

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **034411**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.02.05**

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

(21) Номер заявки  
**201800233**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.09.28**

---

(54) **КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

---

(31) **15188576.1**

(56) WO-A1-2015091151  
EP-A1-2423257  
WO-A1-2015089688

(32) **2015.10.06**

(33) **EP**

(43) **2018.10.31**

(86) **PCT/EP2016/073092**

(87) **WO 2017/060139 2017.04.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**БОРЕАЛИС АГ (АТ)**

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

(74) Представитель:  
**Шилан К.А. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к новым композициям полипропилена, подходящим для применения в области автомобильной промышленности, с хорошим балансом механических свойств и, по существу, низким блеском. Композиции по изобретению характеризуются по меньшей мере двумя гетерофазными сополимерами пропилена (НЕСО), где по меньшей мере один из НЕСО характеризуется полимером с довольно высокой молекулярной массой, эластомером этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) с довольно низкой скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub>.

**B1**

**034411**

**034411**  
**B1**

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

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

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

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

В EP 618259 описывается "Термопластичный эластомер, его композиция и способ его получения, наряду с литым или отформованным иным образом продуктом, полученным из термопластичного эластомера", в котором использованы компоненты (частично) сшитого диена.

US 6048942 относится к "Изделиям из термопластичного олефина с высоким блеском поверхности и высокой стойкостью к царапинам". Указывается, что композиции термопластичного олефина, пригодные для получения литых изделий с высоким блеском поверхности и высокой устойчивостью к царапинам содержат: (1) от около 10 до около 90 частей гомополимера пропилена, сополимера или терполимера, (2) от около 90 до около 10 частей либо композиции олефинового полимера, которая содержит каучук на основе сополимера этилена с низкой молекулярной массой; эластомерный сополимер этилена и C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> α-олефина, полученные при использовании металлоценового катализатора, либо смеси из двух, и (3) от около 0,1 до около 10 частей лубриканта на сто частей (1) плюс (2).

В EP 1040162 описываются "Композиции термопластичного полимера" на основе PP. Указывается, что эти композиции подходят для термоформования, при котором демонстрируют хорошее сохранение зернистости при малой толщине, низкий блеск и конкурентную цену при многих применениях, в частности в области автомобильной промышленности. Композиции содержат (a) 10-35 масс.% полипропилена или сополимера этилена/пропилена, (b) 0-30 мас.% несшитого каучука на основе сополимера этилена и пропилена с содержанием этилена 60-80 мас.%, (c) 10-25 мас.% иономерного сополимера этилена и α,β-ненасыщенной C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> карбоновой кислоты, (d) 2-6 мас.% сополимера этилена и глицидилакрилата или глицидилметакрилата, (e) 5-20 мас.% полиэтилена, и (f) 0-25 мас.% эластомера сополимера этилена и альфа-олефина.

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

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

Альтернативным подходом является применение покрывающего слоя с низким блеском (краска,

лак) на полимерную часть, такого как, например, описанный в US 5750234, описывающем "ламинат для внутренней отделки автомобилей с термопластичным покрытием с низким блеском"), но такой подход неизбежно приведет к увеличению стоимости системы.

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

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

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

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

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

a) по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропиленов (HECO), где по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропиленов (HECO) содержатся в общем количестве по меньшей мере 50 мас.% от общей массы композиции,

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

c) где соотношение  $MFR_2$  по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропиленов (HECO) к  $MFR_2$  эластомера этилена и  $\alpha$ -олефина (EOE) [ $MFR_2(\text{HECO})/MFR_2(\text{EOE})$ ] составляет в пределах от 2/1 до 100/1, и

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

Гетерофазные сополимеры пропиленов (HECO) известны в предшествующем уровне техники и широко используются в автомобильной промышленности. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гетерофазный" указывает на то, что эластомерный сополимер, предпочтительно эластомерный сополимер пропиленов, представляет (тонко) диспергированный в матрице. Другими словами, эластомерный сополимер образует включения в матрице. Следовательно, матрица содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер. Используемый в описании патентной заявки термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропиленов, указанные включения видны, например, при использовании микроскопии с высокой разрешающей способностью, такой как электронная микроскопия, или сканирующей силовой микроскопии.

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

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

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

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

Дополнительно, авторы настоящего изобретения считают, что необходимо обеспечить хорошую дисперсию эластомера этилена и эластомера  $\alpha$ -олефина (EOE) по меньшей мере в двух гетерофазных сополимерах пропиленов (HECO). Считается, что для достижения этого необходимо, чтобы  $MFR_2$  по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропиленов (HECO) к  $MFR_2$

эластомера этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ)  $[MFR_2(HECO)/MFR_2(EOE)]$  не находился за определенными пределами. Следовательно,  $[MFR_2(HECO)/MFR_2(EOE)]$  составляет в пределах от 2/1 до 100/1, предпочтительно от 3/1 до 80/1, более предпочтительно от 5/1 до 50/1, еще более предпочтительно от 8/1 до 30/1, наиболее предпочтительно в пределах от 10/1 до 20/1.

По аналогичной причине, как указано выше, также для внесения вклада в очень низкий блеск композиции полипропилена по настоящему изобретению (PPC) характеристическая вязкость (IV), измеренная согласно ISO 1628-1, (декалин) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) составляет  $\geq 2,5$  дл/г, предпочтительно  $\geq 2,7$  дл/г, более предпочтительно  $\geq 2,9$  дл/г, еще более предпочтительно  $\geq 3,0$  дл/г, наиболее предпочтительно  $\geq 3,1$  дл/г. Согласно одному варианту осуществления изобретения:

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

б) эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) содержится в количестве 5-25 мас.% от общей массы композиции.

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

Дополнительно, предпочтительно количество эластомера этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) составляет 7-22 мас.%, более предпочтительно 9-20 мас.%, наиболее предпочтительно 11-19 мас.% от общей массы композиции.

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

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

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

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

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

Следовательно, согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения:

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

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

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

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

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

Первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1 VJ356MO) имеет:

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

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

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

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

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

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

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

- (a) полипропиленовую матрицу (M-PP1); и
- (b) эластомерный сополимер пропилена (E-PP1), содержащий единицы, полученные из пропилена и этилена и/или  $C_4$ - $C_{12}$   $\alpha$ -олефина.

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

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

Соответственно, содержание полипропиленовой матрицы (M-PP1), т.е. содержание фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI), в гетерофазном сополимере пропилена (HECO-1) предпочтительно составляет в пределах от 70,0 до 90,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 75,0 до 90,0 мас.%, наиболее предпочтительно от 80,0 до 88,0 мас.%. В случае, когда в гетерофазном сополимере пропилена (HECO-1) присутствует полиэтилен, показатели содержания полипропиленовой матрицы (M-PP1), но не содержания фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI), могут быть немного снижены.

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

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

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

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

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

В случае, когда полипропиленовая матрица (M-PP1) представляет неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1), следует принимать во внимание, что неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или

C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> α-олефины, в частности этилен и/или C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) по настоящему изобретению содержит, по существу, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) содержит только единицы, полученные из этилена и пропилена.

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

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "неупорядоченный" указывает на то, что сомомеры неупорядоченных сополимеров пропилена (R-PP1) распределены случайным образом в сополимере пропилен. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "неупорядоченный" следует понимать согласно ИЮПАК (IUPAC) (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996).

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

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "унимодальный", "мультимодальный" или "бимодальный" относится к модальности полимера, т.е.

форме кривой распределения молекулярной массы, которая является графиком молекулярной массы фракции, как функции ее молекулярной массы и/или

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

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

Дополнительно, следует принимать во внимание, что полипропиленовая матрица (M-PP1) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) имеет довольно высокую скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C). Как указано выше, фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (XCI), гетерофазного сополимера пропилена, по существу, идентична матрице указанного гетерофазного сополимера пропилена. Соответственно скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C) полипропиленовой матрицы (M-PP1) соразмерна скорости течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C) фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1). Соответственно, предпочтительно фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (XCI), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1) имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C), измеренную согласно ISO 1133, от 50,0 до 700,0 г/10 мин, более предпочтительно от 80,0 до 400,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 120,0 до 250,0 г/10 мин.

Предпочтительно полипропиленовая матрица (M-PP1) является изотактической. Соответственно, следует принимать во внимание, что полипропиленовая матрица (M-PP1) имеет довольно высокую концентрацию изотактических пентад, т.е. более чем 80%, более предпочтительно более чем 85%, еще более предпочтительно более чем 90%, еще более предпочтительно более чем 92% и еще более предпочтительно более чем 93%, такое как более чем 95%.

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

Эластомерный сополимер пропилена (E-PP1) содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из: (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> α-олефина, такого как C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-олефин, более предпочтительно единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого α-олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена.

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

эластомерного сополимера пропилена (Е-PP1).

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

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

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

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

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) представляет прошедший  $\alpha$ -нуклеированию.

Соответственно, предпочтительные  $\alpha$ -нуклеирующие агенты выбирают из группы, состоящей из:

- (i) солей монокарбоновых и поликарбоновых кислот, например бензоата натрия или третбутилбензоата алюминия; и
- (ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит) и C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбит), или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]енонит, и
- (iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например натрия 2,2'-метиленбис(4,6,-ди-трет-бутилфенил) фосфата или алюминийгидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-т-бутилфенил)фосфата]; и
- (iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера; и
- (v) талька.

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

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

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) содержит от 0,1 до 1,0 мас.%, предпочтительно от 0,15 до 0,25 мас.% нуклеирующего агента, в частности солей диэфиров фосфорной кислоты, например натрия 2,2'-метиленбис(4,6,-ди-трет-бутилфенил)фосфата или алюминийгидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-т-бутилфенил)фосфата]. В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) прошел  $\alpha$ -нуклеирование при использовании полимеризованных винильных соединений.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) прошел  $\alpha$ -нуклеирование при использовании талька с содержанием талька от 0,1 до 1,5 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 1,0 мас.%. Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2 BC250MO) имеет:

- a) скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C), измеренную согласно ISO 1133, 0,5-20 г/10 мин, и/или
- b) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), от 10,0 до 30,0 мас.%, и/или
- c) общее содержание пропилена от 70,0 до 95,0 мас.%, и/или
- (d) содержание пропилена во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), от 50,0 до 70,0 мас.%, и/или
- e) характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1268-1 (декалин), фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), 3,0-5,0 дл/г.

Второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) демонстрирует скорость течения расплава от средней до низкой, что по мнению авторов настоящей патентной заявки вносит свой вклад в то, что эла-

стомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) равномерно распределяется в композиции полипропилена (РРС). Второй гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) по настоящему изобретению предпочтительно имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C) в пределах от 0,5 до 20,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 15,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0 г/10 мин.

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

(а) полипропиленовую матрицу (М-РР2), и

(б) эластомерный сополимер пропилена (Е-РР2), содержащий единицы, полученные из пропилена и этилена и/или  $C_4$ - $C_{12}$   $\alpha$ -олефина.

Предпочтительно содержание пропилена в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2) составляет от 70,0 до 95,0 мас.%, более предпочтительно от 75,0 до 93,0 мас.%, еще более предпочтительно от 80,0 до 90,0 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (Н-РР2), более предпочтительно от общего количества полимерных компонентов гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2), еще более предпочтительно от общего количества полипропиленовой матрицы (М-РР2) и эластомерного сополимера пропилена (Е-РР2) вместе. Оставшаяся часть составляет сомомеры, отличающиеся от пропилена (этилен и/или  $C_4$  -  $C_{12}$   $\alpha$ -олефин), предпочтительно состоит из этилена.

Определение гетерофазного полипропилена приведено в части, описывающей гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-1). Соответственно, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) содержит в качестве полимерных компонентов только полипропиленовую матрицу (М-РР2) и эластомерный сополимер пропилена (Е-РР2). Другими словами, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) может содержать дополнительные добавки, но не другой полимер в количестве, превышающем 5 мас.%, более предпочтительно превышающем 3 мас.%, таким как превышающем 1 мас.%, от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2), более предпочтительно от общей массы полимеров, присутствующих в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2). Одним из дополнительных полимеров, которые могут присутствовать в таких низких количествах, является полиэтилен, который представляет продукт реакции, образующийся при получении гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2). Соответственно, в частности, следует принимать во внимание, что гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО-2) по настоящему изобретению содержит только полипропиленовую матрицу (М-РР2), эластомерный сополимер пропилена (Е-РР2) и необязательно полиэтилен в количествах, указанных выше в этом абзаце. Дополнительно в настоящем изобретении фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХСИ), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2) представляет матрицу (М-РР2) и необязательно полиэтилен, при этом фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХС) представляет эластомерную часть гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО-2), т.е. эластомерный сополимер пропилена (Е-РР2).

Соответственно, содержание полипропиленовой матрицы (М-РР2), т.е. содержание фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСИ), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2) предпочтительно составляет в пределах от 70,0 до 90,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 73,0 до 87,0 мас.%, такое как от 75,0 до 85,0 мас.%. В случае, когда присутствует полиэтилен в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2), показатели содержания полипропиленовой матрицы (М-РР2), но не содержания фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСИ), могут быть немного снижены.

С другой стороны, содержание эластомерного сополимера пропилена (Е-РР2), т.е. содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХС), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2) предпочтительно составляет в пределах от 10,0 до 30,0 мас.%, предпочтительно в пределах от 13,0 до 27,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 15,0 до 25,0 мас.%.  
 Соответственно, содержание эластомерного сополимера пропилена (Е-РР2), т.е. содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХС) в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-2) предпочтительно выше по сравнению с содержанием эластомерного сополимера пропилена (Е-РР1), т.е. содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХС), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО-1). Следовательно, следует принимать во внимание, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХС), гетерофазного полипропилена (НЕСО-1), как измерено согласно ISO 6427 ниже, предпочтительно по меньшей мере на 1,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере на 3,0 мас.%, ниже содержания фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХС) в гетерофазном полипропилене (НЕСО-2), как измерено согласно ISO 6427. Соответственно следует принимать во внимание, что следующая формула (I), предпочтительно (Ia), отвечает:

$$XCS(НЕСО-1) \leq 1,2 \times XCS(НЕСО-2) \quad (I)$$

$$XCS(НЕСО-1) \leq 1.3 \times XCS(НЕСО-2) \quad (Ia)$$

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

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

Дополнительно полипропиленовая матрица (М-РР2) предпочтительно представляет неупорядоченный сополимер пропилена (R-РР2) или гомополимер пропилена (Н-РР2), последний, по существу, пред-



почтителен.

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

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

В случае, когда полипропиленовая матрица (M-PP2) представляет неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2), следует принимать во внимание, что неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомомеры, такие как этилен и/или C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> α-олефины, в частности этилен и/или C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) по настоящему изобретению содержит, по существу, состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) по настоящему изобретению содержит - помимо пропилена - единицы, полученные из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP2) содержит только единицы, полученные из этилена и пропилена.

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

Полипропиленовая матрица (M-PP2) гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2), предпочтительно полипропиленовая матрица (M-PP2), представляющая гомополимер пропилена (H-PP2), может представлять унимодальную или мультимодальную, такую как бимодальную с точки зрения молекулярной массы.

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

Соответственно, предпочтительно в настоящем изобретении полипропиленовая матрица (M-PP2), т.е. фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (XCI), гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2) имеет MFR<sub>2</sub> (230°C) в пределах от 0,5 до 30,0 г/10 мин, более предпочтительно от 1,0 до 25,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 3,0 до 15,0 г/10 мин.

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

Второй компонент гетерофазного сополимера пропилена (HECO-2) представляет эластомерный сополимер пропилена (E-PP2).

Эластомерный сополимер пропилена (E-PP2) содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> α-олефина, такого как C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> α-олефина, более предпочтительно единиц, полученных из (i) пропилена и (ii) этилена и по меньшей мере другого α-олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Предпочтительно эластомерный сополимер состоит из единиц, полученных только из (i) пропилена и (ii) этилена и/или C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> α-олефинов.

Соответственно, эластомерный сополимер пропилена (E-PP2) содержит, по меньшей мере, единицы, полученные из пропилена и этилена, и может содержать другие единицы, полученные из другого α-олефина, как указано в абзаце выше. Однако, по существу, предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E-PP2) содержит только единицы, полученные из пропилена и этилена. Следовательно, этилен-пропиленовый каучук (EPR2) в качестве эластомерного сополимера (E-PP2) является, по существу, предпочтительным.

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

В настоящем изобретении содержание единиц, полученных из пропилена, в эластомерном сополимере пропилена (E-PP2) соразмерно содержанию пропилена, определяемого во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS). Соответственно, пропилен, определяемый во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), составляет в пределах от 50,0 до 70,0 мас.%, более предпочтительно от 55,0 до 65,0 мас.%. Следовательно, в конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E-PP2), т.е. фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), содержит от 30,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно от 35,0 до 45,0 мас.% единиц, полученных из этилена и/или C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>. Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E-PP2) представляет этилен-пропиленовый каучук (EPR2) с содержанием пропилена и/или этилена, как указано в этом абзаце.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(a) от 20 до 75 мас. %, предпочтительно от 30 до 50 мас. % первого гетерофазного сополимера пропилена (HECO-1), предпочтительно с MFR<sub>2</sub> (230°C) в пределах от 65,0 до 300,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 75,0 до 200,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 85,0 до 180,0 г/10 мин, наиболее предпочтительно от 90,0 до 120 г/10 мин, и

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

Согласно одному варианту осуществления изобретения эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ):

a) имеет плотность, измеренную согласно ISO 1183-187  $\leq 870$  кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно 850-870 кг/м<sup>3</sup>; и/или

b) сомономер  $\alpha$ -олефина эластомера этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) представляет C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -олефин, предпочтительно 1-бутен, или 1-гексен, или 1-октен.

Композиции по настоящему изобретению дополнительно содержат эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина

(ЕОЕ). Эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) (химически) отличается от эластомерных сополимеров (Е-PP1) и (Е-PP2) указанной выше гетерофазной системы.

Эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) предпочтительно имеет плотность, измеренную согласно ISO 1183-1  $\leq 870$  кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно 850-870 кг/м<sup>3</sup>, более предпочтительно в пределах от 855 до 865 кг/м<sup>3</sup>.

Предпочтительно эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) характеризуется довольно низкой скоростью течения расплава, а именно скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (190°C), измеренной согласно ISO 1133 менее чем 0,5 г/10 мин, предпочтительно 0,05-0,50, более предпочтительно 0,10-0,45, еще более предпочтительно 0,15-0,40 г/10 мин, наиболее предпочтительно 0,20-0,40 г/10 мин.

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

Сомомеры, т.е.  $\alpha$ -олефин(ы), присутствующие в эластомере этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ), представляют C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>  $\alpha$ -олефины, такие как 1-бутен, 1-гексен и 1-октен, 1-бутен является, по существу, предпочтительным. Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) представляет сополимер этилена и 1-бутена в количествах, приведенных в этом абзаце.

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

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

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

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

Минеральный наполнитель (F) предпочтительно имеет средний размер частиц d<sub>50</sub> (лазерная дифракция) от 0,8 до 25,0 мкм, более предпочтительно от 2,5 до 15,0 мкм.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения:

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

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

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

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

дополнительное добавление агента, препятствующего слипанию, не требуется. Композиции полипропилена (PPC) по настоящему изобретению, по существу, свободны от не органических агентов, препятствующих слипанию, примеры таковых включают натуральный и синтетический диоксид кремния (добытый и промышленно переработанный диоксид кремния), поперечно сшитые полимерные сферы, керамические сферы (такие как промышленно полученные керамические алумосиликаты) и цеолиты.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

По существу, предпочтительный вариант осуществления получения гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению включает проведение полимеризации при использовании процесса, включающего или комбинацию из одного циркуляционного и одного или двух газофазных реакторов, или комбинации двух циркуляционных и одного или двух газофазных реакторов.

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ суспензионно-газофазный, такой как технология, разработанная Borealis и известная как технология BORSTAR®. В отношении этого аспекта приведены ссылки на EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 и WO 00/68315. Все введены в описание патентной заявки ссылкой в полном объеме.

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

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

Следовательно, один из многостадийных процессов может включать стадии

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

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

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

извлечение полимерного продукта для дальнейшей технологической обработки. Относительно указанного выше процесса, предпочтительно проводимого в суспензионно-газофазном реакторах, приводится следующая информация относительно условий процесса.

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

Продукт реакции суспензионной полимеризации, которую предпочтительно проводят в циркуляционном реакторе, перемещают в последующий газофазный реактор(ы), где температура предпочтительно составляет в пределах от 50 до 130°C, более предпочтительно от 60 до 100°C, при давлении в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 8 до 35 бар, опять же при необязательном добавлении водорода для контроля молекулярной массы известным способом *per se*.

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

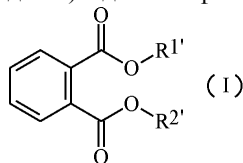
Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в суспензионном реакторе, предпочтительно циркуляционном реакторе, и/или конденсацией в газофазном реакторе.

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

Прокатализатор, используемый по настоящему изобретению, получают:

a) проведением реакции полученного кристаллизацией при распылении или отверждением эмульсии аддукта  $MgCl_2$  и  $C_1$ - $C_2$  спирта с  $TiCl_4$

b) проведением реакции продукта стадии a) с диалкилфталатом с формулой (I)



где  $R^1$  и  $R^2$  представляют независимо по меньшей мере  $C_5$  алкил, при условиях, когда между указанными  $C_1$ - $C_2$  спиртом и указанным диалкилфталатом с формулой (I) происходит транс-этерификация с получением внутреннего донора

c) промывкой продукта со стадии b), или

d) необязательно проведением реакции продукта со стадии c) с дополнительным  $TiCl_4$ .

Прокатализатор может быть получен, как описано, например, в патентных заявках WO 87/07620,

WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0491566. Содержание этих документов введено здесь ссылкой.

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

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

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

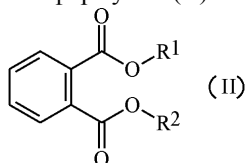
нанесение на указанный титанизованный носитель:

(i) диалкилфталата с формулой (I) с  $R^1$  и  $R^2$ , представляющими независимо по меньшей мере  $C_6$ -алкил, такой как по меньшей мере  $C_8$ -алкил или предпочтительно

(ii) диалкилфталата с формулой (I) с  $R^1$  и  $R^2$ , представляющими тот же самый и представляющими по меньшей мере  $C_6$ -алкил, такой как по меньшей мере  $C_8$ -алкил, или более предпочтительно

(iii) диалкилфталата с формулой (I), выбранного из группы, состоящей из пропилгексилфталата (PrHP), диоктилфталата (DOP), ди-изо-децилфталата (DIDP) и дитридецилфталата (DTDP), еще более предпочтительно диалкилфталата с формулой (I), представляющего диоктилфталат (DOP), такой как ди-изо-октилфталат или диэтилгексилфталат, в частности диэтилгексилфталат с получением первого продукта,

проведение обработки указанного первого продукта при условиях, подходящих для транс-этерификации, т.е. при температуре выше  $100^\circ C$ , предпочтительно в пределах от 100 до  $150^\circ C$ , более предпочтительно в пределах от 130 до  $150^\circ C$ , таким образом, что указанный метанол или этанол переэтерифицируется указанными сложноэфирными группами указанного диалкилфталата с формулой (I) с получением предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, более предпочтительно 90 мол.%, наиболее предпочтительно 95 мол.%, диалкилфталата с формулой (II)



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

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

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения аддукт с формулой  $MgCl_2 \cdot nROH$ , где R представляет метил или этил, n составляет 1-6, расплавляют и затем расплав предпочтительно инжектируют при использовании газа в охлажденный растворитель или охлажденный газ, таким образом, аддукт кристаллизуется в морфологически предпочтительную форму, как, например, описано в WO 87/07620.

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

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

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

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

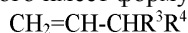
Предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, содержит максимально 2,5 мас.% титана, предпочтительно максимально 2,2% мас.%, более предпочтительно максимально 2,0 мас.%. Содержание донора предпочтительно составляет в пределах от 4 до 12 мас.% и более предпочтительно в пределах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

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

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

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения прокатализатор Циглера-Натта может быть модифицирован полимеризацией винилового соединения в присутствии каталитической системы, содержащей, в частности, специальный прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и

сокатализатор, виниловое соединение которого имеет формулу



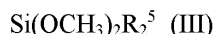
где  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4$  вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения композиции гетерофазного полипропилена по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

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

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

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

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



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

По существу, предпочтительно, чтобы  $\text{R}^5$  был выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

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

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

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

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения оно относится к композиции полипропилена (PPC) со скоростью течения расплава  $\text{MFR}_2$  (230°C), измеренной согласно ISO 1133, от 9,0 до 20,0 г/10 мин, композициям, содержащим:

- первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) в количестве 20-75 мас.%, и
- второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) в количестве 5-50 мас.%, и
- эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) в количестве 5-25 мас.%, и
- армирующий минеральный наполнитель (F) в количестве 1-10 мас.% от общей массы композиции.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения оно относится к композиции полипропилена (PPC) со скоростью течения расплава  $\text{MFR}_2$  (230°C), измеренной согласно ISO 1133, от 9,0 до 20,0 г/10 мин, композициям, содержащим:

- первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) в количестве 25-50 мас.%, предпочтительно 30-40 мас.%, и
- второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) в количестве 25-50 мас.%, предпочтительно 30-40 мас.%, и
- эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) в количестве 10-20 мас.%, и
- армирующий минеральный наполнитель (F) в количестве 2-8 мас.% от общей массы композиции.

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

Также настоящее изобретение относится к изделиям (для автомобильной промышленности), таким как литые под давлением изделия, содержащие по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такие как состоящие из композиции по настоящему изобретению. Соответственно, настоящее изобретение, по существу, отно-

сится к изделиям для автомобильной промышленности, по существу, для внутренней и внешней отделки автомобиля, таким как бамперы, изделия и продукты для обшивки и облицовки кузова, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, детали и изделия для внутренней обшивки и облицовки кузова и аналогичное им, содержащие по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такие как состоящие из композиции полипропилена по настоящему изобретению.

### Примеры

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

#### 1. Методы измерения.

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

MFR<sub>2</sub> (230°C) измеряют согласно ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг).

MFR<sub>2</sub> (190°C) измеряют согласно ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг).

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

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

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

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

Модуль упругости при изгибе измеряют согласно ISO 178 при использовании полученных литьем под давлением образцов, как описано в EN ISO 1873-2, размером 80 × 10 × 4 мм<sup>3</sup>. При определении модуля упругости при изгибе скорость ползуна составила 2 мм/мин.

Тест на ударную прочность по Шарпи: ударную прочность по Шарпи с надрезом (Charpy NIS) определяют согласно ISO 179-1/1eA/DIN 53453 при температуре 23°C и при температуре -20°C, с использованием образцов, полученных литьем под давлением, в форме брусков размером 80 × 10 × 4 мм<sup>3</sup>, полученных согласно ISO 294-1:1996.

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

После выдержки образца при комнатной температуре в течение 96 ч измерили изменения радиальных и тангенциальных размеров к направлению потока на обоих дисках. Среднее соответствующих показателей обоих дисков представляют, как конечные результаты.

Средний размер частиц d<sub>50</sub> (лазерная дифракция) рассчитали по распределению размера частиц [массовый процент], как определили при использовании лазерной дифракции (Mastersizer) согласно ISO 13320-1.

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

#### 2. Примеры.

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



Таблица 1. Используемые гетерофазные сополимеры пропилена (HECO)

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

"HECO 1" - коммерчески доступный продукт BJ356MO от Borealis.

"HECO 2" - коммерчески доступный продукт BC250MO от Borealis.

"HECO 3" - коммерчески доступный продукт BC918CF от Borealis.

"HECO 4" - коммерчески доступный продукт BA212E от Borealis.

Таблица 2. Композиции

Пример*		IE1	IE2	IE3	IE4	CE1	CE2	CE3	CE4
HECO 1	[масс.%]	37	54	37	35	70	39	58	37
HECO 2	[масс.%]	36	18	36	36	-	-	-	36
HECO 3	[масс.%]	-	-	-	-	-	30	-	-
HECO 4	[масс.%]	-	-	-	-	-	-	10	-
ЕОЕ 1	[масс.%]	15	16	7,5	-	18	18	18	-
ЕОЕ 2	[масс.%]	-	-	7,5	-	-	-	-	-
ЕОЕ 3	[масс.%]	-	-	-	15	-	-	-	-
ЕОЕ 4	[масс.%]	-	-	-	-	-	-	-	15
Наполнитель	[масс.%]	5	5	5	5	5	5	5	5
Плотность	[кг/м <sup>3</sup> ]	930	930	930	930	930	930	930	930
MFR <sub>2</sub>	[г/10 минут]	11,0	16,8	1,0	9,0	3,0	7,7	16,6	12,8
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	1347	1411	1353	1404	1260	1375	1600	1409
Ударная прочность (+23°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	58,4	1,8	57,8	53,1	7,6	49,4	12,6	49,8
Ударная прочность (-20°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	8,8	6,5	8,0	7,1	4,6	6,5	5,9	6,6
Блеск (60°)	[%]	2,2	2,2	2,5	2,2	2,5	2,9	3,5	2,7
Усадка	[%]	1,13	1,23	1,09	1,27	1,54	1,08	1,11	1,15

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

ЕОЕ 1 - коммерчески доступный продукт Engage HM 7487 от Dow Elastomers, который представляет сополимер этилена и бутена с MFR<sub>2</sub> (190°C) 0,31 г/10 мин и плотностью 860 кг/м<sup>3</sup>. Содержание 1-бутена составило 32,1 мас.%, как определили при использовании ИКСФП, калиброванной по 13<sup>C</sup>-ЯМР.

ЕОЕ 2 - коммерчески доступный продукт Engage 8842 от Dow Elastomers, который представляет сополимер этилена и октена с MFR<sub>2</sub> (190°C) 1,0 г/10 мин и плотностью 857 кг/м<sup>3</sup>. Содержание 1-октена составило 39,2 мас.%, как определили при использовании ИКСФП, калиброванной по 13<sup>C</sup>-ЯМР.

ЕОЕ 3 - коммерчески доступный продукт Engage HM 7387 от Dow Elastomers, который представляет сополимер этилена и бутена с MFR<sub>2</sub> (190°C) <0,5 г/10 мин и плотностью 870 кг/м<sup>3</sup>.

ЕОЕ 4 - коммерческий сополимер этилена и октена Queo 8201 от Borealis с MFR<sub>2</sub> (190°C) 1,0 г/10

мин и плотностью 882 кг/м<sup>3</sup>.

Наполнитель - коммерческий тальк HAR T84 от Luzenac со средним размером частиц d<sub>50</sub> 11,5 мкм (Mastersizer) и удельной поверхностью (BET) 18,5 м<sup>2</sup>/г.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция полипропилена (PPC) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C), измеренной согласно ISO 1133,  $\geq 9,0$  г/10 мин, которая содержит:

а) по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO), в общем количестве по меньшей мере 50 мас.% от общей массы композиции, при этом по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO) содержат первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) и второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2), где дополнительно массовое соотношение между первым гетерофазным сополимером пропилена (HECO-1) и вторым гетерофазным сополимером пропилена (HECO-2)  $[(HECO-1)/(HECO-2)]$  составляет от 3/1 до 1/2,

б) этилен-( $\alpha$ )-олефиновый эластомер (ЕОЕ) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (190°C), измеренной согласно ISO 1133,  $< 0,5$  г/10 мин,

с) где соотношение MFR<sub>2</sub> по меньшей мере одного из по меньшей мере двух гетерофазных сополимеров пропилена (HECO) к MFR<sub>2</sub> этилен-( $\alpha$ )-олефинового эластомера (ЕОЕ)  $[MFR_2(HECO)/MFR_2(EOE)]$  составляет от 2/1 до 100/1,

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

е) где первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C), измеренную согласно ISO 1133, 50-500 г/10 мин, и

ф) где второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C), измеренную согласно ISO 1133, 0,5-20 г/10 мин.

2. Композиция полипропилена (PPC) по п.1, в которой:

а) по меньшей мере два гетерофазных сополимера пропилена (HECO) содержатся в общем количестве 55-85 мас.%, и

б) эластомер этилена и  $\alpha$ -олефина (ЕОЕ) содержится в количестве 5-25 мас.% от общей массы композиции.

3. Композиция полипропилена (PPC) по п.1 или 2, в которой:

а) первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) содержится в количестве 20-75 мас.%, и

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

4. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, в которой первый гетерофазный сополимер пропилена (HECO-1) имеет:

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

б) общее содержание пропилена от 75,0 до 97,0 мас.%, и/или

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

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

5. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, в которой второй гетерофазный сополимер пропилена (HECO-2) имеет:

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

б) общее содержание пропилена от 70,0 до 95,0 мас.%, и/или

с) содержание пропилена во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), от 50,0 до 70,0 мас.%, и/или

д) характеристическую вязкость (IV), измеренную согласно ISO 1268-1 (декалин), фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), 3,0-5,0 дл/г.

6. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, в которой этилен-( $\alpha$ )-олефиновый эластомер (ЕОЕ):

а) имеет плотность, измеренную согласно ISO 1183-1,  $\leq 870$  кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно 850-870 кг/м<sup>3</sup>, и

б) сомономер  $\alpha$ -олефина в (ЕОЕ) представляет C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$ -олефин, предпочтительно 1-бутен, или 1-гексен, или 1-октен.

7. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, которая дополнительно содержит армирующий минеральный наполнитель (F) в количестве вплоть до 10 мас.%.

8. Композиция полипропилена (PPC) по п.7, в которой минеральный наполнитель (F):

а) выбран из листового силиката, слюды или волластонита, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из слюды, волластонита, каолинита, смектита, монтмориллонита и талька, еще более предпочтительно представляет тальк; и

b) имеет средний размер частиц  $d_{50}$  от 0,8 до 25,0 мкм, более предпочтительно от 2,5 до 15,0 мкм, определенный при использовании лазерной дифракции согласно ISOP 13320-1.

9. Композиция полипропилена (PPC) по любому из предшествующих пунктов, которая:

a) не содержит полиэтилен высокой плотности (HDPE), и

b) не содержит неорганический агент, препятствующий слипанию.

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

