



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110234693 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201880009413.2

(22) 申请日 2018.02.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110234693 A

(43) 申请公布日 2019.09.13

(30) 优先权数据
17157575.6 2017.02.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/054279 2018.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/153917 EN 2018.08.30

(73) 专利权人 SABIC环球技术有限责任公司
地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 S·范米尔卢 M·J·博艾拉克尔
P·E·L·沃特斯 D·容格里斯
J·T·E·H·萨姆佩斯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 赵方鲜

(51) Int.Cl.
C08K 5/134 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)

审查员 苏辛

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

聚烯烃组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含A.至少乙烯或丙烯的均聚物或共聚物和B.胆甾烷醇阿魏酸酯的聚烯烃组合物。该组合物可以用于生产制品例如管,盖和封闭物,膜,食品接触包装,生物医学制品,卫生保健制品和药物制品。

1. 聚烯烃组合物,包含:
 - A. 至少乙烯或丙烯的均聚物或共聚物,和
 - B. 胆甾烷醇阿魏酸酯。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述均聚物或共聚物为高密度聚乙烯或低密度聚乙烯。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述均聚物或共聚物为多峰高密度聚乙烯。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述均聚物或共聚物为线型低密度聚乙烯或聚丙烯。
5. 根据权利要求3所述的组合物,其特征在于所述均聚物或共聚物为双峰高密度聚乙烯。
6. 用根据权利要求1-5中任一项所述的聚烯烃组合物生产的制品。
7. 根据权利要求6所述的制品,其中所述制品为管,盖和封闭物,膜,食品接触包装,生物医学制品,卫生保健制品或药物制品。
8. 根据权利要求7所述的管,其特征在于所述组合物包含酚类化合物和有机亚磷酸酯和/或亚磷酸酯。

聚烯烃组合物

[0001] 本发明涉及稳定化的聚烯烃组合物。

[0002] 聚烯烃组合物的稳定化是已知的。适合的稳定剂为例如合成的多酚类化合物例如四[亚甲基-3-(3',5')-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯]甲烷;1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)苯;双-[3,3-双-(4'-羟基-3'-叔丁基苯基丁酸)-二醇酯];三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)异氰尿酸酯;1,3,5-三(4-叔丁基-2,6-二甲基-3-羟基-苯甲基)-异氰尿酸酯;与1,3,5-三(2-羟基乙基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮的5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸三酯;对甲酚/二环戊二烯丁基化反应产物和2,6-双(2'-双-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基-苯基-4-甲基-苯酚)。

[0003] 稳定化的聚烯烃化合物可以通过例如注射模制、吹塑模制、挤出模制、压缩模制或薄壁注射模制技术来加工。所获得的产品可以应用于大量应用中,例如用于食品接触(包装)应用,生物医学应用,卫生保健或药物应用。

[0004] 大多数使用的合成酚类抗氧化剂受到政府的严格监管,因为它们受到严重的限制。应用的合成抗氧化剂可能扩散到周围的介质中,可能会污染食品或其它的人用产品,并带有潜在的有毒副产物。仅仅因为一些抗氧化剂在一定浓度水平以上有毒,周围介质的毒性可能出现。这可能成为某些类型的包装和医疗设备的问题。因此,这些化合物的使用与健康风险有关,导致对其在食物产品中的使用的严格规定,这刺激了对替代抗氧化剂来源的研究。随着消费者对食品中化学品含量的担忧日益增加,转换商正在寻找更自然的方式来保护他们的产品。在过去几年中,越来越有兴趣使用天然添加剂而不是合成物质,例如用于含脂肪的食品的稳定化。

[0005] 聚烯烃组合物中已知的生物基抗氧化剂是维生素E(例如由BASF供应的 **Irganox®E201**),其是等量的 α -生育酚的所有八种可能的立体异构体(RRR,SSS,RRS,RSR,SSR,SRS,SRR,RSS)的外消旋混合物并且被称为dl- α -生育酚或全rac- α -生育酚。

[0006] 一直需要提供改进的稳定化的聚烯烃组合物,该组合物在分散在环境中时没有危险的影响,并且还满足与加工和长期热稳定化有关的所有要求。

[0007] 本发明的特征在于,聚烯烃组合物包含:

[0008] A.至少乙烯或丙烯的均聚物或共聚物,和

[0009] B.胆甾烷醇阿魏酸酯。

[0010] 与所周知的生物基抗氧化剂维生素E相比,使用胆甾烷醇阿魏酸酯产生在使用寿命期间引入具有改进的自由基清除能力的生物基抗氧化剂包的能力。

[0011] 与维生素E相比,在聚烯烃组合物中使用具有显著更高稳定活性的天然存在的抗氧化剂是令人惊讶的。

[0012] 根据本发明的稳定剂组合物的另外优点可以是材料的较少变色问题以及获得的改进的感官特性的存在。

[0013] 此外,根据本发明的稳定剂组合物产生改进的长期热稳定性。

[0014] 组分A为乙烯或丙烯的均聚物或共聚物,为由烯烃单体产生的聚合物,所述烯基单体为包含至少一个碳-碳双键的单体。适合的乙烯或丙烯的均聚物或共聚物的实例包括聚

丙烯 (PP) ; 聚乙烯 (PE) 如高密度聚乙烯 (HDPE), 多峰高密度聚乙烯如双峰高密度聚乙烯 (双峰 HDPE) 和三峰高密度聚乙烯, 低密度聚乙烯 (LDPE), 线型低密度聚乙烯 (LLDPE), 茂金属催化的聚乙烯, 非常低密度聚乙烯 (VLDPE), 超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 和高性能聚乙烯 (HPPE) ; 乙烯和丙烯的共聚物; 乙烯或丙烯与另一烯烃如丁烯、1-己烯和1-辛烯的共聚物; 源自乙烯或丙烯和至少一种选自丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸和一氧化碳的单体的共聚物; 和烯烃与二烯烃的共聚物。

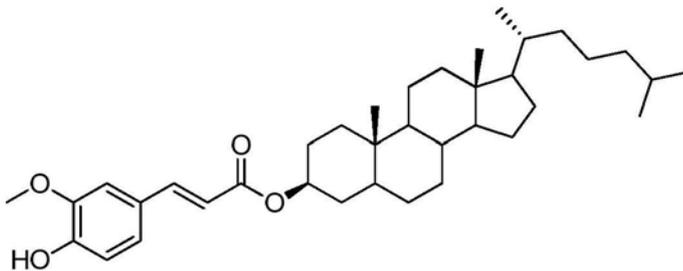
[0015] 组分A也可以为聚烯烃弹性体和包括例如乙烯- α 烯烃共聚物。适合的乙烯- α 烯烃共聚物的实例包括例如乙烯-1-辛烯共聚物和乙烯-1-丁烯共聚物, 例如由L.T.Kale等人描述于“Structure property relationship of ethylene-1-octene copolymer and ethylene-1-butene copolymer made using insite technology” (1995 Polymers, Lamination and coatings Conference, 第423-433页)。适合的 α 烯烃共聚物还公开于US8729200B2, US6559230B2, EP2076551B, EP2326654B, EP2077269B, EP2365990B, EP2010576和EP2185611B。优选地乙烯- α 烯烃共聚物为乙烯-辛烯共聚物。

[0016] 优选地聚烯烃为高密度聚乙烯, 多峰高密度聚乙烯, 低密度聚乙烯, 线型低密度聚乙烯或聚丙烯例如无规聚丙烯。

[0017] 胆甾烷醇阿魏酸酯 (3-O-(反式-4-阿魏酰基)- β -胆甾烷醇) 属于阿魏酸甾醇酯类别 (SF), 所述阿魏酸甾醇酯由酯化至植物甾醇的阿魏酸组成, 且发现于谷物颗粒如玉米、小麦、大米、黑麦和黑小麦的糊粉层和内果皮中。阿魏酸甾醇酯所证明的抗氧化活性归因于酚类成分 (阿魏酸) 的自由基清除活性, 这意味着它们被归类为主要的A0-自由基清除剂。

[0018] 适合的胆甾烷醇阿魏酸酯的实例的结构可以如下所示:

[0019]



[0020] 阿魏酸甾醇酯例如由WINKLER-MOSER J.K., RENNICK K.A., PALMQUIST D.A.等人描述于Journal of the American Oil Chemists' Society中的“Comparison of the impact of gamma-oryzanol and corn sterol ferulates on the polymerization of soybean oil during frying”, 89, 243-252, 2012年; 由WINKLER-MOSER J.K.等人描述于Journal of the American Oil Chemists' Society的“Effect of Tocopherols on the Anti-Polymerization Activity of Oryzanol and Corn Sterol Ferulates in Soybean Oil”, 90, 1351-1358, 2013年; 由WINKLER-MOSER J.K., HWANG H.-S., BAKOTA E.L.等人描述于Food chemistry的“Synthesis of sterol ferulates with various sterol structures and comparison of their antioxidant activity”, 169, 92-101, 2015年。

[0021] 优选地该组合中乙烯或丙烯的均聚物或共聚物的量高于95.0wt% (相对于乙烯或丙烯的均聚物或共聚物和胆甾烷醇阿魏酸酯的总量计)。

[0022] 优选地该组合中乙烯或丙烯的均聚物或共聚物的量低于99.95wt% (相对于乙烯或丙烯的均聚物或共聚物和胆甾烷醇阿魏酸酯的总量计)。

[0023] 优选地该组合中胆甾烷醇阿魏酸酯的量低于2.0wt% (相对于乙烯或丙烯的均聚物或共聚物和胆甾烷醇阿魏酸酯的总量计)。

[0024] 更优选地胆甾烷醇阿魏酸酯的量低于1.0wt%。

[0025] 最优选地胆甾烷醇阿魏酸酯的量的范围在0.05和0.90wt%之间。

[0026] 可以将其它添加剂添加至包含聚烯烃聚合物和胆甾烷醇阿魏酸酯的组合物。

[0027] 根据本发明的聚合物组合物可以应用于生产许多制品。这些制品的实例包括管, 盖和封闭物, 膜, 食品接触包装, 生物医学制品, 卫生保健制品或药物制品。

[0028] 基于该聚合物组合物的饮用水管, 优选压力管具有例如防止含有二氧化氯的冷水或热水的改进的保护, 因此具有更长的寿命。还可以输送废水或水以在管道中冷却。

[0029] 根据本发明的另外优选实施方案, 用包含以下的组合物生产管:

[0030] A. 至少乙烯或丙烯的均聚物或共聚物, 和

[0031] B. 胆甾烷醇阿魏酸酯。

[0032] 可以例如以在0.1和5.0重量%之间的量向该组合物添加例如酚类化合物和/或有机亚磷酸酯和/或亚膦酸酯(相对于总聚烯烃组合物)。

[0033] 适合的酚类化合物包括例如四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷;1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯,双(3,3-双(4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸)-二醇酯;三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯;1,3,5-三(4-叔丁基-2,6-二甲基-3-羟基-苯基)异氰尿酸酯;与1,3,5-三(2-羟基乙基)-s-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮的5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸三酯;对甲酚/二环戊二烯丁基化反应产物;2,6-双(2'-双-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基-苯基-4-甲基-苯酚)。

[0034] 优选的多酚类化合物为1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯(由BASF供应的Irganox1330)。

[0035] 适合的有机亚磷酸酯和亚膦酸酯包括例如三苯基亚磷酸酯,二苯基烷基亚磷酸酯,苯基二烷基亚磷酸酯,三(壬基苯基)亚磷酸酯,三月桂基亚磷酸酯,三(十八烷基)亚磷酸酯,二(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯,三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯,双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,双异癸氧基-季戊四醇二亚磷酸酯,双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,双(2,4,6-三-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯,三(十八烷基)山梨醇三亚磷酸酯,四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚膦酸酯,6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环,6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环,双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯,双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。

[0036] 优选的亚磷酸酯为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(由BASF供应的Irgafos168)。

[0037] 在管应用中,聚乙烯优选为多峰乙烯均聚物或共聚物,例如双峰或三峰聚乙烯或聚丙烯。

[0038] 优选地在多峰如双峰、高密度聚乙烯粉末的造粒步骤过程中添加添加剂。

[0039] 可一起添加和可分别地添加组分。

[0040] 优选地在一步骤中添加组分。

[0041] 应用于管应用中的多峰乙烯等级可包含添加剂例如炭黑, 颜料, 硬脂酸酯/盐, UV 稳定剂如空间受阻胺, 填料, 矿物, 润滑剂和/或其它稳定剂。

[0042] 聚乙烯的生产过程汇总于Andrew Peacock的“Handbook of Polyethylene” (2000; Dekker; ISBN 0824795466), 第43-66页。

[0043] 多峰聚乙烯如双峰高密度聚乙烯的生产过程汇总于“PE 100Pipe systems”的第16-20页(由Bromstrup编辑; 第二版, ISBN3-8027-2728-2)。

[0044] 经由低压淤浆方法生产双峰高密度聚乙烯由Alt等人描述于“Bimodal polyethylene-Interplay of catalyst and process” (Macromol.Symp.2001,163,135-143)。

[0045] 生产多峰聚乙烯的适合的催化剂包括Ziegler Natta催化剂、铬基催化剂和单位点茂金属催化剂。在所有潜在可能的技术中, 方法和催化剂必须形成良好平衡的体系。催化剂对于多峰聚乙烯的聚合反应是关键的。通过方法和催化剂的协作产生了明确的聚合物结构。

[0046] 本发明将通过以下的非限制性实施例进行描述。

实施例

[0047] 使用以下的化合物:

[0048] -高密度聚乙烯 (HDPE) (**SABIC®**HDPE M80064) (非稳定化的或反应器粉末)

[0049] -胆甾烷醇阿魏酸酯 (3-0- (反式-4-阿魏酰基) -β-胆甾烷醇) (购自美国农业部, 农业研究服务, 皮奥里亚, 伊利诺斯州)

[0050] -α-生育酚 (维生素E, 购自BASF; **Irganox®**E201)

[0051] -775ppm硬脂酸钙存在于C2和I1

[0052] 表1显示了加入HDPE的组合物。

[0053] 表1

	C1 未稳定化的	C2 维他命 E	I 胆甾烷醇阿魏酸酯
[0054] α- 生育酚 (ppm)	-	1075	-
胆甾烷醇阿魏 酸酯(ppm)	-	-	1000
硬 脂 酸 钙 (ppm)	-	775	775

[0055] 在Leistritz Micro 27/GL24Schnecke10中制备包含高密度聚乙烯 (HDPE) (反应器粉末**SABIC®**HDPE M80064) 和根据表1的组合物。

[0056] 加工条件:

[0057]	螺杆速度	140rpm
	产量	12kg/h
	停留时间	15-35s
	比能	0.15kW/kg

[0058] 温度分布(其中rt=室温):

[0059]	区1	rt
	区2	rt
	区3	210°C
	区4	215°C
	区5	220°C
	区6	220°C
	熔融温度	242°C

[0060] 使用烘箱老化来测定在应用中经受热氧化应力持续足够长时间的能力。使用 Binder GmbH(型号FP 115)提供的用于热(人工)老化的强制空气循环烘箱,其具有校准的空气流量计(设定为每小时12-18次空气变化)。

[0061] 用以下生产的压缩模制的膜:

[0062] -未稳定化的HDPE M80064(对比实施例C1)

[0063] -HDPE M80064和维生素E(对比实施例C2)和

[0064] -HDPE M80064和胆甾烷醇阿魏酸酯(根据本发明的实施例I)

[0065] 在115°C进行烘箱老化。经由FT-IR测量监测由于劣化的化学变化。

[0066] 膜的长期热老化

[0067] 压缩模制的膜:

[0068] 对于每个样品,对两个膜(10x10cm)进行压缩模制,厚度80 μ m。厚度公差水平20%。

[0069] 将压机加热至160°C。

[0070] 一旦达到该温度,压机循环如下:

[0071] 1分钟,压力为15kN

[0072] 3分钟,压力为100kN

[0073] 以35°C/min的速率冷却直至室温。

[0074] 每个膜通过在膜上划出名字/代码来标记。

[0075] 安装烘箱

[0076] 为了防止膜和烘箱的金属板之间的直接接触(避免氧化),设计了下面的设置:钢棒用特氟隆胶带包裹,防止膜接触钢。用金属丝将棒放在板上。将膜连接到棒上并用特殊磁铁保持,该磁铁可以在高温期间保持其磁性。这些磁铁也用特氟隆胶带包裹。使膜彼此略微重叠。对于每个样品,将两个膜放入烘箱中,通过FT-IR监测老化。

[0077] FT-IR

[0078] 在具有DTGS检测器的Perkin Elmer Spectrum One上测量膜的透射FT-IR光谱。光谱分辨率为4 cm^{-1} 。在4000-400 cm^{-1} 之间测量透射。每个膜进行10次扫描。

[0079] 氧化度[C=O]/100 μ m被确定为校正到100 μ m膜厚度的在1713 cm^{-1} 处的吸光度(吸光度1713 cm^{-1} /膜厚度[μ m] \times 100)。

[0080] 脆化(化学)的寿命/时间定义为在气流下使样品经受115℃烘箱老化后检测到氧化度上升的时间(参见图1)。

[0081] 图1证明,与未稳定化的聚合物相比以及与基于大约等量的维生素E的聚合物组合物相比,与包含胆甾烷醇阿魏酸酯的聚合物组合物的脆化的寿命/时间相关的长期热性能显著更高。

