

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805373.4

[51] Int. Cl.

C08J 3/20 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/134 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1252150C

[51] Int. Cl. (续)

C08L 23/02 (2006.01)

[22] 申请日 2001.2.21 [21] 申请号 01805373.4

[30] 优先权

[32] 2000. 2.21 [33] GB [31] 0004043.6

[86] 国际申请 PCT/GB2001/000721 2001.2.21

[87] 国际公布 WO2001/062833 英 2001.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.21

[71] 专利权人 博里利斯技术公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 安妮·M·法特尼斯

哈里·奥伊塞德

阿斯特里德·弗罗豪格

斯维恩·詹姆特维特

库尔特·霍夫曼

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

向聚合物颗粒中加入添加剂的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种用在滚塑中的聚烯烃聚合物粉料，其需要稳定剂，包括紫外线稳定剂的存在，以防止在其生产和使用中发生降解。还公开了一种新的制备滚塑聚合物颗粒产品的方法，所述方法包括：（i）得到一种聚烯烃聚合物颗粒，该颗粒的平均粒径为 1 – 2000 μm ；（ii）加热混合物：A）至少一种酚类抗氧化剂；B）至少一种有机亚磷酸酯或亚膦酸酯抗氧化剂；C）至少一种选自 Chimasorv 2020, Cyasorb UV3346, Chimassorv 944, Cyasorb 4042 或 Cyasorb 4611 的紫外线稳定剂；D）一种稀释剂；和任选的 E）一种硬脂酸金属盐；使其温度在 20 – 200 °C 之间；（iii）将混合物沉淀在所述的聚烯烃聚合物颗粒上；并且任选的（iv）如果组分 E 没有加入混合物中，将其混入聚烯烃聚合物颗粒中。

1、用于滚塑的聚合物模塑粉料的制备方法，所述方法包括：

(i) 得到众多的平均粒径为 1-2000 μm 的聚烯烃聚合物颗粒；

5 (ii) 加热下列的混合物至温度在 20-200 $^{\circ}\text{C}$ 之间：

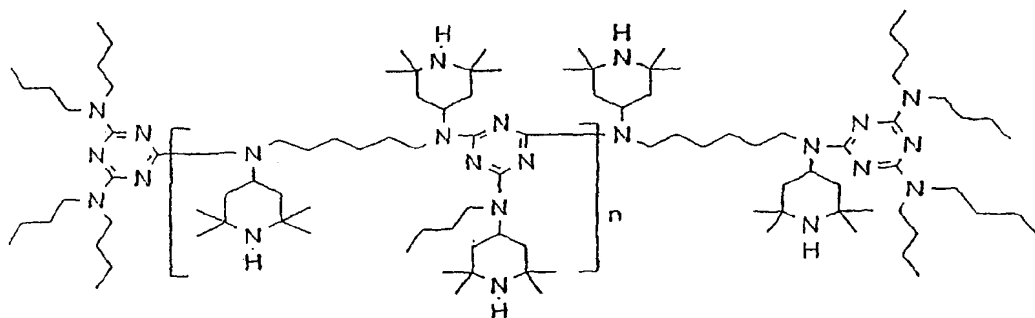
A) 至少一种酚类抗氧化剂；

B) 至少一种有机亚磷酸酯或亚磷酸酯抗氧化剂；

C) 至少一种紫外线稳定剂，选自：如下式表示的紫外线稳定剂，
 10 聚((6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基，聚((6-1,1,3,3-四甲基丁基)氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)-1,6-己二基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基))，或
 2-[4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚和
 聚((6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基的混合物；

15

20



D) 稀释剂；以及任选的

E) 硬脂酸金属盐；

25

(iii) 将混合物沉积在所述的聚烯烃聚合物颗粒上；并且任选地

(iv) 如果所述混合物中没有组分 E，将硬脂酸金属盐掺混入聚烯烃聚合物颗粒中。

30

2、权利要求 1 所述的方法，其中所述至少一种酚类抗氧化剂选自 3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯或季戊四基四-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯。

3、权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述至少一种有机亚磷酸酯或亚

磷酸酯抗氧剂选自二(2-甲基-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯基)亚磷酸乙酯, 亚磷酸三壬基苯基酯, 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, 四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯或亚磷酸-环状丁基乙基丙二醇, 2,4,6-三叔丁基苯基酯。

- 5 4、权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中所述聚烯烃聚合物颗粒是聚乙烯或聚丙烯的均聚物或共聚物颗粒。

5、权利要求1至4中任一项所述的方法, 其中所述紫外线稳定剂是1,6-己烷二胺, N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-, 与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物, 与N-丁基-1-丁胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物。

- 10 6、权利要求1至5中任一项所述的方法, 其中所述酚类抗氧剂是3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯。

7、权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述至少一种有机亚磷酸酯或亚磷酸酯抗氧剂是二(2-甲基-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯基)亚磷酸乙酯。

- 15 8、权利要求1至7中任一项所述的方法, 其中所述硬脂酸金属盐是硬脂酸锌。

9、权利要求1至8中任一项所述的方法, 其中所述稀释剂选自矿物油、硅油、蜡、环氧化豆油、抗静电剂、单羧酸甘油酯和N,N-二(2-羟乙基)十二酰胺。

- 20 10、权利要求9所述的方法, 其中所述蜡为聚乙烯蜡。

11、权利要求1至10中任一项所述的方法, 其中所述混合物包含0.01-0.5重量%的有机亚磷酸或亚磷酸酯类抗氧剂, 0.01-0.5重量%的酚类抗氧剂, 0.01-2重量%的紫外线稳定剂, 0.01-0.05重量%的硬脂酸金属盐, 0.02-3重量%的稀释剂。

- 25 12、权利要求1至11中任一项所述的方法, 其中所述混合物的所有组分都是允许与食物接触的。

13、权利要求1至12中任一项所述的方法, 其中所述聚烯烃聚合物颗粒的平均粒径是100-500 μm 。

- 30 14、权利要求1至13中任一项所述的方法, 其中聚烯烃聚合物颗粒的堆积密度是300-500 kg/m^3 。

15、通过权利要求1至14中任一项所述的方法获得的用于滚塑的聚合

物模塑粉料。

16、一种制备模塑聚合物产品的方法，所述方法包括得到根据权利要求 1 所述的聚合物模塑粉料，然后滚塑所述颗粒。

17、通过权利要求 16 所述方法获得的滚塑用品。

5 18、通过滚塑权利要求 15 所述的聚合物模塑粉料的方法获得的模塑聚合物物品。

向聚合物颗粒中加入添加剂的方法

5 本发明涉及模塑聚烯烃聚合物产品的制备方法，尤其是涉及经过滚塑技术滚塑颗粒状聚合物材料的过程，以及颗粒状聚合物材料和模塑的聚合物产品。这些产品通常用于食品工业中。

滚塑(rotational moulding)是一种聚合物模塑技术，尤其适用于较大聚合物产品，特别是容器的生产。它与传统的如注塑和吹塑的模塑技术有很大的区别。将聚合物粉料填入模具中，闭模，置于塑化炉(oven)中，该炉旋转以将聚合物粉料分散在模具表面。一旦聚合物熔化且在模具表面形成涂层时，冷却该模型。滚塑例如描述在 Oliveira 等的 J. Materials Sci. 31: 2227-2240 (1996); Bawiskar 等的 Polymer Engineering and Science 34: 815-820 (1994); 和 Bruins 等的“Basic Principles of Rotational Moulding”，Gordon and Breach, 15 NY, 1971。

用于滚塑的聚烯烃聚合物粉料，例如聚丙烯或更常用的聚乙烯中需要包括紫外线稳定剂在内的各种稳定剂的存在，用以防止聚合物在生产和模塑的中间过程发生降解。稳定剂在滚塑过程和最终的滚塑用品(article)中对于防止聚合物降解也是很重要的。聚合物颗粒中加入稳定剂通常是在利用剪切力混合组分和熔融聚合物的挤出机混合机(extruder mixer)中混合聚合物和稳定剂而完成的。然后研磨挤出物以得到合适粒径的模塑粉料。然而，此过程需要很高的能量消耗，并且可能发生交叉污染。

因此，一种可供选择的生产稳定的模塑粉料的方法看起来是简单地将稳定剂和已具有适用于滚塑的粒径的烯烃聚合物颗粒掺混，例如通过将液体稳定剂或稳定剂溶液喷涂到聚合物颗粒上和/或将颗粒状稳定剂简单地混入聚合物颗粒中而进行。然而，该方法直到现在仍存在不能接受的缺陷，即在滚塑过程中，紫外线稳定剂在模型表面形成的沉积物。

现在，令人惊奇地发现，添加剂的特殊掺混物(blend)可以用在熔化添加(additivation)中，而没有不可接受的紫外线稳定剂在模塑中使用的模具表面形成沉积物的缺陷。这些掺混物必须是非常均一的，并且不受理论的限制，相信下文所述的掺混物与聚合物如聚乙烯具有更高的溶解度和相容性，从 30

而令人意外地使得可以直接滚塑聚合物粉料。

因而，一方面，本发明提供了用于滚塑的聚合物模塑粉料的制备方法，所述方法包括：

- (i) 得到众多的平均粒径为 1-2000 μm 的聚烯烃聚合物颗粒；
- 5 (ii) 加热下列的混合物至温度 20-200 $^{\circ}\text{C}$ 之间：
 - A) 至少一种酚类抗氧化剂，优选选自 [3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯] (例如 Irganox 1076) 或 [季戊四烷基 (pentaerythrityl) 四-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯] (例如 Irganox 1010);
 - 10 B) 至少一种有机亚磷酸酯(phosphite)或亚膦酸酯(phosphonite)抗氧化剂，优选选自 [二(2-甲基-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯基)亚磷酸乙酯] (例如 Irgafos 38), [三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯] (例如 Irgafos 168), 亚磷酸三壬基苯基酯(tris-nonylphenyl phosphate), [四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基(biphenylen)二亚膦酸酯] (例如 Irgafos P-EPQ) 或 [亚磷酸-环丁基乙基丙二醇, 2,4,6-三叔丁基苯基酯] (例如 Ultrinox 641);
 - 15 C) 至少一种紫外线稳定剂，选自 [1,6-己烷二胺, N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-, 与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪, 以及 N-丁基-1-丁胺和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物的聚合物 (1,6-hexanediamine, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl-, polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with, N-butyl-1-butanamine and N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin-amine] (例如 Chimassorb 2020), [聚((6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基] (例如 Cyasorb UV 3346); [聚((6-1,1,3,3-四甲基丁基)氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)-1,6-己二基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基))] (例如 Chimassorb 944); Cyasorb 4042 或 Cyasorb 4611;
 - 20 D) 稀释剂; 以及任选的
 - 25 E) 硬脂酸金属盐
 - 30 优选是在惰性气体中;

(iii) 将混合物沉淀在所述聚烯烃聚合物颗粒上；并且任选地

(iv) 如果混合物中不存在组分 E, 将硬脂酸金属盐掺混入所得的聚烯烃聚合物颗粒中。

另一方面, 本发明提供了通过上述方法得到的用于滚塑的聚合物模塑粉料。

又一方面, 本发明还提供了制备模塑聚合物物品(item)的方法, 所述方法包括:

(i) 得到众多的平均粒径为 1-2000 μ m 的聚烯烃聚合物颗粒;

(ii) 加热下列的混合物至温度 20-200 $^{\circ}$ C 之间:

- 10 A) 至少一种酚类抗氧化剂;
- B) 至少一种有机亚磷酸酯或亚膦酸酯抗氧化剂;
- C) 至少一种紫外线稳定剂;
- D) 稀释剂; 以及任选的
- E) 硬脂酸金属盐;

15 (iii) 将混合物沉淀到所述的聚烯烃聚合物颗粒上; 并且任选的

(iv) 如果混合物中不存在组分 E, 将硬脂酸金属盐掺混入聚烯烃聚合物颗粒中;

(V) 滚塑所述颗粒。

另一方面, 本发明提供了通过其中本发明的聚合物模塑粉料是滚塑的方法得到的模塑聚合物物品。

再一方面, 本发明提供了涂布了下列的混合物的平均粒径为 1-2000 μ m 的众多聚烯烃聚合物颗粒在滚塑中的用途:

- A) 至少一种酚类抗氧化剂;
- B) 至少一种有机亚磷酸酯或亚膦酸酯抗氧化剂;
- 25 C) 至少一种紫外线稳定剂;
- D) 稀释剂; 以及任选的
- E) 硬脂酸金属盐;

组分 A 到 D 和任选的组分 E 可以在任何方便的容器中混合, 但是优选在分批或连续混合器中进行混合, 以确保具有很好的混合效果。适合的混合装置包括 Forberg、Idecon 和 Lodige 混合器。各组份形成的混合物优选在 30 100 $^{\circ}$ C 是液态, 例如熔化或呈溶液形式, 并优选在 100 $^{\circ}$ C-200 $^{\circ}$ C 时喷涂在聚

合物粉料上。在此过程中, 优选将包含组分 A 到 D 以及任选的 E 的液态稳定剂组合物加热到 90-140℃ 的温度范围, 更优选 100-130℃。

其上沉积有混合物的聚合物粉料, 例如喷涂优选在温度 20-80℃ 范围内, 例如 60℃ 或 75℃ 进行, 并且当喷涂时, 优选应在混合器中循环。这样可以
5 确保液态稳定用溶液均匀分布在聚合物颗粒表面。喷涂可以是直接进行的, 例如通过预热的喷涂模具, 或间接进行的, 例如通过液体流导入分布器中。当进行喷涂时, 组分 A 到 D 和任选的 E 的混合物必须是液态。

惰性气体采用常用的惰性气体或优选为氮气。

本发明中使用的模塑粉料可以通过任何方便的方式获得, 但是其平均
10 粒径必须在 1-2000μm 范围内。优选, 聚合物颗粒的平均粒径为 50-1000μm, 更优选为 100-500μm(例如是使用如 Malvern 分析仪的粒径分析仪确定的)。粒径分布优选应是这样的:

D(v, 0.5) 在 100-500μm 之间

D(v, 0.1) 在 50-300μm 之间

15 D(v, 0.9) 在 300-1000μm 之间

最优选的,

D(v, 0.5) 在 200-400μm 之间, D(v, 0.1) 在 100-200μm 之间, D(v, 0.9) 在 400-600μm 之间。

(D(v, 0.5) 指的是在该粒径以下 50% 体积的颗粒能够通过的粒径; 类似
20 地, D(v, 0.1) 指的是在该粒径以下 10% 体积的颗粒能够通过的粒径)。粒径的选择和均一性确保了所得的滚塑产品的均匀性。

具有合适尺寸的聚合物颗粒可以通过诸如研磨、挤压和球化等方式获得, 或者简单地采用合成具有合适粒径的聚合物颗粒的方式得到。

对于不同的聚烯烃聚合物, 最合适的粒径将有略微的不同。然而, 以
25 MFR₂ 为 1-40 和密度为 920-950kg/m³ 的聚乙烯为例, 最适合的粒径通常是 100-600μm。当粒径太大时, 滚塑中的熔化性能将较差, 导致机械上的不合格模塑产品。另一方面, 当粒径太小时, 粉料的流动性差, 在模塑中分布不均匀。

所用的聚合物优选具有窄分子量分布 Mw/Mn, 以确保相对尖锐(sharp)
30 的熔点并因此在模塑中分布均匀。Mw/Mn 值的优选范围是 2-10, 更优选 2-5。优选, 聚合物应该具有的熔点范围是 100-180℃, 更优选 120-130℃, 熔点

范围少于 20℃。

聚烯烃聚合物颗粒优选具有非常均匀的分子结构，从差示扫描量热计获得的曲线可以看出熔融范围窄，在显微图象研究中可以看出具有非常均匀的晶体结构。由此确保粉料均匀地熔化并确保模塑产品的均一性高。

- 5 为了确保滚塑中采用的模具被足够的聚合物充满，从而生产出有足够壁厚的模塑物品，还希望模塑粉料应具有合适的堆积密度，至少为 300 kg/m³，更优选至少为 330kg/m³，例如 330-500kg/m³，更特别的是 450-490kg/m³。本发明中，聚烯烃聚合物颗粒的堆积密度是 300-500kg/m³。

- 10 聚合物密度的常用范围是 800-1000kg/m³，优选 850-950kg/m³。对于聚乙烯来说，密度优选是 920-950kg/m³，更优选是 930-940kg/m³。对于聚丙烯来说，密度优选是 880-950kg/m³，更优选是 890-910kg/m³。

聚合物优选的熔体流动速率 MFR₂ 是 1-30g/10min，更优选 2-20 g/10min。对于聚乙烯来说，MFR₂ 优选是 2-10g/10min，更优选 5-7.5 g/10min。对于聚丙烯来说，MFR₂ 优选是 10-20g/10min，更优选 12-18 g/10min。

- 15 聚合物模塑粉料的干流量(flow)优选是 10-40 s/100g，更优选 15-30 s/100g。

本发明中使用的聚合物优选是 α -烯烃的均聚物或共聚物，尤其是得自 C₂₋₄ α -烯烃的聚合物，尤其是丙烯且更优选乙烯任选与一种或多种共聚用单体，例如选自单烯或二烯如 C₂₋₁₄ 单烯或二烯，特别是 C₂₋₈ α -烯烃聚合得到的聚合物。优选，聚合物结构中至少 50% 的重量来自 C₂₋₄ α -烯烃。

- 20 这类聚合物可以通过常用的烯烃聚合技术制备，例如使用 Ziegler Natta 或金属茂催化剂或铬催化剂和诸如气相、淤浆和溶液法的聚合法，尤其是淤浆法得到。通常，可以采用有气相、环(loop)和罐反应器。然而已经发现，用于制备模塑粉料的具有合适尺寸的聚烯烃聚合物可以容易地使用载带催化剂来制得，尤其是含有负载有催化剂的多孔颗粒物的催化剂，例如金属茂和氧化烷基铝的反应产物。
- 25

这种载带的催化剂例如可以通过下述方法制备：将颗粒状载体、金属茂、氧化烷基铝和溶剂形成浆液，除去多余的溶剂，洗除过量的金属茂和氧化烷基铝，干燥。这种催化剂载体制备技术是本领域中已知的。

- 30 用来携带烯烃聚合催化剂的催化剂载体材料通常是无机或有机材料，例如诸如氧化硅、氧化铝或氧化锆的无机氧化物或诸如氯化镁的无机卤化物，或者诸如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物。优选，载体物质，如果

是无机物时,在催化剂浸渍之前,应进行热处理(煅烧),例如在干燥、非还原(例如充满氧)的气氛如空气中在至少为 200°C 的温度下热处理一段时间,优选至少 400°C,更优选 600°C,持续 0.5-50 小时,例如 2-30 小时,优选 10-20 小时。煅烧之前,载体材料通常的表面积为 20-500mL/g(BET 法),空隙率为 0.2-3.5mL/g 且平均粒径为 10-200 μ m。

用来浸渍载体物质的催化剂可以是任何聚合用催化剂,但是优选是 Ziegler Natta 催化剂(即过渡金属(例如钛、钒或铬)化合物和铝化合物的组合),吡唑基催化剂(例如在 WO 97/17379、US-A-4808680、EP-A-482934、US-A-5312394 或者 EP-A-617052 中记载的那些)或金属茂催化剂。

合适的催化剂的实例例如如下列文献中所述: EP-A-206794、EP-A-22595、EP-A-420436、EP-A-347128、EP-A-551277、EP-A-648230、WO 94/03506、WO 96/28479、US-A-5057475、EP-A-672688、EP-A-368644、EP-A-491842、EP-A-614468、EP-A-705281、WO 93/19103、WO 95/07939、WO 97/29134、WO 98/02470、WO 95/12622、US-A-5086135、US-A-5455214、WO 97/32707、EP-A-519237、EP-A-518092、EP-A-444474、EP-A-416815、EP-A-62979、EP-A-284708、EP-A-354893、EP-A-567952 和 EP-A-661300。

对于金属茂基催化剂,催化有效的金属优选是过渡金属或镧系金属,尤其是 4、5 或 6 族的金属,例如钛、锆或钪。这样的金属茂包括一种 η -连接配体,例如任选取代的任选稠合的同环或杂环环戊二烯基配体,优选有 1、2 或 3 个 η -连接基团配位金属(术语金属茂通常是指其中金属与通过 η -连接基团配位的络合物—但是,在此,使用的是它的广义含义以包含其中金属与通过一个或多个 η -连接基团配位的络合物,即使用它们的 π -轨道与金属络合的基团)。这样的 η -连接配体的实例包括环戊二烯基、茚基、四氢茚基、芴基和八氢芴基配体和桥接的二聚物,其中这种 η -配体连接到其它 η -配体上,例如通过 1、2、3 或 4 原子链(例如包含 C、N、O、S、Si 或 P 的链原子—例如亚乙基或 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 基)。

例如,金属茂催化剂可以具有式 I 的结构:



其中 Cp 是稠合的或未稠合的同环或杂环的环戊二烯基 η -配体;

R'是含有 1-20 个碳原子的烃基、烃氧基、烃基甲硅烷氧基或烃基甲锆烷氧基或者一个 R'桥连到另一个稠合或非稠合同环或杂环的环戊二烯基 η -

配体上的基团，桥连基团优选提供在环基之间的例如具有 C、N、O、S、P 或 Si 原子，尤其是 C 和/或 Si 的 1、2、3 或 4 原子链，例如乙烯基；

k 是 0 或 1、2、3、4、5 中的整数；

M 是 4、5 或 6 族的金属；

5 X 是卤原子；

R 是氢或含有 1-20 个碳原子的烃基或烃氧基；

m 是 1、2 或 3 的整数；

n 和 q 是 0 或整数 1、2 或 3；并且

m、n 和 q 的和对应于存在氧化态时 M 的可能的配位度。

10 优选的金属茂除不取代的环戊二烯基外包含至少一个 Cp 基团，即优选金属茂是“取代的金属茂”。

特别优选，金属茂是桥接的二茛基金属茂。

许多金属茂催化剂是已知的，例如在上述提及的已公开专利和 Exxon、Mobil、BASF、DOW、Fina、Hoechst 和 Borealis 的已公开专利，例如

15 EP-A-206749 中有所描述。

合适的金属茂的典型例子包括下述物质：

环戊二烯基、茛基、苐基、五甲基环丁二烯基、甲基环戊二烯基、1,3-双甲基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、1,3-双异丙基环戊二烯基、正丁基环戊二烯基、1,3-双正丁基环戊二烯基、叔丁基环戊二烯基、1,3-双叔丁基
20 环戊二烯基、三甲基甲硅烷基环戊二烯基、1,3-双三甲基甲硅烷基环戊二烯基、苐基环戊二烯基、1,3-双苐基环戊二烯基、苯基环戊二烯基、1,3-双苯基环戊二烯基、萘基环戊二烯基、1,3-双萘基环戊二烯基、1-甲基茛基、1,3,4-三甲基环戊二烯基、1-异丙基茛基、1,3,4-三异丙基环戊二烯基、1-正丁基茛基、1,3,4-三正丁基环戊二烯基、1-叔丁基茛基、1,3,4-三叔丁基环戊二烯
25 基、1-三甲基甲硅烷基茛基、1,3,4-三-三甲基甲硅烷基环戊二烯基、1-苐基茛基、1,3,4-三苐基环戊二烯基、1-苯基茛基、1,3,4-三苯基环戊二烯基、1-萘基茛基、1,3,4-三萘基环戊二烯基、1,4-二甲基茛基、1,4-二异丙基茛基、1,4-二正丁基茛基、1,4-二叔丁基茛基、1,4-双三甲基甲硅烷基茛基、1,4-二苯基茛基、1,4-二苐基茛基、1,4-二萘基茛基、甲基苐基、异丙基苐基、正
30 丁基苐基、叔丁基苐基、三甲基甲硅烷基苐基、苐基苐基、苯基苐基、萘基苐基、5,8-二甲基苐基、5,8-二异丙基苐基、5,8-二正丁基苐基、5,8-二叔

丁基苄基、5,8-双三甲基甲硅烷基苄基、5,8-二苄基苄基、5,8-二苯基苄基和5,8-二萘基苄基。

5 催化剂在使用中可能需要使用辅助催化剂或催化剂活化剂。优选作为辅助催化剂是硼化合物且更优选是氧化烷基铝，尤其是 C_{1-10} 烷基氧化烷基铝且最优选的是甲基氧化烷基铝(MAO)。

10 这种氧化烷基铝可以用作单独的辅助催化剂或可选择性的与其他辅助催化剂一起使用。因而，除了氧化烷基铝之外，其他的阳离子型形成络合物的催化剂活化剂也可以应用。关于这方面，可以使用本领域已知的银和硼化合物。对这种活化剂需要的是它们应该能与金属茂或吡唑基络合物反应得到有机金属阳离子和非配位阴离子(例如参见 EP-A-617052(Asahi)中有关非配位阴离子 J 的讨论)。

氧化烷基铝辅助催化剂在 Hoechst 的 WO 94/28034 中有所描述。这些是具有最多 40，优选 3-20 个 $-[Al(R'')O]-$ 重复单元(其中 R'' 是氢、 C_{1-10} 烷基(优选甲基)或 C_{6-18} 芳基或其混合物)的线性或环状低聚物。

15 当使用辅助催化剂时，可以单独使用但优选填将它也负载到多孔载体材料上。在这种情况下，优选使催化剂与辅助催化剂在液相中反应并使反应产品负载到载体上。

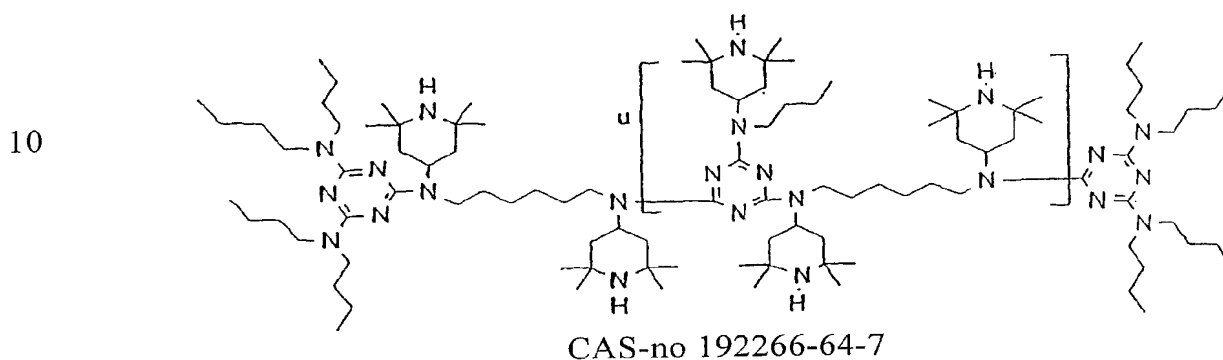
20 如果接下来采用 WO 00/22011 的步骤，能够制备特别优选的聚合物颗粒。因而，如果用合适的催化剂和辅助催化剂浸渍机械流化的多孔性颗粒状载体并且单体聚合后，则得到用于模塑的理想聚合物颗粒。

25 用于本发明的紫外线稳定剂或稳定剂的混合物应与聚合物是兼容的，应具有相对低的熔点和/或与添加剂混合物具有良好的兼容性。因而，优选溶解于或部分溶解于聚合物(例如聚乙烯)的紫外线稳定剂。如果紫外线稳定剂允许用在与食物接触的聚烯烃中也将是优选的。优选的紫外线稳定剂可以是高分子量的受阻氨光稳定剂，例如分子量为 1500-4000，优选为 2000-3000 的那些。

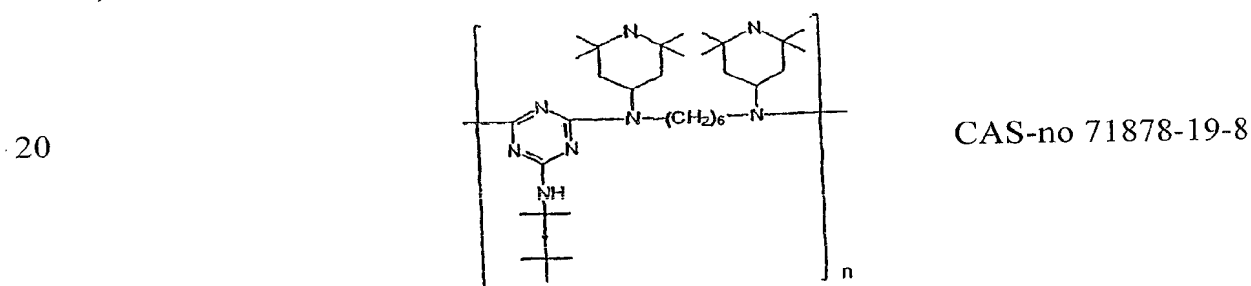
30 因此，特别合适的紫外线稳定剂包括：[1,6-己烷二胺，N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-，与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物，与 N-丁基-1-丁胺和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物](例如 Chimassorb 2020)，[聚((6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)](例如 Cyasorb UV 3346)或[聚((6-1,1,3,3-四甲基

丁基)氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)-1,6-己二基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基))] (例如 Chimassorb 944)。也可以使用来自 Cytec 的 Cyasorb 4042 或 Cyasorb 4611 作为紫外线稳定剂。

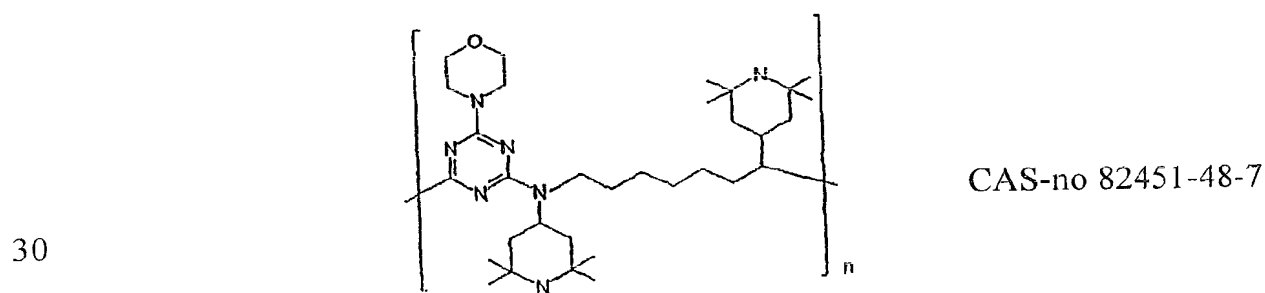
特别优选的紫外线稳定剂是 [1,6-己烷二胺, N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-, 与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物, 与 N-丁基-1-丁胺和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物]。这些稳定剂中的大多数的结构将在下图中说明。



15 名称: 1,6-己烷二胺, N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-, 与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪, 以及 N-丁基-1-丁胺和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物的聚合物



25 名称: 聚((6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)-1,6-己二基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基))-



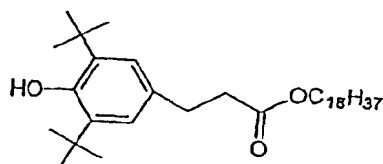
名称: 聚((6-吗啉代-s-三嗪-2,4-二基)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基))

Chimassorb 2020 和 Chimassorb 944 来自 Ciba Specialty Chemicals.

- 5 Cyasorb 3346 来自 Cytec 或 Everlight (台湾), 以商品名 Eversorb 92 出售。Cyasorb 4042 和 Cyasorb 4611 也来自 Cytec。

除了紫外线稳定剂, 本发明使用的聚合物模塑粉料中具有能够抑制聚烯烃聚合物降解的材料, 例如抗氧剂和抗酸剂。

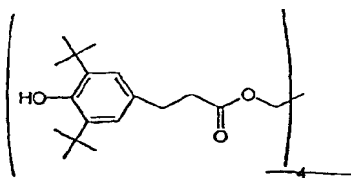
- 10 酚类抗氧剂应该是允许用在与食品接触的聚烯烃中, 并且优选 [十八烷基 3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯] (例如 Irganox 1076)或 [季戊四烷基四-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯] (例如 Irganox 1010)。也可能使用这些化合物的混合物。Irganox 1076 和 Irganox 1010 可来自 Ciba Specialty Chemicals。Great Lakes Chemicals 也出售这些化合物, 它们分别以商品名 Alkanox 20 和 Alkanox 240 出售。酚类抗氧剂最优选的是 [3-(3',5'-
15 二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯]。这些化合物的结构如下:



CAS-no.2082-79-3

20

名称: 3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯



CAS-no.6683-19-8

25

名称: 季戊四烷基四-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯

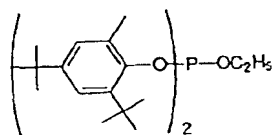
- 30 有机亚磷酸酯或亚磷酸酯抗氧剂应允许用在与食品接触的聚烯烃中, 并且可以是[二(2-甲基-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯基)磷酸乙酯] (例如 Irgafos 38), 亚磷酸三壬基苯基酯, [三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯] (例如 Irgafos 168), [四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯] (例如 Irgafos P-EPQ)

或[膦酸, 环丁基乙基丙二醇, 2,4,6-三叔丁基苯基酯] (例如 Ultrinox 641)。

Irgafos 类产品来自 Ciba Specialty Chemicals, Ultrinox 641 来自 GE Specialty Chemicals。四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯也在 Great Lakes Chemicals 以商品名 Aklanox 24-44 出售, 且 Sandostab P-EPQ 来自 Clariant。

- 5 Irgafos 38、Irgafos P-EPQ 和 Ultrinox 641 是优选的。特别优选的有机亚膦酸类抗氧化剂是 二(2-甲基-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯基)磷酸乙酯。这些物质的结构如下:

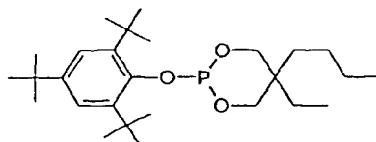
10



CAS-no. 14560-60-8

名称: 二(2-甲基-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯基)磷酸乙酯

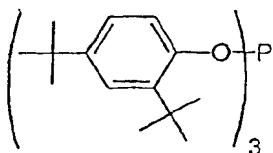
15



CAS-no.161717-32-4

名称: 膦酸, 环丁乙基丙二醇, 2,4,6-三叔丁基苯基酯

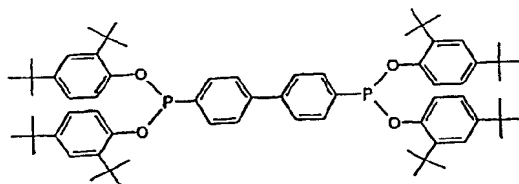
20



CAS-no.31570-04-4

名称: 三(2,4-二叔丁基苯基)亚膦酸酯

25

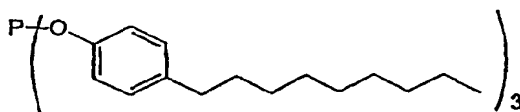


CAS-no.38613-77-3

119345-01-6

名称: 四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯

30



CAS-no.26523-78-4

名称：亚磷酸三壬基苯基酯

抗酸剂的例子包括硬脂酸金属盐，最优选硬脂酸锌或硬脂酸钙。硬脂酸盐可以混合到被包覆的聚合物颗粒中形成细粉料或沉积在聚合物粉料表面作为添加剂混合物的一部分。

合适的稀释剂是矿物油、硅油、如聚乙烯蜡的蜡、环氧化豆油、抗静电剂、单羧酸甘油酯和 N,N-二(2-羟乙基)十二胺。特别优选的稀释剂是矿物油或 N,N-二(2-羟乙基)十二胺。相信 N,N-二(2-羟乙基)十二胺不仅用作稀释剂，还可在滚塑中或模塑用品中作为抗静电剂。使用 N,N-二(2-羟乙基)十二胺也可以使表面光洁度。

聚合模塑粉料优选包含 0.01-0.5 重量%，如 0.1-0.2 重量%的有机亚磷酸酯或亚磷酸酯抗氧剂，0.01-0.5 重量%，如 0.1-0.3 重量%的酚类抗氧剂，0.01-2 重量%，如 0.1-1 重量%的紫外线稳定剂，0.01-0.05 重量%，如 0.1-0.3 重量%的硬脂酸金属盐，0.02-3 重量%，如：0.1-1 重量%的稀释剂。

除了稳定剂，模塑粉料还可含有其它添加剂，例如润滑剂、消雾剂、抗静电剂、透明剂、成核剂、发泡剂、增塑剂、阻燃等等。当使用模塑聚合物粉料制备的滚塑物品用于食品工业中时，优选模塑粉料中的所有成分都是允许用于与食品接触目的级别。

使用本发明所述的模塑粉料进行滚塑可以按照常规方式实施，例如使用市售的滚塑装置。塑化炉的温度和塑化炉固化时间可根据聚合物的熔化特征和预制产品的厚度来选择。

本发明的聚合物模塑粉料可以作为单独的聚合物滚塑组分，或与其它聚合物混合使用。

本发明通过下列实施例进行非限定性说明。

25 实施例 1

聚乙烯粉料(堆积密度 460-480kg/m³，MFR₂ 5.9-6.8g/10min。并且粒径分布如下：600μm max. 0%，500μm max. 5%，425μm max. 5-30%，300μm max. 20-40%，212μm max. 15-35%，150μm max. 8-20%，<150μm max. 10%)可以通过乙烯和作为共聚用单体的 1-己烯在金属茂催化下聚合得到。

30 实施例 2

实施例 1 的 PE 粉料 约 10g(加至 100 重量%)

	Irganox 1076	6g
	Irgafos 38	12g
	Chimassorb 2020	17g
	Ondina 941 白矿物油	38g
5	硬脂酸锌	18g

- 在氮气保护下，将 Irganox 1076(6g)、Irgafos 38(12g)、Chimassorb 2020(17g)和 Ondina 941 矿物油(38g，来自 Shell Oil Company)一起加热至 100-130℃，在机械流化床混合器，例如 Forberg 混合器中，将热的添加剂喷涂到按照实施例 1 制得的循环的聚乙烯粉料上，粉料的温度是 60℃，加入硬脂酸锌，并搅拌混合物 5 分钟。

实施例 3

滚塑

- 实施例 2 的模塑粉料使用 Rotospeed E-60 Express 滚塑机进行模塑，在此过程中紫外线稳定剂没有沉积在模具上(视觉检查和 FT-IR 分析)并且模塑产品具有满意的撞击强度和紫外线稳定性。

- 滚塑机是一个梭形机，其带有能提供丙烷气的 44kw 烤炉的转动曲臂，1000CFM(283m³/min)循环扇，750 CFM(21m³/min)排气扇和两个 3350 CFM(95 m³/min)强力空气制冷扇。塑化炉的使用温度是 280℃，塑化炉时间是 14 分钟，冷却时间为 16 分钟。

- 所用的模型是大约 7.4 升体积的铝盒模具。转动比率是 9: 1.4 并且转速为 9/min 和 1.4/min。模塑粉料充满时的量是 700g，壁厚约为 4mm。

经过 10 次成功的模塑，模具上没有发现沉积物。

按照实施例 3 制备的滚塑物品(item)和常用的转动模塑粉料(来自 Borealis 的 RM8343)进行比较。熔体流速和冲击性能是可比较的。

- 加入的聚合物粉料可以分别在温度为 23℃、湿度为 50% 和温度为 50℃、湿度为 95% 的条件下储藏 150 天。添加剂分析表明，水解稳定性好(添加剂没有反应、没有水解)。粉料的熔体流速没有改变。

实施例 4

- | | | |
|----|---------------|-----------------|
| | 实施例 1 的 PE 粉料 | 10g(加至 100 重量%) |
| 30 | Irganox 1076 | 6g |
| | Irgafos 38 | 12g |

- Chimassorb 2020

17g
- Ondina 941 白矿物油

38g
- 硬脂酸锌

18g
- 5

在氮气保护下，将 Irganox 1076 (6g)、Irgafos 38 (12g)、Chimassorb 2020 (17g)、硬脂酸锌 (18g)和 Ondina 941 矿物油 (38g，来自 Shell Oil Company)一起加热至 120-140℃，在机械流化床混合器，例如 Forberg 混合器中，将热的添加剂喷涂到按照实施例 1 制得的循环的聚乙烯粉料上，粉料的温度是 60℃。搅拌混合物 5 分钟。

实施例 5

- 10

紫外线稳定剂对滚塑用品的性质的影响。

实施例 1 的 PE 粉料

10g(加至 100 重量 %)

Irganox 1076

6g -(600ppm)

Irgafos 38

12g -(1200ppm)

紫外线稳定剂

20g -(2000ppm)

15

Ondina 941 白矿物油

47g -(4700ppm)

在氮气保护下，将 Irganox 1076、Irgafos 38、紫外线稳定剂、硬脂酸锌和 Ondina 941 白矿物油一起加热至 120-140℃，在机械流化床混合器，例如 Forberg 混合器中，将热的添加剂喷涂到按照实施例 1 制得的循环的聚乙烯粉料上，粉料的温度是 60℃，加入硬脂酸锌 (9g)，并搅拌混合物 5 分钟。
- 20

按照实施例 3 的方法进行滚塑。

测量所得用品的黄度指数。按照 ISO 4892，在 WOM C165 上经过 3000 小时，检测保留机械性能的百分比。
- | | | |
|-----------------|-----------------|----------------------------|
| 紫外线稳定剂 | YI ₀ | 破坏延时，ISO 527-5A |
| Chimassorb 2020 | -6.5 | WOM 上 3000hr 后 65 % 保留机械性能 |
| Cyatorb 3364 | -6.8 | WOM 上 3000hr 后 70 % 保留机械性能 |
| Cyatorb 4042 | -6.4 | |
| Cyatorb 4611 | -5.2 | |
- 实施例 6
- 亚磷酸酯/亚磷酸酯对对滚塑用品的性质的影响。

25

实施例 1 的 PE 粉料

10g(加至 100 重量 %)

Irganox 1076

6g -(600ppm)

18

亚磷酸酯 12g -(1200ppm)

Chimassorb 2020 20g -(2000ppm)

Ondina 941 白矿物油 47g -(4700ppm)

硬脂酸锌 9g -(900ppm)

5 滚塑用品按照上述实施例 5 的实验方法制得。

最终模件的控制指标如下。

亚磷酸酯	YI ₀
Irgafos 38	-6.5
Irgafos P-EPQ	-7.7
Ultranox 641	-7.8

实施例 5 和 6 的滚塑产品的 YI 值比常用的低。与常用的滚塑产品的机械性能比较表明, 本发明的用品没有不利影响机械性能。

实施例 7

10 实施例 1 的 PE 粉料 约 10g(加至 100 重量%)

Irganox 1076 6g

Irgafos 38 12g

Chimassorb 2020 17g

Dimodan PVP 47g

15 硬脂酸锌 9g

在氮气保护下, 将 Irganox 1076(6g)、Irgafos 38(12g)、Chimassorb 2020(17g)和 Dimodan 47g, 来自 Danisco Cultor) 一起加热至 100-130℃, 在机械流化床混合器, 例如 Forberg 混合器中, 将热的添加剂喷涂到按照实施例 1 制得的循环的聚乙烯粉料上, 粉料的温度是 60℃, 加入硬脂酸锌,

20 并搅拌混合物 5 分钟。

实施例 8

实施例 1 的 PE 粉料 约 10g(加至 100 重量%)

Irganox 1076 6g

Irgafos 38 12g

25 Chimassorb 2020 17g

Armostat 2000 47g

硬脂酸锌 9g

在氮气保护下，将 Irganox 1076(6g)、Irgafos 38(12g)、Chimassorb 2020(17g)和 Armostat(47g 最好来自 Akzo Nobel) 一起加热至 90℃，在机械流化床混合器，例如 Forberg 混合器中，将热的添加剂喷涂到按照实施例 1 制得的循环的聚乙烯粉料上，粉料的温度是 60℃，加入硬脂酸锌，并搅拌 5 混合物 5 分钟。