



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102066476 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 18

(21) 申请号 200980120637. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 07. 07

C08L 23/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 10/00 (2006. 01)

61/135, 036 2008. 07. 16 US

F16L 9/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/049753 2009. 07. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02010/008964 EN 2010. 01. 21

(71) 申请人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 刘汉台 C·R·缪尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

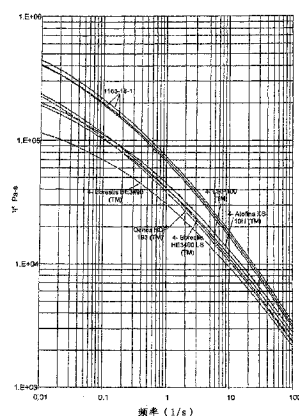
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

(54) 发明名称

聚乙烯组合物

(57) 摘要

提供各种组合物,包括但不限于密度为 0. 940g/cc 或更大的双峰聚乙烯组合物,所述组合物包含高分子量聚乙烯组分和低分子量聚乙烯组分,其中:组合物作为 PE 100 材料是合格的,使得当根据 ISO 9080 :2003(E),内部管路阻力曲线外推至 50 或 100 年时,根据 ISO 1167,由所述组合物形成的经受内部管路阻力的管具有 10MPa 或更大的外推应力;并且其中熔体强度大于 18cN。



1. 密度为 0.940g/cc 或更大的双峰聚乙烯组合物,所述组合物包含高分子量聚乙烯组分和低分子量聚乙烯组分,其中:

所述组合物作为 PE 100 材料是合格的,使得当根据 ISO 9080 :2003 (E),内部管路阻力曲线外推至 50 或 100 年时,根据 ISO 1167,由所述组合物形成的经受内部管路阻力的管具有 10MPa 或更大的外推应力;和

所述组合物的熔体强度为 18cN 或更大。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组分在单一反应器中形成。

3. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述熔体强度为大于 20cN。

4. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述熔体强度为大于 22cN。

5. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中在 0.01s⁻¹ 的复数粘度为大于 3.5*10⁵Pa-s。

6. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中在 0.1s⁻¹ 的复数粘度为大于 1.5*10⁵Pa-s。

7. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其具有的总 PDI 为 15-40。

8. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高分子量组分以 45-60 重量%的量存在。

9. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述低分子量聚乙烯组分的平均分子量 (Mw) 为 5,000-35,000。

10. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高分子量聚乙烯组分的平均分子量 (Mw) 为 400,000-700,000。

11. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高分子量组分重均分子量对低分子量组分重均分子量的比率 (MwHMW : MwLMW) 为 15-40 : 1。

12. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其具有的 FI (I2I) 为 4-10g/10min。

13. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高分子量聚乙烯组分的密度为 0.945 或更小。

14. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述低分子量聚乙烯组分的密度为 0.940 或更大。

15. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高分子量聚乙烯组分包括含有为丁烯、己烯、辛烯或其混合物的共聚单体的聚乙烯,其中所述共聚单体以基于所述聚乙烯的 1.0 重量%的量存在。

16. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述低分子量聚乙烯组分包括含有为丁烯、己烯、辛烯或其混合物的共聚单体的聚乙烯,其中所述共聚单体以基于所述聚乙烯的 3.0 重量%的量存在。

17. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中当根据 ISO 9080 :2003 (E) 外推至 50 或 100 年时,所述外推应力为 10.5MPa 或更大。

18. 根据前述权利要求中任一项或权利要求 20-25 中任一项的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组分在气相聚合中形成。

19. 根据权利要求 1-17 或 20-25 中任一项的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组

分在淤浆相聚合中形成。

20. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述组合物由在包含基于金属茂的催化剂的双峰催化剂体系存在下进行聚合而制备。

21. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二苄基·双(2-三甲基苯基氨基)乙基)胺合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

22. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二苄基·双(2-(五甲基苯基氨基)乙基)胺合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

23. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二氯·(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

24. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二氯·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆或二甲基·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

25. 根据前述权利要求中任一项的组合物,其中所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二苄基·双(2-五甲基苯基氨基)乙基)合锆或二甲基·双(2-五甲基苯基氨基)乙基)合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

聚乙烯组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 7 月 16 日递交的序列号 61/135,036 的优先权,其公开内容全部引入供参考。

技术领域

[0003] 本发明的实施方案通常涉及包含聚乙烯的组合物,特别是双峰 (bimodal) 聚乙烯组合物。

背景技术

[0004] 正在进行的研究涉及制备聚烯烃管组合物,特别是高密度聚乙烯管组合物。目标为经济和有效地制备树脂,同时提供具有所需性能平衡的管。

[0005] 美国专利号 7,037,977、6,090,893 和 7,193,017, 和美国专利申请公开号 US 2007/027611、US 2004/0157988 和 US 2005/0234197 涉及聚乙烯管树脂。需要显示所需性能平衡的高强度聚乙烯组合物,在一类实施方案中包括更高熔体强度。

发明内容

[0006] 发明概述

[0007] 根据本发明的一个方面,提供密度为 0.940g/cc 或更大的高密度双峰聚乙烯组合物,所述组合物包含高分子量聚乙烯组分和低分子量聚乙烯组分,其中:所述组合物作为 PE 100 材料是合格的,使得当根据 ISO 9080:2003(E),内部管路阻力曲线 (internal pipe resistance curve) 外推至 50 或 100 年时,根据 ISO 1167,由所述组合物形成的经受内部管路阻力 (internal pipe resistance) 的管具有 10MPa 或更大的外推应力;并且所述组合物的熔体强度为大于 18cN。

[0008] 在一个实施方案中,所述高和低分子量聚乙烯组分在单一反应器中形成。

[0009] 在一个实施方案中,所述熔体强度为大于 20cN。在另一个实施方案中,所述熔体强度为大于 22cN。

[0010] 在一个实施方案中,在 0.01s^{-1} 的复数粘度为大于 $3.5 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。在另一个实施方案中,在 0.1s^{-1} 的复数粘度为大于 $1.5 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0011] 在一个实施方案中,总 PDI 为 15-40。

[0012] 在一个实施方案中,所述高分子量组分以基于所述组合物总重量的 45-60 重量% 的量存在。

[0013] 在一个实施方案中,所述低分子量聚乙烯组分的平均分子量 (M_w) 为 5,000-35,000。

[0014] 在一个实施方案中,所述高分子量聚乙烯组分的平均分子量 (M_w) 为 400,000-700,000。

[0015] 在一个实施方案中,所述高分子量组分重均分子量对所述低分子量组分重均

分子量的比率 ($M_wHWM : M_wLMW$) 为 15-40 : 1。

[0016] 在一个实施方案中,所述组合物的 FI (I_{21}) 为 4-10g/10min。

[0017] 在一个实施方案中,所述高分子量聚乙烯组分的密度为 0.945 或更小。

[0018] 在一个实施方案中,所述低分子量聚乙烯组分的密度为 0.940 或更大。

[0019] 在一个实施方案中,所述高分子量聚乙烯组分包括含有为丁烯、己烯、辛烯或其混合物的共聚单体的聚乙烯,其中所述共聚单体以基于所述聚乙烯的大于 1.0 重量%的量存在。

[0020] 在一个实施方案中,所述低分子量聚乙烯组分包括含有为丁烯、己烯、辛烯或其混合物的共聚单体的聚乙烯,其中所述共聚单体以基于所述聚乙烯的小于 3.0 重量%的量存在。

[0021] 在一个实施方案中,当根据 ISO 9080 :2003 (E) 外推至 50 或 100 年时,所述外推应力为 10.5MPa 或更大。

[0022] 在一个实施方案中,其中通过气相聚合形成所述高和低分子量聚乙烯组分。

[0023] 在一个实施方案中,通过淤浆相聚合形成所述高和低分子量聚乙烯组分。

[0024] 在一个实施方案中,所述组合物由在包含基于金属茂的催化剂的双峰催化剂体系存在下进行聚合而制备。

[0025] 在一个实施方案中,所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二苄基·双(2-三甲苯基氨基(amido))乙基)胺合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

[0026] 在一个实施方案中,所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二苄基·双(2-(五甲基苯基氨基)乙基)胺合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

[0027] 在一个实施方案中,所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二氯·(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

[0028] 在一个实施方案中,所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二氯·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆或二甲基·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

[0029] 在一个实施方案中,所述高和低分子量聚乙烯组分由在包含二苄基·双(2-五甲基苯基氨基)乙基)胺合锆或二甲基·双(2-五甲基苯基氨基)乙基)胺合锆的双峰催化剂体系存在下进行聚合形成。

[0030] 以上公开的任何催化剂可结合形成以下更详细讨论的双峰或多峰催化剂体系。

[0031] 附图简述

[0032] 图 1 为显示根据本发明的一类实施方案的三个样品和五个商业样品的动态粘度的图形。

[0033] 图 2 为显示根据本发明的一类实施方案的两个样品和四个商业样品的 Rheotens 熔体强度对拉出速度 (pull-off speed) 的图形。

[0034] 图 3 为显示使用本文描述的 SEC 技术 (GPC 方法),由根据本发明一个实施方案的双峰产物 (样品 1163-18-1) 取得的分子量分布 (MWD) 曲线的图形。

[0035] 详细说明

[0036] 在公开和描述所述的化合物、组分、组合物和 / 或方法之前,除非另有说明,应当理解为本发明不限于特定的化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配体、金属茂结构等,

除非另作说明这些可变化。还应理解为这里所用的术语仅是为了描述具体的实施方案而并不意于限制。

[0037] 还必须指出,除非另作说明,如在说明书和所附权利要求中所用的单数形式“a”“an”和“the”包含复数形式。因此例如参见在“被离去基团取代”的结构部分中的“离去基团”,其包括大于一个离去基团,使得所述结构部分可被两个或更多个这种基团取代。类似地,参考在“被卤素原子取代”的结构部分中的“卤素原子”,其包括大于一个卤素原子,使得所述结构部分可被两个或更多个卤素原子取代,参见“取代基”包括一个或多个取代基,参见“配体”包括一个或多个配体等等。

[0038] 为方便起见,为了测定性能例如平均分子量、外推应力、多分散指数(PDI)、流动指数(FI)和熔体流动比率(MFR),将各种具体试验程序进行确定。然而,当本领域普通技术人员阅读本专利并且希望测定组合物或聚合物是否具有权利要求中所确定的特殊性能时,那么可按照任何已公开或公认的方法或试验程序测定性能(但是优选为特别确定的方法,而且在权利要求中规定的任何程序为强制性的,不仅是优选的)。应该将每一项权利要求视为覆盖了任何这种程序的结果,甚至到不同程序可以产生不同结果或度量的程度。因此,本领域普通技术人员会预见反映在权利要求中的测量性能的实验偏差。考虑到通常测试的性质,可将所有数值认为是所述值的“约”或“大约”。

[0039] 密度为组合物的一种物理性能,根据 ASTM-D-1505 测定,并且用克/立方厘米(或克/毫升)表示。

[0040] 除了指明实际密度外,术语“高密度”是指 0.940g/cc 或更大,或者 0.945g/cc 或更大,或者 0.950g/cc 或更大,或者 0.960g/cc 或更大的任何密度,以及高密度组合物的示例性范围为 0.945g/cc-0.967g/cc。

[0041] 术语“聚乙烯”是指由至少 50% 乙烯衍生的单元,优选至少 70% 乙烯衍生的单元,更优选至少 80% 乙烯衍生的单元,或 90% 乙烯衍生的单元,或 95% 乙烯衍生的单元,或甚至 100% 乙烯衍生的单元形成的聚合物。因此聚乙烯可为均聚物或具有其它单体单元的共聚物,包括三元共聚物。本文描述的聚乙烯例如可包含衍生自优选为 α -烯烃,例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或其混合物的共聚单体的单元。其它实施方案可包括二烯烃、乙基丙烯酸酯(ethacrylate)或甲基丙烯酸酯。

[0042] 术语“组合物”(例如聚乙烯组合物)本身宽泛地是指包含聚乙烯的任何材料,并且可包括任何共混组合物,所述共混组合物不仅包含本文记载的双峰聚乙烯,而且还包含其它聚合物和任选的添加剂,例如炭黑,优选包含制备管树脂中所用的添加剂。组合物可为“共混物(共混的)”组合物,其可包含其它聚合物,例如其它聚乙烯或非聚乙烯,或者组合物可为不包含其它聚合物的“未共混”组合物。在某些实施方案中,术语“聚乙烯组合物”由双峰聚乙烯单独组成,而在其它实施方案中,术语“聚乙烯组合物”基本上由双峰聚乙烯组成,即,缺少显著量的其它材料,例如小于 5 重量%的其它聚合物。然而,包含非聚合物添加剂如炭黑的组合物还认为是基本上由双峰聚乙烯组成的组合物。

[0043] 在本文中用于描述聚合物或聚合物组合物,例如聚乙烯时,术语“双峰”是指“双峰分子量分布”,将所述术语理解为具有所属技术领域人员已经赋予所述术语的最宽泛的定义,如同在一种或多种印刷出版物或已颁发专利中反映出的那样。双峰聚乙烯的至少一个实例显示在图 3 中,其中水平轴表示分子量的对数(Log MW)。例如,包含具有至少一个可

辨认的较高分子量的聚乙烯组分和具有至少一个可辨认的较低分子量的聚乙烯组分的组合物,例如两个峰(如图3中所示),认为是本文所用的术语“双峰”聚乙烯。具有多于两个不同分子量分布峰的材料将认为是本文所用术语“双峰”,尽管所述材料还可能称为“多峰”组合物,例如三峰或甚至四峰等组合物。如下文所示,使用双金属催化剂体系,可使用各种不同类型的方法和反应器构型生产双峰聚乙烯组合物,包括熔融共混、串联反应器(即,顺序配置的反应器)和单反应器。在美国专利号 6,579,922 中被认为是“多峰”组合物的任意聚乙烯组合物被认为落在本文术语“双峰聚乙烯组合物”的宽泛含义内,尽管在本文要求的双峰组合物和在那项专利中公开的双峰组合物之间存在重要区别。因此,例如双峰组合物一个实施方案为反应器共混物(有时还称为化学共混物),为在单一反应器中形成(聚合)的一种,例如使用双峰催化剂体系(例如双中心催化剂),而双峰组合物的至少一个其它实施方案为物理共混物,例如通过聚合后共混或一起混合两种单峰聚乙烯组合物形成的组合物。

[0044] 术语“双峰催化剂体系”包括任何组合物、混合物或体系,所述组合物、混合物或体系包含至少两种不同催化剂化合物,各自具有相同或不同的金属基团但是通常具有不同配体或催化剂结构,包括“双催化剂”。可选地,双峰催化剂体系的各种不同的催化剂化合物存在于单一载体颗粒上,例如在这样的情况下双催化剂被认为是担载催化剂。然而,术语双金属催化剂还广泛地包括其中催化剂之一存在于一批载体颗粒上、而另一种催化剂存在于另一批载体颗粒上的体系或混合物。优选地,在后一情况下,将两种担载催化剂同时或顺序地引入单一反应器中,并且在两批担载催化剂的存在下进行聚合。可选地,双峰催化剂体系包括淤浆形式的未担载催化剂的混合物。

[0045] 本文所用的术语“FI”是指 I_{21} ,它根据 ASTM-1238,条件 E,在 190°C 下测定。

[0046] 本文所用的术语“MFR(I_{21}/I_2)”是指 I_{21} (还称为 FI)对 I_2 的比率,以及 I_{21} 和 I_2 二者均根据 ASTM-1238,条件 E,在 190°C 下测定。

[0047] 本文中所述的术语“高强度”广泛地是指一些机械性能的任何一种或多种,例如与强度相关的性能,如用于表征制备管所用树脂(特别是合格作为 PE-80 树脂或 PE-100 树脂,或优选 PE-100+ 对脂的树脂)的性能。在至少优选实施方案中,本文描述的高强度聚乙烯组合物合格作为 PE 100 材料,使用由工业采用的以所述方式鉴定树脂的任何试验。优选地,聚乙烯组合物为以下聚乙烯组合物:当根据 ISO 9080:2003(E) 内部管路阻力曲线外推至 50 或 100 年时,根据 ISO1167:1996/Cor. 1:1997(E) (1997-03-01 公开的技术勘误表 1),标题为“Thermoplastics pipes for the conveyance of fluids-Resistance to internal pressure-Test method,”由所述组合物形成的在选定温度下经受内部管路阻力的管具有为 10MPa 或更大的外推应力。

[0048] 本文中所述的术语“高分子量聚乙烯组分”是指在双峰组合物中具有比在相同组合物中的至少一种其它聚乙烯组分的分子量更高的分子量的聚乙烯组分。优选地,例如,如在图 3 中所示,聚乙烯组分具有可识别峰。当组合物包含多于两种组分时,例如三峰组合物,那么高分子量组分将被定义为具有最高重均分子量的组分。在某些实施方案中,高分子量组分为重均分子量 (M_w) 为 400,000–700,000 的形成双峰组合物的一部分的组分。在不同的特定实施方案中,高分子量聚乙烯组分的平均分子量可为从最低 200,000、或 250,000、或 300,000、或 350,000、或 400,000、或 450,000 或 500,000 到最高 1,000,000、或 900,000、

或 800,000、或 700,000 或 600,000。

[0049] 本文中所述的术语“低分子量聚乙烯组分”是指在组合物中具有比在相同组合物中的至少一种其它聚乙烯组分的分子量更低的分子量的聚乙烯组分。优选地,例如,如在图 3 中所示,聚乙烯组分具有可识别峰。当组合物包含多于两种组分时,例如三峰组合物,那么低分子量组分将被定义为具有最低重均分子量的组分。在某些实施方案中,低分子量组分为重均分子量 (M_w) 为 15,000–35,000 的形成所述组合物的一部分的组分。在不同的特定实施方案中,低分子量组分的平均分子量可为从最低 3,000、或 5,000、或 8,000、或 10,000、或 12,000、或 15,000 或 20,000 到最高 100,000、或 50,000、或 40,000、或 35,000 或 30,000。

[0050] 术语“重均分子量”为用于描述本文所述双峰聚乙烯或描述高分子量聚乙烯组分以及低分子量聚乙烯组分的术语。在每种情况下,术语“平均分子量”宽泛地是指如根据任何公开方法测量或者计算的任何重均分子量 (M_w),其引入 ASTM D 3536–91(1991) 和 ASTM D 5296–92(1992) 中的程序、设备和条件。

[0051] “整体的”数均、重均和 z -均分子量是涉及整个组合物的分子量值的术语,与任何单独组分的分子量值相对。权利要求中涉及的整体分子量值包含通过任何已公开方法所测定的任意值,包括以上段落中提到的那些;然而,优选的方法为使用 SEC 曲线。

[0052] 权利要求中描述的特定聚乙烯组分如高分子量组分和低分子量组分的数均、重均和 z -均分子量(特别是重均分子量)还可由包括在以上段落中提到的那些任何已公开方法测定;然而,优选的方法为使用任何已公开的解卷积(deconvolution)程序,例如任何已公开的用于说明双峰聚合物中各单独组分聚合物的分子信息的技术。特别优选的技术为使用 Flory 解卷积的技术,包括但不限于全文引入供参考的美国专利 6,534,604 中所述的 Flory 程序。结合下列参考文献中包含的原理的任何程序为可用的:P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York 1953。能够拟合具有多重 Flory 或对数-正态(log-normal) 统计学分布的实验分子量分布的任何计算机程序为可用的。Flory 分布可如下表示:

$$[0053] \quad Y = A_0 \left(\frac{M}{M_n} \right)^2 e^{\left(-\frac{M}{M_n} \right)}$$

[0054] 在所述方程式中, Y 为对应于分子物质 M 的聚合物的重量分数, M_n 为分布的数均分子量,以及 A_0 为产生所述分布的位点(site) 的重量分数。可以显示 Y 与微分分子量分布(DMWD) 成比例,所述 DMWD 是随着对数分子量变化的浓度变化。SEC 色谱表现出 DMWD。通过对各个 Flory 分布改变 A_0 和 M_n 而使实验和计算分布之间差异的平方最小化的任何计算机程序为优选的。特别优选为能够处理多至 8 个 Flory 分布的任何程序。可以将 Frontline Systems, Inc. (Incline Village, NV 89450, 美国) 提供的称为 Excel Solver 的可商购程序用于进行最小化。使用这一程序,可以对单个 Flory 分布设置特殊约束(constraint),这使技术人员能够拟合实验共混物的色谱和双峰分布。

[0055] 对于总共 8 个分布,可以由 4 个约束 Flory 分布的独立的两组拟合双峰分布。一个为 4 的约束组拟合低分子量组分,而另一组拟合高分子量组分。各个约束组由所述组中的最低分子量组分的 A_0 和 M_n 及其与另三个分布中的每一个的比率 $A_0(n)/A_0(1)$ 和 $M_n(n)/M_n(1)$ ($n = 2, 3, 4$) 表征。虽然约束拟合与 8 个未约束 Flory 分布的自由度总数相同,但需要约束的存在,以更精确地测定对于双峰聚合物中单个低分子量和高分子量组分的总色谱

的贡献。一旦完成拟合过程,程序之后将计算单个高和低分子量组分的分子量统计和重量百分数。图 3 描述了每一单个组分的解卷积曲线。

[0056] 术语“分峰 (split)”本文定义为双峰组合中高分子量组分的重量%。因此,它描述了在包括本文描述的任何聚合物组合物的双峰聚乙烯组合中,高分子量组分对低分子量组分的相对量。各组分的重量%还可由在整个分子量分布曲线解卷积后看到的各分子量分布曲线的面积表示。

[0057] 本文中所用的术语“宽度 (spread)”是指有时称为 $M_{w,HMW}$ 的高分子量聚乙烯组分重均分子量与有时称为 $M_{w,LMW}$ 的低分子量聚乙烯组分重均分子量的比率。因此“宽度”还可表示为比率 $M_{w,HMW} : M_{w,LMW}$ 。各组分的重均分子量可通过整个 SEC 曲线,即整个组合物的 SEC 曲线的解卷积获得。

[0058] 本文中所用的术语“PDI”是指多分散指数,而且与“MWD”(分子量分布)代表的含义相同,将所述术语理解为具有所属技术领域人员已经赋予所述术语的最宽泛的定义,如同在一种或多种印刷出版物或已颁发的专利中反映的那样。PDI (MWD) 为重均分子量 (M_w) 对数均分子量 (M_n) 的比率,即 M_w/M_n 。

[0059] 如下文所示,组合物、聚合物、管或催化剂体系的某些性能或特征按照下限(例如 X 或更大)或上限(例如 Y 或更小)表示。理解为任何下限可与任何上限结合,以便提供各种可选范围。

[0060] 对于由本文公开的任何一种高强度双峰聚乙烯组合物生产的任何管,当根据 ISO 1167 经历完全静液压强度试验时,当根据 ISO 9080:2003(E) 外推至 50 或 100 年时,所述外推应力可为 10MPa 或更大。有利地,提供各种可选的外推应力值。例如,当根据 ISO 9080:2003(E) 外推至 50 或 100 年时,所述外推应力可为 10.1MPa 或更大、10.2MPa 或更大、10.3MPa 或更大、10.4MPa 或更大、10.5MPa 或更大、10.6MPa 或更大、10.7MPa 或更大、10.8MPa 或更大,例如多至 15.0MPa,或上述上限和下限的任意组合。

[0061] 在如上所述或本文其它地方的任何组合物中,所述熔体强度可为大于 17cN、大于 18cN、大于 19cN、大于 20cN、大于 21cN、大于 22cN、大于 23cN、大于 24cN、大于 25cN、18cN-30cN、或 20cN-30cN、或 22cN-30cN。

[0062] 在如上或本文其它地方所述的任何组合物中,所述高分子量聚乙烯组分可以具有 0.920g/ml 或更大、0.925g/ml 或更大、或 0.930g/ml 或更大的密度下限,以及 0.945g/ml 或更小、0.940g/ml 或更小、或 0.935g/ml 或更小的密度上限。

[0063] 在如上或本文其它地方所述的任何组合物中,所述低分子量聚乙烯组分可以具有 0.940g/ml 或更大、0.945g/ml 或更大、或 0.950g/ml 或更大的密度下限,以及 0.965g/ml 或更小、0.960g/ml 或更小、或 0.955g/ml 或更小的密度上限。

[0064] 在如上或本文其它地方所述的任何组合物中,所述低分子量聚乙烯组分重均分子量 (M_w) 例如可为 15,000-35,000,或跨越在本文其它地方公开的其它下限和上限之间的任何范围。

[0065] 在如上或本文其它地方所述的任何组合物中,所述高分子量聚乙烯组分重均分子量 (M_w) 例如可为 400,000-700,000,或跨越在本文其它地方公开的其它下限和上限之间的任何范围。

[0066] 在如上或本文其它地方所述的任何组合物中,所述高分子量聚乙烯组分可包括

包含共聚单体为丁烯、己烯、辛烯及其混合物的聚乙烯,其中共聚单体以聚乙烯的 1.0 重量%,优选大于 2.0 重量%,更优选大于 3.0 重量%的量存在。

[0067] 在如上或本文其它地方所述的任何组合物中,所述低分子量聚乙烯组分可包括包含共聚单体为丁烯、己烯、辛烯及其混合物的聚乙烯,其中共聚单体以聚乙烯的 3.0 重量%,优选小于 2.0 重量%,更优选小于 1.0 重量%的量存在。

[0068] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高分子量聚乙烯组分的重量%可占组合物的 45 重量%或更大,还称作如上所述的“分峰”。在一个可供替代的实施方案中,高分子量聚乙烯组分可占组合物的 46 重量%或更大、47 重量%或更大、48 重量%或更大、49 重量%或更大、50 重量%或更大。另一方面,在任何上述那些高强度组合物中,所述高分子量聚乙烯组分可占组合物的 60 重量%或更小,或 59 重量%或更小、58 重量%或更小、57 重量%或更小、56 重量%或更小、55 重量%或更小、54 重量%或更小、53 重量%或更小、52 重量%或更小、或上述上限和下限的任意组合。在某些实施方案中,所述分峰为 45 重量% -60 重量%、48 重量% -56 重量%、50 重量% -52 重量%或 51 重量%。

[0069] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述宽度,先前定义的 $M_{w,HMW} : M_{w,LMW}$ 的比率可为 15 或更大、17 或更大、19 或更大、21 或更大、40 或更小、36 或更小、32 或更小、28 或更小、25 或更小、或上述上限和下限的任意组合、或 15-40、17-35、19-29、21-23、或 22。

[0070] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述组合物的 FI (I_{21}) 可为 4-10g/10min。在一个可供替代的实施方案中,FI 可表示为具有许多范围的任意一种,例如下限为 4g/10min 或更大、或 5g/10min 或更大、或 6g/10min 或更大、或 7g/10min 或更大、或 8g/10min 或更大、或 9g/10min 或更大;连同上限为 10g/10min 或更小、或 9g/10min 或更小、或 8g/10min 或更小、或 7g/10min 或更小、或 6g/10min 或更小、或 5g/10min 或更小、或上述上限和下限的任意组合。在一个实施方案中,FI 为 4-10g/10min。

[0071] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中, MFR (I_{21}/I_2) 可为 100-250。在一个可供替代的实施方案中, MFR 可表示为具有许多范围的任意一种,例如下限为 50、60、70、80、90、100、110、120、130、140 或 150;连同上限为 150、180、200、220、250、270、300、320、350、或上述上限和下限的任意组合。

[0072] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,整个组合物的 PDI 可表示为具有许多范围的任意一种,例如下限为 10 或 15;连同上限为 45 或更小、40 或更小、35 或更小、30 或更小、25 或更小、或上述上限和下限的任意组合。在某些实施方案中,PDI 可为 15-40、17-31、19-22 或 20。

[0073] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,高分子量组分的 PDI 可为大于 3.5。在一个可供替代的实施方案中,高分子量组分的 PDI 可表示为具有许多范围的任意一种,例如下限为 3.0 或更大、3.5 或更大、4.0 或更大、4.5 或更大、5.0 或更大、5.5 或更大、6.0 或更大,连同上限为 6.0 或更小、或上述上限和下限的组合。

[0074] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,低分子量组分的 PDI 可为 2.5 或更大。在一个可供替代的实施方案中,低分子量组分的 PDI 可表示为具有许多范围的任意一种,例如下限为 2.0 或更大、2.5 或更大、3.0 或更大、或 3.5 或更大,或;连同上限为 5.0 或更小、4.5 或更小、4.0 或更小、3.5 或更小、或上述上限和下限的任意组合。

[0075] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,整个组合物的平均分子量可为

200,000 或更大。在一个可供替代的实施方案中,整个组合物的平均分子量可表示为具有许多范围的任何一种,例如下限为 50,000 或更大、100,000 或更大、150,000 或更大、200,000 或更大、250,000 或更大、300,000 或更大、350,000 或更大、400,000 或更大、450,000 或更大;连同上限为 1,000,000 或更小、900,000 或更小、850,000 或更小、800,000 或更小、750,000 或更小、700,000 或更小、650,000 或更小、600,000 或更小、550,000 或更小、500,000 或更小、450,000 或更小、400,000 或更小、或上述上限和下限的任意组合。

[0076] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,低分子量组分的平均分子量 (M_w) 优选为 15,000 或更大;18,000 或更大;22,000 或更大;并且优选为 35,000 或更小;32,000 或更小;28,000 或更小,或由上述上限和下限的任意组合表示的范围。在某些实施方案中,低分子量组分的 M_w 可为 15,000–35,000、或 25,000。

[0077] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高和低分子量聚乙烯组分可在单一反应器中形成。这种反应器的实例更详细地在本文的其它地方公开。

[0078] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高和低分子量聚乙烯组分可在气相聚合中形成。有用的气相聚合的细节在本文的其它地方描述。

[0079] 本文公开的一种或多种高强度组合物可在包含基于金属茂的催化剂的双峰催化剂体系的存在下进行聚合制备。

[0080] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高和低分子量聚乙烯组分可在包括二苄基·双(2-(三甲基苯基氨基)乙基)胺合锆的双峰催化剂体系的存在下进行聚合形成。

[0081] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高和低分子量聚乙烯组分可在包括二苄基·双(2-(五甲基苯基氨基)乙基)胺合锆的双峰催化剂体系的存在下进行聚合形成。

[0082] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高和低分子量聚乙烯组分可在包括二氯·(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆的双峰催化剂体系的存在下进行聚合形成。

[0083] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高和低分子量聚乙烯组分可在包括二氯·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆或二甲基·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆的双峰催化剂体系的存在下进行聚合形成。

[0084] 在本文公开的一种或多种高强度组合物中,所述高和低分子量聚乙烯组分可在包括二氯·双(正丁基环戊二烯基)合锆或二甲基·双(正丁基环戊二烯基)合锆的双峰催化剂体系的存在下进行聚合形成。

[0085] 双峰聚乙烯组合物

[0086] 如上所述,高强度双峰聚乙烯组合物优选具有 0.940g/cc 或更大的密度,并且包含(在某些实施方案中由以下组成或基本上由以下组成)具有较高重均分子量 ($M_{w,HMW}$) 的高分子量聚乙烯组分和具有较低重均分子量 ($M_{w,LMW}$) 的低分子量聚乙烯组分,其中:所述组合物作为 PE 100 材料是合格的,使得当根据 ISO9080:2003(E) 将内部管路阻力曲线外推至 50 或 100 年时,根据 ISO 1167 由所述组合物形成的经受内部管路阻力的管具有 10MPa 或更大的外推应力;熔体强度为大于 18cN。如在特定实施方案中的论述所示,外推应力也可为更高,优选为 10.5MPa 或更大,甚至 10.7MPa 或更大。

[0087] 在至少一种特殊实施方案中,所述组合物包括使用任何如上所述但是不限于本文举例说明的那些任何催化剂体系制备的双峰聚乙烯组合物。

[0088] 如上所述,双峰聚乙烯组合物优选具有高分子量组分和低分子量组分。优选地,所述高分子量组分具有比低分子量组分的密度更低的密度。另外,所述高分子量组分优选具有比低分子量组分的共聚单体含量更高的共聚单体含量。所述共聚单体含量可用每 1000 个碳原子的共聚单体支链的数目表示。在某些实施方案中,对于低分子量组分的每 1000 个碳原子的共聚单体支链的数目为 0-2,优选 1 或更小。在某些实施方案中,对于所述高分子量组分的每 1000 个碳原子的共聚单体支链的数目为 2-5,优选大于 2,更优选为大于 3。

[0089] 聚合方法

[0090] 用于形成本文所述任何聚合物的聚合方法,可使用任何合适的方法,例如高压、溶液、淤浆和气相进行。某些聚乙烯可使用气相聚合法,例如采用流化床反应器制得。这一类型的反应器及操作所述反应器的方法是公知的并且例如完全描述在 US 3,709,853 ; 4,003,712 ; 4,011,382 ; 4,302,566 ; 4,543,399 ; 4,882,400 ; 5,352,749 ; 5,541,270 ; EP-A-0 802 202 和比利时专利号 839,380 中。这些专利公开了其中对聚合介质进行机械搅拌,或者通过气态单体和稀释剂的连续流动进行流化的气相聚合法。

[0091] 聚合方法可作为连续气相方法如流化床法进行。流化床反应器可包括反应区和所谓的速度衰减区。反应区可包括通过气态单体和稀释剂的连续流动而流化的增长中的聚合物颗粒、形成的聚合物颗粒和少量催化剂颗粒的床,以便除去穿过反应区的聚合热。任选地,对于一些再循环气体,在其重新进入反应区时,可以对其进行冷却和压缩以形成液体,这提高了所述循环气流的热脱除能力。合适的气体流量可通过简单实验容易测定。向循环气流中补充气态单体的速率等于将颗粒状聚合物产物和与其相关单体从反应器中排出的速率,并且对通过反应器的气体组成进行调节以在反应区内保持基本上稳态的气体组成。使离开反应区的气体通入其中夹带的颗粒被除去的速度衰减区。可在旋风过滤器和 / 或精制过滤器 (fine filter) 中任选除去较细的夹带颗粒和粉尘。使气体通过热交换器,其中除去聚合热,在压缩机中压缩并且返回到反应区。

[0092] 本文流化床法的反应器温度优选为从 30℃ 或 40℃ 或 50℃ 到 90℃ 或 100℃ 或 110℃ 或 120℃。通常,反应器温度为在考虑了反应器内部聚合物产物的烧结温度的最高可行温度下操作。无论用于制备本发明聚烯烃的方法如何,聚合温度或反应温度应该低于待形成聚合物的熔融或“烧结”温度。因此,在一个实施方案中,温度上限为反应器中生产的聚烯烃的熔融温度。

[0093] 还可使用淤浆聚合法。淤浆聚合法通常采用 1-50 个大气压压力和甚至更高的压力,以及 0℃ -120℃,尤其是 30℃ -100℃ 的温度。在淤浆聚合中,固体、颗粒状聚合物的悬浮液是在液相聚合稀释剂介质中形成的,将乙烯和共聚单体以及通常的氢气连同催化剂一起加入所述介质。包含稀释剂的悬浮液间歇地或连续地从反应器中排出,其中挥发性组分与聚合物分离并且任选在蒸馏之后再循环到所述反应器中。在聚合介质中采用的液体稀释剂通常为具有 3 到 7 个碳原子的烷烃,在一个实施方案中为支化烷烃。所使用的介质在聚合条件下应该是液体并且是相对惰性的。当使用丙烷介质时,所述工艺必须在反应稀释剂临界温度和压力以上的条件下操作。在一个实施方案中,采用己烷、异戊烷或异丁烷介质。

[0094] 同样有用的为颗粒形式聚合,一种将温度保持低于聚合物进入溶液中温度的方

法。其它淤浆方法包括使用环管反应器的那些和使用多个串联、并联或其组合的搅拌式反应器的那些。淤浆方法的非限制性实例包括连续环管或搅拌釜式方法。此外,淤浆法的其它实例描述在 US 4,613,484 和 2Metallocene-Based Polyolefins 322-332(2000) 中。

[0095] 这些方法可用于生产烯烃,特别是乙烯的均聚物,和 / 或烯烃,特别是乙烯与至少一种或多种其它烯烃的共聚物、三元共聚物等。优选地,烯烃为 α -烯烃。所述烯烃,例如,在一个实施方案中,可包含 2-16 个碳原子;在另一个实施方案中,为乙烯和包含 3-12 个碳原子的共聚单体;在又一实施方案中,为乙烯和包含 4-10 个碳原子的共聚单体;在再一实施方案中,为乙烯与包含 4-8 个碳原子的共聚单体。特别优选的为聚乙烯。这种聚乙烯优选为乙烯均聚物和乙烯与至少一种 α -烯烃的互聚物,其中乙烯含量为包含的总单体的至少约 50 重量%。本文可使用的示例性烯烃为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基戊-1-烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯等。本文还可使用的为多烯烃如 1,3-己二烯、1,4-己二烯、环戊二烯、双环戊二烯、4-乙烯基环己-1-烯、1,5-环辛二烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯,以及在聚合介质中原位形成的烯烃。当烯烃在聚合介质中原位形成时,可发生包含长链支化的聚烯烃的形成。

[0096] 在聚乙烯或聚丙烯的生产中,共聚单体可存在于聚合反应器中。当存在时,共聚单体可以以将达到引入最终树脂中共聚单体的希望重量百分比的任意水平与乙烯或丙烯单体一起存在。在聚乙烯生产的一个实施方案中,共聚单体与乙烯以 0.0001(共聚单体:乙烯)-50,在另一个实施方案中以 0.0001-5,在又一实施方案中以 0.0005-1.0,在再一实施方案中以 0.001-0.5 的摩尔比范围存在。以绝对项 (absolute term) 表示,在制备聚乙烯中,在聚合反应器中乙烯的存在量在一个实施方案中可为至多 1000 个大气压,在另一个实施方案中为至多 500 个大气压,在再一实施方案中为至多 200 个大气压,在又一实施方案中为至多 100 个大气压,以及在再一实施方案中为至多 50 个大气压。

[0097] 在烯烃聚合中常常使用氢气控制聚烯烃的最终性能,例如在 Polypropylene Handbook 76-78(Hanser Publishers,1996) 中所述。使用某些催化剂体系,提高氢气浓度(分压)可以提高生成聚烯烃的熔体流动速率(MFR)(本文还称为熔体指数(MI))。因此氢气浓度可影响 MFR 或 MI。聚合中氢气量可以以相对总的可聚合单体,例如乙烯、或乙烯与己烯、丙烯、戊烯、辛烯及其混合物的共混物的摩尔比来表示。在本发明聚合方法中所用氢气量为获得最终聚烯烃树脂希望的 MFR 或 MI 所需的量。在一个实施方案中,氢气与总单体(H_2 :单体)的摩尔比大于 0.0001,在另一个实施方案中大于 0.0005,在再一实施方案中大于 0.001,在又一实施方案中小于 10,在再一实施方案中小于 5,在又再一实施方案中小于 3,在又一实施方案中小于 0.10,其中所需范围可包括本文描述的任何摩尔比上限与任何摩尔比下限的任意组合。用另一方式表示,在任何时间反应器中氢气的量可为至多 5000ppm,在另一个实施方案中为至多 4000ppm,在再一实施方案中为至多 3000ppm,在又一实施方案中为 50ppm-5000ppm,在另一个实施方案中为 500ppm-2000ppm。

[0098] 此外,通常采用使用了串联的两个或更多个反应器的分级反应器,例如其中一个反应器可以生产高分子量组分而另一个反应器可以生产低分子量组分。在本发明的一个实施方案中,使用分级气相反应器生产聚烯烃。这种商业聚合系统例如描述在 2Metallocene-Based Polyolefins 366-378(John Scheirs&W.Kaminsky,编辑,John Wiley&Sons, Ltd. 2000);US 5,665,818、US 5,677,375;US 6,472,484;EP 0 517 868 和

EP-A-0 794 200 中。

[0099] 气相方法中（单级或两级或更多级）的一个或多个反应器压力可以在 100psig(690kPa)–500psig(3448kPa)，在另一个实施方案中为 200psig(1379kPa)–400psig(2759kPa)，在再一实施方案中为 250psig(1724kPa)–350psig(2414kPa) 的范围中变化。

[0100] 本文描述的采用催化剂体系的气相反应器能够产生 5001bs 聚合物/hr(227Kg/hr)–200,0001bs/hr(90,900Kg/hr)，在另一个实施方案中为大于 10001bs/hr(455Kg/hr)，在又一实施方案中为大于 10,0001bs/hr(4540Kg/hr)，在又一实施方案中大于 25,0001bs/hr(11,300Kg/hr)，在又一实施方案中大于 35,0001bs/hr(15,900Kg/hr)，在又一实施方案中大于 50,0001bs/hr(22,700Kg/hr)，在又一实施方案中 65,0001bs/hr(29,000Kg/hr)–100,0001bs/hr(45,500Kg/hr)。

[0101] 淤浆或气相方法可在金属茂型催化剂体系的存在下以及没有或基本上没有任何清除剂如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝、三正己基铝和二乙基氯化铝、二丁基锌等的情况下操作。“基本上没有”是指这些化合物不是有意添加到反应器或任何反应器组分中的，而且如果存在，其在反应器中的量小于 1ppm。

[0102] 基于催化剂体系（或其组分）的重量，一种或全部催化剂可与至多 10 重量%的金属–脂肪酸化合物如硬脂酸铝结合，例如在 US 6,300,436 和 5,283,278 中公开的。其它合适的金属包括第 2 族和第 5–13 族的其它金属。在一个可供替代的实施方案中，将金属–脂肪酸化合物的溶液供入反应器中。在另一实施方案中，将金属–脂肪酸化合物与催化剂混合并且分别供入反应器中。这些试剂可与催化剂混合或可在有或者没有催化剂体系或其组分的溶液或淤浆中供入反应器中。

[0103] 担载催化剂（一种或多种）可与活化剂结合并且例如通过桶混（tumbling）和其它合适的方法与至多 2.5 重量%（按催化剂组合物的重量）的抗静电剂，例如乙氧基化或甲氧基化胺结合，其实例为 Kemamine AS-990(ICI Specialties,Bloomington Delaware)。

实施例

[0104] 应当理解为尽管本发明已经结合特定实施方案进行描述，上述描述是用来举例说明而并不是限制本发明的范围。其它方面、优点和改变对于本领域熟练技术人员是显而易见的。

[0105] 因此，提出以下实施例以便为本领域熟练技术人员提供如何制备和使用本发明化合物的完整公开内容和描述，并不是意于限制发明人视为其发明的范围。

[0106] 以下实施例讨论合格作为 PE 100 材料的双峰聚乙烯组合物的某些性能和其它特征并且尤其出乎意料地具有高熔体强度。

[0107]

表 1. 根据本发明实施方案的组合物和 4 个商业组合物的性能

ID#	树脂	方法	I ₂₁	I ₅	I ₂	I ₂₁ /I ₂	I ₂₁ /I ₅	密度	$\eta^{*}_{0.01}$	$\eta^{*}_{0.1}$	$\eta^{*}_{0.01}/\eta^{*}_{0.1}$
UCUT-1148-67-193	Qenos HDF-193™	Hostalen™	8.8	0.32	0.07	133	27.0	0.9477	2.24E+05	1.05E+05	2.13
1163-4-XS10	Atofina XS10H™	双涂浆环 管	7.6	0.31	0.07	105	24.6	-	2.01E+05	1.11E+05	1.81
1163-4-349	Borealis HE3490™	气相涂浆	9.0	0.38	0.09	100	23.9	-	1.15E+05	6.97E+04	1.65
1163-4-349LS	Borealis HE3490 LS™	气相涂浆	8.9	0.28	0.06	159	31.3	-	2.35E+05	1.14E+05	2.06
1163-4-CRP100	CRP 100™ Pipe	Hostalen™	5.7	0.24	0.06	88	23.2	-	1.91E+05	1.03E+05	1.85
1163-18-1	PRODIGY™ BMC-200 (本发明)	Unipol™	5.943	0.15	0.03	196.6	40.5	0.9494	4.41E+05	2.14E+05	2.06

[0108] 参见表 1 和 2, Qenos HDF-193™ 可从 Qenos Pty Ltd., Altona, Victoria, Australia 获得。Atofina XS10H™ 可从 Arkema Canada, Oakville, Ontario, Canada 获

得。Borealis HE3490™ 和 Borealis HE3490LS™ 可从 Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland 获得 (“LS”是指“Low Sag”)。CRP 100 Pipe™ 可从 LyondellBasell Industries, Rotterdam, The Netherlands 获得。

[0109] 表 2. 根据本发明实施方案的组合物和 4 个商业组合物的性能

[0110]

ID#	树脂	LMW Mw	HMW Mw	分峰, %	宽度	Mn	Mw	Mw/Mn
UCUT-1148-67-193	Qenos HDF-193™	38,656	643,821	42.6	16.7	17,342	301,313	17.4
1163-4-XS10	Atofina XS10H™	25,947	417,118	63.5	16.1	21,437	281,315	13.1
1163-4-349	Borealis HE3490™	21,693	378,286	63.1	17.4	16,640	252,014	15.1
1163-4-349LS	Borealis HE3490 LS™	25,804	506,181	57.6	19.6	18,584	313,353	16.9
1163-4-CRP100	CRP 100™ Pipe	22,497	449,248	67.2	20.0	21,861	320,914	14.7
1163-18-1	PRODIGY™ BMC-200 (本 发明)	24,357	549,914	52.5	22.6	13,341	312,290	23.4

[0111] 图 1 为显示根据本发明实施方案的三个样品 (因为存在相同条件, 样品在不同时间测量, 全部指定为 1163-18-1) 和 5 个商业样品的动态粘度。使用 Rheometrics (Piscataway, NJ, U.S.) 动态应力流变仪、型号 SR-200 在 190 °C 下和在 0.01-100s⁻¹ 的剪切速率范围测量动态粘度。

[0112] 图 2 为显示根据本发明实施方案的 2 个样品和 4 个商业样品的 Rheotens 熔体强度对拉出速度的图形。使用 Gottfert (Rock Hill SC, U.S.) Rheo-Tester2000 在以下条件下测量熔体强度: 仪器: Gottfert Rheo-Tester 2000; 试验温度: 190 °C; 模头长度 / 直径: 20mm/2mm; 机筒直径: 15mm; 起始速度: 9.5mm/s; 加速: 2.4mm/s₂; 模头和辊之间的线材 (strand) 长度: 130mm; 辊之间的间隙: 0.5mm。

[0113] 实施例 1

[0114] 双峰聚乙烯树脂产物, 此后称为“双峰产物”在采用包含摩尔比为 3.0 : 1 的二苯基·双(2-五甲基苯基氨基)乙基)合锆连同二氯·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆的喷雾干燥催化剂体系的单一反应器体系中使用气相聚合生产。这种催化剂体系可商购自 Univation Technologies, LLC (Houston, TX) 并且以 PRODIGY™ 双峰催化剂出售。此外供入反应器的为 MMAO, 改性甲基铝氧烷。利用“干燥模式”, 是指材料以干燥粉

未（粒料）的形式引入。所得双峰产物样品的 FI 为 5-7；密度为 0.947-0.950；MFR 为大约 170-200。产物的代表性反应器条件概括在表 3 中。床重量 = 34,000lbs.；流化堆积密度 = 13-19lb/ft³；SGV = 2-2.15ft/s；露点 = 55-60℃；IC₅ = 10-12%。

[0115] 表 3. 反应条件

[0116]

ID#	树脂	C ₂ 分压 psi	T _{rx} °C	H ₂ /C ₂	C ₆ /C ₂
1163-18-1	PRODIGY™ BMC-200	220	105	0.0021	0.0041
1148-93-3B	PRODIGY™ BMC-200	220	105	0.0020	0.0060
1163-34-1	PRODIGY™ BMC-200	220	100	0.0021	0.0045

[0117] 树脂性能

[0118] 双峰产物树脂的配混粒状样品在装配有 EL-2 转子的 Kobe LCM-100 配混生产线 (Kobe Steel, Ltd., Hyogo Japan) 上制备, 使用配混添加剂, 即, 2,000ppm 的 B-225 (1 : 1 比率的 Irganox™ 1010 和 Irgafos™ 168) 和 500ppm 的 CaSt. 炭黑以 2.25 重量%引入母料中。如下文讨论的, 测量所得粒料样品的流动性能、密度和尺寸排阻色谱 (SEC)。

[0119] 表 4 显示双峰产物的两个样品的流动性能。样品 1163-18-1 为没有配混炭黑的双峰产物, 由干燥催化剂体系 (以上定义的) 生产的天然等级 (NG) 双峰产物。样品 1163-18-1BK 为包含黑色配混物, 但是其它方面与样品 1163-18-1 相同的双峰产物。所述黑色配混物为包含炭黑的母料。注意: 黑色配混物的加入对于总体流动性能几乎没有影响, 但是密度增加约 0.01g/cc 并且导致密度为大约 0.9597g/cc。

[0120] 表 4. 流动性能

[0121]

样品 ID#	FI (I ₂₁)	MI (I ₂)	MFR (I ₂₁ /I ₂)	密度 (g/cc)
1163-18-1	5.9	0.03	197	0.9494
1163-18-1 BK	6.65	0.033	199	0.9597
1148-93-3B	5.3	.031	172	0.9471
1163-34-1	5.5	.028	195	0.9488

[0122] 表征

[0123] 图 3 显示使用本文描述的 SEC 技术 (GPC 方法) 测量双峰产物 (样品 1163-18-1)

的分子量分布 (MWD) 曲线, 显示两个峰, 其中一个对应于相对低分子量组分, 另一个对应于高分子量组分。图 5 显示来自 SEC 的分子数据及其这些样品的解卷积结果。总 Mw 为大约 312, 000-415, 000, 总 Mn 为大约 13, 000-14, 500。总多分散性 (PDI) 为 23. 4-28. 5。HMW 组分重量%或分峰为 52-53 重量%, HMW 组分的 PDI 为 4. 7。“宽度”即 $M_{w_{HMW}}$ 对 $M_{w_{LMW}}$ 的比率为 22. 6。

[0124] 表 5. 分子数据

[0125]

性能	1163-18-1	1148-93-3B	1163-34-1
Mw_L	24, 357	23, 273	22, 800
Mw_H	549, 914	534, 513	764, 779
分峰	52. 5	52. 8	52. 5
宽度	22. 6	23	33. 5
Mn	13, 341	11, 039	14, 534
Mw	312, 290	292, 969	414, 867
DI	23. 4	26. 5	28. 5

[0126] 裂纹缓慢扩展性能 (slow crack growth performance)

[0127] 使用缺口管试验, ISO 13479 测试裂纹缓慢扩展性能。缺口管 SCG 试验为 4 英寸 SDR11 管。所用试验条件为 80℃和 9. 2 巴压力。对于样品 1163-18-1 的 3 个试样的平均破损时间为 3, 672 小时, 超过 PE-100 要求的 ≥ 500 hrs。

[0128] 对样品 1163-18-1 准备用于 Pennsylvania 缺口试验 (PENT) 和卡毕 (Charpy) 冲击试验的规定尺寸的试样。PENT (ASTM F1473-94) 为采用小试样的实验室规模筛选试验, 预测管的裂纹缓慢扩展耐性。根据 ASTM 标准将粒料树脂形式的双峰产物的样品压塑以制备用于 PENT 的板。从板中磨、切割 3 个矩形试样, 然后放置在 PENT 试验台上。

[0129] 由同一批双峰产物样品 1163-18-1 制备的 2 个试样持续 1, 800-2, 600 小时。

[0130] 管挤出试验

[0131] 然后, 挤出用于在外部测试实验室中进行长期静液压试验的管。管挤出机为 Maplan model SS60-30。从通向定型套 (sizing sleeve) 内部的模头-间隙通过位于远下游的拉出器拉出从环形模头出来的熔融管型材。随着管通过定型套, 抵靠着定型套内部真空将熔融型材拉牵。使冷却水进入腔室, 冷却管并且保持确定的尺寸。生产具有光滑表面的高质量标称 32mm SDR 11 管。

[0132] 管的短期静液压强度试验

[0133] 对于塑料管的标准化内部压力试验阐述在 ISO 1167 标题为 "Thermoplastic

pipes for the conveyance of fluids-Resistance to internal pressure-Test method”中。所述试验规定了在恒温下用于测定耐恒定内部压力的方法。所述试验要求将样品保持在特定温度的环境中,其可为水(“水包水”试验)、其它液体(“液体包水”)或空气(“空气包水”试验)。

[0134] 静液压试验如在 ISO 4437,表 8(按照 ISO 1167)中描述的进行。试验为在三种特定静液压条件下进行的短期筛选静液压压力试验。ISO 4437 规定对于 PE-80 和 PE-100 树脂的三种特定标准。试验在 32mm SDR 11 管(3mm 厚度)上作为“水包水”试验进行。关于管长度,所述标准需要外直径的至少三倍。在我们的情况下,管的长度为 350mm。

[0135] 由双峰产物(包含炭黑的样品 1163-18-1,称为样品 1163-18-1BK)制成的管试样经受 PE-100 所要求的三种条件。表 6 显示对于由样品 1163-18-1BK 制成的管试样如在 ISO 4437(按照 ISO 1167)中记载的短期静液压强度试验的试验结果。

[0136] 表 6. 静液压强度

[0137]

管试样 编号	温度℃	静液压压 力(Mpa)	破损时间 (小时)	对于破损时 间的要求	PE-100 管树 脂的试验参 数
1	20	12.4	341	≥100	@ 20 ℃ 和 12.4 MPa
2	80	5.41	>5,400	≥165	@ 80 ℃ 和 5.4 MPa
7	80	5.05	>5,400	≥1,000	@ 80 ℃ 和 5.0 MPa

[0138] 应当注意:对于所有的情况,样品 1163-18-1BK 远远超过在 ISO 4437 中规定的对于 PE-100 的损坏时间标准。

[0139] 除非另有说明,短语“基本上由...组成”不排除其它步骤、元素或材料的存在,无论是否在说明书中具体提到,只要这种步骤、元素或材料没有影响本发明的基本和新型特征,另外,它们没有排除通常与所用元素和材料有关的杂质和变化。

[0140] 为了简洁,本文仅明确公开了某些范围。然而,任何下限的范围可与任何上限结合以列举未明确列举的范围,以及任何下限的范围可与任何其它下限结合以列举未明确列举的范围,同样地,任何上限的范围可与任何其它上限结合以列举未明确列举的范围。另外,即使未明确列举,在范围内包含在其端点之间的每个点或单独值。因此,每个点或单独值可用作其自身的下限或上限与任何其它点或单独值或任何其它下限或上限结合,以列举未明确列举的范围。

[0141] 所有优先权文件全文引入本文用于参考,其中这种引入的权限容许并且达到这种公开与本发明描述一致的程度。此外,本文引用的所有文件和参考文献,包括测试程序、出版物、专利、期刊文章等全面引入本文用于参考,其中这种引入的权限容许并且达到这种公

开与本发明描述一致的程度。

[0142] 尽管本发明已经描述了关于许多具有这一公开内容的权益的实施方案和实施例，本领域技术人员将认识到可设计未脱离本文公开的本发明的范围和精神的其它实施方案。

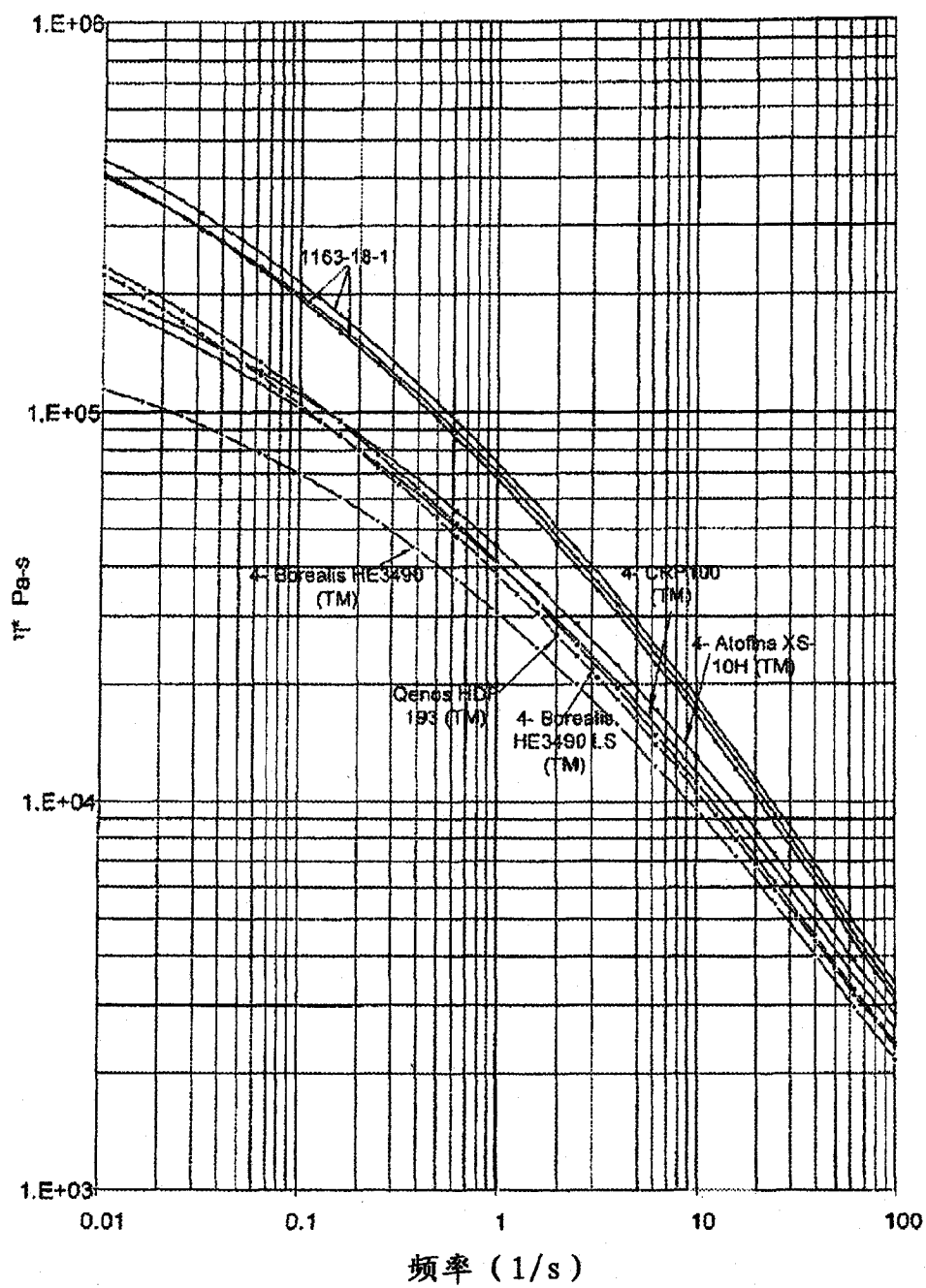


图 1

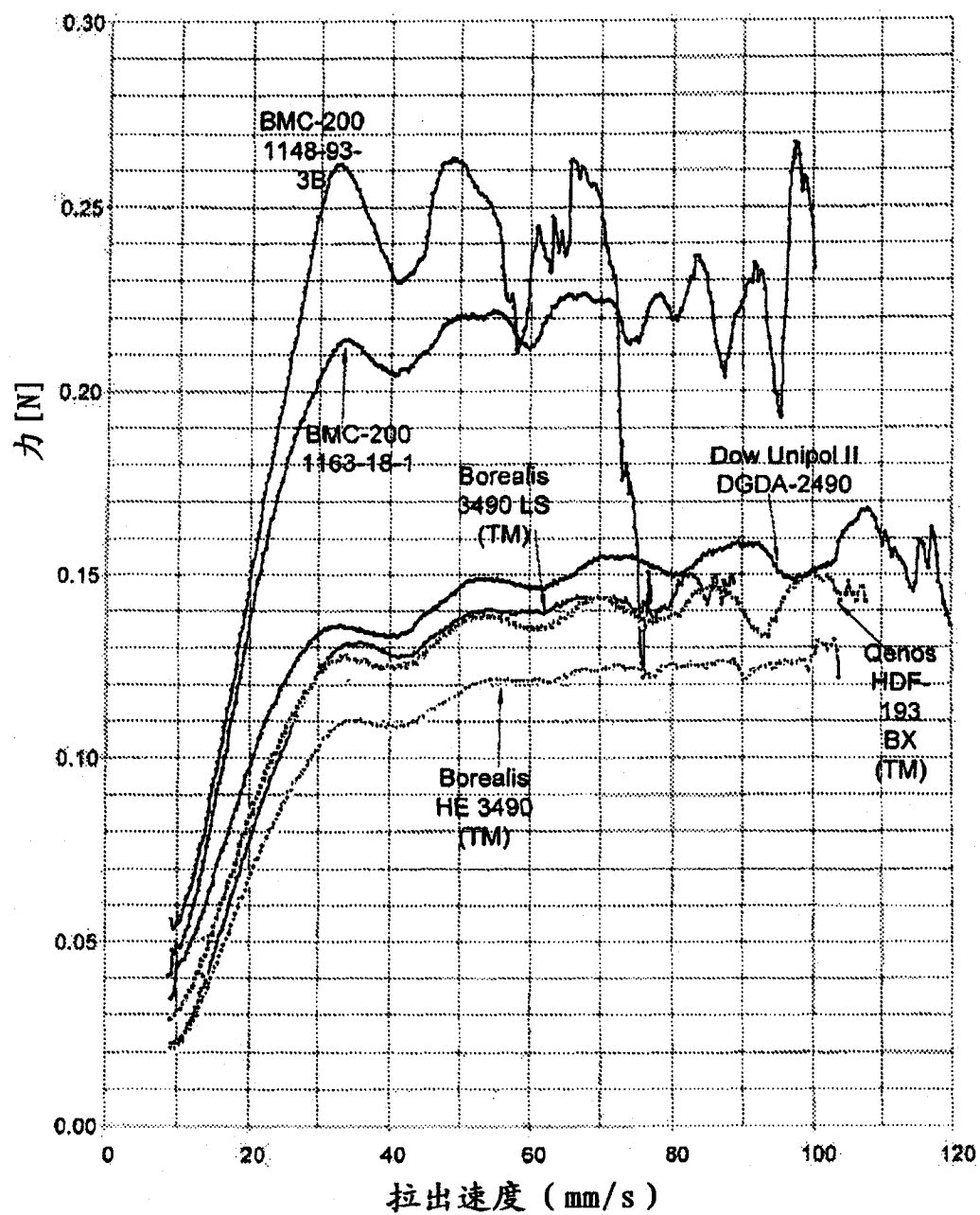


图 2

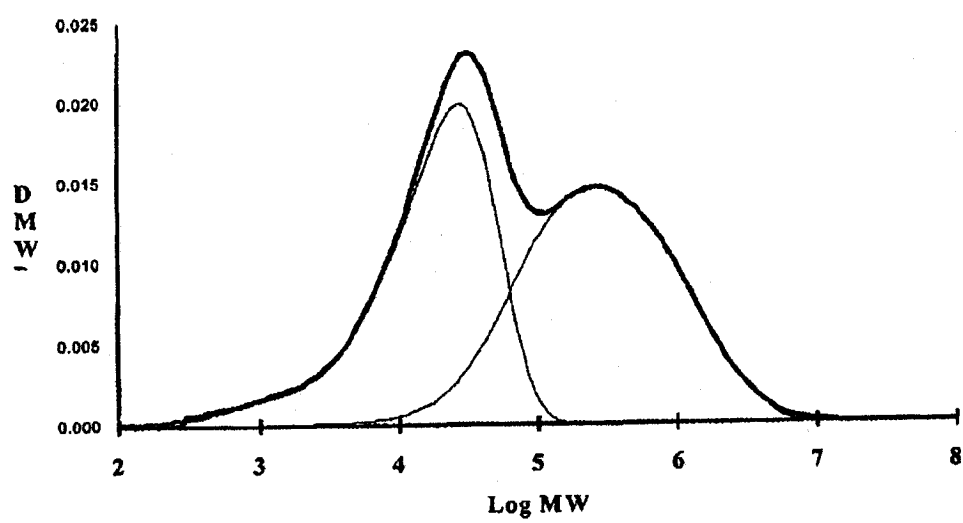


图 3