



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201623402 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104136548

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*C08L23/04 (2006.01)**B29D22/00 (2006.01)**B29C49/02 (2006.01)*

(30)優先權：2014/11/07

加拿大

2,870,027

(71)申請人：努發化工（國際）公司 (瑞士) NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S. A.

(CH)

瑞士

(72)發明人：伯特洛斯 馬修 薩奇 BOTROS, MATTHEW ZAKI (CA)；萊特巴蒂 歐文 C
LIGHTBODY, OWEN C. (CA)；沃蒂 佛萊薩 D 寇爾 WALDIE, FRASER D. COLE
(CA)；阿爾諾德 吉爾伯特 亞歷山大 ARNOULD, GILBERT ALEXANDER
(CA)；提庫依斯依斯 統尼 TIKUISIS, TONY (CA)；拉札寇維克 安娜
RAJKOVIC, ANNA (CA)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

吹模組合物及方法

BLOW MOLDING COMPOSITION AND PROCESS

(57)摘要

本發明提供吹模組合物，其包含高分子量、鉻催化之乙烯共聚物(亦稱作聚乙烯樹脂)及成核劑。該組合物可在吹模製程中於高速率下操作時藉由減少所產生畸形/不合格部件之數目而使得該製程更有效。在較佳實施例中，該等畸形部件可再磨碎並添加至「未經利用」組合物來用於產生基本部件。

This invention provides a blow molding composition comprising a high molecular weight, chromium catalyzed ethylene copolymer (also referred to as a polyethylene resin) and a nucleating agent. The composition enables a more efficient blow molding process by reducing the number of malformed/rejected parts that are produced when the process is operated at high rates. In a preferred embodiment, the malformed parts may be reground and added to “virgin” composition for the production of prime parts.

發明摘要

※ 申請案號：104136548

※ 申請日：104.11.5

※IPC 分類：C08L^{23/04} (2006.01)
B29D^{23/00} (2006.01)
B29C^{49/02} (2006.01)

【發明名稱】

吹模組合物及方法

BLOW MOLDING COMPOSITION AND PROCESS

【中文】

● 本發明提供吹模組合物，其包含高分子量、鉻催化之乙烯共聚物(亦稱作聚乙烯樹脂)及成核劑。該組合物可在吹模製程中於高速率下操作時藉由減少所產生畸形/不合格部件之數目而使得該製程更有效。在較佳實施例中，該等畸形部件可再磨碎並添加至「未經利用」組合物來用於產生基本部件。

【英文】

This invention provides a blow molding composition comprising a high molecular weight, chromium catalyzed ethylene copolymer (also referred to as a polyethylene resin) and a nucleating agent. The composition enables a more efficient blow molding process by reducing the number of malformed/rejected parts that are produced when the process is operated at high rates. In a preferred embodiment, the malformed parts may be reground and added to "virgin" composition for the production of prime parts.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

吹模組合物及方法

BLOW MOLDING COMPOSITION AND PROCESS

【技術領域】

本發明係關於聚乙烯之吹模。

【先前技術】

吹模廣泛商用於製造中空塑膠部件，例如瓶、儲存罐及玩具。

聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及聚乙烯通常用於吹模操作。

已知成核劑於吹模方法中之使用，參見例如美國專利6,153,715。

【發明內容】

在一實施例中，本發明提供：

吹模組合物，其包含

A) 銻催化之乙烯共聚物，其具有

i) 2克/10分鐘至10克/10分鐘之高負荷熔融指數，如藉由ASTM 1238在190°C下使用21.6 kg負荷所量測；

ii) 0.944 g/cc至0.955 g/cc之密度；

iii) 當在125°C下且在無成核劑之情形下量測時，大於20分鐘之半結晶時間；及

B) 100 ppm至5000 ppm之成核劑，

其中含有成核劑之組合物之半結晶時間比未成核共聚物(A)之半結晶時間低至少10%。

在另一實施例中，本發明提供：

用於改良吹模聚乙烯部件之尺寸穩定性之方法，該方法包含：

吹模組合物，其包含

A) 鉻催化之乙烯共聚物，其具有

i) 2克/10分鐘至10克/10分鐘之高負荷熔融指數，如藉由ASTM 1238在190°C下使用21.6 kg負荷所量測；

ii) 0.946 g/cc至0.955 g/cc之密度；

iii) 當在125°C下且在無成核劑之情形下量測時，大於20分鐘之半結晶時間；及

B) 100 ppm至5000 ppm之成核劑，

其中含有成核劑之組合物之半結晶時間比未成核共聚物(A)之半結晶時間低至少10%。

【圖式簡單說明】

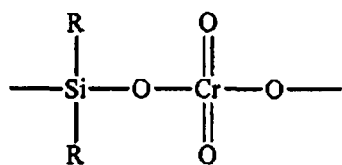
無

【實施方式】

部分A： Cr催化之樹脂

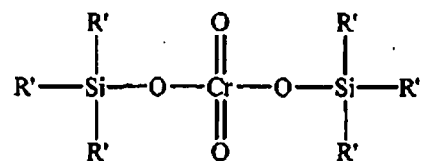
使用鉻觸媒製備用於本發明中之聚乙烯。鉻觸媒可係氧化鉻(即 CrO_3)或可轉化為氧化鉻之任意化合物。對於可轉化為氧化鉻之化合物，參見美國專利第2,825,721號；第3,023,203號；第3,622,251號；及第4,011,382號。可轉化為氧化鉻之化合物包括(例如)乙醯丙酮鉻、氯化鉻、硝酸鉻、乙酸鉻、硫酸鉻、鉻酸鉍、重鉻酸鉍及其他可溶性含鉻鹽。

鉻觸媒可係鉻酸矽基酯觸媒。鉻酸矽基酯觸媒係具有至少一個下式之基團之鉻觸媒：



其中R獨立係具有1個至14個碳原子之烴基。

鉻酸矽基酯觸媒亦可係具有下式之鉻酸雙(矽基)酯觸媒：



其中R'獨立係具有1個至14個碳原子之烴基。

R或R'可獨立係任何類型之烴基，例如烷基、烷基芳基、芳基烷基或芳基。R或R'之一些非限制性實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、苺基、苺基、苺基、對甲基苺基、苺基、甲苺基、二甲苺基、萘基、乙基苺基、甲基萘基、二甲基萘基及諸如此類。

可用於本發明之說明性但並非詳盡或完全之較佳鉻酸矽酯係諸如以下之化合物：鉻酸雙-三甲基矽基酯、鉻酸雙-三乙基矽基酯、鉻酸雙-三丁基矽基酯、鉻酸雙-三異戊基矽基酯、鉻酸雙-三-2-乙基己基矽基酯、鉻酸雙-三癸基矽基酯、鉻酸雙-三(十四烷基)矽基酯、鉻酸雙-三苺基矽基酯、鉻酸雙-三苺基矽基酯、鉻酸雙-三苺基矽基酯、鉻酸雙-三甲苺基矽基酯、鉻酸雙-三(二甲苺基)矽基酯、鉻酸雙-三萘基矽基酯、鉻酸雙-三乙基苺基矽基酯、鉻酸雙-三甲基萘基矽基酯、鉻酸聚二苺基矽基酯、鉻酸聚二乙基矽基酯及諸如此類。鉻酸雙-三烴基矽基酯觸媒之實例亦揭示於美國專利第3,704,287號及第4,100,105號中。

鉻觸媒亦可係氧化鉻及鉻酸矽基酯觸媒之混合物。

用於本發明中之聚乙烯可使用二茂鉻觸媒(參見例如美國專利第4,077,904號及第4,115,639號)及鉻鹽氯(例如 CrO_2Cl_2)觸媒來製備。另外，聚乙烯可使用「鈦酸化」鉻觸媒來製備，該鉻觸媒可藉由共同支撐鉻化合物(例如 CrCl_3)及鈦化合物(例如四丁氧基鈦)、隨後在乾空氣中在升高溫度下活化來製備(如例如美國專利5,166,279，Speakman；受讓於BP中所揭示)。

上述鉻觸媒可固定於惰性載體材料(例如無機氧化物材料)上。適宜無機氧化物載體係由具有橢球體形狀及介於約10微米至約200微米(μm)範圍內之大小之多孔顆粒材料構成。粒徑分佈可係寬或窄的。無機氧化物通常將具有至少約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、較佳約 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積。無機氧化物載體之孔體積應至少係 0.2 mL/g 、較佳約 0.3 mL/g 至 5.0 mL/g 。無機氧化物可通常選自第2族、第3族、第4族、第5族、第13族及第14族金屬之氧化物，例如二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯、二氧化鈦及其混合物。亦涵蓋將黏土(例如蒙脫石)及氯化鎂用作載體材料。

當無機氧化物係二氧化矽載體時，其較佳將含有不少於80重量%之純 SiO_2 ，其中剩餘部分為其他氧化物，例如(但不限於) Zr、Zn、Mg、Ti、Mg及P之氧化物。

通常，無機氧化物載體將含有酸性表面羥基，其將與聚合觸媒反應。在使用之前，無機氧化物可經脫水以去除水且以減少表面羥基之濃度。例如，無機氧化物可在至少 200°C 之溫度下加熱持續長達24小時、通常在約 500°C 至約 800°C 之溫度下持續約2小時至20小時、較佳4小時至10小時。所得載體將不含吸附之水且應具有約 0.1 mmol/g 至 5 mmol/g 載體、較佳 0.5 mmol/g 至 3 mmol/g 之表面羥基含量。

儘管加熱係去除無機氧化物(例如二氧化矽)中存在之表面羥基之

較佳方法，但羥基亦可藉由其他去除方法(例如化學方法)來去除。例如，期望比例之OH基團可與適宜化學試劑反應，該化學試劑係例如羥基反應性鋁化合物(例如三乙基鋁)或矽烷化合物。(參見：美國專利第4,719,193號，受讓於Levine)。

適用於本發明之二氧化矽載體具有高表面積且係非晶形的。舉例而言，可用之二氧化矽係為以Sylopol® 958、955及2408之商標自Davison Catalysts (W. R. Grace and Company之部門)及以ES-70W™之商標自Ineos Silica商業購得。

添加至載體之鉻觸媒之量應足以獲得介於0.01重量%與10重量%之間、較佳介於0.1重量%至3重量%之鉻，該量係基於載體之重量以金屬鉻來計算。

將鉻觸媒沈積於載體上之方法在業內係眾所周知的(對於負載鉻觸媒之一些非限制性方法參見美國專利第6,982,304號；第6,013,595號；第6,734,131號；第6,958,375號；及歐洲專利第640,625號)。例如，鉻觸媒可藉由與載體材料共沈澱或藉由與載體材料一起噴霧-乾燥來添加。鉻觸媒亦可藉由初濕法(即濕浸漬法)或使用烴溶劑或其他適宜稀釋劑之類似方法來添加。或者，受載鉻觸媒可藉由將固體鉻化合物與載體材料機械混合、隨後加熱混合物來獲得。在另一變化形式中，鉻化合物可在其製造期間併入載體中以獲得金屬於載體中之均勻分散。在典型方法中，自鉻觸媒之溶液且以在活化步驟(若需要，參見下文)後能夠在載體上提供期望含量之鉻的量將鉻觸媒沈積於載體上。

鉻觸媒可需要在使用之前活化。活化可涉及煅燒(如在氧化鉻之情形下係較佳的)或添加共觸媒化合物(如在鉻酸矽基酯之情形下係較佳的)。

藉由煅燒之活化可藉由在蒸汽、乾燥空氣或含有氧氣之另一氣

體中在高達載體之燒結溫度之溫度下加熱受載鉻觸媒來完成。活化溫度通常在300℃至950℃、較佳500℃至900℃之範圍內且活化時間通常係約10分鐘至約72小時。在使用(例如)一氧化碳或一氧化碳及氮氣之混合物活化後，可視情況將鉻觸媒還原。

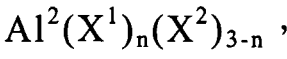
受載鉻觸媒可視情況包含一種或一種以上共觸媒及其混合物。可使用任何眾所周知的方法將共觸媒添加至載體或受載鉻觸媒。因此，可以任何順序或同時將共觸媒及鉻觸媒添加至載體。或者，共觸媒可原位添加至受載鉻觸媒。作為非限制性實例而言，共觸媒係作為於烴溶劑中之溶液或漿液添加至視情況亦於烴溶劑中之受載鉻觸媒。

共觸媒包括由下式所表示之化合物：



其中M*表示以下元素：元素週期表(Periodic Table)之第1族、第2族或第13族、錫原子或鋅原子；且每一R²獨立表示氫原子、鹵素原子(例如氯、氟、溴、碘及其混合物)、烷基(例如甲基、乙基、丙基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、異丙氧基)、芳基(例如苯基、聯苯基、萘基)、芳基氧基(例如苯氧基)、芳基烷基(例如苄基、苯基乙基)、芳基烷氧基(甲苄氧基)、烷基芳基(例如甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、均三甲苯基)或烷基芳基氧基(例如甲基苯氧基)，前提條件係至少一個R²係選自氫原子、具有1個至24個碳原子之烷基、或具有6個至24個碳原子之芳基、芳基烷基或烷基芳基；且n係M*之氧化數。

較佳共觸媒係具有以下式之有機鋁化合物：



其中(X¹)係具有1個至約20個碳原子之烴；(X²)係選自烷氧化物或芳氧化物，其中任一者具有1個至約20個碳原子；鹵化物；或氫化

物；且 n 係1至3且包含1及3之數值。 (X^1) 部分之特定實例包括(但不限於)乙基、丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、己基及諸如此類。在另一態樣中， (X^2) 可獨立選自氟或氯。 n 值並不限於整數，因此此式包括倍半鹵化化合物或其他有機鋁簇化合物。

可用鋁共觸媒化合物之一些非限制性實例包括(但不限於)三烷基鋁化合物、二烷基鹵化鋁化合物、二烷基烷氧化鋁化合物、二烷基氫化鋁化合物及其組合。可用於本發明之有機鋁共觸媒化合物之特定實例包括(但不限於)：三甲基鋁(TMA)；三乙基鋁(TEA)；三異丙基鋁；二乙基乙氧化鋁；三丁基鋁；二異丁基氫化鋁；三異丁基鋁；及二乙基氯化鋁。

受載鉻觸媒可以不形成受載鉻觸媒於礦物油中之漿液之量與礦物油組合。

如本文所用術語「礦物油」係指石油烴及烴之混合物，該等烴可包括脂肪族、環烷烴、芳族及/或石蠟組份，其在23℃下係黏性液體且較佳在40℃下具有至少40厘泊(cP)之動力學黏度或在40℃下至少40厘沱(cSt)之運動學黏度。

有三種精煉礦物油之基本類型，包括基於正烷烴之石蠟油；基於環烷烴之環烷油；及基於芳族烴之芳族油。礦物油通常係自粗製油蒸餾石油以產生汽油及基於石油之其他產物之液體副產物。因此，礦物油可係(例如)來自在石油之分餾期間所獲得煤焦油或油之蒸餾之輕質油、中質油或重質油。自石油源所獲得之礦物油(即作為蒸餾產物)將具有石蠟內容物、環烷烴內容物及芳族內容物，此將取決於用作源材料之石油之具體類型。

礦物油可具有至少300 amu至500 amu或更大之分子量及在40℃下之40厘沱至300厘沱(cSt，注意：1 cSt = 1 mm²/s)或更大之運動學黏度。

礦物油可係主要由烷烴(通常15至40個碳)及與石油膏相關之環烷烴構成之透明、無色油。

礦物油可係自約225°C至約400°C蒸餾之烴混合物之油。此等礦物油之典型實例係由Shell出售之ONDINA® 15至68油或其等效物。

術語「礦物油」包括合成油及其他商業油，例如以(例如)名稱KAYDOL™ (或白礦物油(White Mineral Oil))、ISOPAR™、STRUKTOL™、SUNPAR™油、PARAPOL™油出售之石蠟油及其他業內已知合成油、精煉環烷烴及精煉石蠟。

較佳礦物油實質上不含可不利地影響鉻觸媒活性或性能之雜質。因此，較佳使用相對純礦物油(即大於95%純或大於99%純)。適宜礦物油包括自Crompton Chemical公司購得之Kaydol、Hydrobrite 550™及Hydrobrite 1000™。

礦物油可係黏性且主要包含脂肪族烴油之烴礦物油。適宜礦物油之實例包括石蠟油/環烷烴油，例如彼等以Kaydol、Shellflex 371及Tufflo 6000之名稱出售者。

礦物油亦可係兩種或以上礦物油以各種濃度之混合物或摻合物。

矽油亦係適宜的。

可用於本發明中之較佳礦物油及矽油係彼等除去可與鉻觸媒反應之部分者，該等部分之實例包括烴基及羧基。

用於將礦物油添加至鉻觸媒之方法並不受限，但較佳所得觸媒係呈固體粉末、較佳自由流動粉末之形式，且其不為固體觸媒於礦物油中之漿液。因此，添加至受載鉻觸媒之礦物油之量應少於獲得受載鉻觸媒於礦物油中之漿液所需之量。黏性或發黏微粒觸媒不像乾觸媒粉末那樣易於進給至聚合反應器。

可添加至鉻觸媒而不形成漿液之礦物油之量可藉由試驗確定並

將取決於許多因素，例如所用鉻觸媒類型及尤其鉻觸媒固定於其上之載體之類型及物理性質。

受載鉻觸媒可包含基於受載鉻觸媒之總重量之1重量%至45重量% (尤其5重量%至40重量%)之礦物油。

一種將礦物油與受載鉻觸媒組合之便捷方法係將其於適宜烴稀釋劑中組合。不希望受理論束縛，一或多種烴稀釋劑之使用可幫助礦物油滲透觸媒載體之孔。如本文所用，術語「一或多種烴稀釋劑」意味著包括除礦物油(或矽油)以外之任何適宜烴稀釋劑。例如，正戊烷、異戊烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯、環己烷、異丁烷及諸如此類可用作烴稀釋劑。可使用一或多種烴稀釋劑。可將一或多種烴稀釋劑及礦物油之混合物添加至乾觸媒粉末(即受載鉻觸媒)或添加至於適宜稀釋劑中漿液化之觸媒粉末。可使用攪拌或其他攪動。或者，可將乾觸媒(即受載鉻觸媒)粉末直接或作為於適宜之一或多種烴稀釋劑中之漿液添加至礦物油或礦物油/烴稀釋劑混合物。當受載鉻觸媒及礦物油係在一或多種烴稀釋劑之存在下組合時，應隨後將該(等)烴稀釋劑去除。一或多種稀釋劑可藉由使用選自洗滌、過濾及蒸發步驟中之一或多個步驟來去除，但較佳僅使用蒸發步驟以免自受載鉻觸媒去除礦物油組份。亦可將礦物油直接添加至乾觸媒粉末(即受載鉻觸媒)或反之亦然，其可視情況使用一或多種烴稀釋劑來洗滌。亦可將該油噴霧於乾觸媒粉末上或可將礦物油與乾觸媒粉一起攪拌/翻滾。

較佳採用預製受載鉻觸媒並隨後將其直接或在一或多種烴稀釋劑之存在下使用礦物油處理。例如，可將於適宜烴中之礦物油溶液或懸浮液添加至受載鉻觸媒，隨後使用眾所周知之方法去除烴。此一技術將適於工廠規模製程並可使用一或多個混合罐及一或多個溶劑/稀釋劑去除步驟。

例如，可將礦物油及烴稀釋劑之摻合物添加至受載鉻觸媒，隨

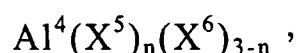
後去除烴稀釋劑，該烴稀釋劑係選自由C₁至C₁₀烷烴、C₆至C₂₀芳族烴、經C₇至C₂₁烷基取代之烴及其混合物組成之群。在另一實施例中，將礦物油及烴稀釋劑添加至受載鉻觸媒，隨後去除烴稀釋劑，該烴稀釋劑係選自由C₁至C₁₀烷烴、C₆至C₂₀芳族烴、經C₇至C₂₁烷基取代之烴及其混合物組成之群。

當礦物油與適宜烴稀釋劑摻和時，稀釋劑-礦物油混合物可包含1 wt %至99 wt %之礦物油、較佳至少5 wt %或至少10 wt %或至少15 wt %之礦物油。

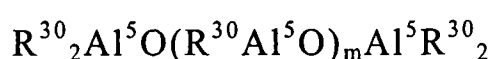
藉由蒸發/乾燥來去除烴稀釋劑係眾所周知的，但蒸發較佳在不會不利地影響鉻觸媒之性能之條件下實施。因此，蒸發或乾燥係在不會使觸媒粒子結塊或黏結在一起之溫度下實施。去除烴稀釋劑可在環境壓力或減壓下實施。去除烴稀釋劑可在環境溫度或升高溫度下達成，前提條件係升高溫度不會導致觸媒去活化或觸媒粒子結塊/黏結。烴稀釋劑在某些情形下(即對於低沸點烴)可使用惰性氣體「吹出」。去除該(等)烴稀釋劑所需之時間將較佳足以提供呈固體形式、較佳作為自由流動微粒固體或粉末之受載鉻觸媒。

在與鉻觸媒結合之前，礦物油及/或一或多種烴稀釋劑亦可使用清除劑來處理。

清除劑可係消耗或去活化痕量雜質或毒素且不利地影響鉻觸媒之活性之任何物質。適宜清除劑係眾所周知的且包括有機金屬化合物，例如(但不限於)具有下式之有機鋁化合物：



其中(X⁵)係具有1個至約20個碳原子之烴基；(X⁶)係選自烷氧化物或芳基氧化物，其中之任一者具有1個至約20個碳原子；鹵化物；或氫化物；且n係1至3且包括1及3之數值；或具有下式之烷基鋁氧烷：



其中每一 R^{30} 係獨立選自由 C_{1-20} 烴基組成之群且 m 係3至50。較佳清除劑係三烷基鋁化合物並包括三異丁基鋁及三乙基鋁。

可使用乾觸媒進料器將鉻觸媒添加至聚合區。乾觸媒進料器為熟習此項技術者熟知且通常包括負載管/室，其連接至聚合反應器且在正氣體壓力下將觸媒「插塞」遞送至反應器區。通常由金屬製成之觸媒進料器可包含具有網或篩之室及金屬板，該金屬板中具有孔且其通向攜帶載乾觸媒進入反應器內之管。通常在氮氣氣氛下實施操作且在正氮氣體壓力下將乾觸媒轉移至反應器。

受載鉻觸媒可用於漿液相或氣相聚合法中以產生用於本發明中之聚乙烯。

漿液聚合法之詳細描述廣泛報導於專利文獻中。例如，粒子形式聚合或其中溫度保持低於聚合物進入溶液之溫度的漿液法係闡述於美國專利第3,248,179號中。其他漿液法包括彼等使用環式反應器者及彼等利用複數個串聯、平聯或其結合之攪拌反應器者。漿液法之非限制性實例包括連續環或攪拌罐法。漿液法之其他實例係闡述於美國專利第4,613,484號中。

漿液法係在諸如烷烴(包括異烷烴)、芳族烴或環烷烴之烴稀釋劑之存在下實施。稀釋劑亦可係用於共聚合中之 α 烯烴共聚單體。烷烴稀釋劑包括丙烷、丁烷(即正丁烷及/或異丁烷)、戊烷、己烷、庚烷及辛烷。單體可溶於稀釋劑中(或與其混溶)，但聚合物不溶(在聚合條件下)。聚合溫度較佳係約 5°C 至約 200°C 、最佳低於約 120°C 、通常約 10°C 至 100°C 。選擇反應溫度以使得乙烯共聚物以固體粒子之形式產生。反應壓力受稀釋劑及反應溫度之選擇影響。例如，壓力可在以下範圍內：當異丁烷用作稀釋劑時之15個大氣壓至45個大氣壓(約220 psi至660 psi或約1500 kPa至約4600 kPa)(參見例如美國專利第4,325,849號)至當使用丙烷時之約兩倍(即30個大氣壓至90個大氣壓，

約440 psi至1300 psi或約3000 kPa至9100 kPa) (參見美國專利第5,684,097號)。漿液法中之壓力必須保持足夠高以保持至少一部分之乙烯單體在液相中。反應通常發生在具有內置攪拌器(例如葉輪)及至少一個沉降支管之閉合環式反應器中。將觸媒、單體及稀釋劑作為液體或懸浮液進給至反應器。漿液藉助反應器循環且使用夾套來控制反應器之溫度。漿液藉助一系列排泄閥進入沉降支管且然後使壓力下降以閃蒸稀釋劑及未反應單體並通常在旋風分離器中回收聚合物。將稀釋劑及未反應單體回收並再循環返回至反應器。

氣相方法通常在流化床反應器中實施。此等氣相方法廣泛闡述於文獻中(參見例如美國專利第4,543,399號、第4,588,790號、第5,028,670號、第5,317,036號、第5,352,749號、第5,405,922號、第5,436,304號、第5,453,471號、第5,462,999號、第5,616,661號及第5,668,228號)。通常，流化床氣相聚合反應器使用聚合物及觸媒之「床」，其藉由至少部分地為氣態之單體、共聚單體及其他可選組份之流來流化。藉由流經床之單體(及共聚單體)之聚合烔產生熱量。未反應單體、共聚單體及其他可選氣態組份離開流化床並與冷卻系統接觸以去除此熱量。然後，包括單體、共聚單體及可選其他組份(例如可冷凝液體)之經冷卻氣體流連同「補充」單體(及共聚單體)再循環穿過聚合區，以替代上一遍之聚合者。同時，將聚合物產物自反應器取出。如熟習此項技術者將瞭解，聚合床之「流化」性質幫助均勻分佈/混合反應之熱且由此最小化局部溫度梯度之形成。

氣相方法中之反應器壓力可自約大氣壓變化至約600 psig。在更特定實施例中，壓力可介於約100 psig (690 kPa)至約500 psig (3448 kPa)範圍內。在另一更特定實施例中，壓力可介於約200 psig (1379 kPa)至約400 psig (2759 kPa)範圍內。在又一更特定實施例中，壓力可介於約250 psig (1724 kPa)至約350 psig (2414 kPa)範圍內。

氣相法中之反應器溫度可根據如上所述之聚合熱而改變。在特定實施例中，反應器溫度可係約30℃至約130℃。在另一特定實施例中，反應器溫度可係約60℃至約120℃。在又一特定實施例中，反應器溫度可係約70℃至約110℃。在再又一特定實施例中，氣相方法之溫度可係約70℃至約100℃。

上述流化床方法良好適於單獨自乙烯製備聚乙烯均聚物，但亦可使用其他單體(即共聚單體)以獲得聚乙烯共聚物。

較佳共聚單體係具有3個至15個碳原子、較佳4個至12個碳原子及最佳4個至6個碳原子之 α -烯烴。

視情況，將清除劑添加至聚合製程。本發明可在任何適宜清除劑之存在下實施。清除劑在業內係眾所周知的。

適宜清除劑包括具有下式之有機鋁化合物： $Al^3(X^3)_n(X^4)_{3-n}$ ，其中 (X^3) 係具有1個至約20個碳原子之烴基； (X^4) 係選自烷氧化物或芳基氧化物，其中任一者具有1個至約20個碳原子；鹵化物；或氫化物；且 n 係1至3且包括1及3之數值；或具有下式之烷基鋁氧烷： $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$ ，其中每一 R^3 係獨立選自由 C_{1-20} 烴基組成之群且 m 係3至50。用於本發明之一些非限制性較佳清除劑包括三異丁基鋁、三乙基鋁、三甲基鋁或其他三烷基鋁化合物。

清除劑可以任何適宜量使用，但僅作為非限制性實例而言，該清除劑可以提供約20至約2000、或約50至約1000、或約100至約500之Al:M (其中M係有機金屬化合物之金屬)之莫耳比率之量存在。通常，清除劑係在添加觸媒之前且在無其他毒素之情形下添加至反應器並經時間減少為0，或係連續添加。

清除劑可視情況獨立受載。例如，可將使用有機鋁化合物或烷基鋁氧烷處理之無機氧化物添加至聚合反應器。

用於本發明之聚乙烯樹脂之特徵進一步在於具有極高分子量。

此係依據樹脂具有極低高負荷熔融指數(HLMI)之要求而進行量化，如藉由ASTM 1238在190℃下使用21.6 kg重量所量測。更特定而言，樹脂具有少於10 g/10分鐘、尤其0.5 g/10分鐘至8 g/10分鐘之HLMI。使用Cr觸媒所製備之聚乙烯樹脂亦通常含有長鏈支化(LCB)。此性質之組合(即，高分子量/低HLMI及LCB之存在)當樹脂自融體冷凍時可破壞樹脂之結晶度，且通常已觀察到此性質之組合降低一些成核劑之有效性。

用於本發明之聚乙烯樹脂之特徵進一步在於具有共聚單體(即，排除均聚物)及具有0.944 g/cc至0.955 g/cc之密度。

聚乙烯樹脂可係單峰態或雙峰態。由於雙峰態/多模態樹脂已市面有售，愈來愈多的提議/推薦將此等樹脂用於吹模方法。然而，雙峰態/多模態樹脂之缺點係其可相對昂貴。本發明之一個優點係當使用相對便宜的單峰態樹脂時，可在高速率下製得高品質部件。

部分B： 成核劑

用於本發明中之成核劑必須以重量計以百萬分之100至百萬分之5,000之量存在。

未涵蓋使用較大量之成核劑。例如，大量滑石通常用作聚乙烯組合物中之填充劑，但該等大量(即重量百分比，而非百萬分率)通常對模製部件之性質(尤其衝擊強度)具有不利效應。若將滑石用作成核劑，則小粒徑(0.5微米至5微米、尤其0.5微米至2微米)較佳。例如，已觀察到使用2000重量份數至3000重量份數之小粒徑滑石(平均粒徑0.8微米，以商標Microtuff® AG609出售)有利地減少用於本發明中之Cr催化之乙烯共聚物之半結晶時間且因此適用作成核劑。經塗佈滑石(即含有諸如脂肪酸、聚醚或聚矽氧烷之塗層之滑石)亦係適宜的。然而，較佳成核劑可係「最終用途特定的」，此乃因不同成核劑可影響可對於某些最終用途(例如IBC)重要且對於其他用途(例如玩具)較不重

要之某些性質(例如色彩及衝擊強度)。另外，期望成核劑足夠穩定且強健以允許多個熱循環，此乃因此允許使用廢棄/畸形部件進行再循環以產生更多部件。實例說明使用市售成核劑，即Hyperform® HPN 20E (據信係六氫鄰苯二甲酸之鈣鹽與據信為硬脂酸鋅之分散劑之組合)。

如本文所用術語「成核劑」意欲將其習用含義傳達至熟習製備成核之聚烯烴組合物之技術者，即隨著聚合物熔體冷卻改變聚合物之結晶行為之添加劑。

成核劑廣泛用於製備經分級的聚丙烯及改良聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之模製性質。其通常較少用於使聚乙烯成核。

成核劑之綜述提供於美國專利第號5,981,636號；第6,466,551號及第6,599,971號中，其揭示內容以引用的方式併入本文。

存在成核劑之兩個主要家族，即「無機物」(例如小微粒、尤其滑石或碳酸鈣)及「有機物」。

已知將滑石及或碳酸鈣用作用於吹模操作中之聚乙烯樹脂組合物之填充劑。然而，此使用之量遠超過成核所需之上限(約百萬分之5000)且此等大量可引起其他問題(例如不期望之色彩及/或物理性質劣化)。

亦已知一種用於吹模之藍色顏料(尤其製備藍色塑膠桶)可使聚乙烯成核。然而，此藍色顏料亦以遠超過誘導成核之量使用(且顯然，此顏料之使用對於製備具有除藍色以外之色彩之部件並非期望的)。

市售且廣泛用作聚丙烯添加劑之習用有機成核劑之實例係二亞苳基山梨糖醇酯(例如由Milliken Chemical以商標Millad™ 3988出售之產品及由Ciba Specialty Chemicals以商標Irgastab® 287出售之產品)。

目前已研發出具有極高熔點之高性能有機成核劑。該等成核劑有時稱為「不可溶有機」成核劑，此通常指示其在聚烯烴擠出操作期

間不會熔融分散於聚乙烯中。通常，該等不可溶有機成核劑並不具有真熔點(即其在熔融之前分解)或具有高於300°C之熔點，或替代性地陳述為具有高於300°C之熔融/分解溫度。

所用成核劑之量相對較小，尤其按照重量百萬分之100至百萬分之3000 (基於聚乙烯之重量)，因此熟習此項技術者將瞭解必須小心以確保成核劑均勻分散。成核劑較佳以精細形式(小於50微米、尤其小於10微米)添加至聚乙烯以促進混合。此類型之「物理摻合物」(即，呈固體形式之成核劑及樹脂之混合物)通常對於成核劑之「母料」之使用係較佳的(其中術語「母料」係指首次將(在此情形下，成核劑)與少量高密度聚乙烯(HDPE)樹脂熔融混合、然後將「母料」與剩餘體積之HDPE樹脂熔融混合之實踐)。

可適用於本發明中之高性能有機成核劑(或「成核劑」)之實例包括揭示於美國專利第5,981,636號中之環狀有機結構(及其鹽，例如二環[2.2.1]庚烯二甲酸二鈉)；揭示於美國專利第5,981,636號中之飽和結構型式(如揭示於美國專利第6,465,551號中；Zhao等人，受讓於Milliken)；如揭示於美國專利第6,599,971號(Dotson等人，受讓於Milliken)中之具有六氫鄰苯二甲酸結構(或「HHPA」結構)之某些環二羧酸之鹽；及磷酸酯，例如揭示於美國專利第5,342,868號中者及由Asahi Denka Kogyo以商品名NA-11及NA-21出售者。較佳成核劑係HHPA結構之環二羧酸酯及其鹽、尤其二價金屬或類金屬鹽(具體而言鈣鹽)，其揭示於美國專利第6,599,971號中。為清楚起見，HHPA結構通常包含環中具有六個碳原子之環結構及兩個羧酸基團，該等羧酸基團係環結構之毗鄰原子上之取代基。環中其他四個碳原子可經取代，如美國專利第6,599,971號中所揭示。較佳實例係1,2-環己烷二甲酸鈣鹽(CAS登記號491589-22-1)。

部分C： 其他添加劑

HDPE亦可含有其他習用添加劑、尤其主要抗氧劑、輔助抗氧劑及受阻胺光穩定劑(Hindered Amine Light Stabilizers)。主要抗氧劑包括(但不限於)酚、羥胺(及氧化胺)及內酯。

酚抗氧化劑

烷基化單酚

例如，2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚；2-第三丁基-4,6-二甲基苯酚；2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚；2,6-二-第三丁基-4-正丁基苯酚；2,6-二-第三丁基-4-異丁基苯酚；2,6-二環戊基-4-甲基苯酚；2-(α -甲基環己基)-4,6-二甲基苯酚；2,6-二-十八烷基-4-甲基苯酚；2,4,6-三環己基苯酚；及2,6-二-第三丁基-4-甲氧基甲基苯酚。

烷基化對苯二酚

例如，2,6-二-第三丁基-4-甲氧基苯酚；2,5-二-第三丁基對苯二酚；2,5-二-第三戊基-對苯二酚；及2,6-二苯基-4-十八烷基氧基苯酚。

羥基化硫基二苯基醚

例如，2,2'-硫基-雙-(6-第三丁基-4-甲基苯酚)；2,2'-硫基-雙-(4-辛基苯酚)；4,4'-硫基-雙-(6-第三丁基-3-甲基苯酚)；及4,4'-硫基-雙-(6-第三丁基-2-甲基苯酚)。

伸烷基-雙酚

例如，2,2'-亞甲基-雙-(6-第三丁基-4-甲基苯酚)；2,2'-亞甲基-雙-(6-第三丁基-4-乙基苯酚)；2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-(α -甲基環己基)苯酚)；2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-環己基苯酚)；2,2'-亞甲基-雙-(6-壬基-4-甲基苯酚)；2,2'-亞甲基-雙-(6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚)；2,2'-亞甲基-雙-(6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基-苯酚)；2,2'-亞甲基-雙-(4,6-二-第三丁基苯酚)；2,2'-亞乙基-雙-(6-第三丁基-4-異丁基苯酚)；4,4'-亞甲基-雙-(2,6-二-第三丁基苯酚)；4,4'-亞甲基-雙-(6-第三

丁基-2-甲基苯酚)；1,1-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯酚)丁烷；2,6-二-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苄基)-4-甲基苯酚；1,1,3-叁-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷；1,1-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-十二烷基-巰基丁烷；乙二醇雙-(3,3'-雙-(3'-第三丁基-4'-羥基苯基)-丁酸酯)-二-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)-二環戊二烯；對苯二甲酸二-(2-(3'-第三丁基-2'羥基-5'甲基苄基)-6-第三丁基-4-甲基苯基)酯；及其他酚系，例如雙酚之單丙烯酸酯，例如亞乙基雙-2,4-二-第三丁基苯酚單丙烯酸酯。

苄基化合物

例如，1,3,5-叁-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯；雙-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)硫化物；3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基-巰基乙酸異辛酯；雙-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)二硫醇-對苯二甲酸酯；1,3,5-叁-(3,5-二-第三丁基-4,10-羥基苄基)異氰尿酸酯；1,3,5-叁-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)異氰尿酸酯；3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸二-十八烷基酯；3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基磷酸單乙酯之鈣鹽；及1,3,5-叁-(3,5-二環己基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯。

醯基胺基苯酚

例如，4-羥基-月桂醯苯胺；4-羥基-硬脂醯苯胺；2,4-雙-辛基巰基-6-(3,5-第三丁基-4-羥基苯胺)-s-三嗪；及N-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-胺基甲酸辛酯。

β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)-丙酸與單羥基或多羥基醇之酯

例如，甲醇；二乙二醇；十八醇；三乙二醇；1,6-己二醇；異戊四醇；新戊二醇；叁-羥基乙基異氰尿酸酯；巰基二乙二醇；及二羥基乙基乙二醯胺。

β -(3,5-二-第三-丁基-4羥基苯酚)-丙酸之醯胺

例如，N,N'-二-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)-己二胺；N,N'-二-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)三亞甲基二胺；及N,N'-二(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)-肼。

羥基胺及氧化胺

例如，N,N-二苄基羥基胺；N,N-二乙基羥基胺；N,N-二辛基羥基胺；N,N-二月桂基羥基胺；N,N-二-十四烷基羥基胺；N,N-二-十六烷基羥基胺；N,N-二-十八烷基羥基胺；N-十六烷基-N-十八烷基羥基胺；N-十七烷基-N-十八烷基羥基胺及自氫化牛脂胺衍生之N,N-二烷基羥基胺。類似氧化胺(如美國專利第5,844,029號，Prachu等人中所揭示)亦意欲由羥基胺之定義包括。

內酯

諸如苯并呋喃酮(及其衍生物)或吡啶酮(及其衍生物)之內酯用作穩定劑係闡述於美國專利第4,611,016號中。

輔助抗氧劑

輔助抗氧劑包括(但不限於)。以下為適宜單亞磷酸芳基酯之非限制性實例。較佳單亞磷酸芳基酯係由使用方括號中之商標指示。

亞磷酸三苯酯；亞磷酸二苯基酯烷基酯；亞磷酸苯基酯二烷基酯；亞磷酸叁(壬基苯基)酯[WESTON 399，可自Addivant™購得]；亞磷酸叁(2,4-二-第三丁基苯基)酯[IRGAFOS 168，可自Ciba Specialty Chemicals公司購得]；及亞磷酸雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)酯乙酯[IRGAFOS 38，可自Ciba Specialty Chemicals公司購得]；及亞磷酸2,2',2''-次氨基[三乙基叁(3,3',5,5'-四-第三丁基-1,1'-二苯基-2,2'-二基)酯[IRGAFOS 12，可自Ciba Specialty Chemicals公司購得]。

二亞磷酸酯

如本文所用，術語二亞磷酸酯係指每個亞磷酸酯分子含有至少兩個磷原子之亞磷酸酯穩定劑(且類似地，術語二亞磷酸酯係指每個

亞膦酸酯分子含有至少兩個磷原子之亞膦酸酯穩定劑)。

以下為適宜二亞膦酸酯及二亞膦酸酯之非限制性實例：二硬脂基異戊四醇二亞膦酸酯、二異癸基異戊四醇二亞膦酸酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)異戊四醇二亞膦酸酯[ULTRANOX 626，可自Addivant™購得]；雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)異戊四醇二亞膦酸酯；雙異癸基氧基-異戊四醇二亞膦酸酯、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)異戊四醇二亞膦酸酯、雙(2,4,6-三-第三丁基苯基)異戊四醇二亞膦酸酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)4,4'-伸苯基-二亞膦酸酯[IRGAFOS P-EPQ，自Ciba購得]及雙(2,4-二枯基苯基)異戊四醇二亞膦酸酯[DOVERPHOS S9228-T或DOVERPHOS S9228-CT]。

PEPQ (CAS號119345-01-06)係市售二亞膦酸酯之實例。

二亞膦酸酯及/或二亞膦酸酯通常以以下量使用：200 ppm至2,000 ppm、較佳300 ppm至1,500 ppm及最佳400 ppm至1,000 ppm。

使用二亞膦酸酯較佳優於使用二亞膦酸酯。最佳二亞膦酸酯係彼等以商標DOVERPHOS S9228-CT及ULTRANOX 626購得者。

受阻胺光穩定劑(HALS)

若塑膠部件意欲超過一次/短期使用，則受阻胺光穩定劑(HALS)較佳包括於用於本發明之穩定劑包裝中。

HALS為熟習此項技術者熟知。

當使用時，較佳HALS係市售材料且以習用方式及量使用。

市售HALS包括自Ciba Specialty Chemicals公司以商標CHIMASSORB 119；CHIMASSORB 944；CHIMASSORB 2020；TINUVIN 622及TINUVIN770出售之HALS，及自Cytec公司以商標CYASORB UV 3346、CYASORB UV 3529、CYASORB UV 4801及CYASORB UV 4802出售之HALS。TINUVIN 622係較佳的。亦涵蓋多於一種HALS之混合物。

適宜HALS包括：癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基)-酯；癸二酸雙-5(1,2,2,6,6-五甲基六氫吡啶基)-酯；正丁基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基丙二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基六氫吡啶基)酯；1-羥基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基-六氫吡啶與琥珀酸之縮合產物；N,N'-(2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基)-己二胺及4-第三辛基胺基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪之縮合產物；次氨基三乙酸叁-(2,2,6,6-四甲基六氫吡啶基)-酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)-1,2,3,4丁烷-四-甲酸；及1,1'(1,2-乙二基)-雙-(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)。

部分D： 吹模方法

如本文所用，術語「吹模」意指廣泛用於製造中空塑膠產品之眾所周知的商業上重要方法。通常，該方法以塑膠之「預成型件」或「型坯」開始。將型坯夾入模具中；加熱且然後藉由引導氣體流(通常空氣)進入型坯中來拉伸。來自氣體之壓力迫使型坯之外表面抵靠模具之壁。然後將塑膠冷卻並自模具去除。

儘管不希望受理論束縛，據信用於本發明之成核劑提高塑膠部件冷卻之速率及/或誘導模製部件中之更一致的冷卻/冷凍圖案(由此降低成形差或變形部件之含量)。

吹模在商業上用於製備各種產品，其包括小水瓶(具有約500 ml至2升之體積)；中空玩具；塑膠桶(具有150升至250升之典型體積)及中型散裝容器(其可具有若干千升之體積)。

實例

部分A： 製備Cr催化之聚乙烯

1. 觸媒製備

用於製備用於此實例中之聚乙烯之觸媒通常包含支撐於二氧化矽上之鉻酸矽基酯及烷基鋁烷氧化物。

二氧化矽載體係由W.R. Grace以商品名D955二氧化矽出售之市售

材料。將載體在600℃下鍛燒以減少二氧化矽中表面羥基之含量。

然後，將經鍛燒二氧化矽與鉻酸矽基酯($\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ (其中Ph係苯基)一起以足以提供0.25重量% Cr (基於二氧化矽之重量)之量在45℃下於烴(異戊烷)中漿液化達2小時。然後以1.48/1之Al/Cr莫耳比率添加二乙基乙氧基鋁(Et_2AlOEt)且將漿液在60℃下再攪拌2.5小時。然後將烴去除以提供具有淡綠色之自由流動粉末。

2. 氣相聚合

將在上述部分1中以所述方式所製備之觸媒用於氣相聚合反應器中以製備具有相對高分子量(如藉由共聚物之高負荷熔融指數或HLMI值所指示)之乙烯-己烯共聚物。

以下為以上文所述方式製得之共聚物之特性。

密度(如藉由ASTM D1928所測定) = 0.946 g/cc

HLMI (如藉由ASTM 1238在190℃之溫度下使用21.6 kg負荷所測定) = 6克/10分鐘

凝膠滲透層析(GPC)表徵通常係按照ASTM D6474-99來實施以測定 M_w 、 M_n (及 M_w/M_n)：

$M_w = 229,277$

$M_n = 15,807$

$M_w/M_n = 14.5$

$M_z = 1,265,497$

GPC曲線顯示共聚物係單峰態。GPC數據顯示用於此實例中之Cr催化之共聚物含有一些極高分子量材料。

成核之Cr催化之樹脂

通常，不含高分子量部分之習用高密度聚乙烯相對易於結晶。此反映在低半結晶時間(其可少於10分鐘且甚至少於5分鐘)中。與此相比，用於本發明中之Cr催化之聚乙烯含有高分子量材料且具有高半

結晶時間(超過20分鐘)。如下文所顯示，使用成核劑減少半結晶時間。

如下文使用差式掃描量熱儀(DSC)來測定半結晶時間。

半結晶時間法

在差式掃描量熱儀(以商標Q2000自TA Instruments購得)上實施半結晶時間測試。首先，將聚乙烯組合物以20°C/分鐘之速率加熱至150°C。然後將試樣保持在150°C下持續10分鐘。此時，以70°C/分鐘速之冷卻速率將溫度降至125°C。將試樣保持在125°C持續80分鐘。DSC儀器產生顯示隨時間流逝結晶放熱之曲線。將產生一半結晶熱之時間報告為半結晶時間(以分鐘計)。應注意，試樣結晶之溫度(即在上文所述測試方法中125°C)可影響半結晶時間。因此，較佳將測試結果闡述為「如在[等溫結晶溫度]之溫度下所測定之半結晶時間(以分鐘計)」。

因此，為清楚起見，自上文所述測試方法之結果將報告為「如在125°C之溫度下所測定之半結晶時間(以分鐘計)」。

具有6 g/10分鐘之HLMI及0.946 g/cc之密度之Cr催化之乙烯共聚物半結晶時間經測定係42分鐘。此乙烯共聚物係通常根據部分1 (上文)來製備，但此共聚物係「比較的」，此乃因其不含成核劑。

然後，藉由將成核劑添加至上文所述Cr催化之樹脂來製備本發明組合物。成核劑係由Milliken Chemicals以商標HPN 20 E出售。已報導HPN 20E係由六氫鄰苯二甲酸之鈣鹽(CAS登記號491589-22-1)組成且亦可含有可選分散劑，例如硬脂酸鋅。成核劑係基於聚乙烯之重量以百萬分之400 (ppm)及1200 ppm之量添加。量測該等核化組合物之半結晶時間且發現分別係分鐘37分鐘及29分鐘(與未成核對照相比減少12%及31%)。

部分II： 製備吹模部件

吹模設備

概述

此機器係具有用於模銷移動之伺服閥之連續型吹模機。吹模機用於生產吹模瓶。

模具

模具係標準瓶設計。腔壁係具有鍍銅頸部及底部夾斷插入物之全鋁鑄件。藉由可攜式冷卻器使用水乙二醇溶液將模具內部冷卻。模具夾持觸發系統使用習用鎖模系統。夾持壓力係6 MPa/ 870 psi。所用模工具係漸縮模銷及經硬化厚壁心軸用於產生16 oz瓶。

型坯程控器

吹模機上之型坯程控器係以可變電壓工作。其發送經調整電壓以向上或向下移動模銷以調整型坯厚度。重量控制特徵用於延長或縮短型坯。其他二種調整係重量範圍及輪廓範圍。重量範圍允許操作者在不影響程式面板(即程控器)之校準之情形下改變校準電壓，對於輪廓範圍反之亦然。

用於吹模機之標準操作條件提供於表1中。

表1

標準吹模操作條件

Fischer吹模機上之溫度分佈-所有瓶類型(溫度°F)	
區域	
桶1	370
桶2	380
桶3	390
適配器	400
頭部1	400
頭部2	400

模1	400
熔融溫度	410±10
桶冷卻溫度	145°F
模具(冷卻劑)溫度	45°F ± 5°F

瓶參數：矮瓶16 oz	
參數	厚壁
	矮
瓶Wt (最佳-DAR ¹)	75g
厚度(nom)	0.070"
厚度(min)	0.050" (底角)
工具	0.570" OD漸縮心軸c/w 0.830" ID套管。
吹氣柄	1.170"OD
吹氣噴嘴	0.750" OD
吹氣壓力	50 PSI
輸出	取決於樹脂；目標40 lb./小時± 5 lb./hr
尾部寬度	取決於樹脂
尾部長度	3.5 cm

製備吹模部件

製備吹模瓶

如上文部分A中所述，使用上文所述吹模機器用於自成核之乙烯共聚物製備瓶。

Cr催化之乙烯共聚物具有0.946 g/cc之密度；6克/10分鐘之HLMI

並含有以重量計百萬分之1200之以商標Hyperform HPN 20E出售之成核劑。比較的「基礎」共聚物(無成核劑)具有42分鐘之半結晶時間(在125°C下量測)；本發明組合物(含有比較的基礎共聚物加1200 ppm之HPN 20E成核劑之組合)具有29分鐘之半結晶時間(其比比較的基礎樹脂快31%)。

另外，比較組合物及本發明樹脂組合物二者均含有習用主要抗氧劑、輔助抗氧劑及HALS。

使用比較的基礎共聚物及本發明組合物二者以39秒之總循環時間模製瓶。型坯之重量之目標點係76克，其中75 g至77 g視為可接受的。

在製程開始時將型坯加熱至210°C。

瓶歷經至少一個小時之時期進行模製。在此循環時間，自比較樹脂形成之約90%之瓶係畸形的。瓶可含有太少或太多樹脂(如藉由重量所量測)或明顯造型不佳。與此相比，僅10%至15%之自本發明組合物形成之瓶係畸形的(亦如藉由低重量；高重量或造型不佳物品所測定)。

循環時間進一步減少至35秒。在此循環時間下，比較組合物經一個小時之時期並未觀察到成功產生任何滿意的瓶子，但本發明組合物提供約70%之成功率。

組合物穩定性

用於上文實例中之乙烯共聚物組合物(比較組合物及本發明組合物二者)經受「多次通過」研究，其中組合物在超過200°C之溫度下經受5個熔融及剪切之獨立循環以測定在多個加熱/及剪切循環後，成核劑是否對乙烯共聚物具有任何有害效應。實施以下測試：

- 1) 熔融流動比(I_2/I_1)
- 2) 儀器化衝擊能量

- 3) 最大負荷；及
- 4) 色彩。

觀察到兩種樹脂(比較樹脂及本發明樹脂)在以上所列示參數中之每一者中均具有較小劣化。然而，成核劑之存在對該等性質並無顯著影響(不利或有利)。

因此，成核之樹脂組合物可能適於以與未成核樹脂之相同方式及量再磨碎/再循環。此允許將畸形部件磨碎，與新(或「未經利用」樹脂)混合且然後用於製備「基本」部件。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種吹模組合物，其包含：
 - A) 鉻催化之乙烯共聚物，其具有
 - i) 2克/10分鐘至10克/10分鐘之高負荷熔融指數，如藉由ASTM 1238在190℃下使用21.6 kg負荷所量測；
 - ii) 0.944 g/cc至0.955 g/cc之密度；
 - iii) 當在125℃下且在無成核劑之情形下量測時，大於20分鐘之半結晶時間；及
 - B) 100 ppm至5000 ppm之成核劑，

其中含有該成核劑之該組合物之半結晶時間比未成核共聚物(A)之半結晶時間低至少10%。
2. 如請求項1之組合物，其中該未成核乙烯共聚物(A)具有21分鐘至50分鐘之半結晶時間。
3. 如請求項1之組合物，其中該未成核乙烯共聚物具有3克至6克/10分鐘之高負荷熔融指數。
4. 如請求項1之組合物，其中該成核劑包含六氫鄰苯二甲酸之鈣鹽。
5. 如請求項1之組合物，其中該乙烯共聚物係單峰態。
6. 一種吹模物品，其係自如請求項1之組合物製備。
7. 如請求項6之吹模物品，其中該吹模物品係選自由瓶、桶、中型散裝容器及玩具組成之群。
8. 如請求項6之吹模物品，其中該乙烯共聚物係單峰態的。
9. 一種製備吹模物品之方法，其中該方法包含：
 - I) 自吹模組合物製備型坯，該吹模組合物包含
 - A) 鉻催化之乙烯共聚物，其具有

i)2克/10分鐘至10克/10分鐘之高負荷熔融指數，如藉由ASTM 1238在190℃下使用21.6 kg負荷所量測；

ii)0.944 g/cc至0.955 g/cc之密度；

iii)當在125℃下並在無成核劑之情形下量測時，大於20分鐘之半結晶時間；及

B) 100 ppm至5000 ppm之成核劑，

其中含有該成核劑之該組合物之半結晶時間比未成核共聚物(A)之半結晶時間低至少10%。

II) 使該型坯經受吹模方法。

10. 如請求項9之方法，其中該成核劑包含六氫鄰苯二甲酸之鈣鹽。
11. 如請求項9之方法，其中該乙烯共聚物係單峰態的。
12. 如請求項9之方法，其中將該型坯加熱至180℃至300℃之溫度。
13. 如請求項9之方法，其中該方法產生選自由瓶、桶、中型散裝容器及玩具組成之群之吹模物品。
14. 如請求項9之方法，其中與在相同吹模條件下但不存在該成核劑之情形下進行之相對吹模方法相比，畸形部件之數目減少。