



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101213227 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200680023844. 1

(22) 申请日 2006. 06. 28

(30) 优先权数据

05014216. 5 2005. 06. 30 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/006266 2006. 06. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02007/003322 EN 2007. 01. 11

(73) 专利权人 博里利斯技术公司

地址 芬兰波尔沃

(72) 发明人 雷姆科·范玛丽昂 罗格·卡尔松

汉斯·埃克林德 伊雷妮·赫兰

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 章社泉 李丙林

(51) Int. Cl.

C08F 297/08 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1326485 A, 2001. 12. 12, 说明书第 2 页第  
15 行 - 第 7 页第 28 行, 第 15 页第 3-4 段.

CN 1509420 A, 2004. 06. 30, 说明书第 6 页第  
19 行 - 第 10 页第 11 行.

EP 1460105 A1, 2004. 09. 22, 说明书第  
0014-0078 段.

WO 97/47682 A1, 1997. 12. 18, 说明书实施例  
1-5.

CN 1326484 A, 2001. 12. 12, 说明书第 3 页第  
7 段 - 第 8 页第 5 段和实施例 1.

审查员 孙捷

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 1 页

(54) 发明名称

改善的加工性能的聚乙烯组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种包括基础树脂的聚乙烯组合物, 该基础树脂包括 (i) 第一部分, 其是乙烯均聚物或乙烯共聚物, 以及 (ii) 第二部分, 其是乙烯共聚物, 其中第一部分 (i) 具有比第二部分 (ii) 更低的重均分子量, 并且该基础树脂具有小于 0.940g/cm<sup>3</sup> 的密度以及至少 25 的剪切稀化指数

SHI<sub>2, 7/210°</sub>

1. 一种包括基础树脂的聚乙烯组合物,所述基础树脂包括:

- (i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,以及
- (ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,

其中,所述第一部分 (i) 具有比所述第二部分 (ii) 更低的重均分子量,并且所述基础树脂具有小于  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的密度、至少 25 的剪切稀化指数  $\text{SHI}_{2.7/210}$  以及大于  $40\text{g}/10\text{min}$  且小于  $150\text{g}/10\text{min}$  的熔体流动速率  $\text{MFR}_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有至少 45 的流率比  $\text{FRR}_{21/2}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂进一步包括第三部分 (iii),所述第三部分是乙烯均聚物或乙烯共聚物,其具有高于所述第一部分 (i) 并且不同于所述第二部分 (ii) 的重均分子量。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有大于 15 的分子量分布  $M_w/M_n$ 。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有大于 70 的流率比  $\text{FRR}_{21/2}$ 。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述部分 (i) 具有大于  $0.935\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

7. 根据权利要求 2 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂进一步包括第三部分 (iii),所述第三部分是乙烯均聚物或乙烯共聚物,其具有高于所述第一部分 (i) 并且不同于所述第二部分 (ii) 的重均分子量。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述部分 (i) 具有大于  $0.931\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述第二部分 (ii) 具有  $0.01$  至  $1\text{g}/10\text{min}$  之间的熔体流动速率  $\text{MFR}_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。

10. 一种包括基础树脂的聚乙烯组合物,所述基础树脂包括:

- (i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,
- (ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,以及
- (iii) 第三部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,

其中,所述第一部分 (i) 具有比所述第二部分 (ii) 更低的重均分子量,所述第三部分 (iii) 具有高于所述第一部分 (i) 并且不同于所述第二部分 (ii) 的重均分子量,所述基础树脂具有小于  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的密度、至少 45 的流率比  $\text{FRR}_{21/2}$ 、以及大于  $40\text{g}/10\text{min}$  且小于  $150\text{g}/10\text{min}$  的熔体流动速率  $\text{MFR}_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。

11. 根据权利要求 10 所述的聚乙烯组合物,其中,所述部分 (i) 具有大于  $0.931\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

12. 根据权利要求 10-11 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有大于 15 的分子量分布  $M_w/M_n$ 。

13. 根据权利要求 10 所述的聚乙烯组合物,其中,所述第三部分 (iii) 具有比所述第二部分 (ii) 更高的重均分子量。

14. 根据权利要求 10-11 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有大于

70 的流率比  $FRR_{21/2}$ 。

15. 根据权利要求 10-11 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述部分 (i) 具有大于  $0.935\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

16. 根据权利要求 10-11 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中,所述第二部分 (ii) 具有  $0.01$  至  $1\text{g}/10\text{min}$  之间的熔体流动速率  $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。

17. 一种包括基础树脂的聚乙烯组合物,所述基础树脂包括:

(i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,以及

(ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,

其中,所述第一部分 (i) 具有比所述第二部分 (ii) 更低的重均分子量,所述基础树脂具有小于  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的密度以及大于  $40\text{g}/10\text{min}$  且小于  $150\text{g}/10\text{min}$  的熔体流动速率  $MFR_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ ,并且所述部分 (i) 具有大于  $0.931\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

18. 根据权利要求 17 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有大于 15 的分子量分布  $M_w/M_n$ 。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂进一步包括第三部分 (iii),所述第三部分是乙烯均聚物或乙烯共聚物,其具有高于所述第一部分 (i) 并且不同于所述第二部分 (ii) 的重均分子量。

20. 根据权利要求 17 或 18 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有至少 45 的流率比  $FRR_{21/2}$ 。

21. 根据权利要求 17 或 18 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有大于 70 的流率比  $FRR_{21/2}$ 。

22. 根据权利要求 17 或 18 所述的聚乙烯组合物,其中,所述部分 (i) 具有大于  $0.935\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

23. 根据权利要求 17 或 18 所述的聚乙烯组合物,其中,所述第二部分 (ii) 具有  $0.01$  至  $1\text{g}/10\text{min}$  之间的熔体流动速率  $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。

24. 根据权利要求 19 所述的聚乙烯组合物,其中,所述第三部分 (iii) 具有比所述第二部分 (ii) 更高的重均分子量。

25. 一种包括基础树脂的聚乙烯组合物,所述基础树脂包括:

(i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,以及

(ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,

其中,所述第一部分 (i) 具有比所述第二部分 (ii) 更低的重均分子量,所述基础树脂具有小于  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的密度,并且所述基础树脂具有大于 15 的分子量分布  $M_w/M_n$  以及大于  $40\text{g}/10\text{min}$  且小于  $150\text{g}/10\text{min}$  的熔体流动速率  $MFR_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。

26. 根据权利要求 25 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂进一步包括第三部分 (iii),所述第三部分是乙烯均聚物或乙烯共聚物,其具有高于所述第一部分 (i) 并且不同于所述第二部分 (ii) 的重均分子量。

27. 根据权利要求 25 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有至少 45 的流率比  $FRR_{21/2}$ 。

28. 根据权利要求 25 所述的聚乙烯组合物,其中,所述基础树脂具有大于 70 的流率比  $FRR_{21/2}$ 。

29. 根据权利要求 26 所述的聚乙烯组合物,其中,所述第三部分 (iii) 具有比所述第二部分 (ii) 更高的重均分子量。

30. 根据权利要求 25 所述的聚乙烯组合物,其中,所述第二部分 (ii) 具有 0.01 至 1g/10min 之间的熔体流动速率  $MFR_{2.16kg/190^{\circ}}$ 。

31. 一种用于制备根据权利要求 1 至 30 中任一项所述的聚乙烯组合物的方法,包括以下步骤:

(a) 使乙烯可选地与至少一种  $\alpha$ -烯烃共聚单体进行聚合,以获得第一乙烯均聚物或乙烯共聚物部分 (i),以及

(b) 使乙烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃共聚单体进行聚合以获得第二聚乙烯共聚物部分 (ii),

其中,对所述部分 (i) 和部分 (ii) 进行掺合以获得基础树脂。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,所述方法是多段工艺,其中以顺序 (a)  $\rightarrow$  (b) 或 (b)  $\rightarrow$  (a) 来实施工艺步骤。

33. 根据权利要求 31 所述的方法,其中,在有齐格勒-纳塔催化剂存在的情况下进行所述工艺步骤 (a) 和 (b)。

34. 根据权利要求 32 所述的方法,其中,在有齐格勒-纳塔催化剂存在的情况下进行所述工艺步骤 (a) 和 (b)。

35. 根据权利要求 32 至 34 中任一项所述的方法,其中,首先在淤浆反应器进行所述工艺步骤 (a),接着在气相反应器中进行工艺步骤 (b),以获得部分 (i) 和部分 (ii) 的反应器掺合物。

36. 根据权利要求 35 所述的方法,进一步包括用于制备所述乙烯均聚物或乙烯共聚物部分 (iii) 的工艺步骤 (c),其中,首先在有齐格勒-纳塔催化剂存在的情况下进行步骤 (c),接着进行反应步骤 (a) 和 (b),并且在步骤 (c) 与反应步骤 (a) 和 (b) 之间的分流是 0.1 : 99.9 至 10 : 90。

37. 一种包含根据权利要求 1 至 30 中任一项所述的聚乙烯组合物的制品。

38. 根据权利要求 37 所述的制品,其中,所述制品是包括至少一层的电线或电缆,所述层包含前述权利要求中任一项所述的组合物。

39. 根据权利要求 37 所述的制品,其中,所述制品是薄膜。

40. 如在根据权利要求 1 至 30 中任一项中所限定的组合物在用于生产用于电线或电缆的层中的应用。

41. 一种用于生产电线或电缆的方法,所述电缆包括芯线元件、电力或信息传导元件以及一个或多个通过挤出形成的层,其中至少一层由包括如在前述权利要求 1 至 30 中任一项中所限定的聚乙烯组合物的聚合物组合物形成。

## 改善的加工性能的聚乙烯组合物

[0001] 本发明涉及具有改善的加工性能和机械性能平衡的多峰型 (multimodal) 聚乙烯组合物, 并且涉及包括聚乙烯组合物的制品, 尤其是电线 (导线, wire) / 电缆以及聚合物薄膜。

[0002] 对于线型低密度聚乙烯 (LLDPE), 存在较宽范围的可能应用如用于电线和电缆用途 (尤其是作为层材料) 以及薄膜应用 (例如, 吹膜、铸型薄膜 (流延薄膜, cast film))。线型低密度聚乙烯具有基本上为线性的主链, 该主链仅具有短支链。因为线型低密度聚乙烯提供加工性能和机械性能的良好平衡, 所以它已经变成在高压过程中制备的低密度聚乙烯 (LDPE) 的替代物并且具有大量的长支链。

[0003] 例如电缆, 如电力电缆或电信电缆, 通常包括内核 (内芯线, inner core), 该内核包括导电元件, 如金属电线或玻璃纤维; 以及一个或多个用于屏蔽、保护以及绝缘目的层。这些层的主要具有保护目的的最外层通常被称作外皮或外壳 (外套, outer jacket)。

[0004] 已知可以用主要包括聚烯烃、尤其是聚乙烯如 LDPE 和 LLDPE 的聚合物组合物来制造最外面的保护性外皮层 (外壳层, sheath layer)。各种电缆的不同应用领域使得外壳必须满足许多要求, 这些要求可能至少部分地是彼此矛盾的。

[0005] 当制备电缆层时, 例如, 通过挤出制备外壳层 (外皮层)、或薄膜时, 存在许多与加工性能有关的参数。这些参数包括输出率、熔融压力、挤出机发动机功率以及表面光洁度 (表面抛光, surface finish)。对于特定的挤出温度, 希望保持熔融压力尽可能低, 从而降低对挤出机设备所施加的应力。此外, 低熔融压力的材料将使得可以获得更高的输出率。从经济的角度考虑, 希望在低挤出机发动机功率下具有高输出率。

[0006] 尤其是在外壳层和薄膜用途的情况下, 表面光洁度也是低密度聚乙烯材料的另一种相关性能。众所周知, 降低熔体流动速率以便改善表面平滑度。然而, 低 MFR 值通常对加工性能, 例如, 对熔融压力和输出率具有有害的影响。

[0007] 为了改善加工性能, 已建议将在高压过程中制备的低密度聚乙烯加入到线型低密度聚乙烯中。然而, 这可能有害地影响包括热形变的机械性能。

[0008] 非常重要的一点是, 加工性能的改善不能以机械性能为代价。可以提及的相关机械性能是例如拉伸强度和耐环境应力开裂。因此, 当寻求改善加工性能的解决方案时, 这些性能应也得到改善或至少保持在足够高的水平。

[0009] 如上文已经讨论的, 低密度聚乙烯以及线型低密度聚乙烯经常用作例如远程通信电缆的包皮材料 (外皮材料, jacketing material)。为了保护铜或光学纤维芯免受水侵入, 通常使用填料 (填充化合物, filling compound)。因此, 聚合物包皮材料应当具有与填料的高相容性并且外壳在暴露于填料以后仍然应当具有优异的机械性能。常见的填料由矿脂组成。

[0010] 对于电线和电缆用途以及薄膜用途必须考虑的另一个方面是收缩性能 (shrinkage behaviour)。期望聚合物组合物显示出低收缩率。

[0011] 在 EP0907682 中, 披露了一种双峰型 (bimodal) 聚乙烯组合物, 其可以用作电缆、尤其是远程通信电缆的包皮材料。在实施例中披露的材料具有低于 15 的分子量分布。

[0012] 本发明的一个目的是提供一种聚乙烯组合物,该组合物满足这些要求并克服上文概述的问题。

[0013] 尤其是,现已惊人地发现,低密度和宽分子量分布的本结合提供了一种聚乙烯组合物,该组合物对于许多最终用途(包括电线和电缆以及薄膜用途)具有非常有利的加工性能-机械性能平衡。

[0014] 本发明的聚乙烯组合物包括基础树脂(base resin),该基础树脂包括至少两种不同的乙烯聚合物部分,即乙烯均聚物或乙烯共聚物的第一部分(i)以及乙烯共聚物的第二部分(ii),其中基础树脂:(1)具有小于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,(2)至少相对于分子量分布(MWD)是多峰型以及(3)具有宽MWD,其在本发明中可以以可替换的方式加以定义(限定)。

[0015] 因此,本发明的聚乙烯组合物选自如下文所定义的同样可替换的组合物(1)至(4)。应当理解,组合物(1)至(4)各自的定义是独立的,或可替换地组合物(1)至(4)之一可以进一步用一种或多种其它组合物(1)至(4)的特征加以定义。

[0016] 非常有利于加工性能并提供可行的方式来进一步设计(适合,tailor)聚合物的机械性能和/或加工性能(取决于最终用途应用的需要)的宽MWD可以通过SEC(也称作GPC)来测量,由此它被表示为 $M_w/M_n$ ,或通过流变测量,如剪切稀化指数(SHI)测量,其是MWD的非常敏感的指示。而且,本发明的宽MWD的另外的指示是熔体流动速率(MFR)以及在不同荷载下测得的两个MFR之间的熔体流率比(流动速率比(flow rate ratio),FRR)。所有这些测量都是已知的并进一步在下面的“定义和确定方法”中加以定义。

[0017] 此外,通过提供重均分子量不同的两个部分,可以获得多峰型基础树脂。

[0018] 通常,下述聚乙烯组合物被称作“多峰型”,该聚乙烯组合物包括至少两种聚乙烯部分,这些部分是在不同的聚合条件下制得的,从而导致这些部分具有不同的(重均)分子量。前缀“多(multi)”与组成组合物的不同聚合物部分的数目有关。因此,例如,仅由两个部分组成的多峰型组合物被称作“双峰型(bimodal)”。

[0019] 与单一部分的曲线相比,这样的多峰型聚乙烯的分子量分布曲线的形式,即,作为其分子量的函数的聚合物重量分数的曲线外观,将显示两个或更多最大值或至少明显变宽。

[0020] 例如,如果用连续多段工艺(顺序多级法,sequential multistage process)并利用串联的反应器以及在每个反应器中使用不同的条件来制备聚合物,或者当用包括单一阶段的工艺(其中使用两种或更多种不同催化剂)来制备聚合物时,则在不同反应器、或通过不同催化剂分别制得的聚合物部分将各自具有它们自己的分子量分布和重均分子量。当记录这样的聚合物的分子量分布曲线时,来自这些部分的单个曲线会叠加成总的所得到的聚合物产物的分子量分布曲线,通常产生具有两个或更多个不同最大值的曲线。

[0021] 本发明的聚乙烯组合物的第一部分(i)是乙烯均聚物或乙烯共聚物。在本发明的范围内,均聚物定义为具有 $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大的密度。

[0022] 当使用共聚物时,它优选通过乙烯与至少一种 $C_3$ 至 $C_{20}$ 的 $\alpha$ -烯烃共聚单体的共聚合来获得。优选的共聚单体是丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或其混合物。

[0023] 本发明的第二部分(ii)是乙烯共聚物。优选的共聚单体是那些上文已经提及的共聚单体。

[0024] 因此,部分(i)和(ii)相对于共聚单体分布也可以是多峰型。

[0025] 优选地,基础树脂的共聚单体含量高达 8mol%,更优选高达 5mol%。

[0026] 进一步优选地,基础树脂的共聚单体含量为至少 1.0mol%。

[0027] 低分子量部分 (i) 优选具有 0.0 至 4.0mol% 的共聚单体含量,更优选 0.05 至 4.0mol%。

[0028] 因此,作为本发明的聚乙烯组合物的第一替换物(替换方案, alternative),提供了一种包括基础树脂的聚乙烯组合物(1),该基础树脂至少包括:

[0029] (i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,以及

[0030] (ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,

[0031] 其中第一部分 (i) 具有比第二部分 (ii) 更低的重均分子量,并且基础树脂具有小于  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的密度以及至少 25 的剪切稀化指数  $\text{SHI}_{(2.7/210)}$ 。

[0032] 基础树脂 (1) 可以进一步包括第三部分 (iii),该第三部分是乙烯均聚物或乙烯共聚物,其具有的重均分子量高于第一部分 (i) 的重均分子量并且不同于第二部分 (ii) 的重均分子量。

[0033] 在一种优选的具体实施方式中,第三部分 (iii) 具有高于第二部分 (ii) 的重均分子量。

[0034] 除了修整(调整, tailor)部分 (i) 和 (ii) 以外,通过引入一种或多种另外不同的聚乙烯部分是实现宽 MWD 的一种非常可行的方式。

[0035] 作为本发明的聚乙烯组合物的第二替换物,提供了一种包括基础树脂的聚乙烯组合物(2),该基础树脂至少包括:

[0036] (i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,

[0037] (ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,以及

[0038] (iii) 第三部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,

[0039] 其中第一部分 (i) 具有比第二部分 (ii) 更低的重均分子量,第三部分 (iii) 具有比第一部分 (i) 更高并不同于第二部分 (ii) 的重均分子量,基础树脂具有小于  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的密度以及至少 45、更优选至少 65 的流率比  $\text{FRR}_{21/2}$ 。

[0040] 同样地对于本发明的组合物(1)和组合物(2),基础树脂优选具有小于  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$  的密度,优选小于  $0.935\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。优选地,基础树脂具有大于  $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ ,更优选大于  $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ,并且甚至更优选大于  $0.922\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

[0041] 此外,本发明的组合物(1)的基础树脂、以及优选组合物(2)的基础树脂具有至少 25 的剪切稀化指数  $\text{SHI}_{2.7/210}$ 。 $\text{SHI}$  是在不同剪切应力下聚乙烯组合物的粘度的比率。在本发明中,在 2.7kPa 和 210kPa 下的剪切应力用于计算  $\text{SHI}_{2.7/210}$ ,其可以用作分子量分布宽度的度量。

[0042] 优选地,同样地对于组合物(1)和组合物(2),基础树脂的  $\text{SHI}_{2.7/210}$  为至少 30,更优选至少 40。上限通常小于 100。

[0043] 对于组合物(2)并且优选对于组合物(1),基础树脂具有至少 45 的流率比  $\text{FRR}_{21/2}$ ,其是熔体流动速率  $\text{MFR}_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  与熔体流动速率  $\text{MFR}_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  的比率。流率比可以用作分子量分布的估计,其中较高值表示较宽的分子量分布。更优选地,基础树脂具有至少 65 的流率比  $\text{FRR}_{21/2}$ ,还更优选地大于 70,还更优选地大于 80,还更优选地大于 90,还更优选地大于 95,或还更优选地大于 100。

[0044] 优选地,基础树脂具有小于 200 的流率比  $FRR_{21/2}$ ,更优选小于 170,并且最优选至多 150。

[0045] 例如对于电线和电缆用途以及薄膜用途,优选的  $FRR_{21/2}$  范围是例如 70 至 160。对于电线和电缆用途, $FRR_{21/2}$  的下限优选为 100。

[0046] 在组合物 (2) 的优选具体实施方式中,并且当存在于组合物 (1) 中时,第三部分 (iii) 具有大于 90000 的重均分子量,上限通常高达 2000000,通常高达 1000000,优选 120000 至 600000,例如,或大于 200000。在一种优选的具体实施方式中,第三部分 (iii) 具有比第二部分 (ii) 更高的重均分子量。

[0047] 对于组合物 (2) 以及,当存在于组合物 (1) 中时,第三部分 (iii) 优选是均聚物,此处术语“均聚物”如上述所定义。在第三部分 (iii) 是共聚物的情况下,它优选通过乙烯与至少一种选自  $C_3$  至  $C_{20}$  的  $\alpha$ -烯烃的共聚单体的共聚合来获得。优选的  $\alpha$ -烯烃是那些上文已经提及的  $\alpha$ -烯烃。

[0048] 对于组合物 (2) 以及,当存在于组合物 (1) 中时,第三部分 (iii) 可以与第一部分 (i) 掺合(混合,blend)。如将在下文更详细说明的,可以通过机械掺合或反应器掺合来获得掺合物(混合物,blend),优选在第一反应器中制备这些部分之一,将反应产物转移到第二反应器,然后在有首先制得的部分存在的情况下制备其它部分。

[0049] 组合物 (1) 和组合物 (2) 的部分 (i) 具有在  $0.900$  至  $0.970\text{g}/\text{cm}^3$  范围内的密度。优选地,部分 (i) 的密度高于  $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ,更优选高于  $0.931\text{g}/\text{cm}^3$ ,甚至更优选高于  $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ ,或至少  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 。优选地,部分 (i) 的密度小于  $0.955\text{g}/\text{cm}^3$ ,或  $0.952\text{g}/\text{cm}^3$  或更小。

[0050] 优选地,组合物 (2) 的第一部分 (i) 和第三部分 (iii) 的掺合物,以及组合物 (1) 的第一部分 (i) 和第三部分 (iii) 的可选掺合物,具有在  $0.900$  至  $0.970\text{g}/\text{cm}^3$  范围内的密度。优选地,部分 (i) 和部分 (iii) 的掺合物的密度高于  $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ,更优选高于  $0.931\text{g}/\text{cm}^3$ ,甚至更优选高于  $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ ,或至少  $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 。优选地,部分 (i) 和部分 (iii) 的掺合物的密度小于  $0.955\text{g}/\text{cm}^3$ ,或  $0.952\text{g}/\text{cm}^3$  或更小。

[0051] 同样地对于组合物 (1) 和 (2),部分 (i) 或优选地,当存在时,第一部分 (i) 和第三部分 (iii) 的掺合物,通常具有大于  $20\text{g}/10\text{min}$  的熔体流动速率  $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。更优选地,部分 (i) 或部分 (i) 和部分 (iii) 的掺合物的  $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  高于 50,高于 200,高于 250,或甚至高于  $300\text{g}/10\text{min}$ 。如果聚乙烯组合物将用于电线和电缆用途,例如,作为包皮材料,则对于部分 (i) 以及 (i) 和 (iii) 的所述掺合物来说, $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  的优选范围是 100 至 600、200 至 500、300 至 400、或 300 至  $350\text{g}/10\text{min}$ 。如果聚乙烯组合物将用于制备薄膜,则对于部分 (i) 以及 (i) 和 (iii) 的所述掺合物来说, $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  的优选范围是 20 至 700、50 至 500、250 至 350、或 300 至  $350\text{g}/10\text{min}$ 。

[0052] 以下陈述同样地适用于组合物 (1) 和 (2)。

[0053] 优选地,基础树脂(即,根据组合物 (1) 或 (2)) 具有大于  $40\text{g}/10\text{min}$  的熔体流动速率  $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。更优选地,基础树脂的熔体流动速率  $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  高于  $60\text{g}/10$  分钟,高于  $85\text{g}/10\text{min}$ ,高于  $90\text{g}/10\text{min}$ 。对于电线和电缆用途以及薄膜用途来说,优选的  $MFR_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  范围是例如 90 至  $115\text{g}/10\text{min}$ 、或 90 至  $110\text{g}/10\text{min}$ 。上限优选小于  $150\text{g}/10\text{min}$ 。

[0054] 通常,基础树脂具有大于 10 的分子量分布  $M_w/M_n$ ,优选 15,更优选大于 22,甚至更优选大于 30。优选地,分子量分布小于 50,更优选小于 45。

[0055] 作为本发明的聚乙烯组合物的第三替换物,提供了一种包括基础树脂的聚乙烯组合物(3),该基础树脂至少包括:

[0056] (i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,以及

[0057] (ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,

[0058] 其中第一部分(i)具有比第二部分(ii)更低的重均分子量,基础树脂具有小于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度以及大于 $40\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 $\text{MFR}_{21.6\text{kg}/90^\circ\text{C}}$ ,并且部分(i)具有大于 $0.931\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0059] 此外,作为本发明的聚乙烯组合物的第四替换物,提供了一种包括基础树脂的聚乙烯组合物(4),该基础树脂至少包括

[0060] (i) 第一部分,其是乙烯均聚物或乙烯共聚物,以及

[0061] (ii) 第二部分,其是乙烯共聚物,

[0062] 其中第一部分(i)具有比第二部分(ii)更低的重均分子量,基础树脂具有小于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度并且基础树脂具有大于15的分子量分布 $M_w/M_n$ 。

[0063] 正如对于本发明的组合物(1)和(2)一样,组合物(3)和(4)优选进一步用以下优选的亚组(subgroup)和/或可选的特征加以定义。

[0064] 同样地对于本发明的组合物(3)或组合物(4),基础树脂具有小于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,优选小于 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。优选地,基础树脂具有大于 $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,更优选大于 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ,并且甚至更优选大于 $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0065] 此外,本发明的组合物(3)和组合物(4)的基础树脂优选具有至少25的剪切稀化指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ 。SHI是在不同剪切应力下聚乙烯组合物的粘度的比率。在本发明中,在 $2.7\text{kPa}$ 和 $210\text{kPa}$ 下的剪切应力用于计算 $\text{SHI}_{2.7/210}$ ,其可以用作分子量分布宽度的度量。

[0066] 优选地,对于组合物(3)和组合物(4),基础树脂的 $\text{SHI}_{2.7/210}$ 均为至少30,更优选至少40。上限通常小于100。

[0067] 同样地对于组合物(3)和组合物(4),基础树脂具有至少45的流率比 $\text{FRR}_{21/2}$ ,其是熔体流动速率 $\text{MFR}_{21.6\text{g}/190^\circ\text{C}}$ 与熔体流动速率 $\text{MFR}_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 的比率。流率比可以用作分子量分布的估计,其中较高值表示较宽的分子量分布。更优选地,基础树脂具有至少65的流率比 $\text{FRR}_{21/2}$ ,还更优选地大于70,还更优选地大于80,还更优选地大于90,还更优选地大于95,或还更优选地大于100。优选地,基础树脂具有小于200的流率比 $\text{FRR}_{21/2}$ ,更优选小于170,并且最优选至多150。

[0068] 例如对于电线和电缆用途以及薄膜用途,优选的 $\text{FRR}_{21/2}$ 范围是例如70至160。对于电线和电缆用途, $\text{FRR}_{21/2}$ 的下限优选为100。

[0069] 组合物(3)或组合物(4)的基础树脂可以进一步包括第三部分(iii),该第三部分是乙烯均聚物或乙烯共聚物,其具有高于第一部分(i)并且不同于第二部分(ii)的重均分子量。

[0070] 在一种优选的具体实施方式中,第三部分(iii)具有高于第二部分(ii)的重均分子量。

[0071] 在组合物(3)和组合物(4)的优选具体实施方式中,第三部分(iii)(当存在时)具有大于90000的重均分子量,上限高达2000000,通常高达1000000,优选120000至600000,例如,或大于200000。

[0072] 同样地对于组合物(3)和组合物(4),第三部分(iii)(当存在时)优选是均聚物,此处术语“均聚物”如上述所定义。在第三部分(iii)是共聚物的情况下,它优选通过乙烯与至少一种选自 $C_3$ 至 $C_{20}$ 的 $\alpha$ -烯烃的共聚单体的共聚合来获得。优选的 $\alpha$ -烯烃是那些上文已经提及的 $\alpha$ -烯烃。

[0073] 同样地对于组合物(3)和组合物(4),第三部分(iii)(当存在时)可以与第一部分(i)掺合。如将在下文更详细说明的,可以通过机械掺合或反应器掺合来获得掺合物,优选在第一反应器中制备这些部分之一,将反应产物转移到第二反应器,然后在有首先制得的部分存在的情况下制备其它部分。

[0074] 在组合物(3)和组合物(4)的优选具体实施方式中,第一部分(i)或,可选地当组合物(3)或组合物(4)进一步包括第三部分(iii)时,于是优选地第一部分(i)和第三部分(iii)的掺合物具有在 $0.900$ 至 $0.970\text{g/cm}^3$ 范围内的密度。优选地,部分(i)或,可选地,部分(i)和部分(iii)的掺合物的密度高于 $0.920\text{g/cm}^3$ ,更优选高于 $0.931\text{g/cm}^3$ ,甚至更优选高于 $0.935\text{g/cm}^3$ ,或至少 $0.940\text{g/cm}^3$ 。优选地,部分(i)或部分(i)和部分(iii)的可选掺合物的密度小于 $0.955\text{g/cm}^3$ ,或 $0.952\text{g/cm}^3$ 或更小。在组合物(3)的情况下,至少部分(i)以及优选地其部分(i)和部分(iii)的可选掺合物具有大于 $0.931\text{g/cm}^3$ 的密度。

[0075] 同样地对于组合物(3)和(4),优选地部分(i),或可选地第一部分(i)和第三部分(iii)的掺合物(当存在时),具有大于 $20\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 $\text{MFR}_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。甚至更优选地,部分(i)或部分(i)和部分(iii)的掺合物的 $\text{MFR}_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 高于 $50$ ,高于 $200$ ,高于 $250$ ,或甚至高于 $300\text{g}/10\text{min}$ 。如果聚乙烯组合物将用于电线和电缆用途,例如,作为包皮材料,则对于部分(i)以及部分(i)和部分(iii)的掺合物来说, $\text{MFR}_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 的优选范围是 $100$ 至 $600$ 、 $200$ 至 $500$ 、 $300$ 至 $400$ 、或 $300$ 至 $350\text{g}/10\text{min}$ 。如果聚乙烯组合物将用于制备薄膜,则对于部分(i)以及(i)和(iii)的掺合物来说, $\text{MFR}_{2.16\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 的优选范围是 $20$ 至 $700$ 、 $50$ 至 $500$ 、 $250$ 至 $350$ 、或 $300$ 至 $350\text{g}/10\text{min}$ 。

[0076] 以下陈述同样地适用于组合物(3)和(4)。

[0077] 在组合物(3)的情况下并且优选在组合物(4)的情况下,基础树脂具有大于 $40\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 $\text{MFR}_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 。更优选地,基础树脂的熔体流动速率 $\text{MFR}_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 高于 $60\text{g}/10\text{min}$ ,高于 $85\text{g}/10\text{min}$ ,高于 $90\text{g}/10\text{min}$ 。对于电线和电缆用途以及薄膜用途,优选的 $\text{MFR}_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$ 范围是例如 $90$ 至 $115\text{g}/10\text{min}$ 或 $90$ 至 $110\text{g}/10\text{min}$ 。上限优选小于 $150\text{g}/10\text{min}$ 。

[0078] 通常,组合物(3)的基础树脂具有大于 $10$ 的分子量分布 $M_w/M_n$ ,优选 $15$ 。更优选地,组合物(3)或(4)的 $M_w/M_n$ 大于 $22$ ,甚至更优选大于 $30$ 。优选地,分子量分布小于 $50$ ,更优选小于 $45$ 。

[0079] 此外,以下陈述同样地适用于本发明的所有四种可替换的组合物(1)至(4):

[0080] 基础树脂至少包括如上述所定义的部分(i)和(ii),优选至少包括如上述所定义的部分(i)、(ii)以及(iii)。因此,作为组合物(2),还有组合物(1)、(3)以及(4)优选包括如上述所定义的第三部分(iii)。基于基础树脂的总重量,第三部分(iii)(如果存在的话)的量为 $10\text{wt}\%$ 或更少,优选 $0.5$ 至 $5\text{wt}\%$ 。在电线和电缆用途中,它甚至可以以基础树脂总量的 $2.5$ 至 $3.3\text{wt}\%$ 的量存在,其取决于期望的电线或电缆用途。

[0081] 优选地,部分(i)是共聚物。

[0082] 优选地,基于基础树脂的总重量,低分子量的部分(i)的存在量为40至70wt%,优选40至65wt%,更优选40至60wt%。优选地,基于基础树脂的总重量,高分子量的部分(ii)的存在量为60至30wt%,优选60至45wt%,更优选60至40wt%。

[0083] 优选地,如上述所定义的基础树脂具有至少0.05g/10min,大于0.15g/10min,大于0.2g/10min,或大于0.5g/10min的熔体流动速率 $MFR_{2.16kg/190^{\circ}C}$ 。作为上限,优选选择4.0g/10min的 $MFR_{2.16kg/190^{\circ}C}$ 值。对于电线和电缆用途,优选的 $MFR_{2.16kg/190^{\circ}C}$ 范围是例如0.1至4.0g/10min、0.3至2.0g/10min、或0.6至1.5g/10min。对于薄膜用途,优选的 $MFR_{2.16kg/190^{\circ}C}$ 范围是例如0.05至4.0g/10min、0.15至2.0g/10min、或0.2至0.5g/10min。

[0084] 优选地,如上述所定义的基础树脂具有高达350000的重均分子量,适宜为90000至250000,更优选120000至200000。

[0085] 在存在第三部分(iii)的情况下,其重均分子量优选高于第二部分(ii)的重均分子量。优选地,第二部分(ii)具有0.01至1g/10min之间的熔体流动速率 $MFR_{2.16kg/190^{\circ}C}$ 。

[0086] 优选地,第二部分(ii)具有0.880至0.930g/cm<sup>3</sup>之间的密度。甚至更优选地,第二部分的密度在0.890至0.910g/cm<sup>3</sup>的范围内。

[0087] 本发明的组合物包括基础树脂本身或与另外组分的任何掺合物,该另外的组分包括用于形成共混聚合物(polymer blend)的其它聚合物组分以及添加剂。因此,在聚乙烯组合物中可以存在,例如,供聚烯烃使用的常用添加剂,如颜料(例如炭黑)、稳定剂(抗氧化剂)、抗酸剂和/或抗紫外线剂、抗静电剂、作为添加剂载体的聚合物或作为改进例如可挤出性性能的聚合物以及应用试剂(utilization agent)(如加工助剂)。优选地,这些添加剂的量为总组合物的10wt%或以下,进一步优选8wt%或以下。如在本领域已知的,可以加入添加剂本身或在母料中加入添加剂。

[0088] 在一种有利的具体实施方式中,本发明的包括基础树脂的组合物具有给定的SHI范围或如上述针对基础树脂所定义的任何优选的SHI范围。

[0089] 在另一种有利的具体实施方式中,上述针对基础树脂给出的定义(包括基础树脂的任何可选的特征和优选的具体实施方式)也适用于聚乙烯组合物,优选适用于本发明的包括基础树脂的任何组合物(1)至(4)。

[0090] 本发明还提供了一种用于制备如上所述的聚乙烯组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0091] (a) 使乙烯可选地与至少一种 $\alpha$ -烯烃共聚单体进行聚合,以获得第一聚乙烯均聚物或聚乙烯共聚物部分(i),以及

[0092] (b) 使乙烯与至少一种 $\alpha$ -烯烃共聚单体进行聚合以获得第二聚乙烯共聚物部分(ii),

[0093] 其中对部分(i)和(ii)部分进行掺合以获得基础树脂。

[0094] 该方法可以用来制备本发明的四种替换物中的任何一种。

[0095] 在多阶工艺(多级法)中,可以通过机械掺合或反应器掺合来实现部分(i)和部分(ii)的掺合,优选在第一反应器中制备这些部分之一,将反应产物转移到第二反应器,然后在有首先制得的部分存在的情况下制备其它部分。

[0096] 优选地,以多段工艺制备基础树脂,其中可以以顺序(a)→(b)或(b)→(a)来进行工艺步骤。

[0097] 多段工艺被定义为这样的一种聚合工艺 (polymerisation process), 其中包括两个或更多部分的聚合物通过在分开的反应阶段 (通常在每个阶段具有不同的反应条件)、在有先前阶段的反应产物 (其包含聚合催化剂) 存在的情况下制备每个或至少两个聚合物部分来制备。

[0098] 因此, 优选的是, 在多段工艺的不同阶段制备聚乙烯组合物的部分 (i) 和部分 (ii)。

[0099] 优选地, 多段工艺包括至少一个气相阶段, 其中, 优选地, 制备部分 (ii)。进一步优选地, 在随后的阶段、在有部分 (i) 存在的情况下制备部分 (ii), 其中部分 (i) 已在先前阶段制得。

[0100] 例如, 在制备, 比方说, 双峰型聚乙烯时, 在一定条件 (关于氢气浓度、温度、压力等) 下在第一反应器中制备第一乙烯聚合物部分。在第一反应器中的聚合以后, 将包括催化剂的聚合物部分与反应混合物分开并转移到第二反应器中, 在第二反应器中并在其它条件下发生进一步的聚合。

[0101] 先前已经知道, 在包括两个或更多串联的反应器的多段工艺中可以制备多峰型、尤其是双峰型烯烃聚合物, 如多峰型聚乙烯。作为现有技术的实例可以提及 EP517868, 其全部内容以引用方式结合于此, 包括如其中所描述的所有它的优选具体实施方式, 作为用于制备根据本发明的聚乙烯组合物的优选多段工艺。

[0102] 优选地, 多段工艺的主要聚合阶段是如在 EP517868 中所描述的, 即, 作为用于部分 (i) 的淤浆聚合 (浆料聚合, slurry polymerisation) 和用于部分 (ii) 的气相聚合的组合来实现部分 (i) 和部分 (ii) 的制备。优选在所谓的环管反应器 (回路反应器, loop reactor) 中进行淤浆聚合。进一步优选地, 淤浆聚合阶段在气相阶段之前进行。

[0103] 所得的最终产物包括来自两个反应器的聚合物的紧密混合物 (intimate mixture), 这些聚合物的不同分子量分布曲线一起形成具有较宽最大值或至少两个最大值的分子量分布曲线, 即, 最终产物至少是双峰型聚合物混合物。

[0104] 在环管反应器中接着在气相反应器中进行聚合的优选具体实施方式中, 环管反应器中的聚合温度优选为 40 至 110°C, 优选在 70 至 110°C 之间, 而在气相反应器中的温度通常为 50 至 130°C, 优选为 60 至 115°C。

[0105] 当需要时, 将链转移剂 (优选氢气) 加入到反应器中, 并且当在此反应器中制备 LMW 部分时, 优选将 100 至 800 摩尔的 H<sub>2</sub>/ 千摩尔乙烯加入到反应器中; 而当气相反应器制备 HMW 部分时, 则将 0 至 50 摩尔的 H<sub>2</sub>/ 千摩尔乙烯加入到该气相反应器中。

[0106] 优选地, 将共聚单体加入到低分子量部分 (i) 中, 其中  $\alpha$ -烯烃与乙烯的摩尔比在 0.1 : 1 至 1 : 1 的范围内。更优选为 0.3 : 1 至 0.8 : 1。高分子量部分 (ii) 是乙烯共聚物。优选的共聚单体是那些上文针对第一部分已提及的共聚单体。优选地,  $\alpha$ -烯烃与乙烯的摩尔比在 0.1 : 1 至 1 : 1 的范围内。更优选为 0.3 : 1 至 0.8 : 1。

[0107] 作为聚合催化剂, 原则上可以使用适合于生产本发明的基础树脂的任何催化剂, 包括齐格勒-纳塔催化剂 (Ziegler-Natta)、单一部位催化剂 (single site) (包括金属茂和非金属茂催化剂) 或铬催化剂, 优选齐格勒-纳塔催化剂或金属茂催化剂。

[0108] 根据本发明的聚乙烯组合物的基础树脂优选使用齐格勒-纳塔催化剂加以制备, 其中齐格勒-纳塔催化剂包括 (周期表的) 4 族 (group) 金属化合物 (无机化学 IUPAC 命

名法,1989),优选 Ti 化合物、以及含卤素的镁化合物。

[0109] 在一种优选的具体实施方式中,催化剂是非硅石负载的催化剂,即,活性组分并不负载(担载, support)于外部硅石载体上。优选地,催化剂的载体材料是 Mg 基载体材料。

[0110] 上述优选的齐格勒-纳塔催化剂的实例描述在 EP 0 810 235 中。该文献的全部内容以引用方式结合于本文,尤其是关于其中描述的催化剂的概要和所有优选的具体实施方式以及用于制备催化剂的方法。

[0111] 在另一种具体实施方式中,所使用的齐格勒-纳塔催化剂是硅石负载的催化剂,例如,在 EP0688794A1 中所描述的催化剂。此文献的全部内容以引用方式结合于本文,尤其是关于其中描述的催化剂的概要和所有优选的具体实施方式以及用于制备催化剂的方法。

[0112] 优选地,本发明的多段工艺进一步包括聚合步骤(c)(以任何次序),用于制备乙烯均聚物或乙烯共聚物部分(iii)。优选地,首先进行步骤(c),优选在有齐格勒-纳塔催化剂存在的情况下,接着是反应步骤(a)和(b),并且步骤(c)与反应步骤(a)和(b)之间的分流(或分配, split)是 0.1 : 99.9 至 10 : 90。可替换地,如上所述,机械掺合也可以用于掺合部分(iii)。

[0113] 更优选地,聚合步骤(c)与反应步骤(a)和(b)之间的分流是 0.5 : 99.5 至 7 : 93。

[0114] 聚合物优选为乙烯均聚物,优选高密度聚乙烯(HDPE)。然而,也可以使用乙烯共聚物,优选通过乙烯与至少一种 C<sub>3</sub> 至 C<sub>20</sub> 的 α-烯烃共聚单体的共聚合所获得。优选的 C<sub>3</sub> 至 C<sub>20</sub> 的 α-烯烃共聚单体是那些上文关于第一和第二基础树脂部分已经提及的 α-烯烃共聚单体。

[0115] 在聚合步骤(c)中,优选将所有催化剂加入到环管反应器中并作为淤浆聚合进行聚合。

[0116] 对于聚合步骤(c), H<sub>2</sub> 供料(feed)(以 g/h 为单位)与 C<sub>2</sub> 供料(以 g/h 为单位)的比率优选在 0 至 0.005 的范围内。

[0117] 对于包括预聚合步骤(c)的方法,再次优选使用上述的齐格勒-纳塔催化剂。

[0118] 在多峰型方法(工艺)的情况下,在最后步骤,例如步骤(b),获得的产物是由先前步骤获得的产物的混合物。在这种情况下,可以利用文献中描述的计算方法来计算上文针对部分,例如针对部分(ii)所给出的限定(定义)。

[0119] 本发明还提供了一种包括如上所述的聚乙烯组合物的制品。优选地,该制品是包括至少一层的电线或电缆,其中所述层包含本发明的聚乙烯组合物。该层优选为外皮层。根据另一种优选的具体实施方式,该制品是包括至少一层的薄膜,其中所述层包含本发明的聚乙烯组合物。

[0120] 用于电缆的外皮层的组合物优选在包括混炼步骤(或复合步骤, compounding step)的方法中加以制备,其中基础树脂的组合物,即掺合物(其通常作为基础树脂粉末取自反应器)以本领域已知的方式在挤出机中被挤出然后被粒化成聚合物颗粒,最后进一步处理,例如,以已知方式加以挤出以形成电线或电缆层。

[0121] 可选地,在混炼步骤期间,例如,在用于形成颗粒的挤出步骤期间和/或在用于形成层(如电缆或薄膜层)的挤出步骤期间,可以将添加剂或其它聚合物组分加入到组合物中。

[0122] 除最外皮层之外,本发明的电缆还包括至少一个或多个电力或信息传导元件 (conducting element)。

[0123] 优选地,聚乙烯组合物用作电缆包皮组合物,该组合物用于制备电缆(包括电力电缆以及通信电缆)的外皮层。在电力电缆中,可以提及高压电缆、中压电缆、以及低压电缆。在通信电缆中,可以提及双股电缆(pair cable)、同轴电缆以及光缆。

#### [0124] 定义和确定方法

[0125] 除非另有说明,用于测得性能(用于限定本发明)的术语和确定方法一般适用于上文的描述部分以及适用于以下的实施例和权利要求:

#### [0126] a) 分子量 / 分子量分布

[0127] 用 Waters Alliance GPCV2000 SEC 仪器并借助于在线粘度计 (on-line viscometer) 在 140 °C 下测量了分子量平均值和分子量分布,其中使用用 2,6-二叔丁基-4-甲基酚 (BHT) 稳定的 1,2,4-三氯苯 (TCB) 作为洗脱剂 (洗提液, eluent)。使用了一套两个混合床和一个  $10^7 \text{ \AA}$  TSK-Gel 柱 (来自 TosoHaas), 并且用 NMWD 聚苯乙烯标准 (来自 Polymer 实验室) 对该系统进行校准。按照标准试验方法 ISO 16014-2:2003 以及 ISO 16014-4:2003 的原理进行分析。

#### [0128] b) 密度

[0129] 按照 ISO 1183D 测量密度。

#### [0130] c) 熔体流动速率 / 流率比

[0131] 按照 ISO 1133 确定熔体流动速率 (MFR) 并以 g/10 分钟为单位表示。MFR 是聚合物的流动性的指示 (指标), 因而是聚合物的加工性能的指示。熔体流动速率越高, 则聚合物的粘度越低。在 190 °C 下确定 MFR 并且可以在不同的荷载 (负载) 下确定, 如 2.16kg (MFR<sub>2</sub>)、5kg (MFR<sub>5</sub>) 或 21.6kg (MFR<sub>21</sub>)。

[0132] FRR (流率比) 的值是分子量分布的指示并且表示在不同荷载下的流率的比值。因此,  $FRR_{21/2}$  表示  $MFR_{21}/MFR_2$  的值。

#### [0133] d) 流变参数

[0134] 通过利用流变仪, 优选 Rheometrics Phisica MCR 300 流变仪, 在氮气氛和 190 °C 下, 确定了压缩模塑样品 (compression mouldedsample) 的流变参数如剪切稀化指数 (SHI) 和粘度, 其中使用了直径为 25 mm 的平板并且平板和平板几何位置具有 1.2mm 的间隙。在应变的线性粘度范围内并在 0.05 至 300rad/s (拉德 / 秒) 的频率下 (ISO 6721-1) 进行振荡剪切实验。每十个一组确定 5 个测量点。

[0135] 获得储能模量 ( $G'$ )、损耗模量 ( $G''$ )、复数模量 ( $G^*$ ) 以及复数粘度 ( $\eta^*$ ) 的值, 其是作为频率 ( $\omega$ ) 的函数。  $\eta_{100}$  用作在 100rad/s 频率下复数粘度的缩写符号。

[0136] 定义和测量条件还详细描述在 W000/22040 的第 8 页第 29 行至第 11 页第 25 行。

[0137] 剪切稀化指数 (SHI), 其与 MWD 有关并且独立于  $M_w$ , 是按照 Heino (“Rheological characterization of polyethylene fractions” Heino, E. L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th(1992), 1, 360-362、以及 “The influence of molecular structure on somerheological properties of polyethylene”, Heino, E. L., Borealis PolymersOy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995) 加以计

算的。

[0138] 例如,SHI (1/100) 值通过计算分别在 1kPa 和 100kPa 恒定剪切应力下的复数粘度  $\eta(1)$  和  $\eta(100)$  来获得。剪切稀化指数 SHI (1/100) 被定义为两个粘度  $\eta(1)$  和  $\eta(100)$  的比值。因此,SHI (2.7/210) 被定义为两个粘度  $\eta(2.7)$  和  $\eta(210)$  的比值。

[0139] e) 耐环境应力开裂 (ESCR)

[0140] 按照 CTL :ISO 6259 对 ESCR 进行评估,其中按照 ASTM F1473 施加了缺口,并利用具有不同恒定应力 (2、3 以及 4MPa) 的 CTL。使用 10% 的 Igepal 溶液作为介质。

[0141] f) 按照如下条件挤出用于评估的电缆样品。

[0142]

导体	3.0mm 固体 Al 导体
壁厚	1.0mm
模具温度	+210°C
模具和水浴之间的距离	35cm
水浴温度	+23°C
线速度	75m/min
模具类型	半管式 (semi-tube)
螺纹接头 (nipple)	3.65mm
模具	5.9mm
螺杆设计	Elise

[0143] g) 收缩率

[0144] 在恒温 (+23°C) 下 24 小时以后以及在 +100°C 的温度下 24 小时以后测量收缩率 (百分比)。测量了长度为约 40cm 的电缆样品。方便地,对样品进行标记,以致可以在电缆样品上的相同点进行调节以后进行测量。

[0145] 如果发现样品在测量期间收缩,则必须首先做约 40cm 的标记。然后切割该长度并重新测量。对待分析的每根电缆取两份样品。将样品放置在恒温室中 24 小时,随后对它们进行测量,并计算收缩率值 (百分比)。然后将所有样品放置在 100°C 的滑石床上 24 小时。测量样品,然后基于初始长度计算总收缩率 (百分比)。

[0146] h) 填料混入

[0147] 按照如在下面的“与填料的相容性”中所描述的方法在基板 (plaque) 上测量填料混入,并在冷水中冷却。

[0148] i) 机械性能

[0149] 按照 22542/ISO 527-2/1A,B,在基板上或在电缆(具有涂敷在直径为 3mm 的铝导体上的 1mm 厚的外壳)上测量了断裂伸长率和拉伸断裂强度(断裂拉伸强度)。

[0150] j) 热形变

[0151] 热变形是按照 EN 60811-3-1:1995 进行测试的。热变形是在电缆 3mm 核以及直接挤出在导体上的 1mm 的外皮层上进行测试的。该性能与密度成正比。在此试验中,在挤出期间使用了冷水浴,从而重现最坏的情况。当熔融塑料遇到冷水时,密度低于在缓慢冷却期间发生结晶的情况,结果列于表中。记录了在 115°C 下 4 小时后的凹入(indention)情况并报道为百分之几的蛋形物穿透样品厚度。

[0152] k) 溶解温度  $T_m$ 、结晶温度  $T_{cr}$ 、以及结晶度:用 Mettler TA820 示差扫描量热法(DSC)对  $3 \pm 0.5$ mg 样品进行测量。在  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  冷却以及加热扫描(在  $-10$  至  $200^\circ\text{C}$  之间)期间,获得结晶和溶解曲线(熔化曲线)。取吸热和放热反应曲线图的峰值作为溶解和结晶温度。通过与完美晶体聚乙烯的熔化热(即  $290\text{J/g}$ )的比较,计算了结晶度。

[0153] l) 共聚单体含量(wt%)可以基于傅里叶变换红外光谱(FTIR)测定(用  $\text{C}^{13}$ -NMR 进行校准)以已知方式加以确定。

[0154] 试验的组合物

[0155] 除非另有说明,以下聚合步骤和催化剂用于本发明的所有实施例。

[0156] 在中试装置(pilot plant)中以多段反应制备了所有实施例,包括:在  $50\text{dm}^3$  环管反应器中、在淤浆中的可选的第一阶段,作为聚合步骤(c),用于制备第三部分(iii);然后将淤浆转移到  $500\text{dm}^3$  环管反应器中,其中在淤浆中进行聚合步骤(a)以制备第一部分(i),以及在气相反应器中、在有来自第二环管反应器(可选地包含来自步骤(c)的产物)的产物存在的情况下进行聚合步骤(b)以制备包含第二部分(ii)的共聚单体。

[0157] 反应条件在下面的表中给出。

[0158] 实施例 1-5

[0159] 如所描述的,制备了根据本发明的两种聚乙烯组合物(实施例 1 和实施例 2)以及三种比较的聚乙烯组合物(比较例 1-3)。进行聚合步骤(a)和(b)以获得双峰型实施例,即,步骤(c)没有包括在实施例 1-5 中。

[0160] 在实施例 1-2 和比较例 1-2 中使用的催化剂是齐格勒-纳塔型催化剂,其相当于在 EP6887794 的实施例 3 中所使用的催化剂。使用三乙基铝(TEA)作为助催化剂。

[0161] 所有组合物都是双峰型。下面给出关于每种组合物的进一步的信息:

[0162] 表 1:实施例 1-2 和比较例 1-2 的性能

[0163]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
具有下面给出的添加剂的最终组合物				
密度 ( $\text{kg}/\text{cm}^3$ )	921.8	924.4	923	923

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
MFR2 (g/10min)	0.87	0.81	0.4	0.2
MFR21 (g/10min)	87	96	40	22
FRR21/2	100	118	100	110
步骤 (a) :环管反应器条件以及步骤 (a) 的产物				
温度 (°C)	85	85		
压力 (巴)	60	60		
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比率 (mol/kmol)	282	275	330	350
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 比率 (mol/kmol)	147	142	670	630
MFR2 (g/10min)	520	520	300	300
密度 (kg/cm <sup>3</sup> )	952	951	951	945
分流 (或分配, split)	50	54	43	42
步骤 (b) :气相反应器条件以及在步骤 (b) 以后获得的产物				
温度 (°C)	80	80		
压力 (巴)	20	20		
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比率 (mol/kmol)	8	8	10	3
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 比率 (mol/kmol)	747	695	650	600
MFR2 (g/10min)	0.85	0.7-1		
密度 (kg/cm <sup>3</sup> )	892	893	901	907
分流 (或分配)	50	46	57	58

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
SHI (2.7/210)	52	62		

[0164] 作为添加剂,使用了 2400ppm 的 Irganox B225 和 1500ppm 的硬脂酸钙。

[0165] 表 2: 实施例 1-2 的分子量和分子量分布

[0166]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1
Mw	149000	139000	170000
Mn	9040	8070	10000
Mz	845000	796000	900000
MWD	16.5	17.3	17

[0167] 在实施例 1 和实施例 2 中,熔体流动速率  $MFR_{21.6\text{kg}/190^\circ\text{C}}$  显著高于比较例。此外,如 FRR21/2 和 MWD 值所表明的,本发明的实施例具有较宽的分子量分布。

[0168] 比较例 3 是线型低密度聚乙烯 (LLDPE),其包括 15wt% 的低密度聚乙烯以改善加工性能。掺合物的性能在表 3 中给出。

[0169] 表 3: 比较例 3 的性能

[0170]

	比较例 3
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.920
MFR2 ( $\text{g}/10\text{min}$ )	0.8
MFR21 ( $\text{g}/10\text{min}$ )	79
FRR <sub>21/2</sub>	65
SHI (2.7/210)	50

[0171] 下文将提供并讨论这些组合物的有关加工性能和机械性能。

[0172] 加工性能

[0173] 如上文所描述的,包皮材料(外壳材料, jacketing material) 的加工性能包括许多参数,例如表面光洁度、输出量(产量, output)、熔融压力、以及挤出机发动机功率。重要的是,加工窗口较宽,因为包皮材料有许多不同的用途。

[0174] 为了评估加工性能,将组合物挤出在电缆线上。将 1mm 厚的外壳施加在直径为 3mm 的铝导体上。为了强调材料的收缩性能,温度设置不是最佳的。没有对导体进行预热,熔融温度为 210℃ 以及冷却浴温度为 23℃。线速度为 75m/min。

[0175] 表面光洁度

[0176] 通过视觉和手检来评估表面光洁度。

[0177] 先前的经验是, MFR 越低, 则表面光洁度越好。然而, 所有制备的电缆呈现非常平滑的表面, 考虑到对实施例 1-2 所选的高 MFR21 值, 这是相当出乎意料的。

[0178] 输出量和熔融压力

[0179] 在表 4 中, 示出了来自电缆线挤出试验的数据。

[0180] 表 4 : 电缆线挤出试验

[0181]

	实施例 1	实施例 2	比较例 2	比较例 1	比较例 3
过滤器压力 (巴)	243	235	332	300	255
RPM	61	61	65	59	58
挤出机功率 (amps)	55	55	67	65	62

[0182] 表 4 的结果清楚地表明, 可以以更低的压力和挤出机功率挤出本发明的组合物。

[0183]  $MFR_{21.6kg/190^{\circ}C}$  对挤出机压力的影响还示于图 1 中。由于更低的 MFR21, 比较例 1-2 需要高得多的挤出机压力以具有相同的输出量 (产量)。通过掺合 LDPE 和 LLDPE (即, 比较例 3), 可以具有与实施例 1-2 中的一个挤出机压力可比的挤出机压力。然而, 如下文所表明的, 加入 LDPE 有害地影响机械性能、热变形以及收缩性能。

[0184] 耐环境应力开裂 (ESCR)

[0185] 利用 CTL 并在不同恒定应力下评估了环境应力开裂。使用 10% 的 Igepal 溶液作为介质。结果示于表 5 中。

[0186] 表 5 : ESCR 结果

[0187]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3
CTL 2MPa (h)					
CTL 3MPa (h)	> 3500	> 3500	> 3500	> 3500	55.25
CTL 4MPa (h)	> 3500	> 3500	> 3500	> 3500	30.35

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3
ESCR 贝尔试验 (bell test) (F0h)	> 2000	> 2000	> 2000		> 2000

[0188] 机械性能

[0189] 断裂伸长率和拉伸强度总结在表 6 中。结果说明本发明的实施例具有良好的机械性能。换句话说,加工性能得到了改善,同时保持机械性能在较高水平。

[0190] 表 6 :关于机械性能的数据

[0191]

	实施例 1	实施例 2	比较例 2	比较例 1	比较例 3
断裂伸长率 (%)	711	703	661	804	829
拉伸断裂 强度 (MPa)	26.1	25.8	30.5	31.8	22.0

[0192] 收缩率

[0193] 收缩率值列在表 7 中。

[0194] 表 7 :收缩性能

[0195]

	实施例 1	实施例 2	比较例 2	比较例 1	比较例 3
23℃下、24 小时的收 缩率 (%)	0.04	0.04	0.05	0.00	0.24
100℃下、 24 小时的 收缩率 (%)	0.08	0.13	0.19	0.18	0.92

[0196] 表 7 的数据表明,本发明的组合物显示出低收缩率。尤其是,明显地,比较例 3 的加工性能的改善(例如低挤出压力)会有害地影响收缩性能。

[0197] 膜试验

[0198] 用小规模膜管线(line)(Ankutek,1997年建造)并以 90rpm 吹制薄膜,其中在标

准 LLDPE 条件下模具间隙为 0.8mm, 模具直径为 50mm, Frost Line 高度是模具直径的 8 倍, 螺杆速度为 90rpm, 并且吹胀率 (BUR) 为 1 : 3。制备的薄膜具有 40 微米的厚度。

[0199] 表 : 实施例 1、实施例 2 以及比较例 2 的膜管线熔融压力

[0200]

树脂	实施例 1	实施例 2	比较例 2
熔融压力 [巴]	227	208	285
分流 [%]	50	54	57
MFR5 [g/10min]	3.6	~ 3.7	2.0
落镖 (冲击, dart drop) [g]	250	210	250
抗埃尔曼多夫撕裂性 [MPa]	3.5	2.7	3.0

[0201] 抗撕裂性 (确定为埃尔曼多夫撕裂 (N))

[0202] 利用 ISO 6383/2 方法测量撕裂强度。利用摆锤装置 (pendulum device) 来测量扩散撕裂穿过膜试样所需要的力。在重力下摆锤摆动通过弧线, 从预切割切口撕裂试样。试样的一侧用摆锤固定, 而另一侧用固定夹钳固定。撕裂强度是撕裂试样所需要的力。

[0203] 落镖

[0204] 利用 ISO 7765-1 方法对落镖进行测量。使具有直径为 38mm 的半球形头的镖从 0.66m 的高度落到固定在孔上的薄膜上。如果试样损坏, 则减少镖的重量, 而如果试样未损坏, 则增加重量。至少需要试验 20 个试样。计算导致 50% 试样损坏的重量。

[0205] 与填料的相容性

[0206] LD 和 LLD 外壳的主要用途是远程通信电缆。在许多远程电缆 (铜或光纤) 中, 填料用来保护它们免受水侵入。基于矿脂的 Insojell 3332 通常用于铜电缆。这种填料通常是产生最高吸收的填料。

[0207] 进行了两种试验 : 增重以及对机械性能的影响。

[0208] 将来自压制基板的 2 mm 厚哑铃形试样放置在 Insojell 3332 中 7 天。将样品放置在铝棒上以使矿脂可以从所有侧面自由接近 (进入, access)。在 60°C 下进行老化。结果见表 9。

[0209] 表 9 : 矿脂的影响

[0210]

	实施例 1	实施例 2	比较例 2	比较例 1	比较例 3
增重 (%)	14.5	12.2	10.5	9.0	7.9
拉伸断裂强度 (MPa)	20.7	21.4	25.4	25.7	16.4
拉伸强度变化 (%)	-8.0	5	-23.3	-20.5	-11.4
断裂伸长率 (%)	717	778	639	736	756
伸长率变化 (%)	-19.2	-14.8	-22.0	-13.9	-10.7

[0211] 实施例 6-13

[0212] 在这些实施例中,在如上所述的中试装置中制备了根据本发明的 3 种聚乙烯组合物(实施例 3-5)和 5 种参比材料(比较例 4-8)。在实施例 3-5 的情况下,包括在第一环管反应器中的聚合步骤(c)以制备第三部分(iii)。作为用于实施例 3-5 的催化剂,使用了如由美国帕萨迪纳 Engelhard 公司(Engelhard Corporation, Pasadena, USA)制造和供应的商品 Lynx 200™ 催化剂。

[0213] 因此,实施例 3-5 的最终组合物包括三种聚合物部分(i)、(ii)以及(iii)。

[0214] 对于比较例 4-8,使用了和上述实施例 1-5 相同的催化剂。为了制备比较例 4-8,没有包括聚合步骤(c)。因此,比较例 4-8 是双峰型。

[0215] 比较例 4 和比较例 5 相同,但混炼有 15% 的 LDPE。比较例 5 相当于比较例 1。比较例 6 相同于比较例 5,但混炼有炭黑。所有比较例 5、7 以及 8 均是天然的,即,没有加入炭黑或 LDPE。关于这些组合物的进一步的信息提供在表 10 中。

[0216] 表 10:实施例 3-5 的工艺条件和性能

[0217]

样品		实施例 3	实施例 4	实施例 5
聚合步骤(c)的条件以及在步骤(c)之后获得的产物				
温度	°C	60	60	60

样品		实施例 3	实施例 4	实施例 5
压力	巴	61	60	61
催化剂供料	g/h	1.4	1.4	2.3
助催化剂供料	g/h	5.0	5.0	5.0
C <sub>2</sub> 供料	kg/h	1.9	1.7	2.0
H <sub>2</sub> 供料	g/h		0.6	
C <sub>3</sub> 供料	kg/h	36.8	35.7	38.7
分流 (split)	wt%	2.7	2.5	3.0
聚合步骤 (a) 的条件以及在步骤 (a) 之后获得的产物				
温度	°C	80	80	80
压力	巴	56	56	56
C <sub>2</sub> 浓度	mol%	3.9	4.5	4.3
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比率	mol/kmol	399	360	390
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 比率	mol/kmol	469	388	421
生产率	kg/h	32	31	30
分流	wt%	50.9	51.6	51.5
MFR2	g/(10min)	350	300	350
密度	kg/cum	944	947	946
共聚单体		1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯
聚合步骤 (b) 的条件以及在步骤 (b) 之后获得的产物 (b)				
温度	°C	80	80	80
压力	巴	20	20	20

[0218]

C <sub>2</sub> 浓度	mol%	11	12	11
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比率	mol/kmol	34	29	31
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 比率	mol/kmol	403	455	450
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 比率	mol/kmol			
C <sub>4</sub> /C <sub>6</sub> 供料比率	g/kg	270	324	321
生产率	kg/h	30.5	29.3	28.8
分流	wt%	49.1	48.4	48.5
MFR2	g/(10min)	0.8	0.9	1.0
MFR21	g/(10min)	87	94	106
FRR21/2	-	104	106	106
密度	kg/cum	926	927	925
计算的密度 (HMW 部分)	kg/cum	907	906	903
共聚单体		1-丁烯	1-丁烯	1-丁烯
在混炼以后的最终化合物 (复合物, compound)				
MFR2	g/(10min)	0.8	0.9	1.0
MFR5	g/(10min)	3.40	3.90	4.50
MFR21	g/(10min)	90.0	102.0	111.0
FRR21/2	-	114	115	111
MWD	-	31.6	32.0	32.3

C <sub>2</sub> 浓度	mol%	11	12	11
密度	kg/cum	926.3	928.3	926.8
irganox B225	ppm	2640	2650	2690
硬脂酸钙	ppm	1580	1580	1590

[0219] 表 11 : 参比材料的性能

[0220]

	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
最终组合物		天然的	+2.5wt% 的炭黑	天然的	天然的
密度 (kg/cm <sup>3</sup> )	925	923	931*	920	921.5
MFR2 (g/10min)	0.4	0.4	0.7	0.8	0.7
MFR21 (g/10min)		40	79	79	46
FRR21/2		100	65	65	68
步骤 (a) : 环 管反应器					
温度					85
压力					57
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比率		330			202
C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> 比率		670			609

	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
MFR2 (g/10min)		300			290
密度 (kg/cm <sup>3</sup> )		951			950
分流 (split)		43			43.5
步骤 (b) :					
温度					80
压力					20
H2/C2 比率		10			4.4
C4/C2 比率		650			619
MFR2 (g/10min)					0.7
密度 (kg/cm <sup>3</sup> )		901			897
分流		57			56.5

[0221] 在表 12 中,总结了实施例 3-5 以及比较例 5 和 8 的分子量和分子量分布。从表 12 可以明显看出,如果与参比材料相比,在本发明的组合物中的第三部分 (iii) 的存在显著地加宽了分子量分布。

[0222] 表 12 :分子量和分子量分布

[0223]

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 8	比较例 5
Mw	136000	143000	136000	143000	185000
Mn	4330	4480	4220	10100	15000

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 8	比较例 5
Mz	808000	940000	901000	612000	
MWD	31.6	32	32.3	14.2	12.3

[0224] 在表 13 中,给出了实施例 3-5 和比较例 8 的剪切稀化指数 SHI (2.7/210)。

[0225] 表 13 :剪切稀化指数

[0226]

产物	SHI (2.7/210)
实施例 3	65
实施例 4	60
实施例 5	58
比较例 4	41
比较例 5	35
比较例 6	50
比较例 8	25

[0227] 如表 13 所示,本发明的组合物具有较高的剪切稀化指数,显著超过参比材料的值。如上述已经讨论的,高 SHI 值表示较宽的分子量分布。

[0228] 对这些组合物进行了加工性能和机械性能试验。结果在下文示出并加以讨论。

[0229] 表面光洁度

[0230] 通过视觉和手检来评估表面光洁度。观察到两种不同的现象,首先是表面光洁度本身,还有绝缘体 (insulation) 的形状。在更高线速度下,在某些材料中出现波形。前者是由于熔体强度 (meltstrength),而后者更多是由于挤出机泵送,并且可以通过提高熔融温度来校正。然而,这表明更窄的加工窗口。先前的经验是,MFR 越低,则表面光洁度越好。虽然本发明的组合物具有高得多的 MFR,但它们在上述线速度下可提供极好的结果。

[0231] 表 14 :表面性能的评估

[0232]

	线速度	实施 例 3	实施 例 4	实施例 5, A2047	比较 例 8	比较 例 6	比较 例 5	比较 例 4
表面光滑度 0-4(4 为最好)	15	3	3	4	4	3	3	4
	35	4	4	4	4	4	4	4
	70	4	4	4	4	4	4	4
	140	4	4	4	4	4	4	4
波度 (waviness) 1-4(4 为最好)	15	4	4	4	4	4	4	4
	35	4	4	4	4	4	4	4
	70	4	4	4	4	4	4	4
	140	4	4	4	3	3	2	2
与比较例 6 相比的总性能		= /+	= /+	+ /+	+ / =		= /-	+ /-

[0233] 熔融压力 (熔体压力, melt rressure)

[0234] 正如实施例 1-2 一样, 本发明的实施例 3-5 在特定的线速度下具有低的熔融压力。在比较例 6-7 (即, LLDPE 和 LDPE 的掺合物) 的情况下, 也可以获得低熔融张力 (melt tension)。然而, 如下文所述, 在这些材料中, 低熔融张力会有害地影响拉伸强度、热变形以及收缩性能。

[0235] 在比较例 4, 5 以及 8 中, 熔融张力显著更高。

[0236] 作为线速度的函数的熔融张力示于图 2 中。

[0237] 机械性能

[0238] 机械性能总结在表 15 和 16 中。

[0239] 表 15 : 在基板上测得的机械性能

[0240]

基板	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 8	比较例 4	比较例 5	比较例 6
断裂伸长率 (%)	904	907	937	837	808	824.9	810

基板	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 8	比较例 4	比较例 5	比较例 6
拉伸断裂强度 (MPa)	26.3	28.7	28.5	33.1	31.7	32.5	19.5

[0241] 表 15 的数据表明,本发明的实施例具有良好的机械性能。尤其是,当将实施例 3-5 与比较例 6 进行比较时,可以明显看到,仅本发明的实施例在加工性能(例如低熔融压力)和机械性能之间具有改善的平衡。

[0242] 表 16 :在电缆上测得的机械性能

[0243]

电缆	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 8	比较例 4	比较例 5	比较例 6
断裂伸长率 (%)	597	631	620	576	500	551	527
拉伸断裂强度 (MPa)	17.1	17.6	17.3	18.8	17.9	17	17.6

[0244] 收缩率

[0245] 测量了在 23°C 和 100°C 下 24 小时的收缩率。结果总结在表 17 中。本发明的实施例显示出良好的收缩性能。

[0246] 表 17 :收缩性能

[0247]

	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6	比较 例 8
23°C 下、24 小时的收缩率 (%)	0.15	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0
100°C 下、24 小时的收缩率 (%)	0.34	0.08	0.15	0.45	0.07	0.4	0.01

[0248] 与填料的相容性

[0249] 进行了两种相容性试验:增重以及对机械性能的影响。

[0250] 将来自压制基板的 2mm 厚哑铃形试样放置在 Insoje11 3332 中 7 天。将样品放置在铝棒上以使矿脂可以从所有侧面自由接近。在 70°C 下进行老化。结果示于表 18 中。

[0251] 表 18 :来自相容性试验的结果

[0252]

矿脂吸收	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 8	比较例 4	比较例 5	比较例 6
断裂伸长率 变化 (%)	-5.6	-2.9	-3.7	-12.2	-9	-8.8	-0.8
断裂应力 (%)	-11.4	-10.3	-17.5	-19.0	-15.6	-13.6	-9.1
吸收增重 (%)	5.61	5.48	5.84	8.24	7.14	7.26	6.79

[0253] 用连续多段工艺制备的材料(即,实施例 3-5 和比较例 4、5 以及 8)比 LLDPE/LDPE 的掺合物具有更显著的机械性能变化。关于吸收增重,本发明的实施例具有最低值。因此,考虑到两种效应(即,机械性能变化以及重量变化),本发明的材料可提供最好的平衡(折中, compromise)。

[0254] 热变形

[0255]

	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 8	比较例 4	比较例 5	比较例 6
在 115°C 下 4 小时的热 变形 (%)	14.9	13.1	10.6	10.9	15.4	14.6	65

[0256] 结晶温度

[0257] 在表 19 中,列出了实施例 3-5 和比较例 5 的结晶温度。

[0258] 表 19 :结晶温度

[0259]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 5
结晶温度 (°C)	112.7	112.9	113.3	111.6

[0260] 结晶温度的增加有利于加工,例如,有利于薄膜应用,因为高分子量部分 (iii) 可作为增加结晶的成核剂。这有利于加工制品后的冷却性能。

挤出机压力与 MFR21 的函数

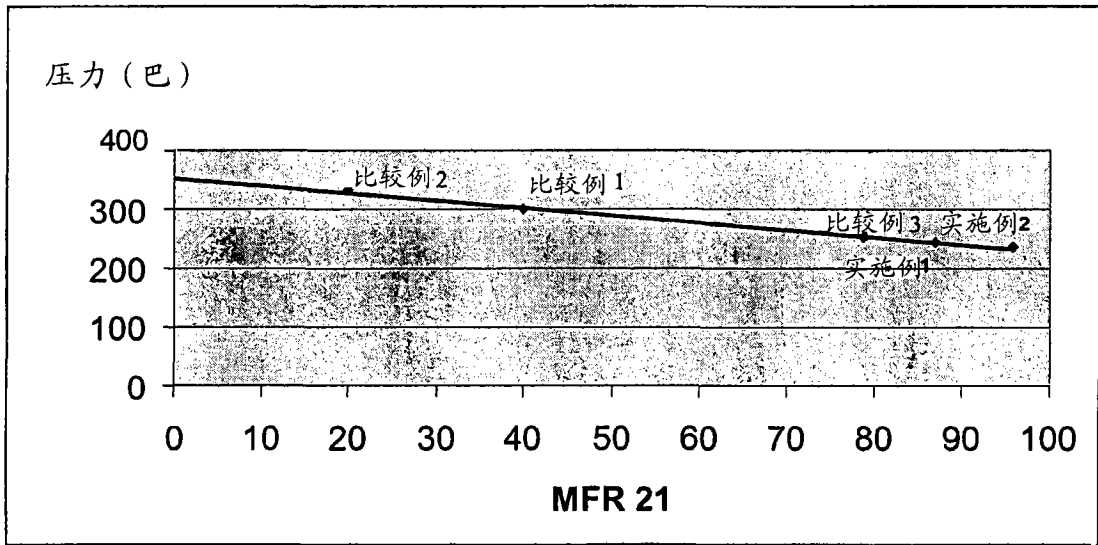


图 1