

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041396**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.19

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

(21) Номер заявки
202090702

(22) Дата подачи заявки
2018.09.28

(54) **АРМИРОВАННАЯ КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

(31) **17194166.9**

(56) EP-A1-3095819
EP-A1-3095818
WO-A1-2016033188

(32) **2017.09.29**

(33) **EP**

(43) **2020.06.23**

(86) **PCT/EP2018/076376**

(87) **WO 2019/063746 2019.04.04**

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

(72) Изобретатель:
**Луммершторфер Томас, Траннингер
Микаэль (АТ)**

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Армированная композиция полипропилена, содержащая гетерофазный сополимер полипропилена, полярный модифицированный полипропилен и углеродные волокна. Находка настоящего изобретения состоит в применении специфического гетерофазного сополимера пропилен в комбинации с полярным модифицированным полипропиленом и углеродными волокнами для улучшения механических свойств композиции полипропилена.

041396

B1

041396
B1

Изобретение относится к армированной композиции полипропилена, содержащей гетерофазный сополимер полипропилена, полярный модифицированный полипропилен и углеродные волокна. Дополнительно, настоящее изобретение относится к изделию, содержащему армированную композицию полипропилена.

Композиции армированного полимера имеют широкое использование. Однако дополнительно к требованиям жесткости и ударной прочности также важным требованием для многих применений в области автомобилестроения является малая масса. Как правило, существуют две возможности удовлетворения этих требований, а именно, одна из которых - снижение плотности материала, а другая - увеличение жесткости материала. Касательно увеличения жесткости, то это, как правило, может быть достигнуто добавлением в полимер волокон в качестве армирующего материала. Например, стекловолокно широко используют в качестве армирующего материала ввиду его хорошей технологической обрабатываемости, превосходных свойств и низкой цены. Также в качестве армирующего материала хорошо известны углеродные волокна ввиду их низкой плотности в комбинации с высокой жесткостью. Тем не менее, добавление волокон в качестве армирующего материала, как правило, в результате приводит к общему увеличению плотности, так что очень сложно получить достаточно легкий по массе материал с хорошо сбалансированными механическими свойствами.

Соответственно, в области автомобильной промышленности продолжает существовать потребность в композитном материале, отвечающем высоким требованиям хорошо сбалансированных механических свойств, таких как высокая жесткость и ударная прочность при низкой массе.

Находка настоящего изобретения состоит в применении специфического гетерофазного сополимера пропилен в комбинации с полярным модифицированным полипропиленом и углеродными волокнами для улучшения механических свойств композиции полипропилена.

В первом аспекте настоящее изобретение относится к композиции полипропилена (С), содержащей:

(а) от 55 до 95 мас.ч. гетерофазного сополимера пропилен (НЕСО), при этом гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО) содержит полипропиленовую матрицу (М) и эластомерный сополимер (Е), содержащий единицы, полученные из пропилен и этилена или C_4-C_{20} альфа-олефинов или этилена и C_4-C_{20} альфа-олефинов;

(b) от 1,0 до 10 мас.ч. полярного модифицированного полипропилена (РМР);

(с) от 7,0 до 35 мас.ч. углеродных волокон (CF) по общей массе частей соединений (а), (b) и (с), при этом характеристическая вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилен (НЕСО) составляет в пределах от 3,0 до 4,0 дл/г.

Композиция полипропилена (С) может содержать гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО) в количестве по меньшей мере 55 до 95 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО) может иметь:

(а) скорость течения расплава MFR_2 (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, не более чем 60 г/10 мин.

Композиция полипропилена (С) может содержать полярный модифицированный полипропилен (РМР) в количестве от 1,0 до 10 мас.%, предпочтительно от 2,5 до 10 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) может содержать группы, полученные из полярных групп, выбранных из группы, состоящей из кислотных ангидридов, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных или вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолиновых эпоксидов и ионных соединений.

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) может представлять пропиленовый полимер, привитой малеиновым ангидридом.

Композиция полипропилена (С) может содержать углеродные волокна (CF) в количестве по меньшей мере от 7,0 до 35 от общей массы композиции полипропилена (С).

Гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО) и полярный модифицированный полипропилен (РМР) могут содержаться в количестве по меньшей мере 57,5 мас.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 76 мас.%, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 82 мас.%, еще более предпочтительно в количестве по меньшей мере 89 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО), полярный модифицированный полипропилен (РМР) и углеродные волокна (CF) могут содержаться в количестве по меньшей мере 60 мас.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 81 мас.%, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 89 мас.%, еще более предпочтительно в количестве по меньшей мере 98 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Композиция полипропилена (С) может иметь:

модуль упругости при растяжении, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 2500 МПа; и/или

(d) прочность при растяжении до разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 25 МПа; и/или

(e) прочность с разрезом по Шарли, как измерено согласно ISO 179-1eU:2000 при 23°C, по меньшей мере 35 кДж/м²; и/или

(f) удлинение к моменту разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 6,0%.

(c) модуль упругости при растяжении, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 2500 МПа; и/или

(d) прочность при растяжении до разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 25 МПа; и/или

(e) прочность с разрезом по Шарли, как измерено согласно ISO 179-1eU:2000 при 23°C, по меньшей мере 35 кДж/м²; и/или

(f) удлинение к моменту разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 6,0%.

Предпочтительно композиция полипропилена (С) не содержит какие-либо волокна помимо углеродных волокон (CF).

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к изделию, содержащему полимерную композицию (С) по первому аспекту.

Изделие может представлять литое изделие или экструдированное изделие, предпочтительно литое изделие.

Изделие может представлять изделие автомобильной промышленности, предпочтительно изделие для внешней или изделие для внутренней отделки автомобиля, такое как технические кронштейны, кожухи, структурные кронштейны, бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели и изделия для внутренней отделки салона.

Далее более подробно будут описаны композиция полипропилена (С) и изделие, содержащее композицию полипропилена (С).

Композиция полипропилена (С).

Настоящее изобретение относится к композиции полипропилена (С), содержащей гетерофазный сополимер пропилен (HECO), полярный модифицированный полипропилен (PMP) и углеродные волокна (CF).

Композиция полипропилена (С) может содержать:

(a) гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в пределах от 55 до 95 мас.ч., предпочтительно в пределах от 73 до 92 мас.ч., более предпочтительно в пределах от 79 до 90 мас.ч.; и/или

(b) полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 1,0 до 10 мас.ч., предпочтительно в пределах от 2,5 до 10 мас.ч., более предпочтительно в пределах от 3,0 до 7,0 мас.ч., еще более предпочтительно в пределах от 3,0 до 6,0 мас.ч.; и/или

(c) углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.ч., предпочтительно в пределах от 5,0 до 20 мас.ч., более предпочтительно в пределах от 7,0 до 15 мас.ч.;

от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в пределах от 55 до 95 мас.ч., полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 1,0 до 10 мас.ч. и углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.ч., от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в пределах от 55 до 95 мас.ч., полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 2,5 до 10 мас.ч. и углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.ч., от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в пределах от 73 до 92 мас.ч., полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 3,0 до 7,0 мас.ч. и углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.ч., от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в пределах от 79 до 90 мас.ч., полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 3,0 до 6,0 мас.ч. и углеродные волокна (CF) в пределах от 5,0 до 20 мас.ч., от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в пределах от 79 до 90 мас.ч., полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 3,0 до 6,0 мас.ч. и углеродные волокна (CF) в пределах от 7,0 до 15 мас.ч. от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO) в пределах от 55 до 95 мас.%, полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 1,0 до 10 мас.% и углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO) в пределах от 55 до 95 мас.%, полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 2,5 до 10 мас.% и углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO) в пределах от 73 до 92 мас.%, полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 3,0 до 7,0 мас.% и углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO) в пределах от 79 до 90 мас.%, полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 3,0 до 6,0 мас.% и углеродные волокна (CF) в пределах от 5,0 до 20 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO) в пределах от 79 до 90 мас.%, полярный модифицированный полипропилен (PMP) в пределах от 3,0 до 6,0 мас.% и углеродные волокна (CF) в пределах от 7,0 до 15 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Следует понимать, что композиция полипропилена (С) содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и полярный модифицированный полипропилен (PMP) в количестве по меньшей мере 57,5 мас.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 76 мас.%, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 82 мас.%, еще более предпочтительно в количестве по меньшей мере 88 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Дополнительно, следует понимать, что композиция полипропилена (С) содержит гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и полярный модифицированный полипропилен (PMP) и углеродные волокна (CF) в количестве по меньшей мере 60 мас.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 81 мас.%, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 89 мас.%, еще более предпочтительно в количестве по меньшей мере 98 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Композиция полипропилена (С) может иметь скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, не более чем 25 г/10 мин, предпочтительно не более чем 15 г/10 мин, так как в пределах от 1,0 до 25 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 5,0 до 15 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 7,0 до 12 г/10 мин.

Композиция полипропилена (С) может иметь модуль упругости при растяжении, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 2500 МПа, предпочтительно по меньшей мере 3000 МПа, такой как в пределах от 2500 до 6500 МПа, предпочтительно в пределах от 3000 до 6000 МПа.

Композиция полипропилена (С) может иметь прочность при растяжении до разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 25 МПа, предпочтительно по меньшей мере 30 МПа, такую как в пределах от 25 до 80 МПа, предпочтительно в пределах от 30 до 70 МПа.

Композиция полипропилена (С) может иметь ударную прочность с разрезом по Шарли, как измерено согласно ISO 179-1eU:2000, при 23°C по меньшей мере 35 кДж/м², предпочтительно по меньшей мере 40 кДж/м², такую как в пределах от 35 до 80 кДж/м², предпочтительно в пределах от 40 до 60 кДж/м².

Композиция полипропилена (С) может иметь удлинение к моменту разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 6,0%, предпочтительно по меньшей мере 7,0%, так как в пределах от 6,0 до 20%, предпочтительно в пределах от 7,0 до 10%.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 25 г/10 мин, модуль упругости при растяжении, как измерено согласно ISO 527-2, в пределах от 2500 до 6500 МПа, ударную прочность с разрезом по Шарли, как измерено согласно ISO 179-1eU:2000 при 23°C, в пределах от 35 до 80 кДж/м² и удлинение к моменту разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, в пределах от 6,0 до 20%.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 25 г/10 мин, модуль упругости при растяжении, как измерено согласно ISO 527-2, в пределах от 2500 до 6500 МПа, ударную прочность с разрезом по Шарли, как измерено согласно ISO 179-1eU:2000 при 23°C, в пределах от 40 до 60 кДж/м² и удлинение к моменту разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, в пределах от 7,0 до 10%.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 1,0 до 25 г/10 мин, модуль упругости при растяжении, как измерено согласно ISO 527-2, в пределах от 3000 до

6000 МПа, ударную прочность с разрезом по Шарли, как измерено согласно ISO 179-1eU:2000 при 23°C, в пределах от 40 до 60 кДж/м² и удлинение к моменту разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, в пределах от 7,0 до 10%.

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) представляет единственный гетерофазный сополимер пропилена, присутствующий в композиции полипропилена (С). В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) представляет единственный гетерофазный сополимер пропилена, присутствующий в композиции полипропилена (С).

Предпочтительно полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет единственный полярный модифицированный полипропилен, присутствующий в композиции полипропилена (С). В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет единственный полярный модифицированный полипропилен, присутствующий в композиции полипропилена (С).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) не содержит иные полимеры помимо гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и полярного модифицированного полипропилена (РМР) в количестве, превышающем 10 мас.%, предпочтительно в количестве, превышающем 5 мас.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 2,5 мас.%, еще более предпочтительно в количестве, превышающем 0,8 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С). В случае, когда присутствует дополнительный полимер, такой полимер представляет типичный полимерный материал-носитель (PCM) для добавок.

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляют единственные полимеры, присутствующие в композиции полипропилена (С). В одном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляют единственные полимеры, присутствующие в композиции полипропилена (С).

Предпочтительно углеродные волокна (CF) представляют единственные волокна, присутствующие в композиции полипропилена (С). В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) не содержит: волокна, выбранные из группы, состоящей из стекловолокна, металлических волокон, минеральных волокон, керамических волокон и их смесей. В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) не содержит: волокна, полученные из неорганического материала.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) состоит из гетерофазного сополимера пропилена (HECO), полярного модифицированного полипропилена (РМР) и углеродных волокон (CF). Однако следует понимать, что не исключаются ситуации, где присутствуют добавки (AD), как будет описано ниже.

Композиция полипропилена (С) может быть получена смешиванием в расплаве. Этот способ может включать стадии добавления:

- (a) гетерофазного сополимера пропилена (HECO);
- (b) полярного модифицированного полипропилена (РМР); и
- (c) углеродных волокон (CF),

в экструдер и экструдирование их с получением указанной композиции полипропилена (С).

Полимерная композиция (С) может быть компаундирована и гранулирована при использовании любого из множества широко известных и используемых для компаундирования и смешивания устройств и способов в области компаундирования смол. Однако предпочтительно использование методов компаундирования и смешивания, не оказывающих негативного влияния на пространственные размеры углеродного волокна или на пространственные размеры волокон, иных, чем углеродные волокна.

Для смешивания отдельных компонентов композиции по настоящему изобретению могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например миксер Van-bu-gy, 2-вальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Вышедшие из экструдера/миксера полимерные материалы, как правило, имеют форму гранул. Далее эти гранулы предпочтительно подвергают последующей технологической обработке, например, литью под давлением, с получением изделий и продуктов из композиции по настоящему изобретению.

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO).

Следует понимать, что композиция полипропилена (С) должна иметь хорошо сбалансированные механические свойства, в частности высокую ударную прочность в комбинации с высоким относительным удлинением при разрыве. Для достижения этих свойств обязательным требованием является включение гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Гетерофазный полипропилен (HECO) может иметь MFR2 (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от не более 60 г/10 мин, предпочтительно не более чем 25 г/10 мин, более предпочтительно не более чем 15 г/10 мин, такую как в пределах от 2,0 до 60 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 5,0 до 25 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 7,0 до 14 г/10 мин.

Гетерофазный полипропилен (HECO) может иметь общее содержание сомономера не более чем 40

мол.%, предпочтительно не более чем 30 мол.%, еще более предпочтительно не более чем 25 мол.%, такое как в пределах от 5,0 до 40 мол.%, предпочтительно в пределах от 10 до 30 мол.%, более предпочтительно в пределах от 15 до 25 мол.%

Гетерофазный полипропилен (НЕСО) может иметь содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСХ) не более чем 55 мас.%, предпочтительно не более чем 45 мас.%, более предпочтительно не более чем 38 мас.%, такое как в пределах от 10 до 55 мас.%, предпочтительно в пределах от 20 до 45 мас.%, более предпочтительно в пределах от 25 до 38 мас.% от общей массы гетерофазного полипропилена (НЕСО).

Гетерофазный полипропилен (НЕСО) может иметь характеристическую вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСХ), не более чем 4,0 дл/г, предпочтительно не более чем 3,5 дл/г, такую как в пределах от 2,8 до 4,0 дл/г, предпочтительно в пределах от 3,0 до 3,5 дл/г.

Гетерофазный полипропилен (НЕСО) может иметь содержание сомономера фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСХ), не более чем 65 мол.%, предпочтительно не более чем 60 мол.%, более предпочтительно не более чем 50 мол.%, такое как в пределах от 30 до 65 мол.%, предпочтительно в пределах от 35 до 60 мас.%, более предпочтительно в пределах от 45 до 50 мол.%

Гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) содержит, предпочтительно состоит из:

(а) полипропиленовой матрицы (М); и

(б) эластомерного сополимера (Е), содержащего единицы, полученные из пропилена и этилена и/или C_4 - C_{20} альфа-олефина, более предпочтительно из этилена и/или C_4 - C_{10} альфа-олефина и наиболее предпочтительно из этилена, C_4 , C_6 и/или C_8 альфа-олефина, например, этилена и необязательно единиц, полученных из диенов с сопряженными двойными связями.

Гетерофазный полипропилен (НЕСО) может иметь содержание пропилена по меньшей мере 60 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, такое как в пределах от 60 до 95 мол.%, предпочтительно в пределах от 70 до 90 мол.%. Остальную часть составляет сомономер, т.е. C_2 и/или C_4 - C_{20} альфа-олефин, более предпочтительно составляет этилен. Следовательно, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) содержит сомомеры, предпочтительно этилен и/или C_4 - C_{12} α -олефин, более предпочтительно этилен, не более чем 40 мол.%, предпочтительно не более чем 30 мол.%, такой как в пределах от 5,0 до 40 мол.%, предпочтительно в пределах от 10 до 30 мол.%, предпочтительно в пределах от 15 до 25 мол.%

Как приведено в описании настоящей патентной заявки, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) содержит в качестве полимерных компонентов единственно полипропиленовую матрицу (М) и эластомерный сополимер (Е).

В настоящем изобретении фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХСХ), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) представляет матрицу (М) и необязательно полиэтилен, при этом фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХСХ), представляет эластомерную часть гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), т.е. эластомерный сополимер (Е).

Соответственно, содержание матрицы (М), т.е. содержание фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСХ), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) предпочтительно составляет в пределах от 60 до 80 мас.%, более предпочтительно составляет в пределах от 62 до 70 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

С другой стороны, содержание эластомерного сополимера (Е), т.е. содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСХ), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) предпочтительно составляет в пределах от 20 до 40 мас.%, более предпочтительно 30 до 38 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Полипропиленовая матрица (М) может представлять неупорядоченный сополимер пропилена (RPP) или гомополимер пропилена (HPP), последнее по существу предпочтительно.

В случае, когда полипропиленовая матрица (М) представляет гомополимер пропилена (HPP), содержание сомономера в полипропиленовой матрице (М) может быть равным или менее 1,0 мас.%, предпочтительно равным или менее 0,8 мас.%, более предпочтительно равным или менее 0,5 мас.%, такое как не более чем 0,2 мас.%, от общей массы полипропиленовой матрицы (М).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин гомополимер пропилена относится к полипропилену, который по существу состоит из, т.е. из более чем 99,7 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 99,8 мас.% пропиленовых единиц от общей массы гомополимера пропилена (HPP). В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в гомополимере пропилена (HPP) определяются только пропиленовые единицы.

В случае, когда полипропиленовая матрица (М) представляет неупорядоченный сополимер пропилена (RPP), следует понимать, что неупорядоченный сополимер пропилена (RPP) содержит мономеры, сополимеризуемые с пропиленом, например, сомомеры, такие как этилен и/или C_4 - C_{20} альфа-олефин, в частности этилен и/или C_4 - C_{20} альфа-олефин, например этилен, C_4 , C_6 и/или C_8 альфа-олефин. Предпочтительно неупорядоченный сополимер пропилена (RPP) содержит, по существу состоит из мономеров, сополимеризуемых с пропиленом из группы, состоящей из этилена, 1-бутена и 1-гексена. В частности, неупорядоченный сополимер пропилена (RPP) по настоящему изобретению содержит помимо единиц,

полученных из пропилена, единицы, полученные из этилена и/или 1-бутена. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения неупорядоченный сополимер пропилена (RPP) содержит единицы, полученные только из этилена и пропилена.

Следует понимать, что неупорядоченный сополимер пропилена (RPP) предпочтительно имеет содержание сомомера в пределах от 0,3 до 1,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,3 до 0,8 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,3 до 0,7 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена (RPP).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "неупорядоченный" указывает на то, что сомомеры неупорядоченного сополимера пропилена (RPP) распределены случайным образом в единицах, полученных из пропилена. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "неупорядоченный" предпочтительно понимается согласно IUPAC (Glossary of basic terms in polymer science; IUPAC recommendations 1996).

Как будет описано ниже, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) наряду с его отдельными компонентами (матрица и эластомерный сополимер) может быть получен смешиванием полимеров различного типа. Однако предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO) наряду с его отдельными компонентами (матрица и эластомерный сополимер) получают при использовании процесса последовательной полимеризации с использованием реакторов в серийной конфигурации и работающих при различных реакционных условиях.

Дополнительно, следует понимать, что полипропиленовая матрица (М) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) имеет умеренную скорость течения расплава MFR₂, как определено согласно ISO1133 при нагрузке 2,16 кг и при температуре 230°C. Как указано выше, скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO1133, полипропиленовой матрицы (М) равна скорости течения расплава MFR₂ фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСІ), гетерофазного сополимера пропилена (HECO). Следовательно, предпочтительно фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХСІ) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), т.е. полипропиленовая матрица (М) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO1133, в пределах от 20,0 до 150,0 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 25,0 до 110 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 30,0 до 100 г/10 мин и еще более предпочтительно от 35,0 до 90 г/10 мин.

Предпочтительно полипропиленовая матрица (М) является изотактической. Соответственно, следует понимать, что полипропиленовая матрица (М) имеет довольно высокую концентрацию пентад, т.е. выше чем 80%, предпочтительно выше чем 85%, более предпочтительно выше чем 90%, еще более предпочтительно выше чем 92% и еще более предпочтительно выше чем 93%, такую как выше чем 95%.

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

Эластомерный сополимер (Е) содержит, предпочтительно состоит из единиц, получаемых из (i) пропилена и (ii) этилена, и/или, по меньшей мере, другого C₄-C₂₀ α-олефина, такого как C₄-C₁₀ α-олефин, более предпочтительно единицы получают из (i) пропилена и (ii) этилена, и, по меньшей мере, другого α-олефина, выбираемого из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена и 1-октена. Эластомерный сополимер (Е) дополнительно может содержать единицы, полученные из не конъюгированных диенов, однако предпочтительно, чтобы эластомерный сополимер (Е) состоял из единиц, получаемых только из (i) пропилена и (ii) этилена, и/или C₄-C₂₀ α-олефинов. Подходящие не конъюгированные диены (диены без сопряженных двойных связей), 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-винилциклогексен, 1-аллил-4-изопропилиденциклогексан, 3-аллилциклопентен, 4-циклогексен и 1-изопропенил-4-(4-бутенил)циклогексан.

В настоящем изобретении содержание единиц, полученных из пропилена, в эластомерном сополимере (Е) соразмерно содержанию пропилена, определяемого во фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСІ). Соответственно, пропилен, определяемый во фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСІ), составляет в пределах от 50,0 до 75,0 мас.%, более предпочтительно от 55,0 до 70,0 мас.% и еще более предпочтительно от 58,0 до 67,0 мас.% от общей массы фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХСІ). Следовательно, в конкретном варианте осуществления настоящего изобретения эластомерный сополимер (Е), т.е. фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХСІ), содержит от 25,0 до 50,0 мас.%, предпочтительно от 30,0 до 45,0 мас.%, более предпочтительно от 33,0 до 42,0 мас.% единиц, получаемых из этилена и/или по меньшей мере иного C₄-C₂₀ α-олефина. Предпочтительно эластомерный сополимер (Е) представляет этилен-пропилен-диен-мономер несопряженный каучук (EPDM) и/или этилен-пропиленовый каучук (EPR), последний по существу предпочтителен, с содержанием пропилена и/или этилена, как указано в этом абзаце.

Композиция полипропилена (С) предпочтительно содержит альфа-нуклеирующий агент. Еще более предпочтительно настоящее изобретение свободно от бета-нуклеирующих агентов. Нуклеирующий агент

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 C₁-C₈-алкилзамещенных производных дибензилиденсорбита, таких как метилдибензилиденсорбит, этилдибензилиденсорбит или диметилдибензилиденсорбит (например, 1,3 : 2,4 ди(метилбензилиден) сорбит), или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилден]нонит; и
- (iii) солей диэфиров фосфорной кислоты, например натрия 2,2'-метилденбис (4, 6,-ди-трет-бутилфенил) фосфата или алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метилден-бис(4,6-ди-1-бутилфенил)фосфата]; и
- (iv) винилциклоалканового полимера и винилалканового полимера (как описано более детально ниже); и
- (v) их смесей.

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

Наиболее предпочтительно альфа-нуклеирующий агент является частью гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и, следовательно, композиции полипропилена (С). Соответственно, содержание альфа-нуклеирующего агента в гетерофазном сополимере пропилена (HECO) предпочтительно составляет вплоть до 5,0 мас.% от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (HECO). В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит не более чем 3000 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 2000 частей на миллион альфа-нуклеирующего агента, в частности, выбранного из группы, состоящей из дибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 дибензилиденсорбит), производных дибензилиденсорбита, предпочтительно диметилдибензилиденсорбита (например, 1,3:2,4 ди(метилбензилиден)сорбит), или нонитзамещенных производных, таких как 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-бис-О-[(4-пропилфенил)метилден]нонит, винилциклоалкановый полимер, винилалкановый полимер, и их смесей.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и, следовательно, композиция полипропилена (С) содержит винилциклоалкановый, такой как винилциклогексановый (VCH) полимер, и/или винилалкановый полимер, такой как альфа-нуклеирующий агент. Предпочтительно в этом варианте осуществления настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит винилциклоалкановый, такой как винилциклогексановый (VCH), полимер и/или винилалкановый полимер, предпочтительно винилциклогексановый (VCH). Предпочтительно винилциклоалкановый полимер представляет винилциклогексановый (VCH) полимер, который вводят в гетерофазный сополимер пропилена (HECO) и, следовательно, в композицию полипропилена (С) при использовании BNT-технологии. Более предпочтительно в этом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения количество винилциклоалканового, такого как винилциклогексановый (VCH), полимера и/или винилалканового полимера, более предпочтительно винилциклогексанового (VCH) полимера в гетерофазном сополимере пропилена (HECO) составляет не более чем 500 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 200 частей на миллион, наиболее предпочтительно от 5 до 100 частей на миллион, и количество винилциклоалканового, такого как винилциклогексановый (VCH), полимера и/или винилалканового полимера, более предпочтительно винилциклогексанового (VCH) полимера в гетерофазном сополимере пропилена (HECO) составляет не более чем 500 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 200 частей на миллион, наиболее предпочтительно от 5 до 100 частей на миллион. Соответственно, следовательно, предпочтительно композиция полипропилена (С) содержит не более чем 500 частей на миллион, более предпочтительно от 0,1 до 200 частей на миллион, наиболее предпочтительно 0,2 до 100 частей на миллион винилциклоалканового, такого как винилциклогексановый (VCH), полимера.

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



где R³ и R⁴ вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую от 1 до 4 атомов углерода, и модифицированный катализатор используют для получения гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению, т.е. гетерофазного сополимера пропилена (HECO). В качестве альфа-нуклеирующего агента может использоваться соединение полимеризованного винила. Массовое соотношение винилового соединения к твердому каталитическому компоненту на стадии модификации катализатора предпочтительно составляет вплоть до 5 (5:1), более предпочтительно вплоть до 3 (3:1), такое как в пределах от 0,5 (1:2) до 2 (2:1). Наиболее предпочтительным виниловым соединением является винилциклогексан (VCH).

Нуклеирующий агент может быть введен в виде мастербатча. В этом случае мастербатч содержит

нуклеирующий агент, который предпочтительно представляет полимерный нуклеирующий агент, более предпочтительно альфа-нуклеирующий агент, наиболее предпочтительно винилциклоалкановый, такой как винилциклогексановый (VCH) полимер и/или винилалкановый полимер, предпочтительно винилциклогексановый (VCH) полимер, как указано выше или ниже, в количестве не более чем 500 частей на миллион, более предпочтительно от 1 до 200 частей на миллион и еще более предпочтительно от 5 до 100 частей на миллион от общей массы мастербатча. В этом варианте осуществления настоящего изобретения более предпочтительно указанный мастербатч присутствует в количестве не более чем 10,0 мас.%, более предпочтительно не более чем 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно не более чем 3,5 мас.% от общего количества гетерофазного сополимера пропилена (HECO). Наиболее предпочтительно мастербатч содержит, предпочтительно состоит из полимера, который прошел зародышеобразование при использовании BNT-технологии.

Гетерофазный сополимер пропилена (HECO) по настоящему изобретению предпочтительно получают при использовании процесса последовательной полимеризации, т.е. многостадийного способа, известного из области техники, к которой относится настоящее изобретение, где соответствующую матрицу, т.е. полипропиленовую матрицу (М), получают при использовании по меньшей мере одного суспензионного реактора и необязательно по меньшей мере одного газофазного реактора, предпочтительно одного суспензионного реактора и одного газофазного реактора, после чего получают эластомерный сополимер (Е) при использовании по меньшей мере одного газофазного реактора, предпочтительно двух газофазных реакторов.

А именно, гетерофазный сополимер пропилена (HECO) получают получением полипропиленовой матрицы (М) при использовании по меньшей мере одной реакторной системы, указанная система содержит по меньшей мере один реактор, перемещением указанной полипропиленовой матрицы (М) в последующую реакторную систему, указанная система содержит по меньшей мере один реактор, где в присутствии полипропиленовой матрицы (М) получают эластомерный пропилен сополимер (Е).

Следовательно, каждая из полимеризационных систем может содержать один или более традиционный суспензионный реактор с мешалкой и/или один или более газофазный реактор. Предпочтительно используемые реакторы выбирают из группы циркуляционных и газофазных реакторов и, в частности, в способе используют по меньшей мере один циркуляционный реактор и по меньшей мере один газофазный реактор. Также возможно использование нескольких реакторов каждого типа, например один циркуляционный и два или три газофазных реактора, или два циркуляционных и один или два газофазных реактора, в сериях.

Предпочтительно способ получения гетерофазного сополимера пропилена (HECO) содержит также предварительную полимеризацию с выбранной каталитической системой, как подробно описано ниже, содержащую прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят, как суспензионную полимеризацию в массе в жидком пропилене, т.е. жидкая фаза главным образом содержит пропилен с незначительным количеством других реагентов и необязательно инертных компонентов, растворенных в нем.

Как правило, реакцию предварительной полимеризации проводят при температуре от 0 до 50°C, предпочтительно от 10 до 45°C и более предпочтительно от 15 до 40°C.

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критичным, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Следовательно, давление может составлять от 20 до 100 бар, например 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.

Суспензионный реактор представляет собой реактор непрерывного действия или простой реактор с мешалкой периодического действия, или циркуляционный реактор для проведения полимеризации в массе или в суспензии. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "полимеризация в массе" означает полимеризацию в реакционной среде, включающей по меньшей мере 60,0 мас.% мономера. В настоящем изобретении суспензионный реактор предпочтительно представляет циркуляционный

реактор для полимеризации в массе.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "газофазный реактор" относится к любому реактору с механическим перемешиванием или реактору с псевдооживленным слоем. Предпочтительно газофазный реактор включают реактор с псевдооживленным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/с.

По существу, предпочтительный вариант получения гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) по настоящему изобретению включает проведение полимеризации в процессе, включающем либо комбинацию одного циркуляционного и одного или двух, или трех газофазных реакторов, либо комбинации двух циркуляционных и одного или двух газофазных реакторов.

Предпочтительный многостадийный способ представляет суспензионно-газофазный способ, такой как разработанный Borealis и известный, как Borstar® technology. В этом отношении приводится ссылка на EP 0887379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 и WO 00/68315. Ссылки введены в описании в полном объеме.

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

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) по настоящему изобретению получают при использовании специального прокатализатора Циглера-Натта в комбинации со специальным внешним донором, как детально описано ниже, предпочтительно при использовании способа Spheripol® или способа Borstar®-PP.

Следовательно, один из предпочтительных многостадийных процессов может включать стадии получения полипропиленовой матрицы (M-1) в присутствии выбранной каталитической системы, как, например, детально описанной ниже, содержащей специальный прокатализатор Циглера-Натта (i), внешний донор (iii) и сокатализатор (ii), в суспензионном реакторе, таком как циркуляционный реактор;

перемещение продукта, полученного в суспензионном реакторе, таком как циркуляционный реактор, в первый газофазный реактор;

получение второй части полипропиленовой матрицы (M-2) в присутствии первой части полипропиленовой матрицы (M-1) и в присутствии каталитической системы, полученной из суспензионного реактора, такого как циркуляционный реактор, с получением полипропиленовой матрицы (M);

перемещение полученного в реакторе продукта из первого газофазного реактора во второй газофазный реактор,

получение первой части эластомерного сополимера (E-1) в присутствии полипропиленовой матрицы (M) и каталитической системы, полученной в первом газофазном реакторе;

перемещение полученного в реакторе продукта из второго газофазного реактора в третий газофазный реактор,

получение второй части эластомерного сополимера (E-2) в присутствии полипропиленовой матрицы (M), первой части эластомерного сополимера (E-1) и каталитической системы, полученной во втором газофазном реакторе, с получением гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО);

извлечение гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Как указано выше, для предпочтительного суспензионно-газофазного способа приведена следующая основная информация по условиям способа.

Температура предпочтительно составляет от 40 до 110°C, более предпочтительно от 50 до 100°C, в частности от 60 до 90°C под давлением в пределах от 5 до 80 бар, предпочтительно от 10 до 60 бар с необязательным добавлением водорода для контроля молекулярной массы при использовании известного способа per se.

Продукт реакции суспензионной полимеризации, которую предпочтительно проводят в циркуляционном реакторе, затем перемещают в следующий газофазный реактор, где температура составляет от 50 до 130°C, более предпочтительно от 60 до 100°C под давлением в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно от 8 до 35 бар с необязательным добавлением водорода для контроля молекулярной массы при использовании известного способа per se.

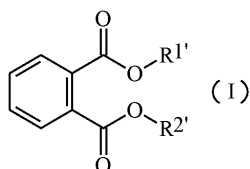
Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в суспензионном реакторе, таком как циркуляционный реактор, и/или конденсацией в газофазном реакторе.

Согласно настоящему изобретению гетерофазный полипропилен получен предпочтительно при использовании многостадийного процесса полимеризации, как указано выше, в присутствии каталитической системы, содержащей в качестве компонента (i) прокатализатор Циглера-Натта, содержащий продукт переэтерификации низшего спирта и фталиевого эфира.

Прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, получают:

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

b) реактивованием продукта со стадии a) с диалкилфталатом с формулой (I)



где $R^{1'}$ и $R^{2'}$ представляют независимо по меньшей мере C_5 -алкил, при условиях, при которых происходит переэтерификация между указанным C_1 - C_2 -спиртом и указанным диалкилфталатом с формулой (III) с образованием внутреннего донора, с) промывка продукта стадии b) и d) необязательно реагирование продукта стадии с) с дополнительным $TiCl_4$. Прокатализатор получают, как описано, например, в патентных заявках WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0491566, EP 591224 и EP 586390. Сохранение этих документов введено здесь ссылкой в полном объеме.

Сначала получают аддукт $MgCl_2$ и C_1 - C_2 -спирт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, и n является 1-6. Предпочтительным используемым спиртом является этанол.

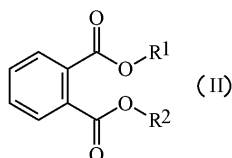
В качестве носителя катализатора используют аддукт, который сначала расплавляют и затем расплюют в кристаллизованной форме или форме отвержденной эмульсии.

На следующей стадии аддукт в виде спрея в кристаллизованной форме или форме отвержденной эмульсии с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, предпочтительно этил, и n является 1-6, контактирует с $TiCl_4$ с получением титанизованного носителя с последующими стадиями добавления в указанный титанизованный носитель:

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

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

(iii) диалкилфталата с формулой (I), выбранного из группы, состоящей из пропилгексилфталата (PrHP), ди(этилгексил)фталата (DOP), ди-изо-децилфталата (DIDP) и дитридецилфталата (DTDP), еще более предпочтительно диалкилфталата с формулой (I) представляющего ди(этилгексил)фталат (DOP) или диизооктилфталат, в частности диэтилгексилфталат, с получением первого продукта, подвергают указанный первый продукт подходящим условиям переэтерификации, т.е. до температуры выше $100^\circ C$, предпочтительно от 100 до $150^\circ C$, более предпочтительно от 130 до $150^\circ C$, таким образом, что указанный метанол или этанол переэтерифицируют указанными эфирными группами указанного диалкилфталата с формулой (I) с получением предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мол.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% диалкилфталата с формулой (II)



где R^1 и R^2 представляет метил или этил, предпочтительно этил, диалкилфталат с формулой (IV) представляет внутренний донор и выход указанного переэтерифицированного продукта в качестве прокаталитической композиции (компонент (i)).

Аддукт с формулой $MgCl_2 \cdot nROH$, где R представляет метил или этил, и n является 1-6, в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения расплавляют и затем расплав предпочтительно инжектируют при использовании газа в охлажденный разбавитель или охлажденный газ, таким образом происходит кристаллизация аддукта в морфологически предпочтительную форму, как, например, описано в WO 87/07620.

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

Поскольку остаток катализатора удаляют экстрагированием, то получают аддукт из титанизованного носителя и внутренний донор, в котором группа, полученная из сложного эфира многоатомного спирта, изменена.

В случае достаточного количества титан остается на носителе и будет действовать как активный элемент прокатализатора.

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

Предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, содержит максимально 2,5 мас.% титана, предпочтительно максимально 2,2 мас.% и более предпочтительно максимально 2,0 мас.%. Предпочтительно содержание донора составляет от 4 до 12 мас.% и более предпочтительно от 6 до 10 мас.%.

Более предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, получен при ис-

пользовании этанола в качестве спирта и ди(этилгексил)фталата (DOP) в качестве диалкилфталата с формулой (I), с выходом диэтилфталата (DEP) в качестве соединения внутреннего донора.

В другом варианте воплощения настоящего изобретения прокатализатор Циглера-Натта может быть модифицирован полимеризацией виниловым соединением в присутствии каталитической системы, содержащей специальный прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и сокатализатор, где виниловое соединение имеет формулу



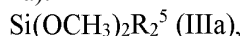
где R^3 и R^4 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую 1-4 атома углерода, и модифицированный катализатор, используемый для получения композиции гетерофазного сополимера полипропилена по настоящему изобретению. Полимеризованное виниловое соединение может действовать, как α -нуклеирующий агент. Эту модификацию, в частности, используют для получения гетерофазного полипропилена (HECO).

Модификацию контрольного катализатора проводят, как описано в международных патентных заявках WO 99/24478, WO 99/24479, и, в частности, WO 00/68315, введенных здесь ссылкой в отношении условий реакции, относящихся к модификации катализатора, наряду с таковыми, относящимися к реакции полимеризации.

Используемая для получения гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению каталитическая система предпочтительно содержит дополнительно к прокатализатору Циглера-Натта металлоорганический сокатализатор в качестве компонента (ii).

Соответственно, предпочтительно выбирать сокатализатор из группы, состоящей из триалкилалюминия, такого как триэтилалюминий (TEA), триизобутилалюминий, хлорид диалкилалюминия и сескви-хлорид алкилалюминия.

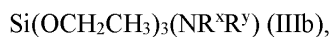
Компонент (iii) используемой каталитической системы представляет внешний донор, представленный формулой (IIIa) или (IIIb). Формула (IIIa):



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

По существу предпочтительно, чтобы R^5 был выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третиламила, неопентила, циклопентила, циклогексила, метилциклопентила и циклогептила.

Формула (IIIb):



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

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

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

Более предпочтительно внешний донор с формулой (Vb) представляет диэтиламинотриэтоксисилан.

Наиболее предпочтительно внешний донор представляет таковой с формулой (IIIa), такой как дициклопентилдиметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$ или диизопропил диметокси силан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$, предпочтительно дициклопентилдиметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$.

Композиция полипропилена (C) может содержать гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в количестве от 55 до 95 мас.ч., предпочтительно в количестве от 73 до 92 мас.ч., более предпочтительно в количестве от 79 до 90 мас.ч., где части по массе представляют части по общей массе частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (C) содержит гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в количестве от 55 до 95 мас.ч., где части по массе представляют части по общей массе частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (C) содержит гетерофазный сополимер пропилен (HECO) в количестве от 79 до 90 мас.ч., где части по массе представляют части по общей массе частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

Композиция полипропилена может содержать гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве по меньшей мере 55 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 73 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 79 мас.%, так как в пределах от 55 до 95 мас.%, предпочтительно в пределах от 73 до 92 мас.%, более предпочтительно в пределах от 79 до 90 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве от 55 до 95 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве от 79 до 90 мас.ч. от общей массы композиции полипропилена (С).

Полярный модифицированный полипропилен (РМР).

Для более легкого достижения более равномерной дисперсии углеродных волокон (CF) в полимерных компонентах, которые выступают в качестве матрицы для углеродных волокон (CF) в полипропиленовой композиции (С), полярный модифицированный полипропилен (РМР) применяют в качестве связующего агента.

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) предпочтительно представляет полипропилен, содержащий полярные группы.

Далее более подробно будет описан полипропилен, который затем будет модифицирован в полярный модифицированный полипропилен (РМР).

Полипропилен предпочтительно представляет гомополимер пропилена или неупорядоченный сополимер пропилена, такой как сополимер (i) пропилена и (ii) этилена и/или C₄-C₁₂ α-олефинов, предпочтительно (i) пропилена и (ii) α-олефина, выбранного из группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-гексена, 1-октена и их смесей, предпочтительно только этилена.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет модифицированный неупорядоченный сополимер пропилена, где указанный неупорядоченный сополимер пропилена содержит в качестве единственной сомономерной единицы этилен.

В отношении используемого в описании настоящей патентной заявки термина "неупорядоченный сополимер пропилена" делается ссылка на приведенную выше информацию в части описания гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Предпочтительно единицы, получаемые из пропилена, составляют основную часть неупорядоченного сополимера пропилена, т.е. по меньшей мере 90,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 92,0 до 99,5 мас.%, еще более предпочтительно от 92,5 до 98,0 мас.% и еще более предпочтительно от 93,0 до 96,0 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена. Соответственно, количество единиц, полученных из этилен и/или C₄-C₁₂α-олефинов, предпочтительно полученных из этилена, в неупорядоченном сополимере пропилена составляет максимально 10 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 8,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 2,0 до 7,5 мас.% и еще более предпочтительно в пределах от 4,0 до 7,0 мас.% от общей массы неупорядоченного сополимера пропилена.

По существу следует понимать, что неупорядоченный сополимер пропилена содержит только единицы, получаемые из пропилена и этилена. Количество сомономера, приведенные в этом абзаце, относятся предпочтительно к неупорядоченному сополимеру пропилена, который не модифицирован.

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

Следует понимать, что неупорядоченный сополимер пропилена, т.е. не модифицированный неупорядоченный сополимер пропилена, имеет скорость течения расплава MFR2 (230°C), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 1 до 30 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 1 до 20 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 1 до 10 г/10 мин и наиболее предпочтительно в пределах от 2 до 6 г/10 мин.

Следует понимать, что полярный модифицированный полипропилен (РМР) содержит группы, полученные из полярных групп. В этом контексте предпочтение отдается модифицированному полипропилену (РМР), содержащему группы, полученные из полярных соединений, в частности, выбранных из группы, состоящей из ангидридов кислот, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и эпоксидов, а также ионных соединений.

Конкретные примеры указанных полярных соединений представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические сложные эфиры, и производные дикислот. В частности, может быть использован малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диал-

килмалеинатов, C₁-C₁₀ линейных и разветвленных диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, C₁-C₁₀ линейных и разветвленных сложных эфиров итаконовой кислоты и диалкила, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

Касательно структуры, полярный модифицированный полипропилен (РМР) предпочтительно выбирают из граф или блок сополимеров предпочтительно указанного выше полипропилена, такого как указанный выше неупорядоченный сополимер пропилена.

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

По существу предпочтение отдается использованию полипропилена, такого как неупорядоченный сополимер пропилена, как указано выше в части "Полярный модифицированный пропилен (РМР)", привитого малеиновым ангидридом в качестве полярного модифицированного полипропилена (РМР), т.е. связующего агента.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет неупорядоченный сополимер пропилена, как указано выше, привитой малеиновым ангидридом. Следовательно, в одном конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет неупорядоченный сополимер пропилена-этилена, привитой малеиновым ангидридом, более предпочтительно в котором содержание этилена от общего количества неупорядоченного сополимера пропилена-этилена составляет в пределах от 2,0 до 7,5 мас.%, более предпочтительно в пределах от 4,0 до 7,0 мас.%.

Следует понимать, что для достижения заданной дисперсии углеродных волокон (CF) в полимерных компонентах, гарантирующей, что полимерная композиция (С) обеспечивает хорошо сбалансированные механические свойства, в частности высокую ударную прочность в комбинации с высоким относительным удлинением при разрыве при низкой плотности, полярный модифицированный полипропилен (РМР) содержит количество групп, полученных из полярных групп, которое выше, чем таковое, как правило, используемое в полярных модифицированных полипропиленах, рассматриваемых на роль полипропиленов.

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) может содержать группы, полученные из полярных групп в пределах от 0,5 до 5,0 мас.%, предпочтительно в пределах от 1,0 до 4,0 мас.%, более предпочтительно в пределах от 1,5 до 3,0 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 1,7 до 2,3 мас.% от общей массы полярного модифицированного полипропилена (РМР).

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) может иметь объемную скорость течения расплава MVI (170°C; 1,2 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 20 до 150 см³/10 мин, предпочтительно в пределах от 40 до 100 см³/10 мин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет неупорядоченный сополимер пропилена-этилена, привитой малеиновым ангидридом, с содержанием этилена от общего количества неупорядоченного сополимера пропилена-этилена, составляющим в пределах от 2,0 до 7,5 мас.%, с группами, полученными из полярных групп, в пределах от 0,5 до 5,0 мас.% и объемной скоростью течения расплава MVI (170°C; 1,2 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 20 до 150 см³/10 мин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет неупорядоченный сополимер пропилена-этилена, привитой малеиновым ангидридом, с содержанием этилена от общего количества неупорядоченного сополимера пропилена-этилена, составляющим в пределах от 2,0 до 3,0 мас.%, с группами, полученными из полярных групп, в пределах от 1,5 до 3,0 мас.% и объемной скоростью течения расплава MVI (170°C; 1,2 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 40 до 100 см³/10 мин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет неупорядоченный сополимер пропилена-этилена, привитой малеиновым ангидридом, с содержанием этилена от общего количества неупорядоченного сополимера пропилена-этилена, составляющим в пределах 2,0 до 2,8 мас.%, с группами, полученными из полярных групп, в пределах от 1,7 до 2,3 мас.% и объемной скоростью течения расплава MVI (170°C; 1,2 кг), как измерено согласно ISO 1133, в пределах от 40 до 100 см³/10 мин.

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

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) может быть получен при использовании простого двухстадийного процесса прививки, включающего твердую стадию в качестве первой стадии и стадию в расплаве в качестве второй стадии. Такие стадии процесса хорошо известны из области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Полярный модифицированный полипропилен (РМР) известен в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и коммерчески доступен. Подходящим примером является SCONA TSPP 10213 GB ВУК.

Композиция полипропилена (С) может содержать полярный модифицированный полипропилен (РМР) в пределах от 1,0 до 10 мас.ч., предпочтительно в пределах от 2,5 до 10 мас.ч., более предпочтительно в пределах от 3,0 до 7,0 мас.ч., более предпочтительно в пределах от 3,0 до 6,0 мас.ч., от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), полярного модифицированного полипропилена (РМР) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит полярный модифицированный полипропилен (РМР) в пределах от 1,0 до 10 мас.ч. от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), полярного модифицированного полипропилена (РМР) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит полярный модифицированный полипропилен (РМР) в пределах от 2,5 до 10 мас.ч. от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), полярного модифицированного полипропилена (РМР) и углеродных волокон (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит полярный модифицированный полипропилен (РМР) в пределах от 3,0 до 6,0 мас.ч. от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), полярного модифицированного полипропилена (РМР) и углеродных волокон (CF).

Композиция полипропилена может содержать полярный модифицированный полипропилен (РМР) в количестве по меньшей мере 1,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 2,5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 3,0 мас.%, такое как количество в пределах от 1,0 до 10 мас.%, предпочтительно в пределах от 2,5 до 10 мас.%, более предпочтительно в пределах от 3,0 до 7,0 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит полярный модифицированный полипропилен (РМР) в пределах от 1,0 до 10 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит полярный модифицированный полипропилен (РМР) в пределах от 2,5 до 10 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит полярный модифицированный полипропилен (РМР) в пределах от 3,0 до 6,0 мас.ч. от общей массы композиции полипропилена (С).

Предпочтительно полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет единственный полярный модифицированный полипропилен, присутствующий в композиции полипропилена (С). В одном варианте осуществления настоящего изобретения полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет единственный полярный модифицированный полипропилен, присутствующий в композиции полипропилена (С).

Углеродные волокна (CF).

Следует понимать, что композиция полипропилена (С) должна иметь хорошо сбалансированные механические свойства, в частности высокую ударную прочность в комбинации с высоким относительным удлинением при разрыве. Для достижения этих свойств обязательным требованием является включение углеродных волокон (CF).

Углеродные волокна (CF) могут иметь средний диаметр в пределах от 2 до 30 дм, предпочтительно в пределах от 3 до 25 дм, более предпочтительно в пределах от 5 до 20 дм.

Углеродные волокна (CF) могут иметь плотность в пределах от 1,0 до 2,5 г/см³, предпочтительно в пределах от 1,5 до 2,3 г/см³, более предпочтительно в пределах от 1,7 до 2,0 г/см³.

Следует отметить, что углеродные не рассматриваются как полимерный материал. Дополнительно, углеродные волокна (CF) не рассматриваются, как охватываемые термином "добавки (AD)", как описано более подробно ниже.

Углеродные волокна (CF) могут быть в форме нетканого полотна. Нетканое полотно предпочтительно содержит по меньшей мере 50 мас.% углеродных волокон (CF), более предпочтительно по меньшей мере 65 мас.% углеродных волокон, еще более предпочтительно по меньшей мере 75 мас.% углеродных волокон (CF) и наиболее предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% от общей массы нетканого полотна.

Нетканое полотно по настоящему изобретению может содержать полимерные соединения, такие как проклеивающие агенты и/или швейные нитки. Следует понимать, что проклеивающие агенты и/или швейные нитки не содержатся в количестве, превышающем 10 мас.%, предпочтительно 7,5 мас.% еще более предпочтительно 3 мас.% от общей массы углеродного волокна (CF). Проклеивающие агенты и/или швейные нитки рассматриваются, как входящие в объем термина "углеродное волокно (CF)" и не являются дополнительным полимерным соединением.

В случае, когда присутствуют, количество швейных ниток в норме составляет в пределах от 0,25 до 10 мас.%, предпочтительно в пределах от 0,5 до 7,5 мас.% и наиболее предпочтительно в пределах от 1,0 до 3,0 мас.% от общей массы нетканого полотна. Подходящие швейные нитки представляют, например, полиэстровые волокна. Как указано выше, швейные нитки рассматриваются, как охватываемые термином "углеродное волокно (CF)", и не являются дополнительным полимерным соединением.

В случае, когда присутствует, количество проклеивающего агента, как правило, составляет в пределах от 0,25 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 10 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 7,5 мас.% от общей массы углеродных волокон (CF). Подходящими проклеивающими агентами являются, например, эпоксидные смолы, модифицированные полимером простого эфира, полиуретан, привитой аminosилом полипропилен. Как указано выше, проклеивающие агенты рассматриваются, как охватываемые термином "углеродное волокно (CF)", и не являются дополнительным полимерным соединением.

Следует понимать, что нетканое полотно может представлять повторно перерабатываемый материал, который может содержать дополнительные соединения помимо углеродных волокон, такие как незначительные количества стекловолна, в зависимости от первого применения. Эти дополнительные соединения рассматриваются, как охватываемые термином "углеродное волокно (CF)" не являются дополнительным соединением, в частности не являются дополнительными полимерными соединениями и/или соединениями волокон.

Следует понимать, что эти дополнительные соединения, такие как стекловолно, не содержатся в количестве, превышающем 10 мас.%, предпочтительно 5 мас.%, еще более предпочтительно 3 мас.% от общей массы углеродного волокна (CF). В одном варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF) не содержит стекловолно в количестве, превышающем 5 мас.% от общей массы углеродного волокна (CF). В одном варианте осуществления настоящего изобретения углеродное волокно (CF) не содержит стекловолно.

В случае, когда углеродные волокна (CF) находятся в форме нетканого полотна, нетканое полотно предпочтительно находится в форме полосы.

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

Полоса может быть в форме рулона. Следовательно, длина по существу не является ограниченной. Однако длина по существу не ограничена, т.е. полоса может представлять так называемую "бесконечную полосу".

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

Нетканое полотно дополнительно характеризуется постоянной массой на единицу площади. Следовательно, разница в массе между двумя частями нетканого полотна, имеющими идентичную площадь, выраженную как частное от части, имеющей более высокую массу, к части, имеющей меньшую массу, составляет предпочтительно в пределах 10%, более предпочтительно в пределах 5%.

Получение нетканого полотна из углеродных волокон (CF), например ровингов, или повторно перерабатываемого материала, который может быть в форме полученного формованием полотна, хорошо известно из области техники, к которой относится настоящее изобретение. Подходящим способом является, например, иглопробивной.

Предпочтительно нетканое полотно основано на рецептуре, приведенной в табл. 2 в форме нетканого полотна, предпочтительно полученного иглопробивным способом.

Композиция полипропилена (С) может содержать углеродные волокна (CF) в количестве от 2,5 до 35 мас.ч., предпочтительно в количестве от 5,0 до 20 мас.ч., более предпочтительно в пределах от 7,0 до 15 мас.ч., еще более предпочтительно в пределах от 8,5 до 12,5 мас.ч., где части по массе представляют по общей массе частей гетерофазного сополимер пропилен (HECO), полярный модифицированный полипропилен (PMP) и углеродные волокна (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.ч., где части по массе представляют по общей массе частей гетерофазного сополимер пропилен (HECO), полярный модифицированный полипропилен (PMP) и углеродные волокна (CF).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит углеродные волокна (CF) в пределах от 8,5 до 12,5 мас.ч., где части по массе представляют от общей массы частей гетерофазного сополимера пропилен (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF).

Композиция полипропилена может содержать углеродные волокна (CF) в количестве по меньшей мере 2,5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 5,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере

7,0 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 8,5 мас.%, так как количество в пределах от 2,5 до 35 мас.%, предпочтительно в пределах от 5,0 до 20 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 7,0 до 15,0 мас.% и еще более предпочтительно в пределах от 8,5 до 12,5 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит углеродные волокна (CF) в пределах от 2,5 до 35 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) содержит углеродные волокна (CF) в пределах от 8,5 до 12,5 мас.ч. от общей массы композиции полипропилена (С).

Предпочтительно углеродные волокна (CF) представляют единственные волокна, присутствующие в композиции полипропилена (С).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) не содержит волокна, выбранные из группы, состоящей из стекловолокна, металлических волокон, минеральных волокон, керамических волокон и их смесей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) не содержит волокна, полученные из неорганического материала.

Добавки (AD).

Дополнительно к гетерофазному сополимеру пропилена (HECO) полярному модифицированному полипропилену (PMP) и углеродным волокнам (CF) композиция полипропилена (С) может содержать добавки (AD).

Типичные добавки представляют поглотители кислот, антиоксиданты, красители, светостабилизаторы, пластификаторы, добавки, понижающие трение, агенты, придающие устойчивость к царапинам, диспергирующие агенты, технологические добавки, лубриканты, пигменты и аналогичное им.

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

Как указано выше, используемый в описании настоящей патентной заявки термин "добавки (AD)" не включает в объем понятия волокна, такие как углеродные волокна, стекловолокно, металлические волокна, минеральные волокна и керамические волокна. Другими словами, углеродные волокна (CF) не рассматриваются, как добавка.

Однако используемый в описании настоящей патентной заявки термин "добавки (AD)" также включает в объем понятия материалы-носители, в частности полимерные материалы-носители (PCM).

Композиция полипропилена (С) может содержать добавки (AD) в количестве вплоть до 10 мас.%, предпочтительно в пределах от 0,01 до 10 мас.%, более предпочтительно в пределах от 0,05 до 5 мас.%, еще более предпочтительно в пределах от 0,1 до 2,5 мас.% от общей массы композиции полипропилена (С).

Композиция полипропилена (С) может содержать добавки, выбранные из антиоксидантов, поглотителей кислот, агентов против царапин, агентов, облегчающих удаление из формы, лубрикантов, УФ стабилизаторов и их смесей.

Добавки (AD) могут входить в композицию полипропилена (С) как отдельный ингредиент. В качестве альтернативы, добавки (AD) могут быть включены в композицию полипропилена (С) вместе по меньшей мере с одним другим компонентом. Например, добавки (AD) могут быть добавлены в полимерную композицию (С) вместе с гетерофазным сополимером пропилена (HECO), полярным модифицированным полипропиленом (PMP) и/или углеродными волокнами (CF), предпочтительно в форме мастер-батча (MB). Следовательно, используемые в описании настоящей патентной заявки термины "гетерофазный сополимер пропилена (HECO)", "полярный модифицированный полипропилен (PMP)" и "углеродные волокна (CF)" может относиться к композиции, включающей добавки (AD). Добавки, иные, чем полимерные материалы-носители (PCM), в норме добавляются в композицию полипропилена (С) вместе с полимерными материалами-носителями (PCM) в форме мастер-батча (MB).

Следовательно, композиция полипропилена (С), состоящая из гетерофазного сополимера пропилена (HECO), полярного модифицированного полипропилена (PMP) и углеродных волокон (CF), также может содержать добавки (AD).

Полимерный материал-носитель (PCM).

Как указано выше, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция полипропилена (С) не содержит иные полимеры помимо гетерофазного сополимера пропилена (HECO) и полярного модифицированного полипропилена (PMP) в количестве, превышающем 10 мас.%, предпочтительно в количестве, превышающем 5 мас.%, более предпочтительно в количестве, превышающем 2,5 мас.%, еще более предпочтительно в количестве, превышающем 0,8 мас.%, от общей массы композиции полипропилена (С). В случае, когда присутствует дополнительный полимер, такой полимер представляет типичный полимерный материал-носитель (PCM) для добавок.

Полимерный материал-носитель (PCM) представляет полимерный носитель для обеспечения равномерного распределения в композиции (С) по настоящему изобретению. Полимерный материал-

носитель (PCM) не ограничивается конкретным полимером. Полимерный материал-носитель (PCM) может представлять гомополимер этилена, сополимер этилена, полученный из этилена и сомономера α -олефина, такого как сомономер C_3 - C_8 α -олефина, гомополимер пропилена и/или сополимер пропилена, полученный из пропилена и сомономера α -олефина, такого как этилен и/или сомономер C_4 - C_8 α -олефина.

Как правило, полимерный материал-носитель (PCM), как таковой не способствует улучшению свойств описанной композиции полипропилена (С).

Изделие.

Дополнительно настоящее изобретение относится к изделию, содержащему композицию полипропилена (С).

Изделие может содержать композицию полипропилена в количестве по меньшей мере 80 мас.%, таком как 80 до 99,9 мас.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 90 мас.%, таком как от 90 до 99,9 мас.%, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 95 мас.%, таком как от 95 до 99,9 мас.%.
Изделие может представлять литое изделие или экструдированное изделие, предпочтительно изделие представляет литое изделие, такое как литое под давлением, или изделие, полученное литьевым прессованием.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения изделие представляет изделие автомобильной промышленности, в частности изделие для внешней или изделие для внутренней отделки автомобиля, такое как технические кронштейны, кожухи, структурные кронштейны, бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, изделия для внутренней отделки салона и аналогичное им.

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 измерения.

Количественный анализ микроструктуры полимера при использовании ЯМР спектроскопии.

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) использовали для оценки изотактичности и региорегулярности гомополимеров полипропилена.

Количественный анализ $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР спектра записывали в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для 1H и ^{13}C , соответственно. Весь спектр записывали при использовании ^{13}C оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°C при использовании во всей пневматике газообразного азота.

Для гомополимеров пропилена около 200 мг материала растворили в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (TCE- d_2). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревали в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 ч. При установке в магнит ампулу подвергли воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана, в первую очередь, ввиду необходимости высокого разрешения количественного анализа для точного количественного определения регулярности молекулярной структуры (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Создали стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE при оптимизированном угле наклона с 1-секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ 16 схемой развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Всего для спектра потребовалось 8192 (8k) импульсов.

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

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

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

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

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

Изотактичность определяли по уровню пентад и указали, как процент последовательностей изотак-

тических пентад (mmm) от последовательностей всех пентад:

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

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

Количественный анализ 2,1 эритрорегиодефектов провели при использовании среднего интеграла двух характерных метиловых участков в 17,7 и 17,2 частей на миллион:

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

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

$$P_{12} = I_{CH_3} + P_{12e}$$

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

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

Total - общее/общий.

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

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

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

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

Молярный процент введенного сомономера рассчитали по молярной фракции.

Массовый процент введенного сомономера рассчитали по молярной фракции.

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

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

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

Прочность при растяжении до разрыва; Удлинение к моменту разрыва 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).

Ударную прочность с надрезом по Шарли определяют согласно ISO 179 1eU при температуре 23°C при использовании тестового образца, полученного литьем под давлением, размером 80 × 10 × 4 мм³, полученного согласно EN ISO 1873-2.

Средний диаметр волокна определяют согласно ISO 1888:2006(E), Method B, разрешение микроскопа 1000.

Скорость течения расплава (MFR2) измеряют согласно ISO 1133 при заданной температуре и нагрузке.

Объемную скорость течения расплава (MVI) измеряют согласно ISO 1133 при заданной температуре и нагрузке.

Плотность измеряют согласно ISO 1183-187. Образцы получают формованием прессованием согласно ISO 1872-2:2007.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC анализ), при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) измерили температуру плавления (T_m), и энтальпию плавления (H_m), температуру кристаллизации (T_c), энтальпию кристаллизации (H_c), использовали устройство TA Instalment Q200 с использованием образцов от 5 до 7 мг. DSC провели согласно ISO 11357/part 3 /method C2 в цикле нагревание/охлаждение/нагревание при показателе сканирования 10°C/мин при температуре в пределах от -30 до +225°C. Температуру кристаллизации и энтальпию кристаллизации (H_c) определили по стадии охлаждения, при этом температуру плавления (T_m) и энтальпию плавления (H_m) определяли на второй стадии нагревания.

2. Примеры.

Настоящее изобретение иллюстрируют следующие не ограничивающие примеры.

Получение гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

Получение катализатора.

Сначала 0,1 моль $MgCl_2 \times 3 EtOH$ суспендировали в инертных условиях в 250 мл декалина в реакторе при атмосферном давлении. Раствор охладили до температуры $-15^\circ C$ и добавили при перемешивании 300 мл холодного $TiCl_4$ с поддержанием температуры на указанном уровне. Затем температуру суспензии медленно повысили до $20^\circ C$. При этой температуре в суспензию добавили 0,02 моль диоктилфталата (DOP). После добавления фталата температуру повысили до $135^\circ C$ в течение 90 мин и отстаивали суспензию в течение 60 мин. Затем добавили другие 300 мл $TiCl_4$ и поддерживали температуру $135^\circ C$ в течение 120 мин. После этого катализатор отфильтровали из жидкости и промыли шесть раз 300 мл гептана при температуре $80^\circ C$. Затем компонент твердого катализатора отфильтровали и высушили.

Катализатор и концепция его получения в общем описаны, например, в патентных публикациях WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 и EP 0 491 566, EP 591224 и EP 586390.

Катализатор дополнительно модифицировали предварительной полимеризацией (VCH модификация катализатора).

В 125 мл реактор из нержавеющей стали добавили 35 мл минерального масла (Paraffinum Liquidum PL68) затем добавили 0,82 г триэтилалюминия (TEAL) и 0,33 г дициклопентилдиметоксисилана (донор D) в инертных условиях при комнатной температуре. Через 10 мин добавили 5,0 г катализатора, полученного в 1а (содержание Ti 1,4 мас.%) и после дополнительных 20 мин добавили 5,0 г винилциклогексана (VCH). В течение 30 мин повысили температуру до $60^\circ C$ и поддерживали ее в течение 20 ч. Наконец, температуру снизили до $20^\circ C$ и проанализировали концентрацию не прореагировавшего VCH в смеси масло/катализатор, она составила 200 ч./млн по массе. В качестве внешнего донора использовали ди(циклопентил) диметоксисилан (донор D).

Получение НЕСО.

НЕСО получают при использовании суспензионного и множества газофазных реакторов, соединенных в серию. Примененные условия и свойства полученных продуктов кратко описаны в табл. 1.

Таблица 1. Получение НЕСО

Предварительная полимеризация		
TEAL/Ti	[моль/моль]	220
TEAL/Do	[моль/моль]	7,3
Температура	[$^\circ C$]	30
Время пребывания	[ч]	0,08
Циркуляционный		
Температура	[$^\circ C$]	72
Разделение потока (Split)	[%]	35
H_2/C_3	[моль/кмоль]	15
C_2/C_3	[моль/кмоль]	0
MFR ₂	[г/10 минут]	55
XCS	[масс.%]	2,0
C_2	[мол.%]	0
1ый GPR		
Температура	[$^\circ C$]	80
Давление	[кПа]	2231
Разделение потока (Split)	[%]	30
H_2/C_3	[моль/кмоль]	150
C_2/C_3	[моль/кмоль]	0
MFR ₂	[г/10 минут]	55
XCS	[масс.%]	2,0
C_2	[мол.%]	0
2ой GPR		
Температура	[$^\circ C$]	70
Давление	[кПа]	2291
Разделение потока (Split)	[%]	19
C_2/C_3	[моль/кмоль]	584

H ₂ /C ₂	[моль/кмоль]	117
MFR ₂	[г/10 минут]	11
XCS	[масс.%]	18
IV (XCS)	[дл/г]	nd
C ₂ (XCS)	[мол.%]	nd
C ₂	[мол.%]	18
3ий GPR		
Температура	[°C]	85
Давление	бар	1421
Разделение потока (Split)	[%]	16
C ₂ /C ₃	[моль/кмоль]	585
H ₂ /C ₂	[моль/кмоль]	93
MFR ₂	[г/10 минут]	11
XCS	[масс.%]	32
IV (XCS)	[дл/г]	3,1
C ₂ (XCS)	[мол.%]	48
C ₂	[мол.%]	19

C ₂	- содержание этилена
H ₂ /C ₃	- соотношение водород / пропилен
C ₂ /C ₃	- соотношение этилен / пропилен
H ₂ /C ₂	-соотношение водород / этилен
1ый 2ой 3ий GPR	-1ый 2ой 3ий газофазный реактор
Циркуляционный	-циркуляционный реактор
TEAL/Ti	-соотношение TEAL/Ti
TEAL/Do	-соотношение TEAL / Donor
MFR ₂	-скорость течения расплава
XCS	-фракция, растворимая в холодном ксилоле
C ₂ (XCS)	-содержание этилена во фракции, растворимой в холодном ксилоле
IV (XCS)	характеристическая вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле

Естественно, что свойства продуктов, полученных в отдельных реакторах, определяют не по гомогенизированному материалу, а по образцам из реактора (локальные образцы). Свойства конечного полимера определяют по гомогенизированному материалу.

Пример по настоящему изобретению IE1 и сравнительные примеры CE1 и CE2 получают смешиванием в расплаве при использовании двух шнекового экструдера, такого как двух шнековый экструдер Corperion STS-35 от Corperion (Nanjing) Corporation, China. Средняя скорость шнека двух шнекового экструдера составила 400 оборотов в минуту, температурный профиль зон от 180 до 250°C.

Пример по настоящему изобретению IE1 и сравнительные примеры CE1 и CE 2 основываются на рецептуре, краткое описание которой приведено в табл. 2.

Таблица 2. Рецептура для получения композиций по изобретению и сравнительных композиций

Пример		CE1	CE2	IE1
PPH-1	[масс.%]*	78,85	74,85	
Эластомер	[масс.%]*	10	10	
HECO	[масс.%]*			84,85
PMP	[масс.%]*	5,0	5,0	5,0
CF	[масс.%]*	6,0	10,0	10,0

* остальное до 100 мас.% - добавки в своей обычной дозировке, включая полимерный материал-носитель, антиоксиданты, и УФ стабилизаторы, такие как пентаэритритил-тетракис(3-(3',5'-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)пропионат в форме коммерческого антиоксиданта "Irganox 1010" BASF, Germany, CAS-no. 6683-19-8; и трис(2,4-ди-т-бутилфенил) фосфит в форме коммерческого антиоксиданта "Irgafos 168 FF" BASF, Germany, CAS-no. 31570-04-4.

"PPH-1" - коммерческий продукт HF955MO Borealis AG, который представляет гомополимер пропилена со скоростью течения расплава MFR2 (230°C, 2,16 кг) 20 г/10 мин и плотностью 908 кг/м³. Гомо-

полимер пропилена HF955MO α -нуклеирован поливинил циклогексаном.

"Эластомер" - коммерческий продукт Queo8201 от Borealis AG, который представляет сополимер этилена/1-октена со скоростью течения расплава MFR₂ (190°C, 2,16 кг) 1,1 г/10 мин и плотностью 883 кг/м³.

"PMP" - коммерческий продукт SCONA TSPP10213GB от Co. Ltd, Germany, который представляет функционализированный малеиновым ангидридом полипропилен с MVR (170°C, 1,2 кг) от 40 до 100 см³/10 мин и содержанием малеинового ангидрида 2,0 мас. %.

"CF" - коммерческий продукт RECATEX C90 от SGL Carbon SE, который представляет нетканое полотно, содержащий 90 мас. % углеродного волокна с плотностью, как определено согласно ISO 10119:2002 1,8 г/м³ и прочностью при растяжении до разрыва, как определено согласно ISO 10618:2004 4400.

Свойства примера по настоящему изобретению IE1 и Сравнительных примеров CE1 и CE 2 кратко описаны в табл.3.

Таблица 3. Рецепт для получения композиций по изобретению и сравнительных композиций

Пример		CE1	CE2	IE1
Модуль упругости при растяжении (ТМ)	[МПа]	3839	5631	3555
Прочность при растяжении до разрыва (TS)	[МПа]	52	66	44
Удлинение к моменту разрыва (ТЕВ)	[%]	5,6	4,4	8,7
Прочность с разрезом по Шарпи (IS)	[кДж/м ²]	31	32	47
Скорость течения расплава (MFR ₂)	[г/10 минут]	14,0	12,9	10,0

*от общей массы композиции.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция полипропилена (С), содержащая:

(а) от 55 до 95 мас.ч. гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), при этом гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) содержит полипропиленовую матрицу (М) и эластомерный сополимер (Е), содержащий единицы, полученные из пропилена и этилена или С₄-С₂₀альфа-олефинов или этилена и С₄-С₂₀альфа-олефинов;

(б) от 1,0 до 10 мас.ч. полярного модифицированного полипропилена (PMP);

(с) от 7,0 до 35 мас.ч. углеродных волокон (CF) по общей массе частей соединений (а), (б) и (с), при этом характеристическая вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) составляет в пределах от 3,0 до 4,0 дл/г.

2. Композиция полипропилена (С) по п.1, где композиция полипропилена (С) содержит гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) в количестве от 55 до 95 мас. % от общей массы композиции полипропилена (С).

3. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C, 2,16 кг), как измерено согласно ISO 1133, не более чем 60 г/10 мин.

4. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет содержание этилена или С₄-С₂₀альфа-олефинов или этилена и С₄-С₂₀альфа-олефинов не более чем 35 мол. %.

5. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) имеет содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), не более чем 55 мас. % от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО).

6. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО) имеет характеристическую вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС), гетерофазного сополимера пропилен (НЕСО) в пределах от 3,0 до 3,5 дл/г.

7. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО) имеет содержание сомономера фракции, растворимой в холодном ксилоле (ХКС), гетерофазного сополимера пропилен (НЕСО) не более чем 65 мол. %.

8. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) содержит полярный модифицированный полипропилен (РМР) в количестве от 1,0 до 10 мас. %, предпочтительно от 2,5 до 10 мас. % от общей массы композиции полипропилена (С).

9. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где полярный модифицированный полипропилен (РМР) содержит группы, полученные из полярных групп, выбранных из группы, состоящей из кислотных ангидридов, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолинов, эпоксидов и ионных соединений.

10. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где полярный модифицированный полипропилен (РМР) представляет пропиленовый полимер, привитой малеиновым ангидридом.

11. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) содержит углеродные волокна (CF) в количестве от 7,0 до 35 мас. % от общей массы композиции полипропилена (С).

12. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО) и полярный модифицированный полипропилен (РМР) содержатся в количестве по меньшей мере 57,5 мас. %, предпочтительно в количестве по меньшей мере 76 мас. %, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 82 мас. %, еще более предпочтительно в количестве по меньшей мере 89 мас. % от общей массы композиции полипропилена (С).

13. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где гетерофазный сополимер пропилен (НЕСО), полярный модифицированный полипропилен (РМР) и углеродные волокна (CF) содержатся в количестве по меньшей мере 60 мас. %, предпочтительно в количестве по меньшей мере 81 мас. %, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 89 мас. %, еще более предпочтительно в количестве по меньшей мере 98 мас. % от общей массы композиции полипропилена (С).

14. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) имеет модуль упругости при растяжении, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 2500 МПа.

15. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) имеет прочность при растяжении до разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 25 МПа.

16. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) имеет прочность с разрезом по Шарли, как измерено согласно ISO 179-1eU:2000 при 23°C, по меньшей мере 35 кДж/м².

17. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) имеет удлинение к моменту разрыва, как измерено согласно ISO 527-2, по меньшей мере 6,0%.

18. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) не содержит какие-либо волокна помимо углеродных волокон (CF).

19. Композиция полипропилена (С) по любому из предшествующих пунктов, где композиция полипропилена (С) не содержит любые другие полимеры помимо гетерофазного сополимера пропилен (НЕСО) и полярного модифицированного полипропилена (РМР).

20. Изделие, содержащее полимерную композицию (С) по любому из предшествующих пп. 1-13, где изделие представляет литое изделие или экструдированное изделие.

21. Изделие по п. 20, где изделие представляет изделие автомобильной промышленности, предпочтительно изделие для внешней или изделие для внутренней отделки автомобиля, такое как технические кронштейны, кожухи, структурные кронштейны, бамперы, панели облицовки ниш для ног, подножки, панели кузова, спойлеры, приборные панели, и изделия для внутренней отделки салона.

