

Область техники

Настоящее изобретение относится к применению в ротационном формовании или формовании полых изделий заливкой с медленным вращением формы блок-сополимера простого полифира и полиамида в качестве компонента уплотняющей добавки в полиолефиновой композиции, содержащей уплотняющую добавку и, возможно, УФ-стабилизатор.

Уровень техники

Настоящее изобретение прежде всего относится к изготовлению изделий ротоформованием, называемым также ротационным формованием. При ротоформовании предварительно отмеренное количество полимера помещают в одну половину формы, форму закрывают и затем нагревают до расплавления полимера. Форму вращают так, чтобы добиться хорошего распределения полимера в форме. Форму можно вращать либо моноосиально, либо биаксиально, однако значительно более предпочтительным является биаксиальное вращение, то есть одновременное вращение вокруг двух перпендикулярных осей. Затем форму охлаждают, открывают, и сформованное изделие извлекают из формы. Ротоформование можно также применять для многослойного формования, например путем последовательного использования более чем одного полимера. Ротоформование дает возможность производить полые изделия с хорошим распределением по толщине стенок и хорошими механическими свойствами.

Формование полых изделий заливкой и медленным вращением формы представляет собой процесс, близкородственный ротоформованию. Поэтому далее термин "ротоформование" используется для обозначения как ротоформования, так и формования полых изделий заливкой с медленным вращением формы.

Наиболее широко применяемым для ротоформования полимером является полиэтилен. Поэтому много усилий было затрачено на улучшение технологических свойств полиэтилена при ротоформовании.

В US 6362270 описаны полимерные композиции, особенно подходящие для ротоформования. Эти полимерные композиции содержат по меньшей мере 94 мас.%, одного или более термопластичных полимеров и максимум 6 мас.% одной или более технологических добавок. Термопластичный полимер может быть выбран из сополимеров этилена и стирола, гомо- или сополимеров этилена и/или C_3 - C_{20} альфа-олефинов, нейлона, полиэтилентерефталата, поликарбоната, акрилового полимера, полистирола и смесей этих полимеров. Подходящие технологические добавки включают ароматические или алифатические углеводородные масла, эфиры, амиды, спирты, кислоты и их органические или неорганические соли, а также силиконовые масла, полиэфирполиолы, глицеринмоностеарат (ГМС), моноолеат пентаэритрита, эрукамид, стеарамида, адипиновую кислоту, себациновую кислоту, стирол-альфа-метилстирольный полимер, стеарат кальция, стеарат цинка, фталаты и их смеси. Технологическая добавка предпочтительно снижает вязкость расплава композиции и/или эластичность при нулевой или низкой скорости сдвига для обеспечения снижения времени спекания, продолжительности цикла и/или максимальной температуры формы.

В недавнем сообщении (L.T. Pick, E. Harkin-Jones, Third Polymer Processing Symposium, 28-29.01.2004, Belfast, p. 259-268) показана корреляция между количеством пузырей в ротоформованном изделии и его ударными характеристиками, причем с увеличением количества пузырей ударные характеристики снижаются. Кроме того, большое число пузырей оказывает негативное влияние на оптические свойства готовых изделий.

Таким образом, существует необходимость в разработке ротоформованных изделий с пониженным количеством пузырей.

Существует также необходимость в разработке ротоформованных изделий с улучшенными оптическими свойствами.

Существует также необходимость в разработке ротоформованных изделий с улучшенными механическими свойствами.

Задача настоящего изобретения заключается в разработке ротоформованного изделия на основе полиолефиновой композиции с улучшенными технологическими свойствами при ротоформовании.

Задача настоящего изобретения также заключается в разработке ротоформованного изделия на основе полиолефиновой композиции, которая улучшает процессы спекания и уплотнения при ротоформовании.

Задача настоящего изобретения также заключается в разработке ротоформованного изделия на основе полиолефиновой композиции, которая снижает образование пузырей в процессе ротоформования.

Задача настоящего изобретения также заключается в разработке ротоформованных изделий на основе полиолефиновой композиции, которая улучшает оптические свойства изделий, производимых с применением ротоформования.

Задача настоящего изобретения также заключается в разработке ротоформованных изделий на основе полиолефиновой композиции, которая улучшает механические свойства изделий, производимых с применением ротоформования.

Задача настоящего изобретения также заключается в разработке ротоформованных изделий на основе полиолефиновой композиции, которая дает возможность сократить продолжительность цикла в процессе ротоформования.

Задача настоящего изобретения также заключается в разработке способа производства ротоформованием изделий с улучшенными свойствами.

Задача настоящего изобретения также заключается в разработке способа ротоформования с улучшенными процессами уплотнения и/или спекания.

Сущность изобретения

Соответственно, в настоящем изобретении предложено применение в ротационном формовании или формованием заливкой с медленным вращением формы блок-сополимера простого полиэфира и полиамида в качестве компонента уплотняющей добавки в полиолефиновой композиции, по существу состоящей из

(а) от 99 до 99,999 мас.% (1) полиолефина или (2) полиолефиновой композиции, содержащей от 50 до 99 мас.% первого полиолефина и от 1 до 50 мас.% второго полимера, который отличается от уплотняющей добавки;

(б) от 0,001 до 1 мас.% уплотняющей добавки;

(в) возможно, от 0,025 до 0,500 мас.% одного или более УФ-стабилизатора.

В настоящем изобретении также предложено изделие, полученное ротационным формованием или формованием заливкой с медленным вращением формы с применением блок-сополимера простого эфира и полиамида.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 показана температура воздуха внутри формы, выраженная в градусах Цельсия, как функция времени, выраженного в минутах, при полном цикле ротоформования.

На фиг. 2 - система с камерой, используемая для исследования протекания процессов спекания и уплотнения.

На фиг. 3 - последовательность фотографий, демонстрирующая процесс коалесценции.

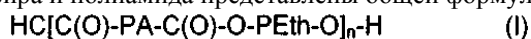
На фиг. 4 - серия фотографий, показывающая процесс удаления пузырей.

На фиг. 5 - количество пузырей на мм² для примеров 3, 4 и сравнительного примера С как функция температуры при моделировании в лабораторных условиях.

На фиг. 6 - количество пузырей на мм² для примеров 4, 5 и сравнительного примера С как функция температуры при моделировании в лабораторных условиях.

Уплотняющая добавка включает блок-сополимер простого полиэфира и полиамида, возможно состоящий по существу из смеси блок-сополимера простого полиэфира и полиамида в качестве основного компонента с второстепенным компонентом, выбранным из группы, состоящей из термопластичного полиуретана, полиэфира на основе простого эфира и сложного эфира, полиэтиленгликоля и фторполимера.

Под основным компонентом подразумевается компонент, который составляет более 50 мас.%. Под второстепенным компонентом подразумевается компонент, который составляет менее 50 мас.%. Блок-сополимеры простого полиэфира и полиамида представлены общей формулой



где РА представляет собой полиамидный сегмент, а PEth представляет собой простой полиэфирный сегмент. Например, полиамидным сегментом может быть РА 6, РА 66, РА 11 или РА 12. Простым полиэфирным сегментом может быть, например, полиэтиленгликоль (ПЭГ), или полипропиленгликоль (ППГ), или политетраметилэтиленгликоль (ПТМГ). Молекулярная масса M_n полиамидной последовательности обычно находится в пределах от 300 до 15000. Молекулярная масса M_n простой полиэфирной последовательности обычно находится в пределах от 100 до 6000. Такие материалы коммерчески доступны, например, от Atofina под торговым наименованием Pebax®.

Сополимеры, имеющие полиамидные и простые полиэфирные блоки, получают главным образом поликонденсацией полиамидных блоков, имеющих реакционноспособные концевые группы, с простыми полиэфирными блоками, имеющими реакционноспособные концевые группы, например, среди прочего:

1) полиамидных блоков, имеющих диаминные концы цепи, с полиоксикалиленовыми блоками, имеющими дикарбоксильные концы цепи;

2) полиамидных блоков, имеющих дикарбоксильные концы цепи, с полиоксикалиленовыми блоками, имеющими диаминные концы цепи, полученные цианоэтированием и гидрированием алифатических дигидроксилированных α,ω -полиоксикалиленовых блоков, называемых простыми полиэфирдиолами; и

3) полиамидных блоков, имеющих дикарбоксильные концы цепи, с простыми полиэфирдиолами, причем полученные продукты, в этом частном случае, представляют собой полиэфирамида на основе простого эфира и сложного эфира.

Полиамидные блоки, имеющие дикарбоксильные концы цепи, получают, например, конденсацией полиамидных предшественников в присутствии обрывающей цепь карбоновой дикислоты.

Полиамидные блоки, имеющие диаминные концы цепи, получают, например, конденсацией полиамидных предшественников в присутствии обрывающей цепь диамина.

Полимеры, имеющие полиамидные и простые полиэфирные блоки, могут также включать стати-

стически распределенные звенья. Эти полимеры могут быть получены одновременным взаимодействием простого полиэфира и предшественников полиамидных блоков.

Например, может быть обеспечено одновременное взаимодействие полиэфирдиола, полиамидных предшественников и обрывающей цепь дикислоты. Получают полимер, который по существу имеет простые полиэфирные блоки и полиамидные блоки весьма различной длины и кроме того, различные реагенты, прореагировавшие случайным образом, которые распределены статистическим образом по цепи полимера.

Может быть также обеспечено одновременное взаимодействие простого полиэфирдиамина, полиамидных предшественников и обрывающей цепь дикислоты. Получают полимер, который имеет по существу простые полиэфирные блоки и полиамидные блоки весьма различной длины, а также различные реагенты, прореагировавшие случайным образом, которые распределены статистическим образом по цепи полимера.

Количество простых полиэфирных блоков в этих сополимерах, имеющих полиамидные блоки и простые полиэфирные блоки, составляет преимущественно от 10 до 70% и предпочтительно от 35 до 60 мас.% от массы сополимера.

Простые полиэфирдиольные блоки можно использовать либо сами по себе и подвергать их сополиконденсации с полиамидными блоками, имеющими карбоксильные концевые группы, либо их можно аминировать с целью превращения в простые полиэфирдиамины, и подвергать конденсации с полиамидными блоками, имеющими карбоксильные концевые группы. Их также можно смешивать с полиамидными предшественниками и дикислотным обрывателем цепи с целью получения полимеров, имеющих полиамидные и простые полиэфирные блоки со статистически распределенными звеньями.

Среднечисленная молекулярная масса M_n полиамидных блоков обычно находится в пределах от 300 до 15000, за исключением полиамидных блоков второго типа. Масса M_n простых полиэфирных блоков обычно находится в пределах от 100 до 6000.

Что касается полиэфиров на основе простого эфира и сложного эфира, то они представляют собой сополимеры, имеющие сложные полиэфирные блоки и простые полиэфирные блоки. Как правило, они состоят из гибких простых полиэфирных блоков, которые представляют собой остатки простых полиэфирдиолов, и жестких сегментов (сложных полиэфирных блоков), которые обычно образуются в результате взаимодействия по меньшей мере одной дикарбоновой кислоты с по меньшей мере одной удлиняющей цепь короткой диольной единицей. Сложные полиэфирные блоки и простые полиэфирные блоки обычно связаны сложноэфирными связями, образующимися в результате взаимодействия кислотных функциональных групп кислоты с функциональными ОН-группами простого полиэфирдиола. Короткий удлиняющий цепь диол может быть выбран из группы, состоящей из неопентилгликоля, циклогександиметанола и алифатических гликолей формулы $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, в которой n означает целое число, варьирующее в пределах от 2 до 10. Преимущественно дикислоты представляют собой ароматические дикарбоновые кислоты, имеющие от 8 до 14 атомов углерода. До 50 мол.% дикарбоновых ароматических кислот может быть заменено по меньшей мере одной другой дикарбоновой ароматической кислотой, имеющей от 8 до 14 атомов углерода, и/или до 20 мол.% может быть заменено дикарбоновыми алифатическими кислотами, имеющими от 2 до 12 атомов углерода.

В качестве примеров дикарбоновых ароматических кислот могут быть упомянуты терефталевая, изофталевая, дибензойная, нафталиндикарбоновые кислоты, 4,4'-дифенилендикарбоновая кислота, бис(п-карбоксифенил)метановая кислота, этиленбис(п-бензойная кислота), 1,4-тетраметиленбис(п-оксibenзойная кислота), этиленбис(пара-оксibenзойная кислота) и 1,3-триметиленбис(п-оксibenзойная кислота). В качестве примеров гликолей могут быть упомянуты этиленгликоль, 1,3-триметиленгликоль, 1,4-тетраметиленгликоль, 1,6-гексаметиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, 1,8-октаметиленгликоль, 1,10-декаметиленгликоль и 1,4-циклогексилэндиметанол. Сополимеры, имеющие сложные полиэфирные блоки и простые полиэфирные блоки, представляют собой, например, сополимеры, имеющие простые полиэфирные блоки, производные от полиэфирдиолов, таких как полиэтиленгликоль (ПЭГ), полипропиленгликоль (ППГ) или политетраметилен гликоль (ПТМГ), звенья дикарбоновых кислот, таких как терефталевая кислота, и гликолевые (этандиоловые) или 1,4-бутандиоловые звенья. В результате соединения цепей простых полиэфиров и дикислот образуются гибкие сегменты, а в результате соединения гликоля или бутандиола с дикислотами образуются жесткие сегменты сополиэфира на основе простого эфира и сложного эфира. Такие сополиэфиры описаны в патентах EP 402883 и EP 405227. Такие полиэфиры на основе простого эфира и сложного эфира являются термопластичными эластомерами. Они могут содержать пластификаторы.

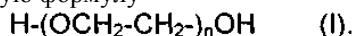
Полиэфиры на основе простого эфира и сложного эфира могут быть приобретены, например, у Du Pont Company под торговой маркой Hytrel®.

Что касается полиуретанов, то они состоят в основном из гибких простых полиэфирных блоков, которые обычно представляют собой остатки полиэфирдиолов, и из жестких блоков (полиуретанов), которые могут быть образованы в результате взаимодействия по меньшей мере одного диизоцианата с по меньшей мере одним коротким диолом. Короткие удлиняющие цепь диолы могут быть выбраны из гликолей, упомянутых выше при описании простых полиэфиров. Полиуретановые блоки и простые поли-

эфирные блоки связаны связями, образующимися в результате взаимодействия изоцианатных функциональных групп с функциональными ОН-группами полиэфирдиола.

Термопластичные полиуретаны могут быть приобретены, например, у Elastogran GmbH под торговым наименованием Elastollan® или у Dow Chemical Company под торговым наименованием Pellethane®.

Полиэтиленгликоли имеют общую формулу



Полиэтиленгликоли коммерчески доступны в широких пределах молекулярной массы и вязкости. В зависимости от молекулярной массы полиэтиленгликоли могут быть жидкими или твердыми. Полиэтиленгликоли, применяемые в настоящем изобретении, обычно имеют среднемассовую молекулярную массу от 100 до 2000 г/моль, и более предпочтительно от 150 до 700 г/моль. Подходящие полиэтиленгликоли могут быть приобретены, например, у Dow Chemical Company или BASF под торговыми наименованиями Carbowax® и Pluriol E®.

Фторполимерами, пригодными для использования в настоящем изобретении в качестве уплотняющих добавок, могут быть, например, полимеры винилиденфторида ($\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$) и/или сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_3$). Хотя сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена не обладают свойствами эластомеров, их обычно называют «фторэластомерами». Содержание сомономера гексафторпропилена во фторэластомере обычно находится в пределах от 30 до 40 мас.%. Фторполимерами, пригодными для использования в настоящем изобретении в качестве уплотняющих добавок, являются, например, коммерчески доступные под торговыми наименованиями Dynamar®, Viton® и Kynar® от Dyneon, DuPont-Dow Elastomers или Atofina.

Для ротоформования обычно используют полиэтилены, полученные с использованием катализатора Циглера-Натта или металлоценового катализатора, или каталитических систем на основе поздних переходных металлов. Можно также использовать другие материалы, такие как, например, полипропилен. Предпочтительно используют линейный полиэтилен низкой плотности, как описано, например, в "Some new results on rotational molding of metallocene polyethylenes", D. Annechini, E. Takacs and J. Vlachopoulos, ANTEC, vol. 1, 2001.

Предпочтительным полиолефином, используемым в композиции настоящего изобретения, является гомо- или сополимер этилена, полученный с использованием катализатора, содержащего металлоцен на носителе диоксид кремния/алюмоксан. Более предпочтительно, металлоценовый компонент представляет собой этилен-бис-тетрагидроинденил-цирконий-дихлорид, или бис-(н-бутилциклопентадиенил)цирконий-дихлорид, или дихлор(диметилсилилен)бис(2-метил-4-фенилинденил-иден)цирконий-дихлорид. Наиболее предпочтительным металлоценовым компонентом является этилен-бис-тетрагидроинденил-цирконий-дихлорид.

В данном описании термин "сополимер" относится к продукту полимеризации одного мономера и одного или более сомономеров. Предпочтительно, мономер и один или более сомономеров являются альфа-олефинами, имеющими от двух до десяти атомов углерода, причем мономер и сомономер(ы) представляют собой разные альфа-олефины. Более предпочтительно мономер представляет собой либо этилен, либо пропилен, а один или более сомономеров представляют собой альфа-олефины с числом атомов углерода от двух до восьми. Наиболее предпочтительно мономером является этилен, а сомономером является либо 1-бутен, либо 1-гексен.

Индекс расплава полиэтиленовой или полипропиленовой смолы, предпочтительно используемой в настоящем изобретении, обычно соответствует следующим диапазонам:

если полиолефин согласно настоящему изобретению представляет собой гомо- или сополимер этилена, то его индекс расплава IP2 обычно находится в пределах от 0,1 до 25 дг/мин, предпочтительно в пределах от 0,5 до 15 дг/мин, и наиболее предпочтительно в пределах от 1,5 до 10 дг/мин. IP2 измеряют согласно ASTM D 1283 при температуре 190°C и нагрузке 2,16 кг;

если полиолефин согласно настоящему изобретению представляет собой гомо- или сополимер пропилена, его индекс текучести расплава (ИТР) обычно находится в пределах от 0,1 до 40 дг/мин, предпочтительно в пределах от 0,5 до 30 дг/мин и наиболее предпочтительно в пределах от 1 до 25 дг/мин. ИТР измеряют согласно ASTM D 1283 при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг.

Для гомо- и сополимеров этилена, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, плотность обычно находится в пределах от 0,910 до 0,975 г/мл, предпочтительно в пределах от 0,915 до 0,955 г/мл и наиболее предпочтительно в пределах от 0,925 до 0,945 г/мл. Плотность измеряют согласно ASTM D 1505 при 23°C.

Полиолефины согласно настоящему изобретению могут также иметь би-или мультимодальное молекулярно-массовое распределение, то есть они могут представлять собой смесь двух или более полиолефинов с разными молекулярно-массовыми распределениями, которые могут быть смешаны либо физическими, либо химическими способами, то есть могут быть получены последовательно в двух или более реакторах.

Полидисперсность D полиолефинов, используемых в настоящем изобретении, определяется как соотношение M_w/M_n , т.е. отношение среднемассовой молекулярной массы M_w к среднечисленной моле-

кулярной массе M_n . Полидисперсность находится в пределах от 2 до 20, предпочтительно от 2 до 8, более предпочтительно меньше или равна 5 и наиболее предпочтительно меньше или равна 4, причем последний диапазон обычно связан с предпочтительными полиэтиленовыми смолами, полученными с использованием металлоценов.

Полиолефины согласно настоящему изобретению могут также содержать другие добавки, такие как, например, антиоксиданты, кислотные поглотители, антистатические добавки, наполнители, добавки, улучшающие скольжение, или добавки, препятствующие слипанию.

Когда в качестве исходного материала используют полиолефиновую композицию, эта композиция содержит

от 50 до 99 мас.% первого полиолефина, предпочтительно полиэтилена;

от 1 до 50 мас.% второго полимера, который отличается от уплотняющей добавки и который предпочтительно выбран из группы, включающей полиамид, сополиамид, второго полиолефин, отличающийся от первого полиолефина, сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА), сополимеры этилена и винилового спирта (СЭВС), полистирол, поликарбонат и поливинилхлорид (ПВХ).

Можно также применять полиолефин, содержащий уплотняющую добавку, в виде одного или более слоев в многослойном ротоформованном изделии с другими слоями, содержащими полимер, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из полиамида, сополиамида, второго полиолефина, отличающегося от первого полиолефина, сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА), сополимеров этилена и винилового спирта (СЭВС), полистирола, поликарбоната и поливинилхлорида (ПВХ).

Один или более УФ-стабилизаторов могут быть выбраны из любых УФ-стабилизаторов, известных в данной области. Предпочтительными УФ-стабилизаторами являются светостабилизаторы на основе пространственно затрудненных аминов (HALS). Коммерчески доступные примеры HALS включают Chimassorb® 944, Tinuvin® 622 или Tinuvin® 783 от Ciba Specialty Chemicals.

Неожиданно было обнаружено, что добавление от 0,001 до 1 мас.% уплотняющей добавки улучшает технологические свойства полиолефинов при ротоформовании тем, что они модифицируют протекающие процессы спекания и уплотнения.

Использование уплотняющей добавки согласно настоящему изобретению приводит к сокращению времени цикла по меньшей мере на 10%, предпочтительно по меньшей мере на 20%. Для получения одного и того же количества пузырей в ротоформованных изделиях максимальная внутренняя температура воздуха (FIAT) может быть снижена по меньшей мере на 10°C.

Еще более неожиданно было обнаружено, что дополнительное добавление от 0,025 до 0,500 мас.%, одного или более УФ-стабилизаторов в композицию, описанную выше, содержащую от 0,001 до 1 мас.%, уплотняющей добавки, дополнительно улучшает технологические свойства полиолефина при ротоформовании.

Считается, что существует синергизм между уплотняющей добавкой и УФ-стабилизатором, и поэтому предпочтительно использовать их оба.

При ротоформовании предварительно отмеренное количество полимера помещают в одну половину формы, форму закрывают и затем нагревают до тех пор, пока полимер не расплавится. Форму вращают так, чтобы получить равномерное распределение полимера в форме. Форму можно вращать либо моноаксиально, либо биаксиально, однако наиболее предпочтительным является биаксиальное вращение, то есть одновременное вращение вокруг двух перпендикулярных осей. На следующей стадии форму охлаждают, открывают, и сформованное изделие извлекают из формы.

Цикл ротоформования включает три основные стадии, каждая из которых оказывает сильное влияние на время цикла и свойства произведенного таким способом изделия. Эти три стадии включают

спекание или коалесценцию,
уплотнение или удаление пузырей, и
кристаллизацию.

Это иллюстрируется на фиг. 1, на которой представлена температура воздуха в форме, выраженная в градусах Цельсия, как функция времени, выраженного в минутах, на протяжении примерного цикла формования. Первый изгиб на кривой, отмеченный как точка А, означает начало спекания или коалесценции (слипания) полимерных частиц. Спекание в настоящей заявке означает коалесценцию полимерных частиц. Следующий изгиб на кривой, отмеченный как точка В, означает начало процесса уплотнения расплавленного полимера. Уплотнение в настоящей заявке означает удаление пузырей. Везде в этой заявке спекание и уплотнение рассматриваются как два отдельных процесса, которые варьируют независимо в соответствии с параметрами ротоформования и свойствами смолы.

Точка С на кривой представляет максимальную внутреннюю температуру воздуха (FIAT), после которой следует точка D, которая означает начало процесса кристаллизации. Точка Е связана со временем, при котором ротоформованное изделие полностью отверждено и начинает отделяться от стенок формы. Точка F означает открытие формы, то есть конец цикла ротоформования.

Настоящее изобретение относится главным образом к модификации поведения полимера в фазах спекания (коалесценции) и уплотнения (удаления пузырей) цикла ротоформования и цикла формования заливкой с медленным вращением формы. Спекание измеряют способом, описанным, например, Belle-

humeur et al. (C.T. Bellehumeur, M.K. Bisaria, J. Vlachopoulos, Polymer Engineering and Science, 36, 2198, 1996). Уплотнение и образование пузырей обсуждалось Kontopoulou et al. (M. Kontopoulou, E. Takacs, J. Vlachopoulos, Rotation, 28, January 2000). В процессе плавления происходит захват воздуха с образованием воздушных карманов или пузырей, что приводит к замедлению образования гомогенного расплава, а также влияет на эстетические и/или механические свойства готового продукта.

Для настоящего изобретения использовали камеру с прибором с зарядовой связью (ПЗС) для определения свойств порошков полиолефина в ходе цикла ротоформования или в ходе моделирования спекания и/или уплотнения.

Примеры

Характеристики протекания процесса анализировали с использованием мегапиксельного ПЗС с прогрессивной разверткой с буферизацией столбцов («интерлайн»), с расположенными на том же чипе цепями, коммерчески доступного от Kodak. Он имеет следующие характеристики:

архитектура: «интерлайн» ПЗС, прогрессивная построчная развертка

количество пикселей: 1000(H) × 1000(V)

размер пикселя: 7,4 мкм (H) × 7,4 мкм (V)

светочувствительная область: 7,4 мм (H) × 7,4 мм (V)

выходная чувствительность: 12 мкВ/электрон

сигнал насыщения: 40000 электронов

темновой шум: 40 электронов (среднеквадратичное значение)

темновой ток (типичный): < 0,5 нА/см²

динамический диапазон: 60 дБ

квантовая эффективность при 500, 540, 600 нм: 36, 33, 26%

устранение потери четкости изображения: 100X

инерционность изображения: < 10 электронов

размытость изображения: < 0,03%

максимальная скорость передачи данных: 40 МГц/канал (2 канала)

встроенные генераторы импульсов вертикальной развертки

встроенный коррелированный двойной выборочный контроль (CDS)

встроенный электронный затвор.

Высокоэффективный 15-битный (16 бит минус 1 бит для контроля) ПЗС-сенсор с прозрачным управляющим электродом обеспечивает 32768 беззнаковых уровней серого, дает возможность съемки приблизительно 10000 кадров/с и покрывает широкий спектр от 400 до 1000 нм.

Установка камеры, использованная для исследования протекания процессов спекания и уплотнения, иллюстрируется на фиг. 2, где представлены ПЗС-камера (1), ИК-зонд (2), компьютер (3), нагревательная система (4) и кольцевая система освещения (5). Типичный пример спекания показан на фиг. 3, и типичный пример уплотнения или удаления пузырей показан на фиг. 4.

Прогрессирующее исчезновение пузырей как функция времени и температуры четко и мгновенно отслеживается. В дополнение к визуальному аспекту компьютер мгновенно выдает совокупность параметров, полученных в результате анализа изображений. Эти параметры приведены в табл. I.

Таблица I

Параметр	Единица	Описание
Пример	-	Номер изображения
t	мин	Время изображения
T	°C	ИК температура образца
N	-	Количество пузырей на изображении
Na	мм ⁻²	Количество пузырей на мм ²
A	мкм ²	Общая площадь, покрытая пузырями
Aa	-	Процент общей площади изображения, покрытой пузырями
D _{av}	мкм	Среднее расстояние между двумя пузырями
S	мкм ²	Средняя площадь одного пузыря
Cr	мкм	Периметр одного пузыря, рассчитанный из интеграла Крофтона
D _{eq}	мкм	Эквивалентный диаметр одного пузыря
L	мкм	Наибольшая сторона одного пузыря
W	мкм	Наименьшая сторона одного пузыря
LO	градус	Ориентация наибольшей стороны
WO	градус	Ориентация наименьшей стороны

Среднее расстояние между пузырями D_{av} определяют как $D_{av}=4(1-Aa)/S_v$, где $S_v = 4\pi (D_{eq}/2)^2 Aa/((4\pi/3) (D_{eq}/2)^3)$, где эквивалентный диаметр D пузыря определяют из расчета средней поверхности одного пузыря S по уравнению $S = 4\pi (D_{eq}/2)^2$.

Основные типы полиэтилена поставляют в виде гранул. Эти гранулы размалывают при 40-80°C на промышленном перемалывающем оборудовании, например на машине Wedco серии SE, до порошка с размером частиц от 100 до 800 мкм. Уплотняющую добавку или смесь уплотняющих добавок и УФ-стабилизатор или смесь УФ-стабилизаторов добавляют к порошку в промышленном смесителе.

Irganox® B 215 представляет собой смесь Irgafos® 168 и Irganox® 1010 и поставляется Ciba Specialty Chemicals. Tinuvin® 783 представляет собой УФ-стабилизатор, поставляемый Ciba Specialty Chemicals. Cyasorb THT® 4611 и Cyasorb THT® 4802 представляют собой УФ-стабилизаторы, поставляемые Cytec Industries. Pebax® MV 1074 SN01 является блок-сополимером простого полиэфира и полиамида, поставляемым Atofina.

Примеры 1 и 2 и сравнительные примеры А и В.

Полиэтилен, использованный для примеров 1 и 2 и сравнительных примеров А и В, представлял собой мономодальный полиэтилен с ИР2 8,0 дг/мин и плотностью 0,934 г/мл. Он был произведен с использованием нанесенной металлоценовой каталитической системы. Он поставляется Atofina под торговым наименованием Finascene® M3582.

Уплотняющие добавки, УФ-стабилизаторы и другие добавки приведены в табл. II вместе с их соответствующими количествами.

Образцы оценивали на 10-литровой канистре, изготовленной ротоформованием с использованием промышленного оборудования для ротоформования. Во всех случаях максимальная внутренняя температура воздуха (PIAT) составляла 210°C.

Влияние блок-сополимера простого полиэфира и полиамида, в качестве которого здесь применяли Pebax® MV 1074 SN01, и сочетания блок-сополимера простого полиэфира и полиамида и УФ-стабилизатора, в качестве которого здесь применяли Tinuvin® 783, проявилось в радикальном улучшении плотности, то есть в извлечении пузырей, приводящем к большему сокращению количества пузырей на мм² в ротоформованных изделиях.

Таблица II

	Сравнит. пример А	Сравнит. пример В	Пример 1	Пример 2
ИР2 (дг/мин)	8,0	8,0	8,0	8,0
Плотность (г/мл)	0,934	0,934	0,934	0,934
Irganox® B 215 (млн ⁻¹)	1500	1500	1500	1500
Стеарат цинка (млн ⁻¹)		1500	1500	1500
Pebax® MV 1074 SN01 (млн ⁻¹)			1500	1500
Tinuvin® 783 (млн ⁻¹)				2000
Число пузырей (мм ⁻²)	1,86	1,52	0,74	0,45

В табл. II ясно представлен дополнительный эффект от применения сочетания уплотняющей добавки и УФ-стабилизатора.

Примеры 3-6 и сравнительные примеры С и D.

Полиэтилен, использованный для примеров 3-6 и сравнительных примеров С и D, представлял собой мономодальный полиэтилен с ИР2 8,0 дг/мин и плотностью 0,934 г/мл. Он был произведен с использованием нанесенной металлоценовой каталитической системы. Он поставляется Atofina под торговым наименованием Finathene® ER2296. Технологические средства, УФ-стабилизаторы и другие добавки представлены в табл. III вместе с соответствующими их количествами.

Таблица III

	Сравн. пример С	Сравн. пример D	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6
ИР2 (дг/мин)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Плотность (г/мл)	0,940	0,940	0,940	0,940	0,940	0,940
Irganox® В 215 (млн ⁻¹)	1500	1500	1500	1500	1500	
Стеарат цинка (млн ⁻¹)		1500	1500	1500	1500	1500
Ревах® MV1074 (млн ⁻¹)		1500	1500	1500	1500	1500
Tinuvin® 783 (млн ⁻¹)				1500		
Cyasorb ТНТ® 4802 (млн ⁻¹)					1000	
Cyasorb ТНТ® 4611 (млн ⁻¹)						1000

Примеры 3-6 и сравнительные примеры С и D анализировали в отношении уплотнения с использованием установки с ПЗС-камерой, устройство которой уже описано в данном изобретении.

Результаты примеров 3-6 и сравнительные результаты примеров С и D показаны на фиг. 5 и 6, где представлено количество пузырей N_a на мм² как функция температуры по Цельсию. Очевидно, что добавление блок-сополимера простого полиэфира и полиамида сильно улучшает технологичность полиэтилена, допуская более низкие температуры переработки для осуществления удаления пузырей.

Добавление блок-сополимер простого полиэфира и полиамида вместе с УФ-стабилизатором еще более улучшает технологичность полиэтилена.

Время спекания в примере 3 и сравнительном примере С определяли согласно способу, описанному Bellehumeur et al. (СТ. Bellehumeur, М.К. Bisaria, J. Vlachopoulos, Polymer Engineering and Science, 36, 2198, 1996). Для сравнительного примера С было определено время спекания 520 секунд, а для примера 3 - 340 с, что вновь показало, что добавление блок-сополимера простого полиэфира и полиамида улучшает технологичность при применении в рототормовании путем снижения продолжительности цикла.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение блок-сополимера простого полиэфира и полиамида в качестве компонента уплотняющей добавки в полиолефиновой композиции при ротационном формовании или формовании полых изделий заливкой с медленным вращением формы, причем полиолефиновая композиция, по существу, состоит из:

(а) от 99 до 99,999 мас.%

(1) полиолефина или

(2) полиолефиновой композиции, содержащей от 50 до 99 мас.% первого полиолефина и от 1 до 50 мас.% второго полимера, который отличается от уплотняющей добавки;

(б) от 0,001 до 1 мас.% уплотняющей добавки, содержащей блок-сополимер простого полиэфира и полиамида,

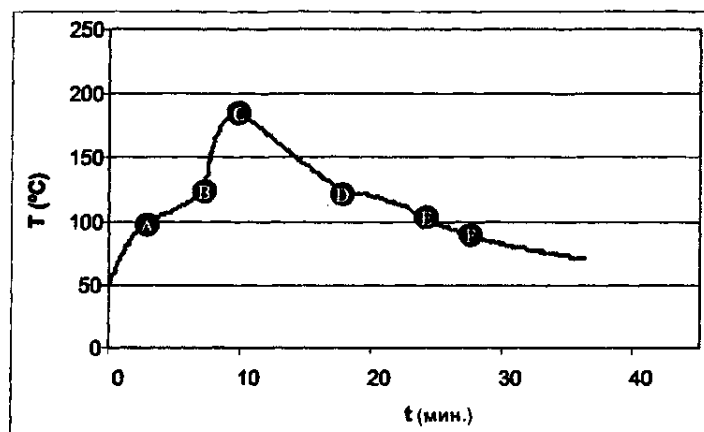
(в) возможно, от 0,025 до 0,500 мас.% одного или более УФ-стабилизатора.

2. Применение блок-сополимера по п.1, где уплотняющая добавка представляет собой смесь блок-сополимера простого полиэфира и полиамида в качестве основного компонента с второстепенным компонентом, выбранным из группы, состоящей из фторполимера, термопластичного полиуретана, полиэфира на основе простого эфира и сложного эфира, и полиэтиленгликоля.

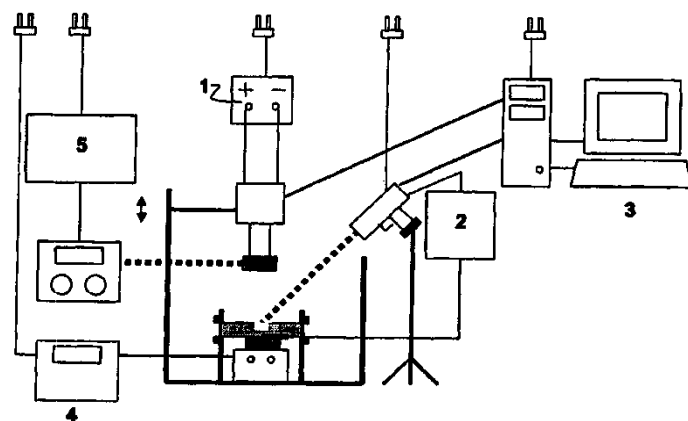
3. Применение блок-сополимера по п.2, где полиолефин представляет собой гомо- или сополимер этилена или пропилена.

4. Применение блок-сополимера по п.3, где полиолефин представляет собой гомо- или сополимер этилена, полученный с использованием металлоценовой каталитической системы.

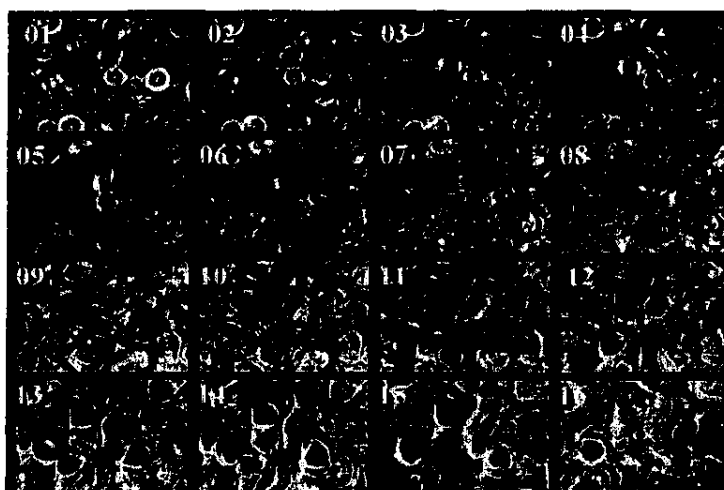
5. Изделие, полученное ротационным формованием или формованием полых изделий заливкой с медленным вращением формы с применением блок-сополимера простого полиэфира и полиамида по любому из пп.1-4.



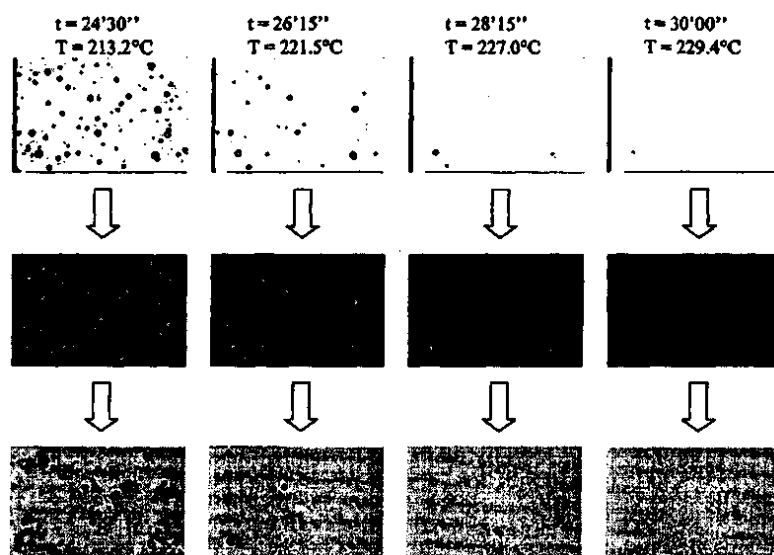
Фиг. 1



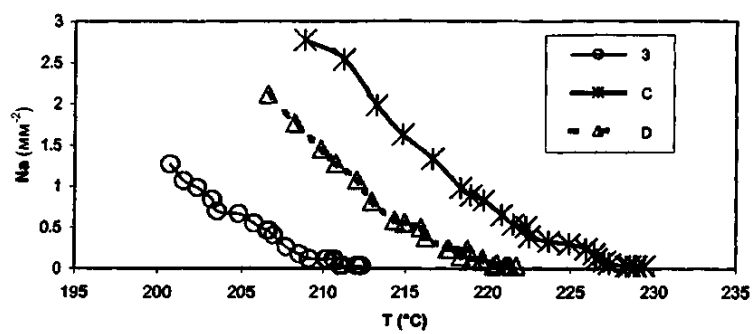
Фиг. 2



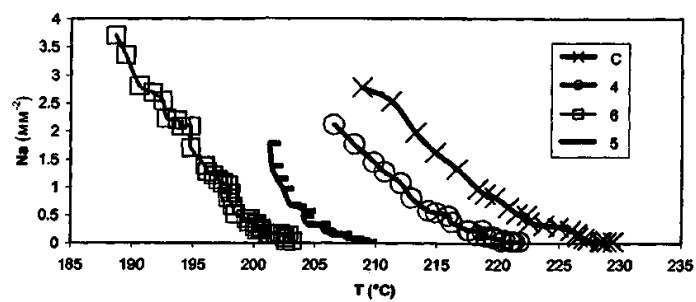
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2