



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110105623 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201910374433.6

C08K 5/01 (2006.01)

(22) 申请日 2013.11.01

C08L 23/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08L 91/06 (2006.01)

申请公布号 CN 110105623 A

C08L 91/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.08.09

C08J 3/22 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

61/740,588 2012.12.21 US

KR 20100077500 A, 2010.07.08

(62) 分案原申请数据

KR 20100077500 A, 2010.07.08

201380066343.1 2013.11.01

CN 1525992 A, 2004.09.01

(73) 专利权人 美利肯公司

CN 102171855 A, 2011.08.31

地址 美国南卡罗莱纳州

CN 102046719 A, 2011.05.04

(72) 发明人 D·K·小莱克 J·D·普里斯

CN 103547624 A, 2014.01.29

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

CN 1256705 A, 2000.06.14

72002

JP 4063037 B2, 2008.03.19

代理人 祁丽

CN 103450556 A, 2013.12.18

(51) Int.Cl.

JP H03207738 A, 1991.09.11

C08K 5/098 (2006.01)

CN 102295807 A, 2011.12.28

审查员 王垚

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

添加剂组合物和其使用方法

(57) 摘要

本发明的添加剂组合物包含蜡和成核剂。可以将所述成核剂分散在所述蜡中。用于制备成核聚合物的方法包括以下步骤：(a) 提供反应器；(b) 提供包含蜡和成核剂的添加剂组合物；(c) 提供挤出机；(d) 使包含烯烃单体和氢气的反应物混合物在所述反应器中反应以制备聚烯烃聚合物；(e) 收集和回收通过所述反应制备的所述聚烯烃聚合物；(f) 将所述聚烯烃聚合物输送到所述挤出机；(g) 将所述添加剂组合物输送到所述挤出机；以及(h) 挤出所述聚烯烃聚合物和所述添加剂组合物以制备成核聚合物组合物。

1. 用于制备成核聚合物组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供反应器;

(b) 提供添加剂组合物,所述添加剂组合物包含蜡和成核剂,所述成核剂分散在所述添加剂组合物的蜡中,

其中,所述成核剂选自多元醇与芳族醛的缩合产物的缩醛化合物、三酰胺成核剂、有机酸的盐和磷酸酯盐;

其中,所述蜡以基于添加剂组合物的总重量60重量%或更多的量存在于所述添加剂组合物中,所述成核剂以基于添加剂组合物的总重量30重量%或更少量存在于所述添加剂组合物中;

(c) 提供挤出机;

(d) 使包含烯烃单体和氢气的反应物混合物在所述反应器中反应以制备聚烯烃聚合物;

(e) 收集和回收通过所述反应制备的所述聚烯烃聚合物;

(f) 将所述聚烯烃聚合物输送到所述挤出机;

(g) 将所述添加剂组合物输送到所述挤出机;以及

(h) 挤出所述聚烯烃聚合物和所述添加剂组合物以制备成核聚合物组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(e)中,将所述聚烯烃聚合物以选自粉末、熔融液体和在溶剂中的溶液的形式收集和回收。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中将所述聚烯烃聚合物以粉末或熔融液体的形式引入所述挤出机中。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述聚烯烃聚合物和所述添加剂组合物在引入所述挤出机中之前混合。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,在与所述聚烯烃聚合物混合之前,将所述添加剂组合物加热到足以熔融所述蜡并产生熔融添加剂组合物的温度。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述挤出机包括用于将材料引入所述挤出机中的进料喉,并且其中将所述聚烯烃聚合物和所述添加剂组合物同时供给到所述进料喉。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,在供给到所述进料喉之前,将所述添加剂组合物加热到足以熔融所述蜡并产生熔融添加剂组合物的温度。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述挤出机包括挤出的材料从其离开所述挤出机的模头、用于将材料引入所述挤出机中的第一进料喉和用于将另外的材料引入所述挤出机的副进料喉,所述副进料喉位于所述第一进料喉与所述模头之间,并且其中将所述添加剂组合物通过所述副进料喉引入所述挤出机中。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烯烃单体是乙烯,并且所述聚烯烃聚合物是聚乙烯。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述蜡选自动物蜡、植物蜡、石蜡、微晶蜡、聚烯烃蜡、费托合成蜡和其混合物。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述蜡是聚烯烃蜡。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述成核剂是有机酸的盐。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述成核剂是环己烷-1,2-二羧酸的金属盐。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述成核剂是顺式-环己烷-1,2-二羧酸钙。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述添加剂组合物包含1-25重量%的成核剂。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述成核剂基本上均匀地分散在所述添加剂组合物的所述蜡中。
17. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述添加剂组合物以足以在所述成核聚合物组合物中获得基于所述聚烯烃聚合物的重量100-5,000ppm的成核剂浓度的量加入所述聚烯烃聚合物中。

添加剂组合物和其使用方法

[0001] 本申请是2013年11月1日提交的国际申请号为PCT/US2013/068063、中国国家申请号为201380066343.1、发明名称为“添加剂组合物和其使用方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本申请涉及添加剂组合物和用于制备成核聚合物组合物的方法。

背景技术

[0003] 在本领域中已知若干种用于热塑性聚合物的成核剂。这些成核剂通常通过在热塑性聚合物从熔融状态凝固时在该热塑性聚合物中形成核或者提供用于晶体形成和/或生长的位点来发挥作用。成核剂所提供的核或位点使得晶体可在冷却聚合物中与晶体在原始的、未成核的热塑性聚合物中形成的情况相比在更高的温度下且/或以更快的速率形成。然后这些效果使得可在比原始的、未成核的热塑性聚合物更短的周期时间内处理成核的热塑性聚合物组合物。成核剂也可用于与原始的、未成核的热塑性聚合物相比改善热塑性聚合物的物理性质(例如,挠曲模量或光学透明度)。

[0004] 尽管存在与在热塑性塑料中使用成核剂相关的许多益处,但也存在与它们的使用相关的一些困难。例如,许多成核剂是不溶性物质,其需要均匀地分散在聚合物中以使聚合物有效地成核。然而,使用在聚合物制备过程中可利用的设备将成核剂充分分散在聚合物中是困难的。例如,许多聚合物制备操作在其挤出过程中不具有可以将粉末状成核剂充分分散在所制备的聚合物中的分散性混合能力。因此,树脂制造商已靠使用母料组合物来掺入成核剂,如下文所论述的,这是昂贵且复杂的步骤。

[0005] 因此,仍然需要用于在聚合物的制备期间将成核剂掺入聚合物中的改进方法以及适合用于这种方法中的添加剂组合物。认为本文所述的方法和添加剂组合物满足了所述需要。

发明内容

[0006] 在第一系列的实施方案中,本发明提供适合用于使聚合物或聚合物组合物成核中的添加剂组合物。所述添加剂组合物通常包含蜡和成核剂。

[0007] 在第二系列的实施方案中,概括地说,本发明提供用于将成核剂掺入聚烯烃聚合物中以制备成核聚合物的方法。对所述方法进行设计以便于在聚合物制备过程中将成核剂掺入聚合物中。将成核剂作为包含蜡和成核剂的添加剂组合物的一部分掺入聚烯烃聚合物中。尽管不希望受任何特定理论的约束,但认为使用这种添加剂组合物可使得成核剂均匀地分散在聚合物中。所述添加剂组合物也提供灵活性,只要所述添加剂组合物可以固体(例如,丸片(pellet)、球粒(prill)、颗粒等)或熔融液体的形式供给到所述方法中。

[0008] 在所述方法的具体实施方案中,所述方法包括以下步骤: (a) 提供反应器; (b) 提供包含蜡和成核剂的添加剂组合物; (c) 提供挤出机; (d) 使包含烯烃单体和氢气的反应物混合物在所述反应器中反应以制备聚烯烃聚合物; (e) 收集和回收通过所述反应制备的所述

聚烯烃聚合物；(f) 将所述聚烯烃聚合物输送到所述挤出机；(g) 将所述添加剂组合物输送到所述挤出机；以及 (h) 挤出所述聚烯烃聚合物和所述添加剂组合物以制备成核聚合物组合物。

具体实施方式

[0009] 如上所述，本发明提供添加剂组合物。所述添加剂组合物适合用于使聚合物(例如，聚烯烃聚合物如聚乙烯聚合物)或聚合物组合物(例如，包含聚烯烃聚合物的组合物如热塑性弹性体)成核。所述添加剂组合物通常包含蜡和成核剂。

[0010] 添加剂组合物的蜡可以是任何合适的蜡。合适的蜡包括但不限于选自动物蜡、植物蜡、石蜡、微晶蜡、聚烯烃蜡、费托合成蜡 (Fischer-Tropsch wax) 和其混合物的那些。用于添加剂组合物的合适的蜡的选择可受向其中加入添加剂组合物的聚合物和/或聚合物组合物的性质影响。例如，蜡的熔点优选小于或等于目标聚合物组合物中待成核的聚合物或目标聚合物的熔点。这将确保蜡在处理期间熔融以产生熔融液体，其可以与目标聚合物充分且均匀地混合，进而将成核剂充分且均匀地分散在聚合物中。因此，用于添加剂组合物的合适的蜡的选择可以——至少部分——取决于成核的特定聚合物和该聚合物的熔点。此外，合适的蜡的选择也可以取决于聚合物的预期应用。例如，如果聚合物打算用于食品接触应用，则蜡优选是公认对于用于此类食品接触应用而言安全的蜡。

[0011] 在一些情况下，认为优选使用化学组成与成核的聚合物类似的蜡。尽管不希望受任何特定理论的约束，但认为使用所述蜡将最小化由引入蜡所引起的聚合物性质的任何变化。换句话说，当蜡具有与聚合物类似的化学组成时，认为其基本上类似于已经存在于聚合物中的低分子量部分。因此，认为引入蜡会对聚合物的性质具有最小影响。因此，在打算用于使聚烯烃组合物成核中的添加剂组合物的优选实施方案中，添加剂组合物的蜡选自聚烯烃蜡。更特别地，蜡优选为选自相同类型的成核聚烯烃的聚烯烃蜡。因此，如果使聚乙烯聚合物成核，则蜡优选选自聚乙烯蜡。此外，申请人认为，选择用与用于制备聚烯烃聚合物的催化剂体系类似的催化剂体系制备的聚烯烃蜡是合适的。因此，如果聚烯烃聚合物是用齐格勒-纳塔催化剂制备的聚乙烯，则蜡可以是用齐格勒-纳塔催化剂制备的聚乙烯蜡。

[0012] 蜡可以任何合适的量存在于添加剂组合物中。优选地，蜡以基于添加剂组合物的总重量约60重量%或更多的量存在于添加剂组合物中。更优选地，蜡可以基于添加剂组合物的总重量约65重量%或更多、约70重量%或更多或者约75重量%或更多的量存在于添加剂组合物中。

[0013] 添加剂组合物的成核剂可以是任何合适的成核剂。术语“成核剂”在本文中用于指在热塑性聚合物从熔融状态凝固时在该热塑性聚合物中形成核或者提供用于晶体形成和/或生长的位点的物质。成核剂可以是可溶性成核剂或不溶性成核剂。术语“可溶性成核剂”是指会在熔融聚合物中溶解的成核剂，并且术语“不溶性成核剂”是指不会在熔融聚合物中溶解的成核剂。合适的可溶性成核剂包括但不限于为多元醇与芳族醛的缩合产物的缩醛化合物。合适的多元醇包括无环多元醇例如木糖醇和山梨糖醇，以及无环脱氧多元醇(例如，1,2,3-三脱氧壬醇 (1,2,3-trideoxynonitol) 或1,2,3-三脱氧壬-1-烯醇 (1,2,3-trideoxynon-1-enitol))。合适的芳族醛通常含有单个醛基，并且芳环上的其余位置或未被取代或被取代。因此，合适的芳族醛包括苯甲醛和被取代的苯甲醛(例如，3,4-二甲基-苯

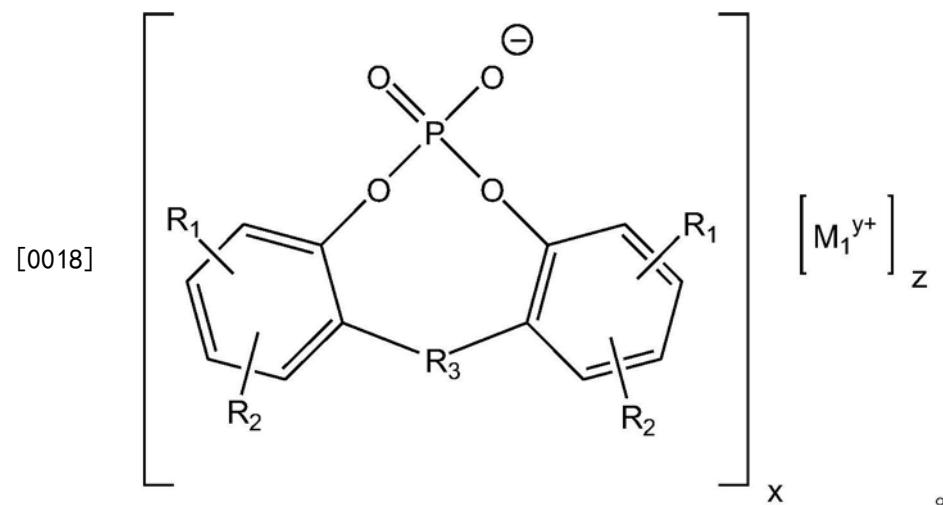
甲醛或4-丙基-苯甲醛)。通过上述反应制备的缩醛化合物可以是单缩醛、二缩醛或三缩醛化合物(即,分别含有1个、2个或3个缩醛基团的化合物),其中优选二缩醛化合物。合适的基于缩醛的成核剂包括但不限于在美国专利第5,049,605号;第7,157,510号;第7,262,236号;以及第7,662,978号中公开的澄清剂,所述专利的全部公开内容通过援引加入的方式纳入本文。合适的可溶性成核剂还包括三酰胺成核剂,例如苯-1,3,5-三羧酸的酰胺衍生物、N-(3,5-双-甲酰氨基-苯基)-甲酰胺的衍生物(例如,N-[3,5-双-(2,2-二甲基-丙酰基氨基)-苯基]-2,2-二甲基-丙酰胺)、2-氨基甲酰基-丙二酰胺的衍生物(例如,N,N'-双-(2-甲基-环己基)-2-(2-甲基-环己基氨基甲酰基)-丙二酰胺),以及它们的组合。

[0014] 申请人认为,本发明的添加剂组合物特别适合与不溶性成核剂一起使用。这是由于以下事实:不溶性成核剂不溶于熔融聚合物中,因此可能难以均匀地分散在聚合物中。因此,在优选的实施方案中,成核剂是不溶性成核剂。合适的不溶性成核剂包括但不限于基于矿物的成核剂(例如,层状硅酸盐,如滑石、云母、高岭土、埃洛石等);和有机酸的盐,例如有机酸的碱金属盐(例如,锂盐、钠盐或钾盐)、有机酸的碱土金属盐(例如,镁盐或钙盐)、有机酸的过渡金属盐(例如,锰盐或锌盐)和有机酸的后过渡金属盐(例如,铝盐)。

[0015] 存在多种可用以制备所述成核剂的无机酸。合适的成核剂包括但不限于苯甲酸盐(例如,苯甲酸钠)、磷酸酯盐、二环烷烃二羧酸盐、环烷烃二羧酸盐、苯磺酸盐、扁桃酸盐和其组合。合适的苯磺酸盐包括但不限于苯磺酸锌以及在例如美国专利第8,198,351号(Xu等人)中公开的其它苯磺酸盐,所述专利的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。合适的扁桃酸盐包括但不限于扁桃酸锌以及在例如美国专利申请公开第2011/0105664 A1号(Dotson等人)中公开的其它扁桃酸盐,所述专利申请的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。

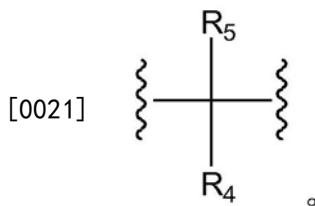
[0016] 合适的磷酸酯盐包括但不限于符合下式(I)结构的双酚磷酸酯盐:

[0017] (I)



[0019] 在式(I)的结构中,R₁和R₂可以连接在芳环上的任何合适的位置,并且独立地选自氢、烷基(优选C₁-C₁₈烷基)和环烷基(优选C₃-C₁₂环烷基)。在优选的实施方案中,R₁和R₂独立地选自烷基,更优选C₁-C₉烷基。在更优选的实施方案中,R₁和R₂各自为叔丁基。R₃选自碳-碳键(即,在两个芳基环的碳原子之间的键)、二价硫原子和烷二基。在优选的实施方案中,R₃是烷二基。合适的烷二基包括但不限于符合式(II)结构的烷二基:

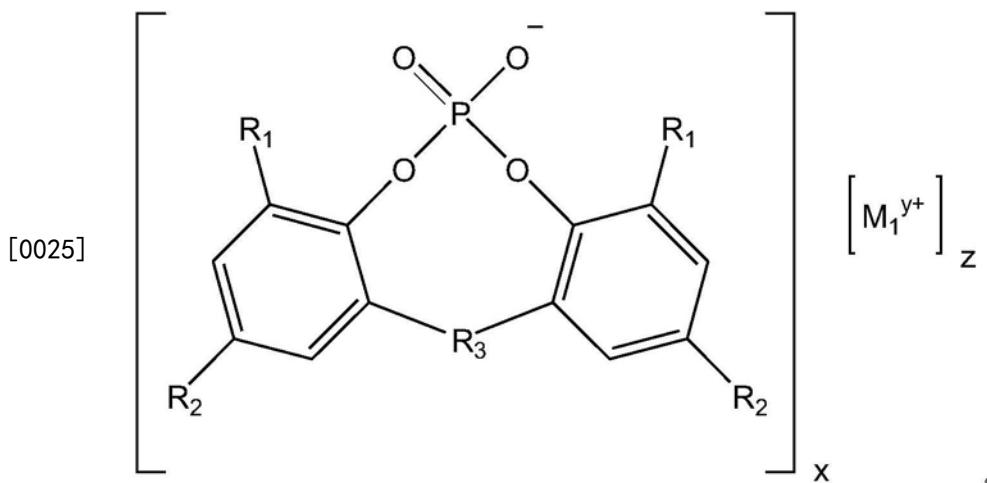
[0020] (II)



[0022] 在式(II)的结构中, R_4 和 R_5 独立地选自氢、烷基(优选 C_1-C_{18} 烷基) 和环烷基(优选 C_3-C_{12} 环烷基), 包括其中 R_4 和 R_5 形成环烷二基的一部分的环烷二基。各 M_1 是金属阳离子, y 是金属阳离子的价数, 并且 z 是正整数。 x 、 y 和 z 的值满足等式 $x=y \cdot z$ 。

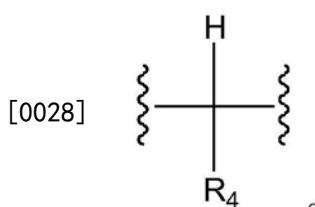
[0023] 合适的双酚磷酸酯盐可以符合下式(III)的结构:

[0024] (III)



[0026] 在式(III)的结构中, R_1 和 R_2 独立地选自氢和烷基(优选 C_1-C_{18} 烷基)。在优选的实施方案中, R_1 和 R_2 独立地选自烷基, 更优选 C_1-C_9 烷基。在更优选的实施方案中, R_1 和 R_2 各自为叔丁基。 R_3 是烷二基, 包括上文关于式(I)结构所述的那些烷二基。在优选的实施方案中, R_3 是符合式(IV)结构的烷二基:

[0027] (IV)



[0029] 在式(IV)的结构中, R_4 选自氢和烷基(优选 C_1-C_4 烷基)。在优选的实施方案中, R_3 是符合式(IV)结构的烷二基, 并且 R_4 是氢。各 M_1 是金属阳离子, y 是金属阳离子的价数, 并且 z 是正整数。 x 、 y 和 z 的值满足等式 $x=y \cdot z$ 。

[0030] 适合用作成核剂的双酚磷酸酯盐的具体实例包括但不限于2,2'-亚甲基-双-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯盐, 例如2,2'-亚甲基-双-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠和2,2'-亚甲基-双-(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯铝。

[0031] 合适的成核剂还包括二环烷烃二羧酸盐, 例如二环[2.2.1]庚烷的二羧酸盐。合适的二环烷烃二羧酸盐公开于例如美国专利第6,465,551号(Zhao等人)、美国专利第6,534,

574号 (Zhao等人)、美国专利第6,559,211号 (Zhao等人)、美国专利第6,599,968号 (Zhao等人) 和美国专利第7,094,820号 (Zhao等人) 中,这些专利的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。适合用作成核剂的二环烷烃二羧酸盐的具体实例包括但不限于二环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸二钠和二环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸钙。

[0032] 合适的成核剂还包括环烷烃二羧酸盐,例如环己烷的二羧酸盐(即,六氢邻苯二甲酸的盐)。合适的环烷烃二羧酸盐公开于例如美国专利第6,562,890号 (Dotson)、美国专利第6,599,971号 (Dotson等人)、美国专利第6,794,433号 (Dotson等人) 和美国专利第7,332,536号 (Dotson等人) 中,这些专利的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。适合用作成核剂的环烷烃二羧酸盐的具体实例包括但不限于环己烷-1,2-二甲酸二钠、环己烷-1,2-二甲酸钙、氢氧化铝环己烷-1,2-二甲酸盐 (aluminum hydroxide cyclohexane-1,2-dicarboxylate)、环己烷-1,2-二甲酸二锂和环己烷-1,2-二甲酸锶。

[0033] 对于二环烷烃二羧酸盐和环烷烃二羧酸盐,羧酸盐部分优选位于相邻的碳原子上。这些羧酸盐部分可以顺式或反式构型排列,优选顺式构型。

[0034] 在添加剂组合物的优选实施方案中,成核剂是环己烷-1,2-二羧酸 (dicarboxylate) 的金属盐。优选地,成核剂是环己烷-1,2-二羧酸的碱土金属盐,例如环己烷-1,2-二羧酸钙(例如,顺式-环己烷-1,2-二甲酸钙 (calcium cis-cyclohexane-1,2-dicarboxylate))。

[0035] 用作成核剂的一些有机酸的盐可以水合或无水状态存在(即,具有或不具有水合水)。尽管认为所述成核剂的任一种形式都可以在本发明的添加剂组合物中使用,但通常优选无水状态的成核剂(即,成核剂不具有水合水)。因此,在其中成核剂是环己烷-1,2-二羧酸的金属盐的优选实施方案中,成核剂优选为无水的环己烷-1,2-二羧酸的金属盐,例如无水的环己烷-1,2-二羧酸钙(例如,无水的顺式-环己烷-1,2-二甲酸钙)。

[0036] 成核剂可以任何合适的量存在于添加剂组合物中。存在于添加剂组合物中的成核剂的量可影响熔融的添加剂组合物的粘度。这些粘度影响可对其中添加剂组合物可用以使目标聚合物成核的方式产生限制。例如,在熔融状态具有高粘度的添加剂组合物可能无法在常规的混合和/或挤出设备中与目标聚合物均匀地分散。这将对添加剂组合物的功效产生负面影响。此外,在熔融状态具有高粘度的添加剂组合物可能不适合用于如下文关于本发明方法所述的熔融和泵送。甚至进一步,可能难以将来自具有相对大量的成核剂的添加剂组合物的成核剂均匀地分散在聚合物中。这被认为是由于以下事实:大量的成核剂可能导致在添加剂组合物中形成附聚体,并且这些附聚体不容易破碎或分散在聚合物中。因此,添加剂组合物中成核剂的合适的量由两个主要考虑因素驱动。一方面,成核剂的浓度优选保持低得足以使添加剂组合物在熔融状态不过于粘稠并且不包含大量的成核剂附聚体。另一方面,添加剂组合物中成核剂的浓度优选高得足以使最终用户实现目标聚合物中成核剂的期望负载量不需要消耗大量的添加剂组合物。

[0037] 优选地,成核剂以基于添加剂组合物的总重量约0.5重量%或更多、约1重量%或更多、约1.5重量%或更多、约2重量%或更多、约2.5重量%或更多、约3重量%或更多、约3.5重量%或更多、约4重量%或更多、约4.5重量%或更多、或者约5重量%或更多的量存在于添加剂组合物中。在另一个优选的实施方案中,成核剂优选以基于添加剂组合物的总重量约30重量%或更少、约29重量%或更少、约28重量%或更少、约27重量%或更少、约26重

量%或更少、或者约25重量%或更少的量存在于添加剂组合物中。因此,在一系列优选实施方案中,成核剂以约0.5-约30重量% (例如,约0.5-约25重量%) 或约1-约25重量%的量存在于添加剂组合物中。

[0038] 除蜡和成核剂以外,添加剂组合物还可以包含其它组分。例如,添加剂组合物可以包含其它类型的聚合物添加剂,例如抗氧化剂、酸清除剂或中和剂、防结块剂 (blocking agent、anti-block)、增滑剂、光稳定剂、填料、增强剂和着色剂 (例如,颜料或染料)。尽管添加剂组合物可以包含所述另外的成分,但添加剂组合物优选至多仅包含少量热塑性聚合物。更特别地,基于添加剂组合物的总重量,添加剂组合物优选包含约20重量%或更少、约15重量%或更少、约10重量%或更少、约5重量%或更少、或者约1重量%或更少的热塑性聚合物。

[0039] 优选将成核剂分散在添加剂组合物的蜡中。换句话说,蜡优选提供其中成核剂的粒子基本上均匀地分散的基质。尽管不希望受任何特定理论的约束,但认为将成核剂均匀地分散在蜡中会确保成核剂开始均匀地分布在目标聚合物中。如上所述,认为成核剂在聚合物中的均匀分散会改善成核的功效。

[0040] 成核剂在蜡中的上文所述的分散体可以通过任何合适的方法制备。例如,添加剂组合物可以通过熔融蜡并将成核剂与熔融蜡充分混合来制备。然后,可使添加剂组合物呈现为适合用于使目标聚合物成核中的任何形式。

[0041] 尽管对于本发明的所有实施方案的实践不是必需的,但添加剂组合物优选以多个离散粒子的形式提供。例如,添加剂组合物尤其可以丸片、球粒、颗粒或薄片的形式提供。添加剂组合物的丸片可以通过任何合适的造粒方法——例如水下造粒方法或滴液型造粒方法 (drop pelletization process)——来制备。添加剂组合物的球粒可以通过例如将蜡和成核剂的熔融混合物从喷嘴喷射来制备。

[0042] 本发明的添加剂组合物可以任何合适的方式用于使目标聚合物或目标聚合物组合物成核。例如,可将本发明的添加剂组合物与所制造聚合物的丸片掺和,并将所得混合物挤出以制备成核聚合物组合物。添加剂组合物也可经由挤出机上的副进料喉 (side feed throat) 加入,目标聚合物通过所述挤出机被挤出。或者,认为本发明的添加剂组合物可在传统的聚合物制造过程中的造粒步骤之前由聚合物制造商用于使目标聚合物成核。使用本发明添加剂组合物的这种方式在下文进一步详细说明。

[0043] 如上所述,本发明还提供用于制备成核聚合物的方法。所述方法通常包括以下步骤: (a) 提供反应器; (b) 提供包含蜡和成核剂的添加剂组合物; (c) 提供挤出机; (d) 使包含烯烃单体和氢气的反应物混合物在所述反应器中反应以制备聚烯烃聚合物; (e) 收集和回收通过所述反应制备的所述聚烯烃聚合物; (f) 将所述聚烯烃聚合物输送到所述挤出机; (g) 将所述添加剂组合物输送到所述挤出机; 以及 (h) 挤出所述聚烯烃聚合物和所述添加剂组合物以制备成核聚合物组合物。

[0044] 上述方法步骤通常作为聚合物制造过程的一部分实施。因此,将添加剂组合物在新制备的聚合物作为丸片或颗粒离开挤出机之前掺入聚烯烃聚合物中。与其它制备后方法相比,这代表将成核剂掺入聚合物中,其通过将预先制造的聚合物的丸片或颗粒与成核剂和任选存在的其它添加剂一起挤出来实施。尽管不希望受任何特定理论的约束,但认为使用本发明的方法引入成核剂改善了成核剂在聚合物中的分散,进而使得成核剂能够使聚合

物更有效地成核。这产生了表现出更可靠的性质改善(例如,物理性质)的聚合物。

[0045] 尽管可以在制造过程中将成核剂引入聚合物中,但用于这样做的已知技术困难重重。例如,成核剂通常以粉末或母料组合物的形式出售。处理和以所需的水平准确地供给粉末状成核剂可能较为困难。为与聚合物制造过程相容,粒化的母料组合物通常仅包含相对少量的成核剂,例如约5重量%或更少。这意味着,在制造过程中必须使用相对大量的母料组合物,这迫使制造过程的成本和复杂性提高。

[0046] 因此,认为本发明方法中使用的包含蜡和成核剂的添加剂组合物非常适合于克服迄今使在聚合物制备过程中掺入成核剂的工作复杂化的障碍。例如,认为使用蜡作为携带成核剂的媒介物解决了若干问题。第一,聚烯烃聚合物通常包含少量的与添加剂组合物中使用的蜡组成和/或性质类似的低分子量部分。因此,蜡的使用没有向聚烯烃聚合物中引入可能不利地影响聚烯烃聚合物的期望性质的物质。第二,与所制备的聚烯烃聚合物相比,蜡通常具有较低的熔点和/或较低的熔体粘度。这确保当聚合物和添加剂组合物最终挤出时添加剂组合物与聚烯烃聚合物充分且均匀地混合。这样充分且均匀的混合使得成核剂均匀地分散在聚烯烃聚合物中。蜡的性质还意味着,可将添加剂组合物使用通常用以供给具有相对低的熔点的其它添加剂的设备供给到制备过程中,所述其它添加剂可熔融并且以可泵送液体的形式供给,例如为抗氧化剂。第三,添加剂组合物可以丸片、球粒或者另一种微粒形式提供。添加剂组合物的物理形式的这种灵活性克服了与原本将以粉末状形式提供的成核剂的处理相关的许多困难。第四,认为成核剂可占添加剂组合物的相对大的百分比(例如,高达约20重量%或更多),与传统的母料组合物相比,这使得可使用较少量的添加剂组合物。申请人认为,正是这一系列组合益处使得这种添加剂组合物和方法可非常适合于将成核剂掺入聚合物中。

[0047] 本发明方法中使用的添加剂组合物可以是任何合适的包含蜡和成核剂的添加剂组合物。例如,添加剂组合物可以是上文关于本发明添加剂组合物实施方案所述的那些中的任何添加剂组合物。在本发明的该方法实施方案中,成核剂和蜡的量可低于上文关于添加剂组合物实施方案的论述所特别列出的一些量,但蜡和成核剂的量应仍然在制备在熔融状态不太粘稠的添加剂组合物的范围内。

[0048] 认为本发明的方法可以与任何已知的用于制造聚烯烃聚合物的方法结合使用。例如,认为所述方法可以与任何已知的用于制备聚烯烃聚合物(例如,聚乙烯聚合物)的“低压”催化方法结合使用。合适的低压催化方法的实例包括但不限于溶液聚合方法(即,其中聚合使用用于聚合物的溶剂进行的方法)、淤浆聚合方法(即,其中聚合使用所述聚合物在其中不溶解或溶胀的烃液体进行的方法)、气相聚合方法(例如,其中不使用液体介质或稀释剂进行聚合的方法)或多级反应器聚合方法。合适的气相聚合方法还包括所谓的“冷凝模式”或“超冷凝模式”方法,其中将液态烃引入流化床中以增加在聚合过程中产生的热量的吸收量。在这些冷凝模式和超冷凝模式方法中,液态烃通常在循环物流中冷凝并在反应器中再使用。多级反应器方法可利用串联、并联或者串联或并联的组合连接的淤浆方法反应器(罐或回路)的组合,以使催化剂(例如,铬催化剂)暴露于一组以上的反应条件。多级反应器方法也可以通过串联组合两个回路、串联组合一个或多个罐和回路、串联使用多个气相反应器或者回路-气相排列实施。由于它们能够使催化剂暴露于不同组的反应器条件,因此多级反应器方法通常用以制备多峰(multimodal)聚合物。合适的方法也包括其中实施预聚

合步骤的那些。在该预聚合步骤中,通常在较小的单独反应器中在温和的条件下使催化剂暴露于助催化剂和烯烃单体,并且使得聚合反应进行直到催化剂占所得组合物的相对少量(例如,占总重量的约5%-约30%)。然后,将该预聚合的混合物引入大规模反应器中,以进行剩余的聚合反应。

[0049] 在上述各方法中,使用反应器(或一系列反应器)在一种或多种催化剂的存在下进行聚合反应。合适的催化剂对于熟悉本领域的技术人员而言是已知的,并且描述于例如美国专利第8,198,351号(Xu等人)中,所述专利的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。在反应器中,使包含烯烃单体和氢气的反应物混合物反应以制备聚烯烃聚合物。

[0050] 在反应器中制备后,将聚烯烃聚合物收集,以将其输送到制备方法的后期阶段。聚烯烃聚合物的收集方式取决于使用的特定制备方法。例如,在溶液聚合方法中,聚烯烃聚合物以溶液的形式离开反应器。因此,收集方法需要移除溶剂,从而留下富含聚烯烃聚合物的方法物流(即,与离开反应器的物流相比,它包含更高量的聚合物)。在溶液聚合方法中,溶剂可以在一系列连续步骤中移除,其中调整每个步骤以从包含量越来越高的聚合物和量越来越低的溶剂的混合物或方法物流中有效地移除溶剂。通常使方法物流保持升高的温度,以使其在整个收集和溶剂移除步骤中保持熔融液体。在淤浆聚合方法中,聚烯烃聚合物以固体聚烯烃聚合物粒子在有机载体液体中的分散体的形式离开反应器。因此,收集方法同样需要移除载体液体,其通常通过脱挥发分方法进行。在气相聚合方法中,聚烯烃聚合物以固体形式离开反应器,因此聚合物不必与载体液体或溶剂分离。然而,收集方法通常需要脱气步骤,其中将固体聚合物与未反应的聚烯烃单体气体(例如,乙烯气体)以及用以制备反应器内的流化床的任何其它气体分离。

[0051] 回收和收集后,将聚烯烃聚合物输送到挤出机,在所述挤出机中造粒以制备成品聚合物。在于反应器中制备固体聚合物的方法(例如气相和淤浆聚合方法)中,通常将聚合物以固体形式(常常称为反应器絮状物(fuff)或薄片)输送到挤出机。随着将其输送到挤出机,反应器絮状物或薄片可与添加剂——例如抗氧化剂和酸清除剂——混合。通常将添加剂与来自挤出机的进料喉的上游的反应器絮状物或薄片混合。在制备熔融液体形式的聚合物的方法(例如溶液聚合方法)中,使聚合物保持升高的温度,以使其以熔融液体的形式输送到挤出机。然后,通常将熔融聚合物与任何添加剂——例如抗氧化剂和/或酸清除剂——在挤出机中组合。例如,可以将熔融聚合物通过主进料喉引入挤出机,并且可以将添加剂通过一个或多个副进料喉引入挤出机,所述副进料喉可以布置在沿位于模头上游的挤出机螺杆的长度的各个位置。

[0052] 添加剂组合物可以在聚合物制造过程中的多个时间点引入。例如,可以将添加剂组合物在将其引入挤出机中之前的任何时间点与聚烯烃聚合物混合。在这种情况下,聚烯烃聚合物和添加剂组合物在混合时两者均可呈固体形式,或者在混合时一种或两种可以是液体。例如,可将添加剂组合物加热到足以熔融蜡并产生熔融添加剂组合物的温度,然后可将该熔融添加剂组合物与可处于固体或液体状态的聚烯烃聚合物混合。在另一个实例中,可将聚烯烃聚合物和添加剂组合物同时供给到挤出机的进料喉。再次,在这种情况下,聚合物和添加剂组合物在供给到进料喉时两者均可呈固体形式,或者一种或两种可以是液体。因此,可将添加剂组合物加热到足以熔融蜡并产生熔融添加剂组合物的温度。聚烯烃聚合物在引入挤出机中时也可以是熔融液体,例如通过溶液聚合方法制备的熔融液体物流。

[0053] 也可以将添加剂组合物引入方法中，并与聚烯烃聚合物在挤出机本身中混合。例如，挤出机可包括一个或多个副进料喉，其位于第一进料喉(即，将聚合物引入挤出机中所通过的进料喉)与材料从其离开挤出机的模头之间。可将添加剂组合物使用这些副进料喉中的任何一个引入挤出机中，只要位置仍然提供在挤出机内用于将添加剂组合物与聚合物充分混合的充足的时间和混合。此外，可将添加剂组合物以固体或熔融液体的形式引入这些副进料喉中的一个或多个。

[0054] 可将添加剂组合物在其引入之前与其它添加剂混合。例如，可将添加剂组合物与通常加入聚合物中的抗氧化剂、稳定剂和/或酸清除剂混合。出于若干原因，这种安排可以是有利的。例如，它使制造商能够利用手头设备(例如，用于加入抗氧化剂的设备)将添加剂组合物引入聚合物中。其次，它减少了必须将单独的材料掺入聚合物中的不同时间点数，这应会降低制造方法的总体复杂性。

[0055] 可将添加剂组合物以任何合适的量加入聚烯烃聚合物中。所述合适的量取决于至少两个因素：聚合物中成核剂的期望浓度；以及添加剂组合物中成核剂的浓度。优选地，将添加剂组合物以足以在聚合物中获得基于聚烯烃聚合物的重量约100ppm或更高、约200ppm或更高、约250ppm或更高、约300ppm或更高、约400ppm或更高、或者约500ppm或更高的成核剂浓度的量加入聚合物中。将添加剂组合物优选以足以在聚合物中获得基于聚烯烃聚合物的重量约5,000ppm或更低、约4,500ppm或更低、约4,000ppm或更低、约3,500ppm或更低、或者约3,000ppm或更低的成核剂浓度的量加入聚合物中。因此，在一系列优选实施方案中，将添加剂组合物以足以在聚合物中获得基于聚烯烃聚合物的重量约100-约5,000ppm、约200-约4,500ppm、约250-约4,000ppm、约250-约3,500ppm或者约250-约3,000ppm的成核剂浓度的量加入聚合物中。

[0056] 如上所述，认为上述方法适合用于通过任何已知的制备方法制备任何聚烯烃聚合物中。例如，认为所述方法可用于制备聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯或聚(4-甲基-1-戊烯)中。合适的聚合物包括聚丙烯均聚物(例如，无规聚丙烯、等规聚丙烯和间规聚丙烯)、聚丙烯共聚物(例如，聚丙烯无规共聚物)、聚乙烯、聚乙烯共聚物、聚丁烯、聚(4-甲基-1-戊烯)和其混合物。合适的聚丙烯共聚物包括但不限于由丙烯在选自例如乙烯、丁-1-烯(即，1-丁烯)和己-1-烯(即，1-己烯)的共聚单体的存在下聚合制得的无规共聚物。在此类聚丙烯无规共聚物中，共聚单体可以任何合适的量存在，但通常以小于约10重量%(例如，约1-约7重量%)的量存在。

[0057] 在一个优选的实施方案中，所述方法用以制备聚乙烯聚合物。合适的聚乙烯聚合物包括但不限于低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯和其组合。这些聚乙烯聚合物和其制备方法更全面地描述于美国专利第8,198,351号(Xu等人)中，所述专利的公开内容通过援引加入的方式纳入本文。

[0058] 本文中引用的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)均通过援引加入的方式纳入本文，其纳入程度如同每篇参考文献都单独且逐一地指明通过援引加入的方式纳入本文并且其全部内容在本文中叙述一般。

[0059] 除非本文中另外指明或者上下文明显矛盾，否则在描述本申请主题的上下文中(尤其在所附权利要求的上下文中)，术语“一和一种(a和an)”和“所述和该(the)”以及类似指示物的使用都应解释为涵盖单数和复数。除非另有说明，否则术语“包含”、“具有”、“包

括”和“含有”都应解释为开放式术语(即,表示“包括但不限于”)。除非本文中另外指明,否则本文中数值范围的表述仅意欲用作逐一提及落入该范围内的每个单独值的简写方法,并且每个单独值均包含在本说明书中,如同其在本文中逐一地表述一般。除非本文中另外指明或者上下文明显矛盾,否则本文所述的所有方法均可以任何合适的顺序进行。除非另外要求,否则本文中所提供的任何和所有实例或示例性语言(例如,“例如”)的使用仅意欲更好地阐明本申请的主题,而不是对所述主题的范围加以限制。说明书中的任何语言均不应解释为指明任何未被要求的要素对本文中所述主题的实践是必要的。

[0060] 本文中描述了本申请主题的优选实施方案,包括发明人已知的用于实施要求保护的主题的最佳方式。对于本领域技术人员来说,当阅读前述描述时那些优选实施方案的变体可变得清楚易见。发明人预期本领域技术人员能恰当地使用此类变体,并且发明人意欲使本文中所述的主题能以有别于本文中具体描述的方式实践。因此,本公开包括专利法所允许的本文所附权利要求中所述主题的所有修改和等效形式。此外,除非本文中另外指明或者上下文明显矛盾,否则本公开涵盖其所有可能的变体中上述要素的任何组合。