

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F210/16 C08F 2/34

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96108932.6

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1095854C

[22] 申请日 1996.3.29 [21] 申请号 96108932.6

US5324800 1994. 6.28 C08F4/602

[30] 优先权

审查员 夏正东

[32] 1995.3.29 [33] US [31] 412964

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[32] 1996.3.19 [33] US [31] 611278

代理人 吴大建

[73] 专利权人 尤利维森技术公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 G·N·福斯特 T·陈

R·H·福格尔 S·H·瓦泽曼

D·C·李 W·T·莱希勒

F·J·卡罗尔 G·T·韦蒂克

[56] 参考文献

EP708116 1996. 4.24 C08F10/00

权利要求书 1 页 说明书 23 页

JP8301918 1996.11.19 C08F4/642

US4542199 1985. 9.17 C08F4/64

US5272236 1993.12.21 C08F210/08

[54] 发明名称 具有极高透明度、增强的韧性、低排出性和易于加工的乙烯聚合物

[57] 摘要

本发明能提供乙烯聚合物，它具有约 2 – 约 4 的多分散性指数；熔体指数，MI，和松弛谱指数，RSI，致使 (RSI) ( $MI^{0.6}$ ) 约 2.5 – 约 6.5；c) 结晶链长度分布指数， $L_w/L_n$ ，约 1.0 – 约 9；和 d) 密度， $\rho$ ，和光雾百分率，当制成膜时光雾百分率低于  $370\rho - 330$ ，这些乙烯聚合物把优良的透明度和韧性和低排出性以及增强加工的容易性良好地结合起来。

1. 一种乙烯聚合物，该聚合物具有：
  - a) 2—4 的多分散性指数；
  - b) 熔体指数，MI，和松弛谱指数，RSI，使(RSI)(MI<sup>0.6</sup>)为 2.5—6.5；
  - c) 1—9 的结晶链长分布指数，Lw/Ln；和
  - d) 密度，ρ 和光雾百分率，当制成膜时光雾百分率低于 37ρ—300。
- 10 2. 权利要求 1 的乙烯聚合物，含有 1—40 重量% 具有 3—20 个碳原子的线型或支链α—烯烃。
3. 权利要求 1 的乙烯聚合物，含有 1—40 重量% 选自丙烯、1—丁烯、1—己烯、4—甲基—1—戊烯、1—辛烯及其混合物的共聚单体。
- 15 4. 膜、挤出涂料、金属丝和电缆的绝缘材料和/或护套、交联的输电绝缘材料、模塑制品、或绝缘护套和/或半导体护套和/或护罩，其中含有权利要求 1 的乙烯聚合物。
5. 乙烯聚合物，通过在聚合条件下将乙烯和任选地高级 α—烯烃与无载体的、液体形式催化剂组合物接触而制备，所述催化剂组合物包含基本上不产生长链支化的过渡金属催化剂。
- 20 6. 权利要求 5 的乙烯聚合物，其中过渡金属催化剂是三(二乙基氨基甲酸)茚基锆或三(新戊酸)茚基锆。
7. 权利要求 5 的乙烯聚合物，该聚合物是由气相聚合物制备的。

具有极高透明度、增强的韧性、低  
排出性和易于加工的乙烯聚合物

本专利申请是于 1995 年 3 月 29 日提出的美国专利申请号 08 / 412964 的继续申请。

本发明涉及具有狭窄分子量分布和狭窄组分分布的乙烯聚合物，该聚合物易于在较窄的松弛时间分布下处理。由这种乙烯聚合物制成的制品具有极好的透明度和韧性以及很低的排出性。

金属茂催化剂，由于其能够在极佳的聚合速度下形成具有较窄分子量和共聚单体分布的乙烯聚合物，已受到广泛地注意。这种窄分子量和共聚单体分布有助于具有密度远低于  $0.95 \text{ g / cc}$  的乙烯聚合物在透明度、韧性和提取物水平方面上改进。然而，对于某些需要加工性能如挤出性的用途来说，由于其狭窄的分子量分布而使这些乙烯聚合物存在不足。例如 U.S.P5.420, 220 和 5, 324, 800 公开了由金属茂制得的，线型低密度聚乙烯，它具有特殊狭窄的分子量和共聚单体分布，以及加工性能方面的有关限制。

遗憾地是，当为了促进加工性能而使乙烯聚合物的分子量分布变宽时，(乙烯聚合物的透明度和冲击强度会

减小。另外，可提取物增加，尤其是对具有密度远低于 $0.93\text{g}/\text{cc}$ 的乙烯聚合物。为了在保持狭窄分子量分布的同时改进乙烯聚合物的加工性能，可把长链支化引入聚合物中。例如，U.S.P5, 272, 236 和 S, 278, 272 和 PCT 申请号 WO94/07930 描述了由金属茂制成的，极低密度和低密度长支化结构的聚乙烯，据报道这种结构促进了加工性能。但是，长链支化结构在制造过程中有时会促进定向取向而导致机械性能失去平衡并降低耐冲击性和撕裂性。制品如吹制膜的透明度也低于（优化长链支化乙烯聚合物，甚至具有狭窄的分子量和共聚单体分布的这种聚合物的最佳值。

申请人现已发现一类乙烯聚合物，对比由齐格勒-纳塔型 (*Ziegler-Natta*) 催化剂制造的常规线型低密度聚乙烯来说，该聚合物具有狭窄分子量分布和狭窄组分分布。然而，出乎人们意外的是该乙烯聚合物还具有比较狭窄的松弛时间分布（按其松弛谱指数 ( $RS_1$ ) 确定），因此，本发明的乙烯聚合物的加工性能在相同熔体指数不可与由 *Ziegler-Natta* 型催化剂制成的常规线型低密度聚乙烯（它们具有较宽分子量分布）相比，并且优于许多市售由金属茂制成的聚乙烯。

由本发明乙烯聚合物制成的膜制品特征在于高度透明度、高冲击强度（如落镖冲击）、和低的提取物。同样地，由本发明乙烯聚合物制成的注射成型。

制品具有改进的透明度和韧性（如低温性能和

(ESCR)，其特征在于与已知线型低密度聚乙烯对比具有高冲击强度。与申请人的乙烯聚合物有关的增强韧性，在保留足够强度的同时可以使膜标准降低并且使成型部件“薄壁”。此外，该乙烯聚合物能为大量膜应用如拉伸、高透明度以及其它的包装膜。提供优越的操作功能。而且由于本发明的低排出性，由它们制成的膜和成型制品用于食品包装行业是有吸收力的。

本发明提供一种乙烯聚合物，它具有 a) 约 2-约 4 的多分散指数； b) 熔体指数， $MI$ ，和松弛谱指数， $RSI$ ，致使  $(RSI)(MI^{0.6})$  约 2.5-约 6.5； c) 结晶链长度分布指数， $L_w/L_n$ ，约 1-约 9；和 d) 密度， $\rho$ ，和光雾百分率，当制成膜对光雾百分率低于 370 $\rho$ -330。

本发明还涉及通过将乙烯和任选地一种高级  $\alpha$ -烯烃与无载体的、液体形式催化剂组合物在聚合条件下接触而制得的乙烯聚合物，该催化剂组合物由基本上不产生长链变化的过渡金属催化剂组成。

本发明的乙烯聚合物包括乙烯均聚物和乙烯与含 3-约 20 个碳原子的直链或支链高级  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其密度范围约 0.90-约 0.95，熔体指数约 0.1-200。合适的高级  $\alpha$ -烯烃包括例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、和 3, 5, 5-三甲基 1-己烯。环烯如乙烯基环己烷或降冰片烯也可与乙烯聚合。作为共聚用单体的还可包括具有乙烯基不饱和度的芳族化合物，如苯乙烯和取代苯乙烯。最佳乙烯聚合物

包括乙烯和约 1-约 40% (按重量计) 的一种或多种上述共聚单体。

本发明乙烯聚合物未对长链支化校准的多分散性指数为约 2.0-约 4.0, 优选约 2.5-约 3.5。聚合物的多分散性指数 (*PDI*) 定义为聚合物的重量平均分子量与聚合物的数学平均分子量的比值 ( $M_w / M_n$ )。*PDI* (未对长链支化校准的) 可在 140°C 下采用流速为 1ml/分的 1, 2, 4-三氯苯操作 WATERS 1500 GPC 型的筛析色谱仪 (SEC) 而测定。规定色谱柱的孔径范围能保证 MW 分离范围在 200-10, 000, 000 道尔顿。采用国家标准技术研究所 (National Institute of Standards Technology) 的聚乙烯标准 NBS 1475 或 1496 作校准标准以获得未校准 (假设线型聚合物) 的分子量分布。

本发明乙烯聚合物具有独特的流变性, 这使得制品具有不同分子结构并赋予优良的韧性。这种独特的流变性使有助于比较容易地形成制品, 尤其是薄膜挤塑。特别是, 该乙烯聚合物对于一种给定的乙烯聚合物具有下列熔体指数, *MI*, 和松弛谱指数, *RSI*:

约  $2.5 < (RSI) (MI^{0.6}) <$  约 6.5。

优选的是

约  $3.0 < (RSI) (MI^{0.6}) <$  约 5.0。

在上述式中, *MI* 是该聚合物以重 10 分数克数报导的熔体指数, 按 ASTM D-1238, 条件 E, 於 190°C 下测定的, 而 *RSI* 是无量纲单位的聚合物松弛谱指数。

测量乙烯聚合物的 *RSI* 最先是使聚合物经剪切形变再用流变仪测量其形变的特性曲线。正如在已知技术中所了解的，基于聚合物的特性曲线和所用流变仪的机理和几何结构，松弛模量  $G(t)$  或动态模量  $G'(\omega)$  和  $G''(\omega)$  都可以分别做为时间或频率  $\omega$  的函数进行测量（参见 *J.M.Dealy* 和 *K.F.Wissbrun, Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing*, *Van Nostrand Reinhold, 1990, PP.269-297*）。动态模量与储能模量间的数学关系是傅里叶转换积分关系，但也可用已知的松弛谱根据另一组数据计算出来一组数据（参见 *S.H.Wasserman, J.Rheology, vol.39, PP.601-625 (1995)*）。使用经典机械模型，可以确定由一系列松弛或“模式”（mode）组成的离散松弛谱，这些松弛或“模式”各具有特征强度或“重量”和松弛时间。使用这样的谱，可把模量再表示成

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \sum_{i=1}^N g_i \frac{(\omega \lambda_i)^2}{1 + (\omega \lambda_i)^2} \\ G''(\omega) &= \sum_{i=1}^N g_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + (\omega \lambda_i)^2} \\ G(t) &= \sum_{i=1}^N g_i \exp(-t/\lambda_i) \quad . \end{aligned}$$

其中  $N$  是模式数而  $g_i$  和  $\lambda_i$  是各种模式的重量和时间 (参见 J.D.Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1980, PP.224-263)。聚合物的松弛谱可用软件如 IRIS<sup>®</sup>流变软件确定, 该软件可从 IRIS Developmenf 处买到。一旦计算出松弛谱的模式分布, 第一和第二分布矩数 (与  $M_n$  和  $M_w$  类似), 第一和第二分子量分布矩数, 如下所述计算:

$$g_I = \sum_{i=1}^N g_i / \sum_{i=1}^N g_i / \lambda_i$$

$$g_{II} = \sum_{i=1}^N g_i \lambda_i / \sum_{i=1}^N g_i$$

*RSI* 定义为  $g_{II} / g_I$ 。

由于 *RSI* 对像聚合物的分子量分布、分子量和长链支化那样的参数敏感, 所以它是一种聚合物的应力松弛的灵敏和可靠的指示剂。*RSI* 值越高, 聚合物的松弛时间分布越宽, 因此聚合物的加工性能越好。

另外, 本发明乙烯聚合物具有约 1-约 9 的结晶链长度分布指数,  $L_w / L_n$ , 优选约 1-约 6, 这表明聚合物具有比较窄的共聚单体分布, 因此具有相当高的组成均匀性。结晶链长度分布指数可采用如 Wild 等人, *J.Polymer Sci., Poly.Phys.Ed.*, Vol20, P.441 (1982) 所描述的温度升高洗脱分馏 (*Temperature Rising Elution*

*Fractionation* (*TREF*) 法测量。将乙烯聚合物在溶剂如 1, 2, 4-三氯苯中的稀溶液, 以 1-4mg / ml 在高温下加入到填充柱中。然后使该柱以 0.1°C / 分的可控制方式缓慢冷却下来直到室温, 随着温度的降低而增加支化(或降低或结晶度) 结果使乙烯聚合物在填料上结晶, 再以 0.7°C / 分的可控方式把柱加热到 140°C 以上, 同时使溶剂以恒定流速为 2ml / 分流过填充柱。当将聚合物馏份洗脱时, 它们随温度升高支化降低(或提高结晶度)。使用红外浓度检测器检测流出物的浓度。根据 *TREF* 温度数据, 可获得给定的共聚单体的支化频率。因此, 支链间的主链长度, 用  $L_w$  和  $L_n$  表示, 可按如下方式计算。 $L_w$  是支链间的重量平均链长:

$$L_w = \sum i \omega_i L_i$$

$L_n$  是支链间的数学平均链长:

$$L_n = I / \sum i (\omega_i / L_i)$$

其中  $\omega_i$  是两个相邻支链点间具有平均主链间隔为  $L_i$  的聚合物组分  $i$  的重量分数。

本发明的乙烯聚合物制成膜时光雾很低, 这表明在指定的聚合物密度上有优良的透明度。尤其是, 乙烯聚合物具有下列光雾百分率(当以膜形式时)和密度(对于指定的乙烯聚合物):

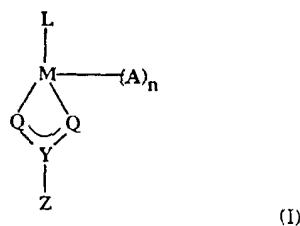
$$\% \text{ 光雾} < (370\rho - 330)$$

其中  $\rho$  是聚合物密度。优选的是,

$$\% \text{ 光雾} < (370\rho - 335)。$$

密度按 *ASTM* 检验法 *D1505 (G-101)* 测量。光雾百分率的测量是按 *ASTM* 检验法 *D1003* 进行，该法测量由于向前散射而偏离入射光（穿过样品）的透射光。就该检验方法来说，平均偏离  $2.5^{\circ}$  以上的光通量是光雾。

用于制造本发明乙烯聚合物的催化剂组合物是无载体的液体并且包含基本上不产生长链支化的、优选没有长链支化的过渡金属催化剂。该过渡金属催化剂包括由过渡金属、取代的或未取代的  $\pi$ -链配位体，和杂烯丙基部分（如描述於 1995 年 3 月 29 日登记的待批 U.S 申请号 08/412, 964 中的）的配合物组成的化合物。最好的是，这种化合物具有下列化学式中的一种：



其中：

$M$  是过渡金属，优选  $Zr$  或  $Hf$ ；

$L$  是与  $M$  配位的取代的或未取代的、 $\pi$  键配位体，优选是环烷链二烯基配位体；

各个  $Q$  独立地选自由  $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$  和  $-S-$  组成的组中，优选氧；

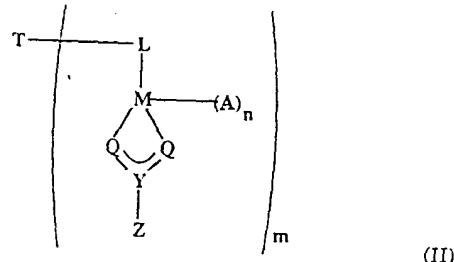
$\gamma$  或是 C 或是 S, 优选碳;

Z 选自由  $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-CR_3$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$  和  $-H$  组成的组, 先决条件是当 Q 是  $-NR-$  时 Z 选自由  $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-SR_3$ 、 $-PR_2$  和  $-H$  组成的组, 优选 Z 选自由  $-OR$ 、 $-CR_3$  和  $-NR_2$  组成的组;

n 是 1 或 2;

当 n 是 2 时 A 是一价阴离子或当 n 是 1 时 A 是二价阴离子, 优选地 A 是氨基甲酸酯、羧酸酯或其它由 Q、 $\gamma$  和 Z 组合所述的杂烯丙基部分; 和

各 R 独立地为含碳、硅、氮、氧、和 / 或磷的基团, 此处一个或多个 R 基团与 L 取代基连接, 优选 R 是含 1-20 个碳原子的烃基, 最好是烷基、环烷基或芳基和并且其中一个或一个以上的 R 基团与 L 取代基连接;



其中:

M 是过渡金属, 优选  $Zr$  或  $Hf$ ;

L 是与 M 配位的取代的或未取代的;  $\pi$  链配位体, 优选是环烷二链烯基配位体;

各  $Q$  独立地选自由  $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$  和  $-S-$  组成的组中，优选氧；

$y$  或是  $C$  或是  $S$ ，优选碳；

$Z$  选自由  $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-CR_3$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$  和  $-H$  组成的组，必要条件是当  $Q$  是  $-NR-$  时， $Z$  选自由  $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$  和  $-H$  组成的组，优选  $Z$  选自由  $-OR$ 、 $-CR_3$  和  $-NR_2$  组成的组；

$n$  是 1 或 2；

当  $n$  是 2 时  $A$  是一价阴离子或当  $n$  是 1 时  $A$  是二价阴离子，优选地  $A$  是氨基甲酸酯、羧酸酯、或按  $Q$ 、 $y$  和  $z$  组合所述的杂烯丙基部分；

各个  $R$  独立地为含碳、硅、氮、氧、和 / 或磷的基团，此处一个或多个  $R$  基团与  $L$  取代基连接，优选  $R$  是含 1-20 个碳原子的烃基团，最好的是烷基、环烷基或芳基并且一个或多个  $R$  基团与  $L$  取代基相连；

$T$  是选自由含 1-10 个碳原子的亚烷基和亚芳基基团组成的组的桥链基团，任选为碳或杂原子、锗、硅和烷基膦取代；和

$m$  是 1-7，优选 2-6；最好 2 或 3。

特别优选的由过渡金属、取代或未取代的  $\pi$ -键配位体和杂烯丙基部分的配合物组成的化合物是三(二乙基氨基甲酸)茚基锆和三新戊酸茚基锆。

可用于制备乙烯聚合物的其它过渡金属催化剂是单和非桥键双以及三环戊二烯基与过渡金属配位的配合物

衍生物，如 U.S.P 4, 542, 199、5, 324、800 和欧洲专利 250601-131 所述的，它们在乙烯聚合物中基本上不产生，优选没有长链支化。这种催化剂的实例是二氯化双（环戊二烯基）锆和二苯氧基 *diphenoxide* 双（环戊二烯基）锆。

该催化剂与活化的助催化剂如铝酰烷，即甲基铝烷 (*MAO*) 或改性甲基铝酰烷 (*MMAO*)，或烷基硼共轭使用以形成用来生产乙烯聚合物的无载体的液体形式的催化剂组合物。铝酰烷是优选的助催化剂，其制备方法以及用途在本领域内是众所周知的。

用于产生乙烯聚合物的催化剂组合物按 U.S.P.5317036 所述必须以无载体的、液体形式引入到反应区。在本发明所使用的，“无载体的、液体形式”包括液体催化剂、液体助催化剂、催化剂溶液（多种）和在相同或不同溶剂（多种）中的助催化剂，及其组合物。除了它们具有制备具有良好性能的本发明乙烯聚合物的能力以外，可溶性催化剂组合物还具有许多另外的实际效果。无载体的催化剂组合物可避免与载体材料及其制备有关的费用，并且可保证实现催化剂表面积与体积的很高比值。除此之外，无载体的催化剂组合物可生产出残留灰分含量比用载体的催化剂组合物生产的聚合物低得多的聚合物。

乙烯聚合物可用任何常规的悬浮、溶液、浆料或气相聚合法制造、所用反应条件在技术上是已知的。可使

用一个反应器或成系列的多个反应器。使用一个或多个流化床反应器的气相聚合是优选的。

聚合反应最好以气相在搅拌的或流化床反应器中进行，使用的设备和程序为已知技术。优选使用范围在  $1-1000\text{psi}$  内的超计大气压，优选  $50-400\text{psi}$ ，最好  $100-300\text{psi}$ ，和范围在  $30-130^\circ\text{C}$  内的温度，优选  $65-110^\circ\text{C}$ 。乙烯和其它共聚用单体（如使用的话）与有效量催化剂组合物在足以引发聚合的一温度和压力下接触。

合适的气相聚合反应体系包括加入单体（多种）和催化剂组合物的反应器，该反应器包括一个形成聚乙烯颗粒的床。本发明不限於任何专用类型的气相反应体系。作为实例，常规流化床法的进行是在反应条件下和催化剂组合物存在下，使含一种或多种单体的气流在足以维持固体颗粒床呈悬浮态条件的速度下连续流过流化床。含未反应的气体单体气流从反应器连续地排出、加压、冷却，任选部分或充分冷凝，再循环到反应器。产品从反应器排出后往循环气流中加入补充的单体。

常规的添加剂也可用于本方法中，但必要条件是使它们不干扰催化剂组合物的功能。

当氧在工艺过程中作链转移剂使用时，其使用量可在每摩尔所加总单体约 0.001-约 10 摩尔之间变化。此外，按对体系的温度控制的要求，任何对于催化剂组合物和反应物是不活泼的气体都可在气流中存在。

为了提高催化剂的活性，有机金属化合物可作为毒物的消除剂使用。这些化合物的实例是烷基金属，优选烷基端，最好的是三异丁基铝、三-正-己基铝。使用这种消除剂是现有技术。

乙烯聚合物可与其它聚合物和树脂按要求采用已知技术混合。另外，各种添加剂和试剂可与乙烯聚合物混合。特别是，可添加附加的热和光氧化稳定剂，包括位阻酚和羟基氨基抗氧化剂、位阻胺光稳定剂、硫酯、或二硫化物和亚磷酸芳基酯或膦酸芳基酯 (*aryl phosphonites*)，为满足特殊产品的要求，可与本发明的乙烯聚合物按要求混合的物质包括过氧化二枯基的交联剂、包括炭黑和二氧化钛的着色剂、包括金属硬脂酸盐的润滑剂、包括含氟弹性体的操作助剂、包括油酰胺或芥酰胺 (*erucamide*) 的制浆剂、包括硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺的防粘剂或脱模剂、可控粒径的沸石、碳酸钙、滑石或二氧化硅、发泡剂、阻燃剂以及其它常规物质。

本发明的乙烯聚合物可以形成多种成品，如包括透明膜和收缩膜在内的膜，挤出涂料，金属丝和电缆的绝缘材料和护套，交联输电绝缘材料，由注塑、吹塑或滚塑制成的模型制品，管、软管、型材和片材的挤塑品，和绝缘的和半导体护套和／或护罩。制造这些制品的方法是已知方法。

有关上述专利公开的内容作为参考而引入本发明。

下列非限制性实施例用来进一步说明本发明。实施例

### 测量

测量分子量和分子量分布如下。使用装有测量分子量的混合孔径柱的 *WATERS 150C GPC* 色谱仪。对于筛析色谱 (*SEC*)，使用来自 *Polymer Labs* 的 25cm 长初级柱，公称孔径 50A，随后是 3 根 25cm 长的 *Shodex A-80 M / S (Showa)* 柱，对约 200–10, 000, 000 道尔顿的线型乙烯聚合物进行分子量分离。两种均含有多孔聚（苯乙烯-二乙烯基苯）填料，采用 1, 2, 4-三氯苯作溶剂制备聚合物溶液和色谱洗脱液。所有的测量均在  $140 \pm 0.2^\circ\text{C}$  温度下进行。收集由质量和粘度检测器产生的模拟信号送入计算机系统。使用从市场上可以买到的来自若干来源 (*Waters* 公司和 *Viscotek* 公司) 的未对长链支化校准的分子量分布标准软件处理所收集的数据。校准使用宽 *MWD* 校准法并把线型聚合物作校准物 (见 *W. W. Yan, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, Wiley, 1979, P.289–313*)。对于后者，与两种 *NW* 有关的统计量如数学和重量平均分子量值对于聚合物校准物来说必须是已知的。基于 *MW* 校准结果，把洗脱液体积换算成假定的线型乙烯聚合物的分子量。

流变测量是借助动态振荡剪切实验采用在从市场上可买到的 *TA* 仪器公司新型的 *Weissenberg* 流变仪来进

行。实验於  $190^{\circ}\text{C}$  的氮气氛下以平行板模式操作。样品大小从约  $1100\text{--}1500\mu\text{m}$ , 直径  $4\text{cm}$ 。频率扫描实验复盖范围  $0.1\text{--}100\text{ 秒}^{-1}$ , 应变幅度为 2%。转矩特性曲线用 TA 仪器公司的流变仪控制软件转化成各自频率下的动态模量和动态粘度数据。使用 IRIS<sup>®</sup> 市售软件使离散松弛谱适於每种样品的动态模量数据。

TREF 实验如上描述进行。聚合物的熔体指数定为每 10 分钟的克数, 其测量可按 ASTM D1238, 条件 E。按 ASTM 检验法 D 1505 (G-101) 进行密度测量。按 ASTM 检验法 D1003 测量光雾。

#### 实施例 1-19 和 A-N

将一系列本发明的乙烯聚合物 (实施例 1-19) 就其各种性能与已知的聚乙烯样品进行比较, 对比的性能包括多分散性指数 ( $PDI$ )、结晶链长度分布指数 ( $L_w / L_n$ )、熔体指数 ( $MI$ )、松弛谱指数 ( $RSI$ )、光雾百分率、以及密度。结果列于表中。

实施例 1-19 中的乙烯聚合物用 14 英寸公称直径的、气相的、流化床反应器制造, 该反应器床高 10 英尺。实施例 1-19 中的每种催化剂组合物都是无载体的液体。

用于制造实施例 1-12 的催化剂组合物包括三 (二乙基氨基甲酸) 苷基锆催化剂和改性甲基铝 烷活化助催化剂。

用于制造各实施例 13-17 的催化剂组合物包括三

(新戊酸) 茚基锆催化剂和改性甲基铝 烷活化助催化剂。

用于制造实施例 18 和 19 的催化剂组合物分别包括二氯化双 (环戊二烯基) 锆和二苯氧基双 (环戊二烯基) 锆，和改性甲基铝—烷活化助催化剂。

实施例 9-12 是乙烯和 1-丁烯的线型共聚物，而实施例 1-8 和 13-19 是乙烯和 1-己烯的线型共聚物。

对比例 A 和 B 是市场上可买得到的 *Dow* 化学公司的 *AFFINITY* 聚烯烃弹性体，如表中所说明的。

对比例 C-H 是市场上可买得到的 *Exxon* 化学公司的 *EXCEED* 和 *EXACT* 线型乙烯聚合物，如表中所说明的。

对比例 I 是市场上可买得到的 *BASF* 的线型乙烯共聚物，如表中所说明的。

对比例 J 是乙烯和 1-己烯的线型共聚物，它也是用 14 英寸公称直径、气相、流化床反应器制造的，该反应器的床高 10 英尺。用于制造对比例 J 的催化剂组合物包括二氯化双 (正-丁基环戊二烯基) 锆催化剂和改性的负载于二氧化硅上的甲基铝 烷活化助催化剂。

对比例 K-N 是用气相、流化床反应器通过 *UNIPOL<sup>R</sup>* 方法 (*Union Carbide* 公司) 制造的市售线型低密度聚乙烯。它们是 1-丁烯或 1-己烯的乙烯共聚物，可以从市场上买到，产品标志为 *HS7093*、*HS7037*、*HS7028* 和 *DFDA9064*。

对比例 0 是按实施例 18 相同方式制造的乙烯和 1-己烯的线型共聚物，除了所用催化剂组合物是二氯化双(环戊二烯基锆和负载于二氧化硅上的改性甲基铝·烷活化助催化剂以外。

本发明乙烯聚合物是与约 1500 ppm IRGANOXB-900 (Ciba-Geigy 公司) 干混并且以 40 磅 / 小时 (~98 rpm) 的速度在具有标准 LLDPE 混合螺杆 (30 / 1 长度直径比) 的 1-1/2 英寸 Killion 挤出机内混合。本发明的球形乙烯聚合物和对比例聚乙烯在表中所例的具模温度和吹胀比的典型操作条件下被挤出或吹制膜。吹胀比定义为最终泡 (管) 直径与模直径的比位。吹制膜挤出设备由 1 英寸直径的装有 24 : 1 L/D 的 Sterling 挤出机、通用 LLDPE 螺杆 (等距螺纹、收敛式深度, Maddox 混合头式螺杆) 和螺旋芯棒模头组成的。吹制膜挤出设备以 45 磅 / 小时速度 (-) 98 rpm) 操作。

表  
实 施 例

	1	2	3	4	5	6
--	---	---	---	---	---	---

<i>MI</i>	0.44	0.68	0.68	0.85	1.70	1.83
密度( <i>g / cc</i> )	0.938	0.937	0.937	0.937	0.929	0.929
<i>PDI</i>	3.47	2.78	2.78	2.66	2.70	2.52
<i>Lw / Ln</i>	8.90	5.31	5.31	4.13	7.24	5.88
<i>RSI</i>	5.7	3.6	3.6	3.1	2.2	2.1
光雾(%)	7.5	5.2	4.1	5.2	6.0	5.6
己烷提取物	0.6	0.4	0.3	0.6	0.4	0.4
突然下落(g)	50	50	50	50	77	73
模头缝( <i>mils</i> )	100	100	100	100	100	100
熔化温度(°F)	500	500	455	450	379	380
吹胀比	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
压头(psi)	2550	2200	2650	2350	1975	2200
安培数	14.1	14.2	14.2	14.2	14.5	14.5
模头速度( <i>lb / hr / in</i> )	6.5	6.7	6.4	6.7	7.0	7.2
<i>A = 370p - 335</i>	14.27	13.94	13.94	13.79	10.78	10.93
<i>B = BSI^* MI^0.6</i>	3.47	2.85	2.85	2.81	3.04	3.04
光雾 < A	是	是	是	是	是	是
2.5 < B < 6.5	是	是	是	是	是	是
2 < PDI < 4	是	是	是	是	是	是
1 < CCLDI < 9	是	是	是	是	是	是

表  
实 施 例

	7	8	9	10	11	12
--	---	---	---	----	----	----

<i>MI</i>	1.99	2.29	1.23	1.41	1.66	1.67
密度( <i>g / cc</i> )	0.926	0.915	0.924	0.923	0.924	0.925
<i>PDI</i>	3.13	2.66	2.61	2.49	2.51	2.74
<i>Lw / Ln</i>	6.44	3.48	5.79	5.80	5.78	5.98
<i>RSI</i>	2.4	1.9	2.7	2.3	2.2	2.2
光雾(%)	3.6	3.0	7.2	7.4	6.4	8.6
己烷提取物	2.6	1.2	0.4	0.6	0.5	0.4
突然下落( <i>g</i> )	131	482	53	62	58	65
模头缝( <i>mils</i> )	100	100	100	100	100	100
熔化温度(° <i>F</i> )	388	428	405	402	402	400
吹胀比	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
压头( <i>psi</i> )	1800	900	2550	2200	2225	2400
安培数	13.8	9.5	15.0	14.8	14.6	15.1
模头速度( <i>lb / hr / in</i> )	7.1	6.4	6.5	6.7	6.9	6.5
<i>A = 370p - 335</i>	9.82	5.84	8.89	8.55	8.89	9.48
<i>B = BSI^* MI^0.6</i>	3.65	3.15	3.06	2.84	3.00	3.01
光雾 < <i>A</i>	是	是	是	是	是	是
2.5 < <i>B</i> < 6.5	是	是	是	是	是	是
2 < <i>PDI</i> < 4	是	是	是	是	是	是
<i>I &lt; CCLDI &lt; 9</i>	是	是	是	是	是	是

表  
实 施 例

	<i>I3</i>	<i>I4</i>	<i>I5</i>	<i>I6</i>	<i>I7</i>	<i>I8</i>
--	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

<i>MI</i>	0.50	0.79	0.93	1.05	1.07	0.52
密度( <i>g / cc</i> )	0.937	0.922	0.920	0.916	0.929	0.920
<i>PDI</i>	2.70	2.89	3.40	2.96	2.62	2.87
<i>Lw / Ln</i>	6.57	8.58	8.11	7.61	7.55	1.78
<i>RSI</i>	4.1	4.6	4.1	4.2	3.3	6.3
光雾(%)	5.6	5.2	3.0	3.0	4.8	3.7
己烷提取物	0.5	1.2	1.1	1.7	0.6	0.4
突然下落(g)	109	200	234	383	71	770
模头缝(mils)	100	100	100	100	100	100
熔化温度(°F)	500	470	423	423	429	480
吹胀比	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	4.4
压头(psi)	2300	1850	2200	2000	2000	2050
安培数	14.8	14.0	14.8	14.0	14.5	15.0
模头速度(lb / hr / in)	6.5	7.2	7.1	6.1	6.9	7.1
<i>A=370p-335</i>	13.90	8.33	7.59	6.10	10.78	7.59
<i>B=BSI^*MI^0.6</i>	2.68	3.97	3.92	4.33	3.44	4.22
光雾< <i>A</i>	是	是	是	是	是	是
2.5< <i>B</i> <6.5	是	是	是	是	是	是
2< <i>PDI</i> <4	是	是	是	是	是	是
<i>I</i> < <i>CCLDI</i> <9	是	是	是	是	是	是

表  
实 施 例

<i>I9</i>	<i>A</i> <i>Affinity 1570</i>	<i>B</i> <i>Affinity 1840</i>	<i>C</i> <i>Exceed 399L60</i>	<i>D</i> <i>Exceed 350B60</i>	<i>E</i> <i>Exceed 350D60</i>
-----------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

<i>M1</i>	0.82	1.10	0.99	0.70	0.96	0.97
密度( <i>g / cc</i> )	0.920	0.915	0.910	0.925	0.917	0.917
<i>PDI</i>	3.35	2.26	2.11	2.47	2.34	2.45
<i>Lw / Ln</i>	1.95	1.90	-	-	4.78	4.48
<i>RSI</i>	6.4	7.4	8.2	2.4	2.4	2.2
光雾(%)	3.6	7.9	5.6	10.6	8.3	9.3
己烷提取物	1.8	0.5	0.7	0.3	0.3	0.4
突然下落( <i>g</i> )	275	413	362	157	613	710
模头缝( <i>mils</i> )	100	100	100	100	100	100
熔化温度(°F)	460	410	392	435	432	432
吹胀比	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
压头( <i>psi</i> )	1650	1400	2250	2005	2170	2005
安培数	13.5	11.6	13.9	14.9	14.9	14.9
模头速度( <i>lb / hr / in</i> )	6.3	6.9	6.7	6.8	6.9	6.8
<i>A=370p-335</i>	7.40	5.73	3.87	9.44	6.47	6.47
<i>B=BSI^*M1^0.6</i>	5.66	7.84	8.16	1.93	2.34	2.16
光雾< <i>A</i>	是	否	否	否	否	否
2.5< <i>B</i> <6.5	是	否	否	否	否	否
2< <i>PDI</i> <4	是	是	是	是	是	是
<i>I &lt; CCLDI &lt; 9</i>	是	是	是	是	是	是

表  
实 施 例

F	G	H	I	J	K
Exceed 350L65	Exceed 357C80	AExact 2010	BASF KRI922		HS7093

M1	1.08	3.45	1.55	1.10	0.73	1.97
密度(g/cc)	0.917	0.917	0.925	0.909	0.923	0.927
PDI	2.50	2.24	2.03	1.98	2.16	4.10
Lw/Ln	2.80	2.66	1.22	1.89	3.01	13.97
RSI	2.1	1.5	1.8	2.2	2.8	2.8
光雾(%)	14.4	20.7	6.5	1.3	6.7	15.6
己烷提取物	0.6	1.0	0.3	0.9	0.5	2.2
突然下落(g)	770	368	137	410	158	59
模头缝(mils)	100	100	100	100	100	100
熔化温度(°F)	435	388	430	430	490	391
吹胀比	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
压头(psi)	1910	1375	1625	1850	2600	1600
安培数	15.7	13.2	14.7	11.8	15.5	13.0
模头速度(lb/hr/in)	6.6	7.4	6.9	6.6	6.6	7.1
A=370p-335	6.47	6.47	9.44	3.50	8.70	10.04
B=BSI^*MI^0.6	2.20	3.20	2.35	2.3	2.31	4.23
光雾<A	否	否	是	是	是	否
2.5<B<6.5	否	是	否	否	否	是
2<PDI<4	是	是	是	否	是	否
I<CCLDI<9	是	是	是	是	是	否

表  
实 施 例

<i>L</i> <i>HS7037</i>	<i>M</i> <i>HS7028</i>	<i>N</i> <i>DFDA 9064</i>	<i>O</i>
---------------------------	---------------------------	------------------------------	----------

<i>M1</i>	0.52	1.00	1.02	0.90
密度( <i>g / cc</i> )	0.923	0.920	0.911	0.916
<i>PDI</i>	-	-	3.70	2.83
<i>Lw / Ln</i>	-	-	11.64	2.49
<i>RSI</i>	-	4.8	5.6	8.90
光雾(%)	10.5	13.5	5.7	-
己烷提取物	1.0	3.5	5.9	-
突然下落( <i>g</i> )	50	101	112	-
模头缝( <i>mils</i> )	100	100	100	-
熔化温度(°F)	484	420	395	-
吹胀比	2.6	2.6	2.6	-
压头( <i>psi</i> )	2200	2100	2075	-
安培数	14.5	13.5	14.4	-
模头速度( <i>lb / hr / in</i> )	6.9	7.3	7.1	-
<i>A = 370p - 335</i>	8.74	7.51	4.39	6.10
<i>B = BSI^* M1^0.6</i>		4.79	5.65	8.31
光雾 < <i>A</i>	否	否	否	-
2.5 < <i>B</i> < 6.5	否	是	是	否
2 < <i>PDI</i> < 4	否	是	是	是
<i>I &lt; CCLDI &lt; 9</i>	否	是	否	是