

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036419**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.09

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

(21) Номер заявки
201990306

(22) Дата подачи заявки
2017.07.18

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА ДЛЯ ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ**

(31) **16182580.7**

(56) WO-A1-2014147103
WO-A1-2008020925

(32) **2016.08.03**

(33) **EP**

(43) **2019.07.31**

(86) **PCT/EP2017/068118**

(87) **WO 2018/024480 2018.02.08**

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

(72) Изобретатель:
**Луммершторфер Томас, Жерабек
Микаэль, Зобчак Лукас, Претшух
Клаудия (АТ)**

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения композита для литых изделий и новому композиту, содержащему волокно на основе целлюлозы и волокно на основе полимера, и литым изделиям, полученным из указанного композита.

В1

036419

036419
В1

Изобретение относится к способу получения нового композиционного материала (далее - композита), армированного волокном на основе целлюлозы и волокном на основе полимера, и литым изделиям, полученным из указанного композита.

Усиленные композиты хорошо известны и достаточно часто применяются в автомобилестроении. В автомобилестроении наблюдается тенденция к снижению углеродного следа материалов. Это ведет к комбинации традиционных термопластов на основе ископаемых, таких как полипропилен с возобновляемыми усилителями, полученными из натуральных волокон или дерева. Такой подход является привлекательным для применения в находящихся на виду и скрытых от взгляда деталях, используемых для внутренней отделки автомобилей, полученных литьем под давлением, но некоторые препятствия потенциально затрудняют успешное использование. Одним из основных недостатков является плохая ударная прочность таких композитных материалов, что еще более выражено при использовании древесных волокон, чем при использовании иных натуральных волокон, таких как конопля или лен, или искусственных целлюлозных волокон, таких как Tencel®. Комбинация недостатков из довольно большого среднего размера частиц (крупные частицы способствуют образованию трещин) и низкого аспектного соотношения приводит к профилю механических свойств от умеренного до плохого, в частности в отношении ударной прочности. В случае использования в таком композите в качестве матрицы гетерофазных сополимеров пропилена с высоким содержанием каучука, ухудшается превосходная ударная прочность основного материала при добавлении древесного волокна даже при низком уровне содержания наполнителя. Предпринимались усилия по улучшению ударной прочности подавлением образования пустот эластомерной фазой композитов PP/древесное волокно добавлением в такие композиты определенного полиэтилена с достижением в результате улучшенной ударной прочности (см., например, неопубликованную европейскую патентную заявку 15181060,3 заявителя), но для достижения значительного эффекта требуется достаточно большое количество полиэтилена.

Следовательно, продолжает существовать потребность в композитах с малой массой, легко получаемыми и имеющими улучшенный баланс между ударной вязкостью и жесткостью, по существу по сравнению с композитами, содержащими только волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве материала усиливающего волокна.

Находка настоящего изобретения состоит в обеспечении композита, содержащего от 25 до 92,5 мас.% от общей массы композита, полипропиленового основного материала со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где полипропиленовый основной материал представляет i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или ii) гомополимер пропилена (hPP); и от 5 до 50 мас.% от общей массы композита волокна на основе целлюлозы (CF); и от 2,5 до 25 мас.% от общей массы композита волокна на основе полимера (PF).

Указанный композит с удлинением при разрыве в пределах от 2,5 до 7,5%, содержит:

а) от 25 до 92,5 мас.% от общей массы композита полипропиленового основного материала (PBM) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где полипропиленовый основной материал (PBM) представляет:

i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или

ii) гомополимер пропилена (hPP); и

б) от 5 до 50 мас.% от общей массы композита волокна на основе целлюлозы (CF); и

с) от 2,5 до 25 мас.% от общей массы композита волокна на основе полимера (PF) с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$,

где массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(CF)/(PF)] составляет по меньшей мере 2:1.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет а) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и/или б) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C), от 150 до 50,0 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO), и/или с) содержание сомономера $\leq 30,0$ мол.% от гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения аморфная фракция (AM) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет а) содержание сомономера в пределах от 30,0 до 60,0 мол.% аморфной фракции (AM) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), и/или б) характеристическую вязкость (IV) в пределах от 1,8 до 4,0 дл/г.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена (hPP) имеет а) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) составляет в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и/или б) температуру плавления, как измерено согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 150°C, и/или с) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), т.е. менее 4,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (hPP).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокна на основе целлюлозы (CF) выбирают из группы, состоящей из дерева, льна, пеньки, джута, соломы, рисовой шелухи, древесного волокна, картона, бумаги, пульпы, необработанной целлюлозы, целлюлозы, ацетата целлюлозы, триацетата целлюлозы, пропионата целлюлозы, ацетата пропионата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, этилметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы (НРС), гидроксипропилметилцеллюлозы (НРМС), этилгидроксипропилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы (СМС) и любых их смесей, и/или имеет средний объемный диаметр ($D_{[4,3]}$) от 1 до 1200 мкм.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения волокна на основе полимера (PF) выбирают из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокна из полиэтилентерефталата (PET), волокна из полиамида (PA) и их смесей, предпочтительно волокно из полиэтилентерефталата (PET) или волокно из поливинилового спирта (PVA).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (PF) имеет i) средний диаметр волокна в пределах от 10 до 30 мкм, и/или ii) прочность на разрыв от 3,0 до 17 сН/дтекс.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения температура плавления T_m согласно ISO 11357-3 волокна на основе полимера (PF) составляет $\geq 42^\circ\text{C}$, предпочтительно на $42\text{-}200^\circ\text{C}$ выше температуры плавления T_m , согласно ISO 11357-3, полипропиленового основного материала.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) $[(CF)/(PF)]$ составляет в пределах от 2,0 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 20,0 и наиболее предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения композит содержит усилитель адгезии (AP) предпочтительно в количестве от 0,1 до 6,0 мас.% от общей массы композита.

Настоящее изобретение относится к способу получения указанного выше композита, включающему стадии:

a) обеспечения полипропиленового основного материала (PBM), как указано в описании настоящего изобретения,

b) обеспечения волокна на основе целлюлозы (CF), как указано в описании настоящего изобретения,

c) обеспечения волокна на основе полимера (PF), как указано в описании настоящего изобретения,

d) смешивания в расплаве волокна на основе целлюлозы (CF) стадии b) с полипропиленом основного материала (PBM) стадии a) с получением, таким образом, усиленного волокна на основе целлюлозы полипропиленового основного материала,

e) пропитки волокна на основе полимера (PF) стадии c) полипропиленом основного материала (PBM) стадии a) с получением, таким образом, усиленного волокна на основе полимера полипропиленового основного материала,

f) смешивания усиленного волокна на основе целлюлозы полипропиленового основного материала, полученного на стадии d), и усиленного волокна на основе полимера полипропиленового основного материала, полученного на стадии e), и

g) литья под давлением смеси, полученной на стадии f),

где стадию e) проводят при использовании пултрузии.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения стадию способа d) проводят при использовании экструзии предпочтительно в двухшнековом экструдере, и/или волокно на основе полимера (PF) стадии c) представляет непрерывное волокно.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии c) полипропиленом основного материала (PBM) стадии a), где пропитку и покрытие проводят таким же или отличающимся полипропиленом основного материала (PBM).

Также настоящее изобретение относится к литому изделию, содержащему композит по настоящему изобретению. Литое изделие предпочтительно представляет изделие, используемое в автомобильной промышленности.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Композит.

Как указано выше, композит должен содержать полипропиленовый основной материал (PBM), волокно на основе целлюлозы (CF) и волокно на основе полимера (PF).

Дополнительно, композит может содержать усилитель адгезии (AP), альфа-нуклеирующие агенты (NU) и/или добавки (A). В одном варианте осуществления настоящего изобретения композит содержит усилитель адгезии (AP). В этом варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительно полипропиленовый основной материал, волокно на основе целлюлозы (CF), волокно на основе полимера (PF) и усилитель адгезии (AP) составляют вместе по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, такое как по меньшей мере 95 мас.% композита от общей массы композита.

Соответственно, в одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения композит состоит из полипропиленового основного материала (PBM), волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF), усилителя адгезии (AP) и необязательных альфа-нуклеирующих агентов (NU) и/или добавок (A).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) $[(CF)/(PF)]$ составляет в пределах от 2,0 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 20,0 и наиболее предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0.

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующему абзацу, предпочтительно массовое соотношение полипропиленового основного материала (PBM) и волокна на основе целлюлозы (CF) $[(PBM)/(CF)]$ составляет в пределах от 0,25 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 20,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,25 до 10,0, такое как в пределах от 2,0 до 6,0.

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующему абзацу, предпочтительно массовое соотношение полипропиленового основного материала (PBM) и волокна на основе полимера (PF) $[(PBM)/(PF)]$ составляет в пределах от 1,0 до 75,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 50,0, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 30,0, такое как в пределах от 4,0 до 25,0.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения общая масса волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) составляет в пределах от 6,0 до 50,0 мас.% от общей массы композита, предпочтительно в пределах от 10,0 до 40,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 15,0 до 37,5 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 17,5 до 35,0 мас.%.

Следовательно, массовое соотношение полипропиленового основного материала (PBM) к сумме волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) $[(PBM)/(CF+PF)]$ предпочтительно в пределах от 1,0 до 15,7, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 10,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,5 до 5,0.

В случае присутствия, массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и усилителя адгезии (AP) $[(CF)/(AP)]$ составляет в пределах от 0,8 до 300,0, более предпочтительно в пределах от 4,0 до 15,0, еще более предпочтительно в пределах от 5,0 до 12,0.

В качестве альтернативы или дополнительно к предшествующему абзацу, предпочтительно массовое соотношение волокна на основе полимера (PF) и усилителя адгезии (AP) $[(PF)/(AP)]$ составляет в пределах от 0,1 до 250,0, более предпочтительно в пределах от 0,8 до 10,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,5 до 6,0.

По существу, предпочтительно композит содержит:

а) от 25,0 до 92,5 мас.%, более предпочтительно от 50,0 до 91,0 мас.%, еще более предпочтительно от 55,0 до 90,0 мас.%, еще более предпочтительно от 58,0 до 89,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 60,0 до 88,0 мас.% полипропиленового основного материала (PBM) от общей массы композита со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где полипропиленовый основной материал (PBM) представляет:

i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (ЕС); или

ii) гомополимер пропилена (hPP); и

б) от 5,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно от 8,6 до 45,0 мас.%, еще более предпочтительно от 10,0 до 40,0 мас.%, еще более предпочтительно, от 12,5 до 35,0 мас.% и наиболее предпочтительно 15,0 до 30,0 мас.% волокна на основе целлюлозы (CF) от общей массы композита; и

в) от 2,5 до 25,0 мас.%, более предпочтительно от 1,4 до 22,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 19,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 18,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 3,0 до 15,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$ от общей массы композита.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композит содержит усилитель адгезии (AP).

Следовательно, по существу предпочтительно композит содержит, предпочтительно состоит из:

а) от 25,0 до 92,5 мас.%, более предпочтительно от 50,0 до 91,0 мас.%, еще более предпочтительно от 55,0 до 90,0 мас.%, еще более предпочтительно от 58,0 до 89,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 60,0 до 88,0 мас.% полипропиленового основного материала (PBM) от общей массы композита со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где материал на основе полипропилена (PBM) представляет:

i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (ЕС); или

ii) гомополимер пропилена (hPP); и

б) от 5,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно от 8,6 до 45,0 мас.%, еще более предпочтительно от 10,0 до 40,0 мас.%, еще более предпочтительно от 12,5 до 35,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 15,0 до 30,0 мас.% волокна на основе целлюлозы (CF) от общей массы композита; и

в) от 2,5 до 25,0 мас.%, более предпочтительно от 1,4 до 20,0 мас.%, еще более предпочтительно от

2,0 до 16,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 16,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 3,0 до 15,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$ от общей массы композита.

а) необязательно вплоть до 6,0 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 6,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 5,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,2 до 4,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,2 до 3,0 мас.% усилителя адгезии (AP) от общей массы композита.

Композит может содержать дополнительно альфа-нуклеирующие агенты (NU) и/или добавки (A). Согласно настоящему изобретению альфа-нуклеирующий агент (NU) не является добавкой (A). Соответственно, предпочтительно композит состоит из вплоть до 5,0 мас.% предпочтительно от $1,0 \times 10^{-5}$ до 4,0 мас.%, более предпочтительно от $2,0 \times 10^{-5}$ до 2,0 мас.% альфа-нуклеирующих агентов (NU) от общей массы композита, и/или вплоть до 8,0 мас.% предпочтительно от 0,1 до 6,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 4,0 мас.% добавок (A) от общей массы композита.

Следует понимать, что сумма полипропиленового основного материала (PBM), волокна на основе целлюлозы (CF), волокна на основе полимера (PF) и необязательных усилителей адгезии (AP), альфа-нуклеирующих агентов (NU) и добавок (A) составляет 100,0 мас.% от общей массы композита.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композит свободен от полиэтилена (PE). По существу, предпочтительно композит свободен от полиэтилена (PE) с плотностью в пределах от 935 до 970 $\text{кг}/\text{м}^3$. Соответственно, предпочтительно композит свободен от полиэтилена высокой плотности (HDPE).

Предпочтительно композит имеет плотность в пределах от 900 до 1100 $\text{кг}/\text{см}^3$, более предпочтительно в пределах от 925 до 1080 $\text{кг}/\text{см}^3$ (было $\text{кг}/\text{м}^3$), еще более предпочтительно в пределах от 930 до 1070 $\text{кг}/\text{см}^3$.

По существу, предпочтительно композит имеет скорость течения расплава MFR_2 (190°C , 5 кг) в пределах от 0,5 до 45,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 0,8 до 42,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 1,0 до 41,0 г/10 мин, такую как в пределах от 1,2 до 40,0 г/10 мин.

Следует понимать, что композит имеет удлинение при разрыве, как измерено согласно ISO 527-4, в пределах от 2,5 до 7,5%, предпочтительно в пределах от 2,5 до 7,0%, более предпочтительно в пределах от 2,5 до 6,5% и наиболее предпочтительно в пределах от 3 до 6%.

Находка настоящего изобретения состоит в том, что композит имеет по существу высокую ударную вязкость. Композит предпочтительно имеет модуль упругости при растяжении по меньшей мере 1000 МПа, предпочтительно в пределах от 1000 до 6000 МПа, более предпочтительно в пределах от 1500 до 5000 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 2000 до 4500 МПа, например от 2000 до 4000 МПа.

Находка настоящего изобретения состоит в том, что композит имеет по существу высокую ударную прочность. Предпочтительно композит имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 3 $\text{кДж}/\text{м}^2$, более предпочтительно в пределах от 3 до 160,0 $\text{кДж}/\text{м}^2$, еще более предпочтительно в пределах от 4 до 120,0 $\text{кДж}/\text{м}^2$ и наиболее предпочтительно в пределах от 5 до 100,0 $\text{кДж}/\text{м}^2$. Предпочтительно ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с таким же композитом, содержащим только волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве материала, усиливающего волокна, т.е. свободен от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере выше на 50%, предпочтительно выше в пределах на 50-20000%, более предпочтительно выше в пределах на 100-10000%, такое как выше в пределах на 120-8000%.

Например, в случае, когда полипропиленовый основной материал композита представляет гомополимер пропилена (hPP), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 3 $\text{кДж}/\text{м}^2$, более предпочтительно в пределах от 3 до 140 $\text{кДж}/\text{м}^2$, еще более предпочтительно в пределах от 4 до 100 $\text{кДж}/\text{м}^2$ и наиболее предпочтительно в пределах от 5 до 80 $\text{кДж}/\text{м}^2$. В таком варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с таким же композитом, содержащим только волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве материала, усиливающего волокна, т.е. свободен от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере выше на 50%, такое как по меньшей мере выше на 200%, предпочтительно выше в пределах на 200-20000%, более предпочтительно выше в пределах на 300-10000%, такое как выше в пределах на 300-8000%.

В случае, когда полипропиленовый основной материал композита представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 3 $\text{кДж}/\text{м}^2$, предпочтительно по меньшей мере 5 $\text{кДж}/\text{м}^2$, более предпочтительно в пределах от 5 до 160 $\text{кДж}/\text{м}^2$, еще более предпочтительно в пределах от 7 до 120 $\text{кДж}/\text{м}^2$ и наиболее предпочтительно в пределах от 7 до 100 $\text{кДж}/\text{м}^2$. В таком варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с таким же композитом, содержащим только волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве материала, усиливающего волокна, т.е. свободен от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере выше на 50%, предпочтительно выше в пределах на 50-1500%, более предпочтительно выше в пределах на 100-1000%, такое как выше в пределах на 120-700%.

Дополнительно или в качестве альтернативы, композит имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 3 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 3 до 160,0 кДж/м², такую как в пределах от 4 до 120,0 кДж/м². Предпочтительно ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с таким же композитом, содержащим только волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве материала, усиливающего волокна, т.е. свободен от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере выше на 50%, предпочтительно выше в пределах на 50-20000%, более предпочтительно выше в пределах на 100-10000%, такое как выше в пределах на 120-8000%.

Например, в случае, когда полипропиленовый основной материал композита представляет гомополимер пропилена (hPP), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 3 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 3 до 140,0 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 3 до 100,0 кДж/м².

В таком варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с таким же композитом, содержащим только волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве материала, усиливающего волокна, т.е. свободен от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере выше на 50%, такое как по меньшей мере выше на 100%, предпочтительно выше в пределах на 100-20000%, более предпочтительно выше в пределах на 110-10000%, такое как выше в пределах на 130-8000%.

В случае, когда полипропиленовый основной материал композита представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 3 кДж/м², предпочтительно по меньшей мере 5 кДж/м², более предпочтительно в пределах от 5 до 160 кДж/м², еще более предпочтительно в пределах от 7 до 120 кДж/м² и наиболее предпочтительно в пределах от 7 до 100 кДж/м². В таком варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита настоящего изобретения выше по сравнению с таким же композитом, содержащим только волокно на основе целлюлозы (CF) в качестве материала, усиливающего волокна, т.е. свободен от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере выше на 50%, предпочтительно выше в пределах на 50-1500%, более предпочтительно выше в пределах на 100-1000%, такое как выше в пределах на 120-700%.

Следует понимать, что композит имеет по существу хорошее соотношение ударная вязкость/жесткость.

Предпочтительно композит имеет соотношение модуля упругости при растяжении и ударной прочности с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/NIS] менее 840, более предпочтительно в пределах от 20 до 840, еще более предпочтительно в пределах от 30 до 838 и наиболее предпочтительно в пределах от 50 до 838. Например, композит имеет соотношение модуля упругости при растяжении к ударной прочности с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/NIS] в пределах от 120 до 500.

Например, в случае, когда полипропиленовый основной материал композита представляет гомополимер пропилена (hPP), композит предпочтительно имеет соотношение модуля упругости при растяжении к ударной прочности с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/NIS] менее 840, более предпочтительно в пределах от 20 до 840, еще более предпочтительно в пределах от 30 до 838 и наиболее предпочтительно в пределах от 50 до 838, такое как в пределах от 120 до 500.

В случае, когда полипропиленовый основной материал композита представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), композит предпочтительно имеет соотношение модуля упругости при растяжении к ударной прочности с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/NIS] менее 840, более предпочтительно в пределах от 20 до 840, еще более предпочтительно в пределах от 30 до 500 и наиболее предпочтительно в пределах от 50 до 300, такое как в пределах от 120 до 250.

Далее будут более подробно описаны отдельные компоненты композита.

Полипропиленовый основной материал.

Композит по настоящему изобретению содержит полипропиленовый основной материал (PBM) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно полипропиленовый основной материал (PBM) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такое как в пределах от 7,0 до 78,0 г/10 мин.

Следует понимать, что полипропиленовый основной материал (PBM) представляет, или гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC), или гомополимер пропилена (hPP).

В случае, когда полипропиленовый основной материал (PBM) представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC). Используемый в описании настоящего изобретения термин "гетерофазный сополимер пропилена" или "гетерофазный" указывает на то, что эластомерный сополимер пропилена (EC) (тонко) диспергирован в (полукристалли-

ческом) полипропилене (PP). Другими словами, (полукристаллический) полипропилен (PP) состоит из матрицы, в которой эластомерный сополимер пропилена (ЕС) образует включения в матрице, т.е. в (полукристаллическом) полипропилене (PP). Следовательно, матрица состоит из (тонко) диспергированных включений, не являющихся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер пропилена (ЕС). Используемый в описании настоящего изобретения термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО), указанные включения можно видеть, например, при использовании микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при использовании DMTA может быть определено присутствие мультифазной структуры за счет наличия по меньшей мере двух различных температур стеклования.

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такое как в пределах от 7,0 до 78,0 г/10 мин. В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 75,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5,0 до 50,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5,0 до 30,0 г/10 мин и наиболее предпочтительно в пределах от 6,0 до 25,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 20,0 г/10 мин.

Как указано выше, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит:

- (a) (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы (М) и
- (b) эластомерный сополимер пропилена (ЕС).

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина, более предпочтительно содержание этилена, равное или менее 30,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 10,0 до 30,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 12,0 до 25,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 14,0 до 22,0 мол.% от гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C), в пределах от 150 до 50,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 22,0 до 50,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 25,0 до 45,0 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 26,0 до 38,0 мас.%.

Предпочтительно содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефина, более предпочтительно содержание этилена аморфной фракции (АМ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) составляет в пределах от 30,0 до 60 мол.%, более предпочтительно в пределах от 35,0 до 55,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 38,0 до 54,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 40,0 до 52,0 мол.% аморфной фракции (АМ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения характеристическая вязкость (IV) аморфной фракции (АМ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) является достаточно высокой. Достаточно высокие показатели характеристической вязкости (IV) улучшают ударную прочность. Соответственно, по существу предпочтительно характеристическая вязкость аморфной фракции (АМ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) составляет выше 1,8 дл/г, более предпочтительно по меньшей мере 2,0 дл/г. С другой стороны, характеристическая вязкость (IV) не должна быть слишком высокой, в противном случае снижается текучесть. Следовательно, характеристическая вязкость аморфной фракции (АМ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) предпочтительно находится в пределах от 1,8 до 4,0 дл/г, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,6 дл/г и еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 3,2 дл/г.

(Полукристаллический) полипропилен (PP) предпочтительно представляет (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) или (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP), последний по существу предпочтителен.

Используемый в описании настоящего изобретения термин "гомополимер пропилена" относится к полипропилену, состоящему главным образом, т.е. из более чем 99,55 мол.%, еще более предпочтительно по меньшей мере из 99,70 мол.% пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в гомополимере пропилена определяются только пропиленовые единицы.

В случае, когда (полукристаллический) полипропилен (PP) представляет (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP), следует понимать, что (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомономеры, такие как этилен и/или C₄-C₈ альфа-олефины и их смеси, в частности, сомономеры представляют этилен и/или C₄-C₆ α-олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) по настоящему изобретению содер-

жит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом, из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. Более предпочтительно (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) содержит помимо пропилена единицы, получаемые из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена.

Дополнительно, следует понимать, что (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) имеет предпочтительно содержание сомономера в пределах от более чем 0,4 до 1,5 мол.%, более предпочтительно в пределах от более чем 0,3 до 1,2 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,4 до 1,0 мол.%.

Используемый в описании настоящего изобретения термин "рандом" указывает на то, что сомомеры (полукристаллического) неупорядоченного сополимера пропилена (R-PP) случайным образом распределены в сополимере пропилена. Используемый в описании настоящего изобретения термин следует понимать согласно IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996).

Как будет описано ниже, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) может быть получен смешиванием (полукристаллического) полипропилена (PP) и эластомерного сополимера пропилена (EC). Однако, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получают при использовании последовательного процесса с использованием реакторов в последовательной конфигурации и работающих при различных условиях реакции.

Как правило, (полукристаллический) полипропилен (PP) получают по меньшей мере в одном первом реакторе и затем эластомерный сополимер пропилена (EC) по меньшей мере в одном втором реакторе.

Дополнительно, понятно, что (полукристаллический) полипропилен (PP), такой как (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет умеренную скорость течения расплава MFR_2 (230°C). Следовательно, предпочтительно (полукристаллический) полипропилен (PP), такой как (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет умеренную скорость течения расплава MFR_2 (230°C). Следовательно, предпочтительно (полукристаллический) полипропилен (PP), такой как (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), как измерено согласно ISO 1133, от 3,0 до 140,0 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую в пределах от 7,0 до 78,0 г/10 мин.

Используемый в описании настоящего изобретения термин "полукристаллический" указывает на то, что полимер не является аморфным. Соответственно, предпочтительно полукристаллический полипропилен (PP) по настоящему изобретению имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), не более чем 10 мас.%, в случае (полукристаллического) гомополимера пропилена (H-PP) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), еще более низкое, т.е. не более чем 6,0 мас.%.

Соответственно, предпочтительно (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее чем 5,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 4,5, такое как в пределах от 1,0 до 3,5 мас.%.

Предпочтительно (полукристаллический) полипропилен (PP) по настоящему изобретению имеет температуру плавления T_m более чем 135°C, более предпочтительно более чем 140°C. В случае (полукристаллического) гомополимера пропилена (H-PP) температура плавления T_m составляет более чем 150°C, такую как по меньшей мере 156°C. Верхние пределы составляют не более чем 168°C, такую как не более чем 167°C.

Второй компонент гетерофазного сополимера пропилена (HECO) представляет эластомерный сополимер пропилена (EC).

Предпочтительно указанный эластомерный сополимер пропилена (EC) содержит единицы, полученные из: пропилена и этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина.

Эластомерный сополимер пропилена (EC) содержит, предпочтительно состоит из единиц, получаемых из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого C_4 - C_{20} α -олефина, такого как C_4 - C_{10} α -олефин, более предпочтительно единицы получают из (i) пропилена и (ii) этилена и по меньшей мере другого α -олефина, выбираемого из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена. Эластомерный сополимер пропилена (EC) дополнительно может содержать единицы, полученные из не сопряженных диенов, однако предпочтительно, чтобы эластомерный сополимер (EC) состоял из единиц, получаемых только из (i) пропилена и (ii) этилена и/или C_4 - C_{20} α -олефинов. Подходящие не сопряженные диены, если используют, включают неразветвленные и разветвленные ациклические диены, такие как 1,4-гексадиен, 1,5-гексадиен, 1,6-октадиен, 5-метил-1, 4-гексадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен, 3,7-диметил-1,7-октадиен и смеси изомеров дигидромирцена и дигидрооцимена, и ациклические диены с единственным кольцом, такие как 1,4-циклогексадиен, 1,5-циклооктадиен, 1,5-циклододекадиен, 4-винил циклогексен, 1-аллил-4-изопропилиден циклогексан, 3-аллил циклопентен, 4-циклогексен и 1-изопропенил-4-(4-бутенил) циклогексан.

Соответственно, эластомерный сополимер пропилена (ЕС) содержит по меньшей мере единицы, получаемые из пропилена и этилена, и может содержать другие единицы, получаемые из дополнительных α -олефинов, как указано выше. Однако, по существу предпочтительно, чтобы эластомерный сополимер пропилена (Е-PP2) содержал единицы, получаемые только из пропилена и этилена, и необязательно не сопряженный диен, как указано выше, такой как 1,4-гексадиен. Следовательно, по существу предпочтительным является полимерный каучук из мономеров этилена, пропилена и не сопряженного диена (EPDM) и/или этилен/пропиленовый каучук (EPR) в качестве эластомерного сополимера пропилена (ЕС), последний наиболее предпочтителен.

В настоящем изобретении содержание единиц, получаемых из пропилена, в эластомерном сополимере пропилена (EP) соизмеримо с содержанием пропилена, определяемым во фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCS). Соответственно, содержание сомономера, такое как содержание этилена в эластомерном сополимере пропилена (ЕС), составляет в пределах от 30,0 до 60 мол.%, более предпочтительно в пределах от 35,0 до 55,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 38,0 до 54,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 40,0 до 52,0 мол.% от эластомерного сополимера пропилена (ЕС).

Как указано выше, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) может быть получен смешиванием (полукристаллического) полипропилена (PP) и эластомерного сополимера пропилена (ЕС). Однако, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получают при использовании последовательного процесса при использовании реакторов в последовательной конфигурации и работающих при различных условиях реакции. Как следствие, каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, может иметь свое собственное распределение молекулярной массы и/или распределение содержания сомономера.

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO) по настоящему изобретению предпочтительно получают при использовании процесса последовательной полимеризации, т.е. многостадийного процесса, известного из предшествующего уровня техники, где (полукристаллический) полипропилен (PP) получают по меньшей мере в одном суспензионном реакторе, предпочтительно в суспензионном реакторе и необязательно в последующем газофазном реакторе, и далее получают эластомерный сополимер пропилена (ЕС) по меньшей мере в одном, т.е. одном или двух газофазном реакторе(ах).

Соответственно, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получают в процесс последовательной полимеризации, включающем стадии:

(a) полимеризации пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина в первом реакторе (R1) с получением первой фракции полипропилена (полукристаллического) полипропилена (PP), предпочтительно указанная первая фракция полипропилена представляет гомополимер пропилена,

(b) перемещения первой фракции полипропилена во второй реактор (R2),

(c) полимеризации во втором реакторе (R2) в присутствии указанной первой фракции полипропилена, пропилена и необязательно по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина с получением второй фракции полипропилена, предпочтительно указанная вторая фракция полипропилена представляет второй гомополимер пропилена, указанная первая фракция полипропилена и указанная вторая фракция полипропилена образуют (полукристаллический) полипропилен (PP), т.е. матрицу гетерофазного сополимера пропилена (HECO),

(d) перемещения (полукристаллического) полипропилена (PP) стадии (c) в третий реактор (R3),

(e) полимеризации в третьем реакторе (R3) в присутствии (полукристаллического) полипропилена (PP), полученного на стадии (c), пропилена и по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина с получением первой фракции эластомерного сополимера пропилена, первая фракция эластомерного сополимера пропилена диспергирована в (полукристаллическом) полипропилене (PP),

(f) перемещения (полукристаллического) полипропилена (PP), в котором диспергирована первая фракция эластомерного сополимера пропилена, в четвертый реактор (R4), и

(g) полимеризация в четвертом реакторе (R4) в присутствии смеси, полученной на стадии (e), пропилена и по меньшей мере одного этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефина с получением второй фракции эластомерного сополимера пропилена, первая и вторая фракции эластомерного сополимера пропилена вместе образуют эластомерный сополимер пропилена (ЕС);

(полукристаллический) полипропилен (PP) и эластомерный сополимер пропилена (ЕС) образуют гетерофазный сополимер пропилена (HECO).

Конечно, в первом реакторе (R1) может быть получена вторая фракция полипропилена, и во втором реакторе (R2) может быть получена первая фракция полипропилена. Это утверждение также верно и для фазы эластомерного сополимера пропилена. Соответственно, в третьем реакторе (R3) может быть получена вторая фракция эластомерного сополимера пропилена, при этом в четвертом реакторе (R4) может быть получена первая фракция эластомерного сополимера пропилена.

Предпочтительно между вторым реактором (R2) и третьим реактором (R3) и необязательно между третьим реактором (R3) и четвертым реактором (R4) происходит мгновенное испарение мономеров.

Используемый в описании настоящего изобретения термин "процесс последовательной полимеризации" указывает на то, что гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получен по меньшей мере в двух реакторах, последовательно соединенных в серию. Соответственно, процесс полимеризации по настоящему изобретению включает по меньшей мере первый реактор (R1) и второй реактор (R2), более предпочтительно первый реактор (R1), второй реактор (R2), третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4). Используемый в описании настоящего изобретения термин "реактор полимеризации" относится к месту, в котором происходит основная полимеризация. Следовательно, в случае, когда способ состоит из двух реакторов полимеризации, это определение не исключает возможности того, что общая система включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Используемый в описании настоящего изобретения термин "состоит из" относится только к закрытой формулировке, с точки зрения реакторов основной полимеризации.

Первый реактор (R1) предпочтительно представляет суспензионный реактор (SR) и может представлять любой реактор непрерывного действия или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. В массе - означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60% (масса/масса) мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор (SR) предпочтительно представляет (для полимеризации в массе) циркуляционный реактор (LR).

Второй реактор (R2) может представлять суспензионный реактор, такой как циркуляционный реактор, такой как первый реактор или в качестве альтернативы -газофазный реактор (GPR).

Третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) предпочтительно представляют газофазные реакторы (GPR).

Такие газофазные реакторы (GPR) могут представлять любой реактор с механическим перемешиванием или реактор с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазный реактор (GPR) представляет реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/с. Следовательно, понятно, что газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем предпочтительно с механической мешалкой.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор (R1) представляет суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), при этом второй реактор полимеризации (R2), третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере четыре, предпочтительно четыре реактора полимеризации, а именно, суспензионный реактор (SR), такой как циркуляционный реактор (LR), первый газофазный реактор (GPR-1), второй газофазный реактор (GPR-2) и третий газофазный реактор (GPR-3), соединенные в серию. Если требуется, то перед суспензионным реактором (SR) располагают реактор предварительной полимеризации.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первый реактор (R1) и второй реактор (R2) представляют суспензионные реакторы (SR), такие как циркуляционные реакторы (LR), в то время как третий реактор (R3) и четвертый реактор (R4) представляют газофазные реакторы (GPR). Соответственно, в способе по настоящему изобретению используют по меньшей мере четыре, предпочтительно четыре реактора полимеризации, а именно два суспензионный реактора (SR), таких как два циркуляционных реактора (LR), первый газофазный реактор (GPR-1) и второй газофазный реактор (GPR-2), соединенные в серию. Если требуется, то перед первым суспензионным реактором (SR) располагают реактор предварительной полимеризации.

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ "циркуляционно-газофазный", такой как предложенный Borealis A/S, Denmark (известный, как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентной литературе, такой как EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO00/68315.

Дополнительный, подходящий суспензионно-газофазный способ представляет способ Sphenpol® от Basell.

Предпочтительно в способе получения сополимера пропилена по настоящему изобретению, т.е. гетерофазного сополимера пропилена (HECO), как было указано выше, условия для первого реактора (R1), т.е. суспензионного реактора (SR), такого как циркуляционный реактор (LR), могут быть следующими:

температура составляет в пределах от 50 до 110°C, предпочтительно составляет в пределах от 60 до 100°C, в пределах от 68 до 95°C,

давление составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно в пределах от 40 до 70 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Затем реакционная смесь из первого реактора (R1) перемещается во второй реактор (R2), т.е. газофазный реактор (GPR-1), т.е. на стадию (c), при этом условия предпочтительно следующие:

температура составляет в пределах от 50 до 130°C, предпочтительно в пределах от 60 до 100°C,

давление составляет в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно в пределах от 15 до 35 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Условия в третьем реакторе (R3) и четвертом реакторе (R4), предпочтительно во втором газофазном реакторе (GPR-2) и третьем газофазном реакторе (GPR-3) аналогичны таковым во втором реакторе (R2).

Время выдержки может варьировать в обеих реакторных зонах.

В одном варианте осуществления способа получения полипропилена по настоящему изобретению время выдержки в реакторе полимеризации в массе, например, в циркуляционном, составляет в пределах от 0,1 до 2,5 ч, например от 0,15 до 1,5 ч, и время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 0,2 до 6,0 ч, такое как от 0,5 до 4,0 ч.

Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в первом реакторе (R1), т.е. суспензионном реакторе (SR), таком как циркуляционный реактор (LR), и/или конденсацией в газофазном реакторе (GPR).

Предпочтительно способ также включает предварительную полимеризацию при использовании каталитической системы, как более подробно описано ниже, содержащей прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и необязательно сокатализатор.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза, главным образом, включает пропилен с небольшим количеством других реагентов и необязательно инертные компоненты, растворенные в нем.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 10 до 60°C, предпочтительно от 15 до 50°C, и более предпочтительно от 20 до 45°C.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Таким образом, давление составляет от 20 до 100 бар, например от 30 до 70 бар.

Предпочтительно все катализирующие компоненты вводят на стадии предварительной полимеризации. Однако, если твердый каталитический компонент (i) и сокатализатор (ii) подают отдельно, возможно введение только части сокатализатора на стадии предварительной полимеризации, а остальную часть вводят на последующих стадиях полимеризации. Также в таких случаях необходимо вводить такое количество сокатализатора на стадии предварительной полимеризации, которое достаточно для прохождения реакции полимеризации.

Также на стадии предварительной полимеризации можно добавлять другие компоненты. Следовательно, для контроля молярной массы на стадии предварительной полимеризации может быть добавлен водород при использовании способа, известного из предшествующего уровня техники. Дополнительно, для предотвращения адгезии частиц друг с другом или стенками реактора могут быть добавлены антистатические добавки.

Точный контроль условий предварительной полимеризации и параметров реакции находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Согласно настоящему изобретению гетерофазный сополимер пропилен (HECO) получают при использовании процесса многостадийной полимеризации, как указано выше, в присутствии каталитической системы, включающей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, содержащий продукт переэтерификации низшего спирта и сложного фталевого эфира.

Прокатализатор может представлять "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта или "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта. Первым будет описан "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, а далее будет описан "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта.

Используемый в описании настоящего изобретения термин "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта включает соединения (TC) переходного металла групп 4-6 IUPAC, соединение металла группы 2, такого как титан, соединение металла группы 2 (MC), такого как магний, и внутренний донор, где указанный внутренний донор (ID) представляет не фталевое соединение, предпочтительно не являющееся сложным эфиром фталевых кислот и еще более предпочтительно не являющееся сложным диэфиром фталевых двухосновных карбоновых кислот, как описано более подробно ниже. "Не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта полностью свободен от нежелательных фталевых соединений. Дополнительно, "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта свободен от любого материала внешней подложки, такого как оксид кремния или $MgCl_2$, но катализатор представляет самонесущий.

"Не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта может быть дополнительно определен способом его получения. Соответственно, "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта предпочтительно получен способом, включающим следующие стадии:

a1) обеспечение раствора по меньшей мере алкокси соединения (Ax) металла группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и спирта (A), содержащего дополнительно к гидроксильной группе по меньшей мере одну группу сложного эфира необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

a2) раствор по меньшей мере алкокси соединения металла группы 2 (Ax'), представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (MC) и спиртовой смеси из спирта (A) и одноатомного спир-

та (В) с формулой ROH, необязательно в органической жидкой реакционной среде; или

а3) обеспечение раствора из смеси алкокси соединения (Ах) группы 2 и алкокси соединения металла (Вх) группы 2, представляющего продукт реакции соединения металла группы 2 (МС) и одноатомного спирта (В) необязательно в органической жидкой реакционной среде; и

б) добавление к указанному раствору со стадии а) по меньшей мере одного соединения (ТС) переходного металла групп 4-6 и

с) получение твердого каталитического компонента в виде частиц,

и добавление внутреннего донора электронов, предпочтительно не фталевого внутреннего донора, на любой стадии перед стадией с).

Внутренний донор (ID) или его предшественник предпочтительно добавляют в раствор стадии а).

Согласно процедуре, указанный выше, "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта может быть получен при использовании способа осаждения или способа отверждения эмульсии (двухфазная система жидкость/жидкость) - в зависимости от физических условий, в частности температуры, используемой на стадиях б) и с).

В обоих способах (осаждение или отверждение эмульсии) получают химически идентичный катализатор.

В способе осаждения проводят комбинирование раствора стадии а), по меньшей мере одного соединения переходного металла (ТС) стадии б) и всю реакционную смесь выдерживают при температуре по меньшей мере 50°C, более предпочтительно при температуре в пределах от 55 до 110°C, более предпочтительно в пределах от 70 до 100°C для обеспечения полного осаждения каталитического компонента в форме твердых частиц (стадия с).

В способе отверждения эмульсии на стадии б) в раствор стадии а), как правило, добавляют по меньшей мере одно соединение переходного металла (ТС) при более низкой температуре, такой как от -10 до менее 50°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Во время перемешивания эмульсии температуру, как правило, поддерживают от -10 до менее 40°C, предпочтительно от -5 до 30°C. Капли диспергированной фазы эмульсии образуют активную композицию "не фталевого" прокатализатора Циглера-Натта. Стадию отверждения (стадия с) каплей соответствующим образом проводят нагреванием эмульсии до температуры от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 110°C.

В настоящем изобретении предпочтительно используют "не фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, полученный способом отверждения эмульсии.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на стадии а) используют раствор а2) или а3), т.е. раствор (Ах') или раствор из смеси (Ах) и (Вх).

Предпочтительно металлом группы 2 (МС) является магний.

Алкокси соединения магния (Ах), (Ах') и (Вх) могут быть получены *in situ* на первой стадии процесса получения катализатора, стадии а), реактивованием соединения магния с указанным выше спиртом(ами), или указанные алкокси соединения магния могут представлять отдельно полученные алкокси соединения магния, или они могут быть даже коммерчески доступными как готовые алкокси соединения магния и использованы в качестве получения катализатора по настоящему изобретению.

Иллюстрирующие примеры таких предпочтительных спиртов (А) представляют моноэфиры двухатомных спиртов (моноэфиры гликоля). Предпочтительные спирты (А) представляют C₂-C₄ моноэфиры гликоля, где эфирные группы содержат от 2 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода. Предпочтительные примеры представляют 2-(2-этилгексилокси) этанол, 2-бутилокси этанол, 2-гексилокси этанол и 1,3-пропилен-гликоль-монобутил простой эфир, 3-бутоксид-2-пропанол, с 2-(2-этилгексилокси)этанол и 1,3-пропилен-гликоль-монобутил простым эфиром, по существу предпочтительным является 3-бутоксид-2-пропанол.

Иллюстрирующие одноатомные спирты (В) представляют таковые с формулой ROH, где R представляет прямолинейный или разветвленный C₆-C₁₀-алкильный остаток. Наиболее предпочтительным одноатомным спиртом является 2-этил-1-гексанол или октанол.

Предпочтительно используют смесь алкокси соединения Mg (Ах) и (Вх) или смесь спиртов (А) и (В), соответственно, и используют в молярном соотношении Вх:Ах или В:А от 8:1 до 2:1, более предпочтительно от 5:1 до 3:1.

Алкокси соединения магния может представлять продукт реакции указанного выше спирта(ов), и соединения магния выбирают из соединений диалкилов магния, алкоксидов алкильных соединений магния, диалкоксидов магния и галогенидов алкоксисоединений магния и галогенидов алкилмагния. Алкильные группы могут представлять идентичные или отличающиеся группы C₁-C₂₀-алкила, предпочтительно C₂-C₁₀-алкила. Типичные используемые алкоксиды алкильных соединений магния представляют бутоксид этил-магния, пентоксид бутил-магния, бутоксид октил-магния и октоксид октил-магния. Предпочтительно используют диалкил магния. Наиболее предпочтительно диалкил магния представляет бутил-октил магния или бутил-этил магния.

Также возможно, чтобы соединение магния прореагировало дополнительно к спирту (А) и спирту (В) также с многоатомным спиртом(С) с формулой R'(OH)_m с получением указанных алкоксидных соединений магния. Предпочтительные многоатомные спирты, если их используют, представляют спирты,

где R" представляет прямоцепочечный, циклический или разветвленный C₂-C₁₀ углеводородный остаток, и m представляет целое число от 2 до 6.

Следовательно, алкоксисоединения магния стадии а) выбраны из группы, состоящей из диалкоксидных соединений магния, диарилкоксильных соединений магния, галогенидов алкилоксильных соединений магния, галогенидов арилкоксильных соединений магния, алкоксидов алкильных соединений магния, алкоксидов арильных соединений магния и арилоксидов алкильных соединений магния. Дополнительно, может быть использована смесь дигалогенида магния и диалкоксида магния.

Растворители, используемые для получения катализатора по настоящему изобретению, могут быть выбраны из ароматических и алифатических прямоцепочечных, разветвленных и циклических углеводородов с от 5 до 20 атомами углерода, предпочтительно с 5 до 12 атомами углерода, или их смесей. Подходящие растворители включают бензол, толуол, кумол, ксилол, пентан, гексан, октан и нонан. По существу, предпочтительными являются гексаны и пентаны.

Соединение Mg, как правило, составляет от 10 до 50 мас.% раствора указанного выше растворителя. Типичные коммерчески доступные соединения Mg, по существу растворяются в толуоле или гептанах, составляют 20-40 мас.% растворов в толуоле или гептанах.

Реакция получения комплекса соединения магния (MC) может быть проведена при температуре от 40 до 70°C. Наиболее подходящую температуру выбирают в зависимости от используемого соединения Mg и спирта(ов).

Соединение переходного металла группы 4-6 предпочтительно представляет соединение титана, наиболее предпочтителен галогенид титана, такой как TiCl₄.

Внутренний донор (ID), используемый в осаждении катализатора, используемого в настоящем изобретении, предпочтительно выбирают из сложных (ди)эфиров нефталевых карбоновых (ди)кислот, 1,3-диэфиров, производных и их смесей. По существу, предпочтительными донорами являются сложные диэфиры мононенасыщенных дикарбоновых кислот, в частности сложными эфирами являются эфиры, принадлежащие к группе, состоящей из малонатов, маленатов, цитраконатов, глутаратов, циклогексен-1,2-дикарбоксилатов и бензоатов, и любые производные и/или их смеси. Предпочтительные примеры представляют, например, замещенные маленаты и цитраконаты, наиболее предпочтительно цитраконаты.

В способе получения при использовании эмульсии двухфазная система жидкость-жидкость может быть получена простым перемешиванием и необязательно добавлением (дополнительного) растворителя(ей) и добавок, таких как агент, минимизирующий турбулентность (ТМА), и/или эмульгирующие агенты, и/или стабилизаторы эмульсии, такие как поверхностно-активные вещества, например, которые используют известным способом для облегчения образования и/или стабилизации эмульсии. Предпочтительно поверхностно-активные вещества представляют класс на основе акриловых или метакриловых полимеров. По существу, предпочтительными являются неразветвленные C₁₂-C₂₀ (мет)акрилаты, такие как поли(гексадецил)метакрилат и поли(октадецил)метакрилат и их смеси. Агент, минимизирующий турбулентность, если его используют, предпочтительно выбирают из α-олефиновых полимеров из α-олефиновых мономеров с от 6 до 20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен или полидодецен, или их смесей. Наиболее предпочтительным является полидецен.

Твердый продукт в форме частиц, полученный осаждением или способом отверждения эмульсии, может быть промыт по меньшей мере однократно, предпочтительно по меньшей мере дважды, наиболее предпочтительно по меньшей мере трижды ароматическими и/или алифатическими углеводородами, предпочтительно толуолом, гептаном или пентаном. Далее катализатор может быть высушен при использовании, как выпаривания, так и мгновенного испарения азотом, или может быть суспендирован в маслянистой жидкости без проведения стадии сушки.

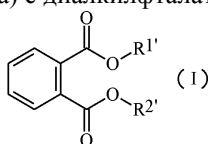
Конечный полученный "не фталевый" катализатор Циглера-Натта предпочтительно находится в форме частиц, как правило, со средним диаметром в пределах от 5 до 200 мкм, предпочтительно от 10 до 100 мкм. Частицы компактны, имеют низкую пористость и площадь поверхности менее 20 г/м², более предпочтительно менее 10 г/м². Типичное количество Ti составляет от 1 до 6 мас.%, Mg от 10 до 20 мас.% и донора от 10 до 40 мас.% каталитической композиции.

Подробное описание катализаторов приведено в WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 и EP 2610272, которые введены здесь ссылкой в полном объеме.

"Фталевый" прокатализатор Циглера-Натта получают:

а) реагированием аддукта в виде спрея в кристаллизованной форме или форме отвержденной эмульсии MgCl₂ и C₁-C₂-спирта с TiCl₄

б) реагированием продукта со стадии а) с диалкилфталатом с формулой (I)



где R^{1'} и R^{2'} представляют независимо, по меньшей мере, C₅-алкил, при условиях, когда между указанными C₁-C₂-спиртом и указанным диалкилфталатом с формулой

(I) происходит транс-этерификация с получением внутреннего донора

с) промывкой продукта со стадии b) или

d) необязательно проведением реакции продукта со стадии с) с дополнительным $TiCl_4$.

"Фталевый" прокатализатор может быть получен, как описано, например, в патентных заявках WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0491566. Содержание этих документов введено здесь ссылкой.

Сначала из $MgCl_2$ и C_1 - C_2 спирта получают аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил и n составляет 1-6. В качестве спирта предпочтительно используют этанол.

В качестве носителя катализатора используют аддукт, который сначала расплавляют, затем подвергают кристаллизации распылением или отверждением эмульсии.

На следующей стадии полученный кристаллизацией распылением или отверждением эмульсии аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, и n составляет 1-6, контактирует с $TiCl_4$ с получением титанизованного носителя, который подвергают следующим стадиям:

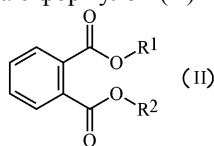
нанесение на указанный титанизованный носитель:

(i) диалкилфталата с формулой (I) с $R^{1'}$ и $R^{2'}$, представляющими независимо, по меньшей мере, C_5 -алкил, такой как, по меньшей мере, C_8 -алкил или предпочтительно

(ii) диалкилфталата с формулой (I) с $R^{1'}$ и $R^{2'}$, представляющими одинаковый и представляющими, по меньшей мере, C_5 -алкил, такой как, по меньшей мере, C_8 -алкил, или более предпочтительно

(iii) диалкилфталата с формулой (I), выбранного из группы, состоящей из пропилгексилфталата (PrHP), диоктилфталата (DOP), ди-изо-децилфталата (DIDP) и дитридецилфталата (DTDP), еще более предпочтительно диалкилфталата с формулой (I), представляющего диоктилфталат (DOP), такой как ди-изо-октилфталат или диэтилгексилфталат, в частности диэтилгексифталат, с получением первого продукта;

проведение обработки указанного первого продукта при условиях, подходящих для транс-этерификации, т.е. при температуре выше $100^\circ C$, предпочтительно в пределах от 100 до $150^\circ C$, более предпочтительно в пределах от 130 до $150^\circ C$, таким образом, что указанный метанол или этанол переэтерифицируется указанными сложными группами указанного диалкилфталата с формулой (I) с получением предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, более предпочтительно 90 мол.%, наиболее предпочтительно 95 мол.%, диалкилфталата с формулой (II)



где R^1 и R^2 представляют метил или этил, предпочтительно этил, диалкилфталат с формулой (II) представляет внутренний донор; и

извлечение указанного продукта переэтерификации в качестве композиции прокатализатора (компонент (i)).

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, n составляет 1-6, расплавляют и затем расплав предпочтительно инжестируют при использовании газа в охлажденный растворитель или охлажденный газ, таким образом, аддукт кристаллизуется в морфологически предпочтительную форму, как, например, описано в WO 87/07620.

Этот кристаллизованный аддукт предпочтительно используют в качестве носителя катализатора, и он вступает в реакцию с используемым в настоящем изобретении прокатализатором, как описано в WO 92/19658 и WO 92/19653.

Поскольку остаток катализатора удаляют экстрагированием, получают аддукт титанизованного носителя и внутренний донор, в котором изменена группа, происходящая от сложного эфира спирта.

В случае, когда на носителе остается достаточное количество титана, он будет активным элементом прокатализатора.

В противном случае, титанизацию повторяют после указанной выше обработки для обеспечения достаточной концентрации титана и, следовательно, активности.

Предпочтительно "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, используемый в настоящем изобретении, содержит максимально 2,5 мас.% титана, предпочтительно максимально 2,2 мас.%, более предпочтительно максимально 2,0 мас.%. Содержание донора предпочтительно составляет в пределах от 4 до 12 мас.% и более предпочтительно в пределах от 6 до 10 мас.%.

Более предпочтительно "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, используемый в настоящем изобретении, получают при использовании этанола в качестве спирта и диоктилфталата (DOP) в качестве диалкилфталата с формулой (I), с получением диэтилфталата (DEP) в качестве соединения внутреннего донора.

Еще более предпочтительно "фталевый" прокатализатор Циглера-Натта, используемый в настоящем изобретении, представляет катализатор, описанный в части Примеров; в частности, при использова-

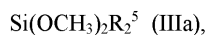
нии диоктилфталата в качестве диалкилфталата с формулой (I).

Для получения сополимера пропилена, т.е. гетерофазного сополимера пропилена (HECO) по настоящему изобретению, используют каталитическую систему, предпочтительно включающую дополнительно к специальному прокатализатору Циглера-Натта ("не фталевому" или "фталевому") металлоорганический сокатализатор в качестве компонента (ii).

Соответственно, предпочтительно выбирать сокатализатор из группы, состоящей из триалкилалюминия, такого как триэтилалюминий (TEA), хлорида диалкилалюминия и сесквихлорида алкилалюминия.

Компонент (iii) каталитической системы, используемый в качестве внешнего донора, представлен формулой (IIIa) или (IIIb).

Формула (IIIa):



где R^5 представляет разветвленную алкильную группу с в пределах от 3 до 12 атомов углерода, предпочтительно разветвленная алкильная группа имеет в пределах от 3 до 6 атомов углерода, или циклоалкил с в пределах от 4 до 12 атомов углерода, предпочтительно циклоалкил, имеющий в пределах от 5 до 8 атомов углерода.

По существу, предпочтительно, чтобы R^5 был выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Формула (IIIb)



где R^x и R^y могут быть одинаковыми или отличаться и представляют углеводородную группу с от 1 до 12 атомами.

R^x и R^y могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомов, разветвленной алифатической или ароматической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами и циклической алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами.

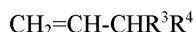
По существу, предпочтительно, чтобы R^x и R^y были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, n-пропила, n-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, трет-бутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно оба, и R^x , и R^y являются одинаковыми, еще более предпочтительно оба, и R^x , и R^y являются этильной группой.

Более предпочтительно внешний донор представляет таковой с формулой (IIIa), такой как дициклопентил диметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$, диизопропил диметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

Наиболее предпочтительно внешний донор представляет дициклопентил диметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения прокатализатор Циглера-Натта может быть модифицирован проведением полимеризации винилового соединения в присутствии каталитической системы, включающей специальный прокатализатор Циглера-Натта (компонент (i)), внешний донор (компонент (iii)) и необязательно сокатализатор (компонент (iii)), где виниловое соединение 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 для получения гетерофазного сополимера пропилена [HECO] по настоящему изобретению используют модифицированный катализатор. В качестве α -нуклеирующего агента может выступать полимеризованное виниловое соединение.

Касательно модификации катализатора ссылка делается на международные патентные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO00/68315, введенные здесь ссылками в отношении условий реакции модификации катализатора, наряду с реакцией полимеризации.

В качестве альтернативы, полипропилен основного материала представляет гомополимер пропилена (hPP).

В случае, когда полипропиленовый основной материал представляет гомополимер пропилена (hPP), термин гомополимер пропилена (hPP) широко понимается и, таким образом, охватывает также варианты осуществления настоящего изобретения, в которых смешаны различные гомополимеры. В частности, используемый в описании настоящего изобретения термин "гомополимер пропилена (hPP)" также может охватывать варианты осуществления настоящего изобретения, в которых смешаны два или более, такие как три гомополимера пропилена с отличающейся скоростью течения расплава. Соответственно, в одном варианте осуществления настоящего изобретения используемый в описании настоящего изобретения термин "гомополимер пропилена (hPP)" охватывает только один гомополимер пропилена с одной конкретной скоростью течения расплава, предпочтительно составляющей в указанных ниже пределах. В другом варианте осуществления настоящего изобретения используемый в описании настоящего

изобретения термин "гомополимер пропилена (hPP)" относится к смеси двух или трех, предпочтительно двух гомополимеров пропилена с отличающейся скоростью течения расплава. Предпочтительно два или три гомополимера пропилена имеют скорость течения расплава, составляющую в указанных ниже пределах. Согласно настоящему изобретению скорость течения расплавов отличается, когда разница между скоростями течения расплава MFR₂ (230°C) двух гомополимеров пропилена составляет по меньшей мере 5 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 10 г/10 мин, такую как по меньшей мере 15 г/10 мин.

Используемый в описании настоящего изобретения термин "гомополимер пропилена (hPP)" относится к полипропилену, который по существу состоит, т.е. более чем на 99,5 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 99,70 мол.% из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в гомополимере пропилена определяются только пропиленовые единицы.

Гомополимер пропилена (hPP) по настоящему изобретению должен иметь скорость течения расплава MFR₂ (230°C) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно гомополимер пропилена (hPP) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно гомополимер пропилена (hPP) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 78,0 г/10 мин.

Гомополимер пропилена (hPP) предпочтительно представляет изотактический гомополимер пропилена. Соответственно, понятно, что гомополимер пропилена (hPP) имеет довольно высокую концентрацию пентад, т.е. выше чем 90 мол.%, более предпочтительно выше чем 92 мол.%, еще более предпочтительно выше чем 93 мол.% и еще более предпочтительно выше чем 95 мол.%, такую как выше чем 99 мол.%.

Предпочтительно гомополимер пропилена (hPP) имеет температуру плавления T_m, как измерено согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 150°C, более предпочтительно по меньшей мере 155°C, более предпочтительно в пределах от 150 до 168°C, еще более предпочтительно в пределах от 155 до 167°C и наиболее предпочтительно в пределах от 160 до 167°C.

Дополнительно, гомополимер пропилена (hPP) имеет довольно низкое содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), т.е. менее 4,5 мас.%, более предпочтительно менее 4,0 мас.%, еще более предпочтительно менее 3,7 мас.%. Следовательно, понятно, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), составляет в пределах от 0,5 до 4,5 мас.%, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 4,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 1,5 до 3,5 мас.%.

Дополнительно или в качестве альтернативы, гомополимер пропилена (hPP) имеет плотность в пределах от 850 до 1000 кг/см³, более предпочтительно в пределах от 875 до 950 кг/м³, еще более предпочтительно в пределах от 890 до 925 кг/см³.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена (hPP) имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ISO 179-1eA, составляющую в пределах от 1,0 до 10,0 кДж/м², предпочтительно от 1,0 до 8,0 кДж/м² и наиболее предпочтительно от 1,5 до 5,0 кДж/м².

Гомополимер пропилена (hPP), подходящий для композита по настоящему изобретению, доступен из множества различных коммерческих источников и может быть получен при использовании способов, известных из предшествующего уровня техники. Например, гомополимер пропилена (hPP) может быть получен в присутствии катализатора с единым центром полимеризации на металле или катализатора Циглера-Натта, последний является предпочтительным.

Полимеризация гомополимера пропилена (hPP) может представлять полимеризацию в массе, предпочтительно ее проводят в так называемом циркуляционном реакторе. В качестве альтернативы, полимеризацию гомополимера пропилена (hPP) проводят при использовании двухстадийной полимеризации или многостадийной полимеризации в комбинации с циркуляционным реактором, работающим в суспензионной фазе и одним или более газофазным реактором, например, используемым в процессе получения полипропилена Vorstar®.

Предпочтительно в указанном выше способе получения гомополимера пропилена (hPP) условия в реакторе для стадии полимеризации в массе следующие:

температура в пределах от 40 до 110°C, предпочтительно от 60 до 100°C, от 70 до 90°C,

давление в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 60 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Далее реакционная смесь из реактора полимеризации в массе может быть перемещена в газофазный реактор, при этом условия предпочтительно являются следующими:

температура в пределах от 50 до 130°C, предпочтительно от 60 до 100°C,

давление в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 35 бар,

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Время выдержки может варьировать в обеих реакторных зонах. В одном варианте осуществления настоящего изобретения способа получения пропиленового полимера время выдержки в реакторе поли-

меризации в массе, например циркуляционном, составляет в пределах от 0,5 до 5 ч, например от 0,5 до 2 ч, и время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 1 до 8 ч.

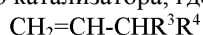
Если требуется, полимеризация может быть проведена при использовании известного способа при сверхкритических условиях в массе, предпочтительно в циркуляционном реакторе, и/или при использовании конденсации в газофазном реакторе.

Как указано выше, гомополимер пропилена (hPP) предпочтительно представляет полученный при использовании каталитической системы Циглера-Натта.

Соответственно, указанный выше способ проводят при использовании катализатора Циглера-Натта, в частности, катализатора Циглера-Натта с высоким выходом продукта (так называемый четвертого и пятого поколения, в отличие от катализатора Циглера-Натта с низким выходом продукта, так называемый второго поколения). Подходящий катализатор Циглера-Натта по настоящему изобретению включает катализирующий компонент, сокатализирующий компонент и по меньшей мере один донор электронов (донор внутреннего и/или внешнего электрона, предпочтительно, по меньшей мере, внешний донор). Предпочтительно катализирующий компонент представляет катализирующий компонент на основе Ti-Mg, и, как правило, сокатализатор представляет соединение на основе алкила Al. В частности, подходящие катализаторы описаны в US 5234879, WO 92/19653, WO 92/19658 и WO 99/33843.

Предпочтительные внешние доноры представляют известные доноры на основе силана, такие как дициклопентил диметоксисилан или циклогексилметил диметоксисилан.

Если требуется, каталитическую систему Циглера-Натта модифицируют полимеризацией виниловым соединением в присутствии указанного катализатора, где виниловое соединение имеет формулу



где R³ и R⁴ вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода. Модифицированный таким образом катализатор используют для получения гомополимера пропилена (hPP) для осуществления α -зародышеобразования полимера, композиции (Co) и, следовательно, всего тотального литого изделия (BNT-технология).

В одном варианте осуществления способа получения указанного выше гомополимера пропилена (hPP) по настоящему изобретению в процессе используют циркуляционную фазу или газофазную фазу, такую, как разработанная Borealis, известную, как технология Borstar®, описанную, например, в EP 0887379 A1 и WO 92/12182.

Волокно на основе целлюлозы (CF).

Композит по настоящему изобретению должен содержать волокно на основе целлюлозы (CF). Волокно на основе целлюлозы (CF) может представлять усиливающее (высокое аспектное соотношение) или не усиливающее (низкое аспектное соотношение). Аспектное соотношение определяют, как соотношение между длиной и эффективным диаметром частицы наполнителя. Предпочтительно волокно на основе целлюлозы (CF) имеет аспектное соотношение в пределах от 2,0 до 13,0, более предпочтительно в пределах от 2,5 до 7,0, еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до от 5,0.

Предпочтительно волокно на основе целлюлозы (CF) имеет средний объемный диаметр (D[4,3]) от 1 до 1200 мкм, более предпочтительно от 40 до 1000 мкм, еще более предпочтительно от 100 до 600 мкм.

Целлюлоза может быть получена из любого источника, включая побочные продукты деревообработки/лесного и сельского хозяйства. Соответственно, волокно на основе целлюлозы (CF) предпочтительно выбирают из группы, состоящей из дерева, льна, пеньки, джута, соломы, рисовой шелухи, древесного волокна, картона, бумаги, пульпы, необработанной целлюлозы, целлюлозы, ацетата целлюлозы, триацетата целлюлозы, пропионата целлюлозы, ацетата пропионата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, этилметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы (HPC), гидроксипропилметилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC), этилгидроксипропилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы (СМС) и любых их смесей. Волокно на основе целлюлозы (CF) по существу выбирают из группы, состоящей из древесной муки, бумаги, пульпы, необработанной целлюлозы и целлюлозы. Наиболее предпочтительно волокно на основе целлюлозы (CF) представляет древесную муку.

Волокно на основе полимера (PF).

Композит по настоящему изобретению должен содержать волокно на основе полимера (PF) с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$.

Следует понимать, что волокно на основе полимера (PF), как правило, улучшает такой показатель, как удлинение к моменту разрыва и ударную вязкость композита по настоящему изобретению, в частности, по сравнению с композитом, содержащим в качестве усиливающего волокна только волокно на основе целлюлозы (CF).

Используемый в описании настоящего изобретения термин "волокно на основе полимера (PF)" относится к волокну, не являющемуся волокном на основе целлюлозы. То есть волокно на основе полимера (PF) отличается от волокна на основе целлюлозы (CF). Дополнительно, используемый в описании настоящего изобретения термин "волокно на основе полимера (PF)" относится к волокну, которое не явля-

ется полипропиленом, такому как полипропиленовое волокно.

Одно из конкретных требований для волокна на основе полимера (PF) является то, что его температура плавления $T_m \geq 210^\circ\text{C}$. Предпочтительно волокно на основе полимера (PF) имеет температуру плавления T_m в пределах от 210 до 350°C , более предпочтительно в пределах от 210 до 300°C .

Следовательно, температура плавления T_m согласно ISO 11357-3 волокна на основе полимера (PF) на $\geq 42^\circ\text{C}$, предпочтительно выше на $42\text{-}200^\circ\text{C}$ температуры плавления T_m согласно ISO 11357-3 полипропиленового основного материала. Более предпочтительно температура плавления T_m согласно ISO 11357-3 волокна на основе полимера (PF) на $\geq 50^\circ\text{C}$, еще более предпочтительно выше на $50\text{-}200^\circ\text{C}$ и наиболее предпочтительно выше на $50\text{-}180^\circ\text{C}$, например выше на $50\text{-}120^\circ\text{C}$, температуры плавления T_m согласно ISO 11357-3 полипропилена основного материала.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (PF) имеет среднюю длину волокна от 0,2 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 20 мм.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (PF) имеет средний диаметр от 10 до 30 мкм, предпочтительно от 12 до 28 мкм.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (CF) имеет прочность на разрыв по меньшей мере от 3,0 вплоть до 17 сН/дтексы, наиболее предпочтительно по меньшей мере от 4,0 вплоть до 17 сН/дтекс.

Дополнительно или в качестве альтернативы, волокно на основе полимера (CF) предпочтительно имеет модуль Юнга в пределах от 3,0 до 35 Н/текс и наиболее предпочтительно в пределах от 3,0 до 30 Н/текс (ISO 5079).

Например, волокно на основе полимера (CF) выбирают из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокна из полиэтилентерефталата (PET), полиамидного волокна (PA) и их смесей. Предпочтительно волокно на основе полимера (CF) представляет волокно из поливинилового спирта (PVA). Наиболее предпочтительно волокно на основе полимера (CF) представляет волокно из полиэтилентерефталата (PET).

PVA волокна хорошо известны из предшествующего уровня техники и предпочтительно получены при использовании способа формования влажным или сухим вытяжением.

Сам PVA синтезируют из ацетилена [74-86-2] или этилена [74-85-1] реакцией уксусной кислоты (и кислорода в присутствии этилена) в присутствии катализатора, такого как ацетат цинка, с получением винилацетата [108-05-4], который затем полимеризуют в метаноле. Полученный полимер подвергают метанолизу с гидроксидом натрия, при этом PVA осаждается из раствора метанола.

PVA, используемый для получения волокна, как правило, имеет степень полимеризации не более чем 1000, предпочтительно не более чем 1200 и более предпочтительно не более чем 1500, Наиболее предпочтительно PVA имеет степень полимеризации около 1700, например, 1500 вплоть до 2000. Степень гидролиза винилацетата, как правило, составляет по меньшей мере 99 мол.%

Механические свойства PVA волокна варьируют в зависимости от условий получения волокна, таких как способ вытяжения, и условий получения сырьевого материала PVA.

PVA волокна могут быть в форме (мульти)филаментных нитей или штапельных волокон.

PVA волокна характеризуются высокой прочностью, низким удлинением и высокими показателями модулей. Подходящие PVA волокна предпочтительно имеют прочность на разрыв от 3,0 до 17,0 сН/дтекс, более предпочтительно от 4,0 до 17,0 сН/дтекс, еще более предпочтительно от 6,0 до 14,0 сН/дтекс и наиболее предпочтительно от 7,0 до 13,0 сН/дтекс.

Дополнительно, такие PVA волокна предпочтительно имеют Модуль Юнга в пределах от 3,0 до 35,0 Н/текс, предпочтительно в пределах от 10,0 до 30,0 Н/текс и более предпочтительно в пределах от 15,0 до 25,0 Н/текс (ISO 5079).

Подходящие для настоящего изобретения PVA волокна имеют среднюю длину волокна от 0,2 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 20 мм.

Средний диаметр подходящего PVA волокна составляет в пределах от 10 до 30 мкм, предпочтительно в пределах от 12 до 24 мкм, еще более предпочтительно в пределах от 12 до 20 мкм и наиболее предпочтительно в пределах от 12 до 18 мкм.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения PVA волокна имеют плотность в пределах от 1100 до 1400 кг/м^3 , предпочтительно в пределах от 1200 до 1400 кг/м^3 .

Дополнительно, поверхность PVA волокна, подходящего для настоящего изобретения, обрабатывают так называемым проклеивающим агентом. Это может быть осуществлено при использовании известных способов, такого как, например, погружение волокна в танк, в котором находится проклеивающий агент, обжим и последующая сушка в канальной сушильной печи или при использовании горячего вала или горячей пластины.

Примеры проклеивающих агентов включают полиолефиновую смолу, полиуретановую смолу, полиэстровую смолу, акриловую смолу, эпоксидную смолу, крахмал, растительные масла, модифицированный полиолефин. Количество проклеивающего агента относительно волокна из поливинилового спирта находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобре-

тение, и может составлять, например, в пределах от 0,1 до 10 частей по массе проклеивающего агента относительно 100 частей по массе волокна из поливинилового спирта.

В проклеивающий агент может быть введен агент обработки поверхности для улучшения смачиваемости или адгезии между волокном из поливинилового спирта и композицией полипропилена.

Примеры агента обработки поверхности включают силановые сшивающие агенты, титанатные сшивающие агенты, алюминиевые сшивающие агенты, хромовые сшивающие агенты, циркониевые сшивающие агенты, борсодержащие сшивающие агенты, предпочтительными являются силановые сшивающие агенты или титанатные сшивающие агенты, и более предпочтительными являются силановые сшивающие агенты.

РЕТ волокна могут быть в форме (мульти)филаментных нитей или штапельных волокон.

РЕТ волокна характеризуются высокой прочностью, низким удлинением и высокими показателями модулей. Подходящие РЕТ волокна предпочтительно имеют прочность на разрыв от 3,0 до 17,0 сН/дтекс, более предпочтительно от 3,0 до 13,0 сН/дтекс, еще более предпочтительно от 4,0 до 11,0 сН/дтекс и наиболее предпочтительно от 5,0 до 9,0 сН/дтекс.

Дополнительно, такие РЕТ волокна предпочтительно имеют модуль Юнга в пределах от 3,0 до 35 Н/текс, предпочтительно в пределах от 3,0 до 17 Н/текс, более предпочтительно в пределах от 5,0 до 15 Н/текс и наиболее предпочтительно в пределах от 6 до 12 Н/текс (ISO 5079).

Подходящие для настоящего изобретения РЕТ волокна имеют среднюю длину волокна от 0,2 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 20 мм.

Средний диаметр подходящего РЕТ волокна составляет в пределах от 10 до 30 мкм, предпочтительно в пределах от 12 до 28 мкм, и наиболее предпочтительно в пределах от 12 до 26 мкм.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения РЕТ волокна имеют плотность в пределах от 1100 до 1400 кг/м³, предпочтительно в пределах от 1200 до 1400 кг/м³.

Усилитель адгезии (АР).

Для улучшения совместимости между полипропиленом основного материала, т.е. сополимером гетерофазного пропилена (НЕСО) или гомополимером пропилена (hPP), и волокном на основе целлюлозы (CF), и волокном на основе полимера (PF) используют усилитель адгезии (АР).

Усилитель адгезии (АР) предпочтительно содержит, более предпочтительно представляет модифицированный (функционализированный) полимер и необязательно соединение с низкой молекулярной массой с реактивными полярными группами.

Наиболее предпочтительны модифицированные альфа-олефиновые полимеры, в частности, гомополимеры и сополимеры пропилена, такие как сополимеры этилена и пропилена, друг с другом или с другими альфа-олефинами, поскольку они имеют высокую совместимость с полимерами полиолефиновой композиции. Также могут быть использованы модифицированный полиэтилен и модифицированные блок-сополимеры стирола, такие как модифицированный поли(стирол-*b*-бутадиен-*b*-стирол) (SBS) или поли(стирол-*b*-(этилен-субутилен)-*b*-стирол) (SEBS).

С точки зрения структуры, модифицированные полимеры предпочтительно выбирают из графт- или блок-сополимеров.

В этом контексте предпочтение отдается модифицированным полимерам, содержащим группы, полученные из полярных соединений, в частности, выбранных из группы, состоящей из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов, а также ионных соединений.

Конкретные примеры указанных полярных соединений представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические сложные эфиры, и производные дикислот. В частности, может быть использован малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилмалеинатов, C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, C₁-C₁₀ линейных и разветвленных сложных эфиров итаконовой кислоты и диалкила, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

По существу, предпочтительно использование в качестве усилителя адгезии (АР) функционализированного малеинового ангидридом полипропилена.

Количество групп, полученных из полярных групп, например, малеинового ангидрида, в модифицированном полимере, таком как модифицированный полипропилен, предпочтительно составляет от 0,1 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,3 до 4,0 мас.%, такое как от 0,4 до 3,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимера.

По существу, предпочтительно в качестве усилителя адгезии (АР) использование модифицированного сополимера пропилена или модифицированного гомополимера пропилена, последний по существу является предпочтительным.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (АР) представляет модифицированный (неупорядоченный) сополимер пропилена, содержащий указанные выше полярные группы. В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (АР) представляет (неупорядоченный) сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом. Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения усили-

тель адгезии (AP) представляет (неупорядоченный) пропилен-этиленовый сополимер, привитой малеиновым ангидридом, более предпочтительно когда содержание этилена от общего количества неупорядоченного пропилен-этиленового сополимера составляет в пределах от 1,0 до 8,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 7,0 мол.%.

Требуемые количества групп, полученных из полярных групп, в полярном модифицированном (неупорядоченном) сополимере пропилен или в модифицированном гомополимере пропилен предпочтительно составляет от 0,1 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,3 до 4,0 мас.%, такое как от 0,4 до 3,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного (неупорядоченного) сополимера пропилен.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR₂ (190°C; 2,1 кг), как измерено согласно ISO 1133, для усилителя адгезии (AP) составляют от 1,0 до 500,0 г/10 мин, такие как в пределах от 1,0 до 150,0 г/10 мин.

Модифицированный полимер, т.е. усилитель адгезии (AP), может быть получен проведением простой реакционной экструзии полимера, например, с малеиновым ангидридом в присутствии источников свободных радикалов (таких как органические перекиси), как описано, например, в EP 0572028.

Усилитель адгезии (AP) известен из предшествующего уровня техники и коммерчески доступен. Подходящим примером является SCONA TPPP 8112 FA ВУК.

Альфа-нуклеирующий агент (NU).

Согласно настоящему изобретению альфа-нуклеирующий агент (NU) не принадлежит к классу добавок (A), как указано ниже.

Композит может содержать альфа-нуклеирующий агент (NU). Еще более предпочтительно настоящее изобретение свободно от бета-нуклеирующих агентов. Соответственно, альфа-нуклеирующий агент (NU) предпочтительно выбирают из группы, состоящей из:

(i) соли монокарбоновых кислот и поликарбоновых кислот, например бензоата натрия или трет-бутилбензоата алюминия, и

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит) и C₁-C₈-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'-метилен-бис-(4,6,-ди-трет-бутилфенил) фосфата или алюминий-гидрокси-бис-[2,2'-метилен-бис-(4,6-ди-т-бутилфенил)фосфата], и

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

(v) их смесей.

Предпочтительно композит содержит в качестве альфа-нуклеирующего агента винилциклоалкановый полимер и/или винилалкановый полимер. Этот альфа-нуклеирующий агент (NU) входит в состав, как указано выше, а именно благодаря получению сополимера гетерофазного пропилен (HECO).

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

Добавки (A).

Композит настоящего изобретения может содержать добавки (A). Типичными добавками являются поглотители кислот, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы, агенты, понижающие трение, агенты против царапин, диспергирующие агенты, технологические добавки, смазочные материалы и пигменты.

Такие добавки коммерчески доступны и описаны, например, в "Plastic Additives Handbook", 6th edition 2009 of Hans Zweifel (с. 1141-1190).

Дополнительно, используемый в описании настоящего изобретения термин "добавки" также включает материалы-носители, в частности, описанные ниже полимерные материалы-носители (PCM).

Предпочтительно композит не содержит (а) дополнительный полимер(ы), отличающийся от полимера(ов), входящего в состав композита, т.е. полипропилен основного материала, волокна на основе целлюлозы (CF), волокна на основе полимера (PF) и необязательного усилителя адгезии (AP), в количестве, превышающем 10 мас.%, предпочтительно превышающем 5 мас.% от массы композиции полипропилен (PC). В случае, когда присутствует дополнительный полимер, такой полимер, как правило, представляет полимерный материал-носитель (PCM) для добавки (A).

Следует понимать, что композит содержит полимерный материал-носитель (PCM) в количестве не более чем 10,0 мас.%, предпочтительно в количестве не более чем 5,0 мас.%, более предпочтительно в количестве не более чем 2,5 мас.%, такое как в пределах от 1,0 до 10,0 мас.%, предпочтительно в пределах от 1,0 до 5,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 1,0 до 2,5 мас.% от общей массы композита.

Полимерный материал-носитель (PCM) представляет полимер-носитель для добавки (A) для гарантии однородного распределения в композите. Полимерный материал-носитель (PCM) не ограничивается конкретным полимером. Полимерный материал-носитель (PCM) может представлять гомополимер эти-

лена, сополимер этилена, полученный из этилена и сомономера α -олефина, такого как сомономер C_3-C_8 α -олефина, гомополимер пропилена и/или сополимер пропилена, полученный из пропилена и сомономера α -олефина, такого как этилен и/или сомономер C_4-C_8 α -олефина.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полимерный материал-носитель (PCM) представляет гомополимер полипропилена.

Способ.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к способу получения указанного выше композита, включающему стадии:

а) обеспечения полипропиленового основного материала (PBM), как указано в описании настоящего изобретения,

б) обеспечения волокна на основе целлюлозы (CF), как указано в описании настоящего изобретения,

с) обеспечения волокна на основе полимера (PF), как указано в описании настоящего изобретения,

д) смешивания в расплаве волокна на основе целлюлозы (CF) стадии б) с полипропиленом основного материала (PBM) стадии а) с получением, таким образом, усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала,

е) пропитки волокна на основе полимера (PF) стадии с) полипропиленом основного материала (PBM) стадии а) с получением, таким образом, усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала,

ф) смешивания усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала, полученного на стадии д), и усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала, полученного на стадии е), и

г) литья под давлением смеси, полученной на стадии ф),

где стадию е) проводят при использовании пултрузии.

Касательно определения полипропиленового основного материала (PBM), волокна на основе целлюлозы (CF), волокна на основе полимера (PF) и предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения приводится ссылка на указанное выше подробное описание композита по настоящему изобретению.

Следовательно, в одном варианте осуществления настоящего изобретения композит с удлинением при разрыве в пределах от 2,5 до 7,5%, содержит:

а) от 25 до 92,5 мас.% от общей массы композита полипропиленового основного материала (PBM) со скоростью течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где полипропиленовый основной материал (PBM) представляет:

i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или

ii) гомополимер пропилена (hPP); и

б) от 5 до 50 мас.% от общей массы композита волокна на основе целлюлозы (CF); и

с) от 2,5 до 25 мас.% от общей массы композита волокна на основе полимера (PF) с температурой плавления $> 210^\circ\text{C}$,

где массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(CF)/(PF)] составляет по меньшей мере 2:1; получаемый способом, включающим стадии:

а) обеспечения полипропиленового основного материала (PBM), как указано в описании настоящего изобретения,

б) обеспечения волокна на основе целлюлозы (CF), как указано в описании настоящего изобретения,

с) обеспечения волокна на основе полимера (PF), как указано в описании настоящего изобретения,

д) смешивания в расплаве волокна на основе целлюлозы (CF) стадии б) с полипропиленом основного материала (PBM) стадии а) с получением, таким образом, усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала,

е) пропитки волокна на основе полимера (PF) стадии с) полипропиленом основного материала (PBM) стадии а) с получением, таким образом, усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала,

ф) смешивания усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала, полученного на стадии д), и усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала, полученного на стадии е), и

г) литья под давлением смеси, полученной на стадии ф),

где стадию е) проводят при использовании пултрузии.

Предпочтительно стадию способа д) проводят при использовании экструзии, предпочтительно в двухшнековом экструдере, и/или волокно на основе полимера (PF) стадии с) представляет непрерывное волокно. В частности, следует отметить, что стадия способа д) может быть проведена при использовании метода, хорошо известного и широкого используемого в области получения композитов. Например, ста-

дия способа d) может быть проведена в двухшнековом экструдере с профилем температуры от 170 до 210°C.

Следует понимать, что стадия способа e) может быть проведена при использовании пултрузии. В частности, следует отметить, что стадия способа e) может быть проведена при использовании любого способа пултрузии, хорошо известного и широкого используемого в области получения композитов. Например, стадия способа e) может быть проведена способом пултрузии с профилем температуры от 140 до 210°C.

Предпочтительно стадию способа e) проводят пропиткой волокна на основе полимера (PF) полипропиленом основного материала (PBM) способом пултрузии, и затем полученные нити нарезают в грануляторе на определенную длину.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии c) полипропиленом основного материала (PBM) стадии a). Следует понимать, что пропитка и покрытие могут быть осуществлены одним и тем же или отличающимся полипропиленом основного материала (PBM). Другими словами, пропитка и покрытие на стадии e) могут быть осуществлены одним и тем же или отличающимся гетерофазным сополимером пропиленом (HECO) или гомополимером пропиленом (hPP). В качестве альтернативы, пропитка и покрытие на стадии e) осуществляется отличающимся гетерофазным сополимером пропиленом (HECO) или гомополимером пропиленом (hPP). В одном варианте осуществления настоящего изобретения пропитка и покрытие на стадии e) осуществляется одинаковым гетерофазным сополимером пропиленом (HECO), который используют в качестве полипропиленового основного материала (PBM) для пропитки, и в этом случае гомополимер пропиленом (hPP) используют в качестве полипропиленового основного материала (PBM) для покрытия и наоборот.

В случае, когда стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии c) полипропиленом основного материала (PBM) стадии a), пропитку предпочтительно проводят перед нанесением покрытия. Предпочтительно количество пропитывающего полимера, т.е. полипропиленового основного материала (PBM), составляет менее количества покрывающего полимера, т.е. полипропиленового основного материала (PBM).

Более подробное описание способа пултрузии может быть найдено в EP 1364760 B1, содержание которой введено здесь ссылкой в полном объеме.

Следовательно, стадию способа e) предпочтительно осуществляют пропиткой и покрытием волокна на основе полимера (PF) полипропиленом основного материала (PBM) способом пултрузии и затем полученные нити нарезают в грануляторе на определенную длину.

Например, следует понимать, что стадию способа d) проводят при использовании экструзии, предпочтительно в двухшнековом экструдере, а стадию способа e) проводят при использовании пултрузии.

Преимущество пултрузии на стадии способа e) состоит в том, что волокна, как правило, расположены параллельно в гранулах, полученных на стадии способа e), предпочтительно все волокна в гранулах, полученных на стадии способа e), имеют одинаковую длину.

Следует отметить, что полипропиленовый основной материал (PBM), используемый на стадиях способа d) и e), может представлять одинаковый или отличающийся. Другими словами, стадии способа d) и e) могут быть осуществлены при использовании одинакового гетерофазного сополимера пропиленом (HECO) или гомополимера пропиленом (hPP). В качестве альтернативы, стадии способа d) и e) могут быть проведены при использовании отличающихся гетерофазного сополимера пропиленом (HECO) или гомополимера пропиленом (hPP). В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадии способа d) и e) осуществляют при использовании гетерофазного сополимера пропиленом (HECO), используемого в качестве полипропиленового основного материала (PBM) на стадии d), и при использовании гомополимера пропиленом (hPP), используемого в качестве полипропиленового основного материала (PBM) на стадии e), или наоборот.

Для получения композита с исключительной ударной прочностью предпочтительно волокно на основе полимера (PF) стадии c) обеспечивают в непрерывной форме, например, в форме непрерывного ровинга. В противоположность, волокно на основе целлюлозы (CF) предпочтительно обеспечено в форме рубленного волокна заданных размеров.

Предпочтительно на стадии пропитки e) волокно на основе полимера (PF) в непрерывной форме, например, в форме непрерывного ровинга, пропитывают полипропиленом основного материала (PBM) с получением, таким образом, нити из усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала и последующей резки нити на гранулы.

Следует понимать, что обеспечение волокна на основе полимера (PF) в непрерывной форме, например, в форме непрерывного ровинга, на стадии пропитки e) имеет преимущество, состоящее в том, что полученные гранулы имеют содержание волокна от 2 до 30 об.%, и в том, что гранулы в поперечном сечении имеют двухслойную структуру, предпочтительно структуру ядро-оболочка, где внутренний слой содержит волокна на основе полимера (PF), пропитанные полипропиленом основного материала (PBM).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, гранулы, полученные на стадии способа e), предпочтительно имеют среднюю длину от 2,0 до 20 мм, предпочтительно от 2,5 до 20 мм, и наиболее

предпочтительно от 3,5 до 20 мм. Поскольку длина гранулы соответствует длине волокна на основе полимера (PF) в гранулах, полученных на стадии способа е), волокно на основе полимера (PF) в гранулах имеет среднюю длину волокна от 2,0 до 20 мм, предпочтительно от 2,5 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 3,5 до 20 мм.

Например, PVA волокна в гранулах, полученных на стадии способа е), имеют среднюю длину волокна от 2,0 до 20 мм, предпочтительно от 2,5 до 19 мм, более предпочтительно от 3,0 до 18 мм и наиболее предпочтительно от 3,5 до 17 мм. PVA волокна в гранулах, полученных на стадии способа е), предпочтительно имеют среднюю длину волокна от 2,0 до 20 мм, предпочтительно от 2,5 до 19 мм, более предпочтительно от 3,0 до 18 мм и наиболее предпочтительно от 3,5 до 17 мм.

Предпочтительно волокно на основе полимера (PF) в гранулах, полученных на стадии способа е), имеют аспектное соотношение в пределах от 100,0 до 2000,0.

Следовательно, на стадии способа d) получают усиленный волокном на основе целлюлозы полипропиленовый основной материал, предпочтительно в форме гранул. На стадии способа е) получают усиленный волокном на основе полимера полипропиленовый основной материал, предпочтительно в форме гранул.

Усиленный волокном на основе целлюлозы полипропиленовый основной материал, полученный на стадии d), предпочтительно в форме гранул, и усиленное волокно на основе полимера полипропиленового основного материала, полученное на стадии е), предпочтительно в форме гранул, смешивают с получением, таким образом, смеси усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала и усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала. В частности, следует отметить, что стадия смешивания f) может быть осуществлена при использовании любого метода смешивания, хорошо известного и широко используемого в области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, в миксере или экструдере.

Например, усиленный волокном на основе целлюлозы полипропиленовый основной материал, полученный на стадии d), предпочтительно в форме гранул, и усиленный волокном на основе полимера полипропиленовый основной материал, полученный на стадии е), предпочтительно в форме гранул, смешивают при использовании сухого смешивания. В частности, следует отметить, что сухое смешивание может быть осуществлена при использовании любого метода сухого смешивания, хорошо известного и широко используемого в области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, в миксере или экструдере. Следует понимать, что сухое смешивание усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала с усиленным волокном на основе полимера полипропиленом основного материала осуществляют перед стадией литья под давлением g). В таком варианте осуществления настоящего изобретения стадии способа f) и g) проводят по отдельности.

В качестве альтернативы, усиленный волокном на основе целлюлозы полипропиленовый основной материал, полученный на стадии d), предпочтительно в форме гранул, разбавляют усиленным волокном на основе полимера полипропиленового основного материала, полученного на стадии е), предпочтительно в форме гранул, во время стадии литья под давлением g). Следует понимать, что смешивание усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала с усиленным волокном на основе полимера полипропиленом основного материала осуществляют во время стадии литья под давлением g). В таком варианте осуществления настоящего изобретения стадии способа f) и g) проводят одновременно.

Следовательно, следует понимать, что стадии способа f) и g) могут быть проведены по отдельности или одновременно.

В случае, когда стадии способа f) и g) проводят одновременно, массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) к волокну на основе полимера (PF) может быть отрегулировано при использовании гравиметрических весов.

В частности, следует отметить, что стадия литья под давлением g) может быть осуществлена при использовании любого метода литья под давлением, хорошо известного и широко используемого в области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, в машине для литья под давлением. Например, стадию способа g) проводят при температуре от 140 до 200°C.

Изделие/применение.

Композит по настоящему изобретению предпочтительно используют для получения литых изделий, предпочтительно литых под давлением изделий. Еще более предпочтительно применение для получения частей стиральных машин или посудомоечных машин, наряду с изделиями для автомобильной промышленности, в частности, изделиями для внутренней и внешней отделки, используемыми в автомобильной промышленности, такими как бамперы, боковые панели, спойлеры, ступеньки, приборные панели, детали внутренней отделки и аналогичное им.

Также настоящее изобретение относится к изделиям, таким как полученные литьем под давлением изделия, содержащие, предпочтительно содержащие по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такие как состоящие из композита по настоящему изобретению. Соответственно, настоящее изобретение по существу относится к частям стиральных машин или посудомоечных машин, наряду с изделиями для автомобильной

промышленности, в частности, изделиями для внутренней и внешней отделки, используемыми в автомобильной промышленности, такими как бамперы, боковые панели, спойлеры, ступеньки, приборные панели, детали внутренней отделки и аналогичное им, содержащими, предпочтительно содержащими по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такими как состоящие из композита по настоящему изобретению.

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

Примеры

1. Определения/методы измерения.

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

Количественный анализ микроструктуры при использовании ЯМР спектроскопии Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для количественной оценки содержания сомономера в полимерах. 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 записывают 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. Около 200 мг материала растворяют в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (TCE- d_2) с хром-(III)-ацетилацетонатом ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) с получением в результате 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 285 (2009), 475). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревают в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана, в первую очередь, в виду необходимости высокого разрешения и точности количественной оценки содержания этилена. Создали стандартное одноимпульсное возбуждение 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. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talari co, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Всего для спектра потребовалось 6144 (6k) 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 собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги косвенно указывают на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 частей на миллион при использовании химического сдвига в растворителе. Этот подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Наблюдали характерные сигналы, соответствующие введению этилена Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Наблюдались характерные сигналы, соответствующие 2,1 эритро региодефектам (приведенные в L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, в Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, и в W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33, 1157), требуется коррекция из-за влияния региодефектов на определенные свойства. Характерные сигналы, соответствующие другим типам региодефектов не наблюдались.

Провели количественную оценку фракции сомономера при использовании способа Wang et. Al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра, полученного при заданных условиях. Этот способ был выбран за его точность, надежность и возможность при необходимости объяснить присутствие региодефектов. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Для систем, где наблюдается только соединенный в блоки этилен в PPEPP последовательностях, использовали способ Wang et. al., модифицированный для снижения влияния областей ненулевых интегралов, которые, как известно, отсутствуют. Такой подход снижает переоценку содержания этилена для такой системы и позволяет снизить число областей, используемых для определения абсолютного содержания этилена:

$$E = 0.5(s\beta\beta + s\beta\gamma + s\beta\delta + 0.5(s\alpha\beta + s\alpha\gamma))$$

При использовании этого ряда областей соответствующее интегральное уравнение становится:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

Используются те же обозначения, что и в статье Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157). Уравнения, использованные для определения абсолютного содержания пропилена, не модифицировали.

Молярный процент сомономера, введенного в полимер, рассчитывают по молярной фракции согласно:

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * fE$$

Массовый процент сомономера, введенного в полимер, рассчитывают по молярной фракции согласно:

$$E [\text{масс.}\%] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

Распределение последовательности сомономера в триадах определяют при использовании метода Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150) путем интеграции множества сигналов всей спектральной области $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектра, полученного при заданных условиях. Этот способ был выбран за его надежность. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC анализ), температура плавления (T_m) и теплота плавления (H_f), температура кристаллизации (T_c) и теплота кристаллизации (H_c):

Измерили при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) TA Instrument Q2000 при использовании образцов от 5 до 10 мг. DSC проводят согласно ISO ISO 11357/part 3/method C2 в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ при температуре в пределах от -30 до $+225^\circ\text{C}$. Температуру кристаллизации и теплоту кристаллизации (H_c) определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления и теплоту плавления (H_f) определяют на второй стадии нагревания.

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

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

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

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

Содержание аморфной фракции (AM) измеряют отделением указанной фракции, растворимой в холодном ксилоле, и осаждением аморфной части ацетоном. Преципитат фильтруют и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 90°C .

$$AM\% = \frac{100 * m1 * v0}{m0 * v1}$$

где "AM%" = аморфная фракция, "m0" = начальное количество полимера (г) "m1" = масса осадка (г) "v0" = начальный объем (мл) "v1" = объем анализируемого образца (мл).

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

Ударную прочность с надрезом по Шарпи определяют согласно ISO 179/1eA при температуре 23°C и при температуре -20°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением, размером $80 \times 10 \times 4 \text{ мм}^3$, полученного согласно EN ISO 19069-2.

Ударную прочность с надрезом по Шарпи определяют согласно ISO 179/1 eU при температуре 23°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением, размером $80 \times 10 \times 4 \text{ мм}^3$, полученного согласно EN ISO 19069-2.

Модуль упругости при растяжении измеряют согласно ISO 527-3 (скорость ползуна = $1 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Удлинение при пределе текучести измеряют согласно ISO 527-3 (скорость ползуна = $50 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Прочность при растяжении измеряют согласно ISO 527-2 (скорость ползуна = $50 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Удлинение к моменту разрыва измеряют согласно ISO 527-4 (скорость ползуна = $50 \text{ мм}/\text{мин}$; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Средний диаметр волокна и среднюю длину волокна определяют при использовании световой микроскопии. Образцы залили смолой Struers CaldoFix под вакуумом. Абразивность/гладкость определили при использовании машины Struers LaboPol-5 с использованием мелющей среды с размером частиц $0,04 \text{ мкм}$. Полученные таким образом образцы проанализировали при использовании оптического микроскопа Olympus методом светового поля. Для получения среднего диаметра волокон (как правило, измеряют около 30 отдельных волокон, а для получения диаметра волокна использовали наименьший размер поперечного сечения волокна) измерили размеры поперечного сечения волокон в матрице. В противоположность, для получения средней длины волокна измерили около 30 отдельных волокон и для получения длины волокна использовали самый длинный размер поперечного сечения волокна.

Размер частиц и распределение размера частиц волокна на основе целлюлозы (CF), такого как наполнитель - древесная мука, определяют лазерной дифракцией при использовании анализатора размера частиц Horiba Partica LA 950 V2 (Horiba Co., Japan), снабженного автоматическим устройством для диспергирования сухого порошка. Провели три параллельных измерения, результат привели, как среднее.

Средний объемный диаметр ($D[4,3]$) рассчитали и использовали, как средний размер частиц волокна на основе целлюлозы (CF), такого как наполнитель - древесная мука.

Аспектное соотношение волокна на основе целлюлозы (CF), такого как наполнитель - древесная мука, определяют при использовании сканирующей электронной микроскопии (SEM). Микроснимки SEM были получены при использовании устройства Jeol JSM 6380 LA. Частицы на микроснимках SEM измерили при использовании программного обеспечения для анализа изображений (Image Pro Plus), и длину и диаметр измерили индивидуально вручную. Проанализировали по меньшей мере 500 частиц на нескольких микроснимках для снижения стандартного отклонения при оценке и расчете аспектного соотношения.

Деформационную теплостойкость В определяют согласно ISO 75-2 при 0,45 МПа.

2. Примеры.

Композиты получили при использовании компонентов в количествах, приведенных в таблице 1, ниже, и объяснено далее ниже. Гранулы волокна на основе целлюлозы (CF) с композицией DIL1 получили компаундированием в параллельном двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении, Brabender DSE20, в сочетании с подводным гранулятором (UP)ECON EUP50. DSE20 имеет диаметр (d) шнека 20 мм и длину 800 мм (40d). Гранулы волокна на основе полимера (PF) с композициями DIL2, DIL3 и DIL4 получили пропиткой и покрытием бесконечных(мульти)филаментных нитей способом пултрузии. Пропитку и покрытие проводят при температуре, не превышающей 210°C.

Таблица 1

Примеры

Пример		DIL1	DIL2	DIL3	DIL4
hPP	[масс.%]	66,9	75,1	62,3	86,6
CF	[масс.%]	30,4	-	-	-
PF1	[масс.%]	-	24,9	37,7	-
PF2	[масс.%]	-	-	,	13,4
AP	[масс.%]	2,7			
Плотность	[кг/м ³]	1010	990	1040	950
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	3734	2254	2470	3394
Прочность при растяжении	[МПа]	39,8	51,5	47,4	41,0
Удлинение при пределе текучести	[%]	2,9	24,4	22,5	5,9
Удлинение к моменту разрыва	[%]	3,2	25,7	23,5	6,0
NIS (23°C)	[кДж/м ²]	2,4	70,6	94,6	51,5
NIS (-20°C)	[кДж/м ²]	1,8	66,4	38,5	42,4
UNIS (23°C)	[кДж/м ²]	12,3	105,4	186,4	61,9
HDT A (0,45 МПа)	[°C]	106,1	79,1	90,0	72,7

"hPP" - коммерческий гомополимер полипропилена "HJ120UB", содержащий нуклеирующий агент и антистатические добавки, доступен от Vorealis. Этот полимер представляет тип CR (с контролируемой реологией) с узким распределением молекулярной массы, плотностью 905 кг/м³ (ISO1183) и MFR₂ 75 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); XCS 2,2 мас.%, и температурой плавления 164°C, ударной прочностью с надрезом по Шарпи при 23°C 1,0 кДж/м².

"CF" - коммерческий целлюлозный продукт Arbocel C320 от Rettenmaier und Sohne со среднеобъемным диаметром ($D[4,3]$) 467 мкм и аспектным соотношением 4.

"PF1" - коммерческие непрерывные мультифиламентные нити на бобинах PET T715 11000 дтекс, прочность на разрыв 7,45 сН/дтекс, удлинение при разрыве 13%, со специфической обработкой поверх-

ности для PP, от DuraFiber Technologies.

"PF2" - коммерческие непрерывные мультифиламентные нити на бобинах PVA-волокно Mewlon AB (P100), прочность на разрыв 10 сН/дтекс, Модуль Юнга 21,5 Н/текс, температура плавления T_m 240°C со специфической обработкой поверхности для PP, от Unitika, Japan.

"AP" - сополимер этилена и полипропилена (функционализированный малеиновым ангидридом) "TRPP8112 FA" BYK Co. Ltd, Germany, с MFR₂ (190°C) 20-40 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида > 0,9 мас.%.
 "NIS" - ударная прочностью с надрезом.
 "UMS" - ударная прочностью без надреза.
 "HDF" - деформационная теплостойкость А.

Композиции DIL1-DIL4 смешали сухим смешиванием для получения примеров по настоящему изобретению IE1, IE2 и IE3, как приведено в табл. 2. Сравнительный пример CE1 получили традиционным компаундированием в параллельном двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении, Brabender DSE20, в сочетании с подводным гранулятором (UP)ECON EUP50. DSE20 имеет диаметр (d) шнека 20 мм, и длину 800 мм (40d). Литье под давлением CE1, IE1, IE2 и IE3 провели при использовании машины для литья под давлением Battenfeld PIM 1300/350. IE1, IE2 и IE3 получили смешиванием DIL1 и DIL3 или DIL2, или DIL4 в массовом соотношении около 3:1.

Таблица 2

Примеры

Пример		CE1	IE1 (DIL1+ DIL3)	IE2 (DIL1+ DIL2)	IE3 (DIL1+ DIL4)
hPP	[масс.%]	75,8	65,8	69,0	71,8
CF	[масс.%]	22,2	22,8	22,8	22,8
PF1	[масс.%]	-	9,4	6,2	-
PF2	[масс.%]	-	-	-	3,4
AP	[масс.%]	2,0	2,0	2,0	2,0
Плотность	[кг/м ³]	980	1020	1010	990
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	3094	3619	3424	3753
Прочность при растяжении	[МПа]	35,4	40,8	39,1	42,3
Удлинение при пределе текучести	[%]	3,1	3,4	3,4	3,2
Удлинение к моменту разрыва	[%]	3,6	3,8	3,9	3,3
NIS (23°C)	[кДж/м ²]	2,2	21,9	15,9	4,5
NIS (-20°C)	[кДж/м ²]	1,2	21,7	16,3	4,0
UNIS (23°C)	[кДж/м ²]	11,3	25,1	20,4	14,3
HDT А (0,45 МПа)	[°C]	91,9	102,3	101,7	95,1

Из табл. 2 видно, что примеры по настоящему изобретению демонстрируют улучшенную ударную прочность в комбинации с высокой жесткостью.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения композита для литых изделий, включающий стадии:
 - a) обеспечения полипропиленового основного материала,
 - b) обеспечения волокна на основе целлюлозы (CF),
 - c) обеспечения волокна на основе полимера (PF),
 - d) смешивания в расплаве волокна на основе целлюлозы (CF) стадии b) с полипропиленовым основным материалом стадии a) с получением, таким образом, усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала,
 - e) пропитки волокна на основе полимера (PF) стадии c) полипропиленовым основным материалом стадии a) с получением, таким образом, усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала,
 - f) смешивания усиленного волокном на основе целлюлозы полипропиленового основного материала, полученного на стадии d), и усиленного волокном на основе полимера полипропиленового основного материала, полученного на стадии e), и
 - g) литья под давлением смеси, полученной на стадии f), где стадию e) проводят при использовании пултрузии,

при этом композит имеет удлинение при разрыве в пределах от 2,5 до 7,5% и содержит:

 - a) от 25 до 92,5 мас.% от общей массы композита полипропиленового основного материала со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где полипропиленовый основной материал представляет собой:
 - i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или
 - ii) гомополимер пропилена (hPP); и
 - b) от 5 до 50 мас.% от общей массы композита волокна на основе целлюлозы (CF); и
 - c) от 2,5 до 25 мас.% от общей массы композита волокна на основе полимера (PF) с температурой плавления $\geq 210^\circ\text{C}$,

где массовое соотношение волокна на основе целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(CF)/(PF)] составляет в пределах от 2,0 до 20,0.
2. Способ по п.1, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет:
 - a) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и
 - b) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C), от 15,0 до 50,0 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO), и
 - c) содержание сомономера $\leq 30,0$ мол.% от гетерофазного сополимера пропилена (HECO).
3. Способ по любому из предшествующих пунктов, где аморфная фракция (AM) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет:
 - a) содержание сомономера в пределах от 30,0 до 60,0 мол.% аморфной фракции (AM) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), и
 - b) характеристическую вязкость (IV) в пределах от 1,8 до 4,0 дл/г.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, где гомополимер пропилена (hPP) имеет:
 - a) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и
 - b) температуру плавления, как измерено согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 150°C, и
 - c) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), менее 4,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (hPP).
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе целлюлозы (CF) выбирают из группы, состоящей из дерева, льна, пеньки, джута, соломы, древесного волокна, картона, бумаги, пульпы, целлюлозы, ацетата целлюлозы, триацетата целлюлозы, пропионата целлюлозы, ацетата пропионата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, метилцеллюлозы, этилцеллюлозы, этилметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы (HPC), гидроксипропилметилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы (HPMC), этилгидроксипропилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы (СМС) и любых их смесей.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) выбирают из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокна из полиэтилентерефталата (PET), волокна из полиамида (PA) и их смесей, предпочтительно волокна из полиэтилентерефталата (PET) или волокна из поливинилового спирта (PVA).
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) имеет прочность на разрыв от 3,0 до 17 сН/дтекс.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) имеет температуру плавления T_m согласно ISO 11357-3 на $\geq 42^\circ\text{C}$, предпочтительно на 42-200°C выше температуры плавления T_m согласно ISO 11357-3 полипропиленового основного материала.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, где массовое соотношение волокна на основе

целлюлозы (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(CF)/(PF)] составляет в пределах от 2,0 до 10,0.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, где композит дополнительно содержит усилитель адгезии (AP), предпочтительно в количестве от 0,1 до 6,0 мас.% от общей массы композита.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, где стадию способа d) проводят при использовании экструзии, предпочтительно в двухшнековом экструдере, и волокно на основе полимера (PF) стадии с) представляет непрерывное волокно.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, где стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии с) полипропиленовым основным материалом стадии a), где пропитку и покрытие проводят при использовании одинакового или отличающегося полипропиленового основного материала.

