



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2005117963/04, 03.11.2003**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.11.2003(30) Конвенционный приоритет:
08.11.2002 EP 02405964.4(43) Дата публикации заявки: **20.01.2006**(45) Опубликовано: **10.07.2009** Бюл. № 19(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 9907790 A, 18.02.1999. EP 0705880 A1, 10.04.1996. WO 9801503 A1, 15.01.1998. US 4534799 A, 13.08.1985. RU 2189401 C2, 20.09.2002.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **08.06.2005**(86) Заявка РСТ:
EP 03/12204 (03.11.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/041721 (21.05.2004)Адрес для переписки:
**101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, ЕВРОМАРКПАТ, пат.пов.
И.А.Веселицкой, рег. № 11**

(72) Автор(ы):

**МОАД Грейм (AU),
САЙМОН Джорж Филип (AU),
ДИН Кэтрин Мари (AU),
ЛИ Гуосинь (AU),
МЕЙЯДАНН Рошан Тиррел Антон (AU),
ПФЭНДНЕР Рудольф (DE),
ВЕРМТЕР Хендрик (DE),
ШНАЙДЕР Армин (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**ПОЛИМЕРС ОСТРЕЙЛИА ПТИ.
ЛИМИТЕД (AU)**

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу приготовления полиолефинового нанокompозита, который включает смешение в расплаве смеси полиолефина, наполнителя и неионогенного поверхностно-активного вещества. Техническая задача - разработка способа, осуществление которого позволяет получать нанокompозиты с улучшенными свойствами и использовать природный наполнитель, который перед применением не модифицируют. Предложен способ приготовления полиолефинового

нанокompозита, который включает смешение в расплаве смеси полиолефина, наполнителя, представляющего собой природный или синтетический филлосиликат или их смесь, или слоистый гидрокарбонат и неионогенного поверхностно-активного вещества, такого как сорбитановый сложный эфир, диметилсилоксан-этиленоксидный или поли(метилметакрилат)-поли(оксиэтиленовый) блоксополимер. Заявлены также варианты полученного заявленным способом полиолефинового нанокompозита и изделия из него. 4 н. и 13 з.п. ф-лы, 12 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 81/00 (2006.01)*B32B 3/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005117963/04, 03.11.2003**(24) Effective date for property rights:
03.11.2003(30) Priority:
08.11.2002 EP 02405964.4(43) Application published: **20.01.2006**(45) Date of publication: **10.07.2009 Bull. 19**(85) Commencement of national phase: **08.06.2005**(86) PCT application:
EP 03/12204 (03.11.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/041721 (21.05.2004)

Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
EVROMARKPAT, pat.pov. I.A.Veselitskoj, reg.
№ 11**

(72) Inventor(s):

**MOAD Grejm (AU),
SAJMON Dzhorzh Filip (AU),
DIN Kehtrin Mari (AU),
LI Guosin' (AU),
MEJJaDANN Roshan Tirrel Anton (AU),
PFEhNDNER Rudol'f (DE),
VERMTER Khendrik (DE),
ShNAJDER Armin (DE)**

(73) Proprietor(s):

POLIMERS OSTREJLIA PTI. LIMITED (AU)**(54) METHOD OF PREPARING POLYOLEFIN NANOCOMPOSITES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of preparing polyolefin nanocomposite includes mixing in melt mixture of polyolefin, filling agent and non-ionogenic surface-active substance. Claimed is method of preparing polyolefin nanocomposite, which includes mixing in melt mixture of polyolefin, filling agent representing natural or synthetic phyllosilicate or their mixture, or layered hydrocarbonate and non-

ionogenic surface-active substance, such as sorbitan ester, dimethylsiloxane-ethyleneoxide or poly(methylmethacrylate)-poly(oxyethylene) blockcopolymer. Also claimed are versions of obtained by claimed method polyolefin nanocomposite and products from it.

EFFECT: nanocomposites with improved properties and possibility to use natural filling agent which is not modified before application.

17 cl, 12 tbl, 11 ex

Настоящее изобретение относится к новому способу приготовления полиолефинового нанокompозита, который включает смешение в расплаве смеси полиолефина, наполнителя и неионогенного поверхностно-активного вещества. Еще один вариант выполнения настоящего изобретения состоит в применении
5 неионогенного поверхностно-активного вещества для интеркаляции и расслаивания наполнителя и диспергирования наполнителя в полиолефиновой матрице с получением нанокompозита. Другой вариант выполнения настоящего изобретения представляет собой нанокompозит, включающий: а) полиолефин, который
10 чувствителен к окислительной, термической или вызванной действием света деструкции, б) наполнитель, в) неионогенное поверхностно-активное вещество и г) добавку, выбранную из группы, включающей фенольные антиоксиданты, светостабилизаторы, стабилизаторы для переработки, пигменты, красители, пластификаторы, агенты, улучшающие совместимость, добавки, повышающие
15 ударную прочность, тиксотропные добавки, добавки, содействующие разравниванию, акцепторы кислот и пассиваторы металлов или их смеси.

Существует много современной литературы, посвященной органическим/неорганическим нанокompозитам на основе глин или слоистых
20 силикатов, таких как монтмориллонит, и синтетических полимеров. Полиолефиновые нанокompозиты готовят из модифицированных органическими добавками глин. Используемые глины обычно модифицируют длинноцепочечными алкил- или диалкиламмониевыми ионами или аминами, или в нескольких случаях другими
ониевыми ионами, подобными, например, фосфониевому. Аммониевые
25 ионные/аминовые добавки обычно интеркалируют в структуру глины отдельной стадией интеркаляции.

Эти обычные модифицированные органическими добавками глины обладают рядом недостатков, когда их используют для приготовления полиолефиновых
30 нанокompозитов. Аммониевые соли термически нестабильны при температурах, создаваемых при переработке полиолефинов, или в ином случае в условиях переработки могут проявлять реакционную способность. Глины не могут быть непосредственно диспергированы в промышленных полиолефинах с получением
стабильных нанокompозитов, хотя и имеются несколько сообщений от том, что такие
35 модифицированные органическими добавками глины могут быть непосредственно диспергированы в полиолефинах с получением нанокompозитов интенсивным смешением. Однако расслоенные структуры, получаемые этим путем, обычно считают нестабильными и способными дезагрегироваться во время последующих операций
40 переработки в расплаве, подобных, например, литью под давлением.

Таким образом, приготовление полиолефиновых нанокompозитов переработкой в расплаве требует применения дополнительной добавки, чаще всего полипропилена с привитым малеиновым ангидридом, который в практических примерах содержится в качестве одного из главных компонентов конечного продукта.

45 A.Okada и др. в Macromolecules 1997, 30, 6333-6338 или в US 5973053 пишут, что полипропиленовый нанокompозит образуется, когда глину, предварительно модифицированную октадециламмониевыми солями, компаундируют с полипропиленом в присутствии полиолефиновых олигомеров, содержащих полярную функциональную группу, например полипропилена с привитым малеиновым
50 ангидридом.

В US 5939184 описано образование полипропиленовых нанокompозитов на основе модифицированных алкиламмонием глин и полиолефина или олефинового

сополимера с полярной прививкой, который, как правило, используют в избытке от количества глины.

В WO-A 99/07790 описан нанокомпозитный материал на основе глины, обладающей слоистой структурой и катионообменной емкостью от 30 до 250 мэкв на 100 г, полимерной матрицы и блок-сополимера или привитого сополимера, где блок-сополимер или привитой сополимер включает одно или несколько первых структурных звеньев (А), которые совместимы с глиной, и один или несколько вторых структурных звеньев (В), которые совместимы с полимерной матрицей. Конкретными примерами таких блок-сополимеров являются блок-сополимеры, включающие один полиэтиленоксидный блок (ПЭО) и один полистирольный блок (ПС), один поли-4-винилпиридиновый блок (П4ВП) и один полистирольный блок (ПС), один дендритный полиэтилениминовый блок (денд-Р₈ ПЭИ) и один полистирольный блок (ПС), или мультиблок-сополимер, включающий один дендритный полиэтилениминовый сердцевинный блок (денд₁₆), функционализированный 16 октадецильными группами (блок В, ПЭ-совместимый).

В WO-A 00/34393 описан нанокомпозит полимера/глины, включающий (I) способный перерабатываться в расплаве матричный полимер, (II) слоистый глинистый материал и (III) матричный совместимый с полимером функционализированный олигомер или полимер. Конкретно описанным примером компонента (III) является, в частности, функционализированный аммонием поликапролактон.

В WO-A 01/48080 описаны полиолефиновые нанокомпозиты на основе применения обработанной катионообменом глины и высокомолекулярного подипропилена с привитым малеиновым ангидридом.

В WO-A 01/85831 описаны полиолефиновые нанокомпозиты на основе применения обработанной катионообменом глины и полиолефина с привитым органическим катионом, подобным, например, аммониевому иону.

Применение поли(этиленоксид)-полиэтиленового блок-сополимера при приготовлении полиэтиленового нанокомпозита с низкой плотностью описано В. Liao и др. в Polymer 42, 10007-10011 (2001). О возможности использования таких блоков при приготовлении нанокомпозита в одну стадию эти авторы не упоминают.

WO-A 02/00776 относится к пористой форме для применения в процессе отливки под давлением, причем эту форму изготавливают из полимерного материала, образующего матрицу, в которую предварительно внедряют глину и блок-сополимер или привитой сополимер, где блок-сополимер или привитой сополимер включает одно или несколько первых структурных звеньев (А), которые совместимы с глиной, и одно или несколько вторых структурных звеньев (В), которые совместимы с полимерной матрицей, при изготовлении пористого фильтрующего материала. Конкретно описанным примером такого блок-сополимера является блок-сополимер, включающий один полиэтиленоксидный блок (ПЭО) и один поли(метилметакрилатный) блок (ПММА).

Продукты осуществления этих известных способов приготовления полиолефиновых нанокомпозитов, в которых используют модифицированные органическими веществами (аммоний или амин) глины, не в каждом отношении удовлетворяют высоким требованиям, которым необходимо соответствовать, преимущественно в том, что касается формования полиолефиновых изделий, которые подвергаются окислительной, термической или вызванной действием света деструкции. Другие свойства, представляющие интерес, включают повышенную температуру тепловой деформации, улучшенную антипиреновую способность,

улучшенную газонепроницаемость, улучшенную прочность, улучшенный внешний вид и стабильность размеров.

Следовательно, все еще существует потребность разработать эффективный способ приготовления полиолефиновых нанокомпозитов, осуществление которого
5 обеспечивает достижение представляющих интерес свойств продуктов, которые свободны от упомянутых выше недостатков, и осуществление которого позволяет использовать природный наполнитель, который перед применением не модифицируют.

Следовательно, объектом настоящего изобретения является способ приготовления
10 полиолефинового нанокомпозита, который включает смешение в расплаве смеси: а) полиолефина, б) наполнителя и в) неионогенного поверхностно-активного вещества.

Введение можно производить в любом способном нагреваться контейнере, оборудованном мешалкой, например в закрытом аппарате, таком как пластикатор, смеситель или сосуд с мешалкой. В предпочтительном варианте введение проводят в
15 экструдере или в пластикаторе. Существенного значения не имеет, протекает ли процесс в инертной атмосфере или в присутствии кислорода.

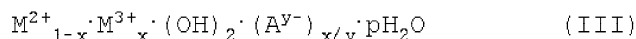
Добавление компонентов (а), (б) и (в) можно производить во всех обычных смесительных машинах, в которых полимер плавят и смешивают с добавками.

Приемлемые машины специалистам в данной области техники известны. Они представляют собой главным образом смесители, пластикаторы и экструдеры. В предпочтительном варианте способ осуществляют в экструдере введением добавки во время переработки. Особенно предпочтительными перерабатывающими устройствами являются одночервячные экструдеры, двухчервячные экструдеры с противовращением
25 и с вращением в одном направлении, экструдеры с планетарными системами шнеков, кольцевые экструдеры и сопластикаторы. Можно также применять машины, оборудованные по меньшей мере одной секцией для удаления газов, к которой может быть подключена система создания вакуума. Подходящие экструдеры и пластикаторы
30 описаны, например, в работе Handbuch der Kunststoffextrusion, том 1, Gmndlagen, под редакцией F.Hensen, W.Knappe, H.Potente, 1989, сс.3-7, ISBN:3-446-14339-4 и том 2, Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7. Так, например, длина шнека составляет от 1 до 60 диаметров шнека, предпочтительно от 35 до 48 диаметров шнека.

Предпочтительная скорость вращения шнека равна от 10 до 600 оборотов в минуту
35 (об/мин), например от 25 до 300 об/мин. Максимальная производительность зависит от диаметра шнека, скорости вращения и выталкивающего усилия. Способ по настоящему изобретению можно также осуществлять при производительности, которая ниже максимальной, варьированием упомянутых параметров или
40 применением взвешивающих устройств, подающих дозированные количества. Если добавляют множество компонентов, их можно предварительно смешивать или вводить по отдельности.

Интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокомпозита, в котором наполнителем является природный или синтетический филлосиликат, или
45 смесь таких филлосиликатов, или слоистый гидроксикарбонат. В предпочтительном варианте наполнитель представляет собой слоистую силикатную глину или слоистый гидроксикарбонат. Особый интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокомпозита, в котором наполнителем служит монтмориллонит,
50 бентонит, бейделлит, слюда, гекторит, сапонит, нонтронит, соконит, вермикулит, ледикит, магадит, кенияит, стевенсит, волконскоит, гидроталькит или их смесь.

Материалы ряда, включающего слоистые гидроксикарбонаты, такие как гидроталькиты, могут быть представлены общей формулой III



где M^{2+} обозначает Mg, Ca, Sr, Zn, Sn и/или Ni,

M^{3+} обозначает Al, В или Bi,

5 A^{y-} обозначает анион, обладающий валентностью у,

у обозначает число от 1 до 4,

х обозначает число от 0 до 0,5, а

р обозначает число от 0 до 20.

Другие примеры приведены, в частности, в DE-A 4106403.

10

A^{y-} в предпочтительном варианте обозначает OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HCO_3^- ,

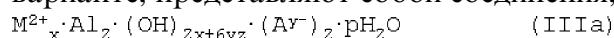
CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(^-\text{OOC}-COO^-)$, $(CHONCOO)_2^{2-}$,

$(CHON)_4CH_2ONCOO^-$, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$,

15

$(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHONCOO^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ или HPO_4^{2-} .

Другие гидроталькиты, которые могут быть использованы в предпочтительном варианте, представляют собой соединения, отвечающие общей формуле IIIa,



20

в которой М обозначает атом по меньшей мере одного металла ряда,

включающего Mg и Zn, предпочтительно Mg, A^{y-} обозначает анион, например, ряда,

включающего CO_3^{2-} , $(^-\text{OOC}-COO^-)$, OH и S^{2-} , где у обозначает валентность аниона, р

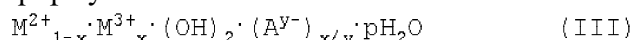
обозначает положительное число, предпочтительно от 0,5 до 15, х и z обозначают

25

положительные числа, причем х в предпочтительном варианте обозначает число от 2

до 6, а z в предпочтительном варианте меньше 2.

Предпочтение отдают соединениям ряда, включающего гидроталькиты общей формулы III

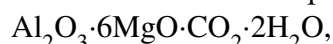


30

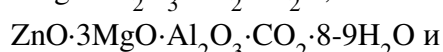
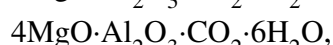
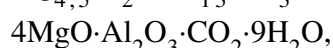
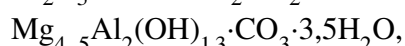
где M^{2+} обозначает Mg или твердый раствор Mg и Zn, A^{y-} обозначает CO_3^{2-} , х

обозначает число от 0 до 0,5, а р обозначает число от 0 до 20.

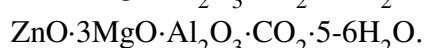
Особенно большое предпочтение отдают гидроталькитам формул



35



40



Интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, в котором неионогенное поверхностно-активное вещество представляет собой линейное неионогенное поверхностно-активное вещество.

45

Аналогичным образом интерес представляет способ приготовления

полиолефинового нанокompозита, в котором неионогенное поверхностно-активное

вещество представляет собой блок или привитой сополимер, содержащий

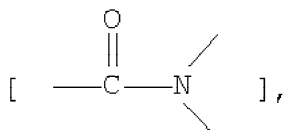
гидрофильный или "глинофильный" и гидрофобный сегменты, которые не содержат

50

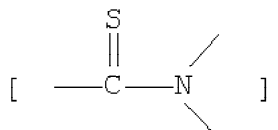
ониевой функциональной группы.

В предпочтительном варианте гидрофильный или "глинофильный" сегмент включает многочисленные полярные группы, такие как простая эфирная [-O-],

амидная



тиоамидная



нитрильная и

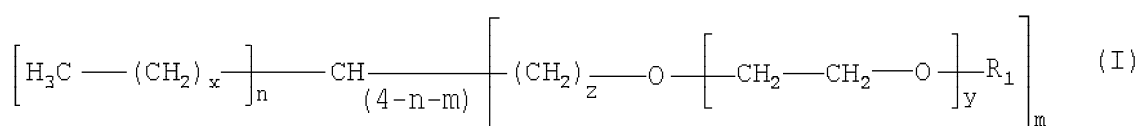
5 гидроксильная в соответствующей близости. Примерами таких блочных привитых компонентов являются поли(этиленоксид), поли(винилпирролидон), полиакриламид, полиакрилонитрил и поли(виниловый спирт).

В предпочтительном варианте гидрофобный сегмент является
10 "полиолефинофильным", характеризующимся способностью смешиваться или совместимостью с полиолефиновой матричной фазой, таким как углеводородный сегмент. По другому варианту гидрофобный сегмент несовместим с полиолефином и включает неагрегирующий материал, такой как фторуглеродный, силоксановый сегмент и низкомолекулярный метакрилат.

15 Особый интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, в котором неионогенное поверхностно-активное вещество представляет собой блок- или привитой сополимер, включающий гидрофильный и гидрофобный сегменты, которые не содержат ониеовой функциональной группы, причем гидрофильный сегмент представляет собой поли(этиленоксидный) блок, а
20 гидрофобным сегментом является разветвленный или неразветвленный полиолефин, фторуглерод, силоксан или низкомолекулярный метакрилат.

Также интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, в котором неионогенное поверхностно-активное вещество
25 представляет собой блок - или привитой сополимер, включающий гидрофильный и гидрофобный сегменты, которые не содержат ониеовой функциональной группы, причем гидрофильный сегмент представляет собой поли(этиленоксидный) блок, а гидрофобным сегментом служит разветвленный или неразветвленный полиолефин.

30 Подобным же образом особый интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, в котором неионогенное поверхностно-активное вещество представляет собой сорбитановый сложный эфир, диметилсилоксан-этиленоксидный блок-сополимер, поли(метилметакрилат)-поли(оксиэтиленовый) блок-сополимер или соединение
35 формулы I



40 в которой
m обозначает 1 или 2,
n обозначает 1 или 2,
x превышает или составляет до 1,
45 у превышает или составляет до 1,
z превышает или составляет до 0, а
R₁ обозначает водородный атом или C₁-C₂₅алкил.

Соединения формулы I являются симметричными или асимметричными. Это
50 означает, что если n обозначает 2, "x" может быть идентичным или отличным от "x" в другом остатке.

Алкил, содержащий до 25 углеродных атомов, представляет собой разветвленный или неразветвленный радикал, например метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил,

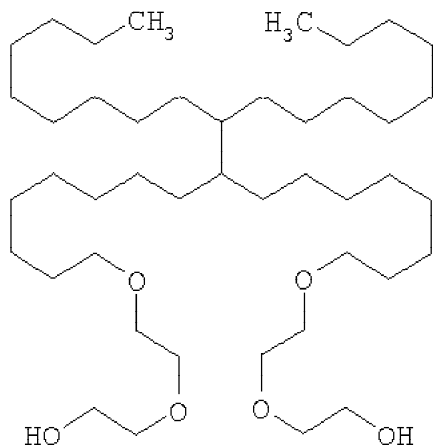
втор-бутил, изобутил, трет-бутил, 2-этилбутил, н-пентил, изопентил, 1-метилпентил, 1,3-диметилбутил, н-гексил, 1-метилгексил, н-гептил, изогептил, 1,1,3,3-тетраметилбутил, 1-метилгептил, 3-метилгептил, н-октил, 2-этилгексил, 1,1,3-триметилгексил, 1,1,3,3-тетраметилпентил, нонил, децил, ундецил, 1-метилундецил, додецил, 1,1,3,3,5,5-гексаметилгексил, тридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, гептадецил или октадецил.

Предпочтительными соединениями формулы I являются линейные полиэтилен-поли(этиленоксидные) блок-сополимеры формулы I, в которой

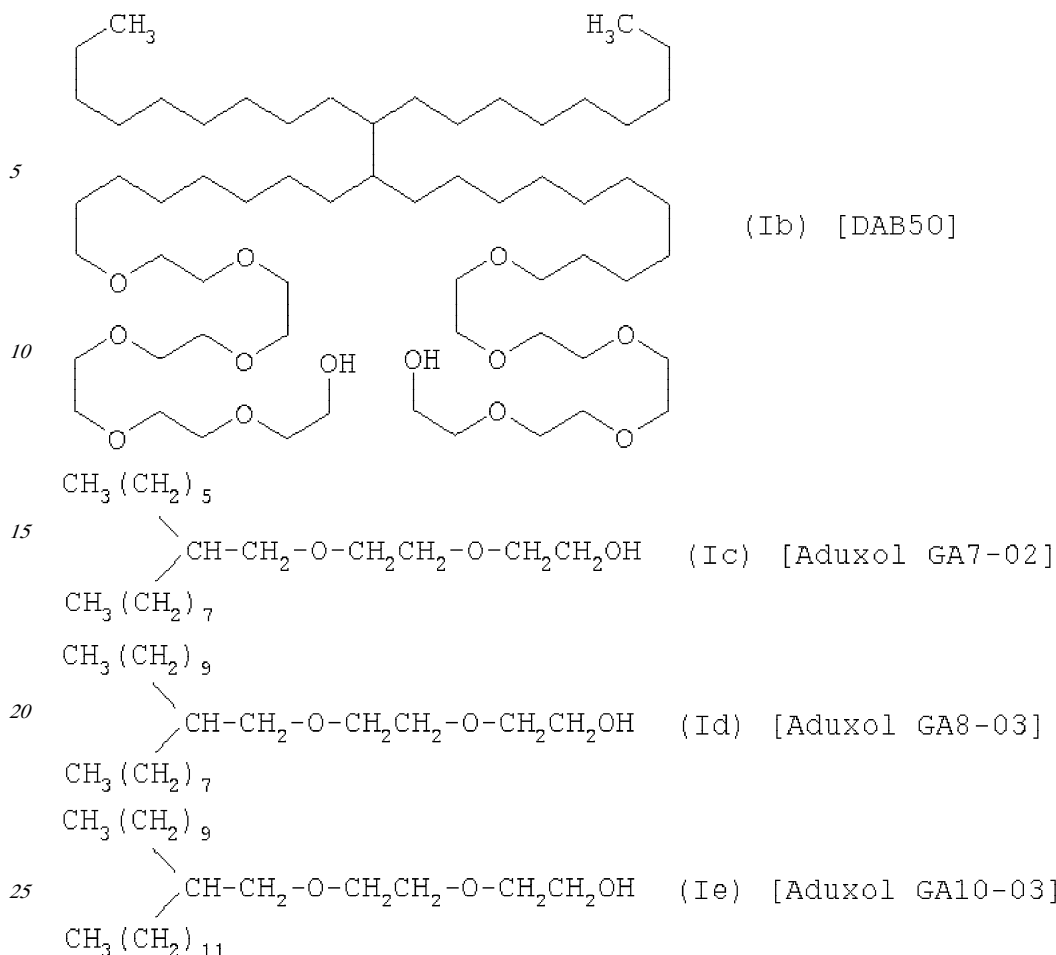
m обозначает 1,
n обозначает 1,
x обозначает от 8 до 50,
y обозначает от 1 до 32,
z обозначает 0, а
R₁ обозначает водородный атом.

Многие из этих предпочтительных линейных полиэтилен-поли(этиленоксидных) блок-сополимеров технически доступны наподобие, например, полиэтилен-поли(этиленоксидному) блок-сополимеру фирмы Aldrich с Mw 1400 (x в среднем составляет 50; y в среднем составляет 15); полиэтилен-поли(этиленоксидному) блок-сополимеру фирмы Aldrich с Mw 875 (x в среднем составляет 50; y в среднем составляет 4); полиэтилен-поли(этиленоксидному) блок-сополимеру фирмы Aldrich с Mw 920 (x в среднем составляет 32; y в среднем составляет 10); полиэтилен-поли(этиленоксидному) блок-сополимеру фирмы Aldrich с Mw 575 (x в среднем составляет 33; y в среднем составляет 2-3); продукту Nafol 1822+2EO (x в среднем составляет 20; y в среднем составляет 2).

Особенно предпочтительными соединениями формулы I являются полиэтилен-поли(этиленоксидные) блок-сополимеры формулы I, такие как, например, соединения формулы Ia, Ib, Ic, Id или Ie, которые доступны в соответствии с известными из литературы методами, обозначенные как DAB25, DAB50, Aduxol GA7-02, Aduxol GA8-03 и Aduxol GA10-03.



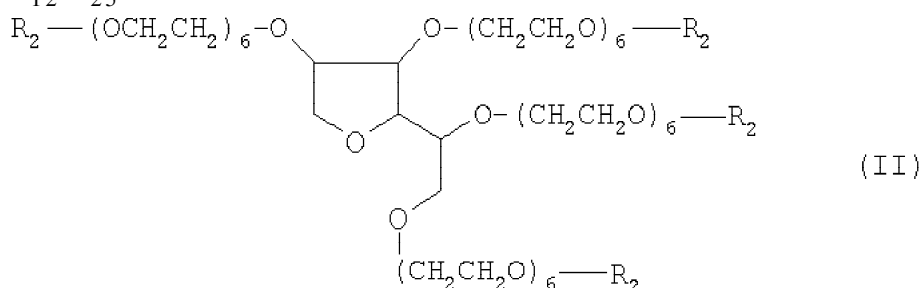
(Ia) [DAB25]



Предпочтительные сорбитановые сложные эфиры представляют собой сложные эфиры сорбита или оксиэтилированного сорбитана и C₁₂-C₂₅ карбоновой кислоты.

Примерами C₁₂-C₂₅ карбоновых кислот являются лауриновая кислота, олеиновая кислота, пальмитиновая кислота и стеариновая кислота. Сложные эфиры этих карбоновых кислот и сорбита технически доступны на фирме Fluka (Швейцария) как продукты Span 20 (RTM) [сорбитанмонолаурат], Span 40 (RTM) [сорбитанмонопальмитат], Span 60 (RTM) [сорбитанмоностеарат], Span 65 (RTM) [сорбитантристеарат], Span 80 (RTM) [сорбитанмоноолеат] и Span 85 (RTM) [сорбитантриолеат].

Предпочтительный сложный эфир оксиэтилированного сорбитана и C₁₂-C₂₅ карбоновой кислоты представляет собой, например, соединение формулы II



в которой R₂ обозначает C₁₂-C₂₅ алканоил или C₁₂-C₂₅ алкеноил.

Алканоил, содержащий от 12 до 25 углеродных атомов, представляет собой разветвленный или неразветвленный радикал, например додеканоил, тридеканоил, тетрадеканоил, пентадеканоил, гексадеканоил, гептадеканоил, октадеканоил, эйкозаноил или докозаноил. Предпочтение отдают алканоилу, содержащему от 14

до 18 углеродных атомов. Особое предпочтение отдают октадеcanoилу (стеароилу).

Алкеноил, содержащий от 12 до 25 углеродных атомов, представляет собой разветвленный или неразветвленный радикал, включающий одну или несколько углерод-углеродных двойных связей, например додеcanoил, тридеcanoил, тетрадеcanoил, пентадеcanoил, гексадеcanoил, гептадеcanoил или октадеcanoил. Предпочтение отдают алкеноилу, содержащему от 14 до 18 углеродных атомов. Особое предпочтение отдают октадеценилу (олеилу).

Особенно интересные фторуглероды представляют собой, например, полуфторированные поверхностно-активные вещества наподобие, например, фторсодержащих поверхностно-активных веществ Du Pont Zonyl (RTM). Примерами таких соединений являются продукты Zonyl FSA (RTM) $[R_FCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li]$, Zonyl FSN (RTM) $[R_FCH_2CH_2OCH_2CH_2)_xH]$ и Zonyl TBS (RTM) $[R_FCH_2CH_2SO_3Y]$, где R_F обозначает $F(CF_2CF_2)_{3-8}$, а Y обозначает водородный атом.

Силоксанами, представляющими особый интерес, являются, например, полисилоксаны наподобие тех, которые, в частности, представлены в таблице А.

Примеры полисилоксанов		Таблица А
Код	Структура	
DBE-224	ПДМС-ПЭО блок-сополимер (75/25)	
DBE-712	ПДМС-ПЭО блок-сополимер (25/75)	
DBE-814	ПДМС-ПЭО блок-сополимер (20/80)	
DBE-821	ПДМС-ПЭО блок-сополимер (15/85)	
DBP-732	ПДМС-(ППО/60-ПЭО/40) блок-сополимер (30/70)	
ДМС-Е12	ЭП- $CH_2O(CH_2)_3$ -ПДМС- $(CH_2)_3OCH_2$ -ЭП (ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН С КОНЦЕВОЙ ЭПОКСИПРОПОКСИПРОПИЛЬНОЙ ГРУППОЙ)	
ДМС-Е21	ЭП- $CH_2O(CH_2)_3$ -ПДМС- $(CH_2)_3OCH_2$ -ЭП	
ДМС-А12	$H_2N(CH_2)_3$ -ПДМС- $(CH_2)_3NH_2$	
ДМС-А21	$H_2N(CH_2)_3$ -ПДМС- $(CH_2)_3NH_2$	

ПДМС обозначает полидиметилсилоксан.

ПЭО обозначает полиэтиленоксид.

ЭП- CH_2O обозначает эпоксипропокси.

ППО обозначает полипропиленоксид.

Иллюстрирующими примерами полиолефинов являются следующие материалы.

1. Полимеры моноолефинов и диолефинов, в частности полипропилен, полиизобутилен, полибут-1-ен, поли-4-метилпент-1-ен, полиизопрен или полибутадиен, равно как и полимеры циклоолефинов, в частности циклопентена или норборнена, полиэтилен (который может быть необязательно сшитым), в частности полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен высокой плотности с высокой молекулярной массой (ПЭВП-ВММ), полиэтилен высокой плотности со сверхвысокой молекулярной массой (ПЭВП-СВММ), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), (ПЭОНП) и (ПЭСНП).

Полиолефины, т.е. полимеры моноолефинов, примеры которых приведены в предыдущем абзаце, предпочтительно полиэтилен и полипропилен, могут быть получены по разным, преимущественно по следующим методам.

- Радикальная полимеризация (обычно под высоким давлением и при повышенной температуре).

- Каталитическая полимеризация с использованием катализатора, который, как правило, включает один или больше одного металла группы IVb, Vb, VIb или VIII Периодической таблицы элементов. У этих металлов обычно содержится один или больше одного лиганда, как правило, оксиды, галогениды, алкоголяты, сложные эфиры, простые эфиры, амины, алкилы, алкенилы и/или арилы, которые могут быть либо π -, либо σ -координированными. Эти металлсодержащие комплексы могут быть свободными или зафиксированными на носителях, как правило, на активированном хлориде магния, хлориде титана (III), оксиде алюминия или диоксиде кремния. Такие катализаторы могут быть растворимыми или нерастворимыми в полимеризационной среде. В процессе полимеризации катализаторы можно использовать самостоятельно, или дополнительно могут быть использованы активаторы, как правило, металлалкилы, металлгидриды, металлалкилгалогениды, металлалкилоксиды или металлалкилоксаны, причем эти металлы являются элементами групп Ia, IIa и/или IIIa Периодической таблицы элементов. Активаторы могут быть модифицированными, целесообразно дополнительными сложноэфирными, простыми эфирными, аминными или силэфирными группами. Эти каталитические системы обычно называют системами фирм Phillips и Standard Oil Indiana, катализаторами Циглера-Натта, TNZ (фирма DuPont), металлоценами или катализаторами с единственным участком (KEY).

2. Смеси полимеров, упомянутых в разделе 1), в частности смеси полипропилена с полиизобутиленом, полипропилена с полиэтиленом (например, ПП/ПЭВП, ПП/ПЭНП) и смеси полиэтиленов различных типов (например, ПЭНП/ПЭВП).

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов между собой и с другими виниловыми мономерами, например этилен-пропиленовые сополимеры, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и его смеси с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), пропилен/бут-1-еновые сополимеры, пропилен-изобутиленовые сополимеры, этилен/бут-1-еновые сополимеры, этилен-гексеновые сополимеры, этилен-метилпентеновые сополимеры, этилен-гептеновые сополимеры, этилен-октеновые сополимеры, пропилен-бутадиеновые сополимеры, изобутилен-изопреновые сополимеры, этилен-алкилакрилатные сополимеры, этилен-алкилметакрилатные сополимеры, этилен-винилацетатные сополимеры и их сополимеры с монооксидом углерода или сополимеры этилена/акриловой кислоты и ее солей (иономеры), а также тройные сополимеры этилена с пропиленом и диеном, таким как гексадиен, дициклопентадиен и этилиденнорборнен; равно как и смеси таких сополимеров между собой и с полимерами, упомянутыми в разделе 1), в частности пропилен-этилен-пропиленовые сополимеры, ПЭНП/этилен-винилацетатные сополимеры (ЭВА), сополимеры ПЭНП/этилен-акриловая кислота (ЭАК), ЛПЭНП/ЭВА, ЛПЭНП/ЭАК и чередующиеся или статистические сополимеры полиалкилена/монооксида углерода, а также их смеси с другими полимерами, в частности с полиамидами.

Предпочтительным полиолефином является полиэтилен, или полипропилен, или их сополимеры.

Интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, в котором наполнитель содержится в количестве от 1 до 15%, предпочтительно от 1 до 10% в пересчете на массу полиолефина.

Также интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, в котором неионогенное поверхностно-активное вещество содержится в количестве от 0,1 до 7,5%, предпочтительно от 0,1 до 5% в пересчете на массу полиолефина.

Подобным же образом интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, в котором смешение в расплаве компонентов (полиолефин, наполнитель и неионогенное поверхностно-активное вещество) проводят в пределах 120 и 290°C, предпочтительно в пределах 140 и 250°C, например в пределах 170 и 230°C.

Кроме того, помимо компонентов (а), (б) и (в) предлагаемый способ может включать применение дополнительных добавок.

Так, например, материал согласно способу по изобретению может также необязательно включать от 0,01 до 10%, предпочтительно от 0,025 до 5%, а преимущественно от 0,1 до 3 мас.%, различных обычных совместно добавляемых стабилизаторов, таких как вещества, перечисленные ниже, или их смеси.

1. Антиоксиданты

1.1. Алкилированные монофенолы, например 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол,

2-трет-бутил-4,6-диметилфенол, 2,6-дитрет-бутил-4-этилфенол,

2,6-дитрет-бутил-4-н-бутилфенол, 2,6-дитрет-бутил-4-изобутилфенол,

2,6-дициклопентил-4-метилфенол, 2-(α -метилциклогексил)-4,6-диметилфенол,

2,6-диоктадецил-4-метилфенол, 2,4,6-трициклогексилфенол,

2,6-дитрет-бутил-4-метоксиметилфенол, линейные нонилфенолы или нонилфенолы, у которых имеются разветвленные боковые цепи, например

2,6-динонил-4-метилфенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилундец-1'-ил)фенол,

2,4-диметил-6-(1'-метилгептадец-1'-ил)фенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилтридец-1'-ил)фенол и их смеси.

1.2. Алкилтиометилфенолы, например 2,4-диоктилтиометил-6-трет-бутилфенол,

2,4-диоктилтиометил-6-метилфенол, 2,4-диоктилтиометил-6-этилфенол,

2,6-дидодецилтиометил-4-нонилфенол.

1.3. Гидрохиноны и алкилированные гидрохиноны, например

2,6-дитрет-бутил-4-метоксифенол, 2,5-дитрет-бутилгидрохинон,

2,5-дитрет-амилгидрохинон, 2,6-дифенил-4-октадецилоксифенол,

2,6-дитрет-бутилгидрохинон, 2,5-дитрет-бутил-4-гидроксианизол,

3,5-дитрет-бутил-4-гидроксианизол, 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилстеарат,

бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)адипат.

1.4. Токофероды, например α -токоферол, β -токоферол, γ -токоферол, δ -токоферол и их смеси (витамин E).

1.5. Гидроксированные тиодифениловые простые эфиры, например

2,2'-тиобис-(6-трет-бутил-4-метилфенол), 2,2'-тиобис-(4-октилфенол),

4,4'-тиобис-(6-трет-бутил-3-метилфенол), 4,4'-тиобис-(6-трет-бутил-2-метилфенол),

4,4'-тиобис-(3,6-дивтор-амилфенол), 4,4'-бис-(2,6-диметил-4-гидроксифенил)дисульфид.

1.6. Алкилиденбисфенолы, например

2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол),

2,2'-метиленбис-(6-трет-бутил-4-этилфенол),

2,2'-метиленбис-[4-метил-6-(α -метилциклогексил)фенол],

2,2'-метиленбис-(4-метил-6-циклогексилфенол),

2,2'-метиленбис-(6-нонил-4-метилфенол), 2,2'-метиленбис-(4,6-дитрет-бутилфенол),

2,2'-этилиденбис-(4,6-дитрет-бутилфенол),

2,2'-этилиденбис-(6-трет-бутил-4-изобутилфенол),

2,2'-метиленбис-[6-(α -метилбензил)-4-нонилфенол],

2,2'-метиленбис-[6-(α,α -диметилбензил)-4-нонилфенол],

4,4'-метиленбис-(2,6-дитрет-бутилфенол),

4,4'-метиленбис-(6-трет-бутил-2-метилфенол),
 1,1-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан,
 2,6-бис-(3-трет-бутил-5-метил-2-гидроксibenзил)-4-метилфенол,
 1,1,3-трис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан,
 1,1-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-3-н-додецилмеркаптобутан,
 этиленгликольбис-[3,3-бис-(3'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)бутират],
 бис-(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилфенил)дициклопентадиен,
 бис-[2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилбензил)-
 6-трет-бутил-4-метилфенил]терефталат, 1,1-бис-(3,5-диметил-2-гидроксифенил)бутан,
 2,2-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропан,
 2,2-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-4-н-додецилмеркаптобутан,
 1,1,5,5-тетра(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)пентан.

1.7. О-, N- и S-бензиловые соединения, например

3,5,3',5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксидибензиловый простой эфир,
 октадецил-4-гидрокси-3,5-диметилбензилмеркаптоацетат,
 тридецил-4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензилмеркаптоацетат,
 трис-(3,5-дитретбутил-4-гидроксibenзил)амин,
 бис-(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)дитиотерефталат,
 бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)сульфид,
 изооктил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзилмеркаптоацетат.

1.8. Гидроксibenзиллированные малонаты, например

диоктадецил-2,2-бис-(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксibenзил)малонат,
 диоктадецил-2-(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилбензил)малонат,
 дидодецилмеркаптоэтил-2,2-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат, бис-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]-2,2-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат.

1.9. Ароматические гидроксibenзиловые соединения, например

1,3,5-трис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,4,6-триметилбензол,
 1,4-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,3,5,6-тетраметилбензол,
 2,4,6-трис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)фенол.

1.10. Триазиновые соединения, например

2,4-бис-(октилмеркапто)-6-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин,
 2-октилмеркапто-4,6-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин,
 2-октилмеркапто-4,6-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенокс)-1,3,5-триазин,
 2,4,6-трис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенокс)-1,2,3-триазин,
 1,3,5-трис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)изоцианурат,
 1,3,5-трис-(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)изоцианурат,
 2,4,6-трис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилэтил)-1,3,5-триазин,
 1,3,5-трис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексагидро-1,3,5-триазин,
 1,3,5-трис-(3,5-дициклогексил-4-гидроксibenзил)изоцианурат.

1.11. Бензилфосфонаты, например

диметил-2,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонат,
 диэтил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонат,
 диоктадецил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонат,
 диоктадецил-5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилбензилфосфонат, кальциевая соль
 моноэтилового эфира 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзилфосфоновой кислоты.

1.12. Ациламинофенолы, например аниlid 4-гидроксилауриновой кислоты,

аниlid 4-гидроксистеариновой кислоты, октиовый эфир
 N-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)карбаминовой кислоты.

1.13. Эфиры β -(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, н-октанола, изооктанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодиеэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис-(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис-(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.14. Эфиры β -(5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилфенил)пропионовой кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, н-октанола, изооктанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодиеэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис-(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис-(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана; 3,9-бис-[2-{3-(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилфенил)пропионилокси}-1,1-диметилэтил]-2,4,8,10-тетраоксапирано[5.5]ундекана.

1.15. Эфиры β -(3,5-дициклогексил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, октанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодиеэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис-(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис-(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.16. Эфиры 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилуксусной кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, октанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодиеэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис-(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис-(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.17. Амиды β -(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, например N,N'-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексаметилендиамид, N,N'-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)триметилендиамид, N,N'-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гидразид, N,N'-бис-[2-(3-[3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил]пропионилокси)этил]оксамид (продукт Naugard® XL-1, поставляется на рынок фирмой Uniroyal).

1.18. Аскорбиновая кислота (витамин C).

1.19. Аминовые антиоксиданты, например N,N'-диизопропил-п-фенилендиамин, N,N'-дивтор-бутил-п-фенилендиамин, N,N'-бис-(1,4-диметилпентил)-п-фенилендиамин, N,N'-бис-(1-этил-3-метилпентил)-п-фенилендиамин, N,N'-бис-(1-метилгептил)-п-фенилендиамин, N,N'-дициклогексил-п-фенилендиамин, N,N'-дифенил-п-фенилендиамин, N,N'-бис-(2-нафтил)-п-фенилендиамин, N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-(1-метилгептил)-N'-фенил-п-фенилендиамин,

N-циклогексил-N'-фенил-п-фенилендиамин, 4-(п-толуолсульфамоил)дифениламин,
 N,N'-диметил-N,N'-дивтор-бутил-п-фенилендиамин, дифениламин,
 N-аллилдифениламин, 4-изопропоксидифениламин, N-фенил-1-нафтиламин,
 N-(4-трет-октилфенил)-1-нафтиламин, N-фенил-2-нафтиламин, октилированный
 5 дифениламин, например п,п'-дитрет-октилдифениламин, 4-н-бутиламинофенол,
 4-бутириламинофенол, 4-нонаноиламинофенол, 4-додеканоиламинофенол,
 4-октадеканоиламинофенол, бис-(4-метоксифенил)амин,
 2,6-дитрет-бутил-4-диметиламинометилфенол, 2,4'-диаминодифенилметан,
 10 4,4'-диаминодифенилметан, N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметан, 1,2-бис-
 [(2-метилфенил)амино]этан, 1,2-бис-(фениламино)пропан, (о-толил)дигуанид, бис-[4-
 (1',3'-диметилбутил)фенил]амин, трет-октилированный N-фенил-1-нафтиламин, смесь
 моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октилдифениламинов, смесь моно- и
 15 диалкилированных нонилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных
 додецилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных
 изопропил/изогексилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных
 трет-бутилдифениламинов, 2,3-дигидро-3,3-диметил-4Н-1,4-бензотиазин, фенотиазин,
 смесь моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октилфенотиазинов, смесь моно- и
 20 диалкилированных трет-октилфенотиазинов, N-аллилфенотиазин,
 N,N,N',N'-тетрафенил-1,4-диаминобут-2-ен,
 N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)гексаметилендиамин,
 бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)себацат, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-он,
 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ол.

2. Поглотители УФ-лучей и светостабилизаторы

2.1. 2-(2'-гидроксифенил)бензотриазолы, например

2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол,
 2-(3',5'-дитрет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол,
 30 2-(5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол,
 2-(2'-гидрокси-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил)бензотриазол,
 2-(3',5'-дитрет-бутил-2'-гидроксифенил)-5-хлорбензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)-5-хлорбензотриазол,
 2-(3'-втор-бутил-5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол,
 35 2-(2'-гидрокси-4'-октилоксифенил)бензотриазол,
 2-(3',5'-дитрет-амил-2'-гидроксифенил)бензотриазол,
 2-(3',5'-бис-(α,α -диметилбензил)-2'-гидрокеифенил)бензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлорбензотриазол,
 40 2-(3'-трет-бутил-5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-2'-гидроксифенил)-
 5-хлорбензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлорбензотриазол, 2-
 (3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол,
 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол,
 45 2-(3'-трет-бутил-5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-
 2'-гидроксифенил)бензотриазол,
 2-(3'-додецил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-
 (2-изооктилоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол,
 50 2,2'-метиленбис-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-6-бензотриазол-2-илфенол], продукт
 переэтерификации
 2-[3'-трет-бутил-5'-(2-метоксикарбонилэтил)-2'-гидроксифенил]бензотриазола
 полиэтиленгликолем 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2-$, где R обозначает

3'-трет-бутил-4'-гидрокси-5'-2Н-бензотриазол-2-илфенил,
 2-[2'-гидрокси-3'-(α,α -диметилбензил)-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]бензотриазол;
 2-[2'-гидрокси-3'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-5'-(α,α -диметилбензил)фенил]бензотриазол.

2.2. 2-Гидроксибензофеноны, например 4-гидрокси-, 4-метокси-, 4-октилокси-,
 4-децилокси-, 4-додецилокси-, 4-бензилокси-, 4,2',4'-тригидрокси- и
 2'-гидрокси-4,4'-диметоксипроизводные.

2.3. Эфиры замещенных и незамещенных бензойных кислот, например
 4-трет-бутилфенилсалицилат, фенилсалицилат, октилфенилсалицилат,
 дибензоилрезорцин, бис-(4-трет-бутилбензоил)резорцин, бензоилрезорцин,
 2,4-дитрет-бутилфенил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат,
 гексадецил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат,
 октадецил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат,
 2-метил-4,6-дитрет-бутилфенил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат.

2.4. Акрилаты, например этил- α -циано- β,β -дифенилакрилат,
 изооктил- α -циано- β,β -дифенилакрилат, метил- α -карбометоксициннамат,
 метил- α -циано- β -метил-п-метоксициннамат,
 бутил- α -циано- β -метил-п-метоксициннамат, метил- α -карбометокси-п-метоксициннамат
 и N-(β -карбометокси- β -циановинил)-2-метилиндолин.

2.5. Соединения никеля, например никелевые комплексы
 2,2'-тиобис-[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола], такие как комплекс с соотношением 1:
 1 или 1:2, совместно или без дополнительных лигандов, таких как н-бутиламин,
 триэтанолламин и N-циклогексилдиэтанолламин, дибутилдитиокарбамат никеля,
 никелевые соли моноалкильных сложных эфиров, например метиловый и этиловый
 эфиры 4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензилфосфоновой кислоты, никелевые комплексы
 кетоксимов, например 2-гидрокси-4-метилфенилундецилкетоксим, никелевые
 комплексы 1-фенил-4-лауроил-5-гидроксипиразола вместе или без дополнительных
 лигандов.

2.6. Пространственно-затрудненные амины, например
 бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат,
 бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)сукцинат,
 бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себацат,
 бис-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат,
 бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-н-бутил-3,5-дитрет-бутил-4-
 гидроксибензилмалонат,
 продукт реакции конденсации
 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-пиперидина и янтарной кислоты,
 линейные или циклические продукты реакции конденсации
 N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и
 4-трет-октиламино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины,
 трис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)нитрилтриацетат,
 тетракис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат,
 1,1'-(1,2-этандиил)бис-(3,3,5,5-тетраметилпиперазинон),
 4-бензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 бис-(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-2-н-бутил-2-
 (2-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензил)малонат,
 3-н-октил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4.5]декан-2,4-дион,
 бис-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)себацат,
 бис-(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)сукцинат, линейные или циклические

продукты реакции конденсации

N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и

4-морфолино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, продукт реакции конденсации

2-хлор-4,6-бис-(4-н-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-1,3,5-триазины и

1,2-бис-(3-аминопропиламино)этана, продукт реакции конденсации

2-хлор-4,6-ди(4-н-бутиламино-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-1,3,5-триазины и

1,2-бис-(3-аминопропиламино)этана,

8-ацетил-3-додецил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4,5]декан-2,4-дион,

3-додецил-1-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион,

3-додецил-1-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион, смесь

4-гексадецилокси- и 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинов, продукт реакции конденсации N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и

4-циклогексиламино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, продукт реакции конденсации

1,2-бис-(3-аминопропиламино)этана и 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазины, равно как и

4-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (CAS регистрационный №[136504-96-6]);

продукт реакции конденсации 1,6-диамингексана и 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазины, а

также N,N'-дибутиламина и 4-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (CAS

регистрационный №[192268-64-7]);

N-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-н-додецилсукцинимид,

N-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-н-додецилсукцинимид,

2-ундецил-7,7,9,9-тетраметил-1-окса-3,8-диаза-4-оксоспиро[4.5]декан, продукт взаимодействия

7,7,9,9-тетраметил-2-циклоундецил-1-окса-3,8-диаза-4-оксоспиро[4.5]декана и эпихлоргидрина,

1,1-бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилоксикарбонил)-2-(4-метоксифенил)этен,

N,N'-бисформил-N,N'-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамин,

диэфир 4-метоксиметиленмалоновой кислоты и

1,2,2,6,6-пентаметил-4-гидроксипиперидина,

поли[метилпропил-3-окси-4-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)]силоксан, продукт взаимодействия сополимера малеинового ангидрида/α-олефина с

2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидином или

1,2,2,6,6-пентаметил-4-аминопиперидином.

2.7. Оксамиды, например 4,4'-диоктилоксиоксанилид, 2,2'-диэтоксиксанилид,

2,2'-диоктилокси-5,5'-дитрет-бутилоксанилид,

2,2'-дидодецилокси-5,5'-дитрет-бутоксанилид, 2-этокси-2'-этилоксанилид,

N,N'-бис-(3-диметиламинопропил)оксамид, 2-этокси-5-трет-бутил-2'-этоксанилид и его

смесь с 2-этокси-2'-этил-5,4'-дитрет-бутоксанилидом, смеси о- и

п-метоксидизамещенных оксанилидов, а также смеси о- и п-этоксидизамещенных оксанилидов.

2.8. 2-(2-гидроксифенил)-1,3,5-триазины, например

2,4,6-трис-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-1,3,5-триазин,

2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2-(2,4-дигидроксифенил)-4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2,4-бис-(2-гидрокси-4-пропилоксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис-(4-метилфенил)-1,3,5-триазин,

2-(2-гидрокси-4-додецилоксифенил)-4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2-(2-гидрокси-4-тридецилоксифенил)-4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-бутилоксипропокси)фенил]-4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-

1,3,5-триазин,

2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-октилоксипропилокси)фенил]-4,6-бис-(2,4-диметил)-

1,3,5-триазин, 2-[4-(додецилокси/тридецилокси-2-гидроксипропокси)-2-гидроксифенил]-

4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазины,

5 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-додецилоксипропокси)фенил]-

4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин,

2-(2-гидрокси-4-гексилокси)фенил-4,6-дифенил-1,3,5-триазин,

2-(2-гидрокси-4-метоксифенил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин,

10 2,4,6-трис-[2-гидрокси-4-(3-бутоксипропокси)фенил]-1,3,5-триазин,

2-(2-гидроксифенил)-4-(4-метоксифенил)-6-фенил-1,3,5-триазин,

2-{2-гидрокси-4-[3-(2-этилгексил-1-окси)-2-гидроксипропилокси]фенил}-

4,6-бис-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин.

3. Дезактиваторы металлов, например N,N'-дифенилоксамида,

15 N-салицилал-N'-салицилоилгидразин, N,N'-бис(салицилоил)гидразин,

N,N'-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гидразин,

3-салицилоиламино-1,2,4-триазол, бис-(бензилиден)оксалилдигидразид, оксанилид, изофталоилдигидразид, себацилбисфенилгидразид,

20 N,N'-диацетиладипоилдигидразид, N,N'-бис-(салицилоил)оксалилдигидразид,

N,N'-бис-(салицилоил)тиопропионилдигидразид.

4. Фосфиты и фосфониты, например трифенилфосфит, дифенилалкилфосфиты,

фенилдиалкилфосфиты, трис-(нонилфенил)фосфит, трилаурилфосфит,

триоктадецилфосфит, дистеарилпентаэритритдифосфит,

25 трис-(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит, диизодецилпентаэритритдифосфит,

бис-(2,4-дитрет-бутилфенил)пентаэритритдифосфит,

бис-(2,4-дикумилфенил)пентаэритритдифосфит,

бис-(2,6-дитрет-бутил-4-метилфенил)пентаэритритдифосфит,

30 диизодецилоксипентаэритритдифосфит,

бис-(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)пентаэритритдифосфит,

бис-(2,4,6-трис-(трет-бутилфенил)пентаэритритдифосфит,

тристеарилсорбиттрифосфит,

тетракис-(2,4-дитрет-бутилфенил)-4,4'-дифенилендифосфонит,

35 6-изооктилокси-2,4,8,10-тетратрет-бутил-12Н-дибенз[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин,

бис-(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)метилфосфит,

бис-(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)этилфосфит,

6-фтор-2,4,8,10-тетратрет-бутил-12-метилдибенз[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин,

40 2,2',2''-нитрил[триэтилтрис-(3,3',5,5'-тетратрет-бутил-1,1'-дифенил-2,2'-диил)фосфит],

2-этилгексил(3,3',5,5'-тетратрет-бутил-1,1'-дифенил-2,2'-диил)фосфит, 5-бутил-5-этил-2-(2,4,6-тритрет-бутилфенокси)-1,3,2-диоксафосфиран.

5. Гидроксиламины, например N,N-дибензилгидроксиламин,

N,N-диэтилгидроксиламин, N,N-диокилгидроксиламин,

45 N,N-дилаурилгидроксиламин, N,N-дитетрадецилгидроксиламин,

N,N-дигексадецилгидроксиламин, N,N-диооктадецилгидроксиламин,

N-гексадецил-N-октадецилгидроксиламин,

N-гептадецил-N-октадецилгидроксиламин, N,N-диалкилгидроксиламин,

50 дериватизированный из аминов гидрированного таллового масла.

6. Нитроны, например N-бензил-альфа-фенилнитрон, N-этил-альфа-метилнитрон,

N-октил-альфа-гептилнитрон, N-лаурил-альфа-ундецилнитрон,

N-тетрадецил-альфа-тридецилнитрон,

N-гексадецил-альфа-пентадецилнитрон, N-октадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-гексадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-октадецил-альфа-пентадецилнитрон, N-гептадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-октадецил-альфа-гексадецилнитрон, нитроны, дериватизированные из N,N-диалкилгидроксиламина, полученного из

5 аминов гидрированного таллового масла.
7. Тиосинергисты, например дилаурилтиодипропионат или дистеарилтиодипропионат.

8. Соединения, которые деструктируют пероксиды, например эфиры
10 β-тиодипропионовой кислоты, в частности лауриловый, стеариловый, миристиловый или тридециловый эфиры, меркаптобензимидазол, цинковая соль 2-меркаптобензимидазола, дибутилдитиокарбамат цинка, диоктадецилдисульфид, тетраakis-(β-додецилмеркапто)пропионат пентаэритрита.

9. Полиамидные стабилизаторы, например соли меди в сочетании с иодидами и/или
15 соединениями фосфора и солями двухвалентного марганца.

10. Основные совместно используемые стабилизаторы, например меламин, поливинилпирролидон, дициандиамид, триаллилцианурат, мочевиновые производные, гидразиновые производные, амины, полиамиды, полиуретаны, соли
20 щелочных металлов и соли щелочно-земельных металлов высших жирных кислот, в частности стеарат кальция, стеарат цинка, бегенат магния, стеарат магния, рицинолеат натрия, пальмитат калия, пирокатехолат сурьмы или пирокатехолат цинка.

11. Зародышеобразователи, например неорганические соединения, такие как тальк, оксиды металлов, такие как диоксид титана и оксид магния, фосфаты, карбонаты и
25 сульфаты, предпочтительно щелочно-земельных металлов; органические соединения, такие как моно- и поликарбоновые кислоты и их соли, например 4-трет-бутилбензойная кислота, адипиновая кислота, дифенилуксусная кислота, сукцинат натрия и бензоат натрия; полимерные соединения, в частности ионогенные сополимеры ("иономеры"). Особенно предпочтительны
30 1,3:2,4-бис(3',4'-диметилбензилиден)сорбит, 1,3:2,4-ди(пара-метилдибензилиден)сорбит и 1,3:2,4-ди(бензилиден)сорбит.

12. Другие добавки, например пластификаторы, смазки, эмульгаторы, пигменты, модификаторы реологических свойств, катализаторы, регулирующие текучесть
35 средства, оптические отбеливатели, антипирены, антистатики и газообразующие средства.

13. Бензофураноны и индолиноны, например, те, которые представлены в US 4325863, US 4338244, US 5175312, US 5216052, US 5252643, DE-A 4316611, DE-A
40 4316622, DE-A 4316876, EP-A 0589839 или EP-A 0591102, или 3-[4-(2-ацетоксиэтокси)фенил]-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 5,7-дитрет-бутил-3-[4-(2-стеароилоксиэтокси)фенил]бензофуран-2-он, 3,3'-бис[5,7-дитрет-бутил-3-(4-[2-гидроксиэтокси]фенил)бензофуран-2-он], 5,7-дитрет-бутил-3-(4-этоксифенил)бензофуран-2-он, 3-(4-ацетокси-3,5-диметилфенил)-
45 5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 3-(3,5-диметил-4-пивалоилоксифенил)-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 3-(3,4-диметилфенил)-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 3-(2,3-диметилфенил)-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он.

Особый интерес представляет способ приготовления полиолефиновых
50 нанокомпозитов, которые включают в качестве дополнительных добавок фенольные антиоксиданты, светостабилизаторы, стабилизаторы для переработки, пигменты, красители, пластификаторы, агенты, улучшающие совместимость, добавки,

повышающие ударную прочность, тиксотропные добавки, добавки, содействующие разравниванию, акцепторы кислот и/или пассиваторы металлов. Предпочтительными дополнительными добавками являются фенольные антиоксиданты, светостабилизаторы и стабилизаторы для переработки.

Смешение компонентов (а) (б) и (в) и необязательных дополнительных добавок осуществляют по обычно применяемым методам, таким как приготовление смеси на вальцах, смешение в смесителе типа смесителя Бенбери или смешение в цилиндре экструдера и т.п.

Рентгенографический анализ показывает, что неионогенные поверхностно-активные вещества взаимодействуют с наполнителем наподобие, например, слоистых силикатных глин. Неионогенные поверхностно-активные вещества интеркалируют и частично расслаивают структуру глины, когда они добавлены в глину в полиолефиновом расплаве. Самое важное то, что отсутствуют какие-либо требования предварительной интеркаляции добавки в глину.

Полиолефиновые нанокompозиты, приготовленные в соответствии со способом по настоящему изобретению, характеризуются свойствами и возможностями применения, связанными с полиолефиновыми нанокompозитами. Эти свойства включают повышенную температуру тепловой деформации, улучшенную антипиреновую способность, улучшенную газонепроницаемость, улучшенную прочность и стабильность размеров и улучшенные механические свойства наподобие, например, повышенных модуля упругости при растяжении и предела прочности при растяжении, которые аналогичны или выше, чем у собственно полиолефиновой матричной фазы. Полиолефиновые нанокompозиты, приготовленные в соответствии со способом по настоящему изобретению, обладают также улучшенными гомогенностью и/или прозрачностью и улучшенной смачиваемостью, которая улучшает окрашиваемость или печатные свойства полиолефина.

Полиолефиновые нанокompозиты, приготовленные по способу в соответствии с настоящим изобретением, обладают вышеупомянутыми физическими свойствами и улучшенной долговременной термостойкостью, а также повышенным относительным удлинением при разрыве, если их сравнивать с обычными нанокompозитами, которые включают, например, модифицированные аммонием глины.

Интерес представляет способ приготовления полиолефинового нанокompозита, который включает смешение в расплаве смеси полиолефина, наполнителя и неионогенного поверхностно-активного вещества, где наполнитель представляет собой немодифицированный наполнитель.

Смесь наполнителя и неионогенного поверхностно-активного вещества, равно как и, когда это приемлемо, дополнительных добавок, может быть также введена в полиолефин в форме маточной смеси, которая включает указанную смесь в концентрации, например, от 2,5 до 40 мас.%. Далее маточную смесь нагревают с полиолефином с получением полиолефинового нанокompозита.

Следовательно, вариантом выполнения настоящего изобретения является также способ приготовления полиолефинового нанокompозита, который включает смешение в расплаве смеси: а) полиолефина, б) наполнителя и в) неионогенного поверхностно-активного вещества, где смесь наполнителя и неионогенного поверхностно-активного вещества, а также, когда это приемлемо, дополнительных добавок вводят в полиолефин в форме маточной смеси, которая включает упомянутую смесь в концентрации от 2,5 до 40 мас.%.

В предпочтительном варианте наполнитель и неионогенное поверхностно-активное

вещество, а также, когда это приемлемо, дополнительные добавки перед смешением в расплаве с полиолефином предварительно компаундируют.

Объектом настоящего изобретения являются также полиолефиновые нанокompозиты, приготовленные смешением в расплаве смеси полиолефина, наполнителя и неионогенного поверхностно-активного вещества.

Еще один вариант выполнения настоящего изобретения представляет собой нанокompозит, включающий:

- а) полиолефин, который чувствителен к окислительной, термической или вызванной действием света деструкции,
- б) наполнитель,
- в) неионогенное поверхностно-активное вещество и
- г) добавку, выбранную из группы, включающей фенольные антиоксиданты, светостабилизаторы, стабилизаторы для переработки, пигменты, красители, пластификаторы, агенты, улучшающие совместимость, добавки, повышающие ударную прочность, тиксотропные добавки, добавки, содействующие разравниванию, акцепторы кислот и пассиваторы металлов или их смеси.

В предпочтительном варианте компонент (г) представляет собой фенольный антиоксидант, светостабилизатор, стабилизатор для переработки, пассиватор металлов или их смеси.

Предпочтительные неионогенные поверхностно-активные вещества, наполнители и полиолефины аналогичны тем, которые представлены в способе приготовления полиолефиновых нанокompозитов.

Полиолефиновые нанокompозиты в соответствии с изобретением можно использовать в виде исключительно широкого разнообразия форм, например в форме пленок, волокон, лент, формовочных масс или профилей, или в качестве связующих веществ для защитных покрытий, преимущественно покрытий из порошкового материала, клеев или цементов.

Подобным же образом полиолефиновые нанокompозиты в соответствии с изобретением могут быть также использованы в виде исключительно широкого разнообразия форм, преимущественно в форме полиолефиновых формованных толстостенных изделий, которые находятся в длительном контакте с экстракционными средами, таких как, например, трубы для жидкостей или газов, а также пленок, волокон, геомембран, лент, профилей или резервуаров.

Полиолефиновые нанокompозиты в соответствии с настоящим изобретением можно с успехом применять для изготовления различных обладающих определенной формой изделий. Их примеры приведены ниже.

I-1) Плавающие устройства, средства морского назначения, понтоны, буи, пластмассовые пиломатериалы прямоугольного сечения для палуб, пирсов, лодок, каяков, весел и арматуры набережных.

I-2) Средства для автомобилей, в частности бамперы, приборные панели, аккумуляторы, задние и передние накладки, молдинги, детали под складным верхом, полка для шляп, настил для багажников, внутренние накладки, кожаные подушки безопасности, молдинги электронных приборов для фитингов (фонари), окна для приборных панелей, стекла фар, приборный щиток, внешние накладки, обивка, автомобильные фонари, фары, стояночные фонари, задние фонари, стоп-сигналы, внутренние и наружные отделочные элементы; панели дверей; топливный бак; переднее остекление; задние окна; опора сидений, внешние панели, изоляция проводов, экструдированные профилированные изделия для уплотнений, облицовка, кожаные

опор, детали шасси, системы выпуска выхлопных газов, топливный фильтр/наливная горловина, топливные насосы, топливный бак, кузовные бортовые молдинги, откидной верх, наружные зеркала, детали внешней отделки, застежки/фиксаторы, передний модуль, стекло, петли, запорные системы, багажные полки/багажники, устанавливаемые на крышу, прессованные/штампованные детали, уплотнения, средства защиты от боковых ударов, звукоизолирующие средства/звукоизолятор и сдвигающаяся крыша.

I-3) Средства, обеспечивающие движение транспорта по дорогам, в частности дорожные знаки и указатели, стойки для дорожных указателей, автомобильные вспомогательные средства, знаки аварийной остановки, аптечки, шлемы, шины.

I-4) Средства для самолетов, поездов, легковых автомобилей (автомашины, мотовелосипеды), включая постельное белье.

I-5) Средства для космического применения, в частности в ракетах и спутниках, например средства защиты при вхождении в атмосферу.

I-6) Средства для строительства и проектирования, горного применения, звукопоглощающие системы, дорожные островки безопасности и укрытия.

II-1) Электрическое оборудование, корпуса и изоляционные крышки общего назначения и электротехнических/электронных устройств (персональный компьютер, телефон, портативный телефон, принтер, телевизионные приемники, аудио- и видеоустройства), цветочные горшки, спутниковые телевизионные антенны и панельные устройства.

II-2) Покрытия для других материалов, таких как сталь и текстильные изделия.

II-3) Средства для электронной промышленности, в частности изоляция для электрических штекеров, преимущественно компьютерных штекеров, корпуса для электрических и электронных деталей, печатные платы и материалы для хранения электронной информации, такие как чипы, чековые карточки и кредитные карточки.

II-4) Электрическое оборудование, в частности стиральные машины, тумблеры, печи (микроволновые печи), посудомоечные машины, миксеры и утюги.

II-5) Кожухи для фонарей (например, уличных фонарей, отражателей).

II-6) Применение при изготовлении проводов и кабелей (полупроводник, изоляция и оболочка кабеля).

II-7) Тонкие пленки для конденсаторов, холодильных шкафов, нагревательных устройств, кондиционеров, обертывание электронных приборов, полупроводников, машин для обработки кофе и пылесосов.

III-1) Технические изделия, такие как шестерня (зубчатое колесо), скользящие фитинги, прокладки, червяки, болты, ручки и рукоятки.

III-2) Лопатки ротора, вентиляторы и лопасти ветроэнергетической установки, устройства для утилизации солнечной энергии, плавательные бассейны, навесы для плавательных бассейнов, облицовка бассейнов, облицовка водоемов, уборные, гардеробы, перегородки для водолазных работ, тонкие перегородки, складные перегородки, крыши, шиберы (например, шторные двери), фитинги, соединительные элементы для труб, втулки и конвейерные ленты.

III-3) Изделия санитарного назначения, в частности душевые секции, унитазы, крышки и раковины.

III-4) Изделия гигиенического назначения, в частности прокладки (при недержании у детей и взрослых), гигиенические изделия для женщин, шторы для душей, щетки, коврики, ванны, передвижные туалеты, зубные щетки и утки.

III-5) Трубы (из сшитого и обычного материала) для воды, сточных вод и

химикатов, трубы для защиты проводов и кабелей, трубы для газа, масел и сточных вод, водоотводные, сливные трубы и дренажные системы.

III-6) Профили любой геометрической формы (оконные отливы) и облицовочные материалы.

III-7) Заменители стекла, в частности экструдированные пластины, остекление зданий (монолитное, двойное или многослойное), воздушных судов, школ, экструдированные листовые материалы, оконная пленка для остекления строительных объектов, поездов, других транспортных средств, изделия санитарного назначения и для оранжерей.

III-8) Плиты (стены, перегородки), нанесение покрытия экструзией (нанесение покрытия на фотобумагу, бумажный термосклеивающийся пакет в форме тетраэдра и трубку), силосохранилища, заменители древесины, пластиковый пиломатериал прямоугольного сечения, древесно-полимерный композиционный материал, стены, поверхностная отделка, мебель, декоративные тонкие пленки, напольные настилы (для внутреннего и наружного применения), покрытие полов, брезентовые панели и облицовочная плитка.

III-9) Впускные и выпускные патрубки.

III-10) Нанесение цементных, бетонных, композитных покрытий и покрытия, внешняя отделка и плакировка, поручни, перила, kitchen work tops, кровельные работы, кровельные листовые материалы, плитка и спецовки.

IV-1) Плиты (стены, перегородки), лотки, искусственное стекло, astroturf, искусственное покрытие для стадионных площадок (атлетических), искусственный пол для стадионных площадок (атлетических) и ленты.

IV-2) Тканые текстильные материалы из непрерывного и штапельного волокна, волокна (ковры/гигиенические изделия/геотекстильные материалы/моноволокна; фильтры; носовые платки/занавеси (экраны)/средства медицинского назначения), объемные волокна (применение в таком виде, как свободная широкая одежда/предметы защитной одежды), сетки, веревки, канаты, тонкие веревки, корды, нити, ремни безопасности, предметы одежды, дневное белье, перчатки; обувь; резиновая обувь, нижнее белье, верхняя одежда, одежда для плавания, спортивная одежда, зонты (зонтик от солнца, светозащитная бленда), парашюты, парaplаны, паруса, "аэростатный шелк", средства для устройства лагеря, тенты, надувные матрасы, матрасы для загорания, объемистые мешки и пакеты.

IV-3) Изолирующие покрытия, изоляционный материал, покрытия и уплотнители для крыш, туннелей, складов, водохранилищ, склады, перегородочные изолирующие покрытия крыш, геомембран, плавательных бассейнов, шторы (экраны)/солнцезащитные экраны, навесы, тенты, обои, упаковка и обертка для пищевых продуктов (гибкая и твердая), упаковка медицинского назначения (гибкая и твердая), подушки безопасности/ремни безопасности, подлокотники и подголовники, коврики, центральная консоль, приборный щиток, кокпиты, дверь, передний консольный модуль, отделка двери, передние накладки, внутреннее освещение, внутренние зеркала, полка для пакетов, крышка заднего багажника, сиденья, рулевая колонка, рулевое колесо, текстильные изделия и отделка багажника.

V) Пленки (упаковка, склад, послойное формование, сельское хозяйство и садоводство, оранжерея, мульча, туннель, силос), обертывание брикетов, плавательные бассейны, мешки для мусора, обои, растягивающаяся пленка, рафия, опресняющая пленка, аккумуляторы и соединительные элементы.

VI-1) Упаковка и обертка для пищевых продуктов (гибкая и твердая), бутылки.

VI-2) Средства хранения, такие как ящики (решетчатые ящики), багаж, ящик с крышкой на петлях, камеры бытового назначения, стеллажи, полки, направляющие приспособления для стекол, screw boxes, тара и консервные банки.

VI-3) Картриджи, шприцы, средства медицинского назначения, контейнеры для любой транспортировки, корзины для отходов и бункеры для отходов, мешки для отходов, бункеры, бункеры для уловленной пыли, облицовка бункеров, бункеры на колесах, контейнеры вообще, емкости для воды/использованной воды/химического назначения/газов/масел/бензина/дизельного топлива; внутренняя отделка емкостей, ящики, решетчатые ящики, корпуса аккумуляторов, лотки, медицинские приспособления, такие как поршень, средства офтальмологического назначения, диагностические устройства и упаковка для фармацевтического пластыря.

VII-1) Покрытие, наносимое по методу экструзии (нанесение покрытия на фотобумагу, бумажный термосклеивающийся пакет в форме тетраэдра и трубку), изделия бытового назначения любого вида (например, электротехнические и электронные устройства, колба термоса/одежная вешалка), соединительные системы, такие как штекеры, фиксаторы для проводов и кабелей, застежки-молнии, замыкатели, замки и затворы-защелки.

VII-2) Опорные приспособления, изделия для досуга, такие как спортивные и тренировочные приспособления, гимнастические маты, лыжная обувь, inline-skates, лыжи, big foot, обработка поверхностей для атлетических занятий (например, грунтовые покрытия для тенниса); винтовые крышки, крышки и пробки для бутылок и консервные банки.

VII-3) Мебель вообще, изделия из вспененного материала (подкладки, поглотители ударов), пенопласты, губки, посудные полотенца, маты, садовые стулья, сидения на стадионах, столы, кушетки, игрушки, игрушечные строительные комплекты (пиломатериалы/фигуры/шары), домики для игр, детские горки и игрушечные транспортные средства.

VII-4) Оптические и магнитные материалы для хранения информации.

VII-5) Кухонные принадлежности (для еды, питья, готовки, хранения).

VII-6) Боксы для CD, аудио- и видеокассет; электронные изделия DVD, офисные принадлежности любого вида (шариковые авторучки, штемпели и штемпельные подушечки, "мышь", полки, направляющие приспособления для стекол), бутылки любого объема и содержимого (напитки, моющие средства, косметика, включающая отдушки) и липкие ленты.

VII-7) Обувь (ботинки/подошвы ботинок), стельки, гетры, клеи, клеи для сборки, ящики для пищевых продуктов (фруктов, овощей, мяса, рыбы), синтетическая бумага, бутылочные этикетки, диваны, искусственные суставы (для людей), печатные формы (флексиграфические), печатные платы и display technologies.

VII-8) Устройства из наполненных полимеров (талък, мел, каолин, волластонит, пигменты, углеродная сажа, TiO_2 , слюда, наноккомпозиты, доломит, силикаты, стекло, асбест).

Таким образом, другим объектом настоящего изобретения являются изделия, в частности пленки, трубы, ленты, профили, бутылки, емкости или контейнеры, формовочные массы, связующие вещества для защитных покрытий, преимущественно покрытий из порошкового материала, клеи или цементы, содержащие полиолефиновый наноккомпозит, как он представлен выше.

Предпочтительна пленка в качестве газонепроницаемого материала. Эта пленка может быть изготовлена как пленка, полученная экструзией с раздувкой, пленка,

изготовленная поливом, или покрытие, наносимое по методу экструзии.

Еще один вариант выполнения настоящего изобретения относится к формованному изделию, включающему полиолефиновый наноккомпозит, как он представлен выше.

Формование осуществляют, в частности, литьем под давлением, раздувкой, прессованием, центробежным формованием, формованием полых изделий заливкой и медленным вращением формы или экструзией.

Предпочтительный вариант выполнения настоящего изобретения состоит также в применении неионогенного поверхностно-активного вещества для интеркаляции и расслаивания наполнителя и диспергирования наполнителя в полиолефиновой матрице с получением наноккомпозита.

Предпочтительные неионогенные поверхностно-активные вещества, наполнители и полиолефины аналогичны тем, которые представлены в способе приготовления полиолефиновых наноккомпозитов.

Далее изобретение иллюстрируют следующие примеры. Части или проценты являются массовыми.

Пример 1. Приготовление полипропиленовых наноккомпозитов в смесителе периодического действия.

50 г полипропилена [Basell KY 6100 (RTM)] в пластиковой чашке смешивают с 0,25% продукта Irganox 1010 (RTM) (пентаэритриттетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат]) и 0,25% продукта Irgafos 168 (RTM) (трис-(2,4-дитретбутилфенил)фосфит), 5% монтмориллонитной глины [Cloisite (Na⁺) (RTM), полученной от фирмы Southern Clay Industries], и 2,5% неионогенного поверхностно-активного вещества в соответствии с таблицей 1, а затем загружают в смеситель периодического действия, работающий при 25 об/мин и 180°C, после чего смесь обрабатывают при 50 об/мин в течение 10 мин. С помощью формовочной машины CS-183MMX Minimax в небольшом масштабе проводят литье под давлением. Смесительную камеру предварительно нагревают до 230°C и перед литьем под давлением в течение одного часа форму нагревают в печи до 120°C. Приблизительно 5 г материала помещают в смесительную камеру и нагревают в течение от 4 до 5 мин. Перед установкой формы в рабочее положение в формовочной машине CS-183 MMX Minimax осуществляют небольшой цикл литья под давлением. Из каждой порции по 5 г материала формуют шесть стандартных образцов для испытания на разрыв с размерами 18 мм на 5 мм и на 0,85 мм.

Испытание на разрыв проводят в соответствии с ASTM D 638 с помощью динамометра Rheometrics для испытания с минимальным количеством материала [Minimat 2000 (RTM)], оборудованного динамометрическим датчиком на 1000 N (40 мм/мин). Результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1			
Пример	Неионогенное поверхностно-активное вещество	d-001 в $\frac{\text{г}}{\text{А}}$	Нормализованный модуль упругости д)
1a ^{a)}	отсутствует	10	1,12
1б ^{b)}	Nafol 1822+2EO ^{r)}	13	1,16
1в ^{b)}	PE-b-PEO (Mw: 920) ^{e)}	17	1,25
1г ^{b)}	PE-b-PEO (Mw: 1400) ^{ж)}	14	1,20
1д ^{b)}	Aduxol GA8-03 ^{з)}	13,4	1,16
1е ^{b)}	Aduxol GA10-03 ^{и)}	13,3	1,20
1ж ^{b)}	Aduxol GA7-02 ^{к)}	13,7	1,11
1з ^{b)}	DAB25 ^{л)}	13,6	1,16

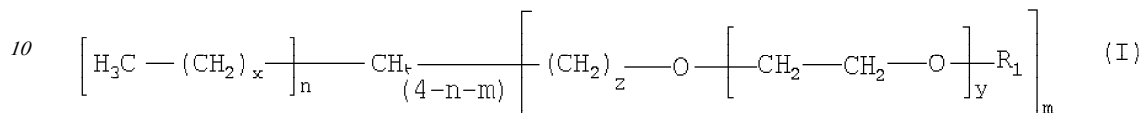
1и ^{б)}	DAB50 ^{М)}	14,7	1,20
------------------	---------------------	------	------

а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) Межслойное расстояние, определенное рентгенографией.

г) Продукт Nafol 1822+2ЕО представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I



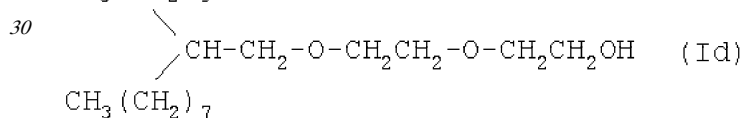
в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 20, y в среднем составляет 2, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

д) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

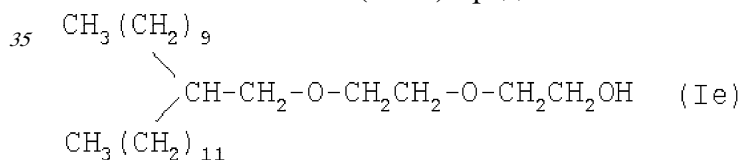
е) PE-b-PEO (с Mw 920) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 32, y в среднем составляет 10, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

ж) PE-b-PEO (с Mw 1400) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 50, y в среднем составляет 15, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

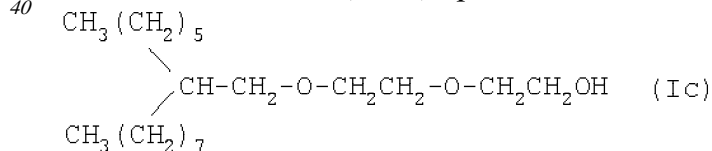
з) Aduxol GA8-03 (RTM) представляет собой соединение формулы Id



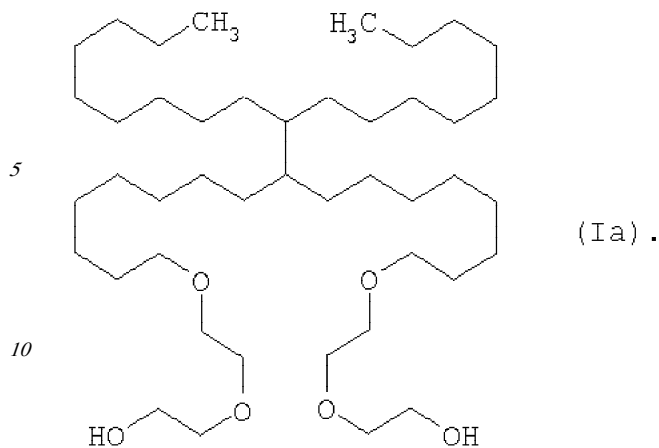
и) Aduxol GA10-03 (RTM) представляет собой соединение формулы Ie



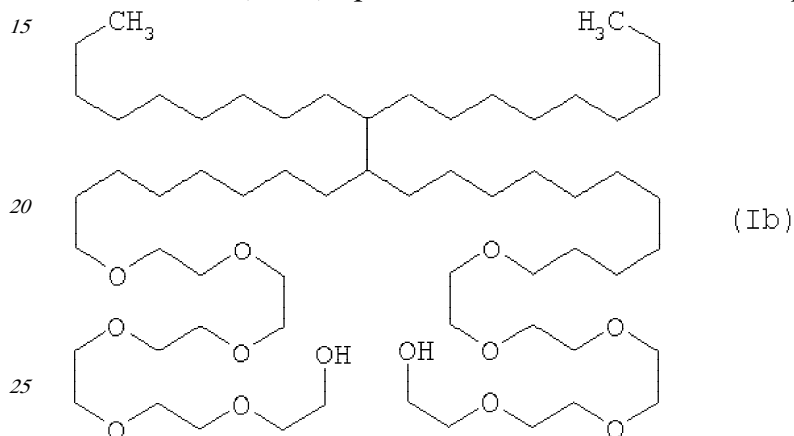
к) Aduxol GA7-02 (RTM) представляет собой соединение формулы Ic



л) DAB25 (RTM) представляет собой соединение формулы Ia



м) DAB50 (RTM) представляет собой соединение формулы Ib



Рентгенографический спектральный анализ (РСА) показывает, что все
неионогенные поверхностно-активные вещества в соответствии с таблицей 1 в
экспериментах с прямым смешением в расплаве в смесителе периодического действия
интеркалируют в используемую глину. Об этом свидетельствует увеличение
расстояния d - между слоями глины - с $10 \text{ \AA}$ до $13-17 \text{ \AA}$. Модуль упругости

образцов улучшается на 4-25% в сравнении полипропиленовым.

Пример 2. Приготовление полипропиленовых нанокомпозитов в смесителе
периодического действия.

Нанокомпозиты получают так, как изложено в примере 1, но с 2,5% неионогенного
поверхностно-активного вещества в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2

Пример	Неионогенное поверхностно-активное вещество	d-001 в $\frac{\text{г}}{\text{г}}$ А	Нормализованный модуль упругости ^{г)}
2а ^{а)}	отсутствует	10	1,12
2б ^{б)}	DBE 224 (RTM) ^{д)}	14	1,32
2в ^{б)}	DBE 821 (RTM) ^{е)}	17	1,32
2г ^{б)}	Tegomer ME 1010 (RTR) ^{ж)}	17,3	13,6

а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) Межслойное расстояние, определенное рентгенографией.

г) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена,
переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

д) DBE 224 (RTM) представляет собой диметилсилоксан-этиленоксидный блок-сополимер (25% несилосана, Mw: 10000), технически доступен на фирме ABCR GmbH & Co KG (Карлсруэ, Германия).

е) DBE 821 (RTM) представляет собой диметилсилоксан-этиленоксидный блок-сополимер (85% несилосана, Mw: 3600), технически доступен на фирме ABCR GmbH & Co KG (Карлсруэ, Германия).

ж) Tegomer ME 1010 (RTM) представляет собой полиметилметакрилат-полиоксиэтиленовый блок-сополимер, технически доступен на фирме Goldschmidt AG (Эссен, Германия).

Рентгенографический спектральный анализ (РСА) показывает, что все неионогенные поверхностно-активные вещества в соответствии с таблицей 2 в экспериментах с прямым смешением в расплаве в смесителе периодического действия интеркалируют в используемую глину. Об этом свидетельствует увеличение расстояния d - между слоями глины - с $\overset{!}{10 \text{ \AA}}$ до $\overset{!}{14-17 \text{ \AA}}$ Модуль упругости

образцов улучшается на 32-36% в сравнении полипропиленовым.

Пример 3. Приготовление полипропиленовых нанокомпозитов в смесителе периодического действия.

Нанокомпозиты получают так, как изложено в примере 1, но с 2,5% неионогенного поверхностно-активного вещества в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3			
Пример	Неионогенное поверхностно-активное вещество	d -001 в $\overset{!}{\overset{!}{\text{А}}}$	Нормализованный модуль упругости ^{г)}
3а ^{а)}	отсутствует	10	1,12
3б ^{б)}	Сорбитанмоноолеат	13,7	1,32
3в ^{б)}	Сорбитантриолеат	12	1,21
3г ^{б)}	Сорбитанмоностеарат	13,7	1,36
3д ^{б)}	Оксиэтилированный сорбитановый сложный эфир ^{д)}	12	1,16
3д ^{б)}			

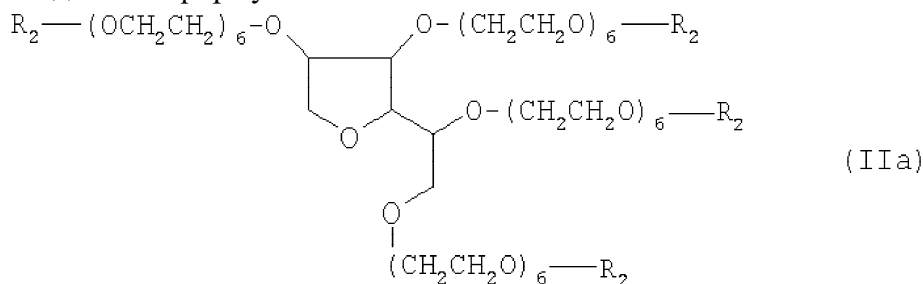
а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) Межслойное расстояние, определенное рентгенографией.

г) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

д) Оксиэтилированный сорбитановый сложный эфир представляет собой соединение формулы IIa



в которой R_2 обозначает C_{18} алканоил.

Рентгенографический спектральный анализ (РСА) показывает, что все неионогенные поверхностно-активные вещества в соответствии с таблицей 3 в

экспериментах с прямым смешением в расплаве в смесителе периодического действия интеркалируют в используемую глину. Об этом свидетельствует увеличение расстояния d , расстояния между слоями глины, с $10 \frac{\text{м}}{\text{А}}$ до $12-14 \frac{\text{м}}{\text{А}}$. Модуль упругости

образцов улучшается на 16-36% в сравнении полипропиленовым.

Пример 4. Приготовление полипропиленовых нанокомпозитов в двухшнековом экструдере.

Переработку проводят в двухшнековом экструдере Japan Steel Works диаметром 30 мм со значением соотношения длина/диаметр (Дл/Дм) 42 (JSW TEX 30), цилиндр которого включает десять зон с регулируемой температурой и со значением Дл/Дм каждой 3,5, три ненагретых зоны отбора проб со значением Дл/Дм 1,167 и охлажденный питающий блок со значением Дл/Дм 3,5. Конфигурация шнека включает сочетание смесительных, перемешивающих и транспортировочных элементов, знакомых специалистам в данной области техники. Материалы подают в экструдер посредством гравиметрического питателя JSW TTF20 (подача 1) и гравиметрического питателя K-Tron KOX (подача 2). JSW TEX 30 работает с вращением в одном направлении ("взаимное наложение и самообтирание") с производительностью 10 кг/ч и скоростью вращения шнеков 200 об/мин. Конечную зону цилиндра подключают к вакуумной вентиляции. Экструдат охлаждают в заполненной водой ванне для стренг и гранулируют.

На первой стадии готовят маточную смесь с 25 мас.% глины. Подача 1 включает сухую смесь полипропилена [Basell HP400N (RTM)] и стабилизатор, который включает 0,25 мас.% продукта Irganox 1010 (RTM) (пентаэритриттетраakis-[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат]) и 0,25 мас.% продукта Irgafos 168 (RTM) (трис-(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит). Подача 2 включает смесь глины [Cloisite (Na) (RTM), полученной от фирмы Southern Clay Industries] и неионогенное поверхностно-активное вещество в соотношении, указанном в таблице 4. Все зоны цилиндра нагревают до 170°C.

На второй стадии маточную смесь разбавляют до требуемого содержания глины (см. таблицу 4) смешением маточной смеси (подача 2) с дополнительными количествами полипропилена плюс стабилизатор (подача 1). Первую зону цилиндра выдерживают при 180°C, а в остальных зонах цилиндра поддерживают температуру 200°C.

Литье под давлением экструдированных образцов осуществляют в литьевой машине Cincinnati Milacron VS55 диаметром 28 мм, включающей четыре зоны с регулируемой температурой и соотношением Дл/Дм 23/1. Эта машина работает при силе смыкания пресс-формы 50 т и под максимальным удельным давлением впрыска 2005 бар.

Испытание на разрыв проводят в соответствии с ISO 521 с помощью динамометра для испытания материала Instron 5500R. Определяют нормализованные механические свойства при растяжении (значения для полипропилена принимают за 1,0) нанокомпозита, приготовленного при соотношении неионогенного поверхностно-активного вещества:глины 1:2. Результаты сведены в таблицу 4.

Таблица 4				
Пример	Количество продукта Cloisite	Неионогенное поверхностно-активное вещество	Предел прочности при растяжении ^{в)}	Нормализованный модуль упругости ^{г)}
4a ^{а)}	1%	отсутствие	1,07	1,08
4б ^{б)}	1%	0,5% PE-b-PEO (Mw: 575) ^{а)}	1,09	1,14
4в ^{а)}	3%	отсутствие	1,07	1,13

4г ^{б)}	3%	1,5% PE-b-PEO (Mw: 575) ^{д)}	1,08	1,19
4д ^{а)}	5%	отсутствие	1,09	1,25
4е ^{б)}	5%	2,5% PE-b-PEO (Mw: 575) ^{д)}	1,10	1,28

а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) Нормализованный предел прочности при растяжении относительно прочности полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принята за 1,0).

г) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

д) PE-b-PEO (с Mw 575) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 33, y в среднем составляет 2-3, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

Все примеры таблицы 4 показывают, что в сравнении со свойствами обычных нанокompозитов механические свойства могут быть улучшены применением неионогенного поверхностно-активного вещества в нанокompозитах в соответствии с настоящим изобретением.

Пример 5. Приготовление полипропиленовых нанокompозитов в двухшнековом экструдере.

Следующие примеры демонстрируют оптимальную длину сегмента для достижения механических свойств при растяжении с использованием в качестве добавки линейного неионогенного поверхностно-активного вещества. Наибольшее улучшение механических свойств при растяжении отмечают в случае линейного поверхностно-активного вещества [PE-b-PEO (с Mw 575)] с очень коротким ПЭО сегментом (~2-3 ЭО звена) и сравнительно короткого углеводородного сегмента (~30 углеродных атомов). Аналогичные улучшения свойств отмечают в случае природной (Cloisite Na⁺) и синтетической (Somasif ME 100) глин.

Технологические условия аналогичны указанным в примере 4, но добавку смешивают с глиной в сухом состоянии при комнатной температуре и готовят маточную смесь с 10% глины. Результаты сведены в таблицу 5.

Таблица 5				
Пример	Глина	Неионогенное поверхностно-активное вещество	Предел прочности при растяжении ^{в)}	Нормализованный модуль упругости ^{г)}
5а ^{а)}	5% Cloisite Na ⁺	отсутствие	0,99	1,09
5б ^{б)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO(Mw: 1400) ^{д)}	1,05	1,06
5в ^{б)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO(Mw: 920) ^{е)}	1,04	1,05
5г ^{б)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO(Mw: 875) ^{ж)}	1,01	1,11
5д ^{б)}	5% Cloisite Na ⁺	1% PE-b-PEO(Mw: 575) ^{з)}	1,02	1,17
5е ^{б)}	5% Somasif ME 100	1% PE-b-PEO(Mw: 575) ^{з)}	1,04	1,17
5ж ^{б)}	отсутствие	1% PE-b-PEO(Mw: 575) ^{з)}	1,00	0,95

а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) Нормализованный предел прочности при растяжении относительно прочности полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принята за 1,0).

г) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

д) PE-b-PEO (с Mw 1400) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 50, y в среднем составляет 15, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

е) PE-b-PEO (с Mw 920) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 32, y в среднем составляет 10, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

ж) PE-b-PEO (с Mw 875) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 50, y в среднем составляет 4, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

з) PE-b-PEO (с Mw 575) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 33, y в среднем составляет 2-3, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

Пример 6. Приготовление полипропиленовых нанокомпозитов в двухшнековом экструдере.

Следующие примеры демонстрируют применение полидиметилсилоксана (ПДМС) в сочетании с неионогенными поверхностно-активными веществами. Наибольшее улучшение механических свойств при растяжении отмечают в случае низкомолекулярного полимера с коротким ПДМС сегментом (DBE-712) при 1%-ном содержании относительно полипропилена. С повышением содержания добавки DBE-712 свойства ухудшаются.

Образцы готовят с использованием технологических условий, аналогичных указанным в примере 4, но добавку предварительно смешивают с глиной при 80°C и на стадии 1 готовят маточную смесь с 10% глины. Результаты сведены в таблицу 6.

Таблица 6					
Пример	Неионогенное поверхностно-активное вещество	Предел прочности при растяжении ^{в)}	Нормализованный модуль упругости ^{г)}	Относительное удлинение при разрыве ^{д)}	Ударная вязкость
6а ^{а)}	отсутствие	1,05	1,26	1,0	1,14
6б ^{б)}	1% DBE-712 ^{ж)}	1,08	1,19	1,81	1,41
6в ^{б)}	2,5% DBE-712 ^{ж)}	1,04	1,11	2,70	1,41

а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) Нормализованный предел прочности при растяжении относительно прочности полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принята за 1,0).

г) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

д) Нормализованное относительное удлинение при разрыве в сравнении со случаем с 5% глины, нанокомпозит без неионогенного поверхностно-активного вещества (а) (принято за 1,0).

е) Нормализованная ударная вязкость относительно ударной вязкости полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принята за 1,0).

ж) DBE-712 представляет собой ПДМС-ПЭО (25/75) блок-сополимер.

Пример 7. Термостойкость полипропиленовых нанокомпозитов на воздухе и в азоте.

Следующие данные показывают, что образцы, приготовленные с использованием в качестве добавки неионогенного поверхностно-активного вещества [PE-b-PEO (с Mw 575)], обладают значительно более высокой термостойкостью на воздухе, чем либо полипропилен, либо полипропилен плюс немодифицированная глина. В азотной атмосфере термостойкость не понижается, если сравнивать с полипропиленом.

Известно, что термостойкость обычных нанокомпозитов на основе модифицированных органическими добавками глин и полипропилена с привитым малеиновым ангидридом оказывается значительно более низкой, чем у полипропилена.

Образцы (~10 мг, подвергнутые криогенному измельчению до порошка) нагревают с 50 до 500°C со скоростью 10°C/мин в термобалансном приборе Mettler T6A/SDTA851, оборудованном роботом для образцов T50 801, на воздухе или в азотной атмосфере.

Начальную и конечную температуры рассчитывают по методу касательных.

Результаты сведены в таблицу 7.

Таблица 7					
Пример	Материал	T _{нач} , °C	T _{конеч} , °C	T _{макс} , °C	Остаток, мас. %
7a ^{a)}	Полипропилен	280	390	380	0,6
7б ^{a)}	Без неионогенного поверхностно-активного вещества ^{в)}	269	388	381	6,1
7в ^{б)}	PE-b-PEO (Mw: 575) ^{г)}	275	409	402	6,2

а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) Образец, приготовленный, как в примере 5а.

г) Образец, приготовленный, как в примере 5д.

Пример 8. Реологические свойства по вибрационному пластометру пластина-и-пластина.

Вязкость образцов оказывается слегка пониженной в сравнении с вязкостью полипропилена. Обычные модифицированные органическими добавками глины и дериватизированные нанокомпозиты обладают существенно повышенной вязкостью. Нанокомпозиты по настоящему изобретению являются более легко перерабатываемыми, чем обычные нанокомпозиты на основе модифицированных органическими добавками глин.

Характеристики расплава смесей и чистых компонентов в интервале низких скоростей сдвига (частота) исследуют с помощью динамического пластометра ARES (фирмы Advanced Rheometric Expansion Systems). Измерения осуществляют в конфигурации пластина-пластина с зазором от 1,5 до 2,0 мм. Образцы представляют собой диски диаметром 25 мм, вырезанные из листов толщиной приблизительно 2 мм, изготовленных прямым прессованием. Эксперименты с частотами колебания осуществляют на каждом из материалов в диапазоне частот от 0,1 до 100 рад/с со сбором данных в пяти точках из десяти. Температуру в этих экспериментах задают на уровне 200°C, что соответствует температуре приготовления композита. Результаты сведены в таблицу 8.

Таблица 8				
Пример	Стабилизированный полипропилен	Cloisite Na+	Неионогенное поверхностно-активное вещество	Комплексная вязкость, Па·с при 200°C для частоты [рад/с]

				0,1	1,0	10	100
8а ^{а)}	100% самостоятельно	отсутствие	отсутствие	3060	2320	1145	385
8б ^{а)}	100% самостоятельно (переработанный)	отсутствие	отсутствие	3160	2340	1170	395
8в ^{а)}	95%	5%	отсутствие	2985	1945	940	315
8г ^{б)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (Mw: 575) ^{б)}	2975	2150	1065	360
8д ^{б)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (Mw: 875) ^{г)}	3060	2025	980	330
8е ^{б)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (Mw: 920) ^{д)}	3065	2010	970	325
8ж ^{б)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (Mw: 1400) ^{е)}	3185	2100	1020	340

а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

в) PE-b-PEO (с Mw 575) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 33, y в среднем составляет 2-3, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

г) PE-b-PEO (с Mw 875) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 50, y в среднем составляет 4, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

д) PE-b-PEO (с Mw 920) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 32, y в среднем составляет 10, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

е) PE-b-PEO (с Mw 1400) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 50, y в среднем составляет 15, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

Пример 9. Долговременная термостойкость полипропиленовых нанокомпози́тов.

На первой стадии в двухшнековом экструдере Вернера-Пфлейдерера (ZSK25) при температуре самое большее 200°C готовят маточную смесь с 10 мас.% глины, включающую в соотношении, указанном в таблице 9, продукт Profax® PH 350 (фирма Basell Polyolefins, Германия), 0,25 мас.% продукта Irganox B225 (RTM) [смесь 1:1 продукта Irganox 1010 (RTM) (эфир пентаэритрита 3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты) и продукта Irgafos 168 (RTM) (трис-(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит)], продукт Cloisite (Na⁺) [(RTM), полученный от фирмы Southern Clay Industries] и неионогенное поверхностно-активное вещество.

На второй стадии маточную смесь разбавляют до требуемого содержания глины (таблица 9) смешением этой маточной смеси (подача 2) с дополнительными количествами полипропилена плюс стабилизатор (подача 1). Первую зону цилиндра выдерживают при 180°C, а в остальных зонах цилиндра поддерживают температуру 200°C.

Литье под давлением экструдированных образцов осуществляют с помощью машины Arburg 320 S при температуре 230°C.

Испытание на разрыв проводят в соответствии с ISO 521 с помощью динамометра для испытания материала Instron 5500R.

Старение испытательных панелей в печи проводят в конвекционной печи Memmert

при 135°C. Испытательные панели подвергаются искусственному старению при 135°C в печи с вспомогательным вентилятором до тех пор, пока они не становятся хрупкими. Результаты соответственно в днях до возникновения хрупкости сведены в таблицу 9.

5

Таблица 9				
Пример	Cloisite, %	Неионогенное поверхностно-активное вещество	Дней до возникновения хрупкости ^{в)} [дн.]	Модуль упругости при растяжении ^{г)}
9a ^{а)}	5	отсутствие	19	1,07
9б ^{б)}	5	2,5% PE-b-PEO (Mw: 575) ^{д)}	>42	1,09
10 9в ^{б)}	5	2,5% Aduxol GA10-03 ^{е)}	>42	1,10

а) Сравнительный пример.

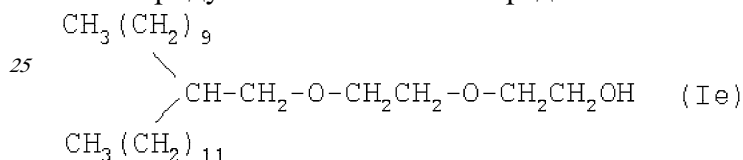
б) Пример в соответствии с изобретением.

а) Старение в печи при 135°C.

15 г) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

д) PE-b-PEO (с Mw 575) (RTM) представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I, в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 33, y в среднем составляет 2-3, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

е) Продукт Aduxol GA10-03 представляет собой соединение формулы Ie



Наличие неионогенного поверхностно-активного вещества улучшает долговременную термостойкость с 19 дней (нанокompозит без неионогенного поверхностно-активного вещества) до больше 42 дней.

Пример 10. Полипропиленовые нанокompозиты на основе гидроталькита.

Нанокompозиты готовят так, как изложено в примере 9, но с 5% гидроталькита [Nucite 713 (RTM)] вместо глины [Cloisite (Na⁺) (RTM), полученной от 35 фирмы Southern Clay Industries].

40

Таблица 10				
Пример	Nucite 713, %	Неионогенное поверхностно-активное вещество	Предел прочности при растяжении ^{в)}	Нормализованный модуль упругости ^{г)}
10a ^{а)}	5	-	0,88	1,07
10б ^{б)}	5	1% Aduxol GA8-03 ^{а)}	1,09	1,30
10в ^{б)}	5	1% Nafol 1822C+2EO ^{е)}	1,02	1,33
10г ^{б)}	5	1% Tegomer 1010 ^{ж)}	1,00	1,45

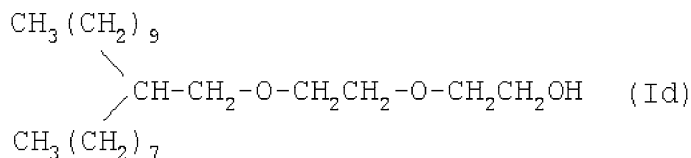
45 а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

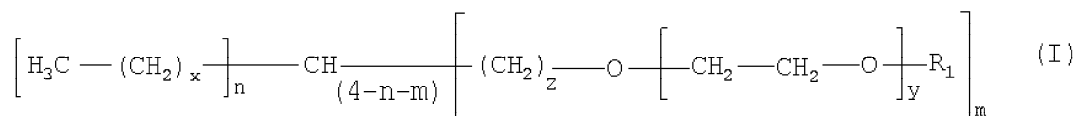
в) Нормализованный предел прочности при растяжении относительно прочности полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принята за 1,0).

50 г) Нормализованный модуль упругости относительно модуля у полипропилена, переработанного в аналогичных условиях (принят за 1,0).

д) Продукт Aduxol GA8-03 представляет собой соединение формулы Id



е) продукт Nafol 1822+2ЕО представляет собой линейный полиэтилен-поли(этиленоксидный) блок-сополимер формулы I



ж) в которой m обозначает 1, n обозначает 1, x в среднем составляет 20, y в среднем составляет 2, z обозначает 0, а R₁ обозначает водородный атом.

з) Продукт Tegomer ME 1010 (RTM) представляет собой полиметилметакрилат-полиоксиэтиленовый блок-сополимер, технически доступный на фирме Goldschmidt AG (Эссен, Германия).

Эти примеры демонстрируют улучшенные свойства гидроталькитсодержащих полипропиленовых нанокомпозитов, включающих неионогенные поверхностно-активные вещества. Модуль упругости при растяжении улучшается до 45%, тогда как относительное удлинение при разрыве сохраняется на таком же уровне, как у используемого полипропилена.

Пример 11. Физические свойства пленок из нанокомпозита на основе ПЭНП.

Нанокомпозитный компаунд на основе ПЭНП готовят в экструдере Naake TW100 при температуре самое большее 180°C. Этот компаунд включает продукт Lupolen® 2420F 350 (фирма Basell Polyolefins, Германия), 0,1 мас.% продукта Irganox B921 (RTM) [смесь 1:2 продуктов Irganox 1076 (н-октадецил-3-[3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил]пропионат) и Irgafos 168 (RTM) (трис-(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит)], 4% глины [Cloisite (20A) (RTM), получена на фирме Southern Clay Industries, или Somasif ME100 (RTM), получена от фирмы CO-OP Chemical Co., LTD.] и неионогенное поверхностно-активное вещество в соотношении, указанном в таблице 11.

Пленку из ПЭНП формуют экструзией с раздувкой на экструдере Naake TW100 с кольцевой фильерой размером 25 мм при температуре 200°C. Получают пленки из ПЭНП толщиной примерно 50-80 мкм. Измерения проницаемости для кислорода проводят в приборе фирмы Modem Controls Inc. в соответствии с DIN 53380, часть 3. Результаты сведены в таблицу 11.

Таблица 11				
Пример	Глина, %	Неионогенное поверхностно-активное вещество	Толщина ^{в)} [мм]	Проницаемость для кислорода ^{г)}
11a ^{а)}	без глины		0,053	1
11б ^{б)}	4% Cloisite 20A	1% Aduxol GA8-03 ^{а)}	0,059	0,70
11в ^{б)}	4% Somasif ME100	1% Aduxol GA8-03 ^{а)}	0,061	0,63

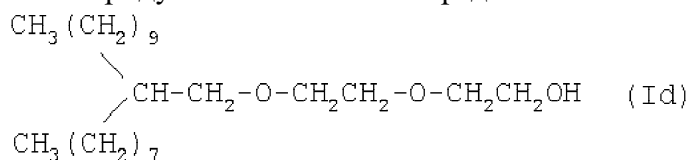
а) Сравнительный пример.

б) Пример в соответствии с изобретением.

б) Толщина пленок, отформованных из ПЭНП.

г) Нормализованная проницаемость для кислорода (значение для полипропилена принимают за 1,0).

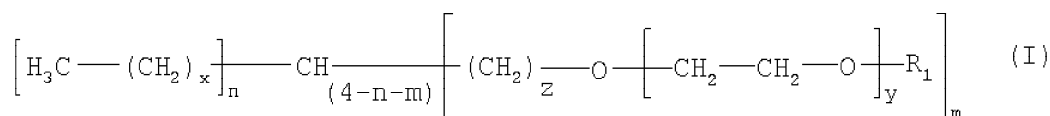
д) Продукт Aduchol GA8-03 представляет собой соединение формулы Id



Проницаемость нанокompозита на основе ПЭНП, включающего неионогенное поверхностно-активное вещество, в отношении газообразного кислорода уменьшается примерно на 37% в сравнении с проницаемостью пленок из чистого ПЭНП. Более того, добавлением неионогенных поверхностно-активных веществ улучшают оптические свойства, соответственно прозрачность, пленок из ПЭНП.

Формула изобретения

1. Способ приготовления полиолефинового нанокompозита, который включает смешение в расплаве смеси а) полиолефина, б) наполнителя, представляющего собой природный или синтетический филлосиликат, или смесь таких филлосиликатов, или слоистый гидроксикарбонат, и в) неионогенного поверхностно-активного вещества, представляющего собой сорбитановый сложный эфир, диметилсилоксан-этиленоксидный блок-сополимер, поли(метилметакрилат)-поли(оксиэтиленовый) блок-сополимер или соединение формулы I



в которой

m обозначает 1 или 2,

n обозначает 1 или 2,

x превышает или составляет до 1,

y превышает или составляет до 1,

z превышает или составляет до 0, а

R₁ обозначает водородный атом или C₁-C₂₅ алкил.

2. Способ по п.1, в котором наполнитель представляет собой слоистую силикатную глину или слоистый гидроксикарбонат.

3. Способ по п.1, в котором наполнитель представляет собой монтмориллонит, бентонит, бейделлит, слюду, гекторит, сапонит, нонтронит, соконит, вермикулит, ледикит, магадит, кенияит, стевенсит, волконскоит, гидроталькит или их смесь.

4. Способ по п.1, в котором неионогенное поверхностно-активное вещество представляет собой блок- или привитой сополимер, включающий гидрофильный и гидрофобный сегменты, который не содержит оиевой функциональной группы.

5. Способ по п.4, в котором гидрофильный сегмент представляет собой поли(этиленоксидный) блок, а гидрофобным сегментом является разветвленный или неразветвленный полиолефин, силоксан или низкомолекулярный метакрилат.

6. Способ по п.1, в котором сорбитановый сложный эфир представляет собой эфир сорбита или оксиэтилированного сорбитана и C₁₂-C₂₅ карбоновой кислоты.

7. Способ по п.1, в котором полиолефин представляет собой полиэтилен, или полипропилен, или их сополимеры.

8. Способ по п.1, в котором наполнитель содержится в количестве от 1 до 15% в пересчете на массу полиолефина.

9. Способ по п.1, в котором неионогенное поверхностно-активное вещество содержится в количестве от 0,1 до 7,5% в пересчете на массу полиолефина.

10. Способ по п.1, в котором смешение в расплаве проводят в пределах 120 и 290°C.

11. Способ по п.1, включающий, кроме того, помимо компонентов (а), (б) и (в),
5 дополнительные добавки.

12. Способ по п.11, в качестве дополнительных добавок включающий фенольные антиоксиданты, светостабилизаторы, стабилизаторы для переработки, пигменты, красители, пластификаторы, агенты, улучшающие совместимость, добавки,
10 повышающие ударную прочность, тиксотропные добавки, добавки, содействующие разравниванию, акцепторы кислот и/или пассиваторы металлов.

13. Способ по п.11, в качестве дополнительной добавки включающий от 0,01 до 10 мас.% зародышеобразователя.

14. Способ по п.1, в котором смесь наполнителя и неионогенного
15 поверхностно-активного вещества, а также, когда это приемлемо, дополнительных добавок вводят в полиолефин в форме маточной смеси, которая содержит упомянутую смесь в концентрации от 2,5 до 40 мас.%.
16. Полиолефиновый нанокомпозит, приготовленный согласно способу по п.1.

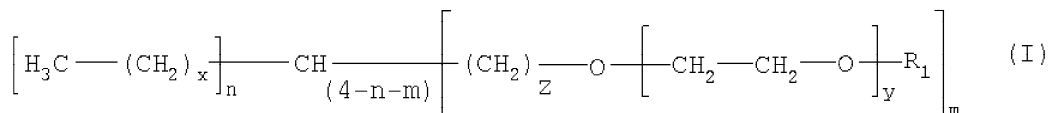
15. Полиолефиновый нанокомпозит, приготовленный согласно способу по п.1.

16. Нанокомпозит, полученный способом по п.12, включающий

а) полиолефин, который чувствителен к окислительной, термической или вызванной действием света деструкции,

б) наполнитель, представляющий собой природный или синтетический
25 филлосиликат, или смесь таких филлосиликатов, или слоистый гидроксикарбонат,

в) неионогенное поверхностно-активное вещество, представляющее собой сорбитановый сложный эфир, диметилсилоксан-этиленоксидный блок-сополимер, поли(метилметакрилат)-поли(оксиэтиленовый) блок-сополимер или соединение формулы I



в которой

m обозначает 1 или 2,

n обозначает 1 или 2,

x превышает или составляет до 1,

y превышает или составляет до 1,

z превышает или составляет до 0, а

R₁ обозначает водородный атом или C₁-C₂₅алкил, и

д) добавку, выбранную из группы, включающей фенольные антиоксиданты, светостабилизаторы, стабилизаторы для переработки, пигменты, красители, пластификаторы, агенты, улучшающие совместимость, добавки, повышающие
45 ударную прочность, тиксотропные добавки, добавки, содействующие разравниванию, акцепторы кислот и пассиваторы металлов или их смеси.

17. Изделие из полиолефинового нанокомпозита, приготовленного по п.1.