

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202091151 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.07.30

(22) Дата подачи заявки
2018.11.08

(51) Int. Cl. C08F 8/50 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(54) ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ТВЕРДОЙ ФОРМЕ ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ РЕОЛОГИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ РАСПЛАВЛЕНИИ

(31) 1760507
(32) 2017.11.08
(33) FR
(86) PCT/FR2018/052779
(87) WO 2019/092378 2019.05.16
(88) 2019.09.19
(71) Заявитель:
АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
Брандхорст Маркус, Тартарэн
Изабелль (FR)
(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к применению по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме для изменения реологии термопластичного полимера при расплавлении, в частности полиолефина и в частности полимера, содержащего по меньшей мере одно звено из пропилена и, более конкретно, из полипропилена. Изобретение также относится к способу модификации реологии термопластичного полимера при плавлении, в частности снижения вязкости при плавлении.

A1

202091151

202091151

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-562313ЕА/061

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ТВЕРДОЙ ФОРМЕ ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ РЕОЛОГИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ РАСПЛАВЛЕНИИ

Настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме для модификации реологии расплава термопластичного полимера, в частности полиолефина, в частности полимера, содержащего по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена, и более конкретно из полипропилена.

Изобретение также относится к способу модификации реологии расплава, в частности для снижения вязкости расплава, термопластичного полимера, как определено выше, содержащему по меньшей мере одну стадию смешивания по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме и указанного полимера.

Изобретение также относится к термопластичному полимеру, который можно получить способом, описанным выше.

Настоящее изобретение также относится к предварительно смешанной композиции, содержащей по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме, по меньшей мере один термопластичный полимер, как определено выше, и опционально по меньшей мере один органический пероксид, предназначенный для использования в технологическом процессе согласно настоящему изобретению.

Контролируемое приготовление различных марок полиолефинов, обычно осуществляемое после их полимеризации, имеет то преимущество, что в результате получают полимеры, имеющие молярные массы, вязкость расплава, плотность или другие специфические молекулярно-массовые распределения, которые адаптируются к предусмотренному типу технического применения без ущерба для качества получаемого продукта. Такая подготовка обычно осуществляется с использованием традиционных методов, например экструзии или процесса литья под давлением.

Реологию расплава полиолефинов и, в частности, их вязкость можно, в частности, контролировать на стадии экструзии или литья под давлением путем добавления соединений, способных образовывать свободные радикалы.

Более конкретно, использование соединений, способных образовывать свободные радикалы, таких как органические пероксиды, например диалкилпероксиды, позволяет привести к контролируемому разложению в расплавленном состоянии, посредством разрыва цепи, в частности вязкости, полиолефинов, в частности полимеров, содержащих по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена, например полипропилена.

Действительно, полипропилен - это полиолефин, который чаще всего получают полимеризацией мономеров пропилена в присутствии катализаторов во время реакции Циглера-Натта (также называемой катализом Циглера-Натта), за которой следует стадия контролируемого разложения в присутствии диалкилпероксидов, добавляемых в жидкой

или твердой форме на стадии экструзии или литья под давлением при температурах выше 180°C. При этих рабочих условиях диалкилпероксиды, таким образом, образуют свободные радикалы, которые будут иметь функцию разрыва полипропиленовых цепей путем индуцирования известных реакций как бета-разрыв. После таких реакций будут получены полипропилены с более низкой молекулярной массой.

В частности, контролируемое разложение полипропилена позволяет получать продукты, имеющие, в частности, более низкую молекулярную массу, более узкое молекулярно-массовое распределение, более высокий индекс текучести расплава (MFI), а также более низкую вязкость расплава. Такое разложение может быть получено, в частности, путем проведения процесса висбрекинга. Этот процесс висбрекинга заключается в контролируемом проведении разрыва цепи в расплавленном состоянии термопластичного полимера. Полученный таким образом полипропилен может быть легко обработан для изготовления формованных изделий, пленок или волокон.

Однако органические пероксиды, регулярно используемые на стадии контролируемого разложения полиолефинов, в частности полиолефины, которые могут быть получены катализом Циглера-Натта, имеют недостаток, заключающийся в образовании высокой концентрации нежелательных летучих органических соединений в полученных полиолефинах. Другими словами, использование органических пероксидов приводит к появлению полиолефинов с ухудшенными реологическими свойствами расплава, которые имеют такое остаточное содержание нежелательных летучих органических соединений, которое может быть высоким и вредным для предполагаемого применения.

Кроме того, органические пероксиды также имеют недостаток, заключающийся в том, что они являются очень нестабильными веществами при нагревании. Фактически, в случае неконтролируемого повышения температуры некоторые органические пероксиды могут подвергаться экзотермическому самоускоряющемуся разложению и создают риск воспламенения и/или взрыва, что приводит к усложнению их транспортировки и/или хранения на установках по производству полиолефинов, в частности на установках по производству полипропилена. Другими словами, использование органических пероксидов требует особых мер предосторожности при обращении с ними.

Для преодоления этих различных недостатков на предшествующем уровне техники уже было предложено использовать другие соединения, способные образовывать свободные радикалы, такие как пероксид водорода в водном растворе, с целью ухудшения одного или нескольких реологических свойств расплава полиолефинов.

В связи с этим в научной статье, опубликованной в журнале *Polymer Degradation and Stability* в издании 117 (2015) на страницах 97-108 (G. Moad и др.), описан способ, позволяющий увеличить индекс текучести расплава (MFI), а именно таким образом снизить вязкость расплава полипропилена в присутствии водного пероксида водорода. В частности, в данном документе описан процесс экструзии, при котором водный пероксид водорода вводится в экструдер для снижения вязкости расплава полипропилена.

Аналогично, в патентной заявке DE 1495285 описано применение водного пероксида водорода в метаноле с целью снижения вязкости расплава полиолефина, в частности полипропилена.

Однако применение водного пероксида водорода также имеет ряд недостатков.

В частности, водный пероксид водорода не смешивается должным образом с полиолефинами, которые являются гидрофобными соединениями, при отсутствии дополнительной добавки, такой как смачиватель или поверхностно-активное вещество. Таким образом, гетерогенный продукт обычно получается с низким индексом текучести расплава (MFI), который может значительно колебаться во время экструзии. Другими словами, использование водного раствора пероксида водорода приводит к тому, что полиолефины имеют индекс текучести расплава, который обычно является низким и нестабильным.

Для преодоления этого недостатка необходимо большое количество водного пероксида водорода для достижения рабочих уровней, с точки зрения контролируемого ухудшения реологических свойств расплава полиолефинов, в частности в отношении их индекса текучести расплава (MFI), которые аналогичны тем, которые получены с органическими пероксидами. Другими словами, для получения тех же результатов используется большее количество водного пероксида водорода, чем при использовании органических пероксидов, без фактического улучшения воспроизводимости технологического процесса экструзии с их использованием.

Кроме того, введение водного пероксида водорода, в частности в больших количествах, в экструдер может вызвать дефекты экструзии, например наличие пузырьков влаги или выделение летучих веществ, которые требуют осуществления дополнительных операций дегазации и/или деаэрации, что делает экструзию более трудной для осуществления.

Таким образом, одной из задач настоящего изобретения является использование одного или нескольких соединений, которые не имеют указанных выше недостатков, способных эффективно изменять одно или несколько реологических свойств расплава полимеров.

Другими словами, существует реальная потребность в создании соединений, которые легко обрабатывать и/или получать и которые способны привести к получению гомогенного полимера с более низким содержанием летучих органических соединений, чем те, которые получают в тех же условиях с органическими пероксидами, и с одним или несколькими реологическими свойствами расплава, которые были модифицированы, в частности, за счет снижения их вязкости расплава.

Учитывая вышеизложенное, изобретение более конкретно направлено на снижение вязкости расплава, то есть на повышение индекса текучести расплава (MFI) полимеров эффективным и стабильным способом.

Поэтому одним из предметов настоящего изобретения является, в частности, использование по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме для

модификации реологии расплава термопластичного полимера, в частности полиолефина.

Пероксид водорода в твердой форме обладает преимуществом эффективного и стабильного изменения одного или нескольких реологических свойств расплава термопластичных полимеров, в частности, приводя к высокому индексу текучести расплава (MFI), т. е. к низкой вязкости расплава, способной оставаться стабильной на протяжении всего процесса экструзии.

В частности, пероксид водорода в твердой форме позволяет при тех же условиях приводить к более высокому показателю текучести расплава (MFI), т. е. к более низкой вязкости расплава, чем пероксид водорода в водной форме.

В частности, при одном и том же уровне показателя текучести расплава пероксид водорода в твердой форме позволяет значительно снизить эффективное количество пероксида водорода, способного изменять реологические свойства расплава термопластичных полимеров, по сравнению с пероксидом водорода в водной форме.

Кроме того, показатели текучести расплава (MFI), полученные с помощью пероксида водорода в твердой форме, являются стабильными, в частности более стабильными, чем показатели, полученные с помощью водного пероксида водорода.

Кроме того, пероксид водорода в твердой форме также имеет то преимущество, что приводит к получению гомогенного полимера, имеющего содержание летучих органических соединений (VOC), которое значительно ниже, чем полученное при тех же условиях с органическими пероксидами.

Таким образом, пероксид водорода в твердой форме позволяет снизить остаточное содержание нежелательных летучих органических соединений (VOC) в полимере, у которого одного или несколько реологических свойств расплава были изменены.

Изобретение также относится к способу модификации реологии расплава термопластичного полимера, включающего по меньшей мере одну стадию смешивания по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме и указанного полимера.

Способ по настоящему изобретению позволяет, в частности, модифицировать одно или несколько реологических свойств расплава термопластичного полимера, в частности, эффективно снижая их вязкость расплава.

Кроме того, способ по настоящему изобретению также позволяет увеличить индекс текучести расплава (MFI) термопластичного полимера.

Способ по настоящему изобретению также имеет преимущество в воспроизводимом изменении одного или нескольких реологических свойств расплава термопластичного полимера.

В частности, этот технологический процесс воспроизводимо приводит к получению термопластичных полимеров, которые, в частности, имеют низкую вязкость расплава и высокие показатели текучести расплава, особенно по сравнению с технологическими процессами, использующими водный пероксид водорода.

Таким образом, способ по настоящему изобретению позволяет эффективно контролировать реологию термопластичных полимеров, в частности полиолефинов, на

выходе из реактора полимеризации.

Другим предметом настоящего изобретения является термопластичный полимер, который можно получить способом, определенным выше.

Термопластичный полимер, который можно получить описанным выше способом, имеет преимущество в том, что он однороден, имеет высокий и стабильный индекс текучести расплава (MFI) и имеет содержание нежелательных летучих органических соединений (VOC) ниже, чем содержание нежелательных летучих органических соединений (VOC), содержащихся в том же полимере, полученном в тех же условиях с органическим пероксидом.

Аналогично, настоящее изобретение относится к композиции, содержащей по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме и по меньшей мере один органический пероксид.

Композиция по настоящему изобретению особенно выгодна для уменьшения дефектов, которые могут возникнуть в ходе описанного выше технологического процесса, при одновременном снижении остаточного содержания нежелательных летучих органических соединений в полимере по сравнению с использованием только органического пероксида.

Изобретение также относится к предварительно смешанной композиции, содержащей:

- по меньшей мере один термопластичный полимер,
- по меньшей мере, один пероксид водорода в твердой форме, и
- опционально хотя бы один органический пероксид.

Предварительно смешанная композиция по настоящему изобретению применяется для использования в технологическом процессе по настоящему изобретению с целью модификации реологии расплава термопластичного полимера, полученного после полимеризации, и получения гомогенного полимера, имеющего, в частности, более низкую вязкость расплава и более высокий индекс текучести расплава.

В частности, предварительно смешанная композиция по настоящему изобретению предназначена для использования в экструдере для модификации реологических свойств термопластичного полимера.

Другие характеристики и преимущества настоящего изобретения проявятся более четко при чтении следующего описания и примеров.

В нижеследующем тексте, если не указано иное, в указанный диапазон включены пределы диапазона значений.

Выражение «по меньшей мере один» эквивалентно выражению «один или несколько».

Применение

Как указано выше, изобретение относится к применению одного или нескольких пероксидов водорода в твердой форме для модификации реологии расплава термопластичного полимера.

Предпочтительно пероксид(ы) водорода в твердой форме используется или используются для модификации одного или нескольких реологических свойств расплава термопластичного полимера.

В частности, пероксид(ы) водорода в твердой форме используется или используются для контролируемого проведения разрыва цепи термопластичного полимера в расплавленном состоянии.

Реологическое свойство (свойства) модифицированного таким образом термопластичного полимера, в частности, выбирается из группы, состоящей из индекса текучести расплава (MFI), вязкости расплава, молекулярной массы, распределения молекулярной массы и индекса полидисперсности, предпочтительно для того, чтобы уменьшить вязкость расплава указанного термопластичного полимера.

Таким образом, пероксид(ы) водорода в твердой форме используется или используются, в частности, для снижения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения термопластичного полимера.

Пероксид(ы) водорода в твердой форме используется или используются, в частности, для снижения индекса полидисперсности термопластичного полимера.

Более предпочтительно, пероксид(ы) водорода в твердой форме используется или используются для снижения вязкости расплава термопластичного полимера.

Другими словами, пероксид(ы) водорода в твердой форме используется или используются, в частности, для увеличения индекса текучести расплава (MFI) термопластичного полимера.

Индекс текучести расплава (MFI) термопластичного полимера измеряется в соответствии с методами, обычно используемыми для характеристики термопластичных материалов, что позволяет получить информацию об экструдированности, а также о формуемости материала, например, описанными в стандарте ASTM D1238, стандарте NF T51-016 или стандарте ISO 1133.

Указанные значения MFI определяются в соответствии со стандартом ISO 1133 при температуре 190°C и 230°C при нагрузке 2,16 кг (единицы измерения выражены в г/10 мин).

Предпочтительно пероксид(ы) водорода в твердой форме используется или используются для модификации реологии расплава полиолефина.

Полиолефин предпочтительно выбирают из группы, состоящей из полимеров, содержащих в своей структуре по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена, то есть имеющих в своей структуре по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена.

Другими словами, полиолефин предпочтительно выбирают из группы, состоящей из полимеров на основе пропилена.

Таким образом, предпочтительно термопластичный полимер представляет собой полимер, содержащий по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена.

Полимер, содержащий по меньшей мере одно звено, полученную из пропилена, может быть выбран из группы, состоящей из полипропилена, то есть гомополимера

пропилена, или сополимеров пропилена, содержащих в своей структуре по меньшей мере 50 моль% звеньев, полученных из пропилена, то есть по меньшей мере 50 моль% сополимера состоит из полимеризованных фрагментов пропилена.

Сополимеры пропилена дополнительно содержат в своей структуре один или несколько сополимеризуемых мономеров, в частности один или несколько этиленненасыщенных мономеров, выбранных из группы, состоящей из этилена, бутилена, гексена, октена, виниловых эфиров и (мет)акрилов.

Таким образом, предпочтительно термопластичный полимер выбирают из группы, состоящей из сополимеров полипропилена и пропилена, содержащих в своей структуре по меньшей мере 50 моль% звеньев, полученных из пропилена, и по меньшей мере одно звено, полученное из этиленненасыщенного мономера, отличного от пропилена, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из этилена, бутилена, гексена, октена, виниловых эфиров и (мет)акрилов.

Предпочтительно сополимеры пропилена содержат в своей структуре от 50 до 90 моль%, более предпочтительно от 60 до 80 моль% звеньев, полученных из пропилена, а остальное состоит по меньшей мере из одного звена, полученного по меньшей мере из одного сополимеризуемого мономера, в частности из одного или нескольких этиленненасыщенных мономеров, выбранных из группы, состоящей из этилена, бутилена, гексена, октена, виниловых эфиров и (мет)акрилов.

Термопластичный полимер предпочтительно представляет собой полипропилен, т. е. гомополимер пропилена или сополимер пропилена, содержащий по меньшей мере 50 моль% звеньев, полученных из пропилена, и по меньшей мере одно звено, полученную из сомономера, выбранного из группы, состоящей из этилена, 1-бутилена, 1-гексена и 1-октена.

Более предпочтительным полимером, содержащим по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена, является полипропилен.

Согласно одному варианту осуществления настоящее изобретение относится к одному или нескольким пероксидам водорода в твердой форме для снижения вязкости расплава полиолефина.

Согласно одному варианту осуществления изобретение относится к одному или нескольким пероксидам водорода в твердой форме для снижения вязкости расплава полипропилена.

Согласно настоящему изобретению пероксид водорода, используемый для модификации реологии расплава термопластичного полимера, представляет собой продукт, который является твердым при комнатной температуре и содержит по меньшей мере пероксид водорода.

Для целей настоящего изобретения под температурой окружающей среды понимается температура в диапазоне от 10°C до 30°C, в частности от 15°C до 25°C.

Пероксид водорода, таким образом, представляет собой твердый продукт, который является сухим на ощупь и может существовать в виде порошка.

Предпочтительно, чтобы твердый пероксид водорода находился в порошкообразной форме.

Предпочтительно твердый пероксид водорода может представлять собой твердый аддукт или твердый материал, в котором водный пероксид водорода адсорбируется на твердом носителе.

Для целей настоящего изобретения термин аддукт обозначает продукт реакции присоединения между пероксидом водорода и другим молекулярным образованием.

Предпочтительно твердый пероксид водорода выбирают из группы, состоящей из перкарбоната натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), мочевины-пероксида водорода ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$), пероксида водорода, адсорбированного на твердом носителе, и их смесей.

В частности, порошок пероксида водорода может быть получен путем осаждения аддукта пероксида водорода, предпочтительно перкарбоната натрия или мочевины-пероксида водорода, или путем смешивания водного раствора пероксида водорода и твердого носителя.

Согласно одному варианту осуществления, твердый пероксид водорода является аддуктом.

В соответствии с этим вариантом осуществления аддукт может быть получен из реакции присоединения между:

- пероксидом водорода (H_2O_2) и карбонатом натрия (Na_2CO_3) с образованием перкарбоната натрия, или
- пероксидом водорода (H_2O_2) и мочевиной с образованием пероксида карбамида (мочевина-пероксид водорода ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$)).

Согласно другому варианту осуществления, твердый пероксид водорода представляет собой твердый материал, полученный путем смешивания водного раствора пероксида водорода и твердого носителя.

Используемый твердый носитель способен адсорбировать пероксид водорода в жидкой форме, оставаясь при этом сухим на ощупь. Таким образом, полученный твердый материал является сухим на ощупь.

Твердый носитель может быть органическим или неорганическим.

Например, в качестве органического носителя можно использовать суперабсорбирующие полимеры, такие как полимеры, полученные из акриловой кислоты, продаваемой под названием Aquacore[®] и производимой компанией SUMITOMO SEIKA CHEMICAL.

Альтернативно, неорганический носитель может быть получен из различных типов кремнезема.

Используемые кремнеземы предпочтительно аморфны и могут иметь осажденное или пирогенное происхождение.

Таким образом, кремнезем осажденного происхождения получают осаждением, в частности реакцией минеральной кислоты с растворами силикатов щелочных металлов, предпочтительно силикатов натрия. В частности, в воду одновременно при

перемешивании добавляют раствор серной кислоты и раствор силиката натрия. Осаждение кремнезема осуществляется в щелочных условиях.

Свойства осажденного кремнезема можно контролировать и менять в зависимости от условий реакции. В частности, продолжительность и тип перемешивания, продолжительность осаждения, скорость добавления реагентов, а также их температура и концентрация, а также pH реакционной среды - все эти параметры, вероятно, влияют на свойства осажденного кремнезема, полученного таким образом. Образования геля, в частности, можно избежать путем смешивания описанных выше растворов при высокой температуре (например, при температуре в диапазоне от 85°C до 95°C). И наоборот, сам факт проведения осаждения при низкой температуре (например, при температуре от 20°C до 30°C) может привести к образованию силикагеля.

Полученный таким образом белый осадок затем фильтруют, промывают и сушат.

Кремнезем осажденного происхождения является пористым и, следовательно, обладает способностью поглощать жидкость. Осажденный кремнезем может продаваться под торговыми марками Sipernat[®] 500 LS и Sipernat[®] 22LS фирмы Evonik или под маркой Syloid[®] 244FP фирмы W. R. Grace.

Кремнезем пирогенного происхождения (также называемый пирогенным кремнеземом) также может быть использован в качестве неорганической основы. Такой кремнезем имеет совершенно иную морфологию, чем кремнезем осажденного происхождения.

Кремнеземы пирогенного происхождения (или пирогенный кремнезем), например те, что продаются под торговыми марками Aerosil[®] от Evonik и CAB-O-SIL[®] от Cabot, представляют собой продукт, характеризующийся аморфной структурой и диапазоном первичных размеров частиц.

Такой кремнезем имеет пирогенное происхождение из-за его производства в кислородном пламени. Он состоит из микрокапель (первичных частиц) аморфного кремнезема, которые плавятся, образуя разветвленные по цепочке трехмерные агрегаты (вторичные частицы), способные затем агломерироваться в третичные частицы. Отдельные микрокапли практически непористые.

Пирогенный кремнезем обычно получают сначала путем проведения стадии непрерывного пламенного гидролиза такого вещества, как тетрахлорид кремния (SiCl₄), в присутствии водорода и кислорода из воздуха. Таким образом, образование кремнезема можно описать как реакцию оксигидрогенизации в присутствии воды. В частности, гидролиз тетрахлорида кремния водой осуществляется в непрерывном пламени таким образом, чтобы получить кремнезем за несколько долей секунды.

После этой реакции получается смесь горячих газов и частиц кремнезема в виде аэрозоля, также содержащая соляную кислоту.

Затем аэрозоль охлаждают перед проведением стадии разделения газовой фазы и твердой фазы. После разделения твердая фаза все еще содержит значительное количество соляной кислоты, адсорбированной на поверхности частиц кремнезема.

Затем проводят стадию химической нейтрализации, чтобы удалить соляную кислоту и получить необработанный гидрофильный пирогенный кремнезем.

После этой стадии химической нейтрализации пирогенный кремнезем имеет высокую плотность свободных силанольных (Si-OH) групп на поверхности, что придает ему чрезвычайно гидрофильный характер. Таким образом, поверхность частиц пирогенного кремнезема легко смачивается в присутствии воды. Не будучи связанным какой-либо одной теорией, учитывая, что первичные частицы пирогенного кремнезема непористы, предполагается, что при добавлении жидкости такая жидкость не адсорбируется на частицах кремнезема (как это имеет место для осажденного кремнезема, который является пористым), а остается на поверхности трехмерных агрегатов или цепных разветвленных вторичных частиц, что приводит к образованию большого количества агломератов. Хотя агломераты образованы из отдельных агрегатов, можно видеть, что морфология поверхности агрегатов и агломератов достаточно сложна, чтобы удерживать большое количество жидкости, если последняя способна смачивать поверхность.

Поверхность гидрофильного пирогенного кремнезема может быть модифицирована различными последующими обработками. Таким образом, пирогенный кремнезем может быть химически модифицирован поверхностной реакцией путем преобразования силанольных (Si-OH) групп в гидрофобные группы. Другими словами, плотность свободных силанольных групп уменьшается.

Количество жидкого пероксида водорода, адсорбированного на кремнеземе, который, в конечном итоге, образует порошок, зависит, в частности, от типа кремнезема. В общем случае массовое соотношение между кремнеземом и водным пероксидом водорода колеблется от 5/95 до 70/30, предпочтительно от 5/95 до 50/50 и более предпочтительно от 8/92 до 30/70.

Водный пероксид водорода, адсорбированный на твердом веществе, может иметь содержание пероксида водорода в диапазоне от 5% до 70% по массе, в частности от 35% до 70% по массе, относительно общей массы раствора.

Предпочтительно, чтобы пероксид водорода в твердой форме представлял собой перкарбонат натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$).

Согласно одному варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению порошка пероксида водорода для модификации одного или нескольких реологических свойств, определенных выше, термопластичного полимера, определенного выше.

Согласно одному варианту осуществления настоящее изобретение относится к применению перкарбоната натрия для снижения вязкости расплава полиолефина, в частности, полимера, содержащего по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена, в частности, полипропилена.

Предпочтительно пероксид водорода в твердой форме может быть использован в смеси с одним или несколькими органическими пероксидами, как определено ниже, для

изменения реологии расплава термопластичного полимера, как определено ниже.

Более предпочтительно перкарбонат натрия используют в комбинации с 2,5-диметил-2,5-(ди (трет-бутилперокси)гексаном для модификации одного или нескольких реологических свойств, как определено выше, в частности для снижения вязкости расплава термопластичного полимера, как определено выше.

В этом случае применение пероксида водорода в твердой форме также позволяет значительно уменьшить количество органического пероксида (ов), используемого для эффективного изменения одного или нескольких реологических свойств расплава термопластичного полимера.

Факт уменьшения количества органического пероксида(ов) особенно благоприятен с учетом нестабильной природы соединений этого типа и мер предосторожности, которые необходимо принять для его хранения и использования.

Другими словами, использование такой смеси позволяет, в частности, получить термопластичный полимер, обладающий одним или несколькими реологическими свойствами расплава, аналогичный тем, которые получены только с органическим пероксидом, но имеющий меньшее количество летучих органических соединений в своей структуре.

Предпочтительно, чтобы твердый пероксид водорода, как определено выше, использовался без водорастворимого катализатора, более предпочтительно без катализатора.

Предпочтительно твердый пероксид водорода, определенная выше, используется при температуре в диапазоне от 50°C до 350°C и, в частности, в диапазоне от 100°C до 300°C.

В частности, если смешивание проводят при температуре выше 350°C, то существует риск окисления и окрашивания конечного продукта, что нежелательно в контексте настоящего изобретения.

Предпочтительно применение согласно изобретению не предназначено для окисления термопластичного полимера, как определено выше.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме для модификации реологии расплава термопластичного полимера, не повышая степени его окисления. Предпочтительно полученный термопластичный полимер имеет степень окисления менее 6 мг кислорода/г термопластичного полимера, предпочтительно менее 5 мг/г, более предпочтительно менее 4 мг/г, более предпочтительно менее 3 мг/г, более предпочтительно менее 2 мг/г и более предпочтительно менее 1 мг/г термопластичного полимера.

Способ

Как указано выше, способ модификации реологии расплава термопластичного полимера по настоящему изобретению, как определено выше, включает по меньшей мере одну стадию смешивания между по меньшей мере одним пероксидом водорода в твердой форме, как определено выше, и указанным полимером.

Предпочтительно способ согласно настоящему изобретению представляет собой способ модификации одного или нескольких реологических свойств расплава термопластичного полимера, как определено выше.

В частности, способ согласно настоящему изобретению представляет собой способ контролируемого разрыва цепи в расплавленном состоянии термопластичного полимера, как определено выше.

Предпочтительно, реологическое свойство (или свойства) модифицированного таким образом термопластичного полимера (ов) является (или являются) таким(и), как описано выше.

Более предпочтительным способом согласно настоящему изобретению является способ снижения вязкости расплава термопластичного полимера, в частности полиолефина, как определено выше.

Как вариант, способ по настоящему изобретению представляет собой способ повышения текучести, в частности, индекса текучести расплава (MFI), термопластичного полимера, как определено выше.

Согласно одному варианту осуществления, способ по настоящему изобретению представляет собой способ уменьшения распределения молекулярных масс термопластичного полимера, как определено выше.

Согласно другому варианту осуществления, способ по настоящему изобретению представляет собой способ снижения индекса полидисперсности термопластичного полимера, как определено выше.

В соответствии с настоящим изобретением этот способ представляет собой, в частности, процесс висбрекинга.

Термопластичным полимером может быть полиолефин, в частности полипропилен.

В частности, способ по настоящему изобретению приводит к получению полимера, в котором пероксид водорода в твердой форме составляет от 0,001% до 15% по массе, предпочтительно от 0,01% до 10%, более предпочтительно от 0,02% до 5% по массе, еще более предпочтительно от 0,05% до 2% по массе относительно массы термопластичного полимера.

Предпочтительно активная концентрация чистого пероксида водорода колеблется от 0,001% до 4,5% по массе, предпочтительно от 0,005% до 0,6% по массе, относительно массы термопластичного полимера.

Стадия смешивания технологического процесса согласно настоящему изобретению может дополнительно содержать по меньшей мере один органический пероксид.

Предпочтительно, чтобы органический пероксид имел одномоментную температуру полураспада более 150°C, более предпочтительно более 160°C и еще более предпочтительно более 170°C.

Предпочтительно, чтобы органический пероксид не был надкислотой. Это происходит потому, что надкислоты могут вызвать нежелательные проблемы с запахом и нежелательную кислотность в продукте, полученном в результате технологического

процесса согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно органический пероксид выбирают из группы, состоящей из циклических пероксидов кетона, диалкилпероксидов, монопероксикарбонатов, полиэфирполи(трет-бутилпероксикарбонатов), дипероксикеталей, сложных эфиров и их смесей, более предпочтительно органический пероксид выбирают из группы, состоящей из циклических пероксидов кетона, диалкилпероксидов и их смесей.

Предпочтительно циклический пероксид кетона выбирают из группы, состоящей из 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксонана и 3,3,5,7,7-пентаметил-1,2,4-триоксепана.

Предпочтительно монопероксикарбонат выбирают из группы, состоящей из трет-бутилизопропилмонопероксикарбоната, ОО-трет-амил О-(2-этилгексил) монопероксикарбоната и ОО-трет-бутил о-(2-этилгексил) пероксикарбоната.

Предпочтительно дипероксикеталь выбирают из группы, состоящей из 1,1-ди(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексана, 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана, н-бутил 4,4-ди(трет-амилперокси)валерата, этил 3,3-ди(трет-бутилперокси)бутирата, 2,2-ди(трет-амилперокси)пропана, 3,6,6,9,9-пентаметил-3-этоксикарбонилметил-1,2,4,5-тетраоксациклонана, н-бутил 4,4-бис(трет-бутилперокси)валерата и этил 3,3-ди(трет-амилперокси) бутирата.

Предпочтительно перэфир выбирают из группы, состоящей из трет-амилперокси-3,5,5-триметилгексаноата, трет-бутиламилперокси-3,5,5-триметилгексаноата, трет-бутилпероксиацетата, 2,2-ди(трет-амилперокси)бутана и трет-бутилпероксибензоата.

Предпочтительно, чтобы органический пероксид был диалкилпероксидом.

Диалкилпероксид находится в следующих общепринятых эмпирических формах:

$R-O-O-R$ или $R-OO-R'-OO-R$.

Сегменты R или R' могут состоять из алифатических компонентов, но также опционально из ветвей, несущих ароматические или циклические функции.

Предпочтительно соединения, относящиеся к семейству диалкилпероксидов, выбирают из 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан-3-ина (Luregox® 130), ди-трет-бутилпероксида (Luregox⁻ DI), ди-трет-амилпероксида (Luregox[□] DTA), 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана (Luregox⁻ 101), трет-бутилкумилпероксида, ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, дикумилпероксида и их смеси. Более предпочтительно, диалкилпероксид соответствует 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексану, продаваемому под торговой маркой Luregox⁻ 101.

В частности, органический пероксид, используемый в способе по настоящему изобретению, составляет от 0,001% до 15% по массе полимера, предпочтительно составляет от 0,01% до 10% по массе, более предпочтительно от 0,02% до 5% по массе и еще более предпочтительно от 0,05% до 2% по массе полимера.

Указанный органический пероксид может адсорбироваться или не адсорбироваться на твердом носителе пероксида водорода. В конкретном варианте осуществления органический пероксид не адсорбируется на твердом носителе пероксида водорода.

Стадия смешивания может также включать одну или несколько функциональных добавок, предназначенных для придания полимеру, к которому добавляется пероксид водорода, определенных свойств/характеристик.

Таким образом, что касается добавки, то ее можно выбрать из группы, состоящей из антиоксидантов; УФ-защитных агентов; технологических агентов, имеющих функцию улучшения конечного внешнего вида при ее использовании, таких как жирные амиды, стеариновая кислота и ее соли, этиленбис(стеарамид) или фторполимеры; противозапотевающих агентов; антиблокирующих агентов, таких как кремнезем или тальк; наполнителей, таких как карбонат кальция, и нанонаполнителей, таких как, например, глины; связующих агентов, таких как силаны; сшивающих агентов, таких как пероксиды, кроме упомянутых выше; антистатиков; зародышеобразующих добавок; пигментов; красителей; пластификаторов; флюидизирующих веществ и огнезащитных добавок, таких как гидроксид алюминия или гидроксид магния; смазочных материалов, таких как воски, в частности окисленных или неокисленных полиэтиленовых восков, сложных эфиров жирных кислот, солей жирных кислот, этилен-бис(стеарамид)ов и др.

В частности, указанная добавка может быть антиоксидантом. Этот антиоксидант защищает от возможного окисления, что нежелательно в контексте настоящего изобретения.

Предпочтительно, чтобы технологический процесс по настоящему изобретению осуществлялся без водорастворимого катализатора, более предпочтительно осуществляется без катализатора.

В частности, стадия смешивания технологического процесса по настоящему изобретению осуществляется в течение времени, достаточного для того, чтобы пероксид водорода в твердой форме мог образовывать свободные радикалы, способные разрывать цепи термопластичного полимера.

Предпочтительно, чтобы стадия смешивания технологического процесса согласно настоящему изобретению осуществлялась в течение времени в промежутке от 0,1 до 30 минут, предпочтительно в течение времени в промежутке от 0,5 до 5 минут.

Более предпочтительно, чтобы стадия смешивания полимера и пероксида водорода в твердой форме происходила при температуре от 50°C до 350°C, и более конкретно в диапазоне от 100°C до 300°C. Предпочтительно, чтобы стадия смешивания представляла собой стадию экструзии или литья под давлением термопластичного полимера в присутствии по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме и указанного термопластичного полимера.

Более предпочтительно, чтобы стадия экструзии или литья под давлением термопластичного полимера происходила при температуре от 50°C до 350°C, и более конкретно в диапазоне от 100°C до 300°C, в присутствии по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме и указанного термопластичного полимера.

Еще более предпочтительно, чтобы стадия смешивания была стадией экструзии.

Согласно одному варианту осуществления способ по настоящему изобретению

представляет собой способ модификации реологии расплава полиолефина, в частности полимера, содержащего по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена, в частности полипропилена, включающий по меньшей мере одну стадию экструзии или инъекционного формования термопластичного полимера в присутствии по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме и указанного термопластичного полимера.

Согласно одному варианту осуществления способ по настоящему изобретению представляет собой способ модификации реологии расплава полиолефина, в частности полипропилена, включающий по меньшей мере одну стадию экструзии или инъекционного формования указанного полиолефина в присутствии:

- по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме, выбранного из группы, состоящей из перкарбоната натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), мочевины-пероксида водорода ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$), пероксида водорода, адсорбированного на твердом носителе, и их смесей,

- по меньшей мере одного органического пероксида, выбранного из группы, состоящей из диалкилпероксидов, и

- упомянутого полиолефина.

Более предпочтительно, пероксид водорода в твердой форме представляет собой перкарбонат натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$).

Более предпочтительно диалкилпероксид представляет собой 2,5-диметил-2,5-(ди(трет-бутилперокси)гексан.

В соответствии с этим вариантом осуществления способ по настоящему изобретению представляет собой способ снижения вязкости расплава полиолефина, как определено выше.

В соответствии с этим вариантом осуществления стадия экструзии или инъекции предпочтительно протекает при температуре в диапазоне от 50°C до 350°C и, в частности, в диапазоне от 100°C до 300°C .

Предпочтительно, чтобы технологический процесс согласно настоящему изобретению не включал стадию окисления.

Чтобы избежать этой стадии окисления, во время стадии экструзии время пребывания предпочтительно составляет менее 5 минут, предпочтительно менее 3 минут и более предпочтительно менее 1 минуты.

Предпочтительно, чтобы стадия экструзии осуществлялась под азотом.

Полимер

Как указано выше, настоящее изобретение относится к термопластичному полимеру, способному быть полученным способом согласно настоящему изобретению.

Термопластичный полимер по настоящему изобретению имеет преимущество в том, что он имеет более низкое остаточное содержание нежелательных летучих органических соединений, чем термопластичные полимеры, полученные в тех же условиях с органическим пероксидом.

Преимущество термопластичного полимера состоит в том, что он имеет более

однородный состав, чем термопластичные полимеры, полученные с помощью водного пероксида водорода.

Предпочтительно термопластичный полимер представляет собой полиолефин, в частности полимер, содержащий по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена.

Более предпочтительно, термопластичный полимер - это полипропилен.

Предпочтительно термопластичный полимер имеет степень окисления менее 6 мг кислорода/г термопластичного полимера, предпочтительно менее 5 мг/г, более предпочтительно менее 4 мг/г, более предпочтительно менее 3 мг/г, более предпочтительно менее 2 мг/г и более предпочтительно менее 1 мг/г термопластичного полимера.

Степень окисления может быть измерена, например, с помощью элементного анализа, например, с помощью анализатора типа Elementar Vario Micro Cube.

Термопластичный полимер, который может быть получен способом согласно настоящему изобретению, преимущественно используется для изготовления формованных изделий, пленок или волокон.

Композиция

Как указано выше, настоящее изобретение относится к композиции, содержащей по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме и по меньшей мере один органический пероксид, как определено выше.

Композиция по настоящему изобретению особенно выгодна для уменьшения дефектов, которые могут возникнуть в ходе описанного выше технологического процесса при одновременном снижении содержания остатков нежелательных летучих органических соединений в полимере по сравнению с использованием только органического пероксида.

В частности, изобретение относится к композиции, содержащей по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме и по меньшей мере один органический пероксид, как определено выше, причем указанный органический пероксид не является надкислотой.

В частности, композиция по настоящему изобретению позволяет уменьшить пузырьки и выбросы летучих соединений, которые могут возникать при экструзии термопластичного полимера. Другими словами, композиция позволяет сократить количество дегазационных и деаэрационных операций, подлежащих выполнению в ходе технологического процесса согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно пероксид водорода в твердой форме выбирают из группы, состоящей из перкарбонатов щелочных или щелочноземельных металлов, в частности перкарбонатов щелочных металлов.

Более предпочтительно, пероксид водорода в твердой форме представляет собой перкарбонат натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$).

Предпочтительно органический пероксид выбирают из группы, состоящей из циклических пероксидов кетона, диалкилпероксидов, монопероксикарбонатов, полиэфирполи(трет-бутилпероксикарбонатов), дипероксикеталей, сложных эфиров и их

смесей; более предпочтительно органический пероксид выбирают из группы, состоящей из циклических пероксидов кетона, диалкилпероксидов и их смесей; более предпочтительно указанный органический пероксид является диалкилпероксидом.

Предпочтительно соединения, относящиеся к семейству диалкилпероксидов, выбирают из 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан-3-ина (Luperox[®] 130), ди-трет-бутилпероксида (Luperox[®] DI), ди-трет-амилпероксида (Luperox[®] DTA), 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана (Luperox[®] 101), трет-бутилкумилпероксида, ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, дикумилпероксида и их смеси.

Более предпочтительно, диалкилпероксид соответствует 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексану, продаваемому под торговой маркой Luperox[®] 101.

Согласно одному варианту осуществления, композиция включает в себя:

- по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме выбранный из группы, состоящей из перкарбонатов щелочных или щелочноземельных металлов, в частности, перкарбонатов щелочных металлов,

- по меньшей мере один органический пероксид, выбранный из диалкилпероксидов.

Предварительно смешанная композиция

Как указано выше, изобретение также относится к предварительно смешанной композиции, содержащей по меньшей мере один термопластичный полимер, по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме и опционально по меньшей мере один органический пероксид, как определено выше.

Предпочтительно, чтобы указанная предварительно смешанная композиция не содержала водорастворимого катализатора, более предпочтительно не содержала катализатора.

В частности, использование катализатора приводит к риску слишком быстрой реакции и получения окрашенного конечного продукта, что нежелательно в контексте настоящего изобретения.

Для целей настоящего изобретения под термином «предварительно смешанная композиция» понимается композиция, предназначенная для использования в технологическом процессе согласно настоящему изобретению.

Другими словами, предварительно смешанная композиция содержит термопластичный полимер, реологические свойства расплава которого еще не были изменены в результате присутствия пероксида водорода в твердой форме.

В частности, предварительно смешанная композиция содержит термопластичный полимер, имеющий более низкий показатель текучести расплава, чем термопластичный полимер, полученный способом по настоящему изобретению, то есть после смешивания с пероксидом водорода в твердой форме.

Предварительно смешанная композиция, в частности, предназначена для использования в экструдере для получения полимера в соответствии с изобретением.

Предпочтительно, чтобы предварительно смешанная композиция содержала по

меньшей мере один органический пероксид, как определено выше.

Предпочтительно, чтобы предварительно смешанная композиция включала в себя:

- по меньшей мере один термопластичный полимер, выбранный из группы, состоящей из полиолефинов:

- по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме выбранный из группы, состоящей из перкарбоната натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), мочевины-пероксида водорода ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2$), пероксида водорода, адсорбированного на твердом носителе, и их смесей,

- по меньшей мере один органический пероксид, выбранный из диалкилпероксидов.

Предпочтительно, чтобы предварительно смешанная композиция включала в себя:

- по меньшей мере один термопластичный полимер, выбранный из группы, состоящей из полимеров, содержащих по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена, в частности из полипропилена,

- перкарбонат натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$),

- по меньшей мере один органический пероксид, выбранный из диалкилпероксидов.

Приведенные ниже примеры служат иллюстрацией настоящего изобретения, не будучи, однако, ограничивающими по своей природе.

ПРИМЕРЫ

Пример получения полимерных композиций

В приведенных ниже примерах были испытаны различные добавки для изменения реологии расплава, в частности путем снижения вязкости расплава полипропилена (PP).

Таким образом, описанные ниже полимерные композиции были получены путем смешивания полипропилена (PP) с добавкой, выбранной из:

- органического пероксида (95% чистого 2,5-диметил-2,5-ди (трет-бутилперокси)гексана, продаваемого под торговой маркой Luperox[®] 101 компанией Arkema),

- пероксида водорода в жидкой форме (водного 35% по массе раствора пероксида водорода, продаваемого под названием Albore[®] 35 компанией ARKEMA),

- перкарбоната натрия (продаваемого под торговой маркой ALDRICH и имеющего эквивалент пероксида водорода 28,5% по массе),

- смеси этих добавок.

Различные композиции готовятся в порошковом смесителе (Cassia CP0010G) при температуре не выше 45°C при скорости смешивания 2300±200 об/мин в течение времени от 5 до 10 минут.

Концентрации добавок приведены в ppm для органического пероксида или в массовых процентах чистого пероксида водорода, или в процентах перкарбоната натрия (с эквивалентом чистого пероксида водорода в массовых процентах) по отношению к полипропилену.

Затем осуществляется процесс висбрекинга композиций, описанный ниже.

После смешивания полученный порошок затем экструдировать в виде гранул на противовращающемся двухшнековом экструдере типа Brabender KDSE с температурой материала на матрице 230°C и производительностью 7 кг/ч.

Измерение индекса текучести расплава (MFI)

Индекс текучести расплава (MFI) измеряется в соответствии со стандартом ISO 1133 при температуре 190°C под нагрузкой 2160 грамм. Головка экструдера имеет длину 8 мм и внутренний диаметр 2,095 мм.

Температура для проведения испытания при температуре 190°C была дополнена в таблицах результатов измерением при температуре 230°C (остальные условия испытания оставались идентичными).

Чем выше индекс текучести расплава (MFI), тем ниже вязкость расплава.

Пример 1

Индекс текучести расплава (MFI) определяли для следующих композиций при температуре 190°C и 230°C в соответствии со стандартом ISO 1133.

Результаты сгруппированы вместе в таблице ниже:

Композиции		MFI (г/10 мин) 190°C	MFI (г/10 мин) 230°C
1	PP только	0,9	2
2	PP+507 ppm Luperox [®] 101	7±2	19±3
3	PP+ 1% Albone [®] 35 (0,35% пероксид водорода)	2±3	21±7
4	PP+3% Albone [®] 35 (1,05% пероксид водорода)	5±3	17±7

Таблица 1: Сравнение показателей текучести расплава с пероксидом водорода или с органическим пероксидом.

При экструзии композиций 3 и 4 наблюдались явления появления пузырьков и выделяющихся газов, а также неравномерность экструдированности (неустойчивая подача в бункер).

Результаты - обсуждение

Установлено, что большое количество водного пероксида водорода необходимо для достижения такого же уровня производительности, измеряемого значением MFI полипропилена, как и в присутствии органического пероксида.

Кроме того, наблюдается, что индекс расплава значительно колеблется с водным пероксидом водорода. Это явление связано с неравномерностью подачи полипропилена в присутствии водного пероксида водорода.

Пример 2

Индекс текучести расплава (MFI) определяли для следующих композиций при температуре 190°C и 230°C в соответствии со стандартом ISO 1133.

Результаты сгруппированы вместе в таблице ниже:

Композиции		MFI (г/10 мин) 190°C	MFI (г/10 мин) 230°C
5	PP только	0,9	2
6	PP+507 ppm Luperox [®] 101	7±2	19±3
7	PP+ 1013 ppm Luperox [®] 101	14±2	42±3
8	PP+507 ppm Luperox [®] 101+0,2% перкарбоната натрия (+0,057% пероксида водорода)	10±2	32±3
9	PP+507 ppm Luperox [®] 101+0,4% перкарбоната натрия (+0,114% пероксида водорода)	13±2	45±3
10	PP+1,2% перкарбоната натрия (+ 0,34% пероксида водорода)	14±2	81±3

Таблица 2: Сравнение показателей текучести горячего расплава только с органическим пероксидом или в присутствии перкарбоната натрия.

При сравнении показателей текучести расплава (MFI) композиций 10 и 3 установлено, что перкарбонат натрия более эффективен, чем водный пероксид водорода.

Действительно, композиция 10 имеет значительно более высокий и стабильный индекс текучести расплава (MFI), чем композиция 3 при температуре 190°C и 230°C. Следовательно, композиция 10 также имеет более низкую вязкость расплава, чем композиция 3 при этих температурах.

Кроме того, композиция 10 имеет индекс текучести расплава (MFI), который идентичен композиции 7 при температуре 190°C и выше при температуре 230°C.

Из таблицы 2 также следует, что измерения MFI имеют одинаковую воспроизводимость как в присутствии одного только органического пероксида, так и в присутствии смеси органического пероксида и перкарбоната натрия.

Композиция 9 имеет индекс текучести расплава, аналогичный композиции 7, использующей половину органического пероксида, который был заменен количеством твердого пероксида водорода в виде перкарбоната натрия, значительно меньшим, чем количество, требуемое в примере 10.

Таким образом, применение перкарбоната натрия позволяет уменьшить количество органического пероксида, используемого для получения термопластичного полимера, имеющего аналогичную вязкость.

Кроме того, смесь органического пероксида и перкарбоната натрия обладает преимуществом уменьшения пузырьков в экструдированном полипропилене, что позволяет свести к минимуму количество дегазационных операций при экструзии.

Пример 3

Количество летучих органических соединений (в мкг/г) в следующих композициях определяли после процесса висбрекинга.

Содержание летучих органических соединений измерялось в аналитических условиях, используемых для анализа GC/MS и GC/FID, и соответствовало тем, которые подробно описаны в стандарте VDA 277.

Используемые хроматографические условия заключаются в следующем:

- Колонка: ZB-WAX плюс, 30 м $\square$ 0,25 мм, 0,25 мкм
- Программирование температуры: 50°C (3 минуты), затем 12°C/мин до температуры 200°C (19,5 мин)
- Расход газа-носителя (гелия): 1 мл/мин
- Разделение: 20 мл/мин

Каждый образец в количестве 2,6 грамма помещается в пробирку для отбора проб типа устройства паровой фазы над жидкостью, которая затем обжимается. Затем образцы нагревают в течение 5 часов при температуре 120°C.

Паровая фаза над жидкостью образцов отбирается, а затем анализируется с помощью GC/MS или GC/FID. Анализы проводятся дважды для каждого образца.

Результаты сгруппированы вместе в таблице ниже:

Композиции		Летучие соединения (мкг/г)
5	PP только	110
6	PP+507 ppm Luperox [®] 101	320
7	PP+ 1013 ppm Luperox [®] 101	475
8	PP+507 ppm Luperox [®] 101+0,2% перкарбоната натрия (+0,057% пероксида водорода)	290
9	PP+507 ppm Luperox [®] 101+0,4% перкарбоната натрия (+0,114% пероксида водорода)	280
10	PP+1,2% перкарбоната натрия (+ 0,34% пероксида водорода)	135

Таблица 3: Измерения летучего вещества в соответствии с VDA 277

Композиция 9 имеет такой же показатель текучести расплава, как и композиция 7, использующая половину органического пероксида, а также обладает преимуществом получения значительно более низкого содержания летучих веществ.

Полученные результаты показывают, что композиция по настоящему изобретению позволяет увеличить индекс текучести расплава как при температурах 190°C, так и 230°C при значительном снижении содержания остаточных летучих органических соединений в полипропилене.

При одинаковом уровне показателя текучести расплава композиция изобретения

также позволяет значительно снизить количество используемого пероксида водорода по сравнению с композицией, содержащей только водный пероксид водорода.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение по меньшей мере одного пероксида водорода в твердой форме для модификации реологии расплава термопластичного полимера.

2. Применение по п. 1 для модификации одного или нескольких реологических свойств расплава термопластичного полимера.

3. Применение по п. 2, отличающееся тем, что реологическое свойство (свойства) выбирается (или выбираются) из группы, состоящей из индекса текучести расплава (MFI), вязкости расплава, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и индекса полидисперсности, предпочтительно с целью снижения вязкости расплава указанного термопластичного полимера.

4. Применение по любому из пп. 1-3, отличающееся тем, что термопластичный полимер представляет собой полимер, содержащий по меньшей мере одно звено, полученное из пропилена.

5. Применение по любому из предыдущих пунктов формулы изобретения, отличающееся тем, что термопластичный полимер выбирают из группы, состоящей из сополимеров полипропилена и пропилена, содержащих в своей структуре по меньшей мере 50 моль% звеньев, полученных из пропилена, и по меньшей мере одно звено, полученное из этиленненасыщенного мономера, отличного от пропилена, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из этилена, бутилена, гексена, октена, виниловых эфиров и (мет)акрилов.

6. Применение по любому из предыдущих пунктов формулы изобретения, отличающееся тем, что термопластичный полимер представляет собой полипропилен.

7. Применение по любому из предыдущих пунктов формулы изобретения, отличающееся тем, что пероксид водорода в твердой форме выбирают из группы, состоящей из перкарбоната натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), мочевины-пероксида водорода ($\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$), пероксида водорода, адсорбированного на твердом носителе, и их смесей.

8. Применение по любому из предыдущих пунктов формулы изобретения, отличающееся тем, что пероксидом водорода в твердой форме является перкарбонат натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$).

9. Применение по любому из предыдущих пунктов формулы изобретения, отличающееся тем, что твердый пероксид водорода используется без водорастворимого катализатора, более предпочтительно без катализатора.

10. Применение по любому из предыдущих пунктов формулы изобретения, отличающееся тем, что твердый пероксид водорода используется при температуре в диапазоне от 50°C до 350°C , и более конкретно в диапазоне от 100°C до 300°C .

11. Способ модификации реологии расплава термопластичного полимера, как определено в любом из пп. 1 или 4-6, включающий по меньшей мере одну стадию смешивания указанного полимера и пероксида водорода в твердой форме, как определено в любом из пп. 1, 7 или 8.

12. Способ по п. 11 для висбрекинга термопластичного полимера.

13. Способ по п. 11 или 12, отличающийся тем, что пероксид водорода в твердой форме составляет от 0,001% до 15% по массе, предпочтительно составляет от 0,01% до 10% по массе, более предпочтительно от 0,02% до 5% по массе и еще более предпочтительно от 0,05% до 2% по массе термопластичного полимера.

14. Способ по любому из пп. 11-13, отличающийся тем, что стадия смешивания дополнительно включает по меньшей мере один органический пероксид, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из циклических пероксидов кетона, диалкилпероксидов, монопероксикарбонатов, полиэфирполи(трет-бутилпероксикарбонатов), дипероксикеталей, сложных эфиров и их смесей, причем предпочтительно органический пероксид выбирают из группы, состоящей из циклических пероксидов кетона, диалкилпероксидов и их смесей, предпочтительно диалкилпероксида.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что диалкилпероксид выбирают из группы, состоящей из 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан-3-ина, ди-трет-бутилпероксида, ди-трет-амилпероксида, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана, трет-бутилкумилпероксида, ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, дикумилпероксида и их смесей.

16. Способ по пп. 14 или 15, отличающийся тем, что органический пероксид составляет от 0,001% до 15% по массе, предпочтительно от 0,01% до 10% по массе, более предпочтительно от 0,02% до 5% по массе и еще более предпочтительно от 0,05% до 2% по массе термопластичного полимера.

17. Способ по любому из пп. 11-16, отличающийся тем, что стадия смешивания является стадией экструзии.

18. Термопластичный полимер, который может быть получен способом, определенным в любом из пп. 11-17.

19. Композиция, содержащая по меньшей мере один пероксид водорода в твердой форме, как определено в любом из пп. 1, 7 или 8, и по меньшей мере один органический пероксид, как определено в любом из пп. 14-16.

20. Предварительно смешанная композиция, содержащая:

- по меньшей мере один термопластичный полимер, определенный как заявлено в любом из пунктов 1 или 4-6,

- по меньшей мере один перексид водорода в твердой форме, определенная по пп. 1, 7 или 8, и

- необязательно, по меньшей мере, один органический пероксид, определенный по любому из пунктов 14-16.

По доверенности