

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 23/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96195675.5

[45]授权公告日 2001 年 8 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1070209C

[22]申请日 1996.7.5 [24]颁证日 2001.6.16

[21]申请号 96195675.5

[30]优先权

[32]1995.7.19 [33]DE [31]19526340.5

[86]国际申请 PCT/EP96/02958 1996.7.5

[87]国际公布 WO97/04025 德 1997.2.6

[85]进入国家阶段日期 1998.1.19

[73]专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 P·纽曼 S·韦伯 D·莱尔杰

H-H·戈茨

[56]参考文献

EP-A-0019765

1980.12.10 _

审查员 殷朝辉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低收缩趋势的聚乙烯模塑组合物

[57]摘要

由以下组成的基于乙烯聚合物的模塑组合物

(A)40—65% 重量的乙烯聚合物,其密度为 0.948—
0.964g/cm³,熔融流动指数(MFI)为 6—20g/10min,并
且平均分子量分布 Mw/Mn 为 2—5,

(B)35—60% 重量的乙烯聚合物,其密度从 0.935—
0.953g/cm³,熔融流动指数(MFI)为 0.1—0.35g/
10min,并且平均分子量分布 Mw/Mn 从 6—20,和

(C)0—6% 重量的热塑性塑料常用添加剂,

其中,模塑组合物的密度从 0.948—0.957g/cm³,熔
融流动指数从 1.0—2.0g/10min,平均分子量分布 Mw/
Mn 为 3—10,并且组分(A)和(B)的密度差 ΔD ($\Delta D =$
 $D(A) - D(B)$)为 0—0.029g/cm³。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 由以下组成的基于乙烯聚合物的模塑组合物:

(A) 40 到 65%重量的乙烯聚合物, 其密度为 $0.948 - 0.964 \text{ g/cm}^3$, 熔融流动指数(MFI)为 $6 - 20 \text{ g/10min}$, 且平均分子量分布 M_w/M_n 为 $25 - 5$,

(B) 35 到 60%重量的乙烯聚合物, 其密度为 $0.935 - 0.953 \text{ g/cm}^3$, 熔融流动指数(MFI)为 $0.1 - 0.35 \text{ g/10min}$, 且平均分子量分布 M_w/M_n 为 $6 - 20$, 和

(C) $0 - 6\%$ 重量的热塑性塑料常用添加剂,

其中模塑组合物的密度为 $0.948 - 0.957 \text{ g/cm}^3$, 熔融流动指数(MFI)为 $1.0 - 2.0 \text{ g/10min}$, 平均分子量分布 M_w/M_n 为 $3 - 10$, 并且组分(A)和(B)的密度差 $\Delta D (\Delta D = D(A) - D(B))$ 为 $0 - 0.029 \text{ g/cm}^3$.

2. 如权利要求 1 所述的模塑组合物, 其中组分(A)占 $55 - 60\%$ 重量, 组分(B)占 $40 - 45\%$ 重量。

3. 如权利要求书 1 所述的模塑组合物, 其中组分(A)的密度为 $0.959 - 0.964 \text{ g/cm}^3$, 组分(B)的密度为 $0.935 - 0.941 \text{ g/cm}^3$ 。

4. 如权利要求 1 所述的模塑组合物, 其中组分(A)的熔融流动指数(MFI)为 $6 - 10 \text{ g/10min}$, 组分(B)的熔融流动指数为 $0.1 - 0.2 \text{ g/10min}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的模塑组合物, 其中组分(A)是含有最多 1% 重量的化学键合的 1-链烯单元的乙烯/1-链烯共聚物, 组分(B)是含有 $0.5 - 3\%$ 重量的化学键合的 1-链烯单元的乙烯/1-链烯共聚物, 其中 1-链烯是 $C_3 - C_{12}$ -1-链烯。

6. 一种在 $0 - 6\%$ 重量的热塑性塑料常用添加剂存在下, 用熔融挤出方法生产如权利要求 1 至 5 中任一项所述的基于乙烯聚合物的模塑组合物的方法, 其中组分(A)是用 Ziegler 催化剂制备, 组分(B)是用 Phillips 催化

剂制备。

7. 用权利要求 1 至 5 中任一项所述的模塑组合物生产纤维、薄膜和成型件的用途。

8. 用权利要求 1 至 5 中任一项所述的模塑组合物生产螺旋密封件的用途。

9. 由权利要求 1 至 5 中任一项所述的模塑组合物生产的薄膜、纤维和成型件。

10. 由权利要求 1 至 5 中任一项所述的模塑组合物生产的螺旋密封件。

说明书

低收缩趋势的聚乙烯模塑组合物

本发明涉及由以下组成的基于乙烯聚合物的模塑组合物:

(A) 40 - 65% 重量的乙烯聚合物, 其密度为 $0.948 - 0.964\text{g/cm}^3$, 熔融流动指数(MFI)为 $6 - 20\text{g}/10\text{min}$ 并且其平均分子量分布 M_w/M_n 为 $2 - 5$,

(B) 35 - 60% 重量的乙烯聚合物, 其密度从 $0.935 - 0.953\text{g/cm}^3$, 熔融流动指数(MFI)为 $0.1 - 0.35\text{g}/10\text{min}$, 并且其平均分子量分布 M_w/M_n 从 $6 - 20$, 和

(C) 0 - 6% 重量的热塑性塑料常用添加剂,

其中模组合物的密度从 $0.948 - 0.957\text{g/cm}^3$, 熔融流动指数(MFI)从 $1.0 - 2.0\text{g}/10\text{min}$, 平均分子量分布 M_w/M_n 为 $3 - 10$, 并且组分 A 和 B 的密度差 ($\Delta D = D(A) - D(B)$) 为 $0 - 0.029\text{g/cm}^3$.

本发明还涉及通过熔融挤出制备这种模塑组合物的方法, 用模塑组合物制备薄膜, 纤维和成型件的用途, 还涉及用这种模塑组合物制备的薄膜、纤维和成型件以及制备的螺旋密封件。

基于乙烯聚合物的混合物, 下述称聚乙烯共混物已被人们认识和应用, 例如, 如 DE - C 34 37 116 所述, 用来制备抗应力开裂的成型件。

在最近, 聚乙烯共混物被用来注射成型多种螺旋密封件。如果在注射成型后, 即在冷却过程中, 螺旋成型件保持它们的尺寸和形状, 即不收缩 (低收缩率), 这将是有益的。如果聚乙烯模塑组合物具有好的熔融流动性, 通常使注射模塑变得容易。低的收缩率和形状稳定性是塑料应用中的一个重要性能, 例如, 制备精密配合的螺旋密封件。

已知的模塑组合物, 一方面它的尺寸和形状稳定性 (收缩行为) 及另

一方面好的流动性的综合性能并不让人十分满意。

本发明的目的是克服这些缺点并特别提供同时具有好的流动性和好的尺寸以及形状稳定性（低收缩率）的聚乙烯模塑组合物。

我们发现，通过以下几方面可以达到这一目的：开头定义的模塑组合物，它们的制备方法，它们用于制备薄膜、纤维、和成型件的用途，用这种模塑组合物生产的薄膜、纤维和成型件，以及用它生产的螺旋密封件。

这种新型模塑组合物含有作为组分(A)的以乙烯聚合物为基准的 40 - 65 % 重量，优选 55 - 60 % 重量的以下特征的乙烯聚合物，其密度按 DIN53 479 测量为 $0.948 - 0.964 \text{ g/cm}^3$ ，优选 $0.959 - 0.964 \text{ g/cm}^3$ ，熔融流动指数按 DIN53 735 在 190°C 和 2.16kg 负荷下测量为 6 - 20g/10min，优选 6 - 10g/分钟，且其平均分子量分布 M_w/M_n 用 GPC 方法，在 135°C 在 1, 2, 4-三氯苯中测定(聚乙烯标准)，是 2 - 5，特别是 3 - 4。

组分(A)通常是在本领域技术人员熟知的、例如 DE-A 34 33 468，特别是实施例 1 已知的 Ziegler 催化剂的存在下，通过乙烯聚合或乙烯与 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -1-链烯共聚得到。乙烯/1-链烯共聚物最多含有 0.1%重量，优选最多 0.5%重量的由 1-链烯形成的结构单元。优选使用一种或多种 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -1-链烯类的共聚单体，例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。

新型模塑组合物含有作为组分(B)的以乙烯聚合物为基准的 35 - 60% 重量，优选 40 - 45 % 重量的以下特征的乙烯聚合物，其密度按 DIN 53 479 测定是从 $0.935 - 0.953 \text{ g/cm}^3$ ，优选 $0.935 - 0.941 \text{ g/cm}^3$ ，其熔融流动指数按 DIN 53 735 在 190°C 和 2.16kg 负荷下测定是 0.1 - 0.35g/10min，优选 0.1 - 0.2g/10min，并且它的平均分子量分布 M_w/M_n ，用 GPC 在 135°C 在 1, 2, 4-三氯苯(聚乙烯标准)测定，是 6 - 20，特别是 8 - 15。

组分(B)一般在本领域技术人员熟知的、例如在 DE-A25 40 279 中，

特别是实施例中所已知的 Phillips 催化剂存在下,由乙烯聚合或乙烯与 C_3-C_{12} -1-链烯共聚得到。

用作组分(B)的乙烯/1-链烯共聚物含有 0.5-3%重量,优选 0.5-2%重量的由 1-链烯形成的结构单元。优选使用一种或多种 C_3-C_8 -1-链烯类共聚单体,例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。

新型模塑组合物还可以含有以乙烯聚合物为基准的 0-6%重量,优选 0.1 到 1%重量的热塑性塑料常用添加剂。适合本发明的特别有:润滑剂(硬脂酸钙),常规稳定剂,例如苯酚,亚磷酸盐,二苯酮,苯并三唑,硫醚;填料,例如 TiO_2 ,白垩和炭黑,以及常规的颜料,如 TiO_2 和群青蓝。

新型模塑组合物的密度按 DIN 53 479 测定在 $0.948-0.957\text{ g/cm}^3$,优选 $0.948-0.954\text{ g/cm}^3$ 之间。

新型模塑组合物的熔融流动指数,按 DIN 53 735,在 190°C 和 2.16kg 负荷下测定,在 $1.0-2.0\text{g}/10\text{min}$ 之间。

新型模塑组合物的平均分子量分布 M_w/M_n 用凝胶渗透色谱(GPC),按照聚乙烯标准,在 1, 2, 4-三氯苯中和 135°C 下测定,在 3-10,优选 4-8 之间。

用来生产新型模塑组合物的组分(A)和(B)的密度差 ΔD ($\Delta D=D(A)-D(B)$) 为 $0-0.029\text{ g/cm}^3$,优选 $0-0.024\text{ g/cm}^3$ 之间。

新型模塑组合物由组分(A)、(B)和需要时的(C)的制备是用塑料加工工艺中常用的方法,如熔融挤出,塑炼,密实或溶液混合来混合这些组分。优选用熔融挤出方法,例如用双螺杆挤出机。挤出温度一般在 $140-250^\circ\text{C}$ 之间。

组分加入的先后次序一般并不重要。所以可以将组分(A)、(B)和需要时的(C)预先混合后加入混合设备,或将它们分别加入,或需要时,可以将预先混合的两组分与第三组分分别加入。

新型模塑组合物的流动性能用注射模塑试验来测定(螺旋流试验)。为此,测量是通过适当的乙烯聚合物填充螺旋结构的注射模具来完成的(试验规范 10 和 10.1, BASF AG:加工温度 270℃, 循环周期 30 秒, 螺旋长度以厘米计)。

新型模塑组合物的尺寸和形状稳定性是用类似于 BASF 试验方法第 12 的方法测定的。为此,在注塑机中用螺纹模(螺纹直径 28.2 毫米)在 180 - 270℃ 制备塑料密封件,进行冷却,测定 50 个试样的螺纹外直径,以毫米为单位计算平均值,计算与螺纹模直径的差值,目测衡量试样的尺寸和形状稳定性。

新型模塑组合物同时具有好的流动性能(螺旋长度大于 20 厘米)以及好的尺寸和形状稳定性(低收缩率)。它们尤其适用于进一步加工生产螺纹密封件,例如饮料瓶。

实施例 1 至 5

聚合物共混物由下列列举的乙烯聚合物(A)(乙烯均聚物)和(B)(乙烯/1-己烯共聚物,1-己烯含量 2.5%重量)与以乙烯聚合物为基准的 0.3%重量的硬脂酸钙和 Irganox®1076 作为稳定剂,用双螺杆挤出机(Werner&Pfleiderer ZSK 53)在下列挤出条件下制备;测定它们的性能(见表 1),并用它们来注射成型为密封件。

挤出条件:

聚合物产率: 50kg/h

转速: 120/min

熔融温度: 200℃

乙烯均聚物(A):

催化剂: Ziegler (DE-A 34 33 468, 实施例 1)

MFI [g/10min] (190℃/2.16kg): 8.2

密度 $[g/cm^3]$: 0.9615

Mw 1): 80,000

Mw/Mn 1): 4

乙烯/1-己烯共聚物(B):

催化剂: Phillips (DE-A 25 40 279, 实施例)

MFI $[g/10min]$ (190°C/2.16kg): 0.15

密度 $[g/cm^3]$: 0.9372

Mw 1): 200,000

Mw/Mn 1): 9

1) 用凝胶渗透色谱测定

(1, 2, 4-三氯苯, 135°C, PE 标准)

表 1

由组份(A)和(B)制备的聚乙烯模塑组合物及其性能

	混合物	混合物	混合物	混合物	混合物
实施例	1	2	3	4	5
比值 ¹⁾ (B) : (A)	40/60	42.5/57.5	45/55	47.5/52.5	50/50
MFI (g/10) (190°C/2.16 kg)	1.79	1.56	1.52	1.37	1.23
密度 (g/cm ³)	0.9520	0.9515	0.9518	0.9512	0.9502
螺旋长度 270°C (cm)	28.9	29.1	28.8	28.6	29.7
螺旋直径 (mm)					
平均值	28.19	28.20	28.24	28.18	28.25
最小值	28.18	28.19	28.23	28.18	28.23
最大值	28.20	28.23	28.25	28.19	28.26
$\overline{M}_w$	-	139	-	-	141
$\overline{M}_n$	-	25	-	-	21
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		6			7

1) 以重量百分比计, 以乙烯聚合物为基准。