(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1982361 B
(45)授权公告日 2011.11.16

(21)申请号 200610156589.X

(22)申请日 2002.08.16

(30)优先权数据
60/313,357 2001.08.17 US

(62)分案原申请数据
02816111.4 2002.08.16

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72)发明人 J·J·万当 P·J·斯考特登
K·塞罕奥比什
P·F·M·范登贝尔根 N·吉夫拉杰
J·万冯登 R·S·迪克西
R·尼科西 F·E·杰莫伊兹

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
代理人 程伟

(51)Int.Cl.
C08L 23/04(2006.01)
C08F 10/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 1173192 A,1998.02.11, 权利要求 1、4、9,说明书第 3 页、第 4 页第 1 段,实施例 1、2.

审查员 曹敏芳

权利要求书 1 页 说明书 40 页 附图 6 页

(54)发明名称

双峰聚乙烯组合物及其制品

(57)摘要

本发明涉及具有双峰型分子量分布的聚乙烯组合物及其制品,例如高最大负载吹塑制品和输送及分配管材。该组合物含有一种低分子量(LMW)乙烯均聚物组分和一种均相的高分子量(HMW)乙烯共聚体组分,其中 LMW 的特征是其分子量分布 MWD^L 低于大约 8。该组合物的特征是具有双峰型分子量分布和低于 -20℃的延展性 - 脆性转变温度 T_{db}。在一些具体实施例中,该 HMW 组分的特征是“反向共聚单体分布”。

CN 1982361 B

1. 一种聚乙烯组合物，含有一种低分子量乙烯均聚物组分和一种高分子量乙烯共聚体组分，其中低分子量组分的的 M_w 为 10,000 至 40,000 克 / 摩尔和高分子量组分的 M_w 为 100,000 至 600,000 克 / 摩尔且其中低分子量组分的特征是分子量分布 MWD^L 低于 8，该组合物的延性 - 脆性转变温度 T_{db} 低于 -20℃，其是通过临界应变能释放速率，Gc，却贝模式测定法测定的，以及

其中所述的高分子量组分具有如下的性能：小于 5 的分子量分布 MWD^H，在高分子量组分的分子量范围内聚合物片段的共聚单体含量低于 10wt％的基本均匀的共聚单体分布和小于或等于 0.1g/10min 的熔体指数 I_2，通过 ASTM D-1238，在条件为 2.16kg/190℃下，测得；或者

其中所述高分子量组分具有在高分子量组分的分子量范围内各种聚合物片段的共聚单体含量不是基本均匀，其中更高分子量的部分具有相应更高的共聚单体含量的反向共聚单体分布。

2. 如权利要求 1 所述的聚乙烯组合物，其中所述聚乙烯组合物的特征在于具有双峰型分子量分布。

3. 如权利要求 2 所述的组合物，其中所述 T_{db} 低于 -30℃。

4. 如权利要求 1 所述的聚乙烯组合物，其中所述组合物的密度大于或等于 0.94g/cm^3。

5. 如权利要求 1 所述的聚乙烯组合物，其中按照 ASTM D-1238，在条件为 2.16kg/190℃下，测得的低分子量组分的 I_2 值的范围为 40-1000g/10min。

6. 如权利要求 1 所述的聚乙烯组合物，其中所述高分子量组分的密度为 0.905 至 0.955g/cm^3。

7. 如权利要求 1 所述的聚乙烯组合物，其中按照 ASTM D-1238，在条件为 21.6kg/190℃下，测得的高分子量组分的 $I_{21.6}$ 值为 0.1 至 1.0g/10min。

8. 如权利要求 1 所述的组合物，其中 M_W^H/M_W^L 为 1.3 或更高，且其中所述 M_W^H 为高分子量组分的重均分子量，而所述 M_W^L 为低分子量组分的重均分子量。

9. 如权利要求 1 所述的组合物，其中 MWD^L 为 1.5-4.8。

10. 如权利要求 8 所述的组合物，其中 MWD^H 为 1.5-4。

11. 如权利要求 1 所述的组合物，其中高分子量组分具有反向共聚单体分布，其特征在于 M_w 高于或等于 300,000 克 / 摩尔的共聚体部分的摩尔共聚单体含量比 M_w 低于或等于 100,000 克 / 摩尔的共聚体部分的摩尔共聚单体含量高至少 25％。

12. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物的特征在于 $I_{21.6}/I_5$ 比率为低于 22.5，且 $I_{21.6}$ 和 I_5 分别在条件为 21.6kg/190℃和条件为 5kg/190℃下按照 ASTM D-1238 测得的。

13. 一种制品，其至少一种组分是由权利要求 1 所述的组合物形成的。

14. 如权利要求 13 所述的制品，其中该制品是气体管或水管。

双峰聚乙烯组合物及其制品

[0001] 本申请是申请号为02816111.4，中请日为2002年8月16日，发明名称为“双峰聚乙烯组合物及其制品”的中国专利申请的分案中请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有双峰型分子量分布的高密度聚乙烯组合物及其制品，尤其是高最大负载吹塑制品和耐高温或耐高压、耐久性管。

[0003] 技术背景

[0004] 聚乙烯管质量轻、易于处理，而且无腐蚀性。此外，它们的刚性相对较高，使得它们能够铺设在地下，而它们的弹性也相对较高，使得它们能够顺应地势的变动。由于这些有利的特质，近几年来，聚乙烯管的使用量迅速提高。

[0005] 除了上述有利的特点外，聚乙烯管还应该具有(1)足以承受在安装时和安装后所受冲击的耐冲击强度；和(2)在气压和水压下优秀的耐久性（具体是，抗环境致裂性和抗内压力蠕变强度）。

[0006] 对于耐久性，传统的管材可能符合ISO标准，例如在常温、内压力（用周向应力表示）为大约8MPa下耐用50年。然而，传统聚乙烯管耐久性仍然不足以在更加恶劣的条件下使用，例如大直径而且承受较高内压力的输送气体或流水的主管。因此，它们现在只用作小直径的支管等。

[0007] 聚乙烯管的耐久性被认为是由抗环境致裂性决定的。当施加在管材上的内压力作为拉伸应力沿圆周方向长期作用于该管，就会导致开裂，抗环境致裂性就是对这种开裂的抵抗性。因此，为了提高聚乙烯管的耐久性，有必要提高抗环境（拉伸应力）致裂性。

[0008] 对于塑料管的应用，ISO9080和ISO1167中提出的周向（环向）应力性能是一个重要的要求。这些程序通过外推法描述了塑料制品的长期蠕变破裂行为，其中管材在20℃的流体静力强度据预测超过50 年。典型地，在长期预测性能试验中，将被测管材置于各种应力下，测定其在给定温度下的寿命。对于在20℃下50年的推测，试验也在更高的温度下进行。在每一温度测得的寿命曲线是由高应力、低寿命的延性失效模型失效模型或低应力、高寿命的脆性失效模型失效模型构成的。延性失效模型失效模型是指阶段I失败，相反，脆性失效模型失效模型是指阶段II失败。

[0009] 用于输送水和气体的第一和第二代聚乙烯管对各自的环向应力的最低要求强度(MRS)等级分别是6.3和8MPa，分别被称作PE63和PE80。第三代聚乙烯管被称作PE100管，因为其MRS等级为10。MRS等级建立在上述ISO程序的基础上，其中MRS等级为10表明由聚乙烯材料制成的管必须在20℃下承受10MPa达50年。

[0010] 管材或耐用材料的另一重要性能要求是抗快速裂纹扩展性(RCP)。通常按照ISO13477测试挤塑管材来测量管材的RCP（所谓的‘S4’试验）。但是S4试验不适用于小规模评测，因此，在塑料管工业中，已经引进了各种小规模试验。除了分级试验，例如临界应变能的释放速率试验或对压膜制品的G_c测量法，小规模试验还包括反向却贝却贝试验和平面高速双扭力试验。同样，一种材料延性至脆性的转变温度T_{db}越低，其抗RCP性就越好。

[0011] 为了提高聚乙烯组合物的抗环境致裂性，增加聚乙烯的分子量或减少其密度是已知的方法。然而，当分子量增加时，聚乙烯的流度降低，致使模塑性能，例如管材挤塑性和注射成型性能受到损害。当密度减少时，聚乙烯的刚度不适宜地降低。

[0012] 尽管许多管材组合物已经被认识和使用，但对耐久性提高的材料的需求仍然存在，尤其是对用于气和水的输送和分配的管材。优选地，这些材料应该具有提高的耐久性和/或高温使用寿命。特别地，还需要具有良好的抗缓慢裂纹扩展性和/或抗快速裂纹扩展性的高密度聚乙烯耐久材料。

发明内容

[0013] 我们已经发现了一种显示出提高的耐久性的双峰高密度聚乙烯组合物。该新型组合物含有至少一种分子量分布 NWD^L 低于大约 8 的低分子量 (LMW) 乙烯均聚物组分和一种均相的高分子量 (HMW) 的乙烯共聚体组分。该组合物的特征是具有双峰型分子量分布和低于 -20℃的延性 - 脆性转变温度 T_{db}。优选地，该新型组合物总的 M_w/M_n（象征分子量分布或 MWD）相对较窄，而且 LMW 组分的 M_w/M_n 相对较窄，或者 LMW 组分和 HMW 组分的 MWD 都相对较窄并且彼此完全不同。在一些实施方案中，HMW 组分的特征是“反向共聚单体分布”。

[0014] 在第一方面，本发明涉及一种聚乙烯组合物，其含有一种低分子量 (LMW) 乙烯均聚物组分和一种高分子量 (HMW) 乙烯共聚体组分，其中 LMW 组分的特征是分子量分布 MWD^L 低于大约 8，以及其中所述的 HMW 组分具有如下的性能：小于 5 的分子量分布 MWD^H，基本均匀的共聚单体分布和小于或等于 0.1g/10min 的熔体指数 I_2，通过 ASTM D-1238（条件 2.16kg/190℃）测得；或者其中所述 HMW 组分具有反向共聚单体分布。

[0015] 在第二方面，本发明涉及包括至少一种第一方面所述的组合物形成的组分的制品。

[0016] 在第三方面，本发明涉及一种聚乙烯组合物，含有一种低分子量 (LMW) 乙烯均聚物组分和一种高分子量 (HMW) 乙烯共聚体组分，其中 LMW 组分的特征是分子量分布 MWD^L 低于大约 8，且其中将相同的催化剂用于制备 LMW 组分和 HMW 组分，并且其中所述组合物的分子量分布小于 17.5。

[0017] 在第四方面，本发明涉及一种聚乙烯组合物，含有一种低分子量 (LMW) 乙烯均聚物组分和一种高分子量 (HMW) 乙烯共聚体组分，其中 LMW 组分的特征是分子量分布 MWD^L 低于大约 8，且其中所述 LMW 组分通过受约几何催化剂制备。

[0018] 在第五方面，本发明涉及一种聚乙烯组合物，含有一种低分子量 (LMW) 乙烯均聚物组分和一种高分子量 (HMW) 乙烯共聚体组分，其中 LMW 组分的特征是分子量分布 MWD^L 低于大约 8，且其中所述 HMW 组分具有反向共聚单体分布。

[0019] 在第六方面，本发明涉及一种聚乙烯组合物，含有一种低分子量 (LMW) 乙烯均聚物组分和一种高分子量 (HMW) 乙烯共聚体组分，其中 LMW 组分的特征是分子量分布 MWD^L 低于大约 8，和按照 ASTM D-1238（条件是 21.6kg/190℃）测定的熔体指数 I_2 为 30g/10min-2000g/10min；且其中所述的 HMW 组分具有小于 5 的分子量分布 MWD^H 和基本均匀的共聚单体分布。

[0020] 在第七方面，本发明涉及一种聚乙烯组合物，含有一种低分子量 (LMW) 乙烯均聚物组分和一种高分子量 (HMW) 乙烯共聚体组分，其中 LMW 组分的特征是分子量分布

MWD^L 低于大约 8，和按照 ASTMD-1238（条件是 21.6kg/190℃） 测定的熔体指数 I_2 为 30g/10min-2000g/10min；且其中所述的 HMW 组分具有小于 5 的分子量分布 MWD^H 和基本均匀的共聚单体分布，并且其中所述组合物的密度大于或等于 0.94。

[0021] 在第八方面，本发明涉及一种包括至少一种根据第七方面所述的组合物形成的组分的制品。

[0022] 附图的简要说明

[0023] 图 1A-1C 是本发明的实施方案中的双峰聚合物的分子量分布图。

[0024] 图 2 是用来评测本发明实施例的蠕变破裂试验设备的示意图。

[0025] 图 3 是与标准 PE100 和 PE80 树脂性能相比，本发明实施例 6 的 G_c 与 PENT 性能关系图。

[0026] 图 4 是本发明实施例和对比物的 RCP（以 G_c 数据为基础）图。

[0027] 图 5 是本发明实施例和对比物的蠕变破裂性图。

[0028] 实施例

[0029] 本发明的实施例提供了一种新的可用来制造水或油管和其它制品的聚乙烯组合物。该新型组合物含有一种低分子量 (LMW) 的乙烯均聚物组分和一种高分子量 (HMW) 的乙烯共聚体组分。该新型组合物的特征是相对窄的双峰型分子量分布。该新型组合物的分子量分布的双峰型是由于 LMW 组分和 HMW 组分在 MWD 上的不同。优选地，LMW 和 HMW 组分的 MWD 单独看来都是单峰的但彼此却截然不同，因此，混合时制得的组合物具有全面的双峰型分子量分布。LMW 乙烯均聚物组分的分子量分布 MWD^L 低于大约 8，而且新型组合物的特征是延性－脆性转变温度 T_{db} 低于 -20℃。在一些实施方案中，HMW 组分 的特征是基本均匀的共聚单体分布或反向共聚单体分布。

[0030] 在下列说明中，这里公布的所有数字都是近似值，无论是否与“大约”或“近似”字样连用。它们的变动范围可以是 1%、2%、5%，有时是 10 至 20%。只要公开了有下限 R^L 和上限 R^U 的数值范围，就明确公开了任何落在该范围内的数。具体而言，明确公开了在该范围内的以下数值：$R = R^L+K*(R^U-R^L)$，其中 k 是从 1%至 100%、增量为 1%的变量，即 k 是 1%、2%、3%、4%、5%、 …、50%、51%、52%、 …、95%、96%、97%、98%、99%或 100%。此外，也明确地公开了任何以两个上述 R 值限定的数值范围。

[0031] 术语“基本均匀的共聚单体分布”在此用来表示在 HMW 组分的分子量范围内，聚合物片断的共聚单体含量低于 10wt%，优选为 8wt%、5wt%或 2wt%。

[0032] 术语“均相聚合物”在此用来表示具有相对窄的分子量分布的聚合产品，其中在分子量基本相同的链之间，一种共聚单体的含量不会大体不同，换句话说，该聚合物在给定的分子量下在一条链内表现出相对均匀的共聚单体排序。

[0033] 术语“反向共聚单体分布”在此用来表示在 HMW 组分的分子量范围内，各种聚合物片断的共聚单体含量不是基本均匀的，其中更高分子量的部分具有相应更高的共聚单体含量。基本均匀和反向共聚单体分布都可以使用分馏技术，例如凝胶渗透色谱法－差示粘度测定法 (GPC-DV)、升温洗脱分级法－差示粘度测定法 (TREF-DV) 或交叉分级法进行测定。

[0034] 这里用的术语“双峰型”是指在 GPC 曲线上的 MWD 表现出两种组分聚合物，其中一种组分聚合物相对于另一种组分聚合物的 MWD 而言可以作为峰顶、峰肩或峰尾存在。双峰型 MWD 可以被去卷积成两个组分：LMW 组分和 HMW 组分。在去卷积后，可以获得每一组分的

半峰宽度 (WAHM) 和平均分子量 (M_w)。然后可以通过下列方程式计算两个组分之间的分离度（“DOS”）：

[0035] $$DOS = \frac{M_w^H - M_w^L}{WAHM^H + WAHM^L}$$

[0036] 其中 M^H_w 和 M^L_w 分别是 HMW 组分和 LMW 组分的重均分子量；$WAHM^H$ 和 $WAHM^L$ 分别是 HMW 组分和 LMW 组分去卷积后的分子量分布曲线的半峰宽度。该新型组合物的 DOS 是大约 0.01 或更高。在一些具体实施例中，DOS 高于大约 0.05、0.1、0.5 或 0.8。优选地，双峰组分的 DOS 至少是大约 1 或更高。例如，DOS 至少是大约 1.2、1.5、 1.7、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 或 5.0。在一些具体实施例中，DOS 在大约 5.0 至大约 100 之间、在大约 1 00 至 500 之间、在大约 500 至 1,000 之间。应该注意的是，DOS 可以是上述范围内的任何数。在其它具体实施例中，DOS 超过 1,000。当然，在一些具体实施例中，“双峰型分子量分布”可以自由去卷积以适应两个以上峰值。在一些具体实施方案中，术语“双峰”并不包括多峰聚合物，例如 LDPE。

[0037] 这里使用的关于对比例的总 MWD 或关于本发明组合物的组分聚合物的 MWD 的术语“单峰”是指在 GPC 曲线上的 MWD 基本上没有表现出多组分共聚物（即在 GPC 曲线上不存在或基本辨别不出峰顶、峰肩或峰尾）。换句话说，DOS 是零或基本接近零。

[0038] 这里使用的关于 LMW 组分和 HMW 组分的分子量分布的术语“截然不同”是指在制得的 GPC 曲线上两者相应的分子量分布基本没有重叠。也就是说，每一分子量分布都足够窄，而且它们的平均分子量足够不同，致使两个组分的 MWD 在其高分子量一边和低分子量一边都基本显示出一条基线。换句话说，DOS 至少为 1，优选至少为 2、4、5、7、9 或 10。

[0039] 术语“共聚体”在此用来表示例如共聚物或三元共聚物。也就是说，至少一种其它共聚单体与乙烯聚合以制得共聚体。

[0040] 该组合物的分子量分布 M_w/M_n 优选为低于 20，更优选为低于或等于 19，最优选为低于或等于 18，尤其是低于或等于 17.5，最好是在大约 10 至大约 17.5 之间。在一些具体实施例中，整个组合物的 MWD 低于 10，例如大约 5、大约 7 或大约 9。或者，该组合物的优选特征是 $I_{21.6}/I_5$ 比率低于或等于 22.5，更优选低于或等于 22，最优选低于或等于 21，尤其是低于或等于 20。

[0041] 相对窄的分子量分布、双峰聚乙烯组合物的特征还在于总密度大于或等于 0.94g/cm^3，优选为大约 0.94 至大约 0.97g/cm^3，更优选为 0.948 至大约 0.968g/cm^3，而且 I_5 熔体指数低于或等于 0.5 克 /10 分钟，优选为大约 0.01 至大约 0.50 克 /10 分钟，更优选为 0.05 至大约 0.45 克 /10 分钟。

[0042] 或者，该新型组合物的特征为 M_{v1}/M_{v2} 比率低于或等于 0.8，优选为低于或等于 0.6，更优选为低于或等于 0.4，其中 M_{v1} 是 LMW 高密 度组分的粘均分子量，M_{v2} 是 HMW 共聚体组分的粘均分子量，使用 WO99/14271 中详细描述的 ATREF-DV 分析法测得，该专利的公开内容经此引用并入本文。WO99/14271 还描述了一种适用于多组分共聚物共混组合物的去卷积技术。

[0043] 在一些具体实施例中，该新型组合物的特征是延性至脆性的转变温度 T_{db} 较低。T_{db} 可以通过 S4 试验进行测量，它有时是指快速裂纹扩展的临界温度。T_{db} 也可以通过临界应变能释放速率 G_C 的却贝模式测量法进行测定。这里所述的一些新型组合物的 T_{db} 低于大

约 -20℃。T_{db} 优选为大约 -30℃或更低，或大约 -40℃或更低。T_{db} 更优选为 -45℃或更低。在一些具体实施例中，T_{db} 为大约 -50℃或大约 -60℃。

[0044] 一些新型组合物的特征也包括通过 PENT 试验测得的突出的抗缓慢龟裂增长性。通常，这里所述的组合物在 2.4MPa 和 80℃下的 PENT 寿命为大约 110,000 分钟或更久。优选地，组合物的 PENT 寿命为大约 150,000 至大约 200,000 分钟或更久。最优选的，组合物的 PENT 寿命为大约 250,000 至大约 500,000 分钟。

[0045] 通常，该新型组合物可以含有任何量的 LMW 组分或 HMW 组分，也就是说，任一组分的含量都可以是大约 0.5wt％至大约 99.5％。在一些具体实施方案中，该新型组合物含有大约 35wt％至大约 65wt％，优选为大约 45wt％至大约 55wt％的低分子量 (LMW) 高密度乙烯均聚物组分。LMW 组分的 I_2 熔体指数低于或等于 2000 克 /10 分钟，优选地，它的特点是 I_2 熔体指数为大约 30 至大约 2000 克 /10 分钟，更优选为大约 40 至大约 1000 克 /10 分钟，最优选为大约 50 至大约 150 克 /10 分钟。LMW 组分的 M_w 优选为大约 10,000 至大约 40,000 克 / 摩尔，更优选为 25,000 至大约 31,000 克 / 摩尔。LMW 的 M_w/M_n 优选为低于 8，更优选低于 5，最优选低于 3 或更低。在其它具体实施例中，LMW 组分的 M_w/M_n 是大约 2 或更低。在一些具体实施例中，LMW 组分的分子量分布 M_w/M_n 为大约 1.5 至大约 4.8。在某些具体实施方案中，LMW 组分的 M_w/M_n 最优选为大约 3.2 至大约 4.5。LMW 组分的密度优选大于 0.960g/cm^3，更优选大于或等于 0.965g/cm^3，最优选大于或等于 0.970g/cm^3。

[0046] 该新型组合物含有大约 65wt％至大约 35wt％，优选为大约 55wt％ 至大约 45wt％的高分子量 (HMW) 乙烯共聚体组分。HMW 组分的 I_2 熔体指数低于或等于 0.1 克 /10 分钟，优选地，它的特点是 I_2 熔体指数为大约 0.001 至大约 0.1 克 /10 分钟，更优选为大约 0.005 至大约 0.05 克 /10 分钟，最优选为大约 0.0085 至大约 0.016 克 /10 分钟。HMW 组分的特点还在于它的 $I_{21.6}$ 熔体指数为大约 0.1 至大约 1.0 克 /10 分钟。在一些具体实施方案中，$I_{21.6}$ 优选为大约 0.1 至大约 0.6 克 /10 分钟，优选为大约 0.1 至大约 0.5 克 /10 分钟，更优选为大约 0.3 至大约 0.4 克 /10 分钟。在其它具体实施方案中，$I_{21.6}$ 为大于 0.6 至大约 1.0 克 /10 分钟，优选为大约 0.65 至大约 0.95 克 /10 分钟，更优选为大约 0.7 至大约 0.9 克 /10 分钟。

[0047] HMW 组分的 M_w 优选为大约 100,000 至大约 600,000 克 / 摩尔，更优选为 300,000 至大约 500,000 克 / 摩尔，最优选为大约 375,000 至大约 450,000 克 / 摩尔。HMW 组分的分子量分布，MWD^H，可以很宽，但通常低于大约 8。在一些具体实施方案中，MWD^H 低于大约 5。一些优选实施方案的 HMW 组分的 MWD^H 为大约 3 或更小，更优选为大约 2 或更小。

[0048] 优选地，HMW 组分的密度为大约 0.905 至大约 0.955g/cm^3。在一些具体实施方案中，优选密度范围的下限是大约 0.910 或大约 0.915g/cm^3 或大约 0.920g/cm^3。在一些具体实施方案中，HMW 组分密度的上限为大约 0.95g/cm^3、大约 0.940g/cm^3、或大约 0.930g/cm^3。

[0049] 优选地，每一组分的 MWD 是单峰的，更优选为单峰且截然不同的。优选地，HMW 组分和 LMW 组分的分子量比，M_w^H/M_w^L 是大约 1.3 或更高。

[0050] 在一些具体实施方案中，HMW 组分的 M_w/M_n 相对窄。也就是说，HMW 组分的 M_w/M_n 优选为低于 4.8，更优选低于或等于 4.5，最优选为大约 1.5 至大约 4，尤其是大约 2.7 至大约 3.1。HMW 组分的密度低于或等于大约 0.949g/cm^3，优选为低于或等于大约 0.945g/cm^3，更优选为大约 0.92 至大约 0.943g/cm^3。

[0051] 在其它具体实施方案中，HMW 共聚体组分是一种均相聚合物或其特征是具有基本均匀的共聚单体分布。SCBDI（短支链分布指数）或 CDBI（组分分布支化指数）有代表性地描述了关于乙烯共聚体的共聚 单体分布均匀性的信息，它们在此处的使用是可以互换的。SCBDI 的定义是共聚单体含量在一半总摩尔数的共聚单体的 50wt％以内的聚合物分子的重量百分比，代表了共聚体中的共聚单体分布与被认为是泊努利分布的共聚单体分布的对比。可以由如以下文献所述的 TREF 简便地算出共聚体的 SCBDI：Wild 等， Journal of Polymer Science，Poly.Phys.Ed.，Vol.20，p.441(1982)；美国专利 4,798,081；美国专利 5,008,204；L.D.Cady，“The Role of Comonomer Type and Distributionin LLDPE Product Performance，” SPE Regional Technical Conference，Quaker Square Hilton，Akron，Ohio，October1-2，pp.107-119(1985)，上述四篇的公开内容都经此引用并入本文。

[0052] 优选的 TREF 法不包括 SCBDI 计算中的清除量。更优选地，该共聚体地共聚单体分布和 SCBDI 是按照美国专利 5,292,845、美国专利 4,798,081、美国专利 5,089,321 和 J.C.Randall， Rev.Macromol.Chem.Phys.，C29，pp.201-317 所述的方法，使用 ^{13}CNMR 分析法进行测定的，上述四个文献公开的内容经此引用并入本文。

[0053] 在分析温度上升的洗脱分级分析法（如美国专利 4,798,081 和这里缩写为“ATREF”所述），将被分析的组合物溶解在适当的热溶剂（例如三氯苯）中，并在一个含惰性载体（不锈钢丸）的柱内通过缓慢降低温度使其结晶。该柱配有一个折光率检测器和一个差示粘度 (DV) 检测器。然后通过缓慢升高洗脱溶剂（三氯苯）的温度，将结晶的聚合物样品从柱中洗脱，由此产生 ATREF-DV 色谱曲线。ATREF 曲线也经常被叫做短支链分布 (SCBD)，因为它标志着共聚单体（例如辛烯）在样品中分布的均匀程度，在该样品中，共聚单体含量随着洗脱温度的降低而增加。折光率检测器提供了该短链分布信息，差示粘度检测器提供了粘均分子量的估算值。短支链分布和其它组分信息也可以使用结晶分析分馏法（例如购自 PolymerChar，Valencia，Spain 的 CRYSTAF 分馏分析组合件）进行测定。

[0054] 相应地，当共聚体组分的共聚单体分布基本均匀时，其 SCBDI 高于 50％，尤其高于 70％，最优选高于大约 90、95 或 99％。SCBDI 测定清楚地使这些聚合物区别于低密度聚乙烯 (VLDPEs)，后者具有较宽的组成分布，其 SCBDI 值通常低于大约 55％。

[0055] 优选地，均相共聚物显示出基本单一的熔点，其通过示差扫描量热法 (DSC) 测定的最高熔点 (T_m) 为大约 60℃至大约 110℃。优选地，该均相共聚物的 DSC 最高 T_m 为大约 80℃至大约 100℃。这里使用的短语“基本单一的熔点”是指在该物料中至少大约 80wt％对应于在大约 60℃至大约 110℃之间的一个 T_m 峰值，而且该物料基本上没有任何部分的最高熔点超过大约 115℃（用 DSC 分析法测定）。DSC 测量法是在 Perkin Elmer System 7 Thermal Analysis System 上进行的。报告的熔融信息是第二熔融数据，即该样品以 10℃／分钟的程序速率被加热直至一个在其临界范围以下的温度。然后将样品以 10℃／分钟的程序速率进行再加热（二度熔融）。更高熔融峰的存在对膜性能（例如浊度）不利，并危及最终膜的密封起始温度有意义地降低的机会。

[0056] 美国专利 5,206,075、美国专利 5,241,031 和 PCT 国际申请 WO93/03093 中公开了制备均聚物的方法，以上文献经此引用完整地并入本文。以下文献公开了关于一种均相乙烯 α－烯烃聚合物的生产和使用的更多细节：授予 Hodgson，Jr. 的美国专利 5,206,075、授予 Mehta 的美国专利 5,241,031、以 Exxon Chemical Company 的名义申请的 PCT 国际申请

WO93/03093、以 Exxon Chemical Patents，Inc. 的名义申请的 PCT 国际申请 WO90/03414，这四个文献都经此引用完整地并入本文。授予 Lai 等的美国专利 5,272,236 和授予 Lai 等的美国专利 5,278,272 公开了另一种均相乙烯 / α - 烯烃共聚物，以上两个文献都经此引用完整地并入本文。

[0057] 均相支链线型乙烯 / α - 烯烃共聚体也可以使用聚合法（例如，Elston 在美国专利 3,645,992 中所述）进行制备，它提供了在一种均相短支链分布。Elston 在他的聚合过程中使用可溶钒催化剂体系来制造这样的化合物。然而，其他人，例如 Mitsui Petrochemical Company 和 ExxonChemical Company 已经使用所谓的单中心催化剂体系来制造具有均相直线型结构的聚合物。授予 Ewen 等的美国专利 4,937,299 和授予 Tsutsui 等的美国专利 5,218,071 公开了铪催化剂体系用于均相线型乙烯聚合物的制备。均相线型乙烯 / α - 烯烃共聚体通常可以从 Mitsui PetrochemicalCompany 商品名为“Tafmer”的商品和来自 Exxon Chemical Company 商品名为“Exact”的商品中获得。

[0058] 基本线型的乙烯 / α - 烯烃共聚体可以从 Dow Chemical Company 的 AFFINITY™ 聚烯烃塑性体中获得。基本线型的乙烯 / α - 烯烃共聚体可以按照美国专利 5,272,236、美国专利 5,278,272 和美国专利 5,665,800 所述的方法进行制备，以上三个专利经此引用并入本文。

[0059] 其它适合的均相乙烯 / α - 烯烃聚合物包括按照完整并入本文的美国专利 6,054,544 所授的方法制得的超低分子量聚合物。

[0060] 在另一些具体实施方案中，HMW 乙烯共聚体组分的特征是具有反向共聚单体分布，以致在共聚体组分的高分子量部分含有大量在共聚体组分中的共聚单体。也就是说，M_w 高于或等于共聚体组分的平均 M_w 的特征是，与 M_w 低于共聚体组分的平均 M_w 的聚合物馏分相比，含有更高重均量的共聚单体。例如，在一些具体实施方案中，所有 M_w 高于或等于 300,000 克 / 摩尔的聚合物馏分的总摩尔共聚单体含量比 M_w 低于或等于 100,00 克 / 摩尔的那些聚合物馏分的摩尔共聚单体含量高至少 25%，更优选高至少 30%。

[0061] 反向共聚单体分布按照如下方法进行量化。对于乙烯共聚物组分，在乙烯共聚物的交叉分馏色谱 (CFC) 中，对于在显示出最大萃取量的第一温度和任一比所述第一温度 96℃高 10℃的较低的第二温度之间的任意温度 T(℃) 进行萃取，用最小二乘法处理任意温度 T(℃) 和在该任意温度 T(℃) 萃取的共聚物馏分的分子量分布图中的一个分子量点（在分子量中的该点上，共聚物馏分的分子量分布图显示出具有最大强度的峰值）之间的关系，从而在所述第一温度和所述第二温度之间得到一条近似的直线；如果共聚物馏分的含量低于在 CFC 萃取温度的总范围内萃取的共聚物馏分总重量（未清除）的 1wt%，那么在近似直线的计算中可以排除该共聚物馏分；近似直线具有在公式 (I) 所界定的范围内的梯度：

[0062] $-1\{\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)-0.005$ (I)

[0063] 其中，

[0064] T^1 和 T^2 是在第一温度和第二温度之间的两个不同的任意萃取温度 T(℃)，且

[0065] $Mp(T^1)$ 和 $Mp(T^2)$ 分别是与所述近似直线上的 T^1 和 T^2 相对应的分子量。

[0066] 在上述化学式 (I) 中，$\{\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)$ 一项表示上述近似直线的梯度。

[0067] 在一些具体实施方案中，交叉分馏色谱法 (CFC) 是使用 CFC T-150A（由 Mitsubishi Kagaku Corp.，Japan 制造并销售）进行的。通过 CFC 的测量按照如下步骤进行：将 20 毫克样品溶解于温度为 140℃的 20 毫升二氯苯中，由此制得一份该样品的溶液。然后，将 5 毫升制得溶液加入一个装有玻璃珠的 TREF（升温洗脱分级）柱，将溶液以 1℃ / 分钟的速率冷却至 0℃。随后，将溶液加热，以 1℃ / 分钟的速率提高溶液的温度，由此萃取共聚物馏分。然后，对萃取出的共聚物馏分使用 GPC 柱 Shodex AD806MS（由 Showa Denko KK.，Japan 制造并销售）进行凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析，然后使用 Nicolet Magna-IR 分光计 550（由 Nicolet Co.，Ltd.，USA 制造并销售）进行傅里叶变换红外光谱学 (FT-IR) 分析。

[0068] 对于使用传统齐格勒催化剂制得的传统乙烯共聚物，

[0069] $\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)$ 通常是正值。对于使用最近进入实际应用领域的传统金属茂催化剂制得的传统乙烯共聚物，

[0070] $\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)$ 几乎为 0，因此它们具有基本均匀的共聚单体分布。

[0071] 在本发明的一些具体实施方案中的乙烯共聚物组分具有的

[0072] $\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)$ 梯度是相对较大的负值（在 -0.005 至 -1 之间）。这表明该共聚物具有反向共聚单体分布。换句话说，在乙烯共聚物组分中，一种共聚单体含量较高的共聚物馏分具有较高的分子量，这与传统的乙烯共聚物相反，在传统乙烯共聚物中，共聚单体含量较高的共聚物馏分通常具有较低的分子量。

[0073] 在一些具体实施方案中，梯度应该优选在以下范围内：

[0074] $-0.5\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)-0.007$；

[0075] 或

[0076] $-0.1\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)-0.01$

[0077] $-0.08\log Mp(T^1)-\log Mp(T^2)\}/(T^1-T^2)-0.02$；

[0078] 其中 T^1、T^2、$Mp(T^1)$ 和 $Mp(T^2)$ 的定义与化学式 (I) 中相同。

[0079] 在其它具体实施方案中，对于乙烯共聚物组分，在比上述第一温 度至少低 10℃时萃取的共聚物馏分的量相对较小。具体地说，当用 CFC 测量乙烯共聚物组分时，乙烯共聚物显示出以下特征，在比上述第一温度至少低 10℃时萃取的共聚物馏分各自含量的总和为在 CFC 萃取温度的总范围内萃取的共聚物馏分的总量（但不包括清除）的 8wt％或更低，优选为 5wt％或更低，更优选为 3.5wt％或更低。

[0080] 在一些具体实施方案中，乙烯共聚物组分的某些馏分满足下列公式 (II)：

[0081] $\log(Mt)-\log(Mc)0.5 \quad (II)$

[0082] 其中，Mt 是在分子量分布图上的一个分子量点，该图在该点表示具有最大硬度的峰值，Mc 是在分子量分布图上的任意一个分子量点。

[0083] 分子量分布图是与共聚单体含量分布图一起通过对乙烯共聚物进行凝胶渗透色谱法－傅里叶变换红外光谱法 (GPC/FT-IR) 获得的。通过最小二乘法从共聚单体含量分布图上得到一条近似直线。该线具有公式 (III) 所界定的梯度（以下称作“共聚单体分布梯度”）：

[0084] $\{C(Mc^1)-C(Mc^2)\}/(\log Mc^1-\log Mc^2) \quad (III)$

[0085] 其中，

[0086] Mc^1 和 Mc^2 是满足公式 (II) 的分子量的两个不同的任意点 (Mc)，且

[0087] $C(Mc^1)$ 和 $C(Mc^2)$ 分别是与近似直线上的 Mc^1 和 Mc^2 相对应的共聚单体含量。

[0088] 如公式 (III) 所述的共聚单体分布梯度可以从大约 0.0001 至大约 0.1、大约 0.0005 至大约 0.05、和大约 0.001 至大约 0.02，尽管在这些范围以外的数值也是可能的。

[0089] 如上所述，分子量分布图和共聚单体含量分布图可以通过对乙烯共聚物进行凝胶渗透色谱法 - 傅里叶变换红外光谱法 (GPC/FT-IR) 获得。例如，使用 150C ALC/GPC（由 Waters Assoc. Co. U. S. A. 制造并销售）进行 GPC 测量，其中使用了串联在一起的三柱 [一个 ShodexAT-807S（由 Showa Denko KK.，Japan 制造并销售）和两个 TSK- 凝胶 GMH-H6（由 Tosoh Corp.，Japan 制造并销售）]，而且 FT-IR 测量是通过以下方法连结的：将 20 至 30 毫克的样品溶解在温度为 140℃的三氯苯中，并将 500 至 1,000 μ l 制得的溶液用在 FT-IR 设备上 (PERKIN-ELMER 1760X，由 Perkin Elmer Cetus，Co.，Ltd.，U. S. A 制造并销售）。

[0090] 这里使用的“共聚单体含量”是指通过将共聚物中含有的相对于 1,000 个亚甲基单元的共聚单体单元的数量除以 1,000 得到的值。例如，如果相对于 1,000 个亚甲基单元含有 5 个共聚单体单元，则该共聚单体含量是 0.005。共聚单体含量的值可以由共聚单体单元的吸光强度与亚甲基单元的吸光强度的比率获得。例如，如果使用线性 α - 烯烃作为共聚单体，则甲基基团的在 2,960cm-1 的吸光强度与亚甲基基团的在 2,925cm-1 的吸光强度的比率是通过 FT-IR 获得的。从得到的比率可以得到共聚单体含量。反向共聚单体分布特性和交叉分馏分析在 WO97/43323 中有更详细的描述，其公开的内容经此引用并入本文。

[0091] 新型组合物可以通过多种方法制得。例如，可以通过将 LMW 高密度均聚乙烯组分和 HMW 乙烯共聚物组分共混和混合制得。或者，它也可以在一系列聚合反应器中制得。

[0092] 在一些具体实施方案中，该组合物是使用至少一个单独使用或与其它金属茂催化剂或齐格勒 - 纳塔催化剂结合使用的金属茂催化剂体系进行制造的。优选地，为了确保 HMW 组分具有反向共聚单体分布的特征，该金属茂或单中心催化剂体系是如 WO96/16092、WO98/27119 和 WO96/28480 中所述的受约几何机构的催化剂体系，以上专利的公开内容经此引用并入本文。在本发明的一个优选实施方案中，该新型组合物是使用与加入每一反应器或只加入第一反应器的金属茂催化剂串联或并联的复合反应器制得的。在其它优选实施方案中，相同的金属茂催化剂体系被分开加入到两个依序设置独立控制的连续搅拌压热淤浆反应器 (CSTR)。

[0093] 优选地，单中心或金属茂催化剂使用一种惰性物质，例如二氧化硅作载体。更优选地，即使在使用清除剂时，单中心或金属茂催化剂也可与适当的在之前的步骤中粘合或固定到载体上的助催化剂（例如含硼化合物或铝氧烷）反应，以使单中心或金属茂催化剂的固定程度达到在聚合反应的过程中基本没有可溶性催化剂从载体中萃取出来，最优选地，将这些物类固定或粘合致使当固体催化剂体系在甲苯中沸腾 2 小时时基本没有萃取物。适当的用来制造新型组合物的单中心催 化剂体系在美国专利 6,043,180 和 5,834,393 中也有详细描述，这两个专利公开的内容经此引用并入本文。

[0094] 尽管任何已知的聚合法都被认为适用于制造该组合物，该新型组合物优选使用微粒形成聚合法（即淤浆或气相方法），更优选使用淤浆聚合法，最优选使用由至少两个连续控制（即串联）的反应器构成的淤浆环管或淤浆压热器 (CSTR) 聚合法。最优选地，使用双

重压热器序列聚合体系。在本发明的一个优选实施方案中，进行序列聚合以使新鲜催化剂分开注入每一反应器中。优选地，催化剂分开注入每一反应器时，没有（或基本没有）活聚合物或活性催化剂从第一反应器转至第二反应器，因为第二反应器中的聚合只有从新鲜催化剂和单体（和共聚单体）注入时才能实现。

[0095] 在另一优选实施方案中，该组合物是使用多反应器体系（优选为二反应器体系）与载体上的催化剂体系作为新鲜催化剂进料注入第一反应器相连进行制造的，其间只进行过程调节，以使活聚合物和/或催化剂类从第一反应器转至后面的反应器，以使新鲜单体和任选共聚单体作用于聚合反应。

[0096] 最优选地，无论是使用分开注入到每一反应器中还是使用注入到第一反应器中，制得组合物的特征都在于含有明显的单峰型分子量分布的组分聚合物。

[0097] 对于多反应器聚合，可以在序列反应器之间的流动流中使用一种压力控制装置（例如汽提塔、压出阀和/或泵）。以 Ruddy A.J.Nicasy 等的名义、于 2001 年 8 月 17 日提出的、名称为“Particle-Form EthylenePolymerization Process”美国临时专利申请 60/313,176 中公开了上述方法，该文经此引用完整地并入本文。

[0098] 在序列聚合中，LMW 高密度组分或 HMW 共聚体组分可以在第一反应器中制造。但出于过程控制的考虑，HMW 组分优选在第一反应器中制得。

[0099] 除了序列聚合，新型组合物也可以使用干式、转鼓式、挤出式掺混技术由单反应器或多反应器组分聚合物制造。

[0100] HMW 共聚体组分含有有至少一个烯烃的乙烯，优选为 C_3-C_{20} α-烯烃或 C_4-C_{18} 二烯。合适的共聚体包括但不限于 C_3-C_{20} α-烯烃，例如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-己基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯。在一些具体实施方案中，HMW 共聚体组分式乙烯和 1-丁烯的共聚物。在聚合反应中也可以使用链转移剂。

[0101] 按照ASTM D-792测量密度。熔体指数的测量是按照ASTMD-1238，在190℃/2.16千克和 190℃/5 千克的条件下进行的，分别被称作 I_2 和 I_5。熔体指数与聚合物的分子量成反比。因此，分子量越高，熔体指数越低，尽管这种关系是非线性的。熔体指数的单位是克/10分钟。熔体指数的测定也可以用更高的重量进行，例如按照 ASTMD-1238，条件为 190℃/10千克和 190℃/21.6 千克，分别被称作 I_{10} 和 $I_{21.6}$。

[0102] 术语“熔体流动速率”在此使用的是其传统的意思，即高重量的熔体指数测量值与低重量测量值的比率。对于测得的 I_{10} 和 I_2 熔体指数值，熔体流动速率可以方便地标为 I_{10}/I_2。对于 $I_{21.6}$ 和 I_{10} 值，该速率可以标为 $I_{21.6}/I_{10}$。

[0103] 凝胶渗透色谱法 (GPC) 数据是使用 Waters 150C/ALC，聚合体实验室模型 PL-210 或聚合体实验室模型 PL-220 产生的。柱室和传送带室在 140℃下运作。所用的柱是 3 个聚合体实验室 10 微米 Mixed-B 柱。以 50 毫升 1,2,4 三氯苯中 0.1 克聚合物的浓度制备该样品。用来制备样品的 1,2,4 三氯苯含有 200ppm 的丁化羟基甲苯 (BHT)。在 160℃下轻轻搅拌 2 小时以制备样品。所用的注射量为 100 毫升，流速为 1.0 毫升/分钟。GPC 的校准是用购自 Polymer Laboratories 的窄分子量分布的聚苯乙烯标准品进行的。使用以下方程将这些聚苯乙烯标准最大分子量转化成聚乙烯分子量（如 Williams 和 Ward，J.Polym.Sci.，Polym.Let.，6，621(1968) 所述）：

[0104] $M_{聚乙烯} = A \times (M_{聚苯乙烯})^B$

[0105] 其中 M 是分子量，A 的值为 0.4316 而 B 等于 1.0。分子量校准是用 Vviscotek TriSEC 软件进行的。

[0106] 然后将 GPC 数据去卷积以得到最可能合适的两种分子量组分。商业上和文献中都有许多去卷积运算。这些会产生不同的答案，这取决于所用的假设。将这里概括的算法最佳化以解决两种最可能的分子量分布（加上可调误差项）的去卷积问题。考虑到由大分子单体的并入和反应器条件（即温度、浓度）的小波动引起的内在分布的变化，调节基本函数以加入正态分布项。该项允许每一组分的基本函数沿着分子量轴“拖尾”变动。该优势在于在限制范围内（低 LCB、理想浓度和温度控制），基本函数会变成简单的、最可能的 Flory 分布。

[0107] 将第三组分（j = 3）作为可调误差项，产生三个组分（j = 1,2,3）。GPC 数据必须规度化，且适当地转化成重量分数与 Log_{10} 分子量矢量。换句话说，用于去卷积的每一电位曲线应该包括一个高度矢量 h_i，其中，此外在 Log_{10} 分子量已知的间隔处记录其高度，h_i 已经从洗脱体积域适当地转化到 Log_{10} 分子量高度域，而且将 h_i 规度化。此外，应该使这些数据可以用于 EXCEL 应用。

[0108] 在去卷积中进行一些假设。每一组分 j 包括一个最可能的 Flory 分布，该分布已经用正态或高斯加宽函数使用参数 μ_j 卷积。将得到的三个基本函数用在 x^2 分布 μ^2 极小化例行程序上以便确定最适合 h_i，GPC 数据矢量的参数位置。

[0109]

$$X^2(\mu_j,\sigma_j,w_j)=\sum_{i=1}^{n}\left[\sum_{j-1}^{3}\bullet\sum_{k-1}^{20}w_j\bullet M_i^2\bullet\lambda_{j,k}^2\bullet CumND_{j,k}\bullet e^{-\lambda_{j,k}\bullet M_i}\bullet\Delta Log_{10}M-h_i\right]^2$$

[0110] $$\lambda_{j,k}=10^{\mu_j+\frac{k-10}{3}\bullet\sigma_j}$$

[0111] 使用 EXCEL* 函数“NORMDIST(x、mean、standard-dev)”（“返回正态分布函数值(x、分布的算术平均、分布的标准方差、逻辑值）”）用下列参数计算变量 $CumND_{j,k}$：

[0112] x = μ_j+(k-10)*μ μ_j/3

[0113] mean = μ_j

[0114] standard dev = μ_j

[0115] cumulative = TRUE

[0116] 下表 1 总结了这些变量及其定义。使用 Mircrosoft ® EXCEL 应用软件，Solver 足以完成这一任务。在 Solver 中加入约束条件以确保 proper 最小化。

[0117] 表 1 :变量定义

[0118]

变量名	定义
$\mu_{j,k}$	组分 j，正态分布部分最可能 (Flory) 分布的平均分子量　　数值的倒数
μ_j	组分 j 的正态（高斯）加宽函数的 Σ
W_j	组分 j 的重量分数
K	正态化项 (1.0/Log_e10)
M_i	在洗脱体积部分 i 的分子量
h_i	Log_{10}（分子量）图在部分 I 的高度
n	Log 分子量图中的部分数
j	Log 分子量部分指数 (1 至 n)

j	组分指数 (1 至 3)
1.k	正态分布部分指数
μ $\log_{10}M$	$Log_{10}M_i$ 和 $Log_{10}M_{i-1}$ 之间高度的平均差数 vs. $\log_{10}M$ 图

[0119] 源自 x^2 极小化的 8 个参数是 μ1、μ2、μ μ3、μ1、μ2、μ μ3、w1 和 w2。W3 项是后来由 w1 和 w2 得来的，因为这三个组分的和必须等于 1。表 2 是用在 EXCEL 程序中的 Solver 约束条件。

[0120] 表 2 :约束条件总结

[0121]

描述	限制
部分 1 的最大值	$w_1 < 0.95$(用户可调整)
加宽函数的下限	μ_1、μ μ_2、μ $\mu_3 > 0.001$(必须为正值)
加宽函数的上限	μ_1、μ μ_2、μ $\mu_3 < 0.2$(用户可调整)
各部分归一化	$w_1+w_2+w_3 = 1.0$

[0122] 需要理解的是，附加的限制包括只允许 $\mu_j > 0$，尽管如果解算程序的预置合适，就无需加入该约束条件，因为解算例行程序不会使 μ_j 的值低于大约 0.005。同时，w_j 都被认为是正值。这个约束条件可以在解算程序外处理。如果 W_j 被认为是源自沿着间隔 $0.0 < P_1 < P_2 < 1.0$ 的两点的选择 ;由此 $w_1 = P_1$、$w_2 = P_2-P_1$、$w_3 = 1.0-P_2$;然后 P1 和 P2 的约束条件等于上文对 W_j 的约束条件。

[0123] 表 3 是选项表下的 Solver 设置总结。

[0124] 表 3 :求解程序设置

[0125]

标题	值和选项
最大时间（秒）	1000
迭代	100
精确度	0.000001
公差	5
收敛性	0.001
评估	Tangent
导数	Forward
查找	Newton
所有其它选项	不选

[0126] 假设两个理想 Flory 组分，其给出了被观测的 GPC 分布的观测重均、数均和 Z 均分子量，由此可以得到对 μ1、μ2、w1 和 w2 的第一次猜测。

[0127] $$M_{n,GPC} = \left[w_1 \bullet \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \bullet \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

[0128] $$M_{w,GPC} = \left[w_1 \bullet 2 \bullet 10^{\mu_1} + w_2 \bullet 2 \bullet 10^{\mu_2} \right] \Big/ M_{n,GPC}$$

[0129] $$M_{z,GPC} = \left[w_1 \bullet 6 \bullet 10^{\mu_1} + w_2 \bullet 6 \bullet 10^{\mu_2} \right] \Big/ M_{w,GPC}$$

[0130] $w_1+w_2 = 1$

[0131] 然后计算出 μ1、μ2、w1 和 w2 的的值。在进入求解程序进行极小化步骤前，应该认真地调整这些值，以留出较小地误差项 w3 并且符合表 2 中的约束条件。μ j 最初的值都设为 0.05。

[0132] 在配有制备泵压头并用3000微升注射环管和14毫升样品管形瓶改良的Waters150C/ALC上进行所选聚合物馏分的制备GPC。柱室和传送带室在140℃下运作。所用的制备GPC柱是1 Jordi Associaties 5微米二乙烯基苯(DVB)柱,目录号15105。该柱的尺寸是500mm长,22mm内径。1,2,4三氯苯用于样品制备和作为色谱迁移相。该样品是以50毫升溶剂中有0.1克聚合物的浓度进行制备的。用来制备用品的溶剂含有200ppm的丁化羟基甲苯(BHT)。在160℃下轻轻搅拌2小时以制备样品。所用的注射量为2,500微升,流速为5.0毫升/分钟。

[0133] 大约200-300注射剂被用来收集适当的样品量用于离线分析。在整个柱洗脱范围内收集了16份馏分,通常在样品洗脱范围内为8-12馏分。通过开始期间的折射率分析检验洗脱范围。用配有真空控制器组件V-805和加热浴组件B-409的Buchi Rotovapor R-205装置将收集到的溶剂馏分蒸发至大约50-60毫升。然后让馏分冷却至室温,通过加入大约200毫升甲醇使聚乙烯材料沉淀。通过带折射率检测的高温GPC分析法进行分子量分馏法的检验。GPC测得的馏分多分散指数通常为大约1.1至1.4。

[0134] 从特性粘度和每一色谱数据slice上的分子量的直接测定得到所选馏分的重均支化系数。由配有Viscotek差示粘度计210R型和PrecisionDetectors2-角激光散射检测器2040型的Polymer Laboratories ModelPL-210或Polymer Laboratories Model PL-220构成的色谱体系。光散射检测器的15度角用于分子量的计算。

[0135] 柱室和传送带室在140℃下运作。所用的柱是3个PolymerLaboratories10微米Mixed-B柱。所用溶剂是1,2,4三氯苯。该样品是以50毫升溶剂中有0.1克聚合物的浓度进行制备的。用来制备用品的溶剂含有200ppm的丁化羟基甲苯(BHT)。在160℃下轻轻搅拌2小时以制备样品。所用的注射量为100毫升,流速为1.0毫升/分钟。

[0136] GPC柱装置的校准是用购自Polymer Laboratories的窄分子量分布的聚苯乙烯标准品进行的。使用线型聚乙烯均聚物用源于NBS1475的方法进行检测器的校准。使用13C NMR来检测均聚物标准品的线性度和组成。出于质量检测的目的,在已知的浓度和注射量的基础上对折光计进行校准。用NBS1475使用1.01分升/克的值对粘度计进行校准,使用NBS1475和52,000道尔顿的分子量对光散射检测器进行校准。

[0137] 多检测器offset测定的系统方法是按照与下列文献所述一致的方式进行的:由Mourey和Balke发表的Chromatography of Polymers:T.Provder,Ed.;ACS Symposium Series 521;American Chemical SocietyWashington,DC,(1993)pp 180-198和Balke等人发表的;T.Provder,Ed.;ACS Symposium Series 521;American Chemical Society Washington,DC,(1993)pp199-219,它们都经此引用完整地并入本文。将三检测器结果与聚苯乙烯标准物质NBS706(National Bureau of Standards)或DOW化学聚苯乙烯树脂1683进行比较,来自聚苯乙烯窄标准品校准曲线的聚苯乙烯柱校准结果。

[0138] 通过分析多分散性为3且分子量为115,000的线型聚乙烯均聚物来进行检测器调整和校准检测。制得的线型均聚物的Mark-Houwink图在30,000和600,000分子量之间的斜率为0.725至0.730。检测程序包括分析3注射器的最小值以确保其可靠性。使用前述Williams和Ward法将聚苯乙烯标准最大分子量转化成聚乙烯分子量。在聚苯乙烯校准法和绝对三检测器法之间的Mw和Mn得一致性被测得为在聚乙烯均聚物的5%内。

[0139] 交叉分馏色谱法(CFC)是使用CFCT-150A(由Mitsubishi KagakuCorp.,Japan制

造并销售）按照下列步骤进行的：将 20 毫克样品溶解在 20 毫升温度为 140℃的二氯苯中，由此制得样品溶液。然后将 5ml 所得溶液加入一个装有玻璃珠的 TREF（升温洗脱分级）柱，将溶液以 1℃ / 分钟的速率冷却至 0℃。随后，将溶液加热，以 1℃ / 分钟的速率提高溶液的温度，由此萃取共聚物馏分。然后，对萃取出的共聚物馏分使用 GPC 柱 Shodex AD806MS（由 Showa Denko KK.，Japan 制造并销售）进行凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析，然后使用 Nicolet Magna-IR 分光计 550（由 Nicolet Co.，Ltd.，USA 制造并销售）进行傅里叶变换红外光谱学 (FT-IR) 分析。在贴在上述 CFC T-150A 上的目录中可以发现更多 CFC 分析的细节。按照 ASTM D638-76 测量拉伸性能。

[0140] 新型组合物的制品

[0141] 该新型组合物特别适用于制造吹塑制品（尤其是以具有高最大负载性能为特点的制品）以及水和气体的输送和分配管材，尤其是充分超越 PE100 性能等级的管材。换句话说，该新型组合物可以用来增加管材的使用寿命。美国专利 6,204,349、6,191,227、5,908,679、5,683,767、5,417,561 和 5,290,498 公开了各种管材及其制造方法，它们可以用在本发明的具体实施方案中。因此，前述专利公开的内容经此引用完全并入本文。

[0142] 本文公开的新型组合物可以制成许多有用的制品。例如，可以使用模塑操作将本文公开的组合物制成有用的制品或配件，包括各种注 射成型法（如 Modern Plastics Encyclopedia/89，Mid October 1988 Issue，Volume65，Number11，pp264-268，H.Randall Parker 在“Introduction toInjection Molding”和 pp.270-271，Michael W.Green 在“Injection MoldingThermoplastics”中描述的方法，其公开的内容经此引用，并入本文）和吹塑法（如 Christopher Irwin 在 Modem Plastics Encyclopedia/89，MidOctober 1988 Issue，Volume65，Number11，pp217-218，“Extrusion-BlowMolding”中描述的方法，其公开的内容经此引用，并入本文）、型材挤塑法、压延法、pultrusion（例如管材）等。旋转成型制品也可以受益于本文所述的新型组合物。旋转成型技术是那些熟悉该技术领域的人公知的，其包括，例如，R.L.Fair 在 Modern Plastics Encyclopedia/89，Mid October 1988 Issue，Volume 65，Number11，pp296-301，“RotationalMolding”中所述的那些技术，其公开的内容经此引用，并入本文）。

[0143] 纤维（例如常用纤维、熔体喷射纤维或纺粘纤维（使用例如在美国专利 4,340,563、4,663,220、4,668,566 或 4,322,027 中公开的体系，所有这些都经此引用并入本文）和胶纺纤维（例如美国专利 4,413,110 中公开的体系，该文经此引用并入本文）、纺织布和无纺布（例如美国专利 3,485,706 中公开的 spunlaced fabrics，该文经此引用并入本文）或由这些纤维制成的结构（包括，例如这些纤维与其它纤维，如 PET 或棉花，的混合物））也可以由这里公开的新型组合物制得。

[0144] 也可以使用传统的热吹塑薄膜制造技术或其它双轴向拉伸法（例如拉幅机或双 bubble 法）将本文所述的新型组合物制成膜或膜结构。传统的热吹塑薄膜法在 The Encyclopedia of Chemical Technology，Kirk-Othmer，第三版，John Wiley&Sons，New York，1981，Vol.16，pp.416-417 和 Vol.18，pp.191-192 中有所描述，其公开的内容经此引用并入本文。将本文所述的新型组合物制成膜结构也可以使用双轴向拉伸薄膜制造方法，例如美国专利 3,456,044(Pahlke) 中的“双气泡”法和美国专利 4,352,849(Mueller)、美国专利 4,597,920(Golike)、美国专利 4,820,557(Warren)、美国专利 4,837,084(Warren)、

美国专利4,865,902(Golike等)、美国专利4,927,708(Herran等)、美国专利4,952,451(Mueller)、美国专利4,963,419(Lustig等)和美国专利5,059,481(Lusting等)所述的方法,这些专利公开的内容经此引用并 入本文。也可以按照拉幅机技术(例如用于取向聚丙烯的技术)制造膜结构。

[0145] 在Wilmer A.Jenkins和James P.Harrington的Packaging FoodsWith Plastics,by(1991),PP.19-27 和 Thomas I.Butler 的"CoextrusionBasics",Film Extrusion Manual:Process,Materials,Properties pp.31-80(由TAPPI Press出版(1992))中描述了其它用于食品包装领域的多层膜制造技术,上述内容经此引用并入本文。

[0146] 这些薄膜可以是单层和多层膜。由新型组合物制成的薄膜可以与其它层共挤压,或该薄膜可以在二次操作中层压到另一层上,例如Wilmer A.Jenkins和James P.Harrington的Packaging Foods WithPlastics所述或W.J.Schrenk和C.R.Finch,Society of Plastics EngineersRETEC Proceedings,Jun.15-17(1981),pp.211-229所述,上述内容经此引用,并入本文。如果单层薄膜是通过如K.R.Osborn和W.A.Jenkins在"Plastic Films,Technology and Packaging Applications"(TechnomicPublishing Co.,Inc.(1992))(其内容经此引用并入本文)中所述的管式薄膜(即吹塑薄膜)或平压出膜(即平挤薄膜)制成的,那么该薄膜必须再经过一个胶粘层压或挤塑层合至另一包装材料层上的后挤出步骤,从而形成多层结构。如果该薄膜是两层或多层的共挤压制品(也是如Osborn和W.A.Jenkins所述),则该薄膜还可以层压至其它的包装材料层上,这取决于最终薄膜的其它物理要求。D.Dumbleton的"Laminations Vs.Coextrusion"(Converting Magazine(1992年9月)),其内容经此引用并入本文,也讨论了与共挤压相对的层压。单层和共挤压层也可以经过其它后挤出技术,例如双轴向拉伸法。

[0147] 挤压贴胶是另一种使用本文所述的新型组合物制造多层膜结构的技术。该新型组合物构成至少一层薄膜结构。与平挤薄膜相似,挤压贴胶是一种平压技术。可以以单层和共挤压压出型材的形式将一种密封材料挤压贴胶在底材上。

[0148] 通常对于多层膜结构,本文所述的新型组合物构成总的多层膜结构中的至少一层。多层结构的其它层包括但不限于防渗漏层和/或粘结层和/或结构层。这些层中可使用多种材料,其中一些在同一膜结构中不只用作一层。这些材料中的一些包括:箔、尼龙、乙烯/乙烯醇(EVOH)共聚物、聚偏1,1-二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、取向聚丙烯(OPP)、乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)共聚物、乙烯/异丁烯酸(EMAA)共聚物、LLDPE、HDPE、LDPE、尼龙、接枝粘合聚合物(例如马来酐接枝的聚乙烯)和纸。通常多层膜结构包括2至大约7层。

[0149] 实施例

[0150] 以下实施例是用来举例说明本发明的各种具体实施方案的。它们不代表本发明的所有实施方案,而且不应该解释成限制这里所述的所要求发明的范围。这里使用的所有数字都是近似值,而且可以在其精确范围内变动。

[0151] 实施例1是使用固定的支承硼酸盐受约几何结构催化剂体系在一个由两个连续安置的反应器构成的小型连续搅拌罐(压热器)淤浆聚合体系中进行制造的。该固定的固体催化剂体系是按照如下步骤制备的:在升高的温度下使硅胶(获自Grace-Davidson的948级)脱水至总挥发量为ca.3wt%。将24.71千克制得的二氧化硅在130升干己烷中制

成淤浆，然后用 30.88 千克 1.21M 三乙基铝 (TEA) 在己烷中的溶液进行处理。在室温下将该淤浆过滤并用新鲜的干己烷 (130 升每次) 清洗，直至洗涤物中残留的铝＜ 0.5mmol/L。然后将该固体过滤分离，并在 60℃的真空 (～ 10torr) 下干燥，直至残余溶剂量低于或等于 1.0wt％。1.5 摩尔 [NHMe(C18-22H37-45)2][HOC6H4B(C6F5)3]，以 16.95 千克 10.1wt％在甲苯中的溶液的形式，加入 9.61 升 (8.32 千克) 甲苯将其稀释。将该溶液搅拌 10 分钟，然后 1.65 摩尔 TEA，以 0.88 升 (0.76 千克)1.87M TEA 在甲苯中的溶液的形式加入，将制得的溶液混合 15 分钟。然后用大约 30 分钟加入固体二氧化硅 /TEA。添加完成时，将浸渍物质混合 60 分钟。继续搅拌的同时，在室温下在固体中加入 195 升 (128.7 千克) 干的新鲜己烷，将制得的浆料搅拌 30 分钟。然后加入 1.2 摩尔受约几何结构的催化剂 (C5Me4SiMe2NtBu)Ti(η4-1,3- 戊二烯)(以 3.69 千克 0.223M 在庚烷中的溶液的形式)，将浆料混合 2 小时。通过过滤从浆料中去除溶剂，在室温下用干的新鲜的己烷将制得的固体洗 4 次，然后在真空下干燥，制得自由流动粉。

[0152] 然后将该固定的有载体的硼酸盐受约几何结构的催化剂体系装入一个高压容器，加入反应器系统中的催化剂进料管中，该反应器系统是将新鲜催化剂分别注入每一反应器中。在这些进料管中，将有载体的催化剂体系进一步用干的新鲜己烷稀释。

[0153] 小型引导浆料双反应器的容量是 10 升，而且在大约 70％ (体积比) 的液体体积中运行，使用 Lightnin A310 搅拌叶片在 1000rpm 搅拌。通过套管冷却使反应器温度保持恒温，通过加氢控制熔体指数，同时通过加入共聚单体控制密度，其中共聚单体在任何时候都是 1- 丁烯。所有原料流都是通过浸渍管以水相加入，以便均质混合。稀释剂是己烷。

[0154] 实施例 1 是通过热熔混合两种基本相当的小型引导反应器运作，实施例 1A 和实施例 1B 进行制备的。对于提供足以进行测试和制品制造的量，小收率运转的热熔混合是必要的。用来制造实施例 1A 和实施例 1B 的条件记录在表 4a 和表 4b 中。第一反应器在 65℃下运作，乙烯的流速为 900 克 / 小时 (被消耗)，氢在流速为 2500 克 / 小时的己烷中的流速为 3.55Nliter/hr。为了保持 12bar 的常压，加入 30 毫摩尔 / 小时的 Ti。在任何情况下都没有加入未粘合催化剂，以避免反应器产生污垢，而且不加入共聚单体或加入一点点共聚单体，以在第一淤浆搅拌反应器中制备高密度聚乙烯。

[0155] 将第一反应器的所有内容物连续倾倒入在 75℃下运行的第二淤浆搅拌反应器中，其中加入了新的原料流 :750 克 / 小时乙烯 (被消耗)，没有氢流，15 克 / 小时 1- 丁烯在 2500 克 / 小时的己烷中。第二反应器在稍低的压力 (11bar) 下运行以便从第一反应器向第二反应器倾倒。将第二反应器的气相部分排出，以控制液相中的氢气浓度。添加的催化剂原料被加入第二反应器中以提供在第一反应器中为 48.3％，在第二反应器中为 51.7％的相对产量。每个反应器的相对产量在此是指用百分比或分数表示的“份额”。

[0156] 对于所选运作，分析两个反应器中的气相，其结果记录在表 5 中。第二反应器的内容物继续被转移到一个在 1.3bar 和 75℃下运作的闪蒸罐中，在此闪蒸出稀释剂和未反应的单体和共聚单体。闪蒸产生干粉。表 6 提供了实施例 1A 和实施例 1B 的产出率和产品性能。

[0157] 发明实施例 1 是通过在 LEISTRITZ ZSE60 逆转式双螺杆压出机上 用 750ppm 硬脂酸钙和 3000ppm Irganox™B225 热熔混合实施例 1A 和 1B 的方法制得的。热熔混合包括一种以 DOWLEX™ LIDPE2384 树脂为原料的炭黑母炼胶以达到 2.28wt％的最终炭黑浓度。热熔混

合是轻度的，因此压出机 (65 毫米，L/D24) 是使用 190 至 220 Cat 28 千克 / 小时和 40rpm 的温度进行运作的。发明实施例 1 进料直至达到最小比能，且在送料槽内使用氮气吹扫，从而将供粉器上的气氛控制在 1-4％的氧气。将发明实施例 1 挤压两次以确保良好的均匀性。表 4 中可以看到发明实施例 1 的最终产品性能。它们 I5 熔体指数为 0.27 克 /10 分钟，密度为 0.9668 克 / 立方厘米。

[0158] 如表 4-7 所示，发明实施例 2 的制备方式与发明实施例 1 相似，只是发明实施例 2 不要求重复运作相结合以提高可用量。发明实施例 2 通过与实施例 1 相似的方式用炭黑稳定和化合，而且，如表 7 所示，其 I5 熔体指数为 0.20 克 /10 分钟，密度为 0.9604g/cm^3。

[0159]

表 4a —— 第一反应器的工艺操作条件

实施例	反应器温度 ℃	反应器压力 Bar	催化剂流量 μ mol/h	助催化剂流量 g/h	C_2 流量 g/h	C_2 排出 g/h	C_2 消耗 g/h	H_2 流量 g/h	C_4 流量 g/h	C_6 流量 g/h	搅拌器速度 rpm
1a	65	12	30	无	900	200	700	3.55	0	2500	1000
1b	65	12	30	无	800	200	600	3.55	0	2500	1000
2	65	12	13.55	无	880	200	680	3.7	0	2500	750
3a	65	11	32.8	无	900	200	700	3.55	0	2500	1000
3b	65	11	24	无	920	200	720	3.55	0	2500	1000
3c	65	12	34	无	950	200	750	3.55	0	2500	1000
4a	65	12	11.25	无	962	200	761.5	4.4	0	2500	750
4b	65	12	19.77	无	846	200	645.5	3.887	0	2500	750

26

[0160]

表 4b —— 第二反应器的工艺操作条件

实施例	反应器温度 ℃	反应器压力 Bar	催化剂流量 μ mol/h	助化剂流量 g/h	催剂流量	C_2 流量 g/h	C_2 排出 g/h	C_2 消耗 g/h	H_2 流量 g/h	C_4 流量 g/h	C_6 流量 g/h	搅拌器速度 rpm
1a	75	11	30	无		1350	600	750	0	15	2500	1000
1b	75	11	30	无		1400	600	800	0	15	2500	1000
2	65	11	32.8	无		1075	380	695	0	40	2500	935
3a	75	11	32.8	无		1400	600	800	0	15	2500	1000
3b	75	11	24	无		1380	600	780	0	15	2500	1000
3c	75	11	34	无		1350	600	750	0	15	2500	1000
4a	65	11	30	无		938	350	588	0	38	2500	750
4b	65	11	32.8	无		919	380	539	0	37.7	2500	935

[0161] 表 4c——总的工艺操作条件

[0162]

实施例	闪蒸罐温度 ℃	R1/R2 比例， %/%
1a	75	48.3/51.7
1b	75	42.9/57.1
2	75	46.3/53.7
3a	75	47.4/52.6
3b	75	48.0/52.0
3c	75	50.0/50.0
4a	75	50.5/49.5
4b	75	52.7/47.3

[0163]

表 5 —— 第一及第二反应器中的气体分析

实施例	第一反应器						第二反应器					
	丁烯 mol%	氮气 mol%	乙烯 mol%	己烷 mol%	氢气 mol%	乙烷 mol%	丁烯 mol%	氮气 mol%	乙烯 mol%	己烷 mol%	氢气 mol%	乙烷 mol%
2	0.00	1.17	94.58	1.46	1.34	0.00	0.47	0.56	95.07	1.81	0.02	0.00
3a	0.01	1.14	90.7	3.99	1.41	0.17	0.28	0.7	93.3	2.92	0.17	0.01
4a	0.00	0.83	92.35	3.02	1.27	0.22	0.42	0.82	91.33	4.49	0.03	0.15
4b	0.00	1.17	95.19	1.63	1.27	0.00	0.45	0.54	95.05	2.43	0.02	0.00

[0164]

表 6 —— 发明实施例的产出率及制品性能

实施例	运转时间小时	成品收率千克	I_{21} 克/10 分钟	I_5 克/10 分钟	I_{21}/I_5	密度 g/cm^3	FTIR 丁烯 mol%	DSC 结晶度 %	RCD_1
1a	12	6.5	10	0.32	31.4	0.9576	0.475	77.76	Yes
1b	6	5.5	12.6	0.41	30.7	0.9591	0.5	77.53	Yes
2	15	18	4.22	0.21	20.1	0.9501	ND	74	Yes
3a	10	5.8	8.50	0.4	21.3	0.9554	0.55	76.35	Yes
3b	12	5.5	7.75	0.3	25.2	0.9547	0.57	77.84	Yes
3c	7	3.8	8.37	0.4	20.9	0.954	0.69	74.34	Yes
4a	13	12	9.55	0.47	20.3	0.9518	ND	68.8	Yes
4b	12	9	8.63	0.39	22.1	0.9504	ND	ND	Yes

ND 表示“没有测定”

[0165]

表 7 —— 发明实施例与对比例的制品性能

实施例	发明实施例 1	发明实施例 2	发明实施例 3	发明实施例 4	对比例 1	对比例 2
I_5 克/10 分钟	0.27	0.20	0.42	0.41	0.21	0.40
I_{10} 克/10 分钟	ND	0.69	ND	1.37	0.85	ND
$I_{21.6}$ 克/10 分钟	5.28	4.36	8.75	8.14	6.21	9.39
$I_{21.6}/I_5$	19.6	21.8	20.8	19.9	29.6	22.7
密度，克/厘米^3	0.9668	0.9604	0.9640	0.9611	0.9640	0.9593
GPC M_w	216,500	229,900	209,000	200,800	239,200	ND
GPC M_w/M_n	15.3	17.4	15.5	12.6	19.1	ND
RCD	Yes	Yes	Yes	Yes	No	No
屈服应力，MPa	26.7	23.5	26.9	23.7	25.0	23.1

ND 表示没有测定

[0166] 如表 4-6 所示，发明实施例 3 包括热熔混合三种基本相当的聚合反应以提供足够的量（即实施例 3a、3b 和 3c），每一反应都是按照与上文发明实施例 1 所述相似的方法进行的。发明实施例 3 通过与实施例 1 相似的方式用炭黑稳定和化合，而且，如表 7 所示，其 I_5

熔体指数为 0.42 克 /10 分钟，密度为 0.9640 克 / 立方厘米。如表 4-6 所示，发明实施例 4 包括干混合三种基本相当的聚合反应以提供足够的量（即实施例 4a 和 4b），每一反应都是按照与上文发明实施例 1 所述相似的方法进行的。发明实施例 4 通过与实施例 1 相似的方式用炭黑稳定和化合，而且，如表 7 所示，其 I_5 熔体指数为 0.41 克 /10 分钟，密度为 0.9611 克 / 立方厘米。

[0167] 对比例 1 含有作为 PE100 耐压管树脂、购自 BASELL 的 HOSTALEN CRP100。对比例 1 的 I_5 熔体指数为 0.21 克 /10 分钟，密度为 0.9640 克 / 立方厘米，而且被认为是耐压管工业中具有最高流体静力强度的。HOSTALEN CRP100 是在双重反应器系统中只用齐格勒 - 纳塔催化剂制得的。

[0168] 对比例 1 含有 HDPE PE100 压力管树脂。对比例 2 的 15 熔体指数为 0.40 克 /10 分钟，密度为 0.9593 克 / 立方厘米。像 CRP100 一样，这种树脂是使用传统齐格勒 - 纳塔催化剂体系进行制造的。使用 SeikoDSC 进行示差扫描量热法分析以测定结晶度和最高熔点。

[0169] 蠕变破裂试验是在配有 15 个样品站的 Frank 型 69317 蠕变装备上进行的。图 2 表示该装备，不过只给出了一个样品站的正视图和侧视图，而不是全部 15 个样品站。该装备配有一个用于应变测量的光学应变仪和一个烘箱以便在升温条件下进行试验。蠕变测试样品（即狗骨头）是由公称厚度为大约 2 毫米的压模矩形板冲压而成的。狗骨头测试棒的直径与 ASTM D412、样本 C 型一致。板材的压模条件与 ASTMD 1928 一致。分别测量每一测试样品的截面面积，以确保计算获得所需应力所施加的载荷的准确性。在测试中，使用安置在蠕变装备上的光学应变仪监测至破损的时间和蠕变性能。为了监测蠕变性能，在样品整个宽度的中间位置画两条间隔 35 毫米的记号线。为了在升高的温度下进行试验，将烘箱在样品放入前加热至所需的温度。烘箱在所需 的升高的温度达到平衡后，关掉开关，打开烘箱，放入样品，然后将烘箱门关上，再把烘箱接通。这一步骤花费 10-15 分钟，其间在样品放入后，烘箱迅速达到热平衡。关闭蠕变烘箱门一小时后，测量零应变，对样品施加载荷。在适当的时间，使用光学应变仪测量样品的伸长以获得蠕变曲线。用通过如图 2 所示的机械开关和磁力开关共同操作的计时器测量至破损的时间。计时器仅仅在两个开关都处在“开”位置时才被激活。蠕变装备中的每一个样品站都有自己的计时器。

[0170] 受到负荷时，蠕变装备顶部的弹簧被挤压，导致机械开关激活计时器。底部样品夹上的金属条保持磁性开关处于激活状态。在试验过程中，当金属条随着样品伸长而向下移动时，在伸长到一定程度时，磁性开关使计时器停止，这取决于夹子上金属条的位置。安置可调金属条，以便计时器在伸长为 200％时停止。计时器可以测定至破损的时间，并使该时间精确到 0.05 小时。

[0171]

表 8 —— 在不同温度和应力下的实际及计算的蠕变破裂寿命

				发明实施例 1 的计算寿命					发明实施例 2 的计算寿命		
温度 °K	应力 MPa	比较试验 1 的实际寿命	发明实施例 1 的实际寿命	等式 1	等式 2	等式 3	比较试验 2 的实际寿命	发明实施例 2 的实际寿命	等式 1	等式 2	等式 3
296	12.49	2483	3966	3494	3481	3472	ND	2590	ND	ND	ND
296	12.6	2406	3623	3379	3366	3358	1217	2620	1640	1634	1630
296	12.94	1670	ND	2294	2285	2280	568	1410	731	728	726
296	13.4	450	1305	571	569	567	309	890	338	382	381
333	7.93	552	ND	1304	1635	1820	1320	10000	3288	4122	4589
333	8.17	700	2000	1678	2103	2342	300	ND	683	856	953
333	8.34	350	1100	804	1008	1123	120	475	258	324	361
333	8.69	90	320	190	239	266	ND	83	ND	ND	ND
353	6.3	225	4320	663	923	1080	552	ND	1719	2391	2798
353	6.37	215	6528	632	880	1029	313	2850	942	1310	1533
353	6.54	22	969	56	78	92	140	200	401	558	653
353	6.68	30	135	32	109	127	10	119	24	34	40

ND 表示没有测定或没有计算

[0172] 表 9——对 PE100 的最低周向应力要求

[0173]

温度 ℃	周向应力 MPa	至破损的最短时间 小时
20	12.4	>100
80	5.5	>165
80	5	>1000

[0174] 表 10——周向应力性能

[0175]

发明 实施例	温度 ℃	外直径 mm	最小 壁厚 mm	压力 Bar	周向 应力 MPa	破损 时间 小时
2	20	32.00	2.85	24.22	12.39	>3397
2	60	31.90	2.81	15.50	8.02	>8088
2	60	31.90	2.66	14.51	7.98	>8088
2	60	32.00	2.78	14.51	7.63	>8088
2	60	31.95	2.86	14.91	7.58	>8088
2	80	31.80	2.79	10.59	5.51	>8088
2	80	31.85	2.86	10.79	5.47	>8088
2	80	32.00	2.80	9.61	5.01	>8088
2	80	31.82	2.79	9.61	5.00	>8088
2	80	31.97	2.82	9.51	4.89	>8088
3	20	31.90	2.78	23.73	12.43	>8040
3	60	31.90	2.88	15.89	8.00	5819
3	60	31.90	2.85	15.69	8.00	7412
3	60	31.90	2.81	14.71	7.61	>8040
3	60	31.90	2.82	14.71	7.61	>8040
3	80	31.90	2.89	10.98	5.51	2098
3	80	31.90	2.90	10.98	5.49	1525
3	80	31.90	2.85	9.81	5.00	1936
3	80	31.90	2.86	9.81	4.98	4115
3	80	31.90	2.91	9.81	4.89	1967
4	20	32.00	2.80	23.73	12.38	3372
4	60	32.00	2.82	15.50	8.02	4251
4	60	32.00	2.82	15.50	8.02	3271

[0176]

发明的实施例	温度℃	外直径mm	最小壁厚mm	压力bar	周向应力MPa	破损时间小时
4	60	32.00	2.80	14.51	7.57	>8064
4	60	32.00	2.78	14.51	7.63	>8064
4	80	32.00	2.81	10.79	5.60	>8064
4	80	32.00	2.81	10.59	5.50	>8064
4	80	32.00	2.81	10.59	5.50	>8064
4	80	32.00	2.84	10.10	5.19	>8064
4	80	32.00	2.69	9.22	5.02	>8064
4	80	32.00	2.81	9.61	4.99	>8064
4	80	32.00	2.83	9.51	4.90	>8064

[0177] 表8对比了不同实施例在23、60和80℃的应力下的寿命。对比发明实施例1和对比例1、发明实施例2和对比例2，清楚地表明在所有测试的应力和温度下，发明实施例的寿命都明显长于对比例。

[0178] 为了描述寿命的差别，展开代数方程。在给定的T(单位是Kelvin)下，对于对比例的寿命t_1，发明实施例的寿命t_2较长，具体如下：

[0179] 优选 $\log t_2 \geq 1.0607 \times \log t_1 + 2.324 - 707/T$ 方程(1)

[0180] 更优选 $\log t_2 \geq 1.0607 \times \log t_1 + 3.22\ 1 - 971/T$ 方程(2)

[0181] 最优选 $\log t_2 \geq 1.0607 \times \log t_1 + 3.649 - 1098/T$ 方程(3)

[0182] 表8中还给出了使用方程1-3计算出的寿命与发明实施例的测得寿命之间的比较。

[0183] 对于周向应力对比，表9表示了按照欧洲标准ISO/DIS4437的PE100压力要求。除了上述蠕变破裂寿命数据，表10表明，当按照ISO1167测量32毫米SDR11管材样品的流体静力强度时，发明实施例还具有更优越的周向应力。相应地，从表8-10可以清楚地看出，发明实施例远远超过了PE100耐压管的标准要求。

[0184] 在另一评测中，再制造两份发明实施例。这些实施例，发明实施例5和6，是在与上述发明实施例1相同的反应系统通过基本上相当的方式制得的，包括热熔混合以增加样品量。但是在发明实施例1中是将新鲜催化剂注射进每一反应器中，而在这些实施例中，新鲜催化剂仅注入第一个反应器中，在第二反应器中没有注入催化剂。同样地，过程条件也调整到使催化剂在两个反应器中都保持活性。此外，除了 加成化合，发明实施例5和6是完全相同的。表11提供了这些发明实施例的产品和性能数据和加成化合数据。

[0185] 按照E.Plati和J.G.Williams在 Polymer Engineering and Science，1975年6月，卷15，NO.6，pp.470-477(其内容经此引用，并入本文)中描述的程序，以却贝模式测量临界应变能的释放速率GC。对于每一温度，至少使用六个样品。样品的尺寸是125毫米×10毫米×10毫米。棒是由厚压模板机械加工而成的。压模这些板材所用的程序是对M.J.Cawood和G.A.H.Smith在“A compression molding techniquefor thick sheet of thermoplastics”， Polymer Testing，1(1980)，3-7(其内容经此引用，并入本文)中概述的程序的变动。

[0186] 由此，样品被压模成10毫米厚的模制品，侧向使用Teflon™绝缘。将样品加热至

160℃并在6.7MPa下保持3分钟，然后是三个一分钟的施力和放松周期。去除多余的flash。然后将材料加热至180℃，并在6.7MPa下保持5分钟，然后也是施力和放松3次，每次一分钟。最后，在1.7MPa的压力下使熔化物凝固，通过热量转移缓慢冷却一夜。

[0187] Pennsylvania Notch Test(PENT)，一种缓慢裂纹扩展试验是按照X.Lu和N.Brown在 Polymer Testing，11(1992)，309-319页所述的程序进行的，该文的内容经此引用并入本文。在PENT法中，在精心控制的温度下将单刃切口试验样品置于恒定负荷下。可以用计时器测量至破损的时间并用显微镜或千分表测量破损率。切口深度通常是样品厚度的35％。切口宽度可以从大约15至大约25毫米不等，侧槽可以从大约0.5至大约1.0毫米不等，这取决于样品的宽度。

[0188] 切口是通过将新的剃刀刀片以大约300μ/分钟的速度按进样品形成的。大约300μ/分钟的速度避免切口尖部受损而且使开槽时间短得合理。开槽速度大于大约525μ/分钟时，破损时间明显上升。侧槽的开槽速度不是非常重要。设备应该确保切口和侧槽是共面的。

[0189] 在测试过程中，应该小心谨慎，以确保样品夹的位置合适。到最后，样品夹应该与样品的纵轴对准并且居于中心。在紧夹过程中，切口不应该由于弯曲或扭转样品而活动。可以使用调准夹具帮助适当地夹住样品以对准夹具并避免弯曲或扭转样品。此外，该夹具应该具有锯齿面以防止滑动，夹具末端应该在切口起至少10毫米处。

[0190] 测试装置可以是直接加载设备或杠杆加载设备。已经发现了一种5∶1杠杆非常方便。可以通过具有负载力为纯拉力的普遍性质的拉环将夹具连结到加载机器上。

[0191] 施加的应力是以没开槽的截面积为基础的。施加的应力的值取决于测试温度。推荐值是尽快产生严重破裂的值。较高的应力产生韧性破坏和随着测试时间的较低应力。对于聚乙烯、产生脆性破坏的最大应力而言，在23、42、50、80℃时，施加的应力值应该分别为5.6、4.6、4.2和2.4MPa。通常，通过缓慢裂纹扩展的脆性破坏应力应该低于在该特定测试温度中屈服点的一半。

[0192] 温度应该控制在±0.5℃以内。不建议在80℃以上测试聚乙烯，因为在那样的试验中会产生明显的形态变化。通常，取决于测试温度，在上一温度的基础上改变1℃，至破损的时间就会改变大约10-15％。

[0193] 可以使用一个简单的计时器来记录破损时间。当样品破裂时，该计时器应该停止。用放大率为2-100×的显微镜、通过测量裂纹张长位移与时间的关系来监控缓慢裂纹扩展的速率。一个测量样品总伸长的千分表也可以测定裂纹开始。

[0194] 这里所述的PENT法是在2.4MPa和80℃下进行的。样品尺寸是50毫米×25毫米×10毫米，而且是由与Gc棒相同的板材机械加工而成的。

[0195] 在流变力学频谱计(RMS)上以振荡方式在190℃测量粘度。

[0196] 熔体强度测定是使用Goettfert Rheotens和Instron毛细管流变仪在190℃下进行的。毛细管流变仪是与Rheotens装置对准并位于其上的，而且在25.4mm/min的恒定柱塞速度将丝状熔融聚合物送入Rheotens装置中。Instron配有直径为2.1mm、长为42mm(20∶1L/D)的标准毛细管冲模，并将该丝状物送入以10mm/s旋转的Rheotens装置的锯齿状吸收轮中。Instron毛细管冲模的出口与Rheotens吸收轮的咬送点之间的距离是100mm。以2.4mm/s^{2}将Rheotens装置上的吸收轮加速，由此开始测定熔体强度的实验，Rheotens装置

的加速率能够从 0.12 至 120mm/s^2。Rheotens 吸收轮的速度随着时间增加，在 Rheotens 装置上使用 Linear Variable Displacement Transducer(LVDT) 记录单位为百分之一牛顿 (cN) 的拉伸力。Rheotens 装置的计算机化数据集合系统记 录了拉伸力与吸收轮速率的函数关系，单位为 cN/sec。实际熔体强度取自所记的拉伸力的平稳值。也记录丝断裂时的速度（单位为厘米 / 秒）作为熔体强度断裂速度。

[0197] 表 11——发明实施例的产品及性能

[0198]

发明实施例		2	5	6
熔体指数				
I_5	g/10min	0.21	0.25	0.25
$I_{21.6}$	g/10min	4.71	5.04	6.31
$I_{21.6}/I_5$		22.43	20.16	25.24
密度	g/cm^3	0.9511	0.9508	0.9508
丁烯 (FTIR)	mol%	0.53	0.45	ND
GPC				
M_w		229900	223100	201400
M_n		13213	15200	15700
M_w/M_n		17.4	14.68	12.83
M_z			832600	737200
RCD(分级)		Yes	Yes	Yes
硬脂酸钙	Ppm		680	
Irganox™1010	Ppm	2080	845	329
Irgafos™168 总计	Ppm	2691		1900
Irgafos™168 残留	Ppm	2784	2000	1723
DSC				
T_o	℃	122.2	122.1	121.2
T_m	℃	133.2	134.4	133.1
结晶度	%	72.77	68.11	69.0
OIT℃	min	66	46	50
PENT	min	＞464484	＞179796	＞150000
G_c 脆性延性，℃				
40	kJ/m^2			
23	kJ/m^2	33	36.7[d]	39.8[d]
0	kJ/m^2			
-5				
-10	kJ/m^2		21.5[d]	23.2[d]
-20	kJ/m^2	18.4	17.7[d]	21.0[d]
-30	kJ/m^2		17.1[d]	17.4[d]
-40	kJ/m^2		14.5[d]	17.1[d]
-50	kJ/m^2		13.6[d]	12.5[b]
-60	kJ/m^2		12.8[b]	12.0[b]
IZOD	kJ/m^2	545	44.6	44.7
拉伸性能				
屈服应力	MPa	23.1	23.7	24.8
屈服应变	%	11.7	10.6	11.0
破坏应力	MPa	36.6	42.4	42.2
极限拉伸应力	MPa	36.6	42.4	42.2
伸长	%	673	683	697
割线模量	MPa	556	622	614
杨氏模量	MPa	954	1044	957
三点式挠性模量	MPa	831	918	983

[0199] b :表示观察到的脆性破坏方式 ;d :表示观察到的韧性破坏方式。

[0200] 表 11——发明实施例的产品与性能【续表】

[0201]

发明的实施例		2	5	6
流变性				81283
粘度 @0.1/s		88371	86924	2680
粘度 @100/s		3100	2879	34597
Power law k		37311	35624	0.4747
Power law N		0.50565	0.4972	
熔体张力				
螺旋	rpm		27.9	27.0
压力	Bar		107	115
V_o	cm/s		3.1	32
V_z	cm/s		46.0	53
M_o	cN		13.84	15.56
力	Cn/s		44.0	38.0
T_z	%		8225	8675
膨胀			127	122

[0202] 由表 11 的数据制得显示低温延性断点和缓慢裂纹增长和快速裂纹扩展性（以 G_c 和 PENT 数据为基础）的图。图 2 表明发明实施例 5 具有突出的在缓慢裂纹增长和扩速裂纹扩展之间的平衡。图 3 表明发明实施例 2、5 和 6 具有优秀的低 T_{db}。此外，在各种发明实施例中也进行实际蠕变断裂试验，以直接与对比例 1 和 2 进行对比。图 4 表明当温度为 80℃、应力为 5.8MPa 时，对比例的使用寿命约为七 (7) 天，发明实施例 2、5 和 6 的寿命推断为 1400 天（即 2,000,000 分钟或 33,000 小时）。

[0203] 在另一评测中，进一步研究双催化剂注射和单催化剂注射之间的差异。在这一评测中，实施例 7 是通过双催化剂注射制得的，实施例 8 是通过单催化剂注射制得的。在每一制造过程中，都使用与发明实施例 1 相同的有载体硼酸盐 CGC 催化剂体系。

[0204] 对于发明实施例 7，聚合反应是在第一连续搅拌压热反应器 (CSTR) 中进行，反应器在 130 升的液体体积中运行，液体为己烷稀释剂。催化剂使用己烷作载体以淤浆形式注入反应器液体中。通过反应器冷却套管中的冷水流通将反应器控制在恒定液体温度下。向该第 一反应器中加入己烷、乙烯和氢。用氢流速控制反应器中制得粉末的熔体指数。将淤浆从第一反应器转移至汽提塔，从而控制 130 升的液体体积。

[0205] 汽提塔的液体体积为 110 升，而且在 0.4barg 的压力和 40℃的温度下运行。通过汽提塔冷却套管中的冷水流通控制温度。将提取出的气相排出以控制压力，使用 60L/Hr 的己烷加料速度。在该汽提塔中，基本没有发生聚合反应，而且将没有溶解的氢从水中去除。将汽提塔的内容物转移至与第一 CSTR 顺序配置的第二 CSTR，从而控制 110 升的液体体积。

[0206] 通过反应器冷却套管中的冷水流通将第二反应器的温度控制在 70℃。在第二反应器中加入乙烯以控制开裂，将丁烯作为共聚单体加入第二反应器中以控制产品的密度。与第一反应器中加入的催化剂体系相同的催化剂体系也被单独加入第二反应器中。通过反应器中气相的不断排放来控制反应器中的氢浓度，从而控制第二反应器中制得产品的熔体指数。通过陆续将浆料从第二反应器转移至流化床干燥器，在此将粉末产品从液体和未反应的单体中分离出开。使用旋转干燥器将粉末产品进一步干燥，制得干燥粉末产品。操作条件列示在表 12 中。

[0207] 将双反应器粉末样品用 2400ppm Irganox B215 和 750ppm 硬脂酸钙进行干混，然后再用在 190 至 220℃、30 千克 / 小时和 40rpm（最小比能）下运作的 Leistritz 复合压出机进行热熔混合。使用氮气吹扫以尽可能多地减少氧含量，产品在评测之前热熔混合三次。发明实施例 8 的制造方法如发明实施例 7 所述，只是不在第二反应器中加入催化剂原料。

[0208] 在该评测中，按照 ASTM D-1238 测得熔体指数和熔体指数；使用 Fourier Transform Infra Red(FTIR) 测量共聚单体含量；使用高温 GPC 测量分子量分布；使用 PENT 寿命 (Pennsylvania Notch Test) 推断缓慢裂纹增长性能；如上所述测定临界应变能释放速率或者 G_c；在 190℃下使用 Bohlin 恒定应力流变仪以振荡方式测量粘度，其中角速度为 0.1rad/s 至 100rad/s。在 100rad/s 的粘度代表树脂在制作装备上的加工性能：粘度越低，就越容易加工。在 0.1rad/s 的粘度与该物质的熔体强 度相对应。这两种粘度的比率也代表这该物质的剪敏性。发明实施例 7 和 8 与对比例 2 相对的各种性能列在表 13 中。

[0209] 表 13 表明发明实施例 7 和发明实施例 8 的韧性（通过不同温度下的 Gc 测得）非常突出，其特征都是非常低的接近 -50℃的延性至脆性转变温度。通发明实施例和发明实施例 8 通过 PENT 测得的抗缓慢裂纹增长性很出色，因为它们的 PENT 寿命都大于 140.000 分钟。因此，这些树脂具有独一无二的在非常低的延性至脆性转变温度和良好的抗缓慢裂纹增长性之间的平衡性。

[0210] 为了评测管材的性能，在 Weber NE45 管材压出机上由发明实施例 7 和 8 和对比例 2 制造 32 毫米 SDR11 管。该压出机包括直径为 45 毫米的单螺杆，和 30D 长，随后是标准 PE 布局，包括 Weber P063 型环形管材口型、两个 6.6 米长的冷却浴，在第一个浴中进行真空校准，履带导出装置和切割装置。然后将制成的管按照 ISO1167 进行流体静力试验。管材的周向应力列在表 14-16 中。

[0211] 从这些数据，回归分析提供了发明实施例 7 的下列幂律方程，其中 50 年寿命预测在 20℃ 12.5MPa 以上的破损应力，由此代表了 PE125 压力等级的性能：应力 = 13.4* 时间 $^{-0.005}$。应力的单位是 MPa，时间是小时。

[0212] 表 12——运行条件

[0213]

			发明实施例 7	发明实施例 8
R1	温度	℃	70	70
	压力	bar	5.9	1.9
	己烷流量	L/hr	70	70
	乙烯流量	kg/hr	8.9	8.1
	氢气流量	NL/hr	34	26
	催化剂流量	g/hr	4.7	13.7
	生产率	kg/hr	6.7	7.7
R2	温度	℃	70	70
	压力	bar	4.7	4.0
	己烷流量	L/hr	40	-
	乙烯流量	kg/hr	10.6	9.3
	丁烯流量	L/hr	0.64	0.73
	氢气流量	NL/hr	4.7	-
	催化剂流量	g/hr	2.0	0.5
	生产率	kg/hr	7.4	8.0

[0214] 表 13——制品性能

[0215]

			发明 实施例 7	发明 实施例 8	比较 试验 2
熔体指数					
I_5		g/10min	0.21	0.17	0.40
I_{10}		g/10min	0.79	0.66	
$I_{21.6}$		g/10min	5.72	4.87	9.39
比率 $I_{21.6}/I_5$		—	27.24	28.65	22.70
密度		g/cm^3	0.951	0.9493	0.9563
共聚单体		mol%	0.45	0.55	
GPC 结果		M_w	226400	246800	
		M_w/M_n	15.61	15.14	
RCD			是	是	否
流变性					
粘度@.1/s		Pa.s	95622	109292	60703
粘度@100/s		Pa.s	2758	2860	2338
拉伸性能					
屈服应力		MPa	24.25	24.09	23.08
拉伸杨氏模量		MPa	1013	1002	986
挠曲杨氏模量		MPa	1014	921	
G_c 脆性-延性					
	40℃	kJ/m^2	45.5[d]	48.5[d]	
	23℃	kJ/m^2	36.6[d]	43.6[d]	11
	0℃	kJ/m^2	26.9[d]	29.2[d]	
	-10℃	kJ/m^2	23.3[d]	25.8[d]	
	-20℃	kJ/m^2	22.1[d]	22.7[d]	
	-30℃	kJ/m^2	19[d]	20.5[d]	
	-50℃	kJ/m^2	19.1[d]	20.3[d]	
	-60℃	kJ/m^2	14[b]	14.8[d]	
	-70℃	kJ/m^2	13.2[b]	13.7[d]	
Pent[SCG]		min	>142338	>200000	>10000

[0216] b :表示观察到的脆性破坏方式

[0217] 表 14——发明实施例 7 的周向应力结果

[0218]

温度 ℃	应力 MPa	破损时间 小时	破损方式
20	12.9	845.56	延性
20	12.95	762.27	延性
20	13	214.93	延性
20	13	86.6	延性
20	13.05	672.33	延性
20	13.1	121.33	延性
20	13.2	81.71	延性
80	6	1484.85	延性
80	6.3	1496.62	延性

[0219] 表 15——发明实施例 8 的周向应力结果

[0220]

温度 ℃	应力 MPa	破损时间 小时	破损方式
20	12.7	85.17	延性
20	12.7	164.02	延性
20	12.75	235.78	延性
20	12.8	88.89	延性
20	12.8	157.98	延性
20	12.85	67.41	延性
20	12.9	56.37	延性
20	12.95	64.07	延性
20	13	33.21	延性
20	13	51	延性
80	5.5	1505.43	延性
80	6.3	24.09	延性

[0221] 表 16——比较试验 2 的周向应力结果

[0222]

温度 ℃	应力 MPa	破损时间 小时	破损方式
20	13.06	65	延性
20	13.02	32	延性
20	12.97	48	延性
20	12.97	72	延性
20	12.55	178	延性
20	12.5	314	延性
20	12.45	208	延性
20	12.09	3120	延性
20	12.04	3120	延性
20	11.98	1285	延性
20	11.95	3762	延性
20	11.9	3120	延性
20	11.74	9936	延性

[0223] 对于发明实施例7，在80℃、5.8MPa应力、＞4000小时的周向应力试验中没有表现出脆性破坏。对于发明实施例8，回归分析预测按照下列幂律方程，其在11.6MPa和20℃下有50年寿命，该方程代表了PE125压力等级的性能：应力＝13.53*时间$^{-0.0118}$，应力的单位是MPa，时间是小时。

[0224] 在另一评测中，研究为高分子量低密度组分提供窄MWD的效果。对比例3是用齐格勒－纳塔催化剂体系、使用单反应器连续搅拌淤浆聚合制成的。该催化剂是非倾析醇盐(NDA)，产品是在表15所列的工艺操作条件下进行制造的。制得的高密度产品的熔体指数I_2是94克/10分钟，密度和0.9719克/立方厘米，而且是在总压力为12巴、己烷流速为1500克/小时、乙烯供应速率为816克/小时，乙烯和氢加料速率为140Nl/小时，反应器的平均停留时间为82分钟时制造的。

[0225] 对比例4是用于对比例3相同的催化剂体系但却使用不同的如表17所示的工艺操作条件进行制备的。对比例4是乙烯/1-丁烯共聚物，其I_{216}(条件190℃、21.6千克)为0.38克/10分钟，密度为0.9306克/立方厘米。对比例4是在总压力为12巴、己烷流速为2800克/小时、乙烯供应速率为856克/小时，氢供应速率为7.2Nl/小时，丁烯供应速率为200克/小时，反应器的平均停留时间为48分钟时制造的。

[0226] 对比例5是在双反应器浆料聚合体系之后立即取出的产品样本。对比例5是高密度产品，低分子量产品，I2熔体指数为118克/10分钟，密度为0.9720g/cm^3。

[0227] 对比例6是使用被载的受约几何结构催化剂体系，被称作“CGC”，如上述发明实施例1所述进行制造的。对比例6是在使用26升CSTR(连续搅拌反应器)的单反应器淤浆聚合体系中制造的，反应过程中充分搅拌以保持悬浮液中的粒子。反应器配有套管以便去除反应中的热量，在反应器中加入5900克/小时恒流的甲烷，在反应器蒸汽空间加入氮的恒流。通过排出气体控制反应器的压力，在液体含量下使用通常的管注入2500克/小时的乙烯和4.96NL/小时的氢。在液体含量下，注入与液体丙烷稀释剂一起的CGC催化剂。催化剂管中CGC催化剂浓度为在己烷中0.8wt％，陆续将固体提取出来。在制造中，反应器的温度保持在70℃、压力保持在55barg。反应器运作的平均停留时间为 60分钟，制得聚合物的产率为714克/小时，同时计算出的催化剂效率为170,813gPE/gTi。用来制造对比例6的工艺操作条件的细节可以在表14中找到。对比例6是一个高密度产品，其I_2熔体指数为119g/10min，密度为0.9731g/cm^3。

[0228] 对比例7是使用与对比例6相同的催化剂体系和聚合体系进行制造的，不同在于在反应器中加入163.4克/小时的己烷、氢流非常低并且用氮稀释。制造对比例7的平均停留时间是60分钟，聚合物产率为441克/小时，同时计算出的催化剂效率为150,000g PE/g Ti。对比例7是一种乙烯/1-己烯共聚物，其$I_{21.6}$熔体指数为0.25g/10min，密度为0.9235g/cm^3。

[0229] 在表18中可以发现对比例3-7的产品性能。出于简化该试验的目的，宽MWD组分被标作NDA，因为它是使用非倾析醇盐、传统的齐格勒－纳塔催化剂体系制得的。窄MWD组分被标作CGC，因为它是使用constrained几何结构的催化剂体系制得的。式子“NDA/CGC”是指低MW馏分具有宽MWD而高MW馏分具有低MWD。NDA/NDA、CGC/NDA和CGC/CGC是其它在该试验使用的称号。

[0230] 对比例8是通过以48 ： 52(NDA/NDA)的比率将对比例3和对比例4干混合制得

的。该物质具有宽 MWD LMW 和宽 MWD HMW。向该混合物中加入 500ppm 硬脂酸钙和 2250ppm IRGANOX B215。然后在小型 APV 双螺杆压出机上使用 220℃的熔体温度和 35 至 50bar 的熔体压力以 200rpm 将该混合物压出。得到的输出量为大约 2.6 千克 / 小时，挤出的比能是 0.24kWh/kg。在压出机进料斗上也设置了氮气吹扫，以避免氧化交联或使其减到最小。

[0231] 发明实施例 9 是通过以 48 ： 52 的比率将对比例 6 和对比例 4 干混合制得的。制得的混合物 CGC/NDA，具有窄 MWD LMW 组分和宽 MWDHMW 组分。第一步，将该混合物在低温（140℃）和低通过量（0.4 千克 / 小时）下在小型 60 毫米 Goettfert 单螺杆压出机上进行熔体挤出。第二步，在 APV 双螺杆压出机上使用相同的条件将该混合物热熔混合。

[0232] 发明实施例 10 是通过以 48 ： 52 的比率将对比例 5 和对比例 7 干混合制得的。制得的混合物 DNA/CGC，具有宽 MWD LMW 组分和窄 MWD HMW 组分。第一步，将该混合物在低温（140℃）和低通过量（0.4 千克 / 小时）下在小型 60 毫米 Goettfert 单螺杆压出机上进行熔体挤出。第二步，在 APV 双螺杆压出机上使用相同的条件将该混合物热熔混合。

[0233] 发明实施例 11 是通过以 48 ： 52 的比率将对比例 6 和对比例 7 干混合制得的。制得的混合物 CGC/CGC，具有窄 MWD LMW 组分和窄 MWD HMW 组分。第一步，将该混合物在低温（140℃）和低通过量（0.4 千克 / 小时）下在小型 60 毫米 Goettfert 单螺杆压出机上进行熔体挤出。第二步，在 APV 双螺杆压出机上使用相同的条件将该混合物热熔混合。

[0234]

表 17 —— 单一反应器产品的工艺操作条件及气体分析

实施例			对比试验 3	对比试验 4	对比试验 6	对比试验 7
催化剂			NDA	NDA	CGC	CGC
工艺条件	P	[bar]	12	12	55	55
	T	℃	88	70	70	70
	C_6 流量	[g/hr]	1501	2800		
	丙烷流量	[g/hr]			5902	5902
	Tau	[min]	82	48	60	60
气体分析	N_2	[V%]	0.87	0.8533	77.11	78.14
	H_2	[V%]	69.47	4.746	0.04	0.002
	C_2	[V%]	19.89	82.206	10.70	11.56
	C_2H_6	[V%]	1.07	0.04052		
	C_4	[V%]	0.01	5.152		
	异戊烷	[V%]	0.01	0.7445		
	C_6	[V%]	1.44	9.452	0.07	0.03
	C_3H_6	[V%]	0.22	0.2034		
	C_3H_8	[V%]	0.01	0.009156	12.50	10.80
	H_2/C_2 气相比率	[mol% / mol%]	3.511	0.057733012	0.003383	0.000173
	C_4/C_2 气相比率	[mol% / mol%]	0.000	0.062671824		

[0235]

表 17 —— 单一反应器产品的工艺操作条件及气体分析【续表】

实施例			对比试验 3	对比试验 4	对比试验 6	对比试验 7
过程流量	C_2 流动开始	[g/hr]	68.66	230	2497.00	2497.00
	H_2 流动	[Nl/hr]	140.42	7.213	4.96	0.00
	C_2 流动	[g/hr]	816.23	856.475	2497.00	2497.00
	C_4 流动（AK 3）	[g/hr]	0.00	199.941		
	己烯流动	[g/hr]			0.00	163.44
	催化剂流量	[mmol Ti/hr]	62.06	21.2	87.36	61.30
	己烯流动	[g/hr]	207.90	71.02	5902(CS), 896(C6)	5902(C_3), 628.3(C_6)
产品性能	粉末（化合前）	熔体指数，I_2 g10min	94		100	
		熔体指数，$I_{21.6}$ g/10min		0.38		0.33
		密度，g/cm^3		0.9306		0.9285

[0236]

表 18 —— 制品性能

实施例		对比试验 3	对比试验 4	对比试验 5	对比试验 6	对比试验 7
催化剂		NDA	NDA	NDA	CGC	CGC
I_2	g/10min	95	0.36	118	119	0.25
DSC						
T_o	℃	无效	无效	125.0	127.4	108.8
T_m	℃	无效	无效	132.1	135.3	124.2
结晶度	%	无效	无效	85.1	86.81	51.49
GPC						
M_n		7370	82500	3970	133700	137200
M_w		26500	389200	44400	355900	345300
M_n/M_w		3.6	4.72	11.18	2.66	2.52
RCD		否	否	否	否	是
密度	g/cm^3	0.9719	0.9298	0.9720	0.9731	0.9235

[0237] 表 19——制品性能特性

[0238]

实施例		对比试验 8	发明实施例 9	发明实施例 10	发明实施例 11
混合物	48 %	NDA/NDA	CGC/NDA	NDA/CGC	CGC/CGC
熔体指数	/52%				
I_5		0.32	0.43	0.27-0.27	0.31
$I_{21.6}$	g/10min	8.64	9.97	4.11-4.09	5.24
$I_{21.6}/I_5$	g/10min 比率	27.00	23.19	15.22-15.15	16.90
密度	g/cm^3	0.9519	0.9528	0.9506	0.9505
RCD		否	否	是	是
Bohlin 流变性					61290
粘度 @0.1/s	Pa.s	74251	60151	66489	3085
粘度 @100/s	Pa.s	2298	2110	3006	30370
幂律 K		28047	23925	32067	0.5439
幂律 n		0.4817	0.5077	0.5304	
拉伸性能					
屈服应力	MPa	25.4	25.1	24.7	24.6
杨氏模量	MPa	1072	1011	946	960
三点式挠性杨氏模量	MPa	986	910	837	848
悬臂梁式冲击试验	kJ/m^2	22.1	17.1	34.7	42.7
快速断裂扩展 Gc 弹性 - 脆性					
20	kJ/m^2	14.8	21.4	24.0	38.9
0	kJ/m^2	10.9			
-5	kJ/m^2	9.6			
-10	kJ/m^2	8.8		10.5	20.9
-15	kJ/m^2	7.5		8.5	
-20	kJ/m^2	6.6	11.8	7.6	19.37
-30	kJ/m^2	6.4	10.0		17.3
-40	kJ/m^2		7.7		12.9
-50	kJ/m^2		7.3		10.4
-60	kJ/m^2			6.3	10.3
T_{db}	℃	-12	-35	-17	-45
缓慢断裂生长 PENT	min	59700	16362	＞ 110000	＞ 110000
GPC					
M_n		11700	14100	7660	19700
M_w		198800	271600	233100	218900
M_w/M_n		16.99	19.26	30.43	11.11
M_z		797100	2183000	757000	732600

[0239] 产品性能（记录在表 19 中）是在如 EP 089 586 和 WO 01/005852 所公开的试验中进行测定的，临界应变能释放速率是按照如上方法测定的。

[0240] 表 19 清楚地表明，比较对比例 8 和发明实施例 9，后者将 LMW 组分从宽 MWD 改为窄 MWD(HMW 组分是宽 MWD 时），这令人惊讶地将 G_c 从 14.8 提高至 24.1kJ/m^2，而 T_{db} 则从 -12℃降至 -35℃。此外，发明实施例 10 与发明实施例 11 的对比表明将 LMW 组分从宽 MWD 变为窄 MWD(HMW 组分为窄 MWD 时），将 Gc 从 24 提高至 38.9kJ/m^2，而 T_{db} 则从 -17℃降至 -45℃。

[0241] 如上所示，本发明的具体实施方案提供了一种新型聚乙烯组合物，其可用来制造水和气管乙基各种其它制品。该新型组合物具有一个或多个以下优点。首先，该新型组合物具有更好的耐久性。在某些情况下，通过某些组合物达到异常优越的耐久性。然而，耐久性的提高并不是在损害韧性的情况下实现的。某些组合物显示出良好的韧性和耐久性。因此，由该新型组合物制得的制品应该具有更长的使用寿命。因为该新型组合物含有至少两种组分，可以通过调节每一组分的特性（例如 MWD、平均分子量、密度、共聚单体分布等）来获得所需的整个组合物的性能。因此，可以由分子工程设计出所需的组合物。其它特性和附加的优点对于那些熟悉本领域的人而言是显而易见的。

[0242] 尽管本发明已经描述了少数具体实施方案，一个具体实施方案的特征不应该被认为是本发明的另一个具体实施方案的属性。没有一个单一的具体实施方案代表了本发明所有方面的内容。此外，存在以此为基础的变动和修改。例如，聚乙烯组合物可以含有第三组分，可以是乙烯均聚物或更具无，这使得组合物在总的分子量分布中是三峰的。相似地，也可以加入第四、第五、第六组分以调节该组合物的物理性质。还可以使用各种添加剂以进一步增强一种或多种性能。在其它具体实施方案中，该组合物主要含有本文所述的 LMW 组分和 HMW 组分。在一些具体实施方案中，该组合物基本不含任何添加剂，这里不作具体列举。在某些具体实施方案中，该组合物基本不含成核剂。通过物理或化学方法的交联可以是另一种修改该组合物的方法。所附权利要求涵盖了所有这样落在本发明范围内的变动和修改。

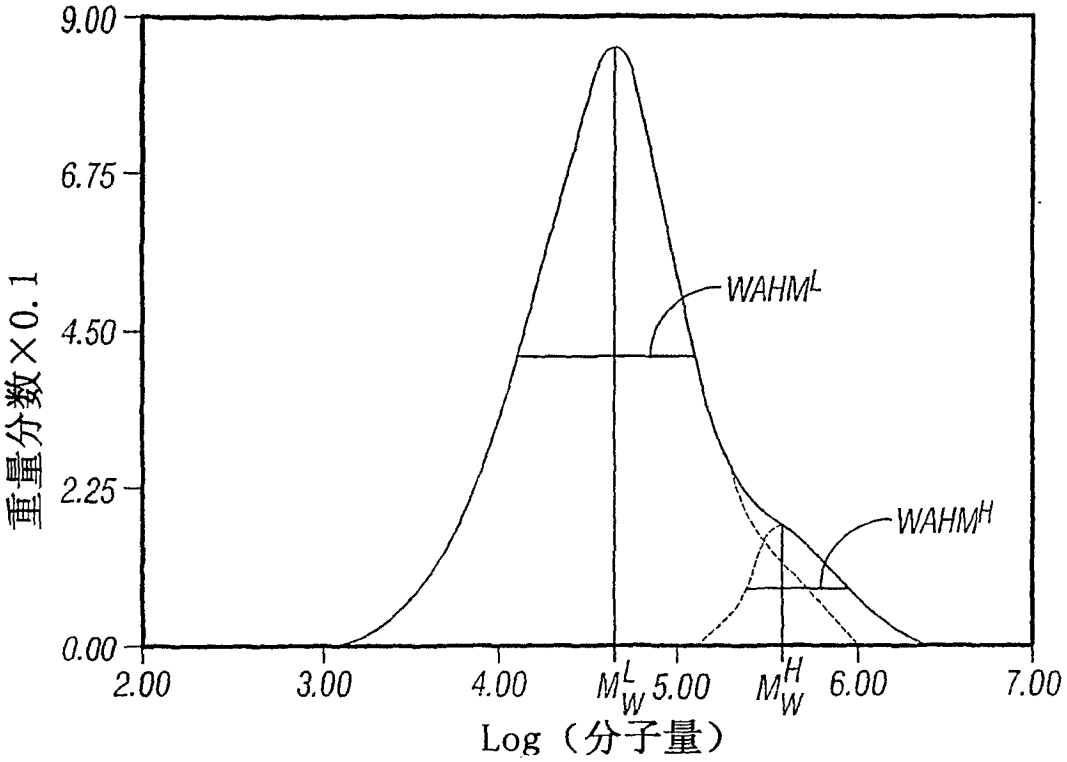

9.00
6.75
4.50
2.25
0.00
重量分数×0.1
WAHM^L
WAHM^H
2.00
3.00
4.00
M^L_W
5.00
M^H_W
6.00
7.00
Log（分子量）

图 1A

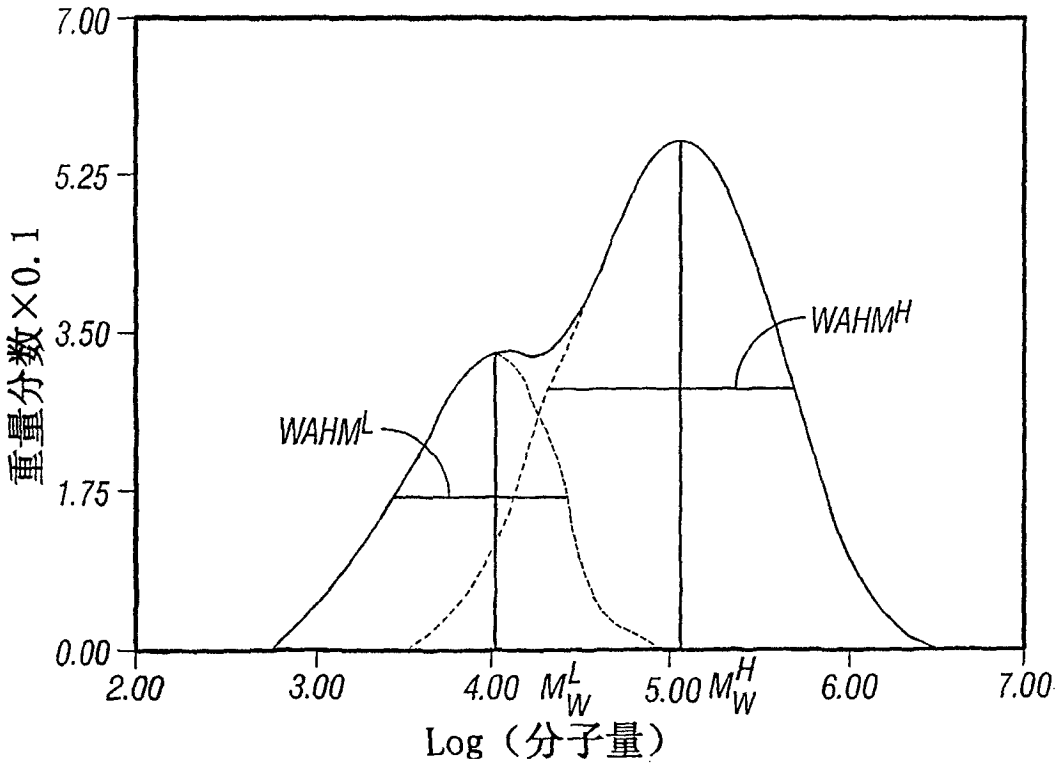

7.00
5.25
3.50
1.75
0.00
重量分数×0.1
WAHM^H
WAHM^L
2.00
3.00
4.00
M^L_W
5.00
M^H_W
6.00
7.00
Log（分子量）

图 1B

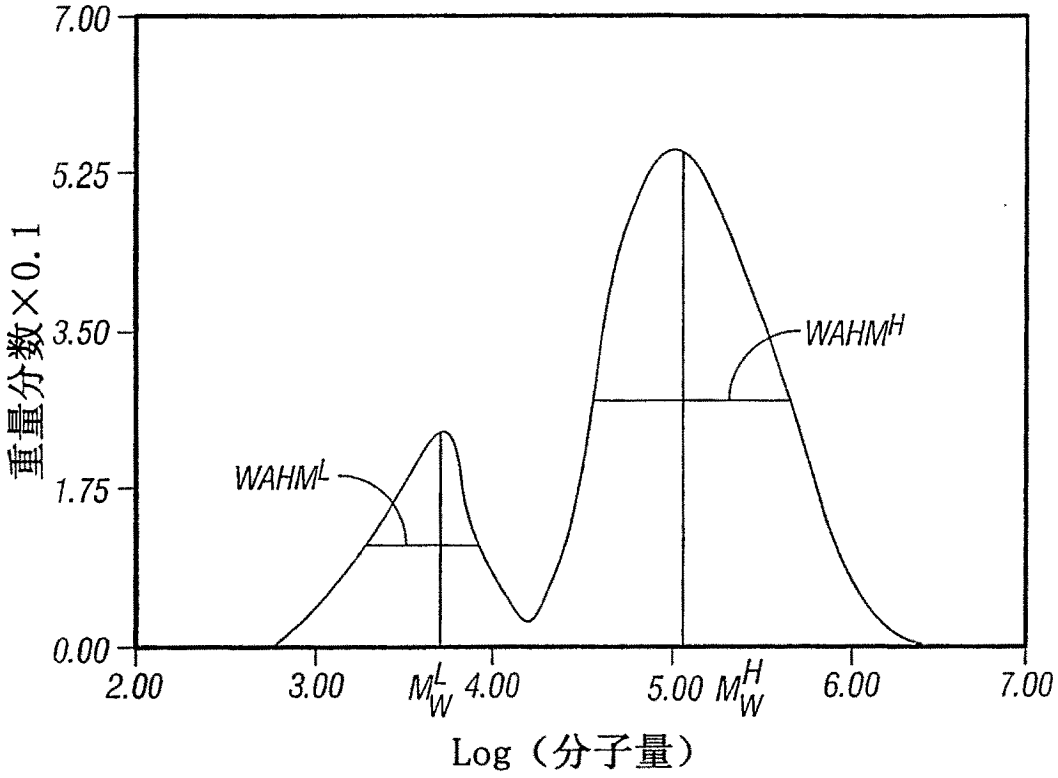

7.00
5.25
3.50
1.75
0.00
重量分数×0.1
WAHM^L
WAHM^H
2.00
3.00
M_W^L
4.00
5.00
M_W^H
6.00
7.00
Log（分子量）

图 1C

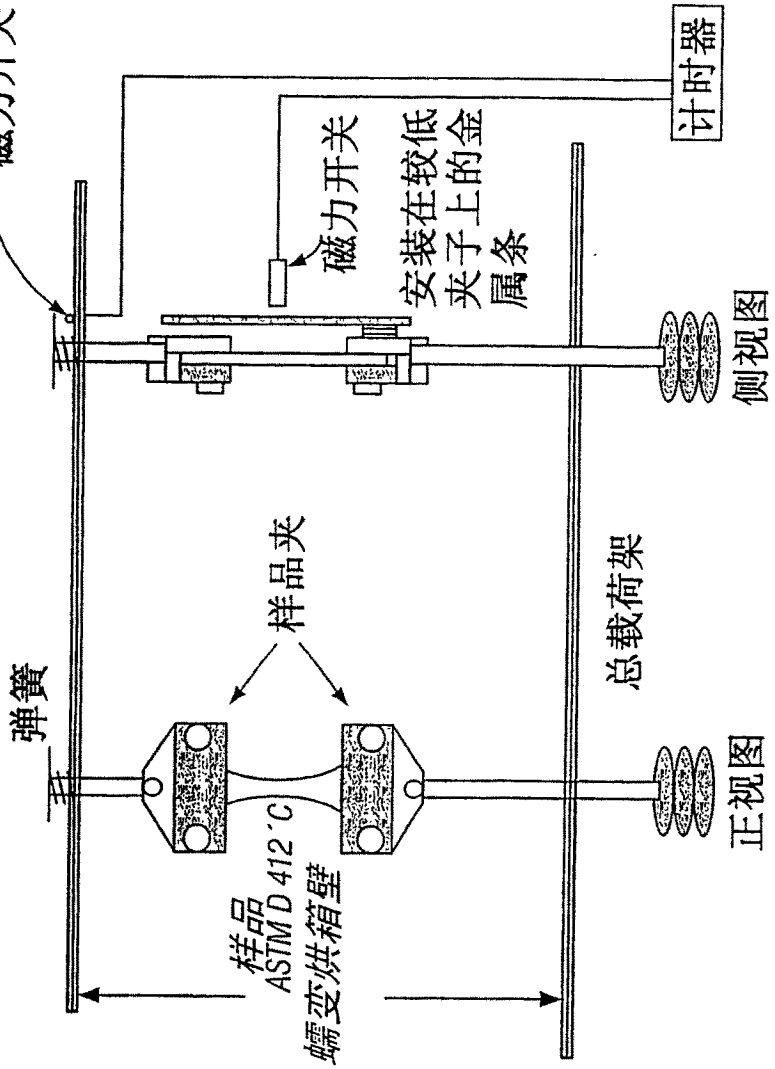

磁力开关
计时器
磁力开关
安装在较低夹子上的金属条
侧视图
样品夹
总载荷架
弹簧
样品
ASTM D 412 'C
蠕变烘箱壁
正视图

图2

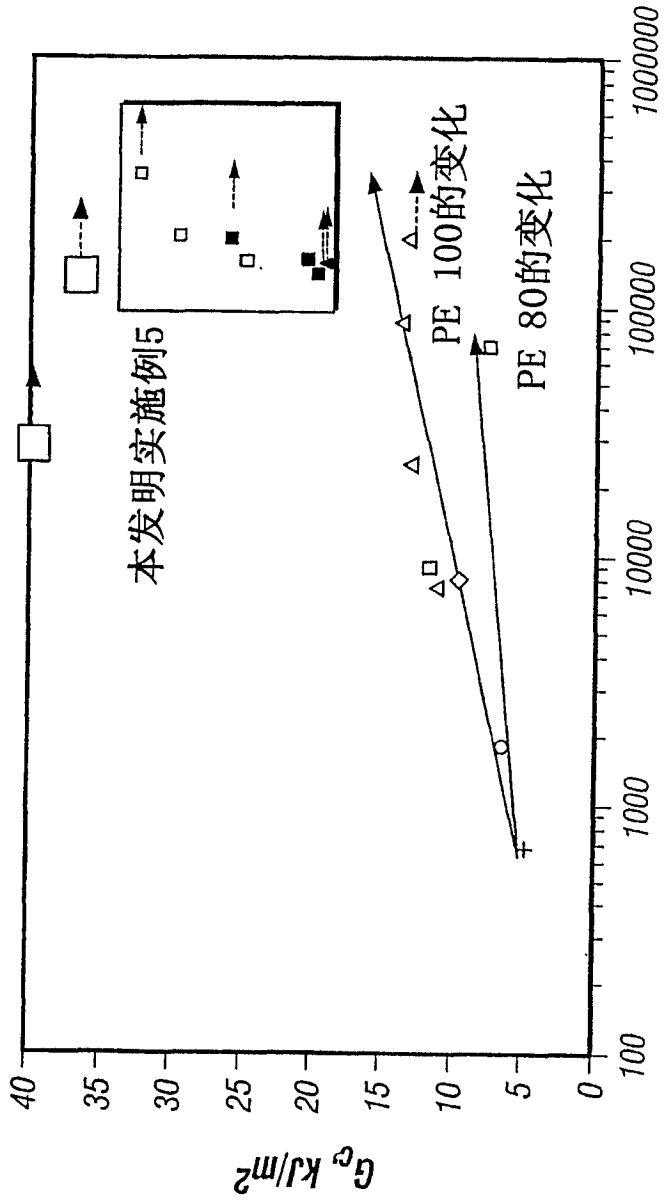

G_c kJ/m²
0
5
10
15
20
25
30
35
40
100
1000
10000
100000
1000000
PENT下的寿命，min
PE 80的变化
PE 100的变化
本发明实施例5

图3

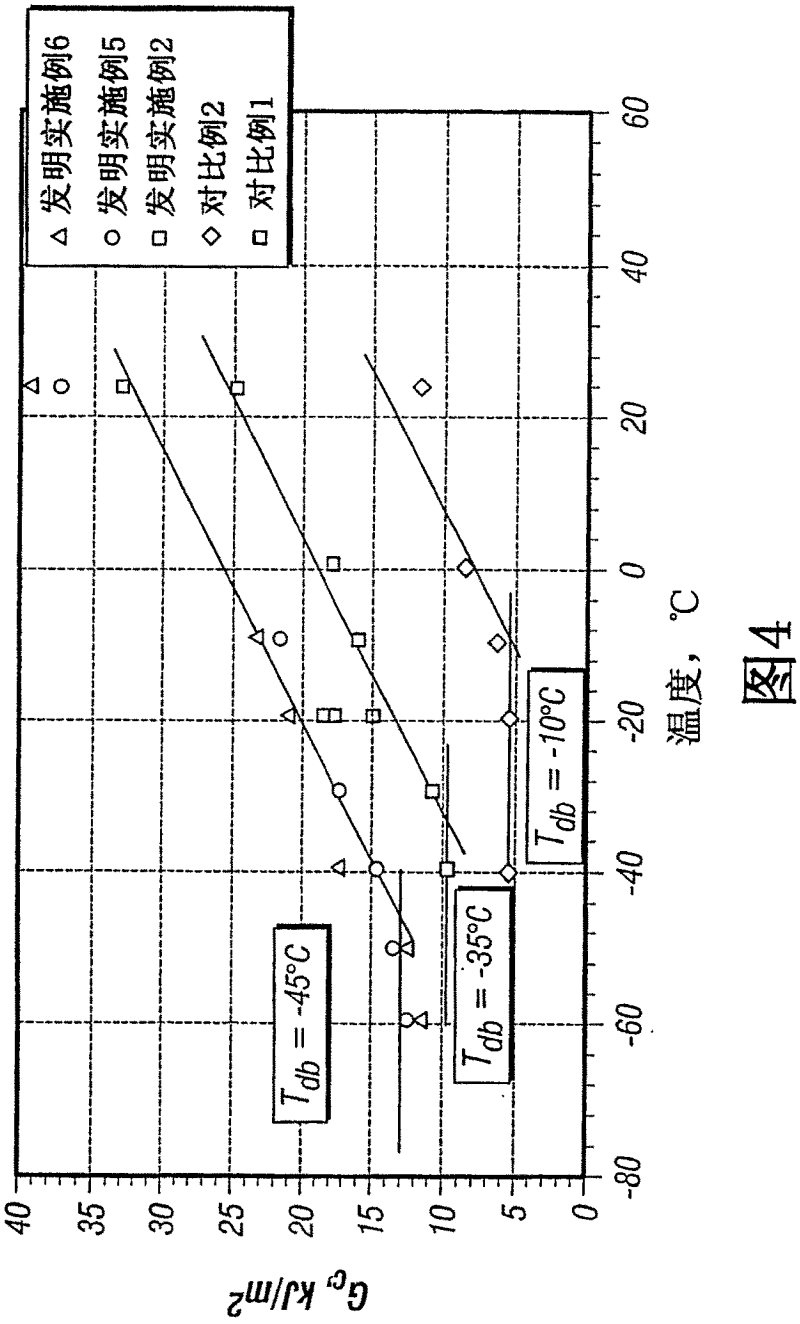

发明实施例6
发明实施例5
发明实施例2
对比例2
对比例1
T_{db} = -45°C
T_{db} = -35°C
T_{db} = -10°C
G_c, kJ/m²
温度，°C
40
35
30
25
20
15
10
5
0
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80

图4

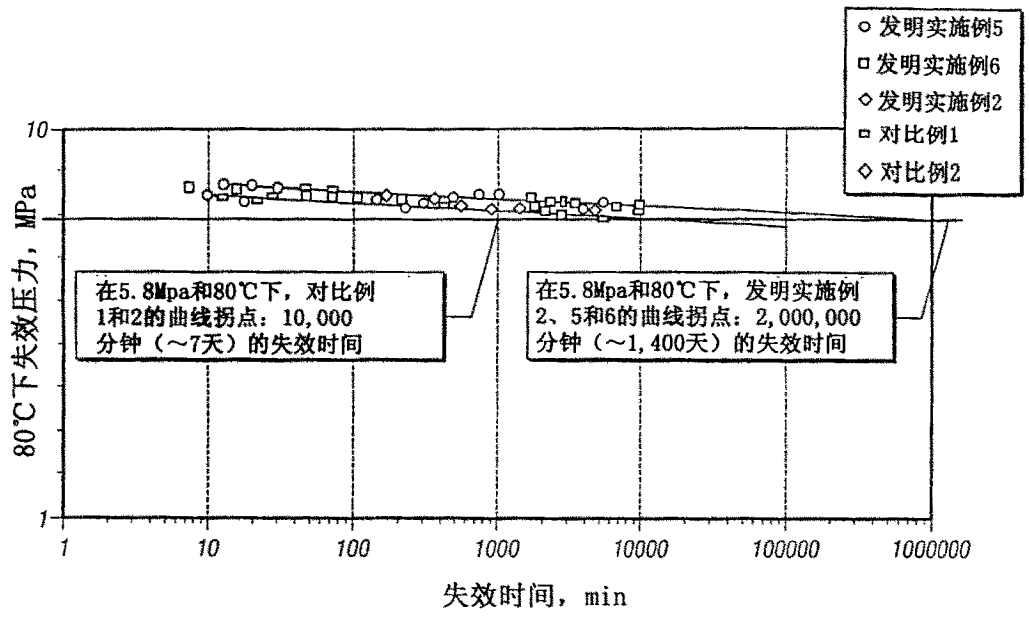

发明实施例5
发明实施例6
发明实施例2
对比例1
对比例2
在5.8Mpa和80℃下，对比例1和2的曲线拐点：10,000分钟（～7天）的失效时间
在5.8Mpa和80℃下，发明实施例2、5和6的曲线拐点：2,000,000分钟（～1,400天）的失效时间
80℃下失效压力，MPa
10
1
1
10
100
1000
10000
100000
1000000
失效时间，min

图 5