



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666609 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201080050926. 1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010. 11. 10

CN 1281870 A, 2001. 01. 31,

(30) 优先权数据

审查员 朱莹

09014063. 3 2009. 11. 10 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/006829 2010. 11. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/057764 EN 2011. 05. 19

(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 G·曼内巴赫 C·博伊策林

C-U·施密特 T·莫雷尔 J·米勒

A·维尔茨 M·弗罗伊登斯坦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林毅斌 杨思捷

(51) Int. Cl.

C08F 110/02(2006. 01)

A61J 1/05(2006. 01)

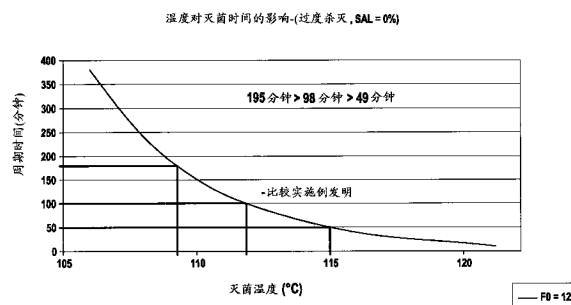
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

用于医疗应用的高压 LDPE

(57) 摘要

本发明设计了来自自由基高压聚合的新的 LDPE。



1. 模塑制品,其是通过吹填密封吹塑法制备的瓶、罐或安瓿,其包含低密度聚乙烯 LDPE,该 LDPE 通过乙烯的自由基聚合获得,其中 LDPE 是均聚物,该 LDPE 具有至少 $0.932\text{g}/\text{cm}^3$ 或以上的密度,且其具有 3-10 或者 6-15 的分子量分布 M_w/M_n ,并具有 $> 0.45\text{g}/10$ 分钟且至多 $1.25\text{g}/10$ 分钟的 MI, $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 并且所述 LDPE 具有 $60.000\text{--}130.000\text{g}/\text{mol}$ 的 M_w 。

2. 权利要求 1 的模塑制品,其中在 LDPE 自由基聚合期间使用链转移剂,其为 C3-C10 醛。

3. 权利要求 1 的模塑制品,其中 LDPE 的密度为 $0.932\text{--}0.936\text{g}/\text{cm}^3$ 。

4. 权利要求 1 的模塑制品,其中 LDPE 具有根据 ISO 11357-3(1999) 在 DSC 测量的 $> 118^\circ\text{C}$ 的熔化温度。

5. 权利要求 1 的模塑制品,其中 LDPE 具有至少 470MPa 的 E-模量。

6. 权利要求 4 或 1 的模塑制品,其中 LDPE 具有一个在 118°C - 122°C 温度范围的第二熔化热峰温度。

7. 权利要求 1 的模塑制品,其中 LDPE 是在支化 C4-C15 烷醇过酸叔丁酯的存在下,在丙醛的存在下和不存在有效使氧成为引发剂的量的氧的情况下自由基聚合的均聚物。

8. 权利要求 1 的模塑制品,其包含用于医疗用途的无菌液体。

9. 权利要求 1 和 3 至 7 中任一项的 LDPE 的制造方法,其特征在于包含通过以下进行乙烯高压聚合的步骤:

i.) 向具有通过可用的试剂入口数限定的至少 2 个连续反应区的管式反应器,在第一反应区的第一入口加入过氧化物混合物,该混合物包含至少一种在 105°C 在氯苯中半衰期 < 0.1 小时的第一过氧化物,还包含至少一种在 105°C 在氯苯中半衰期 > 0.1 小时的第二过氧化物,

ii.) 在第二入口和在可用的任何其它入口,向所述反应器加入基本由至少一种在 105°C 在氯苯中半衰期 > 0.1 小时的第二过氧化物组成的过氧化物混合物,所述第二过氧化物与步骤 i.) 使用的第二过氧化物可以相同或不同,

iii.) 从反应器收集聚乙烯产物。

10. 权利要求 9 的方法,其中在步骤 i.) 的第二过氧化物总计为在第一入口加入的过氧化物总量的 50% 或更少。

11. 权利要求 9 的方法,其中所述第二过氧化物是支化或非支化 C4-C15-烷醇过酸的叔-或仲-C3-C10-烷基酯,所述过酸可以在烷基部分中携带选自 F、Cl 的卤素。

12. 权利要求 9 的方法,其中将各反应区的最高反应器温度控制为 $< 230^\circ\text{C}$ 。

13. 权利要求 9 的方法,其中在自由基聚合期间进一步使用链转移剂,其选自 C3-C10 醛、酮或支化链烷。

用于医疗应用的高压 LDPE

[0001] 本发明涉及医疗包装领域。它请求保护适合制造用于例如液体的可灭菌、可密封的瓶和容器的新的自由基聚合的 LDPE。

[0002] 用于输注或注射的医疗、无菌液体通常用称为 BFS: 吹填密封 (blow-fill-seal) 的特殊方法瓶装在塑料包装中。吹填密封方法的重要特征是, 在水冷吹塑模中, 直接由挤出的 PE 或 PP, 无菌和无热原模塑瓶或安瓿, 立即无菌填充产品, 然后在一个步骤中密封容器, 最重要的是在相同机器中在无菌条件下迅速, 不延迟地密封。已知该技术对最后填充产品的性质为中性。此类用柔性聚合物制备的密封瓶或安瓿仍然需要接着热 - 灭菌, 即通过在高压灭菌器中在饱和水蒸汽中使填充的密封瓶达到约 115-121℃ 温度至少 30 分钟延长的时间。在敏感物质的情况下, 较低温方案适用, 例如大多数医疗输注处方中包含的葡萄糖溶液经不起 121℃, 必须在 115.5℃ 灭菌 30 分钟。但可能用已知的 PE 材料也达不到这种较低温度阈值, 需要接近 110℃ 的甚至更低的灭菌温度, 因此需要长得多的灭菌时间。

[0003] 从至少在灭菌过程最初加热阶段期间的内压累积来看, 所用 LDPE 材料的温度抗性 / 软化和熔化温度对于灭菌期间瓶的不泄漏是极为重要的, 需要进一步改善。寻求这样的 PE 材料, 即允许同样更快地升高 (ramp up) 灭菌温度和 / 或使用更高的灭菌温度, 缩短制造中的灭菌过程时间, 同时优选保留聚合物用于同时吹塑的优秀可加工性。现有技术尚未能够设计此类材料。

[0004] 本发明的目的是设计新的 LDPE 材料, 和相应的用于其制备的新方法, 所述新材料允许比现有技术材料更快的热灭菌和 / 或在更高的温度灭菌, 同时就足够高的熔体流动速率而言保留良好的可加工性。该目的已通过一种新的 LDPE 材料解决, 该材料具有分别对应于更高结晶度和熔化温度的更高密度, 同时惊人地保留现有技术材料的比较高的熔体流动速率。以前不知道这种材料。迄今为止, 仅通过已知的制造方法还不能实现其性质的组合。

[0005] 根据本发明, 首先设计通过乙烯的自由基聚合获得的低密度聚乙烯 (LDPE), 其中 LDPE 是均聚物, 该 LDPE 具有至少 0.932 g/cm³ 或以上, 优选至少 0.933 g/cm³ 或以上的密度, 且其具有 6-15 的分子量分布 Mw/Mn, 并具有 > 0.45 g/10 分钟, 优选 > 0.80 g/10 分钟, 更优选 > 0.90 g/10 分钟的 MI (190℃ / 2.16 kg)。

[0006] 根据本发明, 进一步或接着设计低密度聚乙烯 (LDPE), 优选用于吹填密封吹塑, 所述低密度聚乙烯通过乙烯的自由基聚合获得, 该 LDPE 具有至少 0.932 g/cm³ 或以上, 优选至少 0.933 g/cm³ 或以上的密度, 具有 3-10 的分子量分布 Mw/Mn, 并具有 > 0.45 g/10 分钟, 优选 > 0.80 g/10 分钟, 更优选 > 0.90 g/10 分钟的 MI (190℃ / 2.16 kg)。

[0007] 优选熔体流动速率或 MI (190℃ / 2.16 kg) 范围, 与上文对其给定的下限结合, 至多为 1.5 g/10 分钟, 更优选至多 1.25 g/10 分钟, 最优选至多 1.1 g/10 分钟。

[0008] 本发明的 LDPE 通常且优选是均聚物。优选本发明的 LDPE 包括羰基部分或其它不同的烷基残基, 因为在自由基聚合期间使用了链转移剂, 该链转移剂选自 C3-C10 醛或链烷, 优选包含叔或仲 C-H 基团的 C3-C15 链烷。更优选链转移剂是 C3-C6 醛, 最优选是丙醛。

[0009] 优选本发明 LDPE 的密度是 0.932-0.936 g/cm³, 更优选 0.932-0.935 g/cm³, 最优选 0.933-0.934 g/cm³。前述优选密度范围特别适用于与上述熔体流动速率或 MI

(190°C /2.16 kg) 的限值的优选范围组合,特别是与获得至少 >0.80 g/10 分钟且至多 1.25 g/10 分钟的熔体流动速率组合。

[0010] 优选 LDPE 在 DSC 具有 >118°C 的熔化温度。关于测量细节,请参照实验部分给出的方法说明。通常,本发明的 LDPE 在 DSC 显示一个峰。所述峰,限定为第二熔化热峰温度 (T_m2),在 118°C -122°C 的温度范围,优选位于 119°C -120°C 范围。

[0011] 本发明 LDPE 的分子质量分布(以实施本发明的典型模式)优选至少实质上为单峰(就对应于真正的最佳曲线的峰数而言),优选具有 MWD 范围优选至多 10 的前述比较狭窄的多分散性值。

[0012] 优选 LDPE 具有 60.000-130.000 g/mol,优选 80.000-120.000 g/mol 的 M_w 。重要的是注意 M_w 通过 GPC 采用光散射检测和定量来测定,对应于本发明 LDPE 的 LCB 含量。方法在实验部分更详细地阐明。

[0013] 最优选本发明 LDPE 的维卡氏 A(维卡氏 A) 温度范围是 109-112°C。软化温度或维卡氏温度取决于通过 DSC 测定的熔化温度,在本文有关的范围内随之线性改变。因此熔化温度本身已指示相应较低的维卡氏温度。

[0014] 优选本发明 LDPE 的零剪切粘度 $\eta_0 < 9 \cdot 10^4$ Pas,更优选 $< 7 \cdot 10^4$ Pas,其中 η_0 是由复合粘度测量经过 190°C 经验 Cox-Merz-rule 测定的 190°C 零剪切粘度。190°C 复合粘度 η^* 可通过动态(正弦)剪切聚合物样品在例如双板流变仪比如 Anton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz/Austria) 中测定,充分详细描述于实验部分。根据 Cox-Merz-Rule,当将旋转速度 ω 用辐射单位表示时,在低剪切速率, η^* 的数值等于基于低剪切毛细管测量的常规、固有粘度。流变学领域技术人员很熟练用这种方式测定零剪切粘度(Cox 等, 1958, J. Polymer Science 28, 619)。

[0015] 本发明的 LDPE 材料,除了实现更高的密度和更高的 DSC 中的熔化温度以及比较高的 MI (190/2.16) 以外,特别允许将其用于吹塑应用,尤其是 BFS 应用。用本发明 LDPE 制备或包含本发明 LDPE 的吹塑品,特别是密封瓶或安瓿,最优选 0.001L-10L 体积的瓶或安瓿,是本发明又一个目的。同样,已设计新的独创方法,该方法首次允许设计此类新 LDPE 聚合物,这是本发明又一个目的。本发明的 LDPE 通过其优秀的 E-模量特征进一步胜出,除了材料在加热后软化的倾向减小以外,这是避免灭菌期间密封瓶泄漏和改变因此使用的高压灭菌器增压的材料。而且,它允许在吹塑应用时更容易加工,这是由于与甚至更低密度的可比较的现有技术材料相比降低的零剪切复合粘度 η_0 。新的 LDPE 材料进一步保留或甚至逐步改善可比较的现有技术材料的可接受的膨胀率,它与吹塑应用有关。

[0016] 根据本发明又一个目的,请求保护制造本发明 LDPE 的方法,其特征在于包含通过以下进行乙烯高压聚合的步骤:

[0017] I. 向具有通过可用的试剂入口数限定的至少 3 个连续反应区的管式反应器,优选向具有正好 3 个反应区的管式反应器,在第一反应区的第一入口加入过氧化物混合物,该混合物包含至少一种在 105°C 半衰期 <0.1 小时的第一过氧化物,还包含至少一种在 105°C 半衰期 >0.1 小时的第二过氧化物,

[0018] II. 在第二入口和在可用的任何其它入口,向所述反应器加入基本由至少一种在氯苯中在 105°C 半衰期 >0.1 小时的第二过氧化物组成的过氧化物混合物,所述第二过氧化物与步骤 I.) 使用的第二过氧化物可以相同或不同,

[0019] III. 从反应器收集聚乙烯产物。

[0020] 半衰期根据一般承认的“蓄热贮存试验”在一氯苯中测定,如在“联合国关于危险品运输的推荐”中指出,Manual of Tests and Criteria (试验和标准手册),纽约和日内瓦。从上文中,应理解术语“第一过氧化物”、“第二过氧化物”属于符合上文给出各种这样的种类各自的半衰期定义的过氧化物的一般类别。

[0021] 更优选理解以上方法的前提是使用的第一和第二种的所有所述过氧化物引发剂在 1 分钟具有 80℃ -160℃ 的半衰期温度。本领域技术人员经常将半衰期温度简称为“半衰期”,它是在指定的时间量内(在本文精确是 1 分钟时间内)一半过氧化物分解的温度。常规地,现有技术也可能按通常 10 小时或 1 小时的基础时间提及半衰期;但在本文中,将半衰期理解为指 1 分钟的参考时间。通常,将过氧化物的半衰期报告为阿雷尼乌斯 - 半对数图对温度。

[0022] 已知乙烯自由基聚合的管式反应器操作。特别关于管式反应器设计和操作的合适、全面的描述可见于例如 WO 01/60875 和 Ullmans Encyclopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Germany, Band 19 (1980), 169-178 页,其全部通过引用结合到本文中。特别优选本发明的管式反应器具有在所述 WO 01/60875 给出和优选的设计。开始后,聚合高度放热,因此需要严格控制最大或峰温度。内部反应器轮廓可能有关,如 WO 05/065818 所述。在反应管长度上在指定不同反应区的不同入口,沿管式反应器长度重复给予引发剂。过氧化物引发剂通常给予的范围为 0.5-100 ppm (每重量)。在将高度压缩的气态乙烯注入反应器空间以前,重要的是在压缩阶段防止乙烯与存在的共聚单体过早的质量平衡触发的聚合。因此可以和优选将稳定剂(或者称为抑制剂比如空间位阻胺或其混合物)加入单体气体,特别如 DE-196 22 441 和 WO 01/60875 所述,优选量 <50 ppm。因此可在反应阶段之前的压缩阶段,作为在有机脂族溶剂比如异癸烷中的溶液加入抑制剂。但还可以使用其它稳定自由基,比如 NO 或 O₂。尤其是氧, <10 ppm 氧、优选 <5 ppm 氧的较低浓度可能足以在低于 170℃ 的温度在压缩阶段允许足够的抑制效应,而不在反应器空间中占主导的较高温度下以剂量触发的方式变为单独的引发剂分子。通过氧引发将需要反应器空间中至少 20 ppm 的较高氧浓度;根据本发明,强烈优选在聚合期间在管式反应器或反应器空间中不具有氧或具有至少 <10 ppm 氧。这种聚合方法的操作模式描述于 US 5100978,通过引用结合到本文中,包括指定在注射喷嘴之间的反应器温度的急速上升和下降。开始聚合反应的最小温度是 125℃ -170℃,优选设定在 135℃ -150℃ 范围。同时,在本文中,重要的是控制放热聚合期间的反应器温度保持 < 230℃。根据本发明,进一步优选在聚合期间使用链转移剂,用于控制聚乙烯的平均链长。出于本发明的目的,术语链转移和质量转移剂在下文同义使用。正如任何引发剂化合物一样,此类质量转移剂参与自由基聚合的起始,掺入产物内。合适的质量转移剂可以是例如二烷基酮、链烷醛(alkanale)或链烷。实例是 MEK (甲基-乙基-酮)、1-丙醛或异丙烷。优选此类质量转移或链转移剂选自 C3-C10 醛或 C3-C10 链烷,更优选选自 C3-C10 醛和 / 或 C3-C10 支化链烷。最优选使用 1-丙醛。

[0023] 在本发明上下文和根据本发明产品特别优选的实施方案中,“LDPE 均聚物”的概念相应地将此类聚乙烯低密度均聚物限定为只包括已知常规存在于工业生产的乙烯中的其它烯烃的痕量杂质。因此,本发明的 LDPE 均聚物不存在基于 LDPE 总重量 >0.5 重量 % (w/

w) (更优选 $>0.1\%$ (w/w)) 的烯族共聚单体,所述量超过工业破碎机递送的乙烯通常携带的正常烯族痕量杂质。此类杂质存在与否可通过 C-13 NMR 分析测定,如技术人员常规已知。相反,术语“LDPE 均聚物”包括在最终聚合产物中存在来源于引发剂和 / 或质量转移剂的整体、分子部分。类似考虑适用于氧的掺入,无论是专门作为引发剂使用时还是可能只存在痕量时,即主要以剂量控制的方式,但作为引发剂使用时,如上文所述。

[0024] 而且,用于增溶引发剂的溶剂可充当聚合期间的质量转移剂。但是,存在于反应器中的任何此类质量转移剂,尤其是一旦掺入产物内就不可与共聚单体本身区分的链烷,优选给予的量 <100 ppm,更优选 <50 ppm,最优选 <15 ppm,因此可不损害终产物中对共聚单体衍生或共聚单体样杂质的上文给定的优选阈值水平。

[0025] PE-吹填密封包装的耗时的灭菌程序实际上是生产中的限速步骤。单是本 LDPE 材料的熔化和软化温度的增加就转化成将 BFS 制品(比如输液瓶)的灭菌温度从 150 分钟大幅度减小 60% 至 49 分钟,如在图 4 举例。其它优点是灭菌可靠性增加,此类 BFS 制品的压花改善,通过允许减小制备的 BFS 物品的壁厚而进一步减少能量和重量。

[0026] 实验部分

[0027] 用于测定 Mw 的 GPC-MALLS 测量在 Polymer Laboratories PL-GPC C210 仪器上根据 ISO16014-1, 2, 4:2003 在聚乙烯高温 GPC 上在以下条件下进行:苯乙烯-二乙烯基苯柱, 1, 2, 4-三氯苯 (TCB) 作为溶剂,流速 0.6 ml/分钟,在 135℃,通过多角度激光散射 (MALLS) 检测器检测。在 150℃制备具有 1-5 mg/10mL 浓度(取决于样品)的聚乙烯 (PE) 溶液 2-4 小时,然后转移至位于在 135℃加热的传送带中的 SEC 注射瓶。通过 PolymerChar IR4 检测器用红外线检测测定聚合物浓度,用 Wyatt Dawn EOS 多角 MALLS 检测器 (Wyatt Technology, Santa Barbara, Calif.) 测量光散射。使用波长 658 nm 的 120mW 激光源。具体的折射率取为 0.104 ml/g。用 Wyatt ASTRA 4.7.3 和 CORONA 1.4 软件进行数据评价。

[0028] 将摩尔质量分布宽度 (MWD) 或多分散性定义为 M_w/M_n 。 M_w , M_n , M_z , MWD 的定义可见于“Handbook of PE (PE 手册)”, A. Peacock 编辑, 7-10 页, Marcel Dekker Inc., New York/Basel 2000。通过高温凝胶渗透色谱,使用主要描述于 DIN 55672-1:1995-02 (1995 年 2 月版) 的方法,进行 M_n 的测定和由此计算的 M_w/M_n 的测定(和由通过上文描述的不同的光散射 GPC 法获得的 M_w 计算)。运行所述 DIN 标准时的修改如下:溶剂 1, 2, 4-三氯苯 (TCB), 装置和溶液的温度 135℃, 浓度检测器为能够与 TCB 使用的 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) IR-4 红外线检测器。

[0029] 使用配备串联连接的以下前置柱 SHODEX UT-G 和分离柱 SHODEX UT 806 M (3x) 和 SHODEX UT 807 的 WATERS Alliance 2000。将溶剂在氮气下真空蒸馏,用 0.025 重量% 的 2,6-二叔丁基-4-甲酚稳定。所用流速是 1 ml/分钟,注射 500 μ l, 聚合物浓度范围为 0.01% $<$ 浓度 $<$ 0.05% w/w。用 Polymer Laboratories (现为 Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) 的 580g/mol 直至 11600000g/mol 范围的单分散聚苯乙烯 (PS) 标准物和另外的十六烷来建立分子量校正。然后通过 Universal Calibration 法 (Benoit H., Rempp P. 和 Grubisic Z., J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)) 使校正曲线适应于聚乙烯 (PE)。由此使用的 Mark-Houwink 参数对于 PS 是: $k_{PS}=0.000121$ dl/g, $\alpha_{PS}=0.706$, 且对于 PE 是 $k_{PE}=0.000406$ dl/g, $\alpha_{PE}=0.725$, 在 135℃在 TCB 中有效。分别用 NTGPC_Control_V6.02.03 和 NTGPC_V6.4.24

(HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim) 进行数据记录、校正和计算。与在低压下平稳、方便的挤出处理进一步相关,优选摩尔质量 $< 1 \text{ Mio. g/mol}$ 的本发明聚乙烯的量(通过用于分子量分布标准测定的 GPC 来测定)优选高于 95.5 重量%。这通过应用公司“HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH”, Ober-Hilbersheim /Germany(参见上文)的 WIN-GPC 软件在摩尔质量分布测量的常规过程中测定。

[0030] 根据 ISO 11443-1995, cp. 7.8 章“measurement of extrudate swelling (挤出物膨胀的测量)”来测定模口膨胀(膨胀率)。

[0031] 拉伸 E-模量根据 ISO 527-1 和 -2 (1A 型条, 1mm/分钟和 0.05%-0.25% 伸长率的正割模量)在压缩-模塑样品板上测量,所述样品根据 ISO 1872-2 用从反应器收集的 LDPE 粒料获得)。

[0032] 根据 ISO 1183 测定密度。

[0033] 用 ISO 306:2004, 方法 A50 测定维卡氏温度。

[0034] 根据 ISO 1133-2005 在 190°C 温度和 2.16 kg (MI) 或 21.6 kg (HLMI) 负荷(如指示的)测定熔体流速 (MI)。

[0035] 进行 DSC 以测定熔点温度 T_m (即第二熔化热, T_{m2})。根据标准方法 (ISO 11357-3 (1999)), 在热流 DSC (TA-Instruments Q2000) 上通过差示扫描量热法 (DSC) 测量聚合物的熔化焓 (ΔH_f)。向样品架(铝盘)装上 5-6 mg 试样并密封。然后将样品用 20 K/分钟的加热速率从环境温度加热至 200°C (第一次加热)。在 200°C 保持 5 分钟时间(允许晶体完全熔化)后,用 20 K/分钟的冷却速率使样品冷却至 -10°C 并在此保持 2 分钟。最后用 20 K/分钟的加热速率将样品从 -10°C 加热至 200°C (第二次加热)。在构建基线之后,测量第二加热周期的峰下面积,根据相应的 ISO (11357-3 (1999)) 计算熔化焓 (ΔH_f) (J/g)。

[0036] 进行动态粘度测量以测定复合粘度 η^* 。在双板流变仪比如 Anton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz/Austria) 中通过聚合物共混物的动态(正弦)变形进行测量。首先,如下制备样品(以粒料或粉末形式)用于测量:将 2.2 g 材料称重并用于填充 70×40×1mm 的模塑板。将板置于压力机中,在 20-30bar 压力下加热直至 200°C 经历 1 分钟。在达到 200°C 温度后,将样品以 100 bar 加压 4 分钟。在加压时间结束后,使材料冷却至室温,从模板取出板。对于可能的裂缝、杂质或不均匀,对加压的板进行视觉质量控制测试。从加压的型材切下 25mm 直径,0.8-1mm 厚聚合物圆盘,引入流变仪中用于动态机械分析(或频率扫描)测量。

[0037] 在 Anton Paar MCR300 应力控制旋转流变仪中进行弹性 (G') 和粘性 (G'') 模量和复合粘度 η^* 作为频率的函数的测量,如前文所述。设备配备板-板几何形状,即两个各自 24.975 mm 半径的平行圆盘,在它们之间具有 1.000 mm 标准空隙。对该空隙负载 ~0.5ml 样品,在测量温度(对 PE 的标准: $T = 190^\circ\text{C}$) 加热。将熔化的样品在测试温度保持 5 分钟以实现均匀熔化。然后通过仪器在对数上采集 0.01-628 rad/s 之间的点开始频率扫描。

[0038] 施加应变幅度 0.05 (或 5%) 的线性范围的周期变形。改变频率,从 628.3 rad/s (或 ~100 Hz) 开始至 8.55 rad/s,对于极低频率方案继续从 4.631 rad/s 至 0.01 rad/s

(或 0.00159 Hz), 采样速率增大, 以便对低频范围采集更多点。

[0039] 获取由施加的变形得到的剪切应力幅度和相位滞后, 用于计算模量和复合粘度作为频率的函数。

[0040] 选择在对数上从高频下降至低频的频率范围的点, 在至少 2-3 次振荡后显示每个频率点的结果, 获取稳定的测量值。

[0041] 聚合方法的一般描述

[0042] 本发明涉及具有低熔体流动指数的低密度聚乙烯 LDPE 的生产。产品经高压乙烯聚合方法在管式反应器中合成, 称为专利 Lupotech TS™ 方法, 使用丙醛作为链转移剂, 和过氧化物混合物作为自由基引发剂。为反应器加上水夹套, 以允许温度控制, 尤其是在不同反应区的峰温度控制。

[0043] 用于不同实施例的管式反应器具有以下特征:

[0044] ● 3 个反应区 (各自长度: 387 m-413 m-232 m)

[0045] ● 反应器总长度: 1032 m

[0046] ● 管道内径: 40 mm

[0047] ● 管式反应器停留时间: 75 s

[0048] ● 来自进气压缩机的所有气体都在预热器 / 反应器的前端进入

[0049] ● 通过沿管式反应器以规则间隔安装的热电偶监测反应器。

[0050] 稀释在异十二烷中的不同过氧化物混合物在各反应区的入口制备和进料。

[0051] 考虑各区入口的相对位置和最高温度, 这里列出选择使用的过氧化物 (Trigonox™ 牌, 来源: AkzoNobel, Amersfoort/The Netherlands):

[0052] TBPND: 叔丁基 - 过氧 - 新癸酸酯, 在脂族烃溶剂中 75 % 纯, CAS No. 26748-41-4

[0053] TBPPI: 叔丁基 - 过氧特戊酸酯, 在脂族烃溶剂中 25% 纯, CAS No. 927-07-1

[0054] TBPEH: 叔丁基 - 过氧 -2- 乙基己酸酯, 在脂族烃溶剂中 70 % 纯, CAS No. 3006-82-4

[0055] TBPIN: 叔丁基 - 过氧 -3, 5, 5- 三甲基己酸酯, 在脂族烃溶剂中 30% 纯, CAS No. 13122-18-4。

[0056] 为了限制反应器污染, 以规则间隔降低反应器压力, 通过排泄阀调节。在穿过最后的反应区之后, 将聚乙烯和未转化气态乙烯的混合物都排出, 通过反应管末端的排泄阀膨胀, 所述排泄阀将压力水平减小至更接近 300 bar 的热交换器入口压力。在穿过排泄阀的同时, 因为 Joule Thomson 效应, 混合物的温度降低几十度, 这取决于反应器压力、反应器出口温度和生产的具体聚合物等级。

[0057] 在排泄阀之后, 然后将混合物首先在热交换器 (称为后冷却器) 中冷却, 接着进入高压产物分离器 (HPPS), 其中将聚合物熔体与未反应的乙烯分离。HPPS 的正常压力为约 300 bar。在此阶段, 将未反应的乙烯分离, 优选用于进料包括另外纯化步骤在内的高压再循环回路。将保留在 HPPS 中的熔体产物 (其含有总是溶解 / 吸收的乙烯) 再一次膨胀至低压分离器 (LPPS) 入口压力, 在此将其与所述残留乙烯分离。LPPS 的压力范围为 0.5-4 bar, 正常保持在 0.5-2.5 bar。LPPS 的熔体产物出口通过滑动阀直接连接到挤出机入口。用于排出最终聚合 LDPE 材料的挤出机是 Pomini 单螺杆, 带有后脱气。用高压蒸汽加热其模头板。对由此生产的 LDPE 粒料进行化学和机械测试, 如描述于下文部分。用于本发明反应器

操作的典型温度曲线显示于图 1。注意温度传感器均匀分布于上述反应器的整个长度,因此对应于与反应器入口 / 进气压缩机排出口的距离。比较实施例是 Lupolen 3220 F (市售购自 Basell Polyolefine GmbH, Germany, 密度 0.930 g/cm³和 MI 2.16 kg=0.77) 高压 LDPE,即通过自由基聚合获得。在所有图 1-4 中它都用作比较实施例。

[0058] 实施例 1:

[0059] 按照上文一般描述进行聚合,具有以下特征:

[0060] ●在进气压缩机排出口的反应器压力: 3055 bar

[0061] ●预热器出口温度 = 139℃

[0062] ●丙醛流速 = 20 l/h

[0063] ●各区的最高温度: 225℃ /235℃ /235℃

[0064] ●3 个区各自的过氧化物混合物的组成在下文表 I 给出。

[0065] 表 I

[0066]

	Ⅰ区	Ⅱ区	Ⅲ区
	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
IDD	9.78	7.14	8.09
TBPND	0.41		
TBPPI	0.21		
TBPEH	0.55	0.21	0.24
TBPIN	0.055	0.145	0.164
总计	11	7.5	8.5

[0067] 考虑 2 和 3 区入口的温度, TBPND 和 TBPPI 不是必需的。由此获得的产物具有如下特征:

[0068] ●密度: 933.6 kg/m³

[0069] ●MI: 0.94 g/10 分钟 (190℃ /2.16 kg)

[0070] ●生产速率 = 5.4 T/h, 总计约 18 % 转化率

[0071] ●M_w (重均分子量) = 123 061 g/mol

[0072] ●M_n (数均分子量) = 12 340 g/mol

[0073] ●熔化温度: 119℃

[0074] ●E- 模量: 487 MPa

[0075] ●膨胀率: 82%。

[0076] 实施例 2:

[0077] 按照上文在实验前序中的一般描述再次进行聚合,再进行以下修改:

[0078] ●在进气压缩机排出口的反应器压力: 3055 bar

[0079] ●预热器出口温度 = 139℃

[0080] ●丙醛流速 = 18 l/h

[0081] ●各区最大温度: 212℃ /225℃ /222℃

[0082] ●3 个区过氧化物混合物的组成在下文表 II 给出。

[0083] 表 II

[0084]

	1 区	2 区	3 区
--	-----	-----	-----

	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
IDD	8.85	6.49	8.34
TBPND	0.43		
TBPPI	0.29		
TBPEH	0.43	0.47	0.6
TBPIN		0.047	0.06
总计	10	7.0	9.0

[0085] 考虑在 1 区的低 $T_{\max}$, 不再有兴趣使用 TBPIN。

[0086] 如前文在实施例 1 中, 考虑在 2 和 3 区入口的温度, TBPND 和 TBPPI 不是必需的。由此获得的产物具有以下特征:

[0087] ● 密度: 934.5 kg/m^3

[0088] ● MI: $0.94 \text{ g/10 分钟 (190}^\circ\text{C /2.16 kg)}$

[0089] ● 生产速率 = 5.1 T/h , 总计 17 % 转化率

[0090] ● M_w (重均分子量) = $99\,365 \text{ g/mol}$

[0091] ● M_n (数均分子量) = $17\,959 \text{ g/mol}$

[0092] ● 熔化温度: 120°C

[0093] ● E- 模量: 525 MPa

[0094] ● 膨胀率: 80%。

[0095] 在图 2 和 3 分别给出实施例 1 和 2 两者产物的 GPC、流变学数据和 DSC, 与现有技术的现存较低密度产品 (由本申请人商品化, Lupolen 3220 D) 相比。图 2 描述不同低剪切速率下的动态粘度。图 3 显示 DSC 的热量数据。

[0096] 实施例 3:

[0097] 按照上文在实验前序中的一般描述再次进行聚合, 再进行以下修改:

[0098] ● 在进气压缩机排出口的反应器压力: 3055 bar

[0099] ● 预热器出口温度 = 139°C

[0100] ● 丙醛流速 = 16 l/h

[0101] ● 各区最大温度: $216^\circ\text{C} / 220^\circ\text{C} / 220^\circ\text{C}$

[0102] ● 3 个区过氧化物混合物的组成在下文表 III 给出。

[0103] 表 III

[0104]

	1 区	2 区	3 区
	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
IDD	10.25	9.01	9.01
TBPND	0.48		
TBPPI	0.29		
TBPEH	0.48	0.45	0.45
TBPIN		0.04	0.04
总计	11.5	9.5	9.5

[0105] 所得产物具有以下特征:

[0106] ● 密度: 933.5 kg/m^3

[0107] ● MI: $0.48 \text{ g/10 分钟 (190}^\circ\text{C /2.16 kg)}$

[0108] ● 生产速率 = 5.1 T/h , 总计 17 % 转化率

[0109] ● M_w (重均分子量) = $107\,248 \text{ g/mol}$

[0110] ● Mn（数均分子量）= 23 618 g/mol

[0111] ● 熔化温度：119℃

[0112] ● E- 模量：500 MPa

[0113] ● 膨胀率：76%。

[0114] 实施例 4：

[0115] 按照上文在实验前序中的一般描述再次进行聚合，再进行以下修改：

[0116] ● 在进气压缩机排出口的反应器压力：3120 bar

[0117] ● 预热器出口温度 = 139℃

[0118] ● 丙醛流速 = 16.5 l/h

[0119] ● 各区最大温度：206℃ /215℃ /215℃

[0120] ● 3 个区过氧化物混合物的组成在下文表 IV 给出。

[0121] 表 IV

[0122]

	1 [X]	2 [X]	3 [X]
	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]
IDD	7.97	11.87	10.45
TBPND	0.42		
TBPPI	0.34		
TBPEH	0.27	0.625	0.55
TBPIN			
总计	9	12.5	11

[0123] 所得产物具有以下特征：

[0124] ● 密度：934.3 kg/m³

[0125] ● MI：0.51/10 分钟（190℃ /2.16 kg）

[0126] ● 生产速率 = 4.7 T/h，总计 15.5 % 转化率

[0127] ● Mw（重均分子量）= 104 608 g/mol

[0128] ● Mn（数均分子量）= 23 856 g/mol

[0129] ● 熔化温度：120℃

[0130] ● E- 模量：519 MPa

[0131] ● 膨胀率：75%。

[0132] 实施例 3 和 4 证明可以获得类似的熔化温度，但具有比实施例 1 和 2 低的 MI（因此最佳可加工性更小）。根据本发明，最优选具有增加的熔化温度和相对高 MI 两者的组合。即使分别稍微增加固有熔化和软化温度，也对连续生产中的有效灭菌时间从而对操作周期时间产生巨大的降低效应。具有 119-120℃ DSC 熔化温度的本发明所有示例性材料都具有 110-111℃ 的相应维卡氏 A 或软化温度。PE- 吹填密封包装的耗时的灭菌程序实际上是生产中的限速步骤。关于仅材料熔化温度的改变，本发明材料可实现的从 110（现有技术）变为至少 115℃ 有效灭菌温度，转变为灭菌时间从 150 分钟大幅减小至 49 分钟，如图 4 举例（过度杀灭条件，即没有单个活有机体存活 -SAL=0%）。

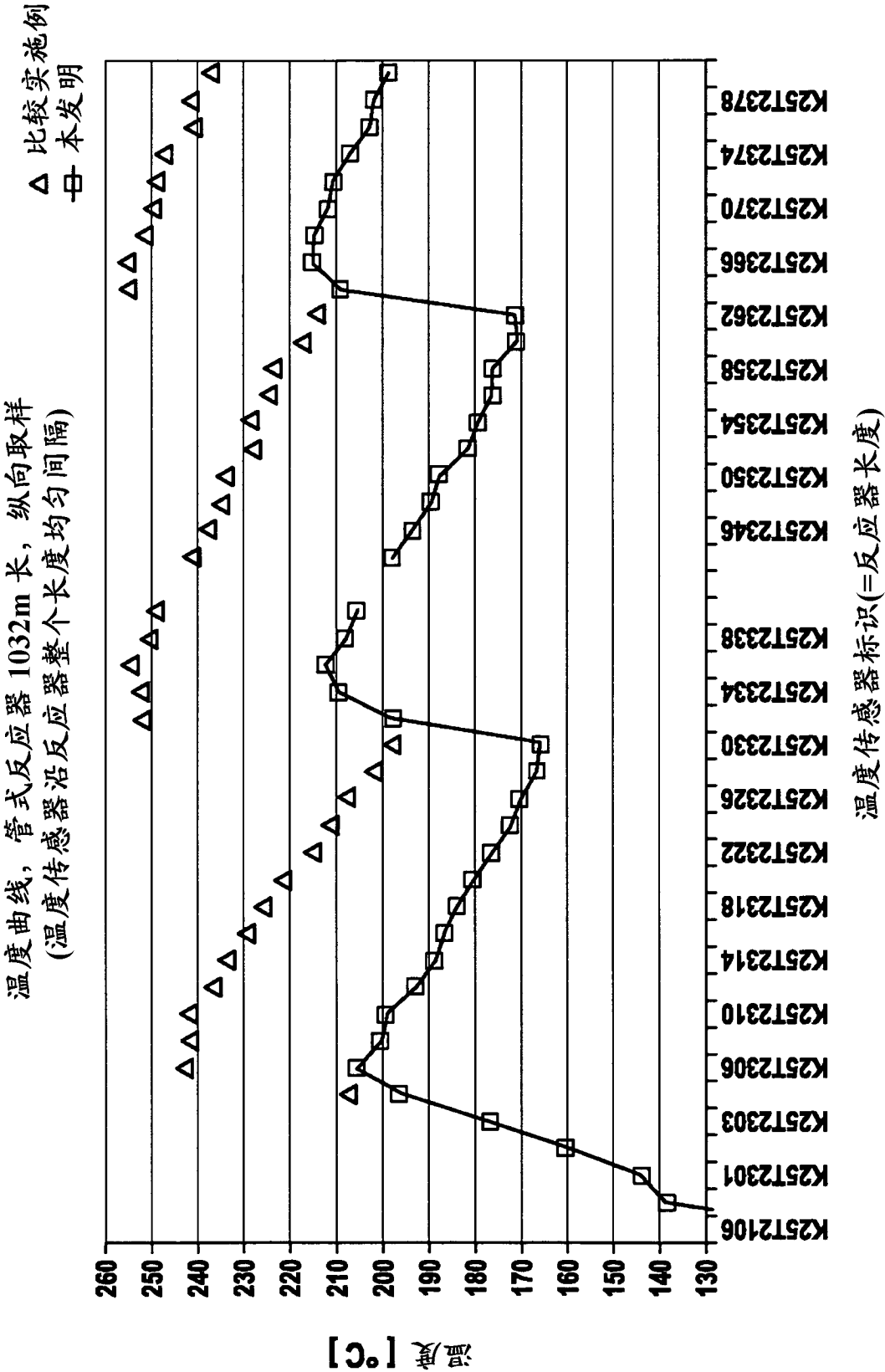


图 1

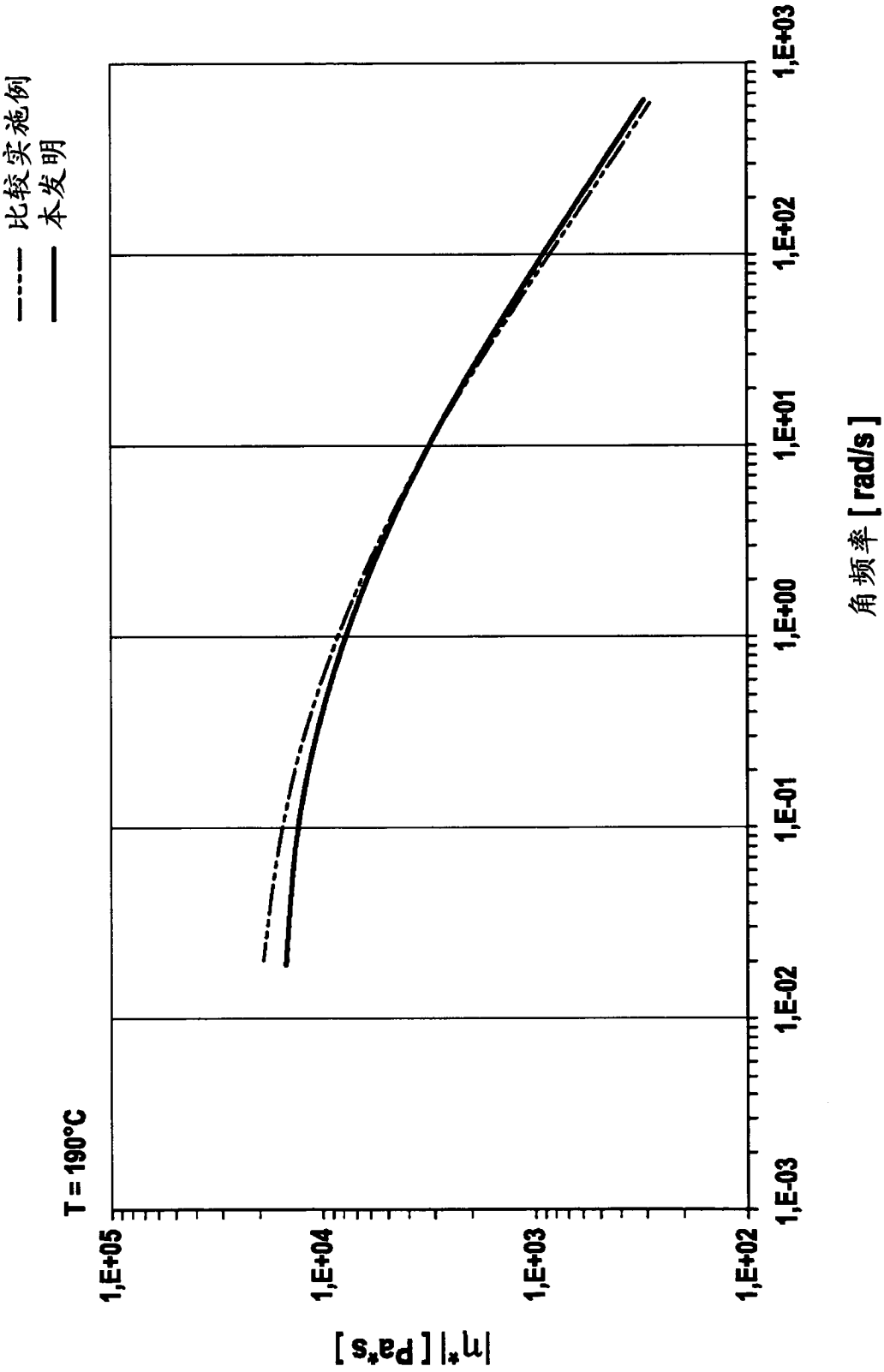


图 2

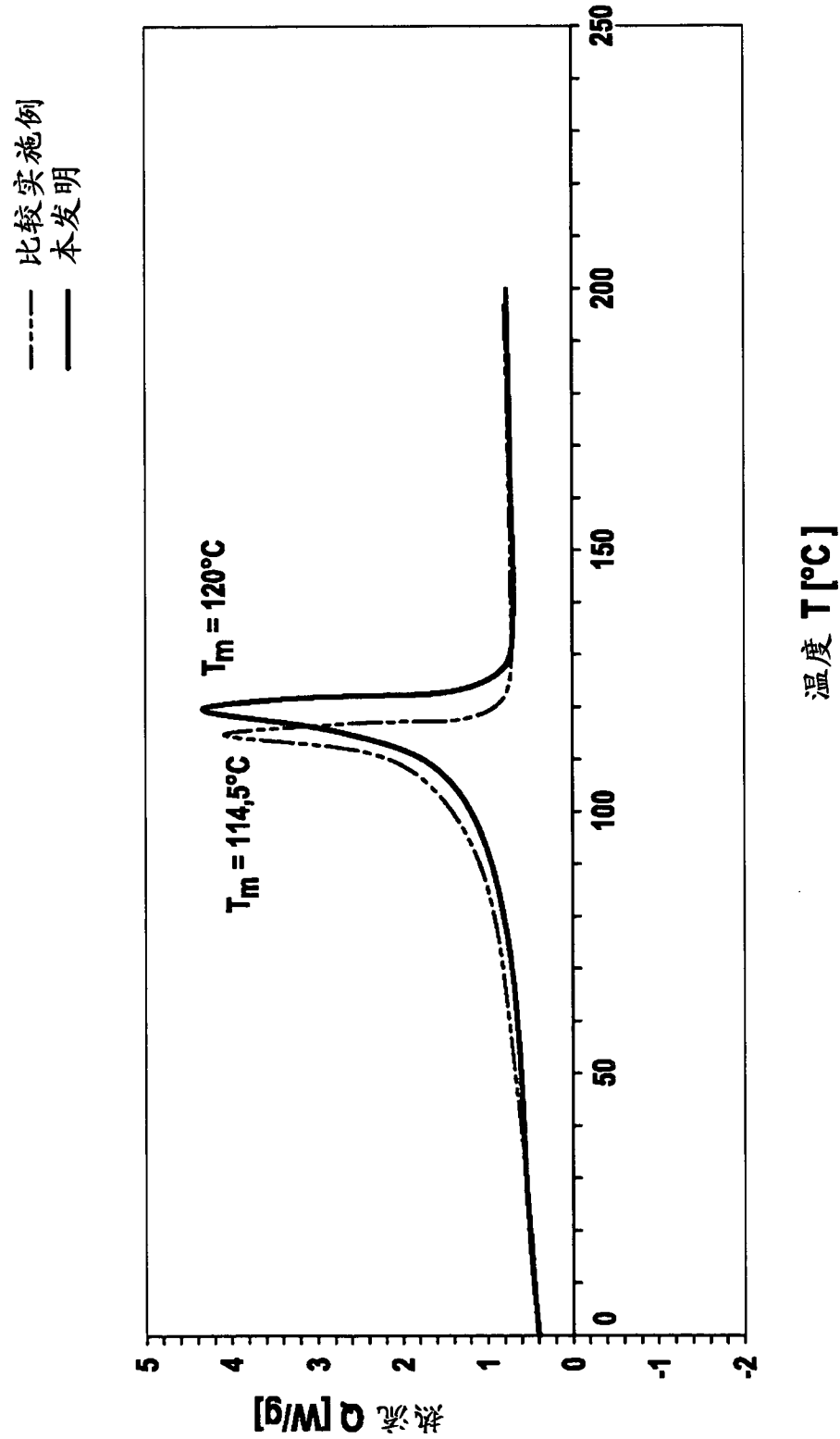


图 3

温度对灭菌时间的影响-(过度杀灭, SAL=0%)

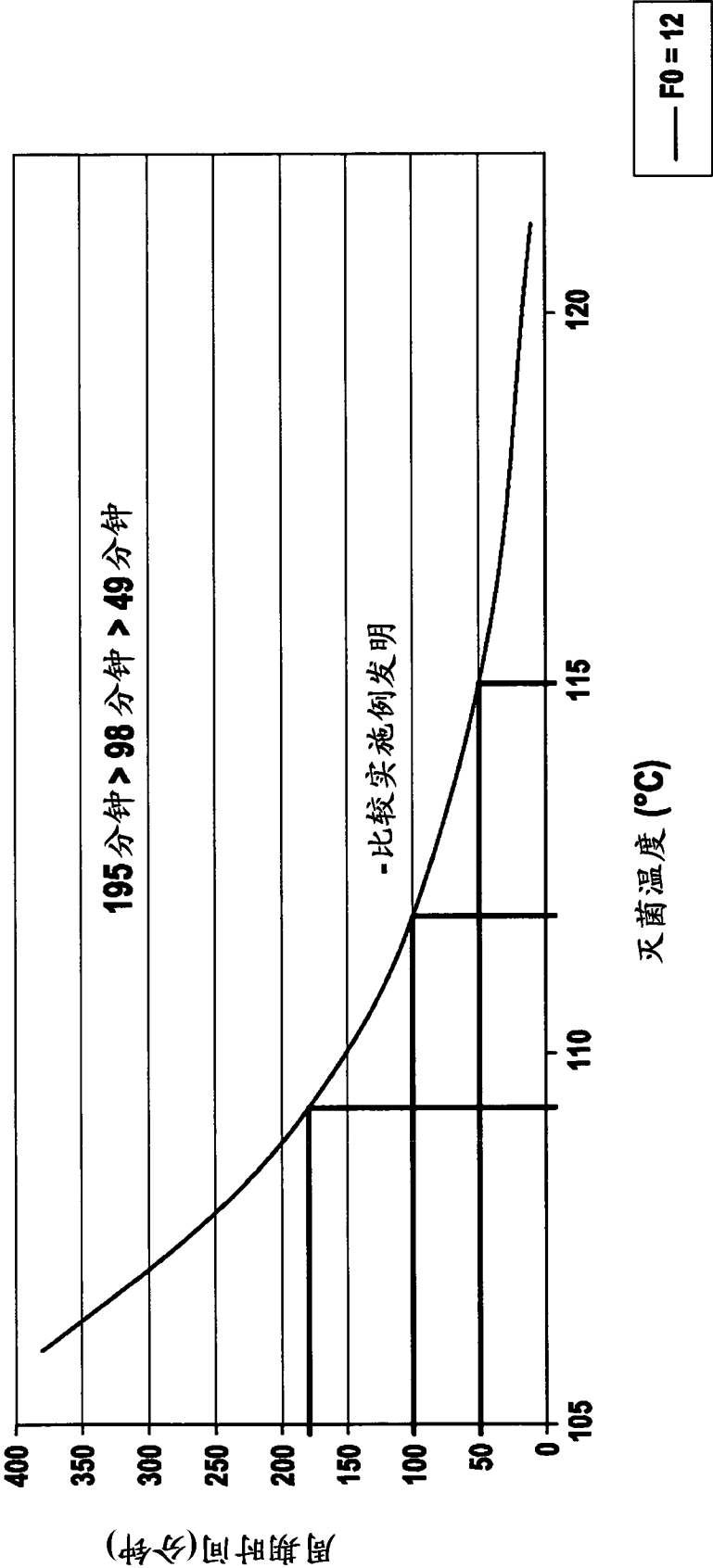


图 4