



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101891917 B

(45) 授权公告日 2011.08.24

(21) 申请号 201010226184.5

表 1-2.

(22) 申请日 2005.04.29

审查员 樊耀峰

(30) 优先权数据

10/835,755 2004.04.30 US

(62) 分案原申请数据

200580013642.4 2005.04.29

(73) 专利权人 切弗朗菲利普化学公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 R·K·克里希纳斯瓦米 杨清

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 陆惠中

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 01/02480 A1, 2001.01.11, 全文.

CN 1324383 A, 2001.11.28, 全文.

US 2004/0054088 A1, 2004.03.18, 实施例、

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 4 页

(54) 发明名称

用于耐压管和相关用途的 HDPE 树脂

(57) 摘要

用于耐压管和相关用途的 HDPE 树脂, 本发明提供了双峰聚乙烯树脂, 其中高分子量乙烯共聚物组分典型地具有相对窄的分子量分布, 短链支化含量沿着其分子量分布范围内基本上不变。本发明的树脂典型地通过改进的韧性和慢速龟裂增长抗性被表征, 所述性质使得它们用于耐压管用途。

1. 双峰树脂,包括:

a) 高分子量组分,其包括乙烯共聚物,所述乙烯共聚物特征在于 M_w/M_n 小于或等于 3.5,沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化分布型,以及每 1000 个骨架碳原子中的短支链数目是 4.5 至 8 ;和

b) 低分子量组分,包括乙烯均聚物或共聚物,所述乙烯均聚物或共聚物特征在于 M_w 是从 15 至 75kg/mol。

2. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述每 1000 个骨架碳原子中的短支链数目是 5 至 7。

3. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述每 1000 个骨架碳原子中的短支链数目是 6。

4. 权利要求 1-3 中的任一项所述的双峰树脂,其中所述沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化分布型为沿着分子量分布范围内所述每 1000 个骨架碳原子中的短支链数目从其平均数目加上或减去 0.5 而变化。

5. 权利要求 1-3 中的任一项所述的双峰树脂,其中所述沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化分布型为沿着分子量分布范围内所述每 1000 个骨架碳原子中的短支链数目从其平均数目加上或减去 0.4 而变化。

6. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述高分子量组分的乙烯共聚物进一步被表征为 M_w 分子量范围是 250 至 1,000kg/mol。

7. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述高分子量组分的乙烯共聚物进一步被表征为 M_w 分子量范围是 275 至 800kg/mol。

8. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述高分子量组分的乙烯共聚物进一步被表征为 M_w 分子量范围是 300 至 600kg/mol。

9. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述双峰树脂包括 45 至 75 重量份的高分子量组分和 55 至 25 重量份的低分子量组分。

10. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述双峰树脂包括 50 至 60 重量份的高分子量组分和 50 至 40 重量份的低分子量组分。

11. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述高分子量组分包括乙烯和具有 3 至 12 个碳原子的单-1- 烯炔共聚单体的共聚物。

12. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述高分子量组分的乙烯共聚物进一步被表征为 M_z/M_w 小于或等于 2.5。

13. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述高分子量组分的乙烯共聚物被表征为,在 300 至 600kg/mol 的 M_w 分子量范围内,每 1000 个骨架碳原子中的短支链数目是 5 至 7。

14. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述低分子量组分的乙烯均聚物或共聚物被表征为 M_w 是从 25 至 60kg/mol。

15. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述低分子量组分的乙烯均聚物或共聚物被表征为 M_w 是从 30 至 50kg/mol。

16. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述双峰树脂进一步被表征为,低水平的流变学上重要的长分支。

17. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述双峰树脂被表征为, M_w/M_n 小于或等于 30 和 M_z/M_w 小于或等于 10。

18. 权利要求 1 所述的双峰树脂,其中所述双峰树脂被表征为, M_w/M_n 小于或等于 18 和 M_z/M_w 小于或等于 5。

19. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,室温却贝冲击韧性为 1.5J 以上和密度大于或等于 0.94g/cc。

20. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,室温却贝冲击韧性为 2J 以上和密度大于或等于 0.94g/cc。

21. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 1000 小时。

22. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 3000 小时。

23. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 5000 小时。

24. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 6000 小时。

25. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 6000 小时和密度大于或等于 0.94g/cc。

26. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为,却贝冲击韧性为 2J 以上和 3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 6000 小时。

27. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为, η_0 小于或等于 $1.5 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{sec}$ 。

28. 权利要求 1 所述的双峰树脂,进一步被表征为, η_0 小于或等于 $1 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{sec}$ 。

29. 制备权利要求 1 所述的双峰树脂的方法,包括混合下列成分:

a) 所述高分子量组分 ;和

b) 所述低分子量组分。

30. 制备权利要求 1 所述的双峰树脂的方法,包括混合下列成分:

a) 45 至 75 重量份的所述高分子量组分 ;和

b) 55 至 25 重量份的所述低分子量组分。

31. 制备权利要求 1 所述的双峰树脂的方法,包括混合下列成分:

a) 50 至 60 重量份的所述高分子量组分 ;和

b) 50 至 40 重量份的所述低分子量组分。

32. 制备权利要求 1 所述的双峰树脂的方法,包括应用双功能催化剂,在一个单聚合反应器中,使所述高分子量组分和所述低分子量组分催化地聚合。

33. 制备权利要求 1 所述的双峰树脂的方法,包括在双反应器中,使所述高分子量组分和所述低分子量组分催化地聚合。

34. 权利要求 33 所述的方法,其中所述双反应器被串联操作。

35. 权利要求 33 所述的方法,其中所述双反应器被并联操作。

用于耐压管和相关用途的 HDPE 树脂

[0001] 本申请是分案申请,原申请的申请日为 2005 年 4 月 29 日、申请号为 2005800113642.4(PCT/US2005/014877)、发明名称为“用于耐压管和相关用途的 HDPE 树脂”。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请要求美国专利申请序列号 10/835,755 的优先权,所述申请的题目是“HDPE RESINS FOR USE IN PRESSURE PIPE AND RELATED APPLICATIONS”,其以整体并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及下列领域:聚烯烃组合物、制备聚烯烃组合物的方法、利用聚烯烃组合物的制品和用于生产利用聚烯烃组合物的制品的过程。

背景技术

[0005] 聚乙烯(PE)在美国以每年超过一千万公吨的速度被消费。聚乙烯的半结晶性质使其成为用于许多物品和专用用途所选择的材料。结晶性为 PE 提供了许多期望的性质,如劲度、强度、对气体迁移的阻隔、化学品抗性和尺寸稳定性。非结晶相可以赋予这样的属性如韧性和慢速龟裂增长抗性。

[0006] 近来,多种 PE 树脂可以被用于生产高劲度管材,其用于水、气体和其它流体运输用途。对于在需要较高的压力等级的条件下应用而言,归类为 PE-100、MRS 10 或 ASTM D3350 典型单元分类 (typical cell classification) 345566C 的聚乙烯管材是特别合乎需要的。为了达到 PE-100 类别,需要 PE-100 管材满足一些标准,所述标准规定了劲度、对慢速龟裂增长抵抗性、化学浸蚀抗性和低温韧性(表述为快速裂纹扩展)。进一步地,这样的管材必须满足在升高的温度下在压力下测定的形变标准。可以被用于生产小直径(直径是 1 英寸至 12 英寸)和大直径(直径大于 12 英寸)PE-100 管材的树脂在美国专利 6,827,678 中被描述,该专利在 2003 年 10 月 23 日公布,其以整体并入本文作为参考。

[0007] 对于 PE-100 管材,表现出韧性也是期望的。这种特性在许多聚乙烯管材用途中可以是重要的,如管材被埋入地下或管材被用于运输粗浆体或研磨的浆体时。因此,存在着对树脂和由所述树脂制成的具有改进的物理性质和抗冲击性质的 PE-100 管材的需求。

[0008] 发明描述

[0009] 本发明涉及聚烯烃组合物、生产聚烯烃组合物的方法、利用聚烯烃组合物的制品以及用于生产利用聚烯烃组合物的管材和其它制品的过程。更具体地,本发明涉及 PE-100 类别聚乙烯管材和用于制备具有改进韧性的这种管材的树脂的生产。

[0010] 本发明包括聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、制备和应用聚乙烯树脂的方法、应用聚乙烯组合物的制品以及用于生产利用聚乙烯组合物的物品的过程。在检测掺合聚合物的过程中,提供了有用的性质组合的高性能聚合物组合物被开发出来,所述性质如多分散性、短支链分布、长链支化、流变性质和类似性质,如同由度量值诸如却贝冲击韧性和高应力 PENT 慢速龟裂增长抗性值所表明。例如,在其它应用中,本发明的树脂表现出适于耐压

管用途的加工特性和性质。

[0011] 在一个方面,本发明提供了两种不同聚乙烯的掺合物,使得该掺合物满足了适合作为 PE 100HDPE 树脂的一些标准。本发明的聚乙烯组分可以典型地通过利用齐格勒-纳塔型或茂金属型催化剂被产生,其应用串联反应器方法或并联反应器方法。包括掺合聚合物的聚合物组合物可以用本领域已知的任何方法得以制备,包括但不限于,掺混两种不同的乙烯聚合物,或者利用串联反应器方法或并联反应器方法催化制备聚合物。典型地,目前生产 PE100 树脂的工业方法包括掺混两种宽分子量分布 (MWD) 的聚乙烯,所述聚乙烯由不同分子量和短链支化 (short chain branching) (SCB) 含量表征。

[0012] 在另一方面,本发明提供了包括高分子量组分和低分子量组分的聚合物组合物,所述高分子量组分包括沿着其 MWD 范围内具有基本上均一的短链支化 (SCB) 分布的乙烯共聚物,所述低分子量组分包括乙烯均聚物或共聚物。

[0013] 本发明的另一方面是组合物,其包括:

[0014] a) 高分子量组分,其包括乙烯共聚物,该乙烯共聚物特征在于 M_w/M_n 小于或等于 3.5,沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化 (SCB) 分布型,以及每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (short chain branches) (SCB) 数目是 4 至 8;和

[0015] b) 低分子量组分,包括乙烯均聚物或共聚物,该乙烯均聚物或共聚物特征在于 M_w 是从 15 至 75kg/mol。

[0016] 在一个方面,低分子量组分和高分子量组分中的乙烯均聚物或共聚物特征在于具有低水平的在流变学上重要的长的支链。典型地,组合物可以包括 45 至 75 重量份的高分子量组分和 55 至 25 重量份的低分子量组分。进一步地,高分子量组分的乙烯共聚物可以进一步被表征为, M_w 分子量范围是从 250 至 1,000kg/mol。在另一方面,每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (SCB) 数目可以是 5 至 7。

[0017] 本发明的又一方面是聚合物组合物,其中对掺合聚合物组合物的 Razor-Notched 室温却贝功 (Razor-Notched Room-Temperature Charpy Energy) 和高应力 PENT (应用 3.8MPa 初始负荷的标准 PENT) 表明了优越的性能。在此方面中,例如,组合物可以被表征为,室温却贝冲击韧性大于 1.5J,密度大于或等于 0.94g/cc。在另一方面,组合物可以被表征为,室温却贝冲击韧性大于 2J,密度大于或等于 0.94g/cc。本发明的掺合聚合物组合物也可以被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 慢速龟裂增长抗性值大于或等于 1000 小时、大于或等于 3000 小时、大于或等于 5000 小时、或大于或等于 6000 小时。

[0018] 在又一方面,本发明提供了包括组合物的制品,其中所述组合物包括:

[0019] a) 高分子量组分,其包括乙烯共聚物,该乙烯共聚物特征在于 M_w/M_n 小于或等于 3.5,沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化 (SCB) 分布型,以及每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (SCB) 数目是 4 至 8 个;和

[0020] b) 低分子量组分,包括乙烯均聚物或共聚物,该乙烯均聚物或共聚物特征在于 M_w 是从 15 至 75kg/mol。在这方面,制品可以是管、容器、器具、膜、膜产品、圆筒、燃料罐、土工膜 (geomembrane)、衬垫或类似物质。进一步地,制品可以包括 PE-100 管材。

[0021] 本发明还提供了制造 PE-100 管材的方法,包括将熔融态的本文公开的聚合物组合物通过冲模挤出,形成 PE-100 管材并冷却该管材。

[0022] 此外,本发明提供了制造组合物的方法,包括混合下列成分:

[0023] a) 45 至 75 重量份的高分子量组分,所述高分子量组分包括乙烯共聚物,该乙烯共聚物特征在于 M_w/M_n 小于或等于 3.5,沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化 (SCB) 分布型,以及每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (SCB) 数目是 4 至 8 个;和

[0024] b) 55 至 25 重量份的低分子量组分,所述低分子量组分包括乙烯均聚物或共聚物,该乙烯均聚物或共聚物被表征为 M_w 是从 15 至 75kg/mol。

[0025] 进一步地,本发明提供了制造聚合物膜的过程,包括挤出流体聚合物组合物,其中所述组合物如本文所公开。

[0026] 在阅读了下列公开特征的详细描述之后,本发明的这些和其它特征、方面、实施方案和优势将会是显而易见的。

[0027] 附图简述

[0028] 下面是对附图的简要描述。

[0029] 图 1 是曲线图,图解说明了沿着 CP-1 高分子量树脂组分的高分子量分布范围内基本上不变的短支链分布。该树脂被用作系列 2(series-2) 发明树脂的高分子量组分。

[0030] 图 2 是比较图,图解说明了本发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物相对于结晶温度的等温结晶放热反应曲线图的峰位置 (t_{peak})。

[0031] 图 3 是本发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的峰熔点 (T_m) 图,其被绘制为结晶温度的函数。

[0032] 图 4 提供了本发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物相对于其组成的断裂应力和断裂应变的比较图。

[0033] 图 5 是本发明的发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的原始拉伸曲线 (raw tensile curve) 图,绘制为负荷比拉伸。

[0034] 发明详述

[0035] 本发明提供了聚乙烯树脂组合物,制备和应用聚乙烯组合物的方法,利用聚乙烯组合物的制品,和用于产生利用聚乙烯组合物的制品的过程。因此,本发明提供了聚合物组合物,其被表征为性质如多分散性、短支链分布、长链支化、流变性质和类似性质的有用组合,所述性质提供了高性能材料。高性能特征可以通过这些树脂的改进的韧性和慢速龟裂增长抗性所证明,所述性质说明了它们在耐压管用途中的效用。

[0036] 在一个方面,本发明提供了双峰树脂,其包括高分子量组分和低分子量组分。典型地,高分子量组分可以如下被表征:1) 相对窄的分子量分布;2) 沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化分布和 3) 不存在实质量的流变学上重要的长的支链。典型地,低分子量组分包括低水平的流变学上重要的长的支链。本发明的树脂典型地由改进的韧性和慢速龟裂增长抗性所表征,如却贝冲击韧性和高应力 PENT 所测定。本发明也提供了宽分子量分布树脂,其中短链支化 (SCB) 已基本上被隔离在分布的高分子量端,并且沿着高分子量端范围,短链支化分布基本上是不变的。

[0037] 本发明的双峰树脂,以及在高分子量端 SCB 已基本上被隔离的宽分子量树脂,可以通过多种过程被生成,包括但不限于,对组分聚合物的物理混合掺混、利用串连反应器或多区域反应器的聚合过程、利用多组分催化剂的聚合过程以及类似过程。因此,本发明的组合物不受制备组合物的任一方法所限制。

[0038] 聚合物组合物的组分

[0039] 本发明提供了双峰树脂,其包括高分子量组分和低分子量组分。进一步地,本发明也提供了宽分子量分布(MWD)树脂,其中本文公开的双峰树脂的高分子量组分的特性发现于宽MWD的高分子量端。因此,归因于本发明双峰树脂的高分子量组分的任何性质、特性或特征也描述并且可以归因于本发明的任何宽分子量分布树脂的MWD的高分子量端。

[0040] 本文所用的一些代表性掺合组分的分子量特性在表2中提供。在相同的表中也列出了用NMR估计的它们的SCB含量(来自1-己烯共聚单体)。HP-1和HP-2树脂是窄MWD的高分子量均聚物,HP-2的分子量显著高于HP-1的分子量。CP-1是窄MWD的高分子量共聚物,具有5.6SCB/1000个骨架碳。CP-1和HP-1的分子量和MWD相似,然而它们的SCB含量不同。LCP-1和516-2树脂是低分子量掺合组分,LCP-1是共聚物。CP-1和LCP-1中的平均SCB含量被验证为,沿着它们的整个MWD范围基本上不变,这是用最近开发的连续SEC-FTIR技术进行的(参见,P. J. DesLauriers, D. C. Rohlfing and E. T. Hsieh, *Polymer*, 43, 159 (2002); 其以整体并入本文作为参考)。因此,CP-1和LCP-1中的平均SCB含量沿着它们的MWD大致不变。

[0041] 高分子量组分。在一个方面,本发明可以提供一种组合物,其包括:

[0042] a) 高分子量组分,其包括乙烯共聚物,该乙烯共聚物特征在于 M_w/M_n (多分散指数或PDI)小于或等于3.5,沿着分子量分布范围基本上不变的短链支化(SCB)分布型,以及每1000个骨架碳原子中的短支链(SCB)数目是4至8个;和

[0043] b) 低分子量组分,包括乙烯均聚物或共聚物,该乙烯均聚物或共聚物被表征为 M_w 是从15至75kg/mol。

[0044] 因此,在本方面,高分子量组分可以典型地被表征为:1) 相对窄的分子量分布;2) 沿着分子量分布范围内基本上不变的短链支化分布和3) 不存在流变学上重要的长的支链。表2提供了用于制备本发明的发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的一些代表性单独高分子量聚合物组分的特征数据。表2中列出的高分子量组分是CP-1、HP-1、HP-2和516-1。

[0045] 另一方面,本发明的高分子量组分聚合物被表征为,具有低水平的流变学上重要的长的支链,这意味着零剪切粘度(η_0 ,单位是Pa-sec)与重均分子量(M_w ,单位是kg/mol)的比值典型地小于或等于1,500Pa-sec/kg/mol。 η_0 与 M_w 的比值也可以小于1,000Pa-sec/kg/mol,在另一方面,可以小于700Pa-sec/kg/mol。

[0046] 在本发明的又一方面,本发明的高分子量组分聚合物被表征为,具有低水平的流变学上重要的长的支链,这意味着零剪切粘度(η_0 ,单位是Pa-sec)与重均分子量(M_w ,单位是kg/mol)的比值是100至1,500Pa-sec/kg/mol。 η_0 与 M_w 的比值也可以是从200至1,000Pa-sec/kg/mol,或者从300至700Pa-sec/kg/mol。

[0047] 在另一方面,在实施例和表中提供的本发明聚合物的一个特性是,除了别的以外,应用茂金属催化剂典型地制备高分子量组分,并且沿着其MWD其短链支化分布基本上不变。相比之下,H516B树脂(516-1)的高分子量组分是应用经典的齐格勒-纳塔催化剂而被制备的,并且沿着其MWD其SCB分布是不均一的。

[0048] 高分子量组分的相对窄的分子量分布可见于其多分散指数。因此,本发明的高分子量组分可以包括特征为 M_w/M_n 小于或等于3.5的乙烯共聚物。在又一方面,高分子量组分可以包括特征为 M_w/M_n 小于或等于3.3、或小于或等于3.1的乙烯共聚物。相比之下,516-1的多分散指数被测定为4.5。

[0049] 本发明也提供了包括乙烯共聚物的高分子量组分,在一个方面,其中的乙烯共聚物被表征为 M_w/M_n 小于或等于 3。在另一方面,乙烯共聚物可以被表征为 M_w/M_n 小于或等于 2.7,或者 M_w/M_n 小于或等于 2.5。

[0050] 沿着其分子量分布范围基本上不变的短链支化分布,典型地,例如,在从 250 至 1,000kg/mol 的 M_w 分子量范围内,如试验所确定,可见于图 1 中对 CP-1 高分子量组分的描述。图 1 表明,本发明的高分子量组分的聚合物在沿着其分子量分布范围有平坦的或基本上平坦的短链支化分布型。此特征表明,本发明聚合物的短链支化沿着相对窄的分子量范围内基本上不变。在一个方面,术语基本上不变 (substantial constant) 典型地用在此处,以表明,沿着分子量分布范围,每 1000 个骨架碳 (1000C) 中的短支链 (SCB) 范围可以在低于或等于 1SCB/1000C 的总范围内变化。即,对于沿着聚合物分子量分布低于或等于 1SCB/1000C 的总范围,是在沿着其分子量分布范围上,每 1000 个骨架碳中的短链分支 (SCB) 范围变化可以典型地从平均 SCB 含量加上或减去 0.5SCB/1000C 而变化。就低于或等于 0.8SCB/1000C 的总范围而言,对于本发明的高分子量组分,是在沿着其分子量分布范围上,每 1000 个骨架碳中的短支链 (SCB) 范围也可以从平均 SCB 含量加上或减去 0.4SCB/1000C 而变化。在又一方面,本发明的高分子量组分可以包括乙烯共聚物,该乙烯共聚物被表征为每 1000 个骨架碳中的短支链 (SCB) 数目是 4 至 8 个短支链 (SCB)。因此,SCB/1000C 数目是一个与 SCB/1000C 数目之基本恒定性质不相同的参数或度量值。在本方面,SCB 也可以是 4.5 至 7.5SCB/1000C,5 至 7SCB/1000C,或者 6SCB/1000C。

[0051] 术语高分子量组分 (high molecular weight component) 典型地用于此处,指代特征为 M_w 是 250kg/mol 至 1000kg/mol 的聚合物。在另一方面,高分子量组分可以被表征为, M_w 是 275kg/mol 至 800kg/mol,或者是 300kg/mol 至 600kg/mol。

[0052] 在另一方面,本发明的高分子量组分可以包括乙烯共聚物,其特征在于, M_w/M_n 小于或等于 3.5,沿着 MWD 范围每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (SCB) 数目是 4 至 8 个, M_w 分子量范围是 250kg/mol 至 1000kg/mol。乙烯共聚物也可以被表征为, M_w/M_n 小于或等于 3.5,以及沿着 MWD 范围每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (SCB) 数目是 5 至 7 个,典型地, M_w 分子量范围是 250kg/mol 至 1,000kg/mol。

[0053] 本发明的组合物可以包括 45 至 75 重量份的高分子量组分和 55 至 25 重量份的低分子量组分,以便提供所期望的树脂特性。进一步地,本发明的组合物也可以包括 50 至 60 重量份的高分子量组分和 50 至 40 重量份的低分子量组分。

[0054] 在本发明的另一方面,高分子量组分可以包括乙烯和另一 α -烯炔 (单-1-烯炔) 的共聚物,其中所述共聚物可以具有 0.001% 至 30% 之间的重量百分比,并且其中的单-1-烯炔可以具有 3 至 12 个碳原子。

[0055] 低分子量组分。在一个方面,除了包括本文所公开的乙烯共聚物的高分子量组分以外,本发明可以典型地包括含有乙烯均聚物或共聚物的低分子量组分,其中所述均聚物或共聚物可以被表征为 M_w 是 15kg/mol 至 75kg/mol。进一步地,低分子量组分乙烯均聚物或共聚物可以被表征为 M_w 是 25kg/mol 至 60kg/mol,或 M_w 是 30kg/mol 至 50kg/mol。表 2 提供了用于制备本发明掺合聚合物的一些代表性的个别低分子量聚合物组分和高分子量聚合物组分的特征数据。表 2 中列出的低分子量组分是 LCP-1 和 516-2。

[0056] 在另一方面,本发明的低分子量聚合物组分被表征为,具有低水平的流变学上重

要的长的支链,这意味着零剪切粘度 (η_0 , 单位是 Pa-sec) 与重均分子量 (M_w , 单位是 kg/mol) 的比值典型地小于或等于 1,500Pa-sec/kg/mol。该 η_0 与 M_w 的比值也可以小于 1,000Pa-sec/kg/mol, 以及在另一方面,其可以小于或等于 700Pa-sec/kg/mol。

[0057] 在本发明的另一方面,本发明的低分子量组分聚合物被表征为,具有低水平的流变学上重要的长的支链,使得零剪切粘度 (η_0 , 单位是 Pa-sec) 与重均分子量 (M_w , 单位是 kg/mol) 的比值是 100 至 1,500Pa-sec/kg/mol。 η_0 与 M_w 的比值也可以是 200 至 1,000Pa-sec/kg/mol, 或者 300 至 700Pa-sec/kg/mol。

[0058] 掺合聚合物组分的制备

[0059] 本发明提供了组合物,其包括含有乙烯共聚物的高分子量组分和含有乙烯均聚物或共聚物的低分子量组分。掺合聚合物组分可以经商业途径得到或者可以根据本领域普通技术人员已知的任何方法而制备。得到催化剂组合物的单独组分的一个方法是通过利用基于茂金属的催化系统的催化方法。这些方法的一些例子提供在本文中。然而,本文公开的组合物与单独组分如何被制备或获得相独立。进一步地,本文公开的组合物独立于制备掺合聚合物组分的任何方法,或者制备掺合聚合物本身的任何方法。

[0060] 用于高分子量组分的共聚单体。在一个方面,本发明的聚合物组合物的高分子量组分典型地包括乙烯和另一烯烃化合物的共聚物,所述烯烃化合物具有 3 至 12 个碳原子/每分子并且具有至少一个烯烃双键。因此,尽管不是必要的条件,但是乙烯的高分子量共聚物典型地包括主要量的乙烯(摩尔百分数 > 50%) 和次要量的共聚单体(摩尔百分数 < 50%)。在另一方面,可以和乙烯共聚化的共聚单体可以具有 3 至 10 个碳原子/每分子, 3 至 8 个碳原子/每分子,或者 3 至 6 个碳原子/每分子。

[0061] 在一个方面,无环的、环状的、多环的、末端的(α)、内部的、直链的、分支的、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的烯烃可以被用作本发明中的共聚单体。例如,可以和乙烯共聚化形成本发明的高分子量组分的典型的烯烃包括但不限于丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四种正辛烯、四种正壬烯、五种正癸烯和上述任何两种或更多种的混合物。环状或双环烯烃,包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯和类似烯烃,也可以与本文所公开的乙烯共聚化。

[0062] 在一个方面,被引入反应器区域以便生成共聚物的共聚单体量通常是基于单体和共聚单体总重量的 0.001 至 30 重量百分比的共聚单体。在另一方面,共聚单体量也可以是基于单体和共聚单体总重量的 0.01 至 20 重量百分比的共聚单体或者 0.1 至 10 重量百分比的共聚单体。可选地,并且在另一方面,足以得到上述浓度的共聚单体的共聚单体量都可以被应用,所述浓度是按共聚物本身中的重量计算的。

[0063] 在一个方面,本发明聚合物组合物的低分子量组分,与高分子量组分类似,也可以包括乙烯和另一烯烃化合物的共聚物,所述烯烃化合物具有 3 至 12 个碳原子/每分子并且具有至少一个烯烃双键。在此情形下,乙烯的低分子量共聚物也典型地包括主要量的乙烯(摩尔百分数 > 50%) 和次要量的共聚单体(摩尔百分数 < 50%),虽然这不是必要条件。在另一方面,可以和乙烯共聚化的共聚单体可以具有 3 至 12 个碳原子/每分子, 3 至 10 个碳原子/每分子, 3 至 8 个碳原子/每分子,或者 3 至 6 个碳原子/每分子。

[0064] 聚烯烃组分的催化制备。包括掺合聚合物的本发明聚合物组合物可以以本领域已

知的任何方法被制备,这包括但不限于,掺混两种不同的乙烯聚合物,在一个单反应器中用双功能催化剂催化制备聚合物,或者应用以串联反应器方法或并联反应器方法操作的双反应器催化制备聚合物。典型地,目前生成 PE100 树脂的工业方法包括,将两种宽分子量分布(MWD)的聚乙烯共混,所述聚乙烯特征在于不同的分子量和短链支化(SCB)含量。在一个方面,高分子量乙烯共聚物 and 低分子量乙烯均聚物可以经商业来源得到,或者可以根据本领域普通技术人员已知的方法被制备。

[0065] 在另一方面,可以制备出本发明聚合物的方法包括但不限于,使烯烃单体和一种催化剂反应,所述催化剂含有至少一种茂金属化合物、至少一种有机铝化合物和至少一种经化学处理的固体氧化物的接触产物。

[0066] 在一个方面,可以用于制备本发明的树脂的典型的催化剂组合物包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铝化合物和至少一种经化学处理的固体氧化物,其中:

[0067] a) 茂金属具有下式:

[0068] $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, 其中

[0069] M^1 选自钛、锆或铪;

[0070] (X^1) 和 (X^2) 独立地选自环戊二烯基、茚基、芴基、或者它们的取代类似物;

[0071] (X^1) 和 (X^2) 任选地通过取代的或未取代的桥连基连接,所述桥连基包括:

[0072] i) 一个原子,选自碳、硅、锆或锡,其与 (X^1) 和 (X^2) 连接;或

[0073] ii) 在一个链中的两个或更多个连续碳原子,所述链的一端与 (X^1) 连接,另一端与 (X^2) 连接;和

[0074] (X^3) 、 (X^4) 、在 (X^1) 上的任何取代、在 (X^2) 上的任何取代以及任选取代的桥连基上的任何取代独立地选自脂族基、芳族基、环基、脂族基和环基的组合、氧基、硫基、氨基、磷基、砷基、碳基、硅基、锆基、锡基、铅基、硼基、铝基、无机基团、有机金属基团或者它们的取代衍生物,它们中的任一都具有 1 至 20 个碳原子;卤化物;或氢;

[0075] b) 有机铝化合物具有下式:

[0076] $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$,

[0077] 其中 (X^5) 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基; (X^6) 选自烷氧基化合物(alkoxide)或芳族氧化物(aryloxide),它们中的任一都具有 1 至 20 个碳原子,卤化物或氢化物;并且 n 是 1 至 3 的数,包括端点;和

[0078] c) 活化剂-支持物包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物;

[0079] 其中固体氧化物选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、异聚钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、boria、氧化锌、它们的混合氧化物或者它们的混合物;和

[0080] 吸电子阴离子选自氟化物、氯化物、溴化物、磷酸盐、三氟甲基磺酸盐(triflate)、硫酸氢盐、硫酸盐或者它们的任何组合。

[0081] 固体活化剂支持物的例子包括但不限于氯化氧化铝、氟化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、柱撑粘土(pillared clay)或它们的组合。

[0082] 在本发明的另一方面,有机铝化合物包括式 $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ 的化合物,其中 (X^5) 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基; (X^6) 选自烷氧基化合物或芳族氧化物,它们中的任一都具有 1 至 20 个碳原子,卤化物或氢化物;并且 n 是 1 至 3 的数,包括端点。在另一方面,有机铝化合物可以选自三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、二乙基铝乙醇盐(diethylaluminum

ethoxide)、三丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝或氯化二乙基铝。有机铝化合物的例子包括但不限于三乙基铝 (TEA) 或三异丁基铝 (TIBAL)。

[0083] 可以用于制备本发明的高分子量组分的催化剂系统的例子包括但不限于： $(\eta^5\text{- 茛基})_2\text{HfCl}_2$ 、氟化二氧化硅-氧化铝和三异丁基铝。

[0084] 可以在本发明中应用的制备和使用基于茂金属的催化剂的许多方法已经被报道。例如，美国专利号 4,939,217、5,191,132、5,210,352、5,347,026、5,399,636、5,401,817、5,420,320、5,436,305、5,451,649、5,496,781、5,498,581、5,541,272、5,554,795、5,563,284、5,565,592、5,571,880、5,594,078、5,631,203、5,631,335、5,654,454、5,668,230、5,705,478、5,705,579、6,187,880 和 6,509,427 描述了这样的方法，每一专利以其整体并入本文作为参考。可以在本发明中应用的制备茂金属化合物的其它方法已经在下列参考文献中被报道：如 Köppl, A. Alt, H. G. J Mol. Catal A. 2001,165,23；Kajigaeshi, S.；Kadowaki, T.；Nishida, A.；Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan,1986,59,97；Alt, H. G.；Jung, M.；Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998,562,153-181；和 Alt, H. G.；Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998,568,87-112；每一文献以其整体并入本文作为参考。下面的论文也描述了这样的方法：Wailes, P. C.；Coutts, R. S. P.；Weigold, H.，在 Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic；New York,1974. 中；Cardin, D. J.；Lappert, M. F.；and Raston, C. L.；Chemistry of Organo-Zirconium and-Hafnium Compounds；Halstead Press；New York,1986。

[0085] 可以在本发明中应用的制备化学处理的固体氧化物（也被称作活化剂或活化剂-支持物）的多种方法也已被报道。例如，美国专利号 6,107,230、6,165,929、6,294,494、6,300,271、6,316,553、6,355,594、6,376,415、6,391,816、6,395,666、6,524,987 和 6,548,441 描述了这样的方法，每一专利以其整体并入本文作为参考。

[0086] **聚合过程**。聚合以制备本发明的高分子量乙烯共聚物和低分子量均聚物或共聚物可以用本领域已知的任何方式进行。这样的聚合方法包括但不限于淤浆聚合、气相聚合、溶液聚合和类似方法，包括它们的多反应器组合。因此，本领域已知的产生含乙烯聚合物的任何聚合区域 (polymerization zone) 都可以被利用。例如，搅拌反应器可以被用于分批法，或者反应可以在回路反应器中或连续搅拌反应器中被连续地进行。

[0087] 在一个方面，典型的聚合方法是淤浆聚合法（也被称为颗粒形成方法），它是本领域公知的并且在例如美国专利号 3,248,179 中被公开，所述专利以其整体并入本文作为参考。本发明中用于淤浆法的其它方法是应用了美国专利号 3,248,179、5,565,175 和 6,239,235 中公开的回路反应器类型的那些方法，所述专利也整体并入本文作为参考；以及在多种搅拌反应器中应用的那些方法，所述反应器是串联、并联形式或其组合，其中在不同反应器中的反应条件是不同的。

[0088] 用于淤浆聚合的合适稀释剂是本领域公知的，包括在反应条件下为液体的烃。如本公开中所用，术语“稀释剂”不一定意味着惰性材料，因为此术语意欲包括可有助于聚合过程的化合物和组合物。可以用作稀释剂的烃的例子包括但不限于环己烷、异丁烷、正丁烷、丙烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。典型地，异丁烷被用作淤浆聚合中的稀释剂。这种聚合技术的例子见于美国专利号 4,424,341、4,501,885、4,613,484、4,737,280 和 5,597,892；每一专利以整体并入本文作为参考。

[0089] 适于本发明的聚合反应器可以包括至少一个原材料进料系统、至少一个催化剂或催化剂组分的进料系统、至少一个反应器系统、至少一个聚合物回收系统或它们的任何适当组合。用于本发明的合适的反应器还可以包括催化剂储存系统、挤出系统、冷却系统、稀释剂循环系统或控制系统中的任一或其组合。这样的反应器可以包括使催化剂、稀释剂和聚合物连续输出和直接循环。广义而言，直接循环包括使液体的主要部分再循环回到反应器而不经分馏的过程，这发生于将固体在闪蒸罐中从液体分离之后。循环的液体主要含有稀释剂和未反应单体，但也可以含有低聚物。一般而言，连续法可以包括将单体、催化剂和稀释剂连续引入聚合反应器并且从该反应器中连续移去含有聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。

[0090] 在本发明的一个方面，聚合反应器系统可以包括至少一个回路淤浆反应器。这样的反应器是本领域中已知的，可以包括垂直回路或水平回路。这样的回路可以包括单一的回路或串联回路。多回路反应器可以既包括垂直回路又包括水平回路。淤浆聚合可以在能够分散催化剂和聚合物的有机溶剂中进行。单体、溶剂、催化剂和任何共聚单体被连续进料到发生聚合的回路反应器。聚合可以在低温和低压下发生。反应器流出物可以被闪蒸以移去固体树脂。

[0091] 在本发明的另一方面，聚合反应器可以包括至少一个气相反应器。这样的系统可以利用含有一种或多种单体的连续循环流，所述单体在聚合条件下，在催化剂存在的情况下，通过流化床得以连续循环。循环流可以从流化床中被取出，并被循环回到反应器中。同时，可以将聚合物产物从反应器中取出，并且可以加入新的或新鲜的单体以便替代聚合了的单体。这样的气相反应器可以包括用于烯烃的多步气相聚合的过程，其中烯烃在至少两个独立的气相聚合区域中以气相聚合，同时将在第一聚合区域形成的含催化剂的聚合物加入第二聚合区域。

[0092] 在本发明的又一方面，聚合反应器可以包括管状反应器。管状反应器可以通过自由基引发制备聚合物，或者通过利用典型用于配位聚合的催化剂来制备聚合物。管状反应器可以有几个区域，其中新鲜的单体、引发剂或催化剂被加入。单体可以被夹带在惰性气流中并在反应器的一个区域被引入。引发剂、催化剂和 / 或催化剂组分可以被夹带在惰性气流中并在反应器的另一个区域被引入。气流被混合用于聚合反应。可以适当地应用热和压力，以便达到最佳的聚合反应条件。

[0093] 在本发明的另一方面，聚合反应器可以包括溶液聚合反应器。在溶液聚合期间，通过合适的搅拌或其它方式使单体与催化剂组分接触。可以应用包括惰性有机稀释剂或过量单体的载体。如果需要，在流体物质存在或不存在的条件下，可以使单体在蒸气相中与催化反应产物接触。使聚合区域维持在可导致聚合物溶液在反应介质中形成的温度和压力下。在聚合期间，可以利用搅动，以得到较好的温度控制并且在整个聚合区域内维持均一的聚合混合物。利用适当的方式散出聚合反应放出的热。聚合可以以分批方式或连续方式实现。反应器可以包括一连串的至少一个分离器，其利用高压和低压分离所需的聚合物。

[0094] 在本发明的又一方面，聚合反应器系统可以包括两个或更多反应器的组合。聚合物在多反应器中的生产可以包括几个阶段，所述阶段发生在至少两个分开的聚合反应器中，所述两个反应器通过传输设备连接，使其能够将第一聚合反应器得到的聚合物传输到第二反应器中。一个反应器中的所需聚合条件可以不同于其它反应器的操作条件。可选

地,多反应器中的聚合可以包括将聚合物从一个反应器手工传输到随后的反应器中,用于继续聚合。这样的反应器可以包括任何组合,包括但不限于,多回路反应器、多气体反应器、多管状反应器、回路反应器和气体反应器的组合、高压釜反应器或溶液反应器与气体反应器或回路反应器的组合、管状反应器和高压釜反应器的组合、多溶液反应器或多高压釜反应器以及类似组合。

[0095] 聚合物产生之后,可以将它们成形为各种制品,包括但不限于家用容器、器具、膜产品、圆筒、燃料罐、管、土工膜和衬垫。多种方法可以形成这些制品。通常地,将添加剂和改性剂加入聚合物中,目的是提供所期望的效果。

[0096] 因此,本发明的一个方面是 PE-100 管材,其包括组合物,所述组合物包括:

[0097] a) 高分子量组分,包括乙烯共聚物,该乙烯共聚物特征在于 M_w/M_n 小于或等于 3.5,沿着分子量分布范围基本上不变的短链支化 (SCB) 分布型,以及每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (SCB) 数目是 4 至 8 个;和

[0098] b) 55 至 25 重量份的低分子量组分,所述低分子量组分包括乙烯均聚物或共聚物,该乙烯均聚物或共聚物被表征为 M_w 是从 15 至 75kg/mol。

[0099] 本发明还包括制造 PE-100 管材的方法,包括将熔融态的本文组合物通过冲模挤出,形成 PE-100 管材并冷却该管材。本发明还包括制造组合物的方法,包括混合下列成分:

[0100] a) 45 至 75 重量份的高分子量组分,所述高分子量组分包括乙烯共聚物,该乙烯共聚物特征在于 M_w/M_n 小于或等于 3.5,沿着分子量分布范围基本上不变的短链支化 (SCB) 分布型,以及每 1000 个骨架碳原子中的短支链 (SCB) 数目是 4 至 8 个;和

[0101] b) 55 至 25 重量份的低分子量组分,所述低分子量组分包括乙烯均聚物或共聚物,该乙烯均聚物或共聚物被表征为 M_w 是从 15 至 75kg/mol。

[0102] 本发明也包括制造聚合物膜的过程,包括挤出流体状态的本文公开的乙烯组合物。

[0103] 聚合物组合物的性质

[0104] 对本文公开的表、图和实施例的分析提供了如下的本发明树脂性质的进一步描述。为了说明本发明的多个方面,制备了三组双组分掺合物,其来自多种窄 MWD (分子量分布) 的线性 (低水平的流变学上重要的长的支链) 聚乙烯,每组掺合物中有多种组成。制备这些掺合物,使得支化 (来自 1-己烯共聚单体) 专一地存在于高分子量掺合组分或低分子量掺合组分上。每一掺合组分中的平均支化含量被证实沿着其 MWD 大约不变。

[0105] 本文提供的表、图和实施例还阐述了基于窄 MWD 组分的双峰掺合物,其沿着其 MWD 具有基本上均匀的 SCB 分布。通过选择性地掺混均聚物和共聚物,产生了其 MWD 和平均 SCB 含量相似但其 SCB 分布型不同的掺合物。本文提供的数据证明了选择性 SCB 布置和 SCB 分布型如何影响聚乙烯 (PE) 的大量结晶动力学、拉伸和其它物理学性质。

[0106] 表 1 提供了本发明的单独组分聚合物的制备条件的一些非限制性例子,包括本发明的催化剂、聚合条件和得到的树脂性质的一些非限制性例子。包括掺合聚合物的聚合物组合物可以以本领域已知的任何方法被制备,包括但不限于,掺混两种不同的乙烯聚合物、用双功能催化剂在单反应器中制备聚合物或者用串联或并联反应器方法催化制备聚合物。表 1 中的聚合物不必应用表 1 中示出的茂金属催化剂产生。

[0107] 表 2 示例了用于制备本发明掺合聚合物的一些代表性的单独聚合物组分,以及这

些聚合物的一些典型的物理性质。因此,提供了得自尺寸排阻色谱 (SEC) 的分子量数据,其表明了重均分子量 (M_w)、重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比值以及 z 均分子量 (M_z) 与重均分子量 (M_w) 的比值。表 2 也提供了聚合物骨架中每 1000 个碳原子中的短支链数目,作为掺合物组分中短链支化含量的度量。分子量分布的两个度量值 M_w/M_n 和 M_z/M_w 也在表 2 中提供。

[0108] 表 3 示例了本发明的一些代表性掺合聚合物组合物,以及用于制备该掺合物的每一单独组分的重量百分比。比较性掺合物的掺合聚合物组合物也在表 3 中提供。标记为系列 -2 组合物的掺合聚合物组合物是本发明的发明组合物。因此,在此将系列 -2 掺合物的性质与其它掺合物的性质以及 H516B 的性质相比较。H516B 树脂是常规的 PE100 管材级 HDPE,由 Chevron Phillips Chemical Company LP 生产,它是两种宽 MWD 的基于齐格勒-纳塔的聚乙烯的掺合物。具体而言,H516B 是高分子量组分 516-1 和低分子量组分 516-2 的 54/46 掺合物(重量比)。

[0109] 表 4 提供了本发明的发明掺合聚合物的一些分子量和剪切流变学特性和包括 H516B 的比较掺合聚合物的分子量和剪切流变学特性,用于比较。

[0110] 表 5 示例了本发明的发明掺合聚合物和包括 H516B 的比较性掺合聚合物的代表性物理性质,其与耐压管应用相关。如表 5 所示例,本发明的掺合聚合物的 Razor-Notched 室温却贝功和和高应力 PENT(应用 3.8MPa 初始负荷的标准 PENT) 优于所示的其它掺合物。进一步地,本发明聚合物的这些性能测定值也优于 H516B 树脂。

[0111] 在一个方面,本发明的聚合物组合物可以被表征为, M_w/M_n 小于或等于 30,以及 M_z/M_w 小于或等于 10。本发明的聚合物组合物也可以被表征为, M_w/M_n 小于或等于 18 和 M_z/M_w 小于或等于 5。

[0112] 在另一方面,本发明的聚合物组合物可以被表征为, M_w/M_n 小于或等于 30、小于或等于 25、小于或等于 20、小于或等于 15 或者小于或等于 10。另一方面是,本发明的聚合物组合物可以被表征为, M_z/M_w 小于或等于 10、小于或等于 7 或者小于或等于 5。

[0113] 在一个方面,包括本发明的掺合聚合物的聚合物组合物被表征为,具有低水平的流变学上重要的长的支链,这意味着零剪切粘度 (η_0 , 单位是 Pa-sec) 与重均分子量 (M_w , 单位是 kg/mol) 的比值典型地小于或等于 1,500Pa-sec/kg/mol。 η_0 与 M_w 的比值也可以低于 1,000Pa-sec/kg/mol,在另一方面,可以低于 700Pa-sec/kg/mol。

[0114] 在本发明的另一方面,包括本发明掺合聚合物的聚合物组合物被表征为,具有低水平的流变学上重要的长的支链,这意味着零剪切粘度 (η_0 , 单位是 Pa-sec) 与重均分子量 (M_w , 单位是 kg/mol) 的比值是 100 至 1,500Pa-sec/kg/mol。 η_0 与 M_w 的此比值也可以是 200 至 1,000Pa-sec/kg/mol 或者 300 至 700Pa-sec/kg/mol。

[0115] 本发明的另一方面是组合物的性能特征。因此,聚合物组合物可以被表征为,室温却贝冲击韧性大于 1.5J,密度大于或等于 0.94g/cc。室温却贝冲击韧性也可以大于 2J,密度大于或等于 0.94g/cc。在另一方面,本发明的聚合物组合物可以被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 1000 小时。本发明的聚合物组合物也可以被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 3000 小时、大于或等于 5000 小时、或者大于或等于 6000 小时。

[0116] 在又一方面,本发明的组合物可以被表征为,3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值

大于或等于 6000 小时和密度大于或等于 0.94g/cc。组合物也可以被表征为, 却贝冲击韧性大于 2J 和 3.8MPa 初始负荷时的高应力 PENT 值大于或等于 6000 小时。

[0117] 本发明组合物的另一特征或方面是被表征为零剪切粘度 η_0 低于或等于 $1.5 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{sec}$ 的聚合物组合物。零剪切粘度 η_0 也可以低于或等于 $1 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{sec}$ 。

[0118] 主题掺合物的非等温和等温熔体结晶特性也应用差示扫描量热法 (DSC) 被研究。与具有相似 MWD 和平均 SCB 含量但 SCB 位于较短分子上的那些掺合物相比, SCB 位于较长分子 (在高 M_w 组分中) 上的掺合物的非等温结晶动力学显示了对热史的较低敏感性。观察到等温结晶放热曲线随着结晶温度提高转变为较长的时间并变宽。对于给定程度的过冷、MWD、平均 SCB 含量和总结晶度, 带有较长分子上的 SCB 的那些聚乙烯的结晶动力学实质上被降低。进一步地, 对于 SCB 仅位于较长分子上的那些掺合物, 结晶半衰期对温度的关系曲线实质上更陡峭了。虽然不意欲受到理论的限制, 此观察可以表明, 半衰期对温度曲线的斜率可以被用作聚乙烯中的 SCB 分布型的粗略指示物。同时, 虽然不意欲受到理论的限制, 结晶结果表明, 带有 SCB 的分子表现出好像它们长得多所表现出的行为; 换言之, 从结晶透视图看来, 带有 SCB 的分子比相同长度的完全线性的分子更加惰性。因此, 除了分子量、MWD 和总 SCB 含量之外, 结晶过程以及因此 PE 产品的最终的形态似乎取决于 SCB 分布型。

[0119] 也观察到瞬时拉伸性质 (模量、屈服应力和应变) 取决于结晶度, 并且注意到其基本上独立于其它因素如分子量、MWD 和 SCB 分布型。也观察到极限拉伸性质 (断裂应力和应变) 强烈取决于 SCB 分布型。SCB 沿着较长分子的定位使得具有在断裂之前维持基本上较高水平应力的能力; 然而, 在较低拉伸下不发生断裂。因此, 在本发明的一个方面, 除了分子量和结晶度之外, 极限拉伸性质也是 SCB 分布型的函数。进一步地, 对于 SCB 优选地位于较长链上的那些聚乙烯, 拉伸应变硬化 (tensile strain-hardening) 的起始是在明显较低的拉伸下发生的。

[0120] 达到这样的程度以致并入本文作为参考的任何文献所提供的任何定义或使用与本文提供的定义或使用相冲突, 以本文中提供的定义或使用为准。

[0121] 根据上下文的要求, 术语聚合物 (polymer) 用于本文中, 是指含乙烯的均聚物和乙烯与另一烯烃共聚单体的共聚物。

[0122] 术语低水平的流变学上重要的长的支链 (low levels of rheologically significant long branches) 用于本文表示, 以此方式表征的聚合物满足了下列标准中的至少一项。带有低水平的流变学上重要的长的支链的聚合物的第一标准是, 聚合物典型地具有低于或等于 $1,500 \text{Pa}\cdot\text{sec}/\text{kg}/\text{mol}$ 的零剪切粘度 (η_0 , 单位是 $\text{Pa}\cdot\text{sec}$) 与重均分子量 (M_w , 单位是 kg/mol) 的比值。带有低水平的流变学上重要的长的支链的聚合物的第二标准是, 聚合物典型地具有满足式子 $a \geq 0.77 - 0.08 (M_z/M_w)$ 的 Carreau-Yasuda (CY) "a" 宽度参数。因此, 术语“低水平的流变学上重要的长的支链”也可以用于本文, 以表明聚合物特征在于满足上述两项标准。

[0123] 术语“沿着分子量分布范围 (across the molecular weight distribution)”一般用于本文以指代聚合物的全部分子量分布内存在的分子的 90%。术语“全部分子量分布 (entire molecular weight distribution)”被定义为限制, 沿着该限制可以测得尺寸排阻色谱 (SEC) 信号 (粘度检测器)。

[0124] 术语“基本上不变 (substantially constant)”通常用于本文以指代沿着其分子

量分布型内,每 1000 个骨架碳中的短支链 (SCB) 的变化范围是从平均 SCB 含量加上或减去 0.5SCB/1000C。即,沿着聚合物的分子量分布范围,每 1000 个骨架碳中的短支链 (SCB) 范围可以典型地在低于或等于 1SCB/1000C 的总范围内变化。

[0125] 虽然与本文描述的那些方法、设备和材料相似或等价的任何方法、设备和材料都可以被用在本发明的实践或试验中,但本文中还是描述了典型的方法、设备和材料。

[0126] 本文中提及的所有出版物和专利都并入本文作为参考,用于说明和公开的目的,例如,出版物中描述的构造和方法,其可以与目前描述的发明联合使用。上面论述的出版物和贯穿全文论述的出版物仅仅是提供用来说明它们在本申请的申请日之前所公开的内容。本文中的任何都不意欲被解释成一种承认,承认由于在先发明,本发明人没有资格居先于这些公开。

[0127] 对于本文公开的任何具体化合物,提出的任何一般结构也包括可以从特定的取代组产生的所有的构象异构体、区域异构体 (regioisomers) 和立体异构体。根据上下文的要求,一般结构也包括所有的对映异构体、非对映异构体和不论是对映异构形式或外消旋形式的其它光学异构体,以及立体异构体的混合物。

实施例

[0128] 本发明通过下列实施例得以进一步阐述,这些实施例不意欲以任何方式被解释成对本发明范围的强加限制。相反地,应该清楚地理解,可以实施各种其它方面、实施方案、修改和其等价物,在阅读了本文的说明书之后,所述各种其它方面、实施方案、修改和其等价物本身可以被提示给本领域普通技术人员,而不背离本发明的精神或所附权利要求书的范围。

[0129] 一般试验方法

[0130] 对得到的聚合物的分析是根据下列步骤进行的。按照 ASTM D1505-68 和 ASTM D1928,条件 C,对压模样品测定聚合物密度,单位是克 / 立方厘米 (g/cc),所述样品以每小时 15°C 被冷却,并使其处于室温下,25°C,持续 40 小时。

[0131] 按照 ASTM D1238、条件 190/21.6,于 190°C,用 21,600 克重量,测定高负荷熔体流动指数 (HLMI),单位是聚合物克数 / 每 10 分钟 (g/10min)。

[0132] 按照 ASTM D1238、条件 190/21.6,于 190°C,用 2,160 克重量,测定熔体指数 (MI),单位是聚合物克数 / 每 10 分钟。

[0133] 按照 ASTM F1473(2001),于 80°C (176F) 得到 PENT 慢速龟裂增长抗性值,例外是,为了加速试验,初始负荷是 3.8MPa。此 3.8MPa PENT 试验在本文中可以被称为“高应力 (high stress)”PENT 试验。

[0134] 却贝试验是 Razor-Notched Room-Temperature 却贝功试验,按照 ASTM F2231 进行。

[0135] 分子量和分子量分布是应用 PL 220SEC(尺寸排阻色谱)高温色谱装置 (Polymer Laboratories) 得到的,以三氯苯 (TCB) 作为溶剂,流速是 1mL/分钟,温度是 145°C。浓度 0.5g/L 的 BHT(2,6-二-叔丁基-4-甲酚)被用作 TCB 中的稳定剂。应用的注入体积是 200 μ L,标称聚合物浓度是 1.5mg/mL。样品在经稳定的 TCB 中的溶解是通过在 150°C 加热 5 小时、同时不定期地轻微搅拌而进行的。随后,将样品保持在 130°C 约 18 小时(过

夜),随后在注入之前将其重新加热至 150℃ 2 小时。所用的柱是三个 PLgel Mixed A LS 柱 (7.8x 300mm) 并且用已经确定其分子量的宽线性聚乙烯标准品 (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003) 进行校准。

[0136] 使用 FTIR 检测器,通过尺寸排阻色谱得到具有短链支化分布型的分子量分布。色谱条件是上述条件,样品注入体积是 500 μL。将样品通过加热的输送线和流动吸收池 (KBr 窗片 (KBr windows), 1mm 光路,和约 70 μL 的池体积) 引入 FTIR 检测器。将运输线和流动吸收池的温度分别保持在 143±1℃ 和 140±1℃。在这些研究中应用配备有窄带汞镉碲 (MCT) 检测器的 Perkin Elmer FTIR 分光光度计 (PE 2000)。此步骤的进一步细节见于 Polymer 2002 :43 :159, by DesLauriers, P. J., Rohlfmg, D. C., 和 Hsieh, E. T.。

[0137] 熔体流变学测定值如下得到。于 182℃ 将球形样品压模共 3 分钟。使样品在相对低压下熔化 1 分钟,随后使其接受高模塑压力额外 2 分钟。随后将模制样品在冷 (室温) 压力下淬火。随后,从模制片压印出 2mmx25.4mm 直径的盘 (disk),用于评价流变学特征。

[0138] 微小应变 (10%) 振荡剪切测定是在 Rheometrics Scientific, Inc. ARES 流变计上进行的,其中应用平行板几何形状,温度是 190℃。用氮覆盖流变计的测试室,目的是使聚合物降解达到最小化。将流变计预先加热至研究的测试温度。样品加载后和烤箱热平衡之后,将样品在板之间挤压为 1.6mm 厚,修剪多余部分。在样品被插入板之间的时间和扫频 (0.03-100rad/s) 开始的时间之间,总共历时 8.0 分钟。随后,用修改的三参数 Carreau-Yasuda (CY) 经验模型,对复数粘度 (η^*) 与频率 (ω) 数据进行曲线拟合,得到 CY 参数,即,零剪切粘度 - η^0 , 特征性驰豫时间 - τ_η 和宽度参数 (breadth parameter) α 。

[0139] 简化的 Carreau-Yasuda (CY) 经验模型如下。

$$[0140] \quad |\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^\alpha]^{(1-n)/\alpha}},$$

[0141] 其中: $|\eta^*(\omega)|$ = 复数剪切粘度的大小

[0142] η_0 = 零剪切粘度

[0143] τ_η = 粘性驰豫时间

[0144] α = “宽度”参数

[0145] n = 固定最终的幂律斜率,被固定在 2/11;和

[0146] ω = 振荡剪切变形的角频率。

[0147] CY 模型和导出参数的意义和解释的细节可以见于: C. A. Hieber and H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C. A. Hieber and H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); 和 R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987); 每一文献以整体并入本文作为参考。

[0148] 所有的 DSC 试验都是应用 Perkin Elmer Diamond DSC 设备进行的,对于所有反应,用铟和铟标准品对其进行校准。在测定期间用氮覆盖样品皿和参照皿。

[0149] 非等温结晶数据是用多种经验方程式分析的,包括 Nadkani 模型。参见: V. M. Nadkani, N. N. Bulakh and J. P. Jog, Advances in Polymer Technology, 12, 73 (1993), 其以其整体并入本文作为参考。此方法提供了用于导出定量参数以表征聚合物的可结晶性

和它们对工艺条件的敏感性—主要是冷却速率—的步骤。非等温结晶数据是针对过冷的程度 ΔT_c 被分析的, ΔT_c 被定义为随后的加热扫描中的 T_m 和结晶发生时的温度 T_b 之间的温差。 ΔT_c 随冷却速率 x 的变化适合于下列方程式:

$$[0150] \quad \Delta T_c = P \cdot x + \Delta T_c^0$$

[0151] 其中, ΔT_c^0 是零冷却速率限制内的所需的过冷程度, 并且与用于成核的热力学推动力相关, 斜率 P 是说明动力学效果的工艺敏感因子 (process sensitivity factor)。

[0152] 单独树脂组分的来源

[0153] 本发明的单独树脂组分的一般来源和性质如下。此共聚物的熔体指数、分子量和短链支化 (SCB) 性质提供在表 2 中。在此称作 516-2 树脂的低分子量乙烯均聚物, 在 Chevron Phillips Chemical Company Pasadena Plastics Complex 被制备, 其应用传统的齐格勒-纳塔催化剂和形成具有表 2 中提供的性质的聚合物的方法, 例如, 应用来自 Engelhard 的 **Lynx**[®]-100 催化剂系统和三乙基铝 (TEA) 作为助催化剂, H₂ 用于分子量控制 (molecular weight control)。516-2 树脂的疏松密度 (fluff density) 被维持在大于或等于 0.965g/cc, MI 范围维持在 80 至 120dg/min, 典型地约 90dg/min。

[0154] 这种均聚物的熔体指数、分子量和短链支化 (SCB) 性质也在表 2 中提供。

[0155] 在本文的表中和实施例中用作比较性例子的 H516B 树脂是常规的 PE 100 管材级 HDPE, 由 Chevron Phillips Chemical Company 生产, 其为两种宽 MWD、基于齐格勒-纳塔的聚乙烯的掺合物。H516B 是称作 516-1 的高分子量组分和称作 516-2 的低分子量组分的 54/46 (重量比) 掺合物。

[0156] 本发明的高分子量单独组分树脂, 本文中称作“CP1”、“HP1”和“HP2”, 是根据本文中的实施例制备的。用于制备本发明的高分子量树脂的氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-支持物在 WO 9960033 中公开, 其以整体并入本文作为参考。

[0157] 实施例 1

[0158] 代表性聚合物组分的制备

[0159] 所有的聚合反应都是在一加仑 (3.785 升) 的不锈钢反应器中进行的。表 1 提供了单独组分聚合物的制备条件的一些代表性例子, 所述单独组分聚合物是本发明的高分子量和低分子量组分, 包括本发明的催化剂、聚合条件和得到的树脂性质的一些非限制性例子。

[0160] 在图 2 中显示的所有制备物中应用两升的异丁烷和烷基铝。如果使用的话, 用于制备共聚物的共聚单体是 1-己烯。茂金属溶液 (1mg/mL) 通常通过将 20mg 的茂金属溶解在 5mL 己烯、5mL 的 15wt% TEA 和 10mL 甲苯的混合物中而被制备。

[0161] 典型的聚合过程如下。烷基铝、经化学处理的固体氧化物和茂金属溶液以该顺序通过加料孔被加入, 同时排去异丁烷蒸气。闭合加料孔, 加入 2 升异丁烷和 1-己烯 (如果应用共聚单体)。搅拌反应器的内容物并将其加热至所需的反应温度, 随后导入乙烯。按需要加入乙烯, 以便将指定压力保持聚合反应的指定时间, 如表 1 所示。通过自动加热-冷却系统, 在反应过程中, 使反应器保持在所需的反应温度下。

[0162] 表 1. 本发明的一些单独组分聚合物的代表性制备方法[†]。

[0163]

组分	茂金属*	时间 (分钟)	温度 (°C)	压力 (psi)	1-己烯 重量(g)	催化剂 重量 (mg)	固体 PE (g)	MI dg/10 分钟	HLMI dg/10 分钟
CP-1	A	30	90	550	50	1	464	0	0.31
HP-1	A	90	95	450	0	1	296	0	0.32
HP-2	A	90	90	550	0	1	464	0	0.04
LCP-1	B	35	90	550	25	1	548	130.5	-

[0164] †在所有的例子中,反应是应用 200mg 的氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-支持物(经化学处理的固体氧化物)以及 1mL 的 1M 三异丁基铝(TIBA)助催化剂进行的。

[0165] *A = (η^5 -茚基)₂HfCl₂; B = Me₂Si(3-PrCp₂)ZrCl₂。

[0166] 实施例 2

[0167] 代表性高分子量和低分子量聚合物组分的分子量、物理性质和支化性质

[0168] 表 2 示例了用于制备本发明掺合聚合物的一些代表性的单独聚合物组分,以及这些聚合物的一些典型的物理性质。因此,提供了如实施例中所提供而得到的分子量数据,其显示出重均分子量 (M_w)、重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比值以及 z 均分子量 (M_z) 与重均分子量 (M_w) 的比值。

[0169] 表 2 也提供了聚合物骨架中每 1000 个原子中的短支链数目,作为聚合物中短链支化水平的度量。分子量分布的一个度量 M_w/M_n 也提供在表 2 中。表 2 阐述了,SCB 或是受限于发明树脂组合物的高分子量组分,或是受限于比较性树脂组合物的低分子量组分。

[0170] 表 2. 用于制备本发明的掺合聚合物的代表性的单独聚合物组分。

[0171]

组分标识 符 (ID)	HLML 或 MI (dg/min)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	SCB/1000 个骨架碳
高分子量组分					
CP-1	0.31	369	2.9	2.1	5.6
516-1 [§]	0.55	446	4.5	3.4	3.2
HP-1	0.32	398	2.9	2.1	0.0
HP-2	0.05	550	2.5	2.0	0.0
低分子量组分					
LCP-1	130 (MI)	34	2.0	1.6	4.7
516-2 [†]	90 (MI)	45	5.3	5.4	0.0

[0172] § 516-1 是 H516B 的高分子量组分

[0173] † 516-2 是 H516B 和系列 2 发明树脂的低分子量组分。

[0174] 实施例 3

[0175] 代表性掺合聚合物组合物

[0176] 本发明的发明和比较性的代表性掺合聚合物,在表 3 中阐述。本发明的发明组合物是标记为系列 2 的掺合聚合物组合物。因此,系列 2 掺合物的性质在此与其它掺合物以及 H516B 的性质相比较。H516B 树脂是传统的 PE100 管材级 HDPE,由 Chevron Phillips Chemical Company 生产,它是两种宽 MWD、基于齐格勒-纳塔的聚乙烯的掺合物。

[0177] 将高分子量组分 (HP-1、HP-2 和 CP-1) 与低分子量组分 (LCP-1 和 516-2) 掺合,产生一系列掺合物,使得在待检测的最终掺合物中 SCB 的靶向布置能够施加影响。这些掺合物描述于表 3 中,标记为系列 1、系列 2 和系列 3。比较性掺合聚合物是系列 1 和系列 3 掺合物,并且这些掺合物仅沿着 MWD 低端含有 SCB,其中系列 3 是掺合物的相对较高的分子量的集合。虽然本发明的系列 2 掺合物的分子量特征被证实与它们的系列 1 对应物相似,但是在系列 2 掺合物中,SCB 位于沿着较长分子的部位。

[0178] 表 3. 本发明的代表性掺合聚合物组合物和比较性掺合物聚合物组合物

[0179]

掺合物编号	组分 A/B	重量比 A/B
系列 1: 比较性的		
BM1-1	HP-1/LCP-1	52/48
BM1-2	HP/LCP-1	60/40
BM1-3	HP/LCP-1	68/32
系列 2: 发明的		
BM2-1	CP-1/516-2	52/48
BM2-2	CP-1/516-2	60/40
BM2-3	CP-1/516-2	68/32
系列 3: 比较性的		
BM3-1	HP-2/LCP-1	52/48
BM3-2	HP-2/LCP-1	60/40

[0180] 实施例 4

[0181] 本发明的代表性的发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的分子量和流变学特征

[0182] 如表 4 所阐述,测定并提供了本发明的发明掺合聚合物和包括 H516B 的比较性掺合聚合物的分子量和剪切流变学特征。

[0183] 表 4. 本发明的发明掺合聚合物和包括 H516B 的比较性掺合聚合物的分子量和剪切流变学特征。

[0184]

样品 ID	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	η_0 (Pa.s)	τ_η (s)	α
系列 1: 比较性的						
BM1-1	230	6.7	3.8	50200	0.4	0.57
BM1-2	245	6.6	3.1	89100	0.5	0.57
BM1-3	265	6.1	2.8	321000	1.3	0.39
系列 2: 发明的						
BM2-1	242	15.7	3.6	64900	0.4	0.54
BM2-2	242	12.4	3.6	98800	0.5	0.56
BM2-3	276	11.1	2.9	318000	1.21	0.41
系列 3: 比较性的						
BM3-1	276	11.9	4.4	151000	1.1	0.60
BM3-2	345	8.8	3.2	241000	1.3	0.62
比较性的						
H516B	280	18.0	5.8	192000	1.3	0.35

[0185] 实施例 5

[0186] 本发明的代表性的发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的密度、室温却贝功 (RT Charpy) 和 PENT 性质

[0187] 如表 5 所阐述, 本发明的聚合物组合物提供了聚烯烃性质的有用组合, 例如多分散性、长链支化、流变学性质和类似性质, 其提供了高性能材料, 如同由度量值如却贝冲击韧性和高应力 PENT 慢速龟裂增长抗性值所表明。在其它应用中, 这些性质使得这些树脂适于耐压管用途。

[0188] 如表 5 所见, 本发明的掺合聚合物的 Razor-Notched 室温切贝功和高应力 PENT (在 3.8MPa 初始负荷时的标准 PENT) 优于显示出的其它掺合物。进一步地, 本发明的聚合物的这些性能测定值也优于 H516B 树脂的性能测定值。

[0189] 表 5. 本发明的发明掺合聚合物和包括 H516B 的比较性掺合聚合物的代表性物理性质, 其与耐压管用途有关。

[0190]

树脂/掺合物 ID	密度	室温却贝功	PENT
	(g/cc)	(J)	(小时; @ 3.8 MPa)
发明掺合聚合物			
BM2-1	0.9502	2.31	>6000
BM2-2	0.9445	2.44	>6000
BM2-3	0.940	2.64	>6000
比较性掺合聚合物			
BM1-1	0.9507	0.31	0.05
BM1-2	0.9502	1.54	0.30
BM1-3	0.9490	2.19	0.65
BM3-1	0.9485	0.68	0.45
BM3-2	0.9470	2.55	1.10
H516B (带有炭黑)	0.9605	0.60-2.20	300-600

[0191] 实施例 6

[0192] 本发明的发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的非等温熔体结晶特性

[0193] 主题掺合物 (subject blends) 的非等温熔体结晶特性是通过在 DSC 设备中以不同速率将掺合物由 170°C 冷却至 0°C 测定的。由于动力学效应, 结晶放热曲线的位置在较高的冷却速率时移动至较低的温度。对于系列 1 和系列 3 掺合物, 放热曲线峰位置比冷却速率的斜率平均为 -0.27。然而, 系列 2 掺合物的同一斜率是 -0.21。虽然不意欲受到理论的限制, 此观察说明, 非等温熔体结晶动力学受到 SCB 分布型的影响, 对于那些 SCB 沿着较长分子定位的掺合物而言, 结晶速率对冷却速率较不敏感。上面的非等温结晶样品的熔融特性也被表征。非等温结晶样品的峰熔点 (T_m) 随着冷却速率增加而降低。在高冷却速率 (大型过冷 (large undercooling)) 时, 相对不完全的结晶被形成, 其最终在降低温度下熔化。对于给定的冷却史, T_m 随着分子量的增加而降低。进一步地, 对于给定的热史、MWD 和平均 SCB 含量, T_m 在 SCB 位于较长分子上的那些聚合物中更低。此外, 虽然不意欲受到理论的限制, 这些 T_m 结果归因于薄片状厚度的趋势。

[0194] 非等温结晶数据也根据过冷程度 ΔT_c 被分析, ΔT_c 被定义为, 随后的加热扫描中的 T_m 和结晶发生时的温度 T_b 之间的温差。 ΔT_c 随冷却速率 x 的变化适合于下列方程式:

$$[0195] \quad \Delta T_c = P \cdot x + \Delta T_c^0$$

[0196] 其中, ΔT_c^0 是零冷却速率限制内的所需的过冷程度, 并且与用于成核的热力学推动力相关, 斜率 P 是说明动力学效果的工艺灵敏性因子。因此, 观察到所有掺合物的 ΔT_c^0 是 3°C 范围 (window) 之内。相对于系列 1 和系列 3, 对系列 2 观察到的参数 p 较小。虽然不意欲受到理论的限制, 这些观察似乎证实了下列结果, 所述结果表明, SCB 沿着较长分子存在的那些聚合物对工艺历史较不敏感。

[0197] 实施例 7

[0198] 本发明的代表性发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的等温结晶特性

[0199] 这些掺合物的等温结晶特性也被研究。一般而言, 结晶放热曲线在较高温度下变得更宽, 并且其位置转移至更长的时间。进一步地, 结晶焓也随着温度的增加轻微降低。对于图 2 中的所有掺合物, 将等温结晶放热曲线的峰位置 (t_{peak}) 绘制为结晶温度的函数。可见, 对所有掺合物而言, t_{peak} 随温度增加呈指数增加; 然而, 对于发明的系列 2 掺合物而言, 这种依赖性 (斜率) 大得多。一般而言, 对每一掺合物系列而言, 斜率随着分子量的增加而增加, 这表明较长分子的结晶动力学较慢。进一步地, 清楚的是, 对系列 2 掺合物而言, 此斜率明显更大。例如, 尽管掺合物 BM1-1 和 BM2-1 具有相似的分子量、MWD、剪切流变学和平均 SCB 含量, BM2-1 的结晶动力学实质上更慢。虽然不意欲受到理论的限制, 可能是较长分子上的 SCB 的布置使得它们从结晶透视图更加惰性。

[0200] 上面的等温结晶样品随后从等温结晶温度被加热至获得熔化转变。图 2 显示了峰熔点 (T_m), 对于所有掺合物, 其被绘制为结晶温度的函数。 T_m 随结晶温度增加的系统性增加在图 2 中是清楚明显的。虽然不意欲受到理论的限制, 可能的是, 在较高温度下 (降低过冷) 形成的更厚和更完全呈薄片状的晶体, 其转变为更高的观测熔点。对于给定的热史, 系列 2 掺合物的 T_m 始终比系列 1 或系列 3 掺合物低, 即使这些掺合物在其 MWD 和平均 SCB 含量方面相当匹配。

[0201] 进一步地, 对于比较性系列 1 和系列 3 掺合物而言, T_m 随分子量增加而增加。由

于 T_m 主要是存在的薄片状晶体的平均厚度的函数, 并且尽管再次不意欲受到理论的限制, 但是对系列 1 或系列 3 掺合物而言, T_m 随分子量的增加可以被解释为, 在长的线性分子结晶过程期间的较少中断。然而, 系列 2 掺合物, 其带有沿着最长分子的 SCB, 在结晶过程期间可能经历许多中断。虽然再次不意欲受到理论的限制, 认为必须从晶格中排除的这些 SCB 妨碍了晶体加厚过程, 因而降低了平均薄片厚度。可能地, 这种妨碍也可能是造成含 SCB 的分子的减慢的结晶动力学的原因。

[0202] 实施例 8

[0203] 本发明的代表性的发明掺合聚合物和比较性掺合聚合物的拉伸性质

[0204] 使用压印出狗骨头状样品的压模板, 研究主题掺合物的拉伸性质。发现瞬时拉伸性质即模量、屈服应力和屈服应变几乎全部依赖于密度或结晶度。已知极限性质 (断裂应力和应变) 取决于结晶度和分子量。此处被证明的是, SCB 分布对 PE 的极限拉伸性质施加的影响。图 4 表示了掺合物的断裂应力和应变, 其被绘制为组成的函数。开始时, 断裂应力随着分子量略微增加, 但是在每一系列的最高分子量处, 断裂应力略微降低。虽然不意欲受到理论的限制, 断裂应力比掺合物组成的此最大值可以归因于分子量和结晶度之间的竞争效应。需要注意的一个有趣的特征是, 系列 2 掺合物的断裂应力始终地和基本上高于系列 1 和系列 3 掺合物的断裂应力, 尽管 MWD 和平均 SCB 含量相似。也重要的是, 注意到即使系列 2 掺合物与另两种掺合物组中的它们的对应物相比, 平均而言结晶度更低, 但它们的断裂应力基本上更高。虽然系列 2 掺合物的断裂应力高, 但它们的断裂应变始终并且显著低于其它掺合物的断裂应变。因此, 发现极限拉伸性质强烈依赖于 SCB 分布型。SCB 沿较长分子的定位减慢了结晶动力学并因此充分增加缚结分子浓度, 以至于半结晶结构使得具有维持断裂前的基本上较高水平应力的能力。换言之, 在 PE 的最长分子上放置几个 SCB 产生明显更高分子量聚合物的拉伸特性, 而所有其它特性是相同的。进一步地, 虽然三种掺合物之间存在结晶度和分子量差异, SCB 分布似乎对 PE 的极限拉伸特征施加最强的影响。

[0205] 图 5 显示了原始拉伸曲线, 绘制为负荷比拉伸。在低应力处的线性弹性区之后, 在屈服点附近有明显的负荷峰。在屈服之后负荷下降并且紧跟一个负荷平台。在此平台期间, 材料可能经历屈服后的不可回复的变形, 其涉及薄片状晶体的破坏和再形成。在足够高的应变处, 负荷 - 位移曲线 (load-displacement curve) 的斜率的明显增加无疑地是明显的。斜率的这种增加通常与“应变 - 硬化”的发生有关。注意到的是, 应变 - 硬化开始发生时的伸展明显取决于沿着聚合物 MWD 范围的 SCB 分布。具体而言, 对 SCB 位于较长链上的聚乙烯而言, 应变 - 硬化的起始在明显较低的拉伸时发生。进一步地, 还注意到随着分子量的增加, 应变 - 硬化的开始发生于略微较低拉伸时。因此指出, 系列 2 掺合物在破坏前维持较高负荷的能力是应变 - 硬化较早发生的后果。尽管这种应变 - 硬化 - 其也称作天然拉伸比 - 的发生影响聚合产物的承载能力已经被报道, 但本发明的一方面是 PE 的应变 - 硬化特征和分子结构之间的关系。

[0206] 实施例 9

[0207] 树脂的韧脆转变温度 (T_{db}) 的测定

[0208] 室温下测定的 razor-notched 却贝冲击功提供了对聚合物的固有断裂韧性的良好测定。在多个温度下进行相同的却贝试验 (ASTMF2231), 因为当温度足够低时, 样品破坏方式会从“韧性的”变为“脆性的”。此破坏方式变化发生的温度被称为韧脆转变温度 (T_{db})。

T_{db} 是与需要较低 T_{db} 的耐压管用途有关的又一物理性质。表 6 阐述了发明组合物和比较性组合物的 T_{db} 数据。

[0209] 表 6. 发明和比较性掺合聚合物的韧脆转变温度 (T_{db}) 测量值。

[0210]

掺合物编号	T_{db} (°C)
发明掺合物 BM2-1	< -30
比较性掺合物 BM1-1	-18
H516B	-29

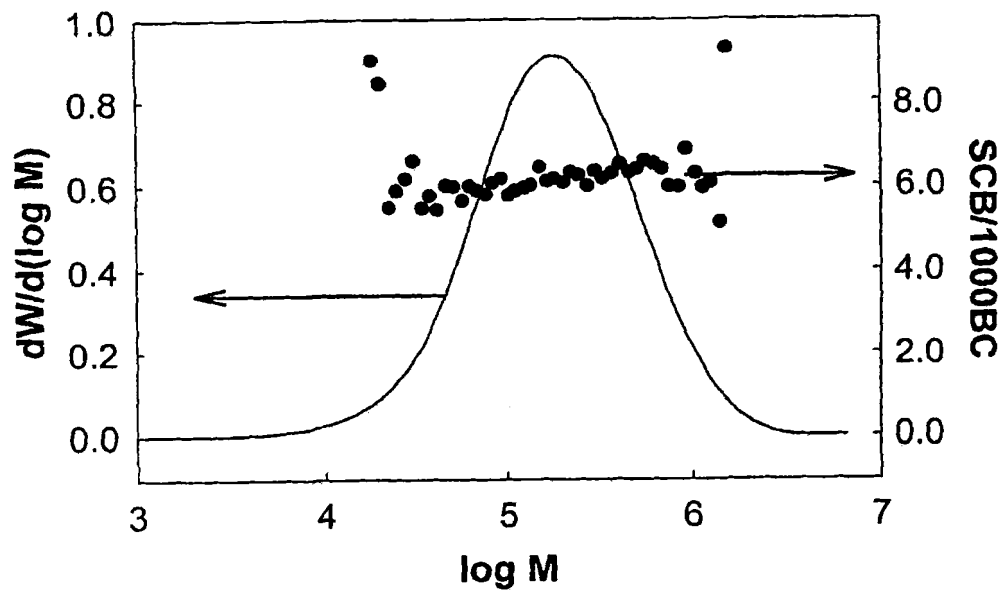


图 1

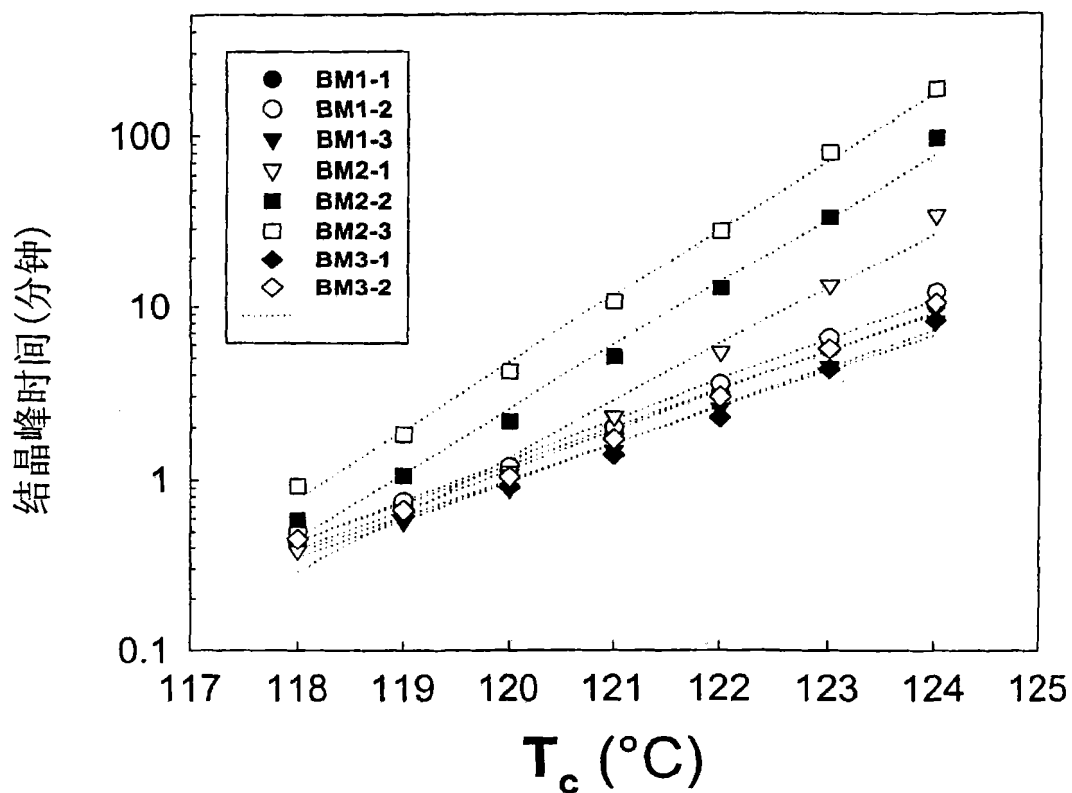


图 2

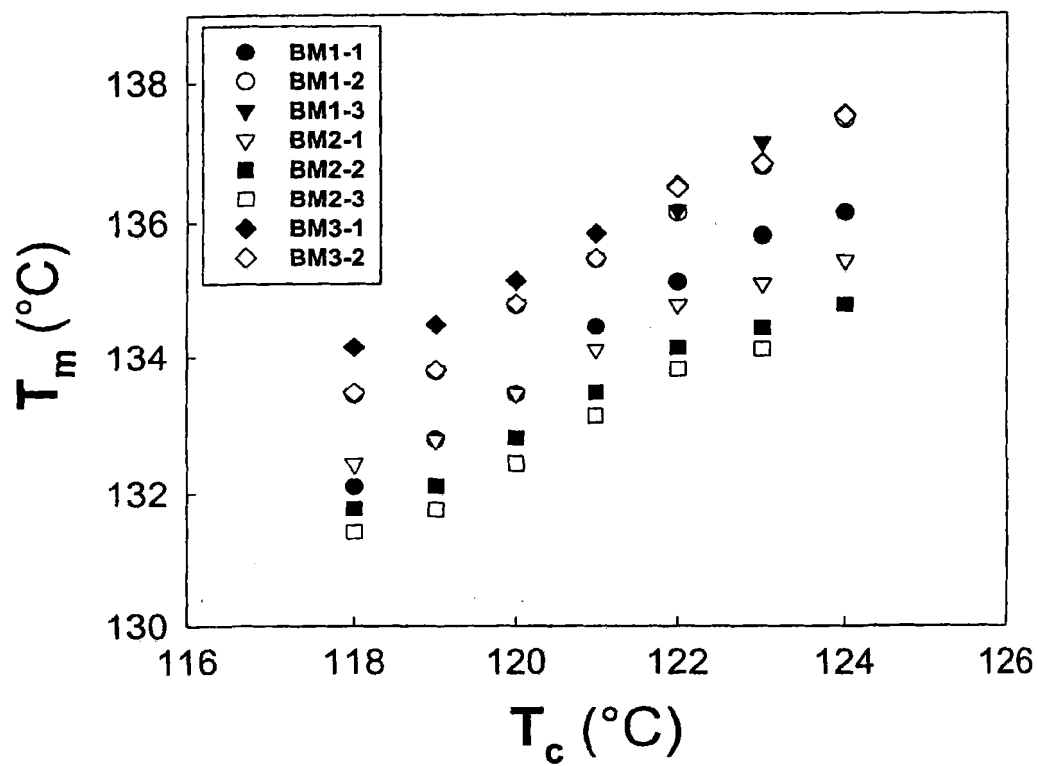


图 3

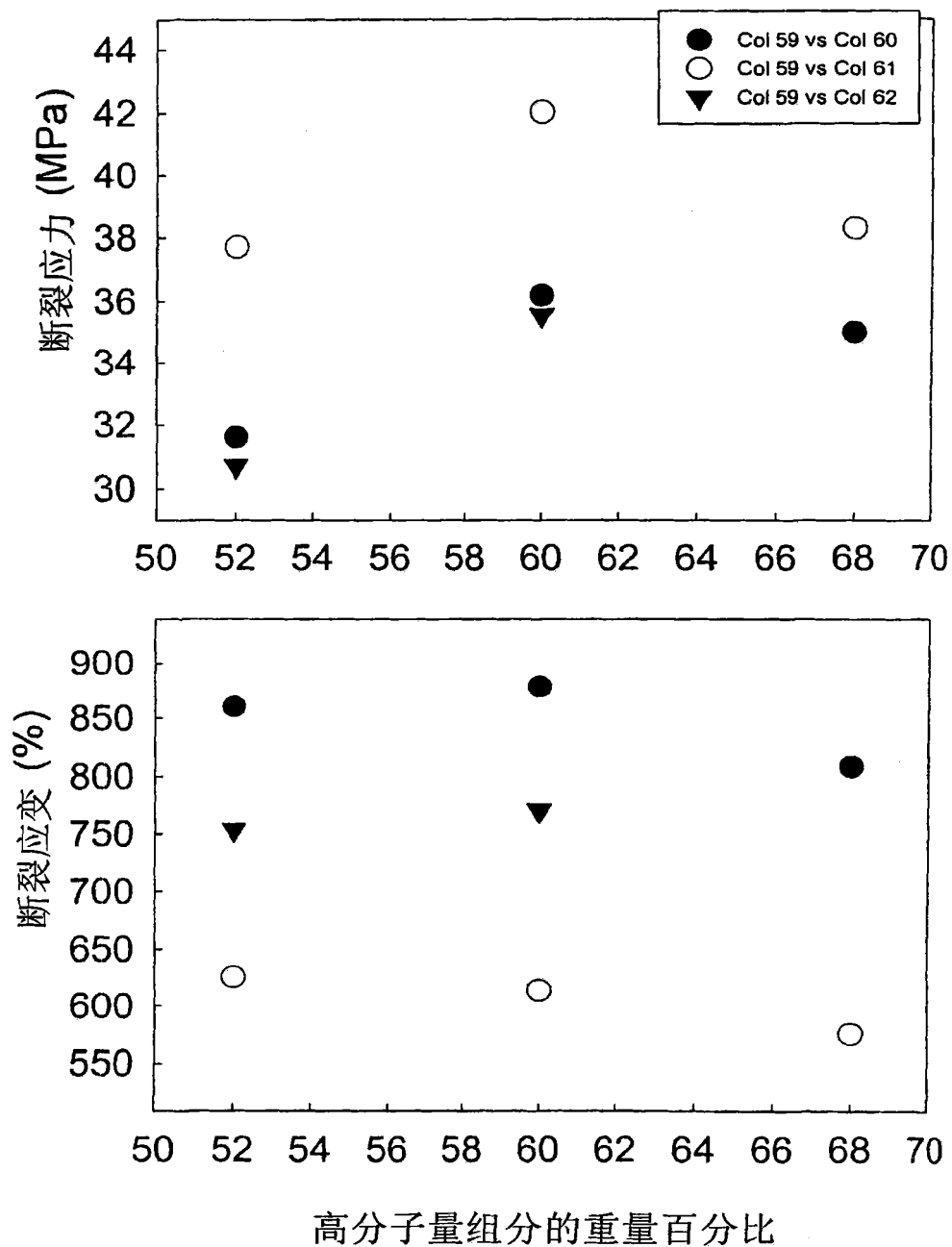


图 4

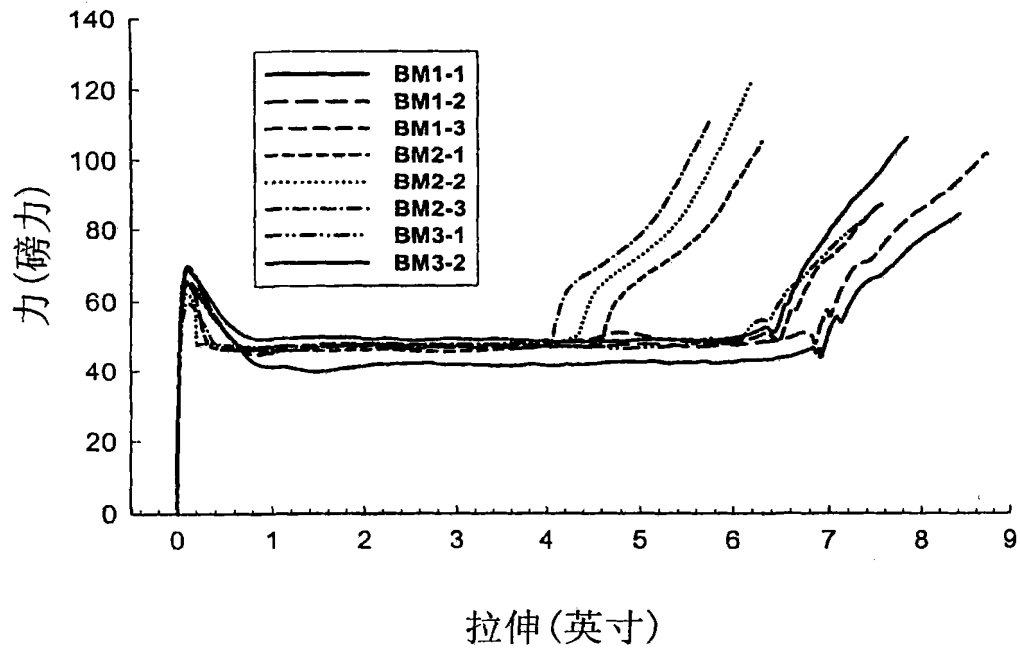


图 5