



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044210 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 31

(21) 申请号 200580035867. X

C08J 3/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 19

审查员 丛丽晓

(30) 优先权数据

102004051093. 8 2004. 10. 19 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 04. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CH2005/000611 2005. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02006/042433 DE 2006. 04. 27

(73) 专利权人 英诺格尔股份公司

地址 瑞士胡嫩伯格

(72) 发明人 罗尔夫·米勒

费德里科·英尼雷伯纳

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴 巫肖南

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于注塑应用的聚合物混合物

(57) 摘要

本发明涉及用于注塑的聚合物混合物, 由于显著改善的流动性和更大的结晶速率, 因此该混合物使得降低周期时间、进而提高经济效率成为可能。此外, 注塑部件的机械性能也得到了提高。

1. 模塑部件,其包括聚合物混合物,特征在于 a) 该聚合物混合物含有合成的第一聚合物 P(i) 和至少一种第二合成聚合物 P(j); b) 聚合物 P(i) 的聚合度 $DP(P(i))$ 大于 400, 且具有至少一种聚合度 $DP_s(P(i))$ 大于 15 的可结晶序列 A; c) 聚合物 P(j) 由与 P(i) 的序列 A 相同的单体单元组成, 且 P(j) 的平均聚合度 $DP(P(j))$ 为 $15 < DP(P(j)) < 400$; d) 聚合物混合物以分子分散的方式混合, 且两种聚合物 P(i) 和 P(j) 的相分离被抑制; e) 所述的聚合物混合物通过注塑法成型为模塑部件; 其中 f) 在聚合物混合物的固化过程中, 异质结晶形成网络, 特征在于聚合度小于 12 的 P(j) 的百分含量以相对于 P(j) 的量的 % w/w 计为小于 20。

2. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于所述聚合物混合物还含有用于 P(i) 和 / 或 P(j) 的溶胀剂。

3. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于聚合物 P(j) 为线性, 且聚合度小于 12 的短链支链的百分含量小于 0.05。

4. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于 P(j) 为支链型, 且含有聚合度大于 15 的长链支链。

5. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于 P(j) 为线性且多分散性小于 5。

6. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于 P(j) 的百分含量以相对于聚合物混合物的 % w/w 计为 1-40%。

7. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于在 P(i) 和 P(i)+P(j) 具有可比性的加工条件下, P(i)+P(j) 的弹性模量 $E(i, j)$ 与 P(i) 的弹性模量 $E(i)$ 的商 $E(i, j)/E(i)$ 在 1 和 3 之间。

8. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于 P(i) 或 P(i) 的序列 A 选自下述: PET、PUR、ABS、PVC、聚烯烃。

9. 根据权利要求 8 的模塑部件, 特征在于 P(i) 或 P(i) 的序列 A 选自 PE 和 PP。

10. 根据权利要求 1 的模塑部件, 特征在于 P(i) 为聚烯烃, 且 P(j) 选自下述: 聚乙烯蜡; 矿物来源的石蜡和固体石蜡; 合成来源的石蜡和固体石蜡; 聚丙烯蜡。

11. 根据权利要求 10 的模塑部件, 特征在于矿物来源的石蜡和固体石蜡为粗晶、中间体或微晶石蜡。

12. 根据权利要求 11 的模塑部件, 特征在于微晶石蜡为脆性、延展性、弹性或塑性的。

13. 制备由前述任一项权利要求的聚合物混合物得到的模塑部件的方法, 特征在于该方法包括下述步骤: a) 将第一合成聚合物 P(i) 和第二聚合物 P(j) 转变为熔融态, b) 将熔融的聚合物 P(i) 和 P(j) 以分子分散方式混合, 以及 c) 分份和冷却该分子分散的混合物以由该聚合物混合物得到硬化制品。

14. 根据权利要求 13 的方法, 特征在于所述模塑部件为注塑部件, 其中分份和冷却通过将分子分散的混合物注入注塑模具中而进行, 或者所述的制品为颗粒, 其中分份和冷却通过在冷却介质中造粒而进行。

15. 根据权利要求 14 的方法, 特征在于所述颗粒是预混合物。

16. 根据权利要求 14 的方法, 特征在于与不使用 P(j) 的 P(i) 的周期时间相比, 使用该聚合物混合物的注塑方法的周期时间的减少大于 7% 且至多 70%。

用于注塑应用的聚合物混合物

[0001] 本发明涉及用于注塑的聚合物混合物,由于其流动性明显增加且具有较高的结晶速率,因此能减少周期时间,从而提高效率。以该方法得到的注塑部件的机械性能也得到了提高。

[0002] 本发明和现有技术的简要描述

[0003] 注塑方法的生产率以及效率主要取决于周期时间。周期时间可受到注塑模具(tooles) 的参数影响,例如该模具的加热和冷却能力,同时也受到所选聚合物的影响。如今注塑工具的加热和冷却能力已经发展到最佳的水平。但是,由于太高的冷却能力对制品的性能有不利的影响,因此这些参数不能在不考虑所用聚合物的情况下设置为最大值。例如,PE 注塑部件的弹性模量和屈服点会随着冷却速率的增加而明显降低。选择具有高 MFI(熔体流动指数)的聚合物由于改善了流动性,可以降低注射和成型的温度,因此也可以减少周期时间。但是,这些具有良好材料性能的高 MFI 聚合物通常比常用的低 MFI 聚合物昂贵。高 MFI 由低分子量得到。由于机械性能通常随着分子量的减小而降低,因此这也对具有低 MFI 聚合物的选择提出了限制。另一种选择是使用流动助剂,其混合在注塑组分中作为添加剂。由于较高的浓度会影响注塑制品的性能,因此这些低分子量和低粘度的添加剂通常的用量为 1%。结果,使用这些添加剂在周期时间的减少上受到了很大的限制。

[0004] 本发明描述了一种通过使用合适的聚合物混合物明显降低周期时间的新方法,所述的聚合物混合物具有至少两种合成组分 P(i) 和 P(j)。结果,注塑方法的效率可以显著的提高。这里使用含有一定量的低分子量蜡状聚合物 P(j) 的聚合物混合物,该蜡状聚合物与高分子聚合物 P(i) 相互协同作用。当聚合物混合物以熔融态存在时,所述的低分子量聚合物 P(j) 可以降低粘度或者增加 MFI,这样可以减小周期时间。在冷却过程中,两种组分同时结晶,协同产生 P(i) 和 P(j) 的混合微晶或异质微晶(heterocrystallite)。因此低分子量聚合物 P(j) 结合在聚合物 P(i) 的大分子网络的晶格中,从某种程度上成为了大分子聚合物。这就是 MFI 可以降低、且不存在使用低分子量聚合物时通常产生的降低机械性能的缺点的原因。事实正相反,通过使用非常易于结晶的 P(j),注塑部件的机械性能甚至得到了提高,这是因为 P(j) 的使用也改善了 P(i) 的结晶性。这又缩短了冷却时间。与现有的添加剂仅仅能添加 1% 不同, P(j) 的用量更高,可以为 3-30%,这使得 MFI 更明显的升高,而周期时间相应的更明显的减少。

[0005] 为了达到上述优点,两种聚合物 P(i) 和 P(j) 必须通过结构先决条件相互设计配合,并且在熔融态下以分子分散的形式混合,必须防止在结晶前的分离,这是因为对于具有明显不同分子量的聚合物,分离成两个分离的相表示在热力平衡下的稳定状态,这对于 P(i) 和 P(j) 也适用。如果使用适宜的聚合物混合物和方法步骤,即使 P(j) 的含量达到和超过 30% 也是可能的。

[0006] 本发明是同一申请人的专利申请 W02004/09228 的进一步发展,在此该文献的内容引入本发明作为参考。

[0007] 专利公开 US2002/0045022A1 中描述了可以用注塑法制备的瓶子的螺纹栓,公开了 0.01 至 1% w/w 的添加剂和聚合物,从而改善了螺帽的滑动性能。所述的添加剂可以为

天然的褐煤或褐煤蜡,或者极性聚烯烃或石蜡。但是,褐煤和褐煤蜡不象本发明的低分子量 P(j) 那样是合成的,并且根据本发明极性的蜡由于极性基团而与聚合物不相容,这是因为极性基团使得它们不能与聚合物形成混合的微晶体。所述添加剂的用量也较低,因而不能优化该注塑法,只是能改善螺帽的表面摩擦。

[0008] 专利公开 US2004/0030287A1 中公开了一种由注塑制备的塑料注射器,其基于聚丙烯并且含有高达 10% 的聚乙烯蜡。所述的蜡在此也用于提高滑动性能,并且根据本发明聚丙烯和聚乙烯蜡是不相容的,即使如该申请中所述的聚丙烯中含有多达 5% 的乙烯单元,这是因为本发明需要具有至少 15 个单元长度的乙烯单元以嵌段排列,而该申请中乙烯单元优选是无规排列。由于所述蜡用于提高滑动性能,因而混合微晶的形成不是该申请的一部分,所述的蜡被约束在微晶中,则不再对滑动性能的改善作出贡献。

[0009] 本发明的具体描述

[0010] 本发明公开了有关 P(i) 和 P(j) 的结构尺寸的必要先决条件,以及制备其适宜的混合物的条件,由此所述的两种聚合物可以在异质结晶 (heterocrystallization) 中有利地协同结晶,其中因为短链长度而极易结晶的 P(j) 引发了 P(i) 的结晶,从而形成了网络,该网络的连接点是 P(i) 和 P(j) 的混合或者异质微晶,且该网络的连接单元由 P(i) 的链段构成。在适宜的制备条件下,P(i) 和 P(j) 的混合物可以生成这样的材料:与 P(i) 相比,具有更高的结晶性、更高的弹性模量、更高的屈服点,相当的断裂生长率和冲击强度以及改善的耐应力开裂性,而熔体的粘度明显降低或者 MFI 明显升高,从而使得熔体更易加工,特别是使得在注塑法中显著地减少周期时间成为可能。

[0011] 图 1 中显示了对于三种不同的 P(i),MFI 随着 P(j) 含量而升高的情况。上面和下面的曲线表示在使用 P(j) 时常用作注塑聚合物的曲线进展范围。根据相对于 P(i) 的 MFI, P(i)+P(j) 的显著增加的 MFI,在注塑中整个范围的改善变得可能。熔体可以在更低的注射温度和压力下注入模具中,模具的填充能力得到改善,该模具不需要强烈地加热,更短的保压时间成为可能,并且由于 P(i)+P(j) 结晶比 P(i) 更快,使得该模具可以冷却的更快,同时产生更小的随后会导致裂纹形成或应力开裂的冻结应力。总之,这些改进导致了在注塑法中周期时间的缩短,使显著地提高效率成为可能。

[0012] 图 2 显示了 P(i)+P(j) 的 MFI/P(i) 的 MFI 的增加对周期时间的影响,其中上面和下面的曲线表示分散范围 (scatter range),而中间的曲线表示平均范围。这些曲线基于具有变化的 MFI 的聚合物的周期时间的已知值并通过模型计算来得到。所述的分散范围包括几克的小型注塑部件直至数千克的大型段,以及各种几何形状和壁厚的情況。P(i)+P(j) 的混合物的周期时间相对于 P(j) 的周期时间减少的程度大于 7%,优选大于 15%,更优选大于 25%,最优选大于 30% 且高达为 70%。

[0013] 尽管本发明下述的原理基于聚烯烃进行描述,但是本发明也可以类推适用于其它聚合物。

[0014] P(i)

[0015] 所述的第一聚合物 P(i) 可以为聚合度 $DP > 400$ 的任意合成聚合物,其具有至少最小的结晶度。它可以是线性的,并含有短和长链分支。它可以是均聚物、共聚物、三元共聚物或高聚物,只要至少一种变化的单体单元为至少部分以序列排列。在此一个序列可以理解为由相同单体单元形成的聚合物的段或者单体单元的规则序列,且至少 15 个所述单

元形成的一段（即在序列中重复单元的聚合度约大于 15），既不能有短支链也不能有长支链，并表现出用于该段的所述序列的结晶度的先决条件，甚至在构象上也是如此。一个序列可以位于主链和 / 或侧链，或者甚至就是侧链。当冷却熔体时，所述的聚合物表现出至少最小的结晶度。

[0016] 为了在混合微晶中形成有效的连接， $P(i)$ 的聚合度 $DP(P(i))$ 大于 400，优选大于 700，更优选大于 1500，最优选大于 3000。

[0017] $P(i)$ 的可结晶序列的聚合度 $DPs(P(i))$ 为大于 15，优选大于 20，更优选大于 30，最优选大于 50。当 $DPs(P(i))$ 增加时， $P(i)$ 的结晶度和这些微晶的熔点 T_m 也增加。与 $P(j)$ 形成混合微晶的趋势也会增加。

[0018] 基本上满足上述条件的所有聚合物均可以用作 $P(i)$ 。在非限定性的列举中，包括聚烯烃聚合物的可结晶序列，如 PP 和 PE，特别是 HDPE、HMWPE、UHMPE、LDPE、LLDPE、VLDPE 以及 ABS、PUR、PET 和 PVC。

[0019] 特别地，可以使用上述聚合物中可注塑的类型，其中通过加入一定量的 $P(j)$ ，注射能力和整体性能可以得到明显提高。加入 10-15% 的 $P(j)$ 通常可以使 MFI 加倍。根据所用的聚合物，使用上述含量的 $P(j)$ ，MFI 的增加可以为 50-600%。当使用 20% 的 $P(j)$ 时，MFI 的增长甚至超过 1000%。

[0020] 在使用嵌段共聚物或高聚物时，为了能够使 $P(j)$ 和 $P(i)$ 的可结晶序列之间产生协同效应，所述序列与 $P(j)$ 的质量比必须大于 1，优选大于 2.5，更优选大于 5，最优选大于 10。

[0021] 可注塑的聚合物特征在于具有高的 MFI。如本文开头所述，现有的提高 MFI 而因此改善注射能力的方法具有局限性和 / 或需要使用高质量且昂贵的聚合物。相反地，加入一定量的 $P(j)$ 不仅能改善注塑聚合物的注射能力，而且能使用可注射性小或不可注射的聚合物，并且使得使用具有良好材料性能的有利聚合物成为可能。所述的聚合物需要非常高的注射和成型温度，其中会进行明显的热降解。通过混合 $P(j)$ 得到 MFI 的大幅度提高使得降低上述温度成为可能，通常温度降至约 50°C，或者在 $P(j)$ 的高含量得到更低的温度。可注射性小 PE 的 MFI 范围在 190°C 和 2.16kg 下为 0.3g/10 分钟。当加入 20% 的 $P(j)$ 时，所述的 MFI 可以升高 10-3g/10 分钟，这是容易注塑的 PE 的特征。另一方面，所述的 PE 可以达到 30g/10 分钟的水平，该数值表明了极高注射能力，这是使用常规的 PE 所不能达到的。令人惊奇地，这是在不损害材料性能的前提下达到的，材料的性能甚至还能改善。

[0022] 由于在链中侧链的含量非常小（1000 个碳原子仅仅约 2 个），通常注塑的 HDPE's 非常易于结晶。因此，更加令人惊奇的是通过加入 $P(j)$ ，机械性能可以得到提高，对 HDPE 也是如此。这归功于由于加入一定量的 $P(j)$ 而使熔体在结晶过程中粘度降低，从而促进了大分子的重排过程，因此结晶度提高且微晶缺陷减少。从上述内容也可以明显地得出，加入一定量的 $P(j)$ 由于冷却速率的提高有着最明显的积极效果。

[0023] $P(j)$

[0024] 第二合成聚合物 $P(j)$ 是线性或几乎线性 ($P(j)1$) 的，且实质上由与聚合物 $P(i)$ 序列相同的单体单元构成的序列组成。在此术语“合成”理解为“非生物学的来源”，因此包括更窄意义上的合成聚合物，以及矿物来源的聚合物。另一方面，聚合物 $P(j)$ 也可以含有支链，或者甚至为超支链化 (hyper-branched) ($P(j)2$)，其中侧链由与作为 $P(i)$ 聚合物的

序列的相同单体单元构成,且链长大于 15。

[0025] 如果 P(j)1 从熔体中冷却或者从溶液中沉淀出,会得到微晶,其中以拉伸构象(stretched conformation)存在的 P(j)1 的大分子通常会形成薄片,因此该薄片的厚度等于该大分子 P(j)1 的长度。由于以结合在至少两个薄片中的大分子形式存在的薄片之间几乎不存在任何键合,因此上述薄片的含量为最小,所述晶体聚集体的机械性能,特别是拉伸或断裂伸长率较低,尽管其具有高结晶度。关于 P(j)2 的序列的情形可以参照 P(j)1,但是 P(j)2 不同的支链可以结合在不同的混合微晶中,从而使得混合微晶之间不仅通过 P(i),而且通过 P(j)2 键合,因此导致网络可以被延伸。下文为了清楚起见,本发明将以 P(j)1 进行描述,但是该讨论也适用于 P(j)2,其中 P(j)1 的条件适用于 P(j)2 的侧链和链段。使用第二 P(j)2 型聚合物的意义在于异质微晶之间的键合数目增加,特别是可以形成细筛眼的网络。当存在溶胀剂时,这使得对溶胀程度的影响成为可能,特别是例如,降低溶胀程度。

[0026] P(j) 的聚合度、DP(P(j)) 大于 15,优选大于 20,更优选大于 25,且最优选大于 30,在此聚合度也可以理解为最小重复单元的数目。聚合度通常是分散的,在此聚合度理解为数均的。P(j) 熔体的粘度随着聚合度的增加而增加,因此为了 MFI 的最大增加,优选可能最小的聚合度。另一方面,分离的趋势也会随着聚合度的降低而增加,因此在这点上较高的聚合度是有利的。最佳选择取决于注塑部件的类型,其中当制备薄壁部件时,分离过程被抑制,此时需要高冷却速率,可以使用最低分子量量的 P(j);当制备厚壁部件时,优选具有较高分子量的 P(j),特别是进行再熔融的情形。当需要高冲击强度时,也优选较高的分子量。最大聚合度 DP(P(j)) 小于 400,优选小于 300,更优选小于 200,且最优选小于 150。与 MFI 增长的良好折中,在聚合度的范围为 30-110 得到分离稳定性和高抗冲强度。

[0027] 已经发现随着 P(j) 的分子量分布的多分散性逐渐变窄,P(i) 和线性 P(j) 的协同效应明显增加。多分散性定义为重均分子量和数均分子量的比值,如果所有的分子恰好具有相同的长度,则可以测定为最小值 1。因此,分子量分布较窄是有利的。这与以下事实有关,在 P(j) 具有相同长度的分子的理想情况下,片状的微晶(lamellar crystallites)非常易于形成,P(j) 链以拉伸构象存在。在该情形中,薄片的厚度与 P(j) 的链长正好相同。更长或更短的链阻碍了结晶并降低了微晶的稳定性。多分散性对 MFI 的增长影响很小,但是机械性能随着多分散性的减少而逐渐提高。当多分散性高时,P(i)+P(j) 的机械性能甚至会比 P(i) 有明显降低,特别是断裂伸长率和冲击强度。因此,测得的线性 P(j) 的多分散性小于 5,优选小于 4,更优选小于 2,且最优选小于 1.5。

[0028] 在具有可结晶侧链的超支链化的 P(j) 中,多分散性的范围为 3-40,优选 4-35,更优选 5-30,且最优选 6-25。如果 P(i) 为聚乙烯,则 P(i)+P(j) 的机械性能以下述 P(j) 类型的顺序依次增加:固体石蜡(paraffin wax)、微晶蜡、PE 蜡、超支链化 PE 蜡、窄分布 PE 蜡。

[0029] 在与 P(i) 的有利的混合微晶形成过程中,P(j) 的适用性随着 P(j) 相对于 P(i) 的理想微晶的密度的相对密度而增加。对于 PE,理想微晶的密度约为 0.99g/cm^3 。对于 P(i)+P(j) 的机械性能可以与 P(i) 相当的应用,P(j) 的密度除以 P(i) 的理想微晶的密度的比值大于 0.9,优选大于 0.93,更优选大于 0.945,且最优选大于 0.96,对于 P(i)+P(j) 的机械性能相对于 P(i) 有改善时,所述的密度比值大于 0.95、优选大于 0.96、更优选大于 0.97,且最优选大于 0.98。

[0030] 还发现一定量的聚合度小于 12 的 P(j) 对 P(i)+P(j) 的机械性能有不利的影响。

这与以下事实有关,这些小分子可以迅速扩散并促进了 P(j) 分离相的形成。因此在优选的实施方案中,聚合度小于 12 的 P(j) 的含量以 % w/w 计为小于 20,优选小于 15,更优选小于 10,且最优选小于 5。聚合度小于 10 的 P(j) 的含量以 % w/w 计为小于 15,优选小于 10,更优选小于 5,且最优选小于 3。聚合度小于 8 的 P(j) 的含量以 % w/w 计为小于 10,优选小于 5,更优选小于 2.5,且最优选小于 1.5。

[0031] 与 P(i)+P(j) 的机械性能相关的、多分散性大于 1.5 的 P(j) 的另一个属性是:相对的熔点或滴点 (dripping point)。在一个优选实施方案中,以℃计, P(j) 的熔点或滴点除以 P(i) 的理想微晶的熔点的值大于 0.73,优选大于 0.8,更优选大于 0.88,且最优选大于 0.91。PE 的理想微晶的熔点为约 137℃。当多分散性小于 1.5 时,发现 P(i)+P(j) 的机械性能与 P(j) 的熔点或滴点之间的依赖性明显降低。

[0032] 在线性程度更大或更低的 P(j) 中,发现聚合度小于 12、特别是小于 10 的短链分支对 P(i) 和 P(j) 的协同效应、进而对机械性能有不利的影响。因而在一个优选的实施方案中,所述的 P(j) 的短链分支的百分比小于 0.05,优选小于 0.01,更优选小于 0.005,最优选小于 0.001。理由是由于不能规则地结合在微晶中,这些短链分支阻碍了结晶。

[0033] 相反地,上述一定比例分支在聚合度大于 15、优选大于 20 的 P(j) 长链分支中,对机械性能有积极的作用,这是因为其使得将不同 P(j) 链段结合在不同的微晶中成为可能,从而增加了微晶之间的键合。

[0034] 对于使得 P(i) 和 P(j) 的 MFI 最大化,P(j) 的粘度在此是 P(j) 的一个重要变量。相同含量的 P(j),若 P(j) 的粘度越低,则 P(i)+P(j) 的 MFI 的增长越大。图 2 显示了典型的注塑 LDPE 的关系。从图 2 明显得出,设置的 MFI 越高,注塑可能的周期时间越短。因此在一个优选实施方案中, P(j) 的粘度在 150℃下测得为小于 50,000cP,优选小于 1,000cP,更优选小于 500cP,且最优选小于 250cP。另一方面,随着粘度的降低,P(i) 和 P(j) 分离的可能性也增加,由此使得协同效应不能被利用。因而在一个优选实施方案中,在 150℃下 P(j) 的粘度大于 4cP,优选大于 12cP,更优选大于 15cP,且最优选大于 20cP。上述数据为 P(j) 的粘度提供了一个非常宽的范围。在此必须记住的是 P(i) 的熔融粘度为 1,000,000cP 或更高,在 P(j) 的用量不变下,MFI 以 P(j) 粘度的对数来降低,因此 25,000cP 的高粘度依然能使 P(i)+P(j) 的 MFI 显著地增长。P(j) 粘度的选择也取决于使用的 P(j) 的百分比和注塑的部件。在百分比高达 7% 且在用于薄壁注塑部件的高冷却速率下,也可以使用粘度非常低的 P(j),而不发生分离即可。更高粘度的 P(j) 逐渐以更高的百分比使用。在线性 P(j) 的同系列中,粘度不是线性增加,但随分子量的增加稳定增加。然而,支链、特别是超支化的 P(j) 具有相对低的粘度。这是使用这样的 P(j) 的优点。

[0035] 优化能力也可以特别通过不同类型的 P(j) 来提供。

[0036] 当 P(j) 分子量小于 600g/mol 时, P(j) 的百分含量以 % w/w 计,测得为大于 3,优选大于 5,更优选大于 7,最优选大于 9。随着百分含量的增加,周期时间的减少程度也迅速增加。当 P(j) 分子量小于 600g/mol 时, P(j) 的最大百分含量以 % w/w 计为小于 30,优选小于 25,更优选小于 22,且最优选小于 17。当百分含量过量时,会造成断裂伸长率和冲击强度的减少,特别是对厚壁注塑部件和 HDPE 而言,但是对于 HDPE,弹性模量和屈服点几乎没有降低,在多数情况下也可以大于上述 P(i) 的值。

[0037] 当 P(j) 分子量为 600-1000g/mol 时, P(j) 的最小百分含量以 % w/w 计为大于 3,

优选大于 6,更优选大于 8,且最优选大于 10,而最大的百分含量小于 33,优选小于 28,更优选小于 24,且最优选小于 20。当分子量大于 1000g/mol 时, $P(j)$ 的最小百分含量以 % w/w 计为大于 3,优选大于 7,更优选大于 10,且最优选大于 12,而最大的百分含量以 % w/w 计小于 37,优选小于 33,更优选小于 28,且最优选小于 24。 $P(j)$ 的分子量越高, $P(i)+P(j)$ 的分子分散混合物对分离就越稳定,因此可以使用更高的百分比而不降低机械性能,同时 MFI 的增加不是很明显,因而最小的百分比也可以相对高一些。

[0038] 机械性能

[0039] 前述冲击强度可以从膜制得的样品上测得。但是,它不是从反映导致注塑部件破坏的冲击强度的冲击能量发出的应力。而且,破坏多发生在由冻结应力和内部非均一性产生的很低的冲击能量下。所述的非均一性在聚合物流在注塑部件中相互冲击时,没有理想地结合而产生。MFI 的增加和流动特性的改善减少了上述内部非均一性,或者甚至能完全消除,也减少了内部应力。这明显地增加了注射模塑部件的冲击强度。对于压延膜或挤出膜测得的冲击强度,这意味着伴随着 MFI 增大至少 50%,冲击强度降低约 50%,这不会降低注塑部件的冲击强度。另一方面,在薄膜样品的情况下,MFI 增大假定至少 50%,而冲击强度保持不变,则无异于注塑部件的冲击强度增加至少 50%。

[0040] 混合低分子量组分通常对断裂伸长率有不利的影响,其已知降低为低分子量组分的数个百分比。该情况比冲击强度更明显。事实上由于低分子量组分已结合在大分子网络中的事实,材料对于许多应用的重要性能得以保持或甚至得到提高。

[0041] 弹性模量和屈服点增加的程度主要取决于 $P(i)$ 的密度、进而取决于其结晶度。对于 LDPE,每加入 1%的 $P(j)$,弹性模量增加约 5%,因此加入 20%的 $P(j)$,弹性模量可以加倍,其为非常大的提高。每加入 1%的 $P(j)$,屈服点增加约 3%,因此加入 20%的 $P(j)$,屈服点可以增加 60%,这也是一个较高的数值。断裂伸长率持续增加直到加入约 10%的 $P(j)$,然后在 10%处的峰值增加,最终慢慢减少,直到在约 15%再次达到起始的断裂伸长率。与 HDPE 相比,LDPE 具有明显更高的冲击强度,因此该性能对于 LDPE 重要性低。在薄膜样品中,冲击强度作为 $P(j)$ 含量的函数的过程与断裂伸长率相似,其中在约 10%的 $P(j)$ 的最大值反映了约 20%的增长。但是,得到的注塑的部件的冲击强度增加明显高于薄膜。

[0042] 弹性模量和屈服点的增加对 HDPE 不如 LDPE 明显。弹性模量可以提高约 30%,屈服点改善约 15%,而断裂伸长率和冲击强度对薄膜样品几乎没有影响,其中在注塑样品中相当于约 50%的增加。

[0043] 当加入 $P(j)$ 时,耐应力开裂性能显著地提高。与没有加入一定量 $P(j)$ 的 $P(i)$ 相比,HDPE 增加高达 2.5 倍,而 LDPE 增加高达 2.1 倍。原因一方面在于内部的冻结应力随流动性的改善而减少,另一方面在于,已知 PE 的化学交联可以改善耐应力开裂性能,而对于 $P(i)+P(j)$ 物理交联也增加。

[0044] 上述改善主要取决于使用的 $P(j)$ 及其百分含量。每一个改善均涉及到所述参数的最佳选择。关于 $P(j)$ 的类型,作为描述 $P(j)$ 优选的结构和性能变量通过着眼于优化机械性能和周期时间减少等性能而建立。

[0045] 在一个优选实施方案中,其中 $P(i)$ 和 $P(i)+P(j)$ 的加工条件具有可比性, $P(i)+P(j)$ 的弹性模量 $E(i, j)$ 与 $P(i)$ 的弹性模量 $E(i)$ 的商 $E(i, j)/E(i)$ 大于 1,优选大于 1.2,更优选大于 1.3,最优选大于 1.5;测得最大的商约为 3。

[0046] 在一个优选实施方案中,其中 $P(i)$ 和 $P(i)+P(j)$ 的加工条件具有可比性, $P(i)+P(j)$ 的屈服点 $S_y(i, j)$ 与 $P(i)$ 的屈服点 $S_y(i)$ 的商 $S_y(i, j)/S_y(i)$ 大于 1, 优选大于 1.15, 更优选大于 1.25, 最优选大于 1.35; 测得最大的商约为 1.7。

[0047] 混合过程

[0048] 为了在异质结晶中使 $P(i)$ 和 $P(j)$ 形成有利的网络, 制备各组分分子分散的熔体是必要的先决条件。由于 $P(i)$ 和 $P(j)$ 在熔融态时表现出完全不同的粘度, 其中 $P(i)$ 通常形成高粘稠的热塑性熔体, 而 $P(j)$ 的粘度与水相同, 因此制备上述组分的分子分散混合物是成问题的。如果混合是不充分的, 与 $P(i)$ 和 $P(j)$ 结合有关的优点, 如果有的话, 只能部分的实现。特别地, 出现分离相, 这大大降低了诸如断裂伸长率和冲击强度等性能。

[0049] 聚合物 $P(i)$ 和 $P(j)$ 通常以粉末或颗粒的形式存在。如果将这些组分一起送入热塑性加工, 如通过挤出, $P(j)$ 往往先熔融, 产生了可与熔融的烛用蜡相比的低粘度的液体。另一方面, $P(i)$ 的熔融过程还需要剪切力, 其中机械能转变为热能, 从而产生了高粘稠的热塑性熔体。如果 $P(i)$ 和 $P(j)$ 一起混合, 则低粘度的 $P(j)$ 围绕 $P(i)$ 的颗粒或粉末形成膜, 由此使得几乎没有剪切力可以再传送到 $P(i)$ 。该问题在使用颗粒时比使用粉末更严重, 并且两种情形均随着 $P(j)$ 的百分含量增加而增加。

[0050] 由于注塑挤出机通常为单螺杆挤出机, 多数的混合能力有限, 因此 $P(i)$ 和 $P(j)$ 的分子分散混合物可以通过下述方式中的任一种制备:

[0051] 1. 当 $P(j)$ 的含量高达为约 3% 时, $P(i)$ 和 $P(j)$ 可以以颗粒或粉末的形式用例如转鼓混合器 (tumble mixer) 一起混合, 然后两种组分一起计量送入注塑挤出机中。在一个变化的方案中, 两种组分通过两个计量装置以正确的比例分别计量送入进料区。当 $P(j)$ 含量低时, 用装配有混合组件 (如 Madoc 组件) 的注塑挤出机也是有利的。

[0052] 2. 当 $P(j)$ 的含量大于约 3% 时, $P(j)$ 的第一部分可以按照变化方式 1 进行, 从而降低熔体的粘度, 使其易于与第二部分混合。然后第二部分通过单独的计量步骤在挤出机的流延段 (casing section) 混入, 其至少部分已经表现为热塑性熔体。所得混合物随后混合直至使用混合组件形成分子分散, 如果需要可以使用第二混合组件。

[0053] 3. 对于所有含量的 $P(i)$, 特别是含量大于 7% 时, $P(j)$ 可以通过预混合物 (pre-blend) 或母料的方式引入至注塑挤出机中。所述的预混合物可以与颗粒或粉末形式的 $P(i)$ 混合, 接着加入注塑挤出机中, 或者 $P(i)$ 和预混合物在两个单独的计量步骤中计量加入在注塑挤出机的进料区中, 或者预混合物先通过 $P(i)$ 的进料区, 然后进入流延, 其中 $P(i)$ 以至少部分塑化的状态存在。在所述的第三种变化方式中, 装配有一个或多个混合组件的注塑挤出机也是有利的。

[0054] $P(j)$ 含量非常高的分子分散预混合物的制备需要特别的装配有混合组件的挤出机构造, 所述混合组件表现出分散和分布作用。尽管可以使用装配有混合组件的单螺杆挤出机, 但是含有捏合段和 / 或再循环组件的螺杆构造的双螺杆挤出机是优选的。给定足够数量的混合组件, $P(i)$ 和 $P(j)$ 可以按照变化方式 1 的描述来加工。当 $P(j)$ 的百分含量增加时, 优选使用变化方式 2 来加工。为了保持生成的分子分散混合物, 需要高冷却速率, 例如, 在水中线料挤出 (strand extrusion) 的冷却率。

[0055] 当 $P(j)$ 含量高、特别是 $P(i)$ 已经具有高 MFI 时, 预混合物对聚合物熔体表现出不寻常的低粘度, 因此对低和超低粘度的聚合物熔体使用特别的造粒技术, 例如水下造粒、水

下线料造粒或者点滴法 (dripping processes), 特别是水中滴流 (dripping in water)。

[0056] 4. 也可以使用上述 3 种变化方式的组合。特别是当 P(j) 的百分含量大于 14% 时, 对 P(j) 的第一部分使用变化方式 1 且对第二部分使用变化方式 3 是有意义的。

[0057] 在不同的变化方式中, 按照效率第 3 种是最吸引人的, 特别是 P(j) 的百分含量较高时, 这是因为预混合物独立于注塑过程之外单独制备, 因此注塑过程的调整需要更少的变化。制备预混合物的单一的大型设备可以供应多个注塑挤出机。所述的预混合物可以含有高达 85% 的 P(j)。

[0058] 根据本发明的聚合物混合物适用于制备这样的目标制品: 其中第一合成聚合物 P(i) 和第二合成聚合物 P(j) 转变为熔融态, 两种熔融态的聚合物 P(i) 和 P(j) 混合直至形成分子分散, 然后该分子分散的混合物被分份 (portioned) 和冷却, 由此由聚合物混合物得到硬化制品。为了由聚合物混合物制备注塑部件, 在此分份和冷却通过将分子分散的混合物注入冷却的或加热的注射模具来进行。

[0059] 但是, 也可以由所述聚合物混合物制备颗粒。这产生了前述讨论的以松散材料形式存在的具有高 P(j) 含量的预混合物或母料。在此, 熔体通过在冷却介质中造粒来分份和冷却, 特别是通过在冷却液 (如水) 中线料造粒 (strand granulation), 或者通过在冷却流中使用可能振动的拉模板滴流熔体。所述的冷却流可以为氮气、空气或其它惰性气体, 如果需要可以混入雾化的冷却液体 (如水)。作为一种替代方式, 所述的熔体也可以直接滴入不流动或优选流动的冷却液体中

[0060] 应用

[0061] 本发明的聚合物混合物可以用于注塑制品所属的所有领域。例如, 在包装、消费品、建筑和构造体以及交通和后勤领域。这些领域的具体实例包括油罐、集装箱、储存桶、盒子、瓶状容器、密封装置、调色板 (palettes)、坯件 (performs)、家具、花园家具、套管 (casings)、设备外壳 (devices casings)、机械工具 (machine tooles)、齿轮、药品、精密部件、CD 和玩具。上述列举不用于限制本发明。

[0062] 实施例

[0063] 下述举例说明的实例不用于限制本发明。

[0064] 实施例 1

[0065] 本实施例显示了不同 P(j) 百分含量对各种 P(i) 和 P(j) 混合物的 MFI 的影响, 其中将不同的聚乙烯用作 P(i)。

[0066] 反向旋转紧密啮合 (tightly meshing) 的、具有 12L/D 和 $D = 50\text{mm}$ 的 Collin 挤出机 ZK50/12D 用于 P(i), 以在 80rpm 和 4kg/h 下挤出 10 种 MFI 的范围为 0.1-20g/10min 的不同的 LDPE 和 HDPE 的 lupolenes, 其中 P(i) 的塑化在第二区通过分散盘 (dispersing disk) 进行, 随后 150°C 下粘度为 4cP、分子量约 500g/mol 且多分散性为 1.1 的 PE 蜡颗粒计量加入至第三区, 作为低分子量组分 P(j)。然后在第四区中使用第二分散盘得到 P(i)+P(j) 的分子分散混合物, 通过穿孔的口模挤出线料。进料区设置为 40°C, 对于高 MFI 的聚合物, 区 2-4、接管和口模设置为 200°C, 对低 MFI 的聚合物, 它们设置为 230°C。所述线料用水冷却并粉碎为颗粒, 由此在 180°C 和 3.8kg 下对 MFI 进行 3 次测量。

[0067] 图 1 显示了 P(i)+P(j) 的 MFI 作为 P(j) 函数的进展情况, 其中上面和下面的曲线表示含有由不同 PE 得到的测量值的分散区。中间的曲线表示平均的进展情况。显然, 在

P(j) 含量为 10-15% 时 MFI 的增长是线性的, 然后不成比例地升高。但是, MFI 的增长在线性范围内已经很大, 因此在该区域内, 周期时间明显减小, 参照图 2 所示。

[0068] 实施例 2

[0069] 本实施例显示了 P(j) 的粘度和百分含量对 P(i)+P(j) 的 MFI 的影响。

[0070] 用与实施例 1 相同的方法制备 180℃ 和 3.8kg 下具有 9.6g/10min 的高 MFI 的 LDPE 与 P(j) 的混合物, 其中 150℃ 下粘度为 4-25,000cP 的 P(j) 分别以 3%、10% 和 20% 存在, 随后造粒, 在 180℃ 和 3.8kg 下测量其 MFI。石蜡 (paraffins)、Fischer-Trosch 蜡、微晶蜡和 PE 蜡用作低分子量组分。P(j) 的粘度主要与 MFI 相关, 对 P(i)+P(j) 的机械性能有重要影响的特别的结构参数在此起到次要作用。图 3 显示了 P(i)+P(j) 的 MFI 与 P(i) 的 MFI 的比值随着 P(j) 粘度增加的进展情况, 其中 P(j) 的含量范围在 1-20%。为了清楚起见, 测量点仅示意在 10% 的 P(j) 中。除了 3%、10% 和 20%, 其他百分含量的曲线通过内插法得到。

[0071] 实施例 3

[0072] 本实施例显示了在注塑用冷却速率范围内, 分子量变化的、狭窄分布的 PE 蜡对 PE 蜡与典型的注塑 HDPE 的混合物材料性能的影响。

[0073] 用与实施例 1 相同的方法制备 180℃ 和 3.8kg 下具有 9.4g/10min 的 HDPE 和三种分别为 0%、7% 和 14% 含量的、多分散性为 1.1 的、完全线性的 PE 蜡的混合物。所述三种蜡的分子量、聚合度、密度和 150℃ 下的粘度如下: PE 蜡 1: 500g/mol, 18,0.93g/cm³, 4cP; PE 蜡 2: 1000g/mol, 36,0.96g/cm³, 12cP; PE 蜡 3: 3000g/mol, 107,98g/cm³, 130cP。在各自在口模上的 10 秒中, 约 11g 聚合物混合物在 180℃ 堆积在盘上, 在 180℃ 下立即将它们压制为厚度为 0.3mm 的薄膜。下述压制和冷却条件适用于每个聚合物混合物。

[0074] 冷却 1.0: 在 180℃、压力下, 保持 30 秒, 接着将模制品转移到 80℃ 的熔炉中, 保持 3 分钟, 随后在空气中冷却至室温。

[0075] 冷却 1.2: 在 180℃、压力下, 保持 30 秒, 随后在空气中冷却。

[0076] 冷却 1.5: 在 180℃、压力下, 保持 30 秒, 接着将模制品转移到 70℃ 的水浴中, 保持 3 分钟, 随后在空气中冷却至室温。

[0077] 冷却 1.8: 在 180℃、压力下, 保持 3 分钟, 接着将模制品转移到 16℃ 的水浴中。

[0078] 冷却 1.9: 在 180℃、压力下, 保持 1.5 分钟, 接着将模制品转移到 16℃ 的水浴中。

[0079] 冷却 2.0: 在 180℃、压力下, 保持 30 秒, 接着将模制品转移到 16℃ 的水浴中。

[0080] 不同处理的冷却速率大致如下: 1.0: 5℃/min; 1.2: 20℃/min; 1.5: 20℃/sec; 1.8: 50℃/sec; 1.9: 50℃/sec; 2.0: 50℃/sec。冷却过程 1.8、1.9 和 2.0 用于测试潜在的分离。总之, 所研究的冷却过程包括注塑部件的冷却速率的整个范围。在此必须记住冷却速率可以在注塑部件的较大范围内变化。在厚壁注塑部件中, 例如, 可以进行相当于 1.8-2.0 的冷却, 而中间部分则表现为 1.0-1.2。

[0081] 图 4 显示了在不同冷却过程中不同配制物的弹性模量。除了具有最低分子量和最慢冷却速率的 PE 蜡 1 的情形, 其他所有的情况均得到较高的弹性模量。这可归功于 P(i) 和 P(j) 之间的协同效应和由于 P(i) 的加入而改善的结晶度。对于蜡 1, 7% 时的弹性模量高于 14%, 这是因为在 14% 时会发生部分分离。在其他的蜡中, 情形正好相反, 由于分离被明显更高的分子量所抑制, 但是仍然有很小程度的发生, 如 1.8-2.0 的冷却过程的区域内曲

线进展所表示的那样,但是实际上这对性能没有不利的影响,这是因为这些值一直高于 0% 的蜡的参考曲线。屈服点的行为与弹性模量的行为相似。

[0082] 图 5 显示了断裂伸长率。在此同样,含有 14% 的蜡时降低的断裂伸长率显示了低分子量 $P(j)$ 的加入促进了分离。所有其他的测量值与 0% 的蜡参考曲线是几乎相当的。这是令人惊奇的,因为断裂伸长率通常对低分子量添加剂作用敏感。

[0083] 图 6 显示了冲击强度。该性能对低分子量混合物反应最敏感。尽管如此,具有 3000g/mol 分子量的 PE 蜡 3 得到的数值与参考值相同。仅仅在 14% 处可以观察到降低,当然它也只是在高冷却速率下有轻微的降低。从蜡 1 和 2 的曲线可以明显看出分子量的影响。

[0084] 注塑部件通常表现出冻结应力,其会降低冲击强度。另外,在注塑部件中,聚合物流相互接触的位置在粘度上表现出特别的弱点,这是因为这些位置处的结合不理想。通过加入 $P(j)$ 来增加 MFI 可以改进上述两个问题,因此也改进粘度。所以在注塑部件的情况下,图 6 中降低的粘度 (reduced viscosity) 总是大于 0% 蜡的粘度。

[0085] 分析

[0086] MFI 测试通过 4106.1 Zwick MFI 测试仪来进行。

[0087] 根据 DIN 53504 S3,在 22°C 下,用 Instron 4502 拉伸测试机以 100mm/min 的横向速度,对标准的拉伸样品进行拉伸测试,所述样品由 0.3mm 厚的膜冲压制成。测试结果取 5 个不同测试值的平均值。

[0088] 使用 Izod 冲击法、用 Frank 冲击测试机、在 1 焦耳的摆锤下,测得冲击强度或冲击能量。5mm 宽和 0.3mm 厚的膜样品用作样品。两个夹钳之间的样品长度为 40mm。

[0089] 根据 ASTM D-1693、在条件 B (50°C、100% Igepal CO-630) 下、在弯条上测试耐应力开裂性能,其中测定 50% 的样品破坏的时间。

附图说明

[0090] 图 1 显示了 $P(j)$ 含量对 $P(i)$ 和 $P(j)$ 混合物的 MFI 的影响;

[0091] 图 2 显示了 MFI 的增长对周期时间的减少的影响。

[0092] 图 3 显示了粘度和 $P(j)$ 的百分含量对 $P(i)$ 和 $P(j)$ 混合物的 MFI 的影响;

[0093] 图 4 显示了各种窄分布 PE 蜡对弹性模量的影响;

[0094] 图 5 显示了各种窄分布 PE 蜡对断裂伸长率的影响;

[0095] 图 6 显示了各种窄分布 PE 蜡对冲击强度的影响。

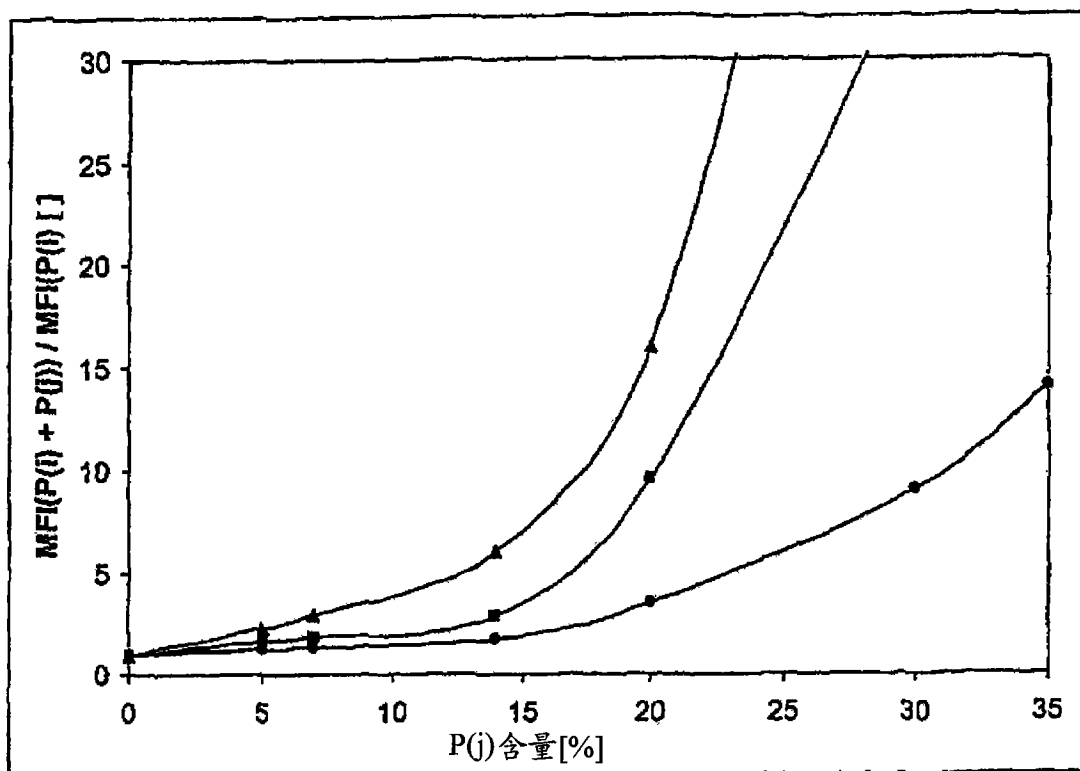


图 1

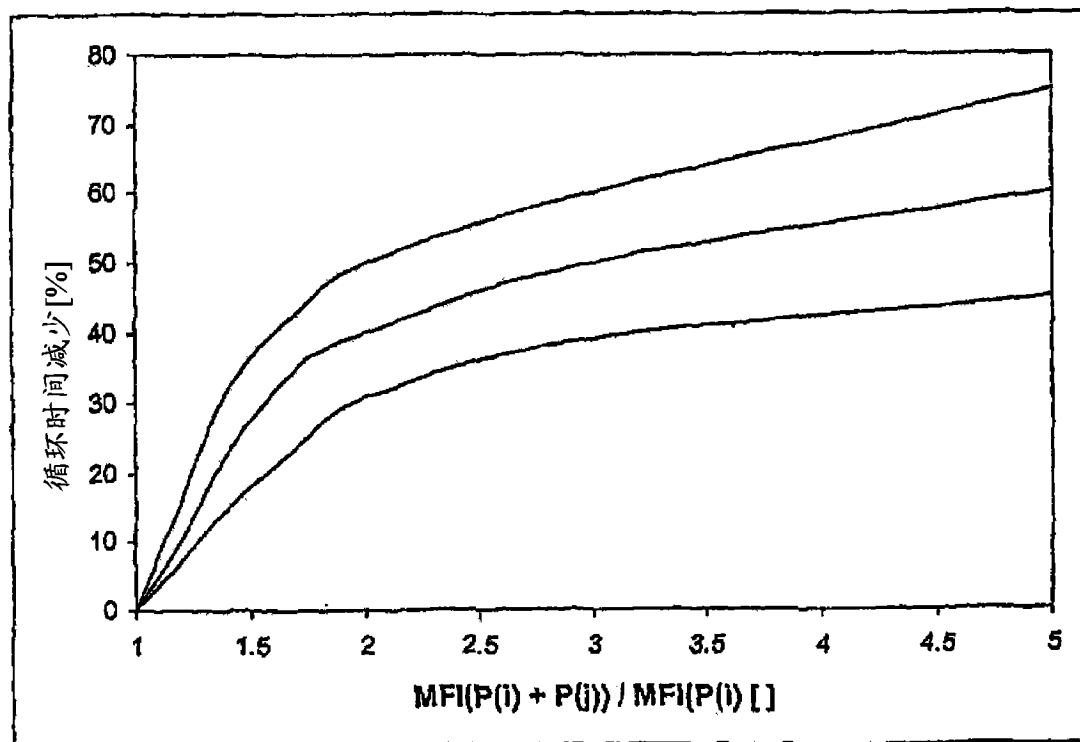


图 2

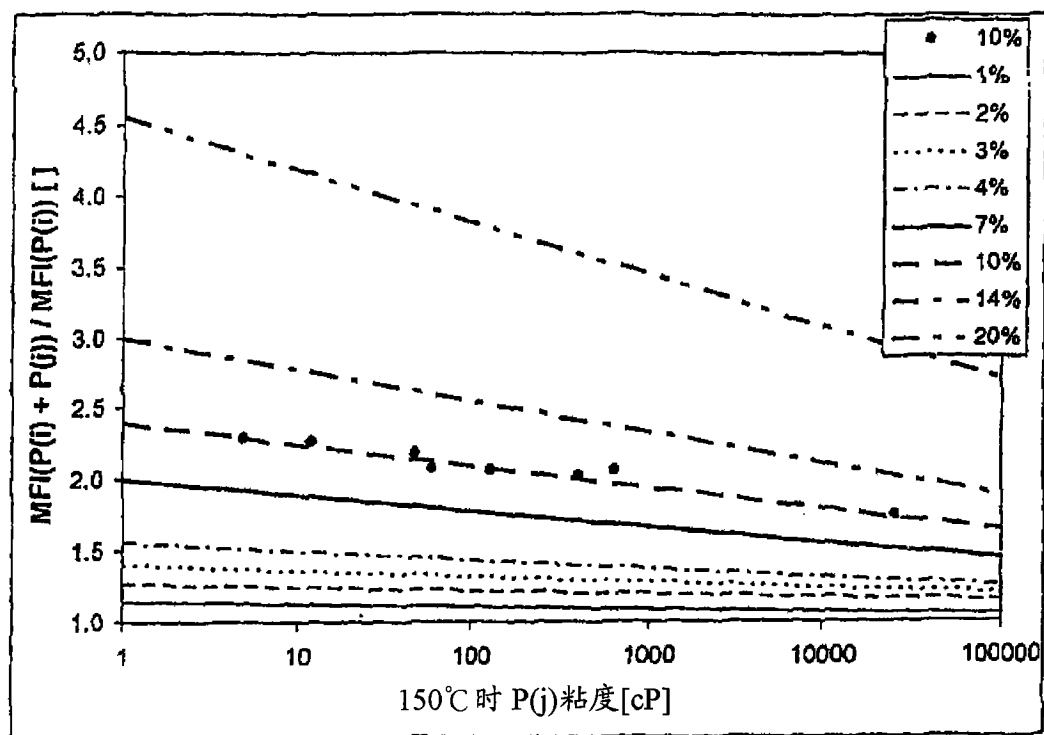


图 3

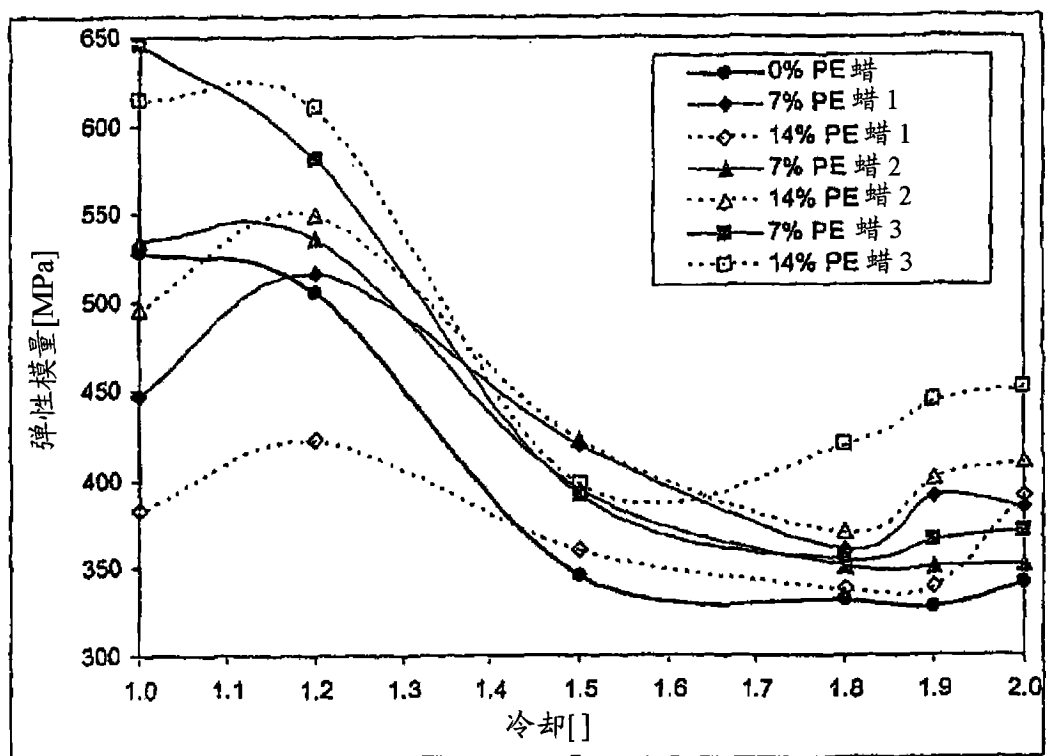


图 4

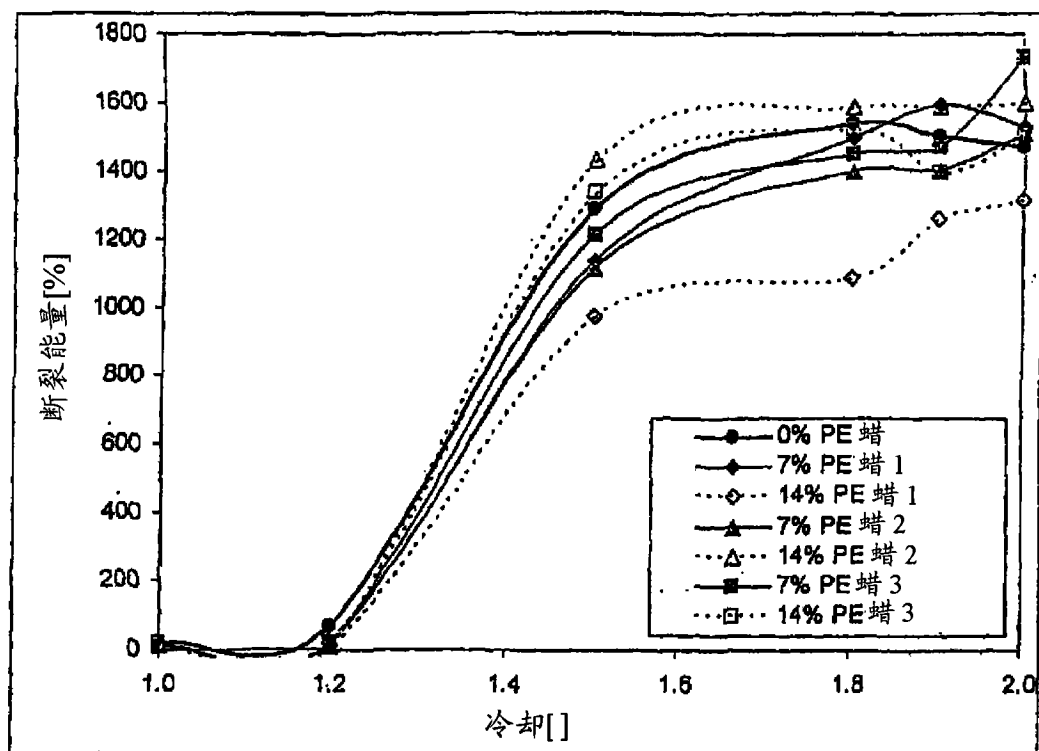


图 5

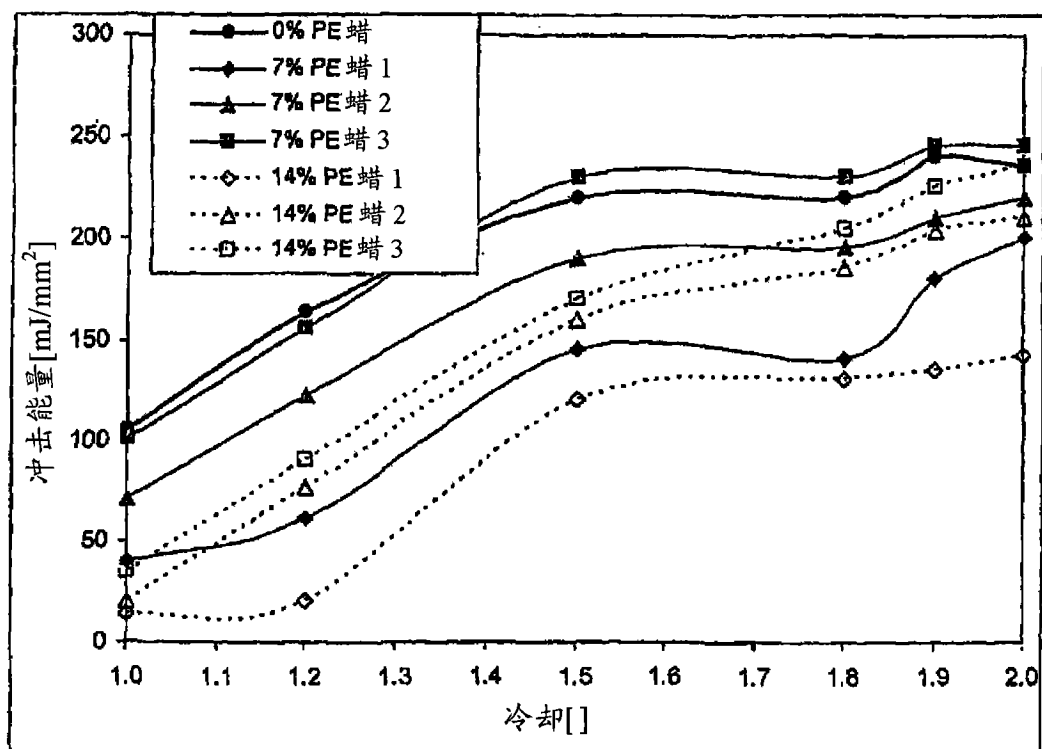


图 6