

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02805064.9

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1238408C

[22] 申请日 2002.1.22 [21] 申请号 02805064.9

[30] 优先权

[32] 2001.2.16 [33] US [31] 09/785,824

[86] 国际申请 PCT/US2002/001713 2002.1.22

[87] 国际公布 WO2002/074284 英 2002.9.26

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.15

[71] 专利权人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 D·K·小莱克 N·A·梅尔

C·T·科哈诺维奇

审查员 郭 婷

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

含有 3,4-二甲基二亚苄基山梨糖醇和对甲基二亚苄基山梨糖醇的聚烯烃添加剂组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种由两种不同的聚烯烃澄清剂和成核剂，即 3,4-二甲基二亚苄基山梨糖醇和对甲基二亚苄基山梨糖醇组成的特殊的混合物。该混合物出乎意料的为聚丙烯制品和配制剂提供了优于单独的双-对甲基二亚苄基山梨糖醇且相当于或优于 3,4-二甲基二亚苄基山梨糖醇的改进的澄清作用和结晶温度。该化合物的混合物因此允许利用一种新的添加剂来改进聚烯烃性能，如聚丙烯的澄清作用和成核作用。本发明混合物可以混入任何聚烯烃的组合物中，再次优选聚丙烯，其可被模塑成任何形状或形式。也提供了一种使用本发明的化合物的混合物制造聚烯烃塑料的方法。

1. 一种聚烯烃添加剂组合物，其含有双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇和双（对甲基亚苄基）山梨糖醇的混合物，其中双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%和双（对甲基亚苄基）山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃添加剂组合物，其中所述混合物由占整个混合物的 10-90 重量%的双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇和占整个混合物的 10-90 重量%的双（对甲基亚苄基）山梨糖醇组成。

3. 根据权利要求 2 所述的聚烯烃添加剂组合物，其中所述混合物由占整个混合物的 10-80 重量%的双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇和占整个混合物的 20-90 重量%的双（对甲基亚苄基）山梨糖醇组成。

4. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃添加剂组合物，其中所述混合物由占整个混合物的 10-75 重量%的双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇和占整个混合物的 25-90 重量%的双（对甲基亚苄基）山梨糖醇组成。

5. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃添加剂组合物，其中所述混合物由占整个混合物的 20-50 重量%的双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇和占整个混合物的 50-80 重量%的双（对甲基亚苄基）山梨糖醇组成。

6. 根据权利要求 1-5 中任意一项所述的聚烯烃添加剂组合物，其进一步含有至少一种选自增塑剂、抗静电剂、稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、香料、酸中和剂、苯甲醛清除剂的添加剂。

7. 一种含有根据权利要求 1-5 中任意一项所述的添加剂组合物的固体聚烯烃制品。

8. 一种含有根据权利要求 6 所述的添加剂组合物的固体聚烯烃制品。

9. 根据权利要求 7 所述的固体聚烯烃制品, 其中所述聚烯烃至少包括聚丙烯。

5 10. 根据权利要求 9 所述的固体聚烯烃制品, 其中所述聚丙烯是聚丙烯的无规共聚物。

11. 根据权利要求 10 所述的固体聚烯烃制品, 其中所述无规共聚物至少显示出一定的 1,2-亚乙基含量。

10

12. 根据权利要求 8 所述的固体聚烯烃制品, 其中所述聚烯烃至少含有聚丙烯。

13. 根据权利要求 12 所述的固体聚烯烃制品, 其中所述聚丙烯是
15 聚丙烯的无规共聚物。

14. 根据权利要求 13 所述的固体聚烯烃制品, 其中所述无规共聚物至少显示出一定的 1,2-亚乙基含量。

20 15. 一种含有至少 1000ppm 的化合物的混合物的聚烯烃成核剂组合物, 其中所述的化合物是双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇, 且双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%, 其中所述的聚烯烃成核剂组合物在目标聚烯烃制品配制剂中提供的开始结晶温度高于为含有相同聚烯烃配制剂但含有双(对甲基亚苄基)山梨糖醇作为其唯一的聚烯烃成核剂组分的对比聚烯烃制品提供的开始结晶温度, 其中所述对比聚烯烃制品中的所述的唯一聚烯烃成核剂组分的浓度相当于所述目标聚烯烃制品中的聚烯烃成核剂混合物的总浓度。

30

16. 一种含有至少 1000ppm 的化合物的组合物的聚烯烃成核剂组合物, 其中所述的化合物是双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇和双(对

甲基亚苄基)山梨糖醇,且双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%,其中所述的聚烯烃成核剂组合物在目标聚烯烃制品配制剂中提供的最大结晶温度高于为含有相同聚烯烃配制剂但含有双(对甲基亚苄基)山梨糖醇作为其唯一的聚烯烃成核剂组分的对比聚烯烃制品提供的最大结晶温度,其中所述对比聚烯烃制品中的所述的唯一聚烯烃成核剂组分的浓度相当于所述目标聚烯烃制品中的聚烯烃成核剂混合物的总浓度。

17. 一种含有至少 1000ppm 的成核剂化合物的混合物的聚烯烃澄清剂组合物,其中所述的化合物至少是双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇,且双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%,其中所述的聚烯烃澄清剂组合物在目标聚烯烃制品配制剂中提供的浊度测量值低于为含有相同聚烯烃配制剂但含有双(对甲基亚苄基)山梨糖醇作为其唯一的聚烯烃澄清剂组分的对比聚烯烃制品提供的浊度,其中该浊度测量值根据 ASTM 标准测试方法 D1003-61 测量,且其中所述对比聚烯烃制品中的所述的唯一聚烯烃成核剂组分的浓度相当于所述目标聚烯烃制品中的聚烯烃成核剂混合物的总浓度。

18. 一种使聚烯烃成核的方法,它包括下列步骤:

- (a) 提供一种至少含 1000ppm 的双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇的混合物的成核剂组合物,其中双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇占整个混合物的 5-95 重量%;
- (b) 提供一种聚烯烃配制剂;
- (c) 混合步骤“a”中所述的组合物和步骤“b”中的聚烯烃;
- (d) 熔融步骤“c”中所述的形成的混合物;和
- (e) 冷却步骤“d”中所述的熔融混合物。

含有 3,4-二甲基二亚苄基山梨糖醇和对甲基二亚苄基山梨糖醇的 聚烯烃添加剂组合物

5

发明领域

本发明涉及一种由两种不同的聚烯烃澄清和成核剂，即双-3,4-二甲基二亚苄基山梨糖醇和双-对甲基二亚苄基山梨糖醇组成的特殊混合物。该混合物出乎意料的为聚丙烯制品或配制剂提供了优于单独的双-对甲基二亚苄基山梨糖醇且相当于或优于单独的 3,4-二甲基二亚苄基山梨糖醇的改进的澄清作用和结晶温度。化合物的这种混合物允许利用一种新的添加剂来改进聚烯烃的性能，例如聚丙烯的澄清和成核作用。本发明的混合物可以混入任何聚烯烃组合物中，再次优选聚丙烯，接着其可被模塑成任何形状或形式。也提供了一种利用本发明的化合物混合物生产聚烯烃塑料的方法。

15

现有技术背景

二亚苄基山梨糖醇缩醛（“DBS”），取代的 DBS，例如可由烷基取代的芳香醛制得的那些，以及相关的缩醛已经发现可用作成核剂、澄清剂、胶凝剂、操作助剂和增强改性剂，用于聚烯烃树脂、聚酯树脂、芳香剂和抗汗剂组合物；烃类燃料；废液，尤其是含有有机杂质的那些；和油漆。

20

所述化合物用来提供在熔融配制剂冷却过程中聚烯烃晶体生长的成核点。由于没有被限定于一种具体的科学理论，可以认为 DBS 化合物在熔融聚烯烃（例如聚丙烯）中在恰好高于聚烯烃晶体形成所要求的温度下形成纤维状网络。该纤维状网络可以充当冷却过程中更规则和更快的聚烯烃结晶的场所。在结晶过程中，聚合物晶体形成称为球粒的较大的超结构。球粒尺寸越均匀，优选越小，光散射的可能性越小。这样，聚烯烃制品本身的光学不透明性可以得到控制。因此，为了提供所预期的成核作用和澄清性能，DBS 化合物在聚烯烃工业中是非常重要的。

25

30

DBS 衍生化合物典型地由 2 摩尔芳香醛和 1 摩尔聚多元醇, 例如木糖醇或山梨糖醇, 通过缩合反应来制备。合适方法的例子可参见 Murai 等人的美国专利 3,721,682; Murai 等人的美国专利 4,429,140; Machell 的美国专利 4,562,265; Kobayashi 等人的美国专利 4,902,807; 5 和 Scrivens 等人的美国专利 5,731,474。所有这些参考资料在此完整引入作为参考。

用于聚烯烃的特定澄清和成核剂包括双-3,4-二甲基二亚苄基山梨糖醇 (3,4-DMDBS) 和双-对甲基二亚苄基山梨糖醇 (MDBS)。这些特定化合物和含有所述化合物的聚烯烃先前已经分别在 Mahaffey 的美国 10 专利 4,371,645 和 Rekers 的美国专利 5,049,605 中有过阐述。因此, 所述化合物单独地公知为聚烯烃添加剂且在聚烯烃中显示出极好的低浊度测量值(在添加了 2000ppm 澄清剂的 50 密耳厚的聚丙烯无规共聚物注压饰板中, 对于 3,4-DMDBS 低达大约 8.0%, 对于 MDBS 低达大约 10%)。

15 但是, 利用 MDBS 作为澄清剂存在着缺点, 因为该化合物降解成苯甲醛和山梨糖醇组分产生了该苯甲醛从目标聚烯烃中迁移出来的问题。在这种情况下, 难闻的气息和味道就产生了, 从而目标聚烯烃的最终用途限于非食品接触应用。为解决这个问题, 美利肯公司开发了 3,4-DMDBS。该化合物显出了具有同类降解的可能性; 但产生的苯甲 20 醛由于是 3,4-二甲基取代的, 不会产生和其对甲基苯甲醛对应物相同的感官上的问题。结果, 3,4-DMDBS 成为整个聚烯烃市场上的主要澄清剂。

但是, 不幸的是, 3,4-DMDBS 生产起来比较昂贵。生产 3,4-DMDBS 要求的生产费用高于 MDBS 的。因此, 迫切需要开发一种用于聚烯烃 25 的更经济, 又可接受的澄清剂或组合物, 其显示出与单独的这两种化合物之一相似的浊度结果。迄今为止, 还没有关于任何改进来减少 3,4-DMDBS 用量以降低仅含有该聚烯烃澄清剂的该类组合物的成本而不降低澄清性能的教导或明确的建议。在 Kobayashi 的日本申请 Hei 8[1996]-199003 中确实存在一种 3,4-DMDBS 和双(对氯亚苄基)山梨 30 糖醇的混合物; 但是, 该混合物产生了感官方面的不利结果。仍属于 Kobayashi 的日本申请 Hei 8[1996]-32415 也教导了作为一种聚烯烃添加

剂的MDBS和双-对氯二亚苄基山梨糖醇的混合物。并且，该组合物也产生了感官上的问题。这两种教导都未显示或明确地建议3,4-DMDBS和MDBS的混合。仅有的其它教导涉及的该聚烯烃澄清化合物已经在聚烯烃组合物和制品中作为单独使用的化合物，如上所述。因此，仍然希望提供一种含有极好的澄清剂3,4-DMDBS的更经济但有相似的性能的澄清剂。

发明目的

因此，本发明的一个目的是提供一种对只含3,4-DMDBS的聚烯烃澄清剂的较低成本替代方案，对于相同的聚烯烃制品和组合物，其显示出极好的澄清能力。本发明的另一个目的是提供一种含有3,4-DMDBS和MDBS的澄清混合物的浊度测量值低于10%的聚烯烃组合物或制品。

因此，本发明包括一种含有双(3,4-二甲基二亚苄基)山梨糖醇和双(4-甲基亚苄基)山梨糖醇的混合物的聚烯烃添加剂组合物。更准确地，本发明包括由占整个混合物的5-95重量%的双(3,4-二甲基二亚苄基)山梨糖醇和占整个混合物的5-95重量%的双(4-甲基亚苄基)的山梨糖醇组成的混合物。本发明也包括含有该添加剂组合物的聚烯烃，例如，优选但非必需的聚丙烯的最终固体制品。进一步，本发明也得到定义并因此包括一种含有至少1000ppm的化合物的混合物的聚烯烃成核剂组合物，其中所述的化合物是双(3,4-二甲基二亚苄基)山梨糖醇和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇，其中所述的聚烯烃成核剂组合物在目标聚烯烃制品配制剂中提供的开始结晶温度高于为含有相同聚烯烃配制剂但含有双(对甲基亚苄基)山梨糖醇作为唯一的聚烯烃成核剂组分的对比聚烯烃制品提供的开始结晶温度，其中所述的对比聚烯烃制品中的所述的唯一聚烯烃成核剂组分的浓度相当于所述的目标聚烯烃制品中的聚烯烃成核剂混合物的总浓度。也包括一种至少含有1000ppm的化合物的混合物的聚烯烃成核剂组合物，其中所述的化合物是双(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇和双(对甲基亚苄基)山梨糖醇，其中所述的聚烯烃成核剂组合物在目标聚烯烃制品配制剂中提供的最大结晶温度高于为含有相同聚烯烃配制剂但含有双(对甲基亚苄基)

山梨糖醇作为其唯一的聚烯烃成核剂组分的对比聚烯烃制品提供的最大结晶温度，其中所述的对比聚烯烃制品中的所述的唯一聚烯烃成核剂组分的浓度相当于所述的目标聚烯烃制品中的聚烯烃成核剂混合物的总浓度。还包括一种至少含有 1000ppm 的成核剂化合物的混合物的聚烯烃澄清剂组合物，其中所述的化合物是双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇和双（对甲基亚苄基）山梨糖醇，其中所述的聚烯烃澄清剂组合物在目标聚烯烃制品配制剂中提供的浊度测量值低于为含有相同聚烯烃配制剂但含有双（对甲基亚苄基）山梨糖醇作为其唯一的聚烯烃澄清剂组分的对比聚烯烃制品提供的浊度测量值，其中该浊度测量值根据 ASTM 标准测试方法 D1003-61 测得，且其中所述的对比聚烯烃制品中的所述的唯一聚烯烃成核剂组分的浓度相当于所述的目标聚烯烃制品中的聚烯烃成核剂混合物的总浓度。下面详细讨论开始结晶温度，最大结晶温度和浊度测量值的重要性和定义。最后，本发明包括一种使聚烯烃成核的方法，它包括下列步骤：（a）提供一种至少含 1000ppm 的双（3,4-二甲基亚苄基）山梨糖醇和双（4-甲基亚苄基）山梨糖醇的混合物的成核剂组合物；（b）提供一种聚烯烃配制剂；（c）混合步骤“a”中所述的组合物和步骤“b”中的聚烯烃；（d）熔融步骤“c”中所述的形成的混合物；并冷却步骤“d”中所述的熔融混合物。相关的现有技术中没有此类混合物、聚烯烃添加剂组合物、含有该类混合物和添加剂组合物的聚烯烃制品或者教导或明确建议生产聚烯烃制品的方法。

发明内容

本发明因此基本包括按特殊比例混和的 3,4-DMDBS 和 MDBS。如上所述，由于在大范围应用和最终用途中使用 MDBS 存在的困难，过去一直回避两种化合物的混合物。由于没有明显的能力提供包括该化合物的可接受的澄清剂组合物，只服务于有限的产品使用市场的可能性阻碍了将该化合物加入不同的澄清剂配制剂的诸多尝试。由于没有研究本发明的化合物的混合物在聚烯烃澄清剂配制剂中的效果的期望或需要，该有潜力的混合物的生产和分析也变得不重要。

但是，由于需要提供对单独的 3,4-DMDBS 的较低成本替代方案，以及防止 MDBS 降解的某种类型的化合物的可行性，中和目标聚烯烃

中的降解酸和其他氧化物，和/或能除去单体降解的苯甲醛的化合物，避免前面提及的感官上的问题的潜在性可以潜在地允许 MDBS 在一个更大的最终用途市场，尤其是在非食品接触应用中的广泛应用。但是，由于除去大量降解的苯甲醛的必要性要求目标聚烯烃本身含有相当量的额外固体，对于 MDBS 的潜在的感官上的改进是相当有限的。目标聚烯烃中固体的增加恒定影响目标配制剂的澄清和成本，所以这种添加存在着问题。因此，含有全部 MDBS 的聚烯烃的广泛应用依然是个问题，因为同时降低该澄清化合物的浊度和感官上的问题存在困难。因此，开发本发明的 3,4-DMDBS 和 MDBS 的混合物作为一种有协同效应的活性澄清剂在澄清聚烯烃工业中是非常重要的。

如上所述，出人意料的，现在已经发现该澄清剂的混合物在聚烯烃中显示出了协同的澄清效果。如下表 2 所示，例如，对于无规共聚物 (RCP)，大约 2000ppm 的 3,4-DMDBS 提供的浊度测量值是大约 8% 且 2000ppm 的 MDBS 是大约 10% (作为一个实施例，都添加在 50 密耳厚的注压 RCP 饰板中)。通过混合两种化合物，例如，至大约 1500ppm 的 3,4-DMDBS 和大约 500ppm 的 MDBS，得到的浊度测量值是大约 8.4% (比单独的 MDBS 低许多)。进一步，大约 1600ppm 的 MDBS 和大约 400ppm 的 3,4-DMDBS 的混合物提供的浊度测量值是大约 7.9%。因此，即使 MDBS 显示出明显高于 3,4-DMDBS 的浊度测量值，出乎意料的是两种不同化合物的混合物提供了与单独的 3,4-DMDBS 相当的浊度测量值。

这个结果与通常可接受的实践相反。例如，如上所述，且不意欲局限于任何特定的科学理论，可见聚烯烃中的 DBS 化合物能够提供用于熔融聚合物冷却过程中聚烯烃晶体生长的成核点的纤维状网络。由 3,4-DMDBS 单独形成的网络符合对于低浊度测量值的标准小球粒尺寸。由 MDBS 形成的网络产生较大的平均球粒尺寸，从而产生高浊度测量值。需要注意的是在此指出的所有浊度测量值包括 ± 0.25 浊度单位的标准偏差。

虽然浊度是确定某种澄清剂效果的一个重要指标，但该澄清剂显示出并传递给最终聚烯烃产品的其他特征也是非常重要的。例如，结晶在确定熔融聚烯烃/DBS 组合物形成固体所需时间方面是重要的。

晶速率可以通过记录开始结晶温度和最大结晶温度而典型地确定，开始结晶温度规定为结晶过程开始时的温度，最大结晶温度规定为结晶速率最大时的温度。开始结晶温度和最大结晶温度都能够指示聚烯烃样品中发生的结晶过程。为了减少形成最终产品所需的时间量，同时为聚烯烃提供最有效的成核，加入的最好的 DBS 化合物，虽不是必需，但非常可能也会提供最高的最大结晶温度和最高的开始结晶温度。

例如，RCP 中由 3,4-DMDBS 显示的结晶温度，比 RCP 中由 MDBS 显示的结晶温度（114.1℃比 112.9℃）高出 1℃多。因此，并不意欲局限于任何特定的科学理论，可见含有 3,4-DMDBS 的聚丙烯晶体形成地更容易且更快，这是由于其显示出较高的结晶温度。但是，（在混合体系中）加入一定量的 3,4-DMDBS 不仅没有降低 MDBS 单独提供的浊度而且升高了最大结晶温度和开始结晶温度。可以预料含有混合澄清剂体系的聚烯烃晶体的排列更不规则，因为初始的 3,4-DMDBS 形成的纤维状网络与 MDBS 网络相比似乎将产生不同球粒尺寸的聚烯烃晶体。而且，在本例中情况并非如此。与单独的 3,4-DMDBS 浊度的相似性暗示了聚烯烃晶体生长在效果上保持一致。该结果再次在对成核且澄清聚烯烃的通常理解的角度上是非常出乎意料的。

关于前面提及的开始结晶温度发生了一个相似的现象。2000ppm 的 MDBS 在 RCP 中显示的开始结晶温度是大约 117.1℃，2000ppm 的 3,4-DMDBS，也是在 RCP 中，显示的开始结晶温度是大约 118.6℃。含有这两种添加剂的混合物，结晶温度出乎意料的升高至高达几乎 119℃的水平。在此列出的所有结晶和开始温度都包括 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的统计误差。

因此，已经发现一种含有 5-95 重量%的 MDBS 和 5-95 重量%的 3,4-DMDBS 且两种组分的总量是 100%的组合物，如上所述提供了非常出乎意料的优点，尤其是当将其引入目标聚烯烃，优选聚丙烯中时，更优选该聚丙烯是聚丙烯的无规共聚物，进一步优选该无规共聚物至少显示出一定的 1,2-亚乙基含量。优选的，该混合物是大约 10-90 重量%的 MDBS 和大约 10-90 重量%的 3,4-DMDBS；更优选的，是大约 20-90 重量%的 MDBS 和大约 10-80 重量%的 3,4-DMDBS；仍然更优选的，是 25-90%的 MDBS 和 10-75%的 3,4-DMDBS，最优选是大约 50-80%的 MDBS 和大约 20-50%的 3,4-DMDBS。该混合物可以混入含有其它成分包括，聚烯烃基料和下

面详细介绍的其它化合物和配制剂的复合添加剂组合物中。本发明的混合物和含有本发明的混合物的组合物，可以以任何标准聚烯烃添加剂形式存在，包括，但不局限于，粉末，粒状，附聚物，液体悬浮液，及其类似物。基本上，由共混、附聚、压实和/或压出制备的该混合物或包括该混合物的组合物可以以任何形式显示。本发明的成核剂化合物的混合物在目标聚烯烃中的总浓度可以是大约 1000ppm 到大约 4000ppm 间的任意浓度；该浓度优选是大约 1000ppm 到大约 3500ppm；更优选是大约 1200ppm 到大约 3000ppm；仍然更优选是大约 1500ppm 到大约 3000ppm；最优选是大约 1500ppm 到大约 2200ppm。

含有本发明的混合物的基本组合物中的非必要的添加剂可以包括增塑剂、抗静电剂、稳定剂、紫外线吸收剂和其他类似的标准聚烯烃热塑性塑料添加剂。该组合物也可以含有其它添加剂，最显著地是抗氧化剂、抗静电化合物、香料、酸中和剂及其类似物。具体来说，可以考虑加入某种感官改进添加剂，以使本发明的混合物、其组合物、含有他们的聚烯烃终端产品内结合更大量的 MDBS。术语“感官改进添加剂”意欲包括此类化合物和配制剂如抗氧化剂（以防止聚烯烃和可能的目标 MDBS 和/或 3,4-DMDBS 的降解）、酸中和剂（以防止相当大量的残留酸侵蚀 DBS 化合物）、和苯甲醛清除剂（例如酰肼、肼、及其类似物，以防止有恶臭味道和气味的苯甲醛迁移到目标聚烯烃表面）。为了提供需要的感官改进可以添加任意量的该化合物和配制剂。但是，其加入量不能明显影响目标聚烯烃本身的浊度结果。因此，聚烯烃组分总量近似于大约 20ppm 到大约 2000ppm 的较低量是让人满意的。

术语聚烯烃或聚烯烃树脂意欲包括至少含有一种聚烯烃化合物的任何材料。优选的例子包括聚丙烯，聚乙烯，聚丁烯，及它们的任何共混物或共聚物，无论在混合物中的密度高或低。术语热塑性塑料在本领域中公知地指受足够的热会熔融但保持其固态而有效冷却后又不呈现先前形状（没有使用模具）的聚合物材料。成核的聚烯烃意欲用作，例如而不是限制，医疗设备，例如注射器，静脉供给容器，血液收集器；管和试管；标准储存器，食品包装；液体容器，例如用于饮料，药，香波，及其类似物；衣箱；微波用制品；架子；橱柜门；机器零件；汽车零件；和任何成核效果有利的制品。

本发明的成核剂和/或澄清剂组合物也根据它们在聚烯烃制品配制剂中提供与仅利用双（对甲基亚苄基）山梨糖醇作为成核剂和/或澄清剂在相同聚烯烃制品配制剂中且在其与如上所述的本发明的成核剂混合物的总浓度相同时提供的定量性能相比改进的开始结晶温度、最大结晶温度和浊度测量值的能力进行定义。术语“相同聚烯烃制品配制剂”在本文中意欲定义为用于生产在此添加有本发明组合物，包括相同的生产工艺参数（例如，熔融温度，模腔温度，冷却速率和温度，及其类似物）的同等聚烯烃制品的相同聚烯烃基料含量。普通技术人员将会很好的理解该术语并不意味着相同的确切的聚烯烃制品本身。因此，与具有相同的聚烯烃基料含量但含有双（对甲基亚苄基）山梨糖醇作为唯一的成核/澄清添加剂的标准聚烯烃制品配制剂相比，本发明的组合物提供了升高的开始结晶温度和最大结晶温度和降低的浊度，此处，对比聚烯烃制品中唯一的聚烯烃成核剂成分的浓度相当于本发明目标聚烯烃制品中聚烯烃成核剂混合物的总浓度。

15

本发明的优选实施方案

含有 3,4-DMDBS 和 MDBS 混合物的特别优选的添加剂组合物以及含有该混合物的聚烯烃制品的实施例在下面给出。

20 本发明的 DBS 混合物的生产

特定的 DBS 混合物由按下列比例以粉末形式进行物理共混的单独的 DBS 化合物粉末组成。DBS 本身指二亚苄基山梨糖醇；EDBS 指双（对乙基亚苄基）山梨糖醇；且 TDBS 指 1,3；2,4-双（5',6',7',8'-四氢-2-亚萘基）山梨糖醇。

表 1
本发明 DBS 混合物的比例

实施例	3,4-DMDBS(ppm)	MDBS(ppm)	DBS(ppm)	EDBS(ppm)	TDBS(ppm)
1	1750	250	0	0	0
2	1500	500	0	0	0
3	1250	750	0	0	0
4	1000	1000	0	0	0
5	750	1250	0	0	0
6	600	1400	0	0	0
7	500	1500	0	0	0
8	400	1600	0	0	0
9	300	1700	0	0	0
10	250	1750	0	0	0
11	200	1800	0	0	0
12	100	1900	0	0	0
13	1250	1250	0	0	0
(对比例)					
14	2000	0	0	0	0
15	0	2000	0	0	0
16	1000	0	1000	0	0
17	500	0	1500	0	0
18	0	0	2000	0	0
19	1000	0	0	1000	0
20	400	0	0	1600	0
21	0	0	0	2000	0
22	0	1250	0	0	1250
23	0	0	0	0	2500
24	2500	0	0	0	0
25	0	2500	0	0	0

含有本发明的 DBS 混合物的澄清聚丙烯的生产

5 根据下表生产 1kg 批量的目标聚丙烯：

聚丙烯组成表

组分	数量
聚丙烯无规共聚物薄片（3% 1,2-亚乙基）	1000g
Irganox® 1010, 主抗氧化剂（Ciba 提供）	500ppm
Irgafos® 168, 辅助抗氧化剂（Ciba 提供）	1000 ppm
硬脂酸钙, 酸清除剂	800ppm
澄清化合物或组合物	如所述的

称量树脂基料（无规共聚物，以下称“RCP”）和全部添加剂，然后在 Welex 高密度混合机中在大约 1600rpm 的转速下共混 1 分钟。然后将所有样品在 Killion 单螺杆压出机中在四个加热区从大约 204℃到
5 232℃斜线升高的温度下熔融混合。压出模具出口处的熔融温度是大约 246℃。螺杆直径为 2.54cm，且长/径比是 24:1。熔融后，将聚合物熔体通过 60 目（250 微米）的筛过滤。然后在 Arburg 25 吨注射模上制成目标聚丙烯饰板。模腔温度设置成 220℃。该饰板的尺寸是大约 51mm×76mm×1.27mm，由镜面抛光模具（SPI 1）制得。该模具冷却循
10 环水控制在 25℃的温度。该饰板在室温下老化 24 小时后，用一台 BYK Gardner Hazegard Plus 根据 ASTM 标准测试方法 D1003-61 “关于透明塑料的浊度和光透过率的标准测量方法”测量浊度值。

使用一台由钢校准的 Perkin-Elmer DSC7 测量该聚合物的最大结晶温度和开始结晶温度。特定的聚烯烃/DBS 混合物组合物以 20℃每分
15 钟的速率从 60℃加热到 220℃以形成熔融配制剂，并且在最大温度时停留 2 分钟。这时，接着以 20℃每分钟的速率降温直到其达到 60℃的初始温度。该聚合物的最大结晶温度这样测量为结晶放热过程中的峰最大值。该聚合物的开始结晶温度，其指结晶过程开始的温度，通过 Perkin Elmer's Pyris 3.81 软件的默认设置进行计算。

20 下表列出了由表 1 混合物制得的饰板的浊度值和结晶温度（星号表示那些样品的值未测量）。

表2

本发明饰板的浊度测量值和结晶和开始温度

饰板# (表 1)	浊度值	最大结晶温度	开始结晶温度
1	8.0	113.6℃	118.1℃
2	8.4	113.6℃	117.9℃
3	8.3	113.7℃	118.1℃
4	7.9	113.7℃	118.2℃
5	8.0	114.2℃	118.8℃
6	8.0	114.0℃	118.9℃
7	8.1	113.9℃	118.9℃
8	7.9	113.9℃	118.8℃
9	8.2	113.7℃	118.5℃
10	8.3	113.6℃	118.3℃
11	8.4	113.6℃	118.1℃
12	8.7	113.1℃	117.3℃
13	7.0	*	*
(对比例)			
14	8.0	114.1℃	118.6℃
15	10.1	112.9℃	117.1℃
16	12.2	112.6℃	116.8℃
17	13.8	111.4℃	115.3℃
18	21.5	109.2℃	112.5℃
19	11.1	113.3℃	117.7℃
20	12.0	112.6℃	117.2℃
21	12.7	113.5℃	118.2℃
22	9.1	*	*
23	6.9	*	*
24	6.9	*	*
25	8.3	*	*

含有本发明的 DBS 混合物而不是单独的 DBS 化合物本身的饰板因此显出了相当好的浊度测量值和结晶温度，由于在最终制品中加入
5 了一定量的较便宜的 MDBS，其生产成本较低。

详细地描述了本发明后，显然本领域的技术人员将能够在不背离本发明的范围的情况下对其进行变化和改进。因此，本发明的范围应当只由其所附的权利要求书确定。