

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201691030** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2016.09.30

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

(22) Дата подачи заявки
2014.12.01

(54) **ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ПОДХОДЯЩАЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ БЕЗГРУНТОВОЧНОМ ОКРАШИВАНИИ**

(31) **13195767.2**

(32) **2013.12.04**

(33) **EP**

(86) **PST/EP2014/076111**

(87) **WO 2015/082402 2015.06.11**

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (АТ)

(72) Изобретатель:
**Глогер Дитрих, Книзель Клаудиа,
Грестенбергер Георг, Милева Даниэла
(АТ)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к полипропиленовой композиции (С), изделию, содержащему полипропиленовую композицию (С), а также использованию полипропиленовой композиции (С) для уменьшения забраковывания по окрашиваемости у формованного изделия.

201691030
A1

201691030
A1

**ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ПОДХОДЯЩАЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИ
БЕЗГРУНТОВОЧНОМ ОКРАШИВАНИИ**

Настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (С), изделию, содержащему полипропиленовую композицию (С), а также использованию полипропиленовой композиции (С) для уменьшения забраковывания по окрашиваемости у формованного изделия.

В сфере автомобильных областей применения излюбленным материалом являются полиолефины, такие как полипропилены, поскольку они могут быть разработаны для конкретных требуемых целей. Например, гетерофазные полипропилены широко используют в автомобильной промышленности (например, в областях применения бамперов), поскольку они объединяют хорошую жесткость с разумными характеристиками ударной вязкости. Гетерофазные полипропилены содержат полипропиленовую матрицу, в которой диспергирована аморфная фаза. Аморфная фаза содержит пластимер, подобный линейному полиэтилену низкой плотности (ЛПЭНП), или пропиленовый сополимерный каучук, подобный каучуку этилена-пропилена (ЭПК) или полимеру этилена-пропилена-диенового мономера (ЭПДМ). В случае пропиленового сополимерного каучука гетерофазный полипропилен в некоторой степени может дополнительно содержать кристаллический полиэтилен.

Однако, поверхность полиолефинов является довольно гладкой, а их полярность - довольно низкой, что в результате приводит к получению неблагоприятных предпосылок для взаимодействий с материалом покрытия. Таким образом, в ответственных областях применения, подобных автомобильным деталям, для обеспечения надлежащей адгезии лакокрасочного покрытия обычно используют предварительную обработку, а также нанесение слоя, усиливающего адгезию, (так называемой грунтовки). Однако, по экологическим причинам желательно уменьшить использование грунтовок до минимума или совершенно избежать использования грунтовок.

Таким образом, цель настоящего изобретения заключается в предложении материала, который делает возможным для

специалистов в соответствующей области техники изготовление формованных изделий, характеризующихся наличием хорошего баланса жесткость/ударные свойства и высокой адгезией лакокрасочного покрытия даже и без использования грунтовок.

Открытие настоящего изобретения заключается в предложении полипропиленовой композиции (С), содержащей определенную комбинацию из пропиленового сополимера (R-PP) и минерального наполнителя (F).

В соответствии с этим, настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции (С), при этом полипропиленовая композиция (С) содержит

(а) от 40,0 до 80,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP), характеризующегося

(a1) уровнем содержания сомономера в диапазоне от 1,5 до 8,0% (масс.) и

(a2) скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 100,0 г/10 мин,

и

(b) от 20,0 до 40,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F), выбираемого из группы, состоящей из талька, волластонита, каолина и слюды,

где полипропиленовая композиция (С) характеризуется скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 45,0 г/10 мин.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения пропиленовый сополимер (R-PP) характеризуется

(а) температурой стеклования в диапазоне от -12 до +2°C;

и/или

(b) отсутствием температуры стеклования ниже -20°C.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения пропиленовый сополимер (R-PP) характеризуется

(a) температурой плавления в диапазоне от 135 до 165°C

и/или

(b) модулем упругости при растяжении, составляющим, по меньшей мере, 800 МПа,

и/или

(c) ударной вязкостью в испытании по Шарпи с надрезом при +23°C ≥ 4 кДж/м².

В соответствии с еще одним другим вариантом осуществления настоящего изобретения пропиленовый сополимер (R-PP)

(a) характеризуется присутствием 2,1-региодефектов в количестве, составляющем, самое большее, 0,4% согласно определению при использовании спектроскопии ¹³C-ЯМР;

и/или

(b) является однофазным.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения пропиленовый сополимер (R-PP) включает сомономер, выбираемый из этилена, C₄-C₁₂ α-олефина и их смесей, предпочтительно сомономер представляет собой этилен.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения пропиленовый сополимер (R-PP) содержит две фракции - первую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP1) и вторую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP2), упомянутая первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) отличается от упомянутой второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) по уровню содержания сомономера.

В соответствии с еще одним другим вариантом осуществления настоящего изобретения

(a) массовое соотношение между первой пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) [(R-PP1):(R-PP2)] находится в диапазоне от 70:30 до 30:70;

и/или

(b) сомомеры для первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) выбирают из этилена, C₄-C₁₂

α -олефина и их смесей, предпочтительно сомомеры для первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) являются идентичными и выбираются из этилена, C₄-C₁₂ α -олефина и их смесей.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения

(a) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) пропиленового сополимера (R-PP) является фракцией, обедненной по сомомеру, а вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) является фракцией, обогащенной по сомомеру,

и/или

(b) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) пропиленового сополимера (R-PP) характеризуется меньшим уровнем содержания сомомера, чем пропиленовый сополимер (R-PP).

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения, где

(a) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) совместно удовлетворяют неравенству (I)

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (I);$$

где

Co (R-PP1) представляет собой уровень содержания сомомера [% (масс.)] в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),

Co (R-PP2) представляет собой уровень содержания сомомера [% (масс.)] во второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2),

и/или

(b) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и пропиленовая сополимерная фракция (R-PP) совместно удовлетворяют неравенству (II)

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (II);$$

где

So (R-PP1) представляет собой уровень содержания сомономера [% (масс.)] в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),

So (R-PP) представляет собой уровень содержания сомономера [% (масс.)] в пропиленовом сополимере (R-PP).

В соответствии с еще одним другим вариантом осуществления настоящего изобретения минеральный наполнитель (F) представляет собой тальк, предпочтительно тальк характеризуется средним размером частиц d50 в диапазоне от 0,5 до 20,0 мкм.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (C) содержит от 2,0 до 15,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, эластомерного сополимера (E), содержащего звенья, произведенные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер (E) характеризуется

(a) плотностью, равной или меньшей 935 кг/м³,

и/или

(b) скоростью течения расплава MFR₂ (190°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 0,25 до 30,0 г/10 мин.

Настоящее изобретение также относится к изделию, содержащему полипропиленовую композицию (C).

Предпочитаются, чтобы изделием являлось бы изделие для автомобиля, предпочтительно внешнее или внутреннее изделие для автомобиля, выбираемое из бамперов, панелей кузова, порогов, боковых наружных панелей, вспомогательных подножек, спойлеров и приборных щитков.

Один дополнительный аспект настоящего изобретения представляет собой использование вышеупомянутой полипропиленовой композиции (C) для уменьшения брака по окрашиваемости, то есть, для улучшения адгезии лакокрасочного покрытия, у формованного изделия, предпочтительно для уменьшения брака по

окрашиваемости, то есть, для улучшения адгезии лакокрасочного покрытия, у изделия, изготовленного в результате литьевого формования, такого как изделия для автомобиля.

В следующем далее изложении изобретение будет описываться более подробно.

Полипропиленовая композиция (С)

Одно требование настоящего изобретения заключается в том, чтобы полипропиленовая композиция (С) содержала бы

(а) от 40,0 до 80,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP), характеризующегося

(a1) уровнем содержания сомономера в диапазоне от 1,5 до 8,0% (масс.) и

(a2) скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 100,0 г/10 мин,

и

(b) от 20,0 до 40,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F), выбираемого из группы, состоящей из талька, волластонита, каолина и слюды,

где полипропиленовая композиция (С) характеризуется скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 45,0 г/10 мин.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (С) содержит

(а) от 40,0 до 75,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP)

и

(b) от 25,0 до 35,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F).

Например, полипропиленовая композиция (С) содержит

(а) от 50,0 до 70,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP)

и

(b) от 25,0 до 35,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F).

Обычно полипропиленовая композиция (C) характеризуется довольно низкой скоростью течения расплава. Таким образом, желательно, чтобы полипропиленовая композиция (C) характеризовалась бы скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 45,0 г/10 мин. Говоря более конкретно, полипропиленовая композиция (C) характеризуется скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 35,0 г/10 мин. Например, полипропиленовая композиция (C) характеризуется скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 10,0 до 25,0 г/10 мин, подобно тому, как в диапазоне от 10,0 до 20,0 г/10 мин.

Кроме того, предпочитается, чтобы полипропиленовая композиция (C) характеризовалась бы наличием хорошего баланса жесткость/ударные свойства. Таким образом, предпочитается, чтобы полипропиленовая композиция (C) демонстрировала бы хорошие ударные свойства. В соответствии с этим, необходимо понимать то, что полипропиленовая композиция (C) характеризуется ударной вязкостью в испытании по Шарпи с надрезом при +23°C, составляющей, по меньшей мере, 1 кДж/м², более предпочтительно находящейся в диапазоне от 1 до 70 кДж/м², еще более предпочтительно в диапазоне от 1 до 50 кДж/м², а наиболее предпочтительно в диапазоне от 1 до 20 кДж/м².

В дополнительном или альтернативном вариантах, модуль упругости при растяжении полипропиленовой композиции (C) должен быть довольно высоким. Предпочитается, чтобы модуль упругости при изгибе полипропиленовой композиции (C) находился бы в диапазоне от 2800 до 4500 МПа, более предпочтительно в диапазоне от 3000 до 4250 МПа, даже более предпочтительно от 3000 до 4000 МПа, еще более предпочтительно в диапазоне от 3000 до 3800 МПа.

Полипропиленовая композиция (С) настоящего изобретения может содержать вплоть до 5,0% (масс.) добавок, за исключением минерального наполнителя, подробно определенного ниже, (F), подобных дополнительным полимерам и антиоксидантам, а также добавкам, понижающим трение, и антиадгезивам. Предпочтительно совокупный уровень содержания добавок в полипропиленовой композиции (С) составляет менее, чем 5,0% (масс.), подобно тому, как менее, чем 4,0% (масс.), при расчете на совокупную массу полипропиленовой композиции (С).

Один дополнительный полимер, который может присутствовать в таких небольших количествах, представляет собой полипропилен, отличный от пропиленового сополимера (R-PP), подобный гомополимеру (PP-H), который используют в качестве носителя добавки. Например, полипропиленовая композиция (С) содержит полипропиленовый гомополимер (PP-H) в количестве в диапазоне от 0,5 до 4,0% (масс.), предпочтительно в количестве в диапазоне от 1,0 до 3,0% (масс.), а наиболее предпочтительно в количестве в диапазоне от 1,2 до 2,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции.

Выражение «полипропиленовый гомополимер (PP-H)», используемое в настоящем изобретении, относится к полипропилену, который состоит по существу, то есть, более, чем на 99,5% (масс.), еще более предпочтительно, по меньшей мере, на 99,7% (масс.), подобно тому, как, по меньшей мере, на 99,8% (масс.), из пропиленовых звеньев. В одном предпочтительном варианте осуществления в полипропиленовом гомополимере (PP-H) могут быть обнаружены только пропиленовые звенья.

В следующем далее изложении более подробно описываются отдельные компоненты полипропиленовой композиции (С).

Пропиленовый сополимер (R-PP)

Одно требование настоящего изобретения заключается в том, чтобы полипропиленовая композиция (С) содержала бы пропиленовый сополимер (R-PP) в количестве в диапазоне от 40,0 до 80,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (С) содержит пропиленовый сополимер

(R-PP) в количестве в диапазоне от 40,0 до 75,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции. Например, полипропиленовая композиция (C) содержит пропиленовый сополимер (R-PP) в количестве в диапазоне от 50,0 до 70,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции.

Например, полипропиленовая композиция (C) содержит пропиленовый сополимер (R-PP) в количестве в диапазоне от 40,0 до 65,0% (масс.), предпочтительно от 45,0 до 64,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции. В одном варианте осуществления полипропиленовая композиция (C) содержит пропиленовый сополимер (R-PP) в количестве в диапазоне от 50,0 до 62,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции.

В альтернативном варианте, полипропиленовая композиция (C) содержит пропиленовый сополимер (R-PP) в количестве в диапазоне от 65,0 до 75,0% (масс.), более предпочтительно от 65,0 до 70,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции. Предшествующее изложение предпочтительно может быть применено в случае полипропиленовой композиции (C), свободной от эластомерного сополимера (E).

Предпочитается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP) перед перемешиванием с другими компонентами, упомянутыми в настоящем документе, содержал бы в качестве полимерных компонентов только пропиленовый сополимер (R-PP). Другими словами, пропиленовый сополимер (R-PP) может содержать дополнительные добавки, но не другие полимеры в количестве, превышающем 5,0% (масс.), более предпочтительно превышающем 2,5% (масс.), при расчете на совокупную массу пропиленового сополимера (R-PP), более предпочтительно при расчете на полимеры, присутствующие в пропиленовом сополимере (R-PP).

Необходимо понимать то, что пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, перед перемешиванием с другими компонентами, упомянутыми в настоящем документе, предпочтительно был бы однофазным. В соответствии с этим, предпочитается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP) перед перемешиванием с другими компонентами, упомянутыми в настоящем документе, не содержал бы эластомерных (co)полимеров,

формирующих включения в виде второй фазы для улучшения механических свойств. Полимер, содержащий эластомерные (со)полимеры в качестве вставок второй фазы, в противоположность этому, будет называться гетерофазным и предпочтительно не является частью настоящего изобретения. Присутствие вторых фаз или так называемых включений, например, можно увидеть при использовании микроскопии высокого разрешения, подобной электронной микроскопии или атомно-силовой микроскопии, или при использовании динамического механического термического анализа (ДМТА). Говоря конкретно, в анализе ДМТА присутствие многофазной структуры может быть идентифицировано по наличию, по меньшей мере, двух различных температур стеклования.

В соответствии с этим, предпочитается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, характеризовался бы отсутствием температуры стеклования ниже -20°C , предпочтительно ниже -25°C , более предпочтительно ниже -30°C .

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, характеризуется температурой стеклования в диапазоне от -12 до $+2^{\circ}\text{C}$, более предпочтительно в диапазоне от -10 до $+2^{\circ}\text{C}$.

Пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, характеризуется скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 100,0 г/10 мин, более предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 80,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 60,0 г/10 мин.

Пропиленовый сополимер (R-PP) помимо пропилена включает также и сомомеры. Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP) помимо пропилена включает сомономер, выбираемый из этилена, C_4 - C_{12} α -олефина и их смесей. В соответствии с этим, термин «пропиленовый сополимер», соответствующий данному изобретению, предпочтительно понимается как полипропилен, содержащий

нижеследующее, предпочтительно состоящий из него: звенья, производимые из

(a) пропилена

и

(b) этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефинов.

Таким образом, пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, предпочтительно включает мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомомеры, такие как этилен и/или C_4 - C_{12} α -олефины, в частности, этилен и/или C_4 - C_8 α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, включает нижеследующее, в особенности состоит из него: мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Говоря более конкретно, пропиленовый сополимер (R-PP) данного изобретения содержит - помимо пропиленовых - звенья, производимые из этилена и/или 1-бутена. В одном предпочтительном варианте осуществления пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, содержит звенья, производимые только из этилена и пропилена.

В дополнение к этому, необходимо понимать то, что пропиленовый сополимер (R-PP) предпочтительно характеризуется уровнем содержания сомомера в очень конкретном диапазоне, что вносит свой вклад в ударную вязкость и хорошие оптические свойства. Таким образом, требуется, чтобы уровень содержания сомомера в пропиленовом сополимере (R-PP) находился в диапазоне от 1,5 до 8,0% (масс.), предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 6,0% (масс.), более предпочтительно в диапазоне от 2,0 до 4,5% (масс.), еще более предпочтительно в диапазоне от 2,0 до 3,5% (масс.), а наиболее предпочтительно в диапазоне от 2,5 до 3,5% (масс.), при расчете на совокупную массу пропиленового сополимера (R-PP).

Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP) характеризуется температурой плавления в диапазоне от 135 до 165°C, предпочтительно в диапазоне от 140 до 160°C, подобно

тому, как в диапазоне от 150 до 160°C.

Кроме того, предпочитается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP) характеризовался бы температурой кристаллизации, составляющей, по меньшей мере, 110°C, более предпочтительно находящейся в диапазоне от 110 до 125°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 112 до 124°C, подобно тому, как в диапазоне от 117 до 124°C.

Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP) характеризуется уровнем содержания фракции веществ, растворимых в холодном ксилоле, (XCS) в диапазоне от 2,0 до 25,0% (масс.), предпочтительно в диапазоне от 2,5 до 20,0% (масс.), более предпочтительно в диапазоне от 2,5 до 8,0% (масс.).

Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, получали в присутствии катализатора Циглера-Натта. Катализатор оказывает воздействие, в частности, на микроструктуру полимера. В частности, полипропилены, полученные при использовании металлоценового катализатора, приводят к получению другой микроструктуры в сопоставлении с тем, что имеет место для полипропиленов, полученных при использовании катализаторов Циглера-Натта (ZN). Наиболее значительное различие заключается в присутствии региодефектов в полипропиленах, полученных при использовании металлоцена, чего не имеется для полипропиленов, полученных при использовании способа Циглера-Натта (ZN). Региодефекты могут относиться к трем различным типам, а именно, 2,1-эритро- (2,1e), 2,1-трео- (2,1t) и 3,1-дефекты. Подробное описание структуры и механизма образования региодефектов в полипропилене может быть найдено в публикации Chemical Reviews 2000, 100(4), pages 1316-1327.

Термин «2,1-региодефекты» в соответствии с использованием в настоящем изобретении определяет сумму из 2,1-эритро-региодефектов и 2,1-трео-региодефектов.

В соответствии с этим, предпочитается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, характеризовался бы присутствием 2,1-региодефектов, подобных

2,1-эритро-региодефектам, в количестве, составляющем, самое большее, 0,4%, более предпочтительно, самое большее, 0,3%, еще более предпочтительно, самое большее, 0,2%, согласно определению при использовании спектроскопии ^{13}C -ЯМР. В одном конкретном варианте осуществления для пропиленового сополимера (R-PP) какие-либо 2,1-региодефекты, подобные 2,1-эритро-региодефектам, обнаружены быть не могут.

Пропиленовый сополимер (R-PP) предпочтительно содержит, по меньшей мере, две полимерные фракции, подобно тому, как две или три полимерные фракции, при этом все из них представляют собой пропиленовые сополимеры. Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP) содержит, по меньшей мере, две различные пропиленовые сополимерные фракции, подобно тому, как две различные пропиленовые сополимерные фракции, где, кроме того, две пропиленовые сополимерные фракции предпочтительно различаются по уровню содержания сомомера.

В одном варианте осуществления пропиленовый сополимер (R-PP) состоит из первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2).

В соответствии с этим, с точки зрения молекулярно-массового распределения и/или распределения уровня содержания сомомера пропиленовый сополимер (R-PP) предпочтительно является мультимодальным, подобно тому, как бимодальным.

Как это будет разъясняться ниже, полимерные компоненты пропиленовых сополимеров (R-PP) могут быть получены в способе с последовательными стадиями при использовании реакторов в последовательной конфигурации и при осуществлении операции в различных условиях проведения реакции. Как следствие, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, будет характеризоваться своими собственными молекулярно-массовым распределением и/или распределением уровня содержания сомомера.

В случае проведения наложения кривых распределения (для молекулярной массы или уровня содержания сомомера) от данных фракций для получения кривой молекулярно-массового распределения или кривой распределения уровня содержания

сомономера для конечного полимера данные кривые могут продемонстрировать наличие двух и более максимумов или могут быть, по меньшей мере, отчетливо уширенными в сопоставлении с кривыми для отдельных фракций.

Такой полимер, полученный в две и более последовательные стадии, называют бимодальным или мультимодальным в зависимости от количества стадий.

В соответствии с этим, с точки зрения уровня содержания сомономера и/или молекулярной массы пропиленовый сополимер (R-PP) может быть мультимодальным, подобно тому, как бимодальным. В частности, необходимо понимать то, что с точки зрения уровня содержания сомономера пропиленовый сополимер (R-PP) является мультимодальным, подобно тому, как бимодальным.

Кроме того, в случае наличия у пропиленового сополимера (R-PP) мультимодального, подобно тому, как бимодального, характера, в частности, мультимодального, подобно тому, как бимодального, с точки зрения уровня содержания сомономера необходимо понимать то, что отдельные фракции будут присутствовать в количествах, оказывающих воздействие на свойства материала. В соответствии с этим, необходимо понимать то, что каждая из данных фракций, по меньшей мере, присутствует в количестве 10,0% (масс.) при расчете на совокупную массу пропиленового сополимера (R-PP). В соответствии с этим, в случае бимодальной системы, в частности, с точки зрения уровня содержания сомономера соотношение между двумя фракциями в смеси предпочтительно будет находиться в диапазоне от 70/30 до 30/70, более предпочтительно от 65/35 до 35/65, подобно тому, как от 50/50 до 40/60.

В соответствии с этим, массовое соотношение между первой пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP2) предпочтительно находится в диапазоне от 70/30 до 30/70, более предпочтительно от 65/35 до 35/65. Например, массовое соотношение между первой пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP2) находится в диапазоне от 50/50 до 40/60.

Как на это уже указывалось выше, сомомеры первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2), соответственно, которые являются сополимеризуемыми с пропиленом, представляют собой этилен и/или C₄-C₁₂ α-олефины, в частности, этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2), соответственно, включают нижеследующее, в особенности состоят из него: мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Говоря более конкретно, первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2), соответственно, содержат - помимо пропиленовых - звенья, производимые из этилена и/или 1-бутена. В одном предпочтительном варианте осуществления первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) включают одни и те же сомомеры, то есть, только этилен.

Необходимо понимать то, что уровень содержания сомономера в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и во второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) удовлетворяют конкретному неравенству.

В соответствии с этим, предпочитается, чтобы первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) совместно удовлетворяли бы неравенству (I), более предпочтительно неравенству (Ia), еще более предпочтительно неравенству (Ib).

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (I)$$

$$1.0 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 4.0 \quad (Ia)$$

$$1.0 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 3.0 \quad (Ib)$$

где

Co (R-PP1)	представляет собой уровень содержания сомономера [% (масс.)] в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),
------------	--

Co (R-PP2)	представляет собой уровень содержания сомомера [% (масс.)] во второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2).
------------	---

В дополнительном или альтернативном вариантах, предпочитается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP) характеризовался бы более высоким уровнем содержания сомомера, чем первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1). В соответствии с этим, первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и пропиленовая сополимерная фракция (R-PP) предпочтительно совместно удовлетворяют неравенству (II), более предпочтительно неравенству (IIa), еще более предпочтительно неравенству (IIb).

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (II)$$

$$1.0 \leq \frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \leq 3.0 \quad (IIa)$$

$$1.0 \leq \frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \leq 2.5 \quad (IIb)$$

где

Co (R-PP1)	представляет собой уровень содержания сомомера [% (масс.)] в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),
Co (R-PP)	представляет собой уровень содержания сомомера [% (масс.)] в пропиленовом сополимере (R-PP).

В соответствии с этим, предпочитается, чтобы первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) пропиленового сополимера (R-PP) характеризовалась бы меньшим уровнем содержания сомомера, чем пропиленовый сополимер (R-PP).

Предпочитается, чтобы первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) пропиленового сополимера (R-PP) характеризовалась бы уровнем содержания сомомера в диапазоне от 0,8 до 2,5% (масс.), предпочтительно в диапазоне от 1,0 до 2,3% (масс.), более предпочтительно в диапазоне от 1,2 до 2,0% (масс.), при расчете на совокупную массу первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1).

В дополнительном или альтернативном вариантах, вторая

пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) характеризуется уровнем содержания сомономера в диапазоне от более, чем 2,5 до 10,0% (масс.), предпочтительно в диапазоне от более, чем 2,5 до 7,0% (масс.), более предпочтительно в диапазоне от более, чем 2,5 до 5,0% (масс.), при расчете на совокупную массу второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2).

В одном варианте осуществления при двух полимерных сополимерных фракциях пропиленового сополимера (R-PP) скорости течения расплава MFR₂ (230°C) первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) совместно удовлетворяют неравенству (III), более предпочтительно неравенству (IIIa), еще более предпочтительно неравенству (IIIb).

$$0.5 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 1.5 \quad (III)$$

$$0.8 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \leq 1.2 \quad (IIIa)$$

$$0.9 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \leq 1.1 \quad (IIIb)$$

где

MFR (R-PP1)	представляет собой скорость течения расплава MFR ₂ (230°C) [г/10 мин] первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),
MFR (R-PP2)	представляет собой скорость течения расплава MFR ₂ (230°C) [г/10 мин] второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2).

В дополнительном или альтернативном вариантах, скорость течения расплава MFR₂ (230°C) первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и скорость течения расплава MFR₂ (230°C) второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) различаются не более, чем на 5,0 г/10 мин, более предпочтительно не более, чем на 3,0 г/10 мин, а наиболее предпочтительно не более, чем на 2,0 г/10 мин. В одном варианте осуществления скорость течения расплава MFR₂ (230°C) первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и скорость течения расплава MFR₂ (230°C) второй пропиленовой

сополимерной фракции (R-PP2) являются идентичными.

Таким образом, необходимо понимать то, что скорость течения расплава MFR₂ (230°C) первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и скорость течения расплава MFR₂ (230°C) пропиленового сополимера (R-PP) различаются не более, чем на 5,0 г/10 мин, более предпочтительно не более, чем на 3,0 г/10 мин, а наиболее предпочтительно не более, чем на 2,0 г/10 мин. В одном варианте осуществления скорость течения расплава MFR₂ (230°C) первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и скорость течения расплава MFR₂ (230°C) пропиленового сополимера (R-PP) являются идентичными.

Таким образом, предпочтается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP) содержал бы нижеследующее, предпочтительно состоял бы из него: первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2), где, кроме того, первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) различаются по уровню содержания сомономера, а скорости течения расплава MFR₂ (230°C) являются идентичными.

Пропиленовый сополимер (R-PP), определяемый в настоящем изобретении, может содержать вплоть до 5,0% (масс.) добавок, подобных α -зародышеобразователям и антиоксидантам, а также добавкам, понижающим трение, и антиадгезивам. Предпочтительно уровень содержания добавки (без α -зародышеобразователей) составляет менее, чем 3,0% (масс.), подобно тому, как менее, чем 1,0% (масс.), при расчете на совокупную массу пропиленового сополимера (R-PP).

Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP) содержит α -зародышеобразователь. Еще более предпочтительно настоящее изобретение свободно от β -зародышеобразователей. α -зародышеобразователь предпочтительно выбирают из группы, состоящей из

(i) солей монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например, бензоата натрия или трет-бутилбензоата алюминия и

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбита) и C_1-C_8 алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбит), или замещенных производных нонитола, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-0-[(4-пропилфенил)метилен]нонитол, и

(iii) солей сложных диэфиров фосфорной кислоты, например, 2,2'-метиленбис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфата натрия или гидроксидбис[2,2'-метиленбис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфата] алюминия и

(iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера (в соответствии с более подробным обсуждением ниже) и

(v) их смесей.

Такие добавки в общем случае являются коммерчески доступными и описываются, например, в публикации «Plastic Additives Handbook», 5th edition, 2001 of Hans Zweifel.

Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP) содержит вплоть до 2,0% (масс.) α -зародышеобразователя. В одном предпочтительном варианте осуществления пропиленовый сополимер (R-PP) содержит не более, чем 2000 ч./млн., более предпочтительно от 1 до 2000 ч./млн., более предпочтительно от 5 до 1500 ч./млн., α -зародышеобразователя, в частности, выбираемого из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-дибензилиденсорбита), производного дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4-ди(метилбензилиден)сорбита), или замещенных производных нонитола, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-0-[(4-пропилфенил)метилен]нонитол, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

Предпочтительно желательно, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP) демонстрировал бы хорошие ударные свойства. В соответствии с этим, необходимо понимать то, что пропиленовый сополимер (R-PP) характеризуется ударной вязкостью в испытании по Шарпи с надрезом при +23°C, составляющей, по меньшей мере,

4,0 кДж/м², более предпочтительно находящейся в диапазоне от 4,0 до 15,0 кДж/м², еще более предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 12,0 кДж/м².

Кроме того, также и модуль упругости при растяжении пропиленового сополимера (R-PP) должен быть довольно высоким. Предпочитается, чтобы модуль упругости при растяжении пропиленового сополимера (R-PP) составлял бы, по меньшей мере, 800 МПа, более предпочтительно находился бы в диапазоне от 900 до 1800 МПа, даже более предпочтительно от 1000 до 1600 МПа, еще более предпочтительно в диапазоне от 1000 до 1500 МПа.

Как на это уже указывалось выше, пропиленовый сополимер (R-PP), соответствующий данному изобретению, предпочтительно получают в способе последовательной полимеризации в присутствии катализатора Циглера-Натта, определяемого ниже.

В соответствии с этим, предпочитается, чтобы пропиленовый сополимер (R-PP) получали бы в присутствии

(a) катализатора Циглера-Натта (ZN-C), содержащего соединение титана (TC), содержащее, по меньшей мере, одну связь титан-галоген, и внутренний донор (ID), оба из которых нанесены на галогенид магния,

(b) сокатализатора (Co) и

(c) внешнего донора (ED),

где

(i) внутренний донор (ID) содержит, по меньшей мере, 80% (масс.) сукцината; и

(ii) молярное соотношение между сокатализатором (Co) и внешним донором (ED) [Co/ED] находится в диапазоне от 10 до 45.

Предпочтительно пропиленовый сополимер (R-PP) получают в способе последовательной полимеризации, включающем, по меньшей мере, два полимеризационных реактора (R1) и (R2), в первом полимеризационном реакторе (R1) получают первую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP1), которую после этого переводят во второй полимеризационный реактор (R2), во втором полимеризационном реакторе (R2) в присутствии первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) получают вторую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP2).

Термин «система последовательной полимеризации» указывает на то, что пропиленовый сополимер (R-PP) получают, по меньшей мере, в двух полимеризационных реакторах, соединенных последовательно. В соответствии с этим, настоящая система полимеризации включает, по меньшей мере, первый полимеризационный реактор (R1) и второй полимеризационный реактор (R2) и необязательно третий полимеризационный реактор (R3). Термин «полимеризационный реактор» должен указывать на то, что имеет место основная полимеризация. Таким образом, в случае способа, состоящего из двух полимеризационных реакторов, данное определение не будет исключать опцию, заключающуюся во включении в совокупную систему, например, стадии форполимеризации в реакторе форполимеризации. Термин «состоит из» представляет собой ограничительную формулировку только с точки зрения реакторов основной полимеризации.

Предпочтительно один, более предпочтительно ни один, из полимеризационных реакторов (R1) и (R2) и необязательного третьего полимеризационного реактора (R3) является газо-фазным реактором (GPR). Газо-фазным реактором (GPR), соответствующим данному изобретению, предпочтительно являются реактор с псевдооживленным слоем, реактор с быстрым псевдооживленным слоем или реактор с уплотненным слоем или любая их комбинация.

В соответствии с этим, полимеризационные реакторы (R1) и (R2) и необязательный третий полимеризационный реактор (R3) предпочтительно являются суспензионными реакторами (SR) и могут быть любыми корпусным реактором с перемешиванием непрерывного действия или простого периодического действия или петлевым реактором, работающими в массе или в суспензии. В одном варианте осуществления термин «в массе» обозначает полимеризацию в реакционной среде, которая содержит, по меньшей мере, 60% (масс./масс.) мономера. В соответствии с настоящим изобретением суспензионным реактором (SR) предпочтительно является (работающий в массе) петлевой реактор (LR). Например, полимеризационными реакторами (R1) и (R2) и необязательным третьим полимеризационным реактором (R3) предпочтительно являются петлевые реакторы (LR), то есть, первый петлевой

реактор (LR1), второй петлевой реактор (LR2) и необязательно третий петлевой реактор (LR3). В соответствии с этим, средняя концентрация пропиленового сополимера (R-PP) (то есть, первой фракции (1st F) пропиленового сополимера (R-PP) (то есть, первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1)) в полимерной суспензии в первом петлевом реакторе (LR1) обычно находится в диапазоне от 15,0% (масс.) до 55,0% (масс.) при расчете на совокупную массу полимерной суспензии в первом петлевом реакторе (LR1). В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения средняя концентрация первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) в полимерной суспензии в первом петлевом реакторе (LR1) находится в диапазоне от 20,0% (масс.) до 55,0% (масс.), а более предпочтительно от 25,0% (масс.) до 52,0% (масс.), при расчете на совокупную массу полимерной суспензии в первом петлевом реакторе (LR1).

Предпочтительно пропиленовый сополимер первого полимеризационного реактора (R1), то есть, первую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP1), более предпочтительно полимерную суспензию петлевого реактора (LR1), содержащую первую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP1), прямо подают во второй полимеризационный реактор (R2), то есть, во второй петлевой реактор (LR2), при отсутствии стадии мгновенного испарения между ступенями. Данный тип прямой подачи описывается в публикациях EP 887379 A, EP 887380 A, EP 887381 A и EP 991684 A. Под термином «прямая подача» подразумевается способ, где содержимое первого полимеризационного реактора (R1), то есть, петлевого реактора (LR1), полимерную суспензию, содержащую первую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP1), прямо вводят в полимеризационный реактор следующей ступени (R2), то есть, петлевой реактор (LR2).

В альтернативном варианте, пропиленовый сополимер первого полимеризационного реактора (R1), то есть, первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1), более предпочтительно полимерная суспензия петлевого реактора (LR1), содержащая первую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP1), также может быть направлена на стадию мгновенного испарения или через стадию

дополнительного концентрирования перед подачей во второй полимеризационный реактор (R2), то есть, в петлевой реактор (LR2). В соответствии с этим, данная «непрямая подача» относится к способу, где содержимое первого полимеризационного реактора (R1), петлевого реактора (LR1), то есть, полимерную суспензию, подают во второй полимеризационный реактор (R2), во второй петлевой реактор (LR2), через установку отделения реакционной среды и реакционную среду в виде газа из установки отделения.

В случае наличия одного из полимеризационных реакторов (R1) и (R2) и необязательного третьего полимеризационного реактора (R3) в виде газо-фазного реактора (GPR) предпочтительно второй полимеризационный реактор (R2) и любой последующий реактор, например, третий полимеризационный реактор (R3) предпочтительно будут газо-фазными реакторами (GPR). Такими газо-фазными реакторами (GPR) могут быть любые реакторы с механическим перемешиванием или псевдооживленным слоем. Предпочтительно газо-фазные реакторы (GPR) включают реактор с механическим перемешиванием и псевдооживленным слоем со скоростями газа, составляющими, по меньшей мере, 0,2 м/сек. Таким образом, необходимо понимать то, что газо-фазным реактором является реактор, относящийся к типу с псевдооживленным слоем, предпочтительно с механическим перемешивающим устройством.

В одном предпочтительном варианте осуществления первый полимеризационный реактор (R1), а также второй полимеризационный реактор (R2) и любой необязательный последующий реактор, подобный третьему полимеризационному реактору (R3), являются суспензионные реакторы (SR), подобные петлевым реакторам (LR). При необходимости перед первым суспензионным реактором (SR1) располагают форполимеризационный реактор.

Катализатор Циглера-Натта (ZN-C) подают в первый полимеризационный реактор (R1) и совместно с полимером (суспензией), полученным в первом полимеризационном реакторе (R1), переводят в последующие реакторы. В случае охватывания

способом также и стадии форполимеризации предпочитаться будет, чтобы катализатор Циглера-Натта (ZN-C) подавали бы в форполимеризационный реактор. После этого продукт форполимеризации, содержащий катализатор Циглера-Натта (ZN-C), переводят в первый полимеризационный реактор (R1).

Достижения в особенности хороших результатов будут добиваться в случае тщательного подбора температуры в реакторах.

В соответствии с этим, предпочитается, чтобы рабочая температура в первом полимеризационном реакторе (R1) находилась бы в диапазоне от 70 до 85°C, более предпочтительно в диапазоне от 75 до 85°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 77 до 83°C, подобно тому, как в диапазоне от 78 до 82°C, то есть, составляла бы 80°C.

В альтернативном или дополнительном вариантах по отношению к предшествующему абзацу, предпочитается, чтобы рабочая температура во втором полимеризационном реакторе (R2) и необязательно в третьем полимеризационном реакторе (R3) находилась бы в диапазоне от 75 до 95°C, более предпочтительно в диапазоне от 78 до 92°C.

Предпочтительно рабочая температура во втором полимеризационном реакторе (R2) является равной или большей в сопоставлении с рабочей температурой в первом полимеризационном реакторе (R1). В соответствии с этим, предпочитается, чтобы рабочая температура

(a) в первом полимеризационном реакторе (R1) находилась бы в диапазоне от 70 до 85°C, более предпочтительно в диапазоне от 75 до 85°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 77 до 83°C, подобно тому, как в диапазоне от 78 до 82°C, то есть, составляла бы 80°C,

и

(b) во втором полимеризационном реакторе (R2) находилась бы в диапазоне от 75 до 95°C, более предпочтительно в диапазоне от 78 до 92°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 78 до

88°C,

при том условии, что рабочая температура во втором полимеризационном реакторе (R2) является равной или большей в сопоставлении с рабочей температурой в первом полимеризационном реакторе (R1).

Еще более предпочтительно рабочая температура третьего полимеризационного реактора (R3) - в случае наличия такового - является большей, чем рабочая температура в первом полимеризационном реакторе (R1). В одном конкретном варианте осуществления рабочая температура третьего полимеризационного реактора (R3) - в случае наличия такового - является большей, чем рабочая температура в первом полимеризационном реакторе (R1) и во втором полимеризационном реакторе (R2). В соответствии с этим, предпочитается, чтобы рабочая температура

(а) в первом полимеризационном реакторе (R1) находилась бы в диапазоне от 70 до 85°C, более предпочтительно в диапазоне от 75 до 85°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 77 до 83°C, подобно тому, как в диапазоне от 78 до 82°C, то есть, составляла бы 80°C,

(b) во втором полимеризационном реакторе (R2) находилась бы в диапазоне от 75 до 95°C, более предпочтительно в диапазоне от 78 до 92°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 78 до 88°C,

и

(с) в третьем полимеризационном реакторе (R3) - в случае наличия такового - находилась бы в диапазоне от 75 до 95°C, более предпочтительно в диапазоне от 80 до 95°C, еще более предпочтительно в диапазоне от 85 до 92°C, подобно тому, как в диапазоне от 87 до 92°C,

при том условии, что рабочая температура во втором полимеризационном реакторе (R2) является равной или большей в сопоставлении с рабочей температурой в первом полимеризационном реакторе (R1), и

при том условии, что рабочая температура в третьем

полимеризационном реакторе (R3) является большей, чем рабочая температура в первом полимеризационном реакторе (R1), предпочтительно большей, чем рабочая температура в первом полимеризационном реакторе (R1) и во втором полимеризационном реакторе (R2).

Обычно давление в первом полимеризационном реакторе (R1), а также во втором полимеризационном реакторе (R2) и необязательно в любом последующем полимеризационном реакторе, предпочтительно в петлевых реакторах (LR), находится в диапазоне от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 70 бар, подобно тому, как от 35 до 65 бар.

Предпочтительно в каждый полимеризационный реактор добавляют водород в целях регулирования молекулярной массы, то есть, скорости течения расплава MFR_2 .

Предпочтительно среднее время пребывания в полимеризационных реакторах (R1) и (R2) является довольно продолжительным. В общем случае среднее время пребывания (τ) определяют как соотношение между реакционным объемом (V_R) и объемной скоростью истечения на выходе из реактора (Q_0) (то есть, V_R/Q_0), то есть, $\tau = V_R/Q_0$ [$\tau = V_R/Q_0$]. В случае петлевого реактора реакционный объем (V_R) равен объему реактора.

В соответствии с этим, среднее время пребывания (τ) в первом полимеризационном реакторе (R1) предпочтительно составляет, по меньшей мере, 20 мин, более предпочтительно находится в диапазоне от 20 до 45 мин, еще более предпочтительно в диапазоне от 25 до 42 мин, подобно тому, как в диапазоне от 28 до 40 мин, и/или среднее время пребывания (τ) во втором полимеризационном реакторе (R2) предпочтительно составляет, по меньшей мере, 90 мин, более предпочтительно находится в диапазоне от 90 до 220 мин, еще более предпочтительно в диапазоне от 100 до 210 мин, кроме того, более предпочтительно в диапазоне от 105 до 200 мин, подобно тому, как в диапазоне от 105 до 190 мин. Предпочтительно среднее время пребывания (τ) в третьем полимеризационном реакторе (R3) - в случае наличия такового - предпочтительно

составляет, по меньшей мере, 30 мин, более предпочтительно находится в диапазоне от 30 до 90 мин, еще более предпочтительно в диапазоне от 40 до 80 мин, подобно тому, как в диапазоне от 50 до 80 мин.

Кроме того, предпочитается, чтобы среднее время пребывания (τ) в совокупной системе последовательной полимеризации, более предпочтительно чтобы среднее время пребывания (τ) в первом (R1), втором полимеризационных реакторах (R2) и необязательном третьем полимеризационном реакторе (R3) совместно составляло бы, по меньшей мере, 160 мин, более предпочтительно, по меньшей мере, 180 мин, еще более предпочтительно находилось бы в диапазоне от 160 до 260 мин, более предпочтительно в диапазоне от 180 до 240 мин, еще более предпочтительно в диапазоне от 190 до 230 мин, кроме того, более предпочтительно в диапазоне от 200 до 225 мин.

Как это упоминалось выше, настоящий способ может включать в дополнение к (основной) полимеризации для получения пропиленового сополимера (R-PP), по меньшей мере, в двух полимеризационных реакторах (R1, R3 и необязательно R3) перед этим форполимеризацию в форполимеризационном реакторе (PR) по ходу технологического потока выше первого полимеризационного реактора (R1).

В форполимеризационном реакторе (PR) получают полипропилен (Pre-PP). Форполимеризацию проводят в присутствии катализатора Циглера-Натта (ZN-C). В соответствии с данным вариантом осуществления все компоненты, выбираемые из катализатора Циглера-Натта (ZN-C), сокатализатора (Co) и внешнего донора (ED), вводят на стадию форполимеризации. Однако, это не должно исключать опции, заключающейся в добавлении в способ полимеризации, например, дополнительного количества сокатализатора (Co) на более поздней ступени, например, в первом полимеризационном реакторе (R1). В одном варианте осуществления катализатор Циглера-Натта (ZN-C), сокатализатор (Co) и внешний донор (ED) будут добавлять только в форполимеризационный реактор (PR) в случае применения

форполимеризации.

Реакцию форполимеризации обычно проводят при температуре в диапазоне от 0 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C, а более предпочтительно от 20 до 45°C.

Давление в форполимеризационном реакторе не является критическим моментом, но должно быть достаточно высоким для выдерживания реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление может находиться в диапазоне от 20 до 100 бар, например, от 30 до 70 бар.

В одном предпочтительном варианте осуществления форполимеризацию проводят в виде суспензионной полимеризации в массе в жидком пропилене, то есть, жидкая фаза в основном содержит пропилен при необязательном наличии инертных компонентов, растворенных в нем. Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением во время вышеупомянутой форполимеризации используют подачу этилена.

На ступень форполимеризации также могут быть добавлены и другие компоненты. Таким образом, на ступень форполимеризации может быть добавлен водород для регулирования молекулярной массы полипропилена (Pre-PP), как это известно на современном уровне техники. Кроме того, может быть использована антистатическая добавка для предотвращения приставания частиц друг к другу или к стенкам реактора.

Точное регулирование условий проведения форполимеризации и параметров реакции соответствуют уровню знаний на современном уровне техники.

Вследствие определенных выше технологических условий при форполимеризации предпочтительно получают смесь (MI) из катализатора Циглера-Натта (ZN-C) и полипропилена (Pre-PP), полученного в форполимеризационном реакторе (PR). Предпочтительно катализатор Циглера-Натта (ZN-C) является (тонко) диспергированным в полипропилене (Pre-PP). Другими словами, частицы катализатора Циглера-Натта (ZN-C), введенные в форполимеризационный реактор (PR), расщепляются на более мелкие фрагменты, которые равномерно распределяются в растущем

полипропилене (Pre-PP). Размеры введенных частиц катализатора Циглера-Натта (ZN-C), а также полученных фрагментов не имеют существенного значения для настоящего изобретения и соответствуют уровню знаний специалистов в соответствующей области техники.

Как это упоминалось выше, в случае использования форполимеризации после упомянутой форполимеризации смесь (MI) из катализатора Циглера-Натта (ZN-C) и полипропилена (Pre-PP), полученного в форполимеризационном реакторе (PR), будут переводить в первый полимеризационный реактор (R1). Обычно совокупное количество полипропилена (Pre-PP) в конечном пропиленовом сополимере (R-PP) является довольно низким и обычно не большим, чем 5,0% (масс.), более предпочтительно не большим, чем 4,0% (масс.), еще более предпочтительно находящимся в диапазоне от 0,5 до 4,0% (масс.), подобно тому, как в диапазоне от 1,0 до 3,0% (масс.).

В случае неиспользования форполимеризации пропилен и другие ингредиенты, такие как катализатор Циглера-Натта (ZN-C), прямо вводят в первый полимеризационный реактор (R1).

В соответствии с этим, способ, соответствующий настоящему изобретению, включает следующие далее стадии в представленных выше условиях

(a) полимеризация в первом полимеризационном реакторе (R1), то есть, в петлевом реакторе (LR1), пропилен и сомономера, представляющего собой этилен и/или C₄-C₁₂ α-олефин, предпочтительно пропилен и этилена, для получения первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) пропиленового сополимера (R-PP),

(b) перевод упомянутой первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) во второй полимеризационный реактор (R2), то есть, в петлевой реактор (LR2),

(c) полимеризация во втором полимеризационном реакторе (R2) пропилен и сомономера, представляющего собой этилен и/или C₄-C₁₂ α-олефин, предпочтительно пропилен и этилена, в присутствии первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1)

для получения второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP), упомянутая первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и упомянутая вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) образуют пропиленовый сополимер (R-PP).

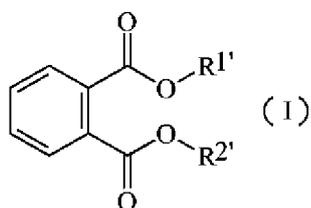
В последующем изложении использующийся катализатор определяется более подробно.

Предпочтительно компонент (i) представляет собой прокатализатор Циглера-Натта, который содержит продукт переэтерификации для низшего спирта и фталевого сложного эфира.

Прокатализатор, использующийся в соответствии с изобретением, получают в результате

a) проведения реакции для подвергнутого распылительной кристаллизации или эмульсионному затвердеванию аддукта $MgCl_2$ и C_1-C_2 спирта с $TiCl_4$,

b) проведения реакции для продукта ступени a) с диалкилфталатом, описываемым формулой (I)



где $R^{1'}$ и $R^{2'}$ независимо представляют собой, по меньшей мере, C_5 алкил,

в условиях, в которых имеет место переэтерификация между упомянутым C_1-C_2 спиртом и упомянутым диалкилфталатом, описываемым формулой (I), с образованием внутреннего донора,

c) промывания продукта ступени b) или

d) необязательного проведения реакции для продукта стадии c) с дополнительным количеством $TiCl_4$.

Прокатализатор получают в соответствии с определением, например, в патентных заявках, WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0 491 566. Содержание данных документов посредством ссылки включается в настоящий документ.

Сначала получают аддукт $MgCl_2$ и C_1-C_2 спирта, описываемый формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет собой метил или этил, а

n находится в диапазоне от 1 до 6. В качестве спирта предпочтительно используют этанол.

В качестве носителя катализатора используют аддукт, который сначала расплавляют, а после этого подвергают распылительной кристаллизации или эмульсионному затвердеванию.

На последующей стадии подвергнутый распылительной кристаллизации или эмульсионному затвердеванию аддукт, описываемый формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет собой метил или этил, предпочтительно этил, а n находится в диапазоне от 1 до 6, вводят в контакт с $TiCl_4$ для получения титанированного носителя, за чем следуют стадии

добавления к упомянутому титанированному носителю

(i) диалкилфталата, описываемого формулой (I), при этом $R^{1'}$ и $R^{2'}$ независимо представляют собой, по меньшей мере, C_5 алкил, подобный, по меньшей мере, C_8 алкилу,

или предпочтительно

(ii) диалкилфталата, описываемого формулой (I), при этом $R^{1'}$ и $R^{2'}$ являются идентичными и представляют собой, по меньшей мере, C_5 алкил, подобный, по меньшей мере, C_8 алкилу,

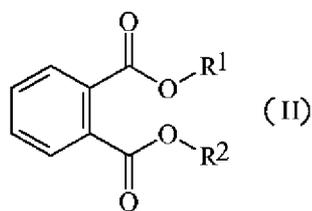
или более предпочтительно

(iii) диалкилфталата, описываемого формулой (I) и выбираемого из группы, состоящей из пропилгексилфталата (PrHP), диоктилфталата (DOP), диизодецилфталата (DIDP) и дитридецилфталата (DTDP), кроме того, более предпочтительно диалкилфталат, описываемый формулой (I), представляет собой диоктилфталат (DOP), подобный диизооктилфталату или диэтилгексилфталату, в частности, диэтилгексилфталат,

для получения первого продукта,

воздействия на упомянутый первый продукт подходящих для использования условий переэтерификации, то есть, температуры, большей, чем $100^\circ C$, предпочтительно находящейся в диапазоне от 100 до $150^\circ C$, более предпочтительно от 130 до $150^\circ C$, таким образом, чтобы упомянутые метанол или этанол были бы подвергнуты переэтерификации с участием упомянутых сложноэфирных групп упомянутого диалкилфталата, описываемого

формулой (I), для получения предпочтительно, по меньшей мере, 80% (моль.), более предпочтительно 90% (моль.), наиболее предпочтительно 95% (моль.), диалкилфталата, описывающегося формулой (II)



при этом R^1 и R^2 представляют собой метил или этил, предпочтительно этил,

причем диалкилфталат, описывающийся формулой (II), представляет собой внутренний донор, и

извлечения упомянутого продукта переэтерификации в качестве композиции прокатализатора (компонента (i)).

Аддукт, описывающийся формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет собой метил или этил, а n находится в диапазоне от 1 до 6, в одном предпочтительном варианте осуществления расплавляют, а после этого расплав предпочтительно нагнетают при использовании газа в охлажденный растворитель или охлажденный газ, в результате чего аддукт кристаллизуется с образованием морфологически выгодной формы, как это, например, описывается в публикации WO 87/07620.

Данный закристаллизованный аддукт предпочтительно используют в качестве носителя катализатора и вводят в реакцию с прокатализатором, подходящим для использования в настоящем изобретении, в соответствии с описанием в публикациях WO 92/19658 и WO 92/19653.

По мере удаления остатка катализатора в результате экстрагирования получают аддукт титанированного носителя и внутреннего донора, в котором изменена группа, производящаяся из неполного сложного эфира многоатомного спирта.

В случае сохранения на носителе достаточного количества титана он будет действовать в качестве активного элемента прокатализатора.

В противном случае титанирование повторяют после

проведения вышеупомянутой обработки в целях обеспечения достижения достаточной концентрации титана и, таким образом, активности.

Предпочтительно прокатализатор, использующийся в соответствии с изобретением, содержит 2,5% (масс.) титана, самое большее, предпочтительно 2,2% (масс.), самое большее, а более предпочтительно 2,0% (масс.), самое большее. Его уровень содержания донора предпочтительно находится в диапазоне от 4 до 12% (масс.), а более предпочтительно от 6 до 10% (масс.).

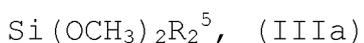
Более предпочтительно прокатализатор, использующийся в соответствии с изобретением, получали при использовании этанола в качестве спирта и диоктилфталата (DOP) в качестве диалкилфталата, описывающегося формулой (I), что приводит к получению диэтилфталата (DEP) в качестве соединения внутреннего донора.

Еще более предпочтительно катализатором, использующимся в соответствии с изобретением, является катализатор, описанный в разделе с примерами; в особенности при использовании диоктилфталата в качестве диалкилфталата, описывающегося формулой (I).

Для получения пропиленового сополимера (R-PP), соответствующего изобретению, использующаяся система катализатора предпочтительно содержит в дополнение к специальному прокатализатору Циглера-Натта металлоорганический сокатализатор в качестве компонента (ii).

В соответствии с этим, предпочтается, чтобы сокатализатор выбирали бы из группы, состоящей из триалкилалюминия, подобного триэтилалюминию (TEA), диалкилалюминийхлорида и алкилалюминийсесквихлорида.

Компонент (iii) использующейся системы катализатора представляет собой внешний донор, описывающийся формулами (IIIa) или (Iamb). Формула (IIIa) описывается выражением



где R^5 представляет собой разветвленную алкильную группу, содержащую от 3 до 12 атомов углерода, предпочтительно разветвленную алкильную группу, содержащую от 3 до 6 атомов

углерода, или циклоалкил, содержащий от 4 до 12 атомов углерода, предпочтительно циклоалкил, содержащий от 5 до 8 атомов углерода.

В частности, предпочитается, чтобы R^5 выбирали бы из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Формула (Iamb) описывается выражением



где R^x и R^y могут идентичным или различным образом представлять собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

R^x и R^y независимо выбирают из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода, разветвленных алифатических углеводородных групп, содержащих от 1 до 12 атомов углерода, и циклической алифатической углеводородной группы, содержащей от 1 до 12 атомов углерода. В частности, предпочитается, чтобы R^x и R^y независимо выбирали бы из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, н-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, трет-амила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

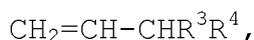
Более предпочтительно как R^x , так и R^y являются идентичными, кроме того, более предпочтительно как R^x , так и R^y представляют собой этильную группу.

Более предпочтительно внешний донор, описывающийся формулой (Iamb), представляет собой диэтиламинотриэтоксисилан.

Более предпочтительно внешний донор выбирают из группы, состоящей из диэтиламинотриэтоксисилана $[Si(OCH_2CH_3)_3(N(CH_2CH_3)_2)]$, дициклопентилдиметоксисилана $[Si(OCH_3)_2(\text{циклопентил})_2]$, диизопропилдиметоксисилана $[Si(OCH_3)_2(CH(CH_3)_2)_2]$ и их смесей. Наиболее предпочтительно внешний донор представляет собой дициклопентилдиметоксисилан $[Si(OCH_3)_2(\text{циклопентил})_2]$.

При желании прокатализатор Циглера-Натта модифицируют в результате полимеризации винильного соединения в присутствии

системы катализатора, содержащей специальный прокатализатор Циглера-Натта (компонент (i)), внешний донор (компонент (iii)) и необязательно сокатализатор (компонент (ii)), где винильное соединение описывается формулой:



где R^3 и R^4 совместно образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо или необязательно представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода. Таким образом модифицированный катализатор используют для получения пропиленового сополимера, то есть, пропиленового сополимера (R-PP), соответствующего данному изобретению.

Минеральный наполнитель (F)

Один дополнительный существенный компонент полимерной композиции, соответствующей настоящему изобретению, представляет собой минеральный наполнитель (F).

Одно конкретное требование настоящего изобретения заключается в содержании полимерной композицией (C) минерального наполнителя (F) в количестве в диапазоне от 20,0 до 40,0% (масс.), а предпочтительно в диапазоне от 25,0 до 35,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции.

Одно дополнительное требование настоящего изобретения заключается в выборе минерального наполнителя (F) из группы, состоящей из талька, волластонита, каолина и слюды.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения минеральный наполнитель (F) представляет собой тальк.

Минеральный наполнитель (F) предпочтительно характеризуется средним размером частиц d_{50} в диапазоне от 0,5 до 20,0 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,75 до 15,0 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 0,75 до 10,0 мкм.

Обычно минеральный наполнитель (F) характеризуется отсекаемым размером частиц d_{95} [массовый процент], равным или меньшим 30,0 мкм, более предпочтительно находящимся в диапазоне от 1,5 до 30,0 мкм, еще более предпочтительно в диапазоне от 2,0 до 25,0 мкм.

В дополнительном или альтернативном вариантах, минеральный

наполнитель (F) характеризуется определяемой по методу БЭТ площадью удельной поверхности в диапазоне от 1,0 до 50,0 м²/г, более предпочтительно в диапазоне от 5,0 до 40,0 м²/г, еще более предпочтительно в диапазоне от 10,0 до 30,0 м²/г.

Предпочитается, чтобы минеральный наполнитель (F) присутствовал бы при специфическом массовом соотношении в сопоставлении с пропиленовым сополимером (R-PP) в полипропиленовой композиции (C).

Например, массовое соотношение между пропиленовым сополимером (R-PP) и минеральным наполнителем (F) [HPP/F] находится в диапазоне от 5,0:1,0 до 1,0:1,0. Предпочтительно массовое соотношение между пропиленовым сополимером (R-PP) и минеральным наполнителем (F) [R-PP/F] находится в диапазоне от 4,0:1,0 до 1,0:1,0, более предпочтительно от 3,0:1,0 до 1,0:1,0, а наиболее предпочтительно от 3,0:1,0 до 2,0:1,0.

Эластомерный сополимер (E)

Полимерная композиция, соответствующая настоящему изобретению, необязательно содержит эластомерный сополимер (E).

Предпочтительно полипропиленовая композиция (C) содержит эластомерный сополимер (E) в количестве в диапазоне от 2,0 до 15,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции. Например, полипропиленовая композиция (C) содержит эластомерный сополимер (E) в количестве в диапазоне от 5,0 до 15,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции.

Необходимо понимать то, что эластомерный сополимер (E) предпочтительно будет присутствовать в полипропиленовой композиции (C) в случае содержания полипропиленовой композицией (C) пропиленового сополимера (R-PP) в количестве, меньшем, чем 65,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции.

Например, эластомерный сополимер (E) будет присутствовать в полипропиленовой композиции (C) в случае содержания полипропиленовой композицией (C) пропиленового сополимера (R-PP) в количестве, меньшем, чем 64,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции. Предпочтительно эластомерный сополимер (E) будет присутствовать в полипропиленовой композиции (C) в случае содержания полипропиленовой композицией

(С) пропиленового сополимера (R-PP) в количестве в диапазоне от 50,0 до 62,0% (масс.) при расчете на совокупную массу композиции.

В соответствии с этим, в случае содержания полипропиленовой композицией (С) эластомерного сополимера (Е) полипропиленовая композиция (С) предпочтительно будет содержать

(а) от 40,0 до 65,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP), характеризующегося

(a1) уровнем содержания сомономера в диапазоне от 1,5 до 8,0% (масс.) и

(a2) скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 100,0 г/10 мин,

(b) от 2,0 до 15,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, эластомерного сополимера (Е),

и

(с) от 20,0 до 40,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F), выбираемого из группы, состоящей из талька, волластонита, каолина и слюды,

где полипропиленовая композиция (С) характеризуется скоростью течения расплава MFR_2 (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 45,0 г/10 мин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полипропиленовая композиция (С) содержит

(а) от 45,0 до 64,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP),

(b) от 5,0 до 15,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, эластомерного сополимера (Е),

и

(с) от 21,0 до 40,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F).

Например, полипропиленовая композиция (С) содержит

(а) от 50,0 до 62,0% (масс.), при расчете на совокупную

массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP),

(b) от 5,0 до 15,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, эластомерного сополимера (E),

и

(c) от 23,0 до 40,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F).

Эластомерный сополимер (E) предпочтительно характеризуется скоростью течения расплава MFR₂ (190°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 0,25 до 30,0 г/10 мин, предпочтительно в диапазоне от 0,25 до 20,0 г/10 мин, а наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,25 до 10,0 г/10 мин.

Эластомерный сополимер (E) обычно имеет плотность, равную или меньшую 935 кг/м³, предпочтительно равную или меньшую 900 кг/м³, более предпочтительно равную или меньшую 890 кг/м³, еще более предпочтительно находящуюся в диапазоне от 850 до 890 кг/м³, подобно тому, как в диапазоне от 850 до 880 кг/м³.

Предпочитаются, чтобы эластомерный сополимер (E) являлся бы этиленовым сополимером, включающим сомомеры, выбираемые из C₄-C₈ α-олефинов. Например, эластомерный сополимер (E) включает нижеследующее, в особенности состоит из него: мономеры, сополимеризуемые с этиленом, из группы, состоящей из пропилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена.

Говоря более конкретно, эластомерный сополимер (E) данного изобретения содержит - помимо этиленовых - звенья, производимые из 1-гексена и 1-октена. В одном предпочтительном варианте осуществления эластомерный сополимер (E) содержит звенья, производимые только из этилена и 1-октена.

В дополнение к этому, необходимо понимать то, что эластомерный сополимер (E) предпочтительно характеризуется уровнем содержания сомомера в диапазоне от 15,0 до 55,0% (масс.), более предпочтительно в диапазоне от 20,0 до 50,0% (масс.), кроме того, более предпочтительно в диапазоне от более, чем 25,0 до 50,0% (масс.), при расчете на совокупную массу эластомерного сополимера (E).

Необходимо понимать то, что полипропиленовая композиция (С) содержит эластомерный сополимер (Е) в том смысле, что он является диспергированным в пропиленовом сополимере (R-PP).

Предпочитается, чтобы эластомерный сополимер (Е) присутствовал бы при специфическом массовом соотношении в сопоставлении с пропиленовым сополимером (R-PP) и/или минеральным наполнителем (F) в полипропиленовой композиции (С).

Например, массовое соотношение между пропиленовым сополимером (R-PP) и эластомерным сополимером (Е) [RPP/E] является меньшим, чем 15,0. Предпочтительно массовое соотношение между пропиленовым сополимером (R-PP) и эластомерным сополимером (Е) [RPP/E] находится в диапазоне от 15,0:1,0 до 1,0:1,0, более предпочтительно от 12,0:1,0 до 2,0:1,0, а наиболее предпочтительно от 10,0:1,0 до 3,0:1,0.

В дополнительном или альтернативном вариантах, массовое соотношение между минеральным наполнителем (F) и эластомерным сополимером (Е) [F/E] является меньшим, чем 8,0. Предпочтительно массовое соотношение между минеральным наполнителем (F) и эластомерным сополимером (Е) [F/E] находится в диапазоне от 8,0:1,0 до 1,0:1,0, более предпочтительно от 6,0:1,0 до 2,0:1,0.

Изделия и варианты использования, соответствующие изобретению

Необходимо понимать то, что настоящую полипропиленовую композицию (С) используют для уменьшения забраковывания по окрашиваемости у формованного изделия, предпочтительно для уменьшения забраковывания по окрашиваемости, то есть, для улучшения адгезии лакокрасочного покрытия, у изделия, изготовленного в результате литьевого формования. В особенности предпочитается, чтобы настоящая полипропиленовая композиция (С) использовалась бы для уменьшения забраковывания по окрашиваемости, то есть, для улучшения адгезии лакокрасочного покрытия, у изделия, изготовленного в результате литьевого формования, такого как изделие для автомобиля, то есть, внешнее или внутреннее изделие для автомобиля.

Предпочтительно полипропиленовую композицию (С) используют

для выдерживания средней площади забракованной области, которая представляет собой меру адгезии лакокрасочного покрытия, у изделий, изготовленных в результате (литьевого) формования, предпочтительно изделий, изготовленных в результате (литьевого) формования, для автомобиля, таких как внешние или внутренние изделия, изготовленные в результате (литьевого) формования, для автомобиля, равной или меньшей 90 мм^2 , более предпочтительно находящейся в диапазоне от 5 до значения, равного или меньшего 90 мм^2 , еще более предпочтительно в диапазоне от 10 до 70 мм^2 , кроме того, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 65 мм^2 . В разделе с примерами предлагается метод измерения средней площади забракованной области.

В соответствии с этим, необходимо отметить то, что формованные изделия, полученные из полипропиленовой композиции (С), определенной в настоящем документе, демонстрируют наличие хорошего баланса жесткость/ударные свойства и высокую адгезию лакокрасочного покрытия. Кроме того, высокую адгезию лакокрасочного покрытия получают без использования грунтовок.

В одном предпочтительном варианте осуществления полипропиленовая композиция (С), определенная в настоящем документе, представляет собой часть изделия, изготовленного в результате (литьевого) формования, то есть, (внутреннего или внешнего) изделия для автомобиля, будучи используемой для уменьшения забраковывания по окрашиваемости. В особенности предпочитается, чтобы полипропиленовая композиция (С) представляла бы собой часть композиции, которая, в свою очередь, представляет собой часть изделия, изготовленного в результате (литьевого) формования, то есть, часть (внешнего или внутреннего) изделия для автомобиля.

С точки зрения полученных очень хороших результатов настоящее изобретение относится не только к определенной в настоящем документе полипропиленовой композиции (С) для уменьшения забраковывания по окрашиваемости, но также и к изделию, в котором полипропиленовая композиция (С) представляет собой его часть.

В соответствии с этим, настоящее изобретение дополнительно

относится к изделию, подобному изделию для автомобиля, содержащему полипропиленовую композицию (С), при этом упомянутая композиция содержит пропиленовый сополимер (R-PP) и минеральный наполнитель (F), где полипропиленовая композиция (С) предпочтительно содержит

(а) от 40,0 до 80,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP), характеризующегося

(а1) уровнем содержания сомономера в диапазоне от 1,5 до 8,0% (масс.) и

(а2) скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 100,0 г/10 мин,

и

(b) от 20,0 до 40,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F), выбираемого из группы, состоящей из талька, волластонита, каолина и слюды,

где полипропиленовая композиция (С) характеризуется скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 45,0 г/10 мин.

Термин «изделие для автомобиля», используемый в настоящем изобретении, указывает на то, что имеет место формованное трехмерное изделие для внутренней или внешней части автомобилей. Типичные изделия для автомобиля представляют собой бамперы, боковые наружные панели, вспомогательные подножки, панели кузова, пороги, спойлеры, приборные щитки, отделку салона и тому подобное. Термин «внешний» указывает на то, что изделие представляет собой не деталь внутренней части автомобиля, а деталь внешней части автомобиля. В соответствии с этим, предпочтительные внешние изделия для автомобиля выбирают из группы, состоящей из бамперов, боковых наружных панелей, вспомогательных подножек, панелей кузова и спойлеров. В противоположность этому, термин «внутренний» указывает на то, что изделие представляет собой деталь внутренней части

автомобиля, а не деталь внешней части автомобиля. В соответствии с этим, предпочтительные внутренние изделия для автомобиля выбирают из группы, состоящей из порогов, приборных щитков и отделки салона.

Предпочтительно изделие для автомобиля, то есть, внешнее изделие для автомобиля, содержит количество, равное или большее 80,0% (масс.), более предпочтительно равное или большее 90,0% (масс.), кроме того, более предпочтительно равное или большее 95,0% (масс.), еще более предпочтительно равное или большее 99,0% (масс.), полипропиленовой композиции (С), кроме того, еще более предпочтительно состоит из нее.

Предпочтительно настоящая полипропиленовая композиция (С) содержит в качестве полимерных компонентов только пропиленовый сополимер (R-PP) и необязательно эластомерный сополимер (E). Другими словами, полипропиленовая композиция (С) может содержать дополнительные добавки и минеральный наполнитель (F), но не другой полимер в количестве, превышающем 4,0% (масс.), более предпочтительно превышающем 3,0% (масс.), подобно тому, как превышающим 2,0% (масс.), при расчете на совокупную массу полипропиленовой композиции (С). Один дополнительный полимер, который может присутствовать в таких небольших количествах, представляет собой вышеупомянутый полипропиленовый гомополимер (PP-H). Таким образом, в одном предпочтительном варианте осуществления (внутреннее или внешнее) изделие для автомобиля и/или полипропиленовая композиция (С) содержат в качестве полимерного компонента только пропиленовый сополимер (R-PP) и необязательно эластомерный сополимер (E) в вышеупомянутых количествах.

Для перемешивания отдельных компонентов настоящей полипропиленовой композиции (С) может быть использована обычная аппаратура для составления композиции или смешивания, например, смеситель Бенбери, двухвалковые вальцы для резинового производства, машина для совместного замешивания «Бусс» или двухчервячный экструдер. Полимерный материал, извлеченный из экструдера, обычно имеет форму гранул. После этого данные гранулы предпочтительно подвергают дальнейшей переработке,

например, в результате литьевого формования, для изготовления изделий, то есть, (внутренних или внешних) изделий для автомобиля.

Теперь настоящее изобретение будет описываться более подробно при использовании примеров, представленных ниже.

ПРИМЕРЫ

А. Методы измерений

Следующие далее определения терминов и методы определения относятся к представленному выше общему описанию изобретения, а также к представленным ниже примерам, если только не будет определено другого.

Следующие далее определения терминов и методы определения относятся к представленному выше общему описанию изобретения, а также к представленным ниже примерам, если только не будет определено другого.

Вычисление уровня содержания сомономера во второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2):

$$\frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

где

w(PP1)	представляет собой массовую долю [в % (масс.)] первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),
w(PP2)	представляет собой массовую долю [в % (масс.)] второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2),
C(PP1)	представляет собой уровень содержания сомономера [в % (масс.)] в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),
C(PP)	представляет собой уровень содержания сомономера [в % (масс.)] в пропиленовом сополимере (R-PP),
C(PP2)	представляет собой рассчитанный уровень содержания сомономера [в % (масс.)] во второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2).

Вычисление скорости течения расплава MFR₂ (230°C) второй

пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2):

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

где

w(PP1)	представляет собой массовую долю [в % (масс.)] первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),
w(PP2)	представляет собой массовую долю [в % (масс.)] второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2),
MFR(PP1)	представляет собой скорость течения расплава MFR ₂ (230°C) [в г/10 мин] первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),
MFR(PP)	представляет собой скорость течения расплава MFR ₂ (230°C) [в г/10 мин] пропиленового сополимера (R-PP),
MFR(PP2)	представляет собой рассчитанную скорость течения расплава MFR ₂ (230°C) [в г/10 мин] второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2).

Определение количественных характеристик микроструктуры сополимера и уровня содержания сомономера при использовании ЯМР-спектроскопии

Для определения количественных характеристик уровня содержания сомономера в полимерах использовали количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Спектры количественной спектроскопии $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР регистрировали в состоянии раствора при использовании ЯМР-спектрометра Bruker Advance III 400, работающего в области частот 400,15 и 100,62 МГц, соответственно, для ^1H и ^{13}C . Все спектры регистрировали при использовании 10-миллиметровой удлиненной измерительной головки температурного датчика, оптимизированной для ^{13}C -анализа, при 125°C, используя газообразный азот для всех пневматических устройств. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-

тетрахлорэтана-d₂ (TCE-d₂) совместно с ацетилацетонатом хрома (III) (Cr(acac)₃), что в результате приводило к получению раствора релаксационного агента в растворителе с концентрацией 65 ммоль/л в соответствии с описанием в публикации G. Singh, A. Kothari, V. Gupta, *Polymer Testing* 2009, 28(5), 475.

Для обеспечения получения гомогенного раствора после начального получения образца в термоблоке ампулу для ЯМР-спектроскопии дополнительно нагревали во вращающейся печи в течение, по меньшей мере, 1 часа. После вставления в магнит ампулу вращали при 10 Гц. Данную установку выбрали главным образом в связи с высоким разрешением, и она требовалась с точки зрения количественной оценки для получения точных количественных характеристик уровня содержания этилена. Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение без эффекта ЯЭО при использовании оптимизированного угла отклонения, времени ожидания восстановления равновесной намагниченности 1 сек и двухуровневой схемы развязки WALTZ16 в соответствии с описанием в публикациях Z. Zhou, R. Kuemmerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, J. Mag. Reson. 187 (2007) 225 и V. Busico, P. Carbonniere, R. Cipullo, C. Pellecchia, J. Severn, G. Talarico, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128. На один спектр регистрировали в совокупности 6144 (6k) точек для переходных состояний при прохождении спектра. Для спектров количественной спектроскопии ¹³C{¹H}-ЯМР проводили обработку, интегрирование и определение по интегралам соответствующих количественных свойств. Все химические сдвиги опосредованно соотносили с центральной метиленовой группой этиленового блока (ЕЕЕ) в области 30,00 м. д. при использовании химического сдвига растворителя. Данный подход делал возможным сравнительное соотнесение даже в случае отсутствия данного структурного звена.

При использовании характеристических сигналов, соответствующих наблюдаемым 2,1-эритро-региодефектам (в соответствии с описанием в публикациях L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950 и W-J. Wang and S. Zhu,

Macromolecules 2000, 33, 1157), требовалась коррекция в отношении воздействия региодефектов на определяемые свойства. Характеристические сигналы, соответствующие другим типам региодефектов, не наблюдали.

Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие включению этилена, (в соответствии с описанием в публикации Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950), и долю сомономера рассчитывали в виде доли этилена в полимере по отношению ко всему мономеру в полимере.

Количественные характеристики доли сомономера получали при использовании метода из публикации W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33, 1157 в результате интегрирования нескольких сигналов по всей спектральной области в спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Данный метод выбрали в связи с надежностью его природы и возможностью учета присутствия региодефектов при необходимости. Области интегралов слегка подстраивали для увеличения применимости по всему диапазону встречающихся уровней содержания сомономера.

Исходя из молярной доли рассчитывали молярный процент включения сомономера.

Исходя из молярной доли рассчитывали массовый процент включения сомономера.

Среднечисленную молекулярную массу (M_n), среднемассовую молекулярную массу (M_w) и полидисперсность (M_w/M_n) определяют при использовании гелипроникающей хроматографии (ГПХ) в соответствии со следующим далее методом:

Среднемассовую молекулярную массу M_w и полидисперсность (M_w/M_n), где M_n представляет собой среднечисленную молекулярную массу, а M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу, измеряют при использовании метода на основе документов ISO 16014-1:2003 и ISO 16014-4:2003. Прибор Waters Alliance GPCV 2000, снабженный рефрактометрическим детектором и работающим в режиме реального времени вискозиметром, использовали совместно с колонками 3×TSK-gel columns (GMHXL-NT) от компании TosoHaas и 1,2,4-трихлорбензолом (TCB, со

стабилизацией при использовании 200 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в качестве растворителя при 145°C и при постоянной скорости течения 1 мл/мин. На один анализ вводили пробу в виде 216,5 мкл раствора образца. Набор колонок калибровали, используя относительную калибровку при использовании 19 полистирольных (PS) стандартов, характеризующихся узкими распределениями ММР, в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11500 кг/моль и набора хорошо охарактеризованных полипропиленовых стандартов, характеризующихся широкими распределениями ММР. Все образцы получали в результате растворения 5-10 мг полимера в 10 мл (при 160°C) стабилизированного реагента ТСВ (того же самого, что и в подвижной фазе) и выдерживании в течение 3 часов при непрерывном встряхивании перед отбором образца в прибор метода ГПХ.

Температуру стеклования T_g определяют при использовании динамического механического анализа в соответствии с документом ISO 6721-7. Измерения в режиме кручения проводили в отношении образцов, изготовленных в результате прямого прессования, ($40 \times 10 \times 1$ мм³) в диапазоне от -100°C до +150°C при скорости нагревания 2°C/мин и частоте 1 Гц.

Плотность измеряют в соответствии с документом ISO 1183-187. Получение образца проводят в результате прямого прессования в соответствии с документом ISO 1872-2:2007.

MFR₂ (230°C) измеряют в соответствии с документом ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг).

MFR₂ (190°C) измеряют в соответствии с документом ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг).

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

Фракция веществ, растворимых в холодном ксилоле, (XCS, % (масс.))

Фракцию веществ, растворимых в холодном ксилоле, (XCS) определяют при 23°C в соответствии с документом ISO 6427.

Температуру плавления T_m , температуру кристаллизации T_c

измеряют при использовании прибора для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) Mettler TA820 в отношении 5-10 мг образцов. Кривые как кристаллизации, так и плавления получали во время сканирований по охлаждению и нагреванию при $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в пределах от 30°C до 225°C . За температуры плавления и кристаллизации принимали пики теплопоглощения и тепловыделения.

При использовании метода ДСК в соответствии с документом ISO 11357-1 также измеряли и энтальпии плавления и кристаллизации (H_m и H_c).

Медианный размер частиц d_{50} (седиментация) рассчитывают исходя из распределения частиц по размерам [массовый процент] согласно определению в результате гравитационной жидкостной седиментации в соответствии с документом ISO 13317-3 (Sedigraph).

Модуль упругости при растяжении; разрушающее напряжение при растяжении; предел текучести при растяжении; относительное удлинение при пределе текучести; предел прочности при растяжении; относительную деформацию растяжения при пределе прочности при растяжении; относительное удлинение при разрыве измеряли в соответствии с документом ISO 527-2 (скорость траверсы= $50\text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, изготовленных в результате литьевого формования, в соответствии с описанием в документе EN ISO 1873-2 (форма двойной лопатки, толщина 4 мм).

Испытание на ударную вязкость по Шарпи: ударную вязкость в испытании по Шарпи с надрезом (Charpy NIS) измеряют в соответствии с документами ISO 179-1/1eA/DIN 53453 при 23°C , -20°C и -30°C при использовании изготовленных в результате литьевого формования образцов для испытаний в виде полос с размерами $80\times 10\times 4\text{ мм}^3$, полученных в соответствии с документом ISO 294-1:1996.

Отсекаемый размер частиц d_{95} (седиментация) рассчитывают исходя из распределения частиц по размерам [массовый процент] согласно определению в результате гравитационной жидкостной седиментации в соответствии с документом ISO 13317-3

(Sedigraph).

Площадь удельной поверхности: метод БЭТ при использовании газа N_2 в соответствии с документом DIN 66131/2, аппаратура Micromeritics Tristar 3000: получение образца при температуре $50^\circ C$, 6 часов в вакууме.

Получение образца:

Максимальную температуру расплава задавали составляющей $240^\circ C$. При литьевом формовании панелей для испытаний (80 мм×150 мм×2 мм) использовали следующие далее условия: температура расплава= $240^\circ C$, температура формы= $50^\circ C$ и скорость фронта течения 100 мм/сек.

Панели для испытаний окрашивали обычным образом при использовании стандартного лабораторного способа окрашивания, который был образован из трех последовательных стадий (способ промывания под высоким давлением, предварительная обработка пламенем и способ окрашивания) и осуществлялся в соответствии с рабочими инструкциями Borealis QM (QMAA 3-430-04, что доступно в компании Borealis). Панели сначала очищали в моделированном способе промывания под высоким давлением (pH 10, 30 бар, $30^\circ C$). После промывания при использовании обессоленной воды панели высушивали при комнатной температуре.

Для активирования поверхности панели использовали горелку Hill/Asis Brenner S220, доступную в компании Herbert Arnold GmbH, Германия. Для предварительной обработки пламенем в результате подстраивания устанавливали соотношение воздух/метан 11:1 при объемном расходе 310:28,2. Панели протягивали вперед на ползоте при 800 мм/сек и на расстоянии от пламени 8 см.

Для окрашивания, состоящего из лакокрасочного покрытия основы и прозрачного покрытия, использовали системы двухслойного лакокрасочного покрытия, состоящие из покрытия основы и прозрачного покрытия.

В качестве лакокрасочного покрытия основы использовали продукт HBL schwarz II (черное покрытие основы на водной основе) от компании BASF SE (высушивание в течение 10 минут при $70^\circ C$). В качестве прозрачного покрытия использовали продукт

LMKL Wörwag 108728 R3203H (прозрачное покрытие, содержащее растворитель) Karl Wörwag Lack- und Farbenfabrik GmbH & Co. KG (высушивание в течение 45 минут при 80°C).

После окрашивания панели для испытаний высушивали в течение 3 дней при 50°C.

После этого окрашенные панели для испытаний царапали при использовании устройства Cutter 301 (в соответствии с документом DIN EN/ISO 17872:2007) таким образом, чтобы получить предварительно изготовленный шаблон царапания.

Испытание на адгезию: Для получения характеристик адгезии проводили испытание на стойкость предварительно изготовленного шаблона царапания к обработке водяной струей под давлением в соответствии с документом DIN 55662 (Method C).

Водяной пар из горячей воды с температурой T направляли в течение времени t при расстоянии d под углом α на поверхность панели для испытаний. Давление водяной струи получается в результате из расхода воды и определяется типом сопла, установленного на конце водяной трубы.

Использовали следующие далее параметры:

T (вода)=60°C; t =60 сек; d =130 мм, α =90°, расход воды 11,3 л/мин, тип сопла=MPEG 2506.

Уровень адгезии оценивали в результате получения количественной характеристики средней площади забракованной области на одну точку испытания.

Для каждого примера испытаниям подвергали 5 панелей (с размерами 80 мм×150 мм×2 мм). Панели изготавливали в результате литьевого формования при температуре расплава 240°C и температуре формы 50°C. Скорость фронта течения составляла 100 мм/сек.

На каждой панели для оценки забраковывания по окрашиваемости в [мм²] использовали 5 определенных точек (смотрите фигуру 1). Для данной цели получали изображение точки испытания до и после воздействия струей водяного пара. После этого при использовании программного обеспечения для обработки изображений рассчитывали площадь области отслаивания. В

качестве средней площади забракованной области регистрировали среднюю площадь забракованной области для 5 точек испытания на 5 образцах для испытаний (то есть, в совокупности среднее значение для 25 точек испытания).

2. Примеры

Катализатор, использующийся в способе полимеризации для получения полимера R-PP, а также для получения полимера RTPPO (реакторного термопластичного полиолефина), получали следующим образом: сначала 0,1 моль $MgCl_2 \times 3EtOH$ суспендировали в инертных условиях в 250 мл декана в реакторе при атмосферном давлении. Раствор охлаждали до температуры $-15^\circ C$ и при одновременном выдерживании температуры на упомянутом уровне добавляли 300 мл холодного соединения $TiCl_4$. После этого температуру суспензии медленно увеличивали до $20^\circ C$. При данной температуре к суспензии добавляли 0,02 моль диоктилфталата (DOP). После добавления фталата температуру увеличивали до $135^\circ C$ в течение 90 минут и суспензии давали возможность отстояться в течение 60 минут. Затем добавляли еще 300 мл $TiCl_4$ и температуру выдерживали при $135^\circ C$ в течение 120 минут. После этого катализатор отфильтровывали от жидкости и промывали шесть раз при использовании 300 мл гептана при $80^\circ C$. Затем твердый компонент катализатора отфильтровывали и высушивали. Катализатор и концепция его получения описываются в общем случае, например, в патентных публикациях EP491566, EP591224 и EP586390. В качестве сокатализатора использовали триэтилалюминий (TEAL), а в качестве донора - дициклопентилдиметоксисилан (D-донор). Соотношение между алюминием и донором указано в таблице 1.

До полимеризации катализатор подвергали форполимеризации при использовании винилциклогексана в количестве, обеспечивающем достижение концентрации 200 ч./млн. поли(винилциклогексана) (PVCH) в конечном полимере. Соответствующий способ описывается в публикациях EP 1 028 984 и EP 1 183 307.

В качестве добавок к полимерам на одной и той же стадии

добавляли 0,04% (масс.) синтетического гидроталькита (DHT-4A, что поставляется компанией Kisuma Chemicals, Нидерланды) и 0,15% (масс.) продукта Irganox В 215 (смесь с составом 1:2 с участием продукта Irganox 1010 (пентаэритритилтетраakis(3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуил)пропионат и трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфат)фосфит) от компании BASF AG, Германия.

Аналитические материалы по полученным образцам также могут быть собраны и из таблиц 1 и 2.

Полимеры перемешивали с минеральным наполнителем и экструдировали при использовании двухчервячного экструдера PRISM TSE 24 с соотношением L/D 30:1 и двумя наборами замешивающих блоков в конфигурации червяка, используя профиль температур плавления в диапазоне от 200 до 240°C.

Таблица 1а: Условия проведения полимеризации для получения пропиленового сополимера R-PP

		R-PP
Форполимеризация		
Температура	[°C]	30
Давление	[бар]	52,5
Время пребывания	[час]	0,29
Соотношение Al/Ti	[моль/моль]	240
Соотношение Al/донор	[моль/моль]	5
Петлевой реактор		
Время пребывания	[час]	0,40
Температура	[°C]	68
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	6,63
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	2,9
MFR ₂	[г/10 мин]	21,3
C ₂ в совокупности	[% (масс.)]	1,4
XCS	[% (масс.)]	3,1
Соотношение между компонентами в смеси	[% (масс.)]	59,3
GPR 1		
Время пребывания	[час]	2,02

Температура	[°C]	70
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	116
Соотношение C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	25,3
MFR ₂	[г/10 мин]	19,8
C ₂ в совокупности	[% (масс.)]	2,2
XCS	[% (масс.)]	3,3
Соотношение между компонентами в смеси	[% (масс.)]	40,7
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	1550
Ударная вязкость в испытании по Шарпи с надрезом, +23°C	[кДж/м ²]	5,1

Таблица 1b: Условия проведения полимеризации для получения полимера РТРО

Параметр	Единица измерения	РТРО
Форполимеризация		
Температура	[°C]	30
Давление	[бар]	56
Соотношение Al/донор	[моль/моль]	5,1
Время пребывания	[час]	0,25
Петлевой реактор		
Температура	[°C]	72
Давление	[бар]	56
Время пребывания	[час]	0,22
Подача этилена	[кг/час]	0
Соотношение H ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	26,9
C ₂	[% (масс.)]	0
XCS	[% (масс.)]	3,4
MFR	[г/10 мин]	294
Соотношение между компонентами в смеси	[% (масс.)]	37,6
GPR1		
Температура	[°C]	87
Давление	[бар]	22

E1	[% (масс.)]	4	4			6	12		
E2	[% (масс.)]							6	12
MFR ₂	г/10 мин	14,0	8,0	23,5	16,8	15,0	12,6	13,7	11,0
Модуль упругости при растяжении	МПа	4103	4055	3631	4023	3602	3147	3652	3095
Ударная вязкость, +23°C	[кДж/м ²]	4,4	4,6	3,7	1,9	2,6	4,5	2,6	4,8
Ударная вязкость, -20°C	[кДж/м ²]	-	-	1,9	1,2	1,2	1,4	1,2	1,4
Средняя площадь забракованной области	[мм ²]	99	95	93	8	54	64	54	52

Остальная часть до 100% (масс.) представляет собой добавки, подобные антиоксидантам, зародышеобразователям, техническому углероду и тому подобному.

HECO1 представляет собой коммерческий продукт BF970MO от компании Borealis AG, который представляет собой гетерофазный полипропилен, характеризующийся скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 20 г/10 мин.

HECO2 представляет собой коммерческий продукт BE677A1 от компании Borealis AG, который представляет собой гетерофазный полипропилен, характеризующийся скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 13,5 г/10 мин.

Тальк представляет собой коммерческий продукт Luzenac HAR T84 от компании Luzenac, характеризующийся значением в методе ВЭТ 16 м²/г и средним размером частиц (d50) 11,5 мкм.

E1 представляет собой коммерческий продукт Engage 8100 от компании Borealis Plastomers, которым является сополимер этилен-1-октен, характеризующийся плотностью 0,870 г/см³ и скоростью течения расплава MFR₂ (190°C) 1,1 г/10 мин.

E2 представляет собой коммерческий продукт Engage 8150 от компании Dow Elastomers, которым является сополимер этилен-1-

октен, характеризующийся плотностью $0,868 \text{ г/см}^3$ и скоростью течения расплава $\text{MFR}_2 (190^\circ\text{C}) 0,5 \text{ г/10 мин.}$

Фигура 1 графически отображает линии испытания, используемые для оценки забракованных окрашенных областей.

Материалы изобретения от ПИ1 до ПИ5 демонстрируют наличие хорошего баланса жесткость/ударные свойства. Кроме того, линии испытания для материалов изобретения от ПИ1 до ПИ5 демонстрируют наличие намного меньшего количества забракованных областей в сопоставлении с тем, что имеет место для сравнительных материалов от СП1 до СП3. В соответствии с этим, материалы изобретения от ПИ1 до ПИ5 демонстрируют наличие хорошего баланса жесткость/ударные свойства и высокую адгезию лакокрасочного покрытия. Кроме того, высокую адгезию лакокрасочного покрытия получают без использования грунтовок.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция (С), при этом полипропиленовая композиция (С) содержит

(а) от 40,0 до 80,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, пропиленового сополимера (R-PP), характеризующегося

(a1) уровнем содержания сомономера в диапазоне от 1,5 до 8,0% (масс.) и

(a2) скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 100,0 г/10 мин,

и

(b) от 20,0 до 40,0% (масс.), при расчете на совокупную массу композиции, минерального наполнителя (F), выбираемого из группы, состоящей из талька, волластонита, каолина и слюды,

где полипропиленовая композиция (С) характеризуется скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 5,0 до 45,0 г/10 мин.

2. Полипропиленовая композиция (С) по п.1, где пропиленовый сополимер (R-PP) характеризуется

(а) температурой стеклования в диапазоне от -12 до +2°C;
и/или

(b) отсутствием температуры стеклования ниже -20°C.

3. Полипропиленовая композиция (С) по пп.1 или 2, где пропиленовый сополимер (R-PP) характеризуется

(а) температурой плавления в диапазоне от 135 до 165°C
и/или

(b) модулем упругости при растяжении, составляющим, по меньшей мере, 800 МПа,

и/или

(с) ударной вязкостью в испытании по Шарпи с надрезом при +23°C ≥ 4 кДж/м².

4. Полипропиленовая композиция (С) по любому одному из предшествующих пп., где пропиленовый сополимер (R-PP)

(a) характеризуется присутствием 2,1-региодефектов в количестве, составляющем, самое большее, 0,4% согласно определению при использовании спектроскопии ^{13}C -ЯМР;

и/или

(b) является однофазным.

5. Полипропиленовая композиция (С) по любому одному из предшествующих пп., где пропиленовый сополимер (R-PP) включает сомономер, выбираемый из этилена, C_4 - C_{12} α -олефина и их смесей, предпочтительно сомономер представляет собой этилен.

6. Полипропиленовая композиция (С) по любому одному из предшествующих пп., где пропиленовый сополимер (R-PP) содержит две фракции - первую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP1) и вторую пропиленовую сополимерную фракцию (R-PP2), упомянутая первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) отличается от упомянутой второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) по уровню содержания сомономера.

7. Полипропиленовая композиция (С) по п.6, где

(a) массовое соотношение между первой пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракцией (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) [(R-PP1):(R-PP2)] находится в диапазоне от 70:30 до 30:70;

и/или

(b) сомомеры для первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) выбирают из этилена, C_4 - C_{12} α -олефина и их смесей, предпочтительно сомомеры для первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1) и второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2) являются идентичными и выбираются из этилена, C_4 - C_{12} α -олефина и их смесей.

8. Полипропиленовая композиция (С) по пп.6 или 7, где

(a) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) пропиленового сополимера (R-PP) является фракцией, обедненной по сомономеру, а вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) является фракцией, обогащенной по сомономеру,

и/или

(b) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) пропиленового сополимера (R-PP) характеризуется меньшим уровнем содержания сомономера, чем пропиленовый сополимер (R-PP).

9. Полипропиленовая композиция (С) по любому одному из предшествующих пп. от 6 до 8, где

(a) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и вторая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP2) пропиленового сополимера (R-PP) совместно удовлетворяют неравенству (I)

$$\frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (I);$$

где

Co (R-PP1) представляет собой уровень содержания сомономера [% (масс.)] в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),

Co (R-PP2) представляет собой уровень содержания сомономера [% (масс.)] во второй пропиленовой сополимерной фракции (R-PP2),

и/или

(b) первая пропиленовая сополимерная фракция (R-PP1) и пропиленовая сополимерная фракция (R-PP) совместно удовлетворяют неравенству (II)

$$\frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (II);$$

где

Co (R-PP1) представляет собой уровень содержания сомономера [% (масс.)] в первой пропиленовой сополимерной фракции (R-PP1),

Co (R-PP) представляет собой уровень содержания сомономера [% (масс.)] в пропиленовом сополимере (R-PP).

10. Полипропиленовая композиция (С) по любому одному из предшествующих пп., где минеральный наполнитель (F) представляет собой тальк, предпочтительно тальк характеризуется средним размером частиц d50 в диапазоне от 0,5 до 20,0 мкм.

11. Полипропиленовая композиция (С) по любому одному из предшествующих пп., где полипропиленовая композиция (С) содержит от 2,0 до 15,0% (масс.), при расчете на совокупную

массу композиции, эластомерного сополимера (Е), содержащего звенья, произведенные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов.

12. Полипропиленовая композиция (С) по п.11, где эластомерный сополимер (Е) характеризуется

(а) плотностью, равной или меньшей 935 кг/м³,

и/или

(б) скоростью течения расплава MFR₂ (190°C) согласно измерению в соответствии с документом ISO 1133 в диапазоне от 0,25 до 30,0 г/10 мин.

13. Изделие, содержащее полипропиленовую композицию (С) по любому одному из предшествующих пп.

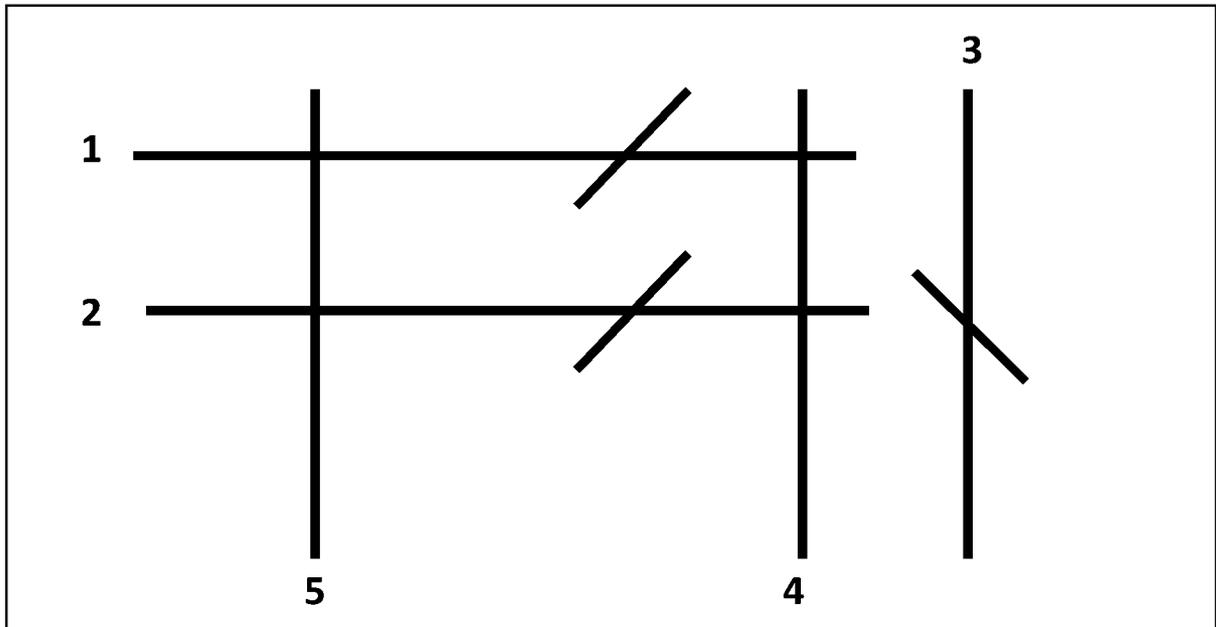
14. Изделие по п.13, где изделием является изделие для автомобиля, предпочтительно внешнее или внутреннее изделие для автомобиля, выбираемое из бамперов, панелей кузова, порогов, боковых наружных панелей, вспомогательных подножек, спойлеров и приборных щитков.

15. Применение полипропиленовой композиции (С) по любому одному из предшествующих пп. от 1 до 12 для уменьшения забраковывания по окрашиваемости у формованного изделия, предпочтительно для уменьшения забраковывания по окрашиваемости у изделия, изготовленного в результате литьевого формования, такого как изделия для автомобиля.

16. Применение по п.15 для выдерживания средней площади забракованной области, которая представляет собой меру адгезии лакокрасочного покрытия, у изделий для автомобиля, таких как внешние или внутренние изделия для автомобиля, равной или меньшей 90 мм².

По доверенности

ФИГ.1



Линии испытания, использующиеся для оценки забракованных окрашенных областей