



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814135 B

(45)授权公告日 2018.11.30

(21)申请号 201480064492.9

(22)申请日 2014.12.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105814135 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据
13195767.2 2013.12.04 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/076111 2014.12.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/082402 EN 2015.06.11

(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 迪特里希·格洛格尔
克劳迪娅·克尼泽尔
格奥尔格·格雷斯特恩贝尔格尔
丹妮拉·米列娃

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

代理人 宋融冰

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

审查员 张国栋

权利要求书3页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

适用于无底漆涂装的聚丙烯组合物

(57)摘要

本发明涉及聚丙烯组合物(C)、包括聚丙烯组合物(C)的制品以及聚丙烯组合物(C)减少模塑制品的涂装失败率的应用。

1. 一种聚丙烯组合物 (C), 所述聚丙烯组合物 (C) 包括
 - (a) 基于所述组合物的总重量, 40.0至80.0wt%的丙烯共聚物 (R-PP), 所述丙烯共聚物 (R-PP) 具有
 - (a1) 1.5至8.0wt%范围内的共聚单体含量, 和
 - (a2) 5.0至100.0g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下测量的熔体流动速率MFR₂,和
 - 其中所述丙烯共聚物 (R-PP) 包含两种级分, 第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 和第二丙烯共聚物级分 (R-PP2), 所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 与所述第二丙烯共聚物级分 (R-PP2) 在所述共聚单体含量上不同,
 - 和
 - (b) 基于所述组合物的总重量, 20.0至40.0wt%的矿物填料 (F), 所述矿物填料 (F) 选自滑石、硅灰石、高岭土和云母所组成的组,
 - 其中所述聚丙烯组合物 (C) 具有5.0至45.0g/10min范围内的根据ISO 1133在230°C下测量的熔体流动速率MFR₂。
2. 根据权利要求1所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述丙烯共聚物 (R-PP) 在低于-20°C下没有玻璃化转变温度。
3. 根据权利要求2所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述丙烯共聚物 (R-PP) 具有-12至+2°C范围内的玻璃化转变温度。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述丙烯共聚物 (R-PP) 具有
 - (a) 135至165°C范围内的熔融温度,
 - 和/或
 - (b) 至少800MPa的拉伸模量,
 - 和/或
 - (c) +23°C时 $\geq 4\text{kJ/m}^2$ 的沙尔皮缺口冲击强度。
5. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述丙烯共聚物 (R-PP)
 - (a) 具有由¹³C-NMR光谱法测定的至多0.4%的2,1-区域缺陷;
 - 和/或
 - (b) 是单相的。
6. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述丙烯共聚物 (R-PP) 包括选自乙烯、C₄至C₁₂ α 烯烃以及它们的混合物的共聚单体。
7. 根据权利要求6所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述共聚单体是乙烯。
8. 根据权利要求1所述的聚丙烯组合物 (C), 其中
 - (a) 所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 和所述第二丙烯共聚物级分 (R-PP2) 之间的重量比 [(R-PP1) : (R-PP2)] 为70:30至30:70;
 - 和/或
 - (b) 所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 和所述第二丙烯共聚物级分 (R-PP2) 的所述共聚单体选自乙烯、C₄至C₁₂ α 烯烃以及它们的混合物。
9. 根据权利要求8所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 和

所述第二丙烯共聚物级分 (R-PP2) 的所述共聚单体相同并选自乙烯、C₄至C₁₂α烯烃以及它们的混合物。

10. 根据权利要求1所述的聚丙烯组合物 (C), 其中

(a) 所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 是共聚单体贫乏级分, 而所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述第二丙烯共聚物级分 (R-PP2) 是共聚单体富集级分, 和/或

(b) 所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 的共聚单体含量低于所述丙烯共聚物 (R-PP) 的共聚单体含量。

11. 根据权利要求1所述的聚丙烯组合物 (C), 其中

(a) 所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 和所述第二丙烯共聚物级分 (R-PP2) 一起满足不等式 (I)

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

其中

Co (R-PP1) 是所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 的所述共聚单体含量 [wt%],

Co (R-PP2) 是所述第二丙烯共聚物级分 (R-PP2) 的所述共聚单体含量 [wt%],

和/或,

(b) 所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 和所述丙烯共聚物 (R-PP) 一起满足不等式 (II)

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

其中

Co (R-PP1) 是所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 的所述共聚单体含量 [wt%],

Co (R-PP) 是所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述共聚单体含量 [wt%]。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述矿物填料 (F) 是滑石。

13. 根据权利要求12所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述滑石具有0.5至20.0μm范围内的平均粒径d₅₀。

14. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述聚丙烯组合物 (C) 包括基于所述组合物的总重量2.0至15.0wt%的弹性体共聚物 (E), 所述弹性体共聚物 (E) 包括衍生自乙烯和C₄至C₈α烯烃的单元。

15. 根据权利要求14所述的聚丙烯组合物 (C), 其中所述弹性体共聚物 (E) 具有

(a) 等于或小于935kg/m³的密度,

和/或

(b) 0.25至30.0g/10min范围内的根据ISO 1133在190℃下测量的熔体流动速率MFR₂。

16. 一种制品, 包括根据前述权利要求中任一项所述的聚丙烯组合物 (C)。

17. 根据权利要求16所述的制品, 其中所述制品为汽车制品。

18. 根据权利要求17所述的制品, 其中所述制品为选自踏板辅助件和仪表板的内部汽车制品, 或者为选自保险杠、车身板件、侧装饰件和扰流板的外部汽车制品。

19. 根据前述权利要求1至15中任一项所述的聚丙烯组合物 (C) 用于减少模塑制品的涂

装失败率的应用。

20. 根据权利要求19所述的应用,其中所述模塑制品为注塑成型制品。

21. 根据权利要求20所述的应用,其中所述注塑成型制品为汽车制品。

22. 根据权利要求19所述的应用,保持汽车制品的平均失败面积等于或低于 90mm^2 ,所述平均失败面积是上漆能力的量度。

23. 根据权利要求22所述的应用,其中所述汽车制品为外部或内部汽车制品。

适用于无底漆涂装的聚丙烯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚丙烯组合物(C)、包括该聚丙烯组合物(C)的制品以及该聚丙烯组合物(C)减少模塑制品的涂装失败率的应用。

背景技术

[0002] 在汽车应用的领域中,诸如聚丙烯类的聚烯烃类是精选材料,因为它们可以按所需的特定目的进行调整。例如,多相聚丙烯类由于他们兼有良好的刚性以及合理的冲击强度特性而广泛应用于在汽车工业中(例如在保险杠应用中)。多相聚丙烯类含有非晶相分散于其中的聚丙烯基质。非晶相中含有塑性体;像线性低密度聚乙烯(LLDPE)或丙烯共聚物橡胶,如乙烯丙烯橡胶(EPR)或乙烯丙烯二烯单体聚合物(EPDM)。在丙烯共聚物橡胶的情况下,多相聚丙烯可在一定程度上另外含有结晶聚乙烯。

[0003] 然而,聚烯烃类的表面相当光滑而极性相当低,这导致对与涂层材料的相互作用不利的先决条件。因此,对于如汽车部件的高要求应用,通常采用预处理以及粘合促进层(所谓的底漆)的应用以确保适当的上漆能力。但是,由于环境的原因,需要减少底漆的使用以最小化或完全避免底漆的使用。

发明内容

[0004] 因此,本发明的目的是提供使本领域技术人员在不使用底漆的情况下能够生产出具有良好的刚性/冲击平衡和高上漆能力的模塑制品的材料。

[0005] 本发明的发现是提供具有丙烯共聚物(R-PP)和矿物填料(F)的所定义组合的聚丙烯组合物(C)。

[0006] 因此,本发明涉及聚丙烯组合物(C),所述聚丙烯组合物(C)包括

[0007] (a) 基于所述组合物的总重量,40.0至80.0wt%的丙烯共聚物(R-PP),所述丙烯共聚物(R-PP)具有

[0008] (a1) 1.5至8.0wt%范围内的共聚单体含量,和

[0009] (a2) 5.0至100.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230℃),

[0010] 和

[0011] (b) 基于所述组合物的总重量,20.0至40.0wt%的矿物填料(F),所述矿物填料(F)选自由滑石、硅灰石、高岭土和云母所组成的组,

[0012] 其中所述聚丙烯组合物(C)具有5.0至45.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230℃)。

[0013] 根据本发明的一个实施方案,所述丙烯共聚物(R-PP)在低于-20℃下,没有玻璃化转变温度。根据本发明的一个实施方案,所述丙烯共聚物(R-PP)具有-12至+2℃范围内的玻璃化转变温度。

[0014] 根据本发明的另一个实施方案,所述丙烯共聚物(R-PP)具有

- [0015] (a) 135至165℃范围内的熔融温度，
- [0016] 和/或
- [0017] (b) 至少800MPa的拉伸模量，
- [0018] 和/或
- [0019] (c) 在+23℃ \geq 4kJ/m²的沙尔皮缺口冲击强度。
- [0020] 根据本发明的又一实施方案，所述丙烯共聚物(R-PP)
- [0021] (a) 具有由¹³C-NMR光谱法测定的至多0.4%的2,1-区域缺陷；
- [0022] 和/或
- [0023] (b) 是单相的。
- [0024] 根据本发明的一个实施方案，所述丙烯共聚物(R-PP)包括选自乙烯、C₄至C₁₂ α 烯烃及其混合物的共聚单体，优选地所述共聚单体是乙烯。
- [0025] 根据本发明的另一个实施方案，所述丙烯共聚物(R-PP)包括两种级分，第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和第二丙烯共聚物级分(R-PP2)，所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的共聚单体含量不同于所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的共聚单体含量。
- [0026] 根据本发明的另一个实施方案，
- [0027] (a) 所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)之间的重量比[(R-PP1):(R-PP2)]为70:30至30:70；
- [0028] 和/或
- [0029] (b) 所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的共聚单体选自乙烯、C₄至C₁₂ α 烯烃以及它们的混合物，优选地所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的共聚单体相同并选自乙烯、C₄至C₁₂ α 烯烃以及它们的混合物。
- [0030] 根据本发明的一个实施方案，
- [0031] (a) 所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)是共聚单体贫乏级分而所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)是共聚单体富集级分；
- [0032] 和/或
- [0033] (b) 所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的共聚单体含量低于所述丙烯共聚物(R-PP)的共聚单体含量。
- [0034] 根据本发明的另一个实施方案，其中
- [0035] (a) 所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)一起满足不等式(I)
- [0036]
$$\frac{C_o(R-PP2)}{C_o(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (I);$$
- [0037] 其中，
- [0038] C_o(R-PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述共聚单体含量[wt%]，
- [0039] C_o(R-PP2)是所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的所述共聚单体含量[wt%]。
- [0040] 和/或，
- [0041] (b) 所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述丙烯共聚物(R-PP)一起满足不等式(II)

$$[0042] \quad \frac{C_0(R-PP)}{C_0(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (\text{II})$$

[0043] 其中,

[0044] $C_0(R-PP1)$ 是所述第一丙烯共聚物级分 (R-PP1) 的所述共聚单体含量 [wt%],

[0045] $C_0(R-PP)$ 是所述丙烯共聚物 (R-PP) 的所述共聚单体含量 [wt%]。

[0046] 根据本发明的另一个实施方案,所述矿物填料 (F) 是滑石,优选地所述滑石具有 0.5至20.0 μm 范围内的平均粒径 d_{50} 。

[0047] 根据本发明的一个实施方案,所述聚丙烯组合物 (C) 包括基于所述组合物的总重量2.0至15.0wt%的弹性体共聚物 (E),所述弹性体共聚物 (E) 包括衍生自乙烯和 C_4 至 $C_8\alpha$ 烯烃的单元。

[0048] 根据本发明的另一实施方案,所述弹性体共聚物 (E) 具有

[0049] (a) 等于或小于935 kg/m^3 的密度,

[0050] 和/或

[0051] (b) 0.25至30.0 $\text{g}/10\text{min}$ 范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率 MFR_2 (190 $^{\circ}\text{C}$)。

[0052] 本发明还涉及包括所述聚丙烯组合物 (C) 的制品。

[0053] 优选地所述制品是汽车制品,优选地选自保险杠、车身板件、车门槛板、侧装饰件、踏板辅助件 (step assist)、扰流板和仪表板的外部或内部汽车制品。

[0054] 本发明的另一个方面是上述聚丙烯组合物 (C) 减少模塑制品的涂装失败率,即提高模塑制品的上漆能力的应用,优选地减少诸如汽车制品的注塑成型制品的涂装失败率,即提高诸如汽车制品的注塑成型制品的上漆能力的应用。

具体实施方式

[0055] 如下将更详细地说明本发明。

[0056] 聚丙烯组合物 (C)

[0057] 本发明的一个要求是,所述聚丙烯组合物 (C) 包括

[0058] (a) 基于所述组合物的总重量,40.0至80.0wt%的丙烯共聚物 (R-PP),所述丙烯共聚物 (R-PP) 具有

[0059] (a1) 1.5至8.0wt%范围内的共聚单体含量,和

[0060] (a2) 5.0至100.0 $\text{g}/10\text{min}$ 范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率 MFR_2 (230 $^{\circ}\text{C}$),

[0061] 和

[0062] (b) 基于所述组合物的总重量,20.0至40.0wt%的矿物填料 (F),所述矿物填料 (F) 选自由滑石、硅灰石、高岭土和云母所组成的组,

[0063] 其中所述聚丙烯组合物 (C) 具有5.0至45.0 $\text{g}/10\text{min}$ 范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率 MFR_2 (230 $^{\circ}\text{C}$)。

[0064] 在本发明的一个优选实施方案中,所述聚丙烯组合物 (C) 包括

[0065] (a) 基于所述组合物的总重量,40.0至75.0wt%的丙烯共聚物 (R-PP),

[0066] 和

[0067] (b) 基于所述组合物的总重量,25.0至35.0wt%的矿物填料(F)。

[0068] 例如,所述聚丙烯组合(C)包括

[0069] (a) 基于所述组合物的总重量,50.0至70.0wt%的丙烯共聚物(R-PP),

[0070] 和

[0071] (b) 基于所述组合物的总重量,25.0至35.0wt%的矿物填料(F)。

[0072] 典型地,所述聚丙烯组合(C)具有相当低的熔体流动速率。因此,理想的是所述聚丙烯组合(C)具有5.0至45.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)。更具体地,所述聚丙烯组合(C)具有5.0至35.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)。例如,所述聚丙烯组合(C)具有10.0至25.0g/10min范围内(如10.0至20.0g/10min范围内)的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)。

[0073] 进一步优选的是所述聚丙烯组合(C)具有良好的刚性/冲击平衡。因此优选的是所述聚丙烯组合(C)显示出良好的冲击特性。因此,可以理解所述聚丙烯组合(C)在+23°C具有至少1kJ/m²,更优选地1至70kJ/m²范围内,还更优选地1至50kJ/m²范围内,并且最优选地1至20kJ/m²范围内的沙尔皮缺口冲击强度。

[0074] 另外地或可选地,所述聚丙烯组合(C)的拉伸模量应该相当高。优选的是所述聚丙烯组合(C)的弯曲模量在2800至4500MPa范围内,更优选地在3000至4250MPa范围内,甚至更优选地在3000至4000MPa范围内,进一步优选地在3000至3800MPa范围内。

[0075] 除了如下面所详细定义的矿物填料(F),本发明的聚丙烯组合(C)可以含有达5.0wt%的添加剂,如其它聚合物和抗氧化剂以及光滑剂和防粘连剂。优选地,基于所述聚丙烯组合(C)的总重量,所述聚丙烯组合(C)中的添加剂的总含量低于5.0wt%,如低于4.0wt%。

[0076] 可以以这样的低含量存在的一种其它聚合物是用作添加剂的载体的不同于丙烯共聚物(R-PP)的聚丙烯,如均聚物(PP-H)。例如,所述聚丙烯组合(C)包括基于所述组合物的总重量0.5至4.0wt%、优选地1.0至3.0wt%、并且最优选地1.2至2.0wt%的量的聚丙烯均聚物(PP-H)。

[0077] 在本发明中使用的表述聚丙烯均聚物(PP-H)涉及基本上由,即超过99.5wt%,还更优选至地少99.7wt%,如至少99.8wt%的丙烯单元组成的聚丙烯。在一个优选的实施方案中,在聚丙烯均聚物(PP-H)中仅可检测到丙烯单元。

[0078] 如下更详细地描述聚丙烯组合(C)中的各个组份。

[0079] 丙烯共聚物(R-PP)

[0080] 本发明的一个要求是,所述聚丙烯组合(C)包括基于所述组合物的总重量40.0至80.0wt%的量的丙烯共聚物(R-PP)。

[0081] 在本发明的一个实施方案中,所述聚丙烯组合(C)包括基于所述组合物的总重量40.0至75.0wt%的量的丙烯共聚物(R-PP)。例如,所述聚丙烯组合(C)包括基于所述组合物的总重量50.0至70.0wt%的量的丙烯共聚物(R-PP)。

[0082] 例如,所述聚丙烯组合(C)包括基于所述组合物的总重量40.0至65.0wt%、优选地45.0至64.0wt%的量的丙烯共聚物(R-PP)。在一个实施方案中,所述聚丙烯组合(C)包括基于所述组合物的总重量50.0至62.0wt%的量的丙烯共聚物(R-PP)。

[0083] 可选地,所述聚丙烯组合(C)包括基于所述组合物的总重量65.0至75.0wt%、更

优选地65.0至70.0wt%的量的丙烯共聚物(R-PP)。以上优选地适用于所述聚丙烯组合物(C)不含弹性体共聚物(E)的情况。

[0084] 优选的是,与本文所提到的其它组分混合之前,所述丙烯共聚物(R-PP)包括仅有的丙烯共聚物(R-PP)作为聚合物组分。换句话说,所述丙烯共聚物(R-PP)可以含有基于所述丙烯共聚物(R-PP)的总重量(更优选地基于所述丙烯共聚物(R-PP)中存在的聚合物)超过5.0wt%、更优选地超过2.5wt%的量的其它添加剂,但无其它聚合物。

[0085] 可以理解的是,与本文所提到的其它组分混合之前,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)优选地是单相的。因此,优选的是,与本文所提到的其它组分混合之前,所述丙烯共聚物(R-PP)不含有形成作为用于改善机械性能的第二相的内含物的弹性体(共)聚合物。含有作为第二相的插入物的弹性体(共)聚合物的聚合物相比之下被称为多相,优选地不是本发明的一部分。例如通过如电子显微镜或原子力显微镜的高分辨率显微镜或者通过动态力学热分析(DMTA),第二相或所谓的内含物的存在是可见的。具体地,可通过至少两种不同的玻璃化转变温度的存在来确定DMTA中多相结构的存在。

[0086] 因此,优选的是,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)在低于-20°C下、优选地在低于-25°C下、更优选地在低于-30°C下,不具有玻璃化转变温度。

[0087] 另一方面,在一个优选的实施方式中,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)具有在-12至+2°C范围内、更优选地在-10至+2°C范围内的玻璃化转变温度。

[0088] 根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)具有5.0至100.0g/10min范围内、更优选地5.0至80.0g/10min范围内,还更优选地5.0至60.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)。

[0089] 所述丙烯共聚物(R-PP)除了丙烯还包括共聚单体。优选地所述丙烯共聚物(R-PP)除了丙烯包括选自乙烯、C₄至C₁₂α烯烃以及它们的混合物的共聚单体。因此,根据本发明的术语“丙烯共聚物”优选地理解为包括衍生自如下(a)和(b)的单元的聚丙烯,优选地由衍生自如下(a)和(b)的单元组成的聚丙烯:

[0090] (a) 丙烯

[0091] 和

[0092] (b) 乙烯和/或C₄至C₁₂α烯烃。

[0093] 因此,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)优选包括与丙烯可共聚的单体,例如共聚单体,诸如乙烯和/或C₄至C₁₂α烯烃,特别是乙烯和/或C₄至C₈α烯烃,如1-丁烯和/或1-己烯。优选地,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)包括与丙烯可共聚的单体,特别是由与丙烯可共聚的单体的组成,所述与丙烯可共聚的单体选自自由乙烯、1-丁烯和1-己烯所组成的组。更具体地,本发明的丙烯共聚物(R-PP)包括-除了丙烯-衍生自乙烯和/或1-丁烯的单元。在优选的实施方式中,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)仅包括衍生自乙烯和丙烯的单元。

[0094] 此外,可以理解的是,所述丙烯共聚物(R-PP)优选地具有有助于冲击强度和良好的光学性能的非常特定范围的共聚单体含量。因此,需要的是所述丙烯共聚物(R-PP)的共聚单体含量为基于所述丙烯共聚物(R-PP)的总重量在1.5至8.0wt%范围内,优选地在1.5至6.0wt%范围内,更优选地在2.0至4.5wt%范围内,还更优选地在2.0至3.5wt%范围内,最优选地在2.5至3.5wt%范围内。

[0095] 优选地,所述丙烯共聚物(R-PP)具有在135至165°C范围内,优选地在140至160°C

范围内,如在150至160℃范围内的熔融温度。

[0096] 此外,优选的是所述丙烯共聚物(R-PP)具有至少110℃,更优选地在110至125℃范围内,还更优选地在112至124℃范围内,如在117至124℃范围内的结晶温度。

[0097] 优选地,所述丙烯共聚物(R-PP)具有2.0至25.0wt%范围内,优选地2.5至20.0wt%范围内,更优选地2.5至8.0wt%范围内的二甲苯冷可溶级分(XCS)。

[0098] 优选地,已在齐格勒-纳塔催化剂的存在下生产出根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)。该催化剂特别影响聚合物的微观结构。特别是,通过使用茂金属催化剂制备的聚丙烯提供了与通过使用齐格勒-纳塔(ZN)催化剂制备的聚丙烯相比不同的微观结构。最显著的差异是在茂金属制造的聚丙烯中存在区域缺陷,而通过齐格勒-纳塔(ZN)制造的聚丙烯不存在这种情况。该区域缺陷可以有三种不同的类型,即2,1-赤式(2,1e),2,1-苏式(2,1t)和3,1缺陷。在聚丙烯中形成的区域缺陷的结构和机理的详细描述可以在Chemical Reviews 2000,100(4),第1316-1327页找到。

[0099] 如本发明中所使用的术语“2,1区域缺陷”定义了2,1-赤式区域缺陷和2,1-苏式区域缺陷的总和。

[0100] 因此,优选的是,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)具有由¹³C-NMR光谱法测定的至多0.4%,更优选地至多0.3%,还更优选地至多0.2%的2,1-区域缺陷,如2,1赤式区域缺陷。在一个具体的实施方案中,对于所述丙烯共聚物(R-PP),不存在可检测的2,1-区域缺陷,如赤式区域缺陷。

[0101] 所述丙烯共聚物(R-PP)优选地包括至少两种聚合物级分,如两种或三种聚合物级分,它们所有都是丙烯共聚物。优选地,所述丙烯共聚物(R-PP)包括至少两种不同的丙烯共聚物级分,如两种不同的丙烯共聚物级分,其中进一步地两种丙烯共聚物级分优选地在共聚单体含量上不同。

[0102] 在一个实施方案中,所述丙烯共聚物(R-PP)由第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和第二丙烯共聚物级分(R-PP2)组成。

[0103] 因此,鉴于分子量分布和/或共聚单体含量分布,所述丙烯共聚物(R-PP)优选地是多峰的,如双峰的。

[0104] 如下面所解释的,可在使用串联配置并在不同反应条件下操作的反应器的连续步骤方法中制备所述丙烯共聚物(R-PP)的聚合物组分。因此,在特定反应器中制备的每个级分具有其自身的分子量分布和/或共聚单体含量分布。

[0105] 当将来自这些级分的分布曲线(分子量或共聚单体含量)迭加而获得最终聚合物的分子量分布曲线或共聚单体含量分布曲线时,与各个级分的曲线相比这些曲线可以显示出两个以上最大值或者至少明显变宽。在两个以上连续步骤中生产的这种聚合物,取决于步骤的数目,称为双峰或多峰的。

[0106] 因此,鉴于共聚单体含量和/或分子量,所述丙烯共聚物(R-PP)可以是多峰的,比如双峰的。特别理解的是,鉴于共聚单体含量,所述丙烯共聚物(R-PP)是多峰的,比如双峰的。

[0107] 此外,鉴于所述共聚单体含量在所述丙烯共聚物(R-PP)是多峰(如双峰)特征的情况下,特别是多峰的(如双峰的)的情况下,可以理解的是,各个级分以影响材料性能的量存在。因此,可以理解,这些级分的每一个以基于所述丙烯共聚物(R-PP)的总重量的至少

10.0wt%的量存在。因此,特别是在鉴于所述共聚单体含量双峰系统的情况下,所述两种级分的分裂优选为70/30至30/70,更优选地65/35至35/65,例如50/50至40/60。

[0108] 因此,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)之间的所述重量比优选为70/30至30/70,更优选地65/35至35/65。例如,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)之间的所述重量比是50/50至40/60。

[0109] 如上面已经指出的,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的与丙烯可共聚的共聚单体分别是乙烯和/或C₄至C₁₂α烯烃,特别是乙烯和/或C₄至C₁₂α烯烃,如1-丁烯和/或1-己烯。优选地,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)分别包括与丙烯可共聚的单体,尤其由与丙烯可共聚的单体组成,所述与丙烯可共聚的单体选自由乙烯、1-丁烯和1-己烯所组成的组。更具体地,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)分别包括-除了丙烯-衍生自乙烯和/或1-丁烯的单元。在一个优选的实施方案中,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)仅包括相同的共聚单体,即乙烯。

[0110] 可以理解的是,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的共聚单体含量满足特定的不等式。

[0111] 因此,优选的是,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)一起满足不等式(I),更优选地不等式(Ia),还更优选地不等式(Ib),

$$[0112] \quad \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (I),$$

$$[0113] \quad 1.0 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 4.0 \quad (Ia),$$

$$[0114] \quad 1.0 \leq \frac{Co(R-PP2)}{Co(R-PP1)} \leq 3.0 \quad (Ib)$$

[0115] 其中

[0116] Co(R-PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的共聚单体含量[wt%],

[0117] Co(R-PP2)是所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的共聚单体含量[wt%]。

[0118] 另外地或可选地,优选的是,所述丙烯共聚物(R-PP)具有比所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)高的共聚单体含量。因此,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述丙烯共聚物(R-PP)优选地一起满足不等式(II),更优选地不等式(IIa),还更优选地不等式(IIb)

$$[0119] \quad \frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \geq 1.0 \quad (II),$$

$$[0120] \quad 1.0 \leq \frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \leq 3.0 \quad (IIa),$$

$$[0121] \quad 1.0 \leq \frac{Co(R-PP)}{Co(R-PP1)} \leq 2.5 \quad (IIb)$$

[0122] 其中

[0123] Co(R-PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述共聚单体含量[wt%],

[0124] Co(R-PP)是所述丙烯共聚物(R-PP)的所述共聚单体含量[wt%]。

[0125] 因此,优选的是,所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)具有比所述丙烯共聚物(R-PP)低的共聚单体含量。

[0126] 优选的是,基于所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的总重量,所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)具有0.8至2.5wt%范围内,优选地1.0至2.3wt%范围内,更优选地1.2至2.0wt%范围内的共聚单体含量。

[0127] 另外地或可选地,基于所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的总重量,所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)具有超过2.5至10.0wt%范围内,优选地超过2.5至7.0wt%范围内,更优选地超过2.5至5.0wt%范围内的共聚单体含量。

[0128] 在一个实施方案中,所述丙烯共聚物(R-PP)的两种聚合物共聚物级分的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的熔体流动速率MFR₂(230℃)一起满足不等式(III),更优选地不等式(IIIa),还更优选地不等式(IIIb),

$$[0129] \quad 0.5 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \geq 1.5 \quad (III)$$

$$[0130] \quad 0.8 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \leq 1.2 \quad (IIIa)$$

$$[0131] \quad 0.9 \leq \frac{MFR(R-PP1)}{MFR(R-PP2)} \leq 1.1 \quad (IIIb)$$

[0132] 其中

[0133] MFR(R-PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的熔体流动速率MFR₂(230℃)[g/10min],

[0134] MFR(R-PP2)是所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的熔体流动速率MFR₂(230℃)[g/10min]。

[0135] 另外地或可选地,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)相差不超过5.0g/10min,更优选地不超过3.0g/10min,并且最优选地不超过2.0g/10min。在一个实施方案中,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)是相同的。

[0136] 因此可以理解的是,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)与所述丙烯共聚物(R-PP)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)相差不超过5.0g/10min,更优选地不超过3.0g/10min,最优选地不超过2.0g/10min。在一个实施方案中,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)和所述丙烯共聚物(R-PP)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)是相同的。

[0137] 因此,优选的是,所述丙烯共聚物(R-PP)包括第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和第二丙烯共聚物级分(R-PP2),优选地由第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和第二丙烯共聚物级分(R-PP2)组成,其中进一步地所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)在所述共聚单体含量上不同而所述熔体流动速率MFR₂(230℃)是相同的。

[0138] 如本发明中所限定的丙烯共聚物(R-PP)可以含有高达5.0wt%的添加剂,如 α 成核剂和抗氧化剂以及光滑剂和防粘连剂。优选地,基于所述丙烯共聚物(R-PP)的总重量,所述添加剂含量(无 α 成核剂)低于3.0wt%,如低于1.0wt%。

[0139] 优选地,所述丙烯共聚物(R-PP)包括 α 成核剂。甚至更优选的本发明不含 β 成核剂。所述 α 成核剂优选地选自由如下所组成的组中:

[0140] (i) 一元羧酸类和多元羧酸类的盐类,例如苯甲酸钠或叔丁基苯甲酸铝,和

[0141] (ii) 二亚苄基山梨醇(例如1,3:2,4-二亚苄基山梨醇)和C₁-C₈-烷基取代的二亚苄基山梨醇衍生物,如甲基二亚苄基山梨醇、乙基二亚苄基山梨醇或二甲基二亚苄基山梨醇(如1,3:2,4二(甲基亚苄基)山梨糖醇),或取代的诺尼醇(nonitol)衍生物,如1,2,3,-三脱氧-4,6:5,7-双-0-[(4-丙基苯基) 亚甲基]-诺尼醇,和

[0142] (iii) 磷酸二酯类的盐类,例如2,2'-亚甲基双(4,6,-二叔丁基苯基)磷酸钠或羟基-双[2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸]铝,和

[0143] (iv) 乙烯基环烷聚合物和乙烯基烷聚合物(如下面更详细地讨论的),和

[0144] (v) 它们的混合物。

[0145] 这样的添加剂通常是可商购的并且描述于例如Hans Zweifel于2001年的“Plastic Additives Handbook”第五版。

[0146] 优选地所述丙烯共聚物(R-PP)含有高达2.0wt%α成核剂。在一个优选的实施方案中,所述丙烯共聚物(R-PP)含有不超过2000ppm,更优选地1至2000ppm,更优选地5至1500ppm的α成核剂,特别地所述α成核剂选自由二亚苄基山梨醇(例如,1,3:2,4-二亚苄基山梨糖醇);二亚苄基山梨醇衍生物,优选地二甲基二亚苄基山梨醇(例如1,3:2,4-二(甲基亚苄基)山梨糖醇)或取代的诺尼醇衍生物,如1,2,3,-三脱氧-4,6-:5,7-双-0-[(4-丙基苯基) 亚甲基]-诺尼醇;乙烯基环烷聚合物;乙烯基烷聚合物以及它们的混合物所组成的组。

[0147] 优选地,理想的是所述丙烯共聚物(R-PP)显示出良好的冲击性能。因此,可以理解的是,所述丙烯共聚物(R-PP)具有至少4.0kJ/m²,更优选地在4.0至15.0kJ/m²范围内,还更优选地5.0至12.0kJ/m²范围内的沙尔皮缺口冲击强度(+23°C)。

[0148] 另外,所述丙烯共聚物(R-PP)的所述拉伸模量也应该是相当高的。优选的是所述丙烯共聚物(R-PP)的所述拉伸模量为至少800MPa,更优选地在900至1800MPa范围内,甚至更优选地在1000至为1600MPa范围内,还更优选地在1000至1500MPa范围内。

[0149] 如上述已经指出的,根据本发明的丙烯共聚物(R-PP)优选地是在如下所定义的齐格勒-纳塔催化剂存在下在连续聚合方法中生产的。

[0150] 因此,优选的是所述丙烯共聚物(R-PP)在如下(a)、(b)和(c)存在下生产

[0151] (a) 包括两者都负载于卤化镁上的钛化合物(TC)和内部给体(ID)的齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C),所述钛化合物(TC)具有至少一个钛-卤键,

[0152] (b) 助催化剂(Co)和

[0153] (c) 外部给体(ED),

[0154] 其中

[0155] (i) 内部给体(ID),包括至少80wt%琥珀酸;和

[0156] (ii) 助催化剂(Co)与外部给体(ED)的摩尔比[CO/ED]为10至45。

[0157] 优选地,所述丙烯共聚物(R-PP)在包括至少两个聚合反应器(R1)和(R2)的连续聚合方法中生产,所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)在所述第一聚合反应器(R1)中生产,随后转移到所述第二聚合反应器(R2)中,在第二聚合反应器(R2)中在所述第一个丙烯共聚物级分(R-PP1)存在下生产所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)。

[0158] 术语“连续聚合系统”表示在至少两个串联连接的聚合反应器中生产丙烯共聚物(R-PP)。因此本发明的聚合系统包括至少第一聚合反应器(R1)和第二聚合反应器(R2),以及任选的第三聚合反应器(R3)。术语“聚合反应器”应表示发生主聚合。因此,在该方法由两

个聚合反应器组成的情况下,这种定义不排除整个系统包括例如预聚合反应器中的预聚合步骤的选项。鉴于主聚合反应器,术语“由…组成”是唯一的封闭式表述。

[0159] 优选地,聚合反应器(R1)和(R2)以及任选的第三聚合反应器(R3)的一个是气相反应器(GPR),更优选地都不是气相反应器(GPR)。根据本发明的气相反应器(GPR)优选地是流化床反应器、快速流化床反应器或固定床反应器或它们的任意组合。

[0160] 因此,所述聚合反应器(R1)和(R2)以及所述任选的第三聚合反应器(R3)优选地是淤浆反应器(SR),并且可以是在本体或淤浆中操作的任何连续或单一搅拌式间歇釜反应器或环流式反应器。在一个实施方案中,术语“本体”是指在由至少60% (w/w) 单体组成的反应介质中的聚合。根据本发明,淤浆反应器(SR)优选地为(本体)环流式反应器(LR)。例如,所述聚合反应器(R1)和(R2)以及所述任选的第三聚合反应器(R3)优选地是环流式反应器(LR),即第一环流式反应器(LR1)、第二环流式反应器(LR2)和任选的第三环流式反应器(LR3)。因此,基于所述第一环流式反应器(LR1)内的聚合物淤浆的总重量,所述第一环流式反应器(LR1)内的所述聚合物淤浆中的丙烯共聚物(R-PP)即所述丙烯共聚物(R-PP)的所述第一级分(1st F) (即所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1))的所述平均浓度一般为15.0wt%至55.0wt%。在本发明的一个优选实施方案中,基于所述第一环流式反应器(LR1)内的聚合物淤浆的总重量,所述第一环流式反应器(LR1)内的所述聚合物淤浆中的所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述平均浓度(LR1)为20.0wt%至55.0wt%,且更优选地为25.0wt%至52.0wt%。

[0161] 优选地,将所述第一聚合反应器(R1)的所述丙烯共聚物,即所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1),更优选地含有所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述环流式反应器(LR1)的所述聚合物淤浆直接进料至所述第二聚合反应器(R2),即进料至所述第二环流反应器(LR2),在这些阶段之间没有闪蒸步骤。在EP 887379A、EP 887380A、EP 887381A和EP 991684A中描述了这种直接进料。“直接进料”是指将所述第一聚合反应器(R1) (即所述环流式反应器(LR1))的内容物(包括所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的聚合物淤浆)直接引入下一阶段聚合反应器(R2) (即所述环流式反应器(LR2))中的方法。

[0162] 可选地,在将所述第一聚合反应器(R1)中的所述丙烯共聚物,即所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1),更优选地含有所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述环流式反应器(LR1)的聚合物淤浆进料至所述第二聚合反应器(R2),即进料至所述环流式反应器(LR2)之前,还可将其引入闪蒸步骤或通过进一步浓缩步骤。因此,这种“间接进料”是指这样的方法,其中将所述第一聚合反应器(R1) (所述环流式反应器(LR1))的内容物(即所述聚合物淤浆),经由反应介质分离单元和来自分离单元的作为气体的反应介质,进料至所述第二聚合反应器(R2),即进料至所述第二环流式反应器(LR2)。

[0163] 在所述聚合反应器(R1)和(R2)以及任选的第三聚合反应器(R3)之一是气相反应器(GPR)的情况下,优选地所述第二聚合反应器(R2),和随后的任何反应器,例如第三聚合反应器(R3),优选地为气相反应器(GPR)。这些气相反应器(GPR)可以是任何机械混合式反应器或流化床反应器。优选地,所述气相反应器(GPR)包括具有至少0.2米/秒的气流速度的机械搅拌式流化床反应器。因此,可以理解的是,所述气相反应器是优选具有机械搅拌器的流化床型反应器。

[0164] 在一个优选的实施方案中,所述第一聚合反应器(R1)以及所述第二聚合反应器

(R2) 和随后任何任选的反应器,如所述第三聚合反应器 (R3) 是淤浆反应器 (SR),如环流式反应器 (LR)。如果需要,在所述第一淤浆反应器 (SR) 之前设置预聚合反应器。

[0165] 将所述齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 进料至所述第一聚合反应器 (R1) 并与所述第一聚合反应器 (R1) 中获得的所述聚合物 (淤浆) 一起转移到所述随后的反应器中。如果该方法还包括预聚合步骤,优选的是将所述齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 进料至所述预聚合反应器中。接着将含有所述齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 的所述预聚合产物转移到所述第一聚合反应器 (R1) 中。

[0166] 在慎重选择反应器中的温度的情况下,取得了特别好的结果。

[0167] 因此,优选的是,所述第一聚合反应器 (R1) 中的操作温度在70至85°C范围内,更优选地在75至85°C范围内,还更优选地在77至83°C范围内,如在78至82°C范围内,即80°C。

[0168] 对前一段落可选地或另外地,优选的是,所述第二聚合反应器 (R2) 和任选的第三聚合反应器 (R3) 中的操作温度在75至95°C范围内,更优选地在78至92°C范围内。

[0169] 优选地,所述第二聚合反应器 (R2) 中的操作温度等于或高于所述第一聚合反应器 (R1) 中的操作温度。因此,优选的是,

[0170] (a) 所述第一聚合反应器 (R1) 中的操作温度在70至85°C范围内,更优选地在75至85°C范围内,还更优选地在77至83°C范围内,如在78至82°C范围内,即80°C,

[0171] 和

[0172] (b) 所述第二聚合反应器 (R2) 中的操作温度在75至95°C范围内,更优选地在78至92°C范围内,还更优选地在78至88°C范围内,

[0173] 其条件是第二聚合反应器 (R2) 的操作温度等于或高于第一聚合反应器 (R1) 的操作温度。

[0174] 还更优选地,所述第三聚合反应器 (R3) (如果存在) 的操作温度高于所述第一聚合反应器 (R1) 的操作温度。在一个具体的实施方案中,所述第三聚合反应器 (R3) (如果存在) 的操作温度高于所述第一聚合反应器 (R1) 和第二个聚合反应器 (R2) 中的操作温度。因此,优选的是,

[0175] (a) 所述第一个聚合反应器 (R1) 中的操作温度在70至85°C范围内,更优选地在75至85°C范围内,还更优选地在77至83°C范围内,如在78至82°C范围内,即80°C,

[0176] 和

[0177] (b) 所述第二个聚合反应器 (R2) 中的操作温度在75至95°C范围内,更优选地在78至92°C范围内,还更优选地在78至88°C范围内,

[0178] 和

[0179] (c) 所述第三聚合反应器 (R3) 中(如果存在) 的操作温度在75至95°C范围内,更优选地在80至95°C范围内,还更优选地在85至92°C范围内,如在87至92°C范围内,

[0180] 其条件是所述第二聚合反应器 (R2) 中的操作温度等于或高于所述第一聚合反应器 (R1) 中的操作温度,以及

[0181] 其条件是所述第三聚合反应器 (R3) 中的操作温度高于所述第一聚合反应器 (R1) 中的操作温度,优选地高于所述第一聚合反应器 (R1) 和所述第二聚合反应器 (R2) 中的操作温度。

[0182] 通常所述第一聚合反应器 (R1) 中以及所述第二聚合反应器 (R2) 中和任选的任何

后续的聚合反应器中(优选地循环反应器(LR)中)的压力在20至80bar范围内,优选地30至70bar,如35至65bar。

[0183] 优选在各个聚合反应器中添加氢气以控制分子量,即,熔体流动速率MFR₂。

[0184] 优选地,在所述聚合反应器(R1)和(R2)中平均停留时间相当长。在一般情况下,将所述平均停留时间(τ)定义为反应体积(V_R)与从所述反应器测定体积的外流流速(Q_0)的比率(即 V_R/Q_0),即 $\tau = V_R/Q_0$ [$\tau = V_R/Q_0$ 。在环流反应器的情况下,所述反应体积(V_R)等于反应器体积。

[0185] 相应地,所述第一聚合反应器(R1)中的平均停留时间(τ)优选地为至少20分钟,更优选地在20至45分钟范围内,还更优选地在25至42分钟范围内,如在28至40分钟范围内,和/或所述第二聚合反应器(R2)中的平均停留时间(τ)优选地为至少90分钟,更优选在90至220分钟范围内,还更优选地在100至210分钟范围内,还更优选地在105至200分钟范围内,如在105至190分钟范围内。优选地,所述第三个聚合反应器(R3)(如果存在)中的平均停留时间(τ)优选地为至少30分钟,更优选地在30至90分钟范围内,还更优选地在40至80分钟范围内,如在50至80分钟范围内。

[0186] 进一步优选的是,所述整体连续聚合系统中的平均停留时间(τ),(更优选地即所述第一聚合反应器(R1)、所述第二聚合反应器(R2)和任选的第三聚合反应器(R3)一起的平均停留时间(τ))为至少160分钟,更优选地为至少180分钟,还更优选地在160至260分钟范围内,更优选地在180至240分钟范围内,还更优选地在190至230分钟范围内,还更优选地在200至225分钟范围内。

[0187] 如上述所提到的本发明的方法可包括:除了至少两个聚合反应器(R1、R3和任选R3)中的所述丙烯共聚物(R-PP)的(主)聚合之外,以及在所述(主)聚合之前的在所述第一聚合反应器(R1)上游的预聚合反应器(PR)中的预聚合。

[0188] 在预聚合反应器(PR)中生产出聚丙烯(Pre-PP)。在所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)单独存在下进行所述预聚合。根据本实施方案,将所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)、所述助催化剂(Co)和所述外部给体(ED)全部引入至所述预聚合步骤。然而,这不应排除后期阶段,例如在所述聚合方法中(例如在所述第一聚合反应器(R1)中)添加其它助催化剂(Co)的选项。在一个实施方案中,如果采用预聚合,在所述预聚合反应器(PR)中仅添加所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)、所述助催化剂(Co)和所述外部给体(ED)。

[0189] 一般在0至60°C、优选地在15至50°C、且更优选地在20至45°C的温度下进行所述预聚合反应。

[0190] 所述预聚合反应器中的压力不是关键的,但必须足够高以保持反应混合物处于液相。因此,所述压力可以从20至100bar,例如30至70bar。

[0191] 在一个优选的实施方案中,以液态丙烯中的本体淤浆聚合进行所述预聚合,即所述液相主要包括丙烯与溶解在其中的任选惰性组分。此外,根据本发明,在如上所述的预聚合过程中使用乙烯进料。

[0192] 还可以将其它组分添加到所述预聚合阶段。因此,如本领域中已知可将氢添加到所述预聚合阶段以控制所述聚丙烯(Pre-PP)的分子量。此外,抗静电添加剂可以用来防止颗粒彼此粘附或粘附到反应器的壁上。

[0193] 所述预聚合的条件和反应参数的精确控制在本领域的技术范围内。

[0194] 由于上述定义的所述预聚合中的工艺条件,优选地获得所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)和所述预聚合反应器(PR)中产生的是聚丙烯(Pre-PP)的混合物(MI)。优选地所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C) (均匀地)分散在所述聚丙烯(Pre-PP)中。换句话说,所述预聚合反应器(PR)中引入的所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)颗粒分裂成均匀分布在生长中的聚丙烯(Pre-PP)内的更小的碎片。所述引入的齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)颗粒的尺寸以及所获得的碎片的尺寸对于本发明不是必要相关的,并且在本领域技术知识范围内。

[0195] 如上所述,如果采用预聚合,继所述预聚合之后,将所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)和所述预聚合反应器(PR)中产生的所述聚丙烯(Pre-PP)的所述混合物(MI)转移至所述第一聚合反应器(R1)中。典型地,最终丙烯共聚物(R-PP)中所述聚丙烯(Pre-PP)的总量是相当低的,并通常不超过5.0wt%,更优选地不超过4.0wt%,还更优选地在0.5至4.0wt%范围内,如在1.0至3.0wt%范围内。

[0196] 在不采用所述预聚合的情况下,将丙烯和其它成分如所述齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)直接引入到所述第一聚合反应器(R1)中。

[0197] 因此,根据本发明的方法包括在上文所述的条件下的以下步骤:

[0198] (a) 在所述第一个聚合反应器(R1) (即在环流式反应器(LR1)中),使丙烯和为乙烯和/或C₄至C_{12α}烯烃的共聚单体聚合(优选地使丙烯和乙烯聚合)从而获得所述丙烯共聚物(R-PP)的第一丙烯共聚物级分(R-PP1),

[0199] (b) 将所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)转移至第二聚合反应器(R2),即,环流式反应器(LR2)中,

[0200] (c) 在所述第二聚合反应器(R2)中,在所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的存在下,使丙烯和为乙烯和/或C₄至C_{12α}烯烃的共聚单体聚合(优选地使丙烯和乙烯聚合)从而获得所述丙烯共聚物(R-PP)的第二丙烯共聚物级分(R-PP2),所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)和所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)形成所述丙烯共聚物(R-PP)。

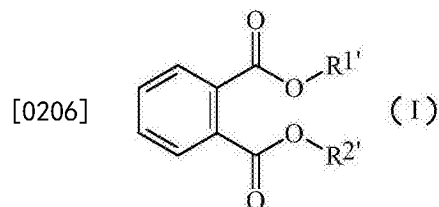
[0201] 下面更详细地限定所采用的催化剂。

[0202] 优选地,组分(i)是含有低级醇和邻苯二甲酸酯的酯交换产物的齐格勒-纳塔主催化剂。

[0203] 根据本发明使用的主催化剂通过如下制备

[0204] a) 使喷雾结晶化或乳液固化的MgCl₂加合物和C₁-C₂醇与TiCl₄反应

[0205] b) 使阶段a)的产物与式(I)二烷基邻苯二甲酸酯反应



[0207] 其中R^{1'}和R^{2'}独立地为至少C₅烷基

[0208] 在所述C₁至C₂醇和所述式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯之间发生酯交换以形成内部给体的条件下

[0209] c) 洗涤阶段b)的产物或

[0210] d) 任选地使步骤c)的产物与另外的TiCl₄反应。

[0211] 如例如专利申请WO 87/07620、W092/19653、W0 92/19658和EP 0491566中所定义，生成了所述主催化剂。这些文献的内容通过引用包括在本文中。

[0212] 首先形成了 $MgCl_2$ 和 C_1-C_2 醇的加合物(式 $MgCl_2 \cdot nROH$ ，其中R是甲基或乙基，n是1至6)。乙醇优选用作醇。

[0213] 将先进行熔融然后进行喷雾结晶化或者乳液固化的所述加合物用作催化剂载体。

[0214] 在下一步骤中，将所述喷雾结晶化的或者乳液固化的加合物(式 $MgCl_2 \cdot nROH$ ，其中R是甲基或乙基，优选乙基，n为1至6)与 $TiCl_4$ 接触以形成钛化载体，然后进行如下步骤：

[0215] • 向所述钛化载体中添加

[0216] (i) 式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯，其中 R^1 和 R^2 独立地为至少 C_5 烷基，如至少 C_8 烷基，

[0217] 或者优选地

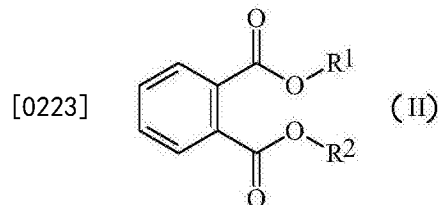
[0218] (ii) 式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯，其中 R^1 和 R^2 是相同的并且为至少 C_5 烷基，如至少 C_8 烷基，

[0219] 或更优选地

[0220] (iii) 式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯，其选自如下所组成的组：丙基己基邻苯二甲酸酯(PRHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸双十三烷酯(DTDP)，但更优选地式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯为邻苯二甲酸二辛酯(DOP)，例如邻苯二甲酸二异辛酯或二乙基己基邻苯二甲酸酯，特别是二乙基己基邻苯二甲酸酯，

[0221] 以形成第一产物，

[0222] • 使所述第一产物经受合适的酯交换条件，即高于 $100^\circ C$ 、优选地在 100 至 $150^\circ C$ 之间、更优选地在 130 至 $150^\circ C$ 之间的温度，以使得所述甲醇或乙醇与所述式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯的酯基团进行酯交换以形成优选地为至少80摩尔%、更优选地90摩尔%，最优选地95摩尔%的式(II)二烷基邻苯二甲酸酯



[0224] 其中 R^1 和 R^2 为甲基或乙基，优选地为乙基，

[0225] 式(II)的二烷基邻苯二甲酸酯为所述内部给体和

[0226] • 回收所述酯交换产物作为主催化剂组合物(组分(i))。

[0227] 在一个优选的实施方案中，对式 $MgCl_2 \cdot nROH$ (其中R为甲基或乙基，并且n为1至6)的加合物进行熔融，然后优选地利用气体将融体注入到经过冷却的溶剂或经过冷却的气体中，从而使所述加合物结晶成形态学上有利的形式，如例如WO 87/07620中所描述的。

[0228] 如WO 92/19658和WO 92/19653中所描述的，优选地采用这种结晶化的加合物作为所述催化剂载体并使这种结晶化的加合物与本发明中有用的主催化剂反应。

[0229] 当通过萃取除去催化剂残余物，获得了所述钛化载体和所述内部给体的加合物，其中衍生自所述醇酯的是基团已经改变。

[0230] 在足够的钛保留在载体上的情况下，它将作为主催化剂的活性成分。

[0231] 否则在上述处理之后重复钛化,以确保足够的钛浓度和因此的活性。

[0232] 优选地,根据本发明使用的主催化剂至多含有2.5wt%的钛,优选地至多2.2%wt%,并且更优选地至多2.0wt%。其给体含量优选地在4至12wt%之间,并且更优选地在6至10wt%之间。

[0233] 更优选地,通过采用乙醇作为醇和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作为式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯而产生出根据本发明使用的主催化剂,这产生了作为所述内部给体化合物的邻苯二甲酸二乙酯(DEP)。

[0234] 还更优选地,根据本发明使用的催化剂是如实施例部分所描述的催化剂;特别是使用苯二甲酸二辛酯(DOP)作为式(I)的二烷基邻苯二甲酸酯。

[0235] 对于生产所述丙烯共聚物(R-PP),根据本发明使用的催化剂体系除了特定的齐格勒-纳塔主催化剂之外,优选地包括作为组分(ii)的有机金属助催化剂。

[0236] 因此,优选的是从由三烷基铝(如三乙基铝(TEA))二烷基氯化铝和烷基倍半氯化铝所组成的组中选择助催化剂。

[0237] 所用的催化剂体系的组分(iii)是由式(IIIa)或(Iamb)表示的外部给体。式(IIIa)定义为



[0239] 其中 R^5 表示具有3至12个碳原子的支链烷基基团,优选地具有3至6个碳原子的支链烷基基团,或具有4至12个碳原子的环烷基,优选地具有5至8个碳原子的环烷基。

[0240] 特别优选的是 R^5 选自自由异丙基、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组成的组。

[0241] 式(Iamb)定义为



[0243] 其中 R^x 和 R^y 可以相同或不同,表示具有1至12个碳原子的烃基基团。

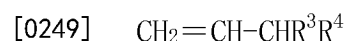
[0244] R^x 和 R^y 独立地选自具有1至12个碳原子的直链脂肪族烃基基团、具有1至12个碳原子的支链的脂肪族烃基基团、具有1至12个碳原子的环状脂肪族烃基基团所组成的组。特别优选的是, R^x 和 R^y 独立地选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、辛基、癸基、异丙基、异丁基、异戊基、叔丁基、叔戊基、新戊基、环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基所组成的组中。

[0245] 更优选地 R^x 和 R^y 是相同的,还更优选地 R^x 和 R^y 都为乙基基团。

[0246] 更优选地所述式(Iamb)的外部给体是二乙基氨基三乙氧基硅烷。

[0247] 更优选地,所述外部给体选自自由二乙基氨基三乙氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)]$ 、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 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ 及其混合物所组成的组。最优选地,所述外部给体是二环戊基二甲氧基硅烷 $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{环戊基})_2]$ 。

[0248] 如果需要,通过在包括所述特定齐格勒-纳塔主催化剂(组分(i))、所述外部给体(组分(iii))和任选的所述助催化剂(组分(ii))的所述催化剂体系存在下使乙烯基化合物聚合对齐格勒-纳塔主催化剂进行改性,其中所述乙烯基化合物具有下式:



[0250] 其中 R^3 和 R^4 一起形成5-或6-元饱和、不饱和或芳香族环或独立地表示包括1至4个碳原子的烷基基团。这样改性的催化剂用于制备根据本发明所述的丙烯共聚物,即所述丙

烯共聚物(R-PP)。

[0251] 矿物填料(F)

[0252] 根据本发明的所述聚合物组合物的另一基本组分是所述矿物填料(F)。

[0253] 本发明的一个具体要求是,所述聚合物组合物(C)包括基于所述组合物的总重量20.0至40.0wt%、并且优选地25.0至35.0wt%范围内的量的所述矿物填料(F)。

[0254] 本发明的另一个要求是,所述矿物填料(F)选自滑石、硅灰石、高岭土和云母所组成的组。

[0255] 在本发明的一个实施方案中,所述矿物填料(F)是滑石。

[0256] 是矿物填料(F)优选地具有0.5至20.0 μm 范围内、更优选地0.75至15.0 μm 范围内、还更优选地0.75至10.0 μm 范围内的平均粒径 d_{50} 。

[0257] 通常,所述矿物填料(F)具有等于或低于30.0 μm 、更优选地1.5至30.0 μm 范围内、还更优选地2.0至25.0 μm 范围内的截止粒径 d_{95} [质量百分比]。

[0258] 另外地或可选地,是矿物填料(F)具有1.0至50.0 m^2/g 范围内,更优选地5.0至40.0 m^2/g 范围内,还更优选地10.0至30.0 m^2/g 范围内的BET表面积。

[0259] 优选的是,相对于所述聚丙烯组合物(C)中的所述丙烯共聚物(R-PP),所述矿物填料(F)以特定的重量比存在。

[0260] 例如,丙烯共聚物(R-PP)与所述矿物填料(F)的所述重量比[HPP/F]为5.0:1.0至1.0:1.0。优选地,丙烯共聚物(R-PP)与所述矿物填料(F)的所述重量比[R-PP/F]为4.0:1.0至1.0:1.0,更优选地3.0:1.0至1.0:1.0,最优选地3.0:1.0至2.0:1.0。

[0261] 弹性体共聚物(E)

[0262] 根据本发明的聚合物组合物任选地包括弹性体共聚物(E)。

[0263] 优选地,所述聚丙烯组合物(C)包括基于所述组合物的总重量2.0至15.0wt%的量的所述弹性体共聚物(E)。例如,所述聚丙烯组合物(C)包括基于所述组合物的总重量5.0至15.0wt%的量的所述弹性体共聚物(E)。

[0264] 可以理解的是,在所述聚丙烯组合物(C)包括基于所述组合物的总重量低于65.0wt%的量的所述丙烯共聚物(R-PP)的情况下,所述弹性体共聚物(E)优选地存在于所述聚丙烯组合物(C)中。

[0265] 例如,在所述聚丙烯组合物(C)包括基于所述组合物的总重量低于64.0wt%的量的所述丙烯共聚物(R-PP)的情况下,所述弹性体共聚物(E)存在于所述聚丙烯组合物(C)中。优选地,在所述聚丙烯组合物(C)包括基于所述组合物的总重量50.0至62.0wt%范围内的量的丙烯共聚物(R-PP)的情况下,所述弹性体共聚物(E)存在于所述聚丙烯组合物(C)中。

[0266] 因此,如果所述聚丙烯组合物(C)包括弹性体共聚物(E),所述聚丙烯组合物(C)优选地包括

[0267] (a) 基于所述组合物的总重量40.0至65.0wt%的所述丙烯共聚物(R-PP),所述丙烯共聚物(R-PP)具有

[0268] (a1) 1.5至8.0wt%范围内的共聚单体含量,和

[0269] (a2) 5.0至100.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230 $^{\circ}\text{C}$),

- [0270] (b) 基于所述组合物的总重量,2.0至15.0wt%的弹性体共聚物(E),
- [0271] 和
- [0272] (c) 基于所述组合物的总重量,20.0至40.0wt%的矿物填料(F),所述矿物填料(F)选自由滑石、硅灰石、高岭土和云母所组成的组,
- [0273] 其中所述聚丙烯组合物(C)具有5.0至45.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(230°C)。
- [0274] 在本发明的一个实施方案中,所述聚丙烯组合物(C)包括
- [0275] (a) 基于所述组合物的总重量,45.0至64.0wt%的所述丙烯共聚物(R-PP),
- [0276] (b) 基于所述组合物的总重量,5.0至15.0wt%的所述弹性体共聚物(E),
- [0277] 和
- [0278] (c) 基于所述组合物的总重量,21.0至40.0wt%的所述矿物填料(F)。
- [0279] 例如,所述聚丙烯组合物(C)包括
- [0280] (a) 基于所述组合物的总重量,50.0至62.0wt%的所述丙烯共聚物(R-PP),
- [0281] (b) 基于所述组合物的总重量,5.0至15.0wt%的所述弹性体共聚物(E),
- [0282] 和
- [0283] (c) 基于所述组合物的总重量,23.0至40.0wt%的所述矿物填料(F)。
- [0284] 所述弹性体共聚物(E)优选地具有0.25至30.0g/10min范围内、优选地0.25至20.0g/10min范围内,最优选地0.25至10.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率MFR₂(190°C)。
- [0285] 所述弹性体共聚物(E)通常具有等于或小于935kg/m³、优选地等于或小于900kg/m³、更优选地等于或小于890kg/m³、还更优选地在850至890kg/m³范围内(如在850至880kg/m³范围内)的密度。
- [0286] 优选的是,所述弹性体共聚物(E)是乙烯与选自C₄至C₈α烯烃共聚单体的共聚物。例如,所述弹性体共聚物(E)包括与乙烯可共聚的单体,尤其由与乙烯可共聚的单体组成,所述与乙烯可共聚的单体选自由丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯所组成的组。
- [0287] 更具体地,除了乙烯,本发明的弹性体共聚物(E)包括衍生自1-己烯和1-辛烯的单元。在一个优选的实施方案中,弹性体共聚物(E)仅包括衍生自乙烯和1-辛烯的单元。
- [0288] 此外,可以理解的是,弹性体共聚物(E)优选具有基于所述弹性体共聚物(E)的总重量在15.0至55.0wt%范围内,更优选在20.0至50.0wt%范围内,还更优选在超过25.0至50.0wt%范围内的共聚单体含量。
- [0289] 可以理解的是,所述聚丙烯组合物(C)包括分散在所述丙烯共聚物(R-PP)中的所述弹性体共聚物(E)。
- [0290] 优选的是,相对于所述丙烯共聚物(R-PP)和/或所述矿物填料(F),所述弹性体共聚物(E)以特定的重量比存在于所述聚丙烯组合物(C)中。
- [0291] 例如,丙烯共聚物(R-PP)与所述弹性体共聚物(E)的所述重量比[RPP/E]低于15.0。优选地,丙烯共聚物(R-PP)与所述弹性体共聚物(E)的是重量比[RPP/E]为15.0:1.0至1.0:1.0,更优选地12.0:1.0至2.0:1.0,并且最优选地10.0:1.0至3.0:1.0。
- [0292] 另外地或可选地,矿物填料(F)与所述弹性体共聚物(E)的所述重量比[F/E]低于8.0。优选地,矿物填料(F)与所述弹性体共聚物(E)的所述重量比[F/E]为8.0:1.0至1.0:

1.0,更优选地6.0:1.0至2.0:1.0。

[0293] 根据本发明的制品和应用

[0294] 可以理解的是,本发明的聚丙烯组合物(C)用来降低模塑制品的涂装失败率,优选地降低涂装失败率,即提高注塑成型制品的上漆能力。特别优选的是,本发明的聚丙烯组合物(C)用来降低诸如汽车制品(即外部或内部汽车制品)的注塑成型制品的涂装失败率,即提高诸如汽车制品(即外部或内部汽车制品)的注塑成型制品的上漆能力。

[0295] 优选地,所述聚丙烯组合物(C)用来保持(注塑)成型制品,优选地汽车(注塑)成型制品,诸如外部或内部汽车(注塑)成型制品的平均失败面积(其是上漆能力的量度)等于或低于 90mm^2 ,更优选地在5至等于或低于 90mm^2 范围内,还更优选地在10至 70mm^2 范围内,还更优选地在5至 65mm^2 范围内。在实施例部分提供了用于测量平均失败面积的方法。

[0296] 因此,应注意的是,如本文所定义的由所述聚丙烯组合物(C)制备的所述模塑制品显示出良好的刚度/冲击平衡和高上漆能力。此外,在不使用底漆的情况下获得高上漆能力。

[0297] 在一个优选的实施方案中,当用于降低涂装失败率时,如本文所限定的所述聚丙烯组合物(C)是(注塑)成型制品即(内部或外部)汽车制品的一部分。特别优选的是,所述聚丙烯组合物(C)是组合物的一部分,反过来是(注塑)成型制品的一部分,即(内部或外部)汽车制品的一部分。

[0298] 鉴于获得的非常好的结果,本发明不仅涉及如本文定义的降低涂装失败率的聚丙烯组合物(C),而且还涉及其中所述聚丙烯组合物(C)是它的一部分的制品。

[0299] 因此,本发明另外涉及包括聚丙烯组合物(C)的制品,如汽车制品,所述组合物包括丙烯共聚物(R-PP)和矿物填料(F),其中所述聚丙烯组合物(C)优选包括

[0300] (a) 基于所述组合物的总重量,40.0至80.0wt%的丙烯共聚物(R-PP),所述丙烯共聚物(R-PP)具有

[0301] (a1) 1.5至8.0wt%范围内的共聚单体含量,和

[0302] (a2) 5.0至100.0g/10min范围内的根据ISO 1133测量的熔体流动速率 MFR_2 (230°C),

[0303] 和

[0304] (b) 基于所述组合物的总重量,20.0至40.0wt%的矿物填料(F),所述矿物填料(F)选自由滑石、硅灰石、高岭土和云母所组成的组,

[0305] 其中所述聚丙烯组合物(C)具有5.0至45.0g/10min范围内的根据ISO 1133测定的熔体流动速率 MFR_2 (230°C)。

[0306] 在本发明中所使用的术语“汽车制品”表示它是用于汽车内部或外部的成形的三维制品。通常汽车用品是保险杠、侧装饰件、踏板辅助件、车身板件、车门槛板、扰流板、仪表板、内部装饰等等。术语“外饰”表示该制品不是汽车内部的一部分而是汽车外部的一部分。因此,优选地外部汽车制品选自由保险杠、侧装饰件、踏板辅助件,车身板件和扰流板所组成的组。于此相反,术语“内饰”表示该制品是汽车内部的一部分而不是汽车外部的一部分。因此,优选地内部汽车制品选自由车门槛板、仪表板和内部装饰件所组成的组。

[0307] 优选地汽车制品,即外部汽车制品,包括等于或大于80.0wt%、更优选地等于或大于90.0wt%、还更优选地等于或大于95.0wt%、还更优选地等于或大于99.0wt%的所述聚

丙烯组合物(C),仍然还更优选地由所述聚丙烯组合物(C)组成。

[0308] 优选地,本发明的聚丙烯组合物(C)包括作为聚合物组分的仅有的所述丙烯共聚物(R-PP)和任选的所述弹性体共聚物(E)。换句话说,所述聚丙烯组合物(C)可以含有其它添加剂和所述矿物填料(F),但是基于所述聚丙烯组合物(C)的总重量没有超过4.0wt%、更优选地超过3.0wt%,如超过2.0wt%的其它聚合物。可以以这样低的量存在的一种其它聚合物是如上所述的聚丙烯均聚物(PP-H)。因此,在一个优选的实施方式中,所述(内部或外部)汽车制品和/或所述聚丙烯组合物(C)含有作为聚合物组分仅有的所述丙烯共聚物(R-PP)和任选的如上所述量的所述弹性体共聚物(E)。

[0309] 为了混合本发明的聚丙烯组合物(C)的各个组分,还可以使用常规的混合或掺合设备,例如班伯里(Banbury)密炼机、双辊(2-roll)胶磨、布斯(Buss)共捏合机或双螺杆挤出机。从挤出机回收的聚合物材料通常为粒料形式。然后优选地进一步加工这些粒料,例如通过注塑成型产生所述制品,即所述(内部或外部)汽车制品。

[0310] 现在通过下面提供的实施例将进一步详细说明本发明。

[0311] 实施例

[0312] A. 测量方法

[0313] 除非另外定义,下述术语和测定方法的定义适用于本发明上述的一般描述以及下面的实施例。

[0314] 除非另外定义,下述术语和测定方法的定义适用于本发明上述的一般描述以及下面的实施例。

[0315] 所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的共聚单体含量的计算:

$$[0316] \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2)$$

[0317] 其中

[0318] w(PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述重量百分率[以wt%计],

[0319] w(PP2)是第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的所述重量百分率[以wt%计],

[0320] C(PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述共聚单体含量[以wt%计],

[0321] C(PP)是所述丙烯共聚物(R-PP)的所述共聚单体含量[以wt%计],

[0322] C(PP2)是所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)计算出的共聚单体含量[以wt%计]。

[0323] 所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的熔体流动速率MFR₂(230℃)的计算:

$$[0324] MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]}$$

[0325] 其中

[0326] w(PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述重量百分率[以wt%计],

[0327] w(PP2)是第二丙烯共聚物级分(R-PP2)的所述重量百分率[以wt%计],

[0328] MFR(PP1)是所述第一丙烯共聚物级分(R-PP1)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)[以g/10min计],

[0329] MFR(PP)是所述丙烯共聚物(R-PP)的所述熔体流动速率MFR₂(230℃)[以g/10min计],

[0330] MFR(PP2)是所述第二丙烯共聚物级分(R-PP2)所述计算出的熔体流动速率MFR₂

(230°C) [以g/10min计]。

[0331] 由NMR光谱法对共聚物微观结构和共聚单体含量进行定量

[0332] 采用定量核磁共振(NMR)光谱来对聚合物的共聚单体含量进行定量。

[0333] 采用对¹H和¹³C分别以400.15和100.62兆赫下操作的Bruker Advance III 400NMR光谱仪在溶液状态中记录定量的¹³C {¹H} NMR光谱。对所有气动装置使用氮气,利用¹³C优化的10mm延长温度探头在125°C下记录所有光谱。如G.Singh, A.Kothari, V.Gupta, Polymer Testing 2009, 28 (5), 475中所述,将约200mg的材料连同铬(III)-乙酰丙酮化物(Cr(acac)₃)溶解于3ml 1,2-四氯乙烷(TCE-d₂)而产生65mM溶剂中的松弛剂溶液。

[0334] 为了确保均匀的溶液,在加热块中制备初始样品后,在旋转烘箱中进一步加热NMR管至少1小时。在插入磁体时以10Hz旋转该管。选择这种设置主要为了精确定量乙烯含量所需的高分辨率和量。在不使用NOE的情况下,利用优化的顶锥角,1秒的再循环延迟和双水平WALTZ16解耦算法(如Z.Zhou, R.Kuemmerle, X.Qiu, D.Redwine, R.Cong, A.Taha, D.Baugh, B.Winniford, J.Mag. Reson. 187 (2007) 225和V.Busico, P.Carbonniere, R.Cipullo, C.Pellecchia, J.Severn, G.Talarico, Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128所描述的)来使用标准单脉冲激发。每个光谱捕获总计6144 (6k) 瞬变。

[0335] 对定量¹³C {¹H} NMR光谱进行处理,求积分,由所述积分进行相关的定量性能测定。所有化学位移都使用溶剂的化学位移间接参照在30.00ppm的乙烯嵌段(EEE)的中心亚甲基基团。即使当该结构单元不存在时,这种方法也允许可比较的参照。

[0336] 由于具有对应于所观察到的2,1-赤式区域缺陷的特征信号(如在L.Resconi, L.Cavallo, A.Fait, F.Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253、在Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950和在W-J.Wang and S.Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157所描述的),需要修正区域缺陷对测定的特性的影响。未观察到对应于其它类型的区域缺陷的特征信号。

[0337] 观察到对应于乙烯掺入的特征信号(如Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950中所述),共聚单体分数以相对于聚合物中的全部单体的聚合物中乙烯的分数来计算。

[0338] 通过多个跨¹³C {¹H} 光谱中的整个光谱区的信号的积分,利用W-J.Wang和S.Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157的方法,对共聚单体分数进行定量。因为其强大的性质和需要时解释区域缺陷的存在的能力,所以选择这种方法。对积分区间进行小幅调整,以增加跨整个范围的遇到的共聚单体含量的适用性。

[0339] 由摩尔分数计算摩尔百分比共聚单体掺入量。

[0340] 由摩尔分数计算重量百分比共聚单体掺入量。

[0341] 数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和多分散性(Mw/Mn)

[0342] 由凝胶渗透色谱法(GPC)根据以下方法测定:

[0343] 由基于ISO 16014-4:2003和ISO 16014-1:2003的方法测量重均分子量Mw和多分散性(Mw/Mn),其中Mn是数均分子量,Mw是重均分子量)。在145°C和1mL/min恒定流速下利用配备有折射率检测器和在线粘度计的Waters Alliance GPCV 2000仪器与来自TosoHaas的3×TSK-凝胶柱(GMHL-HT)和作为溶剂的1,2,4-三氯苯(TCB,用200mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定)。每次分析注入216.5μL样品溶液。使用在0.5kg/mol至11500kg/mol范围内具有19个窄MWD聚苯乙烯(PS)标准物和一组良好表征的宽聚丙烯标准物的相对校准来校准

柱组。通过将5-10mg聚合物溶解在10mL(在160℃)经过稳定的TCB(与流动相相同)中并在进样到GPC仪器中前保持连续振荡3小时来制备样品。

[0344] 玻璃化转变温度 T_g ,根据ISO 6721-7通过动态力学分析测定。对压制成型样品(40×10×1mm³),在-100℃和+150℃之间以2℃/min的加热速率和1Hz的频率,在扭转振型下进行该测量。

[0345] 密度根据ISO 1183-187测定。样品的制备通过根据ISO 1872-2:2007的压制成型来完成。

[0346] MFR₂(230℃)根据ISO 1133(230℃,2.16kg负荷)测定。

[0347] MFR₂(190℃)根据ISO 1133(190℃,2.16kg负荷)测定。

[0348] 特性粘度根据DIN ISO 1628/1,1999年10月(在135℃在萘烷中)测量。

[0349] 二甲苯冷可溶级分(XCS wt%)

[0350] 在23℃根据ISO 6427测定二甲苯冷可溶级分(XCS)。

[0351] 熔融温度 T_m ,结晶温度 T_c ,是在5-10mg样品上使用Mettler TA820差示扫描量热法(DSC)进行测定的。在30℃至225℃之间以10℃/min冷却和加热扫描期间获得结晶和熔融曲线。熔融温度和结晶温度作为吸热和放热的峰。

[0352] 熔融和结晶焓(H_m 和 H_c)也根据ISO 11357-1由DSC法测定。

[0353] 平均粒径 d_{50} (沉降)从如根据ISO 13317-3通过重力液体沉降(沉降图)测定的粒径分布[质量%]算出。

[0354] 拉伸模量;断裂拉伸应力;屈服拉伸应力;屈服拉伸应变;拉伸强度;拉伸强度下的拉伸应变;断裂拉伸应变根据ISO 527-2(十字头速度=50mm/min,23℃)使用如EN ISO1873-2所描述的注塑成型试样(狗骨形,4mm厚)进行测量。

[0355] 沙尔皮冲击试验:使用根据ISO 294-1:1996制备的80×10×4mm³mm³的注塑成型条形试样,在23℃、-20℃和-30℃根据ISO 179-1/1eA/DIN 53453测量沙尔皮缺口冲击强度(CharpyNIS)。

[0356] 截止粒径 d_{95} (沉降)从如根据ISO 13317-3通过重力液体沉降(沉降图)测定的粒度分布[质量%]计算。

[0357] 表面积:按照DIN 66131/2具有N₂气体的BET,设备Micromeritics Tristar 3000:在50℃温度下真空6小时制备样品。

[0358] 样品制备:

[0359] 最高熔融温度设定为240℃。采用如下条件注塑成型测试面板(80mm×150mm×2mm):熔融温度=240℃,成型温度=50℃,流动前沿速度100mm/s。

[0360] 用由三个连续步骤(电动清洗工艺、火焰预处理和涂装工艺)组成并根据Borealis QM作业指导(QMAA3-430-04,可由Borealis获得)进行的标准实验室涂装工艺,以通常方式对测试面板进行涂装。首先在模拟的电动清洗工艺(pH 10,30bar,30℃)中对面板进行净化。用脱盐水对面板进行洗涤后在室温下干燥。

[0361] 对于活化面板表面,使用购自德国Herbert Arnold GmbH的燃烧器Hill/Asis Brenner S220。对于火焰预处理,调节体积流率为310:28.2,空气/甲烷比为11:1。将面板向前拉到具有800mm/s的速度并距离火焰8cm的滑轨上。

[0362] 将由底涂层和透明涂层组成的两层涂料体系应用于底涂层涂料和透明涂层组成

的涂装。

[0363] 采用BASF SE的涂料HBL schwarz II (黑色水性底涂层) 作为底涂层(在70℃干燥10min)。采用Karl Wörwag Lack-und Farbenfabrik GmbH&Co.KG的LMKL Wörwag 108728R3203H(溶剂型透明涂层) 作为透明涂层(在80℃干燥45min)。

[0364] 涂装后,测试面板在50℃干燥3天。

[0365] 然后,用刮刀301(根据DIN EN/ISO 17872:2007)刮涂装后的测试面板,如此获得预制刮模板。

[0366] 附着力试验:对于附着力表征,根据DIN 55662(方法C)测试了预制刮模板对加压水射流的抵抗力。

[0367] 在距离d、角度 α 下,将具有温度T的热水蒸汽引导到测试面板的表面持续时间t。水喷射的压力由水流速率产生,并由安装在水管末端的喷嘴类型来确定。

[0368] 使用如下参数:

[0369] $T(\text{水}) = 60^\circ\text{C}$; $t = 60$ 秒; $d = 130\text{mm}$, $\alpha = 90^\circ$, 水流量11.3升/分,喷嘴的类型 = MPEG2506。

[0370] 通过定量每个测试点失败的平均面积对附着力水平进行评估。

[0371] 对于每个实施例测试了5个面板(尺寸80mm×150mm×2mm)。通过具有240℃熔融温度和50℃成型温度的注塑成型制备面板。流动前沿速度为100mm/s。

[0372] 在每个板5个某点(见图1)用来评估以 $[\text{mm}^2]$ 计的涂装失败率。为此目的,拍摄蒸汽喷射暴露前后测试点的图像。然后用图像处理软件来计算剥落面积。在5个试样上5个测试点的平均失败面积(即总共25个测试点的平均值)报告为平均失败面积。

[0373] 2. 实施例

[0374] 在R-PP以及RTPO的聚合方法中使用的催化剂按如下制备:首先,在大气压下在惰性条件下将0.1摩尔 $\text{MgCl}_2 \times 3\text{EtOH}$ 悬浮于反应器中的250ml癸烷中。溶液冷却至-15℃温度,添加300ml冷的 TiCl_4 ,同时将温度保持在所述水平。然后,淤浆的温度缓慢升高至20℃。在此温度下,将0.02摩邻苯二甲酸二辛酯(DOP)加入到该淤浆中。在加入邻苯二甲酸酯之后,在90min内将温度升高至135℃,使浆液静置60min。然后,添加另外300ml TiCl_4 溶液,使温度保持在135℃120min。此后,从液体中过滤催化剂并在80℃用300ml庚烷洗涤六次。然后,过滤并干燥固体催化剂组分。催化剂及其制备概念一般地描述在例如专利公开EP491566、EP591224和EP586390中。使用作为助催化剂的三乙基铝(TEAL)和作为给体的二环戊基二甲氧基硅烷(D-给体)。铝与给体的比在表1中示出。

[0375] 在聚合前,以在最终聚合物中获得浓度为200ppm聚(乙烯基环己烷)(PVCH)的量使催化剂与乙烯基环己烷进行预聚合。在EP 1 028 984和EP 1 183 307中描述了各个工艺。

[0376] 在同一步骤将作为添加剂的0.04wt%合成的水滑石(由荷兰Kisuma Chemicals供应的DHT-4A)和德国BASF AG的0.15wt% Irganox B 215(Irganox 1010(四[3-(3',5'-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸]季戊四醇酯和三(2,4-二叔丁基)磷酸酯)亚磷酸的1:2共混物)加入到聚合物中。

[0377] 所制备的样品的分析也可以从表1和表2中获悉。

[0378] 将聚合物与矿物填料混合并利用具有L/D比30:1和螺杆结构中的两套捏合块的PRISM TSE 24双螺杆挤出机,采用200至240℃之间的熔融温度曲线进行挤出。

[0379] 表1a:丙烯聚合物R-PP的聚合条件

		R-PP
预聚合		
温度	[°C]	30
压力	[bar]	52.5
停留时间	[h]	0.29
Al/Ti 比	[mol/mol]	240
Al/给体比	[mol/mol]	5
环流式		
停留时间	[h]	0.40
温度	[°C]	68
H ₂ /C ₃ 比	[mol/kmol]	6.63
C ₂ /C ₃ 比	[mol/kmol]	2.9
MFR ₂	[g/10min]	21.3
总 C ₂	[wt%]	1.4

[0380]

XCS	[wt%]	3.1
分裂	[wt%]	59.3
GPR 1		
停留时间	[h]	2.02
温度	[°C]	70
H ₂ /C ₃ 比	[mol/kmol]	116
C ₂ /C ₃ 比	[mol/kmol]	25.3
MFR ₂	[g/10min]	19.8
总 C ₂	[wt%]	2.2
XCS	[wt%]	3.3
分裂	[wt%]	40.7
弯曲模量	[MPa]	1550
沙尔皮缺口, +23°C	[kJ/m ²]	5.1

[0381]

[0382] 表1b:RTP0的聚合条件

[0383]

参数	单位	RTPO
预聚合		
温度	[°C]	30
压力	[bar]	56
Al/给体比	[mol/mol]	5.1
停留时间	[h]	0.25
环流式		
温度	[°C]	72
压力	[bar]	56
停留时间	[h]	0.22
乙烯进料	[kg/h]	0
H2/C3比	[mol/kmol]	26.9
C2	[wt-%]	0
XCS	[wt%]	3.4
MFR	[g/10min]	294
分裂	[wt%]	37.6

[0384]

GPR1		
温度	[°C]	87
压力	[bar]	22
停留时间	[h]	0.34
乙烯进料	[kg/h]	0
H2/C3比	[mol/kmol]	121.1
C2	[wt-%]	0
XCS	[wt%]	3.1
MFR	[g/10min]	230
分裂	[wt%]	34.8
GPR2		
温度	[°C]	82
压力	[bar]	22
停留时间	[h]	0.13
H2/C3比	[mol/kmol]	22.0
C2/C3比	[mol/kmol]	305
C2	[wt%]	9.7
XCS	[wt%]	21.6
MFR	[g/10min]	67
分裂	[wt%]	18.5
GPR3		
温度	[°C]	85
压力	[bar]	22
停留时间	[h]	0.58
H2/C2比	[mol/kmol]	71.8
C2/C3比	[mol/kmol]	305
分裂	[wt%]	9.1

[0385] 表2: 制备的聚丙烯组合物的组成和特性

[0386]

		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5
HECO1	[wt%]	62.5							
HECO2	[wt%]		62.5						

[0387]

RTPO	[wt%]			67					
R-PP	[wt%]				66.5	60.5	54.5	60.5	54.5
滑石	[wt%]	30	30	30	30	30	30	30	30
E1	[wt%]	4	4			6	12		
E2	[wt%]							6	12
MFR ₂	g/10min	14.0	8.0	23.5	16.8	15.0	12.6	13.7	11.0
拉伸模量	MPa	4103	4055	3631	4023	3602	3147	3652	3095
冲击强度, +23°C	[kJ/m ²]	4.4	4.6	3.7	1.9	2.6	4.5	2.6	4.8
冲击强度, -20°C	[kJ/m ²]	-	-	1.9	1.2	1.2	1.4	1.2	1.4
平均失败面积	[mm ²]	99	95	93	8	54	64	54	52

[0388] 至100wt%的其余部分是添加剂,如抗氧化剂、成核剂、碳黑等。

[0389] HECO1是Borealis AG的市售产品BF970M0,其为具有20g/10min的熔体流动速率MFR₂(230°C)的多相聚丙烯。

[0390] HECO2是Borealis AG的市售产品BE677A1,其为具有13.5g/10min的熔体流动速率MFR₂(230°C)的多相聚丙烯。

[0391] 滑石是Luzenac的市售产品Luzenac HAR T84,其具有16m²/g的BET和11.5μm平均粒径(d50)。

[0392] E1是Borealis Plastomers的市售产品Engage 8100,其是具有0.870g/cm³的密度和1.1g/10min的熔体流动速率MFR₂(190°C)的乙烯-1-辛烯共聚物。

[0393] E2为Dow Elastomers的市售产品Engage 8150,其是具有0.868g/cm³的密度和0.5g/10min的熔体流动速率MFR₂(190°C)的乙烯-1-辛烯共聚物。

[0394] 图1示意了用于评价失败涂装面积的测试线。

[0395] 本发明的材料IE1至IE5显示出刚性/冲击的良好平衡。此外,本发明的材料IE1至IE5的测试线显示出与比较材料CE1至CE3相比小得多的失败面积。因此,本发明的材料IE1至IE5表现出良好的刚性/冲击平衡和高上漆能力。此外,在不使用底漆的情况下获得了高上漆能力。

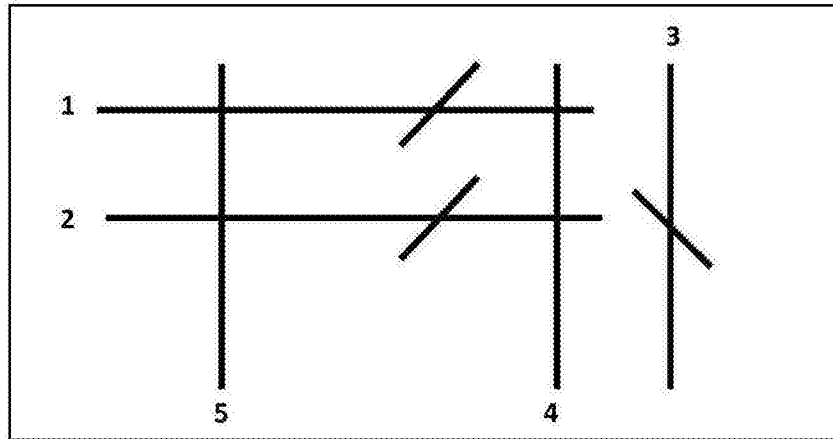


图1.用于评价失败涂装面积的测试线