



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102165005 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 200980137787. 3

(22) 申请日 2009. 09. 22

(30) 优先权数据

08016904. 8 2008. 09. 25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/006840 2009. 09. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/034463 EN 2010. 04. 01

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

(72) 发明人 F·方蒂内尔 G·曼内巴奇

S·米汉 G·迈尔 I·维托里亚斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 孟慧岚 艾尼瓦尔

(56) 对比文件

CN 1628135 A, 2005. 06. 15, 说明书第 8 页第 25 行 - 第 10 页第 5 行.

CN 1628135 A, 2005. 06. 15, 说明书第 8 页第 25 行 - 第 10 页第 5 行.

审查员 张晓默

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

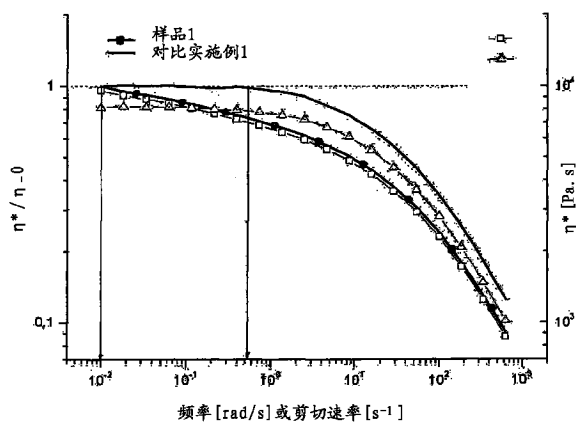
权利要求书3页 说明书34页 附图3页

(54) 发明名称

抗冲击的 LLDPE 组合物和由其制备的膜

(57) 摘要

设计了显示出优异的机械 / 光学性能和加工能力的新型 PE 材料, 例如用于膜挤塑。本发明的聚乙烯在一个单一的例如气相反应器中进行制备。



1. 聚乙烯,该聚乙烯在共聚单体分布分析中是多峰型的,包含
 - i.) 作为第一聚合组分的 70 重量%–95 重量% 的乙烯与至少一种 C3–C20- α - 烯烃-共聚单体的共聚物,该共聚物具有 $MWD < 5$ 、 $CDBI > 60\%$ 和 10–100 g/10 min 的根据 ISO1133:2005 测量的在 21.6 kg,190°C 的高负荷熔体指数,
 - ii.) 作为第二聚合组分的 10–28 重量% 由 CRYSTAF® 分析测定的高温峰重量级分的均聚的聚乙烯,其具有 $MWD > 10$ 、 $CDBI > 80\%$ 和 0.2–20 g/10 min 的根据 ISO1133:2005 测量的在 21.6 kg,190°C 的高负荷熔体指数,其中所述所有组分含量之和为 100 重量%。
2. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中该聚乙烯具有 0.90–0.935 g/cm³ 的密度和 / 或具有从 50 000 最高至 500 000 g/mol 的重均分子量 M_w 和 / 或 $M_z/M_w > 1.5$ 。
3. 根据权利要求 1 的聚乙烯,特征在于所述聚乙烯包含通过 CRYSTAF® 分析的高温峰重量级分 %HT 和低温峰重量级分 %LT,其中 %HT 级分对应于和 / 或包含第二聚合组分,其中 %LT 级分对应于和 / 或包含第一聚合组分。
4. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中第一聚合组分具有 20–60 g/10 min 的根据 ISO1133:2005 测量的在 21.6 kg,190°C 的高负荷熔体指数。
5. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中第一聚合组分具有 2–4 的 MWD 。
6. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中第一聚合组分具有 $> 70\%$ 的 $CDBI$ 。
7. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中第一聚合组分具有 0.890–0.930 g/cm³ 的密度。
8. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中第二聚合组分具有 1–10 g/10 min 的根据 ISO1133:2005 测量的在 21.6 kg,190°C 的高负荷熔体指数。
9. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中第二聚合组分具有 $CDBI > 90\%$ 。
10. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中第二聚合组分具有至少 0.940 g/cm³ 或以上的密度。
11. 根据权利要求 1 的聚乙烯,其中聚乙烯具有至少 1200 g 通过 ASTM D 1709:2005 方法 A 对 25 μ m 吹塑膜测量的落镖冲击值。
12. 根据权利要求 3 的聚乙烯,其中第一聚合组分和 / 或 %LT 级分通过茂金属催化剂进行制备。
13. 根据前述权利要求之一的聚乙烯,特征在于它通过在单一反应器中使用混合催化剂体系进行聚合反应而获得。
14. 根据权利要求 13 的聚乙烯,其是具有 < 2.5 的混合品质的粉末和 / 或通过固定在共同载体材料上的混合催化剂体系获得。
15. 根据权利要求 14 的聚乙烯,其中所述共同载体是成粒的载体材料和其中至少两种催化剂在单一载体材料颗粒上进行混合。
16. 根据权利要求 3–12 之一的聚乙烯,特征在于 %HT 级分在 DSC 中是可辨别的并且在 DSC 中在 120–124.5°C 的结晶熔融温度达到峰值。
17. 根据权利要求 3–12 之一的聚乙烯,特征在于 %LT 级分在 DSC 中在 101–107°C 的结晶熔融温度达到峰值。
18. 根据权利要求 1–12 之一的聚乙烯,特征在于聚乙烯具有单峰型的通过 GPC 测定的分子量分布曲线。
19. 根据权利要求 1–12 之一的聚乙烯,其中基于总甲基含量该聚乙烯具有 0.01–20 个

CH₃/1000 个碳原子的支化度。

20. 根据权利要求 13 的聚乙烯,特征在于所述聚合反应使用包含两种过渡金属络合物催化剂的混合催化剂体系进行。

21. 根据权利要求 20 的聚乙烯,其中第一催化剂是茂金属催化剂。

22. 聚合物共混物,其包含权利要求 1-21 之一的聚乙烯。

23. 根据权利要求 22 的共混物,特征在于该共混物包含 20-99 重量%的第一聚合物,其是根据权利要求 1-21 之一的聚乙烯,和 1-80 重量%的第二聚合物,其与所述聚乙烯不同,并且其中重量百分比基于所述共混物的总质量。

24. 用于制备根据权利要求 1 的聚乙烯的聚合方法,特征在于该聚合反应在单个反应器中使用包含至少两种过渡金属络合物催化剂的催化体系来进行。

25. 根据权利要求 24 的聚合方法,其中所述催化体系不包括齐格勒催化剂和 / 或其中第一催化剂 A) 是单位点催化剂,其提供作为所述聚乙烯的第一聚合组分的第一产品级分。

26. 根据权利要求 24 或 25 的聚合方法,特征在于第一催化剂是茂金属催化剂 A),其提供作为所述聚乙烯的第一聚合组分的第一产品级分。

27. 根据权利要求 24 的聚合方法,特征在于第二催化剂 B) 是非茂金属、过渡金属络合物催化剂,并且其中所述第二催化剂提供第二产品级分,该第二产品级分是所述聚乙烯的第二聚合组分。

28. 根据权利要求 27 的聚合方法,特征在于第二催化剂 B) 是具有带有至少两个芳基的三配位基配体的铁络合物催化剂组分 B1)。

29. 根据权利要求 28 的聚合方法,特征在于所述两个芳基的每一个在邻位带有卤素和 / 或烷基取代基。

30. 根据权利要求 1-21 之一的聚乙烯或根据权利要求 22 或 23 的共混物用于制备膜、纤维或模型的用途。

31. 根据权利要求 30 的用途,进一步地用于制备无聚合物加工添加剂的膜或模型。

32. 制备膜、纤维或模型的方法,包括挤塑没有聚合物加工添加剂的根据权利要求 1 的聚乙烯或根据权利要求 22 的聚合物共混物的步骤,连续没有这种加工添加剂。

33. 根据权利要求 32 的方法,其中膜或模型在它的表面上没有熔体破裂或鲨鱼皮粗糙度和 / 或是无凝胶,表示该聚乙烯的聚合组分的稳定混合。

34. 权利要求 32 的方法,特征在于聚乙烯以 ≥ 40 kg/h 的加工速度挤塑。

35. 膜、纤维或模型,其由权利要求 1-21 之一的聚乙烯或权利要求 22 或 23 的共混物制成。

36. 膜,其由具有 > 1200 g 的 DDI 的权利要求 1-21 之一的聚乙烯或权利要求 22 或 23 的共混物制成。

37. 根据权利要求 35 或 36 的膜,该膜没有聚合物加工添加剂。

38. 根据权利要求 35 或 36 的膜,其中该膜在它的表面上没有鲨鱼皮粗糙度和 / 或是无凝胶的。

39. 根据权利要求 35 或 36 的膜,其中该膜具有 $< 15\%$ 的浊度值和 / 或在 $60^\circ\text{C} > 60\%$ 的光泽值。

40. 根据权利要求 35 或 36 的膜,其中该膜具有 < 1.50 的根据 DIN53375:1998 的摩擦

指数值。

41. 根据权利要求 35 或 36 的膜,其中该膜具有 < 50 微米的膜厚度。

抗冲击的 LLDPE 组合物和由其制备的膜

[0001] 本发明涉及具有多峰型共聚单体分布的新型低密度聚乙烯, 和使用这种聚乙烯获得的产品, 尤其用于制备挤塑或吹塑膜。令人惊讶地, 本发明的 LLDPE 组合物显示出急剧增强的抗机械冲击性以及优异的加工性能, 允许在膜加工中免除加入加工助剂, 尤其含氟弹性体。

[0002] 由茂金属 - 产生的 LLDPE 制成的聚烯烃膜由于它们的优良的光学性能和密封强度已经变得普遍用于包装商品用的箔或膜。然而, 优良的可加工性相反地不是 LLDPE 膜的要塞。

[0003] US 5,420,220/Mobil Oil 描述了 0.918 g/cm^3 的单峰型 LLDPE 聚合物, 其具有优良的约 800 g 的落镖冲击强度和优良的具有 5-7 浊度值的光学性能, 但是具有非常低的仅仅 1 g/10 min 的熔体流动指数 (在 2.16 kg) (和熔体流动速率 (melt flow ratio) $\text{MFR}_{21/2}=17$, $\text{MWD}=2.6$)。单峰型产品在流化床反应器中通过用双 (正 - 丁基环戊二烯基) 氯化锆的催化进行聚合。虽然膜可以由这种产品制成, 但是假如是低的熔体流动速率, 则这种 LLDPE 的膜挤塑要求提高的工作压力并且遭受熔体破裂的风险, 必须加入在技术上不希望的技术加工助剂, 并且违背某些生产要求, 例如用于食品或药物包装产品的要求。加工添加剂是易于萃取的并且被认为是对健康和环境危险的。

[0004] 通常, 设法通过加入一定量的较宽分布的高密度聚合物 (如使用齐格勒催化剂得到的典型 HDPE 等级) 改善这种材料的加工性能。

[0005] WO 2001/098409/Univation 描述了由均聚 HDPE 和具有 $0.89-0.915 \text{ g/cm}^3$ 密度的来自茂金属的窄分布的 VLDPE 的共混物 (混合比为 20:80) 制成的双层膜, $\text{MWD}=\text{Mw}/\text{Mn}$ 为 2.0-3.0, CDBI 为 50-85%, VLDPE 是 TREF- 双峰型的, 并且使它们与相似的、由所述组分之一制成的非共混的膜比较。虽然是双层的, 获得的落镖冲击强度仅仅为 634 g/mil , 同时有可接受的但不是出众的约 10 的浊度值和稍微差的光泽。

[0006] WO 2005/061614/Univation 还描述了茂金属制备的 LLDPE 与 2-10% (w/w) 的不同 HDPE 等级的共混物, 得到密度为 $0.921-0.924 \text{ g/cm}^3$ 的聚合物组合物, 其具有约 1.1 g/10 min 的熔体流动指数 (在 2.16 kg) 和非常低的仅仅 $166-318 \text{ g}$ 的落镖冲击强度; 事实上, 甚至对于用 HD-LDPE (而不是 HDPE) 制成的共混物, 与单独的茂金属产品相比的落镖的损失通常总计 50% 或更高。至少对于一些单独的 HDPE 等级, 报道了低于 10% 的优良浊度, 然而, 没有优良的落镖强度进行平衡。总之, 没有达到在共混组合物中保持出众的茂金属产品的落镖性能。

[0007] EP-1333 044 B1/Borealis 描述了阶式反应器方法, 其首先在第一和第二反应器中合成高密度、低分子量乙烯 -1- 己烯共聚物, 最后这种具有 0.949 g/cm^3 的密度和 310 g/10 min 的熔体流动指数 (在 2.16 kg) 的第二产品 (表现出比较低的重量和低剪切粘度) 与在第三反应器中合成的高分子量乙烯 -1- 丁烯 - 共聚物共混。在整个反应器阶中使用齐格勒 - 纳塔催化剂。得到的 VLDPE/HDPE 共混物具有 27 g/10 min 的高负荷熔体流动指数 (在 21.6 kg) 和 27 的熔体流动速率 MFR, 表现出在 0.923 g/cm^3 总密度时强烈提高的粘度。这种产品的光学性能是极其差的, 然而落镖总计 $> 1700\text{g}$ 。然而高粘度和差的光学性能没有

由用这种共混物制备的膜显示的出众的抗落镖冲击性补偿。

[0008] 本发明的目的是避免现有技术的缺点并且设计低密度乙烯聚合物,其具有优良的抗机械冲击性能同时保持它的光学品质。该目的令人惊讶地通过根据独立权利要求的聚合物组合物和由其获得的相应的产品(尤其吹塑或挤塑膜)而达到。

[0009] 根据本发明,将聚乙烯或聚乙烯组合物设计为包含至少一种与乙烯聚合的C3-C20-烯烃-共聚单体,并且优选地具有最高为或低于(\leq) 0.960 g/cm^3 ,优选 $< 0.935\text{ g/cm}^3$ 且最优选 $< 0.922\text{ g/cm}^3$ 的密度。所述烯烃可以是链烯、链二烯、链三烯或其它具有共轭或非共轭双键的多烯。更优选地,它是没有共轭双键的 α -烯烃,最优选地它是 α -链烯。

[0010] 优选地,本发明的聚乙烯或PE组合物具有 $0.85\text{--}0.96\text{ g/cm}^3$,更优选 $0.90\text{--}0.935\text{ g/cm}^3$,最优选 $0.91\text{--}0.925\text{ g/cm}^3$ 的密度,并且为单独的或组合的,优选地它具有 $0.1\text{--}10\text{ g/10 min}$,优选 $0.8\text{--}5\text{ g/10 min}$ 的根据ISO1133:2005测量的熔体指数(在 2.16 kg , 190°C)。

[0011] 优选地它具有 $10\text{--}100\text{ g/10 min}$,优选 $20\text{--}50\text{ g/10 min}$ 的根据ISO1133:2005测量的高负荷熔体指数(在 21.6 kg , 190°C)。

[0012] 进一步优选的,它具有 $3 < \text{MWD} < 8$ 的多分散性或分子质量分布宽度MWD($\text{MWD}=\text{Mw}/\text{Mn}$),优选地具有 $3.6 < \text{MWD} < 5$ 的MWD。进一步地优选的,熔体流动速率MFR,有时缩写为FRR:流速比率,其被定义为 $\text{MFR}(21.6/2.16) = \text{HLMI}/\text{MI}$,为 > 18 优选地为 $18 < \text{MFR} < 30$ 。

[0013] 进一步地优选的,聚乙烯具有从 $50\,000$ 最高至 $500\,000\text{ g/mol}$,优选地从 $100\,000$ 最高至 $150\,000\text{ g/mol}$ 的重均分子量Mw,并且优选地具有从 $200\,000$ 最高至 $800\,000\text{ g/mol}$ 的Z均分子量Mz。Z均分子量对主要地决定粘度并因此决定熔体流动行为的甚高分子量级分更敏感。因此,作为另外的分散性指标(indexer),Mz/Mw系数可以进行计算。优选地,本发明的聚乙烯具有 $\text{Mz}/\text{Mw} > 1.5$,优选 > 2 。

[0014] 更优选地,通过至少一种选自TREF、CRYSTAF®和DSC的共聚单体分布分析方法进行分析,所述聚乙烯在共聚单体分布中是至少双峰型的,优选地它通过DSC进行测定。峰型,并且是各多峰型,将根据例如可从DSC获得的分布曲线中可辨别的不同最大值进行分析。不同的方法的分辨率可能不同,尤其DSC是更稳健的测定法但是将具有比TREF更低的分辨率,如果TREF使用优良的仪器正确地进行的话。因此DSC是用于确定本发明的聚乙烯的多峰型特征的优选方法。另外,给定样品的绝对峰值温度将在所述方法之间不同,这是由于它们所基于的不同物理原理,沿着温标的峰级分的相对间距更低,其中获得相似分辨率。因此,对于更精确的定量分析,CRYSTAF®,其通过可商业获得的、标准化仪器可运行,是根据本发明所选择的方法。优选地,聚乙烯具有为该聚乙烯组合物的总重量的从1最高至40%的由CRYSTAF®分析测定的高温峰重量级分(high temperature peak weight fraction)(%HT),其通过CRYSTAF®分布曲线对所述%HT(为高于 80°C 的温度阈值(简写为 $T > 80^\circ\text{C}$)的聚合物的份额)的积分获得,更优选地聚乙烯具有总重量的从5最高至30%,还更优选地该组合物的总重量的10%–28%,最优选地15%–25%的%HT,进一步地聚乙烯具有该组合物的总重量的从95%直至70%的低温峰重量级分(%LT),其同样地通过对低于 80°C 的温度阈值(简写为 $T < 80^\circ\text{C}$)的聚合物的份额的CRYSTAF®分析进行测定。

[0015] 由本发明的聚乙烯制成的共混物是本发明的另一个目的。因此,在由本发明的聚乙烯组合物制成的任何共混物中,用作共混用组分的本发明的聚乙烯的 %LT 和 %HT 质量级分的相对比例(其优选地以反应器共混产品本身获得)是 95-70:5-30。

[0016] 进一步优选地,所述 %LT 级分具有 > 60%,优选 > 70%,更优选 > 80% 的 CDBI 值,优选具有 1-3.5 的 MWD 并优选地是如本发明所定义的乙烯-C3-C20-1-烯炔-共聚物,更优选地这种共聚物包含 1 种或 2 种不同的共聚单体。

[0017] 还进一步优选地,%LT 级分是优选地具有 0.91-0.93 克/cm³ 的密度的 LLDPE 或是优选地具有 0.88-0.91 克/cm³ 的密度的 VLDPE 级分,和/或通过茂金属催化剂制备的 VLDPE 或 LLDPE,其具有低于 3.5 的 MWD,优选地具有 1 至 3 的 MWD。

[0018] 优选地,聚乙烯的 %HT 级分具有 0.94 g/cm³ 或以上,优选地 0.94-0.98 g/cm³,更优选地 0.95-0.97 g/cm³ 的密度,并且优选地不包含或包含低于 HT 级分本身的 5%,更优选地低于 1%,更优选地低于 0.5 重量%的共聚单体。进一步优选的,单独的或与上述的组合,所述 %HT 级分具有 > 4,优选地 > 6,更优选地 > 8,最优选地 > 10,优选地最高至 20 的 MWD。

[0019] 还进一步地优选的,作为本发明的聚乙烯或聚乙烯组合物的一种与它的优良可加工性结合的突出性能,聚乙烯具有至少 1200 g,更优选地至少 1500 g 的根据 ASTM D 1709:2005 方法 A 对具有 25 微米膜厚度的吹塑膜测定的落镖冲击值。这种抗机械冲击性使用仅仅 25 微米厚度的膜得到,这是值得注意的。部分地,上述是通过该聚合物的独特均匀度获得的,不管不连续的共聚单体分布及因此在该组合物内存在的不同子级分。与此相关,优选地,用于聚乙烯或聚乙烯组合物的聚合反应已以一锅反应进行。

[0020] 根据本发明,共聚物应当被理解为乙烯与至少一种共聚单体的共聚物,即,根据本发明的“共聚物”还包括三元共聚物和更高元的、多种共聚单体共聚物。尽管在优选的实施方案中,“共聚物”事实上是乙烯和基本上仅仅一种共聚单体物类的二元共聚物。“基本上一种物类”优选地表示 > 97%(w/w) 的共聚单体含量等于仅仅一种共聚单体分子或物类,换句话说该共聚单体是至少 97% 纯的。

[0021] CDBI(组成分布宽度指数)是该组成的分布的宽度的度量。其描述在例如 WO 93/03093 中。CDBI 被定义为具有平均摩尔总共聚单体含量的 ±25% 的共聚单体含量的共聚物分子的重量百分数或质量百分数,即其共聚单体含量为平均共聚单体含量的 50% 的共聚单体分子的份额。它通过 TREF(升温淋洗分级)分析进行测定(Wild 等, J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, (1982), 441 或 US 专利 No. 5,008,204)。

[0022] 摩尔质量分布宽度(MWD)或多分散性被定义为 Mw/Mn。Mw、Mn、Mz、MWD 的定义可以在“Handbook of PE”,编者 A. Peacock, p. 7-10, Marcel Dekker Inc., New York/Basel 2000 中找到。摩尔质量分布和平均 Mn、Mw 和由其衍生的 Mw/Mn 的测定通过高温凝胶渗透色谱法通过使用在 1995 年 2 月发表的 DIN 55672-1:1995-02 中描述的方法来进行。根据所提及的 DIN 标准的偏差为如下:溶剂为 1,2,4-三氯苯(TCB),设备和溶液的温度为 135°C,和能与 TCB 一起使用的 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) IR-4 红外探测器作为浓度检测器。

[0023] 使用配备有以下串联的预柱 SHODEX UT-G 和分离柱 SHODEX UT 806M (3x) 和 SHODEX UT 807 的 AWATERS Alliance 2000。溶剂在氮气下进行真空蒸馏并且用 0.025 重量%的 2,6-二-叔丁基-4-甲酚进行稳定。使用的流量为 1 ml/min,注入 500 μl

并且聚合物浓度在 $0.01\% < \text{浓度} < 0.05\%w/w$ 范围内。分子量校准通过使用从 580 g/mol 最高至 11600000 g/mol 的来自 Polymer Laboratories (现在为 Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) 的单分散聚苯乙烯 (PS) 标准物和另外地十六烷进行建立。校准曲线然后通过普适校准方法适用于聚乙烯 (PE) (Benoit H., Rempp P. 和 Grubisic Z., 在 J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753 (1967) 中)。在前面使用的 Mark-Houwink 参数对于 PS 为 $k_{PS}=0.000121 \text{ dl/g}$, $\alpha_{PS}=0.706$ 和对于 PE 为 $k_{PE}=0.000406 \text{ dl/g}$, $\alpha_{PE}=0.725$, 在 TCB 中在 135°C 有效。数据记录、校准和计算分别地使用 NTGPC_Control_V6.02.03 和 NTGPC_V6.4.24 (HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim) 来进行。另外关于平稳的、方便的在低压力下的挤塑工艺, 优选地本发明的具有 $< 1 \text{ Mio. g/mol}$ 的摩尔质量 (通过用于分子量分布的标准测定的 GPC 进行测定) 的聚乙烯的量优选地高于 95.5 重量 %。其在摩尔质量分布测量的通常过程中通过运用“HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH”, Ober-Hilbersheim/Germany 公司 (参见上面) 的 WIN-GPC' 软件进行测定。

[0024] 优选地, 本发明的共混物具有 $> 5 \text{ Pa}$, 优选 $> 10 \text{ Pa}$ 和最优选 $> 15 \text{ Pa}$ 的储能模量 G' (在 0.02 rad/s 测量)。更优选地, 单独的或结合的, 在 0.02 rad 测量的 $\tan \delta = G'' / G' < 100$, 优选地 < 50 最优选地 < 20 。如技术人员公知的, G' 测定为聚合物共混物在动态流变仪中发生动态 (正弦) 变形时的剪切与应变的比率, 并且指示给定的聚合物样品在剪切时的弹性性能。动态锥板式或双板式流变仪可容易地商业获得并且允许自动数据取样并且直接比较数据。实验方法的详细说明在实验部分中给出。

[0025] 优选地, 组分 a) 的特性粘度 η (vis) 值为 $0.3-7 \text{ Pas}$, 更优选地为 $1-1.5 \text{ Pas}$ 或任性地更优选地为 $1.3-2.5 \text{ Pas}$ 。 η (vis) 为根据 ISO 1628-1 和 -3 在萘烷中在 135°C 通过毛细管粘度测量进行测定的特性粘度。

[0026] 本发明的聚乙烯 a) 优选地具有至少 0.1 个乙烯基 / 1000 个碳原子, 例如从 0.6 最高至 2 个乙烯基 / 1000 个碳原子。乙烯基 / 1000 个碳原子的含量通过 IR 根据 ASTM D 6248-98 进行测定。

[0027] 本发明的聚乙烯具有 $0.01-20$ 个支链 / 1000 个碳原子, 优选地 $0.5-10$ 个支链 / 1000 个碳原子和特别地优选地 $1.5-8$ 个支链 / 1000 个碳原子。支链 / 1000 个碳原子通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 进行测定, 如 James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 201-317(1989) 所述, 并与包括端基的 CH_3 基团 / 1000 个碳原子的总含量有关。表述 $\text{CH}_3/1000$ 个碳原子和支链 / 1000 个碳原子因此是同义的, 即使典型地占优势份额的支链将简单地是由于单一的共聚单体嵌入到聚合物链中产生的, 例如产生 C_4 或丁基侧链或短链支链的 1-己烯共聚单体。支化度清楚地是总 CH_3 基团含量 / 1000 个碳原子并且反映共聚单体引入速率 (incorporation rate)。在各个聚合物质量级分中的支化度通过与 $^{13}\text{C-NMR}$ 连接的 Holtrup 溶剂-非溶剂萃取法 (W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335(1977)) 进行测定。在 130°C 的二甲苯和乙二醇二乙醚用作这种分级用的溶剂和 5 g 聚乙烯通过 Holtrup 分级被分裂成 8 个级分。聚合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 高温光谱在 120°C 在 100.61 MHz 以傅里叶变换方式运行的 Bruker DPX-400 光谱仪中获得。峰 δ [C. J. Carman, R. A. Harrington 和 C. E. Wilkes, Macromolecules, 10, 3, 536(1977)] 碳在 29.9 ppm 用作内标。样品以

8%wt/v 浓度溶于 120°C 的 1, 1, 2, 2- 四氯乙烷 -d₂ 中。每个光谱使用 90° 脉冲, 在脉冲之间 15 秒延迟和 CPD(WALTZ 16) (以除去 1H-13C 偶合) 获得。约 1500-2000 个瞬变使用 6000 或 9000 Hz 的谱窗保存在 32K 数据点中。光谱的认定, 参考 Kakugo [M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma 和 T. Miyatake, *Macromolecules*, 15, 4, 1150, (1982)] 和 J. C. Randal, *Macromol. Chem Phys.*, C29, 201(1989)。在与 1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯 (作为 1- 链烯) 共聚合的聚乙烯中特别优选的是具有 0.01-20 个乙基、丁基或己基短链支链 /1000 个碳原子, 更优选地 1-10 个乙基、丁基或己基支链 /1000 个碳原子且特别优选地 2-6 个乙基、丁基或己基支链 /1000 个碳原子。它可以另外地制造成使用这种侧链作为 C₂-C₆ 侧链的“短链支化”(SCB)。

[0028] 本发明的聚乙烯优选地具有 0-2 个长链支链 /10000 个碳原子, 特别地优选地 0.1-1.5 个长链支链 /10000 个碳原子的长链支化度 λ (λ)。长链支化度 λ (λ) 通过光散射进行测量, 该光散射描述在例如 ACS Series 521, 1993, *Chromatography of Polymers*, Ed. Theodore Provder; Simon Pang and Alfred Rudin: *Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch (LCB) Frequency in Polyethylenes*, 第 254-269 页。LCB 的存在还可以由流变数据推测出, 参见 Trinkle 等 (*Rheol. Acta* 2002, 41:103-113; van Gorp-Palmen Plot - classification of long chain branched polymers by their topology)。

[0029] 根据本发明, 强烈优选的是: 聚乙烯在基于与给定的聚合物链的分子量基本无关的结晶行为 / 熔融温度来测定共聚单体含量的 TREF 分析或 DSC 分析 (优选地 DSC 分析) 中具有基本上多峰型、优选地双峰型分布。TREF- 或 DSC- 多峰型分布表示 TREF/DSC 分析解析至少两个或更多个不同的最大值 (表示至少两个不同的支化) 和因此在聚合反应期间的共聚单体嵌入率。TREF 基于基本上与分子量无关的短侧链支化频率、基于结晶行为来分析共聚单体分布 (Wild, L., *Temperature rising elution fractionation*, *Adv. Polymer Sci.* 98:1-47, (1990), 还参见在 US 5, 008, 204 中的描述, 该文献在此被引入作为参考)。

[0030] 典型地, 在本发明的优选的实施方案中, 聚乙烯包含至少两种, 优选地基本上正好两种不同的优选地通过不同催化剂合成的聚合子级分 (subfractons), 即第一种为优选地非茂金属子级分, 其具有较低的和 / 或不具有共聚单体含量、高淋洗温度 (%HT 质量级分) 和优选地具有较宽的分子量分布, 第二种, 优选地茂金属子级分, 其具有较高的共聚单体含量、较窄的分子量分布, 较低的洗脱温度 (%LT 质量级分) 和, 任选地较低的乙烯基含量。优选地, 具有最高共聚单体含量 (和较低的结晶度水平) 的聚乙烯的 40 重量 % 或质量分数, 更优选地 20 重量 % 具有 2-40 个支链 /1000 个碳原子的支化度和 / 或具有最低共聚单体含量 (和较高的结晶度水平) 的聚乙烯的 40 重量 % 或质量分数, 更优选地 20 重量 % 具有低于 3, 更优选地 0.01-2 个支链 /1000 个碳原子的支化度。而且, 优选的是, 在本发明的聚乙烯中的至少 70% 的大于 CH₃ 的侧链的支链占具有最高摩尔质量的聚乙烯的 50 重量 %。具有最低的或最高的摩尔质量的聚乙烯部分通过溶剂 - 非溶剂分级方法进行测定, 后者被称为如已在上文描述的 Holtrup 分级。在得到的聚合物级分中的支化度可以通过如 James. C. Randall, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), 201-317(1989) 描述的 13C-NMR 进行测定。

[0031] 本发明的聚乙烯, 虽然并且尽管优选地在共聚单体分布中如上述地是双峰型的或

至少双峰型的,但是在通过高温凝胶渗透色谱法分析的质量分布分析(根据在1995年2月发表的DIN 55672-1:1995-02中描述的具有如上述产生的特定偏差的方法用于聚合物的高温GPC,参见关于借助于HT-GPC测定Mw、Mn的部分)中可以是单峰型的或多峰型的聚乙烯。GPC-多峰型聚合物的分子量分布曲线可以看作是聚合物子级分或亚型的分子量分布曲线的重叠,其将因此显示出两个或多个不同的曲线最大值而不是在各个级分的质量曲线中发现的单一峰。显示出这种分子量分布曲线的聚合物分别被称为关于GPC分析的“双峰型”“多峰型”。

[0032] 本发明的聚乙烯可以进一步地包含0-6重量%,优选地0.1-1重量%的本身已知的助剂和/或添加剂,例如加工稳定剂、抗光和热和/或氧化剂作用的稳定剂。本领域的技术人员将通晓这些添加剂的类型和量。尤其地,作为本发明的其它优点,在另外的优选实施方案中由本发明的粘合性组合物制成的挤塑膜不另外要求加入润滑剂和/或聚合物加工助剂(PPA),表示由本发明的粘合性聚合物组合物制成的膜基本上没有这种添加剂。特别地,所述挤塑模制的、流延的或吹塑的膜令人惊讶地不要求加入用于改善加工性能的含氟弹性体加工添加剂,最优选由本发明的聚乙烯制成的吹塑膜基本上不含,最优选地不含含氟弹性体加工添加剂或助剂。在膜吹塑中,风险是在挤出物离开模具时或离开后不久,由于摩擦力引起的表面熔体破裂,使如此制备的膜压印出具有高度不希望的表面糙度(通常被称为“鲨鱼皮”外观)。技术上,遭受鲨鱼皮外观的产品简直就是废品;在现代膜吹塑机器中的高速加工期间的熔体破裂的风险与挤塑速度有关。即,产品越可能遭受熔体-破裂现象,机器的挤塑速度和压力必须越低。所述含氟弹性体起防粘剂或润滑剂作用。它们通常在本领域中被称为加工助剂并且是可商业获得的,例如以商标名Viton®和Dynamar®(还参考,例如US-A-3125547);由于已经加入的ppm量,它们还要求广泛的共混以在膜吹塑之前获得均匀分布,这种另外的共混步骤是费时的并且有其它潜在的破裂源。最后,对于一些如在医学中的应用或特别地在食品工业中的应用,强烈优选地不存在所述添加剂,因为它们容易地渗漏在包装商品上并且粘附在包装商品上。特别地对于食品应用,已经发表了一些最先关于例如在烹饪深度冷冻的、膜包装商品时形成了全氟化并且潜在危险的降解产物的不利报道。

[0033] 由本发明的聚乙烯制成的不存在含氟弹性体助剂的吹塑膜允许具有出众的膜泡稳定性、避免了这种润滑助剂(如,优选含氟弹性体)和另外的共混步骤的稳健方法。与窄分布的、通过相同的茂金属或仅仅第一催化剂A)制备的TREF单峰型产品相比,本发明的TREF和/或DSC-双-或多峰型产品特征为更好的可加工性,其表现为与单峰型的对比产品相比更低的、归一化剪切稀化指数(SHI*)。SHI*被定义为

$$[0034] \quad SHI^*(\omega) = \eta^*(\omega) / \eta_0$$

[0035] 对于用于动态粘度测量的任何给定的弧度角(radian angle) ω ,其中 η_0 是在190°C的零剪切粘度,其通过经验的Cox-Merz-规则进行测定。 η^* 是在190°C的复数粘度,其可对例如锥板式动态流变仪如在实验部分中描述的Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer中的聚合物共混物的动态(正弦)剪切或变形测量(s. G' 模量)。根据Cox-Merz-规则,当旋转速度 ω 以弧度为单位表示时,在低的剪切速率下, η^* 的数值等于传统的、基于低剪切毛细管测量的特性粘度的数值。在流变学领域中的技术人员精通以这种方法测定 η_0 。

[0036] 优选地,本发明的聚乙烯具有的 SHI^* (在 0.1 rad/s) < 0.98,更优选 < 0.95,还更优选 < 0.9 和最优选 $0.5 < SHI^*$ (在 0.1 rad/s) < 0.95。单独的或组合的,优选地本发明的聚乙烯具有的 SHI^* (在 2 rad/s) < 0.7,优选地 $0.4 < SHI^*$ (在 2 rad/s) < 0.7。

[0037] 优选地,与通过单独的茂金属催化剂聚合的单峰型对比标准的材料(它为在其它合成和加工条件都相同时第一茂金属催化剂 A) 的纯产品) 各自的值相比,对于任何给定的旋转频率 ω ,本发明的聚乙烯的 SHI^* 降低了至少 10%。

[0038] 本发明的令人惊讶的要素是,通过提供本发明的聚乙烯,其主要地是茂金属产生的 VLDPE 或 LLDPE,在共聚单体分布中为双峰型的,完全保持了该茂金属产品的优异落镖性能和同时强烈增强的可加工性。从现有技术,技术人员将期望后者仅仅可以以前者为代价而获得,迫使进行折衷;令人惊讶地,使用本发明已经通过增强的可加工性限定的聚乙烯材料,不损害机械冲击性能,即抗落镖性。

[0039] 通常,可以通过所有的已知方法进行添加剂和本发明的聚乙烯的混合,尽管优选地直接地借助于挤塑机,如双螺杆挤塑机。由本发明的粘合性组合物通过膜挤塑制备的膜是本发明的另一目的。挤塑机技术描述在例如 US 3862 265、US 3953 655 和 US 4001172 中,它们在此引入作为参考。根据本发明,膜挤塑工艺优选地在 100-500 巴的压力,优选地在 200-300°C 的温度下进行操作。

[0040] 本发明的聚乙烯可用于制备具有 5 微米 -2.5 毫米厚度的膜。膜可以例如通过吹塑膜挤塑(具有 5 微米 -250 微米的厚度)或通过流延膜挤塑(具有 10 微米 -2.5 毫米的厚度)进行制备。吹塑膜是特别优选的实施方案。在吹塑膜挤塑期间,强制聚乙烯熔体通过环状模。形成的鼓泡是充气的并且以比模出口速度更高的速度被引出。鼓泡通过空气流被强烈地冷却使得冻固线的温度低于微晶熔点。鼓泡尺寸在这里是固定的。然后使鼓泡破裂、必要时修整并且使用适当的缠绕仪器卷起。本发明的聚乙烯可以通过“传统的”或“长泡颈”方法挤塑。例如在冷却辊作业线或热成型膜作业线中可以获得平膜。而且在涂布和层压作业线上可以制备来自本发明的聚乙烯的复合膜。特别地优选的是其中纸张、铝或织物基材被结合进复合结构中的复合膜。膜可以是单层的或多层的,通过共挤塑获得并且优选地是单层的。

[0041] 在其中本发明的聚乙烯作为重要组分存在的膜是除了非聚合添加剂外还包含 50-100 重量%,优选地 70-90 重量%的本发明聚乙烯并且优选地基本上没有含氟弹性体的膜。特别地,还包括在其中所述层之一包含 50-100 重量%的本发明聚乙烯的膜。

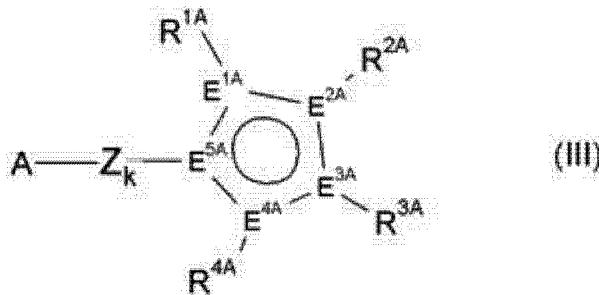
[0042] 本发明的聚乙烯或 PE 组合物使用在下面描述的催化剂体系,特别地它的优选实施方案可获得的。优选地,聚合反应使用催化剂组合物并优选地在基本上单一反应器系统中进行,所述催化剂组合物包含两种催化剂,优选地包含至少两种过渡金属络合物催化剂,更优选地包含仅仅两种过渡金属络合物催化剂。这种一锅反应方法提供如此从所使用的催化剂体系获得的产品的无比的均匀性。在本发明范围中,提供产品在所述区之间循环或基本上自由流动(至少有时并且在双向中)的双或多区反应器根据本发明被认为是单一反应器或单一反应器系统。

[0043] 对于用于设计聚乙烯的聚合方法,进一步地优选的是,第一催化剂是单一位点催化剂或催化剂体系,优选地是包括半夹心或单夹心的具有单一位点特征的茂金属催化剂的茂金属催化剂 A),并且该第一催化剂提供构成 %LT 峰重量级分的第一产品级分,进一步优

选地,其中第二催化剂 B) 是非茂金属催化剂或催化剂体系,更优选地所述第二催化剂是非单一位点金属络合物催化剂,其优选地提供构成 %HT 峰重量级分的第二产品级分。更优选地,在本发明的一个实施方案中, B) 优选地是至少一种铁络合物组分 B1), 该铁络合物优选地具有三配位基配体。

[0044] 在另一优选的实施方案中,非茂金属聚合催化剂 B) 是元素周期表的第 4-6 族的金属的单环戊二烯基络合物催化剂 B2), 优选地选自 Ti、V、Cr、Mo 和 W 的金属,其环戊二烯基体系被不带电的给体取代并且具有通式 Cp-Zk-A-MA, 其中 Cp-Zk-A 部分具有下式:

[0045]



[0046] 其中,变量具有以下含义:

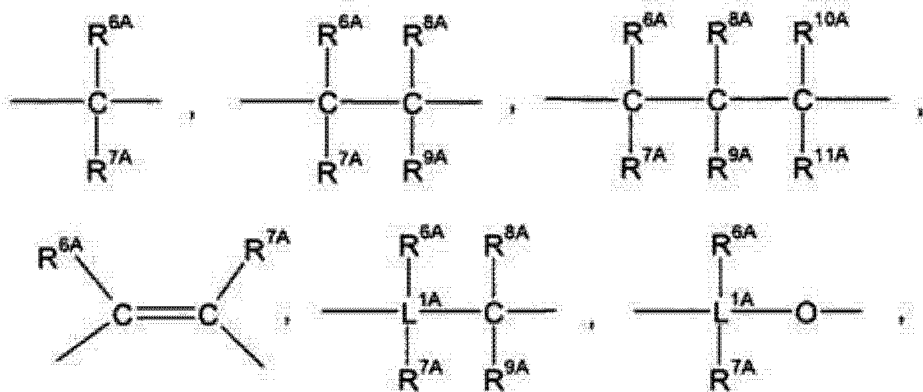
[0047] E1A-E5A 每个是碳或 E1A-E5A 的不超过一个是磷,优选地 E1A-E5A 是碳,

[0048] R1A-R4A 每个彼此独立地是氢、C1-C22-烷基、C2-C22-链烯基、C6-C22-芳基、在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、NR5A2、N(SiR5A3)2、OR5A、OSiR5A3、SiR5A3、BR5A2, 其中有机基团 R1A-R4A 还可以被卤素取代并且两个邻近的基团 R1A-R4A 还可以连接以形成至少一个五、六或七元碳环,和 / 或两个邻近的基团 R1A-R4A 可以连接以形成至少一个包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环,前提条件是:如果存在多于一个由所述连接基团形成的环或杂环时,所述环或杂环形成缩合多核环体系,优选地它们形成单边稠合、缩合多核环体系,更优选地由基团 R1A-R4A 形成的多核环体系包含 1 个或最高至 2 个五-、六-或七元碳环或杂环,该环或杂环还可以进一步地被卤代基、NR5A2、N(SiR5A3)2、OR5A、OSiR5A3、SiR5A3、BR5A2、C1-C22-烷基或 C2-C22-链烯基取代,

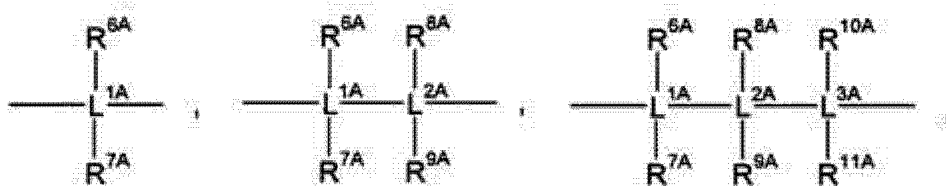
[0049] 基团 R5A 每个彼此独立地是氢、C1-C20-烷基、C2-C20-链烯基、C6-C20-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基,并且两个邻位的基团 R5A 还可以连接以形成五或六元环,

[0050] Z 是在 A 和 Cp 之间的二价桥,其选自

[0051]



[0052]



[0053] -BR^{6A}-、-BNR^{6A}R^{7A}-、-AlR^{6A}-、-Sn(II)-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR^{6A}-、-CO-、-PR^{6A}- 或 -P(O)R^{6A}-、

[0054] 其中

[0055] L^{1A}-L^{3A} 每个彼此独立地是硅 Si 或锗 Ge,

[0056] R^{6A}-R^{11A} 每个彼此独立地是氢、C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₂₀-链烯基、C₆-C₂₀-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、或 SiR^{12A}₃, 其中有机基团 R^{6A}-R^{11A} 还可以被卤素和两个孪位的或邻近的基团取代, R^{6A}-R^{11A} 还可以连接以形成五或六元环和

[0057] 基团 R^{12A} 每个彼此独立地是氢、C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₂₀-链烯基、C₆-C₂₀-芳基或在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、C₁-C₁₀-烷氧基或 C₆-C₁₀-芳氧基, 并且两个 R^{12A} 基团还可以连接以形成五或六元环, 和

[0058] A 是包含一个或多个元素周期表的第 15 和 / 或 16 族原子的不带电的给体基团, 优选地 A 是未被取代的、取代的或稠合的杂芳环体系, 其除了环碳外还包含来自氧、硫、氮和磷的杂原子,

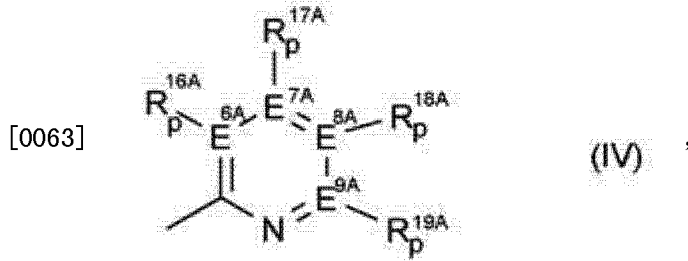
[0059] MA 是来自周期表的第 IV-VI 族的金属, 优选地选自 3 价氧化态的钛、钒、铬、钼和钨和

[0060] k 是 0 或 1。

[0061] 根据本发明的一些优选的实施方案, 形成碳环或杂环、多核环环体系的 C_p 部分与基团 R^{1A}-R^{4A} 共同地适当的例子是例如: 1-茛基, 9-芴基, 1-s-(单氢)-indacenyl。1-茛基和包含所述 1-茛基-部分的单边稠合的、三或更高的碳环环体系是强烈优选的。1-茛基和 1-s-(1H)-indacenyl 是特别优选的。适当的具有非单一位点、当使乙烯与烯烃共聚单体, 特别地 C₃-C₂₀ 共聚单体, 最优选地 C₃-C₁₀ 共聚单体共聚合时的多分散产品特征的单-环戊二烯基催化剂被描述在 EP-1572755-A 中。非单一位点特征是用于任何这种如在上文中描述的络合物 B2) 的功能描述词, 因为它高度地依赖于所选择的芳族配体的特定组合和连接

性。

[0062] 更加优选地,与如上面所定义的单环戊二烯基催化剂络合物 A1) 组合,A 是式 (IV) 的基团



[0064] 其中

[0065] E6A-E9A 每个彼此独立地是碳或氮,

[0066] R16A-R19A 每个彼此独立地是氢、C1-C20-烷基、C2-C20-链烯基、C6-C20-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基或 SiR20A3, 其中有机基团 R16A-R19A 还可以被卤素或氮和其它的 C1-C20-烷基、C2-C20-链烯基、C6-C20-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基或 SiR20A3 取代, 并且两个邻近的基团 R16A-R19A 或 R16A 和 Z 还可以连接以形成五或六元环, 和

[0067] 基团 R20A 每个彼此独立地是氢、C1-C20-烷基、C2-C20-链烯基、C6-C20-芳基或在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基, 并且两个 R20A 基团还可以连接以形成五或六元环, 和

[0068] 当 E6A-E9A 是氮时 p 是 0, 和当 E6A-E9A 是碳时 p 是 1。

[0069] 优选地, A 如在上面式 IV 中所定义, 其中 0 或 1 个 E6A-E9A 是氮。关于催化剂 A1) 的一般组成, Cp-Zk-A-MA, 特别地与在上文中描述的任何优选的实施组合, 进一步地强烈优选地, MA 是为 2、3 和 4 价氧化态的铬, 更优选地 MA 是 3 价氧化态的铬。

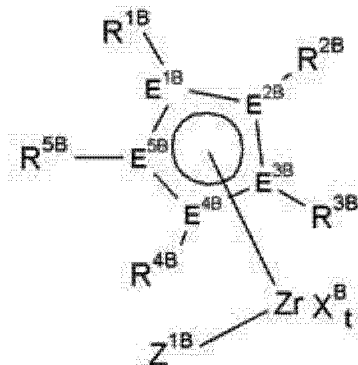
[0070] 优选地, 第一和 / 或茂金属催化剂 A) 是至少一种二茂锆催化剂或催化剂体系。根据本发明的二茂锆催化剂是例如环戊二烯基络合物。环戊二烯基络合物可以是例如例如例如在 EP 129 368、EP 561 479、EP 545 304 和 EP 576 970 中描述的桥接或非桥接的双环戊二烯基络合物, 桥接或非桥接的单环戊二烯基 ' 半夹心 ' 络合物, 如例如在 EP 416 815 中描述的桥接的酰氨基环戊二烯基络合物, 或在 US 6, 069, 213、US 5, 026, 798 中描述的半夹心络合物, 进一步可以是如描述在 EP 632 063 中的多核的环戊二烯基络合物, 如在 EP 659 758 中描述的 π -配体-取代的四氢并环戊二烯或如在 EP 661 300 中描述的 π -配体-取代的四氢茚。

[0071] 符合在本文中描述的茂金属催化剂组分的非限制性例子包括例如: 环戊二烯基二氯化锆、茚基二氯化锆、(1-甲基茚基) 二氯化锆、(2-甲基茚基) 二氯化锆、(1-丙基茚基) 二氯化锆、(2-丙基茚基) 二氯化锆、(1-丁基茚基) 二氯化锆、(2-丁基茚基) 二氯化锆、甲基环戊二烯基二氯化锆、四氢茚基二氯化锆、五甲基环戊二烯基二氯化锆、环戊二烯基二氯化锆、五甲基环戊二烯基二氯化钛、四甲基环戊基二氯化钛、(1, 2, 4-三甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二甲基甲硅烷基 (1, 2, 3, 4-四甲基环戊二烯基) (环戊二烯基) 二氯化锆、二甲基甲硅烷基 (1, 2, 3, 4-四甲基环戊二烯基) (1, 2, 3-三甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二甲基

甲硅烷基 (1, 2, 3, 4- 四甲基环戊二烯基) (1, 2- 二甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二甲基甲硅烷基 (1, 2, 3, 4- 四甲基环戊二烯基) (2- 甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二甲基甲硅烷基环戊二烯基茚基二氯化锆、二甲基甲硅烷基 (2- 甲基茚基) (茚基) 二氯化锆、二苯基甲硅烷基 (1, 2, 3, 4- 四甲基环戊二烯基) (3- 丙基环戊二烯基) 二氯化锆。

[0072] 特别适当的二茂锆 (A) 是以下通式的锆络合物：

[0073]



[0074] 其中取代基和指数具有以下含义：

[0075] XB 是氟、氯、溴、碘、氢、C1-C10- 烷基、C2-C10- 链烯基、C6-C15- 芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、-OR6B 或 -NR6BR7B, 或两个基团 XB 形成取代的或未被取代的二烯配体, 特别地 1, 3- 二烯配体, 并且基团 XB 是相同的或不同的并且可以是彼此连接的,

[0076] E1B-E5B 每个是碳或 E1B-E5B 中不超过一个是磷或氮, 优选碳,

[0077] t 是 1, 2 或 3, 这取决于 Hf 的化合价, 使得通式 (VI) 的茂金属络合物是不带电的,

[0078] 其中

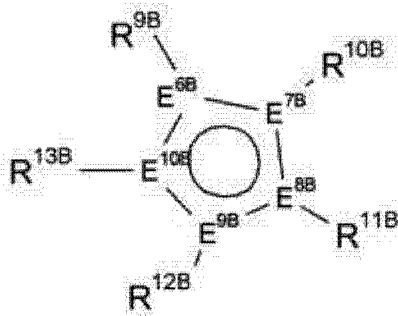
[0079] R6B 和 R7B 每个是 C1-C10- 烷基、C6-C15- 芳基、烷基芳基、芳基烷基、氟烷基或氟芳基, 每个在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子和

[0080] R1B-R5B 每个彼此独立地是氢、C1-C22 - 烷基、5- 至 7- 元环烷基或环烯基 (其可进而带有 C1 - C10 - 烷基作为取代基)、C2 - C22 - 链烯基、C6 - C22 - 芳基、在烷基部分中具有 1-16 个碳原子和在芳基部分中具有 6-21 个碳原子的芳基烷基、NR8B2、N(SiR8B3)2、OR8B、OSiR8B3、SiR8B3, 其中有机基团 R1B-R5B 还可以被卤素取代和 / 或两个基团 R1B-R5B, 特别地邻近的基团, 还可以连接以形成五、六或七元环, 和 / 或两个邻近的基团 R1D-R5D 可以连接以形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环, 其中

[0081] 基团 R8B 可以是相同的或不同的并且可以每个是 C1 - C10 - 烷基、C3 - C10 - 环烷基、C6 - C15 - 芳基、C1 - C4 - 烷氧基或 C6 - C10 - 芳氧基和

[0082] Z1B 是 XB 或

[0083]



[0084] 其中基团

[0085] R_{9B}-R_{13B} 每个彼此独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基, 5-至7-元环烷基或环烯基 (其可进而带有 C₁-C₁₀-烷基作为取代基)、C₂-C₂₂-链烯基、C₆-C₂₂-芳基、在烷基部分中具有 1-16 个碳原子和在芳基部分中具有 6-21 个碳原子的芳基烷基, NR_{14B2}、N(SiR_{14B3})₂、OR_{14B}、OSiR_{14B3}、SiR_{14B3}, 其中有机基团 R_{9B}-R_{13B} 还可以被卤素取代和 / 或两个基团 R_{9B}-R_{13B}, 特别地邻近的基团, 还可以连接以形成五、六或七元环, 和 / 或两个邻近的基团 R_{9B}-R_{13B} 可以连接以形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环, 其中

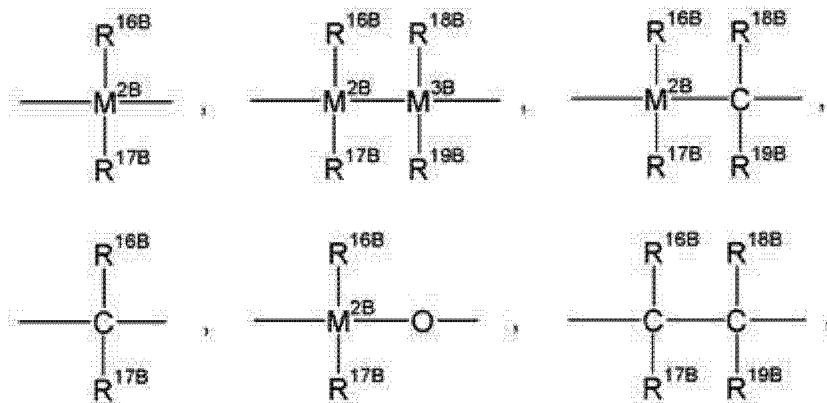
[0086] 基团 R_{14B} 是相同的或不同的并且每个是 C₁-C₁₀-烷基、C₃-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₅-芳基、C₁-C₄-烷氧基或 C₆-C₁₀-芳氧基,

[0087] E_{6B}-E_{10B} 每个是碳或 E_{6B}-E_{10B} 中不超过一个是磷或氮, 优选碳,

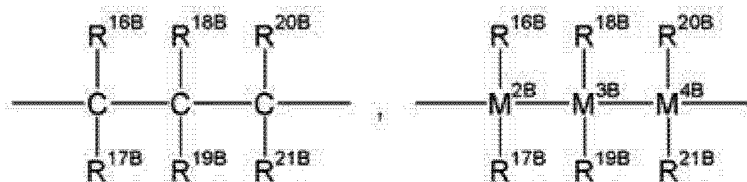
[0088] 或其中基团 R_{4B} 和 Z_{1B} 一起形成 -R_{15Bv}-A_{1B}- 基团, 其中

[0089] R_{15B} 是

[0090]



[0091]



[0092] 或是 =BR_{16B}、=BNR_{16B}R_{17B}、=AlR_{16B}、- Ge (II) -、- Sn (II) -、- O -、- S -、=SO、=S₂O、=NR_{16B}、=CO、=PR_{16B} 或 =P(O)R_{16B},

[0093] 其中

[0094] R_{16B}-R_{21B} 是相同的或不同的并且每个是氢原子、卤素原子、三甲基甲硅烷基、

C1 - C10 - 烷基、C1 - C10 - 氟烷基、C6 - C10 - 氟芳基、C6 - C10 - 芳基、C1 - C10 - 烷氧基、C7 - C15 - 烷基芳氧基、C2 - C10 - 链烯基、C7 - C40 - 芳基烷基、C8 - C40 - 芳基链烯基或 C7 - C40 - 烷基芳基或两个相邻的基团与跟它们连接的原子一起形成饱和或不饱和的具有 4-15 个碳原子的环,和

[0095] M2B - M4B 每个独立地是 Si、Ge 或 Sn, 优选地是 Si,

[0096] A1B 是 -O -、-S-、~~NR22B~~、~~PR22B~~、=O、=S、=NR22B、—O—R22B、—NR22B2、—

PR22B2 或未被取代的、取代的或稠合的杂环体系, 其中

[0097] 基团 R22B 每个彼此独立地是 C1 - C10 - 烷基、C6 - C15 - 芳基、C3 - C10 - 环烷基、C7 - C18 - 烷基芳基或 Si (R23B) 3,

[0098] R23B 是氢、C1 - C10 - 烷基、C6 - C15 - 芳基 (其可进而带有 C1 - C4 - 烷基基团作为取代基) 或 C3 - C10 - 环烷基,

[0099] v 是 1 或当 A1B 是未被取代的、取代的或稠合的杂环体系时还可以是 0

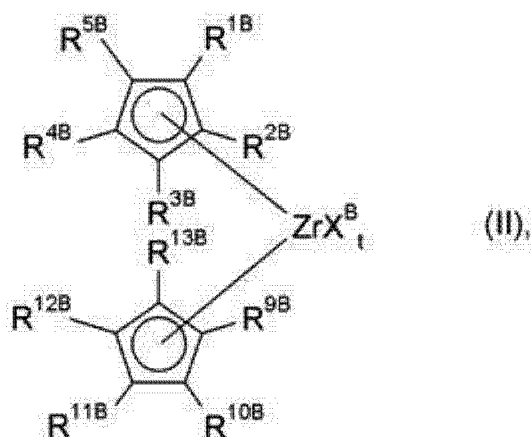
[0100] 或其中 R4B 和 R12B 基团一起形成 -R15B- 基团。

[0101] A1B 可以例如与桥 R15B 一起形成胺、醚、硫醚或磷。然而, A1B 还可以是未被取代的、取代的或稠合的杂环芳环体系, 除了环碳原子外, 其还可以包含来自氧、硫、氮和磷的杂原子。除了碳原子外, 还可以包含 1-4 个氮原子和 / 或硫或氧原子作为环成员的 5 元杂芳基的例子是 2- 咪唑基、2- 噁吩基、2- 吡咯基、3- 异噁唑基、5- 异噁唑基、3- 异噻唑基、5- 异噻唑基、1- 吡唑基、2- 噻唑基。可以包含 1-4 个氮原子和 / 或磷原子的 6 元杂芳基的例子是 2- 吡啶基、2- 磷杂次苄基、3- 哒嗪基、2- 嘧啶基、4- 嘧啶基、2- 吡嗪基、1, 3, 5- 三嗪 -2- 基。5 元和 6 元杂芳基还可以被 C1 - C10 - 烷基、C6 - C10 芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素 (如氟、氯或溴) 取代或与一个或多个芳烃或杂芳烃稠合。苯并稠合的 5- 元杂芳基的例子是 2- 吡啶基、7- 吡啶基、2- 苯并咪唑基。苯并稠合的 6- 元杂芳基的例子是 2- 喹啉基、8- 喹啉基、3- 噌啉基、1- 酞嗪基、2- 喹唑啉基和 1- 吩嗪基。杂环的命名和编号取自于 L. Fieser 和 M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 第 3 次修订版, Verlag Chemie, Weinheim 1957。

[0102] 在通式 (I) 中的基团 XB 优选地是相同的, 优选是氟、氯、溴、C1 - C7 - 烷基或芳烷基, 特别地是氯、甲基或苄基。

[0103] 在通式 (I) 的二茂锆中, 通式 (II) 的那些

[0104]



[0105] 是优选的。

[0106] 在式 (VII) 的化合物中, 优选这样的化合物, 在其中:

[0107] XB 是氟、氯、溴、C1 - C4 - 烷基或苄基, 或两个 XB 基团形成取代的或未被取代的丁二烯配体,

[0108] t 是 1 或 2, 优选 2,

[0109] R1B-R5B 每个是氢、C1-C8- 烷基、C6-C8- 芳基、NR8B2、OSiR8B3 或 Si(R8B)3 和

[0110] R9B-R13B 每个是氢、C1-C8- 烷基或 C6-C8- 芳基、NR14B2、OSiR14B3 或 Si(R14B)3

[0111] 或在每种情况下两个基团 R1B-R5B 和 / 或 R9B-R13B 与 C5 环一起形成茚基、茱基或取代的茚基或茱基体系。

[0112] 其中环戊二烯基是相同的式 (II) 的二茂锆是特别有用的。

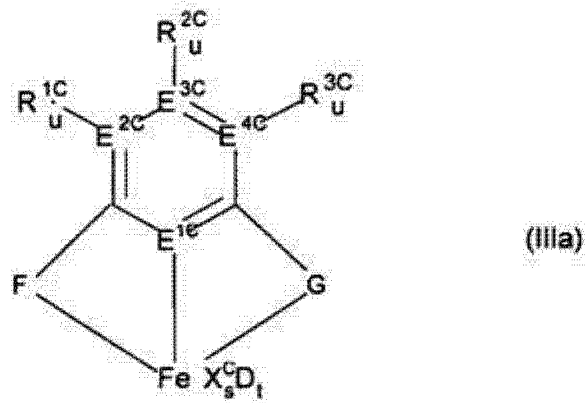
[0113] 这种络合物的合成可以通过本身已知的方法进行, 其中适当地取代的环烃阴离子与卤化锆的反应是优选的。合适的制备方法的例子例如描述在 Journal of Organometallic Chemistry, 369(1989), 359-370 中。

[0114] 茂金属可以 Rac 或假 -Rac 形式进行使用。术语假 -Rac 指当不考虑络合物的所有其它取代基时, 其中两个环戊二烯基配体是以彼此相关的 Rac 排列的络合物。

[0115] 优选地, 第二催化剂或催化剂体系 B) 是至少一种基于具有三配位基配体的铁组分的聚合催化剂, 所述三配位基配体带有至少两个芳基, 更优选地其中所述两个芳基中的每一个在邻位带有卤素和 / 或烷基取代基, 优选地其中每个芳基在邻位上带有卤素和烷基取代基两者。

[0116] 适当的催化剂 B) 优选地是通式 (IIIa) 的铁催化剂络合物:

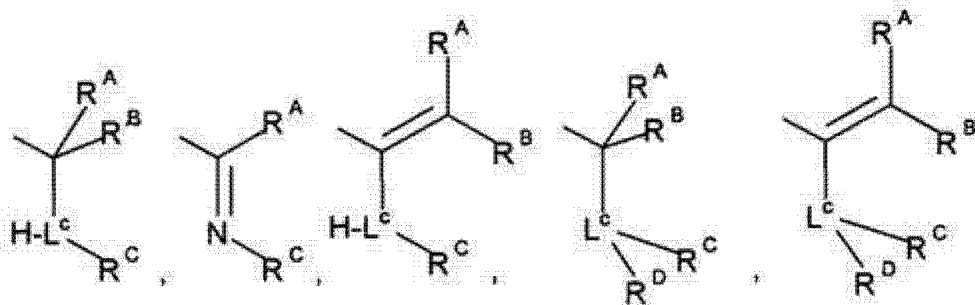
[0117]



[0118] 其中,变量具有以下含义:

[0119] F 和 G,彼此独立地,选自:

[0120]



[0121] 其中 Lc 是氮或磷,优选地是氮,

[0122] 并且进一步地,其中优选地 F 和 G 中的至少一个是如可从上述组选择的烯胺或亚氨基,前提条件是如果 F 是亚氨基,则 G 是亚氨基,其中 G、F 每个带有至少一个芳基,同时每个在邻位带有卤素或叔烷基取代基,一起产生式 IIIa 的三配位基配体,或者则 G 是烯胺,更优选地,至少 F 或 G 或两者都是如可从上述组中选择的烯胺基团,或 F 和 G 两者都是亚氨基,其中 G、F 每个带有至少一个,优选地正好一个芳基,其中每个所述芳基在邻位带有至少一个卤素或至少一个 C1-C22 烷基取代基,优选地正好一个卤素或一个 C1-C22 烷基,

[0123] R^{1C}-R^{3C} 每个彼此独立地是氢、C1-C22-烷基、C2-C22-链烯基、C6-C22-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、卤素、NR^{18C2}、OR^{18C}、SiR^{19C3}, 其中有机基团 R^{1C}-R^{3C} 还可以被卤素取代和 / 或两个邻近基团 R^{1C}-R^{3C} 还可以连接以形成五、六或七元环,和 / 或两个邻近的基团 R^{1C}-R^{3C} 连接以形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环,

[0124] R^A、R^B 彼此独立地表示氢、C1-C20-烷基、C2-C20-链烯基、C6-C20-芳基、在烷基中具有 1-10 个 C 原子和在芳基中具有 6-20 个 C 原子的芳基烷基、或 SiR^{19C3}, 其中有机基团 R^A、R^B 还可以被卤素取代,和 / 或在每种情况下两个基团 R^A、R^B 还可以彼此键合以形成五-或六元环,

[0125] R^C、R^D 彼此独立地表示 C1-C20-烷基、C2-C20-链烯基、C6-C20-芳基、在烷基中具有 1-10 个 C 原子和在芳基中具有 6-20 个 C 原子的芳基烷基、或 SiR^{19C3}, 其中有机基团 R^C、R^D 还可以被卤素取代,和 / 或在每种情况下两个基团 R^C、R^D 还可以彼此键合以形成五-或六元环,

[0126] E1C 是氮或磷, 优选地是氮,

[0127] E2C-E4C 彼此独立地每个是碳、氮或磷, 并优选地前提条件是如果 E1C 是磷, 则 E2C-E4C 每个是碳, 更优选地它们是碳或氮, 优选地前提条件是选自 E2C-E4C 的 0、1 或 2 个原子可以是氮, 最优选地 E2C-E4C 每个是碳,

[0128] 当相应的 E2C-E4C 是氮或磷时, u 是 0, 和当 E2C-E4C 是碳时, u 是 1,

[0129] 并且其中在上面式 IIIa 中和对于上面式 IIIa, 基团 R18C、R19C、XC 与在下面对于式 III 给出的相同地进行定义,

[0130] D 是不带电的给体和

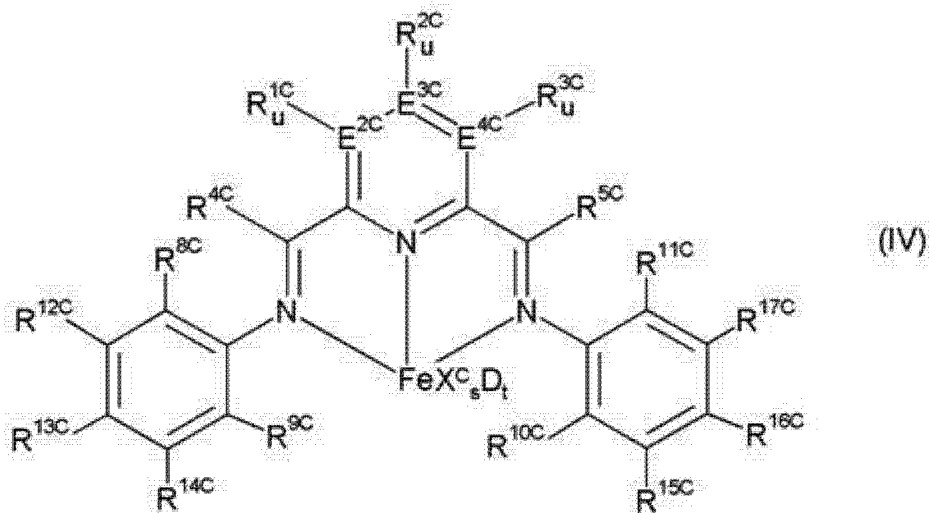
[0131] s 是 1、2、3 或 4,

[0132] t 是 0-4。

[0133] 在分子中的三个原子 E2C-E4C 可以是相同的或不同的。如果 E1C 是磷, 则 E2C-E4C 优选地每个是碳。如果 E1C 是氮, 则 E2C-E4C 每个优选地是氮或碳, 特别地是碳。

[0134] 在优选的实施方案中, 络合物 (B) 具有式 (IV)

[0135]



[0136] 其中

[0137] E2C-E4C 每个彼此独立地是碳、氮或磷, 优选地是碳或氮, 更优选地 E2C-E4C 的 0、1 或 2 个原子是氮, 前提条件是 \neq 氮的剩余基团 E2C-E4C 是碳, 最优选地它们每个是碳,

[0138] R1C-R3C 每个彼此独立地是氢、C1-C22-烷基、C2-C22-链烯基、C6-C22-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、卤素、NR18C2、OR18C、SiR19C3, 其中有机基团 R1C-R3C 还可以被卤素取代和 / 或两个邻近基团 R1C-R3C 还可以连接以形成五、六或七元环, 和 / 或两个邻近的基团 R1C-R3C 键合以形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环,

[0139] R4C-R5C 每个彼此独立地是氢、C1-C22-烷基、C2-C22-链烯基、C6-C22-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、NR18C2、SiR19C3, 其中有机基团 R4C-R5C 还可以被卤素取代,

[0140] 当 E2C-E4C 是氮或磷时, u 是 0, 和当 E2C-E4C 是碳时, u 是 1,

[0141] R8C-R11C 每个彼此独立地是 C1-C22-烷基、C2-C22-链烯基、C6-C22-芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、卤素、NR18C2、

OR18C、SiR19C3, 其中有机基团 R8C-R11C 还可以被卤素取代和 / 或两个邻近基团 R8C-R17C 还可以连接以形成五、六或七元环, 和 / 或两个邻近的基团 R8C-R17C 连接以形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环, 并且其中 R8C-R11C 可以是选自氟、氯、溴、碘的卤素, 优选地前提条件是至少 R8C 和 R10C 是卤素或 C1-C22- 烷基,

[0142] R12C-R17C 每个彼此独立地是氢、C1-C22- 烷基、C2-C22- 链烯基、C6-C22- 芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、卤素、NR18C2、OR18C、SiR19C3, 其中有机基团 R12C-R17C 还可以被卤素取代或 / 或两个邻近基团 R8C-R17C 还可以连接以形成五、六或七元环, 或 / 或两个邻近的基团 R8C-R17C 连接以形成包含至少一个选自 N、P、O 或 S 的原子的五、六或七元杂环,

[0143] 指数 v 每个彼此独立地是 0 或 1,

[0144] 基团 XC 每个彼此独立地是氟、氯、溴、碘、氢、C1-C10- 烷基、C2-C10- 链烯基、C6-C20- 芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、NR18C2、OR18C、SR18C、S03R18C、OC(O)R18C、CN、SCN、 β -二酮酸根、CO、BF₄⁻、PF₆⁻ 或大的非配位阴离子, 并且基团 XC 可以彼此连接,

[0145] 基团 R18C 每个彼此独立地是氢、C1-C20- 烷基、C2-C20- 链烯基、C6-C20- 芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、SiR19C3, 其中有机基团 R18C 还可以被卤素及含氮基团和含氧基团取代, 并且两个基团 R18C 还可以连接以形成五或六元环,

[0146] 基团 R19C 每个彼此独立地是氢、C1-C20- 烷基、C2-C20- 链烯基、C6-C20- 芳基、在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷基芳基, 其中有机基团 R19C 还可以被卤素或含氮基团和含氧基团取代, 并且两个基团 R18C 还可以连接以形成五或六元环,

[0147] s 是 1、2、3 或 4, 特别地 2 或 3,

[0148] D 是不带电的给体和

[0149] t 为 0-4, 特别地 0、1 或 2。

[0150] 取代基 R1C-R3C 和 R8C-R17C 可以在宽范围内变化。可能的碳有机取代基 R1C-R3C 和 R8C-R17C 可以是直链或支链的 C1-C22- 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基, 可以进而带有 C1-C10- 烷基和 / 或 C6-C10- 芳基作为取代基的 5 至 7 元环烷基, 例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基, 可以是直链的、环状的或支链的 C2-C22- 链烯基 (其中双键可以是内部的或末端的), 例如乙烯基、1- 烯丙基、2- 烯丙基、3- 烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基, 可以被其它的烷基取代的 C6-C22- 芳基, 例如苯基、萘基、联苯基、蒽基、*o*-、*m*-、*p*- 甲基苯基、2, 3-、2, 4-、2, 5- 或 2, 6- 二甲基苯基、2, 3, 4-、2, 3, 5-、2, 3, 6-、2, 4, 5-、2, 4, 6- 或 3, 4, 5- 三甲基苯基, 或可以被其它的烷基取代的芳基烷基, 例如苄基、*o*-、*m*-、*p*- 甲基苄基、1- 或 2- 乙基苄基, 其中两个基团 R1C-R3C 和 / 或两个邻近的基团 R8C-R17C 还可以连接以形成 5-、6- 或 7- 元环和 / 或邻近的基团 R1C-R3C 中的两个和 / 或邻近的基团 R8C-R17C 中的两个可以连接以形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环, 和 / 或有机基团 R1C-R3C 和 / 或 R8C-R17C 还可以被卤素 (如氟、氯或溴) 取代。而且, R1C-R3C 和 R8C-R17C 还可以

是基团 $-NR_{18}C_2$ 或 $-N(SiR_{19}C_3)_2$ 、 $-OR_{18}C$ 或 $-OSiR_{19}C_3$ 。例子是二甲基氨基、N-吡咯烷基、甲代吡啶基、甲氧基、乙氧基或异丙氧基或卤素如氟、氯或溴。

[0151] 在所述甲硅烷基取代基中的适当的基团 $R_{19}C$ 同样地符合在上面对于 R_{1C} – R_{3C} 给出的基团描述。例子是三甲基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。

[0152] 特别优选的甲硅烷基取代基是在烷基中具有从 1 到 10 个碳原子的三烷基甲硅烷基,特别地三甲基甲硅烷基。

[0153] 可能的碳有机取代基 $R_{18}C$ 可以是直链或支链的 C_1 – C_{20} –烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基,可以进而带有 C_6 – C_{10} –芳基作为取代基的 5–至 7–元环烷基,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可以是直链的、环状的或支链的 C_2 – C_{20} –链烯基,其中双键可以是内部的或末端的,例如乙烯基、1–烯丙基、2–烯丙基、3–烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可以被其它的烷基和 / 或包含 N 或 O 的基团取代的 C_6 – C_{20} –芳基,例如苯基、萘基、联苯基、蒽基、o–、m–、p–甲基苯基,2,3–、2,4–、2,5–或 2,6–二甲基苯基,2,3,4–、2,3,5–、2,3,6–、2,4,5–、2,4,6–或 3,4,5–三甲基苯基、2–甲氧基苯基、2–N,N–二甲基氨基苯基,或可以被其它烷基取代的芳基烷基,例如苄基、o–、m–、p–甲基苄基、1–或 2–乙基苯基,其中两个基团 $R_{18}C$ 还可以连接以形成 5–或 6–元环,并且有机基团 $R_{18}C$ 还可以被卤素(如氟、氯或溴)取代。优选使用 C_1 – C_{10} –烷基,如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、以及乙烯基、烯丙基、苄基和苯基作为基团 $R_{18}C$ 。

[0154] 优选的基团 R_{1C} – R_{3C} 是氢、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、邻–二烷基–或二氯–取代的苯基、三烷基–或三氯–取代的苯基、萘基、联苯基和蒽基。

[0155] 优选的基团 $R_{12}C$ – $R_{17}C$ 是氢、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯和溴,特别地是氢。特别地, $R_{13}C$ 和 $R_{16}C$ 每个是甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯或溴,并且 $R_{12}C$ 、 $R_{14}C$ 、 $R_{15}C$ 和 $R_{17}C$ 每个是氢。

[0156] 取代基 R_{4C} – R_{5C} 可以在宽范围内变化。可能的碳有机取代基 R_{4C} – R_{5C} 是例如以下:氢、可以是直链或支链的 C_1 – C_{22} –烷基,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基,可以进而带有 C_1 – C_{10} –烷基和 / 或 C_6 – C_{10} –芳基作为取代基的 5–至 7–元环烷基,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可以是直链的、环状的或支链的 C_2 – C_{22} –链烯基,其中双键可以是内部的或末端的,例如乙烯基、1–烯丙基、2–烯丙基、3–烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可以被其它的烷基取代的 C_6 – C_{22} –芳基,例如苯基、萘基、联苯基、蒽基、o–、m–、p–甲基苯基,2,3–、2,4–、2,5–或 2,6–二甲基苯基,2,3,4–、2,3,5–、2,3,6–、2,4,5–、2,4,6–或 3,4,5–三甲基苯基,或可以被其它的烷基取代的芳基烷基,例如苄基、o–、m–、p–甲基苄基、1–或 2–乙基苯基,其中有机基团 R_{4C} – R_{5C} 还可以被卤素(如氟、氯或溴)取代。而且, R_{4C} – R_{5C} 可以是取代的氨基

NR18C2 或 N(SiR19C3)2, 例如二甲基氨基、N-吡咯烷基或甲代吡啶基。优选的基团 R4C-R5C 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基或苄基, 特别地是甲基。

[0157] 优选的基团 R9C 和 R11C 是氢、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯和溴。

[0158] 特别地, R8C 和 R10C 优选地是卤素(如氟、氯或溴), 特别地是氯, 并且 R9C 和 R11C 每个是还可被卤素取代的 C1-C22-烷基, 特别地是还可被卤素取代的 C1-C22 正烷基, 例如甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、或卤素如氟、氯或溴。在另一优选的组合中, R8C 和 R10C 是 C1-C22-烷基, 并且 R9C 和 R11C 每个是氢或卤素, 如氟、氯或溴。

[0159] 特别地, R12C、R14C、R15C 和 R17C 是相同的, R13C 和 R16C 是相同的, R9C 和 R11C 是相同的, R8C 和 R10C 是相同的。在上述优选的实施方案中这也是优选的。

[0160] 配体 XC 例如产生自选择合适的用于合成铁络合物的起始金属化合物, 但是还可以在以后进行变化。可能的配体 XC 特别地是卤素, 如氟、氯、溴或碘, 特别地是氯。烃基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、苯基或苄基也是可用的配体 XC。酰胺、醇盐、磺酸盐、羧酸盐和二酮酸盐也是特别地有用的配体 XC。作为其它配体 XC, 可以提到, 仅仅地举例说明并且决不是详尽地, 三氟醋酸盐、 BF_4^- 、 PF_6^- 和弱配位或非配位阴离子(参见例如 S. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), 例如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。因此, 特别优选的实施方案是其中 XC 是二甲基酰胺、甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、苯酚盐、萘酚盐(naphthoxide)、三氟甲基磺酸盐、对甲苯磺酸盐、乙酸盐或乙酰丙酮酸盐。

[0161] 配体 XC 的数目 s 取决于铁的氧化态。数字 s 因此不可以笼统地给出。在催化活性的络合物中的铁的氧化态通常是本领域的技术人员已知的。然而, 还可以使用其氧化态不对应于活性催化剂的氧化态的络合物。这种络合物因此可以借助于适当的活化剂进行适当地还原或氧化。优选使用为 +3 或 +2 氧化态的铁络合物。

[0162] D 是不带电的给体, 特别地是不带电的路易斯碱或路易斯酸, 例如胺、醇、醚、酮、醛、酯、硫化物或膦, 其可以连接到铁中心或还作为来自铁络合物的制备的剩余溶剂存在。配体 D 的数目 t 可以为 0-4, 并且通常取决于在其中制备铁络合物的溶剂和干燥所获得的络合物所需的时间, 并且因此还可以是非整数, 如 0.5 或 1.5。特别地, t 是 0、1 至 2。

[0163] 化合物 B) 的制备例如描述在 J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849, 和 WO 98/27124 中。优选的络合物 B) 是 2,6-双[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II), 2,6-双[1-(2-叔丁基-6-氯苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II)、2,6-双[1-(2-氯-6-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II)、2,6-双[1-(2,4-二氯苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II)、2,6-双[1-(2,4-二氯苯基亚氨基)甲基]吡啶二氯化铁(II)、2,6-双[1-(2,4-二氯-6-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II)、2,6-双[1-(2,4-二氟苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II)、2,6-双[1-(2,4-二溴苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II) 或各自的三氯化物、二溴化物或三溴化物。

[0164] 过渡金属络合物 A), 即制备窄 MWD 分布的单一位点催化剂, 与制备宽 MWD 分布的聚合催化剂 B) 的摩尔比通常为 100-1:1, 优选 20-5:1, 特别地优选 1:1-5:1。

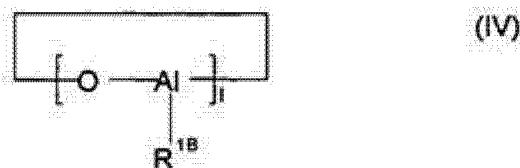
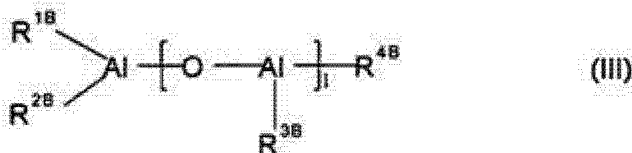
[0165] 过渡金属络合物 (A) 和 / 或铁络合物 (B) 有时仅仅具有低的聚合活性并因此使其与一种或多种活化剂 (C) 接触, 以能够显示出优良的聚合活性。催化剂体系因此任选地进一步地包含一种或多种活化化合物, 优选地一种或两种活化化合物 (C) 作为组分 (C)。

[0166] 一种或多种活化剂 (C) 优选地以过量的量或化学计量的量 (在每种情况下基于它们活化的络合物 (A) 或 (B)) 进行使用。一种或多种待使用的活化化合物的量取决于活化剂 (C) 的类型。通常, 过渡金属络合物 (A) 或铁或其它络合物 (B) 与活化化合物 (C) 的摩尔比可以为 1:0.1-1:10000, 优选 1:1-1:2000。

[0167] 在本发明优选的实施方案中, 催化剂体系包含至少一种活化化合物 (C)。基于它们活化的催化剂它们优选地以过量或化学计量的量进行使用。通常, 催化剂与活化化合物 (C) 的摩尔比可以为 1:0.1-1:10000。通常地, 这种活化剂化合物是不带电的、强路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或包含 Brönsted 酸通常作为阳离子的离子化合物。关于本发明的聚合催化剂的适当活化剂, 特别地关于强、不带电的路易斯酸和路易斯酸阳离子的其它细节, 和这种活化剂的优选的实施方案, 它们的制备方式以及特性和它们的使用的化学计量已经详细地在来自相同申请人的 W005/103096 中得到阐述。例子是铝氧烷、羟基铝氧烷、硼烷、环硼氧烷、硼酸 (boronic acids) 和二取代硼酸 (borinic acids)。用作为活化化合物的强的、不带电的路易斯酸的其它例子在 W003/31090 和 W005/103096 中给出, 所述文献在此被引入作为参考。

[0168] 适当的活化化合物 (C) 同时作为例子和强烈优选的实施方案, 化合物如铝氧烷、强不带电的路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或包含 (Brönsted 酸) 的离子化合物。作为铝氧烷, 可以使用例如在 W0 00/31090 中描述的化合物, 该文献在此被引入作为参考。特别地有用的铝氧烷是通式 (III) 或 (IV) 的开链或环状的铝氧烷化合物

[0169]



[0170] 其中 R^{1B}-R^{4B} 每个彼此独立地是 C₁-C₆-烷基, 优选地甲基、乙基、丁基或异丁基和 l 是 1-40, 优选地 4-25 的整数。

[0171] 特别地有用的铝氧烷化合物是甲基铝氧烷 (MAO)。

[0172] 另外也可以使用其中烃基中的一些已经被氢原子或烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基或酰胺基团代替的改性铝氧烷以代替式 (III) 或 (IV) 的铝氧烷化合物作为活化化合物 (C)。

[0173] 硼烷和环硼氧烷特别地可用作活化化合物 (C), 如三烷基硼烷、三芳基硼烷或三甲基环硼氧烷。特别优选使用带有至少两个全氟化芳基的硼烷。更优选地, 使用选自下列的化合物: 三苯基硼烷、三 (4-氟苯基) 硼烷、三 (3, 5-二氟苯基) 硼烷、三 (4-氟甲基苯基)

硼烷、三（五氟苯基）硼烷、三（甲苯基）硼烷、三（3,5-二甲基苯基）硼烷、三（3,5-二氟苯基）硼烷或三（3,4,5-三氟苯基）硼烷,最优选地,活化化合物是三（五氟苯基）硼烷。特别提及的还有具有全氟化芳基的二取代硼酸,例如(C6F5)2BOH。如上述地,适当的可以用作活化化合物(C)的基于硼的路易斯酸化化合物的更一般的定义在W005103096中给出,该文献在此被引入作为参考。

[0174] 如在W0 9736937(该文献在此被引入作为参考)中描述的包含阴离子硼杂环的化合物,如,例如二甲基苯胺基硼代苯(borato benzene)或三苯甲基硼代苯,也可以适当地用作活化化合物(C)。优选的离子活化化合物(C)可以包含带有至少两个全氟化芳基的硼酸盐。特别优选N,N-二甲基苯胺基四（五氟苯基）硼酸盐,特别地N,N-二甲基环己基铵四（五氟苯基）硼酸盐、N,N-二甲基苄基铵四（五氟苯基）硼酸盐或三苯甲基四五氟苯基硼酸盐。两个或多个硼酸根阴离子还可以彼此连接,如在二价阴离子[(C6F5)2B-C6F4-B(C6F5)2]2-中,或硼酸根阴离子可以通过桥连接到在载体表面上的适当官能团。其它的适当的活化化合物(C)列在W0 00/31090上,该文献在此被引入作为参考。

[0175] 其它的特别地优选的活化化合物(C)优选地包括硼-铝化合物,如二[双（五氟苯基硼氧基）]甲基铝烷。这种硼-铝化合物的例子是在W0 99/06414中公开的那些,该文献在此被引入作为参考。还可以使用所有上述活化化合物(C)的混合物。优先的混合物包含铝氧烷,特别地甲基铝氧烷,和离子化合物,特别地包含四（五氟苯基）硼酸根阴离子的离子化合物,和/或不带电的强路易斯酸,特别地三（五氟苯基）硼烷或环硼氧烷。

[0176] 该催化剂体系进一步地可以包含作为另外组分(K)的如由通式定义金属化合物,它的使用的方式和化学计量及特定的例子描述在W005/103096中,该文献在此被引入作为参考。金属化合物(K)同样地可以以任何顺序与催化剂(A)和(B)反应并且任选地与活化化合物(C)和载体(D)反应。

[0177] 另外的可能性是使用可以同时地用作载体(D)的活化化合物(C)。这种体系例如从用烷氧基锆处理并且随后氯化(例如借助于四氯化碳)的无机氧化物获得。这种体系的制备例如描述在W0 01/41920中。

[0178] (C)的优选实施方案与茂金属(A)和/或过渡金属络合物(B)的优选实施方案的组合是特别地优选的。作为用于催化剂组分(A)和(B)的联合(joint)活化剂(C),优选使用铝氧烷。还优选通式(XIII)的阳离子的类盐化合物的组合,特别地N,N-二甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐、N,N-二甲基环己基铵四（五氟苯基）硼酸盐、N,N-二甲基苄基铵四（五氟苯基）硼酸盐或三苯甲基四五氟苯基硼酸盐,作为用于二茂锆(A)的活化剂(C),特别地与作为用于铁络合物(B)的活化剂(C)的铝氧烷组合。

[0179] 为了能够使茂金属(A)和铁或其它过渡金属络合物(B)用于气相或悬浮液聚合方法中,通常有利的是使用呈固体形式的络合物,即对于它们施用于固体载体(D)。而且,负载的络合物具有高生产率。茂金属(A)和/或铁络合物(B)因此还可以任选地固定在有机的或无机的载体(D)上并且以负载形式用于聚合反应中。这能够例如避免在反应器中的沉积和控制聚合物形态。作为载体材料,优选使用硅胶、氯化镁、氧化铝、中孔材料、铝硅酸盐、水滑石和有机聚合物,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯或带有极性官能团的聚合物,例如乙烯和丙烯酸酯、丙烯醛或醋酸乙烯酯的共聚物。

[0180] 特别优选包含至少一种过渡金属络合物(A)、至少一种铁络合物(B)、至少一种活

化合物 (C) 和至少一种载体组分 (D) 的催化剂体系,其可以是有机的或无机的,优选地多孔的固体。(A) 和 (B) 更优选地施用于共同或联合 (joint) 载体以保证不同的催化剂中心的相对紧密的空间接近度并且因此确保形成的不同聚合物的优良混合。

[0181] 茂金属 (A)、铁或其它过渡金属络合物 (B) 和活化化合物 (C) 可以彼此独立地进行固定,例如连续地或同时地进行固定。因此,可以使载体组分 (D) 首先与一种或多种活化化合物 (C) 接触,或可以使载体组分 (D) 首先与过渡金属络合物 (A) 和 / 或络合物 (B) 接触。在与载体 (D) 混合之前,还可以借助于一种或多种活化化合物 (C) 使过渡金属络合物 (A) 预活化。铁组分可以例如同时地与过渡金属络合物和与活化化合物 (C) 反应,或可以借助于后者单独地进行预活化。预活化络合物 (B) 在预活化茂金属络合物 (A) 之前或之后可以施用于该载体。在一个可能的实施方案中,络合物 (A) 和 / 或络合物 (B) 还可以在载体材料存在时进行制备。其它的固定方法是在有或没有事先施用到载体的情况下,使催化剂体系预聚合。

[0182] 固定一般地在惰性溶剂中进行,所述惰性溶剂可以在固定之后通过过滤或蒸发被除去。在该单独的工艺步骤之后,该固体可以用适当的惰性溶剂(如脂族或芳香族烃)洗涤并且干燥。然而,还可以使用仍然湿润的、负载催化剂。

[0183] 在优选的制备负载催化剂体系的方法中,使至少一种络合物 (B) 与活化的化合物 (C) 接触并且随后与经脱水或钝化的载体材料 (D) 混合。使茂金属络合物 (A) 同样地与至少一种活化化合物 (C) 在适当的溶剂中接触,优选地得到可溶解的反应产物、加合物或混合物。然后使以这种方法获得的制备物与固定的例如铁络合物 (B) 混合,其直接地进行使用或在已分离掉溶剂之后进行使用,该溶剂被完全地或部分地除去。获得的负载催化剂体系优选地进行干燥以保证所有的或大多数溶剂从该载体材料的孔隙中被除去。负载催化剂优选地作为自由流动粉末获得。以上方法的工业实施的例子描述在 WO 96/00243, WO 98/40419 或 WO 00/05277 中。其它优选的实施方案包括首先在载体组分 (D) 上制备活化化合物 (C),随后使这种负载化合物与过渡金属络合物 (A) 和铁或其它过渡金属络合物 (B) 接触。

[0184] 使用的载体材料优选地具有 10-1000 m²/g 的比表面积,0.1-5 ml/g 的孔隙体积和 1-500 μm 的平均粒度。优选具有 50-700 m²/g 的比表面积、0.4-3.5 ml/g 的孔隙体积和 5-350 μm 的平均粒度的载体。特别优选具有 200-550 m²/g 的比表面积、0.5-3.0 ml/g 的孔隙体积和 10-150 μm 的平均粒度的载体。

[0185] 茂金属络合物 (A) 优选地以这样的量进行施用,该量使得在成品催化剂体系中来自过渡金属络合物 (A) 的过渡金属的浓度为 1-200 μmol,优选地 5-100 μmol,特别地优选地 10-70 μmol,相对每克载体 (D)。例如铁络合物 (B) 优选地以这样的量进行施用,该量使得在成品催化剂体系中来自铁络合物 (B) 的铁的浓度为 1-200 μmol,优选地 5-100 μmol,特别地优选地 10-70 μmol,相对每克载体 (D)。

[0186] 无机载体可以经受热处理,例如以除去吸附水。这种干燥处理一般地在 50-1000°C,优选地 100-600°C 的温度下进行,其中在 100-200°C 的干燥优选地在减压下和 / 或在惰性气体(例如氮)的包围下进行,或无机载体可以在 200-1000°C 的温度下进行煅烧以制备希望的固体结构和 / 或在表面上设置希望的 OH 浓度。该载体还可以使用常规的干燥剂(如烷基金属,优选烷基铝,氯硅烷或 SiCl₄,或甲基铝氧烷)进行化学处理。合适的处

理方法例如描述在 WO 00/31090 中。

[0187] 无机载体材料还可以进行化学改性。例如,使用 NH_4SiF_6 或其它氟化剂对硅胶的处理引起硅胶表面的氟化作用,或使用包括含氮、氟或硫基团的硅烷对硅胶的处理相应地引起改性硅胶表面。

[0188] 还可以使用有机载体材料,如精细的聚烯烃粉末(例如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯),并且优选地在使用之前是同样地无粘附性水分、溶剂残余物或其它杂质(通过合适的纯化和干燥操作)。还可以使用官能化的聚合物载体,例如基于聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯或聚丁烯的那些,通过其官能团,例如铵或羟基,催化剂组分的至少一种可以进行固定。还可以使用聚合物共混物。

[0189] 适合作为载体组分(D)的无机氧化物可以在元素周期表的第 2、3、4、5、13、14、15 和 16 族元素的氧化物中找到。优选作为载体的氧化物的例子包括硅氧烷、二氧化物、氧化铝和元素钙、铝、硅、镁或钛的混合氧化物以及相应的氧化物混合物。可以单独或与上述的优选氧化载体组合使用的其它无机氧化物是例如 MgO 、 CaO 、 AlPO_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 或其混合物。

[0190] 其它优选的无机载体材料是无机卤化物,如 MgCl_2 ,或碳酸盐,如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、硫酸盐,如 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 ,硝酸盐,如 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

[0191] 作为用于烯烃聚合反应的催化剂的载体材料(D),优选使用硅胶,因为其尺寸和结构使得它们适合作为用于烯烃聚合反应的载体的颗粒可以由这种材料制成。喷雾干燥的硅胶,其是相对小的颗粒状粒子(即初级颗粒)的球状附聚物,已经被发现是特别地有用的。硅胶可以在使用之前进行干燥和/或煅烧。其它的优选的载体(D)是水滑石和煅烧水滑石。在矿物学中,水滑石是具有以下理想式子的天然无机物

[0192] $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0193] 其结构来自水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结构。水镁石结晶为片状结构,其中金属离子在两个密堆积羟基离子层之间的八面孔中,其中仅八面孔的每第二层被占据。在水滑石中,一些镁离子被铝离子替代,其结果为层的包裹(packet)获得正电荷。这由阴离子进行平衡,该阴离子与在中间层中的结晶水在一起。

[0194] 这种片状结构不仅以镁-铝-氢氧化物形式存在,而且一般地为以下通式的混合金属氢氧化物形式存在

[0195] $\text{M}(\text{II})_{2x} + \text{M}(\text{III})_{23} + (\text{OH})_{4x+4} \cdot \text{A}_2/nn - \cdot z\text{H}_2\text{O}$

[0196] 其具有片状结构,并且其中 $\text{M}(\text{II})$ 是二价金属如 Mg 、 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Ca 和/或 Fe ,和 $\text{M}(\text{III})$ 是三价金属如 Al 、 Fe 、 Co 、 Mn 、 La 、 Ce 和/或 Cr , x 是 0.5-10 的数字,步长为 0.5, A 是填隙阴离子,和 n 是在填隙阴离子上的电荷,可以为 1-8,通常为 1-4,和 z 是 1-6,特别地 2-4 的整数。可能的填隙阴离子是有机阴离子如醇盐阴离子、烷基醚硫酸根、芳基醚硫酸根或乙二醇醚硫酸根,无机阴离子如,特别地为碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、氯根、硫酸根或 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 或多金属氧阴离子如 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 或 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 。然而,多种这种阴离子的混合物也是可能的。

[0197] 因此,所有这种具有片状结构的混合金属氢氧化物应该被认为是用于本发明目的的水滑石。

[0198] 煅烧水滑石从水滑石通过煅烧（即加热）进行制备，尤其借助于加热，希望的氢氧根基团含量可以进行设定。此外，晶体结构也改变。根据本发明使用的煅烧水滑石的制备通常在高于 180°C 的温度下进行。优选在 250°C -1000°C，特别地 400°C -700°C 温度下煅烧 3-24 小时的时间段。可以使空气或惰性气体通过固体上方或同时施用真空。在加热时，天然的或合成的水滑石首先放出水，即发生干燥。在进一步加热时，实际的煅烧，金属氢氧化物通过去除羟基和填隙阴离子被转化为金属氧化物；OH 基团或填隙阴离子如碳酸根还可以仍然存在于煅烧水滑石中。其度量是烧失量。这是样品经历的重量损失，该样品分两步进行加热，首先在 200°C 在烘箱中加热 30 分钟，然后在 950°C 在马弗炉中加热 1 小时。

[0199] 用作组分 (D) 的煅烧水滑石因此是二价和三价金属 M(II) 和 M(III) 的混合氧化物，M(II) 与 M(III) 的摩尔比一般地是 0.5-10，优选 0.75-8，特别地 1-4。而且，还可以存在正常量的杂质，例如 Si、Fe、Na、Ca 或 Ti 以及氯化物和硫酸盐。优选的煅烧水滑石 (D) 是混合氧化物，其中 M(II) 是镁和 M(III) 是铝。这种铝-镁混合氧化物可从 Condea Chemie GmbH（现在为 Sasol Chemie），Hamburg 以商标名 Puralox Mg 获得。还优选煅烧水滑石，其中结构转变是完全的或几乎完全的。煅烧，即结构的转变，可以例如借助于 X 射线衍射图进行证实。使用的水滑石、煅烧水滑石或硅胶一般地以具有 5-200 μm 的平均粒径 D50 的精细粉末进行使用，并且通常具有 0.1-10 cm^3/g 的孔隙体积和 30-1000 m^2/g 的比表面积。茂金属络合物 (A) 优选地以这样的量进行使用，该量使得在成品催化剂体系中来自过渡金属络合物 (A) 的过渡金属的浓度为 1-100 μmol ，相对每 g 载体 (D)。

[0200] 还可能的是催化剂体系首先与烯烃（优选地 C2-C10-1-链烯，特别地为乙烯）预聚合，然后在实际的聚合反应中使用该获得的预聚合的催化剂固体。用于预聚合中的催化剂固体与在其上聚合的单体的质量比通常为 1:0.1-1:1000，优选地 1:1-1:200。而且，可以在制备该催化剂体系期间或之后作为添加剂加入少量烯烃，优选地 1-烯烃，例如乙烯基环己烷、苯乙烯或苯基二甲基乙烯基硅烷，作为改性组分、抗静电或适合的惰性化合物，如蜡或油。添加剂与过渡金属化合物 (A) 和铁络合物 (B) 总和的摩尔比通常为 1:1000-1000:1，优选地 1:5-20:1。

[0201] 为了制备本发明的聚乙烯，乙烯如上所述地与具有 3-20 个碳原子，优选地具有 3-10 个碳原子的烯烃（优选地 1-链烯或 1-烯烃）聚合。优选的 1-烯烃是直链或支链的 C3-C10-1-链烯，特别地直链的 1-链烯，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯或支链的 1-链烯如 4-甲基-1-戊烯。特别优选地是 C4-C10-1-链烯，特别地线性 C6-C10-1-链烯。还可以使各种的 1-链烯的混合物聚合。优选地使至少一种选自以下的 1-链烯聚合：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯和 1-癸烯。如果使用超过一种共聚单体，则优选地一种共聚单体是 1-丁烯和第二种共聚单体是 C5-C10-链烯，优选地是 1-己烯、1-戊烯或 4-甲基-1-戊烯；乙烯-1-丁烯-C5-C10-1-链烯三元共聚物是一个优选的实施方案。优选地，这种共聚单体在聚乙烯中的重量级分为 0.1-20 重量%，典型地约 5-15% 至少在由过渡金属催化剂 (A) 合成的第一产品级分中并且对应于该或一个 %LT 峰级分。

[0202] 本发明的用于使乙烯与 1-链烯聚合的方法可以使用工业的、通常已知的聚合反应方法在 -60 至 350°C，优选 0 至 200°C，特别地优选 25 至 150°C 的温度和在 0.5 至 4000 巴，优选 1 至 100 巴，特别地优选 3 至 40 巴的压力下进行。该聚合反应可以以已知的方式

在本体、悬浮液、气相中或在超临界介质中在用于烯烃聚合反应的常规反应器中进行。它可以间歇地或优选连续地在一个或多个阶段中进行。在管式反应器或高压釜中的高压聚合方法、溶液方法、悬浮方法、搅拌气相方法和气相流化床法都是可能的。

[0203] 聚合反应可以间歇地（例如在搅拌高压釜中）或连续地（例如在管式反应器中，优选地在回路反应器中）进行。

[0204] 在上述的聚合方法中，特别优选气相聚合（特别地在气相流化床反应器中）、溶液聚合和悬浮聚合，特别地在回路反应器和搅拌釜反应器中。气相聚合一般地在 30-125°C 在 1-50 巴的压力下进行。气相聚合还可以以冷凝或超冷凝方式进行，其中部分循环气体被冷却至低于露点并且作为两相混合物被再循环至反应器。而且，可以使用多区反应器，其中两个聚合反应区彼此相连并且使聚合物交替地通过这两个区很多次。这两个区还可以具有不同的聚合反应条件。这种反应器例如描述在 WO 97/04015 中。而且，在聚合反应中还可以使用摩尔质量调节剂，例如氢，或常规的添加剂，如防静电剂。氢和升高的温度通常产生较低的 Z -均摩尔质量，由此根据本发明，优选地，仅仅单一位点过渡金属络合物催化剂 A) 对氢响应并且其活性通过氢进行调节并是可调节的。

[0205] 在优选的单一反应器中的本发明的聚乙烯的制备降低了能量消耗，不需要随后的共混过程并且使简单地控制各种聚合物的分子量分布和分子量级分变得可能。此外，获得聚乙烯的优良混合。优选地，根据本发明，本发明的聚乙烯最佳地在粉末化反应产物的进一步的回火步骤之后获得，例如，通过在双螺杆挤塑机（例如挤塑机 ZSK240, Werner & Pfleiderer; 最大 227 转 / 分钟，以 8-12 t/h, 用于保持低剪切 - 通过连接到该挤塑机的齿轮型泵实现该实际泵送通过筛板进入水浴中）中从 60-70°C 逐渐地、缓慢地加热到 200-250°C, 用这种方式在 5 个区通过逐渐的加热融化粉末; 随后第 6-14 区在 47 巴下通过水蒸汽进行加热。更优选地，回火处理在 60-150°C 的温度或峰温度范围中进行，并且优选地直至 DSC 分布图中的峰温度是稳定的并且不再移动。

[0206] 本发明的聚乙烯优选地具有低于 3, 特别地 0-2.5 的根据 ISO 13949 测量的混合品质。该值基于直接地从反应器取出的聚乙烯，优选地直接地取自反应器和可通过在单一气相反应器中的聚合反应获得的聚乙烯粉末，优选地来自如上所述的混合催化剂体系，其中催化剂都固定在共同载体上。当这种聚乙烯在共聚单体分布中是多峰型时，这是特别重要的。直接地从反应器获得的聚乙烯粉末的混合品质可以通过在光学显微镜下评价样品的薄片（“切片”）进行测试。不均匀性以斑点或“白斑”形式显示，其缘于高和低粘度聚合物级分的分离。

[0207] 以下实施例举例说明本发明而不限制本发明的范围。

实施例

[0208] 在上文中已经描述或引用了最特定的方法。

[0209] 将 NMR 样品放置于在惰性气体下的管中，适当时熔融。溶剂信号在 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 光谱中用作内标，它们的化学位移被转化为相对于 TMS 的值。

[0210] 如由 James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 201-317(1989) 描述的，支链 /1000 个碳原子借助于 ^{13}C -NMR 进行测定，并且基于 CH_3 基团 /1000 个碳原子的总含量。大于 CH_3 的侧链，特别地乙基、丁基和己基侧链支链 /1000 个碳

原子同样地以这种方式进行测定。在各个聚合物质量级分中的支化度通过与¹³C-NMR联合的Holtrup方法进行测定(W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335(1977))。在以100.61 MHz以傅里叶变换模式在120°C运行的Bruker DPX-400光谱仪上获得聚合物的¹³C-NMR高温光谱。峰 δ [C. J. Carman, R. A. Harrington和C. E. Wilkes, Macromolecules, 10, 3, 536(1977)]碳用作在29.9 ppm的内标。以8%wt/v浓度将样品溶于120°C的1,1,2,2-四氯乙烷-d₂中。每个光谱使用90°脉冲,在脉冲之间15秒延迟和CPD(WALTZ16)(以除去¹H-¹³C偶合)获得。约1500-2000个瞬变通过使用6000或9000 Hz的谱窗以32K数据点保存。光谱的认定参考Kakugo [M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma和T. Miyatake, Macromolecules, 15, 4, 1150, (1982)]和J. C. Randal, Macromol. Chem Phys., C29, 201(1989)进行。

[0211] 聚合物的熔融焓(ΔH_f)通过差示扫描量热法(DSC)在热流DSC(TA-Instruments Q2000)上根据标准方法(ISO 11357-3(1999))进行测量。样品容器(铝锅)装有5-6 mg样品并且密封。然后使用20 K/min的加热速率(第一加热)将样品从环境温度加热至200°C。在200°C保持5分钟时间(其允许微晶完全熔融)之后,使用20 K/min的冷却速率使样品冷却至-10°C并且在此保持2分钟。最后使用20 K/min的加热速率(第二次加热)将样品从-10°C加热至200°C。在构造基线之后,测量在第二次加热运行的峰下的面积并且根据相应的ISO(11357-3(1999))计算以J/g表示的熔化焓(ΔH_f)。

[0212] Crystaf®测量在来自Polymer Char, P. O. Box 176, E-46980 Paterna, Spain的仪器上使用1,2-二氯苯作为溶剂来进行,数据使用相关软件进行处理。Crystaf®温度-时间曲线尤其允许在积分时定量各个峰级分。微分Crystaf®曲线显示短链支化分布的峰型(modality)。通过使用适合的校准曲线(取决于使用的共聚单体类型),还可以但在这里没有进行使获得的Crystaf®曲线转化为CH₃基团/1 000个碳原子。

[0213] 密度[g/cm³]根据ISO 1183进行测定。乙烯基含量借助于IR根据ASTM D 6248-98进行测定。同样地,单独测量亚乙烯基的含量。膜的落镖冲击通过ASTM D 1709:2005方法A在具有25微米的膜厚度的膜(如描述的吹塑膜)上进行测定。摩擦系数,或滑动摩擦系数根据DIN 53375 A(1986)进行测量。

[0214] 浊度通过ASTM D 1003-00在BYK Gardener Haze Guard Plus Device上对至少5片10x10厘米的膜进行测定。膜的透明度根据ASTM D 1746-03在BYK Gardener Haze Guard Plus Device(使用校准池77.5进行校准)上对至少5片10x10厘米膜进行测定。在不同角度的光泽根据ASTM D 2457-03在具有用于固定膜的真空盘的光泽计上对至少5片膜进行测定。

[0215] 摩尔质量分布和平均M_n、M_w、M_z和由其产生的M_w/M_n的测定通过高温凝胶渗透色谱法通过使用在1995年2月发表的DIN 55672-1:1995-02中描述的方法来进行。根据提及的DIN标准的偏差如下:溶剂1,2,4-三氯苯(TCB),设备和溶液的温度135°C和适合与TCB一起使用的PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) IR-4红外检测器作为浓度检测器。对于该方法进一步的细节,请参见在本文中上面更详细地阐述的方法说明;运用基于给定的Mark-Houwink常数的普适校准方法可以另外很好地且易懂地从ASTM-6474-99(连同其它关于使用另外的用于在校准之后在色谱分离法运行期间使给定的样品形成尖峰的内标-PE的解释)详细地推断出。

[0216] 进行动态粘度测量以测定储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 连同复数粘度 η^* 。在锥板式流变仪 (如 Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer) 或相似的双板流变仪 (如 Anton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz/Austria)) 中通过聚合物共混物的动态 (正弦) 变形进行测量。对于下面给出的测量, 使用 Anton-Paar 流变仪模型: 首先, 准备样品 (呈粒状或粉末形式) 用于如下测量: 称重 2.2 g 材料并且用于填装 70x40x1 mm 的模塑板。将该板放置于压机中并加热至 200°C, 在 20-30 巴的压力下达 1 min。在达到 200°C 的温度之后, 在 100 巴压制该样品 4 min。在压制时间结束之后, 将材料冷却至室温并且板从成型中取出。在经压制的板上对可能的裂纹、杂质或不均匀性进行视觉质量对照测试。从压制的成型物切出 25 mm 直径、0.8-1 mm 厚度的聚合物圆片并且引入到用于动态力学分析 (或频率扫描) 测量的流变仪中。

[0217] 弹性模量 (G')、粘性模量 (G'') 和作为频率的函数的复数粘度的测量在 Anton Paar MCR300 应力受控型旋转流变仪中进行。该装置装备有板-板几何结构, 即两个各 24.975 毫米半径的平行圆片 (在它们之间具有 1.000 毫米的标准间隙)。对于该间隙, 装载 ~ 0.5 ml 的样品并且在测量温度下加热 (用于 PE 的标准: $T=190^\circ\text{C}$)。在试验温度下保持该熔化样品 5 min 以获得均匀的熔化。在此后, 频率扫描通过该仪器以对数形式在 0.01 和 628 rad/s 之间取点而开始。

[0218] 运用在线性范围中的周期变形, 应变幅度为 0.05 (或 5%)。使频率从 628.3 rad/s (或 ~ 100 Hz) 开始变化至 8.55 rad/s, 并且对于很低频状态继续从 4.631 rad/s 变化至 0.01 rad/s (或 0.00159 Hz) (随着提高的取样速率), 这样对于低频范围取更多的点。

[0219] 获得从施用的变形获得的剪切应力幅度和相滞并且用于计算作为频率的函数的模量和复数粘度。

[0220] 点选自从高频对数性地下降至低频率的频率范围, 在每个频率点的结果在至少 2-3 次振荡之后显示, 获得稳定的测定值。

[0221] 在下面表中的缩写:

[0222] Cat. 催化剂

[0223] T(poly) 聚合温度

[0224] Mw 重均摩尔质量

[0225] Mn 数均摩尔质量

[0226] Mz Z 均摩尔质量

[0227] Mc 缠结的临界重量

[0228] 密度 聚合物密度

[0229] Prod. 催化剂的生产率 (g 获得的聚合物 / g 使用的催化剂 / 小时)

[0230] 总 -CH₃ 是包括端基的 CH₃- 基团的量 / 1000 个 C

[0231] LT% 由 CRYSTAF® 测量的低温重量级分, 其由积分曲线确定, 为在 $T < 80^\circ\text{C}$ 时的级分 (参见附图 4)

[0232] HT% 由 CRYSTAF® 测量的高温重量级分, 其由积分曲线确定, 为在 $T > 80^\circ\text{C}$ 时的级分 (参见附图 4)。

[0233] 催化剂体系的单个组分的制备

[0234] 双 (1-正丁基-3-甲基-环戊二烯基) 二氧化锆可从 Chemtur Corporation 商业

获得。

[0235] 2,6-双[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶如在 WO 98/27124 的实施例 1 中进行制备和以类似的方式与二氯化铁(II)进行反应以得到 2,6-双[1-(2,4,6-三甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II),如同样地公开在 WO 98/27124 中。

[0236] 在固体载体颗粒上的混合催化剂体系的制备和小规模聚合反应:

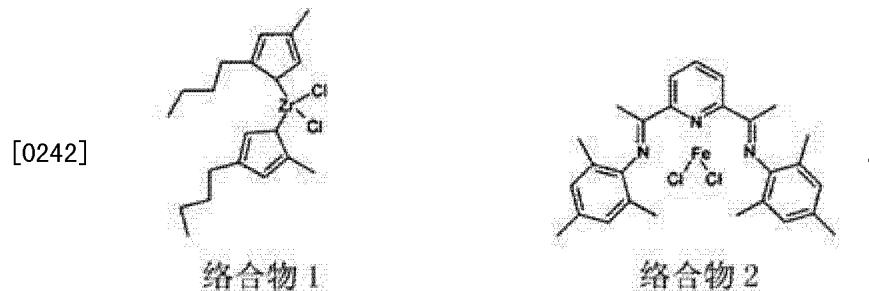
[0237] a) 载体预处理

[0238] Sylopol XP0-2326 A,来自 Grace 的喷雾干燥硅胶,在 600°C 煅烧 6 小时。

[0239] b) 混合催化剂体系的制备和间歇聚合

[0240] - b.1 混合催化剂 1

[0241] 将 2608 mg 络合物 1 和 211 mg 络合物 2 溶于 122 ml MAO 中。在 0°C 将该溶液加入到 100.6 g 上面的 XP02326 载体中(装载量: 60:4 $\mu\text{mol/g}$)。然后,将该催化溶液慢慢地加热至 RT,搅拌两个小时。获得 196 g 催化剂。粉末具有乳白颜色。络合物 1 的装载量是 60 $\mu\text{mol/g}$,络合物 2 的装载量是 4 $\mu\text{mol/g}$ 和 Al/(络合物 1+络合物 2) 比率是 90:1 mol:mol:



[0243] 在 1.7 l 高压釜中的聚合反应:

[0244] 1.7-l-钢高压釜在氩气下在 70°C 填充 100 g 具有 > 1 mm 的粒度的 PE-粉末(其已经在 80°C 在真空中被干燥 8 小时并且在氩气氛下储存)。加入 125 mg 三异丁基铝(TiBA1 在庚烷中 50 mg/ml),2 ml 庚烷以及 50 mg Costelan AS 100 (Costelan 在庚烷中 50 mg/ml)。在搅拌 5 分钟之后加入催化剂,并且催化剂定量装置用 2 毫升庚烷冲洗。首先在 70°C 使用氮气使压力提高到 10 巴,然后使用乙烯和己烯(其以相对于乙烯 0.1 ml/g 的恒定比率进料)将压力调节至 20 巴。在聚合反应期间,在 70°C 下通过加入另外的乙烯和己烯(其以相对于乙烯 0.1 ml/g 的恒定比率进料)使 20 巴的压力保持恒定 1 小时。在一个小时之后,解除压力。从高压釜移除聚合物并且筛分以除去聚合物床,

[0245]

聚合运行	Cat.	Cat. [mg]	己烯 [ml]	PE 聚合物 产量[g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: 乙烯基 [1/1000C]	IR: 己烯 [%]
1	1	168	18	155	923	3.06	0.2	4.8

[0246] - b.2 混合催化剂 2

[0247] 将 2620 mg 茂金属络合物 1 和 265 mg 络合物 2 溶于 138 ml MAO 中。在 0°C 将该溶液加入到 101 g 上述的 XP02326 载体中(装载量:60:5 $\mu\text{mol/g}$)。然后将催化溶液慢慢地加热至 RT,搅拌两个小时。获得 196 g 催化剂。粉末具有乳白颜色。络合物 1 的装载

量是 $60 \mu\text{mol/g}$, 络合物 2 的装载量是 $4 \mu\text{mol/g}$ 和 Al/(络合物 1+络合物 2) 比率是 90:1 mol:mol。

[0248] 在 1.7 l 高压釜中的聚合反应:

[0249] 在氩气下在 70°C 在 1.7-l- 钢高压釜中填充 100 g 具有 $> 1 \text{ mm}$ 的粒度的 PE- 粉末 (其已经在 80°C 在真空中被干燥 8 小时并且在氩气氛下储存)。加入 125 mg 三异丁基铝 (TiBAI 在庚烷中 50 mg/ml), 2 ml 庚烷以及 50 mg Costelan AS 100 (Costelan 在庚烷中 50 mg/ml)。在搅拌 5 分钟之后加入催化剂, 该催化剂定量装置用 2 毫升庚烷冲洗。首先在 70°C 使用氮气使压力提高到 10 巴, 然后使用乙烯和己烯 (其以相对于乙烯 0.1 ml/g 的恒定比率进料) 将压力调节至 20 巴。在聚合反应期间, 在 70°C 下通过加入另外的乙烯和己烯 (其以相对于乙烯 0.1 ml/g 的恒定比率进料) 使 20 巴的压力保持恒定 1 小时。在一个小时之后, 解除压力。从高压釜移除聚合物并且筛分以除去聚合物床,

[0250]

聚合运行	Cat.	Cat. [mg]	己烯 [ml]	PE 聚合物 产量[g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: 乙烯基 [1/1000C]	IR: 己烯 [%]
2	2	126	36	298	2365	2.9	0.16	4.3

[0251] - b. 3 混合催化剂 3

[0252] 将 398.9 mg 络合物 1 (1.6 mg 25 wt% 溶液甲苯) 在 N_2 气氛下填充到玻璃烧瓶中, 然后加入 29.8 mg 络合物 2 并且将两种络合物都溶解在 17.5 ml MAO 中。在 0°C 将该溶液加入到 101 g 上述的 XP02326 载体中 (装载量: $65:4 \mu\text{mol/g}$)。然后将催化溶液慢慢地加热至 RT, 搅拌两个小时。获得 29.5 g 催化剂。粉末具有乳白颜色。络合物 1 的装载量是 $65 \mu\text{mol/g}$, 络合物 2 的装载量是 $4 \mu\text{mol/g}$ 和 Al/(络合物 1+络合物 2) 比率是 85:1 mol:mol。

[0253] 在 1.7 l 气相高压釜中的聚合反应:

[0254] 在氩气下在 70°C 在 1.7-l- 钢高压釜中填充 100 g 具有 $> 1 \text{ mm}$ 的粒度的 PE- 粉末 (其已经在 80°C 在真空中被干燥 8 小时并且在氩气氛下储存)。加入 200 mg 异丁基异戊基铝 (Isoprenyl aluminum) (IPRA 在庚烷中 50 mg/ml), 以及 50 mg Costelan AS 100 (Costelan 在庚烷中 50 mg/ml)。在搅拌 5 分钟之后加入催化剂, 该催化剂定量装置用 7 毫升庚烷冲洗。首先在 70°C 使氩气压力提高到 10 巴, 然后使用乙烯和己烯 (其以相对于乙烯 0.1 ml/g 的恒定比率进料) 将压力调节至 20 巴。在聚合反应期间, 在 70°C 下通过加入另外的乙烯和己烯 (其以相对于乙烯 0.1 ml/g 的恒定比率进料) 使 20 巴的压力保持恒定 1 小时。在一个小时之后, 解除压力。从高压釜移除聚合物并且筛分以除去聚合物床,

[0255]

聚合运行	Cat.	Cat. [mg]	己烯 [ml]	PE 聚合物 产量[g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: 乙烯基 [1/1000C]	IR: 己烯 [%]
3	3	148	22	191	1291	2.8	0.12	4.0

[0256] 所有由三种混合催化剂批料制备的三种聚合物 b. 1、b. 2、b. 3 在借助于 DSC 的共聚

单体分布中可以显示为双峰型的。

[0257] 中试规模气相聚合

[0258] 在单一的气相反应器中制备聚合物,如上所述的混合催化剂 1 和 2 分别地用于试验 A) 和 B)。使用的共聚单体是 1-己烯。氮/丙烷已经用作用于该两个试验的惰性气体。氢用作为摩尔质量调节剂。

[0259] A) 催化剂 1 在直径 508 mm 的连续气相流化床反应器中运行以获得稳定的运行。制备的产品标记为样品 1。催化剂产率 > 5 kg/g (kg 聚合物 /g 催化剂)。灰分为约 0.008 g/100 g。

[0260] B) 催化剂 2 在直径 219 mm 的连续气相流化床反应器中运行以获得稳定的运行。制备的产品标记为样品 2。催化剂产率 > 5 kg/g (kg 聚合物 /g 催化剂)。灰分为约 0.009 g/100 g。

[0261] 工艺参数报道如下:

[0262]

运行	A	B
样品	1	2
T [°C]	85	85
P [巴]	24	24
C ₂ H ₄ [Vol%]	57	64
惰性气体 [Vol%]	40	35
丙烷 [Vol%]	35	22
C ₆ /C ₂ 进料 [Kg/Kg]	0.11	0.095
氢进料速率 [L/h]	~15	~1.6
反应器产量 [kg/h]	39	5

[0263] 造粒和膜挤塑

[0264] 在具有螺杆组合 E1H 的 Kobe LCM50 挤塑机上将聚合物样品造粒。生产能力为 57 kg/h。调节 Kobe 的浇口位置以在浇口前面具有 220°C 的熔体温度。齿轮泵的吸入压力维持在 2.5 巴。转子的转数保持在 500 rpm。

[0265] 加入 2000 ppm Hostanox PAR 24 FF, 1000 ppm Irganox 1010 和 1000 ppm Zn-Stearat 以稳定聚乙烯。材料性能在表 1 和 2 中给出。表 2 描述了与加工行为有关的流变行为 (剪切稀化)。

[0266] 膜吹塑

[0267] 在 Alpine HS 50S 膜生产线 (Hosokawa Alpine AG, Augsburg/Germany) 上通过吹塑膜挤塑将聚合物挤塑为膜。

[0268] 环状模的直径为 120 mm, 间隙宽度为 2 mm。具有 Carlotte- 混合段和 50 mm 直径的屏障型螺杆以等于 40 kg/h 的产量的螺杆速度进行使用。使用从 190°C 至 210°C 的温度曲线。冷却通过使用 HK300 双唇式冷却装置来实现。吹胀比为约 1:2.5。冻固线的高度为约 250 mm。获得具有 25 μm 厚度的膜。膜的光学和机械性能归纳于表 3 中。由本发明的聚乙烯组合物制成的膜不包含含氟弹性体添加剂。相反, 由用于对比实施例的材料制成的膜例行地与含氟弹性体 (600-800 ppm 含氟弹性体 -PPA 如 Dynamar™ FX 5920A PPA, 来自

Dyneon GmbH, Kelsterbach/Germany) 共混。

[0269] 聚合物产品的性能

[0270] 如此获得的材料的性能列表于在下面的表 1-3 中。作为对比标准 (对比实施例 1), 可商业获得的 Luflexen® 18P FAX m-LLDPE (可通过 Basell Polyolefine GmbH, Wesseling, Germany 商业获得); 在下文中, 它将缩写为 18P FAX), 其是由本申请的申请人销售的单峰型 mLLDPE 产品并且以基本上相似的气相方法 (其仅仅使用与在上面用于制备根据本发明的聚乙烯材料相同的茂金属催化剂 1 作为单一催化剂) 制备。

[0271] 表 1

[0272] wt.-%HDPE 或 %HT 通过 Crystaf® 由积分曲线获得, 为在 $T > 80^{\circ}\text{C}$ 的级分 (参见图 4)

[0273]

样品	1	2	对比实施例 1
IV[dI/g]	2.01	1.95	2.09
GPC Mw[g/mol]	117306	113220	124093
GPC Mn[g/mol]	26942	32252	32027
GPC Mw/Mn	4.35	3.51	3.87
GPC Mz[g/mol]	464421	252789	258945
DSC Tm2[°C]	121.94	123.04	118.54
DSC 第二个峰[°C]	106	105.5	没有
乙烯基双键 IR[1/1000C]	0.27	0.2	0.14
丁基支链-C8 IR[wt%]	7.7	7.4	6.7
MFR 2.16 kg [g/10 min]	1.1	1.1	1.0
MFR 5 kg [g/10 min]	2.9	3.1	2.5
MFR 10 kg [g/10 min]	6.7	7.3	5.7
MFR 21.6 kg [g/10 min]	20.0	21.7	16.1
密度[g/cm ³]	0.9186	0.9202	0.9189
(%HDPE=)%HT (Crystaf®>80°C)	15.4	20.1	-

[0274] 表 2

样品 1						
频率[rad/s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	η^* [Pas]	d [°]	[G*] [Pa]	η^*/η_0
0.01	(13.4)	95.8	9590		95.871	1
0.01847	15.6	168	9120	84.7	168.53	0.950991
0.03413	30.1	300	8830	84.3	301.34	0.920751
0.06305	60.4	529	8440	83.5	531.98	0.880083
0.1165	120	931	8060	82.7	938.76	0.840459
0.2152	229	1630	7640	82	1643.1	0.796663
0.3975	450	2850	7250	81	2883	0.755996
0.7344	870	4930	6820	80	5009.8	0.711157
1.357	1700	8500	6390	78.7	8672.9	0.666319
2.507	3390	14500	5940	76.8	14892	0.619395
4.631	6730	24000	5390	74.3	24946	0.562044
8.555	13500	39200	4840	71	41437	0.504692
15.8	26300	61700	4240	66.9	67037	0.442127
29.2	49200	92700	3590	62	104930	0.374348
53.94	86800	132000	2930	56.7	158120	0.305527
99.65	144000	178000	2300	51.1	228700	0.239833
184.1	223000	226000	1720	45.5	317410	0.179353
340.1	324000	272000	1250	40	423510	0.130344
628.3	452000	312000	874	34.6	549070	0.091137

[0275]

对比实施例 1						
频率[rad/s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	η^* [Pas]	d [°]	[G*] [Pa]	η^*/η_0
0.01	0.322	72.1	7210	89.7	72.147	1
0.01847	1.43	134	7250	89.4	133.85	1.00554785
0.03413	0.0677	248	7280	90	248.37	1.00970874
0.06305	3.14	459	7290	89.6	459.42	1.0110957
0.1165	17.9	840	7210	88.8	840.38	1
0.2152	54.3	1550	7200	88	1549.6	0.99861304
0.3975	135	2830	7120	87.3	2831	0.98751734
0.7344	381	5150	7030	85.8	5163.8	0.97503467
1.357	1030	9240	6850	83.7	9297.7	0.95006935
2.507	2600	16300	6590	80.9	16520	0.91400832
4.631	6160	27700	6130	77.5	28408	0.85020804
8.555	14100	45900	5610	73	48032	0.77808599
15.8	29700	72500	4960	67.7	78334	0.68793343
29.2	57800	108000	4200	61.9	122640	0.58252427
53.94	103000	152000	3410	55.8	183690	0.47295423
99.65	170000	200000	2640	49.6	262890	0.36615811
184.1	260000	249000	1960	43.7	360060	0.27184466
340.1	373000	292000	1390	38.1	473680	0.19278779
628.3	510000	327000	965	32.7	606010	0.13384189

[0276] 本发明的聚合物可以在无含氟弹性体作为加工助剂的情况下进行加工，而加工 m-LLDPE (对比实施例 1) 通常需要该加工助剂。该特征由于在共混物中的 HDPE (%HT) 组分而实现。

[0277] 改善的可加工性可以通过本发明的聚合物与对比实施例 1 相比的流变行为进行解释，参见表 2 和相应的图 1。图 1 对本发明的材料批料和对比标准物 (单独的单峰型 m-LLDPE, 与本发明使用相同的二茂锆催化剂) 绘制了 SHI* 值的图。本发明的产品显示出更好的可加工性。在对在频率 = 0.01 rad 时的粘度给定的旋转频率的 SHI* 总是低于对比聚合物的 SHI*。这产生在加工中的优点。该特征不是由于存在 LCB 而产生，因为在图 2 中远下

方显示的 Van Gorp-Palmen Plot (Trinkel 等人, 2002, 如上) 中没有观察到转折点 (kink)。优良的加工性能从本发明的聚合物组合物在低旋转频率 (特别地在表中低于 5 rad/s, 并且甚至更低于 1 rad/s) 时大得多的储能模量 $G'(\omega)$ 看是特别地明显的, 它们显示出材料的弹性性能, 本发明的聚乙烯在此具有标准物 5x 倍增强的弹性同时保持该标准物的优异的落镖值。

[0278] 图 3 显示用于工作实施例中的成粒的本发明聚乙烯材料的透射电子显微术 (TEM) 照片; 如在每个照片中左下角的比例尺显示的, 分辨率从左至右提高。左边照片允许区分 2-3 微米范围内的目标, 右边照片是允许区分相差几十纳米 (~ 50 nm 范围) 的目标的最高分辨率。观察不到球粒结构 (左边照片)。在较高的放大倍数下, 晶态薄层是明显的 (右边照片)。本发明的产品的优异混合品质是明显的。

[0279] 图 4 显示相同样品的 Crystaf® 曲线图; 虽然两个不同的、高和低温峰级分从微分等高线图是明显的, 但是峰形可能与 DSC 分析有区别, 这是由于溶剂效应以及结晶温度的影响。第二曲线 (球棒曲线) 是积分形式, 基于它已经计算了根据本发明的高温级分的质量级分; 任意地, 已经设定了在 80°C 的凹陷以界定高与低温级分。因此对于高温级分给出的所有数值由 Crystaf® 曲线对于任何 $> 80^\circ\text{C}$ 的温度的积分进行计算, 反之亦然。

[0280] 表 3 显示对由聚乙烯样品 1b 制成的吹塑膜的机械和光学测试的测试结果, 与对比的单峰型材料相比。

[0281] 表 3

[0282]

膜性能:	1	对比实施例 1 (LF 18P Fax)
厚度 [μm]	25	25
浊度 [%]	11.1	20.5
光泽 60° [%]	80	52
摩擦系数 μ (内部/内部, 根据 DIN 53375 A(1986), 无因次的)	0.82	2.05
粘连数 70°C (内部/内部) [N]	77	70
落镖冲击 (DDI) [g] ASTM D 1709-A	>1680	>1680
破裂拉伸应变纵向/横向方向 [%] ISO 527 R-D	499/524	869/933
Elmendorf 抗撕强度纵向/横向方向 [g/层] ISO 6383-2	480/760	339/461

[0283] 由根据本发明的聚乙烯组合物制成的膜具有低于 1.60, 最优选地低于 1.00 的和 / 或在 1.00-0.30 范围内的根据 DIN 53375 的摩擦系数。本发明的聚乙烯材料和由其制备的膜基本上无摩擦减阻剂或防粘连剂, 尤其没有或基本上没有含氟弹性体添加剂。摩擦减阻剂, 另外还被称为聚烯烃加工助剂 (PPA), 在本发明构思中表示允许降低吹塑膜的摩擦系数的添加剂。上面制备的对比样品总是包含这种添加剂以避免否则不可避免的熔体破裂现象, 其将进一步地使对比样品的机械和光学性能劣化, 在 ≥ 40 kg/h 的膜加工速率下尤其如此。这是突出的成就, 因为已知某些管理机构对于至少一些食品、个人护理 / 化妆品和药物用途不赞成这种添加剂的存在。此外, 存在不断增加的公众争论和关注, 特别是对于食品应

用。

[0284] 此外具有巨大改善的加工性能同时保持出众的抗机械冲击性的本发明的聚乙烯的其它更多的益处为：虽然含氟弹性体添加剂与大多数其它种类的聚烯烃添加剂可相容，但是已知某些材料（如颜料或防粘连剂）不利地干扰在聚合物中的氟碳化合物-弹性体加工添加剂（Rudin 等,1985, J. Plast. Film Sheet I (3):189, Fluorocarbon Elastomer Processing Aid in Film Extrusion of LLDPEs ;B. Johnson 和 J. Kunde, SPE ANTEC 88 Conference Proceedings XXXIV:1425(1988), The Influence of Polyolefin Additives on the Performance of Fluorocarbon Elastomer Process Aids)。因此在不需要含氟弹性体添加剂的情况下材料的加工行为的改善允许自由地选择其它需要的添加剂而不用进行折衷。

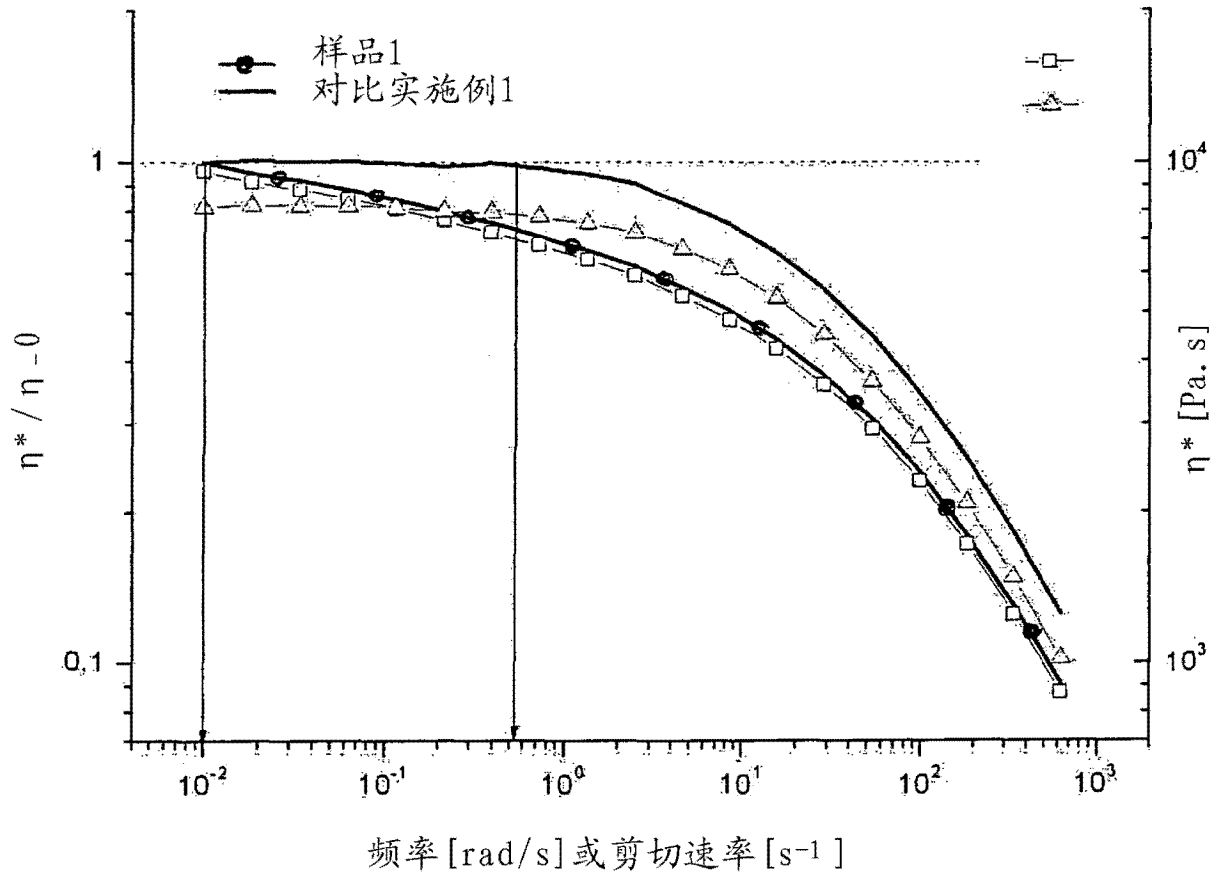


图 1

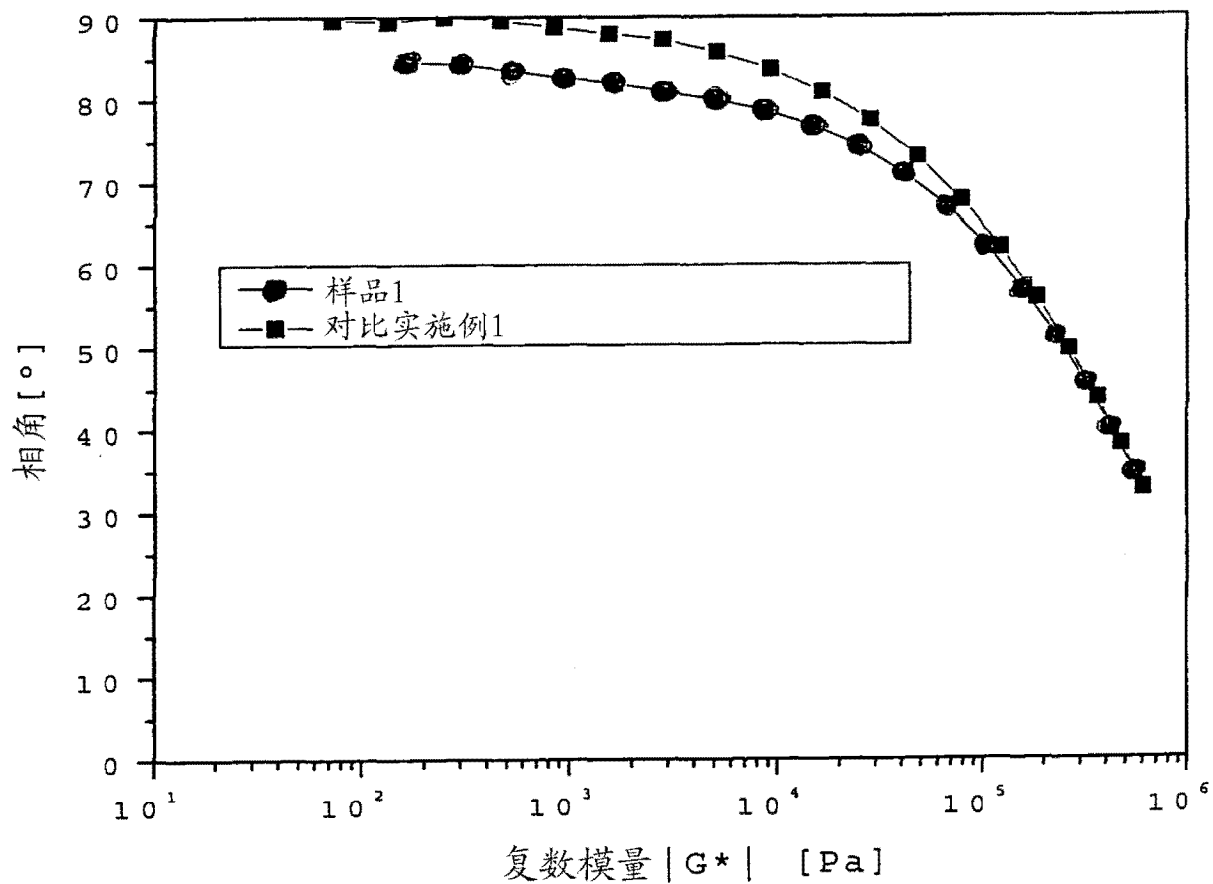
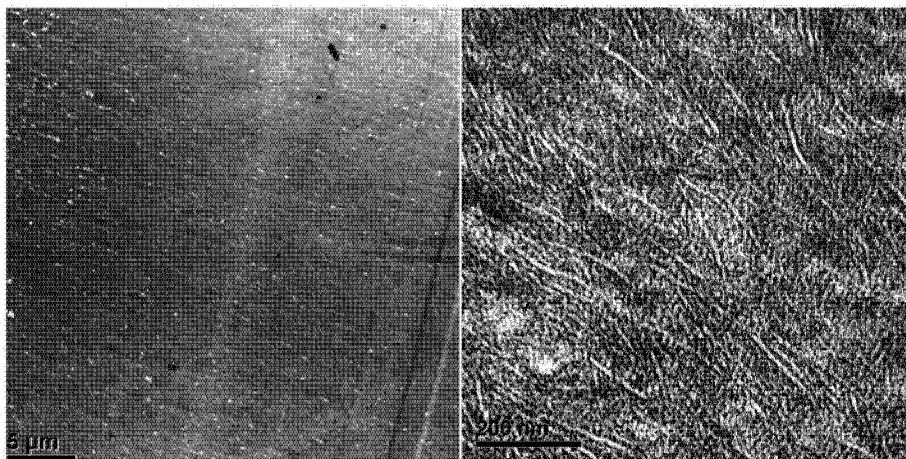


图 2

TEM: 样品2



左: 5 μ m 比例尺

右: 200nm 比例尺

图 3

样品1:

—— 微分 CRYSTAF® 分布 dm/dT

●●● 积分 CRYSTAF® 分布 $\int dm$

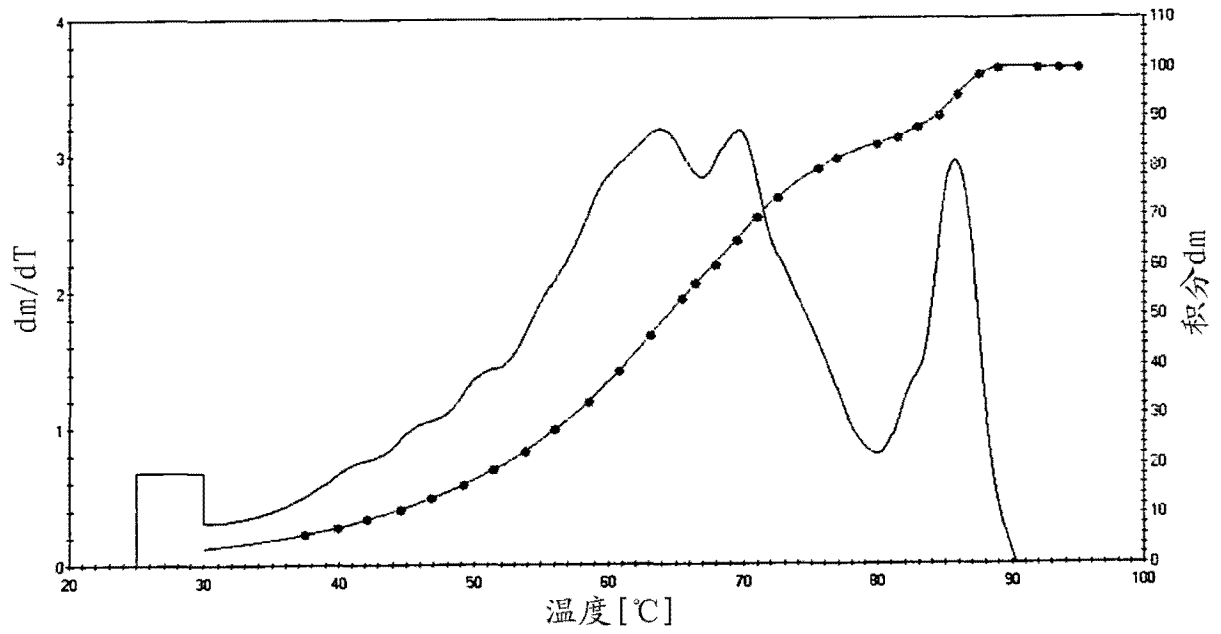


图 4