

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202090167** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2020.05.28

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

(22) Дата подачи заявки  
2018.07.26

---

(54) **АРМИРОВАННАЯ ДЛИННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

---

(31) 17183650.5

(32) 2017.07.28

(33) EP

(86) PCT/EP2018/070301

(87) WO 2019/020751 2019.01.31

(71) Заявитель:  
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

Луммерсторфер Томас, Штокрайтер  
Вольфганг, Ерабек Михель, Хохрадль  
Стефан, Траннингер Михель (AT)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев  
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)

---

(57) Изобретение относится к полипропиленовой композиции, включающей материал полипропиленовой основы, углеродное волокно и усилитель адгезии, имеющей хороший баланс характеристик ударная прочность/жесткость, к получению такой композиции, к изделиям, включающим композицию, и к применению композиции.

**202090167**  
**A1**

**202090167**

**A1**

C08L 23/12 C08L 23/14

## **АРМИРОВАННАЯ ДЛИННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

Настоящее изобретение относится к новой армированной углеродным волокном полипропиленовой композиции, имеющей хороший баланс характеристик ударная прочность/жесткость, а также к ее получению, к изделиям, включающим такую композицию, и к применению композиции.

Композиционные материалы из армированного полипропилена хорошо известны и часто применяются в автомобильной промышленности, в которой установлены жесткие требования к облегчению веса конструкций при одновременном наличии хороших механических свойств. В такие композиционные материалы добавляют различные волокна, но именно полипропиленовые полимеры, армированные углеродными волокнами, имеют как низкую плотность, так и высокую жесткость и прочность, и поэтому их часто выбирают в качестве подходящего материала. По сравнению с альтернативными материалами, такими как, например, полипропилены, армированные стекловолокном, преимуществом материалов, содержащих углеродное волокно, является высокое отношение прочность/масса.

Однако, общей проблемой известных композиций, армированных углеродным волокном, является то, что при любой их обработке в расплаве, такой как, например, литье под давлением, применяемой для получения готового изделия, например, детали автомобиля, некоторое истирание волокна неизбежно, и это истирание невозможно регулировать. Вследствие этого у известных материалов наблюдают очень сложную взаимосвязь структура – свойство – обработка и, кроме того, низкую ударную прочность, которая ограничивает области их применения. Один из известных способов повышения ударной прочности полипропиленов, армированных волокном, является добавление существенных количеств эластомеров, что, однако, приводит к снижению жесткости и прочности.

В документе EP 3095819 рассмотрена армированная углеродным волокном полимерная композиция, имеющая низкую плотность, включающая полипропилен, углеродные волокна и полярный модифицированный полипропилен в качестве аппретирующего состава. Для получения композиций углеродные волокна применяют в виде нетканого полотна, причем длина углеродных волокон, применяемых для получения полимерной композиции, армированной волокном, составляет от 1,5 до 200 мм. Однако, в

этом документе не имеется никаких данных о длине углеродных волокон в готовой полипропиленовой композиции. Как прочность, так и ударные свойства рассмотренных материалов неудовлетворительны.

В документе EP 3095818 рассмотрены композиционные материалы на основе полипропилена и углеродных волокон, где материалы включают полипропилен, углеродные волокна, полярный модифицированный полипропилен в качестве аппретирующего состава и дополнительно эластомерный сополимер (ЭСП), включающий звенья, полученные из этилена и C4-C8  $\alpha$ -олефинов. Композиционные материалы, включающие полипропилен и углеродные волокна, содержащие 10% масс. эластомера, имеют удовлетворительные свойства при растяжении, но величины ударной прочности (без надреза) не указаны. Длина углеродных волокон в полипропиленовых композиционных материалах также не указана.

В документе EP 3095820 рассмотрены полимерные композиции, армированные волокнами, включающие полипропилен, углеродные волокна, полярный модифицированный полипропилен в качестве аппретирующего состава и волокна, отличные от углеродных волокон. В этом документе не указана длина углеродных волокон в армированной полимерной композиции, но указана лишь длина углеродных волокон, применяемых для получения композиции, которая составляет от 1,5 до 200 мм. Жесткость пропиленовой полимерной композиции, содержащей 20,17% масс. углеродных волокон и 10,2% масс. стекловолокна, высокая, но ударные свойства плохие.

В документе WO 2016057734 рассмотрен гибридный термопластический материал, содержащий длинные волокна, который включает гибридный ассемблированный ровинг, пропитанный термопластическим основным материалом. Гибридный ассемблированный ровинг включает совокупность армирующих волокон, таких как стекловолокно, и совокупность углеродных волокон, смешанных с армирующими волокнами в присутствии агента, повышающего совместимость. Для обеспечения хорошего смачивания и адгезии между волокнами и полимером матрицы необходимо применение агента, повышающего совместимость. Готовый термопластический материал имеет требуемые свойства как стекловолокна так и углеродных волокон. Однако, поскольку плотность стекловолокна выше плотности углеродных волокон, готовые изделия имеют большую массу, чем изделия, содержащие в качестве армирующего материала только углеродные волокна.

Соответственно, несмотря на то, что в области армированных углеродным волокном полипропиленовых композиций проводились разнообразные исследовательские работы, все еще имеется необходимость в создании легких материалов, имеющих

высокую жесткость и прочность и в то же время отличающихся повышенным поглощением энергии, т.е. ударной прочностью и энергией сопротивления проколу.

Настоящее изобретение основано на применении армированной углеродным волокном полипропиленовой композиции в виде частиц, включающей длинные углеродные волокна, средняя длина волокна которых равна длине частиц композиции.

Соответственно, настоящее изобретение относится к полипропиленовой композиции, включающей:

а. от 37,0 до 95,0% масс. в пересчете на общую массу композиции материала полипропиленовой основы (МПО), где материал полипропиленовой основы (МПО) представляет собой:

i. пропиленовый гомополимер (гПП) и/или

ii. пропиленовый сополимер (сПП); и

б. от 4,5 до 50,0% масс. углеродного волокна (УВ) в пересчете на общую массу композиции; и

с. от 0,5 до 13,0% масс. усилителя адгезии (УА) в пересчете на общую массу композиции,

где углеродное волокно (УВ) включено в композицию в виде ровинга и имеет среднюю длину от 4,0 до 17,0 мм, и композиция находится в виде частиц, причем в композиции компоненты а) и с) образуют полимерную матрицу (ПМ), показатель текучести расплава (ПТР<sub>2</sub>) (230°C, 2,16 кг), которой, определяемый в соответствии с ISO 1133, составляет от 12,0 до 250,0 г/10 мин, и где средняя длина частиц композиции соответствует средней длине углеродного волокна (УВ).

Поскольку рассмотренная полипропиленовая композиция обладает высокой жесткостью, прочностью, а также высокой ударной прочностью и энергией сопротивления проколу и, кроме того, низкой плотностью, она может иметь различные варианты применения, например, в автомобильной промышленности.

Ниже изобретение раскрыто более подробно.

#### Полипропиленовая композиция

Полипропиленовая композиция согласно изобретению должна включать материал полипропиленовой основы (МПО), углеродное волокно (УВ) и усилитель (УА) адгезии. Согласно изобретению, материал полипропиленовой основы (МПО) представляет собой пропиленовый гомополимер (гПП) или пропиленовый сополимер (сПП) или содержит как полипропиленовый гомополимер (гПП), так и пропиленовый сополимер (сПП). Согласно настоящему изобретению, термин "пропиленовый сополимер" включает неупорядоченные

пропиленовые сополимеры, гетерофазные пропиленовые сополимеры и их смеси. Материал полипропиленовой основы (МПО) и усилитель адгезии (УА) образуют полимерную матрицу (ПМ), которая представляет собой непрерывную полимерную фазу, в которой диспергированы углеродные волокна (УВ).

Предпочтительно полипропиленовая композиция согласно изобретению включает от 45,0 до 90,0% масс. материала полипропиленовой основы (МПО) в пересчете на общую массу композиции, от 9,5 до 45% масс. углеродного волокна (УВ) в пересчете на общую массу композиции и от 0,5 до 10,0% масс. усилителя адгезии (УА) в пересчете на общую массу композиции.

В материале полипропиленовой основы (МПО) могут присутствовать как пропиленовый гомополимер (гПП), так и пропиленовый сополимер (сПП).

Предпочтительным является воплощение, в котором материал полипропиленовой основы (МПО) включает только пропиленовый гомополимер (гПП), но не включает пропиленовый сополимер (сПП).

Таким же предпочтительным является воплощение, в котором пропиленовый гомополимер (гПП) является единственным полимером, содержащимся в материале полипропиленовой основы (МПО), и в котором пропиленовый гомополимер (гПП) имеет температуру плавления, определяемую в соответствии с ISO 11357-3, которая составляет по меньшей мере 150°C и предпочтительно составляет от 160°C до 170°C, и/или содержит растворимую в холодном ксилоле (РХК) фракцию, содержание которой составляет < 4,0% масс., предпочтительно от 0,1 до 4,0% масс. в пересчете на общую массу пропиленового гомополимера (гПП), где полимерная матрица (ПМ), полученная из компонентов а) и с), имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), который составляет от 12,0 до 250,0 г/10 мин, предпочтительнее от 12,0 до 200,0 г/10 мин и более предпочтительно от 14,0 до 150 г/10 мин.

Также предпочтительным является воплощение, в котором гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО) представляет собой единственный полимер, содержащийся в материале полипропиленовой основы (МПО), и в котором гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО) имеет содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК), которое составляет > 5,0% масс., предпочтительно от 15,0 до 50,0% масс. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и/или содержание сомономера, составляющее  $\leq 30,0\%$  мол. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и в котором полимерная матрица (ПМ), полученная из компонентов а) и с), имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub>

(230°C, 2,16 кг), который составляет от 12,0 до 250,0 г/10 мин, предпочтительнее от 12,0 до 200г/10 мин и более предпочтительно составляет от 14,0 до 150 г/10 мин.

Также предпочтительным является воплощение, в котором в материал полипропиленовой основы (МПО) включены как пропиленовый гомополимер (гПП), так и гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО), и в котором характеристики пропиленового гомополимера (гПП) и гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) соответствуют приведенным выше значениям температуры плавления и/или содержания растворимой в холодном ксилоле (РХК) фракции и ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), то есть имеют соответствующие величины содержания растворимой в холодном ксилоле (РХК) фракции и/или содержания сомономера и ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг).

Особенно предпочтительным является воплощение, в котором массовое отношение количества пропиленового гомополимера (гПП) к количеству гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) в материале полипропиленовой основы (МПО) составляет от 1:5 до 1:25, более предпочтительно от 1:7 до 1:20.

В другом воплощении материал полипропиленовой основы (МПО) представляет собой пропиленовый гомополимер (гПП), и содержание углеродного волокна (УВ) в пересчете на общую массу композиции составляет от 4,5 до 25,0% масс., предпочтительно от 10 до 20% масс.

Предпочтительно, если в полипропиленовой композиции согласно изобретению материал полипропиленовой основы (МПО) и усилитель адгезии (УА) представляют собой единственные полимерные соединения. В частности, полипропиленовая композиция согласно настоящему изобретению не содержит эластомеров, таких как, например, эластомерные сополимеры (ЭСП), включающие звенья, полученные из этилена и С4-С8 α-олефинов, отличные от эластомеров, которые в конечном итоге присутствуют в материале полипропиленовой основы (МПО).

Предпочтительно углеродное волокно (УВ) представляет собой единственное волокно, содержащееся в полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению. Особенно предпочтительно, если полипропиленовая композиция не содержит волокон, выбранных из группы, включающей стекловолокно, металлические волокна, минеральные волокна, керамические волокна и их смеси.

Наряду с материалом полипропиленовой основы (МПО), углеродным волокном (УВ) и усилителем адгезии (УА), полипропиленовая композиция может содержать типичные добавки и/или окрашивающие вещества и/или альфа-зародышеобразующие агенты. Добавки и/или окрашивающие вещества и/или альфа-зародышеобразующие

агенты могут быть добавлены в количествах, обычно применяемых в данной области техники, таких как, например, до 20% масс. в пересчете на общую массу полипропиленовой композиции. Следует понимать, что общее суммарное содержание компонентов: (а) материала полипропиленовой основы (МПО), (б) углеродного волокна (УВ), (с) усилителя адгезии (УА) и добавок и/или окрашивающих веществ и/или альфа-зародышеобразующих агентов составляет 100,0% масс.

Как было указано выше, материал полипропиленовой основы (МПО) и усилитель адгезии (УА), содержащиеся в полипропиленовой композиции согласно изобретению, образуют полимерную матрицу (ПМ), которая представляет собой непрерывную полимерную фазу, в которой диспергировано углеродное волокно (УВ). Поскольку углеродное волокно (УВ) содержится в композиции в виде ровинга, отдельные волокна (содержащиеся в ровинге) обычно расположены параллельно в частицах композиции, и предпочтительно все волокна имеют одинаковую длину.

Частицы композиции предпочтительно представляют собой удлиненные частицы, что означает, что размер частиц в продольном направлении превышает их размер в поперечном направлении. Обычно частицы имеют цилиндрическую форму. Однако, изобретение также включает применение частиц любой другой формы, отличающейся от цилиндрической или вытянутой формы.

Поскольку углеродные волокна (УВ) присутствуют в виде ровинга, отдельные волокна расположены параллельно друг другу. В случае удлиненной, такой как, например, цилиндрической, формы частиц следует понимать, что волокна параллельны продольной оси, например, цилиндрической поверхности частиц композиции, и предпочтительно, чтобы поперечное сечение композиции имело вид двухслойной структуры, такой как структура типа оболочка-ядро, в которой ровинг из углеродного волокна (УВ) образует внутреннее ядро, на которое нанесено покрытие из внешнего слоя, включающего по меньшей мере часть материала полипропиленовой основы (МПО). Рассмотренная выше полимерная матрица (ПМ) представляет собой непрерывную полимерную фазу, включающую материал полипропиленовой основы (МПО) и усилитель (УА) адгезии. Таким образом, полимерная матрица (ПМ) может находиться как во внутреннем ядре, содержащем углеродное волокно (УВ), между отдельными волокнами, образующими ровинг, так и во внешней оболочке, вокруг ядра, содержащего углеродное волокно (УВ). Концентрация усилителя адгезии (УА) в полимерной матрице (ПМ) может варьироваться на всем диаметре частицы полипропиленовой композиции.

Такую структуру типа оболочка-ядро получают, например, способом получения одноосно ориентированного волокнистого материала, согласно которому бесконечный ровинг из углеродного волокна (УВ) комбинируют с материалом полипропиленовой основы (МПО) и усилителем адгезии (УА), и полученные таким образом пучки полипропиленовой композиции нарезают на куски определенной длины, получая частицы композиции. Способ получения полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению более подробно раскрыт ниже.

Согласно изобретению, средняя длина волокна в углеродном волокне (УВ), включаемом в полипропиленовую композицию, составляет от 4,0 до 17,0 мм, и средняя длина частиц композиции соответствует средней длине волокна углеродного волокна (УВ). Соответственно средняя длина частиц композиции находится в диапазоне, указанном выше. В отличие от коротких углеродных волокон (УВ) в известных полипропиленовых материалах с наполнителем из углеродных волокон, где длина волокон обычно составляет от до 30 мкм, углеродные волокна (УВ), применяемые согласно настоящему изобретению, представляют собой длинные углеродные волокна (УВ).

Было обнаружено, что механические свойства, такие как, в частности, ударная прочность изделия, полученного из полипропиленовой композиции литьем под давлением в заданных условиях, улучшаются, если длина углеродного волокна (УВ), содержащегося в композиции, находится в диапазоне согласно настоящему изобретению.

Как показано ниже в разделе Примеры, из армированной волокном полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению могут быть получены изделия с исключительными механическими свойствами, такими как повышенная жесткость и прочность и повышенная ударная вязкость при низкой плотности, в особенности, по сравнению с материалами, содержащими в качестве наполнителя короткие углеродные волокна.

#### Материал полипропиленовой основы (МПО)

Согласно изобретению, полипропиленовая композиция должна содержать материал полипропиленовой основы (МПО), который представляет собой пропиленовый гомополимер (гПП) или пропиленовый сополимер (сПП). В материале полипропиленовой основы (МПО) также могут содержаться как пропиленовый гомополимер (гПП), так и пропиленовый сополимер (сПП). Согласно настоящему изобретению, термин

"пропиленовый сополимер" включает неупорядоченные пропиленовые сополимеры, гетерофазные пропиленовые сополимеры и их смеси.

Материал полипропиленовой основы (МПО) предпочтительно имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), определяемый в соответствии с ISO 1133, который составляет от 12,0 до 250 г/10 мин и предпочтительно составляет от 14,0 до 150 г/10 мин.

Кроме того, в материале полипропиленовой основы (МПО) может присутствовать только один тип пропиленового гомополимера (гПП) и/или пропиленового сополимера (сПП) или могут присутствовать различные типы пропиленовых гомополимеров (гПП) и/или пропиленовых сополимеров (сПП). Таким образом, материал основы может включать более одного компонента (i) и/или более одного компонента (ii). В тех воплощениях, в которых присутствуют различные типы пропиленовых гомополимеров (гПП) и/или пропиленовых сополимеров (сПП), выраженное в массовых процентах количество материала полипропиленовой основы (МПО) означает общее количество пропиленовых гомополимеров (гПП) и/или пропиленовых сополимеров (сПП) всех типов.

В одном из воплощений пропиленовый гомополимер (гПП) имеет температуру плавления, определяемую в соответствии с ISO 11357-3, которая составляет по меньшей мере 150°C, предпочтительно от 160°C до 170°C, и/или содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК), составляющее  $\leq 4,0\%$  масс., предпочтительно составляющее от 0,1 до 4,0% масс. в пересчете на общую массу пропиленового гомополимера (гПП), и полимерная матрица (ПМ), полученная из компонентов а) и с), имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), который составляет от 12,0 до 250 г/10 мин и предпочтительно от 14,0 до 150 г/10 мин. В тех случаях, когда присутствует более одного типа пропиленового гомополимера (гПП), все различные типы отвечают приведенным выше характеристикам, но в то же время каждый тип отличается от гомополимеров (гПП) других типов по меньшей мере одной из таких характеристик.

В другом воплощении пропиленовый сополимер (сПП) представляет собой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО), в котором содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) составляет  $> 5,0\%$  масс., предпочтительно от 15,0 до 50,0% масс. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и/или содержание сомономера составляет  $\leq 30,0\%$  мол. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и полимерная матрица (ПМ), полученная из компонентов а) и с), имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), который составляет от 12,0 до 250 г/10 мин и предпочтительно составляет от 14,0

до 150 г/10 мин. В случае присутствия более чем одного типа гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), все различные типы отвечают приведенным выше характеристикам, но в то же время каждый тип отличается от гетерофазных пропиленовых сополимеров (ГЕСО) других типов по меньшей мере одной из таких характеристик.

Согласно настоящему изобретению, выражение “пропиленовый гомополимер (гПП)” относится к полипропилену, который по существу, т.е. более чем на 99,5% масс., более предпочтительно по меньшей мере на 99,7% масс. состоит из, например, по меньшей мере на 99,8% масс. состоит из пропиленовых звеньев. В одном из предпочтительных воплощений в пропиленовом гомополимере (гПП) определены только звенья пропилена.

Согласно настоящему изобретению, термины “пропиленовый гомополимер, гПП и ПП Гомо” (употребляемые в разделе Примеры) относятся к одному и тому же веществу, т.е. являются взаимозаменяемыми.

Пропиленовый гомополимер (гПП) предпочтительно имеет небольшое содержание растворимых в холодном ксилоле веществ (РХК), которое составляет  $\leq 4,0\%$  масс., предпочтительно от 0,1 до 4,0% масс., более предпочтительно от 0,1 до 3,0% масс. и наиболее предпочтительно от 0,1 до 2,5% масс.

Пропиленовый гомополимер (гПП) известен в данной области техники и коммерчески доступен.

Дополнительно или альтернативно материал полипропиленовой основы (МПО) может включать пропиленовый сополимер (сПП). Термин "пропиленовый сополимер (сПП)" включает неупорядоченные пропиленовые сополимеры, а также комплексные структуры, такие как гетерофазные системы.

Термин "неупорядоченный пропиленовый сополимер" означает сополимер, состоящий из мономерных звеньев пропилена и звеньев сомономера, где звенья сомономера неупорядоченным образом распределены по полимерной цепи. Таким образом, неупорядоченный сополимер отличается от гетерофазного сополимера, включающего фазу матрицы и диспергированную в ней эластомерную фазу, который более подробно рассмотрен ниже. Соответственно, неупорядоченный пропиленовый сополимер не содержит диспергированной в нем эластомерной полимерной фазы, т.е. он однофазный и имеет только одну температуру стеклования. Однако, неупорядоченный пропиленовый сополимер может составлять фазу матрицы гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО). Присутствие вторых фаз или так называемых включений,

наблюдают, например, с помощью микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или с помощью динамомеханического термического анализа (ДМТА). В частности, при анализе ДМТА присутствие многофазной структуры может быть идентифицировано по наличию по меньшей мере двух разных температур стеклования.

Таким образом, неупорядоченный пропиленовый сополимер предпочтительно включает и предпочтительно состоит из звеньев, полученных из:

(i) пропилена и

(ii) этилена и/или по меньшей мере одного C4-C20  $\alpha$ -олефина, предпочтительно по меньшей мере одного  $\alpha$ -олефина, выбранного из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-октена, предпочтительнее из этилена и/или 1-бутена, и более предпочтительно из этилена.

Кроме того, следует понимать, что температура плавления  $T_m$  неупорядоченного пропиленового сополимера составляет по меньшей мере 130°C, предпочтительно от 130 до 160°C, более предпочтительно от 135 до 158°C, например, от 140 до 155°C.

Как известно специалистам, неупорядоченный пропиленовый сополимер отличается от гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), который представляет собой пропиленовый сополимер, включающий компонент, представляющий собой матрицу из пропиленового гомополимера или неупорядоченного сополимера, и компонент эластомерного сополимера пропилена, содержащий один или более сополимеров следующих мономеров: этилена и C4-C8 альфа-олефина, где эластомерный (аморфный) сополимерный компонент диспергирован в указанном полимере матрицы из пропиленового гомополимера или неупорядоченного пропиленового сополимера.

Термин "гетерофазный" означает, что эластомерный сополимер предпочтительно (тонко) диспергирован в по меньшей мере полипропиленовой матрице гетерофазного пропиленового сополимера. Другими словами, эластомерный сополимер образует в полипропиленовой матрице включения. Таким образом, полипропиленовая матрица содержит (тонко) диспергированные включения, которые не являются частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер. Согласно изобретению, термин "включение" предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют в гетерофазном пропиленовом сополимере разные фазы, и указанные включения можно наблюдать, например, с помощью микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия.

Согласно настоящему изобретению, термины гетерофазный пропиленовый сополимер, ГЕСО и ПП ГЕСО (употребляемый в разделе Примеры) означают одно и то же вещество, т.е. являются взаимозаменяемыми.

Кроме того, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО) в качестве полимерных компонентов предпочтительно включает только полипропиленовую матрицу и эластомерный сополимер. Другими словами, гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО) может содержать дополнительные добавки, но не содержит другого полимера, количество которого превышало бы 5% масс., более предпочтительно превышало бы 3% масс., например, превышало бы 1% масс. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО). Одним из возможных дополнительных полимеров, который может присутствовать в таких малых количествах, является полиэтилен, представляющий собой продукт реакции, получаемый в процессе синтеза гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО).

Эластомерный сополимер предпочтительно представляет собой эластомерный пропиленовый сополимер. Полипропиленовая матрица может представлять собой пропиленовый гомополимер (гПП) или неупорядоченный пропиленовый сополимер. Однако, пропиленовая матрица предпочтительно представляет собой пропиленовый гомополимер.

Полипропиленовая матрица, состоящая из пропиленового гомополимера, имеет достаточно низкое содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК), т.е. не более 3,5% масс., предпочтительно не более 3,0% масс., например, не более 2,6% масс. в пересчете на общую массу полипропиленовой матрицы. Таким образом, предпочтительный диапазон составляет от 0,5 до 3,0% масс. в пересчете на общую массу пропиленового гомополимера (гПП).

Вторым компонентом гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) является эластомерный сополимер. Как было отмечено выше, эластомерный сополимер предпочтительно представляет собой эластомерный пропиленовый сополимер.

Предпочтительно эластомерный пропиленовый сополимер включает звенья, полученные из (i) пропилена и (ii) этилена и/или C4-C20  $\alpha$ -олефинов, предпочтительно из (i) пропилена и (ii) олефина, выбранного из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Предпочтительно содержание пропилена в эластомерном пропиленовом сополимере составляет по меньшей мере 40% масс., более предпочтительно по меньшей мере 45% масс. Таким образом, в одном из предпочтительных воплощений эластомерный пропиленовый сополимер включает от 40,0

до 85,0% масс., более предпочтительно от 45,0 до 80% масс., звеньев, полученных из пропилена. Сомономерами, присутствующими в эластомерном пропиленовом сополимере предпочтительно являются этилен и/или C4-C20  $\alpha$ -олефины, такие как этилен, 1-бутен, 1-гексен и 1-октен. В одном из конкретных воплощений эластомерный пропиленовый сополимер представляет собой пропиленэтиленовый полимер. В одном из воплощений настоящего изобретения, эластомерный пропиленовый сополимер представляет собой этиленпропиленовый каучук (ЭПК), количества компонентов в котором приведены в настоящем абзаце.

Особенно предпочтительно, если гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО) включает в качестве полипропиленовой матрицы пропиленовый гомополимер (гПП) и этиленпропиленовый каучук (ЭПК) в качестве эластомерного пропиленового сополимера.

Доля содержащей эластомерный пропиленовый сополимер фазы, диспергированной в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО), также может быть указана как содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО). Другими словами, термины "диспергированная фаза", "содержание в гетерофазном пропиленовом сополимере (ГЕСО) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК)", "эластомерный пропиленовый сополимер" и "этиленпропиленовый каучук (ЭПК)" означают одно и то же вещество, т.е. являются взаимозаменяемыми.

Предпочтительно содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) составляет  $> 5,0\%$  масс., предпочтительнее оно составляет от 15 до 50% масс., более предпочтительно от 20 до 40% масс., например, от 25 до 35% масс.

Характеристическая вязкость (ХВ) растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) предпочтительно имеет невысокое значение. Соответственно, следует понимать, что характеристическая вязкость растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) составляет менее 3,3 дл/г, более предпочтительно менее 3,1 дл/г и наиболее предпочтительно менее 3,0 дл/г. Еще более предпочтительно характеристическая вязкость растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО) составляет от 1,5 до 3,3 дл/г, предпочтительнее от 2,0 до 3,1 дл/г, более предпочтительно от 2,2 до 3,0 дл/г.

Материал полипропиленовой основы (МПО) может включать зародышеобразующий агент, более предпочтительно альфа-зародышеобразующий агент, в

количествах, составляющих, например, до 20,0% масс. в пересчете на общую массу полипропиленовой композиции.

#### Углеродное волокно (УВ)

Согласно настоящему изобретению, одним из существенных компонентов полипропиленовой композиции является углеродное волокно (УВ). Следует понимать, что углеродное волокно (УВ) придает композиции согласно настоящему изобретению повышенную ударную прочность.

Углеродное волокно (УВ) согласно настоящему изобретению присутствует в виде ровинга, и средняя длина волокна составляет от 4,0 до 17,0 мм, и при этом средняя длина частиц композиции соответствует средней длине углеродного волокна (УВ).

Как известно в данной области техники, ровинг представляет собой пучок волокон. Волокна ровинга обычно доступны в виде бесконечного волокна, и их применяют для получения полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению. Вид поперечного сечения композиции представляет собой двухслойную структуру типа ядро-оболочка, в которой ровинг из углеродного волокна (УВ) содержится во внутреннем ядре, которое окружено внешним слоем материала полипропиленовой основы (МПО). По завершении способа получения композиции согласно настоящему изобретению, полученные пучки полипропиленовой композиции нарезают на участки определенной длины, которую также имеют углеродные волокна внутренней основы. Таким образом, получают частицы композиции, содержащие углеродные волокна (УВ) той же длины, что и частицы.

В одном из предпочтительных воплощений настоящего изобретения средняя длина волокна углеродного волокна (УВ) составляет от 7,0 до 16,0 мм, и такой же является средняя длина частиц. В еще более предпочтительном воплощении средняя длина углеродного волокна (УВ) (и, таким образом, средняя длина частиц) составляет от 10,0 до 15,0 мм.

В одном из предпочтительных воплощений средний диаметр углеродного волокна (УВ) составляет от 5 до 30 мкм. Более предпочтительно, средний диаметр углеродного волокна (УВ) составляет от 5 до 25 мкм и наиболее предпочтительно от 5 до 20 мкм.

Для улучшения смачивания и сцепления материала полипропиленовой основы (МПО) с ровингом из углеродного волокна (УВ), применяемым для осуществления настоящего изобретения, волокно может включать клеящее вещество. Предпочтительно, углеродные волокна (УВ) включают клеящие вещества, нанесенные на поверхность волокон.

В одном из особенно предпочтительных воплощений углеродные волокна (УВ) в качестве клеящего вещества включают эпоксидную смолу, более предпочтительно модифицированную простым полиэфиром эпоксидную смолу. Подходящим клеящим веществом является, например, Duroxy SEF 968w, поставляемый Cytec. Клеящее вещество также может включать вещества, образующие пленку, смазочные веществ, стабилизаторы и антистатические добавки.

Обычно количество такого клеящего вещества составляет 15% масс. или менее, более предпочтительно 10% масс. или менее и наиболее предпочтительно 7,5% масс. или менее в пересчете на общую массу углеродных волокон (УВ). Поверхность углеродного волокна (УВ) может быть обработана клеящим веществом известными способами, такими как, например, погружение волокон в резервуар с клеящим веществом с последующим отжимом и сушкой в сушильном шкафу горячим воздухом или с помощью горячего валька или горячей пластины. В одном из воплощений перед нанесением клеящего вещества углеродное волокно (УВ) подвергают окислению и/или карбонизации, предпочтительно окислению и карбонизации.

#### Усилитель адгезии (УА)

Одним из необходимых компонентов полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению является усилитель (УА) адгезии. Усилитель адгезии повышает совместимость между материалом полипропиленовой основы (МПО) и углеродным волокном (УВ).

В одном из предпочтительных воплощений полипропиленовая композиция согласно настоящему изобретению включает от 1,0 до 8,0% масс., предпочтительно от 2,5 до 6,7% масс. усилителя адгезии (УА) в пересчете на общую массу композиции.

Усилитель адгезии (УА) предпочтительно включает модифицированный (функционализированный) полимер и необязательно низкомолекулярное соединение, имеющее реакционноспособные полярные группы. Наиболее предпочтительными являются модифицированные альфа-олефиновые полимеры, в частности, пропиленовые гомополимеры и неупорядоченные пропиленовые сополимеры, такие как сополимеры этилена и пропилена, не включающие других мономеров или включающие другие C4-C12 альфа-олефины, поскольку они хорошо совместимы с полимером композиционного материала согласно настоящему изобретению. Также могут быть применены блок-сополимеры модифицированного полиэтилена и модифицированного стирола, такие как модифицированный блок-сополимер стирола-бутадиена-стирола (СБС) или модифицированный блок-сополимер стирола-(сополимера этилен и бутилена)-стирола

(СЭБС). Модифицированные полимеры предпочтительно выбраны из графт- или блок-сополимеров.

Предпочтительными являются модифицированные полимеры, содержащие 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.

В одном из предпочтительных воплощений усилитель адгезии (УА) выбран из группы полипропиленов, содержащей группы, полученные из полярных соединений, где группы выбраны из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов. Конкретными примерами указанных полярных групп являются ненасыщенные циклические ангидриды и их сложные алифатические диэфиры и производные дикислот.

В частности, для осуществления изобретения может быть применен малеиновый ангидрид (МАН) и соединения, выбранные из неразветвленных и разветвленных C1-C10-диалкилмалеатов, неразветвленных и разветвленных C1-C10-диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, неразветвленных и разветвленных сложных C1-C10-диалкиловых эфиров итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

В одном из конкретных примеров усилитель адгезии (УА) представляет собой полипропилен, содержащий группы, полученные из полярных соединений, и такой усилитель адгезии включают в полипропиленовую композицию в таком количестве, чтобы содержание в полипропиленовой композиции групп, полученных из полярных соединений, в пересчете на общую массу композиции составляло от 0,014 до 0,18% масс., предпочтительно от 0,03 до 0,17% масс., более предпочтительно от 0,05 до 0,15% масс., например, от 0,07 до 0,1% масс.

Особенно предпочтительной является полипропиленовая композиция, в которой усилитель адгезии (УА) представляет собой малеиновый ангидрид (МАН), функционализированный полипропиленом, где содержание малеинового ангидрида (МАН) составляет  $\geq 2\%$  масс.

Особенно предпочтительным является усилитель адгезии (УА), который представляет собой полярный модифицированный пропиленовый гомополимер. В другом воплощении усилитель адгезии (УА) представляет собой модифицированный (неупорядоченный) пропиленовый сополимер, содержащий полярные группы,

рассмотренные выше. В одном из воплощений полярный модифицированный полипропилен представляет собой модифицированный неупорядоченный пропиленовый сополимер, причем указанный неупорядоченный пропиленовый сополимер в качестве единственного сомономерного звена включает этилен. В одном из конкретных воплощений усилитель адгезии (УА) представляет собой (неупорядоченный) пропиленовый сополимер, на который привит малеиновый ангидрид (МАН).

Предпочтительные величины показателя текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (190°С; 2,1 кг) усилителя адгезии (УА), которые определяют в соответствии с ISO 1133, составляют от 1,0 до 500,0 г/10 мин, например, от 1,0 до 150,0 г/10 мин. Например, показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (190°С; 2,1 кг) усилителя адгезии (УА), который определяют в соответствии с ISO 1133, составляет от 10,0 до 100,0 г/10 мин.

Усилитель адгезии (УА) известен в данной области техники и коммерчески доступен.

#### Добавки, окрашивающие вещества и зародышеобразующие агенты

Как было отмечено выше, кроме материала полипропиленовой основы (МПО), углеродного волокна (УВ) и усилителя адгезии (УА), полипропиленовая композиция может содержать типичные добавки и/или окрашивающие вещества и/или альфа-зародышеобразующие агенты. Возможные добавки включают добавки, применяемые, например, в секторе автомобилестроения, такие как углеродная сажа, другие пигменты, антиоксиданты, УФ стабилизаторы, антистатические добавки и скользящие добавки. Добавки и/или окрашивающие вещества и/или альфа-зародышеобразующие агенты могут быть добавлены в количествах, обычно применяемых в данной области техники, таких как, например, до 20% масс. в пересчете на общую массу полипропиленовой композиции. Следует понимать, что общее суммарное содержание компонентов: (а) материала полипропиленовой основы (МПО), (б) углеродного волокна (УВ), (с) усилителя адгезии (УА) и добавок и/или окрашивающих веществ и/или альфа-зародышеобразующих агентов составляет 100,0% масс.

Зародышеобразующий агент предпочтительно представляет собой часть материала полипропиленовой основы (МПО). В одном из предпочтительных воплощений зародышеобразующий агент представляет собой альфа-зародышеобразующий агент, например, полимерный альфа-зародышеобразующий агент. Содержание (альфа)-зародышеобразующего агента в пересчете на общую массу полипропиленовой композиции составляет, например, до 20,0% масс., предпочтительно до 5,0% масс. Возможные альфа-зародышеобразующие агенты известны в данной области техники.

### Способ

Изобретение также относится к способу получения полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению.

Рассмотренную выше структуру типа оболочка-ядро полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению получают непрерывным способом, включающим контакт бесконечного ровинга из углеродного волокна (УВ) с расплавленным материалом полипропиленовой основы (МПО) и расплавленным усилителем адгезии (УА). Полученные таким образом пучки полипропиленовой композиции отверждают и нарезают на участки определенной длины, получая частицы полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению.

Соответственно, композицию согласно настоящему изобретению получают способом, включающим следующие этапы:

- a) предоставление материала полипропиленовой основы (МПО),
- b) предоставление усилителя адгезии (УА),
- c) плавление материала полипропиленовой основы (МПО), полученного в этапе a), и плавление усилителя адгезии (УА), полученного в этапе b),
- d) предоставление углеродного волокна (УВ) в виде бесконечного ровинга,
- e) смешивание материала полипропиленовой основы (МПО) и усилителя адгезии (УА), полученных в этапе c), с углеродным волокном (УВ), полученным в этапе d), с образованием полипропиленового материала, армированного углеродным волокном (УВ),
- f) отверждение и нарезку полипропиленового материала, армированного углеродным волокном (УВ), с образованием частиц, средняя длина которых составляет от 4,0 до 17,0 мм.

В одном из предпочтительных воплощений, по меньшей мере часть материала полипропиленовой основы (МПО), полученного в этапе a), и по меньшей мере часть или все количество усилителя адгезии (УА), полученного в этапе b), смешивают в расплаве при выполнении этапа c) с образованием предварительной смеси, которую затем смешивают с углеродным волокном (УВ) в этапе e).

Предпочтительно этап e) проводят следующим образом: материал полипропиленовой основы (МПО) и усилитель адгезии (УА) вводят в контакт с углеродным волокном (УВ) в двух отдельных этапах способа получения одноосно ориентированного волокнистого материала (пултрузии): сначала углеродное волокно (УВ) пропитывают первой частью материала полипропиленовой основы (МПО1) и частью или всем количеством усилителя адгезии (УА). Затем на пропитанное таким образом

углеродное волокно (УВ) наносят покрытие из оставшейся второй части материала полипропиленовой основы (МПО2) и оставшегося усилителя адгезии (УА). Полученный полипропиленовый материал, армированный углеродным волокном (УВ), дополнительно обрабатывают в этапе f). Таким образом, усилитель адгезии (УА) может содержаться только во внутренней основе полипропиленовой композиции, содержащей углеродное волокно (УВ), или усилитель адгезии (УА) может содержаться как во внутренней основе, содержащей углеродное волокно (УВ), так и во внешней оболочке полипропиленовой композиции.

В частности, для выполнения этапа e) способа согласно изобретению может быть применен любой из способов пултрузии, которые хорошо известны и широко используются в области техники композиционных материалов, например, способ, описанный в документе EP 1364760. Например, подходящим является способ пултрузии, в котором температурный профиль находится в диапазоне от 140 до 210°C. Преимуществом пултрузии технологического этапа e) является то, что волокна в полученном полипропиленовом материале, армированном углеродным волокном (УВ), обычно располагаются параллельно друг другу. Предпочтительно все волокна в частицах, полученных после проведения отверждения и нарезки этапа f), имеют одинаковую длину. Средняя длина частиц полипропиленовой композиции соответствует средней длине волокна.

Средняя длина частиц, полученных в этапе способа f) составляет от 4,0 до 17,0 мм. В одном из предпочтительных воплощений средняя длина частиц составляет от 7,0 до 16,0 мм, в более предпочтительном воплощении средняя длина частиц составляет от 10,0 до 15,0 мм. Соответственно, средняя длина углеродного волокна (УВ) в частицах, полученных способом согласно изобретению, составляет от 4,0 до 17,0 мм, предпочтительно от 7,0 до 16,0 мм и более предпочтительно от 10,0 до 15,00 мм.

Для получения композиции, имеющей чрезвычайно высокую ударную прочность, требуется, чтобы углеродное волокно (УВ) этапа d) было непрерывным, например, в виде бесконечного ровинга. Следует понимать, что преимуществом предоставления углеродного волокна (УВ) в виде бесконечного ровинга является то, что частицы, полученные после отверждения и нарезки этапа f) имеют в поперечном сечении двухслойную структуру, предпочтительно структуру типа оболочка-ядро, в которой внутренний слой состоит из углеродного волокна (УВ), пропитанного материалом полипропиленовой основы (МПО).

Соответственно, в одном из предпочтительных воплощений в этапе e) сначала выполняют пропитку углеродного волокна (УВ), полученного в этапе d), первой частью материала полипропиленовой основы (МПО1) и частью или всем усилителем адгезии (УА), полученным в этапе с), и затем выполняют нанесение на полученное таким образом пропитанное углеродное волокно (УВ) покрытия из оставшейся второй части материала полипропиленовой основы (МПО2) и оставшегося усилителя адгезии (УА), полученного в этапе с), в результате чего получают полипропиленовый материал, армированный углеродным волокном (УВ).

Пропитку углеродного волокна (УВ) предпочтительно производят первой частью материала полипропиленовой основы (МПО1) и всем количеством усилителя адгезии (УА), например, находящимися в виде смеси обоих компонентов.

Таким образом, в одном из особенно предпочтительных воплощений пропитку углеродного волокна (УВ) производят предварительной смесью, полученной смешиванием в расплаве первой части материала полипропиленовой основы (МПО1) и по меньшей мере части или всего количества усилителя адгезии (УА), как было описано выше.

Для проведения этапа пропитки массовое отношение первой части материала полипропиленовой основы (МПО1) к усилителю адгезии (УА) может находиться в любом требуемом диапазоне, таком как, например, от 10:1 до 1:1 или от 5:1 до 1:1, причем предпочтительным является массовое отношение 1:1.

В этапе нанесения покрытия на пропитанные углеродные волокна (УВ) применяют оставшуюся вторую часть материала полипропиленовой основы (МПО2) и усилителя адгезии (УА) (в том случае, если только часть усилителя адгезии использовали для пропитки).

Массовое отношение первой части материала полипропиленовой основы (МПО1), применяемой для пропитки углеродного волокна (УВ), ко второй части материала полипропиленовой основы (МПО2), применяемой для нанесения покрытия на пропитанное углеродное волокно (УВ), может составлять от 1:1 до 1:30, предпочтительно от 1:3 до 1:25, наиболее предпочтительно от 1:8 до 1:20.

В одном из предпочтительных воплощений первая часть материала полипропиленовой основы (МПО1), применяемая для пропитки углеродного волокна (УВ), включает полипропиленовый гомополимер (гПП).

Особенно предпочтительным является воплощение, в котором для пропитки углеродного волокна (УВ) применяют смесь, например, предварительно образованную

смесь из первой части материала полипропиленовой основы (МПО1) и усилителя адгезии (УА), взятых в массовом отношении 1:1, где первая часть материала полипропиленовой основы (МПО1), применяемая для пропитки, включает только пропиленовый гомополимер (гПП), и где массовое отношение количества первой части материала полипропиленовой основы (МПО1), применяемой для пропитки углеродного волокна (УВ), к количеству второй части материала полипропиленовой основы (МПО2), применяемой для нанесения покрытия на пропитанное углеродное волокно (УВ), составляет от 1:8 до 1:20.

В возможном воплощении первая часть материала полипропиленовой основы (МПО1), применяемая для пропитки углеродного волокна (УВ), включает то же полипропиленовый гомополимер (гПП) и/или тот же полипропиленовый сополимер (сПП), что и вторая часть материала полипропиленовой основы (МПО2), применяемая для нанесения покрытия на пропитанное углеродное волокно (УВ); таким образом, и для пропитки, и для нанесения покрытия на углеродное волокно (УВ), применяют один и тот же материал полипропиленовой основы (МПО). В этом случае состав материала полипропиленовой основы (МПО) полипропиленовой композиции согласно изобретению соответствует составу первой и второй частей материала полипропиленовой основы (МПО1, МПО2), применяемого в способе пултрузии.

Однако, также возможным является воплощение, в котором в качестве первой части материала полипропиленовой основы (МПО1) для пропитки углеродного волокна (УВ) и второй части материала полипропиленовой основы (МПО2) для нанесения покрытия на пропитанное углеродное волокно (УВ) применяют различные материалы полипропиленовой основы (МПО). Например, первая и вторая части (МПО1 и МПО2) материала полипропиленовой основы могут содержать различающиеся пропиленовые гомополимеры (гПП) и/или пропиленовые сополимеры (сПП) или могут включать различные типы пропиленового гомополимера (гПП) и/или пропиленового сополимера (сПП). В этом случае материал полипропиленовой основы композиции (МПО) согласно изобретению по составу состоит из материалов (МПО1, МПО2) первой и второй частей полипропиленовой основы, применяемых в способе пултрузии.

В одном из предпочтительных воплощений для пропитки (МПО1) углеродного волокна (УВ) и для нанесения покрытия (МПО2) на пропитанное углеродное волокно (УВ) применяют один и тот же материал полипропиленовой основы (МПО), который включает только пропиленовый гомополимер (гПП).

В аналогичном предпочтительном воплощении в качестве первой части материала полипропиленовой основы (МПО1) для пропитки углеродного волокна (УВ) применяют материал полипропиленовой основы, включающей только гомополимер (гПП), и в качестве второй части материала полипропиленовой основы (МПО2) для нанесения покрытия на пропитанное углеродное волокно (УВ) применяют материал полипропиленовой основы, включающий только гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО).

#### Изделия/Применение

Изобретение также относится к изделиям, включающим полипропиленовую композицию согласно настоящему изобретению.

Полипропиленовую композицию согласно изобретению предпочтительно применяют для получения формованных изделий, предпочтительно изделий, полученных литьем под давлением. Один из предпочтительных путей получения изделий состоит в том, что частицы, полученные в этапе f) способа согласно изобретению, затем подвергают литью под давлением.

Соответственно предпочтительные изделия могут быть получены из полипропиленовой композиции согласно настоящему изобретению литьем под давлением.

Этап литья под давлением может включать любой из хорошо известных способов литья под давлением, широко применяемых в данной области техники, например, в машине для литья под давлением. В процессе формования полипропиленовой композиции согласно изобретению, например, в этапе литья под давлением, неизбежным является некоторое истирание волокна и разрушение волокон. Для предотвращения чрезмерного (нежелательного) истирания волокна и разрушения волокна, следует тщательно выбирать параметры и условия этапа литья под давлением, то есть этап литья под давлением следует проводить в наиболее мягких условиях. Например, этап литья под давлением выполняют при температуре, составляющей от 170 до 250°C, предпочтительно от 190 до 230°C. Кроме того, противодействие при инъекции должно быть максимально низким, и скорость инъекции не должна превышать скорость фронта потока в полости формы, составляющую от 100 до 150 мм/с. Специалисту в данной области техники должен быть хорошо известен принцип выбора параметров этапа литья под давлением, обеспечивающий минимизацию истирания и разрушения волокна. Существенное истирание волокна и разрушение волокна приводят к тому, что изделия не проявляются рассмотренных выше характеристик ударной прочности и жесткости, требуемых от композиции согласно изобретению.

Таким образом, следует понимать, что средняя длина волокна углеродного волокна (УВ) в изделии, получаемом после литья (под давлением), может отличаться от, предпочтительно может быть меньше средней длины волокна полипропиленовой композиции согласно изобретению. Соответственно, получают изделия, в которых средняя длина волокна углеродного волокна (УВ), находящегося в изделии, предпочтительно меньше или равна средней длине углеродного волокна (УВ), включаемого в композицию согласно настоящему изобретению. Однако, при проведении литья под давлением следует добиваться того, чтобы средняя длина углеродного волокна (УВ) в полученных изделиях как можно незначительнее отличалась в меньшую сторону от длины углеродного волокна (УВ) в полипропиленовой композиции согласно изобретению.

Таким образом, средняя длина волокна углеродного волокна (УВ), находящегося в предпочтительных изделиях, составляет от  $\leq 4,0$  до 17,0 мм. Согласно настоящему изобретению, углеродные волокна (УВ) такой длины называются более длинными углеродными волокнами (УВ). Длину волокон в готовых изделиях определяют с помощью рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) в соответствии с методикой, рассмотренной ниже в разделе Примеры.

Полипропиленовую композицию согласно настоящему изобретению предпочтительно применяют для изготовления деталей стиральных машин или посудомоечных машин, а также деталей автомобилей, в частности, деталей салона и наружных деталей, таких как бамперы, деталей боковых панелей, обкладок подножки, панели корпуса, накладок, приборных досок, деталей внутренней отделки и подобных деталей.

Особенно предпочтительными изделиями являются детали автомобилей.

Настоящее изобретение также относится к изделиям, таким как изделия, полученные литьем под давлением, которые включают по меньшей мере 60% масс., предпочтительно по меньшей мере 80% масс., более предпочтительно по меньшей мере 95% масс., например, состоят из полипропиленовой композиции согласно изобретению.

Изделия, включающие полипропиленовую композицию согласно настоящему изобретению, имеют исключительные механические свойства, такие как повышенная жесткость и прочность и, в частности, высокое поглощение энергии, т.е. ударную прочность и энергию сопротивления проколу при низкой плотности.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к применению полипропиленовой композиции для изготовления изделий, имеющих прочность при растяжении, измеренную в соответствии с ISO 527-2, которая составляет по меньшей мере

150 МПа, ударную прочность по Шарпи (с надрезом), измеренную в соответствии с ISO 179/1eA, которая составляет по меньшей мере 8 кДж/м<sup>2</sup>, и энергию сопротивления проколу, определяемую в инструментальном испытании на прокол (ИРТ) в соответствии с ISO 6603-2, которая составляет по меньшей мере 5,5 Дж.

Эти свойства в основном определяются наличием более длинных углеродных волокон (УВ), содержащихся в полипропиленовой композиции согласно изобретению, поскольку они позволяют изготавливать литьем под давлением формованные изделия, также содержащие более длинные углеродные волокна (УВ). Это показано в приведенном ниже экспериментальном разделе.

### ПРИМЕРЫ

Если не указано иное, нижеследующие определения терминов и описания способов относятся к приведенному выше общему описанию изобретения, а также к приведенным ниже примерам.

#### 1. Способы определений

ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг) определяли в соответствии с ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг). Для определения ПТР<sub>2</sub> полимерной матрицы (ПМ), образованной следующими компонентами: а) материалом полипропиленовой основы (МПО) и с) усилителем адгезии (УА), содержащейся в полимерной композиции, включающей углеродное волокно (УВ), образцы получают способом, подходящим для определения содержания вещества, нерастворимого в горячем ксилоле. Так, мелко нарезанные частицы композиции экстрагируют кипящим ксилолом в течение нескольких часов, что позволяет отделить нерастворимый остаток, который представляет собой углеродное волокно (УВ), от растворимого вещества, которое представляет собой полимерную матрицу (ПМ) полимерной композиции, содержащей углеродное волокно (УВ). Полимерный образец помещают в мешок, изготовленный из сетки из нержавеющей стали, и растворяют в ксилоле при кипячении в течение 5 часов. Мешок, содержащий фракцию нерастворимого углеродного волокна (УВ), затем вынимают из колбы, и ксилол испаряют при 100°C, отделяя от фракции растворимой полимерной матрицы (ПМ). Затем полимерную матрицу подготавливают для определения ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг) в соответствии с ISO 1133.

ПТР<sub>2</sub> (190°C, 2,1 кг) определяли в соответствии с ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг).

Средняя длина углеродного волокна (УВ) и средний диаметр волокна: Средняя длина углеродного волокна (УВ), содержащегося в полипропиленовой композиции,

соответствует средней длине частиц и определяется параметрами финального этапа нарезки прядей, получаемых в способе пултрузии. Средняя длина волокна углеродного волокна (УВ), содержащегося в изделиях, получаемых из композиции, определяется параметрами и условиями этапа литья под давлением.

Среднюю длину углеродного волокна (УВ) определяли с помощью рентгеновской компьютерной томографии (РКТ). Для получения данных РКТ применяли КТ нанотомограф (рентгеновский нанотомограф GE phoenix 180NF, Wunstorf, Германия) субмикрометрового диапазона. Для достижения достаточного контраста напряжение на трубке составляло 70 кВ. Размер ячейки составлял  $(2 \text{ мкм})^3$ , объем испытуемого образца, полученного литьем под давлением, составлял  $(5 \times 2 \times 3 \text{ мм})^3$ , как указано в руководстве EN ISO 1873-2 (образец был вырезан в виде “собачьей косточки” толщиной 4 мм). Полученные РКТ данные обрабатывали с помощью различных алгоритмов, получая трехмерную структуру образца. Из РКТ данных определяли распределение длины волокна, и в качестве величины средней длины волокна принимали средневзвешенное значение распределения длины волокна.

Средний диаметр углеродного волокна (УВ) определяли в соответствии с ISO 1888:2006(E), Способ В, под микроскопом при увеличении в 1000 раз. Гранулы, полученные пултрузией, погружали в смолу Struers CaldoFix в вакууме. Для определения среднего диаметра волокна, получали шлифованные поперечные сечения гранул. Шлифовку/полировку выполняли на машине Struers LaboPol-5 шлифовальной средой, содержащей частицы с размерами не менее 0,04 мкм. Подготовленные таким образом образцы анализировали с помощью оптического микроскопа Olympus в просветленном режиме. Измеряли размеры поперечного сечения волокон в матрице, определяя средний диаметр волокна (обычно измеряли приблизительно от 20 до 30 отдельных волокон, и в качестве диаметра волокна выбирали наименьший размер поперечного сечения волокна).

Плотность полимерной композиции определяли в соответствии с ISO 1183-187. Образцы получали компрессионным формованием в соответствии с ISO 1872-2:2007.

Содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК, % масс.): Содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) определяли при 25°C в соответствии с ISO 16152; первое издание; 2005-07-01.

Температуру плавления (Tm) измеряли с помощью устройства TA Instrument Q200 для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), используя образцы массой от 5 до 7 мг. Анализ ДСК выполняли в соответствии с ISO 11357-3/способ С2 в цикле нагревания/охлаждения/нагревания при скорости сканирования, составляющей 10°C/мин.

в диапазоне температур от  $-30$  до  $+225^{\circ}\text{C}$ . Температуру плавления определяли во втором этапе нагревания.

Характеристическую вязкость определяли в соответствии с DIN ISO 1628/1, октябрь 1999 (в декалине при  $135^{\circ}\text{C}$ ).

#### Содержание сомономера/Количественное определение микроструктуры способом ЯМР спектроскопии

Для определения содержания сомономера в полимерах применяли количественную ядерную магнитную резонансную (ЯМР) спектроскопию. Количественные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) регистрировали в растворе с помощью ЯМР спектрометра Broker Advance III 400 на частоте 400,15 и 100,62 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров, соответственно. Все спектры записывали, применяя 10-мм измерительную головку для  $^{13}\text{C}$ , адаптированную для широкого диапазона температур, при  $125^{\circ}\text{C}$ , подавая газообразный азот во все пневматические устройства. Приблизительно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- $d_2$  (ТХЭ- $d_2$ ), содержащем хром-(III)-ацетилацетонат ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ), получая раствор релаксационного агента концентраций 65 мМ в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28, 5 (2009), 475). Для получения гомогенного раствора, после начальной подготовки образца в термоблоке, пробирку для ЯМР дополнительно нагревали в роторной печи в течение по меньшей мере 1 часа. После помещения в магнит пробирку вращали с частотой 10 Гц. Такой режим был выбран в основном для достижения высокого разрешения и позволяет количественно и точно определять содержание этилена. Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение без ядерного эффекта Оверхаузера, используя оптимизированный угол конуса, время ожидания восстановления 1 сек и двухуровневую схему расщепления WALTZ16 (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., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Всего за один спектр было набрано 6144 (6k) переходов. Количественные спектры  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) ЯМР обрабатывали, интегрировали и из интегралов определяли требуемые количественные параметры с помощью собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги опосредованно сопоставляли с центральной метиленовой группой этиленового блока (ЕЕЕ) (где “Е” означает этилен) в области 30,00 м.д. (миллионных долей), используя химический сдвиг растворителя. Такой подход позволял проводить сравнительное отнесение даже при условии отсутствия этой структурной единицы. Характеристические сигналы, соответствующие встраиванию

этилена, были описаны в работе Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950. При наличии характеристических сигналов, соответствующих 2,1-эритрорегиодефектам (рассмотренным в работах L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253; Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, и W-J. Wang, S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1 157), было необходимо произвести корректировку, учитывающую влияние региодефектов на определяемые свойства. Характеристических сигналов, соответствующих другим типам региодефектов, не наблюдали. Количество фракции сомономера определяли способом Wang и др. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1 157) интегрированием множества сигналов по всей спектральной области спектров  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ). Этот способ был выбран из-за его надежности и способности при необходимости учитывать присутствие региодефектов. Области интегрирования до некоторой степени уточняли для повышения применимости способа ко всему диапазону полученного содержания сомономеров. Для исследования систем, в которых наблюдали только изолированный этилен в последовательностях PPEPP, способ Wang и др. был модифицирован для снижения влияния ненулевых интегралов на известных отсутствующих участках. Такой подход снижает переоценку содержания этилена в таких системах за счет уменьшения количества участков, используемых для определения абсолютного содержания этилена, до следующего значения:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

При использовании этого набора участков соответствующее интегральное уравнение превращается в следующее:

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

в соответствии с указанием, имеющимся в работе Wang и др. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для оценки абсолютного содержания пропилена, не изменяли. Молярное процентное содержание включаемого сомономера вычисляли, исходя из мольной доли:

$$E [\% \text{ мол.}] = 100 * fE$$

Массовое процентное содержание включаемого сомономера вычисляли, исходя из мольной доли:

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

Распределение последовательностей сомономеров на уровне триады определяли аналитическим способом, предложенным Kakugo и др. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Этот способ был выбран из-за его

надежности, и области интегрирования несколько уточняли для повышения применимости способа к более широкому диапазону содержания сомономеров.

Модуль упругости при растяжении определяли в соответствии с ISO 527-2 (скорость ползуна = 1 мм/мин; 23°C) на образцах, полученных литьем под давлением, как описано в документе EN ISO 1873-2 (1B, в виде “собачьей косточки” толщиной 4 мм).

Прочность при растяжении определяли в соответствии с ISO 527-2 (скорость ползуна = 50 мм/мин; 23°C) на образцах, полученных литьем под давлением, как описано в документе EN ISO 1873-2 (1B, в виде “собачьей косточки” толщиной 4 мм).

Относительное удлинение при разрыве определяли в соответствии с ISO 527-2 (скорость ползуна = 50 мм/мин; 23°C) на образцах, полученных литьем под давлением, как описано в документе EN ISO 1873-2 (1B, в виде “собачьей косточки” толщиной 4 мм).

Ударную прочность с надрезом по Шарпи определяли в соответствии с ISO 179 1eA при 23°C на пластинках для испытаний размерами 80x10x4 мм<sup>3</sup>, полученных литьем под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2.

Ударную прочность без надреза по Шарпи определяли в соответствии с ISO 179 1eU при 23°C на образцах для испытаний, полученных литьем под давлением, размерами 80x10x4 мм<sup>3</sup>, полученных в соответствии с EN ISO 19069-2.

Энергию сопротивления проколу, определяемую в инструментальном испытании на прокол (IPT) в соответствии с ISO 6603-2.

## 2. ПРИМЕРЫ

### 2.1. Сравнительные Примеры

Для сравнительных примеров CE1-CE6 были приготовлены 6 содержащих волокно композиций из компонентов, количества которых представлены ниже в Таблице 1 и дополнительно рассмотрены ниже. Углеродные волокна добавляли в виде нетканого полотна. Во всех примерах применяли экструдер с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении (ZSK 40, поставляемый Coregion). В качестве бокового питателя применяли боковой питатель Coregion ZSB40 с двумя шнеками.

Способ выполняли при следующих параметрах:

- производительность 100 кг/час
- скорость шнека 100 - 150 об./мин.
- температуры цилиндров 250°C ровно
- плита матрицы с отверстиями 5 мм, в которой имелось 3 открытых отверстия

В примерах СЕ1-СЕ3 применяли пропиленовый гомополимер (ПП Гомо), в примерах СЕ4-СЕ6 применяли гетерофазный пропиленовый сополимер, состоящий из пропиленового гомополимера (ПП Гомо) примеров СЕ1-СЕ3 и добавляемого извне каучука.

Пропиленовый гомополимер (ПП Гомо), усилитель адгезии, добавки и в примерах СЕ4-СЕ6 добавляемый извне каучук подавали в экструдер и вымешивали в расплавленном состоянии в 4-ом цилиндре экструдера, который состоял из трех месильных блоков (два раза МБ (месильный блок) 45/5/40, затем МБ 45/5/20 ЛН (вращающийся против часовой стрелки) и транспортировочного элемента, вращающегося против часовой стрелки. Нетканое полотно подавали в 6-ой цилиндр через боковой питатель. Для равномерного распределения углеродных волокон применяли вторую месильную зону, находящуюся в 8-ом цилиндре и состоящую из трех месильных блоков (МБ 45/5/20).

Кроме того, для дополнительного распределения углеродных волокон применяли два элемента ТМЕ (турбинный смеситель) (один ТМЕ 22,5/20 и один ТМЕ 22,5/20 ЛН), расположенные между 8-ым и 9-ым цилиндрами.

Для сравнительных примеров СЕ1-СЕ6 были приготовлены следующие композиции (Таблица 1).

Таблица 1

Полипропиленовые композиции сравнительных примеров СЕ1-СЕ6

		СЕ1	СЕ2	СЕ3	СЕ4	СЕ5	СЕ6
		МПО = Гомо			МПО = ГЕСО		
ПП Гомо	% масс.	74,85	64,85	54,85	64,85	54,85	44,85
Добавляемый извне каучук	% масс.	-	-	-	10	10	10
Усилитель адгезии	% масс.	5	5	5	5	5	5
Добавки	% масс.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Углеродные волокна	% масс.	20	30	40	20	30	40

ПП Гомо представляет собой пропиленовый гомополимер, имеющий плотность 905 кг/м<sup>3</sup>, показатель текучести расплава (230°C, 2,16 кг, ISO 1133) 20 г/10 мин и температуру плавления 167°C.

Добавляемый извне каучук представляет собой полученный под действием металлоценового катализатора, сополимер октена на основе этилена, имеющий плотность  $882 \text{ кг/м}^3$  и показатель текучести расплава ( $190^\circ\text{C}$ , 2,16 кг, ISO 1133) 1,1 г/10 мин.

Усилитель адгезии представляет собой SCONA TSPP 10213 GB, функционализированный малеиновым ангидридом (МАН) полипропилен, поставляемый ВУК КОМЕТРА, имеющий ПТР ( $190^\circ\text{C}$ , 2,16 кг, ISO 1133) 200 г/10 мин, плотность  $0,89 - 0,92 \text{ г/см}^3$  и содержание МАН 2,0% масс.

Добавки представляют собой стабилизирующие добавки.

Углеродные волокна представляют собой нетканое полотно, включающее по меньшей мере 80% масс. углеродных волокон, получаемое иглопробивным способом. Средний диаметр волокна составляет 7 мкм.

## 2.2 Примеры согласно изобретению

Шесть содержащих углеродное волокно (УВ) композиций примеров IE1-IE6 согласно изобретению получали из компонентов, взятых в количествах, указанных ниже в Таблице 2, дополнительно рассмотренных ниже. Углеродные волокна (УВ) применяли в виде бесконечного ровинга из углеродного волокна (УВ), и композиции получали способом пултрузии, используя первую часть материала полипропиленовой основы (МПО1) для пропитки бесконечного углеродного волокна (УВ), и оставшуюся вторую часть (МПО2) для последующего нанесения покрытия на пропитанное углеродное волокно (УВ). Пропитку выполняли предварительно приготовленной смесью, полученной смешиванием в расплаве первой части материала полипропиленовой основы (МПО1) и всего количества усилителя адгезии (УА) в массовом отношении 1:1. Пропитку выполняли при температуре, не превышающей  $210^\circ\text{C}$ . После нанесения покрытия полученный армированный углеродным волокном (УВ) материал отверждали и нарезали на частицы, средняя длина которых составляла 10 мм (IE1-IE6), 7 мм (IE1a) и 4 мм (IE1b).

В примерах IE1-IE3, IE1a и IE1b в качестве единственного полимерного материала полипропиленовой основы (МПО) применяли пропиленовый гомополимер (ПП Гомо). Как в этапе пропитки, так и в этапе нанесения покрытия применяли один и тот же материал полипропиленовой основы (МПО, ПП Гомо).

В примерах IE4-IE6 материал полипропиленовой основы (МПО) композиции согласно изобретению включал пропиленовый гомополимер (ПП Гомо) и гетерофазный пропиленовый сополимер (ПП ГЕСО), где ПП ГЕСО составлял основной компонент материала полипропиленовой основы (МПО). Первая часть материала

полипропиленовой основы (МПО1), применяемая для пропитки, содержала ПП Гомо, в то время как вторая часть материала полипропиленовой основы (МПО2), применяемая для нанесения покрытия, содержала ПП ГЕСО.

Для примеров IE1-IE6, IE1a и IE1b согласно изобретению были приготовлены следующие композиции (Таблица 2).

Таблица 2

Полипропиленовые композиции Примеров IE1-IE6, IE1a и IE1b согласно изобретению

		IE1 IE1a IE1b	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6
		МПО = Гомо			МПО = Гомо + ГЕСО		
Пропитка 50% масс. ПП Гомо HJ120UB, 50% масс. Усилитель адгезии	% масс.	7,27	10,33	13,77	7,27	10,33	13,77
Покрытие I ПП Гомо HJ120UB	% масс.	72,73	59,67	46,23	-	-	-
Покрытие II ПП ГЕСО EE050AE	% масс.	-	-	-	72,73	59,67	46,23
Ровинг из углеродного волокна (УВ)	% масс.	20	30	40	20	30	40

ПП Гомо HJ120UB представляет собой пропиленовый гомополимер, поставляемый Borealis, содержащий термостабилизирующие и антистатические добавки в количестве 0,14% масс. Плотность этого полимера составляет 905 кг/м<sup>3</sup> (ISO 1183), ПТР<sub>2</sub> составляет 75 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133).

В качестве усилителя адгезии применяли SCONA TSPP 10213 GB, полипропилен, функционализированный малеиновым ангидридом (МАН), поставляемый ВУК КОМЕТРА, имеющий ПТР (190°C, 2,16 кг, ISO 1133) 200 г/10 мин, плотность 0,89 – 0,92 г/см<sup>3</sup> и содержание МАН 2,0% масс.

ПП ГЕСО EE050AE реакторный модифицированный эластомером полипропилен, поставляемый Borealis, имеющий плотность  $905 \text{ кг/м}^3$ , показатель текучести расплава ( $230^\circ\text{C}$ , 2,16 кг, ISO 1133) 11 г/10 мин и содержание РХК 32,5% масс.

Применяли ровинг из углеродного волокна (УВ) типа GRAFIL 37-800WD 30K 1.0%R 6.80 KGS ML, поставляемый Компанией Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites, Inc.

### 2.3 Свойства сравнительных примеров и примеров согласно изобретению

Испытуемые образцы для определения механических свойств полипропиленовых композиций были получены из частиц композиций сравнительных примеров СЕ1-СЕ6 и примеров ІЕ1-ІЕ6 согласно изобретению литьем под давлением на машине Engel EVC310/120 для литья под давлением при температуре расплава  $250^\circ\text{C}$ , противодавлении 1 бар гидравлического давления ( $10^5 \text{ Па}$ ) и скорости фронта потока в полости формы, составляющей 125 мм/сек.

Свойства композиций, в которых материал полипропиленовой основы (МПО) включал только ПП Гомо, представлены ниже в Таблице 3, и в Таблице 4 представлены свойства композиций, в которых материал полипропиленовой основы (МПО) (дополнительно) включал ПП ГЕСО.

Таблица 3

#### Свойства сравнительных примеров СЕ1-СЕ3 и примеров ІЕ1-ІЕ3 согласно изобретению

		СЕ1	СЕ2	СЕ3	ІЕ1	ІЕ2	ІЕ3
		МПО = Гомо					
Углеродное волокно (УВ)	% масс.	20	30	40	20	30	40
ПТР <sub>2</sub> полимерной матрицы	г/10 мм	24,4	25,1	26,1	83,6	89,4	98,6
Средняя длина волокна в гранулах	мм	<1,5	<1,5	<1,5	10	10	10
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	990	1060	1130	990	1060	1130
Модуль упругости при растяжении	МПа	10500	15600	19800	13848	19122	23550
Прочность при растяжении	МПа	120	135	138	180	207	217

Относительное удлинение при разрыве	%	1,80	1,20	1,00	1,46	1,25	1,09
Ударная прочность с надрезом по Шарпи	кДж/м <sup>2</sup>	5,0	4,6	4,4	16,1	17,1	20,2
Ударная прочность без надреза по Шарпи	кДж/м <sup>2</sup>	30,0	26,0	21,0	34,7	39,2	38,9
Энергия сопротивления проколу	Дж	5	5,1	5,3	7,78	8,91	13,9

Таблица 4

Свойства сравнительных примеров СЕ4-СЕ6 и примеров ІЕ4-ІЕ6 согласно изобретению

		СЕ4	СЕ5	СЕ6	ІЕ4	ІЕ5	ІЕ6
		МПО = ГЕСО			МПО = Гомо + ГЕСО		
Углеродное волокно (УВ)	% масс.	20	30	40	20	30	40
ПТР <sub>2</sub> полимерной матрицы	г/10 мм	18,8	18,6	18,4	14,6	17,4	22,5
Средняя длина волокна в гранулах	мм	< 1,5	< 1,5	< 1,5	10	10	10
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	990	1060	1130	990	1060	1130
Модуль упругости при растяжении	МПа	10565	14587	17922	13242	17126	21195
Прочность при растяжении	МПа	99	113	117	161	176	188
Относительное удлинение при разрыве	%	3,06	2,27	1,78	1,54	1,35	1,19
Ударная прочность с надрезом по Шарпи	кДж/м <sup>2</sup>	6,0	5,0	5,0	17,9	21,0	21,0
Ударная прочность без надреза по Шарпи	кДж/м <sup>2</sup>	26,0	17,0	13,0	34,3	36,6	36,9
Энергия сопротивления проколу	Дж	4,07	4,10	4,36	10,75	14,98	19,15

Как было указано выше, величины ПТР<sub>2</sub> полимерной матрицы, приведенные в Таблицах 3 и 4, представляют собой ПТР<sub>2</sub> полимерной матрицы (ПМ), образованной компонентами а) материалом полипропиленовой основы (МПО) и с) усилителем адгезии (УА) композиции.

Как видно из Таблиц 3 и 4, модуль упругости при растяжении и прочность при растяжении увеличиваются с повышением содержания в композициях углеродного волокна (от 20 до 40% масс. в СЕ1-СЕ3, ІЕ1-ІЕ3, СЕ4-СЕ6, ІЕ4-ІЕ6). Эта тенденция наблюдается как в сравнительных композициях, так и в композициях согласно изобретению. Однако, очевидно, что абсолютные величины модуля упругости при растяжении и прочности при растяжении композиций согласно изобретению (ІЕ1-ІЕ3, ІЕ4-ІЕ6) выше, чем соответствующие параметры сравнительных композиций (СЕ1-СЕ3, СЕ4-СЕ6), имеющих такое же содержание углеродного волокна (УВ). Таким образом, большая длина углеродного волокна (и длина частиц) в примерах согласно изобретению оказывает положительное влияние на величину модуля упругости при растяжении и прочности при растяжении.

Более ясная картина может быть получена при сравнении ударных свойств: абсолютные величины ударной прочности по Шарпи с надрезом и без надреза композиций согласно изобретению превышают величины этих параметров сравнительных композиций, имеющих такое же содержание углеродного волокна (УВ), при условии, что и те, и другие композиции были получены при добавлении волокон в виде нетканого полотна в экструдер, причем длина волокна в полученных гранулах составляет < 1,5 мм, и волокна распределены неупорядоченным образом; так, величины ударной прочности по Шарпи с надрезом композиций согласно изобретению до 3 раз (СЕ1-ІЕ1; СЕ4-ІЕ4) или даже более чем в 4 раза (СЕ3-ІЕ3; СЕ6-ІЕ6) превышают соответствующие параметры сравнительных композиций, и величины ударной прочности по Шарпи без надреза до 1,5 раз (СЕ2-ІЕ2; СЕ3-ІЕ3) или более чем в 2 раза (СЕ5-ІЕ5) или даже более чем в 2,5 раза (СЕ6-ІЕ6) превышают соответствующие параметры сравнительных примеров.

Кроме того, величины ударной прочности по Шарпи с надрезом и без надреза сравнительных примеров понижаются с повышением содержания углеродного волокна (УВ). Это нежелательно, в особенности, поскольку их свойства при растяжении имеют противоположную тенденцию с повышением содержания углеродного волокна (УВ). Таким образом, при использовании сравнительных композиций невозможно добиться

удовлетворительного баланса упругих свойств/ударной вязкости (СЕ1-СЕ6 в Таблицах 3 и 4). Напротив, при повышении содержания углеродного волокна (УВ) в композициях согласно изобретению (IE1-IE6 в Таблицах 3 и 4), наблюдаемые величины ударной прочности по Шарпи с надрезом и без надреза возрастают или по меньшей мере остаются постоянными. В этом случае наблюдаемая тенденция не противоречит тенденции изменения упругих свойств, то есть при использовании композиций согласно изобретению можно добиться удовлетворительного баланса упругих свойств/ударной вязкости.

Энергия сопротивления проколу (IPT) композиций согласно изобретению также заметно превышает значения соответствующего параметра сравнительных композиций, имеющих такое же содержание углеродного волокна (УВ): величины, наблюдаемые в примерах IE1 и IE2, более чем на 50%, а в примере IE3 более чем на 150% значения соответствующего параметра примеров СЕ1, СЕ2 и СЕ3, соответственно. Величина IPT в примере IE4 более чем в два раза, в примере IE5 более чем в три раза и в примере IE6 более чем в четыре раза превышает соответствующие величины примеров СЕ4, СЕ5 и СЕ6, соответственно.

Кроме того, из данных Таблиц 3 и 4 понятно, что энергия сопротивления проколу может быть значительно увеличена посредством увеличения содержания углеродного волокна (УВ) в композициях согласно изобретению: может быть достигнуто повышение энергии сопротивления проколу на 56% (IE2-IE3) или на 39% (IE4-IE5). Наблюдаемое повышение в сравнительных примерах составило лишь до 6% (СЕ5-СЕ6). Это явление вносит дополнительный вклад в прекрасное сочетание упругих свойств/ударной вязкости композиций согласно настоящему изобретению.

В приведенной ниже Таблице 5 представлены свойства композиции согласно изобретению, полученной в примере IE1, в зависимости от длины углеродных волокон (УВ) (то есть длины частиц), где композиция содержит 20% масс. углеродных волокон (УВ), как было указано выше. Сравнивали композиции с длиной углеродного волокна (УВ), составляющей 4 мм, 7 мм и 10 мм.

Таблица 5

Сравнение свойств композиций примеров IE1a, IE1b и IE1 согласно изобретению в зависимости от длины волокна 4 мм/7 мм/10 мм

		IE1a	IE1b	IE1
Средняя длина волокна в гранулах	мм	4	7	10
Модуль упругости при растяжении	МПа	14431	14288	13848
Прочность при растяжении	МПа	194	187	180
Относительное удлинение при разрыве	%	1,55	1,48	1,46
Ударная прочность по Шарпи с надрезом	кДж/м <sup>2</sup>	11,6	12,2	16,1
Ударная прочность по Шарпи без надреза	кДж/м <sup>2</sup>	33,5	31,2	34,7
Энергия сопротивления проколу	Дж	6,05	6,8	7,78

Как видно из данных Таблицы 5, ударные свойства, модуль упругости при растяжении и прочность при растяжении всех испытуемых композиций согласно изобретению, содержащих углеродное волокно (УВ) различной длины в диапазоне согласно изобретению, значительно превышают величины соответствующих параметров композиции сравнительного примера SE1, длин волокна в которой составляет < 1,5 мм.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция, включающая:

а. от 37,0 до 95,0% масс. материала полипропиленовой основы (МПО) в пересчете на общую массу композиции, где материал полипропиленовой основы (МПО) представляет собой

i. пропиленовый гомополимер (гПП) и/или

ii. пропиленовый сополимер (сПП); и

б. от 4,5 до 50,0% масс. углеродного волокна (УВ) в пересчете на общую массу композиции; и

с. от 0,5 до 13,0% масс. усилителя адгезии (УА) в пересчете на общую массу композиции,

где углеродное волокно (УВ) включено в композицию в виде ровинга и имеет среднюю длину от 4,0 до 17,0 мм, и композиция находится в виде частиц, где компоненты а) и с) образуют полимерную матрицу (ПМ), имеющую показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), определяемый в соответствии с ISO 1133, который составляет от 12,0 до 250,0 г/10 мин., и средняя длина частиц композиции соответствует средней длине углеродного волокна (УВ).

2. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой пропиленовый гомополимер (гПП) имеет

а. температуру плавления, определяемую в соответствии с ISO 11357-3, составляющую по меньшей мере 150°C, и/или

б. содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК), составляющее  $\leq 4,0\%$  масс. в пересчете на общую массу пропиленового гомополимера (гПП), и

полимерная матрица (ПМ), полученная из компонентов а) и с), имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), который составляет от 12,0 до 250 г/10 мин.

3. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой пропиленовый сополимер (сПП) представляет собой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО), в котором:

a. содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) составляет  $> 5,0\%$  масс. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и/или

b. содержание сомономера составляет  $\leq 30,0\%$  мол. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и полимерная матрица (ПМ), полученная из компонентов а) и с), имеет показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), который составляет от 12,0 до 250,0 г/10 мин.

4. Полипропиленовая композиция по пп. 1 или 2, в которой материал полипропиленовой основы (МПО) представляет собой пропиленовый гомополимер (гПП), и содержание углеродного волокна (УВ) составляет от 4,5 до 25,0% масс. в пересчете на общую массу композиции.

5. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой средняя длина углеродного волокна (УВ) составляет от 7,0 до 16,0 мм.

6. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой средний диаметр углеродного волокна (УВ) составляет от 5 до 30 мкм.

7. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, где композиция включает от 1,0 до 8,0% масс. усилителя адгезии (УА) в пересчете на общую массу композиции.

8. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой усилитель адгезии (УА) выбран из группы полипропиленов, содержащих группы, полученные из полярных соединений, где группы выбраны из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов.

9. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой усилитель адгезии (УА) представляет собой полипропилен, функционализированный малеиновым ангидридом.

10. Способ получения композиции по пп. 1-9, включающий следующие этапы:

- a. предоставление материала полипропиленовой основы (МПО) ,
- b. предоставление усилителя адгезии (УА),
- c. плавление материала полипропиленовой основы (МПО) с этапа a) и плавление усилителя адгезии (УА) с этапа b),
- d. предоставление углеродного волокна (УВ) в виде непрерывного ровинга,
- e. смешивание материала полипропиленовой основы (МПО) и усилителя адгезии (УА) с этапа c) с углеродным волокном (УВ) с этапа d) с образованием полипропиленового материала, армированного углеродным волокном (УВ),
- f. отверждение и нарезку полипропиленового материала, армированного углеродным волокном (УВ), с образованием частиц, средняя длина которых составляет от 4,0 до 17,0 мм.

11. Способ по п. 10, в котором по меньшей мере часть материала полипропиленовой основы (МПО) с этапа a) и по меньшей мере часть или все количество усилителя адгезии (УА) с этапа b) смешивают в расплаве при выполнении этапа c) с образованием предварительной смеси, которую затем смешивают с углеродным волокном (УВ) на этапе e).

12. Способ по п. 10 или 11, в котором на этапе e) сначала выполняют пропитку углеродного волокна (УВ) с этапа d) первой частью материала полипропиленовой основы (МПО1) и частью или всем усилителем адгезии (УА) с этапа c), и затем выполняют нанесение на полученное таким образом пропитанное углеродное волокно (УВ) покрытия из оставшейся второй части материала полипропиленовой основы (МПО2) и оставшегося усилителя адгезии (УА) с этапа c), в результате чего получают полипропиленовый материал, армированный углеродным волокном (УВ).

13. Изделие, включающее композицию по любому из пп. 1-9.

14. Изделие, получаемое из композиции по любому из пп. 1-9 литьем под давлением.

15. Изделие по п. 13 или 14, в котором средняя длина углеродного волокна (УВ), включенного в изделие, меньше или равна средней длине углеродного волокна (УВ), включаемого в композицию.

16. Применение композиции по любому из пп. 1-9 для изготовления изделий, которые имеют прочность при растяжении, измеренную в соответствии с ISO527-2, которая составляет по меньшей мере 150 МПа, ударную прочность по Шарпи с надрезом, измеренную в соответствии с ISO 179/1eA, которая составляет по меньшей мере 8 кДж/м<sup>2</sup>, и энергию сопротивления проколу, определяемую в инструментальном испытании на прокол в соответствии с ISO 6603-2, которая составляет по меньшей мере 5,5 Дж.

## ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропиленовая композиция, включающая:

а. от 37,0 до 95,0% масс. материала полипропиленовой основы (МПО) в пересчете на общую массу композиции, где материал полипропиленовой основы (МПО) представляет собой

i. пропиленовый гомополимер (гПП) и/или

ii. пропиленовый сополимер (сПП); и

б. от 4,5 до 50,0% масс. углеродного волокна (УВ) в пересчете на общую массу композиции; и

с. от 0,5 до 13,0% масс. усилителя адгезии (УА) в пересчете на общую массу композиции,

где углеродное волокно (УВ) включено в композицию в виде ровинга и имеет среднюю длину от 4,0 до 17,0 мм, и композиция находится в виде частиц, где компоненты а) и с) образуют полимерную матрицу (ПМ), имеющую показатель текучести расплава ПТР<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), определяемый в соответствии с ISO 1133, который составляет от 12,0 до 250 г/10 мин, и средняя длина частиц композиции соответствует средней длине углеродного волокна (УВ) и где

пропиленовый гомополимер (гПП) имеет

а1. температуру плавления, определяемую в соответствии с ISO 11357-3, составляющую по меньшей мере 150°C, и/или

б1. содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК), составляющее  $\leq 4,0\%$  масс. в пересчете на общую массу пропиленового гомополимера (гПП),

пропиленовый сополимер (сПП) представляет собой гетерофазный пропиленовый сополимер (ГЕСО), в котором:

а2. содержание растворимой в холодном ксилоле фракции (РХК) составляет  $> 5,0\%$  масс. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и/или

б2. содержание сомономера составляет  $\leq 30,0\%$  мол. в пересчете на общую массу гетерофазного пропиленового сополимера (ГЕСО), и где

материал полипропиленовой основы (МПО) и усилитель адгезии (УА) представляют собой единственные полимерные соединения в композиции.

Заменяющий лист

Измененная на международной стадии формула изобретения

2. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой материал полипропиленовой основы (МПО) представляет собой пропиленовый гомополимер (гПП), и содержание углеродного волокна (УВ) составляет от 4,5 до 25,0% масс. в пересчете на общую массу композиции.

3. Полипропиленовая композиция по п. 1 или 2, в которой средняя длина углеродного волокна (УВ) составляет от 7,0 до 16,0 мм.

4. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой средний диаметр углеродного волокна (УВ) составляет от 5 до 30 мкм.

5. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, где композиция включает от 1,0 до 8,0% масс. усилителя адгезии (УА) в пересчете на общую массу композиции.

6. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой усилитель адгезии (УА) выбран из группы полипропиленов, содержащих группы, полученные из полярных соединений, где группы выбраны из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов.

7. Полипропиленовая композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой усилитель адгезии (УА) представляет собой полипропилен, функционализированный малеиновым ангидридом.

8. Способ получения композиции по пп. 1-7, включающий следующие этапы:
- a. предоставление материала полипропиленовой основы (МПО),
  - b. предоставление усилителя адгезии (УА),
  - c. плавление материала полипропиленовой основы (МПО) с этапа a) и плавление усилителя адгезии (УА) с этапа b),
  - d. предоставление углеродного волокна (УВ) в виде непрерывного ровинга,

Заменяющий лист

Измененная на международной стадии формула изобретения

е. смешивание материала полипропиленовой основы (МПО) и усилителя адгезии (УА) с этапа с) с углеродным волокном (УВ) с этапа d), с образованием полипропиленового материала, армированного углеродным волокном (УВ),

f. отверждение и нарезку полипропиленового материала, армированного углеродным волокном (УВ), с образованием частиц, средняя длина которых составляет от 4,0 до 17,0 мм.

9. Способ по п. 8, в котором по меньшей мере часть материала полипропиленовой основы (МПО) с этапа а) и по меньшей мере часть или все количество усилителя адгезии (УА) с этапа b) смешивают в расплаве при выполнении этапа с) с образованием предварительной смеси, которую затем смешивают с углеродным волокном (УВ) на этапе е).

10. Способ по п. 8 или 9, в котором на этапе е) сначала выполняют пропитку углеродного волокна (УВ) с этапа d) первой частью материала полипропиленовой основы (МПО1) и частью или всем усилителем адгезии (УА) с этапа с), и затем выполняют нанесение на полученное таким образом пропитанное углеродное волокно (УВ) покрытия из оставшейся второй части материала полипропиленовой основы (МПО2) и оставшегося усилителя адгезии (УА) с этапа с), в результате чего получают полипропиленовый материал, армированный углеродным волокном (УВ).

11. Изделие, включающее композицию по любому из пп. 1-7.

12. Изделие, получаемое из композиции по любому из пп. 1-7 литьем под давлением.

13. Изделие по п. 11 или 12, в котором средняя длина углеродного волокна (УВ), включенного в изделие, меньше или равна средней длине углеродного волокна (УВ), включаемого в композицию.

14. Применение композиции по любому из пп. 1-7 для изготовления изделий, которые имеют прочность при растяжении, измеренную в соответствии с IS0527-2,

Заменяющий лист

Измененная на международной стадии формула изобретения

которая составляет по меньшей мере 150 МПа, ударную прочность по Шарпи с надрезом, измеренную в соответствии с ISO 179/1eA, которая составляет по меньшей мере 8 кДж/м<sup>2</sup>, и энергию сопротивления проколу, определяемую в инструментальном испытании на прокол в соответствии с ISO 6603-2, которая составляет по меньшей мере 5,5 Дж.

Заменяющий лист

Измененная на международной стадии формула изобретени