



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08K 5/49 (2019.02); C08L 23/12 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018127176, 24.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.07.2018

Дата регистрации:
21.05.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.07.2018

(45) Опубликовано: 21.05.2019 Бюл. № 15

Адрес для переписки:

420008, рес. Татарстан, г. Казань, ул.
Кремлевская, 18, стр. ФГАОУ ВО "КФУ",
патентно-лицензионный отдел, Назмиеву
Ильдару Анасовичу

(72) Автор(ы):

Балькаев Динар Ансарович (RU),
Неклюдов Вадим Вячеславович (RU),
Амирова Лилия Миниахмедовна (RU),
Амиров Рустэм Рафаэлевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Казанский (Приволжский)
федеральный университет" (ФГАОУ ВО
КФУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2526260 C2, 20.08.2014. WO
2010118041 A1, 14.10.2010. RU 2564318 C2,
27.09.2015.

(54) Применение кальциевых солей оксиэтилидендифосфоновой кислоты в качестве нуклеирующего агента и полипропиленовая композиция, полученная с его использованием

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению кальциевых солей оксиэтилидендифосфоновой кислоты в качестве нуклеирующего агента и полипропиленовой композиции, полученной с его

использованием. Изобретение обеспечивающего повышение пиковой температуры кристаллизации и повышение модуля упругости полипропилена. 3 н. и 1 з.п. ф-лы, 30 пр., 2 ил.

RU 2 688 526 C1

RU 2 688 526 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08K 5/49 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C08K 5/49 (2019.02); C08L 23/12 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018127176, 24.07.2018**

(24) Effective date for property rights:
24.07.2018

Registration date:
21.05.2019

Priority:

(22) Date of filing: **24.07.2018**

(45) Date of publication: **21.05.2019** Bull. № 15

Mail address:

**420008, res. Tatarstan, g. Kazan, ul. Kremlevskaya,
18, str. FGAOU VO "KFU", patentno-litsenzyonnyj
otdel, Nazmiyevu Ildaru Anasovichu**

(72) Inventor(s):

**Balkaev Dinar Ansarovich (RU),
Neklyudov Vadim Vyacheslavovich (RU),
Amirova Liliya Miniakhmedovna (RU),
Amirov Rustem Rafeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Kazanskij (Privolzhsnij)
federalnyj universitet" (FGAOU VO KFU) (RU)**

(54) **USE OF CALCIUM SALTS OF OXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID AS A NUCLEATING AGENT AND POLYPROPYLENE COMPOSITION OBTAINED USING IT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to use of calcium salts of oxyethylidenediphosphonic acid as a nucleating agent and a polypropylene composition obtained using said salts.

EFFECT: invention provides high crystallisation peak temperature and high modulus of elasticity of polypropylene.

4 cl, 30 ex, 2 dwg

Изобретение относится к применению кальциевых солей оксиэтилидендифосфоновой кислоты (в дальнейшем обозначена как ОЭДФ) в качестве нуклеирующего агента (затравочного соединения) для получения полипропилена (ПП). Добавка нуклеирующего агента повышает температуру кристаллизации полимера, а также ускоряет образование более мелких и многочисленных кристаллов (сферолитов). Это сопровождается повышением температурного предела работоспособности ПП, а также повышением физико-механических свойств полимера (модуль упругости, прочность при разрыве, твердость и т.д.). Изобретение может быть использовано в производстве полипропилена, а также при его переработке известными методами (экструзией, прессованием, литьем под давлением и другими методами) с изготовлением изделий в приборостроении, автомобильной, авиационной, аэрокосмической, электротехнической, строительной и других отраслях промышленности.

Заявителем при выполнении поисковых работ по подбору эффективных нуклеирующих агентов для повышения температуры кристаллизации и улучшения физико-механических свойств полипропилена, таких как модуль упругости, прочность при разрыве, твердость и т.д., было выявлено новое, неизвестное ранее из исследованного уровня техники свойство кальциевых солей ОЭДФ (известного как такового вещества), заключающееся в его способности использоваться в качестве нуклеирующих агентов. При этом следует отметить, что из исследованного уровня техники является известным [Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов – М: Химия. – 1988. – С. 544., https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксиэтилидендифосфоновая_кислота], что ОЭДФ (этидроновая кислота, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота) - это органическое соединение формулы $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, которое образует соли, а также комплексы со многими металлами. ОЭДФ используется как комплексообразователь в химии и многих отраслях промышленности.

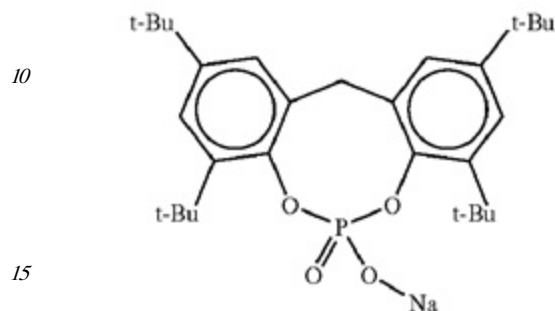
Основной сферой применения ОЭДФ является использование ее в качестве замедлителя отложения солей, растворенных в воде, особенно карбонатов, при водоподготовке в теплоэнергетике. Как замедлитель отложения солей ОЭДФ применяется также в нефтедобыче, в текстильной индустрии. Соли ОЭДФ с металлами применяются в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений, в качестве стимулятора и регулятора роста растений, для борьбы с их болезнями.

При этом из исследованного уровня техники заявителем было выявлено достаточно большое количество изобретений, в которых для повышения температуры работоспособности и физико-механических свойств ПП используются различные вещества. Далее заявителем представлены наиболее близкие аналоги, выявленные из уровня техники на дату подачи настоящей заявки, при этом исследования не выявили известность применения солей ОЭДФ в качестве нуклеирующего агента.

Из исследованного заявителем уровня техники выявлено изобретение по патенту US 3207739A, МПК C08K5/98 опубл. 21.09.1965 «Способ кристаллизации полимера», сущностью которого является использование бензоата натрия (NaOBz) в качестве нуклеирующего агента для ПП в количестве от 0.0001 до 2 % масс. Добавление 0.3 % масс. соли NaOBz в расплав ПП приводит к повышению температуры кристаллизации полимера со 115°C до 135°C . При введении в ПП 0.1 % масс. соли NaOBz модуль сдвига полученного материала уже через 2 ч достигает значения, которого немодифицированный полимер достигает через 100 ч. Недостатком бензоата натрия как нуклеирующего агента является его гигроскопичность, приводящая к слеживаемости при хранении, вследствие чего возникает необходимость дополнительного измельчения

перед использованием. Кроме того, недостатком также является способность к замещению иона натрия в составе NaOVz ионами кальция из стеарата кальция, который является обычной технологической добавкой при переработке ПП, что приводит к утере нуклеирующего эффекта NaOVz.

5 Известно изобретение по патенту США № 5342868, МПК C08K5/15, опубл. 30.08.1994, «Состав синтетической кристаллической смолы», в котором описано соединение натриевой соли 2,2'-метилена-бис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфата,

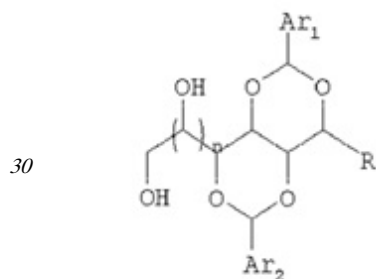


известное на рынке как NA-21 (Asahi Denka Corp., Япония). Известное соединение наиболее часто используется в качестве осветлителя для ПП, но может использоваться как нуклеирующий агент. Недостатком данного нуклеирующего агента является его

20 реакция со стеаратом кальция в процессе переработки ПП, сопровождающаяся замещением ионов натрия на кальций, что приводит к утере нуклеирующего эффекта NA-21.

Известно изобретение по патенту РФ 2348637, МПК C07D493/04, C08K5/1575, опубл. 10.03.2009) «Способ нуклеации полиолефиновой композиции ацетальными

25 соединениями», в котором рассматривается применение ацеталей сорбита или ксилита



для повышения степени кристалличности полиолефинов. Однако указанные

35 соединения применяют в первую очередь в качестве осветлителя для понижения мутности изделий из полиолефинов.

Недостатком ацеталей сорбита или ксилита является сложность и длительность процессов получения, включающего несколько стадий органического синтеза с использованием специально получаемых для этого соединений на основе производных

40 сорбита или ксилита, а также альдегидов, огнеопасных и токсичных растворителей (циклогексан, метанол, этанол), неорганических кислот в качестве катализаторов, где одна стадия синтеза может достигать трех дней, а получаемый продукт требует очистки, вакуумной сушки, измельчения с использованием механического размалывающего оборудования, последующего помола в пальцевой или стержневой мельнице и

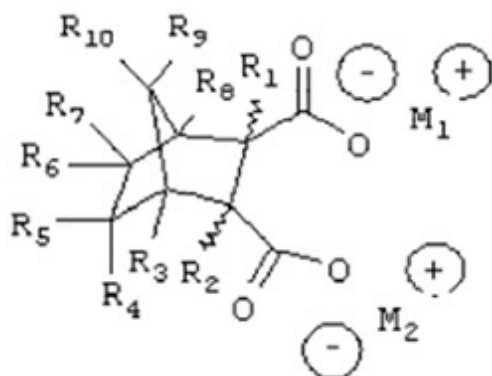
45 рассеивания размолотого продукта через ситовое оборудование.

Известно изобретение по патенту РФ №2289597, C08K5/09, C07C13/40, C08K5/092, C08K5/095, C08K5/098, C07C69/075, C07C69/753, опубл. 20.12.2006 «Изделия из термопластов с высокой степенью структурообразования». Сущностью изобретения

в отношении нуклеирующего агента является то, что в качестве нуклеирующих агентов, обеспечивающих высокие температуры кристаллизации, жесткость (плотность) и совместимость со стеаратом кальция в целевом полиолефине предложены соли металлов и бицикло[2.2.1]гептандикарбоксилатов,

5

10



15

где предпочтительными катионами металлов являются кальций и натрий. Соответствующие изобретению соли добавляют в целевой полиолефин в количестве приблизительно от 50 до 20000 масс.ч/млн, чтобы обеспечить вышеупомянутые характеристики, наиболее предпочтительно, приблизительно от 200 до 4000 ч./млн.

20

Недостатком указанных нуклеирующих добавок является сложная и длительная процедура их получения. Например, динатрийбицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоксилат получается следующим образом. К раствору динатрийбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоксилата (10,0 г) в воде (100 г) добавляют 0,5 г палладия на активированном угле (5 % масс.). Смесь помещают в реактор Парра и подвергают гидрированию (50 фунт/кв.дюйм при комнатной температуре) в течение 8 часов. Активированный уголь удаляют при фильтровании, а воду удаляют в вакууме при 75°C. Полученный продукт высушивают и перемалывают (т.пл. >300°C).

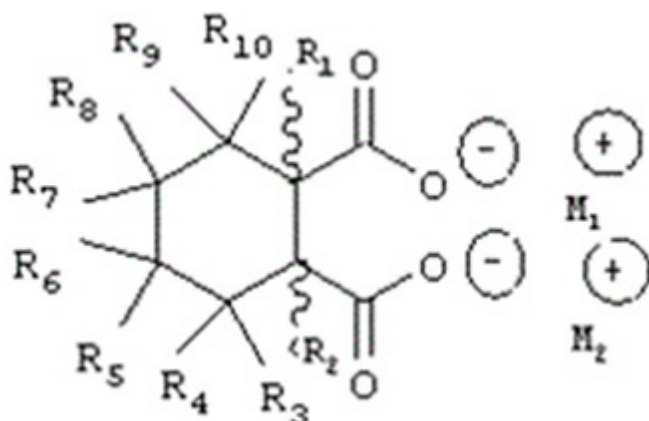
25

30

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому техническому результату является изобретение по патенту РФ №2296115 С07С51/41, С07С61/09, С08К5/098, опублик. 27.03.2007, «Металлические соли гексагидрофталевой кислоты как затравочные добавки для кристаллических термопластов» где рассматриваются металлические соли гексагидрофталевой кислоты (в дальнейшем обозначена как ННРА) и ее производных, соответствующих формуле:

35

40



45

в которой M1 и M2 оба означают литий или объединены с образованием одного катиона металла кальция, стронция, или моногидроксид алюминия. Предлагаемые соединения могут быть использованы в качестве нуклеирующих и/или осветляющих добавок для термопластов. Такие соединения обеспечивают нужную температуру

кристаллизации, жесткость и совместимость поглотителя кислоты в получаемых полиолефинах, а также имеют очень низкую гигроскопичность и, следовательно, хорошую устойчивость при хранении в виде порошковых или гранулированных составов.

5 Недостатком нуклеирующих агентов на основе металлических солей ННРА является недостаточная доступность соединения ННРА вследствие сложности получения из исходных соединений, который включает реакцию бутадиена с малеиновым ангидридом (реакция Дильса-Альдера) с последующим восстановлением продукта газообразным водородом на палладиевом катализаторе, и только затем полученный ННРА вводится
10 в реакцию с металлической солью. Еще одним недостатком является недостаточно низкая гигроскопичность.

Задачей заявленного технического решения является разработка принципиально нового нуклеирующего агента для улучшения свойств ПП, где нуклеирующий агент должен обеспечить единовременное улучшение комплекса свойств в части повышения
15 температуры кристаллизации полимера, ускорения образования более мелких и многочисленных кристаллов (сферолитов), что в свою очередь обеспечивает работоспособность изделий из ПП при более высоких температурах, и повышение физико-механических свойств полимера, таких как модуль упругости, который являются определяющими для изготовления изделий в приборостроении, автомобильной,
20 авиационной, аэрокосмической, электротехнической, строительной и других отраслях промышленности.

При этом нуклеирующий агент должен обладать низкой гигроскопичностью, что предотвращает комкование при хранении нуклеирующего агента до его использования по назначению, и обеспечивает сыпучесть нуклеирующего агента для высокоточного
25 дозирования в ПП, способностью легко диспергироваться в подлежащем переработке ПП, что обеспечивает возможность достижения максимально возможных потребительских качеств получаемого целевого ПП, совместимостью со стеаратом кальция в полипропиленовой композиции, обеспечивающей выполнение стеаратом кальция функции поглотителя кислоты.

30 Кроме того, целью изобретения является получение концентрата нуклеирующего агента для применения в полипропилене для обеспечения возможности высокоточного дозированного введения нуклеирующего агента в полипропилен, что также способствует повышению качества получаемого целевого ПП.

Таким образом, заявленное техническое решение направлено на достижение в
35 совокупности пяти самостоятельных целей, в результате реализации которых должны быть получены технические результаты, выраженные в разработке собственно нуклеирующего агента, который при его использовании должен обеспечить получение ПП с требуемыми характеристиками, и, в свою очередь, при длительном хранении не должен терять своих потребительских качеств.

40 Сущностью заявленного технического решения является применение кальциевых солей оксиэтилидендифосфоновой кислоты, таких как моно- и дикальциевые соли в качестве нуклеирующего агента для полипропилена. Полипропиленовая композиция, содержащая нуклеирующий агент по п. 1 в количестве от 0,10 до 1 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,10 до 0,50 мас.%. Полипропиленовая композиция по п.2,
45 содержащая стеарат кальция в качестве поглотителя кислоты. Концентрат нуклеирующего агента для полипропилена, изготовленный на полипропиленовой основе методом экструзии, содержащий моно- или дикальциевую соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты в количестве от 5 до 15 мас.%.

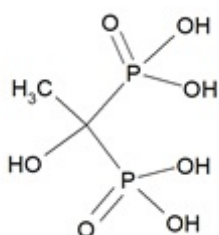
Изобретение обеспечивает высокий модуль упругости и высокие пиковые температуры кристаллизации полипропилена, имеет высокую степень совместимости со стеаратом кальция в получаемых термопластичных композициях, имеет чрезвычайно низкую гигроскопичность. Получен концентрат нуклеирующего агента до 15 мас.% в полипропилене, облегчающий его дальнейшее дозированное введение в полипропилен.

Заявленное техническое решение иллюстрируется Фиг.1 и Фиг.2.

На Фиг.1 приведена Таблица 1, на которой представлена гигроскопичность нуклеирующих агентов.

На Фиг.2 приведена Таблица 2, на которой представлены составы рецептур и свойства композиций на основе полипропилена.

Заявленные технические результаты, достигаются тем, что в качестве нуклеирующего агента (структурообразующей добавки) для ПП используются кальциевые соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ, H_4L)



двух видов: монокальциевая соль состава CaH_2L и дикальциевая соль состава Ca_2L .

При этом следует акцентировать внимание на том, что ОЭДФ является четырехосновой кислотой, способность которой образовывать соли и комплексные соединения с большинством металлов Периодической системы, в том числе с кальцием, хорошо известна [Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов – М: Химия. – 1988. – С. 544.].

Соли кальция с ОЭДФ и их способы получения как таковые описаны в научной литературе [Uchtman V.A. Structural investigation of calcium binding molecules. II. The crystal and molecular structures of calcium dihydrogen ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate dihydrate, $CaC(CH_3)(OH)(PO_3H_2)_2 \cdot 2H_2O$. Implication for polynuclear complex formation // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 9. P.1304-1310; Wiers B.H. Polynuclear complex formation in solutions of calcium ion and ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid. II. Light scattering, sedimentation, mobility, and dialysis measurements / J. Phys. Chem. 1971. V. 75. N 5. P. 682-687; Wada H., Fernando Q. Interaction of methanhydroxyphosphonic acid and ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid with alkali and alkaline earth metal ions // Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 1640-1643.].

Однако до даты подачи заявочных материалов, они (соли кальция с ОЭДФ) ранее не были использованы в качестве добавок к термопластичным полимерам вообще, и к полипропилену, в частности.

Таким образом, предлагаемое изобретение, по мнению заявителя, соответствует критерию «новизна» предъявляемому к изобретениям.

Сказанное также дает основание утверждать, что заявляемое техническое решение не вытекает явным образом из известного в соответствующей отрасли техники уровня, и, следовательно, предлагаемое изобретение соответствует критерию «изобретательский уровень», предъявляемому к изобретениям.

При разработке заявленного нуклеирующего агента использовали промышленно выпускаемое соединение ОЭДФ, которое синтезируется на предприятиях РФ (например, на предприятии ПАО «Химпром», г. Чебоксары). Синтез солей кальция с ее

использованием может быть осуществлен предприятием, не имеющим специального химического оборудования. Предлагаемый нуклеирующий агент применим на предприятиях, имеющих оборудование для изготовления полипропилена или его переработки в изделия, следовательно, он удовлетворяет критерию «промышленная применимость», предъявляемому к изобретениям.

Композиции в соответствии с заявленным техническим решением могут быть получены путем добавления предлагаемой монокальциевой или дикальциевой солей ОЭДФ (либо их сочетанием, или состава, включающего такие соли) к ПП всеми известными способами переработки полимеров.

Готовая композиция применима для изготовления изделий из ПП с применением различных способов его получения.

Заявляемый нуклеирующий агент можно вводить в полипропилен как в виде порошкообразной смеси компонентов, так и в виде предварительно подготовленного концентрата в ПП (мастербатча) с содержанием нуклеирующего агента до 15 % масс., что позволяет добиться лучшего распределения нуклеирующего агента в ПП и обеспечивает реализацию поставленных целей - а именно: приводит к соответствующему повышению температуры кристаллизации и повышения модуля упругости.

Нуклеирующий агент может быть использован для структурообразования промышленно выпускаемого полипропилена содержащего или не содержащего традиционные известные функциональные добавки, включая стеарат кальция.

Заявленное техническое решение - нуклеирующий агент и полипропиленовая композиция с его использованием - иллюстрируется представленными далее примерами получения заявленной композиции и примерами получения ПП с использованием нуклеирующего агента.

Образцы нуклеирующего агента получают по известным методикам синтеза [Uchtmann V.A. Structural investigation of calcium binding molecules. II. The crystal and molecular structures of calcium dihydrogen ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate dihydrate, $\text{CaC}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Implication for polynuclear complex formation // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 9. P.1304-1310; Wiers B.H. Polynuclear complex formation in solutions of calcium ion and ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid. II. Light scattering, sedimentation, mobility, and dialysis measurements / J. Phys. Chem. 1971. V. 75. N 5. P. 682-687; Wada H., Fernando Q. Interaction of methanhydroxyphosphonic acid and ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid with alkali and alkaline earth metal ions // Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 1640-1643.]

Полученные образцы монокальциевой и дикальциевой солей ОЭДФ исследуют на гигроскопичность. На поверхности предметного стекла равномерно распределяют два грамма сухого продукта, после чего образец взвешивают и сушат в вакуумной печи. Затем образцы помещают в климатическую камеру с контролируемой влажностью 65% при температуре 25°C и взвешивают их каждые 24 часа в течение 7 дней. Полученные результаты по определению гигроскопичности в сравнение с прототипом и аналогами приведены в Таблице 1, представленной на Фиг.1. Полученные результаты показывают, что монокальциевая и дикальциевая соли ОЭДФ имеют гигроскопичность, соответственно, на 25% и 15% ниже, чем цис-дикальциевая соль ННРА, являющаяся основным компонентом нуклеирующего агента в прототипе, и многократно ниже, чем другие аналоги.

Далее заявителем приведены примеры изготовления собственно полипропиленовых композиций и представлены их физико-механические свойства, которые приведены в Таблице 2 на Фиг.2.

Полипропиленовые композиции, содержащие нуклеирующий агент на основе

кальциевых солей ОЭДФ, получают на двухшнековом экструдере Scientific LTE 16-40, диаметр шнека 16 мм соотношение длина/диаметр 40:1. Полипропиленовую основу и компоненты предварительно перемешивают в лабораторном смесителе Filtra в течение 3 минут, затем загружают в экструдер.

5 За основу всех композиций взят полипропилен марки 1262R (производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), содержащий антиоксидант Todanox B225 (1500 м.д.). Содержание заявляемых нуклеирующих агентов варьируют, как указано в примерах Таблицы 2, представленной на Фиг.2.

10 Полипропиленовая композиция также может включать, но необязательно, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, включающей пластификаторы, поглотители кислоты, антиоксиданты, бактерицидные добавки, антипирены, светостабилизаторы, антистатика, порообразователи, цветные пигменты. Широко применяемым поглотителем кислоты к полипропилену является стеарат кальция, и совместимость его с заявляемыми нуклеирующими агентами очень важна. В Таблице 15 2 приведены примеры, сравнивающие показатели для композиций полипропилена с нуклеатором со стеаратом кальция и без него.

Пример 1

Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением монокальциевой соли ОЭДФ методом экструзии с получением гранул.

20 В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий добавок, на стадии экструзии вводят 0,1 % масс монокальциевой соли ОЭДФ. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения шнеков 70 об/мин.

Пример 2

25 Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением дикальциевой соли ОЭДФ методом экструзии с получением гранул.

В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий добавок, на стадии экструзии вводят 0,1 мас.% дикальциевой соли ОЭДФ. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения 30 шнеков 70 об/мин.

Пример 3

Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением монокальциевой соли ОЭДФ и стеарата кальция методом экструзии с получением гранул.

35 В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий добавок, на стадии экструзии вводят 0,1 мас.% монокальциевой соли ОЭДФ, 0,1 мас.% стеарат кальция. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения шнеков 70 об/мин.

Пример 4

40 Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением дикальциевой соли ОЭДФ и стеарата кальция методом экструзии с получением гранул.

В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий добавок, на стадии экструзии вводят 0,1 мас.% дикальциевой соли ОЭДФ, 0,1 мас.% стеарат кальция. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения шнеков 70 об/мин.

45 Составы с другими различными концентрациями нуклеирующих агентов без добавления и с добавкой стеарата кальция по Примерам 5-26 и свойства полученных композиций приведены в Таблице 2.

Далее заявителем представлено описание изготовления концентрата заявляемых

нуклеирующих агентов на полипропиленовой основе.

На полипропиленовой основе с содержанием монокальциевой или дикальциевой солей ОЭДФ до 15 мас.% методом экструзии изготавливают гранулы концентрата (мастербатч) заявляемого нуклеирующего агентов для высокоточного дозирования и технологически удобного введения нуклеирующего агента в полимер. Нижняя граница содержания солей в мастербатче (5 мас.%, но необязательно) определяется исключительно экономической целесообразностью, определяемой пользователем концентрата. Так, изготовление концентрата с содержанием менее 5% масс. нуклеирующего агента приведет к тому, что отношение масс мастербатча и ПП будет превышать 1:5 (при конечном содержании агента в ПП 0,5 мас.%) или 1:4 (при конечном содержании агента в ПП 1 мас.%). При изготовлении концентрата с содержанием нуклеирующего агента более 15 мас.% происходит неравномерное распределение добавки из-за большой разницы в насыпной плотности кальциевых солей ОЭДФ и полипропилена. Это приводит к тому, что в получаемых гранулах концентрата будет находиться разное количество нуклеирующего агента, и это может привести к нарушению точности дозировки при получении ПП с заданным количеством нуклеирующего агента.

Далее заявителем Примерами 27-30 проиллюстрировано получение методом экструзии полипропиленовых композиций с добавлением в ПП концентратов монокальциевой и дикальциевой солей ОЭДФ при их разном содержании.

Пример 27

Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением 5%-ного концентрата монокальциевой соли ОЭДФ методом экструзии с получением гранул.

В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий добавок, на стадии экструзии вводят 5%-ный концентрат монокальциевой соли ОЭДФ в ПП в процентном соотношении 1:10 и 0,1 мас.% стеарат кальция. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения шнеков 70 об/мин.

Пример 28

Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением 5%-ного концентрата дикальциевой соли ОЭДФ методом экструзии с получением гранул.

В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий добавок, на стадии экструзии вводят 5%-ный концентрат дикальциевой соли ОЭДФ в ПП в процентном соотношении 1:10 и 0,1 мас.% стеарат кальция. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения шнеков 70 об/мин.

Пример 29

Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением 15%-ного концентрата монокальциевой соли ОЭДФ методом экструзии с получением гранул.

В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий добавок, на стадии экструзии вводят 15%-ный концентрат монокальциевой соли ОЭДФ в ПП в процентном соотношении 3:97 и 0,1 мас.% стеарат кальция. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения шнеков 70 об/мин.

Пример 30

Изготовление полипропиленовой композиции с добавлением 15%-ного концентрата дикальциевой соли ОЭДФ методом экструзии с получением гранул.

В полипропилен марки 1262R (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия), не содержащий

добавок, на стадии экструзии вводят 15%-ный концентрат дикальциевой соли ОЭДФ в ПП в процентном соотношении 3:97 и 0,1 мас.% стеарат кальция. Экструзию проводят при температурном режиме 190-200°C (по 10 зонам). Скорость вращения шнеков 70 об/мин.

5 Составы и свойства по Примерам 27-30 приведены в Таблице 2.

Теплофизические и физико-механические исследования для определения эффективности заявляемых нуклеирующих агентов.

10 Теплофизические характеристики полученных композиций исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии согласно методике ASTM E 794, в частности температуру кристаллизации полимера ($T_{кр}$). Для измерения полученные композиции из полипропилена нагревают от 25 до 220°C со скоростью 10°C в минуту, чтобы получить полностью расплавленный образец, и выдерживают при максимальной температуре в течение 5 минут. Затем, температуру снижают со скоростью 10°C в минуту, пока она не достигала стартовой температуры 25°C. Температуру кристаллизации таким образом определяют как температуру, соответствующую 15 максимальному пику во время выделения теплоты кристаллизации.

Для определения прочностных характеристик композиций проводят физико-механические испытания по стандартной методике ASTM D 790. Предварительно из полученных по примерам 1-30 композиций изготавливают стандартные образцы методом 20 литья под давлением, температурный режим литья 200-240°C, температура литьевой формы 80°C.

Свойства полученных полипропиленовых композиций с заявляемыми нуклеирующими агентами приведены в Таблице 2.

25 Далее заявителем представлен анализ экспериментально полученных данных. Приведенные в Таблице 2 данные показали, что введение заявляемого нуклеирующего агента в полипропилен позволяет:

- повысить температуру кристаллизации до 11 градусов (в прототипе - до 9 градусов),
- повысить модуль упругости при изгибе - до 35-40% (в прототипе - до 30%).

30 Указанный технический результат достигается при введении в ПП монокальциевой или дикальциевой солей ОЭДФ состава CaH_2L или Ca_2L (или их смесей в любом соотношении) в количестве от 0,10 до 1 мас.%, наиболее предпочтительно, от 0,10 до 0,50 мас.%

35 Кроме того, монокальциевая и дикальциевая соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты обладают меньшей гигроскопичностью по сравнению с нуклеирующим агентом-прототипом (на 25% и 15% соответственно). Следовательно, монокальциевая и дикальциевая соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ, H_4L) с кальцием эффективны в качестве нуклеирующего агента для ПП.

40 Изготовление полипропиленовой композиции путем введения в ПП заявленного нуклеирующего агента в виде его концентрата в полипропилене с содержанием заявляемого нуклеирующего агента от 5 мас.% (необязательно) до 15 мас.% приводит к техническому результату, который идентичен достигаемому при получении полипропиленовой композиции при непосредственном введении нуклеирующего агента.

45 При этом обеспечивается высокоточное дозирование и технологически удобное введение нуклеирующего агента в полипропилен.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «новизна», предъявляемому к изобретениям, т.к. так как при определении уровня техники не обнаружено техническое решение, которому присущи признаки, идентичные (то есть совпадающие по

исполняемой ими функции и форме выполнения этих признаков) всем признакам, представленным в независимых пунктах формулы изобретения.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень», предъявляемому к изобретениям, поскольку не выявлены технические решения, имеющие признаки, совпадающие с отличительными признаками данного изобретения, и не установлена известность влияния отличительных признаков на указанный технический результат.

Заявленное техническое решение соответствует критерию «промышленная применимость», предъявляемому к изобретениям, т.к. может быть реализовано в промышленных масштабах.

(57) Формула изобретения

1. Применение кальциевых солей оксиэтилендифосфоновой кислоты, таких как моно- и дикальциевые соли, в качестве нуклеирующего агента для полипропилена.

2. Полипропиленовая композиция, содержащая нуклеирующий агент по п. 1 в количестве от 0,10 до 1 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,10 до 0,50 мас.%.

3. Полипропиленовая композиция по п.2, содержащая стеарат кальция в качестве поглотителя кислоты.

4. Концентрат нуклеирующего агента для полипропилена, изготовленный на полипропиленовой основе методом экструзии, содержащий моно- или дикальциевую соль оксиэтилендифосфоновой кислоты в количестве от 5 до 15 мас.%.

25

30

35

40

45

Таблица 1

Гигроскопичность нуклеирующих агентов

Соединение	% поглощенной воды
Монокальциевая соль ОЭДФ	0,15
Дикальциевая соль ОЭДФ	0,17
По прототипу:	
Цис-кальциевая соль ННРА	0,20
Бензоат натрия	1,20
Цис-кальциевая соль ННРА	38,00

Фиг. 1

Таблица 2

Составы рецептур и свойства композиций на основе полипропилена

№ примера	Содержание компонентов, масс. %			Температура кристаллизации, T _{кр.} °С	Модуль упругости при изгибе, МПа
	Монокальциевая соль ОЭДФ	Дикальциевая соль ОЭДФ	Стеарат кальция		
Без добавок	–	–	–	116	1380
1	0,10	–	–	117	1490
2	–	0,10	–	118	1520
3	0,10	–	0,10	118	1550
4	–	0,10	0,10	119	1550
5	0,25	–	–	121	1680
6	–	0,25	–	120	1703
7	0,25	–	0,10	123	1726
8	–	0,25	0,10	122	1740
9	0,17	0,08	–	121	1693
10	0,125	0,125	–	120	1705
11	0,08	0,17	–	120	1698
12	0,17	0,08	0,10	122	1730
13	0,125	0,125	0,10	123	1741
14	0,08	0,17	0,10	122	1751
15	0,50	–	–	125	1810
16	–	0,50	–	125	1795
17	0,50	–	0,10	126	1851
18	–	0,50	0,10	127	1874
19	0,75	–	–	124	1872
20	–	0,75	–	125	1899
21	0,75	–	0,10	126	1903
22	–	0,75	0,10	127	1905
23	1,00	–	–	126	1920
24	–	1,00	–	127	1935
25	1,00	–	0,10	126	1945
26	–	1,00	0,10	127	1953
27	0,50	–	0,10	126	1870
28	–	0,50	0,10	126	1897
29	0,50	–	0,10	125	1893
30	–	0,50	0,10	125	1881
По прототипу					
–	–	–	0,15	112	1691
–	0,25(Цис-кальциевая соль ННРА)		0,15	121	2209

Фиг.2