

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 33/06

C08L 27/18 C08L 23/00

C08J 9/04 C08J 11/04

C08J 5/18



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98809360.X

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1168775C

[22] 申请日 1998.8.21 [21] 申请号 98809360.X

[30] 优先权

[32] 1997.8.22 [33] JP [31] 226832/1997

[32] 1997.8.22 [33] JP [31] 226834/1997

[32] 1998.1.16 [33] JP [31] 6769/1998

[32] 1998.1.23 [33] JP [31] 11121/1998

[32] 1998.1.26 [33] JP [31] 12846/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1998/003718 1998.8.21

[87] 国际公布 WO1999/010431 日 1999.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.3.21

[71] 专利权人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小白井厚典 柳濂昭

审查员 肖 刚

[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 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 聚烯烃树脂的熔体张力增强剂及其
制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种聚烯烃树脂用的熔体张力增强剂及其制备方法，该增强剂含有聚四氟乙烯和 5~30 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物。当该增强剂加入到聚烯烃树脂中时，树脂的熔体张力提高，而不损害其成型制品的外观。

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

1. 聚烯烃树脂用熔体张力增强剂, 该增强剂含有(A)聚四氟乙烯和(B)5~30个碳原子的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的聚合物, 并且(B)/(A)的重量比为0.2-100.

2. 一种制备权利要求1的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂的方法, 该方法包括, 混合含有粒径为0.05~1.0 μm 的聚四氟乙烯(A)粒子的含水分散体和含有粒径为0.05~1.0 μm 的5~30个碳原子的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的聚合物(B)粒子的含水分散体, 然后凝聚该混合物或对其进行喷雾干燥, 得到粉末.

3. 一种制备权利要求1的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂的方法, 该方法包括, 在含有含粒径为0.05~1.0 μm 的聚四氟乙烯(A)粒子的含水分散体和含粒径为0.05~1.0 μm 的5~30个碳原子的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的聚合物(B)粒子的含水分散体的混合物的分散体中, 聚合含乙烯属不饱和键的单体, 然后凝聚该产物或对其进行喷雾干燥, 得到粉末.

4. 一种聚烯烃树脂组合物, 它含有权利要求1的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂和(C)聚烯烃树脂.

5. 一种具有良好成型加工性能的聚烯烃树脂组合物, 该组合物是通过向聚烯烃树脂中加入权利要求1或4的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂得到的, 其中基于100重量份聚烯烃树脂, (A)聚四氟乙烯的含量为0.001~20重量份.

6. 一种聚烯烃树脂制品的循环方法, 其中为循环使用, 聚烯烃树脂制品废料被切割或粉碎并进行热熔成型, 该方法包括向聚烯烃树脂制品废料中加入权利要求1或4的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂, 其中基于100重量份所述聚烯烃树脂制品废料中的聚烯烃树脂, (A)聚四氟乙烯的含量为0.001~20重量份.

7. 一种制备聚烯烃树脂发泡体的方法, 该方法包括在挤出机中熔融捏合权利要求1或4的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂、聚烯烃树

脂和发泡剂，然后通过安装在挤出机末端的口模在较低的发泡压力下挤出该混合物。

8. 一种制备聚烯烃树脂发泡体的方法，该方法包括在挤出机中熔融捏合权利要求 5 的聚烯烃树脂组合物和发泡剂，然后通过安装在挤出机末端的口模在较低的发泡压力下挤出该混合物。

9. 权利要求 7 或 8 的方法，其中聚烯烃树脂为基本上无交联的聚丙烯树脂。

10. 权利要求 7 或 8 的方法，其中聚烯烃树脂为丙烯均聚物。

11. 通过压延权利要求 5 的聚烯烃树脂组合物得到的聚烯烃片材。

12. 热成型用的聚烯烃片材，该片材含有权利要求 5 的聚烯烃树脂组合物。

聚烯烃树脂的熔体张力增强剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及聚烯烃树脂用的熔体张力增强剂以及其制备方法，该熔体张力增强剂含有(A)聚四氟乙烯，和(B)基于5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物。

背景技术

聚烯烃树脂由于其低成本和良好的物理性能，过去被广泛地用于许多成型制品中。然而，由于其熔融时张力(以下称作“熔体张力”)较低，例如对于聚丙烯，因此它们在加工性能上存在某些缺陷，包括较差的真空成型性、吹塑成型性、发泡成型性、挤出成型性和压延成型性。

聚乙烯等经常与聚丙烯共混，以改进这些加工性能，但是由于加工性能的改善不足，因此需要大量的聚乙烯，而这带来的缺点是所得共混物的硬度较低。有人尝试通过提高聚烯烃的分子量来提高熔体张力，但分子量高也会带来问题，因为它降低了熔体的流动性能，熔体流动性能是加工性能的一个参数，因此在熔体张力和熔体流动性能之间不可能获得合适的平衡。

作为具有改进加工性能的聚烯烃树脂，在日本未审定专利公开号62-121704、日本未审定专利公开号2-298536和其它一些中，公开了具有自由封端的(free-ended)长链支化结构的聚丙烯。这种聚丙烯的独特粘弹性使得可以在发泡成型过程中保持树脂膜的强度，因此可以制得常规直链聚丙烯所不能得到的、具有高度独立腔室的发泡体。然而，由于这种类型的聚丙烯需要特殊的处理方法或合成方法，包括电子束辐射或加入过氧化物，以形成自由封端的长链支化结构，因此其缺点是树脂的生产成本大为增加。

另一方面，茂金属与作为助催化剂的甲基铝氧烷一起，与通常的催化剂相比，具有活性上的高度均一性，它们具有良好的共聚合性能，并在高活性下可制得分子量分布和组成分布窄的聚乙烯。由茂金属催化剂制得的聚烯烃具有良好的热封性能和热粘性，但是它们的窄分子量分布导致其熔体张力低，因此在成型加工性能上存在问题是公知的；因此仍期望在熔体张力上有所改进。

聚四氟乙烯的结晶度高且分子间力较小，因此它在轻微的应力作用下可成为纤维状，同时它与热塑性树脂结合可提供改进的成型加工性能和机械性能，因此它逐渐地被用作热塑性树脂的添加剂。

例如，日本未审定专利公开号 5-214184 和 6-306212 公开了含加入聚烯烃的聚四氟乙烯的树脂组合物。再有，日本未审定专利公开号 7-324147 公开了一种制备聚烯烃树脂组合物的方法，该树脂组合物是通过在高剪切下混合聚四氟乙烯和一种分散介质粉末得到的，其中在首先使聚四氟乙烯呈纤维状后混合入聚烯烃。此外，日本未审定专利公开号 9-25420 公开了这样一种方法，该方法使用用苯乙烯-丙烯腈共聚物包封的聚四氟乙烯，以提高各种树脂如聚氯乙烯树脂的熔融速率。

然而，聚四氟乙烯的缺点是在通常的不含卤原子的热塑性树脂中的分散性差，并且如日本未审定专利公开号 5-214184 和 6-306212 所述，它不能通过简单的共混形成均匀的分散，因此显著地降低了成型制品的表面外观。

即使以日本未审定专利公开号 7-324147 的方法，也难以通过剪切力使所有的聚四氟乙烯呈现纤维状，因此纤维状聚四氟乙烯还会在基质树脂中聚集，使得不可能得到均匀的组合物。

而且，尽管日本未审定专利公开号 9-25420 的方法试图通过包封改善其与基质树脂的亲合性，但在改进其在聚烯烃树脂中的分散性方面仍无效果。

换句话说，所有这些方法仍不能解决聚四氟乙烯在聚烯烃树脂中的分散性问题，带来的缺陷是需要大量的聚四氟乙烯以使其具有上述的有益性能，并且成型制品的表面外观受损。

发明公开

本发明的一个目的是提供一种熔体张力增强剂，该增强剂可提高聚四氟乙烯在聚烯烃树脂中的分散性，并且可改善聚烯烃的成型加工性能，而不损害成型制品的表面外观。

为克服上述问题，本发明人作了深入细致的研究，结果基于以下发现完成了本发明，即通过向聚烯烃树脂中加入含聚四氟乙烯和一种基于 5~30 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物的树脂组合物，可提高聚烯烃树脂的熔体张力，而不损害成型制品的表面外观。

因此本发明提供一种聚烯烃树脂用的熔体张力增强剂及其制备方法，该熔体张力增强剂含有(A)聚四氟乙烯，和(B)基于 5~30 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物。

实施本发明的最佳方式

作为本发明所用聚烯烃树脂的实例，可提及这样的树脂，其主要成分是由自由基聚合、离子聚合等得到的烯烃单体的均聚物或烯烃单体的共聚物，占多数量的烯烃单体与少量乙烯基单体的共聚物，或烯烃单体与二烯烃单体的共聚物，并且上述这些可以单独或以两种或多种混合的形式使用。这些树脂所用的聚合催化剂是公知的，如 Ziegler 催化剂、铬催化剂或茂金属催化剂。

作为这里所述的烯烃单体，可提及的有乙烯，丙烯，1-丁烯，1-己烯，1-癸烯，1-辛烯，4-甲基-1-戊烯等，它们当中特别优选的是乙烯和丙烯。作为这些烯烃单体的均聚物或共聚物的具体实例，可提及的有低密度聚乙烯，极低密度聚乙烯，超低密度聚乙烯，线型低密度聚乙烯，高密度聚乙烯，超高分子量聚乙烯，聚丙烯，乙烯-丙烯共聚物，聚甲基戊烯，聚丁烯等。这些烯烃聚合物可单独或以两种或多种混合的形式使用。这些当中特别优选的是主要成分为一种或多种选自聚乙烯、聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的混合物的聚烯烃树脂。

本发明的熔体张力增强剂中的(A)聚四氟乙烯可由公知的方法通过

主要由四氟乙烯构成的单体组分聚合得到。作为共聚合的组分，(A)聚四氟乙烯可含有含氟烯烃，如六氟丙烯、一氟三氟乙烯、氟代烷基乙烯、全氟烷基乙烯基醚等，以及含氟的(甲基)丙烯酸烷基酯，如(甲基)丙烯酸全氟烷基酯，只要聚四氟乙烯的原有性能不被降低即可。基于聚四氟乙烯的量，优选共聚合组分的含量不大于10重量%。

本发明的熔体张力增强剂中的基于5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的(B)聚合物可由自由基聚合、离子聚合等，通过含5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体组分的聚合得到。作为5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的具体实例，可提及的有(甲基)丙烯酸环己酯，(甲基)丙烯酸2-乙基己酯，(甲基)丙烯酸壬酯，(甲基)丙烯酸十二烷基酯，(甲基)丙烯酸十三烷基酯，(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯。这些单体可单独或以两种或多种混合的形式使用。

作为可与5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚合的单体，可提及的有基于苯乙烯的单体，如苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、邻氯苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、邻甲氧基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯和 α -甲基苯乙烯；1~4个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单体，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸丁酯；乙烯基氰单体，如丙烯腈和甲基丙烯腈；乙烯基醚单体，如乙烯基甲基醚和乙烯基乙基醚；羧酸乙烯酯单体，如醋酸乙烯酯和丁酸乙烯酯；烯烃单体，如乙烯、丙烯和异丁烯；以及二烯单体，如丁二烯、异戊二烯、二甲基丁二烯等。这些单体可单独或以两种或多种混合的形式使用。

本发明的熔体张力增强剂含有(A)聚四氟乙烯和(B)基于5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物，其中(B)/(A)的重量比优选为0.2~100，更优选0.5~50。若(B)/(A)的重量比小于0.2，则聚四氟乙烯的分散性会被降低。当大于100时，不能获得聚四氟乙烯的效果。

基于熔体张力增强剂的总重量，聚四氟乙烯在本发明的熔体增强剂中的量优选为0.05~40重量%。当小于0.05重量%时，将不得不

加入太大量以获得足够的熔体张力，并且聚烯烃树脂的硬度和耐热性将受到损害。当大于40重量%时，聚四氟乙烯的分散性会降低。

通过混合这种熔体张力增强剂，使得对于100重量份的聚烯烃树脂，聚四氟乙烯的含量为0.001~20重量份，可以得到具有令人满意的成型性能的聚烯烃树脂组合物，聚四氟乙烯组分以细小的纤维状态均匀地分散在聚烯烃树脂中，该树脂组合物具有改进的熔体张力，且不损害成型制品的表面外观。

本发明的熔体张力增强剂可以粉末形式由如下所述的第一种方法得到，在该方法中将粒径为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯粒子的水分散体与粒径为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的、基于5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物粒子的水分散体混合，并将该混合物凝聚或喷雾干燥。也可以由如下所述的第二种方法获得其粉末，该方法中在含有粒径为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯粒子和粒径为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的、基于5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物粒子的水分散体的混合物的分散体中，使一种含有乙烯属不饱和键的单体聚合，然后将产物凝聚或喷雾干燥。

用于制备本发明熔体张力增强剂的聚四氟乙烯粒子的水分散体可通过主要由四氟乙烯构成的单体组分的乳液聚合得到。

作为聚四氟乙烯粒子分散体的代表性商品原料，可提及的有由Asahi ICI Fluoropolymers生产的Fluon AD-1和AD-936(商标)，由Daikin Industries生产的Polyflon D-1和D-2(商标)，以及由Mitsui-DuPont Fluorochemicals生产的Teflon 30J(商标)。

用于制备本发明熔体张力增强剂的基于5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物粒子的水分散体可以由公知的乳液聚合方法或微乳液聚合方法，通过含5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体组分的聚合得到。

在本发明的熔体张力增强剂的第二种制备方法中，对在含有粒径为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯粒子的水分散体和粒径为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的、基于5~30个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物粒子的水

分散体的混合物的分散体中进一步聚合的含乙烯属不饱和键的单体没有特别的限制，它可以选自基于苯乙烯的单体，如苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、邻氯苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、邻甲氧基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯和 α -甲基苯乙烯；(甲基)丙烯酸酯单体，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯；乙烯基氯单体，如丙烯腈和甲基丙烯腈；乙烯基醚单体，如乙烯基甲基醚和乙烯基乙基醚；羧酸乙烯酯单体，如醋酸乙烯酯和丁酸乙烯酯；烯烃单体，如乙烯、丙烯和异丁烯；以及二烯单体，如丁二烯、异戊二烯、戊二烯(prene)、二甲基丁二烯等。这些单体也可单独或以两种或多种混合的形式使用。

可通过公知的方法如挤出捏合或辊式捏合，由熔融捏合将本发明的熔体张力增强剂加入到聚烯烃树脂中。或者可用多步法混合，其中将本发明的熔体张力增强剂与一部分聚烯烃树脂混合，制备一种母料，这之后将剩余的聚烯烃树脂加入到母料中并混合。

含本发明的熔体张力增强剂的聚烯烃树脂组合物具有提高的熔体张力，它改善了压延时的拉伸性能，热成型或吹塑成型时熔融树脂的垂伸(draw down)，以及发泡成型时的开孔形成，并改善了压延、热成型、吹塑成型和发泡成型等的一般加工性能。同时它改善了挤出成型时的出料体积和挤出成型制品如片材和薄膜的表面状况，以及挤出加工性能。同时无聚四氟乙烯的大块凝结现象，因此成型制品的表面外观良好。

还可向已加有本发明的熔体张力增强剂的聚烯烃树脂组合物中加入填料。基于 100 重量份聚烯烃树脂组合物，填料的含量优选为 0.1~400 重量份，加入填料可改善硬度和耐热性，改进加工性能如压延性能，以防止粘合到辊的表面上，并实现成本的降低。当填料含量小于 0.1 重量份时，硬度改善的效果不足，当大于 400 重量份时，表面质量会降低。作为代表性的填料，可提及的有碳酸钙、滑石、玻璃纤维、

碳酸镁、云母、高岭土、硫酸钙、硫酸钡、钛白、白炭黑、炭黑、氢氧化铵、氢氧化镁、氢氧化铝等。这些当中优选的是碳酸钙和滑石。

若需要的话，已加入熔体张力增强剂的聚烯烃树脂组合物还可进一步含有其它添加剂，如稳定剂、润滑剂、阻燃剂等。它们每一种可提及的代表性实例包括，稳定剂有酚类稳定剂，如季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]，三甘醇二[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯]，基于磷的稳定剂，如三(单壬基苯基)亚磷酸酯和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯，以及基于硫的稳定剂，如二月桂基硫代二丙酸酯；润滑剂有月桂酸、棕榈酸、油酸或硬脂酸的钠盐、钙盐或镁盐；阻燃剂有磷酸酯化合物，包括磷酸三甲酯，磷酸三乙酯，磷酸三丁酯，磷酸三辛酯，磷酸三丁氧基乙酯，磷酸三苯酯，磷酸三甲苯酯，甲苯基苯基磷酸酯，辛基二苯基磷酸酯，二异丙基苯基磷酸酯，磷酸三(氯乙基)酯，多磷酸酯，如烷氧基取代的双酚 A 二磷酸酯，氢醌二磷酸酯，间苯二酚二磷酸酯，三氧基苯三磷酸酯；四溴双酚 A，十溴代二苯醚，六溴环十二烷，八溴代二苯基醚，双三溴苯氧基乙烷，亚乙基双四溴邻苯二甲酰亚胺，三溴苯酚，卤代的化合物，包括由卤代的双酚 A 和环氧氯丙烷反应得到的各种卤代环氧齐聚物，带有卤代双酚 A 作为结构组分的碳酸酯齐聚物，卤化聚苯乙烯，氯化聚烯烃，聚氯乙烯，以及金属氢氧化物、金属氧化物、磺酰胺氧化物等。

加入有本发明的熔体张力增强剂的聚烯烃树脂组合物的加工方法可以是诸如压延、热成型、吹塑成型、发泡成型、挤出成型、注射成型或熔体纺丝的方法。

加入有本发明的熔体张力增强剂的聚烯烃树脂组合物可用于制得有用的成型制品，包括片材、薄膜、热成型物、中空模制品、发泡体、挤出成型制品、纤维等。

因此，本发明还提供了一种制备聚烯烃树脂发泡体的方法，该方法包括在挤出机中熔融捏合本发明的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂、聚烯烃树脂和发泡剂，然后通过安装在挤出机末端的口模在较低的发泡压力下挤出该混合物。

同时，本发明还提供了一种制备聚烯烃树脂发泡体的方法，该方法包括在挤出机中熔融捏合上述本发明的聚烯烃树脂组合物和发泡剂，然后通过安装在挤出机末端的口模在较低的发泡压力下挤出该混合物。

在上述制备聚烯烃树脂发泡体的方法中，聚烯烃树脂可以为基本上无交联的聚丙烯树脂。

另外，本发明还提供了一种聚烯烃树脂制品的循环方法，其中为循环使用，聚烯烃树脂制品废料被切割或粉碎并进行热熔成型，该方法包括向聚烯烃树脂制品废料中加入本发明的聚烯烃树脂用熔体张力增强剂，其中基于 100 重量份所述聚烯烃树脂制品废料中的聚烯烃树脂，(A)聚四氟乙烯的含量为 0.001~20 重量份。

现在通过实施例进一步详细说明本发明，但应当理解的是，本发明不以任何方式受这些实施例的限制。

在以下的说明中，“份”和“%”均以重量计。

按照下述进行在参考实施例、实施例和对比例中给出的不同性能

的测定。

(1) 固体浓度: 在 170℃ 下干燥粒子分散体 30 分钟。

(2) 粒径分布和重均粒径: 用水稀释粒子分散体作为样品溶液, 并由动态光散射法测定(由 Otsuka Denshi, KK. 生产的 ELS800(商标), 温度: 25℃, 散射角: 90°)。

(3) ζ 电势: 用 0.01mol/L 的 NaCl 水溶液稀释粒子分散体作为样品溶液, 并通过电泳法测定(由 Otsuka Denshi, KK. 生产的 ELS800, 温度: 25℃, 散射角: 10°)。

(4) 熔体张力: 用落流(falling flow)测试仪(Toyo Seiki 生产的 Capillograph(商标))以恒定的挤出速率(10mm 下落速度/分钟)挤出聚烯烃树脂组合物粒料, 以恒定的速率(4m/min)拉动挤出线料, 并测定熔体张力。口模的 L/D 为 10.0mm/ ϕ 2.0mm, 测定温度为 200℃。

(5) 膨胀比: 用落流测试仪(Toyo Seiki 生产的 Capillograph)以恒定的挤出速率(1.5mm 下落速度/分钟)挤出树脂组合物粒料, 在喷嘴下 5mm 处测定线料的直径(D), 并用下述的方程进行计算。口模的 L/D 为 10.0mm/ ϕ 2.0mm, 当还含有聚丙烯时测定温度为 190℃, 仅有聚乙烯时测定温度为 160℃。

$$(\text{膨胀比}) = D(\text{mm})/2.0$$

(6) 熔体流动速率: 按照 ASTM D1238 的方法, 用 2.16kg 的载荷对树脂组合物粒料进行测定。当还含有聚丙烯时测定温度为 230℃, 仅有聚乙烯时测定温度为 190℃。

(7) 弹性模量: 将树脂组合物粒料注射成型为测试片, 按照 ASTM D790 的方法对其进行测定。

(8) 辊压片材的外观: 使用树脂组合物粒料, 在辊压捏合过程中对辊压片材的外观进行肉眼评价。

O: 表面无不规则的地方, 光泽良好。

Δ : 表面有一些不规则的地方, 光泽稍差。

x: 表面有相当多不规则的地方, 光泽差。

(9) 垂伸: 将树脂组合物粒料成型为 100mm 方形片, 其厚度为 1.5mm,

然后用带有 76mm 方形开口的夹具进行紧固定位，在 190℃ 的烘箱中测定 30 分钟内该片的垂伸。

(10) 发泡成型制品的评价：向 100 份树脂组合物粒料中加入 1.0 份偶氮二甲酰胺(发泡剂)，并进行注射成型制得发泡成型制品，并对该发泡成型制品的横截面腔室的状况进行肉眼评价。

O: 细小且均匀。

Δ: 存在某种程度的不均匀性。

x: 不均匀。

(11) 发泡片材的状况：通过观察评价发泡片材及其横截面的表面状况。

O: 无表面不规则的地方或连续的气泡，总体上呈现均匀的状况。

x: 在表面上有鳞状不规则的地方或呈波纹的地方，或者存在开孔结构的部分，总体上呈不均匀状况。

(12) 压延温度范围：使用直径为 15.24cm 的双辊(压延辊)，其条件为辊的表面温度为 160~230℃，辊速为 10m/min(辊速比为 1:1.1)，辊的间距为 0.3mm，将 100g 样品放置在辊上辊压 5 分钟，拉出制得的片材，确定得到满意片材的温度范围。

(13) 压延性能：在上述(12)的压延中，评价脱辊性能和表面质量。

脱辊性能

O: 没有任何阻碍即可脱辊。

Δ: 脱辊时存在阻碍。

x: 很难从辊上拉出片材。

表面质量

O: 无粗糙。

Δ: 存在细小的粗糙之处。

x: 存在较大的粗糙之处。

(14) 渗出性能：用上述(12)中得到的片材制备 1mm 厚的压片，使其在 60℃ 的热烘箱中放置一周后，评价片材表面的渗出程度。

O: 无任何渗出。

△: 有一些渗出。

x: 有相当程度的渗出。

(15) 片材的总透光率、雾度和光泽(45°光泽): 用 JIS K7105 所述的方法测定这些性能。

(16) 片材的可成型温度范围: 用气压成型机(CDK Co.生产的 FBP-M2(商标))以恒定的压力成型片材(直径: 10mm, 高度: 6mm), 确定得到总体厚度均匀的成型制品的理想可成型温度范围。

参考实施例 1

聚甲基丙烯酸十二烷基酯聚合物粒子分散体 (B-1)的制备

向 50 份甲基丙烯酸十二烷基酯和 50 份甲基丙烯酸甲酯的混合溶液中溶解 0.1 份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。然后向该溶液中加入含 2.0 份十二烷基苯磺酸钠和 300 份蒸馏水的混合溶液, 用均混器在 10000rpm 下搅拌 2 分钟后, 使其在 30MPa 压力下经过均化器两次, 得到稳定的初级分散体。将该分散体加入到另一配有搅拌浆、冷凝器、热电偶和氮气导入口的烧瓶中, 在氮气流下将内部温度升至 80℃, 并将该混合物搅拌 3 小时进行自由基聚合, 得到聚合物粒子分散体(以下称为“B-1”)。

B-1 的固体浓度为 25.1%, 粒径分布呈现单峰, 重均粒径为 191nm, 表面电势为 -58mV。

参考实施例 2

聚甲基丙烯酸十二烷基酯聚合物粒子分散体 (B-2)的制备

以与参考实施例 1 相同的方式得到聚合物粒子分散体(以下称为“B-2”), 所不同的是用 50 份苯乙烯代替 50 份甲基丙烯酸甲酯。

B-2 的固体浓度为 25.2%, 粒径分布呈现单峰, 重均粒径为 178nm, 表面电势为 -61mV。

参考实施例 3

聚烯烃树脂熔体张力增强剂(C-1)的制备

用 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon AD936 作为聚四氟乙烯粒子分散体。Fluon AD936 的固体浓度为 63.0%，相对于聚四氟乙烯，它含有 5% 的聚氧化乙烯烷基苯基醚。Fluon AD936 的粒径分布呈现单峰，重均粒径为 290nm，表面电势为 -20mV。

向 83.3 份 Fluon AD936 中加入 116.7 份蒸馏水，得到聚四氟乙烯粒子分散体 A-1，其固体浓度为 26.2%。A-1 含有 25% 聚四氟乙烯和 1.2% 聚氧化乙烯烷基苯基醚。

向另一配有搅拌浆、冷凝器、热电偶和氮气导入口的烧瓶中加入 120 份 A-1(30 份聚四氟乙烯)和 199.2 份 B-1(50 份甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物)后，氮气流下于室温搅拌该混合物 1 小时。然后将内部温度升至 80℃，保持该温度 1 小时后，加入 0.001 份硫酸亚铁(II)、0.003 份乙二胺四乙酸二钠、0.24 份 Rongalite 盐和 60.8 份蒸馏水的混合溶液，然后在 1 小时内滴加入 20 份甲基丙烯酸甲酯和 0.4 份过氧化叔丁基的混合溶液，滴加完成后保持内部温度在 80℃ 1 小时，以完成自由基聚合。在该过程中未发现固体分离出，得到均匀的粒子分散体。

90℃ 下将该粒子分散体引入到 400 份含有 5 份氯化钙的热水中，以分离出固体部分，过滤并干燥后得到 98 份聚烯烃树脂熔体张力增强剂粉末(以下称为“C-1”)。

表 1 列出了上述中所用的 A-1、B-1 和滴加聚合的甲基丙烯酸甲酯的量。

参考实施例 4 和 5

聚烯烃树脂熔体张力增强剂(C-2 和 C-3)的制备

与参考实施例 3 相同的方式得到聚烯烃树脂熔体张力增强剂 C-2 和 C-3，所不同的是 A-1、B-1 和滴加聚合的甲基丙烯酸甲酯的量如表 1 所列。

表 1

	A-1 的 量 (份)	B-1 的 量 (份)	MMA 的 量 (份)
C-1	120	199.2	20
C-2	80	239.0	20
C-3	40	278.9	20

参考实施例 6

聚烯烃树脂熔体张力增强剂 (C-4) 的制备

以与参考实施例 3 相同的方式制备聚烯烃树脂熔体张力增强剂粉末 (以下称为 “C-4”), 所不同的是用 198.4 份 B-2 代替 199.2 份 B-1.

参考实施例 7

聚烯烃树脂熔体张力增强剂 (C-5) 的制备

向另一配有搅拌浆、冷凝器、热电偶和氮气导入口的烧瓶中加入 120 份 A-1 (30 份聚四氟乙烯) 和 277.8 份 B-2 (70 份甲基丙烯酸十二烷基酯/苯乙烯共聚物) 后, 氮气流下于室温搅拌该混合物 1 小时。然后将内部温度升至 80℃, 保持该温度 1 小时。在该过程中未发现有固体分离出, 得到均匀的粒子分散体。

90℃ 下将该粒子分散体引入到 400 份含有 5 份氯化钙的热水中, 以分离出固体部分, 过滤并干燥后得到 99 份聚烯烃树脂熔体张力增强剂粉末 (以下称为 “C-5”)。

参考实施例 8

聚烯烃树脂熔体张力增强剂 (C-6) 的制备

将 50 份 MFR 为 5.0g/10min 的聚丙烯均聚物 (以下称为 “PP-1”) 粒料与 50 份在参考实施例 4 中制备的熔体张力增强剂 C-2 混合后, 用双螺杆挤出机 (WERNER & PFLEIDERER 生产的 ZSK30 (商标)) 进行熔融捏合, 机筒温度为 200℃, 螺杆转速为 200rpm, 得到粒料形式的熔体张

力增强剂(以下称为“C-6”)。

表 2 中列出了在参考实施例 3~ 8 中得到的熔体张力增强剂 C-1 至 C-6 的组成。

表 2

熔体张力 增强剂	组成(%)			
	组分(A)	单体构成组分(B)	在 A、B 存在下聚合的单体	聚烯烃
C-1	PTFE (30)	DMA (25)/MMA (25)	MMA (20)	
C-2	PTFE (20)	DMA (30)/MMA (30)	MMA (20)	
C-3	PTFE (10)	DMA (35)/MMA (35)	MMA (20)	
C-4	PTFE (30)	DMA (25)/ST (25)	MMA (20)	
C-5	PTFE (30)	DMA (35)/ST (35)		
C-6	PTFE (10)	MDA (15)/MMA (15)	MMA (10)	PP-1 (50)

PTFE:聚四氟乙烯

DMA:甲基丙烯酸十二烷基酯

MMA:甲基丙烯酸甲酯

ST:苯乙烯

PP-1:熔体流动速率为 5.0g/10min 的聚丙烯均聚物

实施例 1~ 8

用聚丙烯均聚物粒料 P-1(熔体流动速率:5.0g/10min)作为聚烯烃树脂,并将参考实施例 3~ 8 中制备的熔体张力增强剂 C-1 至 C-6 以表 3 所列的比例手动混合入其中,之后用双螺杆挤出机(WERNER & PFLEIDERER 生产的 ZSK30)进行熔融捏合,机筒温度为 200℃,螺杆转速为 200rpm,形成粒料。测定所得粒料的性能并将结果列于表 3 中。

对比例 1~ 4

为对比起见,在与实施例 1 相同的条件下通过挤出聚烯烃树脂得到粒料(对比例 1),通过混合粉末状聚四氟乙烯和粉末聚烯烃,用 Henschel 混合器在室温下高速搅拌该混合物,在混合过程中施加剪切

力以使聚四氟乙烯成为纤维状，然后在与实施例 1 相同的条件下挤出，由此得到粒料(对比例 2~4)，以与实施例 1 相同的方式进行评价。结果列于表 3 中。

用聚丙烯均聚物粒料 P-1(对比例 1)或粉末状聚丙烯 P-2(对比例 2~4)(二者的熔体流动速率均为 5.0g/10min)作为聚烯烃树脂，用 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon CD123 作为粉末状聚四氟乙烯。CD123 由聚四氟乙烯初级粒子构成，其粒径为 0.2~0.3 μm ，凝聚成几百 μm 尺寸的凝聚物。

表 3

	组成(份)		组合物 中的 PTFE (%)	MT (g)	SR	MFR(g /10mi n)	弹性 模量 (MPa)	辊压 片材 的外 观	垂伸 (mm)	发泡成 型制品 的评价
	聚烯烃树 脂	熔体张力增 强剂								
实施例 1	P-1(100)	C-1(5)	1.43	28	2.4	1.9	1370	○	0	○
2	P-1(100)	C-1(3)	0.87	19	2.1	3.2	1350	○	0	○
3	P-1(100)	C-1(1)	0.30	9	2.0	4.2	1350	○	2	△
4	P-1(100)	C-2(4.5)	0.86	19	2.1	3.1	1350	○	0	○
5	P-1(100)	C-3(9.9)	0.90	19	2.2	3.2	1350	○	0	○
6	P-1(100)	C-4(3)	0.87	19	2.2	3.1	1350	○	0	○
7	P-1(100)	C-5(3)	0.87	20	2.3	3.1	1350	△	0	○
8	P-1(100)	C-6(9.9)	0.90	18	2.2	3.3	1350	○	0	○
17	P-1(100)	C-7(4.5)	0.86	18	2.1	3.0	1350	○	0	○
对比例 1	P-1(100)	无	0	3	1.3	5.0	1350	○	90	×
2	P-2(100)	CD123(0.3)	0.30	3	1.3	4.0	1350	×	62	×
3	P-2(100)	CD123(0.9)	0.89	4	1.3	3.5	1350	×	51	×
4	P-2(100)	CD123(1.5)	1.48	5	1.4	3.0	1350	×	41	×

P-1:聚丙烯均聚物粒料(熔体流动速率:5.0g/10min)

P-2:粉末状聚丙烯(熔体流动速率:5.0g/10min)

CD123:粉末状聚四氟乙烯(由 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon CD123)

MT:熔体张力

SR:膨胀比

MFR:熔体流动速率

与含有相同量 PTFE 的对比例相比,含有本发明熔体张力增强剂的组合物具有显著提高的熔体张力值和膨胀比,这是压延的牵伸性能、热成型性、吹塑成型性和发泡成型性的标志说明,由此证实了它可提供令人满意的成型加工性能。另一方面还显示出,熔体流动速率降低较小,且挤出成型性能无损失。同样非常好的还有辊压片材的外观、垂伸和发泡成型性。

实施例 9~11

用聚丙烯均聚物粒料 P-1(熔体流动速率: 5.0g/10min)和低密度聚乙烯粒料 E-1(熔体流动速率: 0.3g/10min)的混合物作为聚烯烃,并将参考实施例 3 中制备的熔体张力增强剂 C-1 以表 4 所列的比例手动混合入其中,之后以与实施例相同的方式形成粒料。测定所得粒料的性能并将结果列于表 4 中。

对比例 6~11

通过挤出聚丙烯均聚物粒料 P-1 和低密度聚乙烯粒料 E-2(对比例 6~8)得到粒料,通过混合粉末聚丙烯 P-2、粉末低密度聚乙烯 E-2(熔体流动速率: 0.3g/10min)和粉末聚四氟乙烯,用 Henschel 混合器进行混合,然后挤出,得到粒料(对比例 9~11),以与实施例 1 相同的方式对这两种粒料进行评价。结果列于表 4 中。

表 4

	组成(份)		组 合 物 中 的 PTFE (%)	MT (g)	SR	MFR(g /10mi n)	弹 性 模 量 (MPa)	辊 压 片 材 的 外 观	垂 伸 (mm)	发 泡 成 型 制 品 的 评 价
	聚丙烯树脂	熔体张力增 强剂								
实施例 9	P-1(100),E-1(20)	C-1(2.5)	0.61	20	2.1	3.2	1200	○	0	○
10	P-1(100),E-1(50)	C-1(3.1)	0.61	26	2.2	3.4	900	○	0	○
11	P-1(100),E-1(100)	C-1(4.2)	0.62	39	2.3	3.5	700	○	0	○
对比例 6	P-1(100),E-1(20)	CD123(0.8)	0	3	1.3	5.0	1200	○	40	×
7	P-1(100),E-1(50)		0	4	1.4	5.0	900	○	30	×
8	P-1(100),E-1(100)		0	6	1.5	5.0	700	○	30	×
9	P-2(100),E-2(20)		0.66	4	1.4	3.0	1200	×	20	×
10	P-2(100),E-2(50)	CD123(1.0)	0.66	5	1.6	3.2	900	×	20	×
11	P-2(100),E-2(100)	CD123(1.3)	0.65	8	1.6	3.3	700	×	10	×

P-1:聚丙烯均聚物粒料(熔体流动速率:5.0g/10min)

P-2:粉末聚丙烯(熔体流动速率:5.0g/10min)

E-1:低密度聚乙烯粒料(熔体流动速率:0.3g/10min)

E-2:粉末聚乙烯(熔体流动速率 0.3g/10min)

CD123:粉末状聚四氟乙烯

MT:熔体张力

SR:膨胀比

MFR:熔体流动速率

实施例 12~13

以表 5 所列的比例,在手动混合聚丙烯均聚物粒料 P-1(熔体流动速率:5.0g/10min)、低密度聚乙烯粒料 E-1(熔体流动速率:0.3g/10min)、参考实施例 3 中制得的熔体张力增强剂 C-1 以及用脂肪酸进行表面处理的粒径为 0.15 μ m 的轻质碳酸钙后,与实施例 1 相

同的方式得到粒料。测定所得粒料的性能并将结果列于表 5 中。

对比例 12~15

以与实施例 1 相同的方式，以表 5 所类的比例通过手动混合聚丙烯均聚物粒料 P-1(熔体流动速率: 5.0g/10min)、低密度聚乙烯粒料 E-1(熔体流动速率: 0.3g/10min)和用脂肪酸进行表面处理的粒径为 0.15 μ m 的轻质碳酸钙，得到粒料(对比例 12~13)，以表 5 所列的比例通过混合粉末聚丙烯 P-2、粉末低密度聚乙烯 E-2(熔体流动速率: 0.3g/10min)、用脂肪酸进行表面处理的粒径为 0.15 μ m 的轻质碳酸钙和粉末聚四氟乙烯，用 Henschel 混合器进行混合，然后挤出，得到粒料(对比例 14~15)，以与实施例 1 相同的方式对这两种粒料进行评价，测定其性能，并将结果列于表 5 中。

表 5

	组成(份)			组 合 物 中 的 PTFE (%)	MT (g)	SR	MFR(g /10mi n)	弹 性 模 量 (MPa)	辊 压 片 材 的 外 观	垂 伸 (mm)
	聚丙烯树脂	碳 酸 钙	熔体张力增 强剂							
实施例 12	P-1(100)	(50)	C-1(2.5)	0.49	26	2.2	3.2	1600	○	0
13	P-1(100),E-1(50)	(50)	C-1(3.3)	0.49	28	2.3	3.3	1100	○	0
对比例 12	P-1(100)	(50)	0	0	4	1.3	5.0	1600	○	90
13	P-1(100),E-1(50)	(50)	0	0	4	1.4	5.0	1100	○	30
14	P-2(100)	(50)	CD123(0.8)	0.53	5	1.5	3.0	1600	×	30
15	P-2(100),E-2(50)	(50)	CD123(1.0)	0.50	5	1.6	3.2	1100	×	20

P-1:聚丙烯均聚物粒料(熔体流动速率:5.0g/10min)

P-2:粉末聚丙烯(熔体流动速率:5.0g/10min)

E-1:低密度聚乙烯粒料(熔体流动速率 0.3g/10min)

E-2:粉末聚乙烯(熔体流动速率 0.3g/10min)

CD123:粉末状聚四氟乙烯

碳酸钙:粒径为 0.15 μ m 的轻质碳酸钙, 用脂肪酸进行表面处理

MT:熔体张力

SR:膨胀比

MFR:熔体流动速率

实施例 14~16

用使用茂金属催化剂进行聚合得到的低密度聚乙烯(LLDPE)粒料 E-3(熔体流动速率: 2.6g/10min)作为聚烯烃树脂, 将其与参考实施例 3 制得的熔体张力增强剂 C-1, 以表 6 所列的比例进行手动混合, 之后用双螺杆挤出机(WERNER & PFLEIDERER 生产的 ZSK30)进行熔融捏合, 机筒温度为 200 $^{\circ}$ C, 螺杆转速为 200rpm, 形成粒料。测定所得粒料的性能, 并将结果列于表 6 中。

对比例 16

为对比起见, 通过将 E-3 在与实施例 1 相同的条件下挤出成粒料, 然后再一次在与实施例 1 相同的条件下进行挤出, 得到粒料, 以与实施例 1 相同的方式对这种粒料进行评价。结果列于表 6 中。

表 6

	组成(份)		组合物 中的 PTFE (%)	MT(g)	SR	MFR (g/10min)	辊压 片材 外观
	聚烯烃树 脂	熔体张力 增强剂					
实施例 14	E-3(100)	C-1(5)	1.43	2	2.3	1.2	○
15	E-3(100)	C-1(3)	0.87	17	2.1	1.7	○
16	E-3(100)	C-1(1)	0.30	8	2.0	1.9	○
对比例 16	E-3(100)	无	0	2	1.3	2.0	○

E-3:用茂金属催化剂合成的低密度聚乙烯粒料(MFR2.0g/10min)

MT:熔体张力

SR:膨胀比

MFR:熔体流动速率

参考实施例 9

聚烯烃树脂熔体张力增强剂(C-7)的制备

在向配有搅拌浆、冷凝器、热电偶和氮气导入口的烧瓶中加入 0.6 份十二烷基苯磺酸钠和 115 份蒸馏水后，在氮气流下将温度升至 80℃。然后在混合的同时加入 0.00024 份硫酸亚铁(II)、0.00072 份乙二胺四乙酸二钠、0.29 份 Rongalite 盐和 5 份蒸馏水的混合溶液，并将内部温度升至 80℃，之后在 3 小时内滴加入 42 份甲基丙烯酸 2-乙基己酯、18 份甲基丙烯酸甲酯和 0.12 份氢过氧化枯烯的混合溶液，以促使自由基聚合。滴加完毕后，保持内部温度 80℃ 1 小时，之后按顺序加入 33.33 份 AD936(20 份聚四氟乙烯)和 51.37 份蒸馏水，并将内部温度保持在 80℃ 1 小时。接下来加入 1 份十二烷基苯磺酸和 13 份蒸馏水的混合溶液，将内部温度调至 80℃，在 30 分钟内滴加 20 份甲基丙烯酸甲酯和 0.04 份过氧化叔丁基的混合溶液，滴加完成后将温度保持在 80℃ 1 小时，以完成自由基聚合。在该过程中未发现分离出固体，得到均匀的粒子分散体。90℃ 下将该粒子分散体引入到 400 份含有 5 份氯化钙的热水中，以分离出固体部分，过滤并干燥后得到 98 份聚烯烃树脂熔体张力增强剂粉末(以下称为“C-7”)。

实施例 17

用 C-7 代替 C-2，以与实施例 4 相同的方式评价加入 C-7 的效果。结果列于表 3 中。

含有本发明熔体张力增强剂的组合物具有显著提高的熔体张力值和膨胀比，这是压延的牵伸性能、热成型性、吹塑成型性和发泡成型性的标志说明，由此证实了它可提供令人满意的成型加工性能。另一方面还显示出，熔体流动速率降低较小，且挤出成型性能无损失。同样非常好的还有辊压片材的外观。

实施例 18

使用由 Nihon Polychem, KK. 生产的聚丙烯均聚物粒料 EA9(商标, 熔体流动速率: 0.5g/10min)作为聚烯烃树脂, 并评价其熔体张力、膨胀比、熔体流动速率、弹性模量和辊压片材的外观, 得到的结果以“未使用的样品”列于表 7 中。在将 0.2 份参考实施例 3 中制得的熔体张力增强剂 C-1 以手动混合的形式加入到 100 重量份通过压制成型未使用的样品得到的压碎的试片后, 用双螺杆挤出机(WERNER & PFLEIDERER 生产的 ZSK30)进行熔融捏合, 机筒温度为 200℃, 螺杆转速为 200rpm, 形成粒料。所得的粒料标记为再生制品 a1。评价该再生制品 a1 的性能。然后, 将 0.2 份参考实施例 3 中制得的熔体张力增强剂 C-1 加入到 100 重量份通过压制成型再生制品 a1 得到的压碎的试片, 并以与再生制品 a1 相同的方式得到再生制品 a2 的粒料。评价该再生制品 a2 的性能。以相同的方式由再生制品 a2 得到再生制品 a3 的粒料, 并评价其性能。对再生制品 a1~a3 进行评价的结果列于表 7 中。

表 7

	MT(g)	SR	MFR	弹性模量(MPa)	辊压片材的外观
未使用的样品	14	1.3	0.5	1300	○
再生样品 a1	14	1.3	0.5	1300	○
再生样品 a2	14	1.3	0.5	1300	○
再生样品 a3	14	1.3	0.5	1300	○

对比例 17

为对比起见, 在不加入熔体张力增强剂 C-1 的情况下, 以与实施例 18 相同的方式得到再生制品 b1~b3 的粒料, 并评价它们的性能。结果列于表 8 中。

表 8

	MT(g)	SR	MFR	弹性模量(MPa)	辊压片材的外观
再生样品 b1	12	1.3	0.6	1300	○
再生样品 b2	9	1.2	0.7	1300	○
再生样品 b3	7	1.2	0.8	1300	○

对比例 18

为对比起见，使用 0.2 份粉末聚四氟乙烯代替本发明的熔体张力增强剂 C-1，以与实施例 1 相同的方式得到再生制品 c1 ~ c3 的粒料。对它们的性能进行评价的结果列于表 9 中。这里使用 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon CD123(商标)作为粉末聚四氟乙烯。

表 9

	MT(g)	SR	MFR	弹性模量(MPa)	辊压片材的外观
再生样品 c1	11	1.3	0.6	1300	×
再生样品 c2	10	1.2	0.7	1300	×
再生样品 c3	8	1.2	0.8	1300	×

在表 7~9 中，MT:熔体张力，SR:膨胀比，MFR:熔体流动速率

含有本发明熔体张力增强剂的组合物绝无任何性能上的改变，其典型的是在再生时的较低的熔体张力，它们被证实具有令人满意的压延拉伸性、热成型性、吹塑成型性和发泡成型性，类似于未使用过的产品。组合物的外观也是令人满意的。

参考实施例 10

聚烯烃树脂熔体张力增强剂(C-8)的制备

将 0.1 份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)溶解于 100 份甲基丙烯酸十二烷基酯中。然后加入 2.0 份十二烷基苯磺酸钠和 300 份蒸馏水的混合物，并用均化器以 10000rpm 的转速搅拌 2 分钟，使其在 30MPa 的压力下通过均化器两次，得到稳定的甲基丙烯酸十二烷基酯的初级分散体。将它加入到配有搅拌桨、冷凝器、热电偶和氮气导入口的另一烧瓶中，氮气流下使其内部温度升至 80℃，并将该混合物在内部温度保持 80℃以及在氮气流下搅拌 3 小时，以进行自由基聚合，得到甲基丙烯酸十二烷基酯的聚合物粒子分散体(以下称为“B-3”)。

B-3 的固体浓度为 25.2%，粒径分布呈现单峰，重均粒径为 195nm，

表面电势为-38mV。

向另一配有搅拌浆、冷凝器、热电偶、氮气导入口和滴液漏斗的烧瓶中加入 80 份参考实施例 3 中得到的 A-1 (20 份聚四氟乙烯) 和 198.4 份 B-3 (50 份聚甲基丙烯酸十二烷基酯) 后, 氮气流下将该混合物于室温下搅拌 1 小时。然后将内部温度升至 80℃, 加入 0.001 份硫酸亚铁 (II)、0.003 份乙二胺四乙酸二钠、0.24 份 Rongalite 盐和 10 份去离子水的混合溶液后, 在 1 小时内滴加入 30 份甲基丙烯酸甲酯和 0.6 份过氧化叔丁基的混合溶液, 滴加完成后保持内部温度在 80℃ 1 小时, 以完成自由基聚合。在该过程中未发现有固体分离出, 得到均匀的粒子分散体。该粒子分散体的固体浓度为 31.3%, 粒径分布相对较宽, 其重均粒径为 252nm。

70℃ 下将 319.5 份该粒子分散体引入到 600 份含有 5 份氯化钙的热水中, 以分离出固体部分, 过滤并干燥后得到 99 份聚烯烃树脂熔体张力增强剂 (以下称为 “C-8”)。

用压塑成型机在 220℃ 下将干燥的 C-8 成型为带状, 然后用切片机将其制成超薄片, 不用染色对其用透射电子显微镜进行观察。观察到的聚四氟乙烯是发暗的部分, 但未观察到超过 10 μm 的凝聚体。

实施例 19~21, 对比例 19~21

使用线型聚丙烯均聚物粒料 (熔体流动速率: 5.0g/10min) 作为聚烯烃树脂, 并将参考实施例 10 中得到的聚烯烃树脂熔体张力增强剂 (C-8)、发泡剂 (异丁烷) 和气泡调节剂 (滑石) 与其在挤出机 (螺杆直径: 50mm, L/D=46) 中进行混合, 以表 10 所列的比例进行熔融捏合, 之后将该混合物进行挤出, 并在表 10 所列发泡温度下使其发泡为管形, 其中挤出机末端上安装有 75mmφ (口模直径) 的圆形口模, 口模间隙为 0.3mm (模唇间隙), 同时将其拉出, 使管形发泡体的内表面与冷却模芯 (模芯直径: 200mm) 接触, 然后将管形发泡体沿挤出方向切割开, 得到片材。挤出条件和每一所得发泡片材的状况列于表 10 中。

为对比如见, 将不添加含有聚四氟乙烯混合物粉末的挤出成型物

(对比例 19)、加有聚四氟乙烯细小粉末(由 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon CD123)的成型物(对比例 20)和仅加有气泡调节剂的成型物(对比例 21)以相同的方式进行评价。结果列于表 10 中。

表 10

	混合比例 (%)					发泡温度(℃)	对发泡片材的评价		
	PP	C-8	CD123	发泡剂	气泡调节剂		密度(g/cm ³)	厚度(mm)	状况
实施例 19	85	5	0	10	0	156	0.058	1.7	○
20	90	5	0	5	0	157	0.098	1.5	○
21	84.9	5	0	10	0.1	156	0.056	1.6	○
对比例 19	90	0	0	10	0	157	0.062	1.7	×
20	88	0	2	10	0	157	0.060	1.7	×
21	89.9	0	0	10	0.1	158	0.061	1.5	×

PP: 聚丙烯均聚物粒料(熔体流动速率 0.5g/min)

CD123: 聚四氟乙烯细粉末(由 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon CD123)

参考实施例 11

聚烯烃树脂熔体张力增强剂(C-9)的制备

在 75 份甲基丙烯酸十二烷基酯和 25 份甲基丙烯酸甲酯的混合溶液中溶解 0.1 份 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。然后向其中加入含 2.0 份十二烷基苯磺酸钠和 300 份蒸馏水的混合溶液,之后用均化器在 10000rpm 下搅拌 4 分钟,使其在 30MPa 的压力下通过均化器两次,得到稳定的甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸甲酯的初级分散体。将它加入到配有搅拌浆、冷凝器、热电偶和氮气导入口的另一烧瓶中,氮气流下使其内部温度升至 80℃,并将该混合物在内部温度保持 80℃以及在氮气流下搅拌 3 小时,以进行自由基聚合,得到甲基丙烯酸十二

烷基酯/甲基丙烯酸甲酯的共聚物粒子分散体(以下称为“B-4”)。

B-4的固体浓度为25.1%，粒径分布呈现单峰，重均粒径为198nm，表面电势为-39mV。

向另一配有搅拌浆、冷凝器、热电偶、氮气导入口和滴液漏斗的烧瓶中加入160份参考实施例3中得到的A-1(40份聚四氟乙烯)和159.4份B-4(40份甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸甲酯的共聚物)后，氮气流下将该混合物于室温下搅拌1小时，然后将内部温度升至80℃，加入0.001份硫酸亚铁(II)、0.003份乙二胺四乙酸二钠、0.24份Rongalite盐和10份蒸馏水的混合溶液后，在30分钟内滴加入20份甲基丙烯酸甲酯和0.1份过氧化叔丁基的混合溶液，滴加完成后保持内部温度在80℃1小时，以完成自由基聚合。在该过程中未发现固体分离出，得到均匀的粒子分散体。该粒子分散体的固体浓度为28.5%，粒径分布相对较宽，其重均粒径为248nm。

75℃下将349.7份该粒子分散体引入到600份含有5份氯化钙的热水中，以分离出固体部分，过滤并干燥后得到97份聚烯烃树脂熔体张力增强剂(以下称为“C-9”)。

用压塑成型机在220℃下将干燥的C-9成型为带状，然后用切片将其制成超薄片，不用染色对其用透射电子显微镜进行观察。观察到的聚四氟乙烯是发暗的部分，未观察到超过10μm的凝聚体。

实施例22，对比例22~26

将参考实施例11中得到的C-9与100份线型聚丙烯均聚物粒料(由Nihon Polychem生产的EA9，熔体流动速率：0.5g/10min)混合，混合比例列于表12中，并用挤出机在230℃下对该混合物进行挤出，制得粒料。用该粒料进行压延成型，对压延成型的温度范围、压延成型物的性能以及片材渗出进行评价。结果列于表12中。

为对比起见，将不添加含有聚四氟乙烯混合物粉末的挤出成型物(对比例22)、加有聚四氟乙烯细小粉末(由Asahi ICI Fluoropolymers生产的Fluon CD123)的成型物(对比例23、24)、加有玻璃珠(Toshiba

Ballotini 生产的 GB731MC(商标)的成型物(对比例 25)和加有金属皂(硬脂酸锂)的成型物(对比例 26)以相同的方式进行评价。结果列于表 12 中。

实施例 23-28

以与实施例 22 相同的方式制备粒料, 所不同的是用 100 份列于表 11 中的每一树脂代替 100 份线型聚丙烯均聚物粒料(由 Nippon Polychem 生产的 EA9, 熔体流动速率: 0.5g/10min), 并以相同的方式对这些进行评价。结果列于表 12 中。

表 11

	所用树脂	MFR (g/10min)	产品
实施例 23	丙烯-乙烯嵌段共聚物	0.5	EA9, Nippon Polychem
24	含 30%滑石的上述树脂	0.1	EA9/滑石
25	丙烯-乙烯无规共聚物	3.0	SPX9600(商标), Nippon Polychem
26	高密度聚乙烯	0.3	HDBZ50U(商标), Nippon Polychem
27	低密度聚乙烯	8.0	LC602A(商标), Nippon Polychem
28	乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	15	LV670(商标), Nippon Polychem

表 12

	树脂	添加剂		压延温 度范围 (℃)	压延成型性能		渗出
		类型	量 (份)		脱模性 能	表面质 量	
实施例 22	EA9	C-9	0.25	22	○	○	○
对比例 22	EA9			2	×	○	○
23	EA9	CD123	0.1	3	×	×	○
24	EA9	CD123	1.0	3	△	×	○
25	EA9	玻璃珠	1.0	9	△	×	○
26	EA9	金属皂	1.0	2	○	○	△
实施例 23	EC9	C-9	0.25	23	○	○	○
24	EC9/滑石	C-9	0.25	23	○	○	○
25	SPX9600	C-9	0.25	22	○	○	○
26	HDBZ50U	C-9	0.25	21	○	○	○
27	LC602A	C-9	0.25	26	○	○	○
28	LV670	C-9	0.25	19	○	○	○

实施例 29

将线型聚丙烯均聚物粒料(由 Nippon Polychem 生产的 EA7(商标), 熔体流动速率: 1.2g/10min)与参考实施例 11 所得的 C-9, 以表 13 所列的比例进行混合, 并用安装有 T 口模的单螺杆挤出机(螺杆直径: 50mm, L/D=28)于 230℃、50rpm 下对该混合物进行捏合, 挤出得到厚度为 0.3mm 的热成型聚烯烃片材。对所得片材的总透光率、雾度和可成型温度范围进行评价, 并将结果列于表 13 中。

为对比起见, 将不加 C-9 的挤出成型物(对比例 27)和加有聚四氟乙烯细粉末(由 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon CD123)的成型物(对比例 28 和 29)以相同的方式进行评价。结果列于表 13 中。

表 13

组成(重量份)	实施例	对比例		
	29	27	28	29
PP	100	100	100	100
C-9	0.25			
CD123			0.1	1.0
总透光率	90	88	86	71
雾度(%)	22	26	40	42
光泽(%)	100	100	65	59
可成型温度范围(℃)	18	2	3	3

实施例 30, 对比例 30~32

将线型聚丙烯均聚物粒料(由 Nippon Polychem 生产的 EA7, 熔体流动速率: 1.2g/10min)、滑石和参考实施例 11 所得的 C-9, 以表 14 所列的比例进行混合, 用双螺杆挤出机(WERNER & PFLEIDERER 生产的 ZSK30)进行熔融捏合, 机筒温度为 200℃, 螺杆转速为 200rpm, 形成粒料。用安装有 T 口模的单螺杆挤出机(螺杆直径: 50mm, L/D=28)于 230℃、50rpm 下对该混合物进行捏合, 挤出得到厚度为 0.3mm 的热成型聚烯烃片材。对所得片材的总透光率、雾度和可成型温度范围进行评价, 并将结果列于表 14 中。

为对比起见, 将不加含聚四氟乙烯混合物粉末的挤出成型物(对比例 30)和加有聚四氟乙烯细粉末(由 Asahi ICI Fluoropolymers 生产的 Fluon CD123)的成型物(对比例 31 和 32)以相同的方式进行评价。结果列于表 13 中。

表 14

组成(重量份)	实施例	对比例		
	30	30	31	32
PP	30	100	100	100
滑石	100	30	30	30
C-9	0.25			
CD123	0		0.1	1.0
光泽(%)	88	89	43	37
可成型温度范围(℃)	20	2	3	3

工业实用性

本发明的熔体张力增强剂在聚烯烃树脂中具有非常好的分散性，含有它的聚烯烃树脂组合物在熔融时具有较高的张力，并具有良好的成型加工性能，如压延的拉伸性能、热成型性、吹塑成型性和发泡成型性等。含有本发明熔体张力增强剂的组合物可用于制备具有改进的表面状况和令人满意的挤出加工性能的片材和薄膜挤出成型制品。当加有填料时，进行压延和挤出时片材和薄膜具有改进的表面状况，同时还具有良好的硬度。

而且，通过加入本发明的熔体张力增强剂进行聚烯烃树脂废料的再生，在熔融时可防止张力的降低，并保持令人满意的成型加工性能，包括压延的拉伸性能、热成型性、吹塑成型性和发泡成型性等。其在聚烯烃树脂中非常高的分散性还使得再生制品具有令人满意的表面外观。

因此本发明的熔体张力增强剂非常适用于生产聚烯烃树脂成型制品。