УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120005** (13) **C2**

(51) МПК
C08L 23/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2017 11748**

(22) Дата подання заявки: **20.05.2016**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.09.2019**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **15168961.9**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **22.05.2015**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **EP**

(41) Публікація відомостей про заявку: **26.02.2018, Бюл.№ 4**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.09.2019, Бюл.№ 17**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT: **PCT/EP2016/061384, 20.05.2016**

(72) Винахідник(и):
Борегно Лука (AT),
Стокрейтер Волфганг (AT),
Жерабек Міхаель (AT),
Гестл Саймон (AT)

(73) Власник(и):
БОРЕАЛІС АГ,
IZD Tower, Wagramerstraße 17-19, 1220 Vienna, Austria (AT)

(74) Представник:
Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
JP 2005 213478 A
WO 2014/204053 A1
US 2012/236888 A1
EP 2 371 897 A1
WO 2010/034876 A1
EP 2 692 794 A1

(54) ПОЛІПРОПІЛЕНОВИЙ ВУГЛЕВОЛОКНИСТИЙ КОМПОЗИТ

(57) Реферат:

Даний винахід стосується армованої волокнами полімерної композиції, яка містить поліпропілен, вуглецеві волокна і полярно модифікований поліпропілен як зв'язувальний агент, а також виробу, який містить армовану волокнами полімерну композицію.

UA 120005 C2

Даний винахід стосується армованої волокнами полімерної композиції, яка містить поліпропілен, вуглецеві волокна і полярно модифікований поліпропілен як зв'язувальний агент, а також виробу, який містить армовану волокнами полімерну композиції.

Вимоги щодо механічних характеристик поліпропіленів стають дедалі вищими. Особливо бажаним є досягнення добре збалансованого профілю властивостей щодо жорсткості і ударної міцності. Полімерна конструкція і спосіб її виготовлення – відмінний інструмент для зміни властивостей матеріалу, але в цьому відношенні є певні характерні фізичні обмеження. Зокрема, зменшення товщини стало дуже поширеним способом зниження маси компонентів. Проте, при цьому жорсткість матеріалу, що використовується, має бути збільшена для компенсації меншого поперечного перерізу. Таким чином, наповнювачі, такі як тальк і скловолокно, зазвичай вводять в поліпропіленову матрицю, що дозволяє отримати армований матеріал для досягнення бажаних механічних властивостей. Проте, зазначені наповнювачі мають відносно високу густину і, таким чином, знову збільшують загальну густину поліпропілену.

Відповідно, в галузі промисловості здійснюється пошук армованої волокнами композиції, що відповідає високим вимогам до збільшення жорсткості поліпропілену і зменшення густини армованої волокнами композиції порівняно з матеріалами, заповненими скловолокном. Також бажано покращити властивості армованої волокнами композиції відносно ударної міцності.

Метою даного винаходу є застосування армованої волокнами полімерної композиції, яка містить вуглецеві волокна в комбінації зі специфічним полярно модифікованим поліпропіленом у поліпропіленовій матриці.

Таким чином, даний винахід стосується армованої волокнами полімерної композиції, яка містить:

(a) поліпропілену (PP) від 39 до 94 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецевих волокон (CF) від 5 до 60 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; і

(c) полярно модифікованого поліпропілену (PMP) як зв'язувального агента від 1 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами композиції,

де полярно модифікований поліпропілен (PMP) включає в себе групи, які походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.-%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP),

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

В одному варіанті здійснення даного винаходу поліпропілен (PP) має:

(a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 75 г/10 хв.; і/або

(b) температуру плавлення T_m в діапазоні від 160 до 170°C.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу поліпропілен (PP) являє собою пропіленовий гомополімер (H-PP1) і/або пропіленовий співполімер (C-PP1), переважно пропіленовий гомополімер (H-PP1).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу нетканий матеріал містить в собі щонайменше 50 мас.% вуглецевих волокон (CF), виходячи із загальної маси нетканого матеріалу.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу вуглецеві волокна (CF) містять в собі шліхтуючий агент.

У ще одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція не містить в собі волокон (F), вибраних з групи, що включає в себе скловолокно, металеві волокна, мінеральні волокна, керамічні волокна та їхні суміші.

В одному варіанті здійснення даного винаходу полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі групи, отримані з полярних груп, вибраних з групи, що складається з ангідридів кислот, карбонових кислот, похідних карбонової кислоти, первинних і вторинних амінів, гідроксильних сполук, оксазоліну і епоксидів, а також іонних сполук.

У іншому варіанті здійснення даного винаходу полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою пропіленовий полімер, прищеплений малеїновим ангідридом.

У ще одному варіанті здійснення даного винаходу полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою пропіленовий співполімер, прищеплений малеїновим ангідридом, переважно пропіленовий співполімер, прищеплений малеїновим ангідридом, що містить етилен як співмономерні ланки.

В одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція додатково містить в собі щонайменше одну добавку в кількості до 20 мас.%, виходячи із

загальної маси армованої волокнами полімерної композиції.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція додатково містить в собі еластомерний співполімер (ECP), що містить ланки, отримані з етилену і α-олефінів C_4-C_8, від 2 до 15 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції.

У іншому варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція має:

(a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить від 5 до 75 г./10 хв.; і/або

(b) густину, яка менша або дорівнює 1,200 г/см ^{3}; і/або

(c) ударну міцність зразків із надрізом за Шарпі при +23°C ≥ 5,5 кДж/м^2; і/або

(d) опір розтягненню відповідно до ISO 527-2 щонайменше 100 МПа.

Інший аспект даного винаходу стосується виробу, який містить в собі армовану волокнами полімерну композицію, як визначено в даному документі. Переважно, виріб являє собою відлитий виріб, більш переважно, виготовлений литтям під тиском виріб або спінений виріб. Крім того, переважно виріб є частиною пральних машин або посудомийних машин або автомобільних виробів, зокрема салонів і зовнішніх частин автомобілів, таких як інструментальні носії, кожухи, несучі конструкції, бампери, бічні стояки, допоміжні підніжки, кузовні панелі, спойлери, приладові панелі, оздоблення салону тощо.

У випадках, де в описі та формулі даного винаходу вживається термін «який включає в себе/що включає в себе/який містить в собі/що містить в собі», він не виключає інші компоненти. Для цілей даного винаходу термін «який складається з/що складається з» вважається переважним варіантом терміна «який включає в себе/що включає в себе/який містить в собі/що містить в собі». Якщо далі визначено, що група містить в собі щонайменше певну кількість варіантів, це також потрібно розуміти як опис групи, яка переважно складається лише з цих варіантів.

Терміни, що вживаються в однині, включають в себе і множину, якщо спеціально не зазначено інше.

Такі терміни, як «що можна отримати» або «що можна визначити» і «отримані» або «визначені», вживаються взаємозамінно. Це, наприклад, означає, що, якщо контекст чітко не вимагає іншого, термін «отриманий» не обов'язково має на увазі, що, наприклад, варіант здійснення даного винаходу має бути отриманий, наприклад, за допомогою послідовності кроків, після зазначення терміну «отриманий», незважаючи на те, що таке обмежене розуміння завжди включається в терміни «отримані» або «визначені» як переважний варіант здійснення даного винаходу.

Далі наведений детальніший опис даного винаходу.

Армована волокнами полімерна композиція

Армована волокнами полімерна композиція за даним винаходом містить в собі поліпропілен (PP), вуглецеві волокна (CF) та полярно модифікований поліпропілен (PMP) як зв'язувальний агент.

Отже, армована волокнами полімерна композиція містить в собі:

(a) поліпропілен (PP) від 39 до 94 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецеві волокна (CF) від 5 до 60 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; і

(c) полярно модифікований поліпропілен (PMP) як зв'язувальний агент від 1 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції,

де полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP),

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

Крім того, армована волокнами полімерна композиція може включати в себе щонайменше одну добавку.

Отже, переважно, армована волокнами полімерна композиція містить в собі:

(a) поліпропілен (PP) від 39 до 94 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецеві волокна (CF) від 5 до 60 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(c) полярно модифікований поліпропілен (PMP) як зв'язувальний агент від 1 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно

модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP); і

(d) щонайменше одну добавку до 20 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції,

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

Армована волокнами полімерна композиція може містити в собі еластомерний співполімер (ECP), що містить ланки, що походять від етилену та α-олефінів C_4-C_8.

Отже, переважно армована волокнами полімерна композиція містить в собі:

(a) поліпропілен (PP) від 39 до 94 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецеві волокна (CF) від 5 до 60 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(c) полярно модифікований поліпропілен (PMP) як зв'язувальний агент від 1 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP); і

(d) еластомерний співполімер (ECP), що містить ланки, що походять від етилену та α-олефінів C_4-C_8, від 2 до 15 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції,

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

Отже, особливо переважно армована волокнами полімерна композиція містить в собі, складається з:

(a) поліпропілену (PP) від 39 до 94 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецевих волокон (CF) від 5 до 60 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(c) полярно модифікованого поліпропілену (PMP) як зв'язувального агента від 1 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP); і

(d) щонайменше однієї добавки до 20 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; і/або

(e) еластомерного співполімеру (ECP), що містить ланки, що походять від етилену та α-олефінів C_4-C_8, від 2 до 15 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції,

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

Наприклад, армована волокнами полімерна композиція містить в собі, переважно складається з:

(a) поліпропілену (PP) від 39 до 94 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецевих волокон (CF) від 5 до 60 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(c) полярно модифікованого поліпропілену (PMP) як зв'язувального агента від 1 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP); і

(d) щонайменше однієї добавки до 20 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; або

(e) еластомерного співполімеру (ECP), що містить ланки, що походять від етилену та α-олефінів C_4-C_8, від 2 до 15 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції,

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

В альтернативному варіанті армована волокнами полімерна композиція включає в себе, переважно складається з:

(a) поліпропілену (PP) від 39 до 94 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецевих волокон (CF) від 5 до 60 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(c) полярно модифікованого поліпропілену (PMP) як зв'язувального агента від 1 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP);

(d) щонайменше однієї добавки до 20 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; і

(e) еластомерного співполімеру (ECP), що містить ланки, що походять від етилену та α-олефінів C_4-C_8, від 2 до 15 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції,

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

В одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція відповідно до даного винаходу не містить в собі волокон (F), вибраних з групи, що включає в себе скловолокно, металеві волокна, мінеральні волокна, керамічні волокна та їхні суміші. Більш переважно, армована волокнами полімерна композиція, відповідно до даного винаходу, не містить в собі волокон (F), крім вуглецевих волокон (CF).

В одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція відповідно до даного винаходу не містить (a) додаткового(их) полімеру(ів), що відрізняється(ються) від полімерів, присутніх в армованій волокнами полімерній композиції, тобто відрізняється(ються) від поліпропілену (PP), полярно модифікованого поліпропілену (PMP) і необов'язкового еластомерного співполімеру (ECP), в кількості, що перевищує загалом 10 мас.%, що переважно перевищує в цілому 5 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції. Зазвичай, за наявності додаткового полімеру такий полімер являє собою полімер-носій для добавок і, таким чином, він не сприяє покращенню властивостей заявленої армованої волокнами полімерної композиції.

Відповідно, в одному конкретному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція складається з поліпропілену (PP), полярно модифікованого поліпропілену (PMP), вуглецевих волокон (CF), необов'язкового еластомерного співполімеру (ECP) і необов'язкової щонайменше однієї добавки, яка може містити в собі невелику кількість полімерного матеріалу-носія. Проте, такий полімерний матеріал-носій становить не більше 10 мас.%, переважно не більше 5 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, яка присутня в зазначеній армованій волокнами полімерній композиції.

Отже, даний винахід зокрема стосується армованої волокнами полімерної композиції, що містить в собі, переважно складається з:

(a) поліпропілену (PP) від 39 до 94 мас.%, більш переважно від 45 до 90 мас.%, найбільш переважно від 55 до 80 мас.%, зокрема від 60 до 70 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецевих волокон (CF) від 5 до 60 мас.%, більш переважно від 10 до 50 мас.%, найбільш переважно від 12,5 до 40 мас.%, зокрема від 15 до 25 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; і

(c) полярно модифікованого поліпропілену (PMP) як зв'язувального агента від 1 до 10 мас.%, більш переважно від 2 до 8 мас.%, найбільш переважно від 3 до 7 мас.%, зокрема від 4 до 6 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) включає в себе групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP),

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

Наприклад, даний винахід стосується армованої волокнами полімерної композиції, що містить в собі, переважно складається з:

(a) поліпропілену (PP) від 39 до 94 мас.%, більш переважно від 45 до 90 мас.%, найбільш переважно від 55 до 80 мас.%, зокрема від 60 до 70 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецевих волокон (CF) від 5 до 60 мас.%, більш переважно від 10 до 50 мас.%, найбільш переважно від 12,5 до 40 мас.%, зокрема від 15 до 25 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(c) полярно модифікованого поліпропілену (PMP) як зв'язувального агента від 1 до 10 мас.%, більш переважно від 2 до 8 мас.%, найбільш переважно від 3 до 7 мас.%, зокрема від 4 до 6 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно

модифікований поліпропілен (PMP) включає в себе групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас.%, зокрема від 1,0 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP); і

(d) щонайменше однієї добавки до 20 мас.%, більш переважно від 0,1 до 10 мас.%, найбільш переважно від 0,1 до 5 мас.%, зокрема від 0,1 до 2 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; і/або

(e) еластомерного співполімеру (ECP), що містить ланки, що походять від етилену та α-олефінів C_4-C_8, від 2 до 15 мас.%, більш переважно від 4 до 15 мас.%, найбільш переважно від 6 до 13 мас.%, зокрема від 8 до 12 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції,

де переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

Потрібно врахувати, що дана армована волокнами композиція має виняткові механічні властивості, такі як підвищена жорсткість та ударна міцність при низькій густині, зокрема порівняно з матеріалами, наповненими скловолокном.

Отже, армована волокнами полімерна композиція переважно має:

(a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить від 5 до 75 г./10 хв.; і/або

(b) густину, яка менша або дорівнює 1,200 г/см ^{3}; і/або

(c) ударну міцність зразків із надрізом за Шарпі при +23°C ≥ 5,5 кДж/м²; і/або

(d) опір розтягненню відповідно до ISO 527-2 щонайменше 100 МПа.

Наприклад, армована волокнами полімерна композиція має:

(a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить від 5 до 75 г./10 хв., більш переважно від 5 до 50 г./10 хв., найбільш переважно від 7,5 до 30 г./10 хв., зокрема від 10 до 15 г/10 хв.; або

(b) густину, яка менша або дорівнює 1,200 г/см^3, більш переважно в діапазоні 0,800 – 1,200 г/см^3, найбільш переважно в діапазоні 0,850 – 1,150 г/см^3, зокрема в діапазоні від 0,900 до 1,100 г/см^3; або

(c) ударну міцність зразків із надрізом за Шарпі при +23°C ≥ 5,5 кДж/м², більш переважно в діапазоні 5,5 - 18 кДж/м², найбільш переважно в діапазоні 6 - 15 кДж/м², зокрема в діапазоні від 6 до 10 кДж/м²; або

(d) опір розтягненню відповідно до ISO 527-2 щонайменше 100 МПа, більш переважно в діапазоні 100 - 140 МПа, найбільш переважно в діапазоні 100 - 130, зокрема в діапазоні 106 - 120 МПа.

В альтернативному варіанті армована волокнами полімерна композиція має:

(a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2.16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить від 5 до 75 г./10 хв., більш переважно від 5 до 50 г./10 хв., найбільш переважно від 7,5 до 30 г./10 хв., зокрема від 10 до 15 г/10 хв.; і

(b) густину, яка менша або дорівнює 1,200 г/см^3, більш переважно в діапазоні 0,800 – 1,200 г/см^3, найбільш переважно в діапазоні 0,850 – 1,150 г/см^3, зокрема в діапазоні від 0,900 до 1,100 г/см^3; і

(c) ударну міцність зразків із надрізом за Шарпі при +23°C ≥ 5,5 кДж/м², більш переважно в діапазоні 5,5 - 18 кДж/м², найбільш переважно в діапазоні 6 - 15 кДж/м², зокрема в діапазоні від 6 до 10 кДж/м²; і

(d) опір розтягненню відповідно до ISO 527-2 щонайменше 100 МПа, більш переважно в діапазоні 100 - 140 МПа, найбільш переважно в діапазоні 100 - 130, зокрема в діапазоні 106 - 120 МПа.

Крім того, даний винахід також стосується способу отримання армованої волокнами полімерної композиції, як описано вище і більш детально нижче, що включає в себе етапи додавання:

(a) поліпропілену (PP);

(b) вуглецевих волокон (CF);

(c) полярно модифікованого поліпропілену (PMP);

(d) щонайменше однієї необов'язкової добавки;

(e) необов'язкового еластомерного співполімеру (ECP), що містить ланки, що походять від етилену та α-олефінів C_4 - C_8;

до екструдера та їх екструдування з отриманням вищезазначеної армованої волокнами полімерної композиції.

Армована волокнами полімерна композиція відповідно до даного винаходу може бути змішана і гранульована за допомогою різних змішувальних пристроїв та способів змішування, добре відомих і найчастіше використовуваних в техніці змішування смол. Проте, переважним є

застосування способу змішування, який не впливає на розміри вуглецевого волокна.

Для змішування окремих компонентів даної композиції застосовують стандартний змішувальний пристрій, наприклад, може застосовуватися змішувач Бенбері, 2-роликові гумові вальці, змішувач Buss-co-kneader або двошнековий екструдер. Полімерні матеріали, витягнуті з екструдера/змішувача, зазвичай у вигляді гранул. Ці гранули потім переважно додатково обробляють, наприклад, шляхом лиття під тиском для отримання виробів і продуктів композиції відповідно до даного винаходу.

Нижче більш детально описуються окремі компоненти армованої волокнами полімерної композиції.

Поліпропілен (PP)

Армована волокнами полімерна композиція має містити в собі полімерний компонент. Для досягнення добре збалансованих механічних властивостей, таких як висока жорсткість і ударна міцність при низькій густини, полімер має містити в собі специфічний поліпропілен. Добрі значення густини можуть бути досягнуті, серед іншого, завдяки наявності поліпропілену (PP). Переважно поліпропілену (PP), який має високу молекулярну масу.

В даному винаході термін «поліпропілен» включає в себе пропіленові гомополімери і/або пропіленові співполімери.

Крім того, термін «пропіленовий співполімер» включає в себе пропіленові статистичні співполімери, гетерофазні полімери та їхні суміші.

Як відомо фахівцю в даній галузі техніки, статистичний пропіленовий співполімер відрізняється від гетерофазного поліпропілену, який є пропіленовим співполімером, що включає в себе матричний компонент пропіленового гомополімеру або статистичного співполімеру (1) і компонент еластомерного співполімеру (2) пропілену з одним або декількома співполімерами етилену і α-олефіну C_4-C_8, де компонент еластомерного (аморфного) співполімеру (2) диспергується в зазначеному полімері матриці статистичного співполімеру та гомополімеру пропілену (1).

В одному варіанті здійснення даного винаходу поліпропілен (PP), присутній в армованій волокнами полімерній композиції, являє собою пропіленовий гомополімер (H-PP1) і/або пропіленовий співполімер (C-PP1). Наприклад, армована волокнами полімерна композиція включає в себе пропіленовий гомополімер (H-PP1) і пропіленовий співполімер (C-PP1). В альтернативному варіанті армована волокнами полімерна композиція включає в себе пропіленовий гомополімер (H-PP1) або пропіленовий співполімер (C-PP1).

В одному конкретному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція включає в себе пропіленовий гомополімер (H-PP1) як поліпропілен (PP).

Переважно поліпропілен (PP) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 100 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 2 до 50 г/10 хв., ще більш переважно в діапазоні від 5 до 30 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 10 до 25 г/10 хв.

У додатковому або в альтернативному варіанті, поліпропілен (PP) має температуру плавлення T_m в діапазоні від 160 до 170°C, зокрема в діапазоні від 162 до 170°C.

Наприклад, поліпропілен (PP) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 100 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 2 до 50 г/10 хв., ще більш переважно в діапазоні від 5 до 30 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 10 до 25 г/10 хв., або температуру плавлення T_m в діапазоні від 160 до 170°C, зокрема в діапазоні від 162 до 170°C.

Переважно поліпропілен (PP) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 100 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 2 до 50 г/10 хв., ще більш переважно в діапазоні від 5 до 30 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 10 до 25 г/10 хв., або температуру плавлення T_m в діапазоні від 160 до 170°C, зокрема в діапазоні від 162 до 170°C.

Далі йде більш детальне визначення поліпропілену (PP), який є частиною армованої волокнами полімерної композиції.

В одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція містить в собі пропіленовий гомополімер (H-PP1).

Вираз «пропіленовий гомополімер», який вживається в даному винаході, стосується поліпропілену, який складається по суті з пропіленових ланок більше ніж 99,5 мас.%, більш переважно щонайменше 99,7 мас.%, зокрема щонайменше 99,8 мас.%. У переважному варіанті здійснення даного винаходу в пропіленовому гомополімері можна виявити лише пропіленові ланки.

У переважному варіанті здійснення даного винаходу добра жорсткість досягається завдяки

наявності пропіленового гомополімеру (H-PP1) з помірно високою молекулярною масою. Отже, переважно пропіленовий гомополімер (H-PP1) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 100 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 2 до 50 г/10 хв., ще більш переважно в діапазоні від 5 до 30 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 10 до 25 г/10 хв.

У додатковому або в альтернативному варіанті, пропіленовий гомополімер (H-PP1) має температуру плавлення T_m в діапазоні від 160 до 170°C, зокрема в діапазоні від 162 до 170°C.

Переважно пропіленовий гомополімер (H-PP1) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 100 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 2 до 50 г/10 хв., ще більш переважно в діапазоні від 5 до 30 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 10 до 25 г/10 хв; і температуру плавлення T_m в діапазоні від 160 до 170°C, зокрема в діапазоні від 162 до 170°C.

Пропіленовий гомополімер (H-PP1) переважно має низьку кількість розчинного холодного ксилолу (XCS), тобто ≤ 4,0 мас.%, переважно в діапазоні від 0,1 до 4,0 мас.%, більш переважно в діапазоні від 0,1 до 3,0 мас.% і найбільш переважно в діапазоні від 0,1 до 2,5 мас.%.

Пропіленовий гомополімер (H-PP1) переважно являє собою ізотактичний пропіленовий гомополімер. Відповідно, потрібно врахувати, що пропіленовий гомополімер (H-PP1) має досить високу концентрацію ізотактичних пентадів, тобто вище 90 моль%, більш переважно вище 92 моль%, ще більш переважно вище 93 моль%, ще більш переважно вище 95 моль%, зокрема вище 97 моль%.

Пропіленовий гомополімер (H-PP1) є сучасним і комерційно доступним. Придатним пропіленовим гомополімером є, наприклад, Bormed HF955MO від Borealis AG.

У додатковому або в альтернативному варіанті, поліпропілен (PP) являє собою пропіленовий співполімер (C-PP1).

Термін «пропіленовий співполімер (C-PP1)» включає в себе статистичні пропіленові співполімери (RC-PP1), а також складні структури, такі як гетерофазні системи.

Термін «статистичний пропіленовий співполімер» означає співполімер пропіленових мономерних ланок та співмономерних ланок, в яких співмономерні ланки розподілені випадковим чином в полімерному ланцюгу. Таким чином, статистичний співполімер відрізняється від гетерофазного співполімеру, що містить в собі матричну фазу і еластомерну фазу, дисперговану в ньому, як детально описано нижче. Таким чином, статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) не містить в собі фазу еластомерного полімеру, диспергованого в ньому, тобто він є монофазним і має тільки одну температуру склування. Проте, статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) може бути матричною фазою гетерофазного пропіленового співполімеру (HECO). Наявність вторинних фаз або так званих включень, наприклад, можна побачити за допомогою мікроскопії високого розрізнення, такої як електронна мікроскопія або атомно-силова мікроскопія, або шляхом динаміко-механічного термічного аналізу (ДМТА). Зокрема, в ДМТА наявність багатофазної структури може бути виявлена на основі наявності щонайменше двох різних температур склування.

Таким чином, статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) переважно включає в себе, переважно складається з ланок, що походять від

(i) пропілену і

(ii) етилену і/або щонайменше одного α-олефіну C_4-C_{20}, переважно щонайменше одного α-олефіну, вибраного з групи, що складається з етилену, 1-бутену, 1-пентену, 1-гексену і 1-октену, більш переважно етилену і/або 1-бутену, ще більш переважно етилену.

Отже, статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) може містити в собі ланки, отримані з пропілену, етилену і необов'язково щонайменше ще одного α-олефіну C_4-C_{10}. В одному варіанті здійснення даного винаходу статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) містить в собі ланки, отримані з пропілену, етилену і необов'язково щонайменше ще одного α-олефіну, вибраного з групи, що складається з α-олефіну C_4, α-олефіну C_5, α-олефіну C_6, α-олефіну C_7, α-олефіну C_8, α-олефіну C_9 і α-олефіну C_{10}. Більш переважно, статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) містить в собі ланки, що походять від пропілену, етилену і необов'язково щонайменше ще одного α-олефіну, вибраного з групи, яка складається з 1-бутену, 1-пентену, 1-гексену, 1-гептену, 1-октену, 1-нонену і 1-децену, де переважними є 1-бутен і 1-гексен. Зокрема, переважно статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) складається з ланок, що походять від пропілену та етилену. Переважно, ланки, що походять від пропілену, становлять основну частину пропіленового співполімеру (C-PP1), тобто щонайменше 80 мас.%, більш переважно щонайменше 85 мас.%, ще більш переважно від 80 до 99,5 мас.%, ще більш переважно від 85 до 99,5 мас.%, ще більш переважно від 90 до 99,2 мас.%, виходячи із загальної маси статистичного пропіленового співполімеру (RC-PP1). Отже, кількість ланок, що походять від α-

олефінів C_2-C_{20}, крім пропілену, в статистичному пропіленовому співполімері (RC-PP1) знаходиться в діапазоні від 0,5 до 20 мас.%, більш переважно від 0,5 до 15 мас.%, ще більш переважно від 0,8 до 10 мас.%, виходячи із загальної маси статистичного пропіленового співполімеру (RC-PP1). Зокрема, потрібно врахувати, що кількість етилену в статистичному пропіленовому співполімері (RC-PP1), зокрема, у випадку, якщо статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) містить в собі лише ланки, що походять від пропілену та етилену, знаходиться в діапазоні від 0,5 до 20 мас.%, переважно від 0,8 до 15 мас.%, більш переважно від 0,8 до 10 мас.% виходячи із загальної маси статистичного пропіленового співполімеру (RC-PP1).

Крім того, потрібно врахувати, що статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) має температуру плавлення T_m щонайменше 130°C, переважно в діапазоні від 130 до 160°C, більш переважно в діапазоні від 135 до 158°C, зокрема в діапазоні від 140 до 155°C.

Що стосується швидкості плинності розплаву MFR_2 (230°C), потрібно врахувати, що статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP1) переважно має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 100 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 2,0 до 50 г/10 хв., ще більш переважно в діапазоні від 5,0 до 30 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 8,0 до 25 г/10 хв.

В одному конкретному варіанті здійснення даного винаходу поліпропілен (PP) являє собою гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) або суміш гетерофазного пропіленового співполімеру (HECO) і пропіленового гомополімеру (H-PP1) і/або статистичного пропіленового співполімеру (RC-PP1), більш переважно поліпропілен (PP) являє собою гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) або суміш гетерофазного пропіленового співполімеру (HECO) і пропіленового гомополімеру (H-PP1).

Переважно гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) містить в собі:

a) поліпропіленову матрицю (M-HECO), і

b) еластомерний пропіленовий співполімер (E).

Вираз «гетерофазний» має на увазі, що еластомерний співполімер (E) переважно (тонко)диспергований щонайменше в поліпропіленовій матриці (M-HECO) гетерофазного пропіленового співполімеру (M-HECO). Іншими словами, еластомерний співполімер (E) утворює включення в поліпропіленову матрицю (M-HECO). Таким чином, поліпропіленова матриця (M-HECO) містить в собі (тонко)диспергувані включення, які не є частиною матриці, і зазначені включення містять в собі еластомерний співполімер (E). Термін «включення» відповідно до даного винаходу переважно має на увазі, що матриця і включення утворюють різні фази в гетерофазних пропіленових співполімерах (M-HECO), зазначені включення, наприклад, можна побачити за допомогою мікроскопії високого розрізнення, такої як електронна мікроскопія або скануюча силова мікроскопія.

Крім того, гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) переважно включає в себе як полімерні компоненти лише поліпропіленову матрицю (M-HECO) і еластомерний співполімер (E). Іншими словами, гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) може містити в собі додаткові добавки, але жодний інший полімер в кількості, що перевищує 5 мас.%, більш переважно 3 мас.%, зокрема наприклад, 1 мас.%, виходячи із загальної кількості гетерофазного пропіленового співполімеру (HECO), більш переважно на основі полімерів, присутніх в гетерофазному пропіленовому співполімері (HECO). Одним додатковим полімером, який може бути присутнім в таких малих кількостях, є поліетилен, який є продуктом реакції, отриманим при приготуванні гетерофазного пропіленового співполімеру (HECO). Отже, зокрема, потрібно врахувати, що гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO), визначений в даному винаході, містить лише поліпропіленову матрицю (M-HECO), еластомерний співполімер (E) і необов'язково поліетилен в кількостях, зазначених в цьому абзаці.

Еластомерний співполімер (E) переважно являє собою еластомерний пропіленовий співполімер (E1).

Як пояснюється вище, гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) містить в собі поліпропіленову матрицю (M-HECO), в якій диспергується еластомерний співполімер (E), такий як еластомерний пропіленовий співполімер (E1).

Поліпропіленова матриця (M-HECO) може бути пропіленовим гомополімером (H-PP2) або статистичним пропіленовим співполімером (RC-PP2).

Проте, переважно, пропіленова матриця (M-HECO) являє собою пропіленовий гомополімер (H-PP2).

Поліпропіленова матриця (M-HECO), що являє собою пропіленовий гомополімер (H-PP2), має доволі низький вміст холодного розчинного ксилолу (XCS), тобто не більше 3,5 мас.%, переважно не більше 3,0 мас.%, зокрема, не більше 2,6 мас.%, виходячи із загальної маси

поліпропіленової матриці (M-HECO). Отже, переважний діапазон становить від 0,5 до 3,0 мас.%, більш переважний від 0,5 до 2,5 мас.%, виходячи із загальної маси пропіленового гомополімеру (H-PP2).

В одному варіанті здійснення даного винаходу поліпропіленова матриця (M-HECO) являє собою пропіленовий гомополімер (H-PP2), що має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C) від 2,0 до 700 г/10 хв., більш переважно від 4,0 до 400 г/10 хв., ще більш переважно від 15,0 до 200 г/10 хв. і більш переважно від 20,0 до 100 г/10 хв.

Якщо поліпропіленова матриця (M-HECO) являє собою статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP2), статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP2) переважно містить в собі, переважно складається з ланок, що походять від:

(i) пропілену і

(ii) етилену і/або щонайменше одного α-олефіну C_4-C_8, переважно щонайменше одного α-олефіну, вибраного з групи, що складається з етилену, 1-бутену, 1-пентену, 1-гексену і 1-октену, більш переважно етилену і/або 1-бутену, ще більш переважно етилену.

Отже, статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP2) може містити в собі ланки, що походять від (i) пропілену і (ii) етилену і/або щонайменше одного α-олефіну C_4-C_8. В одному варіанті здійснення даного винаходу статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP2) містить в собі ланки, що походять від (i) пропілену і (ii) щонайменше одного α-олефіну, вибраного з групи, що складається з етилену 1-бутену, 1-гексену і 1-октену. Зокрема, переважно, статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP2) складається з ланок, що походять від пропілену і етилену. Переважно, ланки, що походять від пропілену, становлять основну частину статистичного пропіленового співполімеру (RC-PP2), тобто щонайменше 92 мас.%, переважно щонайменше 95 мас.%, більш переважно щонайменше 98 мас.%, ще більш переважно від 92 до 99,5 мас.%, ще більш переважно від 95 до 99,5 мас.%, ще більш переважно від 98 до 99,2 мас.%, виходячи із загальної маси статистичного пропіленового співполімеру (RC-PP2).

Крім того, потрібно врахувати, що вміст холодного розчинного ксилолу (XCS) в поліпропіленовій матриці (M-HECO), що являє собою статистичний пропіленовий співполімер (RC-PP2), є доволі низьким. Отже, пропіленовий співполімер (C-PP2) має фракцію холодного розчинного ксилолу (XCS), що вимірюється відповідно до ISO 6427 (23°C) і становить не більше 14 мас.%, більш переважно не більше 13 мас.%, ще більш переважно не більше 12 мас.%, зокрема не більше 11,5 мас.%, виходячи із загальної маси пропіленового співполімеру (C-PP2). Отже, переважний діапазон становить від 1 до 14 мас.%, більш переважний від 1,0 до 13 мас.%, ще більш переважний від 1,2 до 11 мас.%, виходячи із загальної маси пропіленового співполімеру (C-PP2).

В одному варіанті здійснення даного винаходу статистичний пропіленовий співполімер (C-PP2) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C) від 2,0 до 700 г/10 хв., більш переважно від 4,0 до 400 г/10 хв., ще більш переважно від 15,0 до 200 г/10 хв. та більш переважно від 20,0 до100 г/10 хв.

Другим компонентом гетерофазного пропіленового співполімеру (HECO) є еластомерний співполімер (E). Як зазначено вище, еластомерний співполімер (E) переважно являє собою еластомерний пропіленовий співполімер (E1). Далі обидва еластомери визначені точніше.

Переважно еластомерний пропіленовий співполімер (E1) містить в собі ланки, що походять від (i) пропілену і (ii) етилену і/або α-олефінів C_4-C_{20}, переважно від (i) пропілену і (ii) вибрані з групи, що складається з етилену, 1-бутену, 1-гексену і 1-октену. Переважно вміст пропілену в еластомерному пропіленовому співполімері (E1) становить щонайменше 40 мас.%, більш переважно щонайменше 45 мас.%. Отже, в одному переважному варіанті здійснення даного винаходу еластомерний пропіленовий співполімер (E1) містить в собі від 40,0 до 85,0 мас.%, більш переважно від 45,0 до 80 мас.%, ланок, що походять від пропілену. Співмономери, присутні в еластомерному пропіленовому співмономері (E1), переважно являють собою етилен і/або α-олефіни C_4-C_{20}, зокрема етилен, 1-бутен, 1-гексен і 1-октен. В одному конкретному варіанті здійснення даного винаходу еластомерний пропіленовий співполімер (E1) являє собою пропілен-етиленовий полімер. В одному варіанті здійснення даного винаходу еластомерний пропіленовий співполімер (E1) являє собою етилен-пропіленовий каучук (EPR1) в кількості, наведеній в даному абзаці.

Переважно кількість еластомерного співполімеру (E), зокрема еластомерного пропіленового співполімеру (E1), в гетерофазному пропіленовому співполімері (HECO) становить від 15 до 45 мас.%, більш переважно від 20 до 40 мас.%, зокрема від 25 до 35 мас.%.

Характеристична в'язкість (IV) фракції холодного розчинного ксилолу (XCS) у гетерофазному пропіленовому співполімері (HECO) переважно є помірною. Отже, потрібно врахувати, що характеристична в'язкість фракції холодного розчинного ксилолу (XCS) у

гетерофазному пропіленовому співполімері (HECO) становить менше 3,3 дл/г, більш переважно менше 3,1 дл/г і найбільш переважно менше 3,0 дл/г. Ще більш переважно характеристична в'язкість фракції холодного розчинного ксилолу (XCS) у гетерофазному пропіленовому співполімері (HECO) знаходиться в діапазоні від 1,5 до 3,3 дл/г, більш переважно в діапазоні від 2,0 до 3,1 дл/г, ще більш переважно від 2,2 до 3,0 дл/г.

Зокрема, переважно, гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) містить в собі пропіленовий гомополімер (H-PP2) як поліпропіленову матрицю (M-HECO) і етилен-пропіленовий каучук (EPR1) як еластомерний пропіленовий співполімер (E1).

Переважно, гетерофазний пропіленовий співполімер (HECO) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C) не більше 100 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 2 до 50 г/10 хв., ще більш переважно в діапазоні від 5,0 до 30 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 8,0 до 25 г/10 хв.

Винятково добрі результати з точки зору механічних властивостей, таких як жорсткість та ударна міцність, вдається досягти, якщо дана армована волокнами полімерна композиція включає в себе пропіленовий гомополімер (H-PP1) лише як поліпропілен (PP).

Отже, переважно дана армована волокнами полімерна композиція включає в себе пропіленовий гомополімер (H-PP1) як поліпропілен (PP).

Поліпропілен (PP) може включати в себе нуклеюючий агент, який переважно являє собою полімерний нуклеюючий агент, більш переважно α-нуклеюючий агент, наприклад, полімерний α-нуклеюючий агент.

Вміст α-нуклеюючого агента поліпропілену (PP), або одного з його компонентів, переважно поліпропілену (PP), переважно становить до 5,0 мас.%. У переважному варіанті здійснення даного винаходу поліпропілен (PP) або один з його компонентів, переважно поліпропілен (PP), містить в собі не більше 3000 ч./млн, більш переважно від 1 до 2000 ч./млн α-нуклеюючого агента, зокрема вибраного з групи, що складається з дибензиліденсорбітолу (наприклад, 1,3:2,4 дибензиліденсорбітолу), похідного дибензиліденсорбітолу, переважно диметилдибензиліденсорбітолу (наприклад, 1,3:2,4 ди(метилбензиліден)сорбітолу), або заміщених похідних нонітолу, таких як 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-біс-O-[(4-пропілфеніл)метилен]-нонітол, полімер вінілциклоалкану, полімер вінілалкану та їхніх сумішей.

У переважному варіанті здійснення даного винаходу поліпропілен (PP) або один з його компонентів містить в собі вінілциклоалкан, такий як вінілциклогексан (VCH), полімер і/або вінілалкановий полімер, як переважно α-нуклеюючий агент. Переважно в даному варіанті здійснення винаходу поліпропілен (PP) містить в собі вінілциклоалкан, такий як вінілциклогексан (VCH), полімер і/або вінілалкановий полімер, переважно вінілциклогексан (VCH).

Нуклеюючий агент можуть вводити у вигляді маточної суміші. В альтернативному варіанті деякі α-нуклеюючі агенти, як визначено в даному винаході, можуть бути також введені за допомогою BNT-технології, як описано нижче.

Нуклеюючий агент може бути введений в поліпропілен (PP) або один з його компонентів, наприклад, в процесі полімеризації поліпропілену (PP) або одного з його компонентів, або може бути введений в пропіленовий співполімер у вигляді маточної суміші (MB), наприклад, спільно з полімером-носієм.

У випадку застосування варіанта з включенням маточної суміші (MB), маточна суміш (MB) містить в собі нуклеюючий агент, який переважно являє собою полімерний нуклеюючий агент, більш переважно α-нуклеюючий агент, найбільш переважно вінілциклоалкан, такий як вінілциклогексан (VCH), полімер і/або вінілалкановий полімер, переважно вінілциклогексановий полімер (VCH), як визначено вище або нижче, в кількості не більше 500 ч./млн, більш переважно, від 1 до 200 ч./млн і ще більш переважно від 5 до 100 ч./млн, виходячи з маси маточної суміші (MB) (100 мас.%). У цьому варіанті здійснення даного винаходу більш переважно зазначена маточна суміш (MB) присутня в кількості не більше 10,0 мас.%, більш переважно не більше 5,0 мас.% і найбільш переважно не більше 3,5 мас.%, причому переважна кількість маточної суміші (MB) становить від 1,5 до 3,5 мас.%, виходячи із загальної кількості поліпропілену (PP). Найбільш переважно маточна суміш (MB) містить в собі переважно гомополімер або співполімер, переважно гомополімер пропілену, який слугував центром для розвитку відповідно до BNT-технології, як описано нижче.

Переважно нуклеюючий агент вводиться в поліпропілен (PP) у процесі полімеризації одного з компонентів поліпропілену (PP). Нуклеюючий агент переважно вводиться в поліпропілен (PP) або один з його компонентів, перш за все, шляхом полімеризації визначеної вище вінілової сполуки, переважно вінілциклоалкану, як визначено вище або нижче, за наявності каталітичної системи, що містить в собі компонент твердого каталізатора, переважно компонент твердого каталізатора Циглера-Натта, співкаталізатор і необов'язковий зовнішній донор, і потім отримана реакційна суміш полімеру вінілової сполуки, переважно вінілциклогексанового полімеру (VCH) і

каталітичної системи, застосовується для отримання поліпропілену (PP) або одного з його компонентів. Вищезазначене включення полімерного нуклеюючого агента в поліпропілен (PP) під час полімеризації зазначеного пропіленового співполімеру в даному документі називається BNT-технологія, як описано нижче.

Зазначена отримана реакційна суміш нижче за текстом взаємозамінно називається модифікованою каталітичною системою.

Переважно вінілциклоалкан являє собою вінілциклогексановий полімер (VCH), який вводиться в пропіленовий співполімер за допомогою BNT-технології.

Більш переважно в цьому переважному варіанті здійснення даного винаходу кількість вінілциклоалкану, такого як вінілциклогексан (VCH), полімер і/або вінілалкановий полімер, більш переважно вінілциклогексановий полімер (VCH) в поліпропілені (PP) або одному з його компонентів, переважно поліпропілені (PP), становить не більше 500 ч./млн, більш переважно від 1 до 200 ч./млн, найбільш переважно від 5 до 100 ч./млн.

Що стосується BNT-технології, необхідно посилатися на міжнародні заявки WO 99/24478, WO 99/24479 і, зокрема, WO 00/68315. Відповідно до цієї технології каталітична система, переважно прокаталізатор Циглера-Натта, може бути змінена шляхом полімеризації вінілової сполуки за наявності каталітичної системи, що включає в себе, зокрема, спеціальний каталізатор Циглера-Натта, зовнішній донор і співкаталізатор, де вінілова сполука має формулу:

CH_2=CH-CHR^3R^4,

де R^3 і R^4 спільно утворюють 5- або 6-членне насичене, ненасичене або ароматичне кільце або незалежно являють собою алкільну групу, що містить в собі від 1 до 4 атомів вуглецю, і модифікований каталізатор застосовується для отримання поліпропілену (PP) відповідно до даного винаходу. Полімеризована вінілова сполука діє як α-нуклеюючий агент. Масове відношення вінілової сполуки до компонента твердого каталізатора на стадії модифікації каталізатора переважно становить до 5 (5:1), переважно становить до 3 (3:1), найбільш переважно – від 0,5 (1:2) до 2 (2:1). Найбільш переважною віниловою сполукою є вінілциклогексан (VCH).

Вуглецеві волокна (CF)

Потрібно врахувати, що армована волокнами полімерна композиція повинна мати добре збалансовані механічні властивості, такі як висока жорсткість і висока ударна міцність. Для забезпечення доброї жорсткості армована волокнами полімерна композиція містить в собі вуглецеві волокна (CF). Таким чином, одним суттєвим компонентом армованої волокнами полімерної композиції є вуглецеве волокно (CF).

Вуглецеві волокна (CF), які застосовуються в армованій волокнами полімерній композиції, мають середню довжину від 0,5 до 300 мм, більш переважно від 1,0 до 250 мм, наприклад від 1,5 до 200 мм. Більш переважно вуглецеві волокна (CF), які застосовуються в армованій волокнами полімерній композиції, являють собою переважно нескінченні вуглецеві волокна (CF). Середній діаметр вуглецевих волокон переважно становить від 2 до 30 мкм, більш переважно від 3 до 25 мкм і найбільш переважно від 5 до 20 мкм.

Переважно густина вуглецевих волокон (CF) становить від 1,3 до 2,2 г/$см^3$, більш переважно від 1,4 до 2,1 г/$см^3$, найбільш переважно від 1,5 до 1,9 г/$см^3$.

Переважно вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

Переважно нетканий матеріал містить в собі щонайменше 50 мас.% вуглецевих волокон (CF), більш переважно щонайменше 65 мас.% вуглецевих волокон, ще більш переважно щонайменше 75 мас.% вуглецевих волокон (CF) і найбільш переважно щонайменше 80 мас.%, виходячи із загальної маси нетканого матеріалу.

Нетканий матеріал відповідно до даного винаходу може містити в собі полімерні сполуки, такі як шліхтуючі агенти і/або нитки однократного скручування.

Потрібно врахувати, що нетканий матеріал може бути вторинним матеріалом, який може містити в собі додаткові сполуки, крім переважних вуглецевих волокон, наприклад, шліхтуючі агенти, скловолокна, нитки однократного скручування в малій кількості тощо, залежно від планованого першого застосування.

В одному варіанті здійснення винаходу нетканий матеріал не містить в собі полімерні матеріали. Вуглецеві волокна не вважаються полімерними матеріалами.

За наявності нитки однократного скручування її кількість зазвичай знаходиться в діапазоні від 0,25 до 10 мас.%, переважно в діапазоні від 0,5 до 7,5 мас.% і найбільш переважно в діапазоні від 1,0 до 3,0 мас.%, виходячи із загальної маси нетканого матеріалу. Придатними нитками однократного скручування є, наприклад, поліефірні волокна.

В одному варіанті здійснення даного винаходу вуглецеві волокна (CF), переважно нетканий

матеріал, включають в себе шліхтуючий агент для покращення їх змочування та зв'язування з полімерною матрицею. Переважно, вуглецеві волокна (CF), переважно нетканий матеріал, включають в себе шліхтуючі агенти на поверхні волокон. Переважно вуглецеві волокна (CF), переважно нетканий матеріал, включають в себе шліхтуючий агент, вибраний з епоксидних смол, модифікованих поліефіром епоксидних смол, поліуретану, поліпропілену, прищепленого аміносиланом.

В одному особливо переважному варіанті здійснення даного винаходу вуглецеві волокна (CF), переважно нетканий матеріал, містять в собі епоксидну смолу, більш переважно епоксидну смолу, модифіковану поліефіром, як шліхтуючий агент. Придатним шліхтуючим агентом є, наприклад, Duroxy SEF 968w, що розповсюджує Cytec. В шліхтуючому агенті також можуть міститися плівкоутворювачі, мастильні речовини, стабілізатори і антистатичні добавки.

Кількість такого шліхтуючого агента зазвичай становить 15 мас.% або менше, більш переважно 10 мас.% або менше, та найбільш переважно 7,5 мас.% або менше, виходячи із загальної маси вуглецевих волокон (CF), переважно нетканого матеріалу.

Нетканий матеріал може бути вторинним матеріалом, який може містити в собі ці (та можливо й інші) додаткові сполуки, крім переважних вуглецевих волокон.

У випадку, якщо вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу, нетканий матеріал переважно у вигляді стрічки.

Зазвичай ширина стрічки становить не більше 300 мм. Переважно ширина стрічки становить від 10 до 300 мм, переважно від 25 до 250 мм і найбільш переважно від 40 до 200 мм. У додатковому або в альтернативному варіанті довжина стрічки переважно становить щонайменше 50 см, більш переважно щонайменше 150 см і найбільш переважно щонайменше 250 см.

Стрічка може бути у вигляді рулону. Отже, довжина не має конкретного обмеження. Проте, те, що довжина не має конкретного обмеження, значить, що стрічка може бути так званою «нескінченною стрічкою».

Середня маса нетканого матеріалу переважно знаходиться в діапазоні від 100 до 1000 г/м², більш переважно в діапазоні від 150 до 800 г/м² і найбільш переважно в діапазоні від 250 до 650 г/м².

Нетканий матеріал додатково характеризується довільною сталою маса на площу. Отже, різниця у масі між двома секціями нетканого матеріалу, що мають таку саму площу, яка виражається як відношення секції з вищою масою до секції з нижчою масою, переважно становить приблизно 10%, більш переважно приблизно 5 %.

Спосіб отримання нетканого матеріалу з вуглецевих волокон (CF), наприклад, пучків або вторинного матеріалу, який може бути виконаний у вигляді сплетеного полотна, добре відомий в даній галузі техніки. Придатним способом є, наприклад, пробивання голкою.

Переважно нетканий матеріал у вигляді нетканого матеріалу, переважно отриманого шляхом пробивання голкою.

Потрібно врахувати, що вуглецеві волокна (CF) переважно є єдиними волокнами, присутніми в даній армованій волокнами полімерній композиції. Таким чином, армована волокнами полімерна композиція переважно не містить в собі волокна (F), вибрані з групи, що включає в себе скловолокно, металеві волокна, мінеральні волокна, керамічні волокна та їхні суміші. Більш переважно армована волокнами полімерна композиція не містить в собі волокна (F), крім вуглецевих волокон (CF).

В одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція не містить в собі волокна (F), середній діаметр яких більший 15 мкм, переважно більший 12 мкм і найбільш переважно більший 9 мкм. У додатковому або в альтернативному варіанті, армована волокнами полімерна композиція не містить в собі волокна (F), середній діаметр яких менший 2 мкм, переважно менший 3 мкм і найбільш переважно менший 5 мкм.

Полярно модифікований поліпропілен (PMP) як зв'язувальний агент

Для отримання легшої і більш рівномірної дисперсії вуглецевих волокон (CF) в компонентах полімерів, які діють в армованій волокнами полімерній композиції як матриця, армована волокнами полімерна композиція містить в собі специфічний зв'язувальний агент.

Зв'язувальний агент за даним винаходом являє собою специфічний полярно модифікований поліпропілен (PMP).

Полярно модифікований поліпропілен (PMP) переважно являє собою поліпропілен, що містить полярні групи. Далі йде точніше визначення поліпропілену, який згодом змінюється на полярно модифікований поліпропілен (PMP), як пояснюється детальніше нижче.

Поліпропілен переважно являє собою пропіленовий гомополімер або статистичний пропіленовий співполімер, зокрема співполімер (i) пропілену і (ii) етилену і/або α-олефінів C_4-

C_{12}, переважно з (i) пропілену і (ii) α-олефіну, вибраного з групи, що складається з етилену, 1-бутену, 1-гексену і 1-октену. Що стосується визначення «статистичний», посилання на інформацію наведене вище.

В одному варіанті здійснення даного винаходу полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою модифікований статистичний пропіленовий співполімер, де зазначений статистичний пропіленовий співполімер включає в себе етилен як єдину співмономерну ланку.

Переважно, ланки, що походять від пропілену, становлять основну частину статистичного пропіленового співполімеру, тобто щонайменше 90,0 мас.%, більш переважно в діапазоні від 92,0 до 99,5 мас.%, ще більш переважно від 92,5 до 98,0 мас.%, ще більш переважно від 93,0 до 96,0 мас.%, виходячи із загальної маси пропіленового співполімеру. Отже, кількість ланок, які походять від етилену і/або α-олефінів C_4-C_{12}, які переважно походять від етилену, в статистичному пропіленовому співполімері становить не більше 10,0 мас.%, більш переважно в діапазоні від 0,5 до 8,0 мас.%, ще більш переважно від 2,0 до 7,5 мас.%, ще більш переважно від 4,0 до 7,0 мас.%, виходячи із загальної маси статистичного пропіленового співполімеру. Зокрема, потрібно врахувати, що статистичний пропіленовий співполімер містить в собі лише ланки, що походять від пропілену і етилену. Кількості співмономеру, наведені в даному абзаці, переважно стосуються статистичного пропіленового співполімеру, який не є модифікованим.

Крім того, потрібно врахувати, що статистичний пропіленовий співполімер має температуру плавлення T_m в діапазоні від 125 до 140°C, більш переважно в діапазоні від 128 до 138°C і найбільш переважно в діапазоні від 131 до 136°C. Температура плавлення, наведена в даному абзаці, являє собою температуру плавлення немодифікованого статистичного пропіленового співполімеру.

У додатковому або в альтернативному варіанті статистичний пропіленовий співполімер, тобто немодифікований статистичний пропіленовий співполімер, має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і знаходиться в діапазоні від 1 до 30 г/10 хв., переважно в діапазоні від 1 до 20 г/10 хв., більш переважно в діапазоні від 1 до 10 г/10 хв., та найбільш переважно від 2 до 6 г/10 хв.

Потрібно врахувати, що полярно модифікований поліпропілен (PMP) включає в себе групи, які походять від полярних груп. В даному контексті перевага надається полярно модифікованому поліпропілену (PMP), що включає в себе групи, які походять від полярних сполук, зокрема, вибраних з групи, яка складається з ангідридів кислот, карбонових кислот, похідних карбонових кислот, первинних і вторинних амінів, гідроксильних сполук, оксазоліну і епоксидів, а також іонних сполук.

Конкретними прикладами зазначених полярних груп є ненасичені циклічні ангідриди та їхні аліфатичні діефіри і похідні двоосновних кислот. Зокрема, можна застосовувати малеїновий ангідрид і сполуки, вибрані з лінійних і розгалужених діалкілмалеатів C_1-C_{10}, лінійних і розгалужених діалкілфумаратів C_1-C_{10}, itаконового ангідриду, лінійних і розгалужених діалкілових ефірів itаконової кислоти C_1-C_{10}, малеїнової кислоти, фумарової кислоти, itаконової кислоти та їхніх сумішей.

З точки зору структури полярно модифікований поліпропілен (PMP) переважно вибраний з прищеплених співполімерів або блок-співполімерів переважно поліпропілену, визначеного вище, зокрема статистичного пропіленового співполімеру, визначеного вище.

Переважно полярно модифікований поліпропілен (PMP), тобто зв'язувальний агент, являє собою поліпропілен, такий як статистичний пропіленовий співполімер, визначений вище в розділі «полярно модифікований пропілен (PMP) як зв'язувальний агент», прищеплений такою полярною групою.

Особлива перевага віддається застосуванню поліпропілену, такого як статистичний пропіленовий співполімер, визначений вище в розділі «полярно модифікований пропілен (PMP) як зв'язувальний агент», прищепленого за допомогою малеїнового ангідриду як полярно модифікованого поліпропілену (PMP), тобто зв'язувального агента.

В одному варіанті здійснення даного винаходу полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою статистичний пропіленовий співполімер, визначений вище, прищеплений за допомогою малеїнового ангідриду. Отже, в одному конкретному переважному варіанті здійснення даного винаходу полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою статистичний пропіленовий етиленовий співполімер, прищеплений за допомогою малеїнового ангідриду, більш переважно, де вміст етилену, виходячи із загальної кількості статистичного етиленового співполімеру, знаходиться в діапазоні від 2,0 до 7,5 мас.%, більш переважно в діапазоні від 4,0 до 7,0 мас.%.

Для отримання бажаної дисперсії вуглецевих волокон (CF) в полімерних компонентах, які гарантують, що армована волокнами полімерна композиція забезпечує добре збалансовані

механічні властивості, такі як висока жорсткість і ударна міцність при низькій густині, потрібно врахувати, що полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить в собі кількість груп, які походять від полярних груп, яка більша, ніж зазвичай застосовується в полярних модифікованих поліпропіленах, що розглядаються в рамках поліпропіленів.

Таким чином, необхідні кількості груп, що походять від полярних груп в полярно модифікованому поліпропілені (PMP), становлять від 0,5 до 5,0 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP). Переважно, кількість груп, що походять від полярних груп в полярно модифікованому поліпропілені (PMP), становить від 1,5 до 4,0 мас.%, більш переважно від 2,0 до 3,0 мас.%, найбільш переважно від 2,0 до 2,8 мас.%, зокрема від 2,2 до 2,4 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP).

Таким чином, в одному конкретному переважному варіанті здійснення даного винаходу полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою статистичний пропілен-етиленовий співполімер, прищеплений за допомогою малеїнового ангідриду, більш переважно, де вміст етилену, виходячи із загальної кількості статистичного пропілен-етиленового співполімеру, знаходиться в діапазоні від 2,0 до 7,5 мас.%, більш переважно в діапазоні від 4,0 до 7,0 мас.%, і/або кількість груп, що походять від малеїнового ангідриду в полярно модифікованому поліпропілені (PMP), становить від 1,5 до 4,0 мас.%, більш переважно від 2,0 до 3,0 мас.%, найбільш переважно від 2,0 до 2,8 мас.%, зокрема від 2,2 до 2,4 мас.%, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP).

Переважні значення індексу плинності розплаву MFI (170°C; 1,2 кг), що вимірюються відповідно до загальних визначень ISO 1133 відносно полярно модифікованого поліпропілену (PMP), становлять від 10 до 150 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 30 до 120 г/10 хв. Наприклад, полярно модифікований поліпропілен (PMP) має індекс плинності розплаву MFI (170°C; 1,2 кг), що вимірюється відповідно до загальних визначень ISO 1133, від 50 до 100 г/10 хв., від 60 до 80 г/10 хв.

Переважні значення швидкості плинності розплаву MFR_2 (230°C; 2,16 кг) відносно полярно модифікованого поліпропілену (PMP) становлять від 350 до 600 г/10 хв., зокрема в діапазоні від 400 до 550 г/10 хв.

У додатковому або в альтернативному варіанті потрібно врахувати, що полярно модифікований поліпропілен (PMP) переважно має температуру плавлення T_m в діапазоні від 120 до 150°C, більш переважно від 125 до 145°C і найбільш переважно від 130 до 140°C.

Полярно модифікований поліпропілен (PMP) може бути отриманий простим способом за допомогою двоетапного процесу прищеплення, що включає в себе етап твердого стану як перший етап та етап плавлення як другий етап. Такі етапи процесу є добре відомими у даній галузі техніки.

Полярно модифікований поліпропілен (PMP) є відомим у даній галузі техніки і комерційно доступним. Придатним прикладом є SCONA TSPP 3598 GB від BYK.

В одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція включає в себе полярно модифікований поліпропілен (PMP), визначений вище, як єдиний полярно модифікований поліпропілен (PMP).

Допоміжні компоненти

Термін «добавка» також включає в себе добавки, які надаються у вигляді маточної суміші, що містить в собі полімерний матеріал-носій, як зазначено вище. Проте термін «добавка» не включає в себе нуклеюючі агенти, наприклад, α-нуклеюючі агенти. Типовими добавками є акцептори кислот, антиоксиданти, такі як фенольний антиоксидант (AO) і світлостабілізатор на основі стерично утрудненого аміну (HALS), барвники, пігменти, такі як тальк, засоби для захисту від подряпин, диспергуючі агенти і носії.

Термін «щонайменше одна» добавка в контексті даного винаходу означає, що добавка містить в собі, переважно складається з однієї або декількох добавок.

В одному варіанті здійснення даного винаходу щонайменше одна добавка містить в собі, переважно складається з однієї добавки. В альтернативному варіанті щонайменше одна добавка містить в собі, переважно складається з суміші двох або більше добавок. Наприклад, щонайменше один лужноземельний гідрокарбонат містить в собі, переважно складається з суміші двох або трьох добавок.

Переважно щонайменше одна добавка містить в собі, більш переважно складається з суміші двох або більше добавок.

В одному варіанті здійснення даного винаходу армована волокнами полімерна композиція включає в себе тальк і необов'язково додаткові добавки. Якщо армована волокнами полімерна композиція містить в собі тальк, тальк переважно присутній в кількості від 0,1 до 2 мас.%, більш переважно від 0,1 до 0,5 мас.% і найбільш переважно від 0,3 до 0,5 мас.% , виходячи із

загальної маси армованої волокнами полімерної композиції. Тальк переважно має розмір частинок, що часто застосовується в даній галузі. Наприклад, тальк має середній розмір частинок d_{50} в діапазоні від 0,1 до 5 мкм, переважно від 0,5 до 4,5 мкм, більш переважно від 1 до 4 мкм і найбільш переважно від 1,5 до 3,5 мкм. У додатковому або в альтернативному варіанті тальк має розмір частинок d_{99} в діапазоні від 5 до 25 мкм, переважно від 8 до 20 мкм, більш переважно від 9 до 18 мкм і найбільш переважно від 10 до 15 мкм. Такий тальк, як добавка в полімерних композиціях, доступний з найрізноманітніших джерел, наприклад, IMI-Fabi, Італія.

В контексті даного винаходу розмір частинок зазначається як середньозважений розмір частинок d_{50}, якщо не вказано інше. Таким чином, значення d_{50} являє собою середньозважений розмір частинок, тобто 50 мас.% усіх гранул є більшою, а решта 50 мас.% гранул є меншою за розміром, ніж ці частинки. Для визначення значення середньозваженого розміру частинок d_{50} може застосовуватися седиграф, тобто седиментаційний метод.

Крім того, армована волокнами полімерна композиція містить в собі переважно α-нуклеюючий агент. Більш переважно дана армована волокнами полімерна композиція не містить в собі β-нуклеюючі агенти. Отже, нуклеюючий агент переважно вибирають з групи, що складається з:

(i) солей монокарбонових кислот та полікарбонових кислот, наприклад, бензоату натрію або третбутилбензоат алюмінію, і

(ii) дибензиліденсорбітолу (наприклад, 1,3:2,4 дибензиліденсорбітолу) і похідних C_1-C_8-алкіл-заміщеного дибензиліденсорбітолу, таких як метилдибензиліденсорбітолу або диметилбензиліденсорбітолу (наприклад, 1,3:2,4 ди(метилбензиліден)сорбітолу), або заміщених похідних нонітолу, таких як 1,2,3,-тридеокси-4,6:5,7-біс-O-[(4-пропілфеніл)метилен]-нонітолу, і

(iii) солей діефірів фосфорної кислоти, наприклад, натрію 2,2'-метиленбіс (4,6,-ди-трет-бутилфеніл)фосфату або алюмінію-гідрокси-біс[2,2'-метилен-біс(4,6-ди-трет-бутилфеніл)фосфату], і

(iv) вінілциклоалканового полімеру і вінілалканового полімеру, і

(v) їхніх сумішей.

Переважно армована волокнами полімерна композиція містить в собі як α-нуклеюючий агент вінілциклоалкановий полімер і/або вінілалкановий полімер.

Такі добавки і нуклеюючі агенти зазвичай є комерційно доступними і описуються, наприклад, в Довіднику з полімерних добавок "Plastic Additives Handbook", 5-е видання 2001 р. за редакцією Ганса Цвайфеля (Hans Zweifel).

Армована волокнами полімерна композиція за даним винаходом необов'язково містить в собі еластомерний співполімер (ECP).

Потрібно врахувати, що еластомерний співполімер (ECP) переважно присутній в армованій волокнами полімерній композиції, у випадку якщо армована волокнами полімерна композиція містить в собі поліпропілен (PP) в кількості нижче 70 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції.

Наприклад, еластомерний співполімер (ECP) присутній в армованій волокнами полімерній композиції у випадку, якщо армована волокнами полімерна композиція містить в собі поліпропілен (PP) в кількості, що знаходиться в діапазоні від 39 до 70 мас.%, більш переважно від 45 до 70 мас.%, найбільш переважно від 55 до 70 мас.%, зокрема від 60 до 70 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції.

У випадку, якщо армована волокнами полімерна композиція містить в собі еластомерний співполімер (ECP), еластомерний співполімер (ECP) переважно присутній в кількості, що знаходиться в діапазоні від 2,0 до 15,0 мас.%, більш переважно від 5,0 до 12,5 мас.% і найбільш переважно від 7,5 до 12.5 мас.%, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції.

Еластомерний співполімер (ECP) переважно має швидкість плинності розплаву MFR_2 (190°C; 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і знаходиться в діапазоні від 0,25 до 45,0 г/10 хв., переважно в діапазоні від 0,25 до 30,0 г/10 хв. і найбільш переважно в діапазоні від 0,25 до 10,0 г/10 хв.

Еластомерний співполімер (ECP) зазвичай має густину, яка менша або дорівнює 0,935 г/см^3, переважно менша або дорівнює 0,920 г/см^3, більш переважно менша або дорівнює 0,910 г/см^3, ще більш переважно знаходиться в діапазоні від 0,850 до 0,910 г/см^3, зокрема в діапазоні від 0,850 до 0,905 г/см^3.

Переважно еластомерний співполімер (ECP) являє собою етиленовий співполімер зі співмономерами, вибраними з α-олефінів C_4-C_8. Наприклад, еластомерний співполімер (ECP)

містить в собі, зокрема складається з мономерів, які спільно полімеризуються з етиленом з групи, що складається з пропілену, 1-бутену, 1-гексену і 1-октену.

Зокрема, крім етилену, еластомерний співполімер (ECP) містить в собі ланки, що походять від 1-гексену і 1-октену. В переважному варіанті здійснення даного винаходу еластомерний співполімер (ECP) містить в собі ланки, що походять лише від етилену та 1-октену.

Крім того, потрібно врахувати, що еластомерний співполімер (ECP) переважно містить в собі співмономер в діапазоні від 15,0 до 55,0 мас.%, більш переважно в діапазоні від 25,0 до 40,0 мас.%, виходячи із загальної маси еластомерного полімеру (ECP).

Потрібно врахувати, що армована волокнами полімерна композиція містить в собі еластомерний співполімер (ECP), що диспергується в поліпропілені (PP).

Переважно еластомерний співполімер (ECP) присутній в конкретному масовому співвідношенні до поліпропілену (PP) і/або вуглецевих волокон (CF) в армованій волокнами полімерній композиції.

Наприклад, масове співвідношення поліпропіленового співполімеру (PP) до еластомерного співполімеру (ECP) [PP/ECP] становить щонайменше 3. Переважно масове співвідношення поліпропілену (PP) до еластомерного співполімеру (ECP) [PP/ECP] становить від 20:1 до 3:1, більш переважно від 15:1 до 4:1, і найбільш переважно від 10:1 до 5:1.

У додатковому або в альтернативному варіанті масове співвідношення вуглецевих волокон (CF) до еластомерного співполімеру (ECP) [CF/ECP] нижче 8. Переважно масове співвідношення вуглецевих волокон (CF) до еластомерного співполімеру (ECP) [CF/ECP] становить від 8:1 до 1:1, більш переважно від 5:1 до 1:1, та більш переважно від 3:1 до 1:1.

Виріб

Даний винахід також стосується виробу, який містить в собі армовану волокнами полімерну композицію відповідно до даного винаходу. Переважно виріб містить в собі щонайменше 80 мас.%, зокрема від 80 до 99,9 мас.%, більш переважно щонайменше 90 мас.%, зокрема від 90 до 99,9 мас.%, ще більш переважно щонайменше 95 мас.%, зокрема від 95 до 99,9 мас.% армованої волокнами полімерної композиції відповідно до даного винаходу. В одному варіанті здійснення даного винаходу виріб складається з армованої волокнами полімерної композиції відповідно до даного винаходу.

Переважно виріб являє собою відлитий виріб, переважно відлитий під тиском виріб або спінений виріб.

Виріб може бути частиною пральних машин або посудомийних машин або автомобільних виробів, зокрема для салонів та зовнішніх частин автомобіля.

Переважні автомобільні вироби вибрані з групи, що складається з інструментальних носіїв, кожухів, несучих конструкцій, бамперів, бічних стояків, допоміжних підніжок, кузовних панелей, спойлерів, приладових панелей, оздоблення салону тощо.

Автомобільні вироби зазвичай являють собою відлиті вироби, переважно відлиті під тиском вироби, а також спінені вироби. Переважно автомобільні вироби, зокрема ті, які визначені в попередньому абзаці, являють собою відлиті під тиском вироби.

Армована волокнами полімерна композиція за даним винаходом може також застосовуватися для виготовлення виробів, переважно відлитих виробів, більш переважно відлитих під тиском виробів, а також спінених виробів.

В ще одному аспекті даного винаходу даний винахід стосується застосування армованої волокнами полімерної композиції відповідно до даного винаходу для виготовлення виробів, таких як частини пральних машин або посудомийних машин, а також автомобільних виробів, зокрема для салонів та зовнішніх частин автомобіля, зокрема інструментальних носіїв, кожухів, несучих конструкцій, бамперів, бічних стояків, допоміжних підніжок, кузовних панелей, спойлерів, приладових панелей, оздоблення салону тощо.

Далі йде більш детальний опис даного винаходу.

ПРИКЛАДИ

1. Визначення/Способи вимірювання

Наступні визначення термінів і способів визначення застосовуються для вищезазначеного загального опису винаходу, а також нижчезазначених прикладів, якщо не зазначено інше.

Кількісна оцінка мікроструктури за допомогою ЯМР-спектроскопії

Для кількісної оцінки ізотактичності і регіорегулярності поліпропіленових гомополімерів застосовується кількісна спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Кількісні спектри ЯМР ^{13}C $\{^1H\}$ були записані в розчиненому стані шляхом застосування спектрометра Bruker Advance III 400 ЯМР, що працює при 400,15 і 100,62 МГц для ^1H і ^{13}C відповідно. Всі спектри були записані шляхом застосування оптимізованої вимірювальної головки для ^{13}C діаметром 12 мм при 125°C із розширеним температурним діапазоном з

використанням газоподібного азоту для всієї пневматичної системи.

Для поліпропіленових гомополімерів приблизно 200 мг матеріалу розчиняли в 1,2-тетрахлоретані-d_2 (TCE-d_2). Для забезпечення однорідного розчину після попереднього приготування зразка в термоблоці трубку для ЯМР додатково нагрівали в печі з обертовим подом протягом щонайменше 1 години. Після введення в магніт трубка оберталася при 10 Гц. Ця установка була вибрана в основному в зв'язку з високим розрізненням, необхідним для кількісного визначення розподілу тактичності (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251). Стандартне одноімпульсне збудження застосовувалося з використанням схеми розв'язки ядерного ефекту NOE і дворівневої розв'язки WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol Rapid Commun., 2007, 28, 11289). На один спектр було отримано 8192 (8k) перехідних процесів.

Кількісні спектри ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ були оброблені, інтегровані та відповідні кількісні властивості були визначені на основі інтегралів за допомогою спеціальних комп'ютерних програм.

Стосовно поліпропіленових гомополімерів всі хімічні зсуви внутрішньо пов'язані з ізотактичним пентадом метилу (мммм) при 21,85 ч./млн.

Спостерігалися характерні сигнали, які відображають регіодефекти (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) або співмономер.

Розподіл тактичності був кількісно визначений шляхом інтегрування метильної ділянки в діапазоні 23,6-19,7 ч./млн з поправкою на всі місця, які не пов'язані зі стереопослідовностями, що становляють інтерес (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443, Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL, Macromolecules 30 (1997) 6251).

Зокрема, вплив регіодефектів і співмономеру на кількісне визначення розподілу тактичності був скоригований шляхом вирахування характерних інтегралів відносно регіодефектів та співполімерів з конкретних інтегральних ділянок стереопослідовностей.

Ізотактічність визначали на рівні пентадів та представляли як відсоток послідовностей ізотактичних пентадів (мммм) відносно всіх послідовностей пентадів:

[мммм]% = 100 * (мммм /сума всіх пентадів)

Присутність 2,1 еритро-регіодефектів була зумовлена наявністю двох метильних ділянок 17,7 і 17,2 ч./млн і підтверджувалася іншими характерними місцями. Характерні сигнали, що відповідали іншим типам регіодефектів, не спостерігалися (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev., 2000., 100, 1 253).

Кількість 2,1 еритро-регіодефектів кількісно визначали за допомогою середнього інтеграла двох характерних метильних ділянок 17,7 і 17,2 ч./млн:

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

Кількість 1,2 первинно введеного пропену була визначена на основі метильної ділянки з поправкою на місця, включені у цю ділянку, що не пов'язані з первинним введенням, та на місця первинного введення, що не входять до цієї ділянки:

$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$

Загальну кількість пропену кількісно визначали як суму первинно введеного пропену та всіх інших присутніх регіодефектів:

$P_{загальний} = P_{12} + P_{21e}$

Молярний відсоток 2,1 еритро-регіодефектів кількісно визначали відносно всього пропену:

[21e] мол.-% = 100 * (P_{21e} / $P_{загальний}$)

Спостерігалися характерні сигнали, що відображали введення етилену (як описано в Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950), і фракцію співмономеру розраховували як фракцію етилену в полімері відносно всього мономеру в полімері.

Фракція співмономеру кількісно визначалася способом, описаним у W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157, шляхом інтегрування декількох сигналів по всій спектральній ділянці в спектрах $^{13}C\{^1H\}$. Цей спосіб був вибраний з огляду на його надійність та здатність враховувати наявність регіодефектів у міру необхідності. Інтегральні ділянки були трохи скориговані для підвищення застосовності у всій ділянці, що містить співмономер.

Молярний відсоток включення співмономеру розраховували, виходячи з молярної частки.

Масовий відсоток включення співмономеру розраховували, виходячи з молярної частки.

MFR_2 (230°C) вимірюється відповідно до ISO 1133 (230°C, навантаження 2,16 кг).

MFR_2 (190°C) вимірюється відповідно до ISO 1133 (190°C, навантаження 2,16 кг).

MFR (170°C) вимірюється відповідно до загальних визначень ISO 1133 (170°C, навантаження 1,2 кг).

Диференційна скануюча калориметрія, температура плавлення (T_m) та ентальпія плавлення (H_m), температура кристалізації (T_c) і ентальпія кристалізації (H_c): визначаються за допомогою інструменту TA Instrument Q200 для диференційної скануючої калориметрії (DSC) на зразках від 5 до 7 мг. Диференційна скануюча калориметрія здійснюється відповідно до ISO 11357/частина 3/спосіб C2 в циклі нагрівання/охолодження/нагрівання з інтенсивністю сканування 10°C/хв. в діапазоні температур від -30 до +225°C. Температура кристалізації та ентальпія кристалізації (H_c) визначаються на етапі охолодження, а температура плавлення та ентальпія плавлення (H_m) визначаються на другому етапі нагрівання.

Температура склування Tg визначається за допомогою динаміко-механічного аналізу відповідно до ISO 6721-7. Вимірювання здійснюються за допомогою крутильної форми на пресованих відлитих зразках (40x10x1 мм^3) від -100°C до +150°C з інтенсивністю нагрівання 2°C/хв. на частоті 1 Гц.

Густина полімерної композиції вимірюється відповідно до ISO 1183-187. Приготування зразків здійснюється за допомогою пресування у формах відповідно до ISO 1872-2:2007.

Розчинний холодний ксилол (XCS, мас.%): Вміст розчинного холодного ксилолу (XCS) визначається при температурі 25°C відповідно до ISO 16152; перше видання; 2005-07-01.

Характеристична в'язкість визначається відповідно до DIN ISO 1628/1, жовтень 1999 р. (в декаліні при 135°C).

Модуль пружності при розтягуванні; опір розтягненню визначається відповідно до ISO 527-2 (швидкість траверси = 1 мм/хв.; 23°C) за допомогою відлитих під тиском зразків, як описується в EN ISO 1873-2 (у формі вісімки, товщина - 4 мм).

Ударна міцність зразків із надрізом за Шарпі визначається відповідно до ISO 179 1eA при 23°C за допомогою відлитих під тиском зразків для випробування 80x10x4 мм^3 відповідно до EN ISO 1873-2.

Середній діаметр волокна визначається відповідно до ISO 1888:2006(E), Спосіб B, мікроскоп зі збільшенням 1000.

2. Приклади

Наступний приклад IE1 і порівняльні приклади CE1 і CE2 були приготовані шляхом змішування за допомогою паралельного двошнекового екструдера (ZSK 40 від Coperion). Застосовувались наступні параметри процесу:

- пропускна здатність 100 кг/год.;
- швидкість обертання шнеків 100–150 об./хв.;
- температура циліндра 250°C, рівномірна;
- плита преса з отворами 5 мм, за допомогою якої відкривалися 3 отвори.

Полімер і компоненти, які відрізняються від вуглецевих волокон, подавали в екструдер і розплавляли за допомогою змішування в 4-му циліндрі екструдера, який складався з трьох блоків для замішування (два рази KB 45/5/40, а потім KB 45/5/20 LH) і лівого транспортуючого елемента. Вуглецеві волокна додавали в 6-й циліндр за допомогою бічного подавача. Друга зона замішування, яка розташована у 8-му циліндрі і складається з трьох блоків для замішування (KB 45/5/20), застосовувалась для рівномірного розподілу вуглецевих волокон. Крім того, для подальшого розподілу вуглецевих волокон застосовувались два елементи TME (один TME 22.5/20 і один TME 22.5/20 LH), розташовані між восьмим і дев'ятим циліндрами.

В Таблиці 1 узагальнені дані щодо композиції за прикладами відповідно до даного винаходу і порівняльними прикладами та їхні властивості

Таблиця 1

Огляд композиції та механічних властивостей прикладів відповідно до даного винаходу та порівняльних прикладів

		IE 1*	CE 1*	CE 2*
PP	[мас.%]	63,35	63,35	
PP-1	[мас.%]			64
Вуглецеві волокна	[мас.%]	20	20	
Скловолокна	[мас.%]			22
Вуглецева сажа	[мас.%]			0,5
ECP1	[мас.%]	10	10	
ECP2	[мас.%]			10
PMP	[мас.%]	5		

Продовження таблиці 1

		IE 1*	CE 1*	CE 2*
PMP2	[мас.%]		5	
PMP2a	[мас.%]			1,5
MFR2 (230°C / 2,16 кг)	[г/10 хв.]	10,64	4,76	2
Густина	[г/см^3]	1084	1084	1232
Модуль пружності при розтягуванні	[МПа]	10835	11455	5300
Опір розтягненню	[МПа]	110,7	97,6	105
Ударна міцність зразків із надрізом за Шарпі +23°C	[кДж/м^2]	37,33	21,51	57

* рештою до 100 мас.% є типові добавки, такі як антиоксиданти, носій тощо.

“PP“ являє собою комерційний пропіленовий гомополімер HF955MO від Borealis AG, що має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C) 19,5 г/10 хв. і температуру плавлення 167°C;

“PP-1“ являє собою комерційний пропіленовий гомополімер HK060AE від Borealis AG, що має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C) 125 г/10 хв. і температуру плавлення 165°C;

“Вуглецеве волокно” являє собою нетканий матеріал, що містить в собі 80 мас.% вуглецевих волокон і виготовлене шляхом пробивання голкою: середній діаметр вуглецевих волокон становить 7 мкм.

“Скловолокно” являє собою скловолокно, що має середній діаметр 17 мкм та являє собою нескінченний пучок до виготовлення, довжиною приблизно 10 мм після гранулювання;

“ECP1” являє собою комерційний продукт Engage 8100 від Dow Elastomers (США), що являє собою етилен-1-октеновий співполімер густиною 0,870 г/см^3, що має швидкість плинності розплаву MFR_2 (190°C) 1,0 г/10 хв. та вміст 1-октену 25 мас.%;

“ECP2” являє собою комерційний продукт Queo 8230 від Borealis Plastomers, який являє собою етилен-1-октеновий співполімер густиною 0,882 г/см^3, що має швидкість плинності розплаву MFR_2 (190°C) 30 г/10 хв. та вміст 1-октену 17 мас.%;

“PMP” являє собою етилен-пропіленовий співполімер (функціоналізований за допомогою малеїнового ангідриду) “TSPP3598 GB” від BYK Co. Ltd, Німеччина, що має індекс плинності розплаву MFI (170°C) 71 г/10 хв. та вміст малеїнового ангідриду 2,2-2,4 мас.%, де додатково етилен-пропіленовий співполімер має вміст етилену 5,6 мас.%;

“PMP2” являє собою поліпропілен (функціоналізований за допомогою малеїнового ангідриду) “TPPP8112 FA” від BYK Co. Ltd, Німеччина, що має MFR_2 (190°C; 2,16 кг) більше 80 г/10 хв. та вміст малеїнового ангідриду 1,4 мас.%;

“PMP2a” являє собою поліпропілен (функціоналізований за допомогою малеїнового ангідриду) “TPPP9012 GA” від BYK Co. Ltd, Німеччина, що має MFR_2 (190°C; 2,16 кг) 50-110 г/10 хв. та вміст малеїнового ангідриду більше 0,9 %.

На основі таблиці 1 можна дійти висновку, що приклад за даним винаходом IE1, що містить вуглецеві волокна в комбінації зі специфічним полярно модифікованим поліпропіленом в поліпропіленовій матриці, має добре збалансовані механічні властивості, такі як жорсткість та ударна міцність, зі зниженою густиною. Крім того, порівняно з порівняльними прикладами CE1 і CE2, застосовуючи полярно модифікований поліпропілен (PMP), який зазвичай використовується як зв’язувальний агент в поліпропіленах, можна досягти значного покращення властивостей відносно ударної міцності, водночас зберігаючи порівнянне значення модулю.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Армована волокнами полімерна композиція, яка містить:

(a) поліпропілен (PP) від 39 до 94 мас. %, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції;

(b) вуглецеві волокна (CF) від 5 до 60 мас. %, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції; і

(c) полярно модифікований поліпропілен (PMP) як зв'язувальний агент від 1 до 10 мас. %, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить групи, що походять від полярних груп, в кількості від 1 до 5 мас. %, виходячи із загальної маси полярно модифікованого поліпропілену (PMP), де

вуглецеві волокна (CF) у вигляді нетканого матеріалу.

2. Армована волокнами полімерна композиція за п. 1, де поліпропілен (PP) має:

(a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить не більше 100 г/10 хв.; і/або

(b) температуру плавлення T_m в діапазоні від 160 до 170 °C; і/або

(c) відношення середньомасової молекулярної маси (M_w) до середньочислової молекулярної маси (M_n) [M_w/M_n] від 1 до 10.

3. Армована волокнами полімерна композиція за п. 1 або 2, де поліпропілен (PP) являє собою пропіленовий гомополімер (H-PP1) і/або пропіленовий співполімер (C-PP1), переважно пропіленовий гомополімер (H-PP1).

4. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-3, де нетканий матеріал містить щонайменше 50 мас. % вуглецевих волокон (CF), виходячи із загальної маси нетканого матеріалу.

5. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-4, де вуглецеві волокна (CF) містять шліхтуючий агент.

6. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-5, де армована волокнами полімерна композиція не містить волокна (F), які вибирають із групи, яка включає скловолокна, металеві волокна, мінеральні волокна, керамічні волокна та їх суміші.

7. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-6, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) містить групи, які походять від полярних груп, вибраних з групи, яка складається з кислотних ангідридів, карбонових кислот, похідних карбонових кислот, первинних та вторинних амінів, гідроксильних сполук, оксазоліну та епоксидів, а також іонних сполук.

8. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-7, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою пропіленовий полімер, прищеплений малеїновим ангідридом.

9. Армована волокнами полімерна композиція за п. 8, де полярно модифікований поліпропілен (PMP) являє собою пропіленовий співполімер, прищеплений малеїновим ангідридом, переважно пропіленовий співполімер, прищеплений малеїновим ангідридом, включає етилен як співмономерні ланки.

10. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-9, де армована волокнами полімерна композиція додатково містить щонайменше одну добавку в кількості до 20 мас. %, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції.

11. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-10, де армована волокнами полімерна композиція додатково включає в себе від 2,0 до 15,0 мас. %, виходячи із загальної маси армованої волокнами полімерної композиції, еластомерного співполімеру (ECP), що включає в себе ланки, які походять від етилену та α-олефінів C_4-C_8.

12. Армована волокнами полімерна композиція за будь-яким з пп. 1-11, де армована волокнами полімерна композиція має:

(a) швидкість плинності розплаву MFR2 (230 °C, 2,16 кг), що вимірюється відповідно до ISO 1133 і становить від 5 до 75 г/10 хв.; і/або

(b) густину, яка менша або дорівнює 1,200 г/см^3; і/або

(c) ударну міцність зразків із надрізом за Шарпі при +23 °C ≥5,5 кДж/м²; і/або

(d) опір розтягненню відповідно до ISO 527-2 щонайменше 100 МПа.

13. Виріб, який містить армовану волокнами полімерну композицію за будь-яким з попередніх пунктів 1-12.

14. Виріб за п. 13, де виріб являє собою відлитий виріб, переважно відлитий під тиском виріб або спінений виріб.

15. Виріб за п. 13 або 14, де виріб являє собою частину пральних машин або посудомийних машин, або автомобільних виробів, зокрема салони та зовнішні частини автомобілів, такі як інструментальні носії, кожухи, несучі конструкції, бампери, бічні стояки, допоміжні підніжки, кузовні панелі, спойлери, приладові панелі, оздоблення салону тощо.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601