) в первом пропиленовом полимере и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных в первом и во втором реакторе (P1 + P2),

$C(ПП2)$ представляет собой расчетное содержание сомономера (в мольн.%) в первой фракции пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном во втором реакторе (P2).

Расчет содержания сомономера второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2):

(II)

$$\frac{C(ПП) - \omega(ПП12) \times C(ПП12)}{\omega(ПП3)} = C(ПП3)$$

где

$\omega(ПП12)$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

$\omega(ПП3)$ представляет собой массовую долю (в масс.%) второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

$C(ПП12)$ представляет собой содержание сомономера (в мольн.%) в первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

$C(ПП)$ представляет собой содержание сомономера (в мольн.%) в первой фракции пропиленового полимера, первой фракции эластомерного пропиленового сополимера и второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных в первом, втором и третьем реакторах ($P1 + P2 + P3$),

$C(ППЗ)$ представляет собой расчетное содержание сомономера (в мольн.%) во второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном во втором реакторе ($P2$).

Расчет содержания растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в эластомерном пропиленовом сополимере, т.е. в полимере, полученном во втором и третьем реакторе ($P2 + P3$):

$$\frac{PK(ГЕСО) - \omega(ПП1) \times PK(ПП1)}{\omega(\mathcal{E})} = PK(\mathcal{E}) \quad (III)$$

где

$\omega(ПП1)$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе ($P1$),

$\omega(\mathcal{E})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором и третьем реакторе ($P2 + P3$)

$PK(ПП1)$ представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции пропиленового полимера, т.е. в полимере, полученном в первом реакторе ($P1$),

$PK(ГЕСО)$ представляет собой расчетное содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции пропиленового полимера, первой фракции эластомерного пропиленового сополимера и второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных в первом, во втором и третьем реакторе ($P1 + P2 + P3$),

$PK(\mathcal{E})$ представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в эластомерном пропиленовом сополимере, т.е. в полимерах, полученных во втором и третьем реакторе ($P2 + P3$).

Расчет содержания растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном во втором реакторе ($P2$):

$$\frac{PK(ПП) - \omega(ПП1) \times PK(ПП1)}{\omega(ПП2)} = PK(\mathcal{E}) \quad (IV)$$

где

$\omega(\text{ПП1})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

$\omega(\text{ПП2})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2),

$\text{РК}(\text{ПП1})$ представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции пропиленового полимера, т.е. в полимере, полученном в первом реакторе (P1),

$\text{РК}(\text{ПП})$ представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

$\text{РК}(\text{ПП2})$ представляет собой расчетное содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном во втором реакторе (P2).

Расчет содержания растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) во второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном в третьем реакторе (P3):

$$\frac{\text{РК}(\text{ПП}) - \omega(\text{ПП12}) \times \text{РК}(\text{ПП12})}{\omega(\text{ПП3})} = \text{РК}(\text{ПП3}) \quad (\text{V})$$

где

$\omega(\text{ПП12})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

$\omega(\text{ПП3})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

$\text{РК}(\text{ПП12})$ представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных в первом реакторе и во втором реакторе (P1 + P2).

$\text{РК}(\text{ПП})$ представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) в первой фракции пропиленового полимера и первой и второй

фракциях эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных в первом реакторе, во втором реакторе и в третьем реакторе (P1 + P2 + P3).

РК(ППЗ) представляет собой расчетное содержание (в масс.%) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) во второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимере, полученном в третьем реакторе (P3).

Расчет показателя текучести расплава ПТР₂ (230 °C) первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2):

$$ПТР(ПП2) = 10^{\frac{\log(ПТР(ПП)) - \omega(ПП1) \times \log(ПТР(ПП1))}{\omega(ПП2)}} \quad (VI)$$

где

$\omega(ПП1)$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

$\omega(ПП2)$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2),

ПТР(ПП1) представляет собой показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C) [в г/10мин] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

ПТР(ПП) представляет собой показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C) [в г/10мин] первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом реакторе и втором реакторе (P1 + P2).

ПТР(ПП2) представляет собой расчетный показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C) [в г/10мин] первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2),

Расчет показателя текучести расплава ПТР₂ (230 °C) второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3):

$$ПТР(ППЗ) = 10^{\frac{\log(ПТР(ПП)) - \omega(ПП12) \times \log(ПТР(ПП12))}{\omega(ПП3)}} \quad (VII)$$

где

$\omega(\text{ПП12})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

$\omega(\text{ПП3})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

ПТР(ПП12) представляет собой показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C) [в г/10мин] первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

ПТР(ПП) представляет собой показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C) [в г/10мин] первого пропиленового полимера, первой фракции эластомерного пропиленового сополимера и второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом, втором и третьем реакторе (P1 + P2 + P3),

ПТР(ПП3) представляет собой расчетный показатель текучести расплава ПТР₂ (230 °C) [в г/10мин] второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера полученного в третьем реакторе (P3).

Расчет характеристической вязкости растворимой в ксилоле фракции первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера полученного во втором реакторе (P2):

$$\frac{XB(\text{ПП}) - РКФ(\text{ПП1}) \times XB(\text{ПП1})}{РКФ(\text{ПП2})} = XB(\text{ПП2}) \quad (\text{VI})$$

где

РКФ (ПП1) представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

РКФ (ПП2) представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P1),

XB(ПП1) представляет собой характеристическую вязкость (в дл/г) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

XB (ПП) представляет собой характеристическую вязкость (в дл/г) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции пропиленового полимера и первой фракции

эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

ХВ(ПП2) представляет собой расчетную характеристическую вязкость (в дл/г) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором реакторе (P2).

Расчет характеристической вязкости растворимой в ксилоле фракции для второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера полученного в третьем реакторе (P3):

$$\frac{XB(ПП) - РКФ(ПП12) \times XB(ПП12)}{РКФ(ПП3)} = XB(ПП3) \quad (VII)$$

где

РКФ (ПП12) представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом и во втором реакторе (P1 + P2),

РКФ (ПП3) представляет собой содержание (в масс.%) растворимой в ксилоле фракции для второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

ХВ(ПП12) представляет собой характеристическую вязкость (в дл/г) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции пропиленового полимера и первой фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом и втором реакторе (P1 + P2),

ХВ(ПП) представляет собой характеристическую вязкость (в дл/г) растворимой в ксилоле фракции для первой фракции пропиленового полимера, первой фракции эластомерного пропиленового сополимера и второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных в первом, втором и третьем реакторе (P1 + P2 + P3),

ХВ(ПП3) представляет собой расчетную характеристическую вязкость (в дл/г) растворимой в ксилоле фракции для второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного в третьем реакторе (P3),

Расчет содержания сомономера во фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимера, полученного во втором и третьем реакторе (P2 + P3):

$$\frac{C(FECO) - \omega(ПП) \times C(ПП)}{\omega(\mathcal{E})} = C(\mathcal{E})$$

где

$\omega(\text{ПП})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции пропиленового полимера, т.е. полимера, полученного в первом реакторе (P1),

$\omega(\text{Э})$ представляет собой массовую долю (в масс.%) первой фракции эластомерного пропиленового сополимера и второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. полимеров, полученных во втором и третьем реакторе (P2 + P3)

$C(\text{ПП})$ представляет собой содержание сомономера (в мольн.%) в первом пропиленовом полимере, т.е. в полимере, полученного в первом реакторе (P1),

$C(\text{ГЕСО})$ представляет собой содержание сомономера (в мольн.%) в пропиленовом сополимере, т.е. содержание сомономера (в мольн.%) в полимере, полученном после полимеризации в третьем реакторе (P3),

$C(\text{Э})$ представляет собой расчетное содержание сомономера (в мольн.%) в первой фракции эластомерного пропиленового сополимера и второй фракции эластомерного пропиленового сополимера, т.е. в полимерах, полученных во втором и третьем реакторе (P2 + P3).

ПТР₂ (230°C) измеряют в соответствии со стандартом ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг).

ПТР₂ (190°C) измеряют в соответствии со стандартом ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг).

Количественный анализ микроструктуры посредством ЯМР-спектроскопии

Использовали количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для количественного определения содержания сомономера и распределение последовательности сомономеров в полимерах. Регистрировали количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры в состоянии раствора с использованием спектрометра Bruker Advance III 400 NMR, работающего при частоте 400,15 и 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно. Все спектры регистрировали с использованием выступающего на 10 мм ^{13}C оптимизированного температурного датчика при температуре 125°C при использовании газообразного азота для всех пневматических устройств. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (ТХЭ- d_2) вместе с ацетилацетонатом хрома (III)- ($\text{Cr}(\text{ацац})_3$) с получением 65 мМ раствора агента релаксации в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Для обеспечения гомогенности раствора, после получения исходного образца в

термостате ампулу для ЯМР-спектроскопии дополнительно нагревали во вращающейся печи в течение по меньшей мере 1 часа. После помещения в магнит ампулу вращали с частотой 10 Гц. Такой параметр выбирали в первую очередь для высокого разрешения и для точной количественной оценки содержания этилена. Использовали стандартное одноимпульсное возбуждение ЯЭО (ядерный эффект Оверхаузера) с использованием оптимизированного угла наклона, времени ожидания восстановления 1с и двухуровневой схеме расщепления импульса WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Всего на спектр было получено 6144 (6k) переходных состояний.

Обрабатывали $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры, интегрировали и количественно определяли соответствующие свойства, исходя из интегралов, с использованием патентованных компьютерных программ. Все химические сдвиги косвенно сравнивали с центральной метиленовой группой этиленового блока (EEE) при 30,00 ppm с использованием химического сдвига растворителя. Такой подход позволил проводить сравнение с эталоном даже тогда, когда такое структурное звено отсутствовало. Характеристические сигналы, соответствующие включению этилена, наблюдали у Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Для пропиленовых гомополимеров все химические сдвиги сравнивали с метиловой изотактической пентадой (mmmm) при 21,85 ppm, с использованием внутреннего стандарта.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие региодефектам (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) или сомономеру.

Распределение тактичности определяли количественно посредством интеграции метильной области между 23,6-19,7 ppm с корректировкой для любых центров, не связанных с рассматриваемыми стереопоследовательностями (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). В частности, влияние региодефектов и сомономера на количественную оценку распределения тактичности корректировали путем вычитания репрезентативных интегралов региодефектов и сомономеров из конкретных интегральных областей стереопоследовательностей.

Определяли изотактичность на уровне пентад и выражали в виде процентного содержания изотактических последовательностей пентад (mmmm) относительно всех последовательностей пентад:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{сумма всех пентад})$$

Наличие 2,1 эритро региодефектов было отмечено по наличию двух метильных центров при 17,7 и 17,2 ppm и подтверждено другими характеристическими центрами.

Характеристические сигналы, соответствующие другим типам региодефектов, не наблюдали (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Определяли количество 2,1 эритро региодефектов с использованием среднего значения интеграла для двух характеристических метильных центров при 17,7 и 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

Количество первично внедренного пропилена определяли на основе метильной области с коррекцией, проведенной для центров, включенных в эту область, но не связанных с первичным внедрением, и для центров первичного внедрения, исключенных из этой области:

$$P_{12} = I_{CH_3} + P_{12e}$$

Общее количество пропилена определяли как сумму первично внедренного пропилена и всех других присутствующих региодефектов:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

Мольное процентное содержание 2,1 эритро региодефектов определяли относительно всего количества пропилена:

$$[21e] \text{ моль}\% = 100 * (P_{21e} / P_{общ})$$

Для сополимеров наблюдали характеристические сигналы, соответствующие включению этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Также, для наблюдаемых региодефектов (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) необходима коррекция влияния таких дефектов на содержание сомономеров.

Количественно определяли фракцию сомономера, используя метод Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) путем интегрирования нескольких сигналов по всей спектральной области в спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Этот метод выбрали из-за его надежности и возможности учитывать наличие региодефектов, когда это требуется. Интегральные области слегка регулировали для увеличения применимости во всем диапазоне установленных содержания сомономеров.

Для систем, в которых наблюдали только изолированный этилен в последовательностях ППЭПП, метод Wang et. al модифицировали для снижения влияния ненулевых интегралов центров, о которых известно, что они отсутствуют. Такой подход позволил уменьшить завышение содержания этилена в таких системах, и этого достигали посредством снижения количества центров, используемых для определения абсолютного содержания этилена:

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

При использовании данного набора центров соответствующее интегральное уравнение имеет вид:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D)),$$

при использовании тех же обозначений, что и в статье Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для определения абсолютного содержания пропилена, не были изменены.

Мольное процентное содержание включенного сомономера рассчитывали, исходя из мольной доли:

$$E [\text{mol}\%] = 100 * fE$$

Включение сомономера в массовых процентах рассчитывали, исходя из молярной концентрации:

$$E [\text{wt}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$$

Распределение последовательности сомономера на уровне триады определяли с использованием метода исследований Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Данный метод выбирали, исходя из его надежности, и области внедрения регулировали в незначительной степени для увеличения применимости во всем диапазоне содержания сомономеров.

Среднечисленная молекулярная масса (M_n), среднемассовая молекулярная масса (M_w) и молекулярно-массовое распределение (ММР)

Среднюю молекулярную массу (M_w , M_n) и молекулярно-массовое распределение (ММР), т.е. M_w/M_n (где M_n представляет собой среднечисленную молекулярную массу, а M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу), определяли с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в соответствии со стандартом ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99.

Использовали прибор для ГПХ PolymerChar, оснащенный инфракрасным (ИК) детектором с защитными предколонками 3 x Olexis и 1x Olexis от Polymer Laboratories и в

качестве растворителя использовали 1,2,4- трихлорбензол (ТХБ, стабилизированный с использованием 250 мг/л 2,6-ди третбутил-4-метил-фенола) при температуре 160°C и вводили 200 мкл раствора образца для исследования при постоянной скорости потока 1 мл/мин. Калибровали набор колонок с использованием универсальной калибровки (согласно стандарту ISO 16014-2:2003) с помощью по меньшей мере 15 узких ММР стандартов полистирола (ПС) в пределах от 0,5 кг/моль до 11 500 кг/моль. Используемые константы Марка-Хаувинка для ПС, ПЭ и ПП были такими, как описано в стандарте ASTM D 6474-99. Все образцы получали посредством растворения (при температуре 160 °C) 5,0 – 9,0 мг полимера в 8 мл стабилизированного ТХБ (такого же, как и подвижная фаза) в течение 2,5 часов для ПП или 3 часов для ПЭ при максимальной температуре 160°C при непрерывном осторожном встряхивании в автоматическом дозаторе прибора для ГПХ.

Характеристическую вязкость измерена в соответствии со стандартом DIN ISO 1628/1, October 1999 (в декалине при температуре 135°C).

Плотность измерена в соответствии со стандартом ISO 1183-187. Получение образца осуществляют посредством компрессионного формования в соответствии со стандартом ISO 1872-2:2007.

Растворимая в ксилоле фракция (РХКФ, масс.%): Содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХКФ) определена при температуре 25°C в соответствии со стандартом ISO 16152; первая редакция, 2005-07-01. Часть, которая остается нерастворимой, представляет собой нерастворимую в холодном ксилоле фракцию (НКФ).

Зольность измерена в соответствии со стандартом ISO 3451-1 (1997).

Прочность расплава F_{30} и растяжимость расплава v_{30}

Испытание, описанное ниже, соответствует стандарту ISO 16790: 2005.

Поведение при деформационном упрочнении определяют методом, описанным в статье “Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts”, M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, Vol. 36, pages 925 to 935. Содержание документа включено посредством ссылки. Поведение при деформационном упрочнении полимеров исследуют с помощью устройства Rheotens (изделие Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Germany), в котором нить расплава вытягивают путем вытягивания с определенным ускорением.

Эксперимент лаборатории Rheotens имитирует промышленные способы формования и экструзии. В принципе расплав прессуют или экструдуют через круглую головку и полученную нить вытягивают. Напряжение на экструдере регистрируют как

функцию свойств расплава и измеряемых параметров (особенно соотношение между выходом и скоростью отвода, практически мера скорости растяжения). Результаты, представленные ниже, основаны на том, что материалы экструдировали с помощью лабораторной системы экструдера HAAKE PolyLab и шестеренчатого насоса с цилиндрической головкой ($L/D = 6,0/2,0$ мм). Шестеренчатый насос предварительно регулировали до скорости экструзии нити 5 мм/с, и температуру расплава задавали на уровне 200°C. Длина линии вращения между головкой и колесами Rheotens составляла 80 мм. В начале эксперимента линейную скорость намотки колес Rheotens регулировали до скорости экструдруемой полимерной нити (растягивающее усилие равно нулю): Затем начинали эксперимент при медленном увеличении линейной скорости намотки колес Rheotens до тех пор, пока не произойдет разрушение полимерного волокна. Ускорение колес было достаточно небольшим, так что растягивающее усилие измеряли в квазистационарных условиях. Ускорение вытягивания расплавленной нити составляло 120 мм/с². Устройство Rheotens работало совместно с программой ПК EXTENS. Эта программа сбора данных в реальном времени, которая отображает и хранит данные измерения растягивающего усилия и скорости вытягивания. Конечные точки кривой Rheotens (усилие относительно скорости вращения шкива) берут в качестве значений прочности расплава F_{30} и способности к вытягиванию.

Фактор деформационного упрочнения (ФДУ)

Фактор деформационного упрочнения определяют как

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)},$$

где

$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ представляет собой одноосную характеристическую вязкость; и $\eta_{LVE}^+(t)$ в три раза больше зависимой от времени динамической вязкости $\eta^+(t)$ в линейном диапазоне деформации.

Определение линейной вязкоупругой оболочки при вытягивании $\eta_{LVE}^+(t)$, используя IRIS Rheo Hub 2008, требовало расчета дискретного спектра времени релаксации по данным для динамического модуля упругости и модуля потерь (G' , $G''(\omega)$). Данные линейной вязкоупругости (G' , $G''(\omega)$) получают посредством измерений развертки по частоте, осуществляемых при температуре 180°C для полипропилена или при температуре

140°C для полиэтилена, на приборе Anton Paar MCR 300, соединенном с параллельными пластинами длиной 25 мм. Основные принципы расчета, используемые для определения дискретного спектра релаксации, описаны в документе Baumgärtel M, Winter HH, “Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data”, Rheol. Acta 28:511-519 (1989), который включен во всей полноте посредством ссылки.

IRIS RheoHub 2008 выражает спектр времени релаксации в виде суммы N мод Максвелла

$$\overset{o}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}},$$

где g_i и λ_i представляют собой параметры материала, а G_e представляет собой равновесный модуль.

Выбор максимального числа N мод, используемых для определения дискретного спектра релаксации, осуществляют посредством применения опции «оптимум» из IRIS RheoHub 2008. Равновесный модуль G_e был установлен равным нулю. Нелинейное аппроксимирование, используемое для получения $\eta_{LVE}^+(t)$, осуществляют по IRIS Rheo Hub 2008, используя модель Doi-Edwards.

Одноосную характеристическую вязкость $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ получают, исходя из измерений одноосного растягивающего потока, проводимых на Anton Paar MCR 501, соединенном с объемной оправкой Sentmanat (SER-1). Температура для измерения одноосного растягивающего потока составляла 180°C, применяемая скорости растяжения (деформации) $\partial\epsilon/\partial t$ составляла от 0,3 с⁻¹ до 10 с⁻¹, при охватывании диапазона деформации Генки

$$\epsilon = \ln [(l - l_0) / l_0],$$

при этом l_0 представляет собой исходную длину, а l - фактическую длину фиксации образца, от 0,3 до 3,0. Особое внимание уделяли подготовке образцов для растягивающего потока. Образцы получали компрессионным прессованием при температуре 230 °C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры (принудительное водяное или воздушное охлаждение не применяли). Такая методика позволила получить образцы хорошей формы, без остаточных напряжений. Образец оставляли на несколько минут при температуре испытания для обеспечения термостабильности (заданная температура $\pm 0,1^\circ\text{C}$) перед проведением измерений в одноосном растягивающем потоке.

Определяли максимальное усилие, энергию для максимального усилия, энергию прокола в соответствии со стандартом ISO 6603-2 на образце 210x148xX (A5) на образце, вырезанном из центральной части изготовленных литьем под давлением пластин размером 400 x 200 мм. Исследование осуществляли при комнатной температуре на подложке диаметром 100 мм, на которой испытываемый образец ударяли смазанным бойком (диаметр 20 мм) при скорости удара 4,4 м/с. Получали пластины размером 400 x 200 мм на литьевой машине Engel Duo 450 для литья под давлением с пленочным литником на малой стороне. Вспененные пластины получали с помощью технологии физического вспенивания MuCell с использованием сверхкритического газообразного азота в качестве вспенивающего агента. Вспенивание впрыском осуществляли при длине хода размыкания формы 1 мм, т.е. получали вспененные пластины 3 мм толщиной. Для сравнения были изготовлены также компактные элементы толщиной 2 мм.

2. Примеры

Осуществляли полимеризацию гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1) и второго пропиленового полимера (ПП2) в непрерывном режиме на пилотной установке Borstar PP с одним петлевым реактором и двумя газофазными реакторами.

Катализатор, используемый в процессе полимеризации гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), используемого в примерах по изобретению, представляет собой промышленно выпускаемый катализатор Циглера-Натта ZN104, от Basell, который использовали с дициклопентилдиметоксисиланом (D-Donor) в качестве донора и триэтилалюминием (ТЭАЛ) в качестве сокатализатора.

Катализатор, используемый в процессе полимеризации для второго пропиленового полимера (ПП2), используемого в примерах по изобретению, представляет собой промышленно выпускаемый катализатор Циглера-Натта ZN104 от Basell, который использовали с циклогексилметилдиметоксисиланом (C-Donor) в качестве донора.

Таблица 1

Получение ГЕСО1 и ПП2

		ГЕСО1	ПП2	
Предварительная полимеризация				
ТЭАЛ/Ti	[моль/моль]	220	260	
ТЭАЛ/донор	[моль/моль]	30	10	
Температура	[°С]	20	30	
Время пребывания	[ч]	0,1	0,08	
Петлевой реактор				
Температура	[°С]	70	75	
Давление	[кПа]	5520	5300	
Разделение	[%]	64	-	
Отношение Н2/С3	[моль/кмоль]	15	12	
Отношение С2/С3	[моль/кмоль]	0	0	
ПТР ₂	[г/10мин]	85	75	
РХКФ	[масс.%]	2,0	2,6	
Содержание С2	[моль%]	0,0	0,0	
ГФР 1				
Температура	[°С]	80		
Давление	[кПа]	1600		
Разделение	[%]	13		
Отношение Н2/С2	[моль/кмоль]	120		
Отношение С2/С3	[моль/кмоль]	510		
ПТР ₂	[г/10 мин]	32		
РХКФ	[масс.%]	25		
Содержание С2	[моль%]	9,0		
ГФР 2				
Температура	[°С]	80		
Давление	[кПа]	1450		
Разделение	[%]	23		
Отношение С2/С3	[моль/кмоль]	1400		
Отношение Н2/С2	[моль/кмоль]	280		
ПТР ₂	[г/10мин]	18,0		
РХКФ	[масс.%]	29,0		
IV (РХКФ)	[дл/г]	2,7		
С2 (РХКФ)	[моль%]	48,0		
Содержание С2	[моль%]	11,1		

C2 - этилен

отношение H2/C3 -отношение водород/пропилен

отношение C2/C3 -отношение этилен /пропилен

отношение H2/C2 -отношение водород/этилен

ГФР 1/2/3 – 1-ый/2-ой/3-ий газофазный реактор

Смешивали ГЕСО1 и ПП2 в двухшнековом экструдере с 0,2 масс.% Irganox B225 (смесь 1:1 Irganox 1010 (пентаэритритил-тетракис(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуил)-пропионат и трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфат)фосфит) от BASF AG, Германия) и 0,1 масс.% стеарата кальция, соответственно.

Получение композиции (К)

ГЕСО1, ПП2 и возможно один или более компонентов Г-ПП смешивали в расплаве с ускорителем адгезии (УА), пластимером (ПЛ), стекловолокном и сажой в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимся в одном направлении. Расплавленную полимерную смесь разгружали и гранулировали.

Таблица 2. Свойства для сравнительных примеров (СП) и примеров по изобретению (ИП)

		СП1	СП2	ИП1	ИП2	ИП3
ГЕСО1	[масс.%]	28,0	-	28,0	28,0	28,0
ПП2	[масс.%]	14,6	-	49,6	34,6	39,6
GF	[масс.%]	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
УА	[масс.%]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
СВ	[масс.%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
АО	[масс.%]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Н-ПП3а	[масс.%]	15,0	67,6			
Н-ПП3б	[масс.%]				15,0	
Н-ПП3с	[масс.%]	20,0				10,0
ПЛ	[масс.%]		10,0			
Содержание золы	[масс.%]	20,0	20,0	19,7	19,8	20,0
ПТР	[г/10 мин]	9,1	27,3	12,0	12,6	11,8
Максимальное усилие	[Н]	527	533	574	551	632
Энергия для максимального усилия	[Дж]	2,2	1,5	2,5	2,0	2,7
Соппротивление проколу	[Дж]	8,8	7,6	8,9	9,3	9,8
Ячеистая структура	[-]	грубая	грубая	регулярная	регулярная	регулярная

GF представляет собой промышленно выпускаемый продукт ECS 03 T-480H от Nippon Electric Glass Co., Ltd. с диаметром волокна 10,5 мкм и длиной волокна 3 мм.

УА представляет собой усилитель адгезии SCONA TPPP 8112 GA от Scona и является полипропиленом, функционализированным малеиновым ангидридом, имеющим содержание малеинового ангидрида 1,4 масс.% и ПТР (190°C) более 80 г/10 мин.

СВ представляет собой маточную смесь, содержащую 70 масс.% полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и 30 масс.% сажи, имеющую ПТР (190°/21,6 кг) 2 к 10 мин.

АО представляет собой смесь антиоксидантов, включающую ADK-STAB A-611, от ADK, Anox BB 011 от Chemtura, Evernox B110 от Everspring, Hostanox M 101 от Clariant, Irganox B 225 от BASF, Kinnox-B25 от HPL Additives и Songnox 11B от Songwon.

Г-ПП3а представляет собой промышленно выпускаемый пропиленовый гомополимер НК060AE от Borealis, сорт с пониженной вязкостью, полученный в присутствии катализатора Циглера-Натта, имеющий показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C) 125 г/10 мин и содержание РХКФ 2,8 масс.%.

Г-ПП3b представляет собой промышленно выпускаемый пропиленовый гомополимер HG265FB от Borealis, реакторный сорт, полученный в присутствии катализатора Циглера-Натта, имеющий показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C) 26 г/10 мин и содержание РХКФ 2,6 масс.%.

Г-ПП3с представляет собой промышленно выпускаемый пропиленовый гомополимер WE100HMS от Borealis, разветвлённый длинноцепочечный полипропилен (ВПП-ПП) с высокой прочностью расплава, полученный посредством реакционного модифицирования в соответствии с WO 2014/016206 A1. Он имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C) 10 г/10 мин и прочность расплава F₃₀ 8,0 сН, в сочетании с растяжимостью расплава v30 of >200 мм/с, определенной посредством испытания Rheotens, как описано в WO 2014/016206 A1.

ПЛ представляет собой промышленно выпускаемый сополимер этилена и октена Queo8230 от Borealis, имеющий плотность 0,880 г/см³, показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C) 30,0 г / 10 мин и содержание 1-октена 7,0 мольн.%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция (К), включающая

а) по меньшей мере 20 масс.%, относительно общей массы полипропиленовой композиции (К), гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), содержащего:

i) матрицу (М), включающую первый пропиленовый полимер (ПП1), и

ii) эластомерный пропиленовый сополимер (Э),

б) по меньшей мере 30 масс.%, исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К), второго пропиленового полимера (ПП2),

в) возможно, пропиленовый гомополимер (Г-ПП3) с показателем текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемым в соответствии со стандартом ISO 1133, менее 50 г/10 мин,

г) усилитель адгезии (УА), и

д) неорганический наполнитель (Н),

где указанный первый пропиленовый полимер (ПП1) и указанный второй пропиленовый полимер (ПП2) имеют показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, более 50 г/10 мин.

2. Полипропиленовая композиция (К) по п.1, в которой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, от 10 до 30 г/10 мин.

3. Полипропиленовая композиция (К) по п.2, включающая

а) от 20 до 40 масс.% гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1), включающего первый пропиленовый сополимер (ПП1) и эластомерный пропиленовый сополимер (Э),

б) от 30 до 55 масс.% второго пропиленового полимера (ПП2),

в) возможно, от 5 до 25 масс.% пропиленового гомополимера (Г-ПП3),

г) от 0,5 до 5 масс.% усилителя адгезии (УА), и

д) от 10 до 30 масс.% неорганического наполнителя (Н),

исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

4. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой неорганический наполнитель (Н) представляет собой стекловолокно.

5. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой усилитель адгезии (УА) представляет собой полярный модифицированный полипропилен (ПМ-ПП), который является привитым малеиновым ангидридом пропиленовым гомо- или сополимером, предпочтительно имеющим показатель текучести расплава ПТР (190°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, по меньшей мере 50 г/10 мин.

6. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет:

- i) содержание сомономера от 5,0 до 35,0 моль%, и/или
- ii) содержание растворимой в ксилоле фракции (РХКФ) от 15,0 до 40,0 масс.%, исходя из общей массы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО1).

7. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО1) имеет характеристическую вязкость растворимой в ксилоле фракции (РХКФ), измеренную в соответствии со стандартом ISO 1628/1 (при температуре 135°C в декалине), от 1,0 до 4,5 дл/г.

8. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой первый пропиленовый полимер (ПП1) и/или второй пропиленовый полимер (ПП2) представляют собой пропиленовые гомополимеры.

9. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой эластомерный пропиленовый сополимер (Э) представляет собой сополимер пропилена и этилена.

10. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, имеющая показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C), определяемый в соответствии со стандартом ISO 1133, от 8 до 30 г/10 мин.

11. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, которая является вспениваемой полипропиленовой композицией.

12. Применение полипропиленовой композиции (К) по любому из пп.1-11 для получения вспененного изделия.

13. Вспененное изделие, включающее полипропиленовую композицию (К) по любому из пп.1-11.

14. Вспененное изделие по п.13, которое является изделием для автомобиля.