



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104918972 B

(45)授权公告日 2018.01.02

(21)申请号 201380065313.9

C.A.G.卡特 D.J.莫里森

(22)申请日 2013.12.04

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104918972 A

代理人 周李军 林森

(43)申请公布日 2015.09.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2798855 2012.12.14 CA

C08F 210/16(2006.01)

C08F 2/34(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.12

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2013/001002 2013.12.04

CN 1206015 A, 1999.01.27,

CN 101472964 A, 2009.07.01,

CN 101516932 A, 2009.08.26,

CN 101959907 A, 2011.01.26,

WO 2012167347 A1, 2012.12.13,

WO 2012122624 A1, 2012.09.20,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/089671 EN 2014.06.19

审查员 祝鹏

(73)专利权人 诺瓦化学品(国际)股份有限公司

地址 瑞士弗莱博格

权利要求书2页 说明书52页 附图9页

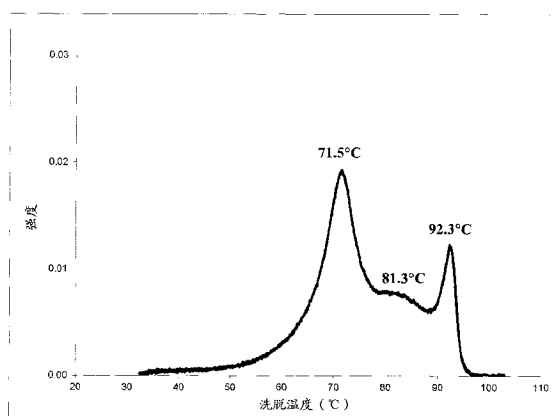
(72)发明人 V.克 P.林 Y.姜 P.P.M.洪

(54)发明名称

乙烯共聚物组合物、膜和聚合方法

(57)摘要

公开了在升温洗脱分级(TREF)图中具有相对高的熔体流动比率和多峰曲线的乙烯共聚物。这样的共聚物由气相单反应器过程生产,其中使用膦亚胺配位的IV族金属茂催化剂。共聚物可制成在减小的挤出机压力下具有良好的落镖冲击值和良好的硬度性质的膜。



1. 包含乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有 $0.916\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.936\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、 $0.1\text{g}/10\text{分钟}$ - $2.0\text{g}/10\text{分钟}$ 的熔体指数 I_2 、32-50的熔体流动比率 I_{21}/I_2 、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n) 、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线和通过TREF测定的45重量%-75重量%的组成分布宽度指数 CDBI_{50} ,且其还满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 。

2. 权利要求1的乙烯共聚物,其进一步满足以下关系:在 55° - 70° 的 δ^{X0} 下, $\delta^{X0} \leq 80.7 (\text{CDBI}_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析测定的Van Gurp-Palmen图。

3. 权利要求1或2的乙烯共聚物,其进一步满足以下关系: $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (\text{CDBI}_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析测定的Van Gurp-Palmen图。

4. 权利要求1的乙烯共聚物,其中所述乙烯共聚物具有50重量%-75重量%的 CDBI_{50} 。

5. 权利要求1的乙烯共聚物,其中所述乙烯共聚物具有 $0.917\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.927\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

6. 权利要求1的乙烯共聚物,其中所述乙烯共聚物具有4.0-6.0的分子量分布 (M_w/M_n) 。

7. 权利要求1的乙烯共聚物,其中所述共聚物具有在洗脱温度 T (低)和 T (高)下生成的包含两个强度最大值的多峰TREF曲线,其中 T (低)为 65°C - 85°C 和 T (高)为 90°C - 98°C 。

8. 权利要求1的乙烯共聚物,其中所述 α -烯烃为1-己烯。

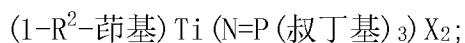
9. 权利要求1的乙烯共聚物,其中所述乙烯共聚物具有2.0-4.0的 Z 均分子量分布 (M_z/M_w) 。

10. 权利要求1的乙烯共聚物,其中所述乙烯共聚物具有 5°C - 20°C 的 $T(75)-T(25)$,由TREF测定。

11. 生产乙烯共聚物的烯烃聚合方法,所述方法包含在单气相反应器中利用聚合催化剂体系使乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃接触;所述乙烯共聚物具有 $0.916\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.936\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、 $0.1\text{g}/10\text{分钟}$ - $2.0\text{g}/10\text{分钟}$ 的熔体指数 I_2 、32-50的熔体流动比率 I_{21}/I_2 、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n) 、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线,通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数 CDBI_{50} ,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;其中所述聚合催化剂体系包含单过渡金属催化剂、载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂;和其中所述单过渡金属催化剂为4族有机过渡金属催化剂。

12. 权利要求11的烯烃聚合方法,其中所述4族有机过渡金属催化剂为4族膦亚胺催化剂。

13. 权利要求12的烯烃聚合方法,其中所述4族膦亚胺催化剂具有式:



其中 R^2 为经取代的或未取代的烷基,经取代的或未取代的芳基,或经取代的或未取代的苄基,其中烷基、芳基或苄基的取代基选自:烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基、芳基烷基和卤素取代基;和其中 X 为可活化配体。

14. 权利要求11的烯烃聚合方法,其中所述催化剂活化剂为烷基铝氧烷。

15. 权利要求11的烯烃聚合方法,其中所述催化剂改性剂包含至少一种长链胺化合物。

16. 权利要求11的烯烃聚合方法,其中所述乙烯共聚物还满足以下关系:在 55° - 70° 的 δ^{X0} 下, $\delta^{X0} \leq 80.7 - (\text{CDBI}_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析测定的Van

Gurp-Palmen图。

17. 权利要求11或权利要求16的烯烃聚合方法,其中所述乙烯共聚物还满足以下关系: $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析测定的Van Gurp-Palmen图。

18. 一种膜层,其具有大于200g/密耳的落镖冲击、大于140MPa的1%MD正割模量、大于175MPa的1%TD正割模量和0.75或更少的MD撕裂: TD撕裂比率,其中所述膜层包含乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有 $0.916\text{g}/\text{cm}^3 - 0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、 $0.1\text{g}/10\text{分钟} - 2.0\text{g}/10\text{分钟}$ 的熔体指数 I_2 、32-50的熔体流动比率 I_{21}/I_2 、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n) 、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线,通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$,且其还满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 。

19. 权利要求18的膜层,其中所述膜层具有0.45或更少的MD撕裂: TD撕裂比率。

20. 权利要求18的膜层,其中所述膜层具有大于500g/密耳的落镖冲击。

21. 权利要求18的膜层,其中所述乙烯共聚物还满足以下关系:在 $55^\circ - 70^\circ$ 的 δ^{X0} 下, $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析测定的Van Gurp-Palmen图。

22. 权利要求18或权利要求21的膜层,其中所述乙烯共聚物还满足以下关系: $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析测定的Van Gurp-Palmen图。

乙烯共聚物组合物、膜和聚合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯共聚物的制备、由它们制造的膜以及聚乙烯聚合方法。使用膦亚胺型催化剂制造乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有相对高的熔体流动比率(I_{21}/I_2)和多峰TREF曲线。乙烯共聚物具有45重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,并可制成具有良好物理性质同时显示增强的可加工性的膜。

背景技术

[0002] 具有改进的物理性质和可加工性平衡的聚乙烯产品的研究已导致开发具有改进的生产能力和大大改进最终用途性质的产品,所述最终用途性质例如增强的膜撕裂或落镖冲击性质。特别有用的是聚合物结构的开发,其可避免用于提高聚合物性质的聚合物共混策略,因为这些策略提高了成本。

[0003] 美国专利申请公开号2011/0003099讨论了低熔体流动比率(MFR)线型聚乙烯和高熔体流动比率(MFR)线型聚乙烯,其区别在于分别小于30的 I_{21}/I_2 和大于30的 I_{21}/I_2 。

[0004] 具有窄的分子量分布和低熔体流动比率两者的树脂为熟知的并包括通过金属茂催化剂和膦亚胺催化剂生产的树脂。这些树脂包括,例如来自ExxonMobil的Exceed 1018CA™和在美国专利号5,420,220和加拿大专利申请号2,734,167中描述的那些。这些树脂可制成具有良好的物理和光学性质平衡的膜,但是在无加工助剂下可能难以加工,像例如在吹塑膜线上的相对低的生产能力所表明的。

[0005] 具有更高熔体流动比率的树脂对膜生产商来说更有吸引力,因为它们通常更易于加工。美国专利号6,255,426和6,476,171和美国专利申请公开号2011/0003099各自描述了具有超过30熔体流动比率和具有中等宽度分子量分布的树脂的生产和使用。认为所述树脂包含长链分支。在美国专利号6,255,426和6,476,171中公开的聚合物利用桥接的二-茚基锆茂催化剂制成并具有大于75%的组成分布宽度指数(CDBI)。所述树脂在专利文献中(例如参见美国专利申请公开号2011/0003099中公开的实例聚合物)已被称为Enable™聚合物(ExxonMobil),虽然所述树脂相对地易于加工,但当吹塑为膜时它们还具有良好的强度和硬度性质的平衡。例如,所述膜具有与Exceed 1018CA材料相当的物理性质,尽管它们更好的剪切稀释性能。在美国专利申请公开号2011/0003099中公开的聚合物,包括具有低熔体指数($I_2=0.3$)、相对高的熔体流动比率(I_{21}/I_2 为46-58)和和中等宽的分子量分布(例如 M_w/M_n 为3.4)的新的“Enable”等级树脂。聚合物在TREF曲线中还具有单峰,具有小于4℃的 $T(75)-T(25)$ 。

[0006] 控制共聚单体分布曲线还提供了新型乙烯共聚物结构,有助于提高物理性质和聚合物可加工性之间的平衡。

[0007] 通常情况下,金属茂催化剂和其它称作“单中心催化剂”通常比传统的齐格勒-纳塔催化剂更均匀地结合共聚单体,当用于催化乙烯与 α -烯烃的共聚时。这个事实通常通过测量相应乙烯共聚物的组成分布宽度指数(CDBI)来表明。组成分布宽度指数(CDBI₅₀)的定义可见于PCT公布WO 93/03093和美国专利号5,206,075。CDBI₅₀使用基于它们的溶解度(由

此基于它们的共聚单体含量)分离聚合物级分的技术方便地测定。例如,可使用Wild等在J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. 20卷,441页,1982年所描述的升温洗脱分级(TREF)。由重量分数相对于组成分布曲线,通过确立在中值每侧具有50%的中值共聚单体含以内的共聚单体含量的共聚物样品的重量百分数,来测定CDBI₅₀。通常,在与不均匀支化共聚物一致的相似密度下,齐格勒-纳塔催化剂生产具有比单中心催化剂更低的CDBI₅₀的乙烯共聚物。通常,在TREF(升温洗脱分级)分析中,对这些聚合物观察到多个主峰。这些峰与不均匀支化材料的存在一致,所述支化材料通常包括高度支化的级分、中度支化的级分和具有极少或没有短链分支的高密度级分。相反,金属茂和其它单中心催化剂,通常生产在相似的密度下具有比齐格勒-纳塔催化剂更高的CDBI₅₀的乙烯共聚物,且其在TREF分析中通常包含单主峰,与均匀支化共聚物一致。

[0008] 不论前述,已经开发出方法来获取具有拓宽的共聚单体分布(即更多类似齐格勒-纳塔)同时另外保持金属茂和单中心催化剂树脂的典型产物特性(例如吹塑膜的高落镖冲击强度)的聚乙烯共聚物组合物。这些树脂可通过以下制造:例如,在单个反应器中使用金属茂催化剂的混合物,在不同的聚合条件下使用多个聚合反应器,或通过将金属茂产生的乙烯共聚物共混。

[0009] 美国专利号5,382,630、5,382,631和WO 93/03093描述了具有宽或窄分子量分布,和宽或窄共聚单体分布的聚乙烯共聚物共混组合物。例如,共混物可具有窄的分子量分布,同时具有双峰组成分布。备选地,共混物可具有宽的分子量分布,同时具有单峰组成分布。共混物通过熔融共混具有相似或不同的分子量和相似或不同的共聚单体含量的两种聚乙烯树脂来制造,其中每中树脂使用金属茂催化剂在气相反应器中形成。

[0010] 美国专利号7,018,710公开了包含具有高共聚单体含量的高分子量组分和具有低共聚单体含量的低分子量组分的共混物。乙烯共聚物共混物在TREF级分图中显示两个显著的最大值,所述乙烯共聚物共混物在级联的双反应器中通过使用金属茂催化剂产生,其中每个反应器在不同的条件下操作(例如级联浆料相-气相反应器)。聚合物在热封膜中应用为密封层。

[0011] 含有“差的共聚单体结合剂”和“良好的共聚单体结合剂”的混合催化剂体系在美国专利号6,828,394和7,141,632中公开。差的共聚单体结合催化剂可为具有至少一个稠环环戊二烯基配体例如茚基配体的金属茂,具有适当的取代(例如1-位烷基取代)。良好的共聚单体结合催化剂选自一系列熟知的金属茂,且其通常比差的共聚单体结合剂对分子前端有较少的空间位阻。这些混合催化剂体系产生具有双峰TREF曲线的聚乙烯共聚物,其中两个洗脱峰彼此之间良好分离,与较高和较低密度组分的存在一致。混合催化剂还产生具有拓宽的分子量分布的乙烯共聚物,相对于使用任一种单金属茂组分催化剂制备的乙烯共聚物。

[0012] 包含三种截然不同的金属茂催化剂的混合催化剂体系在美国专利号6,384,158中公开。当使用这些催化剂体系来聚合乙烯与 α -烯烃(例如1-己烯)时,获得具有拓宽的分子量分布的乙烯共聚物。

[0013] 美国专利申请公开号2011/0212315描述了具有双峰或多峰共聚单体分布曲线(使用DSC、TREF或CRYSTAF技术测量)的线型乙烯共聚物。当吹成膜时,共聚物保持高的落镖冲击阻力,并相对易于加工,如降低的剪切稀释指数表明,相对于具有单峰共聚单体分布曲线

的乙烯共聚物。示例性乙烯共聚物组合物,其具有小于30的熔体流动比率,在单气相反应器中通过使用包含金属茂催化剂和后过渡金属催化剂的混合催化剂体系制造。

[0014] 美国专利号7,534,847表明铬基过渡金属催化剂的使用产生具有双峰共聚单体分布(如CRYSTAF表明)的乙烯共聚物,并且CDBI小于50重量%(见美国专利号7,534,847的表1)。该专利教导共聚物可具有1-8的分子量分布,通过CRYSTAF级分测量的大量的乙烯基不饱和度和长链分支和特定量的甲基。

[0015] 美国专利号6,932,592描述了极低密度(即 $<0.916\text{g/cc}$)的乙烯共聚物,使用大体积非桥接的二-Cp金属茂催化剂产生。优选的金属茂为二(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆。所述实例显示了在气相中,该催化剂的担载型式产生乙烯和1-己烯的共聚物,其具有60-70%的CDBI和双峰共聚单体分布,通过升温洗脱分级(TREF)测量。

[0016] 美国专利号6,420,507描述了具有窄的分子量分布(即1.5-3.0)和双峰TREF曲线的低密度乙烯共聚物。所述聚合在气相中使用具有茛基配体的所谓“受限几何形状”催化剂进行。

[0017] 美国专利号6,248,845、6,528,597、7,381,783和美国专利申请公开号2008/0108768公开了基于铪和少量锆的大体积配体金属茂可用于提供具有双峰TREF曲线的乙烯/1-己烯共聚物。经教导,用于合成大体积金属茂催化剂的氯化铪前体化合物被少量的氯化锆污染或者可故意添加氯化锆。氯化锆的量的存在范围为0.1摩尔%-5摩尔%。因此,最终的铪茂催化剂包含少量(即0.1-5摩尔%)的它们的锆茂类似物。因为锆基催化剂相对于它们的铪类似物可具有优异的活性,所制造的产品可能具有显著的来自锆茂物类的组成。如果是这种情况,则双峰TREF曲线结果可能不令人意外。本专利提供了用于流延和吹膜应用的数据,其显示了与Exceed型树脂相比的数据,聚合物更容易挤出,具有较低的电动机负载,更高的产量和减小的头部压力。所述树脂产生了具有高撕裂值的流延膜和具有高落镖冲击值的吹膜。

[0018] 美国专利号6,956,088、6,936,675、7,179,876和7,172,816公开了“基本单一的”大体积配体铪催化剂的使用提供了具有低于55%、特别低于45%的CDBI(通过CRYSTAF测定)的乙烯共聚物组合物。回想起,衍生自氯化铪的铪茂催化剂预期具有以低量存在的锆茂污染物。美国专利号6,936,675和7,179,876还教导当使用铪茂催化剂时,可在不同的温度条件下改变CDBI。在较低温度下聚合产生具有较宽组成分布宽度指数(CDBI)的乙烯共聚物,相对于在更高的温度下获得的聚合物。例如,在气相反应器中二(正丙基环戊二烯基)二氯化铪或二(正丙基环戊二烯基)二氟化铪催化剂的使用用于乙烯和1-己烯在 $\leq 80^\circ\text{C}$ 下的共聚,产生具有20-35%CDBI的共聚物,与在 85°C 下获得的共聚物的40-50%的CDBI值对比。公开的聚合物在某些拉伸比下可提供具有大于500g/密耳的机器方向撕裂值、大于500g/密耳的落镖冲击阻力以及良好的硬度的膜。聚合物还具有具有良好的可加工性。

[0019] 美国专利号5,281,679描述了二-环戊二烯基金属茂催化剂,其在环戊二烯基环上具有仲或叔碳取代基。催化剂在气相聚合期间提供了具有拓宽的分子量的聚乙烯材料。

[0020] 在美国专利号6,339,134和6,388,115中描述环状桥接的大体积配体金属茂催化剂,其产生更易加工的乙烯聚合物。

[0021] 在美国专利号7,875,690中,铪茂催化剂用于在气相流化床反应器中产生乙烯共聚物。所述共聚物具有所谓的“宽的正交组成分布”,其给予改进的物理性质和低的可萃取

物。宽的正交组成分布为其中共聚单体主要结合至高分子量链中的一种分布。共聚物具有至少0.927g/cc的密度。具有相似宽的正交组成分布但是较低密度的聚乙烯共聚物在美国专利号8,084,560和美国专利申请公开号2011/0040041A1中公开。再次,在气相反应器中使用钪茂催化剂以产生乙烯共聚物。

[0022] 美国专利号5,525,689还公开了钪基金属茂催化剂用于烯烃聚合的用途。聚合物具有8-50的 I_{10}/I_2 比率、0.85-0.92g/cc的密度、最多4.0的 M_w/M_n ,而且在气相中制造。

[0023] 美国专利号8,114,946公开了具有3.36-4.29分子量分布 (M_w/M_n) 范围、反向共聚单体结合并包含低含量的长链分支的乙烯共聚物。公开的聚合物的熔体流动比率通常低于约30。具有不饱和侧基的桥接环戊二烯基/茈基金属茂催化剂用于制造乙烯共聚物。本专利申请未提到膜或膜性质。

[0024] 美国专利号6,469,103讨论了包含第一和第二乙烯共聚物组分的乙烯共聚物组合物。使用ATREF-DV分析方法限定各单独组分,对于共聚单体布置,其显示双峰或多峰结构。所述组合物具有与存在的长链分支一致的大于6.6的 I_{10}/I_2 值和相对窄的分子量分布(即, M_w/M_n 小于或等于3.3)。聚合物使用具有混合催化剂的双溶液反应器系统制造。

[0025] 使用至少两个聚合反应器制造乙烯聚合物组合物的方法如美国专利号6,319,989中所述。乙烯共聚物具有大于4.0的分子量分布,并且,当经受结晶分析分级(CRYSTAF)时,显示两个峰。

[0026] 美国专利号6,462,161描述了受限几何结构形式催化剂或桥接的二-Cp金属茂催化剂在单反应器中的使用,具有长链分支的聚烯烃组合物,和具有最高共聚单体含量的组合物部分中出现的分子量最大值(即反向共聚单体分布)。由受限几何结构催化剂制备的组合物具有多峰TREF曲线,和相对窄的分子量分布(例如示例树脂具有2.19-3.4的 M_w/M_n ,见表1,在美国专利号6,462,161的实施例部分)。由桥接的二-Cp金属茂催化剂制备的组合物具有复杂的TREF曲线,和稍微更宽的分子量分布(例如示例树脂具有3.43或6.0的 M_w/M_n ,见表1,在美国专利号6,462,161的实施例部分)。

[0027] 乙烯共聚物在美国专利号7,968,659中教导,其具有1.0-2.5的熔体指数、3.5-4.5的 M_w/M_n 、40-150Pa的熔体弹性模量 G' ($G''=500$ Pa) 和28-45kJ/mol范围的活化能流(E_a)。受限几何结构催化剂用于在气相中制造聚合物组合物。

[0028] 美国专利号7,521,518描述了使用受限几何结构催化剂来产生具有反向共聚单体分布和2-10的分子量分布的乙烯共聚物组合物,所述反向共聚单体分布通过不同的错流分级层析法(CFC)参数测定。

[0029] 美国专利号5,874,513描述了组分混合物的使用,其产生担载型金属茂催化剂,可在气相反应器中产生具有减少的共聚单体分布均匀性的乙烯共聚物。该专利限定了组成分布参数 C_b ,其代表在聚合物组合物中共聚单体的分布。共聚物组合物的TREF分析显示双峰分布。

[0030] 美国专利号6,441,116公开了包含乙烯共聚物的膜,所述乙烯共聚物具有通过TREF获得的组成分布曲线,其具有四个截然不同的区域,包括归于高度支化组分的一个峰限定区域。

[0031] 用齐格勒-纳塔催化剂产生、并具有大于约17重量%的高密度级分(通过分析TREF方法测定)和小于约3.6的分子量分布 (M_w/M_n) 的乙烯/ α -烯烃共聚物,在美国专利号5,487,

938中公开。高密度级分具有极少短链分支,同时共聚物组合物的平衡是指含有短链分支的级分。因此,所述数据与结合到乙烯共聚物的共聚单体的双峰分布一致。

[0032] 美国专利号6,642,340描述了在熔体流动速率和熔体张力之间具有特定关系的乙烯共聚物。所述聚合物还包含0.5-8重量%在TREF分析仪中在不低于100℃下洗脱的组分。

[0033] 使用膦亚胺催化剂用于气相烯烃聚合为美国专利号5,965,677的主题。膦亚胺催化剂为具有膦亚胺配体、环戊二烯基型配体和两个可活化配体的有机金属化合物,且其担载在适合的颗粒载体上,例如二氧化硅。示例性催化剂具有式 $\text{Cp Ti (N=P(叔丁基)}_3\text{)X}_2$,其中X为Cl、Me、Cl或-O-(2,6-iPr-C₆H₃)和Cp为环戊二烯基。

[0034] 在共同待决的加拿大专利申请号2,734,167中,我们展示了适合地取代的膦亚胺催化剂产生窄的分子量分布共聚物,当制成膜时,其显示良好的光学和物理性质平衡。

[0035] 在气相中使用不同的单中心催化剂(包括所谓的“膦亚胺”催化剂)制备的聚合物和膜,在Advances in Polyolefins II, Napa, 加利福尼亚, 1999年十月24-27日公开(“Development of NOVA's Single Site Catalyst Technology for use in the gas phase Process(用于气相方法的NOVA单中心催化剂技术的开发)” ;D. Jeremic, A. Kazakov, I. McKay)。

[0036] 在2002年Canadian Society for Chemistry Conference(加拿大化学会会议)所作的公开中(“Cyclopentadienyl Phosphinimine Titanium Catalysts-Structure, Activity and Product Relationships In Heterogeneous Olefin Polymerization(环戊二烯基膦亚胺钛催化剂——在不同烯烃聚合中的结构、活性和产物关系)” R.P. Spence, I. McKay, C. Carter, L. Koch, D. Jeremic, J. Muir, A. Kazakov; NOVA Research and Technology Center (NOVA研究和技术中心), CIC, 2002), 表明当为担载形式时,担载各种经取代的环戊二烯基和茛基配体的膦亚胺催化剂对乙烯的气相聚合是有活性的。

[0037] 美国专利申请号2008/0045406,公开了包含C₆F₅取代的茛基配体的担载膦亚胺催化剂。所述催化剂用具有活性质子的离子活化剂活化,用于乙烯与1-己烯的聚合。

[0038] 美国专利申请号2006/0122054公开了双催化剂制剂的使用,其中一个组分为具有正丁基取代的茛基配体的膦亚胺催化剂。所述专利涉及适合于在管道中应用的双峰树脂的形成。

[0039] 发明公开

[0040] 我们现在报道包含单一膦亚胺催化剂的聚合催化剂体系,当用于单个反应器时,其可提供具有多峰共聚单体分布曲线和中间分子量分布的乙烯共聚物。本发明减轻在聚乙烯树脂形成中对聚合物共混物、混合催化剂或混合反应器技术的需求,所述聚乙烯树脂易于加工并具有良好的物理性质平衡。

[0041] 提供了包含乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的乙烯共聚物,所述共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数(I₂)、32-50的熔体流动比率(I₂₁/I₂)、3.6-6.5的分子量分布(M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的45重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72[(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6}(M_n)]$ 。

[0042] 提供了包含乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的乙烯共聚物,所述共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数(I₂)、32-50的熔体流

动比率 (I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的45重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; 和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 。

[0043] 提供了包含乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的乙烯共聚物,所述共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数 (I_2)、32-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的45重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; 和 $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$, 在 $55^\circ - 70^\circ$ 的 δ^{X0} 下。

[0044] 提供了包含乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的乙烯共聚物,所述共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数 (I_2)、32-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的45重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$, 在 $50^\circ - 70^\circ$ 的 δ^{X0} 下; 和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 。

[0045] 提供了生产乙烯共聚物的烯烃聚合方法,所述方法包含在单气相反应器中利用聚合催化剂体系将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃接触;所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数 (I_2)、32-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,且其还满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; 其中所述聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂;且其中所述单一过渡金属催化剂为4族有机过渡金属催化剂。

[0046] 提供了生产乙烯共聚物的烯烃聚合方法,所述方法包含在单气相反应器中利用聚合催化剂体系将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃接触;所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数 (I_2)、32-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,且其还满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; 和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$; 其中所述聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂;且其中所述单一过渡金属催化剂为4族有机过渡金属催化剂。

[0047] 提供了生产乙烯共聚物的烯烃聚合方法,所述方法包含在单气相反应器中利用聚合催化剂体系将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃接触;所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数 (I_2)、32-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布 (M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,且其还满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; 和 $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$, 在 $55^\circ - 70^\circ$ 的 δ^{X0} 下; 其中所述聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体、催化剂

活化剂和催化剂改性剂;且其中所述单一过渡金属催化剂为4族有机过渡金属催化剂。

[0048] 提供了生产乙烯共聚物的烯烃聚合方法,所述方法包含在单气相反应器中利用聚合催化剂体系将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃接触;所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数(I_2)、32-50的熔体流动比率(I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布(M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线、通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$,且其还满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$, 在 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 下;和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$;其中所述聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂;且其中所述单一过渡金属催化剂为4族有机过渡金属催化剂。

[0049] 提供了膜层,其具有大于200g/密耳的落镖冲击、大于140MPa的1%MD正割模量、大于175MPa的1%TD正割模量和0.75或更少的MD撕裂-TD撕裂比率,其中所述膜层包含乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.930g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数(I_2)、32-50的熔体流动比率(I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布(M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线,通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 。

[0050] 提供了膜层,其具有大于200g/密耳的落镖冲击、大于140MPa的1%MD正割模量、大于175MPa的1%TD正割模量和0.75或更少的MD撕裂-TD撕裂比率,其中所述膜层包含乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.930g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数(I_2)、32-50的熔体流动比率(I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布(M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线,通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 。

[0051] 提供了膜层,其具有大于200g/密耳的落镖冲击、大于140MPa的1%MD正割模量、大于175MPa的1%TD正割模量和0.75或更少的MD撕裂-TD撕裂比率,其中所述膜层包含乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.930g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数(I_2)、32-50的熔体流动比率(I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布(M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线,通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;和 $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 下。

[0052] 提供了膜层,其具有大于200g/密耳的落镖冲击、大于140MPa的1%MD正割模量、大于175MPa的1%TD正割模量和0.75或更少的MD撕裂-TD撕裂比率,其中所述膜层包含乙烯共聚物,所述乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.930g/cc的密度、0.1g/10分钟-2.0g/10分钟的熔体指数(I_2)、32-50的熔体流动比率(I_{21}/I_2)、3.6-6.5的分子量分布(M_w/M_n)、通过GPC-FTIR测定的反向共聚单体分布曲线、多峰TREF曲线,通过TREF测定的50重量%-75重量%的组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$,且其满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 下;和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 。

[0053] 附图简述

[0054] 图1A显示了根据本发明制备的乙烯共聚物的升温洗脱分级(TREF)分析和曲线。

[0055] 图1B显示了根据本发明制备的乙烯共聚物的升温洗脱分级 (TREF) 分析和曲线。

[0056] 图2显示了根据本发明制备的乙烯共聚物的具有折射率探测的凝胶渗透色谱 (GPC)。

[0057] 图3显示利用傅里叶变换红外光 (GPC-FTIR) 探测的凝胶渗透色谱,其由根据本发明制备的乙烯共聚物获得。共聚单体含量,显示为每1000个碳的短链分支数量(y轴),相对于共聚物分子量(x轴)给出。向上的斜线(从左至右)为通过FTIR测定的短链分支(简言之,每1000个碳原子的链分支)。如图中所见,短链分支的数量在更高的分子量下提高,因此共聚单体结合被称为“反向”。

[0058] 图4A显示了对于比较性乙烯共聚物树脂1号和2号,相角相对于复数模量和相角相对于复数粘度的图,其通过动态力学分析 (DMA) 测定。

[0059] 图4B显示了对于发明性乙烯共聚物1号和对于比较性乙烯共聚物3号和7号,相角相对于复数模量和相角相对于复数粘度的图,由DMA测定。

[0060] 图5显示了以下方程的图: $M_w/M_n = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 。对于发明性树脂1-6以及几种市售可得的树脂,将得自方程 $72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ (y-轴)的值相对于相应的 M_w/M_n 值(x-轴)绘图,所述市售可得的树脂具有1.5g/10分钟或更少的熔体指数 I_2 和0.916-0.930g/cm³的密度。

[0061] 图6显示了以下方程的图: $\delta^{X0} = 83 - 1.25 (CDBI_{50} / (M_w/M_n))$ 。对于发明性树脂1-6以及几种市售可得的树脂,将方程 $80 - 1.25 (CDBI_{50} / (M_w/M_n))$ 的值(x-轴)相对于相应的交叉相角(δ^{X0})值(y-轴)绘图,所述市售可得的树脂具有1.5g/10分钟或更少的熔体指数 I_2 和0.916-0.930g/cm³的密度。

[0062] 图7显示了以下方程的图: $\delta^{X0} = 80.7 - (CDBI_{50} / (M_w/M_n))$ 。对于发明性树脂1-6以及几种市售可得的树脂,将方程 $80.7 - (CDBI_{50} / (M_w/M_n))$ 的值(x-轴)相对于相应的交叉相角(δ^{X0})值(y-轴)绘图,所述市售可得的树脂具有1.5g/10分钟或更少的熔体指数 I_2 和0.916-0.930g/cm³的密度。虚线显示了所述树脂具有55°-70°的 δ^{X0} 值。

[0063] 实施本发明的最佳方式

[0064] 本发明提供了在升温洗脱分级 (TREF) 图中具有相对高的熔体流动比率和多峰曲线的乙烯共聚物。共聚物在减小的挤出压力的和良好的生产率下,可制成具有高落镖冲击值和良好硬度性质的膜。

[0065] 聚合催化剂体系

[0066] 用于本发明的聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂,但可包含其它组分,例如但不限于载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂。术语“单一过渡金属催化剂”和相似术语是指,在聚合催化剂体系制备期间,仅一个类型的活性过渡金属催化剂包括在内,并排除包含两种或更多种不同的活性过渡金属催化剂(例如混合催化剂和双催化剂)的聚合催化剂体系。

[0067] 优选地,过渡金属催化剂为基于4族过渡金属的有机金属催化剂。有机金属催化剂是指催化剂具有在过渡金属配位层内的至少一个配体,所述配体经由至少一个碳-金属键键合于金属。当基于4族金属时,这些催化剂可统称作“有机过渡金属催化剂”或“4族有机过渡金属催化剂”。

[0068] 优选,有机过渡金属催化剂为基于4族金属的单中心催化剂(其中数字是指使用

IUPAC命名法的元素周期表中的列)。这包括钛、钪和锆。最优选的有机过渡金属催化剂为在它们的最高氧化态的4族金属络合物。

[0069] 特别可用于本发明的特定有机过渡金属催化剂为还包含膦亚胺配体的4族有机过渡金属催化剂。具有膦亚胺配体且可用于制备以下进一步限定和描述(在标题为“乙烯共聚物组合物”部分)的共聚物组合物的任何有机金属催化剂/化合物/络合物预期用于本发明。在本发明中,具有至少一个膦亚胺配体并在烯烃聚合为聚合物中有活性的有机过渡金属催化剂称作“膦亚胺催化剂”。

[0070] 过渡金属催化剂通常需要通过一种或多种共催化或催化剂活化剂物类活化,以便提供聚合物。因此,过渡金属聚合催化剂有时被称为“预催化剂”。

[0071] 在本发明的优选实施方案中,膦亚胺催化剂通过式 $L(PI)MX_2$ 限定,其中M为选自Ti、Hf、Zr的4族过渡金属;PI为膦亚胺配体;L为经取代的或未取代的环戊二烯基型配体;和X为可活化的配体。

[0072] 在本发明的优选实施方案中,膦亚胺催化剂具有膦亚胺配体,其与在膦亚胺催化剂的金属配位层内的另一个配体(例如像环戊二烯基型配体)不桥接或不形成桥接。

[0073] 在本发明的优选实施方案中,膦亚胺催化剂具有环戊二烯基型配体,其与在膦亚胺催化剂的金属配位层内的另一个配体(例如像膦亚胺配体)不桥接或不形成桥接。

[0074] 膦亚胺配体通过式 $R^1_3P=N$ 来限定,其中每个 R^1 独立选自:氢原子;卤素原子;未取代的或被一个或多个卤素原子进一步取代的 C_{1-20} 烷基; C_{1-20} 烷基; C_{1-8} 烷氧基; C_{6-10} 芳基或芳氧基;氨基;甲硅烷基;和甲锆烷基;P为磷和N为氮(其键合于金属M)。

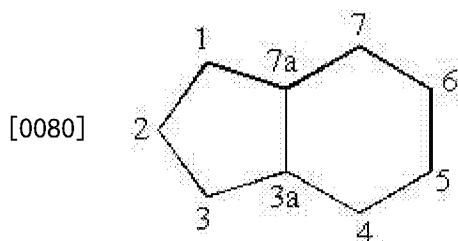
[0075] 在本发明的实施方案中,选择膦亚胺配体,使得每个 R^1 为烷基。在本发明的具体实施方案中,膦亚胺配体为三-(叔丁基)膦亚胺(即其中每个 R^1 为叔丁基或简称为t-Bu基团)。

[0076] 如本文所用,术语“环戊二烯基型”配体是指包括包含至少一个五碳环的配体,所述五碳环经由 $\eta-5$ (或在一些情况下 $\eta-3$)键键合于金属。因此,术语“环戊二烯基型”包括例如未取代的环戊二烯基、单取代或多取代的环戊二烯基、未取代的茚基、单取代或多取代的茚基、未取代的茱基和单取代或多取代的茱基。茚基和茱基配体的氢化型式也预期用于本发明,只要经由 $\eta-5$ (或在一些情况下 $\eta-3$)键键合于金属的五碳环保持完整。用于环戊二烯基配体、茚基配体(或它们的氢化型式)和茱基配体(或它们的氢化型式)可选自 C_{1-30} 烷基(该烷基可为未取代的或进一步被例如卤素和/或烷基取代;例如适合的经取代的 C_{1-30} 烷基为五氟苄基,例如 $-CH_2C_6F_5$);卤素原子; C_{1-8} 烷氧基; C_{6-10} 芳基或芳氧基(其中每个可进一步被例如卤素和/或烷基取代);氨基,其为未取代的或被最多两个 C_{1-8} 烷基取代;磷桥(phosphido)基团,其为未取代的或被最多两个 C_{1-8} 烷基取代;式 $-Si(R')_3$ 的甲硅烷基,其中每个 R' 独立选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基;和式 $-Ge(R')_3$ 的甲锆烷基,其中 R' 如以上直接限定。

[0077] 术语“全氟化芳基”是指在芳基中附着于碳原子的每个氢原子已经被氟原子替代,如本领域所熟知(例如全氟化苯基或具有式 $-C_6F_5$ 的取代基)。

[0078] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单一或多取代茚基配体和膦亚胺配体,所述膦亚胺配体被三个叔丁基取代基取代。

[0079] 在本发明中限定的茚基配体(或简称“Ind”)具有以下提供的编号安排的骨架碳原子,因此取代基的位置可易于确定。



[0081] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单一取代的茚基配体和膦亚胺配体,所述膦亚胺配体被三个叔丁基取代基取代。

[0082] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单一或多取代的茚基配体,其中取代基选自经取代的或未取代的烷基、经取代的或未取代的芳基和经取代的或未取代的苄基(例如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$)。对于烷基、芳基或苄基,适合的取代基可选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基(例如苄基)、芳基烷基和卤素基团。

[0083] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单取代茚基配体、 R^2 -茚基,其中 R^2 取代基为经取代的或未取代的烷基、经取代的或未取代的芳基或经取代的或未取代的苄基。对于 R^2 烷基、 R^2 芳基或 R^2 苄基,适合的取代基可选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基(例如苄基)、芳基烷基和卤素基团。

[0084] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有含有至少一个1-位取代基($1-\text{R}^2$)的茚基配体,其中取代基 R^2 为经取代的或未取代的烷基、经取代的或未取代的芳基或经取代的或未取代的苄基。对于 R^2 烷基、 R^2 芳基或 R^2 苄基,适合的取代基可选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基(例如苄基)、芳基烷基和卤素基团。

[0085] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单取代的茚基配体, $1-\text{R}^2$ -茚基,其中取代基 R^2 在茚基配体的1-位,并为经取代的或未取代的烷基、经取代的或未取代的芳基或经取代的或未取代的苄基。对于 R^2 烷基、 R^2 芳基或 R^2 苄基,适合的取代基可选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基(例如苄基)、芳基烷基和卤素基团。

[0086] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单取代的茚基配体, $1-\text{R}^2$ -茚基,其中取代基 R^2 为(部分/完全地)卤素取代的烷基、(部分/完全地)卤素取代的苄基或(部分/完全地)卤素取代的芳基。

[0087] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单取代的茚基配体, $1-\text{R}^2$ -茚基,其中取代基 R^2 为(部分/完全地)卤素取代的苄基。

[0088] 当存在于茚基配体上时,苄基可为部分或完全地被卤素原子,优选氟原子取代。苄基的芳基可分别为全氟化的芳基、2,6(即邻)氟取代的苯基、2,4,6(即邻/对)氟取代的苯基或2,3,5,6(即邻/间)氟取代的苯基。在本发明的实施方案中,苄基位于茚基配体的1位。

[0089] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有单取代的茚基配体, $1-\text{R}^2$ -茚基,其中取代基 R^2 为五氟苄基($\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2-$)。

[0090] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有式 $(1-\text{R}^2-(\text{Ind}))\text{M}(\text{N}=\text{P}(\text{t-Bu})_3)\text{X}_2$,其中 R^2 为经取代的或未取代的烷基、经取代的或未取代的芳基或经取代的或未取代的苄基,其中烷基、芳基或苄基的取代基选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基、芳基烷基和卤素取代基;M为Ti、Zr或Hf;和X为可活化的配体。

[0091] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有式 $(1-\text{R}^2-(\text{Ind}))\text{M}(\text{N}=\text{P}(\text{t-Bu})_3)\text{X}_2$,其中 R^2 为烷基、芳基或苄基,和其中烷基、芳基和苄基各自可为未取代的或被至少一个氟原子

取代的;M为Ti、Zr或Hf;和X为可活化的配体。

[0092] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有式 $(1-R^2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$, 其中 R^2 为烷基、芳基或苄基,和其中烷基、芳基和苄基各自可为未取代的或被至少一个卤素原子取代的;M为Ti、Zr或Hf;和X为可活化的配体。

[0093] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有式 $(1-R^2-(Ind))Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, 其中 R^2 为烷基、芳基或苄基,和其中烷基、芳基和苄基各自可为未取代的或被至少一个氟原子取代的;和X为可活化的配体。

[0094] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有式 $(1-C_6H_5CH_2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$, 其中M为Ti、Zr或Hf;和X为可活化的配体。

[0095] 在本发明的实施方案中,膦亚胺催化剂具有式 $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, 其中X为可活化的配体。

[0096] 还可预期用于本发明的其它有机过渡金属催化剂包括金属茂催化剂(其具有两个环戊二烯基型配体),和限定几何结构催化剂(其具有氨基型配体和环戊二烯基型配体)。金属茂催化剂的一些非限制性实例,可能有用或可能无用,可见于美国专利号4,808,561;4,701,432;4,937,301;5,324,800;5,633,394;4,935,397;6,002,033和6,489,413,其通过引用并入本文。限定几何结构催化剂的一些非限制性实例,可能有用或可能无用,可见于美国专利号5,057,475;5,096,867;5,064,802;5,132,380;5,703,187和6,034,021,其中全部通过引用以其全部并入本文。

[0097] 在本发明中,术语“可活化的”是指配体X可分别地经由质子分解反应从金属中心M分开,或通过适合的酸性或亲电催化剂活化剂化合物(还称为“助催化剂”化合物)从金属中心M抽出,其实例在下文描述。可活化的配体X还可转化为从金属中心M分开或抽出的另一种配体(例如,卤素可转换为烷基)。不希望受限于任何单一理论,质子分解或抽出反应产生可使烯烃聚合的活性“阳离子”金属中心。

[0098] 在本发明的实施方案中,可活化的配体X独立选自:氢原子;卤素原子; C_{1-10} 烷基; C_{1-10} 烷氧基;和 C_{6-10} 芳基或芳氧基,其中烷基、烷氧基、芳基或芳族氧基团各自可为未取代的或进一步被一个或多个卤素或其它基团取代的; C_{1-8} 烷基; C_{1-8} 烷氧基, C_{6-10} 芳基或芳氧基;氨基或磷桥基团,但是其中X不是环戊二烯基。两个X配体还可彼此相连并形成例如被取代的或未取代的二烯配体(即1,3-丁二烯);或含有离域杂原子的基团(例如乙酸根或乙腈基团)。在本发明的便利实施方案中,每个X独立选自卤素原子、 C_{1-4} 烷基和苄基。

[0099] 特别适合的可活化配体为单阴离子的,例如卤素(例如氯)或烷基(例如,甲基,苄基)。

[0100] 用于活化过渡金属聚合催化剂的催化剂活化剂(或简称为“活化剂”)可为任何适合的活化剂,包括选自烷基铝氧烷和离子活化剂,任选地与烷基化剂一起的一种或多种活化剂。

[0101] 不希望受限于理论,认为烷基铝氧烷是以下式的复合铝化合物:

[0102] $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$, 其中每个 R^3 独立选自 C_{1-20} 烷基和m为3-50。任选地,当存在受阻酚时,受阻酚可加入到烷基铝氧烷中以提供2:1至5:1的 Al^1 :受阻酚的摩尔比。

[0103] 在本发明的实施方案中,烷基铝氧烷的 R^3 为甲基和m为10-40。

[0104] 烷基铝氧烷通常以与有机金属化合物/络合物中的4族过渡金属的量相比显著的

摩尔过量使用。 Al^{1+} :4族过渡金属的摩尔比可为约10:1-约10,000:1,优选约30:1-约500:1。

[0105] 在本发明的实施方案中,催化剂活化剂为甲基铝氧烷(MAO)。

[0106] 在本发明的实施方案中,催化剂活化剂为改性的甲基铝氧烷(MMAO)。

[0107] 本领域所熟知的是,烷基铝氧烷可起两种作用,作为烷基化剂和活化剂两者。因此,烷基铝氧烷活化剂通常与可活化的配体例如卤素组合使用。

[0108] 备选地,本发明的催化剂活化剂可为烷基化剂(其还可用作净化剂)和能电离4族过渡金属催化剂的活化剂(即离子活化剂)的组合。在本文中,活化剂可选自一种或多种烷基铝氧烷和/或离子活化剂,因为烷基铝氧烷可用作活化剂和烷基化剂两者。

[0109] 当存在时,烷基化剂可选自以下: $(R^4)_pMgX^{2-p}$,其中 X^2 为卤素,和每个 R^4 独立地选自 C_{1-10} 烷基和 p 为1或2; R^4Li ,其中 R^4 如上限定; $(R^4)_qZnX^{2-q}$,其中 R^4 如上限定, X^2 为卤素和 q 为1或2; $(R^4)_sAl^{2+}X^{2-s}$,其中 R^4 如上限定, X^2 为卤素和 s 为1-3的整数。优选地,在上述化合物中, R^4 为 C_{1-4} 烷基,和 X^2 为氯。市售可得的化合物包括三乙基铝(TEAL)、二乙基氯化铝(DEAC)、二丁基镁 $(Bu)_2Mg$ 和丁基乙基镁 $(BuEtMg$ 或 $BuMgEt)$ 。烷基铝氧烷还可用作烷基化剂。

[0110] 离子活化剂可选自:(i)式 $[R^5]^+[B(R^6)_4]^-$,其中 B 为硼原子, R^5 为环状 C_{5-7} 芳族阳离子或三苯基甲基阳离子和每个 R^6 独立选自未取代或被3-5个取代基取代的苯基,所述取代基选自氟原子、未取代或被氟原子取代的 C_{1-4} 烷基或烷氧基;和式 $--Si--(R^7)_3$ 的甲硅烷基基团,其中每个 R^7 独立选自氢原子和 C_{1-4} 烷基;和(ii)式 $[(R^8)_tZH]^+[B(R^6)_4]^-$ 的化合物,其中 B 为硼原子, H 为氢原子, Z 为氮原子或磷原子, t 为2或3,和 R^8 选自 C_{1-8} 烷基、未取代的或被最多三个 C_{1-4} 烷基取代的苯基,或一个 R^8 与氮原子结合在一起可形成苯铵基团,和 R^6 如上限定;和(iii)式 $B(R^6)_3$ 的化合物,其中 R^6 如上限定。

[0111] 上述化合物中,优选 R^6 为五氟苯基基团,和 R^5 为三苯基甲基阳离子, Z 为氮原子和 R^8 为 C_{1-4} 烷基,或 R^8 与氮原子结合在一起形成被两个 C_{1-4} 烷基取代的苯铵基团。

[0112] 能电离过渡金属催化剂的化合物实例包括以下化合物:三乙基铵四(苯基)硼、三丙基铵四(苯基)硼、三(正丁基)铵四(苯基)硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三甲基铵四(邻甲苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼、三丙基铵四(邻,对-二甲基苯基)硼、三丁基铵四(间,间-二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼、三(正丁基)铵四(邻甲苯基)硼、 N,N -二甲基苯铵四(苯基)硼、 N,N -二乙基苯铵四(苯基)硼、 N,N -二乙基苯铵四(苯基)正丁基硼、 N,N -2,4,6-五甲基苯铵四(苯基)硼、二-(异丙基)铵四(五氟苯基)硼、二环己基铵四(苯基)硼、三苯基𬨏四(苯基)硼、三(甲基苯基)𬨏四(苯基)硼、三(二甲基苯基)𬨏四(苯基)硼、卓𬨏四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基甲𬨏四(五氟苯基)硼酸盐、苯(重氮)四(五氟苯基)硼酸盐、卓𬨏苯基三(五氟苯基)硼酸盐、三苯基甲𬨏苯基-三(五氟苯基)硼酸盐、苯(重氮)苯三(五氟苯基)硼酸盐、卓𬨏四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐、三苯基甲𬨏四((2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐、苯(重氮)四(3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、卓𬨏四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐、苯(重氮)四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐、卓𬨏四(1,2,2-三氟乙基)硼酸盐、三苯基(trophenyl)甲𬨏四(1,2,2-三氟乙基)硼酸盐、苯(重氮)四(1,2,2-三氟苯基)硼酸盐、卓𬨏四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、三苯基甲𬨏四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐和苯(重氮)四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐。

[0113] 能够电离过渡金属催化剂的市售可得的活化剂包括:

[0114] N,N -二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐 $([Me_2NHPh][B(C_6F_5)_4])$;三苯基甲𬨏四

(五氟苯基)硼酸盐 (“ $[\text{PH}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ”) ;和三(五氟苯基)硼。

[0115] 在本发明的实施方案中,离子活化剂化合物可按一定量使用,以提供4族过渡金属与硼的摩尔比为1:1-1:6。

[0116] 任选地,烷基铝氧烷和离子活化剂的共混物可用作有机金属络合物的活化剂。

[0117] 在本发明中,聚合催化剂体系优选包含惰性载体(注意:在本发明中,术语“载体”和“惰性载体”可互换使用)。在本发明的具体实施方案中,聚合催化剂体系包含担载在惰性载体上的膦亚胺催化剂。

[0118] 用于本发明的惰性载体可为本领域已知的适于与聚合催化剂使用的任何载体。例如,载体可为任何多孔或无孔的载体材料,例如滑石粉、无机氧化物、无机氯化物、铝磷酸盐(即 AlPO_4)和聚合物载体(例如聚苯乙烯等)。因此,载体通常包括2、3、4、5、13和14族金属氧化物,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氯化镁、氧化锆、氧化钛、粘土(例如蒙脱土)和它们的共混物。

[0119] 团块载体例如二氧化硅和粘土的团块也可用作本发明的载体。

[0120] 载体通常以煅烧过的形式使用。无机氧化物载体,例如,包含与聚合催化剂反应的酸性表面羟基。使用之前,无机氧化物可脱水以去除水并减少表面羟基的浓度。载体的煅烧或脱水为本领域所熟知的。在本发明的实施方案中,载体在高于 200°C ,或高于 300°C ,或高于 400°C ,或高于 500°C 的温度煅烧。在其它实施方案中,载体在约 500°C -约 1000°C ,或约 600°C -约 900°C 煅烧。得到的载体可为无吸附水的,并且可具有约 $0.1\text{--}5\text{mmol/g}$ 载体的表面羟基含量,或 $0.5\text{--}3\text{mmol/g}$ 。在二氧化硅载体中羟基的量可根据以下公开的方法测定:J. B. Peri和A. L. Hensley Jr.,在J. Phys. Chem.中,72 (8),1968年,2926页。

[0121] 载体材料,特别是无机氧化物,通常具有约 $10\text{--}700\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,约 $0.1\text{--}4.0\text{cc/g}$ 的孔体积和约 $5\text{--}500\mu\text{m}$ 的平均粒度。在一个更具体的实施方案中,载体材料具有约 $50\text{--}500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,约 $0.5\text{--}3.5\text{cc/g}$ 的孔体积和约 $10\text{--}200\mu\text{m}$ 的平均粒度。在另一个更具体的实施方案中,载体材料具有约 $100\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,约 $0.8\text{--}3.0\text{cc/g}$ 的孔体积和约 $5\text{--}100\mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0122] 载体材料,特别是无机氧化物,通常具有约 $10\text{--}1000\text{\AA}$ 的平均孔尺寸(即孔直径)。在一个更具体的实施方案中,载体材料具有约 $50\text{--}500\text{\AA}$ 的平均孔径。在另一个更具体的实施方案中,载体材料具有约 $75\text{--}350\text{\AA}$ 的平均孔径。

[0123] 载体的表面积和孔体积可通过根据B.E.T.技术的氮吸附测定,其为本领域熟知的并且在Journal of the American Chemical Society,1938年,卷60,309-319页中描述。

[0124] 适用于本发明的二氧化硅载体具有高的表面积且为无定形的。仅作为示例,有用的二氧化硅以Sylopol® 958,955和2408商标市售可得自Davison Catalysts,a Division of W.R.Grace and Company,和Ineos Silica的ES-70W。

[0125] 包含粘土矿物和无机氧化物的团块载体,可使用本领域熟知的数种技术制备,包括制粒、挤出、干燥或沉淀、喷雾干燥、在旋转涂布筒上成形为珠粒,等等。还可使用烧结技术。制造包含粘土矿物和无机氧化物的团块载体的方法包括将粘土矿物和无机氧化物的浆料喷雾干燥。制造包含粘土矿物和无机氧化物的团块载体的方法在美国专利号6,686,306、6,399,535、6,734,131、6,559,090和6,958,375中公开。

[0126] 可用于本发明的粘土和无机氧化物的团块可具有以下性质:约 $20\text{--}800\text{m}^2/\text{g}$,优

选50-约600m²/g的表面积;具有约0.15-约1g/ml,优选约0.20-约0.75g/ml的堆密度的颗粒;约30-约300埃(Å),优选约60-约150Å的平均孔径;约0.10-约2.0cc/g,优选约0.5-约1.8cc/g的总孔体积;和约4-250微米(μm),优选约8-100微米的平均粒度。

[0127] 备选地,载体,例如二氧化硅载体,可用以下类型的一种或多种盐处理:Zr(SO₄)₂·4H₂O,ZrO(NO₃)₂和Fe(NO₃)₃,如共同待审的加拿大专利申请号2,716,772中所教导。已经另外化学处理的载体还预期用于本发明的催化剂和方法。

[0128] 本发明不限于用于担载过渡金属催化剂或催化剂体系组分的任何特定程序。将这些催化剂(例如膦亚胺催化剂)以及催化剂活化剂沉积在载体上的方法为本领域所熟知的(对于催化剂担载方法的一些非限制性实例,见“Supported Catalysts(担载型催化剂)”,James H. Clark和Duncan J. Macquarrie,在2002年11月15日在线发表,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology © 2001, John Wiley & Sons, Inc.;担载有机过渡金属催化剂的一些非限制性方法见美国专利号5,965,677)。例如,过渡金属催化剂(例如膦亚胺催化剂)可通过与载体材料的共沉淀来添加到载体。活化剂可在过渡金属催化剂之前和/或之后或与过渡金属催化剂一起加入到载体中。任选地,活化剂可原位加入到担载的过渡金属催化剂中,或过渡金属催化剂可原位加入到载体中,或过渡金属催化剂可原位加入到担载的活化剂中。过渡金属催化剂可悬浮于或溶于适合的稀释剂或溶剂,然后加入到载体中。适合的溶剂或稀释剂包括但不限于烃和矿物油。过渡金属催化剂例如可按固体、溶液或浆料的形式加入到固体载体中,然后添加固体形式或作为溶液或浆料的活化剂。过渡金属催化剂(例如膦亚胺催化剂),催化剂活化剂和载体可在存在或不存在溶剂下共同混合。

[0129] 聚合方法

[0130] 本发明的共聚物组合物优选使用单反应器制备,优选为单一气相或淤浆反应器。在单一气相反应器中特别优选使用包含单一过渡金属催化剂的聚合催化剂体系。

[0131] 淤浆聚合方法的详细说明在专利文献中已有广泛报导。例如,颗粒形式聚合或浆料方法在美国专利号3,248,179中描述,其中温度保持在低于聚合物进入溶液的温度。其它的淤浆方法包括使用回路反应器的那些和利用串联、并联或其组合的多个搅拌反应器的那些。淤浆方法的非限制性实例包括连续回路或搅拌槽方法。淤浆方法的其它实例在美国专利号4,613,484中描述。

[0132] 在烃稀释剂例如烷(包括异构烷烃)、芳族或环烷烃的存在下进行浆料方法。稀释剂还可为用于共聚合的α-烯烃共聚单体。烷稀释剂包括丙烷、丁烷(即正丁烷和/或异丁烷)、戊烷、己烷、庚烷和辛烷。单体可溶于(或可混溶于)稀释剂,但是聚合物不可(在聚合条件下)。聚合温度优选为约5℃-约200℃,最优选低于约120℃,通常约10℃-100℃。选择反应温度使得产生固体颗粒形式的乙烯共聚物。通过稀释剂和反应温度的选择来影响反应压力。例如,当异丁烷用作稀释剂时(见,例如,美国专利号4,325,849),压力可为15-45个大气压(约220-660psi或约1500-约4600kpa),约为当使用丙烷时(见美国专利号5,684,097)压力(即,30-90个大气压,约440-1300psi或约3000-9100kpa)的两倍。浆料方法中的压力必须保持足够高以使至少部分乙烯单体保持在液相中。反应通常发生在具有内部搅拌器(例如叶轮)和至少一个沉降料脚(settling leg)的夹套闭合回路反应器中。催化剂、单体和稀释剂作为液体或悬浮液进料到反应器中。浆料通过反应器循环且夹套用于控制反应器的温

度。通过一系列下泄阀,浆料进入沉降料脚,然后在压力下泄料以使稀释剂和未反应的单体闪蒸并通常在旋风分离器中回收聚合物。稀释剂和未反应的单体经回收并再循环返回到反应器中。

[0133] 气相聚合方法通常在流化床反应器中进行。这些气相方法在文献中已有广泛描述(例如,见美国专利号4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,317,036、5,352,749、5,405,922、5,436,304、5,453,471、5,462,999、5,616,661和5,668,228)。通常,流化床气相聚合反应器使用聚合物和催化剂的“床”,其通过至少部分为气态的单体、共聚单体和其它任选的组分的流动来流化。流经床的单体(和共聚单体)的聚合焓产生热量。未反应的单体、共聚单体和其它任选的气态组分退出流化床并与冷却系统接触以去除该热量。经冷却的气流,包括单体、共聚单体和任选的其它组分(例如可冷凝液体),然后连同“补充”单体(和共聚单体)一起再循环通过聚合区域,以替换在先前流通中聚合的那些。同时,聚合物产物从反应器退出。如本领域技术人员理解,聚合床的“流化”特性,帮助均匀地分布/混合反应热并因此使局部温度梯度的形成最小化。

[0134] 在气相方法中,反应器压力可在大气压至约600psig变化。在一个更具体的实施方案中,压力可为约100psig (690kPa) -约500psig (3448kPa)。在另一个更具体的实施方案中,压力可为约200psig (1379kPa) -约400psig (2759kPa)。在又一个更具体的实施方案中,压力可为约250psig (1724kPa) -约350psig (2414kPa)。

[0135] 在气相方法中,反应器温度可根据如上所述的聚合热变化。在一个具体实施方案中,反应器温度可为约30℃-约130℃。在另一个具体实施方案中,反应器温度可为约60℃-约120℃。在又一个具体实施方案中,反应器温度可为约70℃-约110℃。在又一个具体实施方案中,气相方法的温度可为约70℃-约100℃。

[0136] 上述的流化床法良好适合于聚乙烯的制备,但是也可使用其它单体(即共聚单体)。单体和共聚单体分别包括乙烯和C₃₋₁₂ α-烯烃,其中C₃₋₁₂ α-烯烃为未取代的或被最多两个C₁₋₆烷基取代;C₈₋₁₂乙烯基芳族单体,其为未取代的或被最多两个选自C₁₋₄烷基的取代基取代;C₄₋₁₂直链或环二烯,其为未取代的或被C₁₋₄烷基取代。该α-烯烃的说明性非限制性实例为以下的一个或多个:丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯、苯乙烯、α甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯和受限环烯烃,例如环丁烯、环戊烯、二环戊二烯降冰片烯、烷基取代的降冰片烯、烯基取代的降冰片烯等(例如,5-亚甲基-2-降冰片烯和5-亚乙基-2-降冰片烯,二环-(2,2,1)-七-2,5-二烯)。

[0137] 在一个实施方案中,本发明涉及包括乙烯与一种或多种共聚单体聚合的聚合方法,所述共聚单体包括线性或支化的共聚单体,其具有3-30个碳原子,优选3-12个碳原子,更优选3-8个碳原子。

[0138] 所述方法特别良好地适合于包括乙烯与一种或多种共聚单体组合聚合的共聚反应,所述共聚单体例如:α-烯烃共聚单体,例如丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、癸烯-1、苯乙烯和环烯烃和多环烯烃例如环戊烯、降冰片烯和环己烯,或它们的组合。与乙烯一起使用的其它共聚单体可包括极性乙烯基单体、二烯烃例如1,3-丁二烯、1,4-二戊烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、降冰片二烯和其它包括乙炔和醛单体的不饱和单体。也可使用更高级的α-烯烃和多烯或大分子单体。

[0139] 优选,共聚单体为具有3-15个碳原子,优选4-12个碳原子和最优选4-10个碳原子

的 α -烯烃。

[0140] 在本发明的实施方案中,乙烯占进料至聚合反应器的单体(即乙烯)和共聚单体(即 α -烯烃)的总重量的至少75重量%。

[0141] 在本发明的实施方案中,乙烯占进料至聚合反应器的单体(即乙烯)和共聚单体(即 α -烯烃)的总重量的至少85重量%。

[0142] 在本发明的实施方案中,乙烯与至少两种不同的共聚单体聚合以形成三元聚合物等,优选的共聚单体为以下单体的组合:具有3-10个碳原子,更优选3-8个碳原子的 α 烯烃单体,任选连同至少一种二烯单体。优选的三元聚合物包括以下的组合:例如乙烯/丁烯-1/己烯-1、乙烯/丙烯/丁烯-1、乙烯/丙烯/己烯-1、乙烯/丙烯/降冰片二烯、乙烯/丙烯/1,4-己二烯等。

[0143] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在单反应器中在包含单一4族有机过渡金属催化剂的聚合催化剂体系的存在下制备。

[0144] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在单一气相反应器中在包含单一4族有机过渡金属催化剂的聚合催化剂体系的存在下制备。

[0145] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在单反应器中在聚合催化剂体系的存在下制备,所述聚合催化剂体系包含单一4族有机过渡金属催化剂、催化剂活化剂和载体。

[0146] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在单一气相反应器中在聚合催化剂体系的存在下制备,所述聚合催化剂体系包含单一4族有机过渡金属催化剂、催化剂活化剂和载体。

[0147] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在单一气相反应器中在包含单一过渡金属催化剂的聚合催化剂体系的存在下制备,其中所述单一过渡金属催化剂为4族膦亚胺催化剂。

[0148] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在单一气相反应器中在包含单一过渡金属催化剂的聚合催化剂体系的存在下制备,其中所述单一过渡金属催化剂为4族膦亚胺催化剂。

[0149] 具有式:

[0150] $(1-R^2-\text{茛基})Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$;

[0151] 其中 R^2 为取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基或取代的或未取代的苄基,其中烷基、芳基或苄基的取代基选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基、芳基烷基和卤素取代基;和其中X为可活化的配体。

[0152] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在具有聚合催化剂体系的单一气相反应器中制备,所述聚合催化剂体系包含:膦亚胺催化剂、烷基铝氧烷助催化剂和载体。

[0153] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在具有聚合催化剂体系的单一气相反应器中制备,所述聚合催化剂体系包含:膦亚胺催化剂、烷基铝氧烷助催化剂、载体和催化剂改性剂(其在以下进一步描述)。

[0154] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在具有聚合催化剂体系的单反应器中制备,所述聚合催化剂体系包含:具有式 $(1-R^2-\text{Ind})Ti(N=P(t-$

Bu)₃) X₂的膦亚胺催化剂,其中R²为烷基、芳基或苄基,其中烷基、芳基或苄基各自可为未取代的或被至少一个卤素原子取代的,和其中X为可活化的配体;和活化剂。

[0155] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在具有聚合催化剂体系的单一气相反应器中制备,所述聚合催化剂体系包含:具有式(1-R²-Ind) Ti (N=P(t-Bu)₃) X₂的膦亚胺催化剂,其中R²为烷基、芳基或苄基,其中烷基、芳基或苄基各自可为未取代的或被至少一个卤素原子取代的,其中X为可活化的配体;活化剂;和惰性载体。

[0156] 在本发明的实施方案中,乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物在具有聚合催化剂体系的单一气相反应器中制备,所述聚合催化剂体系包含:具有式(1-R²-Ind) Ti (N=P(t-Bu)₃) X₂的膦亚胺催化剂,其中R²为烷基、芳基或苄基,其中烷基、芳基或苄基各自可为未取代的或被至少一个卤素原子取代的,其中X为可活化的配体;活化剂;惰性载体;和催化剂改性剂。

[0157] 在本发明的实施方案中,共聚物为乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物,并且在具有聚合催化剂体系的单一气相反应器中制备,所述聚合催化剂体系包含:具有式(1-C₆F₅CH₂-Ind) Ti (N=P(t-Bu)₃) X₂的膦亚胺催化剂,其中X为可活化的配体;活化剂;和惰性载体。

[0158] 在本发明的实施方案中,共聚物为乙烯和具有3-8个碳原子的 α -烯烃的共聚物,并且在具有聚合催化剂体系的单一气相反应器中制备,所述聚合催化剂体系包含:具有式(1-C₆F₅CH₂-Ind) Ti (N=P(t-Bu)₃) X₂的膦亚胺催化剂,其中X为可活化的配体;活化剂;惰性载体;和催化剂改性剂。

[0159] 在本发明的实施方案中,烯烃聚合方法产生乙烯共聚物,所述方法包含将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃与聚合催化剂体系在单一气相反应器中接触;其中聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体和催化剂活化剂;和其中单一过渡金属催化剂为4族有机过渡金属催化剂。

[0160] 在本发明的实施方案中,烯烃聚合方法产生乙烯共聚物,所述方法包含将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃与聚合催化剂体系在单一气相反应器中接触;其中聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂;和其中单一过渡金属催化剂为4族有机过渡金属催化剂。

[0161] 在本发明的实施方案中,烯烃聚合方法产生乙烯共聚物,所述方法包含将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃与聚合催化剂体系在单一气相反应器中接触;其中聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体和催化剂活化剂;和其中单一过渡金属催化剂为4族膦亚胺催化剂。

[0162] 在本发明的实施方案中,烯烃聚合方法产生乙烯共聚物,所述方法包含将乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃与聚合催化剂体系在单一气相反应器中接触;其中聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂;和其中单一过渡金属催化剂为4族膦亚胺催化剂。

[0163] 在本发明的实施方案中,烯烃聚合方法产生乙烯共聚物,所述方法包含使乙烯和具有3-8个碳原子的至少一种 α -烯烃与聚合催化剂体系在单一气相反应器中接触;其中所述聚合催化剂体系包含单一过渡金属催化剂、载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂;和其中所述单一过渡金属催化剂为具有式(1-R²-茚基) Ti (N=P(t-Bu)₃) X₂的4族膦亚胺催化剂;其

中 R^2 为取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的芳基或取代的或未取代的苄基,其中烷基、芳基或苄基的取代基选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基芳基、芳基烷基和卤素取代基;和其中X为可活化的配体。

[0164] 聚合催化剂体系可按许多方法进料到反应器系统中。如果过渡金属催化剂担载在适合的载体上,过渡金属催化剂可使用干催化剂进料器以干燥模式进料到反应器中,其实例为本领域所熟知的。备选地,担载的过渡金属催化剂可作为适合的稀释剂中的浆料进料到反应器中。如果过渡金属催化剂为未担载的,催化剂可作为在适合的溶剂或稀释剂中的溶液或浆料进料到反应器中。聚合催化剂体系组分,其可包括过渡金属催化剂、活化剂、净化剂、惰性载体和催化剂改性剂,可在它们添加到聚合区域之前组合,或它们可在至聚合区域的路线上组合。为了在至聚合区域的路线上组合聚合催化剂体系组分,它们可作为溶液或浆料(在适合的溶剂或稀释剂中)使用不同的进料线路构造进料,所述进料线路构造在到达反应器之前可变为相连的。这些构造可设计成提供以下区域,在其中流动至反应器的催化剂体系组分可经过不同的“保留”时间彼此混合与反应,通过改变催化剂体系组分的溶液或浆料流速可调节“保留”时间。

[0165] 催化剂改性剂

[0166] “催化剂改性剂”为一种化合物,当其加入到聚合催化剂体系中或以在聚合催化剂体系存在下以适当的量使用时,可减少、阻止或减轻以下至少之一:污染、成片、温度漂移和在聚合反应器中材料的静态水平;可改变催化剂的动力学;和/或可改变在聚合过程中获得的共聚物产物的性质。

[0167] 长链胺型催化剂改性剂可与聚合催化剂体系分开加入,作为聚合催化剂体系的一部分加入,或以这两种方式加入反应器区域(或相关的过程设备),如共同待审的加拿大专利申请号2,742,461中所述。长链胺可为长链取代的单烷醇胺,或长链取代的二烷醇胺,如共同待审的加拿大专利申请号2,742,461中所述,其以全文并入本文。

[0168] 在本发明的实施方案中,使用的催化剂改性剂包含通过以下式表示的至少一种长链胺化合物: $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)_y$,其中 R^9 为具有5-30个碳原子的烃基, R^{10} 为氢或具有1-30个碳原子的烃基,x为1或0,当x为1时y为1,当x为0时y为2,当y为2时n各自独立为1-30的整数,和当y为1时n为1-30的整数。

[0169] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)$ 表示的长链取代的单烷醇胺,其中 R^9 为具有5-30中的任意个碳原子的烃基, R^{10} 为氢或具有1-30中的任意个碳原子的烃基,和n为1-20的整数。

[0170] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9N((CH_2)_nOH)((CH_2)_mOH)$ 表示的长链取代的二烷醇胺,其中 R^9 为具有5-30中的任意个碳原子的烃基,和n和m为1-20的整数。

[0171] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9N((CH_2)_xOH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺,其中 R^9 为具有6-30中的任意个碳原子的烃基,和x为1-20的整数。

[0172] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9N((CH_2)_xOH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺,其中 R^9 为具有6-30中的任意个碳原子的烃基,和x为2或3。

[0173] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9N((CH_2)_xOH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺,其中 R^9 为具有6-30中的任意个碳原子的线型烃基,和x为2或3。

[0174] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9N((CH_2)_2OH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺,其中 R^9 为具有6-30中的任意个碳原子的线型烷基。

[0175] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9N((CH_2)_2OH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺,其中 R^9 为具有6-30中的任意个碳原子的线型饱和烷基。

[0176] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含至少一种通过式 $R^9N((CH_2)_2OH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺,其中 R^9 为具有8-22中的任意个碳原子的烷基。

[0177] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含通过式 $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺。

[0178] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含通过式 $C_{13}H_{27}N(CH_2CH_2OH)_2$ 和 $C_{15}H_{31}N(CH_2CH_2OH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺。

[0179] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包含通过式 $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$ 表示的长链取代的二烷醇胺的混合物,其中 R^9 为具有8-18中的任意个碳原子的烷基。

[0180] 可用于本发明的催化剂改性剂的非限制性实例为Kemamine AS-990TM、Kemamine AS-650TM、Armostat-1800TM、二羟基-椰油胺、2,2'-十八烷基-氨基-二乙醇和Atmer-163TM。

[0181] 加入到反应器(或其它相关的过程设备中)的催化剂改性剂的量在此方便地表示为催化剂改性剂的百万分率(ppm),基于产生的共聚物重量。

[0182] 包括在聚合催化剂体系中的催化剂改性剂的量方便地在此表示为基于聚合催化剂体系的总重量(例如过渡金属催化剂、惰性载体、助催化剂和催化剂改性剂的总重量)的催化剂改性剂的重量%(wt%)。

[0183] 催化剂改性剂可以多种方法加入到聚合反应器中。催化剂改性剂可与聚合催化剂体系分开加入到反应器系统中或其可与聚合催化剂体系组合然后将所述组合进料至反应器系统。

[0184] 如果在将其添加到反应器之前将催化剂改性剂加入到聚合催化剂体系,则催化剂改性剂可在聚合催化剂体系制备期间的任何点添加。因此,一种过渡金属催化剂、至少一种活化剂、至少一种惰性载体和至少一种催化剂改性剂可按任意顺序组合以形成适用于本发明的聚合催化剂体系。在本发明的具体实施方案中,催化剂改性剂可在已经添加过渡金属催化剂和助催化剂两者之后加入到载体中;催化剂改性剂可在添加过渡金属催化剂或助催化剂中的任何一个之前加入到载体中;催化剂改性剂可在过渡金属催化剂之后但是在助催化剂之前加入到载体中;催化剂改性剂可在助催化剂之后但是在过渡金属催化剂之前加入到载体中。此外,在聚合催化剂体系制备的任何阶段期间,可按份添加催化剂改性剂。

[0185] 在聚合催化剂体系中可按任何适合的方式包括催化剂改性剂(或在适当时,加入到聚合催化剂体系组分中,所述组分可包含一种过渡金属催化剂、惰性载体和助催化剂)。作为非限制性实例,催化剂改性剂可与聚合催化剂体系(或聚合催化剂体系组分)干混(如果其为固体)或其可为纯添加的(如果催化剂改性剂为液体)或其可分别地作为在适合的烃溶剂或稀释剂中的溶液或浆料添加。聚合催化剂体系(或聚合催化剂体系组分)可同样地分别使用适合的溶剂或稀释剂放入溶液或制备成浆料,然后添加催化剂改性剂(作为纯固体或液体或作为在适合的溶剂或稀释剂中的溶液或浆料)或反之亦然。备选地,催化剂改性剂可沉积在单独的载体上,且得到的担载型催化剂改性剂与聚合催化剂体系(或聚合催化剂体系组分)干混或在浆料中混合。

[0186] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂添加到已经包含单一过渡金属催化剂、惰性载体和助催化剂的聚合催化剂体系中。可离线且在将聚合催化剂体系添加至聚合区域之前,将催化剂改性剂加入到聚合催化剂体系,或在至聚合反应器的路线上,可将催化剂改性剂加入到聚合催化剂体系或组分中。

[0187] 催化剂改性剂可使用本领域技术人员已知的任何适当的方法进料到反应器系统中。例如,催化剂改性剂可分别地作为适合的溶剂或稀释剂中的溶液或浆料进料到反应器系统。适合的溶剂或稀释剂为本领域技术人员熟知的惰性烃且通常包括芳烃、链烷烃和环烷烃例如苯、甲苯、二甲苯、环己烷、燃油、异丁烷、矿物油、煤油等。其它具体实例包括但不限于己烷、庚烷、异庚烷和它们的混合物。备选地,催化剂改性剂可加入到惰性载体材料中,然后作为干进料或浆料进料,进料至聚合反应器中。催化剂改性剂可进料到反应器系统中的不同位置。例如当考虑流化床法时,催化剂改性剂可直接进料至反应区的任何区域(例如,当作为溶液添加时),或夹带区的任何区域,或其可进料到再循环回路中的任何区域,发现这些区域为进料催化剂改性剂的有效位置。

[0188] 当分别作为溶液或与溶剂或稀释剂的混合物添加时,催化剂改性剂可组成例如0.1-30wt%的溶液或混合物,或0.1-20wt%,或0.1-10wt%,或0.1-5wt%,或0.1-2.5wt%,或0.2-2.0wt%,但本领域技术人员应认识到,其它可能的更宽范围也可使用,因此本发明不应受限于该方面。

[0189] 催化剂改性剂可连同一种或多种单体或循环气体的全部或部分加入到反应器中。

[0190] 催化剂改性剂可通过专用进料线路加入到反应器中或加入到任何方便的进料流中,包括乙烯进料流、共聚单体进料流、催化剂进料线路或再循环线路。

[0191] 催化剂改性剂可以连续或间歇方式进料到流化床系统的位置。

[0192] 在本发明的实施方案中,应使用经测量的反应器静态水平(或其它的先导指标,例如反应器温度)作为设计输入来设计催化剂改性剂到反应器的添加速率,以便在聚合反应器中保持恒定或预测定的静态水平(或例如,温度)。

[0193] 在聚合反应开始之前、之后或期间的时间,催化剂改性剂可加入到反应器中。

[0194] 催化剂改性剂可在到反应区的路线上加入到聚合催化剂体系或加入至一个或多个聚合催化剂体系组分中(例如膦亚胺催化剂、惰性载体或助催化剂)。

[0195] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂直接添加至反应区,与聚合催化剂体系分开。最通常,其通过将催化剂改性剂的溶液或混合物直接喷雾进反应区这样来添加。

[0196] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂包括(组合)在聚合催化剂体系内,然后将组合直接添加至反应区。

[0197] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂添加到存在于反应器内的聚合物种床上,然后通过催化剂的引入开始聚合反应。

[0198] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂直接添加至反应区,与聚合催化剂体系分开,且催化剂改性剂作为与惰性烃的混合物添加。

[0199] 在本发明的实施方案中,催化剂改性剂直接添加至反应区,与聚合催化剂体系分开,和催化剂改性剂作为与惰性烃的混合物添加,且在聚合反应期间添加。

[0200] 可进料到反应器和/或包括在聚合催化剂体系中的催化剂改性剂的总量不受特别限制,但是其应不超过致使有机过渡金属基的聚合催化剂体系活性下降到低于商业可接受

活性的量。

[0201] 在这方面,进料到反应器的催化剂改性剂的量应通常不超过约150ppm、或100ppm、或75ppm、或50ppm、或25ppm(基于产生的(共)聚物重量的百万分率),而包括在聚合催化剂体系中的催化剂改性剂的量通常不超过约10重量%(基于聚合催化剂体系的总重量,包括催化剂改性剂)。

[0202] 在本发明的实施方案中,进料到反应器的催化剂改性剂为150-0ppm,且包括该范围内的更窄的范围,例如但不限于,150-1ppm、或150-5ppm、或100-0ppm、或100-1ppm、或100-5ppm、或75-0ppm、或75-1ppm、或75-5ppm、或50-0ppm、或50-1ppm、或50-5ppm、或25-0ppm、或25-1ppm、或25-5ppm(产生的聚合物按重量计的百万分率)。

[0203] 在本发明的实施方案中,包括在聚合催化剂体系中的催化剂改性剂的量为0-10重量%,且包括在该范围内的更窄的范围,例如但不限于,0-6.0重量%、或0.25-6.0重量%、或0-5.0重量%、或0.25-5.0重量%、或0-4.5重量%、或0.5-4.5重量%、或1.0-4.5重量%、或0.75-4.0重量%、或0-4.0重量%、或0.5-4.0重量%、或1.0-4.0重量%、或0-3.75重量%、或0.25-3.75重量%、或0.5-3.5重量%、或1.25-3.75重量%、或1.0-3.5重量%、或1.5-3.5重量%、或0.75-3.75重量%、或1.0-3.75重量%(wt%为催化剂改性剂的重量%,基于聚合催化剂体系的总重量;例如有机过渡金属催化剂、惰性载体、催化剂活化剂和催化剂改性剂的组合重量)。

[0204] 其它的催化剂改性剂可用于本发明且包括以下化合物:例如羧酸金属盐(见例如美国专利号7,354,880;6,300,436;6,306,984;6,391,819;6,472,342和6,608,153)、聚砒、聚合的多胺和磺酸(见例如美国专利号6,562,924;6,022,935和5,283,278)。也可使用聚氧乙烯烷基胺,其在例如欧洲专利申请号107,127中描述。其它催化剂改性剂包括硬脂酸铝和油酸铝。以商标OCTASTAT™和STADIS™市售提供催化剂改性剂。催化剂改性剂STADIS在美国专利号7,476,715;6,562,924和5,026,795中描述,且由Octel Starreon可得。STADIS通常包含聚砒共聚物、聚合胺和油溶性磺酸。

[0205] 对于用于聚合催化剂,市售可得的催化剂改性剂有时包含不可接受的量的水。因此,催化剂改性剂可用去除水的物质处理(例如通过与其反应形成惰性产物,或吸附法或吸收法),例如金属烷基净化剂或分子筛。见例如美国专利申请号2011/0184124,使用净化剂化合物从金属羧酸盐抗静电剂中去除水。备选地,和优选地,催化剂改性剂可在降低的压力和升高的温度下干燥以减少存在的水的量(见下面的实施例部分)。例如,催化剂改性剂可在降低的压力下(例如低于大气压力)用升高的温度处理(例如高于室温或环境温度至少10℃)以蒸馏出水,如通过使用动态真空泵可实现。

[0206] 净化剂

[0207] 任选地,净化剂添加至聚合过程中。本发明可在任何适合的净化剂存在下进行。净化剂为本领域熟知的。

[0208] 在本发明的实施方案中,净化剂为具有式 $\text{Al}^3(\text{X}^3)_n(\text{X}^4)_{3-n}$ 的有机铝化合物,其中 (X^3) 为具有1-约20个碳原子的烷基; (X^4) 选自醇盐或芳基氧化物,其任一个具有1-约20个碳原子;卤素;或氢;和 n 为1-3的数值;或烷基铝氧烷具有式 $\text{R}^3_2\text{Al}^1\text{O}(\text{R}^3\text{Al}^1\text{O})_m\text{Al}^1\text{R}^3_2$,其中 R^3 各自独立选自 C_{1-20} 烷基和 m 为3-50。可用于本发明的一些非限制性优选净化剂包括三异丁基铝、三乙基铝、三甲基铝或其它的三烷基铝化合物。

[0209] 净化剂可以任何适合的量使用,但是仅作为非限制性实施例,存在的量可以提供

A1:M(其中M为有机金属化合物的金属)的摩尔比为约20-约2000,或约50-约1000,或约100-约500。通常,在催化剂之前且另外的毒物不存在下,将净化剂添加到反应器中,并随时间减少至0,或连续添加。

[0210] 任选地,净化剂可单独担载。例如,已经用有机铝化合物或烷基铝氧烷处理的无机氧化物可加入到聚合反应器中。有机铝或烷基铝氧烷化合物的添加至载体的方法未特别限定,和通过本领域熟知的程序进行。

[0211] 乙烯共聚物组合物

[0212] 在本发明中,术语“乙烯共聚物”与术语“共聚物”或“聚乙烯共聚物”可互换使用,且均表示由聚合乙烯单元和至少一种类型的聚合 α -烯烃组成的聚合物。

[0213] 在本发明中,乙烯共聚物组合物优选地不是聚合物共混物,但是任选地,它们可用作聚合物共混物中的组分。术语聚合物“共混物”在此是指:两种不相似的或不同的聚合物的干共混物,通过在单一反应器区使用多种或混合催化剂体系得到的反应器中的共混物,和在不同的聚合条件下操作的至少两个反应器中使用一种催化剂产生的共混物,或包括在相同或不同条件下的一个或多个反应器中使用至少两种不同的催化剂的共混物(例如,在各自在不同的条件下或用不同的催化剂下运行的串联反应器中产生的共混物)。

[0214] 优选,乙烯共聚物组合物为乙烯和选自1-丁烯、1-己烯和1-辛烯的 α -烯烃的共聚物。

[0215] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物组合物应包含至少75重量%的乙烯单元,或至少80重量%的乙烯单元,或至少85重量%的乙烯单元,余量是 α -烯烃单元,基于乙烯共聚物组合物的重量。

[0216] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有以下熔体指数(I₂):0.01-3.0 g/10分钟、或0.1-2.5 g/10分钟、或0.1-2.0 g/10分钟、或0.25-2.0 g/10分钟、或0.01-1.0 g/10分钟、或0.1-1.0 g/10分钟、或低于1.0 g/10分钟、或0.1-低于1.0 g/10分钟、或0.25-1.0 g/10分钟、或0.25-0.9 g/10分钟、或0.25-0.80 g/10分钟、或0.2-0.9 g/10分钟、或0.20-0.85 g/10分钟、或0.25-0.85 g/10分钟。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有以下熔体指数(I₂):大于1.0-2.0 g/10分钟、或大于1.0-1.75 g/10分钟、或大于1.0 to 1.5 g/10分钟。

[0217] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有0.916 g/cc-0.936 g/cc的密度,包括在该范围内的更窄的范围,例如像0.916 g/cc-0.935 g/cc、或0.916 g/cc-0.932 g/cc、或0.916 g/cc-0.930 g/cc、或0.917 g/cc-0.932 g/cc、或0.916 g/cc-0.930 g/cc、或0.917 g/cc-0.930 g/cc、或0.916 g/cc-0.925 g/cc、或0.917 g/cc-0.927 g/cc、或0.917 g/cc-0.926 g/cc、或0.917 g/cc-0.925 g/cc、或0.917 g/cc-0.923 g/cc、或0.918 g/cc-0.932 g/cc、或0.918 g/cc-0.930 g/cc、或0.918-0.930 g/cc、或0.918-0.928 g/cc、或0.920-0.935 (注意:“g”代表克;“cc”代表立方厘米,cm³)。

[0218] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有0.916g/cc-0.936g/cc的密度。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有大于0.916g/cc-低于0.930g/cc的密度。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有0.917g/cc-0.927g/cc的密度。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物组合物具有0.918g/cc-0.927g/cc的密度。

[0219] 本发明的乙烯共聚物在根据ASTM D6474-99的方法产生的凝胶渗透色谱(GPC)曲

线中可具有单峰、宽的单峰、双峰、或多峰曲线。术语“单峰”在此限定为是指是在GPC曲线中仅有一个显著的峰或明显的最大值。单峰曲线包括宽的单峰曲线。术语“双峰”是指除了第一峰,有代表较高或较低的分子量组分的第二峰或肩(即,在分子量分布曲线中,分子量分布可以说具有两个最大值)。备选地,在根据ASTM D6474-99的方法产生的分子量分布曲线中,术语“双峰”表示两个最大值的存在。在根据ASTM D6474-99的方法产生的分子量分布曲线中,术语“多峰”表示两个或更多个最大值的存在。

[0220] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物在根据ASTM D6474-99的方法产生的凝胶渗透色谱法(GPC)曲线中具有单峰曲线。术语“单峰”在此限定为是指是在GPC曲线中仅有一个显著的峰值或明显的最大值。单峰曲线包括宽的单峰分布曲线或曲线。

[0221] 在本发明的实施方案中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,乙烯共聚物显示的重均分子量(M_w)为30,000-250,000,包括在该范围内的更窄的范围,例如,50,000-200,000,或50,000-175,000,或75,000-150,000,或80,000-130,000。

[0222] 在本发明的实施方案中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,乙烯共聚物显示的数均分子量(M_n)为5,000-100,000,包括在该范围内的更窄的范围,例如,7,500-100,000,或7,500-75,000,或7,500-50,000,或10,000-100,000,或10,000-75,000,或10,000-50,000。

[0223] 在本发明的实施方案中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,乙烯共聚物显示的Z-均分子量(M_z)为50,000-1,000,000,包括在该范围内的更窄的范围,例如,75,000-750,000,或100,000-500,000,或100,000-400,000,或125,000-375,000,或150,000-350,000,或175,000-375,000,或175,000-400,000,或200,000-400,000,或225,000-375,000。

[0224] 在本发明的实施方案中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,乙烯共聚物具有的分子量分布(M_w/M_n)为3.5-7.0,包括落在该范围内的更窄的范围,例如,3.5-6.5、或3.6-6.5、或3.6-6.0、或3.5-5.5、或3.6-5.5、或3.5-5.0、或4.5-6.0、或4.0-6.0、或4.0-5.5。

[0225] 在本发明的实施方案中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,乙烯共聚物具有的Z均分子量分布(M_z/M_w)为2.0-5.5,包括落在该范围内的更窄的范围,例如,2.0-5.0、或2.0-4.5、或2.0-4.0、或2.0-2.5、或2.0-3.0、或2.0-3.5。

[0226] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有平的共聚单体结合曲线,使用具有傅里叶变换红外探测的凝胶渗透色谱(GPC-FTIR)测量。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有负的(即“正态”)共聚单体结合曲线,使用GPC-FTIR测量。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有逆反的(即“反向的”)或部分逆反的共聚单体结合曲线,使用GPC-FTIR测量。如果共聚单体结合随分子量减少,如使用GPC-FTIR测量,则分布被称作“正态”或“负的”。如果共聚单体结合随分子量大约恒定,如使用GPC-FTIR测量,则共聚单体分布被称作“平的”或“均匀的”。术语“反向共聚单体分布”和“部分反向的共聚单体分布”是指,在获得的共聚物的GPC-FTIR数据中,存在一个或多个更高的分子量组分比一个或多个较低的分子量片段具有更高的共聚单体结合。在此使用的术语“反向共聚单体分布”是指,跨乙烯共聚物的分子量范围,不同的聚合物部分的共聚单体含量并非基本均匀,且它们的更高的分子量部分具有相称地更高的共聚单体含量(即,如果共聚单体结合随分子量增长,所述分布被称作“反向”或“反向的”)。其中共聚单体结合随着增加的分子量增长,然后减少,共聚单体分布仍然认为是“反向”,但是也可被称作“部分反向”。

[0227] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有反向的共聚单体结合曲线,使用GPC-

FTIR测量。

[0228] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C大于0;其中“-”为减号,SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量确定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0229] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C大于1.0;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0230] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C大于2.0;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0231] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C >3.0;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0232] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C >4.0;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0233] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C >5.0;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0234] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C >6.0;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0235] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C为2.0至8.0,包括在该范围内的更窄的范围;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0236] 在本发明的实施方案中,通过GPC-FTIR测定,乙烯共聚物具有的共聚单体结合曲线满足以下条件:200,000 MW的SCB/1000C-50,000 MW的SCB/1000C为3.0至7.0,包括在该范围内的更窄的范围;其中SCB/1000C为共聚单体含量,通过每千个碳的短链分支的数量测定,和MW为基于GPC或GPC-FTIR色谱的相应分子量(即绝对分子量)。

[0237] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有以下熔体流动比率($MFR=I_{21}/I_2$):28-60、或30-60、或32-60。在本发明的其它实施方案中,乙烯共聚物具有的 I_{21}/I_2 为:30-55、或30-

50、或30-45、或32-50、或35-55、或36-50、或36-48、或36-46、或35-50、或大于35-小于50、或大于35-50。

[0238] 在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有大于30-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有32-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有35-50的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有30-55的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有32-55的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有35-55的熔体流动比率 (I_{21}/I_2)。

[0239] 在本发明的实施方案中, 通过温度洗脱级分 (TREF) 测定, 乙烯共聚物具有以下组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$: 40重量%-75重量%、或45重量%-75重量%、或50重量%-75重量%、或55重量%-75重量%、或60重量%-75重量%。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有以下 $CDBI_{50}$: 50%-70%、或55%-70%、或50%-69%、或55%-69%、或55%-65%、或60%-75%、或60%-70%、或60%-69%、或55%-67%、或60%-66% (按重量计)。

[0240] 在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有50重量%-77重量%的 $CDBI_{50}$ 。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有55重量%-75重量%的 $CDBI_{50}$ 。在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有60重量%-73重量%的 $CDBI_{50}$ 。

[0241] 乙烯共聚物的组成分布特征还可在于 $T(75) - T(25)$ 的值, 其中 $T(25)$ 为在获得25重量%的洗出共聚物的温度, 和 $T(75)$ 为获得75重量%的洗出共聚物的温度, 在TREF实验中。

[0242] 在本发明的实施方案中, 通过TREF测定, 乙烯共聚物具有5-25℃的 $T(75) - T(25)$ 。在本发明的实施方案中, 通过TREF测定, 乙烯共聚物具有7-25℃的 $T(75) - T(25)$ 。在本发明的实施方案中, 通过TREF测定, 乙烯共聚物具有10-25℃的 $T(75) - T(25)$ 。在本发明的实施方案中, 通过TREF测定, 乙烯共聚物具有7-22.5℃的 $T(75) - T(25)$ 。在本发明的实施方案中, 通过TREF测定, 乙烯共聚物具有7.0-20℃的 $T(75) - T(25)$ 。在本发明的实施方案中, 通过TREF测定, 乙烯共聚物具有5-17.5℃的 $T(75) - T(25)$ 。在本发明的实施方案中, 通过TREF测定, 乙烯共聚物具有7-17.5℃的 $T(75) - T(25)$ 。

[0243] 在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物具有0.01-0.4、或0.05-0.4、或0.05-0.3、或0.01-0.3、或0.01-0.25、或0.05-0.30、或0.05-0.25的 CY_a -参数 (还称为Carreau-Yasuda剪切指数)。

[0244] 在本发明的实施方案中, 乙烯共聚物的归一化剪切稀释指数 $SHI@0.1\text{rad/s}$ (即, η^*/η_0) 为0.001-0.90、或0.001-0.8、或0.001-0.5、或小于0.9、或小于0.8、或小于0.5。

[0245] 在本发明的实施方案中, 通过升温洗脱分级测量, 乙烯共聚物具有的TREF曲线为多峰的, 包含至少两个洗脱强度最大值或峰。

[0246] 在本发明的实施方案中, 在等于或低于40℃的温度下洗脱, 乙烯共聚物具有小于5重量%的共聚物的量, 通过升温洗脱分级 (TREF) 测定。

[0247] 在本发明的实施方案中, 通过升温洗脱分级 (TREF) 测定, 乙烯共聚物具有5-30重量%的在90℃-105℃的温度下洗脱的共聚物量。在本发明的实施方案中, 在TREF曲线中, 5-25重量%的乙烯共聚物呈现在90℃-105℃温度范围内。在本发明的实施方案中, 在TREF曲线中, 7.5-25重量%的乙烯共聚物呈现在90℃-105℃温度范围内。在本发明的实施方案中, 在TREF曲线中, 10-25重量%的乙烯共聚物呈现在90℃-105℃温度范围内。在本发明的另一个

实施方案中,在TREF曲线中,5-22.5重量%的乙烯共聚物呈现在90℃-105℃温度范围内。在本发明的另一个实施方案中,在TREF曲线中,5-20.0重量%的乙烯共聚物呈现在90℃-105℃温度范围内。

[0248] 在本发明的实施方案中,在TREF分析中,小于1重量%、或小于0.5重量%、或小于0.05重量%、或0重量%的乙烯共聚物在高于100℃的温度洗出。

[0249] 在本发明的实施方案中,通过升温洗脱分级测量,乙烯共聚物的TREF曲线包含:i) 包含至少两个洗脱强度最大值(或峰)的多峰TREF曲线;ii) 小于5重量%的共聚物在等于或低于40℃的温度下呈现;和iii) 5-25重量%的共聚物在90℃-105℃的温度下呈现。

[0250] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有包含至少两个洗脱强度最大值(或峰)的多峰TREF曲线。

[0251] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为60℃-87℃,和T(高)为88℃-100℃。

[0252] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为62℃-87℃,和T(高)为89℃-100℃。

[0253] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为65℃-85℃,和T(高)为90℃-100℃。

[0254] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为65℃-85℃,和T(高)为90℃-98℃。

[0255] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为70℃-85℃,和T(高)为90℃-98℃。

[0256] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为70℃-80℃,和T(高)为90℃-98℃。

[0257] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为70℃-80℃,和T(高)为90℃-95℃。

[0258] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(高)-T(低)为7.5℃至35℃、或10.0℃至30℃、或12.5℃至30℃、或7.0℃至27℃、或7℃至25℃、或10℃至27℃、或10℃至25℃、或10℃至22.5℃、或12.5℃至22.5℃。

[0259] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)和T(高)下出现的至少两个强度最大值(或峰),其中T(低)为65℃至85℃,和T(高)为90℃至98℃,其中(高)-T(低)为7.5℃至35℃、或10.0℃至30℃、或12.5℃至30℃、或7.0℃至27℃、或7℃至25℃、或10℃至27℃、或10℃至25℃、或10℃至22.5℃、或12.5℃至22.5℃。

[0260] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有包含至少三个洗脱强度最大值(或峰)的多峰TREF曲线。

[0261] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有包含至少三个洗脱强度最大值(或峰)的三峰TREF曲线。

[0262] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)和T(高)的峰强度大于T(中)的峰强度。

[0263] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为60℃-87℃,T(高)为88℃-100℃,和T(中)比T(低)高但是比T(高)低。

[0264] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为62℃-87℃,T(高)为89℃-100℃,和T(中)比T(低)高但是比T(高)低。

[0265] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为65℃-85℃,T(高)为90℃-100℃,和T(中)比T(低)高但是比T(高)低。

[0266] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为65℃-85℃,T(高)为90℃-98℃,和T(中)比T(低)高但是比T(高)低。

[0267] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为65℃-80℃,T(高)为90℃-98℃,和T(中)比T(低)高但是比T(高)低。

[0268] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(高)-T(低)为7.5℃至35℃、或10.0℃至30℃、或12.5℃至30℃、或7.0℃至27℃、或7℃至25℃、或10℃至27℃、或10℃至25℃。

[0269] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为62℃-82℃,T(中)为76℃-89℃,但是比T(低)高,和T(高)为90℃-100℃。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的三峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为65℃-80℃,T(中)为75℃-90℃,但是比T(低)高,和T(高)为90℃-100℃,但是比T(中)高。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为67℃-78℃,T(中)为79℃-89℃,和T(高)为90℃-100℃。在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(低)为67℃-78℃,T(中)为80℃-87℃,和T(高)为88℃-98℃。

[0270] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T

(中)-T(低)为3℃至25℃、或5℃至20℃;或5℃至15℃、或7℃至15℃。

[0271] 在在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(高)-T(中)为3℃至20℃、或3℃至17℃、或3℃至15℃、或5℃至20℃、或5℃至17℃、或5℃至15℃、或7℃至17℃、或7℃至15℃、或10℃至17℃、或10℃至15℃。

[0272] 在在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中T(高)-T(低)为15℃至35℃、或15℃至30℃、或17℃至30℃、或15℃至27℃、或17℃至27℃、或20℃至30℃、或20℃至27℃、或15℃至25℃、或15℃至22.5℃。

[0273] 在在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中在T(低)和T(高)下的峰强度大于在T(中)的峰强度;和其中T(中)-T(低)为3℃至25℃;其中T(高)-T(中)为5℃至15℃;和其中T(高)-T(低)为15℃至35℃。

[0274] 在在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有的如下限定的多峰TREF曲线:在洗脱温度T(低)、T(中等,或简称“中”)和T(高)下出现的三个洗脱强度最大值(或峰),其中在T(低)和T(高)下的峰强度大于在T(中)的峰强度;和其中T(中)-T(低)为3℃-25℃;其中T(高)-T(中)为5℃至15℃;和其中T(高)-T(低)为15℃至30℃。

[0275] 在本发明的实施方案中,通过差示扫描量热计(DSC)测量,乙烯共聚物具有两个熔融峰。

[0276] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物具有 ≤ 3.0 重量%、或 ≤ 2.0 重量%、或 ≤ 1.5 重量%或 ≤ 1.0 重量%的己烷可萃取水平。在本发明的实施方案中,共聚物具有0.2-3.0重量%、或0.2-2.5重量%、或0.2-2.0重量%、或0.2-1.0重量%的己烷可萃取水平。

[0277] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 。

[0278] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物满足以下关系: $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析(DMA)测定的Van Gorp-Palmen(VGP)图,和CDBI₅₀为通过TREF分析测定的共聚单体分布宽度指数。

[0279] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物满足以下关系: $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ - 70^\circ$ 的 δ^{X0} 下,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析(DMA)测定的Van Gorp-Palmen(VGP)图,和CDBI₅₀为通过TREF分析测定的共聚单体分布宽度指数。

[0280] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析(DMA)测定的Van Gorp-Palmen(VGP)图,和CDBI₅₀为通过TREF分析测定的共聚单体分布宽度指数。

[0281] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;和 $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ - 70^\circ$ 的 δ^{X0} 下,其中 δ^{X0} 为交叉相角,得自动态力学分析(DMA)测定的Van Gorp-Palmen(VGP)图,和CDBI₅₀为通过TREF分析测定的共聚单体分布宽度指数。

[0282] 在本发明的实施方案中,乙烯共聚物满足以下关系: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} +$

$10^{-6} (M_n)]$; $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$, 在 $55^\circ - 70^\circ$ 的 δ^{X0} 下; 和 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$, 其中 δ^{X0} 为交叉相角, 得自动态力学分析 (DMA) 测定的 Van Gurp-Palmen (VGP) 图, 和 $CDBI_{50}$ 为通过 TREF 分析测定的共聚单体分布宽度指数。

[0283] 膜生产

[0284] 挤出吹塑成膜方法为制备塑料膜的众所周知的方法。该方法使用挤出机加热、熔融和传送熔融的塑料并迫使其通过环形模口。典型的挤出温度为 $330 - 500^\circ\text{F}$, 特别为 $350 - 460^\circ\text{F}$ 。

[0285] 从模口抽出聚乙烯共聚物膜并形成管状, 并最终通过一对拉辊或夹辊。然后将内部压缩空气由芯轴引入, 使管增加直径形成所需大小的“泡”。由此, 在两个方向上拉伸吹塑膜, 即在泡的轴向 (通过使用强制空气“吹出”泡直径) 和纵向 (在绕组元件的作用下, 将泡拉过机器)。还引入围绕泡周边的外部空气以便在其退出模具时冷却熔体。通过将或多或少的内部空气引入至泡, 由此增加或减少泡大小, 来改变膜宽度。主要通过增加或减少拉辊或夹辊的速度来控制拉出速率, 控制膜厚度。

[0286] 然后, 在通过拉辊或夹辊之后, 泡立即破裂。经冷却的膜然后可进一步通过切割或密封处理以生产多种消费品。虽然不希望限于理论, 但通常制造吹塑膜领域的技术人员相信, 成品膜的物理性质受到乙烯共聚物分子结构和加工条件两者的影响。例如, 加工条件被认为影响分子取向度 (在机器方向和轴向或横向)。

[0287] “机器方向” (“MD”) 和“横向” (“TD”-其垂直于 MD) 分子取向的平衡, 通常被认为是本发明相关膜所需要的 (例如, 可影响落镖冲击强度、机器方向和横向撕裂性质)。

[0288] 因此, 应认识到对“泡”的这些拉伸力可影响成品膜的物理性质。特别地, 众所周知, “放大比率” (即, 吹塑泡的直径与环状模口直径的比率) 对成品膜的落镖冲击强度和撕裂强度可具有显著的影响。

[0289] 以上描述涉及单层膜的制备。多层膜可通过以下制备: 1) “共挤出”方法, 其允许多于一个的熔融聚物流引入至生成多层膜的环状模口, 或 2) 层压方法, 在其中膜层层压在一起。

[0290] 在本发明的实施方案中, 本发明的膜使用以上描述的吹塑膜方法制备。

[0291] 备选方法是所谓的流延膜方法, 其中聚乙烯在挤出机中熔融, 然后强制通过线缝模口, 由此“流延”成薄的扁平膜。流延膜的挤出温度通常比吹塑膜方法所用的温度略热 (通常, 操作温度为 $450 - 550^\circ\text{F}$)。通常, 流延膜比吹塑膜更快速地冷却 (骤冷)。

[0292] 在本发明的实施方案中, 本发明的膜使用流延膜方法制备。

[0293] 添加剂

[0294] 用于本发明制备膜的乙烯共聚物组合物还可包含添加剂, 例如, 第一抗氧化剂 (例如受阻酚, 包括维生素 E); 第二抗氧化剂 (特别为亚磷酸酯和亚膦酸酯); 成核剂、塑化剂或聚合物加工助剂 PPA (例如氟橡胶和/或聚乙二醇结合加工助剂)、除酸剂、稳定剂、防腐剂、吹发剂、其它的紫外线吸收剂例如断链抗氧化剂等、猝灭剂、抗静电剂、顺滑剂、抗粘连剂、颜料、染料和填料和固化剂例如过氧化物。

[0295] 在聚烯烃工业中, 这些和其它常见的添加剂可按以下量存在于共聚物组合物中: 在一个实施方案中, $0.01 - 50$ 重量%; 和在另一个实施方案中, $0.1 - 20$ 重量%; 和在又一个实施方案中, $1 - 5$ 重量%, 其中期望的范围可包含具有任何重量%上下与任何重量%下限的任何组

合。

[0296] 在本发明的实施方案中,抗氧化剂和稳定剂例如有机亚磷酸酯和酚类抗氧剂,可按以下量存在于共聚物组合物中:在一个实施方案中,0.001-5重量%;和在另一个实施方案中,0.01-0.8重量%;和在又一个实施方案中,0.02-0.5重量%。适合的有机亚磷酸酯的非限制性实例为三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯(IRGAFOS 168)和三(壬基苯基)亚磷酸酯(WESTON 399)。酚类抗氧剂的非限制性实例包括十八烷基3,5二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯(IRGANOX 1076)和季戊四醇基四(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯(IRGANOX 1010);和1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苄基)-异氰脲酸酯(IRGANOX 3114)。

[0297] 填料可按以下量存在于乙烯共聚物组合物中:在一个实施方案中,0.1-50重量%;和在另一个实施方案中,组合物的0.1-25重量%;和在又一个实施方案中,0.2-10重量%。填料包括但不限于二氧化钛、碳化硅、二氧化硅(和硅的其它氧化物,沉淀或未沉淀的)、氧化锑、碳酸铅、锌白、锌钡白、锆石、金刚砂、尖晶石、磷灰石、重晶石粉末、硫酸钡、菱镁矿、炭黑、白云石、碳酸钙、滑石粉,和离子Mg、Ca或Zn与Al、Cr或Fe和CO₃和/或HPO₄的水滑石化合物,水合或未水合;石英粉、盐酸碳酸镁、玻璃纤维、粘土、氧化铝、和其它金属氧化物和碳酸盐、金属氢氧化物、铬、磷和溴化阻燃剂、三氧化锑、二氧化硅、硅酮和它们的混合物。这些填料可包括本领域已知的任何其它填料和多孔填料和载体。

[0298] 脂肪酸盐也可存在于共聚物组合物中。在一个实施方案中,这些盐可按共聚物组合物的0.001-2重量%存在,和在另一个实施方案中,为0.01-1重量%。脂肪酸金属盐的实例包括月桂酸、硬脂酸、琥珀酸、硬脂酰乳酸、乳酸、邻苯二甲酸、苯甲酸、羟基硬脂酸、蓖麻油酸、环烷酸、油酸、棕榈酸和芥子酸,适合的金属包括Li、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Sn、Pb等等。期望的脂肪酸盐选自硬脂酸镁、硬脂酸钙、硬脂酸钠、硬脂酸锌、油酸钙、油酸锌和油酸镁。

[0299] 对于产生乙烯共聚物和一种或多种添加剂的共混物的物理过程,应进行足够的混合以保证在转化为成品之前产生均匀的共混物。当用于与一种或多种添加剂共混时,共聚物可为任何物理形式。在一个实施方案中,反应器颗粒,限定为从聚合反应器分离的聚合物颗粒,用于与添加剂共混。反应器颗粒具有10 μ m-5mm,和在另一个实施方案中50 μ m-10mm的平均直径。备选地,乙烯共聚物为丸粒的形式,例如,具有由反应器颗粒的熔体挤出形成的1mm-6mm的平均直径。

[0300] 将添加剂与乙烯共聚物共混的一种方法为在转筒或其它的物理混合设备中将所述组分与反应器颗粒形式的共聚物接触。然后,如果需要的话,可在此后在挤出机中熔体共混。共混所述组分的另一个方法为将共聚物丸粒与添加剂直接在挤出机或任何其它熔体共混设备中熔体混合。

[0301] 膜性质

[0302] 本发明的膜或膜层由如上限定的乙烯共聚物制成。通常,在膜生产之前,如上所述的添加剂与乙烯共聚物混合。乙烯共聚物和膜具有加工和机械性能的平衡。因此,本发明和由乙烯共聚物制备的膜具有低于1.0g/10分钟的熔体指数I₂,具有 $\geq$ 400g/密耳的落镖冲击强度、大于140MPa的1%MD正割模量,和大于170MPa的1%TD正割模量,与良好的膜加工生产率组合。备选地,本发明和由乙烯共聚物制备的膜具有1-2g/10分钟的熔体指数I₂,具有 $\geq$ 200g/密耳的落镖冲击强度、大于190MPa的1%MD正割模量和大于210MPa的1%TD正割模量,与

良好的膜加工生产率组合。

[0303] 在本发明的实施方案中,膜具有 $\geq 400\text{g}/\text{密耳}$ 、或 $\geq 450\text{g}/\text{密耳}$ 、或 $\geq 500\text{g}/\text{密耳}$ 、或 $\geq 550\text{g}/\text{密耳}$ 、或 $\geq 600\text{g}/\text{密耳}$ 、或 $\geq 650\text{g}/\text{密耳}$ 、或 $\geq 700\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的实施方案中,膜具有 $400\text{g}/\text{密耳}$ - $950\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的实施方案中,膜具有 $400\text{g}/\text{密耳}$ - $850\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的另一个实施方案中,膜具有 $400\text{g}/\text{密耳}$ - $750\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的另一个实施方案中,膜具有 $500\text{g}/\text{密耳}$ - $950\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的另一个实施方案中,膜具有 $500\text{g}/\text{密耳}$ - $850\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的另一个实施方案中,膜具有 $500\text{g}/\text{密耳}$ - $750\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的又一个实施方案中,膜具有 $550\text{g}/\text{密耳}$ - $950\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的又一个实施方案中,膜具有 $550\text{g}/\text{密耳}$ - $850\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的又一个实施方案中,膜具有 $550\text{g}/\text{密耳}$ - $750\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的又一个实施方案中,膜具有 $600\text{g}/\text{密耳}$ - $950\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的又一个实施方案中,膜具有 $600\text{g}/\text{密耳}$ - $850\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的另一个实施方案中,膜具有 $400\text{g}/\text{密耳}$ - $700\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。在本发明的另一个实施方案中,膜具有 $400\text{g}/\text{密耳}$ - $650\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。

[0304] 在本发明的实施方案中,膜具有 $\geq 200\text{g}/\text{密耳}$ 的落镖冲击。

[0305] 在本发明的实施方案中,膜具有的MD撕裂与TD撕裂比率(MD撕裂/TD撕裂)小于0.75,或 ≤ 0.70 、或 ≤ 0.60 、或 ≤ 0.50 、或 ≤ 0.45 、或 ≤ 0.40 、或 ≤ 0.35 、或 ≤ 0.30 。在本发明的另一个实施方案中,膜具有的MD撕裂与TD撕裂比率为0.010-0.75。在本发明的又一个实施方案中,膜具有的MD撕裂与TD撕裂比率为0.05-0.6。在本发明的又一个实施方案中,膜具有的MD撕裂与TD撕裂比率为0.05-0.55。在本发明的又一个实施方案中,膜具有的MD撕裂与TD撕裂比率为0.1-0.50或0.1-0.35。

[0306] 在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量 $\geq 140\text{MPa}$ 、或 $\geq 150\text{MPa}$ 、或 $\geq 160\text{MPa}$ 、或 $\geq 175\text{MPa}$ 、或 $\geq 180\text{MPa}$ 、 $\geq 190\text{MPa}$ 、或 $\geq 200\text{MPa}$ 、或 $\geq 210\text{MPa}$ 。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 130MPa - 300MPa 。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 140MPa - 300MPa 。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 140MPa - 275MPa 。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 140MPa - 250MPa 。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 150MPa - 260MPa 。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 160MPa - 260MPa 。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 160MPa - 250MPa 。在本发明的另一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 170MPa - 250MPa 。在本发明的又一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 140MPa - 230MPa 。在本发明的又一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 180MPa - 280MPa 。在本发明的又一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 190MPa - 280MPa 。在本发明的又一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的机器方向(MD)正割模量为 180MPa - 260MPa 。

[0307] 在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为 $\geq 170\text{MPa}$ 、或 $\geq 180\text{MPa}$ 、或 $\geq 190\text{MPa}$ 、或 $\geq 200\text{MPa}$ 、或 $\geq 210\text{MPa}$ 、 $\geq 220\text{MPa}$ 、或 $\geq 230\text{MPa}$ 、或 $\geq$

240MPa、或 ≥ 250 MPa。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为170MPa-310MPa。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为170MPa-300MPa。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为170MPa-290MPa。在本发明的实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为170MPa-280MPa。在本发明的另一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为180MPa-300MPa。在本发明的另一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为180MPa-290MPa。在本发明的又一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为190MPa-300MPa。在本发明的另一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为190MPa-290MPa。在本发明的另一个实施方案中,1密耳膜在1%应变下具有的横向(TD)正割模量为200MPa-290MPa。

[0308] 仅作为非限制性实例,膜或膜层可具有0.5密耳-4密耳(注意:1密耳=0.0254mm)的总厚度,其取决于例如在膜流延或膜吹塑期间使用的模隙。

[0309] 以上描述适用于单层膜。然而,本发明的膜可用于多层膜。多层膜可使用共挤出过程或层压过程制备。在共挤出中,多个熔融聚物流进料到环状模口(或平流延(flat cast)),在冷却时得到多层膜。在层压中,多个膜使用例如粘合剂,加上热和压力等,结合在一起。多层薄膜结构可例如包含粘结层和/或密封层。

[0310] 本发明的膜可为表层或芯层,且可以至少一层或多层用于多层膜中。术语“芯”或短语“芯层”是指多层膜中的任何内部膜层。短语“表层”是指多层膜的最外层(例如,如用于生产制造包装)。短语“密封层”是指在多层膜中涉及膜自身密封或与另一层密封的膜。“粘结层”是指将两个层彼此粘合的任何内层。

[0311] 仅作为示例,多层膜的厚度可为约0.5密耳-约10密耳的总厚度。

[0312] 膜可用于重负载袋、收缩膜、农用膜、垃圾袋和购物袋。膜可通过吹塑挤出、流延挤出、共挤出生产,并且还结合在层压结构中。

实施例

[0313] 通用

[0314] 涉及空气和/或水分敏感的化合物的全部反应在氮气下使用标准Schlenk和套管技术,或在手套箱中进行。反应溶剂使用Pangborn等在Organometallics,1996年15卷1518页中所述的系统纯化或者在经过活化4Å分子筛储存后直接使用。使用的甲基铝氧烷为甲苯中的10% MAO溶液,通过Albemarle提供,如收到原样使用。使用的载体为从W.R. Grace. & Co.获得的二氧化硅Sylopol 2408。用空气使载体流化,在200℃下煅烧2小时,然后在氮气下在600℃煅烧6小时,并储存在氮气下。

[0315] 熔体指数 I_2 ,以g/10分钟计,在Tinius Olsen Plastomer(型号MP 993)上根据ASTM D1238程序A(手动操作)在190℃与2.16千克重量下测定。熔体指数 I_{10} ,根据ASTM D1238程序A在190℃与10千克重量下测定。高负荷熔体指数 I_{21} ,以g/10分钟计,根据ASTM D1238程序A在190℃与21.6千克重量下测定。熔体流动比率(有时也称为熔体指数比率)为 I_{21}/I_2 。

[0316] 聚合物密度,以克/立方厘米(g/cc)计,根据ASTM D792测定。

[0317] 分子量信息(M_w , M_n 和 M_z , g/mol)和分子量分布(M_w/M_n),和 z 均分子量分布(M_z/M_w)通

过凝胶渗透色谱法 (GPC), 使用商标名为“Waters 150c”销售的仪器, 用1,2,4-三氯苯作为流动相在140℃下分析。所述样品通过将聚合物溶解在该溶剂中制备并在没有过滤的情况下运行。分子量表示为聚乙烯当量, 对于数均分子量 (“ M_n ”) 具有2.9%的相对标准偏差, 和对于重均分子量 (“ M_w ”) 为5.0%。通过在1,2,4-三氯苯 (TCB) 中加热所述聚合物并在轮盘中在150℃的烘箱内旋转4小时来制备聚合物样品溶液 (1–2mg/mL)。将抗氧化剂2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT) 添加到混合物中以便使聚合物对氧化降解稳定。BHT浓度为250ppm。样品溶液在140℃下通过以下进行色谱分离: 在装备有四个Shodex柱 (HT803、HT804、HT805和HT806) 的PL 220高温色谱单元中, 使用1.0mL/分钟的流速下的TCB作为流动相, 用差示折射指数 (DRI) 作为浓度检测器。BHT以250ppm的浓度添加到流动相中以保护柱避免氧化降解。样品注射体积为200μL。用Cirrus GPC软件处理原始数据。用窄分布聚苯乙烯标准物校准柱。使用Mark-Houwink方程, 如ASTM 标准测试方法D6474中所述将聚苯乙烯分子量转化为聚乙烯分子量。

[0318] 共聚物样品的分支频率 (即短链分支, SCB/1000个碳) 和 C_6 共聚单体含量 (重量%) 通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 按照ASTM D6645-01方法测定。装备有OMNIC版本7.2a软件的Thermo-Nicolet 750 Magna-IR分光光度计用于测量。

[0319] 作为分子量函数的分支频率的测定 (和由此测定共聚单体分布) 使用洗脱剂的高温凝胶渗透色谱法 (GPC) 和FT-IR进行。具有已知的分支含量的聚乙烯标准物, 具有已知分子量的聚苯乙烯和烃用于校准。

[0320] 使用压缩模制薄板的己烷可萃取物根据ASTM D5227测定。

[0321] 为了测定组成分布宽度指数 $CDBI_{50}$ (在本发明中其也称为 $CDBI(50)$, 使得 $CDBI_{50}$ 和 $CDBI(50)$ 可互换使用), 首先产生共聚物的溶解度分布曲线。这使用由TREF技术 (见下文) 获得的数据完成。该溶解度分布曲线为共聚物的重量分数图, 其作为温度的函数而溶解。这转化为重量分数对共聚单体含量的累积分布曲线, 由此测定 $CDBI_{50}$, 通过确定在中值每侧具有在中值共聚单体含量50%以内的共聚单体含量的共聚物样品的重量百分数 (见WO 93/03093, $CDBI_{50}$ 的定义)。在90–105℃下洗脱的共聚物重量百分数, 通过计算90–105℃的洗脱温度下的TREF曲线下的面积来测定。类似地测定低于40℃或在40℃和高于100℃洗脱的共聚物的重量%。为了简化组合物与洗脱温度的关联, 全部级分假定具有 $M_n \geq 15,000$, 其中 M_n 为所述级分的数均分子量。存在的任何低重量级分通常占聚合物的小部分。本说明书的剩余部分和所附的权利要求保持了该约定: 在 $CDBI_{50}$ 测量中, 假定全部级分具有 $M_n \geq 15,000$ 。

[0322] 本文使用的具体的升温洗脱分级 (TREF) 方法如下。均匀的聚合物样品 (制粒, 50–150mg) 引入到结晶-TREF单元的反应器容器 (Polymer ChAR™) 中。反应器容器填充有20–40mL的1,2,4-三氯苯 (TCB), 并加热至所需的溶解温度 (例如150℃) 经1–3小时。然后将溶液 (0.5–1.5mL) 装入填充有不锈钢珠的TREF柱内。在给定的稳定温度 (例如110℃) 下平衡30–45分钟之后, 使聚合物溶液以从稳定温度至30℃ (0.1或0.2℃/分钟) 的温度下降结晶。在30℃下平衡30分钟之后, 以从30℃至稳定温度的温度上升 (0.25或1.0℃/分钟), 用TCB (0.5或0.75mL/分钟) 洗脱结晶的样品。在溶解温度下运行30分钟的末尾, 清洁TREF柱。使用Polymer ChAR软件、Excel电子数据表和自主研发的TREF软件处理数据。

[0323] 如上所述的TREF程序为本领域技术人员熟知的并可用于测定TREF曲线形态、 $CDBI_{50}$ 、在等于或低于40℃下洗脱的共聚物重量%、在高于100℃洗脱的共聚物重量%、在90

℃-105℃洗脱的共聚物重量%、T(75)-T(25)的值、以及出现洗脱强度最大值(洗脱峰)的温度或温度范围。

[0324] 包括峰值熔点(T_m)的熔点和共聚物的百分比结晶度通过使用TA Instrument DSC Q1000热分析仪在10℃/分钟下测定。在DSC测量中,由室温至200℃或反之亦然加热-冷却-加热循环应用于聚合物,以减小与它们相关的热-力学历史。熔点和结晶度百分数通过主峰温度和DSC曲线下的总面积测定,其分别来自第二加热数据。当两个峰值存在于双峰DSC曲线中时,峰值熔融温度 T_m 为更高的温度峰(通常也具有最大峰高度)。

[0325] 聚合物的熔体强度在Rosand RH-7毛细管流变仪(管直径=15mm)上测量,所述毛细管流变仪具有2-mm直径的扁平模口,在190℃下L/D比率为10:1。压力传感器:10,000psi(68.95MPa)。活塞速度:5.33mm/分钟。拖出(haul-off)角:52°。拖出增量速度:50-80m/分钟²或65±15/分钟²。聚合物熔体通过毛细管模口在恒定速率下挤出,然后聚合物股在增加的拖出速度下拉伸直到其破裂。在力-时间曲线的平台区域,力的最大稳定值定义为聚合物的熔体强度。

[0326] 动态力学分析(DMA)。流变学测量(例如小的应变(10%)振荡剪切测量)在具有25mm直径平行板的动态Rheometrics SR5应力旋转流变仪中,在完全的氮气覆盖下以扫频模式进行。用抗氧化剂添加剂适当稳定聚合物样品,然后插入试验固定装置预热至少一分钟以保证法向力减少回到零。全部的DMA实验在10%应变、0.05-100rad/s和190℃下进行。将Orchestrator软件用于测定粘弹性参数,包括储能模量(G')、损耗模量(G'')、相角(δ)、复数模量(G^*)和复数粘度(η^*)。

[0327] 然后,复数粘度 $|\eta^*(\omega)|$ 相对频率(ω)数据使用修改的三参数Carreau-Yasuda(CY)经验模型来曲线拟合以获得零剪切粘度 η_0 ,特征粘性弛豫时间 T_η ,和流变参数宽度-a。使用的简化Carreau-Yasuda(CY)经验模型如下:

$$[0328] \quad |\eta^*(\omega)| = \eta_0 / [1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}$$

[0329] 其中: $|\eta^*(\omega)|$ =复数剪切粘度的大小; η_0 =零剪切粘度; T_η =特征弛豫时间;a=流变参数的“宽度”(在本发明中,其也称为“Carreau-Yasuda剪切指数”或“CY a-参数”或简称“a-参数”);n=固定最终幂律斜率,固定在2/11;和 ω =振荡剪切形变的角频率。CY模型和衍生的参数的重要性的解释的细节可在见于:C. A. Hieber和H. H. Chiang,Rheol. Acta, 28, 321 (1989);C. A. Hieber和H. H. Chiang,Polym. Eng. Sci.,32, 931 (1992);和R. B. Bird,R. C. Armstrong和O. Hassager,Dynamics of Polymeric Liquids(聚合液体动力学),卷1,Fluid Mechanics(流体力学),第二版,John Wiley & Sons (1987);每个通过引用以其全文并入本文。

[0330] 剪切稀释指数(SHI)根据美国专利申请号2011/0212315提供的方法测定。SHI定义为 $SHI(\omega) = \eta^*(\omega) / \eta_0$,对于动力粘度测量的任何给定频率(ω),其中 η_0 为在190℃下经由经验Cox-Merz定律测定的零剪切粘度。 η^* 为在共聚物的动力(正弦)剪切或形变时可测定的190℃下的复数粘度,如在使用平行板几何结构的Rheometrics SR5应力旋转流变仪上测定的。根据Cox-Merz定律,当频率(ω)表示为辐射单位时,在低的剪切速率下, η^* 的数值等于常规特性粘度的值,基于低剪切毛细管测量。流变学领域的技术人员熟知以这种方法测定 η_0 。

[0331] 当前实施例的膜在Gloucester,Mass的Battenfeld Gloucester Engineering

Company制造的吹塑膜生产线上制备,使用4英寸的模口直径,和35或50密耳的模隙(注意:为了膜生产,氟弹性体PPA添加到发明性树脂1中;对比树脂2的分析显示存在大约250-300ppm的氟弹性体PPA;对比树脂3的分析表明共存在大约600ppm的聚乙二醇和氟弹性体PPA)。该吹塑膜生产线具有多于100磅/小时的标准输出且装备有50马力的电动机。螺杆速度为35-50RPM。挤出机螺杆具有2.5密耳的直径和24/1的长度/直径(L/D)比率。熔体温度和霜白线高度(FLH)分别为420-430°F和16英寸。吹塑膜泡经空气冷却。在该生产线上制备的吹塑膜的典型放大比率(BUR)为1.5/1-4/1。具有35密耳缝隙的环状模口用于这些实验。该实施例的膜使用2.5:1的BUR目标点和1.0密耳的膜厚度目标点制备。

[0332] 雾度(%)根据ASTM D1003-07中指定的程序测量,使用BYK-Gardner雾度计(型号Haze-gard plus)。

[0333] 落镖冲击强度在Kayeness Inc.制造的落镖冲击测试器(型号D2085AB/P)上测量,根据ASTM D-1709-04(方法A)。

[0334] 机器(MD)和横向(TD)方向的Elmendorf撕裂强度在Thwing-Albert Instrument Co.制造的ProTear™剪切测试器上测量,根据ASTM D-1922。

[0335] 抗穿刺性在MTS系统通用测试器(型号SMT(HIGH)-500N-192)上测量,根据ASTM D-5748。

[0336] MD或TD正割模量在Instrument 5-Head通用测试器上(型号TTC-102),在0.2英寸/分钟的十字头速度,最多10%的应变下,根据ASTM D-882-10测量。MD或TD正割模量通过由原点至1%应变的应力-应变曲线的初始斜率测定。

[0337] 膜拉伸试验在Instrument 5-Head通用测试器(型号TTC-102)上进行,根据ASTM D-882-10。

[0338] 光泽度在BYK-Gardner 45° Micro-Gloss单元上,根据ASTM D2457-03测量。

[0339] 通过将两个2.0密耳膜条在Lako Tool制造的SL-5密封器上的加热的上下密封棒之间夹紧0.5秒制备密封,对于在密封开始至熔体通过的范围内的每个温度,为40psi密封棒夹紧压力。密封强度或密封性参数作为密封温度的函数,其在Instrument 5-Head通用测试器上(型号TTC-102),根据ASTM F88-09测量。

[0340] 发明性实施例

[0341] 催化剂体系制备

[0342] (1-C₆F₅CH₂-茚基)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂的合成。在室温下,向在庚烷中(200mL)蒸馏的茚(15.0g,129mmol)中添加BuLi(82mL,131mmol,在己烷中1.6M)。得到的反应混合物搅拌整夜。所述混合物经过滤,且用庚烷(3×30mL)洗涤滤饼以产生茚基锂(15.62g,99%产率)。在室温下,将茚基锂(6.387g,52.4mmol)作为固体经过5分钟添加至搅拌过的C₆F₅CH₂-Br(13.65g,52.3mmol)的甲苯(100mL)溶液中。将反应混合物加热到50℃并搅拌4h。产物混合物经过滤并用甲苯(3×20mL)洗涤。组合的滤液经蒸发至干以提供1-C₆F₅CH₂-茚(13.58g,88%)。在室温下,向TiCl₄·2THF(1.72g,5.15mmol)在甲苯(15mL)中经搅拌的浆料中添加固体(t-Bu)₃P=N-Li(1.12g,5mmol)。得到的反应混合物在100℃下加热30分钟,然后使其冷却至室温。含有((t-Bu)₃P=N)TiCl₃(1.85g,5mmol)的该混合物用于后续反应。向在-78℃下冷却的1-C₆F₅CH₂-茚(1.48g,5mmol)的THF溶液(10mL)中添加正丁基锂(3.28mL,5mmol,己烷中1.6M),历时10分钟。得到的暗橙色溶液搅拌20分钟,然后经由双头针转移至((t-Bu)₃P=N)

TiCl₃ (1.85g, 5mmol) 的甲苯浆料中。从另外搅拌30分钟的反应共混物除冷。蒸发溶剂以得到黄色糊状剩余物。在80℃下,将固体再溶于甲苯 (70mL) 中并且热过滤。蒸发甲苯以得到纯的 (1-C₆F₅CH₂-茚基) ((t-Bu)₃P=N) TiCl₂ (2.35g, 74%)。

[0343] 催化剂改性剂的干燥。将用作催化剂改性剂的950g市售可得的Armostat® 1800 (mp50℃, bp>300℃) 装入2L的圆底烧瓶中并在80℃的油浴中融化。然后将油浴温度提高至110℃,并施加高真空,同时保持搅拌。首先,由于气体和水分蒸汽的释放,会看到许多气泡。约两小时后,气体放出衰减,并继续加热/排气另一小时。然后将Armostat 1800材料冷却至室温并在氮气氛下储存,直至使用。

[0344] 为测定Armostat 1800中的水分水平,制备在预干燥甲苯中的15重量%的Armostat溶液,和所述溶液的水分通过Karl-Fischer滴定法测定。测定由市售供应商受到的原样Armostat1800中的水分水平,以及通过传统方法(即,经过分子筛干燥所述溶液)和使用低压水蒸馏干燥的Armostat1800中的水分水平。发现未纯化的催化剂改性剂得到具有138ppm H₂O的15重量%甲苯溶液。发现经过分子筛干燥的催化剂改性剂得到具有15-20ppm的H₂O的15重量%甲苯溶液。发现通过真空蒸馏水来干燥的催化剂改性剂得到具有14-16ppm H₂O的15重量%甲苯溶液。因此,已显示简单的真空蒸馏去除水和使用分子筛的干燥法一样有效。实际上,真空蒸馏优于作为干燥剂的分子筛的使用,因为其消耗少得多的时间(分子筛花费2天来将催化剂改性剂干燥充分并且需要多批分子筛),且更成本有效(分子筛的使用导致甲苯溶液中催化剂改性剂浓度的降低,由于催化剂改性剂吸收进分子筛内,并且需要大量的溶剂来充分溶解催化剂改性剂以便与分子筛有效接触)。

[0345] 担载型催化剂的制备。购买自Grace Davison的Sylopol 2408二氧化硅通过空气流化,在200℃下煅烧2小时,并且随后用氮气在600℃下煅烧6小时。114.273克经煅烧的二氧化硅添加到620mL的甲苯中。购买自Albemarle的含有4.5重量%Al的312.993g MAO溶液定量地添加到二氧化硅浆料中。混合物在环境温度下搅拌2小时。搅拌速度应使得二氧化硅颗粒不破裂。2.742克 (1-C₆F₅CH₂-茚基) ((t-Bu)₃P=N) TiCl₂ (如实施例1所制备) 称量进500-mL Pyrex瓶中,并添加300mL甲苯。金属络合物溶液定量地添加到二氧化硅浆料中。得到的浆料在环境温度下搅拌2小时。Armostat® 1800的21.958g 18.55重量%甲苯溶液称量进小型容器中并定量转移至二氧化硅浆料中。得到的混合物进一步搅拌30分钟,然后过滤浆料,产生清滤液。用甲苯 (2x150mL) 然后用戊烷 (2x150mL) 洗涤固体组分。最终产物在真空中干燥至450-200毫托,并储存在氮气中直到使用。成品催化剂具有浅黄至浅橙色。催化剂中存在2.7重量%的Armostat。

[0346] 聚合-TSR

[0347] 连续的乙烯/1-己烯气相共聚实验在56.4L工业规模反应器 (TSR) 中,在连续气相操作下进行 (TSR反应器设备的实例见欧洲专利申请号659,773A1)。乙烯聚合在75℃-90℃下,以300磅/平方英寸表压 (psig) 的总操作压力进行。经由闭合回路过程控制将乙烯和1-己烯的气相组成分别控制在65.0和0.5-2.0摩尔%的值。在聚合期间,相对于乙烯进料,以0.0008-0.0020的摩尔进料比,将氢计量进入反应器。氮构成了气相混合物的剩余部分(约34-64摩尔%)。对于这些条件的典型生产速率为2.0-3.0kg的聚乙烯/小时。使用种床,和在聚合启动之前用少量三乙基铝TEAL洗涤种床以清除杂质。在引入催化剂之前,由反应器冲洗出TEAL。在启动阶段期间,催化剂与少量稀释的TEAL溶液 (0.25重量%) 一起进料到反应

器。一旦达到所需的聚合物生产速率,就停止TEAL的添加。备选地,在聚合启动阶段期间,反应器可用催化剂进料线路单独启动(即,没有初始进料的TEAL溶液)。聚合反应在低共聚单体浓度条件下启动,然后逐渐调节共聚单体与乙烯的比率以提供目标聚合物密度。

[0348] 颗粒树脂的制粒。在制粒之前,将500ppm的Irganox 1076和1000ppm的Irgafos 168与颗粒树脂干混。得到的粉末共混物在具有38mm螺杆直径和33/1的L/D比率的Leistritz双螺旋挤出机中,在氮气氛下挤出以使聚合物降解最小化。挤出机的制粒条件设置为210℃的熔体温度、20-25lb/hr的生产速率、120rpm的螺杆速度和30-40rpm的制粒机速度。制粒的树脂经冷却,然后收集用于树脂表征和膜评价。

[0349] 催化剂组成信息和稳态聚合条件提供在表1中(C₂=乙烯;C₆=1-己烯;H₂=氢;和C₆/C₂例如为至反应器的每个组分的摩尔进料比)。得到的发明性树脂的聚合物数据提供在表2中。由发明性树脂制备的发明性膜的膜数据提供在表3中。

[0350] 聚合-中试设备

[0351] 乙烯/1-己烯共聚实验在连续流化床气相中试设备规模反应器中进行。反应器构造和典型工艺运行参数的实例在美国专利号8,338,511B2和欧洲专利申请号1,308,464A1中给出(见实施例10和11)。乙烯聚合在80℃-85℃下,以300磅/平方英寸表压(psig)的总操作压力进行。经由闭合回路过程控制将乙烯和1-己烯的气相组成分别控制在35-50.0和0.5-2.0摩尔%的值。在聚合期间,相对于乙烯进料,以0.0008-0.0015的摩尔进料比,将氢计量进入反应器。氮构成了气相混合物的剩余部分(约34-49摩尔%)。对于这些条件的典型生产速率为100-250kg的聚乙烯/小时。使用种床,和在聚合启动之前用少量三乙基铝TEAL洗涤种床以清除杂质。在催化剂注入之前,在反应器中将乙烯、1-己烯、氢、氮和戊烷/异戊烷的所需气体组成积累至目标量。反应器中戊烷/异戊烷的水平可为9-17摩尔%。在聚合启动阶段期间,反应器用催化剂进料线单独启动,没有用TEAL另外净化。聚合反应在较低的共聚单体浓度和较高的氢浓度条件下启动,然后逐渐调节共聚单体与乙烯比率和氢与乙烯比率以达到目标聚合物密度和熔体指数。颗粒树脂的制粒根据TSR规模进行(见上文)。

[0352] 催化剂组成信息和稳态聚合条件提供在表1中(C₂=乙烯;C₆=1-己烯;H₂=氢;和C₆/C₂例如为至反应器的每个组分的摩尔进料比)。得到的发明性树脂的聚合物数据提供在表2中。由发明性树脂制备的发明性膜的膜数据提供在表3中。

[0353]

表 1

	TSR		中试设备			
实施例编号	发明 1	发明 2	发明 3	发明 4	发明 5	发明 6
催化剂						
Ti, 重量%	0.14	0.12	0.12	0.134	0.134	0.134
Al, 重量%	9.4	7	7	7.86	7.86	7.86
Si, 重量%	35.5	38.3	37.8	37.3	37.3	37.3
Armostat, 重量%	2.7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
方法						
生产率(g 聚乙烯/g 催化剂)	3400	1300	2480	3675	5656	5339
乙烯 (摩尔%)	50	56	39	45	46	44
氢(摩尔%)	0.035	0.034	0.029	0.027	0.032	0.032
1-乙烯 (摩尔%)	0.8603	0.9586	0.6903	0.8562	0.8049	0.7671
C ₂ /C ₃ (摩尔数/进料至反应器的摩尔数)	0.0232	0.0215	0.0251	0.0260	0.0260	0.0260
H ₂ /C ₂ (摩尔数/进料至反应器的摩尔数)	0.0013	0.0013	0.0015	0.0015	0.0019	0.0019
反应器中的 H ₂ /C ₂ (摩尔数/气体混合物摩尔数)	0.00070	0.00062	0.00075	0.00060	0.00070	0.00073
反应器中的 C ₂ /C ₃ (摩尔数/气体混合物摩尔数)	0.0172	0.0173	0.0176	0.0190	0.0175	0.0175
温度 (°C)	80	80	82.5	82.5	80.0	82.5
生产率(kg/hr)	2.58	2.46	180	172	202	202
停留时间 (小时)	1.8	1.8	2.6	2.0	2.4	2.5
体积密度(磅/立方英尺)	22.5	19.5	20.6	24.5	28.2	26.1
反应器中的异戊烷和戊烷, (摩尔%)	0	11	17	11	12	11
TEAL 作为净化剂	是	否	否	否	否	否

[0354]

表 2

共聚物性质

共聚物编号	发明 1	发明 2	发明 3	发明 4	发明 5	发明 6
密度 (g/cc)	0.9208	0.922	0.9226	0.9214	0.9224	0.9228
MI, I ₂ (g/10 分钟)	0.58	0.53	0.49	0.57	0.56	1.22
MFR, I ₂₁ /I ₂	44.5	42.7	35.3	37.8	43	35.3
I ₁₀ /I ₂	10.9	10.6	9.45	9.67	10.3	9.1
共聚单体	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯
TREF 曲线	三峰, T(低) = 71.5°C; T(中) = 81.3 °C; T(高) = 92.3°C	多峰, T(高) = 93.6°C; T(低) = 73.6°C	多峰, T(高) = 93.3°C; T(低) = 78.5°C	多峰, T(高) = 93.1°C; T(低) = 73.4°C	多峰, T(高) = 93.2°C; T(低) = 74.4°C	多峰, T(高) = 93.1°C; T(低) = 74.9°C
T(中)-T(低), °C	9.8	-	-	-	-	-
T(高)-T(中), °C	11.0	-	-	-	-	-
T(高)-T(低), °C	20.2	20.0	14.8	19.7	18.8	18.2
重量%, 90-105°C	12.9	15.4	15.9	15.1	14.6	13.9
T(75)-T(25) (°C)	14.4	13.75	9.5	13.7	13.3	13
CDB I ₉₀ (重量%)	65.6	64.1	71.7	64.2	65.1	64.9
共聚单体曲线	反向	反向	反向	反向	反向	反向
DSC 熔体温度 (°C)	104.2, 120.3	106.4, 121.1	109.3, 120.4	107.2, 120.9	106.6, 120.7	108.5, 120.5
%结晶度	46.1	46.8	49.1	46.6	48.3	48.7
CY α -参数	0.0947	0.1228	0.1229	0.2622	0.2320	0.2221

[0355]

M_n	20.3×10^3	24228	24783	25646	20438	20022
M_w	97.3×10^3	120830	118772	126052	121308	103207
M_z	226.4×10^3	355544	334655	374146	359545	313009
M_w / M_n	4.78	4.99	4.79	4.92	5.94	5.15
M_z / M_w	2.33	2.94	2.82	2.97	2.96	3.03
C ₆₀ 含量 (重量%)	7.3	6.8	6.0	6.8	6.8	6.5
SCB/1000 C	12.7	11.8	10.4	11.8	11.9	11.3
己烷可提取物(wt %)	0.94	0.89	0.52	0.80	0.90	0.90
熔体强度(cN)	5.74	6.39	8.27	6.27	6.00	3.81
VGP 交叉相角 (δ^{90})	59.6	62.81	60.45	64.74	62.01	67.43
200,000 MW 下的 SCB/1000C -50,000 MW 下的 SCB/1000C	6.1	6.6	3.8	5.9	5.9	5.3
剪切稀释指数 (SHI)	0.015	0.123	0.065	0.459	0.343	0.429
83.0 -1.25 (CDB I_{50}) / (M_w / M_n)	65.85	66.94	64.29	66.69	69.30	67.25
80.7 -(CDB I_{50}) / (M_w / M_n)	66.98	67.85	65.79	67.65	69.74	68.10
$72 [(I_{21} / I_2)^{-1} + 10^{-2}]$ (M_n)	3.08	3.43	3.82	3.75	3.15	3.48

表 3

膜性质

膜编号	发明 1	发明 2	发明 3	发明 4	发明 5	发明 6
模腔(密耳)	35	50	35	35	35	35
膜隔距(密耳)	1	1	1	1	1	1
落镖冲击(g/密耳)	638	438	887	542	684	225
穿刺强度 (J/mm)	53	57	52	44	44	48
MD 撕裂(g/密耳)	121	67	84	80	79	115
TD 撕裂 (g/密耳)	455	493	405	446	455	501
1% MD 正割模量(Mpa)	198	148	228	206	221	230
1% TD 正割模量 (MPa)	220	264	275	260	263	255
MD 拉伸强度(MPa)	51.0	51.6	55.3	52.2	55.2	49.6
TD 拉伸强度 (MPa)	48.8	42.5	52.0	47.6	44.6	41.8
MD 屈服应力 (MPa)	10.9	12.2	11.6	11.5	11.5	11.6
TD 屈服应力 (MPa)	11.2	11.7	11.8	12.0	11.8	12.1
MD 极限伸长(%)	477	479	483	514	501	567
TD 极限伸长(%)	696	677	682	695	684	731
45°的光泽度(%)	50	41	40.8	35	35	50
雾度(%)	11.2	14.8	14.5	16.2	17.2	11.2
2.0 密耳膜的密封性:						
密封初始温度(°C)	112	115	112	116	117	117
最大冷密封强度 (N)	14.3	14.8	16.7	16.9	15.8	13.7
最大密封强度下的温度 (°C)	130	150	150	150	160	140

[0356]

[0357]

膜加工参数:						
熔体温度(°F)	429	422	429	427	427	421
挤出机压力 (psi)	3450-3495	2975	4055	3729	3693	2953
电流(安)	36	33	40	36	36	31
电压(V)	190	176	193	189	191	181
比输出(lb/hr/rpm)	2.50	2.70	2.50	2.50	2.50	2.63
比能量(w/lb/hr)	68.4	58.1	77.2	68.0	68.8	56.1
PPA 添加剂(ppm)	650	400	750	750	750	750

[0358] 对比实施例

[0359] 对比实施例1

[0360] 催化剂体系制备

[0361] 膦亚胺催化剂化合物(1,2-(正丙基) (C₆F₅) Cp) Ti (N=P (t-Bu)₃) Cl₂以类似于美国专利号7,531,602给出的程序的方式制备(见实施例2)。

[0362] 担载型催化剂的制备。向脱水二氧化硅(122.42g)的甲苯(490mL)浆料中经10分钟添加10重量%的MAO溶液(233.84g 4.5重量%的Al,在甲苯中)。含MAO的容器用甲苯(2x10mL)漂洗并加入反应混合物。在环境温度下,将生成的浆料用顶部搅拌器组件(200rpm)搅拌1小时。向该浆料中经10分钟添加(1,2-(正丙基) (C₆F₅) Cp) Ti (N=P (t-Bu)₃) Cl₂ (2.28g)的甲苯(46mL)溶液。该溶液可能需要在短期内(5分钟)温和加热到45℃以完全溶解分子。将含有分子的容器用甲苯(2x10mL)漂洗并加入反应混合物。在环境温度下搅拌2小时(200rpm)之后,Armostat-1800(其根据用于“干燥催化剂改性剂”的以上方法预先干燥)的8.55重量%的甲苯(22mL)溶液添加到浆料中,进一步搅拌30分钟。所述浆料经过滤并用甲苯(2x100mL)漂洗,然后用戊烷(2x100mL)漂洗。催化剂在真空中干燥至低于1.5重量%的残余挥发物。固体催化剂经分离并在氮气下储存直到进一步使用。催化剂中存在2.7重量%的Armostat。

[0363] 聚合

[0364] 连续的乙烯/1-己烯气相共聚实验在56.4L的工业规模反应器(TSR)中,在连续气相操作下进行。乙烯聚合在75℃--90℃下,在300磅/平方英寸表压(psig)的总操作压力下运行。经由闭合回路过程控制将乙烯和1-己烯的气相组成分别控制在65.0和0.5-2.0摩尔%的值。在聚合期间,相对于乙烯进料,以0.0008-0.0015的摩尔进料比,将氢计量进入反应器。氮构成了气相混合物的剩余部分(约38摩尔%)。这些条件下的典型生产速率为2.0-3.0kg的聚乙烯/小时。

[0365] 颗粒树脂的制粒。500ppm的Irganox 1076和1000ppm的Irgafos 168在制粒之前用颗粒树脂干混。得到的粉末混合物在具有38mm螺杆直径和33/1的L/D比率的Leistritz双螺旋挤出机中,在氮气氛下挤出以使聚合物降解最小化。挤出机的制粒条件设置为210℃的熔

体温度、20-25lb/hr的输出速率、120rpm的螺杆速度和30-40rpm的制粒速度。制粒的树脂经冷却,然后收集用于树脂表征和膜评价。

[0366] 稳态聚合条件提供在表4中 (C_2 =乙烯; C_6 =1-己烯; C_6/C_2 为至反应器的每个组分的摩尔进料比)。得到的对比树脂1的聚合物数据提供在表5中。由对比树脂1制造的膜的膜数据提供在表6中。

[0367] 表4

[0368]

催化剂	对比1
生产率(g聚乙烯/g催化剂)	7700
氢(摩尔%)	0.0298
1-己烯(摩尔%)	1.2110
C_6/C_2 (摩尔数/进料摩尔数)	0.0215
温度(°C)	85
产率速率(kg/hr)	2.53
停留时间(hrs)	1.62
体积浓度(磅/每立方英尺)	17.9
异戊烷(重量%)	0

[0369] 对比树脂2-8也包括在表5中。对比树脂2-8相应的膜性质在表6中给出。对比树脂2为Exceed 1018CA™1-己烯的乙烯共聚物,其由ExxonMobil市售可得。对比树脂3被认为是Enable 20-05™的代表性树脂,其由ExxonMobil市售可得。对比树脂4被认为是Enable 20-10™的代表性树脂,其由ExxonMobil市售可得。对比树脂5为FP-019C和LF-Y819-A的熔体共混物。LF-Y819占熔体混合物的5重量%。LF-Y819-A为具有0.75g/10min熔体指数 I_2 和0.919g/cc密度的高压低密度材料,其可从NOVA Chemicals获得。FPs-019-C为具有0.8g/10分钟熔体指数 I_2 和0.918g/cc密度的线型低密度材料,使用齐格勒-纳塔催化剂制备,也可从NOVA Chemicals获得。对比树脂6和7分别为ELITE 5100G™和ELITE 5400G™,其使用具有混合催化剂体系的双反应器溶液方法制备,并且可从Dow Chemical Company市售可得。对比树脂8为DOWLEX 2045G™,其在溶液反应器中用齐格勒-纳塔催化剂制备,并且也可由Dow Chemical Company市售可得。

表 5
共聚物性质

共聚物编号	对比 1	对比 2	对比 3	对比 4
密度 (g/cc)	0.9171	0.9189	0.9203	0.9191
MI, I ₂ (g/10 分钟)	0.90	1.0	0.47	1.12
MFR, I ₂ /I ₁	16.0	16.2	41.2	32.9
I ₁ /I ₂	5.76	5.76	10.8	9.45
共聚单体	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯
TREF 曲线	双峰 T(低) = 80.8 ℃ T(高) = 91.6℃	双峰 T(低) = 81.4 ℃ T(高) = 92.9℃	单峰, T = 81.5 ℃	单峰, T = 79.5 ℃
T(中)-T(低), °C	NA	NA	NA	NA
T(高)-T(中), °C	NA	NA	NA	NA
T(高)-T(低), °C	10.8	11.5	NA	NA
重量%, 90-105℃	10.8	10.9	0.6	0.3
T(75)-T(25) (°C)	9.3	10.0	4.8	5.8
CDB I ₉₀ (重量%)	75.5	70.8	86.8	85.3
共聚单体曲线	稍微反向	反向	近似平的	稍微负的
DSC 熔体温度(°C)	108.3, 116.9	107.9, 118.8	111.7	113.4
%结晶度	43.7	45.1	43.8	44.9
CY α -参数	0.7314	0.7266	0.0616	0.1543
M _n (x 10 ³)	105.3	103.8	96	75.1
M _w (x 10 ³)	59.6	53.1	31.4	25
M _z (x 10 ³)	167.4	167.4	193	143.1
M _w /M _n	1.77	1.96	3.05	3.01

[0370]

[0371]

M_w / M_n	1.59	1.61	2.0	1.90
C ₈ 含量 (重量%)	5.9	6.3	6.5	6.8
SCB/1000 C	10.2	10.9	11.3	11.9
己烷可提取物(wt %)	0.18	0.32	0.39	0.44
熔体强度(cN)	3.43	2.56	5.93	3.71
VGP 交叉相角(δ^{90})	82.1	84.2	54.3	65.7
200,000 MW 下的 SCB/1000C -50,000 MW 下的 SCB/1000C	1.9	1.6	-0.2 (or < 0)	-0.47 (or < 0)
剪切稀释指数 (SHI)	0.99	0.99	< 0.01	0.20
83.0 -1.25 (CDB I ₉₀) / (M _w / M _n)	29.68	37.84	47.43	47.58
80.7 -(CDB I ₉₀) / (M _w / M _n)	38.05	44.58	52.24	52.36
72 [(d ₂₅ /I ₂) ⁻¹ + 10 ⁻² (M _n)]	8.79	8.27	4.01	3.99

[0372]

表 5 续
共聚物性质

共聚物编号	对比 5	对比 6	对比 7	对比 8
密度 (g/cc)	0.9192	0.9204	0.9164	0.9182
MI, I ₂ (g/10 分钟)	0.67	0.82	1.00	0.98
MFR, I ₂₁ /I ₂	32.1	24	32.0	28.2
I ₁₀ /I ₂	8.7	7.08	8.55	7.97
共聚单体	1-己烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯
TREF 曲线	双峰 T(低) = 77.4℃ T(高) = 94.6℃	三峰 T(低) = 66.8℃ T(中) = 84.3℃ T(高) = 95.4℃	三峰 T(低) = 66.1℃ T(中) = 83.5℃ T(高) = 94.6℃	双峰 T(低) = 80.0℃ T(高) = 93.8℃
T(中)-T(低), °C	NA	17.5	17.4	NA
T(高)-T(中), °C	NA	11.1	11.1	NA
T(高)-T(低), °C	17.2	28.6	28.5	13.8
重量%, 90-105℃	13.7	23.3	14.7	18.2
T(75)-T(25) (°C)	16.0	23.3	20.1	15.7
CDB I ₅₀ (重量%)	58.2	35.2	55.7	54.0
共聚单体曲线	正态	反向	反向	正态
DSC 熔体温度(°C)	107.8, 119.5	94.5, 124.4	100.5, 117.9, 122.5	109.9, 118.4, 121.8
%结晶度	42.4	46.2	41.9	43.1
CY α 参数	-	0.4239	0.2666	0.4229

[0373]

$M_n (\times 10^{-3})$	115.3	99.5	94.4	94.0
$M_w (\times 10^{-3})$	42.1	39.9	36.5	26.7
$M_z (\times 10^{-3})$	421	196.1	192.2	24.5
M_w / M_n	2.74	2.49	2.59	3.52
M_z / M_w	3.65	1.97	2.03	2.61
C ₆₀ 含量 (重量%)	-	2.6	11.1	9.8
SCB/1000 C	-	3.3	15.2	13.2
己烷可提取物(wt %)	-	0.32	0.52	0.64
熔体强度(cN)	-	3.29	4.14	3.24
VGP 交叉相角(δ^{50})	-	76.65	70.81	73.97
200,000 MW 下的 SCB/1000C -50,000 MW 下 的 SCB/1000C	-	3.9	4.0	-2.2
剪切稀释指数 (SHI)	-	0.87	0.60	0.84
$83.0 - 1.25 (CDB I_{50}) / (M_w / M_n)$	56.45	65.33	56.12	63.82
$80.7 - (CDB I_{50}) / (M_w / M_n)$	59.46	66.56	59.19	65.36
$72 [(I_{21} / I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$	5.27	5.87	4.89	4.48

表 6

膜性质

膜编号	对比 2	对比 3	对比 4	对比 5
模腔(密耳)	35	35	35	35
模腔间距(密耳)	1	1	1	1
落镖冲击(g/密耳)	650	473	286	317
穿刺强度 (J/mm)	71	63	55	57
MD 撕裂(g/密耳)	257	107	147	234
TD 撕裂 (g/密耳)	405	448	461	629
1% MD 正割模量(Mpa)	137	187	156	167
1% TD 正割模量 (MPa)	166	208	171	208
MD 拉伸强度(MPa)	56.6	49.9	53.8	51.6
TD 拉伸强度 (MPa)	41.0	49.3	43	47.1
MD 屈服应力 (MPa)	9.1	10.4	9.8	10.2
TD 屈服应力 (MPa)	9.2	10.9	9.7	10.0
MD 极限伸长(%)	571	476	593	469
TD 极限伸长(%)	654	712	728	770
45°的光泽度(%)	68	60	61	72
雾度(%)	7.2	7.7	8.4	5.2
2.0 密耳膜的密封性:				
密封初始温度(°C)	103	111	108	103
最大冷密封强度 (N)	9.8	15.5	15.7	14.1
最大密封强度下的温度 (°C)	125	140	160	130

[0374]

[0375]

膜加工参数:				
熔体温度(°F)	445	431	423	429
挤出机压力 (psi)	4810-4855	3970-4015	3050	4015-4055
电流(安)	51	40	32	40
电压(V)	173	190	183	193
比输出(lb/hr/rpm)	2.381	2.50	2.56	2.44
比能量(w/lb/hr)	88.2	76.0	58.6	77.2
PPA 添加剂(ppm)	250	250	200	-

[0376] 如表2和5所示,本发明的乙烯共聚物组合物(发明1-6)的熔体流动比率,不同于(1,2-(正丙基)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂(对比1)制备的树脂和市售可得EXCEED 1018CA™(对比2)的树脂的熔体流动比率。发明性树脂(见发明1-6)具有大于30的MFR(即, I₂₁/I₂),而对比树脂1和2各自具有小于30的熔体流动比率。此外,具有级分熔体指数(发明1-5)的本发明的共聚物组合物具有与具有级分熔体指数的Enable 20-05™树脂(对比3)相似的MFR,但是具有很不同的TREF曲线。相似地,具有约1.2(发明6)熔体指数的本发明的共聚物组合物具有与具有约1.1熔体指数的Enable 20-10™树脂(对比4)相似的MFR,但是具有很不同的TREF曲线。发明性树脂的TREF曲线为多峰(具有被5°C或更高分开的两个或三个主峰的双峰或三峰),而对比3和4在TREF分析中各自具有明显的单峰。发明性树脂1-6具有小于75重量%的组成分布宽度指数CDBI₅₀,而对比树脂3和4各自具有大于85%的CDBI₅₀。发明性树脂1-6与ELITE树脂(对比实施例6和7)的对比显示,虽然各自可具有多峰TREF曲线(注意:ELITE树脂为乙烯和1-辛烯的共聚物,和发明性树脂为乙烯和1-己烯的共聚物),发明性树脂1-6具有更宽的分子量分布(M_w/M_n大于4.0)和更高的MFR(I₂₁/I₂大于32)。对比树脂8,其为DOWLEX 2045G并且使用齐格勒-纳塔催化剂制备,具有双峰TREF曲线和小于30的MFR。

[0377] 当吹塑成膜时,发明性树脂1-5具有良好的落镖冲击值、良好的硬度,且易于加工,如低的剪切稀释指数(SHI)和高的比输出速率所表明。

[0378] 如表3和6所示,级分熔体指数树脂(发明性树脂1、3-5)的落镖冲击通常高于500g/密耳且几乎和对比树脂2一样好,所述对比树脂2具有低得多的熔体流动比率(I₂₁/I₂)。发明性树脂2为一个例外,其具有438g/密耳的落镖冲击。发明性树脂1、3-5也比具有相似熔体指数和/或熔体流动比率的对比树脂具有更高的落镖冲击值:例如,比较对比树脂3(Enable型树脂)和对比树脂5(LLDPE和HPLDPE的熔体共混物)分别具有473g/密耳和317g/密耳的落镖冲击值,发明性树脂1、3、4和5分别具有638g/密耳、887g/密耳、542g/密耳和684g/密耳的落镖冲击值。

[0379] 与对比树脂4的286g/密耳(其具有相似的熔体指数I₂)相比,发明性树脂6(具有约1.2g/10分钟的熔体指数I₂)具有225g/密耳的稍微较低的落镖冲击,但是这可能因为它也具有较高密度的事实。

[0380] 通过1%TD和MD正割模量表明,发明性树脂1-5的硬度相对于对比树脂2、3或5是相似的或更高的。如表3和6所示,当吹塑成1密耳的膜时,发明性树脂1、3-5具有大于190MPa的1%MD正割模量。当吹塑成1密耳的膜时,对比树脂2、3和5分别具有137、187和167MPa的1%MD正割模量。当吹塑成1密耳的膜时,发明性树脂1-5具有大于210MPa的1%TD正割模量。当吹塑成1密耳的膜时,对比树脂2、3和5分别具有166、208和208MPa的1%TD正割模量。在发明性树脂6(其具有约1.2g/10分钟的熔体指数 I_2)与对比树脂4(其具有1.1g/10分钟的熔体指数 I_2)之间的相似对比显示,发明性树脂6具有更高的1%TD和MD正割模量。发明性树脂6具有230MPa的1%MD正割模量和255MPa的1%TD正割模量,而对比树脂4具有156MPa的1%MD正割模量和171MPa的1%TD正割模量。

[0381] 对于可加工性,发明性树脂1-5与对比树脂2相比在更高的比输出速率、更低的头压力下挤出,所述对比树脂2具有较低的熔体流动比率(见表3和6)。发明性树脂1-5具有相对于对比树脂3相似的比输出速率,但是通常在较低的挤出机头压力下(发明性树脂3例外)。对比树脂5为包含线型低密度树脂LLDPE和5重量%高压低密度聚乙烯(HPLDPE)树脂的熔体混合物,已知所述HPLDPE由于存在长链分支,给予LLDPE改进的可加工性。然而,甚至在较低的挤出机头压力下,发明性树脂1-5显示了比对比树脂5更高的比输出(见表3和6)。

[0382] 如表2所见,发明性树脂具有级分熔体指数 I_2 ,发明性树脂1-5具有反向的共聚单体分布、多峰TREF曲线、45-75重量%的CDBI₅₀、32-50的MFR、3.5-6.0的 M_w/M_n 和小于1.0g/10分钟的熔体指数 I_2 。也显示在表2中的是,发明性树脂6具有反向共聚单体分布、多峰TREF曲线、45-75重量%的CDBI₅₀、32-50的MFR、3.5-6.0的 M_w/M_n 和约1.2g/10分钟的熔体指数 I_2 。

[0383] 表2中显示的发明性树脂1-6各自也具有宽的单峰分子量分布(见图2,为发明性乙烯共聚物的代表)。

[0384] 对于发明性树脂1,代表性TREF曲线显示在图1A,和对于发明性树脂3,显示在图1B。发明性树脂1的代表性GPC曲线显示在图2A中。发明性树脂1的代表性GPC-FTIR曲线显示在图3中。

[0385] Van Gurp-Palmen分析为研究由聚合物熔体形态所反映的聚合物结构(例如,分子量分布、线性度等)的一种手段。VGP曲线简单地为相角(δ)相对于复数模量(G^*)的图,其中在动态力学分析(DMA)中使用扫频测试获得这两个流变学参数。VGP曲线从基线曲线的位移或在复数模量中间范围的相角的减小,可表明聚合物熔体形态的变化。

[0386] VGP图允许用于交叉流变学参数的测定,其定义为相角(δ)相对于复数模量(G^*)的图和相角(δ)相对于复数粘度(η^*)的图之间获得的交点。基于线型粘弹性理论,VGP交叉流变学参数或“交叉相角”(δ^{X0})在等于单位(unity)的频率(ω)下出现。它是 G^* 和 h^* 相等时的相角。因此,VGP交叉流变学参数可在单一DMA测试中测定。

[0387] 在商标名Exceed 1018CA(对比2)和Enable(对比3)下销售的树脂的VGP交叉图分别包括在图4A和4B中。发明性树脂1的VGP交叉图显示在图4B中。根据对比实施例1制备的对比树脂1的VGP交叉图包括在图4A中。最终,在商标名Elite 5400G(对比7)下销售的树脂包括在图4B中。VGP交叉点取决于共聚物结构。通常,对于较易于加工的树脂,例如发明性共聚物1和对比树脂3,出现交叉的定义为 δ^{X0} 的VGP相角低于较难以加工的树脂,例如对比共聚物1和2(对照图4A和4B)。对于较易于加工的树脂,相角-复数粘度曲线的形状和相角-复数模量曲线的形状有一定程度偏折且更接近地类似彼此的镜像,相对于更难以加工的树脂获

得的曲线(对照图4A中的曲线与图4B中的曲线)。

[0388] 如表2所示,全部发明性乙烯共聚物1-6也满足以下关系的一个或多个:

[0389] i) $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;

[0390] ii) $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$;和

[0391] iii) $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 下。

[0392] 其中 δ^{X0} 为交叉相角, M_w , M_n , I_{21} , I_2 和 $CDBI_{50}$ 如以上定义。提供在表5中的数据显示对比树脂1-8都不满足条件i) $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$,且对比树脂1-4和6-8都不满足以下任一条件:ii) $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,或iii) $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 下。

[0393] 为了进一步对比,发明性乙烯共聚物1-6已经在图5中相对于几种已知的市售树脂作图。图5显示了以下方程的图: $(M_w/M_n) = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$,以及 M_w/M_n 相对于 $72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 的值的图,对于发明性树脂1-6以及几种已知的市售树脂。用于对比目的的包括在图5中的市售树脂全部为具有1.5g/10分钟或更小的熔体指数 I_2 和0.916-0.930g/cm³密度的树脂,且其在以下商标名下销售,例如:EliteTM、ExceedTM、MarflexTM、StarflexTM、DowlexTM、SURPASSTM、SCLAIRTM、NOVAPOLTM和EnableTM。如图5可见,这些商品级别都不满足条件 $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 。相反地,所有发明性树脂1-6满足条件 $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ 。这个工作表明了发明性乙烯共聚物的不同结构。

[0394] 为了进一步对比,发明性乙烯共聚物1-6在图6中相对于几种已知的市售树脂作图。图6显示了以下方程的图: $\delta^{X0} = 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,以及 δ^{X0} 相对于 $83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 的值的图,对于发明性树脂1-6和几种已知的市售树脂。用于对比目的的包括在图6中的市售树脂全部为具有1.5g/10分钟或更小的熔体指数 I_2 和0.916-0.930g/cm³密度的树脂,且其在以下商标名下销售,例如:EliteTM、ExceedTM、MarflexTM、StarflexTM、DowlexTM、SURPASSTM、SCLAIRTM、NOVAPOLTM和EnableTM。如图可见,这些商品级别都不满足条件 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 。相反地,发明性树脂1-6的大多数满足条件 $\delta^{X0} \leq 83.0 - 1.25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 。这个工作进一步表明了发明性乙烯共聚物的不同结构。

[0395] 为了进一步对比,发明性乙烯共聚物1-6在图7中相对于几种已知的市售树脂作图。图7显示了以下方程的图: $\delta^{X0} = 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,以及 δ^{X0} 相对于 $80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ 的值的图,对于发明性树脂1-6和几种已知的市售树脂。图7也显示了发明性和市售树脂中的哪些具有 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 。用于对比目的的包括在图7中的市售树脂全部为具有1.5g/10分钟或更小的熔体指数 I_2 和0.916-0.930g/cm³密度的树脂,且其在以下商标名下销售,例如:EliteTM、ExceedTM、MarflexTM、StarflexTM、DowlexTM、SURPASSTM、SCLAIRTM、NOVAPOLTM和EnableTM。如图7可见,这些商品级别都不满足以下条件,其中 $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 下。相反地,所有发明性树脂1-6满足以下条件,其中 $\delta^{X0} \leq 80.7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$,在 $55^\circ-70^\circ$ 的 δ^{X0} 下。这个工作表明了发明性乙烯共聚物的不同结构。

[0396] 工业适用性

[0397] 利用过渡金属催化剂的乙烯共聚为重要的工业过程,其提供了用于许多商业应用

的聚合物,例如,挤出成膜用于食品包装。本发明提供了相对易于加工的乙烯共聚物,且其可制成具有物理性质良好平衡的膜,例如落镖冲击和硬度。

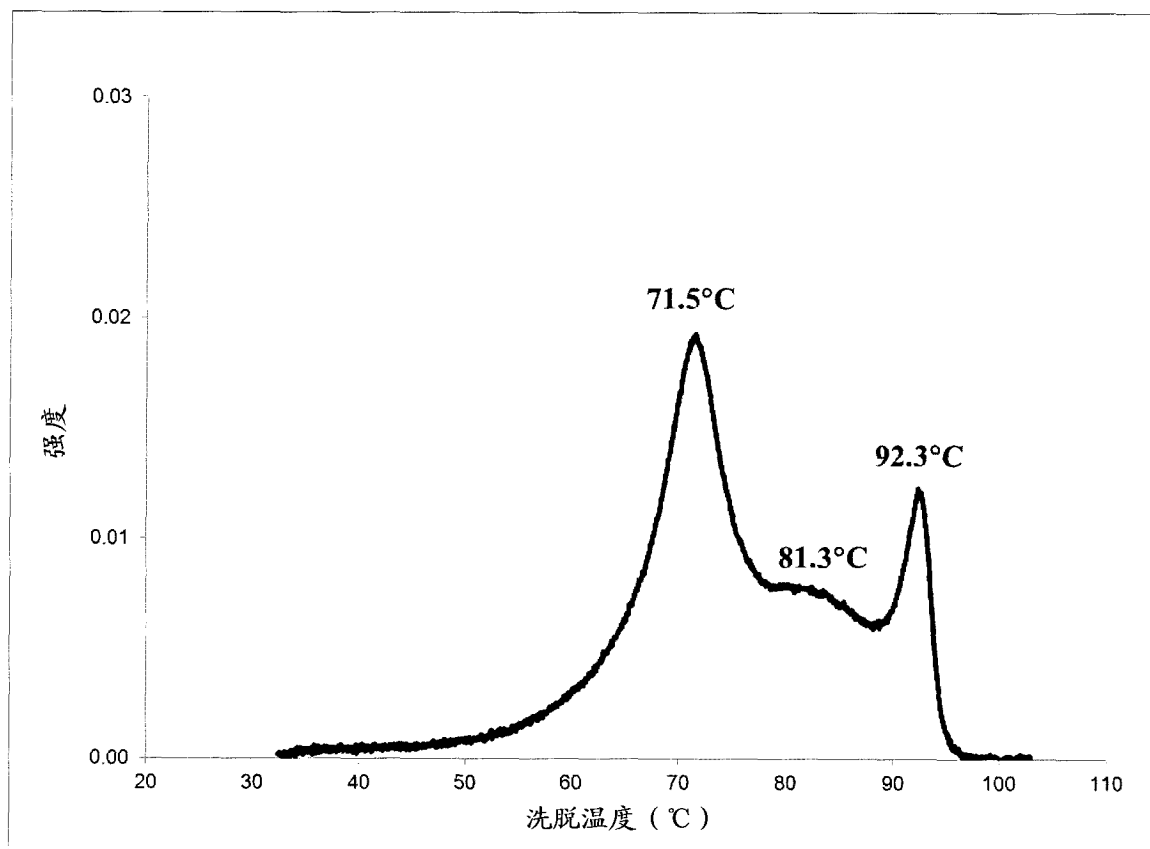


图 1A

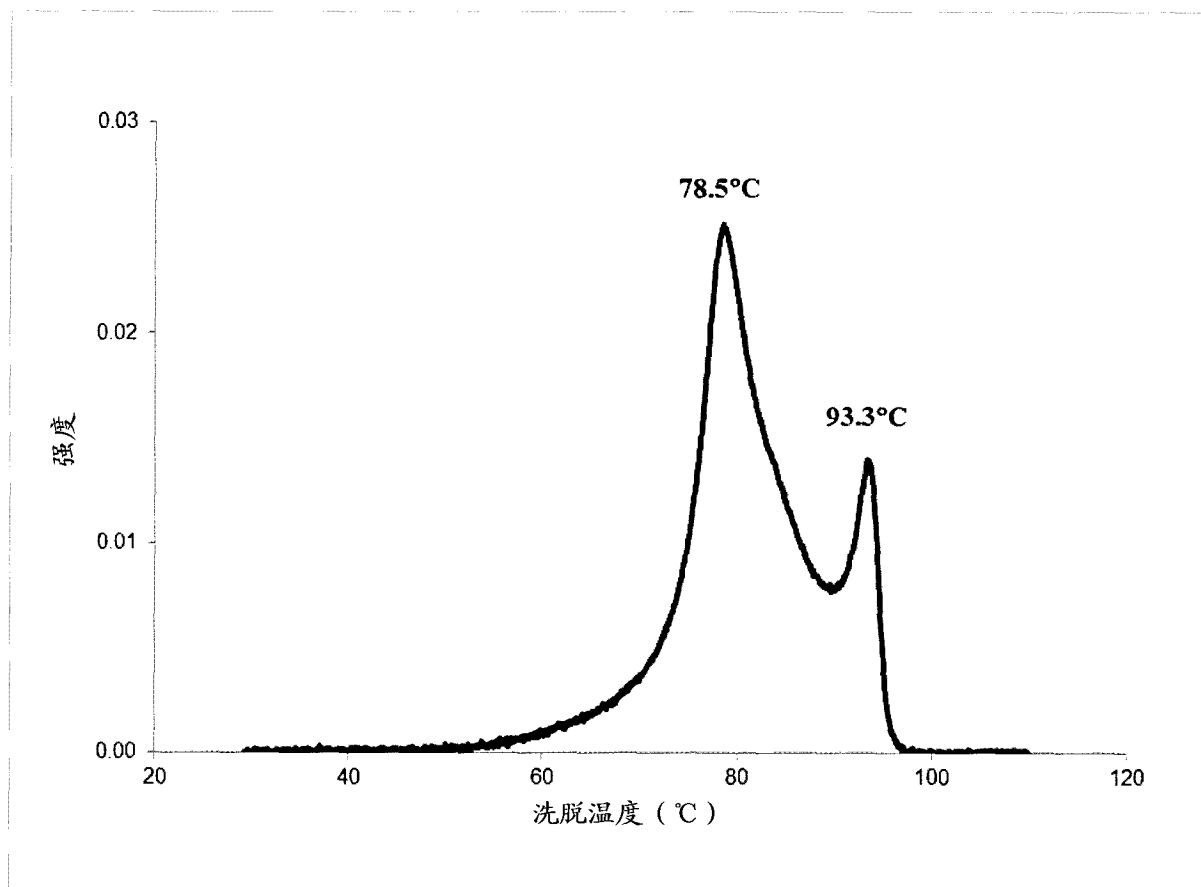


图 1B

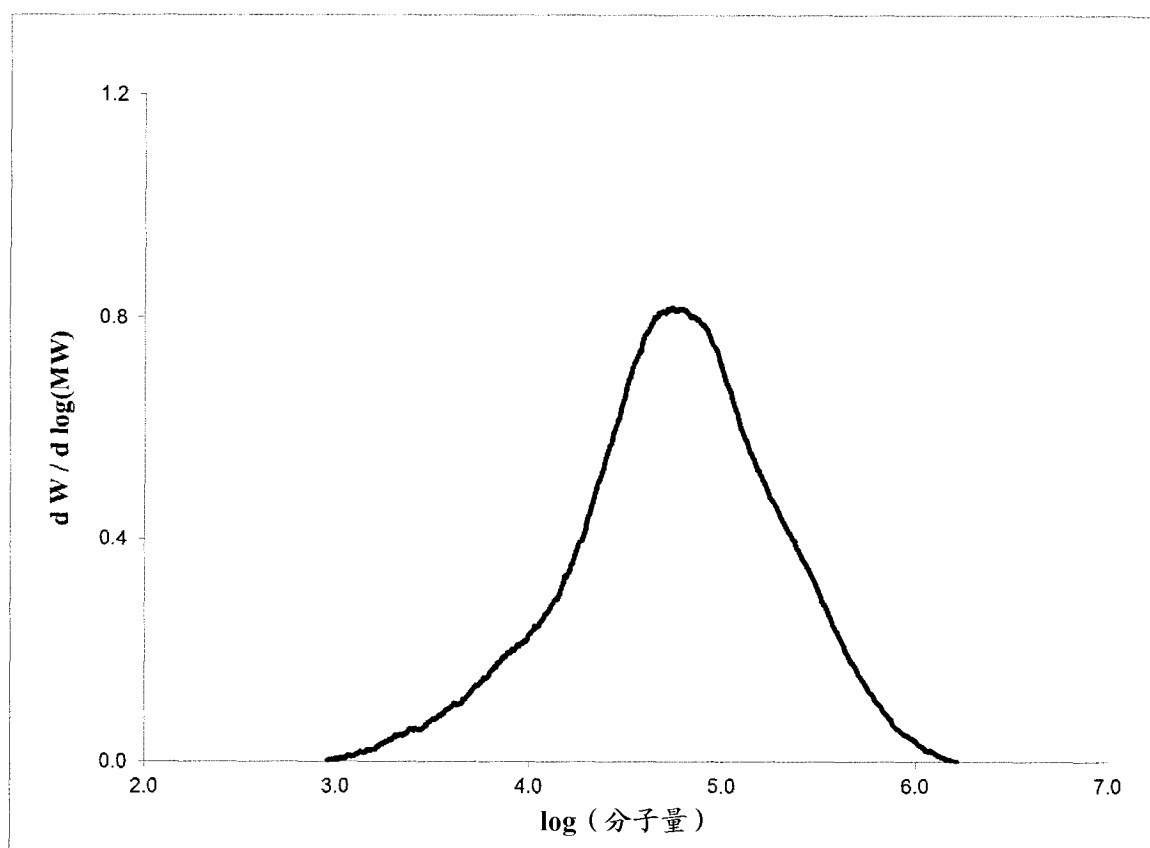


图 2

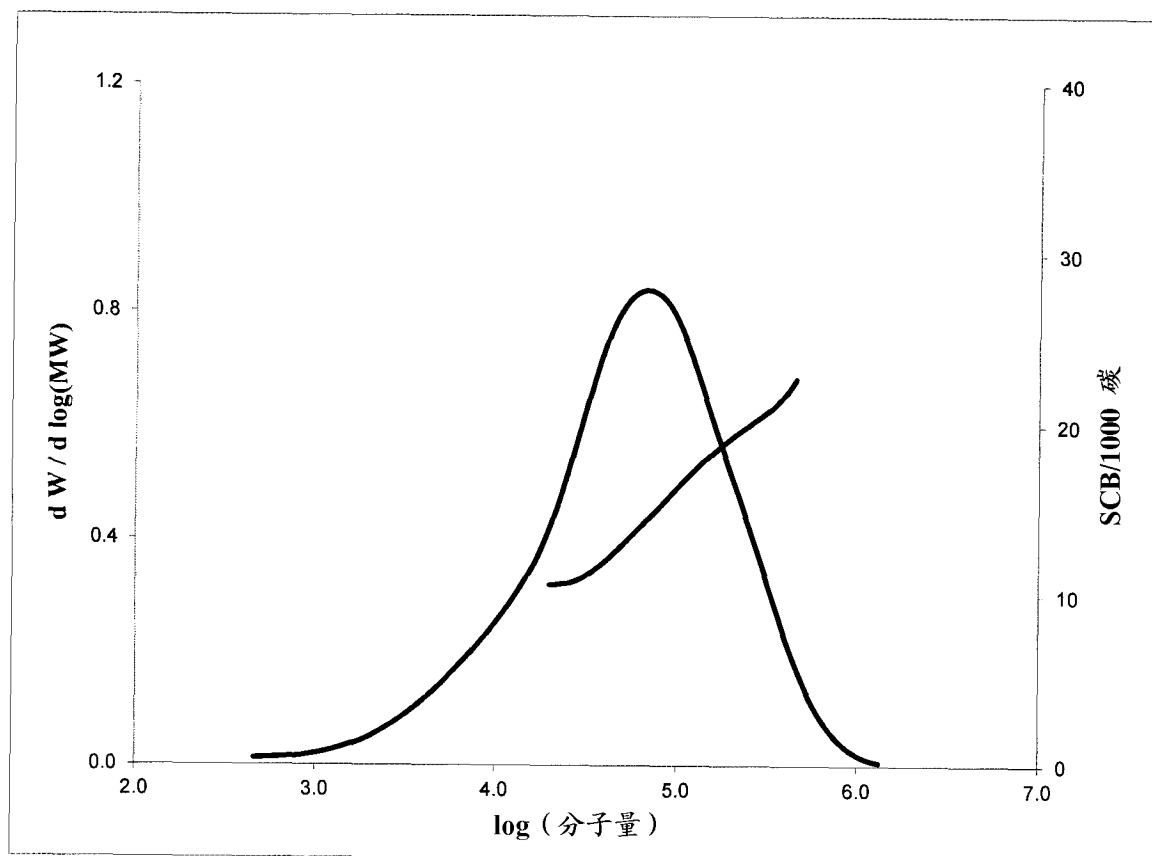


图 3

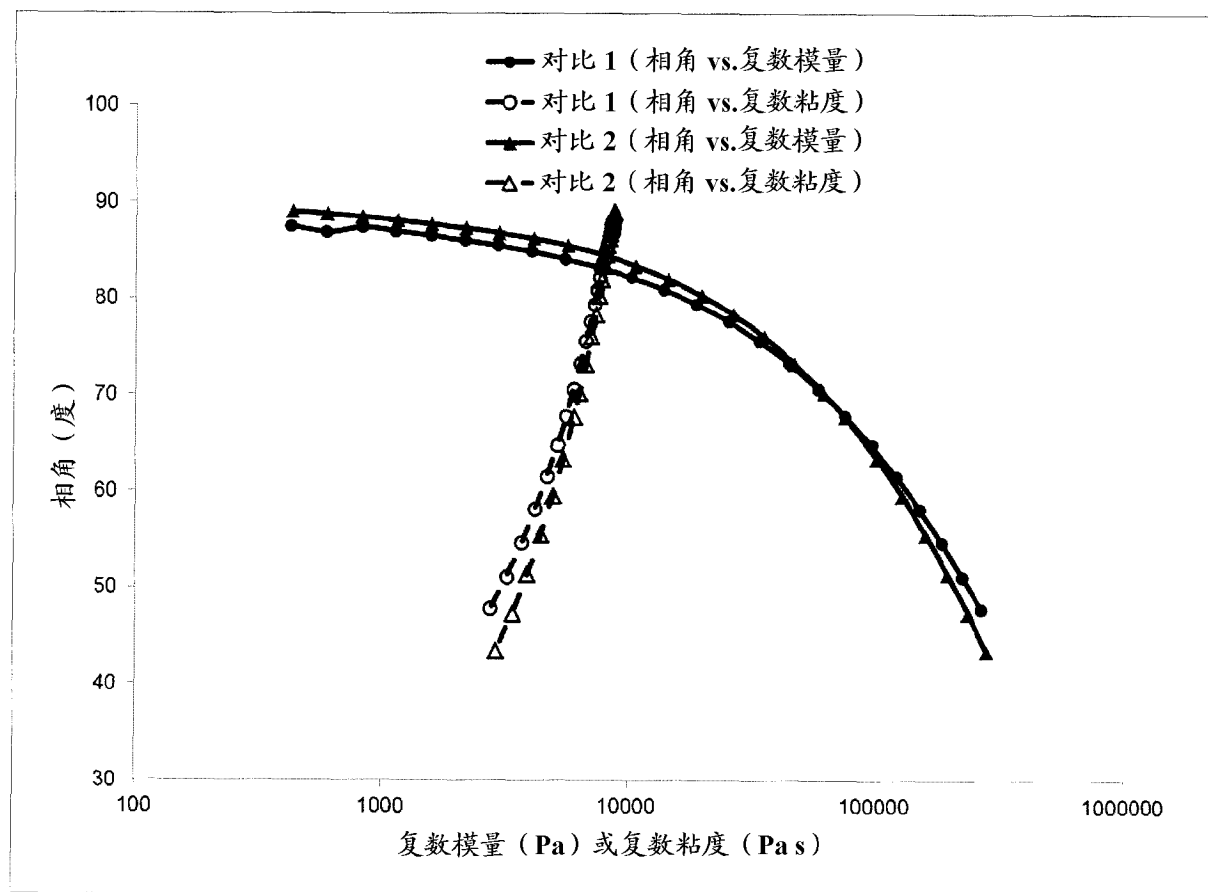


图 4A

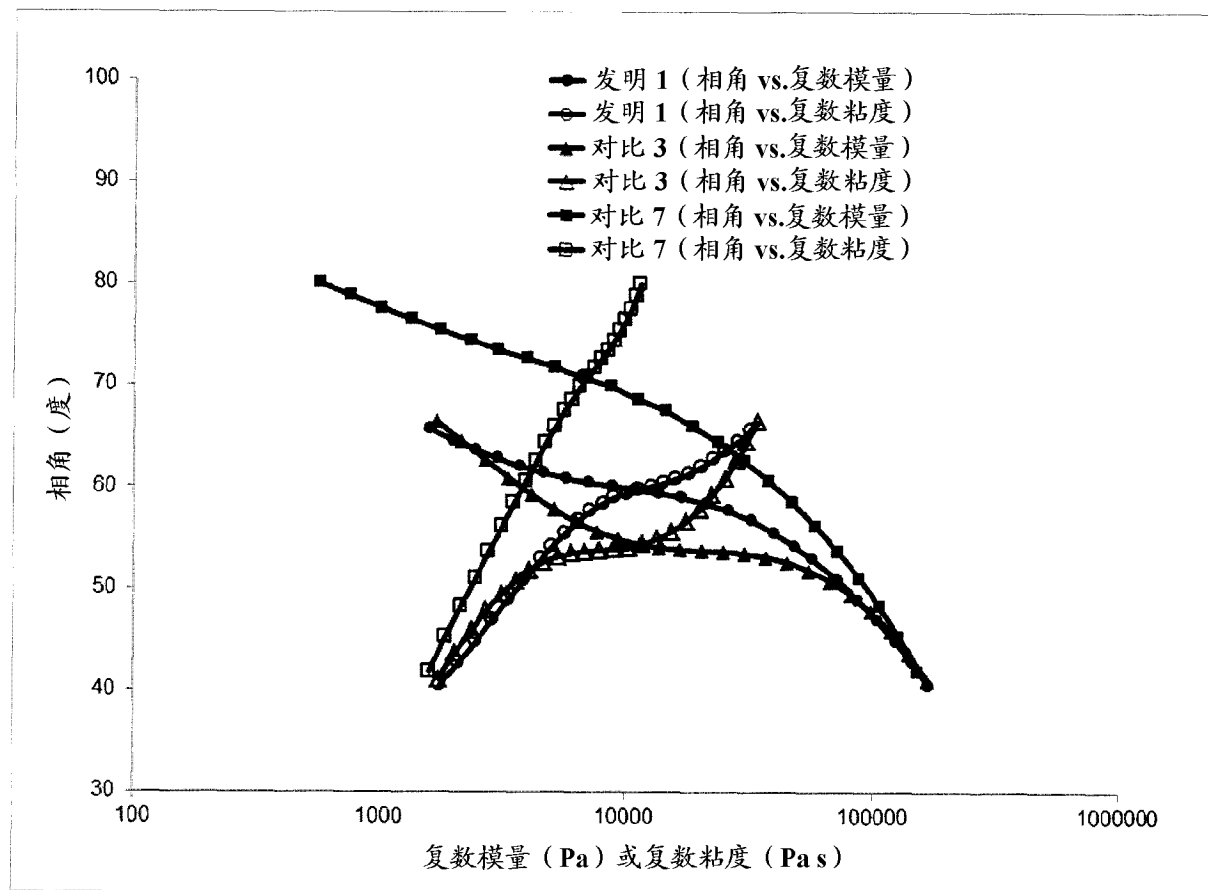


图 4B

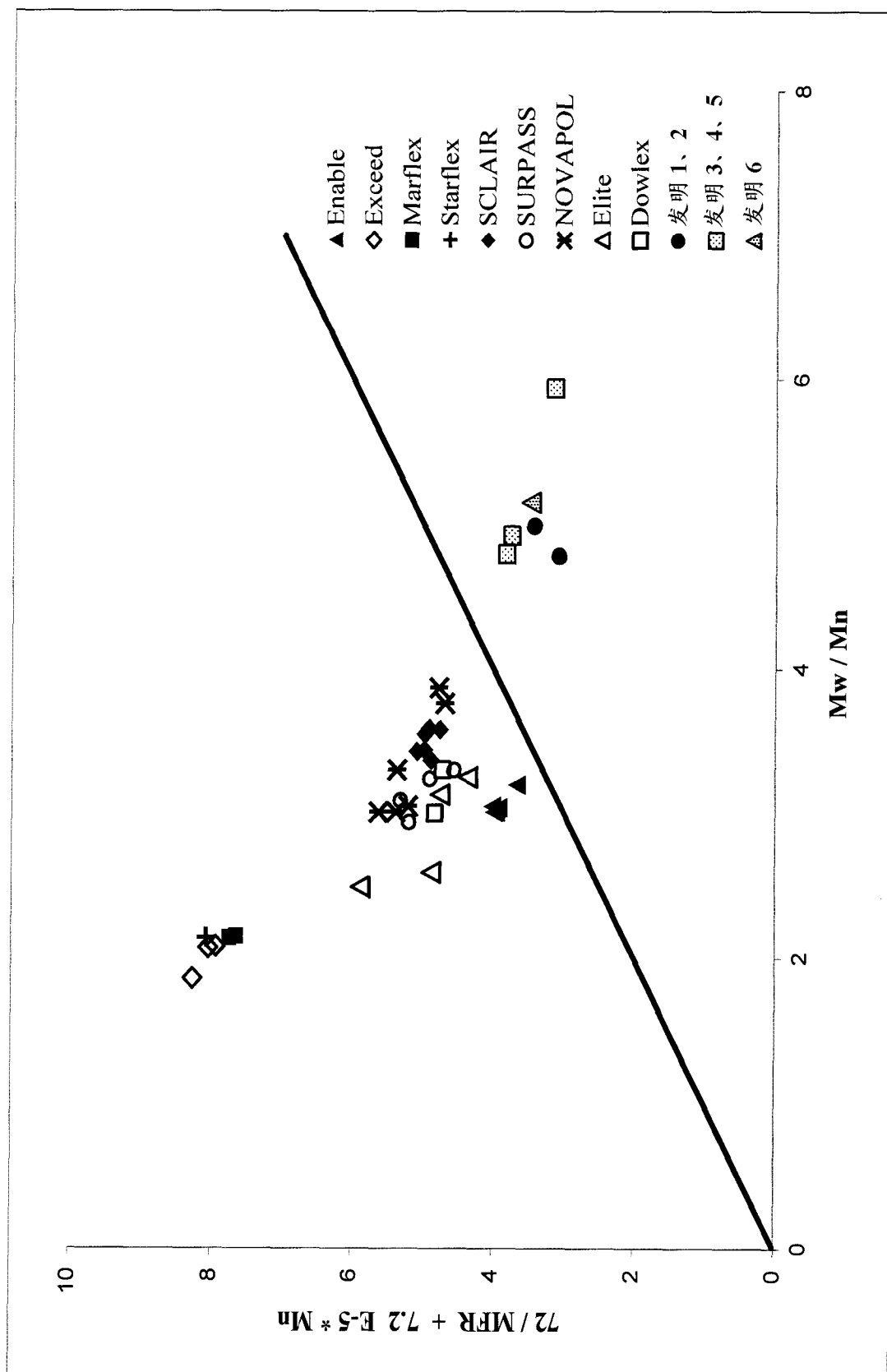


图 5

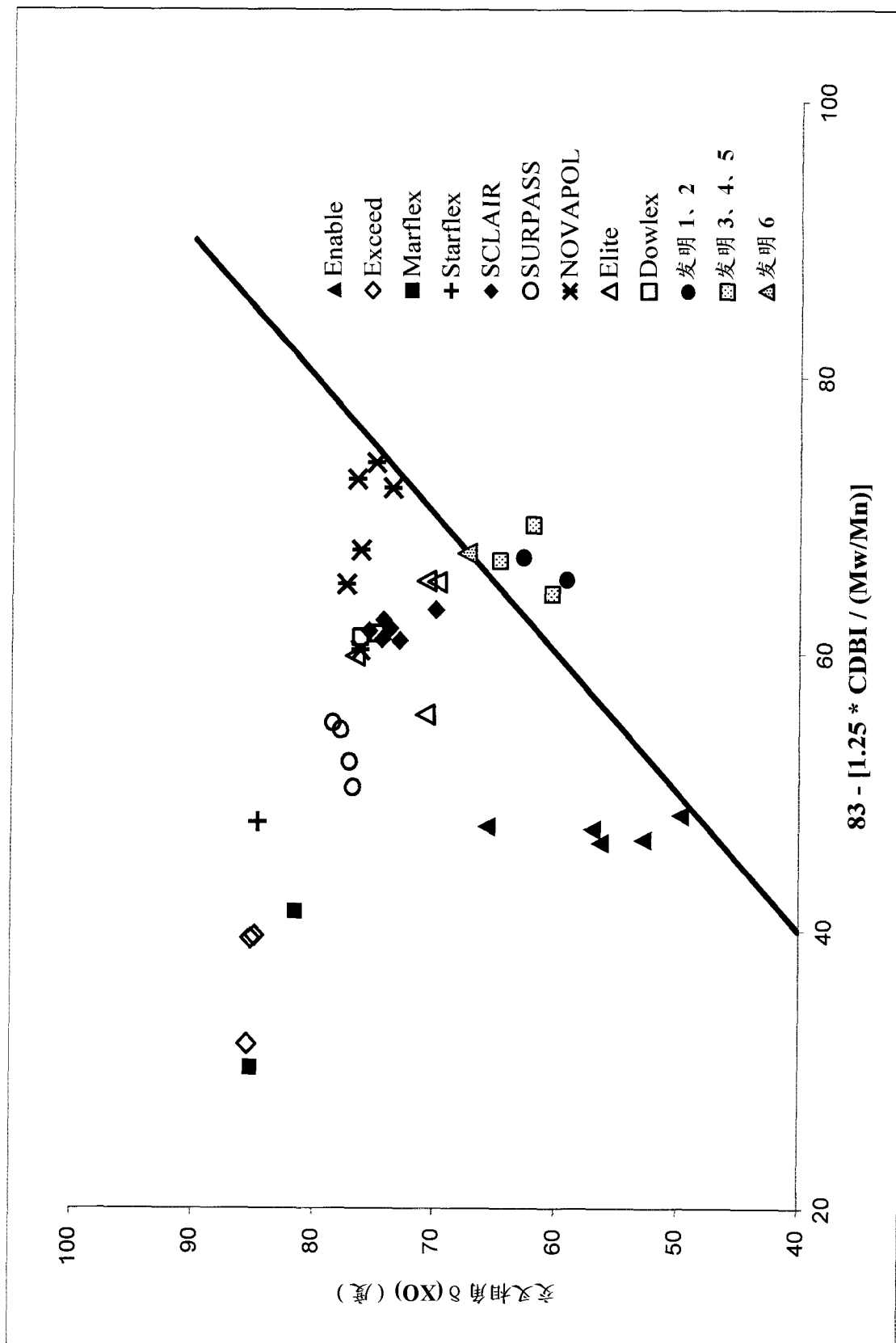


图 6

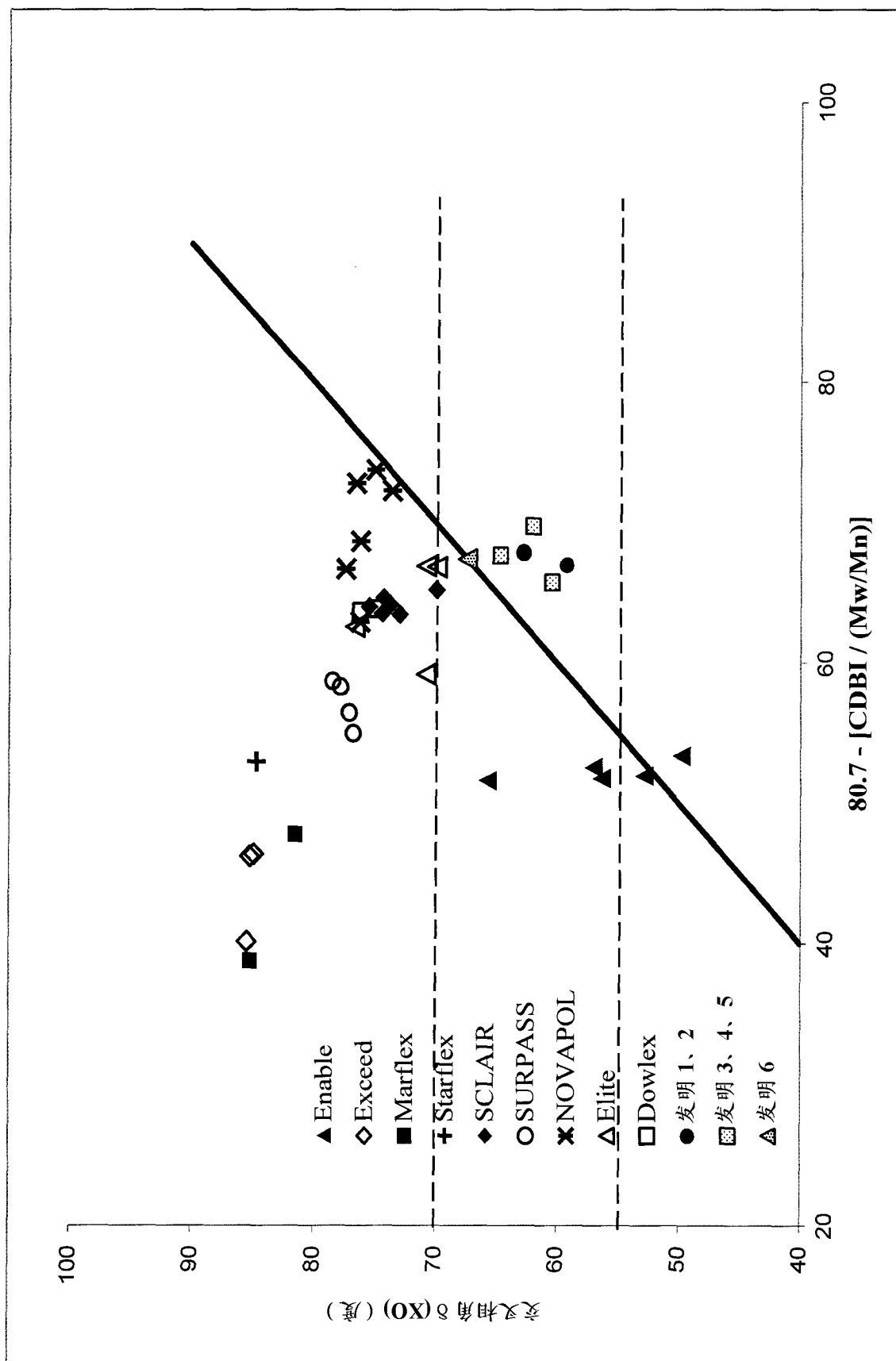


图 7