

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038904

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.11.08

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

(21) Номер заявки
201990028

(22) Дата подачи заявки
2017.06.27

(54) АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНОМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЙ КОМПОЗИТ

(31) 16176871.8

(56) US-A-5145892
US-A1-2006264544

(32) 2016.06.29

(33) EP

(43) 2019.06.28

(86) PCT/EP2017/065849

(87) WO 2018/002046 2018.01.04

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

(72) Изобретатель:
Луммершторфер Томас, Жерабек
Микаэль, Зобчак Лукас, Хайдер
Андреас (AT)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Изобретение относится к новому композиту, содержащему волокно на основе целлюлозы и волокно на основе полимера, наряду с литыми изделиями, полученными из указанного композита.

038904 B1

038904 B1

038904

B1

Изобретение относится к новому композиту, содержащему волокно на основе целлюлозы и волокно на основе полимера, наряду с литыми изделиями, полученными из указанного композита.

Армированные композиты хорошо известны и довольно часто используются в автомобилестроении. В области автомобильной промышленности в настоящее время прослеживается тенденция на использование материалов с пониженным углеродным следом. Это ведет к созданию комбинации термопластов на основе традиционных термопластов, таких как полипропилен, с возобновляемыми армирующими элементами, полученными из натуральных волокон или дерева. Такой подход привлекателен для получения деталей и изделий для отделки салона автомобиля, полученных литьем под давлением, для применения на виду или не на виду, но некоторые препятствия потенциально затрудняют их успешное применение. Одним из основных недостатков является плохая ударная прочность таких композитных материалов, указанный недостаток является наиболее выраженным для древесных волокон по сравнению с другими натуральными волокнами, такими как пенька или лен, или искусственными целлюлозными волокнами, такими как Tencel®. Недостатки комбинации из-за довольно большого среднего размера частиц (крупные частицы действуют, как дефекты, облегчающие начало образования трещин), и низкое aspectное соотношение приводит к от среднего до плохого профиля механических свойств, в частности это относится к ударной прочности. Даже если в таком композите в качестве матриц используют сополимеры гетерофазного полипропилена с высоким содержанием каучука, превосходная ударная прочностью основного материала ухудшается при добавлении древесных волокон уже при низком уровне содержания наполнителя. Усилия по улучшению ударной прочности направлены на подавление кавитации эластомерной фазы композитов PP/древесное волокно за счет добавления специфического полиэтилена в такие композиты, что позволяет достичь улучшенной ударной прочности (см., например, неопубликованную Европейскую патентную заявку 15181060,3 этого же заявителя), но для достижения значительного эффекта требуется довольно большое количество полиэтилена.

Следовательно, в области композитов продолжает существовать потребность в легких композитах, которые легки в технологической обработке и имеют улучшенное удлинение к моменту разрыва и ударную вязкость, в частности по сравнению с композитами, содержащими только волокна на основе целлюлозы (CF) в качестве армирующего волокнистого материала.

Находку настоящего изобретения обеспечивает композит для получения литых изделий, содержащий: а) от 60 до 89 мас.% основного материала полипропилена от общей массы композита со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где основной материал полипропилена представляет: i) гетерофазный сополимер пропилен (HECO), содержащий полукристаллический полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилен (EC); или ii) гомополимер пропилен (hPP); и б) от 8,6 до 26 мас.% волокна на основе целлюлозы (CF) от общей массы композита; и с) от 1,4 до 8,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита.

Соответственно, настоящее изобретение, в частности, относится к композиту для получения литых изделий, содержащему:

а) от 60 до 89 мас.% основного материала полипропилена от общей массы композита со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где основной материал полипропилена представляет:

i) гетерофазный сополимер пропилен (HECO), содержащий полукристаллический полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилен (EC); или ii) гомополимер пропилен (hPP); и

б) от 8,6 до 26 мас.% волокна на основе целлюлозы (CF) от общей массы композита; и

с) от 1,4 до 8,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита, с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$;

д) от 0,1 до 6,0 мас.% усилителя адгезии (AP) от общей массы композита, при этом усилитель адгезии (AP) выбирают из группы, состоящей из кислотномодифицированного полиолефина-, и ангидридомодифицированного полиолефина.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения сополимер гетерофазного пропилен (HECO) имеет а) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и/или б) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C), от 15,0 до 50,0 мас.% сополимера гетерофазного пропилен (HECO) от общей массы, и/или с) содержание сомономера $\leq 30,0$ мол.% от общей массы сополимера гетерофазного пропилен (HECO).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения аморфная фракция (AM) сополимера гетерофазного пропилен (HECO) имеет: а) содержание сомономера в пределах от 30,0 до 60,0 мол.% от общей массы аморфной фракции (AM) сополимера гетерофазного пропилен (HECO), и/или б) характеристическую вязкость (IV) в пределах от 1,8 до 4,0 дл/г.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилен (hPP) имеет: а) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и/или б) температуру плавления, как измерено согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 150°C, и/или с) низкое содержание

фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть, менее 4,5 мас.% гомополимера пропилена (hPP) от общей массы.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокна на основе целлюлозы (CF) выбирают из группы, состоящей из дерева, льна, пеньки, джута, соломы, риса, жесткого картона, картона, бумаги, пульпы, необработанной целлюлозы, целлюлозы, ацетата целлюлозы, триацетата целлюлозы, пропианата целлюлозы, ацетопропионата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, этилметилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы (HPC), гидроксиэтилметилцеллюлозы, гидроксипропил метилцеллюлозы (HPMC), этилгидроксиэтилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы (CMC) и любых их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения волокна на основе целлюлозы (CF) имеют среднеобъемный диаметр ($D[4,3]$) от 1 до 1 200 мкм.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения волокна на основе полимера (PF) выбирают из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокон из полиэтилентерефталата (PET), полиамидного волокна (PA) и их смесей, предпочтительно волокна из поливинилового спирта (PVA).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения температура плавления T_m согласно ISO 11357-3 волокна на основе полимера (PF) составляет на $\geq 42^\circ\text{C}$, предпочтительно на от 42 до 200°C выше температуры плавления T_m согласно ISO 11357-3 полипропилена основного материала.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения композит свободен от полиэтилена (PE) с плотностью в пределах от 935 до 970 кг/м^3 .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (AP) представляет полипропилен функционализированный малеиновым ангидридом.

Настоящее изобретение также относится к литому изделию, содержащему композит по настоящему изобретению. Литое изделие предпочтительно представляет изделие, используемое для автомобильной промышленности.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Композит.

Как указано выше, композит должен содержать основной материал полипропилена, волокно на основе целлюлозы (CF) и волокно на основе полимера (PF).

Дополнительно композит может содержать усилитель адгезии (AP), α -нуклеирующие агенты (NU) и/или добавки (A). В одном варианте осуществления настоящего изобретения композит содержит усилитель адгезии (AP). В этом варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительно основной материал полипропилена, волокно на основе целлюлозы (CF), волокно на основе полимера (PF) и усилитель адгезии (AP) вместе составляют по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, такое как по меньшей мере 95 мас.% композита от общей массы композита.

Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления изобретения композит состоит из полипропилена основного материала, волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF), усилителя адгезии (AP) и необязательных α -нуклеирующих агентов (NU) и/или добавок (A).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(CF)/(PF)] составляет в пределах от 0,25 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 20,0, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0,

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующему абзацу предпочтительно массовое соотношение полипропилена основного материала (PBM) и волокна на основе целлюлозы (CF) [(PBM)/(CF)] составляет в пределах от 0,25 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 20,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,25 до 10,0, такое как в пределах от 2,5 до 4,3.

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующим абзацам предпочтительно массовое соотношение полипропилена основного материала (PBM) и волокна на основе полимера (PF) [(PBM)/(PF)] составляет в пределах от 2,5 до 94,0, более предпочтительно в пределах от 5,0 до 19,8, еще более предпочтительно в пределах от 11,2 до 17,8, такое как в пределах от 12,2 до 16,8.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения общая масса волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) составляет в пределах от 6,0 до 50,0 мас.% от общей массы композита, предпочтительно в пределах от 10,0 до 40,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 15,0 до 35,0 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 20,0 до 30,0 мас.%.

Следовательно, массовое соотношение полипропилена основного материала (PBM) к сумме волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(PBM)/(CF+PF)] предпочтительно составляет в пределах от 1,0 до 15,7, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 10,0, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 4,0.

В случае наличия, массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и усилителя адгезии (AP) [(CF)/(AP)] составляет в пределах от 0,8 до 300,0, более предпочтительно составляет в пределах от 4,0 до 15,0, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 12,0.

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующему абзацу предпочтительно массовое соотношение волокна на основе полимера (PF) и усилителя адгезии (AP) [(PF)/(AP)] составляет в пределах от 0,1 до 200,0, более предпочтительно составляет в пределах от 0,8 до 5,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,5 до 4,0.

По существу, предпочтительно композит содержит:

а) от 60 до 89 мас.% основного материала полипропилена от общей массы композита со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где основным материалом полипропилена представляет:

i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий полукристаллический полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или

ii) гомополимер пропилена (hPP); и

б) от 8,6 до 26 мас.% волокна на основе целлюлозы (CF) от общей массы композита; и

с) от 1,4 до 8,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита, с температурой плавления $\geq 210^{\circ}\text{C}$;

д) от 0,1 до 6,0 мас.% усилителя адгезии (AP) от общей массы композита, при этом усилитель адгезии (AP) выбирают из группы, состоящей из кислотномодифицированного полиолефина- и ангидридомодифицированного полиолефина.

В одном варианте осуществления изобретения композит содержит усилитель адгезии (AP).

Следовательно, по существу, предпочтительно композит содержит, предпочтительно состоит из:

а) от 60 до 89 мас.% основного материала полипропилена от общей массы композита со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где основным материалом полипропилена представляет:

i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий полукристаллический полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или

ii) гомополимер пропилена (hPP); и

б) от 8,6 до 26 мас.% волокна на основе целлюлозы (CF) от общей массы композита; и

с) от 1,4 до 8,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита, с температурой плавления $\geq 210^{\circ}\text{C}$;

д) от 0,1 до 6,0 мас.% усилителя адгезии (AP) от общей массы композита, при этом усилитель адгезии (AP) выбирают из группы, состоящей из кислотномодифицированного полиолефина- и ангидридомодифицированного полиолефина.

Композит может содержать дополнительно α -нуклеирующие агенты (NU) и/или добавки (A). Согласно изобретению α -нуклеирующий агент (NU) не является добавкой (A). Соответственно, предпочтительно композит содержит вплоть до 5,0 мас.%, предпочтительно от $1,0 \times 10^{-5}$ до 4,0 мас.%, более предпочтительно от $2,0 \times 10^{-5}$ до 2,0 мас.% α -нуклеирующих агентов (NU) от общей массы композита и/или вплоть до 8,0 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 6,0 мас.%, более предпочтительно 0,5 до 4,0 мас.% добавки (A) от общей массы композита.

Понятно, что сумма полипропилена основного материала, волокна на основе целлюлозы (CF), волокна на основе полимера (PF) и необязательного усилителя адгезии (AP), α -нуклеирующих агентов (NU) и добавок (A) составляет 100,0 мас.% от общей массы композита.

В одном варианте осуществления изобретения композит свободен от полиэтилена (PE). В частности, предпочтительно композит свободен от полиэтилена (PE) с плотностью в пределах от 935 до 970 кг/м³. Соответственно, предпочтительно композит свободен от полиэтилена высокой плотности (HDPE).

Предпочтительно композит имеет плотность в пределах от 900 до 1100 кг/см³, более предпочтительно в пределах от 925 до 1080 кг/см³, еще более предпочтительно в пределах от 930 до 1070 кг/см³.

По существу предпочтительно композит имеет скорость течения расплава MFR₂ (190°C, 5 кг) в пределах от 0,5 до 45,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 0,8 до 42,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 1,0 до 41,0 г/10 мин, такую как в пределах от 1,2 до 40,0 г/10 мин.

Предпочтительно композит имеет модуль упругости при растяжении по меньшей мере 1200 МПа, более предпочтительно в пределах от 1200 до 3200 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 2150 до 2900 МПа.

Дополнительно или в качестве альтернативы композит имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 1,5 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 1,5 до 100,0 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 1,8 до 80,0 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 1,8 до 70,0 кДж/м². Предпочтительно ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с тем же композитом, содержащим волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве только усиливающего волокна, т.е. свободного от волокна на основе полимера (PF), например по меньшей мере на 100%, предпочтительно выше в пределах от 100 до 6000%, более предпочтительно выше в пределах от 110 до 5500%, такое как в выше пределах от 120 до 5000%.

Например, в случае, когда основным материалом полипропилена композита представляет гомополимер пропилена (hPP), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по

меньшей мере 1,5 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 1,5 до 100,0 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 1,8 до 80,0 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 1,8 до 70,0 кДж/м². В этом варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с тем же композитом, содержащим волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве только усиливающего волокна, т.е. свободного от волокна на основе полимера (PF), например, выше по меньшей мере на 100%, предпочтительно выше в пределах на от 100 до 6000%, более предпочтительно выше в пределах на от 110 до 5000%, такое как выше в пределах на от 120 до 4500%.

В случае, когда основной материал полипропилена композита представляет сополимер гетерофазного пропилен (НЕСО), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 1,5 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 1,5 до 100,0 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 5,5 до 80,0 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 6,0 до 70,0 кДж/м². В этом варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с тем же композитом, содержащим волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве только усиливающего волокна, т.е. свободного от волокна на основе полимера (PF), например, выше на по меньшей мере 100%, предпочтительно выше в пределах на от 100 до 6000%, более предпочтительно выше в пределах на от 110 до 1000%, такая как выше в пределах на от 120 до 500%.

Дополнительно или в качестве альтернативы композит имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 1,3 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 1,3 до 80,0 кДж/м², такую как в пределах от 1,4 до 60,0 кДж/м². Предпочтительно ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с тем же композитом, содержащим волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве только усиливающего волокна, т.е. свободного от волокна на основе полимера (PF), например, выше на по меньшей мере 100%, предпочтительно выше в пределах на от 100 до 6000%, более предпочтительно выше в пределах на от 110 до 5800%, такая как выше в пределах на от 120 до 5200%.

Например, в случае, когда основной материал полипропилена композита представляет гомополимер пропилен (hPP), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 1,3 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 1,3 до 80,0 кДж/м², и наиболее предпочтительно в пределах от 1,4 до 60,0 кДж/м². В этом варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с тем же композитом, содержащим волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве только усиливающего волокна, т.е. свободного от волокна на основе полимера (PF), например, выше на по меньшей мере 100%, предпочтительно выше в пределах на от 100 до 6000%, более предпочтительно выше в пределах на от 110 до 5800%, такая как выше в пределах на от 130 до 5200%.

В случае, когда основной материал полипропилена композита представляет сополимер гетерофазного пропилен (НЕСО), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 1,3 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 1,3 до 80,0 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 3,0 до 60,0 кДж/м². В этом варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с тем же композитом, содержащим волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве только усиливающего волокна, т.е. свободного от волокна на основе полимера (PF), например, выше на по меньшей мере 100%, предпочтительно выше в пределах на от 100 до 6000%, более предпочтительно выше в пределах на от 110 до 2000%, такая как выше в пределах на от 120 до 1000%.

Далее будут более подробно описаны отдельные компоненты композита.

Полипропилен основного материала.

Композит по настоящему изобретению должен содержать основной материал полипропилена со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно основной материал полипропилена имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 65,0 г/10 мин.

Понятно, что основной материал полипропилена представляет либо сополимер гетерофазного пропилен (НЕСО), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован сополимер эластомерного пропилен (ЕС); либо гомополимер пропилен (hPP).

В случае, когда полипропилен основного материала представляет сополимер гетерофазного пропилен (НЕСО), то сополимер гетерофазного пропилен (НЕСО) содержит полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован сополимер эластомерного пропилен (ЕС). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "сополимер гетерофазного пропилен" или "гетерофазный" означает, что сополимер эластомерного пропилен (ЕС) (тонко) диспергирован в (полукристаллическом) полипропилене (PP). Другими словами, (полукристаллический) полипропилен (PP) состоит из матрицы, в которой сополимер эластомерного пропилен (ЕС) образует включения в матрице, т.е. в (полукристалличе-

ском) полипропилене (PP). Следовательно, матрица состоит из (тонко) диспергированных включений, не являющихся частью матрицы, и указанные включения содержат сополимер эластомерного пропилена (ЕС). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в сополимере гетерофазного пропилена (НЕСО), указанные включения можно видеть, например, при использовании микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или динамомеханического термического анализа (DMTA). В частности, при использовании DMTA может быть определено присутствие мультифазной структуры за счет наличия по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Предпочтительно сополимер гетерофазного пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 65,0 г/10 мин. В одном варианте осуществления настоящего изобретения сополимер гетерофазного пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 75,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5,0 до 50,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5,0 до 30,0 г/10 мин, и наиболее предпочтительно в пределах от 6,0 до 25,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 20,0 г/10 мин.

Как указано выше, сополимер гетерофазного пропилена (НЕСО) согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит:

- (a) (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы (М); и
- (b) сополимер эластомерного пропилена (ЕС).

Предпочтительно сополимер гетерофазного пропилена (НЕСО) имеет содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина, более предпочтительно содержание этилена равное или менее 30,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 10,0 до 30,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 12,0 до 25,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 14,0 до 22,0 мол.% от общей массы сополимера гетерофазного пропилена (НЕСО).

Предпочтительно сополимер гетерофазного пропилена (НЕСО) имеет фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C), в пределах от 15,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 22,0 до 50,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 25,0 до 45,0 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 26,0 до 38,0 мас.%.

Предпочтительно содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина, более предпочтительно содержание этилена в аморфной фракции (АМ) сополимера гетерофазного пропилена (НЕСО) составляет в пределах от 30,0 до 60 мол.%, более предпочтительно в пределах от 35,0 до 55,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 38,0 до 54,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 40,0 до 52,0 мол.% от общей массы аморфной фракции (АМ) сополимера гетерофазного пропилена (НЕСО).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения характеристическая вязкость (IV) аморфной фракции (АМ) сополимера гетерофазного пропилена (НЕСО) относительно высокая. Относительно высокие показатели характеристической вязкости (IV) улучшают ударную прочность. Соответственно, по существу, предпочтительно характеристическая вязкость аморфной фракции (АМ) сополимера гетерофазного пропилена (НЕСО) составляет более 1,8 дл/г, более предпочтительно по меньшей мере 2,0 дл/г. С другой стороны, характеристическая вязкость (IV) не должна быть слишком высокой, в противном случае снижается текучесть. Следовательно, характеристическая вязкость аморфной фракции (АМ) сополимера гетерофазного пропилена (НЕСО) предпочтительно составляет в пределах от 1,8 до 4,0 дл/г, более предпочтительно составляет в пределах от 2,0 до 3,6 дл/г и еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,2 дл/г.

(Полукристаллический) полипропилен (PP) предпочтительно представляет (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) или (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP), последний по существу предпочтителен.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилена" относится к полипропилену, состоящему по существу, т.е. более чем на 99,55 мол.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,70 мол.% из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в гомополимере пропилена определяются только пропиленовые единицы.

В случае когда (полукристаллический) полипропилен (PP) представляет (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP), понятно, что (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины и их смеси, в частности сомомеры представляют этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) по настоящему изобретению содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP)

содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена.

Дополнительно, понятно, что (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) предпочтительно имеет содержание сомономеров в пределах от более чем 0,4 до 1,5 мол.%, более предпочтительно в пределах от более чем 0,5 до 1,2 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,04 до 1,0 мол.%.

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

Как будет описано ниже, сополимер гетерофазного пропилена (HECO) может быть получен смешиванием (полукристаллического) полипропилена (PP) и сополимера эластомерного пропилена (EC). Однако предпочтительно сополимер гетерофазного пропилена (HECO) получают при использовании последовательного процесса при использовании реакторов в последовательной конфигурации и работающих при различных условиях реакции. Как правило, (полукристаллический) полипропилен (PP) получают по меньшей мере в одном первом реакторе и затем сополимер эластомерного пропилена (EC) по меньшей мере в одном втором реакторе.

Дополнительно понятно, что (полукристаллический) полипропилен (PP), такой как (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) сополимера гетерофазного пропилена (HECO), имеет умеренную скорость течения расплава MFR₂ (230°C). Следовательно, предпочтительно (полукристаллический) полипропилен (PP), такой как (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) сополимера гетерофазного пропилена (HECO) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), как измерено согласно ISO 1133, от 3,0 до 140,0 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 65,0 г/10 мин.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "полукристаллический" указывает на то, что полимер не является аморфным. Соответственно, предпочтительно полукристаллический полипропилен (PP) согласно настоящему изобретению имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), не более чем 10 мас.%, в случае (полукристаллического) гомополимера пропилена (H-PP) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), еще более низкое, т.е. не более чем 6,0 мас.%.

Соответственно, предпочтительно (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее чем 5,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 4,5, такое как в пределах от 1,0 до 3,5 мас.%.

Предпочтительно (полукристаллический) полипропилен (PP) по настоящему изобретению имеет температуру плавления T_m выше 135°C, более предпочтительно выше 140°C. В случае (полукристаллического) гомополимера пропилена (H-PP) температура плавления T_m составляет более 150°C, такую как по меньшей мере 156°C. Верхние пределы составляют не выше 168°C, такие как не выше 167°C.

Второй компонент сополимера гетерофазного пропилена (HECO) представляет сополимер эластомерного пропилена (EC).

Предпочтительно указанный эластомерный сополимер пропилена (EC) содержит единицы, полученные из: пропилена и этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина.

Сополимер эластомерного пропилена (EC) содержит, предпочтительно состоит из единиц, получаемых из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого C₄-C₂₀ α-олефина, такого как C₄-C₁₀ α-олефин, более предпочтительно единицы получают из (i) пропилена и (ii) этилена и по меньшей мере другого α-олефина, выбираемого из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и

1-октена. Сополимер эластомерного пропилена (EC) дополнительно может содержать единицы, полученные из не конъюгированных диенов, однако предпочтительно, чтобы сополимер эластомерного пропилена (EC) состоял из единиц, получаемых только из (i) пропилена и (ii) этилена и/или C₄-C₂₀ α-олефинов. Подходящие не конъюгированные диены, если используют, включают неразветвленные и разветвленные ациклические диены, такие как 1,4-гексадиен, 1,5-гексадиен, 1,6-октадиен, 5-метил-1, 4-гексадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен, 3,7-диметил-1,7-октадиен и смеси изомеров дигидромирцена и дигидрооцимена, и ациклические диены с единственным кольцом, такие как 1,4-циклогексадиен, 1,5-циклооктадиен, 1,5-циклододекадиен, 4-винил циклогексен, 1-аллил-4-изопропилиден циклогексан, 3-аллил циклопентен, 4-циклогексен и 1-изопропенил-4-(4-бутенил)циклогексан.

Соответственно, сополимер эластомерного пропилена (EC) содержит по меньшей мере единицы, получаемые из пропилена и этилена, и может содержать другие единицы, получаемые из дополнительных α-олефинов, как указано выше. Однако, по существу, предпочтительно, чтобы сополимер эласто-

мерного пропилена (ЕС) содержал единицы, получаемые только из пропилена и этилена, и необязательно не конъюгированного диена, как указано выше, такого как 1,4-гексадиен. Следовательно, по существу, предпочтительным является этилен-пропилен-диен-мономер несопряженный каучук (EPDM) и/или этилен/пропиленовый каучук (EPR) в качестве сополимера эластомерного пропилена (ЕС), последний наиболее предпочтителен.

В настоящем изобретении содержание единиц, полученных из пропилена в сополимере эластомерного пропилена (ЕР), соответствует в большой степени содержанию пропилена, определяемого во фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС). Соответственно, содержание сомономера, такое как содержание этилена сополимера эластомерного пропилена (ЕС), составляет в пределах от 30,0 до 60 мол.%, более предпочтительно в пределах от 35,0 до 55,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 38,0 до 54,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 40,0 до 52,0 мол.% от общей массы сополимер эластомерного пропилена (ЕС).

Как указано выше, сополимер гетерофазного пропилена (HECO) может быть получен смешиванием (полукристаллического) полипропилена (PP) и сополимера эластомерного пропилена (ЕС). Однако предпочтительно сополимер гетерофазного пропилена (HECO) получают при использовании последовательного процесса при использовании реакторов в последовательной конфигурации и работающих при различных условиях реакции. Как следствие, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, может иметь свое собственное распределение молекулярной массы и/или распределение содержания сомономера.

Сополимер гетерофазного пропилена (HECO) по настоящему изобретению предпочтительно получают при использовании процесса последовательной полимеризации, т.е. многостадийного процесса, известного из предшествующего уровня техники, где (полукристаллический) полипропилен (PP) получают по меньшей мере в одном суспензионном реакторе, предпочтительно в суспензионном реакторе и необязательно в последующем газофазном реакторе, и далее получают сополимер эластомерного пропилена (ЕС) по меньшей мере в одном, т.е. одном или двух газофазном реакторе(ах).

Соответственно, предпочтительно сополимер гетерофазного пропилена (HECO) получают в процессе последовательной полимеризации, включающем стадии:

(а) полимеризации пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина в первом реакторе (R1) с получением первой фракции полипропилена (полукристаллического) полипропилена (PP), предпочтительно указанная первая фракция полипропилена представляет гомополимер пропилена;

(b) перемещения первой фракции полипропилена во второй реактор (R2);

(с) полимеризации во втором реакторе (R2) в присутствии указанной первой фракции полипропилена пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина с получением, таким образом, второй фракции полипропилена, предпочтительно указанная вторая фракция полипропилена представляет второй гомополимер пропилена, указанная первая фракция полипропилена и указанная вторая фракция полипропилена образуют (полукристаллический) полипропилен (PP), т.е. матрицу сополимера гетерофазного пропилена (HECO);

(d) перемещения (полукристаллического) полипропилена (PP) стадии (с) в третий реактор (R3);

(е) полимеризации в третьем реакторе (R3) и в присутствии (полукристаллического) полипропилена (PP), полученного на стадии (с), пропилена и по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина с получением, таким образом, первой фракции сополимера эластичного пропилена, первая фракция сополимера эластичного пропилена диспергирована в (полукристаллическом) полипропилене (PP);

(f) перемещения (полукристаллического) полипропилена (PP), и первой фракции сополимера эластомерного пропилена (ЕС) стадии (е) в четвертый реактор (R4), в котором первая фракция сополимера эластичного пропилена диспергируется в четвертом реакторе (R4); и

(g) полимеризации в четвертом реакторе (R4) в присутствии смеси, полученной на стадии (е), пропилена и по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина с получением, таким образом, второй фракция сополимера эластомерного пропилена, первая и вторая фракция сополимера эластомерного пропилена вместе образуют сополимер эластомерного пропилена (ЕС);

(полукристаллический) полипропилен (PP) и сополимер эластомерного пропилена (ЕС) образуют сополимер гетерофазного пропилена (HECO).

Конечно, в первом реакторе (R1) может быть получена вторая фракция полипропилена, и во втором реакторе (R2) может быть получена первая фракция полипропилена. То же самое верно для фазы сополимера эластомерного пропилена. Соответственно, в третьем реакторе (R3) может быть получена вторая фракция сополимера эластомерного пропилена, при этом в четвертом реакторе (R4) может быть получена первая фракция сополимера эластичного пропилена.

Предпочтительно между вторым реактором (R2) и третьим реактором (R3) и необязательно между третьим реактором (R3) и четвертым реактором (R4) мономеры подвергают мгновенному испарению.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "процесс последовательной полимеризации" указывает на то, что сополимер гетерофазного пропилена (HECO) получен по меньшей мере в двух, таком как трех или четырех реакторах, последовательно соединенных в серию. Соответственно,

процесс полимеризации по настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор (R1) и второй реактор (R2), более предпочтительно первый реактор (R1), второй реактор (R2), третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "реактор полимеризации" относится к месту, в котором происходит основная полимеризация.

Следовательно, в случае, когда способ включает три или четыре реактора полимеризации, это определение не исключает возможности того, что общая система включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "состоит из" относится только к закрытой формулировке, с точки зрения реакторов основной полимеризации.

Первый реактор (R1) предпочтительно представляет суспензионный реактор (SR) и может представлять любой реактор непрерывного действия или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. В массе - означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60% мас./мас. мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор (SR) предпочтительно представляет (для полимеризации в массе) циркуляционный реактор (LR).

Второй реактор (R2) может представлять суспензионный реактор, такой как циркуляционный реактор, такой как первый реактор или в качестве альтернативы - газофазный реактор (GPR).

Третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) предпочтительно представляют газофазные реакторы (GPR).

Такие газофазные реакторы (GPR) могут представлять любой реактор с механическим перемешиванием или реактор с псевдоожиженным слоем. Предпочтительно газофазный реактор (GPR) представляет реактор с псевдоожиженным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/с. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдоожиженным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор (R1) представляет суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), при этом второй реактор полимеризации (R2), третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере четыре, предпочтительно четыре реактора полимеризации, а именно, суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), первый газофазный реактор (GPR-1), второй газофазный реактор (GPR-2) и третий газофазный реактор (GPR-3), соединенные в серию. Если требуется, то перед суспензионным реактором (SR) располагают реактор предварительной полимеризации.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор (R1) и второй реактор (R2) представляют суспензионные реакторы (SR), такие как циркуляционные реакторы (LR), при этом третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, для способа по настоящему изобретению используют по меньшей мере четыре, предпочтительно четыре реакторы полимеризации, а именно, два суспензионных реактора (SR), таких как два циркуляционных реактора (LR), первый газофазный реактор (GPR-1) и второй газофазный реактор (GPR-2), соединенных в серии. Если требуется, перед первым суспензионным реактором (SR) может быть размещен реактор предварительной полимеризации.

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ "циркуляционно-газофазный", такой как предложенный Borealis A/S, Denmark (известный, как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентной литературе, такой как EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

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

Предпочтительно в способе получения сополимера гетерофазного пропилена (HECO) по настоящему изобретению, как указано выше, условия для первого реактора (R1), т.е. суспензионного реактора (SR), такого как циркуляционный реактор (LR), могут быть следующими:

температура составляет в пределах от 50 до 110°C, предпочтительно составляет в пределах от 60 до 100°C, в пределах от 68 до 95°C, давление составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно в пределах от 40 до 70 бар,

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

Затем реакционная смесь со стадии (а) перемещается во второй реактор (R2), т.е. газофазный реактор (GPR-1), т.е. на стадию (с), при этом условия предпочтительно следующие:

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

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

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

Условия в третьем реакторе (R3) и четвертом реакторе (R4), предпочтительно во втором газофазном

реакторе (GPR-2) и третьем газофазном реакторе (GPR-3) аналогичны таковым во втором реакторе (R2).

Время выдержки может варьировать в трех реакторных зонах.

В одном варианте осуществления способа получения полипропилена по настоящему изобретению время выдержки в реакторе полимеризации в массе, например в циркуляционном, составляет в пределах от 0,1 до 2,5 ч, например от 0,15 до 1,5 ч, и время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 0,2 до 6,0 ч, такое как от 0,5 до 4,0 ч.

Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в первом реакторе (R1), т.е. суспензионном реакторе (SR), таком как циркуляционный реактор (LR), и/или конденсацией в газофазном реакторе (GPR).

Предпочтительно процесс также включает предварительную полимеризацию с использованием каталитической системы, которая будет более подробно описана ниже, содержащей прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и необязательно сокатализатор.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза, по существу, включает пропилен с небольшим количеством других реагентов и необязательно инертные компоненты, растворенные в нем.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 10 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C и более предпочтительно от 20 до 45°C.

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

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

Также на стадии предварительной полимеризации можно 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.

Согласно настоящему изобретению сополимер гетерофазного пропилена (НЕСО) получают при использовании процесса многостадийной полимеризации, как указано выше, в присутствии каталитической системы, содержащей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, который содержит продукт переэтерификации низшего спирта и сложного фталиевого эфира.

Прокатализатор может представлять "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта или "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта. Первым будет описан "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, а далее будет описан "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта включает соединения (ТС) переходного металла групп 4-6 IUPAC, соединение металла группы 2, такого как титан, соединение металла группы 2 (МС), такого как магний, и внутренний донор, где указанный внутренний донор (ID) представляет не фталевое соединение, предпочтительно не являющееся сложным эфиром фталевых кислот и еще более предпочтительно не являющееся сложным диэфиром фталевых двухосновных карбоновых кислот, как описано более подробно ниже. "Не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта полностью свободен от нежелательных фталевых соединений. Дополнительно, "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта свободен от любого материала внешней подложки, такого как оксид кремния или $MgCl_2$, но катализатор представляет самонесущий.

"Не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта может быть дополнительно определен способом его получения. Соответственно, "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта предпочтительно получен способом, включающим следующие стадии:

а)

а1) обеспечение раствора, по меньшей мере, алкоксисоединения (Ах) металла группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (МС) и спирта (А), содержащего дополнительно к гидроксильной группе по меньшей мере одну группу сложного эфира необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а2) раствор, по меньшей мере, алкоксисоединения металла группы 2 (Ах'), представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (МС) и спиртовой смеси из спирта (А) и одноатомного спирта (В) с формулой $RONH$, необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а3) обеспечение раствора из смеси алкоксисоединения (Ах) группы 2 и алкоксисоединения металла

(Вх) группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (МС) и одноатомного спирта (В) необязательно в органической жидкой реакционной среде; и

б) добавление к указанному раствору со стадии а) по меньшей мере одного соединения (ТС) переходного металла групп 4-6; и

с) получение твердого каталитического компонента в виде частиц, добавление внутреннего донора электронов, предпочтительно не фталевого внутреннего донора, на любой стадии перед стадией с).

Внутренний донор (ID) или его предшественник предпочтительно добавляют в раствор стадии а).

Согласно процедуре, указанный выше "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта может быть получен при использовании способа осаждения или способа отверждения эмульсии (двухфазная система жидкость/жидкость) - в зависимости от физических условий, в частности температуры, используемой на стадиях б) и с).

В обоих способах (осаждение или отверждение эмульсии) получают химически идентичный катализатор.

В способе осаждения проводят комбинирование раствора стадии а), по меньшей мере одного соединения переходного металла (ТС) стадии б) и всю реакционную смесь выдерживают при температуре по меньшей мере 50°C, более предпочтительно при температуре в пределах от 55 до 110°C, более предпочтительно в пределах от 70 до 100°C для обеспечения полного осаждения каталитического компонента в форме твердых частиц (стадия с).

В способе отверждения эмульсии на стадии б) в раствор стадии а), как правило, добавляют по меньшей мере одно соединение переходного металла (ТС) при более низкой температуре, такой как от -10 до менее 50°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Во время перемешивания эмульсии температуру, как правило, поддерживают от -10 до менее 40°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Капли диспергированной фазы эмульсии образуют активную композицию "не фталевый" прокатализатора Циглера-Натта. Стадию отверждения (стадия с) каплей соответствующим образом проводят нагреванием эмульсии до температуры от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 110°C.

В настоящем изобретении предпочтительно используют "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, полученный способом отверждения эмульсии.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на стадии а) используют раствор а2) или а3), то есть раствор (Ах') или раствор из смеси (Ах) и (Вх).

Предпочтительно металлом группы 2 (МС) является магний.

Алкоксисоединения магния (Ах), (Ах') и (Вх) могут быть получены *in situ* на первой стадии процесса получения катализатора, стадии а), реагированием соединения магния с указанным выше спиртом(ами), или указанные алкоксисоединения магния могут представлять отдельно полученные алкоксисоединения магния, или они могут быть даже коммерчески доступными как готовые алкоксисоединения магния и использованы в качестве процесса получения катализатора по настоящему изобретению.

Иллюстрирующие примеры таких предпочтительных спиртов (А) представляют моноэфиры двухатомных спиртов (моноэфиры гликоля). Предпочтительные спирты (А) представляют С₂-С₄ моноэфиры гликоля, где эфирные группы содержат от 2 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода. Предпочтительные примеры представляют 2-(2-этилгексилокси)этанол, 2-бутилоксиэтанол, 2-гексилоксиэтанол и 1,3-пропиленгликольмонобутил простой эфир, 3-буксокси-2-пропанол с 2-(2-этилгексилокси)этанолом и 1,3-пропиленгликольмонобутил простым эфиром, по существу, предпочтительным является 3-буксокси-2-пропанол.

Иллюстрирующие одноатомные спирты (В) представляют таковые с формулой ROH, где R представляет прямолинейный или разветвленный С₆-С₁₀ алкильный остаток. Наиболее предпочтительным одноатомным спиртом является 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно используют смесь алкоксисоединения Mg (Ах) и (Вх) или смесь спиртов (А) и (В), соответственно, и используют в молярном соотношении Вх:Ах или В:А от 8:1 до 2:1, более предпочтительно от 5:1 до 3:1.

Алкоксисоединение магния может представлять продукт реакции указанного выше спирта(ов), и соединение магния выбирают из соединений диалкилов магния, алкоксидов алкильных соединений магния, диалкоксидов магния и галогенидов алкоксисоединений магния и галогенидов алкилмагния. Алкильные группы могут представлять идентичные или отличающиеся группы С₁-С₂₀ алкила, предпочтительно С₂-С₁₀ алкила. Типичные используемые алкоксиды алкильных соединений магния представляют буютоксид этил-магния, пентоксид бутил-магния, буютоксид октил-магния и октоксид октил-магния. Предпочтительно используют диалкил магния. Наиболее предпочтительно диалкил магния представляет буютил-октил магния или бутил-этил магния.

Также возможно, чтобы соединение магния прореагировало дополнительно к спирту (А) и спирту (В) также с многоатомным спиртом (С) с формулой R''(OH)_m с получением указанных алкоксидных соединений магния. Предпочтительные многоатомные спирты, если их используют, представляют спирты, где R'' представляет прямоцепочечный, циклический или разветвленный С₂-С₁₀ углеводородный остаток, и m представляет целое число от 2 до 6.

Следовательно, алкоксисоединения магния стадии а) выбраны из группы, состоящей из диалкок-

сидных соединений магния, диарилоксильных соединений магния, галогенидов алкилоксильных соединений магния, галогенидов арилоксильных соединений магния, алкоксидов алкильных соединений магния, алкоксидов арильных соединений магния и арилоксидов алкильных соединений магния. Дополнительно, может быть использована смесь дигалогенида магния и диалкоксида магния.

Растворители, используемые для получения катализатора по настоящему изобретению, могут быть выбраны из ароматических и алифатических прямоцепочечных, разветвленных и циклических углеводородов с от 5 до 20 атомами углерода, предпочтительно с 5 до 12 атомами углерода, или их смесей. Подходящие растворители включают бензол, толуол, кумол, ксилол, пентан, гексан, октан и нонан. По существу, предпочтительными являются гексаны и пентаны.

Соединение Mg, как правило, составляет от 10 до 50 мас.% раствор указанного выше растворителя. Типичные коммерчески доступные соединения Mg, по существу растворы диалкила магния, составляют 20-40 мас.% растворов в толуоле или гептанах.

Реакция получения комплекса соединения магния (MC) может быть проведена при температуре от 40° до 70°C. Наиболее подходящую температуру выбирают в зависимости от используемого соединения Mg и спирта(ов).

Соединение переходного металла группы 4-6 предпочтительно представляет соединение титана, наиболее предпочтителен галогенид титана, такое как $TiCl_4$.

Внутренний донор (ID), используемый в осаждении катализатора, используемого в настоящем изобретении, предпочтительно выбирают из сложных (ди)эфиров нефтяных карбоновых (ди)кислот, 1,3-диэфиров, производных и их смесей. По существу, предпочтительными донорами являются сложные эфиры мононенасыщенных дикарбоновых кислот, в частности сложными эфирами являются эфиры, принадлежащие к группе, состоящей из малонатов, маленатов, цитраконатов, глутаратов, циклогексен-1,2-дикарбоксилатов и бензоатов, и любые производные и/или их смеси. Предпочтительные примеры представляют, например, замещенные маленаты и цитраконаты, наиболее предпочтительно цитраконаты.

В способе получения при использовании эмульсии двухфазная система жидкость-жидкость может быть получена простым перемешиванием и необязательно добавлением (дополнительного) растворителя(ей) и добавок, таких как агент, минимизирующий турбулентность (ТМА), и/или эмульгирующие агенты, и/или стабилизаторы эмульсии, такие как поверхностно-активные вещества, например, которые используют известным способом для облегчения образования и/или стабилизации эмульсии. Предпочтительно поверхностно-активные вещества представляют класс на основе акриловых или метакриловых полимеров. По существу, предпочтительными являются неразветвленные C_{12} - C_{20} (мет)акрилаты, такие как поли(гексадецил)метакрилат и поли(октадецил)метакрилат и их смеси. Агент, минимизирующий турбулентность, если его используют, предпочтительно выбирают из α -олефиновых полимеров из α -олефиновых мономеров с от 6 до 20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен или полидодецен, или их смесей. Наиболее предпочтительным является полидецен.

Твердый продукт в форме частиц, полученный осаждением или способом отверждения эмульсии, может быть промыт по меньшей мере однократно, предпочтительно по меньшей мере дважды, наиболее предпочтительно по меньшей мере трижды ароматическими и/или алифатическими углеводородами, предпочтительно толуолом, гептаном или пентаном. Далее катализатор может быть высушен при использовании, как выпаривания, так и мгновенного испарения азотом, или может быть суспендирован в маслянистой жидкости без проведения стадии сушки.

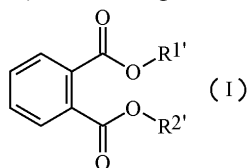
Конечный полученный катализатор Циглера-Натта предпочтительно находится в форме частиц, как правило, со средним диаметром в пределах от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 10 до 100 мкм. Частицы компактны, имеют низкую пористость и площадь поверхности менее 20 $г/м^2$, более предпочтительно менее 10 $г/м^2$. Типичное количество Ti составляет от 1 до 6 мас.%, Mg от 10 до 20 мас.% и донора от 10 до 40 мас.% каталитической композиции.

Подробное описание катализаторов приведено в WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 и EP 2610272, которые введены здесь ссылкой в полном объеме.

"Фталевый" прокатализатор Циглера-Натта получают:

а) реагированием аддукта в виде спрея в кристаллизованной форме или форме отвержденной эмульсии $MgCl_2$ и C_1 - C_2 -спирта с $TiCl_4$;

б) реагированием продукта со стадии а) 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;

с) промывкой продукта со стадии б); или

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

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

Сначала из MgCl_2 и $\text{C}_1\text{-C}_2$ спирта получают аддукт с формулой $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$, 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 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$, где R представляет метил или этил и n составляет 1-6, контактирует с TiCl_4 с получением титанизированного носителя, который подвергают следующим стадиям:

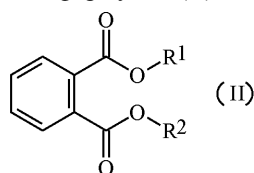
нанесение на указанный титанизированный носитель:

(i) диалкилфталата с формулой (I) с R^1 и R^2 , представляющими независимо по меньшей мере C_5 алкил, такой как по меньшей мере C_5 -алкил или предпочтительно

(ii) диалкилфталата с формулой (I) с R^1 и R^2 , представляющими один и тот же и представляющими по меньшей мере C_5 алкил, такой как по меньшей мере C_8 -алкил, или более предпочтительно

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

проведение обработки указанного первого продукта при условиях, подходящих для транс-этерификации, т.е. при температуре выше 100°C , предпочтительно в пределах от 100 до 150°C , более предпочтительно в пределах от 130 до 150°C , таким образом, что указанный метанол или этанол переэтерифицируется указанными сложными 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)



где 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 изобретения аддукт с формулой $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$, где R представляет метил или этил, n составляет 1-6, расплавляют и затем расплав предпочтительно инжигируют 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 титанизированного носителя и внутренний донор, в котором изменена группа, происходящая от сложного 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 "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, 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 "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, 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 "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, используемый в настоящем изобретении, представляет катализатор, описанный в части примеров; в частности, при использовании диоктилфталата в качестве диалкилфталата с формулой (I).

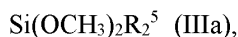
Для получения сополимера пропилена, т.е. гетерофазного сополимера пропилена (HECO) по на-

стоящему изобретению, используют каталитическую систему, предпочтительно включающую дополнительно к специальному прокатализатору Циглера-Натта ("не фталевому" или "фталевому") 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, используемый в качестве внешнего донора, представлен формулой (IIIa) или (IIIb).

Формула (IIIa)



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

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

Формула (IIIb)



где R^x и R^y могут быть одинаковыми или отличаться и представляют углеводородную группу с от 1 до 12 атомами.

R^x и R^y могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомов, разветвленной алифатической или ароматической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами и циклической алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами. По существу, предпочтительно, чтобы R^x и R^y были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, n-пропила, n-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, цикlopентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

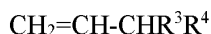
Более предпочтительно оба, R^x и R^y , являются одинаковыми, еще более предпочтительно оба, R^x и R^y являются этильной группой.

Более предпочтительно внешний донор с формулой (IIIb) представляет диэтиламинотриэтоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$.

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.

Наиболее предпочтительно внешний донор представляет диэтиламинотриэтоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$ или дициклопентил диметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$.

В другом варианте осуществления изобретения прокатализатор Циглера-Натта может быть модифицирован проведением полимеризации винилового соединения в присутствии каталитической системы, включающей специальный прокатализатор Циглера-Натта (компонент (i)), внешний донор (компонент (iii)) и необязательно сокатализатор (компонент (ii)), где виниловое соединение имеет формулу



где R^3 и R^4 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и для получения гетерофазного сополимера пропилен(HECO1) по настоящему изобретению используют модифицированный катализатор. В качестве α -нуклеирующего агента может выступать полимеризованное виниловое соединение.

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.

В качестве альтернативы, основной материал полипропилена представляет гомополимер пропилен(PP).

В случае, когда полипропилен основного материала представляет гомополимер пропилен(PP), гомополимер пропилен(PP) широко понимается и, таким образом, охватывает также варианты осуществления настоящего изобретения, в которых смешаны различные гомополимеры. В частности, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилен(PP)" также может охватывать варианты осуществления настоящего изобретения, в которых смешаны два или более, такие как три гомополимера пропилен(PP) с отличающейся скоростью течения расплава. Соответственно, в одном варианте осуществления настоящего изобретения используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилен(PP)" охватывает только один гомополимер пропилен(PP) с одной конкретной скоростью течения расплава, предпочтительно составляющей в указанных ниже пределах. В

другом варианте осуществления настоящего изобретения используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилена (hPP)" относится к смеси двух или трех, предпочтительно двух гомополимеров пропилена с отличающейся скоростью течения расплава. Предпочтительно два или три гомополимера пропилена имеют скорость течения расплава, составляющую в указанных ниже пределах. Согласно настоящему изобретению скорость течения расплавов отличается, когда разница между скоростями течения расплава MFR_2 (230°C) двух гомополимеров пропилена составляет по меньшей мере 5 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 10 г/10 мин, такую как по меньшей мере 15 г/10 мин.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилена (hPP)" относится к полипропилену, который, по существу, состоит, т.е. более чем на 99,5 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,70 мол.% из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления изобретения в гомополимере пропилена определяются только пропиленовые единицы.

Гомополимер пропилена (hPP) по настоящему изобретению должен иметь скорость течения расплава MFR_2 (230°C) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно гомополимер пропилена (hPP) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 65,0 г/10 мин.

Гомополимер пропилена (hPP) предпочтительно представляет изотактический гомополимер пропилена. Соответственно, понятно, что гомополимер пропилена (hPP) имеет довольно высокую концентрацию пентад, т.е. выше чем 90 мол.%, более предпочтительно выше чем 92 мол.%, еще более предпочтительно выше чем 93 мол.% и еще более предпочтительно выше чем 95 мол.%, такую как выше чем 99 мол.%.

Предпочтительно гомополимер пропилена (hPP) имеет температура плавления T_m , как измерено согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 150°C, более предпочтительно по меньшей мере 155°C, более предпочтительно в пределах от 150 до 168°C, еще более предпочтительно в пределах от 155 до 167°C и наиболее предпочтительно в пределах от 160 до 167°C.

Дополнительно, гомополимер пропилена (hPP) имеет довольно низкое содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), т.е. менее 4,5 мас.%, более предпочтительно менее 4,0 мас.%, еще более предпочтительно менее 3,7 мас.%. Следовательно, понятно, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), составляет в пределах от 0,5 до 4,5 мас.%, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 4,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 1,5 до 3,5 мас.%.

Дополнительно или в качестве альтернативы, гомополимер пропилена (hPP) имеет плотность в пределах от 850 до 1000 кг/см³, более предпочтительно в пределах от 875 до 950 кг/м³, еще более предпочтительно в пределах от 890 до 925 кг/см³.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена (hPP) имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ISO 179-1eA, составляющую в пределах от 1,0 до 10,0 кДж/м², предпочтительно от 1,0 до 8,0 кДж/м² и наиболее предпочтительно от 1,5 до 5,0 кДж/м².

Гомополимер пропилена (hPP), подходящий для композита по настоящему изобретению, доступен из множества различных коммерческих источников и может быть получен при использовании способов, известных из предшествующего уровня техники. Например, гомополимер пропилена (hPP) может быть получен в присутствии катализатора с единым центром полимеризации на металле или катализатора Циглера-Натта, последний является предпочтительным.

Полимеризация гомополимера пропилена (hPP) может представлять полимеризацию в массе, предпочтительно ее проводят в так называемом циркуляционном реакторе. В качестве альтернативы, полимеризацию гомополимера пропилена (hPP) проводят при использовании двухстадийной полимеризации или многостадийной полимеризации в комбинации с циркуляционным реактором, работающим в суспензионной фазе и одним или более газофазным реактором, например, используемым в процессе получения полипропилена Borstar®.

Предпочтительно в указанном выше способе получения гомополимера пропилена (hPP) условия в реакторе для стадии полимеризации в массе следующие:

температура в пределах от 40 до 110°C, предпочтительно от 60 до 100°C, 70 до 90°C;

давление в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 60 бар;

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

Далее реакционная смесь из реактора полимеризации в массе может быть перемещена в газофазный реактор, при этом условия предпочтительно являются следующими:

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

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

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

Время выдержки может варьировать в обеих реакторных зонах. В одном варианте осуществления настоящего изобретения способа получения пропиленового полимера время выдержки в реакторе полимеризации в массе, например циркуляционном, составляет в пределах от 0,5 до 5 ч, например от 0,5 до 2

ч, и время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 1 до 8 ч.

Если требуется, полимеризация может быть проведена при использовании известного способа при сверхкритических условиях в массе, предпочтительно в циркуляционном реакторе, и/или при использовании конденсации в газофазном реакторе.

Как указано выше, гомополимер пропилена (hPP) предпочтительно представляет полученный при использовании каталитической системы Циглера-Натта.

Соответственно, указанный выше способ проводят при использовании катализатора Циглера-Натта, в частности катализатора Циглера-Натта с высоким выходом продукта (так называемый четвертого и пятого поколения, в отличие от катализатора Циглера-Натта с низким выходом продукта, так называемый второго поколения). Подходящий катализатор Циглера-Натта по настоящему изобретению включает катализирующий компонент, сокатализирующий компонент и по меньшей мере один донор электронов (донор внутреннего и/или внешнего электрона, предпочтительно по меньшей мере внешний донор). Предпочтительно катализирующий компонент представляет катализирующий компонент на основе Ti-Mg, и, как правило, сокатализатор представляет соединение на основе алкила Al. В частности, подходящие катализаторы описаны в US 5234879, WO 92/19653, WO 92/19658 и WO 99/33843.

Предпочтительные внешние доноры представляют известные доноры на основе силана, такие как дициклопентил диметоксисилан или циклогексилметил диметоксисилан.

Если требуется, каталитическую систему Циглера-Натта модифицируют полимеризацией виниловым соединением в присутствии указанного катализатора, где виниловое соединение имеет формулу



где R^3 и R^4 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода. Модифицированный таким образом катализатор используют для получения гомополимера пропилена (hPP) для осуществления α -зародышеобразования полимера, композиции (Co) и, следовательно, всего тотального литового изделия (BNT-технология).

В одном варианте осуществления способа получения указанного выше гомополимера пропилена (hPP) по настоящему изобретению в процессе используют циркуляционную фазу или газофазную фазу, такую, как разработанная Borealis, известную, как технология Borstar®, описанную, например, в EP 0887379 A1 и WO 92/12182.

Волокно на основе целлюлозы (CF).

Композит настоящего изобретения должен содержать волокно на основе целлюлозы (CF). Волокно на основе целлюлозы (CF) может представлять армирующее (высокое аспектное соотношение) или не армирующее (низкое аспектное соотношение). Аспектное соотношение определяют как соотношение между длиной и эффективным диаметром частицы наполнителя. Предпочтительно волокно на основе целлюлозы (CF) имеет аспектное соотношение в пределах от 2,0 до 13,0, более предпочтительно в пределах от 2,5 до 7,0, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 5,0.

Предпочтительно волокно на основе целлюлозы (CF) имеет средний объемный диаметр ($D[4,3]$) от 1 до 1200 мкм, более предпочтительно от 40 до 1000 мкм, еще более предпочтительно от 100 до 600 мкм.

Целлюлоза может быть получена из любого источника, включая побочные продукты деревообработки/лесного и сельского хозяйства. Соответственно, волокно на основе целлюлозы (CF) предпочтительно выбирают из группы, состоящей из дерева, льна, пеньки, джута, соломы, рисовой шелухи, древесного волокна, картона, бумаги, пульпы, необработанной целлюлозы, целлюлозы, ацетата целлюлозы, триацетата целлюлозы, пропионата целлюлозы, ацетата пропионата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, этилметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы (HPC), гидроксипропилметилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC), этилгидроксипропилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы (CMC) и любых их смесей. Волокно на основе целлюлозы (CF), по существу, выбирают из группы, состоящей из древесной муки, бумаги, пульпы, необработанной целлюлозы и целлюлозы. Наиболее предпочтительно волокно на основе целлюлозы (CF) представляет древесную муку.

Волокно на основе полимера (PF).

Композит настоящего изобретения должен содержать волокно на основе полимера (PF) с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$.

Понятно, что волокно на основе полимера (PF) обеспечивает улучшенное удлинение к моменту разрыва и ударную вязкость композита по настоящему изобретению, в частности по сравнению с композитом, содержащим в качестве усиливающего волокна только волокно на основе целлюлозы (CF).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "волокно на основе полимера (PF)" относится к волокну, не являющимся волокном на основе целлюлозы. Т.е. волокно на основе полимера (PF) отличается от волокна на основе целлюлозы (CF). Дополнительно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "волокно на основе полимера (PF)" относится к волокну, которое не является полипропиленом, такому как полипропиленовое волокно.

Одно из конкретных требований для волокна на основе полимера (PF) является то, что его темпера-

тура плавления $T_m \geq 210^\circ\text{C}$. Предпочтительно, волокно на основе полимера (PF) имеет температура плавления T_m в пределах от 210 до 350°C , более предпочтительно в пределах от 210 до 300°C .

Следовательно, температура плавления T_m согласно ISO 11357-3 волокна на основе полимера (PF) на $\geq 42^\circ\text{C}$, предпочтительно выше на от 42 до 200°C температуры плавления T_m согласно ISO 11357-3 полипропилена основного материала. Более предпочтительно температура плавления T_m согласно ISO 11357-3 волокна на основе полимера (PF) на $\geq 50^\circ\text{C}$, еще более предпочтительно выше на от 50 до 200°C и наиболее предпочтительно выше на от 50 до 180°C , например, выше на от 50 до 120°C температуры плавления T_m согласно ISO 11357-3 полипропилена основного материала.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (PF) имеет средний диаметр от 10 до 30 мкм, предпочтительно от 12 до 24 мкм.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (CF) имеет прочность по меньшей мере от 0,4 Н/текс вплоть до 1,7 Н/текс, более предпочтительно по меньшей мере от 0,6 Н/текс вплоть до 1,4 Н/текс и наиболее предпочтительно по меньшей мере от 0,7 Н/текс вплоть до 1,2 Н/текс.

Например, волокно на основе полимера (CF) выбирают из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокна из полиэтилентерефталата (PET), полиамидного волокна (PA) и их смесей. Предпочтительно волокно на основе полимера (CF) представляет волокно из поливинилового спирта (PVA).

PVA волокна хорошо известны из предшествующего уровня техники и предпочтительно получены при использовании способа формования влажным или сухим вытяжением.

Сам PVA синтезируют из ацетилена [74-86-2] или этилена [74-85-1] реакцией уксусной кислоты (и кислорода в присутствии этилена) в присутствии катализатора, такого как ацетат цинка, с получением винилацетата [108-05-4], который затем полимеризуют в метаноле. Полученный полимер подвергают метанолизу с гидроксидом натрия, при этом PVA осаждается из раствора метанола.

PVA, используемый для получения волокна, как правило, имеет степень полимеризации не более чем 1000, предпочтительно не более чем 1200 и более предпочтительно не более чем 1500. Наиболее предпочтительно PVA имеет степень полимеризации около 1700, например 1500 вплоть до 2000. Степень гидролиза винилацетата, как правило, составляет по меньшей мере 99 мол. %.

Механические свойства PVA волокна варьируют в зависимости от условий получения волокна, таких как способ вытяжения, и условий получения сырьевого материала PVA.

PVA волокна могут быть в форме (мульти)филаментных нитей или штапельных волокон.

PVA волокна характеризуются высокой прочностью, низким удлинением и высокими показателями модулей. Подходящие PVA волокна предпочтительно имеют прочность от 0,4 до 1,7 Н/текс, более предпочтительно от 0,6 до 1,4 Н/текс и наиболее предпочтительно от 0,7 до 1,2 Н/текс.

Дополнительно, такие PVA волокна предпочтительно имеют Модуль Юнга в пределах от 3,0 до 35,0 Н/текс, предпочтительно в пределах от 10,0 до 30,0 Н/текс и более предпочтительно в пределах от 15,0 до 25,0 Н/текс (ISO 5079).

Средний диаметр волокна подходящего PVA волокна составляет в пределах от 10 до 30 мкм, предпочтительно в пределах от 12 до 24 мкм, еще более предпочтительно в пределах от 12 до 20 мкм и наиболее предпочтительно в пределах от 12 до 18 мкм.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения PVA волокна имеют плотность в пределах от 1100 до 1400 кг/м^3 , предпочтительно в пределах от 1200 до 1400 кг/м^3 .

Дополнительно, поверхность PVA волокна, подходящего для настоящего изобретения, обрабатывают так называемым проклеивающим агентом. Это может быть осуществлено при использовании известных способов, такого как, например, погружение волокна в танк, в котором находится проклеивающий агент, обжим и последующая сушка в канальной сушильной печи или при использовании горячего вала или горячей пластины.

Примеры проклеивающих агентов включают полиолефиновую смолу, полиуретановую смолу, полиэстровую смолу, акриловую смолу, эпоксидную смолу, крахмал, растительные масла, модифицированный полиолефин. Количество проклеивающего агента относительно волокна из поливинилового спирта находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение и может составлять, например, в пределах от 0,1 до 10 частей по массе проклеивающего агента относительно 100 частей по массе волокна из поливинилового спирта.

В проклеивающий агент может быть введен агент обработки поверхности для улучшения смачиваемости или адгезии между волокном из поливинилового спирта и композицией полипропилена.

Примеры агента обработки поверхности включают силановые сшивающие агенты, титанатные сшивающие агенты, алюминиевые сшивающие агенты, хромовые сшивающие агенты, циркониевые сшивающие агенты, борсодержащие сшивающие агенты, предпочтительными являются силановые сшивающие агенты или титанатные сшивающие агенты, и более предпочтительными являются силановые сшивающие агенты.

Усилитель адгезии (AP).

Для улучшения совместимости между полипропиленом основного материала, т.е. сополимером ге-

терофазного пропилена (HECO) или гомополимером пропилена (hPP), и волокном на основе целлюлозы (CF) и волокном на основе полимера (PF) используют усилитель адгезии (AP).

Усилитель адгезии (AP) предпочтительно содержит, более предпочтительно представляет модифицированный (функционализированный) полимер и необязательно соединение с низкой молекулярной массой с реактивными полярными группами.

Наиболее предпочтительны модифицированные α -олефиновые полимеры, в частности гомополимеры и сополимеры пропилена, такие как сополимеры этилена и пропилена друг с другом или с другими α -олефинами, поскольку они имеют высокую совместимость с полимерами полиолефиновой композиции. Также могут быть использованы модифицированный полиэтилен и модифицированные блок-сополимеры стирола, такие как модифицированные поли(стирол-*b*-бутадиен-*b*-стирол) (SBS) или поли(стирол-*b*-(этилен-собутилен)-*b*-стирол) (SEBS).

С точки зрения структуры, модифицированные полимеры предпочтительно выбирают из графт- или блок-сополимеров.

В этом контексте предпочтение отдается модифицированным полимерам, содержащим группы, полученные из полярных соединений, в частности выбранных из группы, состоящей из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов, а также ионных соединений.

Конкретные примеры указанных полярных соединений представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические сложные эфиры, и производные дикислот. В частности, может быть использован малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C_1 - C_{10} линейных и разветвленных диалкилмалеинатов, C_1 - C_{10} линейных и разветвленных диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, C_1 - C_{10} линейных и разветвленных сложных эфиров итаконовой кислоты и диалкила, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

По существу, предпочтительно использование в качестве усилителя адгезии (AP) функционализированного малеиновым ангидридом полипропилена.

Количество групп, полученных из полярных групп, например малеинового ангидрида, в модифицированном полимере, таком как модифицированный полипропилен, предпочтительно составляет от 0,1 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,3 до 4,0 мас.%, такое как от 0,4 до 3,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимера.

По существу, предпочтительно в качестве усилителя адгезии (AP) использование модифицированного сополимера пропилена или модифицированного гомополимера пропилена, последний, по существу, является предпочтительным.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (AP) представляет модифицированный (неупорядоченный) сополимер пропилена, содержащий указанные выше полярные группы. В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (AP) представляет (неупорядоченный) сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом. Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (AP) представляет (неупорядоченный) пропиленэтиленовый сополимер, привитой малеиновым ангидридом, более предпочтительно когда содержание этилена от общего количества неупорядоченного пропиленэтиленового сополимера составляет в пределах от 1,0 до 8,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 7,0 мол.%.

Требуемые количества групп, полученных из полярных групп, в полярном модифицированном (неупорядоченном) сополимере пропилена или в модифицированном гомополимере пропилена предпочтительно составляет от 0,1 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,3 до 4,0 мас.%, такое как от 0,4 до 3,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного (неупорядоченного) сополимера пропилена.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR_2 MFR_2 (190°C; 2,1 кг), как измерено согласно ISO 1133, для усилителя адгезии (AP) составляют от 1,0 до 500,0 г/10 мин, такие как в пределах от 1,0 до 150,0 г/10 мин.

Модифицированный полимер, т.е. усилитель адгезии (AP), может быть получен проведением простой реакционной экструзии полимера, например, с малеиновым ангидридом в присутствии источников свободных радикалов (таких как органические перекиси), как описано, например, в EP 0572028.

Усилитель адгезии (AP) известен из предшествующего уровня техники и коммерчески доступен. Подходящим примером является SCONA TRPP 8112 FA BYK.

α -нуклеирующий агент (NU).

Согласно настоящему изобретению α -нуклеирующий агент (NU) не принадлежит к классу добавок (A), как указано ниже.

Композит может содержать α -нуклеирующий агент (NU). Еще более предпочтительно настоящее изобретение свободно от β -нуклеирующих агентов. Соответственно, α -нуклеирующий агент (NU) предпочтительно выбирают из группы, состоящей из:

(i) соли монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или третбу-

тилбензоата алюминия; и

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит) и C_1 - C_8 -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- O -[(4-пропилфенил)метилен]-нонит; 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-*t*-бутилфенил)фосфата]; и

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

(v) их смесей.

Предпочтительно композит содержит в качестве α -нуклеирующего агента винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер. Этот α -нуклеирующий агент (NU) входит в состав, как указано выше, а именно, благодаря получению сополимера гетерофазного пропилена (HECO).

Такие добавки и нуклеирующие агенты, как правило, коммерчески доступны и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Добавки (A).

Композит изобретения может содержать добавки (A). Типичными добавками являются поглотители кислот, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы, агенты, понижающие трение, агенты против царапин, диспергирующие агенты, технологические добавки, лубриканты и пигменты.

Такие добавки коммерчески доступны и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 6th edition 2009 of Hans Zweifel (страницы 1141-1190).

Дополнительно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "добавки" также включает материалы-носители, в частности, описанные ниже полимерные материалы-носители (PCM).

Предпочтительно композит не содержит (а) дополнительный полимер(ы), отличающийся от полимера(ов), входящего в состав композита, т.е. полипропилена основного материала, волокна на основе целлюлозы (CF), волокна на основе полимера (PF) и необязательного усилителя адгезии (AP), в количестве, превышающем 10 мас.%, предпочтительно превышающем 5 мас.% от массы композиции полипропилена (PC). В случае, когда присутствует дополнительный полимер, такой полимер, как правило, представляет полимерный материал-носитель (PCM) для добавки (A).

Понятно, что композит содержит полимерный материал-носитель (PCM) в количестве не более чем 10,0 мас.%, предпочтительно в количестве не более чем 5,0 мас.%, более предпочтительно в количестве не более чем 2,5 мас.%, такое как в пределах от 1,0 до 10,0 мас.%, предпочтительно в пределах от 1,0 до 5,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 1,0 до 2,5 мас.% от общей массы композита.

Полимерный материал-носитель (PCM) представляет полимер-носитель для добавки (A) для гарантии однородного распределения в композите. Полимерный материал-носитель (PCM) не ограничивается конкретным полимером. Полимерный материал-носитель (PCM) может представлять гомополимер этилена, сополимер этилена, полученный из этилена и сомономер α -олефина, такого как сомономер C_3 - C_8 α -олефина, гомополимер пропилена и/или сополимер пропилена, полученный из пропилена и сомономер α -олефина, такого как этилен и/или сомономер C_4 - C_8 α -олефина.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полимерный материал-носитель (PCM) представляет гомополимер полипропилена.

Способ.

Композит по настоящему изобретению может быть гранулирован и компаундирован при использовании любого из множества методов компаундирования и смешивания, наряду с известными и широко используемыми в области компаундирования смол.

Изделие/Применение.

Композит по настоящему изобретению предпочтительно используют для получения литого изделия, предпочтительно литого под давлением изделия. Еще более предпочтительно применение для получения частей стиральных машин или посудомоечных машин наряду с изделиями для автомобильной промышленности, в частности изделиями для внутренней и внешней отделки, используемыми в автомобильной промышленности, такими как бамперы, боковые панели, спойлеры, ступеньки, приборные панели, детали внутренней отделки и аналогичное им.

Также настоящее изобретение относится к изделиям, таким как полученные литьем под давлением изделия, содержащие, предпочтительно 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 композита по настоящему изобретению. Соответственно, настоящее изобретение, по существу, относится к частям стиральных машин или посудомоечных машин наряду с изделиями для автомобильной промышленности, в частности изделиями для внутренней и внешней отделки, используемыми в автомобильной промышленности, такими как бамперы, боковые панели, спойлеры, ступеньки, приборные панели, детали внутренней отделки и аналогичное им, содержащими, предпочтительно содержащими по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно

по меньшей мере 95 мас.%, такими как состоящие из композита по настоящему изобретению.

Далее изобретение будет описано более подробно за счет приведенных ниже примеров.

Примеры

1) Определения/Методы измерения.

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

Количественный анализ микроструктуры при использовании ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для количественной оценки содержания сомономера в полимерах. Количественный анализ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно. Весь спектр записывают при использовании ^{13}C оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°C при использовании во всей пневматике газообразного азота. Около 200 мг материала растворяют в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (TCE- d_2) с хром-(III)-ацетилацетонатом ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) с получением в результате 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе (Singh G., Kothari A., Gupta V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревают в печи с круглым вращающимся подом в течении по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана, в первую очередь, ввиду необходимости высокого разрешения и точности количественной оценки содержания этилена. Создали стандартное одноимпульсное возбуждение при оптимизированном угле наклона с 1 с задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ 16 схемы развязки (Zhou Z., Kuemmerle R., Qiu X., Redwine D., Cong R., Taha A., Baugh D. Winniford B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico V., Carbonniere P., Cipullo R., Pellicchia R., Severn J., Talarico G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Всего для спектра потребовалось 6144 (6k) импульсов.

Провели количественный анализ на основе $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра с определенным средним значением и определили соответствующие количественные значения при использовании интеграла с использованием специальных собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги косвенно указывают на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 частей на миллион при использовании химического сдвига в растворителе. Этот подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Наблюдали характерные сигналы, соответствующие введению этилена Cheng H.N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Наблюдались характерные сигналы, соответствующие 2,1 эритро региодефектам (приведенные в L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, in Cheng H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950, and in W.-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157), требуется коррекция из-за влияния региодефектов на определенные свойства. Не наблюдались характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов.

Провели количественную оценку фракции сомономера при использовании способа Wang et. al. (Wang W.-J., Zhu S., Macromolecules 33 (2000), 1157) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра, полученного при заданных условиях. Этот способ был выбран за его точность, надежность и возможность при необходимости объяснить присутствие региодефектов. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Для систем, где наблюдается только соединенный в блоки этилен в PPEPP последовательностях, использовали способ Wang et. al., модифицированный для снижения влияния областей ненулевых интегралов, которые, как известно, отсутствуют. Такой подход снижает переоценку содержания этилена для такой системы и позволяет снизить число областей, используемых для определения абсолютного содержания этилена

$$E = 0.5 (S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5 (S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

При использовании этого ряда областей соответствующее интегральное уравнение становится

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

Используются те же обозначения, что и в статье Wang et al. (Wang W.-J., Zhu S., Macromolecules 33 (2000), 1157). Уравнения, использованные для определения абсолютного содержания пропилена, не модифицировали.

Молярный процент сомономера, введенного в полимер, рассчитывают по молярной фракции согласно

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * fE$$

Массовый процент сомономера, введенного в полимер, рассчитывают по молярной фракции согласно

$$E [\text{масс.}\%] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

Распределение последовательности сомономера в триадах определяют при использовании метода

Kakugo et al. (Kakugo M., Naito Y., Mizunuma K., Miyatake T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра, полученного при заданных условиях. Этот способ был выбран за его надежность. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC анализ), температура плавления (T_m) и теплота плавления (H_f), температура кристаллизации (T_c) и теплота кристаллизации (H_c).

Измерили при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) TA Instrument Q2000 при использовании образцов от 5 до 10 мг. DSC проводят согласно ISO 11357/ part 3/method C2 в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ при температуре в пределах от -30 до $+225^\circ\text{C}$. Температуру кристаллизации и теплоту кристаллизации (H_c) определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления и теплоту плавления (H_f) определяют на второй стадии нагревания.

Плотность измеряют согласно ISO 1183-1 - method A (2004). Образец получили прессованием в форме согласно ISO 1872-2:2007.

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

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

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

Содержание аморфной фракции (AM) измеряют отделением указанной фракции, растворимой в холодном ксилоле, и осаждением аморфной части ацетоном. Преципитат фильтруют и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 90°C

$$AM\% = \frac{100 * m1 * v0}{m0 * v1}$$

де AM% - аморфная фракция;

m0 - начальное количество полимера (г);

m1 - масса осадка (г);

v0 - начальный объем (мл);

v1 - объем анализируемого образца (мл).

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

Ударную прочность с надрезом по Шарпи определяют согласно ISO 179/1eA при температуре 23°C и при температуре -20°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением размером $80 \times 10 \times 4 \text{ мм}^3$, полученного согласно EN ISO 19069-2.

Ударную прочность с надрезом по Шарпи определяют согласно ISO 179/1eU при температуре 23°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением размером $80 \times 10 \times 4 \text{ мм}^3$, полученного согласно EN ISO 19069-2.

Модуль упругости при растяжении измеряют согласно ISO 527-3 (скорость ползуна = $1 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Удлинение при пределе текучести измеряют согласно ISO 527-3 (скорость ползуна = $50 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Прочность при растяжении измеряют согласно ISO 527-2 (скорость ползуна = $50 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Удлинение к моменту разрыва измеряют согласно ISO 527-4 (скорость ползуна = $50 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Средний диаметр волокна и среднюю длину волокна определяют при использовании световой микроскопии. Образцы залили смолой Struers CaldoFix под вакуумом. Абразивность/гладкость определили при использовании машины Struers LaboPol-5 с использованием мелющей среды с размером частиц $0,04 \text{ мкм}$. Полученные таким образом образцы проанализировали при использовании оптического микроскопа Olympus методом светового поля. Для получения среднего диаметра волокон (как правило, измеряют около 30 отдельных волокон, а для получения диаметра волокна использовали наименьший размер поперечного сечения волокна) измерили размеры поперечного сечения волокон в матрице. В противоположность, для получения средней длины волокна измерили около 30 отдельных волокон и для получения длины волокна использовали самый длинный размер поперечного сечения волокна.

Размер частиц и распределение размера частиц волокна на основе целлюлозы (CF), такого как наполнитель-древесная мука, определяют лазерной дифракцией при использовании анализатора размера частиц Horiba Partica LA 950 V2 (Horiba Co., Japan), снабженного автоматическим устройством для диспергирования сухого порошка. Провели три параллельных измерения, результат привели как среднее.

Средний объемный диаметр ($D[4,3]$) рассчитали и использовали как средний размер частиц волокна на основе целлюлозы (CF), такого как наполнитель-древесная мука.

Аспектное соотношение волокна на основе целлюлозы (CF), такого как наполнитель-древесная мука, определяют при использовании сканирующей электронной микроскопии (SEM). Микроснимки SEM были получены при использовании устройства Jeol JSM 6380 LA. Частицы на микроснимках SEM измерили при использовании программного обеспечения для анализа изображений (Image Pro Plus) и длину и диаметр измерили индивидуально вручную. Проанализировали по меньшей мере 500 частиц на нескольких микроснимках для снижения стандартного отклонения при оценке и расчете аспектного соотношения.

Деформационную теплостойкость В определяют согласно ISO 75-2 при 0,45 МПа.

2) Примеры.

Получение НЕСО.

Катализатор.

Сначала в реакторе при атмосферном давлении суспендировали в 250 мл декана 0,1 моль $MgCl_2 \times 3 EtOH$ в инертных условиях. Раствор охладили до температуры $-15^\circ C$ и добавили 300 мл холодного $TiCl_4$ с поддержанием температуры на указанном уровне. Затем медленно повысили температуру суспензии до $20^\circ C$. При этой температуре в суспензию добавили 0,02 моль диоктилфталата (DOP). Затем добавили фталат, температуру повысили до $135^\circ C$ в течение 90 мин и оставили суспензию на 60 мин. Затем добавили другие 300 мл $TiCl_4$ и поддерживали температуру $135^\circ C$ в течение 120 мин. После этого катализатор отфильтровали от жидкости и промыли шесть раз 300 мл гептана при температуре $80^\circ C$. Затем компонент твердого катализатора отфильтровали и высушили.

Катализатор и концепция его получения описаны в общем, например, в патентных публикациях EP 491566, EP 591224 и EP 586390.

Катализатор дополнительно модифицировали предварительной полимеризацией (VCH модификация катализатора).

В 125 мл реактор из нержавеющей стали добавили 35 мл минерального масла (Paraffinum Liquidum PL68), затем добавили 0,82 г триэтилалюминия (TEAL) и 0,33 г дициклопентилдиметоксисилана (донор D) в инертных условиях при комнатной температуре. Через 10 мин добавили 5,0 г катализатора, полученного в 1a (содержание Ti 1,4 мас.%) и после дополнительных 20 мин добавили 5,0 г винилциклогексана (VCH)). В течение 30 мин повысили температуру до $60^\circ C$ и поддерживали ее в течение 20 ч. Наконец, температуру снизили до $20^\circ C$ и проанализировали концентрацию не прореагировавшего VCH в смеси масло/катализатор, она составила 200 ч./млн по массе.

Таблица 1. Полимеризация НЕСО

		НЕСО
Предварительная полимеризация		
Время выдержки	[ч]	0,08
Температура	[$^\circ C$]	30
Соотношение Co/ED	[моль/моль]	7,3
Соотношение Co/TC	[моль/моль]	220

Циркуляционный (R1)		
Время выдержки	[ч]	0,6
Температура	[°C]	75
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	14,8
MFR ₂	[г/10 минут]	55
XCS	[масс.%]	2,0
Содержание C ₂	[масс.%]	0
Разделение потока (split)	[масс.%]	30
1-ый GPR (R2)		
Время выдержки	[ч]	0,75
Температура	[°C]	80
Давление	[кПа]	2200
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	149,7
MFR ₂	[г/10 минут]	55
XCS	[масс.%]	2,0
Содержание C ₂	[масс.%]	0
Разделение потока (split)	[масс.%]	35
2-ой GPR (R3)		
Время выдержки	[ч]	0,6
Температура	[°C]	70
Давление	[кПа]	2190
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	584,6
Соотношение H ₂ /C ₂	[моль/кмоль]	116,5
MFR ₂	[г/10 минут]	11
Содержание C ₂	[масс.%]	12,2
Разделение потока (split)	[масс.%]	20
3 -ий GPR (R4)		
Время выдержки	[ч]	0,6
Температура	[°C]	85
Давление	[кПа]	1320
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	585,2
Соотношение H ₂ /C ₂	[моль/кмоль]	92,7
MFR ₂	[г/10 минут]	11
Содержание C ₂	[масс.%]	18,3
Разделение потока (split)	[масс.%]	15

Свойства продуктов, полученных в отдельных реакторах, естественно не измеряли на гомогенизированных образцах, а на образцах из реактора (точечные пробы). Свойства конечной смолы измерили на гомогенизированном материале, MFR₂ на гранулах, полученных в процессе смешивания при экструзии, как описано ниже.

НЕСО смешали в двух шнековом экструдере с 0,1 мас.% пентаэритрит-тетраakis(3-(3',5'-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)пропионата, (CAS-no. 6683-19-8, торговая марка Irganox 1010) от BASF AG, 0,1 мас.% трис(2,4-ди-т-бутилфенил) фосфата (CAS-no. 31570-04-4, торговая марка Irgafos 168) от BASF AG, и 0,05 мас.% стеарата кальция (CAS-no. 1592-23-0) от Croda Polymer Additives.

Таблица 2. Свойства НЕСО

НЕСО		
Н-PP (1ый и 2ой реактор)	[масс. %]	65
MFR ₂ Н-PP (1ый и 2ой реактор)	[г/10 минут]	55
Tm Н-PP (1ый и 2ой реактор)	[°C]	165
EPR (3ий и 4ый реактор)	[масс. %]	35
C ₂ EPR (3ий и 4ый реактор)	[мол. %]	47
C ₂ AM	[мол. %]	47,9
IV AM	[дл/г]	2,5
XCS (конечного)	[масс. %]	32
C ₂ (общее)	[мол. %]	18,3
MFR ₂ (230 °C) (конечного)	[г/10 минут]	11

AM - аморфная фракция;

Cr - этилен содержание;

MFR₂ - MFR₂(230°C; 2,16 кг).

Таблица 3. Примеры

Пример		CE1	IE1	CE2	IE2	CE3	IE3	CE4	IE4
НЕСО	[масс. %]	80	75	78	73				
hPP	[масс. %]					80	75	78	73
CF	[масс. %]	20	20	20	20	20	20	20	20
PF	[масс. %]		5		5		5		5

AP	[масс. %]				2				2
MFR ₂ (190 °C, 5 кг)	[г/10 минут]	11,2	6,3	12,6	4,8	43,4	15, 8	42, 8	13,3
Плотность	[кг/м ³]	970	990	970	990	980	990	980	990
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	1908	2233	1922	2219	2364	2633	2321	2703
Прочность при растяжении	[МПа]	16,8	18,8	20,1	26,5	26,8	31,6	37,7	43,1
Относительное удлинение при пределе текучести	[%]	2,9	4,1	4,3	11,6	4,3	12,1	4,7	9,6
Относительное удлинение к моменту разрыва	[%]	6,4	7,7	10,4	13,6	11	14,8	6,2	9,9
NIS (23°C)	[кДж/м ²]	9,5	15,1	11,1	15,0	1,5	4,7	1,4	3,2
NIS (-20°C)	[кДж/м ²]	4,7	11,2	5,2	9,0	1,0	3,7	1,1	2,5
UNIS (23°C)	[кДж/м ²]	17,4	31,8	24,1	36,6	22,1	20,8	29,4	31,8
HDF В (0,45 МПа)	[°C]	69,2	69,4	68,8	70,0	70,3	73,3	71,6	73,9

hPP - коммерческий гомополимер полипропилена HJ325MO, содержащий нуклеирующий агент и антистатические добавки, доступен от Borealis (CAS-No: 9003-07-0). Этот полимер представляет тип CR (с контролируемой реологией) с узким распределением молекулярной массы, плотностью 905 кг/м³ (ISO1183) и MFR₂ 50 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); XCS 2,2 мас.% и температурой плавления 164°C, ударной прочностью с надрезом по Шарпи при 23°C 2,0 кДж/м².

CF - коммерческий целлюлозный продукт Arbocel C320 от Rettenmaier und Sohne со среднеобъемным диаметром (D[4,3]) 467 мкм и аспектным соотношением 4.

PF - коммерческое резанное PVA-волокно Mewlon 2000T-750F HM1 (с высокими показателями модулей), со средней длиной волокна 4 мм, прочностью 1 Н/текс, модулем Юнга 21,5 Н/текс, температурой плавления T_m 240°C со специальной обработкой поверхности PP, от Unitika, Japan.

AP - сополимер этилена и полипропилена (функционализированный малеиновым ангидридом) TRPP8112 FA BYK Co. Ltd, Germany, с MFR₂ (190°C) более чем 80 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида 1,4 мас. %.

NIS - ударная прочностью с надрезом.

UNIS - ударная прочностью без надреза.

HDF - деформационная теплостойкость В.

Для компаундирования использовали двухшнековый экструдер Brabender DSE20 с параллельно вращающимися в одном направлении шнеками в сочетании с подводным гранулятором (UP)ECON EUP50. DSE20 имеет диаметр (d) шнека 20 мм, и длину 800 мм.

Для обоих полипропиленов основного материала, т.е. hPP и HECO, ударная прочностью с надрезом при +23°C и -20°C значительно улучшена, даже при добавлении только небольшого количества PF волокна, т.е. PVA волокна. Улучшение еще более выражено у композитов без усилителя адгезии (AP). Общие конечные механические свойства более сбалансированы у композитов, содержащих усилитель адгезии (AP), поскольку прочность при растяжении значительно повышается в присутствии усилителя адгезии (AP). Дополнительно, улучшено относительное удлинение при пределе текучести и относительное удлинение к моменту разрыва у всех Примеров по изобретению, демонстрирующих более вязкое поведение материала таких гибридных композитов. Модуль упругости при растяжении повышен на около 300 МПа при добавлении 5 мас.% PVA волокон в композиты.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композит для получения литых изделий, содержащий:
 - a) от 60 до 89 мас.% основного материала полипропилена от общей массы композита со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где основным материалом полипропилена представляет:
 - i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий полукристаллический полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или
 - ii) гомополимер пропилена (hPP); и
 - b) от 8,6 до 26 мас.% волокна на основе целлюлозы (CF) от общей массы композита; и
 - c) от 1,4 до 8,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$ от общей массы композита;
 - d) от 0,1 до 6,0 мас.% усилителя адгезии (AP) от общей массы композита, при этом усилитель адгезии (AP) выбран из группы, состоящей из кислотномодифицированного полиолефина и ангидридмодифицированного полиолефина.
2. Композит по п.1, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет:
 - a) скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин; и
 - b) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C), в количестве от 15,0 до 50,0 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO); и
 - c) содержание сомономера $\leq 30,0$ мол.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO).
3. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит аморфную фракцию (AM), которая имеет:
 - a) содержание сомономера в пределах от 30,0 до 60,0 мол.% от общей массы аморфной фракции (AM) гетерофазного сополимера пропилена (HECO); и
 - b) характеристическую вязкость (IV) в пределах от 1,8 до 4,0 дл/г.
4. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гомополимер пропилена (hPP) имеет:
 - a) скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин; и
 - b) температуру плавления, как измерено согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 150°C; и
 - c) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 4,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (hPP).
5. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе целлюлозы (CF) выбрано из группы, состоящей из дерева, льна, пеньки, джута, соломы, жесткого картона, картона, бумаги, пульпы, целлюлозы, ацетата целлюлозы, триацетата целлюлозы, пропионата целлюлозы, ацетопропионата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, этилметилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы (HPC), гидроксиэтилметилцеллюлозы, гидроксипропил метилцеллюлозы (HPMC), этилгидроксиэтил целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы (CMC) и любых их смесей.
6. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) выбрано из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокна из полиэтилентерефталата (PET), полиамидного волокна (PA) и их смесей, предпочтительным является волокно из поливинилового спирта (PVA).
7. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) имеет прочность от 0,4 до 1,7 Н/текс.
8. Композит по любому из предшествующих пунктов, где температура плавления T_m согласно ISO 11357-3 волокна на основе полимера (PF) на $\geq 42^\circ\text{C}$, предпочтительно на от 42 до 200°C выше температуры плавления T_m согласно ISO 11357-3 основного материала полипропилена.
9. Композит по любому из предшествующих пунктов, где композит свободен от полиэтилена (PE) с плотностью в пределах от 935 до 970 кг/м³.
10. Композит по п.1, где усилитель адгезии (AP) представляет полипропилен, функционализированный малеиновым ангидридом.
11. Литое изделие, содержащее композит по любому из предшествующих пунктов.
12. Литое изделие по п.11, представляющее изделие, используемое для автомобильной промышленности.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2