

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08K 5/42

C08L 23/06

/(C08L23/06, C08

K5:42)

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97197082.3

[43]公开日 1999年9月1日

[11]公开号 CN 1227581A

[22]申请日 97.8.6 [21]申请号 97197082.3

[30]优先权

[32]96.8.6 [33]US [31]60/022,432

[86]国际申请 PCT/US97/13855 97.8.6

[87]国际公布 WO98/05710 英 98.2.12

[85]进入国家阶段日期 99.2.5

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 J·E·史密格 T·C·艾德里

D·G·培弗

J·J·史路德钦斯基

[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 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚乙烯加工方法

[57]摘要

本发明涉及通过添加某些表面活性剂而表现出改进加工性能的熔体加工的线型聚乙烯。其中改进的熔体加工参数是降低的机头压力、降低的扭矩、降低的电动机负载、减少或消除了的熔体断裂,或这些参数的组合。表面活性剂可以选自非芳族的烷基磺酸盐或硫酸盐,其中盐的阳离子选自 Na、K、Li 和其它碱金属阳离子和季铵阳离子,所说的表面活性剂基本上不含卤素。

ISSN 1008-4274

## 权利要求书

---

1. 一种线型聚乙烯的加工方法，包括：
  - a) 从 LLDPE、m-LLDPE、HDPE、塑性体、MDPE、UHMW-MDPE 及其组合中选择线型聚乙烯，
  - b) 选择表面活性剂，所说的表面活性剂是非芳族的烷基磺酸盐或硫酸盐，其中所说盐的阳离子选自 Na、K、Li 和季铵，其中所说的烷基是 C6-C30 烷基，其中所说表面活性剂的烷基选自支链或直链链烯基、支链或直链烷氧基、支链或直链羟基取代的烷基、及其组合，
  - c) 将足以降低熔体断裂的一定量的所说表面活性剂放入所说聚乙烯中，并且
  - d) 熔融加工所说的聚乙烯和所说的表面活性剂，形成制品。
  
2. 权利要求 1 的方法，其中所说的线型聚乙烯选自乙烯和至少一种 $\alpha$ -烯烃的共聚物，所说的 $\alpha$ -烯烃选自 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、及其组合，优选其中所说的线型聚乙烯具有 0.86-0.94g/cc 的密度，更优选 0.88-0.930g/cc。
  
3. 前述权利要求的任一方法，其中所说的表面活性剂基于所说聚乙烯和所说表面活性剂的总重量最多达 5wt% 的存在量，其中所说的制品是膜，选择性包含至少一种第二聚合物，所说的第二聚合物选自 LDPE、EVA、EEA、EnBA、EMAA、EMA、EAA 和酸的离聚物、及其组合。
  
4. 前述权利要求的任一方法，其中所说的制品是基本上没有熔体断裂的吹塑膜，所说的线型聚乙烯选自乙烯 1-丁烯、乙烯 1-戊烯、乙烯 4-甲基-1-戊烯、乙烯 1-己烯、乙烯 1-辛烯、及其组合，其中所说的表面活性剂是烷基硫酸钠或烷基磺酸钠，其中所说的烷基是 C6-C30 烷基，其中烷基选自支链或直链链烯基、支链或直链烷氧基、支链或直链羟基取代的烷基、

及其组合, 并且其中所说的表面活性剂在所说吹塑膜中的存在量基于所说聚乙烯的总重量最多为 0.5wt%, 优选其中所说的表面活性剂是 $\alpha$ -烯烃磺酸钠, 其中所说的 $\alpha$ -烯烃具有 12-18 碳原子, 并且所说的表面活性剂在所说的吹塑膜中含量 为最多 0.35wt%。

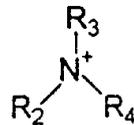
5. 前述权利要求的任一方法, 其中所说的聚乙烯的  $M_w/M_n$  不超过 2.5, 所说烷基具有 8-24 碳原子并且所说的磺酸盐或硫酸盐在所说聚乙烯中的存在量基于所说聚乙烯的总重量为 0.01-0.5wt%。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所说的表面活性剂如下式表示:



其中  $X = 3$  或  $4$

$M_1$  选自: Li、Na、K 和其它碱金属阳离子, 且  $M_1$  选择性包括  $NH_4^+$  或下述结构的季铵盐:



$R_1$  选自: 支链或直链单或双不饱和链烯基, 支链或直链烷氧基, 支链或直链羟基取代的烷基, 及其组合,

$R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  选自: 支链或直链烷基、支链或直链链烯基、支链或直链烷氧基,

其中所说的  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  可以选择性包含羟基, 且所说  $R_1$  的碳原子数为 6-30, 而且所说  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  的碳原子数为 2-8;

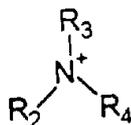
其中, 基于组合物的总量, 所说的表面活性剂在所说的组合中以 0.005-5.0wt% 存在。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所说的表面活性剂如下式表示:



其中  $x = 3$  或  $4$

$M_1$ 选自: Li、Na、K和其它阳离子,  $M_1$ 选择性包括 $NH_4^+$ 或下述结构的季铵盐:



$R_1$ 选自: 支链或直链单或双不饱和链烯基, 支链或直链烷氧基, 支链或直链羟基取代的烷基, 及其组合,

$R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 选自: 支链或直链烷基、支链或直链链烯基、支链或直链烷氧基,

其中所说的 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 可以选择性包含羟基, 且所说 $R_1$ 的碳原子数为6-30, 而且所说 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 的碳原子数为2-8;

其中, 所说的表面活性剂在所说的组合中以0.005-5.0wt%的量存在。

8. 权利要求1-5的任一方法, 其中所说的表面活性剂选自 $\alpha$ -烯烃磺酸的碱金属盐, 其中所说的 $\alpha$ 烯烃的碳原子数大于6, 优选其中的表面活性剂是链烯基磺酸钠和羟基链烷烃磺酸钠的组合。

9. 权利要求1-8的任一方法, 其中所说的表面活性剂的熔点低于240 $^{\circ}C$ , 优选低于230 $^{\circ}C$ , 更优选低于220 $^{\circ}C$ 。

10. 权利要求1、2、3、5、6、7、8或9的任一方法在形成膜或吹塑制品中的用途。

11. 一种在基本上不用聚丙烯均聚物或共聚物的吹膜挤出过程中加工线型聚乙烯的方法, 该方法包括:

a) 从LLDPE、m-LLDPE、HDPE、塑性体、MDPE、UHMW-MDPE及其组合中选择线型聚乙烯, 其中所述线型聚烯烃的 $M_w/M_n$ 低于3;

b) 选择表面活性剂, 该表面活性剂的熔点不超过所述线型聚乙烯加工温

度 30 ℃ 以上，所说的表面活性剂是烷基磺酸盐或硫酸盐，其中所说盐的阳离子选自 Na、K、Li 和季铵，其中所说的烷基是 C6-C30 烷基，其中所说烷基选自支链或直链链烯基、支链或直链烷氧基、支链或直链羟基取代的烷基、及其组合，并且所述表面活性剂在所述聚乙烯中的含量基于该聚乙烯和表面活性剂总重量计最多为 5.0%，且该表面活性剂基本不含卤素；

- c) 将足以降低熔体断裂的一定量的所说表面活性剂放入所说聚乙烯中，以及
- d) 熔融加工所说的聚乙烯和所说的表面活性剂，形成制品。

# 说明书

---

## 聚乙烯加工方法

### 背景技术

线型聚烯烃，特别是线型聚乙烯，用熔融加工可能是困难的。具体说，由于与高支链化聚乙烯相比其剪切灵敏性较低，因而线型聚乙烯可能需要较大挤出机功率来泵送同等量的聚合物熔体。结果，与支链化程度高的原料相比，只能发展较高挤出机机头压力、较高扭矩、较大的电动机负载等等。

诸如较大电动机负载、机头压力和/或扭矩的增加对特定的机械设备来说是不好的、不能被接受的或难以作到的要求。例如，具有特定电动机功率和传动装置的特定挤出机，在加工给定聚合物的某种熔体温度条件下，将达到电动机负载、或机头压力的最大值。如果将对功率有这么高要求的聚合物引入这种挤出机，例如分子量较高和/或分子量分布较窄和/或剪切灵敏性较低的聚合物，则挤出机将达到一个或许多这些参数的最大值，因而限制了其泵送/运行的能力，仅能达到使用支链程度较高或分子量分布较宽的聚合物(如传统高压低密度聚乙烯)所期望/证实的性能的相似程度。换句话说，如果要使用熔体加工设备用于某种生产/挤出，并且(不限制于此)前景是对较难挤出的原料使用较大的功率或增加机头压力，同时是可以作到的，则设备的使用者将宁可保存功率。

此外，线型聚乙烯在挤出过程特别是吹膜挤出中可能表现出其它缺陷，这些缺陷可能是人们所不希望的，例如熔体断裂。这些缺陷从质量的角度出发是不希望有的。例如，熔体断裂，也已知为“鲨鱼皮”或“桔皮”，可以导致较差的外观特性和/或减少膜的物理特性，这一般是无法接受的。

70年代后期和80年代初期引入了线型齐格勒纳塔催化剂催化的聚乙烯，挤出机拥有者们尝试在先前用来挤出自由基引发、高支链程度、高压生产的低密度聚乙烯的设备中使用这些聚乙烯，因而提供了这些问题的最

早证明。90年代金属茂催化剂催化的线型聚乙烯的到来继续着人们使聚合物当例如制作成膜时具有较好的物理特性和/或经济制造的方向，但仍具有较高功率的要求和/或在吹膜方法中表现出熔体断裂的倾向。

因此，对线型聚乙烯，人们进行了大量的努力以消除或减少这些问题。其中的一些尝试包括重新调整挤出机的传动装置、设计新的和更有效的螺杆和口模、增加传动系，添加昂贵的含氟弹性体加工助剂等等。在几乎每种情况中，所涉及的费用没有不合理的，并且是不方便的。但由于物理特性的所需性和/或可用线型聚乙烯作担保，这些费用被承受下来。

GB 1,104,662 提出了将烷基苯磺酸的盐加入聚烯烃中，目的是对聚烯烃的熔体挤出性能产生有益的效果。要达到的效果是减少“鲨鱼皮”或“桔皮”的出现。烷基苯磺酸的碱金属和碱土金属盐被认为是有效的。该文献中缺乏对聚乙烯的任何鉴别，如分子量分布(MWD)，或组成分布宽度指数(CDBI)。

GB 1,078,738 提出了向高分子量聚烯烃添加“外部润滑剂”，目的是可以减少熔体断裂的出现。所说的外部润滑剂是一价至四价金属、和含10-50碳原子的饱和或不饱和羧酸的盐。其中说到相应于脂肪酸盐的磺酸盐也是适宜的。然而，举例是硬脂酸盐棕榈酸盐和油酸盐。该文献指出一价至四价的金属盐是等价的。

JP A 59-176339 提出了当聚烯烃是窄 MWD 或给定的较高分子量时，造成其流动性差，而差的流动性又会造成熔体断裂问题。所提出的解决方式是添加氟化合物，包括氟化烷基磺酸的钾盐。其中说到这些钾盐与其它阳离子如钠、钙、锂和铵相比表现出优选的温度依赖性。其中说到聚烯烃/盐的组合在 230 °C 或更高温度下有效。

DE 2823507 提出了从烷基磺酸盐、链烯基磺酸盐、烷芳基磺酸盐、琥珀酸二烷基酯磺酸盐中模塑或压延含碱金属或碱土金属一磺酸盐的乙烯聚合物和丙烯聚合物的目的。优选钠或钙的一磺酸盐。所说的一个有益的目的是从压延辊中分离出聚合物。

JP 58-212429(60-106846)提出了一种聚乙烯组合物，该组合物由 70-95 重量份的密度至少为  $0.94\text{g/cm}^3$  的乙烯均聚物或乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物；5-

30 重量份低密度聚乙烯(高压)、 乙烯-乙酸乙烯酯、 离聚物和乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物中的至少一种(密度不超过  $0.935\text{g/cm}^3$ );0.01-5 重量份烷基磺酸或烷基苯磺酸的镁盐或钙盐; 以及 0.05-0.5 重量份选自二亚苄基山梨糖醇或其环取代衍生物的至少一种物质组成。其中说到该组合在空气冷却的充气膜中特别有用。

US 4,829,116 提出了没有表面缺损的聚烯烃模塑组合物, 该组合物包括含氟聚合物以及蜡, 所说的聚烯烃优选是乙烯和含 3-10 碳原子的 1-烯烃的共聚物。含氟化合物优选是偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物或这些单体和四氟乙烯的三元共聚物。其中蜡的实例是含直链或支链 C8-C26 烷基和碱金属离子(优选钠离子)的烷基硫酸盐或烷基磺酸盐。

由此可见, 需要一种相对便宜、容易的手段来解决上述加工中的问题。这种解决手段应当还包括, 包括在线型聚乙烯吹膜挤出中时的原料将容易熔化或掺合到熔融的聚乙烯中, 并且不会是不利影响物理性质的, 可萃取的, 或者负面影响膜的外观。特别是, 商业上需要一种原料, 它可以容易掺合到聚乙烯中, 可减少或消除增加功率(例如电动机负载和或扭矩)、增加机头压力的需求和熔体断裂。

### 发明简述

本发明涉及一种原料、一组表面活性剂和其使用的方法, 该原料当掺合到线型聚乙烯中时可以减少或消除诸如熔体断裂、增加电动机负载、增加扭矩和其组合的加工问题, 并且由此可以增加潜在的生产率。

在本发明的某些实施方案中, 加工聚乙烯的方法包括, 从例如线型低密度聚乙烯(LLDPE)、金属茂 LLDPE(m-LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、塑性体、超高分子量高密度聚乙烯(UHMW-HDPE)、中等密度聚乙烯(MDPE)、或其组合中选择线型聚乙烯, 添加其熔点不超过聚乙烯加工温度大约  $30\text{ }^\circ\text{C}$  以上的表面活性剂。表面活性剂是非芳族的烷基磺酸盐或硫酸盐, 其具有碱金属或季铵盐阳离子, 不含卤素。表面活性剂的添加量应当足够改善聚乙烯或聚乙烯/弹性体混合物的熔体加工性能。然后, 将该聚乙烯和一种表面活性剂或多种表面活性剂的组合物用于熔体加

工，将组合物加工成有用的制品，例如膜、吹塑部件等等。

聚乙烯可以是常规的齐格勒纳塔型催化剂(Z-N)催化的原料，一般它的分子量分布的特征是重均分子量与数均分子量的比( $M_w/M_n$ )大于4，或者，聚乙烯可以由金属茂催化剂催化的，并且 $M_w/M_n$ 约小于3，优选小于2.5，且z-均分子量( $M_z$ )除以 $M_w$ ( $M_z/M_w$ )不超过2。

本发明还涉及 $M_w/M_n$ 小于3的聚乙烯和碱金属烷基磺酸盐或硫酸盐的组合物，其中所说的烷基磺酸盐或硫酸盐的烷基具有6-30碳原子，基于聚乙烯的总重量，表面活性剂在聚烯烃中以0.005-5重量百分比的量存在。理想地，表面活性剂应当是从最终制成的制品中基本上非萃取性的。

本发明的这些和其它特点、方面及优点将通过参考以下的描述和权利要求后得到更好的理解。

## 发明描述

在本发明的某些实施方案中，涉及了用于减少或消除在聚乙烯和其它聚烯烃的熔体加工中出现的 a)熔体断裂、 b)增加扭矩、 c)增加机头压力、 d)增加电动机负载、 e)以上情况的组合等等的方法和组合物。这些实施方案包括Z-N和金属茂催化的聚乙烯(后者以下称为“m-聚乙烯”)，以及它们与某些表面活性剂的组合，当进行这样的组合时将达到所述的熔体加工的改进。聚乙烯和表面活性剂的组合物非常适合于进行熔体加工和制造成膜，特别是吹膜、吹塑制品等，并且减少或消除了上述的一项或几项加工性能问题，并且通常不是可从最终成形的制品中可萃取的。

以下是对聚乙烯和表面活性剂某些优选组合以及该组合在熔体加工成有用制品中的使用方法的详细描述。本领域技术人员根据这些优选的实施方案可以作出不脱离本发明范围的许多改变。例如，举例是将m-聚乙烯加工成膜的熔体加工的改进方法，但它们可以有許多其它的用途，并且可以通过其它聚烯烃或者和聚乙烯的组合来形成膜。因此，本申请的详细描述仅是出于举例说明本发明优选实施方案的目的，不应当认为是将本发明限制在这些具体实施方案的范围内。

## 定义

扭矩: 马力/rpm

电动机负载: 安培

机头压力: Kpa(psi)

熔体断裂:

《聚合物科学与技术百科全书》第8卷, John Wiley & Sons(1968) P573-575 中指出, 对一定的聚合物来说, 在恒定的熔体温度下加工时, 在熔体制造过程中存在一临界剪切速率。在低于这个临界剪切速率下进行聚合物的熔体加工将产生光滑的挤塑制品表面, 而在高于这个剪切速率下进行加工将导致粗糙的挤塑制品表面。所看到的粗糙度一般称为“熔体断裂”, 但也可以通过其它术语描述如“鲨鱼皮”或“桔皮”。对给定的聚合物来说, 临界剪切速率随聚合物的熔体加工温度的增加而增加。

挤塑制品粗糙的程度因聚合物加工的剪切速率而不同。在刚好大于临界值的剪切速率下, 挤塑制品粗糙度通常导致失去表面光泽并一般称为“鲨鱼皮”。在较高的剪切速率下, 挤塑制品表现出光滑部分和粗糙部分以或多或少的规则形式轮回相连。这种现象一般描述为“轮回熔体断裂”。在非常高的剪切速率下, 挤塑制品会变得非常扭曲, 导致通常所称的“连续熔体断裂”。

通常来说, 线型聚乙烯, 特别是平均分子量高和/或分子量分布窄的线型聚乙烯, 比支链程度高的聚乙烯如通过高压聚合制造的常规 LDPE, 更容易有形成熔体断裂的倾向。

成形制品中存在熔体断裂可以导致较差的外观特性, 并且一般从美观出发是不能接受的。通过降低加工剪切速率(降低的生产速率)或通过增加加工温度(增加的熔体温度)来尝试消除线型聚乙烯成形制品中的熔体断裂一般在商业上行不通。此外, 改变模具的设计来降低剪切速率(例如使用较宽的模具空隙)可能会导致其它问题, 如造成不平衡制品特性的过度定向。虽然使用含氟弹性体加工添加剂在某些加工条件下可以消除线型聚乙烯的鲨鱼皮, 但由于含氟弹性体成本高而费用昂贵。

## 聚乙烯

本发明某些实施方案中涉及的聚乙烯包括乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物。共聚物的意思是指乙烯和一种或几种 $\alpha$ -烯烃的组合。一般来说， $\alpha$ -烯烃共聚单体可以选自具有 3-20 碳原子的 $\alpha$ -烯烃。具体说，所说的组合可以包括乙烯 1-丁烯；乙烯 1-戊烯；乙烯 4-甲基-1-戊烯；乙烯 1-己烯；乙烯 1-辛烯；乙烯 癸烯；乙烯 十二碳烯；乙烯、1-丁烯、1-己烯；乙烯、1-丁烯、1-戊烯；乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯；乙烯、1-丁烯、1-辛烯；乙烯、1-己烯、1-戊烯；乙烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯；乙烯、1-己烯、1-辛烯；乙烯、1-己烯、癸烯；乙烯、1-己烯、十二碳烯；乙烯、1-辛烯、1-丁烯；乙烯、1-辛烯、1-戊烯；乙烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯；乙烯、1-辛烯、1-己烯；乙烯、1-辛烯、癸烯；乙烯、1-辛烯、十二碳烯；其组合和类似的排列。共聚物中存在的共聚单体为 0.1-40mol%。共聚单体的实际含量一般决定着密度范围。

所涉及的适宜的密度范围包括 0.86-0.97g/cc 和这个范围的所有部分和构成。具体说包括 0.86-0.915 g/cc(塑性体)、0.916-0.925(LLDPE)、0.926-0.940(MDPE)、和 0.941-0.970(HDPE)。所涉及的熔体指数包括，对吹膜是 0.001-30，优选 0.5-5.0，对吹塑是 0.3-10，以及这些范围的所有组成部分(熔体指数以 dg/min 或 g/10min 计)。

使用金属茂催化剂生产的聚乙烯包括离子化活化剂和铝氧烷(alumoxane)。

所说实施方案中包括的聚乙烯可以是 m-聚乙烯和 Z-N 聚乙烯，它们之间可以互相混合并且/或者和其它成分混合，例如 LDPE(高支链程度、高压自由基聚合的)，以及其它乙烯共聚物，如乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯-丙烯酸正丁酯(EnBA)、乙烯-丙烯酸甲酯(EMA)、乙烯-丙烯酸乙酯(EEA)、乙烯-丙烯酸(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸(EMAA)、和酸的离聚物；三元共聚物，如乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯；乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸；乙烯、丙烯酸乙酯、丙烯酸；乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸；乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸；等等。

还涉及多层吹膜挤出制品，其中的一层或几层包括聚乙烯/表面活性

剂组合物。这种挤出制品可以包括线型聚乙烯层、热封层、阻挡层(气体和/或蒸气)、再循环或再研磨层或其组合。

这些共混成分中的一些可能会正面影响加工变量,这种情况下本发明将包含一部分以下讨论的表面活性剂,但可能比未共混的原料少。

大部分聚乙烯中包含各种本领域公知的公知添加剂,包括(但不限于此)滑动剂、防粘连剂、抗氧化剂、防雾剂、酸中和剂、UV 抑制剂、抗静电剂、颜料、染料、脱模剂、杀霉剂、杀藻剂、杀菌剂等等。

如本应用中使用的,在吹膜加工过程中聚乙烯的加工温度一般为 300-450°F(149-232 °C),优选 350-410°F(177-210 °C),即一般高于聚乙烯熔点同时低于其降解或分解温度的温度点。这个温度一般是熔体的模具出口温度,但可以在螺杆元件下游的任何位置点处测定。本领域技术人员清楚,加工温度的改变可以通常通过熔体成形技术来实现,并且在成形技术允许的范围中,可以根据加工设备的类型或根据特定制造商的特殊要求来改变加工温度。

### 表面活性剂

本发明的表面活性剂包括非芳族烷基硫酸盐或磺酸盐,其中阳离子是一种碱金属如 Li、Na、K 和其它碱金属阳离子,或季铵盐。优选钠盐。表面活性剂还可以描述成碱金属烷基硫酸盐或磺酸盐,其中烷基是 C6-C30 烷基,优选 C8-C20,更优选 C12-C18。烷基可以选自支链或直链的链烯基、支链或直链的烷氧基、支链或直链的羟基取代的烷基及其组合。优选支链或直链的链烯基和支链或直链的羟基取代的烷基碱金属硫酸盐或磺酸盐的组合,其中首选和钠的组合。

本应用领域优选的一类表面活性剂是 $\alpha$ -烯炔磺酸盐。正如《化学技术的 Kirk-Othmer 百科全书》第 22 卷, John Wiley & Sons(1983) P352 中所述,通过 $\alpha$ -烯炔和 SO<sub>3</sub> 在空气中反应,然后用碱中和得到相应盐来生产 $\alpha$ -烯炔磺酸盐。首选钠盐。市售的 $\alpha$ -烯炔磺酸盐是链烯炔磺酸盐和羟基链烷炔磺酸盐的混合物。链烯炔磺酸盐中双键的位置以及羟基链烷炔磺酸盐中羟基的位置随着烷基的碳链而不同。

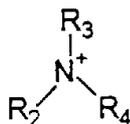
以下是表面活性剂的更详细描述。

表面活性剂包括以下通式：



其中  $x = 3$  或  $4$

$M_1$  选自：Li、Na、K 和其它碱金属阳离子，且  $M_1$  选择性包括  $NH_4^+$  或下述结构的季铵盐：



$R_1$  选自：支链或直链单或双不饱和链烯基，支链或直链烷氧基，支链或直链羟基取代的烷基，及其组合，

其中所说的  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  基本不含卤素，且

其中所说的  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  选自：支链或直链烷基、支链或直链链烯基、支链或直链烷氧基，

其中所说的  $R_3$  和  $R_4$  可以选择性包含羟基，且所说  $R_1$  的碳原子数为 6-30，而且所说  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  的碳原子数为 2-8。

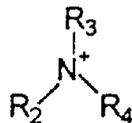
其中，基于组合物的总量，所说的表面活性剂在所说的组合中以 0.005-5.0wt% 存在，优选 0.01-0.5，更优选 0.03-0.35wt%。

或者，是由下式表示的表面活性剂



其中  $x = 3$  或  $4$

$M_1$  选自：Li、Na、K 和其它阳离子， $M_1$  选择性包括  $NH_4^+$  或下述结构的季铵盐：



$R_1$  选自：支链或直链单或双不饱和链烯基，支链或直链烷氧基，支链或直链羟基取代的烷基，及其组合，

$R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  选自：支链或直链烷基、支链或直链链烯基、支链或直链

烷氧基，

其中所说的  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  可以包含羟基，且所说  $R_1$  的碳原子数为 6-30，而且所说  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  的碳原子数为 2-8。其中，基于组合物的总量，所说的表面活性剂在所说的组合中以 0.005-5.0wt% 存在，优选 0.01-0.5，更优选 0.03-0.35wt%。

表面活性剂应当基本上或本质上不含卤素。基本上不含卤素的意思是指表面活性剂的分子优选不含卤素。

本发明的表面活性剂，无论是表面活性剂的混合物还是单个表面活性剂，应当具有小于 240 °C 的熔点，优选 230 °C，更优选 220 °C，首选 210 °C。

表面活性剂优选以 0.005-5.0wt% 的含量存在于聚乙烯组合物中，优选 0.01-0.5，更优选 0.03-0.35wt% (包括这些范围的所有单元)，以组合物的总重量计。表面活性剂存在的含量和类型决定着对熔体加工特性的效果，例如，如下所示，0.35wt% 或 0.35wt% 以下、优选 0.25%、更优选 0.10wt% 或更低的较少量，主要功能是将减少熔体断裂，而超过上述的量直到本发明所指出的量，还将减少机头压力、扭矩、电动机负载或其组合。当使用超过 0.5 水平的量时，可能会造成不利的挤出效果，如螺杆滑脱。

本领域技术人员将认识到在较高的含量下，一般在 0.1wt% 以上，表面活性剂或表面活性剂的组合不仅对减少熔体断裂是有效的，而且对电动机负载、扭矩、机头压力等这些变量中的一项或几项可以减少至少 5%。一般在低于 0.1wt% 的含量下，这些电动机负载、扭矩和机头压力参数的降低效果将很少，但表面活性剂对减少熔体断裂是有效的。

熔体断裂减少的机理据信是在熔体加工设备的关键部件的金属内表面上形成表面活性剂层。这个层有效增加了熔融聚合物在金属介面中的速度，由此使熔融聚合物离开熔体加工设备时出现的聚合物流动变形降到最低限度，而所说的聚合物流动变形常常导致熔体断裂。使用相对高浓度的表面活性剂，如 0.5wt%，一般可以形成较快速率的金属表面涂层，从而使最终成形制品中熔体断裂较快速率地减少。表面活性剂含量越低，金属表面涂层速率和相应的熔体断裂减少速率将越慢。

应当指出当讨论表面活性剂的重量百分比时，这个百分比是基于表面活性剂和聚乙烯(或聚乙烯混合物)的总重量。如果包括其它成分，则表面活性剂的量应当按照每 100 份聚乙烯基础中的份数进行计算。同样如果混合成分(和线型 m-聚乙烯)有助于改善加工性能，则所说的表面活性剂的量将是足以达到所需效果的水平，例如减少熔体断裂、电动机负载、扭矩或机头压力中的一项或几项。

例如，可以使用一种或几种上述表面活性剂的混合物来实现所需的效果，以及使用聚烯烃蜡和/或含氟弹性体和/或含氟聚合物和一种或几种表面活性剂的组合。例如上面列出的一种或几种表面活性剂可以和聚乙烯蜡以 10-90 到 90-10 的比进行的组合，并且在所说的范围之内，还可以是和含氟弹性体和/或含氟聚合物的相似组合，以及表面活性剂/聚乙烯蜡/含氟弹性体的组合。

### 膜特性

以下讨论本发明包括的其它最终产品的变量或参数。

向聚乙烯添加足够含量的表面活性剂一般应当是“特征中性”，即表面活性剂添加应当基本上不降低任何重要的最终产品特性，如光雾性、抗冲击性、光泽度、抗剪切性、模量等等。

表面活性剂的熔点应当一般比线型聚乙烯的加工温度高出不超过 30 °C，优选 25 °C，更优选 20 °C，首选 15 °C。表面活性剂一般并且优选在聚乙烯的加工温度下熔融。本领域技术人员对加工温度非常了解并且因熔体二次加工技术的不同而有差异，例如吹膜和吹塑技术。而且熔体加工温度可以通过熔体温度本身而不是挤出机区段温度来表征。

### 可萃取性

表面活性剂从聚乙烯-表面活性剂基质中的可萃取性在水(100 °C 3 小时)或 95%/5% 乙醇/水(55 °C 4 小时)中应当不超过总表面活性剂的 7%(wt)，优选不超过 5%(wt)，更优选不超过 4%(wt)，以上情况均基于聚乙烯中有不超过 3wt% 的表面活性剂。

## 实施例

### 实施例 1

本实施例中使用抗氧化剂稳定的金属茂催化的线型低密度聚乙烯树脂(m-LLDPE), Exceed™ECD 102(具有下列标称特性: 熔体指数 1, 密度 0.917gm/cc, 乙烯 1-己烯共聚物, 由 USA TX 修斯顿 Exxon 化学公司市售)。向粒状 m-LLDPE 树脂(实施例 1)添加 0.25wt% 的 BioTerge®AS90B 珠粒(可从 USA IL Northfield Stepan 公司获得的 C14-C16 $\alpha$  烯烃磺酸钠)。向另一份粒状 m-LLDPE 树脂添加 0.08wt% 的 Dynamar™FX-9613(可从 USA MN St. Paul 的 3M 公司获得的含氟弹性体加工助剂)来制备对照样品(对比实施例 C1)。将两份样品用 Werner Pfleiderer 双螺杆挤出机进行混合并造粒。

将这两份造粒的配剂在 2.5 inch(6.35cm)Egan 管状吹膜挤出机上挤塑成膜。挤出机具有 24/1 长/直径比的 Sterlex®屏障型 LLDPE 螺杆并且装有 6 inch(15.25cm)直径的环形口模, 模具空隙为 0.030 inch(0.076cm)。所用温度的分布为 325-410°F(162-210 °C)。测得的熔体温度为 432-438°F(222-225 °C)。挤出机螺杆速率 rpm 设定为达到大约 120 lbs(54.5kg)/hr 的聚合物产量。在这些条件下, 估计剪切速率为大约 430sec<sup>-1</sup>。挤出的膜厚额定为 0.0015 inch(38微米), 具有大约 24 inch(61cm)的平折性。

各配剂的挤出顺序如下。用含大约 4wt% 硅藻土防粘连剂(USA TX 休斯顿 Exxon 化学公司的 A1 产品)的 LDPE 母料对膜生产线进行清机。接下来, 加入一部分其中没有加入 BioTerge®AS-90B 或 Dynamar™FX-9613 的 m-LLDPE 树脂, 挤塑成膜。检查膜样品, 确保全部熔体断裂。最后, 将测试用的配剂挤塑成膜。定期取出膜样品, 并且将具有可见熔体断裂(特征是称为鲨鱼皮状的不规则纹路)的样品部分按照膜的横向进行测定。基于膜的总平折宽度计算熔体断裂%。

表 1 的数据说明实施例 1 所用的 0.25wt% 的 BioTerge®AS-90B 基本上消除了 m-LLDPE 膜的熔体断裂。熔体断裂基本上消除的经过时间接近

0.08wt% Dynamar™FX-9613(对比实施例 C1)消除熔体断裂需要的时间。在每次运行结束后,挤出机的 rpm 提高到直至达到电动机负载的极限(93rpm)并维持各配剂的无熔体断裂膜(680sec<sup>-1</sup>)。既不含 FX-9613 也不含 AS-90B 的样品则不能达到无熔体断裂的性能。

这正如所预料的,因为在这些条件下导致了剪切速率超过 m-LLDPE 的临界剪切速率。在缺少表面活性剂或含氟弹性体的情况下,将引起所得膜的熔体断裂。

表 1

经历的时间 (min)	%熔体断裂	
	实施例 C1 (w/0.08wt% FX-9613)	实施例 1 (w/ 0.25wt% AS-90B)
	(%)	(%)
0	100	100
5	94	--
10	67	96
15	7	19
20	1	1
25	0	--
35	--	0

表 1A

实施例	产量 (lb/hr)	AS-90B 浓度 (wt%)	FX-9613 浓度 (wt%)	机头 压力 (psig)	口模压力 (psig)	电动机负载 (安培)
1	120	无	无	5670	4340	57.7
1	120	0.25%	无	4794	3670	45.0
C1	115	无	无	4945	4008	54.2
C1	115	无	0.08%	3701	3098	46.8

此外,在实施例的挤塑过程中测定挤出机机头压力、模具压力和电动机负载,当和没有 BioTerge®AS-90B 的相同 m-LLDPE 树脂相比时减少

了大约 15-22%。对比实施例 C1 显示出当和没有 Dynamar™FX-9613 的相同 m-LLDPE 树脂相比时减少了 14-25%。

根据这个实施例， 0.25wt% BioTerge®AS-90B 和 0.08wt% Dynamar® FX-9613 在减少 Exceed®ECD102m-LLDPE 的熔体断裂、机头压力、口模压力和电动机负载方面具有相同的性能。

## 实施例 2

使用与实施例 1 相同的 m-LLDPE 树脂。将粒状 m-LLDPE 树脂分成两份。第一份不添加任何前述加工助剂(如 BioTerge®AS-90B 或 FX-9613)，在 Werner Pfleiderer 57mm 双螺杆挤出机上造粒(对比实施例 C2)。向第二份 m-LLDPE 添加 0.06wt% BioTerge®AS-90B 珠粒，接着在同一双螺杆挤出机上混合/造粒(实施例 2)。

使用与实施例 1 相同的挤出机将两份配剂挤塑成膜。所用的温度分布为 325-400°F(162-204 °C)。测定的熔体温度为 432-439°F(222-226 °C)。挤出机螺杆的 rpm 保持 74rpm 恒速，以便达到大约 140 lbs/hr 的聚合物产量。在这些条件下，估计剪切速率为大约 500sec<sup>-1</sup>。挤塑顺序如下： A1、对比实施例 C2、实施例 2。

使用与实施例 1 相同的方法测定熔体断裂的消除。此外，定期测定挤出机的机头压力、口模压力和电动机负载。

表 2 的数据说明实施例 2 使用的 0.06wt% BioTerge®AS-90B 在 1 小时内减少了大约 1%的 m-LLDPE 膜的熔体断裂，并且在 1.5 小时内完全消除。正如所预料的，当 BioTerge®AS-90B 的使用量较少时熔体断裂的消除速度较慢。相反，不包含 BioTerge®AS-90B 的 m-LLDPE 树脂得到全部熔体断裂的膜。即使在这么低浓度下， BioTerge®AS-90B 也降低了 6-7%的挤出机机头压力、口模压力和电动机负载。在运行结束后，增加挤出机的 rpm 直至达到电动机负载的极限(96rpm)并维持实施例 2 配剂的无熔体断裂膜(630sec<sup>-1</sup>)。

表 2

实施例	经历时间 (min)	AS-90B 浓度(wt%)	机头 压力 (psig)	口模压力 (psig)	电动机负载 (安培)	熔体断裂 (%)
C2	94	0	5709	4520	57.4	100
2	0	0.06	5771	4592	57.5	100
2	30	0.06	5601	4392	55.0	18
2	57	0.06	5462	4338	54.4	1
2	86	0.06	5314	4220	53.6	0

### 实施例 3

本实施例中使用的抗氧化剂稳定的 m-塑性体是 Exact™3128(熔体指数 1.2, 密度 0.900gm/cc, 乙烯 1-丁烯共聚物, 由 USA TX 休斯顿 Exxon 化学公司市售)。将造粒的金属茂塑性体树脂分成两份。第一份不添加任何加工助剂, 直接进行测试(对比实施例 C3)。向第二份金属茂塑性体添加 0.06wt% BioTerge®AS-90B 珠粒, 接着在 Werner Pfleiderer 57mm 双螺杆挤出机上混合/造粒(实施例 3)。

使用与实施例 2 相同的挤出机和实验顺序将两份配剂挤塑成膜。所用的温度分布为 300-395°F(149-202 °C)。测定的熔体温度为 413-417°F(212-214 °C)。挤出机螺杆的 rpm 保持 52rpm 恒速, 以便达到大约 120 lbs/hr 的聚合物产量。在这些条件下, 估计剪切速率为大约 430 sec<sup>-1</sup>。

表 3 的数据说明实施例 3 使用的 0.06wt% BioTerge®AS-90B 在 33 分钟内完全消除。相反, 不包含 BioTerge®AS-90B 的金属茂塑性体树脂得到全部熔体断裂的膜。挤出机、口模压力和电动机负载降低了 10-14%。在运行结束后, 增加挤出机的 rpm 直至达到电动机负载的极限(64rpm)并维持实施例 3 配剂的无熔体断裂膜(520sec<sup>-1</sup>)。

表 3

实施例	经历时间 (min)	AS-90B 浓度(wt%)	机头压 力 (psig)	口模压力 (psig)	电动机负载 (安培)	熔体断裂 (%)
C3	30	0	6047	4555	62.3	100
C3	56	0	6045	4543	63.0	100
3	0	0.06	5979	4521	60.7	100
3	33	0.06	5503	4131	57.4	0
3	59	0.06	5225	3920	55.9	0

#### 实施例 4

本实施例中使用抗氧化剂稳定的 Z-N 催化线型低密度聚乙烯树脂 (LLDPE), Escorene®LL1001(熔体指数 1, 密度 0.918gm/cc, 乙烯 1-丁烯共聚物, 由 USA TX 休斯顿 Exxon 化学公司市售)。将颗粒状 LLDPE 分成两份。第一份不添加任何加工助剂, 在 Werner Pfleiderer 57mm 双螺杆挤出机上造粒并且直接实验(对比实施例 C4)。向第二份 LLDPE 添加 0.06wt% BioTerge®AS-90B 珠粒, 接着在 Werner Pfleiderer 57mm 双螺杆挤出机上混合/造粒(实施例 4)。

使用与实施例 2 相同的挤出机和实验顺序将两份配剂挤塑成膜。所用的温度分布为 233-411°F(112-211 °C)。测定的熔体温度为 434-440°F(223-227 °C)。挤出机螺杆的 rpm 保持 69rpm 恒速, 以便达到大约 147 lbs/hr 的聚合物产量。在这些条件下, 估计剪切速率为大约 525 sec<sup>-1</sup>。

表 4 的数据说明实施例 4 使用的 0.06wt% BioTerge®AS-90B 在 1 小时内减少了约 24% 的 LLDPE 膜中的熔体断裂。相反, 不包含 BioTerge®AS-90B 的 LLDPE 树脂得到全部熔体断裂的膜。挤出机机头压力、口模压力和电动机负载降低了 8-15%。熔体断裂在 155 分钟后完全消除。在运行结束后, 增加挤出机的 rpm 直至达到发泡稳定的极限 (105rpm) 并维持实施例 4 配剂的无熔体断裂膜(700sec<sup>-1</sup>)。

表 4

实施例	经历时间 (min)	AS-90BB 浓度 (wt%)	机头压 力 (psig)	口模压力 (psig)	电动机负载 (安培)	熔体断裂 (%)
C4	39	0	4877	3724	48.9	100
4	0	0.06	4733	3597	45.3	100
4	41	0.06	4451	3471	41.8	45
4	56	0.06	4419	3423	41.7	24

### 实施例 5

本实施例使用抗氧化剂稳定的金属茂催化剂生产的塑性体，Exact®4049(熔体指数 4.5，密度 0.873gm/cc，乙烯丁烯共聚物，由 USA TX 休斯顿 Exxon 化学公司生产)。将共聚物的颗粒状形式引入加热至 193 °C 的 Brabender Plasti-corder 熔体混合机中。一般情况下，以 40rpm 的转速引入 50-60g 原料。当完全熔融时，保持扭矩基本上随时间不变化并且作为基本值使用。接下来，添加预定量的  $\alpha$  烯烃磺酸钠 (Bio Terge®AS-90B 珠粒，USA Illinois Northfield Stepan 公司的产品)。再在 40rpm 下测定扭矩，并且和基本扭矩值进行比较。在该特定的实施例中，在 0.5wt% 含量的 Bio Terge®AS-90B 珠粒下观测到扭矩降低(12%)。在较高含量的 Bio Terge®AS-90B 珠粒观测到有进一步的降低。例如，添加 3.0wt% 时，扭矩降低了 >35%。为确保完全混合，将转速提高到 100rpm 5 分钟。从 Brabender 中卸料，切成小块，并冷却至室温。

通过常规压塑技术(PHI 公司)将原料制成薄片，使用以下条件制成 2''x2''x0.02'' 的垫：193 °C 下预热 2 分钟，接着在 29 吨(193 °C)压制，压制周期 3 分钟，最后冷却 4 分钟至室温，再在 29 吨下压制。

在计算机控制的英斯特朗张力试验仪(型号 5565)上测定所有原料的张力特性。大部分情况是，检测到张力特性有很少至中等的改进。

含 Bio Terge®AS-90B 珠粒的膜外观透明且均匀。

## 实施例 6

再使用 Exact®4049 共聚物仿效实施例 5 的混合过程，将 3.0wt% 的  $\alpha$  烯烃磺酸钙原料(USA Illinois Northfield Stepan 公司的产品)引入共聚物熔体中。在该特定的情况下，扭矩没有降低。将钙基原料的含量扩展为 1.0-5.0wt%，扭矩仍没有降低。

生产压塑垫(如实施例 5)。检测膜显示没有混合  $\alpha$  烯烃磺酸钙，并且实际上观测到很多斑点，即不均匀区域，说明分散和混合性差。

## 实施例 7

使用抗氧化剂稳定的金属茂催化剂合成的塑性体，Exact®3033(熔体指数 1.2，密度 0.900gm/cc，乙烯丁烯己烯共聚物，由 USA TX 休斯顿 Exxon 化学公司生产)重复实施例 5。评价 Bio Terge®AS-90B 珠粒的两种浓度(0.5wt%和 3.0wt%)。较低和较高浓度分别产生 28%和>35%的扭矩降低。

压塑膜外观透明且均匀，说明分散和混合性极好。

## 实施例 8

重复实施例 7，用 3.0wt%  $\alpha$  烯烃磺酸钙代替  $\alpha$  烯烃磺酸钠。扭矩没有检测到降低。压塑膜不均匀，整个膜上无规分布有很多斑点，说明分散和混合性差。

## 实施例 9

使用抗氧化剂稳定的金属茂催化剂生产的塑性体，Exact®3028(熔体指数 1.2，密度 0.900gm/cc，乙烯丁烯共聚物，由 USA TX 休斯顿 Exxon 化学公司生产)，重复实施例 5。评价 Bio Terge®AS-90B 珠粒的三种浓度(0.5、1.0 和 3.0wt%)。表 5 的数据说明随浓度增加，扭矩在减少。

表 5

$\alpha$ 烯烃磺酸钠 (wt%)	扭矩降低率 (%)
0.5	21
1.0	27
3.0	35

### 实施例 10

使用抗氧化剂稳定的金属茂催化剂生产的塑性体, Exact®3025(熔体指数 1.2, 密度 0.910gm/cc, 乙烯丁烯共聚物, 由 USA TX 休斯顿 Exxon 化学公司生产), 重复实施例 5。评价 Bio Terge®AS-90B 珠粒的两种浓度(0.5 和 3.0wt%)。表 6 的数据说明随浓度增加, 扭矩在减少。

表 6

$\alpha$ 烯烃磺酸钠 (wt%)	扭矩降低率 (%)
0.5	25
3.0	30

### 实施例 11

使用抗氧化剂稳定的金属茂催化剂生产的塑性体的物理混合物, 重复实施例 5。在该实施例中, 将 Exact®4049 共聚物和 Exact®3033 三元共聚物按 93:8 重量比熔融混合, 接着, 加入 0.5wt% 的 Bio Terge®AS-90B 珠粒。测得扭矩减少了 12%。

### 实施例 12

使用包含各种类型碳氟化合物基原料(USA MN St. Paul, 3M 生产的 Fluorad 氟化学表面活性剂)的 Exact®4049 和 Exact®3033 原料, 重复实施例 5 的过程。在熔体混合之前用常规干燥方法将所用的所有原料脱去溶剂。表 7 的数据描述了本实施例所用的产品, 以及它们的化学结构和 193

℃下测定的 0.5wt%浓度的扭矩降低率。数据说明使用全氟烷基磺酸钾和铵均没有观测到扭矩降低。但根据碳氟化合物的特定结构，观测到不同的扭矩降低。

表 7  
碳氟化合物基原料

3M 产品号	类型	描述	扭矩降低率	
			Exact®4049(%)	Exact®3033(%)
FC-93	阴离子	全氟烷基磺酸铵	0	0
FC-95 和 FC-98	阴离子	全氟烷基磺酸钾	0 0	0 0
FC-99	阴离子	全氟烷基磺酸胺	35	35
FC-100	两性	氟化烷基两性混 合物	6	6
FC-120	阴离子	全氟烷基磺酸铵	0	25
FC-129	阴离子	氟化烷基羧酸钾	7	7
FC-135	阳离子	氟化烷基季铵碘	17	58
FC-143	阴离子	全氟烷基羧酸铵	17	34
FC-431	非离子	氟化烷基酯	37	30
FC-740	非离子	氟化烷基酯	12	8

### 实施例 13

使用十二烷基苯磺酸钠和钙的原料重复实施例 5 的过程。前一种原料是 Witco 公司(USA Texas Houston)的产品，后一种原料是 Stepan 公司(USA Illinois Northfield)的产品。表 8 的数据显示钙基原料未产生扭矩降低，而钠基原料仅提供了相对中等程度(或不强)的降低。

表 8

十二烷基苯磺酸盐	产品命名	浓度(%)	扭矩降低率(%)
钠盐	Witconate 90	3.0	11
钠盐	Witconate LX	3.0	6
钠盐	Witconate SK	3.0	0
钙盐	实验产品	1.0	0
钙盐	实验产品	3.0	0
钙盐	实验产品	5.0	0