



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102869717 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201180017041. 6

S · 费利佩

(22) 申请日 2011. 01. 27

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

(30) 优先权数据

10250150. 9 2010. 01. 29 EP

代理人 赵蓉民 张全信

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 28

(51) Int. Cl.

C08L 23/04(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/051173 2011. 01. 27

(56) 对比文件

EP 1655334 A1, 2006. 05. 10,

CN 101048456 A, 2007. 10. 03,

WO 2005009714 A1, 2005. 02. 03,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/092264 EN 2011. 08. 04

审查员 李晨

(73) 专利权人 北欧化工公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 A · 布尔雅克 A · 迪克斯

M · 帕尔姆洛夫 A · 帕坎恩

C · 派勒 A · O · 芙罗拉 T · 德冷

J · 玛勒能 A · 克拉杰特

权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

模塑组合物

(57) 摘要

聚乙烯模塑组合物,其具有多峰分子量分布,具有根据 ISO1183 在 23℃下 920 至 960kg/m<sup>3</sup>范围的密度和根据 ISO 1133 在 0.05 至 10g/10min 范围内的 MFR<sub>190/2</sub>,所述聚乙烯模塑组合物包括至少三个具有不同分子量的乙烯聚合物部分: A) 15wt% 至 50wt% 的具有 15 至 40kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的低分子量乙烯均聚物或共聚物部分; B) 15wt% 至 50wt% 的具有 70 至 200kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分; 和 C) 15wt% 至 50wt% 的具有 220 至 400kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的高分子量乙烯均聚物或共聚物部分; 条件是 A、B 和 C 中的一个 是乙烯均聚物,并且至少一个其它组分是具有至少一种 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>共聚单体的乙烯共聚物; 并且其中 所述组合物具有根据 ASTM D2240-05(15 秒) 测量的至少 56.0 的肖氏 D 硬度。

1. 聚乙烯模塑组合物,其具有多峰分子量分布,具有根据 ISO 1183 在 23℃ 下 920 至 960kg/m<sup>3</sup> 范围的密度和根据 ISO 1133 在 0.05 至 10g/10min 范围内的 MFR<sub>190/2</sub>,所述聚乙烯模塑组合物包括至少三个具有不同分子量的乙烯聚合物部分:

A) 15wt% 至 50wt% 的具有 15 至 40kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的低分子量乙烯均聚物或共聚物部分;

B) 15wt% 至 50wt% 的具有 70 至 200kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分;和

C) 15wt% 至 50wt% 的具有 220 至 400kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的高分子量乙烯均聚物或共聚物部分;

条件是 A、B 和 C 中的一个为乙烯均聚物,并且至少一个其它组分是具有至少一种 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 共聚单体的乙烯共聚物;

并且其中所述组合物具有

根据 ASTM D2240-05(15 秒)测量的至少 56.0 的肖氏 D 硬度。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其具有以 CS-10 轮根据 ASTM D4060-07 测量的小于 8mg/1000 循环的泰伯抗磨性。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中部分 A、B 和 C 以每部分 20wt% 至 40wt% 的量存在。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其具有至少 300MPa 在压塑样品上测量的拉伸模量;至少 90kJ/m<sup>2</sup> 的在通过压塑产生的 V 形切口样品上测量的却贝冲击强度 CIS(0℃);至少 30kJ/m<sup>2</sup> 的在通过压塑产生的 V 形切口样品上测量的却贝冲击强度 CIS(-20℃);和至少 20h 的根据 ISO/DIS 16770.3 在 50℃ 和 9MPa 下以 FNCT 全切口蠕变试验测量的抗环境应力开裂性 ESCR。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中部分 A 是具有 965 至 980kg/m<sup>3</sup> 范围的密度的均聚物部分,或部分 A 是具有 920 至 930kg/m<sup>3</sup> 范围的密度的共聚物部分。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中部分 B 是具有 950 至 965kg/m<sup>3</sup> 范围的密度的均聚物部分,或部分 B 是具有 910 至 920kg/m<sup>3</sup> 范围的密度的共聚物部分。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中部分 C 是具有 935 至 950kg/m<sup>3</sup> 范围的密度的均聚物部分,或部分 C 是具有小于 910kg/m<sup>3</sup> 的密度的共聚物部分。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中部分 A 为乙烯均聚物,并且部分 B 和 C 为乙烯共聚物。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中每个共聚物部分具有 1% 至 15wt% 范围内的 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 共聚单体含量。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中每个共聚物包括乙烯单体单元和己烯单体单元。

11. 根据权利要求 1 所述的组合物,其具有根据 ISO 1183 在 23℃ 下 920 至 940kg/m<sup>3</sup> 范围的密度。

12. 聚乙烯模塑组合物,其具有多峰分子量分布,具有根据 ISO 1183 在 23℃ 下 920 至 960kg/m<sup>3</sup> 范围的密度和根据 ISO 1133 在 0.05 至 10g/10min 范围内的 MFR<sub>190/2</sub>,所述聚乙烯模塑组合物包括至少三个具有不同分子量的乙烯聚合物部分:

A) 15wt%至 50wt%的具有根据 ISO 1133 至少 50g/10min 的  $MFR_{190/2}$  的较低分子量乙烯均聚物或共聚物部分；

B) 15wt%至 50wt%的具有小于 10g/10min 的  $MFR_{190/2}$  的中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分；和

C) 15wt%至 50wt%的具有小于部分 B 的并且在 0.05 至 5g/10min 范围内的  $MFR_{190/21}$  的较高分子量乙烯均聚物或共聚物部分，

条件是 A、B 和 C 中的一个为乙烯均聚物，并且至少一个其它组分是具有至少一种  $C_3-C_{10}$  共聚单体的乙烯共聚物；

并且其中所述组合物具有

根据 ASTM D2240-05 (15 秒) 测量的至少 56.0 的肖氏 D 硬度。

13. 根据权利要求 1 或 12 所述的组合物，其中每个部分使用单中心催化剂制造。

14. 制品，其包括根据权利要求 1 或 12 所述的聚乙烯组合物。

15. 权利要求 1 或 12 的任一项所述组合物的制备方法，所述方法包括混合

A) 15wt%至 50wt%的具有 15 至 40kg/mol 范围的重均分子量  $M_w$  的低分子量乙烯均聚物或共聚物部分；

B) 15wt%至 50wt%的具有 70 至 200kg/mol 范围的重均分子量  $M_w$  的中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分；和

C) 15wt%至 50wt%的具有 220 至 400kg/mol 范围的重均分子量  $M_w$  的高分子量乙烯均聚物或共聚物部分；

条件是 A、B 和 C 中的一个为乙烯均聚物，并且至少一个其它组分是具有至少一种  $C_3-C_{10}$  共聚单体的乙烯共聚物；

并且其中所述组合物具有

多峰分子量分布，

根据 ISO 1183 在 23°C 下 920 至 960kg/m<sup>3</sup> 范围的密度；

根据 ISO 1133 在 0.05 至 10g/10min 范围内的  $MFR_{190/2}$ ，和

根据 ASTM D2240-05 (15 秒) 测量的至少 56.0 的肖氏 D 硬度。

## 模塑组合物

[0001] 本发明涉及具有优异的机械性能、硬度和抗磨性并且还具有改进的抗冲击性和缓慢龟裂增长的聚乙烯组合物。而且,本发明涉及用于制造这种组合物的方法以及涉及这种组合物用于生产管子、用于模塑应用以及电线和电缆应用的用途。

[0002] 聚合物树脂的优异的缓慢龟裂增长性能在许多应用——包括管子和吹塑制品——中是重要的。对于成品也需要良好的冲击强度以抵挡冲击而不破裂。另外,与良好的抗磨性和高硬度结合的优异的机械性能对于电线和电缆应用是基本性能。

[0003] 本发明的聚乙烯组合物具有三峰分子量分布(trimodal molecular weight distribution),即它是包括三个具有不同分子量的乙烯聚合物部分的组合物。

[0004] 注塑可用于制造广泛种类的包括具有相对复杂形状和一系列尺寸的制品。例如,注塑适合于制造盖子和封闭件以及用于运输包装的制品——其通常具有适于它们运送的物品的特定形状。

[0005] 这种制品的实例包括箱子、柜子、垫衬、桶、盘和筐。而且,注塑被广泛用于生产用于家用器皿应用的制品如水池(sink bowl)和排水器、搅拌钵、食品容器和桶,以及用于生产薄壁包装制品如用于冷冻或新鲜食物的敞口塑料容器或非食品应用如油漆、粘合剂、化妆品和药物。

[0006] 随着原料变得更贵并且消费者和制造商更多的要求,聚合物零售商正期望为他们的消费者提供更低成本、高性能的制品。

[0007] 待注塑的聚合物的重要性质是它的机械性能,其又决定最终模塑制品的性质。特别地,聚合物必须具有良好的抗冲击性,并且同时具有抗环境应力开裂性(environmental stress crack resistance)ESCR(例如,根据贝尔试验(bell test)或FNCT测量的)和劲度(例如,根据E-模量测量的)之间的良好平衡。当然,聚乙烯组合物同时必须具有良好的加工性能,如良好的流动性。

[0008] 为了降低尺寸(down gauge)和生产更轻的制品,对于更硬的聚合物材料存在增长的需要。

[0009] 更高劲度允许制品以更薄的壁制备,并且因此与较小劲度的制品相比允许每个制品使用更少的原料。更薄的壁意味着更轻的制品,并且因此更低的运输成本。更轻的制品还意味着同样极重要的循环时间的降低。更轻的制品将更迅速地冷却,其允许模塑过程更频繁地运行,并且在给定的一段时间内可生产更多的制品。

[0010] 不幸地,在现有技术状态中已知其它重要性能如抗冲击性和ESCR随着聚合物的劲度增长而降低,因为这些性质是矛盾的,至少部分地是因为,例如,ESCR随着密度降低而提高,然而劲度随着密度增加而提高。

[0011] 通常,可以经由本领域技术人员以已知的方法例如通过增加聚合物的分子量提高劲度和ESCR。已知更高分子量的聚合物具备比较低分子量的聚合物提高的机械性能。但是,增加聚乙烯的分子量通常降低聚乙烯的加工性能,并且特别是流动性。具有差的流动的聚合物不容易挤出或模塑,并且因而具有有限的价值。

[0012] 在劲度和冲击强度之间也存在关系。更硬的材料往往具有更差的冲击强度,因为

它们显示了更易碎的性质。高冲击强度材料往往是软的,从而能够缓冲冲击。对于模塑制品,抵挡冲击的能力是重要的性质。但是,具有高劲度和良好冲击性能的制品的制造是现有技术状态中已知的问题。

[0013] 因而,为了由聚乙烯模塑组合物形成优异的制品,重要的是,使用的组合物具有良好或甚至优异的抗冲击性并且同时具有机械性能的良好或甚至极好平衡,特别是在 ESCR 和根据 E- 模量测量的劲度方面。同时,聚乙烯模塑组合物应当显示良好的加工性能,如良好的流动性。

[0014] 虽然已在聚乙烯模塑组合物的领域中进行了许多开发工作,但是对于适于用在注塑、吹塑和压塑——特别是用于电线和电缆应用、盖子和封闭件、运输包装和家用器皿应用——中的聚乙烯组合物仍存在需要,所述聚乙烯组合物一方面提供优异的机械性能——包括优异的冲击强度、抗应力开裂性和劲度——的结合,以及这些机械性能之间的良好平衡,和改进的硬度和抗磨性。

[0015] 惊人地,可通过在至少三组分系统中包括至少一个均聚物部分和至少一个共聚物部分的聚乙烯模塑组合物实现这些目标,其中该三部分包括一个低分子量部分、一个中等分子量部分和一个高分子量部分。

[0016] 发明概述

[0017] 因此,本发明提供了聚乙烯模塑组合物,其具有多峰分子量分布 (multimodal molecular weight distribution),具有根据 ISO 1183 在 23℃ 下 920 至 960kg/m<sup>3</sup> 范围的密度和根据 ISO 1133 在 0.05 至 10g/10min 范围内的 MFR<sub>190/2</sub>,所述聚乙烯模塑组合物包括至少三个具有不同分子量的乙烯聚合物部分:

[0018] A) 15wt% 至 50wt% 的具有 15 至 40kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的低分子量乙烯均聚物或共聚物部分;

[0019] B) 15wt% 至 50wt% 的具有 70 至 200kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分;和

[0020] C) 15wt% 至 50wt% 的具有 220 至 400kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的高分子量乙烯均聚物或共聚物部分;

[0021] 条件是 A、B 和 C 中的一个为乙烯均聚物并且至少一个其它组分是具有至少一种 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 共聚单体的乙烯共聚物;

[0022] 并且其中所述组合物具有

[0023] 根据 ASTM D2240-05 (15 秒) 测量的至少 56.0 的肖氏 D 硬度。

[0024] 从另一方面看,本发明提供了包括如上文中限定的组合物的模塑制品。

[0025] 从另一方面看,本发明提供了如上文限定的组合物在模塑制品——特别是压塑或注塑制品——的制造中的应用。

[0026] 应当注意,本发明的至少三峰聚合物组合物其特征不是以上限制的特征中的任何一个,而是以上限制的所有特征的结合。通过特征的这种独特结合,获得具有优异性能——特别地关于硬度而且在劲度 /ESCR 平衡和冲击性能方面——的聚乙烯模塑组合物是可能的。

[0027] 从另一方面看,本发明提供了用于制备如上文限定的组合物的方法,其包括混合

[0028] A) 15wt% 至 50wt% 的具有 15 至 40kg/mol 范围的重均分子量 Mw 的低分子量乙烯均

聚物或共聚物部分；

[0029] B) 15wt% 至 50wt% 的具有 70 至 200kg/mol 范围的重均分子量  $M_w$  的中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分；和

[0030] C) 15wt% 至 50wt% 的具有 220 至 400kg/mol 范围的重均分子量  $M_w$  的高分子量乙烯均聚物或共聚物部分，

[0031] 条件是 A、B 和 C 中的一个为乙烯均聚物并且至少一个其它组分是具有至少一种  $C_3$ - $C_{10}$  共聚单体的乙烯共聚物；

[0032] 并且其中所述组合物具有

[0033] 多峰分子量分布，

[0034] 根据 ISO 1183 在 23°C 下 920 至 960kg/m<sup>3</sup> 范围的密度和根据 ISO1133 在 0.05 至 10g/10min 范围的  $MFR_{190/2}$ ，以及

[0035] 根据 ASTM D2240-05 (15 秒) 测量的至少 56.0 的肖氏 D 硬度。

[0036] 从另一方面看，本发明提供了聚乙烯模塑组合物，其具有多峰分子量分布，具有根据 ISO 1183 在 23°C 下 920 至 960kg/m<sup>3</sup> 范围的密度和根据 ISO 1133 在 0.05 至 10g/10min 范围内的  $MFR_{190/2}$ ，所述聚乙烯模塑组合物包括至少三个具有不同分子量的乙烯聚合物部分：

[0037] A) 15wt% 至 50wt% 的具有根据 ISO 1133 至少 50g/10min 的  $MFR_{190/2}$  的较低分子量乙烯均聚物或共聚物部分；

[0038] B) 15wt% 至 50wt% 的具有小于 10g/10min 的  $MFR_{190/2}$  的中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分；和

[0039] C) 15wt% 至 50wt% 的具有小于部分 B 的并且在 0.05 至 5g/10min 范围的  $MFR_{190/21}$  的较高分子量乙烯均聚物或共聚物部分；

[0040] 条件是 A、B 和 C 中的一个为乙烯均聚物并且至少一个其它组分是具有至少一种  $C_3$ - $C_{10}$  共聚单体的乙烯共聚物；

[0041] 并且其中该组合物具有：

[0042] 根据 ASTM D2240-05 (15 秒) 测量的至少 56.0 的肖氏 D 硬度。

[0043] 发明详述

[0044] 无论在什么情况，本文使用术语“分子量”，意味着重均分子量。

[0045] 通常地，包括至少两个聚乙烯部分的聚乙烯组合物被称为“多峰”，其已在导致所述部分不同的（重均）分子量和分子量分布的不同聚合条件下产生。因此，从这个意义上讲，本发明的组合物是多峰聚乙烯。前缀“多”涉及组成组合物的不同聚合物部分的数目。因而，在该情况中，由三部分组成的组合物被称为“三峰的”。

[0046] 优选地，本发明的聚乙烯模塑组合物是三峰聚合物，并且包括如下文详细限定的低分子量乙烯均聚物 ( $LMW_h$ ) 或共聚物 ( $LMW_c$ ) 部分 A、中等分子量乙烯均聚物 ( $MMW_h$ ) 或共聚物 ( $MMW_c$ ) 部分 B 和高分子量乙烯均聚物 ( $HMW_h$ ) 或共聚物 ( $HMW_c$ ) 部分 C，其中 A、B 和 C 中的一个为均聚物，其它两个组分是共聚物。

[0047] 已经发现本发明的聚乙烯模塑组合物允许形成具有理想的性能平衡的制品。它们具有优异的机械性能并且容易被加工。特别地，制品具有优异的劲度 /ESCR 平衡和优异的冲击强度。特别地，组合物显示理想的硬度。

[0048] 如以上指出的,组合物具有根据 ISO 1183 在 23℃ 下 920 至 960kg/m<sup>3</sup>、更优选地 925 至 940kg/m<sup>3</sup> 范围的密度。

[0049] 组合物的根据 ISO 1133 的 MFR<sub>190/2</sub> 为 0.05 至 10g/10min 的范围。优选地,聚乙烯组合物具有 0.1 至 5g/10min、更优选地 0.3 至 2g/10min 的 MFR<sub>190/2</sub>。

[0050] 在多峰聚乙烯模塑组合物的压塑样品上测量的拉伸模量(E-模量)优选为至少 300MPa、优选地至少 400MPa、更优选地至少 500MPa,并且最优选地至少 550MPa 或更多。

[0051] 本发明的组合物优选地具有至少 90kJ/m<sup>2</sup>,优选地至少 110kJ/m<sup>2</sup> 的在通过压塑产生的 V 形切口样品上测量的却贝冲击强度(沙贝尔冲击强度, Charpy impact strength) CIS(0℃)。优选地,本发明的组合物具有至少 30kJ/m<sup>2</sup>、优选地至少 50kJ/m<sup>2</sup>、更优选地至少 80kJ/m<sup>2</sup> 的在通过压塑产生的 V 形切口样品上测量的却贝冲击强度 CIS(-20℃)。

[0052] 另外,本发明的组合物优选地具有至少 20h、优选地至少 40h、特别地至少 60h 的根据 ISO/DIS 16770.3 在 50℃ 和 9MPa 下以 FNCT 全切口蠕变试验测量的抗环境应力开裂性 ESCR。

[0053] 而且,本发明的组合物具有至少 56.0、优选地至少 56.5 并且更优选地至少 57.0 的根据 ASTM D2240-05(15 秒)测量的肖氏 D 硬度。本发明的组合物优选地具有至少 58.0、优选地至少 59.0 并且更优选地至少 57.0 的根据 ASTM D2240-05(3 秒)测量的肖氏 D 硬度。

[0054] 本发明的组合物可具有小于 8mg/1000 循环、优选地小于 7mg/1000 循环的根据 ASTM D4060-07(CS-10 轮)的泰伯抗磨性(Taber abrasion resistance)。

[0055] 另外,本发明的组合物优选地具有至少 12MPa、优选地至少 13MPa 的屈服应力(stress at yield)。

[0056] 另外,本发明的组合物优选地具有至少 20MPa、优选地至少 25MPa 的断裂应力。

[0057] 另外,本发明的组合物优选地具有至少 450%、优选地至少 500% 的断裂应变(strain at break)。

[0058] 当然,本发明的组合物可包含这些参数的任意结合。

[0059] 如以上已经陈述的,本发明的聚乙烯模塑组合物包括三个具有不同分子量的不同乙烯聚合物部分。

[0060] 部分 A

[0061] 部分 A 是低分子量(LMW)乙烯均聚物部分或共聚物部分(分别为 LMW<sub>h</sub> 或 LMW<sub>c</sub>)。部分 A 的分子量在 15 至 40kg/mol、优选地 20 至 30kg/mol 的范围内。

[0062] 部分 A 的根据 ISO 1133 的 MFR<sub>190/2</sub> 优选为至少 50g/10min,更优选地至少 100g/10min。优选地,LMW 部分的 MFR<sub>190/2</sub> 的上限优选是 1000g/10min。

[0063] 均聚物 LMW<sub>h</sub> 部分的根据 ISO 1183 在 23℃ 下的密度优选地在 960 至 980kg/m<sup>3</sup> 的范围内,优选地 965 至 975kg/m<sup>3</sup>。共聚物 LMW<sub>c</sub> 部分的根据 ISO 1183 在 23℃ 下的密度优选地在 915 至 935kg/m<sup>3</sup> 的范围内,优选地 920 至 930kg/m<sup>3</sup>。

[0064] 部分 B

[0065] 部分 B 是中等分子量(MMW)乙烯均聚物或共聚物部分(分别为 MMW<sub>c</sub> 或 MMW<sub>h</sub>)。MMW 部分具有比 LMW 部分更高的分子量和比 LMW 部分更低的 MFR<sub>190/2</sub>。

[0066] 优选地,MMW 部分的 MFR<sub>190/2</sub> 小于 10g/10min、优选地小于 5g/10min 并且更优选地小于 1g/10min。而且,MMW<sub>h</sub> 部分优选地具有 5 至 50g/10min,优选地 10 至 20g/10min 范围

的  $MFR_{190/21}$ 。

[0067] 因此, MMW 部分具有优选在 100 至 200kg/mol, 更优选地 110 至 180kg/mol 范围的分子量。均聚物  $MMW_h$  部分的根据 ISO 1183 在 23°C 下的密度优选在 950 至 965kg/m<sup>3</sup> 的范围, 优选地 952 至 957kg/m<sup>3</sup>。共聚物  $MMW_c$  部分的根据 ISO 1183 在 23°C 下的密度优选地在 905 至 925kg/m<sup>3</sup> 的范围, 优选地 910 至 920kg/m<sup>3</sup>。

[0068] 部分 C

[0069] 部分 C 是高分子量 (HMW) 乙烯均聚物或共聚物部分 (分别为  $HMW_h$  或  $HMW_c$ )。HMW 部分具有比 LMW 部分和 MMW 部分更高的分子量, 和比 MMW 部分更低的  $MFR_{190/21}$ 。

[0070] 因此, HMW 部分具有 220 至 400kg/mol、优选地 250 至 350kg/mol、更优选地 270 至 295kg/mol 范围的分子量。在一个实施方式中, HMW 部分具有小于 300kg/mol 的 MW。均聚物  $HMW_h$  部分的根据 ISO 1183 在 23°C 下的密度优选地在 930 至 950kg/m<sup>3</sup> 的范围内, 优选地 940 至 950kg/m<sup>3</sup>。共聚物  $HMW_c$  部分的根据 ISO 1183 在 23°C 下的密度优选地小于 910kg/m<sup>3</sup>。

[0071] 而且,  $HMW_c$  部分优选地具有 0.05 至 5g/10min 范围内的  $MFR_{190/21}$ 。

[0072] 优选地, 两个部分是共聚物, 并且一个部分是均聚物。

[0073] 在优选的实施方式中, 部分 A (低分子量部分) 是乙烯均聚物, 同时部分 B 和 C 是乙烯共聚物。还优选地, 部分 B 是均聚物, 并且部分 A 和 C 是共聚物。还优选地, 部分 C 是均聚物, 并且部分 A 和 B 是共聚物。

[0074] 如本文使用的术语乙烯均聚物意欲包括基本上由衍生自乙烯的重复单元组成的聚合物。均聚物可例如包括至少 99.8wt%、优选地至少 99.9wt% 的衍生自乙烯的重复单元。在优选的实施方式中, 在均聚物部分中仅乙烯单元是可检测出的。

[0075] 如本文使用的术语乙烯共聚物意欲涵盖包括衍生自乙烯和至少一种  $C_3-C_{10}$  共聚物的重复单元的聚合物。优选的共聚物是二元的, 并且因此包括乙烯和单一共聚单体。

[0076] 可采用的共聚单体包括  $C_{3-10}$   $\alpha$  烯烃, 优选地选自 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯和 1-癸烯, 更优选地 1-丁烯和 1-己烯。优选地, 使用己烯或丁烯或己烯和丁烯的混合物。在本发明的一个实施方式中, 使用仅一个共聚单体。该共聚单体例如是己烯或丁烯, 优选地己烯。

[0077] 优选地, 基于高分子量乙烯部分的重量, 乙烯共聚物包含 1wt% 至 15wt% 的共聚单体、优选地 2wt% 至 12wt% 并且更优选地 5wt% 至 10wt%。

[0078] 任意部分可以以 15% 至 50wt%、优选地 20% 至 40wt% 的重量比存在。本发明的聚乙烯模塑组合物优选地以每部分 18wt% 至 45wt%, 特别地每部分 20wt% 至 40wt% 的量包括部分 A、B 和 C。优选地部分 A、B 和 C 以等量存在, 即每部分大约 33.3wt%。

[0079] 在一个实施方式中, 本发明提供由部分 A、B 和 C 组成的掺合物, 即部分 A、B 和 C 的总量是 100%。因此, 本发明的非常优选的组合物包括这种掺合物。而且, 优选地, 在组合物中部分 A、B 和 C 构成唯一的聚烯烃组分, 即组合物基本上由那些组分和标准聚合物添加剂组成。

[0080] 在本文给出本发明组合物的部分 (A)、(B) 和 (C) 的特征的情况, 这些值通常对于它们在各自部分上可被直接测量的情况——例如当将该部分单独地生产或在多级过程的第一阶段中生产时——是有效的。

[0081] 但是, 基础树脂也可以、并且优选地在多级过程中生产, 在该多级过程中例如



部分 (A)、(B) 和 (C) 在相继的阶段中生产。在这种情况下,在多级过程的第二和第三步骤 (或进一步步骤) 中产生的部分的性质可由这样的聚合物推断,所述聚合物通过应用关于产生该部分的多级过程的阶段而言相同的聚合条件 (例如相同的反应物 / 稀释液温度、分压、悬浮介质、反应时间),并且通过使用在其上没有先前产生的聚合物存在的催化剂单独地在单一阶段中产生。可选地,也可计算多级过程的更高阶段中产生的部分的性质,例如根据 B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, 8月19至21, 1997, 4:13。

[0082] 因此,虽然不是在多级过程产品上直接可测量的,但是在这种多级过程的更高阶段中产生的部分的性质可通过应用以上方法中的一种或两种确定。本领域技术人员将能够选择合适的方法。

[0083] 产生本发明聚乙烯模塑组合物的方式对于本发明不是决定性的。可通过各个部分的机械混合、通过反应器或原位混合、通过实现合适均化作用的这两个方法或其它方式的结合,产生组合物。例如,可通过机械混合期望量的该三部分制备组合物,例如使用常规的混合或掺合设备,如班伯里密炼机、2- 辊橡胶磨、Buss 共捏合机或双螺杆挤出机。

[0084] 分别以任何常规的乙烯均聚方法或共聚方法独立地制备用于机械混合的部分 A、B 和 C,例如,在聚合催化剂的存在下,使用常规反应器如回路反应器、气相反应器、半间歇式或间歇式反应器,在气相、淤浆相、液 (本体) 相中进行。

[0085] 优选地,以淤浆反应——优选地在回路反应器中,或在气相反应器中,生产所述部分。

[0086] 也可通过原位混合三个部分中的至少两个或所有三个部分生产组合物。

[0087] 通过原位混合,多峰聚合物的生产意味着其中所述部分在一个反应阶段同时生产 (例如通过使用不同的催化剂) 和 / 或在多级过程中生产。

[0088] 多级过程被定义为这样的聚合过程,其中在包括聚合催化剂的前一阶段的反应产物的存在下,通常在各个阶段以不同的反应条件,通过在单独的反应阶段中生产每个或至少两个聚合物部分,生产包括两个或更多个部分的聚合物。用于每个阶段中的聚合反应可包括常规的乙烯均聚或共聚反应,例如,气相、淤浆相、液相聚合,使用常规反应器例如回路反应器、气相反应器、搅拌釜反应器、间歇式反应器等 (参见例如 W097/44371 和 W096/18662)。

[0089] 因此,可经由多级反应顺序制备本发明的多峰聚乙烯模塑组合物,所述多级反应顺序包括在串联布置的各自反应器中在预定的不同反应条件下执行的连续聚合步骤,以便获得具有不同分子量的各自聚乙烯部分。该方法可在悬浮介质中进行:在该情况,单体和摩尔质量调节剂——优选为氢——首先在悬浮介质和合适催化剂的存在下在第一反应条件下在第一反应器中聚合,然后被转移至第二反应器并且进一步在第二反应条件下进一步聚合,并且被进一步转移至第三反应器并且在第三反应条件下进一步聚合,第一反应条件不同于第二和第三反应条件以便获得具有不同分子量的三个聚乙烯部分。

[0090] 在每个生产方法中,使用聚合催化剂。聚合催化剂包括过渡金属的配位催化剂,如齐格勒-纳塔 (ZN) 催化剂、金属茂催化剂、非-金属茂催化剂、Cr- 催化剂等。例如以常规载体包括二氧化硅、含铝载体和二氯化镁型载体,负载催化剂。

[0091] 优选地,催化剂是金属茂催化剂。金属茂催化剂的制备可根据或类似于由文献中已知并且在本领域技术人员的技术范围内的方法进行。

[0092] 所述金属茂具有至少一个  $\eta$ -结合至金属的有机配体,通常为 1、2 或 3 个,例如 1 或 2 个,例如  $\eta^{2-6}$ -配体,如  $\eta^5$ -配体。优选地,金属茂是 4 至 6 族的过渡金属,适当地二茂钛(titanocene)、二茂锆(zirconocene)或二茂铪(hafnocene),其包括至少一个  $\eta^5$ -配体,其例如是任选取代的环戊二烯基、任选取代的茚基、任选取代的四氢茚基或任选取代的芴基。

[0093] 金属茂化合物可具有式 I:

[0094]  $(Cp)_m T_n M A_q$  (I)

[0095] 其中:

[0096] 每个 Cp 独立地是未取代或取代的和/或稠合的均或杂环戊二烯基配体,例如取代或未取代的环戊二烯基、取代或未取代的茚基或取代或未取代的芴基配体;任选的一个或多个取代基优选地选自氢、烃基(例如  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  链烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_3$ - $C_{12}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基或  $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基)、在环部分中包含 1、2、3 或 4 个杂原子的  $C_3$ - $C_{12}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  杂芳基、 $C_1$ - $C_{20}$  卤烷基、 $-SiR''_3$ 、 $-OSiR''$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_2$  或  $-NR''_2$ , 每个  $R''$  独立地是氢或烃基,例如  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  链烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_3$ - $C_{12}$  环烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基;或例如在  $-NR''_2$  的情况下,两个取代基  $R''$  可连同其中它们连接的氮原子一起形成环,例如五元环或六元环。

[0097] T 是 1-7 个原子的桥接,例如 1-4 个 C 原子和 0-4 个杂原子的桥接,其中杂原子(一个或多个)可例如是 Si、Ge 和/或 O 原子(一个或多个),藉此桥原子中的每一个可独立地具有取代基,如  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、三( $C_1$ - $C_{20}$  烷基)甲硅烷基、三( $C_1$ - $C_{20}$  烷基)甲硅烷氧基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基取代基;或 1-3 个例如一个或两个杂原子如硅、锆和/或氧原子(一个或多个)的桥接,例如  $-SiR^1_2$ , 其中每个  $R^1$  独立地是  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基或三( $C_1$ - $C_{20}$  烷基)甲硅烷基-残基,如三甲基甲硅烷基-残基。

[0098] M 是 4 至 6 族如 4 族的过渡金属,例如 Ti、Zr 或 Hf。

[0099] 每个 A 独立地是  $\sigma$ -配体,如 H、卤素、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  链烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_3$ - $C_{12}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基、 $C_7$ - $C_{20}$  芳基链烯基、 $-CH_2-Y$ , 其中 Y 是  $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  杂芳基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $-NR''_2$ 、 $-SiR''_3$  或  $OSiR''_3$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_3$ 、 $-SiR''_3$ 、 $-OSiR''_3$  或  $-NR''_2$ ; 每个  $R''$  独立地是氢或烃基,例如  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  链烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_3$ - $C_{12}$  环烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  芳基;或例如在  $-NR''_2$  的情况下,两个取代基  $R''$  可连同其中它们连接的氮原子一起形成环,例如五元环或六元环。

[0100] 上述环部分中的每一个单独地或作为 Cp、A、 $R''$  或  $R^1$  的取代基的部分的一部分,可进一步例如用可包含 Si 和/或 O 原子的  $C_1$ - $C_{20}$  烷基取代;

[0101] n 是 0、1 或 2,例如 0 或 1,

[0102] m 是 1、2 或 3,例如 1 或 2,

[0103] q 是 1、2 或 3,例如 2 或 3,其中  $m+q$  等于 M 的化合价。

[0104] 更优选地,式 II 的金属茂化合物

[0105]  $(Cp)_2 MX_2$  (II)

[0106] 其中两个 Cp 都是任选取代的或任选稠合的均或杂环戊二烯基配体;

[0107] M 是 Zr 或 Hf;

[0108] 并且两个 X 都是  $-\text{CH}_2-\text{Y}$ , 其中 Y 是  $\text{C}_{6-20}$  芳基、 $\text{C}_{6-20}$  杂芳基、 $\text{C}_{1-20}$  烷氧基、 $\text{C}_{6-20}$  芳氧基、 $-\text{NR}''_2$ 、 $-\text{SiR}''_3$  或  $\text{OSiR}''_3$ ,

[0109] R'' 是  $\text{C}_{1-20}$  烃基或在  $-\text{NR}_2$  的情况中, 两个取代基 R 可连同其中它们连接的氮原子一起形成环。

[0110] 在式 (II) 中, 两个 Cp 都是任选取代的或任选稠合的均或杂环戊二烯基配体, 例如取代或未取代的环戊二烯基、取代或未取代的茚基或取代或未取代的芴基配体。

[0111] 在 Cp 基团上存在的所述任选的取代基 (一个或多个) 选自氢、烃基 (例如  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{2-20}$  链烯基、 $\text{C}_{2-20}$  炔基、 $\text{C}_{3-12}$  环烷基、 $\text{C}_{6-60}$  芳基或  $\text{C}_{7-20}$  芳烷基)、 $\text{C}_{3-12}$  杂环烷基、 $\text{C}_{5-20}$  杂芳基、 $\text{C}_{1-20}$  卤烷基、 $-\text{NR}'_2$ 、 $-\text{SiR}'_3$  或  $\text{OSiR}'_3$ ,  $\text{R}'$  是  $\text{C}_{1-20}$  烃基 (例如  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{2-20}$  链烯基、 $\text{C}_{2-20}$  炔基、 $\text{C}_{3-12}$  环烷基或  $\text{C}_{6-20}$  芳基) 或在  $-\text{NR}'_2$  的情况中, 两个取代基  $\text{R}'$  可连同其中它们连接的氮原子一起形成环。

[0112] Cp 优选地表示环戊二烯基、茚基、四氢茚基或芴基, 如上述限定任选取代。更优选地, Cp 表示环戊二烯基或四氢茚基。

[0113] 在优选的实施方式中, 两个 Cp 基团都保持未取代或都用同样数目和种类的取代基取代。

[0114] 优选的取代基包括  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{6-20}$  芳基或  $\text{C}_{7-20}$  芳烷基。

[0115] 特别优选地, Cp 基团未被取代或都携带  $\text{C}_{1-6}$  烷基取代基, 如甲基、乙基、异丙基或正丁基。

[0116] M 是 Zr 或 Hf, 特别优选为 Hf。

[0117] 优选地, 两个 Y 都选自  $\text{C}_{6-20}$  芳基、 $-\text{NR}''_2$ 、 $-\text{SiR}''_3$  或  $\text{OSiR}''_3$ , 其中 R'' 如上述限定的。

[0118] 更优选地,  $-\text{CH}_2-\text{Y}$  是苄基或  $-\text{CH}_2-\text{SiR}''_3$ , R'' 是  $\text{C}_{1-6}$  烷基或  $\text{C}_{6-10}$  芳基。

[0119] 尤其优选的是下列化合物:

[0120] 双 (正丁基环戊二烯基) 联苄基 Hf、双 (甲基环戊二烯基) 联苄基 Hf、双 (1, 2-二甲基环戊二烯基) 联苄基 Hf、双 (正丙基环戊二烯基) 联苄基 Hf、双 (异丙基环戊二烯基) 联苄基 Hf、双 (1, 2, 4-三甲基环戊二烯基) 联苄基 Zr、双 (四氢茚基) 联苄基 Zr、双 (正丁基环戊二烯基)  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 、双 (正丙基环戊二烯基)  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 、双 (异丙基环戊二烯基)  $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 、双 (1, 2, 4-三甲基环戊二烯基)  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ , 最优选的化合物是双 (正丁基环戊二烯基) 联苄基 Hf。

[0121] 根据本发明使用的金属茂的制备可根据或类似于由文献已知并且在本领域技术人员的技术范围内的方法进行。

[0122] 可例如如 EP 1462464 中描述的, 生产式 I 的金属茂化合物。

[0123] 优选用于本发明中的催化剂组合物进一步包括铝氧烷 (alumoxane)-浸渍的载体, 其通过将铝氧烷或改性的铝氧烷与作为惰性载体材料的二氧化硅接触而制备。

[0124] 存在用于制备铝氧烷和改性的铝氧烷的各种方法, 其非限制性实例在美国专利号 4,665,208、4,952,540、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,308,815、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031、5,391,793、5,391,529、5,693,838、5,731,253、5,731,451、5,744,656 和欧洲公开 EP-A-0561 476、EP-B1-0279 586 和 EP-A-0594-218 以及 WO 94/10180 中描述, 全部通过引用完全并入本文。

[0125] 优选地, 铝氧烷、尤其是甲基铝氧烷或改性的甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷例如 TIBAO(四异丁基铝氧烷) 或 HIBAO(六异丁基铝氧烷) 被用于浸渍载体。更优选地, 使用甲基铝氧烷 (MAO)。

[0126] 铝氧烷组分的 Al 与单中心催化剂的金属的摩尔比在 0.3:1 至 2000:1、优选地 20:1 至 800:1、并且最优选地 50:1 至 500:1 之间的范围内。

[0127] 优选地, 二氧化硅用作惰性载体。可根据其中使用催化剂的具体聚合方法的需要选择二氧化硅的表面积、孔体积和颗粒大小。一般地, 可使用具有大约 10 至大约 700 m<sup>2</sup>/g 范围的表面积 (BET 方法)、大约 0.1 至大约 6.0 cm<sup>3</sup>/g 范围的孔体积和大约 10 至大约 500 μm 范围的平均颗粒大小的二氧化硅颗粒。

[0128] 二氧化硅可以是粒状形式、附聚形式、热解形式或其它形式。

[0129] 进一步优选地, 将载体材料煅烧, 即在空气下热处理并且然后用非活性气体如氮气处理。优选地, 在超过 100℃、更优选地 200℃或更高例如 200–800℃、尤其是大约 600℃ 的温度下进行该处理。优选地, 将煅烧处理进行几小时, 例如 2 至 30 小时、更优选地大约 10 小时。

[0130] 通过将铝氧烷与二氧化硅接触并加热至 50℃至 100℃的温度获得铝氧烷 – 浸渍的载体。该含铝氧烷的二氧化硅被用作式 (I) 或 (II) 的金属茂的载体。优选地, 基于载体材料和铝氧烷的总重, 铝氧烷 – 浸渍的载体包含小于 15.0wt% 的铝, 更优选地 9.0wt% 至 14.5wt% 并且最优选地 10.0wt% 至 14.0wt% 的铝。

[0131] 优选地, 相对于载体材料的干重, 按活性金属的重量计, 在 0.05% 至 4%、优选地 0.1% 至 3.0%、特别地 0.2% 至 2.0% 下将催化剂负载至载体材料上。

[0132] 本发明的聚乙烯组合物也可通常包含至多按重量计 10%、优选地至多按重量计 5% 量的小量的添加剂, 如颜料、成核剂、抗静电剂、填料、抗氧化剂、加工助剂等。

[0133] 在添加剂存在于组合物中的情况中, 对具有添加剂存在的组合物, 测量本发明的性能。

[0134] 本发明进一步涉及包括如上文描述的聚乙烯组合物的注塑或压塑制品、包括将组合物注塑或压塑成制品的用于制备注塑或压塑制品的方法以及涉及聚乙烯组合物用于注塑或压塑的应用。

## 附图说明

[0135] 图 1 显示了本发明的组合物的拉伸模量和密度之间的关系。

[0136] 图 2 显示了本发明的组合物的屈服应力和密度之间的关系。

[0137] 图 3 显示了本发明组合物的在 15 秒下的肖氏 D 硬度 (ASTM D2240-05) 与密度关系。

[0138] 图 4 显示了本发明组合物的在 3 秒下的肖氏 D 硬度 (ASTM D2240-05) 和密度之间的关系。

[0139] 图 5 显示了本发明组合物的在 -20℃下的却贝切口冲击强度和在 0℃下的却贝切口冲击强度之间的关系。

[0140] 图 6 显示了本发明组合物的在 9.0MPa 和 50℃下的 FNCT 和密度之间的关系。

[0141] 分析信息

[0142] GPC: 分子量平均数、分子量分布和多分散性指数 (Mn、Mw、MWD、PDI)

[0143] 根据 ISO 16014-4:2003 和 ASTM D 6474-99,通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 确定由多分散指数  $PDI=M_w/M_n$  (其中  $M_n$  是数均分子量并且  $M_w$  是重均分子量) 描述的分子量平均数 ( $M_w$ 、 $M_n$ )、分子量分布 (MWD) 以及它的宽度。在 140℃ 和 1mL/min 的恒定流速下以来自 Tosoh Bioscience 的 2x GMHXL-HT 和 1x G7000HXL-HT TSK-凝胶柱以及 1,2,4-三氯苯 (TCB,以 250mg/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定) 作为溶剂,使用装备有示差折光率检测器和在线粘度计的 Waters GPCV2000 仪器。每个分析注射 209.5  $\mu$ L 的样品溶液。以至少 15 个在 1kg/mol 至 12000kg/mol 范围内的窄 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准物,使用通用校准 (根据 ISO 16014-2:2003) 校准柱组 (column set)。使用的 PS、PE 和 PP 的马克-豪威克常数按照 ASTM D 6474-99。通过在 4mL (在 140℃ 下) 的稳定 TCB (与流动相一样) 中溶解 0.5-4.0mg 聚合物并且在最高 160℃ 下保持最长 3 小时,伴随连续温和摇动,制备所有样品,然后取样进入 GPC 仪器。

[0144] 密度

[0145] 在压塑样品上,根据 ISO 1183-1987 方法 D,确定聚合物的密度。

[0146] 熔体流动速率

[0147] 根据 ISO 1133 确定熔体流动速率 (MFR),并以 g/10min 表示。MFR 是聚合物的流动性的指示,并且因此是聚合物的加工性能的指示。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低。在 190℃ 下确定 MFR 并且可在不同负荷如 2.16kg ( $MFR_{190/2}$ )、5kg ( $MFR_{190/5}$ ) 或 21.6kg ( $MFR_{190/21}$ ) 下确定。

[0148] 却贝冲击强度

[0149] 在 0℃ (却贝冲击强度 (0℃)) 和 -20℃ (却贝冲击强度 (-20℃)) 下,根据 ISO 179:2000 在  $80 \times 10 \times 4\text{mm}^3$  的 V 形切口样品上确定却贝冲击强度。将样品从使用 ISO 1872-2:2007 的 3.3 章中定义的条件根据 ISO 293:2004 通过压塑制备的 4mm 厚度的片上切下。

[0150] 拉伸性质:

[0151] 拉伸模量

[0152] 作为劲度的量度,根据 ISO 527-2:1993 在压塑样品上在 23℃ 下测量组合物的拉伸模量 (E-模量)。将压塑样品从使用 ISO 1872-2:2007 的 3.3 章中限定的条件根据 ISO 293:2004 通过压塑制备的 4mm 厚度的片上切下。在 1mm/min 的速度下测量该模量。

[0153] 屈服应力:

[0154] 屈服应力 (以 MPa 计) 根据 ISO 527-2 在相同样品上测定。该测量以 50mm/min 的伸长速率在 23℃ 温度下进行。

[0155] 断裂应力和应变:

[0156] 断裂应力 (以 MPa 计) 和断裂应变 (以 % 计) 根据 ISO 527-2 在相同的样品上测定。该测量以 50mm/min 的伸长速率在 23℃ 下进行。

[0157] FNCT 测试

[0158] 以 1mm 的切口深度和样品尺寸  $123\text{mm} \times 6\text{mm} \times 20\text{mm}$  在 50℃ 和 9MPa 应力下根据 ISO/DIS 16770.3 根据全切口蠕变试验方法 (FNCT) 测量 ESCR。使用的溶剂是去离子水中 10vol% 的 Igepal CO-630。采用压塑样品。将样品从使用 ISO 1872-2:2007 的 3.3 章中限定的条件根据 ISO 293:2004 通过压塑制备的 6mm 厚度的片上切下。

[0159] 肖氏硬度

[0160] 肖氏 D 根据 ASTM D2240-05 在 3 秒或 15 秒下测量（硬化钢条，直径 1.1-1.4mm，30° 锥形尖端和 0.1mm 半径尖部，44.64N 压痕力（indentation force））。样品是从使用 ISO 1872-2:2007 的 3.3 章中定义的条件根据 ISO 293:2004 通过压塑制备的 4mm 厚度片上切下的。

[0161] 泰伯抗磨性

[0162] 根据 ASTM D4060-07 (CS-10 轮) 以每 1000 循环的重量减轻（以 mg 计）计算磨耗指数。样品是从使用 ISO 1872-2:2007 的 3.3 章中定义的条件根据 ISO 293:2004 通过压塑制备的 2mm 厚度片上切下的。

[0163] 共聚单体含量

[0164] 使用带 Nicolet Omnic FTIR 软件的 Nicolet Magna 550IR 光谱仪，根据以  $^{13}\text{C}$ -NMR 校准的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 以已知的方式测量所获产物的共聚单体含量。

[0165] 从样品压塑具有大约 220 至 250  $\mu\text{m}$  厚度的膜。类似的膜由具有已知含量的共聚单体的校准试样制备。从膜的至少五个点测量厚度。然后用砂纸摩擦膜以消除反射。不用裸手 (plain hand) 触摸膜以避免污染。对于每个样品和校准试样，制备至少两个膜。在 150°C 下使用 3+2 分钟预热时间、1 分钟压缩时间和 4 至 5 分钟冷却时间，通过使用 Graceby Specac 膜压机，从小粒压制膜。对于每个高分子量样品，可延长预热时间或升高温度。

[0166] 由在大约  $1378\text{cm}^{-1}$  的波数下的吸光度确定共聚单体含量。用于校准试样中的共聚单体与样品中存在的共聚单体一样。通过使用  $2\text{cm}^{-1}$  的分辨率、4000 至  $400\text{cm}^{-1}$  的波数范围以及 128 的扫描数进行分析。从每个膜产生至少两个光谱。

[0167] 由 1430 至  $1100\text{cm}^{-1}$  的波数范围的光谱确定共聚单体含量。通过选择所谓的短或长基线或二者，吸光度被测量为峰高度。通过最小值点在大约  $1410\text{--}1320\text{cm}^{-1}$  内绘制短基线并且长基线在大约 1410 和  $1220\text{cm}^{-1}$  之间绘制。校准需要特别针对每个基线类型进行。同样，未知样品的共聚单体含量需要在校准试样的共聚单体含量的范围内。

## 实施例

[0168] 催化剂制备

[0169] 金属茂络合物制备：

[0170] 用于聚合实施例中的催化剂络合物是双（正丁基环戊二烯基）联苄基锆， $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ ，并且根据 W02005/002744 的“催化剂制备实施例 2”，从双（正丁基环戊二烯基）二氯化锆（由 Witco 提供）开始制备。

[0171] 在将金属茂络合物溶液加入至其中的 160L 间歇式反应器中进行催化剂制备。混合速度在反应期间是 40rpm 并且在干燥期间是 20rpm。反应器在反应前用甲苯认真冲洗并且在二氧化硅添加后用氮气惰化。

[0172] 催化剂组合物的制备

[0173] 首先在室温下，将 10.0kg 活化的二氧化硅（商业二氧化硅载体，XP02485A，具有平均颗粒大小 20  $\mu\text{m}$ ，供应商：Grace）在 21.7kg 的干燥甲苯中制成浆料。然后，在 3 小时内将二氧化硅浆料添加至 14.8kg 的甲苯中 30wt% 甲基铝氧烷（MAO，由 Albemarle 供给）中。然后，将 MAO/二氧化硅混合物加热至 79°C，持续 6 小时，并且然后再次冷却至室温。

[0174] 在室温下,所获溶液与甲苯 (67, 9wt%) 中的 0.33kg (n-BuCp)<sub>2</sub>Hf (CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> 反应 8 小时。在 50℃ 下,将催化剂在氮气吹扫下干燥 5.5 小时。所获得的催化剂具有 200 的 Al/Hf 摩尔比、0.44wt% 的 Hf 浓度和 13.2wt% 的 Al 浓度。

[0175] 聚乙烯模塑组合物

[0176] 部分 A、B 和 C 的制备

[0177] 低分子量乙烯均聚物或共聚物部分 A (LMW<sub>h</sub> 或 LMW<sub>c</sub> 部分)、中等分子量乙烯均聚物或共聚物部分 B (MMW<sub>h</sub> 或 MMW<sub>c</sub> 部分) 和高分子量乙烯均聚物或共聚物部分 C (HMW<sub>c</sub> 或 HMW<sub>c</sub> 部分) 分开地在具有预聚反应器 (回路型预聚合器 50dm<sup>3</sup>) 和回路反应器 500dm<sup>3</sup>) 的装置中生产。将以上制备的催化剂作为 15wt% 的油浆料 (primol 352) 进料至预聚反应器中。

[0178] 在表 1 中公开了进一步的反应参数。

[0179] 表 1

[0180]

| 预聚合                                          |                            |                            |                            |
|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                              | A18<br>(LMW <sub>h</sub> ) | A17<br>(MMW <sub>h</sub> ) | A28<br>(HMW <sub>c</sub> ) |
| T [°C]                                       | 60                         | 60                         | 60                         |
| 压力 [巴]                                       | 60                         | 60                         | 60                         |
| 催化剂进料 [g/h]                                  | 35                         | 29.7                       | 15.2                       |
| 抗静电剂进料 [ppm] Octastat 3000                   | 5                          | 5                          | 0                          |
| 乙烯-进料 [kg/h]                                 | 0                          | 2                          | 0                          |
| H <sub>2</sub> -进料 [g/h]                     | 0                          | 1                          | 0                          |
| 丙烷-进料 [kg/h]                                 | 47                         | 47                         | 34                         |
| 回路                                           |                            |                            |                            |
| T [°C]                                       | 85                         | 85                         | 80                         |
| 压力 [巴]                                       | 57                         | 57                         | 57                         |
| 乙烯进料 [kg/h]                                  | 37                         | 37                         | 30                         |
| H <sub>2</sub> -进料 [g/h]                     | 8                          | 1.8                        | 0                          |
| 己烯-进料 [kg/h]                                 | 0                          | 0                          | 5                          |
| 丙烷-进料 [kg/h]                                 | 82                         | 82                         | 82                         |
| C <sub>2</sub> -浓度 [mol%]                    | 7.6                        | 6.2                        | 6.2                        |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -比 [mol/kmol] | 0.48                       | 0.07                       | 0.06                       |
| C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> -比 [mol/kmol] | -                          | -                          | 207                        |
| 生产速度 [kg/h]                                  | 32.3                       | 34.0                       | 29.1                       |
| 性质                                           |                            |                            |                            |
| Irganox B225 [ppm]                           | 2000                       | 2000                       | 2000                       |
| MFR <sub>190/2</sub> [g/10 min]              | 340                        | 0.93                       | -                          |
| MFR <sub>190/21</sub> [g/10 min]             | -                          | 17                         | 0.89                       |
| 密度 [kg/m <sup>3</sup> ]                      | 972.4                      | 954.5                      | 907.4                      |
| M <sub>w</sub> [kg/mol]                      | 24                         | 129                        | 272                        |
| C <sub>6</sub> -含量 [wt%]                     | -                          | -                          | 8.6                        |

[0181] 表 1 续

[0182]



| 预聚合                                          |                            |                            |                            |
|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                                              | A22<br>(LMW <sub>c</sub> ) | A25<br>(MMW <sub>c</sub> ) | A15<br>(HMW <sub>h</sub> ) |
| T [°C]                                       | 60                         | 60                         | 60                         |
| 压力 [巴]                                       | 58                         | 59                         | 60                         |
| 催化剂进料 [g/h]                                  | 19.9                       | 28.2                       | 30.9                       |
| 抗静电剂进料 [ppm] Octastat 3000                   | 0                          | 0                          | 5.0                        |
| 乙烯-进料 [kg/]                                  | 0                          | 0                          | 2.0                        |
| H <sub>2</sub> -进料 [g/h]                     | 0                          | 0                          | 0.7                        |
| 丙烷-进料 [kg/h]                                 | 34.3                       | 34.2                       | 47.4                       |
| 回路                                           |                            |                            |                            |
| T [°C]                                       | 74                         | 85                         | 85                         |
| 压力 [巴]                                       | 57                         | 57                         | 56                         |
| 乙烯 (C <sub>2</sub> )-进料 [kg/]                | 35                         | 38                         | 34                         |
| H <sub>2</sub> -进料 [g/h]                     | 12                         | 1.2                        | 0                          |
| 己烯(C <sub>6</sub> )-进料 [kg/h]                | 5.2                        | 4.2                        | 0                          |
| 丙烷-进料 [kg/h]                                 | 67                         | 67                         | 82                         |
| C <sub>2</sub> -浓度 [mol%]                    | 6.2                        | 5.3                        | 5.9                        |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -比 [mol/kmol] | 0.5                        | 0.12                       | 0.02                       |
| C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> -比 [mol/kmol] | 219                        | 111                        | -                          |
| 生产速度 [kg/h]                                  | 33.4                       | 36.9                       | 31.0                       |
| 性质                                           |                            |                            |                            |
| 加入的 Irganox B225 [ppm]                       | 2000                       | 2000                       | 2000                       |
| MFR <sub>190/2</sub> [g/10 min]              | 370                        | 0.5                        | -                          |
| MFR <sub>190/21</sub> [g/10 min]             | -                          | -                          | 0.88                       |
| 密度 [kg/m <sup>3</sup> ]                      | 922                        | 915.4                      | 944                        |
| M <sub>w</sub> [kg/mol]                      | 24                         | 138                        | 294                        |
| C <sub>6</sub> -含量 [wt%]                     | 8.3                        | 6.9                        | -                          |

[0183] 所形成级别的基本性质在表 2 中给出。A15、A17 和 A18 批是均聚物；

[0184] A22、A25 和 A28 批是己烯共聚物。

[0185] 表 2 每个单峰部分的基本性质。

[0186]

|                       | A15<br>(HMW <sub>h</sub> ) | A17<br>(MMW <sub>h</sub> ) | A18<br>(LMW <sub>h</sub> ) | A22<br>(LMW <sub>c</sub> ) | A25<br>(MMW <sub>c</sub> ) | A28<br>(HMW <sub>c</sub> ) |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| d, kg/m <sup>3</sup>  | 944.0                      | 954.5                      | 972.4                      | 922.7                      | 915.4                      | 907.4                      |
| MFR <sub>190/2</sub>  | NA                         | 0.93                       | 340                        | 370                        | 0.5                        | NA                         |
| MFR <sub>190/21</sub> | 0.88                       | 17                         | NA                         | NA                         | NA                         | 0.89                       |
| MW,<br>kg/mol         | 294                        | 129                        | 24                         | 24                         | 138                        | 272                        |
| 己烯, wt%               | 0                          | 0                          | 0                          | 8.3                        | 6.9                        | 8.3                        |

[0187] 12 个不同的聚乙烯组合物通过熔体挤出掺合制备。

[0188] 聚乙烯掺合物的制备

[0189] 将三部分在挤出机中掺合并进行熔体均化。使用装备有捏合块的高强度混合螺杆,在具有 16mm 的螺杆直径 D 和 25 的 L/D 比的互相啮合的共旋转双螺杆挤出机 Prism TSE 16 上通过捏合进行混合。沿着螺杆长度的温度分布被设定为 210°C /215°C /220°C /215°C /210°C,使用 1-1.5kg/hr 的输出速度和 200RPM 的螺杆速度。每个组合物被挤出两次以确保适合的均化。每个掺合物由三部分组成,它们中的一个均是均聚物。每个掺合物的准确组成在表 3 中给出。

[0190] 表 3 发明实施例的组成(重量分数)。

[0191]

|       | A15<br>(HMW <sub>h</sub> ) | A17<br>(MMW <sub>h</sub> ) | A18<br>(LMW <sub>h</sub> ) | A22<br>(LMW <sub>c</sub> ) | A25<br>(MMW <sub>c</sub> ) | A28<br>(HMW <sub>c</sub> ) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 实施例-1 |                            |                            | 33.3                       |                            | 33.3                       | 33.3                       |
| 实施例-2 | 33.3                       |                            |                            | 33.3                       | 33.3                       |                            |
| 实施例-3 |                            | 33.3                       |                            | 33.3                       |                            | 33.3                       |
| 实施例-4 |                            |                            | 40.0                       |                            | 20.0                       | 40.0                       |
| 实施例-5 | 40.0                       |                            |                            | 40.0                       | 20.0                       |                            |
| 实施例-6 |                            | 20.0                       |                            | 40.0                       |                            | 40.0                       |
| 实施例-7 |                            |                            | 20.0                       |                            | 40.0                       | 40.0                       |

[0192]

|        |      |      |      |      |      |      |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例-8  | 40.0 |      |      | 20.0 | 40.0 |      |
| 实施例-9  |      | 40.0 |      | 20.0 |      | 40.0 |
| 实施例-10 |      |      | 40.0 |      | 40.0 | 20.0 |
| 实施例-11 | 20.0 |      |      | 40.0 | 40.0 |      |
| 实施例-12 |      | 40.0 |      | 40.0 |      | 20.0 |

[0193] 机械性能

[0194] 掺合物的机械性能在表 4 中呈现。商业 Borstar 级 ME6053 作为参照材料测试。

[0195] 以图形式的机械性能的比较在图 1-2 中显示。由这些图表可看出,在相似密度下,与 Borstar 参照 ME6053 相比,所述的掺合物显示了优异的机械性能。

[0196] 表 4 掺合物的密度、MFR 和机械性能 (测试 ME6053 用于比较)。

|              |                        |                                 |             |             |             |           |
|--------------|------------------------|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
|              | d<br>kg/m <sup>3</sup> | MFR <sub>190/2</sub><br>g/10min | 拉伸模量<br>MPa | 屈服应力<br>MPa | 断裂应力<br>MPa | 断裂应变<br>% |
| 实施例-1        | 931.1                  | 0.60                            | 507         | 15.5        | 33.5        | 595.5     |
| 实施例-2        | 931.9                  | 0.47                            | 495         | 15.7        | 23.9        | 685       |
| 实施例-3        | 931.6                  | 0.76                            | 482         | 15.2        | 24          | 645       |
| 实施例-4        | 934.0                  | 0.4                             | 558         | 16.4        | 31.9        | 547       |
| 实施例-5        | 935.4                  | 0.39                            | 572         | 17.1        | 24          | 800       |
| [0197] 实施例-6 | 927.4                  | 0.35                            | 392         | 13.6        | 21.9        | 565       |
| 实施例-7        | 923.5                  | 0.16                            | 348         | 12.5        | 25.8        | 478       |
| 实施例-8        | 931.7                  | 0.14                            | 492         | 15.8        | 26.6        | 700       |
| 实施例-9        | 930.6                  | 0.21                            | 482         | 15.3        | 26.6        | 618       |
| 实施例-10       | 935.9                  | 0.69                            | 597         | 17.5        | 32.6        | 597       |
| 实施例-11       | 929.5                  | 0.66                            | 427         | 14.4        | 20.4        | 602       |
| 实施例-12       | 936.2                  | 0.96                            | 588         | 17.2        | 22.9        | 697       |
| ME6053       | 936.3                  | 0.67                            | 548         | 16.1        | 13.8        | 356       |

[0198] 硬度和磨耗

[0199] 肖氏 D 硬度 (ASTM D2240-05, 在 3 和 15 秒下测量) 和泰伯抗磨性 (作为磨耗系数, ASTM D4060-07, CS-10 轮) 结果在表 5 中给出。以图形式的相同数据在图 3 和 4 中显示。

[0200] 表 5 发明实施例和参照聚合物 (ME6053) 的肖氏 D 硬度 (ASTM D2240-05) 和泰伯抗磨性 (ASTM D4060-07, CS-10 轮)。

[0201]

|        |            |           |      |
|--------|------------|-----------|------|
|        | 肖氏 D(15 秒) | 肖氏 D(3 秒) | 磨耗指数 |
| 实施例 -1 | 56.5       | 58.1      | 3.7  |

|        |      |      |     |
|--------|------|------|-----|
| 实施例-2  | 56.5 | 58.4 | 5.1 |
| 实施例-3  | 56.0 | 58.0 | 6.6 |
| 实施例-4  | 57.9 | 59.7 | 5.3 |
| 实施例-5  | 57.7 | 59.7 | 6.8 |
| 实施例-10 | 58.6 | 60.1 | 5.9 |
| 实施例-12 | 57.7 | 59.3 | 9   |
| ME6053 | 55.8 | 57.9 | 8.9 |

[0202] 由图 3 和 4 清楚可见,与 Borstar 参照 ME6053 相比(在相似密度下),发明实施例一致地显示了更好的硬度和抗磨性。这意味着具有更低密度的本发明组合物可达到相似的硬度和抗磨性(密度低了可达 5 个单位,益处是伴随更低的弯曲模量)。可选地,在相同密度下,可增加硬度和抗磨性。

[0203] 表 5 中呈现的数据清楚地显示,与参照 ME6053 相比,所公开的聚合物组合物具备更好的抗磨性。

[0204] 冲击和 ESCR 性能

[0205] 与 ME6053 相比较,测试样品实施例-1、-4、-7 和 -10 的冲击强度和 ESCR。

[0206] 在 0℃和 -20℃下的冲击强度(却贝切口冲击强度,根据 ISO179)以及在 9.0MPa 和 50℃下的 FNCT(根据 ISO 16770:2004E)对压塑样品进行。测试结果在表 6 中给出,以图形式的相同信息在图 5 和 6 中呈现。

[0207] 由图 5 清楚可见,与参照树脂相比,观察到发明实施例的一致地更高的冲击值。对于低温下的冲击强度,差别特别显著。

[0208] 并不意外地,随着密度增加,FNCT 下降(图 6)。但是,可看出发明实施例的趋势线大大地位于参照材料(ME6053)的值之上。

[0209] 表 6 掺合物和参照聚合物 ME6053 的却贝冲击强度(在 0℃和 -20℃下)和 FNCT(在 9.0MPa 和 50℃下)

|              | 却贝冲击强度<br>0℃, kJ/m <sup>2</sup> | 却贝冲击强度<br>-20℃, kJ/m <sup>2</sup> | FNCT (9.0 MPa,<br>50℃), 小时 |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 实施例-1        | 124                             | 90                                | 135                        |
| [0210] 实施例-4 | 124                             | 56                                | 93                         |
| 实施例-7        | 115                             | 118                               | NA                         |
| 实施例-10       | 93                              | 36                                | 60                         |
| ME6053       | 79                              | 17                                | 25                         |

[0211] 因此,可得出结论,所公开的聚合物组合物与参照 ME6053 相比显示了提高的缓慢

龟裂增长和冲击强度。

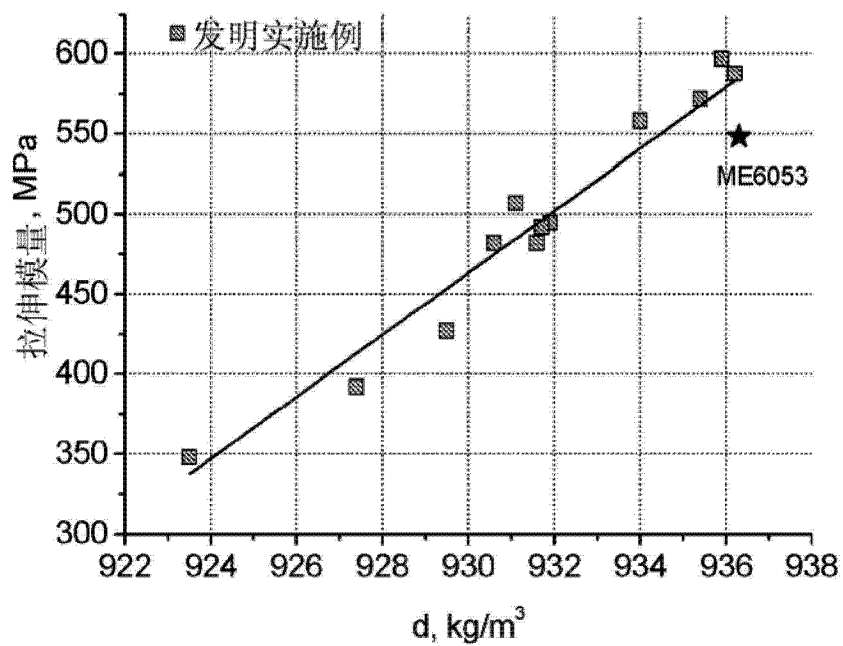


图 1 拉伸模量对密度

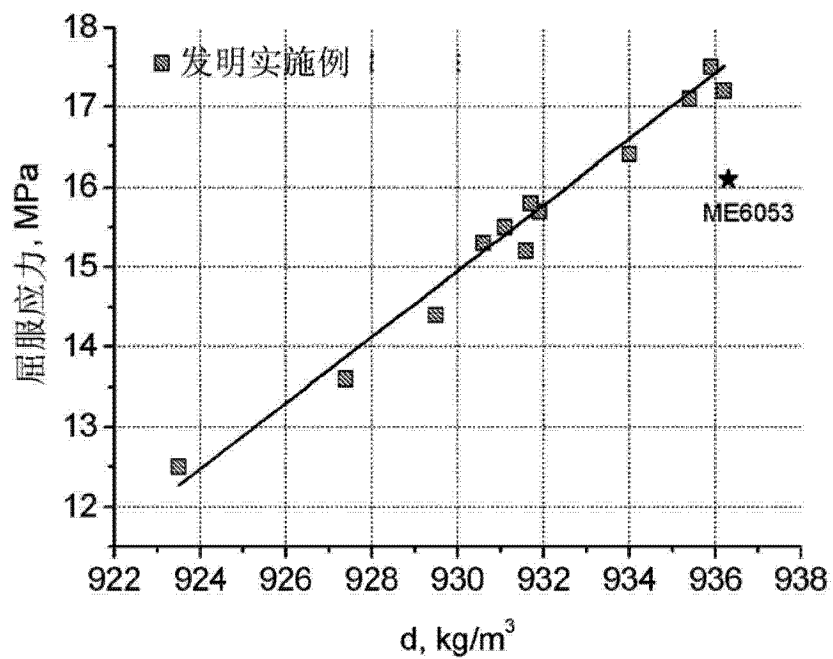


图 2 屈服应力对密度

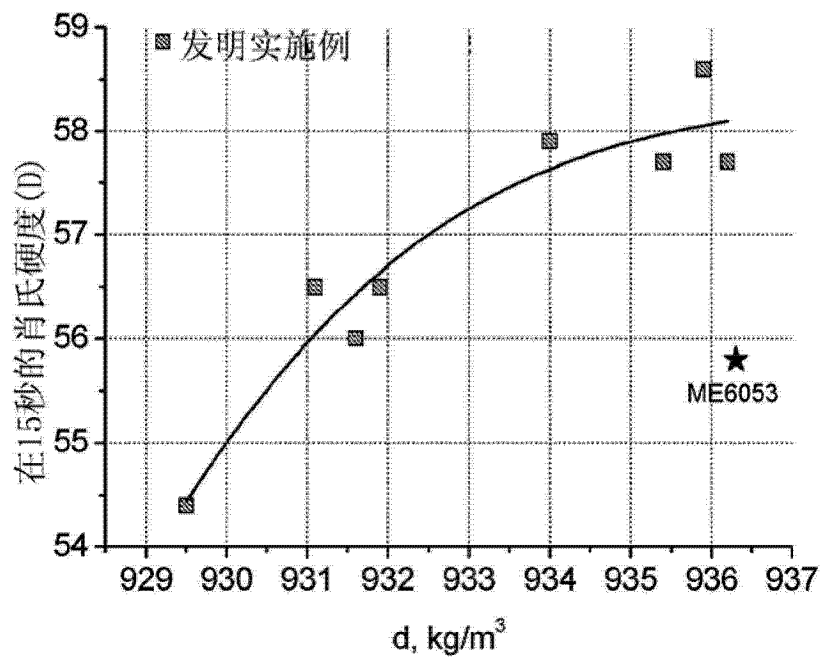


图 3

发明实施例和 ME6053 的在 15 秒的 肖氏 D 硬度 (ASTM D2240-05) 对密度

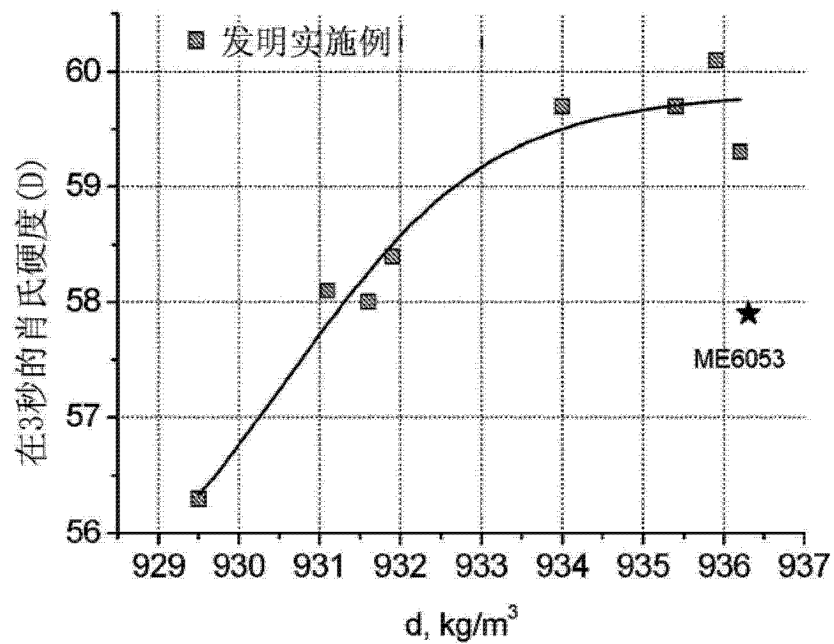


图 4

发明实施例和 ME6053 的在 3 秒的肖氏 D 硬度 (ASTM D2240-05) 对密度

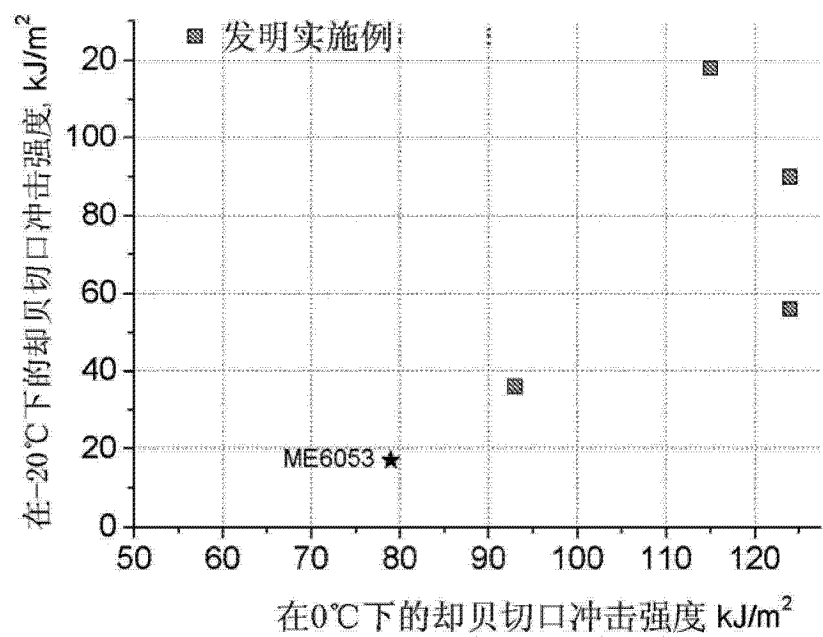


图 5

在 -20℃下的却贝切口冲击强度对 在 0℃下的却贝切口冲击强度

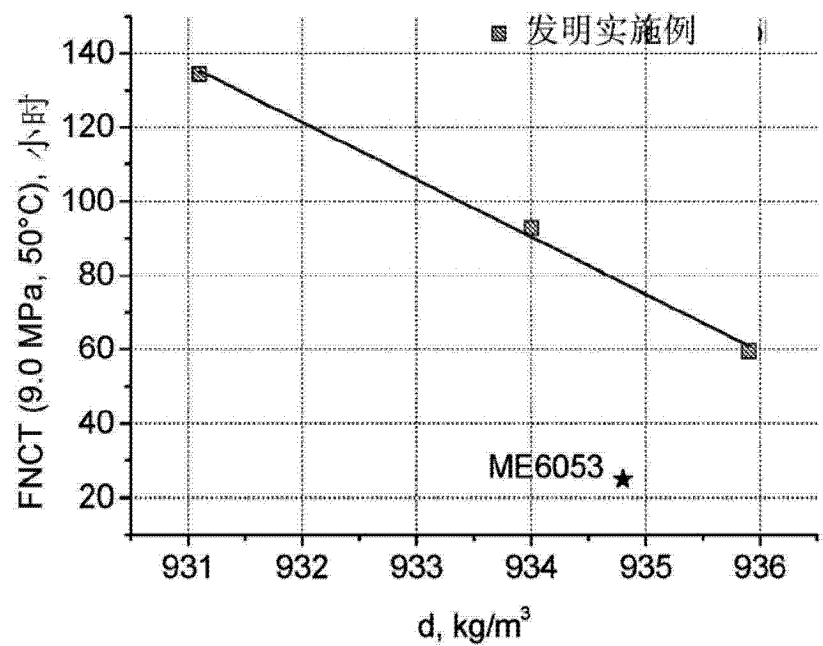


图 6. 在 9.0 MPa 和 50℃下的 FNCT 对密度