

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 17/00
C08J 3/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01805815.9

[43] 公开日 2003 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1406268A

[22] 申请日 2001.2.15 [21] 申请号 01805815.9
[30] 优先权
[32] 2000. 3. 1 [33] DE [31] 10009752.9
[32] 2000. 12. 20 [33] DE [31] 10063423.0
[86] 国际申请 PCT/EP01/01668 2001.2.15
[87] 国际公布 WO01/64800 德 2001.9.7
[85] 进入国家阶段日期 2002.8.29
[71] 申请人 科莱恩有限公司
地址 德国法兰克福
[72] 发明人 G·霍纳 R·伯特 R·海斯

[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 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 颜料在聚烯烃中的分散
[57] 摘要

本发明涉及用金属茂催化剂生产的聚烯烃蜡用于将颜料分散在塑料基质中的用途。

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

在。

7、一种通过将聚合物与着色剂混合而生产浓色体的方法，其特征在于混合至少一种借助金属茂催化剂获得的聚烯烃蜡。

1、用金属茂催化剂合成的聚烯烃蜡作为颜料在塑料基质中的分散助剂的用途。

2、根据权利要求1的用途，其中聚烯烃蜡衍生自3-6个碳原子的烯烃或苯乙烯。

3、根据权利要求1和/或2的用途，其中聚烯烃蜡的滴点为90-130℃，140℃下的熔融粘度为10-10 000mPa. s，和密度为0.89-0.98g/cm³。

4、根据权利要求1-3中的一项或多项的用途，其中聚烯烃蜡是被极性改性过的。

5、根据权利要求1-4中的一项或多项的用途，其中聚烯烃蜡以与选自下列的一种或多种助剂和添加剂的混合物形式存在：

- a) 聚乙二醇
- b) PE 蜡
- c) PTFE 蜡
- d) PP 蜡
- e) 酰胺蜡
- f) FT 石蜡
- g) 褐煤蜡
- h) 天然蜡
- i) 大块结晶和微晶石蜡
- j) 极性聚烯烃蜡，或
- k) 脱水山梨糖醇酯
- l) 聚酰胺
- m) 聚烯烃
- n) PTFE

其中聚烯烃蜡：助剂和添加剂的重量比为1：99至99：1。

6、根据权利要求1-5中的一项或多项的用途，其中，聚烯烃蜡与任选的混入的助剂和添加剂以粒度分布 $d_{90}<40\mu\text{m}$ 的超细粉末形式存

颜料在聚烯烃中的分散

本发明涉及一种制备着色剂的改进方法，以及借助金属茂催化剂制备的聚烯烃蜡在生产聚乙烯（LD）膜时用于改进着色剂在聚乙烯基体中的分散性的用途，所述的着色剂由很细地分散于室温下为固体的可溶性基质（基体）中的至少一种发色剂构成。

例如，着色剂如颜料制品适合用于生产浓色体（Masterbatch）。浓色体是一种着色剂含量很高的塑性或弹性聚合物的粒状、无粉尘浓缩物，浓色体可以用于使塑料着色，在加工之前，例如在注射成型过程中或挤出之前加入到要着色的塑料中。工业上已经发现加工过程中用纯染料对塑料进行直接着色是不利的，原因是：

- a) 着色剂的分布以及由此达到的色深度（色强度）不够，和
- b) 着色剂粉尘对健康的危害是无法估计的，和
- c) 着色剂使用之后和改变着色剂时清洗设备的费用非常高。

很多生产的浓色体的方法都是已知的并已经公开。下述方法是浓色体工业生产的常规方法：

- a) 把适当的基体（聚合物例如 PVC 或 乙烯-乙酸乙烯酯，和 LDPE）与着色剂热混合
- b) 挤出并捏合，随后研磨着色剂浓缩物，或
- c) 挤出并随后细喷雾或在多孔板上热切。

下面给出生产无粉尘、粉状的或粒状的染料或颜料浓缩物的现有技术综述。

WO-93/10192 描述了一种荧光-颜料浓缩物制备方法，用颜料、聚合物（可以是聚酯、三聚氰氨-甲醛树脂或三嗪-甲醛树脂），荧光染料以及乙烯与一氧化碳的共聚物作为分散助剂。其中一个混合物的基本配方包括 0-46% 聚乙烯、35% 荧光颜料、10% 填料、2% 二氧化钛、2% Silcron® G-100 和 5-51% 蜡类分散助剂，乙烯与一氧化碳的共聚

物。由于它们含有一氧化碳，这些蜡类分散助剂带来了极性官能团，它们使颜料容易湿润，但是，当考虑到所得到的颜料浓缩物的热稳定性时，该官能团是不利的。在其制备以及随后的加工过程中，尤其是多重挤出的情况下，颜料浓缩物置于高温负荷下；换句话说，此处在该高温负荷下，分散助剂的增加的固有颜色在技术上是不良的。

EP-A-0 705 875 公开了用于将填料尤其是颜料加入到聚合物中的一种通用浓色体，它由不超过 85% 的填料（例如，炭黑、二氧化钛或群青兰）和不大于 25% 粘度调节助剂，具体地说是亚乙基双硬脂酰胺（EBS 蜡）、聚丁烯或热熔性丙烯酸酯和构成混合物余量的第三种组分，即苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物组成。该混合物还包括总量不超过 2% 重量的作为加工助剂的硬脂酸金属盐或硬脂酸，或者有机硬脂酸酯或含氟弹性体。该混合物还包括抗氧化剂。无机颜料的含量是 30 - 60 %。该混合物比较复杂；所引用的质量标准是最终产品的机械性质，没有其它重要的详述例如最终产品的加工性质、粘性、色移性或印刷性。已知，作为颜料浓缩物制备中的助剂，硬脂酸酯以及 EBS 蜡有很多地方不能令人满意，因为在上述温度负荷下其迁移趋势很强。另外，由于存在多个小比例组分，在制备和进一步加工工程中，存在发生错误的可能性。

EP-A-0 902 045 描述了一种浓色体组合物，通过使用含颜料的浓色体，该组合物对热塑性塑料具有改进的着色性。所述的浓色体组合物包括借助金属茂接触制备的聚合物，由于它与颜料的相容性良好，该聚合物可以提高颜料的分散性。对于粒状着色剂浓色体，颜料比例不超过 80%，然而没有给出具体的实施例。聚合物含量为不超过 20% 重量的用金属茂接触制备的聚合物，多分散性最大为 3.5。另外，例如说明书提到了添加其它助剂例如抗静电剂、防结块添加剂和增塑剂。

由于质量标准例如色强度或过滤指数（Filterwert）被忽视，现有技术中的生产着色浓缩物的方法一直没有令人满意地公开。因此不能确定被称作优点的颜料的分散作用的改善是如何以及在何种程度上

对所述的质量标准产生影响的。

因此本发明的目的是，在生产薄膜时，通过适当地选择下面列出的聚烯烃蜡组分，改进颜料，尤其是有机颜料在作为基质的聚乙烯中的分散性。

现在已令人吃惊地发现，由金属茂催化剂获得的蜡使颜料在聚合物中具有非常好的分散性，因此它非常适合用于生产浓色体。

因此本发明提供了用金属茂催化剂合成的聚烯烃蜡作为颜料在塑料基质中的分散助剂的用途。

本发明还提供了一种通过将聚合物与着色剂混合而生产浓色体的方法，其特征在于混合至少一种通过金属茂催化获得的聚烯烃蜡。

合适的聚烯烃蜡包括乙烯均聚物或乙烯与一种或多种烯烃的共聚物。所使用的烯烃为具有 3-18 个碳原子，优选 3-6 个碳原子的直链或支链烯烃。它们的例子是丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或 1-十八烯以及苯乙烯。优选乙烯与丙烯或 1-丁烯的共聚物。共聚物中乙烯的含量是 70-99.9% 重量，优选 80-99% 重量。

特别合适的聚烯烃蜡是滴点为 90-130℃，优选 100-120℃，140℃ 下的熔融粘度为 10-10 000mPa. s，优选在 50-5 000mPa. s，和 20℃ 下的密度为 0.89-0.98g/cm³，优选 0.91-0.94g/cm³ 的那些物质。

可以使用蜡本身或极性改性形式。极性改性方法本身是已知的，它包括例如用空气氧化或用极性单体例如马来酸酐接枝聚合。

在本发明优选的实施方案中，按照本发明所用的金属茂蜡以与提高金属茂蜡的分散作用的添加剂和助剂的混合物形式使用。此类助剂和添加剂包括，例如

- a) 聚乙二醇
- b) PE 蜡
- c) PTFE 蜡
- d) PP 蜡
- e) 酰胺蜡
- f) FT 石蜡

- g) 褐煤蜡
- h) 天然蜡
- i) 大块结晶和微晶石蜡
- j) 极性聚烯烃蜡, 或
- k) 脱水山梨糖醇酯
- l) 聚酰胺
- m) 聚烯烃
- n) PTFE
- o) 润湿剂
- p) 硅酸盐

添加剂 a) 涉及分子量优选为 10-50 000 道尔顿, 尤其是 20-35 000 道尔顿的聚乙二醇。聚乙二醇以优选高达 5% 重量的量混合入含金属茂蜡的组合物中。

在优选的实施方案中, 添加剂 b) 涉及不用金属茂催化剂制备的聚乙烯均聚物和共聚物蜡, 其数均分子量为 700-10 000g/mol, 滴点为 80-140℃。

在优选的实施方案中, 添加剂 c) 涉及聚四氟乙烯, 其分子量为 30 000-2 000 000g/mol, 尤其是 100 000-1 000 000g/mol。

在优选的实施方案中, 添加剂 d) 涉及不用金属茂催化剂制备的聚丙烯均聚物和共聚物蜡, 其数均分子量为 700-10 000g/mol, 滴点为 80-160℃。

在优选的实施方案中, 添加剂 e) 涉及酰胺蜡, 优选它是通过氨或乙二胺与饱和和/或不饱和脂肪酸反应制得的。该脂肪酸包括例如硬脂酸、牛油脂肪酸、棕榈酸或芥酸。

在优选的实施方案中, 添加剂 f) 涉及 FT 石蜡, 其数均分子量为 400-800g/mol, 滴点为 80-125℃。

添加剂 g) 优选涉及褐煤蜡 (包括酸蜡和酯蜡), 其具有 $C_{22}-C_{36}$ 的羧酸碳链长。酯蜡优选为褐煤酸与 2-6 个碳原子的一元醇或多元醇例如乙二醇、丁-1, 3-二醇或丙-1, 2, 3-三醇的反应产物。

在一优选实施方案中，添加剂 h) 为巴西棕榈蜡或小烛树蜡。

添加剂 i) 涉及石油精练中获得的微晶蜡和石蜡。此类石蜡的滴点优选为 45 - 65℃，此类微晶蜡的滴点优选为 73 - 100℃。

在优选的实施方案中，添加剂 j) 涉及极性聚烯烃蜡，优选该蜡是通过将乙烯或丙烯均聚物和共聚物蜡氧化或用马来酸酐将其接枝制备的。为此目的，特别优选由具有下列性质的聚烯烃蜡开始：滴点为 90 - 165℃，尤其是 100 - 160℃，140℃（聚乙烯蜡）或 170℃（聚丙烯蜡）下的熔融粘度为 10 - 10 000 mPas，尤其是 50 - 5 000 mPas，和 20℃下的密度为 0.85-0.96g/cm³。

在优选的实施方案中，添加剂 k) 涉及山梨糖醇与饱和和/或不饱和脂肪酸和/或褐煤酸的反应产物。脂肪酸包括例如硬脂酸、牛油脂肪酸、棕榈酸或芥酸。

添加剂 l) 优选为研磨的聚酰胺类物质，例如聚酰胺 6、聚酰胺 6,6 或聚酰胺 12。聚酰胺的粒度优选为 5 - 200μm，尤其是 10 - 100μm。

添加剂 m) 涉及聚烯烃，即，例如高密或低密聚丙烯、聚乙烯或丙烯和乙烯的共聚物，作为数均分子量，它们的摩尔量优选为 10 000-1 000 000D，尤其是 15 000-500 000D，研磨后其粒度优选为 5 - 200μm，尤其是 10 - 100μm。

添加剂 n) 涉及热塑性 PTFE，作为数均分子量，其摩尔量优选为 500 000-10 000 000D，尤其是 500 000-2 000 000D，研磨后其粒度优选为 5 - 200μm，尤其是 10 - 100μm。

添加剂 o) 涉及通常能降低液体表面张力的两亲化合物。该润湿剂例如为烷基乙氧基化物、脂肪醇乙氧基化物、烷基苯磺酸盐或甜菜碱。

添加剂 p) 涉及硅酸盐，在该配方中硅酸盐不是用作填料或颜料。优选使用硅酸或滑石。

组分 a) 与组分 b) 至 p) 的混合比可以在下列范围内变化：组分 a) 为 1 - 99%重量，组分 b) 至 p) 为 1 - 99%重量。如果使用组分 b) 至 p) 中的两种或多种的混合物，所给出的量为这些组分量的和。

在一优选的实施方案中，本发明使用微粉化的蜡。特别优选用粒

度分布 $d_{90} < 40\mu\text{m}$ 的超细粉末形式的聚烯烃蜡以及任选混入的助剂和添加剂。

按照本发明，特别优选使用聚烯烃蜡生产用于聚丙烯纤维的着色浓缩物。

用于制备聚烯烃蜡的金属茂催化剂是通式为 $M^I L_x$ 的手性或非手性过渡金属化合物。过渡金属化合物 $M^I L_x$ 包括至少一个中心金属原子 M^I ，至少有一个 π 配体例如环戊二烯基配体与其相连。另外，中心金属原子 M^I 可以连有取代基，例如卤素、烷基、烷氧基或芳基。 M^I 优选为元素周期表的主族 III、IV、V 或 VI 的元素，例如 Ti、Zr 或 Hf。环戊二烯基配体指的是未取代环戊二烯基和取代环戊二烯基例如甲基环戊二烯基、茚基、2-甲基茚基、2-甲基-4-苯基茚基、四氢茚基或八氢茚基。该 π 配体可以是桥接或非桥接的，在此可以是单或多重桥接，也可经环体系。术语“金属茂”也包括具有一个以上金属茂片断的化合物，称为多核金属茂。它们可以具有任何需要的取代形式和桥接变体。此类多核金属茂的各个金属茂片断相互之间可以相同和不同。此类多核金属茂的例子描述于例如 EP-A-632 063 中。

金属茂的一般结构通式的例子和其由助催化剂活化的例子特别是在 EP-A-571 882 中给出。

实施例：

按照 DGF-M-III 8 (57)，用转动粘度计测定下面所用的蜡的熔融粘度，按照 DGF-M-III 3 (75) (Deutsche Gesellschaft fuer Fettwissenschaft 标准) 测定滴点，按照 DIN 53479 测定密度。颜料在聚烯烃基质中分散的质量通过过滤指数定义，其定义如下：

$$D_F = (P_{\text{最大}} - P_0) / m_{\text{颜料}}$$

因此按照该定义，过滤指数示出了，基于所使用的颜料量，过滤一定量的已分散颜料使压力增加的程度，未分散或未充分分散颜料使过滤器“阻塞”的程度。

在实施例的颜料浓色体的生产中，用 Henschel FM10 混合器以

600-1 500 转/分钟（在室温下）混合通常 4-10 分钟，以使使用的组分统计分布。实际分散（通常在 iPP 基质中）在螺杆长度为 30-48D 的同向旋转双螺杆挤出机中进行，该挤出机操作温度分布为 30-230 °C（进料->模口）。转速为 100-550 转/分钟，通过量为 4-30kg/h。

下表示出了本发明的实施例和按照现有技术的对比实施例：

配料成分	1	2	3	4 (对比)	5 (对比)	6 对比
聚烯烃蜡	HBM418/2	HBM352/2	HBMC2-ox	Hiwax [®] 420	Luwx [®] A	AC629
制造商	Clariant	Clariant	Clariant	Mitsui	BASF	Allied Signal
类型	金属茂	金属茂	金属茂	齐格勒-PE	LD-PE	Ox. LD-PE
含量	30%(重量)	30%(重量)	30%(重量)	30%(重量)	30%(重量)	30%(重量)
颜料	30 % 颜料 蓝 15: 1	30 % 颜料 蓝 15: 1	30 % 颜料 蓝 15: 1	30 % 颜料 蓝 15: 1	30 % 颜料 蓝 15: 1	30 % 颜料 蓝 15: 1
聚烯烃	Escorene [®] LL6101	Escorene [®] LL6101	Escorene [®] LL6101	Escorene [®] LL6101	Escorene [®] LL6101	Escorene [®] LL6101
过滤指数	3.4	3.6	3.4	4.6	4.8	4.6