



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
B29B 9/10 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014153836/04, 30.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.12.2014

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2016 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 20.10.2016 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2012/049690 A1, 19.04.2012. RU 2140933 C1, 10.11.1999. EP 1357144 A1, 29.10.2003. EP 0942013 A1, 15.09.1999. US 6031048 A, 29.02.2000.

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городиский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

Волков Алексей Михайлович (RU),
Рыжикова Ирина Геннадьевна (RU),
Хвостов Станислав Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество "СИБУР
Холдинг" (RU)**(54) ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ РАСПЛАВА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к полипропиленовой композиции с высокой прочностью расплава, пригодной для получения термоформованных изделий и изделий, получаемых методом выдувного формования а также к способу их получения. Полипропиленовая композиция включает полимерную основу, содержащую от 25 до 85 мас.% изотактического гомополимера пропилена с показателем текучести расплава (230°C/2,16 кг) от 1,5 до 30 г/10 мин и от 15 до 75 мас.% гомополимера или сополимера пропилена с этиленом с показателем текучести расплава (230°C/2,16 кг) от 0,1 до 1,1 г/10 мин, а также

инициатор радикальной прививки, сшивающий/разветвляющий агент, представляющий собой акрилат, содержащий две и более функциональные группы, первичный и/или вторичный амин, эфир и/или полуэфир спирта и непредельной алифатической кислоты и, необязательно, другие добавки. Полученная смесением с последующим гранулированием полипропиленовая композиция обладает высокой прочностью расплава и характеризуется высокой температурой кристаллизации, теплостойкостью. 4 н. и 31 з.п. ф-лы, 1 табл., 9 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)*C08L 23/14* (2006.01)*C08L 51/06* (2006.01)*B29B 9/10* (2006.01)*C08J 5/00* (2006.01)*B29C 47/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014153836/04, 30.12.2014**(24) Effective date for property rights:
30.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: **30.12.2014**(43) Application published: **20.07.2016** Bull. № 20(45) Date of publication: **20.10.2016** Bull. № 29

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str. 3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**Volkov Aleksej Mikhajlovich (RU),
Ryzhikova Irina Gennadevna (RU),
KHvostov Stanislav Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionernoje obshhestvo "SIBUR
K Holding" (RU)**(54) **POLYPROPYLENE COMPOSITION HAVING HIGH MELT STRENGTH AND PREPARATION METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polypropylene composition having high melt strength, suitable for preparing thermoforming products and blow molded products, as well as to method for preparing them. Polypropylene composition contains a polymer base, containing 25-85 wt% of isotactic propylene homopolymer with melt flow rate (230 °C/2.16 kg) of 1.5 to 30 g/10 min and from 15 to 75 wt% of homopolymer or propylene copolymer with ethylene with melt flow rate (230 °C/2.16 kg) of 0.1 to 1.1 g/10

min, as well as radical grafting initiator, a cross-linking/branching agent representing acrylate which has two or more functional groups, primary and/or secondary amine, ether and/or alcohol hemiester and an unsaturated aliphatic acid and, optionally, other additives.

EFFECT: obtained by mixing followed by granulation polypropylene composition has high melt strength and is characterized by high crystallization temperature and heat resistance.

35 cl, 1 tbl, 9 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение направлено на получение полипропиленовых композиций с высокой прочностью расплава, пригодных для получения вспененных материалов методом экструзии, а также на способ их получения. Композиции с высокой прочностью расплава также могут использоваться для производства термоформованных изделий и изделий, получаемых методом выдувного формования.

К сожалению, полипропилен общего назначения обладает весьма низкой прочностью расплава. Поэтому задача настоящего изобретения заключается в модификации стандартного полипропилена с целью получения материала с высокой прочностью расплава.

Уровень техники

Из уровня техники известно, что в процессе экструзии после падения давления на выходе из экструзионной головки насыщенный газом расплав резко расширяется. Такое резкое расширение расплава устанавливает ряд требований к реологии перерабатываемого материала, в частности, требуется высокая прочность расплава (HMS - high melt strength) и его способность к вытяжке. Высокая прочность расплава необходима для получения методом экструзии вспененных изделий с низкой плотностью. Чем выше прочность расплава, тем меньшая толщина стенки ячейки пены и соответственно меньшая плотность пеноматериала может быть достигнута.

Из уровня техники известны способы, в которых повышение прочности расплава достигается за счет введения в полипропилен различных диенов C₄-C₁₀, в частности бутадиена, при этом в качестве инициаторов используют органические пероксиды (EP 2492293, US 6204348, WO 2012150019). Проведенный нами анализ коммерческих марок полипропилена с высокой прочностью расплава производства Borealis показал, что они получены указанным способом.

К недостаткам данного способа относится необходимость предварительного смешения порошка полипропилена и диена при повышенной температуре, причем диены используются в виде газа, что требует использования специального смешительного оборудования. Кроме того, для достижения наилучших результатов необходимо предварительно синтезировать ПП, пригодный для дальнейшей модификации указанным способом.

В заявке WO 2012049690 описывается способ, включающий смешение полимера на основе пропилена с полифункциональным мономером и пероксидом. В качестве полимера на основе пропилена используется гомополипропилен, сополимер пропилена с α -олефинами, стат- и блок-сополимеры. Полифункциональный мономер представлен группой акрилатов (пентаэритритолтриакрилат, триметилпропантриакрилат, гексадецилметакрилат, октадецилметакрилат, бутилметакрилат). Рост прочности расплава согласно данному способу составляет 30-60 мас. % относительно показателей исходного полипропилена, что является недостаточным для использования его в производстве вспененных изделий.

Существуют способы получения полипропилена с высокой прочностью расплава, отличающиеся от традиционных технологий тем, что для получения таких композиций не используются перекисные инициаторы (CN 1958634, CN 1986589). Высокая прочность расплава полипропилена по предлагаемым способам достигается за счет образования разветвленной структуры, в качестве разветвляющих агентов используются сложные эфиры акриловой кислоты. Недостатком данных технологий является необходимость использования специальных марок полипропилена с прочностью расплава 5 сН для достижения наилучших результатов. Кроме того, ПТР (показатель текучести расплава)

получаемых композиций полипропилена с наивысшими показателями прочности расплава очень низкий, что может отрицательно повлиять на дальнейшую перерабатываемость материала.

5 Также в уровне техники описаны способы получения композиций полипропилена с высокой прочностью расплава, подходящих для получения вспененных материалов методом экструзии, за счет добавления в реакционную смесь агентов, выступающих в роли регуляторов деструкции полипропилена. В качестве таких агентов могут использоваться серосодержащие соединения (тиазолы, дисульфиды, сульфонамиды) (CN 101148490, CN 101250249) и соли дитиокарбаминовой кислоты (CN 101434681, CN 10 101376683). По предлагаемым способам проводят смешение полипропилена (гомо- и/или сополимера), акрилового мономера, содержащего от 2 до 4 акриловых групп, инициатора (за исключением CN 101434681, где инициатор не используется) и агента. Получаемые по данным способам полипропиленовые композиции характеризуются ПТР 0,5-3 г/10 мин, прочностью расплава от 16-48 сН.

15 Недостатками этих композиций является низкие показатели ПТР, высокое содержание гель-фракции, а также необходимость использования специально синтезированного полимера с высокой исходной прочностью расплава для достижения высоких показателей прочности расплава конечной композиции. Так, в примере (CN 101434681) для достижения заявленного результата используют исходный полипропилен с 20 прочностью расплава 5 сН и ПТР=7,1 г/10 мин. Таким образом, для производства таких композиций не применимы доступные стандартные марки полипропилена общего назначения с меньшим значением прочности расплава, не превышающей 1,6-1,8 сН.

Наиболее близким аналогом является способ, описанный в заявке CN 10255449 (опубл. 11.07.2012, статус на рассмотрении). По предлагаемому способу проводят 25 смешение в экструдере homo- и/или сополимера пропилена, предпочтительно со значением ПТР=3.2 г/10 мин, в количестве 65-99,79 мас. %, 0.01-10 мас. % инициатора (органические пероксиды), 0,-10 мас. % сшивающего/разветвляющего агента (сложные эфиры акриловой кислоты), 0.1-0.5 мас.% стабилизатора свободных радикалов (оксиды, карбоксилаты и дитиокарбаматы редкоземельных металлов лантаноидной группы), 30 0-10 мас. % процессинговых добавок (антиоксиданты, красители, наполнители) при T=180-250°C. Получаемая композиция характеризуется прочностью расплава до 32 сН при ПТР=4 г/10 мин. Необходимо отметить, что максимальная прочность расплава получаемой композиции достигает всего 32 сН, тогда как по заявляемому способу возможно достичь значений прочности расплава до 42 сН. Кроме того, используемые 35 соединения металлов лантаноидной группы являются достаточно дорогостоящими по сравнению с добавками, используемыми в заявляемом способе.

К сожалению, стандартный полипропилен общего назначения обладает весьма низкой прочностью расплава, что делает невозможным его применение в процессе изготовления вспененных изделий методом экструзии и ограничивает его применение 40 для изготовления изделий методами выдувного формования и термоформования. Описанные в уровне техники способы получения композиций с высокой прочностью расплава не позволяют использовать стандартный полипропилен общего назначения в качестве полимерной основы таких композиций.

Поэтому целью настоящего изобретения является модификация стандартного 45 полипропилена с целью получения материала с высокой прочностью расплава.

Раскрытие изобретения

Предлагается полипропиленовая композиция с высокой прочностью расплава, где композиция включает:

а) полимерную основу, включающую

- от 25 до 85 мас.% изотактического гомополимера пропилена с показателем текучести расплава (ПТР) от 1,5 до 30 г/10 мин,

5 - от 15 до 75 мас.% гомополимера или сополимера пропилена с этиленом с ПТР от 0,1 до 1,1 г/10 мин;

б) от 0,01 до 0,5 мас. % инициатора радикальной прививки от количества полимерной основы;

10 в) от 0,3 до 5,0 мас.% сшивающего/разветвляющего агента, представляющий собой акрилат, содержащий две и более функциональные группы от количества полимерной основы;

г) от 0,03 до 0,75 мас. % первичного и/или вторичного амина от количества полимерной основы;

д) от 0,3 до 7,5 мас. % эфира и/или полуэфира спирта и непредельной алифатической кислоты от количества полимерной основы;

15 е) от 0 до 20 мас.% необязательно другой добавки от количества полимерной основы.

Технический результат настоящего изобретения заключается в получении полипропиленовой композиции, обладающей высокой прочностью расплава от 20 до 42 сН при 210°C, ПТР (230°C/2,16 кг) от 0,5 до 3,0 г/мин, модулем упругости от 1150 до 1400 МПа и пределом текучести при растяжении от 31 до 34 МПа.

20 Дополнительный технический результат заключается в возможности использовать в качестве исходного сырья более дешевые и доступные (не специально синтезированные) марки полипропилена и сополимера пропилена с этиленом.

Получают полипропиленовую композицию за счет реализации постреакторного метода, суть которого состоит в том, что исходный полипропилен (смесь с сополимером 25 этилена и пропилена) смешивается с инициатором, сшивающим/разветвляющим агентом, соагентом, антиоксидантами. Для улучшения свойств получаемого продукта к основной полимерной основе могут добавляться полимерные воски, сополимеры пропилена или этилена с высшими α -олефинами. Полипропилен может использоваться как в виде порошка, так и в виде гранулята. Несомненным преимуществом данной 30 полипропиленовой композиции перед аналогами является возможность получения высоких значений прочности расплава при одностадийном процессе без использования предварительного смешения при высокой температуре или в газовой среде, содержащей реакционные соединения, а также использование более дешевого и доступного сырья.

35 Специалисту ясно, что при получении композиции конечный состав композиции необязательно содержит исходные компоненты в чистом виде, а также возможно и продукты их взаимодействия.

Высокая прочность расплава реализуется за счет формирования разветвленной структуры материала. По типу разветвленности различают мультиразветвленный 40 полипропилен, полипропилен с Y/H-разветвлениями и полипропилен с короткими ответвлениями. Наиболее желательна мультиразветвленная структура с длинными боковыми ответвлениями. В настоящем изобретении высокая прочность расплава реализуется за счет модификации полипропилена многофункциональными мономерами из группы акрилатов, предпочтительно триакрилатов, в присутствии соагентов из группы первичных или вторичных аминов и эфиров гликолей и непредельных 45 алифатических кислот.

Помимо высокой прочности расплава, достигаемой при модификации полипропилена в настоящем изобретении, получаемые материалы характеризуются высокой температурой кристаллизации, теплостойкостью. В сравнении с прототипом композиция

согласно настоящему изобретению обладает существенно более высоким модулем упругости.

Заявленные результаты были получены с использованием стандартных (не специально синтезированных) марок полипропилена и сополимера с этиленом.

5 Осуществление изобретения

Согласно настоящему изобретению полимерной основой служит бимодальная смесь, представляющая собой смесь полимеров с разной молекулярной массой, а именно смесь изотактического гомополимера пропилена с показателем текучести расплава (ПТР) от 1,5 до 30 г/10 мин, предпочтительно с ПТР от 2 до 15 г/10 мин, более предпочтительно с ПТР от 2,5 до 8 г/10 мин (при следующих условиях определения ПТР 230°C/2,16 кг), используемого в количестве от 25 до 85 мас.%, предпочтительно от 40 до 80 мас.%, более предпочтительно от 50 до 75 мас.% и более высокомолекулярного гомополимера или статистического сополимера пропилена с этиленом с ПТР от 0,1 до 1,1 г/10 мин, предпочтительно с ПТР от 0,2 до 0,9 г/10 мин, более предпочтительно с ПТР от 0,3 до 0,7 г/10 мин (при следующих условиях определения ПТР 230°C/2,16 кг), используемого в количестве от 15 до 75 мас.%, предпочтительно от 20 до 60 мас.%, более предпочтительно от 25 до 50 мас.%.

Среднечисловая молекулярная масса низкомолекулярной части, а именно изотактического гомополимера пропилена, составляет от 45000 до 90000, предпочтительно от 55000 до 85000, более предпочтительно от 65000 до 80000, высокомолекулярной части от 95000 до 140000, предпочтительно от 105000 до 130000, более предпочтительно от 110000 до 125000.

Например, в качестве изотактического гомополимера пропилена могут использоваться такие марки полипропилена, как: PP H020 GP, PP H030 GP, PP H080 GP, PP H120 GP, PP H250 GP.

В качестве высокомолекулярного гомополимера могут использоваться следующие марки: PP H003 GP, PP H007 GP.

А в качестве статистического сополимера пропилена с этиленом могут использоваться сополимеры с содержанием этилена от 0,6 до 4,5 мас.%, предпочтительно от 1 до 4 мас.%, более предпочтительно от 1,5 до 3,5 мас.%, например такие марки, как PP R003 EX, PP R007 EX.

Использование бимодальной полимерной основы позволяет за счет низкомолекулярной части улучшить текучесть композиции при переработке, а за счет высокомолекулярной повысить прочность расплава, а также сопротивление расплава течению в ненагруженном состоянии.

В качестве инициатора используют соединения, традиционно используемые в процессах радикальной прививки, способные генерировать свободные радикалы, например такие, как пероксиды, предпочтительно органические пероксиды. Выбор подходящего инициатора определяется, прежде всего, температурой его полураспада и температурой получения полимерной композиции в ходе реакционной экструзии. Наиболее предпочтительно использовать инициаторы с температурой полураспада от 140°C до 170°C в течение 0,1 часа, например такие, как 1,3-1,4-бис(третбутилпероксиизопропил)-бензол, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексан, 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксинонан, дикумила пероксид, трет-бутилперокси-бензоат, ди-трет-бутила пероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутил-перокси)гексин, трет-бутил-кумил-пероксид и др. Содержание инициатора варьируется от 0,01 до 0,5 мас. %, предпочтительно от 0,03 до 0,35 мас. %, более предпочтительно от 0,05 до 0,2 масс. % от количества полимерной основы.

Для создания мостиковых связей между полимерными цепями и формирования боковых ответвлений в состав композиции добавляют сшивающий/разветвляющий агент, который выбирают из группы акрилатов, содержащих две и более функциональных групп, предпочтительно триакрилатов, например

5 триметилпропантриакрилат (ТМППА), пентаэритритолтриакрилат, этоксилированный триметилпропантриакрилат, глицерил-триакрилат, изоцианурат триакрилат. Содержание сшивающего агента варьируется от 0,3 до 5,0 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 3,5 мас.%, более предпочтительно от 0,7 до 2,0 мас. % от количества полимерной основы.

10 В настоящем изобретении для достижения заявленного технического результата в качестве соагентов, регулирующих процесс образования и стабилизирующих радикалы полипропилена, а также участвующих в формировании разветвленной структуры, используют смесь первичных и/или вторичных аминов и эфиров, в том числе полуэфиров

15 многоатомных спиртов, предпочтительно гликолей, и непредельных алифатических кислот. Содержание аминов составляет от 0,03 до 0,75 мас. %, предпочтительно от 0,07 до 0,55 мас. %, более предпочтительно от 0,1 до 0,35 мас. %, эфиров, в том числе полуэфиров многоатомных спиртов и непредельных алифатических кислот, - от 0,3 до 7,5 мас. %, предпочтительно от 0,7 до 5,5 мас. %, более предпочтительно от 1,0 до 3,5 мас. %, от количества полимерной базы.

20 В качестве первичных аминов могут быть использованы триэтиламин, гексаметилендиамин, фенилендиамин и его производные и др.

В качестве вторичных аминов могут быть использованы N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин, N,N'-бутил-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1,4-диметилфенил)-п-фенилендиамин, N-(1,4-диметилфенил)-N-фенил-п-фенилендиамин и др.

25 В качестве эфиров, в том числе полуэфиров многоатомных спиртов, и непредельных алифатических кислот могут быть использованы: моноэтиленгликольмалеинат, монопропиленгликольмалеинат, диэтиленгликольмалеинат, тетраэтиленгликольмалеинат и др.

Из литературы известно, что производные фенилендиамина широко используются

30 в качестве стабилизаторов и антиозонаторов в резиновых смесях. Так, в документах GB 820967, US 4369257, US 6277907 описывается применение данных соединений в качестве стабилизаторов полиолефинов (полиэтилена, полипропилена).

Также в литературе описано использование аминов (ди-, три, тетра-аминов, в том числе и фенилендиамина) в качестве сшивающего агента. Например, в заявках JP

35 2005002228 и US 20110009513 описан способ получения полипропилена с повышенной прочностью расплава, на первой стадии которого проводят функционализацию полипропилена малеиновым ангидридом, а на второй осуществляют сшивку цепей функционализированного полипропилена различными ди-, три- и тетра-аминами. Таким образом, процесс является двухстадийным, требующим предварительной

40 функционализации на первой стадии, а амины играют роль сшивающих агентов.

При разработке композиции согласно настоящему изобретению было найдено иное применение первичных и вторичных аминов, не описанное ранее в литературе. При реализации нашего изобретения не требуется дополнительная функционализация полипропилена, так как в роли сшивающих агентов выступают многофункциональные

45 акрилаты. А роль добавляемых аминов заключается в регулировании деструкции полипропилена, смещении равновесия от преимущественного разрыва цепи при образовании полимерных радикалов в сторону преобладания взаимодействия полимерных радикалов с сшивающими/разветвляющими агентами с образованием

разветвленной структуры.

Эфиры спиртов и непредельных алифатических кислот образуют комплекс с аминами, принимая участие в процессе регулирования деструкции полипропилена, а также играют роль разветвляющего агента, реагируя с акрилатом, содержащим две или более функциональные группы, полимерными радикалами, дополнительно повышая разветвленность структуры.

Для улучшения реологических характеристик описываемой композиции в исходную смесь может вводиться низкомолекулярный полиэтилен или полипропилен со среднечисловой молекулярной массой от 1500 до 4000 в качестве добавки.

Композиция также может содержать стабилизаторы, включающие фенольные, фосфитные стабилизаторы, стеараты или гидротальциты, например пентаэритрит-тетраakis-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)-пропионат], трис(2,4-ди-трет-бутилфенил) фосфит, стеарат кальция. Также могут использоваться светостабилизаторы, антистатики, нуклеаторы, наполнители (тальк, карбонат кальция, каолин) и другие добавки.

Получение композиции полипропилена с высокой прочностью расплава осуществляется в ходе реакционной экструзии. Процесс включает в себя следующие стадии:

Стадия А) - смешение полимерной основы в виде порошка или гранул, инициатора и, необязательно, других добавок, например стабилизаторов, наполнителей и др.

Предпочтительно полимерную основу использовать в виде порошка, так как в таком случае обеспечивается наиболее равномерное нанесение добавок на полимер. Смешение может осуществляться в ленточном, шнековом или центробежном смесителе, например в высокоскоростном смесителе Henschel, при температуре от 0 до 90°C, предпочтительная температура процесса зависит от температуры плавления (размягчения) исходных компонентов. С технологической точки зрения наиболее предпочтительно проводить смешение при комнатной температуре. Скорость смешения компонентов на данной стадии зависит от конструктивных особенностей смесителя и объема камеры и может варьироваться от 50 до 4500 об/мин. Более низкая скорость не обеспечивает высокого качества смешения, слишком высокая скорость способна привести к перегреву смеси.

Стадия Б) - полученную на стадии А смесь дозируют в экструдер через загрузочную воронку. Остальные компоненты полипропиленовой композиции, а именно соагенты и сшивающий/разветвляющий агент, вводятся совместно с другими компонентами в загрузочную воронку экструдера или впрыскиваются уже в расплав полимера. Соагенты предпочтительно предварительно смешивают перед введением в смесь, полученную на стадии А. Предварительное смешение соагентов может проводиться в любой последовательности, однако предпочтительно первым в смеситель загружать соагент, находящийся в жидком агрегатном состоянии или имеющий более низкую вязкость. При этом предварительное смешение проводится при температуре от 20 до 150°C.

Предпочтительная температура смешения определяется вязкостью или температурой плавления смешиваемых компонентов. Например, нагрев компонентов может быть необходим, если при комнатной температуре они представляют собой высоковязкую жидкость, либо имеют температуру плавления выше комнатной температуры. Время перемешивания компонентов составляет от 1 до 60 минут, предпочтительно от 5 до 30 минут, более предпочтительно от 10 до 20 минут, при скорости оборотов мешалки от 50 до 300 об/мин, предпочтительно от 75 до 200 об/мин, более предпочтительно от 100 до 150 об/мин.

Экструзию проводят при температуре от 160 до 250°C, предпочтительно от 170 до 230°C, более предпочтительно от 180 до 210°C. При низкой температуре из-за высокой

вязкости расплава характерны высокие нагрузки на перерабатывающее оборудование, при высокой может происходить смещение равновесия реакции в сторону преобладания деструкции полипропилена или сшивки полифункционального агента. Предпочтительно использовать двухшнековый экструдер с отношением длины к диаметру шнека(L/D) не менее 48. Для компенсации недостаточной длины экструдера возможно использование дополнительных статических смесителей. Процесс экструзии осуществляют согласно стандартным технологиям с использованием оборудования, описанного, например, в источниках: «Переработка пластмасс». Шварц О., Эвелинг Ф-В., Фурт В., Глава 4. Экструзия термопластов. «Профессионал» С.-Пб. 2005 г.; «Техника переработки пластмасс». / под ред. Н.И. Басова и В. Броя. Глава 5. Экструзия. Москва Химия 1985 г.

Стадия В) - полученный на выходе из экструдера расплав охлаждают и гранулируют согласно стандартным технологиям, например, описанным в источнике «Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. 1.» Раздел 8. Процессы диспергирования. Гл. 8.6.3 Экструзионные агрегаты для гранулирования. Стр. 818-820. АНО НПО «Профессионал» С.-Пб. 2004 г.).

Полипропиленовая композиция, получаемая согласно настоящему изобретению, имеет высокую прочность расплава, что позволяет использовать ее при получении вспененных материалов, термоформованных изделий и изделий, получаемых методом выдувного формования. Использование заявляемой композиции при вспенивании позволяет получать пеноматериалы с меньшими значениями плотности. При выдувном формовании и термоформовании высокая прочность расплава позволяет получать более крупногабаритные изделия.

Примеры

Примеры 1-8

Состав и свойства композиций приведены в Таблице 1. Полипропилен ПП 21030, сополимер пропилена и этилена СЭП 23007, органический пероксид Luperox F40 (40 % концентрат 1,3-1,4-бис(третбутилпероксиизопропил)-бензола) смешивали в смесителе. Затем полученную смесь и предварительно полученную смесь N-Изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамина (ДФП) и этиленгликольмалеината (МЭГ) вводили в загрузочную воронку экструдера ZK-35 с диаметром шнеков 35 мм и отношением L/D=56. Все указанные смеси также содержали стабилизирующую систему (0,1 Irganox 1010 + 0,1 Irgafos 168). Скорость шнеков составляла 140 об/мин, температура по зонам варьировалась от 160 до 210°C. ТМПТА вводился с помощью жидкостного дозирующего насоса в седьмую зону экструдера.

Прочность расплава измерялась при температуре 210°C, показатель текучести расплава при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг.

Из Таблицы 1 видно, что при введении в смесь гомо- и статсополимера пропилена, инициатора и ТМПТА значение ПТР достаточно высоко (25 г/10 мин), прочность расплава при данных условиях измерить не удалось. При добавлении к модифицирующей системе ДФП (пример 2) происходит существенное снижение текучести расплава, что подтверждает выполняемую им роль регулятора деструкции полипропилена. При добавке к модифицирующей системе, указанной в примере 3, МЭГ показатель текучести расплава дополнительно снижается почти в три раза, при этом прочность расплава возрастает более чем в 4 раза, что косвенно говорит о формировании более совершенной разветвленной структуры, о вовлеченности МЭГ в процесс формирования боковых ответвлений цепи. В примере 6 дополнительно было введено 6 мас. % талька (по сравнению с примером 4), что не ухудшило прочность расплава и остальные показатели.

Для полипропиленовых композиций, включающих все обязательные компоненты согласно настоящему изобретению (примеры 3-8), полностью достигается заявляемый технический результат, который заключается в достижении таких свойств заявляемой композиции, как прочность расплава в диапазоне от 20 до 42 сН при 210°C, ПТР (230°C/2,16 кг) в диапазоне от 0,5 до 3,0 г/мин, модуль упругости в диапазоне от 1150 до 1400 МПа и предел текучести при растяжении в диапазоне от 31 до 34 МПа.

Таблица 1

Компоненты	Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6	Пр. 7	Пр. 8	по прототипу
ПП 21030	75	75	75	40	25	40	100	75	До 100
СЭП 23007	25	25	25	60	75	60	-	25	-
Luperox F40	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,1	0,2	-
ТМПА	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,5
ДФП	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,1	0,15	-
МЭГ	-	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,5	-
Тальк	-	-	-	-	-	6	-	-	-
Перокси дикарбонат	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3
Дитиокарбамат лантана	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
Свойства	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПТР, г/10 мин	25	3,0	1,1	0,46	0,37	1	2,3	3,0	4
M _с , сН	н/измерялся	7,3	32	35,2	31,3	42	21,0	25,1	32
σ _{рп} , Мпа	н/измерялся	34,7	33,4	31,3	31,3	32,4	н/измерялся	33,0	н/измерялся
ε _{рп} , %	н/измерялся	130	210	330	690	220	н/измерялся	200	н/измерялся
E _{изг} , МПа	н/измерялся	1480	1390	1240	1170	1420	н/измерялся	1410	н/измерялся
Изод с/н, Дж/м	н/измерялся	64	55	80	104	64	н/измерялся	57	н/измерялся

Формула изобретения

1. Полипропиленовая композиция с высокой прочностью расплава для получения термоформованных изделий и изделий, получаемых методом выдувного формования, включающая:

а) полимерную основу, включающую

- от 25 до 85 мас. % изотактического гомополимера пропилена с показателем текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг) от 1,5 до 30 г/10 мин,

- от 15 до 75 мас. % гомополимера или сополимера пропилена с этиленом с показателем текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг) от 0,1 до 1,1 г/10 мин;

б) от 0,01 до 0,5 мас. % инициатора радикальной прививки от количества полимерной основы;

в) от 0,3 до 5,0 мас. % сшивающего/разветвляющего агента, представляющего собой акрилат, содержащий две и более функциональные группы, от количества полимерной основы;

г) от 0,03 до 0,75 мас. % первичного и/или вторичного амина от количества полимерной основы;

д) от 0,3 до 7,5 мас. % эфира и/или полуэфира спирта и непредельной алифатической кислоты от количества полимерной основы;

е) от 0 до 20 мас. % необязательно другой добавки от количества полимерной основы.

2. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой изотактический гомополимер пропилена имеет показатель текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг) от 2 до 15 г/10

мин, предпочтительно от 2,5 до 8 г/10 мин.

3. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой гомополимер или сополимер пропилена с этиленом имеет показатель текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг) от 0,2 до 0,9 г/10 мин, предпочтительно от 0,3 до 0,7 г/10 мин.

5 4. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1-3, в которой содержание этилена в сополимере пропилена с этиленом составляет от 0,6 до 4,5 мас.%, предпочтительно от 1 до 4 мас.%, более предпочтительно от 1,5 до 3,5 мас.%.
10

5. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1-3, в которой содержание изотактического гомополимера пропилена в полимерной основе составляет от 40 до 80 мас. %, предпочтительно от 50 до 75 мас. %.

6. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1-3, в которой содержание гомополимера или сополимера пропилена с этиленом в полимерной основе составляет от 20 до 60 мас. %, предпочтительно от 25 до 50 мас. %.

15 7. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой в качестве инициатора радикальной прививки используют инициаторы с температурой полураспада от 140°C до 170°C в течение 0,1 часа.

8. Полипропиленовая композиция по п. 7, в которой в качестве инициатора радикальной прививки используют соединение, выбранное из группы: 1,3-1,4-бис (третбутилпероксиизопропил)-бензол, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексан, 20 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксинонан, дикумила пероксид, трет-бутилперокси-бензоат, ди-трет-бутила пероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутил-перокси) гексин, трет-бутил-кумил-пероксид.

9. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1, 7, 8, в которой содержание инициатора радикальной прививки составляет от 0,03 до 0,35 мас. % от количества 25 полимерной основы, предпочтительно от 0,05 до 0,2 мас. %.

10. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой в качестве акрилата, содержащего две и более функциональные группы, используют соединение, выбранное из группы триметилпропантриакрилат (ТМППА), пентаэритритолтриакрилат, 30 этоксилированный триметилпропантриакрилат, глицерилтриакрилат, изоцианурат триакрилат.

11. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1, 10, в которой содержание акрилата, содержащего две и более функциональные группы, составляет от 0,5 до 3,5 мас. % от количества полимерной основы, предпочтительно от 0,7 до 2,0 мас. %.

35 12. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой в качестве первичного и/или вторичного амина используют соединение, выбранное из группы триэтиламин, гексаметилендиамин, о-фенилендиамин, м-фенилендиамин, п-фенилендиамин, N-Изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин, N,N'-бутил-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1,4-диметилфенил)-п-фенилендиамин, N-(1,4-диметилфенил)-N-фенил-п-фенилендиамин.

40 13. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1, 12, в которой содержание первичного и/или вторичного амина составляет от 0,07 до 0,55 мас. % от количества полимерной основы, предпочтительно от 0,1 до 0,35 мас. %.

14. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой в качестве эфира и/или полуэфира сложного спирта и непредельной алифатической кислоты используют 45 соединение, выбранное из группы моноэтиленгликольмалеинат, монопропиленгликольмалеинат, диэтиленгликольмалеинат, тетраэтиленгликольмалеинат.

15. Полипропиленовая композиция по любому из пп. 1, 14, в которой содержание эфира и/или полуэфира сложного спирта и непредельной алифатической кислоты

составляет от 0,7 до 5,5 мас. % от количества полимерной основы, предпочтительно от 1,0 до 3,5 мас. %.

16. Полипропиленовая композиция по п. 1, в которой в качестве других добавок используют добавки, выбранные из группы, включающей стабилизаторы, наполнители, антистатика, нуклеаторы или их смеси.

17. Полипропиленовая композиция по п. 16, в которой в качестве стабилизаторов используют соединения, выбранные из группы пентаэритрит-тетраakis-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)-пропионат), трис (2,4-ди-трет-бутилфенил) фосфит, стеарат кальция.

18. Полипропиленовая композиция по п. 16, в которой наполнитель выбран из группы, включающей тальк, карбонат кальция, каолин или их смеси.

19. Полипропиленовая композиция по п. 1 или 16, в которой общее содержание других добавок составляет от 0,1 до 10 мас. % от количества полимерной основы.

20. Полипропиленовая композиция по п. 1, которая имеет прочность расплава от 20 до 42 сН при 210°C, показатель текучести расплава (ПТР 230°C/2,16 кг) от 0,5 до 3,0 г/мин, модуль упругости от 1150 до 1400 МПа и предел текучести при растяжении от 31 до 34 МПа.

21. Способ получения полипропиленовой композиции с повышенной прочностью расплава по любому из пп. 1-20, включающий следующие стадии:

А) смешение полимерной основы, инициатора и, необязательно, других добавок;

Б) смешение полученной на стадии А) смеси с остальными компонентами полипропиленовой композиции; и

В) гранулирование полученной полипропиленовой композиции.

22. Способ по п. 21, в котором полимерную основу используют в виде гранул или порошка.

23. Способ по п. 22, в котором полимерную основу используют в виде порошка.

24. Способ по п. 21, в котором смешение на стадии А) осуществляют в ленточном, шнековом или центробежном смесителе.

25. Способ по п. 21, в котором смешение на стадии А) осуществляют при температуре от 0 до 90°C.

26. Способ по п. 21, в котором смешение компонентов осуществляют при скорости смешения от 50 до 4500 оборотов в минуту.

27. Способ по п. 21, в котором смешение на стадии Б) осуществляют в экструдере.

28. Способ по п. 21, в котором смешение на стадии Б) осуществляют при температуре от 160 до 250°C, предпочтительно от 170 до 230°C, более предпочтительно от 180 до 210°C, в двухшнековом экструдере с отношением длины к диаметру шнека не менее 48.

29. Способ по п. 21, в котором первичные и/или вторичные амины, эфир и/или полуэфир спирта и непредельной алифатической кислоты и сшивающий/разветвляющий агент вводят в загрузочную воронку экструдера совместно с другими компонентами.

30. Способ по п. 21, в котором первичные и/или вторичные амины, эфир и/или полуэфир спирта и непредельной алифатической кислоты и сшивающий/разветвляющий агент вводят в расплав полимера.

31. Способ по п. 21, в котором первичные и/или вторичные амины и эфир и/или полуэфир спирта и непредельной алифатической кислоты предварительно смешивают перед введением в смесь, полученную на стадии А).

32. Способ по п. 31, в котором предварительное смешение первичных и/или вторичных аминов и эфира и/или полуэфира спирта и непредельной алифатической кислоты осуществляют при температуре от 20 до 150°C.

33. Способ по п. 31, в котором первичные и/или вторичные амины и эфир и/или полуэфир спирта и непредельной алифатической кислоты предварительно смешивают при скорости вращения от 50 до 300 оборотов в минуту, предпочтительно от 75 до 200 оборотов в минуту, более предпочтительно от 100 до 150 оборотов в минуту.

5 34. Композиция с повышенной прочностью расплава, полученная способом по п. 21.

35. Изделие, выполненное из композиции по любому из пп. 1-20, 34, где изделие получено методом, выбранным из метода вспенивания, метода термоформования, метода выдувного формования.

10

15

20

25

30

35

40

45