

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036371**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.10.30**

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

(21) Номер заявки  
**201591121**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.03.04**

---

(54) **СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЯ С ПОКРЫТИЕМ**

---

(31) **13157839.5**

(56) WO-A1-2012109144  
US-A1-2009326152

(32) **2013.03.05**

(33) **EP**

(43) **2015.11.30**

(86) **PCT/EP2014/054182**

(87) **WO 2014/135543 2014.09.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ТОТАЛ РЕСЕРЧ & ТЕХНОЛОДЖИ  
ФЕЛАЙ (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Дезилле Габриэль (BE)**

(74) Представитель:  
**Явкина Е.В. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к способу формования изделия с покрытием, содержащему этапы: подготовка смеси, содержащей от общего веса смеси 7.0-20.0 вес.% полимолочной кислоты; 5.0-42.0 вес.% полипропиленового гетерофазного сополимера (PPHC); 5-40.0 вес.% неорганического наполнителя; 0.1-10.0 вес.% эпоксидно-функционализованного полиолефина или сополимера или терполимера в качестве компатибилизатора; 0.1-40.0 вес.% эластомера, при этом такой эластомер выбран из группы, содержащей этилен-октеновый каучук и этилен-бутеновый мономерный каучук; формование изделия из такой смеси и нанесение, по меньшей мере, частично на это изделие по меньшей мере одного покрытия, при этом способ реализуют без обработки пламенем.

---

**B1**

**036371**

**036371**

**B1**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к изделиям (предметам) с покрытием, по меньшей мере частичным. Настоящее изобретение также относится к процессу формирования изделия (предмета), по меньшей мере, с частичным покрытием.

### **Уровень техники**

Полиолефины, такие как полипропилен (PP) и полиэтилен (PE) - это пластики, на которые сложно нанести покрытие. Проблема заключается в плохой адгезии вследствие малого поверхностного натяжения в сочетании с испарением парафина. Часто используется обработка пламенем для улучшения свойств смачивания и адгезии поверхностей полимеров вообще и поверхностей полиолефина в частности. Такое улучшенное свойство смачивания приводит к лучшей способности к восприятию покрытия и лучшей адгезии материалов, таких как клеи, эффективные под прессом, грунтовочные покрытия и нелипкие разделительные слои.

В горелке огневой обработки часто используются предварительно перемешанные пламена, то есть топливо и окислитель тщательно перемешиваются перед поджиганием, и интенсивность горения контролируется интенсивностью химической реакции, которая возникает в таком пламени. В предварительно перемешанном пламени яркая область - это та часть пламени, в которой подъем температуры самый большой и в которой и осуществляется большая часть реакции и высвобождения тепла. Во время обработки пламенем одна сторона полимерного предмета проходит в непосредственной близости от пламени, тогда как другая сторона поверхности полимера может проходить над охлажденной опорой, например охлажденным барабаном, чтобы свести к минимуму тепловую деформацию.

Пламя обычно описывается в рамках двух характеристик: мощность пламени и молярное соотношение окислителя и топлива. Мощность пламени - это продукт объема пламени, сожженного за единицу времени, и теплотворная способность топлива. Типичные единицы измерения мощности пламени - это Ватт или БТЕ/ч. При обработке пламенем мощность пламени может быть нормализована с учетом размеров горелки, давая в результате такие единицы измерения, как Ватт/кв.см или БТЕ/кв.дюйм.

Точное соотношение окислителя и топлива, необходимое для полного выгорания, известно как стехиометрическое соотношение. Например, точное количество сухого воздуха, необходимое для полного выгорания метана - это 9.55 объемов на объем метана; таким образом стехиометрическое соотношение пламени воздуха и метана составляет 9.55:1. Коэффициент избытка топлива определяется как стехиометрическое соотношение окислитель:топливо, разделенное на имеющееся соотношение окислитель:топливо. Для обедненных топливом (или окислительных) пламен, количество окислителя превышает стехиометрическое, так что коэффициент избытка топлива меньше единицы. Для смесей окислитель:топливо при стехиометрическом соотношении коэффициент избытка топлива равен единице. Для систем с избытком топлива, коэффициент избытка топлива больше единицы.

Практически все промышленные горелки огневой обработки используют предварительно перемешанное ламинарное (в противоположность турбулентному) пламя с воздухом, используемым в качестве окислителя и газообразным углеводородом в качестве топлива. Типичные углеводородные топлива содержат водород, природный газ, метан, этан, пропан, бутан, этилен, сжиженный нефтяной газ, ацетилен или их смесь, и городской газ, который часто состоит из смеси углекислого газа, угарного газа, водорода, метана и азота. Галогены и галогенсодержащие соединения также используются как добавки к смеси окислитель:топливо для повышения адгезивной способности предметов из полиолефина в отношении последующих покрытий. Этап обработки пламенем обычно автоматизирован.

Однако обработка полимерного предмета пламенем может занять много времени и быть дорогостоящей. Она также может вносить изменчивость в процесс, что, в свою очередь, может привести к большому количеству дефектных деталей. В дополнение, процесс обработки пламенем может создавать конструктивные ограничения, потому что детали должны обрабатываться равномерно.

### **Раскрытие изобретения**

В силу вышеизложенного, задачей настоящего изобретения является предоставление способа получения изделия с покрытием, по меньшей мере частичным, которое может быть изготовлено быстрее, и иметь улучшенные механические свойства и улучшенную адгезию покрытия на таком изделии. Также задачей настоящего изобретения является предоставление изделия с покрытием, по меньшей мере частичным, который может быть изготовлен с большей надежностью. Также задачей настоящего изобретения является предоставление изделия с покрытием, по меньшей мере частичным, который может быть изготовлен с меньшими конструктивными ограничениями. Также задачей настоящего изобретения является предоставление процесса для формирования изделия с покрытием, по меньшей мере частичным, более быстро, с улучшенными механическими свойствами и с улучшенной адгезией покрытия на таком предмете. Также задачей настоящего изобретения является предоставление процесса для формирования изделия с покрытием, по меньшей мере частичным, с большей надежностью. Также задачей настоящего изобретения является предоставление процесса для формирования изделия с покрытием, по меньшей мере частичным, с меньшими конструктивными ограничениями, с улучшенными механическими свойствами и с улучшенной адгезией покрытия на таком предмете.

Изобретатели обнаружили, что данные задачи могут быть решены либо по отдельности, либо в лю-

бом сочетании, настоящими предметами, продуктами и процессами. Изобретатели обнаружили, что сочетание (i) полимолочной кислоты с (ii) полипропиленом или смесью полипропилена и полиэтилена и (iii) по меньшей мере одного компатибилизатора и предпочтительно по меньшей мере одного эластомера предпочтительно при определенных концентрациях позволяет произвести подготовку предмета, представляющего улучшенные механические и адгезивные свойства. Это позволяет уменьшить (или даже полностью исключить) этап обработки пламенем при производстве предмета с покрытием, по меньшей мере частичным, давая в результате намного более эффективный процесс, и с точки зрения стоимости, и с точки зрения временных затрат.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения представлен способ формования изделия с покрытием, содержащий этапы:

подготовка смеси, содержащей от общего веса смеси

от 7.0 до 20.0 вес.% полимолочной кислоты;

от 5.0 до 42.0 вес.% полипропиленового гетерофазного сополимера (PPHC);

от 5 до 40.0 вес.% неорганического наполнителя;

от 0.1 до 10.0 вес.% эпоксидно-функционализированного полиолефина или сополимера или терполимера в качестве компатибилизатора;

от 0.1 до 40.0 вес.% эластомера, при этом такой эластомер выбран из группы, содержащей этилен-октеновый каучук и этилен-бутеновый мономерный каучук;

формование изделия из такой смеси и

нанесение, по меньшей мере частично, на это изделие по меньшей мере одного покрытия, при этом способ реализуют без обработки пламенем.

Предпочтительно смесь содержит по меньшей мере от 12 до 20 вес.% полимолочной кислоты от общего веса смеси.

Предпочтительно смесь содержит от 7.0 до 13.0 вес.% полимолочной кислоты от общего веса смеси.

Предпочтительно эластомер берут в концентрации от 7.0 до 25.0 вес.% от общего веса смеси.

Предпочтительно смесь содержит по меньшей мере 5.0% талька в качестве неорганического наполнителя от общего веса смеси.

Предпочтительно формование изделия выполняют посредством литья под давлением.

Покрытие выбрано из группы, содержащей краску, политуру, адгезив, лак и комбинацию таковых.

Полипропилен или смесь полипропилена и полиэтилена имеет индекс расплава  $MI_2$  от 4.0 г/10 мин до 100.0 г/10 мин, определенный при температуре 230°C под нагрузкой 2.16 кг, согласно ISO 1133.

Полимолочная кислота имеет индекс расплава  $MI_2$  от 10.0 г/10 мин до 80.0 г/10 мин, определенный при температуре 210°C под нагрузкой 2.16 кг, согласно ASTM D1238.

Компатибилизатор представляет собой эпоксидно-функционализированный полиолефин, содержащий:

(а) от 50.0 до 99.0 вес.% этиленового или стиролового мономера;

(б) от 0.1 до 40.0 вес.% ненасыщенного ангидрид-, эпоксидсодержащего мономера или мономера карбоновой кислоты,

(в) от 0.5 до 40.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты, или терполимер, содержащий:

(а) от 50.0 до 99.0 вес.% этиленового или стиролового мономера;

(б) от 0.1 до 40.0 вес.% ненасыщенного ангидрид-, эпоксидсодержащего мономера,

(в) от 0.5 до 40.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты. Изделие представляет собой деталь автомобиля.

Независимые и зависимые пункты формулы изобретения описывают частные и предпочтительные признаки изобретения. Признаки из зависимых пунктов формулы изобретения могут сочетаться с признаками независимых или иных зависимых пунктов формулы изобретения, по необходимости.

Ниже более подробно раскрывается заявляемое изобретение. Каждый из раскрываемых таким образом аспектов может сочетаться с любым другим аспектом или аспектами, если явным образом не указано противоположное. В частности, любой признак, указанный как предпочтительный или имеющий преимущество, может сочетаться с любым другим признаком или признаками, указанными как предпочтительные или имеющие преимущество.

#### Краткое описание чертежа

Чертеж представляет таблицу, показывающую коды характеристик для теста адгезии в разделе примеров.

#### Осуществление изобретения

Перед тем как перейти к описанию предметов и процессов настоящего изобретения, необходимо понимать, что настоящее изобретение не ограничивается описанными конкретными предметами и процессами, поскольку такие предметы и процессы, конечно, могут различаться. Также необходимо понимать, что терминология, используемая здесь, не предполагает каких-либо ограничений, поскольку объем настоящего изобретения ограничивается только пунктами прилагаемой формулы изобретения.

В том виде, как это используется здесь, формы единственного числа неопределенных артиклей и

определенных артиклей включают в себя примеры и единственного, и множественного чисел, если только контекст напрямую не определяет иное. Например, "изделие" (или предмет) обозначает и одно изделие (предмет) и более чем одно изделие (предмет).

Термины "содержащий", "содержит" и "составленный из", в том виде, как это используется здесь, являются синонимами терминам "включающий в себя", "включает в себя" или "закрывающий в себе", "закрывает в себе", и они являются всеобъемлющими, или неисчерпывающими, и не исключают дополнительных, неупомянутых членов, элементов или этапов способа. Необходимо понимать, что термины "содержащий", "содержит", или "составленный из" в том виде, как это используется здесь, содержат термины "состоящий из", "состоит" или "состоит из".

Перечисление диапазонов чисел между конечными точками включает в себя все целые числа и, где это уместно, дроби, попадающие в такой диапазон (например, "от 1 до 5" может включать в себя 1, 2, 3, 4 при описании, например, число элементов, и может также включать в себя 1.5, 2, 2.75 и 3.80 при ссылке, например, на измерения). Перечисление по конечным точкам диапазона также включает в себя и сами эти значения конечных точек (например, "от 1.0 до 5.0" включает в себя и 1.0, и 5.0). Любой числовой диапазон, который здесь выделяется, также должен включать в себя все поддиапазоны, содержащиеся в нем.

В том виде, как это используется здесь, термин "алкил", сам по себе или как часть иного заместителя, относится к группе линейных или разветвленных углеводородных радикалов, соединенных по одиночным связям углерод-углерод, с одним или более атомами углерода, например от 1 до 20 атомами углерода, например от 1 до 12 атомами углерода, например от 1 до 6 атомами углерода, например от 1 до 4 атомами углерода, например от 2 до 3 атомов углерода. При использовании нижнего индекса после атома углерода такой нижний индекс относится к числу атомов углерода, которое может содержать упомянутая группа. Так, например, C<sub>1-12</sub>алкил означает алкил 1 до 12 атомов углерода. Примеры групп C<sub>1-12</sub>алкила - это метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, сек-бутил, трет-бутил, пентил и изомеры его цепочки, гексил и изомеры его цепочки, гептил и изомеры его цепочки, октил и изомеры его цепочки, нонил и изомеры его цепочки, децил и изомеры его цепочки, ундецил и изомеры его цепочки, додецил и изомеры его цепочки. Любой алкил может быть заменен одним или более атомом галогена. В качестве примера атомы галогенов включают в себя хлор, бром, фтор и йод, и из этих атомов галогенов предпочтительны фтор и хлор.

В том виде, как это используется здесь, термин "арил", сам по себе или как часть иного заместителя, относится к группе полиненасыщенных, ароматических гидрокарбилов, имеющих одно кольцо (например, фенил) или многочисленные ароматические кольца, сплавленные вместе (например, нафталин), или с ковалентной связью, обычно с содержанием от 6 до 20 атомов углерода (именуемый далее как "C<sub>6-20</sub>арил"); при этом по меньшей мере одно кольцо является ароматическим. Примеры C<sub>6-20</sub>арила включают в себя фенил, нафтил, инданил, бифенил, или 1,2,3,4-тетрагидронафтил. Любой алкил может быть заменен одним или более атомом галогена. В качестве примера атомы галогенов включают в себя хлор, бром, фтор и йод, и из этих атомов галогенов предпочтительны фтор и хлор.

В том виде, как это используется здесь, "алкилен", сам по себе или как часть иного заместителя, относится к группе алкилов, которые являются дивалентными, то есть с двумя одиночными связями для присоединения к двум другим группам. Алкиленовые группы могут быть линейными или ветвящимися, и могут заменяться, как это показано здесь. Не имеющие ограничительного характера примеры алкиленовых групп включают в себя метилен (-CH<sub>2</sub>-), этилен (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), метилметилен (-CH(CH<sub>3</sub>)-), 1-метилэтилен (-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), n-пропилен (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2-метилпропилен (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-), 3-метилпропилен (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), n-бутилен (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2-метилбутилен (-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4-метилбутилен (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-), пентил и изомеры его цепочки, гексил и изомеры его цепочки, гептил и изомеры его цепочки, октил и изомеры его цепочки, нонил и изомеры его цепочки, децил и изомеры его цепочки, ундецил и изомеры его цепочки, додецил и изомеры его цепочки.

В том виде, как это используется здесь, термин "арилен", сам по себе или как часть иного заместителя, относится к арильным группам, которые являются дивалентными, то есть с двумя одиночными связями для присоединения к двум другим группам.

Все обозначения, использованные в настоящем описании изобретения, полностью включены в данный документ посредством ссылок. В частности, толкования всех обозначений в данном документе полностью включены посредством ссылок.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения представлен способ формования изделия с покрытием, содержащий этапы:

подготовка смеси, содержащей, от общего веса смеси

от 7.0 до 20.0 вес.% полимолочной кислоты;

от 5.0 до 42.0 вес.% полипропиленового гетерофазного сополимера (PPHC);

от 5 до 40.0 вес.% неорганического наполнителя;

от 0.1 до 10.0 вес.% эпоксидно-функционализированного полиолефина или сополимера или терполимера в качестве компатибилизатора;

от 0.1 до 40.0 вес.% эластомера, при этом такой эластомер выбран из группы, содержащей этилен-октеновый каучук и этилен-бутеновый мономерный каучук;

формование изделия из такой смеси и

нанесение, по меньшей мере частично, на это изделие по меньшей мере одного покрытия, при этом способ реализуют без обработки пламенем.

Предпочтительно смесь содержит эластомер, например по меньшей мере 0.1 до максимум 40.0 вес.% эластомера основываясь на общем весе смеси; например по меньшей мере 1.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 1.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 1.0 до максимум 25.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 5.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 5.0 до максимум 35.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 5.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, предпочтительно по меньшей мере 5.0% и до максимум 25.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 6.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 6.0 до максимум 35.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 6.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, предпочтительно по меньшей мере 6.0 и до максимум 25.0 вес.% эластомера, основываясь на общем весе такого смеси, например по меньшей мере 7.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 7.0 до максимум 35.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 7.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, предпочтительно по меньшей мере 7.0% и до максимум 25.0 вес.% эластомера, основываясь на общем весе смеси; предпочтительно по меньшей мере 8.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 8.0 до максимум 35.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 8.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, предпочтительно по меньшей мере 8.0% и до максимум 25.0 вес.% эластомера, основываясь на общем весе такого смеси; предпочтительно по меньшей мере 9.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 9.0 до максимум 35.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 9.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, предпочтительно по меньшей мере 9.0% и до максимум 25.0 вес.% эластомера, основываясь на общем весе такого смеси; например по меньшей мере 10.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 10.0 до максимум 35.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 10.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, предпочтительно по меньшей мере 10.0% и до максимум 25.0 вес.% эластомера, основываясь на общем весе смеси; например по меньшей мере 11.0 до максимум 40.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 11.0 до максимум 35.0 вес.% эластомера, например по меньшей мере 11.0 до максимум 30.0 вес.% эластомера, предпочтительно по меньшей мере 11.0% и до максимум 25.0 вес.% эластомера, основываясь на общем весе смеси. Предпочтительно такой эластомер выбирается из группы, содержащей этилен-октеновый каучук (EOR), этилен-бутеновый мономерный каучук (EBM) и их смесь.

Предпочтительно упомянутое изделие, по меньшей мере частично, покрыто покрытием в прямом контакте с данной смесью.

Предпочтительно изделия выполняют посредством литья под давлением.

В предпочтительном варианте осуществления данный процесс содержит этап пониженного оплавления, при этом такой этап оплавления может длиться меньше по времени или иметь пониженную мощность. В более предпочтительном варианте осуществления данный процесс не содержит какого-либо этапа оплавления. Получившийся предмет может также именоваться "неоплавленный предмет". Предпочтительно, чтобы такой предмет был неоплавленным предметом. В том виде, как это используется здесь, термин "этап оплавления" относится к этапу, предполагающему обработку предмета пламенем, часто применяемую перед нанесением покрытия, как это описано ранее, например, с использованием смеси воздуха и коммерческого пропана.

Данный предмет, по меньшей мере частично, покрыт по меньшей мере одним покрытием, при этом предпочтительно, чтобы такое покрытие выбиралось из группы, содержащей краску, политуру, адгезию, лак и сочетания таковых. Например, указанное покрытие может содержать по меньшей мере один слой, предпочтительно по меньшей мере два слоя, более предпочтительно по меньшей мере три слоя, при этом предпочтительно, чтобы каждый слой выбирался из группы, содержащей краску, политуру, адгезив, лак и сочетания таковых. Например, такое покрытие может содержать слой-основу и прозрачный слой или такое покрытие может содержать грунтующую, слой-основу и прозрачный слой. Такое покрытие, предпочтительно содержащее краску, может быть органорастворимым или водорастворимым. Типичные покрытия, подходящие для покрывания такого предмета, поставляются на коммерческой основе фирмами BASF, DuPont, AkzoNobel и Wörlag.

Покрытие может покрывать поверхность предмета полностью или частично. Таким образом, в конкретных вариантах осуществления некоторые части поверхности предмета могут быть покрыты одним или более слоями покрытия, в то время как на других частях такой поверхности может не быть покрытия, или же может быть покрытие одним или несколькими другими слоями.

Покрытие, такое как краска, может содержать пигменты для придания конкретного цвета. Такой цвет покрытия может выбираться из группы, содержащей черный, красный, оранжевый, желтый, зеленый, синий, пурпурный, белый, коричневый, серебристый или иной другой цвет.

Данный предмет содержит смесь или выполнен из смеси, при этом такая смесь содержит по меньшей мере 7.0% максимум до 20.0% полимолочной кислоты (PLA), основываясь на общем весе смеси. В

некоторых вариантах осуществления, такая смесь может содержать по меньшей мере 8.0 вес.%, например по меньшей мере 9.0 вес.%, например по меньшей мере 10.0 вес.%, например по меньшей мере 11.0 вес.%, например по меньшей мере 12.0 вес.%, например по меньшей мере 13.0 вес.%, например по меньшей мере 14.0 вес.%, например по меньшей мере 15.0 вес.%, например по меньшей мере 16.0 вес.%, например по меньшей мере 17.0 вес.%, например по меньшей мере 18.0 вес.% или, например, по меньшей мере 19.0 вес.% полимолочной кислоты. В некоторых вариантах осуществления такая смесь может содержать максимум 19.0%, например максимум 18.0%, например максимум 17.0%, например максимум 16.0%, например максимум 15.0%, например максимум 14.0%, например максимум 13.0%, например максимум 12.0%, например максимум 11.0%, например максимум 10.0%, например максимум 9.0%, например максимум 8.0% по весу PLA, основываясь на общем весе такой смеси. В некоторых вариантах осуществления, такая смесь содержит по меньшей мере 7.0 до максимум 19.0 вес.% полимолочной кислоты, основываясь на общем весе смеси, например такая смесь содержит по меньшей мере 7.0% до максимум 17.0 вес.% полимолочной кислоты, например такая смесь содержит по меньшей мере 7.0 до максимум 16.0 вес.% полимолочной кислоты, например такая смесь содержит по меньшей мере 8.0 до максимум 15.0 вес.% полимолочной кислоты, например такая смесь содержит по меньшей мере 8.0 до максимум 14.0 вес.% полимолочной кислоты, например такая смесь содержит по меньшей мере 9.0 до максимум 13.0 вес.% полимолочной кислоты, например такая смесь содержит по меньшей мере 9.0 до максимум 12.0 вес.% полимолочной кислоты, основываясь на общем весе смеси. Предпочтительно, чтобы такая смесь содержала по меньшей мере 7.0% максимум до 13.0 вес.% полимолочной кислоты, основываясь на общем весе данной смеси. Например, смесь может содержать по меньшей мере 8.0% максимум до 12.0 вес.% PLA, например по меньшей мере 9.0% максимум до 11.0 вес.%, например примерно 10.0 вес.% PLA, основываясь на общем весе смеси.

В том виде, как это используется здесь, термины "полимолочная кислота" или "полилактид" или PLA используются взаимозаменяемо и относятся к полимерам полимолочной кислоты, содержащим повторяющиеся единицы, производные от молочной кислоты. Предпочтительные градации PLA - это Synbra PLLA 1010, NatureWorks® PLA polymer 3251, NatureWorks® PLA polymer 6201D и Futerro® PLA.

В некоторых вариантах осуществления PLA представлен в форме пеллетов, хлопьев или порошка, предпочтительно в форме пеллетов. В том виде, как это используется здесь, термин "порошок" относится к перемолотым хлопьям или перемолотым пеллетам.

В том виде, как это используется здесь, термины "полимерный продукт" или "полимерный пеллет" определяются как полимерный материал, который приготавливается посредством смешивания и гомогенизации смолы, например посредством перемешивающего и/или экструзионного оборудования. Предпочтительно, если частицы полимера имеют средний диаметр (D50) максимум 2 мм, более предпочтительно максимум 1 мм, более предпочтительно максимум 100 мкм. D50 определяется как такой размер частиц, когда 50% объема частиц имеет размер менее чем D50. Средний размер частиц предпочтительно оценивается посредством просеивания частиц. В качестве альтернативы такой размер можно измерять с использованием оптических измерений, например при помощи анализатора размеров частиц Camsizer.

PLA, которая подходит для смеси, может быть приготовлена в соответствии с любым из известных специалистам способом в данной области техники. Такая PLA может быть подготовлена посредством полимеризации с раскрытием кольца сырого материала, имеющего требуемые структуры, с выбором из лактида, который является циклическим димером молочной кислоты, гликолида, который является циклическим димером гликолевой кислоты, и капролактона и т.д. Лактид включает в себя L-лактид, который является циклическим димером L-молочной кислоты, D-лактид, который является циклическим димером D-молочной кислоты, мезолактид, который является циклическим димером D-молочной и L-молочной кислот, и DL-лактид, который есть рацемат D-лактида и L-лактида. Полимеры PLA, используемые в данной смеси, могут быть производными от D-молочной кислоты, L-молочной кислоты или смеси таковых. Может использоваться смесь из двух или более полимеров PLA.

PLA для использования в настоящей смеси может содержать продукт реакции полимеризации рацемической смеси L-лактидов и D-лактидов, также известный, как поли-DL-лактид (PDLA). PLA для использования в настоящей смеси может содержать продукт реакции полимеризации мезолактида. PLA для использования в данной смеси может содержать продукт реакции полимеризации главным образом D-лактидов, также известный как поли-D-лактид (PDLA). Предпочтительно, если PLA для использования в настоящей смеси содержит продукт реакции полимеризации главным образом L-лактидов (или L,L-лактидов), также известный, как поли-L-лактид (PLLA). Прочие подходящие PLA могут быть сополимерами PLLA с некоторыми единицами D-молочной кислоты. Стереоккомплексы PLLA-PDLA могут использоваться также.

Могут использоваться сополимерные компоненты, отличные от молочной кислоты, в том числе дикарбоновая кислота, многоатомный спирт, оксикарбоновая кислота, лактон и т.д., которые имеют две или более функциональных групп, каждая из которых способна формировать сложноэфирную связь. Такими, например, являются полиэстер, полиэфир, поликарбонат и т.д., которые имеют две или более непрореагировавших функциональных группы в молекуле. Оксикарбоновые кислоты могут выбираться из списка, содержащего гликолевую кислоту, гидроксимасляную кислоту, гидроксивалериановую кислоту,

гидроксипентановую кислоту, гидроксикапроновую кислоту и гидроксигептановую кислоту.

Прочие примеры сополимеров включают в себя полиэфируретаны, как это описано в заявке US 2010/0113734 A1, содержание которой полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки, или лактид-аминокислотные сомомеры. Стереокомплексы PLLA-PDLA или сополимерные стереокомплексы, подобные стереокомплексам полиэфируретана, также могут использоваться в настоящей смеси. Примерами подходящих сополимеров могут быть сополимеры полилактид-уретан, которые являются продуктом реакции с получением посредством процесса, содержащего этап контактирования:

полилактид, имеющий концевые гидроксильные группы, с получением посредством контактирования по меньшей мере одного лактидного мономера с диолом или диамином общей формулы  $R^1(A)_2$ , при этом А - это -ОН или -NH<sub>2</sub>, и R<sup>1</sup> - это замещенная или незамещенная алкиленовая C<sub>1-20</sub> или ариленовая группа C<sub>6-20</sub>, в присутствии каталитической системы в условиях полимеризации, с

диизоцианатное соединение общей формулы O=C=N-R<sup>2</sup>-N=C=O, при этом R<sup>2</sup> - это замещенная или незамещенная алкиленовая C<sub>1-20</sub> или ариленовая группа C<sub>6-20</sub>, в качестве опции в присутствии второго диола или диамина общей формулы R<sup>3</sup>(A)<sub>2</sub>, при этом А - это -ОН или -NH<sub>2</sub>, и R<sup>3</sup> - это замещенная или незамещенная алкиленовая C<sub>1-20</sub> или ариленовая группа C<sub>6-20</sub>, в присутствии каталитической системы в условиях полимеризации. Предпочтительно, чтобы полилактидные и полилактид-уретановые сополимеры были произведены посредством реакционной экструзии.

Предпочтительно, чтобы R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> являлись алкиленовой или ариленовой группой, с содержанием от 3 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 13 атомов углерода, более предпочтительно от 6 до 13 атомов углерода. Алкильная или арильная группа может быть замещенной или нет. Алкильная группа может быть линейной, циклической, насыщенной или ненасыщенной. Предпочтительно, чтобы R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> были ариленовой группой. Примеры подходящих диаминов включают в себя 1,4-бутандиамин, 1,6-гександиамин, 1,4-циклогександиамин, 1,4-фенилдиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, предпочтительно 1,4-фенилдиамин или 4,4'-диаминодифенилметан. Примеры подходящих диолов включают в себя 1,3-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол, 1,8-октандиол и предпочтительно ксиленгликоль. Например, лактид, используемый для получения полилактид-уретанового сополимера, может быть соединением, сформированным посредством циклической димеризации молочной кислоты. Такой лактид может существовать во множестве изомерных форм, таких как L,L-лактид, D,D-лактид и D,L-лактид. Предпочтительно может использоваться L,L-лактид. Примеры подходящих диизоцианатов включают в себя 1,6-гексаметилен диизоцианат (HMDI), 4,4'-дициклогексилметан диизоцианат, 4,4'-метилен дифенилизоцианат (MDI), толуилендиизоцианат (TDI) и р-фенилен диизоцианат. Предпочтительно может использоваться 4,4'-метилен дифенилизоцианат.

В предпочтительном варианте осуществления PLA для использования в настоящей смеси содержит PLLA. В одном варианте осуществления, PLA для использования в настоящей смеси может содержать механическую смесь полимеров PLA и по меньшей мере одного иного полимера.

В одном варианте осуществления полимолочная кислота имеет удельный вес по меньшей мере 1.228 г/куб.см до, например, по меньшей мере 1.230 г/куб.см, например по меньшей мере 1.232 г/куб.см, например по меньшей мере 1.235 г/куб.см, как это определено в соответствии с ASTM D792. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота имеет удельный вес максимум 1.255 г/куб.см, например максимум 1.250 г/куб.см, например максимум 1.248 г/куб.см, например максимум 1.245 г/куб.см, как это определено в соответствии с ASTM D792. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота имеет удельный вес от примерно 1.228 до примерно 1.255 г/куб.см, например от примерно 1.230 до примерно 1.250 г/куб.см, например от примерно 1.232 до примерно 1.248 г/куб.см, например от примерно 1.235 до примерно 1.245 г/куб.см, как это определено в соответствии с ASTM D792.

В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать температуру кристаллического плавления от по меньшей мере 140°C, например по меньшей мере 145°C, например по меньшей мере 150°C, например по меньшей мере 160°C, как это определено в соответствии с ASTM D3418. В одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать температуру кристаллического плавления максимум 190°C, например максимум 185°C, например максимум 180°C, например максимум 170°C, как это определено в соответствии с ASTM D3418. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать температуру кристаллического плавления от по меньшей мере 140 до примерно 190°C, например от примерно 145 до примерно 185°C, от примерно 150 до примерно 180°C, от примерно 160 до примерно 170°C, как это определено в соответствии с ASTM D3418.

В еще одном варианте реализации полимолочная кислота может показывать температуру стеклования по меньшей мере 45°C, например по меньшей мере 50°C, например по меньшей мере 50°C, например по меньшей мере 55°C, как это определено в соответствии с ASTM D3417. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать температуру стеклования максимум 85°C, например максимум 80°C, например максимум 70°C, например максимум 60°C, как это определено в соответствии с ASTM D3417. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать температуру стеклования от по меньшей мере 45 до примерно 85°C, например от примерно 50 до примерно 80°C, например от примерно 50 до примерно 70°C, например от примерно 55 до примерно 60°C, как это

определено в соответствии с ASTM D3417.

В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать предел текучести при растяжении по меньшей мере 4000 фунтов/кв.дюйм (27,58 МПа), например по меньшей мере 5000 фунтов/кв.дюйм (34,47 МПа), например по меньшей мере 6000 фунтов/кв.дюйм (41,37 МПа), как это определено в соответствии с ASTM D638. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать предел текучести при растяжении максимум 25000 фунтов/кв.дюйм (172,4 МПа), например максимум 15000 фунтов/кв.дюйм (103,4 МПа), например максимум 10000 фунтов/кв.дюйм (69,95 МПа), как это определено в соответствии с ASTM D638. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать предел текучести при растяжении от примерно 4000 фунтов/кв.дюйм (27,58 МПа) до примерно 25000 фунтов/кв.дюйм (172,4 МПа), например от примерно 5000 фунтов/кв.дюйм (34,47 МПа) до примерно 15000 фунтов/кв.дюйм (103,4 МПа), например от примерно 6000 фунтов/кв.дюйм (41,37 МПа) до примерно 10000 фунтов/кв.дюйм (69,95 МПа), как это определено в соответствии с ASTM D638.

В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать удлинение при растяжении по меньшей мере 0.5%, например по меньшей мере 1.0%, например по меньшей мере 1.5%, как это определено в соответствии с ASTM D638. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать удлинение при растяжении максимум 20.0%, например максимум 10.0%, например максимум 6.0%, как это определено в соответствии с ASTM D638. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать удлинение при растяжении от примерно 0.5 до примерно 20.0%, например от примерно 1.0 до примерно 10.0%, например от примерно 1.5 до примерно 6.0%, как это определено в соответствии с ASTM D638.

В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать ударную вязкость по Изоду с надрезом по меньшей мере 0.1 фут-фунт/дюйм, например по меньшей мере 0.15 фут-фунт/дюйм, например по меньшей мере 0.2 фут-фунт/дюйм, как это определено в соответствии со способом А согласно ASTM D256. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать ударную вязкость по Изоду с надрезом максимум 0.8 фут-фунт/дюйм, например максимум 0.6 фут-фунт/дюйм, например максимум 0.5 фут-фунт/дюйм, как это определено в соответствии со способом А согласно ASTM D256. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать ударную вязкость по Изоду с надрезом от примерно 0.1 до примерно 0.8 фут-фунт/дюйм, например от примерно 0.15 до примерно 0.6 фут-фунт/дюйм, например от примерно 0.2 до примерно 0.5 фут-фунт/дюйм, как это определено в соответствии со способом А согласно ASTM D256.

В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать плотность расплава по меньшей мере 1.05 г/куб.см, например по меньшей мере 1.06 г/куб.см, например по меньшей мере 1.07 г/куб.см, как это определено в соответствии с ASTM D1238 при 230°C. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать плотность расплава максимум 1.11 г/куб.см, например максимум 1.10 г/куб.см, например максимум 1.09 г/куб.см, как это определено в соответствии с ASTM D1238 при 230°C. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота может показывать плотность расплава от примерно 1.05 до примерно 1.11 г/куб.см, например от примерно 1.06 до примерно 1.10 г/куб.см, например от примерно 1.07 до примерно 1.09 г/куб.см, как это определено в соответствии с ASTM D1238 при 230°C.

В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота имеет индекс расплава  $MI_2$  по меньшей мере 10.0 г/10 мин, например по меньшей мере 12.0 г/10 мин, например по меньшей мере 15.0 г/10 мин, как это определено при 210°C под нагрузкой 2.16 кг в соответствии с ASTM D1238. В еще одном варианте осуществления полимолочная кислота имеет индекс расплава  $MI_2$  максимум 80.0 г/10 мин, например максимум 60.0 г/10 мин, например максимум 40.0 г/10 мин, как это определено при 210°C под нагрузкой 2.16 кг в соответствии с ASTM D1238. В предпочтительном варианте осуществления полимолочная кислота имеет индекс расплава  $MI_2$  от по меньшей мере 10.0 г/10 мин до максимум 80.0 г/10 мин, например по меньшей мере 12.0 г/10 мин до максимум 60.0 г/10 мин, например по меньшей мере 15.0 г/10 мин до максимум 40.0 г/10 мин, как это определено при 210°C под нагрузкой 2.16 кг в соответствии с ASTM D1238.

Данный предмет содержит смесь или сделан из смеси, содержащей по меньшей мере 5.0 до максимум 92.0 вес.% полипропилена (PP) или смеси полипропилена (PP) и полиэтилена (PE), основываясь на общем весе смеси.

В том виде, как это используется здесь, термин "полимер на основе пропилена" относится к полипропилену и смесям полипропилена и полиэтилена. В том виде, как это используется здесь, термин "смесь полипропилена и полиэтилена" относится к смесям полимеров полипропилена с полимерами полиэтилена, но также и к сополимерам полипропилен-полиэтилен.

В некоторых вариантах осуществления, PP (или смесь PP с PE) представлена в форме пеллетов, хлопьев или порошка, предпочтительно в форме пеллетов.

В некоторых вариантах осуществления, смесь PP и PE содержит один или несколько полипропиленовых гетерофазных сополимеров. В некоторых вариантах осуществления, смесь PP и PE состоит из одного или нескольких полипропиленовых гетерофазных сополимеров. Термин "полипропиленовый гете-

рофазный сополимер" (РРНС) относится к матричной фазе полипропилена или полипропиленового сополимера, присоединенной к (например, содержащей) сополимерной фазе или компоненту. Такая сополимерная фаза может включать в себя этилен и дополнительно альфа-олефиновый полимер более высокого порядка, такой как аморфный этилен-пропиленовый сополимер. В некоторых вариантах осуществления, смесь РР и РЕ содержит или состоит из полипропиленового гетерофазного сополимера с этиленом в качестве сополимера.

Сополимерная фаза РРНС может быть произвольным полимером пропилена ( $C_3$ ) и этилена ( $C_2$ ), также известная как этилен/пропиленовый каучук (EPR). Без каких-либо теоретических ограничений, EPR-доля РРНС может иметь каучукоподобные характеристики, при заключении в матрицу гомополимерного компонента, может обеспечивать РРНС повышенную ударопрочность. В еще одном варианте осуществления EPR-доля РРНС содержит по меньшей мере 18 вес.% РРНС (весовой процент = вес.%), например по меньшей мере 22 вес.% РРНС. В еще одном варианте осуществления EPR-доля РРНС содержит максимум 30 вес.% РРНС, например максимум 26 вес.% РРНС. В еще одном варианте осуществления EPR-доля РРНС содержит от 18 до 30 вес.% РРНС, например от 22 до 26 вес.% РРНС.

В еще одном варианте осуществления осуществления количества этилена, присутствующего в EPR-доле РРНС, составляет по меньшей мере 35 вес.%, например по меньшей мере 40 вес.% основываясь на общем весе EPR-доли. В еще одном варианте осуществления осуществления количество этилена, присутствующего в EPR-доле РРНС, составляет максимум 50 вес.%, например максимум 45 вес.%, основываясь на общем весе EPR-доли. В еще одном варианте осуществления осуществления количество этилена, присутствующего в EPR-доле РРНС, составляет от 35 до 50 вес.%, например от 40 до 45 вес.%, основываясь на общем весе EPR-доли. Количество этилена, который может присутствовать в EPR-доле РРНС, может быть определено спектрофотометрически, с использованием способа инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье (FTIR). Более конкретно, записывается FTIR-спектр полимерного образца для сравнения с серией образцов, содержание этилена в EPR у которых известно. Для каждой концентрации этилена можно вычислить коэффициент пропускания при  $720/900\text{ см}^{-1}$ , и после этого можно построить калибровочную кривую. Затем можно осуществить линейно-регрессионный анализ по такой калибровочной кривой для выведения уравнения, которое затем используется для определения содержания этилена для образца материала.

В еще одном варианте осуществления осуществления сополимерная фаза РРНС имеет концентрацию этилена по меньшей мере 8 вес.%, например по меньшей мере 10 вес.%, например по меньшей мере 11 вес.%, например по меньшей мере 12 вес.%, основываясь на общем весе РРНС. В еще одном варианте осуществления осуществления сополимерная фаза РРНС имеет концентрацию этилена максимум 18 вес.%, например максимум 16 вес.%, например максимум 15 вес.%, например максимум 14 вес.%, основываясь на общем весе РРНС. В еще одном варианте осуществления осуществления сополимерная фаза РРНС имеет концентрацию этилена от 8 до 18 вес.%, например от 10 до 16 вес.%, например от 11 до 15 вес.%, например от 12 до 14 вес.%, основываясь на общем весе РРНС.

В некоторых вариантах осуществления осуществления, увеличение содержания этилена увеличивает ударопрочность РРНС. Примеры подходящих полипропиленовых гетерофазных сополимеров включают в себя, но не ограничиваясь таковыми, такие продукты, как Total 5571 (имеющий содержание  $C_2$  в 11 вес.%), РРС7810 (имеющий содержание  $C_2$  в 13.5 вес.%) и РРС9760 (имеющий содержание  $C_2$  в 8 вес.%), и которые поставляются компанией Total Petrochemicals на коммерческой основе.

Когда полимер на основе пропилена содержит более одного полипропиленового гетерофазного сополимера, содержание EPR-долей для множества РРНС можно вычислить, как среднее содержание этилена с усреднением по весу содержания этилена отдельных РРНС, основываясь на относительных количествах для каждого РРНС. Например, полиолефин с содержанием 22 вес.% первого РРНС, который имеет содержание этилена в 8 вес.% (например, РРНС 9760), и 65 вес.% второго РРНС, который имеет содержание этилена в 13.5 вес.% (например, РРНС 7810), имеет значение среднего содержания этилена равное 10.5 вес.%, которое можно вычислить посредством перемножения относительных количеств отдельных РРНС на их содержание этилена (например,  $0.22 \cdot 8\text{ вес.}\% + 0.65 \cdot 13.5\text{ вес.}\% = 10.5\text{ вес.}\%$ ).

В еще одном варианте осуществления осуществления полимер на основе пропилена содержит полипропиленовый гомополимер. Если не указано иное, термин "полипропиленовый гомополимер" относится к пропиленовым гомополимерам, например полипропилену, или таким полиолефинам, которые составлены главным образом из полипропилена и могут содержать до 0.5 вес.% других сополимеров, в том числе, но не ограничиваясь таковыми,  $C_2$  до  $C_8$  альфа-олефины (например, этилен и 1-бутен), при этом количество сополимера недостаточно для изменения аморфной или кристаллической природы пропиленового полимера в значительной степени. Несмотря на потенциальное присутствие малых количеств других сополимеров, обычно подразумевается, что полипропилен - это гомополимер полипропилена.

Термин "сомономер" относится к олефиновым сомономерам, которые подходят для полимеризации посредством олефиновых мономеров, предпочтительно этиленовых или пропиленовых мономеров. Сомомеры могут содержать, но не ограничиваясь таковыми, алифатические  $C_2$ - $C_{20}$  альфа-олефины. Примеры подходящих алифатических  $C_2$ - $C_{20}$  альфа-олефинов включают в себя этилен, пропилен, 1-бутен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, и 1-

эйкозен. В еще одном варианте осуществления таким сомономером является винилацетат. Термин "сополимер" относится к полимеру, который создается посредством связывания двух различных типов (в) одной и той же полимерной цепочки. Термин "гомополимер" относится к полимеру, который создается посредством связывания олефиновых мономеров, в отсутствие сомономеров. Количество сомономеров может быть от 0 до 12 вес.%, основываясь на весе полипропилена, более предпочтительно, чтобы оно могло быть от 0 до 9 вес.%, и предпочтительнее всего, чтобы оно могло быть от 0 до 7 вес.%. Сополимер может быть случайным или блочным (гетерофазным) сополимером. Предпочтительно сополимер является случайным сополимером.

В еще одном варианте осуществления полимер на основе пропилена содержит случайный сополимер на основе полипропилена. Если не оговорено иное, термин "случайный сополимер на основе полипропилена" относится к сополимерам, составленным главным образом из пропилена и некоторого количества по меньшей мере одного сомономера, при этом такой полимер включает в себя по меньшей мере примерно 0.1 вес.%, например по меньшей мере примерно 0.8 вес.%, например по меньшей мере примерно 2.0 вес.%, например по меньшей мере 5.0 вес.% сомономера, относительно общего веса полимера. Такие сомомеры могут выбираться из алкенов от  $C_2$  до  $C_{10}$ . Например, такими сомономерами могут быть этилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен, 4-метил-1-пентен и их сочетания. В одном конкретном варианте осуществления, такой сомономер включает в себя этилен. В дополнение, термин "случайный сополимер" относится к сополимеру, сформированному из макромолекул, в которых вероятность нахождения данной мономерной единицы в любом данном участке в цепочке не зависит от природы прилегающих единиц.

В еще одном варианте осуществления полимер на основе пропилена может быть сформирован в присутствии одного или более катализаторов, которыми могут быть хромовый, металлоценовый, пост-металлоценовый, катализатор Циглера-Натта, или сочетание таковых. В еще одном варианте осуществления катализатор для приготовления полимера на основе полипропилена - это хромовый катализатор. В еще одном варианте осуществления катализатор для приготовления полимера на основе полипропилена - это металлоценовый катализатор. В еще одном варианте осуществления катализатор для приготовления полимера на основе полипропилена - это пост-металлоценовый катализатор. В еще одном варианте осуществления катализатор для приготовления полимера на основе полипропилена - это катализатор Циглера-Натта.

В еще одном варианте осуществления полимер на основе пропилена может быть сформирован посредством процесса в газовой фазе. В еще одном варианте осуществления полимер на основе пропилена может быть сформирован посредством суспензионной технологии. В еще одном варианте осуществления полимер на основе пропилена имеет мономодальное (или унимодальное) распределение молекулярного веса. В еще одном варианте осуществления полимер на основе пропилена имеет мультимодальное, например бимодальное распределение молекулярного веса.

В еще одном варианте осуществления смесь полипропилена (PP) и полиэтилена (PE) содержит полиэтилен (PE). Полиэтилен, такой как полиэтилен высокой плотности (HDPE), например, может предоставить дополнительную ударопрочность, а также стойкость к царапанию полимерной смеси, при этом также увеличивая жесткость смеси. Внедрение полиэтилена может быть особенно полезным, когда РРНС имеет содержание этилена (или среднее содержание  $C_2$ ) менее чем примерно 12.5 вес.%. Пример подходящего HDPE включает в себя, но не ограничиваясь таковым, продукт M6091, поставляемый компанией Total Petrochemicals на коммерческой основе. Такой полиэтилен может иметь концентрацию в диапазоне от примерно 1 до 20 вес.%, основываясь на общем весе такой смеси полипропилена (PP) и полиэтилена (PE).

Таким полиэтиленом может быть, но не ограничиваясь таковыми, LDPE (полиэтилен низкой плотности), LLDPE (линейный полиэтилен низкой плотности) и HDPE (полиэтилен высокой плотности) и смеси таковых. Такой полиэтилен может иметь, но не ограничиваясь таковыми, сверхвысокий молекулярный вес (UHMW), высокий молекулярный вес (HMW), средний молекулярный вес (MMW) и низкий молекулярный вес (LMW). Такой полиэтилен может быть произведен в присутствии любого катализатора, известного специалистам в данной области техники, такого как хромовый катализатор, катализатор Циглера-Натта, металлоценовый катализатор, пост-металлоценовый катализатор. Предпочтительно, чтобы полиэтилен для использования в данной смеси имел индекс расплава ( $MI_2$ ), измеренный при 190°C под нагрузкой 2.16 кг, в соответствии с ISO 1133, условие D, от 0.1 г/10 мин до 100 г/10 мин, предпочтительно от 0.3 г/10 до 10 г/10 мин. В еще одном варианте осуществления такой полиэтилен имеет плотность от 0.900 до 0.960 г/куб.см, предпочтительно от 0.915 до 0.940 г/куб.см.

В еще одном варианте осуществления такой полипропилен имеет индекс расплава  $MI_2$  по меньшей мере 4.0 г/10 мин, например по меньшей мере 10.0 г/10 мин, например по меньшей мере 15.0 г/10 мин, как это определено при 230°C под нагрузкой 2.16 кг, в соответствии с ISO 1133. В еще одном варианте осуществления такой полипропилен имеет индекс расплава  $MI_2$  максимум 100.0 г/10 мин, например максимум 40.0 г/10 мин, например максимум 30.0 г/10 мин, как это определено при 230°C под нагрузкой 2.16 кг, в соответствии с ISO 1133. В предпочтительном варианте осуществления такой полипропилен имеет индекс расплава  $MI_2$  по меньшей мере 4.0 г/10 мин и максимум 100.0 г/10 мин, предпочтительно

по меньшей мере 10.0 г/10 мин и максимум 40.0 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 15.0 г/10 мин и максимум 30.0 г/10 мин, как это определено при 230°C под нагрузкой 2.16 кг, в соответствии с ISO 1133.

В еще одном варианте осуществления смесь полипропилена и полиэтилена имеет индекс расплава  $MI_2$  по меньшей мере 4.0 г/10 мин, например по меньшей мере 10.0 г/10 мин, например по меньшей мере 15.0 г/10 мин, как это определено при 230°C под нагрузкой 2.16 кг, в соответствии с ISO 1133. В еще одном варианте осуществления такая смесь полипропилена и полиэтилена имеет индекс расплава  $MI_2$  максимум 100.0 г/10 мин, например максимум 40.0 г/10 мин, например максимум 30.0 г/10 мин, как это определено при 230°C под нагрузкой 2.16 кг, в соответствии с ISO 1133. В предпочтительном варианте осуществления такая смесь полипропилена и полиэтилена имеет индекс расплава  $MI_2$  по меньшей мере 4.0 г/10 мин и максимум 100.0 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 10.0 г/10 мин и максимум 40.0 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 15.0 г/10 мин и максимум 30.0 г/10 мин, как это определено при 230°C под нагрузкой 2.16 кг, в соответствии с ISO 1133.

В еще одном варианте осуществления смесь полипропилена и полиэтилена имеет содержание этилена по меньшей мере 1.0 вес.%, основываясь на общем весе такой смеси полипропилена и полиэтилена, например по меньшей мере 2.0%, например по меньшей мере 5.0%, например по меньшей мере 10.0%, например по меньшей мере 15.0%, например по меньшей мере 20.0%, например по меньшей мере 30.0%, например по меньшей мере 40.0%. Такая смесь полипропилена и полиэтилена может иметь содержание этилена максимум 50.0 вес.%, основываясь на общем весе такой смеси полипропилена и полиэтилена, например максимум 40.0%, например максимум 30.0%, например максимум 20.0%, например максимум 10.0%, например максимум 5.0%, например максимум 2.0%, такая смесь полипропилена и полиэтилена может иметь содержание этилена по меньшей мере 10.0 вес.% и максимум 20.0 вес.%, например по меньшей мере 11.0 вес.% и максимум 19.0 вес.%, например по меньшей мере 12.0 вес.% и максимум 18.0 вес.%, основываясь на общем весе такой смеси полипропилена и полиэтилена.

В еще одном варианте осуществления смесь полипропилена и полиэтилена имеет содержание пропилена по меньшей мере 50.0 вес.%, основываясь на общем весе такой смеси полипропилена и полиэтилена, например по меньшей мере 60.0%, например по меньшей мере 70.0%, например по меньшей мере 80.0%, например по меньшей мере 90.0%, например по меньшей мере 95.0%, например по меньшей мере 98.0%, например по меньшей мере 99.0%.

В еще одном варианте осуществления такой полипропилен имеет плотность от 0.895 до 0.920 г/куб.см, предпочтительно от 0.900 до 0.915 г/куб.см, предпочтительно от 0.905 до 0.910 г/куб.см, как это определено по стандарту ISO 1183. В еще одном варианте осуществления смесь полипропилена и полиэтилена имеет плотность от 0.895 до 0.920 г/куб.см, предпочтительно от 0.900 до 0.915 г/куб.см, предпочтительно от 0.905 до 0.910 г/куб.см, как это определено по стандарту ISO 1183 при температуре 23°C.

Данный предмет содержит смесь или сделан из смеси, содержащего от 5.0 до максимум 40.0 вес.% неорганического наполнителя, основываясь на общем весе смеси. Например, смесь может содержать по меньшей мере 5.0 вес.% неорганического наполнителя, например по меньшей мере 10.0%, например по меньшей мере 15.0%, например по меньшей мере 20.0%, например по меньшей мере 25.0%, например по меньшей мере 30.0%, например по меньшей мере 35.0 вес.%, неорганического наполнителя, основываясь на общем весе смеси. Например, такая смесь может содержать максимум 35.0%, например максимум 30.0%, например максимум 25.0%, например максимум 20.0%, например максимум 15.0%, например максимум 10.0%, например максимум 5.0 вес.%, неорганического наполнителя, основываясь на общем весе такой смеси. Например, такая смесь может содержать от 5.0 до 35.0%, например от 10.0 до 30.0%, например от 15.0 до 25.0%, по весу неорганического наполнителя, основываясь на общем весе смеси. В еще одном варианте осуществления такая смесь содержит один или несколько неорганических наполнителей для того, чтобы увеличить модуль упругости при изгибе и механические свойства при растяжении предмета, сформированного из полимерного состава, описанного в данной заявке. Внедрение одного или нескольких неорганических наполнителей может также улучшить свойства, например, такие как температура тепловой деформации, например, предметов из полимерного состава, описанного здесь. Подходящие неорганические наполнители включают в себя тальк, сажу, известняк, мрамор, керамику и прочие общепринятые неорганические наполнители, известные любому специалисту в данной области техники. Предпочтительно, чтобы неорганическим наполнителем был тальк.

Предпочтительно, если такой предмет содержит смесь или сделан из смеси содержащего по меньшей мере 5.0 вес.% талька, основываясь на общем весе смеси, например по меньшей мере 10.0%, например по меньшей мере 15.0%, например по меньшей мере 20.0%, например по меньшей мере 25.0%, например по меньшей мере 30.0%, например по меньшей мере 35.0 вес.% талька, основываясь на общем весе смеси. Например, такая смесь может содержать максимум 40.0 вес.% талька, основываясь на общем весе смеси, например максимум 35.0%, основываясь на общем весе смеси. Например, такая смесь может содержать от 5.0 до 40.0 вес.% талька, например от 10.0 до 35.0%, например от 15.0 до 25.0 вес.% талька, основываясь на общем весе смеси.

Предпочтительно, если тальк имеет такое распределение размеров частиц, когда D50 составляет по меньшей мере 6.0 мкм, предпочтительно по меньшей мере 7.0 мкм, предпочтительно по меньшей мере

8.0 мкм, предпочтительно по меньшей мере 9.0 мкм, предпочтительно по меньшей мере 10.0 мкм, в соответствии с измерением посредством дифрактометра Malvern 2000. Предпочтительно, если тальк имеет такое распределение размеров частиц, когда D90 составляет по меньшей мере 15.0 мкм, предпочтительно по меньшей мере 17.50 мкм, предпочтительно по меньшей мере 20.0 мкм, предпочтительно по меньшей мере 22.5 мкм, в соответствии с измерением посредством дифрактометра Malvern 2000. В некоторых вариантах осуществления, тальк имеет распределение размеров частиц такое, что D50 составляет по меньшей мере 6.0 мкм, а D90 по меньшей мере 15.0 мкм, предпочтительно D50 по меньшей мере 7.0 мкм, а D90 по меньшей мере 17.5 мкм, предпочтительно D50 по меньшей мере 8.0 мкм, а D90 по меньшей мере 20.0 мкм, предпочтительно D50 по меньшей мере 9.0 мкм, а D90 по меньшей мере 22.5 мкм, предпочтительно D50 по меньшей мере 10.0 мкм, а D90 по меньшей мере 25.0 мкм, в соответствии с измерением посредством дифрактометра Malvern 2000. Распределение размеров частиц (PSD) талька D50 измеряется посредством анализа лазерной дифракции на анализаторе Malvern (Malvern 2000). Распределение размеров частиц D50 определяется, как размер частицы, такой, что 50 об.% частиц имеют размер, который меньше чем D50. Распределение размеров частиц D90 определяется, как размер частицы, такой, что 90 процентов по объему частиц имеют размер, который меньше чем D90.

Предметы, сделанные из данных смесей, содержащих этилен-октеновый каучук или этилен-бутеновый мономерный каучук в качестве эластомера и по меньшей мере 5 вес.% талька, показывают улучшенные механические свойства и улучшенную пригодность для нанесения покрытия. Например, предметы, выполненные из данных смесей, содержащих этилен-октеновый каучук или этилен-бутеновый мономерный каучук в качестве эластомера и по меньшей мере 5 вес.% талька с высоким относительным удлинением, показывают улучшенный модуль упругости при растяжении.

Данный предмет содержит смесь или сделан из смеси, содержащего, по меньшей мере 0.1 до максимум 10.0 вес.%, компатибилизатор, основываясь на общем весе такой смеси. В еще одном варианте осуществления такая смесь содержит по меньшей мере 0.5 вес.% компатибилизатора, например по меньшей мере 1.0 вес.% компатибилизатора, например по меньшей мере 2.0 вес.% компатибилизатора, основываясь на общем весе смеси. В еще одном варианте осуществления такая смесь содержит компатибилизатор максимум 8.0 вес.%, например максимум 7.0 вес.% компатибилизатора, например максимум 5.0 вес.% компатибилизатора, основываясь на общем весе смеси. В еще одном варианте осуществления такая смесь содержит от 0.5 до 8.0 вес.% компатибилизатора, например от 1.0 до 7.0 вес.% компатибилизатора, например от 2.0 до 5.0 вес.% компатибилизатора, основываясь на общем весе смеси.

В предпочтительном варианте осуществления таким компатибилизатором является эпоксидно-функционализованный полиолефин. Примеры эпоксидно-функционализованных полиолефинов, подходящих для использования в описании данного изобретения, включают в себя, но не ограничиваясь таковыми, эпоксидно-функционализованный полипропилен, такой как полипропилен с привитым глицидилметакрилатом (PP-g-GMA), эпоксидно-функционализованный полиэтилен, такой как полиэтилен со-глицидилметакрилат (PE-co-GMA), и их сочетания. Пример эпоксидно-функционализованного полиэтилена, подходящего для целей раскрытия данного изобретения, включает в себя продукты GMA под маркой LOTADER®, такие как, например, продукт LOTADER® AX8840, который является случайным сополимером этилена и глицидилметакрилат (PE-co-GMA), с содержанием GMA 8% (согласно измерению по FTIR), или продукт LOTADER® AX8900, который является случайным терполимером этилена, метилакрилат и глицидилметакрилат с содержанием GMA 8%, которые поставляются компанией Arkema на коммерческой основе. Предпочтительно, если компатибилизатор - это эпоксидно-функционализованный полипропилен, предпочтительно при этом, чтобы компатибилизатор был полипропиленом с привитым глицидилметакрилатом (PP-g-GMA). В еще одном варианте осуществления PP-g-GMA имеет выход прививки по меньшей мере 1 до максимум 15 вес.%, основываясь на общем весе PP-g-GMA.

В еще одном варианте осуществления компатибилизатор представляет собой эпоксидно-функционализованный полиолефин, содержащий:

(а) от 50.0 до 99.0 вес.% этиленового мономера;

(б) от 0.1 до 40.0 вес.% ненасыщенного ангидрид-, эпоксидсодержащего мономера или мономера карбоновой кислоты,

(в) от 0.5 до 40.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты, или терполимер, содержащий:

(а) от 50.0 до 99.0 вес.% этиленового или стиролового мономера;

(б) от 0.1 до 40.0 вес.% ненасыщенного ангидрид-, эпоксидсодержащего мономера,

(в) от 0.5 до 40.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты.

В качестве опции сополимер или терполимер содержит этиленовый или стироловый мономер и в качестве опции мономер эфира (мет)акриловой кислоты.

В некоторых вариантах осуществления этиленовый или стироловый мономер (а) присутствует в количестве от 50.0 до 99.9 вес.%, предпочтительно от 50.0 до 99.8 вес.%, более предпочтительно от 60.0 до 99.5 вес.%, еще более предпочтительно от 65.0 до 99.0 вес.%, наиболее предпочтительно от 70.0 до 98.0 вес.%. В некоторых вариантах осуществления сополимера этиленовый или стироловый мономер может

присутствовать в количестве от 90.0 до 98.0 вес.%.

В некоторых вариантах осуществления, ненасыщенный мономер (б) предпочтительно выбирается из ненасыщенных ангидрид- или эпоксидсодержащих мономеров. Более предпочтительно такой ненасыщенный мономер (б) выбирается из глицидил(мет)акрилат или малеинового ангидрида. Ненасыщенный мономер (б) предпочтительно присутствует в количестве от 0.1 до 40.0 вес.%, более предпочтительно от 0.2 до 30.0 вес.%, даже более предпочтительно от 0.3 до 20.0 вес.%, еще более предпочтительно от 0.3 до 15.0 вес.% и наиболее предпочтительно от 0.3 до 10.0 вес.% сополимера или терполимера.

Мономер эфира (мет)акриловой кислоты (в), если присутствует, предпочтительно выбирается из тех акрилатов, которые имеют между 1 и 10 атомами углерода, такими как, например, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, п-бутил(мет)акрилат, изобутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат или п-октил(мет)акрилат. При наличии, он предпочтительно составляет от 0.1 до 50.0 вес.% терполимера, предпочтительно 0.5 до 40.0 вес.%, более предпочтительно 1.0 до 30.0 вес.%, еще более предпочтительно 2.0 до 25.0 вес.%, и наиболее предпочтительно 5.0 до 25.0 вес.% терполимера.

Сополимеры этиленового или стиролового мономера и глицидил(мет)акрилат или малеинового ангидрида могут содержать от 50.0 до 99.0 вес.% этиленового или стиролового мономера и от 1.0 до 50.0 вес.% глицидил(мет)акрилат или малеинового ангидрида, предпочтительно от 90.0 до 98.0 вес.% этиленового или стиролового мономера и от 2.0 до 10.0 вес.% глицидил(мет)акрилат или малеинового ангидрида, при этом общая сумма компонентов составляет 100.0 вес.%.

Терполимеры этиленового или стиролового мономера, глицидил(мет)акрилат или малеинового ангидрида и мономера эфира (мет)акриловой кислоты могут содержать от 50.0 до 98.8 вес.% этиленового или стиролового мономера, от 0.2 до 10.0 вес.% глицидил(мет)акрилат или малеинового ангидрида, и от 1.0 до 50.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты, общая сумма компонентов составляет 100.0 % терполимера. Предпочтительно терполимер может содержать от 55.0 до 97.7 вес.% этиленового или стиролового мономера, от 0.3 до 8.0 вес.% глицидил(мет)акрилат или малеинового ангидрида и от 2.0 до 35.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты, общая сумма компонентов составляет 100.0% терполимера.

Еще более предпочтительно сополимер или терполимер выбирается среди сополимеров этилена и глицидилметакрилата, а терполимеры из мономеров этилена или стирола, эфира акриловой кислоты и глицидилметакрилат или малеинового ангидрида. Среди таких можно использовать, например, сополимер этилена и глицидилметакрилата, продаваемого под товарным знаком Lotader® AX 8840 компанией Arkema, Франция, терполимер этилена, этилакрилата и малеинового ангидрида, продаваемого под наименованием Lotader® 4700 компанией Arkema, Франция, а также терполимер стиролового мономера, эфира акриловой кислоты и глицидилметакрилат, продаваемого под товарным знаком Joncyl® компанией BASF.

В некоторых вариантах осуществления сополимер и терполимер выбирается из терполимера этиленового или стиролового мономера, эфира акриловой кислоты и глицидилметакрилата. Предпочтительно эфир акриловой кислоты - это метилакрилат. Пример такого терполимера - это Lotader® AX8900, продаваемый компанией Arkema, Франция, с содержанием 68 вес.% этиленового мономера, 8 вес.% глицидилметакрилата и 24 вес.% метилакрилата.

Смесь может быть окрашена в массу. В некоторых вариантах осуществления смесь окрашена в массу, например, черными или серыми пигментами, предпочтительно только черными пигментами. В некоторых вариантах осуществления смесь не окрашена в массу.

В предпочтительном варианте осуществления смесь содержит от 0.0 до 10.0 вес.% пигментов, основываясь на общем весе смеси, предпочтительно максимум 5.0%, предпочтительно максимум 2.0%, предпочтительно максимум 1.0%, предпочтительно максимум 0.5%, предпочтительно максимум 0.2%, предпочтительно максимум 0.1%, предпочтительно максимум 0.05%, предпочтительно максимум 0.02%, предпочтительно максимум 0.01%. Предпочтительно, если смесь, по существу, свободна от пигментов.

В предпочтительном варианте осуществления смесь содержит эластомер. Эластомер может обеспечить дополнительную ударопрочность такой полимерной смеси. В действительности, внедрение эластомера может действительно улучшить упругое поведение при ударе, что обеспечивается долей этилен/полипропиленового каучука в РРНС. Таким образом, внедрение эластомера может быть особенно полезным, когда РРНС имеет содержание этилена (или среднее содержание C<sub>2</sub>) менее чем примерно 12.5 вес.%. Примеры подходящих эластомеров включают в себя, но не ограничиваясь такими, эластомеры, содержащие этилен, такие как этилен-пропиленовый каучук (EPR), этилен-пропиленовый диеновый каучук (EPDM), этилен-октенный каучук (EOR) и этилен-бутеновый мономерный каучук (EBM). EPDM - это эластомер, который похож на EPR-долю в полипропиленовых гетерофазных сополимерах. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления, эластомер выбирается из группы, содержащей этилен-октенный каучук (EOR) и этилен-бутеновый мономерный каучук (EBM), и их смесь. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления, эластомер - это этилен-октенный каучук (EOR), также именуемый сополимером C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления эластомер - это этилен-бутеновый мономерный каучук (EBM), также именуемый сополимером C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Предметы, сделан-



стомера, предпочтительно от по меньшей мере 11.0 до максимум 25.0 вес.% эластомера, основываясь на общем весе смеси; при этом эластомер выбирается из группы, содержащей этилен-октеновый каучук (EOR) и этилен-бутеновый мономерный каучук (EBM).

В еще одном варианте осуществления смесь может также, в качестве опции, содержать одну или несколько добавок, чтобы привнести желаемые физические свойства, такие как возможность печати, повышенный блеск, или пониженная склонность к слипанию у предметов, сформированных из описанного здесь полимерного состава. Примеры добавок включают в себя, но не ограничиваясь таковыми, стабилизаторы, агенты, экранирующие ультрафиолет, окислители, антиокислители, антистатические присадки, поглотители ультрафиолетового света, огнезащитные присадки, масла для обработки, смазка для форм, красящие присадки, пигменты/красители, наполнители и/или прочие подходящие добавки. Вышеупомянутые добавки могут использоваться по отдельности либо в сочетании для формирования различных вариантов такого полимера. Например, при изготовлении частей для автомобилей, стабилизаторы или стабилизирующие агенты могут задействоваться для того, чтобы способствовать защите смолы полимера от деградации под воздействием чрезмерных температур и/или ультрафиолетового света. Такие добавки могут входить в количествах, достаточных для привнесения таких желаемых свойств. Эффективные количества добавок, и процессы для добавления таких добавок в полимерные составы могут быть определены любым специалистом в данной области техники при помощи данного описания.

Настоящее изобретение охватывает процесс формирования изделия, содержащий приготовление смеси, как это описано здесь ранее, и формирования изделия.

В некоторых вариантах осуществления полипропилен (или смесь PP и PE) может введен в контакт с полимолочной кислотой (PLA) и компатибилизатором для формирования компатибилизированного полимерного состава (который также может именоваться здесь, как компатибилизированная смесь или компатибилизированный смешанный материал). Такой контакт может произойти посредством целого ряда способов. Например, такой контакт может содержать смесь полипропилена (или смеси PP и PE) и полимолочной кислоты в присутствии компатибилизатора при условиях, подходящих для формирования смешанного материала. Такое смешивание может содержать сухое смешивание, смешивание в расплаве, соединение в расплаве или сочетание таковых, посредством известных техник смешивания, таких как перемешивание и экструзия (например, экструзия в двухшнековых смесителях), например.

Настоящий процесс предпочтительно содержит процесс экструзии. В том виде, как это используется здесь, "экструзия" или "процесс экструзии" являются синонимами и относятся к процессу преобразования полимерной смолы в "полимерный продукт". Предпочтительно процесс содержит несколько единиц оборудования, соединенных последовательно, в том числе один или несколько вращающихся шнеков, штанец, и средство для нарезки выдавленных нитей на pellets.

Экструдер может иметь одно или более средство для нагревания, например рубашку для нагревания бочек экструдера или блока горячего масла. Шнек в экструдере может быть транспортом, по которому перемещается полиолефиновый продукт. Форма шнека может определить, кроме скорости, с которой этот шнек вращается, с выражением в оборотах в 1 мин, скорость, с которой такой продукт перемещается, и давление, прилагаемое в таком экструдере. Шнек и шнековый смеситель могут приводиться в действие мотором, предпочтительно электрическим мотором. В еще одном варианте осуществления множество экструдеров используется последовательно или параллельно.

Предпочтительно, если смешивание осуществляется при температуре, которая выше температуры плавления, например оно осуществляется в расплаве. В предпочтительном варианте осуществления такой процесс содержит этап обработки смеси при температуре, которая выше температуры плавления данной смеси; при этом такой этап предпочтительно содержит экструзию смеси PLA, PP (или смеси PP и PE) и компатибилизатора в экструдере.

Температура плавления полимеров может, например, быть определена посредством дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Дифференциальная сканирующая калориметрия может быть осуществлена при помощи оборудования Perkin-Elmer Pyris 1. При обычном эксперименте DSC образец сначала нагревается до 200°C со скоростью 20°C в 1 мин, чтобы полностью расплавить нанокompозит и удалить его термомеханическую историю. При температуре 200°C образец выдерживается 3 мин. Затем образец охлаждается до -40°C со скоростью 20°C в 1 мин и снова нагревается до 200°C со скоростью 20°C в 1 мин. Температура плавления измеряется во время такого этапа второго нагревания и соответствует максимуму пика плавления. По стандарту для калибровки скорости нагревания и охлаждения используется индий.

Указанным этапом формования из расплава может, например, быть pelletирование, например производство pellets посредством экструзии расплава, или это может быть процесс, выбранный из группы, содержащей литье под давлением, волоконная экструзия, пленочная экструзия, листовая экструзия, трубчатая экструзия, литье с раздувом, центробежное формование, формование посредством залива, литье под давлением с раздувом и ориентированием и термоформование экструзией. Наиболее предпочтительно, если этап формования из расплава предполагает литье под давлением.

В еще одном варианте осуществления такая смесь используется в процессах литья под давлением для формования предметов литьем под давлением. Такие предметы, полученные литьем под давлением,

содержат целый ряд предметов и, например, содержат автомобильные детали или конструкции (например, автомобильная приборная доска). Полученные литьем под давлением предметы могут быть сформованы посредством любого подходящего процесса литья под давлением, известного специалисту в данной области техники. Процессы литья под давлением обычно содержат нагревание полимерного состава для получения расплавленного полимера и затем вытеснения (например, инъекции) расплавленного полимера в полость формы для литья, где расплавленный полимер заполняет такую полость формы для литья, тем самым принимая желаемую форму полости формы для литья. После этого, расплавленный полимер внутри полости формы для литья охлаждается и затвердевает с тем, чтобы сформовать отлитый предмет, который затем извлекается из формы для литья.

В одном примере полипропиленовый гетерофазный сополимер, PLA и компатибилизатор эпоксидно-функционализованного полиолефина (например, HGGMA) можно смешать в сухом виде, подать в экструдер и расплавить внутри экструдера. Перемешивание может осуществляться с использованием смесителя, имеющего двухшнековый экструдер вытесняющего действия со шнеками, находящимися в зацеплении для перемешивания и расплава компонентов в полимерной смеси. Расплавленная полимерная смесь может быть подана в гребенку, где она вытесняется через сопла в полости форм для литья. В каждой полости формы для литья расплавленная смесь заполняет полость формы для литья, тем самым принимая желаемую форму внутреннего пространства полости формы для литья. Расплавленная смесь с нужной формой предмета охлаждается и затвердевает с тем, чтобы сформовать отлитый предмет, который затем извлекается из формы для литья. В одном примере предмет, отлитый под давлением - это автомобильная деталь, такая как деталь внутренней отделки автомобиля, например.

В предпочтительном варианте осуществления такой предмет - это автомобильная деталь. Такой автомобильной деталью может быть конструктивная деталь, такая как деталь интерьера или экстерьера, или конструкция в транспортном средстве, таком как автомобиль. Использование смесей, описанных здесь, для формирования литьем под давлением автомобильных деталей удобно для обеспечения производителей автомобилей деталями, которые используются как замена деталям, традиционно изготавливаемым из металла, тем самым позволяя изготавливать более легкие и более экономичные по расходу топлива (экологичные) автомобили.

В предпочтительном варианте осуществления такой предмет - это элемент внешней отделки кузова транспортного средства, предпочтительно легковой машины или грузовика. Например, таким предметом может быть бампер.

В еще одном варианте осуществления предмет, описанный здесь, показывает модуль упругости по меньшей мере 1500 МПа, например по меньшей мере 1800 МПа, как это определено в соответствии с ISO 527-2. В еще одном варианте осуществления предмет, описанный здесь, показывает модуль упругости максимум 4500 МПа, например максимум 4000 МПа, как это определено в соответствии с ISO 527-2. В еще одном варианте осуществления предмет, описанный здесь, показывает модуль упругости от 1500 до максимум 4500 МПа, например от 1800 до максимум 4000 МПа, как это определено в соответствии с ISO 527-2. Жесткость такого предмета может быть отражена посредством модуля упругости такого предмета. Модуль упругости - это отношение напряжения к эластичной деформации при натяжении. Таким образом, чем больше модуль упругости, тем более материал жесткий, и тем больше напряжения требуется для создания данного количества деформации.

В еще одном варианте осуществления описанный здесь предмет показывает предел текучести при растяжении по меньшей мере 18 МПа, например по меньшей мере 20 МПа, как это определено в соответствии с ISO 527-2. В еще одном варианте осуществления описанный здесь предмет показывает предел текучести при растяжении максимум 35 МПа, например максимум 30 МПа, как это определено в соответствии с ISO 527-2. В еще одном варианте осуществления описанный здесь предмет показывает предел текучести при растяжении от 18 до 35 МПа, например от 20 до 30 МПа, как это определено в соответствии с ISO 527-2. Предел текучести при растяжении - это сила на единицу площади, требуемая для разрыва материала.

В еще одном варианте осуществления описанный здесь предмет показывает ударную вязкость по Изоду с надрезом при  $-20^{\circ}\text{C}$  по меньшей мере 1.0 кДж/кв.м, например по меньшей мере 1.5 кДж/кв.м, например по меньшей мере 2.0 кДж/кв.м, как это определено в соответствии с ISO 180. В еще одном варианте осуществления описанный здесь предмет показывает ударную вязкость по Изоду с надрезом при  $-20^{\circ}\text{C}$  максимум 15.0 кДж/кв.м, например максимум 10.0 кДж/кв.м, например максимум 5.0 кДж/кв.м, как это определено в соответствии с ISO 180. В еще одном варианте осуществления описанный здесь предмет показывает ударную вязкость по Изоду с надрезом при  $-20^{\circ}\text{C}$  от 1.0 до максимум 15.0 кДж/кв.м, например от 1.5 до максимум 10.0 кДж/кв.м, например от 2.0 до максимум 5.0 кДж/кв.м, как это определено в соответствии с ISO 180. Ударное испытание по Изоду определяется, как кинетическая энергия, необходимая для инициирования разлома опытного образца и продолжение разлома пока образец не будет сломан. Испытания на ударную вязкость по Изоду определяют стойкость образца полимера к изгибающему воздействию, на что указывает энергия, получаемая от молота маятникового типа при разламывании стандартного образца одним ударом. Образец надрезается, что служит для концентрации напряжения и способствует хрупкому, а не пластичному излому. Более конкретно, ударное испытание по

Изоду измеряет количество энергии, теряемое маятником во время разламывания испытуемого образца. Энергия, теряемая маятником, - это сумма энергий, требуемая для инициирования разлома образца, для распространения разлома по образцу, и любой другой потери энергии, ассоциированной с такой измерительной системой (например, трение в подшипниках маятника, вибрация плеча маятника, энергия теряемая на толчок образца и т.д.).

В еще одном варианте осуществления описанный здесь предмет показывает CLTE (коэффициент линейного теплового расширения) максимум  $120 \times 10^{-6}$  м/м/К, например максимум  $80 \times 10^{-6}$  м/м/К, предпочтительно максимум  $65 \times 10^{-6}$  м/м/К, как это определено в соответствии с ASTM D696 для промежутка от -20 до 100°C.

Предпочтительно, чтобы покрытие наносилось непосредственно на смесь. Предпочтительно, чтобы предмет являлся предметом, отлитым под давлением. Предпочтительно, чтобы этап отливки смеси в предмет содержал этап отливки под давлением смеси в предмет. Предпочтительно, чтобы этап, по меньшей мере частичного, покрытия предмета по меньшей мере одним покрытием содержал этап, по меньшей мере, примерного покрытия смеси по меньшей мере одним покрытием. В предпочтительном варианте осуществления процесс не имеет какого-либо этапа, связанного с обработкой пламенем.

Предпочтительно, чтобы покрытие наносилось непосредственно на смесь. Предпочтительно, чтобы предмет являлся предметом, отлитым под давлением. Предпочтительно, чтобы этап отливки смеси в предмет содержал этап отливки под давлением смеси в предмет. Предпочтительно, чтобы этап, по меньшей мере частичного, покрытия предмета по меньшей мере одним покрытием содержал этап, по меньшей мере частичного, покрытия смеси по меньшей мере одним покрытием. В предпочтительном варианте осуществления процесс не имеет какого-либо этапа, связанного с обработкой пламенем.

В еще одном варианте осуществления такой процесс содержит экструзию смеси, например, при температуре по меньшей мере 170°C, например по меньшей мере 180°C, например максимум 240°C, например максимум 210°C. В еще одном варианте осуществления экструзия смеси осуществляется при температуре от 170 до 240°C, например от 180 до 210°C.

Предпочтительно, чтобы отлитое изделие в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения формовалось посредством процесса в соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения. Предпочтительные варианты осуществления для описанных ранее процессов таковы, как это описано ранее для изделия.

Процессы и изделия в соответствии с настоящим изобретением иллюстрируются нижеследующими примерами.

### Примеры

Способы испытания.

Степень вспучивания оценивалась как устойчивость к погружению в воду посредством определения плотности вспучивания после прохождения периода времени в состоянии погружения в деионизированную воду. Образцы были погружены в резервуар FORD при 40°C на 240 ч. Площадь поверхности с покрытием на пластине была по меньшей мере 1 кв.дм.

Перед погружением образцы проветривались при  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и  $50 \pm 5\%$  относительной влажности в течение по меньшей мере 1 дня. После этого резервуар был наполнен деионизированной водой и помещен в рабочие условия с температурой  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ , и образцы были помещены в этот бак на 240 ч. Затем образцы были извлечены из резервуара, аккуратно вытерты и оставлены для просушки на 1 ч при  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и  $50 \pm 5\%$  относительной влажности. Оценивание вспучивания проводилось с использованием серии из 16 фотографий в соответствии с нормативом ASTM D714 согласно следующей шкале:

0 - только микровспучивание или очень слабая потеря блеска или слабое изменение цвета, обратимое при слабом протирании тканью менее чем 6 ч после окончания испытания;

1 - утрата блеска или необратимое изменение цвета менее чем 6 ч после окончания испытания;

2 - размеры и плотности, отличные от вышеописанных;

3 - размеры и плотности, отличные от вышеописанных

4 - более значительная деградация, чем вышеописанная.

Испытание адгезии осуществлялось после испытания погружением, описанного выше, для оценки устойчивости системы красочного покрытия к отделению от субстрата, когда разрезы делаются до субстрата.

Испытание адгезии состояло из нанесения по меньшей мере 6 разрезов в каждом направлении в красочной пленке, до субстрата, с использованием режущего инструмента для формирования штриховой сетки (проиллюстрировано на фиг. 1), с последующей оценкой адгезии квадратов на этой сформированной сетке. Это испытание было завершено при помощи испытания на разрыв, проведенного с использованием липкой ленты на той части пленки, на которую была нанесена такая сетка, при этом его результаты сравнивались с эталонной пленкой, как показано на фиг. 1.

Пространство между двумя царапинами составляло 2 мм. Использовался нож Craft с одним лезвием. Использовалась липкая лента 3 M 2525 (адгезия между 600 и 750 г/см согласно стандарту NF EN 1939). Использовались приборы для определения твердости царапаньем по ISO 2409. Испытание осуще-

ствлялось в трех разных местах на образцах.

Центр липкой ленты располагался на области со штриховой сеткой, параллельно одному из направлений разрезов. На ленту осуществлялось сильное нажатие пальцем в направлении области со штриховой сеткой, примерно по меньшей мере на 20 мм по длине, со сглаживанием деревянным закругленным гребневидным орудием. Для адгезии была выделена по меньшей мере 1 мин. В течение 5 мин после наложения липкой ленты, лента удалялась посредством держания за свободный конец и быстрого отрывания ее, за 0.5-1 с, под углом, насколько это возможно, близким к 60°. Красочная пленка проверялась и классифицировалась согласно размеру отсоединенной площади посредством сравнения с фиг. 1, для каждого из трех разных мест для каждого образца.

Подготовка образца.

Сравнительный пример 0 и примеры 1-4 были подготовлены посредством смешивания компонентов, перечисленных в табл. 1. Использовался полипропиленовый гетерофазный сополимер (PPHC, содержание этилена 8 вес. %). В качестве эластомера использовался этилен-бутиновый мономерный каучук (EBM). В качестве полимолочной кислоты использовалась полимолочная кислота с  $M_n$  15.0-30.0 г/10 мин (согласно ASTM D1238, 210°C при нагрузке 2.16 кг) и удельным весом 1.24 г/куб.см (ASTM D792).

В качестве компатибилизатора использован высокопривитый PP-g-GMA.

Тальк, использованный в этих примерах, имел высокое аспектное соотношение, при этом величина D50 (в соответствии с измерением посредством дифрактометра Malvern 2000) составила 11.0 мкм, в D90 - 26.5 мкм, продается под торговым наименованием HAR® talcs от компании Imerys S.A.

Таблица 1

	Пример 0	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
PPHC (весовых процентов)	57	52	49	42	32
EBM (весовых процентов)	13	13	13	13	13
Talc (весовых процентов)	30	30	30	30	30
PLA (весовых процентов)	0	5	5	10	20
Компатибилизатор (весовых процентов)	0	0	3	5	5
Всего	100	100	100	100	100

Образцы для сравнительного примера 0 (состав А без PLA и без компатибилизатора) и примеров 1-4 были приготовлены посредством смешивания компонентов в экструдере и литья под давлением на пластину. Экструдер был двухшнековым экструдером вытесняющего действия со шнеками, находящимися в зацеплении, с диаметром шнека 26 мм и соотношением длины к диаметру (L/D) 44. Сырой материал подавался через главный фидер Z1. Температурный профиль и параметры шнека показаны в табл. 2 и 3.

Таблица 2

T (°C)	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Шганец
Задано	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Фактически	200	200	200	201	200	200	200	200	199	200	205
Плавление	x	189	x	200	x	200	x	201	x	x	195

Таблица 3

Образцы	302X008
Давление (бар)	31
Крутящий момент (%)	60
Скорость вращения шнека (об./мин)	325/345
Скорость экструзии (м/мин)	29.2
Пропускная мощность (кг/ч)	25

После этого образцы были покрашены. Одна половина каждой пластины была обработана пламенем перед покраской, а во второй половине покраска осуществлялась непосредственно на смесь.

На этапе обработки пламенем использовались следующие параметры.

Расстояние между горелкой и пластинами было 120 мм.

Горелка перемещалась параллельно пластинам со скоростью 450 мм/с.

На этапе обработки пламенем использовалось сочетание воздуха и коммерческого пропана с объемным расходом 480 л/мин для воздуха и 59.2 л/мин для газа.

Все пластины красились посредством системы трехслойной окраски.

1. Грунтовка на растворителе: "gris ardoise, conducteur", поставляется на коммерческой основе компанией Worwag.

2. Подложка на растворителе: "noir obsidien PSA EXL", поставляется компанией Worwag.

3. Лак на растворителе: поставляется на коммерческой основе компанией Worwag.

Результаты для сравнительного примера 0 и примеров 1-4 показаны в табл. 4.

Таблица 4

	Пример 0	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
MFI <sub>2</sub> при 230°C (г/10 мин.) при нагрузке 2.16 кг, ISO 1133	11.6	11.2	9.7	8.6	8
усадка	0.37	0.37	0.33	0.31	0.3
коэффициент линейного теплового расширения CLTE (м/м/К) ASTM D696	41.5	43.1	40.1	33.1	33
Модуль упругости при изгибе (МПа) ISO 178	2749	2961	3204	3360	3672
Модуль упругости при растяжении (МПа) ISO 527-2	2636	2848	2944	3085	3376
Напряжение (МПа) при разрыве ISO 527-2	22	21	24.1	24.1	24.9
Натяжение (%) при разрыве ISO 527-2	3	2.4	2.7	2.4	1.9
Удлинение (%) при разрыве ISO 527-2	29	19.7	29.7	23	15.3
Ударная прочность по Шарпи с надрезом (кДж/м <sup>2</sup> ) при температуре -20°C ISO 180	2.8	1.6	2.7	1.9	1.7
<b>С обработкой пламенем PSA D271327</b>					
Степень вспучивания	1	2	1	1	1
Испытание адгезии	a/a/a	a/a/a	a/a/a	a/a/a	a/a/a
<b>Без обработки пламенем PSA D271327</b>					
Степень вспучивания	3	2	3	2	2
Испытание адгезии	d/a/a	≥e/e/e	≥e/e/c	a/a/a	a/a/a

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ формования изделия с покрытием, содержащий этапы:
  - подготовка смеси, содержащей от общего веса смеси:
    - от 7.0 до 20.0 вес.% полимолочной кислоты;
    - от 5.0 до 42.0 вес.% полипропиленового гетерофазного сополимера (PPHC);
    - от 5 до 40.0 вес.% неорганического наполнителя;
    - от 0.1 до 10.0 вес.% эпоксидно-функционализованного полиолефина или сополимера или терполимера в качестве компатибилизатора;
    - от 0.1 до 40.0 вес.% эластомера, при этом такой эластомер выбран из группы, содержащей этилен-октеновый каучук и этилен-бутеновый мономерный каучук;
  - формование изделия из такой смеси и
  - нанесение, по меньшей мере, частично на это изделие по меньшей мере одного покрытия, при этом способ реализуют без обработки пламенем.
- Способ по п.1, характеризующийся тем, что смесь содержит по меньшей мере от 12 до 20 вес.% полимолочной кислоты от общего веса смеси.
- Способ по любому из пп.1, 2, характеризующийся тем, что формование изделия выполняют посредством литья под давлением.
- Способ по любому из пп.1-3, характеризующийся тем, что покрытие выбрано из группы, содер-

жащей краску, политуру, адгезив, лак и комбинацию таковых.

5. Способ по любому из пп.1, 3, 4, характеризующийся тем, что смесь содержит от 7.0 до 13.0 вес.% полимолочной кислоты от общего веса смеси.

6. Способ по любому из пп.1-5, характеризующийся тем, что эластомер берут в концентрации от 7.0 до 25.0 вес.% от общего веса смеси.

7. Способ по любому из пп.1-6, характеризующийся тем, что смесь содержит от 5.0 до 40 вес.% талька в качестве неорганического наполнителя от общего веса смеси.

8. Способ по любому из пп.1-7, характеризующийся тем, что гетерофазный полипропиленовый сополимер имеет индекс расплава  $MI_2$  от 4.0 г/10 мин до 100.0 г/10 мин, определенный при температуре 230°C под нагрузкой 2.16 кг, согласно ISO 1133.

9. Способ по любому из пп.1-8, характеризующийся тем, что полимолочная кислота имеет индекс расплава  $MI_2$  от 10.0 г/10 мин до 80.0 г/10 мин, определенный при температуре 210°C под нагрузкой 2.16 кг, согласно ASTM D1238.

10. Способ по любому из пп.1-9, характеризующийся тем, что компатибилизатор представляет собой эпоксидно-функционализированный полиолефин, содержащий:

(а) от 50.0 до 99.0 вес.% этиленового мономера;

(б) от 0.1 до 40.0 вес.% ненасыщенного ангидрид-, эпоксидсодержащего мономера или мономера карбоновой кислоты;

(в) от 0.5 до 40.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты или терполимер, содержащий:

(а) от 50.0 до 99.0 вес.% этиленового или стиролового мономера;

(б) от 0.1 до 40.0 вес.% ненасыщенного ангидрид-, эпоксидсодержащего мономера;

(в) от 0.5 до 40.0 вес.% мономера эфира (мет)акриловой кислоты.

11. Способ по любому из пп.1-9, характеризующийся тем, что изделие представляет собой деталь автомобиля.

Classification	Description	Surface of the cross hatched area for which flaking has occurred (For six parallel incisions)
a	The edges of the incisions are perfectly smooth: none of the squares on the cross hatched area has become detached.	-
b	Detachment of small flakes from the coating at the incision intersections affecting approximately 5% of the cross hatched area.	
c	The coating has become detached along the edges and/or at the incision intersections affecting clearly over 5% up to approximately 15% of the cross hatched area.	
d	The coating has become detached along the edges of the incisions partially or totally, in large strips, and/or has become detached partially or totally in various points of the cross hatched area. A cross hatched area representing clearly over 15% up to 35% is affected.	
e	The coating has become detached along the edges of the incisions in large strips and/or a few squares have become detached partially or totally. An area representing clearly over 35% up to 65% is affected.	
> e	All degrees of flaking which cannot be classified under classification e.	-



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2