



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113646366 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(21) 申请号 201980090550.8

E·J·H·M·万德米尔

(22) 申请日 2019.12.11

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(30) 优先权数据

18248118.4 2018.12.28 EP

代理人 赵方鲜

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.28

(51) Int.Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/084766 2019.12.11

C08L 23/06 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/136011 EN 2020.07.02

(71) 申请人 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 J·M·克里斯特

M·L·H·特尼桑

D·W·万德米尔 M·J·威廉姆斯

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

聚乙烯泡沫组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种包含以下的聚乙烯组合物:

a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯(LDPE)和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯(HDPE)的聚乙烯共混物,其中重量%(重量百分数)是基于所述共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量,以及b)单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物。

1. 聚乙烯组合物,其包含:

a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯(LDPE)和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯(HDPE)的聚乙烯共混物,其中重量%(重量百分数)是基于所述共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量,以及

b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,特征在于在所述单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中,单硬脂酸甘油酯的重量%高于单棕榈酸甘油酯的重量%。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的组合物,特征在于在所述单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中,单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比为0.8至4,优选1.0至3.5,更优选1.5至3.0,最优选2.0至3.0。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,特征在于将所述单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物作为包含单硬脂酸甘油酯、单棕榈酸甘油酯和LDPE的母料加入所述组合物。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的组合物,特征在于所述聚乙烯组合物中聚乙烯共混物的总量为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计90.0至99.9重量%,优选95.0至99.9重量%,最优选97.2至99.9重量%,和/或所述单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至10.0重量%,更优选0.1至5.0重量%,最优选0.1至2.8重量%。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的组合物,其中LDPE的密度为根据ISO 1183测量的 915kg/m^3 至 935kg/m^3 ,优选 920kg/m^3 至 930kg/m^3 ;和/或LDPE的熔体流动速率(MFR)为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和190℃下测量的0.1至30g/10min,优选0.1至10g/10min,更优选0.5至5.0g/10min。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的组合物,其中HDPE的密度为根据ISO 1183测量的 940kg/m^3 至 970kg/m^3 ,优选 950kg/m^3 至 970kg/m^3 ,更优选 960kg/m^3 至 970kg/m^3 ;和/或HDPE的MFR为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和190℃下测量的0.1至20g/10min,优选0.1至15g/10min,更优选4.0至15g/10min。

8. 通过在物理起泡剂的存在下在物理发泡过程中使根据权利要求1-7中任一项所述的聚乙烯组合物发泡获得的发泡聚乙烯组合物。

9. 在起泡剂的存在下使根据权利要求1-7中任一项所述的聚乙烯组合物物理发泡的方法,所述起泡剂选自异丁烷、 CO_2 、戊烷、丁烷、氮气和/或氟代烃。

10. 制品,其包含根据权利要求1-7中任一项所述的组合物、或者包含根据权利要求8所述的发泡聚乙烯组合物、或者通过或能够通过根据权利要求9所述的方法获得的发泡聚乙烯组合物。

11. 膜、片材、型材、棒条、厚板或管,其包含根据权利要求1-7中任一项所述的组合物、或者包含根据权利要求8所述的发泡聚乙烯组合物、或者通过或能够通过根据权利要求9所述的方法获得的发泡聚乙烯组合物。

12. 制品的用途,所述制品包含根据权利要求1-7中任一项所述的组合物、或者包含根据权利要求8所述的发泡聚乙烯组合物、或者通过或能够通过根据权利要求9所述的方法获

得的发泡聚乙烯组合物。

13. 膜、片材、型材、棒条、厚板或管的用途,所述膜、片材、型材、棒条、厚板或管包含根据权利要求1-7中任一项所述的组合物、或者包含根据权利要求8所述的发泡聚乙烯组合物、或者通过或能够通过根据权利要求9所述的方法获得的发泡聚乙烯组合物。

聚乙烯泡沫组合物

[0001] 本发明涉及一种聚乙烯泡沫组合物和一种发泡过程后的快速脱气方法。

[0002] 聚烯烃泡沫由Heinz Weber等人在Ullmann's Encyclopedia (2002;Wiley VCH Verlag) "Foamed Plastics"中有所描述。这些泡沫被分类为低密度和高密度泡沫。这些泡沫可为非交联或交联泡沫。

[0003] 聚烯烃泡沫通常由低密度聚乙烯 (LDPE) 制成。基于LDPE的泡沫可被成形为不同的半制品,诸如像片材、棒条、型材和管。LDPE的发泡产生了密度大幅降低的材料。作为泡沫原料应用的LDPE具有例如约915-935kg/m³的比密度,而LDPE泡沫的密度可为例如15-300kg/m³。除了在发泡过程中改变的重量减小以外,LDPE的发泡状态下所收获的其他性质、诸如机械性质也共同为所得泡沫的许多应用负责。

[0004] 聚烯烃泡沫可经由化学起泡法或物理起泡法来产生。物理起泡的聚烯烃泡沫通常利用诸如异丁烷、戊烷和环戊烷的起泡剂来产生。一般而言,物理起泡的聚烯烃泡沫的优点是它们相比于化学起泡的聚烯烃泡沫产生更高的膨胀并因此密度更低。

[0005] 这类物理起泡的泡沫可例如经过挤出技术产生。在这个过程中,将物理起泡剂在压力下直接注入聚烯烃熔体并且均匀溶解并混入熔融的聚烯烃。需要最低压力以保持起泡剂溶解于聚烯烃熔体中,最低压力取决于所用起泡剂和主要的熔融温度。为了防止起泡剂自熔体过早膨胀,需要在整个挤出过程中维持该压力。仅在从口模离开时,熔体压力降至大气压,并且起泡剂在熔体中立即膨胀以形成泡沫。

[0006] 在泡沫产生后,起泡剂仍存在于泡沫中。然而,将发生缓慢的气体交换,即起泡剂被空气交换。这一过程也被称为脱气。脱气时间取决于例如泡沫的厚度和脱气温度,并且将花费5天至3周。对于特定的产品,或者在例如共挤出片材、很厚的产品或缠绕于大型卷轴上的产品的情况下,该时段可能甚至更长。

[0007] 缓慢脱气是泡沫转化器的一个缺点,因为在该时段中所产生的发泡制品不能被转化。利用物理起泡的泡沫在其产生后直接生产夹心结构、诸如层压产品将导致例如脱气期间的起泡。此外,用可燃起泡剂发泡的发泡制品因安全原因而不能在脱气发生前利用任何涉及热量的方法来转化。另一个缺点是在发泡过程中使用可燃起泡剂的情况下,由于爆炸或燃烧的风险,在生产后不久进行运输时发泡制品的运输是危险的。

[0008] 本发明的目的在于提供一种聚烯烃组合物,其在聚烯烃树脂组合物已在物理起泡剂的存在下通过物理发泡过程发泡后产生快速脱气的泡沫。

[0009] 该目的通过一种包含以下的聚乙烯组合物来实现:

[0010] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯 (LDPE) 和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯 (HDPE) 的聚乙烯共混物,其中重量% (重量百分数) 是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量,以及

[0011] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物。

[0012] 意外地发现,使用根据本发明的聚乙烯组合物生产的泡沫在物理起泡剂的存在下应用物理发泡法时显示出快速脱气。生产者可例如在其所生产的泡沫的转化过程中1-2天后、而非在多于例如5天后使用该泡沫。这减少了转化器的工作库存,因为在例如5天与4周

之间不需要工作库存,这导致了巨大的成本节约。

[0013] 此外,利用根据本发明的聚乙烯组合物获得的产品可在泡沫生产后不久、即48小时后成功转化,而不崩解且无尺寸变化。另外,根据本发明的聚乙烯组合物产生无起泡且无分层的层压产品。

[0014] 此外,当在单螺杆泡沫挤出机、双螺杆泡沫挤出机和串联泡沫挤出机上应用时,聚乙烯组合物在加工行为上不显示偏差。所得结果是相同的。

[0015] 本发明的其他优点是良好的加工行为,对于例如0.8mm泡沫而言全节线圈极佳的尺寸稳定性,和在发泡制品生产期间废料比降低30%。

[0016] 此外,组合物产生压缩强度高且波纹低的低密度泡沫。

[0017] 优选地,聚乙烯组合物是基于包含基于低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量计97.0重量%至99.5重量%的低密度聚乙烯和0.5重量%至3.0重量%的高密度聚乙烯的聚乙烯共混物。

[0018] 更优选地,聚乙烯组合物是基于包含基于低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量计97.1重量%至99.0重量%的低密度聚乙烯和1.0重量%至2.9重量%的高密度聚乙烯的聚乙烯共混物。

[0019] LDPE可使用混合设备、例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机,例如在LDPE产生后在制粒期间或在泡沫生产期间与HDPE共混。

[0020] 优选地,HDPE和LDPE在LDPE产生后在制粒期间共混。这种共混方法导致HDPE均匀混合于LDPE中且发泡性能极佳。

[0021] LDPE中HDPE的量可使用标准DSC或TREF DSC来检测。在熔体的加热以及冷却期间观测HDPE的峰。

[0022] 在单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中,优选单硬脂酸甘油酯的重量%高于单棕榈酸甘油酯的重量%。

[0023] 在单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中,单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比可为0.8至4,优选1.0至3.5,更优选1.5至3.0,最优选2.0至3.0。

[0024] 聚乙烯组合物可包含:

[0025] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯(LDPE)和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯(HDPE)的聚乙烯共混物,其中重量%(重量百分数)是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量,以及

[0026] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物,其中在单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中单硬脂酸甘油酯的重量%高于单棕榈酸甘油酯的重量%。

[0027] 优选地,聚乙烯组合物可包含:

[0028] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯(LDPE)和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯(HDPE)的聚乙烯共混物,其中重量%(重量百分数)是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量,以及

[0029] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物,其中在单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比可为0.8至4。

[0030] 更优选地,聚乙烯组合物可包含:

[0031] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯(LDPE)和0.5重量%至4.5重量%

高密度聚乙烯 (HDPE) 的聚乙烯共混物, 其中重量% (重量百分数) 是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量, 以及

[0032] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物, 其中在单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比可为1.0至3.5。

[0033] 甚至更优选地, 聚乙烯组合物可包含:

[0034] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯 (LDPE) 和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯 (HDPE) 的聚乙烯共混物, 其中重量% (重量百分数) 是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量, 以及

[0035] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物, 其中在单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比可为2.0至3.0。

[0036] 优选地, 将单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物作为包含单硬脂酸甘油酯、单棕榈酸甘油酯和LDPE的母料加入组合物。

[0037] 母料需要被理解为与作为载剂的聚合物一起提供的单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的浓混合物。载剂可为例如LDPE。

[0038] 优选单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物是单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯混合物于LDPE中的母料。

[0039] 优选母料包含基于母料中所有组分的总量计50重量%的单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物。

[0040] 聚乙烯组合物中聚乙烯共混物的总量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计90.0至99.9重量%, 优选95.0至99.9重量%, 最优选97.2至99.9重量%, 和/或单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至10.0重量%, 更优选0.1至5.0重量%, 最优选0.1至2.8重量%。

[0041] 优选地, 聚乙烯组合物中聚乙烯共混物的总量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计90.0至99.9重量%, 并且单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至10.0重量%。

[0042] 更优选地, 聚乙烯组合物中聚乙烯共混物的总量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计95.0至99.9重量%, 并且单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至5.0重量%。

[0043] 最优选地, 聚乙烯组合物中聚乙烯共混物的总量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计97.2至99.9重量%, 并且单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至2.8重量%。

[0044] 聚乙烯组合物可包含:

[0045] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯 (LDPE) 和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯 (HDPE) 的聚乙烯共混物, 其中重量% (重量百分数) 是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量, 以及

[0046] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物,

[0047] 且其中

[0048] 聚乙烯组合中聚乙烯共混物的总量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计90.0至99.9重量%,并且单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至10.0重量%。

[0049] 聚乙烯组合可包含:

[0050] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯(LDPE)和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯(HDPE)的聚乙烯共混物,其中重量%(重量百分数)是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量,以及

[0051] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物,

[0052] 且其中

[0053] 聚乙烯组合中聚乙烯共混物的总量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计97.2至99.9重量%,和/或单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至2.8重量%。

[0054] 聚乙烯组合可包含:

[0055] a) 包含95.5重量%至99.5重量%低密度聚乙烯(LDPE)和0.5重量%至4.5重量%高密度聚乙烯(HDPE)的聚乙烯共混物,其中重量%(重量百分数)是基于共混物中低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的总量,以及

[0056] b) 单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物,其中在单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物中单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比可为1.0至3.5,

[0057] 且其中

[0058] 聚乙烯组合中聚乙烯共混物的总量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计97.2至99.9重量%,和/或单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的量可为基于聚乙烯共混物以及单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物的总量计0.1至2.8重量%。

[0059] LDPE的密度可为根据ISO 1183测量的 915kg/m^3 至 935kg/m^3 ,优选 920kg/m^3 至 930kg/m^3 ;和/或LDPE的熔体流动速率(MFR)可为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和190℃下测量的0.1至30g/10min,优选0.1至10g/10min,更优选0.5至5.0g/10min。

[0060] LDPE的密度可为根据ISO 1183测量的例如 915kg/m^3 至 935kg/m^3 ,并且LDPE的熔体流动速率(MFR)可为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和190℃下测量的0.1至30g/10min。

[0061] 最优选地,LDPE的密度可为根据ISO 1183测量的 920kg/m^3 至 930kg/m^3 ,并且LDPE的熔体流动速率(MFR)可为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和190℃下测量的0.5至5.0g/10min。

[0062] LDPE可例如通过管式法或高压釜法来获得。

[0063] LDPE的生产方法概述于Andrew Peacock的Handbook of Polyethylene (2000; Dekker; ISBN 0824795466)的第43-66页中。

[0064] 本文中理解为术语“LDPE”包括LDPE均聚物和LDPE共聚物。优选地,LDPE是共聚物。

[0065] LDPE共聚物可为乙烯和技术人员熟知的合适的共聚单体的共聚物,共聚单体诸如链烯、环烯和二烯。合适的共聚单体包括具有3-12个C原子的 α -烯烃,烯属不饱和羧酸,烯属不饱和C4-15羧酸酯或其酐。应用为共聚单体的合适的 α -烯烃的实例是丙烯和/或丁烯。合适的烯属不饱和羧酸的实例是马来酸,富马酸,衣康酸,丙烯酸,甲基丙烯酸和/或巴豆酸。烯属不饱和C4-15羧酸酯或其酐的实例是(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸羟丙酯,甲基丙烯酸正丁酯,乙酸乙烯酯,甲基丙烯酸酐,马来酸酐,1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,己二醇二甲基丙烯酸酯,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,十二烷二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三甲基丙烯酸酯和/或衣康酸酐。也可应用二官能二烯烃,例如1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯和1,13-十四烷二烯。聚合物中共聚单体的量取决于所需应用。

[0066] 这种LDPE可在高压釜或管式反应器中经由乙烯或乙烯和一种或多种共聚单体的高压自由基聚合来获得。

[0067] 优选地,LDPE具有根据尺寸排阻色谱法的至少5.0kg/mol的Mn和根据尺寸排阻色谱法的至少50kg/mol的Mw。LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的至多25.0kg/mol、例如至多20.0kg/mol、例如至多17.5kg/mol的Mn。LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的至多350kg/mol、例如至多330kg/mol、例如至多300kg/mol、例如至多250kg/mol的Mw。LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的5.0-10.0kg/mol的Mn和根据尺寸排阻色谱法的50-200或50-150kg/mol的Mw。在其他实施方案中,LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的10.0-20.0kg/mol的Mn和150-250或150-200kg/mol的Mw。

[0068] 对于尺寸排阻色谱法,将聚合物样品溶解于1,2,4-三氯苯(TCB)中(0.9mg/ml),在使用前于150℃下蒸馏4h,并且用1mg/ml浓度的丁基化羟甲苯(BHT)稳定。使用置于150℃下运行的Hereous LUT炉中的millipore过滤装置(1.2mm),将溶液在高温(150℃)下过滤。根据摩尔质量分离聚合物可利用Polymer Laboratories PL GPC210进行。该SEC系统在高温下运行(柱室160℃,进样口室160℃,且溶剂贮器35℃),并且流量为0.5ml/min。洗脱剂为1,2,4-三氯苯。串联使用具有大粒度的两个Polymer Laboratories SEC柱(PLGel混合A-LS 20mm柱)来使高摩尔质量聚合物链的剪切降解减到最少。将光散射检测器(WYATT DAWN EOS多角度激光散射检测器)置于SEC与折射率检测器之间的管线上。所用 $dn/dc=0.097\text{ml/g}$ 。

[0069] 优选地,在 ≥ 200 且 $\leq 280\text{MPa}$ 的压力和 $\geq 220^\circ\text{C}$ 且 $\leq 300^\circ\text{C}$ 的平均反应峰温度下运行的管式反应器中生产LDPE。

[0070] LDPE可包含共聚单体中的一种或多种,在所述管式反应器的一个或多个进料入口将共聚单体进料至反应器;并且每种共聚单体优选以相对于总进料组合物 ≤ 2.0 摩尔%的量进料至管式反应器,并且其中所得乙烯共聚物具有相对于乙烯和一种或多种共聚单体的总摩尔%计至少 ≥ 0.2 摩尔%且至多 ≤ 6 摩尔%的共聚单体含量。

[0071] 一般而言,HDPE的密度为根据ISO 1183测量的 940kg/m^3 至 970kg/m^3 ,优选 950kg/m^3 至 970kg/m^3 ,更优选 960kg/m^3 至 970kg/m^3 ;和/或HDPE的MFR为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和 190°C 下测量的0.1至20g/10min,优选0.1至15g/10min,更优选4.0至15g/10min。

[0072] HDPE的密度可为根据ISO 1183测量的 940kg/m^3 至 970kg/m^3 ,并且HDPE的MFR可为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和 190°C 下测量的0.1至20g/10min。

[0073] 优选地,HDPE的密度为根据ISO 1183测量的 950kg/m^3 至 970kg/m^3 ,更优选 960kg/m^3

至970kg/m³;并且HDPE的MFR为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和190℃下测量的0.1至15g/10min。

[0074] 更优选地,HDPE的密度为根据ISO 1183测量的960kg/m³至970kg/m³,并且HDPE的MFR为根据ASTM D1133在2.16kg载荷和190℃下测量的4.0至15g/10min。

[0075] HDPE可通过气相法、淤浆法和溶液法来获得。

[0076] HDPE可为单峰HDPE或多峰HDPE、例如双峰HDPE或三峰HDPE。优选地,HDPE为双峰HDPE。

[0077] HDPE的生产方法概述于Andrew Peacock的“Handbook of Polyethylene”(2000; Dekker; ISBN 0824795466)的第43-66页中。用于生产聚乙烯的合适的催化剂包括齐格勒纳塔(Ziegler Natta)催化剂、基于铬的催化剂和单位点茂金属催化剂。

[0078] 单峰聚乙烯可例如通过在氧化硅负载的含铬催化剂和/或烷基硼化合物的存在下,在淤浆中使乙烯和任选的至少一种烯烃共聚单体聚合来获得。合适的共聚单体包括例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和/或1-辛烯。

[0079] 单峰聚乙烯可例如通过在气相聚合或淤浆聚合过程中使乙烯和任选的至少一种烯烃共聚单体聚合来获得。

[0080] 双峰高密度聚乙烯(HDPE)的生产方法概述于“PE 100Pipe systems”(Bromstrup编;第二版,ISBN 3-8027-2728-2)的第16-20页。经由低压淤浆法生产双峰高密度聚乙烯(HDPE)由Alt等人描述于“Bimodal polyethylene-Interplay of catalyst and process”(Macromol.Symp.2001,163,135-143)中。聚乙烯的特性尤其通过催化剂体系以及催化剂、共聚单体和氢气的浓度来决定。经由低压淤浆法生产双峰高密度聚乙烯(HDPE)还可经由三阶段方法来进行。二阶段级联方法的概念由Alt等人在“Bimodal polyethylene-Interplay of catalyst and process”(Macromol.Symp.2001,163)的第137-138页阐明。

[0081] 根据本发明的组合物可包含成核剂。这些试剂可能对于提高泡孔密度以及调节气泡形成和生长的动力学是必需的(Gendron,Thermoplastic foam Processing,2005,第209页)。

[0082] 合适的成核剂包括例如滑石、氧化硅以及碳酸氢钠和柠檬酸的混合物。其他合适的成核剂包括酰胺、胺和/或饱和或不饱和脂族(C₁₀-C₃₄)羧酸的酯。如EP-A-1308475中所公开的,成核剂的存在导致高度规则、精细的多孔泡沫结构和柔软的表面。

[0083] 合适的酰胺的实例包括脂肪酸(双)酰胺,诸如像硬脂酰胺,己酰胺,辛酰胺,十一酰胺,月桂酰胺,肉豆蔻酰胺,棕榈酰胺,山嵛酰胺和花生酰胺,羟基硬脂酰胺和亚烷基二基-双-链烷酰胺、优选(C₂-C₃₂)亚烷基二基-双-(C₂-C₃₂)链烷酰胺,诸如像亚乙基双硬脂酰胺(EBS),亚丁基双硬脂酰胺,六亚甲基双硬脂酰胺和/或亚乙基双山嵛酰胺。

[0084] 合适的胺包括例如(C₂-C₁₈)亚烷基二胺,诸如像亚乙基双己胺和六亚甲基双己胺。

[0085] 优选的饱和或不饱和脂族(C₁₀-C₃₄)羧酸的酯是脂族(C₁₆-C₂₄)羧酸的酯。

[0086] 一般而言,成核剂以相对于聚乙烯共混物计介于0.1与4.0重量%之间的量存在。优选成核剂以相对于聚乙烯共混物计介于0.5与1.0重量%之间的量存在。

[0087] 根据本发明的一个优选实施方案,成核剂是亚乙基双硬脂酰胺或滑石。

[0088] 本发明进一步涉及一种在起泡剂的存在下使根据本发明的聚乙烯组合物物理发泡的方法,起泡剂选自异丁烷、CO₂、戊烷、丁烷、氮气和/或氟代烃。优选地,物理起泡剂是异

丁烷。

[0089] 使根据本发明的聚乙烯组合物物理发泡的方法可在物理起泡剂、成核剂、泡孔稳定剂和/或其他添加剂的存在下进行。

[0090] 优选地,发泡过程在低于110℃的温度下进行。

[0091] 组合物可另外含有其他添加剂,诸如像阻燃剂、颜料、润滑剂、流动性促进剂、抗静电剂、加工稳定剂、长期稳定剂、红外阻断剂和/或UV稳定剂。添加剂可以由本领域技术人员决定的任何所需量存在。

[0092] 对于使聚烯烃组合物物理发泡的要求公开于Henk Ruinaart的“*How to choose a polyolefin grade for physical foaming*”(Blowing agents and foaming processes 2005;Stuttgart Germany 10-11,2005年5月)中。

[0093] 发泡聚乙烯组合物可通过在物理起泡剂的存在下在物理发泡过程中使根据本发明的聚乙烯组合物发泡来获得。

[0094] 在物理起泡剂的存在下在物理发泡过程中使用这种聚乙烯组合物导致在少于120小时、优选少于96小时和更优选少于48小时的时段内物理起泡剂减少多于50重量%(相对于即刻在发泡制品产生后起泡剂的原始量)。

[0095] 发泡制品中的气体交换通过在一定时间段内监测制品、例如产品卷的重量来测量。在开始时,产品含有异丁烷,随时间变化异丁烷与空气交换。异丁烷具有比空气(在25℃下1.18kg/m³)更高的密度(在25℃下2.44kg/m³)。通过测量发泡产品的重量损失,可计算异丁烷脱气量。当随时间变化再也观测不到重量变化时,发生了100%气体交换。

[0096] 替代地,气体交换可经由气相色谱来监测。因此,在生产后不同的时间(t)和生产后即刻的时间t₀将发泡样品收集于小瓶中并密封封闭。在140℃的加热步骤中发泡样品于密闭小瓶内熔融,之后将气体收集并注入气相色谱仪。在Perkin Elmer上通过顶部空间气相色谱利用FID(火焰电离检测器)检测来分析样品。戊烷标准品被用于定量,因为对FID的响应与异丁烷可比。

[0097] 本发明还涉及一种由根据本发明的聚乙烯组合物制成的,或者由通过或能够通过根据本发明的方法获得的聚烯烃组合物制成的制品、优选发泡制品。

[0098] 本发明还涉及由根据本发明的聚乙烯组合物制成的,或者由通过或能够通过根据本发明的方法获得的聚烯烃组合物制成的膜、片材、型材、棒条、厚板或管。

[0099] 片材的生产可被分成生产例如0.5与3mm之间的薄片材和生产例如3与25mm之间的厚片材。

[0100] 此外,本发明涉及聚乙烯组合物用于生产制品的用途。

[0101] 本发明还可涉及聚乙烯组合物用于生产膜、片材、型材、棒条、厚板或管的用途。

[0102] 发泡制品可被用于以下中或本身可用于以下者:(地板、天花板、墙壁、冷水和/或热水铜或塑料管道)绝缘,(防护)包装,用于运动和休闲制品(例如泳衣)中,用于漂浮和装饰目的,用于隔音和阻音。发泡制品可与其他发泡制品或者膜或片材、或其他非发泡制品一起用于层压过程中。

[0103] 将借助以下非限制性实施例来阐明本发明。

实施例

[0104] 材料

[0105] 聚烯烃1 LDPE

[0106] 聚烯烃1是具有根据ISO 1183测量的 921kg/m^3 的密度和根据ASTM D1133在 190°C 和 2.16kg 的载荷下测量的 $1.9\text{g}/10\text{min}$ 的MFR的LDPE。

[0107] 聚烯烃2 LDPE/HDPE组合物

[0108] 聚烯烃2是具有根据ISO 1183测量的 921kg/m^3 的密度和根据ASTM D1133在 190°C 和 2.16kg 的载荷下测量的 $1.9\text{g}/10\text{min}$ 的MFR的LDPE与具有根据ISO 1183测量的 964kg/m^3 的密度和根据ASTM D1133在 190°C 和 2.16kg 的载荷下测量的 $8.0\text{g}/10\text{min}$ 的MFR的HDPE的聚乙烯共混物。通过使用配混挤出机,在 180°C 下以39:1的比率共混HDPE和LDPE。

[0109] HDPE的重量%为基于LDPE和HDPE的总量计2.5%。

[0110] 泡孔稳定剂1

[0111] 经由母料添加单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯。母料包含50重量%的单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物以及50重量%的LDPE。

[0112] 母料中单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比为2.5。

[0113] 泡孔稳定剂2

[0114] 经由母料添加单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯。母料包含50重量%的单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯的混合物以及50重量%的LDPE。

[0115] 单硬脂酸甘油酯与单棕榈酸甘油酯的重量比为1.1。

[0116] 发泡过程和测量

[0117] 将聚烯烃(LDPE或LDPE/HDPE组合物)加入物理发泡挤出机。

[0118] 待发泡的组合物包含:

[0119] -85.0重量%的聚烯烃(LDPE或LDPE/HDPE组合物),

[0120] -11.5重量%的异丁烷,

[0121] -1.75重量%的滑石母料(滑石于LDPE中的50%母料),和

[0122] -1.75重量%的母料(泡孔稳定剂1或泡孔稳定剂2)。

[0123] 熔融区的温度被设置为 165°C 的平坦分布。冷却温度被设置为 107°C 。[0124] 生产出具有 31kg/m^3 密度的片材(厚 1.2mm)。通过水浸法测量密度。

[0125] 在 20°C 下利用异丁烷经由规则物理挤出过程生产泡沫之后,测定异丁烷浓度降低50%的时间。

[0126] 发泡制品中的气体交换通过在某一时间段内监测片材的重量来测量。在开始时产品填充有异丁烷,并且随时间变化与空气交换。异丁烷具有比空气(在 25°C 下 1.18kg/m^3)更高的密度(在 25°C 下 2.44kg/m^3)。通过测量产品的重量损失来计算异丁烷脱气量。当随时间变化再也观测不到重量变化时,发生了100%气体交换。

[0127] 样品的组成和测量结果

[0128]

样品	聚烯烃	泡孔稳定剂	异丁烷脱气50%的时间(小时)
发明例1	2 (LDPE/HDPE)	1	34h
发明例2	2 (LDPE/HDPE)	2	82h
比较例1	1 (LDPE)	1	115h

比较例2	1 (LDPE)	2	202h
------	----------	---	------

[0129] 这些实验显示出,使用与单硬脂酸甘油酯和单棕榈酸甘油酯混合物组合的LDPE/HDPE混合物(相比于LDPE)改进了发泡制品的脱气。

[0130] 在图1中,脱气过程被示为随时间(天)变化的泡沫的重量变化(%)。如可见的,与比较例相比,发明例获得了快得多的气体交换。

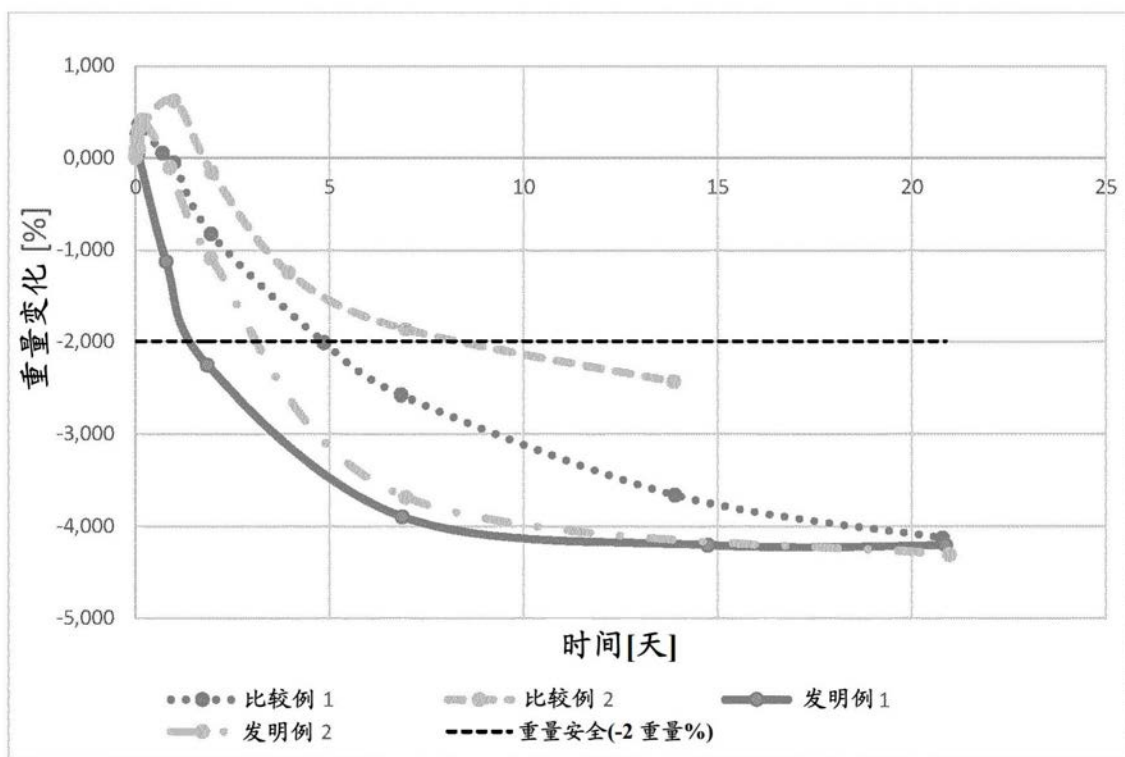


图1