[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 4/62
C08F 4/24 C08F210/00
C08F 10/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00816398.7

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1142945C

[22] 申请日 2000.11.9 [21] 申请号 00816398.7
[30] 优先权
[32] 1999.11.12 [33] US [31] 09/440,366
[86] 国际申请 PCT/US00/42023 2000.11.9
[87] 国际公布 WO01/34661 英 2001.5.17
[85] 进入国家阶段日期 2002.5.29
[71] 专利权人 菲利浦石油公司
地址 美国俄克拉何马
[72] 发明人 M·P·麦克丹尼尔
E·A·本哈姆
审查员 林 琳

[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 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 聚合催化剂及方法

[57] 摘要

提供一种烯烃聚合方法，包括使烯烃单体与担载于含钛氧化硅载体上的氧化铬及有机硼促进剂接触，所述载体有低于约 3%(重)的钛。 所生产的聚合物适用于吹塑应用。

ISSN1008-4274

1. 一种乙烯和 1-己烯的共聚物的生产方法，其中所述共聚物的高载荷熔体指数在 5 至 25g/10min 的范围内，密度在 0.95 至 0.96g/cc 的范围内，剪切响应在 140 至 230 的范围内， M_w/M_n 在约 15 和约 30 之间，重致膨胀低于 380%，离模膨胀低于 42%，在条件 A 下的 ESCR 大于 400 小时，熔体破裂的开始为至少 $2000sec^{-1}$，1-分钟出料试验值为至少 1200g/min，二甲苯可溶物低于 0.7%，分子量低于 1000 的物质含量低于 2.0%重量，所述方法包括在淤浆聚合条件下在异丁烷稀释剂中在 93.3 至 110℃的温度下接触

a) 乙烯单体;

b) 1-己烯;

c) 包括担载在氧化硅-氧化钛载体上的铬的催化剂体系，所述催化剂体系是通过将铬与氧化硅和氧化钛共沉淀以获得一产物，将该产物老化两次制得的，其中第一次老化是在基本上中性 pH 下，第二次老化是在碱性 pH 下，其中所述催化剂包含 0.8 至 1.5%重量的铬，其中所述载体包含基于载体重量 2.5%重量的钛，所述催化剂体系的表面积在 300 至 $500m^2/gm$ 的范围内，孔体积在 0.8 至 1.1ml/gm 的范围内，所述催化剂体系已在 538 至 650℃范围内的温度下活化;

d) 基于反应器稀释剂 0.1 至 2.0mg/kg 的三烷基硼化合物；和

e) 回收所述共聚物。

2. 权利要求 1 的方法，其中催化剂的表面积为 $380m^2/gm$，孔体积为 1cc/gm，铬含量为 1%重量，并且催化剂在 1100℉下活化。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述三烷基硼助催化剂在反应器中的存在量在 0.3 至 1.3mg/kg 稀释剂的范围内。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中三烷基硼化合物是三乙基硼。

5. 权利要求 3 的方法，其中三烷基硼化合物是三乙基硼。

6. 权利要求 1，2 和 5 任一项的方法，其中所述催化剂体系的平均孔径在 50 至 150 埃的范围内。

7. 权利要求 3 的方法，其中所述催化剂体系的平均孔径在 50 至 150 埃的范围内。

8. 权利要求 4 的方法，其中所述催化剂体系的平均孔径在 50 至 150 埃的范围内。

9. 权利要求 1，2，5，7，8 任一项的方法，其中所述反应器温度在 98.9 至 104.4℃的范围内。

10. 权利要求 3 的方法，其中所述反应器温度在 98.9 至 104.4℃的范围内。

11. 权利要求 4 的方法，其中所述反应器温度在 98.9 至 104.4℃的范围内。

12. 权利要求 6 的方法，其中所述反应器温度在 98.9 至 104.4℃的范围内。

聚合催化剂及方法

发明背景

本发明涉及改性的负载型氧化铬烯烃聚合催化剂体系。

本发明还涉及一种乙烯聚合物和共聚物的制备方法。

负载型氧化铬催化剂体系用于烯烃聚合已有许多年。可通过单体与氧化硅担载的氧化铬催化剂体系接触使乙烯聚合，所述反应在惰性液体中进行，用于生产悬浮于所述液体的固体聚合物时在低于110℃的温度下进行，用于溶液聚合时在高于110℃的温度下进行。所得聚合物的性质与许多因素有关，包括所用催化剂体系的类型及其活化温度、反应压力和反应温度。公知可向所述负载型氧化铬催化剂体系中加钛以生产熔体指数增加且分子量分布更宽的聚合物。还公知某些称为促进剂或助剂的物质可与氧化铬催化剂体系组合使用以修改聚合物的性质。

已知铬催化剂体系与某些有机硼促进剂一起使用可使聚合物的分子量分布变宽。在所述催化剂体系的载体中使用钛或在反应器中使用硼助剂可改善所得聚合物的抗环境应力致裂性（ESCR），并提高催化剂体系的产率。不幸地，这些修改可能增加低分子量聚合物和低聚物的生成量。低分子量聚合物和低聚物可能在加工聚合物或树脂如模塑成瓶和其它模制品的过程中产生烟和味。

吹塑树脂的另一重要特征是所述树脂的溶胀性。两种膨胀在吹塑过程中关键。它们是“重致膨胀”和“直径膨胀”；后者在本文中也称为“离模膨胀”。聚合物或树脂在压力下通过模口挤出进入模具时，聚合物离开模头时有膨胀的倾向。这称为重致膨胀，可由瓶壁厚度以及所得吹塑模制品的总重决定。例如，通过0.508mm（0.02in）模口间隙挤出树脂可产生壁厚1.52mm（0.06in）的瓶，在此情况下所述重致膨胀为300%。膨胀太大的树脂可产生壁太厚的瓶。可通过手动调节使模口或间隙变窄进行补偿。然而，模口间隙减小可能增加树脂通过模头的流动阻

力。模口间隙较窄，可能导致挤出过程中剪切速率较高，还可能增加熔体破裂，导致瓶表面粗糙。因此，可称为易加工的树脂必须重致膨胀低，而允许模口间隙宽。

直径膨胀或离模膨胀意指型坯从模头挤出时胀口多大。例如，树脂通过 2.54cm (1in) 直径的圆形模头挤出可产生 3.81cm (1.5in) 的型坯管，则离模膨胀为 50%。离模膨胀很重要，因为模具通常针对一定量的胀口设计；离模膨胀太大可能影响瓶把柄的模塑。高度重致膨胀通常因模口间隙窄而导致高离模膨胀。可惜间隙窄还使聚合物流动阻力增加。因此，如本文所用，被认为易加工的聚合物还应离模膨胀低。

已试图获得通过有机硼促进剂和含钛催化剂体系赋予的分子量分布 (MWD) 较宽因而抗环境应力致裂性改善的乙烯聚合物。与之相伴的最普遍问题之一是树脂离开模头时的膨胀量增加。可通过提高催化剂体系的活化温度减小膨胀，但这也可降低聚合物的 ESCR。还可通过降低熔体指数 (MI) 减小膨胀，但这一般使树脂更难加工，如通过出料速率和熔体破裂测量。还可通过向催化剂体系中加更多铬减小膨胀，但这趋于给最终聚合物产品赋予脏色。因此，难以生产保持良好的膨胀和加工性而且 ESCR 高、挥发分含量低的树脂。

发明概述

希望提供一种方法，可生产并以高产率制备抗应力开裂性高的高密度乙烯聚合物和共聚物。

还希望使所述聚合过程中低聚物和低分子量聚合物的产生量最小。

还希望使所述树脂在模塑过程中表现出的离模膨胀和重致膨胀量最小。

还希望提供在吹塑机中易于加工的吹塑聚合物。

根据本发明一实施方案，提供一种聚合催化剂体系，包括与有机硼促进剂组合的担载于氧化硅-氧化钛上的氧化铬，其中所述载体包含低于约 3% (重) 的钛。根据本发明，通过以下方法生产乙烯聚合物或共聚物：使乙烯单体和可选的共聚单体在有机硼促进剂存在下与活化催化剂体系接触，所述催化剂体系包含担载于氧化硅-氧化钛上的氧化铬，

其中所述载体包含低于约 3%（重）的钛。以高产率生产所述聚合物，所得聚合物有组合的改进性质，包括剪切响应高、耐环境应力致裂性好且密度高。

发明详述

用于本发明催化剂体系的含氧化硅的基质或载体为氧化硅或氧化硅-氧化铝凝胶。这种凝胶通常如下制备：使酸如硫酸与碱金属硅酸盐如硅酸钠的水溶液混合产生水凝胶。优选将所述硅酸盐加入所述酸中，并剧烈搅拌所述混合物。混合温度可在约 1 至约 43℃的范围内。所得水凝胶含约 3 至约 12%（重）的 SiO_2，pH 在约 3 至约 9 的范围内。使所述水凝胶在约 18 至 98℃的温度下老化适当时间，一般多于 1 小时。硅胶通常有一少部分（一般不超过 20%重）氧化铝或其它金属氧化物，本发明载体包括含氧化硅和氧化铝、氧化钍、氧化锆等物质的硅胶。

本文所用术语“载体”意指另一催化组分的载体。但决不是说载体必须是惰性材料；载体可提供催化活性和选择性是可能的。

然后将所述水凝胶用水和铵盐溶液或稀酸洗涤，使所述水凝胶的碱金属含量降至低于约 0.1%（重）。所述铵盐溶液优选是在后续焙烧时挥发的，如硝酸铵或有机酸的铵盐。

可通过任何常规方法如喷雾干燥、真空烘箱干燥或在高于 100℃的温度下热空气干燥除去水凝胶中的水。如果通过加热使水凝胶干燥，则不必向凝胶中添加试剂防止孔收缩。

所述载体必须包含钛。所述氧化硅的钛化（titanation）可用各种方法实现。焙烧后，所述含钛（titanated）催化剂体系必须包含基于催化剂体系重量（不包括有机硼组分）不多于约 3%（重）的钛。全部或部分钛可通过氧化硅和氧化钛的共沉淀提供。所述共沉淀法中，可在所述酸或所述硅酸盐中混入这样量的钛化合物如卤化钛、硝酸钛、硫酸钛、草酸钛或钛酸烷基酯使最终焙烧后的催化剂体系中按二氧化钛计的钛含量低于约 3%（重）。所述焙烧后的催化剂体系中钛含量一般为约 0.5 至约 3.0%（重），优选在约 0.5 至约 2.6%（重）的范围内。最优选所述催化剂体系的载体中钛含量在 0.8 至 1.5%（重）的范围内。氧

化钛与氧化硅的共沉淀公开在US3 887 494中，引入本文供参考。

所述催化剂体系载体的钛化也可在掺入所述催化剂体系的铬组分之前或之后通过浸渍所述水凝胶或干凝胶实现。例如，可通过常规技术使耐水解钛化合物的水溶液掺入氧化硅水凝胶然后干燥。

所述氧化硅载体的钛化也可通过以下方法实现：将钛化合物加入氧化硅干凝胶中，通常加热使溶剂蒸发，而使钛沉积在所述载体上。

特别适用于本发明的催化剂体系是通过两次老化产生的氧化硅-氧化钛，如US4 981 831中所公开，引入本文供参考。

所述催化剂体系的铬组分包含基于焙烧后催化剂体系的重量约0.5至约4%（重）的铬，优选约0.8至约2.0%（重），最优选在0.8和1.5%（重）之间。所述铬组分可与所述氧化硅或氧化硅-氧化钛共沉淀或利用铬化合物如铬酸叔丁酯的非水溶液加入所述干凝胶中，但优选通过在洗涤所述水凝胶除去碱金属离子后将水溶性铬化合物的水溶液掺入所述水凝胶中加入铬组分。适用的铬化合物包括乙酸铬、硝酸铬、硫酸铬、三氧化铬、铬酸铵或可通过焙烧转化成氧化铬的任何其它铬化合物，所述铬至少一部分转化成六价态。本文所用术语“氧化铬”用于描述焙烧后所述催化剂体系中存在的铬化合物时包括氧化铬与氧化硅反应生成的固定在表面上的铬酸盐，如Hogan, J. Poly. Sci. A-1, 8, 2637-2652(1970)中所述。可使用任何量的铬化合物，只要在最终催化剂体系中提供要求重量百分率的铬。

可通过在约530至约650℃范围内的温度下在含氧的干燥气氛（通常为干燥空气）中焙烧约10分钟至20小时或更长时间使所述催化剂体系活化。活化可在活化器中所述催化剂体系的钛化（如前面所述）之后如下进行：将流化的催化剂体系试样加热至约316℃，用干空气代替钛化期间存在的氮气氛，使温度升至至少约400℃，将所述流化的催化剂体系在此高温下焙烧任何适当的活化时间。活化后，所述催化剂体系必须储存在干燥惰性气氛中直至使用。

本发明催化剂体系不需用一氧化碳还原的步骤或其它还原处理。事实上，此还原处理对本发明不利，因为它们可使树脂的分子量分布变窄

并使树脂的密度降低而超过吹塑所要求的范围。

所得铬/氧化硅-氧化钛催化剂体系必须有一定的孔隙率。所得催化剂体系的孔体积优选在约0.6至约1.4ml/g的范围内，更优选在约0.7至约1.3ml/g的范围内。为使催化剂体系活性最佳而最大程度地改善聚合物产品的性质，最优选所述催化剂体系的孔体积在0.8至1.1ml/g的范围内。更高的孔体积趋于使树脂的膨胀较高，更低的孔体积破坏催化剂体系的活性。

所述催化剂体系的表面积必须在约100至约500m^2/g的范围内，优选在约200至约400m^2/g的范围内。为使催化剂体系的产率最佳和使所得聚合物的加工性最佳，最优选所述催化剂体系的表面积在300至400m^2/g的范围内。

所得孔径很重要，因为它可能影响树脂的膨胀量。本文所用孔径通过下式计算：孔径= 4（孔体积）/（表面积）。所述孔径必须为约50至约150埃，优选在60和140埃之间，最优选在70和120埃之间。

用作本发明氧化铬/氧化硅-氧化钛催化剂体系的促进剂的有机硼化合物可表示为BR_3，其中每个R独立地选自氢、烷基、环烷基和芳基，每一化合物中至少一个R为有1至12个碳原子的烃基，每一化合物中碳原子总数不超过30。适用的硼促进剂的例子包括三甲基甲硼烷、三乙基甲硼烷、三正十二烷基甲硼烷、三环己基甲硼烷、三（2-甲基环戊基）甲硼烷、三苯基甲硼烷、三苄基甲硼烷、三（2-乙基苯基）甲硼烷、甲基二乙基甲硼烷等化合物。与烯烃单体接触时可就地生成有机硼化合物的硼化合物如乙硼烷也适用。目前因可获得性优选三烷基甲硼烷。

硼化合物的用量基于供入聚合反应器的焙烧后催化剂体系的重量一般在约0.1至约10%（重）的范围内。例如，在使用回路反应器的连续颗粒法中，便于将有机硼化合物以惰性烃的稀溶液例如0.1%（重）异丁烷溶液的形式作为单独物流连续或脉冲地加入反应器中。有机硼化合物的浓度也可用基于聚合反应器中所用稀释剂的ppm表示。在使用回路反应器的连续颗粒法中基于稀释剂的加载量，所述有机硼化合物的重量百分率范围应为约0.1至约2ppm有机硼化合物。优选为0.3至1.5ppm，

最优选为0.8至1.3ppm。硼化合物的含量更高可能产生更多挥发组分，含量更低不能产生足够高的ESCR。

反应物

根据本发明方法生产的聚合物是乙烯的均聚物和乙烯与更高级α-烯烃共聚单体的共聚物。优选聚合反应器中乙烯浓度基于反应器的总液体含量在约2至约20%（重）的范围内。最优选聚合反应器中乙烯浓度在约4至约15%（重）的范围内。以另一种方式测量，聚合反应器闪蒸气体中乙烯浓度在约2至约12%（重）的范围内。最优选聚合反应器闪蒸气体中乙烯浓度在约3至约8%（重）的范围内。反应器中乙烯浓度可能显著地影响所得聚合物的分子量和催化剂体系的活性。

用于本发明的α-烯烃共聚单体可有3至8个碳原子，优选选自1-丁烯、1-己烯及其混合物，以产生有要求性质的共聚物并易于在回路/淤浆聚合反应过程中使用。为生产有最佳产品性质的共聚物，最优选的共聚单体是1-己烯。如果在聚合过程中存在共聚单体，则聚合反应器中共聚单体的浓度在约0.1至约10%（重）的范围内。最优选存在约0.2至约2%（重）的共聚单体。

聚合方法

所述烯烃单体的聚合必须在回路/淤浆聚合条件下进行，其中温度保持在聚合物溶胀温度以下。此聚合技术为本领域公知，公开在例如Norwood的US 3 248 179中，引入本文供参考。轻稀释剂回路聚合法比搅拌釜反应器优选得多，因为搅拌釜不能含异丁烷，而生产其它商业上受欢迎的高密度聚乙烯聚合物产品等级必需使用异丁烷。回路反应器的优点还在于在回收聚合物的过程中异丁烷稀释剂可闪蒸出，不必从溶剂中分离聚合物产品。此外，回路反应器的传热表面大，为工厂操作提供更多的适应性，通常还减少聚合物在聚合过程中的溶胀。

根据本发明，反应器或反应区中聚合反应温度不限，取决于所用催化剂体系的类型。聚合反应温度通常必须在约200至约230°F（93至110℃）的范围内，优选在约210至约225°F（99至107℃）的范围内。最优选反应区温度在210至220°F（99至104℃）的范围内。反应器温

度太高可能产生分子量太低的聚合物；甚至使反应器结污。反应器温度太低可能使聚合过程无法进行，因为较低的反应器温度可能因聚合反应放热而难以保持，可能难以使反应稀释剂闪蒸出，可能产生工业上不能接受的高分子量聚合物。

产品

根据本发明生产的聚合物是乙烯的均聚物和乙烯与更高级α-烯烃共聚单体的共聚物。根据本发明生产的聚合物比按不同聚合方法生产的聚合物更易于加工。高载荷熔体指数（HLM）通常在约 5 至约 25g/10min 的范围内，优选在约 8 至约 20g/10min 的范围内。最优选所述聚合物产品的 HLMI 在 10 至 16g/10min 的范围内。根据本发明生产的聚合物的 HLMI/MI 之比较高，通常在约 100 至约 250 的范围内，优选在约 140 至约 230 的范围内，最优选所述 HLMI/MI 之比在 160 至 200 的范围内。

这些聚合物还有宽分子量分布，如 M_w/M_n 所显示。所述 M_w/M_n 比通常在约 15 至约 30 的范围内，优选在约 15 至约 26 的范围内。最优选所述 M_w/M_n 比在 18 至 23 的范围内。这些聚合物还有极窄的密度范围，通常在约 0.950 至约 0.960g/cc 的范围内。优选所述密度在约 0.952 至约 0.958g/cc 的范围内，最优选所述密度在 0.953 至 0.957g/cc 的范围内。

根据本发明生产的聚合物还有极高的耐环境应力致裂性（ESCR）。一般地，在条件 A 下，所述 ESCR 大于约 400 小时，优选大于约 500 小时，最优选所述 ESCR（条件 A）大于 600 小时。所述改型条件 B ESCR 通常大于约 50 小时，优选大于约 65 小时，最优选大于 80 小时。

本发明聚合物还有极好的加工特性，由开始熔体破裂的剪切速率高指示。开始熔体破裂的剪切速率为至少约 $2000sec^{-1}$，优选大于约 2100 sec^{-1}，最优选大于 2200 sec^{-1}。本发明聚合物还有很高的吹塑机出料速率，至少 1200g/min，优选大于 1300g/min，最优选大于 1350g/min。

本发明聚合物的特征在于还有低膨胀特性。它们通常表现出低于约 42%的直径膨胀、优选低于约 39%，最优选低于 35%。本发明聚合物的重致膨胀通常低于约 380%，优选低于约 350%，最优选低于 330%。

本发明聚合物的特征还在于挥发分含量或烟含量低。这意味着它们

应含有低于2%（重）的分子量低于1000的低聚组分。优选这些聚合物包含低于约1.6%（重）低于1000MW的组分，最优选这些聚合物包含低于1.4%(重)分子量低于1000的物质.这些聚合物还应包含低于约0.7%二甲苯可溶物，优选低于约0.65%，最优选低于0.6%二甲苯可溶物.

提供以下实施例帮助本领域技术人员进一步理解本发明。具体的反应物、条件和其它变量是这些发明的举例说明，不能解释为不适当地限制本发明的合理范围.

实施例

用于生产本发明树脂(试验17-22)的催化剂体系是以965 Sylopore®购自W.R. Grace Company的低孔隙率Cr/氧化硅-氧化钛。它包含2.5%（重）钛（氧化钛形式）和最初含1.0%（重）铬。Sylopore®的孔体积为约1.0cc/g，表面积通常为约380m^2/g。具体地测量结果示于后面的表中。某些试验（本发明试验和对照试验）中，通过浸渍0.5%硝酸铬的甲醇溶液加入额外的铬，如表中所示。

对照树脂由购自W.R. Grace的几种其它类型的工业催化剂体系制备。用于试验1-10的催化剂969MS(有时称为1%Cr/Grade 952氧化硅)的孔体积为约1.6cc/g，表面积约300m^2/g。

试验11用来自W.R. Grace的HA30载体进行，有表中所列性质。

试验12-14用描述为铬/HPVSA氧化硅的催化剂体系进行。此氧化硅也由W.R.Grace生产，表面积为约580m^2/g，孔体积为约2.2cc/g。

试验15和16中所用另一种氧化硅载体（标记为HPV）的孔体积为2.5cc/g，表面积为300m^2/g。

某些聚合物或树脂由964 Magnapore®（试验23-34）和963 Magnapore®（试验35-48）制备，包含担载在高孔隙率氧化硅-氧化钛上的1.0、2.0或3.0%(重)铬和2.5或5.0%(重)钛(如所指出的)。964 Magnapore®的孔体积为2.3cc/g,表面积为540m^2/g.963 Magnapore®的孔体积为2.6cc/g，表面积为520m^2/g。

试验49-61中所用催化剂体系与963 Magnapore®相似，但载体中仅有1%（重）氧化钛.

另一种催化剂体系用于试验 62-64，由 W.R. Grace 通过铝磷酸盐（P/Al 摩尔比 0.6）沉积至氧化硅的孔中制备。其孔体积为 1.3cc/g，表面积为 250m^2/g。

用这些催化剂体系以连续颗粒法（也称为回路淤浆法）通过催化剂体系与乙烯和 1-己烯接触制备乙烯聚合物。介质（稀释剂）和温度这样选择以致产生固体颗粒形式的共聚物并以该形式回收。用经活性氧化铝干燥过的乙烯作为所述单体。

反应器为充满液体的 15.2cm 直径的环管，体积为 23 加仑（87 升）。用经分馏脱气和经氧化铝干燥过的液态异丁烷作稀释剂，有时加入一些氢气以调节聚合物产品的分子量。反应器压力为约 3.8MPa(约 580psi)。反应器温度在 180 至 230°F（82 至 110℃）范围内改变，如表中所示。操作反应器使停留时间为 1.25 小时。催化剂体系通过 0.35cc 球形止回循环加料器加入。在稳态下，所述异丁烷的加料速度为约 46 l/hr，乙烯的加料速度为约 30 lbs/hr，改变 1-己烯的加料速度以控制聚合物产品的密度。反应器中催化剂体系的浓度可使催化剂体系的含量基于反应器内容物的重量在 0.001 至约 1%(重)的范围内。聚合物以约 25 lbs/hr 的速率从反应器中取出，在闪蒸室中回收。用 Vulcan 干燥器在氮气下于约 60 至约 80℃干燥所述聚合物。

如表中所示，有时加入助催化剂三乙基铝(TEA)和三乙基硼(TEB)。为防止反应器中静电积累，通常加入少量(<5ppm，基于稀释剂)以 Stadis 450 出售的抗静电剂。

密度（g/ml）：ASTM D 1505-68 和 ASTM D 1928，条件 C。在压塑试样上测量，以约 15℃/min 冷却，在室温下调理约 40 小时。

高载荷熔体指数（HLMI）（g/10min）：ASTM D 1238，条件 E。在 190℃下用 21 600g 载重测量。

分子量分布 M_w/M_n：分子量和分子量分布用 Waters 150 CV 凝胶渗透色谱仪获得，用三氯代苯（TCB）作溶剂，流量为 1ml/min，温度为 140℃。用浓度为 1.0g/l 的 BHT（2，6-二叔丁基-4-甲基苯酚）在所述 TCB 中作稳定剂。使用 220 L 的注射体积，标称聚合物浓度为 0.3g/l（室

温下）。在间歇地轻轻搅拌下在 160-170℃加热 20 小时使试样溶于稳定的 TCB。所述柱是两个 Waters HT-6E 柱（7.8 ×300mm）。所述柱用已测定分子量的宽线型聚乙烯标准（Phillips Marlex® BHB 5003）校准。分子量在 100 至 1000 范围内的物料量列于表中作为挥发性低聚物组分或烟的测量结果。

二甲苯可溶物（%）：ASTM D5494-94。是低分子量低聚物含量的度量，因而也是树脂在加工过程中冒烟潜能的度量。

用“Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument”测定载体的表面积和孔体积。该仪器来自 Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y..

本发明所得聚合物树脂适用于吹塑应用。这些实施例中，在 Uniloy 2016 单头吹塑机上用 2.5in 直径模口、20°发散式模头、32%储料缸位置、8.5 秒吹塑时间、0.10 秒吹塑延迟、0.75 秒预吹延迟和 45°F 模温吹一个 1 加仑（105.0+0.5gm）的瓶，进行吹塑评价。用 45rpm 的往复式螺杆速度，使型坯以大于 10 000sec^{-1}的剪切速率通过所述模头挤出。

吹塑过程中聚合物加工性的三种度量在以下三个试验中测定:

1-分钟出料量。描述一部分吹塑操作的完成速度。该试验中，吹塑机上的挤出机设定在 45rpm，使之在与制备要求的瓶所用相同的模口间隙下挤出树脂 1 分钟。1 分钟后，停止试验，称量挤出的聚合物确定所述 1-分钟出料量。此量指示聚合物在吹塑操作过程中的挤出速率。

加工等级。机器操作者在试验期间基于公开的观察给出主观评定等级。每种树脂均给出 1 至 5 的评定等级，5 为最差，1 为最好。操作者考虑机头压力、温度、循环时间、截坯口、和修边难度等因素。

熔体破裂时的剪切速率。在与前两个试验中所用相同的 Uniloy 机器上通过打开模口间隙挤出树脂评价各树脂的熔体破裂的开始。通过提高螺杆 rpm 稳定地提高剪切速率。熔体破裂的开始是所述型坯出现看得见的熔体破裂迹象如振荡的表皮外观或扭变的波纹表面时的 rpm。

重致膨胀百分率。测量树脂离开模头时熔融树脂的膨胀量。重致膨胀百分率是聚合物链试图松弛和改变原聚合物形状时聚合物链的“记

忆”的度量。重致膨胀很重要，因为它度量要提供恒定的瓶重所述模口间隙必须调节得多紧密。如果树脂的重致膨胀高，则使部件重量适当所需模口间隙将更紧密。这样推动树脂通过模头将需要比重致膨胀低的树脂更高的应力。重致膨胀定义为模口间隙与最终瓶壁厚之比。

直径膨胀（离模膨胀）。型坯直径与模头直径之比。

实施例 1

按上述方法生产 64 种聚合物用于该试验。关于催化剂体系、聚合反应和聚合物评价的信息列于下表 1 中。

只有催化剂体系性质（孔径、活化温度、Ti 和 Cr 含量）和反应器性质（TEB 含量）的独特组合才产生特别适用于要求吹塑操作的聚合物。这以 ESCR 高、加工特性良好（由所述 1-分钟出料试验、操作者评价和熔体破裂开始时的剪切指示）、和低挥发分或烟含量（由二甲苯可溶物试验、GPC 中测量的分子量为 10^2-10^3 即低于 1000 分子量的物质量，和机器操作者给出的主观气味评定等级（5=最差，1=最好）指示）为证。

表 1

催化剂特征						
试验号	载体	铬 wt%	钛 wt%	孔体积	表面积	孔半径
				cc/g	m^2/g	埃
1	氧化硅	0.6	0.0	1.6	300	213
2	氧化硅	0.6	0.0	1.6	300	213
3	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
4	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
5	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
6	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
7	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
8	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
9	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
10	氧化硅	1.0	0.0	1.6	300	213
11	氧化硅	1.0	0.0	1.6	500	128
12	氧化硅	1.0	0.0	2.2	577	153
13	氧化硅	1.0	0.0	2.2	577	153
14	氧化硅	1.0	0.0	2.2	577	153
15	氧化硅	1.0	0.0	2.5	300	333
16	氧化硅	1.0	0.0	2.5	300	333
17	氧化硅-氧化钛	1.0	2.5	1.0	380	105
18	氧化硅-氧化钛	1.0	2.5	1.0	380	105

催化剂特征

试验号	载体	铬 wt%	钛 wt%	孔体积	表面积	孔半径
				cc/g	m^2/g	埃
19	氧化硅-氧化钛	1.0	2.5	1.0	380	105
20	氧化硅-氧化钛	1.0	2.5	1.0	380	105
21	氧化硅-氧化钛	1.0	2.5	1.0	380	105
22	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	1.0	380	105
23	氧化硅-氧化钛	1.0	5.0	2.3	540	170
24	氧化硅-氧化钛	1.0	5.0	2.3	540	170
25	氧化硅-氧化钛	2.0	5.0	2.3	540	170
26	氧化硅-氧化钛	2.0	5.0	2.3	540	170
27	氧化硅-氧化钛	2.0	5.0	2.3	540	170
28	氧化硅-氧化钛	2.0	5.0	2.3	540	170
29	氧化硅-氧化钛	2.0	5.0	2.3	540	170
30	氧化硅-氧化钛	2.0	5.0	2.3	540	170
31	氧化硅-氧化钛	2.0	5.0	2.3	540	170
32	氧化硅-氧化钛	3.0	5.0	2.3	540	170
33	氧化硅-氧化钛	3.0	5.0	2.3	540	170
34	氧化硅-氧化钛	3.0	5.0	2.3	540	170
35	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200
36	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200
37	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200

催化剂特征							
试验号	载体	铬 wt%	钛 wt%	孔体积	表面积	孔半径	
				cc/g	m^2/g	埃	
38	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
39	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
40	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
41	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
42	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
43	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
44	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
45	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
46	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
47	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
48	氧化硅-氧化钛	2.0	2.5	2.6	520	200	
49	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	
50	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	
51	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	
52	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	
53	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	
54	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	
55	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	
56	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194	

催化剂特征						
试验号	载体	铬 wt%	钛 wt%	孔体积	表面积	孔半径
				cc/g	m^2/g	埃
57	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194
58	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194
59	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194
60	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194
61	氧化硅-氧化钛	2.0	1.0	2.6	535	194
62	氧化硅-AlPO4	1.0	0.0	1.3	250	208
63	氧化硅-AlPO4	1.0	0.0	1.3	250	208
64	氧化硅-AlPO4	1.0	0.0	1.3	250	208

表 2

	反应条件				聚合物性质				
试验号	焙烧	反应器	助催化	浓度	MI	HLMI	HLMI/MI	密度	M_w/M_n
	温度	温度	剂类型	ppm	g/10 min	g/10 min		g/mL	
	°F	°F							
1	1300	220	TEB	2.23	0.01	7.9	794	0.9526	16.8
2	1300	221	TEB	1.77	0.02	9.0	452	0.9547	13.1
3	1450	214	无	ND	0.30	30.0	100	0.9533	8.4
4	1450	217	无	ND	0.41	37.6	91.6	0.9540	10.4
5	1450	218	无	ND	0.31	31.5	102	0.9551	7.9
6	1200	217	TEB	2.0	0.06	8.9	148	0.9545	16.4
7	1200	220	TEB	2.0	0.05	11.8	236	0.9544	14.9
8	1200	220	TEB	2.0	0.06	13.6	220	0.9546	14.4
9	1300	222	TEB	1.0	0.07	11.4	1637	0.9536	8.4
10	1300	222	TEB	1.0	0.09	14.3	159	0.9537	8.4
11	1300	218	TEB	2.08	0.01	10.2	1040	0.9524	11.4
12	1000	218	TEB	2.0	0.15	20.7	138	0.9539	17.5
13	1000	217	TEB	2.0	0.14	19.3	138	0.9541	14.4
14	1000	220	TEB	2.13	0.02	10.7	536	0.9539	20.0
15	1200	217	TEB	2.0	0.06	12.4	207	0.9546	15.2
16	1200	218	TEB	2.0	0.10	15.7	157	0.9544	14.2
17	1100	211	TEB	1.0	0.14	19.8	141	0.9512	235
18	1100	213	TEB	1.0	0.06	11.1	184	0.9532	19.4

	反应条件					聚合物性质			
试验号	焙烧	反应器	助催化	浓度	MI	HLMI	HLMI/MI	密度	M_w/M_n
	温度	温度	剂类型	ppm	g/10 min	g/10 min		g/mL	
	°F	°F							
19	1100	214	TEB	1.0	0.07	12.8	182	0.9545	21.5
20	1100	216	TEB	1.0	0.07	12.5	178	0.9530	17.2
21	1100	218	TEB	1.0	0.05	11.5	230	0.9540	23.0
22	1100	216	TEB	2.0	0.09	19.4	216	0.9552	24.1
23	1000	210	TEB	2.0	0.17	28.7	169	0.9562	32.2
24	1000	204	TEB	2.0	0.09	17.2	191	0.9567	38.8
25	1100	216	TEA	2.0	0.12	16.7	139	0.9545	30.2
26	1100	195	TEB	2.0	0.06	14.9	248	0.9545	41.9
27	1100	203	TEB	2.0	0.18	32.5	180	0.9560	ND
28	1100	203	TEB	2.0	0.15	27.4	183	0.9565	29.0
29	1100	193	TEB	2.0	0.05	13.1	263	0.9544	35.1
30	1000	203	TEB	2.0	0.11	21.0	191	0.9554	38.1
31	1000	203	TEB	2.0	0.04	12.8	320	0.9581	37.2
32	1000	199	TEB	2.0	0.08	17.8	222	0.9552	37.2
33	1000	205	TEB	4.0	0.13	27.1	208	0.9561	35.6
34	1000	197	TEB	4.0	0.06	17.4	291	0.9564	43.9
35	1000	211	TEB	2.0	0.13	21.7	167	0.9544	25.6
36	1000	210	TEB	2.0	0.11	19.2	174	0.9545	24.7
37	1100	219	None	ND	0.23	20.1	87.2	0.9586	12 6

	反应条件					聚合物性质			
试验号	焙烧	反应器	助催化	浓度	MI	HLMI	HLMI/MI	密度	M_w/M_n
	温度	温度	剂类型	ppm	g/10 min	g/10 min		g/mL	
	°F	°F							
38	1100	219	None	ND	0.32	23.6	73.8	0.9587	13.2
39	1100	219	TEA	ND	0.34	26.7	78.5	0.957	14.0
40	1100	218	TEA	2.0	0.11	12.5	113	0.9530	22.8
41	1100	219	TEA	2.0	0.15	17.0	113	0.9533	24.0
42	1100	208	TEB	2.0	0.09	17.2	191	0.9559	21.4
43	1100	219	TEB/A	2.0/0.5	0.19	25.4	134	0.9587	21.2
44	1100	219	TEB/A	1.4/0.3	0.21	26.4	126	0.9585	21.0
45	1100	219	TEB/A	1.9/0.5	0.22	24.8	113	0.9549	21.6
46	1100	219	TEB/A	2.3/2.3	0.15	21.8	146	0.9547	22.7
47	1100	219	TEB/A	2.0/2.0	0.35	33.5	95.7	0.9492	21.2
48	1200	206	TEB	2.05	0.05	12.5	250	0.9537	23.4
49	1100	220	TEB	1.83	0.04	11.9	299	0.9577	23.7
50	1100	219	TEB	1.94	0.07	15.2	217	0.9557	19.8
51	1100	219	TEB	1.89	0.06	13.7	228	0.9545	18.8
52	1200	220	TEB	2	0.12	19.7	164	0.956	22.8
53	1200	220	TEB	2.1	0.15	22.6	151	0.9569	20.8
54	1200	220	TEB	1.9	0.2	24.2	121	0.9562	17.5
55	1200	220	TEB	1.9	0.21	26.9	128	0.9569	18.5
56	1200	220	TEB	1.9	0.2	25.7	129	0.9568	18.1

	反应条件					聚合物性质			
试验号	焙烧	反应器	助催化	浓度	MI	HLMI	HLMI/MI	密度	M_w/M_n
	温度	温度	剂类型	ppm	g/10 min	g/10 min		g/mL	
	°F	°F							
57	1200	220	TEB	2.1	0.19	24.9	131	0.9586	18.5
58	1200	220	TEB	2.1	0.16	22.8	142	0.9586	18.7
59	1200	218	TEB	2.02	0.07	14.3	204	0.9526	20.3
60	1200	220	TEB	1.96	0.02	10.8	540	0.9533	20.4
61	1200	213	TEB	2.01	0.02	10.3	514	0.9545	22.9
62	1300	212	TEB	1.94	0.08	18.2	228	0.9574	17.9
63	1300	214	TEB	2.15	0.04	13.7	342	0.9567	21.7
64	1300	219	TEB	1.84	0.1	21.9	219	0.9552	15.1

注：TEB 为三乙基硼；TEA 为三乙基铝；TEB/A 为三乙基硼和三乙基铝的混合物。

表 3

	ESCR		膨胀		加工特性			挥发分		
试验号	条件 A	条件 B	离模	重致	加工	熔体破裂	1 分钟出料	气味	二甲苯可	Wt. % MW Decade
			膨胀	膨胀	等级	剪切速率	量	等级	溶物	10^2-10^3
	hr	hr	%	%	1 - 5		@ 7% g	1 - 5	%	(<1000MW)
1	104	48	30.4	246	3	1240	743	3	0.08	0.73
2	90	48	31.7	247	3	1250	752	3	0.12	0.61
3	115	115	42.9	399	2	1930	ND	3	0.22	0.00
4	42	<24	44.6	445	2	2440	1465	3	0.80	0.35
5	64	<24	46.7	405	2	2420	1454	2	0.12	0.33
6	361	82	32.4	312	2	2290	1378	2	ND	0.69
7	196	56	34.2	314	2	2350	1412	2	ND	0.81
8	234	44	38.0	314	2	2270	1364	2	ND	0.45
9	71	39	29.9	259	2	1440	865	2	0.20	0.01
10	60	37	30.4	263	2	1920	1154	2	0.08	0.01
11	408	139	36.7	293	2	1260	756	3	0.20	0.44
12	395	90	42.3	401	2	2460	1476	2	ND	0.94
13	395	73	45.4	375	2	2240	1348	2	ND	0.62
14	>1000	185	41.8	316	3	735	442	2	0.58	0.55
15	316	54	35.0	334	2	2370	1424	2	ND	0.65
16	248	61	41.3	349	2	2440	1465	2	ND	0.51
17	>1000	411	42.3	368	3	2350	1412	2	0.56	1.54

	ESCR		膨胀			加工特性			挥发分			
试验号	条件A	条件B	离模膨胀	重致膨胀	加工等级	熔体破裂剪切速率	1分钟出料量	气味等级	二甲苯可溶物	Wt_1 % MW Decade
			%	%	1 - 5		@ 7% g	1 - 5	%	10^2-10^3 (<1000MW)
18	>1000	127	36.7	321	2	2300	1382	2	0.56	1.29
19	594	104	37.3	328	2	2310	1391	2	0.64	1.04
20	726	87	36.5	327	2	2350	1413	2	0.52	1.19
21	428	87	39.0	313	2	2230	1339	2	0.48	1.61
22	283	115	34.5	290	3	2360	ND	5	1.29	1.27
23	>1000	233	43.9	399	4	2290	ND	4	0.99	2.05
24	>1000	429	42.6	395	4	2200	ND	4	1.07	2.44
25	304	102	44.1	330	3	1620	976	3	0.75	2.83
26	>1000	170	43.9	434	4	2200	1321	3	1.12	3.73
27	>1000	86	39.3	450	3	2260	1359	3	1.59	ND
28	414	75	39.0	402	4	2320	1393	3	0.99	2.14
29	>1000	226	37.3	485	5	2170	1304	3	1.28	2.67
30	>1000	317	40.1	392	5	2160	ND	5	0.80	2.34
31	>1000	257	40.1	397	5	2210	ND	5	1.21	2.60
32	>1000	300	38.0	410	5	2190	ND	5	1.20	2.42
33	>1000	139	40.6	475	5	2180	ND	5	1.37	2.40
34	>1000	261	40.1	457	5	2170	ND	5	1.10	2.92
35	>1000	329	42.3	455	2	2260	1362	2	0.92	1.46

	ESCR		膨胀		加工特性			挥发分		
试验号	条件 A	条件 B	离模	重致	加工	熔体破裂	1 分钟出料	气味	二甲苯可	Wt. % MW Decade
			膨胀	膨胀	等级	剪切速率	量	等级	溶物	10^2-10^3
	hr	hr	%	%	1 - 5		@ 7% g	1 - 5	%	(<1000MW)
36	>1000	241	46.4	436	3	2230	1339	3	0.96	1.97
37	209	45	51.0	353	3	1010	428	3	0.28	0.00
38	202	45	52.0	379	3	N/A	493	3	0.32	0.14
39	271	45	53.0	403	3	N/A	570	3	0.24	0.29
40	534	125	43.4	321	2	1110	669	2	0.56	1.53
41	400	85	45.1	325	2	1030	620	2	0.60	1.22
42	>1000	144	44.9	414	3	2230	1343	3	0.80	1.43
43	485	69	47.0	459	3	1870	1378	2	1.04	0.37
44	417	61	48.0	489	3	1890	1442	2	0.64	0.44
45	637	90	47.0	407	3	1660	973	2	0.40	0.73
46	500	110	46.0	409	3	1500	915	3	0.20	0.85
47	>1000	500	49.0	474	4	1640	1402	3	0.60	0.81
48	>1000	180	40.3	386	2	2090	1257	3	0.92	1.58
49	258	120	43.1	332	2	848	510	3	0.68	1.38
50	441	120	42.9	338	2	1180	711	3	0.56	0.91
51	564	139	41.3	330	2	496	599	3	0.52	0.74
52	321	76	45.0	404	3	1560	1125	3	0.52	0.66
53	329	78	44.0	392	3	1680	1009	3	0.48	0.44

试验号	ESCR		膨胀			加工特性				挥发分			
	条件A	条件B	离模	重致	加工	熔体破裂	1分钟出料	气味		二甲苯可		Wt. % MW Decade	
			膨胀	膨胀	等级	剪切速率	量	等级		溶物		10^2-10^3	
	hr	hr	%	%	1－5		@ 7% g	1－5		%		(<1000MW)	
54	251	71	45.0	400	3	1910	991	3		0.60		0.33	
55	373	56	45.0	429	3	1430	1182	3		0.76		0.49	
56	378	69	46.0	412	3	1650	996	3		0.68		0.30	
57	368	58	45.0	384	3	1640	948	3		0.64		0.31	
58	346	56	46.0	389	3	1580	871	3		0.92		0.31	
59	912	139	40.8	358	2	1820	1096	2		0.72		1.03	
60	672	139	42.3	369	3	1490	898	2		0.40		1.08	
61	>1000	146	40.8	317	3	777	467	2		0.64		1.22	
62	131	48	35.2	332	2	2370	1425	2		0.52		1.09	
63	131	48	35.2	322	2	2340	1410	2		0.66		1.38	
64	112	48	36.7	326	2	2410	1451	3		0.68		0.89	

通过研究表 1-3 中的数据可见，TEB 和 Ti 的含量高使 ESCR 改善，但也产生高挥发分或烟。降低 HLMI 使膨胀减小，也使加工更难，如熔体破裂值和出料试验的值较低所示。活化温度提高使膨胀减小，但也损害 ESCR。还注意到：如果省去 TEB，则出料试验显著下降，如果省去 Ti，则 ESCR 显著下降。但如果 TEB 升高，则挥发分太多。最后，还注意到如果孔径增得太大，则膨胀太高。

因此，通过本发明所教导的精确条件组合独特地平衡许多对立变量。

虽然为了说明已详细地描述了本发明，但不应解释为本发明限于此，本发明包括在其精神和范围内的所有变化和修改。