

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 043459

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.25

(21) Номер заявки
202091141

(22) Дата подачи заявки
2018.12.04

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

(54) ИЗДЕЛИЕ, СОДЕРЖАЩЕЕ АРМИРОВАННУЮ ВОЛОКНОМ КОМПОЗИЦИЮ
ПОЛИПРОПИЛЕНА

(31) 17205463.7

(32) 2017.12.05

(33) EP

(43) 2020.09.09

(86) PCT/EP2018/083410

(87) WO 2019/110545 2019.06.13

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

(72) Изобретатель:
Жерабек Микаэль, Штокрейтер
Вольфганг, Луммершторфер Томас
(АТ)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(56) WO-A1-2008074715
EP-A1-3095818
WO-A1-2017029181
WO-A1-2016101139

(57) Настоящее изобретение относится к литому под давлением изделию, содержащему армированную волокном композицию (C), содержащую: i) от 20,0 до 80,0 мас.% пропиленового полимера (PP), который представляет, по меньшей мере, бимодальный и имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, в пределах от 30 до 250 г/10 мин, ii) от 2,0 до 12,0 мас.% эластомерного сополимера этилена (E), представляющего сополимер этилена и C₄-C₁₀ α-олефина, iii) от 0,1 до 5,0 мас.% усилителя адгезии (AP) и iv) от 10,0 до 70,0 мас.% волокон (F) от общей массы армированной волокном композиции (C). Находка настоящего изобретения обеспечивает изделие, содержащее армированную волокном композицию с малым количеством эластомера.

B1

043459

043459

B1

Настоящее изобретение относится к изделию, содержащему армированную волокном композицию (С), указанная композиция, содержащая пропиленовый полимер (РР), эластомерный сополимер этилена (Е) и волокна (F).

Механические свойства армированных волокном композиций полипропилена, в частности жесткость и прочность, как правило, регулируются содержанием волокон. В частности, увеличение содержания волокон приводит к увеличению жесткости и прочности. Добавление волокон в композицию полипропилена также приводит к улучшенной ударной прочности с надрезом и прочности к проколу. Однако, в таких композициях ударное поведение полностью контролируется содержанием волокон, в следствие чего дальнейшее улучшение ударных свойств армированных волокном композиций полипропилена является очень сложной задачей.

Самым очевидным подходом придания ударной вязкости армированной волокном композиции полипропилена является добавление в значительных количествах эластомерных компонентов. Недостатком такого подхода является значительное снижение жесткости и прочности.

Соответственно, продолжает существовать потребность в армированной волокном композиции полипропилена, характеризующейся превосходными свойствами прочности и высокой жесткости.

Следовательно, объект настоящего изобретения обеспечивает армированную волокном композицию полипропилена, характеризующуюся улучшенной ударной прочностью с надрезом и прочностью к проколу без ухудшения механических свойств при растяжении.

Находка настоящего изобретения обеспечивает изделие, содержащее армированную волокном композицию, содержащую малое количество эластомера.

Следовательно, настоящее изобретение относится к изделию, содержащему армированную волокном композиция (С), содержащую:

i) от 20,0 до 80,0 мас.% пропиленового полимера (РР), который представляет по меньшей мере бимодальный и имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, в пределах от 30 до 250 г/10 мин,

ii) от 2,0 до 12,0 мас.% эластомерного сополимера этилена (Е) представляющего сополимер этилена и C_4 - C_{10} α -олефина,

iii) от 0,1 до 5,0 мас.% усилителя адгезии (АР) и

iv) от 10,0 до 70,0 мас.% волокон (F)

от общей массы армированной волокном композиции (С).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, армированная волокном композиция (С) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 100,0 г/10 мин.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, усилитель адгезии (АР) представляет полярный модифицированный полипропилен (РМ-РР), представляющий гомо- или сополимер пропилен, привитой малеиновым ангидридом, со скоростью течения расплава MFR (190°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 50,0 г/10 мин.

Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения, армированная волокном композиция (С) содержит пропиленовый полимер (РР) и эластомерный сополимер этилена (Е) в массовом соотношении от 85:15 до 99:1.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, армированная волокном композиция (С) содержит волокна (F) и сополимер этилена (Е) в массовом соотношении от 95:5 до 70:30.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, эластомерный сополимер этилена (Е) имеет скорость течения расплава MFR (190°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 25,0 г/10 мин.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, эластомерный сополимер этилена (Е) имеет:

а) содержание сомономера от 2,0 до 25,0 мол.% и/или

б) плотность менее 0,900 г/см³.

По существу предпочтительно эластомерный сополимер этилена (Е) представляет сополимер этилена и 1-октена.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, пропиленовый полимер (РР) представляет гомополимер пропилен.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна.

По существу предпочтительно волокна (F) представляют короткие волокна (SF) и/или длинные волокна (LF), предпочтительно короткое стекловолокно (SGF) и/или длинное стекловолокно (LGF).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, изделие содержит по меньшей мере 80,0 мас.% армированной волокном композиции (С) от общей массы изделия.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, изделие представляет литое изделие.

По существу предпочтительно изделие представляет литое под давлением изделие. Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Армированная волокном композиция полипропилена (С).

Как указано выше, настоящее изобретение относится к изделию, содержащему армированную волокном композицию полипропилена (С).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, гранулы содержат по меньшей мере 80,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90,0 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95,0 мас.%, такое как по меньшей мере 99,0 мас.% армированной волокном композиции полипропилена (С) от общей массы изделия. По существу предпочтительно изделие состоит из армированной волокном композиции (С).

Предпочтительно изделие представляет литое изделие, более предпочтительно представляет литое под давлением изделие.

По существу предпочтительно изделие представляет литое под давлением изделие для автомобильной промышленности.

В одном по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения изделие относится к литому под давлением изделию, такому как литое под давлением изделие для автомобильной промышленности, состоящее из армированной волокном композиции полипропилена (С), как указано выше.

Как указано выше, указанная армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит пропиленовый полимер (РР), эластомерный сополимер этилена (Е), усилитель адгезии (АР) и волокна (F). В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пропиленовый полимер (РР), эластомерный сополимер этилена (Е), усилитель адгезии (АР) и волокна (F) составляют основную часть армированной волокном композиции полипропилена (С). То есть в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит пропиленовый полимер (РР), эластомерный сополимер этилена (Е), усилитель адгезии (АР) и волокна (F), где пропиленовый полимер (РР), эластомерный сополимер этилена (Е) и усилитель адгезии (АР) являются основными полимерными компонентами в армированной волокном композиции полипропилена (С), то есть армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит не более чем 10 мас.%, предпочтительно не более чем 5 мас.%, от общего количества армированной волокном композиции полипропилена (С), полимеров, иных, чем пропиленовый полимер (РР), эластомерного сополимера этилена (Е) и усилителя адгезии (АР). Такие дополнительные полимеры могут представлять, например, полимерные носители для добавок (AD). Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном композиция полипропилена (С) состоит из пропиленового полимера (РР), эластомерного сополимера этилена (Е), усилителя адгезии (АР), длинных волокон (LF) и добавок (AD), включая их полимерные носители.

Армированная волокном композиция (С) содержит эластомерный сополимер этилена (Е) в достаточно малых количествах для достижения хорошего баланса свойств жесткости и прочности.

Соответственно, армированная волокном композиция (С) содержит:

- i) от 20,0 до 80,0 мас.%, более предпочтительно от 28,0 до 78,0 мас.%, еще более предпочтительно от 33,0 до 76,0 мас.% пропиленового полимера (РР),
- ii) от 2,0 до 12,0 мас.%, более предпочтительно от 2,2 до 11,0 мас.%, еще более предпочтительно 2,5 до 10,0 мас.% эластомерного сополимера этилена (Е),
- iii) от 0,1 до 5,0 мас.% более предпочтительно от 1,0 до 3,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 2,0 мас.% усилителя адгезии (АР), и
- iv) от 10,0 до 70,0 мас.%, более предпочтительно от 15,0 до 60,0 мас.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 50,0 мас.% волокон (F) от общей массы армированной волокном композиции (С).

Следовательно, предпочтительно армированная волокном композиция (С) содержит пропиленовый полимер (РР) и эластомерный сополимер этилена (Е) предпочтительно в массовом соотношении от 87:13 до 97:3, еще более предпочтительно в массовом соотношении от 90:10 до 95:5.

Дополнительно или в качестве альтернативы предшествующему абзацу, предпочтительно армированная волокном композиция (С) содержит волокна (F) и сополимер этилена (Е) в массовом соотношении от 95:5 до 70:30, более предпочтительно в массовом соотношении от 93:7 до 80:20, еще более предпочтительно в массовом соотношении от 91:9 до 98:11.

Как указано выше, армированная волокном композиция полипропилена (С) может включать добавки (AD).

Соответственно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит, более предпочтительно состоит из, от 20,0 до 80,0 мас.%, более предпочтительно от 28,0 до 78,0 мас.%, еще более предпочтительно от 33,0 до 76,0 мас.% пропиленового полимера (РР), от 2,0 до 12,0 мас.%, более предпочтительно от 2,2 до 11,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 10,0 мас.% эластомерного сополимера этилена (Е), от 0,1 до 5,0 мас.% более предпочтительно от 1,0 до 3,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 2,0 мас.% усилителя адгезии (АР), от 10,0 до 70,0 мас.%, более предпочтительно от 15,0 до 60,0 мас.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 50,0 мас.% волокон (F) и

необязательно от 0,05 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 4,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,0 до 3,0 мас.% добавок (AD) от общей массы армированной волокном композиции (C). Добавки (AD) описаны более подробно ниже.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, пропиленовый полимер (PP) представляет по меньшей мере бимодальный. В частности, предпочтительно пропиленовый полимер (PP) содержит три фракции пропиленового полимера, то есть первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и третий пропиленовый полимер (PP3), имеющие различные скорости течения расплавов. Указанные фракции пропиленового полимера (PP1), (PP2) и (PP3) описаны более подробно ниже.

Предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) содержит, более предпочтительно состоит из от 5,0 до 40,0 мас.%, более предпочтительно от 7,0 до 38,0 мас.%, еще более предпочтительно от 7,5 до 35,0 мас.% первого пропиленового полимера (PP1), от 15,0 до 40,0 мас.%, более предпочтительно от 18,0 до 38,0 мас.%, еще более предпочтительно от 19,0 до 35,0 мас.% второго пропиленового полимера (PP2), от 4,0 до 15,0 мас.%, более предпочтительно от 5,0 до 10,0 мас.%, еще более предпочтительно от 6,0 до 9,0 мас.% третьего пропиленового полимера (PP3), от 2,0 до 12,0 мас.%, более предпочтительно от 2,2 до 11,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 10,0 мас.% эластомерного сополимера этилена (E), от 0,1 до 5,0 мас.% более предпочтительно от 1,0 до 3,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 2,0 мас.% усилителя адгезии (AP), от 10,0 до 70,0 мас.%, более предпочтительно от 15,0 до 60,0 мас.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 50,0 мас.% волокна (F) и необязательно от 0,05 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 4,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,0 до 3,0 мас.% добавок (AD) от общей массы армированной волокном композиции (C).

Предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 100,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 90,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 1,0 до 30,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 1,5 до 20,0 г/10 мин, такое как в пределах от 2,0 до 10,0 г/10 мин.

Как указано выше, понятно, что армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению представляет довольно жесткий материал. Соответственно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) имеет модуль упругости при растяжении, как определено согласно ISO 527, по меньшей мере 4000 МПа, более предпочтительно в пределах от 4000 до 20000 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 4500 до 17000 МПа, такой как в пределах от 5000 до 12500 МПа.

Дополнительно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению характеризуется улучшенной ударной прочностью. Следовательно, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) имеет энергию прокола, как определено согласно ISO 6603 по меньшей мере 8,0 Дж, более предпочтительно по меньшей мере 8,5 Дж, еще более предпочтительно по меньшей мере 9,0 Дж.

Дополнительно или в качестве альтернативы, предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи, как определено согласно ISO 179/1eA при 23°C, по меньшей мере 5,0 кДж/м², более предпочтительно по меньшей мере 10, кДж/м², еще более предпочтительно по меньшей мере 12,0 кДж/м² и/или ударную прочность без надреза по Шарпи, как определено согласно ISO 179/1eU при 23°C, по меньшей мере 40,0 кДж/м², более предпочтительно по меньшей мере 50,0 кДж/м², еще более предпочтительно по меньшей мере 60,0 кДж/м².

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, предпочтительно армированную волокном композицию полипропилена (C) получают смешиванием в расплаве пропиленового полимера (PP), эластомерного сополимера этилена (E), усилителя адгезии (AD), волокна (F) и необязательно добавки в указанном выше в массовом соотношении.

Для смешивания в расплаве могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например, миксер Banbury, 2-вальцовый смолосмеситель, кокнидер Buss или двухшнековый экструдер. Вышедшие из экструдера/миксера полимерные материалы, как правило, имеют форму гранул. Затем эти гранулы предпочтительно дополнительно обрабатывают, например, литьем под давлением в форме с получением изделий и продуктов из композиции по настоящему изобретению.

По существу предпочтительно армированную волокном композицию (C) по настоящему изобретению получают смешиванием в расплаве отдельных компонентов в экструдере, предпочтительно двухшнековым экструдере.

В частности, предпочтительно армированную волокном композицию (C) по настоящему изобретению получают при использовании способа, включающего стадии:

(a) подачи пропиленового полимера (PP), эластомерного сополимера этилена (E), усилителя адгезии (AP) и необязательно добавок (AD) в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер,

(b) смешивания в расплаве композиции, полученной на стадии (a), при температуре от 200 до 270°C,

(c) подачи волокна (F) в экструдер, предпочтительно двухшнековый экструдер, содержащий композицию, полученную на стадии (b),

(d) смешивания в расплаве композиции, полученной на стадии (с), при температуре от 200 до 270°C, с получением, таким образом, армированной волокном композиции (С), и

(е) необязательно технологической обработки армированной волокном композиция (С), полученной на стадии (d), в гранулы.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, предпочтительно волокна (F) представляют короткие волокна (SF), как описано более подробно ниже.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, армированную волокном композицию (С) получают при использовании способа, включающего стадии:

(a') контактирования волокон (F) с расплавленной первой фракцией пропиленового полимера (PP) и усилителем адгезии (AP), с получением, таким образом, пропитанных волокон,

(b') контактирования пропитанных волокон, полученных на стадии a), с расплавленной второй фракцией пропиленового полимера (PP) и эластомерным сополимером этилена (Е), с получением, таким образом, стренги из армированного волокном полипропилена, и

(с') нарезки стренги из армированного волокном полипропилена, полученной на стадии b), на гранулы.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, предпочтительно волокна (F) представляют длинные волокна (LF), как описано более подробно ниже.

Изделие по настоящему изобретению предпочтительно представляет полученное при использовании литья в форме, предпочтительно литья в форме под давлением из гранул, полученных на стадии (d) или (с').

Далее будут более подробно описаны пропиленовый полимер (PP), эластомерный сополимер пропилена (Е), усилитель адгезии и волокна (F).

Пропиленовый полимер (PP).

Как указано выше, армированная волокном композиция полипропилена (С) содержит пропиленовый полимер (PP).

Пропиленовый полимер (PP) может представлять сополимер пропилена или гомополимер пропилена, последний по существу предпочтителен.

В случае, когда пропиленовый полимер (PP) представляет сополимер пропилена, пропиленовый полимер (PP) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый полимер (PP) по настоящему изобретению содержит, в частности состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно пропиленовый полимер (PP) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В одном предпочтительном варианте осуществления пропиленовый полимер (PP) содержит единицы, получаемые только из этилена и пропилена.

Содержание сомономера пропиленового полимера (PP) составляет в пределах от 0,0 до 5,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 3,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 1,0 мол.%.

По существу предпочтительно пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена (H-PP).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилена" относится к полипропилену, который по существу состоит, то есть более чем на 99,7 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,8 мас.%, таком как по меньшей мере на 99,9 мас.%, из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в гомополимере пропилена определяются только пропиленовые единицы, то есть только полимеризованный пропилен.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), представляет изотактический. Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), имеет довольно высокую концентрацию пентад (mmmm%) то есть более чем 94,1%, более предпочтительно более чем 94,4%, такую как от более чем от 94,4 до 98,5%, еще более предпочтительно по меньшей мере 94,7%, такую как в пределах от 94,7 до 97,5%.

Предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), характеризуется довольно низким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 3,1 мас.%. Соответственно, пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 1,0 до 3,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 2,8 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 2,6 мас.%.

Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), дополнительно указывает на то, что пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), предпочтительно представляет свободный от какого-либо эластомерного полимерного компонента, такого как этилен-пропиленовый каучук. Другими словами, пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), не должен представлять гетерофазный полипропилен, то есть систему, состоящую из полипропиленовой матрицы, в которой диспергирована эластомерная фаза. Такие системы характеризуются довольно высо-

ким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле.

Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), дополнительно указывает на то, что пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), предпочтительно не содержит эластомерные (со)полимеры, образующие включения, в качестве второй фазы для улучшения механических свойств. Полимер, содержащий эластомерные (со)полимеры, поскольку вставки второй фазы напротив будут называться гетерофазными, и предпочтительно не являются частью настоящего изобретения. Присутствие вторых фаз или так называемых включений можно увидеть при использовании, например, микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при использовании DMTA может быть определено присутствие мультифазной структуры за счет наличия по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Соответственно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), по настоящему изобретению не имеет температуру стеклования ниже -30°C , предпочтительно ниже -25°C , более предпочтительно ниже -20°C .

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от -12 до 5°C , более предпочтительно в пределах от -10 до 4°C .

Дополнительно, пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), предпочтительно является кристаллическим. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "кристаллический" указывает на то, что пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), имеет достаточно высокую температуру плавления. Соответственно, пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), указанный в описании настоящей патентной заявки, является кристаллическим, если ясно не указано иное. Следовательно, пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), предпочтительно имеет температуру плавления T_m , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), по меньшей мере 160°C , еще более предпочтительно по меньшей мере 161°C , еще более предпочтительно по меньшей мере 163°C , такую как в пределах от 163°C до 167°C .

Дополнительно, предпочтительно пропиленовый полимер (PP), такой как гомополимер пропилена (H-PP), имеет температуру кристаллизации T_c , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), равную или более 108°C , более предпочтительно в пределах от 110 до 130°C , более предпочтительно в пределах от 112 до 126°C .

Понятно, что пропиленовый полимер (PP) характеризуется умеренной скоростью течения расплава. Соответственно пропиленовый полимер (PP) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C , 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, в пределах от 20 до 250 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 30 до 250 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 50 до 150 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 60 до 120 г/10 мин, такую как в пределах от 60 до 80 г/10 мин.

Как указано выше, пропиленовый полимер (PP) представляет по меньшей мере бимодальный.

Соответственно, пропиленовый полимер (PP) содержит по меньшей мере две, такие как три фракции пропиленового полимера. По существу предпочтительно пропиленовый полимер (PP) содержит три фракции пропиленового полимера, то есть первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и третий пропиленовый полимер (PP3).

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и третий пропиленовый полимер (PP3) имеют различные скорости течения расплавов MFR_2 (230°C , 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133.

Дополнительно или в качестве альтернативы предшествующему абзацу, предпочтительно пропиленовый полимер (PP) содержит:

- i) от 10,0 до 55,0 мас.%, более предпочтительно от 15,0 до 50,0 мас.%, еще более предпочтительно от 20,0 до 46,0 мас.% первого пропиленового полимера (PP1),
- ii) от 30,0 до 55,0 мас.%, более предпочтительно от 40,0 до 50,0 мас.%, еще более предпочтительно от 42,0 до 46,0 мас.% второго пропиленового полимера (PP2), и
- iii) от 5,0 до 35,0 мас.%, более предпочтительно от 7,0 до 30,0 мас.%, еще более предпочтительно от 9,0 до 25,0 мас.% третьего пропиленового полимера (PP3) от общей массы пропиленового полимера (PP).

Первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и третий пропиленовый полимер (PP3) могут представлять сополимеры пропилена или гомополимеры пропилена, соответственно.

В случае, когда первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и/или третий пропиленовый полимер (PP3) представляют сополимеры пропилена, указанные пропиленовые полимеры содержат мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или $\text{C}_4\text{-C}_8$ α -олефины, в частности этилен и/или $\text{C}_4\text{-C}_6$ α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и/или третий пропиленовый полимер (PP3) по настоящему изобретению содержит, в частности состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена.

Более предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и/или третий пропиленовый полимер (PP3) по настоящему изобретению содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения пропиленовый полимер (PP) содержит единицы, получаемые только из этилена и пропилена.

Содержание сомономеров первого пропиленового полимера (PP1), второго пропиленового полимера (PP2) и/или третьего пропиленового полимера (PP3) составляют в пределах от 0,0 до 5,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 3,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,0 до 1,0 мол.% соответственно.

Однако, как указано выше, предпочтительно пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена (H-PP). Следовательно, предпочтительно все фракции пропиленового полимера (PP), то есть первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и третий пропиленовый полимер (PP3), представляли гомополимеры пропилена. В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина "гомополимер пропилена" делается ссылка на приведенное выше определение.

Далее будут более подробно описаны первый пропиленовый полимер (PP1), второй пропиленовый полимер (PP2) и третий пропиленовый полимер (PP3).

Первый пропиленовый полимер (PP1).

Первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет пропиленовый полимер с высокой скоростью течения расплава. Следовательно, предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 100 до 800 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 200 до 500 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 300 до 490 г/10 мин, такую как в пределах от 400 до 480 г/10 мин.

В этом отношении предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг. Если не указано иное, в описании настоящей патентной заявки, то скорость течения расплава MFR_2 (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1), предпочтительно представляет скорость течения расплава (230°C/2,16 кг) после висбрекинга.

Соответственно, скорость течения расплава MFR_2 (начальная) (230°C/2,16 кг), то есть скорость течения расплава перед висбрекингом, первого пропиленового полимера (PP1) значительно ниже, такая как от 15 до 150 г/10 мин. Например, скорость течения расплава MFR_2 (начальная) (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) перед висбрекингом составляет от 30 до 140 г/10 мин, такую как от 50 до 120 г/10 мин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг с соотношением висбрекинга [конечная MFR_2 (230°C/2,16 кг)/начальная MFR_2 (230°C/2,16 кг)] по меньшей мере 5, где "конечная MFR_2 (230°C/2,16 кг)" представляет MFR_2 (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) после висбрекинга, и "начальная MFR_2 (230°C/2,16 кг)" представляет MFR_2 (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) перед висбрекингом. Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг с соотношением висбрекинга [конечная MFR_2 (230°C/2,16 кг) / начальная MFR_2 (230°C/2,16 кг)] от 5 до 25, где "конечная MFR_2 (230°C/2,16 кг)" представляет MFR_2 (230°C/2,16 кг) гомополимера пропилена после висбрекинга, и "начальная MFR_2 (230°C/2,16 кг)" представляет MFR_2 (230°C/2,16 кг) гомополимера пропилена перед висбрекингом. Более предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг с соотношением висбрекинга [конечная MFR_2 (230°C/2,16 кг) / начальная MFR_2 (230°C/2,16 кг)] от 5 до 15, где "конечная MFR_2 (230°C/2,16 кг)" представляет MFR_2 (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) после висбрекинга, и "начальная MFR_2 (230°C/2,16 кг)" представляет MFR_2 (230°C/2,16 кг) первого пропиленового полимера (PP1) перед висбрекингом.

Как указано выше, одной из характеристик первого пропиленового полимера (PP1) является то, что первый пропиленовый полимер (PP1) прошел висбрекинг. Предпочтительными смешивающими устройствами для висбрекинга являются книдеры периодического и непрерывного действия, двухшнековые экструдеры и одношнековые экструдеры со специальными секциями для смешивания и кокнидеры.

При висбрекинге первого пропиленового полимера (PP1) за счет нагревания или при более контролируемых условиях при использовании перекиси распределение молярной массы (MWD) становится более узким, поскольку длинные молекулярные цепи значительно легче разрушаются или разрезаются, и молярная масса M снижается, соответственно, MFR_2 повышается. Повышение MFR_2 увеличивается с увеличением количества используемой перекиси.

Такой висбрекинг, как правило, проводят при использовании известного способа, такого как использование перекиси в качестве снижающего вязкость агента. Типичные снижающие вязкость агенты представляют: 2,5-диметил-2,5-бис(трет.бутил-перокси)гексан (DHBP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Luperox 101 и Trigonoх 101), 2,5-диметил-2,5-бис(трет.бутил-перокси)гексин-3 (DYBP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Luperox 130 и Trigonoх 145), дикумил-пероксид (DCUP) (пероксид Luperox DC и Perkadox BC), ди-трет.бутил-пероксид (DTBP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Trigonoх B и Luperox Di),

трет.бутил-кумил-пероксид (BCUP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Trigloph T и Luregho 801) и бис (трет.бутилперокси-изопропил)бензол (DIPP) (например, в форме твердого вещества под торговой маркой Perkadox 14S и Luregho DC). Подходящие количества перекиси для использования в способе по настоящему изобретению в принципе известны специалисту в области, техники, к которой относится настоящее изобретение, и легко могут быть рассчитаны, исходя из количества первого пропиленового полимера (PP1), подвергаемого висбрекингу, MFR₂ (230°C/2,16 кг) значение для первого пропиленового полимера (PP1), подвергаемого висбрекингу, и заданная целевая MFR₂ (230°C/2,16 кг) получаемого продукта. Соответственно, типичные количества перекисного агента для висбрекинга составляют от 0,005 до 0,7 мас.%, более предпочтительно от 0,01 до 0,4 мас.% от общего количества используемого первого пропиленового полимера (PP1).

Как правило, висбрекинг в настоящем изобретении проводят в экструдере при подходящих условиях и повышенной скорости течения расплава. В процессе висбрекинга цепочки с более высокой молярной массой исходного продукта разбиваются статистически значительно чаще, чем молекулы с более низкой молярной массой, с получением в результате общего уменьшения средней молекулярной массы и повышения скорости течения расплава.

Первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет полученный висбрекингом первый пропиленовый полимер (PP1), предпочтительно висбрекингом с использованием перекиси.

Дополнительной характеристикой первого пропиленового полимера (PP1) является малое количество ошибочных вставок пропилена в полимерной цепи, что указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) получают в присутствии катализатора Циглера-Натта, предпочтительно в присутствии катализатора Циглера-Натта (ZN-Cl), как описано более подробно ниже. Соответственно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет характеризующийся малым количеством 2,1-эритро региодефектов, то есть равным или менее 0,4 мол.%, более предпочтительно равным или менее чем 0,2 мол.%, такое как не более чем 0,1 мол.%, как определено при использовании 13C-ЯМР спектроскопии. В одном по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения 2,1-эритро региодефекты не определяются.

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) характеризуется довольно низким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 4,1 мас.%. Соответственно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 1,0 до 4,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,8 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,2 до 3,5 мас.%.

Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), дополнительно указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно представляет свободный от какого-либо эластомерного полимерного компонента, такого как этилен-пропиленовый каучук. Другими словами, первый пропиленовый полимер (PP1) не должен представлять гетерофазный полипропилен, то есть систему, состоящую из полипропиленовой матрицы, в которой диспергирована эластомерная фаза. Такие системы характеризуются довольно высоким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле.

Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), дополнительно указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно не содержит эластомерные (со)полимеры, образующие включения в качестве второй фазы для улучшения механических свойств. Полимер, содержащий эластомерные (со)полимеры, поскольку вставки второй фазы напротив будут называться гетерофазными, и предпочтительно не являются частью настоящего изобретения. Присутствие вторых фаз или так называемых включений можно увидеть при использовании, например, микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при использовании DMTA может быть определено присутствие мультифазной структуры за счет наличия по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Соответственно, предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению не имеет температуру стеклования ниже -30°C, предпочтительно ниже -25°C, более предпочтительно ниже -20°C.

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от -12 до 5°C, более предпочтительно в пределах от -10 до 4°C.

Дополнительно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно является кристаллическим. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "кристаллический" указывает на то, что первый пропиленовый полимер (PP1) имеет достаточно высокую температуру плавления. Соответственно, первый пропиленовый полимер (PP1), указанный в описании настоящей патентной заявки, является кристаллическим, если ясно не указано иное. Следовательно, первый пропиленовый полимер (PP1) предпочтительно имеет температуру плавления T_m, измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), по меньшей мере 158°C, более предпочтительно по меньшей мере 160°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 161°C, такую как в пределах от 161°C до 165°C.

Дополнительно, предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) имеет температуру кри-

сталлизации T_c, измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), равную или более 110°C, более предпочтительно в пределах от 110 до 128°C, более предпочтительно в пределах от 114 до 120°C.

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) получают полимеризацией пропилена в присутствии катализатора Циглера-Натта, как указано ниже. Более предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению получают способом, описанным более подробно ниже, при использовании катализатора Циглера-Натта.

Первый пропиленовый полимер (PP1) по настоящему изобретению предпочтительно представляет полученный в присутствии:

(а) катализатора Циглера-Натта (ZN-Cl), содержащего соединения (TC) переходного металла группы 4-6 IUPAC (ИЮПАК), соединения металла группы 2 (MC) и внутренний донор (ID);

(b) необязательно сокатализатора (Co), и

(c) необязательно внешнего донора (ED).

Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) получают при использовании способа последовательной полимеризации, как указано далее ниже, включающего по меньшей мере один реактор, такие как два реактора (R1) и (R2). Предпочтительно первый пропиленовый полимер (PP1) получают в одном реакторе полимеризации (R1).

Способ получения гомополимера пропилена наряду с катализатором Циглера-Натта далее будут описаны более подробно.

Реактор полимеризации (R1) может представлять газофазный реактор (GPR) или суспензионный реактор (SR). Газофазный реактор (GPR) по настоящему изобретению предпочтительно представляет реактор с псевдооживленным слоем, реактор с быстрым псевдооживленным слоем, реактор с неподвижным слоем или любую их комбинацию.

Предпочтительно реактор полимеризации (R1) 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 полимеризации (R2) и любой последующий реактор, в случае его присутствия, предпочтительно представляет газофазный реактор (GPR). Такие газофазные реакторы (GPR) могут представлять любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (GPR) включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/секунду. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

В случае, если присутствует, в любой последующий реактор гомополимер пропилена первого реактора полимеризации (R1) предпочтительно напрямую подается во второй реактор полимеризации (R2), то есть в (первый) газофазный реактор (GPR1), без стадии мгновенного испарения между стадиями. Такой тип прямой подачи описан в EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A и EP 991684 A. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "прямая подача" относится к способу, когда содержимое первого реактора полимеризации (R1), то есть первого циркуляционного реактора (LR), подают непосредственно на следующую стадию в газофазный реактор.

В качестве альтернативы, гомополимер пропилена из первого реактора полимеризации (R1), более предпочтительно полимерная суспензия из циркуляционного реактора (LR), также может быть направлена на стадию мгновенного испарения или через дополнительную стадию концентрирования перед подачей во второй реактор полимеризации (R2), то есть в газофазный реактор (GPR). Соответственно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "непрямая подача" относится к способу, при котором содержимое первого реактора полимеризации (R1), циркуляционного реактора (LR), то есть полимерную суспензию, подают во второй реактор полимеризации (R2), в (первый) газофазный реактор (GPR1), при использовании устройства для отделения реакционной среды, и реакционную среду удаляют из устройства для отделения в виде газа.

Однако, предпочтительно пропиленовый полимер (PP1) получают в одном реакторе, то есть реакторе полимеризации (R1) представляющем циркуляционный реактор (LR).

Если требуется, то перед суспензионным реактором (SR), то есть циркуляционным реактором (LR), размещают реактор предварительной полимеризации.

Катализатор Циглера-Натта подают в первый реактор полимеризации (R1). В случае, когда в способе также используют стадию предварительной полимеризации, предпочтительно весь катализатор Циглера-Натта подают в реактор предварительной полимеризации. Затем продукт предварительной полимеризации, содержащий катализатор Циглера-Натта, перемещают в первый реактор полимеризации (R1).

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ "циркуляционно-газофазный", такой как предложенный Borealis A/S, Denmark (известный, как технология BORSTAR®), описанный, на-

пример, 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.

Особенно хорошие результаты достигаются в случае тщательного подбора температур в реакторах.

Соответственно, предпочтительно рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1) составляет в пределах от 62 до 90°C, более предпочтительно в пределах от 65 до 85°C, еще более предпочтительно в пределах от 67 до 83°C.

Как правило, давление в реакторе полимеризации (R1), предпочтительно в циркуляционном реакторе (LR), составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 70 бар, такое как от 35 до 65 бар.

Предпочтительно для контроля молекулярной массы, то есть скорости течения расплава MFR2, в каждый реактор полимеризации подают водород.

Предпочтительно среднее время пребывания в реакторах полимеризации (R1) и (R2) относительно длительное. Как правило, среднее время пребывания (τ) определяют, как соотношение объема реакционной смеси (V_R) к объемной скорости выхода из реактора (Q_o) (то есть V_R/Q_o), то есть $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. В случае циркуляционного реактора, объем реакционной смеси (V_R) равен объему реактора.

Соответственно среднее время пребывания (τ) в реакторе полимеризации (R1) предпочтительно составляет по меньшей мере 15 мин, более предпочтительно в пределах от 15 до 90 мин, еще более предпочтительно в пределах от 20 до 80 мин, такое как в пределах от 24 до 60 мин.

Как указано выше, способ по настоящему изобретению может включать дополнительно к (основной) полимеризации гомополимера пропилена в реакторе полимеризации (R1) предшествующую им предварительную полимеризацию в реакторе предварительной полимеризации (PR) по технологической линии выше реактора полимеризации (R1).

В реакторе предварительной полимеризации (PR) получают полипропилен (Pre-PP). Предварительную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта. Согласно этому варианту воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) - все вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако это не исключает возможности того, что на более поздней стадии в процессе полимеризации добавляют, например, дополнительно сокатализатор (Co) и/или внешний донор (ED), например, в первый реактор (R1). В одном варианте воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта, сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) добавляют только в реактор предварительной полимеризации (PR), если проводят предварительную полимеризацию.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 0 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C и более предпочтительно от 20 до 45°C.

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

В одном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как полимеризацию суспензии в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза главным образом содержит пропилен с необязательными инертными компонентами, растворенными в нем. Дополнительно, согласно настоящему изобретению осуществляют подачу этилена во время предварительной полимеризации, как указано выше.

Также на стадии предварительной полимеризации возможно добавление других компонентов. Соответственно, на стадии предварительной полимеризации также может быть введен водород для контроля молекулярной массы полипропилена (Pre-PP), как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Дополнительно, для предотвращения адгезии частиц друг с другом и 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.

В виду указанных выше условий процесса предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации (PR) предпочтительно получают смесь (MI) катализатора Циглера-Натта и полипропилена (Pre-PP). Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (тонко) диспергирован в полипропилене (Pre-PP). Другими словами, частицы катализатора Циглера-Натта, введенного в реактор предварительной полимеризации (PR), расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределены в растущем полипропилене (Pre-PP). Размеры вводимых частиц катализатора Циглера-Натта наряду с полученными фрагментами не имеют существенного значения для настоящего изобретения и находятся в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Как указано выше, в случае, если проводят предварительную полимеризацию, то после указанной предварительной полимеризации смесь (MI) катализатора Циглера-Натта и полипропилена (Pre-PP), полученную в реакторе предварительной полимеризации (PR), подают в первый реактор (R1). Как правило, общее количество полипропилена (Pre-PP) в конечном полипропилене (PP) достаточно низкое, и, как правило, составляет не более чем 5,0 мас.%, более предпочтительно не более чем 5,0 мас.%, более предпочтительно не более чем 4,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,5 до 4,0 мас.%, такое

как в пределах от 1,0 до 3,0 мас. %.

В случае, когда не проводят предварительную полимеризацию, пропилен и другие ингредиенты, такие как катализатор Циглера-Натта, напрямую подают в первый реактор полимеризации (R1).

Соответственно, гомополимер пропилена предпочтительно представляет полученный способом, включающим следующие стадии при указанных выше условиях:

(а) в первом реакторе полимеризации (R1), то есть в циркуляционном реакторе (LR), полимеризуют пропилен с получением первого пропиленового полимера (PP1).

Указанную выше стадию предварительной полимеризации проводят перед стадией (а).

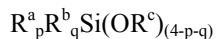
В указанном выше способе для получения первого пропиленового полимера (PP1) используют катализатор Циглера-Натта (ZN-Cl). Этот катализатор Циглера-Натта (ZN-Cl) может представлять любой стереоспецифический катализатор Циглера-Натта (ZN-Cl) для полимеризации пропилена, который предпочтительно способен катализировать полимеризацию и сополимеризацию пропилена и сомономеров под давлением от 500 до 10000 кПа, по существу от 2500 до 8000 кПа и при температуре от 40 до 110°C, по существу от 60 до 110°C.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-Cl) включает катализатор типа Циглера-Натта, включающий компонент внутреннего донора, который может быть использован при высокотемпературной полимеризации 80°C или более. Такой катализатор Циглера-Натта (ZN-Cl) с высоким выходом может содержать сукцинат, простой диэфир, фталат и аналогичное им или их смеси в качестве внутреннего донора (ID) и представляет, например, коммерчески доступный от LyondellBasell под торговой маркой Avant ZN. Примерами серий Avant ZN являются Avant ZN 126 и Avant ZN 168. Avant ZN 126 представляет катализатор Циглера-Натта с 3,5 мас. % титана и соединение простого диэфира в качестве внутреннего донора электронов, коммерчески доступный от LyondellBasell. Avant ZN 168 представляет катализатор Циглера-Натта с 2,6 мас. % титана и соединение сукцината в качестве внутреннего донора электронов, коммерчески доступный от LyondellBasell. Дополнительным примером серий Avant ZN является катализатор ZN180M от LyondellBasell.

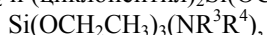
Дополнительные подходящие катализаторы описаны, например, в WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 и EP 2610272.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-Cl) используют в сочетании с сокатализатором на основе алкильных соединений алюминия и необязательно внешними донорами.

В качестве дополнительного компонента в способе полимеризации по настоящему изобретению предпочтительно присутствует внешний донор (ED). Подходящие внешние доноры (ED) включают определенные силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. По существу предпочтительно применение силанов. Наиболее предпочтительно применение силанов с общей формулой



где R^a , R^b и R^c обозначает углеводородный радикал, в частности алкильную или циклоалкильную группу, и где p и q являются числами в пределах от 0 до 3, а сумма $p + q$ составляет равную или менее 3. R^a , R^b и R^c могут быть выбраны независимо друг от друга и могут представлять идентичные или отличающиеся. Конкретные примеры таких силанов представляют $(третбутил)_2Si(OCH_3)_2$, (циклогексил)(метил) $Si(OCH_3)_2$, (фенил) $_2Si(OCH_3)_2$ и (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$, или с общей формулой



где R^3 и R^4 могут представлять идентичные или отличающиеся углеводородные группы с от 1 до 12 атомами углерода.

R^3 и R^4 могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейных алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомов, разветвленных алифатических или ароматических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами и циклических алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами. По существу предпочтительно, чтобы R^3 и R^4 были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, n -пропила, n -бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно оба R^1 и R^2 представляют идентичные, еще более предпочтительно оба R^3 и R^4 представляют этиловую группу.

По существу предпочтительными внешними донорами (ED) являются дициклопентилдиметоксисилановый донор (D-донор) или циклогексилметилдиметоксисилановый донор (C-донором).

Дополнительно к катализатору Циглера-Натта (ZN-C) и необязательному внешнему донору (ED) может быть использован сокатализатор. Предпочтительно сокатализатор представляет соединение группы 13 периодической таблицы (IUPAC) (ИЮПАК), например, алюминийорганическое соединение, такое как соединение алюминия, такое как алкильное соединение алюминия, галогенидное соединение алюминия или алкилгалогенидное соединение алюминия. Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (TEAL), диалкилалюминий-хлорид или алкилалюминий-хлорид или их смеси. В одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триэтилалюминий (TEAL).

Предпочтительно тщательно выбирается соотношение между сокатализатором (Co) и внешним донором (ED) [Co/ED] и/или соотношение между сокатализатором (Co) и переходным металлом (TM) [Co/TM].

Соответственно

(а) молярное соотношение сокатализатора (Co) к внешнему донору (ED) [Co/ED] должно составлять в пределах от 5 до 45, предпочтительно в пределах от 5 до 35, более предпочтительно в пределах от 5 до 25, еще более предпочтительно в пределах от 4,5 до 25;

и необязательно

(b) молярное соотношение сокатализатора (Co) к соединению титана (TC) [Co/TC] должно составлять в пределах от выше 80 до 500, предпочтительно в пределах от 90 до 350, еще более предпочтительно в пределах от 100 до 300.

Второй пропиленовый полимер (PP2).

Второй пропиленовый полимер (PP2) предпочтительно имеет умеренную скорость течения расплава. Соответственно, предпочтительно скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, второго пропиленового полимера (PP2) составляет в пределах от 30 до 250 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 40,0 до 120,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 мин.

Предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) характеризуется довольно низким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) менее 4,1 мас.%. Соответственно, второй пропиленовый полимер (PP2) предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) в пределах от 1,0 до 4,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,8 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,2 до 3,5 мас.%.

Следовательно, аналогично первому пропиленовому полимеру (PP1), предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) свободен от какого-либо эластомерного компонента. В этом отношении делается ссылка на приведенные выше определения.

Соответственно, предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) по настоящему изобретению не имеет температуру стеклования ниже -30°C, предпочтительно ниже -25°C, более предпочтительно ниже -20°C.

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения второй пропиленовый полимер (PP2) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от -12 до 5°C, более предпочтительно в пределах от -10 до 4°C.

Дополнительно, предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) представляет кристаллический гомополимер пропилена. В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина "кристаллический" делается ссылка на приведенное выше определение. Следовательно, второй пропиленовый полимер (PP2), предпочтительно имеет температуру плавления T_m, измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), по меньшей мере 158°C, более предпочтительно по меньшей мере 160°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 161°C, такую как в пределах от 161°C до 165°C.

Дополнительно, предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) имеет температуру кристаллизации T_c, измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), равную или более 108°C, более предпочтительно в пределах от 110 до 128°C, более предпочтительно в пределах от 112 до 120°C.

Предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) получают полимеризацией пропилена в присутствии катализатора Циглера-Натта. Более предпочтительно второй пропиленовый полимер (PP2) по настоящему изобретению получают способом при использовании катализатора Циглера-Натта.

Для получения второго пропиленового полимера (PP2) может быть использован способ полимеризации и катализатор Циглера-Натта, описанные выше для первого пропиленового полимера (PP1). Следовательно, делается ссылка на способ и катализатор Циглера-Натта, описанные выше для первого пропиленового полимера (PP1).

Третий пропиленовый полимер (PP3).

Третий пропиленовый полимер (PP3) предпочтительно имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, в пределах от 0,1 до 50,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 30,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 10,0 до 28,0 г/10 мин.

Также предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) характеризуется довольно низким содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 4,1 мас.%. Соответственно, третий пропиленовый полимер (PP3) предпочтительно имеет содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в пределах от 1,0 до 4,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,8 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,5 мас.%.

Следовательно, аналогично первому пропиленовому полимеру (PP1) и второму пропиленовому полимеру (PP2), предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) свободен от какого-либо эласто-

мерного компонента. В этом отношении делается ссылка на приведенные выше определения.

Соответственно, предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) по настоящему изобретению не имеет температуру стеклования ниже -30°C , предпочтительно ниже -25°C , более предпочтительно ниже -20°C .

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения третий пропиленовый полимер (PP3) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от -12 до 5°C , более предпочтительно в пределах от -10 до 4°C .

Дополнительно, предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) представляет кристаллический гомополимер пропилена. В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина "кристаллический" делается ссылка на приведенное выше определение. Следовательно, третий пропиленовый полимер (PP3), предпочтительно имеет температуру плавления T_m , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), по меньшей мере 160°C , еще более предпочтительно по меньшей мере 161°C , еще более предпочтительно по меньшей мере 163°C , такую как в пределах от 163°C до 167°C .

Дополнительно, предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP2) имеет температуру кристаллизации T_c , измеренную при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), равную или более 110°C , более предпочтительно в пределах от 110 до 130°C , более предпочтительно в пределах от 114 до 128°C .

Предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) прошел зародышеобразование, более предпочтительно α -нуклеирован. Соответственно, предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) получают в присутствии нуклеирующего агента, предпочтительно α -нуклеирующего агента.

В случае, когда третий пропиленовый полимер (PP3) содержит α -нуклеирующий агент, то он предпочтительно свободен от β -нуклеирующих агентов, α -нуклеирующий агент предпочтительно выбран из группы, состоящей из

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

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

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, натрия 2,2'-метиленбис (4,6,-ди-третбутилфенил) фосфата или алюминий-гидрокси-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.

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

Предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) содержит вплоть до 5 мас.% α -нуклеирующего агента. В предпочтительном варианте осуществления гомополимер пропилена содержит не более чем 500 чнм, более предпочтительно от 0,025 до 200 чнм, более предпочтительно от 0,1 до 200 чнм, еще более предпочтительно от 0,3 до 200 чнм, наиболее предпочтительно от 0,3 до 100 чнм α -нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбита), производного дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден) сорбита), или нонит-замещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]-нонит, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

Третий пропиленовый полимер (PP2b) по настоящему изобретению предпочтительно получают в присутствии:

(a) катализатора Циглера-Натта (ZN-C2), содержащего соединения (ТС) переходный металл группы 4-6 IUPAC (ИЮПАК), соединения металла группы 2 (МС) и внутренний донор (ID);

(b) необязательно сокатализатора (Co), и

(c) необязательно внешнего донора (ED).

Предпочтительно третий пропиленовый полимер (PP3) получают при использовании способа последовательной полимеризации, как указано далее ниже, включающего по меньшей мере два реактора (R1) и (R2), в первом реакторе (R1) получают фракцию гомополимера пропилена (PP3a) и далее перемещают во второй реактор (R2), во втором реакторе (R2) получают вторую фракцию гомополимера пропилена (PP3b) в присутствии первой фракции гомополимера пропилена (PP3a).

Далее будет более подробно описан способ получения гомополимера пропилена наряду с катализатором Циглера-Натта (ZN-C2).

Как указано выше, третий пропиленовый полимер (PP3) предпочтительно получают при использовании способа последовательной полимеризации.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "система последовательной полимеризации" указывает на то, что третий пропиленовый полимер (PP3) получен по меньшей мере в двух реакторах, последовательно соединенных в серию. Соответственно, система полимеризации по настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор (1R), второй реактор (2R) и необязательно третий реактор (3R). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "реактор полимеризации" относится к месту, в котором происходит основная полимеризация. Следовательно, в случае, когда способ состоит из двух реакторов 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.

Предпочтительно по меньшей мере один из двух реакторов полимеризации (R1) и (R2) представляет газофазный реактор (GPR). Еще более предпочтительно второй реактор полимеризации (R2) и необязательно третий реактор полимеризации (R3) представляют газофазные реакторы (GPR), то есть первый газофазный реактор (GPR1) и второй газофазный реактор (GPR2). Газофазный реактор (GPR) по настоящему изобретению предпочтительно представляет реактор с псевдооживленным слоем, реактор с быстрым псевдооживленным слоем, реактор с неподвижным слоем или любую их комбинацию.

Соответственно, первый реактор полимеризации (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). Соответственно, средняя концентрация первой фракции (1st F) третьего пропиленового полимера (PP3), то есть первой фракции гомополимера пропилена (PP3a), в полимерной суспензии в циркуляционном реакторе (LR), как правило, составляет от 15 мас.% до 55 мас.% от общей массы полимерной суспензии в циркуляционном реакторе (LR). В одном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения средняя концентрация первой фракции гомополимера пропилена (PP3a) в полимерной суспензии в циркуляционном реакторе (LR) составляет от 20 мас.% до 55 мас.% и более предпочтительно от 25 мас.% до 52 мас.% от общей массы полимерной суспензии в циркуляционном реакторе (LR).

Предпочтительно гомополимер пропилена первого реактора полимеризации (R1), то есть первая фракция гомополимера пропилена (PP3a), более предпочтительно полимерная суспензия в циркуляционном реакторе (LR), содержащем первую фракцию гомополимера пропилена (PP3a), напрямую подается во второй реактор полимеризации (R2), то есть в (первый) газофазный реактор (GPR1) без стадии мгновенного испарения между стадиями. Такой тип прямой подачи описан в EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A и EP 991684 A. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "прямая подача" относится к способу, когда содержимое первого реактора полимеризации (R1), то есть первого циркуляционного реактора (LR), полимерную суспензию, содержащую первую фракцию гомополимера пропилена (PP3a), подают непосредственно на следующую стадию в газофазный реактор.

В качестве альтернативы, гомополимер пропилена из первого реактора полимеризации (R1), то есть первая фракция гомополимера пропилена (PP3a), также может быть направлена на стадию мгновенного испарения или через дополнительную стадию концентрирования перед подачей во второй реактор полимеризации (R2), то есть в газофазный реактор (GPR). Соответственно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "непрямая подача" относится к способу, при котором содержимое первого реактора полимеризации (R1), циркуляционного реактора (LR), то есть полимерную суспензию, подают во второй реактор полимеризации (R2), в (первый) газофазный реактор (GPR1), при использовании устройства для отделения реакционной среды, и реакционную среду удаляют из устройства для отделения в виде газа.

Более предпочтительно второй реактор полимеризации (R2) и любой последующий реактор, например, третий реактор полимеризации (R3), предпочтительно представляют газофазные реакторы (GPR). Предпочтительно газофазные реакторы (GPR) могут представлять любые реакторы с механическим перемешиванием или реакторы с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазные реакторы (GPR) включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/секунду. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления первый реактор полимеризации (R1) представляет суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), при этом второй реактор полимеризации (R2) и любой необязательный последующий реактор, такой как третий реактор полимеризации (R3), представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере два (R1) и (R2) или три реактора полимеризации (R1), (R2) и (R3), а именно, суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), первый газофазный реактор (GPR1) и второй газофазный реактор (GPR2), объединенные в серию. Если требуется, то перед суспензионным реактором (SR) располагают реактор предварительной полимеризации.

Катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) подают в первый реактор полимеризации (R1) и затем перемещают с полимером (суспензия), полученным в первом реакторе полимеризации (R1), в последующие реакторы. В случае, когда в способе также используют стадию предварительной полимеризации, предпочтительно весь катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) подают в реактор предварительной полимеризации. Затем продукт предварительной полимеризации, содержащий катализатора Циглера-Натта (ZN-C2), перемещают в первый реактор полимеризации (R1).

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® Basell.

Особенно хорошие результаты достигаются в случае тщательного подбора температур в реакторах.

Соответственно, предпочтительно рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1) составляет в пределах от 62 до 90°C, более предпочтительно в пределах от 65 до 85°C, еще более предпочтительно в пределах от 67 до 82°C.

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующему абзацу, предпочтительно рабочая температура во втором реакторе полимеризации (R2) и необязательно в третьем реакторе (R3) составляет в пределах от 62 до 95°C, более предпочтительно в пределах от 67 до 92°C.

Предпочтительно рабочая температура во втором реакторе полимеризации (R2) равна или более высокая, чем рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1). Соответственно, предпочтительно рабочая температура:

(a) в первом реакторе полимеризации (R1) составляет в пределах от 62 до 90°C, более предпочтительно в пределах от 65 до 85°C, еще более предпочтительно в пределах от 67 до 82°C; и

(b) во втором реакторе полимеризации (R2) составляет в пределах от 75 до 95°C, более предпочтительно в пределах от 78 до 92°C, еще более предпочтительно в пределах от 78 до 88°C,

при условии, что рабочая температура во втором реакторе полимеризации (R2) равна или более высокая, чем рабочая температура в первом реакторе полимеризации (R1).

Как правило, давление в первом реакторе полимеризации (R1), предпочтительно в циркуляционном реакторе (LR), составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 70 бар, такое как от 35 до 65 бар, при этом давление во втором реакторе полимеризации (R2), то есть в (первом) газофазном реакторе (GPR-1), и необязательно в любом последующем реакторе, таком как в третьем реакторе полимеризации (R3), например, во втором газофазном реакторе (GPR-2), составляет в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 40 бар.

Предпочтительно для контроля молекулярной массы, то есть скорости течения расплава MFR_2 , в каждый реактор полимеризации подают водород.

Предпочтительно среднее время пребывания в реакторах полимеризации (R1) и (R2) относительно длительное. Как правило, среднее время пребывания (τ) определяют, как соотношение объема реакционной смеси (V_R) к объемной скорости выхода из реактора (Q_o) (то есть V_R/Q_o), то есть $\tau = V_R/Q_o$ [$\tau = V_R/Q_o$]. В случае циркуляционного реактора объем реакционной смеси (V_R) равен объему реактора.

Соответственно среднее время пребывания (τ) в первом реакторе полимеризации (R1) предпочтительно составляет по меньшей мере 15 мин, более предпочтительно в пределах от 15 до 90 мин, еще более предпочтительно в пределах от 20 до 80 мин, такое как в пределах от 24 до 60 мин, и/или среднее время пребывания (τ) во втором реакторе полимеризации (R2) предпочтительно составляет по меньшей мере 70 мин, более предпочтительно в пределах от 70 до 220 мин, еще более предпочтительно в пределах от 80 до 210 мин, еще более предпочтительно в пределах от 90 до 200 мин, такое как в пределах от 90 до 190 мин. Предпочтительно среднее время пребывания (τ) в третьем реакторе полимеризации (R3), если он присутствует, предпочтительно составляет по меньшей мере 30 мин, более предпочтительно в пределах от 30 до 120 мин, еще более предпочтительно в пределах от 40 до 100 мин, такое как в пределах от 50 до 90 мин.

Как указано выше, способ по настоящему изобретению может включать дополнительно к (основной) полимеризации гомополимера пропилена по меньшей мере в двух реакторах полимеризации (R1, R3 и необязательном R3) предшествующую им предварительную полимеризацию в реакторе предварительной полимеризации (PR) выше по технологической линии первого реактора полимеризации (R1).

В реакторе предварительной полимеризации (PR) получают полипропилен (Pre-PP). Предварительную полимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта (ZN-C2). Согласно этому варианту воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта (ZN-C2), сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) - все вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако, это не исключает возможности того, что на более поздней стадии в процессе полимеризации добавляют, например, дополнительно сокатализатор (Co) и/или внешний донор (ED), например, в первый реактор (R1). В одном варианте воплощения настоящего изобретения катализатор Циглера-Натта (ZN-C2), сокатализатор (Co) и

внешний донор (ED) добавляют только в реактор предварительной полимеризации (PR), если проводят предварительную полимеризацию.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 0 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C и более предпочтительно от 20 до 45°C.

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

В одном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как полимеризацию суспензии в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза главным образом содержит пропилен с необязательными инертными компонентами, растворенными в нем. Дополнительно, согласно настоящему изобретению осуществляют подачу этилена во время предварительной полимеризации, как указано выше.

Также на стадии предварительной полимеризации возможно добавление других компонентов. Соответственно, на стадии предварительной полимеризации также может быть введен водород для контроля молекулярной массы полипропилена (Pre-PP), как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Дополнительно, для предотвращения адгезии частиц друг с другом и 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.

В виду указанных выше условий процесса предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации (PR) предпочтительно получают смесь (MI) катализатора Циглера-Натта (ZN-C2) и полипропилена (Pre-PP). Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) (тонко) диспергирован в полипропилене (Pre-PP). Другими словами, частицы катализатора Циглера-Натта (ZN-C2), введенного в реактор предварительной полимеризации (PR), расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределены в растущем полипропилене (Pre-PP). Размеры вводимых частиц катализатора Циглера-Натта (ZN-C2) наряду с полученными фрагментами не имеют существенного значения для настоящего изобретения и находятся в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Как указано выше, в случае, если проводят предварительную полимеризацию, то после указанной предварительной полимеризации смесь (MI) катализатора Циглера-Натта (ZN-C2) и полипропилена (Pre-PP), полученную в реакторе предварительной полимеризации (PR), подают в первый реактор (R1). Как правило, общее количество полипропилена (Pre-PP) в конечном полипропилене (PP) достаточно низкое, и, как правило, составляет не более чем 5,0 мас.%, более предпочтительно не более чем 5,0 мас.%, более предпочтительно не более чем 4,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,5 до 4,0 мас.%, такое как в пределах от 1,0 до 3,0 мас.%.

В случае, когда не проводят предварительную полимеризацию, пропилен и другие ингредиенты, такие как катализатор Циглера-Натта (ZN-C2), напрямую подают в первый реактор полимеризации (R1).

Соответственно гомополимер пропилена предпочтительно представляет полученный способом, включающим следующие стадии при указанных выше условиях:

(a) в первом реакторе полимеризации (R1), то есть в циркуляционном реакторе (LR), полимеризуют пропилен с получением первой фракции гомополимера пропилена (PP3a) третьего пропиленового полимера (PP3),

(b) перемещение указанной первой фракции гомополимера пропилена (A) во второй реактор полимеризации (R2),

(c) во втором реакторе полимеризации (R2) полимеризуют пропилен в присутствии первой фракции гомополимера пропилена (PP3a) с получением второй фракции гомополимера пропилена (PP3b) третьего пропиленового полимера (PP3), указанная первая фракция гомополимера пропилена (PP3a) и указанная вторая фракция гомополимера пропилена (PP3b) образуют третий пропиленовый полимер (PP3).

Указанную выше стадию предварительной полимеризации проводят перед стадией (a).

Используемый в настоящем изобретении катализатор представляет твердый катализатор Циглера-Натта (ZN-C2), который содержит соединение (TC) переходного металла группы 4-6 IUPAC (ИЮПАК), такого как титан, соединение металла группы 2 (MC), такого как магний, и внутренний донор (ID), не является сложным эфиром фталевой кислоты, наиболее предпочтительно не является сложным диэфиром фталевой двухосновной карбоновой кислоты, как более детально описано ниже. Следовательно, катализатор, используемый в настоящем изобретении, полностью свободен от нежелательных фталевых соединений. Дополнительно, твердый катализатор свободен от любого внешнего материала подложки, такого как кремний или $MgCl_2$, поскольку катализатор является самонесущим.

Дополнительно, катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) может быть определен способом получения. Соответственно, катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) предпочтительно получен способом, включающим следующие стадии:

a)

a1) обеспечение раствора по меньшей мере алкокси соединения (Ax) металла группы 2, представ-

ляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и спирта (A), содержащего дополнительно к гидроксильной группе по меньшей мере одну группу сложного эфира необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а2) раствор по меньшей мере алкокси соединения металла группы 2 (Ax'), представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и спиртовой смеси из спирта (A) и одноатомного спирта (B) с формулой ROH, необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а3) обеспечение раствора из смеси алкокси соединения (Ax) металла группы 2 и алкокси соединения металла (Bx) металла группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и одноатомного спирта (B), необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а4) обеспечение раствора алкокси соединения металла группы 2 с формулой $M(OR^1)_n(OR^2)_mX_{2-n-m}$ или смеси алкоксидов группы 2 $M(OR^1)_nX_{2-n}$ и $M(OR^2)_mX_{2-m}$, где M - металл группы 2, X -галоген, R^1 и R^2 - отличающиеся алкильные группы с C_2 - C_{16} атомов углерода, и $0 < n < 2$, $0 < m < 2$ и $n+m+(2-n-m)=2$, при условии, что оба n и m $\neq 0$, $0 < n' < 2$ и $0 < m' < 2$; и

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

с) получение твердого каталитического компонента в виде частиц, и добавление внутреннего донора электронов (ID), предпочтительно нефталевого внутреннего донора (ID), на любой стадии перед стадией с).

Внутренний донор (ID) или его предшественник предпочтительно добавляют в раствор стадии а) или в соединение переходного металла перед добавлением в раствор стадии а).

Согласно процедуре, указанный выше, катализатор Циглера-Натта (ZN-C) может быть получен при использовании способа осаждения или способа отверждения эмульсии в зависимости от физических условий, в частности температуры, используемой на стадиях б) и с). Также в описании настоящей патентной заявки эмульсию называют двухфазной системой жидкость/жидкость.

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 (TC) 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 (TC) при более низкой температуре, такой как от -10 до ниже 50°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Во время перемешивания эмульсии температуру, как правило, поддерживают от -10 до ниже 40°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Капли диспергированной фазы эмульсии образуют активную каталитическую композицию. Стадию отверждения (стадия с) капель соответствующим образом проводят нагреванием эмульсии до температуры от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 110°C.

В настоящем изобретении предпочтительно используют катализатор, полученный способом отверждения эмульсии.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения на стадии используют а) раствор а2) или а3), то есть раствор (Ax') или раствор из смеси (Ax) и (Bx), в частности раствор а2).

Предпочтительно металлом группы 2 (MC) является магний.

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

Иллюстрирующие примеры таких предпочтительных спиртов (A) представляют моноэфиры двухатомных спиртов (моноэфиры гликоля). Предпочтительные спирты (A) представляют C_2 - C_4 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-бутилокси этанол, 2-гексилокси этанол и 1,3-пропилен-гликоль-монобутил простой эфир, 3-бутокси-2-пропанол, с 2-(2-этилгексилокси)этанол и 1,3-пропилен-гликоль-монобутил простым эфиром, по существу предпочтительным является 3-бутокси-2-пропанол.

Иллюстрирующие одноатомные спирты (B) представляют таковые с формулой ROH, где R представляет прямолинейный или разветвленный C_2 - C_{16} алкильный остаток, предпочтительно C_4 - C_{10} , более предпочтительно C_6 - C_8 алкильный остаток. Наиболее предпочтительным одноатомным спиртом является 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно используют смесь алкокси соединения Mg (Ax) и (Bx) или смесь спиртов (A) и (B), соответственно, и используют в молярном соотношении Bx:Ax или B:A от 10:1 до 1:10, более предпочтительно от 6:1 до 1:6, наиболее предпочтительно от 4:1 до 1:4.

Алкокси соединения магния может представлять продукт реакции указанного выше спирта(ов), и соединения 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 C_1 - C_{20} алкила, предпочтительно C_2 - C_{10} алкила. Типичные используемые алкоксиды алкильных соединений магния представляют бутоксид этил-магния, пентоксид бутил-магния, бутоксид октил-магния и октоксид октил-магния. Предпочтительно используют диалкил магния. Наиболее предпочтительно диалкил магния представляет бутил-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 C_2 - C_{10} углеводородный остаток, и m представляет целое число от 2 до 6.

Следовательно, алкоксисоединения магния стадии а) выбраны из группы, состоящей из диалкилоксидных соединений магния, диарилоксидных соединений магния, галогенидов алкилоксидных соединений магния, галогенидов арилоксидных соединений магния, алкоксидов алкильных соединений магния, алкоксидов арильных соединений магния и арилоксидов алкильных соединений 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 от 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.

Реакция получения комплекса соединения магния (МС) 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 предпочтительно галогенид титана, такой 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. В случае, когда используют агент, минимизирующий турбулентность (ТМА), то его 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.

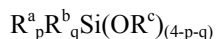
Твердый продукт в форме частиц, полученный осаждением или способом отверждения эмульсии, может быть промыт по меньшей мере однократно, предпочтительно по меньшей мере дважды, наиболее предпочтительно по меньшей мере трижды ароматическими и/или алифатическими углеводородами, предпочтительно толуолом, гептаном или пентаном и/или $TiCl_4$. Растворы для промывки также могут содержать доноры и/или соединения группы 13, такие как соединения триалкилалюминия, галогенсодержащие соединения алкилалюминия. Соединения алюминия также могут быть добавлены во время синтеза катализатора. Далее катализатор может быть высушен при использовании, например, выпаривания или продувки азотом или может быть суспендирован в масляной жидкости без проведения какой-либо 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. 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, EP2610271, EP 261027 и EP 2610272, которые введены здесь ссылкой в полном объеме.

Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) используют в сочетании с сокатализатором на основе алкильных соединений алюминия и необязательно внешними донорами.

В качестве дополнительного компонента в способе полимеризации по настоящему изобретению предпочтительно присутствует внешний донор (ED). Подходящие внешние доноры (ED) включают определенные силаны, простые эфиры, сложные эфиры, амины, кетоны, гетероциклические соединения и их смеси. По существу предпочтительно применение силанов. Наиболее предпочтительно применение силанов с общей формулой:



где R^a , R^b и R^c обозначает углеводородный радикал, в частности алкильную или циклоалкильную группу, и где p и q являются числами в пределах от 0 до 3, а сумма $p + q$ составляет равную или менее 3. R^a , R^b и R^c могут быть выбраны независимо друг от друга и могут представлять идентичные или отличающиеся. Конкретные примеры таких силанов представляют (третбутил) $_2Si(OCH_3)_2$, (циклогексил)(метил) $Si(OCH_3)_2$, (фенил) $_2Si(OCH_3)_2$ и (циклопентил) $_2Si(OCH_3)_2$, или с общей формулой:



где R^3 и R^4 могут представлять идентичные или отличающиеся углеводородные группы с от 1 до 12 атомами углерода.

R^3 и R^4 могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейных алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомов, разветвленных алифатических или ароматических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами и циклических алифатических углеводородных соединений с от 1 до 12 атомами. По существу предпочтительно, чтобы R^3 и R^4 были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, *n*-пропила, *n*-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентиля, третбутила, третила, неопентиля, циклопентиля, циклогексила, метилциклопентиля и циклогептила.

Более предпочтительно оба R^1 и R^2 представляют идентичные, еще более предпочтительно оба R^3 и R^4 представляют этиловую группу.

В частности, предпочтительными внешними донорами (ED) являются пентилдиметоксисилановый донор (D-донор) или циклогексилметилдиметоксисилановый донор (C-донором), наиболее предпочтительным является последний.

Дополнительно к катализатору Циглера-Натта (ZN-C2) и необязательному внешнему донору (ED) может быть использован сокатализатор. Предпочтительно сокатализатор представляет соединение группы 13 периодической таблицы (IUPAC) (ИЮПАК), например, алюминийорганическое соединение, такое как соединение алюминия, такое как алкильное соединение алюминия, галогенидное соединение алюминия или алкилгалогенидное соединение алюминия. Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триалкилалюминий, такой как триэтилалюминий (TEAL), диалкилалюминий-хлорид или алкилалюминий-хлорид или их смеси. В одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения сокатализатор (Co) представляет триэтилалюминий (TEAL).

Предпочтительно тщательно выбирается соотношение между сокатализатором (Co) и внешним донором (ED) [Co/ED] и/или соотношение между сокатализатором (Co) и переходным металлом (TM) [Co/TM].

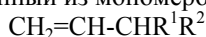
Соответственно,

(a) молярное соотношение сокатализатора (Co) к внешнему донору (ED) [Co/ED] должно составлять в пределах от 5 до 45, предпочтительно в пределах от 5 до 35, более предпочтительно в пределах от 5 до 25, еще более предпочтительно в пределах от 4,5 до 25; и необязательно

(b) молярное соотношение сокатализатора (Co) к соединению титана (TC) [Co/TC] должно составлять в пределах от выше 80 до 500, предпочтительно в пределах от 100 до 350, еще более предпочтительно в пределах от 120 до 300.

Как указано выше, катализатор Циглера-Натта (ZN-C2) предпочтительно представляет модифицированный при использовании, так называемой BNT-технологии во время указанной выше стадии предварительной полимеризации для обеспечения введения полимерного нуклеирующего агента.

Такой полимерный нуклеирующий агент представляет таковой, указанный выше виниловый полимер, такой как виниловый полимер, полученный из мономеров с формулой:



где R_1 и R_2 вместе с атомами углерода, прикрепленными к ним, образуют необязательно замещенное насыщенное или ненасыщенное, или ароматическое кольцо, или слитую кольцевую систему, где кольцо или слитая кольцевая группа содержит от 4 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 12 членное насыщенное или ненасыщенное, или ароматическое кольцо, или слитую кольцевую систему, или независимо представляет линейный или разветвленный C_4 - C_{30} алкан, C_4 - C_{20} циклоалкан или C_4 - C_{20} ароматическое кольцо. Предпочтительно R_1 и R_2 , вместе с атомом C, прикрепленным к ним, образуют пяти- или шести членное насыщенное или ненасыщенное, или ароматическое кольцо, или

независимо представляют алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода. Предпочтительно виниловые соединения для получения полимерного нуклеирующего агента, используемое по настоящему изобретению, представляют в частности винил циклоалканы, по существу винил циклогексан

(VCH), винил циклопентан и винил-2-метил циклогексан, 3-метил-1-бутен, 3-этил-1-гексен, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен или их смеси.

По существу предпочтительным мономером является VCH.

Массовое соотношение винилового соединения к катализатору полимеризации на стадии модификации катализатора полимеризации предпочтительно составляет 0,3 или более вплоть до 40, такое как от 0,4 до 20 или более предпочтительно от 0,5 до 15, такое как от 0,5 до от 2,0.

Полимеризация винилового соединения, например, VCH, может быть проведена в любой инертной жидкости, которая не растворяет образовавшийся полимер (например, polyVCH). Важно гарантировать, чтобы вязкость смеси конечный катализатор/полимеризованное винилового соединение/инертная жидкость была достаточно высокой для предотвращения осаждения частиц катализатора во время хранения и транспортировки.

Эластомерный сополимер этилена (E).

Армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению дополнительно содержит эластомерный сополимер этилена (E).

Предпочтительно эластомерный сополимер этилена (E) представляет полиолефин очень низкой плотности, более предпочтительно полиолефин очень низкой плотности, полимеризованный при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле, предпочтительно металлоценовый катализ.

В предпочтительном варианте осуществления эластомерный сополимер этилена (E) имеет плотность менее $0,900 \text{ г/см}^3$. Более предпочтительно плотность эластомерного сополимера этилена (E) равна или менее $0,890 \text{ г/см}^3$, еще более предпочтительно составляет в пределах от $0,845$ до $0,890 \text{ г/см}^3$, такую как в пределах от $0,870$ до $0,885 \text{ г/см}^3$.

Предпочтительно эластомерный сополимер этилена (E) имеет скорость течения расплава MFR₂ (190°C , 2,16 кг) по меньшей мере 25 г/10 мин, более предпочтительно от 25 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно от 28 до 40 г/10 мин, такую как в пределах от 29 до 35 г/10 мин.

Эластомерный сополимер этилена (E) содержит единицы, полученные из этилена и C₄-C₁₀ α-олефина.

Эластомерный сополимер этилена (E) содержит, предпочтительно состоят из единиц, получаемых из (i) этилена и (ii) по меньшей мере иного C₄-C₁₀ α-олефина, более предпочтительно единиц, получаемых из (i) этилена и (ii) по меньшей мере иного α-олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена. По существу предпочтительно эластомерный сополимер этилена (E) содержит по меньшей мере единицы, получаемые из (i) этилена и (ii) 1-бутен или 1-октена.

В одном по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер этилена (E) состоит из единиц, получаемых из (i) этилена и (ii) 1-бутена или 1-октена. По существу предпочтительно эластомерный сополимер этилена (E) представляет сополимер этилена и 1-октена.

Содержание сомономера, такое как содержание C₄-C₂₀ α-олефина, эластомерного сополимера этилена (E) составляет в пределах от 4 до 25 мол.%, более предпочтительно в пределах от 5 до 20 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 6 до 12 мол.%, такое как в пределах от 5 до 10 мол.%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер этилена (E) получают при использовании по меньшей мере одного металлоценового катализатора. Эластомерный сополимер этилена (E) также может быть получен при использовании более чем одного металлоценового катализатора или может представлять смесь множества эластомеров, полученных при использовании различных металлоценовых катализаторов. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер этилена (E) представляет по существу линейный этиленовый полимер (SLEP). SLEPs и другие полученные при использовании металлоценового катализа эластомерные сополимеры этилена (E) известны из предшествующего уровня техники, например, US 5,272,236. Эти полимеры также коммерчески доступны, например, как пластомеры Queo™ от Borealis, пластомерные смолы ENGAGE™ от Dow Chemical Co., полимеры EXACT™ от Exxon или полимеры TAFMER™ от Mitsui, полимеры Lucene от LG, полимеры Fortify от Sabic или полимеры Solumer от SK Chemicals.

Усилитель адгезии (AP).

Согласно настоящему изобретению, армированная волокном композиция полипропилена (C) дополнительно содержит усилитель адгезии (AP). Усилитель адгезии (AP) указан, как полярный модифицированный гомо- или сополимер полипропилен (PM-PP).

Полярный модифицированный полипропилен (PM-PP) гомо- или сополимер содержит соединение с низкой молекулярной массой с реактивными полярными группами. Модифицированные гомополимеры пропилена и сополимеры, такие как сополимеры пропилена и этилена или с другими α-олефинами, например, C₄-C₁₀ α-олефинами, являются наиболее предпочтительными, поскольку они имеют высокую совместимость с пропиленовым полимером (PP) армированной волокном композиции полипропилена

(С) по настоящему изобретению.

С точки зрения структуры, полярный модифицированный гомо- или сополимер полипропилена (PM-PP) предпочтительно выбирают из графт- или блок-сополимеров.

В этом контексте предпочтение отдается полярным модифицированным гомо- или сополимерам полипропилена (PM-PP), 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 C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилмалеинатов, C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, C₁-C₁₀ линейных и разветвленных сложных эфиров итаконовой кислоты и диалкила, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

По существу предпочтение отдается применению гомо- или сополимеру полипропилена, привитому малеиновым ангидридом или акриловой кислоты в качестве полярного модифицированного гомо- или сополимера полипропилена (PM-PP), то есть усилителю адгезии (AP).

Модифицированный полимер, то есть усилитель адгезии, 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 US 4,506,056, US 4,753,997 или EP 1805238.

Предпочтительные количества групп, полученных из полярных соединений, в полярном модифицированном полипропилене (PM-PP) гомо- или сополимере, то есть усилителе адгезии (AP), составляет от 0,5 до 10 мас.%. Например, в пределах от 0,5 мас.% до 8 мас.%, предпочтительно в пределах от 0,5 до 6 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,5 мас.% до 4 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 0,5 мас.% до 3,5 мас.%.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR₂ (190°C) для полярного модифицированного гомо- или сополимера полипропилена (PM-PP), то есть для усилителя адгезии (AP), составляют от 2 до 500 г/10 мин. По существу предпочтительно полярный модифицированный гомо- или сополимер полипропилена (PM-PP) имеет скорость течения расплава MFR₂ (190°C) по меньшей мере 50 г/10 мин.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, усилитель адгезии (AP) представляет модифицированный малеиновым ангидридом гомо-или сополимер полипропилена и/или модифицированный акриловой кислотой гомо- или сополимер полипропилена. Предпочтительно усилитель адгезии (AP) представляет модифицированный малеиновым ангидридом гомополимер полипропилена и/или модифицированный акриловой кислотой гомополимер полипропилена и предпочтительно модифицированный малеиновым ангидридом гомополимер полипропилена. Например, подходящие полярные модифицированные гомо- или сополимеры полипропилена (PM-PP) включают, например, гомополимер полипропилена, привитой малеиновым ангидридом (PP-g-MAH), гомополимер полипропилена, привитой акриловой кислотой (PP-g-AA).

Волокна (F).

Существенными компонентами армированной волокном композиция полипропилена (С) по настоящему изобретению являются волокна (F).

Предпочтительно волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна. Предпочтительным является стекловолокно.

Волокна (F), используемые в настоящем изобретении могут представлять короткие волокна (SF), такие как короткое стекловолокно (SGF), и/или длинные волокна (LF), такие как длинное стекловолокно (LGF).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, волокна (F) представляют короткие волокна (SF), такие как короткое стекловолокно (SGF).

Предпочтительно короткие волокна (SF) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна. Предпочтительным является стекловолокно. По существу стекловолокно представляет резанное стекловолокно, также известное, как короткие волокна или рубленные стренги.

Резаные или короткие волокна (SF), используемые в армированной волокном композиции полипропилена (С), предпочтительно имеют среднюю длину в пределах от 1,0 до 10,0 мм, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 8,0 мм, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 5,0 мм, так как в пределах от 3,0 до 4,5 мм.

Резаные или короткие волокна (SF), используемые в армированной волокном композиции полипропилена (С), предпочтительно имеют средний диаметр от 8 до 20 мкм, более предпочтительно от 9 до 16 мкм, еще более предпочтительно от 10 до 14 мкм, такое как от 9 до 13 мкм.

Предпочтительно короткие волокна (SF) имеют аспектное соотношение от 125 до 650, предпочти-

тельно от 150 до 450, более предпочтительно от 200 до 470, еще более предпочтительно от 300 до 430. Аспектное соотношение представляет отношение между средней длиной и средним диаметром волокон.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, волокна (F) представляют длинные волокна (LF), такие как длинное стекловолокно (LGF).

Предпочтительно длинные волокна (LF) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна. Предпочтительным является стекловолокно. В частности, длинные волокна (LF) получают из стеклоровинга.

Длинные волокна (LF), используемые в армированной волокном композиции полипропилена (C), предпочтительно имеют средний диаметр по меньшей мере 8 мкм, более предпочтительно от 12 до 25 мкм, более предпочтительно от 14 до 20 мкм, например, 15 до 18 мкм.

Как указано выше, в случае, когда армированная волокном композиция (C) содержит длинные волокна (LF), армированная волокном композиция (C) предпочтительно представляет полученную из стренги из армированного волокном полипропилена, полученного контактированием волокон (F), таких как длинные волокна (LF), с расплавом первого полипропилена (PP1) и усилителем адгезии (AP) и последующим контактированием полученного, таким образом, пропитанного волокна с расплавом второй фракцией пропиленового полимера (PP) и эластомерным сополимером пропилен (E). Далее полученную, таким образом, стренгу нарезают на гранулы.

Соответственно длина резанных длинных волокон (LF) в гранулах и, следовательно, длина резанных длинных волокон (LF) в изделии, полученном при использовании литья в формах, предпочтительно литьем под давлением из указанных гранул зависит от размера гранул. Предпочтительно длина резанных длинных волокон (LF) составляет в пределах от 8,0 до 25,0 мм, более предпочтительно в пределах от 9,0 до 18,0 мм, такую как в пределах от 10,0 до 15,0 мм.

Добавки (AD).

Дополнительно к пропиленовому полимеру (PP), эластомерному сополимеру пропилен (E), усилителю адгезии (AP) и волокнам (F) армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению может содержать добавки (AD). Типичные добавки представляют поглотители кислот, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы, добавки, понижающие трение, агенты, придающие устойчивость к царапинам, диспергирующие агенты, технологические добавки, лубриканты, пигменты и аналогичное им.

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 (AD)" по настоящему изобретению также включает в объем понятия материалы-носители, в частности, полимерные материалы-носители.

Полимерный материал-носитель.

Предпочтительно армированная волокном композиция полипропилена (C) по настоящему изобретению не содержит (а) дополнительный полимер(ы), отличающийся от пропиленового полимера (PP), эластомерного сополимера пропилен (E) и усилителя адгезии (AP), в количестве, превышающем 15 мас.%, предпочтительно в количестве, превышающем 10 мас.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 9 мас.% от общей массы армированной волокном композиции полипропилена (C). Любой материал-носитель для добавки (AD) рассчитывается не по количеству полимерных соединений, а по количеству соответствующей добавки, как указано в описании настоящей патентной заявки.

Полимерный материал-носитель добавки (AD) представляет полимерный носитель для обеспечения равномерного распределения в армированной волокном композиции полипропилена (C) по настоящему изобретению. Полимерный материал-носитель не ограничивается конкретным полимером. Полимерный материал-носитель может представлять гомополимер этилена, сополимер этилена, полученный из этилена и сомономера α -олефина, такого как сомономер C_3 - C_8 α -олефина, гомополимер пропилен и/или пропилен сополимер, полученный из пропилен и сомономера α -олефина, такой как этилен и/или сомономер C_4 - C_8 α -олефина. Предпочтительно полимерный материал-носитель не содержит мономерные единицы, получаемые из стирола или его производных.

Дополнительно, настоящее изобретение относится к следующим вариантам осуществления.

Вариант осуществления настоящего изобретения 1.

Изделие, содержащее армированную волокном композиция (C), содержащую:

- i) от 30 до 80,0 мас.% пропиленового полимера (PP),
 - ii) от 2,0 до 12,0 мас.% эластомерного сополимера этилена (E), где эластомерный сополимер этилена (E) имеет скорость течения расплава MFR (190°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 25,0 г/10 мин,
 - iii) от 0,1 до 5,0 мас.% усилителя адгезии (AP), и
 - iv) от 10,0 до 70,0 мас.% волокна (F)
- от общей массы армированной волокном композиции (C), где армированная волокном композиция

(С) содержит пропиленовый полимер (PP) и эластомерный сополимер этилена (Е) в массовом соотношении от 85:15 до 99:1.

Вариант осуществления настоящего изобретения 2.

Изделие по варианту осуществления настоящего изобретения 1, где эластомерный сополимер этилена (Е) представляет сополимер этилена и C_4-C_{10} α -олефина.

Вариант осуществления настоящего изобретения 3.

Изделие по варианту осуществления настоящего изобретения 1 or 2, где армированная волокном композиция (С) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 100,0 г/10 мин.

Вариант осуществления настоящего изобретения 4.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где усилитель адгезии (АР) представляет полярный модифицированный полипропилен (PM-PP), представляющий гомо- или сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом, со скоростью течения расплава MFR (190°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 50,0 г/10 мин.

Вариант осуществления настоящего изобретения 5.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где армированная волокном композиция (С) содержит волокна (F) и сополимер этилена (Е) в массовом соотношении от 95:5 до 70:30.

Вариант осуществления настоящего изобретения 6.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где эластомерный сополимер этилена (Е) имеет:

а) содержание сомономера от 2,0 до 25,0 мол.% и/или

б) плотность менее 0,900 г/см³.

Вариант осуществления настоящего изобретения 7.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где эластомерный сополимер этилена (Е) представляет сополимер этилена и 1-октена.

Вариант осуществления настоящего изобретения 8.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена.

Вариант осуществления настоящего изобретения 9.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где пропиленовый полимер (PP) представляет по меньшей мере бимодальный.

Вариант осуществления настоящего изобретения 10.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна.

Вариант осуществления настоящего изобретения 11.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где волокна (F) представляют короткие волокна (SF) и/или длинные волокна (LF), предпочтительно короткое стекловолокно (SGF) и/или длинное стекловолокно (LGF).

Вариант осуществления настоящего изобретения 12.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, содержащее по меньшей мере 80,0 мас.% армированной волокном композиции (С) от общей массы изделия.

Изделие по любому из предшествующих вариантов осуществления настоящего изобретения, где указанное изделие представляет литое изделие, предпочтительно представляет литое под давлением изделие.

Далее ниже настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на иллюстрирующие, но не ограничивающие его примеры.

Примеры

1. Методы измерения.

MFR_2 (230°C), как измерено согласно ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг). MFR_2 (190°C), как измерено согласно ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг). Скорость течения расплава MFR_2 (230°C) пропиленового полимера (PP) рассчитывают согласно уравнению (I)

$$\log MFR(PP) = w(PP1) \cdot \log MFR(PP1) + w(PP2) \cdot \log MFR(PP2) + w(PP3) \cdot \log MFR(PP3)$$

(I),

где

$w(PP1)$ - масса фракции первого пропиленового полимера (PP1),

$w(PP2)$ - масса фракции второго пропиленового полимера (PP2),

$w(PP3)$ - масса фракции третьего пропиленового полимера (PP3),

$MFR(PP1)$ - скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг) в г/10 мин первого пропиленового полимера (PP1),

MFR(PP2) - скорость течения расплава MFR2 (230°C, 2,16 кг) в г/10 мин второго пропиленового полимера (PP2),

MFR(PP3) - скорость течения расплава MFR2 (230°C, 2,16 кг) в г/10 мин третьего пропиленового полимера (PP3), и

MFR(PP) - скорость течения расплава MFR2 (230°C, 2,16 кг) в г/10 мин пропиленового полимера (PP).

Количественный анализ микроструктуры при использовании ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для оценки содержания сомономера в полимерах и распределения последовательности 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 растворили 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 в виду необходимости высокого разрешения количественного анализа для точного количественного определения содержания этилена. Создают стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE при оптимизированном угле наклона с 1 секундной задержкой повторения цикла и двухуровневой WALTZ16 схемой 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, 11289). 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 компьютерных программ. Для сополимеров этилен-пропилена все химические сдвиги косвенно указывают на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 чнм при использовании химического сдвига в растворителе. Этот подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Наблюдались характерные сигналы, соответствующие введению этилена Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Для гомополимеров пропилена все химические сдвиги по сути указывают на метил-изотактическую пентаду (mmmm) в концентрации 21,85 чнм.

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, и in W-J. Wang и S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157), требуется коррекция из-за влияния региодефектов на определенные свойства. Не наблюдались характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов.

Регулярность распределения молекулярной структуры количественно определяют через интеграцию метильной области в пределах 23,6-19,7 частей на миллион с поправкой для любых участков, не связанных с интересующей стереопоследовательностью (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

В частности, воздействие региодефектов и сомономера на количественный анализ регулярности распределения молекулярной структуры корректируют, вычитая интегралы репрезентативного региодефекта и сомономера из конкретной области интеграла стереопоследовательностей.

Изотактичность определяли по уровню пентад и указали, как процент последовательностей изотактических пентад (mmm) от всех последовательностей пентад:

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

На присутствие 2,1 эритро региодефектов указывает наличие двух метальных участков в 17,7 и 17,2 частей на миллион и подтверждается другими характерными участками.

Не наблюдались характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Количественный анализ 2,1 эритро региодефектов провели при использовании среднего интеграла двух характерных метиловых участков в 17,7 и 17,2 частей на миллион:

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

Количественный анализ 1,2 первично вставленного пропена проводят, исходя из метиловой области, с поправкой на не принятые во внимание участки, включенные в эту область, не связанные с первичной вставкой, и участки первичной вставки, исключенные из этой области:

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

Общее количество пропена количественно оценивают, как сумму первично вставленного пропена и всех других присутствующих региодефектов:

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

Молярный процент 2,1 эриттриорегиодефектов количественно оценивают от общего содержания пропена:

$$[21_e] \text{ мол.}\% = 100 \cdot (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

Наблюдали характерные сигналы для сополимеров, соответствующие введению этилена (Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

Также наблюдали региодефекты (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., *Chem. Rev.* 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950), требуется коррекция влияния таких дефектов на содержание сомономера.

Фракцию сомономера количественно оценили 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:

$$E [\text{мол.}\%] = 100 \cdot fE$$

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

$$E [\text{мас.}\%] = 100 \cdot (fE \cdot 28,05) / ((fE \cdot 28,05) + ((1 - fE) \cdot 42,08))$$

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.

Среднечисловую молекулярную массу (M_n), среднемассовую молекулярную массу (M_w) и распределение молекулярной массы (MWD).

Средние молекулярные массы (M_w , M_n), распределение молекулярной массы (MWD), то есть M_w/M_n (где M_n представляет среднечисловую молекулярную массу, а M_w представляет среднемассовую молекулярную массу) определяют при использовании гелипроникающей хроматографии (GPC), согласно ISO 16014-4 2003 и ASTM D 6474-99. Используют устройство PolymerChar GPC, снабженное инфракрасным (IR) детектором, использовали с 3×Olexis и 1×Olexis предохранительными колонками от Polymer Laboratories и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизированным 250 мг/л 2,6-дитретбутил-4-метилфенола) в качестве растворителя при температуре 160°C и постоянном массовом расходе, равном 1 мл/мин. Для анализа ввели 200 μл раствора образца. Набор колонок калибровали при использовании универсальной калибровки (согласно ISO 16014-2:2003) по меньшей мере с 15 полистирольными (ПС) стандартами с узким ММР в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль. Для PS, PE и PP использовали постоянные Марка Хоуинка (Mark Houwink), как приведено в ASTM D 6474-99. Все образцы получили растворением 0,5-9,0 мг полимера в 8 мл (при 160°C), стабилизированного ТХБ (совпадающего с подвижной фазой), и выдерживанием в течение для PP 2,5 часов или для PE 3 часов максимально. Образцы подвергали непрерывному легкому встряхиванию при температуре 160°C до момента помещения в пробозаборник устройства ГПХ.

DSC анализ, температура плавления (T_m) и теплота плавления (H_f), температура кристаллизации (T_c) и энтальпию плавления (H_m): измерения провели при использовании TA Instrument Q200 для дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на образцах размером от 5 до 7 мг. DSC провели согласно ISO 11357/часть 3/method C2 в цикле нагревание /охлаждение/ нагревание при показателе сканирования 10°C/мин при температуре в пределах от -30 до +225°C. Температуру кристаллизации (T_c) и энтальпию кристаллизации (H_c) определяли на стадии охлаждения, в то время как температуру плавления (T_m) и энтальпию (H_m) плавления определяли на второй стадии нагревания. Кристалличность рассчита-

ли по энтальпии плавления, принимая показатель H_m 209 Дж/г для полностью кристаллического полипропилена (смотрите, Brandrup, J., Immergut, E. H., Eds. Polymer Handbook, 3rd ed. Wiley, New York, 1989; Chapter 3).

Температуру стеклования T_g определили при использовании динамо-механического термического анализа согласно ISO 6721-7. Измерения провели в режиме крутильных колебаний при использовании образцов, полученных литьем под давлением ($40 \times 10 \times 1$ мм³), от -100°C до +150°C при скорости нагревания 2°C/мин и частоте 1 Гц.

Содержание сомономера в эластомере (Е) определяют при использовании известного метода инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR), калиброванной по результатам ¹³C-ЯМР при использовании спектрометра Nicolet Magna 550 IR вместе с программным обеспечением Nicolet Omnic FTIR. Пленки толщиной около 250 мкм получают из образцов, полученных литьем под давлением. Аналогичные пленки получают из калибровочных образцов с известным содержанием сомономера. Содержание сомономера определяют по спектральному окну с волновым числом в пределах от 1430 до 1100 см⁻¹. Поглощение измеряют, как самый высокий пик, выбирая так называемую короткую или длинную базу или обе. Короткая база составляет в пределах 1410-1320 см⁻¹, проходя через минимум точек, а длинная база составляет в пределах 1410-1220 см⁻¹. Калибровку необходимо проводить специально для каждой базы. Также содержание сомономера неизвестного образца должно составлять в пределах содержания сомономера калибровочных образцов.

Содержание золы измеряют измерено согласно ISO 3451-1 (1997).

Плотность измеряют согласно ISO 1183-187. Образец получают литьем под давлением согласно ISO 1872-2:2007.

Ударную прочность с надрезом по Шарпи и ударную прочность без надреза по Шарпи определяют согласно ISO 179/1eA и ISO 179-1/1eU при температуре 23°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением размером ($80 \times 10 \times 4$ мм³), полученного согласно ISO 19069-2 с модификациями, указанными ниже.

Механические свойства при растяжении определяют при использовании литых под давлением образцов в форме костей для собак согласно ISO 19069-2.

Модуль упругости при растяжении определяют согласно ISO 527-1A при 1 мм/мин и 23°C. Для определения при пределе текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести использовали скорость 50 мм/мин.

Испытания на удар падающим грузом: Энергию прокола, максимальное значение силы и изгиб при проколе определяют проведением испытания на удар падающим грузом согласно ISO 6603-2 при использовании литых под давлением пластин $60 \times 60 \times 3$ мм, полученных согласно ISO 19069-2, с модификациями, указанными ниже, и тестовой скоростью 4,4 м/с. Указанную энергию прокола получают при использовании интеграла кривой энергии разрушения, как измерено при +23°C и 30°C.

Средний диаметр волокна определяют согласно ISO 1888:2006(E), Method B, при увеличивающей способности микроскопа 1000.

2. Примеры.

А. Используемые материалы.

PP1 - коммерческий гомополимер пропилена с высокой скоростью течения HL504FB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 450 г/10 мин и температурой стеклования T_g +0°C.

PP2 - коммерческий гомополимер пропилена HJ120UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 75 г/10 мин, плотностью 905 кг/м³ и температурой стеклования T_g +2°C.

PP3 - коммерческий гомополимер пропилена HF955MO от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 20 г/10 мин, плотность 908 кг/м³ и температурой стеклования T_g +4°C. Гомополимер пропилена HF955MO α -нулеированный поливинил циклогексаном (polyVCH).

PP4 - коммерческий гомополимер пропилена HK060UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 125 г/10 мин.

E - коммерческий сополимер этилена-октена Queo8230 от Borealis с плотностью 0,882 г/см³, скоростью течения расплава MFR₂ (190°C) 30,0 г/10 мин и содержанием 1-октена 7,5 мол.%.

SF - коммерческий продукт ECS 03 T-480H от Nippon Electric Glass Co., Ltd. с диаметром нити 10,5 мкм и длиной стренги 3 мм.

LF - коммерческий стеклоровинг Performax SE4849 от Owens Corning.

AP - усилитель адгезии SCONA TPPP 9012 GA от Scona представляющий полипропилен, функционализированный малеиновым ангидридом, с содержанием малеинового ангидрида 1,4 мас.% и MFR (190°C) выше 50 г/10 мин.

Пигмент 1 - мастербатч, содержащий 1 мас.% Remafin Schwarz P-AP (MP 99-BLACK 7-PP-от 30) от Clariant.

Пигмент 2 - черный пигмент PCD PP-3719 BMB PPINJ PB25/1250 (MB 990 -black 7-PP-40).

AD - композиция, содержащая 1 часть по массе трис-(2,4-ди-*t*-бутилфенил) фосфита (Kinox-68- G от HPL Добавки) и 2 части по массе пентаэритритил-тетракис(3-(3',5'-ди-трет. бутил-4-гидроксифенил)-

пропионата (Irganox 1010FF от BASF).

В. Композиции, армированные короткими волокнами.

Следующие примеры по настоящему изобретению IE1-IE5 и сравнительные примеры CE1 и CE2 получили компаундированием в двух шнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении (ZSK 40 от Coperion) с соотношением L/D 43. Использовали следующие параметры процесса: производительность 100 кг/ч скорость шнека 100 - 150 об/мин температура цилиндра 220-250°C, повышающаяся от зоны подачи и снижающаяся снова к плите матрицы плита матрицы с диаметром отверстий 4 мм и 3 стренгами (нитьями) Полимер и добавки, отличные от коротких волокон, подают в экструдер и смешанный расплав подают во 2-й цилиндр. Первая зона смешивания для смешивания полимера и добавок расположена между 3-м и 5-м цилиндрами. Короткие волокна подают в 6-й цилиндр при использовании бокового питателя. Вторая зона смешивания для диспергирования стекловолокна расположена между 7-м и 12-м цилиндрами. Композиция и свойства приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Композиция и свойства примеров по настоящему изобретению и сравнительных примеров

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
PP1	[масс. %]	10,0	6,7	8,9	9,4	8,9	8,3	7,8
PP2	[масс. %]	25,0	16,6	22,2	23,7	22,2	20,9	19,4
PP3	[масс. %]	10,0	6,7	8,9	9,4	8,9	8,3	7,8
E	[масс. %]	-	15,0	5,0	2,5	5,0	7,5	10,0
SF	[масс. %]	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
AP	[масс. %]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Пигмент	[масс. %]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
AD	[масс. %]	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Таблица 2

Свойства примеров по настоящему изобретению и сравнительных примеров

		CE1	CE2	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
Содержание золы	[масс. %]	49,9	50,9	49,1	49,4	49,8	49,6	49,8
MFR	[г/10 минут]	2,81	4,04	3,04	2,14	2,45	2,33	2,29
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	13016	10097	12275	12608	12210	11820	11350
Прочность при растяжении	[МПа]	147,27	97,84	141,60	154,94	145,19	137,17	127,06
Относительное удлинение при	[%]	2,16	2,41	2,32	2,29	2,46	2,62	2,70

предел прочности на разрыв								
Разрушающее напряжение при растяжении	[МПа]	147,27	97,70	141,38	154,94	145,14	136,92	126,77
Относительное удлинение при разрыве	[%]	2,16	2,44	2,33	2,29	2,45	2,57	2,60
Ударная прочность с надрезом по Шарпи (23 °C)	[кДж/м²]	12,72	16,81	16,86	12,59	14,10	13,56	14,37
Ударная прочность без надреза по Шарпи (23 °C)	[кДж/м²]	62,58	55,41	63,16	60,37	63,38	61,55	60,01
Максимальное значение силы	[N]	1789	1681	1955	2102	2072	2186	2039
Изгиб при максимальном значении силы	[мм]	4,91	5,71	6,17	4,79	4,73	5,42	5,04
Энергия при максимальном значении силы	[Дж]	5,58	6,39	8,02	6,23	6,15	7,57	6,43
Изгиб при проколе	[мм]	5,76	7,70	7,35	5,62	6,02	6,49	6,53
Энергия прокола	[Дж]	6,78	9,10	9,91	7,67	8,40	9,60	8,91

С. Композиции, армированные длинными волокнами.

Композиции по примерам СЕ3, СЕ4 и ІЕ6 - ІЕ8 получили пропиткой стеклоровингов (LF) при использовании инструмента для пропитки согласно ЕР 0 397 505 В1 композицией, содержащей коммерческий гомополимер пропилена с высокой скоростью течения расплава HL504FB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 450 г/10 мин (PP1) и усилителем адгезии (AP) (SCONA TPPP 9012 GA от Scona). Пропитанные ровинги комбинировали и подвергли технологической обработке при использовании матрицы для нанесения покрытия из композиции, содержащей коммерческий гомополимер пропилена HJ120UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 75 г/10 мин (PP2), коммерческий гомополимер пропилена HF955MO от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 20 г/10 мин (PP3) и коммерческий сополимер этилена-октена Queo8230 от Borealis с плотностью 0,885 г/см³ (Е) в массовом соотношении согласно табл. 2. Стренги получают при скорости 40 м/мин и сразу же после получения протягивают через водяную баню длиной около 8 м. Затем покрытые покрытием стренги сушат на протяжении 5 м. Затем высушенные стренги подвергли технологической обработке при использовании гранулятора, где нарезали на гранулы длиной 15 мм.

Композицию по примеру СЕ5 получили нанесением покрытия на стеклоровинги (LF) из композиции, содержащей коммерческий гомополимер пропилена HK060UB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 125 г/10 мин (PP3), усилитель адгезии (AP) (SCONA TPPP 9012 GA от Scona) и коммерческий сополимер этилена-октена Queo8230 от Borealis с плотностью 0,880 г/см³ (Е) в массовом соотношении согласно табл. 2. Стренги подвергли указанной выше технологической обработке.

Композиции по примерам СЕ6, СЕ7 и ІЕ9-ІЕ12 получили аналогично композициям по СЕ3, СЕ4 и ІЕ6 - ІЕ8 с тем отличием, что указанные выше пропиленовые полимеры и стеклоровинги использовали в массовом соотношении согласно табл. 3 и стренги получали при скорости 65 м/мин.

Свойства композиции по настоящему изобретению и сравнительным примерам приведены в табл. 3 и 4.

Провели тестирование образцов композиций, армированных длинными волокнами для определения ударной прочности с надрезом по Шарпи и ударной прочностью без надреза по Шарпи, механических свойств при растяжении и испытание на удар падающим грузом, как указано выше согласно ISO 19069-2, со следующими модификациями.

Скорость фронта потока: 100 мм/с.

Температура массы: 250°C.

Гидравлическое противодействие: 1 бар.

Время приложения давления: от 30 с.

Время охлаждения: 25 с.

Таблица 3

Композиция и свойства композиций, армированных волокном,
содержащие 20,0 мас.% длинных волокон

		CE3	CE4	CE5	IE6	IE7	IE8
PP1	[масс. %]	34,80	27,30		33,55	32,30	29,80
PP2	[масс. %]	34,80	27,30		33,55	32,30	29,80
PP3	[масс. %]	8,0	8,0		8,00	8,00	8,00
PP4	[масс. %]			65,25			
E	[масс. %]		15,0	10,0	2,50	5,00	10,0
LF	[масс. %]	20,0	20,0	22,0	20,0	20,0	20,0
AP	[масс. %]	1,04	1,04	1,50	1,04	1,04	1,04
Пигмент 1	[масс. %]	0,64	0,64		0,64	0,64	0,64
Пигмент 2	[масс. %]			0,50			
AD	[масс. %]	0,72	0,72	0,75	0,72	0,72	0,72
Содержание зола	[масс. %]	19,4	19,5	21,7	19,7	19,6	19,5
Модуль упругости при растяжении1)	[МПа]	5712	5021	5350	5678	5543	5367
Прочность при растяжении1)	[МПа]	114,4	103,6	103,0	115,2	115,3	112,1
Относи- тельное удлинение при предел прочности на разрыв1)	[%]	2,60	2,75	2,56	2,65	2,75	2,73
Разру-шающее напряжение при растяжении1)	[МПа]	114,39	103,61	103,0	115,16	115,34	112,14
Относи- тельное удлинение при	[%]	2,60	2,75	2,56	2,65	2,74	2,73

разрыве ¹⁾							
Ударная прочность с надрезом по Шарпи (23 °С) 1)	[кДж/м ²]	14,31	18,79	16,6	13,61	14,14	16,43
Ударная прочность без надреза по Шарпи (23 °С) 1)	[кДж/м ²]	43,88	59,75	52,3	51,74	57,09	55,05
Максимальное значение силы ¹⁾	[N]	1748,4	1769,6	н.о.	1735,7	1874,0	1794,4
Изгиб при максимальном значении силы ¹⁾	[мм]	5,24	6,31	н.о.	5,23	6,08	5,95
Энергия при максимальном значении силы ¹⁾	[Дж]	5,21	7,44	н.о.	5,39	6,92	6,99
Изгиб при проколе ¹⁾	[мм]	7,59	8,75	н.о.	7,01	8,91	8,73
Энергия прокола ¹⁾	[Дж]	8,32	10,8	9,96	7,75	10,6	10,65

¹⁾ определено на тестовых образцах, полученных согласно ISO 19069-2 с указанными выше модификациями. н.о. - не определяют

Таблица 4

Композиция и свойства композиций, армированных волокном,
содержащие 40,0 мас.% длинных волокон

		CE6	CE7	IE9	IE10	IE11	IE12
PP1	[масс. %]	25,51	18,01	24,26	23,01	21,76	20,51
PP2	[масс. %]	25,51	18,01	24,26	23,01	21,76	20,51
PP3	[масс. %]	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
E	[масс. %]		15,0	2,50	5,0	7,5	10,0
LF	[масс. %]	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
AP	[масс. %]	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97	1,97
Пигмент 1	[масс. %]	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
AD	[масс. %]	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
Содержание зола	[масс. %]	39,9	40,3	39,7	39,8	39,8	39,9
Модуль упругости при растяжении1)	[МПа]	10559	9367	10337	10143	10103	9984
Прочность при растяжении1)	[МПа]	175,2	144,9	174,2	167,3	165,8	161,5
Относи- тельное удлинение при предел прочности на разрыв1)	[%]	2,20	2,28	2,25	2,24	2,28	2,29
Разру-шающее напряжение при растяжении1)	[МПа]	175,2	144,9	174,2	167,3	165,8	161,5
Относи- тельное удлинение при разрыве1)	[%]	2,20	2,28	2,25	2,24	2,28	2,29
Ударная прочность с надрезом по Шарпи (23 °C) 1)	[кДж/м²]	26,55	29,28	29,76	32,04	30,21	33,53
Ударная	[кДж/м²]	83,6	74,8	80,49	82,34	80,26	76,87

прочность без надреза по Шарпи (23 °C) 1)							
Максимальное значение силы ¹⁾	[N]	2498,0	2568,3	2704,2	2688,8	2659,2	2693,5
Изгиб при максимальном значении силы ¹⁾	[мм]	4,67	5,24	5,18	5,66	5,53	5,67
Энергия при максимальном значении силы ¹⁾	[Дж]	7,02	8,26	8,56	9,72	9,33	9,67
Изгиб при проколе ¹⁾	[мм]	7,58	9,88	8,49	8,60	9,19	9,50
Энергия прокола ¹⁾	[Дж]	12,7	17,9	15,55	15,93	17,33	17,82

¹⁾ определено на тестовых образцах, полученных согласно ISO 19069-2 с указанными выше модификациями

Как можно видеть из табл. 2-4, композиция по сравнительным примерам, содержащая 15,0 мас.% эластомерного соединения, характеризуется высокой энергией прокола и, следовательно, превосходными ударопрочными свойствами, но модуль упругости при растяжении значительно снижен по сравнению с сравнительными примерами, которые содержат такое же количество волокон, но не содержат эластомерное соединение. Композиции по примерам по настоящему изобретению, содержащие от 2,5 до 10,0 мас.% эластомерного соединения, также продемонстрировали высокие энергии прокола, но при этом модуль упругости при растяжении остался на высоком уровне. Следовательно, достигнут хороший баланс между жесткостью и ударной прочностью.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Литое под давлением изделие для автомобильной промышленности, содержащее армированную волокном композицию (C), содержащую:

i) от 20,0 до 80,0 мас.% пропиленового полимера (PP), который представляет, по меньшей мере, бимодальный и имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, в пределах от 30 до 250 г/10 мин,

ii) от 2,0 до 12,0 мас.% эластомерного сополимера этилена (E), представляющего сополимер этилена и C₄-C₁₀ α-олефина, имеющего скорость течения расплава MFR₂ (190°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 25,0 г/10 мин,

iii) от 0,1 до 5,0 мас.% усилителя адгезии (AP), который представляет собой полярный модифицированный гомо- или сополимер пропилена, и

iv) от 10,0 до 70,0 мас.% волокон (F)

от общей массы армированной волокном композиции (C),

где армированная волокном композиция (C) содержит пропиленовый полимер (PP) и эластомерный сополимер этилена (E) в массовом соотношении от 85:15 до 99:1.

2. Изделие по п.1, где армированная волокном композиция (C) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, менее 100,0 г/10 мин.

3. Изделие по п.1 или 2, где усилитель адгезии (AP) представляет полярный модифицированный полипропилен (PM-PP), представляющий гомо- или сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом, со скоростью течения расплава MFR (190°C, 2,16 кг), как определено согласно ISO 1133, по меньшей мере 50,0 г/10 мин.

4. Изделие по любому из предшествующих пунктов, где армированная волокном композиция (C)

содержит волокна (F) и сополимер этилена (E) в массовом соотношении от 95:5 до 70:30.

5. Изделие по любому из предшествующих пунктов, где эластомерный сополимер этилена (E) имеет содержание сомономера от 2,0 до 25,0 мол. %.

6. Изделие по любому из предшествующих пунктов, где эластомерный сополимер этилена (E) имеет плотность менее 0,900 г/см³.

7. Изделие по любому из предшествующих пунктов, где эластомерный сополимер этилена (E) представляет сополимер этилена и 1-октена.

8. Изделие по любому из предшествующих пунктов, где пропиленовый полимер (PP) представляет гомополимер пропилена.

9. Изделие по любому из предшествующих пунктов, где волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна.

10. Изделие по любому из предшествующих пунктов, где волокна (F) представляют короткие волокна (SF), имеющие среднюю длину от 2,0 до 8,0 мм, и/или длинные волокна (LF), имеющие длину от 9,0 до 18,0 мм, предпочтительно короткое стекловолокно (SGF) и/или длинное стекловолокно (LGF).

11. Изделие по любому из предшествующих пунктов, содержащее по меньшей мере 80,0 мас. % армированной волокном композиции (C) от общей массы изделия.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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