

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014143382/04, 27.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.03.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.04.2012 EP 12163221.0

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2016 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 10.07.2016 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: (см. прод.)(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 05.11.2014(86) Заявка РСТ:
EP 2013/056578 (27.03.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/149915 (10.10.2013)

Адрес для переписки:

117393, Москва, а/я 279, ООО "Константин
Шилан и Ко." (Фирма патентных поверенных)

(72) Автор(ы):

КАСТНЕР Эрвин (АТ),
КАСТЛ Йохен (АТ),
ХЕММЕТЕР Маркус (АТ)

(73) Патентообладатель(и):

БОРЕАЛИС АГ (АТ)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА, АРМИРОВАННОГО ВОЛОКНАМИ С ВЫСОКОЙ
ТЕКУЧЕСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции, армированной волокнами, и изделиям, полученными из нее. Композиция содержит гетерофазный сополимер пропилена, гомополимер пропилена и/или сополимер пропилена и волокна со средним диаметром 12,0 μm или менее и аспектным соотношением 150 к 450. Гетерофазный сополимер пропилена содержит полипропиленовую матрицу (М-РР), в котором диспергирован эластомерный сополимер (Е1), содержащий единицы, полученные из

пропилена и этилена и/или $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -олефина. Композиция, армированная волокнами, имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по меньшей мере 10 г/10 мин. При этом композиция, армированная волокнами, имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по меньшей мере 10 г/10 мин и обладает хорошим балансом механических свойств, таких как модуль упругости при изгибе, ударная прочность и удлинение при разрыве. 4 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл.

(56) (продолжение):

WO 2011/042364 A1, 14.04.2011. CN 101568589 A, 28.10.2009. EP 1357144 A1, 29.10.2003. ИВАНЮКОВ Д.В.
и др. Полипропилен (Свойства и применение). - М.: Химия, 1974, с.141 - 142, 146,148. RU 2154657 C2,
20.08.2000. US 2007/135547 A1, 14.06.2007.

R U 2 5 8 8 5 6 8 C 2

R U 2 5 8 8 5 6 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 23/10 (2006.01)*C08L 23/12* (2006.01)*C08L 23/16* (2006.01)*C08K 7/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014143382/04, 27.03.2013**(24) Effective date for property rights:
27.03.2013

Priority:

(30) Convention priority:
04.04.2012 EP 12163221.0(43) Application published: **27.05.2016** Bull. № 15(45) Date of publication: **10.07.2016** Bull. № 19(85) Commencement of national phase: **05.11.2014**(86) PCT application:
EP 2013/056578 (27.03.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/149915 (10.10.2013)

Mail address:

**117393, Moskva, a/ja 279, OOO "Konstantin SHilan
i Ko." (Firma patentnykh poverennykh)**

(72) Inventor(s):

**KASTNER Erwin (AT),
KASTL Jochen (AT),
HEMMETER Markus (AT)**

(73) Proprietor(s):

BOREALIS AG (AT)(54) **POLYPROPYLENE COMPOSITION, REINFORCED BY FIBERS WITH HIGH FLUIDITY**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a composition, reinforced by fibers, and articles made from it. Composition contains a heterophase copolymer of propylene, propylene homopolymer and/or copolymer of propylene and fibre with average diameter 12.0 mcm or less and aspect ratio of 150 to 450. Heterophase propylene copolymer contains polypropylene matrix (M-PP), in which dispersed elastomeric copolymer (E1) containing units obtained from propylene and ethylene

and/or with C₄-C₂₀ α-olefin. Composition reinforced with fibres, has melt flow rate MFR₂ (230 C), measured according to ISO 1133, at least 10 g/10 min.

EFFECT: composition reinforced with fibres, has melt flow rate MFR₂ (230 C), measured according to ISO 1133, at least 10 g/10 min and has good balance of mechanical properties, such as modulus of elasticity in flexure, impact strength and elongation.

8 cl, 2 tbl

Настоящее изобретение относится к композиции, армированной волокнами, наряду с изделиями, полученными из нее.

Полипропилен представляет широко используемый в различных областях техники материал, а в частности армированные полипропилены играют важную роль в областях техники, использовавших ранее исключительно не полимерные материалы, в частности металлы. Одним из конкретных примеров армированных полипропиленов являются полипропилены, армированные стекловолокном. Такие материалы могут иметь заданные свойства композиции, благодаря выбору типа полипропилена, количества стекловолокон и иногда за счет выбора типа используемого связующего агента. Соответственно, в настоящее время полипропилен, армированный стекловолокном, является общепризнанным материалом для применений, требующих высокой жесткости, деформационной теплостойкостью и стойкости, как к разрушению при ударной нагрузке, так и к разрушению при динамической нагрузке (примеры включают автомобильные детали, выполняющие несущую функцию в отсеке двигателя, несущие части корпусов панелей, детали стиральных и посудомоечных машин). Однако одним из недостатков коммерчески доступного материала, армированного волокном, является его ограниченная текучесть и технологические характеристики. Существует явная негативная корреляция между содержанием стекловолокна (как правило, в пределах от 10 до 40 масс. %) и текучестью (MFR), что делает формование тонкой стенки или иных тонких деталей трудным или невозможным.

Следовательно, в предшествующем уровне техники существует необходимость в повышении текучести варьированием полимерного материала без ухудшения механических свойств, а именно ударопрочности. Дополнительно, в предшествующем уровне техники существует необходимость в снижении массы и трудоемкости. Основополагающими требованиями являются, во-первых, наличие достаточной текучести, гарантирующей надлежащее заполнение и получение сложных деталей, и, во-вторых, гарантирует возможно низкое содержание наполнителя, что позволяет максимально снизить массу. Все более важным становится достижение более низкой массы при конечном вспенивании за счет физического и также химического вспенивания. Ввиду требований законодательства по снижению выбросов углекислого газа в атмосферу и необходимости в экономичных двигателях особый интерес в области автомобильной промышленности вызывает снижение массы. Потенциальная область интересов включает замещение «материалов с высокой плотностью» более легкими источниками или снижение массы соответствующей детали. Один из подходов состоит в использовании химического или физического вспенивания. Для успешного вспенивания при соответствующих применениях, таких как приборные панели, кожухи, несущие конструкции, дополнительно к вспенивающей активности желательно иметь хорошую текучесть используемых пластиков для распределения при предварительном заполнении тонкостенной детали и достижения низких уровней напряжения в детали для обеспечения надлежащего и постоянного пенообразования и заполнения требуемой тонкостенной детали.

В EP 1357144 B1 описывается комбинация гомополимера пропилена с гетерофазным сополимером пропилена или двух различных гетерофазных сополимеров пропилена в качестве матрицы для материала, армированного стекловолокном (5-50 масс. % содержание волокон). Полимерный компонент А (гомополимер пропилена или сополимер) имеет скорость течения расплава (MFR₂) выше 10 г/10 минут, при этом полимерный компонент В (гетерофазный сополимер) имеет скорость течения расплава (MFR₂) от 0,1 до 2,0 г/10 минут. Общая скорость течения расплава (MFR₂) примеров

составляет от 1,3 до 6,5 г/10 минут, со значительным ухудшением механических свойств при более высокой скорости течения расплава.

В EP 0206034 A1 описываются композиции полиолефина, содержащие волокнистый неорганический наполнитель (от 3 до 25 масс. %). Матрица для волокнистого наполнителя представляет комбинацию гомополимера пропилена или сополимера и полиэтилена со скоростью течения расплава (MFR_2) более чем 10 г/10 минут, указанная скорость течения расплава (MFR_2) составляет от 0,1 до в 50 раз больше, чем скорость течения расплава (MFR_2) полипропиленового компонента. Общая текучесть в пересчете на скорость течения расплава (MFR_2) примеров может быть рассчитана по компонентам и составляет от 1 до 4 г/10 минут.

В US 5382459 описываются композиции полипропилена, армированного стекловолокном, состоящие по существу из гетерофазного сополимера, полипропилена, модифицированного карбоновой кислотой (в качестве компатибилизатора) и стекловолокном. Целевыми применениями являются колпаки для колес, полученных литьем под давлением с сильным блеском и высокой прочностью. Не оценивали ни общую скорость течения расплава (MFR_2), ни жесткость.

В WO 2008/074715 A1 описываются композиции наполненного полиолефина, содержащие от 15 до 55 масс. % полипропилена (бимодальная смесь двух компонентов со скоростью течения расплавов (MFR_2) более чем 500 г/10 минут и от 0,1 до 30 г/10 минут, соответственно, необязательно с от 0,5 до 15 масс. % компатибилизатор), от 4 до 25 масс. % эластомерного полимера и от 20 до 80 масс. % наполнителя. Примеры, содержащие стекловолокно (50 масс. %), имеют общую скорость течения расплава (MFR_2) от 3,6 до 7,8 г/10 минут с ударной прочностью по Шарпи (IS 179 leU, +23°C) в пределах от 61 до 82 кДж/м² и модулем упругости на растяжение от 9700 до 13100 мПа. Однако текучесть композиций все еще неудовлетворительна.

Соответственно объект настоящего изобретения относится к композиции, армированной волокнами, с превосходной текучестью и превосходным балансом механических свойств, таких как модуль упругости при изгибе, ударная прочность и удлинение при разрыве.

Находка настоящего изобретения состоит в том, что волокнистый армирующий материал встроен в полимерную композицию, которая содержит полипропилен низкой вязкости и гетерофазный полипропилен, волокнистый материал имеет диаметр 12,0 μ м или менее.

Следовательно, настоящее изобретение относится к композиции, армированной волокнами, содержащей:

(а) гетерофазный сополимер пропилена (HECO),

(b) гомополимер пропилена (H-PP1) и/или сополимер пропилена (C-PP1), и

(с) волокна (F) со средним диаметром 12,0 μ м или менее,

где

(i) сополимер пропилена (C-PP1) содержит не более чем 2,0 масс. % C₂-C₁₀ α -олефинов, иных чем пропилен,

(ii) гомополимер пропилена (H-PP1) и сополимер пропилена (C-PP1) имеют скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по меньшей мере 50 г/10 минут, и

(iii) композиция, армированная волокнами, имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по меньшей мере 10 г/10 минут.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения волокна (F) имеют средний диаметр 11,5 $\mu\text{м}$ или менее, более предпочтительно 11,0 $\mu\text{м}$ или менее, еще более предпочтительно 10,5 $\mu\text{м}$ или менее, такой как от 8,0 до 12,0 $\mu\text{м}$, от 9,0 до 11,5 $\mu\text{м}$ или от 10,0 до 11,0 $\mu\text{м}$.

Предпочтительно волокна (F) имеют аспектное соотношение 150 к 450, более предпочтительно 200 к 400, еще более предпочтительно 250 к 350. Аспектное соотношение представляет соотношение между длиной и диаметром волокна.

В другом предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения гетерофазный сополимер пропилена (HECO) композиции, армированной волокнами, содержит полипропиленовую матрицу (М-PP), где предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP) представляет гомополимер пропилена (Н-PP2), в котором диспергирован эластомерный сополимер (Е1), содержащий единицы, полученные из

- пропилена и
- этилена и/или $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -олефина.

Полипропиленовая матрица (М-PP) из гетерофазного сополимера пропилена (HECO), содержащаяся в композиции, армированной волокнами по настоящему изобретению, имеет более низкую скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по сравнению с гомополимером пропилена (Н-PP1) или сополимером пропилена (С-PP1).

В другом предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения композиция, армированная волокнами по настоящему изобретению, содержит:

- (а) от 10,0 до 50,0 масс. %, предпочтительно от 20 до 40 масс. %, более предпочтительно от 25 до 35 масс. % гетерофазного сополимера пропилена (HECO),
- (б) от 20,0 до 70,0 масс. %, предпочтительно от 25 до 65 масс. %, более предпочтительно от 30 до 60 масс. % гомополимера пропилена (Н-PP1), сополимера пропилена (С-PP1) или смеси гомополимера пропилена (Н-PP1) и сополимера пропилена (С-PP1), и

(с) от 5,0 до 50,0 масс. % волокна (F), предпочтительно от 10 до 45 масс. %, более предпочтительно от 15 до 40 масс. %, еще более предпочтительно от 15 до 25 масс. %, такое как 20 масс. %,

от общей массы композиции, армированной волокнами.

Предпочтительно гетерофазный сополимер пропилена (HECO), содержащийся в композиции, армированной волокнами по настоящему изобретению, имеет

(а) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), измеренную согласно ISO 6427 (23°C), не более чем 35 масс. %, предпочтительно не более чем 32 масс. %, такое как от 25 до 32 масс. % и/или

(б) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, более чем 15 г/10 минут, предпочтительно более чем 16 г/10 минут, такую как от 16 до 20 г/10 минут и/или

(с) общее содержание $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ α -олефина, иного чем пропилен, от 10 до 30 масс. %, предпочтительно от 15 до 25 масс. %, более предпочтительно от 27 до 31 масс. %.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения полимер пропилена (Н-PP1 или С-PP1), содержащийся в композиции, армированной волокнами по настоящему изобретению, представляет гомополимер пропилена (Н-PP1).

Дополнительно, предпочтительно указанный гомополимер пропилена имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 50 до 150 г/10 минут, более предпочтительно от 55 до 140 г/10 минут, еще более

предпочтительно от 60 до 130 г/10 минут.

В другом предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения настоящее изобретение относится к указанной выше композиции, армированной волокнами, где волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна и графитного волокна и предпочтительно выбирают из стекловолокна.

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что композиция, армированная волокнами, обладает очень хорошей текучестью и вспениваемостью, сохраняя при этом на заданных уровнях другие свойства, такие как жесткость и ударная прочность. В частности, модуль упругости при изгибе, ударная прочность по Шарпи и удлинение при разрыве полностью отвечают требованиям, установленным, например, автомобильной индустрией и областью промышленности, выпускающей бытовые приборы и устройства. Материал по настоящему изобретению, как правило, проходит так называемый тест на надувание воздушной подушки, который требует вспениваемости, прочности материала, что позволяет воздушной подушке пройти через него, и прочность не приводит к хрупкости.

Далее настоящее изобретение будет описано более детально. Дополнительные предпочтительные варианты воплощения настоящего изобретения могут быть взяты из приложенной формулы изобретения.

Как понятно из терминов, используемых в описании настоящей патентной заявки, для различных полимеров (НЕСО, М-РР, Н-РР1, С-РР1, и Е1), они должны (химически) отличаться друг от друга. Дополнительно настоящее изобретение характеризуется тем фактом, что ни один из используемых полимеров НЕСО (и его отдельных компонентов) не является разветвленным. Другими словами, полимеры НЕСО (и их отдельные компоненты), Н-РР1, С-РР1 и Е1 имеют индекс разветвленности g' по меньшей мере 0,90, более предпочтительно по меньшей мере 0,95, такое как 1,00. Индекс разветвленности g' коррелирует с разветвлениями полимера. Индекс разветвленности g' определяют как $g' = \frac{[IV]_{br}}{[IV]_{lin}}$, где g' представляет индекс разветвленности, $[IV]_{br}$ представляет истинную вязкость разветвленного полипропилена и $[IV]_{lin}$ представляет истинную вязкость линейного полипропилена с той же среднечисловой молекулярной массой (в пределах $\pm 10\%$) как у разветвленного полипропилена. Таким образом, низкий показатель g' является индикатором высоко разветвленного полимера. Другими словами, если показатель g' снижается, разветвленность полимера повышается. Это описано в В.Н. Zimm and W.Н. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Этот документ введен здесь ссылкой в полном объеме.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «гетерофазный» указывает на то, что эластомерный сополимер (Е1) представляет предпочтительно (тонко) диспергированный по меньшей мере в полипропиленовой матрице (М-РР) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО). Другими словами, эластомерный сополимер (Е1) образует включения в полипропиленовой матрице (М-РР). Следовательно, полипропиленовая матрица содержит (тонко) диспергированные включения, не являющиеся частью матрицы, и указанные включения содержат эластомерный сополимер (Е1). Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «включения» предпочтительно указывает на то, что матрица и включения образуют различные фазы в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО), указанные включения видны, например, при использовании микроскопа с высокой разрешающей способностью, такого как электронный микроскоп, или сканирующей силовой микроскопии. Конечная композиция, армированная волокнами, представляет возможно

сложную структуру. Возможно полипропиленовая матрица (М-РР) вместе с гомополимером пропилена (Н-РР1) и/или сополимером пропилена (С-РР1) образует непрерывную фазу, представляющую матрицу композиции, армированной волокнами, где эластомерный сополимер (Е1) образует включения, диспергированные в ней.

Дополнительно к конечной композиции, армированной волокнами, также могут содержаться волокна (F); однако предпочтительно волокна (F) диспергированы по отдельности, как отдельные включения в конечную матрицу композиции, армированной волокнами.

Дополнительно, предпочтительно композиция, армированная волокнами, имеет достаточно высокую скорость течения расплава. Скорость течения расплава главным образом зависит от среднemasовой молекулярной массы. Это происходит за счет того, что длинные молекулы придают материалу более низкую текучесть по сравнению с короткими молекулами. Увеличение молекулярной массы означает снижение показателя MFR. Скорость течения расплава (MFR) измеряют в г/10 минут выгруженного через определенное сито полимера при специфических температурных условиях и давлении, и измеряют вязкость полимера, которая, в свою очередь, для каждого типа полимера определяется его молекулярной массой, а также степенью разветвленности. Скорость течения расплава, измеренную при нагрузке 2,16 кг при температуре 230°C (ISO 1133), обозначают как MFR₂ (230°C). Соответственно, предпочтительно указанная композиция, армированная волокнами по настоящему изобретению, имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C) по меньшей мере 10 г/10 минут, более предпочтительно по меньшей мере 11 г/10 минут, такую как от 11 до 13 г/10 минут. Следовательно, понятно, что конечная скорость течения расплава MFR₂ (230°C) композиции, армированной волокнами, составляет в пределах от 10 до 100 г/10 минут, предпочтительно в пределах от 10,5 до 80 г/10 минут, еще более предпочтительно в пределах от 11 до 60 г/10 минут.

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

(а) полипропиленовую матрицу (М-РР) и

(b) эластомерный сополимер (Е1), содержащий единицы, полученные из

- пропилена и

- этилена и/или C₄-C₂₀ α-олефина.

Дополнительно, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) предпочтительно содержит в качестве полимерных компонентов только полипропиленовую матрицу (М-РР) и эластомерный сополимер (Е1). Другими словами, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) может содержать дополнительные добавки, но не другой полимер, в количестве, превышающем 5 масс. %, более предпочтительно превышающем 3 масс. %, такое как превышающее 1 масс. % от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), более предпочтительно от общей массы полимеров, присутствующих в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО). Один из дополнительных полимеров, который может присутствовать в таких низких количествах, представляет полиэтилен, который представляет продукт реакции получения гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО). Соответственно, по существу понятно, что гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО), как определено в описании настоящей патентной заявки, содержит только полипропиленовую матрицу (М-РР), эластомерный сополимер (Е1) и необязательно полиэтилен в количествах, указанных в этом абзаце. Дополнительно, в настоящем изобретении фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХСИ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), представляет полипропиленовую матрицу (М-РР) и

необязательно - если присутствует - полиэтилен гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), при этом фракция, растворимая в холодном ксилоле (ХСИ), представляет эластомерную часть гетерофазного полипропилена (Н-РР1), то есть эластомерный сополимер (Е1).

5 С другой стороны, содержание полипропиленовой матрицы (М-РР), то есть фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСИ), в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) составляет предпочтительно по меньшей мере 65 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 67 масс. %, еще более предпочтительно по меньшей мере 69 масс. %. Следовательно, понятно, что содержание полипропиленовой матрицы
10 (М-РР), то есть содержание фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСИ), составляет предпочтительно в пределах от 65 до 75 масс. %, более предпочтительно в пределах от 66 до 72 масс. %. В случае, когда полиэтилен присутствует в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО), показатель содержания для полипропиленовой матрицы (М-РР), но не содержания фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (ХСИ), может
15 быть немного снижен.

Как указано выше, гетерофазный сополимер пропилена (НЕСО) содержит полипропиленовую матрицу (М-РР), в которой диспергирован эластомерный сополимер (Е1).

Как будет более детально описано ниже, полипропиленовая матрица (М-РР),
20 гомополимер пропилена (Н-РР1), сополимер пропилена (С-РР1) и эластомерный сополимер (Е1) может представлять унимодальный или мультимодальный, такой как бимодальный, исходя из распределения молекулярной массы и/или распределения содержания сомономера.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «мультимодальный»
25 или «бимодальный», или «тримодальный» относится к модальности полимера, то есть - форме кривой распределения молекулярной массы, которая является графиком молекулярной массы фракции, как функции ее молекулярной массы
и/или

- форме кривой распределения содержания сомономера, которая представляет график
30 содержания сомономера, как функцию молекулярной массы фракций полимера.

Как будет описано ниже, полипропиленовая матрица (М-РР), гомополимер пропилена (Н-РР1), сополимер пропилена (С-РР1) и эластомерный сополимер (Е1), если они имеют мультимодальный или бимодальный характер, могут быть получены смешиванием полимеров различных типов, то есть с различной молекулярной массой и/или
35 содержанием сомономеров. Однако, в таком случае предпочтительно, что полимерные компоненты полипропиленовой матрицы (М-РР), гомополимер пропилена (Н-РР1), сополимер пропилена (С-РР1) и/или эластомерный сополимер (Е1) получают при использовании процесса последовательных стадий с использованием реакторов в серийной конфигурации и работают при различных условиях реакции. Следовательно,
40 каждая фракция, полученная в конкретном реакторе, будет иметь свое собственное распределение молекулярной массы и/или распределение содержания сомономеров.

Когда кривые распределения (молекулярной массы или содержания сомономеров) этих фракций накладывают друг на друга с получением кривой распределения молекулярной массы или распределения содержания сомономера конечного полимера,
45 эти кривые могут показать два, три или более максимума, или по меньшей мере будут заметно расширены по сравнению с кривыми для отдельных фракций. Такой полимер может быть получен при использовании двух, трех или более последовательных стадий способа и будет называться бимодальным, тримодальным или мультимодальным, в

зависимости от числа стадий.

Полипропиленовая матрица (М-РР) может представлять гомополимер пропилена (Н-РР1) или сополимер пропилена (С-РР1).

Однако предпочтительно, чтобы пропиленовая матрица (М-РР) представляла
5 гомополимер пропилена (Н-РР1).

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «гомополимер пропилена» относится к полипропилену, по существу состоящему из пропиленовых единиц, то есть по меньшей мере на 99,5 масс. %, предпочтительно по меньшей мере на 99,7 масс. %, такое как по меньшей мере на 99,8 масс. %. В предпочтительном
10 варианте воплощения настоящего изобретения гомополимер пропилена состоит только из пропиленовых единиц. Содержание сомономера может быть определено при использовании инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, как описано ниже в Примерах.

Дополнительно, в случае, когда полипропиленовая матрица (М-РР) представляет
15 мультимодальную, такую как бимодальная, проявляется характер, в частности мультимодальный, такой как бимодальный, исходя из содержания сомономера, понятно, что отдельные фракции присутствуют в количествах, оказывающих воздействие на свойства материала. Соответственно, понятно, что каждая из этих фракций присутствует по меньшей мере в количестве 10 масс. % от общей массы полипропиленовой матрицы
20 (М-РР). Следовательно, в случае бимодальной системы, в частности принимая во внимание содержание сомономера, разделение потока (split) на две фракции составляет около 50:50. Следовательно, в одном варианте воплощения настоящего изобретения полипропиленовая матрица (М-РР) содержит две фракции, которые отличаются содержанием сомономеров, таким как содержание этилена, где первая фракция
25 составляет от 40 до 60 масс. %, а вторая фракция составляет от 60 до 40 масс. %.

Различие содержания сомономеров в двух фракциях определяют способом, описанным в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения в следующем абзаце.

Полипропиленовая матрица (М-РР) может быть получена на стадии полимеризации,
30 проводимой в одном или более полимеризационном реакторе. Предпочтительно полипропиленовая матрица (М-РР) содержит два или более различных полимера пропилена, которые могут быть получены проведением полимеризации в двух или более различных полимеризационных реакторах (например, реакторы полимеризации в массе и/или газофазные; в качестве реакторов полимеризации в массе
35 предпочтительными являются циркуляционные реакторы) с получением, таким образом, в различных полимеризационных реакторах полимеров с различными заданными распределениями молекулярной массы или мономеров.

Предпочтительно полипропиленовая матрица (М-РР) представляет изотактическую. Следовательно, понятно, что полипропиленовая матрица (М-РР) имеет довольно
40 высокую концентрацию пентад, то есть более чем 90 мол. %, более предпочтительно более чем 92 мол. %, еще более предпочтительно более чем 93 мол. % и еще более предпочтительно более чем 95 мол. %, такое как более чем 99 мол. %.

Дополнительно, предпочтительно полипропиленовая матрица (М-РР) имеет довольно высокую скорость течения расплава. Соответственно, предпочтительно
45 полипропиленовая матрица (М-РР) по настоящему изобретению, то есть фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (ХСІ) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), имеет скорость течения расплава MFR₂ (230°C) в пределах от 70,0 до 500,0 г/10 минут, более предпочтительно от 75,0 до 400,0 г/10 минут.

Дополнительно, предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP) имеет не только довольно высокую скорость течения расплава MFR_2 (230°C), но также довольно низкое содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS). Следовательно, предпочтительно полипропиленовая матрица (М) отвечает уравнению

5 $MFR/XCS > 30$,

предпочтительно $MFR/XCS > 40$,

более предпочтительно $MFR/XCS > 50$,

где «MFR» является MFR_2 (230°C) [г/10 минут] полипропиленовой матрицы (М-PP), измеренной согласно ISO 1133, и

10 «XCS» является количеством фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) [масс. %] полипропиленовой матрицы (М-PP), измеренным согласно ISO 6427(23°C).

Предпочтительно фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS) полипропиленовой матрицы (М-PP), измеренная согласно ISO 6427(23°C), составляет по меньшей мере 1,0 масс. %. Еще более предпочтительно полипропиленовая матрица 15 (М-PP) имеет фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), составляющую не более чем 3,5 масс. %, предпочтительно не более чем 3,0 масс. %, такое как не более чем 2,6 масс. %. Следовательно, предпочтительные пределы составляют от 1,0 до 3,5 масс. %, более предпочтительно от 1,0 до 3,0 масс. %, еще более предпочтительно от 1,2 до 2,6 масс. %.

20 Предпочтительно содержание пропилена в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО) составляет от 75 до 95 масс. %, более предпочтительно от 80 до 94 масс. %, от общей массы гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО), более предпочтительно от общего количества полимерных компонентов в гетерофазном сополимере пропилена (НЕСО), еще более предпочтительно от общего количества полипропиленовой матрицы 25 (М-PP) и эластомерного сополимера (Е1) вместе. Остальную часть составляют сомономер, предпочтительно этилен. Соответственно, в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения содержание сомономера, то есть содержание C_2 - C_{10} α -олефин, иного чем пропилен, составляет от 5 до 25 масс. %, более

30 предпочтительно от 6 до 20 масс. %.

Второй компонент гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО) представляет эластомерный сополимер (Е1).

Эластомерный сополимер (Е1) содержит, предпочтительно состоит из единиц, получаемых из (i) пропилена и (ii) этилена и/или по меньшей мере другого C_4 - C_{20} α -олефина, такого как C_4 - C_{10} α -олефин, более предпочтительно единицы получают из (i) 35 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 (Е1) дополнительно может содержать единицы, полученные из не конъюгированных диенов, однако предпочтительно, чтобы эластомерный сополимер 40 (Е1) состоял из единиц, получаемых только из (i) пропилена и (ii) этилена и/или C_4 - C_{20} α -олефинов. Подходящие не конъюгированные диены, если используют, включают неразветвленные и разветвленные ациклические диены, такие как 1,4-гексадиен, 1,5-гексадиен, 1,6-октадиен, 5-метил-1, 4-гексадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен, 3,7-диметил-1,7-октадиен, и смеси изомеров дигидромирцена и дигидрооцимена, и ациклические 45 диены с единственным кольцом, такие как 1,4-циклогексадиен, 1,5-циклооктадиен, 1,5-циклододекадиен, 4-винил циклогексен, 1-аллил-4-изопропилиден циклогексан, 3-аллил циклопентен, 4-циклогексен и 1-изопропенил-4-(4-бутенил) циклогексан. Также подходящие ациклические диены, имеющие слитые и соединенные мостиком множества

колец, включают тетрагидроинден, метилтетрагидроинден, дициклопентадиен, бицикло (2,2,1) гепта-2,5-диен, 2-метил бициклогептадиен и алкенил, алкилдиены, циклоалкенил и циклоалкилдиен норборнены, такие как 5-метилен-2-норборнен, 5-метилен-2-норборнен, 5-изопропилиден норборнен, 5-(4-циклопентил)-2-норборнен; и 5-циклогексилиден-2-норборнен. Предпочтительными не конъюгированными диенами являются 5-этилиден-2-норборнен, 1,4-гексадиен и дициклопентадиен.

Соответственно, эластомерный сополимер (E1) содержит по меньшей мере единицы, получаемые из пропилена и этилена, и может содержать другие единицы, получаемые из дополнительных α -олефинов, как указано выше. Однако по существу предпочтительно, чтобы эластомерный сополимер (E1) содержал единицы, получаемые только из пропилена и этилена, и необязательно не конъюгированный диен, как указано выше, такой как 1,4-гексадиен. Следовательно, по существу предпочтительным является этилен-пропилен-диен-мономер не сопряженный каучук (EPDM1) и/или этилен/пропиленовый каучук (EPR1) в качестве эластомерного сополимера (E1), последний наиболее предпочтительным.

Аналогично полипропиленовой матрице (M-PP), эластомерный сополимер (E1) может быть унимодальным или мультимодальным, таким как бимодальный. Используемые в описании настоящей патентной заявки термины унимодальный и мультимодальный, такой как бимодальный, приведены выше.

В настоящем изобретении содержание единиц, получаемых из пропилена в эластомерном сополимере (E1), соизмеримо с содержанием пропилена, определяемым во фракции, не растворимой в холодном ксилоле (XCS). Соответственно, пропилен, определяемый во фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), составляет в пределах от 50,0 до 75,0 масс. %, более предпочтительно от 55,0 до 70,0 масс. %.

Следовательно, в конкретном варианте воплощения настоящего изобретения эластомерный сополимер (E1), то есть фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), содержится в количестве от 25,0 до 50,0 масс. %, более предпочтительно от 30,0 до 45,0 масс. % единиц, получаемых из этилена. Предпочтительно эластомерный сополимер (E1) представляет этилен-пропилен-диен-мономер не сопряженный каучук (EPDM1) или этилен-пропиленовый каучук (EPR1), последний по существу предпочтителен, с содержанием пропилена и/или этилена, как указано выше, в этом абзаце.

Дополнительным предпочтительным требованием настоящего изобретения является, чтобы истинная вязкость (IV) фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), была довольно низкая. Довольно высокие показатели истинной вязкости улучшают пластичность гетерофазной системы. Следовательно, понятно, что истинная вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), составляет менее 3,0 дл/г, более предпочтительно менее 2,8 дл/г, еще более предпочтительно менее 2,5 дл/г. Еще более предпочтительно истинная вязкость фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), составляет в пределах от 1,5 до 3,0 дл/г, более предпочтительно в пределах от 1,7 до 2,8 дл/г, еще более предпочтительно от 1,8 до 2,6 дл/г. Истинную вязкость измеряют согласно ISO 1628 в декалине при температуре 135°C.

Дополнительно, понятно, что скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренная согласно ISO 1133, гетерофазного сополимера пропилена и/или полипропиленовой матрицы (M-PP) меньше скорости течения расплава MFR_2 (230°C), измеренной согласно ISO 1133, гомополимера пропилена (H-PP1) и сополимера пропилена (C-PP1).

Соответственно, по существу понятно, что соотношение скорости течения расплава MFR₂ (230°C) гетерофазного сополимера пропилена (HECO) к скорости течения расплава MFR₂ (230°C) гомополимера пропилена (H-PP1) и сополимера пропилена (C-PP1) [(MFR (HECO)/MFR (H-PP1)) или [(MFR (HECO)/MFR (C-PP1))] составляет в пределах от 1:4 до 1:50, более предпочтительно в пределах от 1:6 до 1:40). Но не только скорость течения расплава MFR₂ (230°C) гетерофазной системы, как таковой будет отличаться от скорости течения расплава MFR₂ (230°C) гомополимера пропилена (H-PP1) и сополимера пропилена (C-PP1), соответственно, а предпочтительно также скорость течения расплава MFR₂ (230°C) матричной части соответствующей гетерофазной системы будет отличаться от скорости течения расплава MFR₂ (230°C) гомополимера пропилена (H-PP1) и сополимера пропилена (C-PP1), соответственно. Гетерофазный сополимер пропилена (HECO) характеризуется фракцией, растворимой в холодном ксилоле (XCS), и фракцией, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI). В описании настоящей патентной заявки фракция, нерастворимая в холодном ксилоле (XCI) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), по существу идентична матрице указанного гетерофазного сополимера пропилена (HECO).

Соответственно, когда речь идет о скорости течения расплава полипропиленовой матрицы (M-PP) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), то подразумевается скорость течения расплава фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI) указанного гетерофазного сополимера пропилена (HECO). Соответственно, скорость течения расплава MFR₂ (230°C), измеренная согласно ISO 1133, фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI) гетерофазного сополимера пропилена (HECO), ниже, предпочтительно по меньшей мере ниже 50 г/10 минут, более предпочтительно по меньшей мере ниже 55 г/10 минут, еще более предпочтительно по меньшей мере ниже 60 г/10 минут по сравнению со скоростью течения расплава MFR₂ (230°C), измеренной согласно ISO 1133, гомополимера пропилена (H-PP1) и сополимера пропилена (C-PP1), соответственно.

Гомополимер пропилена (H-PP1) предпочтительно представляет изотактический гомополимер пропилена. Соответственно, понятно, что полипропиленовая матрица (H-PP1) имеет высокую концентрацию пентад, то есть выше чем 90 мол. %, более предпочтительно выше чем 92 мол. %, еще более предпочтительно выше чем 93 мол. % и еще более предпочтительно выше чем 95 мол. %, такой как выше чем 99 мол. %.

Предпочтительно гомополимер пропилена (H-PP1) имеет температуру плавления T_m, измеренную согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 145°C, более предпочтительно по меньшей мере 150°C.

Дополнительно, гомополимер пропилена (H-PP1) имеет довольно низкое содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), то есть менее 4,5 масс. %, более предпочтительно менее 4,0 масс. %, еще более предпочтительно менее 3,7 масс. %. Следовательно, понятно, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), составляет в пределах от 0,5 до 4,5 масс. %, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 4,0 масс. %, еще более предпочтительно в пределах от 1,5 до 3,7 масс. %, такой как от 2,0 до 3,5 масс. %.

Сополимер пропилена (C-PP1) предпочтительно содержит, предпочтительно состоит из единиц, полученных из

(i) пропилена и

(ii) этилена и/или по меньшей мере одного C₄-C₂₀ α-олефина, предпочтительно по

меньшей мере одного α -олефина, выбираемого их группы, состоящей из этилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-октена, более предпочтительно этилена и/или 1-бутена, еще более предпочтительно этилена.

Соответственно, сополимер пропилена (С-PP1) может содержать единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого C_4 - C_{10} α -олефина. В одном конкретном аспекте настоящего изобретения сополимер пропилена (С-PP1) содержит единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого α -олефина, выбираемого из группы, состоящей из C_4 α -олефина, C_5 α -олефина, C_6 α -олефина, C_7 α -олефина, C_8 α -олефина, C_9 α -олефина и C_{10} α -олефина. Более предпочтительно сополимер пропилена (С-PP1) содержит единицы, полученные из пропилена, этилена и необязательно по меньшей мере другого α -олефина, выбираемого из группы, состоящей из 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена и 1-децена, где предпочтительными являются 1-бутен и 1-гексен. По существу предпочтительно сополимер пропилена (С-PP1) состоит из единиц, полученных из пропилена и этилена. Предпочтительно единицы, получаемые из пропилена, составляют основную часть сополимера пропилена (С-PP1), то есть по меньшей мере 95,0 масс. %, предпочтительно по меньшей мере 97,0 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 98,0 масс. %, еще более предпочтительно от 95,0 до 99,5 масс. %, еще более предпочтительно от 97,0 до 99,5 масс. %, еще более предпочтительно от 98,0 до 99,2 масс. %. Количество единиц, полученных из C_2 - C_{20} α -олефинов, иных чем пропилен, в сополимере пропилена (С-PP1) составляет в пределах от 0,5 до 5,0 масс. %, более предпочтительно от 0,5 до 3,0 масс. %, еще более предпочтительно от 0,8 до 2,0 масс. %. По существу понятно, что количество этилена в сополимере пропилена (С-PP1), в частности в случае сополимера пропилена, содержащего только единицы, получаемые из пропилена и этилена, составляет в пределах от 0,5 до 5,0 масс. %, предпочтительно от 0,8 до 2,0 масс. %.

Дополнительно, понятно, что содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS) сополимера пропилена (С-PP1), довольно низкое. Соответственно, сополимер пропилена (С-PP1) предпочтительно имеет фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), измеренную согласно ISO 6427 (23°C), составляющую не более чем 14,0 масс. %, более предпочтительно не более чем 13,0 масс. %, еще более предпочтительно не более чем 12,0 масс. %, такой как не более чем 11,5 масс. %. Следовательно, предпочтительные пределы составляют от 1,0 до 14,0 масс. %, более предпочтительно от 1,0 до 13,0 масс. %, еще более предпочтительно от 1,2 до 11,0 масс. %.

Предпочтительно сополимер пропилена (С-PP1) является изотактическим. Соответственно, понятно, что сополимер пропилена имеет довольно высокую концентрацию пентад, то есть более чем 95 мол. %, более предпочтительно более чем 97 мол. %, еще более предпочтительно более чем 98 мол. %.

Дополнительно, понятно, что единицы, полученные из C_2 - C_{20} α -олефинов, иных чем пропилен, в сополимере пропилена (С-PP1) распределены неупорядоченно. Неупорядоченность указывает на то, что количество выделенных сомономерных единиц, то есть тех, которые не имеют других сомономерных единиц по близости, по сравнению с общим количеством сомономеров в полимерной цепи. В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения неупорядоченное расположение сополимера пропилена (С-PP1) составляет по меньшей мере 30%, более предпочтительно по меньшей мере 50%, еще более предпочтительно по меньшей мере 60%, и еще более предпочтительно по меньшей мере 65%.

Дополнительно, понятно, что сополимер пропилена (С-PP1) имеет температуру плавления T_m , измеренную согласно ISO 11357-3, по меньшей мере 140°C, предпочтительно по меньшей мере 145°C, более предпочтительно по меньшей мере 150°C. Соответственно, пределы температуры плавления предпочтительно составляют от 140 до 164°C, более предпочтительно составляют в пределах от 150 до 160°C.

Особенно хорошие результаты получают в случае, когда композиция, армированная волокнами, дополнительно содержит эластомер (E2). В таком случае понятно, что эластомер (E2) (химически) отличается от эластомерного сополимера (E1).

Эластомер (E2) по настоящему изобретению предпочтительно представляет полиэтилен, в частности линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE). Соответственно, эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), имеет плотность, измеренную согласно ISO 1183-187, в пределах от 820 до 905 кг/м³, более предпочтительно в пределах от 840 до 900 кг/м³, еще более предпочтительно в пределах от 850 до 890 кг/м³, такую как в пределах от 860 до 885 кг/м³.

Дополнительно, эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), характеризуется специфической скоростью течения расплава, а именно, скоростью течения расплава MFR₂ (190°C), измеренной согласно ISO 1133, в пределах от 0,5 до 50,0 г/10 минут, более предпочтительно в пределах от 1,0 до 35,0 г/10 минут.

Предпочтительно эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), представляет сополимер, содержащий в качестве основной части единицы, получаемые из этилена. Соответственно, понятно, что эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), содержит по меньшей мере 50,0 масс. % единиц, получаемых из этилена, более предпочтительно по меньшей мере 55,0 масс. % единиц, полученных из этилена. Следовательно, понятно, что эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), содержит от 50,0 до 70,0 масс. %, более предпочтительно от 55,0 до 65 масс. % единиц, получаемых из этилена. Сомономеры, присутствующие в эластомере (E2), то есть линейном полиэтилене низкой плотности (LLDPE), представляют C₄-C₂₀ α-олефины, такие как 1-бутен, 1-гексен и 1-октен, последний является по существу предпочтительным. Соответственно, в одном конкретном варианте воплощения настоящего изобретения эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), представляет этилен-1-октеновый полимер или этилен-1-гексеновый полимер в количестве, указанном в этом абзаце.

Дополнительным существенным компонентом композиции, армированной волокнами по настоящему изобретению, являются волокна (F). Предпочтительно волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна и графитного волокна. По существу предпочтительным является стекловолокно. Стекловолокно может представлять нарезанное стекловолокно или длинное стекловолокно, хотя предпочтительно использовать нарезанное стекловолокно, также известное, как короткое волокно или рубленые нити.

Как указано выше, волокно (F) имеет средний диаметр 12,0 μм или менее.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения, волокна (F) имеют средний диаметр 11,5 μм или менее, более предпочтительно 11,0 μм или менее, еще более предпочтительно 10,5 μм или менее, такой как от 8,0 до 12,0 μм, от 9,0 до 11,5 μм или от 10,0 до 11,0 μм.

Как правило, стекловолокно имеет длину от 1 до 50 мм. Нарезанное или короткое стекловолокно, используемое в композиции, армированной волокнами, предпочтительно

имеет длину от 1,0 до 10,0 мм, более предпочтительно от 1,0 до 7,0 мм, и/или диаметр от 8 до менее чем 12 $\mu\text{м}$, более предпочтительно от 9 до 11,5 $\mu\text{м}$.

Также композиция, армированная волокнами, может содержать компатибилизатор (С).

5 Компатибилизатор (С) предпочтительно содержит модифицированный (функционализированный) полимер и необязательно соединение с низкой молекулярной массой, имеющее реактивные полярные группы. Наиболее предпочтительными являются модифицированные α -олефиновые полимеры, в частности гомополимеры и сополимеры пропилена, такие как сополимеры этилена и пропилена друг с другом или с другими
10 α -олефинами, поскольку они в высокой степени совместимы с полимерами композиции, армированной волокнами. Также может быть использован модифицированный полиэтилен.

Что касается структуры, модифицированные полимеры предпочтительно представляют выбранные из графт-сополимеров и блок-сополимеров.

15 В этом контексте предпочтение отдается модифицированным полимерам, входящим в группу, состоящую из полярных соединений, в частности, выбранных из группы, состоящей из ангидридов кислоты, карбоновых кислот, производных карбоновых кислот, первичных и вторичных аминов, гидроксильных соединений, оксазолина и также ионных соединений.

20 Специфические примеры указанных полярных соединений представляют ненасыщенные циклические ангидриды и их алифатические диэфиры и производные дикислот. В частности одним из соединений, которые могут быть использованы, является малеиновый ангидрид и соединения, выбранные из C_1 - C_{10} неразветвленных и
25 разветвленных диалкилмалеинатов, C_1 - C_{10} неразветвленных и разветвленных диалкилфумаратов, итаконового ангидрида, C_1 - C_{10} неразветвленных и разветвленных диалкиловых сложных эфиров итаконовой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и их смесей.

Особое предпочтение отдается использованию пропиленового полимера с привитым малеиновым ангидридом в качестве модифицированного полимера, то есть
30 компатибилизатора (С).

Модифицированный полимер, то есть компатибилизатор (С), может быть получен простым способом при использовании реакционной экструзии полимера, например, малеиновым ангидридом в присутствии генераторов свободных радикалов (таких как
35 органическая перекись), как описано, например, в EP 0572028.

Предпочтительные количества групп, получаемых из полярных соединений в модифицированном полимере, то есть компатибилизаторе (С), составляет от 0,5 до 3% по массе.

Предпочтительные показатели скорости течения расплава MFR_2 (230°C) для
40 модифицированного полимера, то есть для компатибилизатора (С), составляют от 1,0 до 500 г/10 минут.

Композиция по настоящему изобретению может дополнительно содержать другие традиционные добавки, используемые, например, в области автомобильной промышленности, такие как сажа, другие пигменты, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы,
45 нуклеирующие агенты, антиоксиданты и добавки, понижающие трение, в количествах, обычно используемых в предшествующем уровне техники.

Все компоненты, используемые для получения композиции, армированной волокнами по настоящему изобретению, хорошо известны. Соответственно, также хорошо известно

их получение. Например, гетерофазный полипропилен (НЕСО) по настоящему изобретению предпочтительно получают при использовании многостадийного способа, известного из предшествующего уровня техники, где полипропиленовую матрицу (М-РР) получают по меньшей мере в одном суспензионном реакторе и затем эластомерный сополимер (Е1) получают по меньшей мере в одном газофазном реакторе.

Следовательно, полимеризационная система может включать один или более традиционный суспензионный реактор с мешалкой и/или один или более газофазный реактор. Предпочтительно используют реакторы, выбранные из группы, состоящей из циркуляционного реактора и газофазного реактора, 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 реактор и два или три газофазных реактора, или два циркуляционных реактора и один или два газофазных реактора, объединенных в серию.

Предпочтительно способ включает также предварительную полимеризацию с выбранной каталитической системой, как детально описано ниже, включающей прокатализатор Циглера-Натта, внешний донор и необязательно сокатализатор.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения предварительную полимеризацию проводят, как полимеризацию в суспензии в массе в жидком пропилене, то есть жидкая фаза главным образом включает пропилен с незначительным количеством других реагентов и необязательно с инертными компонентами, растворенными в нем.

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

Давление в реакторе предварительной полимеризации не является критическим, но должно быть достаточно высоким для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Следовательно, давление может составлять в пределах от 20 до 100 бар, например, в пределах от 30 до 70 бар.

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

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

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

Суспензионный реактор представляет собой любой 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 масс. % 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 псевдоожиженным слоем. Предпочтительно газофазный реактор включают реактор с псевдоожиженным слоем с механическим перемешиванием со скоростью потока газа по меньшей мере 0,2 м/секунду.

В по существу предпочтительном варианте получения гетерофазного полипропилена (НЕСО) по настоящему изобретению, его получают при использовании процесса, включающего или комбинацию одного циркуляционного реактора и одного или двух газофазных реакторов, или комбинацию двух циркуляционных и одного или двух газофазных реакторов.

Предпочтительный многостадийный способ представляет способ суспензионно-газофазный, такой как технология BORSTAR[®]. В отношении этого аспекта приведены ссылки на EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 и WO 00/68315. Все введены здесь ссылкой в полном объеме.

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

Предпочтительно композицию гетерофазного полипропилена 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 в присутствии выбранной каталитической системы, как например, детально описанной ниже, содержащей специальный прокатализатор Циглера-Натта (i), внешний донор (iii) и сокатализатор (ii) в первом суспензионном реакторе и необязательно во втором суспензионном реакторе, в обоих суспензионных реакторах используют одни и те же условия полимеризации,

- перемещение продукта, полученного в суспензионном реакторе, по меньшей мере в один первый газофазный реактор, такой как один газофазный реактор или первый и второй газофазный реактор, соединенный в серию,

- получение эластомерного сополимера в присутствии полипропиленовой матрицы и в присутствии каталитической системы в указанном по меньшей мере первом газофазном реакторе,

- удаление полимерного продукта для последующей технологической обработки.

Для указанного выше, для предпочтительного суспензионно-газофазного способа приведена следующая основная информация по условиям способа.

Температура предпочтительно составляет от 40°C до 110°C, более предпочтительно от 50°C до 100°C, в частности от 60°C до 90°C под давлением в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно от 30 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°C до 130°C, более предпочтительно от 60°C 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*.

Время выдержки может варьировать в зонах реактора, указанных выше. В одном варианте воплощения настоящего изобретения время выдержки в суспензионном реакторе, например в циркуляционном реакторе, составляет в пределах от 0,5 до 5 часов, например, в пределах от 0,5 до 2 часов, при этом время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет от 1 до 8 часов.

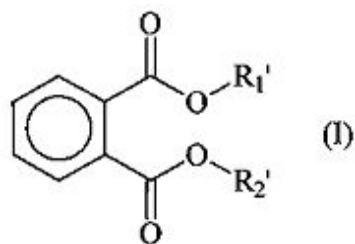
Если требуется, полимеризация может быть проведена известным способом при сверхкритических условиях в суспензионном реакторе, таком как циркуляционный реактор и/или конденсацией в газофазном реакторе.

Согласно настоящему изобретению гетерофазный полипропилен (НЕСО) 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

а) реактированием аддукта в виде спрея в кристаллизованной форме или форме отвержденной эмульсии $MgCl$ и C_1 - C_2 -спирта с $TiCl_4$.

б) реактированием продукта со стадии а) 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 (I) с образованием внутреннего донора,

с) промывка продукта стадии б) и

д) необязательно реактирование 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. Содержание 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 распыляют 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

титанизированного носителя с последующими стадиями

- добавления в указанный титанизированный носитель

(i) диалкилфталата с формулой (I) с $R^{1'}$ и $R^{2'}$, независимо представляющими по

меньший мере C₅-алкил, такой как по меньшей мере C₈-алкил,

или предпочтительно

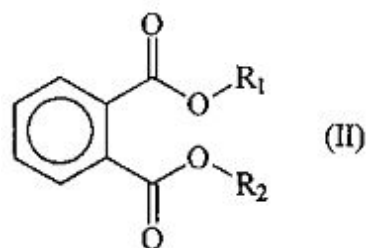
(ii) диалкилфталата с формулой (I) с R¹ и R², независимо представляющими по
5 меньше мере C₅-алкил, такой как по меньшей мере C₈-алкил,

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 диалкилфталат с формулой
10 (I) представляет ди(этилгексил)фталат (DOP) или диизооктилфталат, в частности
диэтилгексилфталат,

с получением первого продукта,

- подвергают указанный первый продукт подходящим условиям переэтерификации,
то есть температуре от 100 до 150°C, таким образом, что указанный метанол или этанол
15 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 R¹ и R² представляет метил или этил, предпочтительно этил,
диалкилфталат с формулой (II) представляет внутренний донор и

- выход указанного переэтерифицированного продукта в качестве прокаталитической
композиции.

30 Аддукт с формулой MgCl₂*nROH, где R представляет метил или этил, и n является
1-6, в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения расплавляют
и затем расплав предпочтительно инжeksiруют 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.
35 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 титанизированного носителя и внутренний донор, в котором группа, полученная из
40 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.

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

Более предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, получен при использовании этанола в качестве спирта и ди(этилгексил)фталата (DOP) в качестве диалкилфталата с формулой (I), с выходом диэтилфталата (DEP) в качестве соединения внутреннего донора.

5 Еще более предпочтительно прокатализатор, используемый в настоящем изобретении, представляет катализатор, полученный согласно WO 92/19653; в частности при использовании ди(этилгексил)фталата в качестве диалкилфталата с формулой (I) согласно WO 92/19658 или в качестве альтернативы, катализатор полипропилена в сериях Polytrack 8502, коммерчески доступный от Grace.

10 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:

15 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}^3\text{R}^4$,

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

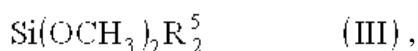
20 композиции гетерофазного полипропилена по настоящему изобретению. Полимеризованное виниловое соединение может действовать как α -нуклеирующий агент. Эту модификацию, в частности, используют для получения гетерофазного полипропилена (H-PP1).

Модификацию контрольного катализатора проводят, как описано в международных патентных заявках WO 99/24478, WO 99/24479, и в частности WO 00/68315, введенных

25 здесь ссылкой в отношении условий реакции, относящихся к модификации катализатора, наряду с таковыми, относящимися к реакции полимеризации. Для получения гетерофазных полипропиленов по настоящему изобретению используемая каталитическая система предпочтительно содержит дополнительно к

30 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 сесквихлорид алкилалюминия.

35 Компонент (iii) используемой каталитической системы представляет внешний донор с формулой (III):



40 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 - 4-12 атомами углерода, предпочтительно циклоалкил, имеющий 5-8 атомов углерода.

По существу предпочтительно, чтобы R^5 был выбран из группы, состоящей из изопропила, изобутила, изопентила, третбутила, третила, неопентила, циклопентила,

45 циклогексила, метилциклопентила и циклогептила. Более предпочтительно внешний донор представляет дициклопентил диметокси силан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{цикло-пентил})_2]$ или диизопропил диметокси силан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

Указанные выше добавки добавляют в гетерофазные полипропилены после их извлечения из конечного реактора серии реакторов. Предпочтительно эти добавки смешивают с гетерофазным полипропиленом (НЕСО) или перемешивают во время процесса экструзии в процессе одностадийного компаундирования. В качестве альтернативы, может быть составлена маточная смесь, в которой гетерофазный полипропилен (НЕСО) сначала смешивают только с некоторыми добавками.

Гомополимер пропилена (Н-PP1) и сополимер пропилена (С-PP1) по настоящему изобретению, соответственно, могут быть получены полимеризацией в суспензионном реакторе, например, в циркуляционном реакторе пропилена необязательно вместе с по меньшей мере другим C_2 - C_{20} α -олефином (сомономер) в присутствии катализатора полимеризации с получением по меньшей мере части гомополимера пропилена (Н-PP1) или сополимера пропилена (С-PP1), соответственно. В случае получения только части гомополимера пропилена (Н-PP1) или сополимера пропилена (С-PP1), эту часть затем перемещают в газофазный реактор, где в газофазном реакторе пропилен реагирует с получением другой части в присутствии продукта реакции с первой стадии. На второй стадии, если требуется, может быть подан иной C_2 - C_{20} α -олефин(ы) (сомомеры).

Такая последовательность реакции обеспечивает в реакторе перемешивание частей (i) и (ii), составляющих гомополимер пропилена (Н-PP1) или сополимер пропилена (С-PP1). Конечно, возможно в настоящем изобретении, чтобы первую реакцию проводили в газофазном реакторе, при этом вторая реакция полимеризации может быть проведена в суспензионном реакторе, например, циркуляционном реакторе. Дополнительно, также возможен обратный порядок получения частей (i) и (ii), как указано выше, сначала получение первой части продукта (i) и затем получение второй части продукта (ii).

Указанный выше способ, включающий по меньшей мере две стадии полимеризации, является преимущественным с точки зрения факта обеспечения стадий с легко контролируемыми реакциями, позволяющими получение заданной смеси в реакторе. Стадии полимеризации могут быть отрегулированы, например, подходящим выбором подачи мономера, подачи сомономера, подачи водорода, температуры и давления для подходящего регулирования свойств полученных продуктов полимеризации. В частности, возможно получить мультимодальность, предпочтительно бимодальность гомополимера пропилена (Н-PP1) или сополимера пропилена (С-PP1), принимая во внимание сомономер, такой как этилен, распределение наряду с молекулярной массой и показатели MFR_2 (230°C) во время указанных процедур многостадийной

полимеризации. Однако гомополимер пропилена (Н-PP1) и сополимер пропилена (С-PP1), соответственно, также может быть получен в одном реакторе, таком как циркуляционный реактор, способом, который является предпочтительным.

Такой способ (один реактор или множество реакторов в последовательности) может быть осуществлен при использовании любого подходящего катализатора для получения гомополимера пропилена (Н-PP1) и сополимера пропилена (С-PP1), соответственно. Предпочтительно способ, как указано выше, проводят при использовании катализатора Циглера-Натта, в частности, катализатора Циглера-Натта с высоким выходом продукта (так называемый четвертого и пятого поколения, в отличие от катализатора Циглера-Натта с низким выходом продукта, так называемого второго поколения). Подходящий катализатора Циглера-Натта по настоящему изобретению включает катализирующий компонент, сокатализирующий компонент и по меньшей мере один донор электронов (донор внутреннего и/или внешнего электрона, предпочтительно по меньшей мере внешний донор). Предпочтительно катализирующий компонент представляет

катализирующий компонент на основе Ti-Mg и, как правило, сокатализатор представляет соединение на основе Al-алкил. В частности, подходящие катализаторы описаны в US 5,234,879, WO 92/19653, WO 92/19658 и WO 99/33843.

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

Одним из вариантов воплощения способа по настоящему изобретению получения гомополимера пропилена (H-PP1) или сополимера пропилена (C-PP1), как указано выше, является циркуляционно-газофазный способ, такой как предложенный Borealis, известный как технология Borstar®, описанный, например, в EP 0887379 и WO 92/12182.

Для указанного выше, для предпочтительного циркуляционного (суспензионно)-газофазного способа приведена следующая основная информация по условиям способа.

Температура в пределах от 40 до 110°C, предпочтительно в пределах от 60 до 100°C, в частности предпочтительно в пределах от 80 до 90°C, давление составляет в пределах от 20 до 80 бар, предпочтительно в пределах от 30 до 60 бар с необязательным

добавлением водорода для контроля молекулярной массы. Продукт реакции суспензионной полимеризации, которую предпочтительно проводят в циркуляционном реакторе, затем перемещают в следующий газофазный реактор, где температура предпочтительно составляет в пределах от 50 до 130°C, более предпочтительно в пределах от 80 до 100°C под давлением в пределах от 5 до 50 бар, предпочтительно в пределах от 15 до 35 бар также с необязательным добавлением водорода для контроля молекулярной массы.

Время выдержки может варьировать в указанных выше зонах реактора. В вариантах воплощения способа по настоящему изобретению время выдержки в суспензионном реакторе, например, в циркуляционном, составляет в пределах от 0,5 до 5 часов,

например, в пределах от 0,5 до 2 часов, а время выдержки в газофазном реакторе, как правило, составляет в пределах от 1 до 8 часов.

Свойства гомополимера пропилена (H-PP1) или сополимера пропилена (C-PP1), полученного при использовании указанного выше способа, могут быть заданы и проконтролированы за счет условий способа, как известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, одного или более параметра способа: температуры, подачи водорода, подачи сомономера, подачи пропилена, катализатора, типа и количества внешнего донора, сплита между двумя или более компонентами мультимодального полимера.

Эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), может быть получен в суспензионно-циркуляционном реакторе при использовании катализатора с единым центром полимеризации на металле, например, металлоценового катализатора. Подходящие металлоцены и способы их получения известны специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Ссылки приведены на EP 0260130, WO 97/28170, WO 98/46616, WO 98/49208, WO 99/12981, WO 99/19335, EP 0836608, WO 98/56831, WO 00/34341, EP 0423101 и EP 0537130. По существу предпочтительный эластомер (E2), то есть линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), получают при использовании гафниевых металлоценов, таких как бис(п-бутилциклопентадиенил) дихлорид гафния или бис(п-бутилциклопентадиенил) гафний дибензил. Другие потенциальные катализаторы описаны в WO 97/28170 и WO 00/40620

Температура суспензионной полимеризации, как правило, составляет от в пределах 60°C до 110°C (например, от 85 до 110°C), давление в реакторе, как правило, составляет в пределах от 5 до 80 бар (например, от 50 до 65 бар), и время выдержки, как правило, составляет в пределах от 0,3 до 5 часов (например, от 0,5 до 2 часов). Используемый

разбавитель, как правило, представляет алифатический углеводород с точкой кипения в пределах от -70 до +100°C. В таких реакторах полимеризация может быть проведена при сверхкритических условиях. Предпочтительно полимер получают в непрерывно работающем циркуляционном реакторе, в котором этилен полимеризуется в присутствии

5 указанного выше катализатора полимеризации и агента передачи цепи, такого как водород. Разбавитель, как правило, представляет инертный алифатический углеводород, предпочтительно изобутан или пропан. Эластомер (E2) может содержать различные стандартные полимерные добавки, такие как антиоксиданты, УФ-стабилизаторы и технологические агенты, используемые при технологической обработке полимеров.

10 Для смешивания отдельных компонентов композиции, армированной волокнами по настоящему изобретению, могут быть использованы традиционные устройства для компаундирования или смешивания, например, миксер Banbury, 2-вальцовый смолосмеситель, смеситель Buss или двухшнековый экструдер. Предпочтительно смешивание проводят в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном

15 направлении. Извлекаемые из экструдера материалы, как правило, находятся в форме гранул. Затем эти гранулы предпочтительно подвергают дальнейшей технологической обработке, например, литьем под давлением с получением изделий и продуктов из композиции, армированной волокнами по настоящему изобретению.

Также настоящее изобретение относится к изделиям для автомобильной промышленности, содержащим указанную выше композицию, армированную

20 волокнами.

Дополнительно, настоящее изобретение также относится к применению указанной выше композиции, армированной волокнами в изделиях для автомобильной промышленности.

25 Дополнительно, настоящее изобретение также относится к способу получения композиции, армированной волокнами по любому из предшествующих пунктов 1-8, включающему стадии добавления

(а) гетерофазного сополимера пропилена (HECO),

(b) гомополимера пропилена (H-PP1), сополимера пропилена (C-PP1) или смеси

30 гомополимера пропилена (H-PP1) и сополимера пропилена (C-PP1) и

(с) волокна (F)

в экструдер и их экструдирование с получением указанной композиции, армированной волокнами.

Композиция, армированная волокнами по настоящему изобретению, может быть

35 подвергнута гранулированию и компаундированию при использовании любого из множества хорошо известных методов компаундирования и смешивания смол, как правило, используемых в области компаундирования смол из предшествующего уровня техники.

Композиция, армированная волокнами по настоящему изобретению, может быть

40 использована для получения литых изделий, предпочтительно изделий, литых под давлением. Еще более предпочтительно ее используют для получения частей стиральных или посудомоечных машин наряду с изделиями для автомобильной промышленности, по существу изделий для внутренней и внешней частей автомобиля, таких как панели, кожухи, несущие конструкции, бамперы, боковые панели, ступеньки, подножки, панель

45 кузова, спойлеры, панели и перегородки, детали внутренней отделки салона и аналогичное им.

Также настоящее изобретение относится к изделиям, таким как изделия, полученные литьем под давлением, или вспененные изделия, содержащие композицию, армированную

волокнами по настоящему изобретению. Соответственно, в частности настоящее изобретение относится к частям стиральных или посудомоечных машин наряду с изделиями для автомобильной промышленности, по существу изделиям для внутренних и внешних частей автомобиля, таким как панели, кожухи, несущие конструкции, бамперы, боковые панели, ступеньки, подножки, панель кузова, спойлеры, панели и перегородки, детали внутренней отделки салона и аналогичное им, содержащие композицию полипропилена по настоящему изобретению.

В предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения изделие представляет вспененное изделие, содержащее указанную выше композицию, армированную волокнами.

Примеры таких вспененных изделий для применения в автомобильной промышленности представляют панели, кожухи или несущие конструкции.

Подходящие способы получения вспененных изделий, получаемых при использовании химического или физического вспенивания, хорошо известны специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующие Примеры. ПРИМЕРЫ.

1. Определения/Методы измерения.

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

Количественный анализ полипропилена на изотактичность при использовании ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Изотактичность определяют методом количественной спектроскопии ^{13}C ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) после базового отнесения как, например, в V. Busico and R. Cipullo, Progress in Polymer Science, 2001, 26, 443-533. Экспериментальные параметры отрегулированы, таким образом, чтобы гарантировать количественное измерение спектра для этого специального задания, как, например, в S. Berger and S. Braun, 200 and More NMR Experiments: A Practical Course, 2004, Wiley-VCH, Weinheim. Количество рассчитывают при использовании простых, корректных показателей интегралов сигнала репрезентативных центров способом, известным из предшествующего уровня техники.

Изотактичность определяют по уровню пентад, то есть распределению фракции пентад mmmm.

Среднемассовую молекулярную массу (M_w), среднечисловую молекулярную массу (M_n) и распределение молекулярной массы (MWD) измеряют при использовании эксклюзионной хроматографии размеров (SEC) с использованием устройства Waters Alliance GPCV 2000 с он-лайн вискозиметром. Температура термостата 140°C , в качестве растворителя используют трихлорбензол (ISO 16014).

Плотность измеряют согласно ISO 1183-187. Образец получают литьем под давлением согласно ISO 1872-2:2007

Температуру плавления T_m измеряют согласно ISO 11357-3.

MFR_2 (230°C) определяют согласно ISO 1133 (230°C , при нагрузке 2,16 кг).

MFR_2 (190°C) определяют согласно ISO 1133 (190°C , при нагрузке 2,16 кг).

Определение содержания сомомера при использовании FTIR спектроскопии

Содержание сомомера определяют при использовании инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) после проведения калибровки базовых показателей при использовании количественной спектроскопии ^{13}C ядерно-магнитного

резонанса (ЯМР) способом, известным из предшествующего уровня техники. Тонкие пленки толщиной 100-500 $\mu\text{м}$ прессовали и записывали спектр при передаче волн.

В частности, содержание этилена в сополимере полипропилена-этилена определяют при использовании базового скорректированного пика площади поверхности

количественных полос при 720-722 и 730-733 см^{-1} . Количественные результаты получены, исходя из толщины пленки.

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

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

Модуль упругости при изгибе: Модуль упругости при изгибе определяют при использовании 3-точечного изгиба при температуре 23°C, согласно ISO 178, используя тест на инъекционное литье образцов 80×10×4 мм, полученных согласно ISO 294-1:1996.

Ударная прочность по Шарпи: ударную прочность по Шарпи (с надрезом) (Charpy NIS/IS) определяют согласно ISO 179 2C/DIN 53453 при температуре 23°C и при температуре -20°C, используя тест на инъекционное литье образцов-брусков размером 80×10×4 мм, полученных согласно ISO 294-1:1996.

Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS, масс. %): Содержание фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), определяют при температуре 23°C согласно ISO 6427.

Средний диаметр волокна:

Определяют согласно ISO 1888:2006(E), Method B, при увеличении разрешения микроскопа 1000.

2. Примеры

Получили следующие Пример по настоящему изобретению IE1 и Сравнительные примеры CE1 и CE2.

Таблица 1: Композиция по Примерам и Сравнительным примерам

		IE1	CE1	CE2
PP-1	[масс.%]	48,5	-	-
HECO	[масс.%]	28,0	-	-
Волокно 1	[масс.%]	20,0	-	-
PP-2	[масс.%]	-	50,3	-
PP-3	[масс.%]	-	25,0	-
Волокно 2	[масс.%]	-	20,0	-
PP-4	[масс.%]	-	-	60,0
PP-5	[масс.%]	-	-	16,0
Волокно 3	[масс.%]	-	-	20,0

PP-1 представляет коммерческий продукт HJ120UB от Borealis AG, который представляет гомополимер с MFR_2 (230°C) 75 г/10 минут и плотностью 905 кг/м^3 .

HECO представляет коммерческий продукт EF015AE от Borealis AG с MFR_2 (230°C)

18 г/10 минут, с общим содержанием сомономера (C₂) 20 масс. % и содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле (XCS), 29 масс. %.

Волокно 1 представляет коммерческий продукт ECS 03 T-480H от Nippon Electric Glass Co., Ltd. с диаметром волокна 10,5 μ м и длиной нити 3 мм.

PP-2 представляет коммерческий продукт HD601CF от Borealis AG, который представляет гомополимер с MFR₂ (230°C) 8 г/10 минут.

PP-3 представляет коммерческий продукт HC101BF от Borealis AG, который представляет гомополимер с MFR₂ (230°C) 3,2 г/10 минут.

Волокно 2 представляет коммерческий продукт NEG ECS 03T-480/R с диаметром нити 13 μ м.

PP-4 представляет коммерческий продукт HG265FB от Borealis AG, который представляет гомополимер с MFR₂ (230°C) 26 г/10 минут.

PP-5 представляет коммерческий продукт НК 060AE от Borealis AG, который представляет гомополимер с MFR₂ (230°C) 125 г/10 минут.

Волокно 3 представляет коммерческий продукт EC 13 4.5 MM 968 с диаметром нити 13 μ м.

Таблица 2: результаты Примера по настоящему изобретению и Сравнительных примеров

		IE1	CE1	CE2
MFR ₂ 230°C	[г/10 минут]	11,43	2,2	13

Модуль упругости при растяжении	[МПа]	4963,5	4800	5000
Прочность при растяжении	[МПа]	87,1	75	70
Относительное удлинение при разрыве	[%]	3,1	4	2,9
1eU +23°C	[кДж/м ²]	53,2	45	32
1eA +23°C	[кДж/м ²]	10,9	10,5	7

Материал по Примеру по настоящему изобретению сочетает высокую текучесть, которая соответствует требуемой для технологической обработки деталей в автомобильной промышленности с улучшенной жесткостью и прочностью при ударе. Также материал по настоящему изобретению может быть вспенен с получением улучшенной структуры пены.

Формула изобретения

1. Композиция, армированная волокнами, содержащая

(а) гетерофазный сополимер пропилена (HECO),

(b) гомополимер пропилена (H-PP1) и/или сополимер пропилена (C-PP1), и

(с) волокна (F) со средним диаметром 12,0 $\mu\text{м}$ или менее,
где

(i) сополимер пропилена (С-PP1) содержит не более чем 2,0 масс. % $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ α -олефинов, иных чем пропилен,

(ii) гомополимер пропилена (Н-PP1) и сополимер пропилена (С-PP1) имеют скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по меньшей мере 50 г/10 минут, и

(iii) композиция, армированная волокнами имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по меньшей мере 10 г/10 минут.

2. Композиция, армированная волокнами, по п. 1, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) содержит полипропиленовую матрицу (М-PP), предпочтительно полипропиленовая матрица (М-PP) представляет гомополимер пропилена (Н-PP2), в котором диспергирован эластомерный сополимер (Е1), содержащий единицы, полученные из

- пропилена и
- этилена и/или $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ α -олефина.

3. Композиция, армированная волокнами, по п. 2, где полипропиленовая матрица (М-PP) имеет более низкую скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, по сравнению с гомополимером пропилена (Н-PP1) или сополимером пропилена (С-PP1).

4. Композиция, армированная волокнами, по любому из пп. 1-3, где композиция содержит:

- (а) от 10,0 до 50,0 масс. % гетерофазного сополимера пропилена (HECO),
- (б) от 20,0 до 70,0 масс. % гомополимера пропилена (Н-PP1), сополимера пропилена (С-PP1) или смеси гомополимера пропилена (Н-PP1) и сополимера пропилена (С-PP1), и
- (с) от 5,0 до 50,0 масс. % волокна (F)

от общей массы композиции, армированной волокнами.

5. Композиция, армированная волокнами, по любому из пп. 1-3, где гетерофазный сополимер пропилена (HECO) имеет

(а) фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), измеренную согласно ISO 6427 (23°C), не более чем 35 масс. % и/или

(б) скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, более чем 15 г/10 минут и/или

(с) общее содержание $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ α -олефина, иного чем пропилен, от 10 до 30 масс. %.

6. Композиция, армированная волокнами по любому из пп. 1-3, где гомополимер пропилена (Н-PP1) имеет скорость течения расплава MFR_2 (230°C), измеренную согласно ISO 1133, в пределах от 50 до 150 г/10 минут.

7. Композиция, армированная волокнами, по любому из пп. 1-3, где волокна (F) выбирают из группы, состоящей из стекловолокна, металлического волокна, керамического волокна и графитного волокна.

8. Изделие для автомобильной промышленности, содержащее композицию, армированную волокнами, по любому из предшествующих пп..

9. Вспененное изделие, содержащее композицию, армированную волокнами, по одному из пп. 1-8.

10. Способ получения композиции, армированной волокнами, по любому из пп. 1-

7, включающий стадии добавления

(а) гетерофазного сополимера пропилена (НЕСО),

(b) гомополимера пропилена (Н-PP1), сополимера пропилена (С-PP1) или смеси гомополимера пропилена (Н-PP1) и сополимера пропилена (С-PP1) и

5 (с) волокна (F)

в экструдер и их экструдирование с получением указанной композиции, армированной волокнами.

10

15

20

25

30

35

40

45