

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034258**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.22

(51) Int. Cl. **C08F 8/00** (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201800160

(22) Дата подачи заявки
2016.07.29

(54) **ГРАНУЛЫ ИЗ ПОДВЕРГНУТОГО ВИСБРЕКИНГУ ПОЛИПРОПИЛЕНА (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ (ВАРИАНТЫ), ПОЛУЧЕННОЕ ИЗ НИХ ИЗДЕЛИЕ И ПОЛИПРОПИЛЕН, ПОДВЕРГНУТЫЙ ВИСБРЕКИНГУ**

(31) **14/832,350**

(56) US-B2-6610792
US-A1-20100324225
US-A1-20050163949

(32) **2015.08.21**

(33) **US**

(43) **2018.07.31**

(86) **PCT/US2016/044763**

(87) **WO 2017/034759 2017.03.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФИНА ТЕКНОЛОДЖИ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
**Бурмастер Дуглас, Маклеод Майкл
(US)**

(74) Представитель:
Черникова О.В. (RU)

(57) Предложен способ, содержащий висбрекинг полипропилена в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана, для получения обработанного висбрекингом полипропилена. Полипропилен после висбрекинга можно гранулировать для получения гранул. Отношение показателя текучести расплава (MI_2) гранул к показателю текучести расплава (MI_2) полипропилена до висбрекинга может превышать 1:1, при этом максимальное отношение составляет 4:1. Гранулы можно использовать для изготовления изделий.

B1

034258

034258

B1

Область техники

Варианты осуществления настоящего изобретения относятся главным образом к гранулированному полиолефину, а именно к гранулированному полипропилену, обработанному висбрекингом.

Предпосылки к созданию изобретения

Уменьшить средневесовую молекулярную массу (M_w) или увеличить показатель текучести расплава (ПТР) полиолефинов, в частности полипропилена, можно путем контролируемого разложения полимера. Контролируемое разложение полиолефина можно осуществить путем реакции с генератором свободных радикалов, в ходе которой происходит расщепление молекул полимера, вызывающее уменьшение молекулярной массы или увеличение показателя текучести расплава. Такое контролируемое разложение называют также висбрекингом, контролируемой реологией или разложением под воздействием пероксидов. Поскольку экономическая целесообразность требует как можно реже изменять параметры реактора-полимеризатора, все большее значение приобретает возможность производства более качественных полимеров с применением висбрекинга.

Полиолефины, подвергнутые висбрекингу, можно гранулировать для получения полимерных гранул, которые впоследствии могут быть использованы в других процессах, например для формовки изделий.

Краткое изложение сущности изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ, содержащий висбрекинг полипропилена в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана с целью получения обработанного висбрекингом полипропилена. Способ содержит гранулирование обработанного висбрекингом полипропилена для получения гранул. Отношение показателя текучести расплава (MI_2) гранул к показателю текучести расплава (MI_2) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, при этом максимальное отношение составляет 4:1. Показатели текучести расплава (MI_2) определяются при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг в соответствии со стандартом ASTM D-1238.

Настоящее изобретение предлагает способ, содержащий висбрекинг полипропилена в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана с целью получения обработанного висбрекингом полипропилена. Отношение показателя текучести расплава (MI_2) полипропилена после висбрекинга к показателю текучести расплава (MI_2) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, при этом максимальное отношение составляет 4:1. Показатели текучести расплава (MI_2) определяются при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг в соответствии со стандартом ASTM D-1238.

Настоящее изобретение предлагает полипропилен, обработанный висбрекингом в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана. Отношение показателя текучести расплава (MI_2) гранул к показателю текучести расплава (MI_2) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, при этом максимальное отношение составляет 4:1. Показатели текучести расплава (Mb) определяются при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг в соответствии со стандартом ASTM D-1238.

Настоящее изобретение предлагает гранулы полипропилена, обработанного висбрекингом в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана. Отношение показателя текучести расплава (MI_2) гранул к показателю текучести расплава (MI_2) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, при этом максимальное отношение составляет 4:1. Показатели текучести расплава (MI_2) определяются при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг в соответствии со стандартом ASTM D-1238.

Краткое описание чертежей

Сущность настоящего изобретения изложена в подробном описании, которое сопровождается чертежами.

На фиг. 1A-1D представлены различные виды полимерных гранул.

На фиг. 2 представлена блок-схема способа согласно одному или более вариантам осуществления изобретения.

Подробное описание

Ниже представлено подробное описание изобретения. Описание включает конкретные варианты осуществления изобретения, версии и примеры, но не ограничивается ими. Представленные варианты осуществления изобретения, версии и примеры позволят специалистам в рассматриваемой области применять изобретение, добавив информацию, изложенную в заявке, к имеющимся сведениям и технологиям.

Ниже приведены термины, используемые в тексте документа. Если в тексте документа нет определения какого-либо термина, используемого в каком-либо пункте формулы изобретения, к этому термину следует применять наиболее широкое определение, используемое для него специалистами в соответствующей области, как это отражено в печатных публикациях и выданных патентах. Кроме того, если не оговорено иное, все химические соединения, упоминаемые в тексте документа, могут быть замещенными или незамещенными, при этом перечень соединений включает в себя также их производные.

В тексте документа могут быть четко указаны соответствующие диапазоны и/или количественные ограничения. Если не оговорено иное, подразумевается, что конечные точки должны быть взаимозаменяемы. Если диапазоны или количественные ограничения четко указаны, подразумевается, что они охватывают разного рода диапазоны, попадающие в пределы четко установленных диапазонов или ограничений (например, диапазон от 1 до 10 содержит значения 2, 3, 4 и т.д.; а возможные значения показателя,

превышающие 0,10, включают в себя 0,11, 0,12, 0,13 и т.д.).

Некоторые варианты осуществления данного изобретения относятся к способу образования полимерных гранул. Способ содержит висбрекинг полипропилена в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана для получения полипропилена, подвергнутого висбрекингу. Содержание 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана в полипропилене, подвергнутом висбрекингу, может составлять, например, от более 0 до максимум 400 ppm, или от 50 до 350 ppm, или от 100 до 300 ppm, или от 150 до 250 ppm (все значения указаны по массе). В процессе висбрекинга полипропилена может происходить контакт полипропилена с 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонаном в условиях, достаточных для индуцирования реакции 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана с полипропиленом, в результате которой происходит расщепление молекул полипропилена, которое приводит к увеличению показателя текучести расплава полипропилена, подвергнутого висбрекингу, по сравнению с показателем текучести расплава полипропилена до висбрекинга. Совокупность условий, достаточных для индуцирования реакции 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана с полипропиленом, в результате которой происходит расщепление молекул полипропилена, может содержать перемешивание, сдвиговое деформирование, создание механических напряжений, нагревание или сочетание перечисленных факторов. Например, но не ограничиваясь этим, совокупность условий, достаточных для индуцирования реакции 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана с полипропиленом, в результате которой происходит расщепление молекул полипропилена, может включать нагревание 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана и полипропилена до температуры, достаточной для экструзии расплава, смешивание 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана и полипропилена, экструзию смеси 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана и полипропилена, а также сочетания перечисленных условий. Процесс висбрекинга управляется уравнением Аррениуса, а условия, достаточные для индуцирования реакции висбрекинга между 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонаном и полипропиленом, могут широко варьироваться в зависимости, например, от применяемого оборудования и начального показателя текучести расплава полипропилена. Например, но не ограничиваясь этим, реакция висбрекинга может произойти в следующих условиях: температура экструзии от 140 до 330°C или от 190 до 290°C; продолжительность экструзии от 15 с до примерно 5 мин или от 30 с до примерно 3 мин; давление от примерно 100 до 7000 фунтов на квадратный дюйм (psi), или от примерно 300 до примерно 3000 psi, или от примерно 500 до 2500 psi, или от примерно 1000 до примерно 2300 psi, или от примерно 1500 до примерно 2200 psi, или примерно 2000 psi.

В некоторых вариантах осуществления изобретения процесс висбрекинга полипропилена содержит смешение в расплаве полипропилена с 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонаном. Смешение в расплаве полипропилена с 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонаном может быть осуществлено путем экструзии расплава из экструдера, например одношнекового или двухшнекового экструдера.

В некоторых вариантах осуществления изобретения для получения полипропилена, обработанного висбрекингом, не применяется 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан. Такой полипропилен доступен на рынке под торговым названием LUPERSOL™ 101 производства компании AKZONOBEL®. В некоторых вариантах осуществления изобретения при висбрекинге полипропилена не применяются никакие другие генераторы свободных радикалов, кроме 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана. Например, в роли генератора свободных радикалов могут, не ограничиваясь этим, выступать пероксиды, в частности органические пероксиды.

В некоторых вариантах осуществления изобретения отношение показателей текучести расплава (M_2) полипропилена после висбрекинга и до висбрекинга превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 4:1; или превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 3:1; или превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 2,5:1; или превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 2:1. Показатель текучести расплава можно определить, например, но не ограничиваясь этим, с помощью поршневого пластометра с весовой нагрузкой, где экструзия полипропилена происходит через отверстие определенного размера при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг, согласно стандарту ASTM D-1238. Если не оговорено иное, все показатели текучести расплава (M_2), указанные в тексте документа, определяются при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг в соответствии со стандартом ASTM D-1238.

В некоторых вариантах осуществления изобретения способ содержит гранулирование полипропилена, обработанного висбрекингом, для получения гранул. Например, но не ограничиваясь этим, нить полипропилена, обработанного висбрекингом, может выходить из экструдера через отверстие матрицы. Гранулирование может заключаться в разрезании нити на отдельные гранулы по мере выхода нити из экструдера через отверстие матрицы. Например, но не ограничиваясь этим, нить по мере выхода из экструдера через отверстие матрицы можно разрезать на отдельные гранулы ножом.

В некоторых вариантах осуществления изобретения отношение показателя текучести расплава (M_2) гранул к показателю текучести расплава (M_2) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 4:1; или превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 3:1; или превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 2,5:1.

Такой способ может снизить долю выхода низкосортных и некондиционных гранул в сравнении с

идентичным в остальном способом, где висбрекинг полипропилена осуществляется в присутствии не 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана, а другого генератора свободных радикалов, например 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана. Например, но не ограничиваясь этим, применение описанного способа позволяет получать гранулы правильной сферической формы, одинакового заданного размера, далее в тексте называемых первосортными гранулами. В контексте настоящего документа к низкосортным и некондиционным гранулам относятся гранулы, не обладающие правильной сферической формой, или не соответствующие заданному размеру, или то и другое. Например, но не ограничиваясь этим, низкосортными и некондиционными гранулами могут считаться длинные или крупные гранулы, гранулы нестандартного размера (например, комки), гранулы с "хвостами", кластеры или цепочки гранул, деформированные или расплюснутые гранулы, гранулы, застрявшие в головке экструдера, пузырчатые гранулы, "уголки", "волосы ангела", "собачьи косточки" или их комбинации, как показано на фиг. 1A-1D. Длинными считаются гранулы, длина которых в любом из направлений превышает длину первосортных гранул. Крупными считаются гранулы, которые имеют в основном сферическую форму, но в диаметре превышают размер первосортных гранул. Гранулами нестандартного размера считаются любые гранулы, отличающиеся от заданного размера, например комки. Гранулами с "хвостами" считаются гранулы, на концах которых имеются небольшие отростки. Кластерами гранул считаются группы слипшихся гранул. Деформированными гранулами считаются гранулы, которые имеют, по существу, уплощенную и размазанную форму в сравнении с, по существу, сферической формой первосортных гранул. "Собачьими косточками" считаются гранулы, имеющие соответствующую форму. Цепочками считаются две и более гранулы, соединенных относительно тонкой "нитью" из полимерного материала. Сплюснутыми считаются гранулы, которые сплюснулись в процессе производства. Гранулами, застрявшими в головке экструдера, считаются гранулы, которые затвердели, не успев выйти из головки экструдера. "Уголками" считаются гранулы, имеющие форму уголка или макаронных рожек. Пузырчатыми гранулами считаются гранулы, содержащие пузырьки воздуха или незаполненные пространства. "Волосы ангела" состоят из тонких волокон полимерного материала, не имеющих формы гранулы.

В некоторых вариантах осуществления изобретения первосортность, низкосортность или некондиционность гранул может определяться путем визуального осмотра. Может быть установлена шкала с баллами от 0 до 4, где "0" означает наиболее полное соответствие внешнего вида гранул первосортным гранулам; балл "1" означает, что внешний вид гранул меньше соответствует первосортным гранулам, чем гранулы с баллом "0", но больше, чем гранулы с баллом "2"; балл "2" означает, что внешний вид гранул меньше соответствует первосортным гранулам, чем гранулы с баллом "1", но больше, чем гранулы с баллом "3"; балл "4" означает, что внешний вид гранул меньше всего соответствует первосортным гранулам. Согласно такой шкале, гранулы, получившие балл 0, 1 или 2, можно классифицировать как первосортные, а гранулы, получившие балл 3 или 4, можно классифицировать как низкосортные или некондиционные. В некоторых вариантах осуществления изобретения при применении описанного способа доля выхода первосортных гранул превышает 90%, а доля выхода низкосортных и некондиционных гранул составляет менее 10%. Доля выхода первосортных гранул, превышающая 90%, означает, что более 90% произведенных гранул квалифицируются как первосортные (например, получают балл 0, 1 или 2 при визуальном осмотре), а менее 10% произведенных гранул квалифицируются как низкосортные или некондиционные (например, получают балл 3 или 4 при визуальном осмотре). В некоторых вариантах осуществления изобретения при применении описанного способа доля выхода первосортных гранул превышает 95%, а доля выхода низкосортных и некондиционных гранул составляет менее 5%. В некоторых вариантах осуществления изобретения при применении описанного способа доля выхода первосортных гранул превышает 99%, а доля выхода низкосортных и некондиционных гранул составляет менее 1%. В некоторых вариантах осуществления изобретения при применении описанного способа выход низкосортных или некондиционных гранул исключен совсем, то есть доля выхода первосортных гранул составляет 100%, а доля выхода низкосортных или некондиционных гранул составляет 0%.

3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан

Генератор свободных радикалов 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан представляет собой органический пероксид, доступный на рынке под торговым названием TRIGONOX® 301 производства компании AKZONOBEL®. TRIGONOX® 301 представляет собой 41% раствор в изопарафиновом углеводороде (например, ISOPAR® M производства компании EXXONMOBIL®). Некоторые свойства TRIGONOX® 301 приведены в табл. 1.

Таблица 1. TRIGONOX® 301

Торговое название	Молекулярная масса	Содержание активного кислорода в перексиде	Внешний вид при температуре 25 °С	Содержание активного кислорода
TRIGONOX® 301	264,3	18,16 %	Прозрачная или слегка опалесцирующая жидкость	7,3-7,6 %

Реактивность органических пероксидов обычно определяется периодом их полувыведения ($t_{1/2}$) при различных температурах. Например, период полувыведения TRIGONOX® в хлорбензоле составляет 0,1 ч при 170°C (338°F); 1 ч при 146°C (295°F) и 10 ч при 125°C (257°F). Период полувыведения при других температурах можно рассчитать с использованием следующих уравнений и констант:

$$K_d = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$T_{1/2} = (\ln 2) / k_d$$

$$E_a = 150,23 \text{ кДж/моль}$$

$$A = 1,02E+15 \text{ с}^{-1}$$

$$R = 8,3142 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$T = (273,15 + ^\circ\text{C}) \text{К}$$

Как было указано выше, используемое количество 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана составляет 400 ppm или менее. Таким образом, при применении 41% раствора в изопарафиновом углеводороде используемый объем раствора должен составить 980 ppm или менее, чтобы количество 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана поддерживалось на уровне 400 ppm или менее. Поддержание количества 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана на уровне 400 ppm или менее позволяет достичь отношения показателя текучести расплава (M_I) гранул к показателю текучести расплава (M_I) полипропилена до висбрекинга, которое превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 4:1.

Полимер

В некоторых вариантах осуществления изобретения полипропилен до висбрекинга представляет собой полипропилен реакторного качества в виде порошка, гранул или хлопьев. Полипропилен реакторного качества можно получить непосредственно из реактора-полимеризатора, в котором он производится, опционально без какой-либо дальнейшей обработки перед висбрекингом.

Содержание полипропилена может составлять, например, не менее 50 вес.%, или не менее 70, или не менее 75, или не менее 80, или не менее 85, или не менее 90, или не менее 95, или не менее 99 или 100 вес.% от общей массы полимера.

В некоторых вариантах осуществления изобретения полипропилен может быть, например, гомополимером пропилена, статистическим сополимером полипропилена, ударпрочным сополимером пропилена, синдиотактическим полипропиленом, изотактическим полипропиленом или атактическим полипропиленом. В других вариантах осуществления изобретения полимеры на основе пропилена могут представлять собой мини-статистические сополимеры полипропилена. Мини-статистический сополимер полипропилена содержит менее 1,0 вес.% сомономера. В некоторых вариантах осуществления изобретения сомономером в мини-статистическом сополимере полипропилена выступает этилен.

Ударпрочные сополимеры полипропилена могут содержать сочетание гомополимерной фазы или компонента полипропилена и сополимерной фазы или компонента. Ударпрочный сополимер полипропилена может содержать от более 6,5 до менее 20 вес.% этилена, или от 8,5 до менее 18 вес.% этилена, или от 9,5 до менее 16 вес.% этилена от общей массы ударпрочного сополимера полипропилена.

Сополимерной фазой ударпрочного сополимера полипропилена может быть статистический сополимер пропилена и этилена, называемый также этилен-пропиленовым каучуком (ЭПК). Ударпрочные сополимеры полипропилена имеют характерные гомополимерные фазы, прерываемые короткими последовательностями или блоками со случайным распределением этилена и пропилена. По сравнению со статистическими сополимерами блочные сегменты, включающие ЭПК, могут иметь определенные полимерные характеристики (например, внутреннюю вязкость), которые отличаются от характеристик сополимера в целом. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы полагают, что ЭПК, содержащийся в ударпрочном сополимере полипропилена, обладает свойствами каучука, которые при инкорпорировании в матрицу гомополимерного компонента могут придавать ударпрочному сополимеру полипропилена повышенную прочность при ударе. В некоторых вариантах осуществления изобретения содержание ЭПК в ударпрочном сополимере полипропилена составляет более 14 вес.%, или более 18 вес.%, или от 14 до 18 вес.% относительно общей массы ударпрочного сополимера полипропилена.

Количество этилена в ЭПК, содержащемся в ударпрочном сополимере полипропилена, может со-

ставлять от 38 до 50 или от 40 до 45 вес.% относительно общей массы ЭПК. Количество этилена в ЭПК, содержащемся в ударопрочном сополимере полипропилена, можно определить спектрофотометрически, применив метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). При этом регистрируется спектр FTIR для нескольких образцов полимера с известным содержанием этилена в ЭПК. Для каждой концентрации этилена рассчитывают отношение пропускания при $720\text{ см}^{-1}/900\text{ см}^{-1}$, после чего строят калибровочную кривую. Затем с помощью линейного регрессионного анализа калибровочной кривой выводят уравнение, которое применяют для определения количества этилена в ЭПК, содержащемся в образце.

ЭПК, содержащийся в ударопрочном сополимере полипропилена, может обладать внутренней вязкостью, отличающейся от собственной вязкости гомополимерного компонента пропилена. В контексте настоящего документа внутренней вязкостью считается способность полимера увеличивать вязкость раствора, в котором он содержится. В контексте настоящего документа вязкость определяется как сопротивление потоку вследствие внутреннего трения. В одном из вариантов осуществления изобретения внутренняя вязкость ЭПК, содержащегося в ударопрочном сополимере полипропилена, может составлять более 1 дл/г, или от 2,0 до 3,0 дл/г, или от 2,4 до 3,0 дл/г, или от 2,4 до 2,7 дл/г, или от 2,6 до 2,8 дл/г. Внутренняя вязкость ЭПК, содержащегося в ударопрочном сополимере полипропилена, определяется в соответствии со стандартом ASTM D-5225.

В некоторых вариантах осуществления изобретения показатель текучести расплава (ПТР) ударопрочного сополимера полипропилена может составлять от 0,5 г/10 мин до 500 г/10 мин, или от 1 до 100 г/10 мин, или от 1,5 до 50 г/10 мин, или от 2,0 до 20 г/10 мин, или от 30 до 70 г/10 мин, или от 40 до 60 г/10 мин, или около 50 г/10 мин.

Превосходные характеристики текучести, о которых свидетельствует высокий ПТР, позволяют обеспечить высокую пропускную способность при производстве литых полимерных компонентов. В некоторых вариантах осуществления изобретения ударопрочным сополимером полипропилена выступает каучук реакторного качества без модификаций, который можно также назвать полипропиленом низшего порядка.

Репрезентативные примеры подходящих ударопрочных сополимеров полипропилена включают следующие, не ограничиваясь: 4944WZ и 4944CWZ, коммерчески доступные химические продукты компании Total Petrochemicals USA, Inc. Некоторые "каучукоподобные" свойства, механические свойства и термические свойства каучуков 4944WZ и 4944CWZ приведены в табл. 2А, 2В и 2С соответственно.

Таблица 2А. "Каучукоподобные" свойства

Каучук	ПТР каучука, г/10 мин, при температуре 230 °С и нагрузке 2,16 кг, согласно стандарту ASTM D-1238	Плотность, г/см ³ , согласно стандарту ASTM D-1505	Температурный интервал плавления, °С
4944WZ	50	0,905	160-165
4944CWZ	50	0,905	160-165

Таблица 2В. Механические свойства

Каучук	Прочность при растяжении на пределе текучести, psi (МПа), ASTM D-638	Удлинение на пределе текучести, %, ASTM D-638	Модуль упругости при изгибе, psi (МПа), ASTM D-790	Ударная вязкость по Изоду (с надрезом) при температуре 23 °С, футов-фунтов/дюйм (Дж/м), ASTM D-256
4944WZ	3650 (25)	5	195 000 (1 350)	1,4 (75)
4944CWZ	3700 (25)	5	210 000 (1 450)	1,5 (80)

Таблица 2С. Термические свойства

Каучук	Теплостойкость по Вика, °С, ASSTM D-1525	Деформационная теплостойкость, °С, ASTM D-648
4944WZ	150	90
4944CWZ	150	90

Полипропилен может также представлять собой гомополимер полипропилена, гомополимер полипропилена высокой степени кристалличности, статистический сополимер полипропилена или полипропилен с высокой прочностью расплава, в том числе внесенные в опубликованный патент США № 2013/0253121 A1, содержание которого полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления изобретения полипропилен является единственным полимером, содержащимся в составе гранул.

Полипропилен может содержать одну или более добавок, известных специалистам в данной области. К добавкам могут относиться стабилизаторы, лубриканты, отбеливатели, нейтрализаторы кислоты, добавки для стойкости к облучению, вещества с экранирующим действием против ультрафиолета, оксиданты, антиоксиданты, антистатические вещества, абсорбенты ультрафиолетового излучения, огнезащитные вещества, антиадгезивы, преобразователи коэффициента трения, масла для обработки, разделительные составы для пресс-форм, красители, пигменты, нуклеирующие вещества, наполнители и тому подобное. Добавки применяются с целью удовлетворения конкретных потребностей и запросов пользователя или производителя и могут использоваться в различных комбинациях.

Изделия

В некоторых вариантах осуществления изобретения гранулы для изготовления изделий могут подвергаться обработке с применением методов, известных специалистам в рассматриваемой области. Например, но не ограничиваясь, гранулы могут обрабатываться путем литьевого прессования, экструзии волокон, экструзии пленки, экструзии листов, экструзии труб, формования раздувом, центробежного формования, формования полых изделий с заливкой и вращением формы, литья под давлением с раздувом и ориентированием или путем экструзии-термоформования для производства изделий. Изделие может представлять собой, например, контейнер, волокно, пленку, лист, трубу, упаковку (например, тонкостенную) или предмет домашнего обихода.

На фиг. 2 представлена блок-схема способа, соответствующая одному или более вариантам осуществления изобретения. Полипропилен может производиться в реакторе-полимеризаторе (20). Из реактора-полимеризатора (20) может выходить полипропилен (22) реакторного качества в виде порошка, гранул или хлопьев и поступать в аппарат для экструзии/гранулирования (24). В аппарат для экструзии/гранулирования (24) может быть введен 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан (26) в необходимом количестве. Хотя на чертеже отражено раздельное введение в аппарат для экструзии/гранулирования (24), в некоторых вариантах осуществления изобретения можно смешать 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан (26) и полипропилен (22) реакторного качества перед введением в аппарат для экструзии/гранулирования (24). Внутри аппарата для экструзии/гранулирования (24) могут быть созданы условия, достаточные для индуцирования реакции 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана (26) с полипропиленом (22) реакторного качества, в результате которой происходит расщепление молекул полипропилена, что приводит к увеличению показателя текучести расплава обработанного висбрекингом полипропилена (28) по сравнению с показателем текучести расплава полипропилена (22) реакторного качества до висбрекинга. Условия в аппарате для экструзии/гранулирования (24) могут включать сдвиговую деформацию, смешивание, нагревание или их сочетание. Поскольку обработанный висбрекингом полипропилен (28) выходит из аппарата для экструзии/гранулирования (24) в виде одной или более нитей, аппарат для экструзии/гранулирования (24) может разрезать обработанный висбрекингом полипропилен (28) на гранулы (30). Как вариант, в аппарате для экструзии/гранулирования (24) может производиться расплавление дополнительных добавок вместе с полипропиленом (22) реакторного качества. Например, но не ограничиваясь этим, аппарат для экструзии/гранулирования может представлять собой экструдер в комбинации с гранулятором. Экструдер может быть, например, одношнековым или двухшнековым.

Примеры

В дополнение к общему описанию изобретения приведены примеры, демонстрирующие конкретные варианты его осуществления. Следует иметь в виду, что примеры приведены для иллюстрации и не ограничивают описание или формулу изобретения. Все процентные значения, указанные в примерах, рассчитаны относительно массы.

Традиционно каучук 4944WZ и 4944CWZ подвергаются висбрекингу с применением 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана. При этом отношение показателей текучести расплава каучука после и до висбрекинга составляет менее 2:1. Такой каучук доступен на рынке под торговым названием LUPERSOL™ 101 производства компании AKZONOBEL®. Молекулярная масса 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана составляет 290,44 г/моль, содержание активного кислорода 10,25-10,47%, средство выпускается в виде бесцветной или светло-желтой жидкости.

Испытания каучука 4944WZ

Были проведены испытания, в ходе которых первый образец 4944WZ (образец 1) подвергли висбрекингу в присутствии 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана, а второй образец 4944WZ (образец 2) подвергли висбрекингу в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана.

Были изготовлены гранулы из образца 1 после висбрекинга и образца 2 после висбрекинга. Был проведен визуальный осмотр гранул по шкале от 0 до 4 баллов, где "0" баллов означает наиболее полное

соответствие внешнего вида гранул первосортным гранулам; балл "1" означает, что внешний вид гранул меньше соответствует первосортным гранулам, чем гранулы с баллом "0", но больше, чем гранулы с баллом "2"; балл "2" означает, что внешний вид гранул меньше соответствует первосортным гранулам, чем гранулы с баллом "1", но больше, чем гранулы с баллом "3"; балл "4" означает, что внешний вид гранул меньше всего соответствует первосортным гранулам. Гранулы с баллами "0", "1" и "2" классифицировались как первосортные, а гранулы с баллами "3" и "4" классифицировались как низкосортные или некондиционные. Низкосортные и некондиционные гранулы представляли собой гранулы одного или более видов, описанных выше и представленных на фиг. 1А-1D. Первосортные гранулы имеют правильную сферическую форму и одинаковый заданный размер, как описано выше и отражено на фиг. 1А. Например, крайняя справа гранула на изображении "Крупные гранулы и первосортная гранула" на фиг. 1А представляет собой пример первосортной гранулы.

Результаты испытания каучука 4944WZ (образец 1)

Был проведен визуальный осмотр 629 партий гранул, изготовленных из каучука 4944WZ, обработанного висбрекингом в присутствии LUPERSOL™ 101. Отношение показателей текучести расплава каучука после висбрекинга и до висбрекинга превышало 1:1, а максимальное отношение составляло 4:1. Из 629 партий гранул каучука 4944WZ, обработанного висбрекингом в присутствии LUPERSOL™ 101, 208 партий получили максимально возможный балл "0" (33,1%), а 63 партии получили балл выше "2" хотя бы по одному аспекту внешнего вида гранул. Это означает, что 10,0% гранул были низкосортными или некондиционными. С коммерческой точки зрения производство низкосортных или некондиционных гранул приводит к нежелательным отказам от взятых обязательств, проведению переговоров или понижению сортности товара.

Результаты испытания каучука 4944WZ (образец 2)

Был проведен визуальный осмотр 191 партии гранул, изготовленных из каучука 4944WZ, обработанного висбрекингом в присутствии TRIGONOX® 301. Отношение показателей текучести расплава каучука после висбрекинга и до висбрекинга превышало 1:1, а максимальное отношение составляло 4:1. Из 191 партии 112 партий получили максимально возможный балл "0" (58,6%), при этом ни одна партия не получила балл выше "2" хотя бы по одному аспекту внешнего вида гранул. Это означает, что с точки зрения внешнего вида 100% продукции представляли собой первосортные гранулы.

Испытания каучука 4944CWZ

Были проведены испытания, в ходе которых первый образец 4944CWZ (образец 3) обработан висбрекингом в присутствии 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана, а второй образец 4944CWZ (образец 4) обработан висбрекингом в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана.

Были изготовлены гранулы из образца 3 после висбрекинга и образца 4 после висбрекинга. Был проведен визуальный осмотр гранул по шкале от 0 до 4 баллов, как описано выше.

Результаты испытания 4944CWZ (образец 3)

Был проведен визуальный осмотр 765 партий гранул из каучука 4944CWZ, обработанного висбрекингом в присутствии средства LUPERSOL™ 101. Отношение показателей текучести расплава каучука после висбрекинга и до висбрекинга превышало 1:1, а максимальное отношение составляло 4:1. Из 765 партий гранул, изготовленных из каучука 4944CWZ, обработанного висбрекингом в присутствии LUPERSOL™ 101, 400 партий получили максимально возможный балл "0" (52,3%), а 85 партий получили балл выше "2" хотя бы по одному аспекту внешнего вида гранул. Это означает, что 11,1% гранул были второсортными или некондиционными.

Результаты испытания 4944CWZ (образец 4)

Был проведен визуальный осмотр 316 партий гранул из каучука 4944CWZ, обработанного висбрекингом в присутствии средства TRIGONOX® 301. Отношение показателей текучести расплава каучука после висбрекинга и до висбрекинга превышало 1:1, а максимальное отношение составляло 4:1. Из 316 партий гранул, изготовленных из каучука 4944CWZ, обработанного висбрекингом в присутствии TRIGONOX® 301, 179 партий получили максимально возможный балл "0" (56,6%), при этом ни одна из 316 партий не получила балл выше "2" хотя бы по одному аспекту внешнего вида гранул. Как и в случае с каучуком 4944WZ, обработанным висбрекингом в присутствии TRIGONOX® 301, это означает, что с точки зрения внешнего вида 100% продукции представляли собой первосортные гранулы.

Интерпретация результатов

Результаты испытания образцов свидетельствуют, что при изготовлении гранул из полипропилена, обработанного висбрекингом в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана, были получены гранулы, более однообразные по внешнему виду, форме и размеру, чем гранулы, полученные из полипропилена, обработанного висбрекингом в присутствии 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана. Таким образом, висбрекинг полипропилена в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана обеспечивает получение более однородных гранул при резке, чем другие генераторы свободных радикалов, например LUPERSOL™ 101.

Гранулы с улучшенными свойствами были получены при применении каучуков, подвергнутых относительно легкому висбрекингу, при котором отношение показателей текучести расплава каучука после

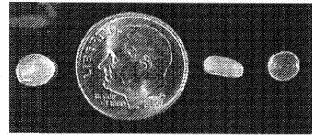
висбрекинга и до висбрекинга превышало 1:1, а максимальное отношение составляло 4:1. Улучшенное таким образом качество гранул может обеспечить повышение показателей производства. Например, но не ограничиваясь этим, применение описанного способа может вести к меньшему количеству брака и более высокому выходу первосортной продукции. Кроме того, это может продлить время работы ножей гранулятора до замены.

В зависимости от контекста, в настоящем документе ссылки на изобретение могут в некоторых случаях относиться только к конкретным вариантам осуществления. В других случаях они могут относиться к варианту, упомянутому в одном или более, но не обязательно во всех, пунктах формулы изобретения. Изложенные выше варианты осуществления, версии и примеры настоящего изобретения приведены для того, чтобы специалисты в этой области могли пользоваться изобретением, добавив информацию, изложенную в настоящем патенте, к уже имеющимся данным и технологиям. Однако изобретение не ограничивается только описанными вариантами осуществления, версиями и примерами. Могут быть разработаны другие варианты осуществления, версии и примеры изобретения без отступления от основной информации настоящего документа, которая определяется пунктами формулы изобретения, изложенными далее.

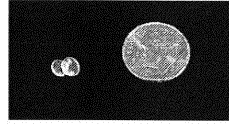
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ образования полимерных гранул, включающий висбрекинг полипропилена в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана с получением подвергнутого висбрекингу полипропилена, при этом содержание 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана в подвергнутом висбрекингу полипропилена составляет от более 0 до не более 400 ppm (по массе); и гранулирование полипропилена, подвергнутого висбрекингу, с получением гранул, при этом отношение показателя текучести расплава (M_I) подвергнутого висбрекингу полипропилена к показателю текучести расплава (M_I) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1 и составляет не более 2:1, при этом показатели текучести расплава (M_I) определяются при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг, в соответствии со стандартом ASTM D-1238.
2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что висбрекинг полипропилена включает смешение в расплаве полипропилена с 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонаном.
3. Способ по п.2, характеризующийся тем, что полипропилен смешивают в расплаве с 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонаном в экструдере.
4. Способ по п.1, характеризующийся тем, что полипропилен представляет собой ударопрочный сополимер полипропилена.
5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что полипропилен до висбрекинга представляет собой полипропилен реакторной степени чистоты в виде порошка, гранул или хлопьев.
6. Способ по п.1, характеризующийся тем, что 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан, смешиваемый с полипропиленом, подвергающимся висбрекингу, содержится в растворе изопарафинового углеводорода.
7. Способ по п.1, характеризующийся тем, что содержание 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана в полипропилена, подвергнутом висбрекингу, составляет от 150 до 250 ppm (по массе).
8. Гранулы, полученные способом по п.1.
9. Изделие, полученное из гранул по п.8.
10. Способ образования полимерных гранул, включающий висбрекинг полипропилена в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана с получением полипропилена, подвергнутого висбрекингу, характеризующийся тем, что содержание 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана в подвергнутом висбрекингу полипропилена составляет от более 0 до не более 400 ppm (по массе), при этом отношение показателя текучести расплава (M_I) полипропилена после висбрекинга к показателю текучести расплава (M_I) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 2:1, при этом показатели текучести расплава (M_I) определяют при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг, в соответствии со стандартом ASTM D-1238; гранулирование полипропилена, подвергнутого висбрекингу.
11. Подвергнутый висбрекингу полипропилен, полученный способом по п.10.
12. Полипропилен, подвергнутый висбрекингу в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана, причем подвергнутый висбрекингу полипропилен содержит 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонан в количестве от более 0 до не более 400 ppm (по массе), при этом отношение показателя текучести расплава (M_I) подвергнутого висбрекингу полипропилена к показателю текучести расплава (M_I) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 2:1, при этом показатели текучести расплава (M_I) определяют при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг, в соответствии со стандартом ASTM D-1238.
13. Гранулы из полипропилена, подвергнутого висбрекингу в присутствии 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана, характеризующиеся тем, что содержание 3,6,9-триэтил-3,6,9-

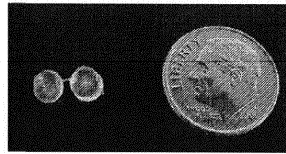
триметил-1,4,7-трипероксонана в подвергнутом висбрекингу полипропилене составляет от более 0 до не более 400 ppm (по массе), при этом отношение показателя текучести расплава (MI_2) подвергнутого висбрекингу полипропилена к показателю текучести расплава (MI_2) полипропилена до висбрекинга превышает 1:1, а максимальное отношение составляет 2:1, при этом показатели текучести расплава (MI_2) определяют при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг, в соответствии со стандартом ASTM D-1238.



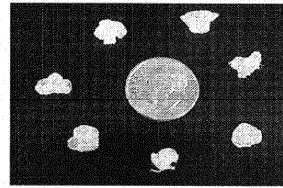
Крупные гранулы и
первосортная гранула



Кластер

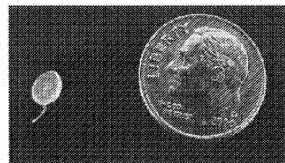


Цепочки

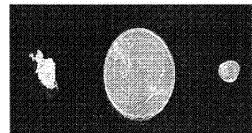


Комки

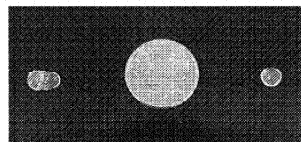
Фиг. 1А



«Хвосты»



Деформированная гранула

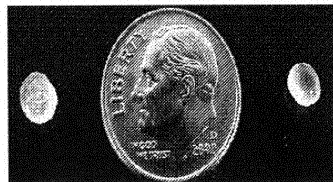


Сплюснутая гранула



Гранула, застрявшая в головке
экструдера

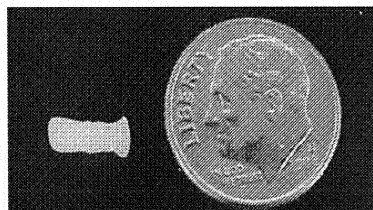
Фиг. 1В



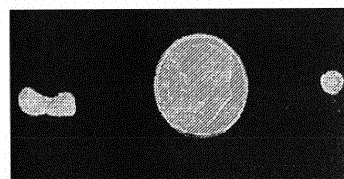
Пузырчатая гранула



«Уголок»

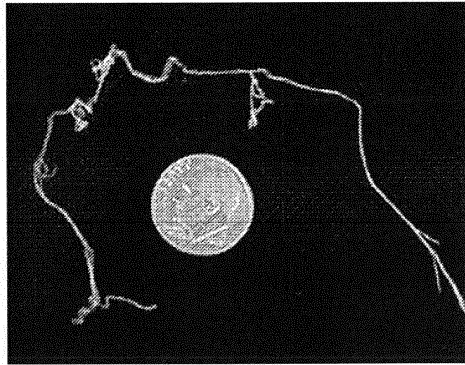


Длинная гранула



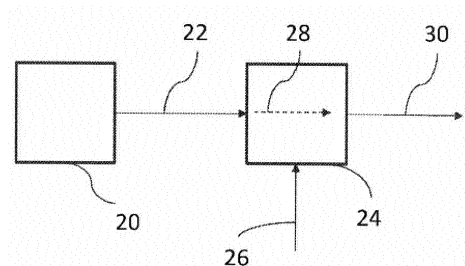
«Собачья косточка»

Фиг. 1С



«Волос ангела»

Фиг. 1D



Фиг. 2

