

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880016303.5

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101679692A

[22] 申请日 2008.3.20

[21] 申请号 200880016303.5

[30] 优先权

[32] 2007.3.23 [33] DE [31] 102007014620.7

[86] 国际申请 PCT/CH2008/000121 2008.3.20

[87] 国际公布 WO2008/116334 德 2008.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.16

[71] 申请人 英诺吉尔股份有限公司

地址 瑞士休伦堡

[72] 发明人 穆勒罗尔夫 英诺艾柏诺费德利可

[74] 专利代理机构 深圳市威世博知识产权代理事务所(普通合伙)
代理人 何青瓦 丁建春

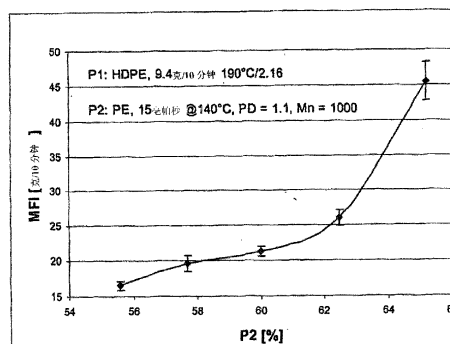
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

低粘度聚合物混合物

[57] 摘要

本发明涉及一种具有低粘度的聚合物混合物，其允许加工塑料材料的过程加速，而终产物的最终特性保持相同或得到改良。所述聚合物混合物是以添加剂的形式混入所述塑料材料中。本发明另外涉及此类适当聚合物混合物的制造以及其用途。



1. 一种基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：所述聚合物混合物
 - a) 包括至少一第一聚合物 P1，所述第一聚合物 P1 的分子量大于 20,000 克/摩尔，其中所述第一聚合物 P1 包括至少一具有至少 10 个单体单元 M1 的嵌段，
 - b) 包括至少一第二聚合物 P2，所述第二聚合物 P2 的粘度小于 10,000 毫帕秒以及包括至少一具有至少 10 个单体单元 M1 的嵌段，其中
 - c) 以所述第一聚合物 P1 与所述第二聚合物 P2 计，所述第二聚合物 P2 的比例在 40-85 重量%的范围内；以及
 - d) 所述聚合物混合物包括一定比例的不溶于所述聚合物混合物中的，以所述所述第一聚合物 P1 与所述第二聚合物 P2 计，所述微粒组分的比例小于 20 重量%。
2. 根据权利要求 1 所述的基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：在标准温度以及在 2.16 千克下，所述第一聚合物 P1 的熔体流动指数在每 10 分钟 0.01-100 克的范围内。
3. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：在比所述添加剂的熔点高 10°C 的温度以及 1.2 千克下，所述添加剂的熔体流动指数在每 10 分钟 0.5 到 400 克的范围内。
4. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：所述第一聚合物 P1 与所述第二聚合物 P2 的结晶温度的差小于 37°C，其中所述结晶温度是在 20°C/分钟的冷却速率下，通过 DSC 测量的起始温度。
5. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：在 20°C/分钟的加热速率下，所述添加剂的 DSC 峰值熔融温度比所述第一聚合物 P1 的 DSC 峰值熔融温度高至多 7°C。
6. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：所述添加剂的弹性模数大于 100 兆帕。
7. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：所述第一聚合物 P1 选自以下族群：PE，诸如 UHMWPE、HMWPE、HDPE、LDPE、LLDPE、VLDPE；PP，诸如等规 PP、间规 PP 或无规 PP；PE-PP 共聚物；PE 共聚物；PP-PE 共聚物；PP 共聚物；PVA；PVC；PC；PA；PU；ABS；PS。
8. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂，其特征在于：所述第二聚合物 P2 选自以下短链聚合物族群：PE、PE 共聚物、PE-PP 共聚物、PP、

PP 共聚物、PP-PE 共聚物、PVA、PVC、PC、PA、PU、ABS、PS、SAN、POM、CA、PMMA、PPE、PPS、PSO、PTFE、PET、PBT。

9. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂,其特征在在于:所述第一聚合物 P1 为聚烯烃并且所述第二聚合物 P2 为聚烯烃蜡。

10.根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂,其特征在在于:所述添加剂是通过挤出制成,其中至少一部分所述组分 P2 直到所述组分 P1 任选与一定比例的所述第二聚合物 P2 一起先至少部分塑化才馈入所述挤出机中。

11.根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂,其特征在在于:所述添加剂为粉末、丸粒或颗粒形式。

12.一种根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂的用途,其在塑料加工方法中用作添加剂以通过降低熔体粘度来使过程加速。

13.一种根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂的用途,其中所述添加剂是以 1 重量%到 20 重量%比例使用。

14.一种根据前述权利要求中任一权利要求所述的基于聚合物混合物的添加剂的用途,其用于加工热敏性和/或水解敏感性聚合物、具有热敏性添加剂的聚合物、填充聚合物、再循环塑料。

低粘度聚合物混合物

技术领域

本发明涉及具有低粘度的聚合物混合物，其允许加工塑料材料的过程加速，以致所述塑料材料产物的最终特性不会受到不利影响，而相反甚至得到改良。所述聚合物混合物是以添加剂的形式混入塑料材料中。本发明另外涉及此类适当聚合物混合物的制造以及其在塑料材料工业中的用途。

发明内容

在大部分情况下，都使用高粘度熔体来加工热塑性聚合物。使用称为润滑剂的各种添加剂皆可使得此熔体更易于加工。长期以来，一直使用脂肪酸衍生物，诸如脂肪酸酯或脂肪酸酰胺（例如芥酸酰胺（Erucamide）、洛多酰胺 OP（Loxamide OP））；金属皂类，诸如硬脂酸钙或单硬脂酸甘油酯（例如 Loxiol GMS 95）；或褐煤蜡（montan wax）（例如 Hostalub WE 40）。这些物质作为润滑剂而改良所述过程，但其在聚合物基质中不稳定、很难均匀分布，并且会迁移到表面，导致不合需要的表面效应。氟聚合物与聚硅氧烷（silicone）的表现类似，有可能利用 Dow Corning 公司的超高分子量聚硅氧烷实现迁移的改良。然而，这些聚硅氧烷价格昂贵并且会形成分离相。润滑剂的列表可见于例如 P. Dufton 的“Functional Additives for the Plastics Industry”，Rapra Industry Analysis Report Series, 1998。聚丙烯蜡以及聚乙烯蜡和 Fischer-Tropsch 蜡也用作改良过程的添加剂，但具体说来，在较高比例的这些蜡的存在下，无法实现与待加工的聚合物的足够均匀地混合，从而导致终产物的缺陷，因此尚不可能充分利用这些蜡的潜力。将此类蜡与聚合物混合的困难是由于两种聚合物的粘度相差数个数量级。粘度的差异越大以及低粘度组分的比例越高，那么将不同粘度的组分均质化越困难。由于随着蜡粘度的降低以及蜡比例的增加，过程加速的效应变大，所以对于混合机械存在特别高的要求。举例来说，适当的 PE 蜡在 140°C 下的粘度为 10 毫帕秒（mPas），而典型的射出成型 PE 在 140°C 下的粘度在 10,000-100,000 毫帕秒的范围内。因此，粘度的差异为 3 到 4 个数量级。典型的加工挤出机具有混合功能，足以充分分散母料，但在大部分情况下，其不足以充分地在聚合物熔体中均质化超过 1%到 2%的蜡，而这引起不均匀性，导致终产物的缺陷。

本发明解决了所述问题，即，一方面，使用与待加工的长链聚合物 P0 相容的短链聚合物 P2；并且另一方面，使用聚合物 P2 与长链聚合物 P1 的预混合物，其中短链聚

合物 P2 比例较高，聚合物 P1 与聚合物 P0 可混溶，并且具体说来，其至少部分与聚合物 P0 相容。如果一种聚合物的至少一部分采取的晶体结构与另一聚合物的至少一部分相同，或者如果两种聚合物至少部分可混溶，那么所述两种聚合物可相容。短链聚合物 P2 通过雏晶（crystallite）固定于终产物中，并且无法迁移；其并入聚合物 P1 的部分品格结构中，并且借助于终产物中结晶含量的增加，实际上有助于终产物弹性模数的增加。可以利用使粘度极为不同的聚合物均匀混合的适当过程来预混合聚合物 P1 与 P2，因为此过程与 P0 的加工分离。由于 P1 的比例，预混合物或添加剂则具有实质上高于 P2 的粘度，并且甚至在高达 10%的相对较大 P1 比例下，也可以使用典型加工挤出机毫不困难地与其它聚合物熔体一起均质化。

具体实施方式

本发明提供一种聚合物混合物形式的添加剂，其包括长链聚合物 P1 和短链聚合物 P2，此添加剂是以粉末或颗粒形式混入聚合物 P0 或含有 P0 的聚合物混合物 M0 中，以优化（尤其加速）P0 或 M0 的加工，由于所述添加剂，塑料材料产物的最终特性不会受到不利影响，而实际上得到改良。使用所述添加剂，可以最大程度地简单利用难以与长链聚合物均质化的短链聚合物，并且不会对各种聚合物加工过程产生任何损害。短链聚合物因其极低的粘度而有效，这意味着，其能降低聚合物熔体的高粘度，改良各种过程。举例来说，在射出成型中，循环时间通常可以降低 30%。在下文中，将描述根据本发明的添加剂以及其制造和用途。

所述添加剂包括长链聚合物 P1 和短链聚合物 P2，所述短链聚合物 P2 包括至少一个相同单体的嵌段，并且所述长链聚合物 P1 包括至少一个具有类似或更大长度的相同单体的嵌段。在这些条件下，短链聚合物 P2 有可能与长链聚合物 P1 相容，即雏晶可以包括 P2 以及 P1 的嵌段。

在此情况下，不应将长链聚合物 P1 简单地看作短链聚合物 P2 的载体，因此添加剂也不应看作母料。一方面，需要 P1 以便在各种聚合物加工过程中，可以简单方式将 P2 与 P0 均质化；并且另一方面，已发现 P0 + P1 + P2 的最终特性通常优于 P0 + P2 的特性，甚至当 P2 与 P0 充分均质化时也是如此。由此，P1 对于所述过程以及终产物都极为重要，有可能利用 P1 的目标选择获得对于最终特性的目标改性。

长链聚合物 P1

长链聚合物 P1 不但须与短链聚合物 P2 相容，还须具有足够高的粘度，以致与 P2 的混合物可以获得实质上高于 P1 的粘度。

P1 的重量平均分子量 (weight-average molecular weight) M_w 大于 20,000 克/摩尔。在优选实施例中, 此分子量大于 30,000, 优选大于 50,000, 更优选大于 70,000, 最优选大于 90,000。聚合物 P1 的分子量 M_w 的上限是由可塑性 (plasticisability) 决定, 并且小于 6,000,000。在优选实施例中, 此上限小于 5,000,000, 更优选小于 4,000,000, 最优选小于 3,000,000。

P1 的数量平均分子量 (number-average molecular weight) M_n 大于 20,000 克/摩尔。在优选实施例中, 此分子量大于 30,000, 优选大于 40,000, 更优选大于 50,000, 最优选大于 70,000。

然而, 因为熔体流动指数 (melt flow index, MFI) 更易于测量, 所以出于实用的目的, 以 MFI 替代分子量进行表征更为适宜。在标准温度下于 2.16 千克下所测量到的 P1 的 MFI 小于 100, 优选小于 50, 更优选小于 30, 最优选小于 15 克/10 分钟。P1 的 MFI 的下限大于 0.01, 优选大于 0.1, 更优选大于 0.3, 最优选大于 1 克/10 分钟。PE 和 PP 的标准温度为 190°C。对于其它聚合物, 所述温度比所述聚合物的典型熔点高约 20-40°C。

利用较高分子量和较低 MFI 的 P1, 与 P2 的混合物中需要较少量的所述 P1 来得到足够粘度; 而基于 P2, 添加剂浓度更高, 并且需要较少添加剂用于特定过程的优化, 即所述添加剂则更具成本效益。另一方面, P1 的分子量越高以及 MFI 越低, 则制造添加剂的难度以及成本越高, 因为 P1 与 P2 的粘度差增加。

聚合物 P1 大体上可以为任何聚合物。其可例如选自以下族群: 聚烯烃, 尤其单体具有 2 到 10 个碳原子的聚烯烃: PE, 尤其 UHMWPE、HMWPE、HDPE、LDPE、LLDPE、VLDPE; PP, 尤其等规 (isotactic) PP、间规 (syndiotactic) PP、无规 (atactic) PP; PE-PP 共聚物; PE 共聚物; PP-PE 共聚物; PP 共聚物; PVA; PVC; PC; PA; PU; ABS; PS; SAN; POM; CA; PMMA; PPE; PPS; PSO; PTFE; PET; PBT。根据市场规模, 聚烯烃, 尤其 PE 和 PP 是最重要的物质族群。P1 也可为来自同一种类的不同类型 (例如不同 PE 类型或不同 PP 类型) 的塑料材料的混合物。此外, 衍生自上述种类和类型的塑料材料的共聚物 (具有一定比例第二类单体) 和三元共聚物 (具有一定比例第二和第三类单体) 以及更为高级的共聚物 (具有 3 种以上单体类型) 是可能的, 所述其它单体可能无规和/或以嵌段形式排列。

在优选实施例中, 如果将与 P1 的主要单体相容并且共聚物比例小于 20 重量%, 优选小于 15 重量%, 更优选小于 10 重量%, 最优选小于 5 重量%的聚合物用于聚合物 P2, 则共聚物中其它单体的比例小于 40 重量%, 优选小于 20 重量%, 更优选小于 10 重量%。

最优选小于 5 重量%，其中聚合物 P1 与 P2 的共聚物部分的单体无需相同，但优选相同。

在优选实施例中，如果将与 P1 的主要单体相容并且共聚物比例小于 20 重量%，优选小于 15 重量%，更优选小于 10 重量%，最优选小于 5 重量%的聚合物用于聚合物 P2，则在其它单体也为烯烃（例如 PP-PE 和 PE-PP 共聚物）时，聚烯烃中所述其它单体的比例小于 50 重量%，优选小于 30 重量%，更优选小于 20 重量%，最优选小于 10 重量%，其中聚合物 P1 和 P2 的共聚物部分的单体无需相同，但优选相同。

在优选实施例中，聚合物 P1 至少部分结晶。结晶含量大于 3 重量%，优选大于 5 重量%，更优选大于 7 重量%，最优选大于 10 重量%，所述结晶含量是根据现有技术通过密度测量测定。

短链聚合物 P2

短链聚合物 P2 的粘度小于 10,000 毫帕秒。在优选实施例中，此粘度小于 5,000，优选小于 3,000，优选小于 1,000，优选小于 500，优选小于 200，更优选小于 160，最优选小于 100。此粘度越低，则对流动特性改良的影响越大。因此，聚合物 P2 的粘度也可能实质上小于 100 毫帕秒，例如为 50 毫帕秒或 10 毫帕秒。如果 P1 为部分结晶聚合物，并且 P1 和 P2 可以一起结晶，则 P2 的粘度下限大于 0.1 毫帕秒，优选大于 0.5 毫帕秒，更优选大于 1 毫帕秒，最优选大于 2 毫帕秒。具有所述下限的原因在于，如果 P2 的粘度过低，即分子量过低，那么终产物的最终特性会受到不利影响。

P2 的粘度是在比相关联长链聚合物 P1 的熔点高约 10°C 的温度下测量。此温度对于短链 PE 为 140-150°C，对于短链 PP 为 170-180°C。

如果 P1 不为部分结晶，并且 P1 与 P2 可能并未一起结晶，那么由于随着粘度的增加，聚合物 P2 变重并且迁移变少，所以 P2 的粘度下限（以毫帕秒为单位）大于 1，优选大于 3，更优选大于 6，最优选大于 10。

在优选实施例中，聚合物 P2 主要为线性，优选完全为线性，并且包括至少一个具有大于 10、优选大于 14、更优选大于 17、最优选大于 20 个相同单体单元 M2 的嵌段。在大多数情况下，P2 仅由单体单元 M2 组成。单体单元的定义通常很明确。对于 PE（短链 PE 和长链 PE），具有 2 个碳原子的单元可以理解为一个单体单元。

在线性聚合物 P2 中，如所预期的，粘度随着重量平均分子量 M_w 的增加而增加。然而，支化（branched）聚合物、尤其高度支化的聚合物的粘度值明显低于具有相同 M_w 的线性聚合物。由此，举例来说， M_w 为 4760 的 Baker Petrolight 公司的超支化聚乙烯 VY BAR 825 在 140°C 下具有约 18 毫帕秒的粘度，而具有相同 M_w 的线性聚乙烯具有约 300 毫帕秒的粘度。

因此，在另一优选实施例中，聚合物 P2 具有支化、尤其超支化结构，最优选呈球形。利用不迁移或仅略微迁移并且对韧性具有积极影响的比较重的聚合物 P2，则可能实现低熔体粘度。

在优选实施例中，聚合物 P2 的分子量分布具有小于 10、优选小于 5、更优选小于 3、最优选小于 2 的多分散性 PD (polydispersity, $PD=M_w/M_n$)。随着多分散性降低，过程加速和最终特性都将得到良好结果。因此，单分散 (monodisperse) 或 PD 接近 1 的实质上单分散分布尤为有益。利用 PD 约为 1.1 的短链 PE，获得极佳结果。

在优选实施例中，在 250℃ 下，聚合物 P2 的蒸汽压小于 100 毫巴 (mbar)，优选小于 30 毫巴，优选小于 10 毫巴，优选小于 1 毫巴，更优选小于 0.1 毫巴，最优选小于 0.01 毫巴。这确保当处理和加工含有聚合物 P2 的熔体时，可以在不将聚合物 P2 从熔体中排出的情况下施加真空。

短链聚合物 P2 大体上可以为任何聚合物，并且例如选自以下短链聚合物族群：短链 PE、PE 共聚物、PE-PP 共聚物、PP、PP 共聚物、PP-PE 共聚物、PVA、PVC、PC、PA、PU、ABS、PS、SAN、POM、CA、PMMA、PPE、PPS、PSO、PTFE、PET、PBT。

这些聚合物都是例如由相应长链聚合物降解 (例如，在热或金属催化剂作用下) 制成，或者在开始即以短链形式合成，现有技术中的各种聚合系统可用于此目的。短链聚合物 P2 也可以为来自同一类塑料材料的各种类型 P2 (例如不同类型 PE 蜡) 的混合物。

市面上有多种短链 PE 供选择，并且其可例如选自以下族群：正烷烃 C_nH_{2n+2} ；异烷烃 C_n ；环烷烃 C_nH_{2n} ；聚乙烯蜡；矿物来源的石蜡和固体石蜡 (paraffin wax)，诸如粗晶石蜡、中间石蜡或微晶石蜡，脆性、延展性、弹性或可塑性微晶石蜡；合成来源的石蜡和固体石蜡。优选 PE 蜡、Fischer-Tropsch 蜡和超支化聚烯烃。

优选的 PE 和 PP 蜡是通过聚合法合成得到，所述聚合法例如齐格勒-纳塔聚合 (Ziegler Natta polymerisation)、飞利浦聚合 (Phillipps polymerisation) (氧化铬催化剂)、自由基聚合或金属茂聚合 (metallozene polymerisation)，特别优选金属茂聚合。

聚合物 P1 与 P2 的混合物

为了使短链聚合物能够有利地影响加工特性和最终特性，聚合物 P1 与 P2 须可相容。在此情况下，相容性意味着 P1 具有至少一个具大于 10 个单体单元 M1 的嵌段，并且 P2 具有至少一个具大于 10 个单体单元 M2 的嵌段，其中 M1 与 M2 相同。如果 P1 为部分结晶聚合物，那么 P1 与 P2 之间的相容性意味着这两种聚合物可以一起结晶。如果聚合物 P2 与 P1 一起整合到晶中，那么其迁移能得到阻止，并且可以对机械特性产生有利作用。如果 P2 为高度支化和超支化或球形短链聚合物形式，那么 P1 与 P2 一起结晶实

实际上并非相容性所必需，并且较高分子量的球形聚合物能阻止迁移。如果聚合物 P1 完全或主要为非晶形，那么还可以任选使用具有较高分子量的 P2 来阻止迁移。在此情况下，相容性条件还应考虑到 P1 与 P2 的充分混溶性。

图 1 绘示在 140°C 和 1.2 千克下长链聚合物 P1 与短链聚合物 P2 的混合物随 P2 比例变化的熔体流动指数 (MFI)。对于由 P1 与 P2 组成的添加剂，应将尽可能高比例的 P2 与尽可能高粘度的 P1 与 P2 的混合物组合，以使所述添加剂对于过程加速尽可能有效并易于进入待加工的聚合物 P0。MFI 与粘度大致上呈反比例变化。因此，最高可能比例的 P2 的最大可能粘度对应于最高可能比例的 P2 的最低可能 MFI。从图 1 可看出，在高于 P2 = 62% 时，MFI 急剧增加。因此，最适宜的对象集在此 P2 的范围内。低于 62%，P1 与 P2 混合物的 MFI 和粘度在 P1 的 MFI 和粘度的范围内，而超过此点，那么所述混合物的 MFI 和粘度接近于 P2 的相应值。

在图 1 的实例中，两个范围之间的转变发生于 62% 比例的 P2 处。如果使用具有较低 MFI 的 P1，那么 P2 的最佳比例变换成较大值，且反之亦然。此外，应注意，不仅由此行为决定最佳比例，而且加工 P1 和 P2 的参数都设置特定条件，例如，随着 P1 的 MFI 降低，P1 和 P2 的均质化变得更为困难，尤其如果是在经济上可接受的生产量下这更将会发生。

以聚合物 P2 与聚合物 P1 计，聚合物 P2 的比例一般大于 40 重量%，优选大于 43 重量%，更优选大于 45 重量%，最优选大于 48 重量%，并且小于 85 重量%，优选小于 83 重量%，更优选小于 81 重量%，最优选小于 78 重量%。

在优选实施例 1 中，此比例的上限小于 H，优选小于 G，更优选小于 F，最优选小于 E。

在优选实施例 2 中，此比例的下限大于 A，优选大于 B，更优选大于 C，最优选大于 D。

A 到 H 的值视聚合物 P1 的 MFI 而定，并且多个 MFI 值提供于表 1 中。未提供的 MFI 的限值是通过线性内插法或外推法获得。

| P1 的 MFI | A | B | C | D | E | F | G | H |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| [克/10 分钟] | | | | | | | | |
| 0.1 | 48 | 53 | 56 | 59 | 78 | 81 | 83 | 85 |
| 1 | 45 | 49 | 53 | 57 | 74 | 78 | 82 | 85 |
| 10 | 40 | 45 | 50 | 55 | 70 | 75 | 80 | 85 |
| 20 | 40 | 44 | 48 | 54 | 69 | 74 | 79 | 83 |
| 50 | 40 | 43 | 47 | 53 | 68 | 73 | 78 | 80 |

表 1

添加剂的 MFI 为在待加工的聚合物熔体中将所述添加剂简单均质化的决定因素。由于在聚烯烃的常用条件下, 添加剂的 MFI 因液体过稀而无法在 190°C 和 2.16 千克下进行灵敏测量, 所以在比所述熔点高约 10°C 的温度 (对于 PE 为 140°C 以及对于 PP 为 170°C) 下, 以及在 1.2 千克较低重量下测量添加剂的 MFI。在这些条件下, 添加剂的 MFI 在 0.5 到 400 克/10 分钟的范围内。

在优选实施例中, 添加剂 MFI 的下限大于 1 克/10 分钟, 优选大于 2 克/10 分钟, 更优选大于 4 克/10 分钟, 最优选大于 8 克/10 分钟。

在优选实施例中, 添加剂 MFI 的上限小于 300 克/10 分钟, 优选小于 200 克/10 分钟, 更优选小于 100 克/10 分钟, 最优选小于 60 克/10 分钟。

关于短链聚合物 P2 的 MFI 须考虑 0.5 到 400 克/10 分钟的指定范围。尽管由于 P2 的粘度较低, 无法根据实验测量此 MFI, 但根据具有一定平均分子量的 PE 的分子量与 MFI 之间的关系外推可以得出在 190°C 和 2.16 千克下典型 P2 的 MFI 为约 20,000 克/10 分钟左右。在 0.5 到 400 克/10 分钟范围内的 MFI 对应于平均分子量 Mw 在 60,000 到 150,000 范围内的聚乙烯, 并且这为具有一定平均分子量的聚乙烯所特有的。通过与 P1 组合, 短链聚合物 P2 由此有效“转化成具有一定平均分子量的聚合物”。当考虑粘度时, 差异甚至更大。P2 的典型粘度值为 10 毫帕秒, 而添加剂的典型粘度值为约 10,000 毫帕秒。这很明显, 添加剂的粘度可为 P2 的粘度的约 1000 倍, 以便使添加剂能简单而完全地在聚合物熔体中均质化。

在优选实施例中, 聚合物 P1 与聚合物 P2 的结晶温度差小于 37°C, 这些结晶温度是在 20°C/分钟冷却速率下, 通过 DSC 测量的起始温度。在优选实施例中, 所述结晶温度差小于 30°C, 优选小于 20°C, 更优选小于 15°C, 最优选小于 10°C。另外, P1 的结晶温度优选高于 P2 的结晶温度。

这一条件确保 P1 与 P2 至少部分一起结晶, 并且当使用添加剂时, P1 与 P2 的混合物中这两种组分至少部分同时熔融, 意味着与 P2 相比, 此熔体具有所需的增加的粘度, 并且这使得可有效地均质化。如果不满足所述条件, 那么添加剂中的组分 P2 会过早熔融, 导致与当仅使用 P2 时所发生的类似的问题 (即, 终产物的不均匀性)。

已经发现添加剂的熔点是在 20°C/分钟的加热速率下测量的 DSC 峰值温度 (如果出现多个熔融峰, 那么其为相关最高温度熔融峰), 这一点极为重要。

在优选应用中, 所述添加剂的熔点比 P1 的 (最高) 熔点高不到 7°C, 优选不到 5°C, 更优选不到 3°C, 最优选不到 2°C, 或者比 P1 的 (最高) 熔点低超过 0°C, 优选超过 3

°C，更优选超过 5°C，最优选超过 7°C。在所述应用中，这将促进添加剂的熔融。由于添加剂具有极高结晶度，所以其极硬，因此在与聚合物 P0 一起塑化期间，主要得以加热并通过热转移熔融，而非通过引入机械能进行。如果熔点过高，那么塑化变得更难，并且尚未熔融的添加剂粒子有可能会存在于聚合物 P0 熔体中，以致添加剂的所需作用不会出现或仅在塑化增加后出现，使得所述过程变慢并且消耗更多能量，达到相反目的。表 2 展现添加剂的熔点 Tm 对 P2 熔点的影响的实例，与 P1 相比较，添加剂的熔点有可能降低多达 15°C。在用于塑化聚合物 P0 的情况下，通过使添加剂熔点尽可能低，引起塑化能量和时间的减少，从而获得额外加速。

| P2 的 Tm | P1 的 Tm | 具有 60% P2 的 P1 + P2 的 Tm |
|---------|---------|--------------------------|
| °C | °C | °C |
| 130 | 140 | 140 |
| 114 | 140 | 129 |
| 81 | 140 | 125 |

表 2

由于主要归因于结晶极佳的短链聚合物 P2 的比例较高，使得添加剂具有高结晶含量，所以添加剂很硬并且相对较脆。

添加剂的高弹性模数反映了添加剂的质量，并且所述弹性模数大于 100 兆帕，优选大于 200 兆帕，更优选大于 300 兆帕且最优选大于 400 兆帕。测量为断裂伸长率 (elongation at break) 的脆度 (以%表示) 反映添加剂的质量，并且所述脆度小于 100，优选小于 60，更优选小于 40，最优选小于 20。

添加剂类型：

| 添加剂类型 | | 待加工的聚合物 |
|-----------|-------------|--|
| 聚合物 P1 | 聚合物 P2 | 聚合物 P0 |
| HDPE | PE 蜡 | HDPE、HMWPE、LDPE、LLDPE、VLDPE、PP-PE 和 PE-PP 共聚物、PE 共聚物 |
| HMWPE | | |
| UHMWPE | | |
| LDPE | | |
| LLDPE | | |
| VLDPE | | |
| PE-PP 共聚物 | | |
| PE 共聚物 | | |
| 等规 PP | 等规 PP 蜡 | 等规、间规或无规 PP |
| 间规 PP | 间规 PP 蜡 | 间规、等规或无规 PP |
| 无规 PP | 无规、间规或等规 PP | 无规、等规或间规 PP |

| | | |
|-----------|------------------|--|
| | 蜡 | |
| PP-PE 共聚物 | 等规或间规 PP 蜡或 PE 蜡 | HDPE、HMWPE、LDPE、LLDPE、VLDPE、PP-PE 共聚物、PE 共聚物 |
| PP 共聚物 | 等规或间规 PP 蜡或共聚物蜡 | 等规、间规或无规 PP |
| PVA | PVA 蜡 | PVA |
| PVC | PVC 蜡 | PVC |
| PC | PC 蜡 | PC |
| PA | PA 蜡 | PA |
| PU | PU 蜡 | PU |
| ABS | ABS、PS、丙烯腈或丁二烯蜡 | ABS |
| PS | PS 蜡 | PS |

表 3

表 3 展现用于各种聚合物和聚合物系统的多种添加剂类型。在此情况中的术语蜡在各情况下都是指具有相对较低粘度的适当短链、主要呈线性的聚合物，或者高度支化、优选球形的聚合物。此列表不应视为限制，而是打算借助实例详细说明关于可允许的添加剂的原理。形成添加剂的聚合物 P1 与 P2 的组合的潜在原理已描述为 P1 与 P2 的相容性、P1 与 P2 的至少部分结晶性、P1 的 MFI 以及 P1 与 P2 混合物的 MFI、P2 的粘度、P1 与 P2 结晶温度差，以及添加剂与 P1 的熔融温度差。如果保持这些条件，那么在加工聚合物 P0 时使用添加剂，有可能极大加速所述过程。这是添加剂的主要目的。此外，以此方式制成的产物的最终特性相比在无添加剂情况下获得的类似产物有所改良。这些改良是 P1、P2 与 P0 的各种组合所特有的，并且也视形成终产物的 P0 以及添加剂的加工参数而定。在本文中起重要作用的机制如下。可结晶聚合物 P2 得到弹性模数相等或有所增加、屈服点增加 (yield point) 或相等以及断裂伸长率或韧性略有降低或相等 (这大体上是真实的，但通过利用添加剂优化所述过程，即由于冻结应力的降低，也可改良韧性) 的终产物。此外，添加剂中的聚合物 P1 还影响终产物的特性。举例来说，如果 P1 为 HDPE 并且 P0 为 LDPE，那么终产物的弹性模数和屈服点增加，而断裂伸长率略有降低，LDPE 因 P1 和 P2 而朝向 HDPE 的方向略有改变。如果需要此改良，那么使用适当添加剂。如果想要使最终特性朝指定方向不太显著地改变，那么指示使用以 LDPE 为 P1 的添加剂。如果想要保持最终特性不改变或甚至朝相反方向改变，那么可以使用以 LLDPE 或 VLDPE 作为 P1 的添加剂。对于 P2 的最终特性的影响可由于此类 P1 而得到补偿或甚至逆转。如果例如在以射出成型 HDPE 作为 P0 的情况下，使用以 LLDPE 或 VLDPE 作为 P1 的此类添加剂，那么可以明显改良终产物的韧性，弹性模数和屈服点大

致保持相同,这是因为 P1 与 P2 在此方面相互抵偿。如果当加工 HDPE 时,使用 HMWPE 作为 P1 的添加剂,那么弹性模数、屈服点和韧性都会增加。这些实例表明可以利用各种 P1、P2 和 P0 组合来实现的机制。这些机制可以从这些实例中概括,并由所属领域技术人员应用于具体情形。而用作加工助剂和过程加速剂的常规添加剂在此方面具有较差的作用,而且一般会减损最终特性,根据本发明的添加剂不仅因过程加速而具有极大益处,而且还因在具体情况下选择最佳添加剂而提供对于最终特性的有目的以及有益的改良。

大体上,添加剂除聚合物 P1 和 P2 外,还包括其它物质,诸如也具有过程加速作用的其它物质,因此根据本发明的添加剂的潜在原理可以与其它类似作用组合。正如聚合物 P2 易于借助添加剂在聚合物熔体中均质化,其它过程加速物质也易于使用添加剂而在聚合物熔体中均质化。关于上述过程加速物质,在本文中应参考现有技术;它们是以低于常规的比例使用,因此其固有的缺点不会出现,而仍能有助于过程加速。具体实例包含:润滑剂,诸如脂肪酸及其衍生物;蜡;以及偶联剂,诸如钛和锆络合物,尤其单烷氧基钛酸酯和锆酸酯。

将亲核试剂混入根据本发明的添加剂中是极为有利的,因为这会使结晶加速。亲核试剂的多种选择揭露于现有技术中;以一定方式选择亲核试剂的计量,以致当使用 5% 添加剂时,其含有的亲核试剂足以在终产物中达到制造商所推荐的浓度。如果在再循环领域中使用根据本发明的添加剂,那么添加用于聚合物的各种添加剂变得尤为有利,例如热和 UV 稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、抗静电剂、抗微生物剂以及链延长催化剂。

有关各种润滑剂、添加剂和亲核试剂的列表,参看现有技术,尤其"Functional Additives for the Plastics Industry", P. Dufton, Rapra Industry Analysis Report Series, 1998; "Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives", J. Hubball, Boca Raton, CRC Press 2008; "Plastics additives: advanced industrial analysis", J.C.J. Bart, IOS Press, 2006; "Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods", D.O. Hummel, Springer 2002; 以及"Handbook of Polyolefins", C. Vasile, Marcel Dekker, 2000。

另一组可添加到根据本发明的添加剂中的物质为甚至在聚合物熔体中仍保持微粒形式(即不溶于聚合物 P1 和 P2 中)的微粒物质,诸如滑石、碳黑或颜料。这些物质可以与添加剂一起简单地引入聚合物 P0 中,并分散;然而,由于其实质上降低粘度,所以以 P1 与 P2 计,所述物质的比例小于 20 重量%,优选小于 10 重量%,更优选小于 5 重量%,最优选小于 1 重量%。如果过程加速为主要目标,那么添加剂中完全省略此类物质。

优势

在聚合物熔体的各种加工过程中使用根据本发明的添加剂的优势是由于所述添加剂与聚合物熔体均质化良好，且因此一方面，短链聚合物降低聚合物熔体的粘度（减少内摩擦），而另一方面在表面上产生润滑作用（减少外摩擦）。这使得生产力明显增加：较高生产量、较短加工时间、较短循环时间成为可能。另一最优化之处是源于模具处堆积物的减少或消除。由于扭矩可降低 10 到 30%，并且腔室温度降低 10°C 到 40°C，所以也引起能量节约。然而，熔体温度降低 10°C 到 40°C 也使得可温和地加工。由此，可以较为温和地加工热敏性聚合物，或者可以添加更少量热敏性添加剂（诸如稳定剂），而由于此类添加剂一般较贵，所以这又可引起节约。

射出成型期间可能出现的糊斑（burn mark）也会减少或消除。添加剂的另一有利应用在于填充聚合物（filled polymer）。填充剂可以为例如滑石、矿石、纤维、碳、木材等，并且这些填充剂都能增加粘度，而这对富含填充剂的聚合物的可加工性不利。在此情况下，使用添加剂也使得可更简单并且更快速地进行加工，经添加剂改良的聚合物熔体的润湿特征也起到作用。此外，有可能更大量填充，并且也可以对诸如木材和天然纤维等热敏性填充剂进行加工。在再循环领域中使用所述添加剂尤为有益，尤其在制造再研磨物料时更是如此。由于待要再循环的聚合物通常相对难以塑化，即具有比天然聚合物高的熔体粘度，所以根据本发明的添加剂在此领域特别有益。

所述添加剂可以大体上有利地用于所有塑料材料加工过程中，例如射出成型、吹塑（blow moulding）、旋转成型（rotomoulding）、薄膜吹塑（film blowing）、压延（calendering）、处理（working up），尤其当制造聚合物掺合物和母料时，以及当挤出薄膜和型材（profile）时，在所有情况下都能实现生产力的增加和/或能量消耗的降低。然而，有益程度视过程和装置而定。当加工聚合物 P0 时，在使用 5% 添加剂的情况下，就生产量来说，通常会获得大于 3%、优选大于 5%，更优选为 7%、最优选大于 10% 的过程加速。生产力一般会增加 10% 到 30%，根据个别情况，会得到更好或更差的结果。当使用 5% 添加剂时，在射出成型领域中，过程加速极佳，对于所述领域来说，过程加速通常在 15% 到 35% 范围内。

如利用不同过程以及通过多种塑料材料加工器制造的产物进行的测试一再证实，在所述添加剂存在下加工的材料最终特性未受到不利影响，而实际上略有改良。在相对较高比例添加剂的存在下，弹性模数和屈服点因结晶度的增加而得到改良，而由于较低的质量温度（mass temperature）和较佳的流动特征引起较低的冻结应力和较少变形，所以韧性实际上略有增加。

实际上，添加剂是以粉末、丸粒或颗粒形式使用。如果欲加工的聚合物 P0 为粉末形式，那么优选使用粉末形式的添加剂，并且如果欲加工的聚合物 P0 为丸粒或颗粒形式，那么优选使用丸粒或颗粒形式的添加剂，因为类似的形式更易于均匀混合在一起。

实际上，添加剂通常是以 1 到 20%、优选 1.5 到 15%、更优选 2 到 12%的比例使用。

方法

可使用具有分配以及分散作用的任何所需连续或不连续混合方法来制造所述添加剂。

有利地使用挤出机，尤其双螺杆挤出机。在此情况下，在挤出机第一部分中塑化长链聚合物 P1，此后引入粉末或颗粒形式的短链聚合物 P2，并且与热的聚合物 P1 熔体接触并在机械能影响下熔融。随后，在具有捏合块的混合段进行均质化，随后任选经由模具排空和挤出（图 2）。

其它变体涉及将聚合物 P1 与一定比例的聚合物 P2 一起引入挤出机中，将此混合物塑化和均质化，然后再引入聚合物 P2；这对于极高比例聚合物 P2 和/或当使用低 MFI 的聚合物 P1 时特别有益。最后，可能进行聚合物 P2 的分部分送料，P2 是分多个阶段送入挤出机的不同部分中（图 3）。

实例

实例 1

使用反向旋转紧密啮合的 Collin 挤出机 ZK 50/12D(其为 12L/D 并且 D 为 50 毫米)，制造 P1 为 HDPE 并且 P2 为 PE 蜡的混合物，所述 PE 蜡为分子量为约 1000 克/摩尔并且粘度在 150°C 下为约 10 帕秒的短链 PE。P2 的比例在 40 到 65%范围内变化。生产量为 12 千克/小时，并且螺杆速率为每分钟 120 转。腔室温度为 35/170/170/160/150°C（模具）。由于此为小型挤出机并且可用长混合部分，所以可以将 HDPE（颗粒形式）和 PE 蜡（粉末形式）一起引入，随后将其熔融并充分混合。将低粘度混合物以拉丝形式挤出，并在约 35°C 的水浴中立即冷却，随后造粒。此后，将以此方式获得的添加剂混入各种塑料材料加工过程中，并测试其作用。当使用以待加工的聚合物 P0 计 3 到 10%量的所述混合物作为添加剂时，利用射出成型法，循环时间可以降低例如多达 35%。

确信甚至更大的循环时间的降低本来是可能的。一般说来，现代射出成型机使得较高比例的此潜力能够实现，但发现，当设计所述机器时，并未考虑所述极短循环时间的可能性。甚至最新的射出成型机因过慢而无法充分利用添加剂的潜力。尽管先前对于待加工的聚合物设置极限，而现在利用添加剂对所述机器也要设置极限。这意外地表明所述添加剂开创了新的天地。当设计这些机器时，没预期到有可能以添加剂可能达到的方

式使聚合物的加工加速。甚至当利用现有机器无法完全利用所述添加剂的潜力时，利用这些机器可能达到的加速仍很显著并且具有重要的经济利益。

实例 2

使用紧密啮合同向旋转双螺杆挤出机来大量制造添加剂。对于处理聚合物混合物来说，此为经济上有利的机器。HDPE 用作 P1，并且 DSC 熔融峰为 114°C 以及粘度在 150 °C 下为约 10 帕秒的 PE 蜡用作 P2。以 P1 + P2 计，P2 的比例为 60%。

外螺杆直径为 62 毫米，并且挤出机具有 32 L/D 的长度。所需腔室温度设置如下：中性/200/200/200/180/200/180/160。在挤出机后，依次安装有熔体过滤器，以及具有 17 个直径约为 5 毫米的孔的平板模 (sheet die)。在 35°C 水浴中冷却挤出的拉丝。通过简单的拉丝造粒法 (strand granulation method) 造粒。

选择螺杆配置如下：短送料区，其具有常规序列的具约 6L/D 的输送元件，随后为适当捏合块以及进入所述过程中的多达 21L/D 的返回式输送元件 (return conveying element)；接着为短送料区；随后为通过适当混合元件的均质化部分。螺杆设计为将熔体从 29L/D 的加工长度中排出。

以一定方式配置挤出机，以致能将最大比例的能量输入经由螺杆机械地引入产物中。这是能实现工业上有益的生产量的唯一方式。

当 P2 熔融后，其具有极低粘度，而且展现强润滑作用，而这实质上使经由螺杆的能量输入降低。如果同时引入 HDPE 和 PE 蜡，那么 PE 蜡将首先熔融。当仅较小比例的蜡熔融时，挤出机在一个位置很难机械地熔融 HDPE。HDPE 只能利用腔室通过简单的热对流熔融。由于约 25 千克/小时的可能的极低生产量，所以这一方法效率极低。

通过分开送料 (split-feeding)，HDPE 可以在第一步骤中经机械能输入熔融，并且有效加热到高于熔体温度；参看图 2。随后使用侧向送料器 (side feeder) 添加 PE 蜡。通过冷 PE 蜡来冷却热 HDPE 熔体。一方面，PE 熔体的温度须足够高以当冷却时所述 HDPE 熔体不会冻结，而另一方面，能量是通过对流引入其它腔室中。此外，冷却 HDPE 熔体会增加其粘度，并且这又将促进机械能输入。利用此程序，可以实现高达 300 千克/小时的生产量，即，是利用同时引入两种组分的常规程序所能达到的生产量的数倍。

通过体积计量以恒定速率将 HDPE 引入外壳 1。最初使用体积计量单元将 PE 蜡引入侧向送料器中。蜡的比例为总生产量的 60%。侧向送料器推动 PE 蜡进入挤出机中。将侧向送料器冷却，以致所述蜡无法熔融，仍保留在侧向送料器中，这将另外损失其输送能力。此后，将蜡熔融并将其与 PE 熔体在所述工艺的剩余长度中均质化。利用分开送料，在所述配置下，可以实现多达 300 千克/小时的生产量。在无此程序的情况下，生

产量为约 25 千克/小时。当然，通过进一步优化，所实现的生产量甚至会增加更多。

就在挤出机后以及仍在挤出模具之前，安装有熔体过滤单元。除滤出外来物质的实际功能外，它还具有一个益处，即可以增加熔体压力并由此能更好地将熔体均质化，而这在较高生产量下极为重要。

所述拉丝均匀而均一地留在模具中，并且能通过冷水极为容易地拉出。冷却的拉丝易于利用常规工业造粒单元造粒成丸粒。重要的是，拉丝在引入造粒机中之前的温度不应过冷（否则所述拉丝较脆）或过热（所述拉丝塑性和粘着性会过大）。

发现所述拉丝有时会含有气泡。为此，利用脱气站执行另一测试，参看图 2。甚至可以利用较低负压消除气泡。

实例 3

利用实例 2 中所述的分开馈料法，在适当配置下，可以避免作为限制因素的加热室性能（实例 1）。出于此目的，主要通过螺杆产生能量输入，并且这意味着机械能输入或混合潜力变为限制因素，从而确保高度经济的程序。在前一情况下，可以通过延长 HDPE 熔融区向上移动所述限制；在后一情况下，可以延长均质化区。改良均质化性能的另一选择为级联方法，其中将蜡分两个阶段引入；参看图 3。

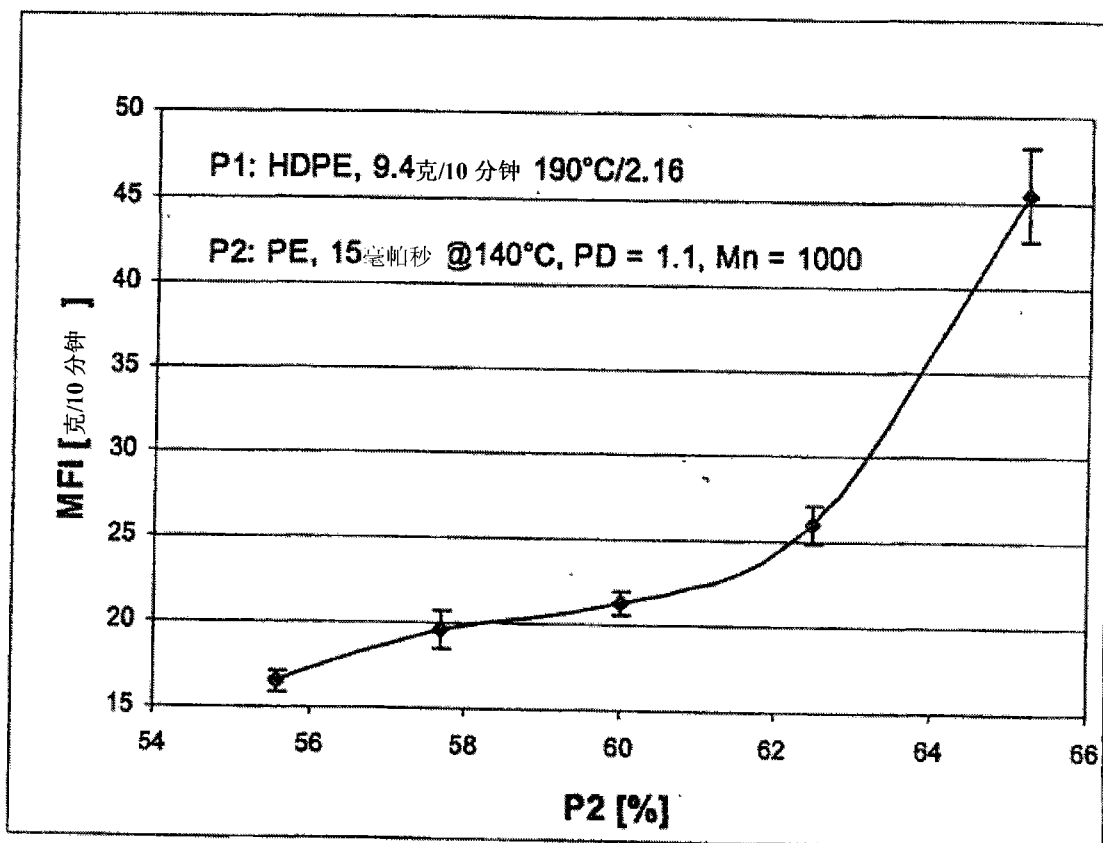


图 1

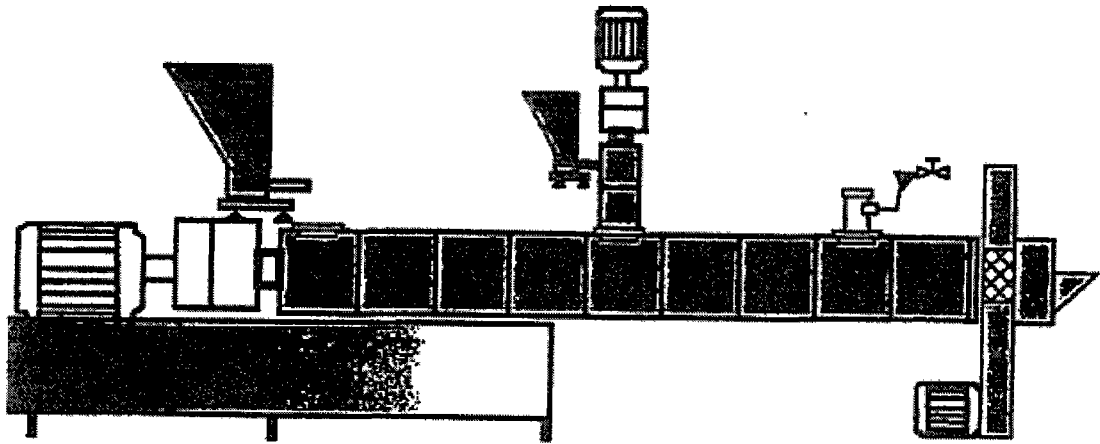


图 2

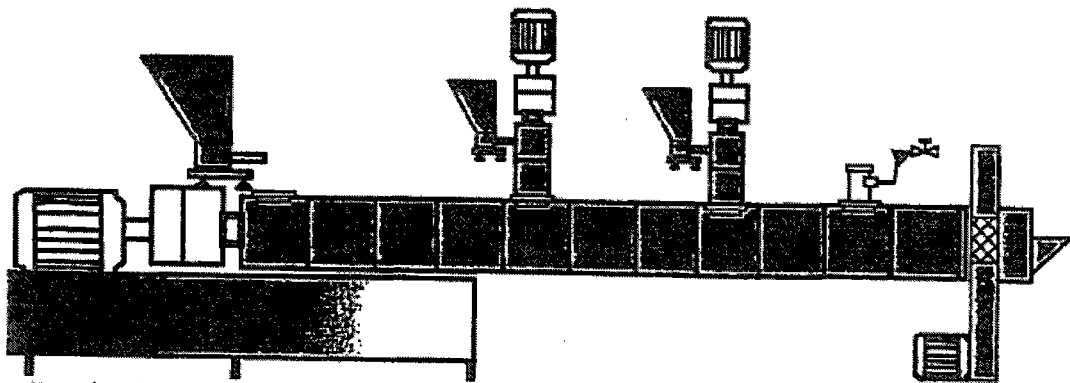


图 3