[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 10/02
C08F 4/643 C08J 5/18

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99803648.X

[43]公开日 2001年4月25日

[11]公开号 CN 1292802A

[22]申请日 1999.1.5 [21]申请号 99803648.X
[30]优先权
[32]1998.1.7 [33]GB [31]9800245.4
[86]国际申请 PCT/GB99/00021 1999.1.5
[87]国际公布 WO99/35174 英 1999.7.15
[85]进入国家阶段日期 2000.9.4
[71]申请人 英国石油化学品有限公司
地址 英国英格兰伦敦
[72]发明人 C·K·蔡

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邰 红

权利要求书7页 说明书27页 附图页数10页

[54]发明名称 乙烯的均聚物和共聚物

[57]摘要

公开了具有宽分子量分布,优异的韧性和改善的加工性的乙烯均 聚物和共聚物。这些聚合物可通过使用单一茂金属催化体系在单一反 应器中于气相中制备。这些密度一般在0.85—0.95的聚合物以它们的熔 体强度(MS)和长链支化(LCB)的特征来定义并特别适合在低密度薄膜 应用中使用。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a) 小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b) 大于 0.6 的导数函数 (derivative function) δ (MS)/ δ (P)值，其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)和 P 为所述共聚物的挤出压力(单位 MPa).

2. 权利要求 1 所要求保护的共聚物，其中 g'小于或等于 0.8。

3. 权利要求 1 所要求保护的共聚物，其中 g'在 0.5 至 0.9 的范围内。

4. 权利要求 3 所要求保护的共聚物，其中 g'在 0.55 至 0.85 的范围内。

5. 权利要求 4 所要求保护的共聚物，其中 g'在 0.65 至 0.8 的范围内。

6. 权利要求 1 所要求保护的共聚物，其中 δ (MS)/ δ (P)大于 0.65。

7. 权利要求 6 所要求保护的共聚物，其中 δ (MS)/ δ (P)大于 0.80。

8. 权利要求 6 所要求保护的共聚物，其中 δ (MS)/ δ (P)在大于 0.65 至小于 1.4 的范围内。

9. 权利要求 6 所要求保护的共聚物，其中 δ (MS)/ δ (P)在 0.8 至 1.2 的范围内。

10.乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)大于 7.5 的导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值，其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)和 γ 为所述共聚物的剪切速率(单位 $secs^{-1}$)。

11.权利要求 10 所要求保护的共聚物，其中 g'小于或等于 0.8。

12.权利要求 10 所要求保护的共聚物，其中 g'在 0.5 至 0.9 的范围内。

13.权利要求 12 所要求保护的共聚物，其中 g'在 0.55 至 0.85 的范围内。

14.权利要求 13 所要求保护的共聚物，其中 g'在 0.65 至 0.8 的范围内。

15.权利要求 10 所要求保护的共聚物，其中 δ (MS)/ δ (log γ)大于 8.0。

16.权利要求 10 所要求保护的共聚物，其中 δ (MS)/ δ (log γ)为 8.0 至 12.0。

17. 乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物具有:

a)大于 0.6 的导数函数 δ (MS)/ δ (P)值，和

b)在所述共聚物的情况下 M_w/M_n 的值小于 8 和在所述均聚物的情况下小于 6，其中 MS 为所述共聚物或均聚物的熔体强度(单位 cN)，P 为所述共聚物或均聚物的挤出压力(单位 MPa)，M_w/M_n 为所述共聚物或均聚物的重均分子量与数均分子量的比值(通过凝胶渗透色谱测定)。

18. 权利要求17所要求保护的均聚物或共聚物，其中 δ (MS)/ δ (P)大于 0.8。

19. 权利要求18所要求保护的均聚物或共聚物，其中 δ (MS)/ δ (P)大于 0.75。

20. 权利要求17所要求保护的均聚物或共聚物，其中 δ (MS)/ δ (P)在大于 0.8 至 1.2 的范围内。

21. 权利要求 17 所要求保护的均聚物或共聚物，其中所述 M_w/M_n 的值小于 6。

22. 乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α

烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物具有:

a) 大于 7.5 的导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值，和

b) 小于 6.5 的 M_w/M_n 值

其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)和 γ 为所述共聚物的剪切速率(单位 $secs^{-1}$)， M_w/M_n 为所述重均分子量与数均分子量的比值(通过凝胶渗透色谱测定)。

23. 权利要求 22 所要求保护的均聚物或共聚物，其中 δ (MS)/ δ (log γ)大于 8.0 。

24. 权利要求 22 所要求保护的均聚物或共聚物，其中 δ (MS)/ δ (log γ)为 8.0 至 12.0 。

25. 乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物具有大约 0.6 至大约 0.9 的长链支化 g'值。

26. 权利要求 25 所要求保护的均聚物或共聚物，其中 g'为 0.65 至 0.8 。

27. 乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\log[\delta (MS)/\delta (\log \gamma)] \geqslant 0.6 \log(M_w/M_n)+0.3$$

其中 M_w/M_n 为通过凝胶色谱测定的重均分子量与数均分子量的比。

28. 乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (P)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\delta (MS)/\delta (P) \geqslant 0.12\, M_w/M_n$$

其中所述 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶色谱测定)。

29. 乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)大于或等于 40KJ/mol 的流动活化能 Ea，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log\gamma)] \geq 0.6\log(M_w/M_n)+0.3$$

其中 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶色谱测定)。

30. 乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a) 大于或等于 40KJ/mol 的流动活化能 Ea，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (P)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\delta(MS)/\delta(P) \geq 0.12\ M_w/M_n$$

其中 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶色谱测定)。

31. 乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (P)值和流动活化能 Ea 满足以下关系式:

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3.7-2.4\log(Ea)$$

其中 Ea 通过动态流变测定法测定。

32. 乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值和流动活化能 Ea 满足以下关系式:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log\gamma)] \geq 2.75-1.25\log(Ea)$$

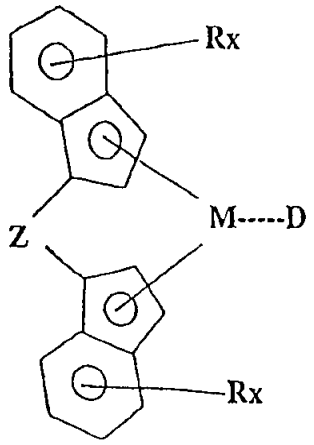
其中 Ea 通过动态流变测定法测定。

33. 权利要求 1、10、17、22、25、27-32 中任何一项所要求保护的均聚物或共聚物，可通过单用乙烯或用乙烯与一种或多种具有3至20个碳原子的α烯烃在气相中在含有聚合物颗粒流化床的单一反应

器中连续聚合来获得，所述聚合反应在单一茂金属催化剂存在下进行。

34. 权利要求 33 中所要求保护的均聚物或共聚物，可通过单用乙烯或乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃在气相中在含有聚合物颗粒流化床的单一反应器中连续聚合来获得，一条循环环管连接所述反应器和装置的进出口，其作用是当聚合发生时可连续或周期地从所述反应器导出所述均聚物或共聚物，所述聚合反应在单一茂金属催化剂存在下进行。

35. 权利要求 33 或权利要求 34 中所要求保护的均聚物或共聚物，可通过单用乙烯或乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃在气相中在含有聚合物颗粒流化床的单一反应器中连续聚合来获得，所述聚合反应在单一茂金属催化剂存在下进行，该茂金属催化剂具有下述通式:



其中

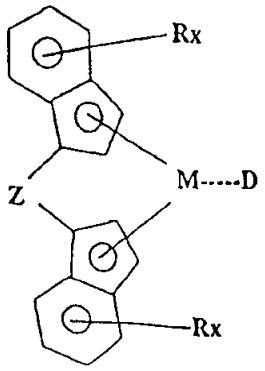
M 为钛、锆或铪，

D 为稳定共轭二烯，任选用一种或多种烃基、甲硅烷基、烃基甲硅烷基、甲硅烷基烃基或它们的混合物取代，所述 D 含有 4 至 40 个非氢的原子并与 M 形成π-配位，

Z 为桥基，包括含有 1-20 个碳原子的亚烷基或二烷基甲硅烷基或甲锗烷基或烷基膦及氨基，

R 为氢或含有 1-10 个碳原子的烷基且 x 为 1-6。

36. 权利要求 33 或权利要求 34 中所要求保护的均聚物或共聚物，可通过单用乙烯或乙烯与一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃在气相中在含有聚合物颗粒流化床的单一反应器中连续聚合来获得，所述聚合反应在单一茂金属催化剂存在下进行，该茂金属催化剂具有下述通式:



其中

M 是正二氧化态的钛、锆或铪，

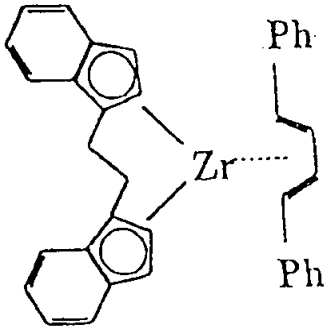
D 为稳定的共轭二烯，它选自： s-反-η ^{4},4-二苯基-1,3-丁二烯、s-反-η ^{4}-3-甲基-1,3-戊二烯、 s-反-η ^{4}-1,4-二苄基-1,3-丁二烯、 s-反-η ^{4}-2,4-己二烯、 s-反-η ^{4}-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、 s-反-η ^{4}-1,4-双(三甲代甲硅烷基)-1,3-丁二烯、 s-顺-η ^{4}-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、 s-顺-η ^{4}-3-甲基-1,3-戊二烯、 s-顺-η ^{4}-2,4-己二烯、 s-顺-η ^{4}-1,3-戊二烯、s-顺-η ^{4}-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯和 s-顺-η ^{4}-1,4-双(三甲代甲硅烷基)-1,3-丁二烯，所述 s-顺二烯基团与所述金属形成一种π-配位(如这里所定义)，

Z 为桥基，包括含有 1-20 个碳原子的亚烷基或二烷基甲硅烷基或甲锗烷基或烷基膦及氨基，

R 为氢或含有 1-10 个碳原子的烷基且 x 为 1-6。

37. 权利要求 33 或权利要求 34 中所要求保护的均聚物或共聚物，在共聚的情况下可通过乙烯和一种或多种具有 3 至 20 个碳原子的α烯烃在气相中在含有聚合物颗粒流化床的单一反应器中连续聚合获

得，所述聚合反应在单一茂金属催化剂存在下进行，该茂金属催化剂具有下述通式：



38. 显示出落镖冲击值(通过 ASTM D-1709(方法 A)测试得到)在约大于 100 并至多为大约 2000 范围内的薄膜，该薄膜包含在权利要求 1、10、17、22、25、27-32 中所要求保护的共聚物。

39. 显示出落镖冲击值(通过 ASTM D-1709(方法 A)测试得到)在约大于 100 并至多为大约 2000 范围内的薄膜，该薄膜包含乙烯和具有 3 至 10 个碳原子的α烯烃的共聚物，该共聚物的密度为 0.910-0.930，I_{21}/I_2 的值≥ 35，长链支化 g'值小于或等于 0.9 且所述导数函数 δ (MS)/δ (P)大于 0.6。

40. 显示出落镖冲击值(通过 ASTM D-1709(方法 A)测试得到)在约大于 100 并至多为大约 2000 范围内的薄膜，该薄膜包含乙烯和具有 3 至 10 个碳原子的α烯烃的共聚物，该共聚物的密度为 0.910-0.930，I_{21}/I_2 的值≥ 35，长链支化 g'值小于或等于 0.9 且所述导数函数 δ (MS)/δ (P)与流动活化能 Ea 满足以下关系式：

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3.7-2.4\log(Ea)。$$

说　明　书

乙烯的均聚物和共聚物

本发明涉及新聚合物，具体地讲涉及具有宽分子量分布、韧性和改善加工性的新共聚物。

近年来，由于引入茂金属催化剂使得聚烯烃共聚物的生产得到许多推进。茂金属催化剂提供了通常比传统的齐格勒催化剂更高活性的优势并通常被描述为具有单点特性的催化剂。由于茂金属催化剂的单点特性，通过它们生产的聚烯烃共聚物在它们的分子结构上常常是较为均匀的。例如相对于传统齐格勒生产的材料，它们具有较窄的分子量分布(MWD)和窄的短链支化分布(SCBD)。虽然茂金属产品的某些性质因为窄 MWD 而增强，但相对于齐格勒生产的材料来说，在将这些材料加工成有用的产品和薄膜时经常会遇到困难。另外，茂金属生产的材料的 SCBD 的均匀性也不易得到某些结构。

一种改善加工性的方法包括长链支化(LCB)，该方法特别符合改善加工性而不破坏优越性的观点的要求。美国专利号 5,272,236、5,278,272、5,380,810 和欧洲专利 659,733、欧洲专利 676,421 涉及具有长链支化的聚烯烃的生产。

另一种方法是在将聚合物制造成膜或产品前在聚合物中加入聚合物加工助剂。这需要额外的处理并且是昂贵的。

这个问题的一种不同的解决方法是制备身为各种聚合物材料共混物或混合物的组合物，以扩大所给成分的有利的性质而缩小它的加工问题。这也需要额外的处理而增加材料生产的成本。美国专利号 4,598,128、4,547,551、5,408,004、5,382,630、5,383,631、5,326,602、WO94/22948 和 WO95/25141 涉及典型共混物。

另一种提供解决所述加工性问题和改变 SCBD 的方法是开发不同级联方法，其中所述材料通过在不同的反应器条件下(如在一系列的反

应器中)的一系列聚合反应来生产。基本上是生产一种在某些方面与共混物相似的材料，其在不同物理性能(如分子量分布)上的模态大于1。虽然具有优良加工特性的聚烯烃组合物能通过这种方法生产，但相对于使用单一反应器来说这些方法较为昂贵且也较为复杂。相关的方法在美国专利号5,442,018、WO95/26990、WO95/07942和WO95/10548中公开。

改善加工性和改变SCBD的另一种潜在可行的方法是使用多种成分的催化剂。在某些情况下，使用在同一载体上具有茂金属催化剂和传统齐格勒-纳塔催化剂的催化剂来生产多峰态材料。在另外的情况下，在聚烯烃聚合反应中使用了两种茂金属催化剂。在单一的反应器中在单组(single set)聚合条件下操作生产不同分子量的成分和组合物。从过程控制和催化剂制备的观点来说，这个方法是较为困难的。相关的催化体系在WO95/11264和欧洲专利676,418中公开。

在WO96/04290中报导了使用本发明的优选茂金属配合物制备乙烯共聚物。具体地讲，实施例44和实施例45描述了使用气相技术的聚合物制备方法。这些例子仅描述在分批方式中1小时或少于1小时的操作并且没有给出所述最初聚合物床的组成。

美国专利5462999和5405922报导了在气相中使用载于二氧化硅的茂金属催化剂的乙烯共聚物的制备。然而，我们认为通过根据实施例生产的产物将不会含有长链支化，具体地讲具有比这里要求保护的更低的$\delta(MS)/\delta(P)$和$\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$参数值。

欧洲专利676421也报导了在气相中使用载体上的茂金属催化剂的共聚物制备方法。该专利的实施例所生产的产物一般也含有比这里所要求保护的更低的$\delta(MS)/\delta(P)$和$\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$参数值。

欧洲专利452920和欧洲专利495099报导了使用茂金属催化剂的乙烯共聚物的生产方法。我们同样认为其中所包括的实施例将不能生产出具有部分或全部以下提及的所需特性的产物。

人们希望能够生产出一种非常容易加工并且是使用单一茂金属

催化剂体系(优选载于载体上)生产的聚烯烃共聚物组合物聚合方法使用单一反应器，优选使用单一气相反应器并在单组反应器条件下半连续性或优选连续性操作。

人们也希望生产具有与高支化低密度聚乙烯(LDPE)相似的加工性和冲击强度的聚合物。

人们也高度希望生产出具有上述性能的适合于在低密度聚乙烯膜应用中使用的聚合物。

我们现已发现可制备出乙烯和α烯烃具有改善的加工性和显示出特定熔体强度特性的共聚物。这些共聚物使用单一茂金属催化体系、使用单一气相流化床反应器方便地制备。

因此根据本发明的第一方面提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于0.9的长链支化g'值和

b)大于0.6的导数函数(derivative function) δ (MS)/ δ (P)值，

其中MS为所述共聚物的熔体强度(单位cN)、P为所述共聚物的挤出压力(单位MPa)。

本发明的第二方面提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于0.9的长链支化g'值和

b)大于7.5的导数函数δ (MS)/ δ (log γ)值，

其中MS为所述共聚物的熔体强度(单位cN)、γ为所述共聚物的剪切速率(单位 $secs^{-1}$)。

本发明还提供了乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述均聚物和共聚物具有:

a)大于0.6的导数函数δ (MS)/ δ (P)值和

b)在所述共聚物的情况下小于8的M_w/M_n值和在所述均聚物的情况下小于6的M_w/M_n值，

其中MS为所述共聚物或均聚物的熔体强度(单位cN)、P为所述共聚

物或均聚物的挤出压力(单位 MPa)、M_w/M_n 为所述共聚物或均聚物的重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶渗透色谱法测定)。

优选所述导数函数 δ (MS)/ δ (P)的值≥ 0.75 并更优选≥ 0.8 。

这里描述的本发明的另外的方面提供了乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种含有 3 至 20 个碳原子的α 烯烃的共聚物，所述均聚物和共聚物具有:

a) 大于 7.5 的导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值和

b) 小于 6.5 的 M_w/M_n 值

其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)、γ 为所述共聚物的剪切速率(单位 $secs^{-1}$)、M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比值(通过凝胶渗透色谱法测定)。

本发明的另外的方面提供了乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种含有 3 至 20 个碳原子的α 烯烃的共聚物，所述均聚物或共聚物具有大约 0.6 至大约 0.9 的长链支化 g'值。本发明这方面的均聚物和共聚物也具有(a)大于 0.6 的导数函数 δ (MS)/ δ (P)值或(b)大于 7.5 的导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值的一种或两种，其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)，P 为所述共聚物的挤出压力(单位 MPa)，γ 为所述共聚物的剪切速率(单位 $secs^{-1}$)。

对于工业用途来说上述本发明的均聚物和共聚物在加工时显示出明显的速率优势。因此相对于那些以前所知的产品，本发明的均聚物和共聚物与以前所知的具有相等熔融指数的聚合物相比能在更低的熔融温度、更低的熔融压力和更低的能耗下加工。或者在相同的外部条件下可得到更高的产量。

所述长链支化参数 g'可从凝胶渗透色谱法(GPC)数据的联机的粘度测定法数据计算得到。

虽然本发明并没有将其所有方面限定于具有长链支化的均聚物和共聚物上，然而优选本发明的所有均聚物和共聚物均具有这个特性。在这种情况下，本发明的所有共聚物的长链支化参数 g'的值应小

于0.9，优选小于0.8或者优选大于0.5。优选所述参数位于大约0.5至大约0.9的范围、优选在0.55至0.85的范围、更优选在大约0.6至大约0.8的范围、最优选在0.65至0.8的范围。对于所述均聚物来说，其g'参数应在大约0.6至大约0.9、更优选0.6至0.8并最优选0.65至0.8的范围。

就所述熔体强度(MS)、挤出压力(P)和剪切速率(γ)而言，对聚合物的这些参数的检测方法是本领域的技术人员所熟知的。通过测定所述MS参数使得可能作出样品的关系图，这样可计算出两个导数函数δ(MS)/δ(P)和δ(MS)/δ(log γ)。在剪切速率为500/S下的熔体强度(MS)和挤出压力也可通过这种方法计算。虽然本发明并没有将其所有方面限定于将一种或两种这些导数函数作为临界参数的均聚物和共聚物上，然而优选本发明的所有均聚物和共聚物受至少一种并优选两种下述的数据的约束。就所述导数函数δ(MS)/δ(P)而言，其应大于0.6、希望大于0.65、更希望大于0.7并最希望大于0.80。优选所述导数函数δ(MS)/δ(P)应在大于0.6至小于1.5、更优选大于0.65至小于1.4，甚至更优选0.7至1.3并最优选0.8至1.2的范围。

所述导数函数δ(MS)/δ(log γ)应大于7.5、希望大于或等于7.75并更希望等于或大于8.0。优选该导数函数值在大于7.5至15.0、更优选7.75至13.0并最优选8.0至12.0的范围。

根据本发明的共聚物还可由采用动态流变测定法测定的活化能Ea来定义。因此根据本发明的另一方面还提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)大于或等于40KJ/mol的活化能Ea，和

b)大于0.6的导数函数δ(MS)/δ(P)值，

其中MS为所述共聚物的熔体强度(单位cN)、P为所述共聚物的挤出压力(单位MPa)。Ea采用动态流变测定法测定。

优选所述导数函数δ(MS)/δ(P)值大于0.65并最优选大于0.75。

所述导数函数也可采用以下关系式表示:

$$0.65 \leqslant \delta(MS)/\delta(P) \leqslant 1.4$$

并优选:

$$0.7 \leqslant \delta(MS)/\delta(P) \leqslant 1.2$$

本发明的另外的方面提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a) 大于或等于40KJ/mol的活化能Ea，和

b) 大于7.5的导数函数δ(MS)/δ(log γ)值

其中MS为所述共聚物的熔体强度(单位cN)、γ为所述共聚物的剪切速率(单位$secs^{-1}$)。Ea采用动态流变测定法测定。

优选所述导数函数δ(MS)/δ(log γ)值大于7.5，并最优选大于8.0。

所述导数函数也可采用以下关系式表示:

$$8.0 \leqslant \delta(MS)/\delta(\log \gamma) \leqslant 12$$

在一般的聚合物挤出中(例如在膜加工中)，生产率通常是较高的并且相应的剪切速率希望在等于或大于500/s的区域。使用毛细管流变仪和Rheotens一起在剪切速率为500/s下测定的剪切粘度η(500/s)、挤出压力P(500/s)和熔体强度MS(500/s)已被用于表征聚合物的加工性(表2)。虽然本发明并没有将其所有方面限定于这些参数均为临界的均聚物和共聚物上，然而优选本发明的所有均聚物和共聚物应具有大于13cN、希望15 cN并更希望16 cN或以上的MS(500/s); P(500/s)值应小于或等于19MPa、优选18 MPa并更优选等于17.5 MPa或以下; η(500/s)应小于或等于430Pa.s、优选400 Pa.s、并更优选300 Pa.s或以下。

本发明的另一方面提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于0.9的长链支化g'值，和

b)熔体强度MS(500/s)和挤出压力P(500/s)满足以下关系式:

$$MS(500/s) > 或 = P(500/s) - 4.5$$

优选 MS(500/s)>或= P(500/s)-4

更优选 MS(500/s)>或= P(500/s)-3.5

其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)， P 为所述共聚物的挤出压力(单位 MPa)，所有均使用 Rosand 毛细管流变仪和 Göttfert Rheotens 在剪切速率为 500/s 下测定。

本发明的另一方面提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)大于或等于 40KJ/mol 的活化能 Ea，和

b)熔体强度 MS(500/s)和挤出压力 P(500/s)满足以下关系式:

MS(500/s)>或= P(500/s)-4.5

优选 MS(500/s)>或= P(500/s)-4

更优选 MS(500/s)>或= P(500/s)-3.5

其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)、 P 为所述共聚物的挤出压力(单位 MPa)，所有均使用 Rosand 毛细管流变仪和 Göttfert Rheotens 在剪切速率为 500/s 下测定。 Ea 采用动态流变测定法测定。

本发明的另一方面提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)熔体强度 MS(500/s)和 M_w/M_n 的值满足以下关系式:

$MS(500/s)>或=1.13(M_w/M_n)+9.5$，和

b)熔体强度 MS(500/s)和挤出压力 P(500/s)满足以下关系式:

MS(500/s)>或= P(500/s)-4.5

优选 MS(500/s)>或= P(500/s)-4

更优选 MS(500/s)>或= P(500/s)-3.5

其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)、 P 为所述共聚物的挤出压力(单位 MPa)，所有均使用 Rosand 毛细管流变仪和 Göttfert Rheotens 在剪切速率为 500/s 下测定。 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比，采用凝胶色谱法测定。

本发明的另一方面提供了乙烯和一种或多种含有3至20个碳原子

的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)熔体强度 MS(500/s)和 M_w/M_n 的值满足以下关系式:

$MS(500/s)>或=1.13(M_w/M_n)+9.5$，和

b)熔体强度 MS(500/s)和剪切粘度 η (500/s)满足以下关系式:

$MS(500/s)>或= 0.053\ \eta\ (500/s)-4.0$

优选 $MS(500/s)>或= 0.053\ \eta\ (500/s)-3.5$

更优选 $MS(500/s)>或= 0.053\ \eta\ (500/s)-3.0$

其中 MS 为所述共聚物的熔体强度(单位 cN)、η 为所述共聚物的剪切粘度(单位 Pa.s), 所有均使用 Rosand 毛细管流变仪和 Göttfert Rheotens 在 500/s 的剪切速率下测定。M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比，采用凝胶色谱法测定。

所述参数 M_w/M_n 从相应的重均分子量值 M_w 和数均分子量值 M_n(从凝胶渗透色谱中得到)计算得到。虽然本发明并没有将其所有方面限定于这些参数均为临界的均聚物和共聚物上，然而优选本发明的所有均聚物和共聚物应具有小于 8、优选小于 7、更优选小于 6.5 并最优选小于 6 的 M_w/M_n 值。

对于本发明的均聚物和共聚物的其它性质来说，这些材料的密度应在 0.8 至 1.0 优选 0.85 至 0.95 并最优选 0.91 至 0.93 的范围内。优选负载为 2.16Kg 下通过标准方法测定的聚合物熔体流动速率(ratio)在 0.01 至 100 并更优选在 0.1 至 10dg.min^{-1} 的范围。一般所述材料的重均分子量在 25,000 至 50,000、优选 50,000 至 250,000 并最优选 80,000 至 200,000 的范围内。对于本发明的共聚物优选它们含有 2%至 30%(重量)、最优选 5%至 20%(重量)的单元来自所述前体共聚单体。

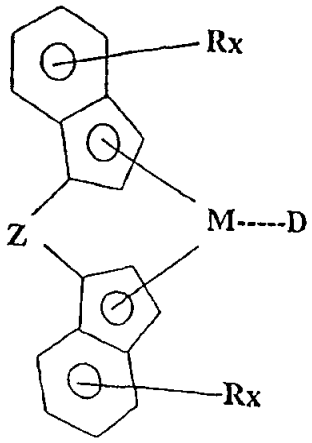
本发明最优选的均聚物和共聚物似乎具有与单峰性不同程度偏差的分子量分布的特征(如采用凝胶渗透色谱测定)。在某些情况下，这些非单峰性特征清楚表现为双峰性或甚至表现出更高阶模态的更复杂分布。这个性质在以前涉及单一反应环境操作的单点催化剂中曾具体遇到过。

本发明的均聚物和共聚物适合通过将所需的单体在单一茂金属催化剂体系存在下在单一反应器中连续聚合制备。术语连续聚合的意思是在至少一个相当长的时期内将所述单体连续进料至所述反应器并同时连续或周期性地取出均聚物或共聚物产物的方法。优选将所述连续聚合反应在气相中、在升高温度下及在聚合物颗粒流化床存在下进行，并且未反应单体沿着连接含有所述流化床的反应器的进出口的环管连续循环。两种可能方法的实例在欧洲专利 89961、美国专利 53527947 和 5541270 中描述,它们完整的内容通过引用并入本文。欧洲专利 699213 也描述了一种可用的方法并同样这个公开的完整内容通过引用并入本文。所述茂金属催化体系含有茂金属配合物和活化助催化剂，在气相方法的情况下优选负载在惰性载体(如二氧化硅)上。可任选将所述催化体系预聚合和/或在 IIIa 族烷基金属清除剂(如烷基铝)存在下使用。

适用于制备本发明均聚物和共聚物的茂金属配合物包括那些含有一至三个 η^5 键合的环戊二烯基、茚基或芴基配位体的 IVB 族(即钛族)的有机金属配合物。有时这些配体可为不取代的或在一个或多个碳原子上由取代基取代，所述取代基包括(但不限于)含有一至十个碳原子的烷基，最优选的茂金属配合物为环戊二烯基、茚基和芴基配位体中的至少两种通过二价桥基(如含有一至八个碳原子的亚烷基或相应的亚甲硅基、亚甲锗烷基衍生物)连结在一起的那些茂金属配合物。这些亚烷基、亚甲硅基和亚甲锗烷基基团本身又可在碳或硅主链上被取代。或者可通过使用二价的膦基或氨基进行桥连，每一个的第三个价键均被含有一至八个碳的烷基或苯基(可为取代或未取代的)饱和。

在这些配合物中的茚基或芴配位体也可为它们的氢化衍生物的形式。

最优选茂金属配合物为具有以下通式的那些:



其中

M 为钛、锆或铪，

D 为稳定的共轭二烯，任选被一种或多种烃基、甲硅烷基、烃基甲硅烷基、甲硅烷基烃基或它们的混合物所取代，或可含有路易斯碱官能度，所述 D 含有 4 至 40 个非氢原子并与 M 形成π-配位，

Z 为桥连基，包括含有 1-20 个碳原子的亚烷基、二烷基甲硅烷基或甲锗烷基、烷基膦或氨基，

R 为氢或含有 1-10 个碳原子的烷基，且 X 为 1-6。

在这个家族中最优选的茂金属配合物是那些所述D配位体与所述 M 原子以 η^3 方式进行π键合的配合物(通过 X-光衍射或 NMR 证明)。这些茂金属配合物的特征在于所述 M 原子为+2 氧化态。

优选配合物为那些其中 M 是锆和 Z 是乙烯(CH_2CH_2)的配合物。

所述 D 配位体最优选选自：

s-反-η^4,4-二苯基-1,3-丁二烯、 s-反-η^4-3-甲基-1,3-戊二烯、 s-反-η^4-1,4-二苄基-1,3-丁二烯、 s-反-η^4-2,4-己二烯、 s-反-η^4-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、 s-反-η^4-1,4-双(三甲代甲硅烷基)-1,3-丁二烯、s-顺-η^4-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、 s-顺-η^4-3-甲基-1,3-戊二烯、 s-顺-η^4-2,4-己二烯、 s-顺-η^4-1,3-戊二烯、 s-顺-η^4-1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯和 s-顺-η^4-1,4-双(三甲代甲硅烷基)-1,3-丁二烯，所述 s-顺二烯基团与所述金属形成一种π-配位(如这里所定义)。

特别适合的为外部取代二烯，特别是 1,4-二苯基取代丁二烯。

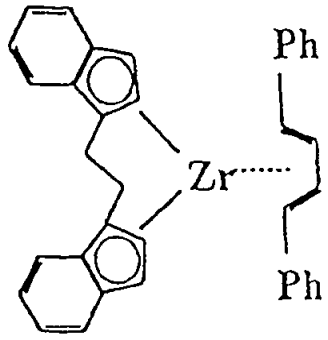
这些配合物的制备在 WO96/04290 中有详尽的描述，其中也列出适合在本发明中使用的代表性的例子。

当所述二烯基团 D 具有路易斯碱官能度时，它可选自：

$-NR_2$、$-PR_2$、$-AsR_2$、-OR、-SR

特别优选这种类型的二烯为二烷氨基苯基取代的二烯如 1-苯基-4(N,N'-二乙氨基苯基)1,3-丁二烯。

最优选配合物为具有以下分子式的亚乙基双(茚基)锆(II)1,4-二苯基丁二烯：



同时优选的是其氢化类似物—亚乙基双(四氢化茚基)锆(II)1,4-二苯基丁二烯。

优选适合与上述茂金属配合物一起使用的活化助催化剂是三(烃基)甲硼烷，具体地讲为三烷基甲硼烷或三芳基甲硼烷。最优选的助催化剂为全氟化三芳基硼化合物、尤其是三(五氟苯基)甲硼烷。其它的活化剂包括硼酸盐，其阳离子为能够释放出质子给与所述茂金属配合物的一个配位体的布朗酸。这两种类型的活性剂的可能范围在 WO96/04290 中描述，其相关的章节通过引用结合到本文中。

适合与本发明的茂金属配合物一起使用的另一类型的活化剂为以下反应的产物：(A)含有阳离子与阴离子的离子化合物，其中所述阴离子的至少一个取代基含有具有活性氢的部分和(B)有机金属或类金属化合物其中所述金属或类金属选自周期表中 1-14 族的元素。

这种类型的适合的活化剂在 WO98/27119 中描述，相关部分通过引用结合到本文中。

这种类型特别优选的活化剂是三(五氟苯基)4-(羟基苯基)硼酸烷基铵和三烷基胺的反应产物。例如优选的活化剂为双(氢化牛油烷基)甲基三(五氟苯基)(4-羟基苯基)硼酸铵和三乙胺的反应产物。

在本发明的方法中使用的茂金属配合物与活化剂的摩尔比率可在 1:10000 至 100:1 的范围。优选在 1:5000 至 10:1 并最优选在 1:10 至 10:1 的范围。

在本发明中使用的茂金属催化体系最好是适当负载的。一般所述载体可以是任何有机或无机惰性固体。然而特殊的多孔载体如滑石粉、无机氧化物和树脂载体材料如在催化中具有人们所熟知的优越性的聚烯烃是优选的。可以使用的适合的无机氧化物材料包括 2 、 13 、14 或 15 族的金属氧化物如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝和它们的混合物。其它可单独使用或与二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝结合使用的无机氧化物为氧化锰、氧化钛或氧化锆。可以使用其它适合的载体材料如细碎聚烯烃(如聚乙烯)。

按照本发明的方法最优选与所述负载的催化剂一起使用的载体材料为二氧化硅。适合的二氧化硅包括 Crossfield ES 70 和 Davidson 948 二氧化硅。

优选在使用前将所述二氧化硅干燥，所述干燥一般通过加热升温来进行，如在 200 至 850 ℃下进行。

在本发明的另一方面，乙烯的均聚物或乙烯和一种或多种含有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物可在含有茂金属配合物和活化助催化剂的单一茂金属催化剂的存在下制备，其中所述活化助催化剂不是烷基铝氧烷例如甲基铝氧烷(MAO)。

因而在这种情况下，提供了乙烯和一种或多种含有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物，所述共聚物具有:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log\gamma)] \geqslant 0.6\log(M_w/M_n)+0.3$$

其中所述 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶色谱测定)。

这些聚合物也可定义为:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (P)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\delta (MS)/\delta (P) \geqslant 0.12\ M_w/M_n$$

其中所述 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶色谱测定)。

所述聚合物也可相对于流动活化能 Ea 如下定义:

a) 大于或等于 40KJ/mol 的流动活化能 Ea，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\log[\delta (MS)/\delta (\log \gamma)] \geqslant 0.6 \log(M_w/M_n)+0.3$$

其中所述 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶色谱测定)。 Ea 通过动态流变测定法测定。或者所述聚合物也可定义为:

a) 大于或等于 40KJ/mol 的流动活化能 Ea，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (P)值和 M_w/M_n 满足以下关系式:

$$\delta (MS)/\delta (P) \geqslant 0.12\ M_w/M_n$$

其中所述 M_w/M_n 为重均分子量与数均分子量的比(通过凝胶色谱测定)。 Ea 通过动态流变测定法测定。

所述聚合物也可定义为:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (P)值和流动活化能 Ea 满足以下关系式:

$$\log[\delta (MS)/\delta (P)] \geqslant 3.7\text{-}2.4 \log(Ea)$$

其中 Ea 通过动态流变测定法测定。

这些聚合物也可定义为:

a)小于或等于 0.9 的长链支化 g'值，和

b)导数函数 δ (MS)/ δ (log γ)值和流动活化能 Ea 满足以下关系式:

$$\log[\delta(MS)/\delta(\log\gamma)] \geq 2.75\text{-}1.25\log(Ea)$$

其中 Ea 通过动态流变测定法测定。

本发明的共聚物为乙烯和一种或多种含有 3 至 20 个碳原子的α烯烃的共聚物。优选所述α烯烃含有 3 至 10 碳原子、最优选 3 至 8 个碳原子。最优选α烯烃的例子包括 1-丁烯、1-已烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯。特别适合的为乙烯和 1-已烯或 4-甲基-1-戊烯的共聚物。

由本发明的新聚合物制备得到的制品可使用常规的聚烯烃工艺技术制备。这种类型的适合的制品包括薄膜(如铸塑、吹塑等)、纤维和模塑制品(如使用注塑模塑、吹塑模塑和滚塑方法制备)。

其它有用的组合物也可以含有本发明的新聚合物和至少一种其它天然或合成的聚合物。这些组合物可通过常规的方法(如干混)形成。可用其它适合的技术方法制备这些含有本发明的新聚合物的组合物。

本发明的新聚合物适合于在薄膜生产中应用，所述薄膜性质的详细情况将在以下实施例中给出。

具体地讲，本发明的新聚合物可用于制备具有大于 100 并至高为大约 2000 的落镖冲击值(通过 ASTM D1709(方法 A)测定)的薄膜。这些含有本发明共聚物的薄膜的密度为 0.910-0.930，I_{21}/I_2 的值 ≥ 35，长链支化 g'值少于或等于 0.9。另外，所述共聚物显示出以上详细定义的熔体强度特性。

具体地讲，它们显示出>0.6 的导数函数δ(MS)/δ(P)值。或者它们也可显示出下式的导数函数δ(MS)/δ(P)值和流动活化能 Ea：

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3.7\text{-}2.4\log Ea$$

这些聚合物也显示 ≥ 40 的流动活化能

本发明现在将参照下述实施例和附图作进一步描述，这些实施例与附图描述了根据本发明的共聚物的制备方法和与可购得的先有技术材料的对比。

图 1 显示在 190 ℃下熔体强度(MS)随挤出压力的变化。

图 2 显示在 190 ℃下熔体强度(MS)随剪切速率的变化。

图 3 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (P)随熔体流动速率(2.16Kg)的变化。

图 4 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (log γ)随熔体流动速率(2.16Kg)的变化。

图 5 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (P)随 M_w/M_n 的变化。

图 6 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (log γ)随 M_w/M_n 的变化。

图 7 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (P)随长链支化参数 g'的变化。

图 8 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (log γ)随长链支化参数 g'的变化。

图 9 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (P)随流动活化能 Ea 的变化。

图 10 显示在 190 ℃下 δ (MS)/ δ (log γ)随流动活化能 Ea 的变化。

表 2 展示了根据本发明的 7 个实施例和 11 个可购得的或代表性先有技术材料的相关物理信息的范围。

所述术语“ Exceed ”、“ Affinity ”和“ Dowlex ”为注册商标并在这里认可，如 Affinity FM1570、 Exceed ML27MAX、 Exceed 350D60、 Dowlex2045、 NTA101、 LL7206AF、 LL7209AA、 LD5320AA、 LD5310AA 和 Borealis LE 65 92 全部为可购得的产品，本领域的技术人员是熟知它们的来源的。 EBI/Zr(IV)/MAO 是一种根据欧洲专利 676421 生产的实验材料。

使用以下分析方法以表征本发明的新聚合物并对所述聚合物与先有技术和可购得的材料进行比较，

1.流变性表征

1.1 毛细管流变测定法

所述聚合物的剪切毛细管粘度在 190 ℃下测定，使用具有两根直径为 1.0mm 的管的 Rosand RH 7 双孔毛细管流变仪：其中一根管的长为 16mm 而另一根具有(零)管长为 0.25mm 。所述两支管的进入角度均

为 190^0。所有数据对管的进出压力效应(Bagley 校正)和非牛顿流动效应(Rabinowitsch 校正)进行校正。在剪切速率为 500/s 下的剪切粘度 η (500/s)随后通过所述校正流动曲线得出。

1.2**Rheotens 拉伸流变测定法**

所述聚合物的熔体强度是在 190 ℃下采用 Göttfert Rheotens 拉伸流变仪与 Rosand RH7 毛细管流变仪联用测定的。这通过在恒定的压力(P)下将所述聚合物以 90^0 的进入角挤压通过直径为 1.5mm 和长为 30mm 的管达到。

一旦选定挤出压力，所述毛细管流变仪的柱塞将以足于使用所述流变仪的恒定压力系统维持压力恒定的速度通过其 15mm 直径的料筒。随后可对在选定压力下的聚合物计算给定挤出压力下的所述标称壁剪切速率(γ)。

挤出物采用一对在加速(V)下的齿轮拉出。所述加速度在 0.12 至 $1.2cm/s^2$ 的范围，取决于所测试的聚合物的流动性质。挤出物所经受的拉力(F)采用换能器测定并与所述拉出速率一起在图表记录器上记录。在断裂时的最大力定义为在恒定挤出压力(P)下或在其相应的挤出速率(γ)下的熔体强度(MS)。对于每个聚合物一般选择 3 个或 4 个挤出压力(6,8,12,16MPa)，这取决于它的流动性质。对于每一个挤出压力，最少进行 3 次 MS 测量并随后得到 MS 的平均值。

取决于熔体强度的每个聚合物的挤出压力和剪切速率的导数函数[(MS)/δ(P)和δ(MS)/δ(log γ)]从所述 MS 平均值分别对压力和对剪切速率所作图的斜率(最小平方线拟合)计算出。在 500/s 的剪切速率下，所述熔体强度 MS(500/s)和挤出压力 P(500/s)也分别从这些图中计算。(参见图 1-2)。

1.3 **熔体流动速率(2.16Kg)**

所述聚合物的熔体流动速率(MFR)根据 ISO1133(1991)和 BS 2782:720A 部分:1979 程序的条件测定。记录在 190 ℃下、 600s 的时间内并在标准装载量 2.16Kg 的情况下挤过直径为 2.095mm 的管的聚合

物的重量。

2.分子结构表征

开发了不同的技术(如 ^{13}C NMR、 GPC/LALLS、 GPC/特性粘度、 GPC/粘度计联机和流变流动活化能等)以表明聚合物中长链支化的存在。

2.1 通过 GPC/粘度计联机测量分子量分布(M_w/M_n)和长链支化(LCB).

使用 Waters 150CV 凝胶渗透色谱仪/粘度计联用(GPC/OLV), 测定分子量分布。以下的方法是基于由 J.Lesec 等在 Journal of Liquid Chromatography,17,1029(1994)中描述的方法。本领域的技术人员熟知本技术可以提供作为分子量函数的长链支化(LCB)估计值。然而这只能解释每 1000 个碳原子的长链支化数的有关数值, 另外的方法是解释有关参数 g'的数值, 其中参数 g'为所测定的特性粘度与具有相同分子量的线性分子的特性粘度的比。线性分子显示出 g'为 1, 而数值小于 1 表明 LCB 的存在。确定 LCB 的可信度相对于依靠一种方法来说总是可通过结几种技术的结果而极大地增强。

g'平均值通过方程式: $\langle g' \rangle_{LCB}=[\eta]/[\eta]_{Lin}$ 其中 $[\eta]=\Sigma(w_i[\eta]_i)$ 并且 $[\eta]_{Lin}=\Sigma(w_i[\eta]_{i,Lin})$ 计算,

其中 w_i 为重量分数, $[\eta]_i$ 为长链支化聚合物部分的测定的特性粘度, $[\eta]_{i,Lin}$ 是与每一部分一相当的相同分子量的线性聚合物的特性粘度, 所有均由该部分的 GPC/OLV 的实验数据计算得来。所述平均是在所有可以可靠测量 $[\eta]_i$ 的分子量的整个范围内进行的。由于短链支化, 对所述数据没有作任何对 g'的贡献的校正。以常用的方式对 LCB 校正的分子量分布进行计算和对 LCB 校正的平均分子量进行计算。对于已知不含 LCB 的聚合物的一些分析没采用粘度计联用, 所报导的是没校正的数据, 因此对于这些没给出<g'>LCB 值。

流动活化能(Ea)的测量

流变性测量在具有 25mm 的平行板的流变仪 RDS-2 中以动态方式

进行。最初进行双应变弯曲实验以测定所述线性粘弹性应变，其将在全频率(如 0.01 至 100rad/s)和温度(如 170 ℃至 210 ℃)的范围内产生高于所述换能器满刻度(2000g-cm)10%的扭矩信号。第一 SS 实验在最高测试温度 (如 210 ℃)和低的应用频率(0.1rad/s)下进行。这个试验用于测定低频下的扭矩的灵敏度。所述第二试验在最低的测试温度(如 170 ℃)和最高的应用频率(100rad/s)下进行。这是为了确保所选择的应变在所述聚合物的线性粘弹性区域内，以使所述振荡流变性测量在测试过程中不会导致聚合物的结构的变化。所有的样品都进行这个程序的测试。

所有聚合物的体积动态流变性性质(如 G'、 G"和 η^*)随后在 170^0、 190^0 和 210 ℃下测定。在每一个温度下，以角剪切频率为函数(从 100 至 0.01rad/s)在按照上述程序适当测定的恒定切应变下进行扫描。

随后使用流变测定法 RHIOS V4.4 软件对所述动态流变数据进行分析。对于所述时-温(t-T)叠加和根据 Arrhenius 方程($a_T=\exp(E_a/kT)$、其中移位因子与 Ea 相关)测定流动活化能(Ea)选用以下条件:

流变参数: G'(ω)、 G"(ω)和 $\eta^*(\omega)$

参考温度: 190 ℃

位移方式: 2D(即水平和垂直位移)

位移准确度: 高

插入模式: 样条(Spline)

本发明的共聚物也可参照熔融流动比(即 I_{21}/I_2)来描述，其中 I_{21} 在 190 ℃下根据 ASTM-D-1238 条件 E 测定。

根据本发明的共聚物具有的 I_{21}/I_2 值为 ≥ 35 、优选 ≥ 40 。

实施例 1(Zr(II)聚合反应催化剂的制备和应用)

(i)二氧化硅的处理

在氮气气氛下，在 240L 的容器中制得 Crossfiled ES70 二氧化硅(20Kg，预先在 500 ℃下煅烧 5hr)于 110L 的己烷中的悬浮液，并加入

3.0g 的 Stadis 425(用 1L 己烷稀释)。将 TEA 的己烷溶液(30.0mol、0.940M 的溶液)在 30min 内缓慢加入到搅拌着的悬浮液中，并同时保持所述悬浮液的温度在 30 ℃。将所述悬浮液再继续搅拌两小时。将己烷滗析出并将二氧化硅用己烷洗涤，以使在最后洗涤完之后的铝的含量少于 1mmol Al/L。最后在真空、60 ℃下将所悬浮液干燥，得到自由流动的处理的二氧化硅粉。

(ii)催化剂的制备

在干燥的氮气手套箱中，将用分子筛(350ml)干燥的甲苯加入装有 100g 所述处理的二氧化硅粉的大 Schlenk 试管中。将该试管摇荡均匀以形成悬浮液并放置 1 小时。将三(五氟苯基)硼的甲苯溶液(11.3ml、7.85%(重量)、d=0.88g/ml)通过注射器加入到所述悬浮液中。随后加入外消旋亚乙基双茚基二茂锆(zirconocene)1-4 二苯基丁二烯(0.845g)。将所述悬浮液充分摇荡 5min，随后在真空室温下干燥，得到自由流动的粉红/红色粉末。

(iii)气相流化床生产乙烯/己烯-1 共聚物

采用直径为 15cm 的连续流化床反应器系统将乙烯、己烯-1、氢气和氮气聚合。在规定的间隔内将聚合物产物移出所述反应器。操作条件在表 1 中给出。所述产物为白色自由流动粉末。

实施例 2 和 3(Zr(II)催化剂的制备和应用)

(i)二氧化硅载体的处理

在氮气气氛下，在 240L 的容器中装入 110L 的己烷并加入 1.7g Stadis 425 (在己烷中稀释至 1wt.%)。随后加入 11Kg 的 ES70 Crossfield 二氧化硅(预先在 500 ℃下干燥 5 小时)，接着在 30min 内于 30 ℃下加入 16.5 摩尔的 TEA 己烷溶液(0.87mol)。保持 2 小时后将己烷滗析出并将二氧化硅采用 130L 己烷洗涤 6 次。

(ii)催化剂的制备

将上述处理的二氧化硅干燥并加入 38L 的甲苯。在室温下于 15min 内加入 11.7Kg 外消旋亚乙基二茚基二茂锆 1-4 二苯基丁二烯的甲苯溶

液(1.32%(重量))。加入 0.7g 的 Stadis 425(在甲苯中稀释至 1%(重量))。随后将所述催化剂在真空(4mmHg)40 ℃下干燥，得到自由流动的粉末。

接着在室温下、2 小时内并保持连续搅拌下加入 2.33Kg 的三(五氟苯基)硼的甲苯溶液(6.12%(重量)。在又保持 1 小时的搅拌后得到具有残余溶剂的粉红/红色的催化剂。

(iii)气相流化床生产乙烯-己烯-1 共聚物

将乙烯、己烯-1、氢气和氮气进料至直径为 45cm 连续流化床反应器中。将聚合物产物连续移出所述反应器。操作条件在表 1 中给出。

实施例 4

(i)二氧化硅的处理

在氮气气氛下，在 240L 的容器中制得 ES70 二氧化硅(16Kg，预先在 500 ℃下煅烧 5hrs)于 110L 的己烷中的悬浮液并加入 1.7g 的 Stadis 425(以 1L 己烷稀释)。将 TEA 的己烷溶液(24.0mol、1.0M 的溶液)在 30min 内缓慢加入到搅拌着的悬浮液中，并同时保持所述悬浮液的温度在 30 ℃。将所述悬浮液再搅拌两小时。将己烷过滤出并将二氧化硅用己烷洗涤，以使在最后洗涤完之后的铝的含量少于 1mmolAl/L。最后在真空 60 ℃下将所述悬浮液干燥，得到自由流动的处理的二氧化硅粉末。

(ii)催化剂制备

在上述处理的二氧化硅粉末中加入 41.6L 甲苯。于室温下 15min 内加入 12.67Kg 外消旋亚乙基二茚基二茂锆 1-4 二苯基丁二烯的甲苯溶液(1.16%(重量))并然后在 25 ℃保持 15 分钟。加入 50ppm 的 Stadis 425(在 1L 的甲苯中稀释)。随后将所述催化剂在真空 40 ℃下干燥，得到自由流动的粉末。

接着在室温下、2 小时内并保持连续搅拌下加入 2.22Kg 的三(五氟苯基)硼的甲苯溶液(6.12%(重量))。在又保持 1 小时的搅拌后得到具有残余溶剂的催化剂。

(iii) 气相流化床生产乙烯/己烯-1 共聚物

所述聚合反应按表 1 所概括的条件根据实施例 1 进行。

实施例 5

(i)二氧化硅的处理

26.24Kg TEA 处理的 ES70 二氧化硅在氮气气氛下在干燥器中基本上根据实施例 4 所描述的那样制备。

(ii)催化剂的制备

10L 0.0809M 的双(氢化牛油烷基)甲基三(五氟苯基)(4-羟基苯基)硼酸铵的甲苯溶液与 0.9L 的 TEA(1.01M)的甲苯溶液混合。在搅拌下将所述混合物加入到所述处理的二氧化硅中并混合 45min。在真空 31 ℃下 1 小时内将溶剂除去。加入 25L 0.021M 的外消旋亚乙基二茚基二茂锆1-4二苯基丁二烯的甲苯溶液并混合45min。在真空34 ℃下105min内将溶剂除去。精制的催化剂的颜色为钢灰色并含有少于 0.25%的残余溶剂。

(iii) 气相流化床生产乙烯-己烯-1 共聚物

所述聚合反应如实施例 2 和 3、按表 1 所概括的条件进行。

实施例 6

(i)二氧化硅载体的处理

在氮气气氛下，在 240L 的容器中制得 ES70 二氧化硅(16Kg，预先在 500 ℃下煅烧 5hrs)于 110L 的己烷中的悬浮液并加入 1.7g 的 Stadis 425(以 1L 己烷稀释)溶液。将 TEA 的己烷溶液(24.0mol、 0.838M 的溶液)在 30min 内缓慢加入到搅拌的悬浮液中，并同时保持所述悬浮液的温度在 30 ℃。将所述悬浮液再搅拌两小时。将己烷过滤出，并将二氧化硅用己烷洗涤，以使在最后洗涤完之后的铝的含量少于 0.5mmol Al/L。最后在真空 60 ℃下将所悬浮液干燥，得到自由流动的处理的二氧化硅粉末。

(ii)催化剂的生产

所有的操作均在惰性氮气气氛的干燥箱中进行。将 20.8mL 的

0.25M Et_3Al 的甲苯溶液加入到 64.5ml 的 0.073M 的二(氢化牛油烷基)甲基三(五氟苯基)(4-羟基苯基)硼酸铵的甲苯溶液中。定量地将 84.7ml 的这种混合物加入到装有 150g 处理的二氧化硅的 3L 的圆底烧瓶中，并将得到的混合物在室温下搅拌 30min。将所述溶剂在真空 30 ℃下除去直至观察不到更多的挥发物逸出。随后立即加入 138.3ml 0.017M 的外消旋亚乙基双四氢茚基二茂锆 1-4 二苯基丁二烯的甲苯溶液，并将所述粉末在室温下再搅拌 30min。将所述溶剂在真空室温下除去直至观察不到更多的挥发物逸出。

(iii) 气相流化床生产乙烯/己烯-1 共聚物

所述聚合反应如实施例 1、按表 1 所概括的条件进行。

实施例 7

所有的操作均在惰性氮气气氛的干燥箱中进行。

(i)二氧化硅的处理

将准确称量的 20g 在空气中 500 ℃下煅烧的 Crosfield ES-70 二氧化硅加入到 250ml 的 Schlenk 烧瓶中。加入 125ml 的己烷以制成淤浆。在用手摇动所述烧瓶的同时加入 30.8ml 1.0M 的 TEA 己烷溶液并放置 1 小时。将处理的二氧化硅在玻璃料上过滤并用几体积的己烷洗涤。将二氧化硅在真空室温下干燥至恒重。回收得到 21.7g 处理的二氧化硅。

(ii)催化剂的生产

准确称量 2g 上述处理的二氧化硅到 100ml 的 Schlenk 烧瓶中，并加入 8cc 的甲苯以制成淤浆。在用手摇动所述烧瓶的同时按顺序加入 2.4ml 0.017M 的外消旋亚乙基双四氢茚基二茂锆 1-4 二苯基丁二烯的甲苯溶液和 0.5ml 0.127M 的三(五氟苯基)硼。在真空室温下将所述溶剂除去直至恒重。回收得到 1.9g 的催化剂粉末。

(iii) 气相流化床生产乙烯-己烯-1 共聚物

在装有搅拌器的 2.5L 固定床压热器中进行所述聚合反应。该压热器中装有 300g 的干燥 NaCl，且以 300rpm 开始搅拌。往所述反应器中

压入 8.39bar 含有 500ppm 氢气的乙烯并加热至 71 ℃。引入 6000ppm 的 1-己烯(采用质谱仪测定)。在所述反应器中加入 0.5g 的 TEA。在另外的容器中，将 0.1g 催化剂与另外的 0.5g TEA 处理的二氧化硅混合。随后将所述结合的催化剂和 TEA 处理的二氧化硅注射入所述的反应器中。维持乙烯压力在进料所需的水平并将己烯以液体进料至所述反应器中以维持所述的 ppm 浓度。通过双重热冷浴调节温度。经过 180min 后将所述反应器降压并将所述盐和聚合物通过倾泄阀分离。将所述聚合物用大量的蒸馏水洗涤以除去所述盐，随后在 50 ℃下干燥。回收得到 282g 白色聚合物粉末。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
总压力(bar)	14.3	19	19	14.3	18	14.5
温度(℃)	70	70	70	70	65	70
C2 压力(bar)	12	11.8	10	8	8.5	4
H2/C2	0.0005	0.0005	0.0014	0.0003	0.00056	0.0006
C6/C2	0.007	0.0061	0.0055	0.007	0.0057	0.0075
生产率(kg/h)	1.3	43	39	1	100	0.7

表 2

性质 聚合物	MFR(2.16kg) (g/10min)	密度(A) (kg/m^3)	M_w/M_n	<g'>LCB	Ea (KJ/mol)	h(500/s) (Pa.s)	MS(500/s) (cN)	P(500/s) (MPa)	d(MS)/d(log γ) (cN)	d(MS)/d(P) (cN/MPa)
实施例 1	1.1	920	5.9	0.68	65.1	260	16.7	15.6	9.22	0.81
实施例 2	0.3	920	5.0	0.74	74.1	290	19.3	17.5	8.62	0.85
实施例 3	1.0	923	5.3	0.77	67.0	220	16.2	14.4	9.19	0.85
实施例 4	0.9	920.3	5.3	0.80	65.4	240	17.7	14.7	11.10	1.04
实施例 5	1.1	917.9	3.6	--	62.4	385	10.0	17.8	5.81	0.50
实施例 6	1.3	921.4	3.5	--	56.7	400	6.3	18.6	4.03	0.37
实施例 7	0.66	926.8	3.7	--	66.7	455	5.0	13.7	3.13	0.33
Exceed MLL27MAX	0.85	926	2.3	1.0	--	690	4.4	32.0	2.11	0.13
Exceed 350D60	1.12	917.7	2.1	--	30.8	760	4.0	31.0	1.77	0.11
Dowlex 2045	1.1	919	3.3	--	32.0	580	5.5	23.0	2.00	0.15
MOBILE NTA 101	0.84	920	3.4	--	31.0	515	4.8	25.0	2.15	0.16
LL7209AA	0.9	920	3.8	--	31.3	570	6.3	24.4	2.85	0.22
LL7206AF	0.6	920	3.9	--	31.0	600	9.5	27.0	4.19	0.33
Borealis LE6592	0.15	922.9	11.5	--	--	370	15.0	20.0	6.25	0.70
Affinity FM 1570	1.0	915	2.2	0.92	60.8	570	5.5	24.0	2.64	0.19
EBI/Zr(IV)/MAO	0.77	918.3	3.4	0.85	60.2	440	13.0	19.5	7.38	0.59
LD5320AA	2.1	921	6.8	0.59	57.8	240	14.5	12.8	11.88	1.05
LD5310AA	1.0	923	7.0	0.53	65.3	300	16.6	14.0	8.67	1.07

薄膜测试

采用配备有 LDPE 螺杆的 Collin 单螺杆薄膜挤出机(45mm, 25L/D)并在一般用于 LDPE 挤出的温度分布下用实施例 2 的产物及 LD5310AA 生产薄膜。其结果与实施例 8-10(在与实施例 2 相似的催化剂和聚合条件下生产)的结果一起概括于表 3 中。

可以看到，从所有的实施例聚合物的低挤出机头压力、低的电机负载和低的比能来判断，它们相对于对照的 LDPE 产品的挤出性能已有改进。另外，对于这些产物已经实现了具有比传统的 LDPE 更低的熔融指数，即这些产物被预期会显示出更难的挤出性能。同时，又得到与 LDPE 接近或改善的机械性能。

在实施例 5 和 6 中进行了相似的薄膜挤出，并在表 4 中报告，这些产物相对于 LDPE 来说在处理上没有优势，这可通过机头压力、电机负载和比能的值来证明，但所述机械性明显优于 LDPE 和所述光学性能是比得上的。

薄膜测试方法

薄膜落镖冲击值根据 ASTM D1709,(方法 A)测量，撕裂强度根据 ASTM D1922 测量和拉伸性质根据 ASTM D822 测量。雾度根据 ASTM D1003 测量和光泽度根据 D2457 测量。

表 3

实施例		2	8	9	10	LD5310AA
配料						
设备		ZSK53	ZSK58	ZSK58	ZSK58	
CaSt	ppm	1250	1250	1250	1250	
Irganox 1076	ppm	500	500	500	500	
Irgafos PEPQ	ppm	800	800	800	800	
造粒性						
熔融指数	g/10min	0.31	0.32	1.38	0.68	0.9
密度	Kg/m^3	920	922.9	922	919.5	921
I_{21}/I_2		95	84	51	69	62
薄膜挤出						
设备		Collin	Collin	Collin	Collin	Collin
管(die)	mm	100	100	100	100	100
管间隙	mm	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
温度分布		175/190/195/200/200/200/210/210	140/150/160/170/170/170/190/180	140/150/160/170/170/170/190/180	140/150/160/170/170/170/190/180	140/150/160/170/170/170/190/180
螺杆速度	rpm	40	40	41	40	45
熔体压力	bar	151	238	166	187	245
产量	Kg/h	12	12	12	12	12
电机负载	A	10.7	14.5	11.7	13.9	13.6
熔融温度	℃	190	165	161	162	163
引出速度	m/mn	10.2	8.8	11	9.1	10
吹胀比		2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
霜白线	mm	250	160	120	350	120
比能	Kwh/Kg	0.12	0.17	0.14	0.16	0.18
薄膜性质						
厚度	um	38	38	38	39-41	38
落镖冲击	g	160	205	103	170	140
纵向断裂拉伸强度	MPa			23.5		36
横向断裂拉伸强度	MPa			24		25
纵向伸长	%			520		350
横向伸长	%			650		710

表 4

实施例		LD5310AA	5	6
配料				
设备			ZSK58	ZSK53
CaSt	ppm		1250	1250
Irganox 1076	ppm		500	500
Irgafos PEPQ	ppm		800	800
造粒性				
熔融指数	g/10min	0.85	0.52	1.29
密度	Kg/m^3	921	918.3	921.4
I_{21}/I_2		61	65.4	40
薄膜挤出				
设备		Collin	Collin	Collin
管	mm	100	100	100
管间隙	mm	0.8	0.8	0.8
温度分布		140/150/160/170/170/170/190/180	140/150/160/170/170/170/190/180	140/150/160/170/170/170/190/180
螺杆速度	rpm	44	42	42
熔体压力	bar	224	273	297
产量	Kg/h	12	12	12
电机负载	A	15.3	16.7	17.2
熔融温度	℃	155	153	157
引出速度	m/mn	9.6	9.6	9.3
吹胀比		2:1	2:1	2:1
霜白线	mm	350	350	350
比能	Kwh/Kg	0.19	0.20	0.21
薄膜性质				
厚度	um	38	38	38
落镖冲击	g	102	360	252
雾度	%	5	10.7	8.1
光泽度	‰	72	50	61

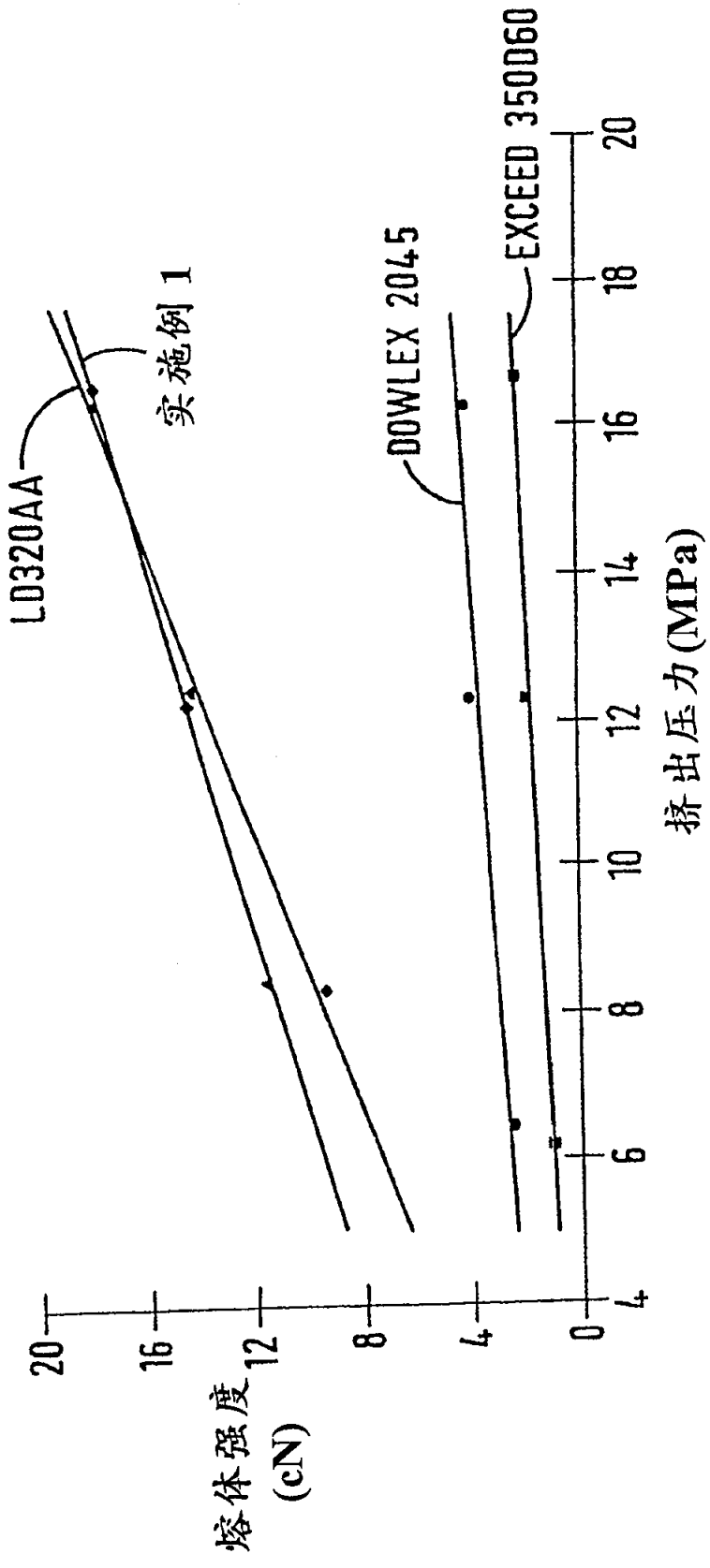


图 1 加工性能：熔体强度(190 ℃)

图 2 加工性能：熔体强度(190 ℃)

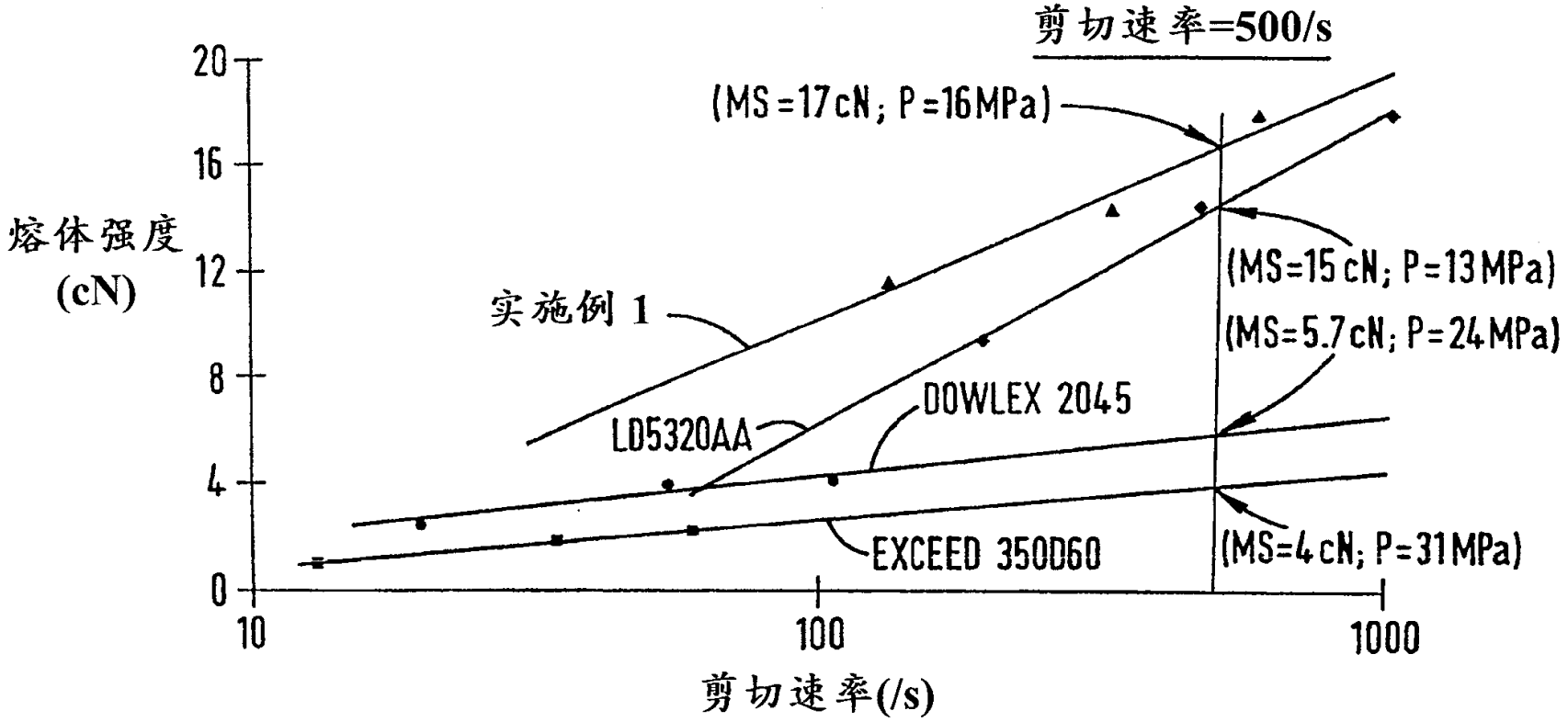


图 3　190 ℃下压力相关熔体强度对熔体流动速率

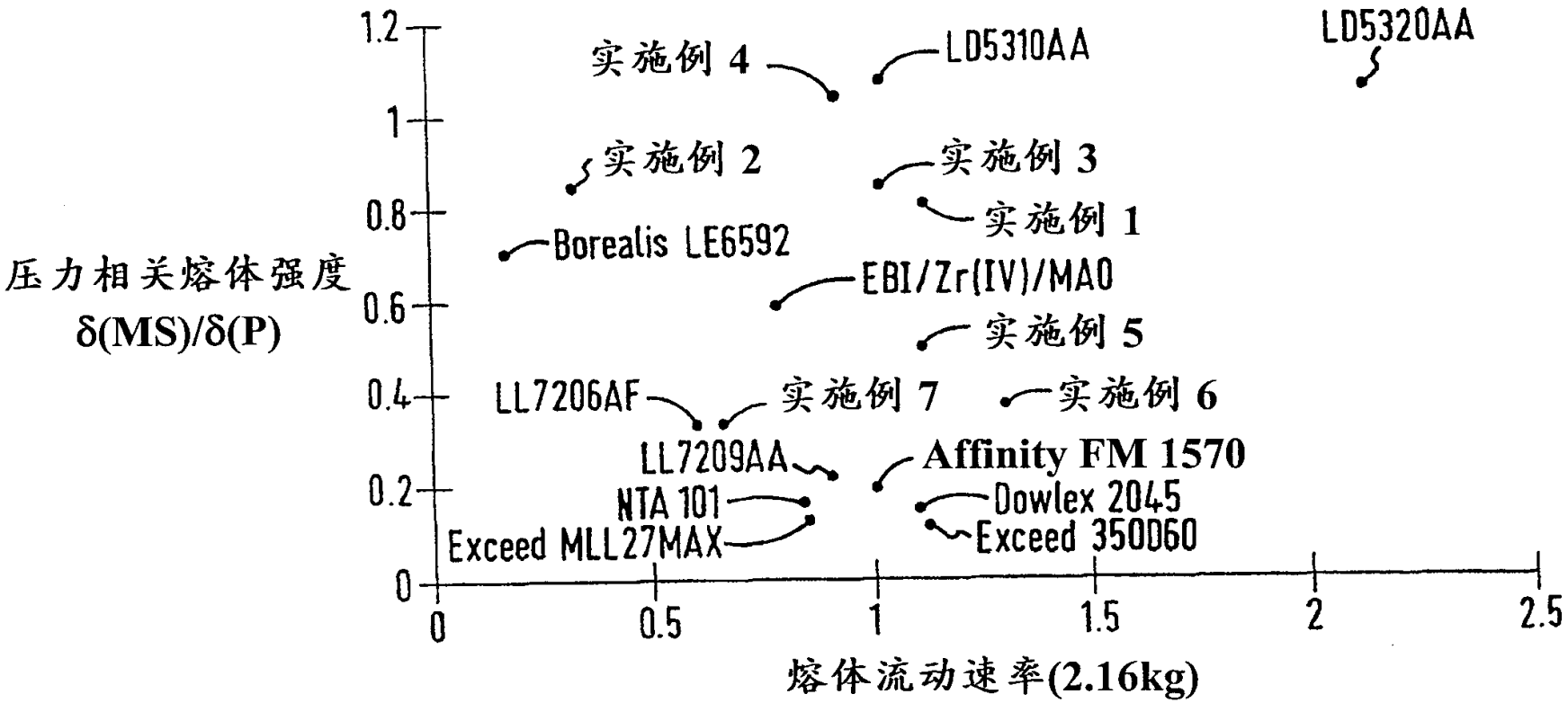


图 4　剪切速率相关的熔体强度对熔体流动速率(190 ℃)

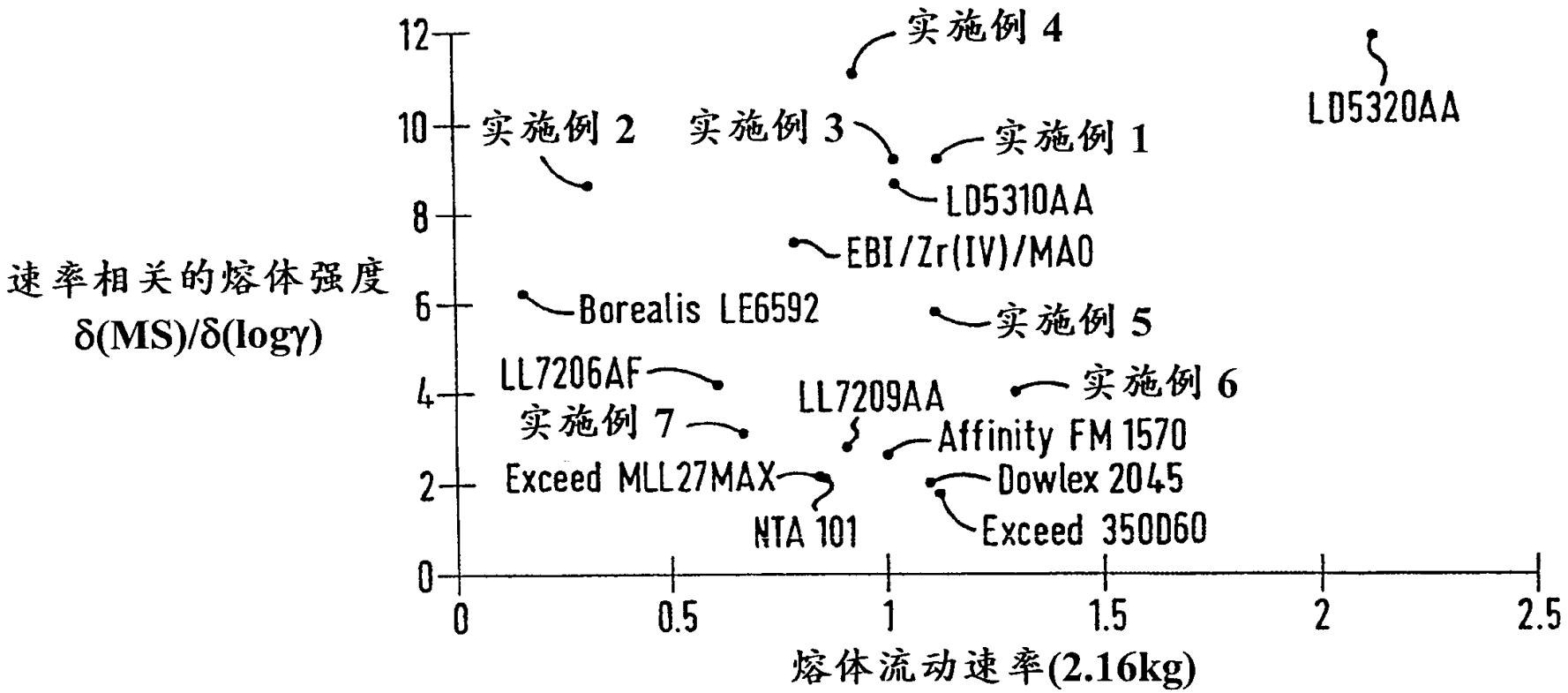


图 5 压力相关熔体强度对分子量分布(190 ℃)

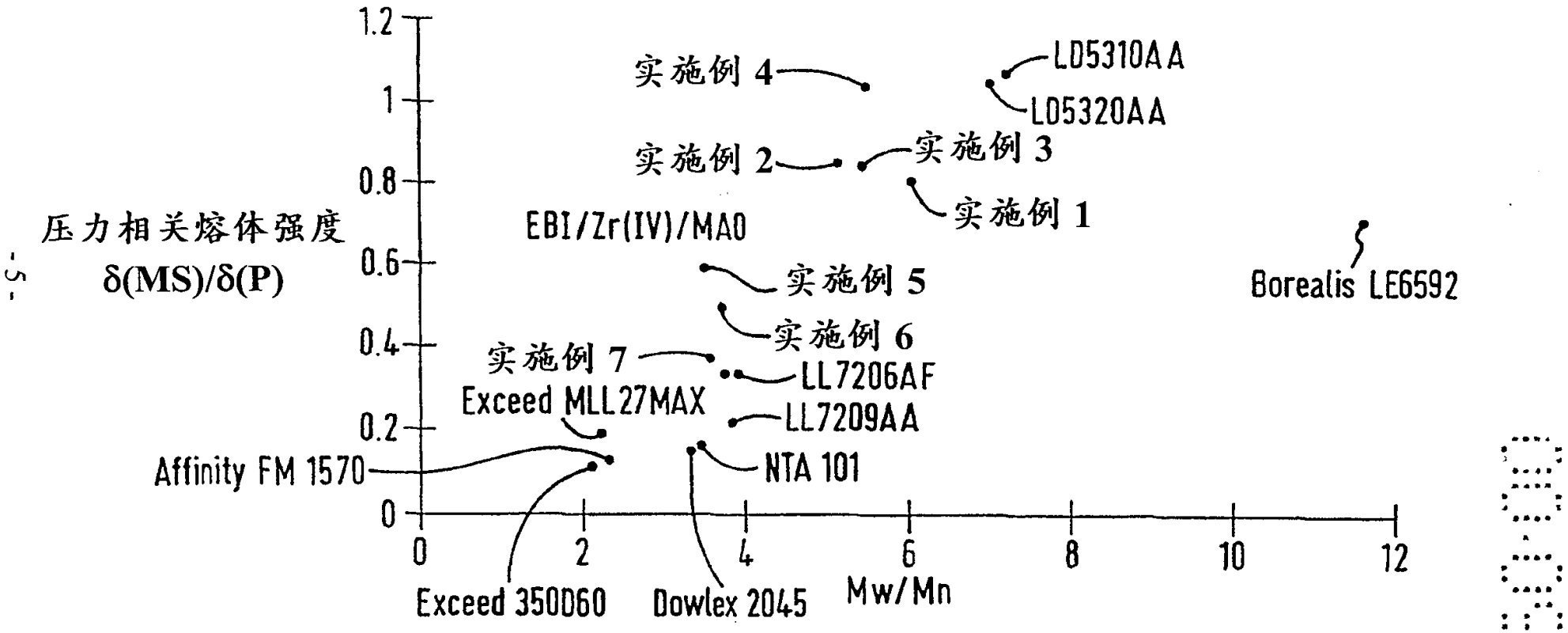


图 6 剪切速率相关的熔体强度对分子量分布(190 ℃)

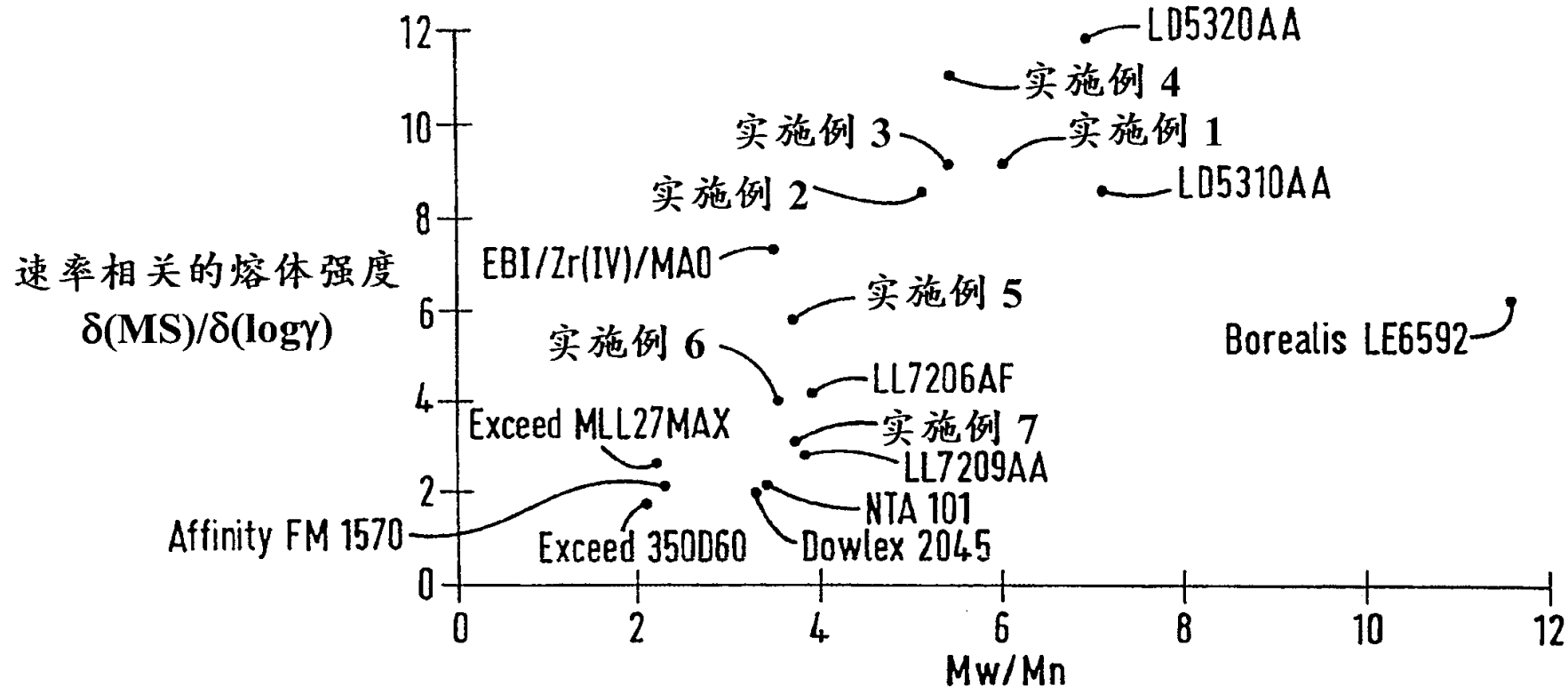


图 7 压力相关的熔体强度对 g'(LCB)(190 ℃)

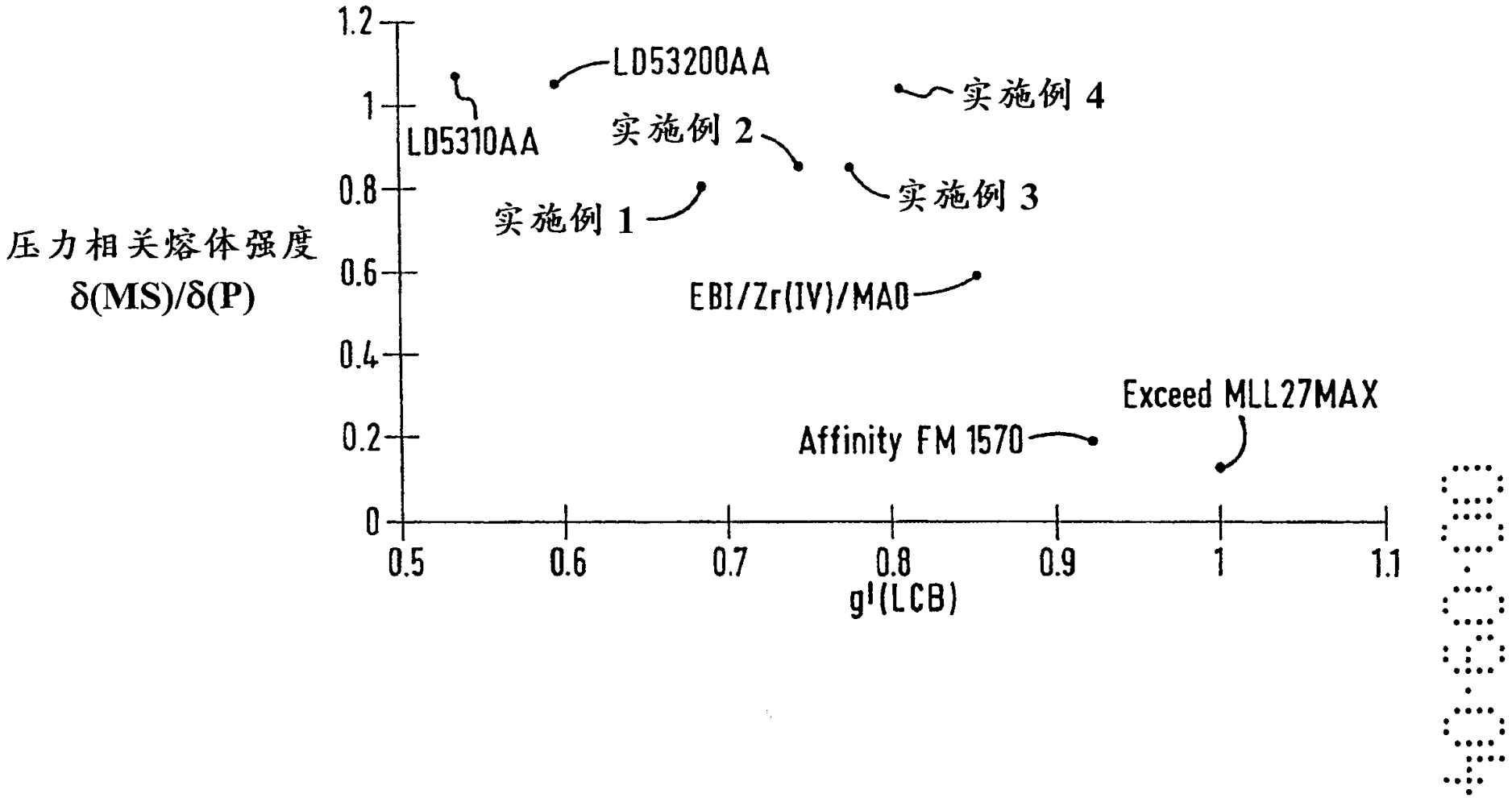


图 8　剪切速率相关的熔体强度对 g'(LCB)(190 ℃)

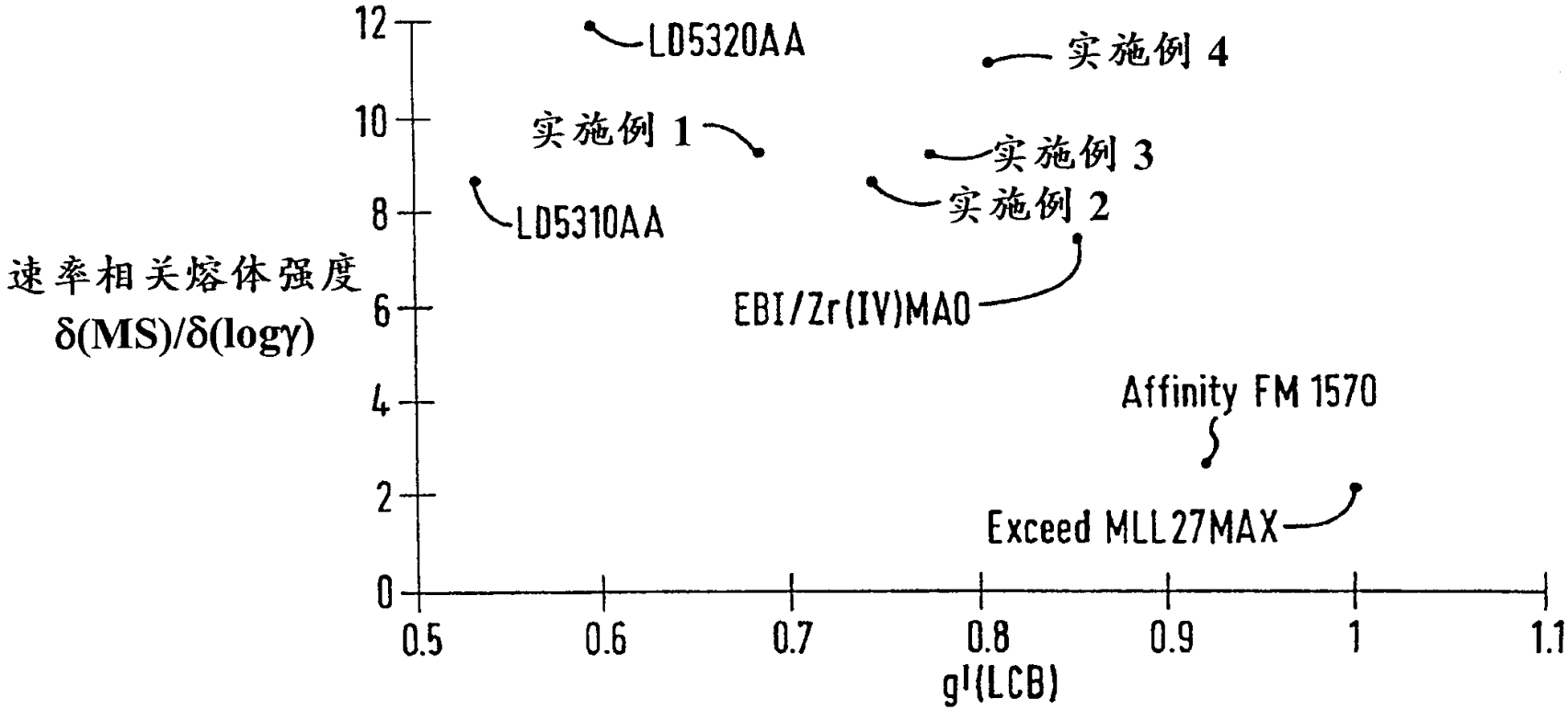


图 9 压力相关的熔体强度对流动活化能(Ea)(190 ℃)

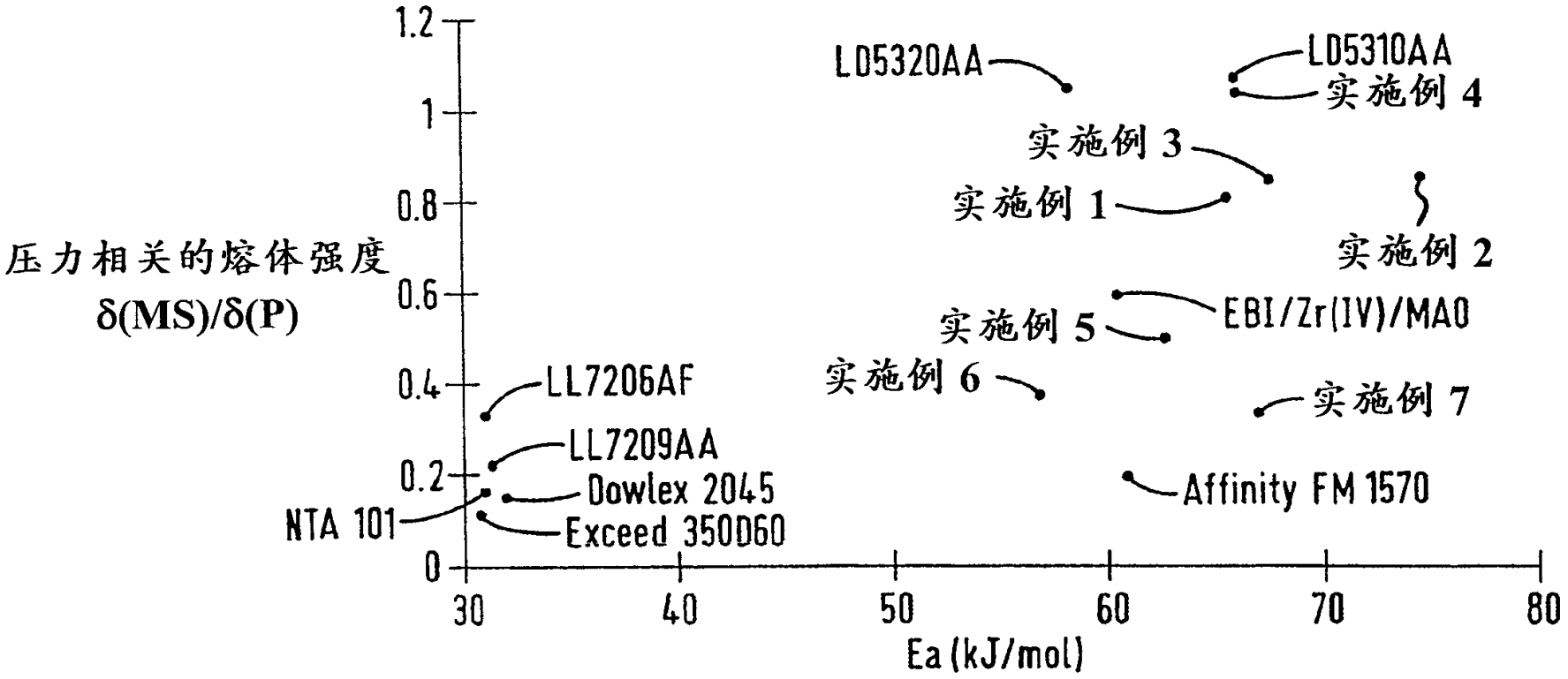


图 10 剪切速率相关的熔体强度对流动活化能(Ea)(190 ℃)

