



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101061150 B

(45) 授权公告日 2013.09.18

(21) 申请号 200580039479.9

C08L 23/08 (2006.01)

(22) 申请日 2005.11.17

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 6713561 B1, 2004.03.30, 说明书第2页
13行-第3页45行, 第3栏58-65行, 实施例3、
4.

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1195363 A, 1998.10.07, 权利要求书, 实
施例.

2007.05.18

WO 2004058876 A1, 2004.07.15, 权利要求
书, 实施例.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 叶楠

PCT/EP2005/012306 2005.11.17

(87) PCT申请的公布数据

W02006/053741 EN 2006.05.26

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

(72) 发明人 J·伯索尔德 L·博姆 H·沃格特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 刘维升 范赤

(51) Int. Cl.

C08F 297/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

用于涂覆钢管的聚乙烯模塑组合物

(57) 摘要

本发明涉及聚乙烯模塑组合物, 该组合物具
有多模态分子量分布并特别适用于生产钢管上
的保护涂层。该模塑组合物在23℃温度下的密
度为0.94-0.95g/cm³, 熔体流动指数MFI_{190/5}为
1.2-2.1dg/min。它含有45-55重量%低分子量乙
烯均聚物A、30-40重量%高分子量乙烯和其它具
有4-8个碳原子的烯烃的共聚物B以及10-20重
量%超高分子量乙烯共聚物C。

1. 聚乙烯模塑组合物,该组合物具有多模态分子量分布,在23℃温度下的密度为0.94–0.95g/cm³,MFI_{190/5}为1.2–2.1dg/min,含有45–55重量%低分子量乙烯均聚物A、30–40重量%乙烯和其它具有4–8个碳原子的烯烃的高分子量共聚物B以及10–20重量%超高分子量乙烯共聚物C,所有百分比是基于该模塑组合物的总重量计,

其中高分子量共聚物B包含基于共聚物B重量的高于5重量%到8重量%具有4–8个碳原子的共聚单体,

其中聚合物A和聚合物B的混合物的粘数VN₂为150–180cm³/g。

2. 根据权利要求1的聚乙烯模塑组合物,其中超高分子量乙烯共聚物C包含基于共聚物C重量的7–11重量%的共聚单体。

3. 根据权利要求1或2的聚乙烯模塑组合物,其中存在1–丁烯、1–戊烯、1–己烯、1–辛烯和4–甲基–1–戊烯或其混合物作为共聚单体。

4. 根据权利要求1的聚乙烯模塑组合物,其中根据ISO/R1191在135℃下萘烷中测量的粘数VN_{overall}为260–340cm³/g。

5. 根据权利要求4的聚乙烯模塑组合物,其中根据ISO/R1191在135℃下萘烷中测量的粘数VN_{overall}为280–320cm³/g。

6. 根据权利要求1的聚乙烯模塑组合物,其中缺口冲击刚性AFM(–30℃)为3.5–4.5kJ/m²,缺口冲击刚性ACN(+23℃)为12–16kJ/m²,抗环境应力致裂性(FNCT)为150–250h。

7. 制备根据权利要求1–6任一项的聚乙烯模塑组合物的方法,其中在温度20–120℃、压力2–10巴下,并在由过渡金属化合物和有机铝化合物组成的高活性Ziegler催化剂存在下进行单体的悬浮聚合作用,其中该聚合作用是三阶段聚合,在每阶段中所形成的聚乙烯的分子量都通过氢调节。

8. 根据权利要求7的方法,其中设置第一聚合阶段的氢浓度,以使得低分子量聚乙烯A的粘数VN₁为70–90cm³/g。

9. 根据权利要求7或8的方法,其中设置第二聚合阶段的氢浓度,以使得聚合物A和聚合物B的混合物的粘数VN₂为150–180cm³/g。

10. 根据权利要求7的方法,其中设置第三聚合阶段的氢浓度,以使得聚合物A、聚合物B和聚合物C的混合物的粘数VN₃为260–340cm³/g。

11. 根据权利要求10的方法,其中设置第三聚合阶段的氢浓度,以使得聚合物A、聚合物B和聚合物C的混合物的粘数VN₃为280–320cm³/g。

12. 根据权利要求1–6任一项的聚乙烯模塑组合物在制备钢管上保护涂层中的用途,其中聚乙烯模塑组合物首先在温度200–250℃下在挤出机中被塑化,然后经喷嘴被挤出至管材表面并在那里被冷却。

用于涂覆钢管的聚乙烯模塑组合物

[0001] 本发明涉及聚乙烯模塑组合物，其具有多模态分子量分布，具体地，还适用于制备在管上的保护涂层，以及制备该模塑组合物的方法，该方法在包含 Ziegler 催化剂和助催化剂的催化剂体系存在下通过含连续聚合步骤的多段反应次序而进行。

[0002] 聚乙烯被广泛用于工业应用中，其中需要具有高机械强度和高耐热氧化性降解的材料，以确保在高使用温度下具有长寿命。为此，对于聚乙烯组合物，有利的是还具有对水蒸汽和氧的低渗透性，这是因为钢管被有效地保护而免受潮湿和接触空气的侵蚀。此外，聚乙烯特别具有下述优点：好的抗化学性、其具有低的固有重量以及其是可容易熔化的材料。

[0003] WO97/03139 公开了基于聚乙烯的涂覆组合物，其具有双模态分子量分布，该组合物适用于制备在金属管材上的涂层，其赋予所涂覆的基材以针对腐蚀、氧化老化、所有类型气候影响和机械应力的耐受性。

[0004] 已知的具有单峰分子量分布的聚乙烯模塑组合物具有下述缺点：可加工性、抗环境致裂性和机械韧度。与上述相比，具有双模态分子量分布的模塑组合物代表了技术的改进。它们更容易加工并具有改进的劲度 / 抗环境致裂率。

[0005] 因此本发明的目的是开发一种聚乙烯模塑组合物，其保持了良好的可加工性，但在下述方面具有显著优点：抗环境致裂性和抗机械应力，尤其在温度低于 0°C 的情况下。

[0006] 该目的通过开始时所提到的一般类型模塑组合物达到，该组合物的特征是其含有 45–55 重量% 低分子量乙烯均聚物 A、30–40 重量% 乙烯和其它具有 4–8 个碳原子的烯烃的高分子量共聚物 B 以及 10–20 重量% 超高分子量乙烯共聚物 C，所有百分比是基于该模塑组合物的总重量计。

[0007] 本发明还提供了一种以阶式 (cascaded) 悬浮聚合制备该模塑组合物和钢管无缺陷涂层的方法，该钢管无缺陷涂层含有所述模塑组合物并具有优异的机械强度和高的劲度。

[0008] 本发明聚乙烯模塑组合物在 23°C 温度下的密度为 0.94–0.95g/cm³，该组合物具有宽的三模态分子量分布。该高分子量共聚物 B 还包含 5–8 重量% 具有 4–8 个碳原子的烯烃单体单元。这种共聚单体的实例是 1–丁烯、1–戊烯、1–己烯、1–辛烯和 4–甲基–1–戊烯。该超高分子量乙烯共聚物 C 包含 7–11 重量% 的一种或多种上述共聚单体。

[0009] 此外，根据 ISO 1133，以 MFI_{190/5} 表示，本发明模塑组合物熔体流动指数为 1.2–2.1dg/min，根据 ISO/R 1191 在 135°C 下萘烷中测量，其粘数 VN_{overall} 为 260–340cm³/g，特别地 280–320cm³/g。

[0010] 三模态（三个单独的分子量分布的重心位置的测量）可以根据 ISO/R 1191，借助于在连续聚合物阶段形成的聚合物的粘数 VN 来描述。这里，在单独的反应阶段形成的聚合物的带宽如下：

[0011] 对第一聚合阶段后的聚合物测量的粘数 VN₁ 与低分子量聚乙烯 A 的粘数 VN_A 相等，根据本发明为 70–90cm³/g。

[0012] 对第二聚合阶段后的聚合物测量的粘数 VN₂ 与在第二聚合阶段中形成的具有相当高分子量聚乙烯 B 的 VN_B 不对应，其仅可以数学确定，而其是聚合物 A 和聚合物 B 的混合物

的粘数。根据本发明, VN_2 为 $150\text{--}180\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0013] 对第三聚合阶段后的聚合物测量的粘数 VN_3 与在第三聚合阶段中形成的具有超高分子量共聚物 C 的 VN_c 不对应, 其同样仅可以数学确定, 而其是聚合物 A、聚合物 B 和聚合物 C 的混合物的粘数。根据本发明, VN_3 为 $260\text{--}340\text{cm}^3/\text{g}$, 特别地为 $280\text{--}320\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0014] 在温度为 $70\text{--}90^\circ\text{C}$, 优选 $80\text{--}90^\circ\text{C}$ 、压力为 2–10 巴下, 在由过渡金属化合物和有机铝化合物组成的高活性 Ziegler 催化剂存在下, 由悬浮单体聚合作用得到所述聚乙烯。该聚合作用为三阶段聚合作用, 即该聚合在三个连续阶段中进行, 在每个阶段中通过添加氢调节分子量。

[0015] 除聚乙烯外, 本发明聚乙烯模塑组合物还可以包含额外的添加剂。这样的添加剂例如 0–10 重量% (优选 0–5 重量%) 的热稳定剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、光稳定剂、金属钝化剂、分解过氧化物的化合物、碱性共稳定剂 (basic costabilizers), 以及 0–50 重量% 的填料、增强材料、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料, 任选增光剂、阻燃剂、抗静电发泡剂, 或上述物质的组合, 上述百分比基于该混合物总重量计。

[0016] 特别地, 本发明模塑组合物用于如下生产在金属管材上的涂层: 通过挤出, 通过在温度 $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 下在挤出机中首先塑化该聚乙烯模塑组合物, 然后使其经过合适的喷嘴将其挤出至管材表面上并在那里冷却。

[0017] 可以采用挤出方法特别好地加工本发明模塑组合物, 以生产涂层, 因为其缺口冲击刚性 (ISO) 为 $8\text{--}14\text{KJ/m}^2$, 抗环境致裂性 (ESCR) 为 $> 200\text{h}$ 。

[0018] 缺口冲击刚性 (ISO) 是在 -30°C 下根据 ISO179-1/1eA/DIN 53453 测量的。样品尺寸为 $10 \times 4 \times 80\text{mm}$, 条件是 V- 切口角度为 45° , 深度为 2mm , 切口底部半径为 0.25mm 。

[0019] 本发明模塑组合物的抗环境致裂性 (ESCR) 采用内测量方法 (internal measurement method), 并以 h 表示。该试验方法由 M. Fleißner 在 Kunststoffe 77 (1987), p. 45ff 所公开, 其与现行的 ISO/CD 16770 相符。该文献显示出具有圆形缺口的试样棒在蠕变试验中慢裂纹发展的测定与根据 ISO 1167 的内压试验的脆支 (brittle branch) 之间的关系。通过采用乙二醇作为介质诱导缺口 (1.6mm 刀片) 在 80°C 温度和拉应力 3.5MPa 下的环境应力开裂, 通过缩短开裂引发时间达到缩短的失效时间。制备样品是通过从 10mm 厚的压板锯切三个具有 $10 \times 10 \times 90\text{mm}$ 的试验样品。使用为此目的内部制造的切口设备中采用刀片在中间将试验样品依次切口 (参看文献图 5)。缺口深度为 1.6mm 。

[0020] 实施例 1

[0021] 在三个串联连接的反应器中连续实施乙烯的聚合。将 0.08mmol/h Ziegler 催化剂、 0.08mmol/h 三乙基铝 (作为助催化剂)、乙烯和氢加入第一反应器中, 其中 Ziegler 催化剂是通过 WO 91/18934 实施例 2 方法制备并在该 WO 中操作数 (operation number) 为 2.2 并具有足够的悬浮介质 (己烷)。乙烯的量 ($= 65\text{kg/h}$) 和氢的量 ($= 68\text{g/h}$) 如此设置以使得在第一反应器气体空间中测量到 25–26 体积% 乙烯和 65 体积% 氢; 剩余的是氮和蒸发的悬浮介质的混合物。

[0022] 在第一反应器中的聚合在温度 84°C 下实施。

[0023] 然后将第一反应器悬浮液经过第二反应器, 其中在气体空间中的氢的比例减少至 7–9 体积% 并引入 48.1kg/h 乙烯和 2940g/h 1–丁烯。减少氢量是通过采用 H_2 中间体减压作用达到。在第二反应器气体空间中测量到 73 体积% 乙烯、8 体积% 氢和 0.82 体积%

1-丁烯；剩余的是氮和蒸发悬浮介质的混合物。此外，加入悬浮介质和三乙基铝。

[0024] 在第二反应器中的聚合在温度 83°C 下实施。

[0025] 然后将第二反应器悬浮液通过采用 H₂ 中间体减压作用进入第三反应器，其中在第三反应器气体空间中的氢的量设置为 2.5 体积%。

[0026] 在第三反应器中引入 16.9 kg/h 乙烯和 1500 g/h 1-丁烯。在第三反应器气体空间中测量到 87 体积% 乙烯、2.5 体积% 氢和 1.2 体积% 1-丁烯；剩余的是氮和蒸发悬浮介质的混合物。此外，加入悬浮介质和三乙基铝。

[0027] 在第三反应器中的聚合在温度 83°C 下实施。

[0028] 上述阶式模塑操作需要聚合催化剂具有长期聚合活性，这是通过含有在开始时所提到的 WO 文献中所报道的组合物的特别开发的 Ziegler 催化剂来保证的。该催化剂的可用性测试得到它对氢具有极高的响应并具有高的活性，并在 1-8 小时长时间内保持不变。

[0029] 将悬浮介质从聚合物悬浮液中分离，该聚合物悬浮液留在第三反应器中，干燥该粉末并粒化该粉末。

[0030] 对于如实施例 1 中所述制备的聚乙烯模塑组合物的粘数以及聚合物 A、B 和 C 的比例 W_A、W_B 和 W_C 如下表 1 所示。

[0031]

实施例	1
W _A [重量%]	50
W _B [重量%]	37
W _C [重量%]	13
VN ₁ [cm ³ /g]	80
VN ₂ [cm ³ /g]	165
VN _{overall} [cm ³ /g]	304
FNCT [h]	220
AFM (-30°C)	3.8 kJ/m ²
ACN (+23°C)	13 kJ/m ²

[0032] 在表 1 中的物理性质的简写具有下述含义：

[0033] -FNCT = 抗环境应力致裂性（全缺口蠕变试验 (Full Notch CreepTest)），其采用 M. Fleißner 所公开的内压试验方法测量，以 h 表示，条件：95°C, 3.5 MPa, 水 / 2% Arkopal。

[0034] -AFM(-30°C) = 缺口冲击韧度，根据 ISO 179-1/1eA/DIN 53453 于 -30°C 测量，以 kJ/m² 表示。

[0035] -ACN(+23°C) = 缺口冲击韧度，根据 ISO 179-1/1eA/DIN 53453 于 +23°C 测量，以 kJ/m² 表示。