

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036186**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.12

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

(21) Номер заявки
201700547

(22) Дата подачи заявки
2016.05.20

(54) **АРМИРОВАННАЯ ВОЛОКНАМИ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(31) **15168964.3**

(56) US-A1-2012238688
US-A-4603153
WO-A1-2014064013

(32) **2015.05.22**

(33) **EP**

(43) **2018.04.30**

(86) **PCT/EP2016/061386**

(87) **WO 2016/188888 2016.12.01**

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

(72) Изобретатель:
**Жерабек Михаель, Стоккрейтер
Вольфганг, Борагно Лука, Гастл
Симон (АТ)**

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей полипропилен, углеродное волокно, волокна иные, чем углеродное волокно, и полярный модифицированный полипропилен в качестве связующего агента наряду с изделием, содержащим армированную волокном полимерную композицию.

036186

B1

036186
B1

Изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей полипропилен, углеродное волокно, волокна, иные чем углеродное волокно, и полярный модифицированный полипропилен в качестве связующего агента наряду с изделием, содержащим армированную волокном полимерную композицию.

Армированные волокном полимерные композиции имеют широкое применение. Однако дополнительно к требованиям по жесткости и сопротивлению ударной нагрузке важным требованием к применению в области автомобильной промышленности является низкая масса. Как правило, есть две возможности удовлетворения этих требований, а именно уменьшение плотности материала или увеличение жесткости материала. Как правило, увеличение жесткости достигается добавлением в полимер волокон в качестве армирующего материала. Например, в качестве армирующего материала широко используют стекловолокно в виду его хорошей технологической обрабатываемости, превосходных свойств и низкой цены. Также в качестве армирующего материала широко известно углеродное волокно в виду его низкой плотности в комбинации с высокой жесткостью. Тем не менее, добавление волокон в качестве армирующего материала, как правило, приводит к общему увеличению плотности, таким образом, очень сложно получить достаточно легкий материал с хорошо сбалансированными механическими свойствами, такими как высокая жесткость и ударная прочность.

Соответственно, в области автомобильной промышленности продолжает существовать потребность в композитном материале, отвечающем требованиям по хорошо сбалансированным механическим свойствам, таким как жесткость и ударная прочность, при низкой массе.

Находка настоящего изобретения состоит в применении армированной волокном полимерной композиции, содержащей углеродное волокно наряду с волокнами иными, чем углеродное волокно, в комбинации со специфическим полярным модифицированным полипропиленом.

Соответственно, настоящее изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей:

(a) от 30 до 80 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.% волокон (F), иных чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и

(d) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента,

где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп, в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP1) имеет:

(a) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 75 г/10 мин; и

(b) температуру плавления T_m в пределах от 158 до 170°C.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP1) представляет гомополимер пропилена (H-PP1).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF) находится в форме нетканого материала.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения нетканый материал содержит по меньшей мере 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы нетканого материала.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна и их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF) и волокна (F) содержат проклеивающее вещество.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп, выбираемую из группы, состоящей из кислотных ангидридов, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксисоединений и также ионных соединений.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (PMP) представляет пропиленовый полимер с привитым малеиновым ангидридом.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (PMP) представляет сополимер пропилена с привитым малеиновым ангидридом, предпочтительно сополимер пропилена с привитым малеиновым ангидридом в качестве сомономерных единиц содержит этилен.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция дополнительно содержит от 1 до 10 мас.% полипропилена (PP2) от общей массы армирован-

ной волокном полимерной композиции со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133 > 100 г/10 мин.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку в количестве вплоть до 20 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция имеет:

(a) плотность, равную или менее чем 1,200 г/см³; и

(b) модуль упругости при растяжении согласно ISO 178 по меньшей мере 8200 МПа; и

(c) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 в пределах от 100 до 150 МПа. В другом аспекте настоящее изобретение относится к изделию, содержащему армированную волокном полимерную композицию, как приведено в описании настоящей патентной заявки. Предпочтительно изделие представляет литое изделие, более предпочтительно литое под давлением изделие или вспененное изделие. Дополнительно, предпочтительно изделие представляет часть стиральной машины или посудомоечной машины или изделие для автомобильной промышленности, в частности изделия и детали для внутренней и внешней отделки автомобилей, такие как каркасы приборных панелей (instrumental carriers), кожухи, составляющие каркасов панелей (structural carriers), бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножек, панели кузова, спойлеры, приборные панели, изделия и детали для отделки салона и аналогичное им.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "содержащий" не исключает других элементов. Используемый в описании настоящей патентной заявки для целей настоящего изобретения "состоящий из" считается предпочтительным вариантом термина "содержащий". В случае, когда группа определена как включающая, по меньшей мере, определенное число вариантов, то ее также следует понимать как группу, которая предпочтительно состоит только из этих вариантов.

В случае употребления единственного числа оно включает множественное, если ясно не указано иное.

Используемые в описании настоящей патентной заявки такие термины, как "допустимый/получаемый/который может быть получен" или "определяемый" взаимозаменяемы. Например, это означает, что если в контексте ясно не указано иное, используемый термин "полученный" не указывает на то, что, например, вариант осуществления настоящего изобретения должен быть получен при использовании, например, последовательности стадий соответствующих термину "полученный", хотя такое ограниченное понимание всегда включается терминами "полученный" или "определенный" как предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Армированная волокном полимерная композиция.

Армированная волокном полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит полипропилен (PP), углеродное волокно (CF), волокна (F) иные, чем углеродное волокно (CF) и полярный модифицированный полипропилен (PMP) в качестве связующего агента.

Соответственно, армированная волокном полимерная композиция содержит:

(a) от 30 до 80 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.% волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и

(d) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP).

Дополнительно армированная волокном полимерная композиция может содержать полипропилен (PP2) и по меньшей мере одну добавку и один или более дополнительных полярных модифицированных полипропилен (PMP2).

Соответственно, предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит:

(a) от 30 до 80 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.% волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(d) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP); и

(e) от 1 до 10 мас.% полипропилена (PP2) от общей массы армированной волокном полимерной композиции со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133 > 100 г/10 мин.

Дополнительно или в качестве альтернативы настоящее изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей:

(a) от 30 до 80 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.% волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(d) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп, в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP); и

(e) вплоть до 20 мас.% по меньшей мере одной добавки от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

Дополнительно или в качестве альтернативы настоящее изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей:

(a) от 30 до 80 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.% волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(d) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп, в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP); и

(e) от 1 до 10 мас.% одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, где один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен (PMP2) содержит группу, полученную из полярных групп, в количестве от 0,5 до 3 мас.% от общей массы одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2).

Предпочтительно настоящее изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей:

(a) от 30 до 80 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.% волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(d) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп, в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP);

(e) от 1 до 10 мас.% полипропилена (PP2) от общей массы армированной волокном полимерной композиции со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133 > 100 г/10 мин;

(f) вплоть до 20 мас.% по меньшей мере одной добавки от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и

(g) от 1 до 10 мас.% одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, где один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен (PMP2) содержит группу, полученную из полярных групп в количестве от 0,5 до 3 мас.% одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2) от общей массы.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит (а) дополнительный полимер(ы), отличающийся от полимеров, присутствующих в армированной волокном полимерной композиции, т.е. отличающийся от полипропилена (PP1), необязательный полипропилен (PP2), полярный модифицированный полипропилен (PMP) и необязательный один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен (PMP2), в количестве, не превышающем в общем 10 мас.%, предпочтительно не превышаю-

шем в общем 5 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции. Как правило, в случае, когда присутствует дополнительный полимер, такой полимер представляет полимер-носитель для добавок и, следовательно, не вносит свой вклад в улучшение свойств заявленной в формуле изобретения армированной волокном полимерной композиции.

Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция состоит из полипропилена (PP1), необязательного полипропилена (PP2), полярного модифицированного полипропилена (PMP), углеродного волокна (CF), волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF), необязательного одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2) и необязательно по меньшей мере одной добавки, которые могут содержать в малых количествах полимерные материалы-носители. Однако этот полимерный материал-носитель составляет не более чем 10 мас.%, предпочтительно в полимерной композиции присутствует не более чем 5 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

Следовательно, настоящее изобретение в частности относится к армированной волокном полимерной композиции, состоящей из:

(a) от 30 до 80 мас.%, наиболее предпочтительно от 40 до 70 мас.%, такого как от 50 до 65 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.%, более предпочтительно от 5 до 40 мас.%, наиболее предпочтительно от 10 до 30 мас.%, такого как от 15 до 25 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.%, более предпочтительно от 5 до 40 мас.%, наиболее предпочтительно от 5 до 20 мас.%, такого как от 5 до 15 мас.% волокон (F) иных чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(d) от 1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 2 до 8 мас.%, наиболее предпочтительно от 3 до 6 мас.%, такого как от 4 до 5 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента,

где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп, в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP); и

(e) вплоть до 20 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,1 до 5 мас.%, такого как от 0,1 до 2 мас.% по меньшей мере одной добавки от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

В случае, когда армированная волокном полимерная композиция дополнительно содержит полипропилен (PP2) со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133 > 100 г/10 мин и по меньшей мере одну добавку и один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен (PMP2), армированная волокном полимерная композиция состоит из:

(a) от 30 до 80 мас.%, наиболее предпочтительно от 40 до 70 мас.%, такого как от 50 до 65 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 60 мас.%, более предпочтительно от 5 до 40 мас.%, наиболее предпочтительно от 10 до 30 мас.%, такого как от 15 до 25 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 5 до 60 мас.%, более предпочтительно от 5 до 40 мас.%, наиболее предпочтительно от 5 до 20 мас.%, такого как от 5 до 15 мас.% волокон (F), иных чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(d) от 1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 2 до 8 мас.%, наиболее предпочтительно от 3 до 6 мас.%, такого как от 4 до 5 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группу, полученную из полярных групп в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP); и

(e) от 1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 2 до 8 мас.%, наиболее предпочтительно от 4 до 7 мас.%, такого как от 4 до 6 мас.% полипропилена (PP2) от общей массы армированной волокном полимерной композиции со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133 > 100 г/10 минут; и

(f) вплоть до 20 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,1 до 5 мас.%, такого как от 0,1 до 2 мас.% по меньшей мере одной добавки от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и

(g) от 1 до 10 мас.%, более предпочтительно от 2 до 8 мас.%, наиболее предпочтительно от 3 до 6 мас.%, такого как от 4 до 5 мас.% одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, где один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен (PMP2) содержит группу, полученную из полярных групп, в количестве от 0,5 до 3 мас.% от общей массы одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "добавки" включает в объем поня-

тия добавки, обеспеченные, как мастербатч, содержащие указанный выше полимерный материал-носитель. Однако используемый термин "добавка" не включает в объем понятия нуклеирующие агенты, например, α -нуклеирующие агенты. Типичными добавками являются поглотители кислоты, антиоксиданты, такие как фенольный антиоксидант (АО), и светостабилизатор на основе стерически затрудненного амина (HALS), красители, пигменты, такие как тальк, агенты, придающие устойчивость к царапинам, диспергирующие агенты и носители.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "по меньшей мере одна" добавка означает, что добавка содержит, предпочтительно состоит из одной или более добавки(ок).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна добавка содержит, предпочтительно состоит из одной добавки. В качестве альтернативы, по меньшей мере одна добавка содержит, предпочтительно состоит из смеси двух или более добавок. Например, по меньшей мере один щелочноземельный гидрокарбонат содержит, предпочтительно состоит из смеси двух или трех добавок.

Предпочтительно по меньшей мере одна добавка содержит, более предпочтительно состоит из смеси двух или более добавок.

Дополнительно, армированная волокном полимерная композиция предпочтительно содержит α -нуклеирующий агент. Еще более предпочтительно армированная волокном полимерная композиция по настоящему изобретению свободна от β -нуклеирующих агентов. Соответственно, нуклеирующий агент предпочтительно представляет выбираемый из группы, состоящей из:

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

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

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например натрия 2,2'-метиленбис(4,6,-ди-трет-бутилфенил) фосфат или алюминийгидрокси-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.

Предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит в качестве α -нуклеирующего агента винилциклоалкановый полимер и винилалкановый полимер.

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

Предпочтительно армированная волокном полимерная композиция имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 75 г/мин, предпочтительно в пределах от 1 до 75 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1 до 60 г/10 мин, такую как в пределах от 5 до 50 г/10 мин.

В предпочтительном варианте осуществления армированная волокном полимерная композиция имеет:

(a) плотность, равную или менее чем 1,200 г/см³, более предпочтительно в пределах от 0,800 кг/м³ до 1,200 г/см³, наиболее предпочтительно в пределах от 0,900 кг/м³ до 1,100 г/см³, такую как в пределах от 1,000 до 1,100 г/см³; и

(b) модуль упругости при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 8200 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 9000 МПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 10000 МПа, такой как в пределах от 10000 до 13000 МПа; и

(c) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 в пределах от 100 до 150 МПа, более предпочтительно в пределах от 100 до 150 МПа, наиболее предпочтительно в пределах от 120 до 150, такую как в пределах от 130 МПа до 150 МПа.

Например, армированная волокном полимерная композиция имеет:

(a) плотность, равную или менее чем 1,200 г/см³, более предпочтительно в пределах от 0,800 до 1,200 г/см³, наиболее предпочтительно в пределах от 0,900 до 1,100 г/см³, такую как в пределах от 1,000 до 1,100 г/см³; или

(b) модуль упругости при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 8200 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 9000 МПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 10000 МПа, такой как в пределах от 10000 до 13000 МПа;

(c) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 в пределах от 100 до 150 МПа, более предпочтительно в пределах от 110 до 150 МПа, наиболее предпочтительно в пределах от 120 до 150, такую как в пределах от 130 до 150 МПа.

В качестве альтернативы, армированная волокном полимерная композиция имеет:

(a) плотность, равную или менее чем 1,200 г/см³, более предпочтительно в пределах от 0,800 до 1,200 г/см³, наиболее предпочтительно в пределах от 0,900 до 1,100 г/см³, такую как в пределах от 1,000

до 1,100 г/см³; и

(b) модуль упругости при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 8200 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 9000 МПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 10000 МПа, такой как в пределах от 10000 до 13000 МПа; и

(c) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 в пределах от 100 до 150 МПа, более предпочтительно в пределах от 110 до 150 МПа, наиболее предпочтительно в пределах от 120 до 150, такую как в пределах от 130 до 150 МПа.

Дополнительно, настоящее изобретение также относится к способу получения указанной выше армированной волокном полимерной композиции и, как более подробно описано ниже, включающему стадии добавления:

- (a) полипропилена (PP1);
- (b) углеродного волокна (CF);
- (c) волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF);
- (d) полярного модифицированного полипропилена (PMP);
- (e) необязательного полипропилена (PP2);
- (f) необязательной по меньшей мере одной добавки;
- (g) необязательного одного или более дополнительного полярного модифицированного полипропилена (PMP2) в экструдер и экструдирование их с получением указанной армированной волокном полимерной композиции.

Армированная волокном полимерная композиция по настоящему изобретению может быть смешана и гранулирована при использовании любого из множества устройств для компаундирования и смешивания, и способов, хорошо известных из области компаундирования полимеров. Однако предпочтительно использование способа компаундирования и смешивания, который не оказывает негативного влияния на размеры углеродного волокна или размеры волокон иных, чем углеродное волокно.

Для смешивания отдельных компонентов композиции по настоящему изобретению могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например миксер Vanburg, 2-вальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Извлекаемые из экструдера/миксера полимерные материалы, как правило, находятся в форме гранул. Затем эти гранулы предпочтительно подвергают дальнейшей технологической обработке, например, литьем под давлением с получением изделий и продуктов из композиции, армированной волокнами по изобретению.

Далее более подробно будут описаны отдельные компоненты армированной волокном полимерной композиции.

Полипропилен (PP1).

Армированная волокном полимерная композиция должна содержать полимерный компонент. Для достижения хорошо сбалансированных механических свойств, таких как высокая жесткость и ударная прочность при низкой массе, полимер должен содержать определенный полипропилен. Хорошая жесткость среди прочего может быть достигнута благодаря присутствию полипропилена (PP1). Предпочтительно полипропилен (PP1) имеет высокую молекулярную массу.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "полипропилен (PP1)" включает в объем понятия гомополимер пропилена, неупорядоченные сополимеры пропилена, гетерофазные полимеры и их смеси.

Дополнительно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "сополимер пропилена" включает в объем понятия неупорядоченные сополимеры пропилена, гетерофазные полимеры и их смеси.

Как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, неупорядоченный сополимер пропилена отличается от гетерофазного полипропилена, который представляет сополимер пропилена, содержащий компонент матрицы (1) из гомо или неупорядоченного сополимера пропилена и компонент (2) эластомерного сополимера из пропилена с одним или более сополимером этилена и C₄-C₈ альфа-олефина, где компонент (2) эластомерный (аморфный) сополимер диспергирован в указанной матрице (1) из гомо или неупорядоченного сополимера пропилена.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP1), присутствующий в армированной волокном полимерной композиции, представляет гомополимер пропилена (H-PP1) и сополимер пропилена (C-PP1). Например, армированная волокном полимерная композиция содержит гомополимер пропилена (H-PP1) и сополимер пропилена (C-PP1). В качестве альтернативы, армированная волокном полимерная композиция содержит гомополимер пропилена (H-PP1) или сополимер пропилена (C-PP1).

В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP1) представляет сополимер пропилена (C-PP1), предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO), как более подробно будет описано ниже.

Предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит гомополимер пропилена (H-PP1) в качестве полипропилена (PP1).

Далее более подробно будет описан полипропилен (PP1), являющийся частью армированной во-

локном полимерной композиции.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция содержит гомополимер пропилена (H-PP1).

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

В предпочтительном варианте осуществления хорошая жесткость достигается благодаря присутствию гомополимера пропилена (H-PP1) с высокой молекулярной массой. Соответственно, предпочтительно гомополимер пропилена (H-PP1) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 15 до 25 г/10 мин.

Дополнительно или в качестве альтернативы, гомополимер пропилена (H-PP1) имеет температуру плавления T_m в пределах от 150 до 170°C, более предпочтительно в пределах от 155 до 170°C, еще более предпочтительно в пределах от 158 до 170°C, такую как в пределах от 160 до 170°C.

Предпочтительно гомополимер пропилена (H-PP1) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 15 до 25 г/10 мин; и температуру плавления T_m в пределах от 150 до 170°C, более предпочтительно в пределах от 155 до 170°C, еще более предпочтительно в пределах от 158 до 170°C, такую как в пределах от 160 до 170°C.

Гомополимер пропилена (H-PP1) предпочтительно характеризуется низким количеством фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), т.е. ≤ 4,0 мас.%, предпочтительно в пределах от 0,1 до 4,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 3,0 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 0,1 до 2,5 мас.%.

Гомополимер пропилена (H-PP1) может быть получен в присутствии катализатора с единым центром полимеризации на металле, например металлоценового катализатора или в присутствии катализатора Циглера-Натта.

Гомополимер пропилена (H-PP1) является коммерчески доступным. Подходящий гомополимер пропилена представляет, например, Bormed HF955MO от Borealis AG.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP1) представляет сополимер пропилена (С-PP1).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "сополимер пропилена (С-PP1)" включает в объем понятия неупорядоченные сополимеры пропилена (RC-PP1) наряду со сложными структурами, такими как гетерофазные системы.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "неупорядоченный сополимер пропилена" указывает на то, что сомономеры в сополимере пропилена (С-PP1) распределены случайным образом. Неупорядоченность определяется количеством отдельных сомономерных единиц, то есть тех, которые не имеют соседних сомономерных единиц по сравнению с общим количеством сомономеров в полимерной цепи. Следовательно, неупорядоченный сополимер отличается от гетерофазного сополимера, содержащего фазу матрицы и эластомерную фазу, диспергированную в ней, как более подробно описано ниже. Соответственно, неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) не содержит фазу эластомерного полимера, диспергированную в ней, т.е. является монофазной и имеет только одну температуру стеклования. Однако неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) может представлять фазу матрицы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО). Присутствие вторых фаз или так называемых включений, например, видно при использовании микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при DMTA присутствие многофазной структуры может быть определено присутствием по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Следовательно, неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) предпочтительно содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из:

- (i) пропилена, и
- (ii) этилена и по меньшей мере одного C₄-C₂₀ α-олефина, предпочтительно по меньшей мере одного α-олефина, выбранного из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-октена, более предпочтительно этилена и 1-бутена, еще более предпочтительно этилена.

Соответственно, неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) может содержать единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого C₄-C₁₀ α-олефина. В одном варианте воплощения настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) содержит единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого α-олефина, выбранного из группы, состоящей из C₄ α-олефина, C₅ α-олефина, C₆ α-олефина, C₇ α-олефина, C₈ α-

олефина, C_9 α -олефина и C_{10} α -олефина. Более предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) содержит единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого α -олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена и 1-децена, где предпочтительными являются 1-бутен и 1-гексен. По существу, предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) состоит из единиц, полученных из пропилена и этилена. Предпочтительно единицы, получаемые из пропилена, составляют основную часть сополимера пропилена (C-PP1), т.е. по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, еще более предпочтительно от 80 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 85 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 90 до 99,2 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP1). Соответственно, количество единиц, полученных из C_2 - C_{20} α -олефинов, иных чем пропилен, в неупорядоченном сополимере пропилена (RC-PP1) составляет в пределах от 0,5 до 20 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 15 мас.%, еще более предпочтительно от 0,8 до 10 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP1). В частности понятно, что количество этилена в неупорядоченном сополимере пропилена (RC-PP1), в частности в случае, когда неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена, составляет в пределах от 0,5 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,8 до 15 мас.%, более предпочтительно от 0,8 до 10 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP1).

Дополнительно, понятно, что сополимер пропилена (RC-PP1) имеет температуру плавления T_m в пределах от 125 до 165°C, более предпочтительно в пределах от 130 до 158°C и наиболее предпочтительно в пределах от 135 до 150°C.

Дополнительно, понятно, что неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) имеет температуру плавления T_m по меньшей мере 130°C, предпочтительно в пределах от 135 до 160°C, более предпочтительно в пределах от 130 до 158°C, такую как в пределах от 140 до 155°C.

Касательно скорости течения расплава MFR_2 (230°C) понятно, что неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) предпочтительно имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 15 до 25 г/10 мин.

В одном аспекте настоящего изобретения полипропилен (PP1) представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO).

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит:

- (a) полипропиленовую матрицу (M-HECO), и
- (b) эластомерный сополимер пропилена (E).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гетерофазный" указывает на то, что эластомерный сополимер (E) представляет предпочтительно (тонко) диспергированный по меньшей мере в полипропиленовой матрице (M-HECO) из гетерофазного сополимера пропилена (M-HECO). Другими словами, эластомерный сополимер (E) образует включения в полипропиленовой матрице (M-HECO). Следовательно, полипропиленовая матрица (M-HECO) содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер (E). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена (M-HECO), указанные включения видны, например, при использовании микроскопа с высокой разрешающей способностью, такого как электронный микроскоп, или сканирующей силовой микроскопии.

Дополнительно, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) предпочтительно содержит в качестве полимерных компонентов только полипропиленовую матрицу (M-HECO) и эластомерный сополимер (E). Другими словами, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) может содержать дополнительные добавки, но не другой полимер, в количестве, превышающем 5 мас.%, более предпочтительно превышающем 3 мас.%, такое как превышающее 1 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO), более предпочтительно от общей массы полимеров, присутствующих в гетерофазном сополимере пропилена (HECO). Один из дополнительных полимеров, который может присутствовать в таких низких количествах, представляет полиэтилен, который представляет продукт реакции получения гетерофазного сополимера пропилена (HECO). Соответственно, по существу, понятно, что гетерофазный сополимер пропилена (HECO), как приведено в описании настоящей патентной заявки, содержит только полипропиленовую матрицу (M-HECO), эластомерный сополимер (E) и необязательно полиэтилен в количествах, указанных в этом абзаце.

Эластомерный сополимер (E) предпочтительно представляет эластомерный сополимер этилена (E1).

Как указано выше, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит полипропиленовую матрицу (M-HECO), в которой диспергирован эластомерный сополимер (E), такой как эластомерный сополимер пропилена (E).

Полипропиленовая матрица (M-HECO) может представлять гомополимер пропилена (H-PP2) или неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2).

Однако предпочтительно пропиленовая матрица (М-НЕСО) представляет гомополимер пропилена (Н-РР2).

Полипропиленовая матрица (М-НЕСО), представляющая гомополимер пропилена (Н-РР2), имеет довольно низкое содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС), т.е. не более чем 3,5 мас.%, предпочтительно не более чем 3,0 мас.%, такое как не более чем 2,6 мас.% от общей массы полипропиленовой матрицы (М-НЕСО). Следовательно, предпочтительные пределы составляют от 0,5 до 3,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (Н-РР2).

В одном варианте воплощения настоящего изобретения полипропиленовая матрица (М-НЕСО) представляет гомополимер пропилена (Н-РР2) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) от 2,0 до 700 г/10 мин, более предпочтительно от 4,0 до 400 г/10 мин, еще более предпочтительно от 15,0 до 200 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20,0 до 100 г/10 мин.

В случае, когда полипропиленовая матрица (М-НЕСО) представляет неупорядоченный сополимер пропилена (RC-РР2), неупорядоченный сополимер пропилена (RC-РР2) предпочтительно содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из:

(i) пропилена, и

(ii) этилена и по меньшей мере одного C₄-C₈ α-олефина, предпочтительно по меньшей мере одного α-олефина, выбранного из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-октена, более предпочтительно этилена и 1-бутена, еще более предпочтительно этилена.

Соответственно, неупорядоченный сополимер пропилена (RC-РР2) может содержать единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого C₄-C₈ α-олефина. В одном варианте воплощения настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (RC-РР2) содержит единицы, полученные из (i) пропилена и (ii) по меньшей мере одного α-олефина, выбираемые из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. По существу, предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (RC-РР2) состоит из единиц, полученных из пропилена и этилена. Предпочтительно единицы, получаемые из пропилена, составляют основную часть неупорядоченного сополимера пропилена (RC-РР2), т.е. по меньшей мере 92 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 98 мас.%, еще более предпочтительно от 92 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 95 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 98 до 99,2 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-РР2).

Дополнительно, понятно, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС), в полипропиленовой матрице (М-НЕСО), представляющей неупорядоченный сополимер пропилена (RC-РР2), довольно низкое. Соответственно, сополимер пропилена (С-РР2) предпочтительно имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС), измеренное согласно ISO 6427 (23°C), составляющее не более чем 14 мас.%, более предпочтительно не более чем 13 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 12 мас.%, такое как не более чем 11,5 мас.% от общей массы сополимера пропилена (С-РР2). Следовательно, предпочтительно пределы составляют от 1 до 14 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 13 мас.%, еще более предпочтительно от 1,2 до 11 мас.% от общей массы сополимера пропилена (С-РР2).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (С-РР2) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C) от 2,0 до 700 г/10 мин, более предпочтительно от 4,0 до 400 г/10 мин, еще более предпочтительно от 15,0 до 200 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20,0 до 100 г/10 мин.

Второй компонент гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) представляет эластомерный сополимер (Е). Как указано выше, эластомерный сополимер (Е) предпочтительно представляет эластомерный сополимер пропилена (Е1). Далее оба эластомера будут описаны более конкретно.

Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (Е1) содержит единицы, полученные из (i) пропилена и (ii) этилена и C₄-C₂₀ α-олефинов, предпочтительно из (i) пропилена и (ii) выбираемого из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена, и 1-октена. Предпочтительно содержание пропилена в эластомерном сополимере пропилена (Е1) составляет по меньшей мере 40 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 45 мас.%, следовательно, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (Е1) содержит от 40,0 до 85,0 мас.%, более предпочтительно от 45,0 до 80 мас.% единиц, получаемых из пропилена. Сомомеры, присутствующие в эластомерном сополимере пропилена (Е1), предпочтительно представляют таковые из этилена и C₄-C₂₀ α-олефинов, такого как этилен, 1-бутен, 1-гексен и 1-октен. В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (Е1) представляет этилен-пропиленовый полимер. В одном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (Е1) представляет этилен-пропиленовый каучук (ЕРР1) в количествах, приведенных в этом абзаце.

Предпочтительно количество эластомерного сополимера (Е), такого как эластомерный сополимер пропилена (Е1), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) составляет в пределах от 15 до 45 мас.%, более предпочтительно в пределах от 20 до 40 мас.%, такое как в пределах от 25 до 35 мас.%.

Характеристическая вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) предпочтительно умеренная. Соответственно, понятно, что фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) составляет менее 3,3 дл/г, более предпочтительно менее 3,1 дл/г, и наиболее предпочтительно менее 3,0 дл/г. Еще более предпочтительно характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (HECO) составляет в пределах от 1,5 до 3,3 дл/г, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,1 дл/г, еще более предпочтительно от 2,2 до 3,0 дл/г.

В частности, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит гомополимер пропилена (H-PP2) в качестве полипропиленовой матрицы (M-HECO) и этилен-пропиленовый полимер (EPR1) в качестве эластомерного сополимера пропилена (E1).

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C) не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2,0 от 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 15 до 25 г/10 мин.

Полипропилен (PP1) может содержать нуклеирующий агент, который предпочтительно представляет полимерный альфа-нуклеирующий агент, более предпочтительно альфа-нуклеирующий агент, например полимерный альфа-нуклеирующий агент.

Предпочтительно содержание (альфа)-нуклеирующего агента в полипропилене (PP1), или одном из его компонентов, предпочтительно полипропилене (PP1), предпочтительно составляет вплоть до 5,0 мас.%. В предпочтительном варианте осуществления полипропилен (PP1) или один из его компонентов, предпочтительно полипропилен (PP1), содержит не более чем 3000 частей на миллион, более предпочтительно 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 нонит-замещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нонит, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP1) или один из его компонентов содержит винилциклоалкан, такой как винилциклогексанный (VCH) полимер и винилалкановый полимер, в качестве предпочтительного альфа-нуклеирующего агента. Предпочтительно в этом варианте воплощения настоящего изобретения полипропилен (PP1) содержит винилциклоалкан, такой как винилциклогексанный (VCH) полимер и винилалкановый полимер, предпочтительно винилциклогексанный (VCH).

Нуклеирующий агент может быть введен как мастербатч. В качестве альтернативы, некоторые альфа-нуклеирующие агенты, как приведено в описании настоящей патентной заявки, также могут быть введены при использовании BNT-технологии, как указано ниже.

Нуклеирующий агент может быть введен в полипропилен (PP1) или один из его компонентов, например, во время процесса полимеризации полипропилена (PP1) или одного из его компонентов или может быть введен в сополимер пропилена в форме мастербатча (MB) вместе, например, с полимером-носителем.

В случае варианта осуществления настоящего изобретения с введением мастербатча (MB), мастербатч (MB) содержит нуклеирующий агент, который предпочтительно представляет полимерный α -нуклеирующий агент, наиболее предпочтительно винилциклоалкан, такой как винилциклогексан (VCH), полимер и винилалкановый полимер, предпочтительно винилциклогексанный (VCH) полимер, как указано выше или ниже, в количестве не более чем 500 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 200 частей на миллион и еще более предпочтительно от 5 до 100 частей на миллион, от общей массы мастербатча (MB) (100 мас.%). В одном варианте осуществления настоящего изобретения более предпочтительно указанный мастербатч (MB) присутствует в количестве не более чем 10,0 мас.%, более предпочтительно не более чем 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно не более чем 3,5 мас.%, предпочтительное количество мастербатча (MB) составляет от 1,5 до 3,5 мас.% от общего количества полипропилена (PP1). Наиболее предпочтительно мастербатч (MB) содержит, предпочтительно состоит из гомополимера или сополимера, предпочтительно гомополимера пропилена, который прошел нуклеирование (зародышеобразование) при использовании BNT-технологии, как указано ниже.

Предпочтительно нуклеирующий агент вводят в полипропилен (PP) во время процесса полимеризации одного из компонентов полипропилена (PP). Нуклеирующий агент предпочтительно вводят в полипропилен (PP) или один из его компонентов проведением первой полимеризации указанного выше винилового соединения, предпочтительно винилциклоалкана, как указано выше или ниже, в присутствии каталитической системы, содержащей твердый каталитический компонент, предпочтительно твердый каталитический компонент Циглера-Натта, сокатализатор и необязательно внешний донор, и полученную реакционную смесь полимера из винилового соединения, предпочтительно винилциклогексанового (VCH) полимера, и каталитическую систему затем используют для получения полипропилена (PP) или одного из его компонентов.

Указанное выше введение полимерного нуклеирующего агента в полипропилен (PP) во время по-

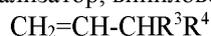
лимеризации указанного сополимера пропилена указывают в описании настоящей патентной заявки, как BNT технология, как указано ниже.

Указанная полученная реакционная смесь в описании настоящей патентной заявки далее указывается взаимозаменяемо, как модифицированная каталитическая система.

Предпочтительно винилциклоалкан представляет винилциклогексанный (VCH) полимер, который вводят в сополимер пропилена при использовании BNT технологии.

Более предпочтительно в этом предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения количество винилциклоалкана, такого как винилциклогексанный (VCH) полимер и винилциклоалканый полимер, более предпочтительно винилциклогексанный (VCH) полимер, в сополимере пропилена составляет не более чем 500 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 200 частей на миллион, наиболее предпочтительно от 5 до 100 частей на миллион.

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 R^3 и R^4 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 сополимера пропилена по настоящему изобретению. 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). Наиболее предпочтительное виниловое соединение представляет винилциклогексан (VCH).

Углеродное волокно (CF).

Понятно, что армированная волокном полимерная композиция должна иметь хорошо сбалансированные механические свойства, такие как высокая жесткость и высокая ударная прочность. Для обеспечения превосходной жесткости армированная волокном полимерная композиция содержит углеродное волокно (CF). Следовательно, одним из существенных компонентов армированной волокном полимерной композиции является углеродное волокно (CF).

Углеродное волокно (CF), используемое в армированной волокном полимерной композиции, предпочтительно имеет среднюю длину от 0,5 до 300 мм, более предпочтительно от 1,0 до 250 мм, например от 1,5 до 200 мм. Более предпочтительно углеродное волокно (CF), используемое в армированной волокном полимерной композиции, предпочтительно представляет бесконечное углеродное волокно (CF). Углеродное волокно предпочтительно имеет средний диаметр от 2 до 30 мкм, более предпочтительно от 3 до 25 мкм и наиболее предпочтительно от 5 до 20 мкм.

Предпочтительно углеродное волокно (CF) имеет плотность от 1,3 до 2,2 г/см³, более предпочтительно от 1,4 до 2,1 г/см³, наиболее предпочтительно от 1,5 до 1,9 г/см³.

Предпочтительно углеродное волокно (CF) находится в форме нетканого материала.

Предпочтительно нетканый материал содержит по меньшей мере 50 мас.% углеродного волокна (CF), более предпочтительно по меньшей мере 65 мас.% углеродного волокна, еще более предпочтительно по меньшей мере 75 мас.% углеродного волокна (CF) и наиболее предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% от общей массы нетканого материала.

Нетканый материал по настоящему изобретению может содержать полимерные соединения, такие как проклеивающее вещество и швейные нитки.

Понятно, что нетканый материал может представлять повторно переработанный материал, который может содержать дополнительные соединения помимо предпочтительного углеродного волокна, например проклеивающие вещества, стекловолокно, швейные нитки в малых количествах и аналогичное им в зависимости от предполагаемого первого применения.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения нетканый материал представляет свободный от полимерных материалов. Углеродные волокна не считаются полимерными материалами.

В случае, когда присутствуют швейные нитки, их количество в норме составляет в пределах от 0,25 до 10 мас.%, предпочтительно в пределах от 0,5 до 7,5 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 1,0 до 3,0 мас.% от общей массы нетканого материала. Подходящие швейные нитки представляют, например, полиэфирные волокна.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал, содержит проклеивающее вещество для улучшения его смачиваемости и сцепления с полимерной матрицей. Предпочтительно углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал, содержит проклеивающее вещество на поверхности волокна. Предпочтительно углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал, содержит проклеивающее вещество, выбранное из эпоксидных смол, модифицированных полиэфиром эпоксидных смол, полиуретана, полипропилена с

привитым аminosиланом.

В одном, по существу, предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал, содержит эпоксидную смолу, более предпочтительно модифицированную полиэфиром эпоксидную смолу, в качестве проклеивающего вещества. Подходящее проклеивающее вещество представляет, например, Duroxy SEF 968w от Cytec. Также в проклеивающем веществе могут содержаться пленкообразователи, лубриканты, стабилизаторы и антистатические агенты.

Как правило, количество такого проклеивающего вещества составляет 15 мас.% или менее, более предпочтительно 10 мас.% или менее и наиболее предпочтительно 7,5 мас.% или менее от общей массы углеродного волокна (CF), предпочтительно нетканого материала.

Нетканый материал может представлять повторно переработанный материал, который может содержать эти (и возможно также иные) дополнительные соединения помимо предпочтительных углеродных волокон.

В случае, когда углеродное волокно (CF) находится в форме нетканого материала, нетканый материал предпочтительно имеет форму полосы.

Как правило, ширина полосы составляет не более чем 300 мм. Предпочтительно полоса имеет ширину от 10 до 300 мм, предпочтительно ширину от 25 до 250 мм и наиболее предпочтительно ширину от 40 до 200 мм. Дополнительно или в качестве альтернативы, полоса предпочтительно имеет длину по меньшей мере 50 см, более предпочтительно по меньшей мере 150 см и наиболее предпочтительно по меньшей мере 250 см.

Полоса может быть в форме рулона. Следовательно, длина, по существу, не ограничена. Дополнительно, в случае, когда длина, по существу, не ограничена, полоса может представлять так называемую "бесконечную полосу".

Средняя масса нетканого материала предпочтительно составляет в пределах от 100 до 1000 г/м², более предпочтительно в пределах от 150 до 800 г/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 250 до 650 г/м².

Нетканый материал дополнительно характеризуется постоянной массой на единицу площади. Следовательно, разница в массе между двумя участками нетканого материала с идентичной площадью выражается, как отношение участка с более высокой массой к участку с более низкой массой, составляющее предпочтительно в пределах 10%, более предпочтительно в пределах 5%.

Получение нетканого материала из углеродного волокна (CF) хорошо известно из предшествующего уровня техники, например, в виде ровинга, или повторно переработанного материала, который может быть в форме полотна, полученного холстоформованием. Подходящим способом является, например, иглопробивной.

Предпочтительно нетканый материал имеет форму нетканого материала, предпочтительно полученного при использовании иглопробивного способа.

Волокна (F) иные, чем углеродное волокно (CF).

Понятно, что армированная волоконным полимерная композиция должна иметь хорошую ударную прочность. Следовательно, другим существенным компонентом армированной волоконным полимерной композиции являются волокна (F) иные, чем углеродное волокно.

Предпочтительно волокна (F) представляют выбираемые из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна и их смесей. Стекловолокно (GF) является предпочтительным.

Предпочтительно стекловолокно (GF) представляет длинное стекловолокно (GF).

Волокна (F), предпочтительно стекловолокно (GF), используемое в армированной волоконным полимерной композиции, как правило, имеет среднюю длину от 0,1 до 300 мм, более предпочтительно от 0,5 до 250 мм, например от 1 до 200 мм. Волокна (F), предпочтительно стекловолокно (GF), используемое в армированной волоконным полимерной композиции, как правило, имеет средний диаметр от 8 до 30 мкм, более предпочтительно от 8 до 25 мкм, например 8 до 18 мкм.

Предпочтительно волокна (F), предпочтительно стекловолокно (GF), имеет плотность от 2,0 до 3,0 г/см³, более предпочтительно от 2,2 до 2,9 г/см³, наиболее предпочтительно от 2,3 до 2,7 г/см³, такую как от 2,4 до 2,6 г/см³.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокна (F), предпочтительно стекловолокно (GF), содержит проклеивающее вещество для улучшения его смачиваемости и сцепления с полимерной матрицей. Предпочтительно волокно (F), предпочтительно стекловолокно (GF), содержит проклеивающее вещество, выбранное из эпоксидных смол, модифицированных полиэфиром эпоксидных смол, полиуретана, полипропилена с привитым аminosиланом.

В одном, по существу, предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения волокно (F), предпочтительно стекловолокно (GF), содержит эпоксидную смолу, более предпочтительно модифицированную полиэфиром эпоксидную смолу в качестве проклеивающего вещества. Подходящее проклеивающее вещество представляет, например, Duroxy SEF 968w от Cytec. Также в проклеивающем веществе могут содержаться пленкообразователи, лубриканты, стабилизаторы и антистатические агенты.

Как правило, количество такого проклеивающего вещества составляет 15 мас.% или менее, более

предпочтительно 10 мас.% или менее и наиболее предпочтительно 7,5 мас.% или менее от общей массы волокна (F), предпочтительно стекловолокна (GF).

В случае, когда углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал, наряду с волокнами (F), предпочтительно стекловолокном (GF), содержит проклеивающее вещество, выбранное из эпоксидных смол, модифицированных полиэфиром эпоксидных смол, полиуретана, полипропилена с привитым аминсиланом, проклеивающее вещество на углеродном волокне (CF), предпочтительно нетканом материале, на волокне (F), предпочтительно стекловолокне (GF), предпочтительно является одним и тем же проклеивающим веществом и количеством.

В частности, предпочтительно углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал, и волокна (F), предпочтительно стекловолокно (GF), содержит проклеивающее вещество, выбранное из эпоксидных смол, более предпочтительно модифицированных полиэфиром эпоксидных смол.

Для достижения хорошо сбалансированного соотношения ударной прочности/модулей предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит волокна (F) в количестве, составляющем менее количества углеродного волокна (CF). Следовательно, армированная волокном полимерная композиция предпочтительно содержит углеродное волокно (CF) и волокна (F) в массовом соотношении, составляющем в пределах от 10:1 до 1,5:1, более предпочтительно от 5:1 до 1,5:1 и наиболее предпочтительно от 3:1 до 1,5:1. Например, армированная волокном полимерная композиция содержит углеродное волокно (CF) и волокна (F) в массовом соотношении около 2:1.

В случае, когда углеродное волокно (CF) находится в форме нетканого материала, понятно, что нетканый материал также может содержать волокна (F). Предпочтительно нетканый материал содержит волокна (F) в количестве менее чем 30 мас.%, предпочтительно менее чем 20 мас.% и наиболее предпочтительно менее чем 12 мас.% от общей массы нетканого материала. Например, нетканый материал содержит волокна (F) в количестве от 5 до 15 мас.% от общей массы нетканого материала.

Связующие агенты.

Для достижения более легкой и более однородной дисперсии углеродного волокна (CF) и волокон (F) иных, чем углеродное волокно (CF), в полимерных компонентах, которые выполняют роль матрицы в армированной волокном полимерной композиции, армированная волокном полимерная композиция содержит определенный связующий агент.

Связующий агент согласно настоящему изобретению представляет определенный полярный модифицированный полипропилен (РМР).

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) предпочтительно представляет полипропилен, содержащий полярные группы. Далее ниже будет более конкретно описан полипропилен, который в результате модифицирован в полярный модифицированный полипропилен (РМР).

Полипропилен предпочтительно представляет гомополимер пропилена или неупорядоченный сополимер пропилена, такой как сополимер (i) пропилена и (ii) этилена и C₄-C₁₂ α-олефинов, предпочтительно (i) пропилена и (ii) α-олефина, выбираемый из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена, и 1-октена. Касательно используемого в описании настоящей патентной заявки термина "неупорядоченный" ссылка дается на приведенную выше информацию.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет модифицированный неупорядоченный сополимер пропилена, где указанный неупорядоченный сополимер пропилена содержит в качестве сомономерных единиц только этилен.

Предпочтительно единицы, полученные из пропилена, составляют основную часть неупорядоченного сополимера пропилена, т.е. по меньшей мере 90,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 92,0 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 92,5 до 98,0 мас.%, еще более предпочтительно от 93,0 до 96,0 мас.% от общей массы сополимера пропилена. Соответственно, количество единиц, полученных из этилена и C₄-C₁₂ α-олефинов, предпочтительно полученных из этилена, в неупорядоченном сополимере пропилена составляет максимально 10,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 8,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 7,5 мас.%, еще более предпочтительно от 4,0 до 7,0 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена. По существу, понятно, что неупорядоченный сополимер пропилена содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена. Количества сомономера, приведенное в этом абзаце, предпочтительно относится к неупорядоченному сополимеру пропилена, который является немодифицированным.

Дополнительно, понятно, что неупорядоченный сополимер пропилена имеет температуру плавления T_m в пределах от 125 до 140°C, более предпочтительно составляет в пределах от 128 до 138°C и наиболее предпочтительно составляет в пределах от 131 до 136°C. Температура плавления, приведенная в этом абзаце, представляет температуру плавления немодифицированного неупорядоченного сополимера пропилена.

Дополнительно или в качестве альтернативы неупорядоченный сополимер пропилена, т.е. немодифицированный неупорядоченный сополимер пропилена имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1 до 30 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 1 до 20 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1 до 10 г/10 мин и наиболее предпочтительно в пределах

от 2 до 6 г/10 мин.

Понятно, что полярный модифицированный полипропилен (РМР) содержит группу, полученную из полярных групп. В этом контексте предпочтительным является полярный модифицированный полипропилен (РМР), содержащий группы, полученные из полярных соединений, по существу, выбираемые из группы, состоящей из кислотных ангидридов, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксисоединений, и также ионных соединений.

Конкретные примеры указанных полярных групп представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические двузамещенные сложные эфиры, и производные двухосновных кислот. В частности, можно использовать малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилэфиров малеиновой кислоты, из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилэфиров фумаровой кислоты, итаконового ангидрида, из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилэфиров итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

Относительно структуры, полярный модифицированный полипропилен (РМР) предпочтительно выбирают из привитых или блок-сополимеров предпочтительно указанного выше полипропилена, такого как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен.

Предпочтительно полярный модифицированный полипропилен (РМР), т.е. связующий агент, представляет полипропилен, такой как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен в части "полярный модифицированный пропилен (РМР) в качестве связующего агента", с привитой такой полярной группой.

По существу, предпочтение отдается использованию полипропилена, такому как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен в части "полярный модифицированный пропилен (РМР) в качестве связующего агента", с привитым малеиновым ангидридом в качестве полярного модифицированного полипропилена (РМР), т.е. связующего агента.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен с привитым малеиновым ангидридом. Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет неупорядоченный пропилен этилен сополимер с привитым малеиновым ангидридом, более предпочтительно, если содержание этилена от общей массы неупорядоченного этилен-пропиленового сополимера составляет в пределах от 2,0 до 7,5 мас.%, более предпочтительно в пределах от 4,0 до 7,0 мас.%.

Достижение заданной дисперсии углеродного волокна (CF) в полимерных компонентах гарантируется обеспечением армированной волокном полимерной композиции хорошо сбалансированными механическими свойствами, такими как высокая жесткость и ударная прочность при низкой плотности, понятно что полярный модифицированный полипропилен (РМР) содержит более высокое количество групп, полученных из полярных групп, по сравнению с таковым, как правило используемым в полярных модифицированных полипропилен.

Следовательно, требуемые количества групп, полученных из полярных групп, в полярном модифицированном полипропилене (РМР) составляет от 0,5 до 5,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (РМР). Предпочтительно количество групп, полученных из полярных групп в полярном модифицированном полипропилене (РМР), составляет от 1,5 до 4,0 мас.%, более предпочтительно от 2,0 до 3,0 мас.%, наиболее предпочтительно от 2,0 до 2,8 мас.%, такое как от 2,2 до 2,4 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (РМР).

Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет неупорядоченный этилен-пропиленовый сополимер с привитым малеиновым ангидридом, более предпочтительно, если содержание этилена от общей массы неупорядоченный этилен-пропиленового сополимера составляет в пределах от 2,0 до 7,5 мас.%, более предпочтительно в пределах от 4,0 до 7,0 мас.% и количество групп, полученных из малеинового ангидрида, в полярном модифицированном полипропилене (РМР) составляет от 1,5 до 4,0 мас.%, более предпочтительно от 2,0 до 3,0 мас.%, наиболее предпочтительно от 2,0 до 2,8 мас.%, такое как от 2,2 до 2,4 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (РМР).

Предпочтительные показатели индекса скорости течения расплава MFI (170°C; 1,2 кг), измеренного согласно с общими положениями ISO 1133, для полярного модифицированного полипропилена (РМР) составляют от 10 до 150 г/10 мин, такие как в пределах от 30 до 120 г/10 мин. Например, полярный модифицированный полипропилен (РМР) имеет индекс скорости течения расплава MFI (170°C; 1,2 кг), измеренный согласно с общими положениями ISO 1133 от 50 до 100 г/10 мин, от 60 до 80 г/10 мин.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR2 (230°C; 2,16 кг) для полярного модифицированного полипропилена (РМР) составляют от 350 до 600 г/10 мин, такие как в пределах от 400 до 550 г/10 мин.

Дополнительно или в качестве альтернативы, понятно, что полярный модифицированный полипропилен (РМР) предпочтительно имеет температуру плавления T_m в пределах от 120 до 150°C, более предпочтительно составляет в пределах от 125 до 145°C и наиболее предпочтительно составляет в пределах

от 130 до 140°C.

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) может быть получен простым способом при использовании двухстадийного процесса прививки, включающего стадию в твердом состоянии в качестве первой стадии и стадию в расплаве в качестве второй стадии. Такие стадии процесса хорошо известны из предшествующего уровня техники.

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) известен из предшествующего уровня техники и коммерчески доступен. Подходящим примером является SCONA TSPP 3598 GB от ВУК.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция содержит только указанный выше полярный модифицированный полипропилен (РМР) в качестве полярного модифицированного полипропилена (РМР).

В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция содержит один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен(ы) (РМР2) дополнительно к полярному модифицированному полипропилену (РМР). Т.е. армированная волокном полимерная композиция содержит смесь двух или более полярных модифицированных полипропиленов. Предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит смесь двух полярных модифицированных полипропиленов.

В случае, когда армированная волокном полимерная композиция содержит смесь полярных модифицированных полипропиленов, смесь содержит указанный выше полярный модифицированный полипропилен (РМР) в качестве первого полярного модифицированного полипропилена и один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен(ы) (РМР2), отличающийся от полярного модифицированного полипропилена (РМР).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция содержит смесь двух полярных модифицированных полипропиленов, т.е. смесь содержит указанный выше полярный модифицированный полипропилен (РМР) в качестве первого полярного модифицированного полипропилена и дополнительный полярный модифицированный полипропилен(ы) (РМР2).

Один или более дополнительный полярный модифицированный полипропилен(ы) (РМР2) предпочтительно представляет(ют) полипропилен, содержащий полярные группы. Далее ниже более конкретно будет описан полипропилен для полярного модифицированного полипропилена (РМР2), который затем модифицирован в полярный модифицированный полипропилен (РМР2).

Полипропилен для полярного модифицированного полипропилена (РМР2) предпочтительно представляет гомополимер пропилена или неупорядоченный сополимер пропилена, такой как сополимер из (i) пропилена и (ii) этилена и C₄-C₁₂ α-олефинов, предпочтительно из (i) пропилена и (ii) α-олефина, выбираемый из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена, и 1-октена. Касательно используемого в описании настоящей патентной заявки термина "неупорядоченный" ссылка дается на приведенную выше информацию.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР2) представляет модифицированный неупорядоченный сополимер пропилена, где указанный неупорядоченный сополимер пропилена содержит в качестве сомономерных единиц только этилен.

Дополнительно, понятно, что неупорядоченный сополимер пропилена для полярного модифицированного полипропилена (РМР2) имеет температуру плавления T_m в пределах от 125 до 140°C, более предпочтительно составляет в пределах от 128 до 138°C и наиболее предпочтительно составляет в пределах от 131 до 136°C. Температура плавления, приведенная в этом абзаце, представляет температуру плавления немодифицированного неупорядоченного сополимера пропилена.

Дополнительно или в качестве альтернативы, неупорядоченный сополимер пропилена для полярного модифицированного полипропилена (РМР2), т.е. немодифицированный неупорядоченный сополимер пропилена, имеет скорость течения расплава MFR₂ (190°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 1 до 500 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 20 до 150 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1 до 100 г/10 мин.

Понятно, что полярный модифицированный полипропилен (РМР2) содержит группу, полученную из полярных групп. В этом контексте предпочтительным является полярный модифицированный полипропилен (РМР2), содержащий группы, полученные из полярных соединений, по существу, выбираемых из группы, состоящей из кислотных ангидридов, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксисоединений и также ионных соединений.

Конкретные примеры указанных полярных групп представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические двузамещенные сложные эфиры, и производные двухосновных кислот. В частности, можно использовать малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилэфиров малеиновой кислоты, из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилэфиров фумаровой кислоты, итаконового ангидрида, из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилэфиров итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

Относительно структуры полярный модифицированный полипропилен (РМР2) предпочтительно

выбирают из привитых или блок-сополимеров предпочтительно указанного выше полипропилена, такого как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен (PMP2).

Предпочтительно полярный модифицированный полипропилен (PMP2), т.е. связующий агент, представляет полипропилен, такой как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен для полярного модифицированного полипропилена (PMP2), как указано выше в части "связующего агента", с привитой такой полярной группой.

По существу, предпочтение отдается использованию полипропилена, такого как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен для полярного модифицированного полипропилена (PMP2), как указано выше в части "связующего агента", с привитым малеиновым ангидридом в качестве полярного модифицированного полипропилена (PMP2), т.е. связующего агента.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (PMP2) представляет указанный выше неупорядоченный сополимер пропилен с привитым малеиновым ангидридом. Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (PMP2) представляет неупорядоченный этилен-пропиленовый сополимер с привитым малеиновым ангидридом, более предпочтительно, если содержание этилена от общей массы неупорядоченного этилен-пропиленового сополимера составляет в пределах от 2,0 до 7,5 мас.%, более предпочтительно в пределах от 4,0 до 7,0 мас.%.

Требуемые количества групп, полученных из полярных групп, в полярном модифицированном полипропилене (PMP2) предпочтительно составляет от 0,5 до 3,0 мас.%, более предпочтительно от 0,8 до 2,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 1,0 до 1,8 мас.%, такое как от 1,2 до 1,6 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP2). В частности, предпочтительно количество групп, полученных из полярных групп, в полярном модифицированном полипропилене (PMP) составляет большее, чем количество групп, полученных из полярных групп в полярном модифицированном полипропилене (PMP2), например, по меньшей мере на 0,5 мас.% больше, такое как в пределах на от 0,5 до 1,5 мас.% выше.

Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (PMP2) представляет неупорядоченный этилен-пропиленовый сополимер с привитым малеиновым ангидридом, более предпочтительно, если содержание этилена от общей массы неупорядоченного этилен-пропиленового сополимера составляет в пределах от 2,0 до 7,5 мас.%, более предпочтительно в пределах от 4,0 до 7,0 мас.% и количество групп, полученных из малеинового ангидрида, в полярном модифицированном полипропилене (PMP2) составляет от от 0,5 до 3,0 мас.%, более предпочтительно от 0,8 до 2,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 1,0 до 1,8 мас.%, такое как от 1,2 до 1,6 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP2), дополнительно предпочтительно при условии, что количество групп, полученных из полярной группы, такой как малеиновый ангидрид, в полярном модифицированном полипропилене (PMP) составляет больше, чем количество групп, полученных из малеинового ангидрида в полярном модифицированном полипропилене (PMP2), например по меньшей мере на 0,5 мас.% выше, такое как в пределах на от 0,5 до 1,5 мас.% выше.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR₂ (190°C; 2,16 кг), измеренные согласно ISO 1133, для полярного модифицированного полипропилена (PMP2) составляют от 1,00 от 500 г/10 мин, такие как в пределах от 20 до 150 г/10 мин.

Полярный модифицированный полипропилен (PMP2) может быть получен простым способом при использовании реакционной экструзии полимера, например с малеиновым ангидридом в присутствии генераторов свободных радикалов (таких как органические перекиси), как указано, например, в EP 0572 028.

Полярный модифицированный полипропилен (PMP2) известен из предшествующего уровня техники и коммерчески доступен. Подходящим примером является SCONA TPPP 8112 FA от ВУК.

В случае, когда армированная волокном полимерная композиция содержит смесь полярных модифицированных полипропиленов, смесь предпочтительно содержит указанный выше полярный модифицированный полипропилен (PMP) и один или более дополнительных полярных модифицированных полипропилен(в) (PMP2) в определенном массовом соотношении. Предпочтительно смесь содержит указанный выше полярный модифицированный полипропилен (PMP) и один или более дополнительных полярных модифицированных полипропилен(ы) (PMP2) в массовом соотношении, составляющем от 20:1 до 2:1, более предпочтительно от 15:1 до 2:1 и наиболее предпочтительно от 10:1 до 5:1. В одном варианте осуществления настоящего изобретения смесь содержит указанный выше полярный модифицированный полипропилен (PMP) и один или более дополнительных полярных модифицированных полипропилен(ы) (PMP2) в массовом соотношении, составляющем от 9:1 до 8:1.

Необязательные компоненты.

Армированная волокном полимерная композиция может содержать дополнительно необязательные компоненты. Для дополнительного улучшения технологических свойств возможно предпочтительное добавление дополнительного полимера с высокой скоростью течения расплава. Следовательно, предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит дополнительный полипропилен (PP2) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133, > 100 г/10

мин, более предпочтительно в пределах от > 100 до 2000 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 100 до 1500 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 200 до 1000 г/10 мин и наиболее предпочтительно в пределах от 350 до 800 г/10 мин.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "полипропилен (PP2)" включает в объем понятия гомополимеры пропилена, неупорядоченные сополимеры пропилена, гетерофазные полимеры и их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP2), присутствующий в армированной волокном полимерной композиции, представляет гомополимер пропилена (H-PP3) и сополимер пропилена (С-PP3). Например, армированная волокном полимерная композиция содержит гомополимер пропилена (H-PP3) и сополимер пропилена (С-PP3). В качестве альтернативы, армированная волокном полимерная композиция содержит гомополимер пропилена (H-PP3) или сополимер пропилена (С-PP3) в качестве полипропилена (PP2).

В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения полипропилен (PP2) представляет сополимер пропилена (С-PP3), предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO2), как будет более детально описано ниже.

Предпочтительно армированная волокном полимерная композиция в качестве полипропилена (PP2) содержит гомополимер пропилена (H-PP3).

Далее ниже более подробно будет описан полипропилен (PP2), являющийся частью армированной волокном полимерной композиции.

Для дополнительного улучшения жесткости армированной волокном полимерной композиции полипропилен (PP2) предпочтительно представляет гомополимер пропилена (H-PP3) с высокой скоростью течения расплава.

Следовательно, предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит гомополимер пропилена (H-PP3) в качестве полипропилена (PP2), гомополимер пропилена (H-PP3) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133 > 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от > 100 до 2000 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 100 до 1500 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 200 до 1000 г/10 мин и наиболее предпочтительно в пределах от 350 до 800 г/10 мин.

Превышающие ожидания результаты получают в случае, когда полипропилен (PP1) представляет гомополимер пропилена (H-PP1), и полипропилен (PP2) представляет гомополимер пропилена (H-PP3).

Предпочтительно гомополимер пропилена (H-PP3) и гомополимер пропилена (HPP1) вместе удовлетворяют неравенству (1a), предпочтительно неравенству (1b), еще более предпочтительно неравенству (1c), еще более предпочтительно неравенству (1d)

$$\frac{\text{MFR}(\text{HPP3})}{\text{MFR}(\text{HPP1})} \geq 10.0 \quad (1a)$$

$$10.0 \leq \frac{\text{MFR}(\text{HPP3})}{\text{MFR}(\text{HPP1})} \leq 40.0 \quad (1b)$$

$$15.0 \leq \frac{\text{MFR}(\text{HPP3})}{\text{MFR}(\text{HPP1})} \leq 35.0 \quad (1c)$$

$$20.0 \leq \frac{\text{MFR}(\text{HPP3})}{\text{MFR}(\text{HPP1})} \leq 30.0 \quad (1d)$$

где MFR (HPP3) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [г/10 мин] полипропилена (H-PP3); и MFR (HPP1) - скорость течения расплава MFR₂ (230°C) [г/10 мин] гомополимера пропилена (H-PP1).

Предпочтительно массовое соотношение между гомополимером пропилена (H-PP1) и гомополимером пропилена (H-PP3) [(H-PP1)/(H-PP3)] составляет от 5,0 до 20,0, более предпочтительно в пределах от 7,0 до 15,0, такое как в пределах от 10,0 до 12,0.

Гомополимер пропилена (H-PP3) известен из предшествующего уровня техники и коммерчески доступен. Подходящим гомополимером пропилена является, например, HL504FB от Borealis AG.

Изделие.

Также настоящее изобретение относится к изделию, содержащему армированную волокном полимерную композицию по настоящему изобретению. Предпочтительно изделие содержит по меньшей мере 80 мас.%, такое как от 80 до 99,9 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, такое как от 90 до 99,9 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такое как от 95 до 99,9 мас.%, армированной волокном полимерной композиции по настоящему изобретению. В одном варианте осуществления настоящего изобретения изделие состоит из армированной волокном полимерной композиции по настоящему изобретению.

Предпочтительно изделие представляет литое изделие, предпочтительно литое под давлением изделие или вспененное изделие.

Изделие может представлять часть стиральной машины или посудомоечной машины или изделий

для автомобильной промышленности, в частности изделий и деталей для внутренней и внешней отделки автомобилей.

Предпочтительные изделия для автомобильной промышленности представляют выбираемые из группы, состоящей из каркасов приборных панелей, кожухов, составляющих каркасов панелей, бамперов, панелей облицовки ниш для ног, подножек, панелей кузова, спойлеров, приборных панелей, изделий и деталей для отделки салона.

Изделия для автомобильной промышленности, как правило, представляют литые изделия, предпочтительно литые под давлением изделия наряду со вспененными изделиями. Предпочтительно изделия для автомобильной промышленности, в частности таковые, приведенные в абзаце выше, представляют литые под давлением изделия.

Армированная волокном полимерная композиция настоящего изобретения также может быть получена для изделий, предпочтительно литых изделий, более предпочтительно литых под давлением изделий наряду со вспененными изделиями.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение также относится к применению армированной волокном полимерной композиции по настоящему изобретению для получения изделий, таких как части стиральных машин или посудомоечной машины наряду с изделиями для автомобильной промышленности, в частности изделий и деталей для внутренней и внешней отделки автомобилей, таких как каркасы приборных панелей, кожухов, составляющие каркасов панелей, бамперов, панелей облицовки ниш для ног, подножек, панелей кузова, спойлеров, приборных панелей, изделий и деталей для отделки салона.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

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 гомополимеров полипропилена.

Количественный анализ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно. Весь спектр 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 пропилен растворили около 200 мг материала в 1,2-тетрахлорэтана- 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 течении по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана, в первую очередь, ввиду необходимости высокого разрешения количественного анализа для точного количественного определения регулярности 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). Создали стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE при оптимизированном угле наклона с 1-секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ16 схемой развязки (Zhou Z., Kuemmerle R., Qiu X., Redwine D., Cong R., Taha A., Baugh D. Winmford B., J. Mag. Reson., 187 (2007) 225; Busico V., Carbonniere P., Cipullo R., Pellicchia R., Severn J., Talarico G., Macromol. Rapid Commun., 2007, 28, 11289). Всего для спектра потребовалось 8192 (8k) импульсов.

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

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

Наблюдались сигналы, соответствующие региодефектам или сомономерам (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 указали как процент последовательностей изотактических пентад (mmm) от последовательностей всех пентад

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

На присутствие 2,1 эритро региодефектов указывает наличие двух метильных участков в 17,7 и 17,2 частей на миллион и подтверждается другими характерными участками. Не наблюдались характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов (Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F., Chem. Rev., 2000, 100, 1253).

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

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

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

$$P_{12} = I_{CH_3} + P_{12e}$$

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

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

Наблюдали характерные сигналы, соответствующие введению этилена (как указано в Cheng H. N., Macromolecules, 1984, 17, 1950), и рассчитали фракцию сомономера 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.

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).

MFR (170°C) измерили согласно с общими положениями ISO 1133 (170°C, нагрузка 1,2 кг).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC анализ), температура плавления (T_m), энтальпия плавления (H_m), температура кристаллизации (T_c) и энтальпия кристаллизации (H_c).

Измерения провели при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и TA Instrument Q200 на образцах от 5 до 7 мг. DSC провели согласно ISO ISO 11357/part 3/method C₂ в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования 10°C/мин при температуре в пределах от -30 до +225°C. Температуру кристаллизации и энтальпию кристаллизации (H_c) определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления и энтальпию плавления (H_m) определили на второй стадии нагревания, соответственно в случае полотен на первой 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 литьем под давлением (40×10×1 мм³) от -100°C до +150°C при скорости нагревания 2°C/мин и частоте 1 Гц.

Плотность полимерной композиции измерили согласно ISO 1183-187. Образец получили прессованием в форме согласно ISO 1872-2:2007.

Фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS мас.%): содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), определяли при температуре 25°C согласно ISO 16152; первое издание; 2005-07-01.

Характеристическую вязкость измерили согласно DIN ISO 1628/1, October 1999 (в декалине при 135°C).

Модуль упругости при растяжении: прочность при растяжении измеряли согласно ISO 527-2 (скорость ползуна 1 мм/мин) при использовании полученных литьем под давлением образцов согласно EN ISO 1873-2 (в форме кости для собаки, толщиной 4 мм).

Средний диаметр волокна определили согласно ISO 1888:2006(E), Method B, микроскоп с увеличением 1000.

Ударную прочность с надрезом по Шарпи определили согласно ISO 179 1eA при температуре 23° с использованием тестовых брусков размером 80×10×4 мм³, полученных на линии литьем под давлением согласно EN ISO 1873-2.

Получение катализатора.

Используемые химические реагенты:

2-этилгексильный спирт от Amphochem;

3-бутоксид-2-пропанол - (DOWANOL™ PnB) от Dow;

бис(2-этилгексил)цитраконат от SynphaBase;

TiCl₄ от Millenium Chemicals;
 толуол от Aspokem;
 Viscoplex® 1-254 от Evonik;
 гептан от Chevron.

3,4 л 2-этилгексанола и 810 мл простого бутилового моноэфира (в молярном соотношении 4/1) добавили в 20 л реактор. Затем 7,8 л 20% раствора толуола ВЕМ (butyl ethyl magnesium бутилэтилмагний) от Crompton GmbH медленно добавили в хорошо перемешанную спиртовую смесь. Во время добавления поддерживали температуру 10°C. После добавления температуру реакционной смеси понизили до 60°C и продолжили перемешивать при этой температуре в течение 30 мин. Наконец, после охлаждения до комнатной температуры полученный алкоксид Mg переместили в емкость для хранения.

21,2 г полученного выше алкоксида Mg смешали с 4,0 мл бис(2-этилгексил) цитраконата в течение 5 мин. После смешивания полученный комплекс Mg использовали непосредственно/немедленно/сразу же для получения каталитического компонента.

19,5 мл тетралорида титана поместили в 300 мл реактор, снабженный механической мешалкой при температуре 25°C. Скорость перемешивания отрегулирована до 170 оборотов в минуту. 26,0 г полученного выше комплекса Mg добавили в течение 30 мин, поддерживая температуру 25°C. Добавили 3,0 мл Viscoplex 1-254 и 1,0 мл раствора толуола с 2 мг Necadd 447. Затем добавили 24,0 мл гептана с получением эмульсии. Продолжили проводить перемешивание в течение еще 30 мин при температуре 25°C, после чего температуру реактора повысили до 90°C в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешали в течение дополнительных 30 мин при температуре 90°C. Затем перемешивание прекратили и оставили реакционную смесь для осаждения в течение 15 мин при температуре 90°C. Твердый материал промыли 5 раз: промывку провели при температуре 80°C при перемешивании в течение 30 мин при 170 об/мин. После остановки перемешивания реакцию смесь оставили для осаждения в течение 20-30 мин и последующим сифонированием.

Промывка 1: промывку провели при использовании смеси 100 мл толуола и 1 мл донора.

Промывка 2: промывку провели при использовании смеси 30 мл TiCl₄ и 1 мл донора.

Промывка 3: промывку провели при использовании 100 мл толуола.

Промывка 4: промывку провели при использовании 60 мл гептана.

2) Примеры.

Следующий пример по настоящему изобретению и сравнительные примеры CE1 и CE2 получили компаундированием в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении (ZSK 40 от Coperion). Использовали следующие параметры технологической обработки:

производительность 100 кг/ч;

скорость шнека 100-150 об/мин;

температура плоского нагревателя цилиндра экструдера 250°C;

матричный диск с 5 мм отверстиями, при этом 3 отверстия открыты.

Полимер и добавки, отличающиеся от углеродного волокна, наряду со стекловолокном подали в экструдер и расплавили с перемешиванием в 4-м цилиндре экструдера, который состоит из трех перемешивающих блоков (два раза KB 45/5/40 с последующей обработкой в KB 45/5/20 LH) и левовинтового элемента конвейера. Углеродное волокно и стекловолокно добавили в 6-й цилиндр при использовании бокового питателя. Для гомогенного распределения углеродного волокна и стекловолокна использовали вторую зону смешивания, расположенную в 8-м цилиндре, состоящую из трех блоков смешивания (KB 45/5/20). Дополнительно между 8-м и 9-м цилиндром экструдера расположены два TME элемента (один TME 22,5/20 и один TME 22,5/20 LH) для дополнительного распределения углеродного волокна и стекловолокна.

В табл. 1 приведены данные по композиции по настоящему изобретению и сравнительным примерам и их свойствам.

Таблица 1. Краткое описание композиции и механических свойств примеров по изобретению и сравнительных примеров

| | | IE 1* | CE 1* | CE 2* |
|---|-----------------------|-------|-------|-------|
| PP1 | [масс.%] | 58,56 | 48,25 | |
| PP-1 | [масс.%] | | 8 | |
| PP2 | [масс.%] | 6,01 | | 29,75 |
| PP-2 | [масс.%] | | | 26,05 |
| Волокна 1 | [масс.%] | | 40 | |
| Волокна 2 | [масс.%] | 10,2 | | 40 |
| Углеродное волокно | [масс.%] | 20,17 | | |
| PMP | [масс.%] | 4,15 | | |
| PMP2 | [масс.%] | 0,51 | 2 | |
| | | | | |
| | | | | |
| Плотность | [г/см ³] | 1,082 | 1,23 | 1,24 |
| Модуль упругости при растяжении | [МПа] | 11674 | 8130 | 7258 |
| Прочность при растяжении | [МПа] | 132 | 134 | 140 |
| Ударная прочность по Шарпи с надрезом 179 1eA +23°C | [кДж/м ²] | 9,44 | 11,5 | 28 |

* остальное до 100 мас.% - типичные добавки, такие как антиоксиданты;

"PP1" - коммерческий гомополимер пропилена HF955MO от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 19,5 г/10 мин и температурой плавления 167 °C;

"PP-1" - блок-сополимер пропилена, полученный в реакторе с мешалкой объемом 45 дм³, который работал, как заполненный жидкостью при температуре 20°C и давлении 54 бар. В реактор подали пропилен, такое количество, чтобы среднее время пребывания в реакторе составило 0,36 ч вместе с 0,98 г/ч водорода, 70 г/ч этилена и 4,3 г/ч катализатора полимеризации, полученного согласно части получения катализатора, приведенной выше при использовании триэтилалюминия (TEA) в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилана (DCPDMS) в качестве внешнего донора, таким образом, что молярное соотношение TEA/Ti составило около 76 моль/моль, и TEA/DCPDMS составило 8 моль/моль. Суспензию из этого реактора предварительной полимеризации направили в циркуляционный реактор объемом 150 дм³ вместе с 170 кг/ч пропилена и водорода, таким образом, что молярное соотношение водорода к пропилену составило 0,044 моль/кмоль. Циркуляционный реактор работал при температуре 80°C и давлении 51 бар. Производительность сополимера пропилена составила 29 кг/ч, и скорость течения расплава MFR₂ составила 0,12 г/10 мин.

Полимерную суспензию из циркуляционного реактора непосредственно подали в первый газофазный реактор, работавший при температуре 80°C и давлении 20 бар. В реактор подали дополнительный пропилен и водород наряду с азотом в качестве инертного газа таким образом, что содержание пропилена составило 83 мол.% и соотношение водорода к пропилену составило 0,8 моль/кмоль. Производительность в реакторе составила 47 кг/ч и полимер, удаленный из реактора, имел скорость течения расплава MFR₂ 0 г/10 мин. Разделение потока (split) полимера, полученного в циркуляционном реакторе к полимеру, полученному в газофазном реакторе, составило 52:48.

Полимер из первого газофазного реактора подали во второй газофазный реактор, работавший при температуре 60°C и давлении 16 бар. В реактор подали дополнительный пропилен, этилен и водород, наряду с азотом в качестве инертного газа, таким образом, что содержание пропилена составил 63 мол.%,

соотношение этилена к пропилену составило 550 моль/кмоль, соотношение водорода к этилену составило 22 моль/кмоль и соотношение водорода к пропилену составило 75 моль/кмоль. Производительность реактора составила 11 кг/ч. Полимер извлекли из реактора и удалили углеводороды продувкой азотом.

Условия полимеризации и некоторые свойства PP-1 приведены в табл. 2 ниже.

Таблица 2

| | |
|---|------------|
| PP-1 | |
| Температура предварительной полимеризации, °C | 20 |
| Температура циркуляционного реактора, °C | 80 |
| Соотношение в циркуляционном реакторе H_2/C_3 моль/кмоль | 0,044 |
| MFR ₂ , г/10 минут в циркуляционном реакторе | 0,12 |
| XS, масс.% в циркуляционном реакторе | 3,2 |
| Температура в GPR1, °C | 80 |
| Давление в GPR1, бар | 20 |
| Соотношение H_2/C_3 моль/кмоль в GPR1 | 0,8 |
| MFR ₂ , г/10 минут в GPR1 | 0 |
| XS, масс.% в GPR1 | 2,1 |
| Разделение потока, Циркуляционный: GPR 1 | 52:48 |
| Температура GPR2, °C | 60 |
| Давление GPR2, бар | 16 |
| Соотношение H_2/C_3 , моль/кмоль в GPR2 | 75 |
| Соотношение C_2/C_3 , моль/кмоль в GPR2 | 550 |
| MFR ₂ , г/10 минут конечного | 0,30 |
| Содержание C_2 масс.% (моль) конечного | 9,7 (13,9) |
| XS, масс.% конечного | 27 |
| Разделение потока (Циркуляционный+ GPR 1): GPR 2 | 74:26 |
| IV AM, дл/г | 2,3 |
| Содержание C_2 % AM масс.% (моль) | 42 (52) |
| Общая производительность катализатора, кг PP/г катализатора | 4,0 |
| Содержание Mg в полимере, частей на миллион | 40 |

AM обозначает фракцию, которая остается растворимой в ксилоле при температуре 25°C.

"PP2" - коммерческий гомополимер пропилена HL504FB от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 450 г/10 мин и температурой плавления 161°C;

"PP-2" - коммерческий гомополимер пропилена HJ120UB Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 75 г/10 мин и температурой плавления от 130 до 170°C;

"волокно 1" - стекловолокно ECS 03 T-480H от NEG с номинальным диаметром 10 мкм и средней длиной 4,5 мм перед получением;

"волокно 2" - стекловолокно TufRov 4599 от PPG с номинальным диаметром 17 мкм и представляет бесконечный ровинг перед технологической обработкой, около 10 мм длиной после гранулирования;

"углеродное волокно" представляет нетканый материал, содержащий 80 мас.% углеродного волокна, и было получено иглопробивным способом. Углеродное волокно имеет средний диаметр 7 мкм.

"PMP" - этилен полипропилен сополимер (функционализированный малеиновым ангидридом) "TSPP3598 GB" от ВУК Co. Ltd, Germany, с MFI (170°C) 71 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида 2,2-2,4 мас.%, где дополнительно сополимер этилена и полипропилена имеет содержание этилена 5,6 мас.%;

"PMP2" - этилен полипропилен сополимер (функционализированный малеиновым ангидридом) "TRPP8112 FA" от ВУК Co. Ltd, Germany, с MFR₂ (190°C) более чем 80 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида 1,4 мас.%.

Можно сделать вывод, что пример по настоящему изобретению IE1, содержащий углеродное волокно наряду с волокнами иными, чем углеродное волокно, в комбинации с конкретным полярным модифицированным полипропиленом в полипропиленовой матрице имеет хорошо сбалансированные свойства, такие как превосходная жесткость и достаточная ударная прочность при пониженной плотности и, следовательно, при низкой массе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Армированная волокном полимерная композиция, содержащая:
 - (a) от 30 до 80 мас.% полипропилена (PP1) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;
 - (b) от 5 до 60 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;
 - (c) от 5 до 60 мас.% волокон (F), иных чем углеродное волокно (CF), от общей массы армированной волокном полимерной композиции;
 - (d) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента; и
 - е) от 1 до 10 мас.% полипропилена (PP2) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренной согласно ISO 1133, > 100 г/10 мин от общей массы армированной волокном полимерной композиции,

где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группы, полученные из полярных групп, в количестве от 1 до 5 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP).
2. Армированная волокном полимерная композиция по п.1, где полипропилен (PP1) имеет:
 - (a) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин; и
 - (b) температуру плавления T_m в пределах от 158 до 170°C.
3. Армированная волокном полимерная композиция по п.1 или 2, где полипропилен (PP1) представляет гомополимер пропилена (H-PP1).
4. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-3, где углеродное волокно (CF) находится в форме нетканого материала.
5. Армированная волокном полимерная композиция по п.4, где нетканый материал содержит по меньшей мере 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы нетканого материала.
6. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-5, где волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна и их смесей.
7. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-6, где углеродное волокно (CF) и/или волокна (F) содержат проклеивающее вещество.
8. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-7, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) содержит группы, полученные из полярных групп, выбранных из группы, состоящей из кислотных ангидридов, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксисоединений и также ионных соединений.
9. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-8, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) представляет пропиленовый полимер с привитым малеиновым ангидридом.
10. Армированная волокном полимерная композиция по п.9, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) представляет сополимер пропилена с привитым малеиновым ангидридом, предпочтительно сополимер пропилена с привитым малеиновым ангидридом содержит этилен в качестве сомономерных единиц.
11. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-10, где армированная волокном полимерная композиция дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку в количестве вплоть до 20 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.
12. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-11, где армированная волокном полимерная композиция имеет:
 - (a) плотность, равную или менее чем 1,200 г/см³; и
 - (b) модуль упругости при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 8200 МПа; и/или
 - (c) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 в пределах от 100 до 150 МПа.
13. Изделие, используемое в качестве элемента стиральной машины, или посудомоечной машины, или изделий для автомобильной промышленности, содержащее армированную волокном полимерную композицию по любому из пп.1-12.
14. Изделие по п.13, где изделие представляет собой литое изделие, предпочтительно литое под давлением изделие или вспененное изделие.

15. Изделие по п.13 или 14, где изделие представляет собой часть стиральной машины, или посудомоечной машины, или изделий для автомобильной промышленности, в частности изделий и деталей для внутренней и внешней отделки автомобилей, такие как каркасы приборных панелей, кожухи, составляющие каркасов панелей, бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, изделия и детали для отделки салона.

