

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480037810.9

[51] Int. Cl.

B01J 31/38 (2006.01)

C08F 4/44 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年3月4日

[11] 授权公告号 CN 100464854C

[22] 申请日 2004.4.14

[21] 申请号 200480037810.9

[30] 优先权

[32] 2003.12.22 [33] US [31] 10/745,461

[86] 国际申请 PCT/US2004/011455 2004.4.14

[87] 国际公布 WO2005/068076 英 2005.7.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.19

[73] 专利权人 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 T·H·夸尔克

[56] 参考文献

US6433095B1 2002.8.13

CN1454234A 2003.11.5

US6218472B1 2001.4.17

US6441096B1 2002.8.27

CN1121730A 1996.5.1

审查员 沙 柯

[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

代理人 邓 毅

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

具有改进的撕裂性能的聚乙烯组合物

[57] 摘要

本发明公开了具有 $\geq 0.935\text{g/cc}$ 的密度的高密度多峰型聚乙烯组合物，该组合物包括第一聚乙烯组分和第二聚乙烯组分的共混物，其中：第一聚乙烯组分包括双峰型聚乙烯；和第二聚乙烯组分包括金属茂生产的单峰型聚乙烯，该组合物特征在于具有低含量的分子量小于 $1,000\text{amu}$ 的聚乙烯和低含量的分子量高于 $500,000\text{amu}$ 的聚乙烯。

1、具有 $\geq 0.935\text{g/cc}$ 的密度的高密度多峰型聚乙烯组合物，该组合物包括第一聚乙烯组分和第二聚乙烯组分的共混物，其中：

第一聚乙烯组分包括双峰型聚乙烯；和

第二聚乙烯组分是具有小于4.2的多分散性指数的单峰型聚乙烯；

特征在于该高密度多峰型聚乙烯组合物具有小于10wt%的低于1,000amu的聚乙烯级分和小于24wt%的超过500,000amu的聚乙烯级分。

2、如权利要求1所述的组合物，其中该单峰型聚乙烯占所述组合物量的低于20wt%。

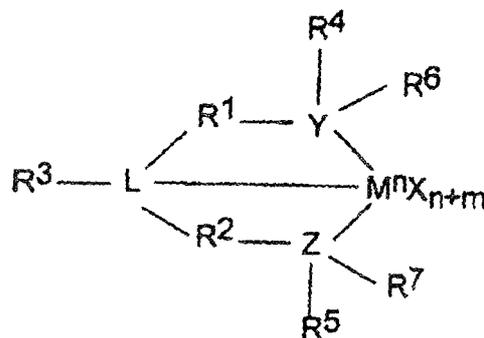
3、如权利要求1或2所述的组合物，其中由所述高密度多峰型聚乙烯组合物制备的1.0密尔薄膜具有小于8的埃尔曼多夫撕裂比。

4、如权利要求1或2所述的组合物，其中由所述高密度多峰型聚乙烯组合物制备的1.0密尔薄膜具有 > 100 克的MD埃尔曼多夫撕裂值。

5、如权利要求1或2所述的组合物，其中该高密度多峰型聚乙烯组合物的多分散性指数是30-70。

6、如权利要求1或2所述的组合物，其中该第一聚乙烯组分包括含有高分子量组分和低分子量组分的双峰型聚乙烯，该双峰型聚乙烯由在包含活化剂和金属茂的双催化剂体系的存在下进行的聚合所制备。

7、如权利要求6所述的组合物，其中该催化剂体系还包括热解法颗粒填料和用下式表示的催化剂化合物：



其中M是4、5或6族金属；

各X独立地是阴离子离去基团；

n 是 M 的氧化态值;

m 是包含 Y 、 Z 和 L 的配体的形式电荷值;

Y 是 15 族原子;

Z 是 15 族原子;

L 是 15 族原子;

R^1 和 R^2 独立地是 C_1 - C_{20} 烷基, 或含杂原子的基团, 其中该杂原子是硅、锗、锡、铅或磷;

R^3 是氢, 含 14 族原子的基团, 卤素, 或含杂原子的基团; 或 R^3 不存在;

R^4 和 R^5 独立地是烷基, 芳基, 取代的芳基, 环烷基, 取代的环烷基, 或多环体系; 以及

R^6 和 R^7 独立地是氢, 烷基, 卤素, 杂原子, 烷基或含杂原子的基团; 或 R^6 和 R^7 独立地不存在。

8、如权利要求 7 所述的组合物, 其中 R^1 和 R^2 彼此互连。

9、如权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中该单峰型聚乙烯由在具有两个非桥连环戊二烯基环的金属茂的存在下进行的聚合所制备。

具有改进的撕裂性能的聚乙烯组合物

背景

发明领域

本发明的实施方案一般涉及含有聚乙烯的组合物，更尤其涉及 mLLDPE 和双峰型聚乙烯的共混物。

相关技术描述

虽然双峰型聚乙烯组合物具有许多优点，并且解决了本领域中的许多问题，但需要不断对其进行进一步的改进，尤其是对薄膜和用于制备薄膜的聚乙烯组合物的进一步改进。用于表征薄膜的一些性能是埃尔曼多夫撕裂（MD 和 TD）值，它们是根据 ASTM D 1922 所述的工序测定的性能。MD 埃尔曼多夫撕裂值是指“纵向”上的抗撕裂性，而 TD 埃尔曼多夫撕裂值是指“横向”上的抗撕裂性。通常希望平衡这两个值。具有高度不平衡的 TD/MD 比率，例如超过 10 的薄膜常常被发现是易开裂的，并且在经受撕裂时具有易撕裂现象。本文所述的至少一些组合物具有改进的“撕裂平衡”，即一表示由该特定组合物制备的薄膜的 TD/MD 比率的术语。如本文所述，具有更好的撕裂平衡的组合物是能够成形为具有较低的 TD/MD 比率（更接近于一或 1）的薄膜的组合物，相比而言，具有不太有利的撕裂平衡的组合物所制备的薄膜具有较高的且不太理想的 TD/MD 比率。

涉及聚乙烯组合物和制备聚乙烯的方法的某些专利包括以下这些：US 专利 Nos. 4,336,352; 5,091,228; 5,110,685; 5,208,309; 5,274,056; 5,635,262; 5,338,589; 5,344,884; 5,378,764; 5,494,965; 5,739,225; 5,795,941; 6,090,893; 6,340,730; 6,359,072; 6,388,017; 6,388,115; 6,403,717; 6,420,580; 6,441,096; 6,476,166; 6,534,604; 6,562,905; 6,605,675;

6,608,149; 以及 WO 97/47682 和 WO 94/22948。

概述

在这里以及权利要求书中描述了多个特定实施方案。如在其它地方更详细描述，优选的聚乙烯组合物这里是包括至少一种优选属于双峰型高密度聚乙烯的聚乙烯和至少一种优选属于单峰型聚乙烯的聚乙烯的共混物组合物。聚乙烯领域的技术人员知道，所使用的催化剂的类型或形式影响聚乙烯的分子结构和性能，催化剂的类型或形式的甚至轻微的变化时常能够急剧地影响所得聚乙烯的某些性能。

因而，本文所述的组合物的一个或多个特定实施方案包括使用金属茂催化剂制备的单峰型聚乙烯，或具有本文所述的期望特性的线性低密度聚乙烯。

还有，本文所述的组合物的一个或多个特定实施方案包括双峰型聚乙烯，其优选采用双催化剂或混合催化剂体系制备，例如以下就双峰型聚乙烯详细描述的双催化剂或混合催化剂体系中的一种。例如，用于形成双峰型聚乙烯的双催化剂体系是二苺基·双(2-(三甲基苯基氨基)乙基)胺合锆(用于高分子量组分)和二氯·双(正丙基 Cp)合锆(用于低分子量组分)。以下还更详细描述了双峰型聚乙烯和双催化剂或混合催化剂体系。此外，本文所述的聚乙烯组合物的某些特定实施方案令人惊奇地具有比先前制备的聚乙烯组合物更平衡的 TD/MD 撕裂性能。以下更详细论述了这些特定实施方案和具体的 TD/MD 水平。

过去，其他人所制备的组合物包括某些类型的双峰型聚乙烯与某些类型的单峰型聚乙烯的共混物。然而，由那些组合物制备的薄膜表现出实际上比仅由双峰型聚乙烯组成的组合物所制备的薄膜的 TD/MD 撕裂比更高(因此更差)的 TD/MD 撕裂比。在某些情况下，MD 埃尔曼多夫撕裂降低，而 TD 埃尔曼多夫撕裂增高。相反，由本文所述的组合物的某些实施方案制备的薄膜包括特定类型的双峰型聚乙烯与特定类型的单峰型聚乙烯的共混物。已经令人惊奇地发现，这些薄膜的 TD/MD 撕裂比低于通过仅由特定双峰型聚乙烯组成的组合物所制备的薄膜的

TD/MD 撕裂比，或甚至低于由另一类型的双峰型聚乙烯与单峰型聚乙烯的共混物所制备的薄膜的 TD/MD 撕裂比。这种 TD/MD 比率降低到更平衡的水平是理想的，并且不受理论的制约，被认为至少部分归因于引入到组合物中的双峰型聚乙烯的特定类型（包括本文所述的那些）。还有，在某些实施方案中，TD/MD 比率的降低至少部分归因于与双峰型聚乙烯共混的单峰型聚乙烯的性质。与改进的 TD/MD 比率相关的至少一个因素是所使用的特定催化剂体系。

本文所述的组合物的某些实施方案具有平衡的 TD/MD 比率。由包括双峰型聚乙烯与单峰型聚乙烯的共混物的组合物所制备的薄膜的不同实施方案（包括 0.5 - 1.0 密尔薄膜，以及其它厚度）具有 ≤ 10 ；或 ≤ 9 ；或 ≤ 8 ；或 ≤ 7 ，或 ≤ 6 ，或 ≤ 5 ，或 ≤ 4 ，或 ≤ 3 ，或 ≤ 2 的 TD/MD 撕裂比。

此外，组合物的某些实施方案具有落入许多范围之一内的 TD 埃尔曼多夫撕裂（包括 0.5 密尔和 1.0 密尔），包括下限为 20 或 40 或 60 或 100 或 200 和上限为 100 或 200 或 300 或 400 或 500，或在某些实施方案中乃至 600 或 700；800 或 900 或 1000 或更高的 TD 埃尔曼多夫撕裂。因此，TD 埃尔曼多夫撕裂的示例性范围是 50 - 500。

此外，组合物的某些实施方案具有优选低于 TD 埃尔曼多夫撕裂并且优选落入许多范围的任何一个内的 MD 埃尔曼多夫撕裂（包括 0.5 密尔和 1.0 密尔），包括下限为 5 或 10 或 15 或 20 或 25 或 30 或 40 或 50；上限为 3 或 5 或 8 或 10 或 15 或 20 或 25 或 30 或 35 或 40 或 45 或 50 的 MD 埃尔曼多夫撕裂。

详述

密度是组合物的一种物理性能，根据 ASTM-D-1505 测定，并且按克/立方厘米（或克/毫升）表示。

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，乃至 100% 乙烯衍生的单元制备的聚合物。聚乙烯因此可以是均聚物或具有其它单体单元的共聚物（包

括三元共聚物)。本文所述的聚乙烯例如可以包括由优选为 α -烯烃, 例如丙烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯或 1-辛烯的共聚单体衍生的单元。其它实施方案可以包括乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

本文所使用的术语“PDI”是指多分散性指数, 并且与术语“MWD”(分子量分布)同义使用, 在本文使用尺寸排阻色谱法(SEC)来表征。分子量, 包括重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)使用安装了差示折射指数检测器(DRI)、在线光散射检测器和粘度计的高温尺寸排阻(SEC)色谱仪(购自Waters Corporation或Polymer Laboratories)测定。以下没有描述包括怎样校准检测器的实验细节, 后者在T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 和W. W. Graessley, 34(19) MACROMOLECULES 6812-6820 (2001)中有述。这在本文进一步描述。

作为分子量分布的SEC(尺寸排阻色谱法)测量值的一部分, 获取了“CLMS”和“CHMS”的值来进一步表征本发明的双峰型聚合物、单峰型聚合物和共混物。CLMS是低于1,000amu的聚乙烯级分的wt%, 而CHMS是超过500,000amu的聚乙烯级分的wt%, 重量百分率以总组合物为基准; 例如, 如果描述“高密度多峰型聚乙烯组合物”, wt%是基于整个组合物的wt%。

本文所使用的术语“多峰型聚乙烯组合物”是指包括至少一种双峰型聚乙烯(或多峰型聚乙烯)的组合物, 但该术语的含义还包括这里优选的属于双峰型聚乙烯和单峰型聚乙烯的共混物的组合物。

当在这里用于描述聚合物或聚合物组合物例如聚乙烯时, 术语“双峰型”是指“双峰型分子量分布”, 该术语被理解为具有所属领域技术人员对于该术语所给出的最宽的定义, 如在印刷出版物和发行专利中所反映的。例如, 包括具有至少一种可鉴别的高分子量组分的聚烯烃和具有至少一种可鉴别的低分子量组分的聚烯烃的单一组合物被认为是“双峰型”聚烯烃, 就像该术语在本文中所使用的那样。优选地, 除了具有不同分子量以外, 高分子量聚烯烃和低分子量聚烯烃均是聚乙烯, 但可以具有不同的共聚单体分布水平。具有两种以上不同分子量分布的材料(有时称为“多峰型”聚合物)将被认为是“双峰型的”,

就像该术语在本文中所使用的那样。

本文用于描述聚合物或聚合物组合物的术语“单峰型”是指任何聚合物例如聚乙烯，它不是以上所定义的双峰型的，例如具有单一分子量分布的那种。

术语“双催化剂体系”意欲包括双金属催化剂以及多催化剂体系，并且包括含有至少两种不同催化剂化合物(其各自具有不同金属基团)的任何组合物、混合物或体系。优选地，每一种不同催化剂化合物存在于单一载体颗粒上，使得双金属催化剂是担载的双金属催化剂。然而，如本文所使用的术语双金属催化剂还广泛地包括其中一种催化剂存在于一批载体颗粒上和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，在后一种情况下，两种担载的催化剂被同时或按序引入到单一反应器中，以及聚合在双金属催化剂体系，即两批担载的催化剂的存在下进行。

“高密度多峰型聚乙烯组合物”或“组合物”可以通过如本文所述的许多性能或它们的任意组合来表征。

TD 埃尔曼多夫撕裂和 MD 埃尔曼多夫撕裂值是指所测量的组合物、或聚合物、或由该聚合物或组合物所制备的薄膜的性能，并且根据 ASTM D-1922-03 测定。(MD 值是指纵向，而 TD 值只是横向。)

本文所使用的术语“FI”是指 I_{21} ，它根据 ASTM-1238，条件 E，190°C (21.6kg) 测定。

本文所使用的术语“MFR (I_{21}/I_2)”是指 I_{21} (还称之为 FI) 与 I_2 的比率， I_{21} 和 I_2 均根据 ASTM-1238，条件 E，190°C (2.16kg) 测定。

以下描述了各种特定实施方案，它们的至少一些也在权利要求书中列举。

例如，至少一个特定实施方案涉及高密度多峰型聚乙烯组合物，其具有 $\geq 0.935\text{g/cc}$ 的密度，并且包括第一聚乙烯组分和第二聚乙烯组分的共混物，其中：第一聚乙烯组分包括双峰型聚乙烯；而第二聚乙烯组分包括由在具有两个环戊二烯基环的金属茂的存在下进行的聚合所制备的单峰型聚乙烯。

至少一个另外的特定实施方案涉及高密度多峰型聚乙烯组合物，其具有 $\geq 0.935\text{g/cc}$ 的密度，并且包括第一聚乙烯组分和第二聚乙烯组分的共混物，其中：第一聚乙烯组分包括双峰型聚乙烯；而第二聚乙烯组分包括由在具有两个环戊二烯基环的金属茂的存在下进行的聚合所制备的单峰型聚乙烯。

还有一个另外的特定实施方案涉及高密度多峰型聚乙烯组合物，其具有 $\geq 0.935\text{g/cc}$ 的密度，并且包括第一聚乙烯组分和第二聚乙烯组分的共混物，其中：第一聚乙烯组分包括含有高分子量组分和低分子量组分的双峰型聚乙烯，该双峰型聚乙烯由在包括二苄基·双(2-(三甲基苯基氨基)乙基)胺合锆和二氯或二氟·双(正丙基 Cp)合锆的催化剂体系的存在下进行的聚合来制备；而第二聚乙烯组分包括由在金属茂的存在下进行的聚合所制备的单峰型聚乙烯。

各个组分可以通过任何适当方式例如通过在螺杆挤出机中熔体挤出或通过布拉本德型掺混机或其它熔体共混方法，或通过就地反应器共混例如通过让各种催化剂组分与适合的活化剂和烯烃在一个或多个反应器中反应以形成本发明的共混物来“共混”或充分混合。

还有一个特定实施方案涉及高密度多峰型聚乙烯组合物，其具有 $\geq 0.935\text{g/cc}$ 的密度，并且包括第一聚乙烯组分和第二聚乙烯组分的共混物，其中：第一聚乙烯组分包括含有高分子量组分和低分子量组分的双峰型聚乙烯，该双峰型聚乙烯由在含有金属茂的双催化剂体系的存在下进行的聚合所制备；第二聚乙烯组分包括由在金属茂的存在下进行的聚合所制备的单峰型聚乙烯；以及以由该组合物制备的1.0密尔薄膜为基准，多峰型聚乙烯组合物具有小于8的埃尔曼多夫撕裂比(TD/MD)。

在一个实施方案中，用于制备单峰型聚乙烯的金属茂包括锆。在另一个实施方案中，用于制备单峰型聚乙烯的金属茂包括甲基。在又一个实施方案中，用于制备单峰型聚乙烯的金属茂包括丁基。在又一个更优选的实施方案中，用于制备单峰型聚乙烯的金属茂是二氯或二氟·双(1,3-甲基丁基环戊二烯基)合锆。

在一个实施方案中，单峰型聚乙烯占组合物的低于20wt%，在一

个优选实施方案中占组合物的低于 15wt%，在最优选的实施方案中，占组合物的低于 10wt%。

在一个实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，组合物的埃尔曼多夫撕裂比 (TD/MD) ≤ 10 。在一个更优选的实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，埃尔曼多夫撕裂比 (TD/MD) 小于 8。在最优选的实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，埃尔曼多夫撕裂比 (TD/MD) 小于 5。

在一个实施方案中，以由组合物制备的 0.5 密尔薄膜为基准，组合物的埃尔曼多夫撕裂比 (TD/MD) 小于 8。

在一个实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，组合物的 MD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 50\text{g}$ 。在一个优选实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，MD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 100\text{g}$ 。在又一个最优选的实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，MD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 130\text{g}$ 。

在一个实施方案中，以由组合物制备的 0.5 密尔薄膜为基准，组合物的 MD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 10\text{g}$ 。在一个更优选的优选实施方案中，以由组合物制备的 0.5 密尔薄膜为基准，MD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 15\text{g}$ 。

在一个实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，组合物的 TD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 180\text{g}$ 。在一个优选实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，TD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 400\text{g}$ 。在一个最优选的实施方案中，以由组合物制备的 1.0 密尔薄膜为基准，TD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 500\text{g}$ 。

在一个实施方案中，以由组合物制备的 0.5 密尔薄膜为基准，组合物的 TD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 20\text{g}$ 。在一个优选实施方案中，以由组合物制备的 0.5 密尔薄膜为基准，TD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 60\text{g}$ 。在最优选的实施方案中，以由组合物制备的 0.5 密尔薄膜为基准，TD 埃尔曼多夫撕裂值 $\geq 100\text{g}$ 。

在一个实施方案中，组合物的 MFR (I_{21}/I_2) 是 50 或 60 或 70 到 150 或 200 或 250。

在一个实施方案中，组合物的 FI 是 4 或 5 或 6 到 10 或 15 或 20。

在一个实施方案中，组合物的密度是 0.935 或 0.940 到 0.955 或 0.960g/cc。

在一个实施方案中，组合物的 PDI 是 30 或 40 到 60 或 65 或 70。

在以上或本文其它地方指出的一种或多种组合物中，双峰型聚乙烯可以具有不同特性和/或性能，且双峰型聚乙烯可以使用不同催化剂体系来制备。

如以下和本文其它地方所论述的，描述了包括金属茂催化的单峰型聚乙烯的组合物。优选地，单峰型聚乙烯是如在本文的各种实施方案中所述的金属茂生产的线性低密度聚乙烯。包括金属茂的催化剂体系还包括至少一种活化剂和任选的载体材料，例如在一个实施方案中，无机氧化物载体。适合的活化剂例如铝氧烷和三（全氟苯基）硼酸酯在本领域中是公知的。

金属茂催化剂化合物在 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G.G. Hlatky, 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) 以及尤其用于合成聚乙烯的那些金属茂在 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000) 中被总体描述。如在本文中所述的金属茂催化剂化合物包括具有键接于至少一个 3-12 族金属原子的一个或多个 Cp 配体（环戊二烯基和与环戊二烯基同构 (isolobal) 的配体）以及键接于该至少一个金属原子的一个或多个离去基团的“半夹心”和“全夹心”化合物。下文中，这些化合物被称为“金属茂”或“金属茂催化剂组分”。在一个特定实施方案中，当用于制备本发明的单峰型聚乙烯时，本文所述的每一种金属茂优选担载于载体材料上，并且可以与或不与另一催化剂一起担载。

在至少一个宽实施方案中，金属茂催化剂是用以下通式 (I) 表示的化合物，其中“Cp”是指取代或未取代的环戊二烯基环，或者环戊二烯基环衍生物，例如茚基环，它们也可以是取代或未取代的。在一个特定实施方案中，用于制备单峰型聚乙烯的金属茂包括两个环戊二

烯基环，这种金属茂在这里被称之为“双环戊二烯基金属茂”或“双-Cp 金属茂”。优选地，用于形成聚乙烯之一的金属茂，优选用于形成（例如制备或生产）本文所述的“第二聚乙烯”（例如，在双聚乙烯共混物组合物中的两种聚乙烯之一）的金属茂具有两个或多个 Cp 配体，最优选非桥连的两个 Cp 配体；因此，被认为是“双-Cp 金属茂”。在一个更特定的实施方案中，金属茂是取代的双环戊二烯基，优选被甲基和丁基取代的双环戊二烯基，例如二氯或二氟·双(1,3-甲基丁基环戊二烯基)合锆。

Cp 配体是一个或多个环或环体系，它的至少一部分包括 π 键接的体系，如环二烯基配体和杂环类似物。该环或环体系一般包括选自 13-16 族原子中的原子，更特别的是，组成 Cp 配体的原子优先选自碳，氮，氧，硅，硫，磷，锆，硼和铝及它们的组合，其中碳占环原子的至少 50%。还更特别的是，Cp 配体优先选自取代和未取代的环戊二烯基配体和与环戊二烯基同构的配体，它们的非限制性实例包括环戊二烯基，茚基，芴基和其它结构。这些配体的进一步非限制性实例包括环戊二烯基，环戊并菲基，茚基，苯并茚基，芴基，八氢芴基，环辛四烯基，环戊并环十二碳烯，菲啶基，3,4-苯并芴基，9-苯基芴基，8-H-环戊并茚基 (acenaphthylene)，7H-二苯并芴基，茚并[1,2-9]蒽烯，噻吩并茚基，噻吩并芴基，它们的氢化变型（例如 4,5,6,7-四氢茚基，或“H₄ Ind”），它们的取代变型（如在以下详细描述），以及它们的杂环变型。

整个说明书和权利要求书中所述的金属茂催化剂化合物的金属原子“M”在一个实施方案中可以选自 4、5 和 6 族原子，在一个更特定的实施方案中选自 Ti, Zr, Hf 原子；在另一个更特定的实施方案中是 Zr。金属原子“M”的氧化态在一个实施方案中可以是 0 到 +7；在一个更特定的实施方案中是 +1, +2, +3, +4 或 +5；以及在另一个更特定的实施方案中是 +2, +3 或 +4。键接于金属原子“M”的基团应使得在以下通式和结构式中所述的化合物是电中性的，除非另有规定。Cp 配体与金属原子 M 形成至少一个化学键，从而形成了“金属茂催化剂化合

物”。Cp配体不同于键接于催化剂化合物的离去基团，因为它们极不容易发生取代/夺取反应。

在本发明的一个方面，本文所述的金属茂催化剂可以用通式(I)来表示：



其中M如上所述；各X以化学键连接于M；各Cp基团以化学键连接于M；和n是0或1-4的整数，在一个特定实施方案中是整数1或2。

在通式(I)中用Cp^A和Cp^B表示的配体可以是相同或不同的环戊二烯基配体或与环戊二烯基同构的配体，它们的任何一个或二者可以含有杂原子和它们的任何一个或二者可以被基团R取代。在一个实施方案中，Cp^A和Cp^B独立选自环戊二烯基，茚基，四氢茚基，芴基，以及它们各自的取代衍生物。

独立地，通式(I)的各Cp^A和Cp^B可以是未取代或被取代基R的任意一个或组合取代。如在结构式(I)中使用的取代基R以及在结构式(Va-d)中的环取代基的非限制性实例包括选自氢基，烷基，链烯基，炔基，环烷基，芳基，酰基，芳酰基，烷氧基，芳氧基，烷基硫醇，二烷基胺，烷基氨基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，氨基甲酰基，烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基，酰氧基，酰基氨基，芳酰基氨基，以及它们的组合中的基团。

更特别的是，与通式(I)-(V)相关的烷基取代基R的非限制性实例包括甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，环戊基，环己基，苄基，苯基，甲基苯基，和叔丁基苯基等，包括所有它们的异构体，例如叔丁基，异丙基等。

在以上通式(I)和以下通式(II)-(IV)中的各X在一个实施方案中独立选自任何离去基团；在一个更特定的实施方案中，选自卤素离子，氢负离子，C₁-C₁₂烷基，C₂-C₁₂链烯基，C₆-C₁₂芳基，C₇-C₂₀烷芳基，C₁-C₁₂烷氧基，C₆-C₁₆芳氧基，C₇-C₁₈烷基芳氧基，C₁-C₁₂氟烷基，C₆-C₁₂氟芳基，以及C₁-C₁₂含杂原子的烃和它们的取代衍生物；在另一个更特定的实施方案中，选自氟离子，氟离子，C₁-C₆烷基，C₂-C₆链烯

基, C_7-C_{18} 烷芳基, 卤化 C_1-C_6 烷基, 卤化 C_2-C_6 链烯基, 和卤化 C_7-C_{18} 烷芳基; 在又一个更特定的实施方案中, 选自氟离子, 甲基, 乙基, 丙基, 苯基, 甲基苯基, 二甲基苯基, 三甲基苯基, 氟甲基 (单、二和三氟甲基) 和氟苯基 (单、二、三、四和五氟苯基); 和在还一个更特定的实施方案中, 是氟离子。

在本发明的另一个方面, 金属茂催化剂组分包括通式 (I) 的那些, 其中 Cp^A 和 Cp^B 彼此通过至少一个桥基 (A) 桥连, 使得该结构式用以下通式 (II) 来表示:



用通式 (II) 表示的这些桥连化合物被称为“桥连金属茂”。在结构式 (II) 中的 Cp^A , Cp^B , M, X 和 n 如以上对于通式 (I) 所定义; 和其中各 Cp 配体以化学键连接于 M, 和 (A) 以化学键连接于各 Cp。桥基 (A) 的非限制性实例包括含有至少一个 13-16 族原子, 例如但不限于至少一个碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆和锡原子和它们的组合的二价烃基; 其中杂原子还可以是 C_1-C_{12} 烷基和芳基取代的, 以满足中性化合价。桥基 (A) 还可以含有如以上定义的取代基 R (对于通式 (I)), 包括卤素基和铁。桥基 (A) 的更特定的非限制性实例用 C_1-C_6 亚烷基, 取代的 C_1-C_6 亚烷基, 氧, 硫, $R'_2C=$, $R'_2Si=$, $-Si(R')_2Si(R')_2-$, $R'_2Ge=$, $R'_2P=$ (其中 “=” 表示两个化学键) 来表示, 其中 R' 独立选自氢负离子, 烃基, 取代的烃基, 卤烃基 (halocarbyl), 取代的卤烃基, 烃基取代的有机准金属, 卤烃基取代的有机准金属, 二取代的硼, 二取代的 15 族原子, 取代的 16 族原子, 和卤素基; 和其中两个或多个 R' 可以连接成环或环体系。在一个实施方案中, 通式 (II) 的桥连金属茂催化剂组分具有两个或多个桥基 (A)。

通式 (I) 和 (II) 的配体 Cp^A 和 Cp^B 在一个实施方案中彼此不同, 在另一个实施方案中相同。

在本发明的又一个方面, 金属茂催化剂组分包括桥连单配体金属茂化合物 (例如单环戊二烯基催化剂组分)。在该实施方案中, 至少一种金属茂催化剂组分是如在 US5, 055, 438 中的用以下通式 (III) 表

示的桥连“半夹心”金属茂：



其中 Cp^{A} 如以上所定义，并键接于 M；(A) 是键接于 Q 和 Cp^{A} 的桥基；和其中来自 Q 基团的原子键接于 M；和 n 是 0 或 1-3 的整数，在另一个实施方案中，是整数 1 或 2。在以上通式 (III) 中， Cp^{A} ，(A) 和 Q 可以形成稠环体系。通式 (III) 中的 X 基团和 n 如以上在通式 (I) 和 (II) 中所定义。在一个实施方案中， Cp^{A} 选自环戊二烯基，茚基，四氢茚基，芴基，它们的取代变型，以及它们的组合。

在通式 (III) 中，Q 是含杂原子的配体，其中成键原子（与金属 M 键接的原子）在一个实施方案中选自 15 族原子和 16 族原子，在一个更特定的实施方案中选自氮，磷，氧或硫原子，以及在另一个更特定的实施方案中选自氮和氧。Q 基团的非限制性实例包括烷基胺，芳基胺，巯基化合物，乙氧基化合物，羧酸根（例如新戊酸根），氨基甲酸根，氮烯基，甘菊环，并环戊二烯，磷酰基 (phosphoyl)，磷亚胺，吡咯基，吡唑基，呋唑基，硼杂苯，包括能够与 M 键接的 15 族和 16 族原子的其它化合物。

在本发明的又一个方面，至少一种金属茂催化剂组分是用通式 (IVa) 表示的非桥连的“半夹心”金属茂：

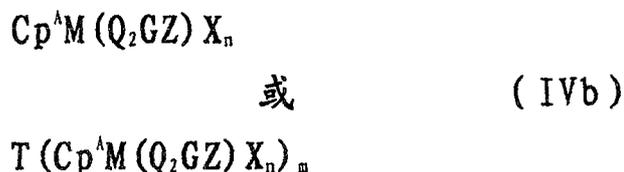


其中 Cp^{A} 如以上对于 (I) 中的 Cp 基团所定义，并且是键接于 M 的配体；各 Q 独立键接于 M；在一个实施方案中，Q 还键接于 Cp^{A} ；X 是如以上在 (I) 中所述的离去基团；n 是 0-3，在一个实施方案中是 1 或 2；q 是 0-3，以及在一个实施方案中是 1 或 2。在一个实施方案中， Cp^{A} 选自环戊二烯基，茚基，四氢茚基，芴基，它们的取代变型，以及它们的组合。

在通式 (IVa) 中，Q 选自 ROO^- ， $\text{RO}-$ ， $\text{R}(\text{O})-$ ， $-\text{NR}-$ ， $-\text{CR}_2-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{NR}_2$ ， $-\text{CR}_3$ ， $-\text{SR}$ ， $-\text{SiR}_3$ ， $-\text{PR}_2$ ， $-\text{H}$ ，以及取代或未取代的芳基，其中 R 选自 C_1-C_6 烷基， C_6-C_{12} 芳基， C_1-C_6 烷基胺， C_6-C_{12} 烷芳基胺， C_1-C_6 烷氧基， C_6-C_{12} 芳氧基等。Q 的非限制性实例包括 C_1-C_{12} 氨基甲酸根，

C₁-C₁₂羧酸根(例如新戊酸根), C₂-C₂₀烯丙基, 和 C₂-C₂₀杂烯丙基结构部分。

换一种方式来说, 以上“半夹心”金属茂能够如在通式(IVb)中所述, 例如在 US 6, 069, 213 中所述:



其中 M, Cp^A, X 和 n 如以上所定义;

Q₂GZ 形成了多齿配体单元(例如新戊酸根), 其中 Q 基团的至少一个与 M 形成了键, 并且以使得各 Q 独立选自 -O-, -NR-, -CR₂-和 -S- 的方式定义; G 是碳或硫; 和 Z 选自 R, -OR, -NR₂, -CR₃, -SR, -SiR₃, -PR₂ 和氢负离子, 前提是当 Q 是 -NR- 时, 那么 Z 选自 -OR, -NR₂, -SR, -SiR₃, -PR₂; 和前提是 Q 的中性化合价由 Z 来满足; 和其中各 R 独立选自 C₁-C₁₀ 含杂原子的基团, C₁-C₁₀ 烷基, C₆-C₁₂ 芳基, C₆-C₁₂ 烷芳基, C₁-C₁₀ 烷氧基, 和 C₆-C₁₂ 芳氧基;

n 在一个特定实施方案中是 1 或 2;

T 是选自 C₁-C₁₀ 亚烷基, C₆-C₁₂ 亚芳基和 C₁-C₁₀ 含杂原子的基团, 和 C₆-C₁₂ 杂环基中的桥基; 其中各 T 基团桥连相邻的 “Cp^AM(Q₂GZ)X_n” 基团, 并且以化学键连接于 Cp^A 基团。

m 是 1-7 的整数; m 在一个更特定的实施方案中是 2-6 的整数。

如本文所使用的具有外消旋和/或内消旋异构体的单一桥连、非对称取代的金属茂催化剂组分本身不构成至少两种不同的桥连金属茂催化剂组分。在一个优选实施方案中, 本文所述的金属茂为外消旋形式。

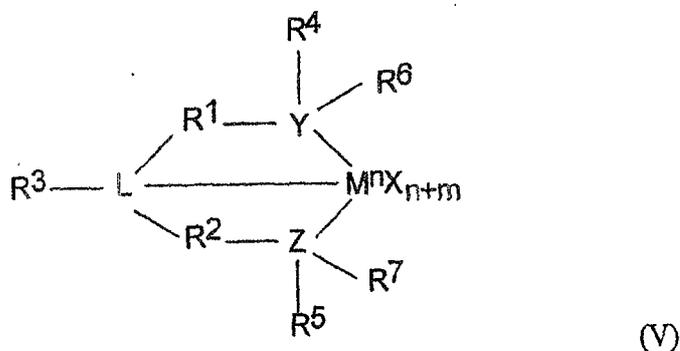
可用于本发明的“金属茂催化剂组分”可以包括本文所述的任何“实施方案”的任意组合。可用于生产本文所述的双峰型聚乙烯的双金属催化剂体系优选包括一种金属茂, 最优选非桥连的双 Cp 金属茂。

在一个实施方案中, 第二聚乙烯组分或单峰型聚乙烯是线性低密度聚乙烯, 其具有 0.88-0.93g/cc 的密度, 在一个更优选的实施方案

中，具有 0.90 - 0.925g/cc 的密度，在又一个更优选的实施方案中具有 0.91 - 0.92g/cc 的密度，其中合乎需要的密度范围可以包括如本文所述的任何上限与任何下限。在另一个实施方案中，单峰型聚乙烯在一个实施方案中具有 2,000 - 200,000amu，在另一个实施方案中具有 4,000 - 120,000amu，在又一个更优选的实施方案中具有 10,000 - 120,000amu 的重均分子量；以及在一个实施方案中具有低于 300,000amu，在另一个实施方案中具有低于 280,000amu，在又一个实施方案中具有低于 250,000amu 的 Z 均分子量；以及在一个实施方案中具有小于 4.2，在一个更优选的实施方案中具有小于 4.0，在又一个实施方案中具有小于 3.8，在又一个更优选的实施方案中具有小于 3.5 的分子量分布 (PDI)。在还一个实施方案中，单峰型聚乙烯具有 0.2 - 100dg/min，更优选 0.5 - 20dg/min，更优选 0.6 - 10dg/min，还更优选 0.8 - 2dg/min 的 MI (I_2 , 2.16kg/190°C)，其中合乎需要的熔体指数包括这里所述的任何上限与任何下限的任意组合。

本文所述的组合物的一个或多个特定实施方案包括双峰型聚乙烯。在某些实施方案中，用于该组合物的双峰型聚乙烯可以如在 US 专利 Nos. 6,605,675 或 6,608,149 中所述制备。在至少一个特定实施方案中，组合物包括使用下述双催化剂体系制备的双峰型聚乙烯。

例如，双峰型聚乙烯可以通过在包含热解法颗粒填料、活化剂、金属茂和用通式 (V) 表示的催化剂化合物的催化剂体系的存在下进行的聚合而制备：



其中 M 是 4、5 或 6 族金属；各 X 独立地是阴离子离去基团；n 是

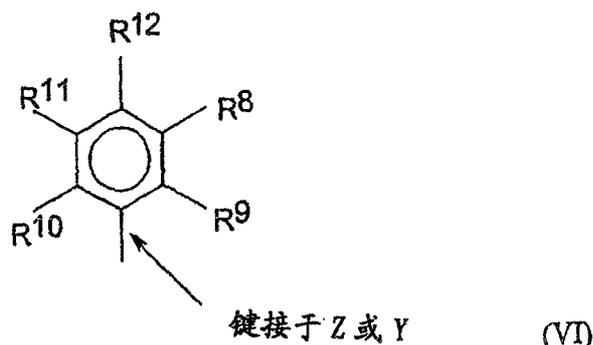
M的氧化态；m是包含Y、Z和L的配体的形式电荷；Y是15族原子；Z是15族原子；L是15族原子；R¹和R²独立地是C₁-C₂₀烃基，或含杂原子的基团，其中该杂原子是硅、锆、锡、铅或磷；任选地，R¹和R²彼此互连；R³不存在，是氢，含14族原子的基团，卤素，或含杂原子的基团；R⁴和R⁵独立地是烷基，芳基，取代的芳基，环烷基，取代的环烷基，或多环体系；以及R⁶和R⁷独立地不存在，是氢、烷基、卤素、杂原子、烃基或含杂原子的基团。

适合于生产本发明的双峰型聚乙烯的催化剂体系还包括至少一种活化剂，和任选的载体材料，例如无机氧化物载体，优选具有小于50μm，最优选小于2μm的平均粒度。适合的活化剂例如铝氧烷和三(全氟苯基)硼烷在本领域中是公知的。适于生产双峰型聚乙烯的催化剂体系还优选包括如以上概述的金属茂化合物。

在一个或多个特定实施方案中，参考催化剂通式(V)，M可以是锆或铪。在一个或多个特定实施方案中，参考以上催化剂通式，各X可以独立地是氢，卤素或烃基。在一个或多个更特定的实施方案中，参考以上催化剂通式，R¹和R²可以独立地是C₂-C₆烃基。在一个或多个特定实施方案中，参考以上催化剂通式，R¹和R²可以是C₁-C₂₀亚烷基，C₅-C₂₀亚芳基或C₅-C₂₀芳基亚烷基。在一个或多个特定实施方案中，参考以上催化剂通式，m可以是0，-1，-2或-3，n是+3，+4或+5。在一个或多个特定实施方案中，参考以上催化剂通式，R³可以是氢或甲基。

在一个或多个特定实施方案中，参考催化剂通式(V)，R⁴和R⁵可以独立地是具有至多20个碳原子的烷基，芳基，取代的芳基，环烷基，取代的环烷基，或多环体系。

在一个或多个特定实施方案中，参考催化剂通式(V)，R⁴和R⁵独立地是用以下通式表示的基团：



其中 R^8 - R^{12} 各自独立地是氢, C_1 - C_{20} 烷基, 杂原子, 或具有至多 40 个碳原子的含杂原子的基团, 以及任何两个 R^8 - R^{12} 基团可以结合成环基或杂环基团。

在一个或多个特定实施方案中, 参考催化剂通式 (VI), R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 是甲基, R^8 和 R^{12} 是氢。

在一个或多个特定实施方案中, 参考以上催化剂通式, 催化剂体系进一步包括矿物油。

在一个或多个特定实施方案中, 参考以上催化剂通式, 催化剂体系是固体的淤浆, 固体浓度是 10-15wt%。

在一个或多个特定实施方案中, 参考以上催化剂通式, 催化剂体系具有至多 25 μ m 的粒度。

在一个或多个特定实施方案中, 参考以上催化剂通式, 催化剂体系包括平均粒度为 0.001-1 μ m 的颗粒填料。

在一个或多个特定实施方案中, 参考以上催化剂通式, 催化剂体系包括用二氯二甲基硅烷处理的颗粒填料。

在一个或多个特定实施方案中, 参考以上催化剂通式, 双峰型聚乙烯可以通过在包括矿物油、颗粒填料、金属茂催化剂化合物和用通式 (V) 表示的催化剂化合物的淤浆的催化剂体系的存在下进行的聚合来制备。

在一个或多个特定实施方案中, 属于双催化剂的一部分的金属茂化合物是桥连或非桥连二茂锆或二茂铪 (hafnocene) 金属茂化合物。

在一个或多个特定实施方案中, 参考催化剂通式 (V), 颗粒填料包括硅石, 活化剂包括铝氧烷; 其中硅石占干燥载体、催化剂化合物

和活化剂组合物的 50 - 60wt%。

在一个或多个特定实施方案中，参考催化剂通式(V)，将活化剂、颗粒填料和至少一种催化剂化合物喷雾干燥。

在一个实施方案中，可用于本发明的共混物的双峰型聚乙烯具有小于 1dg/min，更优选小于 0.1dg/min 的 MI (I_2)；具有 1 - 20dg/min，在另一个实施方案中 2 - 16dg/min，在一个更优选的实施方案中 3 - 12dg/min 的 FI (I_{21})；在一个实施方案中 30 - 200，更优选 40 - 180，还更优选 60 - 140 的 MFR (I_{21}/I_2)；在一个实施方案中 10 - 100，更优选 20 - 80，还更优选 30 - 60 的分子量分布 (PDI)；在一个实施方案中 50,000 - 400,000amu，在一个更优选的实施方案中 60,000 - 300,000amu 的重均分子量；在一个实施方案中 0.93 - 0.98 g/cc，在另一个实施方案中 0.935 - 0.97g/cc，在还一个实施方案中 0.94 - 0.96g/cc 的密度。当用上述优选的催化剂组合物来生产时，可用于本发明的双峰型聚乙烯可以具有这些性能，并且具有小于 10wt%，在一个优选的实施方案中小于 6wt% 的 CLMS 值；以及在一个实施方案中小于 24wt%，在一个优选的实施方案中小于 20wt% 的 CHMS 值。

本文所述的单峰型和双峰型聚乙烯可以通过已知用于将烯烃聚合成聚烯烃的任何适合的聚合方法来生产；此类方法包括溶液，淤浆，和气相方法，低压和所谓的高压方法，以及单一或双反应器方法，后者包括使用串联的两个或多个反应器。在一个实施方案中，双峰型聚乙烯在单一反应器气相方法中生产。

本文所述的单峰型和双峰型聚乙烯可以通过用于获得如本文所述和作为权利要求的高密度多峰型聚乙烯组合物的特征的任何适合的技术来“共混”。在一个优选的实施方案中，将各组分在螺杆型挤出机中熔体挤出，如本领域中所公知的。

由单峰型和双峰型聚乙烯的共混获得的高密度多峰型聚乙烯组合物可以通过如本文所公开的任何特征的组合来描述。在一个优选实施方案中，组合物具有至少 0.935g/cc，在另一个实施方案中 0.935 - 0.97g/cc 的密度，最优选 0.935 - 0.95g/cc 的密度；在一个实施方案

中 1-20dg/min, 最优选 3-10dg/min 的 I_{21} 值; 30 或 40 到 70 或 160, 最优选 60-120 的 MFR (I_{21}/I_2); 在一个实施方案中 900,000-1,600,000amu, 最优选 1,000,000-1,500,000amu 的 Z 均分子量。高密度多峰型聚乙烯组合物还具有在一个实施方案中小于 10wt%, 在一个优选的实施方案中小于 6wt% 的 CLMS 值; 以及在一个实施方案中小于 24wt%, 在一个优选的实施方案中小于 20wt%, 在最优选的实施方案中小于 16wt% 的 CHMS 值。高密度多峰型聚乙烯组合物的其它特征如本文和如权利要求所述。

实施例

以下实施例论述了不同的聚乙烯树脂, 不同的组合物和由这些组合物制备的薄膜。

PDI (“MWD”)、CHMS、CLMS 和其它分子量测定按如下所述进行。使用三根 Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B 柱。标称流量是 0.5cm³/min, 而标称注射体积是 300 微升。将各种转移管路、柱子和差示折射计 (DRI 检测器) 装于保持在 135°C 的烘箱内。

用于 SEC 实验 (在实施例中描述) 的溶剂通过将 6g 的丁基化羟基甲苯作为抗氧化剂溶解于 4L 的 Aldrich 试剂级 1,2,4-三氯苯 (TCB) 中来制备。该 TCB 混合物然后用 0.7 微米玻璃预滤器过滤, 随后用 0.1 微米特氟隆过滤器过滤。TCB 然后在进入 SEC 柱子之前用在线脱气器脱气。

聚合物溶液通过将干燥聚合物投入到玻璃容器内, 添加所需量的 TCB, 然后在连续搅拌下将该混合物在 160°C 下加热大约 2 小时来制备。所有量按重量测定。用于表示聚合物浓度的 TCB 密度 (质量/单位体积) 在室温下是 1.463g/ml, 在 135°C 下是 1.324g/ml。注射浓度是 1.0-2.0mg/ml, 其中较低的浓度用于较高分子量样品。

在测试各样品之前, 吹扫 DRI 检测器和注射器。然后将装置中的流量增加到 0.5ml/min, 在注入第一样品之前让 DRI 稳定 8-9 小时。LS 激光器应该在测试样品之前打开 1-1.5 小时, 包括让激光器在空转模式下运行 20-30 分钟, 然后在光调节模式下转换到全功率。取决

于所使用的特定仪器，数据能够在每一“分层”（位置）以 0.5 - 4.0 秒的速率收集。

在色谱仪的每一位置处的浓度“c”使用以下方程式 1 由 DRI 输出，即基线减去的 DRI 信号 I_{DRI} 来计算：

$$\text{方程式 1: } c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

其中 K_{DRI} 是通过校准 DRI 确定的常数，以及 (dn/dc) 与以下对于 LS 分析所述的相同。在 SEC 方法的本说明中的参数单位应使得浓度以 g/cm^3 表示，分子量以 g/mol 表示，特性粘度以 dL/g 表示。

所使用的光散射检测器应该是 Wyatt Technology High Temperature mini-DAWN 或 Precision Detector 2040 LALLS。数据可以用静态光散射的标准公式，即方程式 2 来分析：

$$\text{方程式 2: } \frac{K_0 c}{\Delta R(\theta, c)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

其中 $\Delta R(\theta, c)$ 是在散射角 θ 处的过量瑞利 (Rayleigh) 散射强度， c 是聚合物浓度， M 是聚合物分子量， A_2 是该溶液的第二位力系数 (virial coefficient)， $P(\theta)$ 是形状系数，以及 K_0 是系统的光学常数：

$$\text{方程式 3: } K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

其中 N_A 是阿伏伽德罗数值，以及 dn/dc 是系统的折射指数增量。对于 LALLS 检测器，散射强度优选在 15° 下测定，并且假设 $P(\theta) = 1$ 。在分析中使用的浓度是由 DRI 输出所获得的值。对于 690nm 波长，TCB 在 $135^\circ C$ 下的折射指数 n 是 1.500。值 $A_2 = 0.0015 mol \cdot ml / gm^2$ 用于共聚单体小于 15wt% 的乙烯-己烯聚合物和乙烯-丁烯聚合物。值 $(dn/dc) = 0.104$ 用于聚乙烯和乙烯-己烯共聚物，以及值 $(dn/dc) = 0.104 \times (1 - 0.126w)$ 用于乙烯-丁烯共聚物，其中 w 是丁烷衍生的单元的重量分数。

使用的粘度计是 Viscotek Corporation 高温粘度计，其具有以带有两个压力传感器的惠斯通电桥构型配置的四个毛细管。第一个传感

器应该测量横跨检测器的总压降，以及位于桥两侧的另一个传感器应该用于测定压差。流经粘度计的溶液的比粘度 η_s 由它们的输出来计算。在色谱仪的各个位置的特性粘度 $[\eta]$ 由以下方程式计算，其中“c”由DRI输出来测定：

$$\text{方程式 4: } \eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

实施例 1

本实施例论述了双峰型聚乙烯和两种不同类型的单峰型聚乙烯树脂的制备和物理性能。参见表 1。样品 1 双峰型聚乙烯在单一气相反应器中在包括二苄基·双(2-三甲基苯基氨基)乙基)胺合锆(用于产生双峰型聚乙烯组合物的高分子量组分)和二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆(用于产生双峰型聚乙烯组合物的低分子量组分)的混合催化剂体系的存在下制备。样品 2 单峰型树脂是具有表 1 所列出的特性的由二氯·双(1,3-甲基丁基环戊二烯基)合锆金属茂催化剂制备的线性低密度聚乙烯(LLDPE)。样品 3 单峰型树脂是 ST 2005, 由 Dow Chemical Co. 出售的线性低密度聚乙烯(LLDPE)树脂组合物, 还称为“Super Tufllin”, 由 UCAT A 制备, UCAT A 是具有表 1 所列出的特性的齐格勒-纳塔催化剂。

表 1

	样品 1 (样品 4) “双峰型”	样品 2 “MCN” LLDPE	样品 3 “ZN” LLDPE
树脂性质:			
MI (I_2)	0.059 (0.062)	0.989	0.888
FI (I_{21})	6.87 (7.21)	15.66	22.13
MFR (I_{21}/I_2)	116 (116)	15.8	24.9
密度 (g/cc)	0.9491 (0.9536)	0.9181	0.9153
SEC 数据:			
Mn	NA (4,654)	47,616	25,838
Mw	NA (256,250)	118,847	123,498
Mw/Mn	NA (55.1)	2.49	4.78
Mz	NA (1,143,034)	212,129	348,074
CLMS (%)	NA (4.18)	-	0.15
CHMS (%)	NA (15.3)	1.02	3.59

实施例 2

本实施例论述了使用所有在实施例 1 中说明的样品 1 双峰型树脂与样品 2 或 3 单峰型树脂制备的共混物组合物。通过干混和然后熔体配混将至多 20wt%的每一种单峰型树脂加入到双峰型树脂中。

为了制备共混物，在转鼓混合器中按预定共混比混合不同树脂的粒料。用单螺杆 Prodex 造粒机配混每一种粒料混合物。样品 1 双峰型树脂用相同的挤出机（造粒机）再配混，以保持与下述共混物相同的熔体剪切史。因此，参考表 1，样品 1 的括号内值表示样品 1 的再配混形式（在这里称之为样品 4）的性能。

表 2 公开了每一种共混物的树脂性能的细节，包括再配混的双峰型树脂（样品 4）。样品 5、6 和 7 是包括样品 1 树脂与不同量（10wt%，15wt%和 20wt%）的样品 3 单峰型树脂（ST 2005，“ZN”）的共混物的组合物。样品 8、9 和 10 是包括样品 1 树脂与不同量（10wt%，15wt%和 20wt%）的样品 2 单峰型树脂（金属茂 LLDPE，“MCN”）的共混物的组合物。

已经发现，当每一种单峰型树脂的 wt%增加时，共混物的 MI 和 FI 增加。相反，当每一种单峰型树脂的 wt%增加时，共混物的 MFR 往往显示了降低的趋势。共混物的密度随单峰型树脂的添加而降低。表 3 示出了在表 2 中表征的相同组合物的分子信息。发现组合物中的单峰型聚乙烯的百分率增加时多分散性（Mw/Mn）降低。

表 2

	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10
LLDPE	无	ZN	ZN	ZN	MCN	MCN	MCN
LLDPE 的 wt% (样品 2 或 3)	0	10	15	20	10	15	20
MI (I ₂)	0.062	0.081	0.086	0.108	0.087	0.097	0.111
FI (I ₂₁)	7.21	8.43	9.27	9.50	7.89	7.98	8.33
MFR (I ₂₁ /I ₂)	116.1	104.6	107.8	87.9	92.9	85.7	76.5
密度 (g/cc)	0.9536	0.9467	0.9453	0.9435	0.9448	0.9448	0.9433

表 3

	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10
Mn	4,654	4,946	6,047	6,234	6,517	5,534	5,979
Mw	256,250	265,348	261,712	237,250	257,281	266,176	247,460
Mw/Mn	55.1	53.65	43.3	38.1	39.5	48.1	41.4
Mz	1,143,034	1,214,098	1,234,718	1,112,840	1,154,011	1,221,539	1,174,441
CLMS (%)	4.18	3.99	3.17	3.10	2.91	3.37	3.27
CHMS (%)	15.3	15.37	14.23	13.01	14.17	14.76	13.29

实施例 3

本实施例论述了由上述各种树脂组合物制备的薄膜的制备。树脂共混物和再配混的双峰型树脂（样品 4）均用 Alpine 薄膜挤出生产线挤出，该生产线安装了 50mm，18:1 L/D 螺杆，100mm 环形模头（1mm 模隙）。1/2/3/4/5/6/7/8 区的温度分布（°F）设定在 390/400/400/400/410/410/410/410。1 区和 2 区是螺杆。3 区、4 区和 5 区是模头接套。6 区、7 区和 8 区是模头。在整个试验中，吹胀比（吹胀的膜泡的直径除以模头的直径）保持在 4.0。对于 1.0 密尔和 0.5 密尔薄膜，牵引速度分别是 92fpm 和 184fpm。调节冷却气流以保持 9.0 的霜白线高度比。霜白线高度比是在霜白线高度和模头直径之间的比率。在恒定的输出速率下，挤出机头压力随单峰型树脂的共混比增加而降低，而电动机负载稍微降低或保持相同。ST2005 的降低效应比样品 2 树脂更突出。所有共混物（至多 20% 的单峰型树脂）的膜泡稳定性是良好的，没有任何困难地形成了 0.5 密尔薄膜。共混物的薄膜外观等级是良好的（+40），没有出现凝胶或熔体破裂。薄膜表面没有显示不良均匀性的迹象。表 4 总结了薄膜挤出条件。此外，注意到用较小的电动机负载和挤出机头压力，共混物的总体薄膜可挤出性也得到改进，而没有损失任何膜泡稳定性。

表 4

	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10
模头设定温度 (°F)	410	410	410	410	410	410	410
螺杆 RPM	93	93	93	93	93	93	93
螺杆振幅 (amps.)	62	61	61	59	62	62	62
机头压力 (psi)	8,500	8,250	8,050	7,800	8,350	8,150	8,000
速率 (lb/hr)	95	96	95	93	96	97	96
FAR	+40	+40	+40	+40	+40	+40	+40
BUR	4	4	4	4	4	4	4
膜泡稳定性	良好						
凝胶	无	无	无	无	无	无	无
FHR' (霜白线高度/ 模头直径)	9	9	9	9	9	9	9

实施例 5

本实施例论述了薄膜的性能。令人惊奇地，埃尔曼多夫撕裂结果取决于使用哪一种单峰型树脂。对于 1.0 和 0.5 密尔的薄膜，与样品 2 树脂的共混物不仅表现了增加的 MD 和 TD 薄膜撕裂，而且表现了更平衡的 TD/MD 撕裂比。对于具有 10% 和 15% 的 m-LLDPE 的共混物，1.0 密尔薄膜的 TD/MD 撕裂比分别从 10.6 下降到 3.8 和 3.7。对于 0.5 密尔薄膜，TD/MD 比率别从 7.8 下降到 2.0 和 4.5。相反，含有 ST2005 的共混物对 1.0 和 0.5 密尔薄膜的 MD 撕裂值显示出很小的影响。当特定单峰型树脂的 wt% 增加时，TD 撕裂值似乎稍微增高。如在表 5 中所反映的，薄膜抗穿刺性也随组合物中的样品 2 单峰型聚乙烯的量的增加而成比例增高。

表 5

	薄膜厚度 (密尔)	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10
落镖冲击 强度(g)	1.0	160	125	135	125	230	130	185
	0.5	320	170	160	133	220	170	160
峰拉伸强度, psi (MD/TD)	1.0	10,800/7,700	10,440/6,560	9,200/5,135	9,000/6,740	7,470/6,440	8,780/6,300	9,000/6,570
	0.5	12,340/9,000	10,400/7,200	11,270/6,090	13,060/7,170	10,960/10,000	6,990/4,710	9,830/7,070
断裂伸长率 % (MD/TD)	1.0	380/530	410/570	400/590	380/610	450/520	390/580	445/520
	0.5	267/400	240/390	290/540	290/500	290/350	276/310	280/520
正割模量 (psi × 0.001), (MD/TD)	1.0	116/137	98/132	96/120	94/112	91/96	83/89	83/89
	0.5	114/136	96/113	97/119	64/113	90/99	98/102	88/95
埃尔曼多夫 撕裂(g) (MD/TD)	1.0	17/180	17/260	16/383	18/320	136/520	50/184	53/440
	0.5	6/47	6/41	6/67	5/80	12/24	15/68	10/98
TD/MD 撕裂平衡	1.0	10.59	15.29	23.94	17.78	3.82	3.68	8.3
	0.5	7.83	6.83	11.17	16	2.0	4.53	9.8
穿刺能 (in-lb/mil)	1.0	9.94	10.71	11.03	11.13	12.44	13.02	47.1
	0.5	12.93	12.33	10.63	12.33	14.72	NA	12.48