



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101946030 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 200980104805. 8

C08F 210/16(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0802550. 4 2008. 02. 12 GB

WO 93/24686 A1, 1993. 12. 09, 说明书第 3 页第 6 行 - 第 4 页第 4 行, 第 5 页实施例 1、第 9 页实施例 6 及表 6.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 11

US 4482687, 1984. 11. 13, 全文.

US 4880691, 1989. 11. 14, 全文.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2009/051609 2009. 02. 12

EP 1469104 A1, 2004. 10. 20, 全文.

CN 101039990 A, 2007. 09. 19, 全文.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/101124 EN 2009. 08. 20

审查员 赵晓东

(73) 专利权人 英尼奥斯制造业比利时有限公司

地址 比利时安特卫普

(72) 发明人 C·蔡 D·让 S·斯皮茨梅泽

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 段晓玲 艾尼瓦尔

(51) Int. Cl.

D01D 5/42(2006. 01)

D01F 6/30(2006. 01)

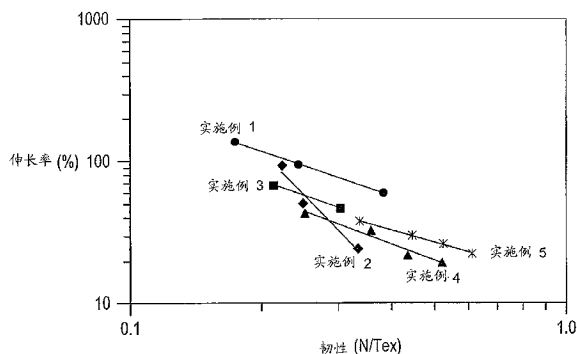
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

基于乙烯和 α - 烯烃的共聚物的纤维、带材、单丝

(57) 摘要

本发明涉及基于乙烯和 α - 烯烃的共聚物的纤维、带材、单丝。本发明涉及包括乙烯和 α - 烯烃的共聚物的纤维、带材、单丝和类似产品, 它显示出改进的拉伸性质, 表现在韧性和断裂伸长率之间的平衡。该共聚物优选通过金属茂催化剂体系的使用, 尤其通过单环戊二烯基催化剂体系的使用来制备的。本发明的纤维、带材、单丝特别适合于最终应用, 其中包括人工草坪、机织和无纺织物、绳索、绳子、网和柔性中型散货集装箱。



1. 包括聚乙烯组合物的纤维、带材、长丝,该聚乙烯组合物包括在单活性中心催化剂体系的存在下由聚合反应制备的乙烯和 α -烯烃的共聚物,该共聚物具有

(a) 在 $0.900-0.970\text{g} / \text{cm}^3$ 范围的密度,和

(b) 在 $0.01-50\text{g} / 10\text{min}$ 范围的熔体指数 MI_2 ,其是在 190°C 下,使用 2.16kg 的荷载按照 ISO1133 测量的,

其特征在于所述纤维、带材、长丝具有韧性和断裂伸长率(%),其中

(i) 伸长率(%) $\geq 21.4 \times (\text{韧性})^{-1.05}$

(ii) 韧性 $\geq 0.16\text{N} / \text{Tex}$ 。

2. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,其中熔体指数是在 $0.7-25\text{g} / 10\text{min}$ 范围内。

3. 根据权利要求 2 的纤维、带材、长丝,其中熔体指数是在 $0.7-15\text{g} / 10\text{min}$ 范围内。

4. 根据权利要求 3 的纤维、带材、长丝,其中熔体指数是在 $0.7-5\text{g} / 10\text{min}$ 范围内。

5. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,其中所述聚乙烯具有在 $0.915-0.970\text{g} / \text{cm}^3$ 范围内的密度。

6. 根据权利要求 5 的纤维、带材、长丝,其中所述聚乙烯具有在 $0.915-0.950\text{g} / \text{cm}^3$ 范围内的密度。

7. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,其中所述聚乙烯组合物具有在 3-8 范围内的分子量分布。

8. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,其是拉伸形式。

9. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,具有在 1:4 至 1:10 范围的拉伸比。

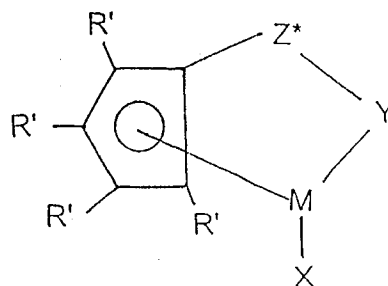
10. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,其中该 α -烯烃包括 C4-C12 碳原子。

11. 根据权利要求 10 的纤维、带材、长丝,其中该 α -烯烃包括 1-己烯。

12. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,其中所述聚乙烯组合物是在金属茂催化剂体系存在下由乙烯和 α -烯烃的聚合反应制备的。

13. 根据权利要求 12 的纤维、带材、长丝,其中所述金属茂催化剂体系包括单环戊二烯基金属茂配合物。

14. 根据权利要求 13 的纤维、带材、长丝,其中所述单环戊二烯基金属茂配合物具有下式:



式中:

R' 在各情况下独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤素、氰基和它们的组合,该 R' 具有至多 20 个非氢原子,和任选地,两个 R' 基团,其中 R' 不是氢,卤素或氰基,一起形成连接到环戊二烯基环的邻位的它们的二价衍生结构,从而形成稠环结构;

X 是具有至多 30 个非氢原子的中性 η^4 键接的二烯基团,它与 M 形成 π -配合物;

Y 是 -O-, -S-, -NR*-, -PR*-,

M 是处于 +2 形式氧化态的钛或锆;

Z* 是 SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR* = CR*, CR*₂SiR*₂, 或 GeR*₂, 其中:

R* 在各情况下独立地是氢,或选自烷基,甲硅烷基,卤化烷基,卤化芳基,和它们的组合中的一种,该 R* 具有至多 10 个非氢原子,和任选地,选自 Z* 中的 R* 基团和选自 Y 中的 R* 基团,或当 R* 不是氢时选自 Z* 中的两个 R* 基团,形成环体系。

15. 根据权利要求 1 的纤维、带材、长丝,其中所述聚乙烯组合包括:(a) 通过在单活性中心催化剂体系存在下的聚合反应制备的乙烯和 α -烯烃的共聚物和 (b) 通过在齐格勒纳塔催化剂体系存在下的聚合反应制备的聚合物。

16. 包括根据前述权利要求中任何一项的纤维、带材、长丝的制品。

17. 根据权利要求 16 的制品,它是人工草坪。

18. 根据权利要求 16 的制品,它是编织和无纺织物。

19. 根据权利要求 16 的制品,它是绳子和网。

20. 根据权利要求 16 的制品,它是柔性中型散货集装箱。

基于乙烯和 α -烯烃的共聚物的纤维、带材、单丝

[0001] 本发明涉及聚合物和尤其涉及乙烯和 α -烯烃的共聚物,尤其涉及线性低密度聚乙烯(LLDPE)和涉及它的制品,尤其涉及纤维,带材(tape),单丝纤维等等。

[0002] 近年来由于金属茂催化剂的引入,在聚烯烃共聚物的生产中已经有许多发展。金属茂催化剂提供比传统齐格勒催化剂一般有更高活性的优点并且通常描述为在性质上属于单活性中心(single-site)的催化剂。因为它们的单活性中心性质,由金属茂催化剂生产的聚烯烃共聚物常常在它们的分子结构上是相当均匀的。例如,与传统的齐格勒生产的材料相比,它们具有相对窄的分子量分布(MWD)和窄的短链支化分布(SCBD)。

[0003] 金属茂衍生聚合物的某些性能通过窄的MWD得到增强,这些材料可以制成相对于齐格勒生产的材料而言有用的制品。然而对于一些应用,金属茂生产的材料的SCBD的均匀性质也许不容易允许获得某些结构。

[0004] 单丝具有各种的截面几何形状例如圆形、扁平、钻石形等等,这些确定了最终性能如柔软度、耐磨损性等等。例如当用于人工草皮应用时,生产者优化这些形状以便提供这些性能的所需平衡。一般单丝可以通过熔融纺丝法制造,它们的尺寸是0.1-2.5mm直径,这取决于预期的最终用途。聚乙烯已经典型地用作制造单丝的原料。

[0005] 拉伸带材是从由吹塑或流延薄膜方法生产的初级膜制备的。该膜可以被切成带材,然后典型地通过在穿过空气烘箱的同时或在低于熔点的温度下在加热板上拉伸该膜来发生取向。

[0006] 合成或人造草皮或草坪已经用于替代在运动表面上、尤其在运动场上的天然草坪。可用于该应用中的聚合物组合物需要显示出必要的劲度,回弹性,UV稳定性和耐磨性以及柔软度以防止受伤。

[0007] EP 1469104 描述金属茂生产的聚乙烯,它用于纤维应用如单丝或带材。聚乙烯是从被铝氧烷活化的双茛基或双(环戊二烯基)金属茂配合物制备的。该聚乙烯典型地显示出在0.925-0.950g/cm³范围的密度和在0.1-5.0g/10min范围的熔体指数。

[0008] W0 94/12699 描述由单活性中心催化剂(尤其双(环戊二烯基)金属茂配合物)的使用所生产的具有在0.86-0.91范围内的密度、在4-1000范围内的熔体指数和在2-3.5范围内的Mw/Mn的聚乙烯共聚物的纤维。

[0009] W0 07/107307 描述了包括单根长丝纱的供草坪场地用的合成草皮,该纱主要由高密度聚乙烯(HDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)的混合物组成的。

[0010] JP 2007016367 描述用于人工草坪的纱线(thread),后者主要包括70-95wt%的高密度聚乙烯和5-30wt%的由金属茂催化剂的使用所获得的密度在0.900-0.925g/cm³范围内的乙烯- α -烯烃共聚物。

[0011] W0 06/053709 描述以多模态聚乙烯为基础的带材、纤维或长丝,该聚乙烯包括30-70wt%的具有至少1g/10min的熔体指数和至少950kg/m³的密度的乙烯聚合物部分(A)以及包含乙烯和含4-10个碳原子的 α -烯烃并具有0.001-1g/10min的熔体指数和不高于950kg/m³的密度的乙烯聚合物部分(B)。

[0012] US 4880691 描述用齐格勒型催化剂生产的从乙烯和有3-12个碳原子的 α -烯烃

的线性低密度共聚物 (LLDPE) 形成的纤维和复丝 (multifilaments)。该共聚物典型地具有在 0.86-0.95gms/cc 范围的密度和在 0.01-400g/10min 范围的熔体指数。

[0013] WO 94/25647 描述以具有低于 3.5 的分子量分布和低于 0.90g/cm³ 的密度的均匀支化的基本上线性的乙烯聚合物为基础的弹性纤维、织物和类似物。该乙烯聚合物可以通过使用限制几何形状的茂金属催化剂技术, 优选由溶液聚合法来制备。最合适的聚合物包括乙烯-辛烯共聚物。

[0014] WO 08/113566 和 WO 08/113567 描述包括可通过单活性中心催化剂的使用来获得的聚乙烯组合物的纤维、带材或长丝, 其中聚乙烯组合物具有低于 980kg/m³ 和优选低于 975kg/m³ 的密度。聚乙烯组合物是单模态的和优选具有在 0.7-4.0g 范围的熔体指数 (2.16kg) 和在 2-4 范围的 Mw/Mn 并且适宜地通过双(环戊二烯基)金属茂催化剂体系的使用来制备。与商品纤维相比较而言, 所得纤维显示出在韧性和断裂伸长率之间的良好对比。

[0015] 我们的较早出版的申请 WO 06/085051 和悬而未决的申请 PCTEP2007/063670 描述了用金属茂催化剂体系制备的乙烯和 α -烯烃共聚物, 该共聚物具有在 0.900-0.940g/cm³ 范围的密度, 在 0.01-50g/10min 范围的熔体指数 MI₂(2.16kg, 190°C) 和在 3.5 到 4.5 范围的分子量分布 (Mw/Mn)。这些共聚物也显示出在 40-150Pa 范围的熔体弹性模量 G' (G'' = 500Pa) 和在 28-45kJ/mol 范围的流动的活化能 (activation energy of flow) (Ea), 但是它具有低或中等的 LCB 值。

[0016] 上述金属茂衍生的共聚物特别适合于通过使用现有技术中公知的传统方法所制备的膜和片材的制备。此类方法的例子是部分结晶产品的膜吹塑、膜流延和取向。该膜显示出良好的可加工性, 改进的光学和机械性能和良好的热封性质。

[0017] 为了用于诸如带材、纤维、单丝、人工草坪等等之类的应用中, 合适的聚合物需要如较宽的分子量分布和长链支化 (LCB) 的分子结构, 以便提供良好的应变硬化以及熔体强度和可拉伸性的所需平衡。

[0018] 我们现在已发现, 某些聚乙烯, 尤其金属茂衍生的聚乙烯在固体状态下当经历高变形或在高温下经历机械应力时显示出突出的性质。不希望受理论束缚, 优异的机械性能被认为与该特殊的金属茂衍生的聚乙烯的特定半结晶结构相关。由此所获得的聚乙烯特别适合于有高度的热或机械要求的应用, 如包括带材、纤维、单丝等等在内的制品的制备。这些带材、纤维、单丝等等的最终应用包括人工草坪和合成运动表面, 机织织物和无纺织物, 地板覆盖材料, 袋 (sack), 柔性中型散装集装箱 (flexible intermediate bulk container) (FIBC), 衣服, 家用产品, 地毯, 毯子 (rug), 室内装饰, 农用纺织品, 土工织物, 构造片材, 过滤用材料, 绳, 搓绳 (twine), 绳索, 网, 包裹材, 包, 医用品, 卫生保健品, 尿布, 耐久纸 (durable paper), 抹布, 捆扎带 (strapping), 聚合物-木纤维复合材料, 聚合物混凝土增强材料, 在无纺织物复合材料中的热粘结剂纤维, 纺织品应用的母料 (颜色, 功能性) 的制备用的玻璃纤维复合材料等等。

[0019] 所形成的纤维, 带材等等显示出改进的拉伸性能, 这表示为在韧性和断裂伸长率之间的平衡。尤其已经发现, 聚合物的熔体指数可以提高到对产品可加工性是有益的、同时维持在韧性和断裂伸长率之间的平衡。

[0020] 因此根据本发明的第一方面, 提供包括聚乙烯组合物的带材、纤维、长丝或类似产品, 该聚乙烯组合物包括乙烯和 α -烯烃的共聚物, 该共聚物具有

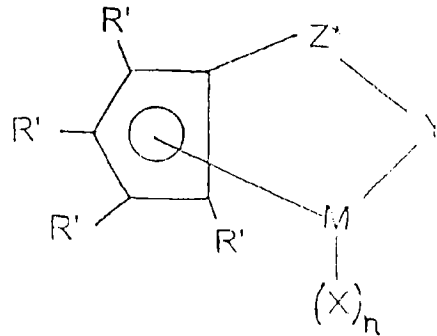
- [0021] (a) 在 0.900-0.970g/cm³ 范围的密度, 和
- [0022] (b) 在 0.7-50g/10min 范围的熔体指数 MI₂(2.16kg, 190°C),
- [0023] 其特征在于该纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性, 断裂伸长率(%) 和熔体指数, 其中
- [0024] $[\delta \log(\text{伸长率}) / \delta(\text{韧性})] \geq M \times (\text{熔体指数}) + C$
- [0025] 其中 M = -0.45 和 C = -0.55。
- [0026] 优选, 本发明的聚乙烯组合物具有单模态的分子量分布。
- [0027] 因此根据本发明的另一个方面, 提供包括聚乙烯组合物的带材、纤维、长丝或类似产品, 该聚乙烯组合物包括具有单模态分子量分布的乙烯和 α -烯烃的共聚物, 该共聚物具有
- [0028] (a) 在 0.900-0.970g/cm³ 范围的密度, 和
- [0029] (b) 在 0.7-50g/10min 范围的熔体指数 MI₂(2.16kg, 190°C),
- [0030] 其特征在于该纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性, 断裂伸长率(%) 和熔体指数, 其中
- [0031] $[\delta \log(\text{伸长率}) / \delta(\text{韧性})] \geq M \times (\text{熔体指数}) + C$
- [0032] 其中 M = -0.48 和 C = -0.68。
- [0033] 优选, 该纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性, 断裂伸长率(%) 和熔体指数, 其中
- [0034] 其中 M = -0.43 和 C = -0.9。
- [0035] 优选, 本发明的聚乙烯组合物是通过在单活性中心催化剂体系的存在下的聚合反应制备的。
- [0036] 因此根据本发明的另一个方面, 提供包括聚乙烯组合物的带材、纤维、长丝或类似产品, 该聚乙烯组合物包括在单活性中心催化剂体系的存在下由聚合反应制备的乙烯和 α -烯烃的共聚物, 该共聚物具有
- [0037] (a) 在 0.900-0.970g/cm³ 范围的密度, 和
- [0038] (b) 在 0.01-50g/10min 范围的熔体指数 MI₂(2.16kg, 190°C),
- [0039] 其特征在于该纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性, 断裂伸长率(%) 和熔体指数, 其中
- [0040] $[\delta \log(\text{伸长率}) / \delta(\text{韧性})] \geq M \times (\text{熔体指数}) + C$
- [0041] 其中 M = -0.43 和 C = -1.2。
- [0042] 优选, 根据本发明这一方面的纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性, 断裂伸长率(%) 和熔体指数, 其中
- [0043] 其中 M = -0.43 和 C = -0.9。
- [0044] 最优选, 该纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性, 断裂伸长率(%) 和熔体指数, 其中
- [0045] 其中 M = -0.43 和 C = -0.78。
- [0046] 根据本发明这一方面的纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性和断裂伸长率(%) , 其中
- [0047] (i) 伸长率(%) $\geq 21.4 \times (\text{韧性})^{-1.05}$

- [0048] (ii) 韧性 $\geq 0.16\text{N/Tex}$
- [0049] 优选, 根据本发明这一方面的纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性和断裂伸长率(%), 其中
- [0050] (i) 伸长率 (%) $\geq 11.5 \times (\text{韧性})^{-1.4}$
- [0051] (ii) 韧性 $\geq 0.16\text{N/Tex}$ 。
- [0052] 根据本发明的全部方面的聚乙烯组合物优选具有在 0.7-25g/10min 范围, 更优选在 0.7-15g/10min 范围和最优选在 0.7-5g/10min 范围的熔体指数。
- [0053] 根据本发明的全部方面的聚乙烯组合物优选具有在 0.915-0.970g/cm³ 范围和最优选在 0.915-0.950g/cm³ 范围的密度。
- [0054] 根据本发明的全部方面的聚乙烯组合物优选具有在 3-8 范围的分子量分布。
- [0055] 根据本发明的全部方面的纤维、带材、长丝或类似产品典型地是拉伸形式。
- [0056] 根据本发明的全部方面的纤维、带材、长丝或类似产品具有在 1 : 4-1 : 10 和优选 1 : 5-1 : 10 范围的拉伸比。
- [0057] 因此根据本发明的另一个方面, 提供包括聚乙烯组合物的带材、纤维、长丝或类似产品, 该聚乙烯组合物包括乙烯和 α -烯烃的共聚物, 该共聚物具有
- [0058] (i) 在 0.900-0.970g/cm³ 范围的密度,
- [0059] (ii) 在 0.01-50g/10min 范围的熔体指数 $MI_2(2.16\text{kg}, 190^\circ\text{C})$,
- [0060] (iii) 在 20-50 范围的熔体流动速率 (melt flow ratio) (MFR),
- [0061] (iv) 在 3-8 范围的分子量分布 (M_w/M_n), 和
- [0062] (v) 在 0.15-1.5 范围的熔体强度压力导数 (melt strength pressure derivative) $\delta(\text{MS})/\delta P$ 。
- [0063] 因此根据本发明的另一个方面, 提供包括聚乙烯组合物的带材、纤维、长丝或类似产品, 该聚乙烯组合物包括乙烯和 α -烯烃的共聚物, 该共聚物具有
- [0064] (i) 在 0.930-0.970g/cm³ 范围的密度,
- [0065] (ii) 在 0.1-3.5g/10min 范围的熔体指数 $MI_2(2.16\text{kg}, 190^\circ\text{C})$,
- [0066] (iii) 在 40-150 范围的熔体弹性模量 G' ($G'' = 500\text{Pa}$), 和
- [0067] (iv) 在 1.5-5.5 范围的复数动态剪切粘度 (complex dynamic shear viscosities) 的比率 $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ 。
- [0068] 优选的 α -烯烃是具有 C4-C12 碳原子的那些。最优选的 α -烯烃是 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。
- [0069] 本发明的共聚物适宜地通过单活性中心催化剂体系的使用和优选通过金属茂催化剂体系的使用来制备, 该金属茂催化剂体系包括: 优选的具有“受限几何结构”构型的单环戊二烯基金属茂配合物与合适的活化剂。
- [0070] 适合用于本发明中的单环戊二烯基或取代的单环戊二烯基配合物的例子已描述在 EP 416815 的, EP 418044, EP 420436 和 EP 551277 中。
- [0071] 合适的配合物可以由以下通式表示:
- [0072] CpMX_n
- [0073] 其中 Cp 是单个环戊二烯基或取代的环戊二烯基基团, 该基团任选以共价键经由取代基键接于 M, M 是以 η^5 键接模式键接于该环戊二烯基或取代的环戊二烯基基团上的

VIA 族金属, X 在各情况下是氢化物 (hydride) 或选自具有至多 20 个非氢原子的卤素、烷基、芳基、芳氧基、烷氧基、烷氧基烷基、酰氨基烷基、硅氧基烷基等等以及具有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体中的结构部分或任选一个 X 与 Cp 一起形成金属环状物 (metallocycle), 其中 M 和 n 取决于金属的价态。

[0074] 优选的单环戊二烯基配合物具有以下通式:

[0075]



[0076] 式中:

[0077] R' 在各情况下独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤素、氰基和它们的组合, 该 R' 具有至多 20 个非氢原子, 和任选地, 两个 R' 基团 (其中 R' 不是氢, 卤素或氰基) 一起形成连接到环戊二烯基环的邻位的它们的二价衍生结构从而形成稠环结构;

[0078] X 是氢化物或选自具有至多 20 个非氢原子的卤素、烷基、芳基、芳氧基、烷氧基、烷氧基烷基、酰氨基烷基、硅氧基烷基等等以及具有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体的结构部分,

[0079] Y 是 -O-, -S-, -NR*-, -PR*-,

[0080] M 是钪, 钛或锆,

[0081] Z* 是 SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR* = CR*, CR*₂SiR*₂, 或 GeR*₂, 其中:

[0082] R* 在各情况下独立地是氢, 或选自烃基, 甲硅烷基, 卤化烷基, 卤化芳基, 和它们的组合中的一种, 该

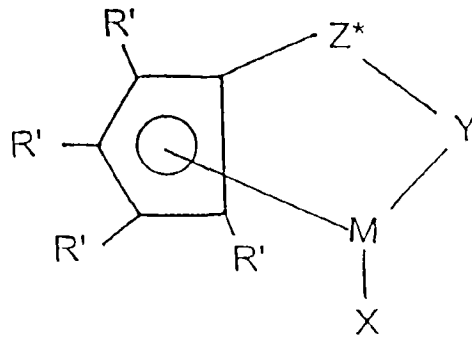
[0083] R* 具有至多 10 个非氢原子, 和任选地, 选自 Z* 中的两个 R* 基团 (当 R* 不是氢时), 或选自 Z* 中的 R* 基团和选自 Y 中的 R* 基团形成环体系,

[0084] 和 n 是 1 或 2, 这取决于 M 的价态。

[0085] 合适单环戊二烯基配合物的例子是二氯·(叔丁基酰氨基)二甲基(四甲基-η⁵-环戊二烯基)硅烷合钛 ((tert-butylamido)dimethyl(tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride) 和二氯·(2-甲氧基苯基酰氨基)二甲基(四甲基-η^w-环戊二烯基)硅烷合钛。

[0086] 用于本发明的共聚物的制备中的特别优选的金属茂配合物可以由以下通式表示:

[0087]



[0088] 式中：

[0089] R' 在各情况下独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤素、氰基和它们的组合，该 R' 具有至多 20 个非氢原子，和任选地，两个 R' 基团（其中 R' 不是氢，卤素或氰基）一起形成连接到环戊二烯基环的邻位的它们的二价衍生结构从而形成稠环结构；

[0090] X 是具有至多 30 个非氢原子的中性 η^4 键接的二烯基团，它与 M 形成 π -配合物；

[0091] Y 是 -O-, -S-, -NR*, -PR*,

[0092] M 是处于 +2 形式氧化态的钛或锆；

[0093] Z* 是 SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^* = \text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, 或 GeR^*_2 , 其中：

[0094] R* 在各情况下独立地是氢，或选自烃基，甲硅烷基，卤化烷基，卤化芳基，和它们的组合中的一种，该

[0095] R* 具有至多 10 个非氢原子，和任选地，选自 Z* 中的两个 R* 基团（当 R* 不是氢时），或选自 Z* 中的 R* 基团和选自 Y 中的 R* 基团形成环体系。

[0096] 合适 X 基团的例子包括 s-反式- η^4 -1,4-二苄基-1,3-丁二烯，s-反式- η^4 -3-甲基-1,3-戊二烯；s-反式- η^4 -2,4-己二烯；s-反式- η^4 -1,3-戊二烯；s-反式- η^4 -1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯；s-反式- η^4 -1,4-双（三甲基甲硅烷基）-1,3-丁二烯；s-顺式- η^4 -3-甲基-1,3-戊二烯；s-顺式- η^4 -1,4-二苄基-1,3-丁二烯；s-顺式- η^4 -1,3-戊二烯；s-顺式- η^4 -1,4-双（三甲基甲硅烷基）-1,3-丁二烯，该 s-顺式二烯基团与 M 形成这里所定义的 π -配合物。

[0097] 最优选 R' 是氢，甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，苄基，或苯基或 2 个 R' 基团（除氢外）连在一起，整个 $\text{C}_5\text{R}'_4$ 基团因此例如是茛基，四氢茛基，苈基，四氢苈基，或八氢苈基。

[0098] 高度优选的 Y 基团是含氮或磷的基团，该基团含有与通式 $-\text{N}(\text{R}'')$ - 或 $-\text{P}(\text{R}'')$ - 对应的基团，其中 R'' 是 C_{1-10} 烃基。

[0099] 最优选的配合物是酰氨基硅烷-或酰氨基烷烃二基 (amidoalkanediy1) 配合物。

[0100] 最优选的配合物是其中 M 是钛的那些配合物。

[0101] 特定的配合物是公开于 WO 95/00526 中的那些配合物，该文献被引入这里供参考。

[0102] 特别优选的配合物是（叔丁基酰氨基）（四甲基- η^5 -环戊二烯基）二甲基硅烷合钛- η^4 -1,3-戊二烯。

[0103] 用于本发明的共聚物的制备中的合适助催化剂是典型地与上述金属茂配合物一起使用的那些助催化剂。

[0104] 这些包括铝氧烷如甲基铝氧烷 (MAO)，硼烷如三（五氟苯基）硼烷和硼酸盐。

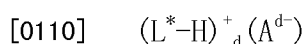
[0105] 铝氧烷是现有技术中为大家所熟知的并且优选包括低聚线性和 / 或环状烷基铝氧烷。铝氧烷可以按照许多方式来制备和优选通过水和三烷基铝化合物例如三甲基铝在合适的有机介质如苯或脂族烃中接触来制备。

[0106] 优选的铝氧烷是甲基铝氧烷 (MAO)。

[0107] 其它合适的助催化剂是有机硼化合物, 尤其三芳基硼化合物。特别优选的三芳基硼化合物是三 (五氟苯基) 硼烷。

[0108] 适合作为助催化剂的其它化合物是包括阳离子和阴离子的化合物。该阳离子典型地是能够给予质子的布朗斯特酸和该阴离子典型地是能够使阳离子稳定化的相容性的非配位型大体积的物质 (non-coordinating bulky species)。

[0109] 此类助催化剂可以由以下通式表示:



[0111] 式中

[0112] L^* 是中性路易斯碱

[0113] $(L^*-H)^+$ 是布朗斯特酸

[0114] A^d^- 是具有 d^- 的电荷的非配位型相容性阴离子, 和

[0115] d 是 1 到 3 的整数。

[0116] 离子化合物的阳离子可以选自酸式阳离子, 碳鎓阳离子, 硅鎓 (silylium) 阳离子, 氧鎓阳离子, 有机金属阳离子和阳离子氧化剂。

[0117] 适宜优选的阳离子包括三烷基取代的铵阳离子, 例如三乙基铵, 三丙基铵, 三 (正丁基) 铵和类似物。也合适的是 N, N-二烷基苯铵阳离子 (N, N-dialkylanilinium cation) 如 N, N-二甲基苯铵阳离子。

[0118] 用作助催化剂的优选离子化合物是这样的化合物, 其中该离子化合物的阳离子包括烷基取代的铵盐和该阴离子包括芳基取代的硼酸根。

[0119] 适合作为离子化合物的典型硼酸盐包括:

[0120] 四苯基硼酸三乙基铵

[0121] 四苯基硼酸三乙基铵,

[0122] 四苯基硼酸三丙基铵,

[0123] 四苯基硼酸三 (正丁基) 铵,

[0124] 四苯基硼酸三 (叔丁基) 铵,

[0125] 四苯基硼酸 N, N-二甲基苯铵,

[0126] 四苯基硼酸 N, N-二乙基苯铵,

[0127] 四 (五氟苯基) 硼酸三甲基铵,

[0128] 四 (五氟苯基) 硼酸三乙基铵,

[0129] 四 (五氟苯基) 硼酸三丙基铵,

[0130] 四 (五氟苯基) 硼酸三 (正丁基) 铵,

[0131] 四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苯铵,

[0132] 四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二乙基苯铵。

[0133] 适合与金属茂配合物一起使用的优选类型的助催化剂包括包含阳离子和阴离子的离子化合物, 其中该阴离子具有至少一个包括含有活性氢的结构部分的取代基。

[0134] 这一类型的合适助催化剂已描述在 WO 98/27119 中,它的相关部分被引入这里供参考。

[0135] 这一类型的阴离子的例子包括:

[0136] 三苯基(羟苯基)硼酸盐

[0137] 三(对-甲苯基)(羟苯基)硼酸盐

[0138] 三(五氟苯基)(羟苯基)硼酸盐

[0139] 三(五氟苯基)(4-羟苯基)硼酸盐

[0140] 这一类型的助催化剂的合适阳离子的例子包括三乙基铵,三异丙基铵,二乙基甲基铵,二丁基乙基铵和类似物。

[0141] 特别合适的是具有更长烷基链的那些阳离子,如二己基癸基甲基铵,双十八烷基甲基铵,双十四烷基甲基铵,双(氢化牛油烷基)甲基铵和类似物。

[0142] 这一类型的特别优选的助催化剂是烷基铵三(五氟苯基)4-(羟苯基)硼酸盐。特别优选的助催化剂是双(氢化牛油烷基)甲基铵三(五氟苯基)4-(羟苯基)硼酸盐。

[0143] 对于这一类型的助催化剂,优选的化合物是烷基铵三(五氟苯基)-4-(羟苯基)硼酸盐和有机金属化合物例如三乙基铝或铝氧烷如四异丁基铝氧烷的反应产物。

[0144] 用于制备本发明的共聚物的催化剂可以适宜地担载。

[0145] 合适的载体材料包括无机金属氧化物或另外可使用聚合物载体例如聚乙烯,聚丙烯,粘土,沸石,等等。

[0146] 与本发明的担载催化剂一起使用的最优选的载体材料是硅石。合适的硅石包括 Ineos ES70 和 Grace Davison 948 硅石。

[0147] 该载体材料可以进行热处理和/或化学处理以减少载体材料的水含量或羟基含量。典型地,化学脱水试剂是反应活性金属氢化物,烷基铝和卤化物。在它的使用之前该载体材料可以在惰性气氛中在减压下,在 100°C 至 1000°C 下和优选在 200-850°C 下进行处理。

[0148] 该多孔载体优选有机金属化合物,优选有机铝化合物和最优选三烷基铝化合物在稀释溶剂中预处理。

[0149] 载体材料用有机金属化合物在 -20°C 至 150°C 和优选在 20°C 至 100°C 的温度下预处理。

[0150] 用于本发明的共聚物的制备中的特别合适的催化剂是已经用可聚合的单体处理的金属茂配合物。我们的较早申请 WO 04/020487 和 W005/019275 描述了担载催化剂组合物,其中可聚合的单体用于该催化剂制备中。

[0151] 用于本发明的这一方面中的可聚合单体包括乙烯,丙烯,1-丁烯,1-己烯,1-辛烯,1-癸烯,苯乙烯,丁二烯,和极性单体例如乙酸乙烯酯,甲基丙烯酸甲酯,等等。优选的单体是具有 2-10 个碳原子的那些,尤其乙烯,丙烯,1-丁烯或 1-己烯。

[0152] 另外地,可以使用一种或多种单体的组合,例如乙烯和 1-己烯。

[0153] 优选的可聚合单体是 1-己烯。

[0154] 可聚合单体适宜地以液态使用或另外在合适的溶剂中使用。合适的溶剂包括例如庚烷。

[0155] 可聚合单体可以在金属茂配合物的添加之前被添加到助催化剂中或另外该配合物可以用可聚合单体预处理。

[0156] 本发明的共聚物适宜在淤浆或气相中进行的方法中制备。

[0157] 淤浆法典型地使用惰性烃稀释剂和从约 0°C 至某温度的温度, 低于该某温度所得聚合物基本上可溶于惰性聚合介质中。合适的稀释剂包括甲苯或烷烃如己烷、丙烷或异丁烷。优选的温度是约 30°C 至约 200°C, 但是优选约 60°C 到 100°C。环管反应器广泛地用于淤浆聚合方法中。

[0158] 该共聚物最适宜在气相方法中制备。

[0159] 用于烯烃的聚合反应中, 尤其用于乙烯和 α -烯烃例如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯的均聚反应和共聚反应中的气相方法是本领域中公知的。

[0160] 气相方法的典型操作条件是 20°C -100°C 和最优选 40°C -85°C, 其中压力是从低于大气压到 100 巴。

[0161] 优选的气相方法是在流化床中操作的那些。特别优选的气相方法是按照在 EP 89691 和 EP 699213 中所述的“冷凝模式”操作的那些, 后者是特别优选的方法。

[0162] “冷凝模式”是指“有目的地将具有液相和气相的再循环料流引入到反应器中, 使得以再循环料流的总重量为基础的液体的 wt% 典型地大于约 2.0wt% 的方法”。

[0163] 适合用于本发明中的聚乙烯组合物可以包括聚合物的共混物, 例如 (a) 在单活性中心催化剂体系存在下由聚合反应制备的乙烯和 α -烯烃的共聚物和 (b) 在齐格勒纳塔催化剂体系存在下由聚合反应制备的聚合物两者的共混物。

[0164] 在本发明的这一方面使用的优选的聚乙烯组合物可包括以下组分的共混物: (A) 1-99wt% 的乙烯和具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 和 (B) 1-99wt% 的乙烯和具有 3 到 10 个碳原子的 α -烯烃在单活性中心催化剂体系存在下由聚合反应制得的共聚物, 其中 (A) 和 (B) 的总和是 100%。

[0165] 因此根据本发明的另一个方面提供包括聚乙烯组合物的纤维、带材、长丝或类似物, 其中聚乙烯组合物包括以下组分的聚合物共混物: (A) 1-99wt% 的乙烯和具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 和 (B) 1-99wt% 的乙烯和具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃在单活性中心催化剂体系存在下由聚合反应制得的共聚物, 其中 (A) 和 (B) 的总和是 100%, 该共聚物共混物具有

[0166] (a) 在 0.900-0.970g/cm³ 范围内的密度, 和

[0167] (b) 在 0.7-50g/10min 范围的熔体指数 MI₂(2.16kg, 190°C),

[0168] 其特征在于该纤维、带材、长丝或类似产品具有韧性, 断裂伸长率(%) 和熔体指数, 其中

[0169] $[\delta \log(\text{伸长率}) / \delta(\text{韧性})] \geq \delta M \times (\text{熔体指数}) + C$

[0170] 其中 M = -0.45 和 C = -0.55。

[0171] 本发明的共聚物应用于带材、纤维、长丝或类似物可以通过现有技术中公知的方法来实现, 这是本领域中技术人员容易理解的。

[0172] 本发明的带材、纤维、长丝或类似物另外含有本领域中的那些技术人员已知的常规添加剂, 如抗氧化剂, 稳定剂, 加工助剂, 填料, 阻燃剂, 着色颜料或类似物。

[0173] 这些添加剂能够以一般在 0.01-15wt% 之间的量存在于带材、纤维、长丝或类似物中。

[0174] 本发明特别涉及带材、单丝和涉及适合用于包括合成运动表面的人造草皮或草坪

的纤维。

[0175] 从使用金属茂配合物和尤其单环戊二烯基金属茂配合物所制备的共聚物获得的纤维显示出与从传统齐格勒纳塔催化剂制备的纤维相类似的在韧性和断裂伸长率之间的折衷,但是在较低密度下使得最终纤维变得更软和因此理想地用于人工草坪应用中。另外,用单环戊二烯基金属茂配合物生产的共聚物的熔体指数可以提高到对产品可加工性有益的水平,同时维持在韧性和断裂伸长率之间的类似平衡。另外,与使用包括双(环戊二烯基)金属茂配合物的催化剂体系所制备的那些共聚物相比而言,从本发明的共聚物获得的纤维也显示出改进。

[0176] 本发明现在参考下面的实施例来进一步说明:

实施例

[0177] 一般的催化剂制备

[0178] (a) 用 TEA 处理硅石

[0179] 在连续搅拌下,将 1491L 的异己烯和 397kg 的硅石 D948(可以从 W. R. Grace 商购)添加到反应器中。(该硅石已经预先在氮气氛围中煅烧,达到 1.53mmol/g 的羟基水平)。然后将 19.3kg 的由 Octastat 2000(可以从 Octel 商购)在戊烷中形成的溶液(2g/l)添加进去,混合物搅拌 15 分钟。将 571kg 的 12%三乙基铝(TEA)在异己烷中的溶液经过 1 小时慢慢地添加进去,该混合物在 30°C 下搅拌另外 1 小时。该淤浆被过滤并用异己烷彻底地洗涤,之后转移到干燥器中。将 19kg 的由 Octastat 2000 在戊烷中形成的溶液(2g/l)添加进去,该混合物最终在 60°C 下和在真空下干燥。获得 428kg 的硅石/TEA。固体的铝含量测得是 1.3mmol/g。

[0180] (b) 催化剂组分 1 的制备

[0181] 经过 15 分钟将 17.75kg 的 11.7% TEA 在异己烷中的溶液添加到 216.9kg 的由 $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2][B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$ 离子化合物 A) 在甲苯中形成的 9.58% 溶液中。该混合物进一步搅拌 15 分钟,得到催化剂组分 1 的溶液。

[0182] (c) $(C_5Me_2SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-戊二烯)$ (配合物 A) 与 1-己烯的混合物的制备

[0183] 向 53.0kg 的配合物 A 在庚烷中的 11.6% 溶液中添加 47.8kg 的 1-己烯。

[0184] (d) 担载催化剂的制备

[0185] 将 288kg 的以上制备的硅石/TEA 引入反应器中。将催化剂组分 1 的以上制备溶液经过 45 分钟添加到反应器中,然后该混合物搅拌另外 30 分钟。反应器的内容物然后被冷却到 15°C,配合物 A 和 1-己烯的以上所制备的溶液经过 30 分钟加入其中,然后该混合物搅拌另外 1 小时。在添加过程中,内部温度提高到 23°C 的最高值。然后将 34kg 的由 Octastat 2000 在戊烷中形成的溶液(2g/l)添加进去,该混合物在 45°C 下干燥,直到在催化剂中残留溶剂含量是 < 1% 为止。

[0186] 所得干粉的分析表明,钛含量是 44.0 μ mol/g,硼含量是 53.7 μ mol/g 和铝含量是 1.02mmol/g。

[0187] 实施例 1-4

[0188] 根据本发明的共聚物是通过在具有 0.74m 直径和采用以上制备的催化剂体系的气相流化床反应器中由乙烯与己烯的共聚反应制备的。详细的工艺条件总结在表 1 中。

[0189] 表 1

实施例		1	2	3	4
温度	°C	85	85	80	85
总压力	巴	20.3	20.3	20.0	20
床高度	m	5.5	5.5	5.5	5.0
乙烯分压	巴	13.5	13.5	12.4	13.3
[0190] 氢气/乙烯比率	mol/mol	0.0017	0.0025	0.0026	0.0014
己烯/乙烯比率	mol/mol	0.0022	0.0029	0.0045	0.0015
戊烷分压	b	2.5	1.5	2.6	2.5
停留时间	h	3.5	3.5	4.1	4.8
空时收率	kg/h/m ³	67.7	85	70	70
Stadis 425	ppm	10	10	10	10

[0191] 聚乙烯粉末在 ZSK58 挤出机上在氮气气氛下与下列添加剂组料 (package) 进行配混: 在 99.88 份的聚乙烯组合物中添加 0.08 份的 Irgafos® 168 和 0.04 份的 Irganox® 1076。

[0192] 所得到的产物进行详细的表征, 结果总结在表 2 中。

[0193] 对比聚合物的相应产品特性示于表 3 中。

[0194] 表 2 (本发明的实施例)

[0195]

实施例		1	2	3	4	5*
密度	kg/m ³	936.1	937.8	918.8	942.5	939.5
MI ₂	g/10min	1.1	5.8	1.2	0.88	0.80
熔体流动速率 (MFR)		22.7			23.3	
Mw/Mn		4.1				

[0196]

动态粘度 [Eta^*_{100}], 在 100 rad/s 下	Pa.s	1751	552	1832	1656	
动态粘度 [$\text{Eta}^*_{0.1}$], 在 0.1 rad/s 下	Pa.s	7208	1198	6522	8976	
$\text{Eta}^*_{100}/\text{Eta}^*_{0.1}$ 比率		4.1	2.2	3.6	4.9	
$G'(G'' = 500 \text{ Pa})$	Pa	58.6	28	48.9	59.6	
$\delta(\text{MS})/\delta\text{P}$	cN/MPa	0.21		0.18		0.36

[0197] 表 3(对比实施例)

[0198]

实施例		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
密度	kg/m ³	936	939	919.4	946.4	944.5
MI ₂	g/10 min	1.1	4.5	0.9	0.61	0.39
熔体流动速率 (MFR)						
Mw/Mn						
动态粘度 [Eta* ₁₀₀], 在 100 rad/s 下	Pa.s	1759	736	1638	1738	2209
动态粘度 [Eta* _{0.1}], 在 0.1 rad/s 下	Pa.s	8541	2000	9824	20068	21369
Eta* ₁₀₀ /Eta* _{0.1} 比率		4.9	2.7	6.0	11.5	9.7
G'(G'' = 500 Pa)	Pa	37.6	36.6	54.2	95.6	107
δ(MS)/δP	cN/MPa					

[0199] 表 4 和 5 列出了从本发明的共聚物 and 对比聚合物两者生产的带材的机械性能。

[0200] 表 4(本发明的实施例)

[0201]

实施例	1	2	3	4	5
1 : 4 的拉伸比					
Tex(g/1000m)	136		141.1		
韧性 (N/Tex)	0.174		0.229		
断裂伸长率 (%)	136		146.6		

[0202]

1 : 5 的拉伸比					
Tex(g/1000m)	110.5		116.7		
韧性 (N/Tex)	0.242		0.213		
断裂伸长率 (%)	93.8		67.4		
1 : 6 的拉伸比					

Tex(g/1000m)		132.2	100.3	88.6	
韧性 (N/tex)		0.222	0.304	0.251	
断裂伸长率 (%)		92.7	46.1	42.5	
1 : 7 的拉伸比					
Tex(g/1000m)	80.7	116.6		76.2	80.2
韧性 (N/tex)	0.382	0.249		0.358	0.337
断裂伸长率 (%)	31.2	49.6		32.8	37.5
1 : 8 的拉伸比					
Tex(g/1000m)		100.9		68.2	71.1
韧性 (N/tex)		0.333		0.435	0.445
断裂伸长率 (%)		24.2		21.9	30
1 : 9 的拉伸比					
Tex(g/1000m)				60.7	64.4
韧性 (N/tex)				0.522	0.524
断裂伸长率 (%)				19.5	26.2
1 : 10 的拉伸比					
Tex(g/1000m)					58
韧性 (N/tex)					0.6111
断裂伸长率 (%)					22.5

[0203] * 实施例 5 是对比实施例 CE4 和本发明实施例 3 的 80 : 20 共混物。

[0204] 表 5 (对比实施例)

[0205]

实施例	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
1 : 4 的拉伸比					
Tex(g/1000m)	145		136.5		

韧性 (N/Tex)	0.159		0.134		
------------	-------	--	-------	--	--

[0206]

断裂伸长率 (%)	155.1		151		
1 : 5 的拉伸比					
Tex(g/1000m)	119.8				
韧性 (N/Tex)	0.188				
断裂伸长率 (%)	90.8				
1 : 6 的拉伸比					
Tex(g/1000m)	103.9	98.0	93.8		
韧性 (N/tex)	0.230	0.216	0.225		
断裂伸长率 (%)	53.6	100.0	62.2		
1 : 7 的拉伸比					
Tex(g/1000m)	91.2	84.9		82.9	61
韧性 (N/tex)	0.299	0.239		0.329	0.400
断裂伸长率 (%)	35.1	59.1		41.0	28
1 : 8 的拉伸比					
Tex(g/1000m)		73.4		74.3	53
韧性 (N/tex)		0.293		0.440	0.510
断裂伸长率 (%)		38.3		31.3	24
1 : 9 的拉伸比					
Tex(g/1000m)				67.8	52
韧性 (N/tex)				0.523	0.570
断裂伸长率 (%)				26.8	20

[0207] CE1 = 在与实施例 1 类似的气相方法中但是使用根据 EP 998503 的实施例 1 制备的齐格勒催化剂所生产的 LLDPE。

[0208] CE2 = Ineos(Eltex AF7040F1365) 的商购己烯共聚物

[0209] CE3 = Ineos(LL6208AF) 的商购己烯共聚物

[0210] CE4 = Ineos(Eltex A5006FN0095) 的商购己烯共聚物

[0211] CE5 = Ineos(Eltex A5006FN1362) 的商购丁烯共聚物

[0212] 下表 6 显示了在本发明的实施例和对比实施例的 $\delta \log(\text{伸长率}) / \delta \log(\text{韧性})$ 之间的关系。

[0213] 表 6

[0214]

实施例	$\delta \log(\text{伸长率}) / \delta \log(\text{韧性})$
1	-1.054
2	-3.145
3	-1.075
4	-1.122
5	-0.851
CE1	-2.337
CE2	-2.967
CE3	-1.710
CE4	-0.922
CE5	-0.864

[0215] 产品性能的测定

[0216] 聚乙烯的密度是根据 ISO 1183-1(方法A)测量的和样品板是根据 ASTM D4703(条件C)制备的,其中它在压力下以 15°C / 分钟的冷却速率从 190°C 冷却至 40°C。

[0217] 熔体指数:MI₂和MI₂₁是采用 ISO 1133 的程序在 190°C 下,分别使用 2.16 和 21.6kg 的荷载来测量的。

[0218] 熔体流动速率(MFR)是由MI₂₁与MI₂的比率给出的。

[0219] 用于分子量分布测定的凝胶渗透色谱法分析

[0220] 表观分子量分布和相关的平均值,对于长链支化未校正,是通过使用 Waters 的 GPCV 2000 由凝胶渗透色谱法测定的。使用同一供应商的 Alliance 软件获得数值。

[0221] 装置设置值是如下:

[0222] 柱温:150°C

[0223] 注射器温度:150°C

[0224] 泵温度:50°C

[0225] 注射体积 :217.5 μ l

[0226] 洗脱时间 :60 分钟

[0227] 洗脱剂 :用 0.05% BHT 稳定化的 1,2,4- 三氯苯

[0228] 流速 :1ml/min ;

[0229] 色谱柱组 :具有典型 26,000 的板计数 (在半高度) 的 2ShodexAT806MS+1Waters HT2。

[0230] 检测器 :差示折光计

[0231] 在洗脱之前,聚乙烯样品在搅拌下在 150℃ 下经过 2 小时溶解在已用 0.05% BHT 稳定化的 1,2,4- 三氯苯中。聚乙烯浓度是 0.1% w/w。

[0232] 相对校准曲线通过使用窄的聚苯乙烯标准物来建立的。分子量和溶液浓度列于下表中。

PS 标准物 (管形瓶编号)	分子量(PS)	多分散性(PD)	对于 30 ml 溶 剂的质量(mg)
1	76600	1.03	34.125
2	3900000 50400	1.05 1.03	6.75 42.75
3	1950000 30300	1.04 1.02	8.625 42.75
4	995000 21000	1.04 1.02	8.625 42.75
5	488400 9860	1.05 1.02	17.25 51.375
6	195000 2100	1.02 1.05	25.5 68.25

[0233] [0234] 洗脱体积, V, 对于各 PS 标准物被记录下来。

[0235] PS 分子量通过使用以下 Mark Houwink 常数在 PE 等同物中换算 :

[0236] $\alpha_{PS} = 0.67$ $K_{PS} = 0.000175$

[0237] $\alpha_{PE} = 0.706$ $K_{PE} = 0.00051$

[0238] 校正曲线 $Mw_{PE} = f(V)$ 然后用第三多项式方程 (3rd polynomialequation) 拟合。

[0239] 全部的计算是用 Waters 的 Millennium 32 软件进行的。

[0240] 这一校正已经对照 NIST 验证的聚乙烯 BRPE0 进行校正, 所获得的值对于 Mw 是 53,000 和对于 Mn 是 19,000。

[0241] 动态流变学分析

[0242] 在具有 25mm 直径平行板的振荡流变仪 (例如, Rheometrics RDS-2, ARES) 上, 按

照动态模式在惰性（氮气）气氛中进行流变测量。对于全部的实验，该流变仪在 190℃ 下热稳定至少 30 分钟，然后将树脂的适当稳定化（用抗氧化添加剂）的、压塑的样品插入到平行板之上。这些板然后用在仪表上显示的正法向力闭合以确保良好的接触。在 190℃ 下约 5 分钟后，这些板轻轻地被压缩并且在板的周边上的多余聚合物被修边除去。另外 10 分钟用于热稳定性（测量）和让法向力减少回到零。

[0243] 最初在氮气下在 190℃ 下进行两个应变扫描 (SS) 实验以测定线性粘弹应变，该线性粘弹应变将在全频率（例如 0.01–100rad/s）范围产生扭矩信号，该信号高于传感器的低读数的 10%。用 0.1rad/s 的低施加频率进行第一个 SS 实验以测定在低频率下扭矩的敏感性。用 100rad/s 的高施加频率进行第二个 SS 实验以确保所选择的施加应变是在聚合物的线性粘弹区之内，这样，在试验过程中振荡流变测量没有诱导聚合物的结构变化。另外，在氮气下的所选择的应变 (SS 实验测定) 下用 0.1rad/s 的低施加频率进行时间扫描 (TS) 实验，以检查在试验过程中样品的稳定性。

[0244] 在 190℃ 下通过使用在氮气气氛中在 10^{-2} 至 100rad/s 的动态频率范围之间的以上适当选择的应变水平进行频率扫描 (FS) 实验。在 100rad/s 的动态频率下的复数动态剪切粘度， $\eta^*(100)$ （按 Pa·s），和在 0.1rad/s 的动态频率下的复数动态剪切粘度， $\eta^*(0.1)$ ，是直接通过在 190℃ 下测量的频率扫描 (FS) 实验的粘度数据测定的。

[0245] 在 190℃ 下熔体弹性模量 G' ($G'' = 500\text{Pa}$) 的测量：

[0246] 通过使用以上适当选择的应变水平在 190℃ 下进行频率扫描 (FS) 实验，所测量的动态流变数据然后使用流变仪软件（即，Rheometrics RhiosV4.4 或 Orchestrator Software）进行分析以测定在熔体粘性模量 (G'') 的恒定参考值 (500Pa) 下的熔体弹性模量 G' ($G'' = 500\text{Pa}$)。

[0247] Rheotens 拉伸流变测定法

[0248] 通过 **Göttfert** Rheotens 拉伸流变仪与具有 12mm 的筒直径的 **Göttfert** Rheo-Tester 2000 毛细管流变仪的联用，在 190℃ 下测量聚合物的熔体强度。这通过在恒定压力 (P) 下将聚合物挤出，以 90° 进入角穿过 1.5mm 直径和 30mm 长度的口模来实现的。

[0249] 该挤出物用一对的齿轮在加速的速度 (V) 下被拉伸。该 GottfertRheotens 具有一定范围的技术规格，其中包括从 0.12cm/s^2 至 1.2cm/s^2 的拉伸轮的加速度变化率 (acceleration rate)。所使用的典型加速度是 0.3cm/s^2 。这一加速装置是必要的，并且适当地选择的，以维持张力并且对于在毛细管流变仪的口模处的给定挤出压力，通过提高拉伸速率实现该挤出物的连续拉伸。它促进以不同的流动速率（或速度， V_0 ）（这取决于所选择的挤出压力）离开挤出模头的聚合物挤出物的拉伸，但不影响聚合物挤出物所经历的拉伸力 (F)（即，所测量的它们的熔体强度的实际值）。

[0250] 一旦给定的挤出压力已选择，毛细管流变仪的活塞将以一定的速度穿过它的 12mm 直径筒体，该速度足以通过使用流变仪的恒定压力系统来维持该压力恒定。对于在所选择的压力下的聚合物，能够计算对于给定的挤出压力的标称壁剪切速率 ($\dot{\gamma}$)。

[0251] 挤出物经历的拉伸力 (F) 是用传感器测量的并且与拉伸速度一起记录。最高断裂力被定义为在恒定的挤出压力 (P) 下或在它的相应挤出速率 ($\dot{\gamma}$) 下的熔体强度 (MS)。取决于聚合物的流动性质，对于各聚合物选择三个或四个挤出压力（典型地 6, 8, 12, 16MPa）。对于各挤出压力，进行最少 3 次 MS 测量，因此获得平均 MS 值。

[0252] 对于各聚合物,挤出压力和剪切速率依赖性熔体强度的导数函数, $\delta (MS) / \delta (P)$, 是从平均 MS 相对于挤出压力的描绘曲线的斜率计算的(通过最小二乘法线拟合)。

[0253] 树脂加工成带材

[0254] 聚乙烯共聚物在包括膜吹塑设备和 Reifenhauser 带材拉伸/退火区段的加工生产线上被形成为带材,其中在这些带材区段上的辊没有进行热调节:

[0255] 聚合物材料首先在装有 80mm 直径圆形口模和膜吹塑设备的 CollinEP45 挤出机上被挤出生产膜。挤出机的温度分布是 180-200-210-210-210°C 和在口模的温度是 210°C。膜吹塑条件经过微调,达到约 2 的吹胀比和约 250mm 的颈缩(neck-in)。

[0256] 拉伸区段的第一个辊的拉伸速率(V1)经过设定,以获得 85 μ m 的膜厚度(例如表 3,第一个辊的速率从 4.4 改变为 8.4m/min)。膜被切成带材,并且通过将第二个辊的拉伸速率(V2)固定在高于第一个辊的拉伸速率的某值来进行在第一个热空气烘箱(110°C)中的拉伸。在表 3 中报道的拉伸比被定义为比率 V2/V1。拉伸的带材然后通过第二个烘箱上在 110°C 的热空气中通过而被退火;在该第二个烘箱之后第三个辊的速率(V3)被设定为第二个辊的速率的 90% (V3/V2 = 0.90)。带材最终在试验之前被卷绕。

[0257] 所得带材的机械性能

[0258] 根据标准 ISO2060 的教导对于各产品和各拉伸比测定线密度(Tex)。Tex 结果以 g 的聚合物/1000m 的带材来表示。

[0259] 根据标准 ISO2062 的教导,在装有 Instron 力传感器(2500N 最高力)的 Hounsfield 试验台上对于聚合物带材进行拉伸试验。在两个夹具之间纤维样品的长度是 200mm 和拉伸速率已经设定为 200mm/min。记录断裂拉伸强度(N)和断裂应变(即,伸长率,%)。在表 3 中报道的数据是通过借助于 Hounsfield Test Equipment Ltd 提供的 HTE QMAT Testzone 软件,从每个样品 10 个独立测量值计算的。

[0260] 伸长率(%)相对于韧性的对数(幂律(Power Law))曲线

[0261] 该韧性(N/Tex)是从下列方程式计算的:

[0262] (断裂拉伸强度)/Tex,其中 Tex = 1000m 纤维的重量(g)。

[0263] 在各种拉伸比下材料的伸长率和韧性是相关的并且似乎遵循以下所示的幂律方程式:

[0264] 伸长率(%) = C × (韧性)^X

[0265] 因此,梯度或斜率, $\delta \log(\text{伸长率}) / \delta \log(\text{韧性}) = X$ 能够对于全部所研究的拉伸比范围从伸长率相对于韧性的对数-对数曲线计算。图 1 对于本发明的实施例 1-5 显示了此结果。

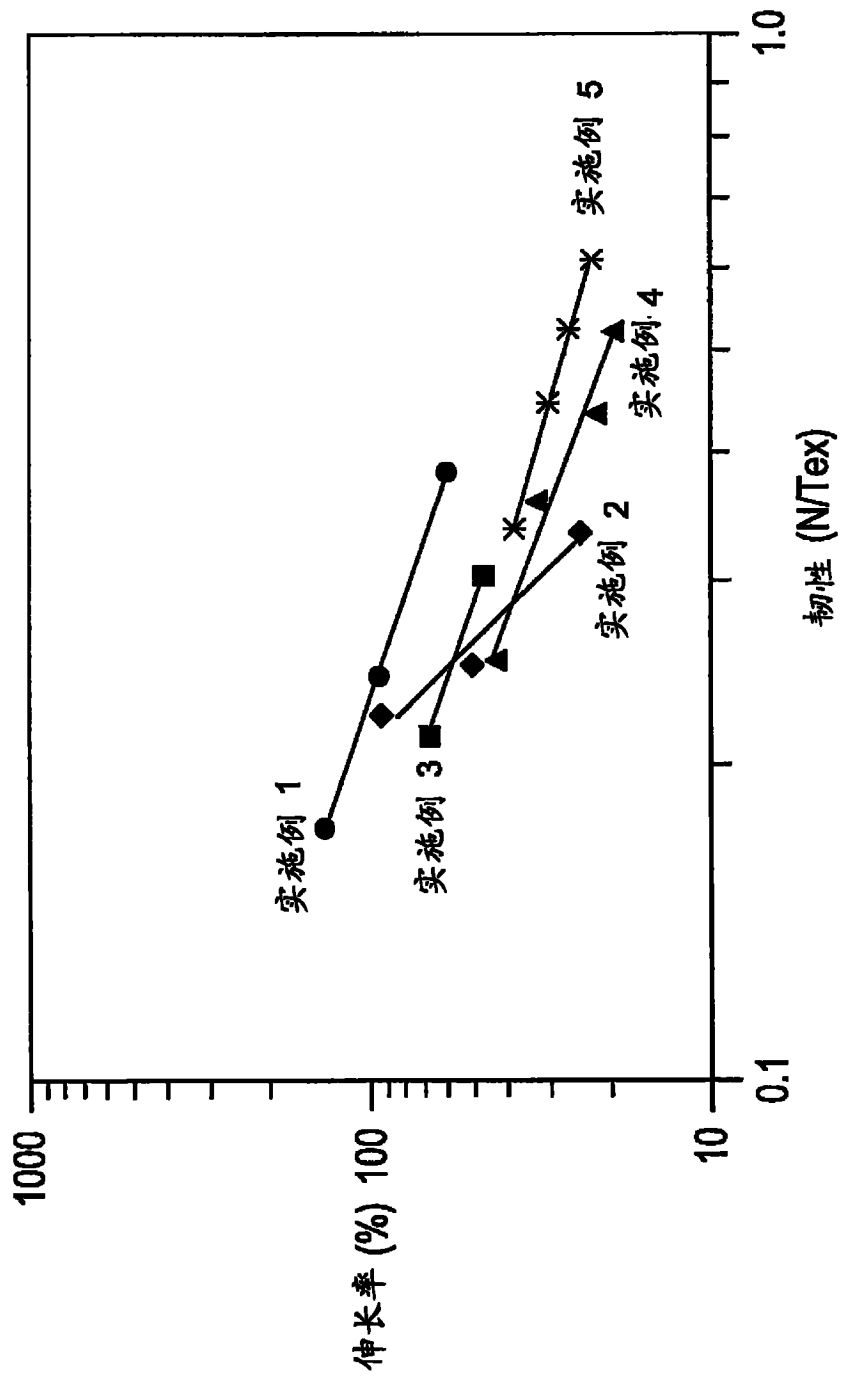


图 1