

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/02

C08F210/02 C10M143/02

C08K 5/56 C08L 27/06

C08L 77/00 C08L 23/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01807411.1

[43] 公开日 2003 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 1420897A

[22] 申请日 2001.3.14 [21] 申请号 01807411.1

[30] 优先权

[32] 2000. 3.29 [33] DE [31] 10015593.6

[86] 国际申请 PCT/EP01/02864 2001.3.14

[87] 国际公布 WO01/72855 德 2001.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.28

[71] 申请人 科莱恩有限公司

地址 德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 E·里奇特 H·奇塞尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 聚烯烃蜡在塑料加工领域的应用

[57] 摘要

本发明涉及聚烯烃蜡作为用于塑料的外用润滑剂和脱模剂的用途。所说的聚烯烃蜡通过应用金属茂催化剂生产，从而该聚烯烃蜡是乙烯的均聚物或是乙烯和一种或多种 1—烯烃的共聚物，用具有 3—18 个碳原子的线性或支链，取代或非取代的烯烃作为 1—烯烃。以此方式生产的可加工塑料混合物具有明显更长的不粘时间和表现了改进的脱模行为。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 通过金属茂催化剂制备的聚烯烃蜡作为用于塑料的润滑剂和脱模剂的用途，其中所说的聚烯烃蜡是乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种线性或支链，取代或未取代的具有 3-18 个碳原子的 1-烯烃的共聚物。

2. 权利要求 1 的用途，其中采用含有 0.1-30%重量的一种或多种具有 3-18 个碳原子链长的 1-烯烃的乙烯共聚物蜡。

3. 权利要求 1 或 2 的用途，其中 1-烯烃具有 3-6 个碳原子的链长。

4. 权利要求 3 的用途，其中采用具有 0.1-30%重量的丙烯或 1-丁烯的乙烯共聚物蜡。

5. 权利要求 1-4 中一个或多个的用途，其中聚烯烃蜡具有 90-130℃的滴点和在 140℃下 10-10000 mPa.s 的熔体粘度。

6. 权利要求 1-5 中一个或多个的用途，其中聚烯烃蜡已经以极化的方式被改性。

7. 权利要求 1-6 中一个或多个的用途，其中聚烯烃蜡已经被粒化。

8. 润滑剂混合物，蜡母料，单包或聚合物复合料，含有在权利要求 1-7 的一个或多个中定义的聚烯烃蜡。

聚烯烃蜡在塑料加工领域的应用

本发明涉及聚烯烃蜡和它们的已经以极化方式改性的衍生物在塑料加工中尤其作为润滑剂和脱模剂的用途。

除一些例外，塑料的加工以熔体进行。事实上，没有塑料能经受得住伴随的结构改变和状态变化而不改变其化学结构。可导致交联，氧化，分子量改变和因此的物理和工艺性能的改变。为了降低加工过程中聚合物上的应力，根据塑料采用了不同的添加剂。因为这个原因，为了改善熔体的流动性，大量的润滑剂，尤其是聚烯烃蜡，被混合进许多塑料中，即降低内部和外部的摩擦。因此这些润滑剂不仅具有改善聚合物熔体流变学的功能而且具有降低对材料损害的功能。

在加工过程中，润滑剂执行着许多任务。它们对塑料在加工机器中以目标方式充分地分解和作为均匀熔体存在负有责任。而且，润滑剂防止聚合物熔体过分粘附到热机器部件上。塑料中所用的润滑剂和它们的作用方式的概况可在 R.Gächter, H.Müller (Ed.): "Kunststoffadditive", 3rd edition, Hanser Verlag, Munich 1989, p.443 ff 中找到。

聚烯烃蜡和它们已经以极化方式改性的衍生物在热塑性塑料加工中的广泛应用是现有技术。该蜡通过齐格勒法以高压聚合法制备或通过降解反应制备，可以极化方式被改性（参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokyo, 5th edition, Volume A 28, p.146 ff）。聚烯烃蜡一词通常指乙烯，丙烯和其它的 α -烯烃的均聚物和共聚物。已经以极化方式被改性的聚烯烃蜡是被氧化的聚烯烃或已经与极性试剂接枝的聚烯烃。它们用在聚烯烃（聚丙烯，聚乙烯和它们的共聚物）中，用在工程热塑性塑料（聚酯，聚酰胺，聚碳酸酯，苯乙烯聚合物，聚甲醛

和热塑性弹性体)和极性乙烯基聚合物(聚氯乙烯及氯乙烯的共聚物,氯化聚乙烯)中。它们的任务不仅是通过降低内部的摩擦而改善流动性而且尤其是改善脱模作用。通过作为脱模剂,聚烯烃蜡具有防止聚合物熔体粘附到热机器部件上的任务。

聚烯烃蜡和它们的已经以极化方式改性的衍生物在硬质 PVC 领域中是最重要的。这些产品通常用在调整熔融行为和粘附到加工机器上的趋势这些应用领域。它们通常与其它蜡如褐煤蜡,脂肪酸衍生物或石蜡一起使用。这些产品的用途在文献(例如 K.Worschech: Gleitmittel für PVC in:G.Becker, D.Braun (editors): Kunststoff-Handbuch,polyvinyl chloride, Volume 2/1, 2nd edition, Hanser Verlag, Munich, p.571 ff.)和专利文献如 US - 5414035 和 WO - 9611228 中有描述。其中公开了具有特别粘度的聚乙烯蜡用于压延薄膜,尤其用于发泡包装和信用卡,和用于注塑件,尤其用于管道接头的用途。所说的压延薄膜具有高透明度,稳定性和防积垢性。所说的注塑部件表现了成品部件的改善的性能。

在工业中,聚烯烃蜡以不同形式作为润滑剂使用。它们可作为纯品以不同方式加到塑料中。聚烯烃蜡也可作为与其它润滑剂的混合物应用,所说的其它的润滑剂例如褐煤蜡和它们的盐,脂肪酸衍生物和它们的盐,石蜡,其它的聚烯烃蜡和它们的已经以极化方式改性的衍生物,酰胺蜡,聚硅氧烷和氟化塑料。聚烯烃蜡也是添加剂混合物(单包)的组分,所说的添加剂混合物不仅包括润滑剂而且包括,例如热稳定剂,助稳定剂,紫外吸收剂,抗氧化剂,光稳定剂,抗静电剂,填料,颜料和加工助剂。

在塑料制备过程中,聚烯烃蜡可被引进操作聚合方法中。进一步地,在加工步骤前,它们可被加到聚合物中。可采用不同的方法:聚烯烃蜡可被撒在聚合物上,在冷或热粉末混合方法中可被复合进塑料或被引进塑料中。

当在塑料中用作润滑剂和脱模剂时,工业上所用的聚烯烃蜡表现了一些缺点。传统的蜡不得不以相当大的量添加以获得作为润滑剂和

脱模剂的最佳效用。然而，蜡的过分大量的添加导致了在机器部件上的积垢和沉积物，也导致了蜡迁移到成品制品的表面从而引起可印刷性和其它的随后加工步骤（例如粘接，敷金属）的变差，以及尤其在PVC情况中，导致在加工机器中能量输入的显著降低从而引起PVC混合物的过分晚或可控性差的熔融。

现在已经发现：通过金属茂催化剂制备的聚烯烃蜡尤其适合作为塑料中的润滑剂和脱模剂。因此，用这样的聚烯烃蜡在塑料中获得的润滑和脱模作用比用传统的聚烯烃蜡更加显著。

要求保护的聚烯烃蜡的改进的润滑和脱模作用使得以相同添加量获得更好的效果，或者，由于更好的作用，可添加更少的量以降低润滑剂的通常缺点，例如积垢，沉积物或降低的可印刷性。

因为以前并不知道聚乙烯蜡的分子结构，尤其是分子量分布与它们作为润滑剂和脱模剂的效力的关系，所以发现的结果是完全令人吃惊的。

本发明因此提供了通过金属茂催化剂制备的聚烯烃蜡作为用于塑料的润滑剂和脱模剂的用途，其中所说的聚烯烃蜡是乙烯的均聚物或乙烯与一种或多种线性或支链的，取代或未取代的具有3-18个碳原子的1-烯烃的共聚物。

所说的1-烯烃优选具有3-6个碳原子。实例是丙烯，1-丁烯，1-己烯，1-辛烯和1-十八烯，也可以是苯乙烯。乙烯和丙烯或1-丁烯的共聚物是优选的。所说的共聚物具有70-99.9%重量，优选80-99%重量的乙烯含量。如果1-烯烃被取代，那么取代基优选是与1-烯烃的双键共轭的芳基。

尤其适合的聚烯烃蜡是具有90-130℃，优选100-120℃的滴点，在140℃下具有10-10000 mPa.s，优选50-5000 mPa.s的熔体粘度，和在20℃下具有0.89-0.96 g/cm³，优选0.91-0.94 g/cm³的密度的那些。

用于制备聚烯烃蜡的金属茂催化剂是手性或非手性的通式 M^1L_x 的过渡金属化合物。所说的过渡金属化合物 M^1L_x 含有结合至少一个 π 配体，例如环戊二烯基配体的至少一个中心金属原子 M^1 。此外，取

代基例如卤原子或烷基，烷氧基或芳基可结合到中心金属原子 M^1 上。 M^1 优选是元素周期表的 III, IV, V 或 VI 主族的一个元素，例如 Ti, Zr, 或 Hf. 为了本发明的目的，环戊二烯基配体是未取代的环戊二烯基团和取代的环戊二烯基团例如甲基环戊二烯基，茚基，2-甲基茚基，2-甲基-4-苯基茚基，四氢茚基或八氢茚基基团。所说的 π 配体可以是桥式或非桥式的，可具有单个或多个桥，包括通过环系的桥。金属茂一词也包含具有一个以上金属茂片段的化合物，众所周知作为多环的金属茂。这些可具有任意的取代形式和架桥形式。这些多环金属茂的每个金属茂片段可以是相同的类型或彼此不同。这样的多环金属茂的实例在 EP-A-0632063 中有描述。

金属茂的结构式以及通过助催化剂活化它们的实例尤其在 EP-A-0571882 中给出。

除了非极性金属茂蜡外，也可采用通过极化改性获得的它们的衍生物。改性可通过用氧或含氧气体的氧化或通过与极性单体如马来酸或其衍生物接枝而进行。

描述的金属茂基聚烯烃蜡可以不同形式加到塑料中。

聚烯烃蜡可在转鼓中被单独应用到冷或热载体（例如塑料）上，可在冷或热粉末混合方法中被复合或混合进塑料中。它们可被用作与其它的润滑剂的粉末共混物或熔融共混物，所说的其它的润滑剂例如是褐煤蜡及它们的盐，脂肪酸衍生物及它们的盐，石蜡，其它的聚烯烃蜡及它们的以极化方式已经被改性的衍生物，酰胺蜡，聚硅氧烷和含氟聚合物。

聚烯烃蜡可被用作添加剂混合物（单包）的组分。这些单包含有不同的润滑剂，热稳定剂，助稳定剂，紫外吸收剂，抗氧化剂，光稳定剂，抗静电剂，填料，颜料，加工助剂和其它的活性物质。

为了优化的分散作用，聚烯烃蜡优选以微粒形式用在主要是粉状的起始原料的混合物中。它们可在制备塑料的聚合过程中加入。

聚烯烃蜡优选以预分散形式作为蜡母料在载体聚合物（例如聚烯烃）中使用。

在下面的实施例中，对照了以下的聚烯烃蜡在塑料中的润滑作用和脱模作用。

实施例

	产物	方法	滴点	酸值	粘度 140℃
实施例 1	乙烯均聚物	金属茂	125℃		320 mPa.s
实施例 2	乙烯-丙烯共聚物	金属茂	116℃		680 mPa.s
实施例 3	氧化衍生物*	金属茂	105℃	18 mg KOH/g	250 mPa.s
对照 1	乙烯均聚物	辛格勒	125℃		300 mPa.s
对照 2	乙烯-丙烯共聚物	辛格勒	118℃		600 mPa.s
对照 3	乙烯均聚物	高压	108℃		600 mPa.s
对照 4	氧化衍生物**	辛格勒	108℃	18 mg KOH/g	250 mPa.s

*来自实施例 2 的通过空气氧化的乙烯-丙烯共聚物蜡

**来自对照 2 的通过空气氧化的乙烯-丙烯共聚物

在硬质 PVC 中的脱模作用:

为了评价润滑剂在硬质 PVC 中的脱模作用，通常测定在两辊磨中的不粘时间。为了这一目的，将欲加工的 PVC 混合物在轧制机（190℃，15/20 rpm，辊隙宽度大约 0.5 mm）上进行加工，测定直到 PVC 熔体发粘的时间。长的不粘时间表明被试验的润滑剂具有良好的脱模作用。

所用的 PVC 配方:

Vinnolit® S 3160	100.0 phr
Irgastab® 17 MOK	1.5 phr
Paraloid® BTA 702 S	8.0 phr
Edenol® D 81	0.5 phr
邻苯二甲酸二硬脂基酯	0.3 phr
试验产品	0.3 phr

获得的结果:

实施例 1	18 分钟不粘时间
实施例 2	17 分钟不粘时间
实施例 3	21 分钟不粘时间
对照 1	11 分钟不粘时间
对照 2	9 分钟不粘时间
对照 3	9 分钟不粘时间
对照 4	16 分钟不粘时间

在聚酰胺 (PA) 中的脱模作用:

润滑剂在工程塑料中的脱模作用通常是通过测定注塑成型中的脱模力测定来定量。为了这个目的, 通过注塑成型生产圆筒形壳体, 记录从模具中移出该壳体需要的最大力作为脱模力。低的脱模力表明所用的润滑剂具有良好的脱模作用。

以下的结果在未填充/未增强的 PA 6 上测定:

实施例 1	550 N, 添加量 = 0.3 %
实施例 2	650 N, 添加量 = 0.3 %
实施例 3	500 N, 添加量 = 0.3 %
对照 1	900 N, 添加量 = 0.3 %
对照 2	980 N, 添加量 = 0.3 %
对照 3	850 N, 添加量 = 0.3 %
对照 4	800 N, 添加量 = 0.3 %

在聚丙烯 (PP) 中的脱模作用:

润滑剂在聚烯烃中的脱模作用通常是通过测定注塑成型中的脱模力来定量。为了这个目的, 通过注塑成型生产圆筒形壳体, 记录从

模具中移出该壳体需要的最大力作为脱模力。低的脱模力表明所用的润滑剂具有良好的脱模作用。

以下的结果在滑石增强的 PP/EPDM 复合料上测定:

实施例 1	750 N, 添加量 = 0.1 %
实施例 2	700 N, 添加量 = 0.1 %
实施例 3	600 N, 添加量 = 0.1 %
对照 1	900 N, 添加量 = 0.1 %
对照 2	1050 N, 添加量 = 0.1 %
对照 3	950 N, 添加量 = 0.1 %
对照 4	850 N, 添加量 = 0.1 %