

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08J 3/22
B29C 41/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99811179.1

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1139621C

[22] 申请日 1999.8.20 [21] 申请号 99811179.1
[30] 优先权
[32] 1998. 8.21 [33] GB [31] 9818316.3
[86] 国际申请 PCT/GB99/02733 1999.8.20
[87] 国际公布 WO00/11065 英 2000.3.2
[85] 进入国家阶段日期 2001.3.21
[71] 专利权人 博里利斯技术有限公司
地址 芬兰波尔沃
[72] 发明人 A·弗罗哈格 A·S·桑达斯
A-M·法特奈斯
审查员 郑 君

[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 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 聚合物模塑件及其粉料和它们的制
备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种制造聚合物模塑件的方法，
所述方法包括：制得平均颗粒尺寸为 1 - 2000 微
米、包含配入紫外线稳定剂的聚合物微粒和未配入
紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒的混合物，将所
述粉料装入模具中，加热和旋转所述模具，使所述
粉料熔融，冷却所述模具，使所述模塑聚合物制件
从所述模具中脱模。

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

1. 一种制造聚合物模塑件的方法, 所述方法包括制得平均颗粒尺寸为 100—500 微米、包含配入紫外线稳定剂的聚合物微粒和未配入紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒混合物的聚合物模塑粉料, 将所述粉料装入模具中, 加热和旋转所述模具, 使所述粉料熔融, 冷却所述模具, 以及使所述聚合物模塑件从所述模具中脱模, 其中所述配入紫外线稳定剂的微粒与未配入紫外线稳定剂的微粒的重量比为 1 : 99—5 : 95, 以及所述配入紫外线稳定剂的聚合物微粒是由 α -烯烃的均聚物或共聚物形成的。

2. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法, 其中所述粉料的堆密度为 300—500 千克/立方米。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述紫外线稳定剂是含有至少一个氮杂环己基基团的受阻聚胺。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述配入紫外线稳定剂的微粒含有 5—15 重量%的紫外线稳定剂。

5. 一种用于滚塑、平均颗粒尺寸为 100—500 微米, 包含配入紫外线稳定剂的聚合物微粒和未配入紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒混合物的聚合物模塑粉料, 其中所述配入紫外线稳定剂的微粒与未配入紫外线稳定剂的微粒的重量比为 1 : 99—5 : 95, 以及所述配入紫外线稳定剂的聚合物微粒是由 α -烯烃的均聚物或共聚物形成的。

6. 根据权利要求 5 的粉料, 其中所述粉料的堆密度为 300—500 千克/立方米。

7. 根据权利要求 5 的粉料, 其中所述紫外线稳定剂是含有至少一个氮杂环己基基团的受阻聚胺。

8. 一种由以下方法制造的聚合物模塑件, 所述方法包括制得平均颗粒尺寸为 100—500 微米、包含配入紫外线稳定剂的聚合物微粒和未配入紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒混合物的聚合物模塑粉料, 将所述粉料装入模具中, 加热和旋转所述模具, 使所述粉料熔融, 冷却所述模具, 以及使所述聚合物模塑件从所述模具中脱模, 其中所述配入紫外线稳定剂的

微粒与未配入紫外线稳定剂的微粒的重量比为 1 : 99—5 : 95, 以及所述配入紫外线稳定剂的聚合物微粒是由 α -烯烃的均聚物或共聚物形成的。

9. 一种制造用于滚塑的聚合物模塑粉料的方法, 所述方法包括: (i) 制得平均颗粒尺寸为 100—500 微米的多种聚烯烃聚合物微粒; (ii) 制得由 α -烯烃的均聚物或共聚物形成的第二聚合物; (iii) 使第二聚合物与紫外线稳定剂充分地混合, 以制得配入紫外线稳定剂的多种聚合物微粒; (iv) 将步骤(i)制得的聚合物微粒与步骤(iii)制得的配入紫外线稳定剂的聚合物微粒相混合, 使所述配入紫外线稳定剂的微粒与未配入紫外线稳定剂的微粒的重量比为 1 : 99—5 : 95。

10. 根据权利要求 9 的方法, 所述方法包括: 将经加热的不含紫外线稳定剂的液态稳定剂组合物喷洒在置于机械式流化床混合机中、经搅拌、加热、平均颗粒尺寸为 100—500 微米的聚合物微粒上, 所述聚合物微粒包含配入紫外线稳定剂的 α -烯烃均聚物或共聚物的聚合物微粒与未配入紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒的混合物, 其中所述配入紫外线稳定剂的微粒与未配入紫外线稳定剂的微粒的重量比为 1 : 99—5 : 95。

聚合物模塑件及其粉料和它们的制备方法

技术领域

本发明涉及制备模塑聚烯烃聚合物产品的方法,本发明尤其涉及借助滚塑技术模塑成粒状聚合物材料,并涉及粒状聚合物材料和模塑聚合物产品。

背景技术

滚塑技术是一种特别适用于制造大件聚合物产品特别是容器的聚合物模塑技术。滚塑技术与常规模塑技术(如注塑或吹塑)是十分不同的。它包括:将聚合物粉料装入模具中、闭合模具并置于滚塑炉中,模具在滚塑炉中是旋转的以使聚合物粉料能分布在整個模具表面上;当聚合物熔融并在模具表面形成涂层时,使模具冷却。滚塑技术已由 Oliveira 等人在“材料科学杂志(J. Materials Sci.)” 31: 2227-2240 (1996), Bawiskar 等人在“聚合物工程和科学(Polymer Engineering and Science)” 34: 815-820 (1994)和 Bruins 在“滚塑的基本原理(Basic Principles of Rotational Moulding)”, Gordon and Breach, NY., 1971 中作了说明。

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,需要有包括紫外线稳定剂在内的稳定剂,以防止在制备聚合物与进行滚塑的两工艺间隔内发生降解。通常,可采用借助剪切力混合各组分和使聚合物熔融的挤塑混合机使聚合物与稳定剂相混合来达到此目的。然后,研磨挤出料使其成为具有适当颗粒尺寸的滚塑粉料。然而,这种生产过程的能量消耗是很高的。

因此,另一种制备稳定的模塑粉料的方法看来只是使稳定剂与具有适用于滚塑的颗粒尺寸的烯烃聚合物微粒相共混,例如,将液态稳定剂或稳定剂溶液喷洒在聚合物微粒上和/或只是将粒状稳定剂混入聚合物微粒中。然而,这样会导致紫外线稳定剂淀积在滚塑所用的模具表面上,这是不希望出现的现象。

目前已经发现,通过使聚烯烃聚合物粉料与少量含有紫外线稳定剂的聚合物微粒母料的简单混合,就可使用于滚塑的模塑粉料足够地稳定。根据这种方法,在聚合反应器中生成的聚烯烃聚合物微粒可直接用来制备模塑粉料,而不需使用高能耗的挤塑机对所用的材料进行混合和造粒,以及研磨来制备模塑粉料。此外还可减少或避免紫外线稳定剂在模具表面上沉积问题的发生。

发明内容

因此,根据本发明的一个方面,本发明提供一种制造聚合物模塑件的方法,该方法包括:制得平均颗粒尺寸为1—2000微米、包含配入紫外线稳定剂的聚合物微粒与未配入紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒的混合物的聚合物模塑粉料,将所述粉料装入模具,加热和旋转所述模具以使所述粉料熔融,冷却所述模具,将所述聚合物模塑件从所述模具中脱模。

由本发明方法制得的模塑件可以是例如能经受长期光照的产品如罐类(具体说如贮水罐)、船只等。

本发明方法任选还包括使配入紫外线稳定剂和未配入紫外线稳定剂的聚合物微粒相混合制备模塑粉料的步骤,还任选包括使 α -烯烃单体或包含至少一种 α -烯烃的多种单体聚合来制备未配入紫外线稳定剂的聚合物微粒的步骤,其中,优选地采用制造所需颗粒尺寸和形态的聚合物微粒的聚合技术,从而就不需熔融和研磨大部分聚合物。

根据本发明的另一方面,本发明提供一种平均颗粒尺寸为1—2000微米,包含配入紫外线稳定剂的聚合物微粒和未配入紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒的混合物、适合于滚塑的聚合物模塑粉料。

根据本发明的又一方面,本发明提供由本发明方法制得的聚合物模塑件。

根据本发明的再一方面,本发明提供一种制备适用于滚塑的聚合物模塑粉料的方法,所述方法包括:(i)制得平均颗粒尺寸为1—2000微米的多种聚烯烃聚合物微粒,优选采用能产生所需颗粒尺寸的粒状产物的聚合方法;(ii)制得第二聚合物;(iii)使第二聚合物与紫外线稳定剂充分混合以制得多种配入紫外线稳定剂的聚合物微粒,例如使稳定剂与所述第二聚合物微粒混合后,接着进行熔融和研磨而得到混合物;(iv)使由步骤

(i) 制得的聚合物微粒与步骤(iii)制得的配入紫外线稳定剂的聚合物微粒相混合。

具体实施方式

根据本发明所用的模塑粉料的平均聚合物颗粒尺寸(例如采用粒度分析仪(如 Malvern 分析仪)测定的)优选为 50—1000 微米,特别是 100—500 微米。颗粒尺寸分布优选为:

$D(V, 0.5)$ 为 100—500 微米

$D(V, 0.1)$ 为 50—300 微米

$D(V, 0.9)$ 为 300—1000 微米

最优选的 $D(V, 0.5)$ 为 200—400 微米, $D(V, 0.1)$ 为 100—200 微米, $D(V, 0.9)$ 为 400—600 微米。

$D(V, 0.5)$ 是指粒径范围为 D 以下的微粒的体积为 50%; 同样, $D(V, 0.1)$ 是指粒径范围为 D 以下的微粒体积为 10%。颗粒尺寸和均一性的选择应确保制成的滚塑制品的均匀性。

对于不同的聚烯烃聚合物来说,最佳颗粒尺寸会稍有不同。然而,作为例子,对于熔体流动速率 MFR_2 为 1—40 和密度为 920—950 千克/立方米的聚乙烯来说,最佳颗粒尺寸通常为 100—600 微米。如果粒度过大,熔体的滚塑特性会变差,从而导致模塑制品的机械性能低于标准值。另一方面,如果粒度过小,那末粉料的流动性能会变差,粉料就不能均匀地分布在模具内。

优选的是,构成模塑粉料的配入紫外线稳定剂的微粒与未配入紫外线稳定剂的微粒的粒度和粒度分布应是很接近的,尽管可允许该两组微粒的平均颗粒尺寸差别可达 20%或更优选达 10%。粒度的这种相近性可确保配入与未配入稳定剂的微粒在贮存或运输过程中不会发生不希望有的分离现象。

形成配有紫外线稳定剂的微粒的聚合物以与形成未配有紫外线稳定剂的聚烯烃微粒的聚合物相同或相类似为佳。聚合物类型有某些改变也是可以的,但一般来说,两种微粒的主要单体应是相同的。这样可保证模塑粉料在模塑过程中基本上能均匀地熔融。

所用聚合物优选呈窄的分子量分布 M_w/M_n 以保证聚合物熔点范围

较窄,因而在模具中能均匀分布。 M_w/M_n 值优选为 2—10,更优选为 2—5。聚合物的熔点优选为 100—180℃,更优选为 120—130℃,熔点范围应小于 20℃。

未配入紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒优选具有非常均一的分子结构,这可从示差扫描量热法测得的曲线显示窄的熔点范围和从形态研究中看到的很均匀的晶体结构得到证实。这样可使粉料均匀地熔融,从而使模塑制品具有很高的均匀性。

为了保证用于滚塑的模具装载足够量的聚合物以制成具有适当壁厚的模塑件,理想的是,模塑粉料的堆积密度至少为 300 千克/立方米,更优选至少为 330 千克/立方米,如 330—500 千克/立方米,更具体地说 450—490 千克/立方米。

聚合物密度在 800—1000 千克/立方米是合适的,特别是 850—950 千克/立方米。对于聚乙烯来说,密度优选为 920—950 千克/立方米,更优选为 930—940 千克/立方米。对于聚丙烯来说,密度优选为 880—950 千克/立方米,更优选为 890—910 千克/立方米。

聚合物的熔体流动速率 MFR_2 优选为 1—30 克/10 分钟,更优选为 2—20 克/10 分钟。对于聚乙烯来说, MFR_2 优选为 2—10 克/10 分钟,更优选为 5—7.5 克/10 分钟。对于聚丙烯来说, MFR_2 优选为 10—20 克/10 分钟,更优选为 12—18 克/10 分钟。

聚合物模塑粉料的干流速为 10—40 秒/100 克,更优选为 15—30 秒/100 克。

根据本发明所用的聚合物优选为 α -烯烃的均聚物或共聚物,具体说是由 C_{2-4} α -烯烃衍生的聚合物,特别是丙烯,更特别是乙烯的均聚物或任选地与一种或多种共聚单体的共聚物,其中共聚单体如选自单烯烃或二烯烃如 C_{2-14} 单烯烃或二烯烃,具体说是 C_{2-8} α -烯烃。优选的是,至少 50(重量)%的聚合物结构是由 C_{2-4} α -烯烃聚合而成的。

这类聚合物可通过常规烯烃聚合技术,例如采用 Ziegler Natta 催化剂或金属茂催化剂或铬催化剂,和诸如气相聚合,淤浆聚合及溶液聚合,特别是淤浆聚合的聚合方法而制得。一般来说,可采用气相

反应器、环管反应器及罐式反应器。然而，业已发现，采用有载体的催化剂，尤其是包含载负有催化剂(如金属茂与铝氧烷反应产物)的多孔性微粒的催化剂可制得具有适当颗粒尺寸的、供制造模塑粉料的聚烯烃聚合物微粒。这种有载体的催化剂例如可通过形成颗粒状载体、金属茂、铝氧烷和溶剂的淤浆，然后除去过量溶剂，漂洗过量的金属茂/铝氧烷并干燥而制得。这种催化剂载体的制备技术在技术上是已知的。

实施烯烃聚合的催化剂所用的催化剂载体材料是一种无机或有机材料，例如无机氧化物(如氧化硅、氧化铝或氧化锆)或无机卤化物(如氯化镁)，或聚合物(如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)。优选该载体材料如果是无机材料，则在浸渍催化剂之前需经热处理(煅烧)，例如在干燥的非还原性(如含氧)气氛(如空气)中、温度至少为 200℃，优选至少为 400℃而特别优选至少为 600℃下热处理 0.5—50 小时，如 2—30 小时，优选 10—20 小时。煅烧前该载体材料的表面积为 20—500 毫升/克(BET 方法)，孔隙率为 0.2—3.5 毫升/克，平均颗粒尺寸为 10—200 微米。

用于浸渍在载体材料上的催化剂可以是任何一种聚合催化剂，尽管优选的是 Ziegler Natta 催化剂(即过渡金属如 Ti、V 或 Cr 的化合物与铝化合物相结合)，吡唑基催化剂(如 WO 97/17379，US-A-4808680，EP-A-482934，US-A-5312394 或 EP-A-617052 中所述的)或金属茂催化剂。

适用催化剂的实例可从下列专利中获知：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 以及 EP-A-661300。

对于金属茂基催化剂来说,起催化作用的金属优选为过渡金属或镧系元素,特别是第4、第5或第6族金属,如Ti、Zr或Hf。这类金属茂包括 η -键配位体,如任选取代的、任选稠合的同素环或杂环环戊二烯基配位体,优选具有1、2或3个与金属配位的 η -键基团的配位体(名词金属茂常用来表示其中金属是与 η -键基团配位的配合物,然而,本文是指广义的,包括其中金属是与一个或多个 η -键基团(即以其 π 轨道与金属配位的基团)配位的配合物。这类 η -键配位体的实例包括环戊二烯基配位体、茚基配位体、四氢茚基配位体、芴基配位体和八氢芴基配位体以及桥链二聚体,其中桥链二聚体中 η -配位体通过如1、2、3或4个原子链(如含C、N、O、S、Si或P的链原子—例如亚乙基或 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 基团)与另一个这类 η -配位体相连接。

因此,作为金属茂催化剂的实例可以化学式I表示:



式中 Cp 是稠合的或非稠合的同素环或杂环环戊二烯基 η -配位体;

R' 是含1—20个碳原子的烷基、烯氧基、烷基甲硅烷基氧基或烷基甲锗烷基氧基基团,或者一个R'是连接在另一个稠合的或非稠合的同素环或杂环环戊二烯基 η -配位体上的桥链基团,该桥链基团优选在两环基团间提供1、2、3或4个原子链,例如含C、N、O、S、P或Si的链原子,尤其是C和/或Si如乙烯基团;

K是0或1、2、3、4或5的整数;

M是第4、5或6族金属;

X是卤原子;

R是氢或含1—20个碳原子的烷基或烯氧基基团;

m是1、2或3整数;

n和q是0或1、2或3整数;以及

m、n和q的总和与M的氧化态的可能配位程度相当。

优选的是,金属茂包含至少一个除未取代环戊二烯基外的Cp基团,即优选的金属茂是“取代的金属茂”。

特别优选的金属茂是桥链的二茚基金属茂。

许多金属茂催化剂是已知的，例如，上述专利公开内容中所述的以及 Exxon、Mobil、BASF、Dow、Fina、Hoechst 及 Borealis 的专利如 EP-A-206749 等公开内容中所述的金属茂催化剂。

适用的金属茂的实例如下：

环戊二烯基、茚基、芴基、五甲基环丁二烯基、甲基环戊二烯基、1,3-二甲基环戊二烯基、异丙基-环戊二烯基、1,3-二异丙基环戊二烯基、正丁基环戊二烯基、1,3-二正丁基环戊二烯基、叔丁基环戊二烯基、1,3-二叔丁基环戊二烯基、三甲基甲硅烷基环戊二烯基、1,3-二-三甲基甲硅烷基环戊二烯基、苺基环戊二烯基、1,3-二苺基环戊二烯基、苯基环戊二烯基、1,3-二苯基环戊二烯基、萘基环戊二烯基、1,3-二萘基环戊二烯基、1-甲基茚基、1,3,4-三甲基环戊二烯基、1-异丙基茚基、1,3,4-三异丙基环戊二烯基、1-正丁基茚基、1,3,4-三正丁基环戊二烯基、1-叔丁基茚基、1,3,4-三叔丁基环戊二烯基、1-三甲基甲硅烷基茚基、1,3,4-三-三甲基甲硅烷基环戊二烯基、1-苺基茚基、1,3,4-三苺基环戊二烯基、1-苯基茚基、1,3,4-三苯基环戊二烯基、1-萘基茚基、1,3,4-三萘基环戊二烯基、1,4-二甲基茚基、1,4-二异丙基茚基、1,4-二正丁基茚基、1,4-二叔丁基茚基、1,4-二-三甲基甲硅烷基茚基、1,4-二苺基茚基、1,4-二苯基茚基、1,4-二萘基茚基、甲基芴基、异丙基芴基、正丁基芴基、叔丁基芴基、三甲基甲硅烷基芴基、苺基芴基、苯基芴基、萘基芴基、5,8-二甲基芴基、5,8-二异丙基芴基、5,8-二正丁基芴基、5,8-二叔丁基芴基、5,8-二-三甲基甲硅烷基芴基、5,8-二苺基芴基、5,8-二苯基芴基以及 5,8-二萘基芴基。

这类催化剂可能需要使用助催化剂或催化剂活化剂。优选用作助催化剂的是硼化合物，更优选的是铝氧烷，特别是 C_{1-10} 烷基铝氧烷，而最优选的是甲基铝氧烷(MAO)。

这类铝氧烷可单独用作助催化剂或者与其它助催化剂一起使用。因此，除铝氧烷外，还可采用其它能形成催化剂活化剂的阳离子络合

物。关于这方面，可提到的有技术上已知的银和硼化合物。所以需要这种活化剂是由于它们能与金属茂或吡唑络合物反应而形成有机金属阳离子和非配位的阴离子(见例如 Asahi 的 EP-A-617052 中有关非配位阴离子 J^- 的论述)。

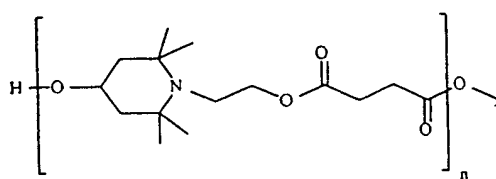
铝氧烷助催化剂已在 Hoechst 的 WO 94/28034 中作了说明。它们是达 40 个，优选 3—20 个 $-[Al(R'')O]-$ 重复单元的线形或环状的低聚物，其中 R'' 是氢， C_{1-10} 烷基(优选甲基)或 C_{6-18} 芳基或它们的混合物。

如果采用助催化剂，助催化剂可单独使用，但更优选是将其载持在多孔载体材料上使用。在这种情况下，使催化剂与助催化剂在液相中反应，然后将反应产物载负在载体上是优选的。

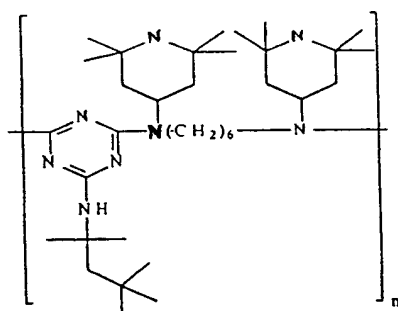
配入紫外线稳定剂的聚合物也可通过类似技术或其它常规聚合技术来制得。

用于本发明的紫外线稳定剂可以是任何有机分子紫外线稳定剂，例如，紫外线吸收剂如二苯甲酮、苯并三唑，受阻胺光稳定剂(HALS)如受阻环胺或聚胺，具体说是受阻聚胺，例如在聚合物重复单元中含一个或多个氮杂环己基基团，更具体说含 2,2,6,6-四甲基-1-氮杂环己基或 1,2,2,6,6-五甲基-1-氮杂环己基(azacycloheptyl)残基的化合物。适用的紫外线稳定剂实例包括 Tinuvin 622、Tinuvin 326、Tinuvin 327、Tinuvin 770、Chimisorb 81、Chimisorb 944、Chimisorb 2020、Cyasorb UV-3529、Cyasorb UV-3346、Hostavin N30、Hostavin N20、Dastib 845、ADK STAB LA63、ADK STAB LA68LD、ADK STAB LA57、ADK STAB LA67、Uvinyl 4050H、CGL 2020、CGL 116、UV Check AM806、Uvasorb HA88、 N,N' -双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)- N,N' -六亚甲基双(甲酰胺)、 N -(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-顺丁烯二酰亚胺、CAS No. 1843-05-06、CAS No. 3864-99-1、CAS No. 3896-11-5、CAS No. 52829-07-9、CAS No. 41556-26-7、CAS No. 82919-37-7、CAS No. 86403-32-9、CAS No. 604022-61-3、CAS No. 91788-83-9、CAS No. 102089-33-8、CAS No. 73704-27-5、CAS No. 136504-96-6、

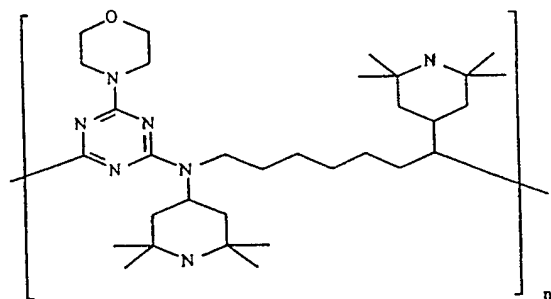
CAS No. 193089-40-7、CAS No. 82451-48-7、CAS No. 101544-98-3、CAS No. 84696-70-0、CAS No. 81406-61-3、CAS No. 94274-03-0、CAS No. 65447-77-0、CAS No. 71878-19-8 以及 CAS No. 106990-43-6。



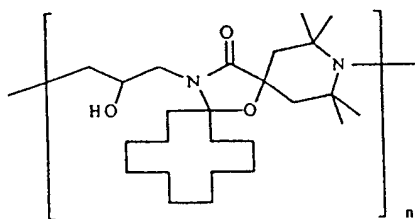
Tinuvin 622



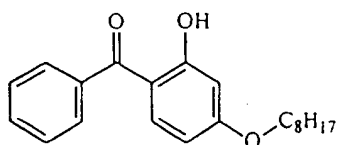
Chimisorb 944



Cyasorb UV-3346

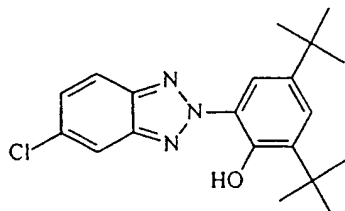


Hostavin N30



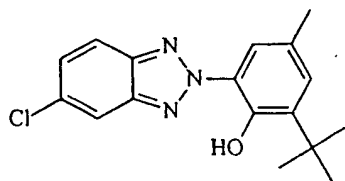
CAS-no. 1843-05-6

2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮



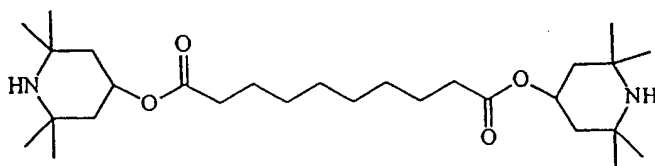
CAS-no. 3864-99-1

2-(3', 5' -二叔丁基-2' -羟苯基)-5-氯代苯并三唑

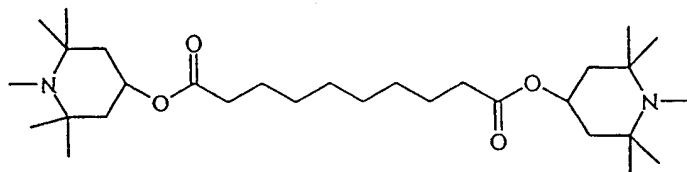


CAS-no. 3896-11-5

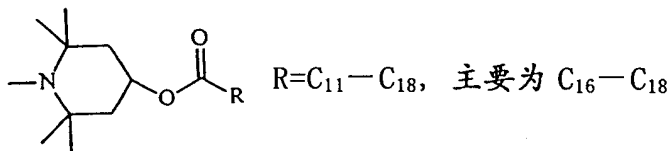
2-(3' -叔丁基-5' -甲基-2' -羟苯基)-5-氯代苯并三唑



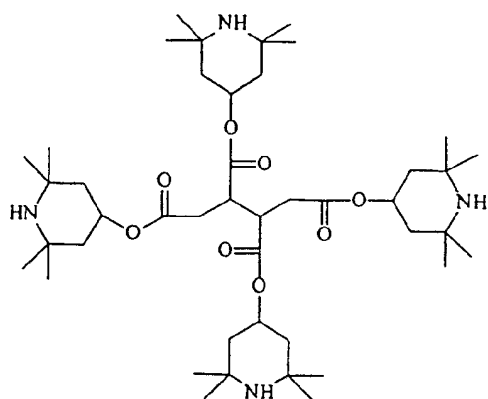
CAS-no. 52829-07-9 癸二酸双-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯



CAS-no. 41556-26-7, 82919-37-7 癸二酸双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶)酯

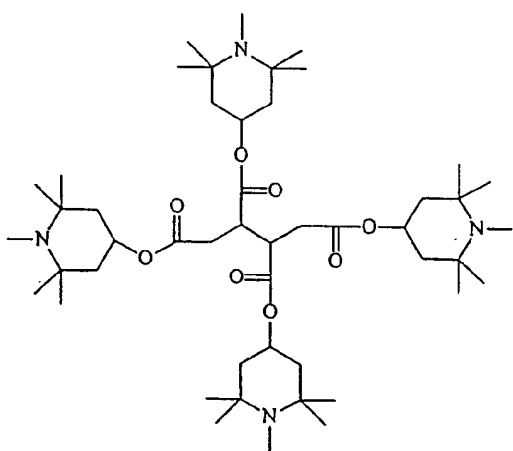


CAS-no. 86403-32-9



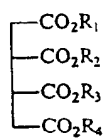
CAS-no. 64022-61-3

四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯-
1,2,3,4-丁烷

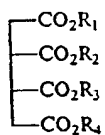


CAS-no. 91788-83-9

四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)酯-
-1,2,3,4-丁烷


 R_1, R_2, R_3 和 $R_4 = C_{13}H_{27}$ 或 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基

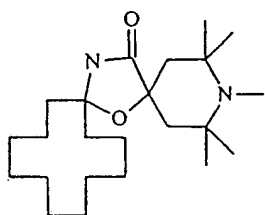
CAS-no. 101544-98-3


 R_1, R_2, R_3 和 $R_4 = C_{13}H_{27}$ 或 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基

CAS-no. 84696-72-0

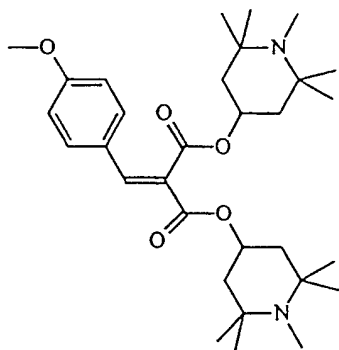
CAS-no. 81406-61-3

2, 2, 4, 4-四甲基-7-氧杂-3, 20-二氮杂-二螺-
(5, 1, 11, 2)-二十一碳烷-21-酮

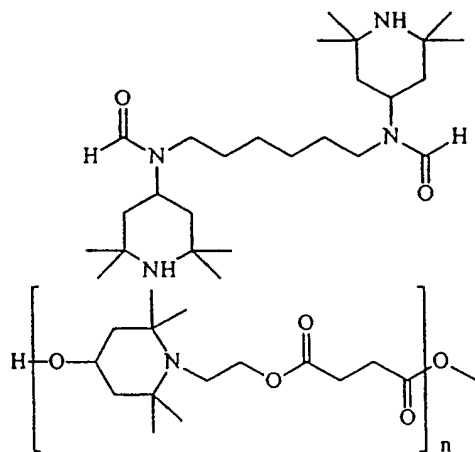


CAS-no. 94274-03-0

丙二酸, ((4-甲氧基苯基)-亚甲基), 双(1, 2, 2, 6, 6-
五甲基-4-哌啶)酯

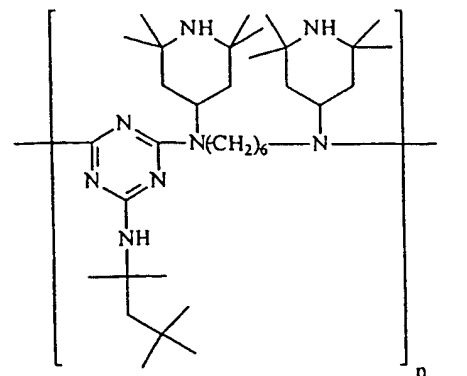


N, N' -双(2, 2, 6, 6-四甲基)-4-哌啶基)-N, N'
'-六亚甲基双(甲酰胺)



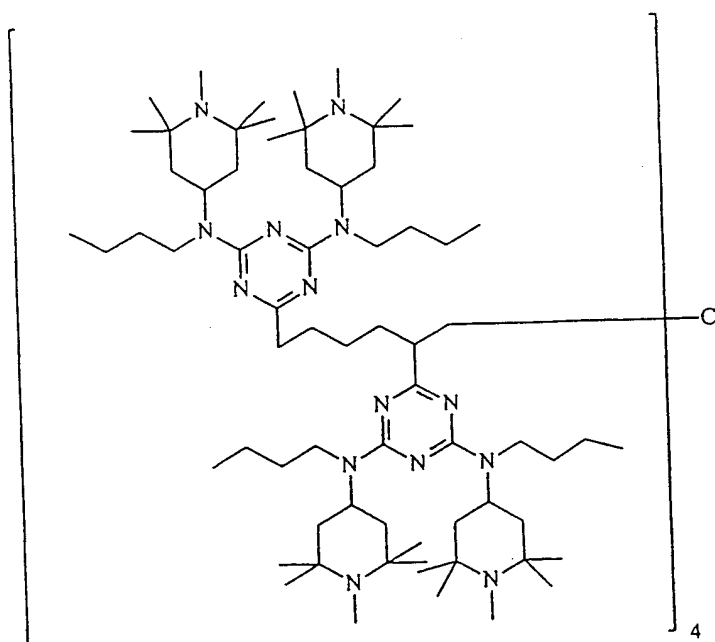
CAS-no. 65447-77-0

琥珀酸二甲酯与 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-
哌啶乙醇的聚合物



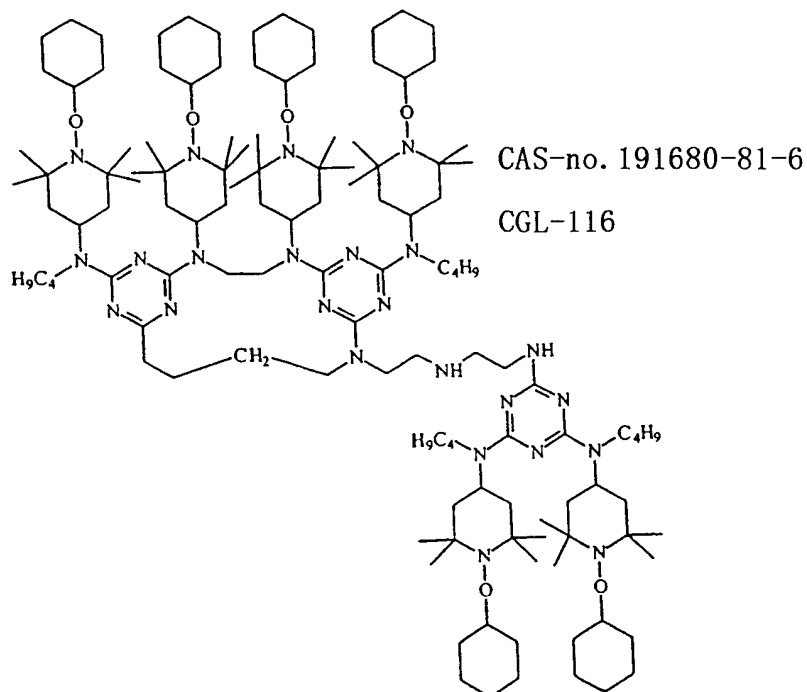
CAS-no. 71878-19-8

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))-



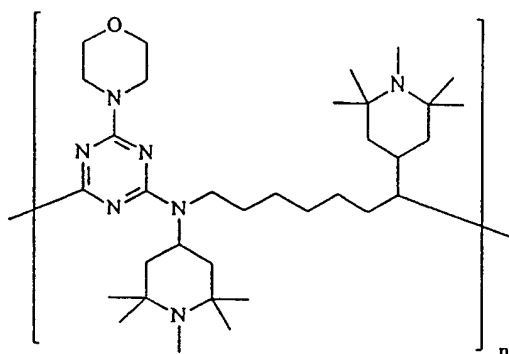
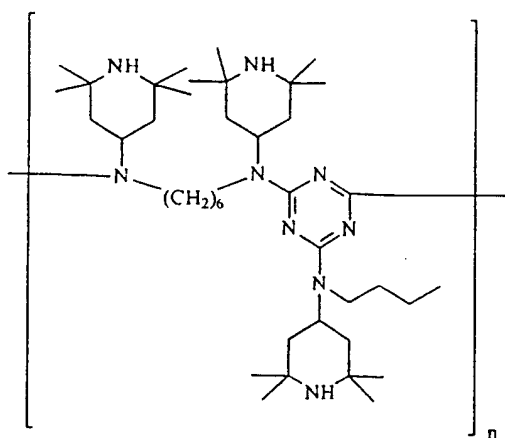
CAS-no. 106990-43-6

1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺, N,N'' -(1,2-乙二基-双((4,6-双(丁基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基-1,3,5-三嗪-2-基)亚氨基-3,1-丙二基))-双-(N' , N'' -二丁基- N' , N'' -双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基))-



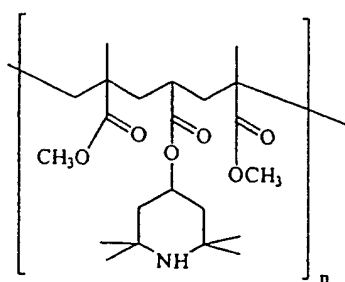
CAS-no. 192268-64-7

CGL-2020



CAS-no. 193098-40-7

聚((6-吗啉代-S-三嗪-2,4-二基)
(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)亚氨基)六
亚甲基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)亚氨
基))

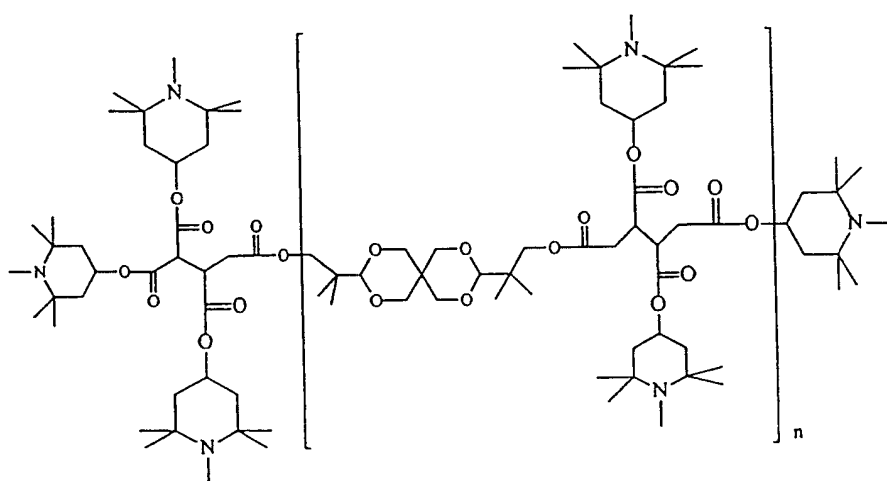
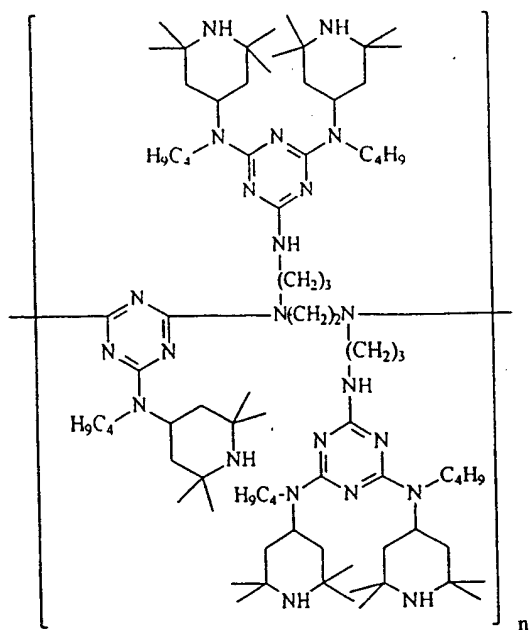


CAS-no. 115340-81-3

UV-check-AM-806

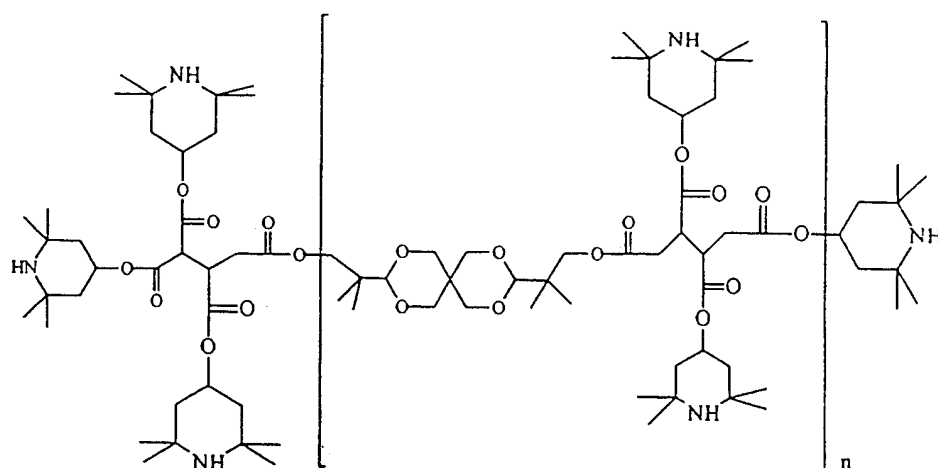
CAS-no. 136504-96-6

1,3-丙二胺, N,N' -1,2-乙二基双, 与
2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物, 与 N -丁
基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶的反应产物



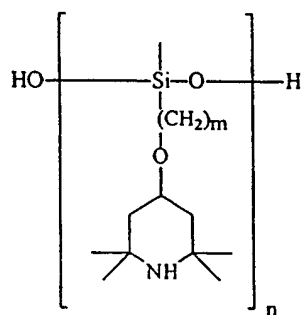
CAS-no. 101357-36-2

ADK STABLA-63

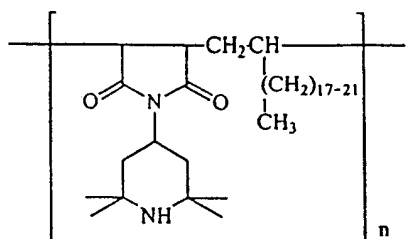
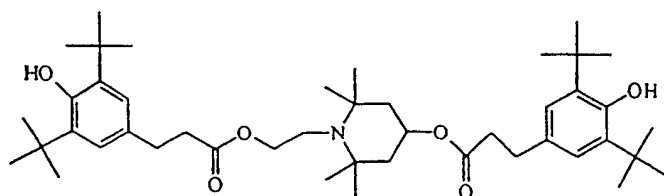


CAS-no. 101357-37-3

ADK STAB LA-68LD

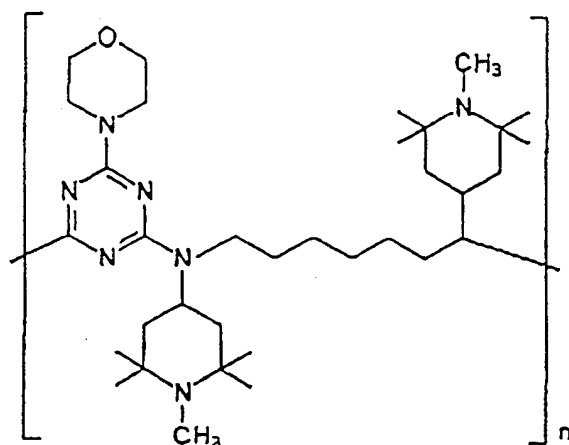


CAS-no. 102089-33-8

聚甲基丙基-3-氧-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)-硅
氧烷N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-顺丁烯二酰
亚胺, C₂₀:C₄₀ 烯烃共聚物

CAS-no. 73754-27-5

4-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸基)-1-(2-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸基)
乙基))-2,2,6,6-四甲基-哌啶



Cytec 的 Cyasorb UV-3529

CAS. No. 193098-40-7

聚((6-吗啉代-5-三嗪-2,4-二基)(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)亚氨基)六亚甲基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)亚氨基))。

CAS-no. 192268-64-7 通称为 Chimasorb 2020, 它是 1,6-己二胺, N,N'-双(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再与 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。

根据本发明的另一方面, 本发明提供包含一种上述紫外线稳定剂(如 Chimasorb 2020 或 Cyasorb UV-3529)的聚乙烯滚塑粉料。

紫外线稳定剂的适宜熔点/软化点为 20—200℃, 更具体地说为 55—150℃, 或者在室温下呈液态。一般来说, 稳定剂的(重均)分子量为 300—5000, 更常用为 500—3000。

除紫外线稳定剂外, 模塑粉料还可能并实际上常会含有其它稳定剂和添加剂。

用于本发明的其它稳定剂可以是任何能抑制聚烯烃聚合物降解的物质。适当的这类稳定剂物质包括抗氧化剂、抗酸剂和热稳定剂。

抗氧化剂的实例包括酚类、亚磷酸酯、亚膦酸酯、硫代酸酯及硫醚类, 如亚磷酸三壬基苯酯。抗酸剂的实例包括硬脂酸盐(如硬脂酸

锌)、碳酸盐和水滑石。

特别优选的是，配入紫外线稳定剂的聚合物微粒应配入一种以上的稳定剂，优选至少一种抗氧化剂和至少一种紫外线稳定剂。

除稳定剂外，模塑粉料可包含其它添加剂，如润滑剂、防雾剂、增塑剂、阻燃剂等。

优选的是，滚塑粉料的所有成分的品级应是允许与食品相接触的。

在例如从高剪切混合机中挤出和造粒时，将紫外线稳定剂(和任选的其它添加剂)配入聚合物微粒中是较为方便的，接着研磨已固化的产物。最好 UV-稳定剂在配入稳定剂微粒中是呈均匀分布的。

理想的是，将 UV-稳定剂、微粒聚合物和任何其它待配入母料微粒的添加剂(如抗氧化剂)于导入挤塑机(如 Brabander 挤塑机 19/25)前在机械混合机(如 Forberg 掺混机)中共混。然后研磨挤出物料并过筛，筛选出所要求颗粒尺寸的微粒。

根据需要，在母料与未配入稳定剂的聚烯烃微粒相互混合时，可添加模塑粉料的其余组分。液态或低熔点组分可以喷洒在微粒混合物上，固态组分可以微粒形态，优选以粉状形态与微粒混合物相混合。

因此，在一个优选实施方案中，将稳定剂(或稳定剂加添加剂混合物)喷洒在置于混合机混合室(如机械式流化床混合机例如 Forberg 混合机的混合室)内的配入和不配入紫外线稳定剂的聚合物微粒混合物上。优选的是将被喷洒的液体和聚合物微粒都加热到如 40—150℃，优选 60—110℃。稳定剂和添加剂可一起添加或依次地添加。然而，如果添加粉状添加剂或稳定剂的话，则它们的颗粒尺寸以与聚合物颗粒尺寸相当或小于聚合物的颗粒尺寸为佳。

因此，根据本发明的另一方面，本发明提供一种制备用于滚塑的模塑粉料的方法，该方法包括将加热的液态稳定剂组合物喷洒在处于机械式流化床混合机中、经搅拌、加热的平均颗粒尺寸为 1—2000 微米的聚合物微粒上，所述聚合物微粒包含配入紫外线稳定剂的聚合物微粒和没有配入 UV-稳定剂的聚烯烃聚合物微粒的混合物。

在这一过程中,最好将液态稳定剂组合物加热到 90—140℃,更优选为 100—130℃,以及在喷洒前将聚合物加热到 60—80℃。喷洒可以采用直接方法,如通过一个预热的喷洒头,或者采用间接方法,如使液体流向着喷雾器。

对于模塑粉料来说,聚合物微粒中所含的配有紫外线稳定剂的聚合物微粒与未配有紫外线稳定剂的聚烯烃聚合物微粒的重量比最好为 0.5:99.5 至 1:10,更优选为 1:99 至 5:95,再更优选为 2:98—4:96。

配有紫外线稳定剂的微粒(母料)优选含 3—20(重量)%,更优选为 5—15(重量)%,再更优选为 8—12(重量)%的紫外线稳定剂。紫外线稳定剂的准确配入量会明显地影响模塑粉料中母料的添加量。对于含 10%紫外线稳定剂的母料来说,母料与未配入紫外线稳定剂的聚合物之比通常可为 25:975(重量/重量),这就是说每千克待挤塑和研磨的聚合物只需 25 克母料。

模塑粉料优选含有其它常规浓度如各个浓度为 100—5000ppm 的稳定剂和添加剂。

可按常规方法对本发明的模塑粉料实施滚塑,例如,可采用商购的滚塑设备来实施。可根据聚合物熔融特性和制品的厚度来选择滚塑炉的温度和在炉中的固化时间。

下面将通过如下非限制性实施例对本发明作进一步的说明。

实施例 1

母料制备

Chimasorb 944*	10(重量)份
----------------	---------

(紫外线稳定剂)

Irgafos 168*	1200ppm
--------------	---------

(抗氧化剂)

聚乙烯粉料	添加至 100(重量)份
-------	--------------

* 购自 Ciba Specialty Chemicals

使由乙烯(和作为共聚单体的己-1-烯)经金属茂催化聚合反应制

得的聚乙烯粉料(堆密度为 460—480 千克/立方米, MFR₂ 为 5.9—6.8 克/10 分钟, 颗粒尺寸分布为: 600 微米最大为 0%, 500 微米最大 5%, 425 微米最大 5—30%, 300 微米最大 20—40%, 212 微米最大为 15—35%, 150 微米最大 8—20%, < 150 微米最大为 10%)与 Chimasorb 和 Irgafos 稳定剂在 Forberg 混合机中共混 6 分钟。使共混物在 Brabander 挤塑机 19/25(温度分布 180℃—200℃—200℃—200℃, 螺杆转速 120rpm)中造粒。在研磨机中研磨粒料, 然后以 400 微米筛网过筛而得到母料。

实施例 2

母料制备

Tinuvin 783* 10 重量份

聚乙烯粉料* 90 重量份

* 购自 Ciba Specialty Chemicals

+ 同实施例 1

使由乙烯(和作为共聚单体的己-1-烯)经金属茂催化聚合反应制得的聚乙烯粉料(堆密度为 460—480 千克/立方米, MFR₂ 为 5.9—6.8 克/10 分钟, 颗粒尺寸分布为: 600 微米最大为 0%, 500 微米最大 5%, 425 微米最大为 5—30%, 300 微米最大为 20—40%, 212 微米最大为 15—35%, 150 微米最大 8—20%, < 150 微米最大 10%)与 Tinuvin 稳定剂在 Forberg 混合机中共混 6 分钟。使共混物在 Brabander 挤塑机 19/25(温度分布 180℃—200℃—200℃—200℃, 螺杆转速 120rpm)中造粒。在研磨机中研磨粒料, 然后以 400 微米筛网过筛而得到母料。

实施例 3

母料制备

Tinuvin 622* 5 重量份

聚乙烯粉料* 95 重量份

* 购自 Ciba Specialty Chemicals

+ 同实施例 1

使由乙烯(和作为共聚单体的己-1-烯)经金属茂催化聚合反应制

得的聚乙烯粉料(堆密度 460—480 千克/立方米, MFR₂ 5.9—6.8 克/10 分钟, 颗粒尺寸分布: 600 微米最大为 0%, 500 微米最大为 5%, 425 微米最大为 5—30%, 300 微米最大为 20—40%, 212 微米最大为 15—35%, 150 微米最大为 8—20%, <150 微米最大为 10%)与 Tinuvin 稳定剂在 Forberg 混合机中共混 6 分钟。使共混物在 Brabander 挤塑机 19/25(温度分布 180℃—200℃—200℃—200℃, 螺杆转速 120rpm)中造粒。在研磨机中研磨粒料, 然后以 400 微米筛网过筛而得到母料。

实施例 4

母料制备

Chimasorb 2020*	10 重量份
聚乙烯粉料*	90 重量份

* 购自 Ciba Specialty Chemicals

+ 同实施例 1

使由乙烯(和作为共聚单体的己-1-烯)经金属茂催化聚合反应制得的聚乙烯粉料(堆密度为 460—480 千克/立方米, MFR₂ 为 5.9—6.8 克 10 分钟, 颗粒尺寸分布: 600 微米最大为 0%, 500 微米最大 5%, 425 微米最大为 5—30%, 300 微米最大为 20—40%, 212 微米最大为 15—35%, 150 微米最大为 8—20%, <150 微米最大为 10%)与 Chimasorb 稳定剂在 Forberg 混合机中共混 6 分钟。使共混物在 Brabander 挤塑机 19/25(温度分布 180℃—200℃—200℃—200℃, 螺杆转速 120rpm)中造粒。在研磨机中研磨粒料, 然后以 400 微米筛网过筛而得到母料。

实施例 5

模塑粉料

母料(由实施例 1 制得的)	2.5 重量份
Irganox 1010* (抗氧化剂)	600ppm
Irgafos 38* (抗氧化剂)	1200ppm
硬脂酸锌 ⁺	1800ppm
Keydol 矿物油(稀释剂)	500ppm

聚乙烯粉料（同实施例 1） 添加至 100 重量份

* 购自 Ciba Specialty Chemicals

* 购自 Bärlocher 的 Zincum AV

将抗氧化剂与矿物油一起加热至 100—130℃。聚乙烯粉料在高速混合机中加热至 70℃，然后转移至机械式流化床混合机，如 Forberg 混合机中。添加硬脂酸锌粉料和母料并将混合物共混 2—3 分钟。在继续混合过程中通过预热喷头将热抗氧化剂喷洒在混合物中。喷洒完成后 6 分钟停止共混。

实施例 6

模塑粉料

母料（由实施例 2 制得的）	2.5 重量份
Irganox 1076*	600ppm
Irgafos 38*	1000ppm
硬脂酸锌 ⁺	1800ppm
Ondina 933 矿物油 ⁺⁺	500ppm
聚乙烯粉料（同实施例 1）	添加至 100 重量份

⁺⁺ 购自 Shell

* 购自 Ciba Spceialty Chemicals

* 购自 Bärlocher 的 Zincum AV

将抗氧化剂与矿物油一起加热至 100—130℃。聚乙烯粉料在高速混合机中加热至 70℃，然后转移至机械式流化床混合机，如 Forberg 混合机中。添加硬脂酸锌粉料和母料，并将混合物共混 2—3 分钟。在继续混合过程中通过预热喷头将热抗氧化剂喷洒在混合物中。喷洒完成后 6 分钟停止共混。

实施例 7

模塑粉料

母料（由实施例 4 制得的）	2.5 重量份
Irganox 1076*	600ppm
Irgafos 38*	1000ppm

硬脂酸锌 ⁺	1800ppm
Ondina 941 矿物油 ⁺⁺	500ppm
聚乙烯粉料 (同实施例 1)	添加至 100 重量份

⁺⁺ 购自 Shell

^{*} 购自 Ciba Specialty Chemicals

⁺ 购自 Bärlocher 的 Zincum AV

将抗氧化剂与矿物油一起加热至 100—130℃。聚乙烯粉料在高速混合机中加热至 70℃，然后转移至机械式流化床混合机如 Forberg 混合机中。添加硬脂酸锌粉料和母料，并将混合物共混 2—3 分钟。在继续混合过程中通过预热喷头将热抗氧化剂喷洒在混合物中。喷洒完成后 6 分钟停止共混。

实施例 8

模塑粉料

母料 (由实施例 4 制得的)	2.5 重量份
Irganox 1010 [*]	600ppm
Irgafos 38 [*]	1000ppm
硬脂酸锌 ⁺	1800ppm
Ondina 941 矿物油 ⁺⁺	500ppm
聚乙烯粉料 (同实施例 1)	添加至 100 重量份

⁺⁺ 购自 Shell

^{*} 购自 Ciba Specialty Chemicals

⁺ 购自 Bärlocher 的 Zincum AV

将抗氧化剂与矿物油一起加热至 100—130℃。聚乙烯粉料在高速混合机中加热至 70℃，然后转移至机械式流化床混合机如 Forberg 混合机中。添加硬脂酸锌粉料和母料，并将混合物共混 2—3 分钟。在继续混合过程中通过预热喷头将热抗氧化剂喷洒在混合物中。喷洒完成后 6 分钟停止共混。

在实施例 5—8 中，可采用 Irgafos P-EPQ (600ppm, 购自 Ciba Specialty Chemicals) 或 Ultrinox 641 (600ppm, 购自 GE Specialty

Chemicals)替代 Irgafos 38。

同样,可用 Ondina 941(购自 Shell)或 Britol 7NF (购自 Witco)替代实施例 5—8 中的 Keydol 或 Ondina 933。

实施例 9

滚塑

采用 Rotospeed E-60 Express 滚塑机将实施例 5 的模塑粉料模塑成聚乙烯制件。在模具上没有出现紫外线稳定剂的淀积(付里叶变换红外光谱(FT-IR)分析确证),模塑件具有符合要求的冲击强度和紫外线稳定性。

滚塑机是一种有一个曲柄的往复式机械装置,该装置还附有 44 千瓦丙烷气体燃烧炉、10000CFM(283 立方米/分钟)循环风机、750CFM(21 立方米/分钟)的排气风机和两个 3350 CFM(95 立方米/分钟)强制风冷却风机。使用的炉温为 280℃,加热时间为 10 分钟而冷却时间为 20 分钟。

模具是容积为约 3000 升、尺寸为约 200 毫米×300 毫米×450 毫米的钢和铝制的箱式模具。旋转比为 9:1.4,旋转速率为 9/毫米和 1.4/分钟。模塑粉料的装料量为 2.5 千克,制件壁厚约 4 毫米。

即使经 10 次连续模塑后,未发现模具中有沉积。

将实施例 9 中制得的滚塑制件与用常规滚塑粉料(购自 Borealis 的 ME8169)制得的制件进行比较。两种制件的冲击强度(采用落锤法, -20℃)是相当的(实施例 9 的制件是 1406 牛/毫米,对照的制件是 1407 牛/毫米)。然而,经紫外线曝晒(按 ISO-4892, 天候老化仪 C165 进行试验)后的断裂伸长率测定显示,在试验时间内实施例 9 的制件比对照制件有明显的改进。

断裂伸长率 (%)	500 小时后	2000 小时后
实施例 9	806	330
ME8169	970	300
实施例 10		
对照试验		

A)

Chimasorb 944	(2000ppm)
Irganox 1010	(600ppm)
Irgafos 168	(1200ppm)
硬脂酸锌	(1800ppm)
聚乙烯粉料	(加至 100%)

将聚乙烯粉料与稳定剂共混 6 分钟，然后按实施例 9 所述步骤进行模塑。目视能观察到模具上有沉积物，并用 FT-IR 分析确证为 Chimasorb 944 淀积。

B)

Eastman Aquastab 与 30 (重量) %Tinuvin 622	8.4 克
Eastman Aquastab 与 40 (重量) %硬脂酸锌	6.8 克
Eastman Aquastab 与 33.3(重量)% Irgafos 168 和 16.7(重量)% Irganox 1010	3.6 克
去离子水	1 升
聚乙烯粉料	1 千克

将稳定剂用去离子水稀释并倾入装在塑料袋中的聚乙烯粉料上，摇动/混合 5 分钟以使溶液能与所有聚乙烯粉料相接触。将粉料在空气中干燥，然后按实施例 9 所述步骤滚塑。模具上可观察到光稳定剂的淀积。模塑件的外表发黄。

C)

Irganos 1076 (660ppm) (购自 Ciba Specialty Chemicals)
Irgafos 38 (1000ppm)
硬脂酸锌(1800ppm)
Ondina 933 矿物油(500ppm) (购自 Shell)
Chimasorb 944 (7.5 克)溶于丙酮(20 克)中
聚乙烯粉料 加至 100%

将抗氧化剂与矿物油一起加热至 100℃。将光稳定剂溶解于丙酮中。将聚乙烯粉料加热至 70℃。将溶解的光稳定剂喷洒在正在混合机

中循环 2 分钟的粉料上, 然后以同样方法将热抗氧化剂喷洒在混合物上, 最后添加硬脂酸锌粉料。喷洒完成后 6 分钟停止共混。

经稳定的聚合物粉料在按实施例 9 所述方法滚塑之前, 在室温下空气干燥 24 小时使丙酮挥发。可观察到(目视和 FT-IR 分析)Chimasorb 944 的淀积。

D)

Irganox 1076	10 克
Irgafos 38	20 克
Tinuvin 622	40 克
矿物油	35 克

将光稳定剂与矿物油一起进行搅拌并加热至 100℃。该混合物分离成两层, 因而不可能将其喷洒到聚合物粉料上。