



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101076553 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 28

(21) 申请号 200580042628. 7

(22) 申请日 2005. 12. 13

(30) 优先权数据

04029976. 0 2004. 12. 17 EP

60/664, 481 2005. 03. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/056752 2005. 12. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02006/064006 EN 2006. 06. 22

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司  
地址 意大利米兰

(72) 发明人 D·马卢塞利 M·康萨尔威  
F·普拉德拉 A·费特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
司 72001

代理人 刘冬 范赤

(51) Int. Cl.

C08J 3/22(2006. 01)

C08K 13/02(2006. 01)

C08K 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1042932 A, 1990. 06. 13, 权利要求 1.

CN 1110975 A, 1995. 11. 01, 说明书第 3 页第  
2 段—第 5 页第 5 段和说明书第 7 页第 4 段.

CN 1142234 A, 1997. 02. 05, 实施例 1, 2, 5,  
6.

说明书第 3 页第 2 段—第 5 页第 5 段.

EP 0628592 A1, 1994. 12. 14, 说明书第 2 页  
第 8-38 行以及实施例 1-3.

US 5846656 A, 1998. 12. 08, 说明书实施例  
8, 11, 13-15, 20-22, 32 以及权利要求 1, 5-7, 16,  
20, 24.

段予忠等. 塑料母料生产与应用技术 第  
一版. 中国轻工业出版社, 1999, 48-49.

审查员 丛丽晓

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

塑料用添加剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及塑料用添加剂组合物, 基于重量百分数计算, 所述组合物包含如下组分:  
A) 1% - 25% 的聚烯烃基质, 所述聚烯烃基质包括一种或多种熔点为 160°C 或以下的聚烯烃, 所述熔点通过差示扫描量热法 (DSC) 按 ISO 11357 测得 ; B) 75% - 99% 的一种或多种聚合物用固体添加剂。

1. 塑料用添加剂组合物,基于重量百分数计算,所述组合物包含如下组分:

A) 1% -25% 的聚烯烃基质,所述聚烯烃基质包括一种或多种熔体流动速率为 30-3000g/10min 且熔点为 160℃或以下的聚烯烃,所述熔点通过差示扫描量热法 (DSC) 按 ISO 11357 第 3 部分测得,加热速率为 20℃ / 分钟;

B) 75% -99% 的一种或多种聚合物用固体添加剂;

其中所述基质可通过熔融组分 (A) 中存在的至少一种聚烯烃得到,

其中 A) 是 1-丁烯、乙烯或丙烯聚合物,且

其中 1-丁烯和乙烯聚合物的熔体流动速率按 ASTM D1238 在 190℃ /2.16kg 下测定,丙烯聚合物的熔体流动速率按 ASTM D1238 在 230℃ /2.16kg 下测定。

2. 权利要求 1 的添加剂组合物,所述组合物的内聚度为在 30rpm 下工作的螺旋进料器中从所述组合物中分离出的直径小于 212 μm 的粉末低于 1% 重量,其中所述内聚度为耐分离成细粉的性质。

3. 权利要求 1 的添加剂组合物,所述组合物呈线材形式。

4. 权利要求 1 的添加剂组合物,所述组合物呈粒料形式。

5. 权利要求 1 的添加剂组合物,其中组分 (A) 为 1-丁烯均聚物或共聚物。

6. 权利要求 1 的添加剂组合物,其中组分 (A) 为 LDPE。

7. 权利要求 1 的添加剂组合物,其中组分 (A) 为丙烯均聚物或共聚物。

8. 权利要求 1 的添加剂组合物,其中组分 (B) 选自稳定剂、加工助剂和改性剂和其混合物。

9. 权利要求 1 的添加剂组合物,所述组合物还包含少于 10% 的液体添加剂代替相等重量的组分 (B)。

## 塑料用添加剂组合物

[0001] 本发明涉及塑料用固体添加剂的组合物,所述组合物包含所述添加剂与减少量的一种或多种熔点为 160℃或以下的烯烃聚合物的共混物。本发明特别涉及呈线材形式的这类组合物以及相同组合物的粒料,所述粒料通过切割或压碎所述线材获得。

[0002] 这样的线材呈长条形,具有确定的横截面。这里,“确定的横截面”指线材的横截面具有确定的几何形状,如圆形或多边形(例如正方形或三角形)。“长条形”指沿线材测得的线材两端之间的距离(在后文中称为“SL”,即“线材长度”)大于在横截面上可测得的最大线性(直线)长度(在后文中称为“CL”,即“横向长度”)。优选线材的 SL/CL 比率为 2 或以上,特别是 2-50,更优选高于 5。当 SL/CL 比率为 5 以下,优选为 2-3 以下时,就适宜称为粒料了。如前所述,SL 长度是沿线材测得的,因此,当线材基本是直的时,即沿直线测量,或当其不是直的时,即沿曲线测量。

[0003] 术语“添加剂”意在包含任何可添加到基础聚合物中的物质,因此,在本发明中,除填料和其他增强剂(例如纤维)不被视为本发明的添加剂外,添加剂与常被加到聚合物中的其他物质之间不存在区别。

[0004] 常用于塑料的许多添加剂通常呈固态,因为其熔化温度显著高于室温(通常为 50℃或以上),以及呈粉状。

[0005] 但本领域内已经熟知,粉状材料的加工有很大缺陷,特别是在粉尘遏制和计量加入聚合物中方面。

[0006] 为避免这样的缺陷,人们提出了各种也在粉状聚合物组分存在下的粉体压实方案,如特别是美国专利 US5846656 中的公开。

[0007] 但基于粉状组分压实的技术方案要求仔细控制加工条件并常常涉及未团聚的粉末颗粒的回收。

[0008] 按 EP-A-1266932,可通过粒化(挤出)添加剂与聚丙烯的混合物获得添加剂的非粉状组合物。在实施例中使用属类确定的聚丙烯粉(量为 25%重量或更多)。因此按所述文件可以认为聚丙烯指常规的丙烯聚合物。考虑到挤出机出口处的高温,实施例的聚丙烯应理解为是常规的熔融温度为 162℃或更高的丙烯均聚物。

[0009] 此外,按所述文件中公开的技术方案,所述添加剂组合物必需与所述聚丙烯成特定重量比例地包含特定的成核剂,且要求造粒温度为 150℃或更高。

[0010] 因此,需要能够在温度和所需组分的种类和量(特别考虑到不同于添加剂的组分的量)方面要求不那么高的工艺下制备添加剂的非粉状组合物同时避免因粉末分离引起的收率损失。

[0011] 因此,本发明的目的是提供塑料用添加剂组合物,所述组合物包含如下组分(重量百分数):

[0012] A) 1% -25%、优选 1% -20%、更优选 3% -15% 的聚烯烃基质,所述基质包含一种或多种熔点为 160℃或以下、优选 150℃或以下、更优选 120℃或以下的聚烯烃,所述熔点通过差示扫描量热法(DSC)按 ISO 11357 第 3 部分测得,加热速率为 20℃ / 分钟。

[0013] B) 75% -99%、优选 80% -99%、更优选 85% -97% 的一种或多种聚合物用固体添

加剂。

[0014] 组分 (A) 中存在的聚烯烃的所述熔点通常可在第一和 / 或第二次加热过程中测定。按本发明, 当在第一或第二次加热过程中测定时, 所述聚烯烃的熔点等于或低于所述上限将是足够的。显然, 在第一和第二次加热过程中测得的两个值均可等于或低于所述上限。

[0015] 当 (A) 中存在丙烯均聚物时, 优选选自 1-丁烯均聚物或共聚物或乙烯均聚物或共聚物的至少一种另外的聚烯烃以占 (A)+(B) 的总重量的 1% -20%、更优选 3% -15%、最优选 3% -10% 的量存在。

[0016] 甚至当组分 (A) 中包含丙烯共聚物时, 也可存在前述量的相同的另外的聚烯烃。

[0017] 优选本发明的组合物的特征在于, 在 DSC 测量的第一和 / 或第二次加热过程中有至少一个温度与组分 (A) 中存在的聚烯烃的熔融温度不同的熔融峰。这样的—个或多个熔融峰对应的温度通常高于 50°C。

[0018] 所述添加剂组合物在致密性和当配混到初始聚合物中时的破碎性之间取得了非常有利的折衷, 致密性使其组分不会在处理和运输过程中解聚并因此没有粉尘产生, 破碎性使所述添加剂能在最终的聚合物 / 物品组合物中获得最佳的分散。

[0019] “固体添加剂”无疑意味着这样的添加剂在室温 (约 25°C) 下呈固态。

[0020] 组分 (A) 优选以更大的相畴 (domain) 存在于本发明的添加剂组合物中, 这点与特征为细微的平均粒径通常为 100  $\mu\text{m}$  或以下的粉末不同。但可存在和允许少量组分 (A) 的粉末 (即少于 (A) 的重量的 10% 重量)。

[0021] 更优选所述聚烯烃基质 (A) 为内聚相, 这为添加剂组合物提供了在聚合物运输和处理过程中常用的条件下非常高的耐分离成细粉 (在后文中称为“粉化”) 的性质。这样的耐粉化性用“内聚度”表达, “内聚度”可通过测定在所述条件下产生的具有足够细度的粉末的量得到。

[0022] 这样的参数特别重要, 因为在工业实践中, 当处理粉末时应得使细粉的产生最小化。这不仅是出于卫生原因, 而且是为降低爆炸风险。事实上, 细小颗粒 (典型尺寸低于 200  $\mu\text{m}$ ) 可能有害并被认为是众所周知的。

[0023] 添加剂组合物一经生产即需被运输、贮存和进给到加工设备中以加到聚合物中。在这些操作过程中, 作为摩擦力或所施加的机械应力的结果, 所述组合物会遭到破坏而产生粉尘。特别地, 可用实施例中报道的方法确定内聚度。

[0024] 本发明组合物的优选内聚度值为在 30rpm (转/分) 下工作的螺旋进料器中从添加剂组合物中分离出的直径小于 212  $\mu\text{m}$  的粉末低于通过螺旋进料器前添加剂组合物初始重量的 1%, 更优选低于 0.5% 重量。如后文将详细描述, 这种形式的组分 (A) 可通过将二组分 (A) 和 (B) 混合在一起并使组分 (A) 进入熔融态 (特别是通过挤出) 获得。

[0025] 制备方法是本发明的另一目的。

[0026] 除所述固体添加剂 (B) 外, 本发明的组合物也可含液体添加剂, 条件是其不过多改变所述组合物的致密性。

[0027] 通常, 液体形式的添加剂可以小于组合物总重量的 10% 的量存在来代替相等重量的组分 (B)。

[0028] 可用作组分 (B) 或用作另外的液体添加剂的添加剂实例在下文中给出。

[0029] 1) 稳定剂

[0030] 稳定剂的具体实例为：

[0031] - 抗酸剂，如硬脂酸盐（如硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸钠）、碳酸盐和合成的水滑石；

[0032] - 光和热稳定剂，如受阻胺、琥珀酸二甲酯与 4-羟基-[2,2,6,6-四甲基]-1-哌啶基乙醇的聚合物或 N,N'-双[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]-1,6-己基二胺与 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪和 2,4,4-三甲基-1,2-戊胺或低聚聚硅氧烷受阻胺、低碱性 N-甲基或 N-烷基受阻胺的聚合物，如聚甲基丙基 3-氧-[4(2,2,6,6-四甲基)哌啶基]硅氧烷或双-(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯或 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺或 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶；

[0033] - 抗氧化剂，如受阻酚，例如四-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧甲基-甲烷、受阻酚异氰脲酸酯或熔融稳定剂如磷酸酯、亚磷酸酯或膦酸酯，如磷酸三(2,4-叔丁基苯酯)或亚磷酸三(壬基苯酯)或亚磷酸辛酯二苯酯；

[0034] - 热稳定剂如硫酯和硫醚，例如己基硫代丙酸季戊四醇酯或硫代二丙酸二硬脂酯。

[0035] 2) 加工助剂和改性剂

[0036] 具体实例为：

[0037] - 润滑剂和抗静电剂，例如单硬脂酸甘油酯、蜡和石蜡油和乙氧化胺；

[0038] - 成核剂，例如二亚苄基山梨醇、有机羧酸和其盐，如己二酸和苯甲酸、苯甲酸钠和己二酸钠；

[0039] - “滑爽剂”，如芥子酰胺和油酰胺；

[0040] - 防雾和抗静电剂（例如失水山梨醇酯、甘油酯、脂肪酸甘油酯、烷基磺酸盐、季戊四醇酯、乙氧基化合成胺、失水山梨醇聚氧乙烯醚月桂酸酯、油酸甘油酯）。

[0041] 用作本发明的组合物中组分 (B) 的优选添加剂为所述稳定剂。

[0042] 通常，可存在于本发明的组合物的组分 (A) 中的烯烃聚合物为  $R-CH=CH_2$  烯烃的均聚物或共聚物和其混合物，其中 R 为氢原子或  $C_1-C_8$  烷基或环烷基。特别优选的是 1-丁烯或乙烯均聚物和共聚物。

[0043] 如前所述，丙烯均聚物和共聚物也可用。所述烯烃聚合物和其混合物的熔体流动速率 (MFR) 和特性粘度  $[\eta]$  的优选值为：

[0044] MFR: 2-3000g/10min, 更优选 30-3000g/10min, 最优选 50-3000g/10min, 特别是 50-2000 或 50-1000g/10min; 后文给出了 LDPE 的特定优选值；

[0045]  $[\eta]$ : 0.5dl/g 或更高，特别是对于 1-丁烯或丙烯均聚物或共聚物，优选 0.5-1.5dl/g, 更优选 0.5-1.2dl/g, 所述值在 135°C 下于四氢化萘中测定。

[0046] 所述 MFR 值在烯烃聚合物通常采用的条件下测定，特别地，1-丁烯和乙烯聚合物按 ASTM D1238 在 190°C / 2.16kg 下测定，丙烯聚合物按 ASTM D1238 在 230°C / 2.16kg 下测定。

[0047] 当由 1-丁烯均聚物或共聚物或其混合物组成或包含 1-丁烯均聚物或共聚物或其混合物时，本发明的组分 (A) 优选以 1% -15% 重量、更优选 3% -15% 重量的量存在。

[0048] 1-丁烯均聚物或共聚物的熔点优选在第一次加热过程中测定。

[0049] 通常对于其他聚烯烃，熔点优选在第二次加热过程中测定。

[0050] 优选用于本发明的添加剂组合物中的 1-聚丁烯为通常通过 1-丁烯在立体定向催

化剂存在下聚合获得的半结晶和高度全同立构（具体是全同立构规整度为 90-99%，优选 95-99%，所述规整度用 NMR 以 mmmm 五单元组 / 总的五单元组量度，也以可溶于 0℃二甲苯中的物质的重量来量度）的线形均聚物。

[0051] 当使用了 1-丁烯的共聚物时，全同立构规整度指数可以不溶于 0℃二甲苯中的部分表示，并优选高于或等于 60%。优选本发明的添加剂组合物中使用的聚（1-丁烯）的熔点为 80-125℃，更优选 100-125℃。

[0052] 使用 1-丁烯均聚物和共聚物的优势是熔点低（特别是对于均聚物为约 110-138℃），低熔点可避免在本发明的添加剂组合物的制备中添加剂的降解并可使能耗较低。

[0053] 此外，所述 1-丁烯均聚物和共聚物由于其熔融态时的润湿能力而特别适于加入添加剂，从而方便地加入到最终产品中，特别是当其 MFR 较高时，如 50g/10min 或更高，特别是 80g/10min 或更高，所述值按 ASTM D1238 在 190℃ / 2.16kg 下测定。

[0054] 1-丁烯的适合的共聚物优选含高达 30% 摩尔的烯属共聚单体的那些。所述共聚单体通常选自乙烯、丙烯或  $R-CH=CH_2$  烯烃，其中 R 为  $C_3-C_8$  烷基或环烷基（特别是乙烯、丙烯或含 5-8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃）。所述均聚和共聚物可通过 1-丁烯的低压齐格勒-纳塔催化聚合反应获得，例如通过用基于负载在氯化镁上的  $TiCl_3$  或钛的卤化物（特别是  $TiCl_4$ ）的催化剂和适合的助催化剂（特别是铝的烷基化合物）聚合 1-丁烯（和任何共聚单体）获得。高的 MFR 值可直接在聚合中或通过聚合物的后续化学处理获得。

[0055] 如在例如 WO 03/042258 中的公开，丁烯聚合物也可通过在使茂金属化合物与铝氧烷接触所获得的催化剂的存在下聚合制备。

[0056] PB0800M 聚（1-丁烯）（Basell 出售）为特别适用于本发明的添加剂组合物中的 1-丁烯聚合物的实例。该聚（1-丁烯）为均聚物，在 190℃ / 2.16kg 下的熔体流动速率为 200g/10min。

[0057] 当由乙烯均聚物或共聚物或其混合物组成或包含乙烯均聚物或共聚物或其混合物时，本发明的组分 (A) 优选以 1% -20% 重量、更优选 5% -15% 重量的量存在。

[0058] 可用于本发明的添加剂组合物中的乙烯聚合物可选自 HDPE（高密度聚乙烯，密度通常为 0.940-0.965g/cm<sup>3</sup>）、MDPE（中密度聚乙烯，密度通常为 0.926-0.940g/cm<sup>3</sup>）、LLDPE（线形低密度聚乙烯，密度通常为 0.900-0.939g/cm<sup>3</sup>）和 LDPE（低密度聚乙烯）。优选 LDPE。

[0059] 特别地，可用于组分 (A) 的 LDPE 为用自由基引发剂通过高压聚合制备的乙烯均聚物或含少量其他共聚单体（如丙烯酸丁酯）的乙烯共聚物。

[0060] 按标准 ISO 1183 测定，所述 LDPE 的密度通常在 0.917-0.935g/cm<sup>3</sup> 的范围内。

[0061] 所述 LDPE 在 190℃ / 2.16kg 下的 MFR 优选为 2-50g/10min，更优选 5-40g/10min。

[0062] 熔点通常为 90-120℃。

[0063] 这样的 LDPE 是本领域内众所周知的并可在市场上买到。具体的实例为可以商品名 Escorene 和 Lupolen 买到的聚合物。

[0064] 可用于本发明的添加剂组合物中的聚丙烯聚合物可为丙烯的全同立构结晶均聚物或共聚物。

[0065] 在共聚物中，含超过 85% 重量的丙烯的丙烯与乙烯和 / 或  $CH_2=CHR$   $\alpha$ -烯烃

(其中 R 为含 2-8 个碳原子的烷基或环烷基(例如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯))的全同立构结晶共聚物是适宜的。丙烯的前述聚合物的全同立构规整度指数优选高于或等于 85%,更优选高于或等于 90%,所述值以不溶于沸己烷或室温下的二甲苯中的部分量度,或通过用  $^{13}\text{C}$  NMR 测定聚合物链中全同立构五单元组的量得到。优选所述丙烯聚合物的 MFR 值为 50g/10min 或更高。熔点为 160°C 或以下的丙烯均聚物可通过丙烯的茂金属催化聚合得到。在这样的催化中,聚合催化剂中包含茂金属与如铝氧烷、三烷基铝或离子活化剂等化合物的反应产物。茂金属为具有至少一个与元素周期表的 IV-VIII 族过渡金属结合的环戊二烯基部分的化合物。

[0066] 所述均聚物的实例见公开于美国专利 6037417 中。

[0067] 同样就丙烯聚合物而论,特别高的 MFR 值可直接在聚合中或通过聚合物的后续化学处理(化学减粘)获得。

[0068] 聚合物的化学减粘在自由基引发剂(如过氧化物)的存在下进行。可用于本目的的自由基引发剂的实例为 2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)-己烷和过氧化二异丙苯。减粘处理通过使用适当量的自由基引发剂进行,优选在惰性气氛(如氮气)中发生。可用本领域内已知的方法、装置和操作条件来进行该过程。如前所述,本发明的另一目的是生产所述添加剂组合物的方法,所述方法通过在足以熔融组分(A)中存在的至少一种聚烯烃、优选足以熔融整个组分(A)的温度下混合聚烯烃组分(A)与添加剂组分(B)实现,其中所述温度明显高于所述聚烯烃的熔点。

[0069] 通过在混合步骤(优选通过挤出进行)中全部或部分熔融聚烯烃组分(A),聚烯烃组分(A)的粉末发生得到避免或至少被减至前述量。

[0070] 本发明的方法的特别有利的方面在于所述挤出可在常用于加工热塑性聚合物(如聚烯烃)的挤出机中进行。

[0071] 因此,可使用本领域内熟知的挤出机,包括单螺杆挤出机、传统的共捏合机(如 Buss)、同向旋转双螺杆挤出机、混合器(连续和间隙式)制备线材。这样的挤出机优选分别为聚烯烃组分(A)和添加剂组分(B)配备有单独的进料系统。添加剂组分(B)可或者从相同的进料口中或者从向挤出机中进给固体聚合物的点的下游加到挤出机内的聚合物物料中,以便其间的距离使聚合物达到熔融均质体的形式。挤出机的加工温度优选在 100-220°C 的范围内,更优选 100-200°C,最优选 100-170°C,特别是 100-140°C。

[0072] 添加剂组分(B)通常以粉的形式、优选以平均粒径为 100  $\mu\text{m}$  或更小的粉加入,但其也可以其他形式(如片)加入。当不止一种添加剂被用作组分(B)时,单种添加剂可优选专用进料器分别加入或预先混合在一起(预混)。要进行所述预混步骤,可采用本领域内使用的任何方法和装置;优选使用中速和高速混合器。

[0073] 当液体添加剂构成组分(B)的一部分时,其优选通过计量泵加入挤出机中。

[0074] 聚烯烃组分(A)可以任何形式加入,例如以粒料、片或粉的形式。

[0075] 离开挤出机模头的连续线材可通过例如旋转刀片切成段,从而获得本发明的粒料,其稍后优选借助气体介质(特别是空气或氮气)冷却。或者,所述线材可用例如钢带冷却系统在冷却后切割来获得本发明的所述粒料。所述线材也可在仍为熔融态时滴到钢带冷却系统上,这样来形成本发明的粒料。

[0076] 如前所述,线材通常以 SL/CL 比率高于 2、优选高于 5 为特征,而粒料以 SL/CL 比率

小于 5、优选 1-3 为特征。粒料也可呈约略球形（例如当其从含较高量的仍处于熔融或软化态的聚烯烃组分 (A) 的线材切割时），因此其也可被定义为“珠粒”。本发明的添加剂组合物可直接用在聚合物加工装置中来引入聚合物组合物中的添加剂，从而使添加剂在聚合物物料中获得非常好的分散。如前所述，其事实上具有许多优异的性质，其中：

[0077] 1. 良好的贮存稳定性和耐运输过程中的毁损性；

[0078] 2. 添加剂含量高；

[0079] 3. 聚烯烃组分 (A) 与许多聚合材料高度相容。

[0080] 特别地，本发明的添加剂组合物可有利地用来向热塑性和弹性体聚烯烃（如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙丙橡胶 (EPR)、乙烯 / 丙烯 / 二烯烃橡胶 (EPDM) 和其混合物）中引入添加剂。

[0081] 下面的实施例是为说明而非限制的目的给出的。

[0082] 下面的分析方法已用来测定描述和实施例中所报道的性质。

[0083] 熔点

[0084] 熔点 ( $T_m$ ) 值用下述程序按 ISO 11357 第 3 部分测定。

[0085] 差示扫描量热 (DSC) 数据用 TA Instruments 公司的 DSC Q1000 获得。将重约 6-8mg 的样品密封在铝样品盘中。以 20°C / 分钟的加热速率使样品经历第一次从 5°C -200°C 的加热过程，并于等温条件下在 200°C 保持 5 分钟。然后以 20°C / 分钟的冷却速率使样品从 200°C 冷却到 5°C，并于等温条件下在 5°C 保持 5 分钟。其后以 20°C / 分钟的加热速率使样品经历第二次从 5°C -200°C 的加热过程。熔点可或在第一次或第二次加热过程或在两次过程中测定。对于 1-丁烯均聚物和共聚物，优选在第一次加热过程中测定；对于乙烯或丙烯均聚物和共聚物，优选在第二次加热过程中测定。

[0086] 内聚度

[0087] 不同的样品产生细粉的趋势（内聚度）按如下程序测定。使各样品预先过筛以除去粒径小于 212  $\mu m$  的颗粒。将 250g 经过筛的样品装入在 30rpm 下工作的螺旋进料器中。这样的进料器配有长度为 315mm、内径为 27mm、外径（包括螺杆螺旋）为 41mm、螺旋螺距为 20mm、螺旋圈数为 16 的螺杆。进料器排出的粒料被送经相同的 212  $\mu m$  筛以除去通过螺杆时产生的细粉。重复此循环 5 次。称量最后未通过筛子的样品来量度产生的“粉尘”的量。得到所生成的细粉的重量与初始重量之比。

[0088] 在 0°C 二甲苯中的溶解度的测定（% 重量）

[0089] 搅拌下将 2.5g 聚合物溶解在 135°C 的 250ml 二甲苯中。20 分钟后于搅拌下将溶液冷却到 0°C，然后使其沉降 30 分钟。用滤纸过滤沉淀；在氮气流下蒸发溶剂，残留物在减压下于 140°C 蒸发干燥直至恒重。然后计算得到在 0°C 二甲苯中可溶的聚合物的重量百分数。将在室温下的二甲苯中不可溶的聚合物的重量百分数认为是聚合物的全同立构指数。

[0090] 在室温下的二甲苯中的溶解度的测定（% 重量）

[0091] 搅拌下将 2.5g 聚合物溶解在 135°C 的 250ml 二甲苯中。20 分钟后于搅拌下将溶液冷却到 25°C，然后使其沉降 30 分钟。用滤纸过滤沉淀；在氮气流下蒸发溶剂，残留物在减压下于 80°C 蒸发干燥直至恒重。然后计算得到在室温下的二甲苯中可溶的聚合物的重量百分数。将在室温下的二甲苯中不可溶的聚合物的重量百分数认为是聚合物的全同立构指数。该值与通过用沸正庚烷萃取（该方法用来测定聚丙烯的全同立构指数）所测得的全同

立构指数基本对应。

[0092] 用  $^{13}\text{C}$ -NMR 测定全同立构规整度指数

[0093] 丙烯聚合物

[0094] 聚合物的质谱和碳谱用在傅立叶变换模式下工作的 Bruker DPX400 光谱仪于  $120^\circ\text{C}$  和分别在 400.13MHz 和 100.61MHz 下获得。将样品溶于  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  中。参比使用  $^1\text{H}$  谱中  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  的残余峰 (5.95ppm) 和  $^{13}\text{C}$  谱中 mmmm 五单元组的峰 (21.8ppm)。质谱用  $45^\circ$  脉冲和 5 秒的脉冲间驰豫获得；各谱的采样次数为 256。碳谱用  $90^\circ$  脉冲和 12 秒的脉冲间驰豫 (对于乙烯基聚合物为 15 秒) 和 CPD(Waltz 16) 去除  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  耦合获得。各谱的采样次数约为 3000。按 Randall, J. C. Polymer Sequence Determination; Academic Press; New York, 1977 计算 mmmm 五单元组。

[0095] 1-丁烯聚合物

[0096]  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱用在傅立叶变换模式下工作的 DPX 400 光谱仪于  $120^\circ\text{C}$  在 100.61MHz 下获得。将样品溶于  $120^\circ\text{C}$  的重量 / 体积浓度为 8% 的 1,1,2,2-四氯乙烷- $\text{D}_2$  中。各谱用  $90^\circ$  脉冲、15 秒的脉冲间驰豫和 CPD(Waltz 16) 去除  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  耦合获得。采样次数为约 3000, 数据点 32K, 谱宽 6000Hz。全同立构规整度定义为乙基支链的特征性亚甲基的 mmmm 三单元组峰的相对强度。以 27.73ppm 的该峰作为内标。Macromolecules, 1992, 25, 6814-6817 中给出了五单元组的归属 (assignment)。

[0097] 实施例 1

[0098] 使用加工长度为 36L/D (长径比)、连接到带空气冷却的热面切割系统 (2 孔和 4 刀) 的同向旋转双螺杆挤出机 Maris 45TM 通过挤出如下组分 (重量百分数) 制备添加剂组合物：

[0099] A) 9.1% 的 1-丁烯均聚物 (PB), 其 MFR ( $190^\circ\text{C}$  / 2.16kg) 为 50g/10min, 在第一次加热过程中测得的熔点  $T_{\text{m1}}$  为  $121^\circ\text{C}$ , 全同立构规整度指数为 98%, 呈粒状；

[0100] B<sup>I</sup>) 22.7% 的 Irganox 1010 (Ciba), 其由季戊四醇四-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯组成, 呈粉状；

[0101] B<sup>II</sup>) 44.5% 的 Irgafos 168 (Ciba), 其由亚磷酸三 (2,4-二叔丁基苯酯) 组成, 呈粉状；

[0102] B<sup>III</sup>) 22.7% 的硬脂酸钙, 呈粉状。

[0103] 生产线配备有两个进料口, 第一个口用作主进料口。位于主进料口后约 12D (直径) 的第二个口通过侧进料器进料。

[0104] 组分 A)、B<sup>I</sup>) 和 B<sup>III</sup>) 作为单独的组分用 3 个单独的重量损失补偿 (Loss in Weight) 进料器 (主 1、主 2 和主 3) 进给到主进料口, 组分 B<sup>II</sup>) 用第四个重量损失补偿进料器 (侧 1) 进给到第二个进料口。

[0105] 采用如下设置：

[0106] 总生产能力为 22kg/h, 挤出速度为 180rpm, 挤出机温度为  $120^\circ\text{C}$ ; 切割系统设定为  $130^\circ\text{C}$ , 切割速度设定为 1000rpm, 冷却空气设定为  $15^\circ\text{C}$ 。

[0107] 这样收集到无尘粒料。内聚度值在表 1 中给出。

[0108] 对照实施例 1

[0109] 使用与实施例 1 相同的挤出装置, 通过挤出下述组分制备添加剂组合物。

- [0110] B<sup>I</sup>) 25% 的粉状 Irganox 1010 ;
- [0111] B<sup>II</sup>) 50% 的粉状 Irgafos 168 ;
- [0112] B<sup>III</sup>) 25% 的粉状硬脂酸钙。
- [0113] 分别 (对于所述三个组分) 使用进料器主 2、侧 1 和主 3 在 20kg/h 的总生产能力、180rpm 的挤出速度和 120℃ 的挤出机温度下进行挤出。切割系统设定为 130℃, 切割速度设定为 1000rpm, 冷却空气设定为 15℃。
- [0114] 不可能收集到粘在一起的粒料, 实际上由于其力学强度弱而破碎成小颗粒。
- [0115] 实施例 2
- [0116] 采用与实施例 1 中相同的挤出装置和方法, 通过挤出下述组分制备添加剂组合物。
- [0117] A) 9.1 % 的粒状 LDPE, 其 MFR(190 °C /2.16kg) 为 36g/10min, 密度为 0.924g/cm<sup>3</sup>(ISO 1183), 熔融温度为 112℃ ;
- [0118] B<sup>I</sup>) 22.7% 的粉状 Irganox 1010 ;
- [0119] B<sup>II</sup>) 44.5% 的粉状 Irgafos 168 ;
- [0120] B<sup>III</sup>) 22.7% 的粉状硬脂酸钙。
- [0121] 分别使用进料器主 1、主 2、侧 1 和主 3 在 22kg/h 的总生产能力、180rpm 的挤出速度和 120℃ 的挤出机温度下进行挤出。切割系统设定为 130℃, 切割速度设定为 1000rpm, 冷却空气设定为 15℃。
- [0122] 这样收集到无尘粒料。内聚度值在表 1 中给出。
- [0123] 实施例 3
- [0124] 采用与实施例 1 中相同的挤出装置和方法, 通过挤出下述组分制备添加剂组合物。
- [0125] A) 9.1% 的与实施例 1 中相同的粒状 1-丁烯均聚物 ;
- [0126] B<sup>I</sup>) 18.2% 的粉状 Irganox 1010 ;
- [0127] B<sup>II</sup>) 36.4% 的粉状 Irgafos 168 ;
- [0128] B<sup>III</sup>) 36.4% 的微粉状苯甲酸钠 Mi. Na. 08(Adeka Palmarole)。
- [0129] 分别使用进料器主 1、主 2、侧 1 和主 3 在 22kg/h 的总生产能力、180rpm 的挤出速度和 120℃ 的挤出机温度下进行挤出。切割系统设定为 130℃, 切割速度设定为 750rpm, 冷却空气设定为 15℃。
- [0130] 这样收集到无尘粒料。内聚度值在表 1 中给出。
- [0131] 实施例 4
- [0132] 采用与实施例 1 中相同的挤出装置和方法, 通过挤出下述组分制备添加剂组合物。
- [0133] A) 13.0% 的与实施例 2 中相同的粒状 LDPE ;
- [0134] B<sup>I</sup>) 17.4% 的粉状 Irganox 1010 ;
- [0135] B<sup>II</sup>) 34.8% 的粉状 Irgafos 168 ;
- [0136] B<sup>III</sup>) 34.8% 的微粉状苯甲酸钠 Mi. Na. 08。
- [0137] 分别使用进料器主 1、主 2、侧 1 和主 3 在 23kg/h 的总生产能力、180rpm 的挤出速度和 120℃ 的挤出机温度下进行挤出。切割系统设定为 130℃, 切割速度设定为 750rpm, 冷

却空气设定为 15℃。

[0138] 这样收集到无尘粒料。内聚度值在表 1 中给出。

[0139] 实施例 5

[0140] 采用与实施例 1 中相同的挤出装置和方法,通过挤出下述组分制备添加剂组合物。

[0141] A) 13.0% 的与实施例 2 中相同的粒状 LDPE ;

[0142] B<sup>I</sup>) 24.9% 的粉状 Irganox 1010 ;

[0143] B<sup>II</sup>) 24.9% 的粉状 Irgafos 168 ;

[0144] B<sup>III</sup>) 37.2% 的微粉状苯甲酸钠 Mi. Na. 08。

[0145] 分别使用进料器主 1、主 2、侧 1 和主 3 在 23kg/h 的总生产能力、180rpm 的挤出速度和 120℃ 的挤出机温度下进行挤出。切割系统设定为 130℃,切割速度设定为 750rpm,冷却空气设定为 15℃。这样收集到无尘粒料。内聚度值在表 1 中给出。

[0146] 实施例 6

[0147] 使用加工长度为 40L/D、连接到带空气冷却的热面切割系统(2 个直径 3mm 的孔,4 刀)的同向旋转双螺杆挤出机 Leistritz Micro27 配混包含下述组分的组合物。

[0148] 组分 (A)

[0149] 1-丁烯与 2% 重量的乙烯的共聚物(后文中称 PB),其 MFR 为 200g/10min(按 ASTM D1238 在 190℃ /2.16kg 下测得),熔点 T<sub>m1</sub> 为 112℃,全同立构规整度指数为 83%。

[0150] 组分 (B)

[0151] 添加剂预混料,其组成为(重量百分数):

[0152] 25% 的粉状 Irganox 1010 ;

[0153] 50% 的粉状 Irgafos 168 ;

[0154] 25% 的粉状硬脂酸钙。

[0155] 预混料通过叶轮式混合器在 500rpm 下运行 3 分钟、然后在 800rpm 下运行 3 分钟将所述添加剂混合在一起得到。

[0156] 生产线配备有两个进料口,第一个口用作主进料口。位于主进料口后约 12D 的第二个口通过侧进料器进料。

[0157] 组分 (A) 用专用的重量损失补偿进料器(主 1)进给到主进料口,组分 (B) 用专用的失重补偿侧进料器(侧 1)进给到第二个进料口。

[0158] 用含量分别为 5% (A)/95% (B)、10% (A)/90% (B) 和 20% (A)/80% (B) 的组分 (A) 和 (B) 在 10kg/h 的总生产能力、220rpm 的挤出速度和 120℃ 的挤出机温度下制备挤出的线材。切割系统设定为 130℃。

[0159] 离开模头的线材用旋转刀片切割,从而获得粒料。

[0160] 这样收集到无尘粒料,即便 PB 量最低时也如此。

[0161] 实施例 7

[0162] 用实施例 6 的配混方法制备包含下述组分的组合物。

[0163] 组分 (A)

[0164] 丙烯均聚物 Metocene X50128 (Basell),其 MFR 为 2300g/10min(按 ASTM D1238 在 230℃ /2.16kg 下测得),熔点为 143.1℃,全同立构规整度指数为 92%。

[0165] 组分 (B)

[0166] 添加剂预混料,其组成为(重量百分数):

[0167] 13.1%的粉状 Irganox 1010 ;

[0168] 26.4%的粉状 Irgafos 168 ;

[0169] 13.1%的粉状硬脂酸钙 ;

[0170] 47.4%的 Millad 3988 (Milliken),其由 2,4-二(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨醇组成。

[0171] 预混料通过叶轮式混合器在 500rpm 下运行 3 分钟、然后在 800rpm 下运行 3 分钟将所述添加剂混合在一起得到。

[0172] 生产线配备有两个进料口,第一个口用作主进料口。位于主进料口后约 12D 的第二个口通过侧进料器进料。

[0173] 组分 (A) 用专用的重量损失补偿进料器(主 1) 进给到主进料口,组分 (B) 用专用的重量损失补偿侧进料器(侧 1) 进给到第二个进料口。

[0174] 用含量分别为 10 % (A)/90 % (B) 的组分 (A) 和 (B) 在 5kg/h 的总生产能力、160rpm 的挤出速度和 160℃的挤出机温度下制备挤出的线材。使用带 1 个 3mm 直径的孔的模头板。

[0175] 离开模头的线材用旋转刀片切割,从而获得粒料。

[0176] 这样收集到无尘粒料。

[0177] 应用实施例 1

[0178] 在聚乙烯车间中用 Werner & Pfleiderer ZSK300 型双螺杆挤出机用按实施例 1 生产的约 500kg 粒料(组合物 1) 来配混 250 吨丙烯均聚物,总生产能力为 18 吨/小时。通过专用的带自动进料监控系统的重量损失补偿进料器通过 IBC(中型散装容器)以 1.9kg/吨的比率将组合物 1 进给到片状聚丙烯中。

[0179] 在 230℃和 2.16kg 下测得的平均 MFR 为 11.8g/10min(基本与复合前片状聚丙烯的值相同),测得粒料的黄度指数为 -1.4(按方法 ASTM E313-95)。两结果均认为完全符合规格并与用纯添加剂所获得的值一致。

[0180] 表 1

| 实施例     | 组分 (A) (%重量) | 内聚度<br>细粉 (< 212 μ m) 的 %重量 |
|---------|--------------|-----------------------------|
| 实施例 1   | PB(9.1)      | 0.43                        |
| 对照实施例 1 | -(0)         | 6.23                        |
| 实施例 2   | LDPE(9.1)    | 0.46                        |
| 实施例 3   | PB(9.1)      | 0.07                        |
| 实施例 4   | LDPE(13.0)   | 0.11                        |
| 实施例 5   | LDPE(13.0)   | 0.01                        |