



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105814100 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201480067434.1

(22)申请日 2014.12.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105814100 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据
13197039.4 2013.12.13 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/077546 2014.12.12

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/086812 EN 2015.06.18

(73)专利权人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72)发明人 刘毅 J·贾米森 R·图佩
J·凯拉

(74)专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有
限公司 11012

代理人 黄泽雄 尹吉伟

(51)Int.Cl.
C08F 210/02(2006.01)
C08F 2/00(2006.01)
C08F 10/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 102216344 A,2011.10.12,
审查员 廖婷婷

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

用于制造聚乙烯组合物的多阶段法

(57)摘要

本发明是用于在三个聚合阶段中制造乙烯和具有4-10个碳原子的 α -烯烃的共聚物的方法,其中在两个阶段制造低分子量乙烯共聚物,在一个阶段制造高分子量共聚物。所得共聚物具有低含量的可萃取材料,并能被挤出为可用于食品接触用的膜。

1. 用于在三个聚合阶段中在聚合催化剂的存在下,制造乙烯和至少一种具有4-10个碳原子的 α -烯烃的共聚物的方法,所述共聚物具有 $906-925\text{kg/m}^3$ 的密度和在 190°C 于 5kg 负载下测量的 $0.5-5.0\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_5 ,其中所述三个聚合阶段包括的步骤为:

-在所述聚合催化剂的存在下于第一聚合阶段中共聚乙烯和具有4-10个碳原子的第一 α -烯烃,以制造第一乙烯共聚物,所述第一乙烯共聚物具有 $945-955\text{kg/m}^3$ 的密度和在 190°C 于 2.16kg 负载下测量的 $150-1000\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_2 ;

-在所述第一乙烯共聚物的存在下于第二聚合阶段中共聚乙烯和所述第一 α -烯烃,以制造包含所述第一乙烯共聚物和第二乙烯共聚物的第一共聚物混合物,所述第一共聚物混合物具有 $945-955\text{kg/m}^3$ 的密度和 $150-1000\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_2 ;

-在所述第一共聚物混合物的存在下于第三聚合阶段中共聚乙烯和具有4-10个碳原子的第二 α -烯烃,以制造包含所述第一共聚物混合物和第三乙烯共聚物的第二共聚物混合物;

-回收第二共聚物混合物,所述第二共聚物混合物具有

$906-925\text{kg/m}^3$ 的密度 ρ ;

$0.5-5.0\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_5 ;

15-35的流率比 $\text{FRR}_{21/5}$;和

满足以下关系的庚烷可萃取物的含量 X_{C7} 、密度 ρ 和熔体流动速率 MFR_5 :

$X_{C7} \leq A + B \cdot \text{MFR}_5 + C \cdot \rho$,其中 $A = 217.2$, $B = 0.445$ 且 $C = -0.234$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一共聚物混合物包含按重量计30-65%的所述第一共聚物和按重量计35-70%的所述第二共聚物。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第一共聚物混合物包含按重量计35-55%的所述第一共聚物和按重量计45-65%的所述第二共聚物。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述第二共聚物混合物包含按重量计35-57%的所述第一共聚物混合物和按重量计43-65%的所述第三共聚物。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述第二共聚物混合物的密度为 $906-920\text{kg/m}^3$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中连续地进行所述第一、第二和第三聚合阶段。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述第一和第二聚合阶段在环流反应器的淤浆中进行。

8. 根据权利要求6或权利要求7所述的方法,其中所述第三聚合阶段在流化床反应器的气相中进行。

9. 根据权利要求6或7所述的方法,所述方法包括的额外步骤为:

-从所述第一聚合阶段中取出包含第一流体反应混合物和第一共聚物的物料流,并将所述物料流传送至所述第二聚合阶段;

-从所述第二聚合阶段中取出包含第二流体反应混合物和第一共聚物混合物的物料流,并将所述物料流传送至分离阶段;

-从所述分离阶段取出第一物料流和第二物料流,其中所述第一物料流基本上不含有所述第一共聚物混合物而含有所述第二流体反应混合物;所述第二物料流包含所述第一共聚物混合物和降低含量的所述第二流体反应混合物;

-将所述第二物料流传送至所述第三聚合阶段,并且

-将至少部分所述第一物料流传送至烃回收或使至少部分所述第一物料流返回至所述第一聚合阶段或所述第二聚合阶段。

10. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述第一 α -烯烃和所述第二 α -烯烃是相同的。

11. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述聚合催化剂包含固体组分,所述固体组分包括含有钛和含有镁的化合物以及含有三烷基铝的助催化剂,其中至少一种所述含有钛和含有镁的化合物包含卤素。

12. 多峰乙烯共聚物,具有

-906-925kg/m³的密度 ρ ;

-0.5-5.0g/10min的熔体流动速率MFR₅;

-15-35的流率比FRR_{21/5};和

-满足以下关系的多峰乙烯共聚物的庚烷可萃取物的含量 X_{C7} 、密度 ρ 和熔体流动速率MFR₅:

$$X_{C7} \leq A + B \cdot MFR_5 + C \cdot \rho$$

其中 $A=217.2$, $B=0.445$ 且 $C=-0.234$ 。

13. 根据权利要求12所述的多峰乙烯共聚物,其中所述多峰乙烯共聚物具有

-1.0-5.0g/10min的熔体流动速率MFR₅;和

-25-100g/10min的熔体流动速率MFR₂₁。

14. 根据权利要求12或权利要求13所述的多峰乙烯共聚物,其中所述多峰乙烯共聚物具有的密度为906-920kg/m³。

15. 根据权利要求14所述的多峰乙烯共聚物,其中所述多峰乙烯共聚物具有的密度为910-918kg/m³。

16. 包含层的薄膜,其中所述层包含根据权利要求12-15中任一项所述的多峰乙烯共聚物。

17. 根据权利要求16所述的薄膜,其中所述层包含40-100%的所述多峰乙烯共聚物。

18. 根据权利要求17所述的薄膜,其中所述层包含50-100%的所述多峰乙烯共聚物。

用于制造聚乙烯组合物的多阶段法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造乙烯聚合物的方法。特别地,本发明涉及制造多峰乙烯聚合物的方法,其中该方法包括在三个聚合阶段中聚合乙烯。此外,本发明涉及由所述方法制造的多峰乙烯共聚物,和这样的共聚物用于制造膜的用途。

背景技术

[0002] 已知通过在两个聚合阶段共聚乙烯制造适用于制造膜的乙烯共聚物,例如EP-A-691367中公开了在两个流化床反应器中制造双峰乙烯共聚物。该文件未公开第三聚合阶段或庚烷可溶解的聚合物的含量。

[0003] 同样WO-A-2004000902公开了双峰LLDPE树脂。该文件未公开第三聚合阶段或庚烷可溶解的聚合物的含量。

[0004] EP-A-2067799公开了多峰LLDPE树脂,其在配体-修饰的催化剂的存在下,于环流反应器和气相反应器中,在两个聚合阶段中制造。

[0005] EP-A-2246369公开了在齐格勒纳塔催化剂的存在下以DEAC为助催化剂制造的LLDPE。该文件简要地提及两阶段聚合,但其实施例中仅运转了单阶段聚合。此外,该文件未公开三个阶段聚合或庚烷可溶解的聚合物的含量。

[0006] EP-A-2228394公开了使用包含钛化合物和钒化合物的多组分催化剂,在两个聚合阶段制造的LLDPE聚合物。该文件公开了可以包含额外的聚合阶段,例如第三和第四聚合阶段,其优选在气相反应器中进行。然而,没有公开的是在这样的阶段中制造的聚合物的性质,并且其仅例证了两阶段聚合。此外,该文件未公开可溶的聚合物的量。

[0007] EP-A-2186833公开了处于两个环流反应器随后是气相反应器的串联反应器序列中的三阶段聚合。在第一阶段,聚合物具有优选200-1000g/10min的MFR₂,和优选945-978kg/m³的密度。在第二阶段制造的聚合物具有优选200-1000g/10min的MFR₂和优选945-978kg/m³的密度。最终聚合物具有优选5-30g/10min的MFR₂₁,和优选940-970kg/m³的密度。在第一阶段和第二阶段中制造的聚合物具有相同的MFR₂。在示例的方法中,在最先的两阶段中制造的聚合物是均聚物,最终树脂具有0.2-0.4g/10min的MFR₅和约955kg/m³的密度。该文件未涉及可溶解的聚合物的量。

[0008] 鉴于现有技术,在制造给定密度和熔体流动速率的具有低含量的可溶聚合物的LLDPE聚合物中仍存在问题,这种LLDPE能以高生产量被挤出为拥有良好机械性能的膜。特别地,可溶聚合物的含量应该低至可使从LLDPE聚合物制造的膜用于食品接触。

[0009] 发明概述

[0010] 从一方面看,本发明提供了用于在三个聚合阶段中在聚合催化剂的存在下,制造乙烯和至少一种具有4-10个碳原子的 α -烯烃的共聚物的方法,所述共聚物具有906-925kg/m³的密度和在190℃于5kg负载下测量的0.5-5.0g/10min的熔体流动速率MFR₅,其中所述三个聚合阶段包括的步骤为:

[0011] -在聚合催化剂的存在下于第一聚合阶段中共聚乙烯和具有4-10个碳原子的第一

α -烯烃,以制造第一乙烯共聚物,该第一乙烯共聚物具有945-955kg/m³的密度和在190℃于2.16kg负载下测量的150-1000g/10min的熔体流动速率MFR₂;

[0012] -在第一乙烯共聚物的存在下于第二聚合阶段共聚乙烯和第一 α -烯烃,以制造包含第一乙烯共聚物和第二乙烯共聚物的第一共聚物混合物,该第一共聚物混合物具有945-955kg/m³的密度和150-1000g/10min的熔体流动速率MFR₂;

[0013] -在第一共聚物混合物的存在下于第三聚合阶段中共聚乙烯和具有4-10个碳原子的第二 α -烯烃,以制造包含第一共聚物混合物和第三乙烯共聚物的第二共聚物混合物,该第二共聚物混合物具有906-925kg/m³的密度和0.5-5.0g/10min的熔体流动速率MFR₅;

[0014] -回收第二共聚物混合物。

[0015] 从另一方面可见,本发明提供多峰乙烯共聚物,其具有

[0016] -906-925kg/m³的密度;

[0017] -0.5-5.0g/10min的熔体流动速率MFR₅;

[0018] -15-35的流率比FRR_{21/5};和

[0019] -满足以下关系的多峰乙烯共聚物的庚烷可萃取物的含量X_{C7}、密度 ρ 和熔体流动速率MFR₅:

[0020] $X_{C7} \leq A + B \cdot MFR_5 + C \cdot \rho$ (等式1)

[0021] 其中A=217.2,B=0.445和C=-0.234。

[0022] 从又另一方面看,本发明提供包含以上定义的多峰乙烯共聚物的膜。

[0023] 发明详述

[0024] 虽然本发明涉及用于制造乙烯聚合物组合物的三阶段法,但应理解该方法可含有除上述三个阶段外的额外聚合阶段。只要额外阶段中生产的聚合物不实质影响聚合物的性能,则上述方法可包括这样的额外聚合阶段(如预聚合阶段)。此外,以上公开的三个聚合阶段中的任一个均可作为两个或更多个亚阶段进行,前提是每个这样的亚阶段所生产的聚合物及其混合物与各相应阶段的聚合物的描述一致。

[0025] 但是,优选的是将第一、第二和第三聚合阶段的每一个分别作为单个的聚合阶段进行,以防止工序变得不必要的复杂。因此,在最优选的实施方案中,所述方法由三个聚合阶段组成,而在其之前可能存在预聚合阶段。

[0026] 多峰共聚物指含有不同组分的共聚物,其中不同组分具有不同的平均分子量或不同的共聚单体含量或二者皆不同。通过两个或更多个聚合阶段共聚乙烯和共聚单体制造多峰共聚物,其中对于使在不同的阶段制造不同的聚合物的聚合条件是足够不同的。可替代选择地,可通过使用两个或更多个不同的催化剂或通过使用包含至少两种不同过渡金属化合物的多组分催化剂,在单一聚合阶段制造多峰共聚物。

[0027] 连续运行过程指向其中连续地或间歇地引入原材料,以及从其中产品被连续地或间歇地取出的过程或过程阶段。连续加入或取出指连续流从过程或过程阶段中进入或流出。间歇加入或取出指在过程的运行期间,向过程或过程阶段中不间断地加入小批量的原材料或从过程或过程阶段中不间断取出产物。这样的批量间的周期与过程或过程阶段的整体平均停留时间相比是小的,例如不多于整体平均停留时间的10%。

[0028] 根据最优选的实施方案,本发明的聚合物过程在包含两个环流反应器随后是气相反应器的串联序列中进行。

[0029] 催化剂

[0030] 聚合在烯烃聚合催化剂的存在下进行。催化剂可以是任何能够制造期望的乙烯聚合物的催化剂。适合的催化剂有,例如,基于过渡金属的齐格勒-纳塔催化剂,例如钛、锆和/或钒催化剂。齐格勒-纳塔催化剂是有用的,因为它们能以高生产力制造具有宽分子量范围的聚合物。

[0031] 适合的齐格勒-纳塔催化剂优选含有任选负载于载体颗粒上的镁化合物、铝化合物和钛化合物。

[0032] 颗粒载体可以是无机氧化物载体,例如二氧化硅、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,载体是二氧化硅。

[0033] 二氧化硅载体的平均粒径通常可为10至100 μm 。然而,已显示若载体具有6-40 μm 、优选6-30 μm 的平均颗粒尺寸,则可获得特殊的优势。

[0034] 镁化合物是二烷基镁和醇的反应产物。醇是线性或支链脂肪族单元醇。优选地,醇具有6-16个碳原子。支链醇是特别优选的,2-乙基-1-己醇是优选的醇的一个实例。二烷基镁可以是任何结合至两个烷基基团的镁化合物,该两个烷基基团可以是相同的或不同的。丁基-辛基镁是优选的二烷基镁的一个实例。

[0035] 铝化合物是含有氯的烷基铝。特别优选的化合物是烷基二氯化铝和倍半烷基氯化铝(aluminium alkyl sesquichlorides)。

[0036] 钛化合物是含有卤素的钛化合物,优选含有氯的钛化合物。特别优选的钛化合物是四氯化钛。

[0037] 如EP-A-688794或WO-A-99/51646中所述,可通过将载体与上述化合物依次接触制备催化剂。可替代选择地,如WO-A-01/55230中所述,可通过首先制备组分的溶液,然后将该溶液与载体接触来制备催化剂。

[0038] 另一组适合的齐格勒-纳塔催化剂含有钛化合物以及作为载体的卤化镁化合物。因此,催化剂含有在二卤化镁(如二氯化镁)上的钛化合物。例如,WO-A-2005/118655和EP-A-810235中公开了这样的催化剂。

[0039] 齐格勒-纳塔催化剂的更进一步类型为通过其中形成了乳液的方法制备的催化剂,其中活性组分在至少两种液相的乳液中形成分散相,即不连续相。液滴形式的分散相从乳液中固化,其中形成固体颗粒形式的催化剂。Borealis公司的WO-A-2003/106510中给出了这些类型的催化剂的制备原理。

[0040] 齐格勒-纳塔催化剂连同活化剂一起使用。适合的活化剂为烷基金属化合物,特别是烷基铝化合物。这些化合物包括卤化烷基铝,例如乙基二氯化铝、二乙基氯化铝、倍半乙基氯化铝、二甲基氯化铝等。它们还可包括三烷基铝化合物,例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝和三正辛基铝。此外,它们还包括烷基铝含氧化合物,例如甲基铝氧烷(MAO)、六异丁基铝氧烷(HIBAO)和四异丁基铝氧烷(TIBAO)。还可以使用其他的烷基铝化合物,例如异戊二烯基铝。特别优选的活化剂为三烷基铝,其中三乙基铝、三甲基铝和三异丁基铝是尤其有用的。

[0041] 所用的活化剂的量取决于具体的催化剂和活化剂。通常地,以如下的量使用三乙基铝:铝与过渡金属的摩尔比(如Al/Ti)为1-1000mol/mol、优选为3-100mol/mol,尤其是为约5mol/mol至约30mol/mol。

[0042] 预聚合

[0043] 聚合步骤之前可存在预聚合步骤。预聚合的目的在于在低温和/或低单体浓度下将少量的聚合物聚合至催化剂上。通过预聚合,可以改善浆料中催化剂的性能和/或改进最终聚合物的性能。预聚合步骤在浆料中进行。

[0044] 因此,预聚合步骤可以在环流反应器中进行。然后预聚合优选在惰性稀释剂中进行,惰性稀释剂通常为烃类稀释剂,例如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等或它们的混合物。优选地,稀释剂是具有1-4个碳原子的低沸点烃或这样的烃的混合物。

[0045] 预聚合步骤的温度通常为0-90℃,优选为20-80℃并且更优选55-75℃。

[0046] 压力不是关键的并且通常为1-150巴,优选为40-80巴。

[0047] 单体的量通常为在预聚合步骤中每一克固体催化剂组分聚合0.1-1000克的单体。如本领域技术人员所知,从连续预聚合反应器中回收的催化剂颗粒并不全部含有相同量的预聚物。相反,每种颗粒具有它自己的特征量,其取决于预聚合反应器中颗粒的停留时间。由于一些颗粒在反应器中停留相对长的时间而一些停留相对短的时间,于是不同颗粒上的预聚物的量也不同并且一些单个颗粒可含有超出上述限制的预聚物的量。然而,催化剂上预聚物的平均量处于以上限定的范围内。

[0048] 如本领域已知的,可通过氢气控制预聚物的分子量。进一步地,如WO-A-96/19503和WO-A-96/32420中所公开的,可使用抗静电添加剂阻止颗粒互相粘附或粘附至反应器壁。

[0049] 当存在预聚合步骤时,优选将催化剂组分全部引入至预聚合步骤。然而,可将固体催化剂组分和助催化剂分别投料时,可以仅将部分助催化剂引入预聚合阶段并将剩余部分引入后续的聚合阶段。同样在这样的情况中,需要向预聚合阶段引入以在那里获得充分聚合反应那样多的助催化剂。

[0050] 第一聚合阶段

[0051] 在第一聚合阶段中,制造乙烯和具有4-10个碳原子的第一 α -烯烃的第一共聚物。这任选地通过上述预聚合阶段,通过向第一聚合阶段引入聚合催化剂以及乙烯、 α -烯烃共聚单体和氢气实现。

[0052] 第一乙烯共聚物具有的熔体流动速率MFR₂为150-1000g/10min,优选为150-750g/10min,更优选为200-600g/10min。此外,第一共聚物具有的密度为945-955kg/m³,优选为945-953kg/m³、最优选为948-953kg/m³。

[0053] 第一聚合阶段优选以淤浆聚合进行。淤浆聚合通常在惰性稀释剂中发生,惰性稀释剂通常为烃类稀释剂,例如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等或它们的混合物。优选地,稀释剂是具有1-4个碳原子的低沸点烃或这样的烃的混合物。特别优选的稀释剂是丙烷,其可能含有少量的甲烷、乙烷和/或丁烷。

[0054] 流体相浆料的乙烯含量可以为按摩尔计1%至约50%,优选为按摩尔计约2%至约20%,特别是按摩尔计约2%至约10%。具有高乙烯浓度的益处是催化剂的产量增加,缺点是比浓度低时需要循环更多的乙烯。

[0055] 第一聚合步骤中的温度通常为60-100℃、优选为70-90℃。应避免过高的温度以防止聚合物部分溶解于稀释剂中和防止反应器的污染。压力为1-150巴、优选40-80巴。

[0056] 可在任何已知用于淤浆聚合的反应器中进行淤浆聚合。这样的反应器包括连续搅

拌的釜式反应器和环流反应器。特别优选的是在环流反应器中进行聚合。在这样的反应器中,通过使用循环泵,浆料以高速沿封闭管循环。环流反应器是本领域所公知的,并且例如在US-A-4582816、US-A-3405109、US-A-3324093、EP-A-479186和US-A-5391654中给出实例。因此优选的是在一个或多个环流反应器中,更优选在一个环流反应器中以淤浆聚合进行第一聚合阶段。

[0057] 可连续地或间歇地从反应器中取出浆料。间歇取出的优选的方式为使用沉降支管(settling legs),其中允许所述浆料先浓缩,再从所述反应器取出一批浓缩的浆料。例如US-A-3374211、US-A-3242150和EP-A-1310295中公开了沉降支管的使用。例如EP-A-891990、EP-A-1415999、EP-A-1591460和WO-A-2007/025640中公开了连续取出。如EP-A-1310295和EP-A-1591460中所公开的,连续取出有利地与合适的浓缩方法组合。优选的是连续地从第一聚合阶段取出浆料。

[0058] 向第一聚合阶段引入氢气用于控制第一共聚物的MFR₂。达到期望的MFR所需的氢气的量取决于使用的催化剂和聚合条件。已在环流反应器的淤浆聚合中得到期望的聚合物性能,其中具有的氢气对乙烯的摩尔比为100-1000mol/kmol(或mol/1000mol)并且优选200-800mol/kmol。

[0059] 向第一聚合阶段引入第一 α -烯烃共聚单体用于控制第一共聚物的密度。达到期望密度所需的共聚单体的量取决于共聚单体的类型、所使用的催化剂和聚合条件。已在环流反应器的淤浆聚合中得到了期望的聚合物性能,其具有的共聚单体对乙烯的摩尔比为100-1000mol/kmol(或mol/1000mol)并且优选200-800mol/kmol。

[0060] 第一聚合阶段中的平均停留时间通常为20-120分钟,优选30-80分钟。如本领域所熟知的,平均停留时间 τ 可从以下等式计算:

$$[0061] \quad \tau = \frac{V_R}{Q_0} \quad (\text{等式 2})$$

[0062] 其中 V_R 是反应空间的体积(在环流反应器的情况下,是反应器的体积;在流化床反应器的情况下,是流化床的体积)并且 Q_0 是产物流(包括聚合物产物和流体反应混合物)的体积流率。

[0063] 第二聚合阶段

[0064] 在第二聚合阶段中形成第一共聚物混合物,其包含第一乙烯共聚物和第二乙烯共聚物。这通过向第二聚合阶段引入含有分散于其中的活性催化剂的第一共聚物颗粒以及额外的乙烯实现。如以上对于第一聚合阶段所述的,分别引入氢气和第一 α -烯烃共聚单体用于控制分子量和密度。这导致在含有第一共聚物的颗粒上形成第二共聚物。

[0065] 第一共聚物混合物的熔体流动速率MFR₂为150-1000g/10min,优选为150-750g/10min并且更优选为200-600g/10min。此外,所述第一共聚物混合物的密度为945-955kg/m³,优选为945-953kg/m³并且最优选为948-953kg/m³。

[0066] 因为无法将第二共聚物从第一共聚物混合物中分离,所以不能测量第二共聚物的密度。然而,可通过使用以下等式,从第一共聚物混合物和第一共聚物的密度估测第二共聚物的密度:

$$[0067] \quad \rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2 \quad (\text{等式 3})$$

[0068] 其中 ρ 是以kg/m³为单位的密度, w 是混合物中组分的重量分数并且下标b、1和2分

别指整体混合物b(=第一共聚物混合物)、组分1(=第一共聚物)和组分2(=第二共聚物)。

[0069] 第二聚合阶段中的聚合有利地以如上文对第一聚合阶段所述的淤浆聚合进行。条件可选择与第一聚合阶段中相近的那些。因此第一聚合阶段中的温度适当地为60-100℃,优选70-90℃。压力适当的为1-150巴,优选为40-80巴。优选地第二聚合阶段在一个或多个环流反应器中,更优选在一个环流反应器中作为淤浆聚合进行。

[0070] 调节氢气进料以达到期望的第一共聚物混合物的熔体流动速率(或分子量)。适当地,控制氢气进料以保持反应混合物中恒定的氢气对乙烯的摩尔比。实际的比率取决于催化剂和聚合的类型。已通过将比例保持在200-1000mol/kmol,优选200-800mol/kmol范围内,在环流反应器的淤浆聚合中得到期望的聚合物性能。

[0071] 向第二聚合阶段引入第一 α -烯烃共聚单体用于控制第一共聚物混合物的密度。达到期望密度所需的共聚单体的量取决于共聚单体类型、使用的催化剂和聚合条件。已在环流反应器中于淤浆聚合中得到期望的聚合物性能,其中共聚单体对乙烯的摩尔比为100-1000mol/kmol(或mol/1000mol)并且优选200-800mol/kmol。

[0072] 第二聚合阶段中的平均停留时间通常为20-120分钟,优选为30-80分钟。

[0073] 第一聚合物混合物包含按重量计25-50%的第一共聚物和按重量计50-75%的第二共聚物。优选地,第一共聚物混合物包含按重量计30-50%的第一共聚物和按重量计50-70%的第二共聚物。

[0074] 通常,从聚合物中移除至少一部分存在于第二聚合阶段中的流体反应混合物。这使得可以在第二聚合阶段和第三聚合阶段中制造的聚合物的分子量间具有足够的差别。然后将第一聚合物混合物导入第三聚合阶段,而可将流体反应混合物导入至回收段,或可替代选择地,可将移除的流体反应混合物全部地或部分地返回第一或第二聚合阶段。在回收段,分离反应混合物的组分以制造,例如,回收的乙烯、共聚单体和稀释剂的物料流。而后回收的物料流可在聚合过程中重新使用。可通过任何本领域已知的方法(例如通过闪蒸或萃取),实现从聚合物中移除流体反应混合物。因为闪蒸是简单和有效的方法,所以其通常是优选的。例如EP-A-1415999中公开了用于将聚合物从第二聚合阶段转移至第三聚合阶段的适当方法。

[0075] 第三聚合阶段

[0076] 在第三聚合阶段中形成第二共聚物混合物,其包含第一共聚物混合物和第三乙烯共聚物。这通过向第三聚合阶段引入含有分散于其中的活性催化剂的第一共聚物混合物颗粒以及额外的乙烯和第二 α -烯烃共聚单体实现。可引入氢气用于控制分子量。这导致在含有第一共聚物混合物的颗粒上形成第三共聚物。

[0077] 第二共聚物混合物的熔体流动速率MFR₅为0.5-5.0g/10min,优选为0.8-4.0g/10min。第二共聚物混合物优选具有的MFR₂₁为20-150g/10min,更优选为25-100g/10min。此外,优选具有的流率比FRR_{21/2}为15-40、优选为18-25。

[0078] 第二 α -烯烃共聚单体选自乙烯和含有4-10个碳原子的 α -烯烃。第二 α -烯烃共聚单体与第一 α -烯烃共聚单体可以是相同的或不同的。在本发明的一个优选的实施方案中,第一 α -烯烃共聚单体和第二 α -烯烃共聚单体是相同的,例如1-丁烯或1-己烯,特别优选的是1-丁烯。在本发明另一个优选的实施方案中,第一 α -烯烃共聚单体不同于第二 α -烯烃共聚单体。然后第一 α -烯烃共聚单体可以是1-丁烯,第二 α -烯烃是1-己烯或1-辛烯,更优选1-己

烯。控制第二 α -烯烃共聚单体的含量以得到第二共聚物混合物的期望密度。通常第二共聚物混合物具有的密度为906-925kg/m³,优选为910-925kg/m³,更优选为913-923kg/m³。

[0079] 如以上对于第一共聚物混合物所述的,因为不能从第二共聚物混合物中分离第三共聚物,所以不能测量第三乙烯共聚物的MFR₂₁。然而,可通过使用所谓的Hagström等式(Hagström, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997) 计算所述第三乙烯共聚物的MFR₂₁。

$$[0080] \quad MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{等式 4})$$

[0081] 如Hagström所提出的,对于MFR₂₁, $a=10.4$ 并且 $b=0.5$ 。进一步地,除非有其它可使用的实验信息,可认为一个聚合物组分的MFR₂₁/MFR₂是30。此外, w 是具有更高MFR的聚合物组分的重量分数。因此,可以将第一共聚物混合物作为组分1以及第三共聚物作为组分2。当已知第一共聚物混合物(MI₁) 和第二共聚物混合物(MI_b) 的MFR₂₁时,然后可从等式4解出第三共聚物(MI₂) 的MFR₂₁。

[0082] 不能直接测量第三共聚物的密度。然而,通过使用以上等式3的标准混合规则,则第三共聚物的密度可由第二共聚物混合物和第一共聚物混合物的密度计算。于是下标 b 、1和2分别指整体混合物 b (=第二共聚物混合物)、组分1(=第一共聚物混合物)和组分2(=第三共聚物)。

[0083] 调节氢气进料以达到第二共聚物混合物的期望的熔体流动速率(或分子量)。适当地控制氢气进料以保持反应混合物中恒定的氢气对乙烯比率。实际的比率取决于催化剂以及聚合的类型。已通过将比率保持在1-20mol/kmol、优选1-10mol/kmol的范围内,在流化床反应器的气相聚合中得到期望的聚合物性能。

[0084] 通常引入第二 α -烯烃共聚单体以在反应混合物中保持恒定的共聚单体对乙烯的比。制造具有期望密度的聚合物所需要的共聚单体对乙烯的比取决于,例如,共聚单体的类型和催化剂的类型。以1-己烯作为共聚单体,已在流化床反应器的气相聚合中得到期望的聚合物性能,其中1-丁烯对乙烯的摩尔比为500-1000mol/kmol,优选为600-950mol/kmol并且特别是650-950mol/kmol。

[0085] 优选地,第三聚合阶段以流化床气相聚合进行。在流化床气相反应器中,在聚合催化剂的存在下,烯烃在上移的气流中聚合。反应器通常含有流化床,其包含含有位于流化栅上方的活性催化剂的正在生长的聚合物颗粒。

[0086] 在包含烯烃单体、可能的(eventual)共聚单体、可能的链增长控制剂或链转移剂(例如氢气)和可能的惰性气体的流化气体的帮助下流化聚合物床。将流化气引入反应器底部的进气室。为确保气流均匀分布于进气室的横截面表面区域,如本领域(例如US-A-4933149和EP-A-684871)已知的,进气管可装配有分流元件。可将一个或多个上述组分连续加入至流化气中以补偿例如由反应或产物取出带来的损失。

[0087] 气流从进气室向上穿过流化栅进入流化床。流化栅的目的在于分割气流以使其均匀地通过床的横截面。如WO-A-2005/087361中所公开的,有时可设置流化栅以建立沿反应器壁吹扫的气流。例如US-A-4578879、EP 600414和EP-A-721798中公开了其他类型的流化

栅。Geldart和Bayens给出了综述:The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, 第42卷, 1985。

[0088] 流化气穿过流化床。流化气的表观速度必须高于流化床中所含颗粒的最小流化速度, 否则将不会发生流化。另一方面, 气体的速率应低于气动输送的初始速度, 否则整个床将夹带流化气。当通过用常规工程实践知晓颗粒的特性时, 可计算最小流化速度以及气动输送的初始速度。例如Geldart给出了综述: Gas Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986。

[0089] 当流化气与含有活性催化剂的床接触时, 在催化剂的存在下, 气体的活性组分(例如单体、共聚单体和链转移剂)反应以制造聚合物产物。同时气体被反应热加热。

[0090] 将未反应的流化气从反应器的顶部移除并且在换热器中冷却以移除反应热。将气体冷却至低于床温的温度以防止床因反应而被加热。可将气体冷却至部分气体冷凝的温度。当液滴进入反应区时被蒸发。而后汽化热有助于反应热的移除。这种操作称为冷凝模式, 并且例如WO-A-2007/025640、US-A-4543399、EP-A-699213和WO-A-94/25495中公开了该操作的变换形式。如EP-A-696293中公开的, 也可向循环气流中加入冷凝剂。冷凝剂是非聚合组分, 例如正戊烷、异戊烷、正丁烷或异丁烷, 其在冷却器中至少部分冷凝。

[0091] 而后气体被压缩, 并循环回到反应器的进气室中。在将新鲜反应物投入反应器之前, 其先被引入流化气流中, 以补偿由反应和产物取出造成的损失。众所周知要分析流化气体的成分并引入气体组分以维持成分恒定。实际的成分由产品的预期性质和聚合中所用的催化剂决定。

[0092] 可以以各种方式, 或连续地或间歇地, 将催化剂引入反应器。例如, WO-A-01/05845和EP-A-499759公开了这样的方法。当气相反应器是反应器串联中的一部分时, 催化剂通常分散于来自在先聚合阶段的聚合物颗粒中。如EP-A-1415999和WO-A-00/26258中公开的, 可将聚合物颗粒引入至气相反应器中。

[0093] 可连续地或间歇地从气相反应器中取出聚合产物。也可将这些方法组合使用。例如WO-A-00/29452中公开了连续取出。例如US-A-4621952、EP-A-188125、EP-A-250169和EP-A-579426中公开了间歇取出。

[0094] 气相反应器的顶部可包括所谓的分离区。在这样的区域中, 增大反应器的直径以降低气体流速, 并使由流化气体从床中带出的颗粒沉降回到所述床层中。

[0095] 可使用本领域中已知的不同技术观察床层料位 (bed level)。例如, 可以沿反应器的全长记录反应器底部和床特定高度间的压力差, 且基于压力差值计算出床层料位。这样的计算产生的是时均料位。也可使用超声传感器或放射性传感器。使用这些方法可得到瞬时料位, 随后当然可以将瞬时料位进行时间平均以得到时均床层料位。

[0096] 如果需要, 也可将抗静电剂引入到气相反应器中。如US-A-5026795、US-A-4803251、US-A-4532311、US-A-4855370和EP-A-560035中公开了合适的抗静电剂和它们的使用方法。它们通常是极性化合物并且包括例如, 水、酮类、醛类和醇类。

[0097] 反应器也可包括机械搅拌器以进一步促进流化床内的混合。EP-A-707513中给出了一个适当的搅拌器设计的实例。

[0098] 通常流化床聚合反应器在处于50-100℃、优选65-90℃的温度范围内操作。压力适当地为10-40巴, 优选15-30巴。

[0099] 第三聚合阶段中的平均停留时间通常为40-240分钟,优选60-180分钟。

[0100] 如上所讨论的,优选的是在一个或多个气相反应器中,更优选一个流化床反应器中于气相中进行第三聚合阶段。

[0101] 第二共聚物混合物通常包含按重量计35-57%的第一共聚物混合物和按重量计43-65%的第三共聚物。

[0102] 挤出

[0103] 当聚合物已从聚合反应器中移除时,对其进行从聚合物中移除残余烃的工序步骤。这样的工序在本领域是熟知的并且可包括减压步骤、净化步骤、解吸(stripping)步骤、萃取步骤等等。不同步骤的组合也是可能的。

[0104] 根据一个优选工序,通过减压移除聚合物粉末中的部分烃类。继而将粉末在90-110℃的温度下与蒸汽接触10min到3h的时间。之后,用惰性气体(如氮气)在20-80℃的温度下净化粉末1-60min的时间。

[0105] 根据另一个优选工序,对所述聚合物粉末进行如上所述的减压。之后,用惰性气体(如氮气)在50-90℃的温度下净化粉末20min-5h的时间。惰性气体可含有按重量计0.0001-5%,优选0.001-1%的组分用于钝化聚合物(例如蒸汽)中含有的催化剂。

[0106] 净化步骤优选在沉降的移动床(settled moving bed)中连续进行。聚合物作为平推流下行并且引入床底部的净化气向上流动。

[0107] WO-A-02/088194、EP-A-683176、EP-A-372239、EP-A-47077和GB-A-1272778中公开了从聚合物中移除烃类的合适方法。

[0108] 如本领域熟知,将残余烃类移除后,优选将聚合物与添加剂混合。这样的添加剂包括抗氧化剂、过程稳定剂、中和剂、润滑剂、成核剂、色素等。

[0109] 如本领域已知,将聚合物颗粒与添加剂混合并挤出成粒料。优选使用反向双螺旋杆挤出机用于挤出步骤。这样的挤出机例如由Kobe和Japan Steel Works制造。EP-A-1600276中公开了这样的挤出机的适合的实例。通常,挤出期间的比能输入(specific energy input) (SEI) 处于180-230kWh/吨的范围内。熔融温度通常为220-290℃。

[0110] 多峰乙烯共聚物

[0111] 多峰乙烯共聚物是乙烯和至少一种具有4-10个碳原子的 α -烯烃的共聚物。优选地,多峰乙烯共聚物是乙烯和一种共聚单体的共聚物,该共聚单体选自1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和它们的混合物。特别优选地,多峰乙烯共聚物是乙烯和1-丁烯或乙烯和1-己烯的二元共聚物,或乙烯、1-丁烯和1-己烯的三元共聚物。

[0112] 多峰乙烯共聚物具有的密度 ρ 为906-925kg/m³、优选910-925kg/m³和更优选913-923kg/m³。具有低于906kg/m³的密度的树脂倾向于更黏着,以至于在颗粒形式工艺中,它们的生产变得有问题。另一方面,具有大于925kg/m³的密度的树脂不具有在多峰乙烯共聚物的最终用途应用中需要的所需性能平衡,例如它们不够软,它们可能具有过低的落镖强度和撕裂强度。

[0113] 多峰乙烯共聚物具有的熔体流动速率MFR₅为0.5-5.0g/10min,优选0.8-4.0g/10min。具有小于0.5g/10min的MFR₅的树脂倾向于具有过高的熔体黏度以至于转化工艺中的生产量可变得受限。另一方面,具有大于5.0g/10min的MFR₅的树脂具有对于最终使用应用过低的熔体强度。此外,树脂的高熔体指数和低密度的组合常导致树脂颗粒是黏的,这在

颗粒形成工艺中产生问题,例如工艺设备的堵塞或污染。

[0114] 此外,多峰乙烯共聚物具有的流率比 $FRR_{21/2}$ 为15-40,优选20-35。此外,其优选具有的 MFR_{21} 为20-100g/10min并且更优选25-70g/10min。

[0115] 对于聚合物的给定密度和熔体流动速率,多峰乙烯共聚物优选具有低含量的可溶性聚合物。因此,其庚烷可萃取聚合物的含量 X_{C7} 、密度 ρ 和熔体流动速率 MFR_5 满足以下关系:

[0116] $X_{C7} \leq A + B \cdot MFR_5 + C \cdot \rho$ (等式1)

[0117] 其中 $A=217.2$ 、 $B=0.445$ 以及 $C=-0.234$ 。

[0118] 可将多峰乙烯共聚物和本领域已知的添加剂共混。它们包括抗氧化剂、过程稳定剂、中和剂、润滑剂、成核剂、颜料、防粘连剂、光滑剂等。

[0119] 此外,可将多峰乙烯聚合物和其他本领域已知的聚合物共混用于改善某些性质。这样的聚合物包括通过自由基聚合在高压法中制造的低密度聚乙烯(LDPE)、其他线性低密度聚乙烯(例如通过使用茂金属催化剂制造的那些)、高密度聚乙烯、聚丙烯、极性乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚酰胺等。

[0120] 低可萃取含量表示多峰乙烯共聚物适用于例如食品接触。

[0121] 本发明的多峰乙烯共聚物很好地适用于制造膜。可根据本领域已知的任何方法(例如平面膜挤出或吹塑膜挤出)将它挤出成膜。多峰乙烯共聚物对于吹塑膜挤出是特别有用的,其中将聚合物熔体通过环形模具向上挤出。通过向泡的内侧吹冷空气冷却膜。膜可以是单层膜或它们可以是多层膜。在多层膜中,多峰乙烯共聚物可存在于任意一层中。它也可以存在于多于一层中,例如在所有层中存在。

[0122] 有益效果

[0123] 本发明的方法能够制造具有降低的庚烷可溶聚合物含量的多峰乙烯共聚物。从聚合物制造的膜具有低量的可见缺陷(凝胶)、良好的机械性能和可加工性能的组合,并且它们可被用于食品接触。

[0124] 该方法是可靠的并且聚合产品以低频的扰动和高生产率被制造。

[0125] 方法说明

[0126] 除另有陈述外,所有的分析均从稳定的粒料样品进行。

[0127] 熔体流动速率

[0128] 熔体流动速率(MFR)在190℃根据ISO 1133确定。在其下进行测量的负载以下标给出。因此,2.16kg负载下的MFR表示为 MFR_2 。熔体流动速率 MFR_{21} 相应地在21.6kg的负载下于190℃确定,并且 MFR_5 在5kg负载下确定。

[0129] 假设本文的熔体指数MFR遵循以下混合规则(等式4):

$$[0130] \quad MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{等式 4})$$

[0131] 其中 $a=10.4$ 并且 $b=0.5$, w 是混合物中具有更高MFR的组分的重量分数, MI 是熔体指数 MFR_{21} 并且下标 b 、1和2分别指混合物 b 、组分1和组分2。

[0132] 密度

[0133] 根据ISO 1183-1:2004方法A,在根据EN ISO 1872-2(2007年2月)制备的压缩模塑样品上测量聚合物的密度,并以 kg/m^3 给出。

[0134] 本文假设密度遵循混合规则(等式3)：

[0135] $\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2$ (等式3)

[0136] 其中 ρ 是以 kg/m^3 为单位的密度, w 是混合物中组分的重量分数并且下标 b 、1和2分别指整体混合物 b 、组分1和组分2。

[0137] 庚烷可溶的聚合物

[0138] 从稳定的粉末样品测量庚烷可溶的聚合物的量,该粉末样品于挤出步骤前,在粉末已与添加剂混合后收集。已将样品于室温和室压下在通风良好的空间于开放容器中保持至少四周的时间。

[0139] 将10g (9.5g-10.5g,0.1mg的精度)样品称量(=W1)至300ml带有磁力搅拌棒的锥形瓶中并且加入100ml正庚烷。使用玻璃塞封闭锥形瓶。之后,开始搅拌并在23℃持续30min。然后将溶液过滤(过滤器:Macherey-Nagel MN 617 1/4)至500ml圆底烧瓶中,该圆底烧瓶已在真空中于110℃干燥至少3个小时,并在干燥器中冷却至23℃直至恒定重量后称重(W2)。

[0140] 用正庚烷洗涤锥形瓶和过滤器中的残余物(约10ml 3次)。将洗涤液也过滤至圆底烧瓶中。之后,在约80℃于旋转蒸发仪中在 N_2 流下将圆底烧瓶中的溶液蒸发至干。

[0141] 然后将残余物在真空箱中于90℃干燥过夜,并在干燥器中冷却至室温直至恒定重量(W3)。

[0142] 使用以下公式计算正庚烷可溶物:

[0143] 正庚烷可溶物(wt%) = $(W3 - W2) \times 100 / W1$

[0144] 己烷可溶的聚合物

[0145] 己烷可萃取的聚合物的量在约220℃的熔融温度下从PM30挤塑膜机组上制造的膜确定,该机组具有的 $L/D=20$,螺杆直径为30mm(进料区4D长、5.8mm深、压缩区10D长,计量区6D长、2.3mm深并使用36-400-900-400筛目/ cm^2 的过滤网组合)、具有0.55-0.60mm模具间隔的200mm模具、螺杆转速:50r/min和水的冷却辊温度:双辊均为40℃(加热-冷却单元)、气隙:0.5mm、气刀鼓风机空气供应:1巴。薄膜厚为100 μm 。

[0146] 根据FDA方法(联邦注册,标题21,章1,部分177,部分1520,附录B)从如上述制备的膜样品确定己烷可溶聚合物的量。在50℃的温度和2小时的萃取时间进行萃取。

[0147] 埃尔门多夫(Elmendorf)撕裂强度

[0148] 使用ISO 6383/2方法从膜样品测量撕裂强度。使用摆锤装置测量蔓延撕裂穿过膜样品所需的力。摆锤在重力下经过弧形摆动,从预切切口撕裂样品。样品一侧用摆锤固定,另一侧用固定的夹钳固定。撕裂强度是撕裂样品所需的力。

[0149] 落镖强度

[0150] 使用ASTM D1709,方法A(可替代选择的测试技术)从膜样品测定落镖。具有38mm直径半球形封头的镖从0.66m的高度下落至夹在洞上的膜上。测试20个样品的连续组。每组使用一个重量,通过均匀增量增加(或减少)每组间的重量。计算并记录导致50%的样品损坏的重量。

[0151] 凝胶数

[0152] 在Collin平面膜挤出期间,使用OCS CR-9照相机和绕线机和OCS FSA 100图像分析软件确定凝胶计数。测试约两千克(或至少一千克)材料。通过照相机和图像分析软件从膜检测凝胶,并根据他们的尺寸在100和299 μm 间、300和599 μm 间、600和999 μm 间和1000 μm 或

更大下分类。然后从整体数据将每一平方米膜中每类凝胶的含量平均化。

实施例

[0153] 催化剂制备

[0154] 复合物制备:

[0155] 向反应器中加入87kg甲苯。然后再向反应器中加入45.5kg于庚烷中的Bomag A(丁基辛基镁)。然后以24-40kg/h的流速向反应器中引入161kg 99.8%的2-乙基-1-己醇。BOMAG-A和2-乙基-1-己醇间的摩尔比为1:1.83。

[0156] 固体催化剂组分制备:

[0157] 将275kg在氮气中于600℃下活化的二氧化硅(Crossfield的ES747JR,具有20μm的平均粒径)装入催化剂制备反应器中。然后于一小时在室温下,向反应器中加入411kg稀释于555升戊烷中的20%的EADC(2.0mmol/g二氧化硅)。然后将温度升高至35℃同时将处理的二氧化硅搅拌1小时。将二氧化硅在50℃干燥8.5小时。然后在23℃于10分钟加入655kg如上所述制备的复合物(2mmol Mg/g二氧化硅)。在22℃于10分钟向反应器加入86kg戊烷。将浆料在50℃搅拌8小时。最后,在45℃于0.5小时加入52kg TiCl_4 。将浆料在40℃搅拌5小时。然后通过氮气吹扫干燥催化剂。

[0158] 实施例1

[0159] 在70℃的温度和63巴压力下运行具有50dm³体积的环流反应器。向反应器中引入乙烯、1-丁烯、丙烷稀释剂和氢气以使乙烯的进料速率为2.0kg/h、氢气为5.0g/h、1-丁烯为80g/h以及丙烷为50kg/h。还向反应器中引入11g/h的如上述制造的固体聚合催化剂组分以及三乙基铝助催化剂,以使Al/Ti的摩尔比为约15。生产速率为1.9kg/h。

[0160] 连续地取出浆料流并将其导入体积为150dm³并且在85℃的温度和61巴压力下运行的环流反应器中。进一步向反应器中投入额外的乙烯、丙烷稀释剂、1-丁烯共聚单体和氢气以使流体混合物中乙烯的浓度为按摩尔计4.2%、氢气对乙烯的比为220mol/kmol、1-丁烯对乙烯的比为440mol/kmol及新鲜丙烷的进料为41kg/h。从反应器中取出的乙烯共聚物具有210g/10min的MFR₂和950kg/m³的密度。生产速率为17kg/h。

[0161] 间歇地从反应器中取出浆料流并将其导入体积为350dm³并且在85℃的温度和54巴压力下运行的环流反应器中。向反应器中进一步加入69kg/h的新鲜丙烷进料和乙烯、1-丁烯和氢气以使反应混合物中乙烯的含量为3.8mol-%、1-丁烯对乙烯的摩尔比为560mol/kmol及氢气对乙烯的比为270mol/kmol。从反应器中取出的乙烯共聚物具有270g/10min的MFR₂和952kg/m³的密度。生产速率为30kg/h。

[0162] 通过使用沉降支管从环流反应器中间歇地取出浆料并将其导入在50℃的温度和3巴压力下运行的闪蒸器中。在那里将聚合物导入至在20巴压力和80℃的温度下运行的流化床气相反应器中。加入额外的乙烯、1-丁烯共聚单体、作为惰性气体的氮气和氢气,以使反应混合物中乙烯的含量为13mol-%、氢气对乙烯的比为7mol/kmol及1-丁烯对乙烯的摩尔比为700mol/kmol。气相反应器中聚合物的生产速率为66kg/h,因此从气相反应器中的总聚合物取出速率约为110kg/h。聚合物具有2.2g/10min的熔体流动速率MFR₅和924kg/m³的密度。产物的比例(重量-%第一阶段组分/重量-%第二阶段组分/重量-%第三阶段组分)为16/25/59(或包含预聚物材料2/16/24/58)。

[0163] 将聚合物粉末在氮气气氛下和500ppm的硬脂酸钙和1200ppm的Irganox B225混合。然后通过使用CIMP90挤出机在氮气气氛下将其复合并挤出成粒料,以使SEI为230kWh/吨、熔融温度为260℃。

[0164] 实施例2-9

[0165] 除环流反应器和气相反应器中的运行条件如表1所示的改进外,均遵循实施例1的步骤。

[0166] 对比实施例1

[0167] 在70℃的温度和63巴压力下运行具有50dm³体积的环流反应器。向反应器中引入乙烯、丙烷稀释剂和氢气以使乙烯的进料速率为2.0kg/h、氢气为4.7g/h、1-丁烯为80g/h以及丙烷为47kg/h。还向反应器中引入8.9g/h的如上述制造的固体聚合催化剂组分以及三乙基铝助催化剂,以使助催化剂的进料速率为3.7g/h。生产速率为1.9kg/h。

[0168] 连续地取出浆料流并将其导入体积为500dm³并且在85℃的温度和59巴压力下运行的环流反应器中。向反应器中投入乙烯、丙烷稀释剂、1-丁烯和氢气以使流体混合物中乙烯的浓度为按摩尔计4.4%、氢气对乙烯的比为250mol/kmol、1-丁烯对乙烯的摩尔比为470mol/kmol及丙烷的进料为40kg/h。从反应器中取出的乙烯共聚物具有230g/10min的MFR₂和951kg/m³的密度。生产速率为42kg/h。

[0169] 通过使用沉降支管从环流反应器中间歇地取出浆料并将其导入在50℃的温度和3巴压力下运行的闪蒸器中。从那里将聚合物导入至在20巴压力和80℃的温度下运行的气相反应器中。加入额外的乙烯、1-丁烯共聚单体、作为惰性气体的氮气和氢气,以使反应混合物中乙烯的含量为21mol-%、氢气对乙烯的比为12mol/kmol及1-丁烯对乙烯的摩尔比为690mol/kmol。气相反应器中聚合物的生产速率为57kg/h,因此从气相反应器中的总聚合物取出速率约为100kg/h。聚合物具有1.8g/10min的熔体流动速率MFR₅和923kg/m³的密度。产物的比例(重量-%第一阶段组分/重量-%第二阶段组分)为43/57。

[0170] 将聚合物在氮气气氛下和500ppm的硬脂酸钙和1200ppm的IrganoxB225混合。然后通过使用CIMP90挤出机在氮气气氛下将其复合并挤出成粒料,以使SEI为190kWh/吨、熔融温度为240℃。

[0171] 对比实施例2-5

[0172] 除环流反应器和气相反应器中的运行条件如表2所示的改进外,均遵循对比实施例1的步骤。

[0173] 表3呈现了实施例和对比实施例的聚合物的庚烷可萃取的聚合物的量。

[0174] 膜制造实施例F1-F5和F7-F9

[0175] 根据材料的MFR₅使用以下机筒温度分布,在Windmüller和Hölscher (W&H) 单层吹塑薄膜机组上将实施例1-5和7-9的聚合物挤出为具有40μm厚度的膜,其中Windmüller和Hölscher (W&H) 单层吹塑薄膜机组具有Varex E60.30D挤出机、60mm的缸直径、30的螺杆长度对直径比、200mm的模具直径、1.2mm的模具间隙、BUR 1:3、700mm的霜线高和80kg/小时的产量:

[0176] MFR>1.2-2.0:80 160 180 180 180 180 180 180 180 180℃

[0177] MFR>2.0-5.0:80 150 160 160 160 160 160 160 160 160℃

[0178] 表4示出了从膜测量的数据。

[0179] 对比实施例CF1和CF3-CF5

[0180] 除使用对比实施例1和3-5的聚合物外,以与实施例F1相同的方法挤出膜。从膜测量的数据示出于表5中。

[0181] 膜制造实施例FF2、FF5、FF7、FF8和CF5

[0182] 在Collin挤塑机组上从E2、E5、E7、E8和CE5的粒状聚合物挤出挤塑膜。挤出机的螺杆具有30mm的直径和25的L/D比。通过具有200mm宽度和0.7mm模具间隙的平面模具挤出膜,膜的宽度为150mm。投料区之后的温度为175℃,熔融温度(模具处)为240℃。冷却辊的温度为50℃。膜厚70μm,产量:28g/min。从如上所述的膜记录凝胶的数。数据示出于表6中。

[0183]

表 1: 实施例 1-9 的条件

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
第一环流									
C ₂ , mol-%	4.2	4.1	5.6	4.0	5.1	8.1	6.9	2.4	2.5
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	220	320	210	290	230	380	245	610	650
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	440	490	430	530	380	180	240	400	430
MFR ₂ , g/10 min	210	180	350	180	180	270	200	N/A ²⁾	N/A ²⁾
密度, kg/m ³	950	948	949	951	944	949	950	N/A ²⁾	N/A ²⁾
第二环流									
C ₂ , mol-%	3.8	3.8	3.4	2.3	4.0	3.9	4.1	4.7	4.2
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	270	420	300	240	400	330	330	340	380
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	560	700	780	N/A ²⁾	720	590	650	570	710
MFR ₃ , g/10 min	270	330	220	360	270	430	360	240	340
密度, kg/m ³	952	951	953	948	953	952	951	952	951
GPR									
C ₂ , mol-%	13	13	12	10	11	17	17	18	18
H ₂ /C ₂ , mol/kmol	7	6	2	1	6	3	3	3	3
C ₄ /C ₂ , mol/kmol	700	670	900	740	810	910	900	880	880
最终									
比例 ³⁾	2/15/27/56	2/20/22/56	2/20/22/56	2/23/31/44	2/20/22/56	2/15/24/59	2/15/23/60	2/20/24/54	2/18/22/58
MFR ₅ , g/10 min	2.2	1.6	3.3	4.7	3.6	1.6 ¹⁾	2.1	1.9	2.7
MFR ₃₁ , g/10 min	44	34	69	100	77	33 ¹⁾	43	40	58
Density, kg/m ³	924	924	917	915	922	914 ¹⁾	915	916	917

说明: ¹⁾ 从粉末测量

²⁾ 未分析

³⁾ 给出为%预聚物材料/%第一环流材料/%第二环流材料/%气相反应器 (GPR) 材料

[0184] 表2:对比实施例1-5的条件

[0185]

对比实施例	1	2	3	4	5
环流					
C ₂ ,mol-%	4.4	4.6	3.9	4.1	4.3
H ₂ /C ₂ ,mol/kmol	250	270	260	250	260
C ₄ /C ₂ ,mol/kmol	470	430	500	480	510
MFR ₂ ,g/10min	230	300	320	260	280
密度,kg/m ³	951	951	952	951	951
GPR					
C ₂ ,mol-%	21	19	12	14	13
H ₂ /C ₂ ,mol/kmol	12	18	5	4	4
C ₄ /C ₂ ,mol/kmol	690	860	410	410	510
最终					
比例	2/41/57	2/38/60	2/41/57	2/41/57	2/40/58
MFR ₅ ,g/10min	1.8	3.2	1.9	1.7	2.3
MFR ₂₁ ,g/10min	40	65	42	37	53
密度,kg/m ³	923	919	924	925	919

[0186] 表3:庚烷可萃取聚合物的量

实施例	密度 kg/m ³	MFR ₅ g/10 min	极限重量-%	庚烷萃取物, 重量-%
1	924.1	2.2	2.09	1.44
2	923.8	1.6	1.89	1.48
3	917.3	3.3	4.17	3.28
4	915.3	4.7	5.26	4.9
5	922.4	3.6	3.11	2.68
6	913.7	1.6	4.25	3.56
7	915.0	2.1	4.17	3.89
8	915.5	1.9	3.96	3.66
9	916.5	2.7	4.09	3.43
对比实施例 1	923.2	1.8	2.12	2.36
对比实施例 2	918.5	3.2	3.84	4.95
对比实施例 3	924.0	1.9	1.98	2.47
对比实施例 4	924.7	1.7	1.72	1.85
对比实施例 5	918.5	2.3	3.44	3.5

[0188] 表4:从实施例F1-F9的膜测量的数据:

[0189]

实施例	C6 FDA	MD 撕裂 N	TD 撕裂 N	DDI g
F1	1.7	42	185	173
F2	1.8	43	210	202
F3	3.0	68	196	192
F4	4.2	61	176	187
F5	2.5	43	187	156
F7	N/A ¹⁾	79	178	357
F8	N/A ¹⁾	93	185	311
F9	N/A ¹⁾	86	177	261

[0190] ¹⁾ 未分析

[0191] 表5: 从对比实施例CF1-CF5的膜测量的数据:

[0192]

实施例	C6 FDA	MD 撕裂 N	TD 撕裂 N	DDI g
CF1	2.1	41	215	185
CF3	N/A ¹⁾	38	214	183
CF4	N/A ¹⁾	35	220	185
CF5	N/A ¹⁾	51	202	208

[0193] ¹⁾ 未分析

[0194] 表6: 从四个尺寸类别的膜测量的凝胶。

[0195]

实施例	100-299 μ m	300-599 μ m	600-999 μ m	1000+ μ m
FF2	400	40	4	0
FF5	9000	200	9	0
FF7	8000	200	1	0
FF8	3000	100	2	0
CFF5	10000	700	70	20