



(10) 申请公布号 CN 104892977 A

(43) 申请公布日 2015.09.09

C08L 23/12(2006.01)

(22) 申请日 2007.02.05

(30) 优先权数据

11/349,021 2006.02.07 US

(62) 分案原申请数据

200780012633.2 2007.02.05

(71) 申请人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

(72)发明人 托德.D. 丹尼尔森

珍妮弗·罗克伍德 内森·A. 梅尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C08K 5/1565(2006.01)

C08K 5/527(2006.01)

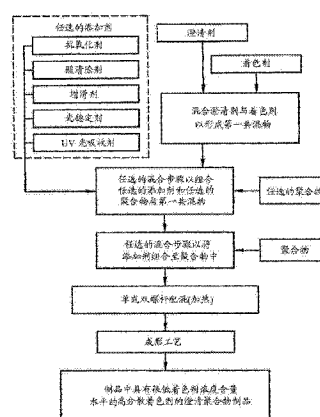
C08K 3/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页 附图4页

用于制备澄清制品的组合物和方法

(57) 摘要

可制造具有对消费者高度视觉吸引力的热塑性塑料制品。在该热塑性塑料制品中,可使用澄清剂作为添加剂以制成高澄清制品。可将着色剂与澄清剂混合以形成第一共混物,然后可以非常低含量来应用该第一共混物以形成澄清聚合物制品。在聚烯烃如聚丙烯中,利用非常低含量的着色剂可能实现可观察到的视觉益处。炭黑为可在聚丙烯中提供这样的可观察益处的颜料。



1. 一种组合物,其包含:
 - (a) 澄清剂,及
 - (b) 水不溶性着色剂,所述水不溶性着色剂包含至少一种颜料;所述组合物所包含的着色剂与澄清剂之比为约 50 ~ 10000 份比约 1 百万份。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述澄清剂包含取代的或未取代的二亚苄基山梨糖醇化合物。
3. 通过混合权利要求 1 的组合物与聚丙烯而形成的澄清聚丙烯树脂组合物,所述树脂组合物中着色剂的浓度小于总树脂组合物的约 5ppm。
4. 权利要求 3 的树脂组合物,其中所述树脂组合物又包含所述澄清剂的浓度为总树脂组合物的约 500 ~ 5000ppm。
5. 利用权利要求 3 的树脂组合物形成的制品。
6. 利用权利要求 4 的组合物形成的制品。
7. 权利要求 1 的组合物,其中所述水不溶性着色剂为黑色着色剂。
8. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物在色彩上基本上是白色,且由至少 85 的 L*值所定义。
9. 通过混合权利要求 1 的组合物与聚烯烃而制备的母料组合物,其中所述母料组合物包含的澄清剂占所述母料组合物的约 1 ~ 40% 重量。
10. 权利要求 1 的组合物,其中着色剂与澄清剂之比进一步定义为包括比例约 200 ~ 5000 份着色剂比 1 百万份澄清剂。
11. 权利要求 1 的组合物,其中所述着色剂又包含热塑性粘合剂。
12. 权利要求 1 的组合物,其中所述着色剂包含炭黑。
13. 一种通过形成第一共混物的方法制备的高度澄清基本无色的聚丙烯制品,所述第一共混物包含澄清剂和着色剂,其中所述第一共混物以连续步骤分散于聚丙烯中,所述着色剂还包含至少一种颜料,所述制品中提供的所述着色剂的浓度为所述制品的 0.25 ~ 5ppm。
14. 一种着色剂添加剂前体组合物,其包含:
 - (a) 澄清剂;和
 - (b) 水不溶性着色剂,所述水不溶性着色剂包含至少一种颜料,所述组合物所包含的着色剂与澄清剂之比为约 50 ~ 10000 份比 1 百万份;以及
 - (c) 至少一种其它添加剂,所述其它添加剂选自下组:抗氧化剂、酸清除剂、爽滑剂、光稳定剂、光学增白剂和 UV 光吸收剂。
15. 权利要求 14 的着色剂添加剂前体组合物,所述着色剂至少包含炭黑。
16. 权利要求 15 的组合物,其中所述聚合物为聚丙烯。
17. 权利要求 14 的组合物,其中所述澄清剂包括二亚苄基山梨糖醇或者其衍生物。
18. 权利要求 14 的组合物,其中所述水不溶性着色剂为黑色着色剂。
19. 一种制备具有高度分散的着色剂的澄清热塑性树脂的方法,所述方法包括:
 - (a) 提供澄清剂,
 - (b) 提供着色剂,所述着色剂其内具有至少一种颜料,
 - (c) 混合所述澄清剂与所述着色剂从而形成第一共混物,

(d) 混合所述第一共混物与聚合物从而形成配混的树脂组合物。

20. 一种具有高度分散的着色剂的澄清热塑性塑料制品,其包含按照权利要求 19 制备的树脂。

用于制备澄清制品的组合物和方法

[0001] 本申请是申请日为 2007 年 2 月 5 日、申请号为 200780012633.2、发明名称“用于制备澄清制品的组合物和方法”的专利申请的分案申请。

[0002] 发明背景

[0003] 通过在聚合物如聚丙烯中添加澄清剂,可将该聚合物制成具有降低的雾度(haze)的制品。一般通过将澄清剂(clarifying agent)添加至聚合物中而使固体塑料制品如食品贮藏容器、家用塑料产品等澄清(clear)。一般将澄清剂作为“添加剂组合包(additive package)”预混物的一部分添加至聚合物中,该“添加剂组合包”预混物除了包括澄清剂之外还可包括下述物质中的一种或多种:抗氧化剂、酸清除剂(acid scavenger)、爽滑剂(slip agent)、光稳定剂、光学增白剂和 UV 光吸收剂。

[0004] 现参考图 1,在澄清剂的常规用途中,可将各种通常的塑料添加剂与澄清剂组合。然后,可对所得的混合物进行低强度或高强度地混合。添加聚合物,然后混合所得的批料,再通过热配混(heat compounding)以形成聚合物。成形工艺如注塑,热成形,注坯拉伸吹塑(injection stretch blow molding,“ISBM”),或挤压吹塑(“EBM”)可用于制品的制造。

[0005] 如图 1 所示,有时在成形工艺之中或刚好在成形工艺之前添加着色剂(其可以为与聚合物预混的母料的形式)。在工业界中该操作是塑料着色的一种方式。在此方式中,可将相对高含量(500 ~ 1000ppm)的着色剂混合并充分分散于塑料中。对于在约 500 ~ 1000ppm 范围内的含量,该方法是令人满意的。常规方法适用于实施高程度的着色以制备用于日常用途的明亮有色的塑料制品。

[0006] 以非常低的添加剂浓度水平来将添加剂充分分散于塑料或聚合物中是困难的。例如,以很低的添加剂含量水平将添加剂分散于聚合物中通常需要几个步骤。例如,可将添加剂以“逐降(let-down)”的方式添加到聚合物中以使该添加剂在大约 10000ppm 的范围内。除非另外指出,在本文中所有的比率是按重量计的。然后,可能需要另一“逐降”步骤以使添加剂在几百 ppm 的范围内。有时,可能需要第三“逐降”以使添加剂在小于 10ppm 或小于 5ppm 的范围内。因此,在几个 ppm 的范围内应用添加剂必须以几个分立的步骤来完成,且通常不能利用常规制造设备在仅一步骤内轻易完成。达到添加剂在聚合物中的充分和均质的分散是困难的。当使用很低的添加剂含量时实现分散是非常困难的。在大多数聚合物制造应用中,以低含量实现非常高分散的分散是困难的且花费时间的。

[0007] 在工业界中,一直在寻找改善聚合物制品的视觉外观或澄清度(clarity)的添加剂。在基本上未着色(“透明”)塑料制品的情况下,常进行雾度试验来测定澄清的塑料制品或板材所显示的雾度水平。通常,在塑料制造工业中塑料制品的视觉外观是商业上重要的。

[0008] 在零售店,为了陈列通常堆放塑料制品如贮藏容器。当将 4 或 5 个未着色的塑料制品(如食品贮藏容器)堆放于零售架上,该堆的集体雾度按堆中制品数而“累加”。因此,当 4 或 5 个左右的制品(产品)在商店货架上堆放和相互嵌套时,原来单独看上去可呈透明的制品却几乎不透明了。

[0009] 消费者发现透明的塑料在许多产品应用中是非常期望的。例如,在贮藏容器的情况下,消费者可能想要看见容器的内容物。在贮藏容器市场上透明的容器可带来额外的收益。改善塑料的视觉外观的添加剂是非常期望的。改善塑料制品在该制品堆放或嵌套时的视觉外观的塑料添加剂是非常期望的。本发明旨在做出这样的改进。

附图说明

[0010] 本说明书阐述了完整且可行的本发明公开,包括向本领域普通技术人员显示的最佳实施方式。图 2 显示了实施本发明的一种方式,其中制备了澄清剂和着色剂的第一共混物。图 3 显示了供替换的本发明实施方案,其中使用了着色剂添加剂前体。图 4 显示了又一实施方案,其中使用了低着色剂含量母料。

具体实施方式

[0011] 已发现非常低含量的着色剂,当高度分散于聚合物中时,对由该聚合物制备的塑料制品提供增强的视觉益处。非常低的含量(即,按重量计小于约 5ppm),这样着色剂在应用于本发明的实施时,常常其浓度不是高至足以将塑料制品着色到任何有效的程度。因此,通过仪器方法如分光光度计测量,该塑料制品保持基本上透明,且被称为“基本上无色”或“基本上未着色”。

[0012] 在一些应用中,所测的雾度(%雾度)值相对于未使用着色剂制备的标准对照制品是基本上未改变的。但是,人试验对象报道这类制品有非常适宜的透明度和外观。人观察者的统计显著数显示这种方式制备的制品是非常透明且视觉上适宜的,即使其百分数雾度的度量未降低。

[0013] 据信,增强的视觉益处是因为在聚合物中存在非常低含量的着色剂。着色剂一般用于在这类制品中赋予可视的颜色,非常低含量水平的着色剂实际上可使透明的塑料显得更加透明。着色剂的这种用途相反于着色剂的最常规的应用。

[0014] 当非常高度地分散这类着色剂时,该着色剂在改善制品外观上的效果是极其显著的。对于试验人对象,置于这种板材(或者塑料薄片)后的图像如照片,比置于在没有这样高度分散的着色剂条件下制备的对照板材后的相同图像有时显得更生动和明亮。虽然这种视觉效果的严格机理未知,但是该效果已在本发明的开展的过程中得到了证实。

[0015] 本发明提供了包含澄清剂和水不溶性着色剂的组合物。该水不溶性着色剂可包含至少一种颜料。术语“水不溶性”意指在室温时小于约 0.1 克溶解于 100 克水中。着色剂的份数与澄清剂的份数之比为约 50 ~ 10000 份比 1 百万份。在一实施方案中,澄清剂包含二苄基山梨糖醇的衍生物。可通过混合该组合物与聚丙烯而形成澄清的聚丙烯树脂组合物。在本发明的一些具体应用中,着色剂对澄清剂之比包括约 200 ~ 5000 份着色剂比 1 百万份澄清剂。

[0016] 在一些应用中,树脂组合物提供着色剂浓度小于总树脂组合物的约 5ppm。此外,该树脂组合物可另外包含浓度为约总树脂组合物的 500 ~ 5000ppm 的澄清剂。所述组合物和/或树脂可制成制品。

[0017] 所述水不溶性着色剂可以是黑色着色剂,但是在本发明的实施中着色剂并不要求是黑色的。在一实施方案中,如图 3 所示,形成了着色剂添加剂前体。该前体是通过混合第

一共混物与下述物质中的一种或多种：抗氧化剂、酸清除剂、爽滑剂、光稳定剂、UV 光吸收剂和 / 或光学增白剂而制得的。

[0018] 通过将澄清剂和着色剂的第一共混物与聚烯烃（包括聚丙烯）组合，可制备母料组合物（如图 4 所示）。对于一些应用，该母料组合物可提供占母料组合物重量约 1 ~ 40% 的澄清剂。然后这种浓缩的着色母料可应用于成形工艺 (forming process)，这用来将着色剂稀释至很低的含量水平。

[0019] 可制造包含高度分散的炭黑颜料的高度澄清的聚丙烯制品，其中该炭黑颜料是基本上水不溶性的。在该制品中炭黑颜料的含量为占所述制品的约 0.25 ~ 5ppm。

[0020] 可通过形成第一共混物的方法制备高度澄清且基本上无色的聚丙烯制品。第一共混物包含澄清剂和着色剂，其中将所述第一共混物以相继步骤分散于聚丙烯内。该着色剂还包含至少一种颜料，在所述制品中所述着色剂的浓度含量为占所述制品的约 0.25 ~ 5ppm。

[0021] 也可提供着色剂添加剂前体组合物，其中该前体组合物包含澄清剂和水不溶性着色剂。该水不溶性着色剂包含至少一种颜料。所述组合物进一步包含约 50 ~ 10000 份的着色剂对 1 百万份的澄清剂的比例。所述组合物使用了至少一种其它添加剂。所述其它添加剂选自下组：抗氧化剂、酸清除剂、爽滑剂、光稳定剂、光学增白剂和 UV 光吸收剂。所定义的着色剂添加剂前体可与聚合物如聚丙烯一起使用或混合。可通过将该组合物与聚丙烯组合来形成澄清的聚丙烯树脂组合物，该树脂组合物中着色剂的浓度占总树脂组合物小于约 5ppm。这类树脂组合物可另外包含澄清剂，其浓度为占总树脂组合物的约 500 ~ 5000ppm。上面定义的树脂组合物的制品也可在实施本发明的方法中形成。

[0022] 制备具有高度分散的着色剂的澄清热塑性塑料制品的方法公开于本发明的实施中。该方法涉及使用澄清剂和着色剂，其中该着色剂提供至少一种颜料。然后，将该着色剂与澄清剂混合以形成第一共混物。将该第一共混物与聚合物混合以形成配混树脂组合物 (compounded resin composition)。如此可能制备具有高度分散的着色剂的澄清热塑性塑料制品，其提供改善的消费者吸引力和改善的外观。该方法中所用的着色剂的含量可以为占所述制品的约 0.25 ~ 5ppm。所述着色剂可以是水不溶性着色剂。对于很多应用，澄清剂为 DBS 的衍生物。产生于所述方法的制品可由多种成形工艺之一来制备，包括例如下列成形工艺：注塑、挤压吹塑、注坯拉伸吹塑和热成形。

[0023] 可利用多种不同的方法将低含量的这类着色剂分散于聚合物中。但是，达到高分散是相当有挑战性的。如图 2 所示，实现着色剂在这类制品中充分分散的方法，是通过使澄清剂与着色剂首先形成澄清剂 / 着色剂共混物或者“第一共混物”来实现。该第一共混物通常是粒状的。所述第一共混物可任选地与聚合物，或与添加剂“组合包”（即，抗氧化剂、酸清除剂、爽滑剂、光稳定剂、光学增白剂和 / 或 UV 吸收剂）组合。所述第一共混物和这些任选的项目可在混合机中混合。无论是否实施这个混合步骤，下个步骤为添加任选的聚合物，其具有进一步分散着色剂的作用。然后，利用加热使该混合物投入到单或双螺杆配混步骤中。通常形成粒料，这样的粒料可接着存储一段时间，或者立即用于成形工艺。所得到的得到澄清聚合物制品，其中着色剂以非常低含量方式高度分散于制品中。

[0024] 通常，如在图 2 中的澄清剂与着色剂的第一共混物的使用具有重要的益处。第一共混物（即，其至少包括澄清剂和着色剂）的使用往往实现在非常低含量时更好的分散。此

外,利用该第一共混物制备的制品具有改善的视觉外观。因此,据信利用该第一共混物的方法是有利的。

[0025] 图3中示出了实施本发明的替换方式。该图显示了混合澄清剂、着色剂以及任选量的聚合物(和任选的添加剂)以形成着色剂添加剂前体。所述的任选添加剂可以是常规的添加剂组合包,其包括一种或多种抗氧化剂、酸清除剂、爽滑剂、光稳定剂和/或UV光稳定剂、光学增白剂。该前体必须包括聚合物或者任选的添加剂。然后将着色剂添加剂前体与聚合物任选地混合,再配混。成形工艺使粒料生成具有着色剂以非常低含量水平方式高度分散于制品中的澄清聚合物制品。

[0026] 本发明的又另一实施方案示于图4中。该图显示了本发明的一种实施涉及制造低着色剂含量的母料,换句话说,聚合物的母料其相对于用于此类应用的常规母料具有低含量的着色剂。在该方法中,将澄清剂与着色剂(任选地,和一些量的聚合物)组合再混合。混合产物可在又另一步骤中与聚合物混合以进一步分散着色剂。接着借助加热来配混,从而形成低着色剂母料。然后,该母料可制成粒料用于以后使用,或者可立即用于成形工艺。在成形工艺中,加入聚合物以形成其中着色剂以非常低浓度方式高度分散于制品中的澄清聚合物制品。

[0027] 颜料和染料

[0028] 除了炭黑外,着色剂常用于热塑性塑料,并可用于本发明的实施。颜料一般可分类为有机的或无机的,炭黑为无机颜料的一个实例。在本发明的实施中,使用了具有至少一种颜料的水不溶性着色剂。

[0029] 也可在热塑性塑料中广泛使用各种染料。但是,已知染料会从塑料迁移,这是不合需要的。染料通常对聚烯烃没有化学亲合性能,这使得它们一般不适用于诸如食品接触包装或儿童玩具等应用中,尤其是以高含量使用生成暗的色泽时。因此,染料一般比颜料较不适用于本发明的应用中。虽然在本发明的实施中可能使用与一种或多种的颜料组合的染料,但是当使用颜料时本发明非常可能提供有利的益处。已发现炭黑是非常适合于本发明实施的一种颜料。

[0030] 热塑性塑料中的黑色可通过单一的着色剂如炭黑而获得。其也可以通过混合几种不同色彩的具有某些特性的颜料和/或染料以生成所期望的黑色而获得。本发明中所用的颜料可以是黑色、紫色或蓝色,但是据信黑色是特别合适的。在大多数应用中,至少一种颜料必须存在于应用于本发明的实施的着色剂中。

[0031] 着色剂可用于本发明,其中颜料至少构成该着色剂的一部分(如果不是全部的话)。但是,颜料和染料的混合物可用作着色剂。已发现在这种应用中,一种着色剂“Holcoprill”(其示于所附的实例中)是有效的。这结合实例进一步论述于本说明书中。该产品在商业上由Holland Colors Company of Appledorn, Netherlands出售。据信这种“Holcoprill”着色剂是至少一种染料和至少一种颜料的混合物或共混物。

[0032] 将颜料和染料的共混物分散至热塑性粘合剂中,并通过热塑性粘合剂结合在一起,这使得该着色剂比单独的颜料更易于分散至后续的树脂制剂中。热塑性粘合剂中的着色剂提供另一益处是能够轻易控制其粒度。通过制备较小的粒度,能使着色剂更易于分散至后续的树脂制剂中。已发现:通过制备较大粒度的着色剂,能使第一共混物的颜色保持基本上没有颜色或者白色。使用水溶性或水混溶性染料的现有技术实例说明:所得的与澄

清剂的共混物基本上是灰色的,这对于工业界中使用澄清剂的那些共混物来说是较不期望的。因此,当可轻易改变和控制着色剂的粒度时,如在热塑性粘合剂的情形中,平衡着色剂的粒度的能力可以是尤其是可以实施的:使粒度足够小以实现在最终树脂中好的分散,且足够大以使第一共混物基本上没有颜色,即白色。

[0033] 其它颜料可联合有效地用于本发明的实施。例如,可有效使用单独的炭黑或者炭黑与其它着色剂或光学增白剂的组合。

[0034] 还据信,包含非水溶性物质的着色剂是特别有用的,这是因为非水溶性物质更可能获得美国 Food and Drug Administration (FDA) 或其它规章对用于接触食品或人用药品的产品的批准。水不溶性着色剂一般更不可能从塑料制品迁移(或“浸出”),从而对比于较不合意的水溶性着色剂提供了显著的益处。因此,本发明的一方面是水不溶性着色剂在本发明实施中的使用。

[0035] 炭黑

[0036] 炭黑为一种元素碳颜料,该元素碳的形式不同于钻石、焦炭、木炭和石墨。它由具有细微粒度通常为球形的颗粒组成。

[0037] 炭黑是通过碳氢化合物的热分解或不完全燃烧而制造的商业产品。炭黑具有明确的形态,含有最小量的焦油或其它外来物质,且通常是水不溶性的。

[0038] Cabot Corporation of Massachusetts, USA 通过在小心控制的燃烧工艺中将重残油给料置于极其高的温度来制造炭黑。炭黑常被误认为煤烟的一种形式,但是炭黑是在受控的条件下制造的,而煤烟是随意地形成。两者可通过分析焦油、含灰量和杂质而相区别。炭黑用作墨水、涂料和墨粉(toner)的颜料,在塑料应用如导电包装、薄膜、纤维、模铸和管道中的颜料,在航海、航空和工业涂层中的颜料,及在轮胎和工业橡胶产品中的颜料。

[0039] 通常通过重质芳族给料(heavy aromatic feedstock)在(预热的)空气和天然气的热焰中的不完全燃烧来制造颗粒炭黑。炭黑的初级“单元”是聚集体,在反应器的燃烧区中当颗粒碰撞并熔合一起时形成了该聚集体。几个这样的聚集体可以通过弱作用力而结合在一起从而形成附聚物。通过受控操纵反应器条件可以制备广泛的炭黑类型。本发明不限于任何具体的炭黑类型,基本上任何的已知的商业炭黑类型都可用于本发明的实施。

[0040] 热塑性塑料

[0041] 本文所用术语“热塑性塑料”通常是指暴露于足够的热后将熔融而通过冷却将恢复其凝固状态的聚合物或高分子材料。在本文中“热塑性塑料”可与“聚合物”或“高分子”互换使用。预期在该定义内的具体类型的聚合物包括但不限于,聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及其任意组合),聚酰胺(例如尼龙),聚氨酯,聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯)等(以及它们的任意组合)。

[0042] 热塑性塑料已经用于多种最终用途的应用,包括贮藏容器、医疗设备、食品包装、塑料管和管道、搁板单元等。但是,这种基础组合物必须显示特定的物理特性以获得广泛使用。特别是,例如,在聚烯烃内,结晶时晶体排列的均匀性对提供有效、持久和多用途的聚烯烃制品来说是必需的。为获得这种期望的物理特性,已知特定化合物和组合物可以在模塑或者制作过程中为聚烯烃晶体的生长提供成核位点。通常,含有这种成核化合物的组合物与未成核的聚烯烃相比其结晶速度要快得多。这种提供更快和/或更高的聚合物结晶温度的化合物和组合物通常被称为成核剂。这种化合物在热塑性塑料熔融制剂的冷却过程中为

晶体生长提供成核位点。

[0043] 澄清剂

[0044] 澄清剂的使用可提高本发明的实施中的结晶温度和结晶速度。含有这样的澄清化合物的组合物比未成核的聚烯烃以快得多的速度结晶。但是,这些澄清剂也因为其对最终成形制品的澄清作用而被使用,该制品是低雾度的因此是合意的。

[0045] 在热塑性塑料熔融制品的冷却过程中,澄清剂有时也提供用于晶体生长的成核位点。这些成核位点的存在导致更大量的较小晶体。作为在此处生成的较小晶体的结果,可实现目标热塑性塑料的澄清。但是,结果不总是优异的澄清度。晶体尺寸越均一(和越小),光散射越少。因此,可提高热塑性塑料制品的澄清度其本身。因此,热塑性塑料澄清剂化合物是工业上重要的,因为它们可提供增强的澄清度、改善的物理性能和更快的加工。

[0046] 二亚苄基山梨糖醇衍生物是澄清化合物(clarifying compound),常用于聚丙烯终产品。它们通常以颗粒的形式出售。化合物如 1,3-0-2,4-二(3,4-二甲基亚苄基)山梨糖醇(以下称“DMDBS”),可以商品名 Millad® 3988 从 Milliken and Company 获得,为聚丙烯提供优异的成核和澄清特性。可使用其它 DBS 类澄清化合物,包括在分子的山梨糖醇部分或者分子的苯环部分上被其它基团取代的那些化合物。

[0047] 可使用其它澄清剂化合物,如二[2,2'-亚甲基-二(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸]铝(来自 Adeka Palmarole SAS of France,被称为“NA-21™”)。通常,基本上任何的澄清剂可用于本发明的实施。

[0048] 本发明不限于使用 DBS 衍生物类澄清剂,尽管据信本发明可利用 DBS 衍生物以极其有利的方式实施。

[0049] 成形工艺和应用

[0050] 注塑

[0051] 注塑的基本原理是热塑性塑料能受热软化并在压力下挤入夹在一起的模具腔。其结果是热塑性塑料凝固成模具的形状从而生成部件。可将树脂粒料注入进料斗,进料斗是底部大开口的容器,其将粒料往下供料给螺杆。当电动机转动螺杆时,粒料往前移动,此处它们承受极端的压力和摩擦,以及周围的加热器产生熔融粒料的热量。反向压力可自液压泵施予螺杆,随着其熔化了塑料而施加了更多的能量,导致熔融塑料的更充分混合。使熔融树脂通过喷嘴挤出机筒的另一端而进入相对冷的模具中,该模具是通过夹紧装置而闭合的。熔体冷却变硬,打开模具,释出模制部件。注塑被广泛用于制造各种部件,例如从汽车最小的组件到整个车身面板。

[0052] 挤压吹塑(EBM)

[0053] 在挤压吹塑中,将塑料熔融再挤入中空管(称为型坯)。然后将型坯封闭于冷的金属模具中将其俘获。将压缩空气吹入该型坯,使其膨胀成模具的形状。在塑料充分冷却后,打开模具,释出部件。吹塑旨在用于制造中空的部件。其主要优点是无需连接两个或多个单独模塑的部件就能产生中空的形状。由 EBM 工艺制备的部件的实例包括奶制品容器、洗发香波容器和中空的工业部件如鼓。挤出是以连续方式压塑和熔融塑料材料和使其通过开口的工艺。一个螺旋状的螺杆(或者多个螺杆)使材料移动通过受热机筒,此处其受热并混成均质的状态,再使其通过具有成品所需形状的头。

[0054] 注坯拉伸吹塑(ISBM)

[0055] 在注坯拉伸吹塑工艺中,首先利用注塑工艺将塑料模塑成料坯,再拉伸并吹成瓶。该工艺可都在一个阶段内进行,或者该工艺可以为允许料坯在阶段之间冷却的两个阶段。在两阶段体系中,对模塑的料坯重新加热(通常利用红外加热器)和借助芯棒进行拉伸,同时在两个压力阶段中吹制成瓶。一些聚合物的拉伸导致该树脂的应变硬化,允许瓶子忍耐在碳酸饮料形成的压力下的变形。该方法的主要应用是瓶、罐和其它容器。

[0056] 热成形(TF)

[0057] 热成形是使热塑性塑料片材或膜形成部件的工艺。使所述片材或膜在加热器之间穿过,加热至其成形温度,然后将其拉伸至温度受控的单面模具上或内。使该片材贴着模具的型面直至冷却,然后从片材剪下成形部件。片材可通过机械手段(如器具(tool),十字形工具(plus),实心模具(solid molds)等)或气动手段(如真空牵引或利用压缩空气推挤)成形为模具的轮廓。热成形的产品的实例有塑料的或泡沫的餐具,杯子,肉和农产品的碟,蛋盒,冰箱衬垫,电脑外壳,内部和外部汽车部件,包装泡罩等。

[0058] 实施例 1-10: 澄清剂第一共混物的制备和将其添加至聚丙烯树脂中

[0059] 在 Cuisinart Classic 食品加工机(型号 DFP-14BCN)上将 100.0 克澄清剂与着色剂共混约 0.5 ~ 1.0 分钟。

[0060] 表 1 澄清剂第一共混物

[0061]

实施例	澄清剂类型	着色剂类型	着色剂的量	着色剂/澄清剂之比(ppm)
1	Millad [®] 3988	无	0	0
2	Millad [®] 3988	Cabot Black Pearls 4350	0.100 g	1000
3	Millad [®] 3988	Columbian Chemicals Raven 410	0.100 g	1000
4	Millad [®] 3988	Holland Color Holcobatch 932216	0.250 g	2500
5	Millad [®] 3988	Holland Color Holcoprill 175.1767	0.250 g	2500
6	NA-21	无	0	0
7	NA-21	Cabot Black Pearls 4350	0.100 g	1000
8	NA-21	Holland Color Holcobatch 932216	0.250 g	2500
9	Millad [®] 3940	无	0	0
10	Millad [®] 3940	Columbian Chemicals Raven 410	0.100 g	1000

[0062] 注：“Millad”和“Millad 3988”是 Milliken and Company 的注册商标。“NA-21”为法国的 Adeka Palmarole SAS 的商标和产品。

[0063] 将该澄清剂和着色剂的共混物（澄清剂第一共混物）与 500 克 11MFR（熔体流动速率或指数）的聚丙烯无规共聚物树脂（Basell SA-849）以及标准添加剂组合包（即 500ppm 的 Irganox 1010, 1000ppm 的 Irgafos 168 和 800ppm 的硬脂酸钙 CaSt）利用 Gardner 螺带式混合机以约 200 ~ 220rpm（速度设定 5）混合 5 分钟。再将该共混物熔融混炼于 Prism 直径为 16mm, L/D 为 25:1 的同向旋转双螺杆挤出机。利用 40 吨 Arburg AllRounder 221K 来注塑该熔融混炼树脂，从而制得 20 件 2.00"x3.00"x0.05" 试验板材，这些试验板材是以连续顺序来收集的。利用 230℃ 平坦分布的 (flat profile) 机筒温度和无反压 (backpressure) 的条件在注塑机上加工所述树脂。然后利用 Gretag MacBeth Color-Eye 7000A 色彩计算机评价各板材的 L* 色值，从而通过 L* 值的标准偏差来测定板材与板材之间的色泽差异 (shade

variation)。L*是以白色至黑色的标度对颜色的量度。其范围为最大值 100(对应于纯白)至 0(对应于纯黑)。对一连串 20 件连续的板材的 L*值的标准偏差的评价是着色剂分散性的直接量度。该测量是利用冷白色荧光灯源和 10° 的观察器借助大面积观察以反射模式进行的。百分数雾度是利用 BYK Gardner Hazegard Plus 雾度测定仪按照 ASTM D1003 测量的。

[0064] 表 2 将澄清剂第一共混物掺入聚丙烯树脂

[0065]

实施 例	澄清剂 第一共 混物	L*		%雾度	最终树脂中 的澄清剂, ppm	最终树脂中 的着色剂, ppm
		均值	标准偏 差			
1	1.0 g	90.931	0.028	9.5	2000	0
2	1.0 g	89.635	0.031	10.1	2000	2
3	1.0 g	89.619	0.034	9.9	2000	2
4	1.0 g	88.929	0.061	9.7	2000	5
5	1.0 g	87.837	0.141	9.4	2000	5
6	1.0 g	90.383	0.026	15.0	2000	0
7	1.0 g	88.297	0.029	14.7	2000	2
8	1.0 g	89.680	0.023	14.8	2000	5
9	1.0 g	90.851	0.035	10.6	2000	0
10	1.0 g	89.762	0.042	10.7	2000	2

[0066] 实施例 11-12: 制备着色剂添加剂前体和将其添加至聚丙烯树脂中

[0067] 如实施例 1-10 中所述,利用食品加工机将澄清剂、着色剂和标准添加剂组合包混合在一起,其混合时间列于下表 3。

[0068] 表 3 着色剂添加剂前体

[0069]

实施例	11	12
澄清剂类型	Millad [®] 3988	NA-21
澄清剂的量	46.490 g	46.460 g
着色剂类型	Columbian Chemicals Raven 410	Holland Color Holcobatch 932216
着色剂的量	0.046 g	0.116 g
着色剂对澄清剂 之比(ppm)	989	2497
Irganox 1010 的量	11.630 g	11.610 g
Irgafos 168 的量	23.250 g	23.230 g
硬脂酸钙量	18.600 g	18.580 g
混合时间(分钟)	1.00	3.00

[0070] 然后将该澄清剂、着色剂和标准添加剂组合包的共混物与 500 克 11MFR 的聚丙烯无规共聚物树脂,利用螺带式混合机按照实施例 1-10 中所述的方法混合。再按照实施例 1-10 中所述的方法,将该共混物熔融混炼于双螺杆挤出机并注塑得到 20 件 2.00"x3.00"x0.05" 试验板材。接着如实施例 1-10 中所述,利用 Gretag MacBeth 色彩计算机来评价 L*色值,从而测定板材与板材之间的色泽差异。百分数雾度是利用 BYK Gardner Hazegard Plus 雾度测定仪按照 ASTM D1003 测量的。

[0071] 表 4 将着色剂添加剂前体掺入聚丙烯树脂

[0072]

实施例		11	12
着色剂添加剂前体的量		2.15 g	2.15g
最终澄清剂含量(ppm)		1999	1998
最终着色剂含量(ppm)		1.98	4.99
L*	均值	89.778	89.305

[0073]

	标准偏差	0.028	0.048
	% 雾度	9.6	14.6

[0074] 实施例 13-14:低着色剂含量母料的制备和将其添加至聚丙烯树脂中

[0075] 在 Cuisinart Classic 食品加工机(型号 DFP-14BCN)上,将着色剂、低温磨碎的(cryoground)11MFR 聚丙烯无规共聚物粉末(Total 7620Z)和 50.0 克 Millad[®] 3988 澄清

剂一起混合约 5 分钟。再按照实施例 1-10 中所述的方法将该共混物熔融混炼于双螺杆挤出机中。

[0076] 表 5 低着色剂含量母料

[0077]

实施 例	11 MFR 聚丙烯 无规共聚物	着色剂类型	着色剂 的量	着色剂对澄清 剂之比, ppm
13	450.0 g	无	没有	没有
14	449.95 g	Columbian Chemicals Raven 410	0.05 g	1000

[0078] 然后将该浓缩的共混物与包含标准添加剂组合包（即 500ppm 的 Irganox1010, 1000ppm 的 Irgafos 168 和 800ppm 的 CaSt）的 980 克 11MFR 聚丙烯无规共聚物粒状树脂, 在 Kitchen Aid 混合机上于搅拌装置下混合 5 分钟。再按照实施例 1-10 中所述的方法, 将该共混物注塑从而制得 20 件 2.00"x3.00"x0.05" 试验板材。在注塑过程中, 还使用 350 巴的反压以提高分散性。接着如实施例 1-10 中所述, 利用 Gretag MacBeth 色彩计算机来评价 L* 色值, 从而测定板材与板材之间的色泽差异。百分数雾度也是利用 BYK Gardner Hazegard Plus 雾度测定仪按照 ASTM D1003 测量的。

[0079] 表 6 掺入聚丙烯树脂中

[0080]

实施 例	低着色剂含 量母料	L*		%雾度
		均值	标准偏差	

[0081]

13	20.0g	91.230	0.217	9.6
14	20.0g	90.016	0.028	12.8

[0082] 实施例 15

[0083] 提供给总共 15 位评判小组成员一对板材用以比较, 其中一板材含黑色着色剂而另一板材不含黑色着色剂。不提供给评判小组成员所述板材的组分; 未告诉他们哪个样品包含黑色着色剂。将这些板材安装在框中, 从而消除黑色着色剂的任何边界效应和使板材处于受控的对准中以用于连续评价。然后询问评判小组成员哪个板材看起来更透明和使背景看起来更鲜明。向评判小组成员提供黑底白字和白底黑字的背景以及有色的背景用于比较。对本专利的实施例 1 (没有黑色着色剂) 和本专利的实施例 4 (有黑色着色剂) 的板材进行成对的比较。结果显示, 15 位评判小组成员中 13 人选择含黑色着色剂的板材作为看起

来更透明和使背景更鲜明的板材。在 96% 的置信水平（统计上），发现含黑色着色剂的板材是视觉上更吸引人的。

[0084] 着色剂对第一共混物颜色的作用

[0085] 将来自本专利的实施例 1、4 和 5 的澄清剂第一共混物粉末置于 62mmx32mmx13.5mm 的石英池中。将粉末向下压入石英池中，从而贴着石英池的表面形成光滑的粉末表面。然后利用 Gretag MacBeth Color-Eye 7000A 色彩计算机评价各粉末样品的 L* 色值。L* 是以白色至黑色的标度对颜色的量度。其范围为最大值 100（对应于纯白）至 0（对应于纯黑）。该测量是利用冷白色荧光灯源和 10° 的观察器借助大面积观察以反射模式进行的。

[0086] 表 7 第一共混物粉末的 L* 值

[0087]

实施例	澄清剂第一共混物粉末	L*
16	本专利的实施例 1 的组合物	96.6
17	本专利的实施例 4 的组合物	96.3
18	本专利的实施例 5 的组合物	96.0

[0088] 本发明的第一共混物可显示大于 85 的 L* 值。有时 L* 值大于 90，其中该第一共混物在色彩上可以是基本上白色的。此外，上表 7 的实施例 16-18 说明，将着色剂掺入澄清剂中保持了所述第一共混物的基本上白色，这在商业上是期望的。

[0089] 对比例 1-3：在未使用第一共混物的条件下，将澄清剂、着色剂和其它添加剂应用于共聚物中的方法

[0090] 大体如图 1 所示，在 Cuisinart Classic 食品加工机（型号 DFP-14BCN）上将澄清剂、着色剂、标准添加剂组合包（（即 500ppm 的 Irganox 1010，1000ppm 的 Irgafos 168 和 800ppm 的 CaSt）和 1000 克 11MFR 无规共聚物一起混合约 0.5 ~ 1.0 分钟。再将该含有添加剂的共聚物熔融混炼于 Prism 直径为 16mm，L/D 为 25:1 的同向旋转双螺杆挤出机。

[0091] 表 8 澄清剂 / 着色剂母料共混物

[0092]

对比例	澄清剂类型	澄清剂量	着色剂类型	着色剂	11MFR 的 PP 无规共聚物	着色剂/澄清剂之比，ppm
1	Millad [®] 3988	2.0 g	Cabot Black Pearls 4350	0.1 g	1000.0 g	50000
2	Millad [®] 3988	2.0 g	Columbian Chemicals Raven 410	0.1g	1000.0 g	50000

[0093] 然后将该澄清剂 / 着色剂母料与包含 Millad 3988 (2000ppm) 和标准添加剂组合包 (即 500ppm 的 Irganox 1010, 1000ppm 的 Irgafos 168 和 800ppm 的 CaSt) 的 11MFR 聚丙烯无规共聚物粒状树脂, 在 Artisan Kitchen Aid 混合机上于搅拌装置下混合 5 分钟。利用 40 吨 Arburg AllRounder 221K 来注塑该共混树脂, 从而制得 20 件 2.00"x3.00"x0.05" 试验板材, 这些试验板材是以连续顺序收集的。使用 230℃ 平坦分布的机筒温度和 350 巴的反压在注塑机上加工所述树脂以提高分散性。然后利用 Gretag MacBeth Color-Eye 7000A 色彩计算机评价各板材的 L* 色值, 从而测定板材与板材之间的色泽差异。该测量是利用冷白色荧光灯源和 10° 的观察器借助大面积观察以反射模式进行的。百分数雾度也是利用 BYK Gardner Hazegard Plus 雾度测定仪按照 ASTM D1003 测量的。

[0094] 表 9 混入聚丙烯 (PP) 树脂

[0095]

对比例		1	2	3
着色剂/澄清剂母料共混物		20.0 g	20.0 g	无
含有 Millad 3988 和标准添加剂组合包的 11 MFR 聚丙烯无规共聚物		980.0 g	980.0 g	1000.0 g
L*	均值	89.922	90.580	91.658
	标准偏差	0.390	0.152	0.019
% 雾度		7.6	8.0	7.7
最终澄清剂含量, ppm		2000	2000	2000
最终着色剂含量, ppm		2	2	0

[0096] 对比例 1-3 显示了将黑色着色剂配混至母料中再在注塑工艺中成形为制品的结果。对比例 1 可直接与本专利的实施例 2 相比, 因为它们有相同的最终组分。这两个例子都因低含量的着色剂添加而导致了 L* 值近乎相同的下降。在对比例 1 中 L* 值的标准偏差高得多, 表明着色剂的分散性不够好, 导致各最终制品的色彩差异, 这是不期望的。尽管在注塑制品过程中使用了反压 (其是改善分散性的工业标准方法), 但仍出现这样的情况。

[0097] 此外, 对比例 2 可直接与本专利的实施例 3、11 和 14 比较; 本专利的实施例 3、11 和 14 分别通过澄清剂第一共混物的方法, 着色剂添加剂前体的方法, 以及低着色剂含量母料的方法制备。每一个这些实例导致在最终部件中的最终组分相同, 尽管它们的制备方法不同。这些实例都导致了其 L* 值比不含着色剂的对照树脂有着近乎相同的下降。在对比例 2 中 L* 值的标准偏差高得多, 表明着色剂的分散性不够好, 导致各最终制品的色彩差异, 这是不期望的。

[0098] 利用着色剂母料的对比例 4-5

[0099] 将着色剂和已用 Millad 3988 以约 1800ppm 澄清化的 30MFR 无规共聚物树脂 (Total 6823MZ), 在 Artisan Kitchen Aid 混合机上于搅拌装置下一起混合 5 分钟。再将该共聚物混合物熔融混炼于 Prism 直径为 16mm, L/D 为 25:1 的同向旋转双螺杆挤出机。

[0100] 表 10 着色剂 / 澄清剂母料

[0101]

对比例	Total 6823MZ	着色剂类型	着色剂量	着色剂/澄清 剂之比, ppm
4-1	495.0 g	Holland Color Holcobatch 932216	5.0 g	5611672
5-1	495.0 g	Holland Color Holcoprill 175.1767	5.0 g	5611672

[0102] 将该着色剂 / 澄清剂母料共混物和已用 Millad 3988 澄清化的 30MFR 无规共聚物树脂 (Total 6823MZ), 在 Kitchen Aid 混合机上一同混合 5 分钟。再将该共混物熔融混炼于 Prism 直径为 16mm, L/D 为 25:1 的同向旋转双螺杆挤出机。

[0103] 表 11 最终澄清剂母料共混物

[0104]

对比例	Total 6823MZ	澄清剂母料 共混物的量	着色剂/澄清剂 之比, ppm
4-2	495.0 g	5.0 g	56117
5-2	495.0 g	5.0 g	56117

[0105] 然后将最终澄清剂母料共混物与包含 Millad 3988 (2000ppm) 和标准添加剂组合包 (即 500ppm 的 Irganox 1010, 1000ppm 的 Irgafos 168 和 800ppm 的 CaSt) 的 11MFR 聚丙烯无规共聚物粒状树脂, 在 Artisan Kitchen Aid 混合机上混合 5 分钟。利用 40 吨 Arburg AllRounder 221K 来注塑该共混树脂, 从而得到 20 件 2.00"x3.00"x0.05" 试验板材, 这些试验板材是以连续顺序收集的。使用 230℃ 平坦分布的机筒温度和 350 巴的反压, 在注塑机上加工所述树脂以确保最佳的分散。然后利用 Gretag MacBeth Color-Eye 7000A 色彩计算机来评价各板材的 L* 色值, 从而测定板材与板材之间的色泽差异。该测量是利用冷白色荧光灯源和 10° 的观察器借助大面积观察以反射模式进行的。百分数雾度也是利用 BYK Gardner Hazegard Plus 雾度测定仪按照 ASTM D1003 测量的。

[0106] 表 12 混入 PP 树脂

[0107]

对比例		4-2	5-2
最终澄清剂母料共混物		20.0 g	20.0 g
含有 Millad 3988 和标准添加剂组合包的 11 MFR 聚丙烯无规共聚物		980.0 g	980.0 g
L [*]	均值	90.339	89.714
	标准偏差	0.118	0.209
最终澄清剂含量, ppm		2000	2000
最终着色剂含量, ppm		2	2
% 雾度		7.6	7.6

[0108] 对比例 4-5 显示了将黑色着色剂配混至母料中再在注塑工艺中成形为制品的结果。对比例 4 可直接与本专利的实施例 4 和 12 相比；本专利的实施例 4 和 12 分别通过澄清剂第一共混物的方法（本文图 2），着色剂添加剂前体的方法（本文图 3）制备。每一个这些实例都导致在最终部件中的最终组分相同，且它们都因低含量的着色剂添加而导致了 L^{*} 值近乎相同的下降。在对比例 4 中 L^{*} 值的标准偏差高得多，表明在对比例 4 中着色剂的分散性不够好，导致各最终制品的色彩差异，这是不期望的。尽管在注塑制品过程中使用了反压（其是改善分散性的工业标准方法），但仍出现这样的情况。因此，发现本发明所要求的方法的实施是有利的。

[0109] 此外，对比例 5 可直接与本专利的实施例 5 比较；本专利的实施例 5 是通过澄清剂第一共混物的方法制备的。每一个这些实例都导致在最终部件中的最终组分相同，尽管它们的制备方法不同。这些实例都导致了其 L^{*} 值比不含着色剂的对照树脂有着近乎相同的下降。在对比例 5 中 L^{*} 值的标准偏差高得多，表明在对比例 5 中着色剂的分散性不够好，导致在对比例 5 中各最终制品的色彩差异，这是不期望的。因此，再一次，本发明的实施提供了优异的性能。

[0110] 本领域的普通技术人员应理解本说明只给出了示例性实施方式的描述，并不旨在限制本发明的更宽的保护范围，其更宽的保护范围包含在这些示例性解释中。权利要求示例说明了本发明。

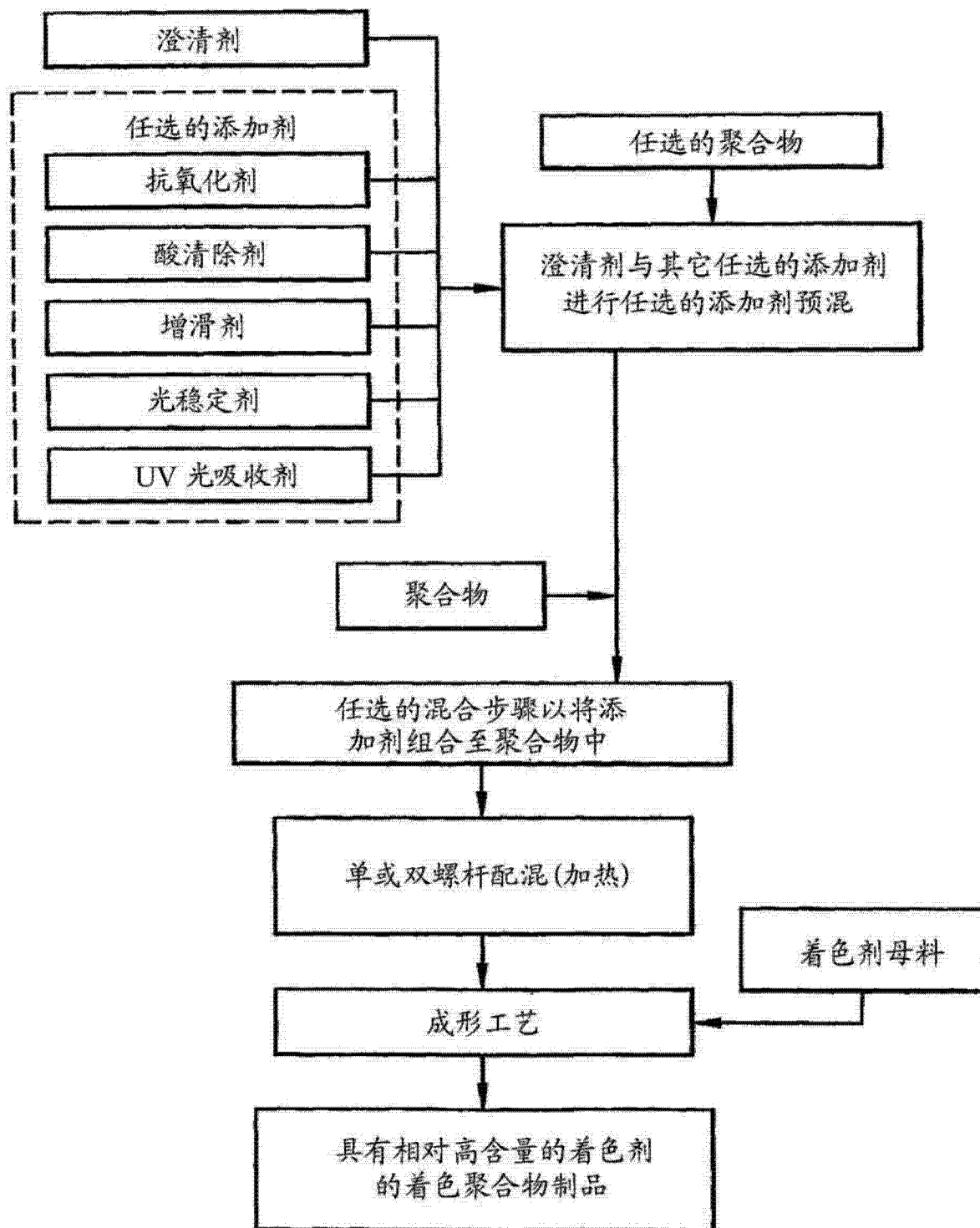


图1 常规着色聚合物制品的制造工艺

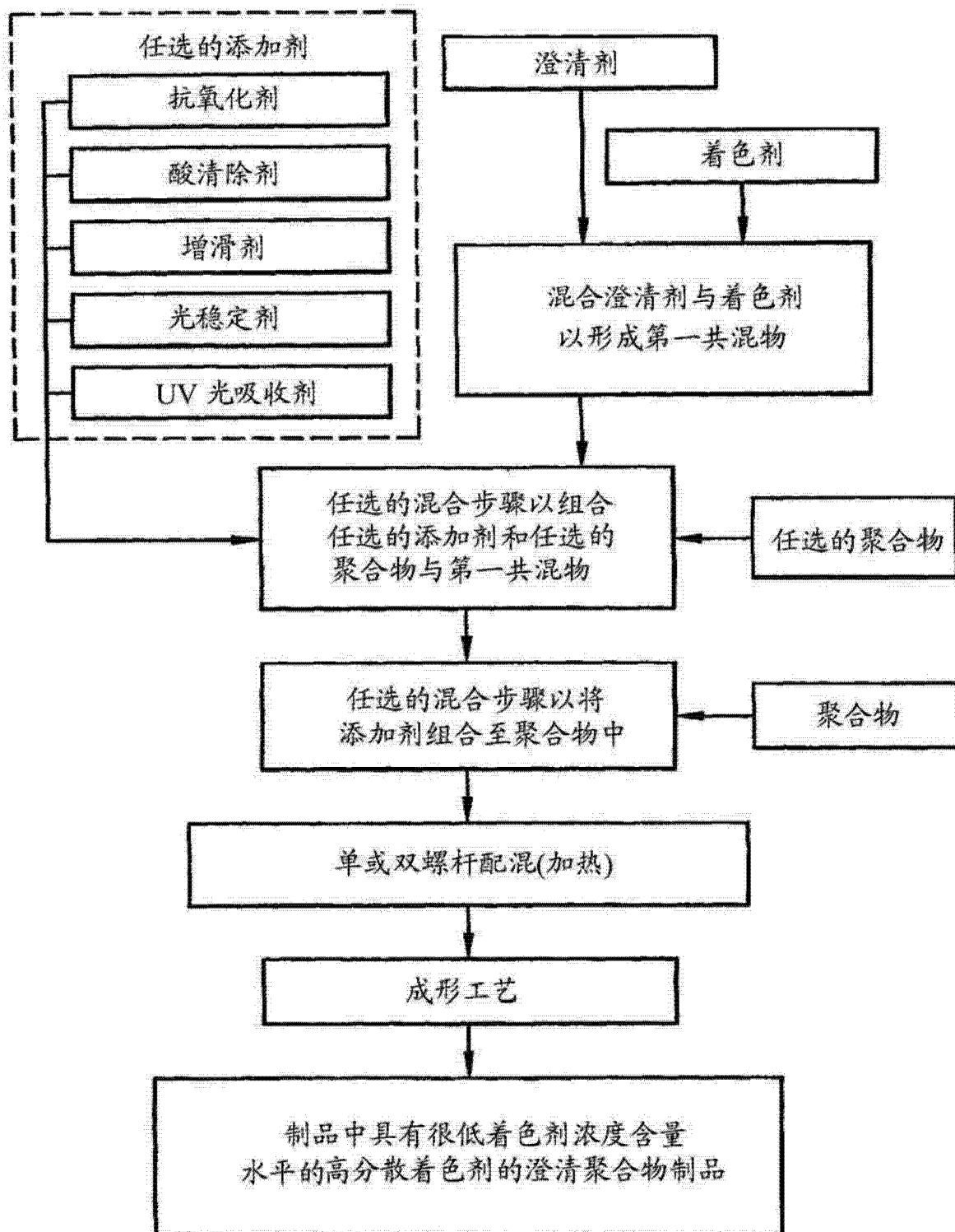


图 2 在制造聚合物制品中利用着色剂形成第一共混物

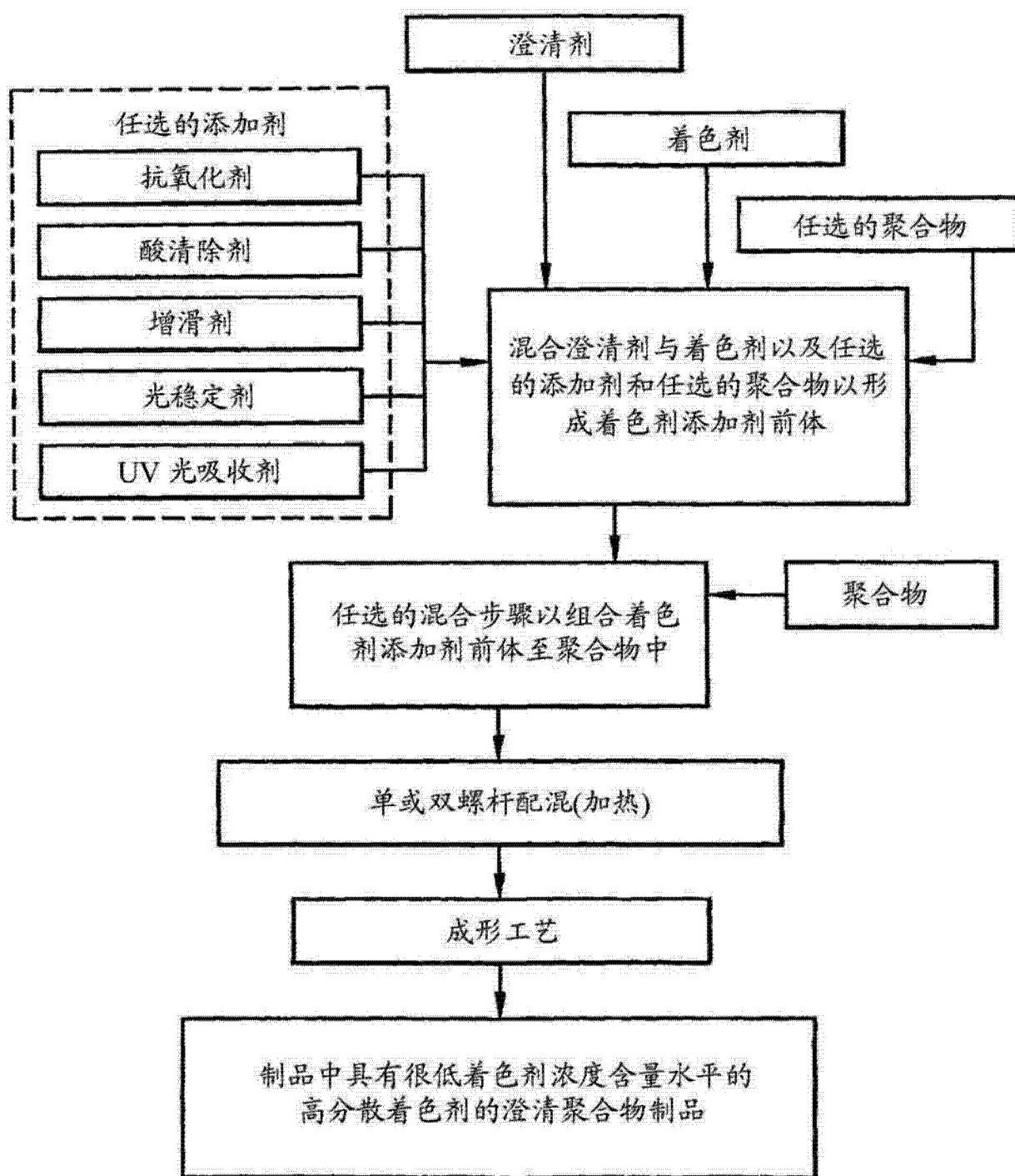


图 3 利用着色剂形成着色剂添加剂前体

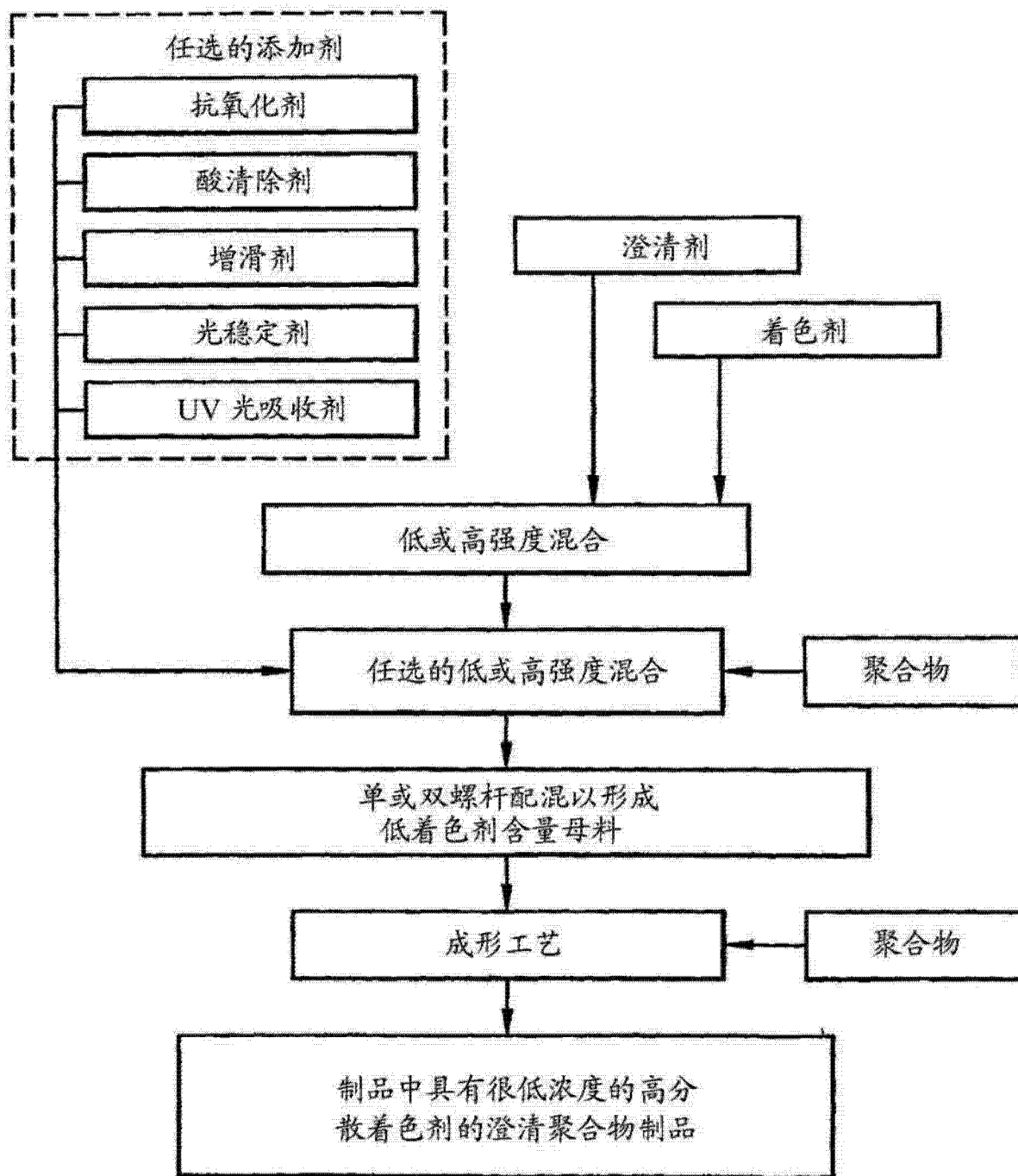


图 4 本发明的母料应用