

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992691** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.04.20

(51) Int. Cl. *C08L 23/12* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.06.26

(54) **ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ОТЛИЧНОЙ УДАРНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ**

(31) **17178711.2**

(32) **2017.06.29**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2018/067071**

(87) **WO 2019/002270 2019.01.03**

(88) **2019.02.21**

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

**Луммерсторфер Томас, Книзель
Клаудиа, Грестенбергер Георг (AT)**

(74) Представитель:

**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(57) Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции, содержащей полипропиленовую матрицу, диспергированную фазу, содержащую два различных эластомерных этиленовых сополимера, и неорганический наполнитель. Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему указанную полипропиленовую композицию.

A1

201992691

201992691

A1

Полипропиленовая композиция с отличной ударной прочностью

Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (К), содержащей полипропиленовую матрицу, диспергированную фазу, содержащую два различных эластомерных этиленовых сополимера, и неорганический наполнитель. Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему указанную полипропиленовую композицию (К).

Полипропиленовые материалы широко используют в автомобильной промышленности и совокупность их самых основных свойств обычно описывают с помощью плотности, текучести, жесткости и ударной прочности. При заданной плотности и показателе текучести расплава часто требуется превосходный баланс жесткости и ударной прочности, в особенности для наиболее востребованных применений для внутренней и внешней отделки автомобилей. Этого обычно достигают путем приготовления трехкомпонентных композиций, в которых сочетают полипропиленовую матрицу, наполнитель и диспергированную эластомерную фазу. Согласно этому подходу как жесткость, так и ударную прочность улучшают одновременно, вследствие чего получают хорошо сбалансированную совокупность параметров механических свойств. Баланса жесткости и ударной прочности часто трудно достичь, так как высокая ударная прочность приводит к значительному уменьшению жесткости, и наоборот.

Проблема становится еще более сложной для очень востребованных деталей внутренней и внешней отделки автомобилей, для которых большое значение представляет характеристика перехода из пластичного состояния в хрупкое. Для таких материалов требования по ударным свойствам распространяют до испытаний, известных как испытания на прокол с измерительной аппаратурой (ИПИА) или определение ударной прочности с использованием падающего заостренного груза. Обычно используют плоскую геометрию образца и двухосную нагрузку прикладывают с помощью полусферического дротика, который попадает в жестко закрепленный образец с заданной скоростью и при заданной температуре испытания. Динамический отклик материала (кривые отклонения под действием силы) регистрируют, и для оценки можно использовать несколько параметров. Таким образом, можно измерить переходы материалов из пластичного состояния в хрупкое путем проведения испытаний на прокол в заданном температурном интервале. Стандартами для испытаний на прокол с

измерительной аппаратурой, в основном используемыми в автомобильной промышленности, являются ISO 6603-2 и ASTM D3763 и для многих технических характеристик требуется температура хрупко-вязкого перехода ($T_{ХВП}$). Оценка $T_{ХВП}$ обычно основана на внешнем виде образца после ИПИА.

Одним подходом для улучшения поведения полипропиленового материала при переходе из пластичного состояния в хрупкое является использование эластомерных полимеров на основе стирола (СЭБС) в качестве модификаторов ударной прочности. Причиной выдающейся характеристики ИПИА модифицированных СЭБС соединений является, с одной стороны, очень мелкая и однородная фазовая морфология диспергированной в полипропиленовой матрице СЭБС фазы и, с другой стороны, очень низкая температура стеклования сортов СЭБС, используемых для модификации ударной прочности автомобильных компонентов. Однако довольно высокая стоимость таких сортов СЭБС является основным недостатком этого подхода.

Соответственно, в технике существует потребность в полипропиленовом материале, показывающем улучшенный баланс жесткости и ударной прочности в сочетании с превосходным поведением при переходе из пластичного состояния в хрупкое, без применения полимеров на основе СЭБС.

Поэтому целью настоящего изобретения является предоставление полипропиленовой композиции, характеризующейся хорошей характеристикой ИПИА, в то время как предел прочности при растяжении и ударная прочность, измеренная на образце с надрезом, остаются на высоком уровне.

Открытие настоящего изобретения состоит в том, что применение модификатора ударной прочности, являющегося богатым пропиленом эластомером, приводит к улучшенному балансу ударной прочности и жесткости, а также к хорошей характеристике ИПИА.

Соответственно, настоящее изобретение направлено на полипропиленовую композицию (К), имеющую показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, по меньшей мере 10,0 г/10 мин, содержащую

- i) от 45,0 до 80,0 масс.% матрицы (М), содержащей пропиленовый полимер (ПП1),
- ii) от 15,0 до 40,0 масс.% эластомерной фракции (Э), диспергированной в указанной матрице (М), содержащей
 - a) первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1), имеющий содержание этилена по меньшей мере 30,0 молн.%, и

b) второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2), имеющий содержание этилена меньшее или равное 30,0 мольн.%, и

iii) неорганический наполнитель (Н).

Согласно одному воплощению настоящего изобретения эластомерная фракция (Э) содержит первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) в массовом отношении от 2:1 до 10:1.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения полипропиленовая композиция (К) содержит

i) от 45,0 до 75,0 масс.% пропиленового полимера (ПП1),

ii) от 10,0 до 40,0 масс.% первого эластомерного этиленового сополимера (Э1),

iii) от 0,5 до 10,0 масс.% второго эластомерного этиленового сополимера (Э2), и

iv) от 15,0 до 30,0 масс.% неорганического наполнителя,

исходя из общего количества полипропиленовой композиции (К).

Согласно другому воплощению настоящего изобретения пропиленовый полимер (ПП1)

i) является пропиленовым гомополимером (Г-ПП1) и/или

ii) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, от 20,0 до 200,0 г/10 мин.

Особенно предпочтительно первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) является сополимером этилена и C₄-C₂₀ α-олефина.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения, первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) имеет

a) показатель текучести расплава ПТР (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, менее 100,0 г/10 мин,

b) содержание C₄-C₂₀ α-олефина, исходя из общей массы первого эластомерного этиленового сополимера (Э1), от 5,5 до 30,0 мольн.% и/или

c) плотность менее 0,885 г/см³.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) являлся сополимером этилена и 1-бутена или 1-октена.

Особенно предпочтительно второй этиленовый сополимер (Э2) является сополимером пропилена и этилена.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения, второй этиленовый сополимер (Э2) имеет

a) содержание пропилена по меньшей мере 60,0 мольн.%,

b) плотность менее $0,870 \text{ г/см}^3$ и/или

c) показатель текучести расплава ПТР (190°C , 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, от 0,5 до 15,0 г/10 мин.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения, неорганический наполнитель (Н) представляет собой тальк.

Особенно предпочтительно первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй этиленовый сополимер (Э2) не содержат мономерных звеньев, получаемых из стирола или его производных.

Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему описанную выше полипропиленовую композицию (К).

Особенно предпочтительно изделие является формованным изделием, предпочтительно формованной деталью автомобиля.

Предпочтительно изделие содержит по меньшей мере 60,0 масс.% описанной выше полипропиленовой композиции (К).

Далее изобретение описано более подробно.

Полипропиленовая композиция (К)

Как отмечено выше, полипропиленовая композиция (К) по данному изобретению содержит матрицу (М), представляющую собой пропиленовый полимер (ПП1), и эластомерную фракцию (Э), содержащую первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) представляет собой гетерофазную систему, содержащую матрицу (М), представляющую собой пропиленовый полимер (ПП1), и диспергированную фазу, представляющую собой эластомерную фракцию (Э), содержащую первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2). Соответственно, пропиленовый полимер (ПП1) предпочтительно является (полу)кристаллическим пропиленовым полимером (ПП1), а первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) являются эластомерными полимерами (мелко) диспергированными в (полу)кристаллическом пропиленовом полимере (ПП1). Другими словами, (полу)кристаллический пропиленовый полимер (ПП1) составляет матрицу, в которой эластомерная фракция (Э), содержащая первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2), образует включения в матрице, то есть в (полу)кристаллическом пропиленовом полимере (ПП1). Таким

образом, матрица содержит (мелко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерную фракцию (Э), содержащую первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2). Термин «включение» согласно этому изобретению предпочтительно должен указывать, что матрица и включение образуют различные фазы в полипропиленовой композиции (К), при этом указанные включения, например, можно увидеть с помощью микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или их можно обнаружить с помощью динамо-механического термического анализа (ДМТА). Конкретно в ДМТА присутствие многофазной структуры можно определить по присутствию по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит от 45,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 47,0 до 65,0 масс.%, еще более предпочтительно от 50,0 до 55,0 масс.% матрицы (М) и от 15,0 до 40,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 35,0 масс.%, еще более предпочтительно от 25,0 до 30,0 масс.% эластомерной фракции (Э), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Дополнительно или альтернативно предыдущему абзацу, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит матрицу (М) и эластомерную фракцию (Э) в массовом отношении от 5:1 до 1:1, более предпочтительно от 3:1 до 1,5:1, еще более предпочтительно от 2:1 до 1,8:1.

Кроме того, полипропиленовая композиция по изобретению содержит неорганический наполнитель (Н).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит от 45,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 47,0 до 65,0 масс.%, еще более предпочтительно от 50,0 до 55,0 масс.% матрицы (М), от 15,0 до 40,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 35,0 масс.%, еще более предпочтительно от 25,0 до 30,0 масс.% эластомерной фракции (Э) и от 10,0 до 30,0 масс.%, более предпочтительно от 15,0 до 25,0 масс.%, еще более предпочтительно от 17,0 до 22,0 масс.% неорганического наполнителя (Н), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Как отмечено выше, полипропиленовая композиция (К) содержит матрицу (М), содержащую пропиленовый полимер (ПП1). Предпочтительно матрица (М) содержит по меньшей мере 80,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 90,0 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95,0 масс.%, например, 99,0 масс.% пропиленового полимера (ПП1), исходя из общей массы матрицы (М). Таким образом,

предпочтительно матрица (М) не содержит дополнительного полимера или полимеров, отличных от пропиленового полимера (ПП1), в количестве, превышающем 20,0 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10,0 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 5,0 масс.%, например, 1,0 масс.%, исходя из массы матрицы (М). Особенно предпочтительно матрица (М) состоит из пропиленового полимера (ПП1).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит от 45,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 47,0 до 65,0 масс.%, еще более предпочтительно от 50,0 до 55,0 масс.% пропиленового полимера (ПП1), от 15,0 до 40,0 масс.%, более предпочтительно от 20,0 до 35,0 масс.%, еще более предпочтительно от 25,0 до 30,0 масс.% эластомерной фракции (Э) и от 10,0 до 30,0 масс.%, более предпочтительно от 15,0 до 25,0 масс.%, еще более предпочтительно от 17,0 до 22,0 масс.% неорганического наполнителя (Н), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Эластомерная фракция (Э) содержит первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2). Предпочтительно эластомерная фракция (Э) содержит первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) в массовом отношении от 2:1 до 10:1, более предпочтительно от 3:1 до 8:1, еще более предпочтительно от 5:1 до 7:1. Особенно предпочтительно эластомерная фракция (Э) содержит первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) в массовом отношении 6:1.

Кроме того, предпочтительно эластомерная фракция (Э) содержит по меньшей мере 80,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 90,0 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95,0 масс.%, например, 99,0 масс.% объединенных первого эластомерного этиленового сополимера (Э1) и второго эластомерного этиленового сополимера (Э2), исходя из массы эластомерной фракции (Э). Соответственно, предпочтительно эластомерная фракция (Э) не содержит дополнительного полимера или полимеров, отличных от первого эластомерного этиленового сополимера (Э1) и второго эластомерного этиленового сополимера (Э2) в количестве, превышающем 20,0 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10,0 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 5,0 масс.%, например, 1,0 масс.%, исходя из массы эластомерной фракции (Э). Особенно предпочтительно эластомерная фракция (Э) состоит из первого эластомерного этиленового сополимера (Э1) и второго эластомерного этиленового сополимера (Э2).

Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит от 45,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 47,0 до 65,0 масс.%, еще более предпочтительно от 50,0 до 55,0 масс.% пропиленового полимера (ПП1), от 10,0 до 40,0 масс.%, более предпочтительно от 16,0 до 32,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 25,0 масс.% первого эластомерного этиленового сополимера (Э1), от 0,5 до 10,0 масс.%, более предпочтительно от 1,0 до 8,0 масс.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 5,0 масс.% второго эластомерного этиленового сополимера (Э2) и от 10,0 до 30,0 масс.%, более предпочтительно от 15,0 до 25,0 масс.%, еще более предпочтительно от 17,0 до 22,0 масс.% неорганического наполнителя (Н), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К).

Полипропиленовая композиция (К) по настоящему изобретению может содержать добавки (ДОБ). Соответственно, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) содержит, более предпочтительно состоит из от 45,0 до 80,0 масс.%, более предпочтительно от 47,0 до 65,0 масс.%, еще более предпочтительно от 50,0 до 55,0 масс.% пропиленового полимера (ПП1), от 10,0 до 40,0 масс.%, более предпочтительно от 16,0 до 32,0 масс.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 25,0 масс.% первого эластомерного этиленового сополимера (Э1), от 0,5 до 10,0 масс.%, более предпочтительно от 1,0 до 8,0 масс.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 5,0 масс.% второго эластомерного этиленового сополимера (Э2), от 10,0 до 30,0 масс.%, более предпочтительно от 15,0 до 25,0 масс.%, еще более предпочтительно от 17,0 до 22,0 масс.% неорганического наполнителя (Н) и от 0,0 до 5,0 масс.%, более предпочтительно от 0,1 до 3,0 масс.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 1,5 масс.% добавок (ДОБ), исходя из общей массы полипропиленовой композиции (К). Добавки (ДОБ) более подробно описаны ниже.

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) по изобретению не содержит дополнительного полимера или полимеров, отличных от пропиленового полимера (ПП1), первого эластомерного этиленового сополимера (Э1) и второго эластомерного этиленового сополимера (Э2), в количестве, превышающем 5,0 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 3,0 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 2,5 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), определенный согласно ISO 1133, полипропиленовой композиции (К) составляет

по меньшей мере 10,0 г/10 мин, более предпочтительно от 15,0 до 40,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 20,0 до 35,0 г/10 мин, например, от 25,0 до 32,0 г/10 мин.

Кроме того, предпочтительно полипропиленовая композиция (К) имеет ударную прочность по Шарпи для образца с надрезом, определенную согласно ISO 179/1eA при -30°C , по меньшей мере $3,0 \text{ кДж/м}^2$, более предпочтительно по меньшей мере $3,1 \text{ кДж/м}^2$, еще более предпочтительно $3,2 \text{ кДж/м}^2$.

Предпочтительно полипропиленовую композицию (К) получают путем смешивания в расплаве пропиленового полимера (ПП1), первого эластомерного этиленового сополимера (Э1), второго эластомерного этиленового сополимера (Э2) и неорганического наполнителя (Н). Смешивание в расплаве пропиленового полимера (ПП1) с первым эластомерным этиленовым сополимером (Э1) и вторым эластомерным этиленовым сополимером (Э2) приводит к гетерофазной системе, в которой первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) диспергированы в пропиленовом полимере (ПП1), то есть к гетерофазной системе, в которой пропиленовый полимер (ПП1) образует матрицу, а первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) образуют диспергированную фазу.

Далее пропиленовый полимер (ПП1), первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1), второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) и неорганический наполнитель (Н) описаны более подробно.

Пропиленовый полимер (ПП1)

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

В случае, если пропиленовый полимер (ПП1) является пропиленовым сополимером, первый пропиленовый полимер (ПП1) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, такие сомономеры, как этилен и/или $\text{C}_4\text{-C}_8$ α -олефины, в частности, этилен и/или $\text{C}_4\text{-C}_6$ α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) по изобретению содержит, в особенности состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, выбранных из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более конкретно, полипропиленовый полимер (ПП1) по этому изобретению содержит, помимо пропилена, звенья, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном воплощении пропиленовый полимер (ПП1) содержит звенья, получаемые только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера в пропиленовом полимере (ПП1) составляет от 0,0 до 5,0 мольн.%, более предпочтительно от 0,0 до 3,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 0,0 до 1,0 мольн.%.

Особенно предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) является пропиленовым гомополимером (Г-ПП1).

Согласно настоящему изобретению, выражение «пропиленовый гомополимер» относится к полипропилену, который в основном, то есть по меньшей мере на 99,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере на 99,5 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,8 масс.%, например, по меньшей мере на 99,9 масс.%, состоит из пропиленовых звеньев. В другом воплощении можно обнаружить только пропиленовые звенья, то есть полимеризован только пропилен.

Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) характеризуется умеренным показателем текучести расплава. Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, от 20,0 до 200,0 г/10 мин, более предпочтительно от 40,0 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 60,0 до 80,0 г/10 мин, например, от 70,0 до 78,0 г/10 мин.

Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) является изотактическим. Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) имеет довольно высокую пентадную концентрацию (mmmm%), то есть более 94,1%, более предпочтительно более 94,4%, например, более 94,4-98,5%, еще более предпочтительно по меньшей мере 94,7%, например, от 94,7 до 97,5%.

Дополнительной характеристикой пропиленового полимера (ПП1) является низкое количество неправильного встраивания пропилена в полимерной цепи, которое указывает на то, что пропиленовый полимер (ПП1) получают в присутствии катализатора Циглера-Натта. Соответственно, первый пропиленовый полимер (ПП1) предпочтительно характеризуется низким количеством 2,1 эритро региодефектов, то есть меньшим или равным 0,4 мольн.%, более предпочтительно меньшим или равным 0,2 мольн.%, например, не более 0,1 мольн.%, определенным с помощью ¹³C ЯМР спектроскопии. В особенно предпочтительном воплощении не обнаруживают никаких 2,1 эритро региодефектов.

Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) характеризуется довольно низким содержанием растворимой в холодном ксилоле (РХК) фракции, то есть содержанием растворимой в холодном ксилоле (РХК) фракции менее 3,1 масс.%. Соответственно,

пропиленовый полимер (ПП1) имеет содержание растворимой в холодном ксилоле (РХК) фракции от 1,0 до 3,0 масс.%, более предпочтительно от 2,0 до 2,8 масс.%, еще более предпочтительно от 2,2 до 2,6 масс.%.

Кроме того, пропиленовый полимер (ПП1) предпочтительно является кристаллическим пропиленовым гомополимером. Термин «кристаллический» указывает на то, что пропиленовый полимер (ПП1) имеет довольно высокую температуру плавления. Соответственно, по всему описанию пропиленовый полимер (ПП1) считают кристаллическим, если не указано другое. Поэтому пропиленовый полимер (ПП1) предпочтительно имеет температуру плавления $T_{пл}$, измеренную посредством дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), по меньшей мере 160°C , более предпочтительно по меньшей мере 161°C , еще более предпочтительно по меньшей мере 163°C , например, от 163°C до 167°C .

Также предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) имеет температуру кристаллизации $T_{кр}$, измеренную посредством дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), большую или равную 110°C , более предпочтительно от 110 до 128°C , более предпочтительно от 114 до 120°C .

Пропиленовый полимер (ПП1) предпочтительно характеризуется высокой жесткостью. Соответственно, пропиленовый полимер (ПП1) предпочтительно имеет довольно высокий модуль упругости при изгибе. Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) имеет модуль упругости при изгибе, измеренный согласно ISO 178, составляющий по меньшей мере 800 МПа, более предпочтительно от 800 до 2000 МПа, еще более предпочтительно от 1000 до 1600 МПа.

Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) получают путем полимеризации пропилена в присутствии катализатора Циглера-Натта, как описано ниже. Более предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) по этому изобретению получают посредством способа, подробно определенного ниже, с использованием катализатора Циглера-Натта.

Пропиленовый полимер (ПП1) по настоящему изобретению может содержать дополнительные компоненты. Однако, предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) по изобретению содержит в качестве полимерных компонентов только пропиленовый полимер (ПП1), определенный в настоящем изобретении. Соответственно, количество пропиленового полимера (ПП1) может не составлять 100,0 масс.% относительно общей массы пропиленового полимера (ПП1). В таком случае, оставшаяся часть до 100,0 масс.% могут составлять дополнительные добавки, известные в технике. Однако, эта оставшаяся

часть должна составлять не более 5,0 масс.%, например, не более 3,0 масс.%, во всем пропиленовом полимере (ПП1). Например, пропиленовый полимер (ПП1) по изобретению может дополнительно содержать небольшое количество добавок, выбранных из группы, состоящей из антиоксидантов, стабилизаторов, наполнителей, красителей, нуклеирующих агентов и антистатических добавок. В общем, их вводят в течение гранулирования порошкообразного продукта, полученного при полимеризации. Соответственно, пропиленовый полимер (ПП1) составляет по меньшей мере 95,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 97,0 масс.% во всем пропиленовом полимере (ПП1).

В случае, если пропиленовый полимер (ПП1) содержит α -нуклеирующие агенты, предпочтительно, чтобы он не содержал β -нуклеирующих агентов. α -нуклеирующие агенты предпочтительно выбирают из группы, состоящей из

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

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбита) и и C1-C8-алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбит), или замещенных производных нонита, таких как 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]-нонит, и

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, 2,2'-метилен-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия или гидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат]алюминия, и

(iv) винилциклоалканового полимера или винилалканового полимера (как обсуждается более подробно ниже), и

(v) их смесей.

Такие добавки обычно имеются в продаже и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", pages 871 to 873, 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) содержит вплоть до 5,0 масс.% α -нуклеирующего агента. В предпочтительном воплощении пропиленовый гомополимер содержит не более 500 частей на млн., более предпочтительно от 0,025 до 200 частей на млн., более предпочтительно от 0,1 до 200 частей на млн., еще более предпочтительно от 0,3 до 200 частей на млн., наиболее предпочтительно от 0,3 до 100 частей на млн. α -нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбита), производного дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-

ди(метилбензилиден)сорбита), или замещенных производных нонита, таких как 1,2,3-тридезоксид-4,6:5,7-бис-О-((4-пропилфенил)метилден)-нонит, 2,2'-метилденбис-(4,6-дитретбутилфенил)фосфата натрия, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

Однако предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) не содержит нуклеирующего агента.

Пропиленовый полимер (ПП1) по этому изобретению предпочтительно получают в присутствии

(а) катализатора Циглера-Натта, содержащего соединения (ПС) переходного металла Групп 4 – 6 по ИЮПАК, соединения (МС) металла Группы 2 и внутренний донор (ВнтД),

(б) при необходимости, сокатализатора (Со), и

(с) при необходимости, внешнего донора (ВншД).

Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) получают в способе полимеризации, дополнительно описанном ниже, включающем по меньшей мере один реактор, например, два реактора (Р1) и (Р2). Предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) получают в одном реакторе (Р1) полимеризации.

Способ получения пропиленового гомополимера, а также катализатор Циглера-Натта, дополнительно подробно описаны ниже.

Реактор (Р1) полимеризации может быть газофазным реактором (ГФР) или суспензионным реактором (СР). Газофазный реактор (ГФР) по изобретению предпочтительно является реактором с псевдооживленным слоем или реактором с неподвижным слоем или любым их сочетанием.

Предпочтительно реактор (Р1) полимеризации является суспензионным реактором (СР), который может представлять собой любой реактор непрерывного действия или простой реактор-резервуар периодического действия с перемешиванием или петлевой реактор, в котором реакцию проводят в массе или в суспензии. Полимеризация в массе означает полимеризацию в реакционной среде, которая включает по меньшей мере 60% (масс.) мономера. Согласно настоящему изобретению, суспензионный реактор (СР) предпочтительно представляет собой петлевой реактор (ПР) (для проведения реакции в массе).

Второй реактор (Р2) полимеризации и любой последующий реактор, если он присутствует, предпочтительно являются газофазными реакторами (ГФР). Такие газофазные реакторы (ГФР) могут быть любыми реакторами с механическим

перемешиванием или с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (ГФР) включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростями газа по меньшей мере 0,2 м/с. Таким образом, предпочтительно газофазный реактор является реактором с псевдооживленным слоем с механической мешалкой.

Если присутствует любой последующий реактор, пропиленовый гомополимер из первого реактора (P1) полимеризации предпочтительно непосредственно подают во второй реактор (P2) полимеризации, то есть в (первый) газофазный реактор (ГФР1) без стадии мгновенного испарения между стадиями. Этот вид прямой подачи описан в EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A и EP 991684 A. Под «прямой подачей» понимают способ, в котором содержимое первого реактора (P1) полимеризации, то есть петлевого реактора (ПР), направляют непосредственно в газофазный реактор следующей ступени.

Альтернативно, пропиленовый гомополимер из первого реактора (P1) полимеризации, более предпочтительно полимерную суспензию из петлевого реактора (ПР), также можно направлять на стадию мгновенного испарения или проводить дополнительную стадию сгущения перед подачей во второй реактор (P2) полимеризации, то есть в газофазный реактор (ГФР). Соответственно, эта «непрямая подача» относится к способу, в котором содержимое первого реактора (P1) полимеризации, петлевого реактора (ПР), то есть полимерную суспензию, подают во второй реактор (P2) полимеризации, в (первый) газофазный реактор (ГФР1), через блок разделения реакционной среды, в виде газообразной реакционной среды из блока разделения.

Однако предпочтительно пропиленовый полимер (ПП1) получают в одном реакторе, то есть реакторе (P1) полимеризации, являющемся петлевым реактором (ПР).

Если необходимо, перед суспензионным реактором (СР), то есть петлевым реактором (ПР), помещают реактор предварительной полимеризации.

Катализатор Циглера-Натта подают в реактор (P1) полимеризации. Если способ также включает стадию предварительной полимеризации, предпочтительно весь катализатор Циглера-Натта подают в реактор предварительной полимеризации. Затем продукт предварительной полимеризации, содержащий катализатор Циглера-Натта, перемещают в реактор (P1) полимеризации.

Предпочтительным многостадийным способом является «петлевой-газофазный» способ, такой как разработанный Borealis A/S, Дания (известный как технология BORSTAR®), описанный 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.

Особенно хороших результатов достигают в случае, когда тщательно выбирают температуру в реакторах.

Соответственно, предпочтительно рабочая температура в реакторе (P1) полимеризации составляет от 62 до 85⁰С, более предпочтительно от 65 до 82⁰С, еще более предпочтительно в интервале от 67 до 80⁰С.

Обычно давление в реакторе (P1) полимеризации, предпочтительно в петлевом реакторе (ПР), составляет от 2 до 8 МПа (от 20 до 80 бар), предпочтительно от 3 до 7 МПа (от 30 до 70 бар), например, от 3,5 до 6,5 МПа (от 35 до 65 бар).

Предпочтительно в каждый реактор полимеризации добавляют водород, чтобы регулировать молекулярную массу, то есть показатель текучести расплава ПТР₂.

Предпочтительно среднее время пребывания является довольно продолжительным в реакторах (P1) полимеризации. В общем, среднее время пребывания (τ) определяют как отношение реакционного объема (V_R) к объемной скорости истечения из реактора (Q_o) (то есть V_R/Q_o), то есть $\tau = V_R/Q_o$. В случае петлевого реактора реакционный объем (V_R) равен объему реактора.

Соответственно, среднее время пребывания (τ) в реакторе (P1) полимеризации предпочтительно составляет по меньшей мере 15 мин, более предпочтительно от 15 до 80 мин, еще более предпочтительно от 20 до 60 мин, например, от 24 до 50 мин.

Как отмечено выше, получение пропиленового гомополимера может включать помимо (основной) полимеризации пропиленового гомополимера в реакторе (P1) полимеризации, перед ней, предварительную полимеризацию в реакторе (ПредР) предварительной полимеризации выше по потоку от реактора (P1) полимеризации.

В реакторе (ПредР) предварительной полимеризации получают полипропилен (Пре-ПП). Предварительную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта. Согласно этому воплощению катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Со) и внешний донор (ВншД) вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако, это не должно исключать варианта, когда на более поздней стадии, например, дополнительный сокатализатор (Со) и/или внешний донор (ВншД) добавляют в способ полимеризации, например, в первый реактор (P1). В одном воплощении катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Со) и внешний донор (ВншД) добавляют только в реактор (ПредР) предварительной полимеризации, если используют предварительную полимеризацию.

Реакцию предварительной полимеризации обычно проводят при температуре от 0 до 60⁰С, предпочтительно от 15 до 50⁰С, еще более предпочтительно от 20 до 45⁰С.

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

В предпочтительном воплощении предварительную полимеризацию проводят в виде суспензионной полимеризации в массе жидкого пропилена, то есть жидкая фаза в основном содержит пропилен, возможно, с растворенными в нем инертными компонентами. Более того, по настоящему изобретению, как отмечено выше, в течение предварительной полимеризации используют подачу этилена.

На стадии предварительной полимеризации также можно добавлять другие компоненты. Таким образом, на стадии предварительной полимеризации можно добавлять водород для регулирования молекулярной массы полипропилена (Пре-ПП), как известно в технике. Кроме того, можно использовать антистатические добавки для предотвращения слипания частиц друг с другом или со стенками реактора.

Точное регулирование условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в области компетенции специалистов.

В силу определенных выше условий способа, при предварительной полимеризации предпочтительно получают смесь (СМ) катализатора Циглера-Натта и полипропилена (Пре-ПП), полученную в реакторе (Пред-Р) предварительной полимеризации. Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (мелко) диспергирован в полипропилене (Пре-ПП). Другими словами, частицы катализатора Циглера-Натта, введенные в реактор (ПредР) предварительной полимеризации, расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределяются в растущем полипропилене (Пре-ПП). Размеры введенных частиц катализатора Циглера-Натта, а также полученных фрагментов, не имеют существенного значения для данного изобретения и находятся в области компетенции специалистов.

Как отмечено выше, если используют предварительную полимеризацию, после указанной предварительной полимеризации смесь (СМ) катализатора Циглера-Натта и полипропилена (Пре-ПП), полученную в реакторе (ПредР) предварительной полимеризации, перемещают в первый реактор (Р1). Обычно общее количество полипропилена (Пре-ПП) в конечном пропиленовом полимере (ПП1) является довольно низким и обычно составляет не более 5,0 масс.%, более предпочтительно не более 4,0 масс.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 4,0 масс.%, например, от 1,0 до 3,0 масс.%.

В случае, когда предварительную полимеризацию не используют, пропилен и другие ингредиенты, такие как катализатор Циглера-Натта, непосредственно вводят в первый реактор (P1) полимеризации.

Соответственно, пропиленовый гомополимер предпочтительно получают в способе, включающем следующие стадии, при указанных выше условиях:

(а) в первом реакторе (P1) полимеризации, то есть в петлевом реакторе (ПР), полимеризуют пропилен с получением пропиленового полимера (ПП1).

Описанную выше предварительную полимеризацию можно выполнять перед стадией (а).

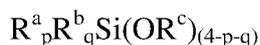
В описанном выше способе для получения пропиленового полимера (ПП1) применяют катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1). Этот катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) может представлять собой любой стереоспецифическим катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) для полимеризации пропилена, который предпочтительно способен ускорять 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 110⁰С, в частности, от 60 до 110⁰С.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) включает катализатор типа Циглера-Натта с высоким выходом, содержащий в качестве компонента внутренний донор, который можно использовать при высокой температуре полимеризации, составляющей 80⁰С или более. Такой катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) с высоким выходом может содержать сукцинат, простой диэфир, фталат и т.п., или их смеси в качестве внутреннего донора (ВнтД) и, например, его поставляет LyondellBasell под торговым наименованием Avant ZN. Примерами ряда Avant ZN являются Avant ZN 126 и Avant ZN 168. Avant ZN 126 представляет собой катализатор Циглера-Натта с 3,5 масс.% титана и соединением простого диэфира в качестве внутреннего донора электронов, и его поставляет LyondellBasell. Avant ZN 168 представляет собой катализатор Циглера-Натта с 2,6 масс.% титана и соединением сукцината в качестве внутреннего донора электронов, и его поставляет LyondellBasell. Другим примером ряда Avant ZN является катализатор ZN180M от LyondellBasell.

Другие подходящие катализаторы описаны, например, в WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 и EP 2610272.

Катализатор Циглера-Натта (ЦН-К1) предпочтительно используют совместно с сокатализатором алкилалюминием и, возможно, с внешними донорами.

В качестве дополнительного компонента в данном способе полимеризации предпочтительно присутствует внешний донор (ВншД). Подходящие внешние доноры (ВншД) включают определенные силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. Особенно предпочтительно использовать силан. Наиболее предпочтительно использовать силаны общей формулы



где R^a , R^b и R^c обозначают углеводородный радикал, в частности, алкильную или циклоалкильную группу, а p и q являются числами от 0 до 3, при этом сумма $p + q$ меньше или равна 3. R^a , R^b и R^c можно выбрать независимо друг от друга и они могут быть одинаковыми или различными. Конкретными примерами таких силанов являются (третбутил)₂Si(OCH₃)₂, (циклогексил)(метил)Si(OCH₃)₂, (фенил)₂Si(OCH₃)₂ и (циклопентил)₂Si(OCH₃)₂, или соединения общей формулы



где R^3 и R^4 могут быть одинаковыми или различными представителями углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода.

R^3 и R^4 независимо выбирают из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, разветвленной алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, и циклической алифатической углеводородной группы, содержащей 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 (ВншД) являются дициклопентилдиметоксисилан (D-донор) или циклогексилметилдиметоксисилан (C-донор).

Помимо катализатора Циглера-Натта (ЦН-К1) и возможного внешнего донора (ВншД) можно использовать сокатализатор. Сокатализатор предпочтительно является соединением Группы 13 Периодической таблицы (ИЮПАК), например, алюминийорганическим соединением, таким как соединение алюминия, например, алкилалюминий, галогенид алюминия или галогенид алкилалюминия. Соответственно, в одном конкретном воплощении сокатализатор (Со) представляет собой

триалкилалюминий, например, триэтилалюминий (ТЭАЛ), хлорид диалкилалюминия или дихлорид алкилалюминия или их смеси. В одном конкретном воплощении сокатализатор (Со) представляет собой триэтилалюминий (ТЕАЛ).

Предпочтительно отношение сокатализатора (Со) к внешнему донору (ВншД), [Со/ВншД], и/или отношение сокатализатора (Со) к переходному металлу (ПМ), [Со/ТМ], необходимо тщательно выбирать.

Соответственно,

(а) молярное отношение сокатализатора (Со) к внешнему донору (ВншД), [Со/ВншД], 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 (ТС), [Со/ТС], должно составлять от более 80 до 500, предпочтительно от 90 до 350, еще более предпочтительно от 100 до 300.

Первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1)

Как отмечено выше, эластомерная фракция (Э) содержит первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2).

Первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) является сополимером этилена и по меньшей мере одного сомономера, сополимеризуемого с этиленом, например, такого сомономера, как C_3 - C_{20} α -олефины, в частности, C_4 - C_8 α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-октен. Предпочтительно первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) по этому изобретению содержит, в особенности состоит из мономеров, сополимеризуемых с этиленом, из группы, состоящей из пропилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Более конкретно, первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) по этому изобретению содержит, помимо этилена, звенья, получаемые из 1-бутена или 1-октена. В предпочтительном воплощении первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) содержит только звенья, получаемые из этилена и 1-октена.

Особенно предпочтительно первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) не содержит мономерных звеньев, получаемых из стирола или его производных. Соответственно, первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) предпочтительно является сополимером, который состоит в основном, то есть по меньшей мере на 99,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере на 99,5 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,8 масс.%, например, по меньшей мере на

99,9 масс.%, из звеньев этилена и 1-октена. В другом воплощении можно обнаружить только звенья этилена и 1-октена, то есть полимеризованы только этилен и 1-октен.

Содержание сомономера, предпочтительно содержание 1-октена, в первом эластомерном этиленовом сополимере (Э1) составляет от 5,5 до 30,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 7,5 до 20,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 10,5 до 14,0 мольн.%.

В предпочтительном воплощении первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) имеет плотность менее $0,885 \text{ г/см}^3$. Более предпочтительно плотность первого эластомерного этиленового сополимера (Э1) меньше или равна $0,870 \text{ г/см}^3$, еще более предпочтительно составляет от $0,845$ до $0,868 \text{ г/см}^3$, например, от $0,855$ до $0,865 \text{ г/см}^3$.

Предпочтительно первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, менее 100 г/10 мин, более предпочтительно от 0,1 до 30 г/10 мин, еще более предпочтительно от 0,1 до 15 г/10 мин, например, от 0,1 до 5,0 г/10 мин.

В одном предпочтительном воплощении первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) получают по меньшей мере с одним металлоценовым катализатором. Первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) также можно получить с более чем одним металлоценовым катализатором, или он может быть смесью множества эластомеров, полученных с различными металлоценовыми катализаторами. В некоторых воплощениях первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) является по существу линейным этиленовым полимером (СЛЭП). СЛЭП и другие полученные с металлоценовым катализатором первые эластомерные этиленовые сополимеры (Э1) известны в технике, например, из US 5272236. Эти полимеры также имеются в продаже, например, как пластомеры Queo™, поставляемые Borealis, пластомерные смолы ENGAGE™ и AFFINITY™, поставляемые Dow Chemical Co., полимеры EXACT™ от Exxon или полимеры TAFMER™ от Mitsui, Lucene от LG Chemicals и Fortify от Sabc.

Второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2)

Полипропиленовая композиция по настоящему изобретению дополнительно содержит второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2).

Подобно первому эластомерному этиленовому сополимеру (Э1), второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) является сополимером этилена и по меньшей мере одного сомономера, сополимеризуемого с этиленом, например, такого сомономера, как C₃-C₂₀ α-олефины, в частности, пропилен и/или 1-бутен. Предпочтительно второй

эластомерный этиленовый сополимер (Э2) по этому изобретению содержит, в особенности состоит из мономеров, сополимеризуемых с этиленом, из группы, состоящей из пропилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Более конкретно, второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) по этому изобретению содержит, помимо этилена, звенья, получаемые из пропилена или 1-бутена. В предпочтительном воплощении второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) содержит только звенья, получаемые из этилена и пропилена.

Особенно предпочтительно второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) не содержит мономерных звеньев, получаемых из стирола или его производных. Соответственно, второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) предпочтительно является сополимером, который состоит в основном, то есть по меньшей мере на 99,0 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере на 99,5 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,8 масс.%, например, по меньшей мере на 99,9 масс.%, из звеньев этилена и пропилена. В другом воплощении можно обнаружить только звенья этилена и пропилена, то есть полимеризованы только этилен и пропилен.

Особенно предпочтительно второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) является сополимером этилена и пропилена, характеризующимся довольно высоким содержанием пропилена.

Соответственно, предпочтительно второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) имеет содержание сомономера, предпочтительно содержание пропилена, по меньшей мере 60,0 мольн.%, более предпочтительно по меньшей мере 70,0 мольн.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 77,0 мольн.%. В частности, предпочтительно второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) имеет содержание сомономера, предпочтительно содержание пропилена, от 60,0 до 95,0 мольн.%, более предпочтительно от 70,0 до 85,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 75,0 до 80,0 мольн.%.

Дополнительно или альтернативно предшествующему абзацу, предпочтительно второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) имеет содержание этилена меньшее или равное 30,0 мольн.%, более предпочтительно от 10,0 до 28,0 мольн.%, еще более предпочтительно от 15,0 до 25,0 мольн.%, например, от 18,0 до 23,0 мольн.%.

В предпочтительном воплощении второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) имеет плотность менее $0,870 \text{ г/см}^3$. Более предпочтительно плотность второго эластомерного этиленового сополимера (Э2) меньше или равна $0,865 \text{ г/см}^3$, еще более предпочтительно составляет от $0,845$ до $0,865 \text{ г/см}^3$, например, от $0,855$ до $0,864 \text{ г/см}^3$.

Предпочтительно второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, от 0,5 до 15,0 г/10 мин, более предпочтительно от 1,0 до 12,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 1,2 до 10,0 г/10 мин.

Предпочтительно второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) является богатым пропиленом эластомерным сополимером пропилена и этилена, известным в технике. Такие богатые пропиленом полимеры, например, продаются как эластомеры на основе пропилена VistamaxxTM от Exxon или пластомеры и эластомеры VersifyTM от Dow Chemical Co.

Неорганический наполнитель (Н)

Другим требованием к композиции по этому изобретению 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, глинистых минералов, монтмориллонита и талька.

Наиболее предпочтительными неорганическими наполнителями (Н) являются тальк и/или волластонит.

Предпочтительно наполнитель (Н) имеет медианный размер (D₅₀) частиц от 0,8 до 20,0 мкм и верхний пороговый размер (D₉₅) частиц от 3,0 до 20,0 мкм, предпочтительно медианный размер (D₅₀) частиц от 2,0 до 8,0 мкм и верхний пороговый размер (D₉₅) частиц от 5,0 до 17,0 мкм, более предпочтительно медианный размер (D₅₀) частиц от 3,0 до 6,0 мкм и верхний пороговый размер (D₉₅) частиц от 6,0 до 15,0 мкм.

Согласно этому изобретению наполнитель (Н) не принадлежит к классу альфа нуклеирующих агентов и добавок (ДОБ).

Наполнитель (Н) известен в технике и имеется в продаже.

Добавки (ДОБ)

Помимо пропиленового полимера (ПП1), первого эластомерного этиленового сополимера (Э1), второго эластомерного этиленового сополимера (Э2) и неорганического наполнителя (Э), полипропиленовая композиция (К) по изобретению может содержать добавки (ДОБ). Обычными добавками являются поглотители кислоты, антиоксиданты,

красители, светостабилизаторы, пластификаторы, антифрикционные добавки, противозадирные добавки, диспергирующие добавки, технологические добавки, смазочные вещества, пигменты и т. п. Как указано выше, неорганический наполнитель (Н) не считают добавкой (ДОБ).

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

Более того, термин «добавки (ДОБ)» по настоящему изобретению также включает материалы-носители, в частности полимерные материалы-носители.

Полимерный материал-носитель

Предпочтительно полипропиленовая композиция (К) по изобретению не содержит дополнительного полимера или полимеров, отличных от пропиленового полимера (ПП1), первого эластомерного этиленового сополимера (Э1) и второго эластомерного этиленового сополимера (Э2) в количестве, превышающем 15 масс.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10 масс.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 9 масс.%, по отношению к массе полипропиленовой композиции (К). Любой полимер, являющийся материалом-носителем для добавок (ДОБ), не учитывают в количестве полимерных соединений, указанных в настоящем изобретении, но учитывают в количестве соответствующей добавки.

Полимерный материал-носитель для добавок (ДОБ) представляет собой полимер-носитель, предназначенный для обеспечения однородного распределения добавок в полипропиленовой композиции (К) по изобретению. Полимерный материал-носитель не ограничен конкретным полимером. Полимерный материал-носитель может представлять собой этиленовый гомополимер, этиленовый сополимер, полученный из этилена и α -олефинового сомономера, такого как C_3 - C_8 α -олефиновый сомономер, пропиленовый гомополимер и/или пропиленовый сополимер, полученный из пропилена и α -олефинового сомономера, такого как C_4 - C_8 α -олефиновый сомономер. Предпочтительно полимерный материал-носитель не содержит мономерных звеньев, получаемых из стирола или его производных.

Изделие

Полипропиленовую композицию (К) по настоящему изобретению предпочтительно используют для получения изделий, более предпочтительно формованных изделий, еще более предпочтительно изделий, получаемых литьем под давлением. Еще более

предпочтительным является применение для получения деталей стиральных или посудомоечных машин, а также автомобильных компонентов, в особенности деталей внутренней и внешней отделки автомобилей, таких как бамперы, боковая отделка салона, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, внутренняя отделка салона и т. п.

В настоящем изобретении также предоставляют изделия, более предпочтительно формованные изделия, такие как получаемые литьем под давлением изделия, содержащие, предпочтительно содержащие по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.% полипропиленовой композиции (К) по изобретению, например, состоящие из нее. Соответственно, настоящее изобретение в особенности направлено на детали стиральных или посудомоечных машин, а также автомобильные компоненты, в особенности детали внутренней и внешней отделки автомобилей, такие как бамперы, боковая отделка салона, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, внутренняя отделка салона и т.п., содержащие, предпочтительно содержащие по меньшей мере 60 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 масс.% полипропиленовой композиции (К) по изобретению, например, состоящие из нее.

Настоящее изобретение далее описано более подробно посредством предоставленных ниже примеров.

Примеры

1. Определения и методы измерения

Следующие определения терминов и методы определения характеристике используют для приведенного выше общего описания изобретения, а также для приведенных ниже примеров, если не определено другое.

Определение изотактичности пентад в пропиленовом полимере (ПП1), являющемся полипропиленовым гомополимером, с помощью ЯМР спектроскопии

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) использовали для количественного определения изотактичности пентад полипропиленовых гомополимеров. Количественные ЯМР спектры $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ регистрировали в состоянии раствора с использованием ЯМР спектрометра Bruker Avance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Все спектры регистрировали с использованием оптимизированной для ^{13}C 10 мм измерительной

головки с селективным возбуждением при 125°C, используя газообразный азот для всего пневматического оборудования. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 1,2-тетрахлорэтано- d_2 (ТХЭ- d_2). Эту схему выбирали в основном для высокого разрешения, требуемого для количественного определения распределения тактичности (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). Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение с использованием ядерного эффекта Оверхаузера и двухуровневую систему распаривания 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, 11289). Получали общее количество переходов 6144 (6k) на спектр, используя время ожидания восстановления 3 с. Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и определяли соответствующие количественные свойства из интегралов, используя собственные компьютерные программы. Все химические сдвиги соотносили с внутренним эталоном, изотактической пентадой (mmmm) метила при 21,85 частях на млн.

Не наблюдали характеристические сигналы, соответствующие регионерегулярному встраиванию пропена (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). Распределение тактичности количественно определяли посредством интегрирования области метила между 23,6 и 19,7 частей на млн., внося поправку на любые центры, не относящиеся к представляющим интерес стерео последовательностям (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). Изотактичность пентад определяли посредством непосредственного интегрирования области метила и представляли либо в виде мольной доли, либо в виде процентной доли изотактических пентад mmmm по отношению ко всем пространственным пентадам, то есть доля mmmm = mmmm/все пространственные пентады. Соответствующие интегралы корректировали на присутствие центров, напрямую не связанных с пространственными пентадами.

Количественное определение содержания сомомера в пропиленовом полимере (ПП1), являющемся пропиленовым сополимером, и втором эластомерном этиленовом сополимере (Э2) с помощью ЯМР спектроскопии

Количественные ЯМР спектры $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ регистрировали в состоянии раствора с использованием ЯМР спектрометра Bruker Avance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Все спектры регистрировали с использованием

оптимизированной для ^{13}C 10 мм удлиненной головки датчика температуры при 125°C , используя газообразный азот для всего пневматического оборудования. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (ТХЭ- d_2) вместе с ацетилацетонатом хрома (III) ($\text{Cr}(\text{ацац})_3$), получая 65 мМ раствор релаксирующего агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *PolymerTesting* 28 5 (2009), 475). Чтобы обеспечить гомогенный раствор, после приготовления исходного образца в нагревательном блоке, трубку ЯМР дополнительно нагревали во вращающейся печи в течение по меньшей мере 1 часа. После установки в магнит трубку вращали при частоте 10 Гц. Этот режим был выбран главным образом для высокого разрешения и количественного определения, требуемого для точного определения содержания этилена. Стандартное одноимпульсное возбуждение использовали без ядерного эффекта Оверхаузера, используя оптимизированный угол наклона, время ожидания восстановления 1 с и двухуровневую систему распаривания 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., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. RapidCommun.* 2007, 28, 1128). Получали общее количество переходов 6144 (6k) на спектр. Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и определяли соответствующие количественные свойства из интегралов. Все химические сдвиги косвенно относили к центральной метиленовой группе этиленового блока (EEE) при 30,00 частях на млн., используя химический сдвиг растворителя. Этот подход позволил осуществлять сравнимое сопоставление, даже когда это структурное звено не присутствовало.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие встраиванию этилена (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950), и долю сомономера вычисляли как долю этилена в полимере по отношению ко всем мономерам в полимере: доля E = $(E/(P + E))$. Количественное определение фракции сомономера осуществляли с использованием метода Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) посредством интегрирования многочисленных сигналов по всей спектральной области в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектрах. Этот метод был выбран за присущую ему надежность и возможность учитывать присутствие региодефектов, когда требуется. Интегральные области слегка регулировали для повышения применимости по всему интервалу встречающихся содержаний сомономера. Для систем с очень низким содержанием этилена, где в последовательностях РРЕРР наблюдали только изолированный этилен, метод Wang et. al. был модифицирован, чтобы снизить влияние от интегрирования центров, которые больше

не присутствуют. Этот подход понижает переоценку содержания этилена для таких систем, и его достигали посредством снижения количества центров, используемых для определения абсолютного содержания этилена до $E = 0,5(S_{bb} + S_{bg} + S_{bd} + 0,5(S_{ab} + S_{ag}))$. Посредством использования этого набора центров, соответствующее интегральное уравнение приобретает вид $E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$ при использовании таких же обозначений, что и в статье Wang et. al. (Wang, W.-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для абсолютного содержания пропилена не модифицировали. Мольное процентное содержание встроенного сомономера рассчитывали из мольной доли: $E [\text{mol}\%] = 100 * \text{доля } E$. Мольную процентную долю встроенного пропилена вычисляли из формулы: $P [\text{mol}\%] = 100 - E[\text{mol}\%]$.

Количественное определение содержания сомономера в первом эластомерном этиленовом сополимере (Э1) с помощью ЯМР спектроскопии

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) использовали для количественного определения содержания сомономеров в полимерах.

Количественные ЯМР спектры $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ регистрировали в расплавленном состоянии с использованием ЯМР спектрометра Bruker Avance III 500, работающего при 500,13 и 125,76 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Все спектры регистрировали с использованием оптимизированной для ^{13}C 7 мм вращающейся под магическим углом (MAS) измерительной головки при 125°C, используя газообразный азот для всего пневматического оборудования. Приблизительно 200 мг материала упаковывали в циркониевый MAS ротор с внешним диаметром 7 мм и вращали при 4 кГц. Этот режим был выбран в основном для высокой чувствительности, требуемой для быстрой идентификации и точного количественного определения (Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382.; Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007;208:2128.; Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373; *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules*, Chapter 24, 401 (2011)). Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение с использованием переходного ядерного эффекта Оверхаузера при коротких временах ожидания восстановления, составляющих 3 с (Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004;37:813.; Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382.), и систему распаривания RS-HEPT (Filip, X., Tripon, C., Filip,

C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239.; Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198). Получали общее количество переходов 1024 (1k) на спектр. Этот режим выбирали из-за его высокой чувствительности к низким содержаниям сомомера.

Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и определяли количественные свойства, используя выполненные на заказ программы автоматизации спектрального анализа. Все химические сдвиги внутренне соотносили с сигналом метиленового блока (δ^+) при 30,00 частей на млн. (J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201).

Содержание сомономеров в сополимере этилена и октена

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие встраиванию 1-октена (J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.; Liu, W., Rinaldi, P., McIntosh, L., Quirk, P., Macromolecules 2001, 34, 4757; Qiu, X., Redwine, D., Gobbi, G., Nuamthanom, A., Rinaldi, P., Macromolecules 2007, 40, 6879), и вычисляли содержание всех сомономеров по отношению ко всем другим мономерам, присутствующим в полимере.

Наблюдали характеристические сигналы, получаемые от изолированного встраивания 1-октена, то есть последовательностей сомономеров ЕЕОЕЕ. Изолированное встраивание 1-октена количественно определяли, используя интеграл сигнала при 38,37 частей на млн. Этот интеграл относят к неразрешенным сигналам, соответствующим как $\ast\text{B}_6$, так и $\ast\beta\text{B}_6\text{B}_6$ центрам отдельной (ЕЕОЕЕ) и отдельной двойной не непрерывной (ЕЕОЕОЕЕ) последовательностям 1-октена, соответственно. Для компенсации влияния двух центров $\ast\beta\text{B}_6\text{B}_6$ используют интеграл от центра $\beta\beta\text{B}_6\text{B}_6$ при 24,7 частей на млн.:

$$O = I_{\ast\text{B}_6 + \ast\beta\text{B}_6\text{B}_6} - 2 \cdot I_{\beta\beta\text{B}_6\text{B}_6}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, получаемые от последовательного встраивания 1-октена, то есть последовательностей сомономеров ЕЕООЕЕ. Такое последовательное встраивание 1-октена количественно определяли, используя интеграл от сигнала при 40,57 частей на млн., относимого к центрам $\alpha\alpha\text{B}_6\text{B}_6$, учитывая число выявленных центров на сомономер:

$$OO = 2 \cdot I_{\alpha\alpha\text{B}_6\text{B}_6}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, получаемые от изолированного непоследовательного встраивания 1-октена, то есть последовательностей сомономеров ЕЕОЕОЕЕ. Такое изолированное непоследовательное встраивание 1-октена

количественно определяли, используя интеграл от сигнала при 24,7 частот на млн., относимого к центрам $\beta\beta\text{В6В6}$, учитывая число выявленных центров на сомономер:

$$\text{ОЕО} = 2 * I_{\beta\beta\text{В6В6}}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, получающиеся от изолированного тройного последовательного встраивания 1-октена, то есть последовательностей сомономеров ЕЕО00ЕЕ . Такое изолированное тройное последовательное встраивание 1-октена количественно определяли, используя интеграл сигнала при 41,2 частот на млн., относимого к центрам $\alpha\alpha\gamma\text{В6В6В6}$, учитывая число выявленных центров на сомономер:

$$\text{000} = 3/2 * I_{\alpha\alpha\gamma\text{В6В6В6}}$$

В отсутствие других сигналов, указывающих на другие последовательности сомономеров, наблюдаемое общее содержание сомономера 1-октена вычисляли на основе только количества изолированной (ЕЕОЕЕ), изолированной двойной последовательной (ЕЕ00ЕЕ), изолированной двойной (ЕЕОЕОЕЕ) и изолированной тройной (ЕЕ000ЕЕ) сомономерных последовательностей 1-октена:

$$\text{O}_{\text{общ}} = \text{O} + \text{00} + \text{ОЕО} + \text{000}$$

Наблюдали характеристические сигналы, получаемые от насыщенных концевых групп. Такие насыщенные концевые группы количественно определяли, используя средний интеграл двух разрешенных сигналов при 22,84 и 32,23 частот на млн. Интеграл от 22,84 частот на млн. относят к неразрешенным сигналам, соответствующим как 2В6 , так и 2S центрам 1-октена, и концу насыщенной цепи, соответственно. Интеграл от 32,23 частот на млн. относят к неразрешенным сигналам, соответствующим как 3В6 , так и 3S центрам 1-октена, и концу насыщенной цепи, соответственно. Для компенсации влияния 2В6 и 3В6 центров 1-октена используют общее содержание 1-октена:

$$\text{S} = (1/2) * (I_{2\text{S}+2\text{В6}} + I_{3\text{S}+3\text{В6}} - 2 * \text{O}_{\text{общ}})$$

Содержание этиленового сомономера количественно определяли, используя интеграл (объемных) сигналов метиленового блока при 30,00 частот на млн. Этот интеграл включает γ и 4В6 центры от 1-октена, а также δ^+ центры. Общее содержание этиленового сомономера вычисляли на основе объемного интеграла и компенсации наблюдавшихся последовательностей 1-октена и концевых групп:

$$\text{E}_{\text{общ}} = (1/2) * [I_{\text{объем}} + 2 * \text{O} + 1 * \text{00} + 3 * \text{ОЕО} + 0 * \text{000} + 3 * \text{S}]$$

Следует отметить, что компенсации тройного интеграла на присутствие последовательностей изолированного тройного встраивания 1-октена (ЕЕ000ЕЕ) не требуется, поскольку количество этиленовых звеньев, находящихся за верхним и нижним пределами интеграла, равно.

Общую мольную долю 1-октена в полимере затем вычисляли как:

$$\text{доля О} = (\text{O}_{\text{общ}} / (\text{E}_{\text{общ}} + \text{O}_{\text{общ}}))$$

Общее количество встроенного сомономера 1-октена в мольн.% вычисляли из мольной доли стандартным образом:

$$\text{O[мольн.\%]} = 100 * \text{доля О}$$

Мольный процент встроенного этилена вычисляли из формулы:

$$\text{E[мольн.\%]} = 100 - \text{O[мольн.\%]}$$

Содержание сомономеров в сополимере этилена и бутена

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие встраиванию 1-бутена (J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.), и вычисляли содержание всех сомономеров по отношению ко всем другим мономерам, присутствующим в полимере.

Наблюдали характеристические сигналы, получаемые от изолированного встраивания 1-бутена, то есть последовательностей сомономеров ЕЕВЕЕ. Изолированное встраивание 1-бутена количественно определяли, используя интеграл сигнала при 39,9 частей на млн., относимого к *В2 центрам, учитывая число выявленных центров на мономер:

$$\text{В} = \text{I}_{*\text{В}2}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, получаемые от двойного последовательного встраивания 1-бутена, то есть последовательностей сомономеров ЕЕВВЕЕ. Последовательное двойное встраивание 1-бутена количественно определяли, используя интеграл от сигнала при 39,4 частей на млн., относимого к центрам $\alpha\alpha\text{В}2\text{В}2$, учитывая число выявленных центров на сомономер:

$$\text{ВВ} = 2 * \text{I}_{\alpha\alpha\text{В}2\text{В}2}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, получаемые от непоследовательного встраивания 1-бутена, то есть последовательностей сомономеров ЕЕВЕВЕЕ. Непоследовательное встраивание 1-бутена количественно определяли, используя интеграл от сигнала при 24,7 частей на млн., относимого к центрам $\beta\beta\text{В}2\text{В}2$, учитывая число выявленных центров на сомономер:

$$\text{ВЕВ} = 2 * \text{I}_{\beta\beta\text{В}2\text{В}2}$$

Из-за перекрытия центров *В2 и * $\beta\text{В}2\text{В}2$ изолированного (ЕЕВЕЕ) и непоследовательно встроенного (ЕЕВЕВЕЕ) 1-бутена, соответственно, общее количество

изолированного встроенного 1-бутена корректируют на основании количества присутствующего непоследовательного 1-бутена:

$$V = I_{*B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

Также наблюдали характеристические сигналы, получаемые от тройного последовательного встраивания 1-бутена, то есть последовательностей сомономеров EEBVBEE. Последовательное тройное встраивание 1-бутена количественно определяли, используя интеграл сигнала при 40,4 частоты на млн., относимого к центрам $\alpha\alpha\gamma B2B2B2$, учитывая число выявленных центров на сомономер:

$$VBV = 3 * I_{\alpha\alpha\gamma B2B2B2}$$

В отсутствие других сигналов, указывающих на другие сомономерные последовательности, то есть инициацию цепи бутена, наблюдаемое общее содержание сомономера 1-бутена вычисляли на основе только количества изолированной (EEBEE), двойной последовательной (EEVBEE), непоследовательной (EEVEBEE) и тройной последовательной (EEVBVVEE) сомономерных последовательностей 1-бутена:

$$V_{\text{общ}} = V + VB + VEB + VBV$$

Наблюдали характеристические сигналы, получаемые от насыщенных концевых групп. Содержание таких насыщенных концевых групп количественно определяли, используя среднее от интеграла сигналов при 22,84 и 32,23 частоты на млн., относимых к 2S и 3S центрам, соответственно:

$$S = (1/2) * (I_{2S} + I_{3S})$$

Относительное содержание этилена количественно определяли, используя интеграл сигналов метиленового блока (δ^+) при 30,00 частоты на млн.:

$$E_{\text{общ}} = (1/2) * I_{\delta^+}$$

Общее содержание этиленового сомономера вычисляли на основе сигналов метиленового блока и учитывая этиленовые звенья, присутствующие в других наблюдаемых сомономерных последовательностях или концевых группах:

$$E_{\text{общ}} = E + (5/2) * V + (7/2) * VB + (9/2) * VEB + (9/2) * VBV + (3/2) * S$$

Общую мольную долю 1-бутена в полимере затем вычисляли как:

$$\text{доля } V = (V_{\text{общ}} / (E_{\text{общ}} + V_{\text{общ}}))$$

Общее количество встроенного сомономера 1-бутена в мольн.% вычисляли из мольной доли обычным образом:

$$V[\text{мольн.\%}] = 100 * \text{доля } V$$

Мольный процент встроенного этилена вычисляли из формулы:

$$E[\text{мольн.\%}] = 100 - V[\text{мольн.\%}]$$

ПТР₂ (230°C) измеряли согласно ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг).

ПТР₂ (190°C) измеряли согласно ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг).

Растворимая в холодном ксилоле фракция (РХК, масс.%). Содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) определяли при 25⁰С согласно ISO 16152, первое издание, 2005-07-01. Часть, которая остается нерастворенной, представляет собой нерастворимую в холодном ксилоле фракцию (НХК).

Плотность определяют согласно ASTM D792 для первого эластомерного этиленового сополимера (Э1) и согласно ASTM D1505 для второго эластомерного этиленового сополимера (Э2).

Механические свойства при растяжении определяли на образцах, приготовленных из полученного литьем под давлением образца, имеющего толщину 4 мм. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ISO 527-2/1 В при 1 мм/мин и 23⁰С. Для определения напряжения предела текучести при растяжении и относительной деформации при напряжении предела текучести использовали скорость 50 мм/мин.

Испытание на изгиб. Модуль упругости при изгибе и прочность на изгиб определяли при трехточечном изгибе согласно ISO 178 на полученных литьем под давлением образцах 80 x 10 x 4 мм, приготовленных согласно ISO 294-1:1996.

Ударную прочность по Шарпи образца с надрезом определяют согласно ISO 179/1А при 23⁰С, используя полученные литьем под давлением опытные образцы, как описано в EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 мм).

Испытание на удар падающим грузом с измерительной аппаратурой. Энергию прокола, максимальное усилие и прогиб прокола определяли в испытании на удар падающим грузом с измерительной аппаратурой согласно ISO 6603-2, используя полученные литьем под давлением пластины 60 x 60 x 3 мм и скорость испытания 4,4 м/с. Представленную энергию прокола получают из интеграла кривой энергии разрушения, измеренной при +23⁰С и -30⁰С.

Усадка. Усадку определяют на полученных литьем под давлением с центральным литником круглых дисках (диаметром 180 мм, толщиной 3 мм, имеющих угол отклонения потока 355⁰ и вырез 5⁰). Два образца формуют, используя два различных времени выдержки под внешним давлением (10 с и 20 с, соответственно). Температура расплава в литнике составляет 260⁰С и средняя скорость фронта потока в форме 100 мм/с. Температура прибора 40⁰С, противодействие 60 МПа (600 бар). После выдержки образца при комнатной температуре в течение 96 часов для обоих дисков измеряют изменения

размеров, радиальные и тангенциальные относительно направления потока. Средние соответствующие значения для обоих дисков принимают за конечные результаты.

Следы течения

Тенденцию к образованию следов течения определяли методом, описанным ниже. Этот метод подробно описан в WO 2010/149529, который включен в данный документ во всей своей полноте.

Систему оптического измерения, описанную Sybille Frank et al. в PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009 или Proceedings of the SPIE, Volume 6831, pp 68130T-68130T-8 (2008), использовали для определения качества поверхности.

Этот метод состоит из двух аспектов.

1. Запись изображения

Принцип, на котором основана измерительная система, состоит в освещении пластин определенным источником света (светодиодный индикатор) в закрытом помещении и регистрации изображения с помощью системы, снабженной ПЗС-камерой. Схема установки приведена на Фиг. 1.

2. Анализ изображения

Образец освещают с одной стороны и выше отраженную часть света отклоняют посредством двух зеркал в датчик с зарядовой связью. Полученное таким образом изображение в оттенках серого цвета анализируют на наличие полос. Из полученных отклонений оттенков серого вычисляют среднее квадратичное отклонение (СКО), что обеспечивает количественную оценку качества поверхности, то есть чем больше значение СКО, тем больше выражен дефект поверхности.

В общем, для одного и того же материала тенденция к образованию следов течения возрастает, когда повышают скорость литья.

Для этой оценки использовали пластины 440 x 148 x 2,8 мм с зерном VW K50 и пленочный литник 1,4 мм и получали их с различными временами заполнения, составляющими 1, 5, 3 и 6 секунд, соответственно.

Дополнительные условия:

Температура расплава 240⁰С

Температура формы 30⁰С

Динамическое давление 1 МПа абс. (10 бар абс.)

Чем меньше значение СКО при определенном времени заполнения, тем меньше тенденция к образованию следов течения.

2. Примеры

Получение пропиленового полимера ПП1

Катализатор, используемый в процессе полимеризации пропиленового полимера (ПП1), представляет собой промышленный катализатор Avant ZN180M от Lyondell Basell, используемый с циклогексилметилдиметоксисиланом (С-донор) в качестве донора. Способ полимеризации, который используют для ПП1, является петлевым способом, известным как классический способ Spheripol.

Отношение алюминия к донору, отношение алюминия к титану и условия полимеризации указаны в таблице 1.

Таблица 1. Получение пропиленового полимера (ПП1)

		ПП1
Предварительная полимеризация		
ТЭАЛ/Ti	[моль/моль]	100
ТЭАЛ/донор	[моль/моль]	11
Температура	[°C]	20
Время пребывания	[ч]	0,1
Донор	[-]	С
Петля (P1)		
Температура	[°C]	70
Давление	[бар]	35
H ₂	[частей/млн.]	3200
ПТР ₂	[г/10 мин]	75
РХК	[масс.%]	2,5

Получение полипропиленовой композиции (К)

Используемые материалы

Э1 представляет собой промышленно выпускаемый сополимер этилена и октена Engage 8180 от Dow, имеющий плотность 0,863 г/см³, показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C, 2,16 кг) 0,5 г/10 мин и содержание 1-октена 11,7 мольн.%,

Э2а представляет собой промышленно выпускаемый сополимер этилена и пропилена Vistamaxx 6102 от Dow, имеющий плотность 0,862 г/см³, показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C, 2,16 кг) 1,5 г/10 мин и содержание этилена 22,2 мольн.%,

Э2б представляет собой промышленно выпускаемый сополимер этилена и пропилена Vistamaxx 6202 от Dow, имеющий плотность 0,863 г/см³, показатель текучести расплава ПТР₂ (190°C, 2,16 кг) 9,1 г/10 мин и содержание этилена 20,9 мольн.%,

Э2с представляет собой промышленно выпускаемый сополимер этилена, бутена и стирола Kraton G1657 от Kraton, имеющий показатель текучести расплава ПТР (230°C, 2,16 кг) 10,0 г/10 мин и содержание стирола 13,0 молн.%,

Тальк представляет собой промышленно выпускаемый Talc Jetfine 3CA от Imerys, имеющий d50 (Sedigraph 5100) 1,0 мкм и d95 (Laser Mastersizer) 3,9 мкм,

ДОБ представляет собой маточную смесь добавок, содержащую 56,6 масс.% полипропиленового гомополимера, для литья под давлением общего назначения, не содержащую антифрикционных и препятствующих слипанию добавок и стеарата кальция, содержащую 500 частей на млн. осажденного карбоната кальция (Socal U1S1, продаваемого Solvay Chemicals) в виде частиц в качестве поглотителя кислоты, имеющую ПТР (230°C/2,16 кг) 2,0 г/10 мин и плотность 905 г/см³, содержащую 33,3 масс.% сажи, 6,6 масс.% Irganox 1010 FF от BASF и 3,3 масс.% Kinox-68 G от HPL Additives.

ПП1, Э1, Э2а, Э2b, Э2с, тальк и маточную смесь добавок ДОБ смешивали в расплаве в двухшнековом экструдере TSE 24 со шнеками, вращающимися в одном направлении, в количестве, указанном в таблице 2. Полимерную расплавленную смесь выгружали и гранулировали.

Таблица 2. Композиция и свойства примеров по изобретению (ПИ) и сравнительных примеров (СП и REF)

		СП1	ПИ1	ПИ2	REF
ПП1	[масс.%]	53,0	53,0	53,0	53,0
Э1	[масс.%]	24,0	20,0	20,0	-
Э2а	[масс.%]	-	4,0		-
Э2b	[масс.%]	-	-	4,0	-
Э2с	[масс.%]	-	-	-	24,0
Тальк	[масс.%]	20,0	20,0	20,0	20,0
ДОБ	[масс.%]	3,0	3,0	3,0	3,0
ПТР (230°C, 2,16 кг)	[г/10 мин]	18,0	25,0	31,0	30,0
Ударная прочность по Шарпи образца с надрезом при 23 °С	[кДж/м ²]	7,5	31,6	11,8	50,6
Ударная прочность по Шарпи образца с надрезом при -30 °С	[кДж/м ²]	2,92	3,31	3,27	6,19
Радиальная усадка диска	[%]	0,91	1,03	1,01	1,05
СКО	[-]	8,4	8,4	5,4	3,7
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	2235	2043	2084	1642
Напряжение предела текучести при растяжении	[МПа]	22,5	21,6	21,9	20,3
Относительная деформация при напряжении предела текучести	[%]	3,5	4,1	4,2	6,6
Предел прочности при растяжении	[МПа]	22,5	21,6	21,9	20,3
Относительное удлинение при разрыве	[%]	25	15	16	62

Таблица 3. Переходы из пластического состояния в хрупкое согласно оценке ISO6603-2 (Температура ($T_{\text{ХВП}}$) хрупко-вязкого перехода, при которой впервые наблюдают режим разрушения 1 или 2, отмечена жирной линией в таблице)

T [°C]	СП1	ПИ1	ПИ2	REF			
-40	4	4	4	4	нт	4	Нет перехода в состояние текучести
-38	4	4	4	4			
-36	4	4	4	4	тнр	3	Переход в состояние текучести, за которым следует нестабильное растрескивание
-34	4	4	4	3			
-32	4	3	4	4			
-30	4	4	4	3			
-28	4	4	4	4	тср	2	Переход в состояние текучести, за которым следует стабильное растрескивание
-26	4	3	4	3			
-24	4	4	4	3			
-22	4	3	4	3			
-20	4	3	4	3	тпд	1	Переход в состояние текучести, за которым следует пластическая деформация
-18	4	3	4	3			
-16	4	3	3	3			
-14	4	3	3	3			
-12	4	4	3	3			
-10	4	2	3	2			
-8	4	3	3	3			
-6	4	2	3	2			
-4	4	2	3	2			
-2	3	2	2	2			
0	3	2	3	2			

Таблица 4. Переходы из пластического состояния в хрупкое согласно оценке General Motors (Температура хрупко-вязкого перехода ($T_{\text{ХВП}}$), при которой впервые наблюдают режим разрушения 5 или выше, отмечена жирной линией в таблице)

T [°C]	СП1	ПИ1	ПИ2	REF	10 X	10	
-40	10	9	10	10	09 XB	9	хрупкий
-38	9	9	9	10	08 XB	8	хрупко-вязкий
-36	10	10	9	10	07 BX	7	вязко-хрупкий
-34	9	10	10	10	06 BX	6	
-32	9	10	10	10	05 B	5	вязкий
-30	10	10	9	10	04 B	4	
-28	10	10	10	10	03 B	3	
-26	9	10	10	10	02 B	2	
-24	9	10	10	10	01 B	1	
-22	9	10	10	10			
-20	9	10	10	10			
-18	9	10	10	10			
-16	9	10	10	10			
-14	9	10	10	10			
-12	10	10	10	6			
-10	10	6	10	4			
-8	10	80	10	10			
-6	10	6	10	4			
-4	10	4	10	4			
-2	10	4	4	4			
0	10	4	6	2			

Как можно заключить из таблиц 3 и 4, композиции примеров по изобретению ПИ1 и ПИ2 показывают характеристику ИПИА при низких температурах, сравнимую с композицией по сравнительному примеру REF, содержащей каучук на основе стирола в качестве модификатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция (К), имеющая показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, по меньшей мере 10,0 г/10 мин, содержащая:

i) от 45,0 до 80,0 масс.% матрицы (М), содержащей пропиленовый полимер (ПП1),
ii) от 15,0 до 40,0 масс.% эластомерной фракции (Э), диспергированной в указанной матрице (М), содержащей:

a) первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1), имеющий содержание этилена по меньшей мере 30,0 мольн.%, и

b) второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2), имеющий содержание этилена меньшее или равное 30,0 мольн.%, и

iii) неорганический наполнитель (Н).

2. Полипропиленовая композиция (К) по п. 1, в которой эластомерная фракция (Э) содержит первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй эластомерный этиленовый сополимер (Э2) в массовом отношении от 2:1 до 10:1.

3. Полипропиленовая композиция (К) по п.1 или п.2, содержащая:

i) от 45,0 до 75,0 масс.% пропиленового полимера (ПП1),

ii) от 10,0 до 40,0 масс.% первого эластомерного этиленового сополимера (Э1),

iii) от 0,5 до 10,0 масс.% второго эластомерного этиленового сополимера (Э2) и

iv) от 15,0 до 30,0 масс.% неорганического наполнителя,

исходя из общего количества полипропиленовой композиции (К).

4. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой пропиленовый полимер (ПП1)

i) представляет собой пропиленовый гомополимер (Г-ПП1) и/или

ii) имеет показатель текучести расплава ПТР₂ (230°С, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, от 20,0 до 200,0 г/10 мин.

5. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) представляет собой сополимер этилена и C₄-C₂₀ α-олефина.

6. Полипропиленовая композиция (К) по п.5, в которой первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) имеет:

- а) показатель текучести расплава ПТР (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, менее 100,0 г/10 мин,
- б) содержание C₄-C₂₀ α-олефина, исходя из общей массы первого эластомерного этиленового сополимера (Э1), от 5,5 до 30,0 мольн.% и/или
- с) плотность менее 0,885 г/см³.

7. Полипропиленовая композиция (К) по п.5 или п.6, в которой первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) представляет собой сополимер этилена и 1-бутена или 1-октена.

8. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой второй этиленовый сополимер (Э2) представляет собой сополимер пропилена и этилена.

9. Полипропиленовая композиция (К) по п.8, в которой второй этиленовый сополимер (Э2) имеет:

- а) содержание пропилена по меньшей мере 60,0 мольн.%,
- б) плотность менее 0,870 г/см³ и/или
- с) показатель текучести расплава ПТР (190°C, 2,16 кг), определенный согласно ISO 1133, от 0,5 до 15,0 г/10 мин.

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

11. Полипропиленовая композиция (К) по любому из предшествующих пунктов, в которой первый эластомерный этиленовый сополимер (Э1) и второй этиленовый сополимер (Э2) не содержат мономерных звеньев, получаемых из стирола или его производных.

12. Изделие, содержащее полипропиленовую композицию (К) по любому из пп.1-11.

13. Изделие по п.12, представляющее собой формованное изделие, предпочтительно формованный автомобильный компонент.

14. Изделие по п.12 или п.13, содержащее по меньшей мере 60 масс.% полипропиленовой композиции (К).