



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 113 446** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 08 L 23/02, 97/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 92004312/04, 30.10.1992
(30) Приоритет: 31.10.1991 IT MI 91 A 002910
(46) Дата публикации: 20.06.1998
(56) Ссылки: SU, авторское свидетельство, 1100288, кл. C 08 L 23/12, 1984.

(71) Заявитель:
Монтелл Норт Америка Инк. (US)
(72) Изобретатель: Дечио Малучелли (IT),
Фаусто Кокола (IT), Франческо Форкуччи (IT)
(73) Патентообладатель:
Монтелл Норт Америка Инк. (US)

(54) **ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(57) Реферат:
Полиолефиновая композиция предназначена для применения в автомобильной промышленности, приборостроении и строительной индустрии. Композиция содержит в качестве кристаллического (со)полимера 1-олефинов (со)полимер с индексом расплава от 25 г/10

мин и выше и диспергированный в (со)полимере целлюлозный материал в форме частиц или волокна. Сочетание компонентов в определенном соотношении и при определенных условиях обеспечивает возможность изготовления изделий сложной формы литьевым формованием при 200°C и ниже. 7 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 1 1 3 4 4 6 C 1

RU 2 1 1 3 4 4 6 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 113 446** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **C 08 L 23/02, 97/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 92004312/04, 30.10.1992

(30) Priority: 31.10.1991 IT MI 91 A 002910

(46) Date of publication: 20.06.1998

(71) Applicant:
Montell Nort Amerika Ink. (US)

(72) Inventor: **Dechio Maluchelli (IT),
Fausto Kokola (IT), Franchesko Forkuchchi (IT)**

(73) Proprietor:
Montell Nort Amerika Ink. (US)

(54) **POLYOLEFIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: automobile industry; instrument making; building materials production.
SUBSTANCE: composition comprises (co)polymer of 1-olefin (which melt index is from 25 g/10 min and more) together with cellulose material being dispersed in

(co)polymer as particles or fiber. Quantity of these components is within definite ranges, thus complex-shaped articles may be manufactured by cast molding at 200 C and less. EFFECT: improved quality of desired product. 8 cl, 1 tbl

RU 2 1 1 3 4 4 6 C 1

RU 2 1 1 3 4 4 6 C 1

Изобретение относится к композициям, которые включают в себя кристаллические полимеры и сополимеры 1-олефинов, в частности пропилена, и целлюлозные материалы, в частности древесную муку и волокна, диспергированные в вышеуказанных полимерах.

Вышеуказанные композиции получают путем приготовления композиций в гранулированной форме, из которых получают изделия.

Композиции на основе олефиновых полимеров, в частности кристаллического полипропилена, наполненного древесной мукой, уже известны. Благодаря низкой себестоимости и малому удельному весу (примерно 1 г/см^3) такие материалы, выполненные в форме листов, изготовленных путем формования листовых термопластов, нашли широкое применение в автомобильной промышленности, приборостроении и строительной индустрии. Однако некоторые из физико-механических свойств указанных материалов являются низким или всего лишь удовлетворительными, в частности стабильность размеров при температурах, превышающих комнатную, например при $40 - 70^\circ\text{C}$, что является обязательным требованием в большинстве случаев в вышеперечисленных областях применения, причем в течение даже продолжительных промежутков времени. Кроме того, изделия из указанных композиций могут быть изготовлены только путем формования листовых термопластов (прежде их изготавливали с применением экструдеров со щелевой экструзионной головкой) в весьма умеренных условиях производства (в частности при температурах ниже 200°C). Однако такая техника не дает возможности изготавливать изделия сложной формы без отходов (обрезки) в ходе быстрого цикла формования. С целью устранения этой проблемы следует прибегнуть к технике литьевого формования с применением соответствующих форм, как описано в SU авт. св. 1100288 кл. С 08 L 23/12, 1984, который является прототипом, однако осуществление указанной технологии требует значительно более жестких условий переработки вышеуказанных композитов, в частности температуры, превышающей 200°C , обычно находящейся в интервале $220 - 230^\circ\text{C}$, то есть условий, в которых целлюлозная фаза могла бы подвергнуться существенной термодеструкции, из-за чего готовые изделия могли бы приобрести неприятный запах, плохой внешний вид и неудовлетворительные механические свойства. Кроме того, при этом формовочное оборудование и сами формы могли бы подвергаться воздействию разрушающей коррозии.

Автором установлено, что вышеуказанные недостатки можно устранить, то есть можно применять технику литьевого формования, но проводить процесс при температурах, которые не превышают 200°C , что дает возможность изготавливать в ходе быстрых циклов формования изделия сложной формы, если композицию, а состав которой входит целлюлозный материал, готовят с использованием полиолефинов с низкими величинами молекулярной массы, соответствующими значениям индекса

расплава (IP при температуре 230°C , $2,16 \text{ кг}$ в соответствии с нормами ASTM-D 1238, условие L), превышающим 25, предпочтительнее в интервале $25-1000 \text{ г/10 мин}$, более предпочтительно в интервале $30-400 \text{ г/10 мин}$.

Техническая задача настоящего изобретения решается при помощи композиции полиолефинов, включающих в себя один или несколько кристаллических полимеров или сополимеров 1-олефина, индекс расплава которых превышает 25, а именно составляет от 25 до 1000 г/10 мин , более предпочтительно - от 30 до 400 г/10 мин , и диспергированный в указанных полимерах или сополимерах целлюлозный материал в форме частиц или волокна.

Полимеры, вводимые в состав композиций изобретения, предпочтительнее выбирать из кристаллических полимеров и сополимеров линейных или разветвленных 1-олефинов, молекулы которых содержат по 2 - 10 углеродных атомов. Особенно предпочтительным является полипропилен, а более конкретно по существу стереорегулярный полипропилен, показатель стереорегулярности которого составляет не менее 90% (содержание фракции не растворяющейся в кипящем n-гептане, в процентах).

Вышеуказанные полиолефины готовят в соответствии с хорошо известной технологией полимеризации с использованием координационных катализаторов, в частности катализаторов Циглера-Натта.

Олефиновые полимеры с большими величинами индекса расплава, в частности с такими, которые требуются в соответствии с изобретением, могут быть получены, как это известно, адекватным уменьшением молекулярной массы полиолефинов путем регулируемых процессов термодеструкции, например, путем термомеханической обработки, возможно в присутствии инициаторов радиальной полимеризации, в частности органических перекисей. Однако полимеры с высоким индексом расплава можно получать и не прибегая к технике деструктирования, путем адекватного увеличения содержания регулятора молекулярной массы, обычно используемого в ходе проведения процессов с катализатором Циглера-Натта (в частности, водорода).

Предпочтительный целлюлозный материал должен быть изготовлен из древесной муки или волокна со средними размерами части (диаметр или длина) в широком интервале, но обычно от 0,01 до 5 м, и объемной массой $0,05 - 0,3 \text{ г/см}^3$.

Количество целлюлозного материала, которое вводят в композиции настоящего изобретения, можно варьировать в широком интервале в зависимости от желаемой физико-механических свойств готовой продукции. Для вышеуказанных целей, однако, предпочтительное содержание составляет 10 - 70 мас.% в пересчете на общий вес композитного материала.

В соответствии с настоящим изобретением экструдирование смесей целлюлозного материала с полиолефином, в частности с пропиленом, обладающим вышеуказанными характеристиками, позволяет получать гранулы, которые с

применением хорошо известной технологии литьевого формования и оборудования для ее осуществления можно подвергать конверсии в изделия очень сложной формы, материал которых по своим физико-механическим характеристикам превосходит материал эквивалентных промышленных изделий, изготавливаемых до настоящего времени только путем формования листовых термопластов, как это указано выше. Так, в частности, изделия настоящего изобретения обладают улучшенными жесткостью и стабильностью размеров как при комнатной, так и при более высоких температурах (не ниже 100°C), что ясно подтверждается более высокими величинами модуля изгиба и ТТД (температура тепловой деформации).

Более того, в ходе процесса формования изделий настоящего изобретения явление деструкции целлюлозного компонента оказывается ничтожно слабым или крайне сдержанным даже в тех случаях, когда содержание указанного компонента очень высоко (40 - 70 мас.%). Таким образом, изготавливаемые при этом изделия обладают значительно улучшенными органолептическими характеристиками (запах и окраска).

Наконец, в сравнении с теми композициями из полипропилена и древесной муки, которые в настоящее время поставляются на рынок, материалы настоящего изобретения менее чувствительны к водопоглощению или влажности, что, приводит, следовательно, к таким достоинствам, как стойкость при хранении и улучшенный внешний вид готовых изделий.

В целом хорошие органолептические, физические и механические свойства, а также низкая себестоимость продуктов, составляющих объект настоящего изобретения, способствуют их применению в различных областях техники, в частности в автомобильной промышленности, приборостроении и строительной индустрии, где они могут вытеснить не только производимые до настоящего времени композиции полипропилена и древесной муки, но также и другие материалы, в частности такие как акрилонитрилбутадиенстирольные полимеры (АВС) и полипропилен, армированный стекловолокном, а также полипропилен, наполненный тальком. Более того, как было установлено, что и составляет другой объект настоящего изобретения, дополнительное совершенствование физико-механических и органолептических характеристик может быть достигнуто в том случае, когда композиции включает в себя вещества, которые выполняют функции агентов, сообщающих совместимость обеих фаз, то есть полиолефиновую и целлюлозного материала. Указанные вещества можно выбирать из уже известных и выпускаемых агентов, сообщающих совместимость, которые используют для композитов полиолефинов с органическими или минеральными наполнителями, в частности таких как алкоколяты титана, эфиры фосфорной, фосфористой, фосфоновых и кремневых кислот, металлические соли и эфиры алифатических, ароматических циклоалифатических кислот, сополимеры

(этилена) акриловой и метакриловой кислот, этилена (эфиров акриловой) и метакриловой кислот, этилена (винилацетата, стирола) малеинового ангидрида и эфиров, АВС, метакрилат-бутадиен-стирольные (МБС), стирол-акрилонитрильные (САН), бутадиен-акрилонитрильные сополимеры, полиолефины, в частности полиэтилен и полипропилен, модифицированные прививкой полярных мономеров, в частности малеинового ангидрида и его эфиров, акриловой и метакриловой кислот и эфиров, винилацетата и стирола. Вышеуказанные агенты совместимости можно добавлять в количествах, находящихся в пределах 0,1 - 10 мас.%, предпочтительнее от 0,5 мас.%, в пересчете на общую массу композиции.

Как указано выше, композиции настоящего изобретения можно легко приготовить в гранулированной форме путем экструдирования с проведением процесса при температуре, не превышающей 200°C, предпочтительнее 170 - 200°C.

С этой целью можно применять любые известные оборудование и технологию. Особенно предпочтительными являются двухшнековые экструдеры со шнеками, вращающимися в одном направлении с высокой гомогенизационной способностью, снабженные многофильерной головкой и устройством холодной резки, которое разрезает пучок экструдированных прутьев на кусочки-гранулы.

Применение известного оборудования для литьевого формирования и технологии в сочетании с проведением процесса при вышеуказанных температурах позволяет из вышеупомянутых гранул изготавливать желаемые изделия.

В ходе проведения процесса приготовления гранул помимо двух основных компонентов (полиолефина и целлюлозного материала) и, возможно, некоторого количества агентов совместимости в экструдер можно вводить другие добавки, в частности стабилизаторы (против воздействия тепла, света, УФ-излучения), пластификаторы, пигменты или красители, антистатика и водоотталкивающие агенты.

Пример 1. В ходе проведения эксперимента в качестве оборудования используют экструдерный смеситель MARIS (Турин) ТМ 85, оборудованный вращающимися в одинаковом направлении шнеками, длина которых в 36 раз превышает диаметр шнеков.

Пример 2. Повторяют эксперимент примера 1, но в этом случае используют полипропилен в форме сферических частиц с ИР (L90 г) 10 мин и показателем стереорегулярности 93%.

Характеристики приготовленной композиции сведены в таблицу.

Пример 3. Повторяют эксперимент примера 1, но в этом случае используют полипропилен в форме сферических частиц с ИР (L 150 г) 10 мин и показателем стереорегулярности 96%.

Характеристики приготовленной композиции представлены в таблице.

Пример 4. В ходе эксперимента применяют оборудование и методы примера 1, но в этом случае в питательное отверстие экструдера вводят 45,5 мас.ч. полипропилена в гранулированной форме с ИР (L 35 г) 10 мин

показателем стереорегулярности 96%, 0,3 мас.ч. продукта IRCANOX в 225 в смеси с 3,2 мас.ч. полипропилена и 1 мас. ч. полипропилена, модифицированного привитой сополимеризацией, содержащего приблизительно 5 мас.% малеинового ангидрида в качестве агента совместимости.

На 1/3 длины экструдера после питательного отверстия в экструдер подают 50 мас.ч. древесной муки типа "50".

Характеристики приготовленной композиции представлены в таблице. Из их сопоставления с характеристиками для примера 1 очевидно значительное улучшение температуры тепловой деформации (ТТД) благодаря применению агента совместимости.

Пример 5. Повторяют эксперимент примера 4, но в данном случае используют полипропилен в форме сферических частиц с ИР (L 400 г) 10 мин и показателем стереорегулярности 97%.

В питательное отверстие экструдера вводят 46,5 мас.ч. полипропилена в гранулированной форме с ИР (L 35 г) 10 мин и показателем стереорегулярности (содержание фракции, не растворяющейся в кипящем n-гептане, в процентах) 97%, а также 0,3 мас.ч. антиоксидантной добавки IRGANOX в 225 [смесь в массовом соотношении 1:1 трис-/2,4-ди-трет.-бутилфенил-/фосфита с пентаэритритил-тетраakis-[3-/3,5-ди-трет.-бутил-4-оксифенил-пропилната] в смеси с 3,2 мас.ч. пропилен и в точке, находящейся на 1/3 длины экструдера от питательного отверстия, в расплавленный полимер подают 50 мас. ч. древесной муки типа "50", поставляемой на рынок фирмой "Джоко" (Салорно). С этой целью используют древесную муку с нижеследующими характеристиками: объемная масса: приблизительно 0,15 г/см³.

Распределение частиц по размерам:

Диаметр в мм - Массовая доля, %

Более 0,500 - 3

0,500 - 0,355 - 20

0,355 - 0,250 - 30

0,250 - 0,180 - 23

0,180 - 0,090 - 17

Менее 0,090 - 7

Температуру внутри экструдера поддерживают на уровне 180 - 190°C. На выходе материал гранулируют с помощью холодной резки пучка экструдированных прутков.

Затем эти гранулы используют для изготовления образцов путем литьевого формования при 170 °C и для указанных образцов определяют следующие параметры: удельный вес (г/см³ ASTM D-1505), модуль изгиба MEF (мПа 23°C, ASTM D-790 и температуру тепловой деформации ТТД °C, 1,82 Н/мм², ASTM D-648).

Полученные таким образом результаты сведены в таблицу.

Из характеристик, представленных в таблице, можно видеть также улучшение величины ТТД благодаря введению в композицию агента совместимости.

Пример 6 (сравнительный). Повторяют

эксперимент примера 4, но в этом случае используют гранулированный полипропилен с ИР (L 1,8 г) 10 мин.

Из данных таблицы совершенно очевидно, что приготовленная композиция обладает величинами модуля изгиба и ТТД, которые существенно хуже этих же характеристик, достигнутых с использованием полипропилена, у которого ИР превышает 20 г/10 мин как с добавлением, так и без добавления агента совместимости. При этом органолептические свойства гранул и отформованных образцов также значительно хуже.

Пример 7. Полипропилен, использованный в ходе эксперимента примера 1 (ИР/L = 35 г/10 мин), подвергают термомеханической деструкции при 200°C в экструдере MARIS TM 35 в присутствии 0,4 мас.% продукта TRIGONOX 101 [бис-/трет. бутилпероксиизопропил-/бензола].

Обработанный таким образом полипропилен, ИР (L которого составляет 400 г/10 мин), далее используют в процессе приготовления композиции с использованием древесной муки в ходе эксперимента, описанного в примере 1.

Характеристики указанной композиции представлены в таблице.

Формула изобретения:

1. Полиолефиновая композиция, включающая кристаллический (со)полимер 1-олефинов и диспергированный в (со)полимере целлюлозный материал в форме частиц или волокна, отличающаяся тем, что в качестве кристаллического (со)полимера 1-олефинов она включает (со)полимер с индексом расплава, измеренным по ASTM 1238, условие L при 230 °C и нагрузке 2,16 кг, от 25 г/10 мин и выше при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Целлюлозный материал - 10 - 70

Кристаллический (со)полимер 1-олефинов

- Остальное

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает в качестве целлюлозного материала древесную муку или волокна.

3. Композиция по п.2, отличающаяся тем, что она включает целлюлозный материал со средним размером частиц от 0,01 до 5 мм.

4. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что она включает в качестве (со)полимера 1-олефинов кристаллические полимеры и сополимеры линейных или разветвленных C₂ - C₁₀-1-олефинов.

5. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что в качестве (со)полимера 1-олефинов она включает полипропилен.

6. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно включает 0,1 - 10 мас.ч. агента совместимости на 100 мас.ч. композиции.

7. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что в качестве агента совместимости она включает полипропилен с привитым малеиновым ангидридом.

8. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что она имеет форму экструдированных гранул.

Таблица

Пример, N	Удельный вес, г/см ³	Модуль изг. МЕФ/мПА	/ТТД/°С
1	1,09	4200	120
2	1,09	4420	118
3	1,08	4400	123
4	1,09	4290	133
5	1,09	4520	133
6 (сравнит.)	1,08	2770	96
7	1,09	4270	115

RU 2 1 1 3 4 4 6 C 1

RU 2 1 1 3 4 4 6 C 1