

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816680.1

[51] Int. Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

F16L 11/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100575405C

[22] 申请日 2003.6.4 [21] 申请号 03816680.1
[30] 优先权
 [32] 2002.6.4 [33] US [31] 60/386,291
[86] 国际申请 PCT/US2003/017642 2003.6.4
[87] 国际公布 WO2003/102075 英 2003.12.11
[85] 进入国家阶段日期 2005.1.13
[73] 专利权人 联合碳化化学及塑料技术有限责任公司
 地址 美国密歇根州
[72] 发明人 J·Z·周 W·J·小米基
[56] 参考文献
 US2001039320A1 2001.11.8
 EP1057834A1 2000.12.6
 EP0778289A1 1997.6.11
 审查员 张 娜

[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
 代理人 程 伟

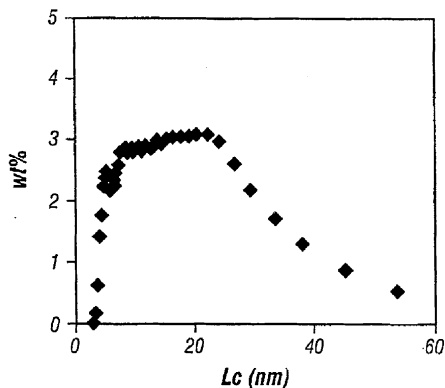
权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图 3 页

[54] 发明名称

聚合物组合物和由其制作管子方法

[57] 摘要

本发明涉及包含低分子量(LMW)的乙烯聚合物组分和高分子量(HMW)的乙烯聚合物组分的聚合物组合物。优选 LMW 聚乙烯组分和 HMW 聚乙烯组分在组合物中进行共结晶,致使其在“片层厚度分布”(LTD)曲线中显示出单峰或基本单峰。组成 LMW 和 HMW 的乙烯聚合物组分可以是均聚乙烯,或是乙烯共聚物。优选地,这两种组分为相同或不同组合物的乙烯共聚物(即,带有相同或不同共聚单体)。本发明描述了包括选择具有在 LTD 曲线中基本为单峰的聚合物组合物制作管子方法。



1. 一种聚合物组合物, 包括:

a) 0.5 重量%至 99.5 重量%的低分子量聚乙烯组分, 所述低分子量聚乙烯组分的密度为 $0.940-0.978 \text{ g/cm}^3$ 和重均分子量为 10,000-40,000; 和

b) 0.5 重量%至 99.5 重量%的高分子量聚乙烯组分, 所述高分子量聚乙烯组分的密度为 $0.890-0.945 \text{ g/cm}^3$ 和重均分子量为 100,000-600,000,

其中聚合物组合物在片层厚度分布曲线上为单峰以及根据 ASTM F1473 测量在 80°C 和 2.4MPa 时具有 1000-25,000 小时的宾夕法尼亚缺口测试值, 其中聚合物组合物具有根据 ASTM D-1505 测定的 $0.940-0.960 \text{ g/cm}^3$ 的密度, 200,000 至 350,000 的重均分子量和 15 至 40 的熔体流动速率 I_{21}/I_5 , 其中 I_5 根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ 下测定, 和 I_{21} 根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/21.6 \text{ kg}$ 下测定。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物, 其中聚合物组合物根据 ASTM F1473 测量在 80°C 和 3MPa 时具有 6000-25,000 小时的宾夕法尼亚缺口测试值。

3. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物, 其中聚合物组合物根据 ASTM F1473 测量在 80°C 和 3MPa 时具有 6500-25,000 小时的宾夕法尼亚缺口测试值。

4. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物, 其中高分子量聚乙烯组分包括选自 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 烯烃的共聚单体单元。

5. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物, 其中低分子量聚乙烯组分包括选自 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 烯烃的共聚单体单元。

6. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物, 其中聚合物组合物为双

峰型。

7. 根据权利要求1所述的聚合物组合物，其中高分子量聚乙烯组分占聚合物组合物中高分子量聚乙烯组分和低分子量聚乙烯组分总重量的48重量%到67重量%。

8. 根据权利要求1所述的聚合物组合物，其中低分子量聚乙烯组分占聚合物组合物中高分子量聚乙烯组分和低分子量聚乙烯组分总重量的33重量%到52重量%。

9. 根据权利要求1所述的聚合物组合物，其中聚合物组合物具有

- 1)根据 ASTM 方法 D-1505 测量的 $0.940-0.960 \text{ g/cm}^3$ 的密度；
- 2)根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ 下测量的从 0.2 到 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_5 ；

3)从 20 到 50 的熔体流动速率 I_{21}/I_5 ； 和

4)从 15 到 40 的分子量分布， M_w/M_n ；

其中高分子量聚乙烯组分占组合物的30重量%到70重量%；具有根据 ASTM D-1505 测量的 $0.890-0.945 \text{ g/cm}^3$ 的密度；具有 0.01 到 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ； 以及具有 20 到 65 的熔体流动速率 I_{21}/I_2 ； 和

其中低分子量聚乙烯组分占组合物的30重量%到70重量%；具有根据 ASTM D-1505 测量的 $0.940-0.978 \text{ g/cm}^3$ 的密度；具有 40 到 $2000\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ； 以及具有 10 到 65 的熔体流动速率 I_{21}/I_2 ，其中 I_2 和 I_{21} 分别根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 下测定，和根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/21.6\text{kg}$ 下测定。

10. 一种由权利要求1所述的聚合物组合物制成的管子。

11. 根据权利要求10所述的管子，其中根据 ISO 13477 测量，所述管子在 10MPa 具有 -5°C 或更低的快速裂纹扩展，S4-值。

12. 一种制作管子方法，包括：

a) 选择包括 0.5 重量%至 99.5 重量%的低分子量聚乙烯组分和 0.5 重量%至 99.5 重量%的高分子量聚乙烯组分的聚合物组合物, 所述低分子量聚乙烯组分的密度为 $0.940-0.978 \text{ g/cm}^3$ 和重均分子量为 10,000-40,000, 和所述高分子量聚乙烯组分的密度为 $0.890-0.945 \text{ g/cm}^3$ 和重均分子量为 100,000-600,000, 其中该聚合物组合物在片层厚度分布曲线上为单峰以及在 80°C 和 2.4MPa 时具有 1000-25,000 小时的宾夕法尼亚缺口测试值; 和

b) 挤出聚合物组合物来形成管子。

13. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中聚合物组合物根据 ASTM F1473 测量在 80°C 和 3MPa 时具有 6000-25,000 小时的宾夕法尼亚缺口测试值。

14. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中聚合物组合物根据 ASTM F1473 测量在 80°C 和 3MPa 时具有 6500-25,000 小时的宾夕法尼亚缺口测试值。

15. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中高分子量聚乙烯组分包括选自 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 烯烃的共聚单体单元。

16. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中低分子量聚乙烯组分包括选自 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 烯烃的共聚单体单元。

17. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中聚合物组合物为双峰型。

18. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中高分子量聚乙烯组分占聚合物组合物中高分子量聚乙烯组分和低分子量聚乙烯组分总重量的 48 重量%到 67 重量%。

19. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中低分子量聚乙烯组分占聚合物组合物中高分子量聚乙烯组分和低分子量聚乙烯组分

总重量的 33 重量%到 52 重量%。

20. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中聚合物组合物具有

- 1) 根据 ASTM 方法 D-1505 测量的 $0.940-0.960 \text{ g/cm}^3$ 的密度;
- 2) 根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ 下测量的从 0.2 到 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_5 ;
- 3) 从 20 到 50 的熔体流动速率 I_{21}/I_5 ; 和
- 4) 从 15 到 40 的分子量分布, M_w/M_n ;

其中高分子量聚乙烯组分占组合物的 30 重量%到 70 重量%; 具有根据 ASTM D-1505 测量的 $0.890-0.945 \text{ g/cm}^3$ 的密度; 具有 0.01 到 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ; 以及具有 20 到 65 的熔体流动速率 I_{21}/I_2 ; 和

其中低分子量聚乙烯组分占组合物的 30 重量%到 70 重量%; 具有根据 ASTM D-1505 测量的 $0.940-0.978 \text{ g/cm}^3$ 的密度; 具有 40 到 $2000\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数 I_2 ; 以及具有 10 到 65 的熔体流动速率 I_{21}/I_2 , 其中 I_2 和 I_{21} 分别根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 下测定, 和根据 ASTM D-1238 在条件 $190^\circ\text{C}/21.6\text{kg}$ 下测定。

21. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中根据 ISO 13477 测量, 由权利要求 20 的聚合物组合物制成的管子在 10MPa 具有 -5°C 或更低的快速裂纹扩展, S4-值。

22. 根据权利要求 12 所述的制作管子方法, 其中所述管子是水管、气管或油管。

聚合物组合物和由其制作管子方法

发明领域

本发明涉及用于管子的聚合物组合物以及制备组合物的方法。

背景技术

聚乙烯管重量轻，易于使用，而且无腐蚀性。另外，其刚性相当高，使其能够置于地底下，而且其柔韧性也相当高，使其能跟随土地移动。由于这些有利的特征，近些年聚乙烯管的使用量在快速增加。

除上述理想特征以外，聚乙烯管应该具备（1）足以承受在安装时和其后给予冲击的冲击强度；和（2）在气压或水压下，极好的长期耐久性（尤其是抗环境应力破裂和抗内压蠕变性）。

在长期耐久性方面，由 HDPE 制得的常规管子满足 ISO 标准，即在依据周向应力表达的大约 8MPa 内压力和标准温度下为 50 年的耐久性。但是在用于更苛刻条件，例如具有大直径和经受强内压的气体或跑水主管道，这些常规聚乙烯管的长期耐久性仍然不足。由于这个原因，其目前主要用于具有小直径的支管等。

野外使用的聚乙烯管的长期耐久性认为是由其缓慢裂纹生长抗力决定，这是抵抗长时间内施加于管的内压力作用为管圆周方向上张应力时引起的破裂。因此，为了改善聚乙烯管的长期耐久性，有必要改善管子的抗缓慢裂纹生长能力和抗缓慢裂纹扩展能力。

在塑料管应用方面，如 ISO 1167 和 ISO 9080 中规定的圆周（周向）应力性能是重要的必要条件。这些程序由可预知管材料在 20°C 下到 50 年的流体静压强度的外推法来描述塑料材料长时间蠕变破裂的行为。典型地，为了长期可预知的性能测试，候选管材料放置在各种应力下，并且确定给定温度下的寿命。为了在 20°C 下外推到 50 年，测试还在两个更高的温度下进行，通常是 60°C 和 80°C。每个温度下测定的寿命曲线显示出韧性模式破坏使外推法有效。当应用更低应力时，较长寿命的脆性模式破坏发生，脆性破坏模式不能用于外推程序。韧性破坏模

式称为阶段 I 破坏，相反脆性破坏模式称为阶段 II 破坏。

用于水和气体分布的第一和第二代聚乙烯管具有分别在 6.3MPa 和 8MPa 周向应力时的最小必需强度 (MRS) 等级，其分别为 PE63 和 PE80。已知为 PE100 管的第三代聚乙烯管 MRS 等级为 10。MRS 等级依据于上述 ISO 程序，其中 MRS 等级为 10 表明在四个系数的外推曲线的 97.5 低置信度下，由聚乙烯材料制得的管子在 20°C 能抵住 10MPa 压力 50 年。

另一个重要的管或耐久性材料的性能需求是对快速裂纹扩展 (RCP) 的抗力。典型地，管材料的 RCP 根据 ISO 13477 通过测量挤出的管子测定 (也叫做 'S4' 测试)。在塑料管工业中应用各种小规模测试来提供对聚合物管的抗快速裂纹扩展能力的测量。小规模测试包括反转却贝测试 (inverted charpy test) 和平面高速双扭转测试 (plane high-speed double torsion test) 以及等级测试如临界应变能释放速率测试 (critical strain energy release rate) 或对压塑材料的 G_c 测量。材料的较低韧性-脆性转变温度 T_{db} 也可表示其对快速裂纹扩展的抗力。

尽管熟知和使用大量管子组合物，改善耐久性材料的需求仍然一直存在，尤其是用于气体和水的传送和分布管。优选材料应该显示出改善的耐久性和高温使用寿命。尤其是，一直存在对高密度聚乙烯耐久材料的需求，在保持 ISO MRS 10 等级下，该材料具有更好的对缓慢裂纹生长和快速裂纹扩展的抗力。

US2001039320 公开了通过淤浆聚合方法，在包括载体、过渡金属化合物和能够将过渡金属化合物转化成有催化活性的过渡金属配合物的活化剂的固体催化剂体系的存在下，共聚合乙烯和至少一种选自通式 $H_2C=CHR$ 表示的化合物的共聚单体，其中 R 是烷基或芳基，和二烯得到的新型乙烯共聚物。制得的共聚物密度为 0.870 到 0.980，分子量分布 (M_w/M_n) 为 3 到 10，显示 GPC/FT-IR 特征和 CFC 特征，这两者限定了共聚单体含量分布，其中一方面，乙烯共聚物的分子量分布中共聚物级分的分子量越低，则共聚物级分的共聚单体含量越低；另一方面，共聚物级分的分子量越高，共聚物级分的共聚单体含量越高，因此乙烯共聚物显示高冲击强度和良好的 ESCR 性能。而且，乙烯共聚物基本不含杂质如蜡、凝胶等。因此，乙烯共聚物及其共混组合物

可以有利地用于制造膜、纤维、泡沫或片材，包括吹塑膜、平挤薄膜、层压膜、吹塑制品、注塑制品、管材、电缆涂层材料等。

EP0779289 公开了齐格勒-纳塔催化剂制备的双峰型聚合物共混物。在第一反应器中包括单体组合物和任选的少量氢的气体与催化剂接触以制备相对高分子量的聚合物。该高分子量聚合物运送到第二反应器，在其中氢/乙烯的比率是第一反应器中的至少 0.9 和至少 8.0 倍，乙烯分压是第一反应器中的至少 1.7 倍，从而制备相对低分子量聚合物。第二反应器中的组合物中高分子量聚合物比率至少为 0.35。

发明内容

本发明的实施方案通过提供包括 LMW 聚乙烯组分和 HMW 聚乙烯组分的聚合物组合物来解决一种或多种上述需求。组合物在 LTD 曲线上基本为单峰和在大约 2.4MPa 下具有高于大约 1000 小时的 PENT 值。一些聚合物组合物具有在 3MPa 下高于大约 6000 小时到在大约 3MaP 下大约 6500 小时或更高的 PENT 值。

本发明的实施方案还提供在其 LTD 曲线上基本为单峰的聚合物的制作方法。在优选实施方案中该方法是双反应器法。优选在第一反应器中制得 HMW 组分，在第二反应器中制得 LMW 组分。在一些实施方案中，制作聚合物组合物的方法包括 HMW 聚乙烯和 LMW 聚乙烯熔融共混，并且使用能制备具有 LMW 组分和 HMW 组分的组合物的混合催化剂或单独催化剂的单一反应器方法。

其他实施方案提供由聚合物组合物制成管子。方法包括选择在其 LTD 曲线上基本为单峰的聚合物组合物和挤出聚合物组合物来形成管子。一些方法还可以包括制作此处描述的聚合物组合物的方法。

附图说明

图 1A-1C 是根据本发明实施方案的双峰聚合物分子量分布图。

图 2 是根据本发明一个实施方案的显示基本为单峰的聚合物组合物的 LTD 曲线。

图 3 是显示出双峰的对比如聚合物组合物的 LTD 曲线。

本发明实施方案的描述

本发明的实施方案提供制作水管，油管或气管的方法。方法包括选择在 LTD 曲线上基本为单峰的聚合物组合物和挤压该组合物来形成管子。

本发明的实施方案提供制作水，油或气体管以及其他产品的新聚乙烯组合物。新组合物包括低分子量 (LMW) 乙烯聚合物组分和高分子量 (HMW) 乙烯聚合物组分。优选在组合物中 LMW 组分和 HMW 组分共结晶致使其在 LTD 曲线中显示为单峰或基本单峰。LMW 和 HMW 组分的乙烯聚合物可以是均聚乙烯或乙烯共聚物。优选两种组分是相同或不同组合物的乙烯共聚物 (即有相同或不同的共聚单体)。新组合物的双峰型分子量分布应归于 LMW 组分和 HMW 组分的 MWD 不同。优选 LMW 组分和 HMW 组分的 MWD 分别是单峰的，但是彼此相互不同并互相区分，当混合时，得到的组合物具有全面的双峰型分子量分布。

定义

在下列描述中，不管使用的词是“大约”还是“接近”，这里公开的所有的数字都是近似值。其可以变化 1%，2%，5%，有时为 10%到 20%。每逢带有下限 R^L 和上限 R^U 的数字范围公开时，任何落入到范围内的数字明确公开。具体而言，在范围内的下列数字被明确公开： $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ，其中 k 是以 1%为增量的从 1%到 100%的变化范围，即 k 是 1%，2%，3%，4%，5%，...，50%，51%，52%，...，95%，96%，97%，98%，99%，或 100%。而且，如上限定的由两个 R 数字定义的数字范围也被明确公开。

术语“聚合物”此处用来表示均聚物，共聚物或三元共聚物。术语“聚合物”此处包括共聚体。

术语“LTD”此处用来说明聚合物的片层厚度 (lamella thickness) L_c 的分布。LTD 曲线指具有特定片层厚度 L_c 的重量百分数作为片层厚度 L_c 的函数作图。在实验部分详细解释这两个术语。另外信息能在专利 US4,981,760 中发现，其整个部分在此引入作为参考。

术语“双峰”在此处的意思是在 GPC 曲线中 MWD 显示为两种组

分的聚合物，其中一种组分聚合物甚至可以相对于另一组分聚合物的 MWD 隆起、肩或尾存在。双峰 MWD 能够去褶皱合为两种组分：LMW 组分和 HMW 组分。去褶皱合之后，可以得到每个组分的半峰峰宽（WAHM）和平均分子量（ M_w ）。然后能够通过下列公式计算出两种组分之间的分离度（“DOS”）：

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L}$$

其中， M_w^H 和 M_w^L 分别为 HMW 组分和 LMW 组分的重均分子量； $WAHM^H$ 和 $WAHM^L$ 分别为 HMW 组分和 LMW 组分的去褶皱合分子量分布曲线的半峰峰宽。新组合物的 DOS 为大约 0.01 或更高。在一些实施方案中，DOS 高于大约 0.05，0.1，0.5，或 0.8。优选地，双峰组分的 DOS 至少为大约 1 或更高。例如，DOS 为至少大约 1.2，1.5，1.7，2.0，2.5，3.0，3.5，4.0，4.5，或 5.0。在一些实施方案中，DOS 在大约 5.0 到大约 100 之间，在大约 100 到 500 之间，或在大约 500 到 1,000 之间。应该注意的是 DOS 可以是上述范围内的任何数字。在另外的实施方案中，DOS 超过 1,000。

在一些实施方案中，分布的双峰型是通过升温洗脱分级数据中最高温度峰的重量级分表征，其中的升温洗脱分级数据在例如 Wild 等人的 *Journal of Polymer Science*（聚合物科学期刊），Poly. Phys. Ed. 中第 20 卷 441 页（1982），专利 US4,798,081（Hazlitt 等人），或专利 US5,089,321（Chum 等人）中有所描述，其所有的公开内容在此引入作为参考。由于其包含极少或没有短链分支，对应于最高温度峰的重量级分认为是高密度级分。因此，由于显示包含几乎所有的聚合物所固有的短链分支的级分，剩下的级分可作为短链分支（SCB）级分。这个级分也叫做低密度级分。

作为此处使用，关于对比实施例的所有 MWD 或根据本发明组合物的组分聚合物的 MWD 的术语“单峰”意思是在 GPC 曲线中 MWD 不能基本上显示出多种组分聚合物（即没有隆起，肩或尾存在或在 GPC 曲线中基本不可见）。换句话说，DOS 为 0 或基本上接近 0。

作为此处使用，关于 LMW 组分和 HMW 组分的分子量分布的术语“明显的”表示在得到的 GPC 曲线中两个对应的分子量分布没有基

本上的重叠。也就是，每个分子量的分布足够窄，而且它们的平均分子量充分不相同以使两种组分的 MWD 基本上既在高分子量侧也在低分子量侧显示出基线。换句话说，DOS 至少为 1，优选至少为 2, 4, 5, 7, 9, 或 10。

此处关于 LTD 曲线使用的术语“基本单峰”意思是峰基本不显示两个峰或多个峰。但是“基本单峰”不能遵循高斯分布，可能比高斯分布所示的宽，或者与高斯分布相比具有更平坦的峰。一些基本单峰可以在峰的任意一侧有尾。在一些实施方案中，也有可能通过不同方法将 LTD 曲线上的“基本单峰”从数学上分解为两种或多种组分。在一些实施方案中，LTD 曲线上的“基本单峰”可以遵循下列公式：

$$\frac{P_H - P_L}{P_i} \times 100\% \leq 10\%$$

其中， P_i 为 LTD 曲线中的点，其具有的百分比重量级分值在 LTD 轨迹的最高重量级分值 P_H 和 L_C 值在 P_i 的 L_C 值和 P_H 的 L_C 值之间的最低点 P_L 之间。在一些例子中，这个百分比的差别要小于大约 8%，或小于大约 7%。在一些实施方案中，基本单峰有大约 5%或更少或大约 2.5%或更少的差别。当然，在一些实施方案中，在 P_i 和 P_H 之间没有点 P_L ，因此百分比差别为 0。

高分子量 (HMW) 组分

HMW 组分具有每 10 分钟在大约 0.001 到大约 1.0 克之间的 I_2 熔体指数。在一些实施方案中，熔体指数在每 10 分钟大约 0.01 到大约 0.2 克之间。在一些实施方案中，熔体指数小于或等于 0.1g/10 分钟，优选其表征为具有大约 0.001 到大约 0.1g/10 分钟的 I_2 熔体指数，更优选从大约 0.005 到大约 0.05g/10 分钟，最优选从大约 0.0085 到大约 0.016。流动指数 (I_{21}) 可以在每 10 分钟大约 0.20 到大约 5.0g 的范围里，并且优选在每 10 分钟大约 0.25 到大约 4g 的范围里。在一些实施方案中，流动指数范围在大约 0.25 到大约 1.00 之间。聚合物的熔体流动速率 (I_{21}/I_2) 可以在大约 20 到大约 65 之间，优选在大约 22 到大约 50 之间。

HMW 组分的 M_w 优选在大约 100,000 到大约 600,000g/mol 之间，

更优选在大约 250,000 到大约 500,000g/mol 之间,最优选在大约 260,000 到大约 450,000g/mol 之间。HMW 组分的 M_w/M_n 优选相当窄。也就是优选 HMW 组分的 M_w/M_n 小于 8,更优选小于或等于 7.5,最优选在大约 3 到大约 7 之间,尤为在大约 3.5 到大约 6.5 之间。

典型地, HMW 组分具有比 LMW 组分低的密度。HMW 组分的密度通常在 0.890 到 0.945g/cm³ 之间, 优选在 0.910 到 0.940g/cm³ 之间。在一些实施方案中, 密度在大约 0.915 到 0.935g/cm³ 之间, 更优选在大约 0.920 到大约 0.930g/cm³ 之间。

在一些实施方案中高分子量组分包括选自 C₄-C₁₀ 烯烃的共聚单体。C₄-C₁₀ 烯烃共聚单体的含量在大于 0 到大约 40%之间。

低分子量 (LMW) 组分

LMW 组分具有每 10 分钟在大约 40 到大约 2000g 之间的 I₂ 熔体指数, 优选其为具有每 10 分钟大约 80 到大约 1200g 的 I₂ 熔体指数, 更优选从大约 400 到大约 1100g/10 分钟。在一些实施方案中, 熔体指数范围在大约 500 到大约 1000 g/10 分钟。共聚物的熔体流动速率 (I₂₁/I₂) 可以在大约 10 到大约 65 之间, 优选大约 15 到大约 60 或大约 20 到大约 50。在一些实施方案中, 熔体流动速率为大约 22 到大约 40。

LMW 组分的 M_w 优选小于大约 100,000。优选 LMW 组分的 M_w 在大约 10,000 到大约 40,000 之间, 更优选在大约 15,000 到大约 35,000 之间。在一些实施方案中, LMW 组分的 M_w 在大约 25,000 到大约 31,000 之间。LMW 组分的 M_w/M_n 优选小于 5, 更优选在大约 1.5 到大约 4.8 或在大约 2 到大约 4.6 之间, 最优选在大约 3.2 到大约 4.5 之间。在一些实施方案中, M_w/M_n 在大约 2.5 到大约 3.5 或大约 2.7 到大约 3.1 之间。

典型地, LMW 组分是较高密度组分。共聚物的密度可以在大约 0.940 到大约 0.978g/cm³ 之间, 优选在约 0.945 到约 0.970g/cm³ 之间。在一些实施方案中, LMW 组分的密度在大约 0.955 到大约 0.965 g/cm³ 之间。在一些实施方案中高分子量组分包括选自 C₄-C₁₀ 烯烃的共聚单体。C₄-C₁₀ 烯烃共聚单体的含量在大于 0 到大约 40%之间。

聚合物组合物

共混物或最终产品可具有每 10 分钟大约 0.01 到大约 2.0g 之间的熔体指数 (I_5), 和优选具有大约 0.05 到大约 1.0g/10 分钟的熔体指数。在一些实施方案中, 组合物的 I_5 熔体指数在大约 0.1 到大约 0.5g/10 分钟的范围内, 优选在大约 0.01 到大约 0.5g/10 分钟的范围内, 更优选在大约 0.05 到大约 0.45g/10 分钟。流动指数 (I_{21}) 范围为每 10 分钟大约 2 到大约 50g。在一些实施方案中, 共混物具有在大约 3 到大约 20 g/10 分钟之间, 优选大约 4 到大约 10 g/10 分钟之间的流动指数 (I_{21})。共混物的熔体流动速率 (I_{21}/I_5) 可以在大约 10 到大约 50 的范围内, 优选在大约 15 到大约 35 的范围内, 或大约 20 到大约 32/10 分钟的范围内。

通常共混物的分子量在大约 200,000 到大约 350,000 的范围内。在一些实施方案中, 共混物具有宽的双峰分子量分布。宽分子量分布反映为大约 18 到大约 32, 优选大约 20 到大约 30 的 M_w/M_n 比率。在其他情况中, 组合物分子量分布 M_w/M_n 有时小于 20, 更优选小于或等于 19, 最优选小于或等于 18, 尤其小于或等于 17.5 和最优选在大约 10 到大约 17.5 的范围内。在一些实施方案中, 整个组合物的 M_w/M_n 小于 10, 例如, 大约 5, 大约 7, 或大约 9。

聚乙烯组合物还可以表征为具有整体密度高于或等于 0.940 g/cm^3 , 优选在 0.940 到 0.960 g/cm^3 之间, 更优选在 0.944 到 0.955 g/cm^3 之间。

在高分子量反应器中制备的共聚物与在低分子量反应器中制备的共聚物的重量比率作为聚合物组合物的“分裂 (split)”。在一些实施方案中, 此处描述的聚合物组合物的分裂可以在大约 0.8:1 到 2.3:1 的范围内, 优选在大约 0.9:1 到约 1.9:1 的范围内。最佳分裂在大约 1.2:1 到 1.5:1 的范围内。在一些实施方案中, 分裂在大约 1.5:1 到 2.0:1。

分裂能够通过共混组合物中的 HMW 组分和 LMW 组分的重量百分比基本反映出来。以 HMW 组分和 LMW 组分的总重量计, 组合物中的 HMW 聚合物组分的存在量可以为大约 0.5wt% 到大约 99.5wt%。在一些实施方案中, 组合物包括从大约 65 到大约 35wt%, 更优选从大约 55 到大约 45wt% 的 HMW 乙烯组分。同样地, 以 HMW 组分和 LMW

组分的总重量计，聚合物组合物包括大约 0.5wt%到大约 99.5wt%的 LMW 组分。在一些实施方案中，新型组合物包括大约 35 到大约 65wt%，更优选大约 45 到大约 55wt%的低分子量（LMW）高密度乙烯均聚物组分。

作为选择，新型组合物能够描述为具有小于或等于 0.8，优选小于或等于 0.6，更优选小于或等于 0.4 的 M_{v1}/M_{v2} 比率，其中 M_{v1} 为 LMW 高密度组分的粘均分子量而 M_{v2} 为 HMW 共聚体组分的粘均分子量，其都是由其公开内容在这里引用作为参考的 WO 99/14271 具体描述的 ATREF-DV 分析确定的。WO 99/14271 还描述了用于多组分聚合共混组合物的适当的去褶皱技术。

与工业标准 ASTM PE-3408 材料的前几代相比，由这里所述的聚合物制成的管具有至少 1000 小时的 PENT 值。一些管子在 2.4MPa 下具有高于约 5000 小时，6000 小时，6500 小时，大约 9000 小时，15,000 小时和 25,000 小时或更高的 PENT 值。与 ASTM D2513 中对气体管的最严格要求相比，带有 25,000 小时 PENT 值的管子对缓慢裂纹生长（slow crack growth）（SCG）的抗力要强 250 倍。一些由这里所述的聚乙烯制成的管子定性为 PE100 树脂，其外推寿命为 100 年，并且 ISO9080 验证寿命为 250 年。当根据 ISO 4437 测量时，由这里所述的组合物制成的直径为 260mm 的管子还可以具有在 0°C 至少大约 12 巴的压力等级。一些管子还能够满足 40°C 下对 PE80 的要求，根据 ISO 4427，其具有比 A 型 PE 100 高 8% 的压力等级。

当根据小规模 S-4 测试其对快速裂纹扩展的抗力进行评价时，这里所描述的组合物显示出改善的性质。当压力达到 10MPa 时，一些组合物在低至 -17°C 的温度时显示出零或基本上为零的裂缝的快速裂纹扩展。另外，在大约 25MPa、0°C 时观察出零或基本上为零的快速裂纹扩展。在一些实施方案中，新型组合物特征为低的韧性到脆性的转化温度 T_{db} 。 T_{db} 可以用 S4 测试来测量，并且有时可以作为快速裂纹扩展测量的临界温度。 T_{db} 还可以由在却贝（charpy）模式中测量的临界应变能释放速率 G_c 确定。这里描述的一些新型组合物具有小于 -20°C 的 T_{db} 。优选 T_{db} 为大约 -25°C 或更低，-30°C 或更低，或大约 -40°C 或更低。更优选 T_{db} 为大约 -45°C 或更低。在一些实施方案中， T_{db} 为大约 -50°C，大约

-60°C或更低，或大约-80°C或更低。当在 10 巴进行测量时，一些聚合物组合物提供具有-17°C或更低的临界温度的管子。

催化剂的制备

能够用于制备共混物的典型的过渡金属催化剂体系是能在专利 US4,302,565 所描述的催化剂体系例证的镁/钛基催化剂体系；如专利 US4,508,842, 5,332,793, 5,342,907 和 5,410,003 所描述的钒基催化剂体系；如专利 US4,101,445 所描述的铬基催化剂体系；和如专利 US4,937,299, 5,317,036 和 5,527,752 所描述的茂金属催化剂体系。使用二氧化硅-氧化铝载体上的铬或氧的氧化物的催化剂体系也可使用。制备本发明共混物组分的优选催化剂体系是齐格勒-纳塔催化剂体系和茂金属催化剂体系。

在一些实施方案中，镁/钛类型为用于制备本发明组合物方法的优选催化剂。具体而言，对于现有气相聚合，催化剂由在给电子溶剂中的含有氯化镁和氯化钛的前体制成。通常，这个溶液或沉积在多孔催化剂载体上，或加入填料，其在后续喷雾干燥中向粒子提供附加的机械强度。来自任一负载方法的固体粒子通常在稀释剂中调为浆液来产生随后用作为催化剂前体的高粘度混合物。示例性催化剂类型在专利 US6187866 和 US5290745 中有所描述，其两个专利的全部内容在此处引入作为参考。如专利 US6511935 和 6248831 中所描述的沉淀型/结晶型催化剂体系也可以使用，其整个内容在此引入作为参考。

此处使用的术语“催化剂前体 (catalyst precursor)”意思为含有钛和镁化合物和路易斯碱电子给体的混合物。优选催化剂前体具有通式 $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$ ，其中 R 为带有 1 到 14 个碳原子的脂肪族或芳香族烷基或 COR，其中 R 为带有 1 到 14 个碳原子的脂肪族或芳香族烷基；每一个 OR 基团可以相同或不同；X 是独立的氯，溴或碘；ED 是电子给体；d 为 0.5 到 56；e 是 0, 1, 或 2；f 是 2 到 116；和 g 为大于 2 并且一直到 $1.5*d+3$ 。其是由钛化合物，镁化合物，和电子给体制成。

电子给体是在大约 0°C 到大约 200°C 的温度范围中为液体的有机路易斯碱，在其中镁和钛化合物是可溶的。电子给体化合物有时还可称为路易斯碱。电子给体可以是脂族羧酸或芳香羧酸的烷基酯，脂族酮，

脂族胺，脂族醇，烷基醚或环烷基醚，或其混合物，每个电子给体带有 2 到 20 个碳原子；在这些电子给体中，优选为带有 2 到 20 个碳原子的烷基醚和环烷基醚；带有 3 到 20 个碳原子的二烷基，二芳基，和烷基芳基酮；和带有 2 到 20 个碳原子的烷基和芳基羧酸的烷基，烷氧基，和烷基烷氧基酯。最优选的电子给体是四氢呋喃。合适的电子给体的其他例子是甲酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，乙基醚，二氧杂环己烷，二丙醚，二丁醚，乙醇，1-丁醇，甲酸乙酯，乙酸甲酯，茴香酸乙酯，碳酸亚乙酯，四氢吡喃，和丙酸乙酯。

虽然最初使用大量过量电子给体来提供钛化合物和电子给体的反应产物，最后的催化剂前体包括每摩尔钛化合物大约 1 到大约 20 摩尔的电子给体，优选每摩尔钛化合物中大约 1 到大约 10 摩尔电子给体。

既然催化剂要作为聚合物增长的模板，那么将催化剂前体转化为固体是必要的。使得到的固体具有适当的粒子大小和形状来产生聚合物粒子也是必要的，该聚合物粒子具有相当窄的大小分布，少量细粒和好流化的特征。尽管路易斯碱、镁和钛化合物的溶液可以灌入多孔载体且干燥以形成固体催化剂，但是优选将溶液通过喷雾干燥转化成固体催化剂。因此，每一个方法都形成“载体上的催化剂前体”。

喷雾干燥的催化剂产品优先置于矿物油浆中。烃浆稀释剂的粘度要足够低，以致浆液能够便于通过预活化装置抽吸，并且最终进入聚合反应器。利用浆液催化剂给料器给入催化剂。典型地，如 Moyno 泵的螺杆泵可以用于商业反应体系中，而典型地，双活塞注射泵用于实验规模的反应体系，其中的催化剂流量为浆液 $\leq 10\text{cm}^3/\text{小时}$ 。

还可以将助催化剂，或活化剂透料到反应器中来影响聚合。需要由另外的助催化剂实现完全活化来达到全部的活性。虽然也可以使用在 EP1200483 中说明的技术，但是完全活化通常发生在聚合反应器中。

常规使用的为还原剂的助催化剂包含铝化合物，但是锂，钠和钾化合物，碱土金属以及和除铝以外的其他土金属的化合物都有可能。通常化合物是氢化物，有机金属化合物或卤化物。丁基锂和二丁基镁都是除铝以外可用化合物的例子。

通常和任何钛基催化剂前体一起使用的活化剂化合物可具有通式 $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$ ，其中每个 X 独立地为氯，溴，碘，或 OR' ；每个 R 和 R'

独立地为带有 1 到 14 个碳原子的饱和脂肪族烷基；b 是 0 到 1.5；c 是 0 或 1；以及 $a+b+c=3$ 。优选活化剂包括烷基铝单和二氯化物，其中每个烷基有 1 到 6 个碳原子，以及三烷基铝。例子为氯化二乙基铝和三正己基铝。每摩尔电子给体可以使用大约 0.10 到大约 10mol，优选大约 0.15 到大约 2.5mol 活化剂。活化剂与钛的摩尔比在大约 1:1 到大约 10:1 的范围内，优选在大约 2:1 到大约 5:1 的范围内。

烷基铝助催化剂可以以通式 R_3Al 或 R_2AlX 表示，其中 R 独立地为烷基，环烷基，芳基，或氢；至少一个 R 是烷基；两个或三个 R 基可以连接来形成杂环结构。每个烷基 R 能带有 1 到 20 个碳原子，优选带有 1 到 10 个碳原子。X 是卤素，优选氯，溴，或碘。烷基铝化合物的例子如下：三异丁基铝，三正己基铝，氢化二异丁基铝，氯化二己基铝，二异丁基己基铝，异丁基二己基铝，三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三异丙基铝，三正丁基铝，三辛基铝，三癸基铝，三(十二烷基)铝，三苜基铝，三苯基铝，三萘基铝，三甲苯基铝，氯化二丁基铝，氯化二乙基铝，和三氯化乙基铝。助催化剂化合物也能作为活化剂和调节剂。

活化剂可以在聚合前和/或聚合中加入到前体中。在一个过程中，在聚合前完全活化前体。在另一个过程中，在聚合前部分活化前体，在反应器中完成活化。如果改性剂代替活化剂来使用，通常将改性剂溶入如异戊烷的有机溶剂，使用载体时，在钛化合物或配合物灌注之后注入载体，此后将加载的催化剂前体干燥。此外，可将改性剂溶液直接加入到反应器中。改性剂在化学结构和功能上与活化剂相似，助催化剂也是。对于变化，见例如专利 US5,106,926，其全部内容引入作为此处参考。与乙烯流动开始的同时，优选将助催化剂以完全纯的形式或作为在惰性溶剂如异戊烷中的溶液的形式加入到聚合反应器中。

在这些使用载体的实施方案中，前体加载在无机氧化物载体上，该无机氧化物如二氧化硅，磷酸铝，氧化铝，二氧化硅/氧化铝混合物，用如三乙基铝的有机铝化合物改性的二氧化硅，和二乙基锌改性的二氧化硅。在一些实施方案中，二氧化硅是优选载体。典型的载体是对聚合基本惰性的固体，颗粒，多孔材料。其作为具有大约 10 到大约 250 微米，优选为大约 30 到大约 100 微米的平均颗粒大小的干燥粉末来使

用；具有至少每克 200 平方米和优选每克至少大约 250 平方米的表面积；和至少大约 100 埃和优选至少大约 200 埃的孔大小。通常，使用的载体量是每克载体要提供大约 0.1 到大约 1.0 毫摩尔钛和优选每克载体提供大约 0.4 到大约 0.9 毫摩尔钛。上述催化剂前体进入二氧化硅载体的灌注能够通过将前体和硅胶在给电子溶剂或其他溶剂中混合，然后减压去除溶剂进行。如果不需要载体，催化剂前体能够以液体形式使用。

聚合

能够通过各种方法制得新型组合物。例如，可以通过共混或混合 LMW 聚乙烯组分和 HMW 聚合物组分或通过熔融—共混单独的熔融组分制得。作为选择，其可以在一个或多个聚合反应器中原位制得。

在本发明方法的优选双反应器构造中，催化剂前体和助催化剂进入第一反应器，而且为了进一步聚合将聚合混合物传送到第二反应器。关于催化剂体系，如果需要，只有助催化剂可以从外源中加入到第二反应器中。任选在加入到反应器之前可以部分活化催化剂前体，之后其余的活化在反应器中由助催化剂完成。

在优选的双反应器构造中，在第一反应器中制备相对高分子量（低熔体流动指数）的共聚物。作为选择，可在第一反应器中制得低分子量共聚物，可在第二反应器中制得高分子量共聚物。为了本公开的目的，在其中的条件有助于制备高分子量聚合物的反应器称为“高分子量反应器”。另外，在其中的条件有助于制备低分子量聚合物的反应器为“低分子量反应器”。无论先制得哪种组分，聚合物和活性催化剂的混合物优选通过使用氮气或第二反应器再循环气体作为传送媒介的连接装置从第一反应器传送到第二反应器。

一个特定的方法包括在反应器系统中在聚合条件下使至少一种催化剂组合物与至少一种乙烯 α -烯烃混合物接触以在反应器系统中形成包括较高分子量乙烯/ α -烯烃（HMW）聚合物组分和较低分子量乙烯/ α -烯烃（LMW）聚合物组分的共混物，其中共混物在片层厚度分布（LTD）曲线中基本为单峰。

其中使至少一种催化剂组合物与至少一种乙烯 α -烯烃混合物接触

包括使催化剂前体、助催化剂和第一气态乙烯/ α -烯烃组合物在第一反应器中接触以形成 HMW 聚合物组分以及使第二气态乙烯/ α -烯烃组合物与 HMW 高分子量聚乙烯组分在第二反应器接触。

在这类方法的一个特定实施方案中，第一气态组合物包括：i) 大约 0.02:1 到大约 0.35:1 的 α 烯烃对乙烯的摩尔比；和 ii) 大约 0:1 到大约 0.2:1 的氢对乙烯的摩尔比，其中第二气态组合物包括：i) 大约 0:1 到大约 0.42:1 的 α 烯烃对乙烯的摩尔比；和 ii) 大约 0:1 到大约 2.2:1 的氢对乙烯的摩尔比，其中 HMW 聚合物对 LMW 聚合物的重量比是在大约 30:70 到大约 70:30 之间。

在气相中通过使用连续流化床方法进行每个反应器中的聚合。在典型的流化床反应器中，床通常是由在反应器中产生的相同粒状树脂组成。因此，在聚合过程中，床含有形成的聚合物粒子，增长的聚合物粒子，和聚合中流化的催化剂粒子和流动速率或速度足以引起粒子分离并成为流体的改性气态组分。流化气体由最初进料，组成原料 (make-up feed)，和循环 (再循环) 气体构成，即共聚单体和如果需要改性剂和/或惰性载体气体。

典型的流化床包括反应容器，床，气体分布板，进口和出口管，压缩机，循环气体冷却器，和产品排放系统。在床上面的容器中有减速区，在床里有一个反应区。两者均在气体分布板上方。在专利 US4,482,687 中进一步描述了典型的流化床反应器，其整个内容引入作为此处参考。

当使用时，乙烯、其他气态 α 烯烃、和氢的气态进料流优选与液态 α 烯烃和助催化剂溶液一样进料到反应器再循环线。任选地，液态助催化剂能够直接供给到流化床。部分活化的催化剂前体优选作为矿物油浆注入流化床。通常，通过助催化剂在反应器中完成活化。产品组合物能够通过改变进入流化床的单体的摩尔比率来进行改变。因为床高 (bed level) 增进聚合，所以产品不断地以颗粒或微粒的形式从反应器中排放出来。通过调节两个反应器中的催化剂进料速率和/或乙烯分压来控制生产率。

优选模式是使用由再循环气体压缩系统产生的压力差将产品从第一反应器中批量传送到第二反应器中。与专利 US4,621,952 中描述类似

的系统尤为有效，其全部内容引入作为此处参考。

在第一和第二反应器中的压力大致相同。根据将聚合物和所含催化剂的混合物从第一反应器传送到第二反应器使用的特定方法，第二反应器的压力可以高于或者多少低于第一反应器的压力。如果第二反应器的压力较低，这个压力差能够用来促进聚合物催化剂混合物从反应器 1 传送到反应器 2。如果第二反应器的压力较高，穿过循环气体压缩机的压力差可以用作原动力来移动聚合物。压力，即每个反应器中的总压可以在大约 200 到大约 500psig（磅每平方英尺）的范围内，优选在大约 280 到大约 450psig。第一反应器中乙烯分压可在大约 10 到大约 150psig 的范围内，优选在大约 20 到大约 80 psig 的范围内，和更优选在大约 25 到大约 60psig 范围内。第二反应器中乙烯分压根据在这个反应器中产生达到上述分离（split）所需的共聚物的量来设定。要注意的是在第一反应器中增加乙烯分压导致第二反应器中乙烯分压的增加。由除乙烯外的 α 烯烃和如氮气的惰性气体提供总压平衡。其他惰性烃，例如异戊烷，己烷的诱导冷凝剂（induced condensing agent），也根据它们在反应器的温度压力下的蒸汽压对反应器中的总压力起作用。

能够调节氢:乙烯摩尔比来控制平均分子量。 α 烯烃（除乙烯以外）总存在量可以一直到共聚物的 15 重量%，并且如果使用，以共聚物重量计，优选其包含在共聚物中的总量为大约 0.5 到大约 10 重量%，或更优选大约 0.8 到大约 4 重量%。

在每个流化床中含有气态和液态反应物，催化剂，和树脂的反应物混合物的停留时间可在大约 1 到大约 12 小时的范围内，和优选在大约 1.5 到大约 5 小时的范围内。

反应器能够根据需要以冷凝模式运转，在专利 US4,543,399；4,588,790；和 5,352,749 中描述了冷凝模式，其全部内容在此处引入作为参考。

虽然优选通过各种低压方法在气相中产生本发明的聚乙烯共混物。该共混物也能够以常规技术在低压下在液相，在溶液或浆液中产生。典型地，低压方法在压力低于 1000psi 下进行，而典型地，高压方法在压力高于 15,000psi 下进行。

在分子量反应器中：

操作温度根据所需密度变化，即较低温度用于较低密度和较高温度用于较高密度。操作温度可在大约 70°C 到大约 110°C 的范围内变化。该反应器中， α 烯烃与乙烯的摩尔比可在大约 0:01:1 到大约 0.8:1 的范围内，优选在大约 0.02:1 到大约 0.35:1 的范围内。在该反应器中氢（如果使用）与乙烯的摩尔比可在大约 0.001:1 到大约 0.3:1 的范围内，优选在大约 0.01 到大约 0.2:1 的范围内。

在低分子量反应器中：

操作温度通常在大约 70°C 到大约 110°C 的范围内。操作温度优选根据密度变化以避免产品在反应器中发粘。 α 烯烃与乙烯的摩尔比可在大约 0:0005 到大约 0.6:1 的范围内，优选在大约 0.001:1 到大约 0.10:1 的范围内。氢（如果使用）与乙烯的摩尔比可在大约 0.01:1 到大约 3:1 的范围内，优选在大约 0.5:1 到大约 2.2:1 的范围内。

一些共混物是在单独反应器中使用混合催化剂制得。在这样的混合催化剂体系中，催化剂组合物可以含有如其全部内容可作为此处参考的专利 US4,937,299；5,317,036；和 5,527,752 中所述的两种或多种齐格勒-纳塔催化剂，两种或多种茂金属催化剂的结合物，或齐格勒-纳塔和茂金属催化剂的结合物。在一些实施方案中，可以使用双位茂金属催化剂。

制品

新型组合物在制造水和气的传输和分布管，尤其是基本上超过 PE100 性能等级的管子方面尤为有效。换句话说，新型组合物能够用来增长管子的使用寿命。可以通过使用任何常规方法挤压这里所述的组合物制成这样的管子。专利 US6,204,349；6,191,227；5,908,679；5,683,767；5,417,561，和 5,290,498 公开了各种管子和能够用于本发明实施方案的管子制备方法。一样，所有前述专利的整个公开内容在此引入作为参考。

此处公开的新型组合物可制成其他有用的制品。例如，模塑操作

能够用此处公开的组合物形成有用的制品或部件，其包括各种注射成型方法（例如，在 *Modern Plastics Encyclopedia*（现代塑料百科全书）/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp264-268 中 H. Randall Parker 所写的“Introduction to Injection Molding(注模法介绍)”，以及在 pp270-271 由 Michael W. Green 所写的“Injection Molding Thermoplastics (注模法热塑性塑料)”，其公开内容在此引入作为参考)和吹塑方法（例如，在 *Modern Plastics Encyclopedia*（现代塑料百科全书）/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp217-218 中由 Christopher Irwin 所写的“extrusion-blow molding (挤出吹塑成型)”，其公开内容引入作为此处参考)，型材挤出（即用于管子），压延成型，拉挤成型等。旋转塑模（rotomold）制品也能够得利于此处描述的新型组合物。旋转塑模法技术在本技术领域内是众所周知的，包括如在 *Modern Plastics Encyclopedia*（现代塑料百科全书）/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp296-301 中由 R. L. Fair 著有的“Rotational Molding (旋转塑模)”，其公开在此引入作为参考)。

还能够由此处描述的新型组合物制成纤维（例如，常产纤维，熔体喷射纤维或纺时粘合纤维（使用，例如专利 US4,340,563, 4,663,220, 4,668,566, 或 4,322,027 中公开的体系，其公开内容引入作为此处参考），和凝胶-纺丝纤维（例如，专利 US4,413,110 中公开的体系，公开内容引入作为此处参考）），织造和无纺织物（例如，在专利 US3,485,706 中公开的水刺无纺布(spun laced fabrics)，公开内容引入作为此处参考)或由这些纤维制成的结构（包括，例如，这些纤维和如 PET 或棉的其他纤维的共混物）。

还能够通过使用常规吹塑薄膜加工技术或其他如拉幅机（tender frames）或双鼓泡方法（double bubble process）的双轴取向方法，将此处描述的新型组合物制成薄膜和薄膜结构。常规热吹塑薄膜方法描述于例如，*The Encyclopedia of Chemical Technology*(化学工艺百科全书), Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 和 Vol. 18, pp. 191-192，其公开引入作为此处参考。双轴取向薄膜制作方法也能够使用此处描述的新型组合物来制作薄膜结构，其加工方法如专利 US3,456,044（Pahlke）中描述的“双鼓泡”方法，

和专利 US4,352,849 (Mueller), US4,597,920 (Golike), US4,820,557 (Warren), US4,837,084 (Warren), US4,865,902 (Golike 等人), US4,927,708 (Herran 等人), US4,952,451 (Mueller), US4,963,419 (Lusting 等人), 和 US5,059,481 (Lusting 等人)中描述的方法, 它们的公开内容在此引入作为参考。膜结构还可以如拉幅技术中所述的那样制造, 如用于取向的聚丙烯的那些。

其他用于食品包装应用的多层薄膜制作技术在 Wilmer A. Jenkins 和 James P. Harrington 的 *Packaging Foods With Plastics* (塑料包装食品) (1991) 的 19-27 页和 *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties* (膜挤出指南: 方法、材料、性能) pp31-80 中 Thomas I. Butler 所写的 “*Coextrusion Basics* (共挤出基础)” 中有所描述, (由 TAPPI Press(1992)出版), 其公开内容在此引入作为参考。

薄膜可以是单层薄膜或是多层薄膜。由新型组合物制得的薄膜也能够和其他能够在二次操作中层压到另外层上的层或薄膜共挤出, 如在 Wilmer A. Jenkins 和 James P. Harrington 的 *Packaging Foods With Plastics* (塑料包装食品) (1991) 中描述的或如 W. J. Schrenk 和 C. R. Finch 在 *Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings* (塑料工程 RETEC 加工交流), Jun. 15-17(1981)中 211-229 页的 “*Coextrusion For Barrier Packing* (阻隔包装的共挤出)” 中所描述的那些, 其公开内容引入作为此处参考。如果通过由公开内容在此引入作为参考的 K. R. Osborn 和 W. A. Jenkins 在 “*Plastic Films, Technology and Packaging Applications* (塑料膜、工艺和包装技术)” (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)) 中所描述的管状膜 (即吹塑膜技术) 或平口模 (flat die) (即平挤薄膜) 制造单层膜, 那么必须经过另外的粘合或挤出层压到其它包装材料层的后挤出步骤来形成多层结构。如果薄膜是两个或多个层的共挤出 (也在 Osborn 和 Jenkins 中所描述), 那么根据最终薄膜的其他物理条件, 薄膜仍然可以层压到包装材料的附加层上。其公开内容引入作为此处参考的 D. Dumbleton 的 “*Lamination Vs. Coextrusion* (层压与共挤出)” (*Converting Magazine* (September 1992)), 也就层压对共挤出进行了讨论。单层薄膜和共挤出薄膜也可经过其他后挤压技术, 例如双轴取向方法。

挤压贴胶 (extrusion coating) 是使用此处描述的新型组合物生产多层薄膜结构的另一项技术。新型组合物占薄膜结构中至少一层。和平挤薄膜相似, 挤压贴胶是平口模技术。密封胶可以单层形式或共挤出挤出物形式挤出贴胶到基材上。

通常对多层薄膜结构来说, 此处描述的新型组合物在整个多层薄膜结构中占至少一层。多层结构的其他层包括但不限于阻挡层, 和/或连结层 (tie layers), 和/或结构层。各种材料可以用于这些层, 其中一些在相同薄膜结构中用作不止一层。部分这些材料包括: 箔, 尼龙, 乙烯/乙烯醇 (EVOH) 共聚物, 聚偏二氯乙烯 (PVDC), 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 取向的聚丙烯 (OPP), 乙烯/乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物, 乙烯/丙烯酸 (EAA) 共聚物, 乙烯/甲基丙烯酸 (EMAA) 共聚物, LLDPE, HDPE, LDPE, 尼龙, 接枝粘合聚合物 (例如, 马来酞接枝聚乙烯), 和纸。通常, 多层薄膜结构包括 2 到大约 7 个层。

实施例

下列显示的实施例用来说明本发明的各种实施方案。这些实施方案并不表示本发明全部的实施方案, 并且不应解释为限制此处所述权利要求的发明范围。此处所述的所有数字都是近似值, 而且可以在其精确范围内变化。

测试方法

没有额外说明, 此处所述数值是根据下列测试方法确定的。

根据 ASTM D-1505, 从以 15°C/分钟冷却的样品中测定密度。

熔体指数的测定是根据 ASTM D-1238 进行, 条件为 190°C/2.16 千克 (kg) 和条件 190°C/5kg, 并且分别表示为 I_2 和 I_5 。熔体指数与聚合物的分子量成反比。因此, 即使其关系不是线性的, 但是分子量越高, 熔体指数越低。所述的熔体指数记录为 g/10 分钟。熔体指数测定也能够非常高的分子量下例如根据 ASTM D-1238 进行, 条件为 190°C/10kg 和条件 190°C/21.6kg, 其分别表示为 I_{10} 和 I_{21} 。此处的 I_{21} 为流动指数。在没有其他说明下, 熔体流动速率是流动指数 (I_{21}) 与熔体指数 (I_2) 的比率。例如, 在某些例子里, 尤其是对较高分子量聚合物,

熔体流动速率可以表示为 I_{21}/I_5 。

根据 ASTM D-790 方法 1 程序 B 测量挠曲模量。根据 ASTM D-638 测量屈服拉伸强度。这两个测量都是在 23℃ 下进行的，而且是以兆帕 (MPa) 表示。可根据 ASTM D-638 测量断裂伸长。

在 80℃ 和 2.4Mpa 下根据 ASTM F1473 描述的过程进行宾夕法尼亚缺口测试 (pennsylvania notch test) (PENT)，也就是缓慢裂纹生长测试。在 PENT 方法中，在良好控制的温度下使单边缺口试样受到恒定载荷。可用定时器测量失效时间，可用显微镜或刻度盘量规来测量失效的速度。缺口深度通常是样品厚度的大约 35%。缺口宽度可以在大约 15 到大约 25mm 之间变化，而且根据样品的宽度，侧面凹槽可以在大约 0.5 到大约 1.0mm 之间变化。

在 PENT 测试中，将新刀片刀刃以大约 300 μ /分钟的速度挤压进入样品来得到样品中的缺口。大约 300 μ /分钟的速度既能避免缺口末梢的损坏，还能提供相当短的缺口时间。在高于约 525 μ /分钟的切口速度下，失效时间明显增长。侧面凹槽的切口速度并不是非常重要。装置应该确保使缺口和侧面凹槽共面。

测试中，应该注意确定适当调整样品夹具。在其尾端，应该相对于样品纵轴来排列和集中夹具。在夹紧过程中，不应该由于弯曲或扭曲样品而使缺口活动。可以使用调节架帮助准确夹住样品来排列夹具和避免弯曲或扭曲样品。另外，夹具应该具有锯齿表面来防止滑动，而且夹具的尾端应该距离割痕至少 10mm。

测试装置可以是直接加载装置或杠杆加载装置。已经发现比例为 5:1 的杠杆非常适用。可以使用突出物将夹具与加载机械连接，该突出物的常见作用是施加的载荷是纯张力。

施加的应力以没有缺口的横断面积为基础。施加的应力值取决于测试温度。推荐值为尽可能快速产生剧烈破裂的值。较高应力产生韧性破坏和较低应力延长测试时间。对于聚乙烯的脆性破坏的最大应力，在 23, 42, 50, 80℃ 的温度下其施加的应力应该分别是 5.6, 4.6, 4.2, 和 2.4MPa。通常，缓慢裂纹生长导致的脆性破坏的应力应该在其特定测试温度下小于屈服点的一半。

温度应该控制在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内。因为在测试中可能发生显著的形态

改变，所以不建议在高于 80°C 的情况下测试聚乙烯。通常，根据测试温度，在过去温度 1°C 的变化将改变大约 10-15% 的失效时间。

根据 ASTM D-3350 测定热稳定性。

根据 ASTM D-746 程序 A 测定脆性温度。

根据 ASTM D-256 测定 23°C 的悬臂梁冲击强度 J/m。

根据 ISO9080 测定 MRS 等级。

使用 Waters 150C/ALC，聚合物实验室 (Polymer Laboratories) 模型 PL-210 或是聚合物实验室模型 PL-220 产生凝胶渗透色谱法 (GPC) 数据。柱和传送室 (carousel compartment) 在 140°C 操作。使用的柱为 3 聚合物实验室 10 微米 Mixed-B 柱。以 0.1 克聚合物在 50 毫升 1,2,4 三氯苯中的浓度制备样品。用来制备样品的 1,2,4 三氯苯含有 200ppm 的丁化羟基甲苯 (BHT)。通过在 160°C 轻微搅拌 2 小时来制备样品。使用的注射体积为 100 微升，流速为 1.0 毫升/分钟。使用从聚合物实验室买来的具有窄分子量分布的聚苯乙烯标样进行 GPC 的校准。使用以下方程式 (如 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6,621(1968). 描述) 将这些聚苯乙烯标样的峰分子量转化成聚乙烯分子量：

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

其中 M 是分子量，A 是 0.4316，B 等于 1.0。使用 Viscotek TriSEC 软件计算分子量。根据下列方程式，用普通方法计算出重均分子量 M_w ，和数均分子量 M_n ：

$$M_j = (\sum w_i (M_i^j))^j;$$

其中 w_i 为从 GPC 柱中洗脱出来的级分 i 中分子量为 M_i 的重量分率，当计算 M_w 时，j 等于 1，计算 M_n 时，j=-1。

GPC 数据能够通过去褶合给出两个或多个分子量组分最为可能的配备。无论是在商业方面还是在文献中都有许多可用的去褶合算法。这些根据所用假设的不同而有不同的答案。去褶合 GPC 数据的一个方法在 2002 年 8 月 16 日提交的 U.S. 系列申请 No. 10/222273, 中有所描述，其公开内容在此引入作为此处参考。

在下列方法中得到并分析片层厚度分布 (LTD)。样品从制得的聚乙烯产品上直接切割下来。从用于 PENT 测量的管壁、薄膜或板提取 DSC 样品。还可以从丸粒中提取样品来了解 LTD 上的丸粒化条件得影

响。如果制造过程没有产生均匀冷却/固化外形，应该从产品的不同部分提取样品以反映这些差别。如果管子是用冷水从管外到管内冷却，那么这对挤出管来说很重要。因此冷却速率从管壁由外而内地减小。为了反映这些差别，应该从管壁的外，中，和内层提取至少 3 个样品。

差示扫描量热法 (DSC) 用来分析大约 10mg 的样品，DSC 分析使用 10°C/分钟的加热速率进行。尽管可以改变加热速率，但是建议为了对比目的将加热速率固定在 10°C/分钟。为了更好地在分子变化导致的差别之间比较，样品的固化历史应该是保持相同。这可以通过测量再结晶样品的 DSC 熔融曲线来完成。通过将 DSC 样品支架中的样品在 190°C 熔融且之后将其以 20°C/分钟的速率冷却到 30°C 制得再结晶样品。这消除在 DSC 曲线中由于先前制造过程可能另外观察出来的后生现象。

使用一个三步程序。第一，可通过以 10°C/分钟加热速率从 30°C 到 190°C 扫描样品来确定如管子或薄膜的产品的 LTD。得到的 LTD 的特征与材料变量和加工条件相关联。将样品在 190°C 保持 1 分钟来使分子链完全松弛。第二，将样品以 20°C/分钟的冷却速率从 190°C 冷却到 30°C 以使样品在控制的条件下再结晶。将温度在 30°C 保持 1 分钟。第三，将样品以 10°C/分钟速率加热来确定再结晶样品的 LTD。这个 LTD 用来通过消除制造因素对材料变化的影响进行研究。

第一，整合 DSC 熔融峰。记录熔融温度和对应的熔融峰的整合部分面积。然后根据所知的汤姆生-吉氏 (Thomson-Gibbs) 方程式从熔点 T_m 开始用熔融温度计算聚乙烯晶体的片层厚度 l ：

$$T_m = T_m^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\lambda \cdot \Delta h_m} \right) \quad (1)$$

其中 T_m° 为无限晶体的平衡熔点， σ_e 为基面的表面自由能，以及 Δh_m 为每单位体积熔融焓。在 Die Makromolekulare Chemie, 1968, 113, 1-22 中 Illers and Hendus 中通过实验确定了方程式 (1) 中的常数。然后从熔点 $T_m(K)$ 计算出片层厚度 $L_c(nm)$ 。

$$L_c = \frac{0.62 - 414.2}{414.2 - T_m} \quad (2)$$

对于 DSC 熔融峰的给定熔融温度可从方程式 (2) 中得到片层厚

度。片层厚度分布还在 Zhou, Hongi 和 Wilkes 的 Polymer vol. 38, issue 23 (1997) 中有所讨论, 其公开内容在此引入作为此处参考。

熔融峰的整合的局部面积用来计算给定片层厚度的晶体的微分重量百分比。在该局部面积中, DSC 熔融峰的局部面积 ΔH_i 设定为与片层晶体的重量百分比成比例。因此, 在厚度 $L_{c,i}$ 片层的微分重量百分比 wt% 由方程式 (3) 计算。

$$wt\%(L_{c,i}) = \frac{d(\Delta H_i) / \Delta H_{\text{总}}}{d(L_e)} \quad (3)$$

来自整合的局部面积的重量百分比作为片层厚度函数进行绘图给出 LTD 曲线。另外, 熔融峰的总热焓 (total heat fusion) 能够用来确定结晶度。详细数据分析过程讨论如下。

由上述程序获得的 LTD 曲线分析可以类推用于分析基于重均 (M_w) 和数均 (M_n) 分子量的分子量分布, 因此, 由方程式 (4) 和 (5) 得出厚度平均片层厚度 L_t 和数均片层厚度 L_n 。

$$L_t = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} \frac{\Delta H_i}{\Delta H} \quad (4)$$

$$L_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H} \right) / L_{c,i}} \quad (5)$$

与给出关于分子量分布的信息的多分散指数 ($PDI=M_w/M_n$) 相似, 根据方程式 (6) 给出片层的分散指数, LDI。

$$LDI = \frac{L_t}{L_n} \quad (6)$$

所以 LDI 为 LTD 曲线宽度的定量特性。

实施例

实施例 1-4

通过聚合物的原位共混物制得实施例 1-4 的聚合物组合物, 其中聚合物是在两个流化床反应器中, 将乙烯和 1-己烯共聚单体与包含 (i)

含有电子给体的镁/钛基前体和 (ii) 烃基铝 (hydrocarbaryl aluminum) 助催化剂的催化剂接触得到。

催化前体的制备

典型的催化前体的制备描述如下。但是本技术领域人员能容易地根据所需要制得的聚合物的量变化使用量。

在 1900 升装有压力和温度控制和汽轮式搅拌器的容器中制备三氯化钛催化剂组分。全时保持氮气气氛 ($<5\text{ppm H}_2\text{O}$)。

将一千四百八十升 (1480 升) 的无水四氢呋喃 ($<40\text{ppm H}_2\text{O}$) 加入到容器中。将四氢呋喃加热到 50°C ，并且加入 1.7kg 的粒状镁金属 (70.9g 原子)，接着加入 27.2kg 四氯化钛 (137mols)。镁金属的粒子大小在 0.1mm 到 4mm 的范围内。四氯化钛加入时间为约一个半小时。

持续搅拌混合物。由于四氯化钛加入导致的放热引起混合物的温度在大约 3 小时的时间里上升到接近 72°C 。将温度通过加热控制在大约 70°C 约另外 4 小时。在这个时间结束的时候，加入 61.7kg 的二氯化镁 (540mols)，并且在 70°C 下持续加热另外 8 小时。然后，通过 100 微米的过滤器对混合物进行过滤来去除未溶解的二氯化镁和任何没有反应的镁 (小于 0.5%)。

在大约 2 小时的时间段里，将 100 千克 (100kg) 的热解法二氧化硅 (由 Cabot 公司生产的 CAB-O-SIL® TS-610) 加入到前体溶液中。在这段时间和其后的几个小时中，用汽轮式搅拌器搅拌混合物以使二氧化硅彻底分散在溶液中。整个过程中保持 70°C 的混合物温度，并且全时保持氮气气氛。

使用装有 Niro FS-15 的旋转式雾化器的 8 英尺直径的闭合循环喷雾干燥器对得到的浆液进行喷雾干燥。调节旋转式雾化器以给出大约 20 到 30 微米级上的带有 D50 的催化剂粒子。通过调节旋转式雾化器的速度来控制 D50。喷雾干燥器的洗涤区保持在接近 -5°C 。

氮气在 $140\text{-}165^\circ\text{C}$ 的进口温度下进入喷雾干燥器中，并以大约 $1700\text{-}1800\text{kg/小时}$ 的速率循环。催化剂浆液在大约 35°C 下以 $65\text{-}100\text{kg/小时}$ 的速率，或足以产生 $100\text{-}125^\circ\text{C}$ 范围内的出口气体温度下进入喷雾干燥器。雾化压力比大气压稍微高一点。

然后,在 400 升装有汽轮式搅拌器的容器中,在氮气气氛下将离散的催化剂前体颗粒与矿物油混合来形成含有约 28 重量%的固体催化剂前体的浆液。

聚合

将催化剂前体浆液,三乙基铝助催化剂,乙烯, α 烯烃,和任选的氢连续加入到第一反应器中来制成 HMW,得到低密度组分。将产品/催化剂混合物连同乙烯和,任选的 α 烯烃和氢,和助催化剂一起通过反应器间传送体系传送到第二反应器中,从而使在传送到第二反应器期间几乎没有任何聚合发生。在第二反应器中的聚合条件下,第二反应器中另外加入助催化剂和来自第一反应器的产品流中未反应的催化剂继续进行反应。极少或没有己烯加入到第二反应器中,但是由于从第一反应器的传送使得存在己烯,因此在第二反应器中制得乙烯和己烯的共聚物。将树脂粉从第二反应器中传送出来,并且在双螺杆搅拌机中将其和添加剂(抗氧化剂和酸中和剂)结合并化合。实施例 1-4 的产品的反应条件和性能记录在表 1 中。

表 1

反应器条件	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4	
	第一反应器	第二反应器	第一反应器	第二反应器	第一反应器	第二反应器	第一反应器	第二反应器
温度(°C)	80	110	80	110	80	110	80	110
压力(psig)	287	429	282	419	291	424	290	412
C2 PP (psi)	36.5	91.8	38.6	85.9	38.0	86.8	41.0	89.3
H2/C2	0.019	1.80	0.028	1.80	0.026	1.79	0.025	1.81
C4/C2	0.000	0.00	0.001	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
C6/C2	0.047	0.007	0.056	0.007	0.050	0.003	0.063	0.004
C6/C2 流量比率	0.027	0.000	0.023	0.004	0.026	0.000	0.024	0.000
N2%	74.9	35.0	76.7	37.5	76.5	36.8	75.1	34.1
H2%	0.230	37.2	0.359	35.7	0.323	35.6	0.332	37.9
C2H4%	12.1	20.7	13.0	19.8	12.4	19.8	13.5	21.0
C2H6%	0.840	3.20	1.254	4.46	1.131	4.27	0.845	4.25
C4H8%	0.000	0.01	0.013	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
IC5%	10.10	3.00	8.21	2.15	8.99	2.72	9.69	3.21
C6H12%	0.56	0.150	0.73	0.143	0.62	0.064	0.86	0.088

TEAL 流 (lbs/小时)	15.2	7.1	10.5	4.8	8.8	3.7	11.7	5.1
产率 (Mlbs/小时)	46.0	35.0	49.0	36.2	46.2	31.7	49.5	33.6
催化剂进料 (lbs/小时)	21.7	-	19.4	-	16.2	-	17.3	-
C2 进料 (Mlbs/小时)	44.8	35.0	47.9	36.1	45.2	31.7	48.2	33.6
C4 进料 (Mlbs/小时)	-	-	-	-	-	-	-	-
C6 进料 (lbs/小时)	1225	0.21	1118	158.85	1155	0.02	1143	0.00
H2 进料 (lbs/小时)	0.20	99.8	0.50	80.2	0.51	67.9	0.44	77.9
N2 进料 (lbs/小时)	671	55	332	24	761	24	832	131
IC5 进料 (lbs/小时)	775	1	617	0	472	0	812	0
放空口流料 (lbs/小时)	91	794	0	245	0	1	0	82
回收液体流量 (lb/小时)	196	-	123	-	383	-	116	-
床重 (Mlbs)	105.0	167	94.7	183	95.1	196	95.2	201
上部 FBD (lbs/ft ³)	13.7	17.3	12.9	16.9	11.8	17.4	12.6	18.5
下部 FBD (lbs/ft ³)	16.4	19.1	15.2	20.0	15.5	21.5	15.6	21.4
床高 (ft)	35.5	45.0	35.6	47.1	38.3	47.4	36.2	47.3
停留时间 (小时)	2.3	2.1	1.9	2.1	2.1	2.5	1.9	2.4
STY(lb/小时/ft ³)	7.2	4.0	7.9	4.0	7.5	3.5	8.1	3.6
SGV (ft/s)	1.67	1.75	1.83	2.07	1.94	1.86	1.88	1.78
%冷凝	9.19	0.00	7.88	0.00	5.44	0.00	8.62	0.00
分裂	0.568	0.432	0.576	0.424	0.593	0.407	0.595	0.405
分裂 (物料衡算)	0.568	0.432	0.575	0.425	0.593	0.407	0.595	0.405
分裂 (Ti 衡算)	0.598	0.402	0.629	0.371	0.585	0.415	0.606	0.394
树脂分析	HMW 聚合物	共混物	HMW 聚合物	共混物	HMW 聚合物	共混物	HMW 聚合物	共混物

Ti (ppmw)	3.31	1.98	2.96	1.86	2.81	1.65	2.72	1.65
Al/Ti	58.6	65.1	72.5	83.0	65.1	72.7	81.0	91.0
熔体指数 (I ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
熔体指数 (I ₅)	-	0.37	-	0.39	-	0.32	-	0.34
流动指数 (I ₂₁)	0.45	9.49	0.41	9.25	0.40	7.32	0.43	7.54
MFR (I ₂ /I ₂₁)	-	-	-	-	-	-	-	-
MFR (I ₅ /I ₂₁)	-	25.7	-	24.0	-	22.8	-	22.2
密度, g/cc	0.9282	0.9482	0.9288	0.9486	0.9285	0.9479	0.9286	0.9484
堆积密度 (lb/ft ³)	23.7	28.7	22.4	26.8	23.5	28.3	22.1	26.7
APS (in)	0.023	0.022	0.025	0.027	0.026	0.026	0.028	0.029
细料	3.4	2.8	2.9	2.6	6.6	7.2	2.1	2.8

*实施例还包括含有 1160ppm Irganox™ 1010(Ciba Geigy 公司的产品和商标), 和 1160ppm Irgafos 100, 和 500ppm 硬脂酸钙的树脂添加剂包。

基本上再生产实施例 1-4 的树脂, 并且在 2.4MPa 下确定 PENT 测试中树脂的性能。结果记录在表 II 中。

表 II

样品	PENT, 小时	注释
A	5860.4	
B	5735.1	
C	8085.1	
D	8085.1	
E	8504.9	停止, 没有破坏
F	8010.2	
G	6233.5	
H	6180.8	
I	5405.4	
J	7905.8	停止, 没有破坏
K	9450.6	
L	8831.7	
M	9042.3	
N	9270.9	
O	9049.2	停止, 没有破坏
P	9049.2	停止, 没有破坏
Q	9049.5	停止, 没有破坏

R	9050.4	停止, 没有破坏
S	24900	

实施例 5

在实施例 5 中, 通过基本上和实施例 1-4 所描述的共同程序制备共混物。实施例 5 的共混物具有表 III 中列出的性质。

实施例 5 的树脂具有下列额外的性质。其根据 ASTM D 3350 小组归类于 PE346564C(最后的数字和字母基于黑色树脂)。其满足 ASTM D2837 和在 23°C 时 1600psi HDB 的 TR-4 列表的塑料管子规格 (plastic pipe institute) TR-3 和对与标准 PE3408 的 60°C 下 800psi HDB 相比较的 60°C 下 1000psi HDB 的要求。

实施例 5 的树脂还满足对气体管 (ISO 4437), 水管 (ISO 4427) 的 ISO PE-100 标准现有要求, 和如 “PE100+ 协会 (the PE100+Association)” 中所描述的 PE100+材料的工业标准的现有要求。另外, 实施例 5 的树脂提供出 20°C 时 100 年的 MRS 等级。其外推寿命是标准 PE100 的两倍。根据 ISO 4427, 其在 40°C 时的 MRS 等级比 A 型 PE100 的高 8%。其还提供在 60°C 时 11 年的 MRS 6.3。其还满足国家科学基金会 (national science foundation) 对饮用水的标准 14 和 61。与工业标准 ASTM PE-3408 材料的过去几代相比较, 该树脂的 PENT 值显示出至少六十 (60) 倍的缓慢裂纹生长抗力, 在标准操作压力下提供两倍的外推寿命, 以及至少三 (3) 倍的对快速裂纹扩展的抗力 (RCP)。

实施例 5 的树脂在大约 3MPa 下具有大约 6656 小时的 PENT 值。这相当于在 2.4MaP 下大约 19968 小时。其 LTD 曲线在图 2 中显示。如图 3 指出, 实施例 5 的树脂具有基本为单峰的 LTD 曲线。

对比实施例 6-7

对比实施例 6 的树脂是 LMW 乙烯/1-己烯共聚物和 HMW 乙烯/1-己烯共聚物的共混物, 并且具有如下性能: 流动指数 (I_{21}): 大约 5-10; 密度: 大约 0.945-0.952g/cm³; 和分子量分裂: 大约 52-60。但是如图 3 指出, 由于其 LTD 曲线没有基本单峰, 所以对比实施例 6 缺少实施例

5 的共结晶。对比实施例 6 在大约 3MPa 下具有大约 56 小时的 PENT 值。

对比实施例 7 购自德克萨斯州休斯顿的 Exxon-Mobil 化学公司，其名为 Escorene™ 7755。这种树脂具有大约 0.952g/cm³ 的密度，大约 9g/10 分钟的流动指数和大约 0.055g/10 分钟的熔体指数 (I₂)。其它的性质列在表III中。对比实施例 7 在 3MPa 下具有大约 45 小时的 PENT 值，而且在 LTD 曲线中没有基本单峰。

表III

性能	实施例 5	对比实施例 6	对比实施例 7
密度 (g/cm ³)	0.947	0.9505	
流动指数 (I ₂₁)	5	8.1	10
熔体指数 (I ₂)	0.05	0.093	0.08
MFR (I ₂₁ / I ₂)	100	87	164
PENT(@3MPa, 小时)	> 6500	56.1	45
PENT(@2.4MPa, 小时)	> 19500	168.3	
挠曲模量 MPa 23C	1200		
屈服点拉伸强度 MPa 23C	25		
断裂伸长率, %	750		
热稳定性, °C	> 220		
脆性温度, °C	< -75		
悬臂梁冲击强度, J/m 23°C	500		
ISO MRS 等级	MRS-10		

如上所述，本发明的实施方案提供新的聚乙烯组合物，其用于制造水和气管，以及各种制造品。该新组合物具有一个或多个以下优点。第一，新组合物具有较好的耐久性，在一些情况下，由某组合物达到优越耐久性。但是不能在韧性损失的同时达到改善的耐久性。某些组合物显示出好的韧性和耐久性。同样，由新组合物制得的产品应该有

较长的使用寿命。因为新组合物包括至少两种组分，可以通过调节每种组分的特性，例如 MWD，平均分子量，密度，共聚单体分布等来获得整个组合物的理想性能。因此有可能通过分子工程设计理想组合物，其他的特征和另外的优点在本技术领域内是显然的。

虽然根据有限的实施方案描述本发明是，一个实施方案的详细特点不应该归于本发明的其他实施方案。没有单独的实施方案能显示出本发明的各方各面。此外还有变化和修改存在。例如，聚乙烯组合物可以包括第三组分，乙烯均聚物或共聚物，其能使组合物在整个分子量分布中呈现三峰。同样还可以加入第四，第五或第六组分来调整组合物的物理性能。也可以进一步加入各种添加剂以改进一个或多个性能。在其他实施方案中，组合物包括或基本上包括此处描述的 LMW 组分和 HMW 组分。在一些实施方案中，组合物基本上没有在此专门列出的任何添加剂。在某些实施方案中，组合物基本上没有成核剂。通过物理或化学方法得到的交联可以是改进组合物的另一种方法。此处所述方法的一些实施方案包括或基本上包括列举步骤。另外，管子是通过此处所述的任何组合物挤压成型的。权利要求目的是覆盖所有这些落入本发明范围内的变化和改进。

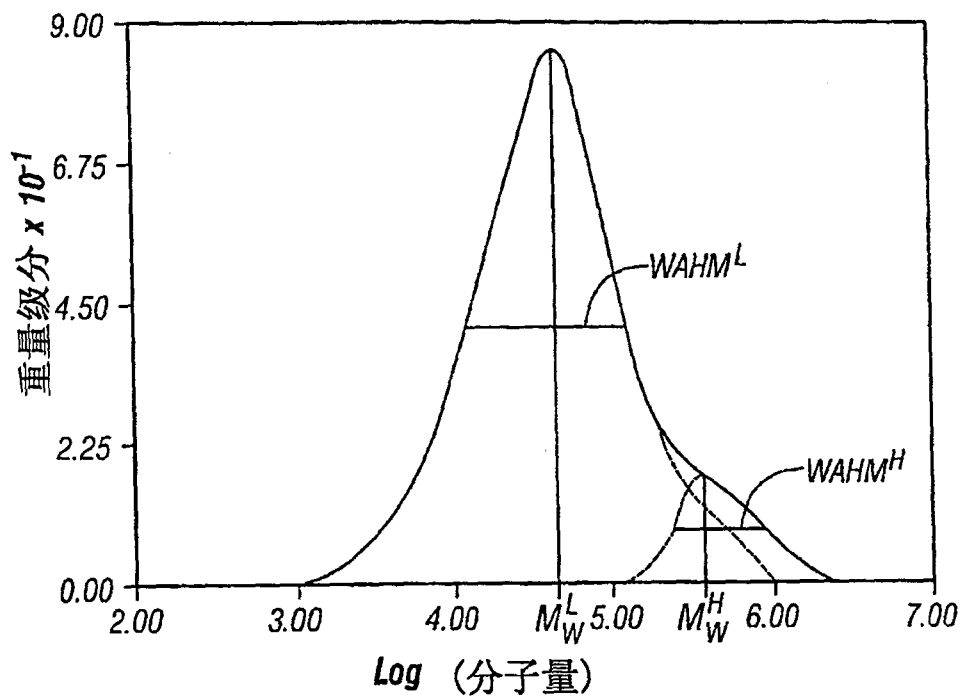


图 1A

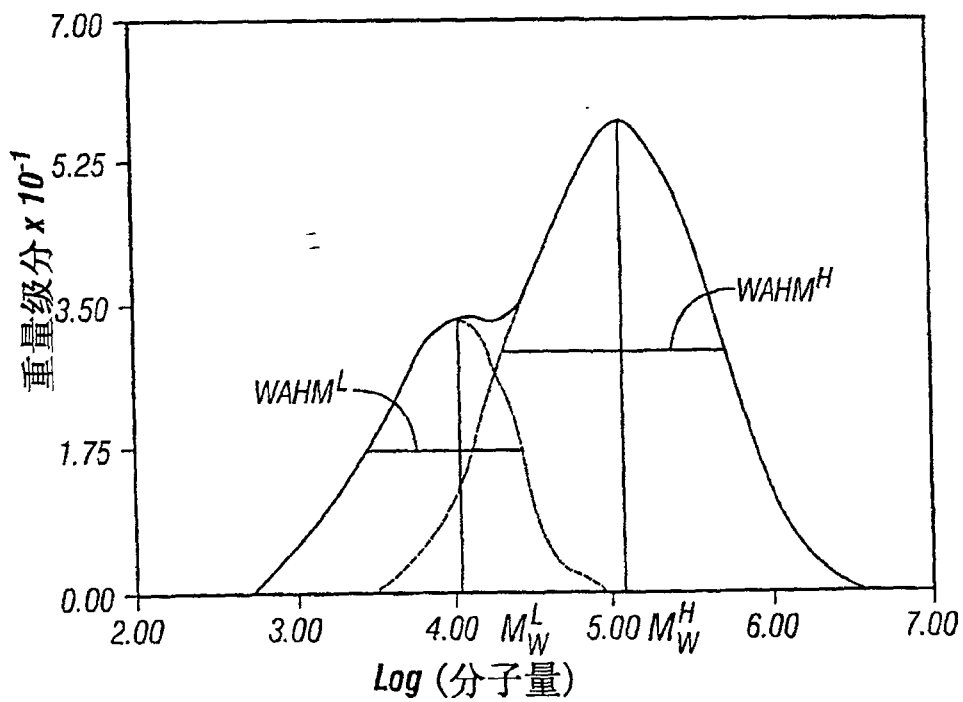


图 1B

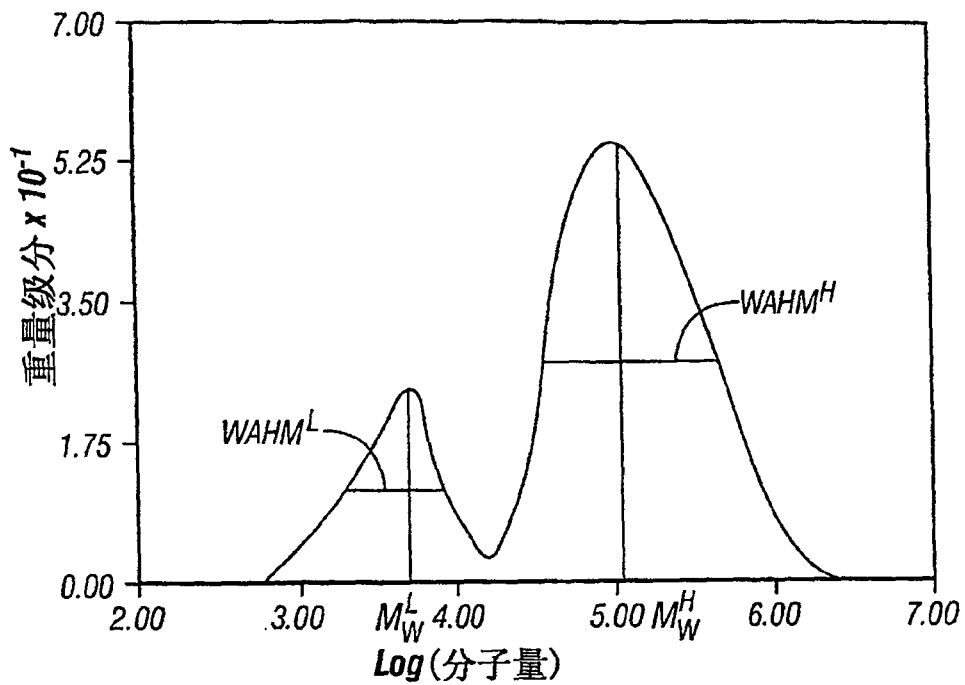


图 1C

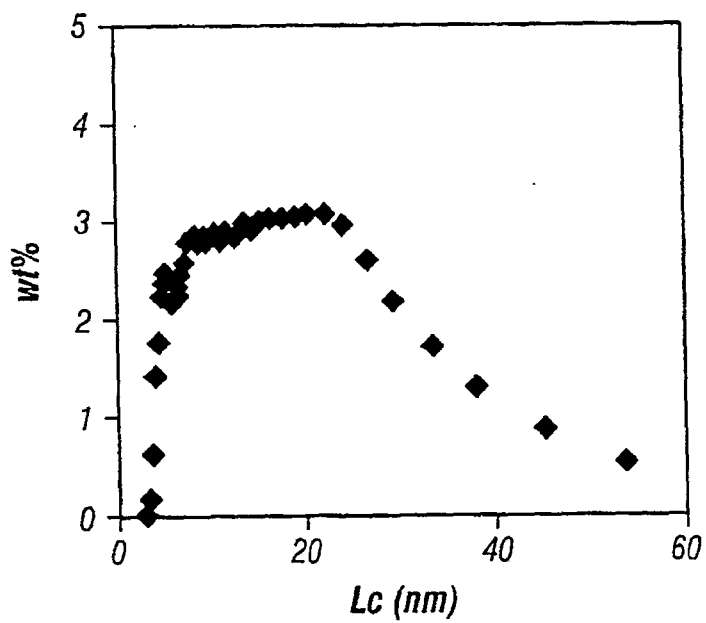


图 2

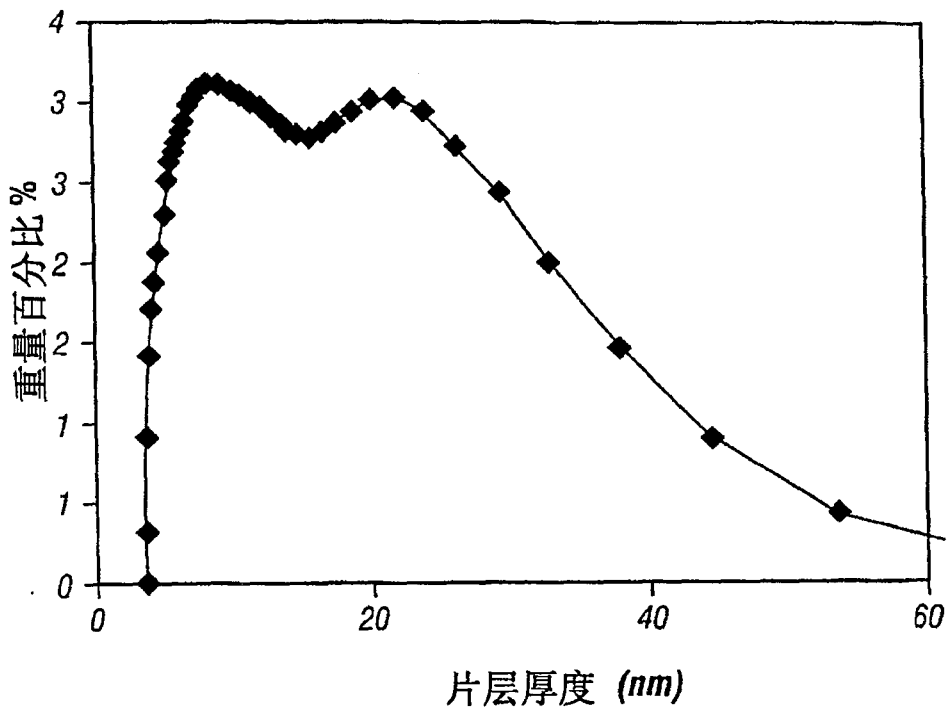


图 3