

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046897**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.05.07

(21) Номер заявки
202392093

(22) Дата подачи заявки
2023.08.15

(51) Int. Cl. **C08L 23/12** (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)

(54) ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ВТОРИЧНО ПЕРЕРАБОТАННЫЙ ПОЛИМЕР ПРОПИЛЕНА, ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(43) **2024.05.06**

(96) **2023000134 (RU) 2023.08.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**

(56) WO-A1-2023285246
WO-A1-2019086359
US-A1-20220315743
WO-A1-2021144401
US-A1-20210179828
RU-C1-2733961

(72) Изобретатель:
**Рыжикова Ирина Геннадьевна,
Коваленко Ольга Викторовна,
Хвостов Станислав Александрович
(RU)**

(74) Представитель:
**Веселицкий М.Б., Каксис Р.А.,
Куликов А.В., Соколов Р.А. (RU)**

(57) Изобретение относится к полимерным композициям, которые содержат вторичное полиолефиновое сырье и могут использоваться для изготовления изделий методом литья под давлением. Предлагаемая в изобретении полиолефиновая композиция содержит следующие компоненты в пересчете на ее общую массу: А) вторичный полимер пропилена в количестве от 5 до 60 мас.%; Б) гетерофазный сополимер пропилена с этиленом в количестве от 15 до 75 мас.%; В) гомополимер пропилена в количестве от 20 до 25 мас.%; Г) нуклеирующую добавку в количестве от 0,03 до 0,1 мас.%; Д) добавку или смесь добавок, отличную/отличных от нуклеирующей добавки, в количестве от 0,05 до 0,5 мас.%, при этом значения показателя текучести расплава (ПТР) компонентов Б и В удовлетворяют следующим соотношениям: $0,5ПТР_A < ПТР_B < 1,5ПТР_A$ и $0,4ПТР_A < ПТР_B < 0,9ПТР_A$. Совместное введение первичных гетерофазного сополимера пропилена с этиленом и гомополимера пропилена с определенными уровнями ПТР во вторичный полимер пропилена позволяет обеспечить улучшенную технологичность при литье под давлением и требуемый для изделий для упаковки различных товаров уровень ударно-прочностных и деформационных характеристик композиции: ПТР при 230°C/2,16 кг от 20 до 40 г/10 мин, модуль упругости при изгибе не менее 1400 МПа, ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23°C не менее 4,5 кДж/м².

046897 B1

046897 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к полимерным композициям, которые содержат вторичное полиолефиновое сырье и могут использоваться для изготовления изделий методом литья под давлением.

Уровень техники

Решение глобальной проблемы загрязнения окружающей среды полимерными отходами является одним из важнейших аспектов устойчивого развития мировой экономики. Одним из основных подходов к снижению количества полимеров, попадающих в окружающую среду, является их вторичное использование, т.е. вовлечение полимерного сырья, полученного из уже использованных полимерных изделий, в новый производственно-потребительский цикл.

В случае полиолефинов после отделения полимеров иной природы (полиэтилентерефталата, полистирола, полиамида, поливинилхлорида и других) вторичное полиолефиновое сырье представляет собой, как правило, смесь полипропиленов и полиэтиленов, состав которой варьируется в широком диапазоне. Для достижения удовлетворительного качества изделий, изготовленных с применением вторичного полиолефинового сырья, необходимы контроль качества вторичного сырья (его состава и чистоты), равно как и использование специальных рецептурных решений (введение добавок, в том числе компатибилизующих, смешение с первичными полимерами), позволяющих компенсировать низкие физико-механические свойства вторичных полимеров и неоднородность состава вторичного сырья. Использование данных подходов широко раскрыто в уровне техники, посвященном разработке материалов с использованием вторичного сырья.

Так, в EP 1963067 [Basell Polyolefine, опубл. 03.03.2010] раскрыта композиция, включающая вторичное сырье, полученное из полимерных отходов после производства полимерных изделий. Используемое в этом случае вторичное сырье представляет собой полиэтилен, полипропилен или их смесь, причем содержание в нем полярных полимеров, присутствие которых может быть вызвано наличием остатков барьерных пленок в полимерных отходах, не должно превышать 1,5 мас.%. В соответствии с раскрытым в данной публикации изобретением для достижения требуемого уровня механических свойств готовой композиции вторичное сырье смешивают со специфической гетерофазной полипропиленовой композицией в количестве от 20 до 70 мас.%, характеризующейся модулем упругости при изгибе не более 600 МПа и содержащей сополимер пропилена с этиленом и этилен-пропиленовый каучук или этилен-октеновый эластомер, а также специальную добавку, которая позволяет обеспечить совмещение полярных полимеров с полиолефинами, например малеинизированный полипропилен.

В WO 2021/071889 [Dow Global Technologies, опубл. 15.04.2021] представлена композиция, пригодная для трехмерной печати (3D-печати) методом послойного наплавления, полученная путем смешения вторичного от 5 до 75 мас.% и специального блок-сополимера сырья в количестве от 25 до 95 мас.% с содержанием этилена от 60 до 70 мол.%, причем используемое вторичное сырье представляет собой смесь бывших в употреблении полиолефинов (ПЭНП, ЛПНП, ПЭВП, ПП, функционализированные полиолефины) с содержанием загрязнений (неолефиновых полимеров, неорганики и других) не более 1 мас.%.

В WO 2020/182435 [Basell Polyolefine, опубл. 17.09.2020] предложено использовать от 10 до 50 мас.% сложной трехкомпонентной смеси первичных полиолефинов для улучшения свойств полиолефиновой композиции при растяжении, полученной с использованием вторичного сырья в количестве от 50 до 90 мас.%, содержащего от 50 до 90 мас.% звеньев пропилена и от 5 до 40 мас.% звеньев этилена, а также необязательно до 15 мас.% звеньев одного или более олефинов, выбранных из 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Предложенная трехкомпонентная смесь первичных полиолефинов содержит от 5 до 35 мас.% гомополимера пропилена или сополимера пропилена с этиленом с содержанием пропилена 90 мас.% или более, от 20 до 50 мас.% сополимера этилена с альфа-олефином с содержанием альфа-олефина до 20 мас.% и эластомерный сополимер этилена с пропиленом с содержанием этилена до 75 мас.%. Аналогичный подход раскрыт в WO 2020/182436 [Basell Polyolefine, опубл. 17.09.2020], за исключением того, что смесь первичных полиолефинов содержит от 5 до 35 мас.% гомополимера пропилена или сополимера пропилена с этиленом с содержанием пропилена 90 мас.%, от 20 до 50 мас.% гомополимера этилена и от 30 до 60 мас.% терполимера этилена, пропилена и 1-бутена.

В WO 2021/032460 [Borealis, опубл. 25.02.2021], WO 2021/032459 [Borealis, опубл. 25.02.2021], WO 2021/032458 [Borealis, опубл. 25.02.2021] вторичное полиолефиновое сырье представляет собой смесь полипропилена и полиэтилена, причем к содержанию большого перечня посторонних компонентов предъявляются строгие требования. Так, в частности, содержание полиамида, полистирола, талька должно быть менее 5 мас.% по каждому компоненту, мела - менее 4 мас.%, бумаги, дерева, металла - менее 1 мас.% по каждому компоненту, лимонена - менее 100 част./млн, жирных кислот - менее 200 част./млн. В этих публикациях можно проследить то влияние, которое оказывает применение различных видов первичного полипропилена в композициях на основе вторичного сырья одного состава. Так, в частности, добавление от 20 до 85 мас.% гомополимера пропилена с определенными характеристиками к смеси вторичных полиолефинов позволяет улучшить модуль упругости полученной композиции при растяжении (WO 2021/032460) по сравнению с тем же показателем у композиции, полученной без добавления гомополимера пропилена. В то время как смешение смеси вторичных полиолефинов со статистическим сопо-

лимером пропилена с этиленом с определенными характеристиками приводит к улучшению свойств полученной композиции при растяжении (WO 2021/032459), а при смешении с блок-сополимером с определенными характеристиками наблюдается одновременное улучшение модуля упругости и ударной прочности полученной композиции (WO 2021/032458).

В рассмотренных документах, как и во многих других, относящихся к данной области техники, в качестве вторичного полимерного сырья используются смеси полиолефинов с большой вариабельностью состава, что связано с широким спектром бывших в употреблении изделий, используемых для вторичной переработки. Данный фактор является одной из причин того, что получать из них изделия, способные полноценно замещать изделия, полученные из первичных полимеров, не представляется возможным. Хотя более детальная сортировка полимерных отходов, т.е. их разделение при первичном разборе по типу изделий и полимеров (например, полипропиленовые ведра и контейнеры, полиэтиленовые канистры, БОПП-пленки, полиэтиленовые стрейч-пленки, тканые материалы из полипропиленовой рафии и т.п.) и, соответственно, формирование партий вторичного сырья с более узким полимерным составом, и позволила бы улучшить качество вторичного сырья и повысить стабильность его характеристик, тем не менее такой процесс сортировки вторсырья является крайне трудоемким и энергозатратным и поэтому приводит к значительному удорожанию конечного изделия.

Целью настоящего изобретения является разработка полиолефинового композиционного материала на основе вторичного сырья, обладающего удовлетворительной технологичностью в процессе литья под давлением и обеспечивающего получение изделий с необходимыми потребительскими качествами.

Сущность изобретения

В основу настоящего изобретения была положена задача по получению композиции на основе вторичного полимера пропилена, которая характеризовалась бы оптимальной комбинацией физико-механических свойств и улучшенной технологичностью и допускала бы возможность ее эффективной переработки методом литья под давлением в изделия, которые по своим свойствам соответствовали бы предъявляемым к таким изделиям требованиям. Под используемым в настоящем описании термином "вторичный полимер пропилена" подразумеваются бывший в употреблении потребителем переработанный полимер пропилена, бывший в употреблении в промышленности переработанный полимер пропилена и их смеси.

Под используемым в настоящем описании термином "первичный полимер пропилена" подразумевается полимер пропилена, который используется впервые и не подвергался процедуре переработки.

Технический результат настоящего изобретения заключается в достижении улучшенной технологичности предлагаемой композиции при использовании в ней вторичного полимера пропилена, выражающейся в обеспечении времени цикла литья под давлением тестового изделия (контейнера объемом 3 л) до 14 с, и в достижении необходимого уровня физико-механических характеристик как самой этой композиции, в частности показателя текучести расплава (ПТР) при 230°C/2,16 кг от 20 до 40 г/10 мин, модуля упругости при изгибе по меньшей мере 1400 МПа и ударной вязкости по Изоду с надрезом при 23°C по меньшей мере 4,5 кДж/м², так и тестового изделия, а именно контейнера объемом 3 л, таких как его стойкость к вертикальной нагрузке не менее 2550 Н и предельная высота его сбрасывания (при 0°C) не менее 0,8 м.

Указанная техническая задача решается и достижение требуемого технического результата обеспечивается благодаря тому, что в составе композиции на основе вторичного полимера используются два первичных полимера пропилена, а именно: гетерофазный сополимер пропилена с этиленом и гомополимер пропилена с определенным соотношением ПТР. Таким образом, полиолефиновая композиция содержит следующие основные компоненты в пересчете на ее общую массу:

А) вторичный полимер пропилена в количестве от 5 до 60 мас.%;

Б) гетерофазный сополимер пропилена с этиленом в количестве от 15 до 75 мас.%;

В) гомополимер пропилена в количестве от 20 до 25 мас.%;

Г) нуклеирующую добавку (зародышеобразователь) в количестве от 0,03 до 0,1 мас.%;

Д) добавку или смесь добавок, отличную/отличных от нуклеирующей добавки, в количестве от 0,05 до 0,5 мас.%,

при этом значения ПТР компонентов Б и В удовлетворяют следующим соотношениям:

$$0,5\text{ПТР}_А < \text{ПТР}_Б < 1,5\text{ПТР}_А \text{ и}$$

$$0,4\text{ПТР}_А < \text{ПТР}_В < 0,9\text{ПТР}_А.$$

Авторами настоящего изобретения неожиданно было установлено, что только совместное введение первичных гетерофазного сополимера пропилена с этиленом и гомополимера пропилена с определенными показателями ПТР позволяет достичь требуемого уровня ударно-прочностных и деформационных характеристик композиции и полученного из нее изделия с обеспечением при этом хорошей технологичности композиции при формировании из нее изделий литьем под давлением (минимизация времени цикла).

Не основываясь на какой-либо конкретной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что улучшение технологичности предлагаемой в изобретении композиции может быть обусловлено образованием полимерной смеси с оптимальным молекулярно-массовым распределением макромолекул. Само

происхождение вторичного сырья предполагает смешение полимеров с разными молекулярно-массовыми характеристиками даже несмотря на тщательный первичный отбор отходов по типу полимеров, что неизбежно приводит к расширению молекулярно-массового распределения таких смесей. При введении в состав дополнительных полимерных компонентов (первичных полимеров) с целью улучшения физико-механических свойств композиции высока вероятность дополнительного расширения молекулярно-массового распределения, что может негативно повлиять на технологичность материала. Как известно, легче и быстрее кристаллизуются полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, чем с широким, а именно - повышение скорости кристаллизации обеспечивает снижение времени цикла при переработке полимера пропилена литьем под давлением. Кроме того, с точки зрения морфологии полимера расширение молекулярно-массового распределения в полимере приводит к увеличению дефектности кристаллической структуры, что может снижать ударно-прочностные характеристики.

Выявленная авторами изобретения комбинация двух первичных полимеров, а также граничные условия характеристик первичных полимеров позволяют обеспечить достижение целевых физико-механических характеристик композиции, содержащей вторичное сырье, без ухудшения ее перерабатываемости методом литья под давлением.

Подробное описание изобретения

Ниже приводится подробное описание различных аспектов и вариантов осуществления настоящего изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением его объектом является композиция, содержащая следующие основные компоненты в пересчете на ее общую массу:

А) вторичный полимер пропилена в количестве от 5 до 60 мас.%;

Б) гетерофазный сополимер пропилена с этиленом в количестве от 15 до 75 мас.%;

В) гомополимер пропилена в количестве от 20 до 25 мас.%;

Г) нуклеирующую добавку в количестве от 0,03 до 0,1 мас.%;

Д) добавку или смесь добавок, отличную/отличных от нуклеирующей добавки, в количестве от 0,05 до 0,5 мас.%,

при этом значения ПТР компонентов Б и В удовлетворяют следующим соотношениям:

$$0,5ПТР_A < ПТР_B < 1,5ПТР_A \text{ и}$$

$$0,4ПТР_A < ПТР_B < 0,9ПТР_A.$$

Предлагаемая в изобретении композиция удовлетворяет следующим физико-механическими характеристиками: ПТР при 230°C/2,16 кг от 20 до 40 г/10 мин, модуль упругости при изгибе не менее 1400 МПа, ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23°C не менее 4,5 кДж/м².

В качестве компонента А согласно настоящему изобретению используется вторичный полимер пропилена, представляющий собой регранулированные потребительские отходы, преимущественно в виде ведер, контейнеров и т.п. Такого вида изделия изготавливаются, как правило, из ударопрочного полипропилена, имеющего в своем составе эластомерную (каучуковую) фракцию, растворимую в холодном ксилоле. Вторичный полимер пропилена, пригодный для использования в предлагаемой в изобретении композиции, содержит гетерофазный сополимер пропилена с этиленом в количестве по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно 95 мас.%. В составе вторичного полимера пропилена допускается наличие примесей гомополимера пропилена и/или гомополимера этилена в количестве не более 5 мас.%. Вторичный полимер пропилена характеризуется содержанием фракции, растворимой в холодном ксилоле, от 14 до 18 мас.%, предпочтительно от 15 до 17 мас.%, ПТР при 230°C/2,16 кг от 25 до 55 г/10 мин, предпочтительно от 35 до 55 г/10 мин, более предпочтительно от 40 до 50 г/10 мин, и имеет основной максимум температуры плавления в диапазоне от 160 до 170°C.

Кроме того, немаловажным аспектом применимости вторичного полимера пропилена в составе предлагаемой в изобретении композиции является степень его загрязненности посторонними включениями минеральной или полимерной природы. Как известно, посторонние включения в полимере являются источником дефектов надмолекулярной структуры полимеров, способных снижать стойкость материала к ударным нагрузкам. Индекс загрязненности расплава вторичного полимера пропилена (FPV), определяемый с помощью фильтр-тестера, может составлять не более 60 бар/кг, предпочтительно не более 30 бар/кг, более предпочтительно не более 10 бар/кг.

Количество вторичного полимера пропилена (компонента А) в композиции может составлять от 5 до 60 мас.%, предпочтительно от 10 до 50 мас.%, более предпочтительно от 20 до 40 мас.% в пересчете на общую массу композиции.

С целью обеспечить необходимый уровень физико-механических свойств и технологичности композиции в процессе литья под давлением в ее состав, содержащий вторичный полимер пропилена, введены первичные полимеры пропилена, а именно: гетерофазный сополимер пропилена с этиленом (компонент Б) и гомополимер пропилена (компонент В), с определенными ПТР.

В качестве компонента Б используется гетерофазный сополимер пропилена с этиленом, характеризующийся содержанием этилена от 7 до 9 мас.%, предпочтительно от 7,5 до 8,5 мас.%, и растворимой в ксилоле фракции от 12 до 19 мас.%, предпочтительно от 14 до 18 мас.%, и значением ПТР, удовлетво-

ряющим следующему соотношению: $0,5\text{ПТР}_A < \text{ПТР}_B < 1,5\text{ПТР}_A$. В одном из вариантов осуществления изобретения может использоваться смесь гетерофазных сополимеров пропилена с этиленом, удовлетворяющих указанным требованиям. Примерами гетерофазных сополимеров пропилена с этиленом являются любые, удовлетворяющие вышеуказанным требованиям промышленные гетерофазные сополимеры, в частности продукты, известные под торговыми марками SIBEX PP I452IM, PP8440R производства ПАО "Сибур Холдинг".

Количество гетерофазного сополимера пропилена с этиленом (компонента Б) в композиции может составлять от 15 до 75 мас.% в пересчете на общую массу композиции.

В качестве компонента В используется любой промышленный гомополимер пропилена со значением ПТР, удовлетворяющим следующему соотношению: $0,4\text{ПТР}_A < \text{ПТР}_B < 0,9\text{ПТР}_A$. В одном из вариантов осуществления изобретения может использоваться смесь гомополимеров пропилена, удовлетворяющих указанному требованию. Примерами коммерчески доступных гомополимеров пропилена являются, но не ограничиваясь только ими, продукты, известные под торговыми марками SIBEX PP H250GP, SIBEX PP H253 FF, SIBEX PP H270 FF производства ПАО "Сибур Холдинг".

Количество гомополимера пропилена (компонента В) в композиции может составлять от 20 до 25 мас.% в пересчете на общую массу композиции.

Предлагаемая в изобретении композиция содержит также по меньшей мере одну нуклеирующую добавку (зародышеобразователь) (компонент Г), в качестве которой могут использоваться любые, известные из уровня техники нуклеирующие добавки, преимущественно альфа-нуклеаторы полимеров пропилена. В качестве примера таких нуклеаторов можно назвать известные на рынке продукты под торговыми названиями ADK STAB NA-71, ADK STAB NA-11, ADK STAB NA-27, Hyperform HPN20E и подобные им.

Содержание нуклеирующей добавки (компонента Г) в композиции составляет от 0,03 до 0,10 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 0,07 мас.% в пересчете на общую массу композиции.

Композиция может также содержать в пересчете на ее общую массу от 0,05 до 0,5 мас.% различных добавок (компонент Д), а именно: стабилизаторов-антиоксидантов, термостабилизаторов, светостабилизаторов или их смесей, и/или других добавок, например пигментов, смазок, процессинговых (технологических) добавок и др. Примерами стабилизаторов являются тетраakis-[метилен-3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат]метан, известный под торговой маркой Ирганокс 1010, три-(фенил-2,4-ди-трет-бутил)фосфит, известный под торговой маркой Иргафос 168, и/или аналогичные стабилизаторы других торговых марок, а также светостабилизаторы типа пространственно затрудненных аминов, известных под торговыми марками Тинувин 622, Химасорб 944 и др., и смесевые системы стабилизаторов под такими торговыми марками, как Ирганокс В225, Ирганокс В215 и др.

Целевым назначением предлагаемой в изобретении композиции является изготовление изделий для упаковки различных товаров методом литья под давлением. Частными примерами таких изделий являются, но не ограничиваясь только ими, контейнеры, ведра. Для обеспечения сохранности товаров к упаковке предъявляются определенные требования по стойкости к деформации и удару. Предлагаемая в изобретении композиция обеспечивает необходимый баланс этих характеристик: для тестового изделия (контейнера объемом 3 л размером 200×100×100 мм) стойкость к вертикальной нагрузке составляет не менее 2550 Н, предельная высота сбрасывания при 0°C составляет не менее 0,8 м (согласно ГОСТ 33756, с. 5, табл. 3, категория прочности 1). При этом предлагаемая в изобретении композиция обладает хорошей технологичностью при изготовлении изделий методом литья под давлением, проявляющейся в том, что время цикла изготовления тестового изделия (контейнера объемом 3 л) составляет не более 14 с.

Осуществление изобретения

Методы испытаний.

Определение ПТР при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг (230°C/2,16 кг) проводилось в соответствии со стандартом ISO 1133.

Определение ударной вязкости по Изоду с надрезом при 23°C проводилось в соответствии со стандартом ISO 180.

Определение модуля упругости при изгибе проводилось в соответствии со стандартом ISO 178.

Определение свойств готового изделия (контейнера объемом 3 л), которыми являются стойкость к вертикальной нагрузке и предельная высота сбрасывания при 0°C, проводилось в соответствии со стандартом ГОСТ 33756.

Определение массовой доли растворимых в холодном п-ксилоле веществ во вторичном полимере пропилена (XS) проводили в соответствии со стандартом ISO 16152 (E) "Полимеры. Определение растворимых в ксилоле веществ в полипропилене".

Определение температур плавления и кристаллизации проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии в инертной атмосфере при скорости нагрева/охлаждения 10°C/мин в соответствии со стандартом ISO 11357-3 "Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации".

Определение индекса загрязненности (значение фильтрационного давления FPV) проводили с помощью фильтр-тестера Filtratest производства компании Brabender, соединенного с одношнековым экс-

трусдером Brabender E25. Испытание заключается в пропускании определенного количества полимера через фильтр с одновременным измерением нарастания давления. Мелкая сетка фильтра блокирует крупные частицы, не пропуская их. По мере возрастания степени блокирования фильтра крупными частицами поток полимера становится более ограниченным, что приводит к увеличению давления расплава непосредственно перед фильтром. В результате фильтр-теста получают кривую изменения давления во времени и величину FPV, называемую также индексом загрязнения. Для вторичного полимера пропилена использовались следующие условия экструзии: температура цилиндра экструдера 240°C, навеска образца 2000 г, диаметр пор фильтрующей сетки 125 мкм.

Изготовление тестового изделия, а именно контейнера объемом 3 л размером 200×100×100 мм, производилось методом инжекционного формования на литьевой машине Sumitomo SHIDEMAG EI-Exis SP 150/500-675 при температуре материального цилиндра 240°C, максимальной скорости впрыска 150 мм/с и максимальном давлении впрыска 75±2 бар.

Используемые в примерах материалы.

В качестве вторично переработанного, бывшего в употреблении полимера пропилена использовали регранулят (рПП), источником которого служили бывшие в употреблении ведра. Характеристики использованных вторичных полимеров пропилена были следующими:

рПП1: ПТР (230°C/2,16 кг) 40,4 г/10 мин, температура плавления 166,4°C, температура кристаллизации 125,9°C, XS 15,8 мас.%, FPV 8 бар/кг;

рПП2: ПТР (230°C/2,16 кг) 44 г/10 мин, температура плавления 165,4°C, температура кристаллизации 125,3°C; XS 15,5 мас.%, FPV 54 бар/кг;

рПП3: ПТР (230°C/2,16 кг) 49,7 г/10 мин, температура плавления 164,9°C, температура кристаллизации 126,1°C, XS 15,4 мас.%, FPV 390 бар/кг;

рПП4: ПТР (230°C/2,16 кг) 36,9 г/10 мин, температура плавления 165,9°C, температура кристаллизации 125,1°C, XS 15,5 мас.%, FPV 2,2 бар/кг.

Следует отметить, что температура кристаллизации полимеров пропилена выше 120°C свидетельствует о наличии в полимере нуклеирующих добавок.

В качестве первичного гетерофазного сополимера пропилена с этиленом использовали продукты марок PP I452IM, PP 8440R, PP 8400N производства ПАО "Сибур Холдинг" со следующими характеристиками:

PP I452IM: ПТР (230°C/2,16 кг) 45 г/10 мин, XS 18,5 мас.%, содержание этиленовых звеньев 7,7 мас.%;

PP8440R: ПТР (230°C/2,16 кг) 30 г/10 мин, XS 14,7 мас.%, содержание этиленовых звеньев 7,0 мас.%;

PP 8400N: ПТР (230°C/2,16 кг) 12,5 г/10 мин, XS 14,8 мас.%, содержание этиленовых звеньев 8,1 мас.%;

В качестве гомополимера пропилена использовали продукты марок PP H120GP, PP H250GP производства ПАО "Сибур Холдинг" со следующими характеристиками:

PP H120GP ПТР (230°C/2,16 кг) 12 г/10 мин;

PP H250GP ПТР (230°C/2,16 кг) 25 г/10 мин.

В качестве полимерных добавок использовали стабилизаторы Irganox 1010, Irgafos 168, нуклеирующие добавки ADEKA NA-71, Hyperform HPN20E, антацид DHT 4A.

Пример 1 (по изобретению).

В лопастном смесителе готовили предварительную смесь гранул первичных полимеров PP H250GP и PP I452IM с добавками (стабилизаторами, нуклеирующей добавкой, антацидом) согласно рецептуре композиции, приведенной в таблице. Смешивание полимерных компонентов с добавками производили в течение промежутка времени длительностью от 2 до 10 мин при комнатной температуре. Далее полученную смесь дозатором подавали в загрузочную зону двухшнекового экструдера Coregon ZSK26 Mc18 и в нее же другим дозатором подавали регранулят рПП1. Компаундирование осуществляли с применением фильтрующей сетки с размером отверстий 350 мкм при максимальной температуре по зонам цилиндра 210°C и числе оборотов шнеков 400 мин⁻¹.

Полученный гранулированный компаунд далее использовали для определения значений ПТР (230°C/2,16 кг), для изготовления стандартных образцов для физико-механических испытаний методом литья под давлением и для изготовления тестовых изделий, а именно контейнеров объемом 3 л (размером 200×100×100 мм).

Изготовление стандартных образцов для физико-механических испытаний производилось на литьевой машине Sumitomo SHIDEMAG Systec 50/370-200.

Изготовление тестовых изделий (контейнер объемом 3 л) производилось на литьевой машине Sumitomo SHIDEMAG EI-Exis SP 150/500-675 при температуре цилиндра 240°C и максимальной скорости впрыска 150 мм/с.

Результаты испытаний полученной по примеру 1 композиции и изготовленного из нее контейнера приведены в таблице.

отсутствовал первичный гомополимер пропилена.

Результаты испытаний полученной по примеру 13 композиции и изготовленного из нее контейнера приведены в таблице.

Пример 14 (сравнительный).

В данном примере работали аналогично примеру 1, за исключением того, что в качестве вторичного полимера пропилена использовали регранулят рПП2, в качестве гетерофазного сополимера пропилена с этиленом использовали сополимер марки PP8440R, а в составе композиции отсутствовали первичный гомополимер пропилена и нуклеирующая добавка.

Результаты испытаний полученной по примеру 14 композиции и изготовленного из нее контейнера приведены в таблице.

Пример 15 (сравнительный).

В данном примере работали аналогично примеру 1, за исключением того, что в качестве вторичного полимера пропилена использовали регранулят рПП2, а содержание первичного гомополимера пропилена в составе композиции составляло 15 мас. %.

Результаты испытаний полученной по примеру 15 композиции и изготовленного из нее контейнера приведены в таблице.

Пример 16 (сравнительный).

В данном примере работали аналогично примеру 1, за исключением того, что в качестве вторичного полимера пропилена использовали регранулят рПП2, а в составе композиции отсутствовал первичный гомополимер пропилена, вместо которого был добавлен гетерофазный сополимер пропилена с этиленом марки PP 8400N в количестве 15 мас. %.

Результаты испытаний полученной по примеру 16 композиции и изготовленного из нее контейнера приведены в таблице.

Пример 17 (сравнительный).

В данном примере работали аналогично примеру 1, за исключением того, что в качестве вторичного полимера пропилена использовали регранулят рПП2, а в качестве первичного гомополимера пропилена использовали гомополимер пропилена марки PP H120GP.

Результаты испытаний полученной по примеру 17 композиции и изготовленного из нее контейнера приведены в таблице.

Пример 18.

В данном примере работали аналогично примеру 1, за исключением того, что в качестве вторичного полимера пропилена использовали регранулят рПП4, а в составе композиции использовали другую нуклеирующую добавку.

Результаты испытаний полученной по примеру 18 композиции и изготовленного из нее контейнера приведены в таблице.

Пример 19 (сравнительный).

В данном примере работали аналогично примеру 1, за исключением того, что в качестве вторичного полимера пропилена использовали регранулят рПП3. При компаундировании композиции с использованием данного вторичного полимера отмечались быстрый рост давления расплава в экструдере и превышение допустимой нагрузки на двигатель, что не позволило изготовить необходимое количество материала для испытаний.

Состав и свойства композиций из примеров

| Компонент/ показатель | Композиция из примера № | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4с | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| PP H120GP | | | | | | | | | | | | | | | | | 20 | | |
| PP H250GP | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | | | | | | 15 | | | 20 | 20 |
| PP 14521M | 54,725 | 54,725 | 54,725 | 54,775 | 59,725 | 39,725 | 19,725 | 4,725 | 74,775 | 74,775 | 74,725 | | | | 59,725 | 59,725 | 54,725 | 54,725 | 54,725 |
| PP8440R | | | | | | | | | | | | 74,725 | 74,725 | 74,775 | | | | | |
| PP 8400N | | | | | | | | | | | | | | | | 15 | | | |
| рПП1 | 25 | | | | | | | | | 25 | | | 25 | | | | | | |
| рПП2 | | | 25 | 25 | 20 | 40 | 60 | 75 | 25 | | 25 | 25 | | 25 | 25 | 25 | 25 | | |
| рПП3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 25 |
| рПП4 | | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | 25 |
| Irgalox 1010/ Irgafos 168 в соотношении 1:1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Hyperform HPN20E | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,05 |
| АДЕКА NA-71 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | | | 0,05 | 0,05 | 0,05 | | 0,05 | 0,05 | 0,05 | | 0,05 |
| ДНТ 4А | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 |
| Характеристики композиций | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ПТР 230°С/2,16 кг, г/10 мин | 25 | 36 | 23 | 24 | 24 | 25 | 25 | 27 | 36 | 28 | 24 | 33 | 24 | 24 | 23 | 21 | 36 | | нет данных |
| Модуль упругости при изгибе, МПа | 1450 | 1490 | 1510 | 1220 | 1460 | 1480 | 1410 | 1370 | 1200 | 1250 | 1360 | 1360 | 1320 | 1240 | 1360 | 1400 | 1410 | 1520 | нет данных |
| Ударная вязкость по Изоду с надрезом, 23°С, кДж/м ² | 4,6 | 5,5 | 5,40 | 6,60 | 5,00 | 5,10 | 5,40 | 4,80 | 6,60 | 5,9 | 6,00 | 5,60 | 4,5 | 5,50 | 5,60 | 6,40 | 5,00 | 5,6 | нет данных |
| Литье изделия под давлением (контейнер объемом 3 л) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Время цикла, с | 12,00 | 12,00 | 12,10 | 12,15 | 14,05 | 14,07 | 12,05 | 12,07 | 12,08 | 11,9 | 18,59 | 12,13 | 12,00 | 12,20 | 15,70 | 18,10 | 19,10 | 12,10 | нет данных |

| Стойкость к вертикальной нагрузке, Н | Характеристики изделия (контейнер объемом 3 л) | | | | | | | | | | | | | | | | нет данных | | |
|--|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|------|------------|
| | 2600 | 2650 | 2780 | 2440 | 2560 | 2650 | 2580 | 2450 | 2260 | 2080 | 2290 | 2520 | 2450 | 2490 | 2540 | 2490 | | 2580 | 2570 |
| Предельная высота сбрасывания (при 0°C), м | 1,4 | 1,7 | 0,8 | 1,20 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,60 | 2,00 | 2,6 | 0,80 | 1,00 | 2,0 | 1,00 | 0,80 | 1,40 | 1,00 | 2,3 | нет данных |

Примечание: содержание каждого из компонентов указано в мас. %.

Предлагаемые в изобретении композиции (примеры 1-3, 5-7, 18) демонстрируют возможность получения полиолефиновой композиции заявленного состава при соблюдении выполнения указанных неравенств с содержанием вторично-переработанного материала до 60 мас.%, обладающей хорошей технологичностью и обеспечивающей изготовление изделий с необходимым уровнем свойств.

Характеристики предлагаемой в изобретении полиолефиновой композиции:

модуль упругости при изгибе более 1400 МПа,

ударная вязкость по Изоду более 4,5 кДж/м²,

время цикла литья под давлением изделия (контейнер объемом 3 л) 12-14 с.

Свойства тестового изделия (контейнер объемом 3 л):

стойкость к вертикальной нагрузке не менее 2550 Н,

предельная высота сбрасывания при 0°C не менее 0,8 м.

Показатель "предельная высота сбрасывания при 0°C" проявляет наибольшую чувствительность к степени загрязненности вторичного сырья: композиции одного состава (примеры 1-3), отличающиеся качеством используемого вторичного полимера с индексами загрязненности 8, 54, 2,2 бар/кг соответственно, явно отличаются по значениям предельной высоты сбрасывания при 0°C: 1,4, 0,8, 1,7 м соответственно.

Следует отметить, что предлагаемые в изобретении композиции представлены в диапазоне содержания вторичного полимера пропилена от 20 до 60 мас.%. Авторы настоящего изобретения полагают, что предоставлять примеры с содержанием вторичного полимера пропилена от 5 до 20 мас.% нецелесообразно, поскольку очевидно ожидать, что снижение содержания вторичного полимера пропилена в композиции позволит повысить физико-механические свойства и улучшить технологичность.

Композиция из примера 4 (сравнительный пример) демонстрирует пониженные характеристики с рецептурой, не содержащей нуклеирующей добавки: модуль упругости при изгибе менее 1400 МПа, и снижение стойкости к вертикальной нагрузке тестового изделия (контейнер объемом 3 л), которая составляет менее 2550 Н.

Полиолефиновая композиция из примера 8 (сравнительный пример) демонстрирует снижение ее характеристик при содержании вторичного сырья более 60 мас.%. модуль упругости при изгибе менее 1400 МПа, ударная вязкость по Изоду 4,8 кДж/м², и снижение свойств тестового изделия (контейнер объемом 3 л): стойкость к вертикальной нагрузке менее 2550 Н, предельная высота сбрасывания при 0°C менее 0,8 м.

Полиолефиновые композиции из примеров 9-14 (сравнительные примеры) демонстрируют неудовлетворительный уровень их характеристик при отсутствии в их составе первичного гомополимера пропилена независимо от наличия в них нуклеирующей добавки: модуль упругости при изгибе менее 1400 МПа и пониженная стойкость к вертикальной нагрузке тестового изделия (контейнер объемом 3 л), составляющая менее 2550 Н.

При этом композиции из примеров 9 и 12, отличающиеся от композиций по примерам 10 и 13 соответственно только качеством вторичного сырья (более высоким значением FPV), демонстрируют пониженное значение показателя "предельная высота сбрасывания" при 0°C.

Полиолефиновая композиция из примера 15 (сравнительный пример) демонстрирует неудовлетворительный уровень ее характеристик при содержании в ее составе первичного гомополимера пропилена менее 20 мас.%. модуль упругости при изгибе менее 1400 МПа и пониженная стойкость к вертикальной нагрузке тестового изделия (контейнер объемом 3 л), составляющая менее 2550 Н.

Полиолефиновая композиция из примера 16 (сравнительный пример) демонстрирует ухудшение ее технологичности при использовании второго гетерофазного сополимера пропилена с этиленом вместо гомополимера пропилена: неприемлемое увеличение времени цикла литья под давлением более чем в 1,5 раза.

Полиолефиновая композиция из примера 17 (сравнительный пример) демонстрирует ухудшение ее технологичности при использовании в ее составе первичного гомополимера пропилена со значением ПТР менее 0,4ПТР_A: неприемлемое увеличение времени цикла литья под давлением более чем в 1,5 раза.

Пример 19 (сравнительный пример) свидетельствует о невозможности приготовления композиции при использовании сырья с высоким индексом загрязненности из-за быстрого загрязнения фильтрующей сетки и, соответственно, быстрого роста давления материала в экструдере и превышения допустимых нагрузок на двигатель.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полиолефиновая композиция для изготовления изделий методом литья под давлением, содержащая следующие компоненты в пересчете на ее общую массу:

А) вторичный полимер пропилена в количестве от 5 до 60 мас.%;

Б) гетерофазный сополимер пропилена с этиленом в количестве от 15 до 75 мас.%;

В) гомополимер пропилена в количестве от 20 до 25 мас.%;

Г) нуклеирующую добавку в количестве от 0,03 до 0,1 мас.%;

Д) добавку или смесь добавок, отличную/отличных от нуклеирующей добавки, в количестве от 0,05 до 0,5 мас.%,

при этом значения показателя текучести расплава (ПТР) компонентов Б и В удовлетворяют следующим соотношениям:

$$0,5ПТР_A < ПТР_B < 1,5ПТР_A \text{ и} \\ 0,4ПТР_A < ПТР_B < 0,9ПТР_A,$$

и удовлетворяющая следующим характеристикам: ПТР при 230°C/2,16 кг от 20 до 40 г/10 мин, модуль упругости при изгибе не менее 1400 МПа, ударная вязкость по Изоду с надрезом при 23°C не менее 4,5 кДж/м².

2. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержание компонента А в пересчете на ее общую массу составляет от 10 до 50 мас.%, предпочтительно от 20 до 40 мас.%.
3. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержание компонента Г в пересчете на ее общую массу составляет от 0,05 до 0,07 мас.%.
4. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что компонент А содержит гетерофазный сополимер пропилена с этиленом в количестве по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно 95 мас.%.
5. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что компонент А содержит фракцию, растворимую в холодном ксилоле, в количестве от 14 до 18 мас.%, предпочтительно от 15 до 17 мас.%.
6. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что компонент А имеет ПТР при 230°C/2,16 кг от 25 до 55 г/10 мин, предпочтительно от 35 до 55 г/10 мин, предпочтительно от 40 до 50 г/10 мин.
7. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что компонент А имеет основной максимум температуры плавления в диапазоне от 160 до 170°C.
8. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что компонент А имеет индекс загрязненности не более 60 бар/кг, предпочтительно не более 30 бар/кг, более предпочтительно не более 10 бар/кг.
9. Полиолефиновая композиция по п.1, отличающаяся тем, что компонент Б характеризуется содержанием этилена от 7 до 9 мас.%, предпочтительно от 7,5 до 8,5 мас.%.
10. Полиолефиновая композиция по п.1 или 9, отличающаяся тем, что компонент Б характеризуется содержанием фракции, растворимой в ксилоле, от 12 до 19 мас.%, предпочтительно от 14 до 18 мас.%.
11. Изделие из композиции по любому из пп.1-10, изготовленное методом литья под давлением.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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