[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08L 23/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00809774.7

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1122686C

[22] 申请日 2000.5.22 [21] 申请号 00809774.7
[30] 优先权
[32] 1999. 5.21 [33] GB [31] 9911934.9
[86] 国际申请 PCT/GB00/01959 2000.5.22
[87] 国际公布 WO00/71615 英 2000.11.30
[85] 进入国家阶段日期 2001.12.29
[71] 专利权人 博里利斯技术公司
地址 芬兰波尔沃
[72] 发明人 安·D·林达尔 莫滕·奥格斯泰德
海蒂·F·尼高 赫格·V·巴恩
审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 注射成型

[57] 摘要

本发明提供了 HDPE 在注射成型或挤出贴面中的应用，优选在盛液体的容器、密封袋和盖子的注射成型中的应用，该 HDPE 包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

ISSN1008-4274

1．一种 HDPE 在注射成型或挤出贴面中的应用，所述 HDPE 具有 950－980 kg/m^3 的密度和 60－90％的结晶度，包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

2．权利要求 1 的应用，所述 HDPE 用于盛液体的容器、密封袋或盖子的注射成型。

3．权利要求 1 或 2 的应用，其中 HDPE 具有下述结构：

MFR_2 为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 950－980 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％。

4．权利要求 1－3 之一的应用，其中所述 HDPE 中低分子量组分与高分子量组分的重量比为 40:60-60:40。

5．一种注射成型的盛液体的容器，所述容器的壁由密度为 950－980 kg/m^3 和结晶度为 60－90％的 HDPE 形成，该 HDPE 包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

6．权利要求 5 所述的容器，它由具有下述特性的所述 HDPE 形成：

MFR_2 为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 950－980 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％。

7．一种注射或挤出成型的盖子或密封袋，所述盖子或密封袋由密度为 950－980 kg/m^3和结晶度为 60－90％的 HDPE 形成，该 HDPE 包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

8．权利要求 7 的盖子或密封袋，它由具有下述特性的所述 HDPE 形成：

MFR_2为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 950－980 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％。

9．一种具有至少一层挤出层的挤出贴面结构，其中该挤出层是由密度为 950－980 kg/m^3和结晶度为 60－90％的 HDPE 形成，该 HDPE 包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

10．权利要求 9 所述的结构，其中至少一层挤出层是由具有下特性的 HDPE 形成：

MFR_2为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 950－980 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％。

11.权利要求 9 或 10 的结构，其中所述 HDPE 的密度为 955－975 kg/m^3。

12. 一种用于注射成型或挤出贴面的 HDPE，其密度为 950－980 kg/m^3 和结晶度为 60－90％，它包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物且其中至少一种具有最低重均分子量的组分是使用齐格勒－纳塔或茂金属催化剂所合成的乙烯均聚物。

13. 一种 HDPE，包括至少两种聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物且其中至少一种具有最低重均分子量的组分是乙烯均聚物，和具有下述特性：

MFR_2 为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 950－980 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％。

14. 一种 HDPE 成型组合物，包括权利要求 13 所定义的颗粒 HDPE 以及至少一种添加剂或另外的聚合物。

15. 一种注射成型制品，至少部分由具有下述特性的 HDPE 形成：

MFR_2 为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 950－980 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％。

注射成型

本发明涉及对高密度聚乙烯(HDPE)的改进以及涉及高密度聚乙烯，尤其是用于注射成型的 HDPE 的应用。

HDPE 是通过注射成型而制备的产品中所常用的一种聚合物，该产品用于包装或容器中。这些用途中常规所使用的 HDPE 材料通常是使用齐格勒－纳塔(Ziegler-Natta)催化剂而制取的单峰聚乙烯。

在通过注射成型而制取的产品的情况下，产品的扭曲要低，这一点是重要的，否则产品的物理外观差。

而且，注射成型的 HDPE 产品用于盛装液体，而其中泄漏是环境不允许的情况下，成型的聚合物能抗应力开裂是重要的。这可通过抗环境的应力开裂(ESCR)测试，一种标准化的 ASTM 测试(即 ASTM D1693. Cond B)来测量。

然而标准的可商购 HDPE 注射成型材料的 ESCR 值令人不满意地低，从而它们不适于制备注射成型的容器或液态化学品如液态化学药品、胶、油漆、清漆、溶剂基的肥皂等所使用的其它包装材料。

注射成型中所使用的聚合物是单峰的(即其分子量分布具有单一峰值)，这是为了避免产生扭曲。

然而，尽管常规的知识是使用单峰 HDPE 用于注射成型是必需的，但是现在我们惊奇地发现，使用双峰或多峰 HDPE，其中聚乙烯组分中的至少一种是一种乙烯共聚物时，有可能制备出具有改进的 ESCR 和扭曲度的注射成型产品。

一方面，本发明提供了 HDPE 在注射成型中的应用，优选在盛液体的容器、盖子和密封袋(closures)中的应用，该 HDPE 包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

不同的组分可以均是乙烯共聚物以及一种组分可以是乙烯均聚物，但这些组分不能都是乙烯均聚物。当组分之一是乙烯均聚物时，该组分优选具有较低的重均分子量(Mw)，如 Mw 为 5000－100000D，更优选 20000－40000D。

另一方面，本发明提供了一种注射成型的盛液体的容器，优选盛装包括一种有机溶剂的液体的容器，所述容器的壁由 HDPE 形成，该 HDPE 包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

另一方面，本发明提供了一种注射成型的盖子或密封袋，优选盛装饮料或包括一种有机溶剂的液体的容器中所使用的盖子或密封袋，所述盖子或密封袋由 HDPE 形成，该 HDPE 包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物。

另一方面，本发明提供了一种注射成型中所使用的 HDPE，它包括至少两种聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物以及其中至少一种具有最低重均分子量的组分是乙烯均聚物。

聚乙烯是指一种聚合物，其中以重量计，大部分衍生于乙烯单体单元，少部分如达 20％重量，更优选达 10％重量的共聚单体可衍生于其它可共聚的单体，通常 C_{3-20}，特别是 C_{3-10} 的共聚单体，尤其是单个或多个含乙烯的不饱和共聚单体，尤其是 C_{3-10} 的 α－烯烃如丙烯、1－丁烯、1－己烯、4－甲基－1－戊烯等。需注意的是，此处所使用的术语乙烯共聚物涉及从乙烯和一种或多种这些可共聚的共聚单体中衍生的聚乙烯。而且，该聚乙烯可含有少量如达 10％重量，优选达 5％重量的其它共聚物如其它聚烯烃，尤其是聚丙烯，以及含量通常达 10％重量，优选达 5％重量的添加剂，诸如颜料、填料、辐射稳定剂、抗氧剂等。

HDPE 是指密度为 940－980kg/m^3，优选 945－975 kg/m^3 或 950-980 kg/m^3，特别是 950－965 kg/m^3 以及结晶度为 60－90％，优选 70－90％的一种聚乙烯。

本发明的 HDPE 是一种双峰或多峰的聚合物。双峰(多峰)是指该聚合物由至少两部分(组分)组成，其中组分之一具有相对低的分子量和相对高的密度，而另一组分具有相对高的分子量和相对低的密度。在单一的聚合阶段中使用单一的单体混合物、单一的聚合催化剂和单一的聚合反应条件(即温度、压力等) 所制取的聚合物，其分子量分布(MWD)典型地显示单一的最大值，即该聚合物是单峰的，其峰宽取决于催化剂的选择、反应器的选择、反应条件等。

可通过将两种或多种其 MWDS 具有不同中心最大值的单峰聚乙烯共混

而制取双峰或多峰的聚乙烯。可择一和优选地通过使用能产生双峰或多峰聚合物产品的条件，如使用带有两个或多个不同催化位置的催化剂体系或混合物、在不同的聚合阶段使用不同工艺条件的两步或多步聚合工艺(如不同温度、压力、聚合介质、氢气分压等)，通过聚合来制取双峰聚乙烯。

可通过多级乙烯聚合，如使用一系列的反应器，使共聚单体仅在用于制备较高/最高分子量组分的反应器中加成来相对简单地制备此类双峰(或多峰)HDPE。双峰 PE 制备的例子参见 EP－A－778289 和 WO92/12182。

若通过悬浮聚合，包括使用回收的稀释剂来制备乙烯均聚物组分，则该稀释剂可含有少量高碳 α－烯烃作为杂质。同样地，在早期的聚合已制备了乙烯共聚物组分的情况下，少量的共聚单体可带入乙烯的均聚反应阶段。因此，此处的乙烯均聚物是指含有至少 99.9%重量乙烯单元的聚合物。同样地，在使用不止一种催化体系的多步/多级反应器聚合中，均聚催化剂在共聚反应期间可以是至少部分有活性，本发明的 HDPE 中组成小于聚合物总重量 5％的任何共聚物组分不应该认为是最低分子量的组分。

本发明所使用的 HDPE 中的共聚物组分通常含有至少 0.1%重量，优选至少 0.5%重量的非乙烯单体单元，如 0.5-6%此类共聚单体单元。

制备本发明的 HDPE 所使用的聚合反应可包括常规的乙烯均聚或共聚反应，如气相、悬浮(slurry phase)相、液相聚合，以及使用常规的反应器，如环管反应器、气相反应器、间歇反应器等(参见例如 WO97/44371 和 WO96/18662)。同样地，所使用的催化体系可以是任何常规的体系，如铬催化剂、齐格勒－纳塔催化剂和茂金属或茂金属：铝氧烷催化剂，均相或更优选非均相催化剂，如承载在无机或有机颗粒上的的催化剂，尤其是承载在卤化镁或无机氧化物如二氧化硅、氧化铝或二氧化硅－氧化铝上的催化剂。对于制备高分子量的组分来说，尤其使用承载的齐格勒－纳塔催化剂是特别所需的，因为这样可方便地使用氢气控制分子量；也可能使用承载的茂金属催化剂，因为通过选择合适的茂金属可尤其直接地选择所需的分子量。所使用的茂金属典型地是与任选的取代环戊二烯基络合的 IVa-VIa 族金属(尤其是 Zr 或 Hf)，所述的取代环戊二烯基如带有侧基或任选地通过桥基连接在一起的稠合取代基。合适的茂金属和铝氧烷共催化剂在文献如 Borealis、Hoechst、Exxon 等的专利公开号中被广泛地公开。

然而，典型并优选地使用单一催化体系或多元催化体系如两种或多种茂

金属、一种或多种茂金属和一种或多种齐格勒－纳塔催化剂、两种或多种铬催化剂、一种或多种铬催化剂和一种或多种齐格勒－纳塔催化剂等，使用多级聚合来制备 HDPE。在不同的聚合阶段特别优选使用相同的催化剂体系，如 EP－A－688794 中所公开的催化体系。

本发明的 HDPE 性能优选含有下列数值:

低分子量组分:

根据 ISO 1133，在 190℃和 2.16Kg 负荷下测量的 MFR_2 值为 50－1000g/10 分，优选 200-800g/10 分;

重均分子量为 5－50kD，优选 20-40kD;

优选密度高于 965kg/m^3 的均聚物或共聚物，最优选均聚物;

组合物中包括 10－90％重量，优选 40－60％重量的总的聚乙烯。

高分子量组分:

具有这样的分子量和共聚单体，使得最终聚合物组合物中具有所需设定的 MFR 和密度;

重均分子量为 150－400kD;

组合物中包括 10－90％重量，优选 40－60％重量的总的聚乙烯，即低 Mw 与高 Mw 组分的重量比为 10:90－90:10，优选 40:60－60:40.

最终的聚合物组合物:

根据 ISO 1133，在 190℃和 2.16Kg 负荷下测量的 MFR_2 值为 2－100g/10 分，优选 3-50g/10 分，尤其是 4-20 g/10 分;

重均分子量为 80-200，优选 100-180kD;

分子量分布(重均分子量与数均分子量之比)为 5－100，优选 10－60，更优选 14－45;

密度为 940－980kg/m^3，优选 945－975 kg/m^3，或 950-980 kg/m^3，尤其是 950－965 kg/m^3;

共聚单体含量为 0.2-10%重量，优选 1-3%重量，根据 FTIR 测量;

结晶熔融点在 120－140℃之间，根据 DSC 分析来测量;

结晶度为 60－90％，根据 DSC 分析来测量。

由该聚合物组合物制造的注射成型制品:

ESCR F_{50} 高于 10 小时，优选高于 40 小时，根据 ASTM D1693，条件 B 来测量；

相对于标准的单峰材料 HE 7004(Borealis 制造并销售)，ESCR 值改进了 50－1000％，优选 500－1000％，如上所述来测量；

冲击强度为 30－200KJ/ m^2 (根据 ISO 8256－A 测量)。

在一级或多级聚合反应中，利用各阶段中的催化体系和工艺条件来典型地制备这类 HDPE，选择所述催化体系和工艺条件以制备平均分子量为 5－100kD 和 150－400kD、其丰度为 1:9-9:1 的聚乙烯组分。

对于所得到的 HDPE 的注射成型来说，可使用常规的成型设备，如在 190－275℃的成型温度下操作。用该方法所制备的容器的容积典型地为 100mL，盖子和密封袋的最大尺寸典型地为 10－600mm。

本发明的注射成型组合物还有改进的流动性的优势。这可使用‘螺线式测试’来证明。在该方法中，使用带有一个深度为 1,2 或典型地 3mm 螺旋模具的 Engel ES330/65 注射成型仪。在 230℃、300，500 和 700bar 的升高的压力下，根据其在螺线中的流动长度来测量组合物的流动速率。MFR_2 值约为 4g/10 分的本发明组合物的行为与 MFR_2 值约为 8g/10 分的常规聚乙烯类似。参见下表 1。

表 1

形态	MFR_2* (g/10 分)	在压力(p)(巴)下的流动(cm)		
		p=300	p=500	p=700
双峰	4	32.6	47.5	61.3
单峰	2	21.5	32.3	41.6
单峰	4	27.1	39.8	52.5
单峰	8	35.2	50.2	65.2
单峰	12	40.8	57.2	72.5

* 根据 ISO1133 测量

本发明所使用的双峰和单峰 HDPEs 除了用于注射成型外，还尤其用于挤出贴面，如纸张或其它基质的挤出贴面，以制备出具有水蒸气渗透性低

以及贴面的牵伸速度好的贴面。这类双峰和单峰 HDPEs(特别是密度超过 935 kg/m^3 的那些)的应用形成了本发明的另一方面。

再一方面，本发明提供了一种 HDPE，它包括至少两种具有不同分子量分布的聚乙烯组分，其中所述组分中的至少一种是乙烯共聚物以及其中至少一种具有最低重均分子量的组分是乙烯均聚物并具有下述特性：

MFR_2 为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 940－950 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％。

还有，本发明的另一方面提供了一种 HDPE 成型组合物，它包括一种具有下述特性的颗粒 HDPE：

MFR_2 为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10；

熔点为 120－140℃；

密度为 940－950 kg/m^3；

共聚单体含量为 0.2-10%重量；以及

结晶度为 60－90％且含有至少一种添加剂或另一种聚合物。

另一方面，本发明提供了一种注射成型制品，它至少部分由具有下述特性的 HDPE 形成：

MFR_2 为 2－100；

平均重均分子量为 80－200kD;

MWD 为 5-100;

低分子量组分的重均分子量为 20－40kD;

高分子量组分的重均分子量为 150－400kD;

所述低分子量组分与所述高分子量组分的重量比为 10:90-90:10;

熔点为 120－140℃;

密度为 940－950 kg/m^3;

共聚单体含量为 0.2-10%重量; 以及

结晶度为 60－90％。

通过下述非限制性的实施例来进一步描述本发明。

实施例 1

共混的双峰 HDPE

使用在 193－194℃下操作的挤出机(Werner & pfleider ZSK 30W)，通过混合表 1 所列的三种聚乙烯组分(A,B 和 C)中的两种，形成混合物以制取两种双峰聚乙烯组合物(样品 1 和 2)。

表 1

组分性能	组分	A	B	C
Mw (kD)		190	400	28
Mn (kD)		6	56	2.5
MWD		32	7	11
MFR_{21} (g/10 分)		33	0.1	400*
密度(kg/m^3)		955	927	974

*MFR_2

样品 1 包括 40％重量组分 C 和 60％重量组分 A。样品 2 包括 60％重量组分 C 和 40％重量组分 B。

混合物的性能见下表 2。

实施例 2

反应器中制备双峰 HDPE

将 1kg/h 乙烯、22kg/h 丙烷、2g/h 氢气以及 EP－B－688794 中实施例 3 的聚合催化剂(承载在 20 微米二氧化硅上)引入到在 80℃和 65 巴下操作的 50dm^3 环管反应器中，所述催化剂的用量使得 PE 的制备速率为 6.8kg PE/h。产品的 MFR_2 和密度经计算分别为 30g/10 分和 970 kg/m^3。

从环管反应器中连续地移去料浆并将其引入到在 95℃和 60 巴下操作的容积为 500dm^3 的第二级环管反应器中。加入额外的乙烯、丙烷和氢气以 27kg/h 的速率制备 MFR_2 为 500g/10 分和密度为 974 kg/m^3 的聚乙烯。从反应介质中分离出该聚合物(仍含有活性催化剂)并将其转入一个气相反应器中，并向其中加入额外的氢气、乙烯和 1－丁烯共聚单体以 70kg/h 的速率制备 MFR_2 为 4g/10 分和密度为 953 kg/m^3 的聚乙烯。从而在整个聚合物中 MFR(低 Mw) 高的材料组分为 40％，以该方式制备三个样品，标号为 3，4 和 5。

样品 1－5 的性能见下表 2。

用相似的方法评价商购的单峰对照材料 HE 7004(Borealis)。结果用 R_1 表征。

表 2

样品	1	2	3	4	5	R1	R2
重均分子量 Mw(kD)	121	170	102	106	105	105	70
数均分子量 Mn(kD)	4.2	4.1	7	7.4	7.2	16	13
MWD	29	41	14.5	14.3	14.2	6	5.5
MFR_2 g/10 分[1]	2.6	1.7	3.9	3.2	4.8	4.0	12
密度(kg/m^3)[2]	963	956	953	953	957	954	964
LMW/HMW 之比	40/60	60/40	40/60	40/60	40/60		
ESCR， F50 (小时)[3]	46	86	46	43		9	
ESCR 改进率(%)	411	856	411	378		0	
E-模量(kPa)[4]	1080	930	880	830		850	
共聚单体含量(wt％)	0.5	1.1	1.4	1.4		<0.1	

[2] 利用 ISO1183 测量密度

[3] 利用 ASTM D1693，Cond. B 测量 ESCR，F50

[4] 利用 ISO 527－2 测量 E－模量

表 2 清楚地表明双峰 HDPE 具有优异的 ESCR 性能。

样品 3 和 4 尤其具有优良的扭曲和收缩性能。

实施例 3

注射成型

使用实施例 1 中的样品 1 和 2，通过注射成型制备提桶。从提桶壁上割下样片并放置在含有 25 或 40％松节油的液体中。在该测试中两种样品所制备的产品均显示出可接受的溶胀行为和刚度。

实施例 4

挤出贴面

使用 70g/m^2 重的 UG 纸张，在一个 beloit 小型生产线上进行挤出贴面操作。该贴面是一种共挤出结构，它包括可商购的 LDPE(源于 Borealis 的 LE 7518)和上述实施例 2 的样品 5，分别以 20－10 g/m^2 的贴合重量进行贴面，从而得到的结构是纸张－LE 7518－样品 5。利用电晕处理以改进与纸张的粘合力。在 100－500m/分之间的不同线性速度进行测试，即使在最高的线性速度下其线性行为还是可接受的。取下样品并测试其水蒸气透过速率(WVTR)(根据 ASTM－E96 在 90％的相对湿度和 38℃下测量)，其 WVTR 值为 10.3 g/m^2/24h。

作为对比，使用商购的单峰 HDPE(源于 Borealis 的 HE 7012，上述表 2 中的 R2)替代样品 5，以相同的方式制备贴合的结构，其 WVTR 值为 11.8 g/m^2/24h，即使 R2 的密度高于样品 5 的密度仍有较高的 WVTR 值。

因此，与常规材料相比，双峰 HDPE 具有改进的屏蔽性。