



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102428107 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 09

(21) 申请号 201080019283. 4

代理人 黄泽雄

(22) 申请日 2010. 04. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 10/00 (2006. 01)

09159144. 6 2009. 04. 30 EP

C08F 210/02 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 10. 31

CN 1795213 A, 2006. 06. 28, 权利要求 10 和 13、说明书第 12 页第 20 — 24 行、第 3 页第 9 — 27 行、第 5 页第 20 — 30 行、第 10 页第 2 — 11 行、第 9 页第二段、实施例 1a 和 1b.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/055519 2010. 04. 26

CN 1795213 A, 2006. 06. 28, 权利要求 10 和 13、说明书第 12 页第 20 — 24 行、第 3 页第 9 — 27 行、第 5 页第 20 — 30 行、第 10 页第 2 — 11 行、第 9 页第二段、实施例 1a 和 1b.

(87) PCT申请的公布数据

W02010/125022 EN 2010. 11. 04

EP 0435557 A2, 1991. 07. 03, 说明书第 2 页第 20 — 34 行、第 4 页第 21 — 34 行、实施例 2.

(73) 专利权人 博里利斯股份公司

CN 1492882 A, 2004. 04. 28, 说明书第 2 页第 15 — 26 行.

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 托马斯·加罗夫

审查员 陈曦

佩伊维·瓦尔德福格尔

卡勒·卡里奥 维尔日妮·埃里克松

阿基·艾托拉 埃萨·柯克

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

权利要求书2页 说明书19页 附图6页

(54) 发明名称

具有不变的或逆向的共聚单体组成分布的线性低密度聚乙烯

(57) 摘要

齐格勒-纳塔催化的线性低密度聚乙烯, 满足如下条件:a) 根据 ISO1183, 密度为从 900 到 925kg/m³;b) 用傅里叶变换红外光谱测定的 C₄-C₁₀- 共聚单体含量为 1 到 16wt % ;c) 用凝胶渗透色谱测定的重量平均分子量 Mw 为至少 200000g/mol ;d) 通过结晶分级分析 (CRYSTAF) 方法测得, 其中所述线性低密度聚乙烯包括: 至多 10wt % 的在温度低于 30℃ 时可溶解的非结晶部分, 和至少 35wt % 的在 60 到 75℃ 之间结晶的部分; 以及 e) 通过升温淋洗分级 (TREF) 分析, 至少 70wt % 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 60℃ 到 94℃, 和低于 10wt % 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 30℃ 到 60℃; 以及 f) 通过凝胶渗透色谱与傅里叶变换红外光谱联用 (GPC-FTIR),

基本连续的短支链显示为穿过分子量分布 (MWD) 或者 g) 通过凝胶渗透色谱与傅里叶变换红外光谱联用 (GPC-FTIR), 逆向的短支链显示为穿过分子量分布 (MWD), 所述线性低密度聚乙烯在特定的齐格勒-纳塔前催化剂和式 (IV) (C₁-C₄- 烷基) _m-Al-X_{3-m} 的卤化烷基铝助催化剂的存在下生成, 其中 X 为氯、溴、碘或氟, 和 m 为 1 或 2。

1. 齐格勒-纳塔催化的线性低密度聚乙烯,其是通过将乙烯与一种或多种 C_4-C_{10} -共聚单体在齐格勒-纳塔催化剂组合物的存在下共聚反应制备得到,所述齐格勒-纳塔催化剂组合物包括:

A) 前催化剂,所述前催化剂包括

a) 具有式 $Al(烷基)_xCl_{3-x}$ (I) 的 Al 化合物,其中烷基为具有 1 到 12 个碳原子的烷基基团,和 $0 \leq x \leq 3$,

b) 式 $Mg(OR^1)_{2-n}(R^2)_n$ (II) 的镁烃氧基化合物,其中每个 R^1 和 R^2 各自地为 C_{1-20} 烃残基,所述烃残基可选地由卤素取代,和 $0 \leq n \leq 2$ 以及

c) 式 $Cl_yTi(OR^3)_{4-y}$ (III) 的含氯的钛化合物,其中 R^3 为 C_{2-20} 烃残基,和 y 为 1、2、3 或 4,以及

化合物 a)、b) 和 c) 由颗粒无机载体支持,以及

B) 式 $(C_1-C_4-烷基)_m-Al-X_{3-m}$ (IV) 的卤化烷基铝助催化剂,其中 X 为氯、溴、碘或氟,和 m 为 1 或 2,

并且,所述线性低密度聚乙烯满足以下条件:

a) 根据 ISO1183,密度为 900 到 925kg/m³,

b) 用傅里叶变换红外光谱测定的 C_4-C_{10} -共聚单体含量为 1 到 16wt%,

c) 用凝胶渗透色谱测定的重均分子量 M_w 为至少 200000g/mol,

d) 通过结晶分级分析方法测得,其中所述线性低密度聚乙烯包括:至多 10wt% 的在温度低于 30°C 时可溶解的非结晶部分,和至少 35wt% 的在 60 到 75°C 之间结晶的部分,以及

e) 通过升温淋洗分级分析,至少 70wt% 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 60°C 到 94°C,和低于 10wt% 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 30°C 到 60°C,以及

f) 通过凝胶渗透色谱与傅里叶变换红外光谱联用测定,与未使用卤化的助催化剂生产的 LLDPE 相比,在分子量分布中基本稳定的或逆向的每 1000 总碳原子的短支链分布。

2. 齐格勒-纳塔催化的线性低密度聚乙烯,其是通过将乙烯与一种或多种 C_4-C_{10} -共聚单体在齐格勒-纳塔催化剂组合物的存在下共聚反应制备得到,所述齐格勒-纳塔催化剂组合物包括:

A) 前催化剂,所述前催化剂包括

a) 具有式 $Al(烷基)_xCl_{3-x}$ (I) 的 Al 化合物,其中烷基为具有 1 到 12 个碳原子的烷基基团,和 $0 \leq x \leq 3$,

b) 式 $Mg(OR^1)_{2-n}(R^2)_n$ (II) 的镁烃氧基化合物,其中每个 R^1 和 R^2 各自地为 C_{1-20} 烃残基,所述烃残基可选地由卤素取代,和 $0 \leq n \leq 2$ 以及

c) 式 $Cl_yTi(OR^3)_{4-y}$ (III) 的含氯的钛化合物,其中 R^3 为 C_{2-20} 烃残基,和 y 为 1、2、3 或 4,以及

化合物 a)、b) 和 c) 由颗粒无机载体支持,以及

B) 式 $(C_1-C_4-烷基)_m-Al-X_{3-m}$ (IV) 的卤化烷基铝助催化剂,其中 X 为氯、溴、碘或氟,和 m 为 1 或 2,

并且,所述线性低密度聚乙烯满足以下条件:

a) 根据 ISO1183,密度为 900 到 925kg/m³,

b) 用傅里叶变换红外光谱测定的 C_4-C_{10} -共聚单体含量为 1 到 16wt%,

- c) 用凝胶渗透色谱测定的重均分子量 M_w 为至少 200000g/mol,
- d) 通过结晶分级分析方法测得, 其中所述线性低密度聚乙烯包括: 至多 10wt% 的在温度低于 30°C 时可溶解的非结晶部分, 和至少 35wt% 的在 60 到 75°C 之间结晶的部分, 以及
- e) 通过升温淋洗分级分析, 至少 70wt% 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 60°C 到 94°C, 和低于 10wt% 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 30°C 到 60°C, 以及
- f) 通过凝胶渗透色谱与傅里叶变换红外光谱联用测定, 在分子量分布中逆向的短支链曲线, 其中共聚物中每 1000 总碳原子的短支链的量随着聚合物链分子量的增加而增加。
3. 根据前述任一项权利要求所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 根据 ASTM01895-96 的方法 A, 所述线性低密度聚乙烯的体积密度高于 200kg/m³。
4. 根据权利要求 3 所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 根据 ASTM01895-96 的方法 A, 所述线性低密度聚乙烯的体积密度高于 250kg/m³。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 用凝胶渗透色谱测定的多分散指数低于 4。
6. 根据权利要求 1 所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 通过凝胶渗透色谱与傅里叶变换红外光谱联用测定, 在分子量分布中基本稳定的短支链曲线, 相当于作为分子量的函数, 每 1000 骨架碳的短支链的降低是 1 到至多 25%。
7. 根据权利要求 1 所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 所述式 (IV) 的卤化烷基铝助催化剂选自自由二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二异丁基氯化铝、乙基二氯化铝和甲基二氯化铝组成的组。
8. 根据权利要求 7 所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 乙基二氯化铝或者二乙基氯化铝作为助催化剂单独使用, 或者与三乙基铝以卤化烷基铝: 三乙基铝的摩尔比例为 10:90 到 90:10 结合使用。
9. 根据权利要求 1、7 和 8 任一项所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 所述前催化剂可以通过以下方法获得:
- 将所述无机载体与烷基氯化铝 a) 接触, 得到第一反应产物,
 - 将所述第一反应产物与镁复合物 b) 接触, 得到第二反应产物, 和
 - 将所述第二反应产物与钛化合物 c) 接触, 得到所述前催化剂。
10. 根据权利要求 1、7 和 8 任一项所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 所述前催化剂通过以下方法获得:
- 将镁复合物 b) 与烷基氯化铝 a) 在非极性烃溶剂中反应生成溶液(A), 所述镁复合物溶解于所述非极性烃溶剂中
 - 将所述溶液(A) 与钛化合物 c) 接触生成溶液(B), 和
 - 将所述溶液(B) 与所述无机载体接触得到所述前催化剂。
11. 根据权利要求 1、7 和 8 任一项所述的线性低密度聚乙烯, 其特征在于, 所述前催化剂的组成为: 乙基二氯化铝作为催化剂组分 a), 通过将丁基辛基镁与 2-乙基-1-己醇反应制备的镁复合物 b), 四氯化钛作为组分 c), 沉积在二氧化硅支持物上。

具有不变的或逆向的共聚单体组成分布的线性低密度聚乙烯

技术领域

[0001] 本发明涉及具有不变的或逆向的共聚单体组成分布的线性低密度聚乙烯。

[0002] 更具体地,本发明涉及相对于共聚单体的引入具有高度同质性的线性低密度聚乙烯,其可以通过乙烯与 C_4 - C_{10} - α -烯烃在特定的齐格勒-纳塔催化剂组合物的存在下发生共聚反应获得,所述催化剂组合物包括一种含有第 13 族金属、氯、镁和钛原子的混合物,以颗粒无机载体支持,卤化烷基铝作为助催化剂。

背景技术

[0003] 乙烯,单独地或者与其他烯烃不饱和单体常常在催化剂组合物的存在下发生聚合,所述催化剂组合物主要含有两种组分:属于元素周期表(IUPAC 2007)第 4 到 6 族任意一族的过渡金属化合物,通常称为前催化剂(procatalyst),和属于所述表的第 1、2 或 13 族的金属化合物,称为助催化剂。这种齐格勒-纳塔催化剂组合物通过以下方式在其它给电子化合物之间得到进一步开发,即,将前催化剂沉积在更少或更多的惰性和颗粒支持物上,并在制备阶段向催化剂组合物中加入几种添加剂。

[0004] 用于生产乙烯(共)聚合物的催化剂组合物决定了聚合物的性能。因此,所述催化剂组合物使生产的树脂具有可“剪切”的性能。

[0005] 此外我们还知道,聚乙烯可以在聚合反应期间通过加入少量的 α -烯烃添加物被修饰, α -烯烃通常为 1-丁烯,1-己烯或 1-辛烯。

[0006] 这将得到主链上具有较短支链的 LLDPE(线性低密度聚乙烯)共聚物,归功于源自 α -烯烃共聚单体的单元。这些支链对结晶度产生了影响,并因此使共聚物的密度变得低于聚乙烯均聚物。

[0007] 乙烯与 C_4 到 C_{10} - α -烯烃在常规类型的齐格勒-纳塔催化剂存在下发生共聚反应的问题在于,共聚单体往往被不规则地分布到分子链上,得到的共聚物具有非均一的或差的共聚单体组成分布(CCD),可以例如通过 TREF(升温淋洗分级)方法、差示扫描量热法(DSC)、GPC-FTIR(使用傅里叶变换红外光谱检测器的凝胶渗透色谱)或者通过测量 CRYSTAF(结晶分级分析)可溶的聚合物部分的量进行检测。

[0008] 乙烯共聚物中,聚合物链上的 α -烯烃共聚单体单元分布,尤其是支链的分布是十分关键的,因为它影响共聚物树脂的性能,进而决定其商业产品的适用性。

[0009] 特别地,支链更好的均一性分布对于共聚物的性能具有积极影响。事实上,对于具有相同类型和质量的引入的 α -烯烃,更高的均一性分布使得到的结晶度和密度更低。

[0010] 这种使用常规类型的齐格勒-纳塔催化剂组合物进行共聚反应的具体结果是,得到含有各种密度的聚乙烯数量的混合物。在通过 TREF 分析仪的热分级分析中,产品分为高密度(HDPE)、线性低密度(LLDPE)和极低密度(VLDPE)聚乙烯。

[0011] 作为非均一共聚单体分布的结果,常规的烯烃共聚物例如具有相对高的室温可溶解部分,在许多应用中是不希望有的。这种可溶性部分(SF)可以通过 XS(可溶二甲苯),

通过 SF CRYSTAF(可溶 1,2,4-三氯苯)或者通过 SF TREF(可溶 1,2,4-三氯苯)来鉴别。过高的可溶解部分能够引起例如在食品包装和水管方面的味道和气味问题。这种可溶解部分还会引起树脂加工期间(例如在挤出或成膜期间)的烟味和臭味。

[0012] 通过改变产品的分子量、多分散指数($PDI = Mw/Mn$)和密度来进行优化 LLDPE 的性能,以满足需要的产品说明书。缩小 PDI,降低 LLDPE 的密度,改善支链,尤其是改善共聚单体组成分布和减少低分子量可提取部分,是这些树脂形成的膜的抗扯强度、冲击强度、抗穿刺性、韧性和透明度等性能能够显著改善所需要的。虽然树脂的实际分子量可以通过改变共聚反应的处理条件来调节,但是 PDI、密度、共聚单体组成分布和 LLDPE 的低分子量可提取部分,如上所述,会受催化剂组合物的强烈影响。

[0013] 基于金属茂合物的催化剂的应用已经使获得具有改善的均一组成的 LLDPE 共聚物成为可能。这些相同化学组成的共聚物与传统共聚物相比具有更优良的性能。这种采用有机金属化合物和铝氧烷的单位点催化剂系统,与传统的齐格勒-纳塔催化剂系统相比能够改善 PDI 和分支组成分布。

[0014] 然而,有机金属化合物和助催化剂比如甲基铝氧烷(MAO)的溶解性要求在系统中的无机支持物上进行固定处理,这是十分昂贵的。因此,在现行的没有重大工艺改造和资本投资的聚合工艺中,难以应用单位点催化剂。所以,这种系统用于生产 LLDPE 的应用具有其缺陷。

[0015] 用金属茂复合物催化剂得到的共聚物具有其它不良的加工性能特性,这在特别是某些应用中,比如应用于膜时是不利的。

[0016] 因此,已经检验了各种齐格勒-纳塔催化剂组合物用于生产 LLDPE,试图实现更好的共聚单体引入和改善的共聚单体组成分布。

[0017] EP 0 155 682 公开了催化剂组分,包括 a) 一种铝烷化合物作为助催化剂,b) 一种包括至少一个氮原子的外部供体以及 c) 一种适合用于 LLDPE 聚合物的制备的、含有由无水卤化镁支持的钛化合物的固体前催化剂。对比实施例可以清楚地看到,所述催化剂组分只有在特定的含氮外部供体与三烷基铝一起使用时,才具有良好的生产具有窄 PDI 聚合物的能力和良好的共聚单体分布能力。含氮外部供体的存在具有两个不利影响:它可以降低催化剂活性和增加催化剂的成本。该文献没有提及将卤化烷基铝用作助催化剂。

[0018] WO 03/055921 公开了特别适用于 LLDPE 聚合物制备的、用于烯烃聚合的催化剂组分,包括 (I) 含有 Mg、Ti、Cl 和 OR 基团的固体前催化剂,其中 R 为 C_1-C_{10} 烷基,可选地含有杂原子,其中 Ti/Mg 重量比为 2 到 6.5, Cl/Ti 重量比为 1.5 到 3.5,以及 OR/Ti 重量比为 0.7 到 2.5,并且至少 50% 的钛原子低于 4 价态,和 (II) 烷基铝卤化物作为助催化剂。所述烷基铝卤化物适合选自烷基氯化铝,特别选自二乙基氯化铝、二异丁基氯化铝、三氯化二铝和二甲基氯化铝。特别优选二甲基氯化铝。所述固体前催化剂 (I) 可以根据 US4,218,339 公开来制备,例如通过将 $MgCl_2$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、聚甲基氢硅氧烷和 $SiCl_4$ 反应来制备。

[0019] 根据 WO 03/055921,这种催化剂组分可以制备具有较低含量的二甲苯可溶解部分的乙烯共聚物。根据实施例,所述含量仍然是 8.8wt% 到 11.5wt%。

[0020] EP 0 435 557 公开了一种烯烃聚合催化剂组合物,通过如下方法制备, a) 将镁化合物溶液,比如 $MgCl_2$,在供电子化合物,优选为四氢呋喃中,与钛化合物接触, b) 将步骤 a) 所得溶液与固体的惰性多孔载体固体接触,形成催化剂前体,以及 c) 将所述前体与二甲基

氯化铝 (DMAC) 接触。在 EP 0 435 557 中描述了将 DMAC 代替三乙基铝 (TEAL) 用作所述前体组合物的催化剂,通常用于 α -烯烃聚合反应,生产的 LLDPE 聚合物分子中具有基本更均一的侧链分支分布。

[0021] WO 2004/050722 描述了含有前催化剂的齐格勒-纳塔催化剂系统,所述前催化剂包括无机支持物、位于所述无机支持物上的镁化合物、钛化合物和可选的氯化物,以及助催化剂,所述助催化剂为式 R_3Al 的至少两种有机金属化合物的混合物,其中 R 可以相同或不同,且为 C_1 到 C_{20} 烷基或异戊二烯基,所述 R 可选地被一个或多个卤素原子或杂原子替代。

[0022] 优选地,所述助催化剂为选自三- C_1 - C_{10} 烷基铝化合物组成的基团的化合物的混合物,其中所述组分中的一种包括具有 1-3 个碳原子的短链烷基,其他组分包括具有 4-10 个碳原子的长链烷基。根据 WO 2004/050722,至少在助催化剂混合物中的一种化合物为异戊二烯基铝时,所述系统能够生产具有高度均一性的乙烯共聚物,并能够控制聚合物的分子量分布。

[0023] 根据 WO 95/25758,一种能够生产乙烯共聚物的齐格勒-纳塔催化剂,用含有一种化学元素周期表 (IUPAC 2007) 的第 2 族或第 13 族金属的有机含卤化合物的助催化剂活化,所述助催化剂通过将第 2 族或第 13 族金属有机化合物与一种催化地非毒性卤素化合物在共聚反应期间或不早于共聚反应之前 3 小时进行反应制备得到。

[0024] WO 95/25758 所述的催化剂组合物的主要特征是:为了得到用于乙烯共聚物的尽可能规则的 α -烯烃共聚单体分布,使用了“新鲜”助催化剂或者甚至一种在共聚反应期间原位制备得到的助催化剂。

[0025] 所述助催化剂通过将式 R_nM 的化合物,优选为三乙基铝 (TEAL) 与催化地非毒性卤素化合物,优选为乙基三氯化二铝在共聚反应期间或不早于共聚反应之前 3 小时进行反应制备。

[0026] 从 WO 95/25758 的实施例 6 到 8 可以看到,在乙烯/1-己烯共聚物的聚合反应中使用之前 30 分钟制备得到的 WO 95/25758 要求保护的“新鲜”的助催化剂,得到了线性低密度聚乙烯部分面积中的最高的和最窄的峰。还可以看出,由于时间关系,不利的、极低密度聚乙烯部分的比例上升,所述上升还表现为聚合物产品更低的平均密度。这种共聚物部分明显是粘性的,导致影响中间和末端产品机械性能的问题。

[0027] 虽然上述引用的文献致力于解决乙烯共聚反应中的不规则共聚单体分布问题,但产品中仍然包含太多的极低密度乙烯共聚物部分。此外,根据现有技术状态使用的这些齐格勒-纳塔催化剂系统在各自控制 PDI 和短支链分布 (SCBD) 的共聚单体组成分布方面仍然存在局限。

[0028] 如在文献例如在聚合物 43(2002) 第 767-773 页或者聚合物 45(2004) 第 2657-2663 页所述,用于齐格勒-纳塔催化树脂中,典型的是,共聚物中的共聚单体含量随着聚合物链分子量的增加而减少,导致了分子量分布 (MWD) 中下降的共聚单体含量分布曲线。

[0029] 因此,仍然需要开发线性低密度聚乙烯 (LLDPE),其表现出在 MWD 中的共聚单体组成分布曲线与文献中描述的 LLDPEs 相比,更加稳定,尤其是平缓的,意味着所述共聚物中的共聚单体含量基本上不随着分子量的增加而降低(至少在现有技术已知的程度上不降低),或者甚至表现出在 MWD 中上升的共聚单体组成含量分布曲线,这表示逆向的共聚单体

引入,意味着共聚物中的共聚单体含量随着聚合物链分子量的增加而增加。这样的 LLDPE 应该还具有更少的极低密度乙烯共聚物部分。

发明内容

[0030] 因此本发明的一个目的是提供一种性能改善的线性低密度聚乙烯,所述性能比如分子量、共聚单体组成分布、CRYSTAF 可溶解聚合物部分的数量和密度。本发明的目的特别是提供高度均一的乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有改善的共聚单体组成分布,改善的单独聚合物部分的分子量,不同聚合物链中的聚合单体含量,在单个聚合物链中的侧链分布等。

[0031] 令人惊奇地发现,根据本发明用于生产 LLDPE 时,通过使用含有特定前催化剂和以卤化烷基铝作为助催化剂的齐格勒-纳塔催化剂组合物,实现了所述目的,所述前催化剂含有一种第 13 族的金属、氯、镁和钛原子,用颗粒无机载体支持。

[0032] 因此,本发明提供一种齐格勒-纳塔催化的线性低密度聚乙烯,满足如下条件:

[0033] a) 根据 ISO 1183,密度为 900 到 925kg/m³,

[0034] b) 用傅里叶变换红外光谱测定的 C₄-C₁₀-共聚单体含量为 1 到 16wt%,

[0035] c) 用凝胶渗透色谱测定的重均分子量 Mw 为至少 200000g/mol,

[0036] d) 通过结晶分级分析 (CRYSTAF) 方法测得,其中所述线性低密度聚乙烯包括:至多 10wt% 的在温度低于 30℃ 可溶解的非结晶部分,和至少 35wt% 的在 60 到 75℃ 之间结晶的部分,以及

[0037] e) 通过升温淋洗分级 (TREF) 分析,至少 70wt% 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 60℃ 到 94℃,和低于 10wt% 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为 30℃ 到 60℃,以及

[0038] f) 通过凝胶渗透色谱与傅里叶变换红外光谱联用 (GPC-FTIR) 测定,在分子量分布 (MWD) 中逆向的短支链曲线。

[0039] 根据本发明的线性低密度聚乙烯是通过将乙烯与一种或多种 C₄-C₁₀-共聚单体在齐格勒-纳塔催化剂组合物存在下发生聚合反应制备得到,所述齐格勒-纳塔催化剂组合物包括:

[0040] A) 前催化剂,所述前催化剂包括

[0041] a) 具有式 Al(烷基)_xCl_{3-x}(I) 的 Al 化合物,其中烷基具有 1 到 12 个碳原子,和 0 ≤ x ≤ 3,

[0042] b) 式 Mg(OR¹)_{2-n}(R²)_n(II) 的镁烃氧基化合物,其中每个 R¹ 和 R² 各自地为可选地由卤素取代的 C₁₋₂₀ 烃残基,和 0 ≤ n ≤ 2 以及

[0043] c) 式 Cl_yTi(OR³)_{4-y}(III) 的含氯的钛化合物,其中 R³ 为 C₂₋₂₀ 烃残基,和 y 为 1、2、3 或 4,以及

[0044] 化合物 a)、b) 和 c) 沉积在颗粒无机支持物上,以及

[0045] B) 式 (IV) (C₁-C₄-烷基)_m-Al-X_{3-m} 的卤化烷基铝助催化剂,其中 X 为氯、溴、碘或氟,和 m 为 1 或 2。

[0046] 已经发现,这种催化剂组合物使得 LLDPE 产品具有上述“剪切的”和“精细调谐的”性能。特别地,所述催化剂组合物使得乙烯共聚物产品具有改善的性能,比如改善的共聚单体组成分布,即,例如通过 TREF 和 GPC-FTIR 分析法检测的,相对于聚合反应时间,更加平稳

的共聚单体组成分布,尤其是短支链分布,和减少的极低密度乙烯共聚物的较低部分。

[0047] 共聚单体组成分布 (CCD) 是指共聚单体在共聚物分子中的分布和在每个聚合物分子中的共聚单体的分布。根据本发明,所述 CCD 用 TREF 和 CRYSTAF 来评价。

[0048] 短支链分布 (SCBD) 是指共聚单体在不同分子量聚合物分子中的分布。根据本发明,所述 SCBD 以 GPC-FTIR 评价。

[0049] CCD 尤其是 SCBD 都对聚合物性能有影响,比如结晶、光学性质、韧性、熔融加工性以及许多其他性能。

[0050] 根据本发明的聚合物表现出改善的 CCD,尤其是 SCBD。作为改善的 CCD 的结果,即使用适当高的共聚单体含量,也会取得可溶解部分的量的降低(以 CRYSTAF(SF CRYSTAF)检测)。应当注意到,上述催化剂组合物使得乙烯共聚物生产或者例如多模态聚合物树脂的共聚物部分,具有相对窄的多分散指数 PDI。

[0051] 特别地,多分散指数 ($PDI = M_w/M_n$)、共聚单体组成分布、短支链分布和由此得出的 SF CRYSTAF、密度和 M_w ,为使用上述催化剂组合物调整过的性能。此外,这些性能在共聚反应期间是稳定的,这意味着,例如共聚单体的响应尤其是引入在共聚反应过程期间几乎是稳定的,从而共聚单体组成分布在共聚反应过程中不改变。另外,生产的聚合物分子量(或 MFR)在共聚反应期间几乎是稳定的。

[0052] 在共聚反应过程中共聚单体引入不再显示“时间-漂移”,使得生产的乙烯共聚物具有高度均一性。

[0053] 根据本发明的催化剂组合物的前催化剂 (A) 包括反应产物 (i),是 a) 烷基氯化铝,一种可内部溶解的氯化试剂并且还具有助催化作用,b) 一种可溶解的镁烃基氧化合物(下面称为镁复合物)和 c) 一种含有氯原子的钛化合物。

[0054] 催化剂组分 a)、b) 和 c) 沉积在适当的无机催化剂支持物上得到所述前催化剂 A)。

[0055] 用于将催化剂组分沉积在适当的无机催化剂支持物上有两种可能的方法,即通过将支持物与上述化合物顺次接触,如 EP 0 688 794 或 EP 0 835 887 描述的,或者如 WO 01/55230 所描述的,首先制备 a)、b) 和 c) 的溶液,然后将溶液与所述支持物接触,所述文献通过全文引用合并在此。

[0056] 方案 I,根据 EP 0 688 794 或 EP 0 835 887,包括如下步骤:

[0057] - 无机支持物与烷基氯化铝 a) 接触,得到第一反应产物,

[0058] - 第一反应产物与镁复合物 b) 接触得到第二反应产物,

[0059] - 第二反应产物与钛化合物 c) 接触得到所述前催化剂。

[0060] 方案 II,根据 WO 01/55230,包括如下步骤:

[0061] - 将镁复合物 b) 与烷基氯化铝 a) 在非极性烃溶剂中反应得到溶液

[0062] (A),所述镁复合物溶解于所述非极性烃溶剂中

[0063] - 将所述溶液 (A) 与钛化合物 (c) 接触得到溶液 (B),以及

[0064] - 将溶液 (B) 与无机支持物接触得到所述前催化剂。

[0065] 优选地根据本发明使用的的前催化剂是根据方案 I 制备的。

[0066] 根据本发明使用的前催化剂包括催化剂组分 a)、b) 和 c)。

[0067] 催化剂组分 a) 为具有式 $Al(烷基)_xCl_{3-x}$ (I) 的铝化合物,其中烷基为具有 1 到 12 个碳原子的烷基基团,优选为 1 到 8 个碳原子,更优选为 1 到 6 个碳原子,和 $0 \leq x \leq 3$,优

选 x 为 1 或 2。所述烷基基团可以为直链、支链或环状,或者所述基团的混合物。

[0068] 合适的铝化合物例如二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二异丁基氯化铝、乙基二氯化铝、甲基二氯化铝和三乙基铝或其混合物。

[0069] 优选地用作催化剂组分 a) 的为烷基二氯化铝,更优选为乙基二氯化铝 (EADC)。

[0070] 用于前催化剂合成的式 $\text{Mg}(\text{OR}^1)_{2-n}(\text{R}^2)_n$ (II) 的镁复合物 b) 完全溶解在非极性烃溶剂中。

[0071] 在式 (II) 中,每个 R^1 和 R^2 各自地为 C_{1-20} 烃残基,例如 C_{2-15} 基团,优选为 C_{3-10} 基团,比如 C_{4-8} 基团,例如直链、环状或支链烷基、芳基、芳烷基或者烷芳基,适当地直链或支链烷基,优选地支链烷基,比如 2-乙基-1-己基,或者乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基,可任意被卤素取代,和 $0 \leq n \leq 2$ 。

[0072] 所述镁复合物可以通过商业获得,或者优选地,可以通过将式 $\text{Mg}(\text{R}^2)_2$ 的二烷基(例如二烷基)镁化合物(其中每个 R^2 各自地为上述所限定)与醇 R^1OH (其中 R^1 如上述所限定)反应制备得到。

[0073] 优选的二烷基镁起始化合物包括二丁基镁、丁基乙基镁或丁基辛基镁,更优选使用丁基辛基镁 (BOMAG)。

[0074] 合适的醇包括辛醇、己醇、丁醇、2-乙基-1-己醇、2-丙基-戊醇和 2-甲基-1-戊醇。更优选使用 2-乙基-1-己醇。

[0075] 所述镁的二烷基/醇的摩尔比例为 1 : 1 到 1 : 4,优选为 1 : 1.5 到 1 : 3.5,更优选为 1 : 1.7 到 1 : 2.0。

[0076] 所述二烷基镁与醇的反应可以在任意温度下进行,但优选为在低温下,例如 0-40°C,特别是在室温下进行反应。

[0077] 组分 c) 为式 $\text{Cl}_y\text{Ti}(\text{OR}^3)_{4-y}$ (III) 的含氯的钛化合物,其中 R^3 为 C_{1-20} 烃残基,优选为 C_{2-10} ,更优选为 C_{2-8} 烃残基, y 为 1、2、3 或 4,优选为 3 或 4,更优选为 4。

[0078] 合适的钛化合物包括三烷氧基一氯化钛、二烷氧基二氯化钛、烷氧基三氯化钛和四氯化钛。优选使用四氯化钛作为组分 c)。

[0079] 在上述的每种制备方法中,组分 a)、b) 和 c) 可以按照本领域公知的摩尔比例添加。通常,最终的固体前催化剂中, $\text{Mg} : \text{Ti}$ 的摩尔比例可以在例如 10 : 1 到 1 : 10 之间,优选为 5 : 1 到 1 : 1。 $\text{Ti} : \text{Al}$ 的摩尔比例可以在例如 10 : 1 到 1 : 2 之间,例如 3 : 1 到 1 : 1。

[0080] 所述颗粒无机支持物 (i) 可以为无机氧化物支持物,比如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-二氧化钛。优选地,所述支持物为二氧化硅。

[0081] 所述二氧化硅的表面积、孔隙体积和颗粒大小可以根据使用催化剂的特定的聚合反应工艺要求来选择。通常地,可以使用的二氧化硅颗粒表面积范围为大约 10 到大约 700 m^2/g (BET 法),孔隙体积范围为大约 0.1 到大约 6.0 cm^3/g 和平均粒径范围为大约 10 到大约 100 μm 。但是,已经证明,如果支持物的平均粒径为 15 到 30 μm ,优选为 18 到 25 μm 时,能够取得独特的优势。所述二氧化硅可以为颗粒状、烧结的、熏的或其他形式。

[0082] 进一步优选所述支持物材料为煅烧的,即在空气中加热处理然后用非活性气体比如氮气加热处理。所述处理优选在超过 100°C,更优选 200°C 或更高,例如 200-800°C,特别是在大约 600°C 的温度下进行。所述煅烧处理优选进行若干小时,例如 2 到 30 小时,更优选

大约 10 小时。

[0083] 可以商业获得的合适的支持物材料的实例为,例如, ES747JR, 由英力士二氧化硅 (Ineos Silicas) (前 Crossfield) 公司生产和销售, 和 SP9-491, Sylopol 55SJ, 由格雷斯 (Grace) 公司生产和出售, 等。

[0084] 最优选的前催化剂 (A) 通过根据方案 I 的工艺得到, 如 EP 0 688 794 或者 EP 0 835 887 所描述的, 使用 EADC 作为催化剂组分 a), 通过将 BOMAG 与 2-乙基-1-己醇反应得到的镁复合物 b), 和四氯化钛作为组分 c), 沉积到二氧化硅支持物上。

[0085] 齐格勒-纳塔催化剂组合物的第二组分为式 (IV) $(C_1-C_4-烷基)_m-Al-X_{3-m}$ 的卤化烷基铝助催化剂, 其中 X 为氯、溴、碘或氟, 和 m 为 1 或 2。

[0086] 所述 C_1-C_4- 烷基可以为直链、支链或环状基团, 或者所述基团的混合物。

[0087] X 优选为氯或溴, 最优选 X 为氯。

[0088] 合适的助催化剂例如二甲基氯化铝 (DMAC)、二乙基氯化铝 (DEAC)、二异丁基氯化铝 (DIBAC)、乙基二氯化铝 (EADC)、甲基二氯化铝 (MADC)。

[0089] 根据本发明优选的助催化剂为 EADC 或 DEAC, 可以与三乙基铝 (TEAL) 结合使用或者更优选地单独使用作为纯助催化剂。

[0090] 如果 EADC 或 DEAC 与 TEAL 结合使用, 优选的卤化烷基铝: TEAL 的摩尔比例为 5 : 95 到 95 : 5, 优选为 10 : 90 到 90 : 10, 更优选为 20 : 80 到 80 : 20, 最优选为 50 : 50。更优选使用 EADC 与 TEAL 结合使用 (1 : 1 混合物) 或者单独使用 DEAC。最优选为使用纯 DEAC。

[0091] 通常使用的助催化剂超过过渡金属化合物中的过渡金属。例如, 助催化剂中的铝与组分 c) 中的钛的摩尔比例为 1 到 500mol/mol, 优选为 2 到 100mol/mol, 更优选为 5 到 50mol/mol, 特别优选为 10 到 40mol/mol。

[0092] 对于本发明来说将助催化剂与前体结合不是关键的。因此, 助催化剂可以在聚合反应之前在反应器外面与前体结合, 或者可以与前体几乎同时加入到反应器中。另外在多个, 例如两个-反应器系统中, 也可能仅将助催化剂加入到发生共聚反应的第二反应器中。

[0093] 根据本发明使用的齐格勒-纳塔催化剂组合物, 包括特定的前催化剂 A) 和卤化烷基铝作为助催化剂 B), 与常规的齐格勒-纳塔催化剂组合物相比, 本发明的催化剂组合物在聚合反应时间方面显示了改善的稳定性。

[0094] 由于所述改善的稳定性, 避免了聚合反应期间催化剂组合物随时间发生依赖性改变的行为。齐格勒-纳塔催化剂组合物在共聚单体引入中表现出几乎没有或很少的“时间-漂移”, 因而提供了高度均一的 LLDPE。

[0095] 根据本发明的 LLDPE 为乙烯与一种或多种 $C_4-C_{10}-\alpha$ 烯烃共聚单体的乙烯共聚物。

[0096] 所述 LLDPE 树脂的 α -烯烃共聚单体单元选自 C_4 到 $C_{10}-\alpha$ 烯烃, 比如 1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和 1-癸烯及其任意混合物。优选地, 所述共聚单体为 1-丁烯和 / 或 1-己烯。

[0097] LLDPE 的共聚单体含量可以根据需要的聚合物性能在大范围内变化。本发明的一个好处在于, 由于改善的共聚单体分布, 适当高的共聚单体含量不影响某些其他性能, 如 SF CRYSTAF。即, 本发明给出了适应性能的可能性。因此, 所述共聚单体含量可以从低水平如从 1wt% 至高水平, 如至少高至 16wt. % 或更高范围内变化。此外, 可以生产具有较宽 MFR 范

围的聚合物,例如从 MFR_2 从 0.1 到 2000g/10min 到 MFR_{21} 从 0.01 到 100g/10min。(190℃, 分别为 2.16 和 21kg 载荷)

[0098] 共聚单体含量通过 FTIR 测定。

[0099] 根据本发明的 LLDPE 的分子量信息如 M_w 、 M_n 和 PDI 通过 GPC 获得,而在 MWD 中的短支链曲线通过 GPC-FTIR 得到。

[0100] 根据本发明的 LLDPE 的密度,根据 ISO 1183,为 900 到 925kg/m³,通过 GPC 测定的重均分子量 M_w 为至少 200000g/mol,优选为至少 220000g/mol。

[0101] 此外,根据本发明的单峰 LLDPE 通过 GPC 测定的 PDI 低于 4,优选为低于 3.7,更优选为低于 3.5。

[0102] 根据本发明的 LLDPE 的体积密度,根据 ASTM D1895-96,为高于 200kg/m³,优选为高于 250kg/m³,更优选为高于 300kg/m³,和最优选为高于 350kg/m³。

[0103] 本发明涉及的 LLDPE,除了上述性质外,通过结晶分级分析 (CRYSTAF),在温度低于 30℃时可溶解的非结晶部分至多为 10wt%,优选地至多为 8wt%,在 60℃到 75℃结晶的部分至少为 35wt%,优选为至少 40wt%。

[0104] 在 CRYSTAF 技术中,聚合物最初在升高的温度下溶解于合适的溶剂中,然后溶液温度非常缓慢地降低,从而使聚合物逐渐结晶。持续监测保留在溶液中的聚合物含量。相应附图给出了聚合物沉淀速率 dW/dT ,为溶液温度 T 的函数。

[0105] 为易于解释,可以将 CRYSTAF 曲线分成几个部分。根据本发明,所述曲线分为四部分:

[0106] a) 非结晶部分:即,在室温下(低于 30℃)可溶解可聚合物;该可溶解可部分越低,CCD 越好;

[0107] b) 75 到 90℃之间的 HD- 部分;

[0108] c) 30 到 60℃之间的部分和

[0109] d) 60 到 75℃之间的部分;该部分越大,CCD 越好。

[0110] 根据本发明的 LLDPE 还包括,通过升温淋洗分级 (TREF) 分析,至少 70wt%的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为从 60℃到 94℃,且低于 10% wt 的结晶聚合物组分的洗脱温度范围为从 30℃到 60℃。

[0111] TREF 基于结晶和再溶解过程来分离具有不同短支链水平的聚合物。

[0112] 齐格勒-纳塔催化的 LLDPEs 的特征性共聚单体组成曲线由三部分组成。第一,在温度上升至 60℃洗脱出的可溶解部分,大量富集共聚单体(=极低密度部分)。第二,在高于 94℃洗脱出的线性均一共聚物部分(高密度部分),很少和/或几乎没有共聚单体。第三,介于二者之间的所谓“交叉”部分,由具有各种共聚单体含量的聚合物分子组成,洗脱温度范围从 60℃到 94℃,对于一个好的 CCD 来说,这是区域特征。

[0113] 根据本发明的 LLDPE,通过 TREF 测定的曲线,在大约 45℃开始,大约 110℃结束。

[0114] 本发明涉及 LLDPE,所述 LLDPE 除了具有上述性质外,通过凝胶渗透色谱和傅里叶变换红外光谱仪联用 (GPC-FTIR) 测定,还具有在分子量分布 (MWD) 中基本稳定的短支链曲线。

[0115] 所述在 MWD 中的短支链曲线还可以称为在分子量分布 (MWD) 中的共聚单体含量分布曲线。

[0116] 本发明的 LLDPE 通过 GPC-FTIR 测定的曲线是基本稳定的,尤其是平缓的,意味着在分子量分布中每 1000 总碳的短支链“几乎”是稳定分布的,即从低分子量末端到高分子量末端的每个分子量部分具有“几乎”相同的每 1000 总碳的短支链数量。

[0117] 换言之,通过 GPC-FTIR 测定的所述分子量分布 (MWD) 中基本稳定的、尤其是平缓的短支链曲线,对应于:作为分子量的函数,共聚单体含量的减少、尤其是每 1000 总碳的短支链的减少为 1% 到至多 25%,即,在 GPC-FTIR 曲线上,共聚单体含量的降低,尤其是每 1000 总碳的短支链的降低为低于 25%。

[0118] GPC-FTIR 方法通过聚合物分子的大小将其分离和利用 FTIR 测定每 1000 总碳的平均甲基基团,反应了在树脂的 MWD 的窄带内共聚单体的含量或短支链的含量。总之,该方法生成了树脂 MWD 中的短支链曲线,尤其是共聚单体分布曲线。

[0119] GPC-FTIR 的优势已被 P.Deslauriers 详细描述 (Deslauriers, P. J., 使用尺寸排阻色谱 / 傅里叶变换红外光谱测定组合的不均一性 (Measuring compositional heterogeneity in polyolefins using size-exclusion chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy) 尺寸排阻色谱的多重测定 (Multiple Detection in Size-Exclusion Chromatography), 美国化学社会 (American Chemical Society), 第 210-229 页, 2005)。

[0120] 用常规齐格勒-纳塔 (ZN) 催化剂生产的 LLDPE 的 GPC-FTIR 曲线通常表现出从低分子量到高分子量的每 1000 总碳的短支链的明显降低,尤其是共聚单体含量的降低,从而得出下降的曲线。

[0121] 与此相反,本发明的 LLDPE 的 GPC-FTIR 曲线与现有技术状态的 ZN-催化的 LLDPE 相比,表现出更加平缓尤其是稳定的曲线。这意味着,从低分子量到高分子量的每 1000 总碳的短支链、尤其是共聚单体含量的降低明显减少至几乎没有降低。

[0122] GPC-FTIR 的另一个实施方式中,得到在 MWD 中上升的短支链尤其是共聚单体含量分布曲线,表示逆向的共聚单体引入,这意味着共聚物中每 1000 总碳的短支链尤其是共聚单体的含量随着聚合物链分子量的增加而增加。

[0123] 如上所述,根据本发明的 LLDPE 通过将乙烯与一种或多种 $C_4-C_{10}-\alpha$ 烯烃共聚单体在上述特定的 ZN-催化剂组合物存在下进行共聚反应制备得到。

[0124] 所述共聚反应可以以一步或多步法进行,优选为两步聚合工艺。在这样的多步聚合反应工艺中,优选地反应器串联连接,从而一个反应器中的产物用作下一反应器中的起始材料。

[0125] 用于每一步的聚合反应可以包括常规的乙烯均聚反应或共聚反应,例如气相、浆相、液相聚合反应,使用常规的反应器,例如环流反应器、气相反应器、批式反应器等。

[0126] 所述聚合反应可以连续进行或分批进行,优选地所述聚合反应连续进行。

[0127] 聚乙烯共聚物还可以进一步表现出单峰、双峰或多峰的分子量分布。

[0128] 单峰聚合物可以用一步聚合反应来生产,虽然多于一步反应也是可能的,但每一步生产具有几乎相同的分子量的聚合物。上述列出的任何类型的聚合反应都是可行的。

[0129] 双峰和多峰聚乙烯共聚物可以通过本领域公知的两步或多步反应和反应器生产。

[0130] 可以使用例如气相-气相、浆相-浆相、浆相-气相工艺的不同组合生产多峰聚合物;优选浆相-气相聚合反应。

[0131] 用多步工艺生产关于分子量分布 (MWD) 的多峰聚合物, 其中用不同的聚合反应步骤、以任意顺序生产较低分子量和较高分子量的聚合物 (组分)。

[0132] 如果较低分子量组分用一步法生产, 而较高分子量组分用两步法, 这称为常规模式。

[0133] 相反, 如果较低分子量组分用两步法生产, 而较高分子量组分用一步法生产, 这称为反向模式。

[0134] 优选地根据本发明的工艺以常规模式进行。

[0135] 更优选地, 较低分子量和较高分子量组分的生产, 以较低分子量组分用浆相聚合反应, 较高分子量组分的生产用气相聚合反应的组合进行生产。

[0136] 因此第一步在浆相中进行并优选生产较低分子量组分。第二步可以在气相或浆相中进行, 但优选在气相中进行。优选第二步生产较高分子量组分。在优选的聚合反应工艺中, 先进行气相步骤然后进行浆相步骤。

[0137] 浆相和气相步骤可以使用本领域公知的任何常规反应器进行。浆相聚合反应可以, 例如在连续搅拌槽反应器、间歇式操作搅拌槽反应器或者环流反应器中进行。优选地, 浆相聚合反应在环流反应器中进行。在这样的反应器中, 用循环泵使得浆液沿封闭管道高速环流。环流反应器为本领域公知的, 实例例如 US-A-4582816、US-A3405109、US-A-3324093、EP-A-479186 和 US-A-5391654。

[0138] 术语“气相反应器”包含任何机械混合的流化床反应器、快速流化床反应器或固定床反应器, 或者气相反应器具有两个分开的区域, 例如, 一个流化床结合一个固定床区。优选地, 用于第二聚合步骤的气相反应器是流化床反应器。

[0139] 可选地, 根据本发明的工艺可以包括一个或两个另外的聚合反应步骤。

[0140] 所述一个或两个另外的聚合反应步骤优选包括气相聚合步骤。

[0141] 所述反应器系统可以另外包括其他的反应器, 例如用于前聚合反应。前聚合反应可以用于提供固体颗粒形式的催化剂或者用于激活催化剂。在通常的前聚合反应中, 用催化剂系统使单体 (例如乙烯) 发生聚合, 如上文所述, 得到例如每克催化剂 0.1-1000g 聚合物。前聚合反应期间形成的聚合物形成以重量计低于最终聚合物的总重的 10%, 优选以重量计低于 7%, 特别地以重量计低于 5%。仍然更优选地, 在任何前聚合反应步骤中, 只形成聚合物总重的 2-3% 的聚合物。因此前聚合反应不被视为上文所述的聚合反应工艺中的一个步骤。

[0142] 用于生产乙烯 (共) 聚合物的一个优选的多步工艺为“环流-气相”工艺, 比如 Borealis (公知为 BORSTAR® 技术) 开发的在例如专利文献比如 EP 0 517 868、EP 0 887 379 中描述的。

[0143] 对于浆液反应器, 聚合反应介质通常包括乙烯, 可选地为共聚单体、稀释剂和上文所述的催化剂系统。所用的稀释剂通常为沸点在 -70°C 到 +100°C 范围的脂肪烃。优选的稀释剂包括烃, 比如丙烷、正丁烷或异丁烷, 特别优选丙烷。还优选将氢气加入到反应器中作为分子量调节剂。在通常的浆相聚合反应中温度优选为在 40°C 到 110°C 范围内, 优选为 60°C 到 100°C 和特别优选为 85°C 到 100°C。反应压力通常为 10 到 150 巴, 优选为 15 到 100 巴。

[0144] 在某些情况下, 可优选安排聚合反应在温度高于构成反应相的流体混合物的临界

温度,压力高于所述流体混合物的临界压力下进行。这样的反应条件通常称为“超临界条件”。“超临界流体”用于表示在超过所述流体或流体混合物的临界温度和压力的温度和压力下的流体或流体混合物。当用丙烷作为稀释剂,使用超临界条件时,合适的操作温度为95℃,压力为60巴。

[0145] 第一反应器(例如环流反应器)中的聚合反应通常进行10到300分钟,优选为20到120分钟,最优选为30到90分钟。

[0146] 之后,至少部分反应介质挥发性组分(例如氢气)可以被移除。产物流而后进入第二聚合步骤。

[0147] 浆液可以从反应器中或连续或间歇地回收。间歇式回收的一个优选的方法是使用沉降腿,在从反应器回收一批浓缩的浆液前,浆液中的固体含量可以增加。沉降腿的使用是公开的,其中如US-A-3374211、US-A-3242150和EP-A-1310295。连续式回收是公开的,其中如EP-A-891990、EP-A-1415999、EP-A-1591460和EP-A-1860125。连续式回收可以与适当的浓缩方法相结合,如EP-A-1860125和EP-A-1591460所公开的。

[0148] 第二聚合反应优选地使用与上述第一步相同的催化剂系统(即第二步不添加新的催化剂)。

[0149] 在生产双峰聚乙烯共聚物的第二步聚合反应总,优选生产聚乙烯共聚物的高分子量组分。第二步优选在气相中进行。第二步生产的聚合物优选为共聚物。

[0150] 气相反应器优选使用流化床气相反应器、高速流化床气相反应器或者固定床气相反应器。

[0151] 根据本发明的工艺,第二步聚合反应优选使用流化床气相反应器。

[0152] 根据本发明使用的气相反应器,使用的反应温度一般为60到115℃(例如70到100℃),反应器压力一般为10到30巴,保留时间一般为0.5到8小时。优选地在气相反应器中的保留时间为1到4小时,更优选为1.5到3小时。

[0153] 第二步的聚合反应介质通常包括乙烯、共聚单体(例如1-丁烯、1-己烯或辛烯)、氮气、丙烷和可选的氢气。

[0154] 如果聚合反应工艺包括一个或两个另外的聚合反应步骤,这些步骤优选地在如上所述的气相反应器中进行。可以使用气相反应器的任意组合。

[0155] 例如,将第二聚合反应步骤(所述第二反应步骤是流化床聚合反应步骤或者快速流化床聚合反应步骤,优选为流化床聚合反应步骤)的聚合产物转移入第三聚合反应器,所述第三聚合反应器例如固定床聚合反应器。第三聚合反应步骤的产物可选地转移入第四反应步骤,所述第四反应步骤也使用例如流化床聚合反应器。从所述第四反应器重新得到聚合物,并进入下一过程。

[0156] 还可以使用两个或三个连续的流化床聚合反应器。

[0157] 在任何实施方式中,都可以另外向任意反应区的各自聚合反应步骤加入前催化剂。然而,优选仅在前聚合反应步骤中加入固体前催化剂,并且任意反应区的各自聚合反应步骤都不再加入新的固体前催化剂。因此,加入聚合反应步骤中的固体前催化剂仅来自前面的聚合反应步骤。然而,如果需要,反应阶段中可以加入另外的助催化剂。这样可以例如增强催化剂的活性或者影响聚合物的等规度。

[0158] 通常地,催化剂组合物的使用量依赖于催化剂组合物的性质、反应器类型和反应

条件以及需要的聚合物产品的性能。

[0159] 所得的乙烯共聚物的熔体流动速率和密度以及分子量可以独立地在较宽范围内控制。

[0160] 根据本发明提供了具有高度均一性的、具有改善性能的 LLDPE, 可以容易地应用于各种用途, 比如例如膜、管道、挤压涂布、柔性电缆和类似领域。

具体实施方式

[0161] 1. 定义和测定方法

[0162] 熔体流动速率

[0163] 熔体流动速率 (MFR) 根据 ISO 1133 进行测定, 以 g/10min 表示。MFR 是流动性的指标, 进而是聚合物加工性能的指标。熔体流动速率越高, 聚合物的粘度和分子量越低。聚乙烯的 MFR 在 190°C 测定。可以在不同的载荷下测定, 比如 2.16kg (MFR₂)、5kg (MFR₅) 或者 21.6kg (MFR₂₁)。

[0164] GPC: 分子量平均值、分子量分布和多分散指数 (Mn、Mw、MWD、PDI)

[0165] 分子量平均值 (Mw、Mn)、分子量分布 (MWD) 及其幅度, 表示为多分散指数, $PDI = Mw/Mn$ (其中 Mn 为数均分子量, Mw 为重均分子量), 根据 ISO 16014-4:2003 和 ASTM D6474-99, 用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定。使用装有差示折光检测器和在线粘度计的沃特世 (Waters) GPCV2000 仪, 东曹生物科技公司 (Tosoh Bioscience) 的 2×GMHXL-HT 和 1×G7000HXL-HT TSK-凝胶柱, 以 1,2,4-三氯苯 (TCB, 以 250mg/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定) 作为溶剂, 温度为 140°C, 恒定流速为 1mL/min。每次分析注入 209.5 μL 样品溶液。凝胶柱设置采用通用校准方式 (根据 ISO 16014-2:2003) 校准, 具有在 1kg/mol 到 12000kg/mol 范围内至少 15 的窄的 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准。使用的用于 PS、PE 和 PP 的马克-豪威克 (Mark-Houwink) 常数作为每 ASTM D 6474-99。所有样品的制备均通过将 0.5-4.0mg 的聚合物溶解于 4mL (140°C) 稳定的 TCB (与移动相相同) 中并在最高 160°C 最多保持 3 小时, 在样品进入 GPC 仪器之前连续温和振摇。

[0166] GPC-FTIR: 分子量分布 (MWD) 和短支链 (SCB)

[0167] 分子量分布根据 ISO 16014-4:2003 和 ASTM D 6474-99 用凝胶渗透色谱 (GPC) 进行测定。装有通过加热转换线 (140°C) 连接的热流动腔 (heated flow cell) (140°C) 的沃特世 (Waters) GPC2000 仪, 用聚合物实验室 (Polymer Laboratories) 的 2×0lexis 和 1×0lexis 保护柱, 和 1,2,4-三氯苯 (TCB) 作为溶剂, 温度为 140°C, 恒定续流速为 1mL/min。热流动腔安装在位于装有汞镉碲 (MCT) 检测器的珀金埃尔默光谱仪 (Perkin Elmer Spectrum) 100 的样品板上。MCT 检测器用液氮冷却。在色谱运行期间, 用 Perkin Elmer TimeBase V3.0 软件收集一系列的 FTIR 光谱。光谱仪设置为 16 累积, 扫描范围从 3000cm⁻¹ 到 2700cm⁻¹, 分辨率 8cm⁻¹。在光谱仪运行期间, GPC 运行条件下的背景光谱从采集到的每个光谱中减去。每次分析注射 423.5 μL 的样品溶液。凝胶柱设置采用通用校准方式 (根据 ISO 16014-2:2003) 校准, 有在 1kg/mol 到 12000kg/mol 范围内至少 15 窄的 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准。采用的用于 PS、PE 和 PP 的马克-豪威克 (Mark-Houwink) 常数作为每 ASTM D 6474-99。所有样品的制备均通过将 4.0-8.0mg 的聚合物溶解于 4mL (140°C) 稳定的 TCB (用 250mg/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定) 中并在最高 160°C 最多保持 3 小时, 在样

品进入 GPC 仪器之前连续温和振摇。用 Perkin Elmer TimeBase V3.0 软件记录光谱数据,并输入 Polymer laboratories Cirrus V3.0 软件,用该软件对分子量和分子量分布进行计算。

[0168] 通过用聚合物实验室的 FTIR 的附加 Cirrus 软件的化学计量学模型计算短支链。所述模型如在 US 6,632,680 中和 P. J. Deslauriers, D. C. Rohlfing, E. T. Hsieh 所描述的;聚合物 2002, 43, 159-170 中进行了描述。如上述文献所描述的,短支链以每 1000 总碳的甲基分支测定,并以每个聚合物链的 2 甲基链末端基校正。

[0169] 密度根据 ISO 1183 在压膜标本上测定。

[0170] 体积密度根据 ASTM 01895-96, 方法 A 进行测定,通过将聚合物粉末填充到已知体积 (100ml) 的容器并测定聚合物的重量。体积密度以 kgPE/m^3 计算。

[0171] CRYSTAF 测定方法:

[0172] 化学组成分布通过分析用结晶分级分析 (CRYSTAF) 方法测定,所述方法在 B. Monrabal; Crystallization analysis fractionation: A new technique for the analysis of branching distribution in polyolefins (结晶分级分析: 一种用于分析聚乙烯分支分布的新技术); Journal of Applied Polymer Science (应用聚合物科学杂志), 1994, 52 (4), 491-499 和 Soares, J. B. P., Fractionation (分馏), 在 Encyclopedia Of Polymer Science and Technology (聚合物科学与技术百科全书), John Wiley & Sons, 纽约, 第 75-131 页, 卷 10, 2001 中描述。聚合物在 CRYSTAF 中根据结晶度分离。CRYSTAF 曲线由 PolymerChar S. A. (瓦伦西亚, 西班牙) 制造的 CRYSTAF-TREF 200+ 仪器生成。实验程序如下:

[0173] 在溶解步骤中,在一个容器中聚合物样品以 0.1w/v% 的浓度溶解于 1,2,4-三氯苯 (TCB, 用 300mg/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定), 在 160°C 保持 90 分钟。然后样品溶液迅速冷却至 95°C 并在 95°C 保持 45 分钟用以稳定。通过将温度以恒定冷却速率 (0.1°C / 分钟) 缓慢降低至 30°C, 聚合物样品在容器中结晶并析出。保留在溶液中的聚合物的浓度通过在整个结晶过程中以恒定的时间间隔用氮气超压取出 36 份样品来测定。洗脱下来的聚合物浓度用红外检测器测定 (测定 C-H 在 3.5 微米波长的吸收) 并与容器中的温度一起记录作为时间的函数。IR 检测器响应得到的浓度作为温度的函数做点状图。初始的聚合物浓度指定为 100% 值, 纯溶剂 (TCB) 定义为 0% (累积的 CRYSTAF 曲线)。将所得曲线进行插值计算和求导数得到 CRYSTAF 曲线 (dw/dT)。可溶解部分通过将累积的 CRYSTAF 曲线外推至 30°C 计算。

[0174] TREF 测定方法:

[0175] 聚合物样品的分馏通过升温淋洗分级 (TREF) 分析得到。TREF 曲线使用类似于已公布的设计 (L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, I. R. 20Peat; J. Polym. Sci. Polym. Phys (聚合物科学与聚合物物理). 1982, 20, 441) 的自制仪器生成。

[0176] 将样品于 145°C 溶解于 1,2,4-三氯苯 (TCB, 2 到 4mg/mL, 用 250mg/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定) 4 小时, 将 2.5mL 样品溶液在 135°C 注射入柱 (内径 8mm, 长 15cm, 以硅藻土 P 60/80 填充) 中, 而后将柱子以恒定冷却速率 4.08°C / h 冷却至 20°C。接着用 1,2,4-三氯苯 (用 250mg/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定) 在 20°C 以 1mL/min 的流速从柱中洗脱聚合物 10 分钟, 然后将温度以恒定的加热速率 0.8°C / min 从 20°C 升高至

135℃。用红外检测器 (Foxboro Miran 1A CVF) 在 3.46 μm 波长下检测加热相期间的输出, 表示为正常化至恒定区域的谱图 (fractogram)。

[0177] 所得产物的共聚单体含量用公知的基于以 ^{13}C -NMR 校准的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 方法测定, 使用 Nicolet Magna 550IR 光谱仪与 Nicolet Omnic FTIR 软件。

[0178] 将所述样品压成厚度为大约 220 到 250 μm 的膜。用共聚单体含量已知的校准样品压成类似的膜。从所述膜上的至少五个点测定厚度。然后将所述膜用砂纸打磨至消除反射。所述膜不能徒手接触以避免污染。对于每个样品和校准样品, 至少制备两个膜。所述膜通过使用 Graceby Specac 膜在 150℃ 用 3+2 分钟预热时间, 1 分钟压缩时间和 4 到 5 分钟冷却时间由颗粒压缩而成。对于分子量很高的样品, 可以延长预热时间或者提高温度。

[0179] 共聚单体含量用在波数为大约 1378cm^{-1} 的吸收度测定。校准样品中使用的共聚单体与样品中存在的共聚单体相同。通过使用分辨率 2cm^{-1} , 波数范围从 4000 到 400cm^{-1} 和扫描数 128 进行分析。每个膜至少运行两次光谱。

[0180] 共聚单体含量从波数范围为 1430 到 1100cm^{-1} 的光谱进行测定。通过选择所谓的短的或者长的基线或者两者以峰高测定吸收度。短的基线在大约 1410 – 1320cm^{-1} 通过最低点绘制, 和长的基线大约在 1410 – 1220cm^{-1} 。需要对每种基线类型进行特定的校准。此外, 未知样品的共聚单体含量需要在校准样品中共聚单体含量范围内。

[0181] 催化剂的元素分析

[0182] 催化剂的元素分析通过取固体样品 (质量 M), 用干冰冷却进行。样品稀释至已知的体积 (Vol), 通过溶解于硝酸 (HNO_3 , 65%, Vol 的 5%) 和新鲜去离子 (DI) 水 (Vol 的 95%), 样品静置稳定 2 小时。在室温下用 Thermo Elemental (热电元素分析公司) IRIS Advantage XUV 型电感耦合等离子体—原子激发光谱仪 (ICP-AES) 进行分析, 分析前用空白 (DI 水中 5% 的 HNO_3 溶液)、低标准 (DI 水中 5% 的 HNO_3 溶液中 10ppm Al)、高标准 (DI 水中 5% 的 HNO_3 溶液中 100ppm Mg, 50ppm Al, 50ppm Ti) 和合格的对照样品 (DI 水中 5% 的 HNO_3 溶液中 50ppm Mg, 20ppm Al, 20ppm Ti) 立即进行校准。

[0183] 当 Al 在 ICP 样品中的浓度为 0–10ppm 时, 铝的含量通过 167.081nm 线进行监测, 以及 Al 的浓度为 10–100ppm 时, 通过 396.152nm 线监测。镁的浓度通过 285.213nm 线进行监测, 钛的浓度通过 323.452nm 线进行监测。

[0184] 要求报告值在 0 到 100 之间, 或者还要求稀释液, 该值是从相同样品取得的三个连续整除部分的平均值, 并用方程 1 与最初的催化剂相关联。

[0185] $C = (R \times \text{Vol}) / M$ 方程 1

[0186] 其中, C 为以 ppm 计的浓度, 表示因子 10000 除后的 % 含量, R 为 ICP-AES 的报告值, Vol 为以 ml 表示的稀释液的总体积, M 为以 g 表示的样品的初始质量。

[0187] 如果需要稀释液, 则还需要乘上 C 再除以稀释因子。

[0188] 2. 催化剂的制备

[0189] a) Mg 复合物的制备

[0190] 将 87kg 甲苯加入到多用途反应器中。然后将 45.5kg 的 Bomag A (在庚烷中的 20% 溶液) 加入到反应器中。然后将 161kg 99.8% 的 2-乙基-1-己醇 (2-EHA) 以流速为 24–40kg/h 的速率引入反应器。2-EHA 已经用分子筛干燥。反应温度保持低于 38℃。所述溶液混合 30 分钟并冷却至室温。

[0191] BOMAG-A 与 2-乙基-1-己醇的摩尔比例为 1 : 1.83。

[0192] b) 固体催化剂组分的制备

[0193] 将在 600 °C 氮气中活化的 275kg 二氧化硅 (Crossfield 的 ES747JR, 平均粒径为 20 μ m) 加入催化剂制备反应器中。然后将稀释于 555 升戊烷中的 411kg 20% 的 EADC (2.0mmol/g 二氧化硅) 在室温下一小时内加入到反应器中。然后所述处理的二氧化硅在搅拌下一小时温度上升到 35°C。所述二氧化硅在 50°C 干燥 8.5 小时。然后将上述制备的复合物 (2mmolMg/g 二氧化硅) 655kg 于 23°C 在 10 分钟期间加入反应器中。在 22°C 下十分钟加入 86kg 的戊烷。所得浆液在 50°C 搅拌 8 小时。最后将 52kgTiCl₄ 于 45°C 在 0.5 小时内加入。所得浆液在 40°C 搅拌 5 小时。然后通过用氮气吹扫干燥催化剂。

[0194] 催化剂组合物为 :3.1wt% 的 Al, 2.3wt% 的 Mg, 2.3wt% 的 Ti 和 14.1wt% 的 Cl。

[0195] 3. 乙烯与 1-丁烯的共聚反应

[0196] 在装有搅拌器和连续供给乙烯的 3L 不锈钢高压反应器中进行聚合反应。

[0197] 室温下, 将 1800ml 的异丁烷加入反应器中作为反应介质。然后温度上升至 85°C。前催化剂和助催化剂经两个线形连接至反应器盖的加料容器加入到反应器中。将大约 75-100mg 的前催化剂与 10ml (6.3g, 87mmol) 的戊烷一起加入到上部的加料容器。将适当量的助催化剂, 即 TEAL、TEAL/EADC 的 1 : 1 混合物或者 DEAC 加入到下部加料容器。在用 TEA 和用混合助催化剂的共聚反应中应用 Al/Ti 摩尔比例为 15, 在用 DEAC 助催化剂的反应中所述比例为 30。所述助催化剂首先进入反应器, 而后通过将上部加料容器用 N₂ 加压至 30 巴, 然后允许超压将前催化剂推入反应器的催化剂中。所述操作进行三次。两个另外的加料容器在反应器盖与乙烯单体加料线之间串联连接。将 150ml (89.3g, 1.59mol) 丁烯 (C₄) 共聚单体加入到下部加料容器。在上部的 500ml 加料容器 (44.6mmol) 施加 2 巴的 H₂ 压力。通过打开单体加料线, 从而将共聚单体与 H₂, 以及乙烯单体一起引入, 启动所述聚合反应。加入的乙烯的局部压力根据添加的氢气的量而不同。所测试的聚合反应的乙烯加料槽保持大约 22.5 巴的压力。所述共聚反应在 85°C 下进行。所述共聚反应继续进行 15、30、37、60 或 90 或甚至 165 分钟。所述聚合反应通过排出单体和异丁烷停止。

[0198] 4. 聚合反应结果和聚合物分析

[0199] 测定了共聚物的 MFR 和体积密度。通过 GPC 测定 Mw, Mn 和 PDI, 通过上述 FTIR 测定了共聚物中的 C₄ %。可溶解部分用 CRYSTAF 方法测定。此外用公知的方法测定了全部共聚物的密度。共聚单体分布通过升温淋洗分级 (TREF) 进行了描述。使用 GPC-FTIR 评价了短支链分布曲线。

[0200] 表 1 示出按照 2a) 和 2b) 项下的描述制备的前催化剂与用 TEAL 或者 TEAL/EADC 为 1 : 1 的混合物作为助催化剂的时间试验序列中的丁烯共聚反应结果

[0201] 表 1 :

[0202]

时间	15 分钟	37 分钟	60 分钟	15 分钟	30 分钟	60 分钟	90 分钟
助催化剂	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL/ EADC	TEAL/ EADC	TEAL/ EADC	TEAL/ EADC
MFR(21)	101.7	46.1	28.8	2.6	2	4.6	2.4
BD,kg/m ³	粘性的	粘性的	粘性的	260	345	390	390
C ₄ ", 浓度, wt%	9	6.7	6.5	6.6	5.6	5.2	4.8
GPC Mw	93000	111000	127000	229000	246000	191000	223000
GPC Mn	20900	29200	32800	67500	75400	56600	69300
PDI	4.5	3.8	3.9	3.4	3.3	3.4	3.2
密度 kg/m ³	916.8	921.5	922.4	915.7	916.1	918.7	918
Crystaf	见图 5a	----	见图 5b	----	----	----	----

[0203] 表 1 的结果示出了当使用 TEA/EADC 助催化剂时,与单独使用 TEA 助催化剂相比,基本上可以取得更高的 Mw 和 Mn。Mw 加倍,从 110000g/mol 达到大约 220000g/mol。MFR 结果确证了 Mw 的变化,当使用 TEA 助催化剂时,MFR 值比使用混合的 TEA/EADC 助催化剂时高约 10 倍。此外当使用混合的 TEA/EADC 助催化剂时,Mw 和 Mn 的值相对于时间几乎没有变化。

[0204] 用 TEA 助催化剂生产的所有的共聚物都很粘,太粘以至于体积密度的测定变得不确定。与此相反,用 TEA/EADC 混合助催化剂或者用 DEAC 助催化剂生产的共聚物都不粘。这些聚合物显示了很好的体积密度 390kg/m³。

[0205] 用 TREF 曲线的表征

[0206] 根据洗脱温度对洗脱区域进行的积分,对用前催化剂与 TEAL/EADC 混合助催化剂生产的丁烯共聚物的 TREF 曲线与 TEAL 作为助催化剂得到的共聚物的 TREF 曲线进行了比较(表 2)。

[0207] 表 2:

[0208]

聚合时间 (分钟)	助催化剂	30-60°C 部分 [wt%]	60-94°C 部分 [wt%]	>94°C 部分 [wt%]	丁烯 wt%
15	TEAL	17	68.6	14.4	9.0
37	TEAL	18.1	63.5	18.4	6.7
60	TEAL	10	66	24	6.5
15	TEAL/EADC	9.9	76.3	13.8	6.6
30	TEAL/EADC	1.9	77.5	20.6	5.6
60	TEAL/EADC	7.4	72.7	19.8	5.2
90	TEAL/EADC	4.5	76.8	18.7	4.8

[0209] 测定结果清楚地显示,在 30-60°C 之间洗脱的短链共聚单体部分(极低密度部分)减少,而在 60-94°C 之间洗脱的共聚单体部分增加,该部分是使用混合助催化剂时具有良好 CCD 的区域所特有的。

[0210] 图 1 示出了用 TEAL 作为助催化剂 37 分钟后生产的共聚物与用 TEAL/EADC 作为助催化剂 30 分钟后生产的共聚物的 TREF 曲线的比较。使用混合助催化剂生产的共聚物的 TREF 曲线与用 TEAL 生产的材料相比,表现出:在 TREF 曲线的左边,短链共聚单体富集部分的材料更少,而在曲线的中间共聚物部分更高。

[0211] 共聚单体的引入和密度

[0212] 表 1 的结果显示,当使用混合的助催化剂时,共聚单体引入随着时间只有轻微的减少,即在 90 分钟内从 6.6% 下降至 4.8%,相应密度的增加从 915.7kg/m³ 到 918kg/m³,密度增加 2.3kg/m³。当使用 TEA 助催化剂时,相应的变化为在 60 分钟内从 9% 降低至 6.5%,密度的相应增加从 916.8kg/m³ 到 922.4kg/m³。密度增加为 5.6kg/m³。因此所述结果显示,随着时间的变化,使用 TEA 助催化剂时的密度改变比使用混合助催化剂时的快至超过 2 倍。

[0213] 表 3 示出了 DEAC 作为助催化剂的共聚反应的结果

[0214] 表 3:

[0215]

DEAC 助催化剂				
聚合时间	15 分钟	60 分钟	90 分钟	180 分钟
MFR(21)	2.3	2.3	2.8	2.4
BD,kg/m ³	310	435	445	475
1-丁烯含量, wt%	6.4	5.1	5	4.7
GPC Mw	235000	226000	222000	224000
GPC Mn	70500	72200	68100	72200
PDI	3.3	3.1	3.1	3.1
密度, kg/m ³	916.1	917.6	917.4	919.3
CRYSTAF	见图 5c	见图 5d		见图 5e

[0216] 表 3 显示的用 DEAC 助催化剂生产的共聚物的 Mw 和 Mn 的结果与用 TEA/EADC 助催化剂得到的结果完全一致。Mw 和 Mn 为用 TEA 助催化剂生产的共聚物获得的值的约两倍大。Mw 和 Mn 均未见“时间漂移”。PDI 缩小,随着时间在 3.3-3.2 之间有轻微的降低倾向。

[0217] 共聚单体引入和密度

[0218] 表 3 示出的 DEAC 助催化剂生产的共聚物的共聚单体的引入结果与混合的 TEA/EADC 助催化剂得到的结果完全一致。二者均导致了在起始的 15 分钟的运行中连续为大约 6.5%,并显示随着时间轻微减少,从而在 90 分钟的运行中仍然有大约 5%的共聚单体引入。

[0219] 表 4 :应用 DEAC 助催化剂的 TREF 结果

[0220]

聚合时间(分钟)	20-60°C 部分 [wt%]	60-94°C 部分 [wt%]	>94°C 部分 [wt%]	wt%丁烯
15	9.6	72	18.4	6.4
60	4.5	75.1	20.4	5.1
90	4.7	74.9	20.4	5.0

[0221] 图 2 显示的是用 DEAC 作为助催化剂的丁烯和乙烯共聚反应进行 90 分钟后用 TREF 测定的共聚单体分布。

[0222] 采用 CRYSTAF 还测定了非晶态聚合物相。我们可以看到,DEAC 提高了共聚单体引入至 60-75°C 的部分,其在聚合反应期间数量相当稳定。当研究非晶相(< 30°C)时,我们可以看到它的数量与 TEA 相比在整个聚合时间内都明显变低。

[0223] 表 5 :采用 TEA 和 DEAC 作为助催化剂的 CRYSTAF 结果

[0224]

	部分(非晶态) <30°C [wt%]	部分 30-60°C [wt%]	部分 60-75°C [wt%]	部分 75-90°C [wt%]
DEAC 180 分钟	2.5	15	40.5	42
DEAC 60 分钟	5	15	45	35
DEAC 15 分钟	7.5	17.5	42.5	32.5
TEA 60 分钟	12	18	27.5	42.5
TEA 15 分钟	17.5	27.5	30	25

[0225] 图 3a 和 3b 中显示了采用 TEA 或 DEAC 作为助催化剂时丁烯和乙烯聚合反应 15 分钟后的 GPC-FTIR 结果。

[0226] 从这些 GPC-FTIR 结果可以清晰地看出,当采用 TEA 作为助催化剂 (3a) 时,作为分子量的函数,短支链 /1000 总碳从 30 下降到 15 短支链 /1000 总碳 (下降 50%),这表明非常不均一的共聚单体组成分布。大部分的共聚单体倾向于为低分子量部分,这在许多聚合物应用中是十分不利的。当 DEAC (3b) 作为助催化剂时,情形发生了彻底的变化。作为分子量的函数,短支链 /1000 总碳仅仅从 18 下降到 14 短支链 /1000 总碳 (下降 22%),表明非常均一的共聚单体组成分布。

[0227] 在图 4a 和 4b 中,显示了采用 TEA 或 DEAC 作为助催化剂时丁烯和乙烯聚合反应 60 分钟后的 GPC-FTIR 结果。

[0228] 经过 60 分钟的聚合反应之后,采用 TEA 的作为分子量的函数的共聚单体引入仍然有明显的降低。当采用 DEAC 时,共聚单体引入看起来非常稳定,这表明在所有的分子量部分中的共聚单体含量都非常相似。

[0229] 图 5a、5b、5c 和 5d 中,显示了采用 TEA 和 DEAC 作为助催化剂时丁烯和乙烯发生共聚反应得到的聚合物的 CRYSTAF 结果。通过采用 CRYSTAF 可以研究聚合物的非晶相以及结晶相。可以看到非晶相的量在曲线的开端,为条形状,这表示极易溶解、且通常含有非常大量共聚单体的非晶态 (=非结晶) 聚合物的量。将图 5a (= TEA 助催化剂) 和 5c (= DEAC 助催化剂) 15 分钟的聚合反应结果相比,可以清楚地看到,当采用 DEAC 时非晶态聚合物部分的数量相当低。此外,还可以看出,采用 DEAC 时在 60-75°C 生成的聚合物部分的量明显较高,这表明同时改善了共聚单体组成分布。将图 5b (TEA) 和 5d (DEAC) 曲线比较时也可以看到 60 分钟的聚合反应具有相似的趋势。这可再次看出,采用 DEAC 时非晶态聚合物部分的量与采用 TEA 的相应测试结果相比减少更多。此外,可以看到采用 DEAC 时具有相似的改善的 (=更窄的) 共聚单体组成分布和相对更小的较高结晶聚合物部分。

用TEAL37分钟后生产的共聚物的TREF曲线与用TEAL/EADC30分钟后生产的共聚物的TREF曲线对比

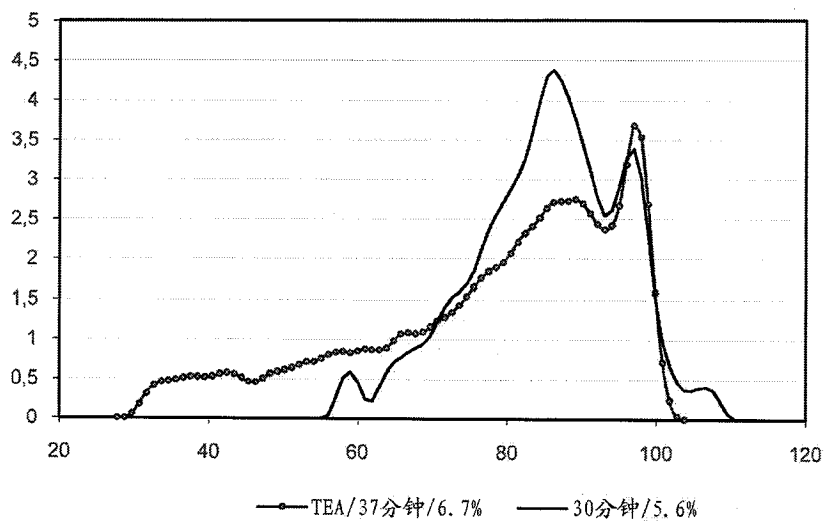


图 1

用DEAC90分钟后生产的共聚物的TREF曲线

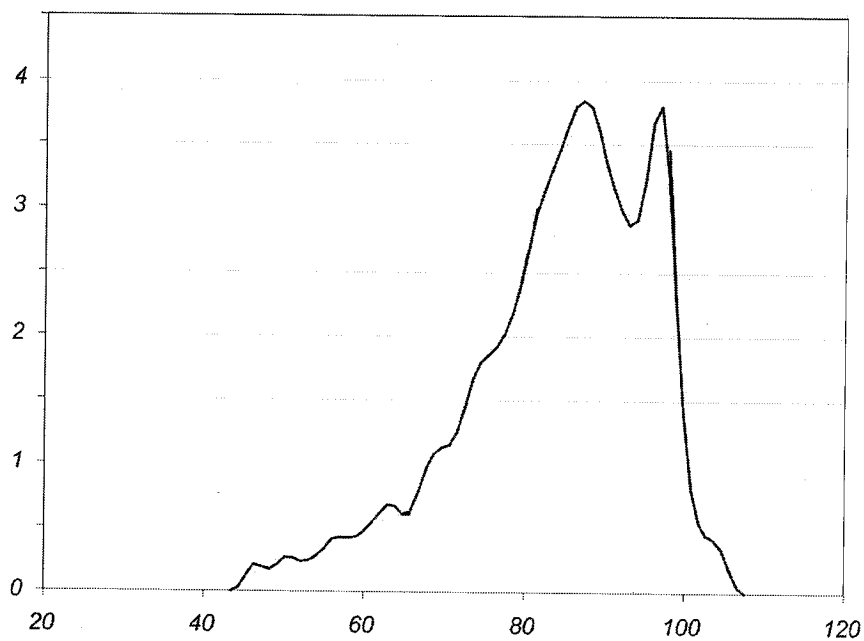
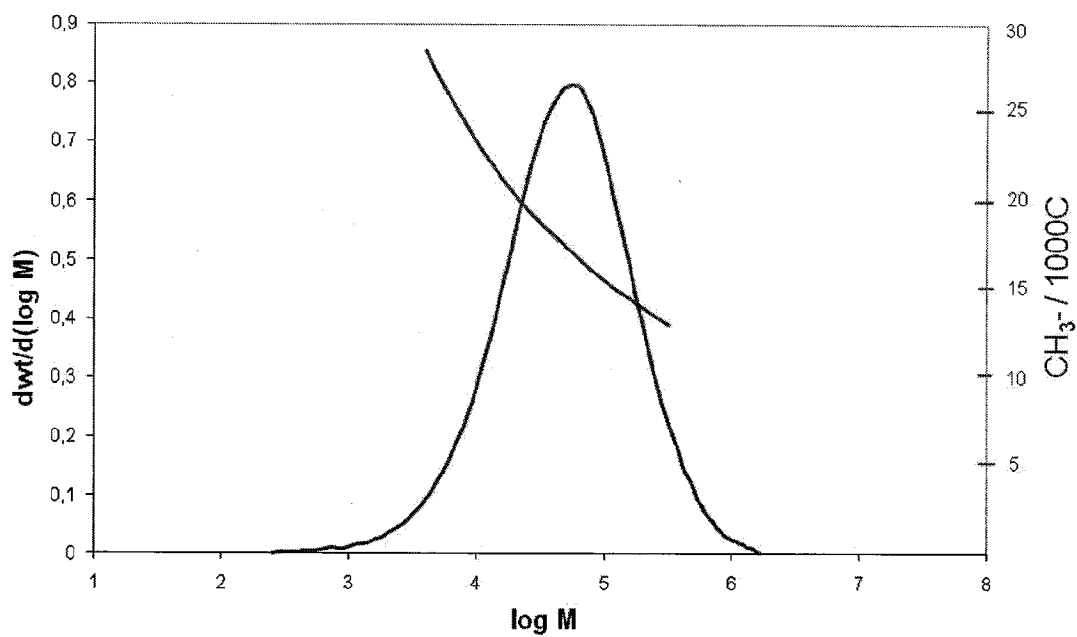
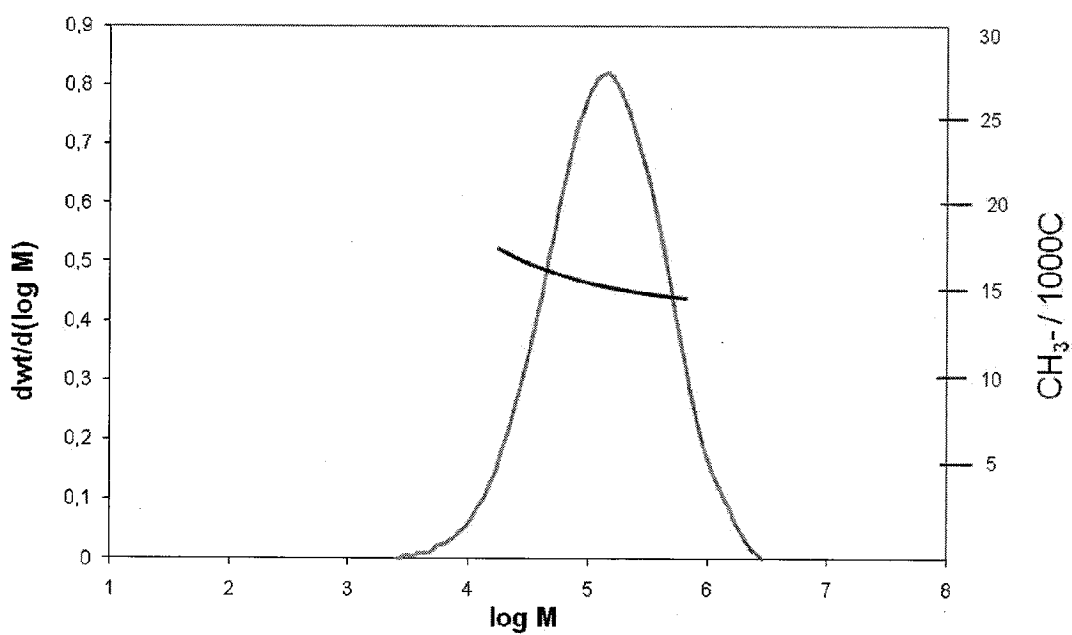


图 2



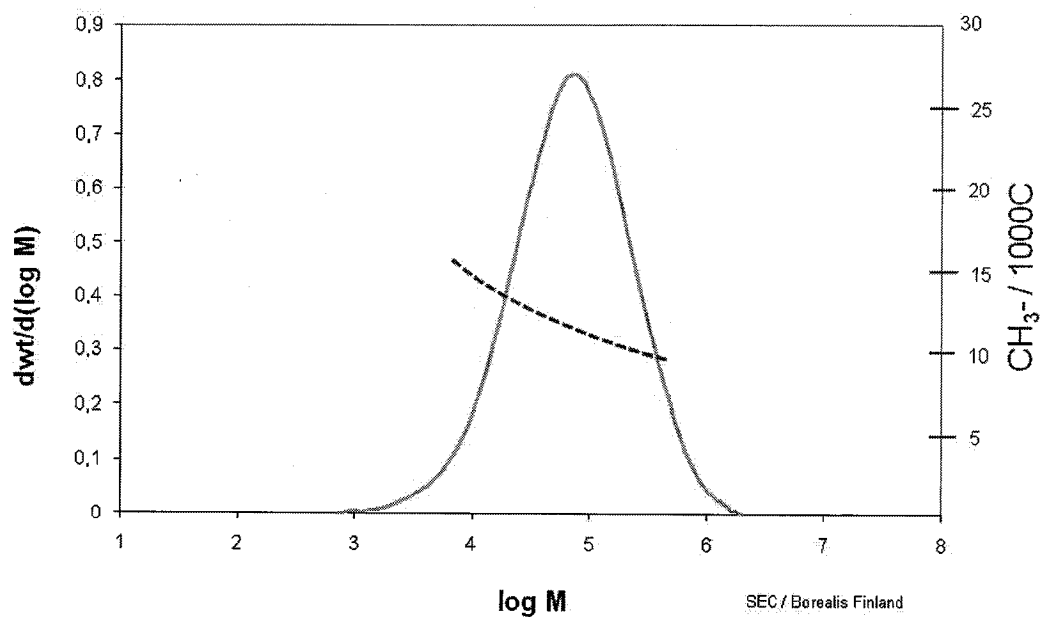
GPC-FTIR: TEA作为助催化剂, 15分钟后

图 3a



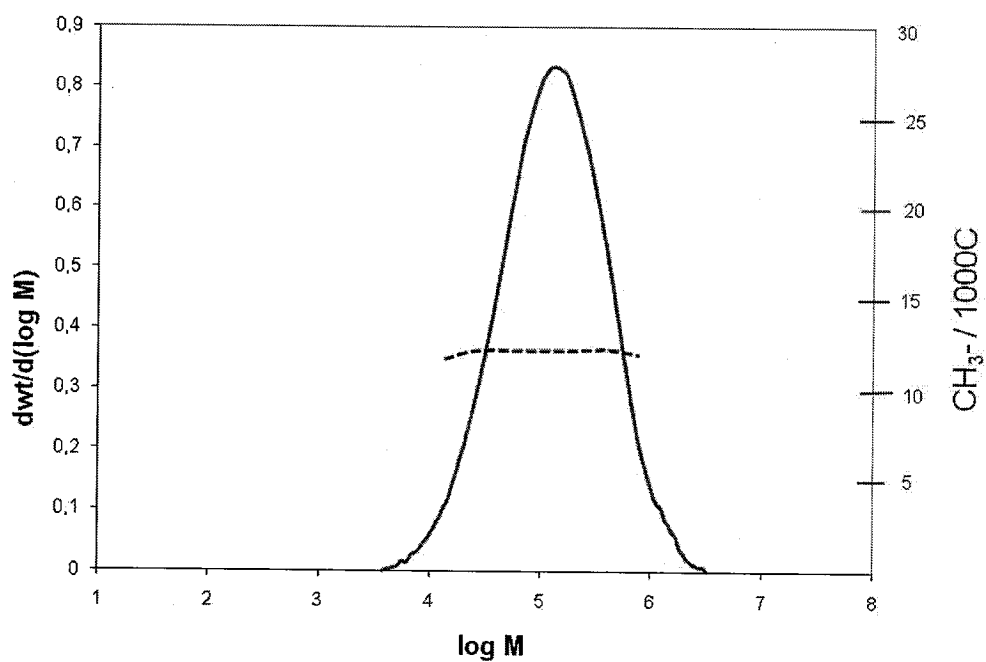
GPC-FTIR: DEAC作为助催化剂, 15分钟后

图 3b



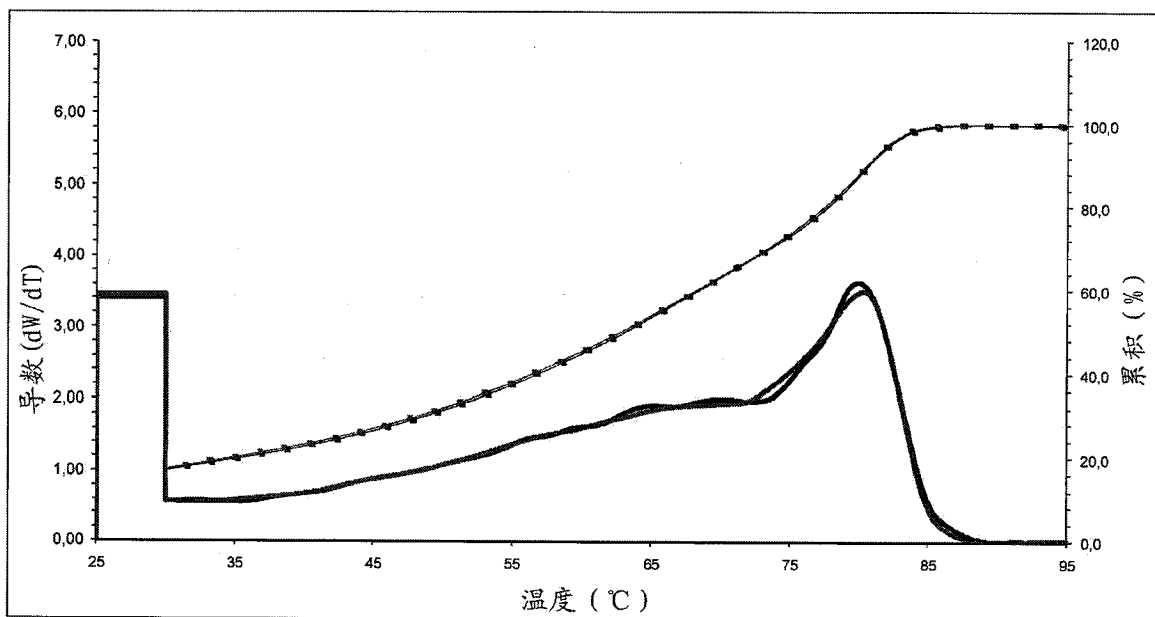
GPC-FTIR: TEA作为助催化剂, 60分钟后

图 4a



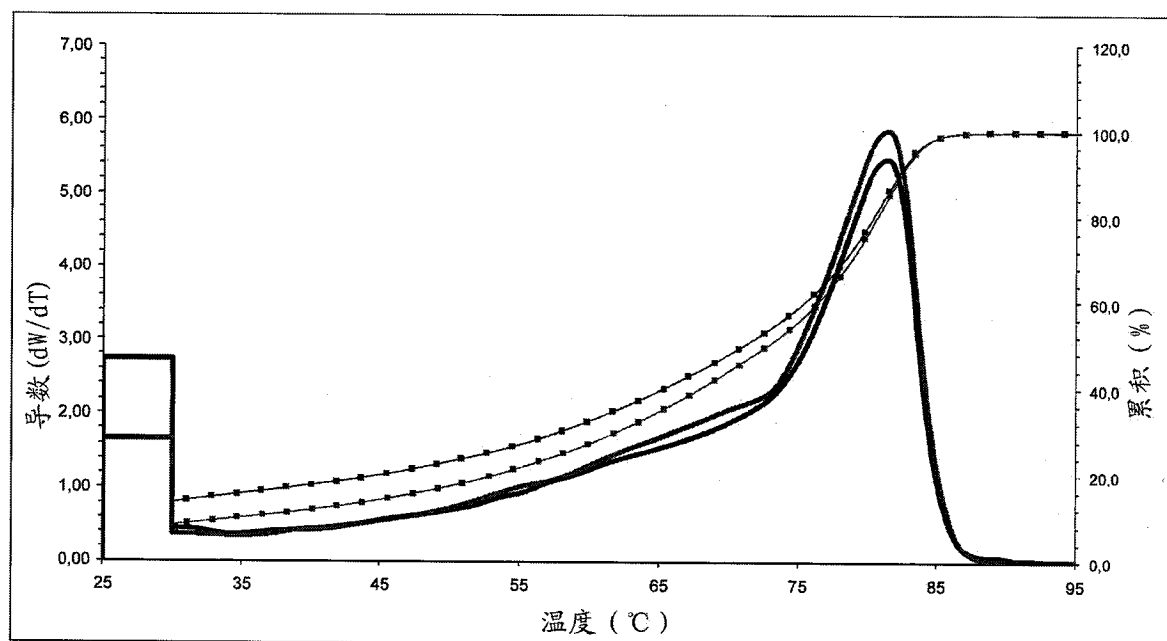
GPC-FTIR: DEAC作为助催化剂, 60分钟后

图 4b



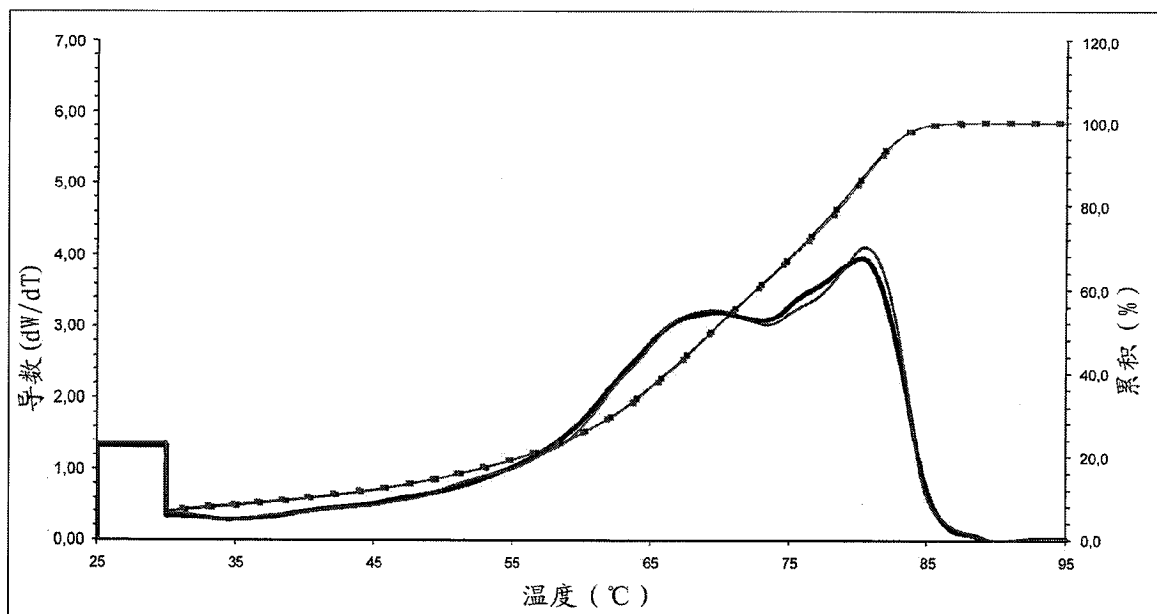
TEA 用作助催化剂时15分钟聚合反应的CRYSTAF曲线

图 5a



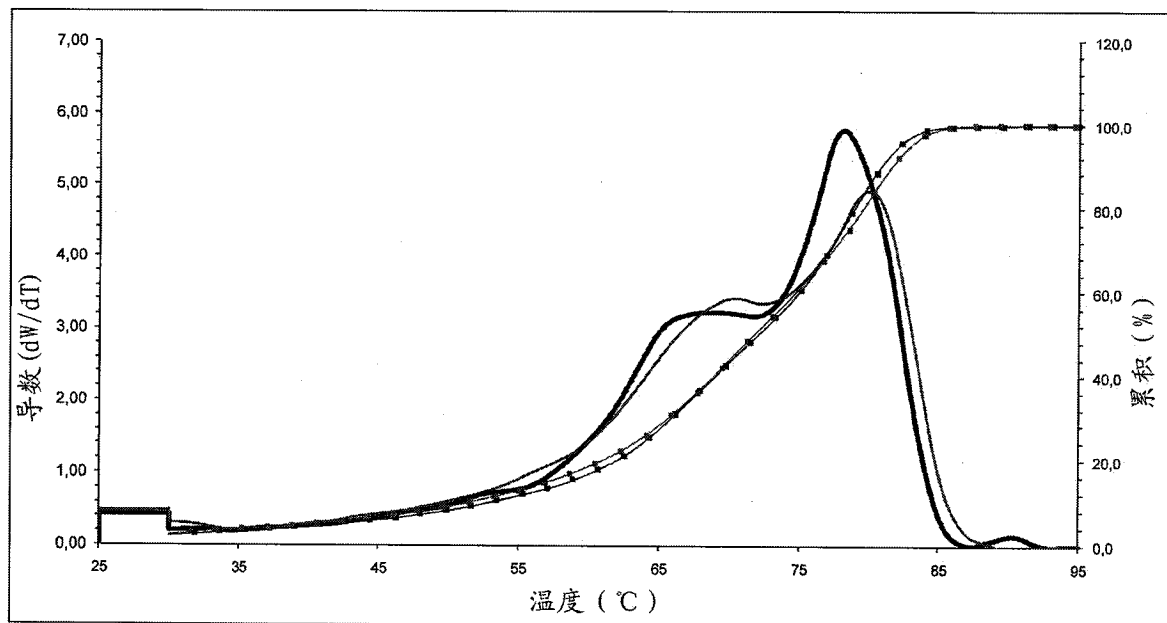
TEA 用作助催化剂时60分钟聚合反应的CRYSTAF曲线

图 5b



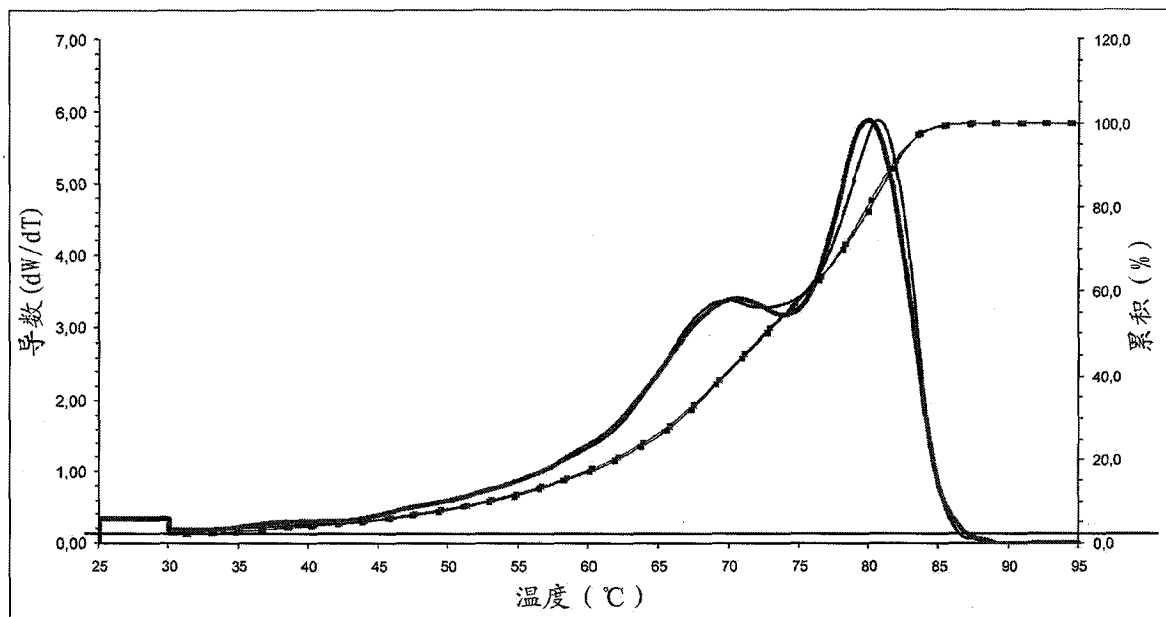
DEAC用作助催化剂时15分钟聚合反应的CRYSTAF曲线

图 5c



DEAC用作助催化剂时60分钟聚合反应的CRYSTAF曲线

图 5d



DEAC用作助催化剂时180分钟聚合反应的CRYSTAF曲线

图 5e