

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 8/50 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01808439.7

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1257193C

[22] 申请日 2001.5.29 [21] 申请号 01808439.7

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 30 [33] DE [31] 10026579.0

[86] 国际申请 PCT/EP2001/006108 2001.5.29

[87] 国际公布 WO2001/092355 德 2001.12.6

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.22

[71] 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

[72] 发明人 D·奥兹德莫 M·斯库斯特

F·朗豪泽 J·斯昆特 J·萨姆

D·菲斯彻

审查员 李开扬

[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 邓毅

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

适于纤维纺丝的丙烯聚合物的生产

[57] 摘要

本发明涉及生产丙烯聚合物的方法，该丙烯聚合物适于纤维纺丝和该丙烯聚合物包括丙烯，乙烯和/或 $C_4 - C_{18}$ - 烯烃 - 1，因此包含在丙烯聚合物中的至少 90mol% 单体单元来自丙烯的聚合。根据本发明的方法，通过金属茂催化剂体系聚合相应的单体以形成关系 $Q = M_w/M_n$ 小于或等于 2.2 的丙烯聚合物，和： Q 表示摩尔质量分布的程度； M_w 表示平均摩尔质量； M_n 表示摩尔质量的数均值，和； M_w 和 M_n 由凝胶渗透色谱 (GPC) 在 145℃ 下在 1, 2, 4 - 三氯苯中测量。本发明方法的特征在于其后采用过氧化物方式或热方式降解丙烯聚合物。本发明也涉及可通过使用这些方法获得的丙烯聚合物，涉及生产此类型各种丙烯聚合物的方法，这些丙烯聚合物差别在于它们的熔体流动速率，涉及丙烯聚合物用于生产纤维的用途，和涉及从这些丙烯

聚合物制备的膜，纤维和成型体。

1.一种从丙烯，乙烯和/或 C₄-C₁₈-烯烃-1 生产纤维级丙烯聚合物的方法，其中不小于 90mol%衍生自单体的单元衍生自丙烯，该方法包括借助于金属茂催化剂体系将所述单体聚合为丙烯聚合物，该丙烯聚合物的多分散性指数 PDI 不大于 2.2，其中 PDI 是 M_w/M_n ， M_w 是重均摩尔质量和 M_n 是数均摩尔质量和两者由凝胶渗透色谱 GPC 在 145℃ 下在 1,2,4-三氯苯中测量；并随后采用过氧化物方式或热方式降解该丙烯聚合物。

2.权利要求 1 的方法，其中该丙烯聚合物是丙烯均聚物。

3.权利要求 1 或 2 的方法，其中在 180-280℃ 的挤出机温度和 0-200 巴的压力下，将该丙烯聚合物采用过氧化物方式降解。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中在气相中进行单体的金属茂催化聚合。

5. 权利要求 3 的方法，其中在气相中进行单体的金属茂催化聚合。

6.由权利要求 1-5 中任一项的方法获得的丙烯聚合物。

7.生产如权利要求 6 所述不同丙烯聚合物的方法，该丙烯聚合物具有不同的 MFR 熔体流动速率，该方法包括以一定的方式控制单体的金属茂催化聚合使得聚合，以提供基本总是相同的熔体流动速率，和通过加入不同数量的过氧化物获得在降解产物的熔体流动速率方面的差异。

8.使用权利要求 6 的丙烯聚合物用于生产纤维的方法。

9.纤维，膜或成型制品，包括权利要求 6 的丙烯聚合物。

适于纤维纺丝的丙烯聚合物的生产

本发明涉及一种从丙烯，乙烯和/或 C_4 - C_{18} -烯烃-1 生产纤维级丙烯聚合物的方法，其中不小于 90mol% 衍生自单体的单元衍生自丙烯，该方法包括借助于金属茂催化剂体系将所述单体聚合为丙烯聚合物，该丙烯聚合物的多分散性指数 PDI 不大于 2.2，其中 PDI 是 M_w/M_n 。本发明进一步涉及通过这些方法获得的丙烯聚合物，涉及各种这样的丙烯聚合物的生产方法，这些丙烯聚合物区别在于它们的熔体流动速率，涉及丙烯聚合物用于生产纤维的用途，和也涉及包括该丙烯聚合物的膜，纤维和成型制品。

丙烯聚合物广泛用于生产纤维，长丝或无纺织物。对于这些应用的通常特征是在每种情况下将使用的丙烯聚合物首先熔融，例如在挤出机中，和然后通过喷丝头纺丝。

关于丙烯聚合物的纺丝，常识是可纺性，纤维的结构和性能依赖于使用的丙烯聚合物的摩尔质量分布的宽度。F.Kloos, *Kunststoffe* 77,1987,1168-1172 和 S.Misra, F.-M.Lu, J.E.Spruiell 和 G.C.Richeson, *J.Appl.Polym.Sci.* 56,1995,1761-1779 观察到增加摩尔质量分布的窄度促进可纺性和增加纤维强度。进一步的显著因素是聚合物的平均摩尔质量或流动性。

将具有宽摩尔质量分布的丙烯聚合物转化成具有窄摩尔质量分布的丙烯聚合物的通常方式是将聚合物进行热或过氧化物降解工艺，它也具有降低平均摩尔质量的效果。

在通过金属茂-催化的聚合生产丙烯聚合物时也获得窄的摩尔质量分布。因此，EP-A 600 461 和 WO94/28219，例如，描述了纤维级丙烯聚合物，它通过金属茂催化剂获得。这些聚合物具有良好可纺性的优点和可被加工成具有高强度的纤维。此外，它们使得可以获得低旦数纤维和它们的无规立构分数和同时来自催化剂的残渣，特别是腐蚀性卤素较少。

EP-A 985 686 描述了通过结晶丙烯聚合物和过氧化物的反应获得的

丙烯聚合物模塑组合物。反应将摩尔质量分布的宽度降低到开始材料数值的 75%-95%。用于生产这些丙烯聚合物模塑组合物的结晶丙烯聚合物具有大于 2.8 的多分散性指数。

尽管从通过金属茂催化剂获得的这些丙烯聚合物生产的纤维的强度明显高于使用常规聚丙烯时的数值，仍然需要一种丙烯聚合物，可以从它纺丝具有甚至更高强度的纤维。

本发明的一个目的是消除描述的缺点和提供丙烯聚合物，该丙烯聚合物具有良好的可纺性和具有低无规立构分数和低残渣特别是卤素残渣，和可纺丝成具有进一步增加强度的纤维。

我们已经发现通过如下方法达到此目的：一种从丙烯，乙烯和/或 C_4 - C_{18} -烯烃-1 生产纤维级丙烯聚合物的方法，其中不小于 90mol% 衍生自单体的单元衍生自丙烯，该方法包括借助于金属茂催化剂体系将所述单体聚合为丙烯聚合物，该丙烯聚合物的多分散性指数 PDI 不大于 2.2，其中 PDI 是 M_w/M_n ， M_w 是重均摩尔质量和 M_n 是数均摩尔质量和两者由凝胶渗透色谱(GPC)在 145℃ 下在 1,2,4-三氯苯中测量；并随后采用过氧化物方式或热方式降解该丙烯聚合物。这是由于已经发现，对于相同的聚合物熔体流动速率(MFR)，通过将使用金属茂催化剂获得的丙烯聚合物进行过氧化物或热降解步骤，即使这样并不进一步改变摩尔质量分布的宽度，可以进一步增加纤维强度。此外，由于可以从聚合反应的相同产物生产具有不同熔体流动速率的不同产物，改进经济性。本发明进一步提供可通过此方法获得的丙烯聚合物，生产各种这样的丙烯聚合物的方法，这些丙烯聚合物区别在于它们的熔体流动速率，使用丙烯聚合物生产纤维的方法，和包括丙烯聚合物的纤维，膜和成型制品。

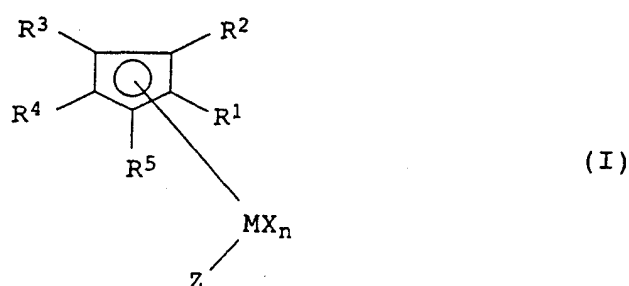
本发明的方法通过丙烯，乙烯和/或 C_4 - C_{18} -烯烃-1 的聚合，生产纤维级丙烯聚合物。 C_4 - C_{18} -烯烃-1 表示 4-18 个碳原子的线性或支化 1-烯烃。优选是线性 1-烯烃。乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯或 1-辛烯或其混合物是特别合适的，和优选使用乙烯或 1-丁烯。丙烯聚合物包含不小于 90mol% 衍生自丙烯的单元。衍生自丙烯的单元量优选不小于 95mol%，特别不小于 98mol%。特别优选使用丙烯作为本发明方法中的唯

一单体，即纤维级丙烯聚合物是丙烯均聚物。

金属茂催化剂表示包含至少一种金属茂化合物的所有催化剂体系。金属茂是元素周期表过渡族金属与有机配体的所有配合物，它与形成金属茂鎓(metallocenium)离子的化合物结合以形成有效的催化剂体系。

用于本发明的金属催化剂体系一般包括作为活性组分的如下物质：

A) 至少一种通式(I)的金属茂配合物



其中

M 是钛、锆、铪、钒、铌或钽或周期表 III 族元素或镧系元素，

X 是氟、氯、溴、碘、氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、在烷基中含有 1-10 个碳原子和在芳基中含有 6-20 个碳原子的烷芳基、 $-OR^6$ 或 NR^6R^7 ，

n 是 1、2 或 3，其中 n 是 M-2 的价数

其中

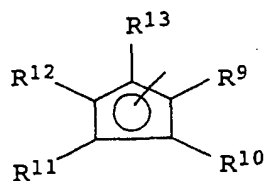
R^6 和 R^7 每个是 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、每个在烷基中含有 1-10 个碳原子和在芳基中含有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基、氟烷基或氟芳基，

基团 X 相同或不同，

R^1-R^5 每个是氢、 C_1-C_{10} 烷基、5-7 元环烷基，它可依次带有作为取代基的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基或芳烷基，其中两个相邻的基团也可一起形成含有 4-15 个碳原子的饱和或不饱和环状基团，或 $Si(R^8)_3$ ，

其中

R^8 可以是 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基或 C_6-C_{15} 芳基，和
 Z 是 X 或



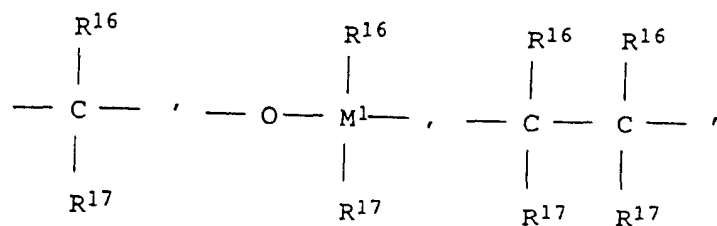
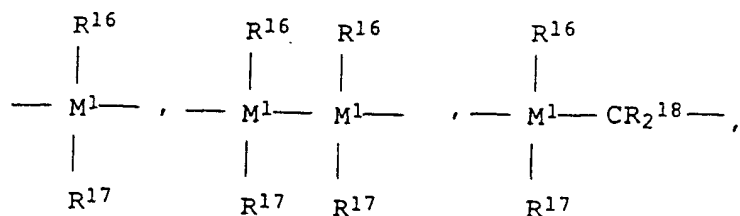
其中基团

R^9-R^{13} 每个是氢、 C_1-C_{10} 烷基、5-7 元环烷基，它可依次带有作为取代基的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基或芳烷基，其中两个相邻的基团也可一起形成含有 4-15 个碳原子的饱和或不饱和环状基团，或 $Si(R^8)_3$ 其中

R^{14} 是 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基或 C_6-C_{15} 芳基，

或基团 R^4 和 Z 一起形成 $-R^{15}-A-$ 基团，其中

R^{15} 是



$= BR^{16}$, $= AlR^{16}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$,
 $= NR^{16}$, $= CO$, $= PR^{16}$ 或 $= P(O)R^{16}$,

其中

R^{16} , R^{17} 和 R^{18} 相同或不同和每个是氢原子、卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 氟烷基、 C_6-C_{10} 氟芳基、 C_6-C_{10} 芳基、

C_1-C_{10} 烷氧基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_8-C_{40} 芳链烯基或 C_7-C_{40} 烷芳基, 或两个相邻的基团与连接它们的原子一起形成含有 4-15 个碳原子的饱和或不饱和环, 和

M^1 是硅、锆或锡,

A

是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 >NR^{19} 或 >PR^{19} , 其中

R^{19}

是 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_7-C_{18} 烷芳基或 $Si(R^{20})_3$,

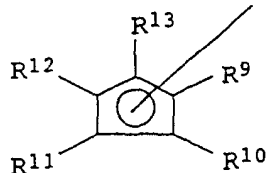
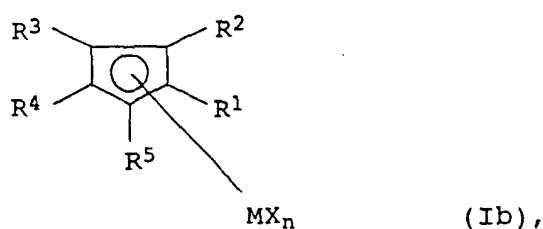
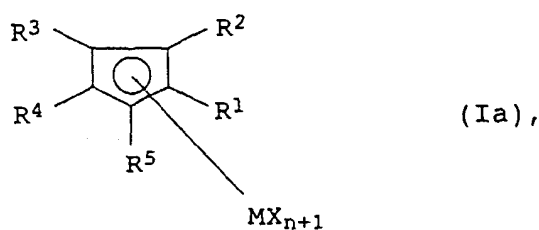
R^{20}

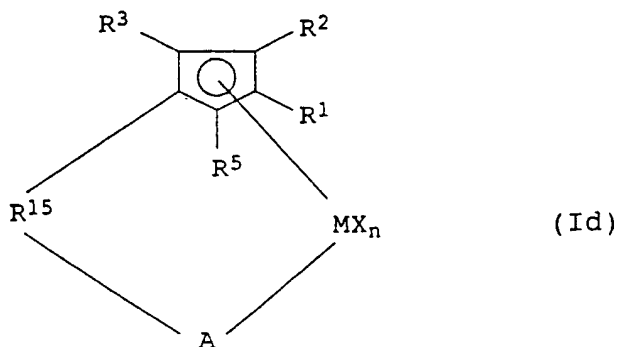
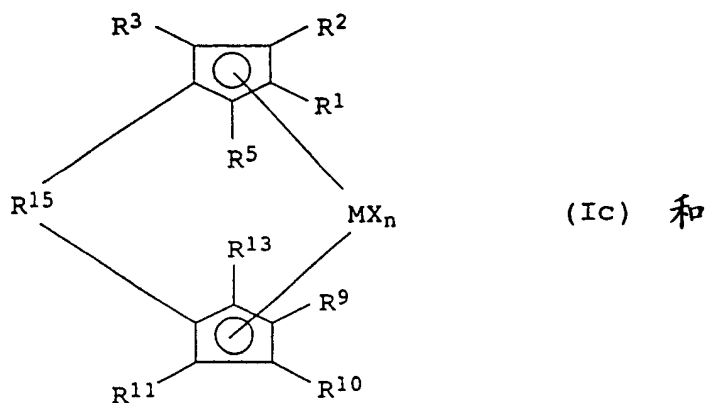
是氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基, 它可依次带有作为取代基的 C_1-C_4 烷基或 C_3-C_{10} 环烷基,

或基团 R^4 和 R^{12} 一起形成 $-R^{15}-$ 基团。

通式(I)中的基团 X 优选相同。

在通式(I)的金属茂配合物中, 优选是





在通式(Ia)的化合物中, 特别优选是那些物质, 其中

M 是钛、锆或钪,
 X 是氯、C₁-C₄烷基或苯基,
 n 是 2 和
 R¹-R⁵ 每个是氢或 C₁-C₄烷基。

在通式(Ib)的化合物中, 特别优选是那些物质, 其中

M 是钛、锆或钪,
 X 是氯、C₁-C₄烷基或苯基,
 n 是 2 和
 R¹-R⁵ 每个是氢、C₁-C₄烷基或 Si(R⁸)₃ 和
 R⁹-R¹³ 每个是氢、C₁-C₄烷基或 Si(R⁸)₃。

通式(Ib)的特别有用化合物是那些物质, 其中环戊二烯基相同。

特别有用的化合物是:

双(环戊二烯基)二氯化锆、

双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(甲基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(乙基环戊二烯基)二氯化锆、
 双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆和
 双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)二氯化锆
 和同样相应的二甲基锆化合物。

通式(Ic)的特别有用化合物是那些物质, 其中

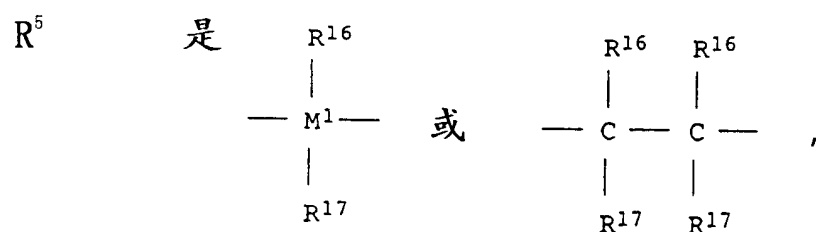
R^1 和 R^9 相同和每个是氢或 C_1 - C_{10} 烷基,

R^5 和 R^{13} 相同和每个是氢或甲基、乙基、异丙基或叔丁基,

R^3 和 R^{11} 每个是 C_1 - C_4 烷基和

R^2 和 R^{10} 每个是氢

两个相邻的基团 R^2 和 R^3 或 R^{10} 和 R^{11} 一起形成含有 4-12 个碳原子的饱和或不饱和环状基团,



M 是钛、锆或铪和

X 是氯、 C_1 - C_4 烷基或苯基。

特别有用的配合物(Ic)的例子是

二甲基硅烷二基双(环戊二烯基)二氯化锆、

二甲基硅烷二基双(茚基)二氯化锆、

二甲基硅烷二基双(四氢茚基)二氯化锆、

亚乙基双(环戊二烯基)二氯化锆、

亚乙基双(茚基)二氯化锆、

亚乙基双(四氢茚基)二氯化锆、

四甲基亚乙基-9-苄基环戊二烯基二氯化锆、

二甲基硅烷二基双(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-异丙基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-叔丁基茚基)二氯化锆、
二乙基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(3-甲基-5-甲基环戊二烯基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(3-乙基-5-异丙基环戊二烯基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆、
甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆、
甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆、
二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆、
二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆和二苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆和同样相应的二甲基锆化合物。

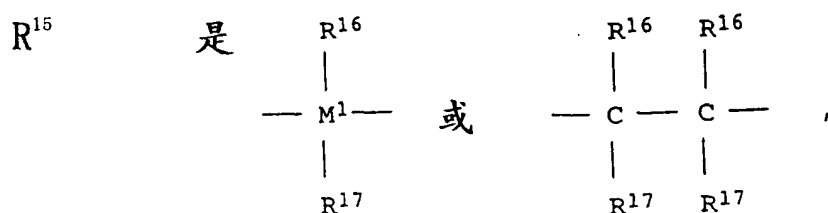
合适配合物的进一步例子是

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆、
二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆和
二甲基硅烷二基双(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)-(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆和同样相应的二甲基锆化合物。

通式(Id)的特别有用化合物是那些物质, 其中

M 是钛或锆,

X 是氯、C₁-C₄烷基或苯基,



A 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} NR^{19}$ 和 R^1-R^3 和 R^5 每个是氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{15} 芳基或 $Si(R^8)_3$ ，或两个相邻基团形成含有 4-12 个碳原子的环状基团。

可以通过自身已知的方法，优选通过反应合适取代的、环状烃阴离子与钛、锆、铪、钒、铌或钽的卤化物，进行这样配合物的合成。

合适制备方法的例子是，例如，在 Journal of Organometallic Chemistry, 369(1989), 359-370 中描述的方法。

组分 A) 也可以是各种金属茂配合物的混合物。

金属茂催化剂体系进一步包括作为组分 B) 的至少一种能够形成金属茂离子化合物的化合物。

能够形成金属茂离子的合适化合物 B) 是，例如，强、未带电荷的路易斯酸、含有路易斯酸阳离子的离子化合物或含有布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物。

作为强、未带电荷的路易斯酸，优选通式 (II) 的化合物



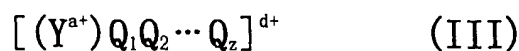
其中

M^2 是周期表 13 族的元素，特别是 B、Al 或 Ga，优选 B， X^1 、 X^2 和 X^3 每个是氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、每个在烷基中含有 1-10 个碳原子和在芳基中含有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤烷基或卤芳基或氟、氯、溴或碘，优选五氟苯基。

特别优选是其中 X^1 、 X^2 和 X^3 相同的通式 (II) 的化合物，优选三(五氟

苯基)硼烷。

合适的含有路易斯酸阳离子的离子化合物是通式(III)的化合物



其中

Y 是周期表 1-14 族的元素,

Q_1-Q_z 是单个带负电荷的基团如 C_1-C_{28} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、每个在芳基中含有 6-20 个碳原子和在烷基中含有 1-28 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤烷基、卤芳基、可带有作为取代基的 C_1-C_{10} 烷基的 C_3-C_{10} 环烷基、卤素、 C_1-C_{28} 烷氧基、 C_6-C_{15} 芳氧基、甲硅烷基或巯基,

a 是 1-6 的整数和

z 是 0-5 的整数

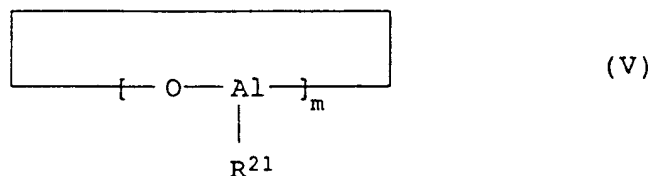
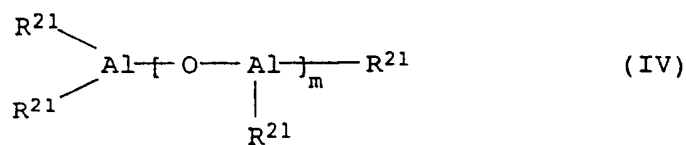
d 是差值 $a-z$, 但大于或等于 1.

特别有用的路易斯酸阳离子是碳鎓阳离子、氧鎓阳离子和铕阳离子和也是阳离子过渡金属配合物。特别可以提及三苯基甲基阳离子、银阳离子和 1,1'-二甲基二茂铁基阳离子。它们优选含有非配位抗衡离子,特别是硼化合物,如也是在 W091/09882 中提及的那些,优选四(五氟苯基)硼酸酯。

含有作为阳离子的布郎斯台德酸和优选同样非配位抗衡离子的离子化合物在 W091/09882 中提及,优选的阳离子是 N,N-二甲基苯胺鎓。

强、未带电荷的路易斯酸,含有路易斯酸阳离子的离子化合物或含有作为阳离子的布郎斯台德酸的离子化合物的数量优选为 0.1-10 当量,基于金属茂配合物 A。

能够形成金属茂鎓离子的特别有用化合物 B)是通式(IV)或(V)的开链或环状铝氧烷化合物



其中 R^{21} 是 C_1 - C_4 烷基, 优选甲基或乙基, 和 m 是 5-30, 优选 10-25 的整数。

这些低聚物铝氧烷化合物的制备通常通过反应三烷基铝的溶液与水进行和描述在, 例如, EP-A 284 708 和 US-A 4 794 096 中。

以此方式获得的低聚物铝氧烷化合物一般为各种长度的线性和环状链分子两者的混合物的形式, 使得应当认为 m 为平均值。铝氧烷化合物也还存在于与其它金属烷基, 优选与烷基铝的混合物中。

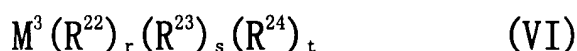
已经发现有利的是使用以一定的数量使用金属茂配合物 A) 和通式 (IV) 和 (V) 的低聚物铝氧烷化合物, 使得来自低聚物铝氧烷化合物的铝对来自金属茂配合物的过渡金属的原子比为 $10:1$ - $10^6:1$, 特别是 $10:1$ - $10^4:1$ 。

代替通式 (IV) 和 (V) 的铝氧烷化合物, 也可以使用如下物质作为组分 B): 如在 US-A 5 391 793 中描述的芳氧基铝氧烷, 如在 US-A 5 371 260 中描述的氨基铝氧烷, 如在 EP-A 633 264 中描述的氨基铝氧烷盐酸盐, 如在 EP-A 621 279 中描述的甲硅烷氧基铝氧烷或其混合物。

有用的金属茂鎓离子形成剂 B) 也包括在 W099/06414 中公开的硼铝化合物, 例如, 二[双(五氟苯基硼氧基)]甲基铝烷。也可以使用沉积在有机或无机载体上的硼铝化合物。

金属茂配合物 A) 和能够形成金属茂鎓离子的化合物 B) 两者优选在溶液中使用, 特别优选在含有 6-20 个碳原子的芳族烃, 特别是二甲苯和甲苯中使用。

有用的金属茂催化剂体系可进一步包括, 作为另外组分 C), 通式(VI)的金属化合物



其中

M^3 是碱金属、碱土金属或周期表 13 族的金属, 即, 硼、铝、镓、铟或铊,

R^{22} 是氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、每个在烷基中含有 1-10 个碳原子和在芳基中含有 6-20 个碳原子的烷芳基或芳烷基,

R^{23} 和 R^{24} 每个是氢、卤素、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} 芳基、每个在烷基中含有 1-10 个碳原子和在芳基中含有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基或烷氧基,

r 是 1-3 的整数

和

s 和 t 是 0-2 的整数, 其中总计 $r+s+t$ 相应于的是 M^3 的价数

在通式(VI)的金属化合物中, 优选是那些物质, 其中

M^3 是锂、镁或铝和

R^{23} 和 R^{24} 每个是 C_1-C_{10} 烷基。

通式(VI)的特别优选金属化合物是正丁基锂、正丁基正辛基镁、正丁基正庚基镁、三正己基铝、三异丁基铝、三乙基铝和三甲基铝。

当使用金属化合物 C) 时, 它优选以一定的数量在催化剂体系中存在使得来自通式(VI)的 M^3 对来自通式(I)的过渡金属 M 的摩尔比为 800:1-1:1, 特别是 500:1-50:1。

金属茂配合物 A) 也可以在载体或载体材料上使用。

使用的载体材料优选是精细分裂的载体, 它的粒子直径一般为 1-300 μ m, 特别是 20-90 μ m。有用的载体材料包括例如如下物质的无机氧化物: 硅、铝、钛或周期表主族 I 或 II 的一种金属或其混合物, 其中除氧化铝或氧化镁或片状硅酸盐以外, 特别优选硅胶。

也可以将载体进行热处理,例如以除去吸收的水,在该情况下这样的处理一般在 80-200℃下,优选在 100-150℃下进行,或可以将载体煅烧。也可向载体提供化学处理,在该情况下使用通常的干燥剂如烷基金属,优选烷基铝、氯硅烷或 SiCl_4 。

有用的载体进一步包括精细分裂的聚烯烃,例如精细分裂的聚丙烯。

在要聚合的任何单体存在或不存在下,也可将金属茂催化剂与 Ziegler 催化剂混合,和用于烯烃聚合。

例如在悬浮或本体程序中,也可以将催化剂预聚或预活化。

聚合可以采用已知方式在本体中、在悬浮液中或在气相中,在通常用于丙烯聚合的反应器中,按间歇或优选连续方式,在一个或多个阶段中进行。一般情况下,聚合在 20-150℃和 1-100 巴下,使用 0.5-5 小时的平均停留时间进行。

优选,温度为 60-90℃,压力为 20-35 巴,平均停留时间为 0.5-3 小时。

在本发明聚合方法中获得的聚合物具有多分散性指数 $\text{PDI} = M_w/M_n$ 不大于 2.2,优选不大于 2.0 的摩尔质量分布,摩尔质量分布由凝胶渗透色谱(GPC)在 1,2,4-三氯苯中在 145℃下测量,使用摩尔质量为 $100-10^7 \text{g/mol}$ 的聚丙烯标准物以标定 GPC。

丙烯聚合物的过氧化物或热降解一般在挤出机或混合机中,通常在形式为聚合状态的聚合物上进行。可以使用任何单或两阶段机器,它接收固体或液体模塑组合物和挤出该组合物,主要为连续地,通过孔口。挤出机的例子是 Disapack 塑化机、销型挤出机和行星挤出机。其它可能性是混合机与卸料螺杆和/或齿轮泵的结合。优选的挤出机是螺杆挤出机,和其可构造为单或双螺杆机器。特别优选是双螺杆挤出机和含有卸料元件的连续混合机。此类型的机械在塑料工业中是常规的和由例如, Werner & Pfleiderer、Berstorff、Leistritz、JSW、Farrel、Kobe 或 Toshiba 制造。

为采用过氧化物方式降解丙烯聚合物,将它们与过氧化物接触。通常的过氧化物是过氧化二枯基、双-(叔丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基

-2,5-二-叔丁基过氧己烷和过氧化二-叔丁基。使用的过氧化物优选是2,5-二甲基-2,5-二-叔丁基过氧己烷。过氧化物的使用量一般为0.1-2kg每公吨聚丙烯。

丙烯聚合物与过氧化物的反应一般在如下挤出机温度下进行：180-280℃，优选190-260℃。挤出机中占主导的压力是0-200巴，优选0.5-150巴。

当要将丙烯聚合物热降解时，不加入过氧化物。然而，然后通常在如下挤出机温度下进行挤出：190-300℃，优选210-280℃。

降解增加根据本发明使用的丙烯聚合物的熔体流动性，而对摩尔质量分布的宽度没有显著影响。

在根据本发明方法中获得的纤维级丙烯聚合物的降解后流动性(测量为在230℃下，在2.16kg重量下的ISO 1133熔体流动速率MFR)为4-3000g/10min，特别是8-40g/10min。纤维级丙烯聚合物的熔体温度(由DSC根据ISO 3146测量)通常为120-165℃，优选145-155℃。

一般情况下，以通常数量，将如下通常的添加剂添加到纤维级丙烯聚合物中：如稳定剂、润滑剂、脱模剂、填料、成核剂、抗静电剂、增塑剂、染料、颜料或阻燃剂。一般情况下，直接在引起降解的挤出步骤过程中加入添加剂。

通常的稳定剂是抗氧剂如位阻酚，加工稳定剂如亚磷酸酯或亚膦酸酯，酸捕集剂如硬脂酸钙、硬脂酸锌或二氢变白云母(dihydrotalcite)，位阻胺，或其它UV稳定剂。一般情况下本发明的丙烯聚合物组合物包括数量至多为2wt%的一种或多种稳定剂。

有用的润滑剂和脱模剂包括例如脂肪酸、脂肪酸的钙或锌盐、脂肪酰胺或低分子量聚烯烃蜡，它们通常以至多2wt%的浓度使用。

用于丙烯聚合物组合物的有用填料包括例如数量至多为50wt%的滑石、白垩或玻璃纤维。

有用的成核剂包括例如无机添加剂如滑石、二氧化硅或高岭土、单或多羧酸的盐如苯甲酸钠或叔丁基苯甲酸铝、二亚苄基山梨醇或它的C₁-C₈烷基取代的衍生物如甲基或二甲基二苄基山梨醇，或磷酸二酯的盐

如 2,2'-亚甲基双-(4,6-二-叔丁基苯基)磷酸钠。丙烯聚合物组合物的成核剂含量一般至多为 5wt%。

此类型的添加剂一般可市购和例如描述在如下文献中：Gächter/Müller, 塑料添加剂手册，第 4 版，Hansa Publishers, Munich, 1993。

用于生产具有不同 MFR 熔体流动速率的不同丙烯聚合物的特别优选方法包括以一定的方式，例如通过加入摩尔质量调节剂如氢气，控制单体的金属茂催化的聚合，使得聚合提供基本总是相同的熔体流动速率和通过加入不同数量的过氧化物获得在熔体流动速率方面存在差异的降解产物。在大工业规模连续工艺的情况下这样的优点在于当从一种产品切换到另一种产品时，它不需改变反应器中的条件，和然后等待平衡态的建立。相反地，仅需改变加入的过氧化物的数量，例如在挤出机中。这使得可以在非常短的时间内在两种根据本发明生产的合格产品之间变化，具有非常小数量的不合适转换材料。这使总体工艺非常有经济性。

由根据本发明的方法生产的丙烯聚合物在低水平的无规立构分数和低残渣方面是显著的，特别是关于卤素，可以特别经济的方式生产和具有良好的可纺性能，提供非常高强度的纤维。

本发明进一步提供从聚合物生产的纤维，长丝和纤网。

可以通过很多种通常的加工技术生产纤维，长丝和纤网。例如，可以通过 Reifenhäuser 的 reicofil 技术生产无纺纤网。例如可通过 Barmag 或 Neumag 技术获得连续长丝纱 (CF/BCF/POY)。例如可以使用来自 Faré 的线生产人造短纤维。

从根据本发明获得的丙烯聚合物生产的纤维，长丝和纤网强度特别突出。

实施例

使用如下测试表征样品：

熔体流动速率 (MFR) 的测量：

根据 ISO 标准 1133，在 230℃ 下，在 2.16kg 重量下

凝胶渗透色谱 (GPC)：

在 145℃ 下在 1,2,4-三氯苯中, 使用来自 Waters 的 150C GPC 设备进行 GPC。使用来自 HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Ober-Hilbersheim 的 Win-GPC 软件分析数据。通过摩尔质量为 $100-10^7$ g/mol 的聚丙烯标准物标定柱子。

测量聚合物重均摩尔质量(M_w)和数均摩尔质量(M_n)。PDI 是重均摩尔质量(M_w)对数均摩尔质量(M_n)的比例。

纤维韧性的测量:

根据 ISO 标准 2062EN, 使用 Tensorapid 3 测量仪器。

纤维伸长的测量:

根据 DIN 53834, 使用 Tensorapid 3 测量仪器。

发明实施例 1

向公称容积为 12.5m^3 的连续、立式搅拌气相反应器中, 加入 300g/h 的根据 WO 00/05277 实施例 9.1 制备的负载金属茂催化剂。反应器在 24 巴和 67℃ 下操作。以 2.1t/h 的速率加入丙烯以保持压力。加入 400g 三异丁基铝/t 丙烯作为助催化剂。将产物由经简单、脉冲压缩通过汲取管排出。在已经分离夹带的单体和已经将获得的反应器粉末采用 20 标准 m^3/t 氮气清洗之后, 将聚合物粉末转移到接收器容器中。熔体流动速率测量为 5.5g/10min。从接收器容器, 将粉末由连续称重量设施计量入挤出机(Werner & Pfleiderer 的 ZSK 130)的料斗中。通过向第三挤出机机筒中加入 600g 有机过氧化物(2,5-二甲基-2,5-二-叔丁基过氧己烷, Trigonox 101, Akzo-Nobel)在庚烷中的 32.5%溶液每公吨聚丙烯, 降解丙烯聚合物。将挤出物通过 Werner & Pfleiderer UG 200 水下造粒机切碎成粒料和使用离心干燥机(来自 Gala)将粒料与水分离。获得的粒料具有 12g/10min 的平均熔体流动速率和 1.7 的 PDI。

在来自 Rieter, Winterthur, 瑞士的 Oxford 纱纺丝-拉伸-卷绕机上, 将粒料纺丝成纤维。该设备包括未加热的进料辊筒和第 3 导丝辊对(duo3)。将挤出机装配 3 区螺杆($D=50\text{mm}$; $L=24D$)和 RTM 混合机。压缩比是 3.1。熔体线的内径呈锥向变窄和含有来自 Sulzer 的 3 个静态混合元

件。使用提供 $2 \times 3.6 \text{ cm}^3/\text{转}$ 的 Mahr 纺丝泵。浇板直径为 80mm 和含有 $d=0.45$ 和 $l=0.9 \text{ mm}$ 的 12 个毛细管。使用的过滤组件是在筛网之间装填有 260g 的 350-500 微米钢粉的 4 折筛网 ($d=68 \text{ mm}$; $21000/9000/625/64 \text{ M/cm}^2$)。使用的纺丝整理剂是来自 Cognis 的 Stantex S 6024, 和将它在根据纤维重量 0.8-1% 下, 以 10wt% 乳液涂敷。

操作参数是:

区域 1 温度:	230℃
区域 2 温度:	235℃
区域 3 温度:	235℃
区域 4 温度:	240℃
联苯换热剂温度:	240℃
挤出机压力:	100 巴
纺丝的 12 - 长丝线性密度:	80dtex
骤冷空气温度:	20℃
空气湿度:	75 %
骤冷空气速度:	0.4m/s
在加油器和喷丝头之间的距离:	140cm
在加油器和筛网之间的距离:	26cm
Mono 1 速度:	3020m/min
Mono 1 缠绕:	3
Duo 3 速度:	3030m/min
Duo 3 缠绕:	5
卷绕机速度:	3000m/min
横动设施:	开槽辊
纱张力降低:	1000
V+装填:	120m/min
V+卷绕机:	100m/min
V+管子:	1%
交叉角 1-4:	14%

卷绕机以上的纱张力: 5.2cN

Mono 1 以上的纱张力: 9.0cN

在获得的纤维上测量的数值见下表 1。

对比例 A

重复发明实施例 1, 区别在于将另外的 4g 氢气/t 丙烯计量入反应器中。反应器粉末的熔体流动速率为 12g/10min。不将过氧化物计量入挤出机中。获得的粒料具有 12g/10min 的平均熔体流动速率和 1.9 的 PDI。

在获得的纤维上测量的数值见下表 1。

发明实施例 2

重复发明实施例 1, 区别在于将 1.2kg 有机过氧化物(Trigonox 101, Akzo-Nobel)在庚烷中的 32.5%溶液计量入第 3 挤出机机筒中, 每公吨聚丙烯。获得的粒料具有 18g/10min 的平均熔体流动速率和 1.6 的 PDI。

在获得的纤维上测量的数值见下表 1。

对比例 B

重复发明实施例 1, 区别在于将另外的 12g 氢气/t 丙烯计量入反应器中。反应器粉末的熔体流动速率为 18g/10min。不将过氧化物计量入挤出机中。获得的粒料具有 18g/10min 的平均熔体流动速率和 1.8 的 PDI。

在获得的纤维上测量的数值见下表 1。

发明实施例 3

重复发明实施例 1, 区别在于将 1.9kg 有机过氧化物(Trigonox 101, Akzo-Nobel)在庚烷中的 32.5%溶液计量入第 3 挤出机机筒中, 每公吨聚丙烯。获得的粒料具有 30g/10min 的平均熔体流动速率和 1.7 的 PDI。

在获得的纤维上测量的数值见下表 1。

对比例 C

重复发明实施例 1, 区别在于将另外的 25g 氢气/t 丙烯计量入反应器中。反应器粉末的熔体流动速率为 30g/10min。不将过氧化物计量入挤出机中。获得的粒料具有 30g/10min 的平均熔体流动速率和 1.6 的 PDI。

在获得的纤维上测量的数值见下表 1。

表 1

实施例	MFR [g/10min]	PDI	韧性 [cN/dtex]	伸长率 [%]
发明例 1	12	1.7	3.7	156
对比例 A	12	1.9	3.2	182
发明例 2	18	1.6	3.6	114
对比例 B	18	1.8	3.1	186
发明例 3	30	1.7	3.2	120
对比例 C	30	1.6	2.6	182

表 1 所报导的数据显示发明实施例 1-3 的聚合物具有和相应对比例 A-C 相同的流动性且摩尔质量分布的宽度并不在误差界限内不同。然而, 本发明的聚合物提供大约 15-16%更好的长丝韧性。由于韧性测量的误差仅为 $\pm 1\%$, 这相当于韧性的显著增加。