

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 23/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380104424.2

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100482732C

[22] 申请日 2003.11.26

[21] 申请号 200380104424.2

[30] 优先权

[32] 2002.11.27 [33] GB [31] 0227666.5

[86] 国际申请 PCT/GB2003/005149 2003.11.26

[87] 国际公布 WO2004/048468 英 2004.6.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.27

[73] 专利权人 博里利斯技术公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 赫格·V·巴恩 斯文·S·埃根

汉斯·埃克林德 艾琳·赫兰德

索尔维格·约翰逊

伯恩特-阿克·萨尔坦

安纳利·马姆伯格

卡特林·诺德-瓦尔霍格

菲利普·沃尔特

[56] 参考文献

EP1041090A 2000.10.4

US4547551A 1985.10.15

CN1373704A 2002.10.9

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

聚乙烯组合物的用途

[57] 摘要

本发明提供了聚乙烯组合物在制造聚乙烯制品中的用途，该组合物包括 20 至 50 重量%的乙烯和 C_{3-20} α 烯烃共聚单体的共聚物，和 50 至 80 重量%的低重均分子量乙烯聚合物，所述组合物的聚乙烯一起的密度为 935 至 965kg/m³、重均分子量为 60000 至 300000g/mol、190℃ 时 MFR_{2.16} 为 0.1 至 10g/10min 和分子量分布 (MWD) 为 2.5 至 20，所述共聚物的共聚单体含量为 0.006 至 9mol% 和支化度为 0.03 至 45 条支链/1000 碳，并且所述乙烯聚合物的密度为 939 至 975kg/m³ 和重均分子量为 20000 至 200000g/mol。

1. 一种聚乙烯组合物，其包括 20 至 40 重量%的乙烯和 $C_{3-20}\alpha$ 烯烃共聚单体的共聚物，和 60 至 80 重量%的较低重均分子量乙烯聚合物，所述组合物的乙烯聚合物和共聚物一起的密度为 935 至 965 kg/m³、重均分子量为 60000 至 300000 g/mol、190°C 时 MFR_{2.16} 为 0.1 至 10 g/10 min 和分子量分布 MWD 为 2.5 至 10，所述共聚物的共聚单体含量为 0.006 至 9 mol %和支化度为 0.03 至 45 条支链/1000 碳，并且所述乙烯聚合物的密度为 939 至 975 kg/m³ 和重均分子量为 20000 至 200000 g/mol。

2. 权利要求 1 的聚乙烯组合物，其中使用非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂制备所述共聚物。

3. 权利要求 1 或 2 的聚乙烯组合物，其 η_{300} 值为 500 至 1500 Pa.s 并且 $\eta_{0.05}$ 值为 1300 至 80000 Pa.s。

4. 权利要求 1 或 2 的聚乙烯组合物，其 η_{300} 值小于 1000 Pa.s 并且 $\eta_{0.05}$ 值小于 130000 Pa.s。

5. 用于制造聚乙烯制品的方法，该方法包括挤出、流延或模塑权利要求 1~4 中任一项的聚乙烯组合物。

6. 权利要求 5 的方法，包括吹塑所述组合物。

7. 权利要求 5 或 6 的方法，其中通过非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂催化聚合乙烯和 $C_{3-20}\alpha$ 烯烃共聚单体来制备所述共聚物。

8. 权利要求 1~4 中任一项的聚乙烯组合物在制造聚乙烯制品中的用途。

9. 权利要求 8 的用途，所述聚乙烯组合物用于制造吹塑制品、注塑制品、滚塑制品；电缆外皮或管道。

10. 权利要求 8 的用途，通过吹塑所述组合物制备所述制品。

聚乙烯组合物的用途

本发明涉及聚乙烯(PE)组合物和 PE 产品及其改进。

聚乙烯产品,例如容器、膜、管道、电缆外壳等通常可以在恶劣环境中长期使用,并通常受到机械应力和冲击。聚合物制造具有所需耐久性的吹塑制品的能力的量度之一是称作抗环境应力开裂性 (ESCR)的参数。除了 ESCR 之外,聚合物的其它性质是重要的,特别是加工性、刚度、耐压性、透明性、柔韧性、密度、收缩、机械强度、表面光洁度、耐冲击性和其它相关性质。

虽然使用单中心催化剂(例如茂金属)制造的乙烯共聚物由于它们结合了均一的共聚单体通常显示出优越的机械性能(包括 ESCR 和落镖冲击),它们具有相对窄的分子量分布,这导致在需要制造薄壁产品的应用中相对不良的加工性(例如低剪切变稀、低临界剪切速率、流动缺陷、膨胀等)。

通过在聚合物中引入长链支化,例如通过使用桥接双茛基茂金属催化剂、通过使用非桥接茂金属(其中一个 η -结合 的环是杂环(例如 C_3NB 环))或通过使用双官能配体络合金属的茂金属(该配体包括偶合到 σ -结合部分的 η -结合部分),解决了该问题(例如 DOW 解决了该问题)。

现在我们发现通过制造具有相对少量的高分子量成分的双峰聚乙烯可以更好地解决该问题,该高分子量成分具有相对高度的短链支化。如本领域已知的,可以通过使用相同或不同催化剂的多步聚合反应、通过使用两种或多种不同催化剂的单步聚合反应、通过使用任选地在相同载体上的单中心(例如茂金属)催化剂与另一种催化剂(例如 Ziegler Natta 或铬型催化剂)的组合、或通过共混两种或多种独立制造的聚合物,而制造双峰聚合物。可以例如通过使用非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂,例如双(正丁基环戊二烯基)钨络合物,制备具有高短链支化的高分子量成分。所得双峰聚乙烯具有良好的机械性能(例如高抗环境应力开裂性)和良好的加工性(例如,就剪切变稀、弹性和膨胀而言),使其理想地用于制造相对薄壁产品以及进行长期使用或在恶劣环境中使用的产品。

因此,本发明的一方面提供了聚乙烯组合物在制造聚乙烯制品,特别是在吹塑工艺中的用途,该组合物包括 20 至 50 重量%的乙烯和 $C_{3-20}\alpha$ 烯烃共聚单体的共聚物,和 50 至 80 重量%的低重均分子量乙烯聚合物,所述组合物的聚乙烯一起(together)的密度为 935 至 965 kg/m^3 、重均分子量为 60000 至 300000 g/mol 、190°C 时 $MFR_{2.16}$ 为 0.1 至 10 $g/10\ min$,优选 190°C 时 MFR_5 为至少 0.5 $g/10\ min$ (特别是至少 0.7 $g/10\ min$,例如高达 1.0 $g/10\ min$) 和分子量分布(MWD)为 2.5 至 20 (优选 3.5 至 10),所述共聚物的共聚单体含量为 0.006 至 9 mol %和支化度为 0.03 至 45 条支链/1000 碳,并且所述乙烯聚合物的密度为 939 至 975 kg/m^3 和重均分子量为 20000 至 200000 g/mol ,并优选为均聚物。

选择共聚物的重均分子量以确保全部聚合物满足规定的分子量需要。通常,使用混合规则(mixing rule)测量的共聚物的 M_w 将低于或等于 z , 其中

$z = 10^{(((x/((1/df)-((1-x)/dl)))-a)/b)}$ (式中 $a \geq 1106.5$, 优选 1106.5 至 1126.5, 特别是约 1116.5;

$b \geq -31.86$, 优选为 -28.86 至 -31.86, 特别是约 -29.86;

$x = w_h/(w_l + w_h)$,

w_h = 所述共聚物的重量百分数,作为组合物中所述聚合物和所述共聚物的总重量的百分率,

w_l = 所述聚合物的重量百分数,作为组合物中所述聚合物和所述共聚物的总重量的百分率,

df = 组合物的密度, kg/m^3 , 其中该组合物仅含有所述共聚物和所述聚合物, 和

dl = 所述聚合物的密度, kg/m^3)

虽然在某些情况下有可能直接测量共聚物的分子量,例如通过混合预制备的乙烯聚合物制备组合物时,在某些情形中不能测量。在这种情形中,例如在两步聚合反应的第二聚合步骤中制备共聚物时,可以从公知的混合规则计算分子量。

$$M_{wf} = x \cdot M_{wh} + (1-x) M_{wl}$$

其中 M_{wf} 、 M_{wh} 和 M_{wl} 是组合物、共聚物和乙烯聚合物的重均分子量,和 x 如上面所定义的。

实际上,共聚物的分子量(Mw)通常为 150000 至 800000 g/mol,特别是 250000 至 450000 g/mol。

本发明组合物中的共聚物的支化度(DB)值(如在 Macromolecules 33 : 1254 (2000)的方程(5)中所定义)为 0.03 至 45 支链/1000 个碳,优选 0.05 至 40,更优选 0.07 至 30,特别是 0.1 至 15。

本发明的另一方面提供聚乙烯组合物在制造聚乙烯制品中,特别优选使用吹塑制造时的用途,该组合物包括 50 至 80 重量%的乙烯聚合物和 20 至 50 重量%的较高重均分子量共聚物,通过非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂催化聚合乙烯和 C₃₋₂₀α 烯烃共聚单体制备该共聚物,所述组合物的乙烯聚合物和共聚物一起的分子量分布为 2.5 至 20 和密度为 935 至 965 kg/m³。

可以通过共混单独制备的乙烯聚合物而制备聚乙烯组合物;然而优选它们以使用两种或多种不同催化剂的单步聚合制备或更优选通过两步或多步聚合反应制备,例如在一个或多个反应器中,使用一种和多种催化剂。特别优选是使用串连排列的至少两个反应器制备它们,例如 WO 92/12182、EP-A-778289 和 WO 96/18662 中描述的,特别是淤浆环管反应器然后是一个或多个气相反应器。

组合物含有相对较低分子量的乙烯聚合物和相对较高分子量的乙烯共聚物。

虽然相对较低分子量的聚合物可以为乙烯和可与之共聚的共聚单体(例如 C₃₋₂₀ α 烯烃、更特别是 C₃₋₁₂ α 烯烃,特别是丙烯)的共聚物,其优选乙烯均聚物。在较低分子量的聚合物为乙烯共聚物时,希望其共聚单体含量高达 5 mol %,优选高达 4 mol %,更优选高达 1 mol %,特别是优选小于 0.5 mol %。在较低分子量的聚合物是共聚物时,支化度优选尽可能低,例如优选聚合物的支化度(DB)为小于 2.5。

在使用两步或多步聚合制备组合物时,优选在制备较高分子量共聚物前,制备较低分子量的聚合物,如使用淤浆环管反应器,接着使用气相反应器。在优选实施方式中,优选在淤浆环管反应器中制备均聚物,之后优选在气相反应器中制备共聚物。

较高分子量聚合物是乙烯和 C₃₋₂₀α 烯烃共聚单体,优选 C₄₋₂₀ 共聚单体,特别是 C₄₋₁₀ 共聚单体的共聚物。

可以使用能够制备具有所需分子量和密度特性的均聚物的任何单中心催化剂, 制备较低分子量聚合物。然而, 优选使用任选桥接的双- η 配体茂金属催化剂, 特别是非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂。具体地例如承载(即非均相)形式的这类茂金属催化剂。专利和科学文献有适当的乙烯聚合催化剂、其制备及其使用的详细内容。

如上所述, 优选使用非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂制备共聚物, 催化剂例如式 I 的化合物



其中 R 各自独立地为氢或烷基、烷氧基、烷基甲硅烷基或烷基甲硅烷氧基; M 为过渡金属、铜系或钴系元素, 优选 4 至 6 族过渡金属, 更优选 4 族过渡金属, 特别是铪或锆; X 是配位或非配位部分(例如卤离子、氢、双烷基酰胺或烷基); 和 a 为 0 或其值使得 $(\text{C}_5\text{R}_5)_2 \text{MX}_a$ 全部电荷为 0 的正整数。

从过去 20 年的科学和专利文献中已知有许多这种式 I 的化合物。

R 的实例包括氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{1-4} 烷基- C_{6-20} 芳基和 C_{6-20} 芳基- C_{1-4} 烷基。在这种基团中的烯基、炔基和烷基部分可以是直链的或支链的。

在式 I 的化合物含有烷基时, 该烷基优选 C_{1-20} 烷基或烯基, 更优选 C_{1-6} 烷基。 C_5R_5 基团优选是含有一个或两个 C_{1-6} 烷基 R 基的基团, 特别是甲基或正丁基。

特别优选式 I 的化合物含有两个 C_5R_5 基团, 这两个基团相同或不同, 并且其中至少一个 R 是烷基。一个特别优选的式 I 化合物是 $(\text{nBu-Cp})_2\text{HfCl}_2$, 其制备描述于 WO 99/29737 和 EP-A-620229 中。其它优选的催化剂包括双(正丁基环戊二烯基)铪或锆络合物, 特别是两个 X 基团是氯的络合物或者一个 X 是氯、另一个是 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的络合物(参见 WO 00/34341)。

乙烯聚合的催化剂优选是承载的(即非均相), 例如承载在多孔无机或有机微粒, 通常是硅石上。制备承载的茂金属催化剂描述于例如 WO 95/12622 中。

在制备乙烯聚合物中使用的催化剂系统常规地可以包括助催化剂或催化剂活化剂, 例如有机铝化合物, 例如铝氧烷(alumoxane)。使用甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂是优选的, 并且还优选通过将茂金属:铝氧烷反应产

物浸渍到多孔粒状载体上制备催化剂系统。这是常规实践，并描述于例如 WO 95/12622 中。

特别优选使用相同的催化剂体系用于制备低和高分子量聚合物，例如 $(n\text{Bu-Cp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}/\text{硅石}$ 。

可以以常规方式控制聚合反应的进行，以便获得以所需重量比具有所需性质的聚合物的制备。因此可以以常规方式调节温度、压力、单体加入、氢加入、反应器停留时间等等，以制备具有所需特性的组合物。

因为乙烯原料可能含有痕量高级烯烃，应该认识到乙烯均聚物可能同样含有结合到其结构中的痕量共聚单体。虽然如此，该聚合物在工业上还是认为是乙烯均聚物。

低和高分子量聚合物的重量比为 4:1 至 1:1，优选 7:3 至 3:2。

低分子量聚合物的密度为 $939\text{-}975\text{ kg/m}^3$ ，优选为 $950\text{ 至 }973\text{ kg/m}^3$ 。重均分子量为 $20000\text{ 至 }200000\text{ g/mol}$ ，优选 $20000\text{ 至 }150000\text{ g/mol}$ 。 $\text{MFR}_{2.16}(190^\circ\text{C})$ (根据 ISO 1133 测量)优选为 $0.6\text{ 至 }800\text{ g/10 min}$ ，更优选为 $20\text{ 至 }300\text{ g/10 min}$ 。

较高分子量共聚物的密度优选为 $855\text{-}960\text{ kg/m}^3$ ，更优选 $890\text{ 至 }955\text{ kg/m}^3$ ，特别是 $900\text{ 至 }940\text{ kg/m}^3$ ，特别优选其密度低于 930 kg/m^3 。较高分子量共聚物的 $\text{FRR}_{21/5}$ 优选为至少 19，例如 $20\text{ 至 }35$ ，特别是 $22\text{ 至 }25$ 。共聚物的 $\text{MFR}_{21.6}(190^\circ\text{C})$ 优选为至少 0.4 g/10 min ，特别是至少 0.45 g/10 min ，例如 $0.45\text{ 至 }0.6\text{ g/10 min}$ 。共聚单体优选是 $\text{C}_{6-10}\alpha$ 烯烃，特别是 1-己烯或 1-辛烯。共聚单体的结合优选为 $0.01\text{ 至 }7\text{ mol \%}$ ，更优选 $0.05\text{ 至 }5\text{ mol \%}$ 。共聚单体的结合可以通过 FT-IR 或 NMR 确定，例如 Randall 在 J. Macromol. Sci.-Macromol. Chem. Phys C29 : 201 (1989) 中所述，或根据 ASTM-D2238 92。

除了乙烯聚合物以外，本发明所用的聚乙烯组合物可以含有其它成分，例如着色剂、光保护剂(light protecting agents)、抗氧剂、填料等。这些通常可以形成组合物的次要部分，典型地不超过全部组合物重量的 10 重量%。通常通过将乙烯聚合物与这些添加剂一起(如果使用它们)造粒而制备组合物。组合物自身形成本发明的另一方面。

该组合物可以用于使用常规操作条件形成常规聚合物产品的装置中。然而，该组合物特别适用于制造薄壁产品，即壁厚为 $5\text{ 至 }1000\text{ 微米}$ ，特别是 $8\text{ 至 }600\text{ 微米}$ 的产品。通常可以制备的薄壁产品包括容器(例如瓶、罐等)

和膜。对于吹塑薄壁物品，壁厚通常为 10 至 1000 微米，特别是 300-600 微米。对于膜，膜厚通常为 5 至 300 微米，优选为 5 至 100 微米，特别是 8 至 40 微米。然而，聚合物组合物也可以有利地用于制备其它挤出、流延或模塑制品，例如管道、导管和电缆外皮。对于管道，壁厚通常为 0.3 至 200 mm，优选 0.5 至 150 mm，特别是 1 至 100 mm。对于外皮，其壁厚通常为 0.2 至 5 mm，特别是 1 至 3.5 mm。

该组合物特别适于在吹塑、薄膜制造和制造挤出制品，例如管道或电缆外皮中使用。然而它们还可以用于滚塑、注塑、片铸造(sheet casting)和其它用于制造聚乙烯或含聚乙烯的产品的技术。

对于吹塑目的，本发明的组合物的密度(聚乙烯组分)优选为至少 939 kg/m³，更优选 950 至 963，特别是 955 至 960。对于薄膜制造，本发明组合物的聚乙烯组分的密度优选为至少 939 kg/m³，特别是 940 至 965，更特别是 945 至 963。对于外皮制造，该密度优选为 939 至 955 kg/m³，特别是 940 至 950 kg/m³。对于管道制造，该密度优选为 940 至 963 kg/m³，特别是 943 至 960 kg/m³。

对于吹塑目的，本发明的组合物优选的重均分子量(聚乙烯组分)为 100000 至 200000，特别是 120000 至 190000 g/mol。对于薄膜制造，聚乙烯组分重均分子量优选为 65000 至 230000，更优选 80000 至 190000 g/mol。对于外皮，其优选为 100000 至 200000，更优选 110000 至 180000 g/mol。对于管道，其优选为 80000 至 280000，更优选 100000 至 230000 g/mol。

对于吹塑目的，本发明的组合物的(聚乙烯组分的)MWD 优选为 3.5 至 10，更优选 5 至 8。对于薄膜，MWD 优选为 3.5 至 15，更优选 3.5 至 9。对于外皮，MWD 优选为 3.5 至 10，更优选 4 至 9。对于管道，MWD 优选为 3 至 10，更优选 3.5 至 8。

此外，对于吹塑，本发明组合物的聚乙烯组分的 η_{300} 值(按照以下测量)优选为 500 至 1500 Pa. s 和 $\eta_{0.05}$ 值为 1300 至 80000 Pa. s。 η_{300} 值更优选小于 820 Pa. s 和 $\eta_{0.05}$ 值的四十分之一的总和，更优选小于 820 Pa. s 和 $(1/80) \times \eta_{0.5}$ 的总和。 $\eta_{0.05}$ 值更优选为 20000 至 60000 Pa. s。而且对于吹塑应用，本发明组合物的聚乙烯组分的 $\tan 300$ 值(即 300 rad/s 下的 $\tan(\delta)$)优选为 0.4 至 0.9 和 $\tan 0.05$ 值(即 0.05 rad/s 下的 $\tan(\delta)$)为 0.3 至 7(根据下面描述的测量)。 $\tan 300$ 值更优选至少为 $0.009 \times \tan 0.05 \text{ 值} + 0.29$ 。 $\tan$

0.05 值优选 0.3 至 5。tan 300 和 tan 0.05 反映了在较高和较低剪切速率下的弹性平衡，较低值表示较高弹性。

对于外皮(jacketing)目的，本发明组合物的聚乙烯组分的 eta 300 值(根据下面描述的测量)优选小于 1000，更优选小于 900 Pa. s，和 eta 0.05 值为小于 130000，更优选小于 120000 Pa. s，例如 10000 至 80000 Pa. s。

用于吹塑或制造薄膜或管道的组合物的低分子量聚乙烯成分优选密度为 950 至 975 kg/m³，特别是 960 至 973 kg/m³。对于外皮制造，该密度优选为 950 至 973 kg/m³，特别是 955 至 973 kg/m³。

用于吹塑的组合物的低分子量聚乙烯成分优选重均分子量为 20000 至 150000 g/mol，特别是 25000 至 75000 g/mol。对于薄膜制造，该重均分子量优选为 20000 至 150000 g/mol，特别是 30000 至 100000 g/mol。对于外皮制造，该重均分子量优选为 20000 至 150000 g/mol，特别是 25000 至 70000 g/mol。对于制造管道，该重均分子量优选为 25000 至 150000 g/mol，特别是 30000 至 100000 g/mol。

对于在吹塑中使用，本发明组合物的低分子量聚乙烯成分优选构成聚乙烯含量的 55 至 75 重量%，特别是 58 至 68% wt。对于在薄膜或外皮制造中使用，该百分比优选为 50 至 75% wt，特别是 50 至 70% wt。对于在管道制造中使用，该百分比优选为 50 至 70% wt，特别是 50 至 60% wt。

对于在吹塑中使用，本发明的组合物的 ESCR 值优选为至少 60 小时，更优选至少 80 小时，特别是至少 100 小时。刚度优选至少为 1000 MPa，更优选至少 1100 MPa，特别是至少 1200 MPa。

对于在管道形成中使用，本发明的组合物的 CTL 值优选至少 5000 小时，特别是至少 10000 小时。

对于在管道形成中使用，本发明的组合物的密度优选小于 945 kg/m³。对于这种用途，组合物优选的 eta 0.05 值优选小于 130000 Pa. s，特别是小于 120000，更优选小于 80000，例如 10000 至 80000，具体地为 20000 至 40000 Pa. s。同样，组合物的 eta 300 值优选小于 1000 Pa. s，更优选小于 900 Pa. s，例如 600 至 800 Pa. s。Tan 0.05 优选小于 7 和 tan 300 优选小于 0.9。

对于在外皮制造中使用，本发明的组合物的 ESCR 值优选为至少 2000 小时。

对于在薄膜制造中使用, 本发明的组合物的落镖冲击(F50)优选为至少 20 (在 20-30 微米薄膜上测量)。

本发明的另一方面提供制造聚乙烯制品的方法, 该制品包括挤出、流延或模塑(优选吹塑)聚乙烯组合物, 其特征在于所述组合物包括 20 至 50 重量%的乙烯和 $C_{3-20}\alpha$ 烯烃共聚单体的共聚物和 50 至 80 重量%的乙烯聚合物, 所述组合物的聚乙烯一起的密度为 939 至 965 kg/m^3 , 重均分子量为 60000 至 300000 g/mol , 190°C 时的 $MFR_{2.16}$ 为 0.1 至 10 $g/10\ min$, 和分子量分布为 2.5 至 20 (优选 3.5 至 10), 所述共聚物的共聚单体含量为 0.006 至 9 mol %和 DB 值为 0.03 至 45 支链/1000 个碳原子, 和所述聚合物的密度为 939 至 975 kg/m^3 , 重均分子量为 20000 至 200000 g/mol 。

本发明的再一方面提供用于制备聚乙烯制品的方法, 该方法包括挤出、流延或模塑(优选吹塑)聚乙烯组合物, 该组合物包括 50 至 80 重量%的乙烯聚合物和 20 至 50 重量%的较高重均分子量共聚物, 该共聚物通过非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂催化的乙烯和 $C_{3-20}\alpha$ 烯烃共聚单体的聚合制备, 所述组合物的乙烯聚合物和共聚物一起的分子量分布为 2.5 至 20 和密度为 935 至 965 kg/m^3 。

本发明的方法可以另外地包括挤出或模塑后步骤(post extrusion or moulding steps), 例如从挤出或模塑的制品上切割或除去废料, 将该制品与补充部件(complementary item)结合(例如盖子或外部或内部套或衬等), 填充该制品, 层压该制品, 标记和包装该制品等。

本发明的另一方面提供由本发明的方法制造的聚乙烯制品。

本发明的另一方面提供聚乙烯组合物, 包括 20 至 50 重量%的乙烯和 $C_{3-20}\alpha$ 烯烃共聚单体的共聚物和 50 至 80 重量%的较低重均分子量乙烯聚合物, 所述组合物的聚乙烯一起的密度为 935 至 965 kg/m^3 , 重均分子量为 60000 至 300000 g/mol , 190°C 时 $MFR_{2.16}$ 为 0.1 至 10 $g/10\ min$, 和分子量分布(MWD)为 2.5 至 20 (优选 3.5 至 10), 所述共聚物的共聚单体含量为 0.006 至 9 mol %和 DB 值为 0.03 至 45 支链/1000 个碳, 和所述聚合物的密度为 939 至 975 kg/m^3 和重均分子量为 20000 至 200000 g/mol 。

本发明的另一方面提供聚乙烯组合物, 包括 50 至 80 重量%的乙烯聚合物和 20 至 50 重量%的较高重均分子量共聚物, 该共聚物通过非桥接双-环戊二烯基茂金属催化剂催化聚合乙烯和 $C_{3-20}\alpha$ 烯烃共聚单体而制备, 所述

组合物的乙烯聚合物和共聚物一起的分子量分布为 2.5 至 20 和密度为 935 至 965 kg/m³。

在此引入本文涉及的所有公开物作为参考。

将参考下面的非限定实施例进一步说明本发明。

MFR_x 根据 ISO 1133, 在 190°C 在 x kg 负载下测量。

ESCR (F20) 根据 ASTM D1693, Cond. B 测量。

ISO 6252 中描述的在 5.0 MPa 的恒拉伸载荷(Constant tensile load)(CTL) 测量也可以用于确定 ESCR。

弯曲模量根据 ISO 54852-Z4 确定。

拉伸模量(刚度)根据 ISO 527-2 确定。

Mw 和 MWD (Mw/Mn) 通过 SEC 确定。

使用 Waters 150 CV plus no. 1115 (检测器: 折射率 (RI) 和粘度检测器) 进行 SEC 分析, 校准: 窄分子量分布 PS1。使用的柱为 Waters 的 3 HT6E styragel(140°C)。

落镖冲击根据 ISO 7765/1 确定。

密度根据 ISO 1183-1987 (E) 确定。

使用 Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer 在氮气氛下, 使用 Dynamic Frequency Sweep Default Test 确定流变学。这包括板和板夹具、12mm 缝隙、25mm 直径、190°C 温度、0.126-300 rad/s 频率范围、点/十个一组: 5(point/decade 5)、应变 5-15%、样品延迟时间 200s 和直径为 25-30mm、厚度为 1.5mm 的压制片(pressed plaque)作为样品。所得测量值为储能模量 (G')、损耗模量(G'')、损耗角正切($\tan(\delta) = G''/G'$)和作为频率(ω)的函数的复数粘度(η^*)的绝对值, $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{0.5}$ 。根据 Cox-Merz 规则, 如果频率表示为 rad/s, 复数粘度函数与常规粘度函数相同(即粘度作为剪切速率的函数)。可以使用 η 300 和 η 0.05 (即分别在 300 rad/s 和 0.05 rad/s 时的 η^*) 来表示聚合物组合物的加工性。 η 300 的降低指示增加的剪切变稀和因此在加工时改善的聚合物熔体流动性和因此较高产率。增加的 η 0.05 表示聚合物熔体的较高熔体强度和弹性。

实施例 1

制备乙烯聚合物

在 17L 反应器中,使用连续氢和乙烯进料,使用装载在 40 微米硅石载体(129% wt 装载量)上的(nBuCp)₂HfCl₂/MAO 作为催化剂,制造乙烯均聚物和乙烯/1-己烯共聚物。

所用载体为 55SJ 硅石,其平均粒度为约 40 微米。对于 0.0354 mol Hf/kg 硅石的水平,在 Al/Hf 摩尔比为 200 下进行装载。

将催化剂转移到反应器中,同时用氮气吹扫,之后加入异丁烷。然后将乙烯或乙烯加氢气导入反应器中。保持总压力恒定。1.5 小时后(聚合物 B 为 1 小时),反应器内含物排空到闪蒸槽中,其中在 50°C 时用 6 m³ 氮气干燥聚合物粉末大约 40 分钟。

按照这种方法制造了三种聚合物。它们具有下列性能。

聚合物	A	B	C
190°C 时 MFR _{2.16} (g/10 min)	48	0.01	93
M _w (g/mol)	46000	405000	42000
密度(kg/m ³)	968	908.4	971
MWD	4.2	—	3.8
DB(每 1000 个 C)	—	5.5	—

在制备这些聚合物时,使用了下面的反应器条件:

聚合物	A	B	C
催化剂(g)	5.1	4.9	5.35
氢(以乙烯中的 ppm 计)	2900	0	3700
异丁烷(mL)	4800	8200	8200
乙烯分压(巴)	7.5	6.5	7.5
反应器温度(°C)	90	80	90
共聚单体	无	4% 己烯	无
压力(巴)	25.7	21	25.7

实施例 2

制备乙烯共聚物

在 50°C 的 8L 反应器中,使用连续的氢、1-己烯和乙烯供料,使用装载在 40 微米硅石载体(129% wt 装载量)上的(nBuCp)₂HfCl₂/MAO 作为催化剂,制备乙烯共聚物。将催化剂转移到反应器中,同时用氮气吹扫,之后加入异丁烷。然后将含有 1-己烯的乙烯导入反应器中。保持总压力恒定在

20 巴(聚合物 F 为 24.2 巴)。1 小时后,将反应器内含物排空到闪蒸槽中,其中在 50°C 时用 6 m³ 氮气干燥聚合物粉末大约 40 分钟。

制造的三种聚合物具有下面的性质:

聚合物	D	E	F
190°C 时 MFR _{2.16} (g/10 min)	-	0.07	96
M _w (g/mol)	315000	285000	40000
密度(kg/m ³)	931	916	960
DB(每 1000 个 C)	0.6	6	
MWD	2.5	2.6	3.6

在聚合物的制备中,使用下面的反应器条件:

聚合物	D	E	F
催化剂(g)	4.65	3.55	3.55
己烯(在异丁烷中的重量%)	0.8	2.5	0.4
异丁烷(mL)	3800	3800	3800
反应器温度(°C)	50	65	65
氢(以乙烯中的 ppm 计)	0	0	3100

实施例 3

制备吹塑组合物

通过在配备有混合模头、具有反向旋转的螺杆(Clextral BC 21, 42L/D, 2.5 mm)的双螺杆挤出机中,混合实施例 1 和 2 的聚合物 A 和 D,制备组合物参见 WO 00/01473)。

该组合物具有下列性质:

共聚物含量(% wt)	36
MFR _{2.16} (g/10min)	0.6
MFR ₂₁ (g/10 min)	36
M _w (g/mol)	160000
MWD	6.8
eta 300 (Pa. s)	731
eta 0.05 (Pa. s)	21634
ESCR (小时)	110
刚度 (MPa)	1200

密度(kg/m ³)	956.7
Tan 300	0.68
Tan 0.05	2.32

实施例 4

电线和电缆外皮组合物

根据实施例 3 中描述的方式通过混合实施例 2 的 E 和 F 制备组合物。

该组合物具有下列性质:

共聚物含量(% wt)	40
Mw (g/mol)	135000
MWD	7.9
MFR _{2.16} (g/10 min)	0.8
密度(kg/m ³)	943
ESCR (小时)	> 2000
MFR ₂₁ (g/10 min)	44
eta 300 (Pa. s)	660
eta 0.05 (Pa. s)	13650

实施例 5

根据实施例 3 所述, 通过混合实施例 1 的聚合物 B 和 C 制备用于形成管道的组合物。

该组合物具有下面性质:

密度(kg/m ³)	944.6
CTL 5.0 MPa [h]	>800 (再评估为 >5200)
eta 300 (Pa. s)	758
eta 0.05 (Pa. s)	30549
tan 300	0.49
tan 0.05	6.30
共聚物含量	40% wt
(即高 Mw 聚合物)。	