

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202392505** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.04.10**

(51) Int. Cl. **B29B 9/08** (2006.01)  
**B29B 9/12** (2006.01)  
**C08J 3/22** (2006.01)  
**C08L 23/00** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2022.02.17**

---

(54) **ТАБЛЕТИРОВАНИЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ**

---

(31) **21161644.6**

(32) **2021.03.09**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/053903**

(87) **WO 2022/189113 2022.09.15**

(71) Заявитель:  
**БАСФ СЕ (DE)**

(72) Изобретатель:  
**Гфроэрер Томас Георг (CH)**

(74) Представитель:  
**Беляева Е.Н. (BY)**

---

(57) Настоящее изобретение касается способа производства гранулы в грануляторе, включающего следующие этапы: (А) прессование смеси для уплотнения с помощью ролика через насадку с получением стренги, и (В) измельчение стренги для получения гранулы, причем смесь для уплотнения содержит следующие компоненты: (i) 87-97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы: (i-1) 45-55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил) фосфита (№ CAS 31570-04-4), (i-2) 45-55 мас.% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и мас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и (ii) 3-13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом и которая обладает энтальпией плавления ниже 100 Дж/г при 101,32 кПа. Гранула пригодна для беспыльного обращения со смесью полимерных стабилизаторов при производстве стабилизированного полимера. Кроме того, раскрыт способ стабилизации полимера, который представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь, который включает добавление гранулы к полимеру путем дозирования.

---

**A1**

**202392505**

**202392505**

**A1**

## Таблетирование смеси полимерных стабилизаторов

### Описание

Настоящее изобретение касается способа производства гранул, при этом указанный способ включает следующие этапы: прессование смеси для уплотнения, которая содержит смесь полимерных стабилизаторов, которая содержит трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит и тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метан в массовом соотношении около 1 : 1, и технологическую добавку, через насадку гранулятора с получением стренг, и измельчение стренг с получением гранул. Еще один вариант осуществления касается гранулы, которая содержит смесь полимерных стабилизаторов и технологическая добавка. Еще один вариант осуществления касается применения гранулы для беспыльного обращения с ее компонентами при производстве стабилизированного полимера. Еще один вариант осуществления касается способа производства стабилизированного полимера, который включает этап введения гранулы в полимер, который представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь, для получения стабилизированного полимера. Еще один вариант осуществления касается смеси для уплотнения в физической форме порошка.

Органический полимер, который используют в качестве конструктивного материала для изготовления или использования в составе изделия, подвержен деградации в результате окисления, нагревания или воздействия света. Существует кратковременная деградация, которая происходит при переработке полимера, например, в случаях, когда полимер, полученный в результате синтеза полимера, механически преобразуют в необходимое конечное или промежуточное изделие. Промежуточное изделие часто является продуктом процесса, который предназначен для включения необходимых добавок в полимер, который получен в результате синтеза полимера. Кратковременная деградация часто характеризуется относительно коротким воздействием относительно высокой технологической температуры, например, более 80°C - 330°C, что в ряде случаев происходит в сочетании с механическим напряжением. В отличие от кратковременной деградации, длительная деградация полимера, обычно в форме желаемого конечного изделия, происходит в процессе предполагаемого использования.

Предусмотренное использование желаемого конечного изделия может привести к длительному воздействию на полимер света, кислорода, повышенных температур, т.е. температур, выше комнатной, но ниже  $80^{\circ}\text{C}$ , воды или агрессивных химических реагентов. Зачастую используют смесь полимерных стабилизаторов, а в некоторых случаях смесь полимерных стабилизаторов дает синергетический эффект по сравнению со стабилизаторами из единого полимера.

Специалистам давно известна возможность включения полимерного стабилизатора в органический полимер для защиты от деградации в результате окисления, воздействия тепла или света. Включение полимерного стабилизатора, как правило, осуществляют для термопластичных полимеров в процессе переработки полимера, когда нагретый полимер обладает пониженной вязкостью или находится в состоянии, близком к жидкому и, таким образом, обеспечивается однородное распределение полимерного стабилизатора в полимере. Полимерный стабилизатор зачастую является твердым при комнатной температуре, и его получают в результате синтеза после обработки в виде порошка. Практические проблемы возникают на этапе фактического внедрения полимерного стабилизатора в форме порошка. При работе с порошком наблюдается высокая степень пыления. Пыль является важным моментом с точки зрения гигиены труда работников на производстве, техники безопасности на производстве, например, может приводить к взрыву пыли, а также с точки зрения поддержания чистоты на производстве, например, может приводить к пылевому загрязнению производственного оборудования. Кроме того, введение порошка в полимер обычно не выполняют партиями. Вместо этого непрерывное введение дозами порошка в полимер, который находится в процессе непрерывной обработки, например, в экструдере, в количестве, которое обычно менее  $0,5 \text{ мас.}\%$  полимера, сопряжено с колебаниями фактического введенного количества в определенный момент времени. Соответственно, большое общее количество полимера впоследствии содержит статистически то же количество полимерного стабилизатора, но это необязательно верно для отдельных частей общего количества полимера. Если смесь полимерных стабилизаторов включена в полимер, вышеупомянутые вопросы, связанные с дозировкой, могут начать представлять собой еще большую проблему, если произойдет дополнительное расслоение смеси полимерных стабилизаторов. Например, даже если фактически введенное количество в определенный момент

времени остается неизменным, относительное соотношение отдельных полимерных стабилизаторов друг к другу может варьироваться.

Специалистам известны несколько подходов к созданию соответствующей беспыльной формы дозирования полимерного стабилизатора. Одним из направлений является создание соответствующей беспыльной формы дозирования, без добавления дополнительного компонента, т.е. в качестве стабилизатора полимера компонент не требуется. Например, полимерный стабилизатор в виде порошка укрупняется прессованием путем роликового прессования с получением хлопьев. Еще один подход заключается в получении пастилок из полимерного стабилизатора в виде порошка путем его плавления и отвердевания отдельных капель расплава на охлаждаемой поверхности. Еще один подход заключается в получении гранул из полимерного стабилизатора в виде порошка путем нагревания и замешивания указанного стабилизатора в экструдере при температуре, которая превышает температуру размягчения полимерного стабилизатора, экструзии нагретой массы через экструзионную головку с образованием теплой стренги и разрезки теплой стренги на гранулы. Другое направление заключается в создании соответствующей беспыльной формы путем добавления дополнительного ингредиента, т.е. ингредиента, который не требуется в качестве стабилизатора полимера. Дополнительный ингредиент, в некоторых случаях именуемый уплотнителем, связующим веществом или технологической добавкой, в случае с полимерным дополнительным ингредиентом, а также маточной полимерной смесью или полимером-носителем, как правило, выступает как своего рода термоплавкий клей для полимерного стабилизирующего порошка и его частиц. Плавится ли сам полимерный стабилизатор, по крайней мере, его большая часть, зависит от температуры воздействия и химической природы дополнительного ингредиента по отношению к полимерному стабилизатору, в частности, от наличия типа взаимной растворимости. Добавление дополнительного ингредиента в форму дозирования полимерного стабилизатора имеет свои преимущества. В частности, форма дозирования полимерного стабилизатора может быть изначально беспыльной и быть получена просто путем просеивания и, соответственно, отсеивания пыли в конце производства. Тем не менее, прочность на истирание изначально беспыльной формы дозирования является свойством, которое становится

актуальным с учетом транспортировки формы дозировки и связанного с ней пылеобразования.

US 5298540 относится к переработанным смешанным пластмассам из бытовых и коммерческих отходов, устойчивым к термоокислительной деструкции путем добавления комбинации стерически затрудненного фенола с фосфитом или фосфонитом. В Примере 1 раскрыта смесь полиолефинов и полистиролов, содержащая 0,05% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, 0,2% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана и 6% компатибилизатора на основе сополимера этилена и пропилена.

WO 94/07946 A1 относится к переработанным пластикам, преимущественно термопластам, из бытовых, коммерческих и промышленных отходов, которые можно стабилизировать для предотвращения термоокислительной дегградации путем добавления комбинации стерически затрудненного фенола с органическим фосфитом или фосфонитом и металлической солью жирной кислоты. В ряде примеров по изобретению стабилизатор, который представляет собой смесь трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана и стеарата кальция в массовом соотношении 2:1:2, указывается при стабилизации полиэтилена высокой плотности и/или полипропилена. В его описании добавление стабилизирующей смеси предлагается производить в компактной, экструдированной форме, на материале носителя или непосредственно в виде смеси или в виде порошков.

JP H06-254845 относится к гранулированному стабилизатору с заявленными превосходными противопорошковыми свойствами и диспергируемостью, полученному способом, который отличается тем, что порошок термостабилизатора и порошок органического компаундирующего агента с более низкой температурой плавления или температурой размягчения, чем у термостабилизатора, смешивают при заданном соотношении, при этом смесь подают на кольцевую решетку и экструдуют в гранулированную форму из решетчатой пластины с помощью вращающегося ролика. 100 мас. частей порошка термостабилизатора, такого как соль свинца, цеолит и металлическое мыло, и 2 - 60 мас. частей порошка органического компаундирующего агента, такого как воск, и высшая жирная кислота подают в смеситель 1, где плотно смешивают при температуре, которая максимально соответствует температуре плавления или размягчения

органического компаундирующего агента. Смесь поступает в контейнер 10, где ее нагревают до температуры, которая не меньше температуры плавления или размягчения органического компаундирующего агента. Перемешивание с помощью перемешивающей лопасти 11 осуществляют таким образом, что сила сдвига, воздействующая на смесь, не оказывает на нее существенного действия. После равномерного нагрева смеси она поступает в формовочный аппарат 14. В формовочном аппарате 14 кольцеобразной формы предусмотрена решетка 16 с множеством перфорированных отверстий 20, а ролик вращается вокруг своей оси и на решетчатой пластине 16. Нагретая смесь выталкивается в перфорированные отверстия 20 и экструдирована в гранулированное изделие 21.

WO 95/25767 A1 относится к полиэтилену высокой плотности (ПЭВП), молекулярная масса которого в процессе переработки понижается, и который может быть получен с помощью катализаторов Циглера-Натта. ПЭВП можно стабилизировать для предотвращения термоокислительной деградации путем добавления комбинации стерически затрудненного фенола с органическим фосфитом или фосфита и оксида кальция. В сравнительном примере С показана стабилизация ПЭВП с помощью трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетраакис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана и стеарата кальция в массовом соотношении 2:1:2. В примере 1 согласно изобретению показана стабилизация ПЭВП с помощью трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетраакис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана и оксида кальция в массовом соотношении 2:1:2. В описании введение смеси стабилизатора в полимер в виде порошка, предлагается в гранулированной или уплотненной форме. В качестве альтернативы предлагается готовить маточную смесь с ПЭВП в качестве инертного носителя.

US 5846656 относится к стабилизирующей системе для стабилизации полимерных материалов для устойчивости к ультрафиолетовому излучению и термоокислительной деградации, в которой стабилизирующая система представлена в виде гранул. Таблетку формируют из существенно сухой однородной смеси, по меньшей мере, одного стабилизатора и добавки, которая предотвращает плавление стабилизатора. Стабилизатор составляет от около 50% до около 98 мас.% смеси. В качестве стабилизаторов выступают антиоксиданты, такие как стабилизаторы УФ-излучения на основе фосфитов, затрудненных

фенолов или затрудненных аминов, а также их комбинации. Добавка, предотвращающая плавление, может представлять собой соединение, полученное из жирной кислоты или жирного спирта, или жирной кислоты, или жирного спирта, или комбинации жирных кислот или жирных спиртов, которая составляет от около 3% до 10% гомогенной смеси. Жирные кислоты, жирные спирты и производные от них соединения предпочтительно имеют низкую температуру плавления, в диапазоне от 50 до 100°C и предпочтительно от 50 до около 80°C. Возможны варианты, когда добавка, предотвращающая плавление, может представлять собой смазывающее вещество, для которого характерен небольшой размер частиц и которое составляет около 2 - 50 мас.% гомогенной смеси. В Примере 1, смесь трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита и тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоусиметил]метана в массовом соотношении 1 : 1 не приводит к получению гранул в лабораторной грануляционной мельнице модели CL-3 калифорнийской компании Pellet Mill Company. В Примере 21, смесь трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоусиметил]метана и полиэтилен низкой плотности в массовом соотношении 45 : 45 : 10 приводит к получению гранул. В Примере 27, смесь трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоусиметил]метана и глицерилмоностеарата в массовом соотношении 45 : 45 : 10 приводит к получению гранул.

US 2008/0119606 относится к композициям добавок для пластмасс, содержащим А) от 1% до 25% (мас.%) полиолефиновой матрицы, содержащей один или более полиолефинов, имеющих температуру плавления 160°C или менее, при этом указанную температуру плавления определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), согласно ISO 11357 и В) от 75% до 99% (мас.%) одной или более твердых добавок для полимеров.

US 6033600 относится к композиции стабилизирующей смеси и способу получения уплотненных частиц. Уплотненные частицы обладают пониженным содержанием пыли и долговечны при обращении. Композиция содержит пентаэритритфосфит, затрудненный фенольный изоцианурат, соль металла жирной кислоты и гидротальцит. Способ включает смешивание вышеуказанных ингредиентов и их прессование под давлением с образованием уплотненных

частиц, таких как гранулы. Уплотненные частицы полезны в качестве добавок к полимерным композициям для их стабилизации.

US 2001/0044518 A1 относится к гранулам пластических добавок с низкой концентрацией пыли, содержащим отдельно а) фенольный антиоксидант, органический фосфит или фосфонит, фосфонат, пространственно-затрудненный амин или поглотитель УФ-излучения или смесь указанных соединений, и б) по меньшей мере, одно эпоксисоединение, которое является твердым при комнатной температуре. Гранулы, в частности, подходят для стабилизации полимеров, в частности, полиолефинов, таких как полипропилен или полиэтилен. В Примере A12 согласно изобретению, композицию диглицидилового эфира Araldit GT 7072 бисфенола А, трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана, стеарата кальция и оксида кальция в массовом соотношении около 47:5:5:2:8 прессуют в гранулы путем экструзии в смесительной машине. В Примере B12 согласно изобретению, композицию диглицидилового эфира Araldit GT 7072 бисфенола А, трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана, стеарата кальция, оксида кальция и низкомолекулярного полиэтилена PE 520 в массовом соотношении около 47:5:5:2:8:7 прессуют в гранулы путем экструзии в смесительной машине. В Примере B13 согласно изобретению, композицию диглицидилового эфира Araldit GT 7072 бисфенола А, трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, октадецил 3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)пропионата и стеарата кальция в массовом соотношении около 12:2:1:2 прессуют в гранулы путем экструзии в смесительной машине. В сравнительном Примере 2, уплотненную смесь стабилизаторов трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита, тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана, стеарата кальция и оксида кальция в массовом соотношении 5:5:2:8 используют вместе с диглицидиловым эфиром Araldit GT 7072 бисфенола А (с относительной массой 47) для стабилизации PP/EPDM полимера. В сравнительных Примерах C1 и C2, гранулы стабилизатора, содержащие диглицидиловый эфир Araldit GT 7072 бисфенола А, трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит, тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]-метан, стеарат кальция и оксид кальция в массовом соотношении около 47:5:5:2:8 используют для стабилизации PP/EPDM полимера.



В его описании предусмотрено, что гранулы могут включать в себя также дополнительные вещества, например, термопластичные полимеры (например, полиолефины или полиолефиновые воски).

US 6596198 относится к таблетированной системе стабилизирующих добавок и способу ее получения, которая обеспечивает хороший выход гранул, предпочтительно, по меньшей мере, около 90 мас.%. Система стабилизирующих добавок содержит, по меньшей мере, один стабилизатор и технологическую добавку, предпочтительно антиадгезивную присадку для форм. По сравнению со стабилизатором технологическая добавка имеет более низкую температуру плавления. Стабилизатор содержит менее 50 мас.% общей массы стабилизатора и антиадгезивной присадки для форм.

WO 2004-063268 A1 относится к нанокompозитному материалу, содержащему (a) синтетический полимер, (b) природный или синтетический филлосиликат или смесь таких филлосиликатов в наночастицах, (c) фенольный антиоксидант и/или стабилизатор обработки и (d) моно- или полифункциональное соединение, выбранное из класса, состоящего из эпоксидов, оксазолинов, оксазолоновых соединений, оксазинов, изоцианатов и/или ангидридов. Пример 1d раскрывает стабилизацию полипропилена с помощью трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита и тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионил оксиметил]метана в массовом соотношении 1 : 1.

WO 2006-010718 A1 относится к способу получения твердых частиц, содержащих фенольный антиоксидант по существу в кристаллической форме, и к технологическому этапу дальнейшей обработки фенольных антиоксидантов. Твердые частицы получают из расплава фенольных антиоксидантов, добавляют к дисперсии, содержащей твердые частицы соединения (I) в смеси органического растворителя, смешивающегося с водой, и воды и отделяют кристаллы, полученные из дисперсии. В Примере 3 раскрыты кристаллы смеси, состоящей из трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита и тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионил оксиметил]метана в массовом соотношении 1 : 1.

WO 2008-033410 A1 предусматривает высокую концентрацию гранулированной добавки или стабилизирующего полимер агента или смесей и их композиций, которые можно использовать в различных процессах полимеризации

для увеличения стабильности. Гранулированные концентраты добавок содержат, по меньшей мере, 10 мас.% полимера-носителя и в примерах получены путем нагревания смесей добавок вместе с полимером-носителем в экструдере выше температуры плавления полимера-носителя, но ниже температуры плавления основной добавки, после чего идет резка теплой стренги на гранулы. В рамках Примера 4 получены гранулы с содержанием 48 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита и 10 мас.% тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионил оксиметил]метана с общим содержанием полимерного стабилизатора в грануле на уровне 70 мас.% и содержанием полиэтилена в качестве полимерного носителя на уровне 30 мас.%.

Международная РСТ заявка WO 2021/048061 касается способа производства гранул в грануляторе, при этом указанный способ включает следующие этапы:

- (A) прессование смеси для уплотнения с помощью ролика через насадку с получением стренги, и
- (B) измельчение стренги для получения гранул, причем смесь для уплотнения содержит
  - (i) 87 - 97 мас.% полимерного стабилизатора, который представляет собой трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит (№ CAS 31570-04-4), и
  - (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом и которая обладает энтальпией плавления ниже 100 Дж/г при 101,32 кПа.

Гранула пригодна для беспыльного обращения с полимерным стабилизатором при производстве стабилизированного полимера. Кроме того, раскрыт способ стабилизации полимера, который представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь, и предусматривает добавление гранул к полимеру путем дозирования.

По-прежнему сохраняется потребность в дополнительных твердых формах дозирования полимерных стабилизаторов, которые изначально представлены в виде исходного материала в виде порошков. В первом аспекте получение формы дозирования из, соответственно, единиц дозирования в идеале должно происходить без нагревания полимерных стабилизаторов или, по меньшей мере, предусматривать сведение его к минимуму. Во-первых, это позволяет экономить технологическую энергию, которая необходима для разогрева смесей полимерных

стабилизаторов как путем прямого нагрева, так и путем косвенного нагрева, т.е. механическое напряжение трансформируется в тепловую энергию, что приводит к явному повышению температуры обрабатываемой смеси полимерных стабилизаторов. Во-вторых, это позволяет избежать ненужного воздействия повышенной температуры на смеси полимерных стабилизаторов. Несмотря на то, что ненужного воздействия, как правило, следует избегать, отдельный полимерный стабилизатор также может подвергаться фазовому переходу, например, изначально кристаллический материал переводится в вязкое состояние. Кроме того, получение формы дозирования должно происходить без образования неполноценного продукта, т.е. используемые исходные смеси полимерных стабилизаторов должны перерабатываться в высоком процентном соотношении в форму дозирования за один проход. Другими словами, количество образующихся отходов должно быть небольшим, даже если отходы представлены в такой форме, что их можно повторно использовать в качестве непосредственного исходного материала. Примером удаления отходов является просеивание желаемой формы дозирования для получения изначально беспыльной формы дозирования. Во втором аспекте форма дозирования смеси полимерных стабилизаторов должна после изготовления оставаться стабильной в ходе хранения и транспортировки. В частности, изначально беспыльная форма дозирования может повторно пылить либо образовывать мелкие частицы за счет истирания единиц формы дозирования друг о друга под воздействием вибрации, например, во время наполнения мешка, при транспортировке заполненного мешка или в процессе подачи единицы формы дозирования для добавления в стабилизируемый полимер. Соответственно, желательно обеспечить определенный уровень устойчивости формы дозирования к истиранию. В третьем аспекте единицы формы дозирования в идеале не должны слишком различаться по форме и весу, поскольку это позволяет более точно подавать единицы формы дозирования при добавлении в стабилизируемый полимер. Следствием увеличения точности подачи, особенно при непрерывной дозировке в стабилизируемый полимер, является то, что концентрации смесей полимерных стабилизаторов и отдельных полимерных стабилизаторов в меньшей степени подвержены колебаниям в стабилизированном полимере. Другими словами, локальная концентрация полимерного стабилизатора в определенной части стабилизированного полимера демонстрирует меньшее отклонение от средней концентрации полимерного стабилизатора во всем стабилизированном

полимере. Если подача единиц формы дозирования происходит при включении в стабилизируемый полимер на стадии, на которой сам полимер все еще присутствует в виде твердых единиц, т.е. в виде гранул, то целесообразно, чтобы единицы формы дозирования были относительно похожи по форме и весу на твердые единицы полимера. Это препятствует разделению смеси единиц дозирования и твердых единиц стабилизируемого полимера при подаче в виде смеси. Примером такой подачи является пневматическая подача смеси стабилизируемого полимера и смеси полимерных стабилизаторов из хранилища в оборудование для введения в полимер, например экструдер. В четвертом аспекте форма дозирования смеси полимерных стабилизаторов должна содержать низкое содержание вспомогательного ингредиента. Вспомогательный ингредиент может присутствовать исключительно в процессе производства формы дозирования, например, при добавлении растворителя, который впоследствии удаляют. Вспомогательный ингредиент может присутствовать постоянно, т.е. композиция формы дозирования содержит вспомогательный ингредиент, который будет включен в стабилизируемый полимер. В пятом аспекте стабилизация полимера обеспечивается за счет идеального гомогенного распределения отдельных молекул полимерного стабилизатора по всему стабилизируемому полимеру. Либо, если полимерный стабилизатор не растворяется как отдельная молекула в стабилизируемом полимере, агрегаты отдельных молекул нерастворимого полимерного стабилизатора или даже более крупные частицы из агрегатов отдельных молекул полимерного стабилизатора равномерно распределяются в стабилизируемом полимере. Потенциальное влияние формы дозирования на распределение полимерного стабилизатора очевидно, если учесть, что изначально все молекулы полимерного стабилизатора концентрируются в лекарственной форме, а впоследствии все молекулы полимерного стабилизатора идеально равномерно распределяются в стабилизируемом полимере. Неоднородное распределение полимерного стабилизатора в стабилизируемом полимере также может проявляться иначе, чем снижение устойчивости к деградации стабилизированного полимера по сравнению с полимером, стабилизированным более совершенным начальным распределением, как, например, при смешивании порошков полимера и полимерных стабилизаторов. Например, неравномерное распределение полимерного стабилизатора в стабилизированном полимере может приводить к нарушению поверхностных свойств в случае получения тонкой

полимерной пленки из стабилизированного полимера или засорению фильтров или форсунок при центробежной экструзии стабилизированного полимера. Характер стабилизируемого полимера зависит от соответствующего полимерного стабилизатора. Например, полиамид в процессе перехода в расплавленное состояние превращается в растворитель, сопоставимый с диметилсульфоксидом, тогда как полиолефин, как правило, переходит в расплавленное состояние только в виде такого растворителя, как н-гексан или декалин. Следовательно, существует меньше возможностей для коррекции распределения полимерных стабилизаторов в полиолефине при его обработке при высокой температуре, чем в случае с полиамидом.

В настоящее время специалистами найден способ получения гранул в грануляторе, который содержит ролик и матрицу с насадкой, при этом указанный способ включает следующие этапы:

- (А) прессование смеси для уплотнения с помощью ролика через насадку с получением стренги, и
- (В) измельчение стренги для получения гранул, причем смесь для уплотнения содержит
  - (i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы
    - (i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),
    - (i-2) 45 - 55 мас.% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и мас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и
  - (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом и которая обладает энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, и мас.% основаны на массе смеси для уплотнения.

Массовые проценты компонентов (i) и (ii) смеси для уплотнения основаны на массе смеси для уплотнения. Соответственно, массовые проценты всех компонентов, содержащихся в смеси для уплотнения, которая включает компоненты (i) и (ii), в сумме составляют 100 мас.%. Другими словами, сумма всех

компонентов составляет 100 мас.%. Сумма всех компонентов включает помимо компонентов (i) и (ii) также потенциальный дополнительный ингредиент. Сумма компонентов (i) и (ii) меньше или равна 100 мас.%.

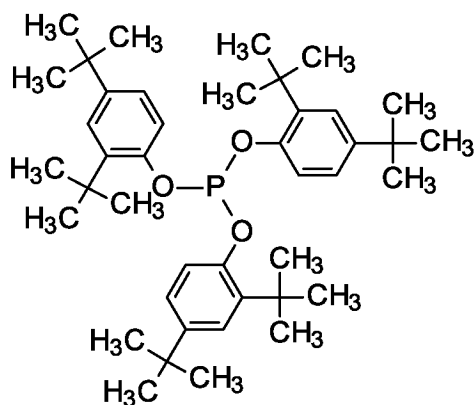
Массовые проценты полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) смеси полимерных стабилизаторов основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов. Соответственно, массовые проценты всех компонентов, содержащихся в смеси полимерных стабилизаторов, которая включает полимерные стабилизаторы (i-1) и (i-2), в сумме составляют 100 мас.%. Другими словами, сумма всех компонентов составляет 100 мас.%. Сумма полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) меньше или равна 100 мас.%. Общее количество полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) находится в диапазоне 90 - 100 мас.%, предпочтительно в диапазоне 92 - 100 мас.%, более предпочтительно в диапазоне 94 - 100 мас.%, очень предпочтительно в диапазоне 95 - 100 мас.%, в частности, в диапазоне 96 - 100 мас.%, более конкретно в диапазоне 97 - 100 мас.%, очень конкретно в диапазоне 98 - 100 мас.%, особенно в диапазоне 99 - 100 мас.% и более конкретно, смесь полимерных стабилизаторов состоит из полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2).

Предпочтительным является способ, в котором общее количество полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) в смеси полимерных стабилизаторов находится в диапазоне 92 мас.% - 100 мас.%.

Предпочтительным является способ, в котором общее количество полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) в смеси полимерных стабилизаторов находится в диапазоне 95 мас.% - 100 мас.%.

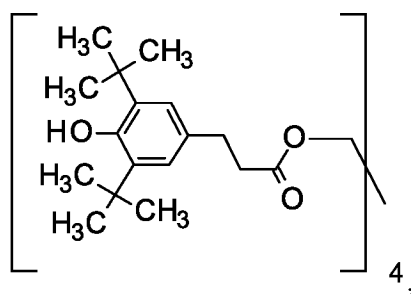
Полимерный стабилизатор служит для стабилизации полимера, который подвержен окислительной, термической или светоиндуцированной деградации, деградации в результате окисления, нагревания или воздействия света.

Трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит (№ CAS 31570-04-4) изображен ниже



и содержится, например, в коммерческом полимерном стабилизаторе Irgafos 168 (TM BASF). В рамках полимера он выступает главным образом как краткосрочный технологический стабилизатор полимера. Кратковременная деградация часто характеризуется относительно непродолжительным воздействием относительно высокой технологической температуры на полимер, например, более 80°C - 330°C, что в ряде случаев происходит в сочетании с механическим напряжением.

Тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионил-оксиметил]-метан (№ CAS 6683-19-8), который иногда также называют пентаэритритол тетраakis-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат] (№ CAS 6683-19-8), изображен ниже



и, например, содержится в Irganox 1010 (TM, коммерчески доступный у компании BASF SE). Он действует как долговременный термостойкий полимерный стабилизатор в полимере.

Предпочтительно, смесь полимерных стабилизаторов содержит полимерные стабилизаторы (i-1) и (i-2) в относительном массовом соотношении (i-1) : (i-2) = 1 : 1.

Предпочтительно, смесь полимерных стабилизаторов содержит полимерные стабилизаторы

(i-1) 46 - 54 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),  
(i-2) 46 - 54 мас.% тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и  
мас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов; более предпочтительно  
(i-1) 47 - 53 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),  
(i-2) 47 - 53 мас.% тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и  
мас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов; очень предпочтительно  
(i-1) 48 - 52 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),  
(i-2) 48 - 52 мас.% тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и  
мас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов; в частности,  
(i-1) 49 - 51 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),  
(i-2) 49 - 51 мас.% тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и  
мас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов.

Предпочтительно, полимерный стабилизатор (i-1) или (i-2) находится в виде порошка. Более предпочтительно полимерные стабилизаторы (i-1) и (i-2) находятся в виде порошка. Насыпной объем порошка определяют с соблюдением требований DIN EN ISO 17892-3. Предпочтительно, полимерный стабилизатор (i-1) находится в виде порошка и имеет насыпной объем выше 300 г/л и ниже 900 г/л в соответствии с требованиями DIN EN ISO 17892-3, более предпочтительно выше 350 г/л и ниже 600 г/л, очень предпочтительно выше 380 г/л и ниже 550 г/л и, в частности, выше 400 г/л и ниже 500 г/л. Предпочтительно, полимерный стабилизатор (i-2) находится в виде порошка и имеет насыпной объем выше 300 г/л и ниже 900 г/л в соответствии с требованиями DIN EN ISO 17892-3, более предпочтительно выше 450 г/л и ниже 700 г/л, очень предпочтительно выше 480 г/л и ниже 680 г/л и, в частности, выше 500 г/л и ниже 650 г/л.



Технологическая добавка обладает энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, температурой пика плавления и диапазоном плавления. Энтальпию плавления определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) в соответствии с EN ISO 11357-3, предпочтительно при атмосферном давлении, например, 101,32 кПа. Температуру плавления и диапазон плавления также определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии с EN ISO 11357-3 при атмосферном давлении, напр. 101,32 кПа. Предпочтительно, определение по EN ISO 11357-3 при атмосферном давлении проводится с тремя последовательными циклами нагрева с (a) 0 °С - 200 °С при 10 °С/мин и 30 мл/мин N<sub>2</sub>, (b) 200 °С - 0 °С при 10 °С/мин и 30 мл/мин N<sub>2</sub>, (c) 0 °С - 200 °С при 10 °С/мин и 30 мл/мин N<sub>2</sub>.

Предпочтительно, энтальпия плавления технологической добавки выше 5 Дж/г и ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, более предпочтительно выше 8 Дж/г и ниже 19 Дж/г, очень предпочтительно выше 9 Дж/г и ниже 18 Дж/г, в частности, выше 10 Дж/г и ниже 17 Дж/г, более конкретно выше 11 Дж/г и ниже 16 Дж/г, очень конкретно выше 11 Дж/г и ниже 15 Дж/г и особенно выше 12 Дж/г и ниже 14 Дж/г.

Предпочтительным является способ, в котором энтальпия плавления технологической добавки ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа.

Предпочтительным является способ, в котором энтальпия плавления технологической добавки выше 8 Дж/г и ниже 19 Дж/г.

Предпочтительно, максимальная температура плавления технологической добавки выше 50 °С и ниже 85 °С, более предпочтительно выше 55 °С и ниже 83 °С, очень предпочтительно выше 60 °С и ниже 81 °С, в частности, выше 65 °С и ниже 80 °С, более конкретно выше 68 °С и ниже 76 °С, очень конкретно выше 70 °С и ниже 75 °С и особенно выше 72 °С и ниже 74 °С.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором технологическая добавка обладает максимальной температурой плавления выше 50 °С и ниже 85 °С.

Предпочтительно, диапазон плавления технологической добавки составляет 20 °С - 100 °С, более предпочтительно 25 °С - 99 °С, очень предпочтительно 30 °С - 98 °С, в частности, 33 °С - 97 °С, более конкретно 35 °С - 96 °С, очень конкретно 38 °С - 96 °С, особенно 42 °С - 96 °С и более конкретно 45 °С - 95 °С.

Технологическая добавка, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, имеет среднемассовую молекулярную массу ( $M_w$ ), среднечисловую молекулярную массу ( $M_n$ ) и коэффициент полидисперсности (PD), который представляет собой соотношение  $M_w$  и  $M_n$ . Предпочтительно, среднемассовую молекулярную массу, среднечисловую молекулярную массу и коэффициент полидисперсности определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), очень предпочтительно методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (ВТ-ГПХ) в соответствии с ISO 16014-4. При гель-проникающей хроматографии детектор предпочтительно представляет собой рефрактометрический детектор (RI-детектор). В качестве растворителя предпочтительно выступает трихлорбензол. Температура колонки предпочтительно составляет 150°C. Калибровочный стандарт предпочтительно содержит полистирол.

Предпочтительно, среднемассовая молекулярная масса технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, выше 30000 Да и ниже 60000 Да, более конкретно выше 33000 Да и ниже 47000 Да и очень конкретно выше 35000 Да и ниже 45000 Да.

Предпочтительным является способ, в котором технологическая добавка обладает среднемассовой молекулярной массой выше 30000 Да и ниже 60000 Да.

Предпочтительно, среднечисловая молекулярная масса технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, выше 10000 Да и ниже 19000 Да, более конкретно выше 13000 Да и ниже 18000 Да и очень конкретно выше 15000 Да и ниже 17000 Да.

Предпочтительным является способ, в котором технологическая добавка обладает среднемассовой молекулярной массой выше 10000 Да и ниже 19000 Да.

Предпочтительно, коэффициент полидисперсности технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, выше 1,3 и ниже 7, более предпочтительно выше 1,5 и ниже 5, очень предпочтительно выше 1,7 и ниже 4, в частности, выше 1,9 и ниже 3,5, более конкретно выше 2,1 и ниже 3, очень конкретно выше 2,3 и ниже 2,7 и особенно выше 2,3 и ниже 2,5.

Предпочтительно, среднемассовая молекулярная масса технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, выше

30000 Да и ниже 60000 Да и среднечисловая молекулярная масса выше 10000 Да и ниже 19000 Да, более предпочтительно среднемассовая молекулярная масса выше 33000 Да и ниже 47000 Да и среднечисловая молекулярная масса выше 13000 Да и ниже 18000 Да и очень предпочтительно среднемассовая молекулярная масса выше 35000 Да и ниже 45000 Да и среднечисловая молекулярная масса выше 15000 Да и ниже 17000 Да.

Предпочтительно, коэффициент полидисперсности технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, выше 1,9 и ниже 3,5 и среднемассовая молекулярная масса выше 30000 Да и ниже 60000 Да, более предпочтительно коэффициент полидисперсности выше 2,1 и ниже 3 и среднемассовая молекулярная масса выше 33000 Да и ниже 47000 Да, очень предпочтительно коэффициент полидисперсности выше 2,3 и ниже 2,7 и средняя молекулярная масса выше 35000 Да и ниже 45000 Да.

Принято, что коэффициент полидисперсности математически коррелирует со среднемассовой молекулярной массой и среднечисловой молекулярной массой. Следовательно, как указано ниже, предусмотренный диапазон коэффициента полидисперсности означает, что предусмотрены только те конкретные индексы полидисперсности, которые могут быть достигнуты за счет выбора подходящей удельной среднемассовой молекулярной массы из предусмотренного диапазона для среднемассовой молекулярной массы и за счет выбора подходящего конкретного значения среднечисловой молекулярной массы вне рамок предусмотренного диапазона значений среднечисловой молекулярной массы. Предпочтительно, коэффициент полидисперсности технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, выше 1,9 и ниже 3,5, среднемассовая молекулярная масса выше 10000 Да (Дальтон) и ниже 80000 Да и среднечисловая молекулярная масса выше 30000 Да и ниже 60000 Да и среднечисловая молекулярная масса выше 10000 Да и ниже 19000 Да. Более предпочтительно, коэффициент полидисперсности выше 2,1 и ниже 3, среднемассовая молекулярная масса выше 33000 Да и ниже 47000 Да и среднечисловая молекулярная масса выше 13000 Да и ниже 18000 Да. Очень предпочтительно, коэффициент полидисперсности выше 2,1 и ниже 3, среднемассовая молекулярная масса выше 35000 Да и ниже 45000 Да и среднечисловая молекулярная масса выше 15000 Да и ниже 17000 Да.

Предпочтительно, технологическая добавка находится в виде порошка. Объемную массу порошка определяют с соблюдением требований DIN EN ISO 17892-3. Предпочтительно, технологическая добавка находится в виде порошка и имеет насыпной объем выше 200 г/л и ниже 800 г/л в соответствии с требованиями DIN EN ISO 17892-3, очень предпочтительно выше 250 г/л и ниже 600 г/л, в частности, выше 280 г/л и ниже 400 г/л и очень конкретно выше 300 г/л и ниже 400 г/л.

Предпочтительно, технологическая добавка представляет собой сополимер пропилена с этиленом, который представляет собой воск. Предпочтительно, технологическая добавка представляет собой воск на основе сополимера пропилена и этилена, который синтезируют при помощи металлоценового катализатора из пропилена и этилена. Предпочтительно, технологическая добавка представляет собой сополимер пропилена с этиленом, который представляет собой длинные полимерные цепи, которые разветвлены короткими цепями (-CH<sub>3</sub>), очень предпочтительно разветвлены только существенно короткие цепи, особенно предпочтительно разветвлены только короткие цепи. Предпочтительно, технологическая разработка представляет собой воск на основе сополимера пропилена и этилена, который имеет плотность при 23°C в соответствии с ISO 1183 выше 0,85 г/см<sup>3</sup> и ниже 0,90 г/см<sup>3</sup>, очень предпочтительно 0,87 г/см<sup>3</sup>. Предпочтительно, технологическая добавка представляет собой сополимер пропилена с этиленовым воском, который имеет температуру каплепадения в соответствии с ASTM D 3954 выше 80°C и ниже 100°C, более предпочтительно выше 80°C и ниже 95°C, очень предпочтительно выше 85 °C и ниже 94 °C, и, в частности, температура каплепадения находится в диапазоне от 83 °C до 90 °C. Предпочтительно, технологическая добавка представляет собой воск на основе сополимера пропилена и этилена, который имеет вязкость при 170°C в соответствии с DIN 53019 выше 1000 мПас и ниже 2500 мПас, более конкретно выше 1300 мПас и ниже 2300 мПас и очень конкретно вязкость в диапазоне от 1500 до 2100 мПас. Предпочтительно, технологическая добавка представляет собой воск на основе сополимера пропилена и этилена, который представляет собой воск Licocene PP 1502 (TM Clariant).

Предпочтительным является способ, в котором технологическая добавка обладает вязкостью при 170 °С в соответствии со стандартом DIN 53019 выше 1000 мПас и ниже 2500 мПас.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором технологическая добавка представляет собой сополимер пропилена и этилена, который представляет собой воск.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 88 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 3 - 12 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 90 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 3 - 10 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 91 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 3 - 9 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 89 - 96 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 4 - 11 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 90 - 96 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 4 - 10 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 91 - 96 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 4 - 9 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 87 - 94 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 6 - 13 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 88 - 94 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 6 - 12 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 87 - 93 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 7 - 13 мас.% технологической добавки.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором смесь для уплотнения содержит

- (i) 88 - 93 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 7 - 12 мас.% технологической добавки.

Еще один компонент, отличающийся от полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) и технологической добавки, может дополнительно содержаться в уплотнительной смеси. Дополнительный компонент содержит совокупность дополнительных компонентов. Если это так, то дополнительный компонент может в целом именоваться компонентом (iii), в случае с совокупностью дополнительных компонентов – соответственно компонентом (iv) и т.д. Дополнительный компонент предпочтительно содержится только в количестве до 17 мас.% (= 0 - 17 мас.%) из расчета на общую массу уплотнительной смеси. Более предпочтительно, дополнительный ингредиент содержится лишь в количестве до 15 мас.% (= 0 - 15 мас.%), очень предпочтительно в количестве до 13 мас.% (= 0 - 13 мас.%), в частности, в количестве до 11 мас.% (= 0 - 11 мас.%), более конкретно в количестве до 9 мас.% (= 0 - 9 мас.%), очень конкретно в количестве до 7 мас.% (= 0 - 7 мас.%), особенно в количестве до 5 мас.% (= 0 - 5 мас.%), более конкретно в количестве до 3 мас.% (= 0 - 3 мас.%), очень особенно в количестве до 1 мас.% (= 0 - 1 мас.%). Особенно, смесь для уплотнения не содержит дополнительный ингредиент.

Дополнительным ингредиентом является, например, другой полимерный стабилизатор, другая технологическая добавка или наполнитель. В качестве другого полимерного стабилизатора выступает, например, фенольный антиоксидант, отличающийся от полимерного стабилизатора (i-2), УФ-поглотитель, светостабилизатор на основе затрудненного амина, дезактиватор металлов, фосфит, отличающийся от полимерного стабилизатора (i-1), фосфонит, гидроксилламин или N-оксид амина, тиосинергист, поглотитель кислоты или поглотитель пероксида. Другой технологической добавкой является, например, олеамид, эрукамид, бегенамид или моностеарат глицерина. В качестве наполнителя выступает, например, диоксид кремния, тальк или волластонит. Предпочтительно, дополнительный компонент имеет максимум светопоглощения при длине волны ниже 380 нм, более предпочтительно ниже 350 нм, очень предпочтительно ниже 300 нм, в частности, ниже 280 нм, особенно ниже 260 нм и весьма особенно максимум светопоглощения выше 250 нм отсутствует. Дополнительный компонент предпочтительно представлен в твердой форме. Предпочтительно, дополнительный компонент представлен в виде порошка. Объемную массу порошка определяют с соблюдением требований DIN EN ISO 17892-3. Более предпочтительно, дополнительный ингредиент находится в виде порошка и имеет насыпной объем выше 200 г/л и ниже 950 г/л.

По тексту настоящей заявки эпоксидное соединение определено как молекула, которая содержит, по меньшей мере, одну эпоксидную группу, т.е. трехзвенную кольцевую структуру из двух атомов углерода и одного атома кислорода, которые ковалентно связаны друг с другом. Указанная трехзвенная кольцевая структура также именуется оксираном или оксациклопропаном. Некоторые эпоксидные соединения включают в себя две или более эпоксидных групп, и, соответственно, их можно рассматривать как полифункциональные эпоксидные соединения или, упрощенно, как полифункциональный эпоксид. Иногда эпоксидное соединение также называют эпоксисоединением. Существуют эпоксидные соединения, которые являются твердыми при комнатной температуре. Предпочтительно, количество эпоксидного соединения, которое является твердым при комнатной температуре, в смеси для уплотнения только равно или ниже 10 мас.% (= 0 - 10 мас.%), и мас.% основаны на массе смеси для уплотнения. Более предпочтительно, количество эпоксидного соединения, которое является твердым

при комнатной температуре, самое большее равно или ниже 5 мас.% (= 0 – 5 мас.%), очень предпочтительно самое большее равно или ниже 2 мас.% (= 0 – 2 мас.%), в частности, самое большее равно или ниже 1 мас.% (= 0 – 1 мас.%) и более конкретно, смесь для уплотнения не содержит эпоксидное соединение, которое является твердым при комнатной температуре. Предпочтительно, количество эпоксидного соединения в смеси для уплотнения самое большее равно или ниже 10 мас.% (= 0 - 10 мас.%), и мас.% основаны на массе смеси для уплотнения. Более предпочтительно, количество эпоксидного соединения самое большее равно или ниже 5 мас.% (= 0 - 5 мас.%), очень предпочтительно самое большее равно или ниже 2 мас.% (= 0 - 2 мас.%), в частности, самое большее равно или ниже 1 мас.% (= 0 - 1 мас.%) и более конкретно, смесь для уплотнения не содержит эпоксидное соединение.

Смесь полимерных стабилизаторов предпочтительно находится в твердом виде. Более предпочтительно, смесь полимерных стабилизаторов находится в виде порошка. Технологическая добавка предпочтительно находится в твердом виде. Более предпочтительно, технологическая добавка находится в виде порошка. Смесь для уплотнения предпочтительно находится в твердом виде. Более предпочтительно, смесь для уплотнения находится в виде порошка.

Предпочтительно, смесь для уплотнения получают путем физического смешивания на одном этапе полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2), технологической добавки и, при необходимости, дополнительного ингредиента. Более предпочтительно, смесь для уплотнения в виде порошка получают путем физического смешивания полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) в виде порошков и технологической добавки в виде порошка и, при необходимости, дополнительного ингредиента в виде порошка. Физическое перемешивание предпочтительно не приводит к полному расплавлению всех полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2). Физическое перемешивание предпочтительно не приводит к полному расплавлению полимерного стабилизатора (i-2). Физическое перемешивание предпочтительно не приводит к полному расплавлению технологической добавки. Физическое перемешивание предпочтительно не приводит к полному расплавлению используемого, при необходимости, дополнительного ингредиента. Физическое перемешивание предпочтительно осуществляют при температуре от 0°C до 50°C, более предпочтительно от 5°C до



45°C, очень предпочтительно от 10°C до 40°C, в частности, от 15°C до 35°C, более конкретно от 20°C до 30°C и очень конкретно при комнатной температуре. Физическое перемешивание смеси для уплотнения предпочтительно не приводит к растворению, по меньшей мере, одного из полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) и технологической добавки в растворителе. Твердые частицы порошков полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) и технологическая добавка равномерно распределены в смеси для уплотнения. Физическое перемешивание может осуществляться порциями или непрерывно, например, с помощью блендера. Другой вариант перемешивания на двух этапах заключается в том, чтобы сначала получить смесь полимерных стабилизаторов, а затем, во-вторых, получить смесь для уплотнения путем физического смешивания смесей полимерных стабилизаторов и технологической добавки. Предпочтительно, смесь полимерных стабилизаторов получают путем физического смешивания полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) и, при необходимости, дополнительного ингредиента. Физическое перемешивание предпочтительно осуществляют при температуре от 0°C до 50°C, более предпочтительно от 5°C до 45°C, очень предпочтительно от 10°C до 40°C, в частности, от 15°C до 35°C, более конкретно от 20°C до 30°C и очень конкретно при комнатной температуре. Более предпочтительно, смесь полимерных стабилизаторов в виде порошка получают путем физического смешивания полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) в виде порошков и, при необходимости, дополнительного ингредиента в виде порошка. Физическое перемешивание предпочтительно не приводит к полному расплавлению всех полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2). Физическое перемешивание предпочтительно не приводит к полному расплавлению полимерного стабилизатора (i-2). Физическое перемешивание предпочтительно не приводит к полному расплавлению используемого, при необходимости, дополнительного ингредиента. Физическое перемешивание смеси для уплотнения предпочтительно не приводит к растворению, по меньшей мере, одного из полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) в растворителе. Предпочтительно, твердые частицы порошков полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) равномерно распределены в смеси полимерных стабилизаторов. Физическое перемешивание смеси полимерных стабилизаторов может осуществляться порциями или непрерывно, например, с помощью блендера. Другой вариант заключается в том, чтобы сначала получить смесь полимерных стабилизаторов, а затем получить смесь для

уплотнения путем физического смешивания смесей полимерных стабилизаторов и технологической добавки. Предпочтительным является получение смеси для уплотнения путем физического перемешивания на одном этапе полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2), технологической добавки и, при необходимости, дополнительного ингредиента.

Смесь для уплотнения представляет собой сырьевой материал для использования в процессе изготовления гранул в грануляторе. Смесь для уплотнения, как правило, непрерывно дозируется в секционную мельницу для гранул, в состав которой входят формы с насадками и ролики, приводимые в движение силой тяжести. Если температура смеси для уплотнения при дозировании в секционную мельницу для гранул, включающую в себя формы с насадками и ролики, является слишком высокой, то в зоне ролика образуется пастообразная масса, что может привести к сбою производственного процесса. Температура смеси для уплотнения при дозировании предпочтительно меньше 40°C, более предпочтительно от 0 °C до 38 °C, очень предпочтительно от 5 °C до 36 °C, в частности, от 10 °C до 35°C, более конкретно от 15 °C до 32 °C, очень конкретно от 20 °C до 30 °C, и, в особенности, дозирование происходит при комнатной температуре. Ролик предварительно уплотняет и удаляет газ из подаваемого материала и продавлиывает подаваемый материал через сопло. Образуется нить цилиндрической формы. Если более подробно, то смесь для уплотнения, выступающая в качестве подаваемого материала, дополнительно уплотняется в зоне подачи насадки, которая может иметь конусообразную форму, и начинает нагреваться и спекаться в продолговатом, обычно цилиндрическом канале насадки за счет трения о поверхность насадки. Соответствующей поверхностью насадки является поверхность канала, который, как правило, является цилиндрическим, на участке вдоль наименьшего диаметра канала. По тексту настоящей заявки наименьший диаметр насадки определяется как диаметр насадки. Длина прижатия по тексту настоящей заявки определяется как участок, для которого характерен наименьший диаметр цилиндрического канала. Цилиндрический канал насадки может расширяться по длине прессования, при этом расширенная часть цилиндрического канала не способствует увеличению трения подаваемого материала. Диаметр насадки и длина прессования являются параметрами, влияющими на степень спекания. Измельчение стружки для

получения гранул происходит, например, с помощью режущего ножа, который выступает в качестве измельчителя на заданном расстоянии с внешней стороны формы. Режущий нож разрезает нить и соответственно делит ее на гранулы различной длины, обычно в 1–3 раза превышающие диаметр насадки. После этого гранулы охлаждают и просеивают, например, через сито 1,6 мм, в качестве которого может выступать, например, вибрационное сито. Просеянная мелкая фракция, состоящая преимущественно из смеси для уплотнения в частично уплотненной форме, может быть повторно использована в качестве непосредственного исходного материала или повторно использована после измельчения. Более подробное описание приведено в экспериментальной части в разделе Е). Отмечено, что до этапа (В) могут происходить два или более этапов (А), т.е. перед измельчением сформированной стренги выполняются две или более прессовок. В качестве параметра здесь выступает расстояние между концом участка прессования и измельчающим устройством, например режущим ножом.

Перед этапом (А) смесь для уплотнения подают в секционную мельницу гранулирования, которая содержит форму с насадкой и ролик. Смесь для уплотнения предпочтительно подают в гранулятор в виде порошка. Это происходит предпочтительно под действием силы тяжести.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором способ включает следующий этап

(pre-A) подачу смеси для уплотнения в гранулятор, причем смесь для уплотнения находится в виде порошка, и этап (pre-A) происходит перед этапом (А).

Сформированная нить имеет температуру поверхности, которая после выхода из насадки увеличивается по сравнению с температурой окружающей среды за счет возникшего трения. Температуру поверхности стренги определяют, например, путем измерения ее инфракрасного излучения. Предпочтительно, температура поверхности стренги выше 45 °С и ниже 110 °С, более предпочтительно выше 50 °С и ниже 80 °С, в частности, выше 53 °С и ниже 75 °С, очень конкретно выше 55 °С и ниже 73 °С.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором температура поверхности стренги составляет выше 45 °С и ниже 110 °С.

Гранулятор предпочтительно представляет собой гранулятор с кольцевой матрицей или гранулятор с плоской матрицей. В шестеренном грануляторе два зубчатых колеса действуют как ролик и образуют эквивалент насадки и штампа за счет прямозубого зацепления между зубчатыми колесами, что приводит к сжатию и уплотнению смеси для уплотнения.

На грануляторе с плоской матрицей также предусмотрен вариант с вращающейся плоской матрицей и неподвижным роликом.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор представляет собой гранулятор с кольцевой матрицей, в котором матрица имеет геометрическую форму кольца с внутренней стороной и внешней стороной, а насадки представляют собой проход от внутренней стороны к внешней стороне, либо гранулятор представляет собой гранулятор с плоской матрицей, в котором матрица имеет геометрическую форму плоской пластины с верхней стороной и нижней стороной, а насадка представляет собой проход от верхней стороны к нижней стороне.

Предпочтительным является способ производства гранул, при котором на грануляторе с кольцевой матрицей кольцо вращается, а ролик имеет ось вращения, которая является неподвижной, а на грануляторе с плоской матрицей матрица неподвижна и ролик имеет ось вращения, которая вращается.

Основным фактором, определяющим расход механической энергии, является отношение длина прессования насадки и диаметра насадки. Например, на температуру поверхности влияет выбранная длина прессования насадки и ее диаметр. Предпочтительно, отношение длины прессования к диаметру насадки составляет 2 - 8, очень предпочтительно 3 - 7, в частности, 4 - 6 и очень конкретно 5.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором насадка имеет диаметр насадки и длину пресса, и соотношение длины пресса к диаметру насадки составляет 2 - 8.

Ролик, предпочтительно два или более роликов, очень предпочтительно два или три ролика, обычно приводятся в движение за счет трения между роликом, смесью для уплотнения и матрицей. Гладкая поверхность ролика может привести к его проскальзыванию. Слишком высокая степень проскальзывания, которая могла бы привести к срыву процесса изготовления, нивелируется за счет рифленой

поверхности ролика. В грануляторе с плоской матрицей также предусмотрена возможность приводить ролики в движение с помощью своеобразной передачи, которая позволяет контролировать степень проскальзывания или избегать его.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором поверхность ролика рифленая.

В грануляторе с кольцевой матрицей еще одним фактором, влияющим на расход механической энергии, является скорость вращения кольцевой матрицы и, соответственно, частота ее вращения. В грануляторе с плоской матрицей еще одним фактором, влияющим на расход механической энергии, является скорость ролика относительно неподвижной матрицы, соответственно, частота вращения ролика вокруг своей оси вращения. Поскольку ролик гранулятора с плоской матрицей движется на круглой матрице, на ролике существует лишь одна линия, которая имеет ту же скорость, что и матрица (относительная скорость = 0). Часть ролика, которая находится на внутреннем круге, движется быстрее, а часть ролика, которая находится на внешнем круге – медленнее. Это означает, что между роликом и матрицей существует небольшая относительная скорость, что позволяет обеспечить измельчение материала на данном участке.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор представляет собой гранулятор с кольцевой матрицей.

Количество матриц на грануляторе определяется его конструкцией и инженерными моментами. Предпочтительно, в состав гранулятора входит одна матрица. Количество роликов в грануляторе определяется его конструкцией и инженерными моментами. Если матрица имеет две и более форсунок, расположенных напротив друг друга на матрице, большее количество роликов позволяет чаще реализовывать в грануляторе этапы (А) и (Б) в течение определенного периода времени. Гранулятор содержит предпочтительно два или более роликов, весьма предпочтительно два, три или четыре ролика, в частности, два или три ролика и особенно два ролика. Количество насадок в матрице определяется ее конструкцией и инженерными соображениями. Большее количество насадок на матрице позволяет выполнять этап (А) одновременно на отдельных насадках или впоследствии, что позволяет одновременно формировать две или более стренг. Впоследствии по тексту настоящего документа означает, что

этап (А) выполняют на другой насадке до того, как этап (А) будет повторно воспроизведен на первоначальной насадке. В этом случае этап (В) выполняют в целом одновременно, т.е. измельчение двух или более стренг происходит в целом одновременно. Таким образом, в целом одновременно получают две или более гранул. Следовательно, выход гранул за определенный период времени существенно увеличивается. Матрица гранулятора содержит предпочтительно две или более насадок, в частности, 48-20000, в частности, 96-16000, очень конкретно 360-14000, особенно 720-12000, весьма особенно 1440-11000 и наиболее особенно 3600-10000.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит два ролика.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит кольцо с двумя или более насадками.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит плоскую матрицу с двумя или более насадками.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит одно кольцо.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит одну плоскую матрицу.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит два или более роликов, и матрица содержит две или более насадок.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит одну матрицу, два или более роликов, а конструкция матрицы содержит две или более насадок.

Предпочтительным является способ производства гранул, в котором гранулятор содержит одну матрицу, два или более роликов, и матрица содержит две или более насадок, и этап (А) выполняют на первой из двух или более насадок, и одновременно или после него на второй из двух или более насадок, но прежде чем этап (А) повторится, на первой из двух или более насадок.

Гранула, полученная путем прессовки, содержит

- (i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы
  - (i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),
  - (i-2) 45 - 55 мас.% тетраакис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), имас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, обладающей энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе гранулы.

Массовые проценты компонентов (i) и (ii) гранулы основаны на массе гранулы. Соответственно, массовые проценты всех компонентов, содержащихся в грануле, которая включает компоненты (i) и (ii), в сумме составляют 100 мас.%. Другими словами, сумма всех компонентов составляет 100 мас.%. Сумма всех компонентов включает помимо компонентов (i) и (ii) также потенциальный дополнительный ингредиент. Сумма компонентов (i) и (ii) меньше или равна 100 мас.%.

Гранула предпочтительно имеет форму округлого стержня. Форма округлого стержня в идеале представляет собой цилиндр, однако две основные области цилиндра в случае с гранулой не всегда плоские и параллельны друг другу, в частности, не плоские и параллельны друг другу. Это происходит из-за измельчения стренг на этапе (B), который содержит больше элементов дробления, чем при горячей резке стренги, которая представляет собой горячую резку стренг, равномерно нагретого до температуры более 110 °C. Округлый стержень имеет диаметр круга. Предпочтительно, округлый стержень имеет диаметр круга, который составляет 2 мм - 4 мм, очень предпочтительно 3 мм. Под длиной гранулы по тексту настоящей заявки понимается наибольшее расстояние в направлении формирования стренги в насадке, т.е. ось гранулы, которая определяется наличием в среднем одинакового расстояния до точек поверхности гранулы, исключая те точки на поверхности гранулы, которые образуются в результате измельчения стренги. В случае с округлым стержнем ось гранулы является осью вращения

округлого стержня. Предпочтительная длина гранулы составляет 1 - 3 диаметра круга. При том, что одна гранула сама по себе имеет определенное значение длины, множество гранул могут характеризоваться средним значением длины. Это обусловлено тем, что этап (В) происходит при резке разрушающимися элементами. До расстояния, которое проходит измельчающее устройство на этапе (В), имеет значение конструкция насадки и ее канала. Один из вариантов заключается в том, что за участком прессовки в составе насадки идет участок с диаметром, превышающим диаметр насадки. Таким образом, в состав насадки входит канал с участком прессовки и расширенный участок, который идет за участком прессовки. Расширенный участок позволяет сделать так, чтобы необходимая толщина матрицы была больше, чем длина участка прессовки в составе насадки. Определенная толщина матрицы может быть необходима из соображений механической прочности матрицы, например, во избежание ее разрушения.

Возможный этап (С) представляет собой просеивание гранул с этапа (В), например, через сито 1,6 мм. При этом удаляются мелкие частицы, которые образуются при изготовлении гранул, например, на этапе (В).

Возможным этапом (D) является охлаждение гранул. Например, охлаждение приводит к достижению температуры гранул, которая аналогична температуре окружающей среды гранулятора. Температура вокруг гранулятора предпочтительно равна комнатной температуре, более предпочтительно 23°C. Охлаждение может частично или полностью произойти уже при проведении возможного этапа (С). Охлаждению может способствовать подача потока воздуха.

Возможен вариант, когда охлаждение гранул с этапа (В) проводят перед просеиванием гранул. Возможный этап (С') представляет собой охлаждение гранул из этапа (В). Например, охлаждение приводит к достижению температуры гранул, которая аналогична температуре окружающей среды гранулятора. Температура вокруг гранулятора предпочтительно равна комнатной температуре, более предпочтительно 23 °С. Возможный этап (D') представляет собой просеивание гранул с этапа (С'), например, через сито 1,6 мм.

Вышеописанные определения и предпочтения для способа производства гранул в грануляторе, для смеси для уплотнения, для смеси полимерных стабилизаторов и для гранулы описаны для способа производства гранул в



грануляторе. Эти определения и предпочтения относятся также к дополнительным вариантам осуществления изобретения.

Дополнительный вариант осуществления изобретения касается смеси для уплотнения, которая содержит

(i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов в физической форме порошка, которая содержит полимерные стабилизаторы  
(i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),

(i-2) 45 - 55 мас.% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и

мас.% стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и

(ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки в физической форме порошка, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, обладающей энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа,

и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе смеси для уплотнения.

Массовые проценты компонентов (i) и (ii) смеси для уплотнения основаны на массе смеси для уплотнения. Соответственно, массовые проценты всех компонентов, содержащихся в смеси для уплотнения, которая включает компоненты (i) и (ii), в сумме составляют 100 мас.%. Другими словами, сумма всех компонентов составляет 100 мас.%. Сумма всех компонентов включает помимо компонентов (i) и (ii) также потенциальный дополнительный ингредиент. Сумма компонентов (i) и (ii) меньше или равна 100 мас.%.

Смесь для уплотнения предпочтительно находится в виде порошка.

Еще один вариант осуществления изобретения касается гранулы, которая содержит следующие компоненты

(i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы

(i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),

- (i-2) 45 - 55 мас.% тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и мас.% стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, обладающей энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе гранулы.

Массовые проценты компонентов (i) и (ii) гранулы основаны на массе гранулы. Соответственно, массовые проценты всех компонентов, содержащихся в грануле, которая включает компоненты (i) и (ii), в сумме составляют 100 мас.%. Другими словами, сумма всех компонентов составляет 100 мас.%. Сумма всех компонентов включает помимо компонентов (i) и (ii) также потенциальный дополнительный ингредиент. Сумма компонентов (i) и (ii) меньше или равна 100 мас.%.

Предпочтительной является гранула, которая имеет форму округлого стержня, причем округлый стержень имеет диаметр круга от 2 мм до 4 мм.

Предпочтительной является гранула, длина которой составляет 1-3 диаметра круга.

Еще один вариант осуществления изобретения касается способа получения стабилизированного полимера, который включает следующие этапы:

(AP) добавление гранулы дозированием в полимер для получения смеси гранул и полимера,

(BP) выдерживание смеси гранул и полимера при температуре 120-340°C при механическом перемешивании с получением стабилизированного полимера,

причем полимер представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь, причем гранула содержит

- (i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы
- (i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),

- (i-2) 45 - 55 мас.% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и мас.% стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, обладающей энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе гранулы.

Массовые проценты компонентов (i) и (ii) гранулы основаны на массе гранулы. Соответственно, массовые проценты всех компонентов, содержащихся в грануле, которая включает компоненты (i) и (ii), в сумме составляет 100 мас.%. Другими словами, сумма всех компонентов составляет 100 мас.%. Сумма всех компонентов включает помимо компонентов (i) и (ii) также потенциальный дополнительный ингредиент. Сумма компонентов (i) и (ii) меньше или равна 100 мас.%.

На этапе (AP) размер гранул предпочтительно является подходящим, поскольку слишком большие гранулы труднее дозировать, смешивать и растворять в полимере.

На этапе (BP) компоненты гранулы равномерно распределяются и/или растворяются в полимере, который подвергается стабилизации при механическом перемешивании. Этому способствует тепловое воздействие на смесь гранул с полимером, которое приводит к снижению вязкости полимера с одной стороны и плавлению компонентов гранул с другой, если достигнут соответствующий диапазон температур плавления компонента. Предпочтительно, чтобы температура на этапе (BP) находилась в диапазоне от 135°C до 330°C, очень предпочтительно от 150°C до 310°C, в частности, от 180°C до 300°C, очень конкретно от 190°C до 290°C, особенно от 200°C до 280°C и весьма особенно от 210°C до 260°C.

Полиолефин представляет собой, например:

1. Гомополимер моноолефинов и диолефинов, например полипропилен, полиизобутилен, поли-бут-1-ен, поли-4-метилпент-1-ен, поливинилциклогексан, полиизопрен или полибутадиен, а также полимеры циклоолефинов, например, циклопентена или норборнена,

полиэтилена, например, полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена средней плотности (ПЭСП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) или их смеси, например, смесей полипропилен с полиизобутиленом, полипропилен с полиэтиленом (например, ПП/ПЭВД, ПП/ПЭНП) или смеси полиэтиленов разных типов (например, ПЭНП/ПЭВП).

2. Сополимер моноолефинов или диолефинов друг с другом или с другими виниловыми мономерами, например сополимеры этилена/пропилена, сополимеры пропилена/бут-1-ена, сополимеры пропилена/изобутилена, сополимеры этилена/бут-1-ена, сополимеры этилена/гексена, сополимеры этилена/метилпентена, сополимеры этилена/гептена, сополимеры этилена/октена, сополимеры этилена/винилциклогексана, сополимеры этилена/циклоолефина, например этилен/норборнена, подобные СОС, сополимеры этилена/1-олефинов, где 1-олефин образуется на месте; сополимеры пропилена/бутадиена, сополимеры изобутилена/изопрена, сополимеры этилена/винилциклогексена, сополимеры этилена/алкилакрилата, сополимеры этилена/алкилметакрилата, сополимеры этилена/винилацетата или сополимеры этилена/акриловой кислоты и их соли (иономеры), а также терполимеры этилена с пропиленом и диеном, таким как гексадиен, дициклопентадиен или этилиденнорборнен; а также смеси таких сополимеров друг с другом или смеси с другими полиолефинами, например, сополимерами полипропилена/этилена-пропилена, сополимерами ПЭНП/этиленвинилацетата (ЭВА) или сополимерами ПЭНП/этилен-акриловой кислоты (ЭАК).

Полиолефины моноолефинов, предпочтительно полиэтилена и полипропилена, можно получить различными способами, в частности, путем:

а) радикальной полимеризации (обычно под высоким давлением и при повышенной температуре)

б) каталитической полимеризации с использованием катализатора, который обычно содержит один или несколько металлов групп 4, 5, 6 (например, хром) или

7 периодической таблицы. Указанные металлы обычно имеют один или несколько лигандов, которые обычно представляют собой оксиды, галогениды, алколяты, сложные эфиры, простые эфиры, амины, алкилы, алкенилы и/или арилы, которые могут быть либо пи-, либо сигма-координированы. Эти комплексные соединения металлов могут находиться в свободной форме или быть закреплены на подложках, обычно на активированном хлориде магния, хлориде титана(III), оксиде алюминия или оксиде кремния. Указанные катализаторы могут быть растворимыми или нерастворимыми в среде полимеризации. Катализаторы могут использоваться сами по себе при полимеризации, или могут быть использованы как дополнительные активаторы, обычно алкилы металлов, гидриды металлов, галогениды металлов, оксиды алкил металлов или алкилоксаны металлов, причем указанные металлы представляют собой элементы групп 1, 2 и/или 3 группы периодической таблицы. Активаторы можно без труда модифицировать дополнительными сложноэфирными, эфирными, амино- или силлэфирными группами. Указанные каталитические системы обычно представляют собой катализаторы Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), металлоценовые катализаторы или катализаторы с единым центром полимеризации на металле.

Полистирол представляет собой, например:

1. Гомополимер стирола.
2. Сополимер стирола и сомономер, которым является, например, этилен, пропилен, диены, нитрилы, кислоты, малеиновые ангидриды, малеимиды, винилацетат, акриловые производные и их смеси, например, стирол/бутадиен, стирол/акрилонитрил, стирол/этилен, стирол/алкилметакрилат, стирол/бутадиен/алкилакрилат, стирол/бутадиен/алкилметакрилат, стирол/малеиновый ангидрид, стирол/акрилонитрил/метилакрилат, блок-сополимеры стирола с сомономером, например, стирол/бутадиен/стирол, стирен/изопрен/стирол, стирол/этилен/бутилен/стирол или стирол/этилен/пропилен/стирол.
3. Графт-сополимеры стирола, например, стирол на полибутадиене, стирол на полибутадиене, стирол на полибутадиене-стирол или сополимеры полибутадиена и акрилонитрила, стирол и акрилонитрил на полибутадиене, стирол, акрилонитрил и метилметакрилат на

полибутадиене, стирол и малеиновый ангидрид на полибутадиене, стирол, акрилонитрил и малеимид на полибутадиене, стирол и малеимид на полибутадиене, стирол и алкилакрилаты или метакрилаты, отличные от метилакрилата на полибутадиене, стирол и акрилонитрил на терполимерах этилена/пропилена/диена, стирол и акрилонитрил на полиалкилакрилатах или полиалкилметакрилатах, стирол и акрилонитрил на сополимерах акрилата/бутадиена.

В сополимере полиолефина сополимеризуются, по меньшей мере, два разных мономера. Предпочтительным является сополимер полиолефина, отличающегося тем, что массовое содержание полимеризованного олефинового мономера превышает 50% из расчета на массу всех полимеризованных мономеров. В сополимере полистирола сополимеризуются, по меньшей мере, два разных мономера или один мономер прививается, по меньшей мере, к другому полимеризованному мономеру. Предпочтительным является сополимер полистирола, в котором массовое содержание полимеризованного или привитого стирола превышает 50% из расчета на массу всех полимеризованных или привитых мономеров.

Предпочтительно, полимер, который представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь, является термопластичным, т.е. может принимать новую форму при повышенной температуре, например, при температуре 120°C - 340°C, особенно 135°C - 330°C.

Полимер, который представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь, подвержен окислительной, термической или светоиндуцированной деградации.

Количество гранул, добавляемых к полимеру, который представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь, варьируется в зависимости от конкретного полимера и необходимой степени защиты от окислительной, термической или светоиндуцированной деградации. Предпочтительно, количество гранул в массовых процентах составляет 0,01 - 5 мас.% из расчета на массу полимера, очень предпочтительно 0,02 - 3 мас.%, в частности, 0,04 - 2 мас.%, очень конкретно 0,05 - 1 мас.%, особенно 0,08 - 0,8 мас.% и очень особенно 0,1 - 0,4 мас.%.

Предпочтительным является способ получения стабилизированного полимера, отличающийся тем, что этап (BP) осуществляют в экструдере или смесителе.

На этапе (AP) в гранулу можно дозировать в полимер, который уже имеет температуру в диапазоне 120 - 340°C. Например, в гранулу дозируют в полимер, который уже нагрет в экструдере или смесителе. Например, гранулу вводят с помощью питателя, в качестве которого выступает, например, экструдер, в уже теплый и вязкий полимер, подлежащий стабилизации. Соответственно, смесь гранул с полимером сразу же приобретает температуру полимера в диапазоне 120 - 340 °C, и гранула начинает распадаться.

Предпочтительным является способ получения стабилизированного полимера, отличающийся тем, что полимер, в который дозируют гранулу на этапе (AP), имеет температуру полимера в диапазоне 120 - 340°C.

На этапе (AP) гранулу можно дозировать в полимер, температура которого ниже 40°C. Если полимер присутствует в виде гранул, образуется смесь гранул с полимером, которая содержит (a) гранулы и (б) полимерные гранулы. Гранулы полимера имеют, например, геометрическую форму цилиндра и образуются, например, в результате горячей резки экструдированной теплой полимерной стренги с последующим охлаждением в воде. Смесь гранул с полимером, полученная на этапе (AP), отличающаяся тем, что полимер представлен в виде гранул, может быть приготовлена и сохранена независимо от этапа (BP) или приготовлена непосредственно перед этапом (BP).

Предпочтительным является способ получения стабилизированного полимера, отличающийся тем, что полимер, в который подают гранулы на этапе (AP), присутствует в форме гранул и имеет температуру ниже 40°C.

Определения и предпочтения, приведенные для способа производства стабилизированного полимера или его применения, применимы также к дополнительным вариантам осуществления настоящего изобретения.

Еще один вариант осуществления изобретения касается применения гранулы для беспыльного обращения с ее компонентами при производстве стабилизированного полимера, причем полимер представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь и гранула содержит

- (i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы
  - (i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),
  - (i-2) 45 - 55 мас.% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), имас.% стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом, обладающей энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе гранулы.

Массовые проценты компонентов (i) и (ii) гранулы основаны на массе гранулы. Соответственно, массовые проценты всех компонентов, содержащихся в грануле, которая включает компоненты (i) и (ii), в сумме составляют 100 мас.%. Другими словами, сумма всех компонентов составляет 100 мас.%. Сумма всех компонентов включает помимо компонентов (i) и (ii) также потенциальный дополнительный ингредиент. Сумма компонентов (i) и (ii) меньше или равна 100 мас.%.

На Фиг. 1 показаны гранулы, полученные из Примера D-11-1, которые помещены на миллиметровую бумагу.

На Фиг. 2 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-2, которые помещены на миллиметровую бумагу.

На Фиг. 3 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-3, которые помещены на миллиметровую бумагу.

На Фиг. 4 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-4, которые помещены на миллиметровую бумагу.

На Фиг. 5 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-5, которые помещены на миллиметровую бумагу.

На Фиг. 6 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-6, которые помещены на миллиметровую бумагу.

На Фиг. 7 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-7, которые помещены на миллиметровую бумагу.



На Фиг. 8 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-8, которые помещены на миллиметровую бумагу.

На Фиг. 9 показаны гранулы, полученные из Примера E-11-9, которые помещены на миллиметровую бумагу.

Приведенные ниже Примеры дополнительно иллюстрируют изобретение, не ограничивая его. За исключением случаев, когда указано иное, процентные значения представляют собой проценты по массе.

#### А) характеристика способов

За исключением случаев, когда указано иное, средний размер частиц определяют с помощью Camsizer P4 компании Retsch Technology GmbH путем анализа цифрового изображения. Принцип измерения – динамический анализ изображения в соответствии с ISO 13322-2.

Насыпную плотность измеряют в соответствии с требованиями стандарта DIN EN ISO 17892-3.

Индекс текучести расплава полимера определяют в соответствии с ISO 1133 на приборе Goettfert MI-Robo со специально заданными параметрами.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) выполняют в соответствии со стандартом EN ISO 11357-3 при атмосферном давлении. Циклы нагрева: (а) от 0 °С до 200 °С при 10 °С/мин и 30 мл/мин N<sub>2</sub>, (b) от 200 °С до 0 °С при 10 °С/мин и 30 мл/мин N<sub>2</sub>, (с) от 0 °С до 200 °С при 10 °С/мин и 30 мл/мин N<sub>2</sub>. Диапазон плавления, пиковую температуру плавления и энтальпию плавления определяют в цикле нагрева (с).

Высокотемпературную гель-проникающую хроматографию (ВТ-ГПХ) выполняют в соответствии с требованиями стандарта ISO 16014-4. В качестве аппарата используют Agilent PL-GPC 220 с RI-детектором. В качестве предколонки используют одну колонку Agilent PFgel Olexis Guard 50 x 7,5 мм (артикул изделия PL1110-1400). В качестве колонок используют три колонки Agilent PLgel Olexis 13 мкм, 300 x 7,5 мм (артикул изделия PL1110-6400). Температура колонки составляет 150°С. Калибровочными стандартами являются полистирол и калибровочные стандарты High EasiVial GPC/SEC от Agilent (артикул изделия PL2010-0201 и PL2010-0202). В качестве элюента используют трихлорбензол с расходом 1 мл/мин,

концентрацией пробы 3 мг/мл и объемом подачи 200 мкл. Определенную среднечисловую молекулярную массу  $M_n$  и определенную среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  используют для расчета коэффициента полидисперсности (PD), которая представляет собой соотношение  $M_w$  и  $M_n$ .

Ситовой анализ выполняют с использованием Camsizer P4 компании Retsch Technology GmbH посредством анализа цифрового изображения. Принцип измерения представляет собой динамический анализ изображения в соответствии со стандартом ISO 13322-2) со значениями D10, D50 и D90.

Испытание на истирание Норнера представляет собой испытание с использованием вибрационного сита и стеклянных шариков для механической обработки тестируемой формы. Первоначальный ситовый анализ проводят в течение 1 минуты с последующим дальнейшим просеиванием с использованием стеклянных шариков на ситовых деках для механического воздействия на материал и измерения изменения фракций сита через 5, 10 и 20 минут. Сита выбраны по восходящей: 200 мкм, 500 мкм, 1 мм, 1,6 мм, 2,5 мм и 4 мм. Используются стеклянные шарики (компания Sigmund Lindner GmbH, тип P) размером  $16 \text{ мм} \pm 0,02 \text{ мм}$ , массой 5,36 г/стеклянный шар и изготовлены из известково-натриевого стекла с мелкопоровой поверхностью.

Порядок проведения испытания следующий:

1. Во встряхиватель для сит без стеклянных шариков загружают 50 г образца и проводят просеивание с амплитудой 1 мм в течение 1 минуты. Определяют массу на каждом ситовом лотке и ситовом поддоне.

2. Добавляют 8 стеклянных шариков на сито 500 мкм; 9 стеклянных шариков на сито 1,0 мм, 10 на сито 1,6 мм и 11 на сито 2,5 мм. Продолжают просеивать в течение 5 минут, затем измеряют массу на каждом ситовом лотке и ситовом поддоне.

3. Продолжают просеивать еще 5 минут, повторяют процедуру взвешивания.

4. Продолжают просеивать еще 10 минут, повторяют процедуру взвешивания.

В качестве просеивающей машины используют Retsch Sieve Shaker AS 200 control от компании Retsch GmbH.

Общее количество мелких частиц представляет собой сумму всего материала, собранного с нижней пластины и сита с размером ячеек 200 мкм. Соответственно, фрагменты пробы, образующиеся под действием напряжения истирания и проваливающиеся через сито с размером ячеек 500 мкм (<500 мкм), считаются мелкими частицами. Размер частиц в мас.% <500 мкм через 20 минут является ключевым результатом (значение Норнера) для определения стойкости тестируемой формы к истиранию и ударным нагрузкам. Диапазон результатов может варьироваться от 0% для крайне стабильных до 100% для крайне нестабильных показателей.

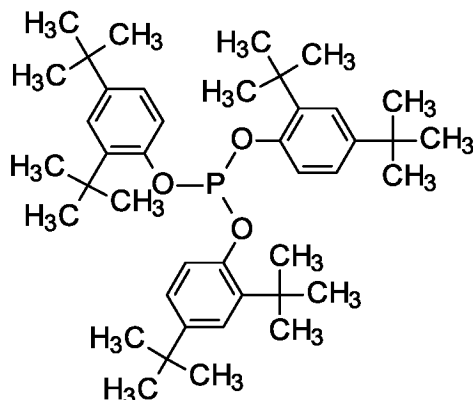
Средний вес гранул измеряют путем взятия определенного количества гранул (около 60 гранул), взвешивания определенного количества гранул для получения общего веса и деления общего веса на определенное количество гранул.

Среднюю длину гранул рассчитывают путем умножения средней массы гранул с предполагаемой плотностью 0,95 г/см<sup>3</sup> и деления на площадь круга с диаметром гранулы 3 мм.

#### В) исходный материал

##### SM-PS-1: Irgafos 168

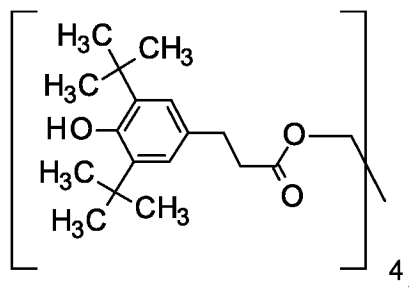
Irgafos 168 (ТМ, коммерчески доступный продукт компании BASF SE, температура плавления 180 - 183 °С), который содержит трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит (№ CAS 31570-04-4), как указано ниже.



в виде порошка, т.е. сыпучий материал с насыпной плотностью 467 г/л и средним размером частиц 400 мкм.

SM-PS-2: Irganox 1010

Irganox 1010 (ТМ, коммерчески доступный продукт компании BASF SE, температура плавления 113-126 °С), который содержит тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионил-оксиметил]метан (№ CAS 6683-19-8), как указано ниже.



в виде порошка, т.е. сыпучий материал с насыпной плотностью 530 - 630 г/л и средним размером частиц 141 мкм.

SM-PA-1: Licocene PP 1302

Licocene PP 1302 (ТМ, коммерчески доступный продукт компании Clariant, коммерческая техническая форма: мелкозернистый) представляет собой воск из сополимера пропилена и этилена (№ CAS 9010-79-1), который с использованием металлоценового катализатора синтезируется из пропилена и этилена. Разветвление длинных полимерных цепей происходит за счет коротких цепей (-CH<sub>3</sub>). Некоторые физико-химические свойства определены и представлены в Таблице В-1.

В спецификации технических данных указана плотность 0,87 г/см<sup>3</sup> при температуре 23°С в соответствии со стандартом ISO 1183.

В спецификации технических данных указана температура каплепадения 87-93 °С в соответствии со стандартом ASTM D 3954.

В спецификации технических данных указана вязкость 150-250 мПа\*с при 170 °С в соответствии с в соответствии со стандартом DIN 53019.

Ситовой анализ материала в мелкозернистой форме измерен и представлен в Таблице В-2. Измеренная насыпная плотность составила 338 г/л. Материал представлен в мелкозернистой форме и используется для уплотнения.

SM-PA-2: Petrolite EP-700

Petrolite EP-700 (ТМ, коммерчески доступный продукт компании Baker Hughes) представляет собой воск сополимера пропилена и этилена (№ CAS 9010-

79-1). Контролируемое разветвление длинных полимерных цепей происходит из пропилена за счет коротких цепей (-CH<sub>3</sub>). Некоторые физико-химические свойства определены и представлены в Таблице В-1.

В спецификации технических данных указано значение температуры каплеобразования 96 °С в соответствии со стандартом ASTM D-127.

В спецификации технических данных указано значение вязкости при 99 °С на уровне 12 сП (120 мПа\*с).

Petrolite EP-700 измельчают в дисковой мельнице PF 300 компании Pallmann. Выполняют ситовый анализ полученного измельченного материала, который представлен в Таблице В-2. Измеренная насыпная плотность измельченного материала составила 473 г/л. Для уплотнения используют измельченный материал.

#### SM-PA-3: Dow PG 7008

Dow PG 7008 (TM, коммерчески доступный продукт компании Dow Chemicals) представляет собой полиэтилен низкой плотности (№ CAS 9002-88-4). Некоторые физико-химические свойства определены и представлены в Таблице В-1.

В спецификации технических данных указано значение плотности 0,918 г/см<sup>3</sup> при температуре 23 °С в соответствии со стандартом ASTM D-792.

В спецификации технических данных указана температура плавления на уровне (ДСК) 106 °С.

В спецификации технических данных указана температура размягчения по Вика в соответствии с ISO 306/A на уровне 89,0 °С.

В спецификации технических данных указан индекс расплава (190 °С/2,16 кг) в соответствии с ISO 1133 на уровне 7,7 г/10 мин.

Dow PG 7008 измельчают в дисковой мельнице PF 300 компании Pallmann. Выполняют ситовый анализ полученного измельченного материала, который представлен в Таблице В-2. Измеренная насыпная плотность измельченного материала составила 285 г/л. Для уплотнения используют измельченный материал.

#### SM-PA-4: Luwax AL-3

Luwax AL-3 (ТМ, коммерчески доступный продукт компании BASF в виде порошка) представляет собой полипропиленовый воск (№ CAS 9002-88-4), который получают полимеризацией под высоким давлением. Разветвление длинных полимерных цепей происходит за счет длинных цепей ( $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n\text{-H}$ ). Некоторые физико-химические свойства определены и представлены в Таблице В-1.

В спецификации технических данных указана вязкость при 23 °С в соответствии с DIN 53479 и ASTM D-792 в диапазоне 0,91 – 0,925 г/см<sup>3</sup>.

В спецификации технических данных указана точка каплепадения (по Уббелоде) в соответствии с DIN 51801 и ASTM D-3954 в диапазоне 101-112 °С.

В спецификации технических данных указана температура плавления (ДСК) в соответствии с DIN 51007 и ASTM D-3418 в диапазоне 102-108 °С.

В спецификации технических данных указана вязкость расплава при 120 °С в соответствии с DIN 51562 и ASTM D-2162 в диапазоне 135-240 мм<sup>2</sup>/с.

Ситовый анализ материала в технической форме порошка измерен и представлен в Таблице В-2. Измеренная насыпная плотность измельченного материала составила 495 г/л.

Для уплотнения используют материал в его технической форме.

#### SM-PA-5: Licocene PP 1502

Licocene PP 1502 (ТМ, коммерчески доступный продукт компании Clariant, коммерческая техническая форма: мелкозернистый) представляет собой воск из сополимера пропилена и этилена (№ CAS 9010-79-1), который с использованием металлоценового катализатора синтезируется из пропилена и этилена. Разветвление длинных полимерных цепей происходит за счет коротких цепей ( $-\text{CH}_3$ ). Некоторые физико-химические свойства определены и представлены в Таблице В-1.

В спецификации технических данных указана плотность 0,87 г/см<sup>3</sup> при температуре 23°С в соответствии со стандартом ISO 1183.

В спецификации технических данных указана температура каплепадения 83-90 °С в соответствии со стандартом ASTM D 3954.

В спецификации технических данных указана вязкость 1500-2100 мПа\*с при 170 °С в соответствии с в соответствии со стандартом DIN 53019.

Ситовой анализ материала в мелкозернистой форме измерен и представлен в Таблице В-2. Измеренная насыпная плотность составила 374 г/л. Материал представлен в мелкозернистой форме и используется для уплотнения.

#### SM-PA-6: Pluriol E3350 Prill

Pluriol E 3350 (ТМ, коммерчески доступный продукт компании BASF Pharma Solutions, получаемый в виде твердых гранул) представляет собой полиэтиленгликоль фармацевтической категории цГМФ (№ CAS 25322-68-3) со средней молекулярной массой 3350, который образует безводные гидрофильные мази в сочетании с низкомолекулярными ПЭГ. Некоторые физико-химические свойства определены и представлены в Таблице В-1.

В паспорте безопасности указан температура замерзания 59 °С при 1,013 гПа.

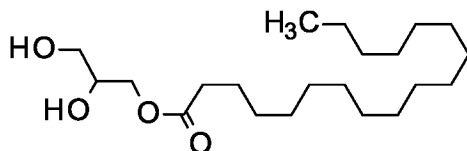
В паспорте безопасности указана динамическая вязкость 76-110 мПа\*с при 99 °С.

В паспорте безопасности указана насыпная плотность 0,61 - 0,65 г/мл.

Ситовый анализ материала в технической форме гранул измерен и представлен в Таблице В-2. Измеренная насыпная плотность составила 650 г/л. Для уплотнения используют материал в его технической форме гранул.

#### SM-PA-7: GMS 90

GMS 90 соответственно Глицерилмоностеарат 90-95 (глицерилмоностеарат как наименование по МНКИ, коммерчески доступный продукт компании Fasi SPA, № CAS 91052-47-0, получаемый в технической форме порошка) представляет собой смесь моно-, ди- и триглицеридов коммерческой стеариновой кислоты, т.е. содержащей в основном С18 жирную кислоту и небольшое количество С16 жирной кислоты, которая содержит около 97% моноглицеридов. Он также идентифицируется как 1,2,3-пропантриолмоноэфир октадекановой кислоты (№ CAS 31566-31-1). Ниже представлен 2,3-дигидроксипропил октадеканоат



Некоторые физико-химические свойства определены и представлены в Таблице В-1.

В паспорте безопасности указана температура плавления 54 - 70 °С.

В паспорте безопасности указана плотность 0,95 - 0,96 г/см<sup>3</sup> при 70 °С.

Ситовый анализ материала в технической форме порошка измерен и представлен в Таблице В-2. Измеренная насыпная плотность составила 590 г/л. Для уплотнения используют материал в его технической форме порошка.

Таблица В-1: измеренные физико-химические свойства технологических добавок исходных материалов

Исходный материал	Торговое название	измерение ДСК			измерение ВТ-ГПХ		
		диапазон температуры плавления [°C]	температура пика плавления [°C]	энтальпия плавления [Дж/г]	Mn [Да]	Mw [Да]	PD
SM-PA-1	Licocene PP 1302	24-95	76	23	6833	17285	2,53
SM-PA-2	Petrolite EP-700	27-104	88	218	1335	1532	1,15
SM-PA-3	Dow PG 7008	25-116	106	117	30176	367733	12,2
SM-PA-4	Luwax AL-3	24-112	105	127	3128	7613	2.43
SM-PA-5	Licocene PP 1502	45-95	73	13	16356	39302	2.40
SM-PA-6	Pluriol E3350 Prill	41-75	60	166	не измерено	не измерено	не измерено
SM-PA-7	GMS 90	55-76	72	178	не измерено	не измерено	не измерено

Таблица В-2: ситовой анализ

исходный материал	Q3 10% [мм]	Q3 50% [мм]	Q3 90% [мм]
SM-PA-1	0,414	0,836	1,583
SM-PA-2 (помол)	0,324	0,710	1,538
SM-PA-3 (помол)	0,225	0,484	1,091
SM-PA-4	0,302	0,740	1,521
SM-PA-5	0,482	0,874	1,278
SM-PA-6	0,132	0,280	0,556
SM-PA-7	0,164	0,316	0,547



## С) Приготовление смесей для уплотнения

Смеси для уплотнения, состоящие из полимерных стабилизаторов и технологических добавок, готовят путем смешивания исходных материалов, как показано в Таблице С-11, в блендере МТИ объемом 100 л в течение 5 минут при комнатной температуре.

Таблица С-11: смеси для уплотнения

№ смеси	стабилизатор полимера	количество [%]	технологическая добавка	количество [%]	физическая форма <sup>с)</sup>
С-М-11 <sup>б)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	50,0 50,0	нет	-	порошок
С-М-12 <sup>а)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	47,5 47,5	SM-PA-1	5	порошок
С-М-13 <sup>а)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	46,0 46,0	SM-PA-1	8	порошок
С-М-14 <sup>а)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	46,0 46,0	SM-PA-5	8	порошок
С-М-15 <sup>б)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	46,0 46,0	SM-PA-2	8	порошок
С-М-16 <sup>б)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	46,0 46,0	SM-PA-3	8	порошок
С-М-17 <sup>б)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	46,0 46,0	SM-PA-4	8	порошок
С-М-18 <sup>б)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	46,0 46,0	SM-PA-6	8	порошок
С-М-19 <sup>б)</sup>	SM-PS-1 SM-PS-2	46,0 46,0	SM-PA-7	8	порошок

Сноски: а) согласно изобретению  
 б) сравнительный  
 с) при комнатной температуре и атмосферном давлении  
 д) хлопья, полученные роликовым прессованием

Для Примера D-11-1, смесь для уплотнения С-М-11 агломерируется прессом в процессе роликового прессования с получением хлопьев для сравнения. Смеси полимерных стабилизаторов в виде порошка в бункере принудительно подаются через подающий шнек в зону прессования. Зона прессования образуется оставшимся зазором между двумя роликами со слегка поцарапанными поверхностями, которые вращаются навстречу друг другу. Ролики охлаждаются холодной водой, чтобы поддерживать температуру, близкую к комнатной. Подходящим лабораторным роликовым уплотнителем является, например, модель WP 50N/75 (диаметр ролика: 150 мм, длина ролика: 75 мм, максимальная производительность пресса: 12,8 т, максимальная линейная нагрузка: 1,71 т/см)

компании Alexanderwerk GmbH в Германии. Уплотненный исходный материал, который выходит из зоны уплотнения в виде пластин, гранулируют с помощью ситового гранулятора с ситом с размером ячеек 1,6 мм, например, подходит модель GLA-ORV-0215 компании Frewitt Ltd из Швейцарии, для создания сыпучих хлопьев (= хлопья D-11-1). Тест Норнера на истирание осуществляют для хлопьев D-11-1, и результат приведен в Таблице E-11. Изображения полученных хлопьев в Примерах D-11-1 показаны на Фиг. 1.

Е) Гранулы, полученные прессованием в грануляторе с кольцевой матрицей

Гранулятор с кольцевой матрицей, например, Muench Pelletizer RMP 250, используют для испытаний на прессование материалов, как указано в Таблице E-11. Гранулятор Muench с кольцевой матрицей изображен, например, в статье “Produktgestaltung über mechanisches Agglomerieren von Pulvern“, W. Raehse, Chemie Ingenieur Technik, 2015, 87, № 7, 881 – 902 на рисунке 18 на стр. 898. Гранулятор Muench Pelletizer RMP 250 оснащен вращаемой кольцевой матрицей, с насадками, например, насадками диаметром 3 мм и длиной прессования 15 мм. Внутренний диаметр кольцевой матрицы составляет 250 мм, а ширина составляет около 4 см. На эту ширину подходит ряд с двумя или тремя насадками. Насадки расширяются под углом около 60° к внутренней стороне кольцевой матрицы. Диаметр насадки по тексту настоящей заявки определяется как наименьший диаметр цилиндрического канала насадки, а длина прессования представляет собой участок, на котором предусмотрен наименьший диаметр. Цилиндрический канал насадки может расширяться после участка прессовки, при этом расширенная часть цилиндрического канала не способствует увеличению трения уплотняемого материала. При этом каналы насадок не расширяются. Конкретные значения диаметра насадки и длины участка прессовки указаны в Таблице E-11. Материал для уплотнения дозируется при комнатной температуре с помощью объемного одношнекового дозатора, который размещается выше секции прессовки гранулятора с кольцевой матрицей, посредством гравиметрии в секцию прессовки гранулятора, которая содержит матрицу с насадками и два ролика. Ролики диаметром 96 мм и шириной 30 мм каждый имеют плоскую поверхность. В секции прессовки гранулятора два ролика проталкивают материал в насадки кольцевой матрицы, где материал уплотняется и нагревается под действием сдвигающих сил до температуры, при которой технологическая добавка начинает размягчаться и в

процессе спекания уплотненный материал гранулируется в цилиндрические гранулы. Для того, чтобы процесс начался, скорость вращения кольцевой матрицы устанавливают на окружную скорость около 1 м/с на внутренней поверхности кольцевой матрицы, т.е. на расстоянии 12,5 см от оси вращения кольцевой матрицы. Материал для уплотнения подают в секцию прессовки в виде порошка. Начальная фаза продолжительностью около 15 минут необходима до выхода на стабильную технологическую скорость. Несмотря на то, что первоначально порошок материала для уплотнения без труда проходит через насадки, в случае с некоторыми материалами для уплотнения происходит образование стренги, а кольцевая матрица, ролики и насадки выходят на стабильную температуру. Температура, которая является слишком высокой для материала для уплотнения, может привести к образованию пастообразной массы, которая блокирует дальнейшую подачу материала для уплотнения. На выходе из насадки стренга разрезается/делится двумя ножами с регулируемым расстоянием до кольцевой матрицы для получения гранул длиной примерно в 1 - 3 раза больше диаметра гранул, т.е. около 3 - 9 мм. В идеале колебания длины минимальны, но некоторых отклонений избежать невозможно из-за резки/деления. В Таблице D-1 указано, были ли получены гранулы и, соответственно, образуются ли стренги. После выхода на стабильный процесс, температуру материала, выходящего за пределы насадок в матрице, измеряют с помощью ИК-датчика температуры путем бесконтактного измерения испускаемого ИК-излучения и указывают в Таблице D-1 как температуру поверхности стренги. Статистически также учитывается испускаемое ИК-излучение внешней поверхности кольца. Однако при стабильном ходе процесса кольцевая матрица нагревается близко к температуре поверхности стренги. Сама по себе кольцевая матрица не имеет нагрева или охлаждения, а нагревается за счет трения материала для уплотнения. Полученные гранулы просеивают через сито с ячейкой 1,6 мм (вибрационное лабораторное сито диаметром 200 мм) для отделения мелких частиц от полученных гранул. Количество мелких частиц, удаленных при просеивании, из расчета на общее количество материала для уплотнения указано в Таблице E-11. Удаленные частицы могут быть повторно использованы в качестве материала для уплотнения. Гранулы остывают до комнатной температуры. Если гранулы получены, после просеивания выполняют тест на истирание гранул по Норнеру, результаты которого указываются в Таблице E-11. Дальнейшие характеристики полученных гранул

представлены в Таблице Е-12. Фотографии гранул, полученных в рамках примеров Е-11-2 - Е-11-9, представлены на Фиг. 2 - Фиг. 9.

Таблица Е-11: результаты испытаний на уплотнение и истирание в грануляторе с кольцевой матрицей

Пример №	материал для уплотнения	композиция [%]	размер <sup>с)</sup> насадки [мм]	температура поверхности гранулы [°С]	гранулы	удаленные мелкие частицы [%]	Тест Норне ра [%]
D-11-1 <sup>b),d)</sup>	C-M-11	SM-PS-1 (50) SM-PS-2 (50)	роликовое прессование <sup>е)</sup>	Близко к комнатной температуре	хлопья	-	98
E-11-2 <sup>b)</sup>	C-M-12	SM-PS-1 (47.5) SM-PS-2 (47.5) SM-PA-1 (5)	3 x 15	58	да	5	86
E-11-3 <sup>b)</sup>	C-M-13	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-1 (8)	3 x 15	63	да	6	56
E-11-4 <sup>a)</sup>	C-M-14	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-5 (8)	3 x 15	68	да	3	26
E-11-5 <sup>b)</sup>	C-M-15	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-2 (8)	3 x 15	67	да	20	95
E-11-6 <sup>b)</sup>	C-M-16	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-3 (8)	3 x 15	79	да	6	29
E-11-7 <sup>b)</sup>	C-M-17	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-4 (8)	3 x 15	74	да	6	48
E-11-8 <sup>b)</sup>	C-M-18	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-6 (8)	3 x 15	71	да	20	91
E-11-9 <sup>b)</sup>	C-M-19	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-7 (8)	3 x 15	69	да	23	37

Сноски: а) согласно изобретению  
 б) сравнительный  
 с) диаметр насадки x длина пресса  
 д) пример роликового прессования, как описано для D)  
 е) испытания по уплотнению C-M-11 не увенчались успехом, т.е. не удалось добиться непрерывного уплотнения для получения гранул

Из результатов Таблицы E-11:

- смесь для уплотнения С-М-11, которая не содержит технологическую добавку, не может быть гранулирована, и результаты теста Норнера на истирание хлопьев из Примера D-11-1 неудовлетворительные;

- Примеры E-11-2, E-11-3, E-11-4 и E-11-5 включают воск на основе сополимера пропилена и этилена, но специальный воск на основе сополимера пропилена и этилена SM-PA-5 обеспечивает лучший результат теста Норнера на истирание;

- Пример E-11-6 включает полиэтилен низкой плотности SM-PA-3, но результаты теста на истирание Норнера не такие удовлетворительные, как для специального воска на основе сополимера пропилена и этилена SM-PA-5 в Примере E-11-4;

- Пример E-11-7 включает полиэтиленовый воск SM-PA-4, но результаты теста на истирание Норнера не такие удовлетворительные, как для специального воска на основе сополимера пропилена и этилена SM-PA-5 в Примере E-11-4;

- Пример E-11-8 включает полиэтиленгликоль SM-PA-6, но результаты теста на истирание Норнера неудовлетворительные, не смотря на получение гранул как таковых;

- Пример E-11-9 включает глицерилмоностеарат SM-PA-7, но результаты теста на истирание Норнера не такие удовлетворительные, как для специального воска на основе сополимера пропилена и этилена SM-PA-5 в Примере E-11-4.

Таблица E-12: характеристика гранул

Пример №	Материал для уплотнения	Композиция [%]	Диаметр гранулы <sup>с)</sup> [мм]	Средняя длина гранулы <sup>д)</sup> [мм]	Средняя масса гранулы [мг]	Изображение на Фиг.	Тест Норнера <sup>е)</sup> [%]
D-11-1 <sup>б)</sup>	С-М-11	SM-PS-1 (50) SM-PS-2 (50)	хлопья	---	---	1	98
E-11-2 <sup>б)</sup>	С-М-12	SM-PS-1 (47.5) SM-PS-2 (47.5) SM-PA-1 (5)	3	4.6	31	2	86
E-11-3 <sup>б)</sup>	С-М-13	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-1 (8)	3	4.1	28	3	56
E-11-4 <sup>а)</sup>	С-М-14	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-5 (8)	3	5.0	33	4	26

E-11-5 <sup>b)</sup>	C-M-15	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-2 (8)	3	4.6	31	5	95
E-11-6 <sup>b)</sup>	C-M-16	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-3 (8)	3	3.7	25	6	29
E-11-7 <sup>b)</sup>	C-M-17	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-4 (8)	3	5.2	35	7	48
E-11-8 <sup>b)</sup>	C-M-18	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-6 (8)	3	4.9	33	8	91
E-11-9 <sup>b)</sup>	C-M-19	SM-PS-1 (46) SM-PS-2 (46) SM-PA-7 (8)	3	4.9	33	9	37

Сноски: а) согласно изобретению  
 б) сравнительный  
 в) вызвано диаметром насадок  
 г) рассчитан из средней массы гранулы  
 е) результаты из Таблицы E-11 показаны снова  
 ф) примеры роликового прессования, как описано для D)

Из результатов Таблицы E-12:

- Примеры E-11-2 - E-11-9 демонстрируют отсутствие существенных различий в массе гранул; масса не является надежным показателем хороших результатов теста Норнера на истирание;

- изображения на Фигурах 2 - 9 демонстрируют отсутствие существенных различий во внешнем виде гранул, и внешний вид гранул не является надежным показателем хороших результатов теста Норнера на истирание.

## Формула изобретения

1. Способ производства гранул в грануляторе, который содержит ролик и матрицу с насадкой, включающий следующие этапы:

(А) прессование смеси для уплотнения с помощью ролика через насадку с получением стренги, и

(В) измельчение стренги для получения гранулы,

причем смесь для уплотнения содержит следующие компоненты:

(i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы

(i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил) фосфита (№ CAS 31570-04-4),

(i-2) 45 - 55 мас.% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), и

мас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и

(ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом и которая обладает энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, wherein энтальпию плавления определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии с EN ISO 11357-3;

и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе смеси для уплотнения.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что технологическая добавка обладает среднемассовой молекулярной массой выше 30000 Да и ниже 60000 Да, причем среднемассовую молекулярную массу определяют посредством гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

3. Способ по п. 2, **отличающийся тем**, что среднемассовую молекулярную массу определяют методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (ВТ-ГПХ) в соответствии с ISO 16014-4.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что технологическая добавка обладает максимальной температурой плавления выше 50 °С и ниже 85 °С, и максимальную температуру плавления определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии с EN ISO 11357-3.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что технологическая добавка имеет среднечисловую молекулярную массу выше 10000 Да и ниже 19000 Да, при этом указанную среднечисловую молекулярную массу определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

6. Способ по п. 5, **отличающийся тем**, что среднечисловую молекулярную массу определяют методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (ВТ-ГПХ) в соответствии с ISO 16014-4.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что общее количество полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) в смеси полимерных стабилизаторов находится в диапазоне 92 - 100 мас.%.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что технологическая добавка имеет вязкость при 170°С в соответствии с DIN 53019 выше 1000 мПа• и ниже 2500 мПа•.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что технологическая добавка представляет собой сополимер пропилена с этиленом, который представляет собой воск.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что энтальпия плавления технологической добавки выше 8 Дж/г и ниже 19 Дж/г.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что смесь для уплотнения содержит следующие компоненты:

- (i) 89 - 96 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, и
- (ii) 4 - 11 мас.% технологической добавки.



12. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что температура поверхности стренги составляет выше 45 °С и ниже 110 °С, что определяют путем измерения ее инфракрасного излучения.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что способ включает этап

(pre-A) подачи смеси для уплотнения в гранулятор, причем смесь для уплотнения находится в виде порошка, и этап (pre-A) происходит перед этапом (A).

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что гранулятор представляет собой гранулятор с кольцевой матрицей, в котором матрица имеет геометрическую форму кольца с внутренней стороной и внешней стороной, а насадка представляет собой проход с внутренней стороны на внешнюю сторону, либо гранулятор представляет собой гранулятор с плоской матрицей, причем матрица имеет геометрическую форму плоской пластины с верхней стороной и нижней стороной, а насадка представляет собой проход с верхней стороны на нижнюю сторону.

15. Способ по п. 14, **отличающийся тем**, что на грануляторе с кольцевой матрицей кольцо вращается, и ролик имеет ось вращения, которая является неподвижной, а на грануляторе с плоской матрицей матрица неподвижна, и ролик имеет ось вращения, которая вращается.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что насадка имеет диаметр насадки и участок прессовки, и соотношение участка прессовки и диаметра насадки составляет 2 - 8.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что поверхность ролика рифленая.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, гранулятор представляет собой гранулятор с кольцевой матрицей.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что гранулятор содержит два или более ролика, а матрица содержит две или более насадок.

20. Гранула, которая содержит следующие компоненты
- (i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов, которая содержит полимерные стабилизаторы
    - (i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфита (№ CAS 31570-04-4),
    - (i-2) 45 - 55 мас.% тетракис-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионилоксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), имас.% стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и
  - (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом и которая обладает энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, причем энтальпию плавления определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии с EN ISO 11357-3;
- и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе гранулы.

21. Гранула по п. 20, которая имеет форму круглого стержня, и круглый стержень имеет диаметр круга, который составляет 2 мм - 4 мм.

22. Гранула по п. 21, длина которой составляет 1 - 3 диаметра круга.

23. Применение гранулы по любому из пп. 20 - 22 для беспыльного обращения с ее компонентами при производстве стабилизированного полимера, причем полимер представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь.

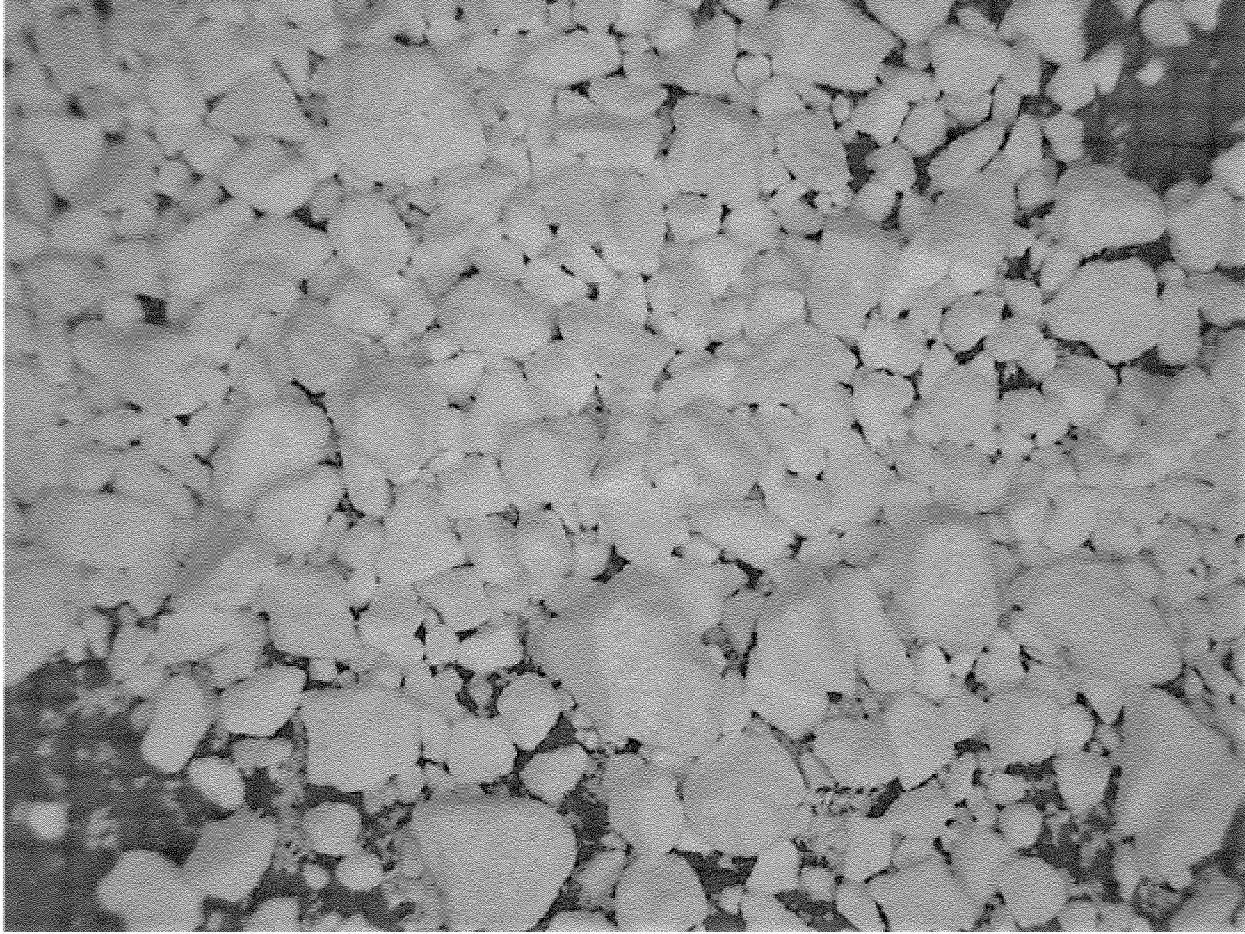
24. Способ производства стабилизированного полимера, который включает следующие этапы:

(AP) добавление гранулы по любому из пп. 20 - 22 дозированием в полимер с получением грануло-полимерной смеси,

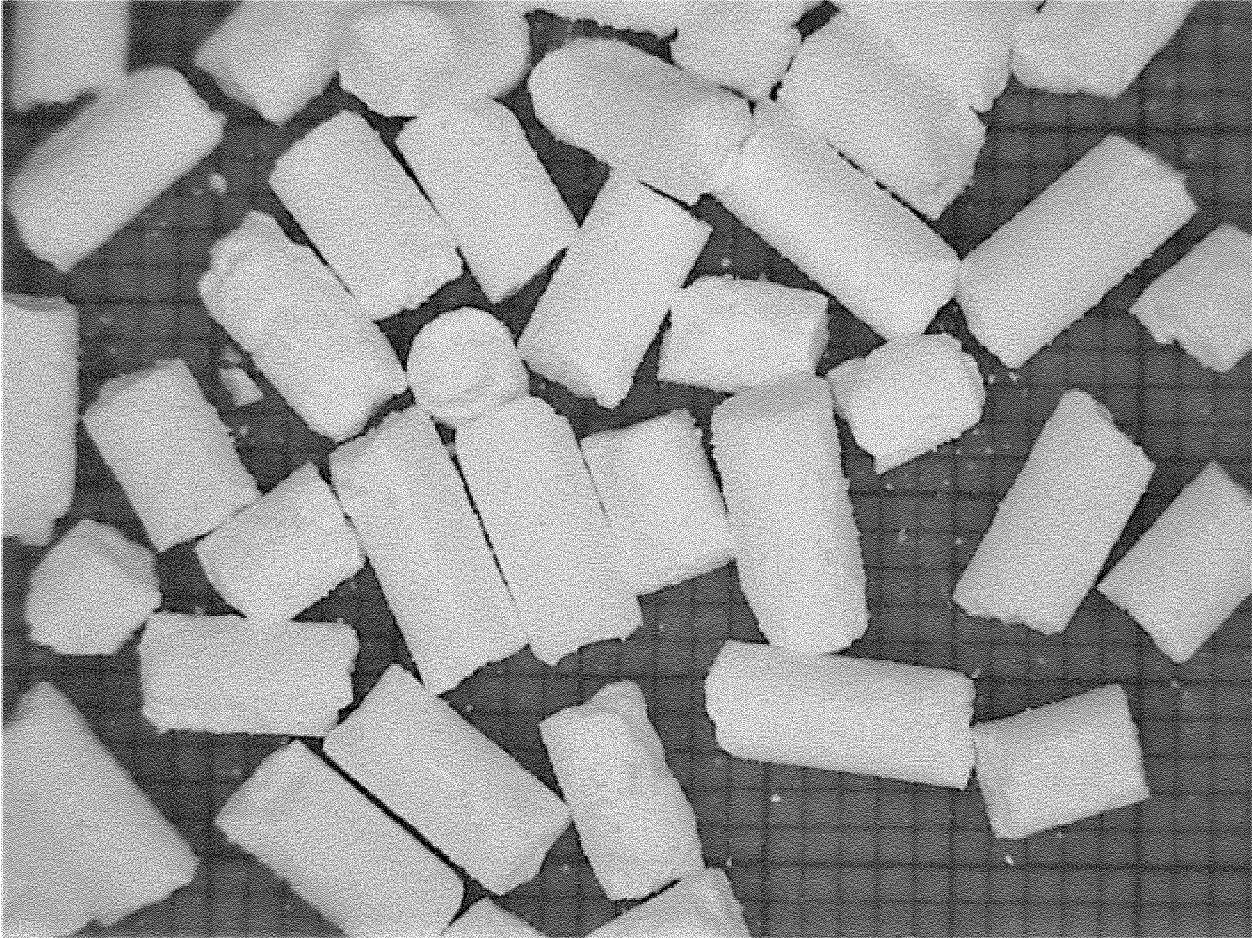
(BP) выдерживание смеси гранул и полимера при температуре в диапазоне 120 - 340°C при механическом перемешивании, с получением стабилизированного полимера,

причем полимер представляет собой полиолефин, полистирол или их смесь.

25. Смесь для уплотнения, которая содержит следующие компоненты:
- (i) 87 - 97 мас.% смеси полимерных стабилизаторов в физической форме порошка, которая содержит полимерные стабилизаторы
    - (i-1) 45 - 55 мас.% трис(2,4-дитрет-бутилфенил) фосфита (№ CAS 31570-04-4),
    - (i-2) 45 - 55 мас.% тетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидрокси-фенил)-пропионил оксиметил]метана (№ CAS 6683-19-8), имас.% полимерных стабилизаторов (i-1) и (i-2) основаны на массе смеси полимерных стабилизаторов, и
  - (ii) 3 - 13 мас.% технологической добавки в физической форме порошка, которая представляет собой сополимер пропилена с этиленом и которая обладает энтальпией плавления ниже 20 Дж/г при 101,32 кПа, причем энтальпию плавления определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии с EN ISO 11357-3;
- и мас.% компонентов (i) и (ii) основаны на массе смеси для уплотнения.



Фиг.1



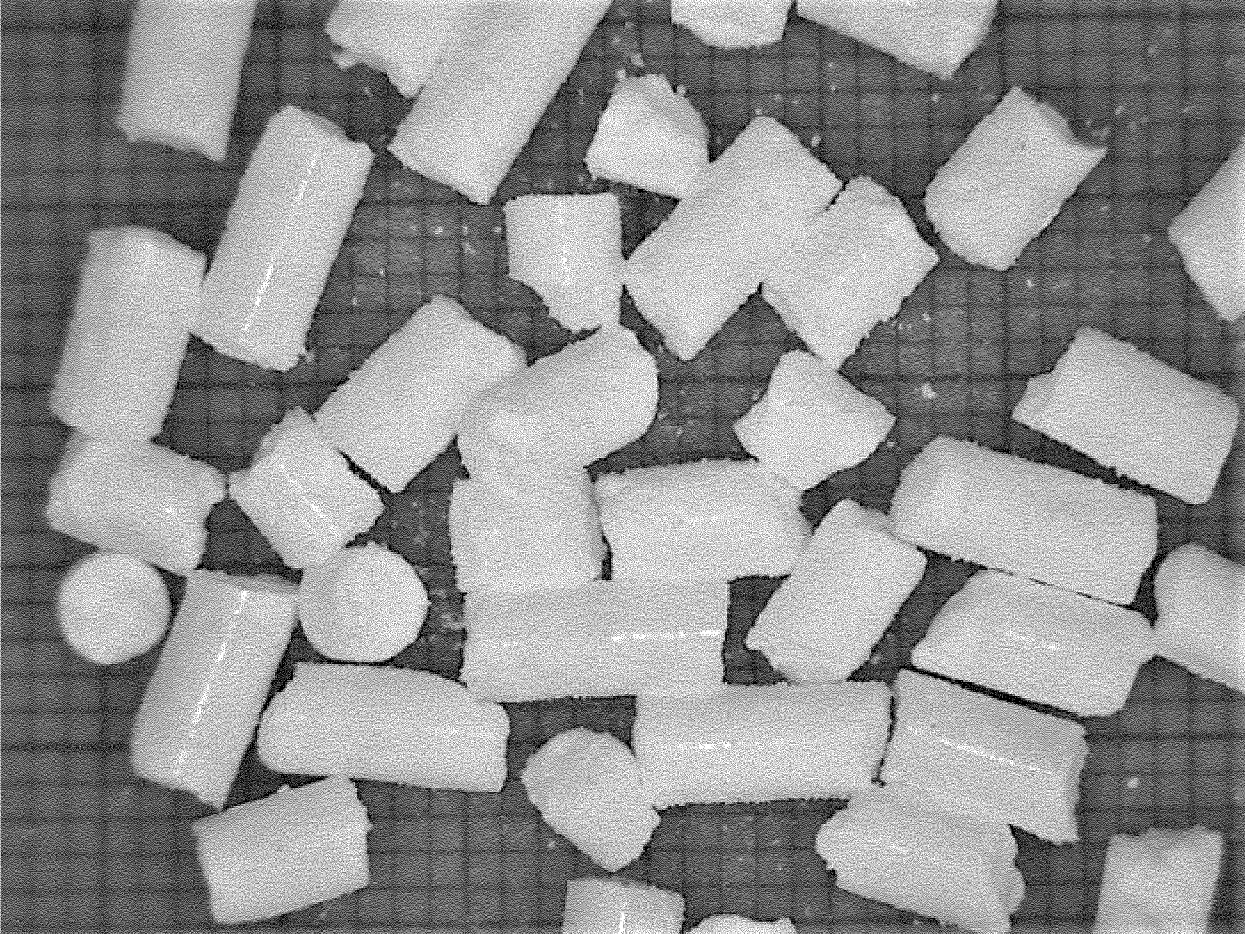
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5





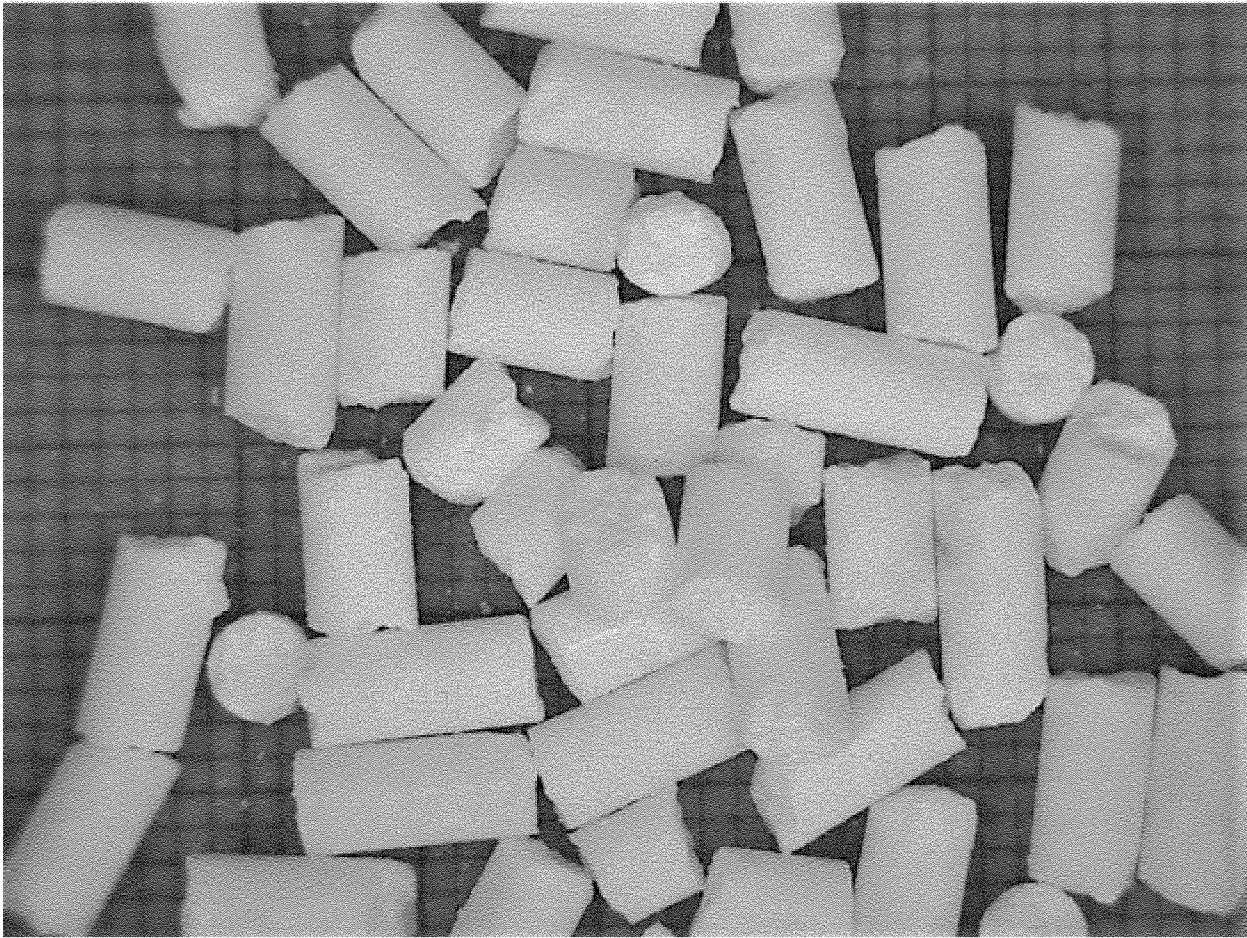
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9