

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191408** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2021.08.16

(22) Дата подачи заявки
2018.11.21

(51) Int. Cl. *C08L 23/12* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
B29C 64/00 (2017.01)
B33Y 70/00 (2015.01)
B33Y 80/00 (2015.01)

(54) **ПРОЗРАЧНАЯ ВЫСОКОТЕКУЧАЯ УДАРОПРОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА
ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ ИЛИ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

(86) **PCT/RU2018/000764**

(87) **WO 2020/106172 2020.05.28**

(71) Заявитель:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Волков Алексей Михайлович,
Рыжикова Ирина Геннадьевна, Белов
Николай Владимирович (RU)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к композиции на основе полипропилена с высокой текучестью расплава, изделия из которой характеризуются низким уровнем усадки, что в свою очередь предотвращает возникновение таких дефектов, как коробление, а также обладают улучшенными оптическими и физико-механическими свойствами, что делает возможным применение такой композиции не только для литевых изделий, но и изделий, полученных методом послойного наплавления 3D-печати. Композиция для изготовления полимерных изделий, в соответствии с настоящим изобретением, содержит: А) от 40 до 55 мас.% кристаллического изотактического гомополимера пропилена; В) от 13 до 28 мас.% эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода; С) от 27 до 32 мас.% одного или нескольких статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода; D) от 0 до 0,5 мас.% нуклеирующего агента и/ или других добавок. Способ получения заявленной композиции включает смешивание компонентов (А), (В), (С) и, необязательно (D), и последующее компаундирование указанной смеси в расплаве. Также предложены полимерные изделия, содержащие композицию по изобретению. Предпочтительно эти изделия получают посредством 3D-печати методом послойного наплавления или литьем под давлением.

A1

202191408

202191408

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-301826EA/061

ПРОЗРАЧНАЯ ВЫСОКОТЕКУЧАЯ УДАРОПРОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ ИЛИ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Область техники к которой относится изобретение

Изобретение относится к высокотекучим композициям на основе полипропилена, способу их получения и изготовленным из таких композиций полимерным изделиям, которые обладают таким комплексом свойств, как высокая ударная вязкость, прозрачность и низкая усадка. Полученная в соответствии с заявляемым способом композиция на основе полипропилена предназначена для использования в 3d-печати методом послойного наплавления (метод FDM - Fused Deposition Modelling) и способна заменить композиции на основе акрилонитрилбутадиенстирольного пластика (АБС-пластика), полилактида (ПЛА), ударопрочного полистирола (УПС) и им подобных при изготовлении изделий сложной формы с улучшенным внешним видом, высокой ударопрочностью и пониженной мутностью. Кроме этого, заявляемая композиция пригодна для литья тонкостенных изделий, емкостей для жидких и сыпучих материалов, а также для ламинирования различных поверхностей.

Уровень техники

Для полимерных материалов, используемых как в литье под давлением, так и в 3d печати изделий методом послойного наплавления, одним из важнейших технологических свойств является пониженная усадка, которая препятствует появлению различных дефектов, в частности, коробления, в особенности, толстостенных и объемных изделий при их охлаждении. Наиболее широко применяемыми в настоящее время полимерными материалами в 3d печати методом послойного наплавления являются АБС-пластик и полилактид (ПЛА), которые имеют усадку не выше 0,8 и 0,3% соответственно. Изотактический полипропилен ввиду его высокой кристалличности имеет усадку от 1,5 до 2,5%, что препятствует его использованию в 3d печати методом послойного наплавления.

Важным требованием к композиции для 3d печати методом послойного наплавления является высокая межслоевая адгезия, предотвращающая расслаивание изделия при его печати и оказывающая прямое влияние на однородность формы такого изделия. Также для изделий, получаемых с помощью 3d печати, важным является внешний вид изделия, который можно оценить визуально, в частности, основываясь на таких поверхностных эффектах изделия, как пониженная мутность, блеск, гладкость поверхности.

Наиболее распространенными материалами на рынке 3d печати в методе послойного наплавления являются, в частности, полилактид (ПЛА) и АБС-пластик. Однако все эти материалы имеют серьезные недостатки для использования их в 3d печати. Недостатками ПЛА, в частности, являются его низкая влаго- и химическая стойкость,

низкая температура стеклования, что существенно ограничивает области применения получаемых из него изделий. АБС-пластик характеризуется также невысокой стойкостью к химическим реагентам и растворителям, неудовлетворительным внешним видом готового изделия, а также низкой экологичностью, ввиду наличия высокотоксичных мономеров таких, как стирол и акрилонитрил, выделяющихся при повышенных температурах эксплуатации изделий из АБС-пластика, и способных вызвать раздражение слизистых оболочек и отравление. Все вышеперечисленные недостатки серьезно ограничивают области применения этого пластика, в частности, не рекомендуется использовать АБС-пластик для производства пищевых контейнеров и посуды, особенно для хранения горячей пищи или игрушек для детей. Таким образом, разработка композиции из полипропилена (ПП), который не имеет вышеперечисленных недостатков ПЛА и АБС-пластика, является актуальной задачей и, кроме того, полипропилен является одним из недорогих полимеров, производимых в крупных промышленных масштабах.

Из уровня техники CN 104592626 (06.05.2015 г.), [1], известны композиции на основе полипропилена, предназначенные для использования в 3d печати методом послойного наплавления, в частности, предложена композиция полипропилена (ПП) для 3d печати с пониженной усадкой и короблением, в состав которой входит: А) от 60 до 94 мас.% изотактического полипропилена с показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) в интервале от 0,5 до 60 г/10 мин; В) от 5 до 20 мас.% эластомера, преимущественно этилен-октенового с показателем текучести расплава (ПТР_{190/2,16}) в интервале от 0,5 до 50 г/10 мин; С) от 0 до 20 мас.%, предпочтительно от 10 до 20 мас.% дисперсного минерального наполнителя, такого, как тальк, сульфат бария и подобных.; D) от 0,1 до 0,3 мас.% нуклеирующего агента и E) необязательно других добавок, таких, как антиоксиданты, смазки, красители.

В заявке CN 106674736 (17.05.2017 г.), [2], заявлен состав композиции полипропилена для 3d печати, включающий: А) от 70 до 98 мас.% полипропилена; В) от 1 до 20 мас.% эластомера, предпочтительно этилен-акрилового; С) от 0 до 10 мас.% минерального наполнителя; D) от 0,2 до 5 мас.% других добавок. Также, наряду с полярным этиленакриловым эластомером, в состав композиции вводят от 0,1 до 0,5 мас.% β-нуклеатора.

Недостатками двух вышеприведенных вариантов композиций по документам [1], [2] для 3d печати являются: высокий уровень мутности, даже в отсутствие минеральных наполнителей, так как, используемые в них эластомеры, как этилен-октеновые, так и, тем более, этиленакриловые ограниченно совместимы с полипропиленом, ввиду существенных различий в физической и оптической плотности этих эластомеров и полипропилена.

Кроме этого, высокое содержание в этих композициях полипропилена - не менее 70 мас.% при отсутствии минеральных наполнителей не позволяет достичь необходимого уровня усадки такого материала, в частности, до значений менее 1,5%.

Из уровня техники (EP 2338657, 29.06.2011, [3]) также известны

высокопрозрачные композиции на основе полипропилена, в частности, раскрыта полипропиленовая композиция с улучшенным балансом ударной вязкости и прозрачности, предназначенная для использования в качестве пленочного материала или для тонкостенных литевых изделий, применяемых для упаковки и хранения замороженных продуктов. Суммарное содержание этиленоктенового эластомера и линейного сополимера этилена в известной композиции с полипропиленом составляет от 6 до 45 мас.%, что дает интервал усадки такого материала в диапазоне от 0,8 до 1,5% и более. Это не позволяет успешно использовать данный материал в 3d печати методом послойного наплавления.

Наиболее близкой по технической сущности к настоящему изобретению является международная заявка WO 2017182209, 26.10.2017 г., [4], в которой раскрываются новые технологии реакторного синтеза и составы двойных и тройных сополимеров пропилена с этиленом, пропилена с этиленом и бутеном-1 или гексеном-1 для использования таких композиций для получения изделий методом 3d печати. Показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) таких сополимеров пропилена варьируется в интервале от 1 до 20 г/10 мин. Содержание растворимой аморфной фракции в этих сополимерах пропилена достигает 30 мас.%, что обеспечивает высокую межслоевую адгезию при 3d печати методом послойного наплавления. Тем не менее, такой уровень растворимых фракций не обеспечивает необходимые параметры усадки материала, которые в лучшем случае имеют значения от 0,9 до 1,0%. Тройные сополимеры пропилена с этиленом и бутеном-1 доступны на рынке, например, марка подобной композиции под наименованием Adsyl 5C30F, производимая компанией LyondellBasell и демонстрирующая усадку при литье через 2 часа - 0,9% и через 24 часа - 1,0%, при значении показателя текучести расплава (ПТР_{230/2,16}), равном 5,5 г/10 мин. Как следует из документов уровня техники [1]-[4], основной проблемой предлагаемых решений остается недостижимость оптимального комплекса основополагающих характеристик композиций на основе полипропилена, применяемых для получения изделий методом 3d печати, включающих удовлетворительные физико-механические свойства, низкий уровень мутности и малые значения усадки.

Таким образом, существует потребность в получении композиции на основе полипропилена, которая, сохраняя необходимый уровень усадки, в частности не выше 0,8%, обладает высокой прозрачностью и оптимальными физико-механическими свойствами. Поэтому цель настоящего изобретения состоит в разработке такой композиции с улучшенным комплексом указанных свойств.

Фигуры, иллюстрирующие настоящее изобретение

На фиг. 1 показан внешний вид образца, изготовленного из композиции на основе полипропилена (ПП), методом 3d печати.

Сущность Изобретения

Задачей настоящего изобретения является получение композиции на основе полипропилена с высокой текучестью расплава, изделия из которой характеризуются

низким уровнем усадки, что в свою очередь предотвращает возникновение таких дефектов, как коробление, а также обладают улучшенными оптическими и физико-механическими свойствами, что делает возможным применение такой композиции не только для литевых изделий, но и изделий, полученных методом послойного наплавления 3d печати.

Технический результат настоящего изобретения заключается в понижении усадки при литье изделия из композиции на основе полипропилена при сохранении пониженной мутности. Так, усадка при литье из такой композиции снижена до значений в интервале от 0,6 до 0,8% при 24 часах выдержки готового изделия. Мутность 1мм литевых изделий при этом остается не выше 35%.

При этом значение показателя текучести расплава композиции (ПТР_{230/2,16}) обеспечивается на уровне не менее 10 г/10 мин, что является важным для обеспечения высокой технологичности производства изделий на основе композиций из полипропилена.

Дополнительный технический результат заключается в улучшении эксплуатационных характеристик, в частности тепло- и химической стойкости, а также физико-механических свойств, в частности предела прочности при растяжении, модуля упругости и ударной вязкости, составляющих конструкционную прочность изделий из полипропилена, по сравнению с теми же характеристиками изделий, получаемых из известных материалов ПЛА и АБС-пластика.

Указанный технический результат за счет использования в составе композиции не менее трех полимерных компонентов с определенным сочетанием свойств:

А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена, характеризующегося повышенным показателем текучести расплава для обеспечения высокой производительности и улучшения качества поверхности изделий в процессе 3d печати;

В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, где эластомер характеризуется определенным интервалом плотности и текучести расплава для обеспечения хорошей совместимости компонентов композиции, а также обеспечение требуемой усадки и прозрачности изделий; и

С) термопластичного полимера на основе сополимера этилена с α -олефином содержащим от 3 до 10 атомов углерода, где полимер характеризуется определенным интервалом плотности и текучести расплава для обеспечения необходимого уровня оптических, физико-механических и тепло-физических характеристик получаемой композиции.

Кроме того, в случае необходимости, для улучшения прозрачности изделий из композиции необязательно используют нуклеирующий агент и/или другие добавки (антиоксиданты, термостабилизаторы, смазки, красители, пигменты и прочие добавки), введение в композицию которых не сказывается негативным образом на усадке, а также комплексе оптических, физико-механических и тепло-физических свойств. При этом нуклеирующий агент используют в композициях, где содержание кристаллического

изотактического гомополимера пропилена составляет не менее 50 мас.%, в частности, в композициях, где содержание кристаллического изотактического гомополимера пропилена находится в интервале от 50 до 55 мас.%.

Подробное описание изобретения

В соответствии с настоящим изобретением, заявлена композиция для изготовления изделий, содержащая, в расчете на общую массу композиции, следующие компоненты:

А) от 40 до 55 мас.% кристаллического изотактического гомополимера пропилена;

В) от 13 до 28 мас.% эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода;

С) от 27 до 32 мас.% одного или нескольких статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода;

Д) не более 0,5 мас.% нуклеирующего агента и/или других добавок.

При этом в качестве кристаллического изотактического гомополимера пропилена (А) в процессе получения композиции используют пропилен, характеризующийся значением плотности не менее $0,895 \text{ г/см}^3$, предпочтительно не менее $0,900 \text{ г/см}^3$. При этом показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) указанного кристаллического изотактического гомополимера пропилена составляет от 25 до 50 г/10 мин, предпочтительно от 27 до 45 г/10 мин.

Примерами кристаллического изотактического гомополимера пропилена (А) являются любые промышленные марки, в частности продукты, известные под торговыми марками РРН250GP, РРН270GP, РРН350GP, РРН450GP производства ООО «Томскнефтехим», ООО «Тобольск-Полимер», ООО «Полиом», НПО «Нефтехимия», а также Бален 01270 производства компании ОАО «Уфаоргсинтез», РР1300R производства ООО «Нижнекамскнефтехим» и их коммерчески-доступные аналоги.

Содержание указанного кристаллического изотактического полипропилена в расчете на общую массу композиции составляет от 40 до 55 мас.%, предпочтительно от 45 до 55 мас.%, наиболее предпочтительно от 50 до 55 мас.%.

В качестве эластомера (В) используют сополимер этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода. Предпочтительно в качестве эластомера (В) используют сополимер этилена с октенем-1. Использование эластомера именно такой природы, в частности представляющего собой сополимер этилена с октенем-1, способствует снижению мутности и оказывает влияние на физико-механические свойства, в частности ударную вязкость и модуль упругости изделий на основе данной композиции.

При этом важным является использование эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, который характеризуется плотностью от $0,855$ до $0,890 \text{ г/см}^3$, предпочтительно от $0,857$ до $0,880 \text{ г/см}^3$, а также показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) в диапазоне от 1 до 30 г/10 мин.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что использование эластомеров на основе сополимеров этилена с α -олефинами, имеющих плотность в диапазоне от $0,855$ до $0,885 \text{ г/см}^3$ приводит к существенно большему снижению усадки и

улучшению оптических свойств (мутности) получаемой композиции полипропилена в отличие от карбоцепных углеводородных алифатических эластомеров другой природы, таких как тройной сополимер этилена, пропилена и несопряженного диена (СКЭПТ), либо преимущественно аморфных сополимеров пропилена с этиленом и/или бутеном-1.

Примеры используемых эластомеров (В) включают, в частности, продукты, известные под торговыми марками Engage 8452, Engage 8842, Engage 8137, Engage 8200, Exact 8210, Lucene 670, но не ограничиваются ими.

Содержание эластомера (В) в расчете на общую массу композиции составляет от 13 до 28% мас., предпочтительно от 15 до 25 мас.%, наиболее предпочтительно от 15 до 23 мас.%.

В качестве компонента (С) в составе композиции используют один или несколько статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода. При этом плотность указанного сополимера этилена составляет от 0,910 до 0,927 г/см³, предпочтительно от 0,915 до 0,925 г/см³.

Таким образом, в качестве компонента (С) могут быть использованы любые, удовлетворяющие обозначенным выше требованиям, базовые марки промышленного линейного полиэтилена низкой плотности, обозначаемого как ЛПЭНП (LLDPE).

В качестве ЛПЭНП используют полиэтилен, получаемый методом анионно-координационной статистической сополимеризации этилена с α -олефинами, содержащими от 4 до 10 атомов углерода, при низком давлении на катализаторах Циглера-Натта или металлоценовых каталитических системах по стандартным промышленным технологиям.

Используемый в составе композиции ЛПЭНП характеризуется показателем текучести расплава (ПТР_{230°C/2,16кг}) в диапазоне от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 10, наиболее предпочтительно от 2 до 8 г/10 мин.

В качестве ЛПЭНП согласно настоящему изобретению, используют сополимеры этилена с α -олефином, содержащим от 3 до 10 атомов углерода. В частности, используют α -олефин, выбранный из группы, включающей бутен-1, гексен-1, октен-1. Наиболее предпочтительно использовать сополимер этилена с октеном-1. Содержание α -олефинового сомономера в ЛПЭНП составляет от 2,5 до 8 мас.%, предпочтительно от 3 до 6 мас.%, наиболее предпочтительно от 3,5 до 5 мас.%.

В качестве ЛПЭНП могут быть использованы любые известные торговые марки ЛПЭНП или их смесь, например XR 9400, XR 9200, 3306WC4, PE 5118Q, UF414C4, 3840, SABIC LLDPE 318B, SABIC LLDPE 6318 BE, SABIC LLDPE R500035, и им подобные.

Содержание компонента (С) в композиции, в расчете на общую массу композиции, составляет от 27 до 32 мас.%, предпочтительно от 27 до 31 мас.%, наиболее предпочтительно от 28 до 30 мас.%.

Важно отметить, что для достижения наилучшего технического результата содержания компонентов (В) и (С) варьируют в интервале заявленных диапазонов таким образом, чтобы были выполнены следующие требования: плотность смеси эластомера (В)

и термопластичного сополимера (С) являлась близкой или равной плотности изотактического гомополимера пропилена (А), т.е. необходимо, чтобы плотность (В+С) составляла не менее 0,995, предпочтительно не менее 0,997 от плотности гомополимера пропилена (А), и не более 1,007, предпочтительно не более 1,005 от плотности гомополимера пропилена (А).

В случае необходимости, для улучшения прозрачности изделий из композиции необязательно используют нуклеирующий агент и/или другие добавки, введение в композицию которых не сказывается негативным образом на усадке, а также комплексе оптических, физико-механических и тепло-физических свойств. При этом нуклеирующий агент используют в композициях, где содержание кристаллического изотактического гомополимера пропилена составляет не менее 50 мас.%, т.е. в композициях, где содержание кристаллического изотактического гомополимера пропилена находится в интервале от 50 до 55 мас.%.

Нуклеирующий агент и/или другие добавки используют в количестве не более 0,5 мас.%, предпочтительно вплоть до 0,3 мас.%. Предпочтительно использовать нуклеирующий агент органической природы. Возможно использование смеси нуклеирующих агентов.

Наиболее предпочтительным нуклеирующим агентом являются производные дибензилиденсорбитола, которые могут быть также известны как «осветлители». В частности, в качестве нуклеирующего агента применяют 3,4-диметилдибензилиденсорбитол, бис(4-пропилбензилиден)пропилсорбитол, или их смесь. Примерами указанных нуклеирующих агентов являются продукты, известные под торговыми марками Millad 3988, Millad 8000.

Композиция настоящего изобретения также может необязательно включать дополнительные добавки, отличные от нуклеирующих агентов, например, антиоксиданты, термостабилизаторы, стабилизаторы, их смеси, смазки, процессинговые добавки, пигменты, красители. Примерами антиоксидантов являются 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол, тетракис-[метилен-3-(3,5-ди-т-бутил-4-гидроксифенил)пропионат]метан, а также эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенилпропионовой кислоты и пентаэритрита под торговой маркой Ирганокс 1010.

Примерами термостабилизаторов и светостабилизаторов являются три-(фенил-2,4-ди-трет-бутил)фосфит, известный под торговой маркой Иргафос 168, и/или аналогичные термостабилизаторы других торговых марок, а также светостабилизаторы типа пространственно затрудненных аминов и смесевые системы стабилизаторов под такими торговыми марками, как Ирганокс В225, Ирганокс В215, и их аналоги.

Композиция настоящего изобретения получают смешиванием всех компонентов с применением известных методик смешивания термопластичных материалов, например, экструзии или смешивания в смесителях различных конструкций. Могут применяться закрытые смесители с лопастями или роторами, одношнековые экструдеры, экструдеры с двумя шнеками, вращающимися в одинаковых или противоположных направлениях.

В соответствии с настоящим изобретением, композицию получают путем смешивания компонентов и последующего компаундирования полученной смеси в расплаве с использованием оборудования, известного из уровня техники, например, смесительного оборудования (смесители Бенбери, смесители Брабендера), одношнекового, двухшнекового экструдера и других подобных смесителей. Предпочтительно, смешивание осуществляют в смесительном оборудовании, а дальнейшее компаундирование полученной смеси проводят в экструдере. При этом под компаундированием в настоящем изобретении понимают технологический процесс смешения полимеров и добавок с целью получения композиции с гомогенно смешанными компонентами.

Более конкретно, способ в соответствии с настоящим изобретением включает смешивание компонентов, взятых в следующих количествах, в расчете на общую массу композиции:

А) от 40 до 55 мас.% кристаллического изотактического гомополимера пропилена;

В) от 13 до 28 мас.% эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода;

С) от 27 до 32 мас.% одного или нескольких статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода;

Д) не более 0,5 мас.% нуклеирующего агента и,

с получением смеси компонентов (А), (В), (С) и необязательно (D), и последующее компаундированием указанной смеси в расплаве.

При этом полимерные компоненты (А), (В) и (С) предпочтительно используют в гранулированной форме.

При использовании в составе композиции нуклеирующих агентов и/ или других добавок предпочтительным является:

- смешивание компонентов, взятых в следующих количествах, в расчете на общую массу: А) от 40 до 55 мас.% кристаллического изотактического гомополимера пропилена; В) от 13 до 28 мас.% эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода; С) от 27 до 32 мас.% одного или нескольких статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, с получением смеси полимерных компонентов,

- введение скользящих добавок в полученную смесь полимерных компонентов,

- смешивание полученной смеси полимерных компонентов, обработанных скользящей добавкой, с нуклеирующим агентом и/ или другими добавками, и последующее компаундирование указанной смеси в расплаве.

Предпочтительным является введение скользящих добавок в полученную смесь полимерных компонентов и последующее перемешивание указанной смеси в течение не менее 1-2 мин перед внесением нуклеирующего агента и/ или других добавок для их более равномерного распределения в конечной композиции.

Скользящие добавки используют для облегчения изготовления композиции, в

частности ее экструзии. Примеры скользящих добавок включают стеарамиды, олеамиды, эрукамиды, стеарат кальция, стеарат цинка, стеарат алюминия, стеарат магния, полиэтиленовый воск, вазелиновое масло, но не ограничиваются ими.

Предпочтительно, количество скользящей добавки составляет от 0,1 до 0,5 мас.%, более предпочтительно 0,2 мас.%.

Смешивание компонентов осуществляют в смесительном оборудовании в течение промежутка времени от 1 до 20 минут, предпочтительно от 2 до 10 минут, при температуре от 10 до 50°C, предпочтительно от 20 до 40°C. Далее полученную смесь компаундируют в расплаве, предпочтительно в экструдере, при температуре от 190 до 240°C, предпочтительно от 200 до 230°C.

Композиции по настоящему изобретению предпочтительно применяют для изготовления полимерных изделий с помощью 3d печати методом послойного наплавления. Также допустимо изготовление изделий из заявляемой композиции методом литья под давлением.

Настоящее изобретение относится также к применению заявляемой композиции для изготовления изделий посредством 3d печати методом послойного наплавления или литьем под давлением, филаменту, полученному с использованием заявляемой композиции для изготовления изделий, а также к изделиям, изготовленным из заявленной композиции при помощи 3d печати методом послойного наплавления или литьем под давлением. Данное изобретение более конкретно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Примеры осуществления изобретения

Методы испытаний

Определение показателя текучести расплава при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг выполняют по методике ASTM D 1238-04C.

Образцы для физико-механических испытаний изготавливают методом литья под давлением согласно методике ASTM D 4101.

Режимы литья на термопластавтомате фирмы Engel Victory 200/50 следующие:

- объем впрыска - 31 см³
- точка перехода - 3,5 см³
- температура по зонам - 230-230-225-220°C
- температура формы - 35°C
- скорость дозирования - 0,06 м/с
- скорость впрыска - 100 см³/с
- давление впрыска - 800 бар
- давление скоростное - 50 бар
- давление подпора - 400 бар
- время выдержки под давлением - 20 с
- время охлаждения - 30 с.

Определение ударной вязкости по Изоду с надрезом (с/н) при температуре 23°C и минус 10°C выполняют по методике ASTM D 256 (тип испытания А).

Определение усадки при литье производят по методике ASTM D 955 «Стандартный метод испытаний для измерения усадки термопластов относительно размеров формы».

Определение мутности для образцов толщиной 1 и 2 мм выполняют по методике ASTM D1003.

Определение предела текучести при растяжении и относительной деформации при пределе текучести выполняют по ASTM D 638.

Определение модуля упругости при изгибе выполняют по ASTM D 790, вид испытания: трехточечный изгиб, скорость испытания - 1,3 мм/мин.

Используемые в примерах компоненты:

В качестве кристаллического изотактического гомополипропилена (А) используют:

PPH270GP производства ООО «Томскнефтехим», (ПТР_{230°C/2,16}=27 г/10 мин)

PPH350GP производства ООО «Томскнефтехим», (ПТР_{230°C/2,16}=35 г/10 мин)

PPH450GP производства ООО «Нефтехимия», (ПТР_{230/2,16}=45 г/10 мин)

В качестве эластомера (В) используют:

Engage 8452, Engage 8842, Engage 8137, Engage 8200 - сополимер этилена и октена, производитель Dow Chemical

Lucene 670- сополимер этилена и октена производства LG Chim (Корея)

СКЭПТ Royalene 563 - тройной сополимер этилена, пропилена и диена производства Lion Copolymer (США)

Vistamax 6202 - тройной сополимер пропилена с этиленом и бутеном-1, производства компании Exxon Mobil

В качестве термопластичного сополимера этилена с α -олефинами (С) используют:

Daelim XP 9200, 9400 - металлоценовый линейный полиэтилен с низкой плотностью производства Daelim (Южная Корея)

ПЭВД 158020 - полиэтилен низкой плотности производства ООО «Томскнефтехим»

В качестве нуклеирующего агента используют:

Millad 8000 - осветлитель производства Milliken

Пример 1

В лопастном смесителе готовят смесь согласно рецептуре композиции, приведенной в Таблице 1. Соотношение эластомерного компонента (В) и термопластичного полимера (С) подбирают таким образом, чтобы плотность смеси (В+С) составляла $\sim 0,900$ г/см³. Затем проводят смешивание полимерных компонентов в течение времени от 2 до 10 минут при комнатной температуре. Полученную смесь далее перерабатывают в двухшнековом экструдере LTE-20-44 при максимальной температуре по зонам цилиндра 230°C и числе оборотов шнеков 250 мин⁻¹. Полученный на линии данного экструдера гранулят далее используют для определения значений ПТР_{230/2,16} и для

получения образцов методом литья под давлением для последующих физико-механических и оптико-физических испытаний.

Результаты всех испытаний полученных композиций приведены в Таблице 1. Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 10,0 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 20,1%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,6%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,6%, предел текучести при растяжении равен 15,5 МПа (литье) и 14,0 МПа (3d печать), модуль при изгибе равен 450 МПа (литье) и 380 МПа (3d печать).

Часть гранулята используют для наработки филамента ($d=1,75\pm 0,05$ мм) на одношнековом лабораторном экструдере при максимальной температуре по зонам экструзии 220°C и скорости вращения шнеков 40-60 мин⁻¹. Филамент используют для получения образцов композиций ПП в виде лопаток и брусков стандартной величины для определения основных физико-механических характеристик с целью сравнения с данными, полученными на литьевых образцах. 3d печать образцов проводят на принтере марки Picasso Designer X-Pro при температуре сопла 220°C, температуре стола 120°C, температуре камеры 50°C и при толщине слоя 0.2 мм. Внешний вид образца в виде лопатки стандартного размера показан на фиг.1.

Пример 2

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо 40 мас.% используют 50 мас.% кристаллического изотактического полипропилена PPH270GP.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 10,9 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 23,5%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,7%; предел текучести при растяжении равен 18,1 МПа (литье) и 16,0 МПа (3d печать), модуль при изгибе равен 560 МПа (литье) и 480 МПа (3d печать).

Пример 3

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо 40 мас.% используют 55 мас. % кристаллического изотактического полипропилена PPH270GP.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 11,5 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 27,1; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,8%; предел текучести при растяжении равен 20,5 МПа, модуль при изгибе равен 750 МПа.

Пример 4 (сравнительный)

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо 40 мас.% используют 35 мас.% изотактического кристаллического

полипропилена РРН270GR.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) 8,9 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 29,1%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,8%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,8%; предел текучести при растяжении равен 13,8 МПа, модуль при изгибе равен 390 МПа.

Пример 5 (сравнительный)

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо 40 мас. % используют 70 мас.% изотактического кристаллического полипропилена РРН270GR.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 14,6 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 38,3%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 1,2%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 1,3%; предел текучести при растяжении равен 25,3 МПа, модуль при изгибе равен 890 МПа.

Пример 6 (сравнительный)

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо тройной смеси полимерных компонентов ПП-Engage 8452-ЛПЭНП Daelim XR9200, используют смесь из двух полимерных компонентов ПП-Engage 8452.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 12,3 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 68,4%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,8%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,9%; предел текучести при растяжении отсутствует, модуль при изгибе равен 220 МПа.

Пример 7 (сравнительный)

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо тройной смеси ПП-Engage 8452-ЛПЭНП Daelim XR9200 используют смесь из двух полимерных компонентов ПП-Daelim XR9200.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 11,0 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 65,1%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 1,6%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 1,7%; предел текучести при растяжении равен 21,2 МПа, модуль при изгибе равен 750 МПа.

Пример 8

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо эластомера Engage 8452 используют его аналог Engage 8200.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 16,0 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 20,74%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,6%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,7%; предел текучести при растяжении равен

18,1 МПа, модуль при изгибе равен 650 МПа.

Пример 9

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо эластомера Engage 8452 используют его аналог Engage 8842.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 10,0 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 35,0%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,7%; предел текучести при растяжении равен 17,7 МПа, модуль при изгибе равен 590 МПа.

Пример 10

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо эластомера Engage 8452 используют его аналог Engage 8137, а вместо ЛПЭНП Daelim XR9200 используют более высокотекучий аналог Daelim XR9400.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 18,7 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 21,4%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,6%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,6%; предел текучести при растяжении равен 18,1 МПа, модуль при изгибе равен 670 МПа.

Пример 11

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо эластомера Engage 8452 используют его аналог Lucene 670, а вместо ЛПЭНП Daelim XR9200 используют более высокотекучий аналог Daelim XR9400.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 15,7 г/10 мин, мутность, 1 мм поверхности равна 20,9%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,7%; предел текучести при растяжении равен 17,9 МПа, модуль при изгибе равен 660 МПа.

Пример 12

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо эластомера Engage 8452 используют его аналог Engage 8200, а вместо ЛПЭНП Daelim XR9200 используют ЛПЭНП марки PE 5118Q.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) 15,0 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 35,0%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,6%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,6%; предел текучести при растяжении равен 17,5 МПа, модуль при изгибе равен 590 МПа.

Пример 13

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо ПП марки PPH270GP используют более высокотекучий аналог PPH350GP.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 20,0 г/10 мин; мутность 1 мм равна 26,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,8%; предел текучести при растяжении равен 18,1 МПа, модуль при изгибе равен 650 МПа.

Пример 14

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо ПП марки PPH270GP используют еще более высокотекучий аналог PPH450GP.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 28,8 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 28,0%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,8%; предел текучести при растяжении равен 17,4 МПа, модуль при изгибе равен 635 МПа.

Пример 15 (сравнительный)

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо эластомера, представляющего из себя статистический сополимер этилена с октенем-1 (марки Engage и Lucene - эластомеры на основе этилена), используют карбоцепной углеводородный эластомер, представляющий из себя статистический сополимер пропилена с этиленом и бутеном-1 Vistamax 6202 (эластомер на основе пропилена).

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 17,8 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 58,1%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,9%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 1,0%; предел текучести при растяжении равен 16,5 МПа, модуль при изгибе равен 450 МПа.

Пример 16 (сравнительный)

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо эластомера, представляющего из себя статистический сополимер этилена с октенем-1 (марки Engage и Lucene - эластомеры на основе этилена), используют карбоцепной углеводородный эластомер, представляющий из себя статистический сополимер этилена с пропиленом и несопряженным диеном - СКЭПТ марки Royalene 563.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 8,7 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 65,0%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,9%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 1,0%, предел текучести при растяжении равен 17,2 МПа, модуль при изгибе равен 550 МПа.

Пример 17 (сравнительный)

Приготовление композиции осуществляют согласно Примеру 1, за исключением того, что вместо ЛПЭНП марки Daelim XP9200 используют полиэтилен низкой плотности

марки ПЭВД-158020.

Ключевые свойства полученной композиции: показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) составляет 15,0 г/10 мин; мутность 1 мм поверхности равна 51,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 2 часов равна 0,7%; усадка при литье при выдержке изделия в течение 24 часов равна 0,7%; предел текучести при растяжении равен 16,7 МПа, модуль при изгибе равен 580 МПа.

Как следует из приведенных экспериментальных данных, заявляемая высокотекучая композиция на основе полипропилена обладает пониженной усадкой, а также высокими оптическими характеристиками, в частности пониженной мутностью и высокими физико-механическими свойствами, в частности пределом текучести при растяжении и модулем упругости при изгибе.

Таблица 1. Состав и свойства композиций на основе полипропилена для 3d печати.

Компоненты	Пример 1		Пример 2		Пример 3	Пример 4 (сравн.)	Пример 5 (сравн.)	Пример 6 (сравнит.)	Пример 7 (сравн.)	Пр. 8	Ultimaker (TDS)		Adsyl 5S30FS T
	литьё	3d	литьё	3d							литьё	3d	
PPH270GP	40,0	40,0	50,0	50,0	55,0	35,0	70,0	50,0	50,0	50,0			
Engage 8452	25,12	25,12	20,93	20,93	18,84	27,21	12,56	50,0					
Engage 8200										18,75			
Engage 8842													
Engage 8137													
Lucene 670													
Vistamaxx6202													
СКЭПТ Royalene 563													
Daelim XR9200	34,88	34,88	29,07	29,07	26,16	37,79	17,44		50,0				
Daelim XR9400										31,25			
PE 5118Q													
ПЭВД 158020													
Свойства													
ППР _{190С/5кг} , г/10 мин	10,0		10,9		11,5	8,9	14,6	12,3	11,0	16,0	20		5,5
Предел текучести, $\sigma_{\text{тл}}$, МПа	15,5	14,0	18,1	16,0	20,5	13,8	25,3	-	21,2	18,1	14	8,7	
Прочность при разрыве $\sigma_{\text{рр}}$, МПа	21,3		28,4		27,0	21,7	21,8	19,2	15,2	27,3	-		
Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_{\text{рр}}$, %	570		632		621	590	606	660	55	620	>200		
модуль упругости при изгибе ($E_{\text{изг}}$), МПа	450	380	560	460	750	390	890	220	650	650	350	305	
Теплостойкость по Вика, 10Н, °С	105		119		125	100	139	94	121	115	115 (5Н)		
Уд.вязк. по Изоду с/н, +23°С, Дж/м	563ч		678ч		562ч	499ч	87	725ч	102	588ч	300		
Уд.вязк. по Изоду с/н, 0°С, Дж/м	785ч		486ш		275	709ч	35	556ш	68	156ш	100		
Мутность, % 1мм	15,1		23,5		27,1	14,8	38,3	68,4	55,1	20,7	28		
Мутность, % 2мм	34,7		42,6		48,3	35,3	66,2	93,7	90,2	46,7	-		
Усадка при литье, % (2ч)	0,6		0,7		0,7	0,5	1,2	0,8	1,6	0,6	-		0,9
Усадка при литье, % (24ч)	0,6		0,7		0,8	0,6	1,2	0,8	1,7	0,7	-		1,0

Продолжение Таблицы 1

Компоненты	Прим. 9	Прим. 10	Прим. 11	Прим. 12	Прим. 13	Прим.14	Прим. 15 (сравнит.)	Прим.16 (сравнит.)	Прим.17 (сравнит.)	Ultimaker (TDS)	Adsyl 5S30FST
PPH350GP					50.0						
PPH450GP						50.0					
Engage 8452					20.93	20.93					
Engage 8200				20,94					20,94		
Engage 8842	15,0										
Engage 8137		16,66									
Lucene 670			18,75								
Vistamaxx6202							20,93				
СКЭПТ Royalene 563								18,75			
Daelim XP9200	35,0				29.07	29.07	29,07	31,25			
Daelim XP9400		33,34	31,25								
PE 5118Q				29,96							
ПЭВД 158020									29,06		
Свойства											
ПТР _{190°C/жг.} , г/10 мин	10,0	18,3	15,7	15,0	19,9	27,8	17,8	8,7	15,0	20	
Предел текучести, $\sigma_{рт}$, МПа	17,7	18,1	17,9	17,5	18,1	17,4	16,5	17,2	16,7	14	
Прочность при разрыве σ_{pp} , МПа	28,3	21,6	26,4	24,9	20,3	18,2	17,2	15,6	17,9	-	
Относительное удлинение при разрыве, ϵ_{pp} , %	530	542	600	610	520	480	610	320	619	>200	
модуль упругости при изгибе ($E_{изг.}$), МПа	590	670	660	590	650	635	450	550	580	350	
Теплосокость по Вика, 10Н, °С	119	116	115	113	117	115	110	115	109	115 (5Н)	
Уд.вязк. по Изоду с/н,+23°C,Дж/м	653ч	630ч	554ч	521ч	555ш	456	215	350	517ч	300	
Уд.вязк. по Изоду с/н, 0°C,Дж/м	690ч	356ш	145ш	100	210	157	95	110	88	100	
Мутность, % 1мм	35,0	21,4	20,9	35,0	26,7	28,9	58,1	65,0	51,7	28	
Мутность, % 2мм	84,4	45,7	47,8	82,0	48,4	49,3	88,3	92,3	73,7	-	
Усадка при литье, % (2ч)	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	0,7	0,9	0,9	0,7	-	0.9
Усадка при литье, % (24ч)	0,7	0,6	0,7	0,6	0,8	0,8	1,0	1,0	0,7	-	1.0

Как показано в таблице 1, Композиция, полученная по способу настоящего изобретения в соответствии с примерами 1-3, 8-14, обладает комплексом оптических и физико-механических свойств, в частности, демонстрирует:

- мутность 1 мм поверхности литевых образцов не более 35%;
- усадка при литье от 0,6 до 0,8%;
- показатель текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) - от 10,0 до 27,8 г/10 мин;
- предел текучести при растяжении - от 15,5 до 20,5 МПа;
- модуль упругости при изгибе - от 450 до 750 МПа;
- теплостойкость по Вика 10Н - не менее 105°C;
- ударная вязкость по Изоду с/н - от 456 до 725 ч Дж/м (при 23°C), от 100 до 785 ч Дж/м (при 0°C).

Таким образом, полученная в соответствии со способом настоящего изобретения композиция может быть использована для изготовления изделий не только с помощью литья под давлением, но и способом послойного наплавления 3d печати (метод FDM). Так, изделие, полученное методом 3d печати из заявляемой в настоящем изобретении композиции, представлено на фиг. 1.

Сравнительными примерами (примеры 4-7, 15-17) показано, что использование в композиции компонентов другой природы или же использование заявляемых полимерных компонентов (А, В, С) вне заявленных диапазонов приводит к существенному ухудшению комплекса оптических и физико-механических свойств, что не позволяет использовать такие композиции для 3d печати.

В частности, сравнительными примерами 4 и 5 показано, что получение композиций, где содержание кристаллического изотактического гомополимера пропилена (компонент А) находится вне заявленных диапазонов, способствует значительному ухудшению усадки, текучести, а также прочностных, механических и оптических свойств получаемых композиций.

Кроме того, примерами 6 и 7 показана недостижимость технического результата при получении композиции, состоящей не из трех полимерных компонентов (А, В и С), а только из двух полимерных компонентов: (А, В) или (А, С).

Также показано, что технический результат не может быть достигнут при использовании эластомеров другой природы, т.е. эластомеров, отличных от эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином (компонент В). В частности, примерами 15 и 16 показано, что использование эластомеров на основе пропилена или сополимеров этилена с пропиленом и несопряженным диеном (СКЭПТ), негативным образом сказывается на комплексе оптических и физико-механических свойств, что не позволяет использовать такие композиции для 3d печати.

Стоит отметить, что также существенным является использование в качестве термопластичного полимера (компонента С) одного или нескольких сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, предпочтительно ЛПЭНП. Так, в примере 17 показано ухудшение комплекса свойств при использовании вместе ЛПЭНП

других высокоразветвленных промышленных марок ПЭНП, производимых при высоком давлении и радикальном иницировании, таких, как ПЭВД-158020.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для изготовления полимерных изделий, содержащая, по отношению к общей массе композиции, следующие компоненты:

А) от 40 до 55 мас.% кристаллического изотактического гомополимера пропилена;

В) от 13 до 28 мас.% эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода;

С) от 27 до 32 мас.% одного или нескольких статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода; и

Д) не более 0,5 мас.% нуклеирующего агента и/ или других добавок.

2. Композиция по п.1, где содержание (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена по отношению к общей массе композиции составляет от 45 до 55 мас.%.

3. Композиция по п.2, где содержание (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена по отношению к общей массе композиции составляет от 50 до 55 мас.%.

4. Композиция по п.1, где содержание (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 15 до 25 мас.%.

5. Композиция по п.4, где содержание (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 15 до 23 мас.%.

6. Композиция по п.1, где содержание (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 27 до 31 мас.%.

7. Композиция по п.6, где содержание (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 28 до 30 мас.%.

8. Композиция по п.1, где содержание (Д) нуклеирующего агента и/ или других добавок по отношению к общей массе композиции составляет не более 0,3 мас.%.

9. Композиция по п.1, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся значением плотности не менее 0,895 г/см³.

10. Композиция по п.9, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся значением плотности не менее 0,900 г/см³.

11. Композиция по п.1, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 25 до 50 г/10 мин.

12. Композиция по п.11, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся показателем

текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 27 до 45 г/10 мин.

13. Композиция по п.1, где в качестве (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют сополимер этилена с октенем-1.

14. Композиция по п.1, где в качестве (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют эластомер, характеризующийся значением плотности от 0,855 до 0,890 г/см³.

15. Композиция по п.14, где в качестве (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют эластомер, характеризующийся значением плотности от 0,857 до 0,880 г/см³.

16. Композиция по п.1, где в качестве (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют эластомер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 1 до 30 г/10 мин.

17. Композиция по п.1, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся значением плотности от 0,910 до 0,927 г/см³.

18. Композиция по п.17, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся значением плотности от 0,915 до 0,925 г/см³.

19. Композиция по п.1, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 1 до 10 г/10 мин.

20. Композиция по п.19, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 2 до 10 г/10 мин.

21. Композиция по п.20, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 2 до 8 г/10 мин.

22. Композиция по п.1, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП).

23. Композиция по п.22, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют ЛПЭНП с содержанием α -олефинового сомономера от 2,5 до 8 мас.%, предпочтительно от 3 до 6 мас.%, наиболее предпочтительно от 3,5 до 5 мас.%.

24. Композиция по п.1, где компоненты (В) и (С) используют при таком массовом соотношении по отношению друг к другу, при котором плотность смеси (В+С) будет

близкой или равной плотности кристаллического изотактического гомополимера пропилена (А).

25. Композиция по п.24, где плотность смеси компонентов (В) и (С) составляет не менее 0,995, предпочтительно не менее 0,997 от плотности кристаллического изотактического гомополимера пропилена (А), и не более 1,007, предпочтительно не более 1,005 от плотности изотактического гомополимера пропилена (А).

26. Композиция по п.1, где в качестве (D) используют нуклеирующий агент органической природы, или смесь нуклеирующих агентов.

27. Композиция по п. 1, где в качестве нуклеирующего агента используют производные дибензилиденсорбитола, например, 3,4-диметилдибензилиденсорбитол, бис(4-пропилбензилиден)пропилсорбитол или их смесь.

28. Композиция по п. 1, где в качестве других добавок используют антиоксиданты, термостабилизаторы, стабилизаторы, а также их смеси.

29. Композиция по п.1, где нуклеирующий агент используют в композициях, где содержание (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена составляет не менее 50 мас.%, в частности, в композициях, где содержание кристаллического изотактического гомополимера пропилена находится в интервале от 50 до 55 мас.%.

30. Способ получения композиции для изготовления полимерных изделий, который включает смешивание компонентов, взятых в следующих количествах в расчете на общую массу композиции:

А) от 40 до 55 мас.% кристаллического изотактического гомополимера пропилена;

В) от 13 до 28 мас.% эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода;

С) от 27 до 32 мас.% одного или нескольких статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода;

Д) не более 0,5 мас.% нуклеирующего агента,

с получением смеси компонентов (А), (В), (С) и необязательно (D), и последующее компаундирование указанной смеси в расплаве.

31. Способ получения композиции для изготовления полимерных изделий, который включает:

- смешивание компонентов, взятых в следующих количествах, в расчете на общую массу композиции: А) от 40 до 55 мас.% кристаллического изотактического гомополимера пропилена; В) от 13 до 28 мас.% эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода; С) от 27 до 32 мас.% одного или нескольких статистических термопластичных сополимеров этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, с получением смеси полимерных компонентов,

- введение скользящих добавок в полученную смесь полимерных компонентов,

- смешивание полученной смеси полимерных компонентов, обработанных скользящей добавкой, с нуклеирующим агентом и/ или другими добавками, и

- последующее компаундирование указанной смеси в расплаве.

32. Способ по любому из пп. 30 или 31, где содержание (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена по отношению к общей массе композиции составляет от 50 до 55 мас. %.

33. Способ по любому из пп. 30 или 31, где содержание (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 15 до 25 мас. %.

34. Способ по п. 33, где содержание (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 15 до 23 мас. %.

35. Способ по любому из пп. 30 или 31, где содержание (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 27 до 31 мас. %.

36. Способ по п. 35, где содержание (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, по отношению к общей массе композиции составляет от 28 до 30 мас. %.

37. Способ по любому из пп. 30 или 31, где содержание (D) нуклеирующего агента и/ или других добавок по отношению к общей массе композиции составляет не более 0,3 мас. %.

38. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся значением плотности не менее $0,895 \text{ г/см}^3$.

39. Способ по п. 38, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся значением плотности не менее $0,900 \text{ г/см}^3$.

40. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 25 до 50 г/10 мин.

41. Способ по п. 40, где в качестве (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена используют пропилен, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 27 до 45 г/10 мин.

42. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют сополимер этилена с октенем-1.

43. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют эластомер, характеризующийся значением плотности от $0,855$ до $0,890 \text{ г/см}^3$.

44. Способ по п. 43, где в качестве (В) эластомера на основе сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют эластомер, характеризующийся значением плотности от $0,857$ до $0,880 \text{ г/см}^3$.

45. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (В) эластомера на основе

сополимера этилена с α -олефином, содержащим от 4 до 10 атомов углерода, используют эластомер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 1 до 30 г/10 мин.

46. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся значением плотности от 0,910 до 0,927 г/см³.

47. Способ по п. 46, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся значением плотности от 0,915 до 0,925 г/см³.

48. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 1 до 10 г/10 мин.

49. Способ по п. 48, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 2 до 10 г/10 мин.

50. Способ по п. 49, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют сополимер, характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР_{230/2,16}) от 2 до 8 г/10 мин.

51. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП).

52. Способ по п.51, где в качестве (С) статистического термопластичного сополимера этилена с α -олефинами, содержащими от 3 до 10 атомов углерода, используют ЛПЭНП, где содержание α -олефинового сомономера в ЛПЭНП составляет от 2,5 до 8 мас.%, предпочтительно от 3 до 6 мас.%, наиболее предпочтительно от 3,5 до 5 мас.%.

53. Способ по любому из пп. 30 или 31, где компоненты (В) и (С) используют при таком массовом соотношении друг по отношению к другу, при котором плотность смеси (В+С) будет близкой или равной плотности кристаллического изотактического гомополимера пропилена (А).

54. Способ по п.53, где плотность смеси компонентов (В) и (С) составляет не менее 0,995, предпочтительно не менее 0,997 от плотности кристаллического изотактического гомополимера пропилена (А), и не более 1,007, предпочтительно не более 1,005 от плотности изотактического гомополимера пропилена (А).

55. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве (D) используют нуклеирующий агент органической природы или их смесь.

56. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве нуклеирующего агента

используют производные дибензилиденсорбитола, например, 3,4-диметилдибензилиденсорбитол, бис(4-пропилбензилиден)пропилсорбитол или их смесь.

57. Способ по любому из пп. 30 или 31, где в качестве других добавок используют добавки, отличные от нуклеирующих агентов, например, антиоксиданты, термостабилизаторы, стабилизаторы, а также их смеси.

58. Способ по любому из пп. 30 или 31, где нуклеирующий агент используют в композициях, где содержание (А) кристаллического изотактического гомополимера пропилена составляет не менее 50 мас.%, т.е. в композициях, где содержание кристаллического изотактического гомополимера пропилена находится в интервале от 50 до 55 мас.%.

59. Способ по п. 31, где после введения скользящих добавок в смесь полимерных компонентов осуществляют перемешивание полученной смеси полимерных компонентов, обработанных скользящей добавкой.

60. Способ по п. 59, где перемешивание осуществляют в течение промежутка времени, составляющим не менее 1-2 мин.

61. Способ по п. 31, где скользящую добавку используют в количестве от 0,1 до 0,5 мас.%, предпочтительно 0,2 мас.%.

62. Способ по п. 31, где в качестве скользящей добавки используют стеарамиды, олеаиды, эрукаиды, стеарат кальция, стеарат цинка, стеарат алюминия, стеарат магния, полиэтиленовый воск, вазелиновое масло.

63. Способ по любому из пп. 30 или 31, где смешение компонентов осуществляют в смесительном оборудовании в течение промежутка времени от 1 до 20 минут, предпочтительно от 2 до 10 минут при температуре от 10 до 50°C, предпочтительно от 20 до 40°C.

64. Способ по любому из пп. 30 или 31, где смесь компаундируют в расплаве, предпочтительно в экструдере, при температуре от 190 до 240°C, предпочтительно от 200 до 230°C.

65. Применение композиции по любому из пп. 1-29 для изготовления литых полимерных изделий.

66. Применение композиции по любому из п.п. 1-29 для изготовления полимерных изделий с помощью 3d печати методом послойного наплавления.

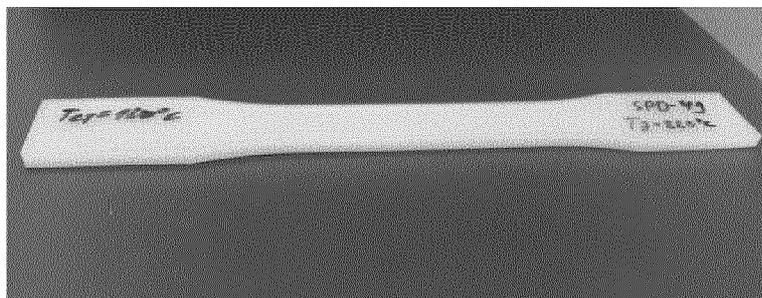
67. Филамент, полученный с использованием композиции по любому из пп. 1-29 для изготовления изделий методом 3d печати.

68. Полимерное изделие, которое получают с помощью 3d печати методом послойного наплавления с применением композиции по любому из пп.1-29.

69. Полимерное изделие по п. 68, где 3d печать методом послойного наплавления проводят с применением филамента по п. 67.

70. Полимерное изделие, которое получают литьем под давлением с применением композиции по любому из пп.1-29.

По доверенности



Фиг. 1 Внешний вид образца, изготовленного из композиции на основе полипропилена (ПП) по изобретению, после 3d печати