(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101048454 B
(45)授权公告日 2012.01.18

(21)申请号 200580037240.8

(22)申请日 2005.11.02

(30)优先权数据
04026096.0 2004.11.03 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.04.28

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2005/011723 2005.11.02

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/048259 EN 2006.05.11

(73)专利权人 北方技术股份有限公司
地址 芬兰波尔沃

(72)发明人 马茨·贝克曼 詹姆士·麦戈德里克 博·豪弗加德 大卫·利埃道尔 大卫·沃尔顿

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 郇春艳 郭国清

(51)Int.Cl.
C08L 23/04(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08F 10/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 1358215 A,2002.07.10, 实施例.
CN 1326485 A,2001.12.12, 实施例.
CN 1326484 A,2001.12.12, 实施例.

审查员 吴红秀

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54)发明名称

用于注射成型的聚合物组合物

(57)摘要

本申请涉及一种具有基础树脂的聚乙烯组合物，所述基础树脂包括(A)第一聚乙烯部分，和(B)第二聚乙烯部分，其中第一部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 高于第二部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$，聚乙烯组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$，定义为熔体流动速率 $MFR_{21.6/190℃}$ 与熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 之比，在15-28范围内，聚乙烯组合物的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 在0.5-1.1g/10min范围内。

CN 101048454 B

1. 一种具有基础树脂的聚乙烯组合物，所述基础树脂包括

(A) 第一聚乙烯部分，和

(B) 第二聚乙烯部分，

其中第一部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 高于第二部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$，聚乙烯组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$，定义为熔体流动速率 $MFR_{21.6/190℃}$ 与熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 之比，在 15-28 的范围内，聚乙烯组合物的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 在 0.5-1.1g/10min 的范围内，且

其中第一部分的重均分子量小于第二部分的重均分子量，

其中所述基础树脂的密度为 0.940 ～ 0.960g/cm^3，

其中第一聚乙烯部分对第二聚乙烯部分的重量比为 (35-65) ： (65-35)，

其中第二聚乙烯部分 (B) 是乙烯和至少一种共聚单体的共聚物，

其中所述共聚单体选自 1- 丁烯，1- 己烯，4- 甲基 -1- 戊烯和 1- 辛烯，且

其中第一聚乙烯部分 (A) 是乙烯均聚物。

2. 一种具有基础树脂的聚乙烯组合物，所述基础树脂包括

(A) 第一聚乙烯部分，和

(B) 第二聚乙烯部分，

其中第一部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 高于第二部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$，所述聚乙烯组合物在1400bar压力和50℃螺旋腔温度下测得的螺旋流长度为55cm或更小，并且在23℃温度下测得的横向中间收缩为1.1％或更小，且

其中第一部分的重均分子量小于第二部分的重均分子量，

其中所述基础树脂的密度为 0.940 ～ 0.960g/cm^3，

其中第一聚乙烯部分对第二聚乙烯部分的重量比为 (35-65) ： (65-35)，

其中第二聚乙烯部分 (B) 是乙烯和至少一种共聚单体的共聚物，

其中所述共聚单体选自 1- 丁烯，1- 己烯，4- 甲基 -1- 戊烯和 1- 辛烯，且

其中第一聚乙烯部分 (A) 是乙烯均聚物。

3. 如权利要求 2 所述的聚乙烯组合物，其中流动速率比 $FRR_{21/5}$ 在 15-28 的范围内。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的聚乙烯组合物，其中聚乙烯组合物的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 在 0.5-1.1g/10min 的范围内。

5. 如权利要求 1 ～ 3 任一项所述的聚乙烯组合物，其中流动速率比 $FRR_{21/5}$ 在 20-26 的范围内。

6. 如权利要求 1 ～ 3 任一项所述的聚乙烯组合物，其中聚乙烯组合物的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 在 0.65-0.85g/10min 的范围内。

7. 如权利要求 1 ～ 3 任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述组合物的剪切致稀指数 (SHI)，定义为剪切应力 2.7kPa 下的粘度与剪切应力 210kPa 下的粘度之比，在 10-60 的范围内。

8. 如权利要求 7 所述的聚乙烯组合物，其中剪切致稀指数在 15-40 范围内。

9. 如权利要求 1 ～ 3 任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述组合物在剪切应力 747Pa 下的粘度 η 为 300kPa·s 或更小。

10. 如权利要求 1 所述的聚乙烯组合物，其中所述共聚单体是 1- 己烯和 / 或 1- 辛烯。

11. 如权利要求 10 所述的聚乙烯组合物，其中所述聚乙烯组合物中的共聚单体量为 0.4-3.5 摩尔%。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的聚乙烯组合物，其中 1- 己烯作为共聚单体，其量为聚乙烯组合物的 0.4-0.9 摩尔%。

13. 一种制备如前述权利要求任一项所述的聚乙烯组合物的方法，包括以下步骤：

i) 在 Ziegler-Natta 催化剂存在下，聚合乙烯单体，得到第一乙烯均聚物部分 (A)；

ii) 在 Ziegler-Natta 催化剂存在下，聚合乙烯单体和选自 1- 丁烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯和 1- 辛烯的一种或多种 α - 烯烃共聚单体，得到平均分子量高于部分 (A) 的第二乙烯共聚物部分 (B)；

其中第二聚合步骤在第一步骤的聚合产物存在下进行。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中得到部分 (A) 的聚合在环流反应器中进行。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的方法，其中得到部分 (B) 的聚合在气相反应器中进行。

16. 如权利要求 13 或 14 所述的方法，其中第一聚合步骤在预聚合步骤之后。

17. 一种注射成型制品，包括权利要求 1 ～ 12 任一项所述的聚乙烯组合物。

18. 如权利要求 17 所述的注射成型制品，其中所述制品是接头件。

19. 如权利要求 18 所述的注射成型制品，其中所述接头件是管道接头件。

20. 一种制备权利要求 17 ～ 19 任一项所述注射成型制品的方法，其中所述方法包括至少一个注射成型步骤。

21. 权利要求 1 ～ 12 任一项所述的聚乙烯组合物用于注射成型的用途。

用于注射成型的聚合物组合物

[0001] 本发明涉及一种用于注射成型的聚合物组合物，一种制备所述组合物的方法，还涉及包括所述组合物的注射成型制品，尤其是从其制备的接头件 (fitting)，并且还涉及所述组合物在注射成型中的用途。

[0002] 聚合材料的管道经常用于各种目的，如流体输送，即输送液体或气体，例如水或天然气，在此过程中流体可被加压。此外，输送的流体可以具有不同温度，通常温度约0℃～约50℃。这种加压管道优选由聚烯烃塑料制成，通常是单峰乙烯塑料，如中密度聚乙烯 (MDPE：密度：0.930-0.942g/cm^3) 和高密度聚乙烯 (HDPE：密度：0.942-0.965g/cm^3)。本文表述的"加压管道"指在使用时施加正压的管道，即管道内部压力高于管道外部压力。

[0003] 对于受到内部流体压力的管道，特定性能是相关的，并且必须被优化。相关性能例如是冲击强度，弹性模量，抗快速裂纹扩展性或抗缓慢裂纹生长性。此外，正如通常对于管道而言，制备它们的聚合物应具有良好加工性。

[0004] 聚合物管道通常通过挤出或者，在小得多的范围内，通过注射成型制造。用于挤出聚合物管道的常规设备包括挤出机，模头，校准装置，冷却设备，牵拉装置以及切割或卷绕管道的装置。由于挤出是常用的优选制造方法，因此管道材料的性能为这种方法进行了优化。

[0005] 对于许多应用，需要通过具体适合各管道直径的接头件来连接不同管道。与管道相比，这些接头件可能具有复杂的三维结构，例如 T- 形，交叉形或弯曲结构。然而，接头件也可以被制造成直径恒定或变化的管道的形式。为制备具有复杂三维结构的聚合制品，注射成型是 比挤出优选的，因为其是以高产率制造这些制品的成本效益方式。然而，注射成型需要特别适于该方法的流变性能，而最终制品应仍具有优异的机械性能，即机械性能仍满足管道的官方质量标准。对于管道接头件特别如此，因为同样的长期内部压力不仅把张力施加于管道，也施加于连接这些管道的接头件。因此，更通常的是，适于挤出的聚合物不能用于注射成型，或是因为其流变性能不适合，或是得到的产品机械性能不足。

[0006] 注射成型是一种反复过程，其中聚合材料被熔融并注射进模腔，在此制品被冷却。在注射成型过程中，填充模具和固化部分同时发生。然而，速冷产生内部应力，从而增大应力裂纹的危险。因此，聚合熔体具有足够流动性，以在固化之前填充整个模腔。此外，如果流变性能没有仔细精细调节，那么得到的成型制品将具有表面缺陷，例如斑纹或波浪图案。所需的表面性能应发亮，而且表面没有流动标记。

[0007] 填充模腔的步骤之后，通常是包装步骤，其中施加包装压力以确保完全填充。固化之后，打开模具，取出制品。然而，通常注射成型过程引起的另一个问题是得到的制品的收缩。特别是对于具体适合其他制品如管道的尺寸的接头件，极小的收缩即是至关重要的。

[0008] 收缩是一种复杂现象，不仅取决于聚合材料的可压缩性和热膨胀，还取决于其他性能如结晶度或晶化速度。分子量和分子量分布也是收缩的重要性质。此外，由于聚合物分子优选的定向，聚合物的收缩值可以在不同方向变化。因此，收缩值受许多参数的实际影响，所有参数必须仔细地精细调节，以减小收缩。然而，相关收缩参数的任何精细调节不可避免地影响得到的注射成型产品的机械性能。因此，因此应高度重视同时优化包括收缩性

能的注射成型性能，以及最终产品的机械性能。

[0009] 如上所述，通常通过挤出制造管道，这就是为何聚合物管道材料 的流变性能必须与这种过程相一致。如果仔细选择聚合材料，那么从这些挤出过程得到的管道的机械性能得到改进。然而，由于对两种方法不同的需求，适于挤出的聚合物完全不适于注射成型。

[0010] WO 00/01765 公开了管道用多峰聚乙烯组合物。聚乙烯组合物其 M_w/M_n 比在 20-35 的范围内，表明相当宽的分子量分布。

[0011] WO 00/22040 也公开了管道用多峰聚乙烯组合物。剪切致稀指数 $SHI_{2.7/210}$ 具体限制到 50-150。

[0012] 考虑到上述问题，本发明的一个目的是提供一种聚合物组合物，其适于注射成型并仍能得到具有优异机械性能的最终产品，即机械性能仍满足管道的官方质量标准。特别地，本发明的目的是提供一种用于通过注射成型制造接头件的聚合物组合物，这些接头件其机械性能与相应管道至少可相比，并具有低的成型后收缩。

[0013] 根据本发明的第一方面，这些目的通过提供包括基础树脂的聚乙烯组合物来解决，所述基础树脂包括

[0014] (A) 第一聚乙烯部分，和

[0015] (B) 第二聚乙烯部分，

[0016] 其中第一部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 高于第二部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$，聚乙烯组合物的流动速率比 $FRR_{21/5}$，定义为熔体流动速率 $MFR_{21.6/190℃}$ 与熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 之比，在 15-28 范围内，聚乙烯组合物的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 在 0.5-1.1g/10min 的范围内。

[0017] 根据本发明的第二方面解决了上述问题，提供了一种包括基础树脂的聚乙烯组合物，所述基础树脂包括

[0018] (A) 第一聚乙烯部分，和

[0019] (B) 第二聚乙烯部分，

[0020] 其中第一部分的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 高于第二部分的熔体流 动速率 $MFR_{5/190℃}$，所述聚乙烯组合物其螺旋流长度为 55cm 或更小，并且横向中间收缩为 1.1％或更小。

[0021] 通过在环流反应器中淤浆聚合第一聚合物部分，然后气相聚合第二聚乙烯部分，可以制备根据本发明的聚乙烯组合物，其特别适用于注射成型和从其制备的制品。

[0022] 根据本发明的两个方面，聚乙烯组合物需要包括具有熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 不同的至少两部分的基础树脂。熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 根据 ISO 1133，条件 T 测定。熔体流动速率越高，聚合材料粘度越低。此外，熔体流动速率和平均分子量彼此逆相关，即较高熔流速度等效于较低平均分子量，反之亦然。

[0023] 关于本发明的第一和第二聚合物部分，这意味着第一部分的平均分子量低于第二部分的平均分子量。

[0024] 术语″基础树脂″根据本发明的聚乙烯组合物中的全部聚合成分，通常占总组合物的至少 90wt％。优选地，所述基础树脂由 (A) 部分和 (B) 部分构成，任选地还包括预聚物部分，其量可达到总基础树脂的 20wt％，更优选达到 10wt％，最优选达到 5wt％。

[0025] 通常，一种如本发明组合物的包括至少两个聚乙烯部分的聚乙烯组合物，其在不同聚合条件下制造导致各部分具有不同（重均）分子量，称作″多峰″。前缀″多″指构

成组合物的不同聚合物部分的数量。因此，例如，仅由两部分构成的组合物称作″双峰″。

[0026] 这种多峰聚乙烯的分子量分布曲线的形状，即聚合物重量部分作为其分子量函数的曲线的外观，表现出两个或更多个极值或至少与各部分的曲线相比明显变宽。

[0027] 例如，如果使用串联反应器并在每个反应器中使用不同条件，在连续多阶段方法中制得聚合物，那么在不同反应器中制造的聚合物部分将具有各自的自身分子量分布和重均分子量。当记录这种聚合物的分子量分布曲线时，这些部分的各曲线叠加到总生成聚合物产物的分子量分布曲线中，经常产生具有两个或更多个不同极值的曲线。

[0028] 表述″第一部分″和″第二部分″不是指制备的时间先后顺序，而是简单地表明有至少两个不同部分。因此，原则上两部分能够同时制备，或首先制备具有高分子量的部分（即第二部分）。

[0029] 此外，每一部分的聚合可以在不同反应器中完成，然后将得到的各部分混合，或作为选择，第一部分在第一反应器中至少部分聚合，然后转移至第二反应器，在那里在第一部分存在下聚合第二部分。然而，如下面将要讨论的，优选的是在第一反应器中制备平均分子量较低的部分，然后将第一部分转移至第二反应器中，在其中进行平均分子量较高的第二部分的聚合。

[0030] 根据本发明的第一方面，其必要特征是，所述聚乙烯组合物的流体速率比 $FRR_{21/5}$，定义为熔体流动速率 $MFR_{21.6/190℃}$ 与熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 之比，在 15-28 的范围内。$FRR_{21/5}$ 与 MWD 有关，即 FRR 的值下降，表明分子量分布的宽度下降，反之亦然。

[0031] 为建立 $FRR_{21/5}$ 值，必须测量聚乙烯组合物的相应熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 和 $MFR_{21.6/190℃}$。熔体流动速率根据 ISO 1133 测定，并与流动性相关，因此与聚合物的加工性相关。熔体流动速率越高，聚合物粘度越低。在本发明中，根据 ISO 1133，条件 T 测定 $MFR_{5/190℃}$，根据 ISO 1133，条件 G 测定 $MFR_{21.6/190℃}$。

[0032] 根据本发明第一方面的聚乙烯组合物的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 在 0.5-1.1g/10min 的范围内。如果熔体流动速率不超过特定下限，那么聚合熔体不具有足够流动性，因此不能在短时间内流进整个模腔体积。然而，如果 $MFR_{5/190℃}$ 超过特定上限，那么得到的产品的机械性能将受到不利影响。

[0033] 根据本发明的第二方面，包括不同熔体流动速率的两部分的聚乙烯组合物，其螺旋流长度为 55cm 或更小，并且横向中间收缩为 1.1％或更小。

[0034] 螺旋流长度是一种评价聚合物组合物在模具中的流动性的可能标准，因此，是一种评价注射成型性能的有用参数。通过施加特定压力和温度，测量熔融的组合物在螺旋腔中被驱动多远来建立螺旋流长度。本发明为测量螺旋流长度，螺旋腔保持在温度 50℃。注射之后，聚合熔体在其通过螺旋的路线中被冷却和固化。最后，材料到达温度 50℃，即螺旋腔的温度。在压力 1400bar 下将聚合物组合物有效注射进螺旋腔中。在实验部分中提供了更详细内容。

[0035] 在温度 23℃下测量横向中间收缩。在实验部分中提供了更详细内容。

[0036] 如果螺旋流长度以及收缩不超过上述极限值，那么可以同时提高注射成型性能和机械性能。

[0037] 优选横向中间收缩低于 1.0％，通常在 0.5-1.0％的范围内，更优选低于 0.9％，通常在 0.5 和 0.9％之间。

[0038] 在优选的实施方案中，螺旋流长度为 52.5cm 或更小，更优选 46cm 或更小。

[0039] 此外，优选螺旋流长度为 42cm 或更大，更优选 44.5cm 或更大。

[0040] 对于根据本发明第二方面的聚乙烯组合物，流动速率比 $FRR_{21/5}$ 优选在 15-28 的范围内。

[0041] 此外，熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 优选在 0.5-1.1g/10min 的范围内。

[0042] 下面，说明用于本发明第一和第二方面的优选实施方案。

[0043] 优选的是，根据本发明的聚乙烯组合物其流动速率比 $FRR_{21/5}$ 在 20-28 范围内，更优选在 20-26 范围内。

[0044] 聚乙烯组合物的熔体流动速率 $MFR_{5/190℃}$ 优选在 0.6-1.0g/10min 范围内，更优选 0.65-0.85g/10min，更为优选 0.7-0.8g/10min。

[0045] 根据本发明的优选实施方案，聚乙烯组合物的剪切致稀指数 $SHI_{2.7/210}$ 在 10-60 范围内。更优选地，SHI 在 15-50 范围内，更为优选 15-40。

[0046] 剪切稀释的效果与分子量分布 (MWD) 相关，即剪切稀释越显著，分子量分布越宽。这种性能可通过将所谓的剪切致稀指数定义为在两个不同剪切应力下测量的粘度之比来大约估计。在本发明中，2.7kPa 和 210kPa 的剪切应力用于计算作为分子量分布宽度测量标准的 $SHI_{2.7/210}$：

[0047] $SHI_{2.7/210} = \eta^*_{2.7} / \eta^*_{210}$

[0048] 其中

[0049] $\eta^*_{2.7}$ 是 $G^* = 2.7kPa$ 下的复粘度，和

[0050] η^*_{210} 是 $G^* = 210kPa$ 下的复粘度。

[0051] 按 WO 00/22040 公开内容建立 $\eta^*_{2.7}$ 和 η^*_{210} 值。使用流变仪 Rheometrics Physica MCR 300 进行流变测量。在氮气中，使用直径 25mm 的板和板试验夹具，在 190℃下进行测量。选择张力幅度，从而得 到线性工作范围。从这些测量中，得到作为频率 ω 的函数的贮能模量 (G′) 和损耗模量 (G″) 以及复粘度 (η^*) 的绝对值，或复模量 (G^*) 的绝对值。

[0052] 根据优选的实施方案，聚乙烯组合物在 747Pa 剪切应力的粘度 η 为 300kPa·s 或更小，更优选 250kPa·s 或更小，更为优选 200kPa·s 或更小。在温度 190℃下测量粘度。

[0053] 具有较低平均分子量的第一聚乙烯部分可以是均聚物或共聚物。然而，优选其是乙烯均聚物部分。

[0054] 根据优选的实施方案，较高分子量的第二聚乙烯部分是乙烯和至少一种共聚单体的共聚物。作为共聚单体，可以使用具有 4-8 个碳原子的 α-烯烃。然而，优选具有选自 1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯的共聚单体。1-己烯和 1-辛烯是特别优选的。

[0055] 为具有适当的机械性能如改进的抗快速裂纹扩展性和抗冲击强度，共聚单体的量应为 0.4-3.5 摩尔%，优选 0.4-2.5 摩尔%。在优选的实施方案中，1-己烯用作共聚单体，其量是为聚乙烯组合物的 0.4-0.9 摩尔%。

[0056] 通过选择各反应器中的适当反应条件可以调节两部分的重量比。优选地，平均分子量较低的部分（第一部分）与平均分子量较高的部分（第二部分）的重量比为 (35-65)：(65-35)，更优选 (40-60)：(60-40)，更为优选 (42-58)：(58-42)。第一部分与第二部分最优选的重量比为 (44-56)：(56-44)。

[0057] 此外，对于第二部分 (B) 的聚合物，测量的任何分子量下限优选为 3500，更优选 4000。

[0058] 对于所述基础树脂，密度优选在 0.940 ～ 0.960g/cm^3 范围内，更优 选 0.945 ～ 0.952g/cm^3。

[0059] 除了所述基础树脂之外，聚乙烯组合物也可以含有常用添加剂，如颜料（例如炭黑），稳定剂（例如抗氧化剂），抗静电剂，抗 UV 剂和加工助剂。优选地，按最终聚乙烯组合物总重量计，这些成分加入量为 8wt.-％或更少，更优选量为 6wt.-％或更少。

[0060] 优选地，聚乙烯组合物包括量为 6wt.-％或更少，更优选 4wt.-％或更少的炭黑。在优选的实施方案中，按最终聚乙烯组合物总重量计，炭黑量在 2.0-2.5wt-％范围内。

[0061] 不同于炭黑的添加剂优选存在量为 1wt.-％或更少，更优选 0.5wt.-％或更少。

[0062] 对于最终聚乙烯组合物，其密度优选在 0.930-0.965g/cm^3 范围内，更优选 0.950-0.962g/cm^3。

[0063] 如果这里给出本发明的组合物的 (A) 部分和 / 或 (B) 部分的特征，那么针对各部分（例如当单独制备或在多阶段方法的第一阶段制备的部分）直接测量这些值的情况下，这些值通常是有效的。

[0064] 然而，所述基础树脂也可以并优选在多阶段方法中制造，其中例如 (A) 部分和 (B) 部分在随后的阶段中制造。在这种情况下，在多阶段方法的第二和第三步骤（或再一步骤）中所制造的部分的性能可以任一从聚合物推断出，该聚合物是在单独阶段中通过使用与制造部分的多阶段方法的阶段相同的聚合条件（例如相同温度，反应物 / 稀释剂的分压，悬浮介质，反应时间）而单独制造的，和通过使用没有之前制造的聚合物的催化剂推断出。可选择地，还可以计算出在多阶段方法的高级阶段中所制造的部分的性能，例如根据 B.Hagstr ö m,Conference onPolymer Processing(The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme,Gothenburg,8 月,19 ～ 21,1997,4 :13。

[0065] 因此，尽管多阶段方法的产物不可直接测量，但是通过使用上述任一种方法或两种方法可以测定这种多阶段方法的高级阶段中所制造的部分的性能。本领域技术人员能够选择适合的方法。

[0066] 本发明的聚乙烯组合物优选制造成使得 (A) 部分和 (B) 部分中的至少一个，优选 (B)，在气相反应中制造。

[0067] 更优选地，聚乙烯组合物的 (A) 部分和 (B) 部分之一，优选部分 (A)，在浆料反应中制造，优选在环流反应器中，并且部分 (A) 和 (B) 之一，优选部分 (B)，在气相反应中制造。

[0068] 此外，聚乙烯基础树脂优选在多阶段方法中制造。在这种方法中制造的聚合物组合物也被称作" 原位" 共混物。

[0069] 多阶段方法是指一种聚合方法，其中包括两种或更多种部分的聚合物的制造，是在包括聚合催化剂的前一阶段的反应产物存在下，通过在单独反应阶段中制造每个或至少两个聚合物部分，通常在每个阶段中使用不同的反应条件。

[0070] 因此，优选的是在多阶段方法的不同阶段中制造聚乙烯组合物中的 (A) 部分和 (B) 部分。

[0071] 优选地，多阶段方法包括至少一个气相阶段，在其中优选制造部分 (B)。

[0072] 更优选地，在前一阶段制造的部分 (A) 存在下，在后面的阶段中制造部分 (B)。

[0073] 之前已知的是，在包括串联连接的两个或更多个反应器的多阶段方法中制造多峰、尤其是双峰烯烃聚合物，如多峰聚乙烯。作为现有技术的例子，可以提到的是 EP 517 868，在此引入其全部内容作为参考，包括其中叙述的全部优选的实施方案，作为制备本发明的聚乙烯组合物的优选的多阶段方法。

[0074] 优选地，多阶段方法的主要聚合阶段如 EP 517 868 中所述，即制备部分 (A) 和 (B) 以淤浆聚合（对于部分 (A)）/ 气相聚合（对于部分 (B) 的组合来进行。淤浆聚合优选在所谓的环流反应器中进行。更优选地，淤浆聚合阶段在气相阶段之前。

[0075] 任选地和有利的是，预聚合可以在主要聚合阶段之前，在这种情况下，制造了达到 20wt.-%，优选 1 ～ 10wt.-%，更优选 1 ～ 5wt.-% 的总基础树脂。预聚合物优选是乙烯均聚物 (HDPE)。在预聚合时，优选将所有的催化剂加到环流反应器中，并按淤浆聚合进行预聚合。这种预聚合导致在后面的反应器中制造出不太细的颗粒，并导致在结束时得到更均匀的产物。

[0076] 聚合催化剂包括过渡金属的配位催化剂，如 Ziegler-Natta(ZN)，茂金属，非茂金属，铬 (Cr)- 催化剂等。可以支撑催化剂，例如用常规载体例如包括二氧化硅，含铝载体和氯化镁基载体。优选使用 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂。更优选催化剂是 ZN 催化剂，更加优选催化剂是非氧化硅支撑的 ZN 催化剂，最优选 $MgCl_2$ 基 ZN 催化剂。

[0077] Ziegler-Natta 催化剂还优选包括第 4 族（根据新 IUPAC 体系的编号的族）金属化合物，优选钛、氯化镁、和铝。

[0078] 催化剂可以是市售的或可以根据文献或与文献相似的方法制备。为制备本发明中优选的催化剂，可以参考 Borealis 的 WO2004055068 和 WO2004055069，EP 0 688 794，FI 980 788 和 EP 0 810 235。在此引 入这些文献的全部内容作为参考，尤其是涉及到催化剂的通用或所有优选的实施方案以及制备催化剂的方法。特别优选的 Ziegler-Natta 催化剂记载在 EP 0 810 235 中。

[0079] 生成的终产物由两个反应器的聚合物的紧密混合物组成，这些聚合物的不同分子量分布曲线一起形成具有宽最大值或两个极大值的分子量分布曲线，即终产物是双峰聚合物混合物。

[0080] 优选的是，根据本发明的聚乙烯组合物的多峰基础树脂是由 (A) 部分和 (B) 部分构成的双峰聚乙烯混合物，任选地还包括上述量的预聚合部分。还优选的是，该双峰聚合物混合物是在串联连接的两个或更多个聚合反应器中的不同聚合条件下，通过上述聚合而制造。由于这样获得的反应条件的灵活性，最优选的是，在环流反应器 / 气相反应器的组合中进行聚合。

[0081] 优选地，选择优选的两阶段方法中的聚合条件，使得在一个阶段、优选第一阶段中，由于高含量的链转移剂（氢气），制造没有共聚单体的相对低分子的聚合物，而在另一阶段、优选第二阶段中，制造具有共聚单体的高分子的聚合物。然而，这些阶段的顺序可以颠倒。

[0082] 在环流反应器、然后是气相反应器中聚合的优选实施方案中，环流反应器中的聚合温度优选为 85 ～ 115℃，更优选为 90 ～ 105℃，最优选为 92 ～ 100℃，气相反应器中的温度优选为 70 ～ 105℃，更优选为 75 ～ 100℃，最优选为 82 ～ 97℃。

[0083] 链转移剂，优选氢，按需要加到反应器中，并且当在该反应器中制造 LMW 部分时，

优选将 200 ～ 800 摩尔 H_2/ 千摩尔乙烯加到反应器中，当在该反应器中制造 HMW 部分时，将 0 ～ 50 摩尔 H_2/ 千摩尔乙烯加到气相反应器中。

[0084] 优选地，聚乙烯组合物的基础树脂以至少 5 吨 /h，更优选至少 10 吨 /h，最优选至少 15 吨 /h 的速率制造。

[0085] 优选在包括混合步骤的方法中制备本发明的组合物，其中基础树脂的组合物，即共混物，通常作为基础树脂粉末从反应器中得到，在挤出机中挤出，然后以本领域已知方式粒化成聚合物小球。

[0086] 任选地，在混合步骤中，将上述量的添加剂或其他聚合物成分加到组合物中。优选从反应器中得到的本发明的组合物在挤出机中以本领域已知方式与添加剂一起混合。

[0087] 挤出机例如可以是任何常规使用的挤出机。用于本发明混合步骤的挤出机的例子，可以是 Japan 钢工厂，Kobe 钢或 Farrel-Pomini 供应的那些，例如 JSW 460P。

[0088] 在一个实施方案中，在所述混合步骤中可以使用以至少 400，至少 500，至少 1000kg/h 的生产速率进行的挤出步骤。

[0089] 在另一个实施方案中，以下述生产速率进行混合步骤：至少 5 吨 /h，优选至少 15 吨 /h，更优选至少 20 或 25 吨 /h 或至少 30 或更多吨 /h，如至少 50，如 1-50，优选 5-40，10-50，在一些实施方案中，10-25 吨 /h。

[0090] 可选择地，在混合步骤期间，需要生产速率至少 20 吨 /h，优选至少 25 吨 /h，甚至至少 30 吨 /h，例如 25-40 吨 /h。

[0091] 本发明的多峰聚乙烯组合物使生产速率能在本发明的性能窗口内，即各部分的 MFR 的各种性能组合和最终基础树脂变化以及优异的同质性，只提出几个。

[0092] 优选地，在所述挤出步骤中，挤出机的总 SEI（比能输入）至少 150，150-400，200-350，200-300kWh/ 吨。

[0093] 已知的是，聚合物熔融体的温度在挤出机中可以变化，在挤出步骤期间，挤出机中组合物的最高（最大）熔体温度通常大于 150℃，适合的是在 200 ～ 350℃之间，优选 250 ～ 310℃，更优选 250 ～ 300℃。

[0094] 此外，本发明涉及一种制造上述聚乙烯组合物的方法，包括以下步骤

[0095] i) 在 Ziegler-Natta 催化剂存在下，聚合乙烯单体和任选地一种或多种 α - 烯烃共聚单体，得到第一乙烯均聚物或共聚物部分 (A)；

[0096] ii) 在 Ziegler-Natta 催化剂存在下，聚合乙烯单体和任选地一种或更多种 α - 烯烃共聚单体，得到平均分子量高于部分 (A) 的第二乙烯均聚物或共聚物部分 (B)；

[0097] 其中第二聚合步骤在第一步骤的聚合产物存在下进行。

[0098] 优选地，得到部分 (A) 的聚合在环流反应器中进行。

[0099] 此外，得到部分 (B) 的聚合优选在气相反应器中进行。

[0100] 优选预聚合步骤在第一聚合步骤之前，其中优选制造最多 20wt％，更优选最多 10wt％和更为优选最多 5wt％的总基础树脂。

[0101] 通常，在第一反应器中，在未加入共聚单体下，制造高熔体流动速率的第一聚合物，部分 (A)，（平均分子量较低，LMW），而在第二反应器中，在加入共聚单体下，制造低熔体流动速率的第二聚合物（平均分子量较高，HMW）。

[0102] 作为 HMW 部分 (B) 的共聚单体，可以使用各种具有 4-8 个碳原子的 α - 烯烃，但共

聚单体优选选自 1- 丁烯，1- 己烯，4- 甲基 -1- 戊烯，和 1- 辛烯。

[0103] 共聚单体的量优选为多峰聚乙烯的 0.4-3.5 摩尔％，更优选 0.4-2.5 摩尔％，最优选 0.4-0.9 摩尔％。

[0104] 熔融的多峰聚乙烯组合物表现出改进的流动性，因此容易填充模腔。在注射的熔体固化之后，仅观察到低收缩。因此，本发明的聚合物组合物特别适用于注射成型方法。

[0105] 此外，从注射成型方法得到的制品仍表现出与用挤出制备的管道相同或至少相当接近的机械性能，特别是在使用时受到正压的″加压管道″。因此，从本发明的聚乙烯组合物可以制造接头件如管道接头件。

[0106] 从注射成型方法得到的制品的相关机械性能例如是抗快速裂纹扩展性，抗冲击强度，抗应力裂纹性或蠕变断裂强度。

[0107] 具有管道形式并通过注射成型制备的接头件的抗快速裂纹扩展性 (RCP) 可以根据被称作 S4 试验（小刻度稳态，Small Scale Steady State) 的方法测定，由 Imperial College，London 制定，并记载在 ISO 13477 中。

[0108] 根据 RCP-S4 试验，对管道进行检验，其轴向长度不小于 7 个管道直径。管道外径约 110mm 或更大，其壁厚约 10mm 或更大。当测定根据本发明的管道样接头件的 RCP 性能时，外径和壁厚分别选定为 110mm 和 10mm。尽管管道外部是环境压力（大气压力），但管道内部加压，并且管道的内部压力保持恒定压力，0.5MPa 正压。

[0109] 管道和其周围设备进行温度调节至预定温度。将许多圆盘安装在管道内部的轴 (shaft) 上，以防止在试验中减压。以精确限定的形式，向在被称作起始区中的接近一端的管道处发射刀型抛射体，以开始快 速产生轴向裂纹。起始区带有支座 (abutment)，以避免管道不必要的变形。调节试验设备，其方式使得裂纹开始出现在相关材料中，并在各种温度下进行多次试验。对于每一次试验，测量总长度为 4.5 个直径的测量区中的轴向裂纹长度，并相对设置的试验温度绘图。如果裂纹长度超过 4 个直径，那么裂纹被评为扩展。如果管道在给定温度下通过试验，那么连续降低温度，直到温度到达管道不再通过试验，但裂纹扩展超过 4 倍管道直径的温度。临界温度 (T_{crit})，即根据 ISO 13477 测量的韧脆转变温度，是管道通过试验的最低温度。临界温度越低越好，因为这样导致了管道应用性的扩展。根据本发明的多峰聚合物组合物制造的管道样接头件优选 RCP-S4 值为 -1℃ (MD PE80 管道的最低要求）或更低，更优选 -4℃ (HD PE80 管道的最低要求）或更低。

[0110] 抗冲击强度作为 Charpy 抗冲击强度，根据 ISO 179 IEA 测定。根据本发明的用于制备管道接头件的多峰聚合物组合物优选 0℃的抗冲击强度至少 8kJ/m^2，更优选至少 9kJ/m^2。

[0111] 在 ISO 13479 标准化的管道缺口试验 (pipe notch test) 中建立抗应力裂纹性。试验模拟慢裂纹生长，并记录带缺口管道上的故障时间。在 80℃下进行测试，压力 4.6MPa。

[0112] 根据 ASTM F 1473 在压力 2.8MPa 下进行慢裂纹生长测量 PENT。

[0113] 在 ISO 1167 和 EN 921 标准化的内部压力试验中建立蠕变断裂强度。

[0114] 用肉眼手动评价表面性能。所需的表面是有光泽镜面样表面。分类并标注表面的任何扰动，例如流动图案、表面粗糙，凝胶或其他扭曲。

[0115] 下面参照优选实施方案的实施例进一步详细地说明本发明。

[0116] 实验

[0117] a) 分子量

[0118] 通过基于 ISO 16014-4 :2003 的方法,测量重均分子量 M_w 和分子量分布 (MWD = M_w/M_n,其中 M_n 是数均分子量,M_w 是重均分子量)。使用带有 Waters 的 3xHT&E styragel 柱的 Waters 150CV plus 仪器,,140℃的(二乙烯基苯)和三氯苯 (TCB) 作为溶剂。用窄 MWD PS 标准(对于 PS 而言,Mark Howings 常数 K :$9.54*10^{-5}$,a :0.725,和对于 PE 而言,K :$3.92*10^{-4}$,a :0.725) 的万用校准来校准柱设置。M_w 和 M_n 之比是分布宽度的量度,因为每种分子量均受″群体″相对端的影响。

[0119] b) 螺旋流长度

[0120] 使用带有塑化螺杆的注射自动装置 :ENGEL ES 250 测量螺旋流长度 F。

[0121] 螺杆直径 :55mm

[0122] 最大活塞位移 :620cm^3

[0123] 规定注射压力 :1400bar

[0124] 工具形式 :螺旋形 ;截面 :梯形,厚度 2.1mm,截面积 20.16mm^2

[0125] 预室和模具中温度 :260℃

[0126] 区 2/ 区 3/ 区 4/ 区 5 中的温度 :260℃ /240℃ /220℃ /200℃

[0127] 注射循环 :预注射时间 :5s

[0128] 后注射时间 :3s

[0129] 冷却时间 :10s

[0130] 停留压力=注射压力

[0131] 螺杆速度 :100rpm

[0132] 背压 :0bar

[0133] 测定路径 :应选择,使得在停留压力结束时,螺杆停在其最终位置的 20mm 之前。

[0134] 工具温度 :50℃

[0135] 在注射操作之后,可以立即测定螺旋流长度。从测量值(至少 10 次螺旋)计算平均值。

[0136] c) 收缩

[0137] 使用 MITUTOYO Corporation 的设备 DIGIMATIC INDICATOR 测量收缩。为校准,使用由钢制造并且尺寸为 150mm×80 的标准板。在注射后最初 96h,在 23℃下进行测量。为测量横向收缩,将标准板横向置于该设备中,固定 0 位置。然后,将尺寸为 150mm×80 的试验板置于该设备中。为测量横向中间收缩,将试验板置于该设备中,使得远离门标记的一侧位于中间位置。

[0138] 使用以下参数通过注射成型制备测量收缩用的板 :

[0139] 熔体温度 :240℃

[0140] 模具温度 :50℃

[0141] 流动前沿速度 :100mm/sec

[0142] 背压(特定的) :990 减到 300bar

[0143] 背压时间 :10sec

[0144] 冷却时间 :20sec

[0145] 用于注射成型的机器是 ENGEL ES 250。

[0146] 按上述测量所有其他物理性能。

[0147] 实施例

[0148] 实施例 1

[0149] 在两步骤方法中制备根据本发明的多峰聚乙烯组合物，第一反应步骤在环流反应器中进行，然后在气相反应器中进一步聚合。在环流反应器步骤之前，进行预聚合。1- 己烯用作在气相反应器中制备的 HMW 部分的共聚单体。得到的聚合物中的共聚单体含量为 2.2wt.-%。作为催化剂，使用 Lynx 200™（二氯化镁基氯化钛催化剂，由 Engelhard Corporation，Pasadena，U.S.A. 制造并销售）。反应条件总结在表 1。

[0150] 建立得到的组合物的密度、$MFR_{5/190℃}$、$MFR_{21.6/190℃}$、$FRR_{21/5}$、剪切致稀指数 SHI、剪切应力 747Pa 下的粘度 η 和螺旋流长度。结果列于表 2。

[0151] 然后聚合物组合物挤出成管道，进行根据 S4 试验的抗快速裂纹扩展性、抗应力裂纹性、蠕变断裂强度和慢裂纹生长测量 PENT。

[0152] 根据上述实验条件对注射成型板建立 Charpy 抗冲击强度和收缩，结果列于表 2。

[0153] 实施例 2

[0154] 在两步骤方法中制备根据本发明的多峰聚乙烯组合物，第一反应步骤在环流反应器中进行，然后在气相反应器中进一步聚合。在环流反应器步骤之前，进行预聚合。1- 己烯用作在气相反应器中制备的 HMW 部分的共聚单体。得到的聚合物中的共聚单体含量为 2.7wt.-%。使用与实施例 1 中相同的催化剂。反应条件总结在表 1。

[0155] 建立得到的组合物的密度、$MFR_{5/190℃}$、$MFR_{21.6/190℃}$、$FRR_{21/5}$、剪切致稀指数 SHI、剪切应力 747Pa 下的粘度 η 和螺旋流长度。结果列于表 2。

[0156] 然后聚合物组合物挤出成管道，进行根据 S4 试验的抗快速裂纹扩展性、抗应力裂纹性、蠕变断裂强度和慢裂纹生长测量 PENT。

[0157] 根据上述实验条件对注射成型板建立 Charpy 抗冲击强度和收缩，结果列于表 2。

[0158] 比较例 1

[0159] 在两步骤方法中制备多峰聚乙烯组合物，第一反应步骤在环流反应器中进行，然后在气相反应器中进一步聚合。在环流反应器步骤之前，进行预聚合。1- 丁烯用作在气相反应器中制备的 HMW 部分的共聚单体。得到的聚合物中的共聚单体含量为 1.05wt%。使用 EP 688 794 中所述的 Ziegler-Natta 型催化剂。反应条件总结在表 1。建立得到的组合物的密度、$MFR_{5/190℃}$、$MFR_{21.6/190℃}$、$FRR_{21/5}$、剪切致稀指数 SHI，剪切应力 747Pa 下的粘度 η 和螺旋流长度。结果列于表 2。

[0160] 然后聚合物组合物挤出成管道，进行根据 S4 试验的抗快速裂纹扩展性、抗应力裂纹性、蠕变断裂强度和慢裂纹生长测量 PENT。

[0161] 根据上述实验条件对注射成型板建立 Charpy 抗冲击强度和收缩，结果列于表 2。

[0162] 比较例 2

[0163] 在两步骤方法中制备多峰聚乙烯组合物，第一反应步骤在环流反应器中进行，然后在气相反应器中进一步聚合。在环流反应器步骤之前，进行预聚合。1- 己烯用作在气相反应器中制备的 HMW 部分的共聚单体。得到的聚合物中的共聚单体含量为 2.1wt%。使用 EP 688 794 中所述的 Ziegler-Natta 型催化剂。反应条件总结在表 1。建立得到的组合物的密度、$MFR_{5/190℃}$、$MFR_{21.6/190℃}$、$FRR_{21/5}$、剪切致稀指数 SHI、剪切应力 747Pa 下的粘度 η 和螺

旋流长度。结果列于表 2。

[0164] 然后聚合物组合物挤压成管道，进行根据 S4 试验的抗快速裂纹扩展性、抗应力裂纹性、蠕变断裂强度和慢裂纹生长测量 PENT。

[0165] 根据上述实验条件对注射成型板建立 Charpy 抗冲击强度和收缩，结果列于表 2。

[0166] 表 1：

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
共聚单体	1- 己烯	1- 己烯	1- 丁烯	1- 己烯
预聚合温度（℃）	40	40	40	70
$MFR_{2.1/190℃}$ (dg/min)	10	10	10	10
环流反应器温度（℃）	95	95	95	95
压力 (bar)	57	57	56	57.8
H_2/C_2 比 （摩尔 / 千摩尔）	855	875	503	391
$MFR_{2.1/190℃}$ (dg/min)	370	500	450	320
气相反应器温度（℃）	90	90	85	85
压力 (bar)	20	20	20	20
H_2/C_2 比 （摩尔 / 千摩尔）	50.0	53.8	25.7	13.2
$C_{6/4}/C_2$ 比 （摩尔 / 千摩尔）	46	67	95	
MFR_5(dg/min)	0.57	0.93	0.28	0.30
基础树脂密度 (kg/cm^3)	949	947	948	949
分裂 (Split)	2/45/53	2/46/52	2/48/50	1/43/56

[0167] 表 2：

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
$MFR_{5/190℃}$ (g/10min)	0.55	0.98	0.27	0.26
$MFR_{21.5/90℃}$ (g/10min)	13	24	10.7	7
$FRR_{21/5}$	24	24	39.7	28.5
基础树脂密度 (kg/cm^3)	949	947	949	949
最终组合物密度 (kg/cm^3)	958.7	959.6	957.5	954.8
$SHI_{2.7/210}$	32	30	77.2	49
η_{747Pa}(kPa·s)	163	87	510	466
螺旋流长度 (cm)	45.5	52.5	44.0	41.5
0℃的 Charpy 抗冲 击强度 (kJ/m^2)	13.9	11.1	14.2	15.4
S4- 试验（℃）	-9	-2	-12	-11
4.6MPa 下管道缺口 测试 (h)	910	2174	＞ 1500	＞ 1500
2.8MPa 下的 PENT(h)	966	1081	＞ 1500	
内部压力试验 5.7MPa(h) 5.5MPa(h) 5.2MPa(h)	2869（继续） 5112（继续） 5112（继续）	39 491 5112（继续）	＞ 500 ＞ 5000	＞ 500 ＞ 4000
横向中间收缩（%）	0.81	0.87	1.7	1.8
表面判断	好	好	差	差

[0168] （继续）：这些测量仍未完成，而是仍在继续，即最终值将更高。