



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103403039 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201180068861. 8

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22) 申请日 2011. 12. 29

11105

代理人 封新琴

(30) 优先权数据

61/428, 970 2010. 12. 31 US

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 08. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/067937 2011. 12. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02012/092507 EN 2012. 07. 05

(71) 申请人 联合碳化化学及塑料技术有限责任

公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 R. J. 乔根森

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

聚合物、其制备方法和由其制备的制品

(57) 摘要

本申请提供了包含聚合物颗粒的原生粒状聚合物,其中至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0. 2 和线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0. 1,和进一步地,其中原生粒状聚合物具有小于或等于 (70) 的 I_{21} ,和 / 或进一步地,其中至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度:所述密度在粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内,粒状聚合物的平均密度的标准偏差与粒状聚合物的平均密度之比小于 0. 002 和线性拟合的标准误差与平均密度之比小于 0. 001,和进一步地,其中原生粒状聚合物具有小于或等于 (70) 的 I_{21} 。

1. 包含聚合物颗粒的原生粒状聚合物,其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在所述粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1,和进一步地,其中所述原生粒状聚合物具有小于或等于 70 的 I_{21} 。

2. 包含聚合物颗粒的原生粒状聚合物,其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度:所述密度在所述粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内,所述粒状聚合物的平均密度的标准偏差与所述粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与所述平均密度之比小于 0.001,和进一步地,其中所述原生粒状聚合物具有小于或等于 70 的 I_{21} 。

3. 使至少一种烯烃单体聚合的反应产物,所述聚合在如下物质的存在下进行:(A)至少一种催化剂前体,通过在醇溶液的存在下使第 4 族金属化合物与一种或多种钛化合物接触,以形成催化剂前体溶液,使所述催化剂前体溶液形成固体颗粒,和随后卤化所述固体颗粒,从而制备所述催化剂前体,所述钛化合物选自 $TiCl_3$ (Al-活化或氢-还原型)、和 $Ti(OR)_4$,其中 R 为乙基、异丙基或正丁基,所述醇溶液包含至少一种 C_2-C_4 醇、和至少如下物质之一: $MgCl_2$ 及在所述醇溶液的存在下形成 $MgCl_2$ 的镁化合物;和(B)至少一种助催化剂;其中所述反应产物包含粒状聚合物,所述粒状聚合物包含聚合物颗粒,和进一步地,其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在所述粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

4. 权利要求 3 的反应产物,其中至少 95wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在所述粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

5. 权利要求 3 的反应产物,其中至少 93wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在所述粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

6. 使至少一种单体在气相中聚合的反应产物,所述聚合在如下物质的存在下进行:(A)至少一种催化剂前体,通过在醇溶液的存在下使第 4 族金属化合物与一种或多种钛化合物接触,以形成催化剂前体溶液,使所述催化剂前体溶液形成固体颗粒,和随后卤化所述固体颗粒,从而制备所述催化剂前体,所述钛化合物选自 $TiCl_3$ (Al-活化或氢-还原型),和 $Ti(OR)_4$,其中 R 为乙基、异丙基或正丁基,所述醇溶液包含至少一种 C_2-C_4 醇、和至少如下物质之一: $MgCl_2$ 及在所述醇溶液的存在下形成 $MgCl_2$ 的镁化合物;和(B)至少一种助催化剂;其中所述反应产物包含粒状聚合物,所述粒状聚合物包含聚合物颗粒,和进一步地,其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度:所述密度在所述粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内,所述粒状聚合物的平均密度的标准偏差与所述粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与所述平均密度之比小于 0.001。

7. 权利要求 6 的反应产物,其中至少 95wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度:所述密度在所述粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内,所述粒状聚合物的平均

密度的标准偏差与所述粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与
所述平均密度之比小于 0.001。

8. 权利要求 3 的反应产物,其中至少 93wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在所述粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

9. 前述权利要求的任一项,其中所述粒状聚合物在两段连接的反应器系统中进行制备。

10. 前述权利要求的任一项,其中所述粒状聚合物在单段反应器系统中进行制备。

11. 前述权利要求的任一项,其中所述粒状聚合物在流化床反应器系统中进行制备。

12. 前述权利要求的任一项,其中所述粒状聚合物在淤浆反应器系统中进行制备。

13. 权利要求 1 和 2 的任一项的原生粒状聚合物,其中所述原生粒状聚合物具有小于或等于 30 的 I_{21} 。

聚合物、其制备方法和由其制备的制品

发明领域

[0001] 本发明涉及聚合物、制备该聚合物的方法和由其制备的制品。更具体地，本发明涉及具有窄的关于粒度的组成分布和用于制造制品时提供了低凝胶和良好外观的聚合物。

发明背景

[0002] 流化床和淤浆聚合体系，尤其是分段反应器系统，可经受变化粒度分数时聚合物性质中的显著变化。关于粒度的聚合物性质中的巨大变化可导致难于在例如粒化期间混合不同颗粒。如果所有颗粒具有类似的性质，混合将易于进行。然而，如果一个或多个级分的颗粒具有显著不同的分子量或密度，在粒化操作期间的熔体将不是均匀的。非均匀的粒化可相应地导致：

[0003] 1. “未熔体”- 仍然具有一些区域的相对未分散颗粒的粒料，其可产生成品中的凝胶或缺陷；

[0004] 2. 非常高的凝胶数的粒料，其可发生于熔融时颗粒具有显著不同的粘度（即关于颗粒的巨大的分子量变化）的时候，这将导致薄板或膜中非常高的凝胶数；和

[0005] 3. 由于分子量或密度中的显著差异，当树脂从最终反应器离开时，不能使用颗粒形式的树脂，分子量或密度中的显著差异使产品由于不良的混合和高的凝胶数不能为直接的颗粒用具（如旋转模塑机）或制备挤出机（如吹塑机）使用。

[0006] 当在聚合过程中使用双级或连接的反应器时，关于粒度分数的聚合物性质中的这一变化更为显著地发生，这对于具有广泛不同性质的聚合物颗粒的形成给予了甚至更大的可能性。例如，如果离开第一反应器的聚合物在粒度范围下的聚合物性质中显著不同，该差异将继续并在第二反应器中进一步地加剧。

[0007] 为了处理这种情况，本方法将使用非常小的催化剂颗粒，其将生成非常小的聚合物颗粒。一旦在应用中使用，这些非常小的聚合物颗粒即使具有宽的组成分布也不会作为凝胶出现。

[0008] 如下所述的催化剂体系将是非常期望的：该催化剂体系在宽范围的催化剂粒度下有用，且所制备的聚合物可进行配混从而得到非常低的凝胶数。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明为聚合物、制备该聚合物的方法和由其制备的制品。

[0011] 在一种实施方式中，本发明提供了包含聚合物颗粒的原生(virgin)粒状聚合物，其中至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} ：所述 I_{21} 在粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内， I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1，和进一步地，其中原生粒状聚合物具有小于或等于 70 的 I_{21} 。

[0012] 在另一实施方式中，本发明提供了包含聚合物颗粒的原生粒状聚合物，其中至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度：所述密度在粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内，粒状聚合物的平均密度的标准偏差与粒状聚合物的平均密度之比小于

0.002 和线性拟合的标准误差与平均密度之比小于 0.001, 和进一步地, 其中原生粒状聚合物具有小于或等于 70 的 I_{21} 。

[0013] 在另一实施方式中, 本发明提供了使至少一种烯烃单体聚合的反应产物, 所述聚合在如下物质的存在下进行: (A) 至少一种催化剂前体, 通过在醇溶液的存在下使第 4 族金属化合物与一种或多种钛化合物接触, 以形成催化剂前体溶液, 使所述催化剂前体溶液形成固体颗粒, 和随后卤化所述固体颗粒, 从而制备所述催化剂前体, 所述钛化合物选自 $TiCl_3$ (Al-活化或氢-还原型)、和 $Ti(OR)_4$, 其中 R 为乙基、异丙基或正丁基, 所述醇溶液包含至少一种 C_2-C_4 醇、和至少如下物质之一: $MgCl_2$ 及在所述醇溶液的存在下形成 $MgCl_2$ 的镁化合物; 和 (B) 至少一种助催化剂; 其中所述反应产物包含粒状聚合物, 所述粒状聚合物包含聚合物颗粒, 和进一步地, 其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} : 所述 I_{21} 在所述粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

[0014] 在另一实施方式中, 本发明提供了使至少一种单体在气相中聚合的反应产物, 所述聚合在如下物质的存在下进行: (A) 至少一种催化剂前体, 通过在醇溶液的存在下使第 4 族金属化合物与一种或多种钛化合物接触, 以形成催化剂前体溶液, 使所述催化剂前体溶液形成固体颗粒, 和随后卤化所述固体颗粒, 从而制备所述催化剂前体, 所述钛化合物选自 $TiCl_3$ (Al-活化或氢-还原型), 和 $Ti(OR)_4$, 其中 R 为乙基、异丙基或正丁基, 所述醇溶液包含至少一种 C_2-C_4 醇、和至少如下物质之一: $MgCl_2$ 及在所述醇溶液的存在下形成 $MgCl_2$ 的镁化合物; 和 (B) 至少一种助催化剂; 其中所述反应产物包含粒状聚合物, 所述粒状聚合物包含聚合物颗粒, 和进一步地, 其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度: 所述密度在所述粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内, 所述粒状聚合物的平均密度的标准偏差与所述粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与所述平均密度之比小于 0.001。

[0015] 在可供选择的实施方式中, 根据前述实施方式的任一种, 本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物, 不同之处在于其中至少 95wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} : 所述 I_{21} 在粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

[0016] 在可供选择的实施方式中, 根据前述实施方式的任一种, 本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物, 不同之处在于至少 93wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} : 所述 I_{21} 在粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

[0017] 在可供选择的实施方式中, 根据前述实施方式的任一种, 本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物, 不同之处在于至少 95wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度: 所述密度在所述粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内, 所述粒状聚合物的平均密度的标准偏差与所述粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与所述平均密度之比小于 0.001。

[0018] 在可供选择的实施方式中, 根据前述实施方式的任一种, 本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物, 不同之处在于至少 93wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} : 所述 I_{21} 在粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均

I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。

[0019] 在可供选择的实施方式中,根据前述实施方式的任一种,本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物,不同之处在于粒状聚合物在两段连接的反应器系统中进行制备。

[0020] 在可供选择的实施方式中,根据前述实施方式的任一种,本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物,不同之处在于粒状聚合物在单段反应器系统中进行制备。

[0021] 在可供选择的实施方式中,根据前述实施方式的任一种,本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物,不同之处在于粒状聚合物在流化床反应器系统中进行制备。

[0022] 在可供选择的实施方式中,根据前述实施方式的任一种,本发明提供了原生粒状聚合物和反应产物,不同之处在于粒状聚合物在淤浆反应器系统中进行制备。

[0023] 在可供选择的实施方式中,本发明提供了原生粒状聚合物,其基本由聚合物颗粒组成,其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1,和进一步地,其中所述原生粒状聚合物具有小于或等于 70 的 I_{21} 。

[0024] 在另一实施方式中,本发明提供了原生粒状聚合物,其基本由聚合物颗粒组成,其中至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度:所述密度在粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内,粒状聚合物的平均密度的标准偏差与粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与平均密度之比小于 0.001,和进一步地,其中原生粒状聚合物具有小于或等于 70 的 I_{21} 。

[0025] 本发明的具体说明

[0026] 本申请所使用的术语“催化剂”和“催化剂组合物”指可用于催化可加成聚合的单体聚合的过渡金属化合物或其混合物,通常与一种或多种助催化剂或活化剂化合物结合。优选的催化剂为非茂金属的过渡金属化合物和镁化合物(如氯化镁化合物)的混合物或复合物,可供选择地称作 Ziegler Natta 催化剂或 Ziegler Natta 型催化剂。

[0027] 本申请所使用的术语“前催化剂”意为备用于注射或进给入聚合反应器的催化剂组合物,且在聚合反应器之内通过另外的组分,助催化剂,如烷基铝助催化剂,使其活化为活性的聚合催化剂。

[0028] 本申请所使用的术语“前体”和“催化剂前体”意为一部分含有过渡金属的催化剂组合物,其经过另外的反应步骤从而转化为前催化剂。

[0029] 术语“原生粒状聚合物”意为在没有进行进一步的加工(如研磨、粒化、或挤出等)时离开聚合反应器的粒状聚烯烃聚合物。

[0030] 术语“粒状聚合物”意为在流化床或淤浆聚合反应器中制备的聚合物,且其以颗粒或微粒形式离开反应器。

[0031] 术语“平均值”意为未加权的平均值。

[0032] 本发明为原生粒状聚合物、反应产物、由其制备的制品、和这些制品的制备方法。

[0033] 根据本发明的第一方面的聚合物为包含聚合物颗粒的原生粒状聚合物,其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} :所述 I_{21} 在粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内, I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1,和进一步地,其中所述原生粒状聚合物具有小于

或等于 30 的 I_{21} 。本申请包括和披露了大于 90wt% 的所有单独的数值和子区间；例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可从 90wt%、91wt%、92wt%、93wt%、或 94wt% 的下限至 91wt%、92wt%、93wt%、94wt%、95wt%、96wt%、97wt%、98wt%、99wt%、或 100wt% 的上限，基于原生粒状聚合物的总重量。例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可为 90wt% 至 95wt%，或可供选择地为 91wt% 至 98wt%，或可供选择地为 95wt% 至 99wt%，或可供选择地为 93wt% 至 99wt%，或可供选择地为 94wt% 至 97wt%，基于原生粒状聚合物的总重量。

[0034] 进一步地，所述至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有 I_{21} ，其中所述 I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2。本申请包括和披露了小于 0.2 的所有单独的数值；例如， I_{21} 的标准偏差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比可以 0.02、0.04、0.06、0.08、0.1、0.13、0.15、0.17、0.19 或 0.2 为上限。

[0035] 进一步地，所述至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有 I_{21} ，并且线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。本申请包括和披露了小于 0.1 的所有单独的数值；例如，线性拟合的标准误差与粒状聚合物的平均 I_{21} 之比可以 0.02、0.04、0.06、0.08、或 0.1 为上限。

[0036] 进一步地，所述至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有小于或等于 70 的 I_{21} 。本申请包括和披露了小于或等于 70 的所有单独的数值；例如， I_{21} 可小于或等于 70，或可供选择地小于或等于 50，或可供选择地小于或等于 40，或可供选择地小于或等于 30，或可供选择地小于或等于 20，或可供选择地小于或等于 10，或可供选择地小于或等于 8，或可供选择地小于或等于 4。

[0037] 在一种实施方式中，原生粒状聚合物为聚乙烯。

[0038] 在进一步的实施方式中，原生粒状聚合物为在气相或淤浆聚合方法制备的聚乙烯。

[0039] 根据本发明的第二方面的聚合物为包含聚合物颗粒的原生粒状聚合物，其中至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度：所述密度在粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内，粒状聚合物的平均密度的标准偏差与粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与平均密度之比小于 0.001，和进一步地，其中原生粒状聚合物具有小于或等于 70 的 I_{21} 。本申请包括和披露了大于 90wt% 的所有单独的数值和子区间；例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可从 90wt%、91wt%、92wt%、93wt%、或 94wt% 的下限至 91wt%、92wt%、93wt%、94wt%、95wt%、96wt%、97wt%、98wt%、99wt%、或 100wt% 的上限，基于原生粒状聚合物的总重量。例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可为 90wt% 至 95wt%，或可供选择地为 91wt% 至 98wt%，或可供选择地为 95wt% 至 99wt%，或可供选择地为 93wt% 至 99wt%，或可供选择地为 94wt% 至 97wt%，基于原生粒状聚合物的总重量。

[0040] 进一步地，所述至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有密度和粒状聚合物的平均密度的标准偏差与粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002。本申请包括和披露了小于 0.002 的所有单独的数值；例如，粒状聚合物的平均密度的标准偏差与粒状聚合物的平均密度之比可以 0.0002、0.0004、0.0006、0.0008、0.001、0.0013、0.0015、0.0017、0.0019 或 0.002 为上限。

[0041] 进一步地，所述至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度和线性拟合的

标准误差与平均密度之比小于 0.001。本申请包括和披露了小于 0.001 的所有单独的数值；例如，线性拟合的标准误差与平均密度之比可以 0.0002、0.0004、0.0006、0.0008、或 0.001 为上限。

[0042] 进一步地，所述至少 90wt% 的粒状聚合物颗粒具有小于或等于 70 的 I_{21} 。本申请包括和披露了小于或等于 70 的所有单独的数值；例如， I_{21} 可小于或等于 70，或可供选择地小于或等于 60，或可供选择地小于或等于 50，或可供选择地小于或等于 40，或可供选择地小于或等于 30，或可供选择地小于或等于 10，或可供选择地小于或等于 8，或可供选择地小于或等于 4。

[0043] 根据本发明的第三方面的聚合物为使至少一种烯烃单体聚合的反应产物，所述聚合在如下物质的存在下进行：(A) 至少一种催化剂前体，通过在醇溶液的存在下使第 4 族金属化合物与一种或多种钛化合物接触，以形成催化剂前体溶液，使所述催化剂前体溶液形成固体颗粒，和随后卤化所述固体颗粒，从而制备所述催化剂前体，所述钛化合物选自 $TiCl_3$ (Al-活化或氢-还原型)、和 $Ti(OR)_4$ ，其中 R 为乙基、异丙基或正丁基，所述醇溶液包含至少一种 C_2-C_4 醇、和至少如下物质之一： $MgCl_2$ 及在所述醇溶液的存在下形成 $MgCl_2$ 的镁化合物；和 (B) 至少一种助催化剂；其中所述反应产物包含粒状聚合物，所述粒状聚合物包含聚合物颗粒，和进一步地，其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的 I_{21} ：所述 I_{21} 在所述粒状聚合物的平均 I_{21} 的两个标准偏差之内， I_{21} 的标准偏差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.2 和线性拟合的标准误差与所述粒状聚合物的平均 I_{21} 之比小于 0.1。本申请包括和披露了大于 90wt% 的所有单独的数值和子区间；例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可从 90wt%、91wt%、92wt%、93wt%、或 94wt% 的下限至 91wt%、92wt%、93wt%、94wt%、95wt%、96wt%、97wt%、98wt%、99wt%、或 100wt% 的上限，基于原生粒状聚合物的总重量。例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可为 90wt% 至 95wt%，或可供选择地为 91wt% 至 98wt%，或可供选择地为 95wt% 至 99wt%，或可供选择地为 93wt% 至 99wt%，或可供选择地为 94wt% 至 97wt%，基于原生粒状聚合物的总重量。

[0044] 根据本发明的第四方面的聚合物为使至少一种单体在气相中聚合的反应产物，所述聚合在如下物质的存在下进行：(A) 至少一种催化剂前体，通过在醇溶液的存在下使第 4 族金属化合物与一种或多种钛化合物接触，以形成催化剂前体溶液，使所述催化剂前体溶液形成固体颗粒，和随后卤化所述固体颗粒，从而制备所述催化剂前体，所述钛化合物选自 $TiCl_3$ (Al-活化或氢-还原型)，和 $Ti(OR)_4$ ，其中 R 为乙基、异丙基或正丁基，所述醇溶液包含至少一种 C_2-C_4 醇、和至少如下物质之一： $MgCl_2$ 及在所述醇溶液的存在下形成 $MgCl_2$ 的镁化合物；和 (B) 至少一种助催化剂；其中所述反应产物包含粒状聚合物，粒状聚合物包含所述聚合物颗粒，和进一步地，其中至少 90wt% 的所述粒状聚合物颗粒具有如下所述的密度：所述密度在所述粒状聚合物的平均密度的两个标准偏差之内，所述粒状聚合物的平均密度的标准偏差与所述粒状聚合物的平均密度之比小于 0.002 和线性拟合的标准误差与所述平均密度之比小于 0.001。本申请包括和披露了大于 90wt% 的所有单独的数值和子区间；例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可从 90wt%、91wt%、92wt%、93wt%、或 94wt% 的下限至 91wt%、92wt%、93wt%、94wt%、95wt%、96wt%、97wt%、98wt%、99wt%、或 100wt% 的上限，基于原生粒状聚合物的总重量。例如，具有所述特征的粒状聚合物颗粒的重量百分数可为 90wt% 至 95wt%，或可供选择地为 91wt% 至 98wt%，或可供选择地为 95wt% 至 99wt%，

或可供选择地为 93wt% 至 99wt%, 或可供选择地为 94wt% 至 97wt%, 基于原生粒状聚合物的总重量。

[0045] 在一种实施方式中, 本发明的原生粒状聚合物为本申请所述的两种或更多种实施方式的组合。

[0046] 在一种实施方式中, 所述反应产物为本申请所述的两种或更多种实施方式的组合。

[0047] 可用于本发明的催化剂前体包括不含内给电子体的那些。催化剂前体可包含含有卤化镁的前体的基本球状颗粒, 该颗粒具有 10 微米至 70 微米、15 微米至 50 微米、或 20 微米至 35 微米的平均粒度 (D50), 其由名义上为中性酸度的原料通过喷雾干燥制备得到。催化剂前体可通过如下步骤制备: a) 提供液体组合物, 该液体组合物包含 i) 卤化镁化合物或通过卤化可转化为卤化镁的镁化合物, ii) 醇溶剂或稀释剂, iii) 至少两种过渡金属化合物, 其中过渡金属选自元素周期表的第 3-10 族的金属, 且其中之一的金属为钛, 和其它金属为锆或钪或二者, iv) 任选的填料, 其中通过调节组合物的钛化合物或可转化为氯化镁的镁化合物来将液体组合物的酸度调节至基本中性; b) 在闭路循环喷雾干燥器中喷雾干燥组合物以形成喷雾干燥的颗粒; 和 c) 收集所得的固体颗粒, 它是前体粉末。在醇溶液的存在下可转化成 MgCl_2 的典型镁化合物包括烷氧化镁和烷基碳酸镁。

[0048] 喷雾干燥的前催化剂颗粒可与助催化剂结合以形成活性的催化剂组合物。该活化可发生在与将聚合的单体接触之前、之时或之后。在本发明的一些实施方式中, 如 U. S. Patent Nos. 6, 187, 866 和 6, 617, 405 所披露, 通过将前催化剂与一部分在惰性液体烃中的助催化剂接触, 使前催化剂在聚合反应器之外部分地或完全地活化, 将上述申请通过参考并入本申请。在使前催化剂组合物与助催化剂接触之后, 可通过干燥除去烃溶剂, 或优选地, 可直接将催化剂组合物进给入聚合反应器, 在反应器中采用另外量的相同或不同的助催化剂来完成活化。

[0049] 可用于制备本发明原生粒状聚合物的另外的前体、前催化剂和催化剂描述于 2010 年 4 月 13 日提交的共同未决申请 U. S. Application Serial No. 12/759, 515, 将其通过参考并入本申请。

[0050] 本发明的原生粒状聚合物可用于涵盖从吹塑制品到弹性带 (stretch tapes) 的多种应用。本发明的原生粒状聚合物可用于直接应用中, 如滚塑、吹塑或板成形, 且尤其适合可能非常难于均匀粒化的极高分子量的聚合物 (即具有高负载熔体指数 (I_{21}) 为 0.1 至 3 的聚合物) 的制备。

[0051] 本发明的原生粒状聚合物可在现有的流化床或淤浆反应系统中制备, 且可使用单级或多级反应器系统进行制备。本发明的原生粒状聚合物可在例如 W02008US87581 和 W02008US87378 中披露的反应器系统中进行制备, 将上述申请通过参考并入本申请。

[0052] 在测试方法精度规定的限制之内控制本发明的原生粒状聚合物性能中的变化。树脂密度, 例如, 可根据 ASTM D792 进行精确地测定。表 1 提供了根据 ASTM D792 对于测试高密度聚乙烯的标准偏差 (SD) 和树脂密度测定所取用的 r 值。

[0053] 表 1

[0054]

方法	在一个实验室内多次测试的标准偏差 (SD)	r 值 =2.8*SD
ASTM D 792	0.0008	0.0022

[0055] ASTM D792 定义了重复性或重复性指数 r , 其为: $r=2.8 \cdot (SD)$ 。如果一个实验室内得到的对于材料的两次试验结果其差异为 r 值或更少, 则材料的测试具有重复性。 r 值为由同一操作者使用相同设备同一天在同一实验室得到的对同一材料的两次试验结果之间的临界差。因此, 所有的本发明原生粒状聚合物的粒度级分应具有在彼此的 $+0.0022\text{g/cc}$ 之内的密度。在这种情况下, 可认为原生粒状聚合物在所有的聚合物颗粒级分中具有相等的密度。

[0056] 同样地, 对于 I_{21} , I_5 和 I_2 , 有已知水平的偏差, 该偏差为测试本身的结果, 其与可在任何连续工艺中出现的实际正常变化无关。再一次地, 为了提供优化的粒状树脂性能, 需要 $>90\text{wt}\%$ 和优选 $>95\text{wt}\%$ 的粒状树脂具有在测试偏差的该已知水平之内的熔体流动性能。

[0057] 具体地, 对于非常高的分子量的聚合物, 通常使用 ASTM 标准 1238D, 过程 A (截止) 测定 I_{21} 值。对于 I_{21} 未给出重复性指数, 仅对于 I_2 给出重复性指数, 然而, 本领域的普通技术人员将预见 I_{21} 的重复性将与 I_2 的相似。下列表 2 提供了 I_2 的重复性 r (即精度) 指数, 其如 ASTM 1238D, 过程 A 所说明, 其中标准偏差 =SD。

[0058] 表 2

[0059]

材料/条件	平均 I_2 (g/10 min)	实验室之 间的 SD	重复性 =2.83*S D	数值的 % *	低 I_2 (g/10 min) 值	高 I_2 (g/10 min) 值
聚乙烯 190/2.16	0.27	0.022	0.062	23.1	0.208	0.332
聚乙烯 190/2.16	0.4	0.038	0.108	26.9	0.292	0.508
聚乙烯 190/2.16	2.04	0.079	0.224	11.0	1.816	2.264

[0060] * 按 r 值除以平均 I_2 乘以 100 进行计算。

[0061] 因为在规定温度流动通过规定尺寸的口模的实际测定量 (克 /10 分钟 (g/10min)) 不能完全代表聚合物的实际分子量, 所以使用 I_{21} 、 I_5 或 I_2 的自然对数 (本申请中的 “ln”), 这是由于它是聚合物实际分子量更好的预测值。总之, $\ln(I_{21})$ 中的变化代表数均分子量的变化, 而 $\ln(I_2)$ 中的变化代表重均分子量的变化。

实施例

[0062] 下列实施例说明了本说明,但不意图限制本发明的范围。

[0063] 本发明实施例:前体和前催化剂的制备

[0064] 各聚合过程(下列实施例 1-4)所使用的催化剂前体溶液按如下方法制备:

[0065] 在惰性反应条件下,将表 3 所示的组分装入溶液制备容器中。

[0066] 表 3

[0067]

原料装填	
乙醇, kg	1000
MgCl ₂ , kg	50.34
TiCl ₃ AA, kg	20.34
HfCl ₄ , kg	33.64
CAB-O-SIL™ TS-610, kg	70.00

[0068] 首先装入乙醇,接着是 MgCl₂, HfCl₄ 和 TiCl₃(AA)。所列的量为目标值,尽管表 1 中给出的量全部在实际加入量的 5wt% 之内,仍出现了微小的损失。特别地,所使用的乙醇为得自 Brüggemann Chemical U.S., Inc. (Newtown Square, PA) 的含有约 0.5wt% 甲苯和 <100ppm 水的变性乙醇。氯化镁得自 SRC, Inc. (Cleveland, OH), 来自 ATI Wah-Chang (Albany, Oregon) 的四氯化锆(含有至多 1wt% 锆)和来自 W. R. Grace & Co. CAB-O-SIL™ TS-610 (其为填料)的铝活化三氯化钛得自 Cabot Corporation。

[0069] 在喷雾干燥开始之前,将混合物在 35℃ 至 50℃ 于氮气层中搅拌约 8 小时。喷雾干燥过程制备得到了催化剂前体粉末。使用了 2.5 米的 Gea Niro Rotary Atomizer Type FS-15 雾化轮(得自 Gea Niro, **Søborg**, Denmark)。调节雾化器速度以得到约 30 微米的催化剂前体的平均粒度。调节进口温度以达到 105℃ 至 110℃ 的出口温度,且将原料以 100kg/hr 至 150kg/hr 的速度进行喷雾干燥。

[0070] 使用 Malvern Mastersizer 2000 粒度分析仪以庚烷作为分散剂测定催化剂前体粉末中的粒度分布。使用通用(球形)颗粒模型计算粒度。利用超声波处理(50% 功率, 30 至 60 秒)以粉碎在取样过程中可能形成的任何团聚体。表 4 列出了基于体积百分数的催化剂前体粉末的粒度分布。

[0071] 表 4

[0072]

粒度, 微米	体积 %	粒度, 微米	体积 %
0.55	0.07	8.71	3.07
0.63	0.1	10	3.02
0.724	0.12	11.482	2.91
0.832	0.15	22.909	4.63
0.955	0.18	26.203	5.58
1.096	0.21	30.2	6.52
1.259	0.23	34.674	7.26
1.445	0.24	39.811	7.64
1.66	0.22	45.709	7.52
1.905	0.21	52.481	6.88
2.188	0.23	60.256	5.8
2.512	0.3	69.183	4.45
2.884	0.45	79.433	3.03
3.311	0.7	91.201	1.75
3.802	1.05	104.713	0.73
4.365	1.49	120.226	0.11
5.012	1.95		
5.754	2.4		
6.607	2.76		
7.586	2.99		

[0073]

[0074] 随后将催化剂前体粉末分散于异戊烷中,以形成催化剂前体粉末溶液。然后将卤化剂倍半氯乙基铝(EASC)以2.0“Cl比乙氧化物”的摩尔比加入催化剂前体粉末溶液,以形成前催化剂淤浆。本申请所使用的乙氧化物意为保留于喷雾干燥的催化剂前体中的自由乙醇和存在于例如Hf、Ti和/或Zr组分上的乙氧化物配体。在催化剂前体与酸化的水(即加入HCl以得到约1的pH)接触后,将乙氧化物含量作为乙醇进行测量。随后将液相的样品注入气相色谱并测定乙醇含量。在卤化前,前体具有约25wt%的平均乙氧化物含量(在多个测试中为24wt%至27wt%)。

[0075] 随后将前体淤浆在50℃混合1小时,并随后使固体沉降。将清液滗去,加入另外体积的异戊烷,并重复该洗涤步骤另外的两次。

[0076] 随后将HYDROBRITE380矿物油(得自Sonneborn, LLC, Mahwah, NJ)加入进行洗涤步

骤后余留的固体,以制备前催化剂的淤浆。对前催化剂的淤浆抽真空约 1 小时,以蒸发进行洗涤步骤后余留的任何异戊烷。

[0077] 用于聚合过程(下列本发明实施例 5)的催化剂前体,其制备方式与上述本发明实施例 1-4 中所使用的前体的制备相同,其不同之处如下:

[0078] 原料:以同样的对镁和铪的摩尔比使用四异丙醇钛代替三氯化钛。

[0079] 喷雾干燥:喷雾干燥器为使用雾化叶轮(vaned atomizer wheel)的 Gea Niro MOBILE MINOR 喷雾干燥器(得自 Gea Niro, **Søborg**, Denmark)。调节雾化器速度以得到具有约 25 微米的 D50 的颗粒,且该速度为约 34,000RPM。

[0080] 进料速率:调节进料速率,以保持 105℃至 110℃的出口温度。平均进料速率为~100 克/小时。

[0081] 粒度分布:得到了较窄的粒度分布。使用得自 Horiba Ltd 的 LA-950 粒度分析仪(其采用含有 ISO13320 和 USP429 计算二者的软件)以庚烷为稀释剂测定粒度。

[0082] 表 5 提供了本发明实施例 5 中催化剂前体粉末的基于体积百分数的粒度分布。

[0083] 表 5

[0084]

粒度 微米	体积 %	粒度 微米	体积 %
4.472	0	34.255	10.821
5.122	0	39.234	8.355
5.867	0.124	44.938	5.855
6.72	0.22	51.471	3.91
7.697	0.386	58.953	2.547
8.816	0.665	67.523	1.648
10.097	1.118	77.339	1.03
11.565	1.854	88.583	0.642
13.246	2.977	101.46	0.412
15.172	4.578	116.21	0.274
17.377	6.655	133.1	0.2
19.904	9.007	152.45	0.159
22.797	11.169	174.6	0.136
26.111	12.478	200	0.126
29.907	12.378	229	0.131
		262.4	0.144

[0085] 催化剂前体的乙氧化物含量为约 25wt%。采用与用于制备本发明实施例 1-4 所使用的前催化剂相同的工序将本发明实施例 5 的催化剂前体转化成前催化剂。

[0086] 聚合过程和聚合物—本实施例 1-5

[0087] 对于本发明的实施例 1, 如 W02008US87581 和 W02008US87378 中所述, 在双级反应器系统的第一反应器中实现聚合反应, 将这些申请通过参考并入本申请。即第一反应器的产物不会进一步地在第二反应器中进行聚合。下列表 6 提供了本发明实施例 1 的反应器条件和所制备的聚合物的性质。

[0088] 表 6

反应器条件		
温度, °C		82.0
H ₂ /C ₂ 比		0.1416
C ₆ /C ₂ 比		0.0131
C ₂ 分压, PSIG		55.0
计算的生产速率, lbs/hr		36.4
床重, lbs		82.4
静电电压 (Static Volts) 90 min 平均值		23.0
静电范围 (Static Range) 90 平均值		77.3
助催化剂类型		三乙基铝 (TEAL)
[0089] 连续性添加剂 (CA), ppm 在床上		10
异戊烷, 摩尔%		18.5
Δ 露点		5.6
停留时间, 小时		2.27
聚合物性质		
I ₂₁ , dg/min		1.120
密度, g/cc		0.9377
平均粒度, 英寸		0.029
堆积密度, lb/ft ³		25.900
Ti ppmw		3.95
Al ppmw		28.92

[0090] 使用在筛组中各自具有 2000/1000/500/250/125/70 微米的筛孔的标准几何筛组 (10/18/35/60/120/200 - 随后使用称量盘 (span)) 分级本体聚合物的典型样品。通过 X-射线荧光光谱 (XRF) 使用适当的标准样品测定各级分中残留的铝含量。如下列表 7 所述, 关于全部的聚合物粒度, 残留的铝含量基本不变, 表 7 提供了本发明实施例 1 的两个单独样品的分析。

[0091] 表 7

[0092]

聚合物粒度 (微米)	本发明实施例 1 的样品 1, Wt %	由 XRF 测定的 平均 Al, 样品 1	本发明实施 例 1 的样品 2, Wt %	由 XRF 测定的平 均 Al, 样品 2
样品 1				
2000	3.6287	29	30	29.5
1000	36.6802	28	27	27.5
500	28.4707	25	26	25.5
250	18.7506	29	30	29.5
125	8.4994	35	35	35
70	2.2401			
小于 70	1.7396			
共混样品		31	32	31.5

[0093] 对于本发明实施例 2, 在连接的反应器中完成聚合, 以制备非常宽分子量分布的聚合物。下列表 8 提供了本发明实施例 2 的反应器条件和所制备的聚合物的性质。如上文中与本发明实施例 1 相关的部分所述, 将第一反应器产物分级, 且表 9 中给出了其结果。

[0094] 表 8

反应器条件	
温度, °C	82.0
H ₂ / C ₂ 比	0.1000
C ₆ / C ₂ 比	0.0181
C ₂ 分压, PSIG	42.4
计算的生产速率, lbs/hr	30.0

[0095]

[0096]

床重, lbs	150.5
静电电压 90 min 平均值	-63.2
静电范围 90 平均值	317.3
助催化剂类型	TEAL
连续性添加剂, ppm 在床上	12
异戊烷, mol%	18.1
Δ 露点	7.0
停留时间, 小时	5.02
聚合物性质	
Al, ppmw	42.39
I ₂₁ , dg/min	0.937
密度, g/cc	0.9353
平均粒度, 英寸	0.035
堆积密度, lb/ft ³	24.100
Ti, ppmw	3.89

[0097] 表 9

[0098]

粒度(微米)	wt% 筛上	密度 (g/cc) *	Δ 密度	$\ln I_{21}$	I ₂₁ (dg/min)*	Al (ppm) **	Al 偏差 ***
本发明实施例 2	本体	0.9351		-0.07	0.937	66.5	
2000	3.83	0.9352	-0.0001	0.28	1.321	72.5	0.090226
1000	25.28	0.9340	0.0011	0.00	1.000	61	-0.08271
500	26.92	0.9338	0.0013	0.00	1.002	82	0.233083
250	22.77	0.9355	-0.0004	-0.13	0.880	65	-0.02256
125	15.73	0.9368	-0.0017	-0.30	0.738	60.5	-0.09023
70	3.68	nd****			nd	nd	
小于 70	1.79	Nd			nd	nd	

[0099] * 挤出料或粒料

[0100] ** 两次测试的平均值

[0101] *** (测试的平均值) / 平均值

[0102] **** "nd" 意为未检测。

[0103] 密度和 I_{21} 值全部在方法的重复性限制或平均的标准偏差以内。

[0104] 对于本实施例 3, 如 W02008US87581 和 W02008US87378 所述, 在双级反应器系统中进行聚合。下列表 10 提供了本发明实施例 3 的第一和第二反应器二者的反应器条件。表 11 列出了第一反应器中制备的聚合物的性质。表 12 列出了第二反应器中制备的聚合物的性质。如上文与本发明实施例 1 相关的部分所述, 将第二反应器聚合物产物分级, 且表 13 中给出了其结果。

[0105] 表 10

[0106]

第一反应器条件		第二反应器条件	
温度, °C	82.0	温度, °C	110.0
H ₂ / C ₂ 比	0.1187	H ₂ / C ₂ 比	0.601
C ₆ / C ₂ 比	0.0065	C ₆ / C ₂ 比	0.0004
C ₂ 分压, PSIG	70.7	C ₂ 分压, PSIG	93.3
计算的生产速率, lbs/hr	33.6	计算的生产速率, lbs/hr	21.5
进口露点, °C	68.6	由 Ti 分析得到的 split	0.688
床重, lbs	78.5	能量平衡速率 lb/hr	21.3
助催化剂类型	TEAL	能量平衡速率	55.1
连续性添加剂, ppm 在 床上	10.5	质量平衡小时速率	52.2
异戊烷 mol%	18.1	床重, lbs	129.5
停留时间, 小时	2.34	停留时间, 小时	2.35

[0107] 表 11

[0108]

第一反应器聚合物性质	
I ₂₁ , dg/min	0.648
密度, g/cc	0.9409
平均粒度, 英寸	0.043
细粒, wt%	1.630
堆积密度, lb/ft ³	25.100
残留 Ti, ppmw	2.11
残留 Al, ppmw	23.32

[0109] 表 12

[0110]

第二反应器聚合物性质	
I ₂₁ /I ₂	85.76923
I ₂ , dg/min	0.0793
I ₂₁ , dg/min	6.8056
I ₅ , dg/min	0.3601
I ₂₁ /I ₅	18.9
密度, g/cc	0.9534
堆积密度, lb/ft ³	28.4005
平均粒度, 英寸	0.0436
细粒, wt%	1.6694
残留 Al, ppmw	21.9733
残留 Ti, ppmw	1.4496
Al/Ti 比	26.91

[0111] 表 13

[0112]

粒度 (微米)	wt%	密度 (g/cc)	Δ 密度	绝对值差	$\ln I_2$	I_2 , dg/min	$\ln (I_5)$	I_5 , g/min
本发明实施 例 3	本体	0.9538			-2.50	0.082	-1.02	0.36
2000	8.77	0.9521	0.0017	0.0017	-2.32	0.099	-0.86	0.42
1000	36.88	0.9537	.0001	.0001	-2.58	0.076	-1.03	0.36
500	25.51	0.9541	-0.0003	0.0003	-2.33	0.098	-0.87	0.42
250	19.56	0.9551	-0.0013	0.0013	-2.26	0.104	-0.78	0.46
125	8.17	0.9541	-0.0003	0.0003	-2.42	0.089	-0.97	0.38
粒度 (微米)	wt%	$\ln (I_{21})$	I_{21} , dg/min	Al ppm				
实施例 3	全部	1.95	7.01	20.5				
2000	8.77	2.05	7.79	26				
1000	36.88	1.91	6.74	23				
500	25.51	2.10	8.18	22.5				
250	19.56	2.09	8.12	21.5				
125	8.17	1.95	7.02	21.5				
70	0.50	nd						
小于 70	0.61	nd						

[0113] 如本领域所公知,将本发明实施例 3 的聚合物的样品在 KOBE™LCM-100 双螺杆挤出机中转变成粒料,且随后将其转变成吹胀薄膜。更具体地,通过在 180℃至 220℃以内的温度挤出聚合物树脂,例如,和随后通过适当形式的空气使挤出片材同时冷却和吹胀成规定的尺寸来形成吹胀薄膜。膜的外观品级良好,这表明基本不存在凝胶。

[0114] 对于本发明实施例 4,如本发明实施例 1 中所述进行聚合,不同之处在于唯一的反应器的条件为表 14 中所列值。如上文与本发明实施例 1 相关部分所述分级聚合物产物,并在表 15 中给出了结果。

[0115] 表 14

[0116]

温度, °C	82.00
C ₂ 分压, PSIG	71.8918

C ₆ /C ₂ 比	0.0145
H ₂ /C ₂ 比	0.1050
停留时间, 小时	~ 3.5
异戊烷, mol%	16.61
堆积密度, lb/ft ³	22.80
平均粒度, 英寸	0.047

[0117] 表 15

[0118]

粒度 微米	Wt%	密度 (g/cc)	Δ 密度	ln(I ₂₁)	I ₂₁ , dg/min
本体样品		0.9369		-0.29	0.751
2000	9.330	0.9357	0.0012	-0.02	0.983
1000	50.110	0.9366	0.0003	-0.14	0.867
500	24.250	0.9366	0.0003	-0.10	0.906
250	11.660	0.937	-0.0001	-0.17	0.846
125	4.030	0.9375	-0.0006	-0.33	0.722
70	0.450	nd			nd
小于 70	0.170	nd			nd

[0119] 从表 15 中可见, 大于 95% 的树脂颗粒具有相同的物理性质。

[0120] 对比例 1- 催化剂前体和前催化剂制备、聚合及聚合物

[0121] 如无明确地描述, 按照 U. S. Patent No. 6, 187, 866 的实施例制备对比例的前催化剂 1。将 U. S. Patent No. 6, 187, 866 通过参考并入本申请。将主要含有无水四氢呋喃(THF) (干燥至少于约 50ppm 的水) 的原料加热至约 50℃。随后将粒状镁金属(粒度为 100 至约 4000 微米) 加入 THF, 接着加入四氯化钛。随后将混合物加热至约 70℃。在不受任何具体理论限制时, 通常认为 Mg 金属将四氯化钛化学还原至较低价态, 主要是 +3 价态。使用略高于 0.5 的 Mg/Ti 摩尔比, 以确保基本完全地将 Ti⁺⁴ 还原至较低价态。随后加入二氯化镁以使得混合物中镁对钛的总摩尔比为 5.5:1 至 6:1。随后加热该混合物和进一步地混合约 4 至 6 小时, 接着过滤以除去任何未反应的镁金属和不溶于 THF 的存在于二氯化镁中的杂质。最后, 加入蒸气沉积二氧化硅 CAB-O-SIL™TS-610, 并持续混合直至蒸气沉积二氧化硅分散, 从而生成喷雾干燥的原料。每 100 公升 THF, 使用 4.8 至 5 摩尔的镁金属、9.7 至 10.1 摩尔的四氯化钛和 49 至 55 摩尔的二氯化镁以制备溶液。加入约 6.2 至 7 千克的蒸气沉积二氧化硅以制备喷雾干燥的原料。使用装备有 FS-15 旋转式雾化器的 Niro Atomizer 8 英尺直径

的闭路循环喷雾干燥器以氮气为干燥的气体对喷雾干燥的原料进行喷雾干燥。调节旋转式喷雾器以得到具有 18 微米的 D50 的催化剂颗粒。喷雾干燥的催化剂前体含有约 2.5wt%Ti、6.3wt%Mg、和 25wt% 至 29wt%THF。如通过 Leeds 和 Northrup MICROTRAC™ 粒度分析仪使用十二烷溶剂所测定,喷雾干燥的催化剂前体颗粒具有 25 微米的 D50 和小于 2 的分布宽度 $[(D90-D10) \div D50]$ 。将催化剂前体颗粒与矿物油在氮气气氛中混合,以形成含有约 28wt% 的固体催化剂前体的淤浆。随后将催化剂前体淤浆进给入聚合反应器。使用三乙基铝作为助催化剂。

[0122] 对于对比例 1,根据 U. S. Patent No. 7, 714, 072 的实施例 1 在双级反应器系统中进行聚合,不同之处在于在将催化剂前体引入反应器之前催化剂前体不与烷基铝预接触。将 U. S. Patent No. 7, 714, 072 通过参考并入本申请。所得粒状树脂使用本发明实施例 1 相关的部分所述的筛组进行筛检,并测定主要的树脂熔体流动性能。表 16 列出了第一和第二反应器二者的条件和在各反应器中制备的聚合物的性质。

[0123] 表 16

[0124]

第一反应器条件		第二反应器条件	
温度, °C	85	温度, °C	110.0
H ₂ / C ₂ 比	0.023 至 0.026	H ₂ / C ₂ 比	1.55 至 1.65
C ₆ / C ₂ 比	0.03 至 0.035	C ₆ / C ₂ 比	0.010
C ₂ 分压, PSI	32 至 38	C ₂ 分压, PSI	75 至 80
助催化剂类型	TEAL	split	~0.6
停留时间, 小时	2.3 至 2.4	停留时间, 小时	2 至 2.2
第一反应器聚合物性质		第二反应器聚合物性质	
I ₂₁ , dg/min	0.5	I ₂₁ , dg/min	11 至 12
密度, g/cc	0.930 至 0.932	I ₂ , dg/min	0.1 至 0.12
平均粒度(APS), 英寸	0.027 至 0.030	密度, g/cc	0.9534
细粒 wt %	4 至 5	堆积密度 lb/ft ³	23 至 24
堆积密度 lb/ft ³	20 至 21	APS, 英寸	0.028 至 0.030
Ti ppm	4.5 至 5	细粒 wt %	3.5 至 4
Al/Ti 比	35 至 40	Al/Ti	50 至 60
		Ti ppm	2.8 至 3.0

[0125] 如本发明实施例 1 相关部分所述,对于对比例 1,检测在第二反应器中制备的聚合物的样品的聚合物粒度分布。粒度分布示于表 17 中。表 17 进一步地包括筛检过程中所得的级分各自的流动性能。

[0126] 表 17

[0127]

平均尺寸 μm	% 带内	累积 %	I_2 , dg/min	I_{21} , dg/min	I_{21}/I_2
88	2.73	2.73	0.1540	28.5	185.1
115	5.38	8.11	0.1610	21.4	132.9
162	12.44	20.55	0.1280	15.8	123.4
229	4.64	25.19	0.1380	15.5	112.3
354	33.08	58.27	0.1190	13.7	115.1
595	21.82	80.09	0.0928	11.4	122.8
771	11.15	91.24	0.0556	6.89	123.9
917	4.80	96.04		5.14	
1414	3.93	99.97		3.52	
3070	0.03	100.00			
本体聚合物			0.1020	11.5	113

[0128] 对于对比例 2, 如对比例 1 所述进行聚合反应, 不同之处在于调节反应条件以增加在各反应器中的总停留时间。表 18 列出了对比例 2 的第一和第二反应器二者的条件。

[0129] 表 18

[0130]

第一反应器条件		第二反应器条件	
温度, $^{\circ}\text{C}$	85	温度, $^{\circ}\text{C}$	110.0
H_2/C_2 比	0.023 至 0.026	H_2/C_2 比	1.6 至 1.65
C_6/C_2 比	0.03 至 0.032	C_6/C_2 比	0.010
C_2 分压, PSI	40 至 42	C_2 分压, PSI	70 至 75
助催化剂类型	TEAL	split	~0.6
停留时间, 小时	2.6 至 2.8	停留时间, 小时	2.8 至 3
第一反应器聚合物性质		第二反应器聚合物性质	
I_{21} , dg/min	0.4 至 0.5	I_{21} , dg/min	11 至 12
密度, g/cc	0.930 至 0.932	密度, g/cc	0.946 至 0.948

[0131]

APS, 英寸	0.025 至 0.027	APS, 英寸	0.026 至 0.028
堆积密度 lb/ft ³	20 至 21	堆积密度 lb/ft ³	23 至 24
细粒 wt %	4 至 5	细粒 wt %	5 至 6
Al/Ti 比	35 至 40	Al/Ti 比	50 至 60
Ti ppmw	4.5 至 5	Ti ppmw	2.8 至 3
		I ₂ , dg/min	0.09 至 1

[0132] 如本发明实施例 1 相关部分所述,检测在第二反应器中对比例 2 制备的聚合物的样品的聚合物粒度分布。对比例 2 的粒度分布示于表 19 中。表 19 进一步地包括筛检过程中所得的级分各自的流动性能。

[0133] 表 19

[0134]

平均尺寸 μm	%带内	累积%	I ₂ , dg/min	I ₂₁ , dg/min	I ₂₁ /I ₂
88	2.14	2.14	0.1542	23.9	155.0
115	4.69	6.83	0.1432	14.0	97.8
162	11.54	18.37	0.1096	13.8	125.9
229	4.40	22.77	0.1082	13.1	121.1
354	31.79	54.56	0.0898	10.1	112.5
595	23.52	78.08	0.0564	8.64	153.2
771	12.18	90.26		5.63	
917	5.28	95.54		3.86	
1414	4.43	99.97			
3070	0.03	100.00			
本体样品			0.0942	9.49	101

[0135] 对于对比例 3,如对比例 1 所述进行聚合反应,不同之处在于调节反应条件以降低在两个反应器中各自的总停留时间。表 20 列出了对比例 3 的第一和第二反应器二者的条件。

[0136] 表 20

[0137]

第一反应器条件		第二反应器条件	
温度, °C	85	温度, °C	110.0
H ₂ /C ₂ 比	0.023 至 0.026	H ₂ /C ₂ 比	1.65 至 1.75
C ₆ /C ₂ 比	0.03 至 0.035	C ₆ /C ₂ 比	0.002
C ₂ 分压, PSI	40 至 44	C ₂ 分压, PSI	80 至 85
助催化剂类型	TEAL	split	~0.6
停留时间, 小时	1.6 至 1.8	停留时间, 小时	1 至 1.2
第一反应器聚合物性质		第二反应器聚合物性质	
I ₂₁ , dg/min	0.4 至 0.5	I ₂₁ , dg/min	11 至 12
密度, g/cc	0.928 至 0.930	密度, g/cc	0.946 至 0.948
APS, 英寸	0.025 至 0.027	堆积密度, lb/ft ³	23 至 24
细粒 wt %	4 至 5	APS, 英寸	0.026 至 0.028
堆积密度, lb/ft ³	25.100	细粒 wt %	5 至 6
Ti ppmw	3..5 to4	Al/Ti 比	50 至 60
Al/Ti 比	35 至 40	Ti ppmw	2.2 至 2.4
		I ₂ , dg/min	0.09 至 .1

[0138] 如本发明实施例 1 相关部分所述,检测在第二反应器中对比例 3 制备的聚合物样品的聚合物粒度分布。对比例 3 的粒度分布示于表 21 中。表 21 进一步地包括筛检过程中所得的级分各自的流动性能。

[0139] 表 21

[0140]

平均尺寸 μm	%带内	累积%	I ₂ , dg/min	I ₂₁ , dg/min	I ₂₁ /I ₂
88	2.75	2.75	0.1196	25.8	215.7
115	4.81	7.56	0.1032	21.4	207.4
162	12.28	19.84	0.0972	16.0	164.6
229	4.49	24.33	0.0992	12.1	122.0
354	31.58	55.91	0.1088	12.4	114.0
595	23.31	79.22	0.0676	9.47	140.1

[0141]

771	11.98	91.20	0.0462	6.26	135.5
917	4.68	95.88		4.85	
1414	4.05	99.93		3.9	
3070	0.07	100.00			
本体样品			0.0948	10.1	107

[0142] 从表 19 和 21 中可以看到,对比例 2 或 3 均不提供在颗粒不均匀性中或在最终聚合物中的改良。对于对比例 2 和 3 中制备的各个聚合物,使用具有 100 目筛组合的 LCM-100 挤出机将聚合物样品转变成粒料(即熔体通过 100 目筛)。随后将粒料转变成吹胀薄膜,且基于 +50 (等于在膜中基本不存在任何缺陷)至 -50 (等于极差的膜外观,其具有多处缺陷,包括截留于膜内的固体凝胶颗粒)的标准目测判断膜的外观。所有的膜具有负数的薄膜等级,其意为易于为肉眼观察到缺陷、凝胶和不良混合的聚合物区域。商业可得的膜具有 +20 或更高的膜等级,优选至少 +30。

[0143] 测试方法

[0144] 密度

[0145] 采用阿基米德排水量方法 ASTM D792-00 方法 B 在异丙醇中测定树脂密度。在异丙醇浴中于 23℃ 调节 8 分钟,以在测定前达到热平衡,之后在模塑的 1 小时之内测定试样。根据 ASTM D-4703-00, Annex A 压塑试样,在该方法中包括在约 190℃ 的 5 分钟的初始加热时间和根据 Procedure C 的 15℃ /min 的冷却速率。将试样在压机中冷却至 45℃,并持续冷却直至“冷却至可触碰”。

[0146] 通过挤出塑度计得到的熔体流速

[0147] 基于乙烯的聚合物的熔体流速测定根据 ASTM D-1238-04,条件 190℃ /2.16kg,条件 190℃ /5kg 和条件 190℃ /21.6kg (各自称为 I_2 , I_5 和 I_{21}) 完成。熔体流速与聚合物的分子量成反比。因此,分子量越高,熔体流速越低,尽管该关系是非线性的。除非另有说明,熔体流速比(MFR)为熔体流速 (I_{21}) 与熔体流速 (I_2) 之比。

[0148] 残留金属

[0149] 使用 X-射线衍射技术通过适当的标准样品基于 wt 对钛、铝和铅的残留量以 ppm 进行测定。

[0150] 粒度和堆积密度

[0151] 使用各自具有 2000 微米、1000 微米、500 微米、250 微米、125 微米和 70 微米的筛孔的标准组目筛—10/18/35/60/120/200/ 称量盘测定粒度,并使用保留于各筛上的树脂的质量计算粒度。细粒定义为保留于 200 目筛和称量盘上的树脂颗粒。

[0152] 堆积密度测定为使用标准的 500cc 量筒的浇注的堆积密度。

[0153] 本发明在不脱离其本质和基本特征时可采用其它形式实施,并且因此应使作为指示本发明范围的参考文献成为附加的权利要求,而不是前述的说明。