



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103827200 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201280044178. 5

CO8F 2/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11182161. 7 2011. 09. 21 EP

CN 103154122 A, 2013. 06. 12,

CN 103201339 A, 2013. 07. 10,

EP 1935938 A1, 2008. 06. 25,

EP 2075284 A1, 2009. 07. 01,

EP 2174980 A1, 2010. 04. 14,

WO 2011/104100 A1, 2011. 09. 01,

WO 2010/142540 A1, 2010. 12. 16,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/068298 2012. 09. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/041507 EN 2013. 03. 28

审查员 刘翠

(73) 专利权人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 科妮莉亚·特兰尼格

克劳迪娅·克尼泽尔 彼得·多斯威

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

代理人 王庆艳 刘继富

(51) Int. Cl.

CO8L 23/10(2006. 01)

权利要求书4页 说明书21页

(54) 发明名称

具有优异的刚度和抗冲击平衡的多相丙烯共聚物

(57) 摘要

一种多相丙烯共聚物(HECO),其包含(a)为聚丙烯(PP)的基体(M),所述聚丙烯(PP)包含至少三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3),所述三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)在根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230℃)方面彼此不同,和(b)分散在所述基体(M)中的弹性体(E),其中基于所述多相丙烯共聚物(HECO)的重量包含20重量%或更多的量的所述弹性体(E)。

1. 一种多相丙烯共聚物(HECO),其包含

(a)为聚丙烯(PP)的基体(M),所述聚丙烯(PP)包含至少三种聚丙烯部分PP1、PP2和PP3,所述三种聚丙烯部分PP1、PP2和PP3在230°C和2.16kg载荷下根据ISO 1133所测量的熔体流动速率MFR₂方面彼此不同,其中第一聚丙烯部分PP1以基于所述基体(M)的总重量为20.0重量%到55重量%的量存在,并且具有在230°C和2.16kg载荷下根据ISO 1133所测量的80克/10分钟到500克/10分钟的熔体流动速率MFR₂,第二聚丙烯部分PP2以基于所述基体(M)的总重量为20重量%到55重量%的量存在,并且具有在230°C和2.16kg载荷下根据ISO 1133所测量的20克/10分钟到300克/10分钟的熔体流动速率MFR₂,第三聚丙烯部分PP3以基于所述基体(M)的总重量为10重量%到30重量%的量存在,并且具有在230°C和2.16kg载荷下根据ISO 1133所测量的1克/10分钟到15克/10分钟的熔体流动速率MFR₂,和

(b)分散在所述基体(M)中的弹性体(E),其中基于所述多相丙烯共聚物(HECO)的重量包含25到40重量%的量的所述弹性体(E),并且所述弹性体(E)具有在135°C根据DIN ISO 1628/1测量的0.8dl/g到1.5dl/g的特性黏数。

2. 根据权利要求1所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述多相丙烯共聚物(HECO)具有在230°C和2.16kg载荷下根据ISO 1133所测量的至少50克/10分钟的熔体流动速率MFR₂。

3. 根据权利要求1或2所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述聚丙烯部分PP1、PP2和PP3中的至少一种为丙烯均聚物。

4. 根据权利要求3所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述聚丙烯部分PP1、PP2和PP3中的至少两种为丙烯均聚物。

5. 根据权利要求4所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述聚丙烯部分PP1、PP2和PP3均为丙烯均聚物。

6. 根据权利要求1或2所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述弹性体(E)

(a)具有在190°C和2.16kg载荷下根据ISO 1133所测量的10克/10分钟到80克/10分钟的熔体流动速率MFR₂,和/或

(b)基于所述多相丙烯共聚物(HECO)的总重量,以25重量%到35重量%的量包含在所述多相丙烯共聚物(HECO)中,和/或

(c)具有低于940kg/m³的密度。

7. 根据权利要求1或2所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述弹性体(E)为包含乙烯单体单元和共聚单体单元的乙烯共聚物弹性体,其中所述共聚单体选自C₃到C₂₀的 α -烯烃;或C₅到C₂₀的 α, ω -二烯烃。

8. 根据权利要求7所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述C₃到C₂₀的 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。

9. 根据权利要求7所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和1,7-辛二烯。

10. 根据权利要求1或2所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述聚丙烯(PP)具有在25°C下根据ISO 16152测量的等于或小于3.5重量%的二甲苯冷可溶物(XCS)部分。

11. 根据权利要求1或2所述的多相丙烯共聚物(HECO),其中所述三种聚丙烯部分PP1、PP2和PP3中的每一种都具有在25°C下根据ISO 16152测量的等于或小于4.0重量%的二甲苯冷可溶物(XCS)含量。

12. 根据权利要求1或2所述的多相丙烯共聚物(HECO), 其中所述多相丙烯共聚物(HECO)还包含

(a) 高密度聚乙烯(HDPE)

和/或

(b) 无机填料(F)。

13. 一种用于制备根据前述权利要求中任一项所述的多相丙烯共聚物(HECO)的方法, 其包括以下步骤:

将基体(M)与弹性体(E)以及任选的高密度聚乙烯(HDPE)和无机填料(F)共混。

14. 根据权利要求13所述的用于制备多相丙烯共聚物(HECO)的方法, 其还包括以下步骤:

将选自PP1、PP2和PP3的一种聚丙烯部分与含有其余两种聚丙烯部分的混合物共混。

15. 根据权利要求13或14所述的用于制备多相丙烯共聚物(HECO)的方法, 其还包括以下步骤:

(a) 将选自PP1、PP2和PP3的一种聚丙烯部分与选自PP1、PP2和PP3的另一种不同的聚丙烯部分共混, 然后添加PP1、PP2和PP3的余下部分, 或

(b) 将所述聚丙烯部分PP1、PP2和PP3彼此共混。

16. 根据权利要求14所述的用于制备多相丙烯共聚物(HECO)的方法, 其还包括以下步骤:

(a1) 在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合, 获得第一聚丙烯部分PP1,

(b1) 将所述第一聚丙烯部分PP1转移到第二反应器(R2)中,

(c1) 在所述第二反应器(R2)中并在所述第一聚丙烯部分PP1的存在下, 使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合, 从而获得第二聚丙烯部分PP2, 所述第一聚丙烯部分PP1是与所述第二聚丙烯部分PP2混合的,

(d1) 将步骤(c1)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

(e1) 在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c1)中所获得的混合物的存在下, 使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合, 从而获得第三聚丙烯部分PP3, 其中所述第一聚丙烯部分PP1、所述第二聚丙烯部分PP2和所述第三聚丙烯部分PP3是彼此混合的并形成聚丙烯(PP);

或

(a2) 在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合, 获得第一聚丙烯部分PP1,

(b2) 将所述第一聚丙烯部分PP1转移到第二反应器(R2)中,

(c2) 在所述第二反应器(R2)中并在所述第一聚丙烯部分PP1的存在下, 使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合, 从而获得第三聚丙烯部分PP3, 所述第一聚丙烯部分PP1是与所述第三聚丙烯部分PP3混合的,

(d2) 将步骤(c2)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

(e2) 在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c2)中所获得的混合物的存在下, 使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合, 从而获得第二聚丙烯部分PP2, 其中所述第

一聚丙烯部分PP1、所述第二聚丙烯部分PP2和所述第三聚丙烯部分PP3是彼此混合的并形成聚丙烯(PP)；

或

(a3)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，获得第二聚丙烯部分PP2，

(b3)将所述第二聚丙烯部分PP2转移到第二反应器(R2)中，

(c3)在所述第二反应器(R2)中并在所述第二聚丙烯部分PP2的存在下，使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，从而获得第三聚丙烯部分PP3，所述第二聚丙烯部分PP2是与所述第三聚丙烯部分PP3混合的，

(d3)将步骤(c3)的混合物转移到第三反应器(R3)中，

(e3)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c3)中所获得的混合物的存在下，使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，从而获得第一聚丙烯部分PP1，其中所述第一聚丙烯部分PP1、所述第二聚丙烯部分PP2和所述第三聚丙烯部分PP3是彼此混合的并形成聚丙烯(PP)；

或

(a4)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，获得第二聚丙烯部分PP2，

(b4)将所述第二聚丙烯部分PP2转移到第二反应器(R2)中，

(c4)在所述第二反应器(R2)中并在所述第二聚丙烯部分PP2的存在下，使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，从而获得第一聚丙烯部分PP1，所述第二聚丙烯部分PP2是与所述第一聚丙烯部分PP1混合的，

(d4)将步骤(c4)的混合物转移到第三反应器(R3)中，

(e4)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c4)中所获得的混合物的存在下，使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，从而获得第三聚丙烯部分PP3，其中所述第一聚丙烯部分PP1、所述第二聚丙烯部分PP2和所述第三聚丙烯部分PP3是彼此混合的并形成聚丙烯(PP)；

或

(a5)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，获得第三聚丙烯部分PP3，

(b5)将所述第三聚丙烯部分PP3转移到第二反应器(R2)中，

(c5)在所述第二反应器(R2)中并在所述第三聚丙烯部分PP3的存在下，使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，从而获得第一聚丙烯部分PP1，所述第三聚丙烯部分PP3是与所述第一聚丙烯部分PP1混合的，

(d5)将步骤(c5)的混合物转移到第三反应器(R3)中，

(e5)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c5)中所获得的混合物的存在下，使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合，从而获得第二聚丙烯部分PP2，其中所述第一聚丙烯部分PP1、所述第二聚丙烯部分PP2和所述第三聚丙烯部分PP3是彼此混合的并形成聚丙烯(PP)；

或

(a6)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得第三聚丙烯部分PP3,

(b6)将所述第三聚丙烯部分PP3转移到第二反应器(R2)中,

(c6)在所述第二反应器(R2)中并在所述第三聚丙烯部分PP3的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第二聚丙烯部分PP2,所述第三聚丙烯部分PP3是与所述第二聚丙烯部分PP2混合的,

(d6)将步骤(c6)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

(e6)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c6)中所获得的混合物的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第一聚丙烯部分PP1,其中所述第一聚丙烯部分PP1、所述第二聚丙烯部分PP2和所述第三聚丙烯部分PP3是彼此混合的并形成聚丙烯(PP)。

17.一种制品,其包含根据权利要求1到12中任一项所述的多相丙烯共聚物(HECO)。

18.根据权利要求1到12中任一项所述的多相丙烯共聚物(HECO)在机动车应用中的用途。

具有优异的刚度和抗冲击平衡的多相丙烯共聚物

[0001] 本发明涉及一种新的多相丙烯共聚物(HECO)、其制造以及用途。

[0002] 多相丙烯共聚物在本技术领域是众所周知的。这类多相丙烯共聚物包含其中分散有弹性体共聚物的为丙烯均聚物或无规丙烯共聚物的基体。因此,聚丙烯基体含有(精细)分散的不是基体的一部分的包含物,并且所述包含物含有弹性体。术语包含物表示基体和包含物在多相丙烯共聚物内形成不同的相,所述包含物例如通过高分辨显微镜,如电子显微镜或扫描力显微镜是可见的。

[0003] 薄的厚度和轻的重量是反复不断的市场需求,这是因为其允许能量和材料的节省。为了提供具有这些特征的材料,需要开发具有良好抗冲击性能的高刚性材料。与高流动性相结合的高刚度使得能够降低壁厚而不损失稳定性,从而使得能够制造大的部件。另外,因为需要较少的浇口,所以对于高流动性材料来说可以使工具设计保持简单。此外,因为在较短的冷却时间达到样品脱模所需的特定刚度,所以循环时间缩短是可能的。然而,抗冲击性能需要保持在高的水平。高流动性材料通常由于具有较少立体缺陷的较短聚合物链而显示高的刚度。然而,抗冲击性能由于形成较少缠结的较短聚合物链而降低。因此,获得具有高流动性和刚度以及良好抗冲击性能的材料是一个挑战。

[0004] 另外,可以区分双轴抗冲击强度和三轴抗冲击强度。尽管在多相体系,如多相丙烯共聚物(HECO)中,两者都极强地取决于形态,但是增加两种类型的抗冲击强度都是相当有挑战性的。这是由于以下事实:它们在不同的粒径显示最佳效果。尤其是在小的精细分散的颗粒下改善双轴应力状态下的抗冲击强度(戳穿能量)。这可以通过低分子量的橡胶来实现。然而,这种橡胶对三轴应力状态下的抗冲击强度(Charpy抗冲击强度)是不利的。

[0005] 采用三峰基体构思得到具有优异刚度的丙烯,并得到显示出色的抗冲击-刚度平衡的多相共聚物。该良好的抗冲击-刚度平衡被认为是基于通过基体的高分子量部分获得的橡胶相的精细分散。然而,将该构思应用于具有高的橡胶含量的多相丙烯共聚物(HECO)不是已知的,虽然它们对于机动车应用是必须的。

[0006] 因此,本发明的一个目的是获得具有高流动性和刚度以及良好抗冲击性能的材料。具体地,本发明的一个目的是获得具有高流动性、高刚度、高戳穿能量和高Charpy抗冲击强度的材料。

[0007] 本发明的一个发现为提供一种多相丙烯共聚物,其含有具有宽的分子量分布的基体和相当高的量的弹性体,所述弹性体优选地具有相当低的特性黏数。

[0008] 因此,本申请涉及一种多相丙烯共聚物(HECO),其包含:(a)为聚丙烯(PP)的基体(M),其中所述聚丙烯(PP)包含至少三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3),所述三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)在根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)方面彼此不同;和(b)分散在所述基体(M)中的弹性体(E),其中基于所述多相丙烯共聚物(HECO)的重量以20重量%或更多的量包含所述弹性体(E);任选地少量聚乙烯(PE)和任选地无机填料(F)。

[0009] 本发明还涉及一种用于制备如以上所限定的多相丙烯共聚物(HECO)的方法,其中所述方法包括将弹性体(E)与基体(M)共混的步骤。

[0010] 本发明还涉及一种包含如以上所限定的多相丙烯共聚物(HECO)的制品,和所述多

相丙烯共聚物(HECO)尤其在机动车应用中的用途。

[0011] 以下更详细地描述本发明。

[0012] 多相丙烯共聚物(HECO)

[0013] 根据本发明的多相丙烯共聚物(HECO)包含作为基体(M)的聚丙烯(PP)和分散在其中的弹性体(E)。因此,聚丙烯(PP)基体含有(精细)分散的不是基体(M)的一部分的包含物,且所述包含物含有弹性体(E),并任选地还可以含有少量的结晶聚乙烯(PE)。术语包含物表示基体(M)和包含物在多相丙烯共聚物(HECO)内形成不同的相,所述包含物例如通过高分辨显微镜,如电子显微镜或扫描力显微镜是可见的。

[0014] 优选地,根据本发明的多相丙烯共聚物(HECO)仅包含聚丙烯(PP)和弹性体(E)作为聚合物组分。换言之,多相丙烯共聚物(HECO)还可以含有添加剂,但在一个优选的实施方案中,不含基于多相丙烯共聚物(HECO)的总重量超过8.0重量%,更优选地超过6.0重量%的量的其他聚合物。可以以如此低的量存在的一种另外的聚合物为与弹性体(E)充分混合的聚乙烯(PE),即弹性体(E)和任选地聚乙烯(PE)在基体(M)中形成包含物。因此,特别应了解,本发明的多相丙烯共聚物(HECO)仅含有聚丙烯(PP)(即基体(M))、弹性体(E)和任选地少量聚乙烯(PE)作为仅有的聚合物组分。

[0015] 在本发明的一个优选的方面中,多相丙烯共聚物(HECO)的特征在于相当高的熔体流动速率。熔体流动速率主要取决于平均分子量。这是因为长分子相比短分子使材料具有更低的流动趋势。分子量增加意味着MFR值降低。熔体流动速率(MFR)是在规定的温度和压力条件下通过限定口模排出的聚合物以克/10分钟计所测量的,并且是聚合物黏度的量度,而对于每种聚合物而言其黏度又主要受其分子量和支化程度影响。在230°C和2.16kg载荷下(ISO1133)测量的熔体流动速率表示为MFR₂(230°C)。因此,在本发明中优选的是多相丙烯共聚物(HECO)具有等于或大于50克/10分钟,更优选等于或大于70.0克/10分钟,仍更优选在70.0克/10分钟到200.0克/10分钟范围内,如在75.0克/10分钟到180.0克/10分钟范围内的MFR₂(230°C)。

[0016] 优选地,期望多相丙烯共聚物(HECO)为热机械稳定的。因此,应了解,多相丙烯共聚物(HECO)具有至少160°C,更优选至少162°C,仍更优选在163°C到170°C范围内的熔融温度。

[0017] 多相丙烯共聚物(HECO)的弹性体(E)构成多相丙烯共聚物(HECO)的二甲苯冷可溶物部分的主要部分。因此,相当近似地,多相丙烯共聚物(HECO)的二甲苯冷可溶物(XCS)部分可以等同于多相丙烯共聚物(HECO)的弹性体(E)含量。因此,基于多相丙烯共聚物(HECO),多相丙烯共聚物(HECO)的二甲苯冷可溶物(XCS)部分优选地等于或高于20重量%,更优选在20重量%到50重量%的范围内,还更优选在25%到40重量%的范围内,如在25重量%到35重量%的范围内。

[0018] 在又一个优选的实施方案中,本发明的多相丙烯共聚物(HECO)优选地具有以下特征

[0019] (i)根据ISO527-2所测量的至少1100MPa,更优选至少1200MPa,仍更优选在1100MPa到2500MPa范围内,如在1200MPa到2200MPa范围内的拉伸模量,

[0020] 和/或

[0021] (ii)根据ISO179(1eA;23°C)所测量的至少3.5kJ/m²,更优选至少4.5kJ/m²,仍更优

选在 $4.0\text{kJ}/\text{m}^2$ 到 $10\text{kJ}/\text{m}^2$ 范围内,如在 $4.0\text{kJ}/\text{m}^2$ 到 $8.0\text{kJ}/\text{m}^2$ 范围内的Charpy缺口抗冲击强度,

[0022] 和/或

[0023] (iii)根据ISO179(1eA; -20°C)所测量的至少 $1.0\text{kJ}/\text{m}^2$,更优选至少 $1.2\text{kJ}/\text{m}^2$,仍更优选在 $1.5\text{kJ}/\text{m}^2$ 到 $5.0\text{kJ}/\text{m}^2$ 范围内的Charpy缺口抗冲击强度,

[0024] 和/或

[0025] (iv)根据ISO6603-2使用 $60\times 60\times 2\text{mm}$ 的注塑件用仪器落锤(IFW)测试确定的至少6J,更优选至少12J,仍更优选在8J到28J范围内,如在12J到25J范围内的戳穿能量($+23^\circ\text{C}$),

[0026] 和/或

[0027] (iv)根据ISO6603-2使用 $60\times 60\times 2\text{mm}$ 的注塑件用仪器落锤(IFW)测试确定的至少3J,更优选至少7J,仍更优选在5J到18J范围内,如在7J到15J范围内的戳穿能量(-20°C)。

[0028] 戳穿能量的值优选地适用于没有填料(F)的多相丙烯共聚物(HECO)。

[0029] 以下会更详细地限定多相丙烯共聚物(HECO)的各个组分,即基体(M)和弹性体(E)。

[0030] 如以上所提及的,基体(M)为聚丙烯(PP),更优选无规丙烯共聚物(R-PP)或丙烯均聚物(H-PP),尤其优选丙烯均聚物(H-PP)。

[0031] 因此,聚丙烯(PP)的共聚单体含量等于或小于1.0重量%,还更优选不大于0.8重量%,仍更优选不大于0.5重量%。以上重量百分比基于聚丙烯(PP)的总重量。

[0032] 如以上所提及的,聚丙烯(PP)优选为丙烯均聚物(H-PP)。

[0033] 在本发明全文所使用的表述丙烯均聚物涉及基本上由丙烯单元构成的聚丙烯,即由等于或小于99.5重量%的丙烯单元构成的聚丙烯。在一个优选的实施方案中,丙烯均聚物中仅可检测到丙烯单元。共聚单体含量通过如下文实施例部分所述的FT红外光谱法确定。

[0034] 如果聚丙烯(PP)为无规丙烯共聚物(R-PP),则应了解所述无规丙烯共聚物(R-PP)包含可与丙烯共聚合的单体,例如共聚单体,如乙烯和/或 C_4 到 C_{12} 的 α -烯烃,特别是乙烯和/或 C_4 到 C_8 的 α -烯烃,例如1-丁烯和/或1-己烯。优选地,根据本发明的无规丙烯共聚物(R-PP)包含选自乙烯、1-丁烯和1-己烯的可与丙烯共聚合的单体,尤其由选自乙烯、1-丁烯和1-己烯的可与丙烯共聚合的单体构成。更具体地,本发明的无规丙烯共聚物(R-PP)除丙烯以外还包含衍生自乙烯和/或1-丁烯的单元。在一个优选的实施方案中,无规丙烯共聚物(R-PP)仅包含衍生自乙烯和丙烯的单元。

[0035] 另外,应了解,无规丙烯共聚物(R-PP)优选地具有在大于0.1重量%到2.0重量%范围内,更优选在大于0.1重量%到1.6重量%范围内,还更优选在0.1重量%到1.0重量%范围内的共聚单体含量。以上重量百分比基于无规丙烯共聚物(R-PP)的总重量。

[0036] 术语“无规”表示丙烯共聚物(R-PP)以及第一无规丙烯共聚物(R-PP1)、第二无规丙烯共聚物(R-PP2)和第三无规丙烯共聚物(R-PP3)的共聚单体在丙烯共聚物内随机分布。术语“无规”根据IUPAC(聚合物科学中基本术语的术语表;IUPAC推荐,1996)来理解。

[0037] 如上所述,多相丙烯共聚物(HECO)具有相当高的熔体流动速率。因此,对于其基体(M),即聚丙烯(PP)同样如此。因此优选地,聚丙烯(PP)具有根据ISO1133所测量的在30.0克/10分钟到500.0克/10分钟范围内,更优选在40.0克/10分钟到400.0克/10分钟范围内,仍更优选在50.0克/10分钟到300.0克/10分钟范围内的熔体流动速度 $\text{MFR}_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0038] 另外应了解,多相丙烯共聚物(HECO)的基体(M)以适当宽的分子量分布为特征。因此应了解,多相丙烯共聚物(HECO)的基体,即聚丙烯(PP)具有等于或大于3.0,优选等于或大于3.5,更优选在3.5到8.0范围内,仍更优选在3.5到7.0范围内,如4.0到7.0的分子量分布(MWD)。

[0039] 此外,聚丙烯(PP)可以由其分子量来限定。因此应了解,聚丙烯(PP)具有通过凝胶渗透色谱(GPC;ISO16014-4:2003)所测量的等于或小于175千克/摩尔,更优选等于或小于165千克/摩尔,还更优选在75千克/摩尔到160千克/摩尔范围内,仍更优选在80千克/摩尔到150千克/摩尔范围内的重均分子量(M_w)。

[0040] 聚丙烯(PP)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量是相当适中的。因此,二甲苯冷可溶物(XCS)含量优选等于或小于4.0重量%,更优选等于或小于3.5重量%,仍更优选在0.5重量%到3.0重量%的范围内,如在0.5重量%到2.8重量%的范围内。以上重量百分比基于聚丙烯(PP)的总重量。

[0041] 如上所述,聚丙烯(PP)包含至少三种,更优选地包含三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3),还更优选由三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)组成,所述三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)在根据ISO1133所测量的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 方面彼此不同。

[0042] 在一个优选的实施方案中,第一聚丙烯部分(PP1)具有根据ISO1133所测量的80克/10分钟到500克/10分钟,更优选150克/10分钟到480克/10分钟,还更优选200克/10分钟到450克/10分钟,仍更优选250克/10分钟到450克/10分钟的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0043] 另外,第二聚丙烯部分(PP2)优选地具有根据ISO1133所测量的20克/10分钟到300克/10分钟,更优选50克/10分钟到250克/10分钟,还更优选70克/10分钟到220克/10分钟,仍更优选100克/10分钟到200克/10分钟的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0044] 此外,聚丙烯部分(PP3)优选地具有根据ISO1133所测量的1克/10分钟到15克/10分钟,更优选2克/10分钟到15克/10分钟,还更优选2克/10分钟到12克/10分钟,仍更优选3克/10分钟到10克/10分钟的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0045] 优选地,熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 从第一聚丙烯部分(PP1)到第三聚丙烯部分(PP3)减小。因此,第一聚丙烯部分(PP1)和第三聚丙烯部分(PP3)的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 之比 $[MFR(PP1)/MFR(PP3)]$ 优选为至少10,更优选至少20,还更优选至少30,如在30到60的范围内,和/或第二聚丙烯部分(PP2)和第三聚丙烯部分(PP3)的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 之比 $[MFR(PP2)/MFR(PP3)]$ 优选为至少5,更优选至少7,还更优选至少10。

[0046] 在另一优选的实施方案中,熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 从第一聚丙烯部分(PP1)到第二聚丙烯部分(PP2)减小,并从第二聚丙烯部分(PP2)到第三聚丙烯部分(PP3)减小。因此,第二聚丙烯部分(PP2)优选地具有比第一聚丙烯部分(PP1)低的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$,但具有比第三聚丙烯部分(PP3)高的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0047] 因此,第三聚丙烯部分(PP3)优选地具有三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)中,更优选聚丙烯(PP)中存在的所有聚合物中最低的熔体流动速率 $MFR_2(230^\circ\text{C})$ 。

[0048] 优选地,聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)中的至少一种为丙烯均聚物,甚至更优选地,全部聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)都为丙烯均聚物。

[0049] 因此,在一个优选的实施方案中,多相丙烯共聚物(HECO)的基体(M),即聚丙烯(PP)包含

[0050] (a)为第一丙烯均聚物(H-PP1)或第一无规丙烯共聚物(R-PP1)的第一聚丙烯部分(PP1),

[0051] (b)为第二丙烯均聚物(H-PP2)或第二无规丙烯共聚物(R-PP2)的第二聚丙烯部分(PP2),

[0052] (c)为第三丙烯均聚物(H-PP3)或第三无规丙烯共聚物(R-PP3)的第三聚丙烯部分(PP3),

[0053] 前提是三种部分PP1、PP2和PP3中的至少一种为丙烯均聚物,优选地至少第一聚丙烯部分(PP1)为丙烯均聚物,更优选地全部三种部分(PP1)、(PP2)和(PP3)都为丙烯均聚物。

[0054] 如以上所提及的,特别优选地,至少第一聚丙烯部分(PP1)为丙烯均聚物,即所谓的第一丙烯均聚物(H-PP1)。甚至更优选地,该第一聚丙烯部分(PP1)具有三种聚丙烯(PP1)、(PP2)和(PP3)中最高的熔体流动速率MFR₂(230°C)。

[0055] 仍更优选地,除了第一聚丙烯部分(PP1)之外,第二聚丙烯部分(PP2)或第三聚丙烯部分(PP3)也为丙烯均聚物。换言之,优选地,聚丙烯(PP)仅包含一种为无规丙烯共聚物的聚丙烯部分,优选地仅由一种为无规丙烯共聚物的聚丙烯部分组成。因此,第二聚丙烯部分(PP2)为丙烯均聚物,即所谓的第二丙烯均聚物(H-PP2),或第三聚丙烯部分(PP3)为丙烯均聚物,即所谓的第三丙烯均聚物(H-PP3)。

[0056] 尤其优选地,全部三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)都为丙烯均聚物。

[0057] 以下会更详细地描述三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)。

[0058] 如以上所提及的,聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)可以为无规丙烯共聚物或丙烯均聚物。在任何情况下,对于聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)中的每一种共聚单体含量都应相当低。因此,三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)中的每一种的共聚单体含量都不大于1.0重量%,还更优选不大于0.8重量%,仍更优选不大于0.5重量%。在无规丙烯共聚物部分(R-PP1)、(R-PP2)和(R-PP3)的情况下,应了解,对于无规丙烯共聚物部分(R-PP1)、(R-PP2)和(R-PP3)中的每一种的共聚单体含量在大于0.2重量%到3.0重量%的范围内,更优选在大于0.2重量%到2.5重量%的范围内,还更优选在0.2重量%到2.0重量%的范围内。以上重量百分比基于各个无规丙烯共聚物部分的重量。

[0059] (R-PP1)、(R-PP2)和(R-PP3)彼此独立地包含可与丙烯共聚合的单体,例如共聚单体,如乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃,特别是乙烯和/或C₄到C₈的 α -烯烃,例如1-丁烯和/或1-己烯。优选地,(R-PP1)、(R-PP2)和(R-PP3)彼此独立地包含选自乙烯、1-丁烯和1-己烯的可与丙烯共聚合的单体,尤其是彼此独立地由选自乙烯、1-丁烯和1-己烯的可与丙烯共聚合的单体构成。更具体地,(R-PP1)、(R-PP2)和(R-PP3)除丙烯以外还彼此独立地包含衍生自乙烯和/或1-丁烯的单元。在一个优选的实施方案中,(R-PP1)、(R-PP2)和(R-PP3)除丙烯以外具有相同的共聚单体。因此,在一个尤其优选的实施方案中,(R-PP1)、(R-PP2)和(R-PP3)仅包含衍生自乙烯和丙烯的单元。

[0060] 如上所述,第一聚丙烯部分(PP1)为无规丙烯共聚物部分(R-PP1)或丙烯均聚物部分(H-PP1),优选丙烯均聚物部分(H-PP1)。

[0061] 第一聚丙烯部分(PP1)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量优选等于或小于4.0重量%,更优选等于或小于3.5重量%,仍更优选在0.8重量%到4.0重量%的范围内,如在0.8重量%到3.0重量%的范围内。以上重量百分比基于第一聚丙烯部分(PP1)的重量。

[0062] 如上所述,第一聚丙烯部分(PP1)的特征在于相当高的熔体流动速率MFR₂(230℃)。因此应了解,根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230℃)等于或大于80克/10分钟,优选等于或大于150克/10分钟,更优选在80克/10分钟到500克/10分钟的范围内,仍更优选在150克/10分钟到480克/10分钟的范围内,还更优选在200克/10分钟到450克/10分钟的范围内,仍更优选在250克/10分钟到450克/10分钟的范围内。

[0063] 可替代地或另外地,第一聚丙烯部分(PP1)限定为低的分子量。因此应了解,第一聚丙烯部分(PP1)具有通过凝胶渗透色谱(GPC;ISO16014-4:2003)所测量的等于或小于130千克/摩尔,更优选等于或小于110千克/摩尔,还更优选在72千克/摩尔到110千克/摩尔范围内,仍更优选在75千克/摩尔到100千克/摩尔范围内的重均分子量(M_w)。

[0064] 第二聚丙烯部分(PP2)可以为无规丙烯共聚物部分(第二无规丙烯共聚物部分(R-PP2))或丙烯均聚物部分(第二丙烯均聚物部分(H-PP2)),优选丙烯均聚物部分(第二丙烯均聚物部分(H-PP2))。

[0065] 第二聚丙烯部分(PP2)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量优选等于或小于4.0重量%,更优选等于或小于3.5重量%,仍更优选在0.8重量%到4.0重量%的范围内,如在0.8重量%到3.0重量%的范围内。以上重量百分比基于第二聚丙烯部分(PP2)的重量。

[0066] 如上所述,第二聚丙烯部分(PP2)具有比第三聚丙烯部分(PP3)高的熔体流动速率MFR₂(230℃)。另一方面,第一聚丙烯部分(PP1)的熔体流动速率MFR₂(230℃)可以高于或等于、优选高于第二聚丙烯部分(PP2)的熔体流动速率MFR₂(230℃)。因此应了解,第二聚丙烯部分(PP2)具有根据ISO1133所测量的在20克/10分钟到300克/10分钟范围内,优选在50克/10分钟到250克/10分钟范围内,更优选在70克/10分钟到小于220克/10分钟范围内,还更优选在100克/10分钟到200克/10分钟范围内的熔体流动速率MFR₂(230℃)。

[0067] 第三聚丙烯部分(PP3)可以为无规丙烯共聚物部分(第三无规丙烯共聚物部分(R-PP3))或丙烯均聚物部分(第三丙烯均聚物部分(H-PP3)),优选丙烯均聚物部分(第三丙烯均聚物部分(H-PP3))。

[0068] 第三聚丙烯部分(PP3)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量优选等于或小于4.0重量%,更优选等于或小于3.5重量%,仍更优选在0.8重量%到4.0重量%的范围内,如在0.8重量%到3.0重量%的范围内。以上重量百分比基于第三聚丙烯部分(PP3)的重量。

[0069] 如上所述,第三聚丙烯(PP3)优选地具有三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)中最低的熔体流动速率MFR₂(230℃),更优选地具有聚丙烯(PP)内存在的聚合物部分中最低的熔体流动速率MFR₂(230℃)。因此应了解,第三聚丙烯(PP3)具有根据ISO1133所测量的在1.0克/10分钟到15.0克/10分钟范围内,优选在2.0克/10分钟到15.0克/10分钟范围内,仍更优选在2.0克/10分钟到12.0克/10分钟范围内,如3克/10分钟到10克/10分钟的熔体流动速率MFR₂(230℃)。

[0070] 如果各个部分以特定的量存在,那么可以获得极好的结果。因此优选地,根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230℃)在1.0克/10分钟到15.0克/10分钟范围内(优选在2.0克/10分钟到15.0克/10分钟范围内,仍更优选在2.0克/10分钟到12.0克/10分钟范围内)的熔体流动速率MFR₂(230℃)聚丙烯部分的量,优选第三聚丙烯部分(PP3)的量在10重量%到30重量%的范围内,更优选在10重量%到25重量%的范围内,仍更优选在15重量%到25重量%的范围内。以上数值基于基体(M)的总重量,优选地基于聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和

(PP3)一起的量。

[0071] 另外应了解,根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)在80.0克/10分钟到500.0克/10分钟范围内的聚丙烯部分的量,优选第一聚丙烯部分(PP1)的量在20重量%到55重量%的范围内,优选在25重量%到45重量%的范围内,更优选在30重量%到45重量%的范围内,仍更优选35重量%到45重量%。以上数值基于基体(M)的总重量,优选地基于聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)一起的量。

[0072] 最后,三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)中的其余部分,优选地第二聚丙烯部分(PP2)以在20重量%到55重量%的范围内,优选在25重量%到55重量%的范围内,更优选在30重量%到45重量%的范围内,仍更优选35重量%到45重量%的量存在。以上数值基于基体(M),即聚丙烯(PP)的总量,优选地基于聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)一起的量。

[0073] 因此,在一个优选的实施方案中,根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)在1.0克/10分钟到15.0克/10分钟范围内的聚丙烯部分,优选地第三聚丙烯部分(PP3)与根据ISO1133所测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)在80.0克/10分钟到500.0克/10分钟范围内的聚丙烯部分,优选地第一聚丙烯部分(PP1)的重量比[PP3/PP1]在10/45到25/30的范围内,更优选在1/3到5/7的范围内。

[0074] 可以获得非常好的结果,前提是基于第一聚丙烯部分(PP1)、第二聚丙烯部分(PP2)和第三聚丙烯部分(PP3)的总量,聚丙烯(PP)包含

[0075] (a)20.0重量%到55.0重量%,优选25.0重量%到45.0重量%的第一聚丙烯(PP1),

[0076] (b)20.0重量%到55.0重量%,优选25.0重量%到55.0重量%的第二聚丙烯(PP2),和

[0077] (c)10.0重量%到30.0重量%,优选15.0重量%到25.0重量%的第三聚丙烯(PP3)。

[0078] 在一个实施方案中,聚丙烯(PP)以序列聚合方法进行制备,优选地如以下详细描述。因此,三种聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)为均匀混合物,这通过机械共混是无法得到的。在另一实施方案中,聚丙烯(PP)通过将聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)共混来获得。

[0079] 本发明的另一必要组分为弹性体(E)。

[0080] 如以上所提及的,弹性体(E)的性能主要影响最终多相丙烯共聚物(HECO)的二甲苯冷可溶物(XCS)。换言之,以下对于弹性体(E)所限定的性能同样适用于多相丙烯共聚物(HECO)的二甲苯冷可溶物(XCS)部分。

[0081] 所述弹性体可以是任意弹性体。然而,在本发明的一个优选实施方案中,弹性体(E)为包含乙烯单体单元和共聚单体单元的乙烯共聚物弹性体,其中所述共聚单体选自C₃到C₂₀的 α -烯烃,优选丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯;或C₅到C₂₀的 α, ω -二烯烃,优选1,7-辛二烯。在一个更优选的实施方案中,共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯,尤其优选1-辛烯。

[0082] 在一个实施方案中,弹性体(E)具有根据ISO1133所测量的10克/10分钟到80克/10分钟的熔体流动速率MFR₂(190°C)。更优选地,弹性体(E)具有15克/10分钟到70克/10分钟,仍更优选20克/10分钟到60克/10分钟,还更优选20克/10分钟到50克/10分钟的熔体流动速率MFR₂(190°C)。

[0083] 在另一优选的实施方案中,弹性体(E)具有0.7d1/g到2.5d1/g,优选0.8d1/g到2.0d1/g,更优选0.8d1/g到1.5d1/g的特性黏数。特性黏数根据DIN ISO1628/1,1999年十月(在135°C下在萘烷中)进行测量。

[0084] 此外,弹性体(E)优选地具有低于 $940\text{kg}/\text{m}^3$,更优选 $920\text{kg}/\text{m}^3$ 或更低,仍更优选在 $850\text{kg}/\text{m}^3$ 到 $920\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内,还更优选在 $860\text{kg}/\text{m}^3$ 到 $910\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内的密度。如以上所提及的,多相丙烯共聚物(HECO)还可以包含聚乙烯(PE),特别是如以下所限定的聚乙烯(PE)。在这种情况下,优选地,弹性体和聚乙烯(PE)的混合物显示出如在本段落中所给出的密度。

[0085] 本发明的一个重要的方面在于多相丙烯共聚物(HECO)中弹性体(E)的量相当高。因此,优选地,基于多相丙烯共聚物(HECO)的总重量,优选地基于基体(M)即聚丙烯(PP)和弹性体(E)一起的重量,弹性体(E)以等于或大于20.0重量%的量,更优选地以等于或大于20.0重量%到50.0重量%的量,还更优选地以25.0重量%到40.0重量%的量存在于多相丙烯共聚物(HECO)中。

[0086] 因此,优选地,基体(M)和弹性体(E)之间的重量比($[M]/[E]$)小于4.0,更优选1.0到小于4.0,还更优选1.5到3.0。

[0087] 因此,优选地,基于多相丙烯共聚物(HECO),优选地基于聚丙烯(PP)和弹性体(E)的总量,多相丙烯共聚物(HECO)包含

[0088] (a)小于80重量%,更优选50.0重量%到80.0重量%,仍更优选60.0重量%到75.0重量%的基体(M),即聚丙烯(PP),和

[0089] (b)等于或大于20重量%,更优选20.0重量%到50.0重量%,仍更优选25.0重量%到40.0重量%的弹性体(E)。

[0090] 聚乙烯(PE)

[0091] 根据本发明的多相丙烯共聚物(HECO)任选地还包含结晶聚乙烯(PE)。表述“结晶”表示聚乙烯(PE)与弹性体(E)不同。聚乙烯(PE)是结晶的并且不溶于冷二甲苯,而弹性体(E)主要为非结晶的并且由此溶解于冷二甲苯。在一个优选的实施方案中,聚乙烯(PE)为高密度聚乙烯(HDPE)。根据本发明所使用的高密度聚乙烯(HDPE)在本领域中是众所周知的,并且可以商购得到。

[0092] 高密度聚乙烯(HDPE)优选地具有15克/10分钟到45克/10分钟,优选20克/10分钟到40克/10分钟,更优选25克/10分钟到35克/10分钟的熔体流动速率 $\text{MFR}_2(190^\circ\text{C})$ 。

[0093] 高密度聚乙烯(HDPE)一般具有至少 $940\text{kg}/\text{m}^3$,优选至少 $945\text{kg}/\text{m}^3$,更优选至少 $955\text{kg}/\text{m}^3$,仍更优选在 $945\text{kg}/\text{m}^3$ 到 $970\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内,还更优选在 $950\text{kg}/\text{m}^3$ 到 $965\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内的密度。

[0094] 基于多相丙烯共聚物(HECO)的总重量,高密度聚乙烯(HDPE)可以以最多8重量%,优选最多5重量%,更优选在0到8重量%范围内,如在1重量%到8重量%范围内,还更优选在0到6重量%范围内,如在1重量%到6重量%范围内的量存在。

[0095] 当存在时,聚乙烯(PE),即高密度聚乙烯(HDPE)也分散在多相丙烯共聚物(HECO)的基体(M),即聚丙烯(PP)中。更确切地,聚乙烯(PE),即高密度聚乙烯(HDPE)与弹性体充分混合,从而与弹性体(E)一起形成多相丙烯共聚物(HECO)的包含物。

[0096] 无机填料

[0097] 除了以上所讨论的聚合物组分之外,基于多相丙烯共聚物(HECO)的总重量,多相丙烯共聚物(HECO)还可以任选地包含最多25重量%,优选最多22重量%,更优选在4重量%到25重量%范围内,仍更优选5重量%到20重量%的量的无机填料(F)。优选地,无机填料(F)为页硅酸盐、云母或硅灰石。甚至更优选地,无机填料(F)选自云母、硅灰石、高岭石、蒙皂石、蒙

脱石和滑石。最优选地,无机填料(F)为滑石。

[0098] 矿物填料(F)优选地具有等于或小于 $20\mu\text{m}$,更优选地在 $2.5\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ 范围内,如在 $2.5\mu\text{m}$ 到 $8.0\mu\text{m}$ 范围内的截止粒径 d_{95} [质量百分比]。

[0099] 一般地,无机填料(F)具有根据公知的BET方法利用 N_2 气体作为分析吸附物所测量的小于 $22\text{m}^2/\text{g}$,更优选地小于 $20\text{m}^2/\text{g}$,还更优选地小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。满足这些要求的无机填料(F)优选为各向异性的矿物填料(F),如滑石、云母和硅灰石。

[0100] 其他组分

[0101] 本发明的多相丙烯共聚物(HECO)可以包含典型的添加剂,如除酸剂(AS)、抗氧化剂(AO)、成核剂(NA)、受阻胺光稳定剂(HALS)、滑爽剂(SA)和颜料。优选地,在本发明的多相丙烯共聚物(HECO)内,排除无机填料(F)的添加剂的量应不超过7重量%,更优选地应不超过5重量%,如不超过3重量%。

[0102] 因此,基于多相丙烯共聚物(HECO)的总重量,多相丙烯共聚物(HECO)优选地包含

[0103] (a)小于75.0重量%,更优选50.0重量%到70.0重量%,仍更优选60.0重量%到65.0重量%的基体(M),即聚丙烯(PP),和

[0104] (b)等于或大于20.0重量%,更优选20.0重量%到50.0重量%,仍更优选25.0重量%到40.0重量%的弹性体(E),

[0105] (c)最多8重量%,更优选0到8重量%,如在1重量%到8重量%范围内,仍更优选在0到6重量%范围内的聚乙烯(PE),优选高密度聚乙烯(HDPE),

[0106] (d)最多25重量%,更优选4重量%到25重量%,仍更优选5重量%到20重量%的无机填料(F),优选滑石。

[0107] 由多相丙烯共聚物(HECO)制成的制品

[0108] 本发明的多相丙烯共聚物(HECO)优选地用于生产机动车制品,如机动车模塑制品,优选机动车注塑制品。甚至更优选地用于生产汽车内部和外部制品,如保险杠、侧饰件、脚踏辅助装置、车身板件、扰流板、仪表板、内部饰件等,尤其是保险杠。

[0109] 本发明还提供(机动车)制品,如注塑制品,其包含至少60重量%,更优选地至少70重量%,还更优选地至少75重量%的本发明的多相丙烯共聚物(HECO),如由本发明的多相丙烯共聚物(HECO)构成。因此,本发明尤其涉及机动车制品,尤其涉及汽车内部和外部制品,如保险杠、侧饰件、脚踏辅助装置、车身板件、扰流板、仪表板、内部饰件等,特别是保险杠,其包含至少60重量%,更优选至少70重量%,还更优选至少75重量%的本发明的多相丙烯共聚物(HECO),如由本发明的多相丙烯共聚物(HECO)构成。

[0110] 根据本发明的用途

[0111] 本发明还涉及如上所述的多相丙烯共聚物(HECO)在机动车应用中的用途。在一个优选的实施方案中,多相丙烯共聚物(HECO)在保险杠中使用。

[0112] 现在将通过下文所提供的实施例更加详细地描述本发明。

[0113] 多相丙烯共聚物(HECO)的制备

[0114] 如上文所限定的多相丙烯共聚物(HECO)可以通过如下文所限定的方法进行制备。

[0115] 根据本发明的多相丙烯共聚物(HECO)可以通过包括将弹性体(E)与基体(M)共混的步骤的方法来制备。术语“共混”根据本发明是指提供至少两种不同的已经存在的物质的共混物的动作。另一方面,术语“混合”包括共混,但还包括在一种物质存在下通过使另一种

物质反应来原位形成共混物。

[0116] 根据本发明的方法还可以包括将选自(PP1)、(PP2)和(PP3)的一种聚丙烯部分与含有其余两种聚丙烯部分的混合物共混从而获得聚丙烯(PP)的步骤。在另一实施方案中,用于制备聚丙烯(PP)的方法包括以下步骤:(a)将选自(PP1)、(PP2)和(PP3)的一种聚丙烯部分与选自(PP1)、(PP2)和(PP3)的另一种不同的聚丙烯部分共混,然后添加选自(PP1)、(PP2)和(PP3)的余下部分,或(b)在一个步骤中将聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)彼此共混。各个聚丙烯部分(PP1)、(PP2)和(PP3)可以用传统方式,例如在环式反应器中或在环式/气相反应器系统中进行制备。

[0117] 在另一实施方案中,本发明涉及一种用于制备根据本发明的聚丙烯(PP)的序列聚合方法,所述聚丙烯(PP)包含第一聚丙烯部分(PP1)、第二聚丙烯部分(PP2)和第三聚丙烯部分(PP3)。所述方法可以包括以下步骤:

[0118] (a1)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得第一聚丙烯部分(PP1),

[0119] (b1)将所述第一聚丙烯部分(PP1)转移到第二反应器(R2)中,

[0120] (c1)在所述第二反应器(R2)中并在所述第一聚丙烯部分(PP1)的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第二聚丙烯部分(PP2),所述第一聚丙烯部分(PP1)是与所述第二聚丙烯部分(PP2)混合的,

[0121] (d1)将步骤(c1)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

[0122] (e1)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c1)中所获得的混合物的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第三聚丙烯部分(PP3),其中所述第一聚丙烯部分(PP1)、所述第二聚丙烯部分(PP2)和所述第三聚丙烯部分(PP3)是彼此混合的并形成聚丙烯(PP);

[0123] 或

[0124] (a2)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得第一聚丙烯部分(PP1),

[0125] (b2)将所述第一聚丙烯部分(PP1)转移到第二反应器(R2)中,

[0126] (c2)在所述第二反应器(R2)中并在所述第一聚丙烯部分(PP1)的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第三聚丙烯部分(PP3),所述第一聚丙烯部分(PP1)是与所述第三聚丙烯部分(PP3)混合的,

[0127] (d2)将步骤(c2)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

[0128] (e2)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c2)中所获得的混合物的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第二聚丙烯部分(PP2),其中所述第一聚丙烯部分(PP1)、所述第二聚丙烯部分(PP2)和所述第三聚丙烯部分(PP3)是彼此混合的并形成聚丙烯(PP);

[0129] 或

[0130] (a3)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得第二聚丙烯部分(PP2),

[0131] (b3)将所述第二聚丙烯部分(PP2)转移到第二反应器(R2)中,

[0132] (c3)在所述第二反应器(R2)中并在所述第二聚丙烯部分(PP2)的存在下,使丙烯

和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第三聚丙烯部分(PP3),所述第二聚丙烯部分(PP2)是与所述第三聚丙烯部分(PP3)混合的,

[0133] (d3)将步骤(c3)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

[0134] (e3)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c3)中所获得的混合物的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第一聚丙烯部分(PP1),其中所述第一聚丙烯部分(PP1)、所述第二聚丙烯部分(PP2)和所述第三聚丙烯部分(PP3)是彼此混合的并形成聚丙烯(PP);

[0135] 或

[0136] (a4)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得第二聚丙烯部分(PP2),

[0137] (b4)将所述第二聚丙烯部分(PP2)转移到第二反应器(R2)中,

[0138] (c4)在所述第二反应器(R2)中并在所述第二聚丙烯部分(PP2)的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第一聚丙烯部分(PP1),所述第二聚丙烯部分(PP2)是与所述第一聚丙烯部分(PP1)混合的,

[0139] (d4)将步骤(c4)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

[0140] (e4)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c4)中所获得的混合物的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第三聚丙烯部分(PP3),其中所述第一聚丙烯部分(PP1)、所述第二聚丙烯部分(PP2)和所述第三聚丙烯部分(PP3)是彼此混合的并形成聚丙烯(PP);

[0141] 或

[0142] (a5)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得第三聚丙烯部分(PP3),

[0143] (b5)将所述第三聚丙烯部分(PP3)转移到第二反应器(R2)中,

[0144] (c5)在所述第二反应器(R2)中并在所述第三聚丙烯部分(PP3)的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第一聚丙烯部分(PP1),所述第三聚丙烯部分(PP3)是与所述第一聚丙烯部分(PP1)混合的,

[0145] (d5)将步骤(c5)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

[0146] (e5)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c5)中所获得的混合物的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第二聚丙烯部分(PP2),其中所述第一聚丙烯部分(PP1)、所述第二聚丙烯部分(PP2)和所述第三聚丙烯部分(PP3)是彼此混合的并形成聚丙烯(PP);

[0147] 或

[0148] (a6)在第一反应器(R1)中使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,获得第三聚丙烯部分(PP3),

[0149] (b6)将所述第三聚丙烯部分(PP3)转移到第二反应器(R2)中,

[0150] (c6)在所述第二反应器(R2)中并在所述第三聚丙烯部分(PP3)的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第二聚丙烯部分(PP2),所述第三聚丙烯部分(PP3)是与所述第二聚丙烯部分(PP2)混合的,

[0151] (d6)将步骤(c6)的混合物转移到第三反应器(R3)中,

[0152] (e6)在所述第三反应器(R3)中并在步骤(c6)中所获得的混合物的存在下,使丙烯和任选地至少一种乙烯和/或C₄到C₁₂的 α -烯烃聚合,从而获得第一聚丙烯部分(PP1),其中所述第一聚丙烯部分(PP1)、所述第二聚丙烯部分(PP2)和所述第三聚丙烯部分(PP3)是彼此混合的并形成聚丙烯(PP)。

[0153] 优选地,在第二反应器(R2)和第三反应器(R3)之间,将共聚单体闪蒸排出。

[0154] 对于聚丙烯(PP)、第一聚丙烯部分(PP1)、第二聚丙烯部分(PP2)和第三聚丙烯部分(PP3)的优选实施方案,参考上文给出的限定。

[0155] 术语“序列聚合方法”表示聚丙烯是在串联连接的至少三个反应器中制备的。因此,本方法至少包括第一反应器(R1)、第二反应器(R2)和第三反应器(R3)。术语“聚合反应器”应当表示发生主要聚合之处。因此,如果方法由四个聚合反应器构成,则该定义不排除整个方法包括例如预聚合反应器中的预聚合步骤的选择。术语“由……构成”在主要聚合反应器方面仅是封闭形式。

[0156] 第一反应器(R1)优选为浆料反应器(SR),并可以是以本体或浆料操作的任意连续的或简单搅拌的间歇釜式反应器或环式反应器。本体表示在包含至少60%(w/w)单体的反应介质中的聚合。根据本发明,浆料反应器(SR)优选为(本体)环式反应器(LR)。

[0157] 第二反应器(R2)和第三反应器(R3)优选为气相反应器(GPR)。这类气相反应器(GPR)可以是任何机械搅拌的反应器或流化床反应器。优选地,气相反应器(GPR)包括具有至少0.2m/秒的气体速度的机械搅拌流化床反应器。因此应了解,气相反应器为优选地具有机械搅拌器的流化床型反应器。

[0158] 因此,在一个优选的实施方案中,第一反应器(R1)为浆料反应器(SR),如环式反应器(LR),而第二反应器(R2)和第三反应器(R3)为气相反应器(GPR)。因此,对于本方法,使用串联连接的至少三个,优选三个聚合反应器,即浆料反应器(SR)、如环式反应器(LR),第一气相反应器(GPR-1),和第二气相反应器(GPR-2)。根据需要,在浆料反应器(SR)之前放置预聚合反应器。

[0159] 一种优选的多阶段方法为“环式-气相”方法,例如由丹麦的Borealis A/S所开发的(被称为**BORSTAR**[®]技术),例如在专利文献中,如EP0887379、W092/12182W02004/000899、W02004/111095、W099/24478、W099/24479或W000/68315中所描述的。

[0160] 另一合适的浆料-气相方法为Basell的**Spheripol**[®]方法。

[0161] 优选地,在本发明用于制备如以上所限定的聚丙烯(PP)的方法中,步骤(a)的第一反应器(R1),即浆料反应器(SR),如环式反应器(LR)的条件可以如下:

[0162] -温度在50°C到110°C的范围内,优选在60°C和100°C之间,更优选在68°C和95°C之间,

[0163] -压力在20巴到80巴的范围内,优选在40巴到70巴之间,

[0164] -可以加入氢用于以本身已知的方式控制摩尔质量。

[0165] 然后,将来自步骤(a)的反应混合物转移到第二反应器(R2),即气相反应器(GPR-1),即转移到步骤(c),而步骤(c)中的条件优选如下:

[0166] -温度在50°C到130°C的范围内,优选在60°C和100°C之间,

[0167] -压力在5巴到50巴的范围内,优选在15巴到35巴之间,

[0168] 可以加入氢用于以本身已知的方式控制摩尔质量。

[0169] 第三反应器(R3), 优选第二气相反应器(GPR-2)中的条件与第二反应器(R2)的相似。

[0170] 在三个反应器区域中停留时间可以变化。

[0171] 在用于制备聚丙烯的方法的一个实施方案中, 本体反应器, 例如环式反应器中的停留时间在0.1小时到2.5小时的范围内, 例如0.15小时到1.5小时, 气相反应器中的停留时间一般会是0.2小时到6.0小时, 如0.5小时到4.0小时。

[0172] 如果需要, 可以在第一反应器(R1), 即浆料反应器(SR), 如环式反应器(LR)中在超临界条件下以已知的方式和/或在气相反应器(GPR)中以冷凝模式进行聚合。

[0173] 优选地, 方法还包括利用如下文所详细描述催化剂体系的预聚合, 所述催化剂体系包含齐格勒-纳塔主催化剂、外部供体和任选地助催化剂。

[0174] 在一个优选的实施方案中, 预聚合在液体丙烯中以本体浆料聚合的方式进行, 即液相主要包括丙烯, 以及少量的其他反应物和任选地溶解于其中的惰性组分。

[0175] 预聚合反应一般在10°C到60°C, 优选15°C到50°C, 更优选20°C到45°C的温度下进行。

[0176] 预聚合反应器中的压力不是关键的, 但必须足够高以维持反应混合物处于液相。因此, 压力可以为20巴到100巴, 例如30巴至70巴。

[0177] 优选地将催化剂组分全部引入到预聚合步骤。然而, 当固体催化剂组分(i)和助催化剂(ii)可以分别进料时, 能够仅将一部分助催化剂引入到预聚合阶段中, 剩余部分引入到后续的聚合阶段中。另外, 在这种情况下, 必须将如此多的助催化剂引入到预聚合阶段中, 以使得其中获得足够的聚合反应。

[0178] 还可以将其他组分添加到预聚合阶段。因此, 如本技术领域已知的, 可以将氢添加到预聚合阶段中以控制预聚合物的分子量。另外, 可以使用抗静电添加剂以阻止颗粒彼此黏附或黏附到反应器壁上。

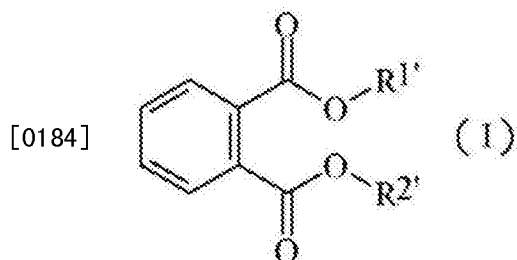
[0179] 预聚合条件和反应参数的精确控制在本技术领域的范围内。

[0180] 根据本发明, 聚丙烯(PP)优选地是在催化剂体系的存在下通过如上所述的多阶段聚合方法获得的, 所述催化剂体系包含齐格勒-纳塔主催化剂作为组分(i), 所述齐格勒-纳塔主催化剂含有低级醇和邻苯二甲酸酯的酯交换产物。

[0181] 根据本发明所使用的主催化剂是通过以下步骤制备的

[0182] a) 使经喷雾结晶或乳液固化的MgCl₂和C₁到C₂的醇的加合物与TiCl₄反应

[0183] b) 在所述C₁到C₂的醇与式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯发生酯交换的条件下使阶段a)的产物与所述式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯反应以形成内部供体



[0185] 其中R^{1'}和R^{2'}独立地为至少C₅的烷基

[0186] c)清洗阶段b)的产物,或

[0187] d)任选地使步骤c)的产物与另外的TiCl₄反应。

[0188] 主催化剂如例如在专利申请W087/07620、W092/19653、W092/19658和EP0491566中所限定来制备。这些文件的内容通过引用包含在本文中。

[0189] 首先形成式MgCl₂*nROH的MgCl₂和C₁到C₂的醇的加合物,其中R为甲基或乙基且n为1到6。乙醇优选地用作醇。

[0190] 首先熔融然后喷雾结晶或乳液固化的加合物用作催化剂载体。

[0191] 在下一步中,式MgCl₂*nROH的经喷雾结晶或乳液固化的加合物与TiCl₄接触以形成钛化载体,其中R为甲基或乙基,优选乙基且n为1到6,然后是以下步骤

[0192] • 将以下物质加入所述钛化载体以形成第一产物

[0193] (i)式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯,其中R¹'和R²'独立地为至少C₅的烷基,如至少C₈的烷基,

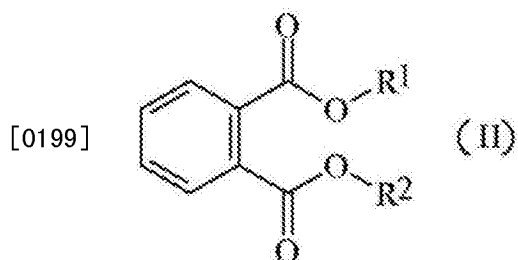
[0194] 或优选地

[0195] (ii)式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯,其中R¹'和R²'为相同的,且为至少C₅的烷基,如至少C₈的烷基,

[0196] 或更优选地

[0197] (iii)式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯,其选自邻苯二甲酸丙基己基酯(PrHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯(DTDP),还更优选地式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯为邻苯二甲酸二辛酯(DOP)如邻苯二甲酸二异辛酯或邻苯二甲酸二(乙基己)酯,尤其是邻苯二甲酸二(乙基己)酯,

[0198] • 使所述第一产物经历适宜的酯交换条件,即经历高于100°C,优选在100°C到150°C之间,更优选130°C到150°C之间的温度,以使所述甲醇或乙醇与所述式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯的所述酯基进行酯交换,以形成优选地至少80摩尔%,更优选至少90摩尔%,最优选至少95摩尔%的式(II)的邻苯二甲酸二烷基酯



[0200] 其中R¹和R²为甲基或乙基,优选乙基,

[0201] 式(II)的邻苯二甲酸二烷基酯为内部供体,和

[0202] • 回收所述酯交换产物作为主催化剂组合物(组分(i))。

[0203] 式MgCl₂*nROH的加合物(其中R为甲基或乙基且n为1到6)在一个优选实施方案中熔融,然后熔体优选地通过气体注入到冷却的溶剂或冷却的气体中,从而所述加合物结晶为形态有利的形式,如例如在W087/07620中所描述的。

[0204] 如在W092/19658和W092/19653中所描述的,该结晶的加合物优选地用作催化剂载体并反应为可用于本发明中的主催化剂。

[0205] 当通过提取除去催化剂残留物时,获得钛化载体和内部供体的加合物,其中来源

于酯醇的基团发生变化。

[0206] 如果充足的钛保留在载体上,则其会作为主催化剂的活性元素。

[0207] 否则在上述处理后重复钛化以确保充足的钛浓度和由此确保活性。

[0208] 优选地,根据本发明所使用的主催化剂含有至多2.5重量%,优选至多2.2重量%,更优选至多2.0重量%的钛。其供体含量优选地在4重量%到12重量%之间,更优选地在6重量%到10重量%之间。

[0209] 更优选地,根据本发明所使用的主催化剂已经通过使用乙醇作为醇和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作为式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯来制备,生成邻苯二甲酸二乙酯(DEP)作为内部供体化合物。

[0210] 仍更优选地,根据本发明所使用的催化剂为Borealis的BCF20P催化剂(如在W099/24479中所公开的根据W092/19653所制备的;尤其根据W092/19658使用邻苯二甲酸二辛酯作为式(I)的邻苯二甲酸二烷基酯)或从Grace商购的催化剂Polytrack8502。

[0211] 为了制备根据本发明的聚丙烯(PP),所使用的催化剂体系除了特定的齐格勒-纳塔主催化剂之外优选地还包含有机金属助催化剂作为组分(ii)。

[0212] 因此,助催化剂优选地选自三烷基铝如三乙基铝(TEA)、二烷基氯化铝和烷基倍半氯化铝。

[0213] 所使用的催化剂体系的组分(iii)为由式(IIIa)或(IIIb)所表示的外部供体。式(IIIa)由下式定义



[0215] 其中 R^5 表示具有3到12个碳原子的支化的烷基,优选具有3到6个碳原子的支化的烷基,或具有4到12个碳原子的环烷基,优选具有5到8个碳原子的环烷基。

[0216] 特别优选地, R^5 选自异丙基、异丁基、异戊基、叔丁基、叔戊基、新戊基、环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基。

[0217] 式(IIIb)由下式定义



[0219] 其中 R^x 和 R^y 可以是相同或不同的,并且表示具有1到12个碳原子的烷基。

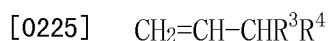
[0220] R^x 和 R^y 独立地选自具有1到12个碳原子的线性脂肪族烷基、具有1到12个碳原子的支化脂肪族烷基和具有1到12个碳原子的环状脂肪族烷基。特别优选地, R^x 和 R^y 独立地选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、辛基、癸基、异丙基、异丁基、异戊基、叔丁基、叔戊基、新戊基、环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基。

[0221] 更优选地, R^x 和 R^y 为相同的,还更优选地, R^x 和 R^y 都是乙基。

[0222] 更优选地,式(IIIb)的外部供体为二乙氨基三乙氧基硅烷。

[0223] 更优选地,外部供体选自二乙氨基三乙氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$ 、二环戊基二甲氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{环戊基})_2]$ 、二异丙基二甲氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ 及其混合物。

[0224] 在另一实施方案中,齐格勒-纳塔主催化剂可以通过在催化剂体系的存在下使乙烯基化合物聚合来改性,所述催化剂体系包含特定的齐格勒-纳塔主催化剂(组分(i))、外部供体(组分(iii))和任选地助催化剂(组分(iii)),所述乙烯基化合物具有下式:



[0226] 其中R³和R⁴一起形成5元或6元饱和的、不饱和的或芳香环,或独立地表示包含1到4个碳原子的烷基,经改性的催化剂用于制备根据本发明的多相丙烯共聚物。经聚合的乙烯基化合物可以作为 α -成核剂。

[0227] 关于催化剂的改性,参考国际申请W099/24478、W099/24479以及特别是W000/68315,在关于催化剂改性的反应条件以及在聚合反应方面通过引用并入本文。

[0228] 然后,将所获得的聚丙烯(PP)与弹性体(E)和任选的添加剂共混。一般使用挤出机,如单螺杆挤出机以及双螺杆挤出机用于共混。其他合适的装置包括行星挤出机和单螺杆共捏合机。尤其优选的是包括高强度混合段和捏合段的双螺杆挤出机。用于制备多相丙烯共聚物(HECO)的合适的熔体温度在170°C到300°C的范围内,优选在200°C到260°C的范围内。从挤出机回收的多相丙烯共聚物(HECO)通常是丸粒形式的。然后优选地进一步加工这些丸粒,例如通过注塑以得到制品,如上文更详细限定的制品。

[0229] 下面将通过实施例进一步说明本发明。

实施例

[0230] A. 测量方法

[0231] 除非另外限定,否则以下术语和测定方法的定义适用于本发明的以上一般描述以及以下的实施例。

[0232] 计算第二聚丙烯部分(PP2)的共聚单体含量:

$$[0233] \quad \frac{C(R2) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

[0234] 其中

[0235] w(PP1)为第一聚丙烯部分(PP1),即第一反应器(R1)的产物的重量分数,

[0236] w(PP2)为第二聚丙烯部分(PP2),即在第二反应器(R2)中所制备的聚合物的重量分数,

[0237] C(PP1)为第一聚丙烯部分(PP1),即第一反应器(R1)的产物的共聚单体含量[重量%],

[0238] C(R2)为在第二反应器(R2)中所获得的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的共聚单体含量[重量%],

[0239] C(PP2)为计算得到的第二聚丙烯(PP2)的共聚单体含量[重量%]。

[0240] 计算第二聚丙烯部分(PP2)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量:

$$[0241] \quad \frac{XS(R2) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2)$$

[0242] 其中

[0243] w(PP1)为第一聚丙烯部分(PP1),即第一反应器(R1)的产物的重量分数,

[0244] w(PP2)为第二聚丙烯部分(PP2),即在第二反应器(R2)中所制备的聚合物的重量分数,

[0245] XS(PP1)为第一聚丙烯部分(PP1),即第一反应器(R1)的产物的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%],

[0246] XS(R2)为在第二反应器(R2)中所获得的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%],

[0247] XS(PP2)为计算得到的第二聚丙烯部分(PP2)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%]。

[0248] 计算第二聚丙烯部分(PP2)的熔体流动速率MFR₂(230°C):

$$[0249] \quad MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R2)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

[0250] 其中

[0251] w(PP1)为第一聚丙烯部分(PP1),即第一反应器(R1)的产物的重量分数,

[0252] w(PP2)为第二聚丙烯部分(PP2),即在第二反应器(R2)中所制备的聚合物的重量分数,

[0253] MFR(PP1)为第一聚丙烯部分(PP1),即第一反应器(R1)的产物的熔体流动速率MFR₂(230°C)[克/10分钟],

[0254] MFR(R2)为在第二反应器(R2)中所获得的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的熔体流动速率MFR₂(230°C)[克/10分钟],

[0255] MFR(PP2)为计算得到的第二聚丙烯部分(PP2)的熔体流动速率MFR₂(230°C)[克/10分钟]。

[0256] 计算第三聚丙烯部分(PP3)的共聚单体含量:

$$[0257] \quad \frac{C(R3) - w(R2) \times C(R2)}{w(PP3)} = C(PP3)$$

[0258] 其中

[0259] w(R2)为第二反应器(R2)的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的重量分数,

[0260] w(PP3)为第三聚丙烯部分(PP3),即在第三反应器(R3)中所制备的聚合物的重量分数,

[0261] C(R2)为第二反应器(R2)的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的共聚单体含量[重量%],

[0262] C(R3)为在第三反应器(R3)中所获得的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)、第二聚丙烯部分(PP2)和第三聚丙烯部分(PP3)的混合物的共聚单体含量[重量%],

[0263] C(PP3)为计算得到的第三聚丙烯部分(PP2)的共聚单体含量[重量%]。

[0264] 计算第三聚丙烯部分(PP3)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量:

$$[0265] \quad \frac{XS(R3) - w(R2) \times XS(R2)}{w(PP3)} = XS(PP3)$$

[0266] 其中

[0267] w(R2)为第二反应器(R2)的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的重量分数,

[0268] w(PP3)为第三聚丙烯部分(PP3),即第三反应器(R3)中所制备的聚合物的重量分数,

[0269] XS(R2)为第二反应器(R2)的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%],

[0270] XS(R3)为在第三反应器(R3)中所获得的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)、第二聚丙烯部分(PP2)和第三聚丙烯部分(PP3)的混合物的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%],

[0271] XS(PP3)为计算得到的第三聚丙烯部分(PP3)的二甲苯冷可溶物(XCS)含量[重量%]。

[0272] 计算第三聚丙烯部分(PP3)的熔体流动速率MFR₂(230°C):

$$[0273] \quad MFR(PP3) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(R3)) - w(R2) \times \log(MFR(R2))}{w(PP3)} \right]}$$

[0274] 其中

[0275] w(R2)为第二反应器(R2)的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的重量分数,

[0276] w(PP3)为第三聚丙烯部分(PP3),即在第三反应器(R3)中所制备的聚合物的重量分数,

[0277] MFR(R2)为第二反应器(R2)的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)和第二聚丙烯部分(PP2)的混合物的熔体流动速率MFR₂(230°C)[克/10分钟],

[0278] MFR(R3)为在第三反应器(R3)中所获得的产物,即第一聚丙烯部分(PP1)、第二聚丙烯部分(PP2)和第三聚丙烯部分(PP3)的混合物的熔体流动速率MFR₂(230°C)[克/10分钟],

[0279] MFR(PP3)为计算得到的第三聚丙烯部分(PP3)的熔体流动速率MFR₂(230°C)[克/10分钟]。

[0280] 数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和分子量分布(MWD)根据以下方法通过凝胶渗透色谱(GPC)来确定:

[0281] 重均分子量M_w和分子量分布(MWD=M_w/M_n,其中M_n为数均分子量,M_w为重均分子量)通过基于ISO16014-1:2003和ISO16014-4:2003的方法进行测量。配备有折光率检测器和在线黏度计的Waters Alliance GPCV2000采用TosoHaas的3x TSK-凝胶柱(GMHXL-HT)和1,2,4-三氯苯(TCB,用200mg/L2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定)作为溶剂在145°C下以恒定流速1mL/分钟使用。每次分析注入216.5μL样品溶液。柱组用具有在0.5千克/摩尔到11500千克/摩尔范围内的19个窄MWD聚苯乙烯(PS)标准物和一组充分表征过的宽聚丙烯标准物的相对标度进行校准。通过将5mg到10mg聚合物溶解到10mL(在160°C)经稳定的TCB(与流动相同)中并在进样到GPC仪器中之前在连续摇动下保持3个小时来制备所有样品。

[0282] 密度根据ISO1183-1-方法A(2004)进行测量。样品制备通过根据ISO1872-2:2007的压塑法来完成。

[0283] MFR₂(230°C)根据ISO1133(230°C,2.16kg载荷)进行测量。

[0284] MFR₂(190°C)根据ISO1133(190°C,2.16kg载荷)进行测量。

[0285] 通过FTIR光谱法进行的共聚单体含量量化

[0286] 以本领域众所周知的方式,在经由定量¹³C核磁共振(NMR)波谱法校准的基本归属后,通过定量的傅里叶变换红外光谱法(FTIR)来确定共聚单体含量。将薄膜压制到在100μm到500μm之间的厚度,并以透射模式记录光谱。

[0287] 具体地,使用在 720cm^{-1} 到 722cm^{-1} 和 730cm^{-1} 到 733cm^{-1} 处发现的定量带的经基线校正的峰面积来确定丙烯-乙烯共聚物的乙烯含量。具体地,使用在 1377cm^{-1} 到 1379cm^{-1} 处发现的定量带的经基线校正的峰面积来确定聚乙烯共聚物的丁烯或己烯含量。基于参照膜厚度来获得定量结果。

[0288] 二甲苯冷可溶物(XCS,重量%):二甲苯冷可溶物(XCS)的含量根据ISO16152:第一版;2005-07-01在 25°C 确定。

[0289] 特性黏数根据DIN ISO1628/1,1999年十月(在 135°C 下在萘烷中)进行测量。

[0290] 熔融温度 T_m 、结晶温度 T_c 利用Mettler TA820差示扫描量热仪(DSC)用5mg到10mg样品测量。结晶曲线和熔融曲线两者都在 30°C 和 225°C 之间 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的冷却和加热扫描过程中获得。熔融温度和结晶温度取为吸热峰和放热峰。

[0291] 熔融焓和结晶焓(H_m 和 H_c)也根据ISO11357-3通过DSC法进行测量。

[0292] 拉伸模量是根据ISO527-1(十字头速度= $1\text{mm}/\text{分钟}$)在 23°C 使用根据EN ISO1873-2制造的根据ISO527-2(1B)的注塑试样(狗骨形10,厚度为4mm)进行测量的。

[0293] Charpy切口抗冲击强度根据ISO179/1eA在 23°C 和在 -20°C 下通过使用如EN ISO1873-2中所述的注塑试样($80\times 10\times 4\text{mm}$)进行确定。

[0294] 戳穿能量根据ISO6603-2使用 $60\times 60\times 2\text{mm}$ 的注塑件和 $4.4\text{m}/\text{s}$ 的试验速度用仪器落锤(IFW)测试来确定。报告的戳穿能量由在 $+23^{\circ}\text{C}$ 和 -20°C 所测量的破坏能量曲线的积分得到。

[0295] 收缩率在中心浇口的注塑圆盘(直径180mm,厚度3mm,具有 355° 的流动角和 5° 的切断角)上确定。施加两个不同的保持压力时间(分别为10s和20s)模塑两个试样。浇口处的熔体温度为 260°C ,且模具中的平均流动前沿速度为 $100\text{mm}/\text{s}$ 。工具温度: 40°C ,反压:600巴。

[0296] 在室温下使试样适应96小时后,对两个圆盘测量相对于流动方向的径向和切向上的尺寸变化。将来自两个圆盘的各自值的平均值报道为最终结果。

[0297] 粒径(d_{50} 和截止粒径 d_{95} (沉降))由通过根据ISO13317-3的重力液体沉降(沉降图)确定的粒径分布[质量百分比]计算。

[0298] BET已经根据ISO9277进行测量。

[0299] B. 实施例

[0300] 所有聚合物在具有预聚合反应器、一个浆料环式反应器和两个气相反应器的Borstar中试装置中制备。从Grace(US)商购的催化剂Polytrack8502与作为外部供体的二乙氨基三乙氧基硅烷[$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$](U供体)和作为活化剂和清除剂的三乙基铝(TEAL)以表1中所示的比例组合使用。催化剂通过在催化剂体系的存在下使乙烯基化合物聚合来改性。

[0301] 表1:聚丙烯(PP)的制备

[0302]

参数	单位	H-PP
供体类型		U
A1/供体比例	[摩尔/摩尔]	9
环式		
MFR ₂ (230°C)	[克/10分钟]	343

XCS	[重量%]	2.1
GPR1		
MFR ₂ (230°C)	[克/10分钟]	218
XCS	[重量%]	2.0
MFR ₂ *	[克/10分钟]	134
XCS*	[重量%]	1.8
GPR2		
MFR ₂ (230°C)	[克/10分钟]	125
XCS	[重量%]	1.8
MFR ₂ **	[克/10分钟]	6.5
XCS**	[重量%]	1.5
MWD	[-]	6.5
分配环式/GPR1/GPR2	[重量%]	42/42/16

[0303] * GPR1中制备的聚合物

[0304] ** GPR2中制备的聚合物

[0305] 表1概述了在工作实施例中使用的三峰聚丙烯的聚合物设计。使用具有与商购的单峰聚丙烯聚合物(HK060AE)相同的MFR的三峰聚丙烯(PP)。

[0306] 表2:用于工作实施例和比较例的复合配方

[0307]

组分	E1	E2	E3	CE1	CE2
HK060AE	-	-	-	67.1	53.7
H-PP	67.1	67.1	53.7	-	-
Engage8400	30	25	24	30	24
HDPE	-	5	-	-	-
Talcum	-	-	20	-	20

[0308] 其余部分到100重量%为添加剂,如抗氧化剂和颜料(例如炭黑)

[0309] HK060AE为Borealis AG的商品,其为具有125克/10分钟的MFR₂(230°C/2.16kg)和905kg/m³的密度的聚丙烯均聚物。

[0310] Engage8400为Dow Elastomers的商品,其为具有30克/10分钟的MFR₂(190°C, 2.16kg)和870kg/m³的密度的乙烯-辛烯共聚物。

[0311] HDPE为Borealis的商品化的高密度聚乙烯(HDPE)“MG9601”,其具有30克/10分钟的MFR(190°C/2.16kg)和960kg/m³的密度。

[0312] Talcum为可以从Luzenac获得的商品化的滑石“SteamicT1CA”,其具有1.8μm的d₅₀,6.2μm的截止粒径(d₉₅)和8.0m²/g的BET。

[0313] 所得材料的性能特征在表3中概述。

[0314] 表3:聚丙烯弹性体共混物的性能特征

[0315]

组分	单位	E1	E2	E3	CE1	CE2
MFR ₂ (230°C)	[克/10分钟]	92	100	80	86	75

拉伸模量	[MPa]	1330	1450	1860	1060	1680
抗冲击强度+23°C	[kJ/m ²]	5.2	4.1	4.0	4.1	4.5
抗冲击强度-20°C	[kJ/m ²]	2.0	1.6	2.0	2.0	2.0
戳穿能量+23°C	[J]	19	18	12	6	12
戳穿能量-20°C	[J]	10	9	4	1.3	4
径向收缩率	[%]	1.0	1.3	0.9	1.1	0.9
切向收缩率	[%]	1.1	1.4	0.9	1.1	1.0

[0316] 尽管工作实施例和比较例显示相似的熔体流动速率,但是根据本发明的基于三峰聚丙烯的工作实施例在室温下显示出显著改善的刚度水平和稍微改善的Charpy抗冲击强度。更明显的是通过使用三峰基体戳穿能量得到改善,具有弹性体的共混物的戳穿能量是商业参照物的戳穿能量的三倍还多。