

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 9/12

C08L 23/02 C08J 5/18



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99804987.5

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1129634C

[22] 申请日 1999.2.3 [21] 申请号 99804987.5

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 12 [33] DE [31] 19805358.4

[86] 国际申请 PCT/EP99/00659 1999. 2. 3

[87] 国际公布 WO99/41308 英 1999. 8. 19

[85] 进入国家阶段日期 2000. 10. 12

[71] 专利权人 格雷士股份有限两合公司

地址 德国沃姆斯

[72] 发明人 G·吕尔斯 A·施米德特

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

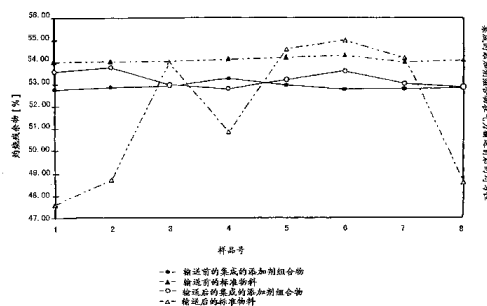
代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 集成的添加剂组合物及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种含有防粘连剂和至少一种有机组分的集成的添加剂组合物，其特征在于：相对于组合物总重量计，有机组分以 5 ~ 65wt% 含量居于防粘连剂的微孔之中，然而有机组分的体积不大于防粘连剂的微孔体积。本发明还叙述了该集成的添加剂组合物的制备方法及其在聚烯烃薄膜和注塑中的应用。



ISSN 1008-4274

1. 含有防粘连剂和至少一种有机组分的集成的添加剂组合物，其特征
在于：相对于组合物总重量计，有机组分以 5~65 重量%含量居于防粘连剂的微孔之中，然而有机组分的体积不大于防粘连剂的微孔体积，和有机组分包括，以任何比例的一种或多种选自下述的组分：
5 选自脂肪族酰胺的滑爽剂，选自磷化合物、硫酯和羟基胺的主抗氧化剂，选自铵盐、甘油酯和阴离子活性物质的辅抗氧化剂，选自二苯甲酮、苯并三唑和空间位阻胺光稳定剂的光稳定剂，选自卤化有机分子和金属水合物的阻燃剂和协同物质，选自邻苯二甲酸酯的增塑剂，选自甘油
10 和/或醇酯、蜡酰胺、脂肪酸、硬脂酸金属盐、天然蜡和聚乙烯与聚丙烯蜡的加工助剂，以及选自抗微生物剂、推进剂、有机过氧化物、填料和稳定剂的添加剂。

2. 权利要求 1 的组合物，其特征
在于：防粘连剂包括降低颗粒体积的硅胶、沉淀二氧化硅和/或硅藻土。

15 3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其特征
在于：防粘连剂是比孔容为 0.4 ml/g~1.8 ml/g 的降低颗粒体积的硅胶。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中所述的滑爽剂包括一种或多种不饱和脂肪族酰胺。

5. 权利要求 1 或 2 的组合物，其特征
在于：所述防粘连剂包括这样一种颗粒，其中相当于体积分布的中值的平均粒度为 2~15 μm ，定义为 90% 的颗粒体积的粒度小于给定值的粒度的上限为粒度平均值的 2.5 倍。

6. 权利要求 5 中的组合物，其特征
在于：所述相当于体积分布的中值的平均粒度为 3~10 μm 。

25 7. 权利要求 1~6 中任何一项的集成的添加剂组合物的制备方法，其特征
在于：在混合期间所供应的热足以使所达到的温度超过具有最高熔点的存在于混合物中的有机物料的熔点，其范围为 60~180 $^{\circ}\text{C}$ 。

8. 权利要求 7 的方法，其特征
在于：所述温度比具有最高熔融温度的有机物料的熔点高 1~15 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 权利要求 7 的方法，其特征
在于：使用可加热的混合机。

10. 权利要求 7 的方法，其特征
在于：应用高速推进式混合机，

其通过颗粒间的磨擦加热物料。

11. 权利要求 1~6 中任何一项的集成的添加剂组合物的制备方法，其特征在于：使用射流磨而同时进行：

a) 降低硅胶颗粒体积；和

5 b) 熔融有机组分；

该方法在温度超过有机组分的熔点下实施；所述有机组分是指具有最高熔融温度的有机组分。

12. 权利要求 1~6 中任何一项的集成的添加剂组合物的制备方法，其特征在于：使用流化床，以便使有机组分熔融；该方法在温度
10 超过具有最高熔融温度的有机组分的熔点下实施。

13. 权利要求 1~6 中任何一项的组合在聚烯烃薄膜中的应用。

14. 权利要求 1~6 中任何一项的组合在注塑中的应用。

集成的添加剂组合物及其 制备方法和应用

5 本发明涉及集成的 (integrated) 添加剂组合物及其制备方法和应用, 尤其涉及其在聚烯烃薄膜中如在聚烯烃薄膜生产中的应用, 以及其在注塑件中的应用。

在生产聚合物薄膜中, 尤其是在生产以聚烯烃为基础的聚合物薄膜中, 其中的两种添加剂尤其起着重要作用, 它们是 a) 防粘连剂和 b) 滑爽剂。无定形多孔合成硅胶, 例如由本发明申请者 GRACE 公司本身生产的 SYLOBLOC[®], 可广泛用作防粘连剂。脂肪族酰胺, 尤其是油酰胺和芥酰胺, 常常用作滑爽剂。相对于所讨论的组分计这两种组分在聚合物薄膜中的一般用量为 1000~3000ppm。

15 为了达到有利的工艺条件, 重要的是能够获得包含诸如防粘连剂和滑爽剂等的预混合粉体。然而, 如果粉体材料要经过较长距离的气力输送, 那么这些预混合物常常须经过彼此分开的过程。另外, 诸如滑爽剂等有机组分在所述预混合粉体中起粘合剂的作用, 因此对这些粉体的自由流动性能会产生有害影响。

20 因此, DE 1264054 (Rexall Drug & Chemical 公司) 叙述了一种粉状自由流动添加剂组合物, 其含有聚烯烃粉体、防粘连剂和滑爽剂。然而, 因为所使用的各个组分的粒度和密度不同, 所以组合物的各个组分很容易发生分离。

25 EP-A-0138203 叙述了硅胶和滑爽剂混合物的制备方法, 以便得到具有高含量防粘连剂和滑爽剂的聚烯烃母料。在高含量母料的制备方法中, 第一步是将硅胶与滑爽剂混合。正如 EP-A-0138203 的实例 1 中所述, 这一步是通过在双锥式混合机中进行混合完成的。另外, 该文所述添加剂在加入液氮的情况下采用冲击磨进行研磨。然而, 所公开的方法得不到能够以气力输送的、不粘连的或不分离成单独组分的、自由流动的粉体。

30 所以, 本发明的目的是制造一种由几种用作生产聚合物薄膜添加剂的物质混合而成的组合物, 该组合物以具有良好自由流动性能的粉末、能够以经济上有利的方式使用的形式存在。本发明的目的还有提供制备

这种组合物的方法。

这一目的通过集成的添加剂组合物得到实现。该组合物含有防粘连剂和至少一种有机组分，其特征在于：相对于组合物总重量计，所述有机组分以 5~65 wt% 的含量，居于防粘连剂的微孔内，但是有机组分的体积不大于防粘连剂的微孔体积。

本发明的内容还有制备本发明的集成的添加剂组合物的方法。

本发明的组合物在聚烯烃和注塑件中的应用也是本发明的内容。

本发明的优选方案是附属权利要求的内容。

图 1 和图 2 表示在气力输送前后本发明的集成的添加剂组合物和现有技术已知的混合物的灼烧残余物之比较。

图 3 表示以本发明的集成的添加剂组合物为基础的粉体和现有技术已知的物理混合物的粒度分布之比较。

本发明以令人惊异的下述现实为基础，即，在制备有机组分居于防粘连剂微孔中的集成添加剂组合物期间，得到了具有优秀自由流动性能的、即使在长期气力输送之后也没有组分分开迹象的粉体。本发明的组合物在以其它手段输送期间也是稳定的。

虽然按照本发明的集成的添加剂组合物（下文也称为集成组合物）含有本来已知的防粘连剂，但是按照本发明对它们进行选择仍然是重要的。所以，只有那些允许与有机组分结合成一体的产品才能用作防粘连剂，以便制得自由流动的粉体，其对于以各种手段进行气力输送或传输而发生的组分分开也显示出足够的稳定性，并且不发生粘结。因此，使用具有多孔结构和有适宜微孔体积的防粘连剂。

按照本发明能够使用的防粘连剂包括降低颗粒体积的硅胶、沉淀二氧化硅和/或硅藻土。商业上通行的适宜产品的粒度为 2~15 μm ，优选为 3~10 μm 。例如，能够应用本申请公司制造的 SYLOBLOC[®] 产品。

因此，重要的是在与有机组分结合之前能够足够地降低防粘连剂的颗粒体积。本发明优选以比孔容为 0.4 ml/g~1.8 ml/g 特别优选 0.7 ml/g~1.6 ml/g 的硅胶为基础的防粘连剂。

以任何比例制备本发明组合物的适宜有机组分是一种或多种选自下述的如下组分，即，滑爽剂如脂肪族酰胺、主抗氧化剂如磷化合物、硫酯和羟基胺、辅抗氧化剂如铵盐、甘油酯和阴离子活性物质，光稳定剂如二苯甲酮，苯并三唑和 HALS（空间位阻胺光稳定剂）、阻燃剂和协同物质

如卤化有机分子和金属水合物，增塑剂如邻苯二甲酸酯、加工助剂如甘油、醇酯、蜡酰胺、脂肪酸、硬脂酸金属盐、天然蜡和聚乙烯及聚丙烯蜡以及其它添加剂如抗微生物剂、推进剂、有机过氧化物、填料和稳定剂。按照本发明也能加工这些组分的混合物，以便制造具有防粘连剂的集成的添加剂组合物。

5 滑爽剂，优选包含一种或多种不饱和脂肪族酰胺的滑爽剂，优选结合到防粘连剂中。特别优选的有机组分是含有 18~22 个碳原子的不饱和脂肪族酰胺，例如油酰胺和芥酰胺。例如采用平均粒度为 38 μm 的油酰胺得到了良好的结果。

10 除了上述那些组分外，惯用于制备聚合物薄膜的其他有机或无机组分也可以包含在本发明的组合物中。

关于制造本发明的添加剂组合物的步骤一般首先采用适宜的粉碎机如射流磨、冲击磨和球磨使防粘连剂达到所要求的细度。有机组分的粒度并不很重要，但是优选较细的颗粒。最终粒度的防粘连剂和有机组分一起倒入混合器中。在按照本发明的进一步加工过程中使用的混合设备必须能够影响混合物的温度。为此，这些设备或者具有能供给足够热量的适宜加热装置，或者混合过程会产生足够的热量。

15 本发明的添加剂组合物的制备方法能够按以下方式进行，即在混合期间所供给大量的热，使所达到的温度超过存在于混合物中的、具有最高熔点的有机物料的熔点，一般说该温度为 60~180 $^{\circ}\text{C}$ ，优选为 90~160 $^{\circ}\text{C}$ 。

这种情况能够通过使用诸如夹套混合器等可加热混合器或者借助高速混合的方法来实现，其中前者中来自外部的热量经夹套传递给混合物，后者通过混合物中颗粒摩擦产生热量。

25 这样在制备混合物时混合物的温度一般为 60~180 $^{\circ}\text{C}$ ，优选比具有最高熔融温度的有机材料的熔点高 1~15 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选高 5~10 $^{\circ}\text{C}$ 。如果不以这种方式控制温度，那么有机材料在高温下会变成微黄色，或者经过低温以后会残留未熔融的有机颗粒。

30 制造本发明组合物的另一种可能的方法是使用射流磨，在其中防粘连剂被粉碎（降低颗粒体积），同时使有机组分熔融。为得到本发明的添加剂组合物，对于本方法来说，重要的是借助于计重法单独或依次调节所有组分的进料速度。

最后，还能够通过把诸如硅胶等防粘连剂和诸如滑爽剂之类的有机组分加入到间歇或连续操作的流化床中的方法来制备本发明的集成的添加剂组合物。其温度如上所述高于具有最高熔融温度的有机组分的熔点，这样使有机组分熔入防粘连剂的微孔中。

5 粒度(体积分布的中间值)采用 Malvern Instruments 公司的 Malvern Mastersizer 进行测定。比孔容采用 Micromeritics 公司的 ASAP2100 氮吸附测定仪进行测定。

可通过上述方法制得的本发明的添加剂组合物的平均粒度(体积分布中间值)优选为 2~15 μm ，特别优选为 3~10 μm 。与物理混合物不同，本发明的组合物粒度分布上限仅为中值的 2.5 倍(见图 3)。把所谓的体积分布的 X-90 值作为上限，即 90 Vol% 的颗粒粒度小于该值。

15 本发明的添加剂组合物能够有利地应用于聚烯烃加工中以及注塑件用途中。在此，作为一种不凝集而又能轻易进行气力输送的自由流动粉体，它们能够容易地结合到聚烯烃中，例如在加工和生产聚烯烃薄膜的时候结合。通过使有机组分与防粘连剂的结合，能够使用足够高浓度的所述的诸如滑爽剂之类的有机组分，同时不会发生组分分开的问题。本发明节约了配制几种粉状添加剂所必须的附加成本。

实 例

20 实例 1

本发明的添加剂组合物的制备

称量 37.5 kg 比孔容为 0.95 ml/g 和粒度为 4.9 μm (体积分布的中间值)的降低颗粒体积的硅胶，与 25 kg Erucamid (Croda universal 公司, Hull/Great Britain)一起在室温下加入 500 升 Henschel FM 500 25 混合机中。在 860 rpm(每分钟转数)下开始混合，相当于圆周(circumferential)速度 40 m/s。在 12 min 之后温度达到 90 $^{\circ}\text{C}$ ，该温度比有机组分熔点(78~81 $^{\circ}\text{C}$)约高 10 $^{\circ}\text{C}$ 。然后停止混合，并将物料转移到 Henschel 型 2000-升冷却混合机中，物料在其中以 100 rpm 搅拌 20 min。在包装之前组合物终温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

30 实例 2

关于彼此分开的稳定性

测试了实例 1 生产的袋装物料和用标准步骤生产的袋装物料的统一

性。所谓标准步骤即是在室温下，在 Lödige 混合器（型号：KM300 D 2MZ, Lödige, Paderlorn）中，将与实例 1 中所用的相同的起始物料防粘连剂和有机成分混合。在离开 Lödige 混合器时，通过标准步骤生产的物料的温度约为 30℃。自袋中各个地方取出 8 个试样，每个为 2g。试样于 950℃ 下加热 15 min 之后，测定灼烧残余物。

两个袋中的物料在 70mm 直径的钢管中气力输送 10 米的距离，并收集在过滤器中。这一工序采用工业真空滤清器（Nilfisk GB 933 DN 70, Nilfisk, Bromdby）完成。从过滤器收集物中取 8 个试样测试输送后两种物料的均匀性，并测定灼烧剩余物。其结果示于表 I 和图 1。

10

表 I

样品	按照实例 1 制备的 输送之前的集成的 添加剂组合物	输送之 前的标 准物料	按照 EP 0138203 的实例 2 制备的 输送之前的物料	按照实例 1 制备的 输送之后的集成的 添加剂组合物	输送之 后的标 准物料	按照 EP 0138203 的实例 2 制备的 输送之后的物料
灼烧残余物平 均值	52.9	54.1	57.14	53.2	51.7	57.91
灼烧残余物标 准偏差(%)	0.14	0.11	0.99	0.33	2.89	4.87

即使在气力输送之后本发明的添加剂组合物的灼烧残余物的标准偏差仍然很小，而标准物料的标准偏差比用户所允许的值差很多。所允许的标准偏差约为 0.5%。在这些结果的基础上，标准物料不推荐使用气力输送，而本发明的添加剂组合物能够没有任何限制地使用。以本发明的组合物为基础的粉体的彼此分开的稳定性明显优于标准物料（简单颗粒物理混合）。

20

实例 3

使用 Alpine 实验室磨，伴随着液氮冷却制备了 EP-A-0 138 203 实例 2 中所公开的混合物，得到浅黄色微细粉体。所使用的起始物料与本发明的添加剂组合物中的起始物料相同。所得粉体关于其彼此分开的稳定性的特性与实例 2 中所述相同。其结果同样示于表 I 和图 2 之中。在已经过混合而还没有经空气输送之前，标准偏差为 0.99%，而在气力

25

输送之后，达到了不能接受的数值 4.9%。

实例 4

如实例 1 所述制备了本发明的集成的添加剂组合物，其由平均粒度为 4.9 μm 的无定形多孔硅胶 (Grace GmbH 商品 SYLOBLOC[®] 45) 和脂肪酰胺 Erecamid ER (Croda Universal Ltd. 商品) 以 70:30 重量份之比组成 (物料 A)。为了进行比较，按照实例 2 所述采用标准步骤以同一比例制造了两种指定组分的物理混合物。然后采用 Malvern Mastersizer 测定了空气中颗粒的粒度分布。为此，为了使颗粒彼此分离，在液压剪切力下采用了专用的分散组件 (special dispersion module)，使用液
10 压剪切力。然后，用光散射法测定了分布。

其结果示于图 3。可见，本发明组合物 (材料 A) 的颗粒粒度分布明显窄于物理混合物 (材料 B)。另外，材料 B 中明显可见宽得多的峰，其范围为 30~40 μm ，本发明的组合物没有这个峰，说明有机组分被吸收到硅胶孔中，因此其具有优良的材料性能。

15

实例 5

如果将硅胶与聚烯烃结合，在颗粒中能够形成气泡。这种效应也称作粒料空隙形成。这些空隙是在高挤出温度下从硅胶中蒸发出水分而引起的。某些气泡还能够在由其生产的薄膜中产生所谓的“透镜”。这种现象尤其可见于黑色薄膜中，此时厚度减小 (因为在“透镜”中存在气
20 体) 而显露出灰色区域。

在本实例中，聚合物的空隙含量百分率通过测定带空隙的粒料密度和除去这些空隙之后的粒料密度来计算。

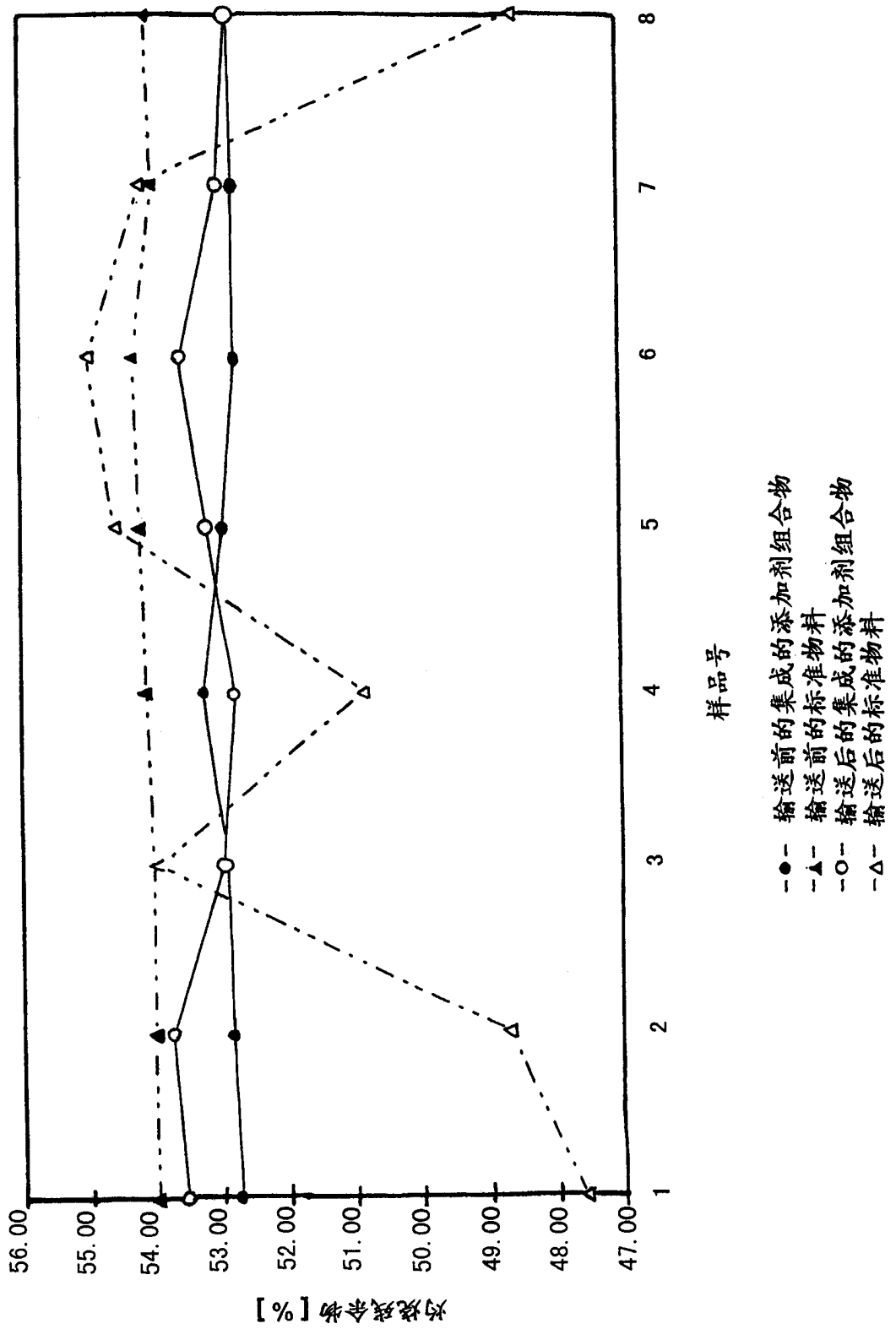
为此，比较下述试样：

A. 如实例 2 所述，采用 Lödige 混合机，制备由 SYLOBLOC 45/Crodamid
25 ER 以 70:30 (重量份) 组成的混合物

B. 按照实例 1 制备由 SYLOBLOC 45/Crodamid ER 以 70:30 (重量份) 组成的本发明集成的添加剂组合物

采用 Theysohn 双螺杆挤出机 (FSK 30/40D) 将两种样品加入至 BP 公司的 Innovex LLDPE (低密度聚乙烯) 中，螺杆不使用真空排气并且
30 没有过筛。两种试样通过侧线进料引入到熔融聚合物中。从挤出机出来的线料经水浴冷却然后造粒。可看出明显的不同的是，产品 A 的线料含有大量气泡，而以本发明的集成的添加剂组合物为基础的产品 B 的线料

集成的添加剂组合物在气力输送前后的均匀性



按照EP 0 138 203实例2制备的、在气力输送前后的
的物料的统一性

