

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **045178**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.10.31**

(21) Номер заявки  
**202092942**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.06.11**

(51) Int. Cl. **C08F 10/06** (2006.01)  
**C08F 8/50** (2006.01)  
**C08K 5/14** (2006.01)  
**C08K 3/012** (2018.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08L 23/14** (2006.01)

---

(54) **КОМПОЗИЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА, ПРИГОДНЫЕ ДЛЯ ВСПЕНИВАНИЯ**

---

(31) **18176724.5**

(32) **2018.06.08**

(33) **EP**

(43) **2021.03.24**

(86) **PCT/EP2019/065152**

(87) **WO 2019/234256 2019.12.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЛЮММУС НОВОЛЕН  
ТЕКНОЛОДЖИ ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:  
**Найдхёфер Михаэль, Йёррес Фолькер  
Хайнрих (DE)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) JP-A-2002080609  
JP-A-2002080610  
JP-A-2002308947  
US-A1-2007197731  
EP-A2-2371898  
US-A-5804304  
US-A1-2005171284

---

(57) Изобретение относится к способу получения сополимера пропилена, включающему экструзию расплавленного сополимера пропилена и композиции, состоящей по меньшей мере из одного пероксидикарбоната и по меньшей мере из одного органического пероксида, а также к сополимеру пропилена, полученному данным способом. Экструзия осуществляется путем экструзии сополимера пропилена, добавления композиции к сополимеру пропилена и экструзии расплава сополимера пропилена в присутствии композиции.

**B1**

**045178**

**045178**

**B1**

### Уровень техники область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения сополимера пропилена, а также к сополимерам пропилена, полученным таким способом. Сополимер пропилена подходит для ряда областей применения и технологических процессов, включая процессы вспенивания, такие как, например, процессы инжекционного вспенивания. Однако сополимер пропилена может быть использован и в других областях применения и технологических процессах.

### Уровень техники

Полипропилены, такие как, например, полипропилены, полученные с использованием катализаторов Циглера-Натта, могут иметь высокую молекулярную массу и широкое молекулярно-массовое распределение, таким образом, имея высокую вязкость расплава, о чем свидетельствует низкая скорость течения расплава (MFR). Эти свойства нежелательны при обработке пропиленовых полимеров в некоторых областях применения продуктов, таких как, например, литье, пленки и волокна. Например, в процессах литья под давлением и вспенивания под давлением полипропилен должен иметь высокий MFR, то есть низкую вязкость расплава при заданной температуре расплава, чтобы облегчить заполнение узкополостных форм, тем самым сокращая время производственного цикла. Поэтому были разработаны способы снижения молекулярной массы и сужения молекулярно-массового распределения путем изменения реологии полипропилена, например путем снижения вязкости полипропилена в жидкой фазе. Увеличение скорости течения расплава отвечает за улучшение текучести полипропиленов. Это изменение реологии для улучшения характеристик текучести полипропиленов, делающее полипропилен более подходящим для некоторых применений продукта, описывается как "модификация" реологии полипропилена. Снижение вязкости полипропилена также описывается как "висбрекинг" или "расщепление". Снижение вязкости обычно применяется к полипропилену.

В настоящей заявке реологическая модификация предназначена для обозначения любой реологической модификации, включая "висбрекинг" и сшивание полипропиленов, в частности сополимеров пропилена, которые также могут сопровождаться побочными реакциями расщепления.

Известно использование органических пероксидов для реологической модификации полипропиленов.

Известным процессом висбрекинга полиолефинов является экструзия, осуществляемая при температуре около 190-260°C в присутствии органического пероксидного соединения. Пример этого процесса описан в документе AU 5141785 A, который относится к способу контролируемого снижения средней молекулярной массы и изменения молекулярно-массового распределения гомополимеров или сополимеров альфа-моноолефина C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> путем добавления пероксида, такого как 2,5-диметил-2,5-ди(т-бутилперокси)гексана, непрерывно с заданной циклической скоростью к полимеру или сополимеру и нагревания смеси в экструдере расплава.

Кроме того, при обработке полипропиленов методом инжекционного вспенивания, экструзионного вспенивания, термоформования, экструзионного покрытия или выдувного формования желательны высокая прочность расплава и растяжимость. Например, применительно к процессам вспенивания, если полипропилен обладает высокой прочностью расплава, то стенки растущих пенопластовых ячеек будут более устойчивы и не будут разрушаться. Кроме того, может быть достигнута более тонкая морфология пены и, следовательно, полипропиленовая пена с более низкой плотностью, что экономит материальные затраты, а также энергию.

Как правило, прочность расплава полипропилена может быть увеличена за счет увеличения молекулярной массы и/или за счет расширения молекулярно-массового распределения и/или за счет введения длинных цепных ветвей. Известно, что для получения длинноцепочечного разветвления в полипропилене линейный полипропилен модифицируют реакцией с пероксидикарбонатами в двухшнековом экструдере. Этот тип модификации описан A. D. Gotsis и др., Effect of long chain branching on the processability of on the processability of polypropylene in thermoforming, Polymer Engineering and Science, май 2004, том 44, № 5, стр. 973, который показывает, что прочность расплава, упругость и деформационное упрочнение увеличиваются с увеличением числа длинноцепочечных ветвей на основной цепи. О наличии длинноцепочечной разветвленности в полимере и, следовательно, прочности его расплава может свидетельствовать коэффициент упругости (ER) полимера, который увеличивается с увеличением прочности расплава.

WO 99/27007 A1 описывает процесс экструзии для повышения прочности расплава полипропилена, включающий смешивание полипропилена по меньшей мере с одним пероксидикарбонатом и взаимодействии полипропилена и пероксидикарбоната при температуре от 150 до 300°C.

Однако как пероксидный висбрекинг для увеличения MFR, так и реакция полипропилена с пероксидикарбонатом для введения длинноцепочечной разветвленности независимо связаны с изменением цвета. Об изменении цвета свидетельствует увеличение индекса желтизны (YI). Желтый цвет всегда воспринимается пользователями как потеря качества оптического внешнего вида.

Кроме того, известно, что увеличение расхода расплава, наблюдаемое при пероксидном висбрекинге, как правило, получается за счет коэффициента упругости. Этот нежелательный эффект может быть связан с тем, что коэффициент упругости является функцией не только разветвленности длинных цепей, но и распределения молекулярной массы, а также с тем, что пероксидный висбрекинг сужает распреде-

ление молекулярной массы, что отрицательно сказывается на коэффициенте упругости. Действительно, коэффициент упругости увеличивается с расширением молекулярно-массового распределения. Таким образом, поскольку пероксидный висбрекинг приводит к сужению молекулярно-массового распределения, пероксидный висбрекинг отрицательно влияет на коэффициент эластичности. С другой стороны, введение длинноцепочечной разветвленности оказывает негативное влияние на MFR, поскольку MFR обычно уменьшается с введением длинноцепочечной разветвленности.

Таким образом, известные способы получения полипропилена в условиях экструзии не позволяют получить полипропилен, имеющий повышенный MFR и повышенный ER при ограничении изменения цвета.

Учитывая вышеизложенное, по-прежнему существует необходимость разработки способов получения полипропилена, и, в частности, сополимера полипропилена, простой реакцией в условиях экструзии, приводящей к получению полипропилена, имеющего повышенную вязкость расплава и прочность расплава при сохранении изменения цвета на приемлемом для пользователей уровне.

### **Сущность изобретения**

Заявитель неожиданно обнаружил, что при использовании композиции, практически содержащей по меньшей мере один пероксидкарбонат и по меньшей мере один органический пероксид, и при контакте сополимера пропилен с композицией в условиях экструзии может быть получен сополимер пропилен, имеющий уникальное сочетание вязкости расплава, прочности расплава и низкого изменения цвета. Эта уникальная комбинация может быть, например, желательна при литье под давлением пенопласта. В этих применениях желательна текучесть для легкого заполнения узкополостных форм в сочетании с высокой прочностью расплава, позволяющей строить устойчивые стенки растущих пенопластовых ячеек и низким изменением цвета для достижения привлекательных оптических свойств.

Недавно изобретатели испытали композиции, практически содержащие по меньшей мере один пероксидкарбонат и по меньшей мере один органический пероксид в процессе экструзии сополимера пропилен, и были удивлены, обнаружив, что такие композиции работают значительно и неожиданно лучше, с точки зрения изменения цвета, чем можно было бы предсказать. Действительно, специалист в данной области ожидал бы, что реакция сополимера пропилен со смесью, по меньшей мере, одного пероксидкарбоната и, по меньшей мере, одного органического пероксида приведет к изменению цвета, обозначенного YI, по меньшей мере, таким же сильно, как сумма YI, полученная в результате действия, оказываемого, по меньшей мере, одним пероксидкарбонатом, и YI, полученного в результате действия, оказываемого, по меньшей мере, одним органическим пероксидом. Напротив, были неожиданно получены значения YI ниже суммы YI, возникающих в результате действия по меньшей мере одного пероксидкарбоната, и YI, возникающих в результате действия по меньшей мере одного органического пероксида.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения настоящее изобретение относится к способу получения сополимера пропилен, включающему экструзию расплавленного полипропилена и композицию, практически содержащую по меньшей мере один пероксидкарбонат и по меньшей мере один органический пероксид. Термин "практически содержащий" означает, что в композиции отсутствует какой-либо дополнительный компонент, реагирующий с сополимером пропилен. Например, в композиции может присутствовать больше пероксидкарбонатов и/или больше органических пероксидов. Кроме того, в композиции могут также присутствовать один или несколько разбавителей и/или одна или несколько полимерных добавок, таких как, например, стабилизаторы, поглотители кислот, нуклеирующие агенты, антистатики, агенты скольжения, антиблокирующие агенты и/или агенты разделительной смазки для пресс-формы. Однако компоненты, реагирующие с сополимером пропилен, кроме пероксидкарбонатов и органических пероксидов, в композиции отсутствуют. Так, например, в состав не входят прививочные агенты. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция состоит по меньшей мере из одного пероксидкарбоната и по меньшей мере одного органического пероксида.

С одной стороны, выбранная композиция приводит, по меньшей мере, к ослаблению негативного воздействия, оказываемого сужением молекулярно-массового распределения на ER, вызванного, по меньшей мере, одним органическим пероксидом при использовании в одиночку, причем ER уменьшается с сужением молекулярно-массового распределения. С другой стороны, выбранная композиция приводит, по меньшей мере, к ослаблению соответствующего негативного воздействия, оказываемого по меньшей мере одним пероксидкарбонатом на MFR при использовании в одиночку, причем MFR уменьшается при использовании по меньшей мере одного пероксидкарбоната.

Кроме того, оба эффекта достигаются без ожидаемого изменения цвета.

Соответственно, сополимер пропилен, модифицированный таким способом, может представлять собой MFR и ER, которые оба выше соответствующих свойств, показанных сополимером до модификации, и в то же время представлять собой малое изменение цвета. Действительно, было неожиданно обнаружено, что YI сополимера пропилен, полученного с использованием композиции, практически содержащей по меньшей мере один пероксидкарбонат и по меньшей мере один органический пероксид, значительно ниже суммы YI, полученной в результате действия по меньшей мере одного пероксидкарбоната, и YI, полученной в результате действия по меньшей мере одного органического пероксида. Например, MFR и ER могут быть увеличены при сохранении YI, равного или ниже 6,5.

В настоящем описании и в следующей формуле изобретения термин "сополимер пропилена" используется для обозначения сополимера пропилена или смесей сополимеров пропилена, содержащих по меньшей мере 50 мас.% сополимеризованного пропилена.

Экструзия расплавленного сополимера пропилена и композиции предназначена для обозначения экструзии сополимера пропилена в расплавленном состоянии в присутствии композиции. Экструзия может осуществляться в экструдере или в любом другом устройстве для обработки расплава. В обоих случаях экструзия осуществляется в условиях экструзии.

Согласно настоящему раскрытию, экструзия расплавленного сополимера пропилена и композиции может быть выполнено путем экструзии сополимера пропилена, который может быть, например, в исходной форме порошка или гранул, добавления вышеупомянутой композиции к сополимеру пропилена и экструзии расплава сополимера пропилена в присутствии указанной композиции. В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления добавление композиции к сополимеру пропилена может быть, например, выполнено после экструзии сополимера пропилена. Однако согласно другим вариантам осуществления добавление композиции к сополимеру пропилена может быть, например, выполнено до или во время экструзии сополимера пропилена. В любом случае, согласно настоящему раскрытию, как по меньшей мере пероксидкарбонат, так и по меньшей мере один органический пероксид добавляются в виде композиции, т.е. они добавляются одновременно.

Такой способ, определенный в первом аспекте изобретения, эффективен для реологической модификации сополимера пропилена, включая расщепление полипропилена и/или сшивание и/или разветвление длинной цепи, не приводя к неприемлемым уровням окраски.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один пероксидкарбонат является твердым или жидким при комнатной температуре.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один пероксидкарбонат имеет период полураспада в хлорбензоле один час или менее при температуре от 55 до 75°C. Например, по меньшей мере один пероксидкарбонат может иметь период полураспада в хлорбензоле один час или менее, например от 0,1 до 1 ч, при температуре от 60 до 70°C.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один органический пероксид является твердым или жидким при комнатной температуре.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один органический пероксид имеет период полураспада в хлорбензоле один час или менее при температуре от 125 до 155°C. Например, по меньшей мере один органический пероксид может иметь период полураспада в хлорбензоле один час или менее, например от 0,1 до 1 ч, при температуре от 130 до 150°C.

Когда композиция практически содержит по меньшей мере один пероксидкарбонат и по меньшей мере один органический пероксид, имеющий подобранную кинетику, сополимер пропилена имеет еще более усиленные MFR и ER и ограниченный YI.

Кроме того, независимо от типа образцовых соединений, используемых в композиции, путем регулирования количества по меньшей мере одного органического пероксида и/или по меньшей мере одного пероксидкарбоната по отношению к количеству полипропилена могут быть получены индивидуальные свойства, которые могут быть выбраны в зависимости от применения полипропилена.

Так, например, согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция, используемая в способе настоящего изобретения, может быть добавлена к сополимеру пропилена таким образом, что количество по меньшей мере одного органического пероксида по отношению к количеству сополимера пропилена достигает заданного значения. Например, композиция может быть добавлена к сополимеру пропилена таким образом, что количество по меньшей мере одного органического пероксида, добавленного к сополимеру пропилена, колеблется от 50 ч./млн (частей на миллион) до 2000 ч./млн по отношению к количеству сополимера пропилена, где ч./млн по меньшей мере одного органического пероксида в настоящем раскрытии и в следующих формулах формулы изобретения указывает мг по меньшей мере одного органического пероксида сырья/кг сырья сополимера пропилена. Когда количество по меньшей мере одного органического пероксида, добавленного к полипропилену, ниже 50 ч./млн, висбрекинг может быть недостаточным, в то время как когда количество по меньшей мере одного органического пероксида, добавленного к полипропилену, выше 2000 ч./млн, может наблюдаться чрезмерное расщепление сополимера пропилена. Например, когда экструзия выполняется в экструдере, то способ, согласно одному или нескольким вариантам осуществления, может дополнительно включать подачу сополимера пропилена и композиции в экструдер таким образом, чтобы было достигнуто заданное соотношение между по меньшей мере одним органическим пероксидным сырьем и сополимером пропилена (например, от 100 ч./млн до 1500 ч./млн, например, от 150 ч./млн до 1250 ч./млн, например от 200 до 1000 ч./млн).

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция может быть добавлена к сополимеру пропилена таким образом, чтобы количество по меньшей мере одного пероксидкарбоната по отношению к количеству сополимера пропилена достигало заданного значения. Например, композиция может быть добавлена к пропиленовому сополимеру, так что количество по крайней мере одного

пероксидикарбоната добавлены к полимеру составляет от 500 ч./млн до 50000 ч./млн относительно количества сополимера пропилена, где промилле, по крайней мере, одного пероксидикарбоната, в настоящем изобретении, и в следующей формуле изобретения, обозначает мг по меньшей мере один сырья пероксидикарбоната/кг сырья сополимера пропилена. Когда количество по меньшей мере одного пероксидикарбоната, добавленного к сополимеру пропилена, ниже 500 ч./млн, то существенного влияния на ER не наблюдается, в то время как когда количество по меньшей мере одного органического пероксидикарбоната, добавленного к сополимеру пропилена, выше 50000 ч./млн, наблюдаются чрезмерные побочные реакции образования и обесцвечивание. Например, когда экструзия выполняется в экструдере, способ, согласно одному или нескольким вариантам осуществления, может дополнительно включать подачу сополимера пропилена и композиции в экструдер таким образом, чтобы было достигнуто заданное соотношение между по меньшей мере одним пероксидикарбонатным сырьем и сополимером пропилена (например, от 1500 ч./млн до 30000 ч./млн, например, от 2500 ч./млн до 25000 ч./млн, например, от 5000 ч./млн до 20000 ч./млн).

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция может быть добавлена к сополимеру пропилена таким образом, чтобы количество композиции по отношению к количеству сополимера пропилена достигало заданного значения. Например, композиция может быть добавлена к пропилену таким образом, что количество композиции, добавленной к сополимеру пропилена, колеблется от 550 ч./млн до 52000 ч./млн по отношению к количеству сополимера пропилена, где ч./млн композиции, в настоящем раскрытии и в следующей формуле изобретения, указывает мг сырья композиции/кг сырья сополимера пропилена. Например, когда экструзия выполняется в экструдере, то способ, согласно одному или нескольким вариантам осуществления, может дополнительно включать подачу сополимера пропилена и композиции в экструдер таким образом, чтобы было достигнуто заданное соотношение между сырьем композиции и сырьем сополимером пропилена (например, от 1650 ч./млн до 31500 ч./млн, например, от 2650 ч./млн до 26250 ч./млн, например, от 5200 до 21000 ч./млн).

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления композиция может быть добавлена к сополимеру пропилена перед экструзией. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция может быть добавлена к сополимеру пропилена во время экструзии.

В соответствии с одним или более вариантами осуществления способ включает экструзию расплавленного сополимера пропилена в присутствии композиции практически состоящей из, например, включающей в себя по меньшей мере один пероксидикарбонат, например, любой из типичных пероксидикарбонатов, указанных ниже, и по меньшей мере одного органического пероксида, например, любого из примерных органических пероксидов, перечисленных ниже.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция содержит от 0,1 до 80% по массе по меньшей мере одного пероксидикарбоната, например любого из приведенных ниже типичных пероксидикарбонатов, и от 20 до 99% по массе по меньшей мере одного органического пероксида, например, любого из приведенных ниже типичных органических пероксидов.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один пероксидикарбонат и/или по меньшей мере один органический пероксид содержат заданное процентное содержание активного кислорода по отношению к общему весу пероксидикарбоната(ов) и по отношению к общему весу органического пероксида(ов) соответственно.

Активный кислород - это количество кислорода, содержащееся в молекуле органического пероксида, которое доступно для образования свободных радикалов. Это представлено как процентное содержание по массе одного из элементарных кислородов, содержащихся в пероксигруппе. Один из атомов кислорода в каждой пероксидной группе считается активным. В настоящем описании и в следующей формуле изобретения активный кислород (A[O]) по меньшей мере в одном органическом пероксиде/по меньшей мере в одном пероксидикарбонате используется для указания количества кислорода, содержащегося в молекуле органического пероксида/пероксидикарбоната, которое является теоретически максимальным доступным для образования свободных радикалов. Это значение вычисляется из количества активного кислорода на основе химической структуры(ов) органического пероксида(ов)/пероксидикарбоната(ов) в смеси, т.е.:

$$A[O] (\text{мас.}\%) = 16p/m \cdot 100, \text{ где}$$

p - число пероксидных групп в молекуле, а

m - молекулярная масса органического пероксида/пероксидикарбоната.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, композиция практически содержит по меньшей мере один пероксидикарбонат, по меньшей мере один органический пероксид и один или несколько дополнительных компонентов, таких как, например, разбавители. Кроме того, когда по меньшей мере один пероксидикарбонат и по меньшей мере один органический пероксид представлены в такой форме, m - молекулярная масса органического пероксида/пероксидикарбоната, т.е. без дополнительных компонентов.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один пероксидикарбонат содержит до 11 мас.% активного кислорода по отношению к общей массе пероксидикарбоната(ов).

Например, по меньшей мере один пероксидикарбонат может содержать от 2,0 до 5,0%, например от

2,3 до 5,0%, например от 2,5 до 5,0%, например от 2,3 до 4,5%, например от 2,6 до 4,0% по массе активного кислорода по отношению к общей массе органического пероксиддикарбоната(ов).

В соответствии с одним или более вариантами осуществления по меньшей мере один пероксидикарбонат может иметь формулу P1-OC(O)OOC(O)O-R2, где R1 и R2 независимо выбраны из группы, включающей CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>), c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Z-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC(O)]<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-оксо-1,3-диоксолан-4-CH<sub>2</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H<sub>2</sub>C=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 4-[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, c-C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(CH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-5-CH<sub>3</sub>-c-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSH<sub>2</sub>, где i=изо, t=третичный, Z=цис, and c=цикло.

При необходимости может быть использована комбинация пероксидикарбонатов.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один пероксидикарбонат может быть выбран из группы, включающей дицетилпероксидикарбонат, бис(4-трет-бутилциклогексил) пероксидикарбонат, димиристилпероксидикарбонат и их комбинации.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один органический пероксид содержит по меньшей мере 5%, например более 8%, по массе активного кислорода по отношению к общей массе органического пероксида(ов). Например, по меньшей мере один органический пероксид может содержать от 8 до 23%, например от 8 до 22%, например от 8 до 21%, например от 9 до 22%, например от 9 до 21%, например от 9 до 20%, например от 9 до 15%, по массе активного кислорода по отношению к общей массе органического пероксида(ов).

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один органический пероксид отличается от по меньшей мере одного пероксидикарбоната.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один органический пероксид содержит по меньшей мере один диалкилпероксид.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один органический пероксид выбирают из группы, включающей 2,5-диметил-2,5-ди(т-бутилперокси)гексан, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексин-3, ди(трет-бутил) пероксид, ди(трет-амил) пероксид; трет-бутилкумилпероксид, ди(трет-бутилперокси-изопропил)-бензол, дикумилпероксид, 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан, 3,6,9-триметил-3,6,9-Трис(этил и/ или пропил)-1,4,7-трипероксонан, 3,3,5,7,7-пентаметил-1,2,4-триоксепан, замещенные 1,2,4-триоксациклогептаны и их комбинации.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере один органический пероксид выбирают из группы, включающей 2,5-диметил-2,5-ди(т-бутилперокси)гексан, 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан, 3,6,9-триметил-3,6,9-трис(этил и/ или пропил)-1,4,7-трипероксонан, ди(трет-бутил) пероксид и их комбинации.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция, практически содержащая по меньшей мере один пероксидикарбонат и по меньшей мере один органический пероксид, может дополнительно содержать стабилизаторы, раскислители, зародыши кристаллизации, антистатики, антифрикционные добавки, антиблокирующие агенты и/или разделительные смазки для пресс-формы.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления способ включает экструзию расплавленного сополимера пропилена в присутствии композиции, практически содержащей, например, по меньшей мере один пероксидикарбонат и по меньшей мере один органический пероксид и по меньшей мере один опциональный стабилизатор.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция может быть получена путем добавления по меньшей мере одного пероксидикарбоната к по меньшей мере одному органическому пероксиду или наоборот. Например, когда используется более одного пероксидикарбоната, то множество пероксидикарбонатов может быть сначала объединено вместе, а затем добавлено по меньшей мере к одному органическому пероксиду. Если используется более одного органического пероксида, то перед добавлением пероксидикарбоната(ов) можно сначала объединить несколько органических пероксидов.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления экструзия может выполняться в присутствии одной или нескольких полимерных добавок. Примерные добавки могут включать, например, наполнители, антиоксиданты, фунгициды, бактерициды, армирующие агенты, антистатики, термостабилизаторы, УФ-стабилизаторы, усилители потока, красители и другие добавки или технологические средства, известные специалистам в данной области.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзия может выполняться в экструдере при заданных условиях экструзии, подходящих для экструзии сополимера пропилена, таких как, например, как при заданной температуре экструзии и при заданном давлении экструзии. Применительно к экструдеру, если не указано иное, в настоящем описании и в нижеследующей формуле изобретения примерные температуры и давления экструзии предназначены для указания температуры и давления в цилиндре.

В зависимости от MFR полимера, пропускной способности экструдера и конструкции шнека экструзия может выполняться, например, при температуре экструзии от 150 до 300°C, например от 160 до

250°C, например от 170 до 240°C и, например, от 180 до 220°C.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления условия экструзии могут варьироваться по длине экструдера. Например, температура экструзии может увеличиваться или уменьшаться по меньшей мере на части пути экструзии, который может проходить вдоль различных зон экструдера.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления в каждой зоне экструдера температура может быть установлена в пределах заданного диапазона температур.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления экструдер может включать в себя по порядку зону подачи, зону транспортировки твердого тела, зону сжатия твердого тела, зону плавления, зону транспортировки расплава, по меньшей мере одну зону декомпрессии, зону сжатия расплава и зону литья. Зона подачи подает порошок или гранулы сополимера пропилена в экструдер и может поддерживаться при заданной температуре, чтобы избежать того, что порошок или гранулы сополимера пропилена станут липкими или расплавятся, а также чтобы гарантировать, что пероксид не начнет реагировать. Зона, транспортировки твердой фазы, переносит порошок сополимера пропилена или гранулы к зоне сжатия. Зона, транспортировки твердой фазы, создает давление на порошок или гранулы сополимера пропилена, в то время как большая часть сополимера пропилена плавится в зоне плавления, а зона транспортировки расплава плавит последние частицы сополимера пропилена и смешивает их до однородной температуры и состава. По крайней мере одна зона декомпрессии позволяет расплавленному сополимеру пропилена быть декомпрессированным. Зона сжатия расплава создает давление в расплаве сополимера пропилена, а зона литья формирует расплавленный сополимер пропилена в желаемую форму для сбора.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления экструдер может также содержать дополнительную зону плавления и/или дополнительную зону сжатия, расположенную ниже по потоку от по меньшей мере одной зоны декомпрессии, и дополнительную зону транспортировки расплава, расположенную ниже по потоку от дополнительной зоны плавления. Дополнительная зона сжатия может служить для повторного сжатия расплава, чтобы получить расплав через сопротивление сетчатых фильтров и матрицы, а дополнительная зона транспортировки расплава может служить для дальнейшего смешивания до однородной температуры и состава.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления экструдер может содержать две зоны декомпрессии. Две зоны декомпрессии могут быть разделены зоной смешивания или могут быть непосредственно смежными зонами декомпрессии.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 30 до 200°C, например от 30 до 50°C, в зоне подачи экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 160 до 220°C в зоне транспортировки твердого тела экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 180 до 240°C в зоне сжатия твердого тела экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 210 до 280°C в зоне плавления экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 210 до 260°C в зоне транспортировки расплава экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 210 до 260°C в зоне декомпрессии экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 180 до 260°C в зоне сжатия расплава экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления экструзию осуществляют при температуре от 180 до 280°C в зоне литья экструдера.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления температурный профиль вдоль экструдера может содержать комбинацию одного или нескольких из этих примерных диапазонов температур в различных зонах экструдера.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления условия экструзии могут включать, например, температуру зоны подачи от 30 до 200°C, например от 30 до 50°C, зону транспортировки твердого тела от 180 до 220°C, зону сжатия твердого тела от 180 до 220°C, температуру зоны плавления от 210 до 280°C, зону транспортировки расплава от 210 до 260°C, температуру зоны декомпрессии от 210 до 260°C, температуру зоны сжатия расплава от 210 до 260°C, и температуру зоны литья от 180 до 280°C.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления условия экструзии могут варьироваться до и после введения композиции в экструдер. Например, условия экструзии могут содержать первый температурный профиль до введения композиции в экструдер и второй, другой температурный профиль после введения композиции в экструдер. Например, оба профиля могут иметь любое из приведенных выше примерных значений. Независимо от или в сочетании с возможным изменением темпера-

туры по длине экструдера, также давление экструзии может изменяться по длине экструдера. Например, условия экструзии могут включать давление в зоне подачи 1 бар (атмосферное давление) и зону сжатия расплава от 30 бар до 150 бар. Остальные зоны могут иметь давления, промежуточные по отношению к примерным давлениям зоны подачи и зоны сжатия расплава.

Условия экструзии могут дополнительно включать интенсивное перемешивание в экструдере. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления достаточное перемешивание может быть получено путем установки окружной скорости шнека экструдера в диапазоне от 2 до 6 м/с.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, по меньшей мере одна зона декомпрессии может содержать зону вентиляции, например, включающую по меньшей мере один вентиляционный порт или множество вентиляционных портов. По меньшей мере одна зона декомпрессии может, например, располагаться примерно на две трети вниз по шнеку экструдера. Зона декомпрессии позволяет газам, таким как летучие вещества, выходить из расплавленного полипропилена через зону вентиляции, например через одно или несколько вентиляционных отверстий, предусмотренных в зоне вентиляции.

Однако высококачественный сополимер пропилена, как описано выше, может быть получен даже без вентиляции экструдера через вентиляционные или вакуумные отверстия и без установления заданного вакуума в зоне вентиляции экструдера.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления сополимер пропилена может быть выбран из группы, включающей сополимеры пропилена с другими олефинами, такими как изомеры этилена, 1-бутена, 2-бутена и пентена, и, например, сополимеры пропилена с этиленом.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления сополимер пропилена может быть случайным сополимером пропилена, сополимером ударопрочного полипропилена, терполимером пропилена и их комбинациями. Случайные сополимеры пропилена, также известные как статистические сополимеры пропилена, представляют собой полимеры, в которых пропилен и сомономер(ы) случайным образом распределены по всей полимерной цепи в соотношениях, соответствующих соотношению подачи пропилена к сомономер(ам). Ударопрочные сополимеры, также известные как гетерофазные сополимеры, содержат пропиленовый гомополимер или сополимерную матрицу, в которой диспергирован пропиленовый сополимер. Например, гетерофазные сополимеры могут содержать до 40 мас.% этиленпропиленового каучука (EPR), глубоко диспергированного в матрице, например изготовленной из гомополимера. Терполимеры пропилена могут содержать сополимеры пропилена с этиленом и еще одним олефином.

Статистические сополимеры и ударопрочные сополимеры могут быть изготовлены любым известным способом.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления сополимер пропилена, прежде чем быть модифицированным любым из вариантов осуществления композиции, может иметь начальный MFR, измеренный в соответствии с ISO 1133 при нагрузке 2,16 кг при 230°C, примерно от 0,2 до примерно 100 г/10 мин, например от 0,2 до 50 г/10 мин, например от 0,2 до 20 г/10 мин.

В приведенном ниже описании и формуле изобретения, если не указано иное, MFR представляет собой MFR, измеренный в соответствии с ISO 1133 с нагрузкой 2,16 кг при температуре 230°C.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления сополимер пропилена после модификации любым из вариантов осуществления композиции может иметь конечный MFR до 5000% выше начального MFR. В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления конечный MFR может составлять от 50 до 2000 г/10 мин, например, от 20 до 100 г/10 мин, например, от 5 до 30 г/10 мин.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления порошок или гранулы сополимера пропилена и композиция могут подаваться в экструдер, который может быть, например, одношнековым или двухшнековым экструдером, отдельно или в комбинации.

При подаче в комбинации порошок или гранулы сополимера пропилена и композиция могут быть опционально предварительно смешаны, например, при температуре от 30 до 40°C.

Порошок или гранулы сополимера пропилена и композиция могут подаваться отдельно в экструдер с заданной скоростью подачи. Например, скорость подачи сополимера пропилена может быть установлена в диапазоне от 2 до 500 кг/ч для лабораторных экструдеров и в диапазоне от 5 до 100 т/ч для промышленных экструдеров, а скорость подачи композиции может быть скорректирована для получения конечной гранулы, имеющей желаемый MFR.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления композиция, подаваемая отдельно от сополимера пропилена, может добавляться в экструдер непрерывным или прерывистым способом, ступенчато или постепенно. Например, композицию можно добавлять в экструдер в соответствии с заданной частотой.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, температуры различных зон экструдера, которые могут иметь вышеупомянутые примерные диапазоны температур в установившемся состоянии, могут быть установлены на более низких значениях до введения композиции. Например, температуры различных зон экструдера могут быть установлены в пределах температур, которые по меньшей мере на 10-20°C ниже соответствующих стационарных температур экструзии. Однако композиция может



быть введена и после того, как температуры различных зон экструдера достигнут установившихся диапазонов температур.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления скорость подачи композиции в экструдер может быть постепенно увеличена до заданного значения, которое может изменяться в зависимости от желаемого конечного MFR гранулы. Конечный MFR может быть измерен с помощью онлайн-нового реометра, например, установленного в зоне штампа экструдера.

Перед увеличением скорости подачи композиции в экструдер до установившегося значения температуры барабана и матрицы могут либо поддерживаться при тех же температурах, установленных до введения композиции, либо могут быть дополнительно снижены, например, еще на 10-20°C.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления способ может дополнительно включать введение воды в экструдер. Таким образом, может быть получена усиленная равномерная дезактивация любых активных сайтов катализатора.

Согласно еще одному аспекту настоящего раскрытия, настоящее раскрытие относится к сополимеру пропилена, имеющему MFR по меньшей мере 20,0 г/10 мин, ER по меньшей мере 1,2 дин/см<sup>2</sup> и YI ниже 6,5, например, ниже 6,2.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, MFR может быть по меньшей мере 20,0 г/10 мин, ER может быть по меньшей мере 1,5 дин/см<sup>2</sup>, например по меньшей мере 1,5 дин/см<sup>2</sup>, и YI может быть ниже 6,2, например ниже 6,0.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления, MFR составляет не менее 20,0 г/10 мин, а ER-более 2 дин/см<sup>2</sup>. В любом из этих вариантов осуществления YI может быть, например, ниже 7, например, ниже 6,5, например, ниже 6,0.

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления разветвленный сополимер пропилена может быть любым из приведенных выше образцовых сополимеров.

Дальнейшие варианты осуществления определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

#### **Описание вариантов способов осуществления**

Следующие примеры способов получения сополимера пропилена приведены для иллюстрации, но не для ограничения.

Приведенные примеры показывают улучшенное сочетание свойств сополимеров пропилена, полученных методами в соответствии с вариантами осуществления настоящего раскрытия.

Примеры также показывают улучшенное сочетание свойств сополимеров пропилена, полученных способами в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, по сравнению с обычными методами, использующими только органический пероксид, и с обычными способами, использующими только пероксидкарбонат. Примеры показывают высокие MFR и ER и низкие YI в сополимерах пропилена, полученных в соответствии с вариантами осуществления способа настоящего изобретения.

В следующих примерах будут описаны композиции для получения ударопрочного сополимера пропилена в условиях экструзии. Однако различные сополимеры пропилена из этих образцовых сополимеров могут быть получены методом настоящего изобретения. Также будут описаны композиции, содержащие один органический пероксид и один пероксидкарбонат. Однако множество органических пероксидов и/или множество пероксидкарбонатов могут быть использованы в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления способа настоящего раскрытия. Кроме того, также могут быть использованы стабилизаторы и/или дополнительные добавки в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления способа настоящего изобретения.

Каждая примерная композиция в заданной концентрации подавалась с образцовыми гранулами сополимера через бункер непосредственно в экструдер, содержащий вентиляционное отверстие. Однако, как показано в примерах, вентиляция является необязательной и не является существенной для получения улучшенной комбинации свойств сополимеров пропилена. Вместе с композицией и гранулами сополимеров пропилена любые стабилизаторы и/или дополнительные добавки могут также подаваться через бункер в экструдер.

Образцовый сополимер пропилена и композиция экструдировались в экструдере при температуре экструзии, которая варьировалась по длине экструдера. В частности, температура экструзии была доведена до 180°C в зоне подачи экструдера и увеличена до 200°C в зоне головки экструдера.

Сополимер пропилена и композиция смешивались шнеком экструдера. Во время транспортировки сополимера пропилена через экструдер происходит расщепление сополимера пропилена. Летучие соединения удалялись во время экструзии путем вентилирования экструдера под атмосферным давлением.

Как показано ниже, способ в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения привел к получению конечных гранул сополимера пропилена, имеющих высокие MFR и ER и низкие YI.

Следующие методы были использованы для определения свойств, описанных в примерах и в любом из вариантов осуществления настоящего раскрытия со ссылкой на эти свойства.

Скорость течения расплава (MFR) - это MFR, измеренный в соответствии с ISO 1133 при нагрузке 2,16 кг при температуре 230°C.

Содержание C<sub>2</sub> измеряется на основе инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье

(FTIR), калиброванной с помощью  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, с использованием прибора Bruker Tensor 27 с программным обеспечением Bruker OPUS.

Изменение цвета при производстве сополимера пропилена определяется индексом желтизны (YI) гранул сополимера пропилена. Для определения индекса желтизны проводят определение цвета в соответствии с ASTM D6290 с помощью спектрофотометра группы I LabScan XE фирмы Hunterlab с расположением осветителя/наблюдателя D65/10°. Пробоотборную чашку доверху заполняют гранулами, помещают на порт датчика и закрывают непрозрачной и светонепроницаемой крышкой. Измерение показывает трехкоординатные значения x, y и z. Расчет индекса желтизны производится в соответствии с ASTM E313 по следующему уравнению:  $YI=100 (C_x \bullet X - C_z \bullet Z) / Y$ , где коэффициенты  $C_x$  и  $C_z$  выбираются в соответствии с настройкой осветителя и наблюдателя, используемых для измерения трехкоординатных значений. Для осветителя D65 и наблюдателя 10°  $C_x$  равен 1,3013, а  $C_z$  -1,1498.

Индекс полидисперсности (PI) и коэффициент упругости (ER) определяются реологией с использованием динамического теста на колебательный сдвиг, например динамической развертки частоты колебаний (DORS). Образец в виде прессованного диска загружается между параллельными пластинами. Измерения проводятся при температуре 210°C в диапазоне частот от 0,1 рад/С до 400 рад/С. Индекс полидисперсности (PI), являющийся мерой молекулярно-массового распределения, вычисляется по следующему уравнению:  $PI=10^5 \text{ Па/Гс}$ , где Гс - модуль поперечного сечения, полученный в результате измерения динамического колебательного сдвига (где динамический модуль накопления  $G'$  = динамический модуль потерь  $G''$  при частоте пересечения). ER определяется как  $1,781 \bullet 10^{-3} \bullet G'$  (при  $G' = 500 \text{ Па}$ ).

Модуль упругости при растяжении измеряется в соответствии со стандартом ISO527-2 (скорость поперечной головки=50 мм/мин, 23°C) с использованием литьевого испытательного образца, как описано в стандарте ISO 1873-2.

Температура плавления ( $T_m$ ) и температура кристаллизации ( $T_c$ ) определяются с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC): скорость нагрева и охлаждения составляет 10°C/мин, температурный диапазон от 25 до 200°C, от 200 до 25°C и от 25 до 200°C, включая 5-минутный изотермальный отжиг при 200 и 25°C. Тепловые свойства считываются из термограммы, полученной по последнему температурному скачку.

Ударная вязкость образца с надрезом по Шарли определяется в соответствии со стандартом ISO 179/1eA при температуре 23°C, 0°C, -20°C, -30°C с использованием литьевого испытательного образца, описанного в стандарте ISO 1873-2.

Примеры 1-4.

Примеры 1-4 показывают улучшенное сочетание свойств сополимера пропилена, полученного способом в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, по сравнению с соответствующим сополимером пропилена, полученным обычным способом без использования пероксидов вообще, сополимером пропилена, полученным обычным способом с использованием только органического пероксида, и с обычным способом, с использованием только пероксидкарбоната.

Полимером, использованным в примерах 1-4, был ICP-1, коммерческий гетерофазный сополимер пропилена, полученный на заводе Novolen в форме гранул с MFR 9,2 г/10 мин, содержащий пакет добавок, состоящий из 450 ч./млн трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита, 450 ч./млн пентаэритрита тетракиса(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионата), 800 ч./млн стеарата кальция и 3500 ч./млн талька.

Пример 1 является контрольным примером, в котором полипропилен не был обработан каким-либо составом.

Органический пероксид, используемый в сравнительном примере 2 и в примере 4, представлял собой 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан. 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан содержит 11,02% по массе активного кислорода по отношению к общей массе органического пероксида и имеет период полураспада в хлорбензоле 1 час при температуре 134°C, как описано в брошюре Akzo Nobel Initiators for High Polymer, 2161 ВТВ Communications, выпуск июнь 2006 г. Для получения сравнительного примера 2 и примера 4 использовали коммерчески доступный 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан марки Luperox 101PP20 фирмы Arkema, содержащий 20% 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана на смоле-носителе PP.

Пероксидкарбонат, используемый в сравнительном примере 3 и в примере 4, представлял собой дицетилпероксидкарбонат, содержащий 2,80 мас.% активного кислорода по отношению к общей массе пероксидкарбоната и имеющий период полураспада в хлорбензоле 1 час при температуре 65°C, как описано в брошюре Akzo Nobel Initiators for High Polymer, 2161 ВТВ Communications, выпуск июнь 2006 г. Для получения сравнительного примера 3 и примера 4 использовали коммерчески доступный дицетилпероксидкарбонат марки Perkadox 24L от Akzo Nobel, имеющий чистоту 91%.

Сравнительный пример 2 был выполнен реактивной экструзией гетерофазного сополимера пропилена примера 1 с 2000 ч./млн Luperox 101PP20 (содержащим 400 ч./млн чистого органического пероксида Luperox 101).

Сравнительный пример 3 был выполнен реактивной экструзией гетерофазного сополимера пропилена примера 1 с 1 мас.% Perkadox P24L.

Пример 4 согласно варианту осуществления настоящего изобретения был выполнен реактивной экструзией гетерофазного сополимера пропилена, используемого в примере 1, с 2000 ч./млн Luperox 101PP20 (содержащего 400 ч./млн чистого органического пероксида Luperox 101) и 1 мас.% Perkadox P24L.

Все примеры 1-4 были выполнены в тех же условиях, что и в следующих.

Во всех примерах гранулы сополимера пропилена и соответствующий состав, когда они присутствуют, подавались в бункер двухшнекового экструдера от Brabender с L/D (длина экструдера/диаметр шнека) 20 и снабжались вентиляционным отверстием в зоне декомпрессии экструдера.

Скорость подачи полипропиленовых гранул составляла 3 кг/ч. Летучие соединения удаляли во время экструзии путем приложения к вентиляционному отверстию пониженного атмосферного давления (вакуума). Вакуум, приложенный к вентиляционному отверстию, был установлен на уровне 400 мбар.

Температура экструзии была отрегулирована до 180°C в зоне подачи экструдера и увеличена до 200°C в зоне головки экструдера.

В таблице приведены подробные данные оценки с использованием в качестве сополимера вышеупомянутого ICP-1.

|   | <b>1<br/>(контроль)</b> | <b>2<br/>(сравн.)</b> | <b>3<br/>(сравн.)</b> | <b>4<br/>(изобретение)</b>              |
|---|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| Сополимер                                   | ICP-1                   | ICP-1                 | ICP-1                 | ICP-1                                   |
| Композиция                                  | -                       | 400 мг<br>Luperox 101 | 1 мас.%<br>P24L       | 400 мг Luperox<br>101 +<br>1 мас.% P24L |
| MFR 2,16 [г/10 мин]                         | 9,2                     | 26,2                  | 8,5                   | 22,2                                    |
| Содержание C <sub>2</sub><br>[мас.%]        | 10,1                    | 10,1                  | 10,5                  | 10,4                                    |
| YI [-]                                      | 4,1                     | 4,8                   | 8,1                   | 5,9                                     |
| PI [-]                                      | 2,6                     | 2,5                   | 3,0                   | 2,6                                     |
| ER [дин/см <sup>2</sup> ]                   | 1,1                     | 0,9                   | 2,6                   | 2,6                                     |
| Модуль упругости<br>при растяжении<br>[МПа] | 1044                    | 1031                  | 1075                  | 1061                                    |
| T <sub>m</sub> [°C]                         | 165                     | 164                   | 165                   | 164                                     |
| T <sub>c</sub> [°C]                         | 122                     | 122                   | 126                   | 125                                     |
| Шарпи N 23°C<br>[кДж/м <sup>2</sup> ]       | 55,7                    | 48,7                  | 59,7                  | 52,2                                    |
| Шарпи N 0°C<br>[кДж/м <sup>2</sup> ]        | 9,9                     | 9,2                   | 14,6                  | 11,5                                    |
| Шарпи N -20°C<br>[кДж/м <sup>2</sup> ]      | 6,7                     | 5,9                   | 8,6                   | 6,8                                     |
| Шарпи N -30°C<br>[кДж/м <sup>2</sup> ]      | 5,7                     | 5,4                   | 7,9                   | 6,3                                     |

После реактивной экструзии гетерофазного сополимера пропилена, имеющего начальное значение MFR 9,2 г/10 мин, начальный индекс желтизны 4,1 и начальный коэффициент эластичности 1,1 дин/см<sup>2</sup>, путем выполнения способа в соответствии с вариантами осуществления настоящего раскрытия, а именно с использованием смеси органического пероксида и пероксидкарбоната, как в примере 4, MFR и, следовательно, текучесть сополимера пропилена увеличились до 22,2 г/10 мин. Кроме того, коэффициент упругости и, следовательно, прочность расплава сополимера пропилена возросли до 2,6 дин/см<sup>2</sup>. Однако изменение цвета оказалось гораздо меньшим, чем ожидалось. Действительно, значение индекса желтизны примера 4 указывает лишь на незначительное увеличение по сравнению с индексом желтизны примера 2, в то время как специалист в данной области ожидал бы, что индекс желтизны примера 4 будет по меньшей мере таким же высоким, как после реакции сополимера пропилена, используемого в примере 1, только с пероксидкарбонатом, как в примере 3. Это более низкое изменение цвета в примере 4 показывает улучшенную производительность способа в соответствии с настоящим описанием.

Хотя способ был описан в отношении ограниченного числа вариантов способа осуществления, специалисты в данной области техники, имеющие преимущества этого изобретения, оценят, что могут быть разработаны и другие варианты способа осуществления, которые не выходят за рамки изобретения, раскрытого в настоящем документе. Соответственно, область применения изобретения должна быть ограничена только прилагаемой формулой изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сополимера пропилена, включающий экструзию расплавленного сополимера пропилена и композиции, содержащей по меньшей мере один пероксидикарбонат и по меньшей мере один органический пероксид, в качестве единственных компонентов, реагирующих с сополимером пропилена, при этом экструзию осуществляют путем экструзии сополимера пропилена, добавления композиции к сополимеру пропилена и экструзии расплава сополимера пропилена в присутствии композиции,

причем указанный способ дополнительно включает подачу сополимера и композиции таким образом, что количество по меньшей мере одного органического пероксида колеблется от 100 до 1500 ч./млн по отношению к количеству сополимерного сырья,

причем расплав сополимера пропилена, экструдированный в присутствии композиции, имеет скорость течения расплава (MFR) выше, чем MFR сополимера пропилена перед экструзией, и

где сополимер пропилена, экструдированный из расплава в присутствии указанной композиции, имеет коэффициент упругости (ER) выше, чем ER сополимера пропилена перед экструзией.

2. Способ по п.1, где добавление композиции к сополимеру пропилена осуществляют после экструзии сополимера пропилена.

3. Способ по п.1, где добавление композиции к сополимеру пропилена осуществляют до или во время экструзии сополимера пропилена.

4. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере один органический пероксид имеет период полураспада в хлорбензоле один час или менее при температуре между 125 и 155°C.

5. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере один органический пероксид содержит по меньшей мере 5 мас.% активного кислорода по отношению к общей массе органического пероксида(ов).

6. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере один органический пероксид содержит по меньшей мере один диалкилпероксид.

7. Способ по п.6, где по меньшей мере один органический пероксид выбирают из группы, включающей 2,5-диметил-2,5-ди(т-бутилперокси)гексан, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексин-3, ди(трет-бутил) пероксид, ди(трет-амил) пероксид; трет-бутилкумилпероксид, ди(трет-бутилперокси-изопропил)бензол, дикумилпероксид, 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан, 3,6,9-триметил-3,6,9-трис(этил и/или пропил)-1,4,7-трипероксонан, 3,3,5,7,7-пентаметил-1,2,4-триоксепан, замещенные 1,2,4-триоксациклогептаны, и их комбинации.

8. Способ по п.7, где по меньшей мере один органический пероксид выбирают из группы, включающей 2,5-диметил-2,5-ди(т-бутилперокси)гексан, ди(трет-бутил) пероксид, 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан, 3,6,9-триметил-3,6,9-трис(этил и/или пропил)-1,4,7-трипероксонан, и их комбинации.

9. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере один пероксидикарбонат имеет период полураспада в хлорбензоле один час или менее, при температуре между 55 и 75°C.

10. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере один пероксидикарбонат содержит до 11 мас.% активного кислорода по отношению к общей массе пероксидикарбоната(ов).

11. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере один пероксидикарбонат имеет формулу R1-OC(O)OOC(O)O-R2, где R1 и R2 независимо выбраны из группы, включающей CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>), c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Z-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC(O)]<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-оксо-1,3-диоксолан-4-CH<sub>2</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H<sub>2</sub>C=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 4-[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, c-C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(CH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-5-CH<sub>3</sub>-c-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>, и их комбинации.

12. Способ по п.11, где по меньшей мере один пероксидикарбонат выбирают из группы, включающей дицетилпероксидикарбонат, бис(4-трет-бутилциклогексил) пероксидикарбонат, димиристилпероксидикарбонат, и их комбинации.

13. Способ по п.12, где по меньшей мере один пероксидикарбонат представляет собой дицетилпероксидикарбонат.

14. Способ по любому из пп.1-3, где композиция содержит от 20 до 99% по массе по меньшей мере одного органического пероксида и от 0,1 до 80% по массе по меньшей мере одного пероксидикарбоната.

15. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий подачу сополимера и композиции таким образом, что количество пероксидикарбонатного сырья колеблется от 500 ч./млн до 50000 ч./млн по отношению к количеству сополимерного сырья.

16. Способ по любому из пп.1-3, где экструзию осуществляют при температуре экструзии от 150 до

300°C.

17. Способ по любому из пп.1-3, где сополимер пропилена выбирают из группы, включающей статистические сополимеры пропилена, сополимеры ударопрочного полипропилена, терполимеры пропилен, и их комбинации.

18. Способ по п.17, где сополимер пропилена представляет собой сополимер ударопрочного полипропилена.

19. Сополимер пропилена, полученный способом по любому из пп.1-3, где сополимер пропилен имеет MFR не менее 20,0 г/10 мин, ER не менее 1,2 дин/см<sup>2</sup> и индекс желтизны YI ниже чем 6,5.

20. Сополимер пропилен по п.19, где ER больше чем 2 дин/см<sup>2</sup>.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---