

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033665**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.14

(51) Int. Cl. **C08K 7/14 (2006.01)**
C08L 23/12 (2006.01)

(21) Номер заявки
201800100

(22) Дата подачи заявки
2016.07.13

(54) **УСИЛЕННЫЙ ВОЛОКНОМ КОМПОЗИТ И СОДЕРЖАЩЕЕ ЕГО ИЗДЕЛИЕ**

(31) **15176672.2**

(32) **2015.07.14**

(33) **EP**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/EP2016/066665**

(87) **WO 2017/009380 2017.01.19**

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

(72) Изобретатель:
**Жерабек Михаэль, Стоккрейтер
Вольфганг, Луммерсторфер Томас
(AT)**

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(56) **WO-A1-2008074715**
WO-A1-2008074713
WO-A1-2014033017

(57) Усиленный волокном композит, содержащий композицию тримодального полипропилена, содержащую по меньшей мере три полипропилена, отличающихся по молекулярной массе. Также настоящее изобретение относится к литым под давлением изделиям, содержащим указанный новый усиленный волокном композит.

033665

B1

033665
B1

Изобретение относится к новому усиленному волокном композиту, содержащему композицию полипропилена, содержащую по меньшей мере три полипропилена, отличающиеся по молекулярной массе. Также настоящее изобретение относится к литым под давлением изделиям, содержащим указанный новый усиленный волокном композит.

Как правило, в усиленных волокном композитах содержание волокна регулирует механические свойства, такие как жесткость и прочность. Повышение содержания волокна ведет к повышению жесткости и прочности. Проблема связана с тем, что большое количество волокон приводит к тому, что средняя длина волокон уменьшается с увеличением содержания волокна. Вязкость базового полимера при температуре технологической обработки определяет величину локальных сдвиговых усилий, вызывающих разрушение волокна. Другими словами, легкотекучие материалы будут предотвращать разрушение волокна; однако они имеют недостаток, состоящий в том, что механические свойства конечного композита, содержащего такие материалы, плохие.

Дополнительно, в усиленных волокном композитах качество поверхности является важным аспектом, в частности в автомобильной промышленности. Как правило, качество поверхности ухудшается с повышением содержания стекловолокна в виду увеличения соотношения твердых компонентов в расплаве, создавая характерную грубую и матовую поверхность.

Следовательно, объект настоящего изобретения позволяет получить композит со сбалансированным профилем свойств, то есть, высокой жесткостью и прочностью в комбинации с хорошей технологической обрабатываемостью и превосходным внешним видом поверхности.

Находка настоящего изобретения состоит в обеспечении усиленного волокном композита с содержанием волокна (F) по меньшей мере 35 мас.% и композиции полипропилена, содержащей по меньшей мере три полипропилена с различной молекулярной массой.

Следовательно, настоящее изобретение относится к усиленному волокном композиту, содержащему

(a) композицию полипропилена (PPC),

(b) волокна (F),

(c) полярный модифицированный полипропилен в качестве усилителя адгезии (AP), где указанная композиция полипропилена (PPC) содержит по меньшей мере три полукристаллических полипропилена (PP1), (PP2), (PP3), которые отличаются по скорости течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133, предпочтительно

(a1) указанный полукристаллический полипропилен (PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 60 г/10 мин, и

(a2) указанный полукристаллический полипропилен (PP2) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 40 до 120 г/10 мин, и

(a3) указанный полукристаллический полипропилен (PP3) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 180 до 1,000 г/10 мин, при условии, что скорость течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP1) ниже, чем скорость течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP2).

Предпочтительно массовое соотношение между волокном (F) и композицией полипропилена (PPC) [(F)/(PPC)] составляет в пределах от 0,7 до 2,0, предпочтительно при условии, что сумма волокна (F) и композиции полипропилена (PPC) в усиленном волокном композите составляет по меньшей мере 80 мас.% от общей массы усиленного волокном композита.

Предпочтительно массовое соотношение между волокном (F) и полярным модифицированным полипропиленом составляет в пределах от 10 до 50.

Более предпочтительно настоящее изобретение относится к усиленному волокном композиту, содержащему:

(a) от 29,0 до 60,0 мас.%, такое как от 29,5 до 60,0 мас.% композиции полипропилена (PPC) от общей массы усиленного волокном композита,

(b) от 39,0 до 70,0 мас.%, такое как от 39,5 до 70,0 мас.% волокна (F) от общей массы усиленного волокном композита,

(c) от 0,5 до 5,0 мас.% полярного модифицированного полипропилена в качестве усилителя адгезии (AP) от общей массы усиленного волокном композита, где указанная композиция полипропилена (PPC) содержит по меньшей мере три полукристаллических полипропилена (PP1), (PP2), (PP3),

(a1) указанный полукристаллический полипропилен (PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 60,0 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 1,0 до 55 г/10 мин,

(a2) указанный полукристаллический полипропилен (PP2) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 40,0 до 120 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 56 до 120 г/10 мин, и

(a3) указанный полукристаллический полипропилен (PP3) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 180 до 1,000 г/10 мин, при условии, что скорость течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP1) ниже, чем скорость течения

расплава MFR₂ (230°C) полукристаллического полипропилена (PP2).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) прошла α-зародышеобразование при кристаллизации.

Дополнительно предпочтительно усиленный волокном композит имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133 в пределах от 1,5 до 10,0 г/10 мин.

Дополнительно, предпочтительно композиция полипропилена (PPC) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 25 до 165 г/10 мин.

Еще более предпочтительно массовое соотношение между полукристаллическим полипропиленом (PP2) и суммой полукристаллических полипропиленов (PP1) и (PP3) [(PP2)/((PP1)+(PP3))] составляет в пределах от 0,4 до 3,0.

Дополнительно или в качестве альтернативы предшествующему абзацу, массовое соотношение между полукристаллическим полипропиленом (PP3) и полукристаллическими полипропиленами (PP1)[(PP3)/(PP1)] предпочтительно составляет в пределах от 0,5 до 4,0.

В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) является монофазной.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2), (PP3) представляют гомополимеры пропилена (H-PP1), (H-PP2), (H-PP3). Еще более предпочтительно композиция полипропилена (PPC) представляет монофазную, и полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2), (PP3) представляют гомополимеры пропилена (H-PP1), (H-PP2), (H-PP3).

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полукристаллический полипропилен (PP2) и (PP3) представляют гомополимеры пропилена (H-PP2) и (H-PP3), при этом полукристаллический полипропилен (PP1) представляет сополимер пропилена (R-PP1).

Предпочтительно волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна, еще более предпочтительно волокна (F) представляют стекловолокна.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения средний диаметр волокна (F) составляет в пределах от 5,0 до 20,0 мкм.

Еще более предпочтительно средняя длина волокна (F) составляет в пределах от 2 до 8 мм.

Усилитель адгезии (AP) предпочтительно представляет функционализированный малеиновым ангидридом полипропилен.

Также настоящее изобретение относится к полученному литьем под давлением изделию, более предпочтительно к полученному литьем под давлением изделию для автомобильной промышленности, содержащему усиленный волокном композит по настоящему изобретению.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Усиленный волокном композит

Как указано выше, усиленный волокном композит содержит композицию полипропилена (PPC), волокна (F) и полярный модифицированный полипропилен в качестве усилителя адгезии (AP). В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC), волокна (F) и полярный модифицированный полипропилен (AP) составляют основную часть усиленного волокном композита. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения усиленный волокном композит содержит композицию полипропилена (PPC), волокна (F) и полярный модифицированный полипропилен (AP), где композиция полипропилена (PPC) и полярный модифицированный полипропилен (AP) представляют основные полимерные компоненты в усиленном волокном композите, то есть, усиленный волокном композит содержит не более чем 10 мас.%, предпочтительно не более чем 5 мас.% от общей массы всех полимеров усиленного волокном композита полимеров, иных чем композиция полипропилена (PPC) и полярный модифицированный полипропилен (AP). Такие дополнительные полимеры могут представлять, например, полимерные носители для добавок (AD). Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения усиленный волокном композит состоит из композиции полипропилена (PPC), волокна (F), полярного модифицированного полипропилена (AP) и добавок (AD), включая их полимерные носители.

Следует отметить, что настоящее изобретение по существу относится к усиленному волокном композиту, в котором композиция полипропилена (PPC) образует непрерывную фазу, являющуюся матрицей для волокон (F). Соответственно, предпочтительно весь полимер, содержащийся в усиленном волокном композите, образует непрерывную фазу, являющуюся матрицей усиленного волокном композита. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "весь полимер, содержащийся в усиленной композиции, образует непрерывную фазу, являющуюся матрицей усиленного волокном композита" предпочтительно относится к усиленному волокном композиту, в котором полимерная фаза образует непрерывную фазу, являющуюся матрицей для волокон. Следовательно, полимер, образующий матрицу, то есть, композиция полипропилена (PPC), для волокон в композите является монофазной. Заданные механические свойства усиленного волокном композита, соответственно, по существу контролируются композицией полипропилена (PPC) в комбинации с усилителем адгезии (AP), улучшая адгезию, и встав-

кой волокон (F). Считается, что включение композиции полипропилена (PPC) в такой композит образует непрерывную фазу. Дополнительно, предпочтительно исключаются вставка эластомерных фаз, способствующих улучшению тех же самых механических свойств.

Соответственно, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения массовое соотношение между волокном (F) и композицией полипропилена (PPC) [(F)/(PPC)] составляет в пределах от 0,6 до 2,5, такое как от 0,6 до 2,0, более предпочтительно в пределах от 0,8 до 2,6, еще более предпочтительно в пределах от 0,9 до 2,4, такое как в пределах от 1,0 до 2,2, предпочтительно при условии, что сумма волокон (F) и композиции полипропилена (PPC) в усиленном волокном композите составляет по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такое как по меньшей мере 96 мас.% от общей массы усиленного волокном композита.

Предпочтительно массовое соотношение между волокном (F) и полярным модифицированным полипропиленом составляет в пределах от 10 до 50, более предпочтительно в пределах от 15 до 40, еще более предпочтительно в пределах от 20 до 30, такое как в пределах от 22 до 28.

Дополнительно или в качестве альтернативы предшествующему абзацу, усиленный волокном композит предпочтительно содержит:

(a) от 29,0 до 60,0 мас.%, более предпочтительно 38,0 до 57,0 мас.%, еще более предпочтительно 42,5 до 53,5 мас.%, такое как 45,0 до 50,2 мас.% от общей массы усиленного волокном композита, композиции полипропилена (PPC),

(b) от 39,0 до 70,0 мас.%, более предпочтительно от 42,0 до 60,0 мас.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 55,0 мас.%, такое как от 48,0 до 52,0 мас.% волокна (F) от общей массы усиленного волокном композита, и

(c) от 0,5 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 4,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 3,5 мас.%, такое как от 1,8 до 2,2 мас.% полярного модифицированного полипропилена в качестве усилителя адгезии (AP) от общей массы усиленного волокном композита.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения усиленный волокном композит содержит, предпочтительно состоит из

(a) от 29,0 до 60,0 мас.%, более предпочтительно от 38,0 до 57,0 мас.%, еще более предпочтительно от 42,5 до 52,5 мас.%, такое как от 45,0 до 49,0 мас.% композиции полипропилена (PPC) от общей массы усиленного волокном композита,

(b) от 39,0 до 70,0 мас.%, более предпочтительно от 41,0 до 60,0 мас.%, еще более предпочтительно от 45,0 до 55,0 мас.%, такое как от 48,0 до 52,0 мас.% волокна (F) от общей массы усиленного волокном композита,

(c) от 0,5 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 4,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,5 до 3,5 мас.%, такое как от 1,8 до 2,2 мас.% полярного модифицированного полипропилена в качестве усилителя адгезии (AP) от общей массы усиленного волокном композита, и

(d) от 0,5 до 8,0 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 5,0 мас.%, еще более предпочтительно от 1,0 до 3,5 мас.%, такое как от 1,2 до 3,0 мас.% добавок (AD) от общей массы усиленного волокном композита.

Предпочтительно композиция полипропилена (PPC), волокна (F), полярный модифицированный полипропилен в качестве усилителя адгезии (AP), необязательный α -нуклеирующий агент (смотрите, описание ниже) и необязательные добавки (AD) составляют основную часть композиции, усиленной волокнами. Соответственно, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC), волокна (F), полярный модифицированный полипропилен в качестве усилителя адгезии (AP), необязательный α -нуклеирующий агент и необязательные добавки (AD) составляют вплоть до по меньшей мере 70 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такое как по меньшей мере 99 мас.%, композиции, усиленной волокнами. В по существу предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения усиленный волокном композит состоит из композиции полипропилена (PPC), волокон (F), полярного модифицированного полипропилена (AP), необязательного α -нуклеирующего агента и необязательных добавок (AD).

Предпочтительно усиленный волокном композит имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 10,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 8,0 г/10 мин, такую как в пределах от 1,5 до 7,0 г/10 мин.

Еще более предпочтительно усиленный волокном композит имеет:

(a) модуль упругости при растяжении, измеренный согласно ISO 527-2, по меньшей мере 11,000 МПа, более предпочтительно в пределах от 11,000 до 15,000 МПа, такой как в пределах от 12,000 до 14,500 МПа, и/или

(b) прочность при растяжении, измеренная согласно ISO 527-2, составляет по меньшей мере 125 МПа, более предпочтительно в пределах от 125 до 180 МПа, такую как в пределах от 130 до 170 МПа.

Предпочтительно усиленный волокном композит имеет ударную прочность с надрезом, измеренную согласно ISO 179 1eA (23°C), составляющую по меньшей мере 10 кДж/м², более предпочтительно в

пределах от 10,0 до 20,0 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 12,0 до 18,0 кДж/м².

Далее будут более подробно описаны отдельные компоненты усиленного волокном композита.

Композиция полипропилена (PPC)

Композиция полипропилена (PPC) по настоящему изобретению должна содержать по меньшей мере три полукристаллических полипропилена (PP1), (PP2), (PP3) которые отличаются по скорости течения расплава MFR₂ (230°C).

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

Предпочтительно полукристаллический полипропилен по настоящему изобретению имеет температуру плавления T_m выше 135°C, более предпочтительно выше 140°C. В случае гомополимера полукристаллического пропиленна температура плавления T_m выше 150°C, такая как по меньшей мере 156°C. Верхние пределы составляют не более чем 168°C, такие как не более чем 165°C.

Предпочтительно композиция полипропилена (PPC) прошла α - зародышеобразование при кристаллизации, то есть, содержит α -нуклеирующий агент. Более предпочтительно композиция полипропилена (PPC) свободна от БЪБ-нуклеирующих агентов, α -нуклеирующий агент предпочтительно выбирают из группы, состоящей из:

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

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит) и C₁-C₈-алкиламещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбит), или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нонит, и

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, натрия 2,2'-метиленбис (4,6,-ди-третбутилфенил)фосфат или алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-*t*-бутилфенил)фосфат] и

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

(v) их смесей.

Такие добавки, как правило, коммерчески доступны и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 5th edition, 2001 of Hans Zweifel (страницы 967-990).

Содержание α -нуклеирующего агента композиции полипропилена (PPC) предпочтительно составляет вплоть до 5,0 мас.%. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) содержит не более чем 3000 частей на миллион, более предпочтительно в пределах от 1 до 2000 частей на миллион α -нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбита), производного дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбита), или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил) метил]нонит, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

Предпочтительно α -нуклеирующий агент, содержащийся в композиции полипропилена (PPC), состоит из винилциклоалканового полимера и/или винилалканового полимера, более предпочтительно винилциклоалканового полимера, такого как винилциклогексановый полимер (polyVCH). По существу, предпочтительным α -нуклеирующим агентом является винилциклогексановый полимер (polyVCH). Следует понимать, что количество винилциклоалканового полимера, такого как винилциклогексановый полимер (polyVCH) и/или винилалкановый полимер, более предпочтительно винилциклогексанового полимера (polyVCH) в композиции полипропилена (PPC) составляет не более чем 500 частей на миллион, предпочтительно не более чем 200 частей на миллион, более предпочтительно не более чем 100 частей на миллион, такое как в пределах от 0,1 до 500 частей на миллион, предпочтительно в пределах от 0,5 до 200 частей на миллион, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 100 частей на миллион. Дополнительно, следует понимать, что винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер вводят в композицию полипропилена (PPC) при использовании BNT технологии, то есть, за счет получения одного или более полукристаллического полипропилена (PP1), (PP2), (PP3). Относительно BNT технологии ссылка делается на международные патентные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315. Согласно этой технологии каталитическая система, предпочтительно прокатализатор Циглера-Натта, может быть модифицирована полимеризацией винилового соединения в присутствии каталитической системы, содержащей, в частности, специальный прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, виниловое соединение которого имеет формулу:



где R³ и R⁴ вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения одного или более полукристаллического поли-

пропилена (PP1), (PP2), (PP3). Полимеризованное виниловое соединение действует, как α -нуклеирующий агент. Массовое соотношение винилового соединения к твердому каталитическому компоненту на стадии модифицирования катализатора предпочтительно составляет в пределах вплоть до 5 (5:1), предпочтительно вплоть до 3 (3:1) наиболее предпочтительно от 0,5 (1:2) до 2 (2:1).

Предпочтительно композиция полипропилена (PPC) содержит по меньшей мере три полукристаллических полипропилена (PP1), (PP2), (PP3). Более предпочтительно три полукристаллических полипропилена (PP1), (PP2), (PP3) представляют только полукристаллические полипропилены в композиции полипропилена (PPC).

Три полукристаллических полипропилена (PP1), (PP2), (PP3) должны отличаться по скорости течения расплава MFR_2 (230°C).

Соответственно, предпочтительно:

(а) соотношение скорости течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP2) к скорости течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP1) [$MFR_2(PP2)/MFR_2(PP1)$] составляет в пределах от 1,5 до 40,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 30,0, еще более предпочтительно в пределах от 2,5 до 25,0, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 15,0, такое как в пределах от 3,0 до 10,0, и

(b) соотношение скорости течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP3) к скорости течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP2) [$MFR_2(PP3)/MFR_2(PP2)$] составляет в пределах от 1,5 до 80,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 50,0, еще более предпочтительно в пределах от 2,5 до 30,0, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 20,0, такое как в пределах от 4,0 до 20,0, и необязательно

(с) соотношение скорости течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP3) к скорости течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP1) [$MFR_2(PP3)/MFR_2(PP1)$] составляет в пределах от 4,5 до 500,0, более предпочтительно в пределах от 8,0 до 180,0, еще более предпочтительно в пределах от 10,0 до 150,0, еще более предпочтительно в пределах от 12,0 до 120,0, такое как в пределах от 15,0 до 100,0.

Дополнительно или в качестве альтернативы предшествующему абзацу:

(а) полукристаллический полипропилен (PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 60,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 55,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 50,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 40,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 8,0 до 30,0 г/10 мин, такую как в пределах от 15,0 до 25,0 г/10 мин,

(b) указанный полукристаллический полипропилен (PP2) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 40,0 до 120 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 50,0 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 55,0 до 95,0 г/10 мин, такую как от 56,0 до 95,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 мин, такую как в пределах от 65,0 до 85,0 г/10 мин, и

(с) указанный полукристаллический полипропилен (PP3) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 180 до 1,000 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 200,0 до 800,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 250,0 до 650,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 300,0 до 600,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 350,0 до 550,0 г/10 мин, такую как в пределах от 400,0 до 500,0 г/10 мин, при условии, что скорость течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP1) ниже, чем скорость течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP2).

Еще более предпочтительно массовое соотношение между полукристаллическим полипропиленом (PP2) и суммой полукристаллических полипропиленов (PP1) и (PP3) [(PP2)/((PP1)+(PP3))] составляет в пределах от 0,4 до 3,0, например, в пределах от 0,4 до 3,0, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 2,6, еще более предпочтительно в пределах от 0,8 до 2,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,0 до 1,5.

Дополнительно или в качестве альтернативы предшествующему абзацу, массовое соотношение между полукристаллическим полипропиленом (PP3) и полукристаллическим полипропиленом (PP1) [(PP3)/(PP1)] предпочтительно составляет в пределах от 0,7 до 4,0, более предпочтительно в пределах от 0,8 до 3,0, еще более предпочтительно в пределах от 0,9 до 2,0, еще более предпочтительно в пределах от 0,9 до 1,5.

Дополнительно или в качестве альтернативы двум предшествующим абзацам:

(а) количество полукристаллического полипропилена (PP1) от общей суммы полукристаллического полипропилена (PP1), (PP2) и (PP3) составляет в пределах от 10 до 50 мас.%, более предпочтительно в пределах от 15 до 46 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 28 до 30 мас.%, такое как в пределах от 19 до 25 мас.%,

(b) количество полукристаллического полипропилена (PP2) от общей суммы полукристаллического полипропилена (PP1), (PP2) и (PP3) составляет в пределах от 30 до 80 мас.%, более предпочтительно в пределах от 35 до 75 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 40 до 75 мас.%, такое как в преде-

лах от 45 до 70 мас.%, и

(с) количество полукристаллического полипропилена (PP3) от общей суммы полукристаллического полипропилена (PP1), (PP2) и (PP3) составляет в пределах от 5 до 45 мас.%, более предпочтительно в пределах от 7 до 35 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 30 мас.%, такое как в пределах от 15 до 25 мас.%

Полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2) и (PP3) могут представлять неупорядоченный сополимер пропилена или гомополимер пропилена, последний является предпочтительным.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гомополимер пропилена" относится к полипропилену, по существу состоящему из пропиленовых единиц, то есть по меньшей мере на 99,5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 99,7 мас.%, такое как по меньшей мере на 99,8 мас.% из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена состоит только из пропиленовых единиц.

В случае, когда полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2) и (PP3) представляют неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1), (R-PP2), (R-PP3), он содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомомеры, такие как этилен и/или C₄-C₁₀ α-олефины, в частности этилен и/или C₄-C₈ α-олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1), (R-PP2), (R-PP3) содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1), (R-PP2), (R-PP3) содержит помимо пропиленовых единиц, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В одном варианте воплощения настоящего изобретения неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1), (R-PP2), (R-PP3) содержит только единицы, получаемые из пропиленовых и этиленовых.

Содержание сомономера в неупорядоченном сополимере полипропилена (R-PP1), (R-PP2), (R-PP3) предпочтительно относительно низкое, то есть, менее 5,0 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера полипропилена (R-PP1), (R-PP2) и (R-PP3), соответственно. В одном варианте осуществления настоящего изобретения содержание сомономера предпочтительно составляет от 0,5 мас.% до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 мас.% до 4,0 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера полипропилена (R-PP1), (R-PP2) и (R-PP3), соответственно.

По существу, предпочтительно полукристаллические полипропилены (PP2) и (PP3) представляют полукристаллические гомополимеры пропиленов (H-PP2) и (H-PP3).

Полукристаллический полипропилен (PP2), такой как гомополимер полукристаллического пропиленов (H-PP2), предпочтительно имеет температуру плавления T_m в пределах от 158 до 168°C, такую как в пределах от 160 до 166°C. Соответственно, предпочтительно полукристаллический полипропилен (PP2) представляет гомополимер полукристаллического пропиленов (H-PP2) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C), измеренной согласно ISO 1133, в пределах от 40,0 до 120 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 50,0 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 55,0 до 95,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 мин, такую как в пределах от 65,0 до 85,0 г/10 мин. Такой гомополимер полукристаллического пропиленов известен из предшествующего уровня техники. Например, гомополимер полукристаллического пропиленов (H-PP2) может представлять коммерческий продукт HJ120UB от Borealis AG.

Полукристаллический полипропилен (PP3), такой как гомополимер полукристаллического пропиленов (H-PP3), имеет относительно высокую скорость течения расплава и, следовательно, также называется полипропиленом с высокой скоростью течения расплава. Соответственно, полукристаллический полипропилен (PP3), такой как гомополимер полукристаллического пропиленов (H-PP3), имеет самую высокую скорость течения расплава из трех полукристаллических полипропиленов (PP1), (PP2) и (PP3). Такие полимеры с высокой скоростью течения расплава могут быть получены непосредственно в реакторе полимеризации при использовании хорошо известных процессов, описанных в нескольких патентных заявках (например, в EP 0 320 150, EP 0 480 190, EP 0 622 380, EP 1 303 547, EP 1 538 167, EP 1 783 145, WO 2007/140019, и аналогичное им). В качестве альтернативы, такие полипропилены с высокой скоростью течения расплава могут быть получены при использовании технологий контролируемой реологии (CR), включая, например, висбрекинг, это означает, что полимер с низкой скоростью течения расплава подвергают пост-реакторной обработке, где молекулы полимера подвергают контролируемому разрушению связей в расплавленном состоянии. Разрушение связей может быть проведено приложением механического сдвигового усилия, излучения и окисления или химически при использовании перекисных соединений. Предпочтительно обработку для контроля реологии проводят при использовании органических перекисей. Процесс висбрекинга материала пропиленового полимера хорошо известен специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и описан в нескольких патентных заявках (например, в US 3 940 379, US 4 951 589, US 4 282 076, US 5 250 631, EP 0 462 574, WO 02/096986, WO 2004/113438, и аналогичное им). Полимер, используемый в качестве исходного соединения для обработки, для контроля реологии может быть получен при использовании любого процесса полимеризации, известного из предшествующего уровня техники. Процесс полимеризации может представлять непрерывный процесс или периодический процесс при использовании известных методов и работе в жидкой

фазе, необязательно в присутствии инертного разбавителя, или в газовой фазе или при использовании смешанных газо-жидкостных технологий. Предпочтительно процесс проводят в присутствии стереоспецифической каталитической системы. В качестве катализатора может быть использован любой обычный стереоспецифический катализатор Циглера-Натта или любой металлоценовый катализатор, способный катализировать образование пропиленового полимера. Следовательно, полученный полипропилен характеризуется высокой скоростью течения расплава. Соответственно, предпочтительно полукристаллический полипропилен (PP3), такой как гомополимер полукристаллического пропилена (H-PP3), имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 180 до 1,000 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 200,0 до 800,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 250,0 до 650,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 300,0 до 600,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 350,0 до 550,0 г/10 мин, такую как в пределах от 400,0 до 500,0 г/10 мин. Такие полимеры с высокой скоростью течения расплава известны из предшествующего уровня техники. Например, гомополимер полукристаллического пропилена (H-PP2) может представлять коммерческий продукт HL504FB от Borealis AG.

Полукристаллический полипропилен (PP1) имеет самую низкую скорость течения расплава из трех полукристаллических полипропиленов (PP1), (PP2) и (PP3). Предпочтительно полукристаллический полипропилен (PP1) представляет полимер, прошедший α -зародышеобразование при кристаллизации и, следовательно, запускающий α -зародышеобразование при кристаллизации других полимеров.

Полукристаллический полипропилен (PP1) может представлять полукристаллический неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1) или гомополимер полукристаллического пропилена (H-PP1), последний является предпочтительным.

Гомополимер полукристаллического пропилена (H-PP1) известен из предшествующего уровня техники. Предпочтительно гомополимер полукристаллического пропилена (H-PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 60,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 55,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 50,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 40,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 10,0 до 30,0 г/10 мин, такую как в пределах от 15,0 до 25,0 г/10 мин. Например, гомополимер полукристаллического пропилена (H-PP1) может представлять коммерческий продукт HF955MO от Borealis AG. Этот коммерческий продукт прошел α -зародышеобразование при кристаллизации благодаря присутствию поливинилциклогексана (polyVCH).

В случае, когда полукристаллический полипропилен (PP1) представляет полукристаллический неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP1), содержание сомономера в полукристаллическом неупорядоченном сополимере полипропилена (R-PP1) предпочтительно относительно низкое, то есть, менее 5,0 мас.% от общей массы полукристаллического неупорядоченного сополимера полипропилена (R-PP1). В одном варианте осуществления настоящего изобретения содержание сомономера предпочтительно составляет от 0,5 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 4,0 мас.% от общей массы полукристаллического неупорядоченного сополимера полипропилена (R-PP1). Предпочтительно полукристаллический неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или C_4 - C_{10} α -олефины, в частности этилен и/или C_4 - C_8 α -олефины, например, 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно сополимер пропилена по настоящему изобретению содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно полукристаллический неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1) содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно полукристаллический неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1) содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В одном варианте воплощения настоящего изобретения полукристаллический неупорядоченный сополимер полипропилена (R-PP1) содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена.

В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) является монофазной и содержит полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2), и (PP3).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "монофазный" указывает на то, что композиция полипропилена (PPC) не содержит эластомерные (со)полимеры, образующие включения в качестве второй фазы для улучшения механических свойств композита, таких как удлинение при разрыве. Полимерная фаза, содержащая эластомерные (со)полимеры в качестве вставок второй фазы, будет в противоположность называться гетерофазной и не является частью настоящего изобретения. Присутствие второй фазы или так называемых включений можно видеть, например, при использовании микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при использовании DMTA может быть определено присутствие мультифазной структуры за счет наличия по меньшей мере двух различных температур стеклования. Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения такие усиленные волокном композиты предпочтительно исключены из настоящего изобретения. Следовательно, как указано выше, усиленный волокном композит по настоящему изобретению предпочтительно содержит монофазный полимер матрицы, то есть, монофазную композицию полипро-

пилен (PPC), в которой диспергированы волокна (F).

Соответственно, предпочтительно монофазная композиция полипропилена (PPC) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования не менее -30 , предпочтительно менее -25°C , более предпочтительно менее -20°C .

С другой стороны, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения монофазная композиция полипропилена (PPC) по настоящему изобретению имеет температуру стеклования в пределах от -12 до $+8^{\circ}\text{C}$, более предпочтительно в пределах от -10 до $+8^{\circ}\text{C}$.

Соответственно, в конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) является монофазной и содержит полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2), и (PP3) в качестве только полукристаллических полимеров, например, полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2) и (PP3) составляют по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, такое как по меньшей мере 95 мас.% композиции полипропилена (PPC). В другом более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) представляет монофазную и содержит полукристаллические гомополимеры пропилен (H-PP1), (H-PP2) и (H-PP3). В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) представляет монофазную и содержит полукристаллические гомополимеры пропилен (H-PP1), (H-PP2) и (H-PP3) в качестве только полукристаллических полимеров, например, полукристаллические гомополимеры пропилен (H-PP1), (H-PP2) и (H-PP3) составляют по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, такое как по меньшей мере 95 мас.% композиции полипропилена (PPC). Например, в конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) представляет монофазную и состоит из полукристаллических гомополимеров пропилен (H-PP1), (H-PP2) и (H-PP3). В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) представляет монофазную и содержит полукристаллический неупорядоченный сополимер пропилен (R-PP1) наряду с полукристаллическими гомополимерами пропилен (H-PP2) и (H-PP3). Предпочтительно композиция полипропилена (PPC) представляет монофазную и содержит полукристаллические гомополимеры пропилен (H-PP2) и (H-PP3) и полукристаллический неупорядоченный сополимер пропилен (R-PP1) в качестве только полукристаллических полимеров, например, полукристаллические гомополимеры пропилен (H-PP2) и (H-PP3) и полукристаллический неупорядоченный сополимер пропилен (R-PP1) составляют по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, такое как по меньшей мере 95 мас.% композиции полипропилена (PPC).

Следовательно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (PPC) по настоящему изобретению представляет монофазную и содержит:

(а) от 5 до 40 мас.%, более предпочтительно в пределах от 7 до 35 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 30 мас.%, такое как в пределах от 15 до 25 мас.% гомополимера полукристаллического пропилен (H-PP1), от общей массы композиции полипропилена (PPC), где указанный гомополимер полукристаллического пропилен (H-PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 40,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 10,0 до 40,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 15,0 до 30,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 18,0 до 25,0 г/10 мин,

(b) от 30 до 80 мас.%, более предпочтительно в пределах от 35 до 75 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 40 до 75 мас.%, такое как в пределах от 45 до 70 мас.%, гомополимера полукристаллического пропилен (H-PP2) от общей массы композиции полипропилена (PPC), где указанный гомополимер полукристаллического пропилен (H-PP2) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 40,0 до 120 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 50,0 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 55,0 до 95,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 60,0 до 90,0 г/10 мин, такую как в пределах от 65,0 до 85,0 г/10 мин, и

(с) от 10 до 50 мас.%, более предпочтительно в пределах от 15 до 46 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 28 до 30 мас.%, такое как в пределах от 19 до 25 мас.%, гомополимера полукристаллического пропилен (H-PP3) от общей массы композиции полипропилена (PPC), где указанный гомополимер полукристаллического пропилен (H-PP3) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 180 до 1,000 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 200,0 до 800,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 250,0 до 650,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 300,0 до 600,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 350,0 до 550,0 г/10 мин, такую как в пределах от 400,0 до 500,0 г/10 мин.

Такую монофазную композицию полипропилена (PPC) предпочтительно получают при использовании механического смешивания полукристаллических полипропиленов (PP1), (PP2) и (PP3), таких как полукристаллические гомополимеры пропилен (H-PP1), (H-PP2) и (H-PP3).

Волокна (F)

Существенными компонентами усиленного волоконного композита являются волокна (F).

Предпочтительно волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолкна, металлического

волокна, минерального волокна, керамического волокна, углеродного волокна и графитового волокна. Стекловолокна являются предпочтительными. В частности, стекловолокна представляют нарезанные стекловолокна, также известные как короткие волокна или рубленые стекловолокна.

Нарезанные или короткие стекловолокна (F), используемые в усиленном волокном композите, предпочтительно имеют среднюю длину в пределах от 1 до 10 мм, более предпочтительно в пределах от 2 до 8 мм, еще более предпочтительно в пределах от 3 до 5 мм, такую как в пределах от 3,0 до 4,5 мм.

Нарезанные или короткие стекловолокна, используемые в усиленном волокном композите предпочтительно имеют средний диаметр от 8 до 20 μm , более предпочтительно от 9 до 16 μm , например, от 9 до 14 μm .

Предпочтительно волокна (F) имеют аспектное соотношение от 125 до 650, предпочтительно от 150 до 450, более предпочтительно от 200 до 440, еще более предпочтительно от 300 до 430. Аспектное соотношение представляет соотношение между средней длиной и средним диаметром волокна.

Усилитель адгезии (AP)

Для улучшения совместимости композиции полипропилена (PPC) и волокон (F) предпочтительно используют усилитель адгезии (AP).

Усилитель адгезии (AP) предпочтительно содержит, более предпочтительно представляет модифицированный (функционализированный) полиолефин, такой как модифицированный (функционализированный) полипропилен. Модифицированные полимеры α -олефина, в частности гомополимеры и сополимеры пропилена, такие как сополимеры пропилена и этилена, являются наиболее предпочтительными, поскольку они в высокой степени совместимы с композицией полипропилена (PPC) усиленного волокном композита. Также может использоваться модифицированный полиэтилен, но он менее предпочтителен.

С точки зрения структуры, модифицированный (функционализированный) полиолефин, такой как модифицированный (функционализированный) полипропилен, предпочтительно выбирают из графта или блок сополимеров.

В этом контексте предпочтение отдается модифицированному (функционализированному) полиолефину, такому как модифицированный (функционализированный) полипропилен, содержащий группы, полученные из полярных соединений, в частности выбранных из группы, состоящей из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов, а также ионных соединений.

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

По существу, предпочтительно использование пропиленового полимера привитого малеиновым ангидридом в качестве модифицированного полимера, то есть, в качестве усилителя адгезии (AP).

Модифицированный полимер, то есть, усилитель адгезии (AP), может быть получен проведением простой реакционной экструзии полимера, например, с малеиновым ангидридом в присутствии источников свободных радикалов (таких как органические перекиси), как описано, например, в EP 0 572 028.

Модифицированный (функционализированный) полиолефин, такой как модифицированный (функционализированный) полипропилен, то есть, усилитель адгезии (AP), может быть получен просто при использовании реакционной экструзии полимера, например, с малеиновым ангидридом в присутствии генераторов свободных радикалов (таких как органические перекиси), как описано в EP 0 572 028.

Предпочтительные количества групп, полученных из полярных соединений, в модифицированном (функционализированном) полиолефине, таком как модифицированный (функционализированный) полипропилен, то есть, усилитель адгезии (AP), составляют от 0,5 до 4 % по массе.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR_2 (230°C) для модифицированного полимера, то есть, для модифицированного (функционализированного) полиолефина, такого как для модифицированного (функционализированного) полипропилена, то есть, для усилителя адгезии (AP), составляют от 1,0 до 500 г/10 мин.

Добавки (AD)

Композиция полипропилена (PPC) и, следовательно, также усиленный волокном композит может содержать добавки (AD). Типичными добавками являются поглотители кислот, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, термостабилизаторы, агенты против царапин, технологические добавки, лубриканты, пигменты и аналогичное им. Соответственно, в одном варианте осуществления настоящего изобретения добавки (AD) выбирают из группы, состоящей из поглотителей кислот, антиоксидантов, красителей, светостабилизаторов, термостабилизаторов, агентов против царапин, технологических добавок, лубрикантов и пигментов. Такие добавки представляют коммерчески доступные и описаны, например в "Plastic Additives Handbook", 6th edition 2009 of Hans Zweifel (страницы 1141-1190). Согласно настоящему изобретению α -нуклеирующие агенты не рассматриваются как добавки (AD) и описаны отдельно.

Дополнительно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "добавки (AD)" также включает в объем понятия материалы-носители, в частности полимерные материалы носители, но не включает α -нуклеирующие агенты, которые описаны отдельно.

Полимерный материал-носитель представляет полимерный носитель для добавки (AD) для обеспечения равномерного распределения в композиции полипропилена (PPC).

Полимерный материал-носитель не ограничивается конкретным полимером. Полимерный материал-носитель может представлять гомополимер этилена, сополимер этилена, полученный из этилена и сомономера α -олефина, такого как C_3 - C_8 сомономер α -олефина, гомополимер пропилена и/или сополимер пропилена, полученный из пропилена и сомономера α -олефина, такого как этилен и/или C_3 - C_8 сомономер α -олефина.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения полимерный материал-носитель представляет гомополимер полипропилена.

Для смешивания отдельных компонентов усиленного волокном композита могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например, миксер Vanburg, 2-вальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Предпочтительно смешивание проводят в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении. Усиленный волокном композит, извлеченный из экструдера, как правило, имеет форму гранул. Далее эти гранулы предпочтительно подвергают последующей технологической обработке, например, литью под давлением с получением изделий и продуктов из усиленного волокном композита по настоящему изобретению.

Изделие

Настоящее изобретение также относится к полученному литьем под давлением изделию, такому как полученное литьем под давлением изделие для автомобильной промышленности, содержащее указанный выше усиленный волокном композит. Настоящее изобретение, в частности, относится к полученному литьем под давлением изделию, такому как полученное литьем под давлением изделие для автомобильной промышленности, содержащее по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, такое как по меньшей мере 95 мас.% или по меньшей мере 99 мас.% указанной выше композиции, усиленной волокнами. По существу в предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение относится к полученному литьем под давлением изделию, такому как полученное литьем под давлением изделие для автомобильной промышленности, состоящее из указанной выше композиции, усиленной волокнами.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на приведенные ниже примеры.

Примеры

1. Определения/Методы измерения.

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

Количественный анализ микроструктуры при использовании ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для оценки изотактичности, региорегулярности гомополимера полипропилена.

Количественный анализ $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для 1H и ^{13}C , соответственно. Весь спектр записали при использовании ^{13}C оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°C при использовании во всей пневматике газообразного азота.

Для гомополимеров полипропилена около 200 мг материала растворяют в 1,2-тетрахлорэтано- d_2 (TCE- d_2). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревают в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 часа. При установке в магнит ампулу подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана, в первую очередь, в виду необходимости высокого разрешения количественного анализа регулярности распределения молекулярной структуры (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Создают стандартное одноимпульсное возбуждение при использовании NOE и двухуровневой WALTZ16 схемы развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Всего для спектра потребовалось 8192 (8k) импульсов.

Проводят количественный анализ на основе $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР спектра с определенным средним значением и определяют соответствующие количественные значения при использовании интеграла с использованием собственных компьютерных программ.

Для гомополимеров полипропилена все химические сдвиги внутренне привязаны к метиловой изотактической пентаде (mmmm) при 21,85 частей на миллион.

Характерные сигналы, соответствующие региодефектам или сомономеру, приведены (Resconi, L.,

Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

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

Изотактичность определяют по уровню пентад и указывают, как процент последовательностей изотактических пентад (mmmm) от последовательностей всех пентад:

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

На присутствие 2,1 эритрорегиодефектов указывают два метильных участка 17,7 и 17,2 частей на миллион, что подтверждается другими характерными участками. Не приведены характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

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

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

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

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

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

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

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

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

Приведены характерные сигналы, соответствующие вставке этилена (как описано в Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950), и фракцию сомономера рассчитали, как фракцию этилена в полимере относительно всех мономеров в полимере.

Фракцию сомономера количественно оценили при использовании способа W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157 путем интеграции множества сигналов всей спектральной области $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра. Этот способ был выбран за его точность, надежность и возможность объяснить присутствие региодефектов, при необходимости. Интегральные области незначительно регулировали для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Молярный процент введенного сомономера рассчитали по молярной фракции.

Массовый процент введенного сомономера рассчитали по молярной фракции.

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

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

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

Температуру плавления (T_m): измерили проведением дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при использовании TA Instrument Q2000 на образцах 5-7 мг. DSC провели согласно ISO 11357/часть 3/method C2 в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования 10°C/мин при температуре в пределах от -30 до +225°C. Температуру плавления измерили на второй стадии нагревания.

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

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

Модуль упругости при растяжении; удлинение при разрыве; пердел текучести измеряют согласно ISO 527-2 (скорость ползуна = 50 мм/мин; 23°C) при использовании образцов, полученных инъекционным литьем в форме, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Ударная прочность по Шарпи: ударную прочность по Шарпи (с надрезом) (Charpy NIS/IS) определяют согласно ISO 179 1eA при температуре 23°C, используя тест на инъекционное литье образцов брусков размером 80×10×4 мм³, полученных согласно ISO 294-1:1996.

Длина спирального потока: Этот метод конкретизирует основу для тестирования при использова-

нии литья под давлением текучести пластичного материала, принимая во внимание охлаждающий эффект литьевой формы. Пластик расплавляют и пластифицируют шнеком в теплом цилиндре. Расплавленный пластик впрыскивают шнеком, работающим как поршень, в полость с определенной скоростью и давлением. Полость имеет форму спирали с градуированной и нанесенной на сталь шкалой для измерения длины. Это позволяет определить длину потока непосредственно при впрыске образца подвергаемого спиральному тесту во время литья под давлением.

Спиральный тест провели при использовании устройства для литья под давлением Engel ES 1050/250 HL со спиральной формой и давлением 600, 1000 или 1400 бар.

Диаметр шнека: 55 мм.

Конкретное давление впрыска: 600, 1000 или 1400 бар;

инструмент для формования: круглая, спиральная форма, длиной 1545 мм;

профиль: трапеция 2,1 мм толщиной, с площадью поперечного сечения 20,16 мм²;

температура в предкамере и мундштука: 230°C;

температура в зоне 2/зоне 3/зоне 4/зоне 5/зоне 6: 230°C/230°C/220°C/220°C/200°C;

цикл впрыска: время впрыска, включая выдержку: 6 с;

время охлаждения: 10 с;

скорость шнека: 50 мм/с;

температура устройства: 40°C.

Длина спирального потока может быть определена непосредственно после впрыска.

Определение показателя оттенка серого. Часть записи изображения оптической измерительной системы, как описано в Sybille Frank et al. in PPS 25 Intern. Conf. Polym. Proc. Soc 2009 или Proceedings of the SPIE, Volume 6831, стр. 68130T-68130T-8 (2008), разработанном для оценки следов потока, использовали вместе со специфическим анализом изображения и стратегией оценки для определения качества поверхности.

Этот метод состоит из двух аспектов:

1. Записи изображения.

Основной принцип измерительной системы состоит в освещении пластин определенным источником света (LED) в закрытой среде и записи изображения при использовании камеры с системой CCD. Продолжительность экспозиции калибруют при использовании серой контрольной пластины (установка показателя серого оттенка 140) для компенсации изменений в освещении и/или камере.

2. Анализ изображения.

Образец осветили с одной стороны и часть отраженного сверху света отклонили через два зеркала на CCD сенсор. Несколько таких изображений с показателями оттенков серого усреднили и затем проанализировали относительно распределения показателей оттенков серого.

Как правило, записанная кривая распределения шкалы серых тонов измеренного образца, составляющая от 188*50 мм изображения (около 77250 пикселей), демонстрирует сумму пикселей с тем же показателем оттенков серого: с более низкими показателями оттенков серого для темного на левой стороне и высокими показателями оттенков серого для светлых пикселей на правой стороне графика. Начало распределения кривой определили, как первый, самый темный показатель оттенка серого с 25 пикселями, максимум распределения кривой определили, как показатель оттенка серого с максимумом пикселей и конец распределения кривой определили, как последний, самый светлый показатель оттенков серого также с 25 пикселями.

Целевым для получения образца хорошего материала является наличие максимума, как можно дальше слева от темной стороны шкалы серого и как можно более низком распределении показателей оттенков серого, с конкретной малой разницей между максимумом и светлым концом шкалы распределения оттенков серого.

Для этой оценки использовали пластинки 210×148×3 мм³ с гладкой поверхностью и пленочным литником 1,4 мм, полученные при времени заполнения 1,5 с.

Дополнительные условия:

Температура плавления: 255°C для PP-LGF, 250°C для PP-SGF.

Температура формы: 55°C для PP-LGF, 40°C для PP-SGF.

Динамическое давление: 1 бар гидравлический.

Диаметр волокна определили согласно ISO 1888:2006(E), Method B, увеличение микроскопа 1000.

2. Примеры.

Настоящее изобретение проиллюстрировано следующими примерами.

Таблица 1а. Сравнительные примеры

		CE1	CE2	CE3
H-PP1	[масс.%]*	-	-	47,35
H-PP2	[масс.%]*	-	47,35	-
H-PP3	[масс.%]*	47,35	-	-
AP	[масс.%]*	2	2	2
GF1	[масс.%]*	50	50	50

* остальное до 100 мас.% - добавки в обычных пределах, включая полимерный материал-носитель, антиоксиданты, и UV-стабилизатор.

Таблица 1b. Примеры по настоящему изобретению

		IE1	IE2
H-PP1	[масс.%]*	10	10
H-PP2	[масс.%]*	26,45	26,45
H-PP3	[масс.%]*	10	10
AP	[масс.%]*	2	2
GF1	[масс.%]*	-	50
GF2	[масс.%]*	50	-

* остальное до 100 мас.% - добавки в обычных пределах, включая полимерный материал-носитель, антиоксиданты, и UV-стабилизатор.

H-PP1 - коммерческий гомополимер пропилена HF955MO от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 20 г/10 мин, плотностью 908 кг/м³ и температурой стеклования Tg +4°C. Гомополимер пропилена HF955MO представляет прошедший α-зародышеобразование при кристаллизации поливинилциклогексаном (polyVCH).

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

H-PP3 - коммерческий гомополимер пропилена высокой скоростью течения расплава HL504FB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) с 450 г/10 мин и температурой стеклования Tg +0°C.

AP - коммерческий функционализированный малеиновым ангидридом полипропилен "Scona TPPP 8112 FA" от Kometa GmbH, Germany с плотностью 0,9 г/см³, с MFR₂ (190°C) около 96 г/10 мин и содержанием МАН 1,4 мас.%.

GF1 - коммерческий продукт ECS 03 T-480H от Nippon Electric Glass Co., Ltd. С диаметром волокна 10,5 μм и длиной волокна 3 мм.

GF2 - коммерческое стекловолокно "Thermo Flow Chopped Strand 636 for PP" от Johns Manville, представляющее E-стекловолокно, покрытое замазливателем на основе силана, со средней длиной 4 мм, и средним диаметром 13 μм.

Таблица 2а. Свойства сравнительных примеров

		CE1	CE2	CE3
MFR	[г/10 минут]	4,7	2,5	0,7
SFL	[мм]	н.д.	н.д.	406
TM	[МПа]	13274	13376	13897
TS	[%]	153	162	162
Прочность	[кДж/м ²]	16,8	15,8	14,7

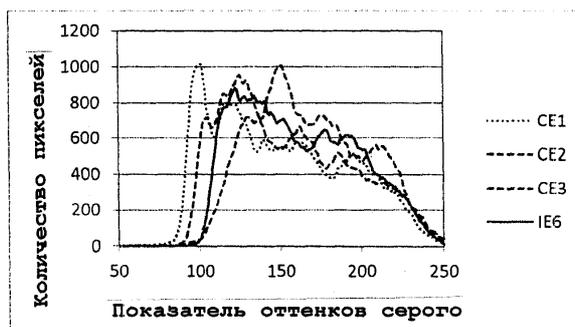
Таблица 2b. Свойства примеров по настоящему изобретению

		IE1	IE2
MFR	[г/10 минут]	4,3	2,3
SFL	[мм]	567	559
TM	[МПа]	12984	13196
TS	[%]	150	157
Прочность	[кДж/м ²]	12,8	13,2

SFL - длина спирального потока (230°/40°) при 600 бар; TM - модуль упругости при растяжении; TS - прочность при растяжении; н.д. - не определяли.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Усиленный волокном композит, содержащий:
 - (a) композицию полипропилена (PPC);
 - (b) стекловолокно (F);
 - (c) полярный модифицированный полипропилен, представляющий функционализированный малеиновым ангидридом полипропилен, в качестве усилителя адгезии (AP);где композиция полипропилена (PPC) содержит по меньшей мере три полукристаллических полипропилена (PP1), (PP2), (PP3), имеющих содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), не более чем 10 мас.%, где:
 - (a1) полукристаллический полипропилен (PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 60,0 г/10 мин;
 - (a2) полукристаллический полипропилен (PP2) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 40 до 120 г/10 мин и
 - (a3) полукристаллический полипропилен (PP3) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 180 до 1,000 г/10 мин,при условии, что скорость течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP1) ниже, чем скорость течения расплава MFR_2 (230°C) полукристаллического полипропилена (PP2).
2. Композит по п.1, где:
 - (a) полукристаллический полипропилен (PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 55 г/10 мин и
 - (b) полукристаллический полипропилен (PP2) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 56 до 120 г/10 мин.
3. Композит по п.1 или 2, где указанная композиция содержит:
 - (a) от 29,0 до 60,0 мас.% композиции полипропилена (PPC) от общей массы усиленного волокном композита;
 - (b) от 39,0 до 70,0 мас.% волокна (F) от общей массы усиленного волокном композита и
 - (c) от 0,5 до 5,0 мас.% полярного модифицированного полипропилена от общей массы усиленного волокном композита.
4. Композит по любому из предшествующих пунктов, где:
 - (a) массовое соотношение между волокном (F) и композицией полипропилена (PPC) $[(F)/(PPC)]$ составляет от 0,7 до 2,0, предпочтительно суммарная масса волокна (F) и композиции полипропилена (PPC) составляет по меньшей мере 80 мас.% от общей массы усиленного волокном композита и/или
 - (b) массовое соотношение между волокном (F) и полярным модифицированным полипропиленом составляет от 10 до 50.
5. Композит по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (PPC) прошла α -зародышеобразование при кристаллизации.
6. Композит по любому из предшествующих пунктов, где:
 - (a) композиция полипропилена (PPC) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 25 до 165 г/10 мин и/или
 - (b) усиленный композит имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 10 г/10 мин.
7. Композит по любому из предшествующих пунктов, где:
 - (a) массовое соотношение между полукристаллическим полипропиленом (PP2) и суммой полукристаллических полипропиленов (PP1) и (PP3) $[(PP2)/((PP1)+(PP3))]$ составляет от 0,4 до 3,0 и/или
 - (b) массовое соотношение между полукристаллическим полипропиленом (PP3) и полукристаллическими полипропиленами (PP1) $[(PP3)/(PP1)]$ составляет в пределах от 0,5 до 4,0.
8. Композит по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (PPC) является монофазной.
9. Композит по любому из предшествующих пунктов, где полукристаллические полипропилены (PP1), (PP2), (PP3) представляют гомополимеры пропилена (H-PP1), (H-PP2), (H-PP3).
10. Композит по любому из предшествующих пп.1-8, где полукристаллические полипропилены (PP2) и (PP3) представляют гомополимеры пропилена (H-PP2) и (H-PP3), при этом полукристаллический полипропилен (PP1) представляет сополимер пропилена (R-PP1).
11. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокна (F) имеют средний диаметр от 5,0 до 20,0 мкм.
12. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокна (F) имеют среднюю длину от 2 до 8 мм.
13. Полученное литьем под давлением изделие, содержащее композит по любому из предшествующих пунктов.
14. Изделие по п.13, представляющее собой изделие для автомобильной промышленности.



Фиг. 1



Фиг. 2

