

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038343

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.08.11

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

(21) Номер заявки
201700546

(22) Дата подачи заявки
2016.05.20

(54) КОМПОЗИТ ПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА - УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО

(31) 15168961.9

(32) 2015.05.22

(33) EP

(43) 2018.05.31

(86) PCT/EP2016/061384

(87) WO 2016/188887 2016.12.01

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

(72) Изобретатель:
Борагно Лука, Стоккрейтер
Вольфганг, Жерабек Михаэль, Гастл
Симон (AT)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(56) JP-A-2005213478
WO-A1-2014204053
US-A1-2012238688
EP-A1-2371897
WO-A1-2010034876
EP-A1-2692794

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

B1

038343

038343

B1

Настоящее изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей полимер пропилена (PP), углеродное волокно и полярный модифицированный полимер пропилена (PP) в качестве связующего агента, наряду с изделием, содержащим армированную волокном полимерную композицию.

Требования к механическим свойствам полимеров пропилена (PP) становятся все более и более жесткими. По существу желательно получить хорошо сбалансированный профиль свойств - жесткость и ударная прочность. Структура и модалность полимера являются прекрасными инструментами для модификации свойств материала, но в этом отношении существуют определенные естественные физические ограничения. В частности, очень распространенным методом снижения массы деталей является уменьшение толщины стенок. Однако при этом должна быть увеличена жесткость используемого материала, чтобы компенсировать меньшее поперечное сечение. Следовательно, для достижения заданных механических свойств в полимер пропиленовую (PP) матрицу, как правило, вводят такие наполнители, как тальк и стекловолокно, что позволяет получить армированный материал. Однако указанные наполнители имеют относительно высокую плотность, и, следовательно, снова увеличивается общая плотность полимер пропилена (PP).

Соответственно, в промышленности продолжает существовать потребность в армированной волокном композиции, отвечающей требованиям повышения жесткости полимер пропилена (PP) и снижения плотности армированной волокном композиции по сравнению с наполненными стекловолоконными материалами. Также продолжает существовать потребность в улучшении ударной прочности армированной волокном композиции.

Находка настоящего изобретения состоит в применении армированной волокном полимерной композиции, содержащей углеродное волокно в комбинации со специфическим полярным модифицированным полимером пропиленом (PP)ом в полимер пропиленовой матрице.

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

(a) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(c) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полимер пропилена (PP) (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента,

где полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% общей массы полярного модифицированного полимер пропилена (PMP),

где предпочтительно углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полимер пропилена (PP) (PP1) имеет:

(a) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин; и/или

(b) температуру плавления T_m в пределах от 160 до 170°C.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения полимер пропилена (PP1) представляет гомополимер пропилена (H-PP1) и/или сополимер пропилена (C-PP1), предпочтительно гомополимер пропилена (H-PP1).

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

В другом варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF) содержит проклеивающий агент.

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

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

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

Армированная волокном полимерная композиция дополнительно содержит 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ECP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов.

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

(a) скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, от 5 до

75 г/10 мин;

- (b) плотность, равную или менее чем $1,200 \text{ г/см}^3$;
- (c) ударную прочность с надрезом по Шарпи при $23^\circ\text{C} \geq 5,5 \text{ кДж/м}^2$;
- (d) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 100 МПа.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к изделию, содержащему армированную волокном полимерную композицию, как приведено в описании настоящего изобретения. Предпочтительно изделие представляет литое изделие, более предпочтительно литое под давлением изделие или вспененное изделие. Дополнительно, предпочтительно изделие представляет часть стиральной машины или посудомоечной машины или изделие для автомобильной промышленности, в частности изделия и детали для внутренней и внешней отделки автомобилей, таких как каркасы приборных панелей, кожухи, составляющие каркасов панелей, бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, изделия и детали для отделки

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

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

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

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Армированная волокном полимерная композиция/

Армированная волокном полимерная композиция по настоящему изобретению содержит полимер пропилена (PP), углеродное волокно (CF) и полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) в качестве связующего агента.

Соответственно, армированная волокном полимерная композиция содержит:

- (a) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;
 - (b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и
 - (c) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полимер пропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента,
- где полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимер пропилена (PP) (PMP),

где предпочтительно углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала.

Дополнительно армированная волокном полимерная композиция может содержать по меньшей мере одну добавку.

Соответственно, предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит:

- (a) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;
 - (b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;
 - (c) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полимер пропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции в качестве связующего агента,
- где полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимер пропилена (PP) (PMP); и
- (d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ECP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и $\text{C}_4\text{-C}_8$ α -олефинов,
- где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала,
- при этом нетканый материал содержит по меньшей мере 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы нетканого материала.

Армированная волокном полимерная композиция может содержать эластомерный сополимер (ECP), содержащий единицы, полученные из этилена и $\text{C}_4\text{-C}_8$ α -олефинов.

Соответственно, предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит:

(а) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

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

где полярный модифицированный полимер пропилена (PP) (PMP) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимера пропилена (PP) (PMP);

(d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ECP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов,

где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала, Следовательно, по существу предпочтительно армированная волокном полимерная композиция содержит, состоит из:

(а) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и

(с) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полимер пропилена (PP) (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, в качестве связующего агента,

где полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимер пропилен (PMP); и

(d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ECP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов,

где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала, Например, армированная волокном полимерная композиция содержит, предпочтительно состоит из:

(а) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

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

где полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимер пропилена (PMP); и

(d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ECP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов,

где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала, В качестве альтернативы, армированная волокном полимерная композиция содержит, предпочтительно состоит из:

(а) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и

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

где полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимер пропилена (PMP); и

(d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ECP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов,

где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция не содержит волокно (F), выбираемое из группы, состоящей из: стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна и их смесей. Более предпочтительно армированная волокном полимерная композиция по настоящему изобретению не содержит волокно (F), иное, чем углеродное волокно (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция по настоящему изобретению не содержит (а) дополнительный полимер(ы), отличающийся от полимеров, присутствующих в армированной волокном полимерной композиции, т.е. отличающийся от полимера пропилена (PP), и полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) и необязательный

эластомерный сополимер (ЕСР) в количестве, не превышающем в общем 10 мас.%, предпочтительно не превышающем в общем 5 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции. Как правило, в случае, когда присутствует дополнительный полимер, такой полимер представляет полимер-носитель для добавок и, следовательно, не вносит свой вклад в улучшение свойств заявленной в формуле изобретения армированной волокном полимерной композиции.

Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция состоит из полимера пропилена (PP), полярного модифицированного полимер пропилена (РМР), углеродного волокна (CF), необязательного эластомерного сополимера (ЕСР) и необязательно по меньшей мере одной добавки, которые могут содержать в малых количествах полимерные материалы-носители. Однако этот полимерный материал-носитель составляет не более чем 10 мас.%, предпочтительно в указанной армированной волокном полимерной композиции присутствует не более чем 5 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

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

(а) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(с) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полимер пропилена (РМР) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, в качестве связующего агента,

где полярный модифицированный полимер пропилена (РМР) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимер пропилена (РМР); и

(d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ЕСР) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C_4 - C_8 α -олефинов,

где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала. Например, настоящее изобретение относится к армированной волокном полимерной композиции, содержащей, предпочтительно состоящей из:

(а) от 39 до 90 мас.% полимера пропилена (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;

(с) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полимер пропилена (РМР) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, в качестве связующего агента,

где полярный модифицированный полимер пропилена (РМР) представляет собой сополимер пропилена и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полимер пропилена (РМР); и

(d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ЕСР) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C_4 - C_8 α -олефинов, где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала.

Понятно, что армированная волокном композиция по настоящему изобретению обладает превосходными механическими свойствами, такими как повышенная жесткость и ударная прочность при низкой плотности, в частности, по сравнению с наполненными стекловолокнистыми материалами.

Следовательно, армированная волокном полимерная композиция предпочтительно имеет:

(а) скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, от 5 до 75 г/10 мин;

(b) плотность равную или менее чем 1200 кг/м³;

(с) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C $\geq 5,5$ кДж/м²;

(d) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 100 МПа.

Например, армированная волокном полимерная композиция имеет:

(а) скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, от 5 до 75 г/10 мин, более предпочтительно от 5 до 50 г/10 мин, наиболее предпочтительно от 7,5 до 30 г/10 мин, такую как от 10 до 15 г/10 мин;

(b) плотность равную или менее чем 1,200 г/см³, более предпочтительно в пределах от 0,800 до 1,200 г/см³, наиболее предпочтительно от 0,850 до 1,150 г/см³, такую как от 0,900 до 1,100 г/см³;

(с) ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C $\geq 5,5$ кДж/м², более предпочтительно от 5,5 до 18 кДж/м², наиболее предпочтительно от 6 до 15 кДж/м², такую как от 6 до 10 кДж/м²;

(d) прочность при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 100 МПа, более предпочтительно от 100 до 140 МПа, наиболее предпочтительно от 100 до 130 МПа, такую как от 106 до 120 МПа.

Дополнительно, настоящее изобретение также относится к способу получения указанной выше армированной волокном полимерной композиции и более подробно описанному ниже, включающему ста-

дии добавления:

- (a) полимер пропилена (PP);
- (b) углеродного волокна (CF);
- (c) полярного модифицированного полимер пропилена (РМР);
- (d) необязательной по меньшей мере одной добавки;
- (e) необязательного эластомерного сополимера (ЕСР), содержащего единицы, полученные из этилена и C_4 - C_8 α -олефинов,

в экструдер и их экструдирование с получением указанной армированной волокном полимерной композиции.

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

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

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

Полимер пропилена (PP).

Армированная волокном полимерная композиция должна содержать полимерный компонент. Для достижения хорошо сбалансированных механических свойств, таких как высокая жесткость и высокая ударная прочность при низкой плотности, полимер должен содержать определенный полимер пропилена (PP). Хорошие показатели плотности среди прочего могут быть достигнуты благодаря присутствию полимера пропилена (PP). Предпочтительно полимер пропилена (PP) имеет высокую молекулярную массу.

Используемый в описании термин "полимер пропилена (PP)" включает в объем понятия гомополимер пропилена и/или сополимеры пропилена.

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

Как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, неупорядоченный сополимер пропилена отличается от гетерофазного полимера пропилена (PP), который представляет сополимер пропилена, содержащий компонент матрицы (1) из гомо или неупорядоченного сополимера пропилена и компонент (2) эластомерного сополимера из пропилена с одним или более сополимером этилена и C_4 - C_8 альфа-олефина, где компонент (2) эластомерный (аморфный) сополимер диспергирован в указанной матрице (1) из гомо или неупорядоченного сополимера пропилена.

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

В другом конкретном варианте осуществления настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция содержит в качестве полимер пропилена (PP) гомополимер пропилена (H-PP1).

Предпочтительно полимер пропилена (PP) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 10 до 25 г/10 мин.

Дополнительно или в качестве альтернативы, полимер пропилена (PP) имеет температуру плавления T_m в пределах от 160 до 170°C, такую как в пределах от 162 до 170°C.

Например, полимер пропилена (PP) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 10 до 25 г/10 мин, или температуру плавления T_m в пределах от 160 до 170°C, такую как в пределах от 162 до 170°C.

Предпочтительно полимер пропилена (PP) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 10 до 25 г/10 мин, и температуру плавления T_m в пределах от 160 до 170°C, такую как в пределах от 162 до 170°C.

Далее более подробно будет описан полимер пропилена (PP), являющийся частью армированной волокном полимерной композиции.

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

Используемый в описании термин "гомополимер" относится к полимеру пропилена (PP), по существу состоящему из пропиленовых единиц, т.е. по меньшей мере на 99,5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере на 99,7 мас.%, такое как по меньшей мере на 99,8 мас.%. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена состоит только из пропиленовых единиц. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в гомополимере пропилена определяются только пропиленовые единицы.

В предпочтительном варианте осуществления хорошая жесткость достигается благодаря присутствию гомополимера пропилена (H-PP1) с достаточно высокой молекулярной массой. Соответственно, предпочтительно гомополимер пропилена (H-PP1) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2 от 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 10 до 25 г/10 мин.

Дополнительно или в качестве альтернативы, гомополимер пропилена (H-PP1) имеет температуру плавления T_m в пределах от 160 до 170°C, такую как в пределах от 162 до 170°C.

Предпочтительно гомополимер пропилена (H-PP1) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 2 от 50 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5 до 30 г/10 мин, такую как в пределах от 10 до 25 г/10 мин; и температуру плавления T_m в пределах от 160 до 170°C, такую как в пределах от 162 до 170°C.

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

Гомополимер пропилена (H-PP1) предпочтительно представляет изотактический гомополимер пропилена. Соответственно, понятно, что гомополимер пропилена (H-PP1) имеет довольно высокую концентрацию изотактических 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 97 мол.%.

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

Дополнительно или в качестве альтернативы, полимер пропилена (PP) представляет сополимер пропилена (C-PP1).

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

Используемый в описании термин "неупорядоченный сополимер пропилена" указывает на то, что в сополимере пропилена, содержащем мономерные единицы и сомономерные единицы, сомономерные единицы распределены в полимерной цепи случайным образом. Следовательно, неупорядоченный сополимер отличается от гетерофазного сополимера, содержащего фазу матрицы и эластомерную фазу, диспергированную в ней, как более подробно описано ниже. Соответственно, неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) не содержит фазу эластомерного полимера, диспергированную в ней, т.е. является монофазной и имеет только одну температуру стеклования. Однако неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) может представлять фазу матрицы гетерофазного сополимера пропилена (HECO). Присутствие вторых фаз или так называемых включений, например, видно при использовании микроскопии высокого разрешения, такой как электронная микроскопия или атомно-силовая микроскопия, или динамо-механического термического анализа (DMTA). В частности, при DMTA присутствие многофазной структуры может быть определено присутствием по меньшей мере двух различных температур стеклования.

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

(i) пропилена и

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

Соответственно, неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) может содержать единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого C₄-C₁₀ α-олефина. В одном варианте воплощения настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) содер-

жит единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого α -олефина, выбранного из группы, состоящей из C_4 α -олефина, C_5 α -олефина, C_6 α -олефина, C_7 α -олефина, C_8 α -олефина, C_9 α -олефина и C_{10} α -олефина. Более предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) содержит единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого α -олефина, выбранного из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена и 1-децена, где предпочтительными являются 1-бутен и 1-гексен. По существу предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) состоит из единиц, полученных из пропилена и этилена. Предпочтительно единицы, получаемые из пропилена, составляют основную часть сополимера пропилена (C-PP1), т.е. по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, еще более предпочтительно от 80 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 85 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 90 до 99,2 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP1). Соответственно, количество единиц, полученных из C_2 - C_{20} α -олефинов, иных, чем пропилен, в неупорядоченном сополимере пропилена (RC-PP1) составляет от 0,5 до 20 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 15 мас.%, еще более предпочтительно от 0,8 до 10 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP1). В частности, понятно, что количество этилена в неупорядоченном сополимере пропилена (RC-PP1), в частности, в случае, когда неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена, составляет от 0,5 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,8 до 15 мас.%, более предпочтительно от 0,8 до 10 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP1).

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

Относительно скорости течения расплава MFR₂ (230°C), понятно, что неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP1) предпочтительно имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C), скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно от 2,0 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно от 5,0 до 30 г/10 мин, такую как от 8,0 до 25 г/10 мин.

В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения полимер пропилена (PP) представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO) или смесь гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и гомополимера пропилена (H-PP1) и/или неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP1), более предпочтительно полимер пропилена (PP) представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO) или смесь гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и гомополимера пропилена (H-PP1). Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит:

- (a) полимер пропиленовую (PP) матрицу (М-HECO) и
- (b) эластомерный сополимер пропилена (Е).

Используемый в описании термин "гетерофазный" указывает на то, что эластомерный сополимер (Е) представляет предпочтительно (тонко) диспергированный по меньшей мере в полимер пропиленовой (PP) матрице (М-HECO) из гетерофазного сополимера пропилена (М-HECO). Другими словами, эластомерный сополимер (Е) образует включения в полимер пропиленовой (PP) матрице (М-HECO). Следовательно, полимер пропиленовая (PP) матрица (М-HECO) содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер (Е).

Используемый в описании термин "включения" предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена (М-HECO), указанные включения видны, например, при использовании микроскопа с высокой разрешающей способностью, такого как электронный микроскоп, или сканирующей силовой микроскопии.

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

Эластомерный сополимер (Е) предпочтительно представляет эластомерный сополимер этилена (Е1).

Как указано выше, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит полимер пропилена (PP)овую матрицу (М-HECO), в которой диспергирован эластомерный сополимер (Е), такой как эласто-

мерный сополимер пропилена (E).

Полимер пропиленовая (PP) матрица (М-НЕСО) может представлять гомополимер пропилена (Н-PP2) или неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2).

Однако предпочтительно пропиленовая матрица (М-НЕСО) представляет гомополимер пропилена (Н-PP2).

Полимер пропиленовая (PP)овая матрица (М-НЕСО), представляющая гомополимер пропилена (Н-PP2), имеет довольно низкое содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), т.е. не более чем 3,5 мас.%, предпочтительно не более чем 3,0 мас.%, такое как не более чем 2,6 мас.% от общей массы полимер пропиленовой (PP) матрицы (М-НЕСО). Следовательно, предпочтительные пределы составляют от 0,5 до 3,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (Н-PP2).

В одном варианте воплощения настоящего изобретения полимер пропиленовая (PP) матрица (М-НЕСО) представляет гомополимер пропилена (Н-PP2) со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) от 2,0 до 700 г/10 мин, более предпочтительно от 4,0 до 400 г/10 мин, еще более предпочтительно от 15,0 до 200 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20,0 до 100 г/10 мин.

В случае, когда полимер пропиленовая (PP) матрица (М-НЕСО) представляет неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2), неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2) предпочтительно содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из:

(i) пропилена и

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

Соответственно, неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2) может содержать единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого C₄-C₈ α-олефина. В одном варианте воплощения настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2) содержит единицы, полученные из (i) пропилена и (ii) по меньшей мере одного α-олефина, выбираемые из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. По существу предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2) состоит из единиц, полученных из пропилена и этилена. Предпочтительно единицы, получаемые из пропилена, составляют основную часть неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP2), т.е. по меньшей мере 92 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 98 мас.%, еще более предпочтительно от 92 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 95 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 98 до 99,2 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RC-PP2).

Дополнительно, понятно, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), в полимер пропиленовой (PP) матрице (М-НЕСО), представляющей неупорядоченный сополимер пропилена (RC-PP2), довольно низкое. Соответственно, сополимер пропилена (C-PP2) предпочтительно имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), измеренное согласно ISO 6427 (23°C), составляющее не более чем 14 мас.%, более предпочтительно не более чем 13 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 12 мас.%, такое как не более чем 11,5 мас.% от общей массы сополимера пропилена (C-PP2). Следовательно, предпочтительно пределы составляют от 1 до 14 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 13 мас.%, еще более предпочтительно от 1,2 до 11 мас.% от общей массы сополимера пропилена (C-PP2).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (C-PP2) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C) от 2,0 до 700 г/10 мин, более предпочтительно от 4,0 до 400 г/10 мин, еще более предпочтительно от 15,0 до 200 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20,0 до 100 г/10 мин.

Второй компонент гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) представляет эластомерный сополимер (E). Как указано выше, эластомерный сополимер (E) предпочтительно представляет эластомерный сополимер пропилена (E1). Далее оба эластомера будут описаны более конкретно.

Предпочтительно эластомерный сополимер пропилена (E1) содержит единицы, полученные из (i) пропилена и (ii) этилена и/или C₄-C₂₀ α-олефинов, предпочтительно из (i) пропилена и (ii) выбираемого из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена, и 1-октена. Предпочтительно содержание пропилена в эластомерном сополимере пропилена (E1) составляет по меньшей мере 40 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 45 мас.%. Следовательно, в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E1) содержит от 40,0 до 85,0 мас.%, более предпочтительно от 45,0 до 80 мас.% единиц, получаемых из пропилена. Сомомеры, присутствующие в эластомерном сополимере пропилена (E1), предпочтительно представляют таковые из этилена и/или C₄-C₂₀ α-олефинов, такого как этилен, 1-бутен, 1-гексен и 1-октен. В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E1) представляет этилен-пропиленовый полимер. В одном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер пропилена (E1) представляет этилен-пропиленовый каучук (EPR1) в количествах, приведенных в

этом абзаце.

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

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

В частности, предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) содержит гомополимер пропилена (Н-РР2) в качестве полимер пропиленовой (РР) матрицы (М-НЕСО) и этилен-пропиленовый полимер (ЕРР1) в качестве эластомерного сополимера пропилена (Е1).

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава МFR₂ (230°C) не более чем 100 г/10 мин, более предпочтительно от 2,0 до 50 г/10 мин, еще более предпочтительно от 5,0 до 30 г/10 мин, такую как от 8,0 до 25 г/10 мин.

Исключительно хорошие результаты по механическим свойствам, таким как жесткость и ударная прочность, получают в случае, когда армированная волокном полимерная композиция содержит в качестве полимер пропилена (РР) только гомополимер пропилена (Н-РР1).

Следовательно, предпочтительно армированная волокном полимерная композиция по настоящему изобретению содержит в качестве полимер пропилена (РР) гомополимер пропилена.

Полимер пропилена (РР) может содержать нуклеирующий агент, который предпочтительно представляет полимерный нуклеирующий агент, более предпочтительно альфа-нуклеирующий агент, например, полимерный альфа-нуклеирующий агент.

Содержание (альфа)-нуклеирующего агента в полимер пропилена (РР) или одном из его компонентов, предпочтительно полимер пропилена (РР), предпочтительно составляет вплоть до 5,0 мас.%. В предпочтительном варианте осуществления изобретения полимер пропилена (РР) или один из его компонентов, предпочтительно полимер пропилена (РР), содержит не более чем 3000 чнм, более предпочтительно от 1 до 2000 чнм α-нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбита), производного дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиденсорбита) или нонит-замещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилен]нонит, винилциклоалканового полимера, винилалканового полимера и их смесей.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полимер пропилена (РР) (РР1) или один из его компонентов содержит винилциклоалкан, такой как винилциклогексанный (VCH) полимер и/или винилалкановый полимер, в качестве предпочтительного альфа-нуклеирующего агента. Предпочтительно в этом варианте воплощения настоящего изобретения полимер пропилена (РР) содержит винилциклоалкан, такой как винилциклогексанный (VCH) полимер и/или винилалкановый полимер, предпочтительно винилциклогексанный (VCH).

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

Нуклеирующий агент может быть введен в полимер пропилена (РР) или один из его компонентов, например, во время процесса полимеризации полимер пропилена (РР) или одного из его компонентов или может быть введен в сополимер пропилена в форме мастербатча (МВ) вместе, например, с полимер-носителем.

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

Предпочтительно нуклеирующий агент вводят в полимер пропилена (РР) во время процесса поли-

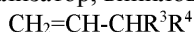
меризации одного из компонентов полимер пропилена (PP). Нуклеирующий агент предпочтительно вводят в полимер пропилена (PP) или один из его компонентов проведением первой полимеризации указанного выше винилового соединения, предпочтительно винилциклоалкана, как указано выше или ниже, в присутствии каталитической системы, содержащей твердый каталитический компонент, предпочтительно твердый каталитический компонент Циглера-Натта, сокатализатор и необязательно внешний донор, и полученную реакционную смесь полимера из винилового соединения, предпочтительно винилциклогексанового (VCH) полимера и каталитическую систему затем используют для получения полимер пропилен (PP) или одного из его компонентов. Указанное выше введение полимерного нуклеирующего агента в полимер пропилен (PP) во время полимеризации указанного сополимера пропилен проводят при использовании BNT-технологии, как указано ниже.

Указанная полученная реакционная смесь в настоящем изобретении далее указывается взаимозаменяемо, как модифицированная каталитическая система.

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

Более предпочтительно в этом предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения количество винилциклоалкана, такого как винилциклогексановый (VCH) полимер и/или винилциклоалкановый полимер, более предпочтительно винилциклогексановый (VCH) полимер, в сополимере пропилен составляет не более чем 500 ч./млн, более предпочтительно от 1 до 200 ч./млн, наиболее предпочтительно от 5 до 100 ч./млн.

Относительно BNT технологии ссылка делается на международные патентные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315. Согласно этой технологии каталитическая система, предпочтительно прокатализатор Циглера-Натта, может быть модифицирована полимеризацией винилового соединения в присутствии каталитической системы, содержащей, в частности, специальный прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, виниловое соединение которого имеет формулу



где R^3 и R^4 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения сополимера пропилен по настоящему изобретению.

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

Углеродное волокно (CF).

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

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

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

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

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

Нетканый материал по настоящему изобретению может содержать полимерные соединения, такие как проклеивающий агент и/или швейные нитки.

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

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

В случае, когда присутствуют швейные нитки, их количество в норме составляет от 0,25 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 7,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 1,0 до 3,0 мас.% от общей

массы нетканого материала. Подходящие швейные нитки представляют, например, полиэфирные волокна.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал содержит проклеивающий агент для улучшения его смачиваемости и сцепления с полимерной матрицей. Предпочтительно углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал содержит проклеивающий агент на поверхности волокна. Предпочтительно углеродное волокно (CF), предпочтительно нетканый материал содержит проклеивающий агент, выбранное из эпоксидных смол, модифицированных полиэфиром эпоксидных смол, полиуретана, полимер пропилена (PP) с привитым аminosиланом.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Понятно, что углеродное волокно (CF) предпочтительно является единственным волокном, присутствующим в армированной волокном полимерной композиции. Следовательно, армированная волокном полимерная композиция предпочтительно свободна от волокон (F), представляющих выбираемые из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна и их смесей. Более предпочтительно армированная волокном полимерная композиция свободна от волокон (F), иных, чем углеродное волокно (CF).

В одном варианте воплощения настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция свободна от волокон (F) со средним диаметром более чем 15 мкм, предпочтительно более чем 12 мкм и наиболее предпочтительно более чем 9 мкм. Дополнительно или в качестве альтернативы, армированная волокном полимерная композиция свободна от волокон (F) со средним диаметром менее чем 2 мкм, предпочтительно менее чем 3 мкм и наиболее предпочтительно менее чем 5 мкм.

Полярный модифицированный полимер пропилена (PMP) в качестве связывающего агента.

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

Связующий агент по настоящему изобретению представляет определенный полярный модифицированный полимер пропилена (PMP).

Полярный модифицированный полимер пропилена предпочтительно представляет полимер пропилена (PP), содержащий полярные группы. Далее ниже будет более конкретно описан полимер пропилена,

который в последствие модифицирован в полярный модифицированный полимер пропилена.

Полимер пропилена предпочтительно представляет гомополимер пропилена или неупорядоченный сополимер пропилена, такой как сополимер (i) пропилена и (ii) этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефинов, предпочтительно (i) пропилена и (ii) α -олефина, выбираемый из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Касательно используемого в описании термина "неупорядоченный" ссылка дается на приведенную выше информацию.

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

Предпочтительно единицы, полученные из пропилена, составляют основную часть неупорядоченного сополимера пропилена, т.е. по меньшей мере 90,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 92,0 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 92,5 до 98,0 мас.%, еще более предпочтительно от 93,0 до 96,0 мас.% от общей массы сополимера пропилена. Соответственно, количество единиц, полученных из этилена и/или C_4 - C_{12} α -олефинов, предпочтительно полученных из этилена, в неупорядоченном сополимере пропилена составляет максимально 10,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 8,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 7,5 мас.%, еще более предпочтительно от 4,0 до 7,0 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена. По существу понятно, что неупорядоченный сополимер пропилена содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена. Количества сомономера, приведенное в этом абзаце, предпочтительно относится к неупорядоченному сополимеру пропилена, который является не модифицированным.

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

Дополнительно или в качестве альтернативы, неупорядоченный сополимер пропилена, т.е. не модифицированный неупорядоченный сополимер пропилена, имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, от 1 до 30 г/10 мин, предпочтительно от 1 до 20 г/10 мин, более предпочтительно от 1 до 10 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 2 до 6 г/10 мин.

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

Конкретные примеры указанных полярных групп представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические двузамещенные сложные эфиры и производные двухосновных кислот. В частности, можно использовать малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C_1 - C_{10} линейных и разветвленных диалкилэфиров малеиновой кислоты, из C_1 - C_{10} линейных и разветвленных диалкилэфиров фумаровой кислоты, итаконового ангидрида, из C_1 - C_{10} линейных и разветвленных диалкилэфиров итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

Относительно структуры, полярный модифицированный полимер пропилена предпочтительно выбирают из привитых или блок-сополимеров предпочтительно указанного выше полимер пропилена, такого как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилена.

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

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

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

Достижение заданной дисперсии углеродного волокна (CF) в полимерных компонентах гарантируется обеспечением армированной волокном полимерной композиции с хорошо сбалансированными механическими свойствами, такими как высокая жесткость и ударная прочность при низкой плотности,

понятно, что полярный модифицированный полимер пропилена (РМР) содержит более высокое количество групп, полученных из полярных групп, по сравнению с таковым, как правило, используемым в полярных модифицированных полимерах пропилена (РР).

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

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

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

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

Дополнительно или в качестве альтернативы, понятно, что полярный модифицированный полимер пропилена (РМР) предпочтительно имеет температуру плавления T_m от 120 до 150°C, более предпочтительно от 125 до 145°C и наиболее предпочтительно от 130 до 140°C.

Полярный модифицированный полимер пропилена может быть получен простым способом при использовании двух стадийного процесса прививки, включающего стадию в твердом состоянии в качестве первой стадии и стадию в расплаве в качестве второй стадии. Такие стадии процесса хорошо известны из предшествующего уровня техники.

Полярный модифицированный полимер пропилена известен из предшествующего уровня техники и коммерчески доступен. Подходящим примером является SCONA TSPP 3598 GB от ВУК.

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

Необязательные компоненты.

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

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

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

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

В одном варианте воплощения настоящего изобретения армированная волокном полимерная композиция содержит тальк и необязательно дополнительные добавки. В случае, когда армированная волокном полимерная композиция содержит тальк, тальк предпочтительно присутствует в количестве от 0,1 до 2 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 0,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,3 до 0,5 мас.% от общей массы армированной волокном композиции. Предпочтительно тальк имеет размер частиц, как правило, используемый в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Например, тальк имеет средний размер частиц d₅₀ от 0,1 до 5 мкм, предпочтительно от 0,5 до

4,5 мкм, более предпочтительно от 1 до 4 мкм и наиболее предпочтительно от 1,5 до 3,5 мкм. Дополнительно или качестве альтернативы, тальк имеет размер частиц d_{99} от 5 до 25 мкм, предпочтительно от 8 до 20 мкм, более предпочтительно от 9 до 18 мкм и наиболее предпочтительно от 10 до 15 мкм. Такая добавка в полимерные композиции как тальк доступна из множества источников, например от IMI-Fabi, Italy.

Для целей настоящего изобретения размер частиц определяют как среднемассовый размер частиц d_{50} , если ясно не указано иное. Таким образом, показатель d_{50} является среднемассовым размером частиц, т.е. 50 мас.% всех частиц больше и оставшиеся 50 мас.% меньше, чем этот размер частиц. Для определения показателя d_{50} среднемассового размера частиц может быть использован СедиГраф (Sedigraph), т.е. метод осаждения.

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

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

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

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например натрия 2,2'-метилден-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат или алюминий-гидрокси-бис-[2,2'-метилден-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат]; и

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

(v) их смесей.

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

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

Армированная волокном полимерная композиция согласно настоящему изобретению необязательно содержит эластомерный сополимер (ЕСР).

Понятно, что эластомерный сополимер (ЕСР) предпочтительно присутствует в армированной волокном полимерной композиции, в случае, когда армированная волокном полимерная композиция содержит полимер пропилена (PP), то его количество составляет менее 70 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

Например, эластомерный сополимер (ЕСР) присутствует в армированной волокном полимерной композиции в случае, когда армированная волокном полимерная композиция содержит полимер пропилена (PP), его количество составляет от 39 до 70 мас.%, более предпочтительно от 45 до 70 мас.%, наиболее предпочтительно от 55 до 70 мас.%, такое как от 60 до 70 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

В случае, когда армированная волокном полимерная композиция содержит эластомерный сополимер (ЕСР), эластомерный сополимер (ЕСР) предпочтительно присутствует в количестве от 2,0 до 15,0 мас.%, более предпочтительно от 5,0 до 12,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 7,5 до 12,5 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.

Предпочтительно эластомерный сополимер (ЕСР) имеет скорость течения расплава MFR₂ (190°C; 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 0,25 до 45,0 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 0,25 до 30,0 г/10 мин и наиболее предпочтительно в пределах от 0,25 до 10,0 г/10 мин.

Как правило, эластомерный сополимер (ЕСР) имеет плотность, равную или менее чем 0,935 г/см³, предпочтительно равную или менее чем 0,920 г/см³, более предпочтительно равную или менее чем 0,910 г/см³ и более предпочтительно от 0,850 до 0,910 г/см³, такую как от 0,850 до 0,905 г/см³.

Предпочтительно эластомерный сополимер (ЕСР) представляет сополимер этилена с сомономерами, выбранными из C_4 - C_8 α -олефинов. Например, эластомерный сополимер (ЕСР) содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с этиленом из группы, состоящей из пропилена, 1-бутена, 1-гексена и 1-октена.

В частности, эластомерный сополимер (ЕСР) содержит, помимо этилена, единицы, получаемые из 1-гексена и 1-октена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер (ЕСР) содержит единицы, получаемые только из этилена и 1-октена.

Дополнительно, понятно, что эластомерный сополимер (ЕСР) предпочтительно имеет содержание сомономеров от 15,0 до 55,0 мас.%, более предпочтительно от 25,0 до 40,0 мас.% от общей массы эластомерного сополимера (ЕСР).

Понятно, что армированная волокном полимерная композиция содержит эластомерный сополимер

(ЕСР) в таком виде, когда он диспергирован в полимер пропилена (РР).

Предпочтительно эластомерный сополимер (ЕСР) присутствует в определенном массовом соотношении по сравнению с полимером пропилена (РР) и/или углеродным волокном (CF) в армированной волокном полимерной композиции.

Например, массовое соотношение сополимера полимера пропилена (РР) к эластомерному сополимеру (ЕСР) [РР/ЕСР] составляет по меньшей мере 3. Предпочтительно массовое соотношение полимера пропилена (РР) к эластомерному сополимеру (ЕСР) [РР/ЕСР] составляет от 20:1 до 3:1, более предпочтительно от 15:1 до 4:1 и наиболее предпочтительно от 10:1 до 5:1.

Дополнительно или в качестве альтернативы, массовое соотношение углеродного волокна (CF) к эластомерному сополимеру (ЕСР) [CF/ЕСР] составляет менее 8. Предпочтительно массовое соотношение углеродного волокна (CF) к эластомерному сополимеру (ЕСР) [CF/ЕСР] составляет от 8:1 до 1:1, более предпочтительно от 5:1 до 1:1, и наиболее предпочтительно от 3:1 до 1:1.

Изделие.

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

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

Изделие может представлять часть стиральной машины или посудомоечной машины или изделий для автомобильной промышленности, в частности изделий и деталей для внутренней и внешней отделки автомобилей.

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

Изделия для автомобильной промышленности, как правило, представляют литые

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

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

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

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Примеры

1. Определения/Методы измерения.

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

Количественный анализ микроструктуры при использовании ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для оценки изотактичности, региорегулярности гомополимеров полимера пропилена (РР).

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 от 400,15 до 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно. Весь спектр записали при использовании ^{13}C оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°C при использовании во всей пневматике газообразного азота.

Для гомополимеров пропилена растворили около 200 мг материала в 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (TCE- d_2). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревают в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана в первую очередь ввиду необходимости высокого разрешения количественного анализа для точного количественного определения регулярности молекулярной структуры (Busico, V., Cipullo, R.,

Prog. Polym. Sci. 26 (2001), 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules, 30 (1997), 6251). Создали стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE при оптимизированном угле наклона с 1-секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ16 схемой развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winmford, B., I Mag. Reson. 187 (2007), 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, I., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Всего для спектра потребовалось 8192 (8k) импульсов.

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

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

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

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

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

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

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

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

Количественный анализ 2,1 эритрорегиодефектов провели при использовании среднего интеграла двух характерных метиловых участков в 17,7 и 17,2 ч./млн:

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

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

$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

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

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

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

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

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

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

Молярный процент введенного сомономера рассчитали по молярной фракции.

Массовый процент введенного сомономера рассчитали по молярной фракции.

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

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

MFR₂ (170°C) измерили согласно с общими положениями ISO 1133 (170°C, нагрузка 1,2 кг).

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

Измерения провели при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и TA Instrument Q200 на образцах от 5 до 7 мг. DSC провели согласно ISO 11357/part 3/method C2 в цикле нагревание/охлаждение нагревание при показателе сканирования 10°C/мин при температуре от -30 до 225°C. Температуру кристаллизации и энтальпию кристаллизации (H_c) определили по стадии охлаж-

дения, при этом температуру плавления и энтальпию плавления (H_m) определили на второй стадии нагревания, соответственно в случае полотен на первой стадии нагревания.

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

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

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

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

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

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

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

2. Примеры.

Следующий пример по настоящему изобретению IE1 и сравнительные примеры CE1 и CE2 получили компаундированием в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении (ZSK 40 от Coperion). Использовали следующие параметры технологической обработки:

производительность 100 кг/ч.

скорость шнека 100-150 об/мин,

температура плоского нагревателя цилиндра экструдера 250°C,

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

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

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

Краткое описание композиции и механических свойств примеров
по настоящему изобретению и сравнительных примеров

		IE 1*	CE 1*	CE 2*
PP	[масс.%]	63,35	63,35	
PP-1	[масс.%]			64
Углеродное волокну	[масс.%]	20	20	
Стекло-волокно	[масс.%]			22
Carbon black	[масс.%]			0,5
ЕСР1	[масс.%]	10	10	
ЕСР2	[масс.%]			10
РМР	[масс.%]	5		
РМР2	[масс.%]		5	
РМР2а	[масс.%]			1,5
MFR ₂ (230 °C / 2,16 кг)	[г/10 минут]	10,64	4,76	2
Плотность	[г/см ³]	1084	1084	1232
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	10835	11455	5300
Прочность при растяжении	[МПа]	110,7	97,6	105
Ударная прочность по Шарпи без надреза +23°C	[кДж/м ²]	37,33	21,51	57

* Оставшаяся часть вплоть до 100 мас.% представляет типичные добавки, такие как, антиоксиданты, носители и аналогичное им.

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

"PP-1" - коммерческий гомополимер пропилена HK060AE от Borealis AG со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C) 125 г/10 мин и температурой плавления 165°C.

"Углеродное волокно" представляет нетканый материал, содержащий 80 мас.% углеродного волокна, который был получен иглопробивным способом: углеродное волокно имеет средний диаметр 7 мкм.

"Стекловолокно" представляет стекловолокно со средним диаметром 17 мкм и перед технологической обработкой представляет бесконечный ровинг, длина после гранулирования составляет около 10 мм.

"ЕСР1" - коммерческий продукт Engage 8100 от Dow Elastomers (USA), представляющий сополимер этилена-1-октена с плотностью 0,870 г/см³, скоростью течения расплава MFR₂ (190°C) 1,0 г/10 мин и содержанием 1-октена 25 мас.%.

"ЕСР2" - коммерческий продукт Queo 8230 от Borealis Plastomers, представляющий сополимер этилена-1-октена с плотностью 0,882 г/см³, скоростью течения расплава MFR₂ (190°C) 30 г/10 мин и содержанием 1-октена 17 мас.%.

"РМР" - этиленовый сополимер полимера пропилена (PP) (функционализированный малеиновым ангидридом) "TSPP3598 GB" от BYK Co. Ltd, Germany, с MFI (170°C) 71 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида 2,2-2,4 мас.%, где дополнительно сополимер этилена и полимер пропилена (PP) имеет содержание этилена 5,6 мас.%.

"РМР2" - полимер пропилена (PP) (функционализированный малеиновым ангидридом) "TPPP8112 FA" от BYK Co. Ltd, Germany, с MFR₂ (190°C) более чем 80 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида 1,4 мас.%.

"РМР2а" - полимер пропилена (PP) (функционализированный малеиновым ангидридом) "TPPP9012 GA" от BYK Co. Ltd, Germany, со скоростью MFR₂ (190°C; 2,16 кг) 50-110 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида более чем 0,9%.

Из таблицы, в которой приведены примеры по настоящему изобретению IE1, содержащие углеродное волокно в комбинации с определенным полярным модифицированным полимером пропилена (PP) в

полимер пропиленовой (PP) матрице, можно сделать вывод о наличии хорошо сбалансированных механических свойств, таких как жесткость и ударная прочность при пониженной плотности.

Дополнительно, по сравнению со сравнительными примерами CE1 и CE2, полученными при использовании полярного модифицированного полимер пропилена (PP)а (PMP), который, как правило, используют в качестве связующего агента в полимер пропилен (PP)ах, наблюдалось значительное улучшение свойств ударной прочности, но при сохранении сравнимого показателя модуля.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Армированная волокном полимерная композиция, содержащая:
 - (a) от 39 до 90 мас.% полимера пропилен (PP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции;
 - (b) от 5 до 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы армированной волокном полимерной композиции; и
 - (c) от 1 до 10 мас.% полярного модифицированного полипропилена (PMP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, в качестве связующего агента, где полярный модифицированный полипропилен (PMP) представляет собой сополимер пропилен и этилена с привитым малеиновым ангидридом в количестве от 1,5 до 4,0 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (PMP); и
 - (d) от 2 до 15 мас.% эластомерного сополимера (ECP) от общей массы армированной волокном полимерной композиции, содержащего единицы, полученные из этилена и C₄-C₈ α-олефинов, где углеродное волокно (CF) присутствует в форме нетканого материала, при этом нетканый материал содержит по меньшей мере 50 мас.% углеродного волокна (CF) от общей массы нетканого материала.
2. Армированная волокном полимерная композиция по п.1, где полимер пропилен (PP) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, не более чем 100 г/10 мин.
3. Армированная волокном полимерная композиция по п.1 или 2, где полимер пропилен (PP) имеет температуру плавления T_m в пределах от 160 до 170°C.
4. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-3, где полимер пропилен (PP) представляет гомополимер пропилен (H-PP1) и/или сополимер пропилен (C-PP1), предпочтительно гомополимер пропилен (H-PP1).
5. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-4, где углеродное волокно (CF) содержит проклеивающий агент.
6. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-5, где армированная волокном полимерная композиция свободна от волокна (F), выбираемая из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, минерального волокна, керамического волокна и их смесей.
7. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-6, где армированная волокном полимерная композиция дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку в количестве вплоть до 20 мас.% от общей массы армированной волокном полимерной композиции.
8. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-7, где армированная волокном полимерная композиция имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), измеренную согласно ISO 1133, от 5 до 75 г/10 мин.
9. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-8, где армированная волокном полимерная композиция имеет плотность, равную или менее чем 1,200 г/см³.
10. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-9, где армированная волокном полимерная композиция имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи при температуре 23°C ≥ 5,5 кДж/м².
11. Армированная волокном полимерная композиция по любому из пп.1-10, где армированная волокном полимерная композиция имеет прочность при растяжении согласно ISO 527-2 по меньшей мере 100 МПа.
12. Изделие, содержащее армированную волокном полимерную композицию по любому из предшествующих пп.1-11, где изделие представляет литое изделие.
13. Изделие по п.12, где изделие представляет литое под давлением изделие или вспененное изделие.
14. Изделие по п.12 или 13, где изделие представляет часть стиральной машины, или посудомоечной машины, или изделий для автомобильной промышленности, в частности изделий и деталей для внутренней и внешней отделки автомобилей, таких как каркасы приборных панелей, кожухи, составляющие каркасов панелей, бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, изделия и детали для отделки салона.

