

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F110/02

C08F 4/645 C08F 2/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98108478.8

[43]公开日 1998 年 11 月 25 日

[11] 公开号 CN 1199740A

[22]申请日 98.5.14

[30]优先权

[32]97.5.16 [33]US[31]857,788

[71]申请人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马州

[72]发明人 J·L·马丁 S·J·斯古拉

E·A·本哈姆 M·P·麦克丹尼尔

E·T-Y·希斯

T·W·约翰逊

[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 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 烯烃聚合方法及其产品

[57]摘要

提供了一种新的环路/淤浆烯烃聚合方法，用来生产超高分子量乙烯均聚物。

权 利 要 求 书

1. 一种环路/淤浆聚合方法，包括使如下组分在反应区中、在每分子具有 3 或 4 个碳原子的烃类稀释剂存在下且在不存在氢气的条件下于约 150 - 180°F 温度下接触：

a) 乙烯单体；

b) 包含镁化合物和卤化钛的催化剂体系，其中镁化合物和卤化钛二者均承载在无机氧化物载体上且所述催化剂体系的粒子大小为约 1 - 40 μm ；和

c) 烷基铝助催化剂；

以及回收乙烯均聚物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述反应区温度为约 160 - 170°F。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述无机氧化物载体选自二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氟化氧化铝、硅化氧化铝、氧化钪、磷铝酸盐、磷酸铝、磷酸盐化二氧化硅、磷酸盐化氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、共沉淀的二氧化硅/二氧化钛、氟化/硅化氧化铝及其混合物。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述无机氧化物为含二氧化硅的载体，选自二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、磷酸盐化二氧化硅、二氧化硅-二氧化钛、共沉淀二氧化硅/二氧化钛、氟化/硅化氧化铝及其混合物。

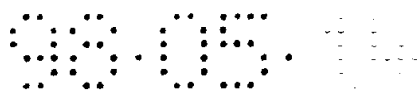
5. 根据权利要求 4 的方法，其中所述载体基本上为二氧化硅。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述催化剂体系粒子大小约为 2 - 20 μm 。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述催化剂体系粒子大小约为 4 - 16 μm 。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中所述烷基铝助催化剂具有通式 AlR_3 、 AlR_2X 和/或 AlRX_2 ，其中 R 为每分子具有约 1 - 12 个碳原子的烷基，X 为卤原子。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述烷基铝助催化剂选自三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、乙基倍半氯化铝及其混合物。



10. 根据权利要求 9 的方法，其中所述烷基铝助催化剂选自三乙基铝、三异丁基铝及其混合物。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中所述烷基铝助催化剂在反应器中的存在量基于反应器稀释剂质量为约 5 - 500mg/kg。

12. 根据权利要求 1 的方法，其中所述催化剂体系和烷基铝助催化剂在与所述乙烯接触之前接触。

13. 根据权利要求 1 的方法，其中所述稀释剂是异丁烷。

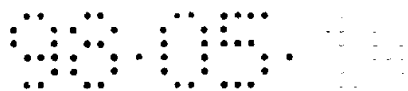
14. 根据权利要求 1 的方法，其中所述乙烯均聚物包括具有如下特性的聚合物：

- a) 重均分子量大于约一百万；
- b) 比浓对数粘度大于约 19；
- c) 粒子大小小于约 400 μ m；
- d) 密度为约 0.92-0.94g/cc；
- e) 高负载熔融指数为 0g/10min；
- f) 砂轮磨损损失低于约 150g。

15. 根据权利要求 14 的乙烯均聚物，重均分子量大于约两百万。

16. 根据权利要求 14 的乙烯均聚物，比浓对数粘度为约 20 - 28。

17. 根据权利要求 14 的乙烯均聚物，粒子大小为约 400 - 40 μ m。



说明书

烯烃聚合方法及其产品

本发明涉及烯烃聚合方法及所得聚合物产品。

超高分子量烯烃聚合物如聚乙烯在许多极苛刻的应用中 useful，这些应用如人关节替代品，齿轮，防弹背心，skis 及其他应用。因超高分子量聚合物不能在离开反应器后造粒，所以聚合物必须以绒毛（fluff）或粉末出售。因此，所得聚合物的粒子大小和韧性很重要。

许多工业方法可用来生产烯烃聚合物，如聚乙烯。得到最大工业品级的烯烃聚合物的最经济途径之一是使用链烷烃稀释剂的环路/淤浆法（loop/slurry process），其中聚合过程在足够低的温度下进行以使所得聚合物大部分不溶于该稀释剂中。据信工业上可接受的超高分子量聚乙烯通常使用搅拌釜式方法在一种重质烃稀释剂中制备。

本发明的一个目的是提供一种韧性很好的超高分子量聚乙烯。

本发明的另一目的是提供一种改进的烯烃聚合方法。

本发明的再一目的是提供一种制备超高分子量聚乙烯的改进聚合方法。

根据本发明，提供了一种在环路/淤浆方法中使用 Ziegler/Natta 型催化剂体系聚合乙烯以生产韧性很好的超高分子量聚乙烯的方法。

根据本发明的另一实施方案，提供了一种韧性很好的超高分子量聚乙烯。

图 1 说明由三种不同聚乙烯样品的尺寸排阻色谱（SEC）得到的三种分子量分布。“UHMWPE”指超高分子量聚乙烯。标为“LOG M”的 x 轴为聚乙烯分子量的对数（log）。标为“DW/D（LOG M）”的 y 轴为微分质量分数。标为“600 加仑反应器”和“23 加仑反应器”的两根曲线是按新的本发明方法制备的乙烯均聚物的曲线。标为“市售样品”的第三根曲线为市售聚乙烯（Hoechst Celanese USA 制造的 GUR4150）。

催化剂体系

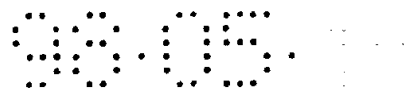
通常，用于本发明的催化剂体系必须为含钛的催化剂体系，常称为“Ziegler-Natta”催化剂。市售的钛催化剂体系通常包含卤化钛与有机金属化合物如烷基铝的配合物。示例性镁/钛催化剂体系包括，但不限于，公开在美国专利 4,394,291； 4,326,988 和 4,347,158 中的那些，这些专利引入本文供参考。

优选催化剂体系为含钛催化剂且沉积在无机氧化物载体上。本公开中所用术语“载体”指另一催化组分的载体。任何可用于承载催化剂体系的载体都可使用。示例性催化剂载体包括，但不限于，无机氧化物（单独或混合），磷酸盐化无机氧化物，及其混合物。特别优选的是选自二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氟化氧化铝、硅化氧化铝（silated alumina）、氧化钪、磷铝酸盐、磷酸铝、磷酸盐化二氧化硅、磷酸盐化氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、共沉淀的二氧化硅/二氧化钛、氟化/硅化氧化铝、及其混合物的载体。优选催化剂体系的载体包括二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、它们单独或结合使用，且可以为改性的或未改性的。

本发明最优选的催化剂体系的载体为含二氧化硅的载体。本申请中提到的二氧化硅是指含二氧化硅的材料，通常包含 80 - 100wt % 的二氧化硅，其余部分（若有的话）选自氧化铝、氧化硼、氧化镁、氧化钪、氧化锆、或其混合物。例如，含二氧化硅的材料可以基本上由二氧化硅和不大于 20wt% 的氧化铝、二氧化钛或其他金属氧化物组成。不会不利地影响该催化剂体系或存在以产生某些不相关结果的其他组分也可以存在。

如前所述，聚合物绒毛的粒子大小是关键。根据本发明，业已发现正确选择催化剂体系颗粒的粒子大小可以控制所得聚合物绒毛的粒子大小。一般而言，催化剂体系颗粒的范围为约 1 - 40 μ m，优选约 2 - 20 μ m。最优选的是，为了得到具有准确尺寸的聚合物产品，催化剂颗粒保持在约 4 - 16 μ m 的尺寸范围内。

钛在催化剂体系中的存在量一般为约 0.01-5wt%，优选约 0.1-2.5wt%，以催化剂体系（载体加钛化合物）的总质量为基准计。最优选钛在催化剂体系中的存在量基于催化剂体系的总质量为 0.2-1wt%，以达



到最好的催化剂体系活性和生产率，以及最好的聚合物产品粒子大小。

含钛催化剂优选在反应器中与烷基铝助催化剂混合，烷基铝以通式 AlR_3 、 AlR_2X 和/或 AlRX_2 表示，其中 R 为每分子具有约 1 - 12 个碳原子的烷基，X 为卤素原子。烷基铝助催化剂的实例包括，但不限于，三乙基铝（TEA）、三异丁基铝（TIBAL）、二乙基氯化铝（DEAC）、乙基倍半氯化铝（EASC），以及其两种或多种的混合物。优选助催化剂为三烷基铝助催化剂，如 TEA，TIBAL 及其混合物，以达到最佳催化剂体系活性和反应性。

如果使用助催化剂，则其在反应器中的存在量可为约 5 - 500mg/kg（ppm），以反应器中稀释剂如异丁烷重量为基准计。优选助催化剂在使用时在反应器中的存在量为约 50-100mg/kg，以使催化剂活性和生产率最佳。催化剂和助催化剂可以预先接触，但不必要。尽管不希望受理论束缚，但据信使催化剂与助催化剂预先接触可以降低反应器中所用助催化剂的量。

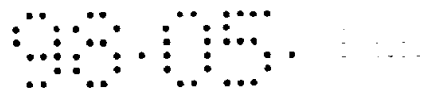
反应物

按本发明方法生产的聚合物主要为乙烯的均聚物。可以存在痕量共聚单体，但优选不以任何显著量存在共聚单体，因为共聚单体可能降低所需超高分子量聚合物产品的分子量。优选聚合反应器中乙烯浓度为约 2-15wt%，以反应器中总液体含量为基础计。最优选聚合反应器中乙烯浓度为约 4-7wt%。尽管乙烯浓度不会明显影响所得聚合物的分子量，使较高或较低的乙烯浓度可能影响催化剂活性。

聚合方法

单体的聚合必须在环路/淤浆，也称颗粒形式，聚合条件下进行，其中温度保持低于聚合物溶胀的温度。这类聚合技术在本领域是众所周知的且例如公开于 Norwood 的美国专利 3,248,179 中，该专利公开在此引作参考。环路聚合方法比搅拌釜式反应器要优选得多，因为稀释剂可以闪蒸除去，从而不必将聚合物产品与溶剂分离，环路反应器的传热面积更大，工厂操作的通用性大得多，且聚合过程中聚合物溶胀通常更少。

聚合反应器或反应区的温度在本发明中是关键的和必须保持在约 150°F 至约 180°F 范围内，优选约 160°F 至 170°F 范围内。最优选反应



区温度为 162 - 168°F。为生产超高分子量聚乙烯，温度范围是关键。反应器温度太高可能产生分子量太低的聚合物，而反应器温度太低可能使聚合方法不能操作，因为较低的反应器温度可能因聚合反应放热而难以保持，闪蒸反应器稀释剂可能困难，且可能产生具有工业上不可接受的分子量的聚合物。

用于本发明的环路/淤浆方法必须在惰性稀释剂（介质）中进行，所述稀释剂选自每分子具有三个和四个碳原子的烃。稀释剂实例包括，但不限于，丙烷、正丁烷、异丁烷及其混合物。每分子碳原子数大于或小于 3 或 4 的稀释剂可能在聚合物回收工艺过程中难于从聚合物产品中分离。异丁烷因低成本和易于使用而为最优选的稀释剂。

环路/淤浆方法中的压力可从约 110 psia 变至约 1000 psia（0.76-4.8MPa）或更高，优选 500 - 700psia。催化剂体系保持在悬浮液中并与乙烯在足以将介质和至少一部分乙烯维持在液相中的压力下接触。因此，反应器介质和温度的选择应使聚合物以固体颗粒生产和回收。反应器中催化剂体系的浓度可以使催化剂体系含量基于反应器内容物重量为 0.0001wt% 至约 0.1wt%。

聚合反应器中决不能加入氢气，因为氢气对所得聚合物的分子量影响太大。

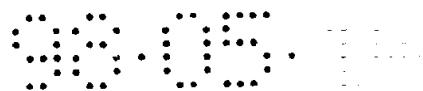
产品

按本发明生产的聚合物被看作乙烯的均聚物，尽管所得聚合物中可以存在痕量、不明显量的共聚单体。根据本发明生产的聚合物具有超高重均分子量（Mw），通常大于一百万（1,000,000）。优选按本发明生产的聚合物的分子量大于约二百万（2,000,000），最优选大于或等于约 2,500,000 至约 10,000,000。

因这些聚合物的分子量如此之高，聚合物的熔融指数（MI）和高负载熔融指数（HLMI）均将为零。聚合物的比浓对数粘度（IV）通常大于约 19，优选为约 20 - 30。最优选聚合物的 IV 为 22 - 28。

这些新型聚合物的密度通常为约 0.92g/cc 至约 0.94g/cc，优选约 0.925-0.936g/cc。最优选聚合物密度为约 0.927-0.933g/cc。

另一关键的、限定这些聚合物的物理特性的是绒毛或粉末尺寸。通



常, 粒子大小低于约 $400\mu\text{m}$ (40 目), 优选为约 $100\mu\text{m}$ 至约 $40\mu\text{m}$ (300 目)。最优选粒子大小为约 $50 - 400\mu\text{m}$ 。粒子大小大于约 $400\mu\text{m}$ 通常在最终产品中产生裂纹或白色斑纹。尽管不希望受理论束缚, 但据信这一缺陷的出现是因为颗粒并未用本领域中的常规方法模塑, 而仅仅是靠压缩熔合在一起。细或小的颗粒可能抑制粉末通过运输机的风机输送, 因为细颗粒可能因静电而粘于壁上且可能因吹散而堵塞下游的过滤器。

根据本发明生产的聚合物必须非常坚韧, 这可由砂轮磨损试验, 拉伸强度、伸长率、挠曲模量、硬度和艾佐德冲击强度证实。这些试验中最重要的是砂轮磨损试验, 其中将一块压塑聚合物板进行砂磨, 并测量损失的聚合物量。通常来说, 压塑聚合物样品损失低于或等于约 150g , 优选低于约 140g , 最优选为 0 至 125g 之间。

聚合物的屈服拉伸强度为约 $15 - 30\text{MPa}$, 优选约为 $19 - 24\text{MPa}$ 。最优选的是作为韧性的指标的屈服拉伸强度为 $20 - 24\text{MPa}$ 。断裂拉伸强度通常大于或等于约 30MPa , 优选大于约 35MPa 。最优选的是作为韧性的指标的断裂拉伸强度大于 38MPa 且小于 75MPa 。

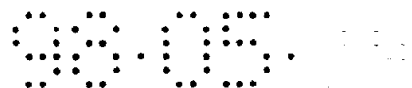
艾佐德冲击强度通常大于或等于约 45kJ/m^2 , 优选大于约 50kJ/m^2 。最优选作为韧性的另一指标的艾佐德冲击强度为约 $55 - 200\text{kJ/m}^2$ 。艾佐德冲击强度不仅与聚合物本身有关, 还为聚合物颗粒在熔合工艺过程中熔合或汇合程度的指标。分子量太高的聚合物可能因熔合差而具有差的艾佐德冲击强度。因此, 艾佐德冲击强度通常随着分子量增大而经历一个最大值。

这些新的超高分子量聚合物的另一关键性能包括物理外观, 如清洁度和白度。高堆积密度也是重要的, 因为堆积密度与熔合过程中聚合物的压缩量相关。低堆积密度可能妨碍和降低加工速率。通常来说, 按本发明生产的聚合物的堆积密度大于约 0.25g/cc , 优选大于约 0.3g/cc , 最优选为 $0.35-1\text{g/cc}$ 。

本发明的进一步理解及其优点通过参考下列实施例而提供。

实施例 1

通过使用体积为 23 加仑 (87 升) 的液态全环路反应器 (liquid full loop reactor)、使用异丁烷作稀释剂使催化剂与乙烯接触而以连续颗粒



形式的方法制备乙烯均聚物；反应器中不加入氢气或共聚单体。操作该反应器，使停留时间为 1.25 小时。反应器温度为 164°F (73.3 °C)，除非有不同的注明，压力为 4MPa (580psia)。在稳态条件下，异丁烷进料速率为 46l/hr，乙烯进料速率约为 30 lbs/hr，反应器中乙烯浓度为约 3.5-5wt%。以 22 lbs/hr 的速率从反应器取出聚合物。所用催化剂体系为购自 W.R. Grace and Company ,the Davison business unit 的市售催化剂体系，商标为 Davison Sylopol® 5910,平均粒子大小为 10μm 。 Sylopol® 5910 的供销商文献提供的化学分析 (wt%) 为 15.16%Cl, 4.44%Al, 2.95%Mg, 0.60%Ti 和 Mg/Ti 摩尔比为 9.69。通常来说，该催化剂体系为二氧化硅承载的 Ziegler-Natta 催化剂，也称为沉积在二氧化硅上的 Ziegler-Natta 催化剂。反应器中三乙基铝 (TEA) 助催化剂的量基于异丁烷进料重量为 500mg/kg。

从每轮操作中收集聚合物产品并通过 40 目 (400μm) 筛网除去大颗粒。筛分的产品与基于聚合物重量为 0.4wt% 的硬脂酸钙 (CaSt) 通过颠动共混。压塑筛分和 CaSt 共混的样品并按下列程序测试：

密度 (g/ml)： ASTM D 1505 - 68 和 ASTM D 1928，条件 C。在一个压塑样品上测量，该样品以约 15 °C/分的速率冷却并在室温下调节约 40 小时。

高负载熔融指数 (HLMI) (g/10min)： ASTM D 1238 - 95，条件 E，在 190 °C 用 21,600g 重物测定。

堆积密度 (lbs/ft³)：ASTM D 1895-89。

拉伸强度 (MPa)： ASTM D638 - 86。

伸长率 (%)： ASTM D638 - 86。

缺口艾佐德冲击强度 (kJ/m²)： ASTM D 256(a)-84。

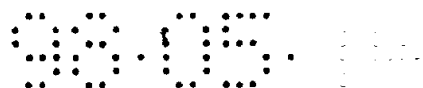
挠曲模量 (MPa)： ASTM D 790 - 95a。

拉伸冲击强度 (kJ/m²)： ASTM D1822 - 89。

砂轮磨损 (损失克数， g)： ASTM D65 - 94。值越低越好，作为耐磨性的指示。

Shore D 硬度： ASTM D 2240 - 86。

特性粘度 (dl/g)：ASTM D 4020-92，通过使用 0.015wt% 溶解的聚



合物而不是 0.05wt%而改性。作出这一改变的目的是为了较好地溶解聚合物，该聚合物可能难于溶解。该程序包括定义超高分子量聚合物。

分子量分布：使用 Waters 150CV 凝胶渗透色谱仪得到分子量和分子量分布，用三氯苯（TCB）作溶剂，流速为 1ml/min，温度为 140℃。在 TCB 中使用浓度为 1.0g/l 的 BHT（2，6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯酚）作稳定剂。注射体积为 220 μ l，标称聚合物浓度为 0.3g/l（室温）。样品在稳定化 TCB 中的溶解通过在 160 - 170℃下加热 20 小时，间或温和搅拌而进行。柱为两根 Waters HT - 6E 柱（7.8 $\times$ 300mm）。该柱用宽的线型聚乙烯标准（Phillips Marlex[®] BHB5003）校准，该聚乙烯标准的分子量已确定。

聚合物性能示于表 1。

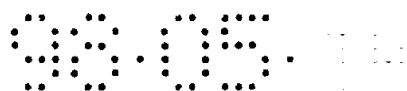
表 1

性能	结果
密度， g/cc	0.931
堆积密度， lbs/ft ³	24
屈服拉伸强度， MPa	22.4 $\pm$ 0.3
断裂拉伸强度， MPa	43.7 $\pm$ 1.0
伸长率， %	232 $\pm$ 5
艾佐德冲击强度， kJ/m ²	59 $\pm$ 3
拉伸冲击强度， kJ/m ²	2545 $\pm$ 82
挠曲模量， MPa	727 $\pm$ 26
砂轮磨损	90 $\pm$ 7
Shore D 硬度	70

表 1 中的数据表明所得聚合物具有所需性能，如低堆积密度，高拉伸强度和低砂轮磨损测试结果。

实施例 2

如实施例 1 所述制备聚合物，但反应器中乙烯浓度由约 2wt%



变至约 8wt%。所有其他变量保持恒定。结果示于表 2 中。

表 2
乙烯浓度的影响

操作	201	202	203	204
乙烯浓度, wt %	2.2	4.75	6.7	7.25
密度, g/cc	0.9317	0.9312	0.9308	0.9311
堆积密度, lbs/ft ³	25.6	24.2	24.2	24.2
平均粒子大小, μm	165	247	251	279
小于 100 目, wt%	58	41	37	30.3
小于 200 目, wt%	29	15.8	15.7	10.1
大于 35 目, wt%	1.6	7.7	7.7	8.7
活性, ppm Ti	1.1	0.8	0.5	0.5

表 2 中的数据表明反应器中乙烯浓度不影响聚合物分子量, 正如密度和堆积密度所证实。然而, 聚合物粒子大小发生剧烈变化。该数据表明随着乙烯浓度增大, 催化剂活性变得更大, 且生产出更大的聚合物颗粒, 正如粒子大小分布测量值所证实。因此, 乙烯浓度可用于控制聚合物粒子大小。

尺寸排阻色谱 (SEC) 结果示于图 1。标为“23 加仑反应器”的曲线是对在上述 23 加仑反应器中生产的所有产品的示例。所有 23 加仑反应器样品经 SEC 分析得到的重均分子量 (M_w) 大于或等于约 3,000,000。

实施例 3

在与实施例 1 所述相同的条件下进行另一轮聚合操作。在操作 301 - 307 中使用实施例 1 和 2 中所述相同催化剂体系; 在操作 311 - 313 中使用的催化剂体系类似于实施例 1 和 2 中所述催化剂体系, 但粒子大小为 4 - 16 μm ; 用于操作 321 - 326 中的催化剂体系类似于实施例 1 和 2 中所述催化剂体系, 但粒子大小为 4 - 16 μm

且钛含量降低以使催化剂活性变小。乙烯浓度再次在 0.65-10wt% 间变化且不加入氢气。反应器温度为约 164°F，除非另有指明。这些操作的结果示下表 3、4 和 5 中。

表 3
使用 Sylopol® 5910 时乙烯浓度的影响

操作	301	302	303	304	305	306	307
乙烯浓度, wt %	0.65	2.0	2.5	3.8	4.9	7.5	8.9
密度, g/cc	0.9327	0.9316	0.9318	0.9308	0.9310	0.9310	0.9308
堆积密度, lbs/ft ³	23.4	25.2	24.2	25.6	24.5	23.4	24.2
平均粒子大 小, μm	81	140	172	156	193	257	226
小于 100 目, wt%	87.0	80.0	65.3	60.5	69.7	44.1	48.5
小于 200 目, wt%	69.0	29.4	23.6	29.6	16.8	9.7	10.3
大于 35 目, wt%	0.32	0.9	1.89	1.61	4.0	8.0	3.8
活性, ppm Ti	9.7	2.2	1.3	1.0	0.6	0.4	0.4

表 4
使用特殊处理的催化剂 (4 - 16μm 和低钛量) 时乙烯浓度的影响

操作	311	312	313
乙烯浓度, wt %	4.5	6.9	10.6
密度, g/cc	0.9320	0.9319	0.9319
堆积密度, lbs/ft ³	26.3	26.6	25.2
平均粒子大小, μm	164	220	163
小于 100 目, wt%	66.6	31.5	65.6
小于 200 目, wt%	6.9	7.6	7.6
大于 35 目, wt%	0.54	1.39	0.68
活性, ppm Ti	1.2	0.6	0.9

表 5

反应器温度的影响

操作	321	322	323	324	325	326
乙烯浓度, wt %	4.5	4.0	3.4	3.4	4.5	5.3
温度, °F	164	174	185	205	220	225
密度, g/cc	0.9322	0.9339	0.9378	0.9412	0.9433	0.9435
堆积密度, lbs/ft ³	27.0	25.9	26.6	27.0	28.5	28.8
平均粒子大小, μm	199	206	245	263	266	267
小于 100 目的颗粒, wt%	34	30	22	13.5	13	17
小于 200 目的颗粒, wt%	8.1	6.6	4.2	2.3	2.8	3.6
大于 35 目的颗粒, wt%	0.43	0.38	1.25	0.48	0.58	1.85
活性, ppm Ti	0.8	0.7	0.4	0.2	0.2	0.4

表 3 的数据表明乙烯浓度对聚合物密度、堆积密度和平均聚合物粒子大小的影响。

表 4 的数据表明使用粒子大小为 $4 - 16\mu\text{m}$ 且钛含量低的催化剂体系时乙烯浓度的影响。

表 5 的数据表明反应器温度的影响，较高温度可增加聚合物密度。

实施例 4

如上所述通过使催化剂与乙烯接触而以连续颗粒形式的方法制备乙烯均聚物，但使用较大反应器。液态全回路反应器的体积为 600 加仑（2271 升），异丁烷为稀释剂；反应器中不加氢气或共聚单体。操作该反应器，使停留时间为 1.25 小时。反应器温度为 164°F （ 73.3°C ），除非另有指明，压力为 4.14MPa （600psi）。聚合物以 $800 - 100\text{ lbs/hr}$ 的速率从反应器中取出。所用催化剂体系与上述相同，为 Davison Sylopol[®] 5910。反应器中存在 75mg/kg 三乙基铝（TEA）助催化剂，以异丁烷进料重量为基准计。

从每轮聚合中收集聚合物产品并如上所述进行处理。然后分析其物理性能，但样品制备与上述不同。对于操作 401 - 403，通过在 420°F 下压制 460g 聚合物 60 分钟，然后冷却 30 分钟而制得聚合物板，上述两个操作均在 1000psi 下进行。如上所述测量比浓对数粘度（IV）。分析结果列于下表 6。

表 6
超高分子量聚乙烯性能

性能	操作 401	操作 402	操作 403	市售样品 A ^(a)	市售样 品 B ^(b)
密度, g/cc	0.932	0.932	0.931	0.932	0.929
屈服拉伸强度, MPa	21.2	20.0	19.8	22	20.4
断裂拉伸强度, MPa	36.4	34.6	35.0	41.7	39.9
伸长率, %	240	228	211	287	345
艾佐德冲击强度, kJ/m ²	59	63	50	55.3	90.6
拉伸冲击强度, kJ/m ²	2334	2290	2283	1890	2400
挠曲模量, MPa	770	804	772	712	606
挠曲强度, MPa	770	804	772	712	606
砂轮磨损	107	107	108	106	96
IV, 第一次分析	23.7	25.1	24.4	N/A	N/A
IV, 第二次分析	24.9	23.7	24.3	N/A	N/A
IV, 平均	23.2	19.7	21.4	28	27

(a) 样品为 Montell USA 制造的 1900CM。

(b) 样品为 Hoechst Celanese USA 制造的 GUR 4150。

N/A=未得到

表 6 的数据表明按本发明生产的聚合物具有高比浓对数粘度

(IV) 值, 且为具有超高分子量的乙烯聚合物。

尺寸排阻色谱 (SEC) 结果示于图 1 中。标为 “ 600 加仑反应器 ” 的曲线为在上述 600 加仑反应器中制备的所有产品的示例。所有 600 加仑反应器样品经 SEC 分析具有重均分子量 (M_w) 大于或等于约 2,500,000。应注意标为 “ 市售样品 ” 的曲线具有与 600 加仑反应器样品相似的 SEC 曲线。

尽管本发明已详细描述, 但不应认为仅限于此, 而是用来覆盖在其要旨和范围内的所有变化和改变。

98.05.1

说明书附图

