

[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 02814718.9

[51] Int. Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

B23B 27/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年9月20日

[11] 授权公告号 CN 1276018C

[22] 申请日 2002.6.11 [21] 申请号 02814718.9

[30] 优先权

[32] 2001.6.22 [33] US [31] 60/300,481

[86] 国际申请 PCT/US2002/018688 2002.6.11

[87] 国际公布 WO2003/000790 英 2003.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.20

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 D·B·达纳韦

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 5 页 说明书 40 页

[54] 发明名称

作为抗冲改性剂的茂金属生产的极低密度聚乙烯或线型低密度聚乙烯

[57] 摘要

一实施方案中，本发明涉及由聚合物共混组合物制成的制品如吹塑瓶。一方面，所述制品通过吹塑技术制成。一方面，所述制品是 Bruceton 平均下落高度为至少 3.8 英尺 (1.16m) 或更高的吹塑容器。另一方面，所述制品是容积至少 60 流体盎司 (1.78L) 或更大的吹塑容器。一般地，所述聚合物共混组合物包含聚丙烯和茂金属生产的极低密度聚乙烯或线型低密度聚乙烯的抗冲改性剂。一实施方案中，所述聚丙烯聚合物包括无规共聚物。一实施方案中，所述茂金属催化的线型极低密度聚乙烯聚合物有以下特征之一或多种：(a) 密度低于 $0.916\text{g}/\text{cm}^3$ ，(b) 组成分布宽度指数为 50 至 85%，(c) 分子量分布 M_w/M_n 为 2.0 至 3.0，(d) 分子量分布 M_z/M_w 小于 2.0，和 (e) TREF 测量中有两个

峰。一实施方案中，所述聚合物共混组合物包含 5 至 85% 的抗冲改性剂和 95 至 15% 的聚丙烯聚合物，基于聚丙烯聚合物和抗冲改性剂之总重。另一实施方案中，所述聚合物共混组合物包含 5 至 35% 的抗冲改性剂和 95 至 65% 的聚丙烯聚合物，基于聚丙烯聚合物和抗冲改性剂之总重。

1. 一种聚合物共混组合物，包含：
 - (a) 有以下特征的茂金属催化的线型极低密度聚乙烯聚合物：
 - (i) 密度为 0.890 至 0.916 g/cm³，
 - (ii) 组成分布宽度指数为 50 至 85%，
 - (iii) 分子量分布 Mw/Mn 为 2.0 至 3.0，
 - (iv) 分子量分布 Mz/Mw 小于 2.0，和
 - (v) TREF 测量中有两个峰；和
 - (b) 聚丙烯聚合物；

其中所述共混物包含 5 至 35% 的所述极低密度聚乙烯聚合物和 95 至 65% 的聚丙烯聚合物，基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述极低密度聚乙烯聚合物是气相茂金属生产的极低密度聚乙烯聚合物。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述极低密度聚乙烯聚合物的密度为 0.900 至 0.915 g/cm³。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述极低密度聚乙烯聚合物的密度为 0.905 至 0.915 g/cm³。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述极低密度聚乙烯聚合物的密度为 0.910 至 0.915 g/cm³。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所述极低密度聚乙烯聚合物的熔体指数为 0.5 至 50 g/10min。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚丙烯聚合物的熔体流动速率为 0.5 至 200 g/10min。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚丙烯聚合物的分子量分布指数为 1.5 至 10。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所述极低密度聚乙烯聚合物是乙烯与至少一种选自 C₃-C₁₂ α-烯烃的共聚单体的共聚物。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物是共聚单体乙烯与至少一种选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的共聚单体的共聚物。

11. 权利要求 1 的组合物, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物是共聚单体乙烯与 1-己烯的共聚物。

12. 权利要求 1 的组合物, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的组成分布宽度指数为 60 至 80%。

13. 权利要求 1 的组合物, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的组成分布宽度指数为 55 至 75%。

14. 权利要求 1 的组合物, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的分子量分布 M_w/M_n 为 2.2 至 2.8。

15. 权利要求 1 的组合物, 其中所述共混物包含 10 至 30% 的所述极低密度聚乙烯聚合物和 90 至 70% 的聚丙烯聚合物, 基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

16. 权利要求 1 的组合物, 其中所述共混物包含 15 至 25% 的所述极低密度聚乙烯聚合物和 85 至 75% 的聚丙烯聚合物, 基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

17. 一种包含聚合物共混物的制品, 所述聚合物共混物包含:

(a) 有以下特征的茂金属催化的线型极低密度聚乙烯聚合物:

(i) 密度为 0.890 至 0.916 g/cm^3

(ii) 组成分布宽度指数为 50 至 85%,

(iii) 分子量分布 M_w/M_n 为 2.0 至 3.0,

(iv) 分子量分布 M_z/M_w 小于 2.0, 和

(v) TREF 测量中有两个峰; 和

(b) 聚丙烯聚合物;

其中所述共混物包含 5 至 35% 重的所述极低密度聚乙烯聚合物和 95 至 65% 重的聚丙烯聚合物, 基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

18. 权利要求 17 的制品, 其中所述制品是吹塑容器。

19. 权利要求 17 的制品, 其中所述制品是 Bruceton 平均下落高度为至少 0.91m 的吹塑容器。

20. 权利要求 19 的制品, 其中所述 Bruceton 平均下落高度为至少 1.16m。

21. 权利要求 19 的制品, 其中所述 Bruceton 平均下落高度为至少 1.46m。

22. 权利要求 18 的制品, 其中所述吹塑容器的容积为至少 1.78L。

23. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物是气相茂金属生产的极低密度聚乙烯聚合物。

24. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的密度为 0.900 至 0.915 g/cm³。

25. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的密度为 0.905 至 0.915 g/cm³。

26. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的密度为 0.910 至 0.915 g/cm³。

27. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的熔体指数为 0.5 至 50 g/10min。

28. 权利要求 17 的制品, 其中所述聚丙烯聚合物的熔体流动速率为 0.5 至 200 g/10min。

29. 权利要求 17 的制品, 其中所述聚丙烯聚合物的分子量分布指数为 1.5 至 10。

30. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物是共聚单体乙烯与至少一种选自 C₃-C₁₂ α-烯烃的共聚单体的共聚物。

31. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物是共聚单体乙烯与至少一种选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的共聚单体的共聚物。

32. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物是共聚单体乙烯与 1-己烯的共聚物。

33. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的组成

分布宽度指数为 60 至 80%。

34. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的组成分布宽度指数为 55 至 75%。

35. 权利要求 17 的制品, 其中所述极低密度聚乙烯聚合物的分子量分布 M_w/M_n 为 2.2 至 2.8。

36. 权利要求 17 的制品, 其中所述聚丙烯聚合物是无规共聚物。

37. 权利要求 17 的制品, 其中所述共混物包含 10 至 30%重的所述极低密度聚乙烯聚合物和 90 至 70%重的聚丙烯聚合物, 基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

38. 权利要求 17 的制品, 其中所述共混物包含 15 至 25%重的所述极低密度聚乙烯聚合物和 85 至 75%重的聚丙烯聚合物, 基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

39. 一种包含聚合物共混物的吹塑容器, 所述聚合物共混物包含:

(a) 有以下特征的茂金属催化的线型极低密度聚乙烯聚合物:

- (i) 密度为 0.900 至 0.915 g/cm^3 ,
- (ii) 组成分布宽度指数为 50 至 85%,
- (iii) 分子量分布 M_w/M_n 为 2.0 至 3.0,
- (iv) 分子量分布 M_z/M_w 小于 2.0, 和
- (v) TREF 测量中有两个峰; 和

(b) 聚丙烯聚合物;

其中所述共混物包含 5 至 35%重的所述极低密度聚乙烯聚合物和 95 至 65%重的聚丙烯聚合物, 基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

40. 权利要求 39 的容器, 其中所述容器的 Bruceton 平均下落高度为至少 0.91m。

41. 权利要求 40 的容器, 其中所述 Bruceton 平均下落高度为至少 1.16m。

42. 权利要求 40 的容器, 其中所述 Bruceton 平均下落高度为至少 1.46m。

43. 权利要求 39 的容器，其中所述容器的容积为至少 1.78L。

44. 权利要求 39 的容器，其中所述共混物包含 10 至 30%重的所述极低密度聚乙烯聚合物和 90 至 70%重的聚丙烯聚合物，基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

45. 权利要求 39 的容器，其中所述共混物包含 15 至 25%重的所述极低密度聚乙烯聚合物和 85 至 75%重的聚丙烯聚合物，基于所述聚丙烯聚合物和所述极低密度聚乙烯聚合物之总重。

作为抗冲改性剂的茂金属生产的
极低密聚乙烯或线型低密度聚乙烯

1. 发明领域

本发明一般地涉及聚烯烃共混组合物和由聚烯烃共混组合物生产的产品。更具体地，本发明涉及聚丙烯与茂金属生产的极低密聚乙烯或线型低密度聚乙烯抗冲改性剂的聚烯烃共混组合物、及由此聚烯烃共混组合物制成的产品如吹塑瓶。

2. 背景

本领域已知多种类型的聚乙烯。低密度聚乙烯(“LDPE”)可在高压下用自由基引发剂制备或按气相法用齐格勒-纳塔或钒催化剂制备，典型地密度在 $0.916-0.940\text{g/cm}^3$ 的范围内。LDPE 也称为“支化”或“不均匀支化”聚乙烯，因为从聚合物主链伸出较大量的长支链。相同密度范围即 $0.916-0.940\text{g/cm}^3$ 的不含长支链的线型聚乙烯也是已知的；此“线型低密度聚乙烯”(“LLDPE”)可用传统的齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂生产。较高密度的 LDPE(典型地在 $0.928-0.940\text{g/cm}^3$ 范围内)有时称为中密度聚乙烯(“MDPE”)。有更大密度的聚乙烯为高密度聚乙烯(“HDPE”)，即密度大于 0.940g/cm^3 的聚乙烯，一般用齐格勒-纳塔催化剂制备。极低密度聚乙烯(“VLDPE”)也是已知的。VLDPE 可通过各种不同方法生产产生有不同性质的聚合物，但一般可称为密度小于 0.916g/cm^3 、典型地 0.890 至 0.915g/cm^3 或 0.900 至 0.915g/cm^3 的聚乙烯。

US 5, 272, 236 和 5, 278, 272 公开了称为“基本上线型乙烯聚合物”(“SLEP”)的聚乙烯。这些 SLEP 的特征在于有被约 0.01 至约 3 个长支链/1000 个碳、更优选约 0.01 至约 1 个长支链/1000 个碳、尤其是约 0.05 至约 1 个长支链/1000 个碳取代的聚合物主链。本文和 US 5 272 236 和 5 278 272 中所用有“长链支化”的聚合物定义为有至少约

6个碳原子的链长的，该长度以上不能用 ^{13}C NMR光谱辨别。还公开所述长支链可与聚合物主链一样长。本文所用术语“线型”用于有线型主链而没有长链支化的聚合物；即“线型”聚合物是没有 SLEP 聚合物的长支链特征的。

聚丙烯表现出几个有利性质，如透明度极好。因而，聚丙烯有许多用途，特别是在制造吹塑瓶中。但聚丙烯产品的冲击强度差。一直用聚乙烯和/或塑性体作为聚丙烯的抗冲改性剂以改善聚丙烯的抗冲性。但用这些共混物生产的制品表现出以下特征之一或多种：冲击强度差、透明度差、生产成本低、加工性能差、成本高、和/或其它不理想的性质。因此，需要改进的共混组合物，特别是有适宜制造吹塑容器的性质的共混组合物。

其它背景参考文献包括 WO 00/11078、WO 98/37139、WO 94/06859 和 EP 1 072 643A。

3. 概述

一实施方案中，本发明涉及由聚合物共混组合物制成的制品如瓶子。一方面，所述制品通过吹塑技术制成。一方面，所述制品是 Bruceton 平均下落高度为至少 3 英尺(0.91m)或至少 3.5 英尺(1.07m)或至少 3.8 英尺(1.16m)或至少 4.5 英尺(1.37m)或至少 4.8 英尺(1.46m)或至少 5 英尺(1.52m)的吹塑容器。另一方面，所述制品是容积至少 60 流体盎司(1.78L)或至少 90 流体盎司(2.66L)的吹塑容器。

一般地，所述聚合物共混组合物包含聚丙烯和茂金属生产的极低密度聚乙烯或线型低密度聚乙烯的抗冲改性剂。一实施方案中，所述聚丙烯聚合物包括无规共聚物。一实施方案中，所述极低密度聚乙烯聚合物包括共聚单体含量为 25%(重)或更低、优选 20%(重)或更低、更优选 15%(重)或更低的乙烯共聚物。一实施方案中，所述茂金属催化的线型极低密度聚乙烯聚合物有以下特征之一或多种：(a) 密度低于 0.916 g/cm^3 ，(b) 组成分布宽度指数为 50 至 85%，(c) 分子量分布 M_w/M_n 为 2.0 至 3.0，(d) 分子量分布 M_z/M_w 小于 2.0，和(e) TREF 测量中有两个峰。

一实施方案中，所述聚合物共混组合物包含 5 至 85%(重)的抗冲改性剂和 95 至 15%(重)的聚丙烯聚合物，基于聚丙烯聚合物和抗冲改性剂之总重。另一实施方案中，所述聚合物共混组合物包含 5 至 35%(重)的抗冲改性剂和 95 至 65%(重)的聚丙烯聚合物，基于聚丙烯聚合物和抗冲改性剂之总重。

除瓶子之外，本发明聚合物共混组合物还可用于其它产品和制品，如薄膜、涂层、层压材料、和其它结构。所述聚合物共混组合物还可用于除吹塑以外的其它加工技术加工。

4. 详述

本发明一般地涉及聚烯烃共混组合物和由聚烯烃共混组合物生产的产品。更具体地，本发明涉及聚丙烯与茂金属生产的极低密聚乙烯或线型低密度聚乙烯抗冲改性剂的聚烯烃共混组合物、及由此共混组合物制成的产品如吹塑瓶。由本发明聚合物共混组合物制成的吹塑瓶表现出良好的冲击强度和良好的透明度。

4.1 聚丙烯组分

本发明聚合物共混组合物包括聚丙烯聚合物。本文所用术语“聚丙烯”和“PP”聚合物意指丙烯含量为至少 50%(重)的任何丙烯类聚合物。所述聚丙烯可以是聚丙烯均聚物、丙烯类共聚物、或其组合。所述聚丙烯共聚物可以是无规共聚物或结晶/半结晶共聚物，如有全同立构或间同立构规整度的聚丙烯。一特殊实施方案中，所述聚丙烯优选为无规共聚物。

一般适用于制备聚丙烯共聚物的共聚单体包括 α -烯烃，如 C_2 和 C_4 - C_{20} α -烯烃。 α -烯烃的例子包括但不限于乙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、1-辛烯、和 4-甲基-1-戊烯。优选的 α -烯烃是乙烯。所述 α -烯烃的含量优选低于 20%(重)、更优选低于 10%(重)。可根据所用加工方法的类型选择有一定熔体流动速率的聚丙烯。

所述聚丙烯可用任何常规聚合法如溶液、淤浆或气相法用任何适合的催化剂如齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂用任何适合的反应器系统如单或多反应器系统生产。

一实施方案中,所述聚丙烯聚合物的熔体流动速率(ASTM D1238,条件 L)为 0.5 至 200dg/min、或 0.5 至 100dg/min。另一实施方案中,所述聚丙烯聚合物的分子量分布为 1.5 至 10。

尽管一直以单组分聚合物形式论述所述聚合物共混组合物的 PP 聚合物组分,但也包括两或多种有本文所述性质的 PP 聚合物。

4.2 VLDPE 组分

本发明聚合物共混混合物可包括极低密度聚乙烯(VLDPE)聚合物。本文所用术语“极低密度聚乙烯”聚合物和“VLDPE”聚合物意指密度低于 0.916 g/cm^3 的聚乙烯聚合物。至少一个特定实施方案中,本发明包括用气相聚合法制备的 VLDPE 聚合物。本文所用术语“气相聚合”意指在气体流化床中由单体聚合成聚合物的聚合。例如,本发明 VLDPE 可通过在茂金属催化剂存在下在反应条件下在有流化床和流化介质的气相反应器中使 α -烯烃聚合制备。一优选实施方案中,所述 VLDPE 聚合物可通过在单反应器(与多反应器相对)中聚合制备。如后面更详细地论述的,可使用各种气相聚合法。例如,可以非冷凝或“干”式、冷凝方式、或“超冷凝方式”进行聚合。一特定实施方案中,可使流化介质中的液体保持在基于流化介质总重大于 2%(重)的水平。

离开反应器的物质包括密度在本文所述范围内例如密度为 0.890 至 0.915、更窄地密度为 0.910 至 0.915 的极低密度聚乙烯(VLDPE)和包含未反应单体气体的物流。聚合后,回收所述聚合物。某些实施方案中,可使所述物流压缩和冷却,与进料组分混合,然后使气相和液相返回反应器。

一优选方面,本发明 VLDPE 是由乙烯单体及至少一种共聚单体例如己烯或辛烯制备的共聚物。本文所用术语“共聚物”还包括有多于两类单体的聚合物如三元共聚物。例如,可用乙烯单体与丁烯、己烯和辛烯之任意两种制备 VLDPE 三元共聚物。包含乙烯/丁烯共聚物的 VLDPE 聚合物之一实施方案中,丁烯与乙烯之摩尔比应为约 0.015 至 0.035、优选 0.020 至 0.030。包含乙烯/己烯共聚物的 VLDPE 聚合

物之一实施方案中，己烯与乙烯之摩尔比应为约 0.015 至 0.035、优选 0.020 至 0.030。包含乙烯/辛烯共聚物的 VLDPE 聚合物之一实施方案中，辛烯与乙烯之摩尔比应为约 0.015 至 0.035、优选 0.020 至 0.030。

一般适用于制备 VLDPE 共聚物的共聚单体包括 α -烯烃，如 C_3 - C_{20} α -烯烃、优选 C_3 - C_{12} α -烯烃。所述 α -烯烃共聚单体可以是直链或支链的，需要时可使用两或多种共聚单体。适用的共聚单体的例子包括直链 C_3 - C_{12} α -烯烃、和有一或多个 C_1 - C_3 烷基支链或芳基的 α -烯烃。具体实例包括丙烯；1-丁烯，3-甲基-1-丁烯；3,3-二甲基-1-丁烯；1-戊烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-戊烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-己烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-庚烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-辛烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-壬烯；乙基、甲基或二甲基取代的 1-癸烯；1-十二碳烯；和苯乙烯。应理解以上所列共聚单体仅仅是举例说明而不是要限制。优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯，更优选 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

尽管一般不优选，但其它适用的共聚单体包括极性乙烯基、共轭和非共轭二烯、乙炔和醛类单体，可以微量包含在三元共聚物组合物中。适合用作共聚单体的非共轭二烯优选为有 6 至 15 个碳原子的直链二烯烃或环烯基取代链烯烃。适用的非共轭二烯包括例如：(a) 直链无环二烯，如 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯；(b) 支链无环二烯，如 5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、和 3,7-二甲基-1,7-辛二烯；(c) 单环脂环族二烯，如 1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,7-环十二碳二烯；(d) 多环脂环族稠合和桥连的环二烯，如四氢化茚，降冰片二烯，甲基四氢化茚，二环戊二烯(DCPD)，双环(2.2.1)庚-2,5-二烯，链烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯，如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、和 5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)；和(e) 环烯基取代的链烯烃，如乙烯基环己烯、烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、4-乙烯基环己烯、烯丙基环癸烯、和乙烯基环十二碳烯。典型使用的

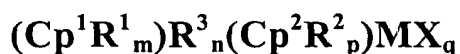
非共轭二烯中，优选的二烯烃是二环戊二烯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、和四环-(Δ -11,12)-5,8-十二碳烯。特别优选的二烯烃是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、1,4-己二烯、二环戊二烯(DCPD)、降冰片二烯、和5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)。注意此描述中术语“非共轭二烯”和“二烯”可互换使用。

应理解共聚单体的用量取决于所要 VLDPE 聚合物的密度和所选共聚单体。一般地，共聚单体的存在量要为 25%(重)或更低、优选 20%(重)或更低、更优选 15%(重)或更低。一实施方案中，共聚单体的存在量可为 5%(重)或更高。对于给定的共聚单体，随着共聚单体含量提高，由其生产的 VLDPE 聚合物的密度降低。本领域技术人员可很容易地确定适用于生产有所要密度的 VLDPE 聚合物的适合共聚单体含量。

茂金属催化剂是本发明的重要特征。对于本专利说明书和权利要求书而言，“茂金属催化剂”定义为含有与过渡金属结合的一或多个环戊二烯基部分的至少一种茂金属催化剂组分。活性催化剂体系应不仅包括茂金属，而且包括活化剂如铝氧烷或其衍生物(优选 MAO)、离子化活化剂、路易斯酸、或其组合。所述催化剂体系优选负载于载体之上，载体典型地为无机氧化物或氯化物或树脂状材料如聚乙烯。优选所述催化剂体系包括与烷基或烷氧基金属组分或离子化合物组分反应的有单或多个环戊二烯基组分的茂金属组分。这些催化剂可包括部分和/或充分活化的前体组合物。可通过预聚或包封使催化剂改性。适用于实施本发明的具体茂金属和催化剂体系公开在 WO 96/11961(PCT/US95/12789)和 WO 96/11960(PCT/US95/12737)中。茂金属催化剂和催化剂体系的其它非限制性实例公开在 US 4,808,561、5,017,714、5,055,438、5,064,802、5,124,418、5,153,157 和 5,324,800 中，其公开和教导均引入本文供参考。其它有机金属配合物和/或催化剂体系描述在 Organometallics, 1999, 2046; WO 96/23010、WO 99/14250、WO 98/50392、WO 98/41529、WO 98/40420、WO 98/40374、WO 98/47933、EP 0 881 233 和 EP 0 890 581 中。

本文所用术语“茂金属”和“茂金属催化剂前体”意指有第 4、5 或 6 族过渡金属(M)与可被取代的环戊二烯基(Cp)配体、至少一个非环戊二烯基衍生的配体(X)、和 0 或 1 个含杂原子的配体(Y)的化合物, 这些配体与 M 配位而且数量与其化合价对应。所述茂金属催化剂前体一般需要用适合的助催化剂(称为“活性剂”)活化以产生“活性茂金属催化剂”; 即有可使烯烃配位、插入和聚合的配位空位的有机金属配合物。所述茂金属催化剂前体优选是以下类型之任一或两种茂金属化合物的混合物:

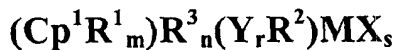
(1) 有两个 Cp 环系配体的环戊二烯基(Cp)配合物。Cp 配体与金属形成夹心配合物, 可自由旋转(未桥连的)或通过桥连基锁入刚性构型内。所述 Cp 环配体可以是相同或不同的、未取代的、取代的、或其衍生物, 如可被取代的杂环环系, 所述取代基可稠合形成其它饱和或不饱和环系如四氢茚基、茚基或茚基环系。这些环戊二烯基配合物有以下通式:



其中: Cp^1 和 Cp^2 为相同或不同的环戊二烯基环; R^1 和 R^2 独立地为卤素或含有最多约 20 个碳原子的烃基、卤碳基(halocarbyl)、烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属; m 为 0 至 5; p 为 0 至 5; 与其关联的环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R^1 和/或 R^2 取代基可连接在一起形成含 4 至约 20 个碳原子的环; R^3 为桥连基; n 为两配体之间直接链中的原子数, 为 0 至 8、优选 0 至 3; M 为有 3 至 6 价的过渡金属, 优选来自元素周期表第 4、5 或 6 族, 优选处于其最高氧化态; 每个 X 均为非环戊二烯基配体, 独立地为氢、卤素或含有最多约 20 个碳原子的烃基、羟烃基、卤碳基、烃基取代的有机准金属、羟烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属; q 等于 M 的化合价减 2。

(2) 仅有一个 Cp 环系配体的单环戊二烯基配合物。Cp 配体与金属形成半夹心配合物, 可自由旋转(未桥连的)或通过与含杂原子的配体相连的桥连基锁入刚性构型内。所述 Cp 环配体可以是未取代的、

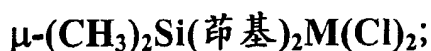
取代的、或其衍生物，如可被取代的杂环环系，所述取代基可稠合形成其它饱和或不饱和环系如四氢茛基、茛基或茛基环系。所述含杂原子的配体与金属键合并可选地通过桥连基与所述 Cp 配体键合。所述杂原子本身是来自元素周期表第 15 族的配位数为 3 的原子或来自元素周期表第 16 族的配位数为 2 的原子。这些单环戊二烯基配合物有以下通式：

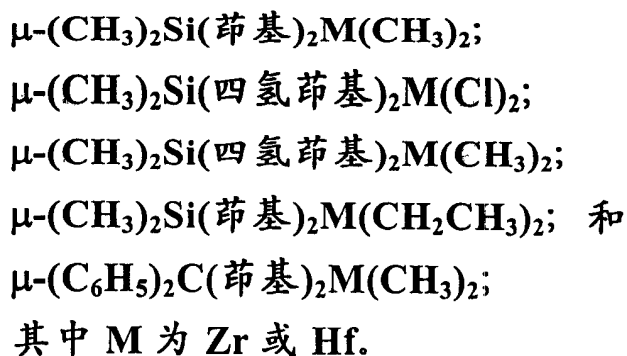


其中：每个 R^1 独立地为卤素或含有最多约 20 个碳原子的烷基、卤碳基、烷基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属；“ m ”为 0 至 5；与其关联的环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R^1 取代基可连接在一起形成含 4 至约 20 个碳原子的环； R^3 为桥连基；“ n ”为 0 至 3； M 为有 3 至 6 价的过渡金属，优选来自元素周期表第 4、5 或 6 族，优选处于其最高氧化态； Y 为含杂原子的基团，其中所述杂原子是来自元素周期表第 15 族的配位数为 3 的元素或来自第 16 族的配位数为 2 的元素，优选氮、磷、氧或硫； R^2 为选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基的基团，其中一或多个氢原子被卤原子取代， Y 为三配价而且未桥连时， Y 上可有两个 R^2 基，均独立地为选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基的基团，其中一或多个氢原子被卤原子取代，每个 X 均为非环戊二烯基配体，独立地为氢、卤素或含有最多约 20 个碳原子的烷基、羟烷基、卤碳基、烷基取代的有机准金属、羟烷基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属；“ s ”等于 M 的化合价减 2。

以上用于生产本发明 $m\text{-VLDPE}$ 聚合物的(1)中所述类型的双环戊二烯基茂金属的例子公开在 US 5,324,800; 5,198,401; 5,278,119; 5,387,568; 5,120,867; 5,017,714; 4,871,705; 4,542,199; 4,752,597; 5,132,262; 5,391,629; 5,243,001; 5,278,264; 5,296,434; 和 5,304,614 中。

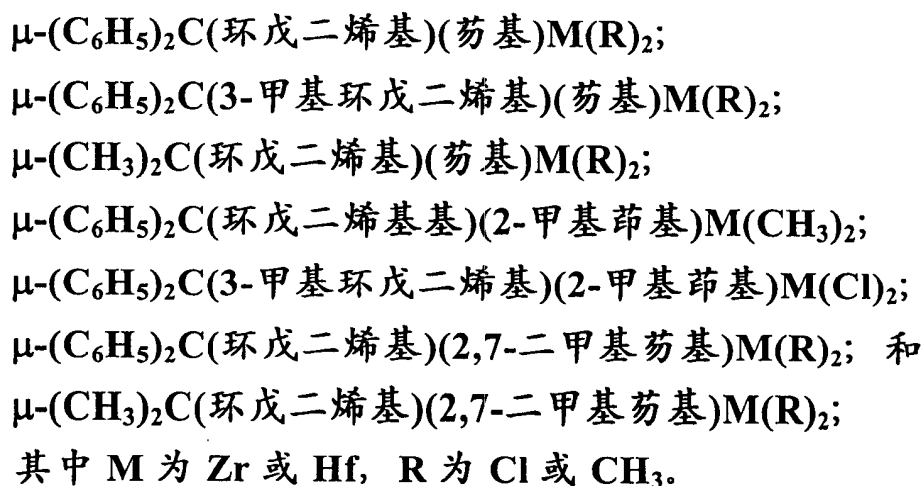
适用的以上(1)中所述类型的双环戊二烯基茂金属的说明性而非限制性的例子是以下的外消旋异构体：





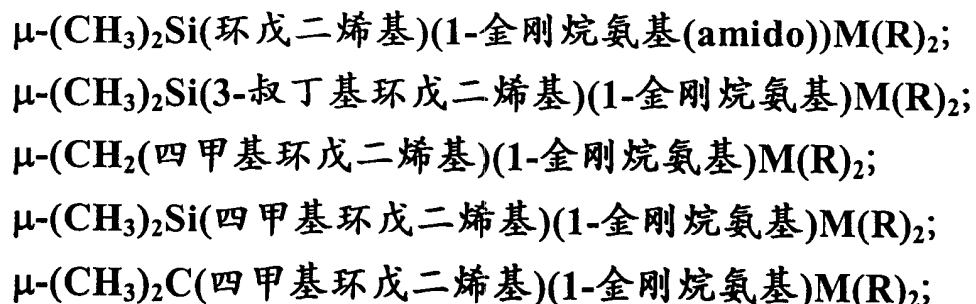
适用的以上(1)中所述类型的非对称环戊二烯基茂金属的例子公开在 US 4,892, 851; 5, 334, 677; 5, 416, 228; 和 5, 449, 651; 和 J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6255 中.

优选的以上(1)中所述类型的非对称环戊二烯基茂金属的说明性而非限制性的例子是:



适用的以上(2)中所述类型的单环戊二烯基茂金属的例子公开在 US 5, 026, 798; 5, 057, 475; 5, 350, 723; 5, 264, 405; 5, 055, 438; 和 WO 96/002244 中.

优选的以上(2)中所述类型的单环戊二烯基茂金属的说明性而非限制性的例子是:



$\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{Si(四甲基环戊二烯基)(1-叔丁氨基)M(R)}_2$;
 $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{Si(苄基)(1-叔丁氨基)M(R)}_2$;
 $\mu\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{Si(四甲基环戊二烯基)(1-环十二烷氨基)M(R)}_2$; 和
 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{C(四甲基环戊二烯基)(1-环十二烷氨基)M(R)}_2$;
其中 M 为 Ti、Zr 或 Hf, R 为 Cl 或 CH₃.

作为适用于本文所述 VLDPE 聚合物的催化剂的其它有机金属配合物是有二亚氨基配体体系的那些, 如 WO 96/23010 中所述。描述适用的有机金属配合物的其它参考文献包括 *Organometallics*, 1999, 2046; WO 99/14250、WO 98/50392、WO 98/41529、WO 98/40420、WO 98/40374、WO 98/47933、EP 0 881 233 和 EP 0 890 581.

茂金属化合物和/或其它有机金属配合物与活化剂接触产生活性催化剂。一类活化剂是非配位阴离子, 其中术语“非配位阴离子 (NCA)”意指不与所述过渡金属阳离子配位或仅与所述过渡金属阳离子弱配位从而仍是易变的足以被中性路易斯碱置换的阴离子。“相容的”非配位阴离子是最初形成的配合物分解时不降为中性的那些。此外, 所述阴离子将不向所述阳离子转移阴离子取代基或片段使之生成中性四配位茂金属化合物和由所述阴离子产生的中性副产物。适用于本发明的非配位阴离子是相容的非配位阴离子, 在平衡其+1 态的离子电荷的意义上使茂金属阳离子稳定, 仍保留足够的易变性以在聚合过程中可被烯属或炔属不饱和单体置换。此外, 适用于本发明的阴离子在分子大小足够大以抑制或防止所述茂金属阳离子被聚合过程中可能存在的除可聚合单体以外的路易斯碱中和的意义上是大或庞大的。典型地, 所述阴离子有大于或等于约 4 埃的分子大小。

制备茂金属催化剂的另一方法利用离子化阴离子前体, 它们最初是中性路易斯酸, 但与茂金属化合物发生电离反应时形成阳离子和阴离子。例如, 三(五氟苯基)硼起从茂金属化合物中夺取烷基、氢离子或甲硅烷基配体的作用以产生茂金属阳离子和稳定非配位阴离子; 参见 EP-A-0 427 697 和 EP-A-0 520 732。加聚用茂金属催化剂也可通过用含有金属氧化基团以及阴离子基团的阴离子前体使过渡金属化合物的

金属中心氧化制备；参见 EP-A-0 495 375.

能使本发明茂金属化合物阳离子化从而用所得非配位阴离子稳定的适用活化剂的例子包括：

三烷基取代的铵盐如：

四苯基硼酸三乙铵；

四苯基硼酸三丙铵；

四苯基硼酸三正丁铵；

四对甲苯基硼酸三甲铵；

四邻甲苯基硼酸三甲铵；

四(五氟苯基)硼酸三丁铵；

四(o,p-二甲基苯基)硼酸三丙铵；

四(m,m-二甲基苯基)硼酸三丁铵；

四(p-三氟甲基苯基)硼酸三丁铵；

四(五氟苯基)硼酸三丁铵；和

四邻甲苯基硼酸三正丁铵；

N,N-二烷基苯铵盐如：

四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵；

四(七氟萘基)硼酸 N,N-二甲基苯铵；

四(全氟-4-联苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵；

四苯基硼酸 N,N-二甲基苯铵；

四苯基硼酸 N,N-二乙基苯铵；和

四苯基硼酸 N,N-2,4,6-五甲基苯铵；

二烷基铵盐如：

四(五氟苯基)硼酸二异丙铵；和

四苯基硼酸二环己铵；和

三芳基鏻

三芳基鏻盐如：

四苯基硼酸三苯鏻；

四苯基硼酸三(甲基苯基)鏻；和

四苯基硼酸三(二甲基苯基)磷。

适用阴离子前体的其它例子包括含有稳定的碳鎓离子和相容非配位阴离子的那些。这些包括：

四(五氟苯基)硼酸卓鎓；
四(五氟苯基)硼酸三苯甲鎓；
四(五氟苯基)硼酸重氮苯；
苯基三(五氟苯基)硼酸卓鎓；
苯基三(五氟苯基)硼酸三苯甲鎓；
苯基(三五氟苯基)硼酸重氮苯；
四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸卓鎓；
四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸三苯甲鎓；
四(3,4,5-三氟苯基)硼酸重氮苯；
四(3,4,5-三氟苯基)硼酸卓鎓；
四(3,4,5-三氟苯基)硼酸重氮苯；
四(3,4,5-三氟苯基)铝酸卓鎓；
四(3,4,5-三氟苯基)铝酸三苯甲鎓；
四(3,4,5-三氟苯基)铝酸重氮苯；
四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸卓鎓；
四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸三苯甲鎓；
四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸重氮苯；
四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸卓鎓；
四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸三苯甲鎓； 和
四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸重氮苯。

所述金属配体包括在标准条件下不能电离夺取的卤素部分例如二氯·(甲基苯基)亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(叔丁氨基)合锆的情况下，可通过已知的与有机金属化合物如氢化或烷基锂或铝、烷基铝氧烷、格利雅试剂等的烷基化反应使之转化。参见 EP-A-0 500 944、EP-A1-0 570 982 和 EP-A1-0 612 768 描述在添加活化阴离子化合物之前或在加入活化阴离子化合物的情况下烷基铝化合物与二卤代茂金属

化合物反应的方法。例如，可在引入反应容器之前使烷基铝化合物与茂金属混合。由于所述烷基铝也适合作清除剂(如后面所述)，使用超过使茂金属烷基化所需标准化学计量的烷基铝将使之与所述茂金属化合物一起加入反应溶剂中。通常，铝氧烷不与茂金属一起加入，以避免过早活化，但既作为清除剂又作为烷基化活化剂时可在可聚合单体存在下直接加入反应容器中。

烷基铝氧烷还适合作催化剂活化剂，特别用于有卤素配体的那些茂金属。适合作催化剂活化剂的铝氧烷典型地是以下通式所示低聚铝化合物： $(R-Al-O)_n$ (环状化合物)或 $R(R-Al-O)_nAlR_2$ (线型化合物)。式中，每个 R 或 R_2 为 C_1-C_5 烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基，“n”为 1 至约 50 的整数。最优选 R 为甲基而且“n”为至少 4，即甲基铝氧烷(MAO)。铝氧烷可通过本领域已知的各种方法制备。例如，可用溶于惰性有机溶剂中的水处理烷基铝或使烷基铝与水合盐如悬浮于惰性有机溶剂中的水合硫酸铜接触产生铝氧烷。但一般使烷基铝与限量的水反应产生线型和环状铝氧烷的混合物。

可选地，还使用清除化合物。本文所用术语“清除化合物”意指能从反应溶剂中除去极性杂质的那些化合物。无意中可能与任何聚合反应组分特别是溶剂、单体和共聚单体进料一起引入此类杂质，通过降低甚至消除催化活化不利地影响催化剂活性和稳定性，特别是茂金属阳离子-非配位阴离子对为催化剂体系时。极性杂质或催化剂毒物包括水、氧、氧化烃、金属杂质等。优选在进入反应容器之前采取措施，例如在合成或制备各组分之后或期间采用化学处理或精细分离技术，但在聚合过程中通常仍需要少量的清除化合物。典型地，所述清除化合物是有机金属化合物如 US 5, 153, 157 和 5, 241, 025; EP-A-0, 426, 638; WO-A-91/09882; WO-A-94/03506; 和 WO-A-93/14132 的第 13 族有机金属化合物。列举的化合物包括三乙基铝、三乙基硼烷、三异丁基铝、异丁基铝氧烷，有庞大取代基与金属或准金属中心共价键合的那些是优选的以减小与活性催化剂的副作用。

离开反应器的物质包括 VLDPE 聚合物和包含未反应单体气体的

物流。聚合后，回收所述聚合物。某些实施方案中，使所述物流压缩和冷却，与进料组分混合，然后使气相和液相返回反应器。

一般地，执行本文所述气相聚合法中，反应器温度可在约 50 至约 110℃ 的范围内，有时更高。但反应器温度应不超过生成的 VLDPE 的熔点。作为例子的反应器温度为约 80℃。反应器压力应为 100 至 1000psig、优选约 150 至 600psig、更优选 200 至约 500psig、最优选在 250 至 400psig 之间。

所述过程优选连续循环操作。下面描述连续循环操作的气相聚合法之一特定的非限制性实施方案，应理解也可采用其它形式的气相聚合。

使包含一或多种单体的气流在反应条件下在茂金属催化剂存在下连续通过流化床。使该气流从流化床中排出，再循环回反应器。同时，可从反应器中取出聚合物产品，加入新鲜单体代替已反应的单体。此循环的一部分中，在反应器内，循环气流被聚合热加热。在此循环的另一部分中通过反应器外的冷却系统除去此热量。可除去反应产生的热量使反应器内气流的温度保持在低于聚合物和催化剂降解温度的温度。此外，通常希望防止不能作为产品取出的聚合物附聚或形成大块。这可以本领域已知的各种方式实现，例如通过控制反应床内气流的温度低于聚合反应过程中产生的聚合物颗粒的融化或粘着温度。

应除去热量，因为流化床聚合法中产生的聚合物量一般与可从反应器内流化床反应区中取出的热量有关。在气相聚合过程中，可通过使反应器外的物流冷却从循环气流中除去热量。流化床法中循环气流的速度应足以使流化床保持在流化状态。某些传统流化床反应器中，为除去聚合热循环的流体量通常大于支撑流化床和使流化床内固体充分混合所需流体量。但为防止从流化床排出的气流中夹带过多固体，应调节气流的速度。

可使循环物流冷却至低于露点的温度，导致部分循环物流冷凝，如 US 4 543 399 和 US 4 588 790 中所述，在与本发明不矛盾的情况下引入本文供参考。如那些专利中所述，应在不发生上述附聚和/或在流

化床聚合过程中引入液体时可能发生的堵塞的情况下使所得包含夹带液体的物流返回反应器。对于本专利而言，所述过程中在循环物流或反应器中有意加入液体一般称为气相聚合法的“冷凝方式”操作。如上面提及的专利所教导，在“冷凝方式”操作中使循环物流温度降至其露点以下时，由于冷却能力提高，聚合物产量可能比“非冷凝”或“干”式提高。而且，在产品性质不变或几乎不变的情况下以“冷凝方式”操作可实现时空产率(在给定反应器体积内聚合物产量)明显提高。而且，在某些“冷凝方式”操作中，两相气/液循环物流混合物的液相夹带或悬浮于混合物的气相中。使循环物流冷却产生此两相混合物导致液/气平衡。加热或减压时发生液体汽化。时空产率提高是循环物流的冷却能力提高的结果，这又是因进入的循环物流与流化床温度之间的温差较大和循环物流中夹带的冷凝液汽化所致。本文所述方法用于制备韧性改善的 VLDPE 之一非限制性具体实施方案中，采用“冷凝方式”操作。

在操作所述气相聚合法获得本发明 VLDPE 中，应预先确定聚合物和催化剂的量、反应器的操作温度、共聚单体与单体之比和氢气与单体之比，以达到所要密度和熔体指数。

尽管可用各种气相聚合法制备本发明聚烯烃，包括“非冷凝”或“干”式，但优选采用各种“冷凝方式”方法包括上述专利中所述冷凝方式方法以及改进的“冷凝方式”气相聚合法如 Griffin 等 US 5,462,999 和 US 5,405,922 中公开的那些方法之任一，在与本文所公开的方法不矛盾的情况下引入本文供参考。其它类型的冷凝式方法也适用，包括所谓“超冷凝方式”方法，如 US 5,352,749 和 5,436,304 中所述，在与本发明不矛盾的情况下引入本文供参考。

可用于所述冷凝方式气相聚合法操作之一的“可冷凝流体”可包括饱和或不饱和烃。适用的惰性可冷凝流体的例子是易挥发的液态烃，可选自含 2 至 8 个碳原子的饱和烃。一些适用的饱和烃是丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、异己烷、和其它饱和的 C6 烃、正庚烷、正辛烷和其它饱和的 C7 和 C8 烃或其混合物。

优选的惰性可冷凝烃是 C4 和 C6 饱和烃。所述可冷凝流体可还包括可聚合的可冷凝共聚单体如烯烃、 α -烯烃、二烯烃、含至少一种 α -烯烃的二烯烃或其包括可部分或完全掺入聚合物产品中的上述单体之一些的混合物。

本文所述气相聚合法(包括本文参考的专利中的那些)之任一中,可使产物流中的未反应单体循环。优选地,为制备有所要密度的本发明 VLDPE,应仔细控制循环物流的组成使共聚单体保持适当比例,如前面所述。

本发明有改进性能的聚乙烯的密度在 0.890 g/cm^3 、 0.900 g/cm^3 、 0.905 g/cm^3 、 0.910 g/cm^3 、或 0.911 g/cm^3 的下限至 0.915 g/cm^3 或 0.913 g/cm^3 的上限的范围内。本说明书和所附权利要求书中,密度值以 g/cm^3 表示。用由板切成的碎片按 ASTM D-1928-96 方法 C 压塑、按 ASTM D618 方法 A 老化并按 ASTM D1505-96 测量确定密度值。

所述 VLDPE 聚合物的另一特征在于熔体指数(MI)为 0.5 至 $50\text{g}/10\text{min}(\text{dg}/\text{min})$,按 ASTM-1238 条件 E 测量。一或多种具体实施方案中,熔体指数的下限还包括 0.7 和 $1.0\text{g}/10\text{min}$,熔体指数的上限还包括 5、10、12、15 和 $20\text{g}/10\text{min}$,在任何下限至任何上限范围内的熔体指数均在本发明范围内。

优选的气相茂金属催化的 VLDPE 聚合物可通过组分分布窄进一步表征。如本领域技术人员公知,共聚物的组成分布与聚合物分子中共聚单体分布的均匀性有关。已知茂金属催化剂使共聚单体极均匀地掺入产生的聚合物分子中。因此,由有单一茂金属组分的催化剂体系产生的共聚物有极窄的组分分布,大多数聚合物分子将有大约相同的共聚单体含量,所述共聚单体无规地分布在每个分子内。相反,传统齐格勒-纳塔催化剂一般产生组成分布相当宽的共聚物,聚合物分子中共聚单体含量宽范围地改变。

组成分布的度量是“组成分布宽度指数”(“CDBI”)。组成分布宽度指数(CDBI)的定义和确定 CDBI 的方法可参见 US 5 206 075 和 WO93/03093。从重量分数对组成分布曲线,通过确定中值两侧共聚单

体含量在中值共聚单体含量的 50% 以内的试样的重量百分率测定 CDBI。易采用分离共聚物试样各馏分的公知技术测定共聚物的 CDBI。此技术之一是 Wild 等, J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed., vol.20, 441 页(1982) 中所述温升洗脱分级(TREF)。

为确定 CDBI, 先产生所述共聚物的溶解度分布曲线。这可用上述 TREF 技术获得的数据完成。此溶解度分布曲线是溶解的共聚物的重量分数随温度变化的曲线。使之转换成重量分数对组成分布曲线。为简化组成与洗脱温度的相关性, 假定所有馏分都有 $M_n \geq 15,000$, 其中 M_n 是所述馏分的数均分子量。存在的任何低重量馏分一般在所述 VLDPE 聚合物中所占比例很小。本说明书的其余部分和所附权利要求书在 CDBI 的测量中都维持假定所有馏分都有 $M_n \geq 15,000$ 的约定。

所述 VLDPE 聚合物还可用分子量分布(MWD)表征。分子量分布(MWD)是给定聚合物试样内分子量范围的度量。公知 MWD 的宽度可用不同分子量平均值之比如重均分子量与数均分子量之比 M_w/M_n 或 Z-均分子量与重均分子量之比 M_z/M_w 表征。

M_z 、 M_w 和 M_n 可用凝胶渗透色谱法(GPC)测量, 也称为尺寸排阻色谱法(SEC)。此技术用包含充满多孔球的柱、洗脱溶剂和检测器的仪器分离不同尺寸的聚合物分子。一典型测量中, 所用 GPC 仪器是在 145°C 下操作的配有 ultrastyro 凝胶柱的 Waters 色谱仪。所用洗脱溶剂是三氯苯。用已知分子量的十六聚苯乙烯标准校准所述柱。由所述标样得到的聚苯乙烯保留体积与测试聚合物的保留体积的关联得到聚合物分子量。

平均分子量 M 可由下式计算:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

其中 N_i 为有分子量 M_i 的分子数。n=0 时, M 为数均分子量 M_n 。n=1 时, M 为重均分子量 M_w 。n=2 时, M 为 Z-均分子量 M_z 。所要 MWD 函数(例如 M_w/M_n 或 M_z/M_w)是相应 M 值之比。M 和 MWD

的测量为本领域公知，更详细地描述在例如 Slade, P.E. Ed., *Polymer Molecular Weights Part II*, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., *Principles of Polymer Systems* 3rd ed., Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; US 4, 540, 753; Verstrate 等, *Macromolecules*, vol. 21, (1988) 3360; 及其中所引参考文献中。

后面权利要求书中所述 VLDPE 聚合物优选为线型聚合物，即没有长链支化。本文所用术语“线型”用于有线型主链而没有长链支化的聚合物；即“线型”聚合物是没有 US 5, 272, 236 和 5, 278, 272 中所定义的 SLEP 聚合物的长支链特征的聚合物。因此，那些专利中所公开的“基本上线型”聚合物不是“线型”聚合物，因为存在长链支化。

优选的 VLDPE 聚合物除密度、熔体指数和本文所述其它参数之外还有以下特征之一或多种：

- (a) 组成分布 CDBI 为 50 至 85%、或 60 至 80%、或 55 至 75%、或 55%或更大至 70%或更小；
- (b) 分子量分布 M_w/M_n 为 2 至 3、或 2.2 至 2.8；
- (c) 分子量分布 M_z/M_w 小于 2；和
- (d) 在 TREF 测量中存在两个峰。

有这些特征之一一些或全部的特别优选的 VLDPE 是前面所述气相茂金属生产的 VLDPE。

本说明书和所附权利要求书中所用在 TREF 测量中存在两个峰意指用后面实施例部分中公开的 TREF 法获得的归一化 ELS(蒸发物质光散射)响应(纵或 y 轴)对洗脱时间(横或 x 轴，温度从左至右升高)的曲线图中存在两个不同的归一化 ELS 响应峰。此处“峰”意指所述曲线的总斜率随着温度升高而由正变负。两峰之间是局部最小值，其中所述曲线的总斜率随着温度升高而由负变正。所述曲线的“总趋势”要排除多个可能以 2℃或更小的间隔出现的局部最小值和最大值。优选所述两个不同的峰相隔至少 3℃、更优选相隔至少 4℃、甚至更优选相隔至少 5℃。此外，在洗脱温度延伸至 0℃或更低的情况下所述曲线

图上这两个不同的峰都出现在 20℃ 以上和 120℃ 以下的温度。此限制避免与所述图上因在最低洗脱温度下仍可溶解的物质所引起的在低温下的明显峰混淆。此图上的两个峰表示双峰组成分布(CD)。双峰 CD 也可通过本领域技术人员已知的其它方法测定。

VLDPE 的长链支化减少时实现本发明优选的膜性质平衡。因而，在上述催化剂结构方面，双 Cp 结构比单 Cp 结构优选，非桥连结构比桥连结构优选，非桥连的双 Cp 结构是最优选的。减小或消除长链支化产生基本上不含或不含长链支化的聚合物的优选催化剂体系是基于非桥连的双 Cp 二茂锆，例如但不限于二氯·双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯)合锆。

可用对称的茂金属生产本发明 VLDPE 聚合物。对称的茂金属包括但不限于：

- 二氯·双(甲基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(1,2-二甲基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(四甲基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(五甲基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(乙基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(丙基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(丁基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(异丁基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(戊基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(异戊基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(环戊基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(苯基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(苜基环戊二烯基)合锆；
- 二氯·双(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)合锆；

二氯·双(环丙基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(环戊基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(环己基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(丙烯基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(丁烯基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(1,3-乙基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(1,3-丙基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(1,3-丁基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(1,3-异丙基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(1,3-异丁基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·双(1,3-甲基环戊基环戊二烯基)合锆; 和
 二氯·双(1,2,4-二甲基丙基环戊二烯基)合锆。

可用非对称茂金属生产本发明 VLDPE 聚合物。非对称茂金属包括但不限于:

二氯·环戊二烯基·(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(1,2,4-三甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(四甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(五甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(丙基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(丁基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(戊基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(异丁基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(环戊基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(异戊基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(苜基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(苯基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(1,3-丙基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(1,3-丁基甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯·环戊二烯基·(1,3-异丁基甲基环戊二烯基)合锆;

- 二氯·环戊二烯基·(1,2,4-二甲基丙基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(四甲基环戊二烯基)·(甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(四甲基环戊二烯基)·(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(四甲基环戊二烯基)·(1,2,4-三甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(四甲基环戊二烯基)·(丙基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(四甲基环戊二烯基)·(环戊基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(五甲基环戊二烯基)·(甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(五甲基环戊二烯基)·(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(五甲基环戊二烯基)·(1,2,4-三甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(五甲基环戊二烯基)·(丙基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(五甲基环戊二烯基)·(环戊基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·环戊二烯基·(乙基四甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·环戊二烯基·(丙基四甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(甲基环戊二烯基)·(丙基四甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(1,3-二甲基环戊二烯基)·(丙基四甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(1,2,4-三甲基环戊二烯基)·(丙基四甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·(丙基环戊二烯基)·(丙基四甲基环戊二烯基)合锆;
- 二氯·环戊二烯基·(茚基)合锆;
- 二氯·(甲基环戊二烯基)·(茚基)合锆;
- 二氯·(1,3-二甲基环戊二烯基)·(茚基)合锆;
- 二氯·(1,2,4-三甲基环戊二烯基)·(茚基)合锆;
- 二氯·(四甲基环戊二烯基)·(茚基)合锆;
- 二氯·(五甲基环戊二烯基)·(茚基)合锆;
- 二氯·环戊二烯基·(1-甲基茚基)合锆;
- 二氯·环戊二烯基·(1,3-二甲基茚基)合锆;
- 二氯·环戊二烯基·(1,2,3-三甲基茚基)合锆;
- 二氯·环戊二烯基·(4,7-二甲基茚基)合锆;
- 二氯·(四甲基环戊二烯基)·(4,7-二甲基茚基)合锆;
- 二氯·(五甲基环戊二烯基)·(4,7-二甲基茚基)合锆;

二氯·环戊二烯基·(5,6-二甲基茛基)合锆;

二氯·(五甲基环戊二烯基)·(5,6-二甲基茛基)合锆; 和

二氯·(四甲基环戊二烯基)·(5,6-二甲基茛基)合锆。

下面描述本发明催化剂的优选生产方法, 可参见 1994 年 6 月 24 日申请的 USSN 265 533(现已放弃)和 1994 年 6 月 24 日申请的 USSN 265 532(现已放弃), 全部引入本文供参考。一优选实施方案中, 典型地使茂金属催化剂组分悬浮于液体中形成茂金属溶液, 形成包含活化剂和液体的另一溶液。所述液体可以是能与至少一种茂金属催化剂组分和/或至少一种活化剂形成溶液等的任何相容溶剂或其它液体。所述优选实施方案中, 所述液体是环状脂族或芳族烃、最优选甲苯。优选使茂金属和活化剂溶液混合在一起, 加入多孔载体中使茂金属溶液和活化剂溶液或茂金属和活化剂溶液的总容积小于多孔载体的孔体系的 4 倍、更优选小于 3 倍、甚至更优选小于 2 倍、更优选在 1-1.5 倍至 2.5-4 倍范围内、最优选在 1.5 至 3 倍范围内。而且, 所述优选实施方案中, 在催化剂制剂中加入抗静电剂。

一实施方案中, 由在 600℃ 下脱水的二氧化硅制备茂金属催化剂。所述催化剂是在有搅拌器的混合容器中制备的工业规模催化剂。在所述混合器中加入 1156 磅(462kg)甲苯的初始进料。然后混入 925 磅(421kg) 30%(重)甲基铝氧烷的甲苯溶液。然后加入 100 磅(46kg) 20%(重)二氯·双(1,3-甲基正丁基环戊二烯基)合锆的甲苯溶液(所含茂金属为 20.4 磅(9.3kg))。再向混合器中加入 144 磅(66kg)甲苯以冲洗茂金属料筒, 使之在环境条件下混合 30 分钟。然后加入 54.3 磅(25kg)含 5.3 磅(2.4kg) AS-990 的 AS-990 甲苯溶液(表面改性剂溶液)。再用 100 磅(46kg)甲苯冲洗所述表面改性剂的容器, 加入所述混合器中。使所得浆液在 3.2psia(70.6kPa)和 175°F(79℃)下真空干燥成自由流动粉末。最终催化剂重量为 1093 磅(497kg)。所述催化剂的最终锆载荷可为 0.40%, 铝载荷可为 12.0%。

一优选实施方案中, 基本上均匀的催化剂体系是优选的。对于本专利说明书和所附权利要求书而言, “基本上均匀的催化剂”是催化

剂组分(优选有活化剂)的过渡金属之摩尔比均匀地分布在整个多孔载体中的催化剂。

多孔载体的总孔体积的测量方法为本领域公知。这些方法之一的详情描述在 Volume 1, *Experimental Methods in Catalytic Research* (Academic Press, 1968)中(特别参见 67-96 页)。此优选方法涉及用经典的 BET 装置进行氮吸附。本领域公知的另一方法描述在 Innes, *Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration*, Vol. 28, No. 3, *Analytical Chemistry* 332-334(March, 1956)中。

活化剂组分的金属与贵金属组分的过渡金属之摩尔比在 0.3:1 至 1000:1、优选 20:1 至 800:1、最优选 50:1 至 500:1 的范围内。所述活化剂是前面所述离子化活化剂时,活化剂组分的金属与过渡金属组分之摩尔比优选在 0.3:1 至 3:1 之间的范围内。活化剂组分的金属与过渡金属组分之摩尔比在 0.3:1 至 3:1 之间的范围内。

在气相聚合法中,典型地采用连续循环,其中在反应器循环的一部分中,循环气流(或称为循环物流或流化介质)在反应器内被聚合热加热。在循环的另一部分中通过反应器外的冷却系统除去此热量。(参见例如 US 4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,352,749、5,405,922、5,436,304、5,453,471 和 5,462,999,均引入本文供参考。)

由单体生产聚合物的气体流化床法中,一般使含有一或多种单体的气流在催化剂存在下在反应条件下连续地循环通过流化床。气流从流化床中排出,再循环回反应器。同时,从反应器中取出聚合物产品,加入新或新鲜单体代替已聚合的单体。

本发明方法之一实施方案中,所述方法实质上不含清除剂。对于本专利说明书和所附权利要求书而言,术语“实质上不含”意指本发明工艺过程中在任何给定时间清除剂的存在量都不多于 10ppm(基于循环物流之总重)。

本发明方法的另一实施方案中,所述过程基本上不含清除剂。对于本专利说明书和所附权利要求书而言,术语“基本上不含”定义为本发明工艺过程中在任何给定时间清除剂的存在量都不多于

50ppm(基于流化床之总重)。

一实施方案中，在反应器启动过程中为除去杂质而且确保引发聚合，在自催化剂放入反应器时起的前12小时、优选最多6小时、更优选低于3小时、甚至更优选低于2小时、最优选低于1小时的过程中清除剂的存在量基于流化床之总床重低于300ppm、优选低于250ppm、更优选低于200ppm、甚至更优选低于150ppm、还更优选低于100ppm、最优选低于50ppm，然后停止加清除剂。

本发明方法的另一实施方案中，存在足量的清除剂直至本发明催化剂达到基于重量比的催化剂产率大于1000g聚合物/g催化剂、优选大于约1500、更优选大于2000、甚至更优选大于2500、最优选大于3000。

本发明方法的另一实施方案中，启动过程中存在足量的清除剂直至本发明催化剂的催化剂产率达到稳态的40%、优选低于30%、甚至更优选低于20%、最优选低于10%。对于本专利说明书和所附权利要求书而言，“稳态”是生产速率(每小时生产聚合物的重量)。

催化剂或催化剂体系的产率受主单体(即乙烯或丙烯)分压影响。优选所述单体(乙烯或丙烯)的摩尔百分率为约25至90%(摩尔)，所述单体的分压在约75psia(517kPa)至约300psia(2069kPa)的范围内，这些是气相聚合法的典型条件。

本发明方法中使用清除剂时，所述清除剂典型地可直接引入反应器中或间接地引入循环物流或能将所述清除剂引入反应器的任何外部装置中。优选所述清除剂直接进入反应器，在典型的气相法中最优选直接进入反应器床或分布板下面，优选在所述床处于流化态之后。一实施方案中，所述清除剂可一次、间歇地或连续地引入反应器系统。

本发明方法中所用清除剂以基于稳态生产速率等于10至100ppm的速度引入反应器中，然后停止引入清除剂。

再另一实施方案中，特别是在启动过程中，所述清除剂(使用时)以足以使催化剂产率以200、优选300、甚至更优选400、最优选500g聚合物/g催化剂/min的速率增加的速度引入。

另一实施方案中，清除剂的金属与茂金属催化剂组分的过渡金属之摩尔比约等于 0.2 乘以清除剂的 ppm(基于生产率乘以催化剂产率(kg 聚合物/g 催化剂))。所述摩尔比的范围是约 300 至 10。一优选实施方案中，用烷基铝作清除剂的情况下，所述摩尔比表示为铝(Al)与过渡金属例如锆之比，其中 Al 的摩尔数是基于所用清除剂的总量。

还优选氢气不与所述清除剂同时加入系统。本发明方法中使用负载型茂金属催化剂体系时，所述清除剂在与催化剂体系所用载体分离的载体上引入也在本发明范围内。

对于本专利说明书和所附权利要求书而言，细粉是尺寸小于 125 μm 的聚合物粒子。这样大小的细粉可用标准 120 目筛网测量。一优选实施方案中，本发明工艺过程中在任何给定时间存在于反应器内的清除剂中，小于 125 μm 的细粉含量低于 10%、优选低于 1%、更优选低于 0.85% 至低于 0.05%。

在本发明范围内可用反应器外的系统除去本发明方法中由循环物流引入的清除剂。这可防止清除剂循环回反应器并防止清除剂在反应器系统内积累。优选将此系统设置在循环物流管线中换热器或压缩机之前。预计此系统将使清除剂从循环物流管线内的流化介质中冷凝出来。优选对所述流化介质进行处理以除去清除剂，参见例如 US 4, 460, 755，引入本文供参考。

本发明方法还设想在所述工艺过程中可间歇地引入清除剂，其中从循环物流中除去引入的所有清除剂的大于 90%、优选大于 95%。

本发明还设想本发明催化剂或催化剂体系或其组分在启动时可作为清除剂，但这将是花费很高的方法。

本发明最优选的实施方案中，所述方法是以冷凝方式操作的气相聚合法。对于本专利说明书和所附权利要求书而言，有目的地向反应器中引入有液相和气相的循环物流使液体的重量百分率(基于循环物流之总重)大于约 2.0%(重)的方法定义为以“冷凝方式”操作气相聚合法。

本发明方法之一实施方案中，循环物流内液体的重量百分率(基于

循环物流之总重)在约 2 至约 50%(重)的范围内、优选大于 10%(重)、更优选大于 15%(重)、甚至更优选大于 20%(重)、最优选在约 20 和约 40%之间的范围内。但可根据所要生产率使用任何冷凝液含量。

本发明方法的另一实施方案中,清除剂(如果使用的话)的用量基于过渡金属清除剂的金属与茂金属的过渡金属之摩尔比应小于 100、优选小于 50、更优选小于约 25,在清除剂是含铝的有机金属化合物而茂金属的过渡金属是第 4 族金属的情况下,则上述摩尔比基于铝的摩尔数与催化剂的第 4 族金属的摩尔数。

结垢是用于描述聚合物沉积在反应器表面上聚集的术语。结垢损害聚合过程的所有部件,包括反应器及其辅助系统、硬件等。尤其在限制气体流量或液体流量的区域结垢是破坏性的。首要关心的两个主要区域是换热器和分布板结垢。换热器由一系列排列在管束中的小直径管组成。分布板是有许多小直径孔的固定板,进入反应区之前循环物流中所含气体通过这些孔或分布至流化床反应器的固体聚合物床中,如 US 4,933,149 中所述,引入本文供参考。

结垢表现为跨越所述板、冷却器或两者的压降增大。一旦所述压降变得太高,所述压缩机不再能使气体或液体有效地循环,通常需要关闭反应器。清理反应器可能需用几天,非常耗时而且浪费。循环气体管线和压缩机内也可能发生结垢,但通常伴随着板和冷却器结垢。

粒度如下测定:通过测定在一系列 US 标准筛上收集的物料的重量和测定重均粒度测量所述粒度。

细粉定义为通过 120 目标准筛的总分布百分率。

一实施方案中,所述方法用茂金属催化剂操作,此例中基于二氯·双(1,3-甲基正丁基环戊二烯基)合锆进行描述。表明用 TEAL 操作工业反应器的结垢效应。此例包括在茂金属催化剂上启动工业反应器的信息。所述气相聚合法及附加催化剂制备的可能优化公开在 US 5,763,543、6,087,291 和 5,712,352 及 WO 00/02930 和 WO 00/02931 中。

尽管一直以单组分聚合物形式论述所述聚合物共混组合物的

VLPDE 聚合物组分，但也包括两或多种有本文所述性质的此 VLDPE 聚合物、优选两或多种 m-VLDPE 聚合物的共混物。

4.3 LLDPE 组分

本发明聚合物共混组合物可包括线型低密度聚乙烯(LLDPE)聚合物。本文所用术语“线型低密度聚乙烯”聚合物和“LLDPE”聚合物意指密度为 0.916 至 0.940g/cm³ 的乙烯均聚物或优选共聚物。有多于两类单体的聚合物如三元共聚物也包括在本文所用术语“共聚物”之内。一般适用于制备 LLDPE 共聚物的共聚单体包括 α -烯烃，如 C₃-C₂₀ α -烯烃、优选 C₃-C₁₂ α -烯烃。所述 α -烯烃共聚单体可以是直链或支链的，必要时可使用两或多种共聚单体。适用的共聚单体的例子包括直链 C₃-C₁₂ α -烯烃、和有一或多个 C₁-C₃ 烷基支链或芳基的 α -烯烃。具体实例包括丙烯；3-甲基-1-丁烯；3,3-二甲基-1-丁烯；1-戊烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-戊烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-己烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-庚烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-辛烯；有一或多个甲基、乙基或丙基取代基的 1-壬烯；乙基、甲基或二甲基取代的 1-癸烯；1-十二碳烯；和苯乙烯。应理解以上所列共聚单体仅仅是举例说明而不是要限制。优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯。

其它适用的共聚单体包括极性乙烯基、共轭和非共轭二烯、乙炔和醛类单体，可以微量包含在三元共聚物组合物中。适合用作共聚单体的非共轭二烯优选为有 6 至 15 个碳原子的直链二烯烃或环烯基取代的链烯烃。适用的非共轭二烯包括例如：(a) 直链无环二烯，如 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯；(b) 支链无环二烯，如 5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、和 3,7-二甲基-1,7-辛二烯；(c) 单环脂环族二烯，如 1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,7-环十二碳二烯；(d) 多环脂环族稠合和桥连的环二烯，如四氢化茚，降冰片二烯，甲基四氢化茚，二环戊二烯(DCPD)，双环(2.2.1)庚-2,5-二烯，链烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯，如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降

冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、和5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB); 和(e)环烯基取代的链烯, 如乙烯基环己烯、烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、4-乙烯基环己烯、烯丙基环癸烯、和乙烯基环十二碳烯。典型使用的非共轭二烯中, 优选的二烯是二环戊二烯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、和四环-(Δ -11,12)-5,8-十二碳烯。特别优选的二烯烃是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、1,4-己二烯、二环戊二烯(DCPD)、降冰片二烯、和5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)。

共聚单体的用量取决于所要LLDPE聚合物的密度和所选共聚单体。本领域技术人员很容易确定适用于生产有所要密度的LLDPE聚合物的适合共聚单体含量。

所述LLDPE聚合物的密度为0.916至0.940g/cm³、优选0.916至0.925 g/cm³。所述LLDPE聚合物的熔体指数可为0.5至50g/10min(dg/min), 按ASTM-1238条件E测量。所述熔体指数的可选下限包括0.7和1.0g/10min, 所述熔体指数的可选上限包括5、10、12、15和20g/10min, 在任何下限至任何上限范围内的熔体指数均在本发明范围内。

所述LLDPE聚合物可用任何常规聚合方法和适用的催化剂如齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂生产。茂金属催化的LLDPE(m-LLDPE)是优选的。特别优选的m-LLDPE是WO 94/26816中所述气相、茂金属催化的LLDPE。适用的LLDPE的例子包括以商品名EXCEED™购自ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas的茂金属LLDPE、作为ExxonMobil LL系列LLDPE购自ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas的齐格勒-纳塔LLDPE、和购自Dow Chemical Co.的DOWLEX™ LLDPE树脂。

尽管一直以单组分聚合物形式论述所述聚合物共混组合物的LLDPE聚合物组分, 但也包括两或多种有本文所述性质的此LLDPE聚合物、优选两或多种茂金属催化的LLDPE聚合物的共混物。

4.3 共混物

一实施方案中，本发明提供一种聚合物共混组合物，所述共混物可包括 PP 聚合物和 VLDPE 聚合物或 LLDPE 聚合物的抗冲改性剂。优选所述共混物包含作为抗冲改性剂的 VLDPE 聚合物。所述共混物可包括本文所述任何 VLDPE 聚合物、优选茂金属催化的 VLDPE 聚合物、更优选气相生产的茂金属催化的 VLDPE 聚合物。所述共混物可包括任何 PP 聚合物、优选无规 PP 共聚物。已发现由 PP 聚合物和 VLDPE 或 LLDPE 的抗冲改性剂制成的制品显示出良好的抗冲性及良好的透明度。

所述共混物可用常规设备和方法形成，例如使各组分干混然后在混合机内熔混、或使所述组分直接在混合机内一起混合，如班伯里混合机、哈克混合机、布拉本德混合机、或单或双螺杆挤出机包括直接在聚合过程下游使用的混料挤出机和侧臂挤出机。此外，需要时，所述共混物、所述共混物的一或多种组分、和由所述共混物形成的产品如制品或薄膜中可包含添加剂。此添加剂为本领域公知，可包括例如：填料；抗氧化剂(例如受阻酚类如来自 Ciba-Geigy 的 IRGANOX™ 1010 或 IRGANOX™ 1076)；亚磷酸酯(例如来自 Ciba-Geigy 的 IRGAFOS™ 168)；防粘添加剂；增粘剂如聚丁烯、萜烯树脂、脂族和芳族烃类树脂、碱金属和甘油硬脂酸酯和氯化树脂；UV 稳定剂；热稳定剂；防粘连剂；脱模剂；抗静电剂；颜料；着色剂；染料；蜡；二氧化硅；填料；和滑石等。

所述共混物可包括至少 5%(重)且至多 85%(重)的所述抗冲改性剂(优选 VLDPE 聚合物)和至少 15%(重)且至多 95%(重)的所述 PP 聚合物，这些重量百分率基于所述共混物的 PP 聚合物和抗冲改性剂之总重。所述抗冲改性剂含量(优选 VLDPE 聚合物)的可选下限可以是 5%、10%、或 15%(重)，基于所述共混物的 PP 聚合物和抗冲改性剂之总重。所述抗冲改性剂含量(优选 VLDPE 聚合物)的可选上限可以是 25%、30%、35%(重)，基于所述共混物的 PP 聚合物和抗冲改性剂之总重。从任何下限至任何上限的范围都在本发明范围内。

此外，所述聚合物共混组合物还可包含纯净原材料、回用料、或

其组合。一般地，纯净原材料与回用料组合使用使形成的制品的抗冲击性和透明度比仅使用纯净原材料时降低。

4.4 制品、薄膜、涂层

本发明一方面涉及通过吹塑技术如挤压吹塑或注塑法由上述聚合物共混组合物形成制品。吹塑法之一例包括绕包含所述聚合物共混组合物的软管结构的外侧装配模具。一般地，挤压吹塑采用挤出的管状结构而注射吹塑采用注塑的管状结构。将所述管加热，然后向所述软管中吹空气迫使所述软管与模具的内壁相符。所述聚合物共混组合物冷却后，打开模具，取出新模塑的制品。吹塑用于制备许多容器，如洗涤剂瓶、软饮料瓶、罐、和储存桶。

包含本文所公开的抗冲改性剂的聚合物共混组合物用于形成吹塑容器而不明显损失透明度的一方面是抗冲改性的成本低、加工性能好(如脱模性良好而且容易修整溢料)、和能加入高含量的抗冲改性剂。

本发明另一方面涉及由上述聚合物共混组合物形成单层薄膜。这些薄膜可通过以下所述任何公知的挤出或共挤技术形成。本发明薄膜可以是未取向、单轴取向或双轴取向的。所述薄膜的物性可随所用成膜技术改变。

本发明另一方面涉及由上述聚合物共混组合物形成多层薄膜。多层薄膜可通过本领域公知的方法形成。多层薄膜的总厚度可根据所要应用改变。约 5-100 μm 、更典型地约 10-50 μm 的总厚度适合于大多数应用。可根据所要最终应用的性能、所用树脂或共聚物、设备容量和其它因素调节多层薄膜各层的厚度对于本领域技术人员来说是显而易见的。可将形成每层的原料通过共挤出供料头和模头组件共挤产生有粘附在一起但组成不同的两或多层的薄膜。共挤可适用于流延薄膜或吹塑薄膜法。

一方面，包含所述聚合物共混组合物的薄膜(单层或多层)可用流延技术如骤冷辊流延法形成。例如，可将组合物以熔融态通过扁平模头挤出，然后冷却形成薄膜。作为特例，可用中试规模的流延薄膜生产线如下制备流延薄膜。在约 250 至约 300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下使聚合

物粒料熔融，选择与所述树脂的熔体粘度匹配的熔融温度。在多层流延薄膜的情况下，将两或多种不同的熔体送入共挤适配器，使所述两或多种熔体流合并成多层共挤结构。使该层流通过单集料管薄膜挤出模头分布至所要宽度。模口间隙开口典型地为约 0.025 英寸(约 600 μ m)。然后将物料拉伸至最终厚度。对于 0.8mil(20 μ m)薄膜而言，物料拉伸比典型地为约 21: 1。可用真空箱或气切将离开模头的熔体导引至保持在约 90°F(32℃)的主骤冷辊。所得聚合物薄膜收集在卷绕机上。可用厚度监控器监控膜厚，并可用修边机修整薄膜边缘。需要时，可用一或多个可选的处理器对薄膜进行表面处理。此骤冷辊流延法为本领域公知，描述在例如 The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Second Edition, A.L. Brody and K.S. Marsh, Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York(1997)中。虽然骤冷辊流延是一例，但也可采用其它形式的流延。

另一方面，包含所述聚合物共混组合物的薄膜(单层或多层)可用吹塑技术形成，即形成吹塑薄膜。例如，可将所述组合物以熔融态通过环形口模挤出，冷却形成管状吹塑薄膜，然后可轴向切开并展开形成平膜。作为特例，可如下制备吹塑薄膜。将聚合物共混组合物引入挤出机的料斗，如水冷和电阻加热的 L/D 比为 24:1 的 63.5mm Egan 挤出机。可用模头间隙为 2.24mm 的 15.24cm Sano 模头以及 Sano 双孔不旋转且不能调节的风环生产所述薄膜。将所述薄膜通过模头挤成薄膜，通过在膜表面上吹空气使之冷却。将薄膜从模头拉出形成柱形膜，使之冷却、夹膜和可选地经过所要求的辅助处理如切开、处理、密封或压花。最终的薄膜可绕成卷用于后续处理，或者可供入制袋机而转变成袋。适用于按本发明实施方案形成薄膜的一种特殊吹塑薄膜方法和设备描述在 US 5,569,693 中。当然，也可采用其它吹塑薄膜形成方法。

一实施方案中，适用于形成薄膜(单层或多层)的聚合物共混组合物包含熔体指数下限为 0.5g/10min 或更高、0.7g/10min 或更高、1g/10min 或更高而上限为 5g/10min 或更低、3g/10min 或更低、或

2g/10min 或更低的气相茂金属生产的 VLDPE, 任何下限至任何上限的熔体指数范围都在本发明范围内。

本发明再另一方面涉及通过挤出涂覆形成的制品。例如可在所述聚合物共混组合物离开模头时使基质材料与所述热熔聚合物共混组合物接触。例如, 通过模头挤出共混聚合物膜时可将所述共混聚合物膜挤出涂覆在已成型的聚丙烯薄膜上。一般在比流延薄膜更高的温度(典型地约 600°F)下处理挤出涂层促使挤出材料粘附在基质上。其它挤出涂覆法为本领域已知, 包括例如 US 5, 268, 230、5, 178, 960 和 5, 387, 630 中所述的那些。一实施方案中, 本发明涉及在软基质如纸、或金属箔等之上的共混聚合物薄膜或涂层, 其中所述薄膜或涂层由聚合物共混组合物形成。所述涂层可以是单层膜或多层膜。所述基质也可以是纸奶盒、果汁容器、薄膜等的原料。一实施方案中, 所述涂层由包含气相茂金属生产的 VLDPE 的共混物形成, 所述 VLDPE 的熔体指数下限为 5g/10min 或更高、7g/10min 或更高、9g/10min 或更高、13g/10min 或更高、14g/10min 或更高、15g/10min 或更高而上限为 20g/10min 或更低, 任何下限至任何上限的熔体指数范围都在本发明范围内。

本发明薄膜和涂层也适用于层状结构, 即本文所述薄膜或涂层置于两基质之间。这些薄膜和涂层也适合作为单或多层结构中的热封或防湿层。

另一方面, 本发明涉及通过本领域已知方法生产的含有所述聚合物共混组合物的任何聚合物产品。除上述吹塑容器之外, 本发明还包括有其它特殊用途的产品, 如膜类产品, 包括可伸薄膜、袋(即运输袋、垃圾袋和衬里、工业衬里和产品袋)、软和食品包装(例如新切产品包装、冷冻食品包装)、个人护理膜袋、医用膜产品(如 IV 袋)、尿片背衬和家用包裹物。产品还可包括打捆包装、包装和成套包装各种产品, 包括通常用集装箱和/或货盘装运、储存和/或陈列的各种粮食、地毯卷、液体容器和各种类似货物。产品还可包括表面保护应用(拉伸或不拉伸), 如生产、运输等过程中表面的暂时保护。由本文所述聚合物共混

组合物生产的制品和薄膜有许多潜在应用。

5. 实施例

方法

用于本发明 VLDPE 聚合的茂金属催化剂按前面针对未桥连双 Cp 结构(如二氯·双(1,3-甲基正丁基环戊二烯基)合锆)所描述的方法制备。

所述 ACD 协议是用于半结晶共聚物表征组成分布(CD)的分析级 TREF(温升洗脱分级)试验。使试样溶于良溶剂,缓慢冷却使之在载体上结晶,然后在洗脱过程中通过加热再溶解并从载体中洗出。通过溶液中聚合物链的结晶温度之差使聚合物链分级,所述结晶温度是组成(和缺陷结构)的函数。质量检测器提供浓度对洗脱温度数据;用窄-CD 标准建立的校准曲线(即 mol%共聚单体对温度)获得 CD 表征。用 Two in-house Visual Basic 程序获得数据并进行分析。

所述 ACD 试验提供两种分布:

- 溶解度分布(重量分数对溶解温度) - 直接测量的。
- 组成分布(重量分数对共聚单体含量) - 将所述校准曲线用于所述溶解度分布获得。

通常强调 CD 的表征。但在以下情况下溶解度分布可能同样或更重要:

- 尚未建立所述聚合物的校准曲线。
- 试样的 MW 低或 MWD 宽以致所述试样的大部分是低 MW($M < 20k$)的。这些情况下,所报告的 CD 受溶解度与 MW 的相关性影响。所述校准曲线必须校正 MW 的影响给出真实的 CD,这需要先知道给定试样的 MW 和组成对溶解度的相对影响。相反,溶解度分布正确地说明两作用的贡献,无法分开。

注意溶解度分布应取决于溶剂类型和结晶/溶解条件。如果正确地校准,所述 CD 应与这些实验参数的变化不关。

组成分布宽度指数(CDBI)用以下检测仪器测量: ACD: 用于 TREF(温升洗脱分级)分析的 Modified Waters 150-C(包括结晶柱、旁路管道、定时和温度控制器); 柱: 75 μ m 玻璃球填充在(高压液相色

谱)HPLC-型柱中; 冷却剂: 液氮; 软件: “A-TREF” Visual Basic 程序; 和检测器: Polymer Laboratories ELS-1000. 用于 CDBI 测量的试验条件如下:

GPC 设置

流动相: TCE(四氯乙烯)

温度: 柱室循环 5-115℃, 注射器室在 115℃

运转时间: 1 小时 30 分钟

平衡时间: 10 分钟(每次试验前)

流量: 2.5ml/min

注射体积: 300μl

压力设置: 无流动时转换器调至 0, 高压截止设定在 30bar

温度控制器设置

初始温度: 115℃

斜线上升(ramp)1 温度: 5℃, 上升时间=45 分钟, 停留时间=3 分钟

斜线上升 2 温度: 115℃, 上升时间=30 分钟, 停留时间=0 分钟

ELS 设置

喷雾器温度: 120℃

蒸发器温度: 135℃

气体流量: 1.0slm(标准立升/分钟)

加热的输送管道温度: 120℃

实施例 1

本发明某些 VLDPE 聚合物树脂用本文所公开的茂金属催化剂体系通过气相聚合制备。本发明树脂在表 I 中标记为试样 A、G、H(EXCEED™ 321, 0.9129g/cm³)和 I。用于制备试样 A、G、H 和 I 的共聚单体是乙烯和己烯。操作流化气相反应器生产所得共聚物。

所述聚合在连续气相流化床反应器中进行。这些反应器的流化床由聚合物颗粒组成。乙烯和氢气的进料气流在各反应器床下面引入循环气管线。己烯共聚单体在反应器床下面引入。惰性烃(异戊烷)也在循环气管线中引入各反应器为反应器循环气提供附加的热容。控制乙烯、

氢气和己烯共聚单体各自的流量保持固定的组成目标。通过在线气相色谱测量气体浓度以确保循环气流中组成相对恒定。

固体催化剂直接用纯化氮气注入流化床。调节催化剂速度以保持生产率恒定。通过补充原料和循环气连续流过各反应区使生长聚合物颗粒的反应床保持流化状态。为保持反应器温度恒定，不断地上调或下调循环气的温度以适应所述聚合生热速率的任何变化。

以与粒状产品生成速率相等的速率取出所述床的一部分以使所述流化床保持恒定高度。将产品转移至净化容器以除去夹带的烃。

具体地，将某些“本发明”聚合物即按本发明气相聚合法制备的那些聚合物的性质与某些“对比”聚合物即按非本发明方法制备的聚合物对比。

现涉及对比例，试样 B 用对比聚合物制备，具体地在气相聚合法中用茂金属催化剂制备的线型低密度聚乙烯 (EXCEED™ ECD-350D60, 0.9189g/cm³)。试样 C 用在气相聚合法中用齐格勒-纳塔催化剂制备的线型低密度聚乙烯 (ExxonMobil LL-3001, 0.9199 g/cm³) 制备。试样 D 用在高压本体聚合法中用茂金属催化剂制备的塑性体 (EXACT® 3132, 0.9031 g/cm³) 制备。试样 E 用在溶液聚合法中用齐格勒-纳塔催化剂制备的极低密度聚乙烯 (Dow Attane 4201, 0.9132 g/cm³) 制备。试样 F 用在溶液聚合法中用茂金属催化剂制备的极低密度聚乙烯 (Dow Affinity 1840, 0.9104 g/cm³) 制备。试样 J 用在气相聚合法中用茂金属催化剂制备的线型低密度聚乙烯 (EXCEED™ ECD-320, 0.9178 g/cm³) 制备。试样 K 用在气相聚合法中用茂金属催化剂制备的线型低密度聚乙烯 (EXCEED™ ECD-350D60, 0.9183 g/cm³) 制备。

所述树脂的密度、熔体指数测试结果和表征数据示于下表 I 中。表中试样 B-F 和 J-K 的对比例用星号(*)表示。

表 I
树脂性能

树脂	A	B*	C*	D*	E*	F*	G	H	I	J*	K*
m-VLDPE	m-LLDPE (ECD-350D60)	ZN-LLDPE (LL-3001)	m-Plastomer (EXACT 3132)	ZN-VLDPE (Altane 4201)	m-VLDPE (Affinity 1840)	m-VLDPE	m-VLDPE (ECD-321)	m-VLDPE	m-LLDPE (ECD-320)	m-LLDPE (ECD-350D60)	
密度(g/cm ³)	0.9129	0.9189	0.9199	0.9031	0.9132	0.9104	0.9114	0.9129	0.9130	0.9178	0.9183
模制的											
流变性											
MI (I2)	1.07	1.17	1.10	1.09	1.00	0.96	0.97	1.17	1.07	1.14	1.12
HLM I (I21)	18.50	19.14	30.03	18.03	30.37	35.54	17.04	18.18	17.39	18.13	17.41
比值(I21/I2)	17.29	16.36	27.30	16.54	30.37	37.02	17.56	15.5	16.3	15.9	15.6
MI 溶胀	1.12	1.08	1.17	1.01	1.14	1.23	1.10	1.13	1.13	1.12	1.13
已烯含量											
Wt %	9.6	7.1					10.2	10.4	10.0	8.2	7.2
GPC-HT											
Mn	50612	48653					52016	45411	44528	44050	46928
Mw	100908	100064					102647	101795	103827	103123	103842
Mw/Mn	1.99	2.06					1.97	2.24	2.33	2.34	2.21
Mz/Mw	1.66	1.69					1.61	1.73	1.75	1.74	1.73
Mz+1/Mw	2.46	2.52					2.29	2.66	2.71	2.65	2.66
ACD											
CDBI	64.5	6.7					55.3	71.8	66.4	62.5	72.7
%可溶物	0.6	0.6					1.1	1.2	1.2	1.7	2.3
DSC(摄氏)											
第2熔融峰	118.34	120.70	124.56		118.00	105.68	117.83	116.50	116.07	119.37	118.03
第2峰	103.41	109.62		99.64	123.25		101.72	100.81	100.43	106.36	107.76
第3峰					103.62						
ΔH(J/g)	112.06	126.96	128.45	94.76	112.45	108.61	109.84	113.44	122.44	131.67	132.32
结晶峰								102.37	102.76	105.33	103.27
第2峰								89.42	89.96	94.87	94.51
第3峰								60.58	61.33	64.74	66.16
ΔH(J/g)	-118.11	-129.63	-130.28	-96.17	-114.28	-114.41	-112.19	-121.36	-122.46	-132.01	-130.65

实施例 2-8

用本发明聚合物共混组合物制备吹塑容器。所述容器包括适合容纳 90 液量盎司 (2.66L) 的容积而且重 115g 的瓶。实施例 2 中, 吹塑容器由 90%(重)无规聚丙烯共聚物和 10%(重)茂金属气相聚合的 VLDPE(熔体指数为 1, 密度为 0.912g/cm^3) 的共混物形成。实施例 3 和 4 中, 吹塑容器由 80%(重)无规聚丙烯共聚物和 20%(重)茂金属气相聚合的 VLDPE(熔体指数为 1, 密度为 0.912g/cm^3) 的共混物形成。

作为对比例, 用其它共混物制备吹塑容器。所述容器包括适合容纳 90 液量盎司 (2.66L) 的容积而且重 115g 的瓶。实施例 5 和实施例 6 中, 吹塑容器由 90%(重)无规聚丙烯共聚物和 10%(重)塑性体 (EXACT® 0201, 熔体指数为 1.1, 密度为 0.902g/cm^3) 的共混物形成。实施例 7 中, 吹塑容器由 90%(重)无规聚丙烯共聚物和 10%(重)塑性体 (EXACT® 8201, 熔体指数为 1.1, 密度为 0.882g/cm^3) 的共混物形成。实施例 8 中, 吹塑容器由 90%(重)无规聚丙烯共聚物和 10%(重)塑性体 (EXACT® 4033, 熔体指数为 0.8, 密度为 0.880g/cm^3) 的共混物形成。EXACT® 塑性体来自 ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX。

由于形成容器把手中吹塑机的修整和切割限制, 由塑性体与聚丙烯的共混物制备的吹塑容器限于塑性体含量为 10%(重)或更低的共混物。由 VLDPE 与聚丙烯的共混物制备的吹塑容器可有 10%(重)及以上或 20%(重)及以上的 VLDPE 含量。因此, 包含 VLDPE 作为抗冲改性剂的聚合物共混组合物在制备吹塑容器中显示出比用塑性体作为抗冲改性剂改进的加工性能。包含 VLDPE 作为抗冲改性剂的吹塑容器显示出比包含塑性体作为抗冲改性剂的吹塑容器改进的脱模性和溢料过程中的修整性。由于加工性能改进, 可使用比用塑性体作为抗冲改性剂时更高量的 VLDPE 作为抗冲改性剂。

根据实施例 2 和实施例 5-8 的吹塑容器的目视检查, VLDPE 含量为 10%(重)的实施例 2 的吹塑容器意外地显示出比塑性体含量为 10%(重)的实施例 5-8 好的透明度。VLDPE 含量为 20%(重)的实施例 3-4 的吹塑容器意外地显示出良好的透明度, 透明度比 VLDPE 含量为

10%(重)的实施例 1 的吹塑容器稍微下降。

对实施例 2-8 中形成的吹塑容器进行 Bruceton 下落试验, 结果示于表 II 中。所述 Bruceton 下落试验结果是按 ASTM D-2463-95 方法 B 测定的。一般地, Bruceton 下落试验提供吹塑的热塑性塑料容器的抗下落冲击性的指标。对于每一实施例, 使 20 个包含所述聚合物共混组合物的一组容器充满 40°F(6°C)的水, 然后在 40°F 下冷藏 7 天或 30 天。然后使此组容器从不同高度落下, 根据最近测试样品所得结果升高或降低下落高度。Bruceton 平均下落高度是破损容器的平均下落高度。

包含 10%VLDPE 及无规聚丙烯的实施例 2 显示出与实施例 5-6 相似的 Bruceton 平均下落高度; 实施例 2 显示出比实施例 7 更高的 Bruceton 平均下落高度; 而且实施例 2 显示出比实施例 8 更低的 Bruceton 平均下落高度。包含 20%VLDPE 及无规聚丙烯共聚物的实施例 3 和实施例 4 显示出比包含塑性体与无规聚丙烯共聚物的共混物的实施例 5-8 更高的 Bruceton 平均下落高度。此外, 如实施例 3 和实施例 4 所示, 储存 7 天和储存 30 天的包含 20%VLDPE 及无规聚丙烯共聚物的容器的冲击强度性能无明显下降。

表 II

	抗冲改性剂	wt%	储存的天数	Bruceton 平均下落高度,英尺(m)	破裂面积
实施例 2	VLDPE	10%	7	3.8 英尺 (1.16m)	7/7 全瓶破损
实施例 3	VLDPE	20%	7	4.8 英尺 (1.46m)	3/7 全瓶破损 4/7 贴标面破损
实施例 4	VLDPE	20%	30	4.8 英尺 (1.46m)	3/7 全瓶破损 4/7 贴标面破损
对比例 5	塑性体 (Exact 0201)	10%	7	3.9 英尺 (1.19m)	4/8 全瓶破损 4/8 大贴标面破损
对比例 6	塑性体 (Exact 0201)	10%	30	3.7 英尺 (1.13m)	4/8 全瓶破损 4/8 大贴标面破损
对比例 7	塑性体 (Exact 8201)	10%	7	3.0 英尺 (0.91m)	1/8 全瓶破损 其它大多 1-22 英寸 (0.03-0.56m)底部裂口
对比例 8	塑性体 (Exact 4033)	10%	7	4.3 英尺 (1.31m)	4/7 全瓶破损 3/7 大贴标面破损

实施例 9-12

用本发明聚合物共混组合物的某些实施方案制备一组吹塑容器。所述容器包括适合容纳约 2 升的容积而且重约 90g 的瓶。实施例 9 中，吹塑容器由 85%(重)无规聚丙烯共聚物和 15%(重)茂金属气相聚合的 VLDPE(熔体指数为 1，密度为 0.912g/cm^3)的共混物形成。实施例 10 中，吹塑容器由 80%(重)无规聚丙烯共聚物和 20%(重)茂金属气相聚合的 VLDPE(熔体指数为 1，密度为 0.912g/cm^3)的共混物形成。商购的茂金属气相聚合的 VLDPE 的例子包括 EXCEED®，来自 ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX。

作为对比例，用其它共混物制备吹塑容器。所述容器包括适合容纳约 2 升容积而且重约 90g 的瓶。对比例 11 和对比例 12 中，吹塑容器由 85%(重)无规聚丙烯共聚物和 15%(重)塑性体(EXACT® 0201，熔体指数为 1.1，密度为 0.902g/cm^3)的共混物形成。EXACT®塑性体来自 ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX。

对实施例 9-12 中形成的吹塑容器进行吹制热塑性塑料容器的堆叠承压性能试验(也称为最大负载试验)，结果示于表 III 中。所述结果是按 ASTM D 2659-95 测定的。一般地，该试验方法包括测定吹制热塑性容器在堆叠承压条件下以恒定的压缩挠曲速度负载时的机械性能。对每一实施例，将一组 20 个所述聚合物共混组合物制成的容器置于试验机的构件之间。然后调节试验机的活动构件直至其接触容器顶部。然后，将每个容器压瘪，记录压瘪载荷和适当挠曲间隔处的相应挠度。通过观察压瘪屈服载荷下所述容器的计量长度中产生的长度减少量确定每一实施例的压瘪屈服载荷下的挠度。结果以磅/平方英寸(1 磅/平方英寸=6.89kPa)表示。

用 15%VLDPE 和无规聚丙烯共聚物制备的实施例 9 显示出比用 15%塑性体和无规聚丙烯共聚物制备的实施例 11-12 更高的最大负载和更大的刚度。

对实施例 9-12 中形成的吹塑容器进行 Bruceton 下落试验，结果示于表 III 中。所述 Bruceton 下落试验结果是如上所述按 ASTM

D-2463-95 测定的。

用 15%VLDPE 和无规聚丙烯共聚物制备的实施例 9 显示出有利的 Bruceton 平均下落高度，尽管其值比用 15%塑性体和无规聚丙烯共聚物制备的实施例 11-12 低。

对实施例 9-12 中形成的吹塑容器进行雾度试验，结果示于表 III 中。所述结果是按 ASTM D 1003 方法 A 测定的。一般地，该试验方法包括评价材料如基本上透明塑料的平面部分的比透光率和广角光散射性质。雾度是被散射使其方向偏离入射光束大于规定角度的透射光的百分率。对每一实施例，由所述实施例获得三个试样，按 ASTM D 1003 制作。然后，按方法 A 用雾度测定仪记录雾度值。

用 15%VLDPE 和无规聚丙烯共聚物制备的实施例 9 显示出比用 15%塑性体和无规聚丙烯共聚物制备的实施例 11-12 更大的雾度。不过，实施例 9 用于该实施方案的预定用途之一的吹塑瓶包装产品显示出极好的雾度。

表 III

	抗冲改性剂	wt%	最大负载性能 (lb/.25in)	Bruceton 平均下 落高度 (英尺)	光学性能 (%)
实施例 9	VLDPE	15	138	6.8(2.07m)	37
实施例 10	VLDPE	20	-	-	-
对比例 11	塑性体(Exact™ 0201)	15	128	7.8(2.38m)	24
对比例 12	塑性体(Exact™ 0201)	15	128	7.8(2.38m)	24

本文所引用的所有专利、测试方法和其它文献包括优先权文献都在与本发明不矛盾而且允许此引入的所有权限下引入供参考。

虽然以上论述涉及本发明的某些实施例、变型和优选实施方案，但在不背离其基本范围的情况下可设想本发明的其它和进一步的实施方案，本文所公开的各发明的范围由以下权利要求书(包括其等同物)限制。