

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038477**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.09.03**

(21) Номер заявки  
**201990842**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.10.16**

(51) Int. Cl. **C08L 23/12** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01)  
**C08K 7/14** (2006.01)  
**C08K 7/06** (2006.01)  
**C08K 7/02** (2006.01)

---

(54) **АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНОМ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЙ КОМПОЗИТ**

---

(31) **16194183.6**

(32) **2016.10.17**

(33) **EP**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/EP2017/076288**

(87) **WO 2018/073148 2018.04.26**

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

(72) Изобретатель:  
**Луммершторфер Томас, Жерабек  
Микаэль, Хохрадль Штефан, Претшух  
Клаудиа (AT), Реннер Кароли (HU),  
Зобчак Лукас, Штокрайтер Вольфганг  
(AT), Пукансзки Бела, Мокзо Янош  
(HU)**

(74) Представитель:  
**Шилан К.А. (RU)**

(56) EP-A1-2754691  
WO-A1-2006006807  
WO-A1-2014033017

(57) Изобретение относится к новому композиту, содержащему стекло или углеволокно и волокно на основе полимера наряду со способом получения композита и литых изделий, полученных из указанного композита.

**B1**

**038477**

**038477**  
**B1**

Настоящее изобретение относится к новому композиту, содержащему стекло или углеволокно и волокно на основе полимера наряду со способом получения композита и литых изделия, полученных из указанного композита.

Армированные композиты хорошо известны и часто применяются в автомобильной промышленности. Одним из конкретных примеров армированных полипропиленов являются армированные стекловолокном полипропилены или армированные углеволокном полипропилены. Такие материалы позволяют придать композиции заданные свойства выбором типа полипропилена, количества стекловолокна или углеволокна и иногда выбором типа используемого сшивающего агента. Соответственно в настоящее время армированный волокном полипропилен является хорошо зарекомендовавшим себя материалом для применений, требующих высокой жесткости и прочности. Однако одним из недостатков коммерческих армированных волокном материалов является их ударная прочность от умеренной до плохой и, главным образом, механизм хрупкого разрушения. Традиционным путем улучшения ударной прочности армированных волокном композитов является добавление существенных количеств эластомеров, но при этом происходит одновременное ухудшение жесткости и прочности.

Следовательно, продолжает существовать потребность в композитах с малой массой, простых в обработке и обладающих хорошим профилем механических свойств, предпочтительно улучшенным балансом между ударной вязкостью и жесткости, по существу сравнимыми с композитами, содержащими только стекловолокно или углеволокно в качестве материала армирующего волокна.

Находка настоящего изобретения обеспечивает композит, содержащий от 25 до 92,5 мас.% от общей массы композита, материала полипропиленовой основы со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133 в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где материал полипропиленовой основы представляет i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или ii) гомополимер пропилена (hPP); и от 5 до 50 мас.% стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) от общей массы композита; и от 2,5 до 25 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита.

Соответственно настоящее изобретение, в частности, относится к композиту, содержащему:

a) от 25 до 92,5 мас.% от общей массы композита, материала полипропиленовой основы со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133 в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где материал полипропиленовой основы представляет:

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

ii) гомополимер пропилена (hPP) и

b) от 5 до 50 мас.% от общей массы композита, стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) и

c) от 2,5 до 25 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита с температурой плавления  $\geq 210^\circ\text{C}$ , где количество волокна на основе полимера (PF) меньше количества стекловолокна (GF) или углеволокна (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет a) скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и/или b) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C) от 15,0 до 50,0 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO), и/или c) содержание сомономера  $\leq 30,0$  мол.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

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

В другом варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена (hPP) имеет a) скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, и/или b) температуру плавления, как измерено согласно ISO 11357-3 по меньшей мере 150°C, и/или c) содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть, меньше 4,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (hPP).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 30  $\mu\text{m}$  и/или среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения стекловолокно (GF) содержит проклеивающий агент, предпочтительно силановый проклеивающий агент.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (PF) выбирают из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокна из полиэтилентерефталата (PET), полиамидного волокна (PA) и их смесей, предпочтительно волокна из полиэтилентерефталата (PET), и/или имеет температуру плавления T<sub>m</sub> согласно ISO 11357-3, которая составляет  $\geq$  на 42°C, предпочтительно на от 42 до 200°C, выше температуры плавления T<sub>m</sub> согласно ISO 11357-3 материала полипропиленовой основы.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, где волокно на основе полимера (PF) имеет среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм, и/или средний диаметр волокна в пределах от 5 до 30 мкм, и/или прочность от 3,0 до 17 сН/дтекс.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения массовое соотношение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) к волокну на основе полимера (PF) [(GF) или (CF)/(PF)] составляет по меньшей мере 2:1, предпочтительно в пределах от 2,0 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 20,0 и наиболее предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0.

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

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композит представляет получаемый способом по настоящему изобретению.

Дополнительно настоящее изобретение относится к способу получения композита по настоящему изобретению, включающему стадии:

a) обеспечение материала полипропиленовой основы, как приведено в описании настоящей патентной заявки,

b) обеспечение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF), как приведено в описании настоящей патентной заявки,

c) обеспечение волокна на основе полимера (PF), как приведено в описании настоящей патентной заявки,

d) смешивание в расплаве стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) стадии b) с материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением, таким образом армированного (стекло или угле) волокном материала полипропиленовой основы,

e) пропитка волокна на основе полимера (PF) стадии c) материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением таким образом армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы,

f) смешивание армированного (стекло или угле) волокном материала полипропиленовой основы, полученного на стадии d) и армированного волокном на основе полимера материал полипропиленовой основы, полученного на стадии e), и

g) литье под давлением смеси, полученной на стадии f), где стадию e) проводят при использовании пултрузии.

Согласно одному из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению, стадию способа d) проводят при использовании экструзии, предпочтительно в двухшнековом экструдере, и/или волокно на основе полимера (PF) стадии c) представляет бесконечную нить.

Согласно другому одному из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению, стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии c) материалом полипропиленовой основы (PBM) стадии a), где пропитку и покрытие проводят при использовании того же самого или отличающегося материала полипропиленовой основы (PBM).

Также настоящее изобретение относится к литому изделию, содержащему композит по настоящему изобретению. Предпочтительно литое изделие представляет изделие для автомобильной промышленности.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

#### **Композит**

Как указано выше композит должен содержать материал полипропиленовой основы (PBM), стекловолокно (GF) или углеволокна (CF), и волокно на основе полимера (PF).

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

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

Понятно, что композит содержит волокно на основе полимера (PF) в количествах меньших, чем количество стекловолокна (GF) или углеволокна (CF). Следовательно, предпочтительно массовое соотношение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) к волокну на основе полимера (PF) [(GF) или (CF)/(PF)] составляет по меньшей мере 2,0:1. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, массовое соотношение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(GF) или (CF)/(PF)] составляет в пределах от 2,0 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 20,0 и наиболее предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0.

В качестве альтернативы или дополнительно предшествующему абзацу предпочтительно массовое соотношение материала полипропиленовой основы (PBM) к стекловолокну (GF) или углеволокну (CF) [(PBM)/(GF) или (CF)] составляет в пределах от 0,25 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 20,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,25 до 10,0, такое как в пределах от 2,0 до 6,0.

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

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, общая масса стекловолокну (GF) или углеволокну (CF) и волокна на основе полимера (PF) составляет в пределах от 6,0 до 50,0 мас.% от общей массы композита, предпочтительно в пределах от 8,0 до 49,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 12,0 до 47,0 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 15,0 до 45,0 мас.%.

Следовательно массовое соотношение материала полипропиленовой основы (PBM) к сумме стекловолокну (GF) или углеволокну (CF) и волокна на основе полимера (PF) [(PBM)/((GF или CF)+PF)] предпочтительно составляет в пределах от 1,0 до 15,7, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 11,5, еще более предпочтительно в пределах от 1,1 до 7,0.

В случае присутствия, массовое соотношение стекловолокну (GF) или углеволокну (CF) к усилителю адгезии (AP) [(GF) или (CF)/(AP)] составляет в пределах от 0,8 до 300,0, более предпочтительно в пределах от 4,0 до 50,0, еще более предпочтительно в пределах от 4,0 до 20,0.

В качестве альтернативы или дополнительно предшествующему абзацу предпочтительно массовое соотношение волокна на основе полимера (PF) и усилителя адгезии (AP) [(PF)/(AP)] составляет в пределах от 0,1 до 250,0, более предпочтительно в пределах от 0,8 до 20,0, еще более предпочтительно в пределах от 1,0 до 12,0.

По существу предпочтительно композит содержит:

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

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

ii) гомополимер пропилена (hPP) и

б) от 5,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно от 8,6 до 45,0 мас.%, еще более предпочтительно от 10,0 до 40,0 мас.%, еще более предпочтительно от 12,5 до 35,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 13,0 до 30,0 мас.% стекловолокну (GF) или углеволокну (CF) от общей массы композита; и

с) от 2,5 до 25,0 мас.%, более предпочтительно 1,4 до 22,0 мас.%, еще более предпочтительно 2,0 до 19,0 мас.%, еще более предпочтительно 2,5 до 18,0 мас.% и наиболее предпочтительно 3,0 до 15,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита с температурой плавления  $\geq 210$  °C, где количество волокна на основе полимера (PF) меньше количества стекловолокну (GF) или углеволокну (CF).

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

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

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

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

ii) гомополимер пропилена (hPP); и

б) 5,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно от 8,6 до 45,0 мас.%, еще более предпочтительно 10,0 до 40,0 мас.%, еще более предпочтительно от 12,5 до 35,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 13,0 до 30,0 мас.% стекловолокну (GF) или углеволокну (CF) от общей массы композита и

с) от 2,5 до 25,0 мас.%, более предпочтительно от 1,4 до 20,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,0 до 16,0 мас.%, еще более предпочтительно от 2,5 до 16,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 3,0 до 15,0 мас.% волокна на основе полимера (PF) от общей массы композита с температурой плавления  $\geq 210$ °C, и

д) необязательно вплоть до 7,0 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 7,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0,1 до 6,5 мас.%, еще более предпочтительно от 0,2 до 6,5 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,2 до 6,0 мас.% усилителя адгезии (AP) от общей массы композита, где количество волокна на основе полимера (PF) меньше количества стекловолокну (GF) или углеволокну (CF).

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

Понятно, что сумма материала полипропиленовой основы (PBM), стекловолокна (GF) или углеволокна (CF), волокна на основе полимера (PF) и необязательного усилителя адгезии (AP), альфа-нуклеирующих агентов (NU) и добавок (А) составляет 100,0 мас.% от общей массы композита.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, композит свободен от полиэтилена (PE). В частности, предпочтительно композит свободен от полиэтилена (PE) с плотностью в пределах от 935 до 970 кг/м<sup>3</sup>. Соответственно, предпочтительно композит свободен от полиэтилена высокой плотности (HDPE).

Предпочтительно композит имеет плотность в пределах от 900 до 1300 кг/м<sup>3</sup>, более предпочтительно в пределах от 950 до 1280 кг/м<sup>3</sup>, еще более предпочтительно в пределах от 980 до 1250 кг/м<sup>3</sup>.

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

Понятно, что композит предпочтительно имеет относительное удлинение при разрыве, как измерено согласно ISO 527-4 в пределах от 0,5 до 6%, предпочтительно в пределах от 0,8 до 6%.

Находка настоящего изобретения состоит в том, что композит имеет по существу высокую ударную вязкость. Композит предпочтительно имеет модуль упругости при растяжении по меньшей мере 2 000 МПа, предпочтительно в пределах от 2000 до 20000 МПа, более предпочтительно в пределах от 2500 до 19000 МПа, еще более предпочтительно в пределах от 3000 до 17000 МПа, например от 4000 до 15000 МПа.

Находка настоящего изобретения состоит в том, что композит имеет по существу высокую ударную прочность. Предпочтительно, композит имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 5 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно в пределах от 5 до 160,0 кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 120,0 кДж/м<sup>2</sup> и наиболее предпочтительно в пределах от 12 до 100,0 кДж/м<sup>2</sup>. Предпочтительно ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита по настоящему изобретению выше по сравнению с таким же композитом, содержащим стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) в качестве единственного материала армирующего волокна, то есть, свободного от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере на 20% выше, предпочтительно в пределах на от 20 до 20 000% выше, более предпочтительно в пределах на от 30 до 10000% выше, такая как в пределах на от 50 до 8000% выше.

Например, в случае, когда материал полипропиленовой основы композита представляет гомополимер пропилена (hPP), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 5 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно в пределах от 5 до 160,0 кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 120,0 кДж/м<sup>2</sup> и наиболее предпочтительно в пределах от 12 до 100,0 кДж/м<sup>2</sup>. В таком варианте осуществления настоящего изобретения, ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита по настоящему изобретению выше по сравнению с таким же композитом, содержащим стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) в качестве единственного материала армирующего волокна, то есть, свободного от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере на 50% выше, предпочтительно в пределах на от 50 до 20000% выше, более предпочтительно в пределах на от 100 до 10000% выше, такая как в пределах на от 120 до 8000% выше.

В случае, когда материал полипропиленовой основы композита представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (23°C) по меньшей мере 5 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно в пределах от 5 до 160,0 кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно в пределах от 10 до 120,0 кДж/м<sup>2</sup> и наиболее предпочтительно в пределах от 12 до 100,0 кДж/м<sup>2</sup>. В таком варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (23°C) композита по настоящему изобретению выше по сравнению с таким же композитом, содержащим стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) в качестве единственного материала армирующего волокна, то есть, свободного от волокна на основе полимера (PF), например по меньшей мере на 20% выше, предпочтительно в пределах на от 20 до 10000% выше, более предпочтительно в пределах на от 30 до 5000% выше, такая как в пределах на от 50 до 1000% выше.

Дополнительно или в качестве альтернативы композит имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 5 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно в пределах от 5 до 160,0 кДж/м<sup>2</sup>, такую как в пределах от 7 до 120,0 кДж/м<sup>2</sup>. Предпочтительно ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита по настоящему изобретению выше по сравнению с таким же композитом, содержащим стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) в качестве единственного материала армирующего волокна, то есть, свободного от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере на 20% выше, предпочтительно в пределах

на от 20 до 20000% выше, более предпочтительно в пределах на от 30 до 10000% выше, такая как в пределах на от 50 до 8000% выше.

Например, в случае, когда материал полипропиленовой основы композита представляет гомополимер пропилена (hPP), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 5 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно в пределах от 5 до 140,0 кДж/м<sup>2</sup> и наиболее предпочтительно в пределах от 7 до 100,0 кДж/м<sup>2</sup>. В таком варианте осуществления настоящего изобретения ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита по настоящему изобретению выше по сравнению с таким же композитом, содержащим стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) в качестве единственного материала армирующего волокна, то есть, свободного от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере на 50% выше, предпочтительно в пределах на от 50 до 20000% выше, более предпочтительно в пределах на от 100 до 10000% выше, такая как в пределах на от 120 до 8 000% выше.

В случае, когда материал полипропиленовой основы композита представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), композит предпочтительно имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) по меньшей мере 5 кДж/м<sup>2</sup>, более предпочтительно в пределах от 5 до 160 кДж/м<sup>2</sup>, еще более предпочтительно в пределах от 7 до 120 кДж/м<sup>2</sup> и наиболее предпочтительно в пределах от 7 до 100 кДж/м<sup>2</sup>. В таком варианте осуществления настоящего изобретения, ударная прочность с надрезом по Шарпи (-20°C) композита по настоящему изобретению выше по сравнению с таким же композитом, содержащим стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) в качестве единственного материала армирующего волокна, то есть, свободного от волокна на основе полимера (PF), например, по меньшей мере на 20% выше, предпочтительно в пределах на от 20 до 10000% выше, более предпочтительно в пределах на от 30 до 5000% выше, такая как в пределах от 50 до 1000% выше.

Предпочтительно композит имеет корреляцию модуля упругости при растяжении с ударной прочностью с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/NIS] менее 3000, более предпочтительно в пределах от 50 до 3000, еще более предпочтительно в пределах от 80 до 2500 и наиболее предпочтительно в пределах от 90 до 700. Например, композит имеет корреляцию модуля упругости при растяжении с ударной прочностью с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/NIS] в пределах от 100 до 800.

Например, в случае, когда материал полипропиленовой основы композита представляет гомополимер пропилена (hPP), композит предпочтительно имеет корреляцию модуля упругости при растяжении с ударной прочностью с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/UNIS] менее 1000, более предпочтительно в пределах от 50 до 1000, еще более предпочтительно в пределах от 80 до 900 и наиболее предпочтительно в пределах от 90 до 850, такую как в пределах от 100 до 800.

В случае, когда материал полипропиленовой основы композита представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), композит предпочтительно имеет корреляцию модуля упругости при растяжении с ударной прочностью с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/UNIS] менее 1000, более предпочтительно в пределах от 50 до 1000, еще более предпочтительно в пределах от 80 до 800 и наиболее предпочтительно в пределах от 90 до 700, такую как в пределах от 100 до 600.

Например, в случае, когда композит содержит стекловолокно (GF), композит предпочтительно имеет корреляцию модуля упругости при растяжении с ударной прочностью с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/UNIS] менее 1000, более предпочтительно в пределах от 50 до 1000, еще более предпочтительно в пределах от 80 до 400 и наиболее предпочтительно в пределах от 90 до 350, такую как в пределах от 100 до 300.

В качестве альтернативы, в случае, когда композит содержит углеволокно (CF), композит предпочтительно имеет корреляцию модуля упругости при растяжении с ударной прочностью с надрезом по Шарпи (23°C) [TM/UNIS] менее 1000, более предпочтительно в пределах от 50 до 1000, еще более предпочтительно в пределах от 200 до 900 и наиболее предпочтительно в пределах от 300 до 850, такую как в пределах от 300 до 800.

Далее более подробно будут описаны отдельные компоненты композита.

#### **Материал полипропиленовой основы**

Композит по настоящему изобретению должен содержать материал полипропиленовой основы (PBM) со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133 в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно, материал полипропиленовой основы (PBM) имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 78,0 г/10 мин.

Понятно, что материал полипропиленовой основы (PBM) представляет либо гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий (полукристаллический) полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); либо гомополимер пропилена (hPP).

В случае, когда материал полипропиленовой основы (PBM) представляет гетерофазный сополимер пропилена (HECO), гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "гетерофазный сополимер пропилена" или "гетерофазный" указывает на то, что эластомерный сополимер пропилена (EC) (тонко) диспергирован в (полукристаллическом)

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

Предпочтительно, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 78,0 г/10 мин. В одном варианте осуществления настоящего изобретения, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 75,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5,0 до 50,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 5,0 до 30,0 г/10 мин и наиболее предпочтительно в пределах от 6,0 до 25,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 20,0 г/10 мин.

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

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

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена и/или  $C_4$ - $C_{12}$   $\alpha$ -олефина, более предпочтительно содержание этилена, равное или менее 30,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 10,0 до 30,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 12,0 до 25,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 14,0 до 22,0 мол.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) (25°C) в пределах от 15,0 до 50,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 22,0 до 50,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 25,0 до 45,0 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 26,0 до 38,0 мас.%.

Предпочтительно содержание сомономера, предпочтительно содержание этилена и/или  $C_4$ - $C_{12}$   $\alpha$ -олефина, более предпочтительно содержание этилена аморфной фракции (АМ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) составляет в пределах от 30,0 до 60 мол.%, более предпочтительно в пределах от 35,0 до 55,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 38,0 до 54,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 40,0 до 52,0 мол.% от аморфной фракции (АМ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

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

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

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

В случае когда (полукристаллический) полипропилен (PP) представляет (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP), понятно, что (полукристаллический) неупорядоченный сополимер пропилена (R-PP) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например сомомеры, такие как этилен и/или  $C_4$ - $C_8$  альфа-олефины и их смеси, в частности сомомеры представляют этилен и/или  $C_4$ - $C_6$   $\alpha$ -олефины, например 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительно (полукристалличе-

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

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

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

Как будет описано ниже, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) может быть получен смешиванием (полукристаллического) полипропилена (PP) и эластомерного сополимера пропилена (EC). Однако предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получают при использовании последовательного процесса при использовании реакторов в последовательной конфигурации и работающих при различных условиях реакции. Как правило, (полукристаллический) полипропилен (PP) получают по меньшей мере в одном первом реакторе, и затем эластомерный сополимер пропилена (EC) по меньшей мере в одном втором реакторе.

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

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

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

Предпочтительно (полукристаллический) полипропилен (PP) согласно настоящему изобретению имеет температуру плавления  $T_m$  выше 135°C, более предпочтительно выше 140°C. В случае, когда (полукристаллический) гомополимер пропилена (H-PP) имеет температуру плавления  $T_m$  выше 150°C, такую как по меньшей мере 156°C, верхние пределы составляют не более чем 168°C, такой как более чем 167°C.

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

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

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



Соответственно, эластомерный сополимер пропилена (ESC) содержит по меньшей мере единицы, получаемые из пропилена и этилена, и может содержать другие единицы, получаемые из дополнительных  $\alpha$ -олефинов, как указано выше. Однако, по существу предпочтительно, чтобы эластомерный сополимер пропилена (EC) содержал единицы, получаемые только из пропилена и этилена, и необязательно не конъюгированного диена, как указано выше, такого как 1,4-гексадиен. Следовательно, по существу предпочтительным является этилен-пропилен-диен-мономер несопряженный каучук (EPDM) и/или этилен/пропиленовый каучук (EPR) в качестве эластомерного сополимера пропилена (EC), последний наиболее предпочтителен.

В настоящем изобретении содержание единиц, полученных из пропилена, в эластомерном сополимере пропилена (EP) в значительной степени приравнивается к содержанию пропилена, определяемому во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS). Соответственно, содержание сомономера, такое как содержание этилена, в эластомерном сополимере пропилена (EC) составляет в пределах от 30,0 до 60 мол.%, более предпочтительно в пределах от 35,0 до 55,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 38,0 до 54,0 мол.%, еще более предпочтительно в пределах от 40,0 до 52,0 мол.% от эластомерного сополимера пропилена (EC).

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

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

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

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

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

(c) полимеризации во втором реакторе (R2) и в присутствии указанной первой фракции полипропилена пропилена и необязательно по меньшей мере с одним этиленом и/или  $C_4$ - $C_{12}$   $\alpha$ -олефином с получением, таким образом, второй фракции полипропилена, предпочтительно указанная вторая фракция полипропилена представляет второй гомополимер пропилена, указанная первая фракция полипропилена и указанная вторая фракция полипропилена образуют (полукристаллический) полипропилен (PP), то есть, матрицу гетерофазного сополимера пропилена (HECO),

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ "циркуляционно-газофазный", такой как предложенный Borealis A/S, Denmark (известный, как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентной литературе, такой как EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

Дополнительный подходящий суспензионно-газофазный способ представляет способ Spheripol® от Basell.

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

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

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

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

Затем реакционную смесь со стадии (a) перемещают во второй реактор (R2), то есть газофазный реактор (GPR-1), то есть, на стадию (c), при этом условия предпочтительно следующие:

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

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

для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного спосо-

ба per se.

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

Время выдержки может варьировать в обеих реакторных зонах.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

a)

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

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

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

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

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

с) получение твердого каталитического компонента в виде частиц и добавление внутреннего донора электронов, предпочтительно нефталевого внутреннего донора, на любой стадии перед стадией с).

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

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

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

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

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

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

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

Предпочтительно металлом группы 2 (МС) является магний.

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

Иллюстрирующие примеры таких предпочтительных спиртов (А) представляют моноэфиры двухатомных спиртов (моноэфиры гликоля). Предпочтительные спирты (А) представляют С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> моноэфиры гликоля, где эфирные группы содержат от 2 до 18 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 12 атомов углерода. Предпочтительные примеры представляют 2-(2-этилгексилокси) этанол, 2-бутилоксиэтанол, 2-гексилоксиэтанол и 1,3-пропиленгликоль-монобутил простой эфир, 3-бутокси-2-пропанол с 2-(2-этилгексилокси)этанолом и 1,3-пропиленгликоль-монобутил простым эфиром, по существу, предпочтительным является 3-бутокси-2-пропанол.

Иллюстрирующие одноатомные спирты (В) представляют таковые с формулой ROH, где R представляет прямолинейный или разветвленный С<sub>6</sub>-С<sub>10</sub> алкильный остаток. Наиболее предпочтительным одноатомным спиртом является 2-этил-1-гексанол или октанол.

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

Алкоксисоединение магния может представлять продукт реакции указанного выше спирта(ов), и соединение магния выбирают из соединений диалкилов магния, алкоксидов алкильных соединений магния, диалкоксидов магния и галогенидов алкоксисоединений магния и галогенидов алкилмагния. Алкильные группы могут представлять идентичные или отличающиеся группы С<sub>1</sub>-С<sub>20</sub> алкила, предпочтительно С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub> алкила. Типичные, используемые алкоксиды алкильных соединений магния представляют бутоксид этилмагния, пентоксид бутилмагния, бутоксид октилмагния и октоксид октилмагния. Предпочтительно используют диалкил магния. Наиболее предпочтительно диалкил магния представляет бутил-октил магния или бутилэтил магния.

Также возможно, чтобы соединение магния прореагировало дополнительно к спирту (А) и спирту (В) также с многоатомным спиртом(С) с формулой R'(OH)<sub>м</sub> с получением указанных алкоксидных соединений магния. Предпочтительные многоатомные спирты, если их используют, представляют спирты, где R'' представляет прямоцепочечный, циклический или разветвленный С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub> углеводородный остаток,

и  $m$  представляет целое число от 2 до 6.

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

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

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

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

Соединение переходного металла группы 4-6 предпочтительно представляет соединение титана, наиболее предпочтителен галогенид титана, такой как  $TiCl_4$ .

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

В способе получения при использовании эмульсии двухфазная система жидкость-жидкость может быть получена простым перемешиванием и необязательно добавлением (дополнительного) растворителя(ей) и добавок, таких как агент, минимизирующий турбулентность (ТМА), и/или эмульгирующие агенты, и/или стабилизаторы эмульсии, такие как поверхностно-активные вещества, например, которые используют известным способом для облегчения образования и/или стабилизации эмульсии. Предпочтительно поверхностно-активные вещества представляют класс на основе акриловых или метакриловых полимеров. По существу предпочтительными являются неразветвленные  $C_{12}$ - $C_{20}$  (мет)акрилаты, такие как поли(гексадецил)метакрилат и поли(октадецил)метакрилат и их смеси. Агент, минимизирующий турбулентность, если его используют, предпочтительно выбирают из  $\alpha$ -олефиновых полимеров из  $\alpha$ -олефиновых мономеров с от 6 до 20 атомов углерода, таких как полиоктен, полинонен, полидецен или полидодецен, или их смесей. Наиболее предпочтительным является полидецен.

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

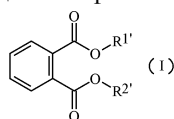
Конечный полученный "нефталевый" катализатор Циглера-Натта предпочтительно находится в форме частиц, как правило, со средним диаметром в пределах от 5 до 200  $\mu m$ , предпочтительно от 10 до 100  $\mu m$ . Частицы компакты, имеют низкую пористость и площадь поверхности менее 20  $g/m^2$ , более предпочтительно менее 10  $g/m^2$ . Типичное количество Ti составляет от 1 до 6 мас.%, Mg от 10 до 20 мас.% и донора от 10 до 40 мас.% каталитической композиции.

Подробное описание катализаторов приведено в WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 и EP 2610272, которые введены здесь ссылкой в полном объеме.

"Фталевый" прокатализатор Циглера-Натта получают:

а) реагированием аддукта в виде спрея в кристаллизованной форме или форме отвержденной эмульсии  $MgCl_2$  и  $C_1$ - $C_2$ -спирта с  $TiCl_4$ ;

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



где  $R^1$  и  $R^2$  представляют независимо, по меньшей мере,  $C_3$  алкил, при условиях, когда между указанными  $C_1$ - $C_2$  спиртом и указанным диалкилфталатом с формулой (I) происходит транс-этерификация с получением внутреннего донора,

с) промывкой продукта со стадии b) или

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

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

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

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

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

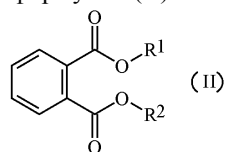
нанесение на указанный титанизованный носитель

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

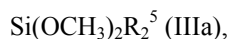
нии диоктилфталата в качестве диалкилфталата с формулой (I).

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

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

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

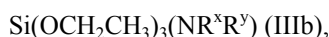
Формула (IIIa):



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

По существу предпочтительно, чтобы  $\text{R}^5$  был выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Формула (IIIb):



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

$\text{R}^x$  и  $\text{R}^y$  могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из линейной алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомов, разветвленной алифатической или ароматической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами и циклической алифатической углеводородной группы с от 1 до 12 атомами. По существу, предпочтительно, чтобы  $\text{R}^x$  и  $\text{R}^y$  были независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, n-пропила, n-бутила, октила, деканила, изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Более предпочтительно оба, и  $\text{R}^x$ , и  $\text{R}^y$  являются одинаковыми, еще более предпочтительно оба, и  $\text{R}^x$ , и  $\text{R}^y$  являются этильной группой.

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

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

В другом варианте осуществления настоящего изобретения прокатализатор Циглера-Натта может быть модифицирован проведением полимеризации винилового соединения в присутствии каталитической системы, включающей специальный прокатализатор Циглера-Натта (компонент (i)), внешний донор (компонент (iii)) и необязательно сокатализатор (компонент (iii)), где виниловое соединение имеет формулу:



где  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4$  вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и для получения гетерофазного сополимера пропилена [НЕСО] по настоящему изобретению используют модифицированный катализатор. В качестве  $\alpha$ -нуклеирующего агента может выступать полимеризованное виниловое соединение.

Касательно модификации катализатора ссылка делается на международные патентные заявки WO 99/24478, WO 99/24479 и, в частности, WO 00/68315, введенные здесь ссылками в отношении условий реакции модификации катализатора, наряду с реакцией полимеризации.

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

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

трех, предпочтительно двух гомополимеров пропилена с отличающейся скоростью течения расплава. Предпочтительно два или три гомополимера пропилена имеют скорость течения расплава, составляющую в указанных ниже пределах. Согласно настоящему изобретению скорость течения расплавов отличается, когда разница между скоростями течения расплава  $MFR_2$  (230°C) двух гомополимеров пропилена составляет по меньшей мере 5 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 10 г/10 мин, такую как по меньшей мере 15 г/10 мин.

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

Гомополимер пропилена (hPP) по настоящему изобретению должен иметь скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно гомополимер пропилена (hPP) имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг) в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин. Предпочтительно гомополимер пропилена (hPP) имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 5,5 до 100,0 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6,0 до 80,0 г/10 мин, такую как в пределах от 7,0 до 78,0 г/10 мин.

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

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

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

Дополнительно или в качестве альтернативы, гомополимер пропилена (hPP) имеет плотность в пределах от 850 до 1000 кг/м<sup>3</sup>, более предпочтительно в пределах от 875 до 950 кг/м<sup>3</sup>, еще более предпочтительно в пределах от 890 до 925 кг/м<sup>3</sup>.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер пропилена (hPP) имеет ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C ISO 179-1eA в пределах от 0,5 до 10,0 кДж/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 0,6 до 8,0 кДж/м<sup>2</sup> и наиболее предпочтительно от 0,8 до 5,0 кДж/м<sup>2</sup>.

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

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

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

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

давление в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 до 60 бар, для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

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

температура в пределах от 50 до 130°C, предпочтительно от 60 до 100°C, давление в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 35 бар, для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Время выдержки может варьировать в обеих реакторных зонах. В одном варианте осуществления настоящего изобретения - способ получения пропиленового полимера время выдержки в реакторе полимеризации в массе, например циркуляционном, составляет в пределах от 0,5 до 5 ч, например от 0,5 до 2 ч, и время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 1 до 8 ч. Далее реакционная



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

температура в пределах от 50 до 130°C, предпочтительно от 60 до 100°C, давление в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 35 бар, для контроля молярной массы может быть добавлен водород при использовании известного способа *per se*.

Время выдержки может варьировать в обеих реакторных зонах. В одном варианте осуществления настоящего изобретения - способа получения пропиленового полимера время выдержки в реакторе полимеризации в массе, например циркуляционном, составляет в пределах от 0,5 до 5 ч, например от 0,5 до 2 ч, и время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 1 до 8 ч.

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

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

Соответственно, указанный выше способ проводят при использовании катализатора Циглера-Натта, в частности катализатора Циглера-Натта с высоким выходом продукта (так называемый четвертого и пятого поколения, в отличие от катализатора Циглера-Натта с низким выходом продукта, так называемый второго поколения). Подходящий катализатор Циглера-Натта по настоящему изобретению включает катализирующий компонент, сокатализирующий компонент и по меньшей мере один донор электронов (донор внутреннего и/или внешнего электрона, предпочтительно по меньшей мере внешний донор). Предпочтительно катализирующий компонент представляет катализирующий компонент на основе Ti-Mg, и, как правило, сокатализатор представляет соединение на основе алкила A1. В частности, подходящие катализаторы описаны в US 5234879, WO 92/19653, WO 92/19658 и WO 99/33843.

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

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



где R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода. Модифицированный таким образом катализатор используют для получения гомополимера пропилена (hPP) для осуществления  $\alpha$ -зародышеобразования полимера композиции (Co) и, следовательно, всего тотального литого изделия (BNT-технология).

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

#### **Стекловолокно (GF) или углеволокно (CF)**

Композит по настоящему изобретению должен содержать стекловолокно (GF) или углеволокно (CF). Понятно, что стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) придает улучшенную ударную прочность композиту по настоящему изобретению.

Предпочтительно стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 30  $\mu\text{m}$ . Более предпочтительно стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 25  $\mu\text{m}$  и наиболее предпочтительно в пределах от 5 до 20  $\mu\text{m}$ .

Например, стекловолокно (GF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 30  $\mu\text{m}$ . Более предпочтительно стекловолокно (GF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 25  $\mu\text{m}$  и наиболее предпочтительно в пределах от 5 до 20  $\mu\text{m}$ .

В качестве альтернативы, углеволокно (CF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 30  $\mu\text{m}$ . Более предпочтительно углеволокно (CF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 25  $\mu\text{m}$  и наиболее предпочтительно в пределах от 5 до 20  $\mu\text{m}$ .

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) имеет среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 20 мм.

Например, стекловолокно (GF) имеет среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 20 мм. В качестве альтернативы, углеволокно (CF) имеет среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 20 мм.

Стекловолокно (GF), подходящее для настоящего изобретения, предпочтительно представляет таковое с поверхностью, обработанной так называемым проклеивающим агентом.

Примеры проклеивающих агентов, подходящих для стекловолокна (GF), включают силановые проклеивающие агенты, титанатные проклеивающие агенты, алюминиевые проклеивающие агенты, хромовые проклеивающие агенты, циркониевые проклеивающие агенты, боранные проклеивающие агенты, и предпочтительными являются силановые проклеивающие агенты или титанатные проклеивающие агенты.

ты, и более предпочтительно силановые проклеивающие агенты. Количество проклеивающего агента, связанного со стекловолокном (GF), известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и может составлять, например, в пределах от 0,1 до 10 частей по массе проклеивающего агента относительно 100 частей по массе стекловолокна (GF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стекловолокно (GF) содержит проклеивающий агент. Предпочтительно проклеивающий агент представляет силановый проклеивающий агент.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения углеволокну (CF), подходящее для настоящего изобретения, содержит проклеивающий агент для улучшения его смачивания и связывания с материалом полипропиленовой основы (PVM). Предпочтительно углеволокну (CF) содержит проклеивающие агенты на поверхности волокон. Предпочтительно углеволокну (CF) содержит проклеивающий агент, выбранный из эпоксидных смол, модифицированных полиэфиром эпоксидных смол и полиуретана.

В одном, по существу, предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения углеволокну (CF) содержит в качестве проклеивающего агента эпоксидную смолу, более предпочтительно модифицированную полиэфиром эпоксидную смолу. Подходящим проклеивающим агентом является, например Duroxy SEF 968w от Cytec. Также проклеивающий агент может содержать 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 углеволокну (CF).

Обработка поверхности стекловолокна (GF) или углеволокну (CF) проклеивающим агентом может быть проведена при использовании известных методов, таких как, например, погружение волокон в танк, в котором находится проклеивающий агент, обжима и последующей сушки в канальной сушильной печи или горячими валами или горячей плитой. В одном варианте осуществления настоящего изобретения углеволокну (CF) подвергают оксидированию и и/или карбонизации, предпочтительно оксидированию и карбонизации перед нанесением агента.

#### **Волокно на основе полимера (PF)**

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

Понятно, что волокна на основе полимера (PF) в комбинации со стекловолокном (GF) или углеволокну (CF) дополнительно улучшают ударную прочность композита по настоящему изобретению, в частности по сравнению с композитом, содержащим только стекловолокно (GF) или углеволокну (CF) в качестве материала армирующего волокна.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "волокно на основе полимера (PF)" относится к волокну, не являющемуся волокном на основе целлюлозы. То есть, волокно на основе полимера (PF) отличается от волокна на основе целлюлозы (CF). Дополнительно, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "волокно на основе полимера (PF)" относится к волокну, которое не является полипропиленом, такому как полипропиленовое волокно.

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

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

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

В одном варианте осуществления настоящего изобретения волокно на основе полимера (PF) имеет средний диаметр от 10 до 30  $\mu\text{m}$ , предпочтительно от 12 до 28  $\mu\text{m}$ .

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

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

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

(PET).

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

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

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

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

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

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

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

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

Средний диаметр подходящего PVA волокна составляет в пределах от 5 до 30  $\mu\text{м}$ , предпочтительно в пределах от 5 до 28  $\mu\text{м}$ , более предпочтительно в пределах от 5 до 24  $\mu\text{м}$ , еще более предпочтительно в пределах от 5 до 20  $\mu\text{м}$  и наиболее предпочтительно в пределах от 5 до 18  $\mu\text{м}$ .

В одном варианте осуществления настоящего изобретения PVA волокна имеют плотность в пределах от 1 100 до 1 400  $\text{кг/м}^3$ , предпочтительно в пределах от 1 200 до 1 400  $\text{кг/м}^3$ .

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

Примеры проклеивающих агентов включают полиолефиновую смолу, полиуретановую смолу, полиэстровую смолу, акриловую смолу, эпоксидную смолу, крахмал, растительные масла, модифицированный полиолефин. Количество проклеивающего агента относительно волокна из поливинилового спирта находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и может составлять, например, в пределах от 0,1 до 10 частей по массе проклеивающего агента относительно 100 частей по массе волокна из поливинилового спирта.

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

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

Волокна из полиэтилентерефталата PET могут быть в форме (мульти)нитей или штапельного волокна.

PET волокна характеризуются высокой прочностью, низким удлинением при разрыве и высокой модульностью. Подходящие PET волокна предпочтительно имеют прочность от 3,0 до 17,0 сН/дтекс, более предпочтительно от 3,0 до 13,0 сН/дтекс, еще более предпочтительно от 4,0 до 11,0 сН/дтекс и наиболее предпочтительно от 5,0 до 9,0 сН/дтекс.

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

PET волокна, подходящие для применения в настоящем изобретении, имеют среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 0,5 до 20 мм.

Средний диаметр волокна подходящих PET волокон составляет в пределах от 10 до 30  $\mu\text{м}$ , предпочтительно в пределах от 12 до 28  $\mu\text{м}$  и наиболее предпочтительно в пределах от 12 до 26  $\mu\text{м}$ .

В одном варианте осуществления настоящего изобретения PET волокна имеют плотность в пределах от 1100 до 1400  $\text{кг/м}^3$ , предпочтительно в пределах от 1200 до 1400  $\text{кг/м}^3$ .

### Усилитель адгезии (AP)

Для улучшения совместимости между полипропиленовой основой, то есть, гетерофазным сополимером пропилена (HECO) или гомополимером пропилена (hPP), и стекловолокном (GF) или углеволокном (CF) и волокном на основе полимера (PF) используют усилитель адгезии (AP).

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

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

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

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

Конкретные примеры указанных полярных соединений представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические сложные эфиры, и производные дикислот. В частности, может быть использован малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> линейных и разветвленных диалкилмалеинатов, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> линейных и разветвленных диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> линейных и разветвленных сложных эфиров итаконовой кислоты и диалкила, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

По существу предпочтительно использование в качестве усилителя адгезии (AP) функционализированного малеиновым ангидридом полипропилена.

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

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

В одном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (AP) представляет модифицированный (неупорядоченный) сополимер пропилена, содержащий указанные выше полярные группы. В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (AP) представляет (неупорядоченный) сополимер пропилена, привитой малеиновым ангидридом. Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения усилитель адгезии (AP) представляет (неупорядоченный) пропилен-этиленовый сополимер, привитой малеиновым ангидридом, более предпочтительно когда содержание этилена от общего количества неупорядоченного пропилен-этиленового сополимера составляет в пределах от 1,0 до 8,0 мол.%, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 7,0 мол.%.

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

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR<sub>2</sub> (190°C; 2,1 кг), измеренные согласно ISO 1133, для усилителя адгезии (AP) составляют от 1,0 до 500,0 г/10 мин, такую как в пределах от 1,0 до 150,0 г/10 мин. Например, скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (190°C; 2,1 кг), измеренная согласно ISO 1133, для усилителя адгезии (AP) составляет от 10,0 до 100,0 г/10 мин, такая как в пределах от 10,0 до 50,0 г/10 мин.

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

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

### Альфа-нуклеирующий агент (NU)

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

Композит может содержать альфа-нуклеирующий агент (NU). Еще более предпочтительно настоя-

шее изобретение свободно от бета- нуклеирующих агентов. Соответственно, альфа-нуклеирующий агент (NU) предпочтительно выбирают из группы, состоящей из

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

(ii) дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит) и C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбит), или нонит-замещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метил]нонит, и

(iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например, натрия 2,2'-метиленбис (4,6-ди-третбутилфенил) фосфата или алюминийгидрокси-бис[2,2'-метилен-бис(4,6-ди-*t*-бутилфенил)фосфата] и

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

(v) их смесей.

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

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

#### **Добавки (A)**

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

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

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

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

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

Полимерный материал - носитель (PCM) представляет полимер-носитель для добавки (A) для гарантии однородного распределения в композите. Полимерный материал - носитель (PCM) не ограничивается конкретным полимером. Полимерный материал - носитель (PCM) может представлять гомополимер этилена, сополимер этилена, полученный из этилена и сомономера  $\alpha$ -олефина, такого как сомономер C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>  $\alpha$ -олефина, гомополимер пропилена и/или сополимер пропилена, полученный из пропилена и сомономера  $\alpha$ -олефина, такого как этилен и/или сомономер C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>  $\alpha$ -олефина.

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

#### **Способ**

Согласно другому аспекту, настоящее изобретение относится к способу получения композита по настоящему изобретению, включающему стадии:

- a) обеспечение материала полипропиленовой основы,
- b) обеспечение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF),
- c) обеспечение волокна на основе полимера (PF),
- d) смешивание в расплаве стекловолокно (GF) или углеволокна (CF) стадии b) с материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением, таким образом армированного (стекло или угле) волокном материала полипропиленовой основы,
- e) пропитка волокна на основе полимера (PF) стадии c) материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением, таким образом армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы,
- f) смешивание армированного (стекло или угле) волокном материала полипропиленовой основы, полученного на стадии d) и армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы, полученного на стадии e), и
- g) литье под давлением смеси, полученной на стадии f), где стадию e) проводят при использовании

пултрузии.

Относительно определения материала полипропиленовой основы (PBM), стекловолокна (GF) или углеволокна (CF), волокна на основе полимера (PF) в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения ниже приведена ссылка на приведенные выше определения терминов в части описания технических характеристик композита по настоящему изобретению.

Следовательно в одном варианте осуществления настоящего изобретения композит содержит:

а) от 25 до 92,5 мас.% от общей массы композита, материала полипропиленовой основы со скоростью течения расплава MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133 в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где материал полипропиленовой основы представляет

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

ii) гомополимер пропилена (hPP) и

b) от 5 до 50 мас.% от общей массы композита, стекловолокна (GF) или углеволокна (CF); и

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

где количество волокна на основе полимера (PF) меньше количества стекловолокна (GF) или углеволокна (CF);

получаемого способом, включающим стадии:

a) обеспечение материала полипропиленовой основы,

b) обеспечение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF),

c) обеспечение волокна на основе полимера (PF),

d) смешивание в расплаве стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) стадии b) с материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением, таким образом, армированного (стекло или угле) волокном материала полипропиленовой основы,

e) пропитка волокна на основе полимера (PF) стадии c) с материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением, таким образом, армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы,

f) смешивание армированного (стекло или угле) волокном материала полипропиленовой основы, полученного на стадии d) и армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы, полученного на стадии e), и

g) литье под давлением смеси, полученной на стадии f), где стадию e) проводят при использовании пултрузии.

Предпочтительно стадию способа d) проводят при использовании экструзии. В частности, следует отметить, что стадия способа d) может быть проведена при использовании любого хорошо известного и широко используемого в области композитов процесса экструзии. Например, стадия способа d) может быть проведена при использовании процесса экструзии с профилем температуры от 170 до 210°C.

Понятно, что стадию способа e) проводят при использовании пултрузии. В частности, следует отметить, что стадию способа e) может быть проведена при использовании любого хорошо известного и широко используемого в области композитов процесса пултрузии. Например, стадия способа e) может быть проведена при использовании процесса пултрузии с профилем температуры от 140 до 210°C.

Предпочтительно стадию способа e) осуществляют пропиткой волокна на основе полимера (PF) материалом полипропиленовой основы (PBM) в процессе пултрузии и последующей нарезкой полученных нитей на гранулы заданной длины.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии c) материалом полипропиленовой основы (PBM) стадии a). Понятно, что пропитка и покрытие может быть проведена при использовании того же самого или отличающегося материала полипропиленовой основы (PBM). Другими словами, пропитка и покрытие на стадии e) может быть проведена при использовании того же самого гетерофазного сополимера пропилена (HECO) или гомополимера пропилена (hPP). В качестве альтернативы, пропитка и покрытие на стадии e) может быть проведена при использовании отличающегося гетерофазного сополимера пропилена (HECO) или гомополимера пропилена (hPP). В одном варианте осуществления настоящего изобретения пропитку и покрытие на стадии e) проводят при использовании того же самого гетерофазного сополимера пропилена (HECO), который используют в качестве материала полипропиленовой основы (PBM) для пропитки и того же самого гомополимера пропилена (hPP), который используют в качестве материала полипропиленовой основы (PBM) для покрытия или наоборот.

В случае, когда стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии c) материалом полипропиленовой основы (PBM) стадии a), пропитку предпочтительно проводят перед покрытием. Предпочтительно количество пропитываемого полимера, то есть материала полипропиленовой основы (PBM), меньше количества покрываемого полимера, то есть материала полипропиленовой основы (PBM).

Дополнительные детали процесса пултрузии описаны в EP 1364760 B1, введенным в описание настоящей патентной заявки ссылкой во всей полноте.

Следовательно, стадию способа е) предпочтительно проводят пропиткой и покрытием волокна на основе полимера (PF) материалом полипропиленовой основы (PBM) в процессе пултрузии и полученные нити нарезают на гранулы заданной длины.

Например, понятно, что стадию способа d) проводят при использовании экструзии, предпочтительно в двухшнековом экструдере, и стадию способа е) проводят при использовании пултрузии.

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

Следует отметить, что материал полипропиленовой основы (PBM), используемый на стадиях способа d) и е) может представлять тот же самый или отличающийся. Другими словами, стадии способа d) и е) могут быть проведены при использовании того же самого гетерофазного сополимера пропилена (HECO) или гомополимера пропилена (hPP). В качестве альтернативы, стадии способа d) и е) могут быть проведены при использовании отличающегося гетерофазного сополимера пропилена (HECO) или гомополимера пропилена (hPP). В одном варианте осуществления настоящего изобретения стадии способа d) и е) проводят при использовании того же самого гетерофазного сополимера пропилена (HECO), который используют в качестве материала полипропиленовой основы (PBM) на стадии d) и того же самого гомополимера пропилена (hPP), который используют в качестве материала полипропиленовой основы (PBM) на стадии е) или наоборот. Например, стадии способа d) и е) проводят при использовании того же самого гомополимера пропилена (hPP), используемого в качестве материала полипропиленовой основы (PBM) на стадиях d) и е).

Для получения композита с исключительной ударной прочностью предпочтительно волокно на основе полимера (PF) стадии с) обеспечивают в непрерывной форме, например в форме непрерывного ровинга. В противоположность, стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) предпочтительно обеспечивают в форме рубленого волокна заданных размером.

Предпочтительно, на стадии пропитки е) волокно на основе полимера (PF) выполняется в непрерывной форме, например, в форме бесконечного ровинга, который пропитывают материалом полипропиленовой основы (PBM), с получением, таким образом, нити из армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы, и последующей резки нити на гранулы. Более предпочтительно, на стадии е) волокно на основе полимера (PF), выполненное в непрерывной форме, например, в форме бесконечного ровинга, пропитывают и покрывают тем же самым или отличающимся материалом полипропиленовой основы (PBM) с получением, таким образом, нити из армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы и последующей резки нити на гранулы.

Понятно, что обеспечение волокна на основе полимера (PF) в непрерывной форме, например, в форме непрерывного ровинга, на стадии пропитки е) имеет преимущество, состоящее в том, что полученные гранулы имеют содержание волокна от 2 до 30 мас.% и в том, что гранулы в поперечном сечении имеют двухслойную структуру, предпочтительно структуру ядро-оболочка, где внутренний слой содержит волокна на основе полимера (PF), пропитанные материалом полипропиленовой основы (PBM).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения гранулы, полученные на стадии способа е) предпочтительно имеют среднюю длину от 2,0 до 20 мм, предпочтительно от 2,5 до 20 мм и наиболее предпочтительно от 3,5 до 20 мм. Понятно, что длина гранулы может соответствовать длине волокна на основе полимера (PF) в гранулах, полученных на стадии способа е).

Например, PVA волокна в гранулах, полученных на стадии способа е) имеют среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм, предпочтительно от 0,5 до 20 мм, более предпочтительно от 2,0 до 20 мм, еще более предпочтительно от 2,5 до 19 мм, еще более предпочтительно от 3,0 до 18 мм и наиболее предпочтительно от 3,5 до 17 мм. PVA волокна в гранулах, полученных на стадии способа е) предпочтительно имеют среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм, предпочтительно от 0,5 до 20 мм, более предпочтительно от 2,0 до 20 мм, еще более предпочтительно от 2,5 до 19 мм, еще более предпочтительно от 3,0 до 18 мм и наиболее предпочтительно от 3,5 до 17 мм.

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

Следовательно, на стадии способа d) предпочтительно получают армированный (стекло- или угле-) волокном материал полипропиленовой основы представляет в форме гранул. На стадии способа е) предпочтительно получают армированный волокном на основе полимера материал полипропиленовой основы в форме гранул.

Армированный (стекло- или угле-)волокном материал полипропиленовой основы, полученный на стадии d), предпочтительно в форме гранул, и армированный волокном на основе полимера материал полипропиленовой основы, полученный на стадии е), предпочтительно в форме гранул, смешивают с получением, таким образом, смеси армированного (стекло- или угле-)волокном материала полипропиленовой основы и армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы, в частности, следует отметить, что стадия смешивания f) может быть проведена при использовании любого хорошо известного и широко используемого в области, к которой относится настоящее изобретение, способа смешивания, например, в миксере или экструдере

Например, армированный (стекло- или угле-)волокном материала полипропиленовой основы, полученный на стадии d), предпочтительно в форме гранул, и армированный волокном на основе полимера материал полипропиленовой основы, полученный на стадии e), предпочтительно в форме гранул, смешивают при использовании сухого смешивания. В частности, следует отметить, что сухое смешивание может быть проведено при использовании любого хорошо известного и широко используемого в области, к которой относится настоящее изобретение способа сухого смешивания, например, в миксере. Понятно, что сухое смешивание армированного (стекло- или угле-)волокном материала полипропиленовой основы с армированным волокном на основе полимера материалом полипропиленовой основы, проводят перед стадией литья в форме под давлением g). Следовательно, в таком варианте осуществления настоящего изобретения, стадии способа f) и g) проводят по отдельности.

В качестве альтернативы, армированный (стекло- или угле-)волокном материал полипропиленовой основы, полученный на стадии d), предпочтительно в форме гранул, разбавляют армированным волокном на основе полимера материалом полипропиленовой основы, полученным на стадии e), предпочтительно в форме гранул, во время стадии литья под давлением в форме g). Понятно, что смешивание армированного (стекло- или угле-)волокном материала полипропиленовой основы с армированным волокном на основе полимера материалом полипропиленовой основы проводят во время стадии литья под давлением в форме g). В таком варианте осуществления настоящего изобретения стадии способа f) и g) проводят одновременно.

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

В случае, когда стадии способа f) и g) проводят одновременно, массовое соотношение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) к волокну на основе полимера (PF) может регулироваться при использовании гравиметрических шкал.

В частности, следует отметить, что стадия литья под давлением в форме g) может быть проведена при использовании любого метода литья под давлением, хорошо известного и широко используемого в области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, в машине для литья под давлением. Например, стадию способа g) проводят при температуре от 140 до 200°C, предпочтительно от 170 до 200°C.

### Изделие/Применение

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

Также настоящее изобретение относится к изделиям, таким как полученные литьем под давлением изделия, содержащие, предпочтительно содержащие по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такие как состоящие из композита по настоящему изобретению. Соответственно настоящее изобретение по существу относится к частям стиральных машин или посудомоечных машин, наряду с изделиями для автомобильной промышленности, в частности изделиями для внутренней и внешней отделки, используемыми в автомобильной промышленности, такими как бамперы, боковые панели, спойлеры, ступеньки, приборные панели, детали внутренней отделки и аналогичное им, содержащими, предпочтительно содержащими по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, такими как состоящие из композита по настоящему изобретению.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно за счет приведенных ниже примеров.

### Примеры

#### 1. Определения/Методы измерения

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

#### Количественный анализ микроструктуры при использовании ЯМР-спектроскопии

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для количественной оценки содержания сомомера в полимерах. Количественный анализ  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР-спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно. Весь спектр записывают при использовании  $^{13}\text{C}$  оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°C при использовании во всей пневматике газообразного азота. Около 200 мг материала растворяют в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана-d<sub>2</sub> (TCE-d<sub>2</sub>) с хром-(III)-ацетилацетонатом (Cr(acac)<sub>3</sub>) с получением в результате 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari A., Gupta V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР-спектроскопии дополнительно нагревают в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу



подвергают воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана, в первую очередь, ввиду необходимости высокого разрешения и точности количественной оценки содержания этилена. Создали стандартное одноимпульсное возбуждение при оптимизированном угле наклона с 1-секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ 16 схемы развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, I, Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Всего для спектра потребовалось 6144 (6k) импульсов.

Провели количественный анализ на основе  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектра с определенным средним значением и определили соответствующие количественные значения при использовании интеграла с использованием специальных собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги косвенно указывают на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 частей на миллион при использовании химического сдвига в растворителе. Этот подход позволяет провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Наблюдала характерные сигналы, соответствующие введению этилена Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

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

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

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

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

При использовании этого ряда областей соответствующее интегральное уравнение становится

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

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

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

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * fE$$

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

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

Распределение последовательности сомономера в триадах определяют при использовании метода Kakugo et al. (Kakugo M., Naito Y., Mizunuma K., Miyatake T. Macromolecules 15 (1982) 1150). Этот способ был выбран за его надежность. Интегральные области незначительно регулируют для повышения применимости к широким пределам содержания сомономеров.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC анализ), температура плавления ( $T_m$ ) и теплота плавления ( $H_f$ ), температура кристаллизации ( $T_c$ ) и теплота кристаллизации ( $H_c$ ): Измерили при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) TA Instrument Q2000 при использовании образцов от 5 до 7 мг. DSC проводят согласно ISO 11357/part 3/method C2 в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  при температуре в пределах от  $-30$  до  $+225^\circ\text{C}$ . Температуру кристаллизации и теплоту кристаллизации ( $H_c$ ) определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления и теплоту плавления ( $H_f$ ) определяют на второй стадии нагревания.

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

MFR<sub>2</sub> ( $230^\circ\text{C}$ ) измеряют согласно ISO 1133 ( $230^\circ\text{C}$ , нагрузка 2,16 кг).

MFR<sub>2</sub> ( $190^\circ\text{C}$ ) измеряют согласно ISO 1133 ( $190^\circ\text{C}$ , нагрузка 2,16 кг).

Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), определили при температуре  $25^\circ\text{C}$  согласно ISO 16152; first edition; 2005-07-01.

Содержание аморфной фракции (AM) измеряют отделением указанной фракции, растворимой в холодном ксилоле, и осаждением аморфной части ацетоном. Преципитат фильтруют и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре  $90^\circ\text{C}$ .

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

где

"AM%" = аморфная фракция,

"m0" = начальное количество полимера (г)

"m1" = масса осадка (г)

"v0" = начальный объем (мл)

"v1" = объем анализируемого образца (мл).

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

Ударную прочность с надрезом по Шарпи определяют согласно ISO 179/1eA при температуре 23°C и при температуре -20°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением размером 80×10×4 мм<sup>3</sup>, полученного согласно EN ISO 19069-2.

Ударную прочность без надреза по Шарпи определяют согласно ISO 179/1 eU при температуре 23°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением размером 80×10×4 мм<sup>3</sup>, полученного согласно EN ISO 19069-2.

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

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

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

Относительное удлинение при разрыве измеряют согласно ISO 527-2 (скорость ползуна = 50 мм/мин; 23°C) при использовании образцов, полученных литьем под давлением, как описано в EN ISO 1873-2 (форма кости для собаки, толщина 4 мм).

Средний диаметр волокна, среднюю длину волокна и аспектное соотношение: гранулы, полученные в процессе пултрузии, залили смолой Struers CaldoFix под вакуумом. Для определения среднего диаметра волокна определили полированное поперечное сечение этих гранул. Абразивность/Гладкость определили при использовании машины Struers LaboPol-5 с использованием мелюшей среды с размером частиц 0,04 мкм. Полученные таким образом образцы проанализировали при использовании оптического микроскопа Olympus методом светового поля. Для получения среднего диаметра волокон (как правило, измеряют около 30 отдельных волокон, а для получения диаметра волокна использовали наименьший размер поперечного сечения волокон) измерили размеры поперечного сечения волокон в матрице.

В противоположность, среднюю длину волокна определяют при использовании рентгеновской компьютерной томографии (ХСТ). Для получения ХСТ данных использовали sub-мкм CT nanotom (GE phoenix x-ray nanotom 180NF, Wunstorf, Germany). Для получения достаточного контраста трубка работала при 70 кВ t. Размер вокселя (voxel-элемент объемного изображения) составил (2 мкм)<sup>3</sup>, измеренный объем составил (5×2×3 мм)<sup>3</sup> образца литого под давлением образца, как описано в EN ISO 1873-2 (в форме кости для собаки, толщиной 4 мм). ХСТ данные обрабатывают при использовании различных алгоритмов для определения трехмерной структуры, образца. Распределение длины волокна было получено из ХСТ данных, и в качестве средней длины волокна брали средневзвешенное среднее распределение длины волокна.

Аспектное соотношение может быть рассчитано по среднему диаметру и длине волокна.

Температура тепловой деформации (HDT) А определяют согласно ISO 75-2 при 0,45 МПа.

## 2. Примеры

Композиты получили при использовании компонентов в количествах, приведенных в табл. 1, ниже, и объяснено далее ниже. Гранулы из Мастербатча 1 и Мастербатча 2 получили пропиткой и покрытием бесконечных волокон в процессе пултрузии. Пропитку и покрытие проводят при температуре, не превышающей 210°C.

Таблица 1. Примеры

Пример		Мастербатч1 (PP-LPETF)	Мастербатч2 (PP-LPETF)
hPP	[масс.%]	75,1	62,3
LPETF	[масс.%]	24,9	37,7
Плотность	[кг/м <sup>3</sup> ]	990	1040

Модуль упругости при растяжении	[МПа]	2254	2470
Прочность при растяжении	[МПа]	51,5	47,4
Относительное удлинение при растяжении	[%]	24,4	22,5
Относительное удлинение при разрыве	[%]	25,7	23,5
NIS (23°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	70,6	94,6
NIS (-20°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	66,4	38,5

"hPP" - коммерческий гомополимер полипропилена "HJ120UB", содержащий нуклеирующий агент и антистатические добавки, доступен от Borealis. Этот полимер представляет тип CR (с контролируемой реологией) с узким распределением молекулярной массы, плотностью 905 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 75 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); XCS 2,2 мас.%, и температурой плавления 164°C, ударной прочностью с надрезом по Шарпи при 23°C 1,0 кДж/м<sup>2</sup>.

"LPETF" - коммерческая бесконечная многоволоконная (мультифиламентная) PET нить на бобинах PES 11000 f2000 Type 715, прочность 74,5 сН/дтекс, с относительным удлинением при разрыве 13%, со специфической обработкой поверхности для PP, от Durafiber Technologies, Germany.

"NIS" - ударная прочностью с надрезом.

Мастербатчи 1 и 2 смешали сухим смешиванием с армированным стекловолокном или углеволокном полипропиленом для получения примеров по настоящему изобретению IE1, IE2, IE3 и IE4, как приведено в табл. 2а. Армированный стекловолокном или полипропилен представляют коммерчески доступные соединения и получены традиционным компаундированием при использовании двухшнекового экструдера Brabender DSE20 с параллельно вращающимися в одном направлении шнеками, в сочетании с подводным гранулятором (UP)ECON EUP50. DSE20 имеет диаметр (d) шнека 20 мм, и длину 800 мм (40d).

Таблица 2а. Примеры

Пример		IE1	IE2	IE3	IE4	CE5
Мастербатч1	[масс.%]	--	25	--	25	--
Мастербатч2	[масс.%]	25	--	25	--	--
PP-SGF (32 масс.% стекловолокно)	[масс.%]	75	75	--	--	--
PP-SCF (20 масс.% углеволокно)	[масс.%]	--	--	75	75	75
hPP	[масс.%]	--	--	--	--	25

"hPP" - коммерческий гомополимер полипропилена "HJ120UB", содержащий нуклеирующий агент и антистатические добавки, доступен от Borealis. Этот полимер представляет тип CR (с контролируемой реологией) с узким распределением молекулярной массы, плотностью 905 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 75 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); XCS 2,2 мас.%, и температурой плавления 164°C, ударной прочностью с надрезом по Шарпи при 23°C 1,0 кДж/м<sup>2</sup>.

"PP-SGF" - коммерческий армированный стекловолокном полипропилен "GD301FE" от Borealis, содержащий 32 мас.% стекловолокна диаметром 13 мкм. Это соединение имеет плотность 1140 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 4 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); прочность при растяжении 110 МПа (ISO 527-2), HDT В (0,45 МПа) 158°C, ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C 12,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/1eA) и ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C 10,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/1eA). Стекловолоконно обрабатывают специфическим силиновым проклеивающим агентом для стекла.

"PP-SCF" - коммерческий армированный углеволокном полипропилен "CB201SY" от Borealis, содержащий 20 мас.% углеволокна. Это соединение имеет плотность 990 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 7 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); прочность при растяжении 100 МПа (ISO 527-2), ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C 6,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/1eA) и ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C 5,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/1eA).

Полученные литьем под давлением в форме примеры по настоящему изобретению и Сравнительные примеры получили при использовании машины для литья под давлением Battenfeld HM 1300/350.

Композиция сравнительного композита и композита по настоящему изобретению и их характеристики приведены в табл. 2b ниже.

Таблица 2b. Композиция и характеристики

Пример		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	CE4	CE5	IE3	IE4
PP	[масс.%]	77,2	78,7	63,8	66,6	69,8	74,0	55,5	71,1	74,3
LPETF	[масс.%]				9,4	6,2			9,4	6,2
SCF	[масс.%]						20,0	15,0	15,0	15,0
AP	[масс.%]	0,8	1,0	1,5			5,0	3,75	3,75	3,75
Добавки	[масс.%]	2,0		2,7			1,0	0,75	0,75	0,75
Плотность	[кг/м <sup>3</sup> ]	1040	1040	110	1120	1100	1020	990	1030	1010
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	4760	4710	7246	5397	5162	11330	9340	8441	8387
Прочность при растяжении	[МПа]	72,2	72,4	89,2	63,2	68,7	68,3	62,3	52,4	54,1
Относительное удлинение при растяжении	[%]	3,4	3,0	2,9	2,1	2,6	1,0	1,0	0,9	0,9
Относительное удлинение при разрыве	[%]	3,7	3,5	3,2	2,1	2,7	1,0	1,0	0,9	1,0
NIS (23°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	10,1	8,3	11,2	31,2	20,8	5,1	4,0	16,2	13,2
NIS (-20°C)	[кДж/м <sup>2</sup> ]	7,1	6,9	9,3	31,8	18,1	5,4	3,7	13,2	10,4

"PP" - полипропилен или смесь полипропиленов, полученная по примерам по настоящему изобретению и Сравнительным примерам.

"CE1" - коммерческий армированный стекловолокном полипропилен "GB205U" от Borealis, содержащий 20 мас.% стекловолокна. Это соединение имеет плотность 1040 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 2 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); прочность при растяжении 80 МПа (ISO 527-2), HDT В (0,45 МПа) 154°C, ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C 11,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/leA) и ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C 8,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/leA). Стекловолокно обрабатывают специфическим силановым проклеивающим агентом для стекла.

"CE2" - коммерческий гомополимер полипропилена "HJ325MO", содержащий нуклеирующие и антистатические добавки, от Borealis (CAS-No: 9003-07-0). Этот полимер представляет CR (с контролируемой реологией) с узким распределением молекулярной массы, плотностью 905 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 50 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); XCS 2,2 мас.%, температурой плавления 164°C и ударной прочностью с надрезом по Шарпи при 23°C 2,0 кДж/м<sup>2</sup>.

"CE3" - коммерческий армированный стекловолокном полипропилен "GD301FE" от Borealis, содержащий 32 мас.% стекловолокна диаметром 13 мкм. Это соединение имеет плотность 1140 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 4 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); прочность при растяжении 110 МПа (ISO 527-2), HDT В (0,45 МПа) 158°C, ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C 12,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/leA) и ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C 10,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/leA). Стекловолокно обрабатывают специфическим силановым проклеивающим агентом для стекла.

"CE4" - коммерческий армированный углеволокном полипропилен "CB201SY" от Borealis, содержащий 20 мас.% углеволокна. Это соединение имеет плотность 990 кг/м<sup>3</sup> (ISO1183) и MFR<sub>2</sub> 7 г/10 мин (230°C; 2,16 кг; ISO 1133); прочность при растяжении 100 МПа (ISO 527-2), ударную прочность с надрезом по Шарпи при 23°C 6,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/leA) и ударную прочность с надрезом по Шарпи при -20°C 5,0 кДж/м<sup>2</sup> (ISO 179/leA).

"AP" - сополимер этилена и полипропилена, функционализированный малеиновым ангидридом, с MFR<sub>2</sub> (190°C) более чем 80 г/10 мин и содержанием малеинового ангидрида 1,4 мас.%

"Добавки" - типичные добавки, такие как нуклеирующие и антистатические добавки и антиоксиданты.

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

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композит для изготовления литых изделий, содержащий:
  - a) от 25 до 91,0 мас.% материала полипропиленовой основы от общей массы композита, со скоростью течения расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 3,0 до 140,0 г/10 мин, где материал полипропиленовой основы представляет
    - i) гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащий полукристаллический полипропилен (PP) в качестве матрицы, в которой диспергирован эластомерный сополимер пропилена (EC); или
    - ii) гомополимер пропилена (hPP); и
  - b) от 5 до 50 мас.% стекловолокна (GF) или углеволокна (CF), представленного в форме рубленого волокна, от общей массы композита;
  - c) от 2,5 до 25 мас.% волокна на основе полимера (PF) с температурой плавления  $\geq 210^\circ\text{C}$  от общей массы композита,
  - d) от 0,1 до 7,0 мас.% усилителя адгезии (AP) от общей массы композита, где усилитель адгезии представляет собой функционализированный малеиновым ангидридом полипропилен, где количество волокна на основе полимера (PF) меньше количества стекловолокна (GF) или углеволокна (CF).
2. Композит по п.1, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин.
3. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS) (25°C), в количестве от 15,0 до 50,0 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO).
4. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет содержание сомономера  $\leq 30,0$  мол.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO).
5. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит аморфную фракцию (AM), которая имеет содержание сомономера в пределах от 30,0 до 60,0 мол.% от общей массы фракции (AM) гетерофазного сополимера пропилена (HECO).
6. Композит по любому из предшествующих пунктов, где фракция (AM) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет характеристическую вязкость (IV) в пределах от 1,8 до 4,0 дл/г.
7. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гомополимер пропилена (hPP) имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C, 2,16 кг) в пределах от 5,0 до 120,0 г/10 мин.
8. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гомополимер пропилена (hPP) имеет температуру плавления, измеренную согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 150°C.
9. Композит по любому из предшествующих пунктов, где гомополимер пропилена (hPP) содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), менее 4,5 мас.% от общей массы гомополимера пропилена (hPP).
10. Композит по любому из предшествующих пунктов, где стекловолокно (GF) или углеволокно (CF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 30 мкм и/или среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм.
11. Композит по любому из предшествующих пунктов, где стекловолокно (GF) содержит проклеивающий агент, предпочтительно силановый проклеивающий агент.
12. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) выбрано из волокна из поливинилового спирта (PVA), волокна из полиэтилентерефталата (PET), полиамидного волокна (PA) и их смесей, предпочтительно из волокна из полиэтилентерефталата (PET).
13. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) имеет температуру плавления  $T_m$  согласно ISO 11357-3, которая на  $\geq 42^\circ\text{C}$ , предпочтительно на от 42 до 200°C, выше температуры плавления  $T_m$  согласно ISO 11357-3 материала полипропиленовой основы.
14. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) имеет среднюю длину волокна от 0,1 до 20 мм.
15. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) имеет средний диаметр волокна в пределах от 5 до 30 мкм.
16. Композит по любому из предшествующих пунктов, где волокно на основе полимера (PF) имеет прочность от 3,0 до 17 сН/дтекс.
17. Композит по любому из предшествующих пунктов, где массовое соотношение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) к волокну на основе полимера (PF) [(GF) или (CF)]/(PF) составляет по меньшей мере 2,0:1, предпочтительно в пределах от 2,0 до 30,0, более предпочтительно в пределах от 2,0 до 20,0 и наиболее предпочтительно в пределах от 2,0 до 10,0.
18. Способ получения композита по любому из пп.1-17, включающий стадии:
  - a) обеспечение материала полипропиленовой основы по любому из пп.1-9,
  - b) обеспечение стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) по любому из пп.1 или 10, или 11,
  - c) обеспечение волокна на основе полимера (PF) по любому из пп.1 или 12-17,

d) смешивание в расплаве стекловолокна (GF) или углеволокна (CF) стадии b) с материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением, таким образом, армированного (стекло- или угле-)волокном материала полипропиленовой основы,

e) пропитка волокна на основе полимера (PF) стадии c) материалом полипропиленовой основы стадии a) с получением, таким образом, армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы,

f) смешивание армированного (стекло- или угле-)волокном материала полипропиленовой основы, полученного на стадии d), и армированного волокном на основе полимера материала полипропиленовой основы, полученного на стадии e), и

g) литье под давлением смеси, полученной на стадии f), где стадию e) проводят при использовании пултрузии.

19. Способ по п.18, где стадию способа d) проводят при использовании экструзии, предпочтительно в двухшнековом экструдере, и/или волокно на основе полимера (PF) стадии c) представляет собой непрерывное волокно.

20. Способ по п.18 или 19, где стадия способа e) включает пропитку и покрытие волокна на основе полимера (PF) стадии c) материалом полипропиленовой основы (PBM) стадии a), где пропитку и покрытие проводят при использовании того же самого или отличающегося материала полипропиленовой основы (PBM).

