



УКРАЇНА

(19) **UA**
(51) МПК(11) **122105**(13) **C2****C08L 23/12** (2006.01)**C08L 51/06** (2006.01)**C08K 7/14** (2006.01)**C08K 7/06** (2006.01)**C08K 7/02** (2006.01)МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2019 04463	(72) Винахідник(и): Люммерсторфер Томас (АТ), Джерабек Міхаель (АТ), Хочрадл Штефан (АТ), Претчуг Клаудіа (АТ), Реннер Каролі (НУ), Собчак Лукас (АТ), Стокрейтер Вольфганг (АТ), Пуканські Бела (НУ), Мосзо Янош (НУ)
(22) Дата подання заявки: 16.10.2017	(73) Власник(и): БОРЕАЛІС АГ, IZD Tower, Wagramer Str. 17-19, 1220 Vienna, Austria (АТ)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.09.2020	(74) Представник: Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 16194183.6	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 2 754 691 A1 WO 2006/006807 A1 WO 2014/033017 A1
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 17.10.2016	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.06.2019, Бюл.№ 12	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2020, Бюл.№ 17	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2017/076288, 16.10.2017	

(54) ПОЛІПРОПІЛЕНОВИЙ КОМПОЗИТ, АРМОВАНИЙ ВОЛОКНОМ**(57) Реферат:**

Даний винахід стосується нового композита, який включає скло- або вуглецеві волокна та волокна на полімерній основі, а також способу отримання композита і литих виробів, виготовлених із вказаного композита.

UA 122105 C2

Даний винахід стосується нового композиту, який включає скло- або вуглецеві волокна і волокна на полімерній основі, а також способу отримання композиту та литих виробів, виготовлених із вказаного композиту.

Армовані композити добре відомі та досить часто застосовуються в автомобільній промисловості. Одним окремим прикладом армованих поліпропіленів є поліпропілени, армовані скловолкнами, або поліпропілени, армовані вуглецевими волокнами. Такі матеріали дозволяють надавати задані властивості композиції шляхом вибирання типу поліпропілену, кількості скло- або вуглецевого волокна, а інколи - шляхом вибирання типу використаного зв'язуючого. Відповідно, зараз поліпропілен, армований волокном, є добре відомим матеріалом для застосувань, які потребують високої жорсткості та міцності. Однак, одним із недоліків наявних у продажу матеріалів, армованих волокном, є їхня помірна-погана ударна в'язкість та в основному механізм крихкого руйнування. Традиційна процедура для поліпшення ударної в'язкості композитів, армованих волокном, - це додавання значних кількостей еластомерів, проте в той же час погіршуються жорсткість та міцність.

Таким чином, у галузі техніки досі існує потреба у композитах, які мають легку вагу, легкі в обробленні та мають прийнятний профіль механічних властивостей, переважно покращений баланс між ударною в'язкістю та жорсткістю, особливо порівняно з композитами, які включають скловолкна або вуглецеві волокна як єдиний армувальний волокнистий матеріал.

Відкриття даного винаходу полягає у наданні композиту, який включає від 25 до 92,5 мас. %, на основі загальної маси композиту, поліпропіленового основного матеріалу, який має швидкість плинності розплаву MFR₂ (230 °C, 2,16 кг), що виміряна відповідно до ISO 1133, у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв., де поліпропіленовий основний матеріал являє собою: i) гетерофазний співполімер пропілену (HECO), який включає (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC); або ii) гомополімер пропілену (hPP); та від 5 до 50 мас. %, на основі загальної маси композиту, скловолкна (GF) або вуглецевого волокна (CF); і від 2,5 до 25 мас. %, на основі загальної маси композиту, волокна на полімерній основі (PF).

Відповідно, даний винахід особливо спрямований на композит, який містить:

а) від 25 до 92,5 мас. %, на основі загальної маси композиту, поліпропіленового основного матеріалу, який має швидкість плинності розплаву MFR₂ (230 °C, 2,16 кг), що виміряна відповідно до ISO 1133, у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв., де поліпропіленовий основний матеріал являє собою:

i) гетерофазний співполімер пропілену (HECO), який включає (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC); або

ii) гомополімер пропілену (hPP); і

б) від 5 до 50 мас. %, на основі загальної маси композиту, скловолкна (GF) або вуглецевого волокна (CF); і

с) від 2,5 до 25 мас. %, на основі загальної маси композиту, волокна на полімерній основі (PF), яке має температуру плавлення ≥ 210 °C, де кількість волокна на полімерній основі (PF) нижча кількості скловолкна (GF) або вуглецевого волокна (CF).

В одному варіанті здійснення гетерофазний співполімер пропілену (HECO) має: а) швидкість плинності розплаву MFR₂ (230 °C, 2,16 кг) у діапазоні від 5,0 до 120,0 г/10 хв., і/або б) фракцію, розчинну у холодному ксилолі (XCS) (25 °C), від 15,0 до 50,0 мас. %, на основі загальної маси гетерофазного співполімеру пропілену (HECO), і/або с) вміст співмономеру $\leq 30,0$ мол. %, на основі гетерофазного співполімеру пропілену (HECO).

В іншому варіанті здійснення аморфна фракція (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) має: а) вміст співмономеру у діапазоні від 30,0 до 60,0 мол. %, на основі аморфної фракції (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO), і/або б) характеристичну в'язкість (IV) у діапазоні від 1,8 до 4,0 дл/г.

У ще іншому варіанті здійснення гомополімер пропілену (hPP) має: а) швидкість плинності розплаву MFR₂ (230 °C, 2,16 кг) у діапазоні від 5,0 до 120,0 г/10 хв., і/або б) температуру плавлення, що виміряна відповідно до ISO 11357-3, щонайменше 150 °C, і/або с) вміст, розчинний у холодному ксилолі (XCS), тобто нижче 4,5 мас. %, на основі загальної маси гомополімеру пропілену (hPP).

В одному варіанті здійснення скловолкно (GF) або вуглецеве волокно (CF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 30 мкм і/або середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм.

В іншому варіанті здійснення скловолкно (GF) включає шліхтуючий засіб, переважно силановий шліхтуючий засіб.

У ще іншому варіанті здійснення волокно на полімерній основі (PF) вибране з полівінілспиртового (PVA) волокна, поліетилентерефталатного (PET) волокна, поліамідного (PA) волокна та їх сумішей, переважно поліетилентерефталатного (PET) волокна, і/або має температуру плавлення T_m відповідно до ISO 11357-3, яка становить $\geq 42^\circ\text{C}$, переважно від 42 до 200°C , вище температури плавлення T_m відповідно до ISO 11357-3 поліпропіленового основного матеріалу.

В одному варіанті здійснення, де волокно на полімерній основі (PF) має середню довжину волокна від $0,1$ до 20 мм, і/або середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 30 мкм, і/або міцність на розрив від $3,0$ cN/dtex до 17 cN/dtex.

В іншому варіанті здійснення масове відношення скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) до волокна на полімерній основі (PF) [(GF) або (CF)/(PF)] становить щонайменше $2:1$, переважно у діапазоні від $2,0$ до $30,0$, більш переважно у діапазоні від $2,0$ до $20,0$, і найбільш переважно у діапазоні від $2,0$ до $10,0$.

У ще іншому варіанті здійснення композит включає підсилювач адгезії (AP), переважно у кількості від $0,1$ до $6,0$ мас. %, на основі загальної маси композиту.

В одному варіанті здійснення композит можна отримати з допомогою способу, як визначено у даному документі.

Даний винахід додатково спрямований на спосіб отримання композиту, як визначено у даному документі, який включає стадії:

- а) надання поліпропіленового основного матеріалу, як визначено у даному документі,
- б) надання скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF), як визначено у даному документі,
- в) надання волокна на полімерній основі (PF), як визначено у даному документі,
- г) змішування у розплаві скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) стадії б) з поліпропіленовим основним матеріалом стадії а) так, щоб отримати поліпропіленовий основний матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном,
- д) просочування волокна на полімерній основі (PF) стадії в) поліпропіленовим основним матеріалом стадії а) так, щоб отримати поліпропіленовий основний матеріал, армований волокном на полімерній основі,
- е) змішування поліпропіленового основного матеріалу, армованого (скло- або вуглецевим) волокном, отриманого на стадії г), і поліпропіленового основного матеріалу, армованого волокном на полімерній основі, отриманого на стадії д), і
- ж) лиття під тиском суміші, отриманої на стадії е), де стадія е) здійснюється з допомогою пултрузії.

Відповідно до одного варіанта здійснення даного способу стадія способу д) здійснюється з допомогою екструзії, переважно у двошнековому екструдері, і/або волокно на полімерній основі (PF) стадії в) являє собою безперервне волокно.

Відповідно до іншого варіанта здійснення даного способу стадія способу е) включає просочування і покривання волокна на полімерній основі (PF) стадії в) поліпропіленовим основним матеріалом (PBM) стадії а), де просочування і покривання здійснюється тим самим або різним поліпропіленовим основним матеріалом (PBM).

Даний винахід також спрямований на литий виріб, який містить композит, як визначений у даному винаході. Литий виріб переважно являє собою автомобільний виріб.

Зараз винахід визначено більш детально.

Композит

Як зазначено вище, композит повинен включати поліпропіленовий основний матеріал (PBM), скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) та волокно на полімерній основі (PF).

Крім того, композит може включати підсилювач адгезії (AP), альфа-нуклеюючий агент (NU) і/або добавки (A). В одному варіанті здійснення композит включає підсилювач адгезії (AP). У цьому варіанті здійснення переважно, що поліпропіленовий основний матеріал, скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF), волокно на полімерній основі (PF) та підсилювач адгезії (AP) разом становлять щонайменше 80 мас. %, більш переважно щонайменше 85 мас. %, ще більш переважно щонайменше 90 мас. %, наприклад щонайменше 95 мас. %, на основі загальної маси композиту, композиту.

Відповідно, в одному конкретному варіанті здійснення композит складається з поліпропіленового основного матеріалу (PBM), скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF), і волокна на полімерній основі (PF), підсилювача адгезії (AP) та необов'язкового альфа-нуклеюючого агента (NU) і/або добавок (A).

Потрібно враховувати, що композит включає волокно на полімерній основі (PF) у кількостях, які є нижчими кількості скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF). Таким чином,

переважно, щоб масове відношення скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) до волокна на полімерній основі (PF) [(GF) або (CF)/(PF)] становило щонайменше 2,0:1. В одному переважному варіанті здійснення масове відношення скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) і волокна на полімерній основі (PF) [(GF) або (CF)/(PF)] знаходиться у діапазоні від 2,0 до 30,0, більш переважно у діапазоні від 2,0 до 20,0, і найбільш переважно у діапазоні від 2,0 до 10,0.

Альтернативно або додатково до попереднього параграфа, переважно, що масове відношення поліпропіленового основного матеріалу (PBM) до скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) [(PBM)/(GF) або (CF)] знаходиться у діапазоні від 0,25 до 30,0, більш переважно у діапазоні від 0,5 до 20,0, ще більш переважно у діапазоні від 1,25 до 10,0, наприклад у діапазоні від 2,0 до 6,0.

Альтернативно або додатково до попередніх параграфів, переважно, що масове відношення поліпропіленового основного матеріалу (PBM) до волокна на полімерній основі (PF) [(PBM)/(PF)] знаходиться у діапазоні від 1,0 до 75,0, більш переважно у діапазоні від 2,0 до 50,0, ще більш переважно у діапазоні від 3,0 до 30,0, наприклад у діапазоні від 4,0 до 25,0.

В одному переважному варіанті здійснення загальна маса скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) і волокна на полімерній основі (PF) знаходиться у діапазоні від 6,0 до 50,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, переважно у діапазоні від 8,0 до 49,0 мас. %, більш переважно у діапазоні від 12,0 до 47,0 мас. %, і найбільш переважно у діапазоні від 15,0 до 45,0 мас. %

Таким чином, масове відношення поліпропіленового основного матеріалу (PBM) до суми скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) і волокна на полімерній основі (PF) [(PBM)/((GF) або (CF)+PF)] переважно знаходиться у діапазоні від 1,0 до 15,7, більш переважно у діапазоні від 1,0 до 11,5, ще більш переважно у діапазоні від 1,1 до 7,0.

Масове відношення скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) до, якщо він присутній, підсилювача адгезії (AP) [(GF) або (CF)/(AP)] знаходиться у діапазоні від 0,8 до 300,0, більш переважно у діапазоні від 4,0 до 50,0, ще більш переважно у діапазоні від 4,0 до 20,0.

Альтернативно або додатково до попереднього параграфа переважно, що масове співвідношення волокна на полімерній основі (PF) і підсилювача адгезії (AP) [(PF)/(AP)] знаходиться у діапазоні від 0,1 до 250,0, більш переважно у діапазоні від 0,8 до 20,0, ще більш переважно у діапазоні від 1,0 до 12,0.

Особливо переважно, що композит включає:

а) від 25,0 до 92,5 мас. %, більш переважно від 50,0 до 91,0 мас. %, ще більш переважно від 55,0 до 90,0 мас. %, ще більш переважно від 58,0 до 89,0 мас. %, і найбільш переважно від 60,0 до 88,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, поліпропіленового основного матеріалу (PBM), який має швидкість плинності розплаву MFR2 (230 °C, 2,16 кг), що виміряна відповідно до ISO 1133, у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв., де поліпропіленовий основний матеріал (PBM) являє собою:

i) гетерофазний співполімер пропілену (HECO), що включає (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC); або

ii) гомополімер пропілену (hPP); і

б) від 5,0 до 50,0 мас. %, більш переважно від 8,6 до 45,0 мас. %, ще більш переважно від 10,0 до 40,0 мас. %, ще більш переважно від 12,5 до 35,0 мас. %, і найбільш переважно від 13,0 до 30,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF); і

с) від 2,5 до 25,0 мас. %, більш переважно від 1,4 до 22,0 мас. %, ще більш переважно від 2,0 до 19,0 мас. %, ще більш переважно від 2,5 до 18,0 мас. %, і найбільш переважно від 3,0 до 15,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, волокна на полімерній основі (PF), яке має температуру плавлення ≥ 210 °C,

де кількість волокна на полімерній основі (PF) нижча кількості скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF).

В одному варіанті здійснення композит включає підсилювач адгезії (AP).

Отже, особливо переважно, що композит включає, переважно складається з,

а) від 25,0 до 92,5 мас. %, більш переважно від 50,0 до 91,0 мас. %, ще більш переважно від 55,0 до 90,0 мас. %, ще більш переважно від 58,0 до 89,0 мас. %, і найбільш переважно від 60,0 до 88,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, поліпропіленового основного матеріалу (PBM), який має швидкість плинності розплаву MFR2 (230 °C, 2,16 кг), що виміряна відповідно до ISO 1133, у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв., де поліпропіленовий основний матеріал (PBM) являє собою:

i) гетерофазний співполімер пропілену (HECO), що включає (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC); або

ii) гомополімер пропілену (hPP); і

5 б) від 5,0 до 50,0 мас. %, більш переважно від 8,6 до 45,0 мас. %, ще більш переважно від 10,0 до 40,0 мас. %, ще більш переважно від 12,5 до 35,0 мас. % і найбільш переважно від 13,0 до 30,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF); і

10 с) від 2,5 до 25,0 мас. %, більш переважно від 1,4 до 20,0 мас. %, ще більш переважно від 2,0 до 16,0 мас. %, ще більш переважно від 2,5 до 16,0 мас. % і найбільш переважно від 3,0 до 15,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, волокна на полімерній основі (PF), яке має температуру плавлення ≥ 210 °C, і

15 d) необов'язково до 7,0 мас. %, більш переважно від 0,1 до 7,0 мас. %, ще більш переважно від 0,1 до 6,5 мас. %, ще більш переважно від 0,2 до 6,5 мас. %, і найбільш переважно від 0,2 до 6,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, підсилювача адгезії (AP),

де кількість волокна на полімерній основі (PF) нижча кількості скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF).

Композит може включати, крім того, альфа-нуклеюючі агенти (NU) і/або добавки (A). Відповідно до цього винаходу альфа-нуклеюючий агент (NU) не є добавкою (A). Відповідно, 20 переважно, що композит містить до 5,0 мас. %, переважно від $1,0 \times 10^{-5}$ до 4,0 мас. %, більш переважно від $2,0 \times 10^{-5}$ до 2,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, альфа-нуклеюючого агента (NU) і/або до 8,0 мас. %, переважно від 0,1 до 6,0 мас. %, більш переважно від 0,5 до 4,0 мас. %, на основі загальної маси композиту, добавок (A).

Потрібно враховувати, що сума поліпропіленового основного матеріалу (PBM), скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF), волокна на полімерній основі (PF) і необов'язкового підсилювача адгезії (AP), альфа-нуклеюючих агентів (NU) та добавок (A) становить 100,0 мас. %, на основі загальної маси композиту.

В одному варіанті здійснення композит не містить поліетилену (PE). Зокрема, переважно, 30 що композит не містить поліетилену (PE), який має густину у діапазоні від 935 до 970 кг/м³. Відповідно, переважно, що композит не містить поліетилену високої густини (HDPE).

Переважно композит має густину у діапазоні від 900 до 1300 кг/см³, більш переважно у діапазоні від 950 до 1280 кг/м³, ще більш переважно у діапазоні від 980 до 1250 кг/см³.

Особливо переважно, що композит має швидкість плинності розплаву MFR₂ (190 °C, 5 кг) у 35 діапазоні від 0,5 до 45,0 г/10 хв., більш переважно у діапазоні від 0,8 до 42,0 г/10 хв., ще більш переважно у діапазоні від 1,0 до 41,0 г/10 хв., наприклад у діапазоні від 1,2 до 40,0 г/10 хв.

Потрібно враховувати, що композит переважно має подовження при розриві, що виміряне відповідно до ISO 527-4, у діапазоні від 0,5 до 6 %, переважно у діапазоні від 0,8 до 6 %.

Відкриття даного винаходу полягає у тому, що композит має особливо високу ударну 40 в'язкість. Композит переважно має модуль пружності при розтягуванні щонайменше 2000 МПа, переважно у діапазоні від 2000 до 20000 МПа, більш переважно у діапазоні від 2500 до 19000 МПа, ще більш переважно у діапазоні від 3000 до 17000 МПа, напр. від 4000 до 15000 МПа.

Результат даного винаходу полягає у тому, що композит має особливо високу ударну в'язкість. Переважно, композит має ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) 45 щонайменше 5 кДж/м², більш переважно у діапазоні від 5 до 160,0 кДж/м², ще більш переважно у діапазоні від 10 до 120,0 кДж/м², і найбільш переважно у діапазоні від 12 до 100,0 кДж/м². Переважно, що ударна в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) композиту за даним винаходом вища порівняно з тим самим композитом, який включає скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) як єдиний армувальний волокнистий матеріал, тобто не містить 50 волокна на полімерній основі (PF), напр. на щонайменше 20 % вище, переважно у діапазоні від 20 до 20000 % вище, більш переважно у діапазоні від 30 до 10000 % вище, наприклад у діапазоні від 50 до 8000 % вище.

Наприклад, якщо поліпропіленовий основний матеріал композиту являє собою гомополімер пропілену (hPP), композит переважно має ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) 55 у діапазоні від 10 до 120,0 кДж/м², і найбільш переважно у діапазоні від 12 до 100,0 кДж/м². У цьому варіанті здійснення ударна в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) композиту за даним винаходом вища порівняно з тим самим композитом, який включає скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) як єдиний армувальний волокнистий матеріал, тобто не містить 60 волокна на полімерній основі (PF), напр. на щонайменше 50 % вище, переважно у діапазоні від 50 до 20000 % вище, більш переважно у діапазоні від 100 до 10000 % вище, наприклад у

діапазоні від 120 до 8000 % вище.

Якщо поліпропіленовий основний матеріал композиту являє собою гетерофазний співполімер пропілену (HECO), композит переважно має ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) щонайменше 5 кДж/м², більш переважно у діапазоні від 5 до 160,0 кДж/м², ще більш переважно у діапазоні від 10 до 120,0 кДж/м², і найбільш переважно у діапазоні від 12 до 100,0 кДж/м². У цьому варіанті здійснення ударна в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) композиту за даним винаходом вища порівняно з тим самим композитом, який включає скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) як єдиний армувальний волокнистий матеріал, тобто не містить волокна на полімерній основі (PF), напр. на щонайменше 20 % вище, переважно у діапазоні від 20 до 10000 % вище, більш переважно у діапазоні від 30 до 5000 % вище, наприклад у діапазоні від 50 до 1000 % вище.

Додатково або як альтернатива, композит має ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (-20 °C) щонайменше 5 кДж/м², більш переважно у діапазоні від 5 до 160,0 кДж/м², наприклад у діапазоні від 7 до 120,0 кДж/м². Переважно, що ударна в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (-20 °C) композиту за даним винаходом вища порівняно з тим самим композитом, який включає скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) як єдиний армувальний волокнистий матеріал, тобто не містить волокна на полімерній основі (PF), наприклад на щонайменше 20 % вище, переважно у діапазоні від 20 до 20000 % вище, більш переважно у діапазоні від 30 до 10000 % вище, наприклад у діапазоні від 50 до 8000 % вище.

Наприклад, якщо поліпропіленовий основний матеріал композиту являє собою гомополімер пропілену (hPP), композит переважно має ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (-20 °C) щонайменше 5 кДж/м², більш переважно у діапазоні від 5 до 140,0 кДж/м², і найбільш переважно у діапазоні від 7 до 100,0 кДж/м². У цьому варіанті здійснення ударна в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (-20 °C) композиту за даним винаходом є вищою порівняно з тим самим композитом, який включає скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) як єдиний армувальний волокнистий матеріал, тобто не містить волокна на полімерній основі (PF), наприклад на щонайменше 50 % вище, переважно у діапазоні від 50 до 20000 % вище, більш переважно у діапазоні від 100 до 10000 % вище, наприклад у діапазоні від 120 до 8000 % вище.

Якщо поліпропіленовий основний матеріал композиту являє собою гетерофазний співполімер пропілену (HECO), композит переважно має ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (-20 °C) щонайменше 5 кДж/м², більш переважно у діапазоні від 5 до 160 кДж/м², ще більш переважно у діапазоні від 7 до 120 кДж/м², і найбільш переважно у діапазоні від 7 до 100 кДж/м². У цьому варіанті здійснення ударна в'язкість зразків із надрізом за Шарпі (-20 °C) композиту за даним винаходом вище порівняно з тим самим композитом, який включає скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) як єдиний армувальний волокнистий матеріал, тобто не містить волокна на полімерній основі (PF), наприклад на щонайменше 20 % вище, переважно у діапазоні від 20 до 10000 % вище, більш переважно у діапазоні від 30 до 5000 % вище, наприклад у діапазоні від 50 до 1000 % вище.

Переважно, композит має відношення модуля пружності при розтягуванні до ударної в'язкості зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) [TM/NIS] нижче 3000, більш переважно у діапазоні від 50 до 3000, ще більш переважно у діапазоні від 80 до 2500, і найбільш переважно у діапазоні від 90 до 700. Наприклад, композит має відношення модуля пружності при розтягуванні до ударної в'язкості зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) [TM/NIS] у діапазоні від 100 до 800.

Наприклад, якщо поліпропіленовий основний матеріал композиту являє собою гомополімер пропілену (hPP), композит переважно має відношення модуля пружності при розтягуванні до ударної в'язкості зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) [TM/UNIS] нижче 1000, більш переважно у діапазоні від 50 до 1000, ще більш переважно у діапазоні від 80 до 900, і найбільш переважно у діапазоні від 90 до 850, таке як у діапазоні від 100 до 800.

Якщо поліпропіленовий основний матеріал композиту являє собою гетерофазний співполімер пропілену (HECO), композит переважно має відношення модуля пружності при розтягуванні до ударної в'язкості зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) [TM/UNIS] нижче 1000, більш переважно у діапазоні від 50 до 1000, ще більш переважно у діапазоні від 80 до 800, і найбільш переважно у діапазоні від 90 до 700, таке як у діапазоні від 100 до 600.

Наприклад, якщо композит включає скловолокна (GF), композит переважно має відношення модуля пружності при розтягуванні до ударної в'язкості зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) [TM/UNIS] нижче 1000, більш переважно у діапазоні від 50 до 1000, ще більш переважно у діапазоні від 80 до 400, і найбільш переважно у діапазоні від 90 до 350, таке як у діапазоні від 100 до 300.

Як альтернатива, якщо композит включає вуглецеві волокна (CF), композит переважно має

відношення модуля пружності при розтягуванні до ударної в'язкості зразків із надрізом за Шарпі (23 °C) [TM/UNIS] нижче 1000, більш переважно у діапазоні від 50 до 1000, ще більш переважно у діапазоні від 200 до 900, і найбільш переважно у діапазоні від 300 до 850, таке як у діапазоні від 300 до 800.

5 Надалі окремі компоненти композиту визначені більш детально.

Поліпропіленовий основний матеріал

Композит відповідно до цього винаходу повинен містити поліпропіленовий основний матеріал (PBM), який має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C, 2,16 кг), що виміряна відповідно до ISO 1133, у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв. Переважно, поліпропіленовий основний матеріал (PBM) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C, 2,16 кг) у діапазоні від 5,0 до 120,0 г/10 хв., більш переважно у діапазоні від 5,5 до 100,0 г/10 хв., ще більш переважно у діапазоні від 6,0 до 80,0 г/10 хв., наприклад у діапазоні від 7,0 до 78,0 г/10 хв.

Потрібно враховувати, що поліпропіленовий основний матеріал (PBM) являє собою або гетерофазний співполімер пропілену (HECO), що включає (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC); або гомополімер пропілену (hPP).

Якщо поліпропіленовий основний матеріал (PBM) являє собою будь-який з гетерофазного співполімеру пропілену (HECO), гетерофазний співполімер пропілену (HECO) включає поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC). Вираз "гетерофазний співполімер пропілену" або "гетерофазний", як використано у даному винаході, означає, що еластомерний співполімер пропілену (EC) (тонко) диспергований у (напівкристалічному) поліпропілені (PP). Іншими словами, (напівкристалічний) поліпропілен (PP) складає матрицю, в якій еластомерний співполімер пропілену (EC) утворює включення у матриці, тобто у (напівкристалічному) поліпропілені (PP). Таким чином, матриця містить (тонко) дисперговані включення, які не є частиною матриці, і вказані включення містять еластомерний співполімер пропілену (EC). Термін "включення" відповідно до цього винаходу переважно повинен означати, що матриця та включення утворюють різні фази у гетерофазному співполімері пропілену (HECO), дані включення видно, наприклад, з допомогою мікроскопії високого розрізнення, наприклад електронної мікроскопії або атомно-силової мікроскопії, або з допомогою динаміко-механічного термічного аналізу (DMTA). Особливо, у DMTA присутність мультифазної структури може бути встановлена за наявності щонайменше двох різних температур склування.

Переважає, гетерофазний співполімер пропілену (HECO) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C, 2,16 кг) у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв., більш переважно у діапазоні від 5,0 до 120,0 г/10 хв., більш переважно у діапазоні від 5,5 до 100,0 г/10 хв., ще більш переважно у діапазоні від 6,0 до 80,0 г/10 хв., наприклад у діапазоні від 7,0 до 78,0 г/10 хв. В одному варіанті здійснення гетерофазний співполімер пропілену (HECO) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C, 2,16 кг) у діапазоні від 5,0 до 75,0 г/10 хв., ще більш переважно у діапазоні від 5,0 до 50,0 г/10 хв., ще більш переважно у діапазоні від 5,0 до 30,0 г/10 хв., і найбільш переважно у діапазоні від 6,0 до 25,0 г/10 хв., наприклад у діапазоні від 7,0 до 20,0 г/10 хв.

Як зазначено вище, гетерофазний співполімер пропілену (HECO) відповідно до цього винаходу переважно включає:

(a) (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю (M) і

(b) еластомерний співполімер пропілену (EC).

Переважає гетерофазний співполімер пропілену (HECO) має вміст співмономеру, переважно вміст етилену і/або C_4 - C_{12} α -олефіну, більш переважно вміст етилену, що дорівнює або нижче 30,0 мол. %, більш переважно у діапазоні від 10,0 до 30,0 мол. %, ще більш переважно у діапазоні від 12,0 до 25,0 мол. %, ще більш переважно у діапазоні від 14,0 до 22,0 мол. %, на основі гетерофазного співполімеру пропілену (HECO).

Переважає гетерофазний співполімер пропілену (HECO) має фракцію, розчинну у холодному ксилолі (XCS) (25 °C), у діапазоні від 15,0 до 50,0 мас. %, більш переважно у діапазоні від 22,0 до 50,0 мас. %, ще більш переважно у діапазоні від 25,0 до 45,0 мас. %, і найбільш переважно у діапазоні від 26,0 до 38,0 мас. %

Переважає вміст співмономеру, переважно вміст етилену і/або C_4 - C_{12} α -олефіну, більш переважно вміст етилену, аморфної фракції (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) знаходиться у діапазоні від 30,0 до 60 мол. %, більш переважно у діапазоні від 35,0 до 55,0 мол. %, ще більш переважно у діапазоні від 38,0 до 54,0 мол. %, ще більш переважно у діапазоні від 40,0 до 52,0 мол. %, на основі аморфної фракції (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO).

60 У переважному варіанті здійснення характеристична в'язкість (IV) аморфної фракції (AM)

гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) є підвищеною. Підвищені значення характеристичної в'язкості (IV) покращують ударну в'язкість. Відповідно, особливо переважно, що характеристична в'язкість аморфної фракції (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) є вищою 1,8 дл/г, більш переважно щонайменше 2,0 дл/г. З іншого боку, характеристична в'язкість (IV) повинна бути не надто високою, інакше знижується плинність. Таким чином, характеристична в'язкість аморфної фракції (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) переважно знаходиться у діапазоні від 1,8 до 4,0 дл/г, більш переважно у діапазоні від 2,0 до 3,6 дл/г, і ще більш переважно у діапазоні від 2,0 до 3,2 дл/г.

(Напівкристалічний) поліпропілен (PP) переважно являє собою (напівкристалічний) статичний співполімер пропілену (R-PP) або (напівкристалічний) гомополімер пропілену (H-PP), останній особливо переважний.

Вираз "гомopolімер пропілену", використаний у даному винаході, стосується поліпропілену, який в основному складається з, тобто більше ніж 99,55 мол. %, ще більш переважно щонайменше 99,70 мол. %, одиниць пропілену. У переважному варіанті здійснення у гомopolімері пропілену виявляються лише одиниці пропілену.

У випадку, якщо (напівкристалічний) поліпропілен (PP) являє собою (напівкристалічний) статичний співполімер пропілену (R-PP), потрібно враховувати, що (напівкристалічний) статичний співполімер пропілену (R-PP) включає мономери, які співполімеризуються з пропіленом, наприклад такі співмономери, як етилен і/або C_4 - C_{12} α -олефіни, зокрема етилен і/або C_4 - C_8 α -олефіни, напр. 1-бутен і/або 1-гексен. Переважно (напівкристалічний) статичний співполімер пропілену (R-PP) відповідно до цього винаходу включає, особливо складається з, мономери, які співполімеризуються з пропіленом, з групи, яка складається з етилену, 1-бутену і 1-гексену. Більш особливо (напівкристалічний) статичний співполімер пропілену (R-PP) за цим винаходом включає - крім пропілену - одиниці, які походять з етилену і/або 1-бутену. У переважному варіанті здійснення (напівкристалічний) статичний співполімер пропілену (R-PP) включає одиниці, які походять тільки з етилену та пропілену.

Додатково, потрібно враховувати, що (напівкристалічний) статичний співполімер пропілену (R-PP) має переважно вміст співмономеру у діапазоні більше ніж від 0,4 до 1,5 мол. %, більш переважно у діапазоні більше ніж від 0,3 до 1,2 мол. %, ще більш переважно у діапазоні від 0,4 до 1,0 мол. %.

Термін "статичний" означає, що співмономери (напівкристалічних) статичних співполімерів пропілену (R-PP) хаотично розподілені у співполімері пропілену. Термін статичний розуміють відповідно до IUPAC (Словник основних термінів у науці про полімери; рекомендації IUPAC 1996).

Як буде пояснено нижче, гетерофазний співполімер пропілену (HECO) може бути отриманий шляхом змішування (напівкристалічного) поліпропілену (PP) і еластомерного співполімеру пропілену (EC). Однак, переважно, що гетерофазний співполімер пропілену (HECO) отриманий у послідовному ступінчатому процесі, використовуючи реактори, які об'єднані у серію і які працюють при різних реакційних умовах. Зазвичай (напівкристалічний) поліпропілен (PP) отримують у щонайменше одному першому реакторі, а після цього еластомерний співполімер пропілену (EC) - у щонайменше одному другому реакторі.

Додатково потрібно враховувати, що (напівкристалічний) поліпропілен (PP), наприклад (напівкристалічний) гомopolімер пропілену (H-PP), гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) має помірну плинність розплаву MFR_2 (230 °C). Таким чином переважно, що (напівкристалічний) поліпропілен (PP), наприклад (напівкристалічний) гомopolімер пропілену (H-PP), гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C), що виміряна відповідно до ISO 1133, від 3,0 до 140,0 г/10 хв., переважно у діапазоні від 5,0 до 120,0 г/10 хв., більш переважно у діапазоні від 5,5 до 100,0 г/10 хв., ще більш переважно у діапазоні від 6,0 до 80,0 г/10 хв., наприклад у діапазоні від 7,0 до 78,0 г/10 хв.

Термін "напівкристалічний" означає, що полімер не є аморфним. Відповідно, переважно, що напівкристалічний поліпропілен (PP) відповідно до цього винаходу має вміст фракції, розчинної у ксилолі (XCS), не більше ніж 10 мас. %, у випадку (напівкристалічного) гомopolімеру пропілену (H-PP) вміст фракції, розчинної у ксилолі (XCS), ще нижчий, тобто не більше ніж 6,0 мас. %.

Відповідно, переважно, що (напівкристалічний) гомopolімер пропілену (H-PP) має вміст фракції, розчинної у ксилолі (XCS), нижче 5,0 мас. %, більш переважно у діапазоні від 0,5 до 4,5, наприклад у діапазоні від 1,0 до 3,5 мас. %.

Переважно (напівкристалічний) поліпропілен (PP) відповідно до цього винаходу має температуру плавлення T_m вище 135 °C, більш переважно вище 140 °C. У випадку (напівкристалічного) гомopolімеру пропілену (H-PP) температура плавлення T_m є вищою

150 °C, наприклад щонайменше 156 °C. Верхні діапазони не більші ніж 168 °C, наприклад не більші ніж 167 °C.

Другий компонент гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) являє собою еластомерний співполімер пропілену (EC).

5 Переважно вказаний еластомерний співполімер пропілену (EC) включає одиниці, які походять з

- пропілену та

- етилену і/або C₄-C₁₂ α-олефіну.

10 Еластомерний співполімер пропілену (EC) включає, переважно складається з, одиниці, які отримують з (i) пропілену та (ii) етилену та/або щонайменше іншого C₄-C₁₂ α-олефіну, наприклад C₄-C₁₀ α-олефіну, більш переважно одиниці, які отримують з (i) пропілену та (ii) етилену та/або щонайменше іншого α-олефіну, вибраного з групи, яка складається з 1-бутену, 1-пентену, 1-гексену, 1-гептену і 1-октену. Еластомерний співполімер пропілену (EC) може додатково містити одиниці, отримані з кон'югованого дієну, наприклад бутадієну, або

15 некон'югованого дієну, однак переважно, що еластомерний співполімер пропілену (EC) складається з одиниць, які отримують тільки з (i) пропілену та (ii) етилену та/або C₄-C₁₂ α-олефінів. Придатні некон'юговані дієни, якщо використовуються, включають ациклічні дієни з нерозгалуженими та розгалуженими ланцюгами, такі як 1,4-гексадієн, 1,5-гексадієн, 1,6-октадієн, 5-метил-1, 4-гексадієн, 3,7-диметил-1,6-октадієн, 3,7-диметил-1,7-октадієн, і змішані

20 ізомери дигідромірцену і дигідрооцимену, та однокільцеві ациклічні дієни, такі як 1,4-циклогексадієн, 1,5-циклооктадієн, 1,5-циклододекадієн, 4-вінілциклогексен, 1-аліл-4-ізопропіліденциклогексан, 3-алілциклопентен, 4-циклогексен і 1-ізопропеніл-4-(4-бутеніл)циклогексан.

Відповідно еластомерний співполімер пропілену (EC) включає щонайменше одиниці, які

25 отримують з пропілену і етилену, та може включати інші одиниці, які отримують з додаткового α-олефіну, як визначено у попередньому параграфі. Однак, переважно, зокрема, що еластомерний співполімер пропілену (EC) включає лише одиниці, які отримують з пропілену і етилену та необов'язково кон'югованого дієну, наприклад бутадієну, або некон'югованого дієну, як визначено у попередньому параграфі, наприклад 1,4-гексадієну. Таким чином, особливо

30 переважним як еластомерний співполімер пропілену (EC) є етилен-пропіленовий полімер із некон'югованим дієновим мономером (EPDM) та/або етилен-пропіленова гума (EPR), остання - найбільш переважна.

У даному винаході вміст одиниць, які отримують з пропілену, в еластомерному співполімері пропілену (EP) здебільшого прирівнюється до вмісту пропілену, виявлюваного у фракції, розчинній у холодному ксилолі (XCS). Відповідно, вміст співмономеру, наприклад вміст етилену, еластомерного співполімеру пропілену (EC) знаходиться у діапазоні 30,0-60 мол. %, більш

35 переважно у діапазоні 35,0-55,0 мол. %, ще більш переважно у діапазоні 38,0-54,0 мол. %, ще більш переважно у діапазоні 40,0-52,0 мол. %, виходячи із еластомерного співполімеру пропілену (EC).

40 Як визначено вище, гетерофазний співполімер пропілену (HECO) можна отримати шляхом змішування (напівкристалічного) поліпропілену (PP) і еластомерного співполімеру пропілену (EC). Однак, переважно, що гетерофазний співполімер пропілену (HECO) отримують у послідовному ступінчатому процесі, використовуючи реактори, які об'єднані у серію і які працюють при різних умовах реакції. Як результат, кожна фракція, отримана у спеціальному

45 реакторі, може мати свій власний розподіл молекулярної маси та/або розподіл вмісту співмономеру.

Гетерофазний співполімер пропілену (HECO) відповідно до цього винаходу переважно отриманий у процесі послідовної полімеризації, тобто у багатостадійному процесі, відомому в галузі техніки, де (напівкристалічний) поліпропілен (PP) отримується у щонайменше одному

50 суспензійному реакторі, переважно у суспензійному реакторі та необов'язково в подальшому газофазному реакторі, а після цього еластомерний співполімер пропілену (EC) отримують у щонайменше одному, тобто одному або двох, газофазному(их) реакторі(ах).

Відповідно переважно, що гетерофазний співполімер пропілену (HECO) отримують у процесі послідовної полімеризації, який включає стадії:

55 (а) полімеризації пропілену та необов'язково щонайменше одного етилену та/або C₄-C₁₂ α-олефіну у першому реакторі (R1), отримуючи першу фракцію поліпропілену (напівкристалічного) поліпропілену (PP), переважно зазначена перша фракція поліпропілену являє собою гомополімер пропілену,

(b) переміщення першої фракції поліпропілену у другий реактор (R2),

60 (c) полімеризації у другому реакторі (R2) і, за наявності зазначеної першої фракції

поліпропілену, пропілену і необов'язково щонайменше одного етилену та/або C_4-C_{12} α -олефіну, отримуючи у такий спосіб другу фракцію поліпропілену, переважно зазначена друга фракція поліпропілену являє собою другий гомополімер пропілену, зазначена перша фракція поліпропілену і зазначена друга фракція поліпропілену утворюють (напівкристалічний)

5 поліпропілен (PP), тобто матрицю гетерофазного співполімеру пропілену (HECO),
(d) переміщення (напівкристалічного) поліпропілену (PP) стадії (c) у третій реактор (R3),

(e) полімеризації у третьому реакторі (R3) і, за наявності (напівкристалічного) поліпропілену (PP), отриманого на стадії (c), пропілену та щонайменше одного етилену та/або C_4-C_{12} α -олефіну, отримуючи у такий спосіб першу фракцію еластомерного співполімеру пропілену,
10 перша фракція еластомерного співполімеру пропілену диспергована у (напівкристалічному) поліпропілені (PP),

(f) переміщення (напівкристалічного) поліпропілену (PP), в якому диспергована перша фракція еластомерного співполімеру пропілену, у четвертий реактор (R4), і

(g) полімеризації у четвертому реакторі (R4) і, за наявності суміші, отриманої на стадії (e), пропілену та щонайменше одного етилену та/або C_4-C_{12} α -олефіну, отримуючи у такий спосіб
15 другу фракцію еластомерного співполімеру пропілену, перша та друга фракція еластомерного співполімеру пропілену разом утворюють еластомерний співполімер пропілену (EC);

(напівкристалічний) поліпропілен (PP) та еластомерний співполімер пропілену (EC) утворюють гетерофазний співполімер пропілену (HECO).

20 Звичайно у першому реакторі (R1) може бути отримана друга фракція поліпропілену, а в другому реакторі (R2) може бути отримана перша фракція поліпропілену. Те ж стосується фази еластомерного співполімеру пропілену. Відповідно у третьому реакторі (R3) може бути отримана друга фракція еластомерного співполімеру пропілену, тоді як у четвертому реакторі (R4) виготовляється перша фракція еластомерного співполімеру пропілену.

25 Переважно між другим реактором (R2) і третім реактором (R3) та необов'язково між третім реактором (R3) і четвертим реактором (R4) мономери випаровуються.

Термін "процес послідовної полімеризації" означає, що гетерофазний співполімер пропілену (HECO) отримується у щонайменше двох, наприклад трьох або чотирьох реакторах, з'єднаних у серію. Відповідно, спосіб за даним винаходом включає щонайменше перший реактор (R1) і
30 другий реактор (R2), більш переважно перший реактор (R1), другий реактор (R2), третій реактор (R3) і четвертий реактор (R4). Термін "полімеризаційний реактор" означатиме, що відбувається основна полімеризація. Таким чином, у випадку, коли спосіб складається з чотирьох полімеризаційних реакторів, це визначення не виключає можливості того, що загальний спосіб включає, наприклад, стадію попередньої полімеризації у реакторі попередньої полімеризації.
35 Термін "складається з" являє собою лише закрите формулювання з точки зору реакторів основної полімеризації.

Перший реактор (R1) переважно являє собою суспензійний реактор (SR) і може бути будь-яким реактором безперервної дії або простим реактором з мішалкою періодичної дії, або петльовим реактором для проведення полімеризації в масі або суспензії. В масі означає
40 полімеризацію у середовищі реакції, яке включає щонайменше 60 % (мас./мас.) мономеру. Відповідно до даного винаходу суспензійний реактор (SR) переважно являє собою (для полімеризації в масі) петльовий реактор (LR).

Другий реактор (R2) може бути суспензійним реактором, наприклад петльовим реактором, як перший реактор, або альтернативно газозфазним реактором (GPR).

45 Третій реактор (R3) і четвертий реактор (R4) переважно являють собою газозфазні реактори (GPR).

Такі газозфазні реактори (GPR) можуть бути будь-якими реакторами з механічним перемішуванням або реакторами із псевдозрідженим шаром. Переважно газозфазні реактори (GPR) включають реактори із псевдозрідженим шаром з механічним перемішуванням зі
50 швидкостями потоку газу щонайменше 0,2 м/сек. Таким чином, потрібно враховувати, що газозфазний реактор являє собою реактор із псевдозрідженим шаром переважно з механічною мішалкою.

Таким чином, у переважному варіанті здійснення перший реактор (R1) являє собою суспензійний реактор (SR), наприклад петльовий реактор (LR), тоді як другий реактор (R2),
55 третій реактор (R3) і четвертий реактор (R4) є газозфазними реакторами (GPR). Відповідно, для способу за даним винаходом використовуються щонайменше чотири, переважно чотири полімеризаційні реактори, а саме: суспензійний реактор (SR), наприклад петльовий реактор (LR), перший газозфазний реактор (GPR-1), другий газозфазний реактор (GPR-2) і третій газозфазний реактор (GPR-3), з'єднані у серію. Якщо потрібно, перед суспензійним реактором
60 (SR) розміщують реактор попередньої полімеризації.

В іншому переважному варіанті здійснення перший реактор (R1) і другий реактор (R2) являють собою суспензійні реактори (SR), наприклад петльові реактори (LR), тоді як третій реактор (R3) і четвертий реактор (R4) являють собою газофазні реактори (GPR). Відповідно для способу за даним винаходом використовують щонайменше чотири, переважно чотири полімеризаційні реактори, а саме: два суспензійні реактори (SR), наприклад два петльові реактори (LR), перший газофазний реактор (GPR-1) і другий газофазний реактор (GPR-2), з'єднані у серію. Якщо потрібно, перед першим суспензійним реактором (SR) розміщують реактор попередньої полімеризації.

Переважний багатостадійний спосіб являє собою "циркуляційно-гасофазний" спосіб, такий, як запропонований Borealis A/S, Данія (відомий, як BORSTAR® technology), описаний, наприклад, у патентній літературі, такий як EP 0887379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 або WO 00/68315.

Додатковий придатний суспензійно-гасофазний спосіб являє собою спосіб Spheripol® Basell.

Переважно у способі за даним винаходом для отримання гетерофазного співполімеру пропілену (HECO), як визначено вище, умови для першого реактора (R1), тобто суспензійного реактора (SR), наприклад петльового реактора (LR), на стадії (а) можуть бути наступними:

- температура знаходиться у діапазоні від 50 °C до 110 °C, переважно між 60 °C і 100 °C, більш переважно між 68 і 95 °C,

- тиск знаходиться у діапазоні від 20 бар до 80 бар, переважно між від 40 бар до 70 бар,

- для контролю молярної маси може бути доданий водень широковідомим способом.

Потім реакційну суміш зі стадії (а) переміщують до другого реактора (R2), тобто гасофазного реактора (GPR-1), тобто на стадію (с), при цьому умови на стадії (с) є переважно наступними:

- температура знаходиться у діапазоні від 50 °C до 130 °C, переважно між 60 °C і 100 °C,

- тиск знаходиться у діапазоні від 5 бар до 50 бар, переважно між від 15 бар до 35 бар,

- для контролю молярної маси може бути доданий водень широковідомим способом.

Умови у третьому реакторі (R3) і четвертому реакторі (R4), переважно у другому гасофазному реакторі (GPR-2) і третьому гасофазному реакторі (GPR-3), аналогічні таким у другому реакторі (R2).

Час витримування може варіювати у трьох зонах реактора.

В одному варіанті здійснення способу отримання поліпропілену час витримування у реакторі для полімеризації в масі, наприклад петльовому, знаходиться у діапазоні від 0,1 до 2,5 годин, наприклад від 0,15 до 1,5 години, а час витримування у гасофазному реакторі, як правило, становитиме від 0,2 до 6,0 годин, наприклад від 0,5 до 4,0 годин.

Якщо потрібно, полімеризація може бути проведена відомим способом при надкритичних умовах у першому реакторі (R1), тобто у суспензійному реакторі (SR), наприклад у петльовому реакторі (LR), та/або як конденсація у гасофазних реакторах (GPR).

Переважно спосіб також включає попередню полімеризацію з каталітичною системою, як детально описано нижче, що включає прокаталізатор Циглера-Натта, зовнішній донор і необов'язково співкаталізатор.

У переважному варіанті здійснення попередню полімеризацію проводять як полімеризацію в суспензії у масі в рідкому пропілені, тобто рідка фаза головним чином включає пропілен, з незначною кількістю інших реагентів і необов'язково з інертними компонентами, розчиненими у ньому.

Як правило, реакцію попередньої полімеризації проводять при температурі 10-60 °C, переважно від 15 до 50 °C, і більш переважно від 20 до 45 °C.

Тиск у реакторі попередньої полімеризації не є критичним, але має бути достатньо високим для підтримування реакційної суміші у рідкій фазі. Таким чином, тиск має становити від 20 до 100 бар, наприклад 30-70 бар.

Переважно всі каталізуючі компоненти переважно вводять до стадії попередньої полімеризації. Однак, де твердий каталізуючий компонент (i) та співкаталізатор (ii) можуть бути подані окремо, можливе введення лише частини співкаталізатора на стадії попередньої полімеризації, а іншої частини - на подальших стадіях полімеризації. У таких випадках також необхідно вводити таку кількість співкаталізатора на стадії полімеризації, що достатня для проходження реакції полімеризації.

Також на стадії полімеризації можна додавати інші компоненти. Таким чином, для контролю молекулярної маси преполімеру, як відомо у галузі техніки, можна додати водень на стадії попередньої полімеризації. Додатково, щоб запобігти адгезії частинок одна з одною або до стінок реактора, можна використовувати антистатичну добавку.

Точний контроль умов попередньої полімеризації та параметрів реакції знаходяться у компетенції фахівців у галузі техніки, до якої належить винахід.

Відповідно до винаходу гетерофазний співполімер пропілену (HECO) отримують з допомогою багатостадійного процесу полімеризації, як описано вище, за наявності каталітичної системи, що включає як компонент (i) прокаталізатор Циглера-Натта, який містить продукт трансестерифікації складного ефіру нижчого спирту та ефіру фталевої кислоти.

5 Прокаталізатор може бути "нефталевим" прокаталізатором Циглера-Натта або "фталевим" прокаталізатором Циглера-Натта. Описаний перший "нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта, а потім "фталевий" прокаталізатор Циглера-Натта.

"Нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта включає сполуки (TC) перехідного металу груп 4-6 IUPAC, наприклад титан, металовмісну сполуку (MC) групи 2, наприклад магній, та внутрішній донор (ID), який є нефталевою сполукою, переважно складний ефір нефталевої кислоти, ще більш переважно є складним діефіром нефталевих дикарбонових кислот, як більш детально описано нижче. Таким чином, "нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта зовсім не містить небажаних фталевих сполук. Додатково, "нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта не містить будь-якого зовнішнього допоміжного матеріалу, наприклад двоокису кремнію або 15 $MgCl_2$, проте каталізатор є стійким.

"Нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта може бути додатково визначений шляхом отримання. Відповідно, "нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта переважно отримують з допомогою способу, який включає стадії:

a)

20 a₁) надання розчину щонайменше метал-алкоксисполуки (Ax) групи 2, що є продуктом реакції металовмісної сполуки (MC) групи 2 і спирту (A), що включає додатково до гідроксильної функціональної групи щонайменше одну функціональну групу простого ефіру необов'язково в органічній рідині як реакційному середовищі;

або

25 a₂) розчин щонайменше метал-алкоксисполуки (Ax') групи 2, що є продуктом реакції металовмісної сполуки (MC) групи 2 і суміші спиртів спирту (A) і одноатомного спирту (B) формули ROH, необов'язково в органічній рідині як реакційному середовищі;

або

30 a₃) надання розчину суміші алкоксисполуки (Ax) групи 2 та метал-алкоксисполуки (Bx) групи 2, що є продуктом реакції металовмісної сполуки (MC) групи 2 й одноатомного спирту (B), необов'язково в органічній рідині як реакційному середовищі; і

b) додавання зазначеного розчину зі стадії a) до щонайменше однієї сполуки (TC) перехідного металу груп 4-6, і

c) отримання твердих частинок каталізуючого компоненту,

35 і додання нефталевого внутрішнього донора електронів (ID) на будь-якій стадії перед стадією c).

Внутрішній донор (ID) або його попередник переважно додається до розчину на стадії a).

Відповідно до описаного вище способу "нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта можна отримати з допомогою способу осадження або з допомогою способу емульсії (двофазна 40 рідинно-рідинна система)-затвердіння, що залежить від фізичних умов, особливо температури, що застосовується на стадіях b) і c).

В обох способах (осадження або емульсії-затвердіння) однаковий хімічний склад каталізатора.

У способі осадження поєднують розчин стадії a) зі щонайменше однією сполукою 45 перехідного металу (TC) на стадії b), і вся реакційна суміш утримується при щонайменше 50 °C, більш переважно в діапазоні температур 55-110 °C, більш переважно у діапазоні 70-100 °C, щоб гарантувати повне осадження каталізуючого компоненту у формі твердих частинок (стадія c).

У способі емульсії-затвердіння на стадії b) розчин стадії a) зазвичай додають до щонайменше однієї сполуки перехідного металу (TC) при нижчій температурі, такий як від -10 до 50 50 °C, переважно від -5 до 30 °C. Під час перемішування емульсії температуру, як правило, утримують при -10 до нижче 40 °C, переважно від -5 до 30 °C. Краплі дисперсної фази емульсії утворюють активну композицію "нефталевого" прокаталізатора Циглера-Натта. Затвердіння (стадія c) крапель виконується належним чином з допомогою нагрівання емульсії до температури 70-150 °C, переважно 80-110 °C.

55 У даному винаході переважно використовується "нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта, отриманий способом емульсії-затвердіння.

У переважному варіанті здійснення на стадії a) використовується розчин a₂) або a₃), тобто розчин (Ax') або розчин суміші (Ax) і (Bx).

Переважно метал групи 2 (MC) являє собою магній.

60 Алкоксисполуки магнію (Ax), (Ax') і (Bx) можна отримати in situ на першій стадії процесу

отримання каталізатора, стадії а), шляхом здійснення реакції магнієвої сполуки зі спиртом(ами), як описано вище, або зазначені алкоксисполуки магнію можуть бути отриманими окремо алкоксисполуками магнію, або вони можуть бути навіть комерційно доступними як готові алкоксисполуки магнію та використовуватися як такі у процесі отримання каталізатора за даним винаходом.

Ілюстративними прикладами спиртів (А) є прості ефіри двоатомних спиртів (прості ефіри гліколю). Переважними спиртами (А) є C_2 - C_4 прості ефіри гліколю, де функціональні групи простих ефірів включають від 2 до 18 атомів вуглецю, переважно від 4 до 12 атомів вуглецю. Переважними прикладами є 2-(2-етилгексилоксі)етанол, 2-бутилоксіетанол, 2-гексилоксіетанол та 1,3-пропілен-гліколь-монобутиловий ефір, 3-бутоксид-2-пропанол, з 2-(2-етилгексилоксі)етанолом і 1,3-пропілен-гліколь-монобутиловим простим ефіром, 3-бутоксид-2-пропанол є, зокрема, переважним.

Ілюстративними одноатомними спиртами (В) є такі формули ROH , з R , що є нерозгалуженим або розгалуженим C_6 - C_{10} алкілним залишком. Найбільш переважним одноатомним спиртом є 2-етил-1-гексанол або октанол.

Переважно використовується суміш алкоксисполук Mg (Ax) та (Bx) або суміш спиртів (А) та (В), відповідно, і застосовується у молярному співвідношенні $Bx:Ax$ або $B:A$ від 8:1 до 2:1, більш переважно від 5:1 до 3:1.

Алкоксисполука магнію може бути продуктом реакції спирту(ів), як визначено вище, і магнієвої сполуки, вибраної з діалкілів магнію, алкоксидів алкілмагнію, діалкоксидів магнію, галідів алкоксимагнію і галідів алкілмагнію. Алкільні групи можуть бути подібним або схожим C_1 - C_{20} алкілом, переважно C_2 - C_{10} алкілом. Типові алкіл-алкокси сполуки магнію, коли використовуються, являють собою бутоксид етилмагнію, пентоксид бутилмагнію, бутоксид октилмагнію і октоксид октилмагнію. Переважно використовуються діалкіли магнію. Найбільш переважні діалкіли магнію являють собою бутил-октил магнію або бутил-етил магнію.

Також можливо, що магнієва сполука може додатково реагувати зі спиртом (А) і спиртом (В), також з багатоатомним спиртом (С) формули $R''(OH)_m$, щоб отримати зазначені алкоксидні сполуки магнію. Переважними багатоатомними спиртами, якщо використовуються, є спирти, де R'' є нерозгалуженим, циклічним або розгалуженим C_2 - C_{10} вуглеводневим залишком, і m являє собою ціле число 2-6.

Алкоксисполуки магнію стадії а), таким чином, вибрані з групи, що складається з діалкоксидів магнію, діарилокси магнію, галідів алкілоксимагнію, галідів арилоксимагнію, алкоксидів алкілмагнію, алкоксидів арилмагнію та арилоксидів алкілмагнію. Додатково, може бути використана суміш дигаліду магнію і діалкоксиду магнію.

Розчинники, які застосовують для отримання каталізатора за даним винаходом, можуть бути вибрані серед ароматичних і аліфатичних з нерозгалуженим ланцюгом, розгалужених та циклічних вуглеводнів з від 5 до 20 атомами вуглецю, більш переважно від 5 до 12 атомами вуглецю, або їх суміші. Придатні розчинники включають бензол, толуол, кумол, ксилол, пентан, гексан, гептан, октан і нонан. Особливо переважними є гексани і пентани.

Сполука Mg зазвичай надається як 10-50 мас. % розчин у розчиннику, як вказано вище. Як правило, комерційно доступна сполука Mg , особливо розчини діалкілмагнію являють собою 20 - 40 мас. % розчини у толуолі або гептанах.

Реакція для отримання алкоксисполуки магнію може здійснюватися при температурі 40°-70 °С. Найбільш придатна температура вибирається залежно від використаної сполуки Mg та спирту(ів).

Сполука перехідного металу групи 4-6 переважно є сполукою титану, найбільш переважно - галідом титану, наприклад $TiCl_4$.

Внутрішній донор (ID), використаний під час отримання каталізатора, застосованого у даному винаході, переважно вибраний із (двозаміщених) складних ефірів нефталевих карбонових (ди)кислот, 1,3-простих діефірів, похідних та їх суміші. Особливо переважними донорами є двозаміщені складні діефіри мононенасичених дикарбонових кислот, зокрема складні діефіри, що належать до групи, яка включає малонати, малеати, сукцинати, цитраконати, глутарати, циклогексен-1,2-дикарбоксилати і бензоати, і будь-які похідні та/або їх суміші. Переважними прикладами є, наприклад, придатні малеати і цитраконати, найбільш переважно цитраконати.

У способі емульсії двофазна рідинно-рідинна система може бути утворена з допомогою простого помішування та необов'язково додавання (додаткового) розчинника(ів) і добавок, таких як засіб для мінімізації турбулентності (ТМА), та/або емульгуювальних засобів, та/або стабілізаторів емульсії, як поверхнево-активні речовини, що застосовують відомим у галузі способом для сприяння утворенню та/або стабілізуванню емульсії. Переважно, поверхнево-

активними речовинами є акрилові або метакрилові полімери. Особливо переважними є такі нерозгалужені C₁₂-C₂₀ (мет)акрилати, як полі(гексадецил)-метакрилат і полі(октадецил)-метакрилат та їх суміші. Засіб для мінімізації турбулентності (ТМА), якщо застосовується, переважно вибраний з α -олефінових полімерів α -олефінових мономерів з 6-20 атомами вуглецю, наприклад, поліоктену, полінонену, полідецену, поліундецену або полідодецену або їх суміші. Найбільш переважним є полідецен.

Продукт, що містить тверді частинки, отриманий з допомогою способу осадження або способу емульсії-затвердіння, може бути промитий щонайменше один раз, переважно щонайменше двічі, найбільш переважно щонайменше три рази з ароматичними та/або аліфатичними вуглеводнями, переважно з толуолом, гептаном або пентаном. Каталізатор може бути додатково висушений, як з допомогою випаровування або флашинг-процесу з допомогою азоту, або він може бути суспендований до маслянистої рідини без будь-якої стадії сушіння.

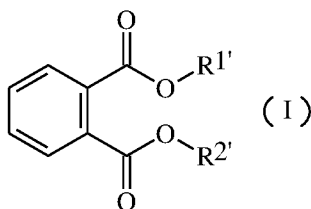
Отриманий у результаті "нефталевий" прокаталізатор Циглера-Натта бажано перебуває у формі частинок, які, як правило, мають діапазон середнього розміру частинок 5-200 мкм, переважно 10-100. Частинки поєднують низьку пористість і мають площу поверхні нижче 20 г/м², більш переважно нижче 10 г/м². Зазвичай, кількість Ti становить 1-6 мас. %, Mg - 10-20 мас. %, а донора - 10-40 мас. % каталітичного складу.

Детальний опис отримання каталізаторів розкритий у WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 та EP2610272, які включені сюди шляхом посилання.

"Фталевий" прокаталізатор Циглера-Натта отриманий з допомогою:

а) здійснення реакції аддукта MgCl₂, отриманого кристалізацією при розпиленні або отвердженні емульсії, та C₁-C₂ спирту з TiCl₄;

б) здійснення реакції продукту стадії а) з діалкілфталатом з формулою (I)



де R^{1'} і R^{2'} являються незалежно щонайменше C₅ алкілом, за умов, коли відбувається переетерифікація між зазначеним C₁-C₂ спиртом і зазначеним діалкілфталатом з формулою (I), щоб утворити внутрішній донор;

с) промивання продукту стадії б) або

д) необов'язково здійснення реакції продукту стадії с) із додатковим TiCl₄.

"Фталевий" прокаталізатор Циглера-Натта отриманий, як визначено, наприклад, у патентних заявках WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 і EP 0491566. Зміст цих документів включений сюди шляхом посилання.

Спочатку з MgCl₂ та C₁-C₂ спирту отримують аддукт з формулою MgCl₂*nROH, де R являє собою метил або етил, а n становить 1-6. Переважно як спирт використовують етанол.

Аддукт, який спочатку розплавляють, а потім піддають кристалізації розпиленням або отвердженні емульсії, використовують як носій каталізатора.

На наступній стадії отриманий кристалізацією розпиленням або отвердженні емульсії аддукт з формулою MgCl₂*nROH, де R являє собою метил або етил, переважно етил, а n становить 1-6, контактує з TiCl₄ для утворення титанізованого носія, який піддають наступним стадіям:

- додавання до зазначеного титанізованого носія

(i) діалкілфталату з формулою (I) з R^{1'} і R^{2'}, які являються незалежно щонайменше C₅-алкілом, таким як щонайменше C₈-алкіл, або переважно

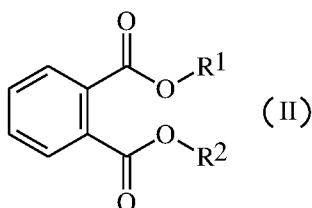
(ii) діалкілфталату з формулою (I) з R^{1'} і R^{2'}, які являються тим самим та які являються щонайменше C₅-алкілом, таким як щонайменше C₈-алкіл, або більш переважно

(iii) діалкілфталату з формулою (I), вибраного з групи, що складається з пропілгексилфталату (PrHP), діоктилфталату (DOP), діізодецилфталату (DIDP) і дитридецилфталату (DTDP), ще більш переважно діалкілфталату з формулою (I), що являє собою діоктилфталат (DOP), такий як діізооктилфталат або діетилгексилфталат, зокрема діетилгексилфталат,

для утворення першого продукту,

- піддавання зазначеного першого продукту умовам, придатним для переетерифікації, тобто

температурі вище 100 °С, переважно між 100 і 150 °С, більш переважно між 130 і 150 °С, так, що зазначений метанол або етанол переетерифіковується з допомогою зазначених складноефірних груп зазначеного діалкілфталату з формулою (I) для утворення переважно щонайменше 80 мол. %, більш переважно 90 мол. %, найбільш переважно 95 мол. %, діалкілфталату з формулою (II)



де R¹ і R² є метилом або етилом, переважно етилом, діалкілфталат з формулою (II) є внутрішнім донором, та - відновлення зазначеного продукту переетерифікації як композиції прокаталізатора (компонент (i)).

У переважному варіанті здійснення аддукт з формулою MgCl₂*nROH, де R являє собою метил або етил, а n становить 1-6, розплавляють, а потім розплав переважно інжектують при використанні газу в охолоджений розчинник або охолоджений газ, таким чином, аддукт кристалізується у морфологічно переважну форму, як, наприклад, описано у WO 87/07620.

Цей кристалізований аддукт переважно застосовують як носій каталізатора, і він вступає в реакцію з прокаталізатором, який застосовується у даному винаході, як описано у WO 92/19658 і WO 92/19653.

Оскільки залишок каталізатора видаляють з допомогою екстрагування, отримують аддукт титанізованого носія і внутрішній донор, в якому змінена група, що походить зі складного ефіру спирту.

У випадку, коли на носіїв залишається достатня кількість титану, він буде діяти як активний елемент прокаталізатора.

В іншому випадку титанізацію повторюють після вказаної вище обробки, щоб забезпечити достатню концентрацію титану і, таким чином, активність.

Переважно "фталевий" прокаталізатор Циглера-Натта, використаний відповідно до даного винаходу, містить щонайбільше 2,5 мас. % титану, переважно щонайбільше 2,2 % мас. %, і більш переважно щонайбільше 2,0 мас. %. Його вміст донора переважно становить між 4 і 12 мас. %, і більш переважно між 6 і 10 мас. %.

Більш переважно "фталевий" прокаталізатор Циглера-Натта, використаний відповідно до даного винаходу, отриманий з допомогою застосування етанолу як спирту та діоктилфталату (DOP) як діалкілфталату з формулою (I) з отриманням діетилфталату (DEP) як сполуки внутрішнього донора.

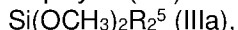
Ще більш переважно "фталевий" прокаталізатор Циглера-Натта, використаний відповідно до даного винаходу, являє собою каталізатор, як описано у частині прикладів; особливо із застосуванням діоктилфталату як діалкілфталату з формулою (I).

Для отримання гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) відповідно до даного винаходу використовують каталітичну систему, яка переважно включає додатково до спеціального прокаталізатора Циглера-Натта ("нефталевого" або "фталевого") металоорганічний співкаталізатор як компонент (ii).

Відповідно переважно вибирати співкаталізатор з групи, яка складається з триалкілалюмінію, такого як триетилалюміній (TEA), хлориду діалкілалюмінію і алкіл алюмінію сесквіхлориду.

Компонент (iii) каталітичної системи, що використовується як зовнішній донор, представлений формулою (IIIa) або (IIIb).

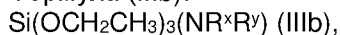
Формула (IIIa):



де R⁵ представляє розгалужену алкілну групу, що має 3-12 атомів вуглецю, переважно розгалужену алкілну групу, що має 3-6 атомів вуглецю, або цикло-алкіл, що має 4-12 атомів вуглецю, переважно циклоалкіл, що має 5-8 атомів вуглецю.

Зокрема, переважно, що R⁵ вибраний з групи, яка складається з ізопропілу, ізобутилу, ізопентилу, трет-бутилу, трет-амілу, неопентилу, циклопентилу, циклогексилу, метилциклопентилу та циклогептилу.

Формула (IIIb):



де R^x і R^y можуть бути однаковими або різними, представляють вуглеводневу групу, що має 1-12 атомів вуглецю.

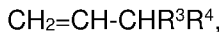
R^x і R^y незалежно вибрані з групи, що складається з лінійної аліфатичної вуглеводневої групи, яка має 1-12 атомів вуглецю, розгалуженої аліфатичної вуглеводневої групи, яка має 1-12 атомів вуглецю, і циклічної аліфатичної вуглеводневої групи, яка має 1-12 атомів вуглецю. Зокрема, переважно, що R^x та R^y незалежно вибрані з групи, що складається з метилу, етилу, n-пропілу, n-бутилу, октилу, деканілу, ізопропілу, ізобутилу, ізопентилу, трет-бутилу, трет-амілу, неопентилу, циклопентилу, циклогексилу, метилциклопентилу та циклогептилу.

Більш переважно обидва, і R^x , і R^y , є однаковими, ще більш переважно обидва, і R^x , і R^y , являються етильною групою.

Більш переважно зовнішній донор має формулу (IIIa), наприклад дициклопентилдиметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$, діізопропілдиметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$.

Найбільш переважно зовнішній донор являє собою дициклопентилдиметоксисилан $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{циклопентил})_2]$.

У додатковому варіанті здійснення прокаталізатор Циглера-Натта може бути модифікований з допомогою полімеризації вінілової сполуки за наявності каталітичної системи, яка включає спеціальний прокаталізатор Циглера-Натта (компонент (i)), зовнішній донор (компонент (iii)) і необов'язково співкатализатор (компонент (iii')), де вінілова сполука має формулу:



де R^3 і R^4 разом утворюють 5- або 6-членне насичене, ненасичене або ароматичне кільце або незалежно представляють алкільну групу, що включає 1-4 атоми вуглецю, і відповідно до цього винаходу для отримання гетерофазного співполімеру пропілену [HECO] використовується модифікований каталізатор. Полімеризована вінілова сполука може діяти як α -нуклеюючий агент.

Що стосується модифікації каталізатора, то робиться посилання на міжнародні заявки WO 99/24478, WO 99/24479 і зокрема WO 00/68315, включені в дану заявку шляхом посилання, відносно умов реакції, що стосуються модифікації каталізатора, а також відносно реакції полімеризації.

Альтернативно, поліпропіленовий основний матеріал (PBM) являє собою гомополімер пропілену (hPP).

Якщо поліпропіленовий основний матеріал (PBM) являє собою гомополімер пропілену (hPP), гомополімер пропілену (hPP) є широко зрозумілим і, таким чином, також охоплює варіанти здійснення, у яких змішані різні гомополімери. Точніше, термін "гомополімер пропілену (hPP)" може також охоплювати варіанти здійснення, у яких змішані два або більше, наприклад три, гомополімери пропілену, які відрізняються своїми швидкостями плинності розплаву. Відповідно в одному варіанті здійснення термін "гомополімер пропілену (hPP)" охоплює лише один гомополімер пропілену з однією конкретною швидкістю плинності розплаву, переважно у діапазоні, як визначено нижче. В іншому варіанті здійснення термін "гомополімер пропілену (hPP)" представляє суміш двох або трьох, переважно двох, гомополімерів пропілену, які відрізняються своїми швидкостями плинності розплаву. Переважно два або три гомополімери пропілену мають швидкість плинності розплаву, як у діапазоні, визначеному нижче. Відповідно до цього винаходу одна плинність розплаву відрізняється від іншої, якщо різниця між швидкостями плинності розплаву MFR_2 (230 °C) двох гомополімерів пропілену становить щонайменше 5 г/10 хв., переважно щонайменше 10 г/10 хв., наприклад щонайменше 15 г/10 хв.

Вираз "гомополімер пропілену (hPP)", як використано тут, стосується поліпропілену, який по суті складається, тобто більше ніж 99,5 мас. %, ще більш переважно щонайменше 99,7 мас. %, як щонайменше 99,8 мас. %, пропіленових одиниць. У переважному варіанті здійснення у гомополімері пропілену виявлюваними є тільки пропіленові одиниці.

Гомополімер пропілену (hPP) відповідно до цього винаходу повинен мати швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C) у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв. Переважно гомополімер пропілену (hPP) має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230 °C, 2,16 кг) у діапазоні від 5,0 до 120,0 г/10 хв., більш переважно у діапазоні від 5,5 до 100,0 г/10 хв., ще більш переважно у діапазоні від 6,0 до 80,0 г/10 хв., наприклад у діапазоні від 7,0 до 78,0 г/10 хв.

Гомополімер пропілену (hPP) переважно являє собою ізотактичний гомополімер пропілену. Відповідно потрібно враховувати, що гомополімер пропілену (hPP) має підвищену концентрацію пентад, тобто вище ніж 90 мол. %, більш переважно вище ніж 92 мол. %, ще більш переважно вище ніж 93 мол. %, і ще більш переважно вище ніж 95 мол. %, наприклад вище ніж 99 мол. %.

Переважно гомополімер пропілену (hPP) має температуру плавлення T_m , виміряну відповідно до ISO 11357-3, щонайменше 150 °C, більш переважно щонайменше 155 °C, більш

переважно у діапазоні 150-168 °С, ще більш переважно у діапазоні 155-167 °С, і найбільш переважно у діапазоні 160-167 °С.

Додатково гомополімер пропілену (hPP) має доволі низький вміст фракції, розчинної у холодному ксилолі (XCS), тобто нижче 4,5 мас. %, більш переважно нижче 4,0 мас. %, ще більш переважно нижче 3,7 мас. %. Таким чином, потрібно враховувати, що вміст фракції, розчинної у холодному ксилолі (XCS), знаходиться у діапазоні 0,5-4,5 мас. %, більш переважно у діапазоні 1,0-4,0 мас. %, ще більш переважно у діапазоні 1,5-3,5 мас. %.

Додатково або альтернативно, гомополімер пропілену (hPP) має густину у діапазоні 850-1000 кг/см³, більш переважно у діапазоні 875-950 кг/м³, ще більш переважно у діапазоні 890-925 кг/см³.

В одному варіанті здійснення гомополімер пропілену (hPP) має ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при 23 °С ISO 179-1eA у діапазоні від 0,5 до 10,0 кДж/м², переважно від 0,6 до 8,0 кДж/м² і найбільш переважно від 0,8 до 5,0 кДж/м².

Гомополімер пропілену (hPP), придатний у композиті за винаходом, доступний із великої різноманітності комерційних джерел та може бути отриманий, як відомо у галузі техніки. Наприклад, гомополімер пропілену (hPP) може бути отриманий за наявності каталізатора з єдиним центром полімеризації на металі або каталізатором Циглера-Натта, останній є переважним.

Полімеризація гомополімеру пропілену (hPP) може бути полімеризацією в масі, переважно здійсненою у так званому петльовому реакторі. Альтернативно, полімеризація гомополімеру пропілену (hPP) являє собою полімеризацію у дві стадії або більше стадій, виконану у поєднанні петльового реактора, який функціонує у фазі суспензії, та одного або більше газофазних реакторів, як, наприклад, застосовується у поліпропіленовому способі Borstar®.

Переважно у способі отримання гомополімера пропілену (hPP), як визначено вище, умови для реактора для полімеризації в масі стадії можуть бути наступними:

- температура знаходиться у діапазоні від 40 °С до 110 °С, переважно між 60 °С і 100 °С, 70-90 °С,

- тиск знаходиться у діапазоні від 20 бар до 80 бар, переважно між 30 бар і 60 бар,

- для контролю молярної маси може бути доданий водень широковідомим способом.

Потім реакційна суміш з реактора для полімеризації в масі (в масі) може бути переміщена до газофазного реактора, при цьому умови переважно наступні:

- температура знаходиться у діапазоні від 50 °С до 130 °С, переважно між 60 °С і 100 °С,

- тиск знаходиться у діапазоні від 5 бар до 50 бар, переважно між 15 бар до 35 бар,

- для контролю молярної маси може бути доданий водень широковідомим способом.

Час витримування може варіювати в обох зонах реактора. В одному варіанті здійснення способу отримання полімеру пропілену час витримування у реакторі для полімеризації в масі, наприклад петльовому, знаходиться у діапазоні 0,5-5 годин, наприклад 0,5-2 години, а час витримування у газофазному реакторі, як правило, становитиме 1-8 годин.

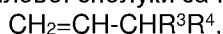
Якщо необхідно, полімеризація може бути здійснена відомим способом при надкритичних умовах у реакторі для полімеризації в масі, переважно петльовому реакторі, та/або як конденсація у газофазному реакторі.

Як визначено вище, гомополімер пропілену (hPP) переважно отриманий з використанням системи Циглера-Натта.

Відповідно спосіб, як описано вище, здійснюється з використанням каталізатора Циглера-Натта, зокрема високопродуктивного каталізатора Циглера-Натта (так званий четвертий і п'ятий тип генерації, щоб відрізнити від низькопродуктивних, так званої другої генерації, каталізаторів Циглера-Натта). Придатний каталізатор Циглера-Натта для застосування згідно з даним винаходом включає каталізуючий компонент, співкаталізуючий компонент і щонайменше один донор електрона (внутрішній та/або зовнішній донор електрона, переважно щонайменше один зовнішній донор). Переважно, каталізуючий компонент являє собою каталізуючий компонент на основі Ti-Mg, і звичайно співкаталізатор являє собою сполуку на основі Al-алкілу. Придатні каталізатори, зокрема, розкриті у US 5,234,879, WO 92/19653, WO 92/19658 і WO 99/33843.

Переважні зовнішні донори є відомими донорами на основі силану, такими як дициклопентилдиметоксисилан, діетиламінотриетоксисилан або циклогексилметилдиметоксисилан.

Якщо бажано, каталітична система Циглера-Натта є модифікованою шляхом полімеризації вінілової сполуки за наявності каталітичної системи, де вінілова сполука має формулу:



де R³ і R⁴ разом утворюють 5- або 6-членне насичене, ненасичене або ароматичне кільце, або незалежно представляють алкільну групу, яка включає 1-4 атоми вуглецю. Модифікований

так каталізатор використовується, якщо бажано, для отримання гомополімеру пропілену (hPP), щоб завершити α -нуклеацію полімеру, композиції (Co) і, таким чином, цілого литого виробу (BNT-technology).

Один варіант здійснення способу для гомополімеру пропілену (hPP), як описано вище, являє собою циркуляційний або циркуляційно-газофазний спосіб, такий як розроблений Borealis, відомий як Borstar® technology, описаний, наприклад, у EP 0887379 A1 і WO 92/12182.

Скловолокну (GF) або вуглецеве волокно (CF)

Композит за даним винаходом повинен включати скловолокну (GF) або вуглецеве волокно (CF). Потрібно враховувати, що скловолокну (GF) або вуглецеве волокно (CF) надають покращену жорсткість та міцність композиту за даним винаходом.

Переважно, скловолокну (GF) або вуглецеве волокно (CF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 30 мкм. Більш переважно, скловолокну (GF) або вуглецеве волокно (CF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 25 мкм, і найбільш переважно у діапазоні від 5 до 20 мкм.

Наприклад, скловолокну (GF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 30 мкм. Більш переважно, скловолокну (GF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 25 мкм, і найбільш переважно у діапазоні від 5 до 20 мкм.

Як альтернатива, вуглецеве волокно (CF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 30 мкм. Більш переважно, вуглецеве волокно (CF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 25 мкм, і найбільш переважно у діапазоні від 5 до 20 мкм.

В одному варіанті здійснення скловолокну (GF) або вуглецеве волокно (CF) має середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, і найбільш переважно від 0,5 до 20 мм.

Наприклад, скловолокну (GF) має середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, і найбільш переважно від 0,5 до 20 мм. Як альтернатива, вуглецеве волокно (CF) має середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм і найбільш переважно від 0,5 до 20 мм.

Скловолокна (GF), які є придатними для даного винаходу, переважно мають поверхню, оброблену так званим шліхтуючим засобом.

Приклади шліхтуючих засобів, придатних для скловолокон (GF), включають силанові шліхтуючі засоби, титанові шліхтуючі засоби, алюмінієві шліхтуючі засоби, хромові шліхтуючі засоби, цирконієві шліхтуючі засоби, боранові шліхтуючі засоби, і переважними є силанові шліхтуючі засоби або титанові шліхтуючі засоби, а більш переважно - силанові шліхтуючі засоби. Кількість шліхтуючого засобу, пов'язаного зі скловолокнами (GF), загальновідома фахівцям і може бути, наприклад у діапазоні від 0,1 до 10 частин за масою шліхтуючого засобу відносно 100 частин за масою скловолокон (GF).

В одному варіанті здійснення скловолокну (GF) включає шліхтуючий засіб. Переважно, шліхтуючий засіб являє собою силановий шліхтуючий засіб.

В одному варіанті здійснення вуглецеві волокна (CF), які є придатними для даного винаходу, включають шліхтуючий засіб, щоб покращувати їх змочування та з'єднання з поліпропіленовим основним матеріалом (PBM). Переважно, вуглецеві волокна (CF) включають шліхтуючі засоби на поверхні волокон. Переважно, вуглецеві волокна (CF) включають шліхтуючий засіб, вибраний з епоксидних смол, епоксидних смол, модифікованих поліефіром, та поліуретану.

В одному особливо переважному варіанті здійснення вуглецеві волокна (CF) включають епоксидну смолу, більш переважно епоксидну смолу, модифіковану поліефіром, як шліхтуючий засіб. Придатним шліхтуючим засобом є, наприклад, Duroxy SEF 968w, що постачається Cytec. У шліхтуючий засіб також можуть бути включені плівкоутворювальні речовини, мастильні матеріали, стабілізатори і антистатичні добавки.

Зазвичай кількість такого шліхтуючого засобу становить 15 мас. % або менше, більш переважно 10 мас. % або менше, і найбільш переважно 7,5 мас. % або менше, на основі загальної маси вуглецевих волокон (CF).

Обробку поверхні скловолокон (GF) або вуглецевого волокна (CF) шліхтуючим засобом можна здійснити з допомогою відомих способів, як, наприклад, занурення волокон у резервуар, в якому міститься шліхтуючий засіб, захоплення, а потім сушіння у каналній сушильній печі або з допомогою гарячих вальців або нагрівальної плити. В одному варіанті здійснення вуглецеві волокна (CF) оброблені шляхом окиснювання і/або карбонізації, переважно окиснювання і карбонізації, перед нанесенням шліхтуючого засобу.

Волокно на полімерній основі (PF)

Композит за даним винаходом повинен включати волокно на полімерній основі (PF), що має температуру плавлення ≥ 210 °C.

Потрібно враховувати, що волокно на полімерній основі (PF) у поєднанні зі скловолокном (GF) або вуглецевим волокном (CF) покращує ударну в'язкість композиту за даним винаходом,

особливо порівняно з композитом, який включає скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) як єдиний армувальний волокнистий матеріал.

Термін "волокно на полімерній основі (PF)" у розумінні даної заявки стосується волокна, яке не є скловолокном (GF) або вуглецевим волокном (CF). Інакше кажучи, волокно на полімерній основі (PF) відрізняється від скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF). Більше того, термін "волокно на полімерній основі (PF)" у розумінні даної заявки стосується волокна, яке не є поліпропіленом, наприклад поліпропіленовим волокном.

Однією з конкретних вимог є те, що волокно на полімерній основі (PF) має температуру плавлення $T_m \geq 210$ °C. Переважно, волокно на полімерній основі (PF) має температуру плавлення T_m у діапазоні від 210 до 350 °C, більш переважно у діапазоні від 210 до 300 °C.

Таким чином, температура плавлення T_m відповідно до ISO 11357-3 волокна на полімерній основі (PF) становить ≥ 42 °C, переважно від 42 до 200 °C, вище температури плавлення T_m відповідно до ISO 11357-3 поліпропіленового основного матеріалу. Більш переважно, температура плавлення T_m відповідно до ISO 11357-3 волокна на полімерній основі (PF) становить ≥ 50 °C, ще більш переважно від 50 до 200 °C, і найбільш переважно від 50 до 180 °C, напр. від 50 до 120 °C, вище температури плавлення T_m відповідно до ISO 11357-3 поліпропіленового основного матеріалу.

В одному варіанті здійснення волокно на полімерній основі (PF) має середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, і найбільш переважно від 0,5 до 20 мм.

Додатково або як альтернатива, волокно на полімерній основі (PF) має середній діаметр від 5 до 30 мкм, переважно від 5 до 28 мкм.

В одному варіанті здійснення волокно на полімерній основі (CF) має міцність на розрив від щонайменше 3,0 cN/dtex аж до 17 cN/dtex, і найбільш переважно від щонайменше 4,0 cN/dtex аж до 17 cN/dtex.

Додатково або як альтернатива, волокно на полімерній основі (CF) переважно має модуль Юнга у діапазоні від 3,0 до 35 N/tex, і найбільш переважно у діапазоні від 3,0 до 30 N/tex (ISO 5079).

Наприклад, волокно на полімерній основі (CF) вибране з полівінілспиртового (PVA) волокна, поліетилентерефталатного (PET) волокна, поліамідного (PA) волокна та їх сумішей. Переважно, волокно на полімерній основі (CF) являє собою поліетилентерефталатне (PET) волокно або полівінілспиртове (PVA) волокно. Найбільш переважно, волокно на полімерній основі (CF) являє собою поліетилентерефталатне (PET) волокно.

PVA волокна добре відомі у галузі техніки та переважно отримуються з допомогою способу вологого формування волокна з розчину або способу сухого формування волокна з розчину.

Саме PVA синтезоване з ацетилену [74-86-2] або етилену [74-85-1] шляхом реакції з оцтовою кислотою (та киснем, у випадку з етиленом), за наявності такого каталізатора, як ацетат цинку, з утворенням вінілацетату [108-05-4], який потім полімеризують у метанолі. Отриманий полімер підлягає метанолізу з гідроксидом натрію, з допомогою чого PVA осадить утворюють розчин метанолу.

Використаний для виробництва волокон PVA зазвичай має ступінь полімеризації не менше ніж 1000, переважно не менше ніж 1200, і більш переважно не менше ніж 1500. Найбільш переважно PVA має ступінь полімеризації приблизно 1700, наприклад від 1500 до 2000.

Ступінь гідролізу вінілацетату зазвичай становить щонайменше 99 мол.%.

Механічні властивості PVA волокон варіюють залежно від умов виробництва волокна, таких як процес витягування, процес волочіння і умови ацеталування, та умов виробництва вихідного матеріалу PVA.

PVA волокна можуть бути у формі багатофіламентних або штапельних волокон.

PVA волокна характеризуються високою міцністю, низьким розтягненням і високим модулем пружності. Придатні PVA волокна переважно мають міцність на розрив від 3,0 cN/dtex до 17,0 cN/dtex, більш переважно від 4,0 cN/dtex до 17,0 cN/dtex, ще більш переважно від 6,0 cN/dtex до 14,0 cN/dtex і найбільш переважно від 7,0 cN/dtex до 13,0 cN/dtex.

Більше того, такі PVA волокна переважно мають модуль Юнга у діапазоні від 3,0 до 35,0 N/tex, переважно у діапазоні від 10,0 до 30,0 N/tex і більш переважно у діапазоні від 15,0 до 25,0 N/tex (ISO 5079).

PVA волокна, що є придатними для даного винаходу, мають середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, і найбільш переважно від 0,5 до 20 мм.

Середній діаметр волокна придатних PVA волокон знаходиться у діапазоні від 5 до 30 мкм, переважно у діапазоні від 5 до 28 мкм, більш переважно у діапазоні від 5 до 24 мкм, ще більш переважно у діапазоні від 5 до 20 мкм, і найбільш переважно у діапазоні від 5 до 18 мкм.

В одному варіанті здійснення PVA волокна мають густину у діапазоні від 1100 до 1400 кг/м³,

переважно у діапазоні від 1200 до 1400 кг/м³.

PVA волокна, що є придатними для даного винаходу, крім того, мають оброблену поверхню з допомогою так званого шліхтуючого засобу. Це може бути здійснено з допомогою відомих способів, як, наприклад, занурення волокон у резервуар, в якому міститься шліхтуючий засіб, захоплення, а потім сушіння у канальній сушильній печі або з допомогою гарячих вальців або нагрівальної плити.

Приклади шліхтуючих засобів включають поліолефінову смолу, поліуретанову смолу, поліефірну смолу, акрилову смолу, епоксидну смолу, крохмаль, рослинну олію, модифікований поліолефін. Кількість шліхтуючого засобу, відносно полівінілспиртових волокон, знаходиться у межах загальних знань кваліфікованого фахівця і може бути, наприклад, у діапазоні від 0,1 до 10 частин за масою шліхтуючого засобу відносно 100 частин за масою полівінілспиртового волокна.

Засоби для обробки поверхні можуть бути включені у шліхтуючий засіб для покращення змочуваності або адгезивності між полівінілспиртовими волокнами і поліпропіленовою композицією.

Приклади агентів для обробки поверхні включають силанові зв'язувальні агенти, титанові зв'язувальні агенти, алюмінієві зв'язувальні агенти, хромові зв'язувальні агенти, цирконієві зв'язувальні агенти, боранові зв'язувальні агенти, і переважними є силанові зв'язувальні агенти або титанові зв'язувальні агенти, а більш переважно - силанові зв'язувальні агенти.

PET волокна можуть бути у формі багатофіламентних або штапельних волокон.

PET волокна характеризуються високою міцністю, низьким розтягненням і високим модулем пружності. Придатні PET волокна переважно мають міцність на розрив від 3,0 cN/dtex до 17,0 cN/dtex, більш переважно від 3,0 cN/dtex до 13,0 cN/dtex, ще більш переважно від 4,0 cN/dtex до 11,0 cN/dtex, і найбільш переважно від 5,0 cN/dtex до 9,0 cN/dtex.

Більше того, такі PET волокна переважно мають модуль Юнга у діапазоні від 3,0 до 35 N/tex, переважно у діапазоні від 3,0 до 17 N/tex, більш переважно у діапазоні від 5,0 до 15 N/tex, і найбільш переважно у діапазоні від 6 до 12 N/tex (ISO 5079).

PET волокна, які є придатними для даного винаходу, мають середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, і найбільш переважно від 0,5 до 20 мм.

Середній діаметр волокна придатних PET волокон знаходиться у діапазоні від 10 до 30 мкм, переважно у діапазоні від 12 до 28 мкм, і найбільш переважно у діапазоні від 12 до 26 мкм.

В одному варіанті здійснення PET волокон мають густину у діапазоні від 1100 до 1400 кг/м³, переважно у діапазоні від 1200 до 1400 кг/м³.

Підсилювач адгезії (AP)

Для покращення сумісності між поліпропіленовим основним матеріалом, тобто гетерофазним співполімером пропілену (HECO) або гомополімером пропілену (hPP), та скловолокном (GF) або вуглецевим волокном (CF) і волокном на полімерній основі (PF) може бути використаний підсилювач адгезії (AP).

Підсилювач адгезії (AP) переважно включає, більш переважно являє собою, модифікований (функціоналізований) полімер та необов'язково сполуку з низькою молекулярною масою, що має реакційноздатні полярні групи.

Найбільш переважними є модифіковані полімери альфа-олефіну, зокрема гомополімери і співполімери пропілену, як співполімери етилену і пропілену одне з одним або з іншими альфа-олефінами, оскільки вони є високо сумісними з полімерами композиту за даним винаходом. Також можуть бути використані модифікований поліетилен і модифіковані стирольні блок-співполімери, наприклад модифікований полі(стирол-b-бутадієн-b-стирол) (SBS) або полі(стирол-b-(етилен-співбутилен)-b-стирол) (SEBS).

З точки зору структури, модифіковані полімери переважно вибрані з прищеплених або блок-співполімерів.

У цьому контексті віддається перевага модифікованим полімерам, які містять групи, що походять із полярних сполук, зокрема вибрані з групи, що складається з кислотних ангідридів, карбонових кислот, похідних карбонових кислот, первинних та вторинних амінів, гідроксильних сполук, оксазоліну і епоксидів, а також іонних сполук.

Конкретними прикладами зазначених полярних сполук є ненасичені циклічні ангідриди та їхні аліфатичні складні дієфіри, та похідні двоосновних кислот. Зокрема, можна використовувати малеїновий ангідрид та сполуки, вибрані з C₁-C₁₀ лінійних і розгалужених діалкілмалеатів, C₁-C₁₀ лінійних і розгалужених діалкілфумаратів, ітаконогового ангідриду, C₁-C₁₀ лінійних і розгалужених діалкілових ефірів ітаконогової кислоти, малеїнової кислоти, фумарової кислоти, ітаконогової кислоти і їх сумішей.

Особлива перевага як підсилювачу адгезії (AP) віддається поліпропілену,

функціоналізованому малеїновим ангідридом.

Кількості груп, які походять із полярних груп, наприклад малеїнового ангідриду, у модифікованому полімері, наприклад модифікованому поліпропілені, переважно становить від 0,1 до 5,0 мас. %, більш переважно від 0,2 до 5,0 мас. %, і найбільш переважно від 0,3 до 4,0 мас. %, наприклад від 0,4 до 3,0 мас. %, виходячи із загальної маси полярного модифікованого полімеру.

Особлива перевага віддається підсилювачу адгезії (AP), який є модифікованим співполімером пропілену або модифікованим гомополімером пропілену, останній особливо переважний.

В одному варіанті здійснення підсилювач адгезії (AP) являє собою модифікований (статистичний) співполімер пропілену, що містить полярні групи, як визначено вище. В одному конкретному варіанті здійснення підсилювач адгезії (AP) являє собою (статистичний) співполімер пропілену, прищеплений малеїновим ангідридом. Таким чином, в одному конкретному переважному варіанті здійснення підсилювач адгезії (AP) являє собою (статистичний) співполімер пропілену і етилену, прищеплений малеїновим ангідридом, більш переважно де вміст етилену, виходячи із загальної кількості статистичного співполімеру пропілену і етилену, знаходиться у діапазоні 1,0-8,0 мас. %, більш переважно у діапазоні 1,5-7,0 мас. %.

Необхідні кількості груп, що походять із полярних груп, у полярному модифікованому (статистичному) співполімері пропілену або у модифікованому гомополімері пропілену переважно становлять від 0,1 до 5,0 мас. %, більш переважно від 0,2 до 5,0 мас. %, і найбільш переважно від 0,3 до 4,0 мас. %, наприклад від 0,4 до 3,0 мас. %, виходячи із загальної маси полярного модифікованого (статистичного) співполімеру пропілену.

Переважні значення швидкості плинності розплаву MFR_2 (190 °C; 2,1 кг), вимірної відповідно до ISO 1133, для підсилювача адгезії (AP) становлять від 1,0 до 500,0 г/10 хв., наприклад у діапазоні 1,0-150,0 г/10 хв. Наприклад, швидкість плинності розплаву MFR_2 (190 °C; 2,1 кг), що виміряна відповідно до ISO 1133, для підсилювача адгезії (AP) становить від 10,0 до 100,0 г/10 хв., як у діапазоні від 10,0 до 50,0 г/10 хв.

Модифікований полімер, тобто підсилювач адгезії (AP), можна отримати простим способом з допомогою реакційної екструзії полімеру, наприклад з допомогою малеїнового ангідриду за наявності генераторів вільних радикалів (як органічних пероксидів), як розкрито, наприклад, у EP 0572028.

Підсилювач адгезії (AP) відомий у галузі техніки та комерційно доступний. Придатним прикладом є SCONA TPPP 6102 GA або SCONA TPPP 8112 FA BYK.

Альфа-нуклеюючий агент (NU)

Відповідно до цього винаходу альфа-нуклеюючий агент (NU) не належить до класу добавок (A), як визначено нижче.

Композит може містити альфа-нуклеюючий агент (NU). Ще більш переважно у даному винаході немає бета-нуклеюючих агентів. Відповідно, альфа-нуклеюючий агент (NU) переважно вибраний з групи, що складається з

(i) солей монокарбонових кислот і полікарбонових кислот, наприклад бензоату натрію або алюмінію трет-бутилбензоату, і

(ii) дибензиліденсорбітолу (наприклад 1,3:2,4 дибензиліденсорбітолу) і похідних C_1 - C_8 -алкілзаміщеного дибензиліденсорбітолу, таких як метилдибензиліденсорбітол, етилдибензиліденсорбітол або диметилдибензиліденсорбітол (наприклад 1,3:2,4 ди(метилбензиліден)сорбітол), або заміщених нонітол-похідних, таких як 1,2,3-тридеокси-4,6:5,7-біс-О-[(4-пропілфеніл)метиле́н]-нонітол, та

(iii) солей складних діефірів фосфорної кислоти, наприклад натрію 2,2'-метиле́нбіс(4,6-ди-трет-бутилфеніл)фосфату або алюміній-гідрокси-біс[2,2'-метиле́н-біс(4,6-ди-*t*-бутилфеніл)фосфату], і

(iv) вінілциклоалканового полімеру і вінілалканового полімеру, та

(v) їх сумішей.

Переважно композит містить як альфа-нуклеюючий агент вінілциклоалкановий полімер та/або вінілалкановий полімер. Включений цей альфа-нуклеюючий агент (NU), як описано вище, а саме - в результаті отримання гетерофазного співполімеру пропілену (HECO).

Такі добавки і нуклеюючі агенти загалом комерційно доступні й описані, наприклад, у "Plastic Additives Handbook", 5-те видання, 2001 Ганса Цвайфеля.

Добавки (A)

Композит за даним винаходом може включати добавки (A). Звичайними добавками є акцептори кислот, антиоксиданти, барвники, світлостабілізатори, пластифікатори, ковзні

добавки, засоби стійкості до подряпин, диспергуючі речовини, речовини для покращення технологічних властивостей, мастильні матеріали і пігменти.

Такі добавки комерційно доступні і описані, наприклад, у "Plastic Additives Handbook", 6-те видання, 2009 Ганса Цвайфеля (сторінки 1141-1190).

5 Крім того, термін "добавки" відповідно до даного винаходу також включає матеріали-носії, зокрема полімерні матеріали-носії (PCM), як визначено нижче.

Переважно композит не містить (а) додаткового(их) полімеру(ів), відмінного(их) від полімеру(ів), включеного(их) у композит, тобто поліпропіленового основного матеріалу, скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF), волокна на полімерній основі (PF) і
10 не обов'язкового підсилювача адгезії (AP), у кількості, що перевищує 10 мас. %, переважно, що перевищує 5 мас. %, виходячи із маси композиту. Якщо наявний додатковий полімер, такий полімер, як правило, являє собою полімерний матеріал-носії (PCM) для добавок (A).

Потрібно враховувати, що композит включає полімерний матеріал-носії (PCM) у кількості не більше ніж 10,0 мас. %, переважно у кількості не більше ніж 5,0 мас. %, більш переважно у кількості не більше ніж 2,5 мас. %, наприклад у діапазоні 1,0-10,0 мас. %, переважно у діапазоні 1,0-5,0 мас. %, ще більш переважно у діапазоні 1,0-2,5 мас. %, виходячи із загальної маси композиту.

Полімерний матеріал-носії (PCM) являє собою полімер-носії для добавок (A) для забезпечення рівномірного розподілу у композиті. Полімерний матеріал-носії (PCM) не
20 обмежується конкретним полімером. Полімерний матеріал-носії (PCM) може бути гомополімером етилену, співполімером етилену, отриманим зі співмономеру етилену і α -олефіну, такого як співмономер C_3-C_8 α -олефіну, гомополімером пропілену та/або співполімером пропілену, отриманим зі співмономеру пропілену і α -олефіну, такого як співмономер етилену та/або C_4-C_8 α -олефіну.

25 Відповідно до переважного варіанта здійснення полімерний матеріал-носії (PCM) являє собою гомополімер поліпропілену.

Спосіб

Відповідно до іншого аспекту даний винахід спрямований на спосіб отримання композиту, як визначено у даному документі, який включає стадії:

- 30 а) надання поліпропіленового основного матеріалу,
- б) надання скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF),
- в) надання волокна на полімерній основі (PF),
- г) змішування у розплаві скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) стадії б) з поліпропіленовим основним матеріалом стадії а) так, щоб отримати поліпропіленовий основний
35 матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном,
- е) просочування волокна на полімерній основі (PF) стадії в) поліпропіленовим основним матеріалом стадії а) так, щоб отримати поліпропіленовий основний матеріал, армований волокном на полімерній основі,
- ф) змішування поліпропіленового основного матеріалу, армованого (скло- або вуглецевим)
40 волокном, отриманого на стадії г), і поліпропіленового основного матеріалу, армованого волокном на полімерній основі, отриманого на стадії е), і
- г) лиття під тиском суміші, отриманої на стадії ф),
де стадія е) здійснюється з допомогою пултрузії.

45 Що стосується визначення поліпропіленового основного матеріалу (PBM), скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF), волокна на полімерній основі (PF) та їхніх переважних варіантів здійснення, коли обговорюються технічні деталі композиту за даним винаходом, також робиться посилання на висловлення, надані вище.

Таким чином, в одному варіанті здійснення композит, який містить:

50 а) від 25 до 92,5 мас. %, на основі загальної маси композиту, поліпропіленового основного матеріалу, який має швидкість плинності розплаву MFR2 (230 °C, 2,16 кг), що виміряна відповідно до ISO 1133, у діапазоні від 3,0 до 140,0 г/10 хв., де поліпропіленовий основний матеріал являє собою:

і) гетерофазний співполімер пропілену (HECO), що включає (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC);
55 або

ii) гомополімер пропілену (hPP); і

б) від 5 до 50 мас. %, на основі загальної маси композиту, скловолокна (GF) або вуглецевого
волокна (CF); і

а) від 2,5 до 25 мас. %, на основі загальної маси композиту, волокна на полімерній основі
60 (PF), яке має температуру плавлення ≥ 210 °C,

де кількість волокна на полімерній основі (PF) нижча кількості скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF);

можна отримати з допомогою способу, який включає стадії:

- а) надання поліпропіленового основного матеріалу,
- 5 б) надання скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF),
- с) надання волокна на полімерній основі (PF),
- д) змішування у розплаві скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) стадії б) з поліпропіленовим основним матеріалом стадії а) так, щоб отримати поліпропіленовий основний матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном,
- 10 е) просочування волокна на полімерній основі (PF) стадії с) поліпропіленовим основним матеріалом стадії а) так, щоб отримати поліпропіленовий основний матеріал, армований волокном на полімерній основі,
- ф) змішування поліпропіленового основного матеріалу, армованого (скло- або вуглецевим) волокном, отриманого на стадії д), і поліпропіленового основного матеріалу, армованого
- 15 волокном на полімерній основі, отриманого на стадії е), і
- г) лиття під тиском суміші, отриманої на стадії ф),
- де стадія е) здійснюється з допомогою пултрузії.

Переважно, що стадія способу д) здійснюється з допомогою екструзії. Зокрема, потрібно зазначити, що стадія способу д) може здійснюватися з допомогою будь-якого способу екструзії, добре відомого та широко використовуваного у галузі отримання композитів. Наприклад, стадія способу д) здійснюється у двошнековому екструдері з профілем температур між 170 і 210 °C.

Потрібно зважати на те, що стадія способу е) здійснюється з допомогою пултрузії. Зокрема, потрібно зазначити, що стадія способу е) може бути здійснена з допомогою будь-якого способу пултрузії, добре відомого та широко використовуваного у галузі отримання композитів. Наприклад, стадія способу е) здійснюється способом пултрузії з профілем температур між 140 і 210 °C.

Переважно, стадія процесу е) полягає в тому, що волокно на полімерній основі (PF) просочують поліпропіленовим основним матеріалом (PBM) у процесі пултрузії, а потім отримані нитки ріжуть у грануляторі до певної довжини.

- В одному варіанті здійснення стадія способу е) включає просочування і покривання волокна на полімерній основі (PF) стадії с) поліпропіленовим основним матеріалом (PBM) стадії а). Потрібно зважати на те, що просочування і покривання може бути здійснене тим самим або
- різним поліпропіленовим основним матеріалом (PBM). Інакше кажучи, просочування і покривання на стадії е) може бути здійснене тим самим гетерофазним співполімером пропілену (HECO) або гомополімером пропілену (hPP). Як альтернатива, просочування і покривання на
- 35 стадії е) може бути здійснене різним гетерофазним співполімером пропілену (HECO) або гомополімером пропілену (hPP). В одному варіанті здійснення просочування і покривання на
- стадії е) здійснюється у тому, що гетерофазний співполімер пропілену (HECO) використовується як поліпропіленовий основний матеріал (PBM) для просочування, і в тому, що
- 40 гомополімер пропілену (hPP) використовується як поліпропіленовий основний матеріал (PBM) для покривання, або навпаки.

Якщо стадія способу е) включає просочування і покривання волокна на полімерній основі (PF) стадії с) поліпропіленовим основним матеріалом (PBM) стадії а), просочування переважно здійснюється перед покриванням. Переважно, що кількість полімеру для просочування, тобто поліпропіленового основного матеріалу (PBM), нижча кількості полімеру для покривання, тобто поліпропіленового основного матеріалу (PBM).

Більш детальна інформація про спосіб пултрузії розкрита у EP 1364760 B1, зміст якого, таким чином, включений у дану заявку шляхом посилання.

- Таким чином, стадія способу е) переважно здійснюється у тому, що волокно на полімерній
- 50 основі (PF) просочується та покривається поліпропіленовим основним матеріалом (PBM) способом пултрузії, а тоді отримані нитки ріжуть у грануляторі до певних довжин.

Наприклад, потрібно зважати на те, що стадія способу д) здійснюється з допомогою екструзії, переважно у двошнековому екструдері, а стадія способу е) здійснюється з допомогою пултрузії.

- 55 Перевага пултрузії на стадії способу е) полягає у тому, що волокна зазвичай розташовані паралельно у гранулах, отриманих на стадії способу е), переважно усі волокна у гранулах, отриманих на стадії способу е), однакової довжини.

Потрібно зазначити, що поліпропіленовий основний матеріал (PBM), використаний на стадіях способу д) та е), може бути тим же або різним. Іншими словами, стадії способу д) та е) можуть бути здійснені з тим самим гетерофазним співполімером пропілену (HECO) або

60

гомополімером пропілену (hPP). Як альтернатива, стадії способу d) та е) можуть бути здійснені з різним гетерофазним співполімером пропілену (HECO) або гомополімером пропілену (hPP). В одному варіанті здійснення стадії способу d) та е) здійснюються таким чином, що гетерофазний співполімер пропілену (HECO) використовується як поліпропіленовий основний матеріал (PBM) на стадії d), і таким чином, що гомополімер пропілену (hPP) використовується як поліпропіленовий основний матеріал (PBM) на стадії е), або навпаки. Наприклад, стадії способу d) та е) здійснюються таким чином, що гомополімер пропілену (hPP) використовується як поліпропіленовий основний матеріал (PBM) на стадіях d) і е).

Щоб отримати композит, який має виключно добру ударну в'язкість, переважно, що волокно на полімерній основі (PF) стадії с) надається у безперервній формі, наприклад у вигляді безперервного пучка. На противагу цьому, скловолокно (GF) або вуглецеве волокно (CF) переважно надане як рубане волокно у потрібних розмірах.

Переважно, на стадії просочування е) волокно на полімерній основі (PF) у безперервній формі, наприклад, у вигляді безперервного пучка, просочується поліпропіленовим основним матеріалом (PBM), таким чином утворюючи нитку поліпропіленового основного матеріалу, армованого волокном на полімерній основі, а потім нарізаючи нитку у гранули. Більш переважно, на стадії е) волокно на полімерній основі (PF) у безперервній формі, наприклад, у вигляді безперервного пучка, просочується і покривається тим самим або різним поліпропіленовим основним матеріалом (PBM), таким чином утворюючи нитку поліпропіленового основного матеріалу, армованого волокном на полімерній основі, а потім нарізаючи нитку у гранули.

Потрібно зважати на те, що перевага надання волокна на полімерній основі (PF) у безперервній формі, наприклад, у вигляді безперервного пучка, на стадії просочування е) полягає у тому, що отримують гранули, які мають вміст волокна від 2 до 30 мас. % і де гранули - у поперечному перерізі - мають двошарову структуру, переважно структура ядро-оболонка, де внутрішній шар складається з волокна на полімерній основі (PF), яке є просоченим поліпропіленовим основним матеріалом (PBM).

В одному варіанті здійснення гранули, отримані на стадії способу е), переважно мають середню довжину від 2,0 до 20 мм, переважно від 2,5 до 20 мм, і найбільш переважно від 3,5 до 20 мм. Потрібно зважати на те, що довжина гранул може відповідати довжині волокна на полімерній основі (PF) у гранулах, отриманих на стадії способу е).

Наприклад, волокна PVA у гранулах, отриманих на стадії способу е), мають середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, переважно від 0,5 до 20 мм, більш переважно від 2,0 до 20 мм, ще більш переважно від 2,5 до 19 мм, ще більш переважно від 3,0 до 18 мм, і найбільш переважно від 3,5 до 17 мм. Волокна PVA у гранулах, отриманих на стадії способу е), переважно мають середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, переважно від 0,5 до 20 мм, більш переважно від 2,0 до 20 мм, ще більш переважно від 2,5 до 19 мм, ще більш переважно від 3,0 до 18 мм, і найбільш переважно від 3,5 до 17 мм.

Переважно волокна на полімерній основі (PF) у гранулах, отримані на стадії способу е), мають аспектне відношення у діапазоні від 100,0 до 2000,0.

Таким чином, на стадії способу d) отримують поліпропіленовий основний матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном, переважно у вигляді гранул. На стадії способу е) отримують поліпропіленовий основний матеріал, армований волокном на полімерній основі, переважно у вигляді гранул.

Поліпропіленовий основний матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном, отриманий на стадії d), переважно у вигляді гранул, і поліпропіленовий основний матеріал, армований волокном на полімерній основі, отриманий на стадії е), переважно у вигляді гранул, змішують так, щоб отримати суміш поліпропіленового основного матеріалу, армованого (скло- або вуглецевим) волокном, і поліпропіленового основного матеріалу, армованого волокном на полімерній основі. Зокрема, потрібно зазначити, що стадія змішування f) може бути здійснена з допомогою будь-якого способу змішування, добре відомого та широко використовуваного у галузі техніки, наприклад у змішувачі або екструдері.

Наприклад, поліпропіленовий основний матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном, отриманий на стадії d), переважно у вигляді гранул, і поліпропіленовий основний матеріал, армований волокном на полімерній основі, отриманий на стадії е), переважно у вигляді гранул, змішують з допомогою сухого змішування. Зокрема, потрібно зазначити, що сухе змішування може бути здійснене з допомогою будь-якого способу сухого змішування, добре відомого і широкозастосовуваного у галузі техніки, наприклад у змішувачі. Потрібно зважати на те, що сухе змішування поліпропіленового основного матеріалу, армованого (скло- або вуглецевим) волокном, із поліпропіленовим основним матеріалом, армованим волокном на

полімерній основі, здійснюється до стадії лиття під тиском g). У цьому варіанті здійснення, таким чином, стадії способу f) і g) здійснюються окремо.

Як альтернатива, поліпропіленовий основний матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном, отриманий на стадії d), переважно у вигляді гранул, розбавляють поліпропіленовим основним матеріалом, армованим волокном на полімерній основі, отриманим на стадії e), переважно у вигляді гранул, під час стадії лиття під тиском g). Потрібно зважати на те, що змішування поліпропіленового основного матеріалу, армованого (скло- або вуглецевим) волокном, з поліпропіленовим основним матеріалом, армованим волокном на полімерній основі, таким чином, здійснюється під час стадії лиття під тиском g). У цьому варіанті здійснення стадії способу f) і g) здійснюються одночасно.

Таким чином, потрібно зважати на те, що стадії способу f) і g) можуть бути здійснені окремо або одночасно.

Якщо стадії способу f) і g) здійснюються одночасно, масове відношення скловолкна (GF) або вуглецевого волокна (CF) до волокна на полімерній основі (PF) можна відрегулювати з допомогою гравіметричних шкал.

Зокрема, потрібно зазначити, що стадія лиття під тиском g) може бути здійснена з допомогою будь-якого способу лиття під тиском, добре відомого та широкозастосовуваного у галузі техніки, напр. у термопласт-автоматі. Наприклад, стадія процесу g) здійснюється при температурі між 140 і 200 °C.

Виріб/застосування

Композит даного винаходу переважно використовується для виробництва литих виробів, переважно литих під тиском виробів. Ще більш переважно він використовується для виробництва частин мийних машин або посудомийних машин, а також автомобільних виробів, особливо салонів автомобіля і зовнішніх частин автомобіля, наприклад бамперів, бічних панелей внутрішнього оздоблення, допоміжних підніжок, кузовних панелей, спойлерів, панелей приладів, оздоблень салону тощо.

Пропонований винахід також забезпечує вироби, як литі під тиском вироби, що включають, переважно включають щонайменше 60 мас. %, більш переважно щонайменше 80 мас. %, ще більш переважно щонайменше 95 мас. %, наприклад складаються з, композиту за винаходом. Відповідно даний винахід особливо спрямований на частини мийних машин або посудомийних машин, а також автомобільні вироби, особливо на салони автомобілей і зовнішні частини автомобілей, наприклад бампери, бічні панелі внутрішнього оздоблення, допоміжні підніжки, кузовні панелі, спойлери, панелі приладів, оздоблення салону тощо, що включають, переважно включають щонайменше 60 мас. %, більш переважно щонайменше 80 мас. %, ще більш переважно щонайменше 95 мас. %, наприклад складаються з композиту за винаходом.

Зараз даний винахід буде описаний детальніше з допомогою наданих нижче прикладів.

ПРИКЛАДИ

1. Визначення/Способи вимірювань

Подальші визначення термінів та способи визначення застосовуються до загального опису винаходу, поданого вище, а також до прикладів нижче, якщо не визначено інше.

Кількісний аналіз мікроструктури з допомогою ЯМР-спектроскопії

Кількісна спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (NMR) використана для вимірювання вмісту співмономеру полімерів. Кількісний $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр записаний у стані розчину з використанням ЯМР-спектрометра Bruker Advance III 400, який працює при 400,15 і 100,62 МГц для ^1H і ^{13}C відповідно. Усі спектри записані з використанням ^{13}C оптимізованої 10 мм вимірювальної головки з розширеним температурним діапазоном при 125 °C, використовуючи газоподібний азот для усіх пневматичних пристроїв. Приблизно 200 мг матеріалу розчинили у 3 мл 1,2-тетрахлоретану- d_2 (TCE- d_2) разом зі хром-(III)-ацетилацетонатом ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), в результаті отримавши 65 мМ розчин релаксаційного агента у розчиннику (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Для забезпечення гомогенного розчину після отримання вихідного зразка у термостаті ампулу для ЯМР-спектроскопії додатково нагрівали в обертовій печі впродовж щонайменше 1 години. При вставленні в магніт ампулу крутили при 10 Гц. Ця установка була вибрана насамперед для високого розрізнення та в кількісному відношенні необхідна для точного кількісного визначення вмісту етилену. Стандартне одноімпульсне збудження застосовували без ЯЕО, використовуючи оптимізований кут нахилу, 1 сек. затримку вторинного формування і дворівневу схему 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., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Загалом виявляли 6144 (6k) перехідних станів на спектр.

Кількісні $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектри були оброблені, інтегровані і визначені релевантні кількісні

властивості з інтегралів із застосуванням запатентованих комп'ютерних програм. Усі хімічні зсуви непрямо посилаються на центральну метиленову групу етиленового блоку (EEE) при 30,00 ч./млн, використовуючи хімічний зсув розчинника. Такий підхід дозволив співставити посилання, навіть коли ця структурна одиниця не була присутня. Характерні сигнали, які

стосуються включень етилену, досліджені Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950. Було необхідне коригування впливу регіо-дефектів на встановлені властивості з допомогою характерних сигналів, що стосуються спостережуваних 2,1 еритро регіо-дефектів (як описано у L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, у Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950 та у W-J. Wang and S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157). Характерні сигнали, що стосуються інших типів регіо-дефектів, не спостерігали.

Фракція співмономеру була визначена із застосуванням способу Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) шляхом інтеграції численних сигналів по усій ділянці спектру у $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектрі. Цей спосіб вибраний за його стійку природу і здатність враховувати присутність регіо-дефектів, коли це необхідно. Інтегральні ділянки були трохи відкориговані, щоб збільшити застосовність по всьому діапазоні вмістів співмономеру, що зустрічаються.

Для систем, де у PPEPP послідовностях спостерігали тільки ізольований етилен, спосіб Wang et. al. був модифікований для зменшення впливу ненульових інтегралів сайтів, що, як відомо, не присутні. Цей підхід зменшив переоцінку вмісту етилену для таких систем і був досягнутий шляхом зниження кількості сайтів, використаних для встановлення абсолютного вмісту етилену:

$$E=0,5(SPP+Spy+8\beta\delta + 0,5(SaP+Say))$$

Через застосування цього набору сайтів відповідне інтегральне рівняння стає:

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

із застосуванням тих самих позначень, використаних у статті Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Рівняння, використані для абсолютного вмісту пропілену, не були модифіковані.

Молярний процент включення співмономеру обчислений з молярної фракції:

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * fE$$

Масовий процент включення співмономеру обчислений з молярної фракції:

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

Розподіл по порядку розташування співмономерів при трійному рівні був визначений з використанням способу аналізу Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Цей спосіб був вибраний за його стійку природу, а інтегральні ділянки трохи відкориговані, щоб збільшити застосовність по ширшому діапазоні вмістів співмономеру.

Аналіз DSC, температура плавлення (T_m) і теплота плавлення (H_f), температура кристалізації (T_c) і теплота кристалізації (H_c): виміряні з допомогою TA Instrument Q2000 диференційної скануючої калориметрії (DSC) на 5-7 мг зразках. DSC перебігає відповідно до ISO 11357 / частина 3 / спосіб C2 у тепловому / охолоджувальному / тепловому циклі зі швидкістю сканування 10 °C/хв. у діапазоні температур від -30 до +225 °C. Температуру кристалізації і теплоту кристалізації (H_c) визначили зі стадії охолодження, тоді як температуру плавлення і теплоту плавлення (H_f) - з другої стадії нагрівання.

Густину виміряли відповідно до ISO 1183-1 - спосіб A (2004). Отримання зразка здійснене шляхом компресійного пресування згідно з ISO 1872-2:2007.

MFR₂ (230 °C) виміряна відповідно до ISO 1133 (230 °C, навантаження 2,16 кг).

MFR₂ (190 °C) виміряна відповідно до ISO 1133 (190 °C, навантаження 5 кг або 2,1 кг).

Фракція, розчинна у холодному ксилолі (XCS, мас. %): вміст фракції, розчинної у холодному ксилолі (XCS), визначили при 25 °C відповідно до ISO 16152; перше видання; 2005-07-01.

Аморфний вміст (AM) виміряли з допомогою відділення зазначеного вище вмісту фракції, розчинної у холодному ксилолі (XCS), та осаджування аморфної частини з допомогою ацетону. Осад фільтрували та сушили у вакуумній печі при 90 °C.

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

де

"AM%" - аморфна фракція,

"m0" - вихідна кількість полімеру (г),

"m1" - маса осаду (г),

"v0" - вихідний об'єм (мл),

"v1" - об'єм аналізованого зразка (мл).

Характеристичну в'язкість виміряли відповідно до DIN ISO 1628/1, жовтень 1999 (у декаліні

при 135 °C).

Ударна в'язкість зразків із надрізом за Шарпі визначена відповідно до ISO 179 / 1eA при 23 °C та при -20 °C з використанням виготовлених за допомогою лиття під тиском зразків для випробувань 80 × 10 × 4 мм³, отриманих згідно з EN ISO 19069-2.

5 Ударна в'язкість зразків без надрізу за Шарпі визначена відповідно до ISO 179 / 1eU при 23 °C з використанням виготовлених за допомогою лиття під тиском зразків для випробувань 80 × 10 × 4 мм³, отриманих згідно з EN ISO 19069-2.

10 Модуль пружності при розтягуванні виміряний відповідно до ISO 527-3 (швидкість траверси = 1 мм/хв.; 23 °C), використовуючи виготовлені з допомогою лиття під тиском зразки, як описано у EN ISO 1873-2 (зразок у формі "вісімки", товщина - 4 мм).

Подовження при межі плинності виміряне відповідно до ISO 527-3 (швидкість траверси = 50 мм/хв.; 23 °C), використовуючи виготовлені з допомогою лиття під тиском зразки, як описано у EN ISO 1873-2 (зразок у формі "вісімки", товщина - 4 мм).

15 Міцність при розтягуванні виміряна відповідно до ISO 527-2 (швидкість траверси = 50 мм/хв.; 23 °C), використовуючи виготовлені з допомогою лиття під тиском зразки, як описано у EN ISO 1873-2 (зразок у формі "вісімки", товщина - 4 мм).

Подовження при розриві виміряне відповідно до ISO 527-4 (швидкість траверси = 50 мм/хв.; 23 °C), використовуючи виготовлені з допомогою лиття під тиском зразки, як описано у EN ISO 1873-2 (зразок у формі "вісімки", товщина - 4 мм).

20 Середній діаметр волокна, середня довжина волокна та аспектне відношення: Гранули, отримані від пултрузії, занурили у смолу під вакуумом Struers CaldoFix. Для встановлення середнього діаметра волокна були визначені відполіровані поперечні перерізи цих гранул. Шліфування/полірування виконали на машині Struers LaboPol-5, використовуючи абразивний матеріал з розмірами частинок до 0,04 мкм. Таким чином, отримані зразки проаналізували, використовуючи оптичний мікроскоп Olympus у способі світлопильної мікроскопії. Виміряли розміри поперечних перерізів волокна волокон у матриці, щоб отримати середній діаметр

25 волокна (зазвичай вимірювали близько 30 окремих волокон, і найкоротший розмір поперечного перерізу волокна використовували для отримання діаметра волокна).

30 На відміну від цього, середню довжину волокна вимірювали з допомогою рентгенівської комп'ютерної томографії (ХСТ). Для покоління даних ХСТ був використаний суб-мкм CT nanotom (GE phoenix x-ray nanotom 180NF, Вунсторф, Німеччина). Трубка працювала при 70 кВ, щоб отримати достатній контраст. Об'ємний розмір був (2 мкм)³, виміряний об'єм був (5 × 2х3mm)³ зразка, виготовленого з допомогою лиття під тиском, як описано у EN ISO 1873-2 (зразок у формі "вісімки", товщина - 4 мм). Дані ХСТ оброблялися різними алгоритмічними стадіями для встановлення тривимірної структури зразка. Діаграма розподілу волокна походила з даних ХСТ і середньозважене діаграми розподілу волокна приймали за середню довжину волокна.

Аспектне відношення PF може бути обчислене із середнього діаметра волокна і довжини.

Температура теплової деформації (HDT) A визначена відповідно до ISO 75-2 при 0,45 МПа.

2. Приклади

40 Композити були отримані, використовуючи компоненти у кількостях, як визначено у таблиці 1 нижче та як пояснено далі нижче. Гранули Маточної суміші 1 та Маточної суміші 2 отримані шляхом просочування і покривання безперервних волокон у процесі пултрузії. Просочування і покривання здійснили при температурі, що не перевищує 210 °C.

45

Таблиця 1

Приклади

Приклад		Маточна суміш 1 (PP-LPETF)	Маточна суміш 2 (PP-LPETF)
hPP	[мас. %]	75,1	62,3
LPETF	[мас. %]	24,9	37,7
Густина	[кг/м ³]	990	1040
Модуль пружності при розтягуванні	[МПа]	2254	2470
Міцність при розтягуванні	[МПа]	51,5	47,4
Відносне подовження при розтягуванні при межі плинності	[%]	24,4	22,5
Відносне подовження при розриві при межі плинності	[%]	25,7	23,5
NIS (23 °C)	[кДж/м ²]	70,6	94,6
NIS (-20 °C)	[кДж/м ²]	66,4	38,5

"hPP" - це комерційно доступний гомополімер поліпропілену "HJ120UB", що містить нуклеюючу та антистатичну добавки, наданий Borealis. Цей полімер є CR ступеня (контрольованої реології) з обмеженим розподілом молекулярної маси, густиною 905 кг/м³ (ISO1183) та MFR₂ 75 г/10 хв. (230 °C; 2,16 кг; ISO 1133); XCS 2,2 мас. % і температурою плавлення 164 °C та ударною в'язкістю зразків із надрізом за Шарпі при 23 °C 1,0 кДж/м².

"LPETF" - це комерційно доступні безперервні PET мультифіламенти нитки на котушках PES 11000 f2000 Типу 715, з міцністю на розрив 74,5 cN/dtex, подовженням при розриві 13 %, з обробкою поверхні для PP, надані Durafiber Technologies, Німеччина.

"NIS" - ударна в'язкість зразка з надрізом.

Маточні суміші 1 та 2 були змішані у процесі сухого змішування з поліпропіленом, армованим скловолокном або вуглецевим волокном, для отримання прикладів за винаходом IE1, IE2, IE3 та IE4, як вказано у таблиці 2a. Поліпропілени, армовані скловолокном або вуглецевим волокном, є комерційно доступними сполуками і були отримані з допомогою звичайного складання сумішей у екструдері Brabender DSE20, з двома паралельними шнеками, які обертаються в одному напрямку, з'єднаному з підводним гранулятором (UP) ECON EUP50. DSE20 має діаметр шнека (d) 20 мм і довжину 800 мм (40d).

Таблиця 2a

Приклади

Приклад		IE1	IE2	IE3	IE4	CE5
Маточна суміш 1	[мас. %]	--	25	--	25	--
Маточна суміш 2	[мас. %]	25	--	25	--	--
PP-SGF (32 мас. % скловолокна)	[мас. %]	75	75	--	--	--
PP-SCF (20 мас. % вуглецевого волокна)	[мас. %]	--	--	75	75	75
hPP	[мас. %]	--	--	--	--	25

"hPP" - це комерційно доступний гомополімер поліпропілену "HJ120UB", що містить нуклеюючу та антистатичну добавки, наданий Borealis. Цей полімер є CR ступеня (контрольованої реології) з обмеженим розподілом молекулярної маси, густиною 905 кг/м³ (ISO1183) та MFR₂ 75 г/10 хв. (230 °C; 2,16 кг; ISO 1133); XCS 2,2 мас. % і температурою плавлення 164 °C та ударною в'язкістю зразків із надрізом за Шарпі при 23 °C 1,0 кДж/м².

"PP-SGF" - це комерційний поліпропілен "GD301FE", армований скловолокном, який наданий Borealis і включає 32 мас. % скловолокна, які мають діаметр 13 мкм. Ця сполука має

густину 1140 кг/м³ (ISO1183) і MFR₂ 4 г/10 хв. (230 °C; 2,16 кг; ISO 1133); міцність при розтягуванні 110 МПа (ISO 527-2), HDT В (0,45 МПа) 158 °C, ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при 23 °C 12,0 кДж/м² (ISO 179/1eA) і ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при -20 °C 10,0 кДж/м² (ISO 179/1eA). Скловолокно оброблене спеціальним силановим шліхтуючим засобом для скловолокон.

"PP-SCF" - це комерційний поліпропілен "CB201SY", армований вуглецевим волокном, який наданий Borealis і включає 20 мас. % вуглецевих волокон. Ця сполука має густину 990 кг/м³ (ISO1183) і MFR₂ 7 г/10 хв. (230 °C; 2,16 кг; ISO 1133); міцність при розтягуванні 100 МПа (ISO 527-2), ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при 23 °C 6,0 кДж/м² (ISO 179/1eA) і ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при -20 °C 5,0 кДж/м² (ISO 179/1eA).

Лиття під тиском зразків за винаходом та порівняльних прикладів було здійснене на термопласті-автоматі Battenfeld HM 1300/350. Склад порівняльних композитів та композитів за винаходом і їхні характеристики показані у таблиці 2b нижче.

Таблиця 2b

Склад та характеристики

Приклад		CE1	CE2	CE3	IE1	IE2	CE4	CE5	IE3	IE4
PP	[мас. %]	77,2	78,7	63,8	66,6	69,8	74,0	55,5	71,1	74,3
LPETF	[мас. %]				9,4	6,2			9,4	6,2
SGF	[мас. %]	20,0	20,0	32,0	24,0	24,0				
SCF	[мас. %]						20,0	15,0	15,0	15,0
AP	[мас. %]	0,8	1,0	1,5			5,0	3,75	3,75	3,75
Добавки	[мас. %]	2,0		2,7			1,0	0,75	0,75	0,75
Густина	[кг/м ³]	1040	1040	110	1120	1100	1020	990	1030	1010
Модуль пружності при розтягуванні	[МПа]	4760	4710	7246	5397	5162	11330	9340	8441	8387
Міцність при розтягуванні	[МПа]	72,2	72,4	89,2	63,2	68,7	68,3	62,3	52,4	54,1
Відносне подовження при розтягуванні при межі плинності	[%]	3,4	3,0	2,9	2,1	2,6	1,0	1,0	0,9	0,9
Відносне подовження при розриві при межі плинності	[%]	3,7	3,5	3,2	2,1	2,7	1,0	1,0	0,9	1,0
NIS (23 °C)	[кДж/м ²]	10,1	8,3	11,2	31,2	20,8	5,1	4,0	16,2	13,2
NIS (-20 °C)	[кДж/м ²]	7,1	6,9	9,3	31,8	18,1	5,4	3,7	13,2	10,4

"PP" стосується поліпропілену або суміші поліпропіленів, отриманих шляхом приготування прикладів за винаходом та порівняльних прикладів.

"CE1" - це комерційний поліпропілен "GB205U", армований скловолокном, який наданий Borealis і включає 20 мас. % скловолокон. Ця сполука має густину 1040 кг/м³ (ISO1183) і MFR₂ 2 г/10 хв. (230 °C; 2,16 кг; ISO 1133); міцність при розтягуванні 80 МПа (ISO 527-2), HDT В (0,45 МПа) 154 °C, ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при 23 °C 11,0 кДж/м² (ISO 179/1eA) і

ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при -20°C $8,0 \text{ кДж/м}^2$ (ISO 179/1eA). Скловолокно оброблене спеціальним силановим шліхтуючим засобом для скловолокна.

"CE2" - це комерційний гомополімер поліпропілену "HJ325MO", який містить нуклеюючі та антистатичні добавки, надані Borealis (CAS-No: 9003-07-0). Цей полімер є CR ступеня (контрольованої реології) з обмеженим розподілом молекулярної маси, густиною 905 кг/м^3 (ISO1183) і MFR_2 50 г/10 хв. (230°C ; $2,16 \text{ кг}$; ISO 1133); XCS $2,2 \text{ мас. \%}$ і температурою плавлення 164°C та ударною в'язкістю зразків із надрізом за Шарпі при 23°C $2,0 \text{ кДж/м}^2$.

"CE3" - це комерційний поліпропілен "GD301FE", армований скловолокном, який наданий Borealis і включає $32 \text{ мас. \%}$ скловолокон, які мають діаметр 13 мкм . Ця сполука має густину 1140 кг/м^3 (ISO1183) і MFR_2 4 г/10 хв. (230°C ; $2,16 \text{ кг}$; ISO 1133); міцність при розтягуванні 110 МПа (ISO 527-2), HDT B ($0,45 \text{ МПа}$) 158°C , ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при 23°C $12,0 \text{ кДж/м}^2$ (ISO 179/1eA) і ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при -20°C $10,0 \text{ кДж/м}^2$ (ISO 179/1eA). Скловолокно оброблене спеціальним силановим шліхтуючим засобом для скловолокна.

"CE4" - це комерційний поліпропілен "CB201SY", армований вуглецевим волокном, який наданий Borealis і включає $20 \text{ мас. \%}$ вуглецевих волокон. Ця сполука має густину 990 кг/м^3 (ISO1183) і MFR_2 7 г/10 хв. (230°C ; $2,16 \text{ кг}$; ISO 1133); міцність при розтягуванні 100 МПа (ISO 527-2), ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при 23°C $6,0 \text{ кДж/м}^2$ (ISO 179/1eA) і ударну в'язкість зразків із надрізом за Шарпі при -20°C $5,0 \text{ кДж/м}^2$ (ISO 179/1eA).

"AP" - це співполімер етилену-поліпропілену, функціоналізований малеїновим ангідридом, який має MFR_2 (190°C) більше ніж 80 г/10 хв. та вміст малеїнового ангідриду $1,4 \text{ мас. \%}$.

"Добавки" стосується типових добавок, таких як нуклеюючі і антистатичні добавки й антиоксиданти.

З таблиці 2b можна зрозуміти, що приклади за винаходом показують покращену ударну в'язкість у поєднанні з високою жорсткістю.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Композит, який містить:

a) від 25 до $92,5 \text{ мас. \%}$, на основі загальної маси композита, поліпропіленового основного матеріалу, який має швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C , $2,16 \text{ кг}$), що виміряна відповідно до ISO 1133, у діапазоні від $3,0$ до $140,0 \text{ г/10 хв.}$, де поліпропіленовий основний матеріал являє собою:

i) гетерофазний співполімер пропілену (HECO), який включає (напівкристалічний) поліпропілен (PP) як матрицю, у якій диспергований еластомерний співполімер пропілену (EC); або

ii) гомополімер пропілену (hPP); і

b) від 5 до $50 \text{ мас. \%}$, на основі загальної маси композита, скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF); і

c) від $2,5$ до $25 \text{ мас. \%}$, на основі загальної маси композита, волокна на полімерній основі (PF), яке має температуру плавлення $\geq 210^{\circ}\text{C}$, який **відрізняється** тим, що кількість волокна на полімерній основі (PF) нижча кількості скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF).

2. Композит за п. 1, який **відрізняється** тим, що гетерофазний співполімер пропілену (HECO) має:

a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C , $2,16 \text{ кг}$) у діапазоні від $5,0$ до $120,0 \text{ г/10 хв.}$, і/або

b) фракцію, розчинну у холодному ксилолі (XCS) (25°C), від $15,0$ до $50,0 \text{ мас. \%}$, на основі загальної маси гетерофазного співполімеру пропілену (HECO), і/або

c) вміст співмономеру $\leq 30,0 \text{ мол. \%}$, на основі гетерофазного співполімера пропілену (HECO).

3. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що аморфна фракція (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO) має:

a) вміст співмономеру у діапазоні від $30,0$ до $60,0 \text{ мол. \%}$, на основі аморфної фракції (AM) гетерофазного співполімеру пропілену (HECO), і/або

b) характеристичну в'язкість (IV) у діапазоні від $1,8$ до $4,0 \text{ дл./г.}$

4. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що гомополімер пропілену (hPP) має:

a) швидкість плинності розплаву MFR_2 (230°C , $2,16 \text{ кг}$) у діапазоні від $5,0$ до $120,0 \text{ г/10 хв.}$, і/або

b) температуру плавлення, що виміряна відповідно до ISO 11357-3, щонайменше 150°C , і/або

c) вміст фракції, розчинної у холодному ксилолі (XCS), нижче $4,5 \text{ мас. \%}$, на основі загальної маси гомополімеру пропілену (hPP).

5. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що скловолокно (GF)

або вуглецеве волокно (CF) має середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 30 мкм і/або середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм.

6. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що скловолокно (GF) включає шліхтуючий засіб, переважно силановий шліхтуючий засіб.

5 7. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що волокно на полімерній основі (PF) вибране з полівінілспиртового (PVA) волокна, поліетилентерефталатного (PET) волокна, поліамідного (PA) волокна та їх сумішей, переважно з поліетилентерефталатного (PET) волокна, і/або має температуру плавлення T_m відповідно до ISO 11357-3, яка на ≥ 42 °C, переважно від 42 до 200 °C, вище температури плавлення T_m , відповідно до ISO 11357-3, поліпропіленового основного матеріалу.

10 8. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що волокно на полімерній основі (PF) має:

i) середню довжину волокна від 0,1 до 20 мм, і/або

ii) середній діаметр волокна у діапазоні від 5 до 30 мкм, і/або

15 iii) міцність на розрив від 3,0 до 17 cN/dtex.

9. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що масове відношення скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) до волокна на полімерній основі (PF) [(GF) або (CF)/(PF)] становить щонайменше 1,5:1, переважно у діапазоні від 1,5 до 30,0, більш переважно у діапазоні від 1,5 до 20,0 і найбільш переважно у діапазоні від 1,5 до 10,0.

20 10. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що композит включає підсилювач адгезії (AP), переважно у кількості від 0,1 до 6,0 мас. %, на основі загальної маси композита.

11. Композит за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що композит отримується з допомогою способу, як визначено у будь-якому із пп. 12-14.

25 12. Спосіб отримання композита за будь-яким із пп. 1-10, який включає стадії:

a) надання поліпропіленового основного матеріалу, як визначено у будь-якому із пп. 1-4,

b) надання скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF), як визначено у будь-якому із пп. 1 або 5, або 6, або 10,

c) надання волокна на полімерній основі (PF), як визначено у будь-якому із пп. 1 або 7-10,

30 d) змішування у розплаві скловолокна (GF) або вуглецевого волокна (CF) стадії b) з поліпропіленовим основним матеріалом стадії a) так, щоб отримати поліпропіленовий основний матеріал, армований (скло- або вуглецевим) волокном,

e) просочування волокна на полімерній основі (PF) стадії c) поліпропіленовим основним матеріалом стадії a) так, щоб отримати поліпропіленовий основний матеріал, армований

35 волокном на полімерній основі, f) змішування поліпропіленового основного матеріалу, армованого (скло- або вуглецевим) волокном, отриманого на стадії d), і поліпропіленового основного матеріалу, армованого волокном на полімерній основі, отриманого на стадії e), і

g) лиття під тиском суміші, отриманої на стадії f),

40 який **відрізняється** тим, що стадія e) здійснюється з допомогою пултрузії.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що стадія способу d) здійснюється з допомогою екструзії, переважно у двошнековому екструдері, і/або волокно на полімерній основі (PF) стадії c) являє собою безперервне волокно.

45 14. Спосіб за п. 12 або 13, який **відрізняється** тим, що стадія способу e) включає просочування і покривання волокна на полімерній основі (PF) стадії c) поліпропіленовим основним матеріалом (PBM) стадії a), де просочування і покривання можуть бути здійснені тим самим або різним поліпропіленовим основним матеріалом (PBM).

15. Литий виріб, який включає композит за будь-яким із пп. 1-11.

16. Литий виріб за п. 15, який являє собою автомобільний виріб.

50

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

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