



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102083902 A

(43) 申请公布日 2011. 06. 01

(21) 申请号 200780051713. 9

(22) 申请日 2007. 12. 18

(30) 优先权数据

06026752. 3 2006. 12. 22 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/011113 2007. 12. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02008/077530 EN 2008. 07. 03

(71) 申请人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

(72) 发明人 J·基普克 S·米汉 R·卡勒

H·施米茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 林毅斌 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08L 23/04 (2006. 01)

C08F 297/08 (2006. 01)

C08F 4/70 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 35 页

(54) 发明名称

多峰聚乙烯组合物、用于制备该组合物的混合催化剂和方法

(57) 摘要

本发明描述了一种特别适合于制备薄膜、纺织制品、吹塑制品和注塑制品的多峰聚乙烯组合物。本发明的聚乙烯组合物包含至少三种具有不同分子量或共聚单体含量的乙烯聚合物组分,所述至少三种乙烯聚合物组分包含至少一种具有第一分子量、低于预定值的第一共聚单体含量和第一密度的第一乙烯聚合物组分;至少一种具有大于所述第一分子量的第二分子量、大于所述第一共聚单体含量的第二共聚单体含量和第二密度的第二乙烯聚合物组分;和至少一种具有大于所述第一分子量的第三分子量、低于预定值的第三共聚单体含量和第三密度的第三乙烯聚合物组分;其中通过分别使用第一和第三催化剂制备所述至少一种第一乙烯聚合物组分和所述至少一种第三乙烯聚合物组分且通过使用单中心型的第二催化剂制备所述至少一种第二乙烯聚合物组分。由本发明的组合物制备的薄膜的水蒸汽阻隔性能得到改善。此外,本发明描述了包含至少三种催化剂组分的混合催化剂体系和一种特别适用于制备本发明的组合物的方法。

1. 一种包含至少三种乙烯聚合物组分的聚乙烯组合物,所述至少三种乙烯聚合物组分包括:

a) 至少一种具有以下特征的第一乙烯聚合物组分:

a1) 第一分子量,

a2) 小于或等于 0.3mol% 的第一共聚单体含量,和

a3) 介于 0.950 和 0.986g/cm³ 之间的第一密度;

b) 至少一种具有以下特征的第二乙烯聚合物组分:

b1) 大于所述第一分子量的第二分子量,

b2) 大于 0.3mol% 的第二共聚单体含量,和

b3) 介于 0.880 和 0.960g/cm³ 之间的第二密度;

c) 至少一种具有以下特征的第三乙烯聚合物组分:

c1) 大于所述第一分子量的第三分子量,

c2) 小于或等于 0.3mol% 的第三共聚单体含量,和

c3) 介于 0.940 和 0.975g/cm³ 之间的第三密度;

所述第一、第二和第三共聚单体含量的所述 mol% 中的每一个均基于所述组合物的共聚单体的总含量计算,其中通过分别使用第一催化剂和第三催化剂制备所述至少一种第一乙烯聚合物组分和所述至少一种第三乙烯聚合物组分,并且通过使用第二催化剂制备所述至少一种第二乙烯聚合物组分,所述第二催化剂为单中心型。

2. 权利要求 1 的聚乙烯组合物,其中所述第一催化剂和所述第三催化剂中的每一种均为非单中心型。

3. 权利要求 2 的聚乙烯组合物,其中所述第一催化剂和所述第三催化剂的每一种均包含选自元素周期表的第 8-10 族的后过渡金属络合物。

4. 权利要求 1 的聚乙烯组合物,其中所述至少一种第一乙烯聚合物组分、所述至少一种第二乙烯聚合物组分和所述至少一种第三乙烯聚合物组分分别具有介于 2 和 10 之间的第一多分散性 M_w/M_{n1} 、小于 5 的第二多分散性 M_w/M_{n2} 和大于 8 的第三多分散性 M_w/M_{n3} 。

5. 一种制备聚乙烯组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供至少一种第一催化剂、至少一种第二催化剂和至少一种第三催化剂,所述第二催化剂为单中心型;

b) 提供至少一种共聚单体和任选的摩尔质量调节剂;

c) 在所述至少一种第一催化剂的存在下,对乙烯、所述至少一种共聚单体和任选的所述摩尔质量调节剂施行至少一个第一聚合阶段以得到各自的至少一种具有第一分子量、小于 0.3mol% 的第一共聚单体含量和介于 0.950 和 0.986g/cm³ 之间的第一密度的第一乙烯聚合物组分;

d) 在所述至少一种第二催化剂的存在下,对乙烯、所述至少一种共聚单体和任选的所述摩尔质量调节剂施行至少一个第二聚合阶段以得到各自的至少一种具有大于所述第一分子量的第二分子量、大于 0.3mol% 的第二共聚单体含量和介于 0.880 和 0.960g/cm³ 之间的第二密度的第二乙烯聚合物组分;

e) 在所述至少一种第三催化剂的存在下,对乙烯、所述至少一种共聚单体和任选的所述摩尔质量调节剂施行至少一个第三聚合阶段以得到各自的至少一种具有大于所述第一

分子量的第三分子量、小于或等于 0.3mol% 的第二共聚单体含量和介于 0.940 和 0.975g/cm³ 之间的第三密度的第三乙烯聚合物组分,

所述第一、第二和第三共聚单体含量的所述 mol% 中的每一种均基于所述组合物的共聚单体的总含量计算。

6. 权利要求 1 至 4 中任一项的聚乙烯组合物用于制备薄膜的用途。

7. 一种薄膜,所述薄膜包含权利要求 1 至 4 中任一项的聚乙烯组合物。

8. 权利要求 7 的薄膜,当按照标准 DIN 53122, T. 2 在 30 μ m 的薄膜上于 38°C 和 90% 的相对湿度 (RH) 下测定时,所述薄膜的水蒸汽透过率 (WVTR) 小于 4g/m²d。

9. 一种混合催化剂体系,所述催化剂体系包含至少一种包括选自元素周期表的第 8-10 族的后过渡金属络合物的第一催化剂、至少一种包括选自元素周期表的第 4-6 族的前过渡金属络合物的第二催化剂和至少一种包括选自元素周期表的第 8-10 族的后过渡金属络合物的第三催化剂。

10. 一种烯烃的聚合方法,所述方法包括使乙烯、至少一种共聚单体和任选的摩尔质量调节剂与权利要求 9 的混合催化剂体系接触。

多峰聚乙烯组合物、用于制备该组合物的混合催化剂和方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种新的多峰聚乙烯组合物、用于制备该组合物的一种方法和一种混合催化剂体系。更具体地讲,本发明的多峰聚乙烯组合物包含至少三种具有不同分子量或共聚单体含量的乙烯聚合物组分。

[0002] 在本说明书和以下的权利要求中,除非另有指出,否则表述“分子量”是指重均摩尔质量 M_w 。

[0003] 本发明还涉及一种包含这种多峰聚乙烯组合物的薄膜。本发明的多峰聚乙烯组合物一个示例性优选的应用是聚乙烯薄膜,更具体地指高密度聚乙烯(HDPE)薄膜。

[0004] 在本说明书和以下的权利要求中,表述“高密度薄膜”是指密度在 0.940g/cm^3 以上的薄膜。

[0005] 就本说明书和随附的权利要求的目的而言,除非另有指出,否则所有表示数量(amount)、数量(quantity)、百分数等的数值均被理解为在任何情况下由术语“约”来修正。并且,所有范围包括公开的最大和最小点的任何组合且包括范围中的在本文中可能会或可能不会具体列举的任何中间范围。

[0006] 虽然本发明的多峰聚乙烯组合物一个优选的应用是薄膜,但是所述组合物还适用于制备纤维、模塑制品(例如通过吹塑成型、注射成型或压缩成型制备的制品)和管子。

现有技术

[0007] 已知多峰聚乙烯组合物的性能基本上取决于制备组合物的乙烯聚合物组分的性质以及聚乙烯组合物的制备方法且特别取决于用于制备聚乙烯组合物的方法的种类。在用于实施方法的不同步骤中,所选择的催化剂体系在实施其以从单体(即从乙烯和任选的一种另外的共聚单体或多种另外的共聚单体)得到聚乙烯组合物的(共)聚合的(一个或多个)步骤中起着关键作用。

[0008] 在本说明书和随附的权利要求中,除非另有指出,否则术语“聚合物”既指均聚物(即包含衍生自相同种类单体的重复单体单元的聚合物)又指共聚物(即包含衍生自至少两种不同种类的单体的重复单体单元的聚合物),在共聚物的情况下,将根据存在的不同种类的单体数目而涉及二元共聚物、三聚物等。

[0009] 按照类似的方式,除非另有指出,否则本说明书和随附权利要求中的术语“聚乙烯”既指乙烯均聚物又指乙烯与至少一种另外的共聚单体的共聚物。

[0010] 按照类似的方式,除非另有指出,否则术语“聚合”既指均聚合(即衍生自相同种类的单体的重复单体单元的聚合)又指共聚合(即至少两种不同种类的单体的聚合)。

[0011] 在本说明书和随附的权利要求中,术语“乙烯均聚物”是指包含重复乙烯单体单元的聚合物,不同种类的可能的共聚单体的存在量小于或等于 $0.3\text{mol}\%$ 。

[0012] 在本说明书和随附的权利要求中,术语“乙烯共聚物”是指包含重复乙烯单体单元和至少一种另外的不同种类的共聚单体的聚合物,所述至少一种不同种类的共聚单体的存

在量大于 0.3mol%。

[0013] 聚乙烯的分子量通常随着其增强机械性能（例如拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、耐穿刺性和韧性）的目的而增加。这种性能在许多应用中是重要的，例如薄膜应用中。

[0014] 但是，增加聚乙烯的分子量通常会降低其加工性。

[0015] 例如，包含较高分子量的第一聚乙烯组分和较低分子量的第二聚乙烯组分的双峰聚乙烯组合物是已知的，其中在改善组合物的加工性的同时可明显保留所需的归因于较高分子量聚乙烯组分的性质。为了制备这种组合物，各种替代方法是已知的，包括后反应器（post reactor）或熔融共混、使用可在各反应器中制备不同平均分子量的组分的多级反应器以及通过使用能制备这种组合物的催化剂在单个反应器中的催化。

[0016] 在涉及双峰聚乙烯组合物的现有技术文献中，例如 W02004/101674 公开了一种适合于制备薄膜的通过使用齐格勒-纳塔型催化剂在两个串联排列的流化的气相反应器中制得的多峰聚乙烯组合物。

[0017] W099/51649 公开了由高密度聚乙烯组合物吹塑的聚合物薄膜，该高密度聚乙烯组合物通过使用齐格勒-纳塔型催化剂以包含串联排列的浆体气相反应器或气相反应器的组合的多反应器方法制备。

[0018] 例如，W097/02294 公开了一种在单个反应器中催化制备的双峰分子量分布的聚乙烯树脂。所述树脂包含通过催化剂在单个反应器中原位形成的高分子量组分和低分子量组分。通过茂金属过渡金属催化剂组分制备所述较低分子量组分，而通过非茂金属过渡金属催化剂组分制备较高分子量组分。

[0019] 文献 W02005/103100 公开了一种聚乙烯，所述聚乙烯的多分散性 M_w/M_n 为 6 至 100、密度为 0.89 至 0.97g/cm³、重均摩尔质量 M_w 为 5000g/mol 至 700000g/mol、每 1000 个碳原子有 0.01 至 20 个支链且每 1000 个碳原子有至少 0.5 个乙烯基，其中 5-50% 重量的具有最低摩尔质量的聚乙烯的支化度小于 10 个支链 / 1000 个碳原子且 5-50% 重量的具有最高摩尔质量的聚乙烯的支化度大于 2 个支链 / 1000 个碳原子。W02005/103100 所公开的适合于制备纤维、模塑制品、管子、薄膜或聚合物混合物的聚乙烯具有双峰短链支化分布，并且是在包含两种不同的聚合催化剂（即其环戊二烯基被不带电的供体或二茂钪取代的基于元素周期表的第 4-6 族的金属的单环戊二烯基络合物的第一催化剂和基于具有三齿配体的铁组分的第二催化剂）的混合催化剂体系的存在下在单个反应器中制备的。给出了通过上述类型的两种催化剂的混合物（例如通过二氯化双（正丁基环戊二烯基）合钪与二氯化 2,6-双[1-(2,4-二氯-6-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁(II)的混合物，或二氯化[1-(8-喹啉基)茚基]合铬(III)与二氯化 2,6-双-[1-(2,4-二氯-6-甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶合铁(II)的混合物）制备的聚乙烯的具体实例。

[0020] 在通过茂金属催化剂制备较低分子量组分和较高分子量组分的单个反应器中催化制备的具有双峰分子量分布的聚乙烯也是已知的。

[0021] 但现有技术的多峰聚乙烯组合物具有不能充分地灵活调节的分子量分布从而涵盖了聚乙烯组合物意欲制备的产品的整个范围。

[0022] 为了确保可根据待制备的制品的性能更灵活地调整分子量分布，开发了具有三峰分子量分布的聚乙烯，所述聚乙烯包含具有第一分子量的第一乙烯聚合物组分、具有大于所述第一分子量的第二分子量的第二乙烯聚合物组分和具有大于所述第一分子量的第三

分子量的第三乙烯聚合物组分。

[0023] 因此,例如 Fujita 等人公开了通过使用带有两个苯氧基亚胺配体的锆络合物制备具有单峰、双峰或三峰摩尔质量分布的聚乙烯 (Macromolecules 36(3), 第 523-525 页, 2003)。这些络合物具有因配体的配位方式而产生的不同的可产生多种活性物质的异构体。但是, Fujita 等人公开的三峰聚乙烯的摩尔质量分布依赖于络合物所具有的不同异构体的活性, 因此不能灵活调节。

[0024] 另一方面, 更具体地考虑到薄膜领域, 申请人注意到由于凝胶的存在或不平衡的微晶取向, 由已知的多峰聚乙烯组合物制备的现有技术薄膜不足以防水汽, 而无论这些组合物采用何种方法制备, 就这点而言, 所述薄膜不适合满足薄膜市场和工业的最苛刻的要求。

[0025] 事实上, 特别是在食品工业中需要保护某些产品以免被水蒸汽破坏。作为一个示例性的实例, 谷类产品和饼干应尽量被保护以免与湿气接触以便在长时间的储存后仍保持脆性。因此, 将具有相似要求的产品用薄膜包装材料包装, 为满足上述需要, 薄膜包装材料应作为有效的水蒸汽阻隔物, 或用另一种方式说, 薄膜包装材料应具有有限的水蒸汽透过率 (WVTR)。

[0026] 发明概述

[0027] 鉴于上述情况, 申请人已认识到需要提供具有预定的能根据组合物的最终应用灵活调节的分子量分布的多峰聚乙烯组合物, 从而制备宽范围的产品, 例如薄膜、纤维、模塑制品 (例如吹塑、注塑或压塑制品) 和管子。

[0028] 应优选通过使用单个反应器制备这些多峰聚乙烯组合物。

[0029] 此外, 申请人已认识到需要提供具有改善的耐水蒸汽性而不减弱其机械性能和加工性的聚乙烯。

[0030] 换句话说, 申请人已认识到提供可根据其最终应用易于调整的多峰聚乙烯组合物的通用需求, 同时, 具体考虑到薄膜领域, 申请人已认识到需要提供聚乙烯组合物及其制备方法和包含这种聚乙烯组合物的薄膜, 与现有技术形成鲜明对比, 所述薄膜具有有效的水蒸汽阻隔性, 同时保持或改善了抗落镖冲击性、耐撕裂扩展性和膜泡稳定性。

[0031] 因此, 本发明的第一个目标是提供一种包含至少三种其分子量分布可灵活调节的具有不同分子量的聚合物组分的多峰聚乙烯组合物。

[0032] 本发明的第二个目标是提供一种具有合适的加工性 (特别是在膜泡稳定性方面) 同时实现了水蒸汽阻隔性能和机械性能 (特别是在抗落镖冲击性和耐撕裂扩展性方面) 间平衡的改善的聚乙烯组合物。上述的这种目标是薄膜领域特别成问题。

[0033] 本发明的另一个目标是提供一种得以在单个反应器中制备多峰组合物的混合催化剂体系。

[0034] 意外的是, 申请人已发现通过提供包含至少三种具有预定的不同分子量和预定的不同共聚单体含量的乙烯聚合物组分的聚乙烯组合物可能实现上述第一个目标, 其中通过使用各自的催化剂、优选使用非单中心型的催化剂制备所述乙烯聚合物组分中的两种, 且通过使用单中心型催化剂制备所述乙烯聚合物组分中的一种。

[0035] 在本说明书和随附的权利要求中, 表述“单中心催化剂”是指包含能聚合烯烃单体 (优选乙烯) 和任选的至少一种共聚单体 (优选 α -烯烃) 以分别得到窄分子量分布的聚

烯烃、聚乙烯的配位金属络合物的催化剂。

[0036] 在本说明书和随附的权利要求中,当聚烯烃的多分散性小于或等于 5、优选在 1.5 至 5 的范围内时,聚烯烃具有窄分子量分布。

[0037] 作为一个示例性的实例,茂金属催化剂为单中心催化剂。单中心催化剂可包含例如选自茂金属(包括任选地用环状化合物取代的环戊二烯基衍生物)、苯氧基亚胺衍生物、以及具有 2 或 3 个配位氮原子的中性或带电的二齿或三齿氮配体的化合物。

[0038] 在本说明书和随附的权利要求中,表述“茂金属催化剂”用来指包含至少一种环戊二烯基过渡金属络合物的催化剂和通常具有下式的化合物:

[0039] $\text{Cp}_2\text{MR}_2\text{X}_2$

[0040] 其中 Cp 为取代的或未取代的环戊二烯基环或其衍生物, M 为过渡金属, 优选第 4、5 或 6 族金属, R 为具有 1 至 20 个碳原子的烃基或烃氧基(hydrocarboxy), X 为卤素。一般来讲,本文中所指的茂金属型催化剂化合物包括具有一个或多个键合至至少一个金属原子上的大配体的半和全夹心化合物。典型的茂金属型化合物通常被描述为包含一个或多个大配体和一个或多个键合至至少一个金属原子上的离去基团。就本说明书和随附的权利要求的目的而言,术语“离去基团”为可从大配体茂金属型催化剂化合物上除去以形成能聚合一种或多种烯烃的茂金属型催化剂阳离子的任何配体。

[0041] 大配体通常由一个或多个开放的或稠合的环或环体系或其组合表示。这些环或环体系通常由选自第 13 至 16 族原子的原子组成, 优选所述原子选自碳、氮、氧、硅、硫、磷、硼和铝或其组合。最优选所述环或环体系由碳原子组成, 例如但不限于那些环戊二烯基配体或环戊二烯基型(cyclopentadienyl-type)配体结构或其他类似功能配体结构(例如戊二烯)、环辛四烯二基或酰亚胺配体。优选所述金属原子选自元素周期表的第 3 至 16 族和镧系或锕系。优选所述金属为来自第 4 至 12 族的过渡金属, 更优选来自第 4、5 和 6 族, 最优选所述金属来自第 4 族。

[0042] 在本说明书和随附的权利要求中,表述“非单中心催化剂”是指产生多分散性大于 5 的聚烯烃的催化剂。作为示例性的实例,包括至少一种非茂金属型配体的过渡金属配位化合物、齐格勒-纳塔催化剂和菲立浦斯催化剂可被看作非单中心催化剂的实例。众所周知,齐格勒-纳塔催化剂通常由碱金属烷基或卤化物与过渡金属盐的络合物组成,而菲立浦斯催化剂通常为氧化铬基催化剂。

[0043] 因此,按照其第一方面,如随附的权利要求 1 中所定义,本发明涉及一种包含至少三种具有不同分子量和预定的共聚单体含量的乙烯聚合物组分的聚乙烯组合物。

[0044] 更具体地讲,按照其第一方面,本发明涉及包含以下物质的聚乙烯组合物:

[0045] a) 至少一种具有以下特征的第一乙烯聚合物组分:

[0046] a1) 第一分子量,

[0047] a2) 小于或等于 0.3mol% 的第一共聚单体含量,和

[0048] a3) 介于 0.950 和 0.986g/cm³ 之间的第一密度;

[0049] b) 至少一种具有以下特征的第二乙烯聚合物组分:

[0050] b1) 大于所述第一分子量的第二分子量,

[0051] b2) 大于 0.3mol% 的第二共聚单体含量,和

[0052] b3) 介于 0.880 和 0.960g/cm³ 之间的第二密度;

[0053] c) 至少一种具有以下特征的第三乙烯聚合物组分：

[0054] c1) 大于所述第一分子量的第三分子量，

[0055] c2) 小于或等于 0.3mol% 的第三共聚单体含量，和

[0056] c3) 介于 0.940 和 0.975g/cm³ 之间的第三密度；

[0057] 第一、第二和第三共聚单体含量的所述 mol% 中的每一个均基于所述组合物的共聚单体的总含量计算，其中通过分别使用第一催化剂（优选非单中心催化剂）和第三催化剂（优选非单中心型）制备所述至少一种第一乙烯聚合物组分和所述至少一种第三乙烯聚合物组分，并且通过使用第二催化剂制备所述至少一种第二乙烯聚合物组分，所述第二催化剂为单中心型。

[0058] 换句话说，上述至少三种乙烯聚合物组分中的至少两种组分包含两种各自的各具有小于或等于 0.3mol%、优选小于或等于 0.2mol%、更优选不大于 0.1mol%、还更优选不大于 0.05mol% 的共聚单体含量和不同分子量的乙烯均聚物，而上述至少三种乙烯聚合物组分中的一种组分包含具有大于 0.3mol%、优选 0.3mol% 以上至 10mol%、更优选 0.3mol% 以上至 10mol%、还更优选 0.4mol% 以上至 6mol%、还更优选 0.5mol% 至 3mol%、还更优选 0.5mol% 至 2mol% 的共聚单体含量和大于具有最低分子量的均聚物的分子量的分子量的乙烯共聚物。

[0059] 换句话说，本发明的聚乙烯组合物包含：

[0060] - 上述至少三种乙烯聚合物组分的至少两种包括两种各自的乙烯均聚物的组分，优选每一种组分均具有较宽的分子量分布，优选所述至少两种乙烯均聚物分别具有两种各自的优选的 2 至 10 和大于 8 以及下述的更优选的值的分散性值，和

[0061] - 上述至少三种乙烯聚合物组分的至少一种包括具有较窄分子量分布的乙烯共聚物的组分，优选所述至少一种乙烯共聚物具有小于或等于 5、更优选 1.5 至 5 和下述的更优选的值的分散性值。

[0062] 由于上述特征的组合，本发明的多峰聚乙烯组合物可有利地用于制备用于许多不同最终应用的聚乙烯制品，例如薄膜、纤维、模塑制品（例如吹塑制品、注塑制品、压塑制品）和管子。

[0063] 更具体地讲，可通过调节分子量分布和共聚单体分布将本发明的多峰聚乙烯组合物有利地调整至适合所需的最终应用，而这种调节可以简单的方法进行，作为一个示例性的实例，通过将均为乙烯均聚物的所述第一乙烯聚合物组分和所述第三乙烯聚合物组分的分子量分布设定为各自预定的分布并通过调整为乙烯共聚物的所述第二乙烯聚合物组分的分子量。

[0064] 此外，对于包含本发明的多峰聚乙烯组合物的薄膜，有利地实现了水蒸汽阻隔性能和机械性能间改善的平衡。在不限于特定的理论下，认为该优点是由于本发明的组合物包含足量的在整个聚合物中取向的微晶从而对水蒸汽施加有效的阻隔效果的事实所获得的。

[0065] 本发明的多峰聚乙烯组合物具有有利的水蒸汽阻隔性能。一般来讲，本发明的聚乙烯组合物得以制备水蒸汽透过率 (WVTR) 小于 4g/m²d 的薄膜。

[0066] 在本说明书和随附的权利要求中，已按照标准 DIN 53122、T. 2 于 38°C 和 90% 的相对湿度 (RH) 下在 30 μm 的薄膜上测定了 WVTR。

[0067] 一方面,由于本发明的聚乙烯组合物包括至少三种具有不同共聚单体含量或分子量的乙烯聚合物组分的事实,更具体地讲,由于聚乙烯组合物为至少三峰且具有预定的分子量分布的事实,本发明的组合物可具有宽分子量分布,这有利地得以改善所述组合物的加工性,继而有利地得以使用非常低的工作温度,例如在 180℃ -250℃ 范围内。

[0068] 另一方面,由于聚乙烯组合物具有预定的共聚单体分布的事实,特别是由于在组合物的上述至少一种第一乙烯组分和上述至少一种第三乙烯组分中不存在共聚单体或至多是共聚单体的含量非常有限(如上所述,该含量不超过 0.3mol%,优选小于 0.2mol%,更优选小于 0.1mol%且还更优选小于 0.05mol%)且由于组合物的第二乙烯组分中存在较高的共聚单体含量(即大于 0.3mol%),故组合物的机械性能,特别是由其制备的薄膜产品的抗落镖冲击性和耐撕裂扩展性以及耐穿刺性和拉伸及撕裂强度均有利地改善了。

[0069] 本发明的多峰聚乙烯组合物包括至少三种乙烯聚合物组分,优选三种乙烯聚合物组分,具有如权利要求 1 中所规定的不同的共聚单体含量并在任何情况下(甚至当第一组分和第三组分的共聚单体含量基本相同时)均不同的分子量。

[0070] 按照本发明的一个优选的实施方案,优选所述至少一种第二乙烯聚合物组分的第二分子量大于所述至少一种第三乙烯聚合物组分的第三分子量。

[0071] 引入组合物的共聚单体基本被引入到第二乙烯聚合物组分中,所述第二乙烯聚合物组分的分子量大于上述第一分子量,并且优选大于上述第三分子量。

[0072] 这样以来,进一步增强了组合物的机械性能的改善。

[0073] 按照本发明的替代实施方案,优选所述至少一种第二乙烯聚合物组分的第二分子量小于所述至少一种第三乙烯聚合物组分的第三分子量。

[0074] 换句话说,上述至少三种乙烯聚合物组分为一系列所得(subsequent)不同的优选具有从不具有或具有最低共聚单体含量的最低分子量组分开始的不断增加的分子量的乙烯聚合物组分,优选共聚单体基本集中于中间分子量组分或者最高分子量组分中。

[0075] 按照一个优选的实施方案,多峰聚乙烯组合物包含多于三种的乙烯聚合物组分,例如四种乙烯聚合物组分。

[0076] 共聚单体分布其中共聚单体基本上仅引入到较高分子量的乙烯聚合物组分中

[0077] 相对于可例如通过对各乙烯聚合物组分使用常规的非单中心催化剂(例如齐格勒-纳塔催化剂)得到的其中较低分子量组分具有较高共聚单体含量和反之亦然共聚单体分布而言,其中共聚单体基本上仅被引入到较高分子量乙烯聚合物组分中的共聚单体分布基本是“反的”,而具有使用单中心催化剂(例如茂金属催化剂)制备的所有乙烯聚合物组分的多峰乙烯聚合物的共聚单体分布基本一致。

[0078] 优选,优选的共聚单体的分布为较大量的共聚单体被引入到较高分子量组分中。即具有大于或等于共聚物的平均 M_w 的 M_w 的乙烯聚合物组分的共聚单体的重均量大于具有小于平均 M_w 的 M_w 的聚合物组分。

[0079] 优选多峰聚乙烯组合物的重均摩尔质量 M_w 为 50000g/mol 至 650000g/mol,优选 50000g/mol 至 600000g/mol,优选 50000g/mol 至 500000g/mol,更优选 100000g/mol 至 350000g/mol,且还更优选 140000g/mol 至 350000g/mol。

[0080] 优选多峰聚乙烯组合物的 z -均分子量 M_z 小于 1Mio. g/mol,更优选在 250000g/mol 至 700000g/mol 的范围内,还更优选在 300000g/mol 至 500000g/mol 的范围内。本

文使用的 z -均摩尔质量 M_z 的定义与 Raffund Doak 著的 High Polymers 的第 20 卷, Interscience Publishers, JohnWiley & Sons, 1965, S. 443 中所给出的定义一致。

[0081] 按照本发明的一个特别优选的实施方案,多峰聚乙烯组合物的多分散性 M_w/M_n 为 7 至 50,优选介于 8 和 30 之间,更优选介于 10 和 25 之间,还更优选为 12 至 18。

[0082] 按照本发明的一个特别优选的实施方案,多峰聚乙烯组合物的重均摩尔质量 M_w 为 50000g/mol 至 500000g/mol,更优选 100000g/mol 至 300000g/mol,还更优选 120000g/mol 至 250000g/mol。

[0083] 按照本发明的一个特别优选的实施方案,多峰聚乙烯组合物的 z -均分子量 M_z 小于 1Mio. g/mol,优选小于 800000g/mol,更优选小于 700000g/mol,还更优选介于 500000 和 700000g/mol 之间。

[0084] 更优选多峰聚乙烯组合物的多分散性 M_w/M_n 、重均摩尔质量 M_w 和 z -均分子量 M_z 分别在上述优选的范围内:这种优选的特征的组合有利地得以向聚乙烯组合物提供改善的和平衡的加工性和机械性能。

[0085] 可通过使用分级分离技术(例如凝胶渗透色谱-差分粘度测试法和升温洗脱分级-差分粘度测试法)确定组合物的摩尔质量分布。在本申请中,已使用了基于凝胶渗透色谱-差分的技术。

[0086] 优选上述第一乙烯聚合物组分为乙烯均聚物,所述乙烯均聚物的共聚单体含量不大于 0.3mol%,优选小于 0.2mol%,更优选小于 0.1mol%,且还更优选小于 0.05mol%。

[0087] 上述至少第二乙烯聚合物组分的共聚物包括大于 0.3mol%、优选高于 0.3% 至 10mol%、更优选高于 0.3% 至 10mol%、还更优选高于 0.3mol% 至 6mol%、还更优选 0.3mol% 至 3mol%、还更优选 0.3mol% 至 2mol%、还更优选 0.3mol% 至 1mol%,和大于具有最低分子量的均聚物分子量的分子量,优选所述共聚单体选自以下定义的类型(group)。

[0088] 优选上述第三乙烯聚合物组分为乙烯均聚物,所述乙烯均聚物的共聚单体含量不大于 0.3mol%,优选小于 0.2mol%,更优选小于 0.1mol% 且还更优选小于 0.05mol%。

[0089] 优选所述组合物包含的共聚单体的总含量为 0.3mol% 至 11mol%,优选高于 0.3mol% 至 6mol%,还更优选 0.3mol% 至 3mol%,还更优选 0.3mol% 至 2mol%,还更优选 0.3mol% 至 1mol%。

[0090] 按照一个优选的实施方案,优选包含大于 0.3mol% 的共聚单体的组分中的每一组分包含至少一种共聚单体,更优选选自 1-烯烃。

[0091] 或者,包含共聚单体的组分优选包含不同的共聚单体类型,更优选选自 1-烯烃。

[0092] 引入到乙烯共聚物组分中的共聚单体优选包括至少一种具有式 $R^1CH=CH_2$ 的 1-烯烃,其中 R^1 为氢或具有 1 至 12 个碳原子的烷基,更优选其中 R^1 为具有 1 至 10 个碳原子的烷基。

[0093] 在上述乙烯共聚物组分中,除了乙烯,还可使用具有 3 至 12 个、优选 3 至 10 个碳原子的任何 1-烯烃,如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯及其组合。更具体地讲,优选乙烯共聚物以共聚合的形式包含具有 4 至 8 个碳原子的 1-烯烃(如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基戊烯或 1-辛烯)作为共聚单体单元。特别优选的 1-烯烃选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0094] 上述共聚单体可单独地或在与另一种单体的混合物中存在。

[0095] 本发明的组合物可具有三种或更多种聚合物组分,如同以下针对优选实施方案的更好描述,如果组合物包含具有不同分子量的三种乙烯聚合物组分,所述组合物就被称为三峰。在本发明的一个优选的三峰组合物中,优选不同的乙烯共聚物组分也具有不同的共聚单体含量。

[0096] 当组合物为三峰时,优选第一乙烯聚合物组分重均摩尔质量 M_w 介于 1000 和 100000g/mol 之间,更优选介于 10000g/mol 和 100000g/mol 之间,还更优选介于 20000 和 80000g/mol 之间,且特别是介于 30000 和 70000g/mol 之间,而优选第二乙烯聚合物组分重均摩尔质量 M_w 介于 10000 和 1000000g/mol 之间,更优选介于 100000g/mol 和 800000g/mol 之间,还更优选介于 200000 和 500000g/mol 之间,且特别是介于 300000 和 400000g/mol 之间,优选第三乙烯聚合物组分重均摩尔质量 M_w 介于 10000 和 1000000g/mol 之间,更优选介于 100000g/mol 和 800000g/mol 之间,还更优选介于 200000 和 500000g/mol 之间且特别是介于 300000 和 400000g/mol 之间。

[0097] 优选第二乙烯聚合物组分的分子量和第三乙烯聚合物组分的分子量在这些优选的范围值的范围内,优选第二乙烯聚合物组分的分子量大于第三乙烯聚合物组分的分子量。

[0098] 或者,优选第二乙烯聚合物组分的分子量小于第三乙烯聚合物组分的分子量。在该替代情况下,优选第三乙烯聚合物组分重均摩尔质量 M_w 介于 10000 和 1000000g/mol 之间,更优选介于 100000g/mol 和 800000g/mol 之间,还更优选介于 300000 和 600000g/mol 之间,特别是介于 380000 和 460000g/mol 之间。

[0099] 优选三峰组合物包含 5 至 65% 重量的所述第一乙烯聚合物组分、15 至 50% 重量的所述第二乙烯聚合物组分和 5 至 65% 重量的所述第三乙烯聚合物组分。更优选三峰聚乙烯组合物包含 20 至 40% 重量的所述第一乙烯聚合物组分、20 至 40% 重量的所述第二乙烯聚合物组分和 20 至 40% 重量的所述第三乙烯聚合物组分。还更优选三峰聚乙烯组合物包含 30 至 40% 重量的所述第一乙烯聚合物组分、30 至 40% 重量的所述第二乙烯聚合物组分和 30 至 40% 重量的所述第三乙烯聚合物组分。第一、第二和第三乙烯聚合物组分的所述%重量中每一个均基于所述组合物的总重量计算。

[0100] 在这种优选的组成范围内,有利的是可制备具有进一步改善的机械性能而同时易于加工的组合物,特别是薄膜组合物。

[0101] 如果为三峰组合物,优选该组合物包含具有第一密度的第一乙烯聚合物组分、具有第二密度的第二乙烯聚合物组分和具有第三密度的第三乙烯聚合物组分,所述第一密度在 0.950-0.986g/cm³ 范围内,优选在 0.950-0.975g/cm³ 范围内,更优选在 0.952-0.973g/cm³ 范围内,还更优选在 0.956-0.971g/cm³ 范围内,所述第二密度在 0.880-0.960g/cm³ 范围内,优选在 0.918-0.949g/cm³ 范围内,更优选在 0.920-0.948g/cm³ 范围内,还更优选在 0.921-0.945g/cm³ 范围内,所述第三密度在 0.940-0.975g/cm³ 范围内,优选在 0.945-0.975g/cm³ 范围内,更优选在 0.950-0.970g/cm³ 范围内,还更优选在 0.955-0.965g/cm³ 范围内。

[0102] 按照一个优选的独立于组合物的乙烯聚合物组分的数量的实施方案,多峰组合物的密度为 0.910g/cm³ 至 0.960g/cm³。优选本发明的组合物的密度在密度范围内,即 0.920g/cm³ 至 0.960g/cm³,更优选 0.930g/cm³ 至 0.960g/cm³,更优选 0.940g/cm³ 至 0.960g/cm³。

cm^3 且还更优选 $0.944\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.954\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0103] 优选第一乙烯聚合物组分的多分散性 M_w/M_n 介于 2 和 10 之间,更优选介于 4 和 9 之间,还更优选介于 6 和 8 之间,且优选第二乙烯聚合物组分的多分散性 M_w/M_n 介于 1.5 和 5 之间,更优选介于 2 和 4.5 之间,还更优选介于 2.5 和 3.5 之间,同时优选第三乙烯聚合物组分的多分散性 M_w/M_n 大于 8,优选高于 8 至 30,更优选 10 至 25,还更优选介于 12 和 20 之间。

[0104] 优选组合物的多分散性 M_w/M_n 介于 7 和 50 之间,更优选介于 8 和 30 之间,更优选介于 9 和 25 之间,还更优选 11 至 18。

[0105] 优选多峰聚乙烯组合物的 $\text{Eta}(\text{vis})/\text{Eta}(\text{GPC})$ 小于 1.1, $\text{Eta}(\text{vis})$ 为按照 ISO 1628-1 和 1628-3 测定的特性粘度, $\text{Eta}(\text{GPC})$ 为通过按照标准 DIN 55672 的分子量分布的标准测定中的凝胶渗透色谱 (GPC) 在 140°C 下用 1,2,4-三氯苯测定的粘度。

[0106] 优选所述组合物的熔体流动速率 $\text{MFR}(190/21.6)$ 介于 1 和 $100\text{g}/10\text{min}$ 之间,优选介于 5 和 $100\text{g}/10\text{min}$ 之间,更优选介于 8 和 $60\text{g}/10\text{min}$ 之间,还更优选介于 7 和 $15\text{g}/10\text{min}$ 之间,按照一个替代的优选的实施方案,介于 20 和 $30\text{g}/10\text{min}$ 之间,按照另一个替代的优选的实施方案,介于 30 和 $50\text{g}/10\text{min}$ 之间,优选介于 32 和 $48\text{kg}/10\text{min}$ 之间,更优选介于 33 和 $45\text{kg}/10\text{min}$ 之间,且还更优选介于 34 和 $40\text{kg}/10\text{min}$ 之间。

[0107] 在本说明书和随附的权利要求中,熔体流动速率 $\text{MFR}(190/21.6)$ 为按照标准 ISO 1133、条件 G (对应于在 190°C 和 21.6kg 的负荷下进行的测试) 测定的又称为“高负荷熔体流动速率”的熔体流动速率。

[0108] 优选第一和第三乙烯聚合物组分的每一种均包含至少 0.8 个乙烯基/1000 个碳原子,更优选 0.8 至 5 个乙烯基/1000 个碳原子。还更优选第一乙烯聚合物组分包含 2 至 5 个乙烯基/1000 个碳原子,同时第三乙烯聚合物组分包含 0.5 至 1.5 个乙烯基/1000 个碳原子。

[0109] 优选聚乙烯组合物包含至少 0.3 个乙烯基/1000 个碳原子,更优选至少 0.4 个乙烯基/1000 个碳原子,还更优选 0.4 至 2 个乙烯基/1000 个碳原子。

[0110] 通过 IR、ASTM D 6248-98 测定每 1000 个碳原子乙烯基的含量。

[0111] 优选上述用于制备多峰聚乙烯的所述至少一种第二乙烯聚合物组分的单中心型催化剂为茂金属。

[0112] 更优选在本发明的多峰聚乙烯组合物中,优选通过非单中心催化剂 (优选非茂金属型) 制备由均聚物组成的乙烯聚合物组分,同时优选通过各自的单中心催化剂 (优选茂金属型) 制备由共聚物组成的聚合物组分。

[0113] 按照本发明的一个优选的实施方案,混合型催化剂体系可用于制备本发明的组合物,即包含各含有至少三种不同种类的活性物质的颗粒的催化剂体系,其中至少一种活性物质 (即意欲制备所述至少第二乙烯聚合物组分的物质) 为单中心催化剂,所述至少两种另外的活性物质 (即意欲制备所述至少第一乙烯聚合物组分和所述至少第三乙烯聚合物组分的物质) 优选为非单中心型的催化剂。

[0114] 由于在混合型催化剂体系包含至少三种活性物质的情况下在同一催化剂体系中提供至少三种不同的聚合催化剂的事实,故可有利地在单个反应器中通过单步聚合方法制备本发明的聚乙烯组合物。

[0115] 当混合型催化剂体系包含三种活性物质时,例如可有利地获得三峰聚乙烯组合物,一方面,这得以制备宽分子量分布的组合物,另一方面,这得以在一个单个反应器中平行(即基本同时)聚合三种不同分子量的乙烯聚合物组分。

[0116] 按照本发明的另一方面,提供了一种具有随附的权利要求 9 中的特征的混合催化剂体系。

[0117] 特别适用于制备权利要求 1 的聚乙烯组合物的混合催化剂体系优选包含至少一种第一和至少一种第三催化剂,优选各催化剂包含通过配位聚合用于烯烃聚合物的前过渡金属催化剂,更优选基于元素周期表的第 4-6 族的催化剂,还更优选选自 Ti、V、Cr、Zr、Hf,且至少一种第二催化剂优选包含通过配位聚合用于烯烃聚合物的后过渡金属催化剂,更优选基于元素周期表的第 8-10 族的催化剂,还更优选选自 Fe、Ni、Pd、Co。

[0118] 优选所述至少一种第一催化剂和所述至少一种第三催化剂中的每一种均基于铁组分,优选所述铁组分具有带有至少两个邻,邻-二取代的芳基的三齿配体,同时优选所述至少一种第二催化剂基于元素周期表的第 4-6 族的金属的单环戊二烯基络合物,优选所述单环戊二烯基络合物的环戊二烯基体系被不带电的供体或二茂钪取代。

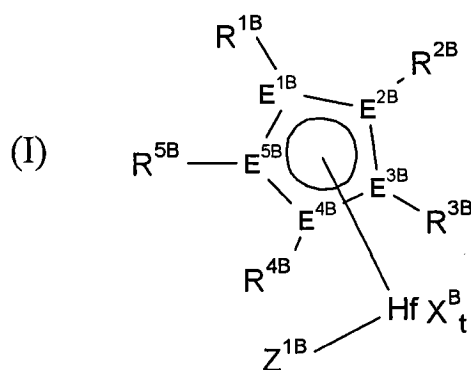
[0119] 就本发明的目的而言,不带电的供体为包含元素周期表的第 15 或 16 族的元素的不带电的官能团。环戊二烯基络合物的实例见述于专利申请 W02005/103100 中。

[0120] 作为示例性的实例,混合催化剂体系可包含至少一种茂金属作为单中心型催化剂(如二茂钪或二茂锆)和至少两种非茂金属型的过渡金属化合物作为非单中心型催化剂,优选所述过渡金属化合物为铁组分,优选所述铁组分中的每一种均具有带有至少两个芳基的三齿配体,所述芳基各带有卤素和/或烷基取代基。具体地讲,混合催化剂体系可包含一种茂金属(如一种二茂钪或一种二茂锆)组分和两种非茂金属型的过渡金属化合物,优选铁组分。

[0121] 优选的单中心型的催化剂可为基于元素周期表的第 4-6 族的金属的单环戊二烯基络合物的聚合催化剂,优选二茂钪催化剂组分,例如环戊二烯基络合物。所述环戊二烯基络合物可为例如桥接的或未桥接的如 EP 129 368、EP 561 479、EP 545 304 和 EP 576 970 中所述的双环戊二烯基络合物、单环戊二烯基络合物(例如 EP 416 815 中所述的桥接的酰氨基环戊二烯基络合物)、如 EP 632 063 中所述的多核环戊二烯基络合物、EP 659 758 中所述的 π -配体-取代的四氢并环戊二烯或 EP 661 300 中所述的 π -配体-取代的四氢茚。

[0122] 特别合适的二茂钪为具有以下通式的钪络合物:

[0123]



[0124] 其中取代基和标记具有以下意义：

[0125] X^B 为氟、氯、溴、碘、氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_2-C_{10} -烯基、 C_6-C_{15} -芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、 $-OR^{6B}$ 或 $-NR^{6B}R^{7B}$ ，或两个 X^B 基形成取代的或未取代的二烯配体，特别是 1,3-二烯配体，且 X^B 基可相同或不同且可彼此连接在一起，

[0126] $E^{1B}-E^{5B}$ 各自为碳或 E^{1B} 至 E^{5B} 中不超过一个为磷或氮，优选碳，

[0127] t 为 1、2 或 3 且取决于 Hf 的化合价，因此通式 (I) 的茂金属络合物不带电，

[0128] 其中

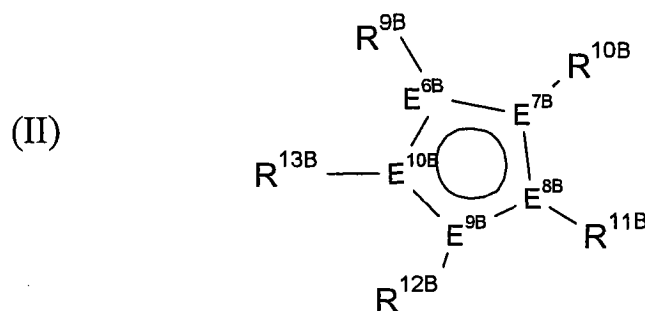
[0129] R^{6B} 和 R^{7B} 各自为 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} -芳基、各自在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、芳基烷基、氟烷基或氟芳基且

[0130] R^{1B} 至 R^{5B} 各自彼此独立为氢、 C_1-C_{22} -烷基、可继而带有 C_1-C_{10} -烷基作为取代基的 5-至 7-元环烷基或环烯基、 C_2-C_{22} -烯基、 C_6-C_{22} -芳基、在烷基部分具有 1 至 16 个碳原子且在芳基部分具有 6 至 21 个碳原子的芳基烷基、 NR^{8B}_2 、 $N(SiR^{8B}_3)_2$ 、 OR^{8B} 、 $OSiR^{8B}_3$ 、 SiR^{8B}_3 ，其中有机基团 $R^{1B}-R^{5B}$ 还可被卤素和 / 或两个 $R^{1B}-R^{5B}$ 基取代，特别是连位基还可被连接在一起形成五、六或七元环，和 / 或两个连位基 $R^{1D}-R^{5D}$ 可被连接在一起形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环，其中

[0131] R^{8B} 基可相同或不同且可各自为 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、 C_6-C_{15} -芳基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_6-C_{10} -芳氧基且

[0132] Z^{1B} 为 X^B 或

[0133]



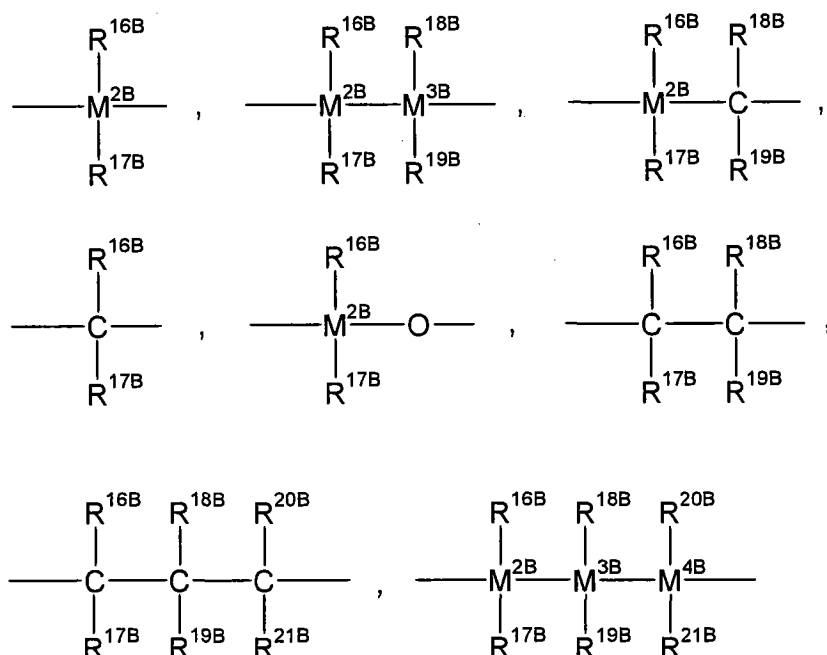
[0134] 其中 R^{9B} 至 R^{13B} 各自彼此独立为氢、 C_1-C_{22} -烷基、可继而带有 C_1-C_{10} -烷基作为取代基的 5-至 7-元环烷基或环烯基、 C_2-C_{22} -烯基、 C_6-C_{22} -芳基、在烷基部分具有 1 至 16 个碳原子且在芳基部分具有 6 至 21 个碳原子的芳基烷基、 NR^{14B}_2 、 $N(SiR^{14B}_3)_2$ 、 OR^{14B} 、 $OSiR^{14B}_3$ 、 SiR^{14B}_3 ，其中有机基团 $R^{9B}-R^{13B}$ 还可被卤素和 / 或两个 $R^{9B}-R^{13B}$ 基取代，特别是连位基还可被连接在一起形成五、六或七元环，和 / 或两个连位基 $R^{9B}-R^{13B}$ 可被连接在一起形成包含至少一个来自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环，其中

[0135] R^{14B} 基可相同或不同且各自为 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、 C_6-C_{15} -芳基、 C_1-C_4 -烷氧基或 C_6-C_{10} -芳氧基，

[0136] $E^{6B}-E^{10B}$ 各自为碳或不超过一个 E^{6B} 至 E^{10B} 为磷或氮，优选碳，

[0137] 或其中 R^{4B} 和 Z^{1B} 基一起形成 $-R^{15B}-A^{1B}-$ 基，其中 R^{15B} 为

[0138]



[0139] $= \text{BR}^{16\text{B}}, = \text{BNR}^{16\text{B}}\text{R}^{17\text{B}}, = \text{AlR}^{16\text{B}}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, = \text{SO}, = \text{SO}_2, = \text{NR}^{16\text{B}}, = \text{CO}, = \text{PR}^{16\text{B}}$ 或 $= \text{P}(\text{O})\text{R}^{16\text{B}},$

[0140] 其中

[0141] $\text{R}^{16\text{B}}-\text{R}^{21\text{B}}$ 相同或不同且各自为氢原子、卤原子、三甲基甲硅烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 烷基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 氟烷基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}-$ 氟芳基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}-$ 芳基、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 烷氧基、 $\text{C}_7-\text{C}_{15}-$ 烷基芳氧基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}-$ 烯基、 $\text{C}_7-\text{C}_{40}-$ 芳基烷基、 $\text{C}_8-\text{C}_{40}-$ 芳基烯基或 $\text{C}_7-\text{C}_{40}-$ 烷基芳基或两个相邻基与连接它们的原子一起形成具有 4 至 15 个碳原子的饱和或不饱和环, 且

[0142] $\text{M}^{2\text{B}}-\text{M}^{4\text{B}}$ 各自为硅、锆或锡, 或优选硅,

[0143] $\text{A}^{1\text{B}}$ 为 $-\text{O}-, -\text{S}-, >\text{NR}^{22\text{B}}, >\text{PR}^{22\text{B}}=\text{O}, =\text{S}, =\text{NR}^{22\text{B}}, -\text{O}-\text{R}^{22\text{B}}, -\text{NR}^{22\text{B}}_2, -\text{PR}^{22\text{B}}_2$ 或未取代的、取代的或稠合的杂环体系, 其中 $\text{R}^{22\text{B}}$ 基各自相互独立地为 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 烷基、 $\text{C}_6-\text{C}_{15}-$ 芳基、 $\text{C}_3-\text{C}_{10}-$ 环烷基、 $\text{C}_7-\text{C}_{18}-$ 烷基芳基或 $\text{Si}(\text{R}^{23\text{B}})_3,$

[0144] $\text{R}^{23\text{B}}$ 为氢、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 烷基、可继而带有 C_1-C_4- 烷基作为取代基的 $\text{C}_6-\text{C}_{15}-$ 芳基或 $\text{C}_3-\text{C}_{10}-$ 环烷基,

[0145] v 为 1 或当 $\text{A}^{1\text{B}}$ 为未取代的、取代的或稠合的杂环体系时也可 0 或其中 $\text{R}^{4\text{B}}$ 和 $\text{R}^{12\text{B}}$ 基一起形成 $-\text{R}^{15\text{B}}-$ 基。

[0146] $\text{A}^{1\text{B}}$ 可例如与桥 $\text{R}^{15\text{B}}$ 一起形成胺、醚、硫醚或膦。但 $\text{A}^{1\text{B}}$ 还可为未取代的、取代的或稠合的杂环芳环体系, 该杂环芳环体系除环碳之外还可包含选自氧、硫、氮和磷的杂原子。除碳原子之外还可包含一至四个氮原子和 / 或硫或氧原子作为环成员的五元杂芳基的实例有 2- 呋喃基、2- 噻吩基、2- 吡咯基、3- 异噁唑基、5- 异噁唑基、3- 异噻唑基、5- 异噻唑基、1- 吡唑基、3- 吡唑基、5- 吡唑基、2- 噁唑基、4- 噁唑基、5- 噁唑基、2- 噻唑基、4- 噻唑基、5- 噻唑基、2- 咪唑基、4- 咪唑基、5- 咪唑基、1,2,4- 噁二唑-3- 基、1,2,4- 噁二唑-5- 基、1,3,4- 噁二唑-2- 基和 1,2,4- 三唑-3- 基。可包含一至四个氮原子和 / 或磷原子的六元杂芳基的实例有 2- 吡啶基、2- 磷杂苯基、3- 哒嗪基、2- 嘧啶基、4- 嘧啶基、2- 吡嗪基、1,3,5- 三嗪-2- 基和 1,2,4- 三嗪-3- 基、1,2,4- 三嗪-5- 基和 1,2,4- 三嗪-6- 基。五元和六元杂芳基还可被 $\text{C}_1-\text{C}_{10}-$ 烷基、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}-$ 芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有

6-10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素（例如氟、氯或溴）取代或与一个或多个芳族或杂芳族基团稠合。苯并稠合的五元杂芳基的实例有 2- 吡啶基、7- 吡啶基、2- 苯并呋喃基、7- 苯并呋喃基、2- 硫代萘次甲基 (thionaphthenyl)、7- 硫代萘次甲基、3- 吡唑基、7- 吡唑基、2- 苯并咪唑基和 7- 苯并咪唑基。苯并稠合的六元杂芳基的实例有 2- 喹啉基、8- 喹啉基、3- 噌啉基、8- 噌啉基、1- 酞嗪基、2- 喹唑啉基、4- 喹唑啉基、8- 喹唑啉基、5- 喹喔啉基、4- 吡啶基、1- 菲啶基和 1- 吩嗪基。杂环的命名和编号源于 L.Fieser 和 M.Fieser 编著的 *Lehrbuch der organischen Chemie*, 第三次修订版, Verlag Chemie, Weinheim 1957。

[0147] 优选通式 (II) 中的 X^B 基相同, 优选氟、氯、溴、 C_1-C_7 - 烷基或芳烷基, 特别是氯、甲基或苄基。

[0148] 可通过本身已知的方法进行这类络合物的合成, 适当取代的环状烃阴离子与铪的卤化物的反应是优选的。

[0149] 合适的制备方法的实例描述于例如 *Journal of Organometallic Chemistry* (有机金属化学杂志), 369 (1989), 359-370 中。

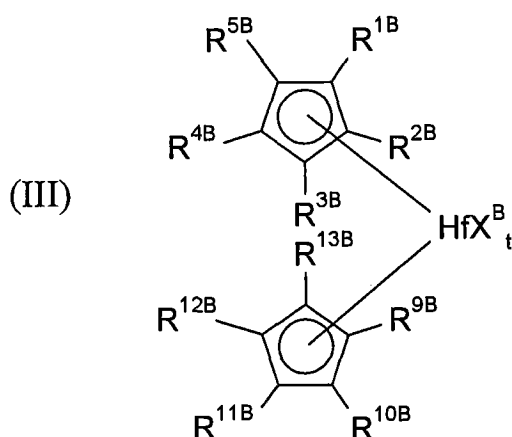
[0150] 二茂铪可以消旋或假消旋形式使用。术语假消旋是指当忽略络合物的所有其他取代基时, 其中两个环戊二烯基配体相对于彼此以消旋形式排列的络合物。

[0151] 合适的二茂铪的实例特别是二氯化亚甲基双 (环戊二烯基) 合铪、二氯化亚甲基双 (3- 甲基环戊二烯基) 合铪、二氯化亚甲基双 (3- 正丁基环戊二烯基) 合铪、二氯化亚甲基双 (茚基) 合铪、二氯化亚甲基双 (四氢茚基) 合铪、二氯化异丙叉基双 (环戊二烯基) 合铪、二氯化异丙叉基双 (3- 三甲基甲硅烷基环戊二烯基) 合铪、二氯化异丙叉基双 (3- 甲基环戊二烯基) 合铪、二氯化异丙叉基双 (3- 正丁基环戊二烯基) 合铪、二氯化异丙叉基双 (3- 苯基环戊二烯基) 合铪、二氯化异丙叉基双 (茚基) 合铪、二氯化异丙叉基双 (四氢茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (四氢茚基) 合铪、二氯化乙撑双 (环戊二烯基) 合铪、二氯化乙撑双 (茚基) 合铪、二氯化乙撑双 (四氢茚基) 合铪、二氯化四甲基乙撑-9- 苄基环戊二烯基合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (四甲基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (3- 三甲基甲硅烷基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (3- 甲基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (3- 正丁基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (3- 叔丁基-5- 甲基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (3- 叔丁基-5- 乙基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 甲基茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 叔丁基茚基) 合铪、二氯化二乙基硅烷二基双 (2- 甲基茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (3- 甲基-5- 甲基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (3- 乙基-5- 异丙基环戊二烯基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 乙基茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 甲基-4,5- 苯并茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 乙基-4,5- 苯并茚基) 合铪、二氯化甲基苯基硅烷二基双 (2- 甲基-4,5- 苯并茚基) 合铪、二氯化甲基苯基硅烷二基双 (2- 乙基-4,5- 苯并茚基) 合铪、二氯化二苯基硅烷二基双 (2- 甲基-4,5- 苯并茚基) 合铪、二氯化二苯基硅烷二基双 (2- 乙基-4,5- 苯并茚基) 合铪、二氯化二苯基硅烷二基双 (2- 甲基茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 甲基-4- 苯并茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 乙基-4- 苯并茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷二基双 (2- 甲基-4-(1- 萘基) 茚基) 合铪、二氯化二甲基硅烷

二基双(2-乙基-4-(1-萘基)茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-(1-萘基)茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丁基-4-(1-萘基)茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-(9-菲基)茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2,7-二甲基-4-异丙基茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4[对三氟甲基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[3',5'-二甲基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二乙基硅烷二基双(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-苯基茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-(1-萘基)茚基)(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-乙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[3',5'-双叔丁基苯基]茚基)合铪、二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[1'-萘基]茚基)合铪和二氯化乙撑(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合铪以及相应的二甲基合铪、一氯单(烷基芳氧基)合铪和二(烷基芳氧基)合铪化合物。所述络合物可以消旋形式、内消旋形式或这些的混合物使用。

[0152] 在上述通式的二茂铪中,优选下式的那些。

[0153]



[0154] 在式 (III) 的化合物中,优选的那些为其中

[0155] X^B 为氟、氯、溴、 C_1-C_4 -烷基或苄基,或两个 X^B 基形成取代的或未取代的丁二烯配体,

[0156] t 为 1 或 2, 优选 2,

[0157] R^{1B} 至 R^{5B} 各自为氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_6-C_8 -芳基、 NR^{8B}_2 、 $OSiR^{8B}_3$ 或 $Si(R^{8B})_3$ 且

[0158] R^{9B} 至 R^{13B} 各自为氢、 C_1-C_8 -烷基或 C_6-C_8 -芳基、 NR^{14B}_2 、 $OSiR^{14B}_3$ 或 $Si(R^{14B})_3$

[0159] 或在各情况下两个 R^{1B} 至 R^{5B} 基和 / 或 R^{9B} 至 R^{13B} 基与 C_5 环一起形成茛基、茛基或取代的茛基或茛基体系。

[0160] 其中环戊二烯基相同的式 (III) 的二茂钨是特别有用的。

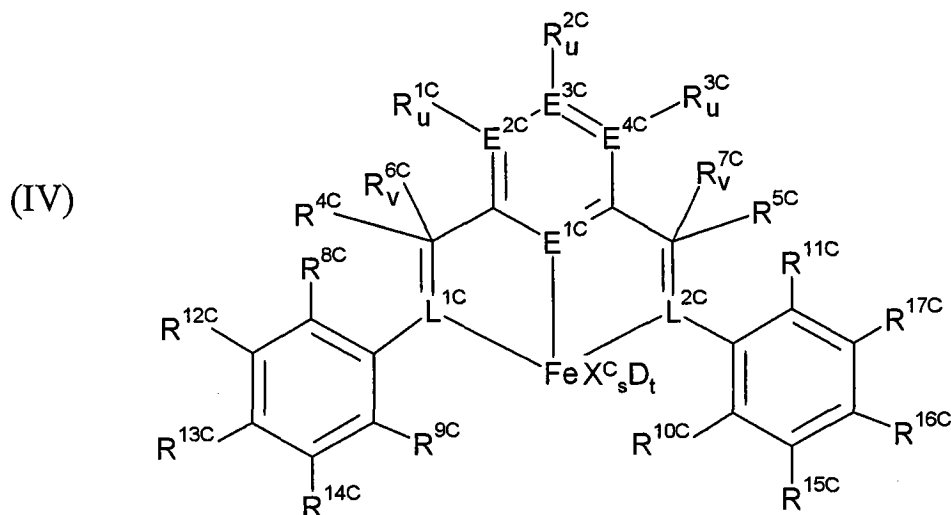
[0161] 特别合适的式 (III) 的化合物的实例尤其是 (inter alia) : 二氯化双(环戊二烯基)合钨、二氯化双(茛基)合钨、二氯化双(茛基)合钨、二氯化双(四氢茛基)合钨、二氯化双(五甲基环戊二烯基)合钨、二氯化双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)合钨、二氯化双(三甲氧基甲硅烷基环戊二烯基)合钨、二氯化双(乙基环戊二烯基)合钨、二氯化双(异丁基环戊二烯基)合钨、二氯化双(3-丁烯基环戊二烯基)合钨、二氯化双(甲基环戊二烯基)合钨、二氯化双(1,3-二叔丁基环戊二烯基)合钨、二氯化双(三氟甲基环戊二烯基)合钨、二氯化双(叔丁基环戊二烯基)合钨、二氯化双(正丁基环戊二烯基)合钨、二氯化双(苯基环戊二烯基)合钨、二氯化双(N,N-二甲基氨基甲基环戊二烯基)合钨、二氯化双(1,3-二甲基环戊二烯基)合钨、二氯化双(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合钨、二氯化(环戊二烯基)(甲基环戊二烯基)合钨、二氯化(环戊二烯基)(正丁基环戊二烯基)合钨、二氯化(甲基环戊二烯基)(正丁基环戊二烯基)合钨、二氯化(环戊二烯基)(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)合钨、二氯化双(四甲基环戊二烯基)合钨以及相应的二甲基钨化合物。

[0162] 另外的实例为相应的其中氯化物配体中的一个或两个被溴或碘置换的二茂钨化合物。

[0163] 另外的合适的茂金属可为基于式 (I) 或 (III) 的那些, 其中提供了选自前过渡金属化合物的不同的过渡金属(例如 Ti、Zr、V、Cr) 置换钨。

[0164] 优选的铁组分可见述于专利申请 W0 2005/103100。优选的铁组分为以下通式的具有至少一个配体的过渡金属络合物:

[0165]



[0166] 其中变量具有以下意义:

[0167] E^{1C} 为氮或磷, 特别是氮,

[0168] $E^{2C}-E^{4C}$ 各自彼此独立为碳、氮或磷, 特别是碳,

[0169] $R^{1C}-R^{3C}$ 各自彼此独立为氢、 C_1-C_{22} -烷基、 C_2-C_{22} -烯基、 C_6-C_{22} -芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、卤素、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 ,

其中有机基团 $R^{1C}-R^{3C}$ 还可被卤素取代和 / 或两个连位基 $R^{1C}-R^{3C}$ 还可被连接在一起形成五、六或七元环, 和 / 或两个连位基 $R^{1C}-R^{3C}$ 被连接在一起形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环,

[0170] $R^{4C}-R^{7C}$ 各自彼此独立为氢、 C_1-C_{22} -烷基、 C_2-C_{22} -烯基、 C_6-C_{22} -芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、 NR^{18C}_2 、 SiR^{19C}_3 , 其中有机基 $R^{4C}-R^{7C}$ 还可被卤素取代和 / 或两个偕位或连位基 $R^{4C}-R^{7C}$ 还可被连接在一起形成五、六或七元环, 和 / 或两个偕位或连位基 $R^{4C}-R^{9C}$ 被连接在一起形成包含至少一种选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环, 且当 v 为 0 时, R^{6C} 为与 L^{1C} 的键和 / 或 R^{7C} 为与 L^{2C} 的键, 因此 L^{1C} 与带有 R^{4C} 的碳原子形成双键和 / 或 L^{2C} 与带有 R^{5C} 的碳原子形成双键,

[0171] 当 $E^{2C}-E^{4C}$ 为氮或磷时, u 为 0, 当 $E^{2C}-E^{4C}$ 为碳时, u 为 1,

[0172] $L^{1C}-L^{2C}$ 各自彼此独立为氮或磷, 特别是氮,

[0173] $R^{8C}-R^{11C}$ 各自彼此独立为 C_1-C_{22} -烷基、 C_2-C_{22} -烯基、 C_6-C_{22} -芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、卤素、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 , 其中有机基 $R^{8C}-R^{11C}$ 还可被卤素取代和 / 或两个连位基 $R^{8C}-R^{17C}$ 还可被连接在一起形成五、六或七元环, 和 / 或两个连位基 $R^{8C}-R^{17C}$ 被连接在一起形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环,

[0174] $R^{12C}-R^{17C}$ 各自彼此独立为氢、 C_1-C_{22} -烷基、 C_2-C_{22} -烯基、 C_6-C_{22} -芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、卤素、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 , 其中有机基 $R^{12C}-R^{17C}$ 还可被卤素取代和 / 或两个连位基 $R^{8C}-R^{17C}$ 还可被连接在一起形成五、六或七元环, 和 / 或两个连位基 $R^{8C}-R^{17C}$ 被连接在一起形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环,

[0175] 标记 v 各自彼此独立为 0 或 1,

[0176] X^C 基各自彼此独立为氟、氯、溴、碘、氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_2-C_{10} -烯基、 C_6-C_{20} -芳基、在烷基部分具有 1-10 个碳原子且在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SR^{18C} 、 SO_3R^{18C} 、 $OC(O)R^{18C}$ 、 CN 、 SCN 、 β -二酮酸根合 (diketonate)、 CO 、 BF_4^- 、 PF_6^- 或大体积非配位阴离子且 X^C 基可被相互连接在一起,

[0177] R^{18C} 基各自彼此独立为氢、 C_1-C_{20} -烷基、 C_2-C_{20} -烯基、 C_6-C_{20} -芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、 SiR^{19C}_3 , 其中有机基 R^{18C} 还可被卤素或含氮和含氧的基团取代且两个 R^{18C} 基还可被连接在一起形成五元或六元环,

[0178] R^{19C} 基各自彼此独立为氢、 C_1-C_{20} -烷基、 C_2-C_{20} -烯基、 C_6-C_{20} -芳基、在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子且在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基, 其中有机基 R^{19C} 还可被卤素或含氮和含氧的基团取代且两个 R^{19C} 基还可被连接在一起形成五或六元环,

[0179] s 为 1、2、3 或 4, 特别是 2 或 3,

[0180] D 为不带电的供体且

[0181] t 为 0 至 4, 特别是 0、1 或 2。

[0182] 分子中 E^{2C} 至 E^{4C} 的三个原子可相同或不同。如果 E^{1C} 为磷, 那么优选 E^{2C} 至 E^{4C} 各自为碳。如果 E^{1C} 为氮, 那么优选 E^{2C} 至 E^{4C} 各自为氮或碳, 特别是碳。

[0183] 取代基 $R^{1C}-R^{3C}$ 和 $R^{8C}-R^{17C}$ 可在宽范围内变化。可能的碳有机取代基 $R^{1C}-R^{3C}$ 和 $R^{8C}-R^{17C}$ 为例如以下各物质: 可为直链或支链的 C_1-C_{22} -烷基 (如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁

基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基)、可继而带有 C_1-C_{10} -烷基和 / 或 C_6-C_{10} -芳基作为取代基的 5 至 7 元环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可为直链、环状或支链且其中双键可在内部或末端的 C_2-C_{22} -烯基,如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可被另外的烷基取代的 C_6-C_{22} -芳基,如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-或 2,6-二甲基苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或 3,4,5-三甲基苯基,或可被另外的烷基取代的芳基烷基,如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或 2-乙基苄基,其中两个 R^{1C} 至 R^{3C} 基和 / 或两个连位基 $R^{8C}-R^{17C}$ 还可被连接在一起形成五、六或七元环和 / 或连位基 $R^{1C}-R^{3C}$ 中的两个和 / 或连位基 $R^{8C}-R^{17C}$ 中的两个可被连接在一起形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环和 / 或有机基 $R^{1C}-R^{3C}$ 和 / 或 R^{8C} 至 R^{17C} 还可被卤素(例如氟、氯或溴)取代。此外, $R^{1C}-R^{3C}$ 和 R^{8C} 至 R^{17C} 还可为氨基 NR^{18C}_2 或 $N(SiR^{19C}_3)_2$ 、烷氧基或芳氧基 OR^{18C} , 例如二甲基氨基、N-吡咯烷基、皮考啉基、甲氧基、乙氧基或异丙氧基或卤素(例如氟、氯或溴)。有机硅取代基 SiR^{19C}_3 中可能的 R^{19C} 基为与上述用于 $R^{1C}-R^{3C}$ 的相同的碳有机基,其中两个 R^{19C} 还可被连接在一起形成五或六元环,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。还可经氧或氮将这些 SiR^{19C}_3 基结合到 $E^{2C}-E^{4C}$ 上,例如三甲基甲硅烷基氧基、三乙基甲硅烷基氧基、丁基二甲基甲硅烷基氧基、三丁基甲硅烷基氧基或三叔丁基甲硅烷基氧基。

[0184] 优选的 $R^{1C}-R^{3C}$ 基为氢、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、邻二烷基-或二氯-取代的苯基、三烷基-或三氯-取代的苯基、萘基、联苯基和蒽基。特别优选的有机硅取代基为烷基中具有 1 至 10 个碳原子的三烷基甲硅烷基,特别是三甲基甲硅烷基。

[0185] 优选的 $R^{12C}-R^{17C}$ 基为氢、甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯和溴,特别是氢。具体地讲, R^{13C} 和 R^{16C} 各自为甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯或溴且 R^{12C} 、 R^{14C} 、 R^{15C} 和 R^{17C} 各自为氢。

[0186] 优选的 $R^{8C}-R^{11C}$ 基为甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、氟、氯和溴。具体地讲, R^{8C} 和 R^{10C} 各自为还可被卤素取代的 C_1-C_{22} -烷基,特别是还可被卤素取代的 C_1-C_{22} -正烷基,如甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基或卤素(例如氟、氯或溴), R^{9C} 和 R^{11C} 各自为卤素,例如氟、氯或溴。特别优选 R^{8C} 和 R^{10C} 各自为还可被卤素取代的 C_1-C_{22} -烷基,特别是还可被卤素取代的 C_1-C_{22} -正烷基,如甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基, R^{9C} 和 R^{11C} 各自为卤素,例如氟、氯或溴。

[0187] 具体地讲, R^{12C} 、 R^{14C} 、 R^{15C} 和 R^{17C} 是相同的, R^{13C} 和 R^{16C} 是相同的, R^{9C} 和 R^{11C} 是相同的且 R^{8C} 和 R^{10C} 是相同的。这在上述优选的实施方案中也是优选的。

[0188] 取代基 $R^{4C}-R^{7C}$ 也可在宽范围内变化。可能的碳有机取代基 $R^{4C}-R^{7C}$ 为例如以下各

物质：可为直链或支链的 C_1-C_{22} -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基，可继而带有 C_1-C_{10} -烷基和 / 或 C_6-C_{10} -芳基作为取代基的 5 至 7 元环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基，可为直链、环状或支链且其中双键可在内部或末端的 C_2-C_{22} -烯基，如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基，可被另外的烷基取代的 C_6-C_{22} -芳基，如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5- 或 2,6- 二甲基苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6- 或 3,4,5- 三甲基苯基，或可被另外的烷基取代的芳基烷基，如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1- 或 2- 乙基苄基，其中两个 R^{4C} 至 R^{7C} 基还可被连接在一起形成五、六或七元环和 / 或两个偕位基 $R^{4C}-R^{7C}$ 可被连接在一起形成包含至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的五、六或七元杂环和 / 或有机基 $R^{4C}-R^{7C}$ 还可被卤素（例如氟、氯或溴）取代。此外， $R^{4C}-R^{7C}$ 还可为氨基 NR^{18C}_2 或 $N(SiR^{19C}_3)_2$ ，例如二甲基氨基、N- 吡咯烷基或皮考啉基。有机硅取代基 SiR^{19C}_3 中可能的 R^{19C} 基为与上述用于 $R^{1C}-R^{3C}$ 的相同的碳有机基，其中两个 R^{19C} 还可被连接在一起形成五或六元环，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。还可经氮将这些 SiR^{19C}_3 基结合到带有它们的碳上。当 v 为 0 时， R^{6C} 为与 L^{1C} 的键和 / 或 R^{7C} 为与 L^{2C} 的键，因此 L^{1C} 与带有 R^{4C} 的碳原子形成双键和 / 或 L^{2C} 与带有 R^{5C} 的碳原子形成双键。

[0189] 优选的 $R^{4C}-R^{7C}$ 基为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基、苯基、邻二烷基- 或二氯- 取代的苯基、三烷基- 或三氯- 取代的苯基、萘基、联苯基和蒽基。还优选酰胺取代基 NR^{18C}_2 ，特别是仲酰胺，例如二甲基酰胺、N- 乙基甲基酰胺、二乙基酰胺、N- 甲基丙基酰胺、N- 甲基异丙基酰胺、N- 乙基异丙基酰胺、二丙基酰胺、二异丙基酰胺、N- 甲基丁基酰胺、N- 乙基丁基酰胺、N- 甲基叔丁基酰胺、N- 叔丁基异丙基酰胺、二丁基酰胺、二仲丁基酰胺、二异丁基酰胺、叔戊基叔丁基酰胺、二戊基酰胺、N- 甲基己基酰胺、二己基酰胺、叔戊基叔辛基酰胺、二辛基酰胺、双 (2- 乙基己基) 酰胺、二癸基酰胺、N- 甲基十八烷基酰胺、N- 甲基环己基酰胺、N- 乙基环己基酰胺、N- 异丙基环己基酰胺、N- 叔丁基环己基酰胺、二环己基酰胺、吡咯烷、哌啶、六甲基亚胺、十氢喹啉、二苯胺、N- 甲酰苯胺 (N-methylanilide) 或 N- 乙酰苯胺 (N-ethylanilide)。

[0190] L^{1C} 和 L^{2C} 各自彼此独立为氮或磷，特别是氮，且当 v 为 0 时与带有 R^{4C} 或 R^{5C} 的碳原子形成双键。具体地讲，当 v 为 0 时， L^{1C} 和 / 或 L^{2C} 与带有 R^{4C} 或 R^{5C} 的碳原子一起形成亚氨基 (imino)- $CR^{4C}=N-$ 或 $-CR^{5C}=N-$ 。具体而言，当 v 为 1 时， L^{1C} 和 / 或 L^{2C} 与带有 R^{4C} 或 R^{5C} 的碳原子一起形成氨基 (amido)- $CR^{4C}R^{6C}-N-$ 或 $-CR^{5C}R^{7C}-N-$ 。

[0191] 配体 X^C 由例如用于铁络合物合成的合适的起始金属化合物的选择而得到，但也可在之后变化。具体地讲，可能的配体 X^C 为卤素，例如氟、氯、溴或碘，特别是氯。烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、苯基或苄基也是有用的配体 X^C 。就另外的配体 X^C 而言，纯粹出于例举而限于三氟乙酸根、 BF_4^- 、 PF_6^- 以及弱配位或非配位的阴离子（参见例如 S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942），如 $B(C_6F_5)_4^-$ 。酰胺、醇根合 (alkoxide)、磺酸根合 (sulfonate)、羧酸根合 (carboxylate) 和 β - 二酮酸根合 (diketonate) 也是特别有用的配体 X^C 。这些取代的配体 X 中的一些为特别优选使用的，因为它们得自价廉易得的起

始原料。因此,一个特别优选的实施方案是其中 X^C 为二甲基酰胺、甲醇根合、乙醇根合、异丙醇根合、苯酚根合、萘酚根合、三氟甲磺酸根合、对甲苯磺酸根合、醋酸根合或乙酰丙酮酸根合的实施方案。

[0192] R^{18C} 基的变体能使例如物理性能(例如溶解度)得到细微的调节。可能的碳有机取代基 R^{18C} 例如有:可为直链或支链的 C_1-C_{20} -烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基,可继而带有 C_6-C_{10} -芳基作为取代基的 5 至 7 元环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可为直链、环状或支链且其中双键可在内部或末端的 C_2-C_{20} -烯基,如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可被另外的烷基和/或含氮或含氧基取代的 C_6-C_{20} -芳基,如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-或 2,6-二甲基苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或 3,4,5-三甲基苯基、2-甲氧基苯基、2-N,N-二甲基氨基苯基,或可被另外的烷基取代的芳基烷基,如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或 2-乙基苄基,其中两个 R^{18C} 基还可被连接在一起形成五或六元环且有机基 R^{18C} 还可被卤素(例如氟、氯或溴)取代。有机硅取代基 SiR^{19C}_3 中可能的 R^{19C} 基为与上述用于 R^{18C} 的相同的基团,其中两个 R^{19C} 基还可被连接在一起形成五或六元环,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。优选使用 C_1-C_{10} -烷基作为 R^{18C} 基,例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基以及乙烯基、烯丙基、苄基和苯基。

[0193] 配体 X^C 的数目 s 取决于铁的氧化态。因此数目 s 不能以通常意义给出。对本领域技术人员来说,催化活性络合物中铁的氧化态通常是已知的。但也可能使用其氧化态不对应于活性催化剂的氧化态的络合物。那么可通过合适的活化剂将这种络合物适当地还原或氧化。优选使用为 +3 或 +2 价氧化态的铁络合物。

[0194] D 为不带电的供体,特别是不带电的路易斯碱或路易斯酸,例如胺、醇、醚、酮、醛、酯、硫化物或膦,其可被结合到铁中心或仍以铁络合物制备中残留溶剂的形式存在。

[0195] 配体 D 的数目 t 可为 0 至 4 且通常取决于铁络合物制备中的溶剂和所得络合物的干燥时间,因此还可为非整数的数目,例如 0.5 或 1.5,具体地讲, t 为 0、1 至 2。

[0196] 第一催化剂(优选非单中心型、更优选非茂金属型)和第三催化剂(优选非单中心型、更优选非茂金属型)优选选自上述优选的化合物种类以对摩尔质量调节剂有不同的响应,从而分别得到如随附的权利要求 1 中所定义的具有不同分子量的第一和第三乙烯聚合物组分。

[0197] 但能以这种方式聚合乙烯从而得到如随附的权利要求 1 中所定义的至少三种乙烯聚合物组分的活性物质的任何其他组合是本发明的目的可接受的。

[0198] 混合催化剂体系可例如包含以下物质作为活性物质:非单中心型的至少一种第一组分、单中心型的至少一种第二组分和非单中心型的至少一种第三组分以及至少一种活化化合物以有利地改善第一、第二和第三催化剂组分的聚合活性,优选各组分为上述优选的实施方案中的组分。可使用相同的活化化合物或不同的活化化合物影响所述催化剂的所述至少三种组分(at least one three)的活性。

[0199] 在其中的活化化合物相同的优选的实施方案中,所述至少一种第一催化剂组分与

活化化合物的摩尔比、所述至少一种第二催化剂组分与活化化合物的摩尔比以及至少一种第三催化剂组分与活化化合物的摩尔比可分别在第一、第二和第三预定的范围内,以包含一种茂金属组分和两种铁组分的催化剂体系为说明性实例,优选如下的预定范围。茂金属组分与活化化合物的摩尔比可在 1 : 1 至 1 : 10000 的范围内,优选 1 : 1 至 1 : 2000,更优选 1 : 50 至 1 : 500,还更优选 1 : 70 至 1 : 200,例如 1 : 70 至 1 : 150。各铁组分与活化化合物的摩尔比通常也在 1 : 0.1 至 1 : 10000 的范围内,优选 1 : 1 至 1 : 2000,更优选 1 : 10 至 1 : 500,还更优选 1 : 20 至 1 : 300。

[0200] 合适的能与混合催化剂体系的组分之一(例如与二茂钪组分或铁组分)反应以将其转化为催化活性或更具活性的化合物的活化化合物例如铝氧烷、不带电的强路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或包含布朗斯特酸作为阳离子的离子化合物的化合物。

[0201] 催化剂体系还可包含至少一种载体。本发明优选的催化剂组合物包含一种载体或多种载体,所述载体可为有机载体或无机载体。具体地讲,催化剂的所述至少一种第一催化剂组分和/或所述至少一种第二催化剂组分和/或所述至少一种第三催化剂组分以及任选的一种或多种活化化合物可负载于例如不同的载体上或一起负载于共同的载体上。

[0202] 优选使用细微分散的有机或无机固体载体,例如二氧化硅、水滑石、氯化镁、滑石、蒙脱石、云母或无机氧化物或细微分散的聚合物粉末(如聚烯烃或具有极性官能团的聚合物)。

[0203] 催化剂体系还可包含金属化合物,优选元素周期表的第 1、2 或 13 族的金属且优选不同于用作烯烃聚合用催化剂成分的上述一种或多种活化化合物,所述金属化合物用作烯烃聚合用催化剂的成分,例如用于制备包含载体的固体催化剂和/或在聚合期间或在临聚合前加入。

[0204] 对于催化剂体系而言,也可首先与 α -烯烃预聚合,优选与直链 C_2-C_{10} -1-烯烃且特别是乙烯或丙烯预聚合。随后使所得预聚合的催化剂固体进入实际的聚合步骤中。

[0205] 此外,可在催化剂制备期间或之后加入少量烯烃(优选 α -烯烃,例如乙烯基环己烷、苯乙烯或苯基二甲基乙烯基硅烷)作为添加剂。也可在催化剂制备期间或之后加入其他添加剂,例如蜡或油。

[0206] 按照本发明的另一方面,其涉及一种制备聚乙烯多峰组合物的方法,所述方法包含以下步骤:

[0207] a) 提供至少一种第一催化剂(优选非单中心型、更优选非茂金属型)、单中心型的至少一种第二催化剂和至少一种第三催化剂(优选非单中心型、更优选非茂金属型);

[0208] b) 提供至少一种共聚单体和任选的摩尔质量调节剂,优选氢;

[0209] c) 在所述至少一种第一催化剂的存在下,对乙烯、所述至少一种共聚单体和任选的所述摩尔质量调节剂施行至少一个第一聚合阶段以得到各自的至少一种具有第一分子量、小于 0.3mol% 的第一共聚单体含量和介于 0.950 和 0.986g/cm³ 之间的第一密度的第一乙烯聚合物组分;

[0210] d) 在所述至少一种第二催化剂的存在下,对乙烯、所述至少一种共聚单体和任选的所述摩尔质量调节剂施行至少一个第二聚合阶段以得到各自的至少一种具有大于所述第一分子量的第二分子量、大于 0.3mol% 的第二共聚单体含量和介于 0.880 和 0.975g/cm³

之间的第二密度的第二乙烯聚合物组分；

[0211] e) 在所述至少一种第三催化剂的存在下,对乙烯、所述至少一种共聚单体和任选的所述摩尔质量调节剂施行至少一个第三聚合阶段以得到各自的至少一种具有大于所述第一分子量的第三分子量、大于 0.3mol% 的第三共聚单体含量和介于 0.940 和 0.975g/cm³ 之间的第三密度的第三乙烯聚合物组分,

[0212] 第一、第二和第三共聚单体含量的所述 mol% 中的每一种均基于所述组合物的共聚单体的总含量计算。

[0213] 有利的是,可根据组合物的最终应用(例如制备宽范围的产品,特别是薄膜、纤维、模塑制品和管子)灵活调节分子量分布。优选可通过使第一乙烯聚合物组分和第三乙烯聚合物组分的分子量分布维持在各自预定的分布下并通过调节第二乙烯聚合物组分的分子量来有利地调节分子量分布。

[0214] 此外,有利的是,可获得特别适用于制备具有改善的水蒸汽阻隔性能同时易于加工的薄膜的聚乙烯组合物。

[0215] 优选以这种方式实施随附的权利要求 5 中所提及的上述步骤 c) 至 e),从而所述组合物的熔体流动速率 MFR(190/21.6) 介于 0.1 和 100g/10min 之间,优选介于 1 和 20g/10min 之间,或优选介于 20 和 50g/10min 之间。

[0216] 优选以这种方式实施上述步骤从而所述组合物具有本发明的组合物的上述优选的实施方案中的任何一个的优选特征。

[0217] 因此,例如优选以这种方式实施所述方法从而得到密度为 0.940g/cm³ 至 0.960g/cm³ 的多峰聚乙烯组合物。

[0218] 在所述至少一种单中心催化剂和所述至少两种非单中心催化剂的存在下,对乙烯和至少一种共聚单体以及任选的摩尔质量调节剂(优选为氢)施行至少三个聚合阶段以简便地得到三峰聚乙烯组合物。

[0219] 按照本发明的方法的一个优选的实施方案,可在第二聚合阶段将乙烯与至少一种 1-烯烃(例如上述本发明的组合物的优选的实施方案中的一种或更多种 1-烯烃)共聚合。因此,例如优选在第二聚合阶段对乙烯和至少一种 1-烯烃施行共聚合,所述 1-烯烃具有式 R¹CH=CH₂,其中 R¹ 为氢或具有 1 至 12 个碳原子且更优选具有 1 至 10 个碳原子的烷基。具有 3 至 12 个碳原子的任何 1-烯烃(如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯和 1-癸烯)均可用作第二共聚单体。优选第二共聚单体以共聚合形式包含至少一种具有 4 至 8 个碳原子的 1-烯烃(如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基戊烯或 1-辛烯)作为共聚单体单元。特别优选的 1-烯烃选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0220] 上述共聚单体可单独或与与另一种的混合物形式用于第二聚合阶段中。

[0221] 优选实施乙烯(共)聚合的温度为 20 至 200℃。优选实施乙烯(共)聚合的压力为 0.05 至 1MPa。

[0222] 按照本发明方法的一个优选的实施方案,可通过使用至少三种活性催化物质将所述至少三种乙烯聚合物组分以分子量为基础彼此区别开来。

[0223] 如以上针对混合催化剂体系所述,更优选将这种其中至少一种为单中心型且至少两种为非单中心型的至少三种活性催化物质引入相同的催化剂颗粒中。在这种优选的实施方案中,以平行方法基本同时有利地实施至少三个对应的聚合阶段,这种至少三个基本同

时进行的聚合阶段产生至少为三峰的聚乙烯组合物。由于这些优选的特征,可能有利地通过单步聚合方法在单个反应器中制备多峰聚乙烯组分,从而有利地降低了工厂成本和能量损耗。

[0224] 或者,可将上述至少三种活性催化物质引入不同的催化剂颗粒中。同样在这种情况下,通过提供至少三种粒状催化剂的混合物,以平行方法基本同时有利地实施对应数目的至少三种聚合阶段,这种不同的基本同时的聚合阶段产生至少为三峰的聚乙烯组合物。

[0225] 鉴于以上所述,优选在单个反应器中平行实施上述步骤 c) 至 e)。例如如果催化剂为混合型催化剂体系的话,这就是可能的。这样的话,可有利地通过单步聚合方法在单个反应器中制备本发明的多峰聚乙烯组合物。

[0226] 可优选通过串联方法聚合乙烯(即通过在彼此串联排列的各自数目的至少三个反应器中聚合乙烯)将所述至少三种乙烯聚合物组分以分子量为基础彼此区别开来。在这种情况下,以串联方式有利地实施各自数目的至少三种聚合阶段,不同的顺次聚合阶段产生至少为三峰的聚乙烯组合物。由于这些优选的步骤,可有利地通过其中所述至少三种聚合阶段是彼此顺次进行的多级聚合方法制备本发明的聚乙烯组合物。

[0227] 与所用反应器数目和构造类型无关,采用这三种替代方法中的每一种,都有利地实现了聚乙烯的良好混合且对各种聚合物的分子量组分和分子量分布的控制是方便简单的。

[0228] 为了将所述至少三种乙烯聚合物组分在分子量的基础上彼此区分开来,另一种可能的替代方法是共混各通过使用各自的催化剂所得的至少三种乙烯聚合物组分。在该情况下,通过共混这种至少三种聚合物组分,可有利地以平行方式获得至少三峰聚乙烯组合物,这就是共混通过使用各自的催化剂在各自的聚合阶段彼此同时或序贯地分别制备的聚合物组分的结果。

[0229] 为了制备本发明的聚乙烯组合物,可使用所有工业上已知的聚合方法在 60℃ 至 350℃ (优选 0℃ 至 200℃,特别优选 25℃ 至 150℃) 和 0.5bar 至 4000bar 的压力(优选 1bar 至 100bar,特别优选 3bar 至 40bar) 下实施乙烯的聚合。可在用于烯烃聚合的常规反应器中采用已知的方法在溶液中、在悬浮液中、在气相或超临界介质中实施用于制备本发明的聚乙烯组合物的聚合。可在一个阶段(例如如上所述如果使用混合的催化剂的话)或在多个阶段中间歇或更优选连续地实施聚合。溶液法、悬浮液法、搅拌的气相法和气相流化床法均是可能的。气相流化床法是特别优选的。

[0230] 优选平均停留时间为 0.5 至 5 小时。用于实施聚合的有利的压力和温度通常取决于聚合方法。

[0231] 在悬浮聚合的情况下,例如,通常在悬浮介质中或在单体自身中实施聚合,优选所述悬浮介质为惰性烃,更优选烃链(例如己烷)或烃的混合物。聚合温度通常在 0℃ 至 115℃ 的范围内,更优选 70℃ 至 120℃,压力通常在 1bar 至 100bar 的范围内。可间歇或连续地如在搅拌釜中、在管式反应器(例如环流反应器)中实施聚合。特别优选采用 US-A 3 242 150 和 US-A 3 248 179 中所述的 Phillips PF 法。通常在 1bar 至 50bar 的压力下于 30℃ 至 125℃ 的范围内实施气相聚合。

[0232] 在上述用于制备本发明的聚乙烯组分的聚合方法中,特别优选气相聚合(更特别是气相流化床反应器)、溶液聚合和悬浮聚合(例如在环流反应器和搅拌釜反应器中)。还

可以冷凝或超冷凝方式实施气相聚合,在这种气相聚合中,部分循环气体被冷却至露点以下且被作为两相混合物再循环至反应器中。此外,可能使用其中提供至少三个相互连接的聚合区的多区反应器,因此聚合物以预定次数交替通过这些至少三区。还可对所述至少三区实施不同的聚合条件。具有不同聚合区的多区反应器见述于例如 WO 97/04015 中。如果需要的话,还可以串行方式(即在彼此串联排列的至少三个反应器中)实施上述的不同的或相同的聚合阶段以形成聚合级联。第一反应器可为例如与第二反应器串联排列的气相反应器,所述第二反应器例如可为多区反应器。使用至少三种相同或不同的方法排列的平行反应器也是可能的。此外,摩尔质量调节剂(例如氢)或常规的添加剂(例如抗静电剂)也可用于聚合中。如果加入氢且如果温度增加了,则有利地获得了较低的 α -均摩尔质量。

[0233] 优选在单个反应器中、特别在气相反应器中实施聚合。有利的是由此所得的聚乙烯粉末相对于级联法所得聚乙烯来说更均匀,所述级联法中所述至少三个聚合阶段是以串行方式在彼此串联排列的至少三个反应器中实施的,因此,与通过级联法可得到的粉末不同,为了得到均匀的产物,更简便的是无需可能的随后挤出。

[0234] 还可通过共混如上定义的至少一种第一乙烯组分和至少一种第二乙烯组分来制备本发明的组合物,优选通过紧密混合各组分,例如通过挤出机或捏合机中的熔融挤出(例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry(乌尔曼工业化学百科全书)中的“Polymer Blends(聚合物共混物)”,第 6 版,2000,Electronic Release 中所述)。

[0235] 可将本发明的多峰聚乙烯组合物挤出并吹塑成薄膜,还可挤出为管子和注塑或吹塑制品或用于制备纤维。

[0236] 因此,本发明涉及如以上定义的多峰聚乙烯组合物在制备薄膜中的用途,还涉及包含如上定义的多峰聚乙烯组合物的薄膜。

[0237] 此外,本发明涉及一种特别优选的选自食品用薄膜、拉伸膜、卫生膜、办公用薄膜、密封层用薄膜、自动包装薄膜、复合膜和层压膜的薄膜。

[0238] 主要组分为本发明的多峰聚乙烯组合物的薄膜包含 50%重量至 100%重量、优选 60%重量至 90%重量的本发明的多峰聚乙烯组合物,所述%重量基于用于制备的总聚合物材料计算。具体地讲,包括许多层的薄膜也是包括在内的,所述层中至少一层包含 50%重量至 100%重量的本发明的多峰聚乙烯组合物。

[0239] 一般来讲,优选通过在 190°C 至 230°C 的熔融温度范围内塑化本发明的多峰聚乙烯组合物,迫使塑化的聚乙烯经过环形口模并冷却来制备薄膜。所述薄膜还包含 0%重量至 30%重量、优选 0.1%重量至 3%重量的本身已知的助剂和/或添加剂,如加工稳定剂、克服光和热效应的稳定剂、常规添加剂(例如润滑剂、抗氧剂、抗结块剂和抗静电剂),需要的话,还有染料。

[0240] 本发明的多峰聚乙烯组合物还可用于制备 5 μ m 至 2.5mm 厚的薄膜。例如可经厚度为 5 μ m 至 250 μ m 的吹膜挤出或经厚度为 10 μ m 至 2.5mm 的平膜挤出(例如铸膜挤出)来制备所述薄膜。在吹膜挤出期间,迫使聚乙烯熔体经过环形口模。形成的膜泡因吸入空气而膨胀并在大于口模出口速度的较高速度下引出。用空气流强烈冷却膜泡以致起霜线的温度低于结晶熔点。然后使膜泡塌陷、如果需要的话修整膜泡并用合适的缠绕装置将其卷起。可根据聚乙烯的密度按照“长颈”结构或按照“常规”结构挤出本发明的聚乙烯组合物。在所述通常适用于吹塑高密度聚乙烯的“长颈”结构中,相对于适用于吹塑低密度聚乙烯的

“常规”结构,吹塑为薄膜的聚合物的膜泡具有严格限定且较长的颈高度。

[0241] 例如可在冷却辊生产线或热成型薄膜生产线中得到薄膜。此外,可在涂覆和层压生产线上制备基本上基于本发明的聚乙烯组合物的复合膜。特别优选的是其中纸、铝或织物基材被结合到复合结构中的复合膜。薄膜可具有单层或各通过共挤出获得的多层。

[0242] 本发明的多峰聚乙烯组合物适合于在吹膜厂和铸膜厂以高产量制备薄膜。该薄膜显示出改善的水阻隔性能,同时保持良好的机械性能,特别是在以下更好描述的落镖冲击性和耐撕裂扩展性方面,而不会减弱光学性能。具体地讲,本发明的多峰聚乙烯组合物适合于制备包装薄膜(例如热密封膜)且特别适用于制备意欲用于食品工业的薄膜。

[0243] 本发明的薄膜特别适用于需要高的水阻隔性能的应用中,例如谷物饰品和饼干、蛋糕和类似食品的内衬,因为本发明的薄膜还具有非常低的气味和味道水平。

[0244] 厚度为约 30 μm 的本发明的薄膜有利地具有低于 45% 的雾度,所述雾度是通过 ASTM D 1003-00 在 BYK Gardener Haze Guard Plus Device 上于至少 5 张尺寸为 10×10cm 的薄膜上测定的。厚度为约 30 μm 的薄膜的落镖冲击有利地为高于 40g,所述落镖冲击强度是通过 ASTM D 1709 方法测定的。厚度为约 30 μm 的薄膜的清晰度有利地为至少 65%,所述清晰度是通过 ASTM D 1746-03 在由校准盒(calibrationcell)77.5 所校准的 BYK Gardener Haze Guard Plus Device 上于至少 5 张 10×10cm 的薄膜上测定的。厚度为约 30 μm 的薄膜的 20° 光泽度有利地为至少 18,所述光泽度是通过 ASTM D 2457-03 在带有用于固定薄膜的真空吸盘的 20° 光泽计上于至少 5 张薄膜上测定的。

[0245] 可将这些薄膜制备期间所得的边角料简便地再循环。如果通过第一挤出机制备薄膜,可将薄膜碎片压缩或弄碎并加入至第二挤出机中,在第二挤出机中将它们熔融以备加回至主要的挤出机中并以这种方式简便地再循环。应将薄膜碎片再弄碎为能与纯的(virgin)聚乙烯一起被加至第一挤出机的进料区的尺寸的颗粒。包含这种再循环物质的薄膜与不含再循环物质的薄膜相比,其性能未有任何明显的弱化。

[0246] 本发明的多峰聚乙烯组合物还可用于通过许多技术(例如吹塑成型、注射成型、滚塑和压缩成型)来制备制品。

[0247] 作为一个示例性的实例,本发明的多峰聚乙烯组合物可用于由半成品(例如长丝、单带(monotapes)或弹性带)开始制备纺织制品,优选由优选通过吹膜法制备的薄膜制备所述纺织制品。这些半成品特别适用于制备例如人工草皮、网、土工织物、绳索、纱、织物、帆布和手袋。

[0248] 具体地讲,本发明的多峰聚乙烯组合物适用于制备吹塑制品,特别是通过注射成型制备的制品。

[0249] 优选的实施方案的详细描述

[0250] 在不限制本发明的范围下,将通过以下优选的实施方案进一步描述本发明。

[0251] 如果没有另外指出,那么所有合成和聚合均在氩气气氛中实施。用氩气洗涤所有悬浮剂并在使用前经分子筛干燥。

[0252] 实施例 1:催化剂各组分的制备

[0253] a1) 二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基苯基缩苯胺(phenylanil))合铁

[0254] 将 3000ml MeOH 中的 163.2g 2,6-二乙酰基吡啶(1mol)、337g 2,4,6-三甲基苯胺(2.5mol)和 18g 甲酸在 65°C 下搅拌 8 小时。然后在搅拌下将反应介质冷却至 25°C。在

25℃下一夜后,溶液变为悬浮液。将该悬浮液过滤并用 300ml MeOH 洗涤两次。将黄色粉末在高真空下干燥。得到 333.5g 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基苯基缩苯胺),收率为 83%。按照 Qian 等人的 *Organometallics* 2003,22,4312-4321 进行其与氯化铁(II)的反应。

[0255] a2) 二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基缩苯胺)合铁

[0256] 按照 Qian 等人的 *Organometallics* 2003,22,4312-4321 制备二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基缩苯胺)合铁。将在 1500ml 甲苯中的 65.6g 2,6-二乙酰基吡啶(0.4mol)、170g 2,4-二氯-6-甲基苯胺(0.483mol)、32g 135 型二氧化硅凝胶和 160g 分子筛(4Å)在 80℃下搅拌 5 小时。加入另外的 32g 135 型二氧化硅凝胶和 160g 分子筛(4Å),继续在 80℃下搅拌另外的 8 小时,将不溶物过滤并用甲苯洗涤两次。将溶剂从以这种方式所得滤液中蒸馏出来。随后,向残余物中加入 200ml 甲醇并在 55℃下混合 1 小时。将以这种方式所得的悬浮液过滤,用甲醇洗涤所得物质并将其从溶剂中分离出来。得到 95g 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基缩苯胺),收率为 47%。按照 Qian 等人的 *Organometallics* 2003,22,4312-4321 进行其与氯化铁(II)的反应。

[0257] a3) 二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2-二氯-4,6-二甲基苯基缩苯胺)合铁

[0258] 采用 W098/27124 的实施例 2 中所述方法制备 2,6-双[1-(2-氯-4,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶并采用 W0 98/27124 的实施例 8 中所述方法通过使用氯化铁(II)将其用于合成二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2-二氯-4,6-二甲基苯基缩苯胺)合铁。

[0259] b) 二氯化双(正丁基环戊二烯基)合铪

[0260] 二氯化双(正丁基环戊二烯基)合铪 [M = 491.84g/mol] 购自 Crompton, Bergkamen。

[0261] 实施例 2

[0262] a) 载体预处理

[0263] 将来自 Ineos Silicas 的 ES70X®(一种喷雾干燥的二氧化硅凝胶)在 600℃下煅烧 6 小时。

[0264] b) 催化剂的制备

[0265] 将 216.4mg(0.44mmol)如实施例 1-b) 中的二氯化双(正丁基环戊二烯基)合铪和 11.5ml 甲基铝氧烷、商业上得自 Albemarle 的 MAO(4.75M 在甲苯中,0.0529mol)的混合物在周围温度下(即在约 20℃下)搅拌 1 小时。随后,在搅拌的同时在 15min 内向由此所得的混合物中加入 8.8g 如 a) 中所述的预处理的载体(比率 Hf : Al = 1 : 120)。在这次加料后,继续搅拌另外 1 小时。得到 12.6g 自由流动的催化剂。

[0266] 实施例 3

[0267] a) 载体预处理

[0268] 将来自 Grace 的 Sylpol 2107®(一种喷雾干燥的二氧化硅凝胶)在 600℃下煅烧 6 小时。

[0269] b) 催化剂的制备

[0270] 将 0.144g(0.24mmol)如实施例 1-a2) 中所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基缩苯胺)合铁和 7.2ml MAO(4.75M,在甲苯中,34.2mmol)的混合物在周围温度下搅拌 1 小时。随后,在搅拌的同时向由此所得的混合物中加入 7.9g 如 a) 中

所述的预处理的载体（比率 Fe : Al = 1 : 144）。在这次加料后，继续搅拌 1 小时。随后，在周围温度下真空干燥催化剂 1 小时。得到 9.7g 自由流动的催化剂。

[0271] 实施例 4

[0272] a) 载体预处理

[0273] 将来自 Grace 的 Sylopol 2107®（一种喷雾干燥的二氧化硅凝胶）在 600℃ 下煅烧 6 小时。

[0274] b) 催化剂的制备

[0275] 将 1.91 MAO(4.75M, 在甲苯中, 9.03mol) 在 0℃ 下计量加入 3kg 的如 a) 中所述的预处理的载体在 30l 甲苯中的悬浮液中。随后，将由此所得的悬浮液在 80℃ 下加热并搅拌 1 小时。将所述悬浮液过滤并用 15l 甲苯洗涤一次，随后在 40℃ 下真空干燥 8 小时。得到 3190g 催化剂前体。随后，将 1455mg (2.73mmol) 如实施例 1-a1) 中所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2,4,6-三甲基苯基缩苯胺) 合铁和 58.9ml MAO(4.75M, 在甲苯中, 279.8mmol) 的混合物在周围温度下搅拌 15min 以得到络合物溶液。随后，将 108.4g 催化剂前体悬浮于 750ml 甲苯中并将所述络合物溶液加入其中，在室温下搅拌 2.5 小时。在随后的过滤后，将由此所得悬浮液用 600ml 甲苯洗涤两次并将由此所得的催化剂真空干燥。得到 165.1g 自由流动的催化剂。

[0276] 实施例 5

[0277] a) 载体预处理

[0278] 将来自 Grace 的 Sylopol 2107®（一种喷雾干燥的二氧化硅凝胶）在 600℃ 下煅烧 6 小时。

[0279] b) 催化剂的制备

[0280] 将 0.353g (0.66mmol) 如实施例 1-a3) 中所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2-二氯-4,6-二甲基苯基缩苯胺) 合铁和 13.2ml MAO(4.75M, 在甲苯中, 62.7mmol) 的混合物在周围温度下搅拌 1 小时，并在搅拌的同时在 -10℃ 下加入 12.5g a) 中所述的预处理的载体（比率 Fe : Al = 1 : 95）。在这次加料后，继续搅拌 1 小时。得到 26.7g 自由流动的催化剂。

[0281] 实施例 6 (本发明实施例)

[0282] a) 载体预处理

[0283] 将来自 Grace 的 Sylopol 2107®（一种喷雾干燥的二氧化硅凝胶）在 600℃ 下煅烧 6 小时。

[0284] b) 催化剂的制备

[0285] 将 195mg (0.35mmol) 按照实施例 1-a3) 中所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2-二氯-4,6-二甲基苯基缩苯胺) 合铁、280mg (0.53mmol) 按照实施例 1-a1) 所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2,4,6-三甲基苯基缩苯胺) 合铁和 2.466g (5.01mmol) 如实施例 1-b) 中的二氯化双 (正丁基环戊二烯基) 合铪以及 124ml MAO(4.75M, 在甲苯中, 商业上得自 Albemarle, 589.4mmol) 的混合物在室温下搅拌 120min, 随后在搅拌的同时于 0℃ 下加入 85g 如 a) 中所述的预处理的载体（比率 (Σ Fe+Hf) : Al = 1 : 100）。得到 201g 催化剂。

[0286] 实施例 7 (本发明实施例)

[0287] a) 载体预处理

[0288] 将来自 Grace 的 Sylopol 2107® (一种喷雾干燥的二氧化硅凝胶) 在 600°C 下煅烧 6 小时。

[0289] b) 催化剂的制备

[0290] 将 303.4mg (0.537mmol) 如实施例 1-a3) 中所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2-二氯-4,6-二甲基苯基缩苯胺) 合铁、211.9mg (0.4026mmol) 如实施例 1-a1) 中所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基苯基缩苯胺) 合铁、3.96g (8.05mmol) 如实施例 1-b) 中的二氯化双(正丁基环戊二烯基) 合铪和 189.3ml MAO (4.75M, 在甲苯中, 商业上得自 Crompton, 899.1mmol) 的混合物在周围温度下搅拌 30 分钟, 随后在搅拌的同时加入 134.2g 如 a) 中所述的预处理的载体 [比率 ($\Sigma \text{Fe} + \text{Hf}$) : Al = 1 : 100] 并在室温下再搅拌 1 小时。将固体真空干燥直到得到自由流动的粉末。得到 276.5g 仍包含 32.4% 重量的溶剂的催化剂。表观密度为 486g/l。

[0291] 实施例 8 (本发明实施例)

[0292] a) 载体预处理

[0293] 将来自 Grace 的 Sylopol 2107® (一种喷雾干燥的二氧化硅凝胶) 在 600°C 下煅烧 6 小时。

[0294] b) 催化剂的制备

[0295] 将 509.04g (0.84mol) 按照实施例 1-a2) 所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基缩苯胺) 合铁、440.43g (0.84mol) 按照实施例 1-a1) 所制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基苯基缩苯胺) 合铁、4131g (8.4mol) 如实施例 1-b) 中的二氯化双(正丁基环戊二烯基) 合铪和 213l MAO (4.75M, 在甲苯中, 1011.75mol, 商业上得自 Crompton) 的混合物在 20°C 下搅拌 120 分钟, 随后在搅拌的同时于 0-5°C 下加入 140kg 如 a) 中所述的预处理的载体 (比率 ($\Sigma \text{Fe} + \text{Hf}$) : Al = 1 : 100) 并在周围温度下再搅拌另外的 30 分钟。得到 330kg 仍包含 44% 重量的溶剂的催化剂。表观密度为约 490g/l。

[0296] 实施例 9-11 (比较实施例): 分别用实施例 2、3 和 5 的催化剂的聚合

[0297] 实施例 9-11 说明了三个聚合实验, 其条件总结于表 1 中, 即每一次聚合实验对应于实施例 2、3 和 5 的每一种催化剂。在各实验中, 使用初始加入了 100g 聚乙烯并在氩气惰性气氛下和在表 1 中所示的各温度下的 1 升高压釜。将 3ml 三异丙基铝在庚烷中溶液 (对应于 150mg 三异丙基铝) 以及 1ml Costelan AS100 (从 Costenoble GmbH&CoKG 商业上可得的抗静电剂) 和各自的固体催化剂计量加入高压釜中, 用于每次实验的催化剂的量示于表 1 中。己烯用作共聚单体。三个实验中的每一个的共聚单体的量由表 1 给出。在各种情况下, 在 10bar 的乙烯压力下聚合 60 分钟, 总压力为 20bar。通过卸压使聚合停止。将产物经卸料阀卸出。

[0298] 实施例 12 (比较实施例): 用实施例 4 的催化剂的聚合

[0299] 在实施例 12 中, 使用初始加入了 100g 聚乙烯并在氩气惰性气氛下和在 90°C 下的 1 升高压釜。将 4.3ml 三异丙基铝在庚烷中溶液 (对应于 160mg 三异丙基铝) 和固体催化剂计量加入高压釜中, 催化剂的量示于表 1 中。在 10bar 的乙烯压力下聚合 60 分钟, 总压力为 19bar。通过卸压使聚合停止。将产物经卸料阀卸出。聚合条件总结于表 1 中。

[0300] 实施例 13(本发明实施例): 用实施例 6 的催化剂的聚合

[0301] 采用比较实施例 9-11 的方式进行聚合, 不同之处在于催化剂为实施例 6 中所述催化剂且在表 1 中所总结的条件下进行聚合。

[0302] 表 1

[0303]

实 施 例	催 化 剂 [mg]	己 烯 [mg]	己 烯 [mol %]	乙 烯 基 [1/1000 C]	T [°C]	生 产 率 [gPE/g 催 化 剂 * 小时]	I. V. [dl/g]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	密 度 * [g/cm ³]
9	121	3	1.8	0.01	80	306	4.02	372000	5.3	0.920
10	111	3	< 0.3	2.80	80	342	0.89	41300	6.5	0.971
11	156	0	< 0.3	1.96	70	351	1.08	67700	7.3	0.965
12	250	0	< 0.3	0.73	90	240	4.24	422000	21.7	0.954
13	93	0.2	0.40	0.50	70	161	3.79	348000	16.1	0.944

[0304] 其中，

[0305] - 每 1000 个碳原子乙烯基的含量是通过 IR、ASTM D 6248-98 确定的；

[0306] - 生产率为催化剂的生产率且表示为每小时每 mmol 过渡金属化合物（络合物）所得的聚合物克数；

[0307] -I. V. 为特性粘度,即外推到浓度为 0 时所得的粘度数的极限值。它是按照标准 ISO 1628 在 135℃ 下通过用十氢萘作为悬浮剂的自动乌贝洛德粘度计 (Lauda PVS 1) 测定的;

[0308] -Mw 为重均摩尔质量;Mn 为数均摩尔质量;Mw/Mn 为多分散性。Mn、Mw 和由此衍生的多分散性 Mw/Mn 的值的测定是通过使用基于 DIN 55672 和以下串联柱的方法在 WATERS 150C 的高温凝胶渗透色谱上于以下条件下进行的:

[0309] 柱子:3x SHODEX AT 806MS、1x SHODEX UT 807 和 1xSHODEX AT-G,溶剂:1,2,4-三氯苯(用 0.025%重量的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定),流速:1ml/min,500 μ l 注射体积,温度:140℃。用摩尔质量为 100bis 107g/mol 的聚乙烯标准品标定柱子。使用 Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und SoftwarembH, Ober-Hilbersheim 的 Win-GPC 软件进行计算。

[0310] -已按照标准 DIN EN ISO 1183-1、方法 A 测定了密度。

[0311] 实施例 14(本发明实施例):用实施例 7 的催化剂的聚合

[0312] 在连续流化床反应器中,在 24bar 的压力和 4.5kg/h 的产量下,将 44.31%体积的乙烯、0.43%体积的己烯和 1.98%体积的己烷用实施例 7 的催化剂聚合。氮气(13.54%体积)和丙烷(39.6%体积)用作惰性气体。此外,将 0.1g/h 的三异丁基铝和 6ppm/小时的 Costelan AS100(商业上得自 Costenoble GmbH&Co KG 的抗静电剂)以己烷溶液的形式计量加入。聚合条件示于表 2 中。

[0313] 实施例 15(本发明实施例):用实施例 8 的催化剂的聚合

[0314] 在连续流化床反应器中,在 24bar 的压力和 48kg/h 的产量下,将 51.7%体积的乙烯、0.19%体积的己烯和 5.1%体积的己烷用实施例 8 的催化剂聚合。氮气(42.8%体积)用作惰性气体。此外,将 0.4g/h 的三己基铝、11ppm/h 的 Costelan AS100(商业上得自 Costenoble GmbH&Co KG 的抗静电剂)以及 8ppm/h 的 Atmer 163(商业上得自 CibaSpecialty Chemicals 的抗静电剂)以己烷溶液的形式计量加入。聚合条件示于表 2 中。

[0315] 表 2

[0316]

实施例	14	15
生产率 [g PE/g 催化剂]	2696	1500
氢气 [l/h]	1.96	1.20
总的惰性气体 [vol%]	55	48
温度 [°C]	94	100
MFR(190/21.6) [g/10min]	33.6	34.9
堆密度 [g/l]	427	448

I. V. [dl/g]	1.9	2.1
M_w [g/mol]	149000	149000
M_w/M_n [-]	8.8	12.2
密度 [g/cm ³]	0.946	0.950
己烯 [mol%]	0.52	0.55
乙烯基 [1/1000 个碳原子]	0.59	1.25

[0317] 其中：

[0318] - 生产率为聚合物的量 (g) 与催化剂体系的量 (g) 的比率；

[0319] - 每 1000 个碳原子乙烯基的含量、I. V.、 M_w 和 M_w/M_n 与表 1 中所述的相同。

[0320] 实施例 16 (发明)

[0321] a) 混合催化剂体系的制备

[0322] 将 188g (0.333mmol) 按照上述实施例 1, a3) 的程序制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2-二氯-4,6-二甲基苯基缩苯胺) 合铁、341mg (0.65mmol) 按照上述实施例 1, a1) 的程序制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2,4,6-三甲基苯基缩苯胺) 合铁、2.4g (5mmol) 商业上得自 Crompton 的二氯化双 (正丁基环戊二烯基) 合铪和 112ml MAO (4.75M, 在甲苯中, 532mmol, 商业上得自 Albemarle) 的混合物在室温下搅拌 120 分钟, 随后, 即在 15 分钟内在搅拌的同时于 0°C 下加入 81.1g Sylopol 2107[®] (按照实施例 3, a) 的程序在 600°C 下煅烧 6 小时) ((Σ Fe+Hf) : Al = 1 : 100) 的悬浮液。然后在周围温度下将催化剂搅拌另外的 30min 并将固体减压干燥直至自由流动为止。这样得到 186g 催化剂。

[0323] (b) 聚合

[0324] 在以 150rpm 搅拌的同时, 在初始加入 100l Exxsol 140/170 (Exxon) 的 240l 高压釜中于 75°C 下进行聚合。将 75mmol 三乙基铝以庚烷溶液加入作为清除剂。施加并释放 2bar 的乙烯压力 3 次。在加入催化剂之前, 施用 8bar 乙烯压力。在氮气下于 73°C 加入作为庚烷中的悬浮液的催化剂。聚合期间乙烯压力增加至 11bar 且温度增加至 75°C。连续加入共聚单体己烯。3 小时后, 通过释放压力使聚合停止。经卸料阀卸出悬浮液并过滤。干燥产物, 得到 15.6kg 聚合物。

[0325] 组合物具有表 3 中所示的性能。

[0326] 表 3

[0327]

	实施例 16
密度 [g/cm ³]	0.945
MFR (190/21.6) [g/10min]	1.5

M_w [g/mol]	591000
M_w/M_n	14.9
乙烯 [bar]	10.8
己烯 [ml]	1200
己烯 [mol%]	0.3
乙烯基 [1/1000C 原子]	0.33
I. V. [dl/g]	5.5
生产率 [g PE/g 催化剂]	1100

[0328] 其中密度为按照标准 DIN EN ISO 1183-1、方法 A 测定的聚合物密度，

[0329] MFR(190/21.6) 为按照标准 ISO 1133、条件 G 的熔体流动速率，

[0330] M_w 为重均摩尔质量， M_n 为数均摩尔质量。如表 1 中所述对它们进行测定；

[0331] 每 1000 个碳原子乙烯基的含量是通过 IR、ASTM D 6248-98 测定的；

[0332] I. V. 为特性粘度，即外推到浓度为 0 时所得的粘度数的极限值。它是按照标准 ISO 1628 在 135℃ 下通过用十氢萘作为悬浮剂的自动乌贝洛德粘度计 (Lauda PVS 1) 测定的；

[0333] 生产率为聚合物的量 (g) 与催化剂体系的量 (g) 的比率。

[0334] 实施例 17 (本发明实施例)

[0335] a) 混合催化剂体系的制备

[0336] 将 0.36g (0.684mmol) 按照上述实施例 1, a1) 的程序制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2,4,6-三甲基苯基缩苯胺) 合铁、0.505g (0.833mmol) 按照上述实施例 1, a2) 的程序制备的二氯化 2,6-二乙酰基吡啶双 (2,4-二氯-6-甲基苯基缩苯胺) 合铁、4.1g (8.336mmol) 商业上得自 Crompton 的二氯化双 (正丁基环戊二烯基) 合铪和 187ml MAO (4.75M, 在甲苯中, 0.888mol) 的混合物在周围温度下搅拌 30 分钟, 随后, 即在 15 分钟内, 在搅拌的同时于 0℃ 下加入 139.2g Sylopol 2107® (按照实施例 3, a) 的程序在 600℃ 下煅烧 6 小时) ((Σ Fe+Hf) : Al = 1 : 90) 的悬浮液。然后在周围温度下搅拌催化剂 2 小时, 并将固体减压干燥直至自由流动为止。这样得到 325g 催化剂。所得催化剂包含 39% 重量 (相对于总重量) 的溶剂并具有 567g/l 的堆密度。

[0337] (b) 聚合和造粒

[0338] 在上述混合催化剂体系的存在下, 在直径为 0.5m 的流化床反应器中进行聚合。聚合温度为 94℃, 反应器中的压力为 20bar, 气体的流动速率为 5.6kg 乙烯 / 小时和 56g 1-己烯 / 小时。反应气体具有以下组成: 40% 体积的乙烯、2% 体积的己烷、40% 体积的丙烷、18% 体积的氮气。产量为 4.4kg / 小时, 在各种情况下每小时计量加入 0.1g 三异丁基铝。

[0339] 由此所得的多峰聚乙烯组合物的密度为 0.953g/cm³ 且 MFR(190/21.6) 为 38g/10min。该组合物具有表 4 中所示的性能。

[0340] 将实施例 17 的聚乙烯组合物在具有齿轮泵和长度为 3420mm、L/d 比为 14.25 的

螺杆的 ZSK 240 挤出机（商业上得自 Werner&Pfleiderer）中均化并造粒。没有使用筛网。加工温度为 240℃，螺杆速度为 230 转 / 分钟，最大产量为 9t/h。

[0341] 表 4

[0342]

	实施例 17
密度 [g/cm ³]	0.953
MFR(190/21.6) [g/10min]	38
Eta(vis)/Eta(GPC)	1.0
M _w [g/mol]	150000
M _w /M _n	11.8
M _z	660000
摩尔质量 1Mio 下的 GPC%	98.4
己烯 [mol%]	0.45
乙烯基 [1/1000C 原子]	1.44

[0343] 其中

[0344] 密度为按照标准 DIN EN ISO 1183-1、方法 A 测定的聚合物密度，

[0345] MFR(190/21.6) 为按照标准 ISO 1133、条件 G 的熔体流动速率，

[0346] Eta(vis) 为如按照 ISO 1628-1 测定的特性粘度且 Eta(GPC) 为按照 DIN 55672、用 1,2,4- 三氯苯在 140℃下通过 GPC 测定的粘度。

[0347] M_w 为重均摩尔质量，M_n 为数均摩尔质量，M_z 为 z- 均摩尔质量。如表 1 中所述对它们进行测定；

[0348] 摩尔质量 1Mio 下的 GPC%是按照 1Mio g/mol 摩尔质量以下的凝胶渗透色谱的%重量；

[0349] 每 1000 个碳原子乙烯基的含量是通过 IR、ASTM D 6248-98 测定的。

[0350] 实施例 18 和 19（比较实施例）

[0351] 测试作为比较实施例的以下的商品聚乙烯：Hostalen GF 9055F 和 Hostalen GD 9550F，它们均为通过使用商业上得自 Basell 的粒状齐格勒－纳塔催化剂制备的高密度双峰聚乙烯。比较实施例 17 和 18 的乙烯聚合物具有表 5 中所示的性能。

[0352] 表 5

[0353]

	实施例 18	实施例 19
--	--------	--------

密度 [g/cm ³]	0.954	0.950
MFR(190/21.6) [g/10min]	24	34
Eta(vis)/Eta(GPC)	0.9	1.0
M _w [g/mol]	190000	150000
M _w /M _n	10.7	8.4
M _z	1050000	650000
摩尔质量 1Mio 下的 GPC%	96.9	98.3

[0354] 其中各性能的意义与表 4 中的相同。

[0355] 实施例 20-22 :薄膜挤出

[0356] 将以上实施例 17-19 的各聚乙烯组合物在包含 HK 300 冷却环且配备有高度为 1450mm 的隔膜 (iris diaphragm) 和具有木质平板的夹膜装置的 Alpine HS 50S 薄膜挤出机上通过吹膜挤出挤出为薄膜。

[0357] 环形口模的直径为 120mm, 间隙为 1mm。螺杆直径为 50mm 且螺杆速度为 94 转 /min 的 21D 挤出机的产量为 50kg/h。吹胀比为 1 : 2.65 且牵引速度为 31m/min。霜白线高度为 300mm。熔体温度介于 195℃至 205℃之间, 在具有 0.5mm 的中目径的筛网和 204 目 /cm² 的筛网之后的熔体压力介于 180 至 200bar。得到了约 30 μ m 厚度的薄膜。将由本发明的组合物 (实施例 20, 采用实施例 17 的组合物) 制备的薄膜的加工性能和光学以及机械性能与由现有技术组合物 (实施例 21 和 22, 采用参考实施例 18 和 19 的组合物) 制备的薄膜的性能的比较总结于表 6 中。

[0358] 表 6

[0359]

	实施例 20 (本发明实施例)	实施例 21 (比较实施例)	实施例 22 (比较实施例)
WVTR[g/m ² d]	3.4	6.1	4.2
落镖冲击 [g]	60	30	40
抗埃尔曼多夫撕裂性 MD[mN]	430	200	240
抗埃尔曼多夫撕裂性 TD[mN]	6640	1900	1950

[0360] 其中

[0361] WVTR 为按照标准 DIN 53122 T.2 的水蒸汽透过率。

[0362] 落镖冲击是按照标准 ASTM D 1709、方法 A 在通过按照长颈法挤出薄膜的吹膜方法制备的 30 μ m 厚的薄膜样品上测定的。

[0363] 纵向 (MD) 和横向 (TD) 的抗埃尔曼多夫撕裂性是通过按照 ISO6383-2 进行的撕裂蔓延性测试测定的。