



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104204068 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201380017952.8

(22)申请日 2013.01.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104204068 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据

1201578.0 2012.01.31 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/051867 2013.01.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/113797 EN 2013.08.08

(73)专利权人 诺纳股份公司

地址 挪威斯塔特赫勒

(72)发明人 I.赫兰德 T.德伦 A.弗雷斯塔德

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.

C08L 23/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 101688033 A,2010.03.31,

CN 101400933 A,2009.04.01,

CN 100487034 C,2009.05.13,

CN 101048455 A,2007.10.03,

EP 1169388 B1,2002.11.27,

US 2008236784 A1,2008.10.02,

审查员 房培

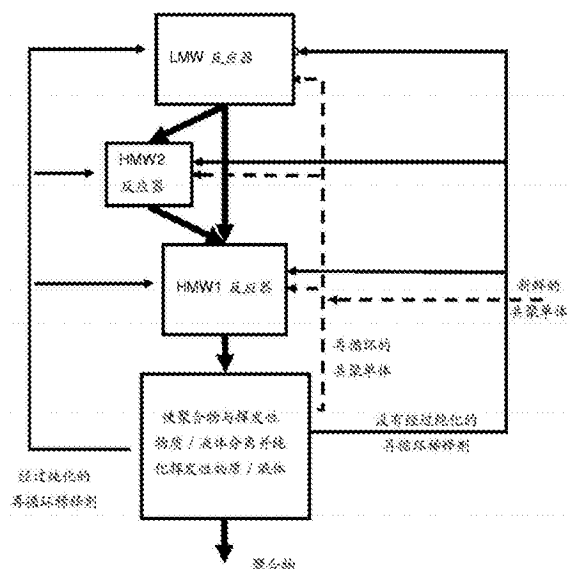
权利要求书4页 说明书34页 附图4页

### (54)发明名称

多峰聚乙烯聚合物以及所述聚合物的制备方法

### (57)摘要

本发明提供了聚乙烯,其包含:(i)20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物;(ii)20-70重量%的第一较高分子量的乙烯共聚物;和(iii)0.5-9.5重量%的第二较高分子量的乙烯共聚物。本发明还提供了用于制备包含如下的聚乙烯的方法:(i)20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物;(ii)20-70重量%的第一较高分子量的乙烯聚合物;和(iii)0.5-30重量%的第二较高分子量的乙烯聚合物,其中所述方法包括连续的步骤(a)-(c):(a)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙烯聚合物;(b)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯聚合物;和(c)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯聚合物。



1. 聚乙烯,包含:

(i) 20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物,所述较低分子量的乙烯聚合物具有10-5000g/10分钟的MFR<sub>2</sub>;

(ii) 40-70重量%的第一较高分子量的乙烯共聚物,所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有0.1-9.5重量%的共聚单体含量;和

(iii) 0.5-9.5重量%的第二较高分子量的乙烯共聚物,所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有0.1-30重量%的共聚单体含量;

其中,所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有比所述第一较高分子量的乙烯共聚物高的重均分子量,所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有比所述第一较高分子量的乙烯共聚物更高重量百分数的共聚单体含量,重量百分数是基于所述聚乙烯的总重量且所有组分(i)、(ii)和(iii)的重量百分数之和为100%。

2. 权利要求1所要求保护的聚乙烯,其为多峰的。

3. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,具有多峰分子量分布。

4. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第二较高分子量的共聚物以1.2-8.5重量%的量存在。

5. 权利要求4所要求保护的聚乙烯,其中所述第二较高分子量的共聚物以1.5-6重量%的量存在。

6. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有1-20重量%的共聚单体含量。

7. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第二较高分子量的共聚物包含一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体。

8. 权利要求7所要求保护的聚乙烯,其中所述 $\alpha$ -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。

9. 权利要求8所要求保护的聚乙烯,其中所述 $\alpha$ -烯烃为1-丁烯。

10. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第一较高分子量的共聚物包含一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体。

11. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有0.3-2.5重量%的共聚单体含量。

12. 权利要求10所要求保护的聚乙烯,其中所述 $\alpha$ -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。

13. 权利要求12所要求保护的聚乙烯,其中所述 $\alpha$ -烯烃为1-丁烯。

14. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第二较高分子量的共聚物具有200,000-2,000,000g/mol的重均分子量。

15. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第一较高分子量的共聚物具有200,000-700,000g/mol的重均分子量。

16. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述第一较高分子量的共聚物以40-60重量%的量存在。

17. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述较低分子量的乙烯聚合物为乙烯均聚物。

18. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述较低分子量的乙烯聚合物具有50-4000g/10分钟的MFR<sub>2</sub>,所述MFR<sub>2</sub>根据ISO 1133在2.16kg的载荷及190℃的温度下测量。

19. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,其中所述较低分子量的乙烯聚合物、所述第一较高分子量的乙烯共聚物及所述第二较高分子量的乙烯共聚物通过齐格勒纳塔催化剂聚合制备。

20. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,具有945-962kg/m<sup>3</sup>的密度。

21. 权利要求1或2所要求保护的聚乙烯,具有0.15-0.6g/10分钟的MFR<sub>5</sub>,所述MFR<sub>5</sub>根据ISO 1133在5.0kg的载荷及190℃的温度下测量。

22. 用于制备权利要求1-21中任一项所要求保护的聚乙烯的方法,包括使乙烯和根据需要的至少一种其它 $\alpha$ -烯烃聚合以得到所述聚乙烯,其中所述聚合包括连续的步骤(a)-(c):

(a)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙烯聚合物;

(b)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯共聚物;和

(c)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯共聚物。

23. 用于制备权利要求1-21中任一项所要求保护的聚乙烯的方法,包括使乙烯和根据需要的至少一种其它 $\alpha$ -烯烃聚合以得到所述聚乙烯,其中所述聚合包括连续的步骤(a)-(c):

(a)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙烯聚合物;

(b)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯共聚物;和

(c)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯共聚物。

24. 通过权利要求22或23所要求保护的方法获得的聚乙烯。

25. 包含权利要求1-21中任一项所要求保护的聚乙烯的组合物。

26. 权利要求25所要求保护的组合物,具有大于20小时的FNCT破坏时间,根据ISO16770以8.5MPa负荷在80℃的温度下测量。

27. 权利要求25或26所要求保护的组合物,具有大于12kJ/m<sup>2</sup>的简支梁冲击,根据ISO179-1/1eA对经压缩模塑的试样在+23℃下测量。

28. 权利要求25或26所要求保护的组合物,具有至少50的肖氏硬度,根据数字式肖氏硬度计测量。

29. 制品,其包含权利要求1-21中任一项所要求保护的聚乙烯或者权利要求25-28中任一项所要求保护的组合物。

30. 权利要求29所要求保护的制品,其为管道。

31. 用于制备权利要求29或30所要求保护的制品的方法,包括模塑权利要求1-21中任一项所要求保护的聚乙烯或权利要求25-28中任一项所要求保护的组合物。

32. 权利要求1-21中任一项所要求保护的聚乙烯或权利要求25-28中任一项所要求保护的组合物在制造管道中的用途。

33. 用于制备包含如下的聚乙烯的方法：

(i) 20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物；

(ii) 40-70重量%的第一较高分子量的乙烯共聚物；和

(iii) 0.5-30重量%的第二较高分子量的乙烯共聚物，

其中所述方法包括连续的步骤(a)-(c)：

(a) 使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙烯聚合物；

(b) 使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯共聚物；和

(c) 使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯共聚物；

其中，所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有比所述第一较高分子量的乙烯共聚物高的重均分子量，重量百分数是基于所述聚乙烯的总重量且所有组分(i)、(ii)和(iii)的重量百分数之和为100%。

34. 权利要求33所要求保护的方法，其中，在用于产生第二较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中，所述较低分子量的乙烯聚合物中的至少一些存在于所述第二反应器中。

35. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中，在用于产生第二较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中，仅一部分所述较低分子量的乙烯聚合物存在于所述第二反应器中。

36. 权利要求35所要求保护的方法，其中，将其余部分的所述较低分子量的乙烯聚合物直接输送至在所述第三反应器中的所述第一较高分子量的乙烯共聚物的聚合。

37. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中，在用于产生第一较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中，所述较低分子量的乙烯聚合物和所述第二较高分子量的乙烯共聚物存在于所述第三反应器中。

38. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中所述聚合各自为颗粒形式聚合。

39. 权利要求38所要求保护的方法，其中所述聚合各自为淤浆聚合。

40. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中所述聚乙烯是多峰的。

41. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中所述聚乙烯具有多峰分子量分布。

42. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中所述较低分子量的乙烯聚合物为乙烯均聚物。

43. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中所述第二较高分子量的乙烯共聚物的量为1.5-9.5重量%。

44. 权利要求43所要求保护的方法，其中所述第二较高分子量的乙烯共聚物的量为1.5-6重量%。

45. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有比所述第一较高分子量的乙烯共聚物更高重量百分数的共聚单体含量。

46. 权利要求33或34所要求保护的方法，其中所述第二较高分子量的共聚物包含一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体。

47. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有1-20重量%的共聚单体含量。

48. 权利要求46所要求保护的方法,其中所述 $\alpha$ -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。

49. 权利要求48所要求保护的方法,其中所述 $\alpha$ -烯烃为1-丁烯。

50. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述第一较高分子量的共聚物包含一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体。

51. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有0.3-2.5重量%的共聚单体含量。

52. 权利要求50所要求保护的方法,其中所述 $\alpha$ -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。

53. 权利要求52所要求保护的方法,其中所述 $\alpha$ -烯烃为1-丁烯。

54. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述第二较高分子量的共聚物具有200,000-2,000,000g/mol的重均分子量。

55. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述第一较高分子量的共聚物具有200,000-700,000g/mol的重均分子量。

56. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述第一较高分子量的共聚物以40-60重量%的量存在。

57. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述较低分子量的乙烯聚合物具有50-4000g/10分钟的MFR<sub>2</sub>,所述MFR<sub>2</sub>根据ISO 1133在2.16kg的载荷及190℃的温度下测量。

58. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中各聚合使用齐格勒纳塔催化剂。

59. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述聚乙烯具有945-962kg/m<sup>3</sup>的密度。

60. 权利要求33或34所要求保护的方法,其中所述聚乙烯具有0.15-0.6g/10分钟的MFR<sub>5</sub>,所述MFR<sub>5</sub>根据ISO 1133在5.0kg的载荷及190℃的温度下测量。

## 多峰聚乙烯聚合物以及所述聚合物的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有多峰分子量分布的聚乙烯,其包含:(i)20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物;(ii)20-70重量%的第一较高分子量的乙烯共聚物;和(iii)0.5-9.5重量%的第二较高分子量的乙烯共聚物。本发明还涉及所述聚乙烯的制备方法、包含所述聚乙烯的组合物、以及使用所述聚乙烯或其组合物来制备制品的方法。所述制品(特别是管道)本身是本发明的进一步的方面。

### 背景技术

[0002] 聚乙烯(PE)是用于制造用于水和气体输送、经常处于压力下的管道的最常用材料。关注的主要领域是用于HDPE管道的聚乙烯。这些采用在中等压力下、使用配位催化剂聚合的聚乙烯。

[0003] 用于制造HDPE管道的聚乙烯必须符合一些要求。它们经常在高内压下使用且经历外部机械力。尽管总压力通常远低于聚合物的屈服应力,但是,几乎总是在聚合物化学降解之前发生机械破坏。通常认为:这是由于在聚乙烯管道中存在微米尺度的局部不均匀性,导致在所述缺陷周围的超过屈服应力的强的局部应力分布。这样的应力集中引起由银纹纤维的裂开导致的银纹的形成和生长。这显然是脆性破坏模式,所谓的慢速裂缝生长(SCG),因此,其被观察到并限制聚乙烯管道的寿命。

[0004] 由于聚乙烯管道的柔韧性、可变形性以及在其长度方面的可得性,它们特别适用于非常规的管道安装。现代换衬技术的广泛使用以及快速管道安装实践需要高的材料要求和性能保证,所述性能特别是与这些技术所固有的且促进SCG的刮痕、凹口、缺口和碰撞的影响有关的性能。当通过现代的非开挖或无沟槽安装法(例如管道爆裂、水平方向钻孔)安装管道时,将管道水平地拖曳通过场地。虽然在场地(例如道路和其它装置)的表面无需被干扰且安装成本显著降低方面经常是高度有利的,但是,另一方面,所述非开挖方法产生了高倾向地发生如下问题的缺点——突出的石头、岩石等在纵向方向上刮擦管道外表面。此外,当在管道的内部施加压力时,在这样的纵向刮痕的底部,将存在非常高的局部切向应力。因此,不幸地,这样的刮痕是非常有害的,因为它们经常引起在整个壁上的裂缝蔓延(否则,所述裂缝蔓延是完全不会被引起的)。另外,HDPE管道有时用于传导研磨浆料,例如在采矿操作中。对于这样的应用,重要的是管道具有高耐磨性。

[0005] 对于裂缝的引发以及由任何所引发的裂缝的SCG导致的蔓延具有优异耐受性的聚乙烯将容许更好且更耐久的管道,而且,用于管道生产的聚乙烯体积将甚至更为增多。具有耐磨性的管道是特别吸引人的。

[0006] 对于在使用中具有内压的HDPE管道来说,另一重要的潜在破坏模式是快速裂缝蔓延(RCP)。如果在不降低具有高RCP的管道中的气体压力的情况下引发纵向裂缝,则裂缝将倾向于进一步打开,非常快且在长的距离上使管道裂开。然而,在具有低RCP性质的管道中,管道的开裂将在短的距离后停止。因此,对于管道制造来说,具有优异耐RCP性的聚乙烯是特别期望的。

[0007] 对于压力管道应用,存在聚乙烯应当具有的若干重要性质:

[0008] 1)耐慢速裂缝生长(SCG)性

[0009] 2)耐快速裂缝蔓延(RCP)性

[0010] 3)使得能够管道挤出的可加工性(例如,如由MFR<sub>5</sub>所示的)

[0011] 4)对于刮痕/凹陷的耐受性(例如,如由硬度、刮擦和耐磨性所示的)

[0012] 5)对于具有后续管道爆裂的延展性膨胀的耐受性

[0013] 耐SCG和RCP性意味着裂缝不太可能从现有缺陷蔓延,同时,对于刮痕和凹陷的耐受性意味着不太可能出现能够引起裂缝的缺陷。

[0014] 文献说明:SCG的改善通常导致RCP的相伴劣化。这是因为共聚单体的含量提高(通常对应于降低的密度)有利于SCG,而共聚单体的含量降低通常据称是有利于RCP和延展性膨胀。而且,已知的是,如果MFR<sub>5</sub>降低,则这提高了FNCT。然而,这是不可接受的,因为为了将聚合物挤出成管道,MFR<sub>5</sub>必须保持在典型地采用的用于可加工性的范围内。对于刮痕的磨损耐受性也必须保持为最大值,以便使提高裂缝发展倾向的缺陷最少化。出于同样的理由,应当使聚合物的硬度最大化。聚乙烯的硬度通常随着结晶度的提高和晶片厚度的提高而提高。另一方面,耐SCG性已知随着结晶度的降低而提高。

[0015] 这些抵消因素使得开发用于制造具有必要的性质平衡(例如改善的SCG且不有害地影响RCP、硬度、耐磨性及可加工性)的管材的聚乙烯是非常具有挑战性的。

[0016] HDPE对SCG的耐受性通常通过测量其耐环境应力开裂性(ESCR)而测得。HDPE对RCP的耐受性通常通过测量其抗冲击性而测得。

[0017] 目前用于HDPE管道的聚合物主要为两类:

[0018] 1)单峰Cr HDPE,使用Cr(Phillips)催化剂在单个反应器中制得。相对于苛刻(demanding)的压力管道应用,该技术产生了相对差的性质曲线(property profile)。

[0019] 2)双峰齐格勒HDPE,使用两个串联操作的反应器制造:一个反应器制造较低分子量均聚物且一个反应器制造包含共聚单体的较高分子量聚合物。该技术产生了与单峰Cr HDPE相比较好的性质曲线。

[0020] 现有技术还提出一些用于管道生产的新的聚乙烯。例如,US2009/0105422公开了聚乙烯模塑组合物,其具有多峰分子质量分布且包含45-55重量%的低分子量乙烯均聚物、20-40重量%的含有乙烯和另一具有4-8个碳的烯烃的高分子量共聚物、以及15-30重量%的超高分子量乙烯共聚物。该聚合物以这样的聚合步骤制得,所述聚合步骤具有对于各步骤逐次降低的氢气/乙烯浓度。所述聚乙烯据称具有耐环境应力开裂性、机械强度和加工性能的改善的组合。US'422的实施例表明,包含50重量%的低分子量乙烯均聚物、32重量%的高分子量乙烯/1-丁烯共聚物和18重量%的超高分子量乙烯/1-丁烯共聚物的三峰聚乙烯具有与对比的双峰聚乙烯相比改善的ESCR。该实施例还表明所述三峰聚乙烯的其机械性能、特别是缺口冲击韧性和拉伸蠕变与双峰对比的那些大致相似。没有提及耐刮擦性。

[0021] US 6,713,561公开了以类似方式制得的类似的聚乙烯模塑组合物并且教导:其提供了刚度对耐应力开裂性的较佳比率以及其熔体的高膨胀速率(溶胀速率,swelling rate)。后者在通过吹塑制造制品例如瓶和罐的方面是特别有利的。US'561的实施例表明,相比于相应的双峰组合物,所述聚乙烯模塑组合物具有改善的耐应力开裂性和膨胀速率以及具有可比性的耐挠曲蠕变性。

[0022] US 7,829,646公开:使用Cr/磷铝酸盐催化剂以一个聚合步骤制造HDPE制管材料产生了与当采用常规Cr催化剂以一个阶段时和当采用齐格勒催化剂以两个阶段时相比更为有利的耐磨性。

[0023] 然而,现有技术均未公开用于管道制造的这样的多峰聚乙烯,所述多峰聚乙烯提供了与双峰聚乙烯相比改善的SCG且没有不利地影响RCP并且同时保持或改善了硬度和/或耐磨性和/或耐刮擦性。这样的聚乙烯是特别吸引人的,因为硬度和耐磨性的性质使得可随后引发裂缝的缺陷(detent)、缺口和不完整性的产生最小化,同时,改善的SCG性能意味着,如果裂缝不发展,则其在较长的时间期间内保持如此,从而改善了管道的使用寿命。

[0024] 因此,对于用于管道制造的表现出改善的SCG且没有相伴的RCP降低的聚乙烯仍存在需要。特别吸引人的是额外地显示出与现有双峰聚乙烯管道相比相当或者提高的耐磨性和/或硬度和/或耐刮擦性并因此降低了出现引发SCG的刮痕的可能性的聚乙烯。当然,任何新开发的聚乙烯还必须是可加工的,如由在对于管道制造而言可接受的范围(例如0.2-1.4g/10分钟)内的MFR<sub>5</sub>所示的。

[0025] 现在,已经出人意料地发现:包含相对少量(例如0.5-9.5重量%聚乙烯)的相对高分子量的乙烯共聚物的多峰聚乙烯(优选具有三峰组成的聚乙烯和/或具有双峰或三峰分子量分布的聚乙烯)表现出该高度期望的性质组合。如果存在少量的相对高分子量的乙烯共聚物,则在对于其它关键性质(例如RCP、硬度、耐磨性、耐刮擦性和可加工性)没有有害影响的情况下对于SCG的改善程度是惊人的。甚至有证据说明,与当聚合物组合物具有较高量的较高分子量乙烯共聚物时相比,当聚合物组合物具有较低量的较高分子量乙烯共聚物时,SCG、硬度和耐刮擦性较好。

[0026] 进一步的重要问题是如何制造本发明的多峰聚乙烯。这样的聚合物可通过例如单独聚合的聚合物的挤出共混或者通过顺序聚合来制造。当采用顺序聚合时,通常以提高分子量和/或提高共聚单体含量或者降低分子量和/或降低共聚单体含量的次序制备聚合物。

## 发明内容

[0027] 从第一方面来看,本发明提供了聚乙烯,其包含:

[0028] (i)20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物;

[0029] (ii)20-70重量%的第一较高分子量的乙烯共聚物;和

[0030] (iii)0.5-9.5重量%的第二较高分子量的乙烯共聚物。

[0031] 优选地,所述聚乙烯是多峰的。优选地,所述聚乙烯具有多峰分子量分布。优选地,所述聚乙烯具有多峰组合物。

[0032] 从进一步的方面来看,本发明提供了用于制备如前文所定义的聚乙烯的方法,包括使乙烯和根据需要的至少一种其它 $\alpha$ -烯烃聚合以得到所述聚乙烯,其中所述聚合以至少三个步骤实施。

[0033] 从进一步的方面来看,本发明提供了通过如前文所定义的方法获得的聚乙烯。

[0034] 从进一步的方面来看,本发明提供了包含如前文所定义的聚乙烯的组合物。

[0035] 从进一步的方面来看,本发明提供了包含如前文所定义的聚乙烯或者如前文所定义的组合物的制品。

[0036] 在优选实施方案中,所述制品为管道。

[0037] 从进一步的方面来看,本发明提供了用于制备如前文所定义的制品的方法,包括模塑(例如吹塑)如前文所定义的聚乙烯或者如前文所定义的组合物。

[0038] 从进一步的方面来看,本发明提供了如前文所定义的聚乙烯或如前文所定义的组合物在制造管道中的用途。

[0039] 从进一步的方面来看,本发明提供了用于制备包含如下的聚乙烯的方法:

[0040] (i)20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物;

[0041] (ii)20-70重量%的第一较高分子量的乙烯聚合物;和

[0042] (iii)0.5-30重量%的第二较高分子量的乙烯聚合物,

[0043] 其中所述方法包括连续的步骤(a)-(c):

[0044] (a)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙烯聚合物;

[0045] (b)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯聚合物;和

[0046] (c)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯聚合物。

[0047] 优选地,所述聚乙烯是多峰的。优选地,所述聚乙烯具有多峰分子量分布。优选地,所述聚乙烯具有多峰组合物。

## 具体实施方式

[0048] 定义

[0049] 如本文中所用的术语“聚乙烯”是指包含至少50重量%、还更优选至少75重量%、还更优选至少85重量%、且更加优选至少90重量%的得自乙烯的单元的聚合物。

[0050] 如本文中所用的术语“乙烯均聚物”是指基本上由得自乙烯的重复单元组成的聚合物。均聚物可,例如,包含至少99重量%、优选至少99.5重量%、更优选至少99.9重量%、且还更优选至少99.95重量%,例如100重量%的得自乙烯的重复单元。

[0051] 如本文中所用的术语“乙烯共聚物”是指包含来自乙烯和至少一种其它单体的重复单元的聚合物。在典型的共聚物中,至少0.05重量%、更优选至少0.1重量%、且还更优选至少0.4重量%的重复单元得自至少一种不同于乙烯的单体。典型地,乙烯共聚物不含超过15重量%的得自不同于乙烯的单体的重复单元。

[0052] 如本文中所用的重量百分数是相对于聚乙烯重量表示的,除非另有说明。

[0053] 如本文中所用的术语“较低”和“较高”是相对使用的。因此,较低分子量的乙烯聚合物具有比较高分子量聚合物低的分子量。

[0054] 如本文中所用的术语LMW聚合物是指较低分子量的乙烯聚合物。

[0055] 如本文中所用的术语HMW1是指第一较高分子量的乙烯共聚物。如本文中所用的术语HMW2是指第二较高分子量的乙烯共聚物。HMW1和HMW2各自具有比LMW聚合物高的分子量。HMW1或HMW2中的任一个可具有最高的分子量或者它们可具有相同的分子量。因此,优选地,本发明的聚乙烯是双峰或三峰的。

[0056] 只要使用术语“分子量”,就是指重均分子量,除非另有说明。

[0057] 如本文中所用的术语“多峰”是指包含多种组分或级分的聚合物,所述组分或级分

在不同的聚合条件下制造和/或通过使用多中心催化剂体系(例如具有超过一种活性中心的体系)以一个阶段或步骤和/或通过使用两种或更多种不同催化剂在导致组分的不同重均分子量和分子量分布和/或导致不同的共聚单体含量的聚合阶段或步骤中制造。词头“多”是指聚合物中所存在的不同组分的数目。因此,举例来说,仅由三种组分组成的聚合物称为“三峰”。

[0058] 如本文中所用的术语“多峰组合物”是指包含多种组分或级分的组合物,所述组分或级分在组成上各自不同。优选地,所述组分或级分各自具有不同的构成成分。因此,举例来说,包含乙烯均聚物、含有0.1重量%共聚单体的乙烯共聚物和含有0.5重量%共聚单体的乙烯共聚物的组合物是多峰组合物、特别是三峰组合物。

[0059] 如本文中所用的术语“多峰分子量分布”是指分子量分布曲线的形状,即,聚合物重量分数随着其分子量变化的图的外形。具有多峰分子量分布的聚乙烯可显示出两个或更多个最大值或者至少与单独组分的曲线相比明显变宽。此外,多峰形性可显示为组分熔融或结晶温度曲线中的差异。与此对比,包含在恒定聚合条件下产生的一种组分的聚合物在本文中称为单峰的。

[0060] 如本文中所用的术语催化剂体系是指催化聚合反应的全部活性实体。典型地,所述催化剂体系是包含过渡金属化合物(活性中心前体)和能够活化过渡金属化合物的活化剂(有时称为助催化剂)的配位催化剂体系。

[0061] 如本文中所用的术语“齐格勒纳塔(ZN)”催化剂是指优选包含活化剂(例如含Al的有机金属化合物)以及 $\sigma$ 键合到其配体上的过渡金属组分(例如Ti)的催化剂。优选的齐格勒纳塔催化剂任选地包含颗粒构建材料。

[0062] 如本文中所用的术语“淤浆聚合”是指这样的聚合,在所述聚合中,聚合物作为在液体中的固体物形成。所述液体可为聚合物的单体。在后一情况下,聚合有时称为本体聚合。术语淤浆聚合涵盖了有时在本领域中称为超临界聚合的那些,即,其中聚合物为悬浮在相当接近于其临界点或其假临界点(如果流体为混合物的话)的流体中的固体物的聚合。如果流体的压缩系数小于其临界压缩系数或其假临界压缩系数(在混合物的情况中)的两倍,则流体可被认为相当接近于其临界点。

[0063] 如本文中所用的,术语“多阶段聚合”是指以两个或更多个阶段实施的聚合。通常地,每个阶段在单独的反应器中进行。术语多阶段聚合可与多步聚合互换使用。

[0064] 聚乙烯

[0065] 用于加工成制品(例如管道)的最终聚乙烯经常包含如下所述的添加剂,例如炭黑和着色剂,所述添加剂典型地在聚乙烯合成结束后配混到聚乙烯中作为浓缩母料。以下关于聚乙烯的详细内容涉及聚乙烯本身,而且,除非明确说明,不包括任何进一步的添加剂。

[0066] 本发明的聚乙烯优选为多峰的。优选地,聚乙烯具有多峰(例如双峰或三峰)分子量分布。优选地,聚乙烯具有多峰(例如三峰)组合物。

[0067] 本发明聚乙烯中所存在的乙烯单体的总量优选为50-99.9重量%、更优选50-99.5重量%、还更优选75-99.0重量%,例如85-97重量%。特别优选地,所述聚乙烯中的乙烯单体的总量为92-99.8重量%、且更优选98-99.9重量%。

[0068] 本发明聚乙烯的共聚单体总含量优选为0.1-10重量%、还更优选0.2-5重量%、且更加优选0.3-3重量%。当在本文中提到聚合物中所存在的给定单体的量为某一量时,应当

理解,所述单体以重复单元的形式存在于聚合物中。对于任意的给定单体,技术人员可以容易地确定何为重复单元。所述共聚单体优选为一种或多种(例如一种) $\alpha$ -烯烃。特别优选地,所述共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。

[0069] 然而,优选地,所述 $\alpha$ -烯烃为1-丁烯。

[0070] 本发明聚乙烯优选为高密度聚乙烯(HDPE)。HDPE具有如下优点:具有相对低的固有重量,但高的机械强度、耐腐蚀性和耐化学性以及长期稳定性。优选地,本发明聚乙烯具有935-910kg/m<sup>3</sup>、更优选935-970kg/m<sup>3</sup>、还更优选940-965kg/m<sup>3</sup>、且更加优选945-962kg/m<sup>3</sup>的密度。

[0071] 本发明聚乙烯优选具有0.05-2.0、更优选0.05-1.0、还更优选0.1-0.75、且更加优选0.15-0.6g/10分钟的MFR<sub>5</sub>。这是管道应用的可接受的范围,即,其确保聚乙烯可被挤出模塑。

[0072] 本发明聚乙烯优选具有2.6-10、更优选2.9-8、且还更优选3-6的FRR(MFR<sub>5</sub>/MFR<sub>2</sub>)。

[0073] 本发明聚乙烯优选具有100-140℃、还更优选110-138℃、且更加优选120-135℃的熔融温度。

[0074] 本发明聚乙烯的Mn(数均分子量)优选为1,000-50,000g/mol、还更优选3,000-40,000g/mol、且更加优选5,000-30,000g/mol。本发明聚乙烯的重均分子量(Mw)优选为100,000-1,000,000g/mol、还更优选150,000-750,000g/mol、且更加优选200,000-500,000g/mol。

[0075] 本发明聚乙烯是多峰的。特别优选地,本发明聚乙烯是双峰或三峰的,例如三峰的。优选地,所述聚乙烯的分子量分布(Mw/Mn)为5-100、更优选10-50。

[0076] 本发明聚乙烯的三峰形性和宽的分子量分布确保了能够实现聚合物性质的吸引人的平衡。具体地说,少量例如0.5-9.5重量%的第二较高分子量乙烯共聚物(且尤其是超高分子量乙烯共聚物)的存在产生了具有优异的耐SCG性以及高的耐RCP性、耐刮擦性和硬度的聚乙烯。

[0077] 较低分子量聚合物

[0078] 本发明聚乙烯中所存在的较低分子量聚合物可为乙烯均聚物或乙烯共聚物。优选的共聚物包含一种或多种(例如一种) $\alpha$ -烯烃共聚单体。优选的 $\alpha$ -烯烃单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。优选地,所述 $\alpha$ -烯烃是1-丁烯。然而,优选地,所述较低分子量的乙烯聚合物为乙烯均聚物。

[0079] 优选地,所述较低分子量的乙烯聚合物具有920-980kg/m<sup>3</sup>、且更优选920-970kg/m<sup>3</sup>的密度。在一些情况下,所述较低分子量的乙烯聚合物优选具有930-965kg/m<sup>3</sup>、且更加优选940-960kg/m<sup>3</sup>的密度。然而,还更优选地,所述较低分子量的乙烯聚合物具有960-975kg/m<sup>3</sup>、且更优选967-972kg/m<sup>3</sup>的密度。

[0080] 优选地,所述较低分子量的乙烯聚合物具有10-5000g/10分钟、还更优选20-2000g/10分钟、且更加优选50-1500g/10分钟的MFR<sub>2</sub>。

[0081] 所述较低分子量的乙烯聚合物优选具有2.6-10、还更优选2.9-8、且更加优选3-6的FRR(MFR<sub>5</sub>/MFR<sub>2</sub>)。

[0082] 所述较低分子量的乙烯聚合物优选具有120-140℃、还更优选125-138℃、且更加

优选127-135℃的熔融温度。

[0083] 所述较低分子量的乙烯聚合物的 $M_n$ 优选为1,000-100,000g/mol、还更优选1,500-80,000g/mol、且更加优选2,000-60,000g/mol,例如2500-5000g/mol。所述较低分子量的乙烯聚合物的重均分子量( $M_w$ )优选为5,000-150,000g/mol、还更优选10,000-100,000g/mol、且更加优选15,000-80,000g/mol,例如17000-35000g/mol。

[0084] 所述较低分子量的乙烯聚合物的 $M_w/M_n$ 优选为3-18、还更优选4-15、且更加优选5-13。

[0085] 本发明聚乙烯中所存在的较低分子量的乙烯聚合物的量优选为30-70重量%、更优选35-65重量%、还更优选40-60重量%、且更加优选45-55重量%,其中重量百分数是基于所述聚乙烯的重量。

[0086] 优选地,所述较低分子量的乙烯聚合物是齐格勒纳塔聚合物,即,其通过齐格勒纳塔催化聚合制备。

[0087] 第一较高分子量聚合物

[0088] 本发明聚乙烯中所存在的第一较高分子量聚合物为乙烯共聚物。优选的共聚物包含一种或多种(例如一种) $\alpha$ -烯烃共聚单体。优选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。优选地,所述共聚单体是1-丁烯,即,优选地,所述第一较高分子量聚合物为乙烯1-丁烯共聚物。

[0089] 所述第一较高分子量聚合物中所存在的乙烯单体的量优选为50-99.9重量%、且更优选50-99.5重量%。在一些第一较高分子量聚合物中,所存在的乙烯单体的量优选为75-99.0重量%,例如85-97重量%,基于共聚物的重量。在更优选的第一较高分子量聚合物中,所存在的乙烯单体的量优选为90-99.8重量%、且更优选98-99.7重量%,基于共聚物的重量。所述第一较高分子量聚合物的共聚单体总含量优选为0.1-9.5重量%、还更优选0.2-4.5重量%、且更加优选0.3-2.5重量%,基于共聚物的重量。优选地,所述第一较高分子量聚合物的共聚单体含量(基于重量%)是所述较低分子量共聚物的共聚单体含量的超过200%、更优选超过400%、且还更优选超过900%高。

[0090] 优选地,所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有880-960kg/m<sup>3</sup>、且更优选880-940kg/m<sup>3</sup>的密度。在一些实施方案中,所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有890-930kg/m<sup>3</sup>、且更加优选890-920kg/m<sup>3</sup>的密度。然而,更优选地,所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有920-955kg/m<sup>3</sup>、且还更优选930-950kg/m<sup>3</sup>的密度。

[0091] 优选地,所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有0.1-10g/10分钟的MFR<sub>21</sub>、还更优选0.2-5g/10分钟的MFR<sub>21</sub>、且更加优选0.3-4g/10分钟的MFR<sub>21</sub>。

[0092] 所述第一较高分子量的乙烯共聚物优选具有2.6-10、更优选2.8-8、且更加优选3-6的FRR(MFR<sub>5</sub>/MFR<sub>2</sub>)。

[0093] 所述第一较高分子量的乙烯共聚物的 $M_n$ 优选为10,000-150,000g/mol、还更优选20,000-125,000g/mol、且更加优选30,000-100,000g/mol。

[0094] 所述第一较高分子量的乙烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )优选高于所述较低分子量的乙烯聚合物的 $M_w$ 。优选地,所述第一较高分子量的乙烯共聚物的 $M_w$ 是所述较低分子量的乙烯聚合物的 $M_w$ 的超过100%、更优选超过200%、且还更优选400%高。所述第一较高分子量的乙烯共聚物的重均分子量( $M_w$ )优选为100,000-1,000,000g/mol、还更优选150,000-

800,000g/mol、且更加优选200,000-700,000g/mol。

[0095] 所述第一较高分子量的乙烯共聚物的Mw/Mn优选为3-25、更优选4-20、且更加优选5-18。

[0096] 本发明聚乙烯中所存在的第一较高分子量的乙烯聚合物的量优选为30-70重量%、更优选35-65重量%、还更优选40-60重量%、且还更优选40-50重量%，其中重量百分数是基于所述聚乙烯的重量。

[0097] 优选地，所述第一较高分子量的乙烯共聚物是齐格勒纳塔聚合物，即，其通过齐格勒纳塔催化聚合制备。

[0098] 第二较高分子量聚合物

[0099] 本发明聚乙烯中所存在的第二较高分子量聚合物为乙烯共聚物。优选的共聚物包含一种或多种(例如一种) $\alpha$ -烯烃共聚单体。优选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。优选地，所述共聚单体为1-丁烯，即，优选地，所述第二较高分子量聚合物为乙烯1-丁烯共聚物。

[0100] 所述第二较高分子量聚合物中所存在的乙烯单体的量优选为50-99.5重量%、还更优选75-99.0重量%，例如85-97重量%，基于共聚物的重量。所述第二较高分子量聚合物的共聚单体总含量优选为0.1-30重量%、还更优选0.5-25重量%、且更加优选1-20重量%，例如2-10重量%，基于共聚物的重量。

[0101] 优选地，所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有比所述第一较高分子量的共聚物更高重量百分数的共聚单体含量。优选地，所述第二较高分子量的共聚物的共聚单体含量(基于重量百分数)是所述第一较高分子量的乙烯共聚物的共聚单体含量的超过50%高、更优选超过100%高、且还更优选超过300%高。当例如所述较低分子量的乙烯聚合物为均聚物时，这提供了具有多峰(特别是三峰)组合物的聚乙烯。

[0102] 优选地，所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有875-935kg/m<sup>3</sup>的密度。一些优选的第二较高分子量的乙烯共聚物具有885-920kg/m<sup>3</sup>、且更加优选890-915kg/m<sup>3</sup>的密度。然而，更优选的第二较高分子量的乙烯共聚物具有890-930kg/m<sup>3</sup>、且还更优选905-925kg/m<sup>3</sup>的密度。

[0103] 优选地，所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有0.001-40g/10分钟、还更优选0.005-30g/10分钟、更加优选0.006-20g/10分钟、特别优选0.007-10g/10分钟，例如0.0075-1g/10分钟的MFR<sub>21</sub>。

[0104] 优选地，所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有4.4-20、更优选6-18、且还更优选7-15的FRR(MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>5</sub>)。

[0105] 所述第二较高分子量的乙烯共聚物的Mn优选为20,000-500,000g/mol、还更优选30,000-400,000g/mol、且更加优选40,000-300,000g/mol。

[0106] 所述第二较高分子量的乙烯共聚物的重均分子量(Mw)优选大于所述第一较高分子量的乙烯共聚物的Mw。还更优选地，所述第二较高分子量的乙烯共聚物的Mw是所述第一较高分子量的乙烯共聚物的Mw的5-1250%、还更优选10-1000%、且更加优选15-750%，例如30-300%高。所述第二较高分子量的乙烯共聚物的重均分子量(Mw)优选为100,000-3,000,000g/mol、还更优选150,000-2,500,000g/mol、更加优选200,000-2,000,000g/mol、且尤其优选500,000-1,500,000。该聚合物可被认为是超高分子量乙烯共聚物。

[0107] 所述第二较高分子量的乙烯共聚物的 $M_w/M_n$ 优选为3-30、更优选4-25、且还更优选5-23。

[0108] 本发明聚乙烯中所存在的第二分子量乙烯共聚物的量优选为0.5-9.5重量%。优选地,第二分子量乙烯共聚物的量大于1.0重量%,例如1.2重量%或1.5重量%。优选地,第二分子量乙烯共聚物的量低于9.5重量%,例如9.0重量%或8.5重量%。在一些本发明聚乙烯中,第二分子量乙烯共聚物的量优选为1.2-8.5重量%、更优选1.0-7.5重量%、还更优选1.5-6.0重量%、且更加优选3-6重量%,其中重量百分数是基于所述聚乙烯的重量。

[0109] 不希望受限于理论,假设向仅以少量存在的乙烯共聚物中引入相对高量的共聚单体意味着共聚单体被引入到共聚物中所存在的较长链以及其较短链中。这意味着共聚物中所存在的侧链含量提高且相应地链缠结也增多。这些结果均有助于改善的SCG性能。然而,同时,由于仅少量的聚乙烯以该方式发生改性,因此,对于RCP存在很少(即使有的话)的有害影响,如现有技术中所通常观察到的。

[0110] 优选地,所述第二较高分子量的乙烯共聚物是齐格勒纳塔聚合物,即,其通过齐格勒纳塔催化聚合制备。

[0111] 过程

[0112] 可通过共混如本文中所定义的乙烯聚合物(i)、(ii)和(iii)来制备本发明的聚乙烯。然而,更优选地,本发明聚乙烯以多阶段聚合过程制备。当以多阶段过程产生聚合物时,反应器可为并联或串联的,但优选串联排列。如果聚合物组分以并联排列的方式产生,则优选混合粉末并挤出以均化。

[0113] 催化剂体系

[0114] 本发明聚乙烯可使用齐格勒-纳塔催化剂、单中心催化剂体系或前述催化剂的混合物制备。然而,优选地,所述聚乙烯使用一种或多种齐格勒纳塔催化剂体系制备。优选地,本发明聚乙烯例如在多阶段聚合的每个阶段中使用一种齐格勒纳塔催化剂体系制备。

[0115] 所述齐格勒纳塔催化剂体系优选包含过渡金属组分和活化剂。优选地,所述过渡金属组分在加入到聚合反应中时是包含在固体颗粒内的。优选地,至少一些活化剂(有时称为助催化剂)以液体或溶液的形式加入到聚合反应中。

[0116] 齐格勒纳塔催化剂体系

[0117] 过渡金属组分

[0118] 所述催化剂体系的活性中心是过渡金属。优选第4族(例如Ti、Zr、Hf)或者第5族(例如V、Nb、Ta)过渡金属,特别是第4族金属,且尤其是Ti。在特别优选的齐格勒纳塔催化剂中,仅存在第4族过渡金属(例如Ti)。

[0119] 在所述催化剂体系的制备过程中,优选使用烷氧基化合物或卤素化合物(尤其是氯化物)形式的过渡金属。特别优选地,在将Ti引入到所述催化剂体系制备过程中的阶段处,Ti作为 $TiCl_4$ 提供。

[0120] 基于干燥的固体催化剂组分的重量,最终固体催化剂中的过渡金属含量优选为0.1-5mmol/g。

[0121] 优选地,所述最终固体催化剂颗粒还包含第2族金属、优选镁化合物、还更优选Mg-Cl化合物,例如 $MgCl_2$ 。

[0122] 可将镁化合物作为Mg-Cl(例如 $MgCl_2$ 化合物本身)加入到所述催化剂制备中,但

是,优选在所述催化剂制备程序中原位制造镁化合物以确保高的分散度、与过渡金属的接触和孔隙率。技术人员知道如何实施这样的原位反应。

[0123] 基于干燥的固体催化剂组分的重量,最终固体催化剂中的Mg含量优选为1-25重量%。

[0124] 颗粒构建材料

[0125] 所述包含齐格勒纳塔催化剂的催化剂体系中所存在的颗粒构建材料可为无机氧化物载体,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、和二氧化硅-二氧化钛,或者,其可为Mg或Ca化合物,例如氯化物、氯氧化物、烷基化物(alkyl)或烷氧基化物(alkoxide)、或者具有有机阴离子的金属盐。然而,优选地,所述材料是具有任选的其它组分的二氧化硅或 $MgCl_2$ 。还更优选地,所述材料是 $MgCl_2$ 。在用于产生第二较高分子量的乙烯共聚物的聚合中,这是特别有利的。

[0126] 当存在颗粒构建材料时,其优选包含30-90重量%的最终干燥固体催化剂。如果颗粒构建材料包含Mg-Cl化合物,则典型地,所述构建材料还将起到前文所述的镁化合物的作用。如果颗粒构建材料是金属氧化物,则所述金属氧化物颗粒典型地定义最终催化剂体系的外部形态且所述催化剂体系的其它组分将在其孔隙内合成。

[0127] 活化剂和额外组分

[0128] 活化剂是能够活化过渡金属组分的化合物。其有时称为助催化剂。其中,可用的活化剂为烷基铝和烷氧基铝化合物。尤其优选的活化剂为烷基铝,特别是三烷基铝(例如三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝)。活化剂优选相对于过渡金属组分过量使用。例如,当使用烷基铝作为活化剂时,活化剂中的铝对过渡金属组分中的过渡金属的摩尔比率优选为1-500mol/mol、优选2-100mol/mol,例如5-50mol/mol。活化剂典型地不是所述固体粒状催化剂的一部分,而是作为液体加入到聚合反应器中。

[0129] 包含齐格勒纳塔催化剂的催化剂体系可额外包含助活化剂和/或调节剂。因此,举例来说,可使用两种或更多种如前所述的烷基铝化合物和/或可使催化剂体系组分与不同类型的醚、酯、硅醚等组合以调节催化剂体系的活性和/或选择性,如本领域中所已知的。

[0130] 催化剂体系制备

[0131] 包含齐格勒纳塔催化剂的催化剂体系可通过本领域已知的程序制备,例如,如US6828267、US4081674和US4792588中所公开的。

[0132] 固体催化剂体系颗粒可任选地在使用前洗涤以除去未键合的过渡金属。在加入到聚合中的最终催化剂体系颗粒中,应当仅非常少量的过渡金属能够萃取到80°C的烷烃中。

[0133] 催化剂体系颗粒的平均粒径优选为1-250 $\mu m$ 、更优选4-100 $\mu m$ 、还更优选6-30 $\mu m$ ,例如10-25 $\mu m$ 。所述颗粒优选是球形的。

[0134] 催化剂体系颗粒的表面积优选为1-500 $m^2/g$ 、更优选2-300 $m^2/g$ 。催化剂体系颗粒的孔体积优选为0.1-5 $cm^3/g$ 、优选0.2-1.5 $cm^3/g$ 。

[0135] 单中心催化剂体系

[0136] 总括的单中心催化剂

[0137] 可用于本发明方法中的包含单中心催化剂的催化剂体系优选为含茂金属的催化剂体系。这样的催化剂体系是本领域公知的,例如来自W098/02246,其内容在此引入作为参考。

[0138] 所述催化剂体系可为负载或未负载的,但优选是负载的。负载催化剂体系可通过向其中浸渍活性中心前体而制备。或者,可在无单独的浸渍步骤的情况下,通过从液态起始材料组分直接产生固体颗粒来合成所述催化剂体系。包含单中心催化剂的优选催化剂体系包含载体。

[0139] 包含单中心催化剂的催化剂体系优选包含载体、活化剂以及至少一种过渡金属活性中心前体(例如茂金属)。活化剂可为铝氧烷、硼烷或硼酸盐,但优选为铝氧烷。优选地,活性中心前体为茂金属。

[0140] 催化剂形态和载体

[0141] 包含单中心催化剂的催化剂体系优选为颗粒形式。优选地,所述催化剂体系为具有1-250微米、优选4-150微米重均粒径的颗粒形式。优选地,所述催化剂体系为自由流动的粉末形式。

[0142] 用于包含单中心催化剂的催化剂体系的合适的载体材料是本领域公知的。所述载体材料优选为无机材料,例如硅的氧化物和/或铝的氧化物或者 $MgCl_2$ 。优选地,所述载体为硅的氧化物和/或铝的氧化物。还更优选地,所述载体为二氧化硅。

[0143] 优选地,载体颗粒具有1-500微米、优选3-250微米,例如10-150微米的平均粒径。可通过筛分以除去过大的颗粒来获得适当尺寸的颗粒。筛分可在催化剂体系的制备之前、其期间或者之后进行。优选地,所述颗粒是球形的。载体的表面积优选为 $5-1200m^2/g$ 、更优选 $50-600m^2/g$ 。载体的孔体积优选为 $0.1-5cm^3/g$ 、优选 $0.5-3.5cm^3/g$ 。

[0144] 优选地,载体在使用前脱水。特别优选地,在使用前,将载体在 $100-800^\circ C$ 、更优选 $150-700^\circ C$ 下(例如在约 $250^\circ C$ 下)加热。优选地,脱水进行0.5-12小时。

[0145] 适用于制备本文所述催化剂体系的载体是可商购获得的,例如来自Grace和PQ公司。

[0146] 活化剂

[0147] 铝氧烷(aluminoxane)优选作为活化剂存在于催化剂体系中。铝氧烷优选是低聚的。还更优选地,铝氧烷是笼状(例如多环)分子,例如,具有近似式 $(Al_{1.4}R_{0.8}O)_n$ ,其中n是10-60且R是烷基,例如 $C_{1-20}$ 烷基。在优选的铝氧烷中,R是 $C_{1-8}$ 烷基,例如甲基。甲基铝氧烷(MAO)是具有分子量分布的低聚物的混合物,优选具有700-1500的平均分子量。MAO是用于所述催化剂体系的优选铝氧烷。

[0148] 铝氧烷可使用烷基铝或烷氧基铝化合物进行改性。尤其优选的改性化合物是烷基铝,特别是三烷基铝,例如,三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝。三甲基铝是特别优选的。

[0149] 适用于制备本文所述催化剂体系的铝氧烷例如MAO是可商购获得的,例如来自Albemarle和Chemtura。

[0150] 此外,可原位生成活化剂,例如通过三甲基铝在载体孔隙内的缓慢水解。该方法是本领域公知的。

[0151] 或者,可使用基于硼的活化剂。优选的基于硼的活化剂是其中硼连接到至少三个氟化苯环上的那些,如EP520732中所述的。

[0152] 或者,可使用如US7312283中所述的活化的固体表面作为载体。这些是高孔隙率的固体粒状无机氧化物,其表现出路易斯酸或布朗斯台德酸性行为,而且,其已经用吸电子组分(典型地阴离子)处理,然后,对其进行煅烧。

[0153] 过渡金属活性中心前体

[0154] 通常地,过渡金属前体的金属是16电子络合物,尽管它们可有时包含更少的电子,例如Ti、Zr或Hf的络合物。

[0155] 活性中心过渡金属前体优选为茂金属。

[0156] 所述茂金属优选包含通过一种或多种 $\eta$ -键合配体配位的金属。所述金属优选为Zr、Hf或Ti,尤其是Zr或Hf。所述 $\eta$ -键合配体优选为 $\eta^5$ 元环配体,即,任选地具有稠合或悬垂取代基的同素环或杂环的环戊二烯基。所述 $\eta$ -键合配体中的两个可被桥接。

[0157] 茂金属的制备可根据或者类似于由文献获知的方法进行且在聚合物化学家的技能范围内。

[0158] 其它类型的单中心前体化合物描述于以下文献中:

[0159] G.J.P.Britovsek等:The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts:Life beyond Metallocenes,Angew.Chemie Int.编辑,38(1999),第428页

[0160] H.Makio等:F1 Catalysts:A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization,Advanced Synthesis and Catalysis,344(2002),第477页

[0161] Dupont-Brookhart型活性中心前体描述于US5880241中。

[0162] 催化剂体系制备

[0163] 可根据本领域已知的方法进行单中心催化剂体系的制备。例如,经由预成型载体和铝氧烷负载单中心催化剂的方法在EP279863、W093/23439、EP793678、W096/00245、W097/29134中给出。经由预成型载体和硼活化剂负载单中心催化剂的备选方法在W091/09882和W097/31038中给出。在不采用预成型载体的情况下获得粒状催化剂体系的方法在EP810344和EP792297中给出。

[0164] 齐格勒纳塔催化剂的使用优于单中心催化剂,这是因为,采用齐格勒纳塔催化剂,通常更容易实现作为一个聚合步骤的目标的非常高的分子量和相对高的共聚单体并入的组合。

[0165] 多步聚合过程

[0166] 优选地,本发明聚乙烯以多阶段聚合过程制备。优选地,所述聚乙烯以三个阶段或步骤制备,还更优选地,在三个不同的反应器中。优选地,所述过程是半连续或连续的。

[0167] 本发明聚乙烯可通过,例如,淤浆、气相和/或溶液聚合反应制备。气相聚合和淤浆相聚合总起来称为颗粒形式聚合。优选地,本发明的方法包括颗粒形式聚合。还更优选地,本发明聚乙烯通过淤浆聚合反应制备。所述聚合优选在常规循环环流反应器或搅拌罐反应器中(优选在搅拌罐反应器中)进行。稀释剂优选为3-10个碳原子的烃。优选地,其为正己烷或异丁烷。最优选地,其为正己烷。

[0168] 当存在共聚单体时,其优选为3-10个碳原子的 $\alpha$ 烯烃。优选地,其为丙烯、正丁烯、正戊烯、4-甲基-戊烯-1、正己烯、或正辛烯。如果稀释剂为正己烷,则优选所述共聚单体为丙烯、正丁烯、正戊烯、或4-甲基-戊烯-1。更优选地,所述共聚单体为正丁烯或正戊烯,且最优选地,其为正丁烯。如果稀释剂为异丁烷,则优选所述共聚单体为正丁烯、正戊烯、4-甲基-戊烯-1、己烯、或1-辛烯。更优选地,所述共聚单体为正丁烯、正戊烯、正己烯、或正辛烯,且最优选地,其为正己烯。

[0169] 总括的淤浆聚合条件

[0170] 用于实施淤浆聚合的条件是本领域已广泛接受的。反应温度优选为30-120℃,例如50-100℃。反应压力优选为1-100巴,例如10-70巴或2-50巴。在反应器中的总停留时间优选为0.5-6小时,例如1-4小时。所用的稀释剂通常为具有-70~100℃沸点的脂族烃。优选的稀释剂包括正己烷、异丁烷和丙烷,尤其是正己烷。

[0171] 此外,优选向至少一个且更优选至少两个反应器中供给氢气以起到分子量调节剂的作用。当使用氢气时,反应器中的氢气和乙烯之间的分压之比为0.001-5。

[0172] 优选地,所述聚合反应作为连续或半连续过程进行。因此,优选向反应器中连续或半连续地供给单体、稀释剂和氢气。此外,可连续或半连续地供给来自任何在前反应器的浆料。优选地,当要求直接进料时,还向反应器中连续或半连续地供给催化剂体系。还更优选地,从反应器连续或半连续地移出聚合物浆料。“半连续地”意味着添加和/或移出是受控的,从而,对于聚合持续时间的至少75%(例如100%)来说,它们以与聚合物在反应器中的停留时间相比相对短的时间间隔发生,例如20秒-2分钟。

[0173] 优选地,在聚合期间存在于反应器中的聚合物浓度为15-55重量%(基于全部物质(例如浆料))、更优选25-50重量%(基于全部物质(例如浆料))。这样的浓度可通过控制如下而保持:单体添加速率,稀释剂(如果存在的话)和催化剂体系的添加速率,以及,某种程度上,从例如淤浆反应器移出聚合物例如聚合物浆料的速率。

[0174] 气相聚合条件

[0175] 用于实施气相聚合的条件是本领域已广泛接受的。每个反应器系统典型地包括反应器和气体循环和冷却系统,其中所述循环和冷却系统任选地冷凝部分气体。反应温度优选为50-125℃,例如70-120℃。反应压力优选为1-100巴,例如10-30巴。在反应器中的总停留时间优选为2-9小时,例如3-7小时。优选存在惰性气体例如氮气和低沸点烷烃例如异戊烷。

[0176] 此外,优选向至少两个反应器系统中供给氢气以起到分子量调节剂的作用。当使用氢气时,反应器中的氢气和乙烯之间的分压之比优选为0.001-5。

[0177] 优选地,所述聚合反应作为连续或半连续过程进行。因此,优选向所述反应器系统中连续或半连续地供给单体、氢气、氮气和挥发性烃。此外,优选连续或半连续地供给来自任何在前反应器的聚合物粉末。优选地,当要求直接进料时,还向反应器中连续或半连续地供给催化剂体系。还更优选地,从反应器连续或半连续地移出聚合物。“半连续地”意味着添加和/或移出是受控的,从而,对于聚合持续时间的至少75%(例如100%)来说,它们以与聚合物在反应器中的停留时间相比相对短的时间间隔发生,例如20秒-5分钟。

[0178] 颗粒形式过程可具有混杂性质,包括淤浆反应器和气相反应器这两者。

[0179] 溶液聚合过程

[0180] 在该类型的过程中,聚合物在反应器中处于溶液状态,优选在C<sub>6-10</sub>饱和烃液体中。温度优选为90-320℃。优选地,对于每个聚合步骤,温度升高。反应压力优选为20-200巴。优选地,对于每个步骤,反应压力降低。在反应器中的总停留时间优选为3分钟-1.5小时。优选地,通过从聚合物熔体中脱挥发,从聚合物中除去溶剂。

[0181] 第一优选过程

[0182] 一个优选的过程包括如下连续的步骤(a)-(c):

[0183] (a)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙

烯(LMW)聚合物;

[0184] (b)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯共聚物(HMW1);和

[0185] (c)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯共聚物(HMW2)。

[0186] 在本发明的第一优选过程中,通过如下制备聚乙烯(例如多峰聚乙烯):从最低分子量到最高分子量顺序制备其乙烯聚合物组分,即,组分分子量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的次序增高。在本发明的进一步优选过程中,通过如下制备聚乙烯(例如多峰聚乙烯):从最低共聚单体含量到最高共聚单体含量顺序制备其乙烯聚合物组分,即,组分的共聚单体含量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的次序增高。在该后一情况中,LMW聚合物通常也是最低分子量聚合物,但是,HMW1或HMW2中的任一个可为最高分子量聚合物。优选地,HMW2具有最高的共聚单体含量和最高的分子量。

[0187] 在优选过程中,在用于产生第一较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中,所述较低分子量的乙烯聚合物中的至少一些存在于所述第二反应器中。在进一步的优选过程中,仅一部分所述较低分子量乙烯共聚物存在于第二反应器中。优选地,将其余部分的所述较低分子量的乙烯聚合物直接输送至在第三反应器中的所述第二较高分子量的乙烯共聚物的聚合。在特别优选的过程中,在用于产生第二较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中,所述较低分子量的乙烯聚合物和所述第一较高分子量的乙烯共聚物存在于所述第三反应器中。

[0188] 在该优选过程中,优选地向第一(LMW)反应器中供给各反应器中所用的催化剂的基本上全部。此外,第一反应器优选供给有乙烯和氢气。如果第一反应器是淤浆或溶液相反应器,还优选分别地供给稀释剂或溶剂。优选地,用于在第一反应器中实施所述聚合的条件如下:

[0189] 温度:50-270°C、更优选60-120°C、还更优选50-100°C、更加优选70-90°C

[0190] 压力:1-220巴、优选1-60巴、更优选1-20巴、还更优选5-15巴

[0191] 乙烯分压:1-200巴、优选1-15巴、更优选1-10巴、还更优选2-10巴

[0192] 停留时间:1分钟-6小时、优选0.5-4小时、更优选1-2小时

[0193] 稀释剂/溶剂:不存在(对于气相),或者, $C_{4-10}$ 饱和烷烃优选己烷或异丁烷作为稀释剂

[0194]  $H_2$ :乙烯的分压比:5:1-0.5:1、优选3:1-1:1

[0195] 反应器中的共聚单体:0-1重量%、优选0-0.1重量%、更优选0重量%

[0196] 优选地,所述任选的共聚单体是1-丁烯。

[0197] 在第一反应器中的聚合优选产生全部聚乙烯的30-70重量%、更优选35-65重量%、还更优选40-60重量%、且最优选45-55重量%。

[0198] 第一(LMW)反应器的流出物优选送往第二反应器。优选地,100%的物流去向第二反应器。优选地,从第一反应器的输出物流中除去大部分挥发性组分,以便在所述物流进入第二反应器之前除去超过80%的氢气、更优选至少90%的氢气。

[0199] 向第二反应器供给乙烯、共聚单体、以及任选的氢气。如果第二反应器是淤浆或溶液相反应器,另外优选分别地供给稀释剂或溶剂。第二反应器中的压力优选低于第一反应

器中的压力。优选地,用于在第二反应器中实施所述聚合的条件如下:

[0200] 温度:50-290℃、优选50-100℃、更优选60-100℃、还更优选70-90℃

[0201] 压力:1-200巴、优选1-60巴、更优选1-15巴、还更优选2-15巴、更加优选2-10巴

[0202] 乙烯分压:0.2-200巴、优选0.5-15巴、更优选0.5-6巴,例如0.7-6巴

[0203] 停留时间:1分钟-4小时、优选0.5-4小时、更优选0.5-3小时、更加优选1-2小时

[0204] 稀释剂/溶剂:不存在(对于气相),或者,C<sub>4-10</sub>饱和烷烃优选己烷或异丁烷作为稀释剂

[0205] H<sub>2</sub>:乙烯的分压比:0.01:1-0.5:1、优选0.02:1-0.2:1

[0206] 反应器中的共聚单体:乙烯的分压比:0.0001:1-0.01:1、优选0.003:1-0.005:1

[0207] 优选地,所述任选的共聚单体是1-丁烯。

[0208] 在第二反应器中,优选制得全部聚乙烯的30-70重量%、更优选35-65重量%、还更优选40-60重量%、且最优选40-50重量%。

[0209] 优选地,将第二反应器的基本上全部流出物供给到第三反应器中。优选除去氢气。向第三反应器中供给乙烯和共聚单体。如果第三反应器是淤浆或溶液相反应器,另外优选分别地供给稀释剂或溶剂。优选地,用于在第三反应器中实施所述聚合的条件如下:

[0210] 温度:50-320℃、更优选50-100℃、还更优选60-100℃、更加优选70-90℃

[0211] 压力:0.5-220巴、更优选1-60巴、还更优选1-10巴、优选1.5-7巴

[0212] 乙烯分压:0.2-200巴、更优选0.25-10巴、还更优选0.3-4巴

[0213] 停留时间:0.2分钟-2小时、优选2分钟-1小时、更优选5-30分钟

[0214] 稀释剂/溶剂:不存在(气相),或者,C<sub>4-10</sub>饱和烷烃优选己烷或异丁烷作为稀释剂

[0215] H<sub>2</sub>:乙烯的分压比:0.000:1-0.05:1、优选0.000:1-0.01:1

[0216] 反应器中的共聚单体:乙烯的分压比:0.001:1-0.2:1、优选0.003:1-0.03:1

[0217] 优选地,所述任选的共聚单体是1-丁烯。

[0218] 第三反应器中的共聚单体和乙烯之间的摩尔比是第二反应器中的共聚单体和乙烯之间的摩尔比的优选1.5-20倍、更优选2-15倍、且还更优选3-10倍高。

[0219] 在第三反应器中,优选制得全部聚乙烯的0.5-9.5重量%。优选地,在第三反应器中制得全部聚乙烯的至少1.0重量%,例如1.2重量%或1.5重量%。优选地,在第三反应器中制得全部聚乙烯的不到9.5重量%,例如9.0重量%或8.5重量%。特别优选地,制得全部聚乙烯的1.2-8.5重量%、更优选1.0-7.5重量%、还更优选1.5-6重量%、且最优选3-6重量%。

[0220] 在第三反应器中的聚合之后,优选通过离心分离或闪蒸获得聚乙烯。

[0221] 在该过程中制备的聚合物(即所述第一较低分子量的乙烯聚合物以及所述第一和第二较高分子量的乙烯共聚物)的优选特征如前所述。

[0222] 任选地,可作为在一个反应器壳体内部的不同区域中具有不同聚合条件的聚合进行第二和第三反应器的聚合。然而,这不是优选的。

[0223] 第二优选过程

[0224] 在本发明的第二优选过程中,通过以较低分子量的乙烯聚合物、第二较高分子量的乙烯共聚物且然后第一较高分子量的乙烯共聚物的顺序制备所述聚乙烯的乙烯聚合物组分来制备所述聚乙烯。

[0225] 该优选过程包括如下连续的步骤(a)-(c):

[0226] (a)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙烯聚合物(LMW);

[0227] (b)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯共聚物(HMW2);和

[0228] (c)使乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯共聚物(HMW1)。

[0229] 在本发明的第二优选过程中,优选通过如下制备聚乙烯(例如多峰聚乙烯):以最低分子量、最高分子量且然后第二最高分子量的顺序制备其乙烯聚合物组分,即,组分分子量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的次序增高。在本发明的进一步优选的第二过程中,通过如下制备聚乙烯(例如多峰聚乙烯):以最低共聚单体含量、最高共聚单体含量且然后第二最高共聚单体含量的顺序制备其乙烯聚合物组分,即,组分的共聚单体含量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的次序增高。在该后一情况中,LMW聚合物通常也是最低分子量聚合物,但是,HMW1或HMW2中的任一个可为最高分子量聚合物。优选地,HMW2具有最高的共聚单体含量和最高的分子量。

[0230] 该优选过程示于下面更详细讨论的图1中。

[0231] 在优选过程中,在用于产生第二较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中,所述较低分子量的乙烯聚合物中的至少一些存在于第二反应器中。在进一步的优选过程中,仅一部分所述较低分子量乙烯共聚物存在于第二反应器中。优选地,将其余部分的所述较低分子量的乙烯聚合物直接输送至在第三反应器中的所述第一较高分子量的乙烯共聚物的聚合。在进一步的优选过程中,在用于产生第一较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中,所述较低分子量的乙烯聚合物和所述第二较高分子量的乙烯共聚物存在于第三反应器中。

[0232] 在该优选过程中,优选地向第一反应器中供给各反应器中所用的催化剂的基本上全部。此外,优选向第一反应器中供给乙烯和氢气。如果第一反应器是淤浆或溶剂反应器,另外优选分别地供给稀释剂或溶剂。优选地,用于在第一反应器中实施所述聚合的条件如下:

[0233] 温度:50-270°C、更优选50-120°C、更优选50-100°C、还更优选70-90°C

[0234] 压力:1-220巴、优选1-70巴、更优选1-20巴、还更优选2-50巴、还更优选3-20巴,例如5-15巴

[0235] 乙烯分压:0.2-200巴、更优选0.5-15巴、还更优选1-10巴,例如2-10巴

[0236] 停留时间:1分钟-6小时、优选0.5-4小时、更优选1-2小时

[0237] 稀释剂/溶剂:不存在(对于气相),或者, $C_{4-10}$ 饱和烷烃优选己烷或异丁烷作为稀释剂,且还更优选己烷作为稀释剂

[0238]  $H_2$ :乙烯的分压比:5:1-0.5:1、优选3:1-1:1

[0239] 反应器中的共聚单体:0-1重量%、优选0-0.1重量%、更优选0重量%

[0240] 优选地,所述任选的共聚单体是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯,且更优选1-丁烯。

[0241] 在第一反应器中的聚合优选产生全部聚乙烯的30-70重量%、更优选35-65重量%、还更优选40-60重量%、且最优选45-55重量%。

[0242] 可将第一反应器的流出物(在除去氢气后)输送至第二反应器。然而,更优选地,将其分流为直接去向第三反应器和通过第二反应器。物流的优选5-100%、更优选10-70%、最优选15-50%例如20-40%通过第二反应器。任选地,从所述物流中除去不期望的化合物。优选地,从第一反应器的输出物流中除去大部分挥发性组分,例如,以使在所述物流进入第二反应器之前除去超过96%的氢气和在物流直接进入第三反应器之前除去超过80%的氢气。因此,进入第二反应器的物流和直接进入第三反应器的物流主要包含聚乙烯和稀释剂。优选地,在所述物流分流之前除去基本上全部(例如全部)的氢气。所述任选的分流可如下实现:采用经由质量流量测量的例如浆料控制,和/或,采用定体积给料器或者以短的时序(sequence)在第二和第三反应器之间切换物流。

[0243] 向第二反应器中供给乙烯和共聚单体。所述共聚单体进料的相当数量的部分优选是来自第三反应器的未经纯化的再循环物流。如果第二反应器是淤浆相或溶液相的,则优选分别供给稀释剂或溶剂。任选地,还向反应器中供给氢气。优选地,用于在第二反应器中实施所述聚合的条件如下:

[0244] 温度:50-290℃、优选55-120℃、更优选50-100℃,例如60-100℃,更加优选70-90℃

[0245] 压力:0.5-220巴、优选0.75-70巴、更优选1-50巴、还更优选1-16巴,例如5-11巴

[0246] 乙烯分压:0.2-200巴、优选0.3-10巴、更优选0.3-4巴

[0247] H<sub>2</sub>:乙烯的分压比:0.000:1-0.05:1、优选0.000:1-0.01:1

[0248] 停留时间:0.2分钟-1小时、优选1分钟-1小时、优选2-20分钟

[0249] 稀释剂:不存在(对于气相),或者,C<sub>4-10</sub>饱和烷烃更优选己烷或异丁烷作为稀释剂,且还更优选己烷作为稀释剂

[0250] 反应器中的共聚单体:乙烯的分压比:0.001:1-0.2:1、优选0.003:1-0.03:1

[0251] 优选地,所述任选的共聚单体是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯,且最优选1-丁烯。

[0252] 在第二反应器中,优选制得全部聚合物的0.5-9.5重量%。优选地,在第二反应器中制得全部聚乙烯的至少1.0重量%,例如1.2重量%或1.5重量%。优选地,在第二反应器中制得全部聚乙烯的不到9.5重量%,例如9.0重量%或8.5重量%。特别优选地,制得全部聚乙烯的1.2-8.5重量%、更优选1.0-7.5重量%、还更优选1.5-6重量%、且最优选3-6重量%。

[0253] 优选地,将第二反应器的基本上全部聚合物物流出物供给至第三反应器。该物流主要包含聚乙烯和稀释剂。任选地,在所述物流进入第三反应器之前,从所述物流部分地除去挥发性物质,例如,可从所述物流中除去挥发性共聚单体(例如1-丁烯)。此外,优选将第一反应器的没有进入第二反应器的任何聚合物物流出物供给至第三反应器。

[0254] 向第三反应器中供给乙烯和氢气。如果第三反应器是淤浆相或溶液相的,则优选分别供给稀释剂或溶剂。此外,优选供给共聚单体。优选地,所述共聚单体进料的主要量与聚合物一起来自第二反应器。优选地,用于在第三反应器中实施所述聚合的条件如下:

[0255] 温度:50-320℃、优选50-120℃、更优选50-100℃、且还更优选70-90℃

[0256] 压力:1-220巴、优选1-70巴、更优选1-50巴、还更优选1-15巴、且还更优选2-10巴

[0257] 乙烯分压:0.4-200巴、更优选0.5-15巴、还更优选0.5-6巴

- [0258] 停留时间:1分钟-4小时、优选0.5-4小时、更优选1-2小时
- [0259] 稀释剂:不存在(对于气相),或者,C<sub>4-10</sub>饱和烷烃更优选己烷或异丁烷作为稀释剂,还更优选己烷作为稀释剂
- [0260] H<sub>2</sub>:乙烯的分压比:0.01:1-0.5:1、优选0.02:1-0.2:1
- [0261] 反应器中的共聚单体:乙烯的分压比:0.0001:1-0.01:1、优选0.0003:1-0.005:1
- [0262] 优选地,所述任选的共聚单体是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯,且还更优选1-丁烯。
- [0263] 共聚单体/乙烯的摩尔比优选为第二反应器中的该摩尔比的5-90%,更优选第二反应器中的该摩尔比的10-40%。第三反应器中的压力优选低于第二反应器中的压力。
- [0264] 在第三反应器中,优选制得全部聚合物的30-70重量%、更优选35-65重量%、还更优选40-60重量%、且最优选40-50重量%。
- [0265] 任选地,将离开第三反应器的物流的一部分再循环至第二反应器。
- [0266] 在第三反应器中的聚合之后,优选通过离心分离或闪蒸获得聚乙烯。
- [0267] 在该过程中制备的聚合物(即所述第一较低分子量的乙烯聚合物以及所述第一和第二较高分子量的乙烯共聚物)的优选特征如前所述。
- [0268] 该聚合通常适用于制备多峰(例如三峰)聚乙烯。因此,从进一步的方面来看,本发明提供了用于制备包含如下的聚乙烯的方法:
- [0269] (i)20-70重量%的较低分子量的乙烯聚合物;
- [0270] (ii)20-70重量%的第一较高分子量的乙烯聚合物;和
- [0271] (iii)0.5-30重量%的第二较高分子量的乙烯聚合物,
- [0272] 其中所述方法包括连续的步骤(a)-(c):
- [0273] (a)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第一反应器中聚合以产生较低分子量的乙烯(LMW)聚合物;
- [0274] (b)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第二反应器中聚合以产生第二较高分子量的乙烯(HMW2)聚合物;和
- [0275] (c)使乙烯和任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体在第三反应器中聚合以产生第一较高分子量的乙烯(HMW1)聚合物。
- [0276] 优选地,所述聚乙烯是多峰的。优选地,所述聚乙烯具有多峰分子量分布。优选地,所述聚乙烯具有多峰组合物。
- [0277] 在本发明的该过程中,通过如下制备所述聚乙烯:以较低分子量的乙烯聚合物、第二较高分子量的乙烯共聚物且然后第一较高分子量的乙烯共聚物的顺序制备其乙烯聚合物组分。优选地,通过如下制备聚乙烯(例如多峰聚乙烯):以最低分子量、最高分子量且然后第二最高分子量的顺序制备其乙烯聚合物组分,即,组分分子量以LMW<HMW1<HMW2的次序增高。在本发明的进一步优选第二过程中,通过如下制备聚乙烯(例如多峰聚乙烯):以最低共聚单体含量、最高共聚单体含量且然后第二最高共聚单体含量的顺序制备其乙烯聚合物组分,即,组分的共聚单体含量以LMW<HMW1<HMW2的次序增高。在该后一情况中,LMW聚合物通常也是最低分子量聚合物,但是,HMW1或HMW2中的任一个可为最高分子量聚合物。优选地,HMW2具有最高的共聚单体含量和最高的分子量。
- [0278] 在优选过程中,在用于产生第二较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中,所

述较低分子量的乙烯聚合物中的至少一些存在于所述第二反应器中。在进一步的优选过程中,仅一部分所述较低分子量乙烯共聚物存在于第二反应器中。优选地,将其余部分的所述较低分子量的乙烯聚合物直接输送至在第三反应器中的第一较高分子量的乙烯共聚物的聚合。在进一步的优选过程中,在用于产生第一较高分子量的乙烯共聚物的所述聚合过程中,所述较低分子量的乙烯聚合物和所述第二较高分子量的乙烯共聚物存在于所述第三反应器中。因此,不存在于所述第二反应器中的任意较低分子量乙烯聚合物优选直接传送至第三反应器。

[0279] 任选地,可作为在一个反应器壳体内的不同区域中具有不同聚合条件的聚合进行第二和第三反应器的聚合。然而,这不是优选的。

[0280] 在第三反应器中的聚合之后,优选通过离心分离或闪蒸获得聚乙烯。

[0281] 在这样的过程中,所述较低分子量的乙烯聚合物优选是乙烯均聚物。优选地,所述第一较高分子量的乙烯聚合物为乙烯共聚物。优选地,所述第二较高分子量的乙烯聚合物为乙烯共聚物。优选地,所述第二较高分子量的乙烯聚合物的量为0.5-30重量%、更优选1-15重量%、还更优选1.5-9.5重量%、且还更优选1.2-8.5重量%,例如1.5-6重量%。

[0282] 在这样的过程中,优选所述第二较高分子量的乙烯聚合物具有比所述第一较高分子量的乙烯聚合物更高重量百分数的共聚单体含量。优选地,所述第二较高分子量的乙烯共聚物具有1-20重量%的共聚单体含量。优选地,所述第二较高分子量的共聚物包含一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体,所述 $\alpha$ -烯烃共聚单体特别优选选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。特别优选地,所述第二较高分子量的共聚物为乙烯1-丁烯共聚物。

[0283] 在这样的过程中,优选所述第一较高分子量的乙烯共聚物具有0.3-2.5重量%的共聚单体含量。优选地,所述第一较高分子量的共聚物包含一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体,所述 $\alpha$ -烯烃共聚单体例如选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及它们的混合物。特别优选地,所述第一较高分子量的共聚物为乙烯1-丁烯共聚物。

[0284] 在这样的过程中,优选所述第二较高分子量的共聚物具有比所述第一较高分子量的共聚物高的重均分子量。优选地,所述第二较高分子量的共聚物具有200,000-2,000,000g/mol的重均分子量。优选地,所述第一较高分子量的共聚物具有200,000-700,000g/mol的重均分子量。

[0285] 在这样的过程中,优选所述第一较高分子量的共聚物以40-60重量%的量存在。优选地,所述较低分子量的乙烯聚合物为乙烯均聚物。优选地,所述较低分子量的乙烯聚合物具有50-4000g/10分钟的MFR<sub>2</sub>。

[0286] 在这样的过程中,优选地,所述聚乙烯具有945-962kg/m<sup>3</sup>的密度和/或0.15-0.6g/10分钟的MFR<sub>5</sub>。

[0287] 在这样的过程中,优选各聚合使用齐格勒纳塔催化剂。

[0288] 每种聚合物组分以及所述聚乙烯的进一步优选特性如前所述。此外,用于实施每个聚合阶段的优选条件是如前面关于第二优选过程所述的。

[0289] 前述过程示意性地示于图1中。图1示出了来自第一(LMW聚合物)反应器的物流如何在第二(HMW2聚合物)反应器和第三(HMW1聚合物)反应器之间分流。图1还示出了该过程如何有利地使稀释剂和/或共聚单体能够再循环。图1中的虚线说明了从聚乙烯产物分离出

的共聚单体再循环到每个反应器中。图1中的细实线说明了以经过纯化或没有经过纯化的形式再循环稀释剂。如本文中所用的,没有经过纯化的稀释剂是指这样的稀释剂,在该稀释剂中,未除去蜡(可溶于己烷中的PE级分)且未完全除去共聚单体。与此相反地,例如在再循环至第三反应器之前,氢气可任选地被除去且优选被除去。相应地,经过纯化的稀释剂是指基本上不含蜡和共聚单体的稀释剂。

[0290] 在优选过程中,经过纯化的稀释剂占全部再循环稀释剂的30-100%。优选地,向第一(LMW聚合物)反应器供给经过纯化的稀释剂。优选地,向第二(HMW2聚合物)反应器供给没有经过纯化和/或经过纯化的稀释剂。优选地,向第三(HMW1聚合物)反应器供给没有经过纯化和/或经过纯化的稀释剂。另外,优选向反应器系统中加入适量(例如0.1-4体积%)的新鲜的稀释剂,例如用于补充稀释剂损失。

[0291] 在进一步的优选过程中,向第一(LMW聚合物)反应器、第二(HMW2聚合物)反应器和第三(HMW1聚合物)反应器供给新鲜的共聚单体和/或再循环的共聚单体。优选地,不向第一(LMW聚合物)反应器供给共聚单体。向第三(HMW1)反应器的共聚单体总进料的优选超过40重量%、还更优选超过60重量%(例如40-80重量%)与来自第二(HMW2)反应器的聚合物物流和稀释剂一起供给。

[0292] 图1中所示的过程相对于其中顺序制得具有提高的分子量和共聚单体含量的聚合物的常规过程的优点包括:

[0293] • 来自分离的共聚单体的总质量流量降低,因为HMW1聚合物反应器中的共聚单体浓度典型地低于HMW2聚合物反应器中的共聚单体浓度。这使得共聚单体与稀释剂和与聚乙烯蜡的分离更容易,而且,通过较低的体积,使得共聚单体的处理更容易且更便宜。并且,这对于其中一些共聚单体在再循环系统中经历不期望的化学反应的那些情况是有利的。在向需要较少共聚单体的级别的产物转化过程中,用于储存过量的共聚单体的所需体积将较小。

[0294] • HMW2聚合物反应器体积可低得多,这是因为以下两个原因:在那里的催化剂浓度高得多,以及,压力典型地比所述过程中的先前压力高。并且,在HMW2聚合物反应器中,更易于结合典型地相当高的共聚单体含量,因为在HMW2聚合物步骤时催化剂在反应器系统中的停留时间比常规过程中的低,且齐格勒催化剂的结合共聚单体的能力随着停留时间的提高而降低。

[0295] • 高比例的再循环稀释剂可被用作没有经过纯化的稀释剂。

[0296] • 在全部三个反应器中,在相同的总停留时间下,消耗更低的催化剂(参见实施例)。

[0297] • 可将共聚单体与稀释剂的共混物再循环至第二反应器。

[0298] • 当LMW聚合物是共聚物时或者如果LMW聚合物中能够容许较少量的共聚单体的话,可将来自第三反应器的稀释剂在不除去共聚单体的情况下再循环回第一反应器。

[0299] 在此还应注意到,尽管已经相对于三步骤和三反应器程序(顺序,sequence)描述了所述聚合,但是,当然可将所述聚合结合到包含进一步的反应器的更长(例如四个或更多步骤)的程序中。例如,不考虑所用的过程,在第三反应器后可任选地存在反应器。这优选产生共聚物。在该反应器中将产生全部聚合物的1-30重量%、更优选2-20重量%(例如2-9.5重量%)、还更优选3-15重量%,例如4-9.5重量%。类似地,在前面所提及的第一反应器

之前可存在反应器(例如预聚合反应器)。

[0300] 下游加工

[0301] 当从淤浆反应器获得最终的聚乙烯时,从那里移出所述聚合物,并且,优选地,通过闪蒸或过滤,从其中分离出稀释剂。优选地,将主要部分的稀释剂以及未转化的共聚单体再循环回聚合反应器。优选地,然后干燥所述聚合物(例如用于除去来自反应器的气体和液体的残留物)。任选地,所述聚合物经历脱灰分步骤,即,使用醇(任选地混合有烃液体)或者水进行洗涤。优选地,不存在脱灰分步骤。

[0302] 为了能够在聚合过程和聚合过程的下游这两者中毫无困难地处理所述聚乙烯,来自反应器的聚乙烯优选处于自由流动状态、优选具有高堆积密度的相对大颗粒,例如,聚合物粉末的不到20重量%是小于100 $\mu\text{m}$ 尺寸,且松散堆积密度大于300 $\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0303] 优选地,从聚合直至造粒挤出机出口的过程在惰性(例如 $\text{N}_2$ )气氛下实施。

[0304] 优选地,向聚乙烯中加入抗氧化剂(工艺稳定剂和长期抗氧化剂)。作为抗氧化剂,可使用已知用于该目的的所有类型化合物,例如,位阻或半位阻的酚、芳族胺、脂族位阻胺、有机磷酸酯以及含硫化合物(例如硫醚)。可任选地向组合物中加入其它添加剂(抗粘结剂、有色母料、抗静电剂、滑爽剂、填料、UV吸收剂、润滑剂、酸中和剂和含氟弹性体以及其它聚合物加工助剂)。

[0305] 如果将要使用所述聚乙烯来制造管道,则优选在挤出之前加入颜料(例如炭黑)。颜料优选以母料的形式加入。

[0306] 优选将所述聚乙烯挤出并造粒成粒料。优选的粒料具有大于400 $\text{kg}/\text{m}^3$ 的松散堆积密度而且不到10重量%的粒料的尺寸小于2mm。

[0307] 可在所述聚乙烯造粒之后加入进一步的添加剂(例如聚合物加工助剂或抗粘结剂)。在该情况中,添加剂优选在例如模塑成制品之前作为与其混合的母料和粒料使用。

[0308] 聚乙烯组合物

[0309] 本发明的聚乙烯组合物优选具有至少一种下列性质。

[0310] 优选地,所述聚乙烯例如在下面实施例中所限定的条件下具有大于10小时、更优选大于15小时、且还更优选大于20小时的FNCT破坏时间。最大的FNCT破坏时间可为,例如,50小时。

[0311] 优选地,所述聚乙烯例如在下面实施例中所限定的条件下具有大于5 $\text{kJ}/\text{m}^2$ 、更优选大于10 $\text{kJ}/\text{m}^2$ 、且还更优选大于12 $\text{kJ}/\text{m}^2$ 的在+23 $^{\circ}\text{C}$ 下的简支梁冲击。最大的简支梁冲击可为,例如,50 $\text{kJ}/\text{m}^2$ 。

[0312] 优选地,所述聚乙烯例如在下面实施例中所限定的条件下具有至少30、更优选至少40、且还更优选至少50、且更优选至少60的肖氏硬度。最大的肖氏硬度可为90。

[0313] 优选地,所述聚乙烯例如在下面实施例中所限定的条件下具有小于40%、更优选小于30%、且还更优选小于25%的磨损。最小的磨损可为5%。

[0314] 本发明的聚乙烯组合物的优点是可实现的性质的组合。本发明的优选的聚乙烯组合物具有例如如在下面实施例中所限定的条件下所测定的下列性质中的至少两种、更优选至少三种、且还更优选全部四种:

[0315] FNCT破坏时间:>10小时

[0316] 简支梁冲击:>5 $\text{kJ}/\text{m}^2$

[0317] 肖氏硬度:>30

[0318] 磨损:<40%

[0319] 还更优选地,本发明的聚乙烯组合物具有例如如下面实施例中所示的条件下所测定的下列性质中的至少两种、更优选至少三种、且还更优选全部四种:

[0320] FNCT破坏时间:>20小时

[0321] 简支梁冲击:>12kJ/m<sup>2</sup>

[0322] 肖氏硬度:>50

[0323] 磨损:<25%

[0324] 应用

[0325] 本发明的聚乙烯可用于任意模塑应用(例如吹塑)或者用于挤出(例如管道挤出或膜挤出)。然而,优选地,所述聚乙烯用于挤出,尤其是用于管道挤出。

[0326] 本发明的聚乙烯优选用于管道应用。优选地,其例如根据PE80或PE100标准而用于HDPE管道。所述管道可用于例如水和气体分配、下水道、废水、农业应用、浆料、化学品等。

[0327] 现在,将参考以下非限制性实施例和附图描述本发明,其中:

[0328] 图1是本发明优选方法的示意图;

[0329] 图2是示出了FNCT与第二较高分子量乙烯共聚物的分数的图;

[0330] 图3是示出了+23℃的简支梁冲击与第二较高分子量乙烯共聚物的分数的图;

[0331] 图4是示出了-20℃的简支梁冲击与第二较高分子量乙烯共聚物的分数的图;

[0332] 图5是示出了刮擦性与第二较高分子量乙烯共聚物的分数的图;

[0333] 图6是示出了磨损与第二较高分子量乙烯共聚物的分数的图;

[0334] 图7是示出了肖氏硬度与第二较高分子量乙烯共聚物的分数的图。

[0335] 实施例

[0336] 聚合物测定方法

[0337] 除非另有说明,以下参数是对于如以下表格中所示的聚合物样品测量的。

[0338] MFR<sub>2</sub>、MFR<sub>5</sub>和MFR<sub>21</sub>根据ISO 1133分别在2.16、5.0和21.6kg的载荷下测量。所述测量在190℃下完成。

[0339] 由凝胶渗透色谱法(GPC),按照以下方法测量分子量和分子量分布Mn、Mw和MWD:通过基于ISO 16014-4:2003的方法测量重均分子量Mw和分子量分布(MWD=Mw/Mn,其中Mn为数均分子量且Mw为重均分子量)。将装有折光率检测器和联机粘度计的Waters Alliance GPCV2000仪器与1PLgel GUARD+3PLgel MIXED-B以及在140℃下且在1mL/分钟的恒定流速下的作为溶剂的1,2,4-三氯苯(TCB,用250mg/L的2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定化)一起使用。每次分析注入200μL样品溶液。使用普适校准法(根据ISO16014-2:2003)采用1.0kg/mol-12000kg/mol的15个窄分子量分布的聚苯乙烯(PS)标准物校准柱组。这些标准物来自Polymer Labs并具有1.02-1.10的Mw/Mn。Mark Houwink常数用于聚苯乙烯和聚乙烯(对于PS,K:0.19x10<sup>-5</sup>dL/g和a:0.655,而且,对于PE,K:3.9x10<sup>-4</sup>dL/g和a:0.725)。所有样品均通过如下制备:将0.5-3.5mg聚合物溶解在4mL(140℃)经稳定化的TCB(与流动相相同)中,并且,在140℃下保持3小时和在160℃下保持另外1小时,其中,在送样进入GPC仪器之前不定期地进行振荡。

[0340] 根据ISO 11357-1,在Perkin Elmer DSC-7差示扫描量热计上测量熔融温度。从-

10℃到200℃以10℃/分钟取得加热曲线。在200℃下保持10分钟。从200℃到-10℃以10℃/分钟取得冷却曲线。熔融温度是作为第二次加热的吸热峰取得的。通过将所观察到的熔融峰除以完美结晶聚乙烯的熔融热(通常取为290J/g)来计算结晶度。

[0341] 基于用C13-NMR校准的傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量来测定共聚单体含量(重量%)。

[0342] 根据ISO 1183:1987(E),方法D,用异丙醇-水作为梯度液体来测定材料的密度。使样品结晶时的板盘(plaques)的冷却速度为15℃/分钟。调节时间为16小时。

[0343] 根据ISO 6721-10,使用具有平行板几何结构、25mm直径板和1.2mm间隙的Rheometrics RDA II动态流变仪,通过在190℃、在氮气气氛下的频率扫描来测定聚合物的流变性。测量得到储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和复数模量( $G^*$ )以及复数粘度( $\eta^*$ ),全部为频率( $\omega$ )的函数。这些参数如下关联:对于任何频率 $\omega$ :复数模量: $G^*=(G'^2+G''^2)^{1/2}$ 。复数粘度: $\eta^*=G^*/\omega$ 。用于模量的单位为Pa(或kPa)且用于粘度的单位为Pa s和用于频率的单位为(1/s)。 $\eta_{0.05}^*$ 为在0.05s<sup>-1</sup>频率下的复数粘度且 $\eta_{300}^*$ 为在300s<sup>-1</sup>下的复数粘度。根据经验Cox-Merz规则,对于给定的聚合物和温度,由该动态法测得的作为频率的函数的复数粘度与作为稳态流的剪切速率的函数的粘度(例如毛细管粘度)相同。

[0344] 通过以下方程式计算实验室规模聚合试验的活性系数:

[0345] 活性系数(kg/(g,巴,小时))=(聚合物产量(kg))/[(催化剂量(g))·(乙烯分压(巴))·(聚合时间(小时))]

[0346] 多分散指数PI是在RDA频率扫描中的其中 $G'=G''$ 的交叉点,且如下给出:PI=10<sup>5</sup>Pa/G'。

[0347] 特性粘度:根据EN-ISO 1628-3:20,在十氢化萘中,在135℃下测定粘度数值,并由此如所遵循的计算特性粘度。由在每个聚合步骤之后的测量结果,通过Marks-Houwink方程,使用0.0475ml/g的指数前因子和0.725的指数来计算Mv(粘均分子量)。这使得能够通过如下额外的方程式来计算在每个步骤中制得的聚合物的Mv:

$$[0348] \quad M_w = \sum (W_i \cdot M_{w_i})$$

$$[0349] \quad \frac{1}{M_n} = \sum \left( \frac{W_i}{M_{n_i}} \right)$$

$$[0350] \quad M_v = \frac{M_w}{\left( M_w / M_n \right)^{1/2}}$$

[0351] 在本文中,Mw、Mn和Mv分别是重均、数均和粘均分子量,W是聚合物的重量分数且i是聚合物组分,n是在该步骤之后的组分总数。前两个方程式是精确的,第三个方程式是经验的。此外,每种聚合物组分的Mw/Mn取为7。

[0352] 聚合物组合物的测定方法

[0353] 除非另有说明,以下参数是参考ISO 293-186、ISO 1872-2-1197和ISO1873-2-1997针对在Collin 300P压缩模塑机上压缩模塑的4mm板测量的;

[0354] FNCT破坏时间如下测定:根据ISO16770,采用8.5MPa载荷,在80℃温度下,在2重量%的在去离子水中的Arkopal N110中,针对从压缩模塑板磨出的周围缺口深度1.6mm的

10mm经压缩模塑的狗骨状物(dogbone)。

[0355] 根据ISO179-1/1eA,对于经压缩模塑的试样,使用V-缺口样品,在+23℃和-20℃下测定简支梁冲击。

[0356] 肖氏硬度:在Bareiss HHP-2001型数字式肖氏硬度计上,根据任何引发的裂缝测定肖氏D。根据ISO291:1997进行样品调节。

[0357] 根据ISO 4649,B类测试(非旋转样品),以10N的力在23℃下测定耐磨性。

[0358] 刮擦性:在+23℃下,使用具有1mm尖端直径的Erichsen耐刮擦性试验机,以10N法向力刮擦聚合物组合物的压缩模塑板。垂直于刮痕切割所述经刮擦的板,对横截面进行显微照相,并由此,测定刮痕深度。

[0359] 对于无法为其制造管材并测试的小规模实验,通常使用对配混物的FNCT测量结果作为对于SCG的度量并使用对配混物的简支梁冲击作为RCP的度量。类似地,肖氏硬度D度量样品的硬度且肖氏硬度D为能够发生刮擦的可能性的度量。根据ISO 4649的耐磨性度量了在经历使参比配混物在相同的规定试验条件下损失定义的质量的通过研磨板的磨损之后的试验材料的体积损失。除了提供由例如研磨剂浆料沿着聚合物表面的传输导致的磨损的程度的度量(像硬度测试那样)以外,其还提供了能够出现刮痕的可能性的度量。

[0360] 实验

[0361] 实施例1-4

[0362] 使用以Ti作为过渡金属的常规齐格勒-纳塔催化剂。所述催化剂描述于US4792588中。钛含量为3.4重量%。

[0363] 在装有搅拌器和温度控制系统的8升烧瓶中实施聚合。所述催化剂作为泥浆加入。TEA(三乙基铝)用作活化剂。对于所有运行使用相同的共聚单体进料系统。所述程序包括如下步骤:

[0364] 较低分子量乙烯聚合物的聚合:

[0365] 将反应器用氮气吹扫并加热至110℃。然后,在20℃下装入氢气,得到3.05巴的压力。然后,向所述反应器中加入3000ml液态己烷并开始搅拌:300rpm。所述反应器的温度为70℃。然后,使助催化剂和TEA以泥浆状态预先接触5分钟并装入800ml己烷。然后,供给乙烯,得到12.3巴的总压力。然后,经由质量流量计,连续供给乙烯。当制得足够量的粉末时,停止聚合并蒸出己烷。

[0366] 第一较高分子量乙烯聚合物的聚合:

[0367] 在20℃下装入氢气至0.16巴。然后,以300rpm开始搅拌。然后,将所述反应器加热至大于70℃。当温度达到72℃时,加入35ml的1-丁烯,并且供给乙烯,得到5.7巴表压的总压力。然后,连续供给乙烯和1-丁烯。当制得足够量的粉末时,停止聚合并蒸出己烷。

[0368] 第二较高分子量乙烯聚合物的聚合:

[0369] 将所述反应器加热至大于70℃,装入3000ml己烷,并且以300rpm开始搅拌。当温度达到72℃时,供给乙烯和180ml的1-丁烯,得到5.3巴的总压力。然后,连续供给乙烯和1-丁烯。当制得足够量的粉末时,停止聚合并蒸出己烷。

[0370] 在实施例1、3和4中,以(i)较低分子量的乙烯聚合物、(ii)第一较高分子量的乙烯聚合物(HMW1)和(iii)第二较高分子量的乙烯聚合物(HMW2)的次序实施聚合。因此,当聚合HMW1时,存在LMW聚合物,而且,当聚合HMW2时,存在LMW和HMW1聚合物这两者。在实施例2中,

以(i)较低分子量的乙烯聚合物、(ii)第二较高分子量的乙烯聚合物(HMW2)和(iii)第一较高分子量的乙烯聚合物(HMW1)的次序实施聚合。因此,当聚合HMW2时,存在LMW聚合物,而且,当聚合HMW1时,存在LMW和HMW2聚合物这两者。

[0371] 此外,实施了四个对比聚合。以与前面相同的方式实施第一对比聚合(C1),除了在第二较高分子量乙烯聚合物的聚合时不加入1-丁烯以外。以与前面相同的方式实施对比聚合(C2和C4),除了在第一较高分子量乙烯的聚合之后停止聚合以外。使用更大量(10重量%)的第二较高分子量(HMW2)聚合物进行对比聚合(C3)。

[0372] 所述聚合程序和聚合结果的进一步细节在表1A中给出且所得聚乙烯聚合物的细节总结于下表1B中,其中,RI是指在第一反应器中的聚合以及第一反应器的产物,RII是指在第二反应器中的聚合以及第一和第二反应器的合计产物,而且,RIII是指在第三反应器中的聚合以及第一、第二和第三反应器的合计产物(其为最终聚乙烯产物)。

[0373]

| 表 1A                                          |         | 实施例<br>1-RI | 实施例<br>1-RII | 实施例<br>1-RIII | 实施例<br>2-RI | 实施例<br>2-RII | 实施例<br>2-RIII | 实施例<br>3-RI | 实施例<br>3-RII | 实施例<br>3-RIII | 实施例<br>4-RI | 实施例<br>4-RII | 实施例<br>4-RIII |
|-----------------------------------------------|---------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|
| 催化剂量                                          | g       | 0.156       | 0.152        | 0.149         | 0.13        | 0.124        | 0.121         | 0.172       | 0.155        | 0.154         | 0.14        | 0.14         | 0.14          |
| Al/Ti                                         | mol/mol | 20          | 20           | 20            | 20          | 20           | 20            | 20          | 20           | 20            |             | 20           | 20            |
| TEA 量(1mol/升溶液)                               | ml      | 2.21        | 2.16         | 2.12          | 5           | 5            | 5             | 5           | 5            | 5             | 5           | 5            | 5             |
| 聚合类型                                          |         | 均聚          | 共聚           | 共聚            | 均聚          | 共聚           | 共聚            | 均聚          | 共聚           | 共聚            | 均聚          | 共聚           | 共聚            |
| 温度                                            | ℃       | 72          | 72           | 72            | 82          | 72           | 72            | 82          | 72           | 72            | 82          | 72           | 72            |
| 总压力                                           | 巴表压     | 12.30       | 5.70         | 5.30          | 12.3        | 5.4          | 5.5           | 12.3        | 5.6          | 5.2           | 12          | 5.5          | 5.5           |
| 稀释剂类型                                         |         | 己烷          | 己烷           | 己烷            | 己烷          | 己烷           | 己烷            | 己烷          | 己烷           | 己烷            | 己烷          | 己烷           | 己烷            |
| 稀释剂的分压                                        | 巴       | 2.5         | 2.5          | 2.5           | 2.5         | 2.5          | 2.5           | 2.5         | 2.5          | 2.5           | 2.5         | 2.5          | 2.5           |
| 稀释剂的量                                         | ml      | 3800        | 3800         | 3800          | 3800        | 3800         | 3800          | 3800        | 3800         | 3800          | 3800        | 3800         | 3800          |
| 搅拌速度                                          | rpm     | 270         | 270          | 270           | 270         | 270          | 270           | 270         | 270          | 270           | 270         | 270          | 270           |
| 乙烯的分压                                         | 巴       | 3           | 3            | 3             | 3           | 3            | 3             | 3           | 3            | 3             | 3           | 3            | 3             |
| 在开始时, 在 20℃下向空的反<br>应器中装料后的 H <sub>2</sub> 分压 | 巴       | 3.05        | 0.12         | 0.00          | 3.06        | 0            | 0.09          | 3.06        | 0.1          | 0             | 3.06        | 0.1          | 0             |
| 共聚单体类型                                        |         | -           | 1-丁烯         | 1-丁烯          | -           | 1-丁烯         | 1-丁烯          | -           | 1-丁烯         | 1-丁烯          | -           | 1-丁烯         | 1-丁烯          |
| 共聚单体投料量(在开始时)                                 | ml      | 0           | 20           | 180           | 0           | 130          | 15            | 0           | 10           | 140           | 0           | 10           | 140           |
| 共聚单体总量                                        | ml      | 0           | 58           | 240           | 0           | 160          | 38            | 0           | 38           | 170           | 0           | 38           | 170           |
| 在稀释剂中的共聚单体                                    | 重量%     | 0           | 0.48         | 4.28          | 0           | 3.45         | 0.63          | 0           | 0.57         | 3.69          | 0           | 0.57         | 3.69          |

[0374]

|                        |                 |     |     |       |     |     |       |      |      |       |      |      |       |
|------------------------|-----------------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| 聚合时间                   | 分钟              | 90  | 69  | 9     | 90  | 8   | 57    | 90   | 62   | 14    | 90   | 62   | 14    |
| 产量                     | g               | 885 | 790 | 90    | 760 | 75  | 690   | 1120 | 830  | 145   | 1120 | 950  | 50    |
| 活性                     | kg PE/g 催化剂, 小时 | 3.8 | 4.5 | 4.0   | 3.9 | 4.5 | 6     | 4.3  | 5.2  | 4     | 5.3  | 6.6  | 1.5   |
| 活性(相对于 Ti)             | kg PE/g Ti, 小时  | 111 | 133 | 118   | 115 | 133 | 177   | 128  | 152  | 119   | 157  | 193  | 45    |
| 所有阶段的有效平均活性#           | kg PE/g Ti, 小时  |     |     | 120.4 |     |     | 138.7 |      |      | 136.2 |      |      | 161.0 |
| 所有步骤的有效平均活性/步骤 RI 的活性α |                 |     |     | 1.08  |     |     | 1.21  |      |      | 1.06  |      |      | 1.03  |
| 生产率                    | kg PE/g 催化剂     | 5.7 | 5.2 | 0.6   | 5.8 | 0.6 | 5.7   | 6.5  | 5.4  | 0.9   | 8    | 6.8  | 0.4   |
| 生产率(相对于 Ti)            | kg PE/g Ti      | 167 | 153 | 18    | 172 | 18  | 168   | 192  | 157  | 28    | 235  | 200  | 11    |
| 步骤中制得的聚合物组分            | 重量%             | 50  | 45  | 5     | 50  | 5   | 45    | 50   | 42.5 | 7.5   | 50   | 47.5 | 2.5   |
| 浆料浓度(最终)               | g 粉末/升己烷        | 233 | 208 | 24    | 200 | 20  | 182   | 295  | 218  | 38    | 295  | 250  | 13    |

#所有阶段的有效平均活性是各步骤的催化剂活性以各步骤中的时间进行加权的平均值

α由于所有的 RI 聚合步骤均是名义上在相同条件下运行的，因此，该比率给出了在针对由于在催化剂量、催化剂毒物、助催化剂品质/量等方面的任何误差所导致的任何催化活性偏差进行归一化后的有效平均催化剂活性。

[0375]

| 表 1A(续)                                   |         | C1-RI | C1-RII | C1-RIII | C2-RI | C2-RII | C3-RI | C3-RII | C3-RIII | C4-RI | C4-RII |
|-------------------------------------------|---------|-------|--------|---------|-------|--------|-------|--------|---------|-------|--------|
| 催化剂量                                      | g       | 0.156 | 0.152  | 0.149   | 0.144 | 0.140  | 0.152 | 0.145  | 0.142   | 0.14  | 0.13   |
| Al/Ti                                     | mol/mol | 20    | 20     | 20      | 20    | 20     | 20    | 20     | 20      | 20    | 20     |
| TEA 量(1mol/升溶液)                           | ml      | 2.21  | 2.16   | 2.12    | 2.04  | 1.99   | 5     | 5      | 5       | 5     | 5      |
| 聚合类型                                      |         | 均聚    | 共聚     | 均聚      | 均聚    | 共聚     | 共聚    | 共聚     | 共聚      | 均聚    | 共聚     |
| 温度                                        | ℃       | 72    | 72     | 72      | 82    | 72     | 82    | 72     | 72      | 82    | 72     |
| 总压力                                       | 巴表压     | 12.30 | 5.70   | 5.30    | 12.30 | 5.70   | 12.3  | 5.6    | 5.2     | 12.1  | 5.5    |
| 稀释剂类型                                     |         | 己烷    | 己烷     | 己烷      | 己烷    | 己烷     | 己烷    | 己烷     | 己烷      | 己烷    | 己烷     |
| 稀释剂的分压                                    | 巴       | 2.5   | 2.5    | 2.5     | 2.8   | 2.5    | 2.5   | 2.5    | 2.5     | 2.8   | 2.5    |
| 稀释剂的量                                     | ml      | 3800  | 3800   | 3800    | 3800  | 3800   | 3800  | 3800   | 3800    | 3800  | 3800   |
| 搅拌速度                                      | rpm     | 270   | 270    | 270     | 270   | 270    | 270   | 270    | 270     | 270   | 270    |
| 乙烯的分压                                     | 巴       | 3     | 3      | 3       | 3     | 3      | 3     | 3      | 3       | 3     | 3      |
| 在开始时, 在 20℃下向空的反应器中装料后的 H <sub>2</sub> 分压 | 巴       | 3.05  | 0.16   | 0.00    | 3.15  | 0.13   | 3.06  | 0.1    | 0       | 3.05  | 0.07   |
| 共聚单体类型                                    |         | -     | 1-丁烯   | -       | -     | 1-丁烯   | 1-丁烯  | 1-丁烯   | 1-丁烯    | -     | 1-丁烯   |
| 共聚单体总剂量(在开始时)                             | ml      | 0     | 35     | 0       | 0     | 35     | 0     | 10     | 140     | 0     | 35     |
| 共聚单体总量                                    | ml      | 0     | 102    | 0       | 0     | 106    | 0     | 38     | 170     | 0     | 106    |
| 在稀释剂中的共聚单体                                | 重量%     | 0     | 0.83   | 0       | 0     | 0.84   | 0     | 0.57   | 3.69    | 0     | 1.68   |
| 聚合时间                                      | 分钟      | 90    | 69     | 9       | 90    | 73     | 90    | 62     | 14      | 90    | 73     |
| 产量                                        | g       | 885   | 790    | 90      | 935   | 895    | 960   | 730    | 180     | 750   | 1080   |

[0376]

|                                    |                 |     |     |       |     |       |     |     |       |     |       |
|------------------------------------|-----------------|-----|-----|-------|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-------|
| 活性                                 | kg PE/g 催化剂, 小时 | 3.8 | 4.5 | 4.0   | 4.3 | 5.3   | 4.2 | 4.9 | 5.4   | 3.7 | 6.6   |
| 活性(相对于 Ti)                         | kg PE/g Ti, 小时  | 111 | 133 | 118   | 127 | 155   | 124 | 143 | 160   | 108 | 195   |
| 所有阶段的有效平均活性#                       | kg PE/g Ti, 小时  |     |     | 120.4 |     | 139.5 |     |     | 134.1 |     | 147.0 |
| 所有步骤的有效平均活性/步骤 RI 的活性 <sup>α</sup> |                 |     |     | 1.08  |     | 1.10  |     |     | 1.08  |     | 0.94  |
| 生产率                                | kg PE/g 催化剂     | 5.7 | 5.2 | 0.6   | 6.5 | 6.4   | 6.3 | 5   | 1.3   | 5.5 | 8.1   |
| 生产率(相对于 Ti)                        | kg PE/g Ti      | 167 | 153 | 18    | 191 | 188   | 186 | 148 | 37    | 162 | 237   |
| 步骤中制得的聚合物组分                        | 重量%             | 50  | 45  | 5     | 50  | 50    | 50  | 40  | 10    | 40  | 60    |
| 浆料浓度(最终)                           | g 粉末/升己烷        | 233 | 208 | 24    | 246 | 236   | 253 | 192 | 47    | 197 | 284   |

#所有阶段的有效平均活性是各步骤的催化剂活性以各步骤中的时间进行加权的平均值。

<sup>α</sup>由于所有的 RI 聚合步骤均是名义上在相同条件下运行的，因此，该比率给出了在针对由于在催化剂量、催化剂毒物、助催化剂品质/量等方面的任何误差所导致的任何催化活性偏差进行归一化后的有效平均催化剂活性。

[0377]

| 表 1B                    |                    | 实施例<br>1-RI | 实施例<br>1-RII | 实施例<br>1-RIII | 实施例<br>2-RI | 实施例<br>2-RII | 实施例<br>2-RIII | 实施例<br>3-RI | 实施例<br>3-RII | 实施例<br>3-RIII | 实施例<br>4-RI | 实施例<br>4-RII | 实施例<br>4-RIII |
|-------------------------|--------------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|---------------|
| 聚合物分析                   |                    |             |              |               |             |              |               |             |              |               |             |              |               |
| MFR2                    | g/10 分<br>钟        | 101         |              |               |             |              |               |             |              |               |             |              |               |
| 密度                      | kg/dm <sup>3</sup> |             |              | 948           | 970.7       | 962.8        | 948.3         | 969         | 952.9        | 949.9         |             |              | 948.5         |
| MFR5                    | g/10 分<br>钟        |             | 0.87         | 0.48          |             |              | 0.46          |             |              | 0.48          |             |              | 0.41          |
| $\eta^*_{0.05}$ (流变性)   | Pa.s               |             |              | 96.179        |             |              |               |             |              |               |             |              |               |
| $\eta^*_{300}$ (流变性)    | Pa.s               |             |              | 817           |             |              |               |             |              |               |             |              |               |
| PI                      |                    |             |              | 5.2           |             |              |               |             |              |               |             |              |               |
| 步骤中的特性粘度                | ml/g               |             |              |               |             |              |               | 75          | 799          | 1082          |             |              |               |
| 步骤中的粘均 MW(Mv)           | kg/mol             |             |              |               |             |              |               | 25.8        | 673.7        | 1024.0        |             |              |               |
| 步骤中制得的聚合物的<br>MFR21(估算) | g/10 分<br>钟        |             | 0.83         | 0.03          |             |              |               |             |              |               |             |              |               |

[0378]

| 表 1B (续)             |                    | C1-RI | C1-RII | C1-RIII | C2-RI | C2-RII  | C3-RI | C3-RII | C3-RIII | C4-RI | C4-RII |
|----------------------|--------------------|-------|--------|---------|-------|---------|-------|--------|---------|-------|--------|
| 聚合物分析                |                    |       |        |         |       |         |       |        |         |       |        |
| MFR2                 | g/10 分钟            | 102   |        |         | 108   |         |       |        |         |       |        |
| 密度                   | kg/dm <sup>3</sup> |       |        | 948     |       | 948     | 969.4 | 953.8  | 948.7   |       | 943    |
| MFR5                 | g/10 分钟            |       | 1.36   | 0.49    |       | 0.47    |       |        | 0.45    |       | 0.34   |
| $\eta^*_{100}$ (流变性) |                    |       |        | 126.253 |       | 119.792 |       |        |         |       |        |
| $\eta^*_{300}$ (流变性) |                    |       |        | 761     |       | 888     | 77    | 660    | 676     |       |        |
| PI                   |                    |       |        | 无交叉     |       | 4.9     | 26.8  | 517.9  | 534.8   |       |        |
| 步骤中制得的聚合物的 MFR21(估算) | g/10 分钟            |       | 1.4    | 0.01    |       | 0.50    |       |        |         |       |        |

[0379] 所述聚合的活性结果是令人惊讶的,这是因为,在第二步骤中使用HMW2的三步运行的所有步骤有效平均活性与步骤RI的活性之比是比其它的三步和两步聚合高超过10%。

该比率是在生产设备中以给定的生产速度使用给定的催化剂在给定的总停留时间下的催化剂消耗的倒数的相关度量。这意味着,在连续的商业性生产中,预计在第二聚合步骤中且不在第三聚合步骤中产生HMW2聚合物显著降低催化剂的消耗。类似地,预计在第二聚合步骤中且不在第三聚合步骤中产生HMW2聚合物显著地给出与以仅两个步骤产生聚合物相比低的催化剂消耗。在商业性生产中,催化剂消耗的成本是相当大的生产成本,因此,该降低代表相当大的节约,从而提高利润。而且,与以仅两个步骤产生聚合物相比,在第三反应器中产生HMW2聚合物是相当有利的。

[0380] 在L/D=25的Prism 16挤出机上,使所述聚合物与1550ppm的Irganox B215(抗氧化剂)配混。所述挤出机如下运行:以1kg/h的出料速度,500rpm,无真空,和使用氮气冲洗。所述挤出机的温度分布是180-200x4-180(模头)。然后,按照ISO 293-1986、1872-2和1873-2,将所得粒料压制成4mm板。然后,由这些板制造合适的试样。

[0381] 结果示于下表2中。

[0382]

表 2

| 聚乙烯                |         | 实施例 1             | 实施例 2             | 实施例 3             | 实施例 4             | C1                | C2               | C3                       | C4               |
|--------------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| 通过聚合阶段(以如所示的次序)制备  |         | RI<br>RII<br>RIII | RI<br>RIII<br>RII | RI<br>RII<br>RIII | RI<br>RII<br>RIII | RI<br>RII<br>RIII | RI<br>RII<br>RII | RI<br>RII<br>RII<br>RIII | RI<br>RII<br>RII |
| 分流: RI/RII/RIII    | 重量%     | 50/45/5           | 50/5/45           | 50/42.5/7.5       | 50/47.5/2.5       | 50/45/5           | 50/50            | 50/40/10                 | 40/60            |
| 在 RIII 中的共聚单体/(C4) |         | 是                 | 是                 | 是                 | 是                 | 否                 | -                | 是                        | 是                |
| MFR5               | g/10 分钟 | 0.48              | 0.46              | 0.48              | 0.41              | 0.49              | 0.47             | 0.45                     | 0.34             |
| 密度                 | kg/m3   | 948               | 948.3             | 949.9             | 948.5             | 948               | 948              | 948.7                    | 943              |
| FNCT 破坏时间*         | 小时      | 31[11]            | 30[2]             | 26[4]             | 45[3]             | 13[7]             | 15[3]            | 23[4]                    | -                |
| 23℃的筒支梁冲击          | kJ/m2   | 19[0.5]           | 19.6              | 16.7[0.4]         | 29[0.5]           | 18[0.3]           | 19[0.4]          | 15.2[0.3]                | 22.9[0.4]        |
| 肖氏硬度               | -       | 67[0.3]           | 68.6[0.3]         | 68.5[0.7]         | 69.5[0.7]         | 67[0.5]           | 68[0.4]          |                          |                  |
| 磨损(ISO 4649)       | %       | 16.6              |                   |                   |                   | 19.4              | 18.7             | 19.4                     |                  |
| 刮擦性                | μm      |                   | 12                | 13                | 10                |                   |                  | 13                       |                  |
| -20℃的筒支梁冲击         | kJ/m2   |                   |                   | 15                | 20                |                   |                  | 13                       |                  |

\*所有样品显示出在 FNCT 方面的脆性破坏

[0383] 实施例1-4和C1-C4的最终聚合物具有非常相近或相同的密度值以及非常相近的MFR<sub>5</sub>值,这意味着它们的刚度也非常近似,类似的还有它们的实际挤出加工性。结果,它们

能够相当具有可比性。

[0384] 惊人地,本发明的聚乙烯组合物具有远高于所有对比聚合物组合物的FNCT结果。令人惊讶地,与具有较高含量的第二较高分子量乙烯共聚物的聚乙烯组合物相比,包含较低含量的相同乙烯共聚物的本发明聚乙烯组合物的FNCT更高。这也示于图2中。

[0385] 甚至更令人惊讶地,表示耐RCP性的简支梁冲击没有降低,如所述的,当对聚合物进行提高FNCT的改变时,通常发生该降低。这示于图3和4中。对于包含较低含量的第二较高分子量乙烯共聚物的聚乙烯组合物而言,与对于较高含量的相同共聚物相比,室温简支梁冲击(图3)以及低温简支梁冲击(图4)这两者均更好。

[0386] 此外,发现:对于包含较低含量的第二较高分子量乙烯共聚物的聚乙烯组合物而言,与对于较高含量的相同共聚物相比,刮擦性更好(数值更低)。这示于图5中。而且,发现:对于包含较低含量的第二较高分子量乙烯共聚物的聚乙烯组合物而言,与对于较高含量的相同共聚物相比,耐磨性更好(数值更低)。这示于图6中。甚至肖氏硬度得以保持,尽管第三组分/级分由于其高的共聚单体含量而为相对软的组分这一事实。这示于图7中。

[0387] 使人印象深刻的是,能够通过结合这样少量的第二较高分子量共聚物来获得在机械性质(特别是SCG和RCP)方面的这样的显著改善。甚至更合乎期望地,结果(肖氏硬度、耐刮擦性和耐磨性)显示,本发明聚乙烯对于在第一场所中(in the first place)通过在地中管材的处理而变得被刮擦、凹口化或缺口化更具有耐受性,这意味着能够蔓延成裂缝的缺陷的数目和尺寸也减小。对于管道特别是高压管道的制造来说,该性能组合是高度合乎期望的。

[0388] 据猜测,具有相对高的分子量和相对高的共聚单体含量的第三聚合物提高了所述聚乙烯组合物中的缚结链(tie-chain)和缠结的水平。该缚结链和缠结的增高的水平将消耗与所引发的裂缝中的应力场有关的能量并降低裂缝蔓延的可能性。此外,本发明聚合物还便于制备。相对少量的第二高分子量共聚物可在相对小的反应器中以短的停留时间制得,或者,在其中采用非常保守的反应器条件的中等尺寸反应器中制得。

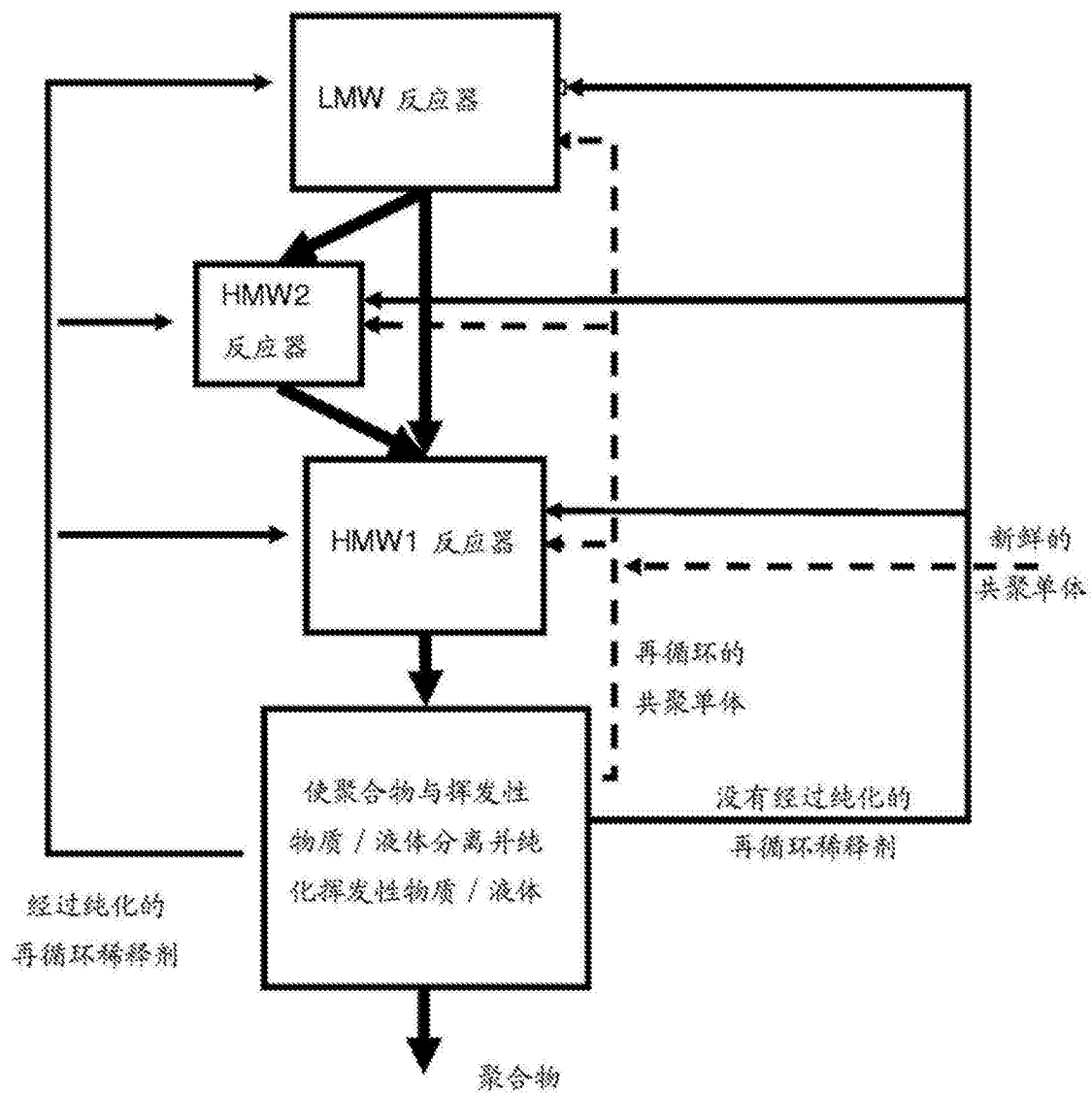


图1

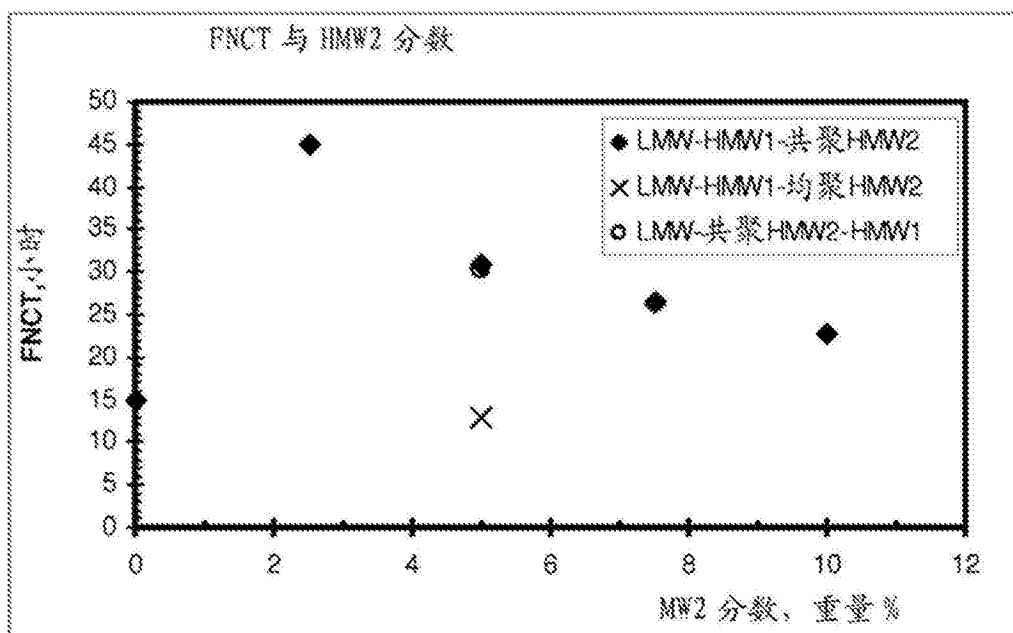


图2

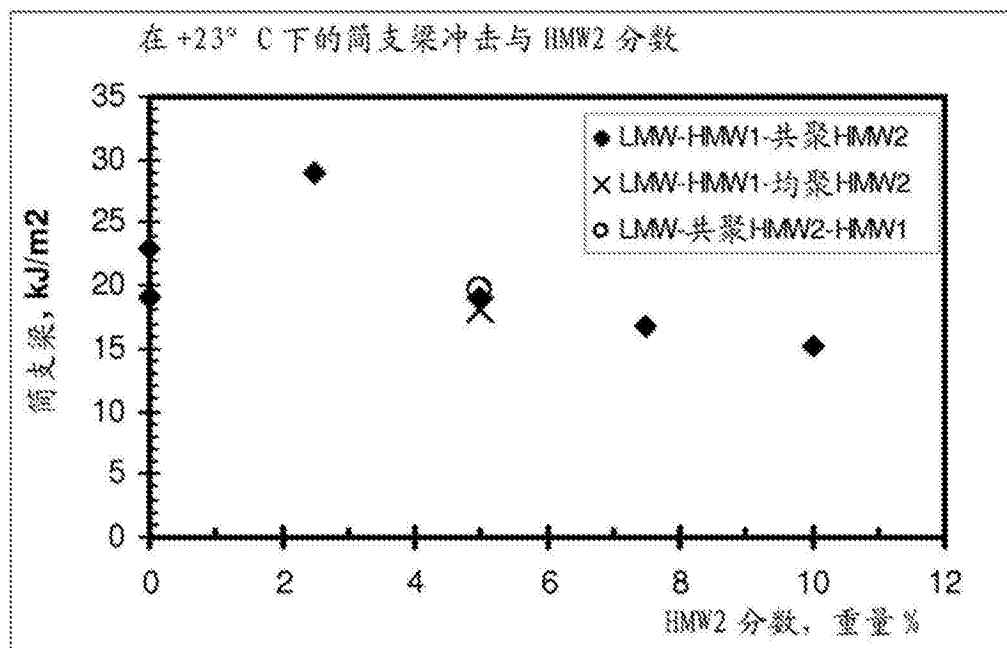


图3

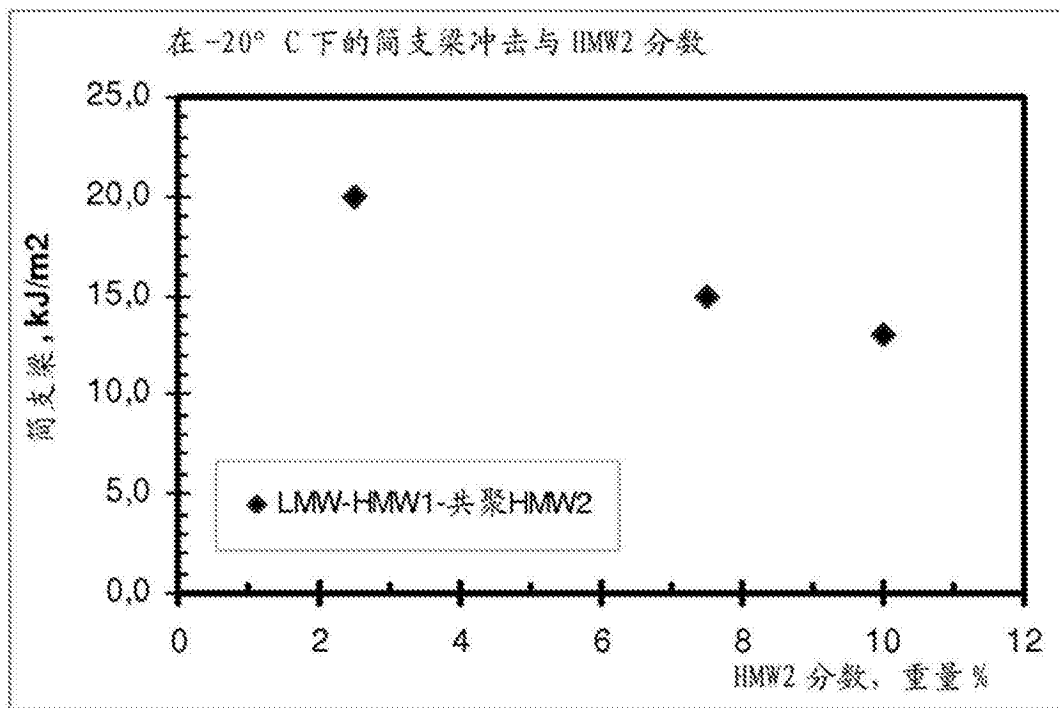


图4

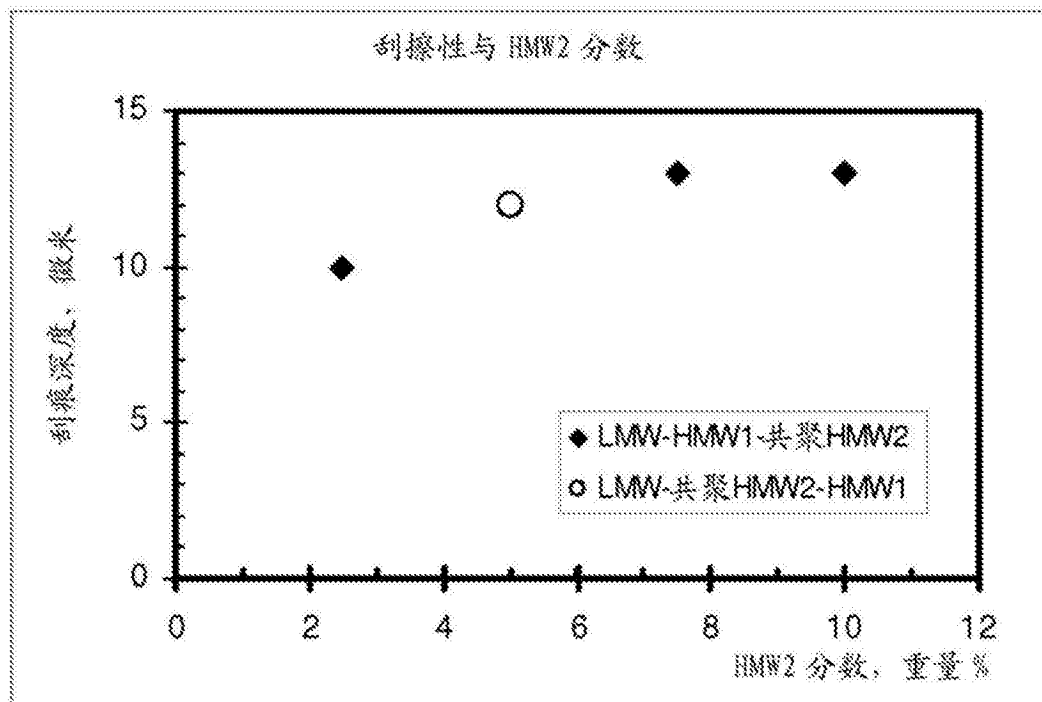


图5

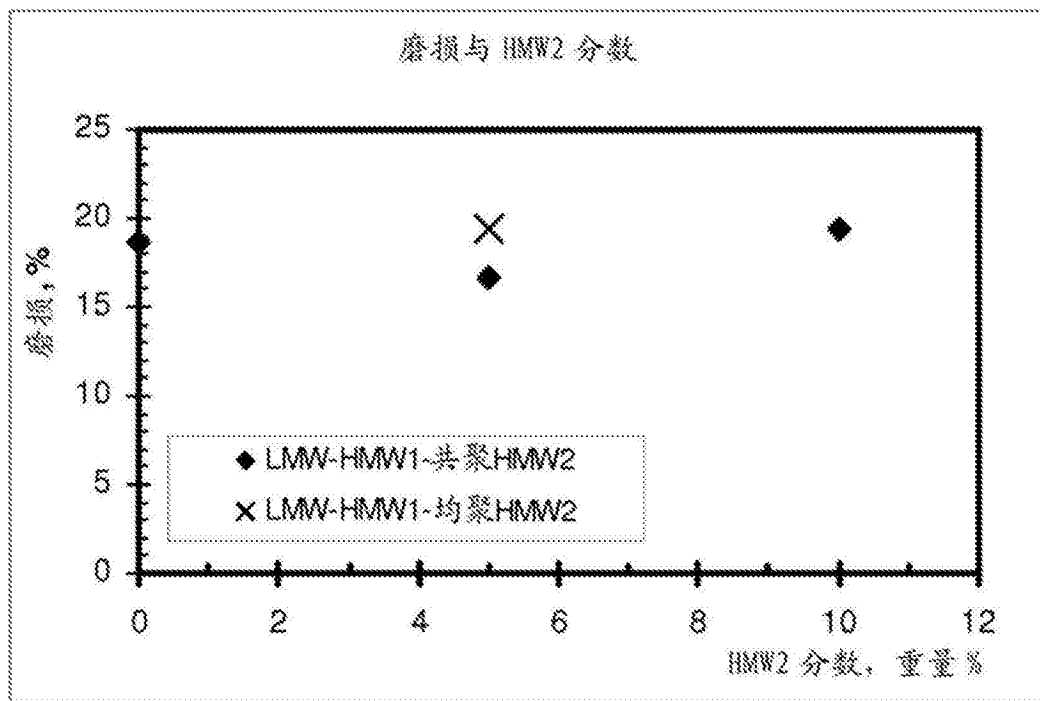


图6

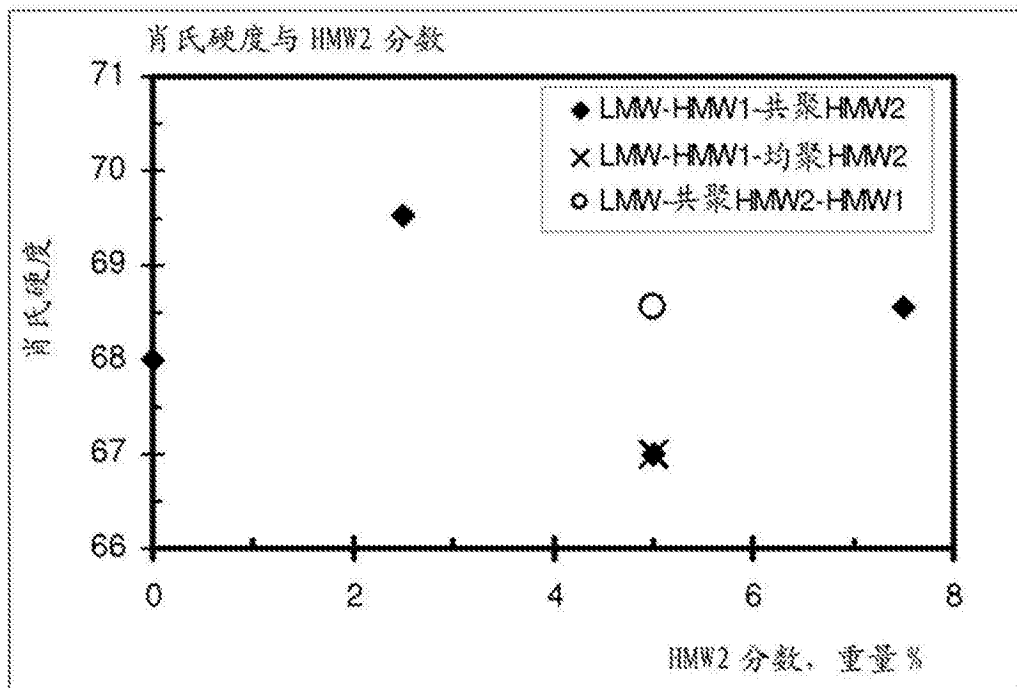


图7