



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102361925 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 14

(21) 申请号 201080013073. 4

(22) 申请日 2010. 01. 27

(30) 优先权数据

61/148, 443 2009. 01. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/022220 2010. 01. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02010/088265 EN 2010. 08. 05

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M. 戴维斯 D. 埃利 - 布里斯托

W. 米基 S. 怀特德

T. 赫梅尔 - 戴维多克

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C08L 23/04 (2006. 01)

B65D 41/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 2017302 A1, 2009. 01. 21,

WO 2008136849 A1, 2008. 11. 13,

审查员 许喆

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

高密度聚乙烯组合物、其制备方法、由其制备的封闭器件、和制备所述封闭器件的方法

(57) 摘要

本发明为高密度聚乙烯组合物,其制备方法,由其制备的封闭器件,和制备所述封闭器件的方法。根据本发明的高密度聚乙烯组合物包含:(a) 包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯炔共聚物的第一组分,(b) 包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 、且熔体指数 (I_2) 为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的低分子量乙烯聚合物的第二组分;其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 (I_2) 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、且流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$,并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇的耐环境应力开裂性 (ESCR) (F_{50}) 为等于或大于 50 小时。

1. 高密度聚乙烯组合物, 包含:

包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 I_{21} 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物的第一组分; 和

包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 的低分子量乙烯聚合物的第二组分;

其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 I_2 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、且 48 小时后的流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$, 并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测得的耐环境应力开裂性 (ESCR) F_{50} 为等于或大于 50 小时。

2. 制备高密度聚乙烯组合物, 包括以下步骤:

将乙烯、和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体引入第一反应器;

使所述乙烯在所述第一反应器中任选地在所述一种或多种 α -烯烃共聚单体存在下聚合从而制备第一组分, 其中所述第一组分包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 I_{21} 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物;

将所述第一组分和另外的乙烯引入第二反应器;

使所述另外的乙烯在所述第二反应器中在所述第一组分的存在下聚合从而制备包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 、且熔体指数 I_2 为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的低分子量乙烯聚合物的第二组分;

由此制备所述高密度聚乙烯组合物, 该高密度聚乙烯组合物的熔体指数 I_2 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$, 并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测量的耐环境应力开裂性 (ESCR) F_{50} 为等于或大于 50 小时。

3. 封闭器件, 包含:

高密度聚乙烯组合物, 所述高密度聚乙烯组合物包含:

包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 I_{21} 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物的第一组分; 和

包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 的低分子量乙烯聚合物的第二组分;

其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 I_2 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、且流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$, 并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇的耐环境应力开裂性 (ESCR) F_{50} 为等于或大于 50 小时。

4. 制备封闭器件的方法, 包括以下步骤:

提供高密度聚乙烯组合物, 所述高密度聚乙烯组合物包含:

包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 I_{21} 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物的第一组分; 和

包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 的低分子量乙烯聚合物的第二组分;

其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 I_2 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、且流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$ 、并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇的耐环境应力开裂性 (ESCR) F_{50} 为等于或大于 50 小时;

压塑、吹塑、或注塑所述高密度聚乙烯组合从而形成所述制品。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体流动比例 I_{21}/I_2 低于 60。

6. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述第一组分的密度为 $0.929 \sim 0.936\text{g}/\text{cm}^3$ 。

7. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述第一组分的密度为 $0.930 \sim 0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 。

8. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述第一组分的熔体流动速率 I_{21} 为 $4 \sim 9\text{g}/10$ 分钟。

9. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述第二组分的密度为 $0.960 \sim 0.973\text{g}/\text{cm}^3$ 。

10. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 I_2 为 $2 \sim 8\text{g}/10$ 分钟。

11. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 I_2 为 $2 \sim 5\text{g}/10$ 分钟。

12. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述第一组分的分子量为 $140,000 \sim 200,000$ 。

13. 根据权利要求 1-4 任一项所述的高密度聚乙烯组合,其中所述第二组分的分子量为 $10,000 \sim 30,000$ 。

高密度聚乙烯组合物、其制备方法、由其制备的封闭器件、 和制备所述封闭器件的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请为要求 2009 年 1 月 30 日提交的名为“高密度聚乙烯组合物、其制备方法、由其制备的封闭器件、和制备所述封闭器件的方法”的美国临时专利申请 No. 61/148, 443 的优先权的非临时申请, 该临时申请的教导如在以下完整再现的那样在此通过引用纳入。

技术领域

[0003] 本发明涉及高密度聚乙烯组合物、其制备方法、由其制备的封闭器件、和制备所述封闭器件的方法。

背景技术

[0004] 聚合物材料制造模制品如封闭器件和容器的用途是通常已知的。可采用不同的方法来制造封闭器件如瓶盖或容器如瓶子。例如, 所述封闭器件可由压塑或注塑工艺制造, 而所述容器可由吹塑、注射吹塑、或注射拉坯吹塑制造。

[0005] 在压塑工艺中, 两件式模具提供具有期望的模制品形状的腔。将模具加热, 并从挤出机将适量的熔融模制化合物加载到模具的下半部。使模具的两部分在压力下连在一起。从而, 通过加热软化的模制化合物焊接成具有腔的形状的连续块体。如果模制化合物是热固性材料, 则连续块体可通过在模具中在压力下进一步加热而硬化。如果模制化合物是热塑性材料, 则连续块体可通过在模具中在压力下冷冻而硬化。

[0006] 在注塑工艺中, 模制化合物经由加料斗供入挤出机。挤出机对模制化合物进行输送、加热、熔化、和加压以形成熔融物流。迫使熔融物流通过喷嘴离开挤出机进入在压力下保持封闭的相对冷的模具中, 从而填充模具。熔体冷却并硬化直至完全成型。然后将模具打开并取出模制部件。

[0007] 在吹塑工艺(例如, 注射吹塑)中, 使模制化合物熔融, 然后将其形成为管或型坯。将管或型坯的末端密封, 但保留吹塑空气可以进入的区域。使密封的管或型坯在模具内膨胀从而具有模具的形状。将模制品冷却, 然后从模具排出。如需要, 再将模制品修剪。

[0008] 总的来说, 封闭器件如汽水瓶盖应足够强以承受碳酸饮料的压力, 并且还要足够软以在不需要内衬的情况下提供对瓶子的优异密封。而且, 封闭器件如汽水瓶盖通常应具有良好的耐环境应力开裂性、良好的冲击强度、良好的移除扭矩、和良好的剥离扭矩。已采用了不同技术以提供具有可接受性质的此类封闭器件。

[0009] 基于聚丙烯的封闭器件是通常已知的, 其包括软内衬, 所述内衬可包含乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)、聚氯乙烯(PVC)、或丁基橡胶。但是, 这种两部分的构造需要内衬而成本高。此外, 使用没有衬垫的一件式封闭器件会更简易和更方便。

[0010] 为了尝试消除对两部分构造的需要, 提出了使用不同的聚合物共混物。但是, 对合适聚合物材料仍有需要, 该材料消除对有助于密封的衬垫的需要, 并进一步具有改进的性质如改进的收缩性质, 同时保持令人满意的耐环境应力开裂性。这样的聚合物材料可利用

现有设备形成模制品而不需要大的设备改造。

发明内容

[0011] 本发明为高密度聚乙烯组合物、其制备方法、由其制备的封闭器件、和制备所述封闭器件的方法。

[0012] 根据本发明的高密度聚乙烯组合物包含：(a) 包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物的第一组分，和 (b) 包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 、且熔体指数 (I_2) 为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的低分子量乙烯聚合物的第二组分；其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 (I_2) 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、且流动方向收缩率与跨流动方向收缩率 (cross flow direction) 之比为 $2 \sim 3.2$ ，并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇(支化的, (Igepal C)-630)) 测得的耐环境应力开裂性 (ESCR) (F_{50}) 为等于或大于 50 小时。

[0013] 制备根据本发明的高密度聚乙烯组合物的方法包括以下步骤：(1) 将乙烯、和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体引入第一反应器；(2) 使乙烯在第一反应器中任选地在所述一种或多种 α -烯烃共聚单体的存在下聚合从而制备包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物的第一组分；(3) 将该第一组分和另外的乙烯引入第二反应器；(4) 使另外的乙烯在第二反应器中在所述第一组分的存在下聚合从而制备包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 、且熔体指数 (I_2) 为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的低分子量乙烯聚合物的第二组分；和 (5) 由此制备高密度聚乙烯组合物，所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 (I_2) 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$ ，并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测得的耐环境应力开裂性 (ESCR) (F_{50}) 为等于或大于 50 小时。

[0014] 根据本发明的封闭器件包含高密度聚乙烯组合物，所述高密度聚乙烯组合物包含：(a) 包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物的第一组分，(b) 包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 、且熔体指数 (I_2) 为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的低分子量乙烯聚合物的第二组分；其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 (I_2) 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$ ，并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测得的耐环境应力开裂性 (ESCR) (F_{50}) 为等于或大于 50 小时。

[0015] 根据本发明的制造封闭器件的方法包括以下步骤：(1) 提供高密度聚乙烯组合物，所述高密度聚乙烯组合物包含：(a) 包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物的第一组分，和 (b) 包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 、且熔体指数 (I_2) 为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的低分子量乙烯聚合物的第二组分；其中所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 (I_2) 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 、且流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比为 $2 \sim 3.2$ ，并且根据 ASTM D-1693、条件 B 在 50°C 并使用 10% 支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测得的耐

环境应力开裂性 (ESCR) (F_{50}) 为等于或大于 50 小时 ; (2) 压塑、吹塑、或注塑所述高密度聚乙烯组合物从而形成所述封闭器件。

具体实施方式

[0016] 本发明的高密度聚乙烯组合物包含第一组分、和第二组分。第一组分包含密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 、且熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的高分子量乙烯 α -烯烃共聚物。第二组分包含密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 、且熔体指数 (I_2) 为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的低分子量乙烯聚合物。所述高密度聚乙烯组合物的熔体指数 (I_2) 为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟、密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 。

[0017] 本文使用的术语“聚合物”是指均聚物、互聚物 (或共聚物)、或三元共聚物。本文使用的术语“聚合物”包括互聚物,例如,通过乙烯与一种或多种 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃的共聚合制备的那些。

[0018] 本文使用的术语“互聚物”是指通过至少两种不同类型的单体的聚合制备的聚合物。因此上位术语互聚物包括共聚物 (其通常用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物),以及由两种以上不同类型的单体制备的聚合物。

[0019] 本文使用的术语 (共) 聚合是指在任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体的存在下的乙烯的聚合。

[0020] 第一组分包含聚合物 ;例如,聚烯烃。第一组分优选地包含乙烯聚合物 ;例如,第一组分包含高分子量乙烯 α -烯烃共聚物。第一组分基本上不含任何长链支化。本文所使用的基本上不含任何长链支化是指优选地以低于约 0.1 个长链支链 /1000 个总碳数,且更优选低于约 0.01 个长链支链 /1000 个总碳数被取代的乙烯聚合物。长链支链的存在典型地根据本领域已知的方法确定,如与低角度激光散射检测仪偶联的凝胶渗透色谱法 (GPC-LALLS) 和与差示粘度计检测仪偶联的凝胶渗透色谱法 (GPC-DV)。第一组分的密度为 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 。 $0.927 \sim 0.938\text{g/cm}^3$ 的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中 ;例如,第一组分的密度为 $0.929 \sim 0.936\text{g/cm}^3$,或者在另一种实施方式中,第一组分的密度为 $0.930 \sim 0.935\text{g/cm}^3$ 。第一组分的熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟。 $4 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中 ;例如,第一组分的熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 9\text{g}/10$ 分钟,或者在另一种实施方式中,第一组分的熔体流动速率 (I_{21}) 为 $4 \sim 5\text{g}/10$ 分钟。第一组分的分子量为 $150,000 \sim 375,000$ 。 $150,000 \sim 375,000$ 的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中 ;例如,第一组分的分子量为 $175,000 \sim 375,000$;或在另一实施方式中,第一组分的分子量为 $200,000 \sim 375,000$ 。第一组分包含基于第一组分的重量的约低于 10 重量%的得自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元。低于 10 重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中。第一组分可包含基于第一组分的重量的至少约 90 重量%的得自乙烯的单元。高于 90 重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中 ;例如,第一组分包含基于第一组分的重量的至少 95 重量%的得自乙烯的单元。

[0021] α -烯烃共聚单体典型地具有不多于 20 个碳原子。例如, α -烯烃共聚单体可优选地具有 $3 \sim 10$ 个碳原子,并且更优选 $3 \sim 8$ 个碳原子。示例的 α -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、和 4-甲基-1-戊

烯。 α -烯烃共聚单体优选地选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、和1-辛烯,并且更优选地选自1-己烯和1-辛烯。

[0022] 第二组分包含聚合物;例如,聚烯烃。第二组分可例如包含乙烯聚合物。第二组分可例如包含低分子量乙烯均聚物。乙烯均聚物可含有痕量的杂质共聚单体,例如, α -烯烃共聚单体。本文所使用的术语乙烯均聚物是指含有至少99重量%的乙烯单元的乙烯聚合物。第二组分优选地基本上不含任何长链支化。本文所使用的基本上不含任何长链支化是指优选地以低于约0.1个长链支链/1000个总碳数,且更优选低于约0.01个长链支链/1000个总碳数被取代的乙烯聚合物。如上所述,长链支链的存在典型地根据本领域已知的方法确定。第二组分的密度为 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 。 $0.960 \sim 0.975\text{g/cm}^3$ 的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,第二组分的密度为 $0.960 \sim 0.973\text{g/cm}^3$ 。第二组分的熔体指数(I_2)为 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟。 $100 \sim 1200\text{g}/10$ 分钟的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,第二组分的熔体指数(I_2)可为 $100 \sim 1100\text{g}/10$ 分钟;或在另一实施方式中,第二组分的熔体指数(I_2)为 $200 \sim 1000\text{g}/10$ 分钟。第二组分的分子量为 $12,000 \sim 40,000$ 。 $12,000 \sim 40,000$ 的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,第二组分的分子量为 $15,000 \sim 40,000$;或在另一实施方式中,第二组分的分子量为 $20,000 \sim 40,000$ 。第二组分包含基于第二组分的重量的低于1.00重量%的得自一种或多种 α -烯烃共聚物的单元。低于1.00重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,第二组分可包含0.0001~1.00重量%的得自一种或多种 α -烯烃共聚物的单元;在另一种实施方式中,第二组分可包含0.001~1.00重量%的得自一种或多种 α -烯烃共聚物的单元。第二组分包含基于第二组分的重量的至少约99重量%的乙烯。99~100重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,第二组分包含基于第二组分的重量的99.5~100重量%的得自乙烯的单元。

[0023] 高密度聚乙烯组合物的密度为 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 。 $0.950 \sim 0.960\text{g/cm}^3$ 的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中。高密度聚乙烯组合物的熔体指数(I_2)为 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟。 $2 \sim 10\text{g}/10$ 分钟的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,高密度聚乙烯组合物的熔体指数(I_2)为 $2 \sim 8\text{g}/10$ 分钟;或在另一实施方式中,高密度聚乙烯组合物的熔体指数(I_2)为 $2 \sim 5\text{g}/10$ 分钟。高密度聚乙烯组合物基本上不含任何长链支化。本文所使用的基本上不含任何长链支化是指优选地以低于约0.1个长链支链/1000个总碳数,且更优选低于约0.01个长链支链/1000个总碳数被取代的聚乙烯组合物。如上所述,长链支链的存在典型地根据本领域已知的方法确定。高密度聚乙烯组合物的分子量分布为 $6 \sim 25$ 。 $6 \sim 25$ 的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,高密度聚乙烯组合物的分子量分布为 $7 \sim 20$;或在另一实施方式中,高密度聚乙烯组合物的分子量分布为 $7 \sim 17$ 。本文所使用的术语分子量分布或“MWD”是指下文进一步详细说明的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比,即(M_w/M_n)。高密度聚乙烯组合物的根据ASTM D-1693、条件B在 50°C 并使用10%支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测得的耐环境应力开裂性(F_{50})为至少50小时;或在另一实施方式中,根据ASTM D-1693、条件B在 50°C 并使用10%支化辛基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测得的为至少200小时;或在另一实施方式中,根据ASTM D-1693、条件B在 50°C 并使用10%支化辛

基苯氧基聚(亚乙基氧基)乙醇测得的为至少 250 小时。

[0024] 高密度聚乙烯组合物的流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比可为 2.0 ~ 3.2。2 ~ 3.2 的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中。例如,高密度聚乙烯组合物的流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比可为 2.0 ~ 3.1;或在另一实施方式中,高密度聚乙烯组合物的流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比可为 2.0 ~ 3.0;或在另一实施方式中,高密度聚乙烯组合物的流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比可为 2.1 ~ 3.2;或在另一实施方式中,高密度聚乙烯组合物的流动方向收缩率与跨流动方向收缩率之比可为 2.2 ~ 3.2。

[0025] 高密度聚乙烯组合物可包含任意量的第一组分、第二组分、或它们的组合。高密度聚乙烯组合物包含基于第一和第二组分总重量的 40 ~ 60 重量%的第一组分。40 ~ 60 重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,高密度聚乙烯组合物包含基于第一和第二组分总重量的 45 ~ 55 重量%的第一组分。高密度聚乙烯组合物进一步包含基于第一和第二组分总重量的 40 ~ 60 重量%的第二组分。40 ~ 60 重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,高密度聚乙烯组合物进一步包含基于第一和第二组分总重量的 45 ~ 55 重量%的第二组分。

[0026] 高密度聚乙烯组合物可进一步包括另外的组分如其它聚合物和/或添加剂。所述添加剂包括但不限于抗静电剂、增色剂、染料、润滑剂、填料、颜料、第一抗氧化剂、第二抗氧化剂、加工助剂、UV 稳定剂、成核剂、和它们的组合。高密度聚乙烯组合物包含基于高密度聚乙烯组合物的重量的约低于 10%组合重量的一种或多种添加剂。约低于 10 重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,高密度聚乙烯组合物包含基于高密度聚乙烯组合物的重量的约低于 5%总重量的一种或多种添加剂;或在另一实施方式中,高密度聚乙烯组合物包含基于高密度聚乙烯组合物的重量的约低于 1%总重量的一种或多种添加剂;或在再一种实施方式中,高密度聚乙烯组合物可包含基于高密度聚乙烯组合物的重量的约低于 0.5%总重量的一种或多种添加剂。抗氧化剂如 IRGAFOS 168 和 IRGANOX 1010 常用于保护聚合物不受热和/或氧化性降解破坏。IRGANOX 1010 为四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸盐)),其可购自 Ciba Geigy Inc。IRGAFOS168 为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸盐,其可购自 Ciba Geigy Inc。

[0027] 本发明的高密度聚乙烯组合物可进一步与其它聚合物共混。所述其它聚合物对本领域技术人员来说是通常已知的。包含本发明的高密度聚乙烯组合物的共混物由任意的常规方法形成。例如,所选择的聚合物用单螺杆或双螺杆挤出机或混合机熔融共混,所述挤出机或混合机例如,Kobe LCM 或 KCM 混合机、Banbury 混合机、Haake 混合机、Brabender 内部混合机。

[0028] 总的来说,含有本发明的高密度聚乙烯组合物的共混物包含基于该共混物的总重量的至少 40 重量%的本发明的高密度聚乙烯组合物。在至少 40 重量%的所有单独值和子范围都包含在本申请中并公开于本申请中;例如,共混物包含基于该共混物的总重量的至少 50 重量%的本发明的高密度聚乙烯组合物;或在另一实施方式中,共混物包含基于该共混物的总重量的至少 60 重量%的本发明的高密度聚乙烯组合物;或在另一实施方式中,共混物包含基于该共混物的总重量的至少 70 重量%的本发明的高密度聚乙烯组合物;或在另一实施方式中,共混物包含基于该共混物的总重量的至少 80 重量%的本发明的高密度

聚乙烯组合物 ;或在另一实施方式中,共混物包含基于该共混物的总重量的至少 90 重量%的本发明的高密度聚乙烯组合物 ;或在另一实施方式中,共混物包含基于该共混物的总重量的至少 95 重量%的本发明的高密度聚乙烯组合物 ;或在另一实施方式中,共混物包含基于该共混物的总重量的至少 99 重量%的本发明的高密度聚乙烯组合物。

[0029] 不同的聚合反应和催化剂体系可用于制备本发明的高密度聚乙烯组合物。用于制备高密度聚乙烯组合物的典型的过渡金属催化剂体系为基于镁 / 钛的催化剂体系,例如 U. S. 4, 302, 565 中所述的催化剂体系 ;基于钒的催化剂体系,如 U. S. 4, 508, 842、U. S. 5, 332, 793、U. S. 5, 342, 907、和 U. S. 5, 410, 003 中所述的那些 ;和茂金属催化剂体系,如 U. S. 4, 937, 299、U. S. 5, 317, 036、和 U. S. 5, 527, 752 中所述的那些。利用在二氧化硅 - 氧化铝载体上的钼氧化物的催化剂体系也是可用的。制备本发明的高密度聚乙烯组合物的组分的优选催化剂体系是齐格勒 - 纳塔催化剂体系和茂金属催化剂体系。

[0030] 在一些实施方式中,在制备高密度聚乙烯组合物的方法中优选使用的催化剂是镁 / 钛型。尤其是,对于气相聚合,该催化剂由在电子给体溶剂中包含镁和钛氯化物的前体制备。该溶液通常沉积在多孔催化剂载体上,或加入填料,所述填料在接下来的喷雾干燥中为颗粒提供额外的机械强度。来自任意载体方法的固体颗粒通常在制备高粘度混合物的稀释剂中浆化,然后用作催化剂前体。示例的催化剂类型描述于 U. S. 6, 187, 866 和 U. S. 5, 290, 745 中,以上两篇专利的全部内容在此通过引用纳入本申请。沉积 / 结晶化催化剂体系,如 U. S. 6, 511, 935 和 U. S. 6, 248, 831 中所述的那些,以上两篇专利的全部内容在此通过引用纳入本申请。这样的催化剂可进一步用一种前体活化剂改性。所述进一步的改性在美国专利申请 US2006/0287445A1 中有述。

[0031] 优选地,催化剂前体具有通式 $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$, 其中 R 为具有 1 ~ 14 个碳原子的脂族或芳族烷基或 COR' , 其中 R' 为具有 1 ~ 14 个碳原子的脂族或芳族烷基 ;各 OR 基团相同或不同 ;X 独立地为氯、溴或碘 ;ED 为电子给体 ;d 为 0.5 ~ 56 ;e 为 0、1 或 2 ;f 为 2 ~ 116 ;和 g 为 > 2 且最大为 $1.5*d+3$ 。其由钛化合物、镁化合物、和电子给体制备。

[0032] 电子给体为有机路易斯碱,在 $0^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 的温度为液体,镁和钛化合物可溶于其中。电子给体化合物有时也称为路易斯碱。电子给体可以为脂族或芳族羧酸的烷基酯、脂族酮、脂族胺、脂族醇、烷基或环烷基醚、或它们的混合物,各电子给体具有 2 ~ 20 个碳原子。在这些电子给体中,优选的是具有 2 ~ 20 个碳原子的烷基和环烷基醚 ;具有 3 ~ 20 个碳原子的二烷基、二芳基、和烷基芳基酮 ;以及具有 2 ~ 20 个碳原子的烷基和芳基羧酸的烷基、烷氧基、和烷基烷氧基酯。最优选的电子给体为四氢呋喃。合适的电子给体的其它实例有甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基醚、二噁烷、二正丙基醚、二丁基醚、乙醇、1- 丁醇、甲酸乙酯、乙酸甲酯、茴香酸乙酯、碳酸乙烯酯、四氢吡喃、和丙酸乙酯。

[0033] 虽然大幅过量的电子给体在刚开始可用于提供钛化合物和电子给体的反应产物,但最终的催化剂前体含有每摩尔钛化合物大约 1 ~ 大约 20 摩尔电子给体,和优选地每摩尔钛化合物大约 1 ~ 大约 10 摩尔电子给体。

[0034] 由于催化剂将起到用于聚合物生长的模板的作用,因此必须使催化剂前体转化为固体。还必须使得到的固体具有适当的粒度和形状以制备具有较窄的粒度分布、少量细颗粒和良好的流化特性的聚合物颗粒。虽然这样的路易斯碱、镁和钛化合物的溶液可浸渍到多孔载体中并干燥形成固体催化剂 ;但优选使溶液通过喷雾干燥转化成固体催化剂。由此

各所述方法形成“担载的催化剂前体”。

[0035] 然后将喷雾干燥的催化剂优先置于矿物油淤浆中。烃淤浆稀释剂的粘度足够低,使得该淤浆可以方便地通过预活化装置泵送,并最终进入聚合反应器。催化剂使用淤浆催化剂供料器供料。螺杆泵 (progressive cavity pump) 如莫伊诺泵典型地用于商业反应体系,而双活塞注射泵典型地用于中试规模的反应体系,其中催化剂流速低于或等于 $10\text{cm}^3/\text{小时}$ ($2.78\times 10^{-9}\text{m}^3/\text{s}$) 淤浆。

[0036] 助催化剂或活化剂也供料到反应器中以进行聚合。需要通过另外的助催化剂进行完全活化以实现完全活性。完全活化通常在聚合反应器中进行,但也可使用 EP 1, 200, 483 中教导的技术。

[0037] 常用的助催化剂 (其为还原剂) 由铝化合物构成,但锂、钠和钾的化合物,碱土金属,以及除铝外的其它土金属的化合物也是可行的。所述化合物通常为氢化物、有机金属或卤化物化合物。丁基锂和二丁基镁是除铝化合物外的其它可用化合物的实例。

[0038] 通常与任意的基于钛的催化剂前体一起使用的活化剂化合物可以具有式 $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$, 其中各 X 独立地为氯、溴、碘、或 OR' ; 各 R 和 R' 独立地为具有 1 ~ 14 个碳原子的饱和脂族烷基; b 为 0 ~ 1.5; c 为 0 或 1; 且 $a+b+c=3$ 。优选的活化剂包括烷基铝的单-和二氯化物,其中各烷基具有 1 ~ 6 个碳原子,和三烷基铝。实例为氯化二乙基铝和三正己基铝。每摩尔电子给体使用 0.10 ~ 10 摩尔、和优选 0.15 ~ 2.5 摩尔的活化剂。活化剂与钛的摩尔比为 1 : 1 ~ 10 : 1, 并且优选地为 2 : 1 ~ 5 : 1。

[0039] 烷基铝助催化剂可以由式 R_3Al 或 R_2AlX 表示,其中各 R 独立地为烷基、环烷基、芳基、或氢;至少一个 R 为烷基;并且两个或三个 R 基可以连接形成杂环结构。各 R 为烷基,可以具有 1 ~ 20 个碳原子,并优选地具有 1 ~ 10 个碳原子。X 为卤素,优选为氯、溴、或碘。烷基铝化合物的实例如下:三异丁基铝、三正己基铝、二异丁基氢化铝、二己基氢化铝、二异丁基己基铝、异丁基二己基铝、三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三辛基铝、三癸基铝、三(十二烷基)铝、三苄基铝、三苯基铝、三萘基铝、三甲苯基铝、二丁基氯化铝、二乙基氯化铝、和乙基倍半氯化铝。助催化剂化合物还可以用作活化剂和改性剂。

[0040] 活化剂可以在聚合之前和 / 或期间加入前体。在一种工序中,前体在聚合前被完全活化。在另一种工序中,前体在聚合前被部分活化,并且活化在反应器中完成。当改性剂代替活化剂使用时,改性剂通常溶于有机溶剂如异戊烷中,并且在使用载体时,在浸渍钛化合物或络合物后将改性剂浸渍到载体中,之后将带载体的催化剂前体干燥。或者,将改性剂溶液本身直接加入到反应器中。改性剂与作为助催化剂的活化剂在化学结构和功能上类似。关于变体,参见例如 U. S. 5, 106, 926, 该专利在此通过引用纳入本申请。助催化剂优选单独地以纯净的形式 (neat) 或作为惰性溶剂如异戊烷中的溶液在启动乙烯流的同时加入到聚合反应器中。

[0041] 在使用载体的那些实施方式中,前体担载在无机氧化物载体上,所述无机氧化物载体如二氧化硅、磷酸铝、氧化铝、二氧化硅 / 氧化铝混合物、已用有机铝化合物如三乙基铝改性的二氧化硅、以及用二乙基锌改性的二氧化硅。在一些实施方式中,二氧化硅为优选的载体。典型的载体为对聚合基本呈惰性的固体、微粒状的多孔材料。其用作干粉末,平均粒度为 10 ~ 250 μm , 优选为 30 ~ 100 μm ; 表面积为至少 $200\text{m}^2/\text{g}$, 优选为至少 $250\text{m}^2/\text{g}$; 且孔径为至少 $100\times 10^{-10}\text{m}$, 优选为至少 $200\times 10^{-10}\text{m}$ 。通常,使用的载体量为提供 0.1 ~ 1.0 毫

摩钛每克载体和优选 0.4 ~ 0.9 毫摩钛每克载体的量。将上述催化剂前体浸渍到二氧化硅载体中可以通过将该前体和硅胶在电子给体溶剂或其它溶剂中混合然后在减压下除去溶剂来完成。当不需要载体时,催化剂前体可以以液体形式使用。

[0042] 在另一种实施方式中,茂金属催化剂,单位点催化剂和几何限定催化剂可用于实施本发明。通常,茂金属催化剂化合物包括半夹心和完全夹心化合物,其具有一个或多个 π -键合的配体,包括环戊二烯基型结构或其它类似的官能结构如戊二烯、环辛四烯基(cyclooctatetraenyl)和酰亚胺。典型的化合物通常描述为含有与选自元素周期表 3 ~ 8 族、优选地 4、5 或 6 族的或选自元素周期表镧系和锕系的过渡族金属组合的、能够以 π 键键合到过渡金属原子上的一个或多个,通常为得自环戊二烯基的配体或基团。

[0043] 示例的茂金属型催化剂化合物描述在例如美国专利 4,530,914;4,871,705;4,937,299;5,017,714;5,055,438;5,096,867;5,120,867;5,124,418;5,198,401;5,210,352;5,229,478;5,264,405;5,278,264;5,278,119;5,304,614;5,324,800;5,347,025;5,350,723;5,384,299;5,391,790;5,391,789;5,399,636;5,408,017;5,491,207;5,455,366;5,534,473;5,539,124;5,554,775;5,621,126;5,684,098;5,693,730;5,698,634;5,710,297;5,712,354;5,714,427;5,714,555;5,728,641;5,728,839;5,753,577;5,767,209;5,770,753 和 5,770,664;欧洲公布 EP-A-0 591 756;EP-A-0 520 732;EP-A-0 420 436;EP-A-0 485 822;EP-A-0 485 823;EP-A-0 743 324;EP-A-0 518 092;和 PCT 公布 WO 91/04257;WO 92/00333;WO 93/08221;WO 93/08199;WO 94/01471;WO 96/20233;WO 97/15582;WO 97/19959;WO 97/46567;WO 98/01455;WO 98/06759 和 WO 98/011144 中。所有这些文献在此通过引用将它们的全部内容纳入本申请。

[0044] 本发明中使用的合适的催化剂优选包括几何限定催化剂,如美国专利 5,272,236 和 5,278,272 中所公开的,以上两篇专利的全部内容在此通过引用纳入本申请。

[0045] 美国专利 5,026,798 中教导的单环戊二烯基过渡金属烯烃聚合催化剂也适合作为本发明的催化剂,该专利的全部内容在此通过引用纳入本申请。

[0046] 前述催化剂可进一步描述为包含金属配位络合物,其包含元素周期表 3-10 族或镧系的金属,和被诱导限定的基团取代的离域 π -键合基团。这样的络合物在金属原子周围具有限定的几何空间。该催化剂进一步包含活化助催化剂。

[0047] 任何常规的乙烯均聚或(共)聚合反应都可用于制备本发明的高密度聚乙烯组合物。所述常规的乙烯均聚或(共)聚合反应包括但不限于气相聚合、淤浆相聚合、液相聚合、和它们的组合,它们使用常规反应器,例如,气相反应器、环管反应器、搅拌釜反应器、和串联的、或串联和并联的间歇反应器。本发明的聚合体系为双序列聚合体系或多序列聚合体系。双序列聚合体系的实例包括但不限于气相聚合/气相聚合;气相聚合/液相聚合;液相聚合/气相聚合;液相聚合/液相聚合;淤浆相聚合/淤浆相聚合;液相聚合/淤浆相聚合;淤浆相聚合/液相聚合;淤浆相聚合/气相聚合;和气相聚合/淤浆相聚合。多序列聚合体系包括至少三种聚合反应。上述催化剂体系也可作为常规催化剂体系。本发明的高密度聚乙烯组合物优选地通过双气相聚合工艺例如气相聚合/气相聚合制备;但是,本发明不限于此,并且可采用任意的上述组合。

[0048] 在制备中,可使用如上所述串联连接的双序列聚合体系。第一组分即高分子量乙烯聚合物可以在双序列聚合体系中的第一阶段中制备,并且第二组分即低分子量乙烯聚合

物可以在双序列聚合体系的第二阶段中制备。或者,第二组分即低分子量乙烯聚合物可以在双序列聚合体系中的第一阶段中制备,并且第一组分即高分子量乙烯聚合物可以在双序列聚合体系的第二阶段中制备。

[0049] 为了本公开的目的,其中的条件适于制备第一组分的反应器被称为第一反应器。或者,其中的条件适于制备第二组分的反应器被称为第二反应器。

[0050] 在制备中,将包括助催化剂的催化剂体系、乙烯、一种或多种 α -烯烃共聚单体、氢、和任选的惰性气体和/或液体例如 N_2 、异戊烷、和己烷连续供入与第二反应器串联连接的第一反应器;然后将第一组分/活性催化剂混合物从第一反应器例如分批地连续输送到第二反应器。将乙烯、氢、助催化剂、和任选的惰性气体和/或液体例如 N_2 、异戊烷、己烷连续地供入第二反应器,并且将最终产物即本发明的高密度聚乙烯组合物例如分批地连续从第二反应器取出。优选模式是从第一反应器取出分批量的第一组分,并利用由循环气体压缩系统产生的压差将它们输送到第二反应器。然后将本发明的高密度聚乙烯组合物输送到惰性气氛条件下的吹扫罐。接着,除去残余的烃,并在本发明的高密度聚乙烯组合物暴露于氧之前引入水分以减少任何残余铝烷基和任何残余催化剂。然后,将本发明的高密度聚乙烯组合物输送到挤出机造粒。这样的造粒技术是通常已知的。本发明的高密度聚乙烯组合物可进一步熔融过筛。在挤出机中进行熔融加工之后,使熔融组合物通过一个或多个活性筛网(多于一个时串联定位),其中每个活性筛网的微米保留尺寸(micron retention size)在 $5 \sim 100 \text{ lb/hr/in}^2$ ($1.0 \sim 20 \text{ kg/s/m}^2$) 的质量通量下为 $2 \sim 400$ ($2 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}$)、优选为 $2 \sim 300$ ($2 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ m}$)、并且最优选为 $2 \sim 70$ ($2 \sim 7 \times 10^{-6} \text{ m}$)。这种进一步的熔融过筛在美国专利 6,485,662 中披露,该专利在此以其披露熔融过筛的程度通过引用纳入本申请。

[0051] 在另一制备方式中,可使用如上所述的串联和并联连接的多序列聚合体系。在本发明的一种实施方式中,将包括助催化剂的催化剂体系、乙烯、一种或多种 α -烯烃共聚单体、氢、和任选的惰性气体和/或液体例如 N_2 、异戊烷、和己烷连续供入与第二反应器连接的第一反应器,其中第二反应器与第三反应器串联连接;然后将第一组分/活性催化剂混合物从第一反应器例如分批地连续输送到第二反应器,然后到第三反应器。将乙烯、氢、助催化剂、和任选的惰性气体和/或液体例如 N_2 、异戊烷、和己烷连续地供入第二和第三反应器,并且将最终产物即高密度聚乙烯组合物例如分批地从第三反应器连续取出。优选模式是,利用由循环气体压缩系统产生的压差从第一反应器取出分批量的第一组分,并将它们输送到第二反应器,然后分批从第二反应器取出并将它们输送到串联的第三反应器。或者,第一反应器可供料到并联的第二反应器和反应器中,并且来自第一反应器的产物可输送到第二或第三反应器。然后将高密度聚乙烯组合物输送到惰性气氛条件下的吹扫罐。接着,除去残余的烃,并在聚合物即本发明的高密度聚乙烯组合物暴露于氧之前引入水分以还原任何残余铝烷基和任何残余催化剂。然后,将本发明的高密度聚乙烯组合物输送到挤出机造粒。这样的造粒技术是通常已知的。本发明的高密度聚乙烯组合物可进一步熔融过筛。在挤出机中进行熔融加工之后,使熔融组合物通过一个或多个活性筛网(多于一个时串联设置),其中每个活性筛网的微米保留尺寸在 $5 \sim 100 \text{ lb/hr/in}^2$ ($1.0 \sim 20 \text{ kg/s/m}^2$) 的质量通量下为 $2 \sim 400$ ($2 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ m}$)、优选为 $2 \sim 300$ ($2 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ m}$)、并且最优选为 $2 \sim 70$ ($2 \sim 7 \times 10^{-6} \text{ m}$)。这种进一步的熔融过筛在美国专利 6,485,662 中披露,该专利在此以其披露熔融过筛的程度通过引用纳入本申请。

[0052] 在再一种制备中,本发明的高密度聚乙烯组合可由在两个以上的独立反应器(各使用相同或不同催化剂)中制备的聚合物进行反应后共混来制备。

[0053] 在应用中,本发明的高密度聚乙烯组合可用于制造成型制品。所述制品可包括但不限于封闭器件,如瓶盖、线缆包衣、导管、或注射吹塑模制品。不同方法可用于制造以下制品,如瓶盖、线缆包衣、导管、或注射吹塑模制品,例如,注射吹塑模制的瓶子。合适的转化技术包括但不限于线涂、管道挤出、吹塑、共挤出吹塑、注塑、注射吹塑、注射拉坯吹塑、压塑、挤出、拉挤成型、和压延。这些技术是已知的。优选的转化技术包括线涂、管道挤出、注射吹塑、压塑、和注塑。

[0054] 在压塑工艺中,两件式模具提供具有期望的模制品形状的腔。加热该模具,并将适量的本发明的高密度聚乙烯组合(优选为熔融形式)加载到该模具的下半部分。将模具的两部分在压力下连接到一起。从而,通过加热软化的本发明的高密度聚乙烯组合焊接成具有腔形状连续块体。该连续块体在模具中在压力下通过冷冻而硬化,从而形成压塑制品,例如,瓶盖。压塑的盖子可包括从基体周边轴向延伸的裙边,并且可进一步包括用于将盖子固定到容器的内螺纹。

[0055] 在注塑工艺中,本发明的高密度聚乙烯组合通过加料斗供入挤出机。挤出机输送、加热、熔化、和加压本发明的高密度聚乙烯组合以形成熔融物流。迫使熔融物流通过喷嘴离开挤出机进入在压力下保持封闭的相对冷的模具中从而填充该模具。熔体冷却和硬化直至完全成型。然后打开模具并取出模制品,例如,瓶盖。注塑的盖子可包括从基体周边轴向延伸的裙边,并且可进一步包括用于将盖子固定到容器的内螺纹。

[0056] 在吹塑工艺例如注射吹塑中,使本发明的高密度聚乙烯组合熔融,然后通过注塑将其形成为管或型坯。将管或型坯的末端封闭,保留吹塑空气可以进入的区域。使密封的管或型坯在模具内膨胀从而具有模具的形状。将模制品例如瓶子冷却,然后从模具排出。如需要,再将模制品修剪。

[0057] 包含本发明的高密度聚乙烯组合的封闭器件如瓶盖显示出改进的收缩性质,同时保持令人满意的耐环境应力开裂性。所述瓶盖适合承受碳酸饮料的压力。所述瓶盖进一步有助于瓶子的封闭和密封,即由机器提供的将盖子旋拧到瓶子上的最佳扭矩,或由人提供的拧开盖子的最佳扭矩。

[0058] 实施例

[0059] 应理解,本发明可在缺少没有具体披露的任何组分的情况下实施。提供以下实施例以进一步展示本发明而不是解释为限制。

[0060] 本发明的实施例 1-4

[0061] 本发明的实施例 1-4 根据以下工序制备:提供双序列聚合体系例如,串联运行的第一气相反应器和第二气相反应器。将乙烯、一种或多种 α -烯烃共聚单体、氢、在矿物油中浆化的催化剂例如齐格勒-纳塔催化剂、 N_2 和异戊烷连续供入第一反应器。接着,将助催化剂例如三乙基铝 (TEAL) 连续供入第一反应器以使催化剂活化。在 1-己烯存在下的乙烯的第一聚合反应在第一反应器中在下表 I 中所示的条件下反应从而制备第一组分-催化剂复合物。将第一组分-催化剂复合物连续输送到第二反应器。将另外的乙烯、氢、助催化剂例如 TEAL、 N_2 、异戊烷连续供入第二反应器。没有另外的催化剂加入第二反应器。乙烯的第二聚合反应在第二反应器中在下表 I 中所示的条件下反应从而制备第一组分-催化剂-第

二组分复合物。将第一组分-催化剂-第二组分复合物分批地从第二反应器取出进入产物室,在产物室对其进行吹扫以除去残余烃,然后输送到 fiberpak 罐中。用湿氮气连续吹扫 fiberpak 罐。将聚合物即本发明的高密度聚乙烯组合物在混合机/造粒机中进一步加工。将表 III 中所示的另外的添加剂加入聚合物即本发明的高密度聚乙烯组合物中。聚合物即本发明的高密度聚乙烯组合物在混合机中熔融,并将添加剂分散在作为基体的聚合物即本发明的高密度聚乙烯组合物中。本发明的高密度聚乙烯组合物通过成型板挤出、造粒、和冷却。本发明的实施例 1-4 的树脂样品由粒料测试它们的性质,或根据 ASTM D-4703-00 形成测试板然后测试它们的性质。所述性质示于表 I 和 II 中。测试收缩性质并将其示于表 VI。

[0062] 比较例 A-E

[0063] 比较例 A 为以商品名 B4020N1331 聚乙烯共聚物购自 INEOS Olefinsand Polymers 的聚乙烯共聚物(密度为 0.953g/cc,且熔体指数 I_2 为 1.9g/10 分钟)。比较例 B 为聚乙烯共聚物(密度为 0.954g/cc,且熔体指数 I_2 为 1.5g/10 分钟)。比较例 C 为聚乙烯共聚物(密度为 0.955g/cc,且熔体指数 I_2 为 1.5g/10 分钟)。比较例 D 为以商品名 Borstar[®] MB6561 购自丹麦的 Borealis AIS 的聚乙烯共聚物(密度 of 0.955g/cc,且熔体指数 I_2 为 1.6g/10 分钟)。比较例 E 为聚乙烯共聚物(密度为 0.956g/cc,且熔体指数 I_2 为 1.35g/10 分钟)。比较例 A-E 的树脂样品由粒料测试它们的性质,或根据 ASTM D-4703-00 形成测试板然后测试它们的性质。对比较例 A-E 的树脂样品和由其制备的板测试它们的性质。所述性质示于表 IV 中。对比较例 A-E 测试它们的收缩性质并报告于表 V 中。

[0064] 测试方法

[0065] 除非另有说明,这里报告的数值是根据以下测试方法确定的。

[0066] 密度(g/cm³)根据 ASTM-D 792-03、方法 B 在异丙醇中测量。试样在模制 1 小时内,并且试样在异丙醇浴中在 23℃ 调节 8 分钟以在测试前达到热平衡后测量。

[0067] 熔体指数(I_2)根据 ASTM D-1238-03 在 190℃ 在 2.16kg 的载荷下测量。

[0068] 熔体指数(I_{21})根据 ASTM D-1238-03 在 190℃ 在 21kg 的载荷下测量。

[0069] 乙烯基不饱和度根据 ASTM D-6248-98 测量。

[0070] 压缩模制板的制备:多次测试需要制备压缩模制板,试样从该压缩模制板模切或机械加工等。根据 ASTM D-4703-00 附件 A1 按照步骤 C 在约 190℃ 以 5 分钟的初始加热期和 15℃/min 的冷却速率来模制板。将该板在压机中以 15 摄氏度/分钟的冷却速率从 190℃ 冷却到 45℃。然后,将板进一步冷却直到“摸起来凉”。

[0071] 树脂刚性通过根据 ASTM D 790-99 方法 B 测量 5%应变和 0.5 英寸/分钟(13mm/min)的测试速度下的挠曲模量和 1%和 2%应变下的正割模量来表征。

[0072] 屈服拉伸强度和断裂伸长率根据 ASTM D-638-03 采用 IV 型试样在 2 英寸/分钟(50mm/分钟)下测量。

[0073] 耐环境应力开裂性(ESCR)(F_{50})根据 ASTM-D 1693-01、条件 B 测量。树脂对开裂引起的机械实效的耐受性在恒定应变条件下并在裂纹促进剂如肥皂、润湿剂等的存在下测量。在预制裂纹的试样上在保持在 50℃ 的 10 体积的 % Igepal CO-630(销售商 Rhone-Poulec, NJ)水溶液中进行测量。ESCR 值报告为 F_{50} ,即从概率图计算出的 50%的失效时间。

[0074] 共聚单体含量使用如 Randall, Rev. Macromol. Chem. Chys., C29 (2&3), pp. 285-297 和 U. S. 5, 292, 845 中所述的 ^{13}C NMR 测量, 所述文献在此以与所述测量相关的程度通过引用纳入本申请。样品通过以下方式制备: 将大约 3g 的四氯乙烷- d_2 / 邻二氯苯的 50/50 混合物 (其为在乙酰丙酮铬 (松弛剂) 中的 0.025M 溶液) 加入 10mm NMR 管中的 0.4g 样品中。通过将管及其内容物加热到 150°C 将样品溶解和匀化。使用 JEOL Eclipse 400MHz NMR 光谱仪对应于 100.6MHz 的 ^{13}C 共振频率收集数据。选择采集参数以确保在缓冲剂的存在下的量化 ^{13}C 数据采集。使用门控 ^1H 去偶、4000 个瞬态 (transient)/ 数据文件、4.7 秒缓冲松弛延迟和 1.3 秒的采集时间、24, 200Hz 的谱宽和 64K 数据点的文件大小获取数据, 其中探针加热到 130°C。将波谱与 30ppm 的亚甲基峰相关联。结果根据 ASTM 方法 D5017-91 计算。

[0075] 凝胶渗透色谱法

[0076] 聚合物分子量通过高温凝胶渗透色谱法表征。色谱系统由配备有来自 Polymer Char (Valencia, Spain) 的红外检测仪 (IR4) 的 Waters (Milford, MA) 的 150°C 高温色谱仪组成。

[0077] 使用 Viscotek TriSEC 软件第 3 版和 4- 通道 Viscotek Data Manager DM400 进行数据收集。载体溶剂为 1,2,4- 三氯苯 (TCB)。该系统配备有 Polymer Laboratories 的在线溶剂脱气设备。圆盘室和柱室在 150°C 操作。柱为四个 Polymer Laboratories Mixed-A 30cm、20 微米柱。参比聚合物溶液和本发明的实施例样品在 TCB 中制备。样品溶液在 0.1 克聚合物在 50ml 溶剂的浓度下制备。色谱溶剂 (TCB) 和样品制备溶剂 (TCB) 包含 200ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT)。两种溶剂源都用氮气吹扫。将聚乙烯样品在 160°C 温和搅拌 4 小时。注射体积为 200 μl , 且流速为 1.0ml/ 分钟。

[0078] 优选的柱设定为 20 微米粒度和“混合的”多孔性凝胶以充分分离对权利要求中所述的来说适当的最高分子量级分。

[0079] GPC 柱设定的校正用 21 种窄分子量分布聚苯乙烯标准进行。该标准的分子量范围在 580 ~ 8, 400, 000g/mol, 并以 6 种“鸡尾酒”混合物布置, 其中各分子量之间相差至少一个数量级。

[0080] 聚苯乙烯标准峰值分子量使用以下等式 (如 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 中所述) 换算成聚乙烯分子量:

$$[0081] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B (1),$$

[0082] 其中 M 为分子量, A 具有 0.4316 的引用值, 和 B 等于 1.0。A 的可替代值在这里被称作“q”或“q 因子”, 其根据实验测定为大约 0.39。“q”的最佳估算值使用宽范围直链聚乙烯均聚物 ($M_w \sim 115, 000\text{g/mol}$, $M_w/M_n \sim 3.0$) 的预定重均分子量来确定。所述重均分子量以与 Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) 和 Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Page 113-136, Oxford, NY (1987)) 公布的一致的方式获得。激光检测仪的响应因子 K_{LS} 使用 NIST 1475 (52, 000g/mol) 重均分子量的标称值 (certificated value) 测定。获得可替代的“q 因子”的方法在以下更详细地说明。

[0083] 第一级多项式用于将由等式 1 获得的各聚乙烯等价校正点拟合到它们的实测洗脱体积。获得实际的多项式拟合从而为各聚苯乙烯标准将聚乙烯等价分子量的对数与实测洗脱体积 (以及相关的幂) 相关联。

[0084] 用二十烷（通过在 50 毫升 TCB 中将 0.04g 溶解 20 分钟并轻微搅拌而制备）进行 GPC 柱组的总平板计数（plate count）。平板计数和对称性以 200 毫升注射根据以下等式测量：

[0085] 平板计数 = $5.54 * (\text{峰最大值处的 RV} / (1/2 \text{ 高度处的峰宽度}))^2$ (2),

[0086] 其中 RV 是以毫升表示的保留体积, 并且峰宽度以毫升表示。

[0087] 对称性 = $(\text{在十分之一高度处的后部峰宽} - \text{峰最大值处的 RV}) / (\text{峰最大值处的 RV} - \text{在十分之一高度处的前部峰宽})$ (3),

[0088] 其中 RV 是以毫升表示的保留体积, 并且峰宽度以毫升表示。

[0089] 色谱体系（基于前述二十烷）的平板计数应大于 22,000, 并且对称性应为 1.00 ~ 1.12。

[0090] 使用 IR4 检测仪和窄标准校正的基于 GPC 结果的 Mn、Mw、和 Mz 计算由以下等式确定：

$$[0091] \quad \overline{Mn} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{PE,i}} \right)} \quad \overline{Mw} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})}{\sum_i IR_i} \quad (4), \quad (5),$$

$$[0092] \quad \overline{Mz} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})} \quad (6)$$

[0093] 其中 IR_i 和 $M_{PE,i}$ 是经 IR 基线校正的响应和 IR 响应的第 i 个切片的常规校正的聚乙烯分子量, 洗脱体积配对的数据组。等式 4、5、和 6 由 TCB 溶液中制备的聚合物计算。

[0094] 前述“q-因子”如下获得：调节“q”或等式 1 中的 A, 直到使用等式 5 和相应的保留体积多项式算出的 Mw 重均分子量与对于宽范围的直链聚乙烯均聚物 (115,000g/mol) 根据 Zimm 获得的 Mw 的独立确定的值相一致。

[0095] 为了随时间监控可能含有洗脱组分（由色谱改变引起）和流速组分（由泵改变引起）的偏差, 稍后的洗脱窄峰通常用作“流速标记峰”。因此, 流速标记基于溶解在 TCB 中制备的洗脱样品中的癸烷流速标记建立。该流动速率标记用于通过癸烷峰的对齐来线性校正所有样品的流速。

[0096] 流变学表征

[0097] 剪切粘度由动态机械振荡剪切测量获得, 其用 TA Instruments ARES 流变仪在 190°C 使用 25mm 平行板在 10% 的应变在惰性氮气气氛下进行。角频率间隔为 0.1 ~ 100 弧度/秒。通过该测量获得树脂的储能模量、损耗模量、 $\tan \delta$ 、和复数粘度。粘度比 (0.1rad/s 比 100rad/s) 通过在 0.1rad/s 角频率测得的复数粘度与 100rad/s 角频率下测得的复数粘度之比确定。

[0098] 收缩性质

[0099] 收缩性质根据 ISO 294-4 测量。使用具有 32mm 螺杆的 110 吨 Toyo 注塑机根据表 VII 中所列的条件制备尺寸为 60mm × 60mm × 2mm 的板。模制之后, 立即将 ISO 294-4 弓形

板的右侧板从浇口取出并在各方向上的中心处测量。然后将各板在室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 下存储,并在 24 和 48 小时测量尺寸。收缩率定义为测量时尺寸与原始模具尺寸的改变的百分比:

[0100] 48 小时收缩百分比 = (原始尺寸 - 48 小时尺寸) / 原始尺寸 * 100

[0101] 24 小时收缩百分比 = (原始尺寸 - 24 小时尺寸) / 原始尺寸 * 100

[0102] 0 小时收缩百分比 = (原始尺寸 - 0 小时尺寸) / 原始尺寸 * 100

[0103] 正的收缩率值表示部件尺寸低于模具尺寸。

[0104] MD 收缩率是在流动方向上在收缩板上测得的收缩率,TD 收缩率是在跨流动方向上测得的收缩率。机器方向 (MD) / 横向方向 (TD) 为流动方向上的百分比除以跨流动方向上的百分比。

[0105] 本发明可以其它形式实施而不会出离其主旨和基本属性,因此应参考所附权利要求而不是前述说明书来表示本发明的范围。

[0106] 表 I

[0107]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
共聚单体型	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯
催化剂	齐格勒-纳塔	齐格勒-纳塔	齐格勒-纳塔	齐格勒-纳塔
助催化剂	2.5 % TEAL	2.5 % TEAL	2.5 % TEAL	2.5 % TEAL
第一反应器类型	气相	气相	气相	气相
第二反应器类型	气相	气相	气相	气相
第一反应器温度($^\circ\text{C}$)	85	85	85	85
第二反应器温度($^\circ\text{C}$)	95	95	95	95
第一反应器压力(psi)	348	347	347	347
第二反应器压力(psi)	381	398	395	398
第一反应器 C_2 分压(psi)	36	34	27	31
第二反应器 C_2 分压(psi)	122	124	95	101
第一反应器 H_2/C_2 摩尔比	0.147	0.176	0.150	0.140
第二反应器 H_2/C_2 摩尔比	1.41	0.80	1.40	1.40
第一反应器 C_6/C_2 摩尔比	0.055	0.049	0.038	0.052
第二反应器 C_6/C_2 摩尔比	0.002	0.002	0.010	0.002
催化剂进料速率(cc/hr) (仅第一反应器)	3.2	5.2	5.7	5.4
第一反应器异戊烷 (摩%)	10	9.8	9.8	9.8
第二反应器异戊烷 (摩%)	0.27	0.26	0.36	0.31

[0108] 表 II

[0109]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
分流(第一反应器/第二反应器)	45.9/54.1	43.0/57.0	45.6 / 54.4	49.6 / 50.4
助催化剂进料速率(cc/hr) (第一反应器/第二反应器)	155 / 132	160 / 160	209 / 195	186 / 204
产率(lb/hr) (第一反应器/第二反应器)	29.0/ 50.5	26.9 / 61.6	27.6 / 55.0	28.0 / 49.6
床重(lbs) (第一反应器/第二反应器)	79.2/132.8	79.2/135.9	79.2 / 136.2	79.5 / 135.4
FBD (lb/ft ³) (第一反应器/第二反应器)	7.0 / 15.6	6.8 / 14.6	7.6 / 15.6	6.8 / 14.9
床体积(ft ³) (第一反应器/第二反应器)	12.2 / 12.3	12.6 / 12.5	11.2 / 12.1	12.4 / 12.5
停留时间(hr)(第一反应器/第二反应器)	12.2 / 3.2	12.6 / 3.2	11.2 / 3.2	12.4 / 3.2
STY (lb/hr/ft ³) (第一反应器/第二反应器)	2.4 / 4.1	2.1 / 4.9	2.5 / 4.5	2.3 / 4.0
熔体流动速率(I21) (第一组分) (~) (g/10 分钟)	5.78	8.58	5.47	5.68
密度(第一组分) (~) (g/cm ³)	0.9319	0.9342	0.9348	0.9319
残余 Ti(ppm)(第一组分/第二组分)	2.74/1.26	2.98/1.28	4.15/1.89	3.27/1.62
残余 Al(ppm)(第一组分/第二组分)	63.4/33.3	65.0 / 32.7	99.9 / 55.6	72.9/50.9
Al/Ti 摩尔残余 Ti (ppm) (第一组分 / 第二组分)	42/47	39/46	43/52	40 / 56
堆密度(lb/ft ³)残余 Ti(ppm)(第一组分 / 第二组分)	17.8/2.8	17.9/22.1	18.4/23.0	17.7/22.4

[0110] 表 II 续

[0111]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
H-D 聚乙烯组合物熔体指数 (I2) (2.16 g/10 分钟)	2.59	2.86	2.70	2.24
H-D 聚乙烯组合物熔体流动速率 (I21) (21 g/10 分钟)	120.9	89.6	108.7	97.3
H-D 聚乙烯组合物熔体流动比 (MI21/MI2)	47	31	40	43
H-D 聚乙烯组合物密度 (g/cm ³) ASTM 缓慢冷却	0.9545	0.9550	0.9536	0.9537
¹³ CNMR 己烯含量(重量%)	1.2	---	---	1.3
H-D 聚乙烯组合物(Mn)	12,700	14,300	11,600	11,000
H-D 聚乙烯组合物(Mw)	121,000	118,000	112,000	122,000
H-D 聚乙烯组合物(Mw/ Mn)	7.53	6.11	7.72	8.50

[0112] 表 II 续

[0113]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
在 10 ⁻² sec ⁻¹ 剪切速率的粘度 (Pa. s)	4, 700	4, 000	5, 200	5, 900

在 10^{+2}sec^{-1} 剪切速率的粘度 (Pa. s)	747	884	778	8.56
$10^{-2}/10^{+2}$ 比例	6.3	4.6	6.7	6.9
Tan δ @ 10^{-2}	18.5	36.1	15.7	16.1
Tan δ @ 10^{+2}	1.1	1.3	1.1	1.1
挠曲模量 (0.5in/min) (psi)	237,000	211,000	193,000	215,000
标准偏差 (+/-)	9,500	14,000	8,200	9,000
2%正割模量 (psi)	157,000	155,000	145,000	153,000
标准偏差 (+/-)	2,400	6,500	2,600	5,400
1%正割模量 (psi)	199,000	187,000	173,000	188,000
标准偏差 (+/-)	3,500	11,000	4,700	6,800

[0114] 表 II 续

[0115]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
拉伸性质				
拉伸强度(psi)	154,000	203,000	158,000	172,000
标准偏差(+/-)	33,000	63,000	24,000	65,000
断裂伸长率(%)	1,200	610	730	770
标准偏差(+/-)	227	211	222	38.6
屈服强度(psi)	3,990	4,160	4,040	3,960
标准偏差(+/-)	65	72	112	116
屈服伸长率(%)	9.58	7.62	9.06	9.12
标准偏差(+/-)	0.88	0.66	0.73	1.1
ESCR 测试数据				
50°C; 10% Igepal; 75 mil 板, 12 mil 狭缝(F50 小时)	189	68	287	737

[0116] 表 III

[0117]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
硬脂酸钙 (ppm)	600	600	600	600
Irganox 1010 (ppm)	500	500	500	500
Irgafos 168 总计 (ppm)	500	500	500	500

[0118] 表 IV

[0119]

比较例编号	比较例 A	比较例 B	比较例 C	比较例 D	比较例 E
熔体指数(I ₂)(2.16g/10 分钟)	2.22	1.49	1.49	1.6	1.35
熔体指数(I ₂₁)(21g/10 分钟)	67.9	86.5	98.3		
熔体流动比例(MI21/MI2)	31	58	66		65
密度(g/cm ³)	0.9535	0.9536	0.9549	0.9547	0.9564
¹³ CNMR 己烯含量(重量%)	---	---	1.1	---	---
¹³ CNMR 丁烯含量(重量%)	---	---	---	---	0.9
Mn	16,700	10,600	12,100	7,900	7,800
Mw	111,000	105,000	130,000	111,000	120,000
Mw/ Mn	6.66	9.95	10.75	14.09	15.3
在 10 ⁻² sec ⁻¹ 剪切速率的粘度(Pa.s)	4,900	9,600	18,400	9,700	12,500
在 10 ⁺² sec ⁻¹ 剪切速率的粘度(Pa.s)	1,080	1,070	910	940	910
10 ⁻² /10 ⁺² 比例	4.52	9.03	20.3	10.3	13.8
Tanδ@ 10 ⁻²	17.5	10.8	2.8	12.8	5.9
Tanδ@ 10 ⁺²	1.4	1.0	0.84	0.94	0.91
挠曲模量(0.5 in/min) (psi)	203,000	236,000	243,000	---	227,000
2%正割模量(psi)	132,000	147,000	163,000	---	160,000

[0120] 表 IV 续

[0121]

比较例编号	比较例 A	比较例 B	比较例 C	比较例 D	比较例 E
拉伸性质					
断裂伸长率 (%)	990	799	858	490	557
屈服强度(psi)	3,870	3,830	3,410	3,410	4,060
屈服伸长率(%)	---	13.3	6.3	4.21	7.74
ESCR 测试数据					
50 C 10 % Igepal 75 mil 板, 12 mil 狭缝(F50 小时)	35	335	310	394	> 400

[0122] 表 V

[0123]

收缩率		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
0 小时- MD	天然	2.28	2.43	2.90	3.02	3.28
0 小时- TD		0.97	0.90	0.64	0.69	0.5
48 小时- MD		2.80	3.15	3.63	3.71	3.83
48 小时- TD		1.16	0.95	0.92	0.98	0.85
48 小时 MD/TD		2.41	3.32	3.95	3.79	4.51
0 小时- MD	白色	2.96	2.98	3.25	3.29	3.3
0 小时- TD		0.73	0.64	0.53	0.59	0.44
48 小时- MD		3.28	3.48	3.89	3.88	3.82
48 小时- TD		1.06	0.78	0.67	0.77	0.62
48 小时 MD/TD		3.11	4.49	5.81	5.04	6.16
0 小时- MD		2.93	3.32	3.12	3.17	3.33

[0124]

0 小时- TD	蓝色	0.71	0.58	0.56	0.54	0.47
48 小时- MD		3.36	3.66	3.67	3.87	3.8
48 小时- TD		0.91	0.75	0.64	0.79	0.67
48 小时 MD/TD		3.71	4.88	5.73	4.91	5.67
0 小时- MD	橙色	3.17	3.39	3.34	3.44	3.49
0 小时- TD		0.43	0.45	0.45	0.47	0.42
48 小时- MD		3.57	3.76	4.12	3.94	4.06
48 小时- TD		0.64	0.56	0.81	0.60	0.69
48 小时 MD/TD		5.57	6.72	5.09	6.57	5.88

[0125] 表 VI

[0126]

收缩率		本发明 1	本发明 2	本发明 3	本发明 4
0 小时- MD	天然	2.61	2.56	2.65	2.77
0 小时- TD		0.97	1.03	0.97	0.75
48 小时- MD		3.24	3.04	3.13	3.32
48 小时- TD		1.34	1.37	1.25	1.14
48 小时 MD/TD		2.42	2.22	2.50	2.91
0 小时- MD	白色	2.80	2.79	2.83	2.99
0 小时- TD		0.58	0.75	0.77	0.64
48 小时- MD		3.38	3.18	3.18	3.41
48 小时- TD		0.93	1.17	1.08	0.87
48 小时 MD/TD		3.63	2.72	2.94	3.92
0 小时- MD	蓝色	2.91	2.82	2.85	2.96
0 小时- TD		0.65	0.84	0.80	0.67
48 小时- MD		3.41	3.23	3.27	3.47
48 小时- TD		0.97	1.16	1.16	0.97
48 小时 MD/TD		3.52	2.79	2.82	3.58
0 小时- MD	橙色	3.21	2.98	3.04	3.07
0 小时- TD		0.44	0.54	0.61	0.55
48 小时- MD		4.38	3.50	3.45	3.62
48 小时- TD		0.69	0.70	0.84	0.72
48 小时 MD/TD		6.35	5.00	4.11	5.03

[0127] 表 VII

[0128]

熔体温度 s (°C)	
后部	240
中心的后部	240
中心的前部	240
喷嘴	240
模具温度(°F)	
A 侧	70
B 侧	70
注射压力 (psi)	1,500
注射速度 (cc/s)	8
输送体积 (cc)	7
衬垫 (cc)	2.2
总时间 (sec)	3.39
保持压力 (psi)	500
保持时间 (sec)	10
RPM	50
背压 (psi)	100
注塑量 (cc)	32.5
吸回 (cc)	1.5
恢复时间(sec)	13