



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107750257 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201680035764.1

(22) 申请日 2016.06.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107750257 A

(43) 申请公布日 2018.03.02

(30) 优先权数据
62/184549 2015.06.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/039061 2016.06.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/210160 EN 2016.12.29

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 O·J·巴比 S·欣里希斯

S·W·埃瓦尔特 J·O·奥斯比

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 封新琴

(51) Int.Cl.
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 222/14 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

(56) 对比文件
W0 2014003837 A1, 2014.01.03
W0 2013059042 A1, 2013.04.25
审查员 李晨

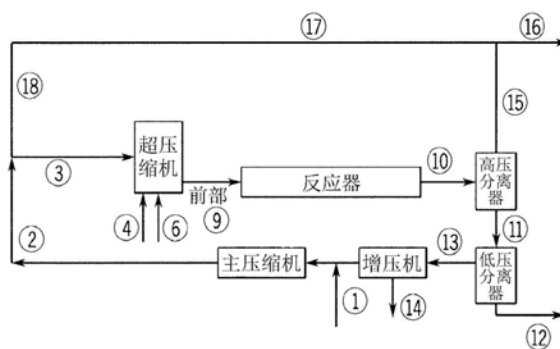
权利要求书2页 说明书25页 附图5页

(54) 发明名称

制备具有较高 G' 和较宽MWD的管状乙烯基聚合物的改进方法

(57) 摘要

一种形成乙烯基聚合物的方法包含使包含乙烯、至少一种对称多烯和包含至少一种链转移剂(CTA)的至少一种链转移剂系统的反应混合物在至少一种自由基引发剂的存在下且在包含至少两个反应区,反应区1和反应区 i ($i \geq 2$)的反应器构型中聚合,其中反应区 i 在反应区1的下游。“到所述第一反应区的进料中的所述CTA系统的活性”与“到所述反应区 i 的累积进料中的所述CTA系统的活性”的比率(Z_1/Z_i)小于或等于 $(0.8-0.2 \times \log(C_s))$,其中 C_s 为0.0001到10。

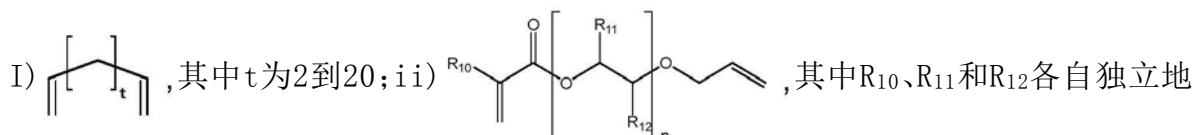


1. 一种形成乙烯基聚合物的方法,所述方法包含使包含乙烯、至少一种对称多烯和包含至少一种链转移剂CTA的至少一种链转移剂系统的反应混合物聚合;且其中所述聚合在至少一种自由基引发剂的存在下进行;且其中所述聚合在包含至少两个反应区,反应区1和其中 $i \geq 2$ 的反应区 i 的反应器构型中进行,其中反应区 i 在反应区1的下游;且其中“到所述第一反应区的进料中的所述CTA系统的活性”与“到所述反应区 i 的累积进料中的所述CTA系统的活性”的比率 Z_1/Z_i 小于或等于 $(0.8-0.2 \times \log(C_s))$,其中在1360atm的参考压力和130℃的参考温度下所测定的 C_s 为0.0001到10。

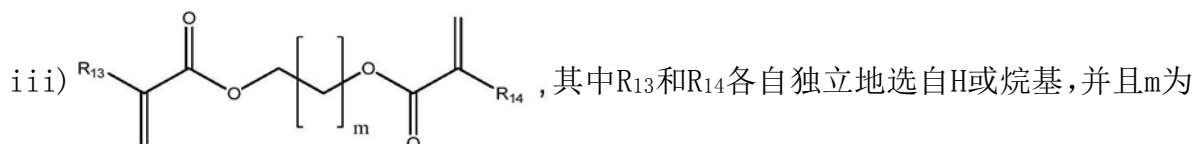
2. 一种形成乙烯基聚合物的方法,所述方法包含使包含乙烯、至少一种对称多烯和包含至少一种链转移剂CTA的至少一种链转移剂系统的反应混合物聚合;且其中所述聚合在至少一种自由基引发剂的存在下进行;且其中所述聚合在包含至少两个反应区,反应区1和其中 $i \geq 2$ 的反应区 i 的反应器构型中进行,其中反应区 i 在反应区1的下游;以及以下中的至少一个:(A)所述链转移剂系统在130℃和1360大气压下具有 ≤ 0.020 的 C_s 值和/或(B)到所述第一反应区的进料中的所述CTA系统的活性与到所述反应区 i 的累积进料中的所述CTA系统的活性的比率 Z_1/Z_i 小于或等于0.90。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述反应混合物进一步包含至少一种不对称多烯。

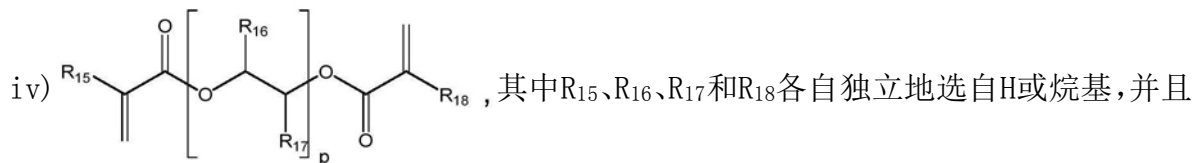
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述对称多烯选自结构i)、其中 $R_{13}=R_{14}$ 的结构iii)、其中 $R_{15}=R_{18}$ 的结构iv)、其中 $R_{19}=R_{24}$ 的结构v),或结构vii);且其中所述不对称多烯选自结构ii)、其中 $R_{13} \neq R_{14}$ 的结构iii)、其中 $R_{15} \neq R_{18}$ 的结构iv)、其中 $R_{19} \neq R_{24}$ 的结构v),或结构vii),其中结构i)到vii)如下:



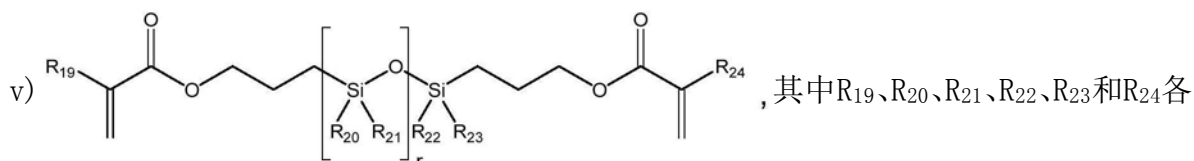
选自H或烷基,并且 n 为1到50;



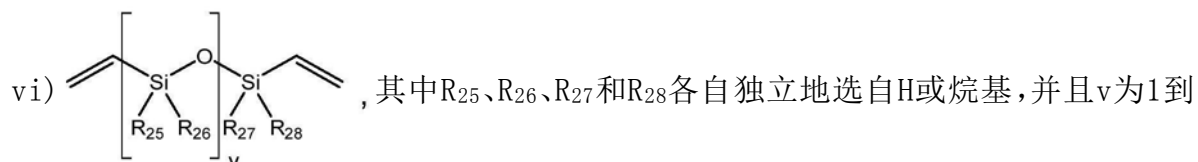
1到50;



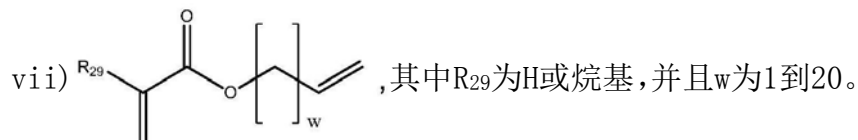
p 为1到50;



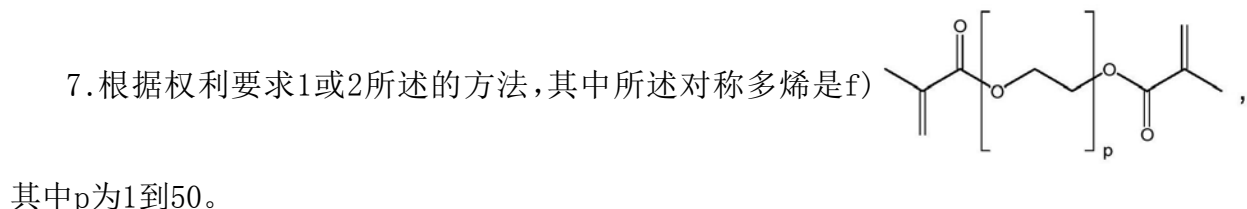
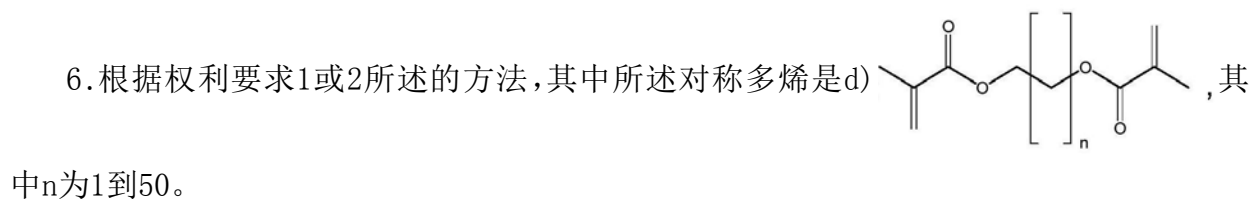
独立地选自H或烷基,并且 r 为1到1000;



1000; 以及



5. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述对称多烯选自结构i) 和其中R₁₃=R₁₄的结构iii) 组成的组, 且其中所述不对称多烯选自结构ii) 和其中R₁₃≠R₁₄的结构iii) 组成的组。



8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述乙烯类聚合物进一步包含选自以下中的一种或多种共聚单体: α-烯烃、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、酸酐和乙烯基硅烷或其组合。

制备具有较高G'和较宽MWD的管状乙烯基聚合物的改进方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请主张2015年6月25日提交的美国临时申请第62/184549号的权益,且以引用的方式并入本文中。

背景技术

[0003] 常规的低密度聚乙烯(LDPE)具有良好的可加工性,但当用于薄膜和/或挤出涂层应用时,仍期望增加的熔融强度和较高的G'性能。美国公开案第2008/0242809号公开一种用于在290℃到350℃的峰值温度下在管状反应器中制备乙烯共聚物的方法。共聚单体是二官能或更高官能的(甲基)丙烯酸酯。WO 2007/110127公开一种包含乙烯共聚物的挤出涂层组合物,所述乙烯共聚物是在300℃到350℃的峰值温度下在管状反应器中聚合的。共聚单体是双官能 α, ω -二烯烃。WO97/45465公开一种不饱和乙烯共聚物、用于制备其的方法,及其用于生产交联结构的用途。不饱和乙烯共聚物包含利用高压方法通过自由基聚合获得的乙烯与至少一种单体(可与乙烯共聚)的聚合物并且包括式(I) $H_2C=CH-O-R-CH=CH_2$ 的二不饱和共聚单体,其中 $R=-(CH_2)_m-O-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 或 $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-$, $m=2$ 到10并且 $n=1$ 到5。优选地,这种共聚单体是1,4-丁二醇二乙烯基醚。WO2014/003837公开一种通过使乙烯与具有“ α, β 不饱和端”和“C=C双键端”的至少一种不对称多烯在自由基引发剂的存在下反应而制备的乙烯基聚合物。上文所描述的多官能组分通过偶合和/或支化反应对最终聚合物的影响是复杂的,并且取决于官能基的类型和反应性。乙烯基官能基将充当共聚单体并且并入到聚合物链/分子中。链转移剂(CTA)官能团将开始形成新的聚合物分子,或在并入单体基团之后引发形成长链分支(LCB)或T-分支。对于多和/或双官能组分影响聚合物流变性来说,重要的是(1)组分分子的至少两个官能基反应并且(2)在聚合物中形成有效分支。

[0004] WO2013/059042描述使用乙烯和/或CTA进料分布以使分子量分布(MWD)变宽且增加熔融强度,同时使所有其它方法条件保持恒定。使用高度反应性多官能组分也易有其它方法和/或聚合物问题,如组分的稳定性、压缩和预加热部分中潜在的提前聚合和积垢形成、反应器积垢、聚合物中的凝胶形成、潜在地导致乙烯分解的方法稳定性等。额外聚合描述在WO 2013/149699和WO2013/149698中。仍需要这类方法,在所述方法中,较低浓度的偶合和/或支化组分可用于实现用于薄膜和挤出涂层应用的所要较高G'值产物,同时避免或降低非所需产物和方法问题,如产生凝胶和方法不稳定性和/或积垢。此外,较低浓度的偶合和/或支化组分产生较低的消耗和成本。这些和其它需要已经通过以下发明满足。

发明内容

[0005] 在一个方面中,本发明提供一种通过使用偶合和/或支化组分、结合较低活化CTA系统,和/或优选地将较高浓度的CTA馈入到下游反应区来形成具有增加G'值的乙烯基聚合物的方法。在另一方面中,本发明提供一种形成乙烯基聚合物的方法,所述方法包含使包含乙烯、至少一种对称多烯和包含至少一种CTA的至少一种链转移剂系统的反应混合物聚合;

其中所述聚合在至少一种自由基引发剂的存在下进行;其中所述聚合在包含至少两个反应区,反应区1和反应区*i* ($i \geq 2$) 的反应器构形中进行,其中反应区*i*在反应区1的下游;且其中“到第一反应区的进料中的CTA系统的活性”与“到反应区*i*的累积进料中的CTA系统的活性”的比率 (Z_1/Z_i) $\leq (0.8 - 0.2 \times \log(C_s))$, 其中 C_s 为0.0001到10。

[0006] 在另一方面中,本发明提供一种形成的方法,所述方法包含使包含乙烯、至少一种对称多烯和包含至少一种CTA的至少一种链转移剂系统的反应混合物聚合;其中所述聚合在至少一种自由基引发剂的存在下进行;其中所述聚合在包含至少两个反应区,反应区1和反应区*i* ($i \geq 2$) 的反应器构形中进行,其中反应区*i*在反应区1的下游;且其中以下中的至少一个: (A) 在130℃和1360大气压下,链转移剂系统具有 ≤ 0.020 的 C_s 值,以及 (B) 到第一反应区和反应区*i*的进料中的CTA活性的比率 (Z_1/Z_i) ≤ 0.90 。

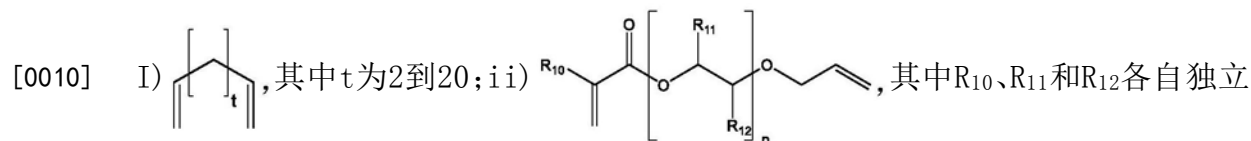
附图说明

[0007] 图1是比较例(C.Ex.) 10和11以及发明性实例(I.Ex.) 1和2的方法流程图。图2是比较例12的方法流程图。图3是比较例13和14以及发明性实例3、4和5的方法流程图。图4是比较例15和发明性实例6的方法流程图。图5是比较例2'和7'的方法流程图。图6是比较例1'、4'、6'、8'和9'的方法流程图。图7是比较例3'和5'的方法流程图。图8描绘模拟反应器构型的反应器温度曲线。图9是展示 G' 值随H分支水平和CTA类型而变化的图式。图10是展示 G' 值随丙醛的不同分布的H分支水平而变化的图式。

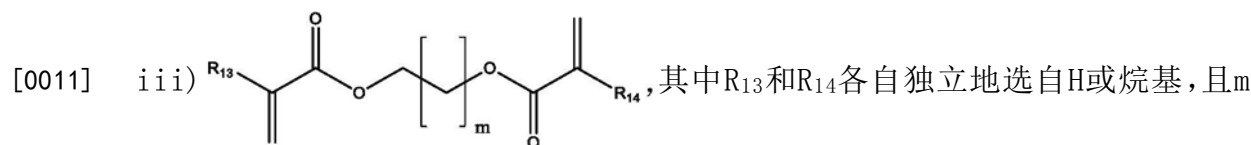
具体实施方式

[0008] 本发明提供如上文所描述的形成乙烯基聚合物的方法。本发明允许偶合和/或支化组分的较低消耗,同时维持所希望的产物特征且避免和/或降低产物凝胶或方法不稳定性问题和/或积垢问题。本发明方法可包含 \geq 本文所描述的2个实施例的组合。

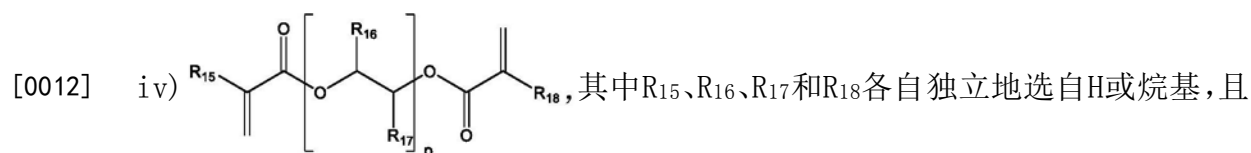
[0009] 多烯(支化剂)结构-多烯是含有由某一形式的惰性键联基团连接的多个(≥ 2)可自由基聚合的烯烃部分的化合物。这些化合物可以是对称的(所有可聚合烯烃端(每一端 $C=C$ 键)相同)或不对称的。对于对称的多烯,每一端 $C=C$ 双键的化学性质相同,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、烯丙基等。这些化合物可由通式i)到vii)描述:



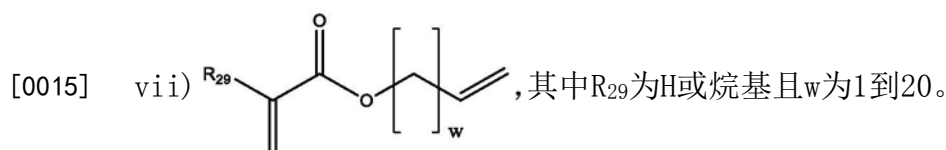
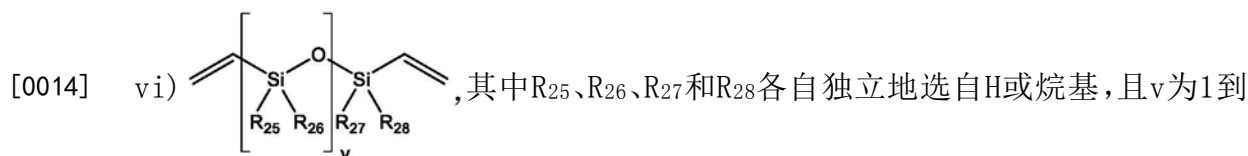
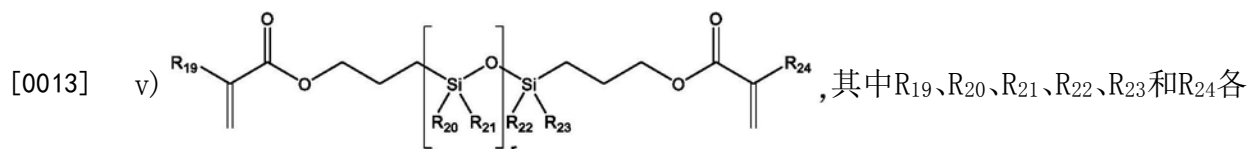
地选自H或烷基,且*n*为1到50;



为1到50;



p为1到50;

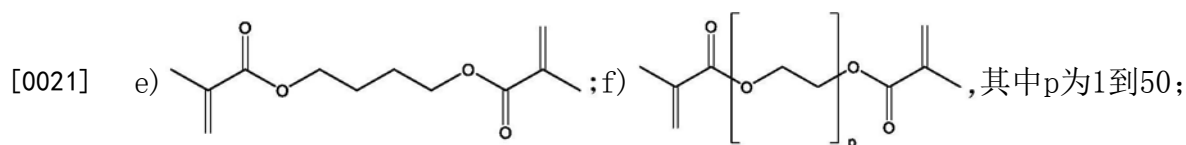
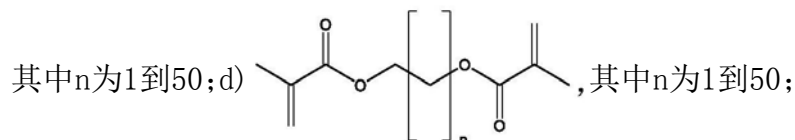
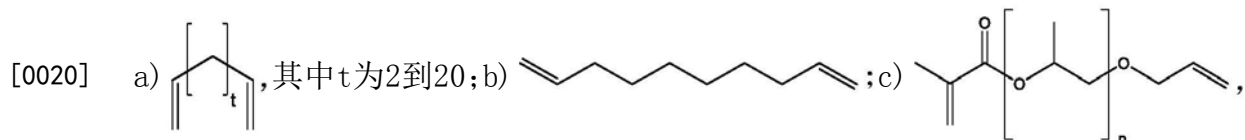


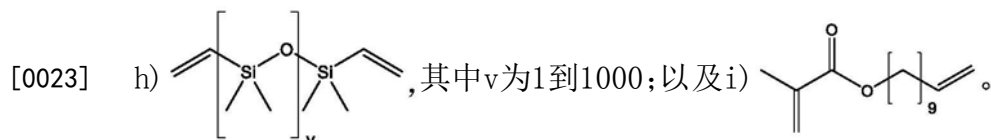
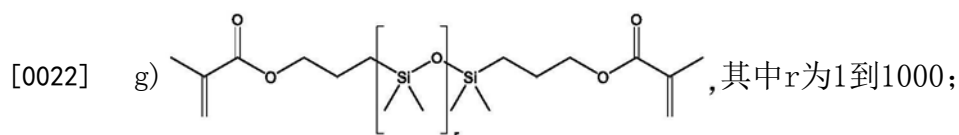
[0016] 在一实施例中,多烯是选自以下组成的组的对称多烯:结构i)、其中R₁₃=R₁₄的结构iii)、其中R₁₅=R₁₈的结构iv)、其中R₁₉=R₂₄的结构v)、结构vi)及其组合。在一实施例中,多烯是选自以下组成的组的对称多烯:结构i)、其中R₁₃=R₁₄的结构iii)、其中R₁₅=R₁₈的结构iv)、其中R₁₉=R₂₄的结构v)和结构vi)。在一实施例中,多烯是选自由结构i)、其中R₁₃=R₁₄的结构iii)及其组合组成的组的对称多烯。在一实施例中,多烯是选自由结构i)和其中R₁₃=R₁₄的结构iii)组成的组的对称多烯。

[0017] 在一实施例中,方法包括使包含对称多烯和不对称多烯的反应混合物聚合。在另一实施例中,不对称多烯包含“α,β不饱和羰基端”和“C-C双键端”。

[0018] 在具有对称多烯和不对称多烯两个的一实施例中,对称多烯选自以下组成的组:结构i)、其中R₁₃=R₁₄的结构iii)、其中R₁₅=R₁₈的结构iv)、其中R₁₉=R₂₄的结构v)以及结构vi),且其中不对称多烯选自以下组成的组:结构ii)、其中R₁₃≠R₁₄的结构iii)、其中R₁₅≠R₁₈的结构iv)、其中R₁₉≠R₂₄的结构v)以及结构vii),其中结构i)到vii)如上。

[0019] 在一实施例中,对称多烯选自结构i)和其中R₁₃=R₁₄的结构iii)组成的组,且其中不对称多烯选自结构ii)和其中R₁₃≠R₁₄的结构iii)组成的组。在一实施例中,不对称多烯选自式a)到式i)组成的组:





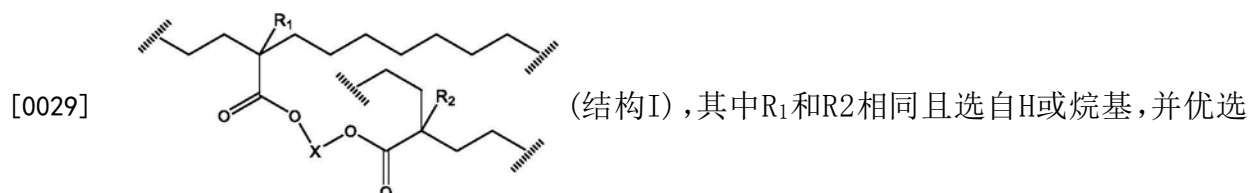
[0024] 在一实施例中,多烯是选自以下组成的组的对称多烯:结构a)、结构b)、结构d)、结构e)、结构f)、结构g)、结构h)及其组合。在一实施例中,多烯是选自以下组成的组的对称多烯:结构a)、结构b)、结构d)、结构e)、结构f)、结构g)以及结构h)。在一实施例中,对称多烯选自以下组成的组:结构a)、结构d)、结构f)及其组合。在一个实施例中,对称多烯选自以下组成的组:a)、d)以及f)。在一实施例中,对称多烯包含a)。在一实施例中,对称多烯包含d)。在一实施例中,对称多烯包含f)。在一实施例中,对称多烯是a)。在一实施例中,对称多烯是d)。在一实施例中,对称多烯是f)。

[0025] 在一实施例中,方法包括使包含对称多烯和不对称多烯的反应混合物聚合。在均对称多烯和不对称多烯两个的一实施例中,对称多烯选自以下组成的组:结构a)、结构b)、结构d)、结构e)、结构f)、结构g)、结构h)及其组合且不对称多烯选自以下组成的组:结构c)、结构i)及其组合。在具有对称多烯和不对称多烯两个的一实施例中,对称多烯选自以下组成的组:结构a)、结构b)、结构d)、结构e)、结构f)、结构g)以及结构h),且不对称多烯选自以下组成的组:结构c)和结构i)。

[0026] 在一个实施例中,反应混合物进一步包含含有碳碳参键的至少一种化合物。参见W02016/012534中所公开的这类化合物,其以引用的方式并入本文中。本发明还提供一种如本文所描述的形成乙烯基聚合物的方法,且其中对称多烯由含有碳碳参键的至少一种化合物替换。举例来说,参见W02016/012534中所公开的这类化合物,其以引用的方式并入本文中。

[0027] 乙烯基聚合物-在一个实施例中,乙烯基聚合物是包含呈聚合形式的乙烯和来源于对称多烯的键接化学基团的经修饰的低密度聚乙烯。在另一实施例中,按经修饰的LDPE的重量计,经修饰的LDPE包含<2.0wt%,进一步<1.0wt%的其它共聚单体。本发明还提供一种由本发明方法形成的乙烯基聚合物。

[0028] 在一个实施例中,乙烯基聚合物包含如下的至少一种结构:



地选自H和C₁-C₆基团,且其中X选自以下:- (CR₂)_n-, 其中每一R独立地为H或烷基且n为1到20;- (CR₂-CR₂-O)_n-, 其中每一R独立地为H或烷基且n为1到20。在以上结构中,符号“////////”表示在乙烯基聚合物的烃主链中的共价碳碳键的中心处断裂。

[0030] 在一个实施例中,乙烯基聚合物包含呈反应形式的每1000摩尔并入到聚合物中的碳原子,或换句话说,每500摩尔并入到聚合物中的乙烯单元≥0.015摩尔的多烯。在一个实

施例中,按聚合物的重量计,乙烯基聚合物包含呈反应形式的 ≥ 0.03 重量%的多烯。在一个实施例中,乙烯基聚合物包含呈反应形式的每1000摩尔并入到聚合物中的碳原子或换句话说,每500摩尔并入到聚合物中的乙烯单元 ≤ 1 摩尔,或 ≤ 0.6 摩尔,或 ≤ 0.4 摩尔,或 ≤ 0.2 摩尔的多烯。

[0031] 在一个实施例中,乙烯基聚合物具有0.1到100g/10min,或0.1到50g/10min,或0.1到30g/10min的熔融指数(I_2)。在一个实施例中,乙烯基聚合物具有0.3到100g/10min,或0.3到50g/10min,或0.3到30g/10min,或0.5到30g/10min,或1.0到10g/10min的 I_2 。在一个实施例中,乙烯基聚合物具有0.3到100g/10min,或1到50g/10min,或2到20g/10min,或2到10g/10min的 I_2 。在一个实施例中,乙烯基聚合物具有1到20g/10min的 I_2 。在一个实施例中,乙烯基聚合物具有 ≥ 0.916 克/立方厘米(g/cc或g/cm³),或 ≥ 0.917 g/cc,或 ≥ 0.918 g/cc的密度。在一个实施例中,乙烯基聚合物具有 ≤ 0.940 g/cc、 ≤ 0.935 g/cc,或 ≤ 0.932 g/cc的密度。

[0032] 在一个实施例中,乙烯基聚合物具有满足以下关系式的 G' 值: G' (在 $G' = 500$ Pa、 170°C) $\geq C + D \log(I_2)$,其中 $C = 170$ Pa, $D = -90.0$ Pa/[$\log(\text{dg/min})$],且 I_2 是熔融指数。

[0033] 本发明还提供一种组合物,其包含如本文所描述的本发明乙烯基聚合物。在一个实施例中,组合物进一步包含具有 ≤ 0.954 g/cc的密度的乙烯/ α -烯烃互聚物。在一个实施例中,组合物进一步包含在一个或多个特性中不同于本发明乙烯基聚合物的另一乙烯基聚合物,所述特性例如密度、熔融指数(I_2)、熔体弹性、熔融强度、重量平均分子量($M_w(\text{abs})$)、数目平均分子量($M_n(\text{conv})$),和/或多分散指数($M_w(\text{abs})/M_n(\text{conv})$)。

[0034] 本发明还提供一种包含由本发明组合物形成的至少一个组件的制品。在一个实施例中,所述制品是膜或涂层,例如挤出涂层。在一个实施例中,所述制品是膜。在另一个实施例中,所述制品是涂层。在一个实施例中,所述制品是用于电线或电缆的涂层。在一个实施例中,所述电线或电缆是电气或电信电线或电缆。在一个实施例中,所述制品是经涂布的薄片,并且在另一个实施例中,所述薄片选自金属、纸或另一种聚合物衬底或其组合。在另一个实施例中,经涂布的薄片用于电线或电缆配置中。在另一个实施例中,经涂布的薄片用于包装应用中。本发明组合物可以包含如本文所描述的两个或更多个实施例的组合。本发明制品可包含如本文所描述的两个或更多个实施例的组合。

[0035] 对于制造高度支化乙烯基聚合物,典型地使用高压自由基引发的聚合方法。已知两种不同的高压自由基引发的聚合反应器类型。在第一类型中,使用具有一个或多个反应区的搅拌式高压釜容器。高压釜反应器通常具有用于引发剂和/或单体进料的数个注入点。在第二类型中,具有一个或多个反应区的有夹套的导管用作反应器。适合(但不限制)的反应器长度可以是100到3600米(m),或1000到2800m。对于任一种类型的反应器来说,反应区开始典型地由反应引发剂(乙烯、CTA(或调聚物)或共聚单体及其任何组合)的侧注入界定。高压方法可以在具有一个或多个反应区的高压釜或管状反应器中或在各自包含一个或多个反应区的高压釜和管状反应器的组合中进行。在一个实施例中,本发明方法在包含管状反应器的反应器构型中进行。

[0036] CTA(系统)用于控制分子量。在一个实施例中,一种或多种CTA(CTA系统)添加到本发明聚合方法中。CTA典型地包含以下基团中的至少一种:烷烃、烯烃、醛、酮、醇、醚、酯、硫醇或膦。在另一实施例中,CTA至少包含烷烃、不饱和烃、酮、醛、醇或醚的基团。在一个实施

例中,CTA选自饱和烃、不饱和烃、酮、醛、醇或醚。在一实施例中,CTA包含以下化合物中的至少一种:烷烃、烯烃、醛或酮。示例性CTA包括(但不限于)丙烯、异丁烷、正丁烷、1-丁烯、甲基乙基酮、丙酮、乙酸乙酯、丙醛、ISOPAR-C、ISOPAR-E和ISOPAR-H以及异丙醇;并且更优选地丙烯、丙醛、丁烷以及异丁烷。在一个实施例中,CTA系统包含一种或多种CTA。在一个实施例中,CTA系统包含一种CTA。在一个实施例中,按总反应混合物的重量计,所使用的CTA量为0.01到10wt%。

[0037] 在一个实施例中,在至少区1和区i中将CTA系统添加到聚合中,其中 $i \geq 1$,且其中反应区i在反应区1的下游,且其中“到反应区1的进料中的CTA系统的活性”与“到反应区i的累积进料中的CTA系统的活性”的比率(Z_1/Z_i) ≤ 1.0 ,优选地 ≤ 0.90 ,或 ≤ 0.82 ,或 ≤ 0.74 。在另一实施例中, (Z_1/Z_i) ≥ 0.40 ,或 ≥ 0.45 ,或 ≥ 0.50 。

[0038] 在一个实施例中,在至少区1和区i中将CTA系统添加到聚合中,其中 $i \geq 1$,且其中反应区i在反应区1的下游,且其中“到反应区1的进料中的CTA系统的活性”与“到反应区i的累积进料中的CTA系统的活性”的比率(Z_1/Z_i) ≥ 0.90 ,或 ≥ 0.92 ,或 ≥ 0.95 ,或 ≥ 1.00 。在一个实施例中,在至少区1和区i中将CTA系统添加到聚合中,其中 $i \geq 1$,且其中反应区i在反应区1的下游,“到反应区1的进料中的CTA系统的活性”与“到反应区i的累积进料中的CTA系统的活性”的比率(Z_1/Z_i) 为0.90到1.40,或0.90到1.30,或0.90到1.20,或0.92到1.40,或0.92到1.30,或0.92到1.20,或0.92到1.10,或0.92到1.00,或0.92到0.98。

[0039] 在一实施例中,在至少区1和区i中将CTA系统添加到聚合中,其中 $i \geq 3$,且其中i是最后一个反应区I,并且在反应区1的下游,“到反应区1的进料中的CTA系统的活性”与“到反应区i的累积进料中的CTA系统的活性”的比率(Z_1/Z_i) ≤ 1.3 ,或 ≤ 1.2 ,或 ≤ 1.1 。在一实施例中,在至少区1和区i中将CTA系统添加到聚合中,其中 $i \geq 3$,且其中i是最后一个反应区i并且在反应区1的下游,“到反应区1的进料中的CTA系统的活性”与“到反应区i的累积进料中的CTA系统的活性”的比率(Z_1/Z_i) ≥ 0.1 ,或 ≥ 0.2 ,或 ≥ 0.3 。在一个实施例中,如在130℃和1360大气压下由Mortimer等人测量,施加的CTA系统的总Cs值 ≤ 0.020 ,或 ≤ 0.010 或 ≤ 0.006 ,或 ≤ 0.004 。

[0040] 在一个实施例中,所述方法包括高压和低压再循环回路以改进乙烯效率,因为每通过一次反应器仅部分地转化或消耗乙烯。典型地,每通过一次反应器的转化水平在20%与40%之间。在一个实施例中,聚合可以在如W02013/059042中所描述的管状反应器中进行,其使用多区反应器且交替馈入新制乙烯的位置以控制乙烯与CTA比率并由此控制聚合物特性。可以在多个位置同时添加新制乙烯以实现所需乙烯与CTA比率。以类似方式,可以谨慎地选择新制CTA添加位置以控制如W02013/078018中所描述的聚合物特性。可在多个位置同时添加新制CTA以实现所需CTA与乙烯比率。

[0041] 可以适当地控制补充乙烯、补充CTA和补充多烯的添加位置和量以实现到反应区和/或在反应区中的进料中的CTA与乙烯以及多烯与乙烯的所需比率。在一个实施例中,多烯(支化剂)是如本文所描述的对称二烯,且按添加到聚合中的乙烯和对称二烯的总摩尔计以0.002到0.300摩尔%,或0.005到0.300摩尔%的量添加到聚合中。

[0042] 在一个实施例中,聚合在两个反应器中进行。在一个实施例中,聚合在具有至少两个反应区的一个反应器中进行。在一个实施例中,相比于添加到反应区i中的多烯的量(按质量计),将更多多烯(按质量计)添加到反应区1中。如上文所使用,基于以补充进料(即,非

带出多烯)形式添加到反应区中的多烯测定多烯的量。在一个实施例中,相比于添加到反应区1中的多烯的浓度,将更大浓度的多烯添加到反应区i中。举例来说,参见表9中的kg二烯/小时量,或表6中的wt%多烯分布。在一个实施例中,相比于添加到反应区i中的多烯的浓度,将更大浓度的多烯添加到反应区1中。

[0043] 在一个实施例中,将多烯添加到反应区1和反应区i两个中。在一个实施例中,无多烯添加到反应区1中。依据反应区之间的多烯的反应性比率和多烯的分布,并进入到乙烯基聚合物中的多烯的量在各反应区中可改变。

[0044] 在一个实施例中,在馈入到反应区中之前,多烯由副压缩机的压缩级馈入。在一实施例中,在馈入接收多烯的各反应区中之前,由副压缩机的压缩级馈入多烯。在另一实施例中,由压缩级将多烯直接馈入到反应区中或直接馈入到反应区的进料中。到反应物和/或反应区中的进料点的选择取决于若干因素,包括(但不限于)加压乙烯和/或溶剂中的多烯的溶解度、加压乙烯中的多烯的冷凝和/或由多烯的提前聚合引起的预加热器积垢。

[0045] 在一实施例中,按馈入到反应器中的乙烯的总摩尔计,馈入反应器中的总乙烯中的多烯浓度<0.2,或<0.1,或<0.05,或<0.025摩尔%。在一个实施例中,馈入到第一反应区中的乙烯是馈入到聚合的总乙烯的至少10%。在一个实施例中,馈入到第一反应区的乙烯是馈入到聚合中的总乙烯的10%到100%,或20%到80%,或25%到75%,或30%到70%,或40%到60%。

[0046] 在一个实施例中,乙烯基聚合物进一步包含一种或多种共聚单体,且优选地一种共聚单体。共聚单体包括 α -烯烃、乙酸乙酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、酸酐、乙烯硅烷或其组合,每一种典型地具有不超过20个碳原子。在一个实施例中,按聚合物的重量计,乙烯基聚合物包含>90,进一步>92,且进一步>93的聚合乙烯。在一个实施例中,按聚合物的重量计,乙烯基聚合物包含>95、进一步>98,且进一步>99的聚合乙烯。在一实施例中,乙烯基聚合物是乙烯均聚物。

[0047] 在一个实施例中,在反应区入口处添加自由基引发剂之前或同时添加多烯。优选地,在自由基引发剂添加之前添加多烯以允许多烯的良好分散。自由基引发剂一般用于产生本发明的乙烯基聚合物。

[0048] 自由基引发剂一般用于产生本发明的乙烯基聚合物。如此处所使用的自由基引发剂是指由化学和/或辐射手段产生的自由基。自由基引发剂包括有机过氧化物,包括环状过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、氢过氧化物、过氧化碳酸酯、过氧二碳酸酯、过氧化酯以及过氧化缩酮。优选的引发剂是过氧化特戊酸叔丁酯、二-叔丁基过氧化物、过氧化乙酸叔丁酯以及过氧基-2-己酸叔丁酯或其混合物。在一个实施例中,按可聚合单体的重量计,这些有机过氧化物引发剂以0.001到0.2wt%的量使用。在一个实施例中,将引发剂添加到至少一个反应区中,且所述引发剂在一个第二>255℃,或>260℃下具有半衰期温度。在另一个实施例中,所述引发剂在320℃到350℃的峰值聚合温度下使用。在另一实施例中,引发剂包含至少一个并入环结构中的过氧化物基团。这类引发剂的实例包括均购自阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)的TRIGONOX 301(3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧烷)和TRIGONOX 311(3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷),以及来自联合引发剂的HMCH-4-AL(3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷)。还参看WO 02/14379和WO 01/68723。

[0049] 在一个实施例中,对于本文所描述的聚合方法,各反应区的最大(或峰值)温度是

150℃到360℃,或170℃到350℃,或200℃到340℃。在另一实施例中,接收补充多烯(即新制和/或再循环多烯,不包括带走多烯(从先前反应区))的各反应区的最大温度是260℃到330℃,或270℃到320℃,或280℃到310℃。

[0050] 在一个实施例中,第一反应区中的最大温度(max. temp.)>各后续反应区的最大温度。在一个实施例中,第一反应区中的最大温度>300℃,或>310℃,或>320℃。在一个实施例中,第一反应区中的最大温度大于各后续反应区的最大温度至少10℃或20℃,或30℃。在一个实施例中,最后一个反应区中的最大温度<各先前区的最大温度。

[0051] 在一个实施例中,如在反应器的第一入口处所测量到的聚合压力是1000巴到3600巴,或1200巴到3500巴,或1500巴到3400巴,或2000巴到3200巴。在一个实施例中,在馈入到反应区之前多烯经历“氧去除步骤”。在一个实施例中,多烯存储在进料容器中,并且其中所述进料容器具有包含小于5.0体积百分比氧气的“顶空气体”。在一个实施例中,总乙烯基进料流动到反应器从30到400吨/小时,或50到400吨/小时,或75到400吨/小时,或10到400吨/小时。

[0052] 在一个实施例中,聚合在至少一个管状反应器中进行。用于形成乙烯基聚合物的方法可以包含如本文所描述的两个或更多个实施例的组合。本发明组合物可以包含一种或多种添加剂,包括(但不限于)稳定剂(例如,抗氧化剂)、塑化剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填充剂、滑爽剂、阻燃剂、加工助剂、烟尘抑制剂、粘度控制剂和防结块剂。按本发明聚合物的重量计,聚合物组合物可以例如包含小于10组合重量%的一种或多种添加剂。本发明组合物可以包含除本发明乙烯基聚合物以外的至少一种其它聚合物。适合与本发明聚合物掺合的聚合物包括天然和合成聚合物。

[0053] 定义

[0054] 除非相反地陈述、从上下文暗示或本领域惯用的,否则所有份数和百分比都按重量计,并且所有测试方法都是到本申请的申请日为止的现行方法。术语“包含”、“包括”、“具有”和其衍生词并不打算排除任何额外组分、步骤或程序的存在,无论是否具体地将其公开出来。为了避免任何疑问,除非相反说明,否则通过使用术语“包含”所要求的所有组合物都可以包括任何额外添加剂、佐剂或化合物,无论聚合或以其它方式。相比之下,术语“基本上由……组成”从任何随后叙述的范围中排除任何其它组分、步骤或程序,除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除没有具体叙述或列出的任何组分、步骤或程序。

[0055] 如本文所使用,术语“组合物”包括包含所述组合物的材料混合物以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。如所使用的术语“掺合物”或“聚合物掺合物”是指两种或更多种聚合物的混合物。掺合物可能是或可能不是可混溶的(不在分子水平上相分离)。掺合物可能是或可能不是相分离的。

[0056] 术语“聚合物”是指通过聚合单体(无论具有相同或不同类型)来制备的化合物。通用术语聚合物因此涵盖如在下文中所定义的术语均聚物和术语“互聚物”。微量杂质可以并入到聚合物中和/或聚合物内。术语“互聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合来制备的聚合物。通用术语互聚物包括共聚物(其是指由两种不同单体制备的聚合物)和由超过两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0057] 术语“乙烯基聚合物”是指按聚合物的重量计包含多数量的聚合乙烯以及任选地

至少一种共聚单体的聚合物。术语“乙烯基互聚物”是指按互聚物的重量计包含多数量的聚合乙烯和至少一种共聚单体的互聚物。术语“乙烯基共聚物”是指按互聚物的重量计包含多数量的聚合乙烯和作为唯一单体类型的共聚单体的共聚物。

[0058] 术语“丙烯基聚合物”是指按聚合物的重量计包含多数量的聚合丙烯以及任选地至少一种共聚单体的聚合物。

[0059] 如本文所使用,术语“多烯”是指具有两个或更多个碳-碳双键的聚不饱和化合物。

[0060] 在本文中使用的术语“CTA系统”是指用于具有两个或更多个反应器或反应区的反应器系统中的CTA的类型和量。

[0061] 在本文中使用的缩写为mCTA的术语“单体CTA”是指具有一个或多个碳-碳双键且具有在130℃和1360atm下由Mortimer测量的链转移活性(Cs)值 ≥ 0.10 的一种或多种官能团的多官能化合物。mCTA的实例在本文中列出。mCTA不包括烃类烯烃,例如1-丁烯和丙烯。举例来说,mCTA不包括C₃-C₂₀不饱和烃。

[0062] 如本文所使用,术语“流变改性剂(rheology modifier/rheology modifying agent)”是指当并入到聚合物中时能够改变聚合物的流变性,例如提高G'和熔融强度的如本文所描述的多烯。典型的流变改性剂包括对称多烯和不对称多烯以及mCTA。在本文中使用的缩写为“BA”的术语“支化剂”是指能够在聚合物中形成H分支或T分支的组分,通过所述组分修改聚合物的流变性,例如提高G'和熔融强度。典型的支化剂包括不对称/对称的多烯和mCTA。在本文中使用的术语“偶合剂”是指在两个聚合物分子之间能够形成H分支的组分,通过搜索组分修改聚合物的流变性,例如增加G'和熔融强度。

[0063] 如本文所使用,术语“烷基”是指饱和直链、环状或支链烃基。适合的烷基的非限制性实例包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基(或2-甲基丙基)等。在一个实施例中,烷基具有1到20个碳原子。

[0064] 如本文所使用,术语“高压聚合方法”是指在至少1000巴(100MPa)的高压下进行的自由基聚合方法。

[0065] 如本文所使用,术语“进料”或“进料流”是指在入口处添加到反应区中的补充和/或再循环组分。进料可由mCTA、多烯或乙烯构成,包含mCTA、多烯或乙烯,或包含mCTA、多烯和乙烯。在本文中使用的术语“进料组分”是指在到反应区的入口处添加到反应区的组分。

[0066] 在本文中使用,术语“乙烯进料”或“乙烯进料流”或“乙烯基进料”是指在到反应器的入口处添加到反应区的补充乙烯和/或再循环乙烯以及其它反应物。典型地,按进料流中的全部组分的总摩尔计,进料含有大部分摩尔量的乙烯。

[0067] 在本文中使用,术语“侧部物料流”或“侧部进料流”是指到后续反应区的富含乙烯的进料流(按所述流中的组分的总重量计大部分wt%的乙烯)。

[0068] 当在本文中关于反应物使用时,术语“补充”(即,“补充乙烯”、“补充CTA”、“补充单体链转移剂”等)是指高压聚合方法中补偿转化和/或损失的反应物所要的反应物的进料流。在本文中使用,术语“再循环流”是指再循环乙烯,以及任选地,在离开反应器之后从聚合物中分离出且在到各反应区的入口处馈入到一个或多个反应区中的其它反应物和/或其它组分。

[0069] 如本文所使用,术语“反应器构型(或反应器系统)”是指用以聚合并且分离聚合物的组件(装置)。这类组件/装置包括(但不限于)一个或多个反应器、副压缩机、主压缩机和

增压压缩机。

[0070] 如本文所使用,术语“反应区”是指通过添加自由基或解离成自由基和/或产生自由基的组分引发或再引发聚合反应的反应器区。典型地,反应介质通过流过穿过围绕反应器的夹套的传热介质加热和/或冷却。反应区还可以添加补充乙烯和/或自由基或解离成自由基和/或产生自由基的组分来开始。如本文所使用,术语“第一反应区”是指通过添加自由基或解离成自由基和/或产生自由基的组分引发聚合的第一反应器区。第一反应区结束于存在补充和/或再循环乙烯、自由基和/或解离成自由基和/或产生自由基的组分的新进料的点处。如本文所使用,术语“后续反应区”或“连续反应区”是指从前一反应器区接收乙烯和聚合物的反应器区,并且其中在后续(或连续)反应器区的入口处添加自由基或解离成自由基和/或产生自由基的组分。后续(或连续)反应区结束于如下点处,在所述点处存在补充和/或再循环乙烯,自由基和/或解离成自由基和/或产生自由基的组分的新进料;然而,第 n 个反应区结束于反应器系统的压力控制装置的位置处。后续(或连续)反应区的数目是 $(i-1)$,其中 i 是反应区的总数目。

[0071] 如本文中所使用,术语“注入点”是指(聚合方法中所用的)装置的入口位置,在所述位置处将进料流添加到装置中。

[0072] 如本文中使用的,术语“链转移常数”和“链转移系数” C_s 值是指“链转移速率”与“乙烯增长速率”之间的比率。参见实验部分中所提供的Mortimer参考文献。如本文中使用的,术语“链转移活性”是指每种所施用CTA组分乘以其链转移活性常数(C_s)的摩尔浓度总和。链转移常数(C_s)是在1360atm的参考压力和130°C的参考温度下所测定的反应速率 k_s/k_p 的比率。参见实验部分中所提供的Mortimer参考文献。如本文中所使用,术语“CTA系统的活性”是指CTA的浓度的产物和其CTA系统中的各CTA的 C_s 值的总和(参见等式B)。

[0073] 增压压缩机(增压机)是压缩以下的装置:a)来自LPS(低压分离器)的低压再循环,以及b)任选地,再循环的压缩机填充泄漏,各压缩到主压缩机入口侧所需的压力水平。增压机可以由单个或多个压缩机机架组成,并且可以潜在地与主压缩机机架组合。主压缩机(主)是压缩以下的装置:a)补充进入的乙烯,和/或b)来自增压机的低压再循环,和/或c)再循环的压缩机填充泄漏,各压缩到超压缩机入口侧所需的压力水平。主压缩机可以由单个或多个压缩机机架组成,并且可以潜在地与增压压缩机机架组合。超压缩机(超)或副压缩机是压缩以下的装置:a)来自HPR(高压再循环)的乙烯,和/或b)主压缩机,各压缩到在其入口压力设定点下馈入反应器所需的压力水平。超压缩机包含柱塞往复式压缩机且可以由单一或多个压缩机机架构成。对于这些装置,每一次压缩可与中间冷却组合。

[0074] 测试方法

[0075] 密度-根据ASTM D4703:附件A:方法C制备用于密度测量的样品。样品在190°C和3,000psi下按压五分钟,在15吨下按压两分钟,并且接着在压力下以15°C/min冷却。在23°C和50%R.H.下调节40小时之后,在使用ASTM D792方法B测试之前,进行密度测量。

[0076] 熔融指数-根据ASTM D 1238,条件190°C/2.16kg来测量熔融指数或I2,且以g/10min为单位报告。根据ASTM D 1238,条件190°C/10kg来测量I10,且以g/10min为单位报告。

[0077] 流变性 $G'-G''$ 测量中所使用的样品由压缩模制薄板制备。将一片铝箔放置在背板上,并且将模板或模具放置在背板顶部上。将大约12克树脂放置在模具中,并且将第二片铝

箔放置在树脂和模具上方。接着将第二背板放置在铝箔的顶部上。将总集合放置到在以下条件下操作的压缩模制压力机中：在150℃和10巴下3分钟，继而在150℃和150巴下1分钟，继而在150巴下“1.5分钟”急冷冷却到室温。从压缩模制薄板中冲压出25mm圆盘。圆盘的厚度大约为2.0mm。

[0078] 在氮气环境中在170℃和10%的应变下进行测定G'的流变性测量。将冲压出的圆盘放置在位于ARES-1 (Rheometrics SC) 流变仪烘箱中的两个“25mm”平行板之间，所述烘箱在170℃下预加热至少30分钟，并且将“25mm”平行板的间隙缓慢减小到1.65mm。然后使样品在这些条件下保持恰好5分钟。接着打开烘箱，围绕板边缘小心地削减过量样品，并且关闭烘箱。通过根据100到0.1rad/s (当在0.1rad/s下能够获得低于500Pa的G''值时) 或100到0.01rad/s的降低频率扫描的较小幅度振荡剪切来测量样品的储能模量(G')和损耗模量(G'')。对于每个频率扫描，使用每十个频率1点(对数间隔)。

[0079] 在对数-对数标度下绘制数据(G' (Y轴) 相较于G'' (X轴))。Y轴标度覆盖10到1000Pa的范围，而X轴标度覆盖100到1000Pa的范围。使用Orchestrator软件选择区域中的数据，其中G''在200与800Pa之间(或使用至少4个数据点)。使用拟合等式 $Y = C_1 + C_2 \ln(x)$ 将数据与对数多项式模型拟合。使用Orchestrator软件，通过内插法确定G''等于500Pa下的G'。报告在G''=500Pa下的G'。

[0080] 凝胶含量测量-设备由具有“150mm带状冲模(铸造膜冲模)”的4-区域实验室挤压机型号OCS ME 20、CR-8卷绕单元、气刀以及FS-3行扫描摄影机(50微米分辨率；可购自OCS光学控制系统股份有限公司呼伦菲尔德(Hullener Feld) 36,58454德国威滕(Witten)或等效物)组成。用于薄膜制造的材料-具体设置：根据两个组中的MI范围测定用于乙烯基聚合物的在筒体和冲模处的加热区域的温度设置，如下：第1组：MI范围1.5到3g/10min(190℃/2.16kg)，温度：160℃(第一区域)/180℃/180℃/180℃/180℃(冲模)；第2组：MI范围3到6g/10min(190℃/2.16kg)，温度：150℃/150℃/150℃/150℃/150℃。预设参数：旋转速度(螺杆)：70rpm；牵引速度：4m/min；铸造膜厚度是76μm±5μm。一个分析检测50个包裹，其中包裹定义为体积“24.6cm³”的对应于76μm膜厚度的“0.324m²”表面积的膜。GI200=50个包裹的“各包裹中的>200μm直径的全部凝胶面积”的平均总和。凝胶直径测定为具有相等面积的圆的直径。

[0081] 实验

[0082] Z₁及Z_i的计算：“在反应器区i中的CTA_j ([CTA]_{ji}) 的反应器区摩尔浓度”定义为“注入到反应器区1到i中的CTA的总摩尔量”除以“注入到反应器区1到i中的乙烯的总摩尔量”。这种关系展示在以下等式A中，其中j=1到n_{comp}，其中n_{comp}是CTA系统中的CTA组分的总

数目。 $[CTA]_{j_i} = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,j_k}}{\sum_{k=1}^i n_{eth_k}}$ (等式A)。在等式A中，j≥1，n_{CTA,j_i}是“注入到第i反应器区中的第j

次CTA的摩尔量”且n_{eth_i}是“注入到第i反应器区中的乙烯的摩尔量”。其中i为1到n，且n为反应区总数目的“在反应器区i中的CTA(系统)的转移活性”(Z_i)定义为“在反应器区中的各CTA的反应器区摩尔浓度的总和”乘以其链转移活性常数(C_s)。C_s是在参考压力(1360Pa)和

参考温度 (130℃) 下的反应速率 k_s/k_p 的比率。这种关系展示于等式B中: $Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot C_{s,j}$

(等式B)。在等式B中, $[CTA]_{j_i}$ 是到反应区 i 中的累积进料中的CTA组分 j 的浓度 (如等式A中所定义); $C_{s,j}$ 是CTA组分 j 的Cs值, 且 j 是 1 到 $n_{comp,i}$, 其中 $n_{comp,i}$ 是反应器区 i 中的CTA组分的总数目。到第一反应区的进料中的CTA (系统) 的活性 (Z_1) 与到反应区 i 的累积进料中的CTA (系

统) 的活性的比率 (Z_1/Z_i) 展示在等式C中: $\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{\sum_{j_1=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot C_{s,j}}{\sum_{j_i=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot C_{s,j}}$ (等式C)。在 130℃ 和 1360 atm

下由Mortimer推导的一些链转移剂的链转移常数 (Cs) 值展示在表1中。

[0083] 表1

	Cs, 130°C, 1360 atm	(0.8 -0.2*log (Cs))	(0.75- 0.2*log (Cs))		Cs, 130°C, 1360 atm	(0.8 -0.2*log (Cs))	(0.75 -0.2*log (Cs))
甲醇	0.0021	1.34	1.29	丙烯	0.0122	1.18	1.13
丙烷	0.00302	1.30	1.25	异丙醇	0.0144	1.17	1.12
[0084] 乙酸乙酯	0.0045	1.27	1.22	丁烯-1	0.047	1.07	1.02
正丁烷	0.005	1.26	1.21	丙酮	0.0168	1.15	1.10
异丁烷	0.0072	1.23	1.18	MEK	0.06	1.04	0.99
乙醇	0.0075	1.22	1.17	PA	0.33	0.09	0.85
环己烷	0.0095	1.20	1.15	正丁硫醇	5.8	0.65	0.60

[0085] *在上表中, Cs值用于仅含有标注CTA的CTA系统。在表1中, Cs值在参考文献2、3和4中在 130℃ 和 1360 atm 下由Mortimer测量且计算 Z_1/Z_i 比率的边界值。Cs值用于仅含有标注CTA的CTA系统。参考文献2: G. 莫蒂默;《聚合物科学杂志: 第A-1部分; 乙烯聚合中的链转移 (Chain transfer in ethylene polymerization)》; 第4卷, 第881-900页 (1966)。参考文献3: G. Mortimer;《聚合物科学杂志: 第A-1部分; 乙烯聚合中的链转移, 第IV部分, 在 1360 atm 和 130℃ 下的其它研究》; 第8卷, 第1513-1523页 (1970)。参考文献4: G. Mortimer;《聚合物科学杂志: 第A-1部分; 乙烯聚合中的链转移, 第VII部分, 完全反应性和可消耗的转移剂》; 第10卷, 第163-168页 (1972)。还参见 P. Ehrlich、G. A. Mortimer, 乙烯的自由基聚合的原理,《先进的聚合物科学》, 第7卷, 386-448 (1970); G. Mortimer,《聚合物科学杂志: 第A-1部分, 乙烯聚合中的链转移, 第V部分, 温度的影响》; 第8卷, 第1535-1542页 (1970); G. Mortimer,《聚合物科学杂志: 第A-1部分, 乙烯聚合中的链转移, 第V部分, 压力的影响》, 第8卷, 第1543-1548页 (1970)。链转移活性和共聚单体反应性流程数据描述在以下中: P. G. Mortimer,《聚合物科学杂志: 第A-1部分, 乙烯聚合中的链转移, 第V部分, 温度的影响》; 第8卷, 第1535-1542页 (1970); G. Mortimer,《聚合物科学杂志: 第A-1部分, 乙烯聚合中的链转移第V部分, 压力的影响》, 第8卷, 第1543-1548页 (1970); 以及 G. Mortimer,《聚合物科学杂志: 第A-1部分, 乙烯聚合中的链转移, VII, 完全反应性和可消耗的转移剂》; 第10卷, 第163-168页 (1972)。

[0086] 当仅一种CTA用于总反应器系统时, 等式B和C分别简化成等式D和E:

[0087] $Z_i = [CTA]_i \cdot C_s$ (等式D); $\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i}$ (等式 E)。

[0088] 对于多种CTA系统,可以用下式计算平均Cs值:

[0089] $Cs(\text{平均}) = \sum_1^n \frac{[CTA]_n \cdot C_{Sn}}{\sum_1^n ([CTA]_n \cdot C_{Sn})} \cdot C_{Sn}$ (等式 F)。

[0090] 对于多种CTA系统,可以用下式计算平均Cs值:

[0091] $Cs(\text{平均}) = \sum_1^n \frac{[CTA]_n \cdot C_{Sn}}{\sum_1^n ([CTA]_n \cdot C_{Sn})} \cdot C_{Sn}$ (等式 F)。

[0092] 实例计算 (丙烯浓度=3400mol-ppm;丙烯的Cs值=0.0122;PA浓度=1650mol-ppm;PA的Cs值=0.33):

[0093] $Cs(\text{平均}) - [(3400\text{mol-ppm} \cdot 0.0122 \cdot 0.0122) + (1650\text{mol-ppm} \cdot 0.33 \cdot 0.33)] = 0.31$.

[0094] $(3400\text{mol-ppm} \cdot 0.0122 + 1650\text{mol-ppm} \cdot 0.33)$

[0095] 聚合模拟模型-具有所应用的反应流程和动力学的聚合模拟模型由Goto等人描述,参见以下参考文献。通过美国马萨诸塞州伯林顿的艾斯本技术公司(Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USA)的Aspen Plus和德国拉斯特德(Rastede, Germany)的技术股份有限公司(CiT) Dr. Wulkow计算的PREDICI可获得其它反应器和产物模型化构架。通过反应器参数和所应用的反应流程和动力学参数来测定由这些模型构架所预测的方法和产物响应。下文描述了所应用的反应流程和动力学参数。对于各良好搅拌的高压釜反应区,可使用一个计算单元。对于各管状反应区,足够的计算单元用于精确表示沿管状反应区的压力、温度和浓度特征,以使得如模拟结果中报告的模拟产物和方法结果不随着添加更多单元而改变。

[0096] 用如以下中所描述的Goto LDPE模拟模型实现聚合模拟:S.Goto等人;《应用聚合物科学杂志:应用聚合物论文集(Journal of Applied Polymer Science:Applied Polymer Symposium)》,36,21-40,1981(标题:基于以实验方式获得的单元反应速率的市售高压聚乙烯反应器的计算机模型(Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally))。Goto等人使用的动力学数据来源于在改变如以下中所描述的温度、压力和聚合物浓度下执行的高压自由基聚乙烯聚合实验:K.Yamamoto、M.Sugimoto;乙烯自由基聚合中长链-链分支成形的速率常数(Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene);《高分子科学化学杂志》,A13(8),第1067-1080页(1979)。Goto等人描述了以下单元反应步骤:i) 乙烯增长,ii) 自由基终止,iii) 尾咬或SCB形成,iv) 转移到聚合物或LCB形成,v) 导致乙烯基形成的次级自由基的β消除以及vi) 导致亚乙烯基形成的三级自由基的β消除。

[0097] 参见主要反应的动力学数据的表2,其中ko是预指数或频率因子;Ea是活化能,反映温度依赖性;并且ΔV是活化体积,反映压力依赖性。除已经最佳化以更好地反映高压聚乙烯中甲基支链水平(如C13NMR技术所分析)的尾咬的ko、Ea以及ΔV值(随压力和温度条件变化)外,所有动力学常数都来自Goto等人。

[0098] 表2:主要反应的动力学常数

[0099]

反应	ko	Ea	ΔV
----	----	----	----

单位	m ³ /hr/kmol	cal/mol	cc/mol
增长	5.63E+11	10520	-19.7
终止	3E+11	3000	13
尾咬	2.6E+12	12130	-14
转移到聚合物	1.75E+12	14080	4.4
次级自由基的β消除	5.82E+11	15760	-22.6
三级自由基的β消除	8.51E+10	14530	-19.7

[0100] 所选CTA的动力学数据在表3中给出。动力学常数借助于如Mortimer(参见以下参考文献)所测定的Cs值(k_s/k_p)和如Goto等人所给出的乙烯增长动力学(参见表1)上的动力学常数计算。多烯已由分配动力学 r_1 和 r_2 反应性比率(参见以下表3和4)描述并且建模。按照定义,动力学 r_1 和 r_2 反应性比率因其温度(E_a)和压力(ΔV)依赖性而与乙烯增长动力学有关。在模拟中,假定多烯不展现额外链转移活性。此外,对于总消耗、并入和H-分支(分子间和分子内)形成,已假定,在并入一个官能基之后,另一个官能基的反应性不受影响。实际上,第二官能基的反应性在通过聚合物分子中的其主官能基并入多烯之后将降低。然而,此假设将不会影响本研究的第一部分,如表4到6中所描述。

[0101] 本研究集中于通过第一官能基反应的多烯的最佳并入和定位,以在增强流变性特性和预防或减少反应器和预热器积垢以及最终产物中的凝胶形成方面使多烯的使用和应用最佳化。属于在研究的第一部分中模拟的反应器构型的温度曲线实例可在图8找到。包含实际聚合结果和其模拟的研究的第二部分集中于在聚合物中并入流变改性剂和转化成H-分支,以便提高所形成的聚合物的熔融强度和G'值。所形成的H-分支的最终影响将取决于其在分子拓扑结构中的“内置顺序”和位置。H-分支形成对熔融强度的影响将如下:(1)伴随分子内H-分支形成为可忽略的,(2)对于两个较小聚合物分子之间的分子间H-分支形成来说较小,以及(3)对于两个较大分子之间的分子间H-分支形成来说较显著。假定,对于一种类型的多烯,分子间和分子内H-分支比率是恒定的,同时通过将多烯馈入到其它下反应区来促进(2),同时通过将更多多烯馈入到前反应区来促进(3)。

[0102] 表3:所选CTA和多烯(双官能组分)的动力学常数

组分	链转移到改质剂			反应性比率	
	kao m ³ /hr/kgmol	Ea cal/mol	ΔV cc/mol	r_1 (k_{11}/k_{12})	r_2 (k_{22}/k_{21})
丙烯 (CTA)	2.20E+11	13220	-16.7	3.10	0.77
丙醛 (CTA)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
异丁烷 (CTA)	3.51E+11	14020	-16.7	0.00	0.00

[0105] 表4:多烯(双官能模型组分)的反应性比率

		反应性比率		
		r_{1B}/r_{1A}	$r_1 (k_{11}/k_{12})$	$r_2 (k_{22}/k_{21})$
[0106]	对称的双丙烯酸酯	键 A	1	0.08
		键 B	1	12.50
	不对称丙烯酸酯	键 A	5	0.08
		键 B	5	0.40
	对称的 HC 二烯	键 A	1	1
		键 B	1	1
	BDMA	键 A	1	0.08
		键 B	1	12.50
	PPG-AEMA	键 A	1	0.08
		键 B	1	0.4

[0107] 对称的双丙烯酸酯=对称的双丙烯酸酯;不对称丙烯酸酯=不对称丙烯酸酯;对称HC二烯=对称的烃类二烯;BDMA=1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯;PPG-AEMA=聚(丙二醇)烯丙醚甲基丙烯酸酯。

[0108] 研究1-模拟聚合(比较性和发明性)

[0109] 流程图描述及CTA和/或多烯进料分布-综述

[0110] 除在图2、3和4中的流程图中提到,在下文描述外,多烯进料可以任选地自由分布在馈入的主压缩流上和/或分布在侧部物料流(20)和/或(21)和/或前部物料流(9)上。多烯物料流(6)可以在超压缩机的入口、级间、出口馈入和/或直接馈入到反应区中。此外,多烯可以任选地在主压缩机和/或增压压缩机系统的入口、出口或级间给予。

[0111] 对于反应器中的各聚合,聚合借助于在每个反应区的入口处注入和/或活化自由基初始系统而开始。每个反应区中的最大温度通过调整每个反应区开始时的引发系统的浓度和/或进料量而控制在设定下。在完成反应并且应用多个冷却步骤之后,反应混合物在(10)中减压和/或冷却,并且在高压分离器(HPS)中分离。HPS将反应混合物分离成含有少量蜡和/或夹带聚合物的富含乙烯的物料流(15)以及传送到LPS以进一步分离的富含聚合物的物料流(11)。乙烯物料流(15)在物料流(17)中冷却并且清洁。物料流(16)是用以去除杂质和/或惰性物质的净化物料流。LPS中分离的聚合物在(12)中进一步加工。将在LPS中去除的乙烯(13)馈入到增压机中,其中,在压缩期间,收集如溶剂、润滑油及其它的可冷凝物并且由物料流(14)去除。增压机的出口与补充乙烯物料流(1)组合,并且通过主压缩机进一步压缩。

[0112] 用于比较例10和11以及发明性实例1和2的流程图描述-图1展示含有100/0/0/0乙烯进料分布的管状反应器的模拟高压聚合装置构型的流程图。物料流(1)是补充乙烯,其通过到物料流(2)的主压缩机与增压机的出口一起压缩。物料流(2)与高压再循环物料流(18)组合且馈入到“超压缩机”的入口。超压缩机将乙烯进料流加压到足以馈入高压管状反应器(反应器)中的水平。物料流(4)描绘CTA系统补充进料。CTA补充流(4)可在超压缩机的入口、级间、出口和/或反应区的入口馈入。此外,CTA可以任选地在主压缩机和/或增压压缩机系统的入口、出口或级间给予。CTA系统可以由单一和/或多种组分构成且包括使组合物改变。物料流(6)描绘多烯进料。多烯进料可以在原理上通过直接注入到反应区而自由分布在反应区上。多烯可以任选地在主压缩机和/或增压压缩机系统的入口、出口或级间给予。超压缩机的排气温度典型地在60℃到100℃范围内。馈入到第一反应区中的乙烯典型地预加热

到130℃到180℃的温度,同时侧部进料的乙烯在超排气温度下馈入反应器中或在馈入到反应器中之前冷却。对于反应器的尺寸和构型,参见表5。

[0113] 用于比较例12的流程图描述-图2展示产生比较例12的具有管状反应器的高压聚合方法的流程图。物料流(1)(补充乙烯)通过主压缩机系统与增压机的出口一起压缩,导致流动(2)。物料流(2)与来自高压再循环流(18)的额外乙烯一起通过管线4馈入到超压缩机部分,所述超压缩机部分馈入反应器的侧部物料流(21)。馈入前部物料流(9)的超压缩机部分通过管线(19)从高压再循环流(18)接收乙烯进料。馈入侧部物料流(20)的超压缩机部分从高压再循环流(18)接收乙烯进料。补充CTA系统可通过管线(7a)和管线(7b)馈入。补充CTA在管线(7a)和(7b)上的分布影响反应器区中的CTA浓度。对于关于反应器的信息,参见表5和6。

[0114] 用于比较例13和14以及发明性实例3、4、5和7的流程图描述-图3展示用于产生比较例13和14以及发明性实例3、4和5的具有管状反应器的高压聚合方法的流程图。物料流(1)(补充乙烯)通过主压缩机系统与增压机的出口一起压缩,导致流动(2)。物料流(2)通过管线(5)和管线(19)与来自高压再循环流(18)的额外乙烯一起馈入到分别馈入反应器的侧部物料流(20)和物料流(9)的超压缩机部分。馈入侧部物料流(21)的超压缩机部分通过管线(4)从高压再循环流(18)接收乙烯进料。补充CTA系统可以通过管线(7a)和管线(7b)馈入。补充CTA在管线(7a)和(7b)上的分布影响反应器区中的CTA浓度。物料流(6)描绘多烯进料。对于反应器系统信息,参见表5和6。

[0115] 用于比较例15和发明性实例6的流程图描述-图4展示用于产生比较例15和发明性实例6的具有管状反应器的高压聚合方法的流程图。物料流(1)(补充乙烯)通过主压缩机系统与增压机的出口一起压缩,导致流动(2)。物料流(2)通过管线(19)、(5)和(4)与来自高压再循环流(19)的乙烯一起馈入到分别压缩反应器的前部物料流(9)和侧部物料流(20)及(21)的超压缩机部分。物料流(6)描绘多烯进料。CTA通过管线(7)馈入到增压机。任选地CTA可以馈入到主压缩机的入口、级间或出口或馈入管线(18)。对于反应器系统信息,参见表5和6。

[0116] 比较例10和11展示在不馈入支化剂的情况下,具有不同CTA,对应地异丁烷和丙醛的模拟。全部补充CTA与乙烯进料一起馈入到反应器的前端。入口/出口中的CTA浓度比率(Z_1/Z_i)是1。方法条件展示在表5中,而预测支化和转化水平展示在表6中。除因所需较高摩尔浓度的异丁烷所造成的SCB水平的较小差异外,支化(SCB和LCB)和转化水平非常类似,从而在反应器中产生较低有效的乙烯浓度,在异丁烷作为CTA的情况下通过所述较低乙烯浓度在增长反应中促进SBC反应。预测的LCB水平并不指示两个比较性聚合物的MWD的差;然而,除CTA的类型和分布外,在类似方法条件下产生的关于比较例1'、2'和3'的数据(参见表8和9)展示将较低活性CTA用作异丁烷和/或将更多CTA分布到反应器后部(Z_1/Z_i 小于1)拓宽了表11中由G'指示的MWD。可推断,不管相当的LCB水平,用异丁烷作为CTA制得的比较例11具有比用丙醛作为CTA制得的比较例10更高的G'值。这意味着当应用支化剂以实现较高目标水平的G'的时,当使用异丁烷与丙醛用作CTA的情况相比时,需要较少的支化剂馈入、并入且转化成H-分支。将馈入的较低水平的支化剂或将在聚合物中形成的H-分支意味着成本更低以及对应地反应器不稳定性和在聚合物中形成积垢和凝胶的风险更小。

[0117] 发明性实例1和2展示在类似方法条件下分别使用如表5和表6中所描述的对称丙

烯酸酯和HC-二烯作为支化剂的模拟。由于相同的方法条件和CTA的相同分布和类型(异丁烷),在添加支化剂之前开始MWD和G'将是类似的。方法条件展示在表5中,而预测支化和转化水平展示在表6中。为了达到期望MWD、ME或G'值,必须在聚合物中形成相同水平的H分支。分别为99.4%和22.2%的对称丙烯酸酯和HC-二烯的H分支转化水平展示在约4.5倍的摩尔标度下,相对于BDMA,必须馈入更多的HC-二烯以达到类似的H分支水平,并且由于相对于对称丙烯酸酯的99.99%的几乎完全并入,59.3%的并入水平导致聚合物将含有高水平的残余HC-二烯。

[0118] 比较例12和13展示在五个反应区上具有两个乙烯侧部进料流和25/25/50/0/0的乙烯进料分布的反应器构型的模拟。丙醛作为具有分别为1.33和0.067的不同分布(Z_1/Z_i)的CTA用于比较例12和13。方法条件和预测支化(LCB和SCB)以及转化水平分别展示于表5和表6中。如从比较例2'和3'中得知,这些不同的CTA进料分布将在很大程度上影响MWD、ME和G'值。具有1.33的 Z_1/Z_i 值的比较例12将产生具有较低ME和G'值的较窄MWD产物并且因此需要更多支化剂以达到符合(例如)挤出涂层产品性能的目标ME和G'值。在另一方面,使用丙醛作为CTA且更多CTA分布到反应器的后部的比较例13将允许生产具有更高ME和G'值的更宽MWD产物,即使使用高活性CTA。

[0119] 比较例14展示在五个反应区上具有两个乙烯侧部进料流和25/25/50/0/0的乙烯进料分布的反应器构型的模拟。丙烯作为具有分别为1.33和0.67的分布(Z_1/Z_i)的CTA用于比较例12和13。方法条件和预测支化(LCB和SCB)以及转化水平分别展示于表5和表6中。比较例14使用丙烯作为CTA且更多丙烯分布到反应器的后部将允许在施加支化剂时产生具有高ME和G'值的宽MWD产物,其中即使使用具有提高活性的CTA,形成较低进料量的支化剂和H分支水平。

[0120] 比较例15展示在五个反应区上具有两个乙烯侧部进料流和25/25/50/0/0的乙烯进料分布的反应器构型的模拟。异丙醇用作具有分别为1的平均分布(Z_1/Z_i)的CTA。方法条件和预测支化(LCB和SCB)以及转化水平分别展示于表5和表6中。比较例15使用异丙醇作为CTA且在乙烯进料流上平均分布将迫使产生具有较高ME和G'值的较宽MWD产物,由于使用具有提高活性($C_s=0.0144$)的CTA以及CTA在乙烯进料流上的应用分布而形成较高进料量的支化剂和H分支水平。

[0121] 发明性实例3和4展示在五个反应区上具有两个乙烯侧部进料流和25/25/50/0/0的乙烯进料分布的反应器构型的模拟。丙醛在两个发明性实例中均用作具有分别为0.67的分布(Z_1/Z_i)的CTA。方法条件和预测支化(LCB、SCB和H分支)以及转化水平分别展示于表5和表6中。如从比较例2'和3'中得知,不同的CTA进料分布将在很大程度上影响MWD、ME和G'值。使用丙醛作为CTA且更多CTA分布到反应器的后部($Z_1/Z_i=0.67$)将允许生产具有更高ME和G'值的更宽MWD产物,即使使用高活性CTA。在发明性实例4中,支化剂的进料分布相对于如发明性实例3和4的25/25/50和14/29/57的对应支化剂分布所展示的发明更多朝向乙烯侧部进料流。发明性实例4在前三个反应区中产生更平均起始浓度的支化剂并且因此达到支化剂在聚合物中的更好分布以及反应器不稳定性或/或积垢或产物凝胶的较小风险。

[0122] 发明性实例5、6和7展示在五个反应区上具有两个乙烯侧部进料流和25/25/50/0/0的乙烯进料分布的反应器构型的模拟。在发明性实例5中,丙醛用作具有分别为0.67的分布(Z_1/Z_i)的CTA,而在发明性实例6和7中,异丁烷以不同进料分布用作CTA。方法条件和预

测支化 (LCB、SCB和H分支) 以及转化水平分别展示于表5和表6中。在发明性实例5中使用具有导致 $Z1/Zi=0.67$ 的CTA进料分布的丙醛或在发明性实例6和7中使用异丁烷作为具有导致 $Z1/Zi$ 值分别为1和0.85的CTA进料分布的较低活性CTA, 得到仅需要较低水平的额外H分支以达到期望较宽MWD和较高ME和G'值的聚合物。在所有三个发明性实例中, HC-二烯用作支化剂。HC-二烯仅馈入在前两个反应区中以提高并入水平且进一步转化成H分支。不管这种进料策略如何, 并入和转化水平较低且分别为约71%和30%。这意味着产物将含有高水平的残余自由HC-二烯且到H分支的较低转化水平将在反应器中需要非常高的摩尔浓度以实现所需的H分支水平。因此通过发明性使用较低活性CTA和或CTA系统在反应器上的分布降低所需的H分支水平以实现所需的较宽MWD和较高ME和G'值将通过支化剂的分子间和/或分子内交联引起HC-二烯的较低消耗、反应器中的较低浓度、产物中的较低残余水平和产物中的较少凝胶。

[0123] 表5: 比较性和发明性模拟聚合中的反应器构型

	反应区的编号	反应区上的乙烯进料分布	反应器入口压力	反应区1中的起始温度	乙烯侧部进料的温度	反应区的峰值温度	CTA	CTA 浓度比 $Z1/Zi$
	#	乙烯质量 %	巴	°C	°C	°C		
比较例 10 和 11 以及发明性实例 1 和 2**: 管内直径 (60mm) 以及反应区长度 (分布): 1600m (400-400-400-400)								
比较例 10	4	100/0/0/0	2500	150		每个区中 305	异丁烷*	1
比较例 11	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	PA	1
发明性实例 1	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	异丁烷*	1
发明性实例 2	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	异丁烷*	1
比较性 12 到 15 和发明性 3 到 7: 管内直径 35-50-60-60-60 mm 及反应区长度 (分布): 1700 m (150-150-500-500-400)								
比较例 12	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	1.33
比较例 13	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
比较例 14	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	丙烯	0.67
比较例 15	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	异丙醇	1
发明性实例 3	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
发明性实例 4	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
发明性实例 5	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0.67
发明性实例 6	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	异丁烷*	1
发明性实例 7	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	异丁烷*	0.85

[0126] *异丁烷 (CTA) 在130°C和1360atm下具有0.0072的 C_s 。**C.Ex. = 比较例; I.Ex. =

发明性实例。

[0127] 比较例10到15各自为模拟比较例；发明性实例1到7各自为模拟发明性实例。

[0128] 表6:多烯的类型和分布以及预测的支化及并入水平

[0129]

	支化剂	BA 进料 分布	LCB	SCB	转化率	并入水平	转化成 H 分支	H 分支 水平
实例		wt%	#/1000C	#/1000C	wt%	%	%	#/1000C
比较例 10 到 11 和发明性实例 1 到 2: 管内部直径 (60mm) 以及反应区长度 (分布): 1600 m (400-400-400-400)								
比较例 10	无	无	4.6 ± 0.1	27.3 ± 0.2	35.3	无	无	无
比较例 11	无	无	4.6 ± 0.1	26 ± 0.2	35.9	无	无	无
发明性实例 1	BDMA	100/0/0/0	4.6 ± 0.1	27 ± 0.2	36.3	99.99	99.4	0.094
发明性实例 2	HC-二烯	100/0/0/0	4.6 ± 0.1	25.9 ± 0.2	36.4	59.3	22.2	0.075
比较例 12 到 14 和发明性实例 3 到 6: 管内部直径: 35-50-60-60-60 mm 以及反应区长度 (分布) 1700 m (150-150-500-500-400)								
比较例 12	无		4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	37.3		无	无
比较例 13	无		4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	36.5		无	无
比较例 14	无		4.7 ± 0.1	29.5 ± 0.2	36.3		无	无
比较例 15	HC-二烯	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.8	30.2	0.104
发明性实例 3	BDMA	25/25/50/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	37.4	99.99	99.2	0.102
发明性实例 4	BDMA	14/29/57/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	37.3	99.99	98.6	0.102
I.Ex. 5	HC-二烯	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.7	30.2	0.105
发明性实例 6	HC-二烯	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.8	30.2	0.105
发明性实例 7	HC-二烯	50/50/0/0/0	4.7 ± 0.1	25.6 ± 0.2	38.3	70.8	30.2	0.105

[0130] 研究2-实际聚合 (比较实1'到比较例9')

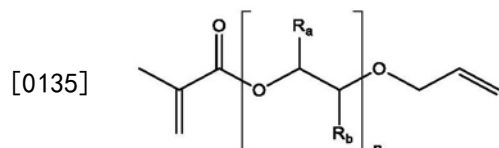
[0131] 对于实际聚合,每一聚合在具有三个反应区的管状反应器中进行。有机过氧化物 (参见表7) 馈入到每一反应区中。在每一反应区中,通过使加压水循环通过反应器的夹套来将这种水用于冷却和/或加热反应介质。每一反应区具有一个入口和一个出口。每一入口流由来自前一个反应区的出口流和/或所添加的富含乙烯的进料流组成。根据图6中展示的流程图,未转化的乙烯和反应器出口中的其它气态组分通过高压再循环和低压再循环来再循环,并且通过增压机、主和超(副)压缩机系统压缩并且分布。聚合物使用单螺杆挤出机挤出和粒化(每克约30个颗粒)。

[0132] 表7:用于实际聚合路程中的引发剂比较例1'到9'

引发剂	缩写	用于反应区1/2/3
己酸叔丁酯过氧基-2-乙酯	TBPO	是/是/否

二叔丁基过氧化物	DTBP	是/是/是
----------	------	-------

[0134] 用于比较例4'、比较例5'、比较例6'、比较例7'和比较例9'中的不对称二烯聚(丙二醇)烯丙醚甲基丙烯酸酯(PPG-AEMA)作为支化剂在这些实际聚合中的描述和合成-在此应用中的全部甲基丙烯酸酯单体是根据U.S.4,916,255中的实例1的方法制备的。在这种情况下,XUS-13402.00(一种可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的聚二醇)用于制备聚(丙二醇)烯丙醚甲基丙烯酸酯(不对称二烯)。这种多烯的关于聚合物特性的类似结果可见于表10中。PPG-AEMA的结构和额外特性可见于以下:



[0136] (结构II), M_n 为约280g/mol; n 为约1到约10; 异构低聚混合物, 对于每个 n , $R_a = H$ 并且 $R_b = CH_3$, 以及 $R_a = CH_3$ 并且 $R_b = H$ 。

[0137] 用于比较例2'和7'的流程图的描述-图5展示用于产生比较例2'和7'的具有管状反应器的高压聚合方法的流程图。物料流(1)(补充乙烯)通过主压缩机系统与增压机的出口一起压缩, 导致流动(3)。物料流(3)与来自高压再循环流(19)的额外乙烯一起通过管线5馈入到超压缩机部分, 所述超压缩机部分馈入反应器的侧(8)。馈入前部物料流(9)的超压缩机部分通过管线(19)和(5)从高压再循环流(19)接收乙烯进料。管线(6)和管线(7)描绘用于单独馈入CTA和支化剂到对应管线(4)和管线(5)的每一单独管线。

[0138] 用于比较例1'、4'、6'、8'和9'的流程图的描述-图6展示用于产生比较例1'、4'、6'、8'和9'的具有管状反应器的高压聚合方法的流程图。物料流(1)(补充乙烯)通过具有类似容量的两个平行主压缩机A+B与增压机的出口一起压缩, 导致流动(2)和流动(3)。CTA通过(22)添加到主压缩机A的进料中。物料流(2)与高压再循环流(18)合并并且分布在流动(4)和流动(19)上。馈入反应器的前端(9)的超压缩机部分通过管线(19)和管线(5)从管线(18)接收乙烯进料。馈入侧部物料流(8)的超压缩机部分通过管线(4)接收乙烯进料。管线(4)接收来自管线(3)的乙烯进料和来自管线(18)的额外乙烯。超压缩机使乙烯进料流加压到足以馈入高压管状反应器(反应器)的水平。物料流(6)和/或物料流(7)描绘多烯进料。

[0139] 用于比较例3'和5'的流程图的描述-图7展示用于产生比较例3'和5'的具有管状反应器的高压聚合方法的流程图。物料流(1)(补充乙烯)通过主压缩机系统与增压机的出口一起压缩, 导致流动(3)。将物料流(2)与高压再循环流(19)合并并且通过管线5馈入到馈入反应器的前端(9)的超压缩机部分。馈入侧部物料流(8)的超压缩机部分通过管线(4)接收乙烯进料。管线(4)接收来自管线(18)的乙烯进料。CTA通过管线(23)馈入。管线22是用以馈入CTA组分的任选的管线, 但在比较例3'中未使用。超压缩机使乙烯进料流加压到足以馈入高压管状反应器(反应器)的水平。物料流(6)和/或物料流(7)描绘多烯进料。

[0140] 比较例1'(用异丁烷制得的比较性乙烯基聚合物)-聚合是在如图6中展示的具有三个反应区的管状反应器在进行的。入口压力是2220巴, 并且整个管状反应器系统上的压降是约300巴。异丁烷用作CTA, 且其存在于源自低压和高压再循环流(13)和(15)以及注入的CTA补充物料流(22)的各反应区入口中。补充乙烯由物料流(1)馈入。在反应区1中到达第一峰值温度(最大温度)之后, 用加压水冷却反应介质。在反应区1的出口处, 通过注入冷的

富含乙烯的进料流 (20) 进一步冷却反应介质, 并且通过馈入有机过氧化物系统再次引发反应。在第二反应区的末端重复这一过程以使得能够在第三反应区中进一步聚合。在约230℃到250℃的熔融温度下使用单螺杆挤压机, 将聚合物挤出并且粒化(每克约30个颗粒)。到三个反应区的富含乙烯的进料流的重量比是1.00:0.80:0.20。对应第1反应区、第2反应区和第3反应区的固有方法速度大约是12.5、9和11米/秒。比较例8' (用丙烯制得的比较性乙烯基聚合物)-所述聚合在具有三个反应区的管状反应器中进行, 如上文针对比较例1' 所论述, 除通过 (22) 添加丙烯作为CTA外, 且反应区1的入口压力较低。比较例9' (用丙烯和PPG-AEMA制得的比较性乙烯基聚合物)-聚合在具有三个反应区的管状反应器中进行, 如上文针对比较例8' 所论述, 除通过物料流 (7) 和 (6) 添加流变改性剂 (PPG-AEMA=聚丙二醇烯丙醚甲基丙烯酸酯) 外。同样见于表8到10中。

[0141] 比较例2' (用PA制得的比较性乙烯基聚合物)-聚合在具有三个反应区的管状反应器中进行, 如图5所示。这种构型导致前部乙烯基进料中的CTA浓度对依次乙烯基进料流中的CTA浓度的比率最高。在反应区1中达到第一峰值温度之后, 用加压水冷却反应介质。在第一反应区的出口处, 通过注入冷的富含乙烯进料流进一步冷却反应介质, 并且通过将有机过氧化物系统馈入到反应区中再次引发反应。在第二反应区的末端重复这一过程以使得能够在第三反应区中进一步聚合。到三个反应区的富含乙烯进料流的重量比是1.00:0.60:0.40。丙醛 (PA) 用作CTA, 且其存在于源自低压和高压再循环流 (13) 和 (15) 以及注入的CTA补充物料流 (6) 和 (7) 的每个反应器入口中。补充乙烯通过物料流 (1) 馈入。比较例7' (用PA和PPG-AEMA制得的比较性乙烯基聚合物)-聚合在具有三个反应区的管状反应器中进行, 如上文针对比较例2' 所论述, 除流变改性剂类似于CTA添加外, 也类似于物料流 (6) 和 (7) 在分离的馈线中以超压缩机的抽汲添加。额外信息可以见于表8到10中。

[0142] 比较例3' (用PA制得的比较性乙烯基聚合物)-聚合在具有三个反应区的管状反应器中进行, 如图7中所见。这种构型导致前部乙烯基进料中的CTA浓度与依次乙烯基进料流中的CTA浓度的最低比率。在反应区1中到达第一峰值温度之后, 用加压水冷却反应介质。在第一反应区的出口处, 通过注入冷的富含乙烯的进料流 (20) 进一步冷却反应介质, 并且通过将有机过氧化物系统馈入到反应区中再次引发反应。在第二反应区的末端重复这一过程以使得能够在第三反应区中进一步聚合。到三个反应区的富含乙烯的进料流的重量比是1.00:0.60:0.40。丙醛 (PA) 用作CTA, 且其存在于源自低压和高压再循环流 (13) 和 (15) 以及注入的CTA补充物料流 (23) 的每个反应器入口中。补充乙烯通过物料流 (1) 馈入。类似于比较例1', 通过物料流 (7) 和 (6) 添加流变改性剂 (PPG-AEMA)。比较例5' (用PA和PPG-AEMA制得的比较性乙烯基聚合物)-聚合在管状反应器中进行, 如上文针对比较例3' 所论述, 除添加流变改性剂外。额外信息可以见于表8到10中。

[0143] 比较例4' 和6' (用异丁烷和PPG-AEMA制得的比较性乙烯基聚合物) 聚合在根据图6的具有三个反应区的管状反应器中进行。入口压力是2220巴, 并且整个管状反应器系统上的压降是约300巴。异丁烷用作CTA, 且其存在于源自低压和高压再循环流 (13) 和 (15) 以及注入的CTA补充物料流 (22) 的各反应区入口中。补充乙烯通过物料流 (1) 馈入。PPG-AEMA用作支化剂, 且根据表9中的进料浓度通过管线 (6) 和管线 (7) 馈入并分布。在反应区1中达到第一峰值温度(最大温度) 之后, 反应介质借助于加压水冷却。在反应区1的出口处, 通过注入冷的富含乙烯的进料流 (20) 进一步冷却反应介质, 并且通过馈入有机过氧化物系统再次

引发反应。在第二反应区的末端重复这一过程以使得能够在第三反应区中进一步聚合。在约230℃到250℃的熔融温度下使用单螺杆挤压机,将聚合物挤出并且粒化(每克约30个颗粒)。到三个反应区的富含乙烯的进料流的重量比是1.00:0.80:0.20。对应第1反应区、第2反应区和第3反应区的固有方法速度大约是12.5、9和11米/秒。

[0144] 比较例1'到9'的比较展示施加的多烯(PPG-AEMA)通过形成分子间分支而有效提高G'。能够形成H分支的其它多烯可展示对G'的类似影响;然而,官能团的类型和活性可展示对方法稳定性和/或在聚合物中的积垢、凝胶形成、消耗水平和凝胶水平的副作用。结果展示流变改性剂在反应区上的分布以实现较高G'值与较低凝胶水平的良好平衡的重要性。“GI-200凝胶数”在浇铸膜上测量,且提供在最终挤出涂层应用中的凝胶水平的示数;然而,由于挤压涂布方法中的显著较高温度和剪切力条件,涂层中的凝胶水平将显著减小,且因此,本文中所描述的由经修饰的乙烯基聚合物形成的涂层将与由具有类似密度的常规未经修饰的乙烯基聚合物(例如,AC-LDPE)制得的涂层在外观上相当。异丁烷作为CTA的结果(其中相对于使用丙烯作为CTA,反应器入口处和/或第一反应区中的CTA活性降低)显示相对于后续反应区中的CTA活性,降低反应器入口处和/或第一反应区中的CTA活性的重要性。由丙烯替换异丁烷导致较低密度、更高可萃取水平以及流变改性剂的更低使用效率,如流变改性剂的更高消耗速率所示。对于随CTA类型和H分支水平的变化的G'值差异,参见图9。

[0145] 出人意料地,使用PA作为CTA且将其浓度和活性分布到后续反应区,导致流变改性剂的有效使用(较高G'水平、较低凝胶水平和/或一般来说,改性剂的较低消耗)以及较高的G'值。图10展示在PA CTA系统的不同分布下制得的聚合物的H分支水平的影响。将PA分布到反应器的侧部相比于PA到反应器的前部的常用分布,得到至少高20%的G'值。凝胶水平在视觉上较低,但由于丙醛到后续反应区的应用分布,反应器前部中的初始分子量更高。CTA在反应器上的分布对丙醛的影响展示在图10中。图10展示将更多CTA分布到反应器的后部产生具有较高G'值的聚合物,而将CTA分布到反应器前部产生具有较低G'值的聚合物。已发现通过在第一反应区中减小CTA活性而在反应器的开端中形成较高分子量以及如由较高G'值指示,在最终聚合物中形成较高分子量,并不产生最高凝胶值但产生中等凝胶值。较高G'值并不自动地导致聚合物中的较高凝胶水平。最终凝胶水平受聚合物的开始(无支化剂)G'值、实现期望的G'水平所需要的多烯水平以及H分支形成在聚合物中的分布影响。对于参考聚合物(无多烯),通过较高G'数值、达到期望的G'水平需要的较低量的多烯、多烯在反应区上的较好分布以及形成分子间和分子内的H分支的较好分布来降低凝胶水平。对于实际聚合,通过模拟估计聚合物中PPG-AEMA的并入。较高G'值和较低凝胶水平指示流变改性剂在最终聚合物中的较佳分布。关于模拟支化水平的信息可见于表10中,其含有关于PPG-AEMA在聚合物中的并入水平、馈入到反应器的PPG-AEMA到聚合物中的H分支水平的转化水平(分子间加分子内H分支)的信息。

[0146] 对于用异丁烷或丙烯制得的聚合物,G'值在图9中展示为随模拟H分支水平而变化。图9展示沿反应器的相同CTA分布,异丁烷相比于丙烯对达到G'值是更有效的CTA。表12列出具有0.1/1000C的模拟H分支水平的4种MI聚合物的G'值。这个表清楚地展示即使在Z1/Zi值 ≥ 1 时,使用较低活性CTA($C_s \leq 0.008$)的优势,而出人意料地较高活性CTA可成功地用于在Z1/Zi比率 ≤ 0.9 时达到较高G'值。如表11中展示,比较性乙烯基聚合物具有显著较高的G'值,且这些较高G'值指示发明性聚合物的较高熔融强度。同样参见表10。在挤压涂布方

法期间,更高熔融强度提供改进的挤压涂布特性,例如减少的内缩(相比于冲模宽度的网收缩;例如参见US 2012/0252990(第11页))和更好的网稳定性。使用异丁烷或丙醛作为CTA的实例(实例1'、3'和4')导致更高的产物密度,即,高于0.920g/cc,并且更尤其高于0.922g/cc。使用丙烯作为CTA导致产物密度 $\leq 0.920\text{g/cc}$ 。

[0147] 表8:压力和温度条件(实际数据)

[0148]

类型	入口压力/ 巴	起始温度 /°C	再引发温度 /°C	再引发温度 /°C	第 1 峰值 温度/°C	第 2 峰值 温度/°C	第 3 峰值 温度/°C
比较例 1'	2220	140	150	207	294	292	294
比较例 2'	2150	145	152	196	293	293	293
比较例 3'	2140	145	159	197	292	294	294
比较例 4'	2220	144	148	211	293	293	293
比较例 5'	2140	145	160	199	293	293	293
比较例 6'	2220	140	148	213	294	293	294
比较例 7'	2140	145	151	198	293	293	293
比较例 8'	2155	145	148	217	293	293	294
比较例 9'	2155	145	148	217	293	293	294

[0149] 比较例1'到比较例9'各自为实际比较例。

[0150] 表9:额外信息(实际数据)

[0151]

实例	PPG-AEMA 流 (千克二烯/小时)	PPG-AEMA (每一反应区 **中的乙烯 基进料流中的 摩尔百万分率二烯)	CTA	第 1 反应 区/最后一个 反应区的 CTA 浓 度比率 (Z1/Zi)	第 1 反应 区/第 2 反 应区 CTA 浓度比率	总超压 压缩机输 送量	聚合 物输出
	(第 1 区/第 2 区/第 3 区)	(第 1 区/第 2 区/第 3 区)				吨/小时	吨/小时*
比较 例 1'	0/0/0	0/0/0	异丁烷	1.14	1.14	54.2	15
比较 例 2'	0/0/0	0/0/0	PA	1.37	1.26	56.4	15.9
比较 例 3'		0/0/0	PA	0.61	0.68	56.1	15.8
比较 例 4'	38/18/5	142/86/86	异丁烷	1.14	1.14	54.2	14.9
比较 例 5'	10/37/25	34/219/219	PA	0.71	0.76	56.2	15.9
比较 例 6'	0/50/13	0/233/233	异丁烷	1.14	1.14	54.2	14.9
比较 例 7'	100/0/0	230/0/0	PA	1.37	1.25	56.3	15.8
比较 例 8'	0/0/0	0/0/0	丙烯	1.14	1.15	56.4	15.4
比较 例 9'	48/21/5	172/94/94	丙烯	1.14	1.14	56.4	15.5

[0152] *由针对方法吹扫流(16号)校正的乙烯(1号)、CTA(22号和/或23号)和PPG-AEMA(6号和/或7号)摄入计算聚合物输出。**每个反应区中的乙烯基进料流是指通过超压缩机压缩和馈入,并且含大部分量乙烯(例如>80wt%乙烯)的进料流。可存在其它组分,如共聚单体、CTA、过氧化分解产物、溶剂。比较例1'到比较例9'各自为实际比较例。

[0153] 表10:关于支化水平和转化的模拟结果

[0154]

实例	SCB*	甲基*	LCB*	PPG-AEMA 转 化*	转化成 H 分支*	H 分支水平*
	#/1000C	#/1000C	#/1000C	%	%	#/1000C
比较 例 1'	26.5	0	3.74	0	0	0
比较 例 2'	25.1	0	3.69	0	0	0
比较 例 3'	25.5	0	3.74	0	0	0

[0155]

比较例 4'	25.7	0	3.62	98.2	57.6	0.117
比较例 5'	25.1	0	3.64	94.7	42.9	0.097
比较例 6'	25.8	0	3.66	95.4	42.7	0.085
比较例 7'	24.8	0	3.56	99.9	67	0.137
比较例 8'	25.8	4.7	3.68	0	0	0
比较例 9'	25.5	2.2	3.67	98.1	57	0.138

[0156] 比较例1'到比较例9'各自为实际比较例。*借助建模使用动力学获得的结果在表2到4中。

[0157] 表11:聚合物特性

[0158]

实例	I2	密度	G'	根据等式要求 3 的 G'	GI-200 单位 = mm ² 凝胶 /24.6 cm ³ 薄膜
	g/dmin	g/cc	Pa	Pa	参见上文
比较例 1'	4	0.9243	89	112.8	0.7
比较例 2'	4.36		67	109.4	
比较例 3'	4.14		99	111.5	
比较例 4'	3.9	0.9248	137	113.8	22.7
比较例 5'	3.8	0.9258	122	114.8	1.0
比较例 6'	3.7	0.9243	112	115.9	56*
比较例 7'	3.8		111	114.8	
比较例 8'	4.28		79	110.2	
比较例 9'	4.1	0.9204	124	111.8	

[0159] *两个铸造薄膜路程的平均值。比较例1'到比较例9'各自为实际的比较例。

[0160] 表12:针对具有0.1/1000C的模拟H分支水平的4种MI LDPE,CTA类型和/或G'值分布的估计值

[0161]

[0162]

CTA	在 130°C下、1360 atm 下的 Cs	Z1/Zi	在 0.1 1000C 的 H 分支水平下的 G'	根据等式要求 3 的 G'
			Pa	Pa
异丁烷	0.0072	1.14	大约 125	112.8
丙烯	0.0122	1.14	大约 110	112.8
PA	0.33	0.67	大约 125	112.8
PA	0.33	1.33	大约 100	112.8

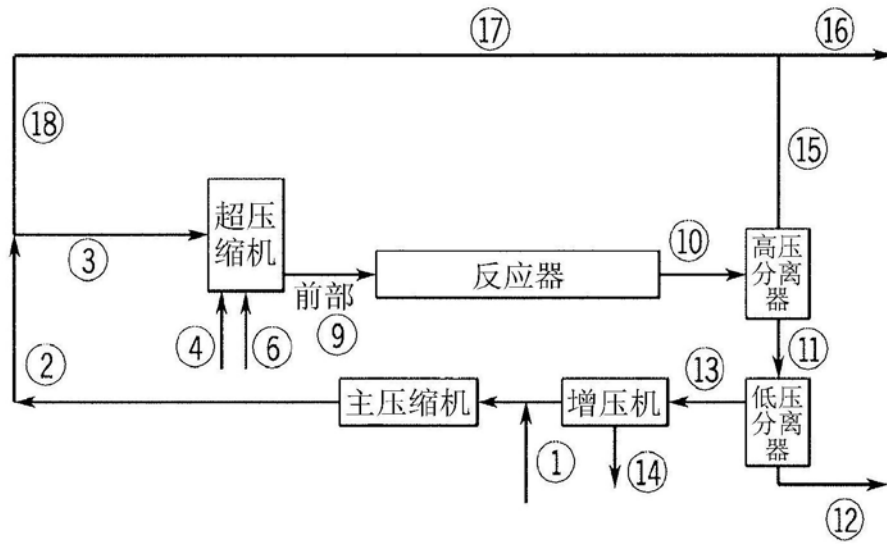


图1

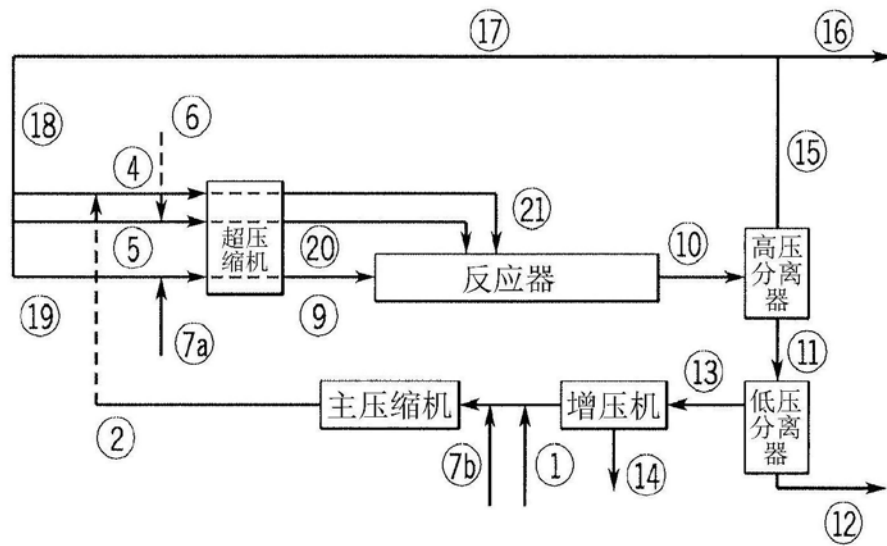


图2

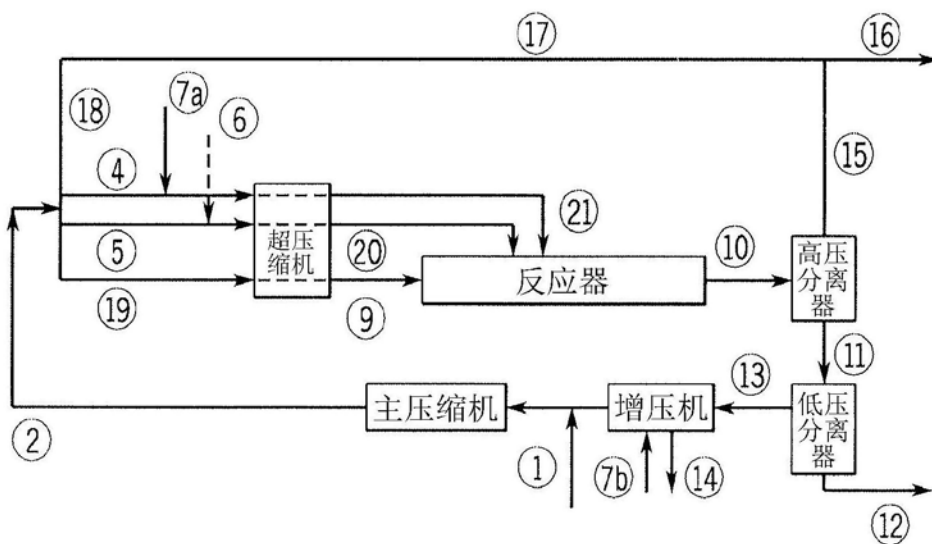


图3

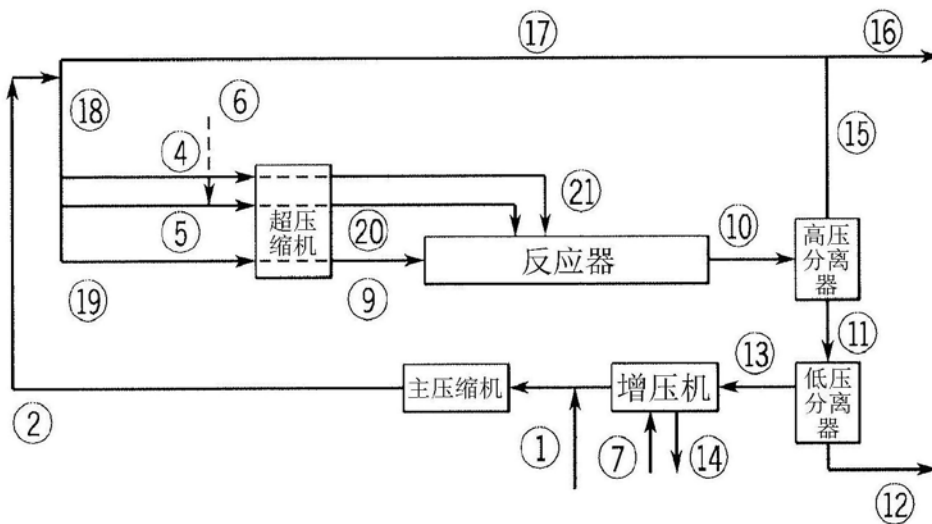


图4

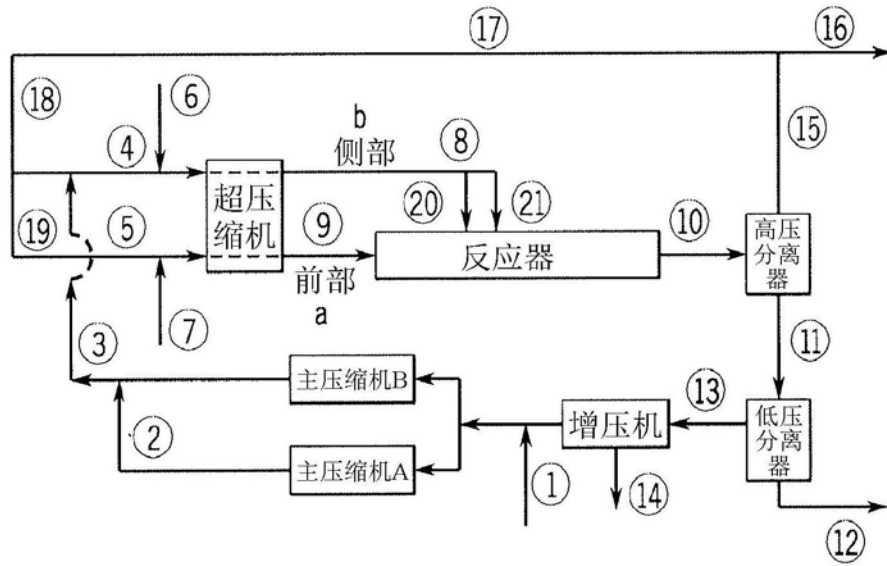


图5

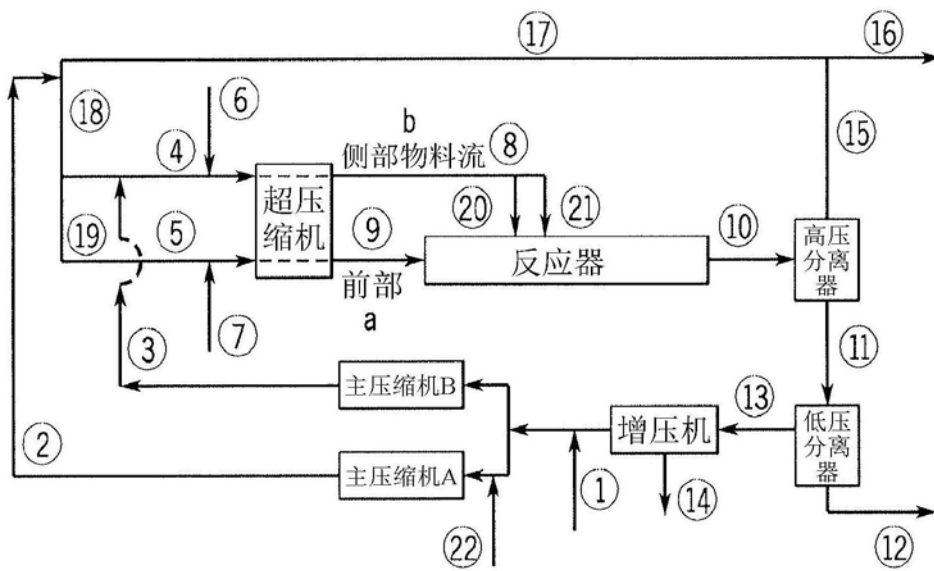


图6

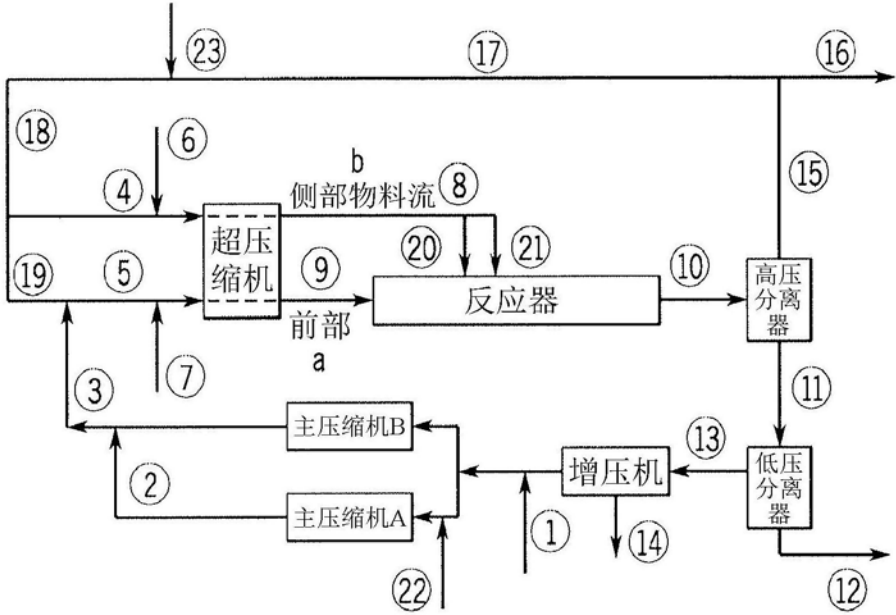


图7

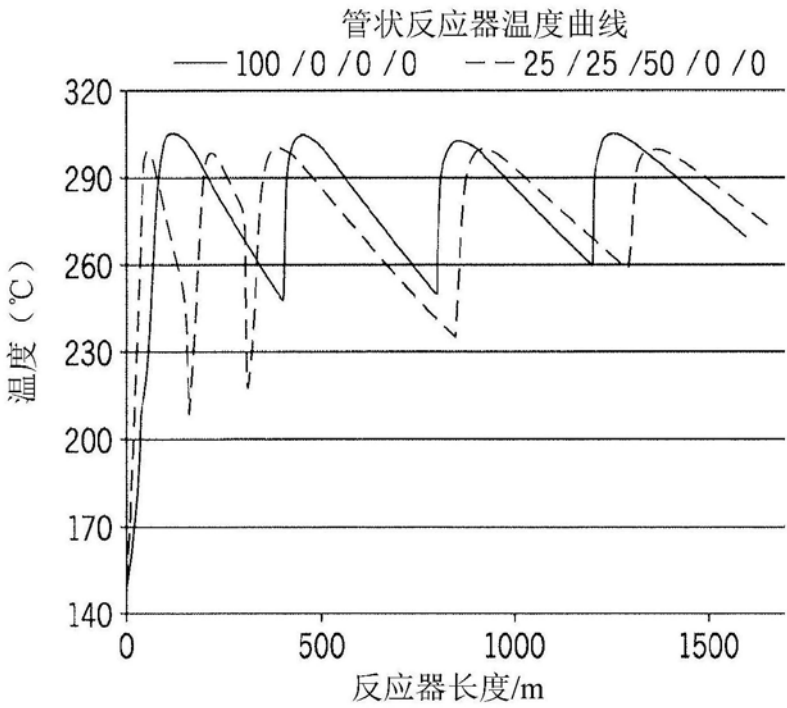


图8

对于在 $ZI/Zi = 1.14$ 下用异丁烷与丙烯制得的样品而言, G' 随着 H 分支水平变化而增加

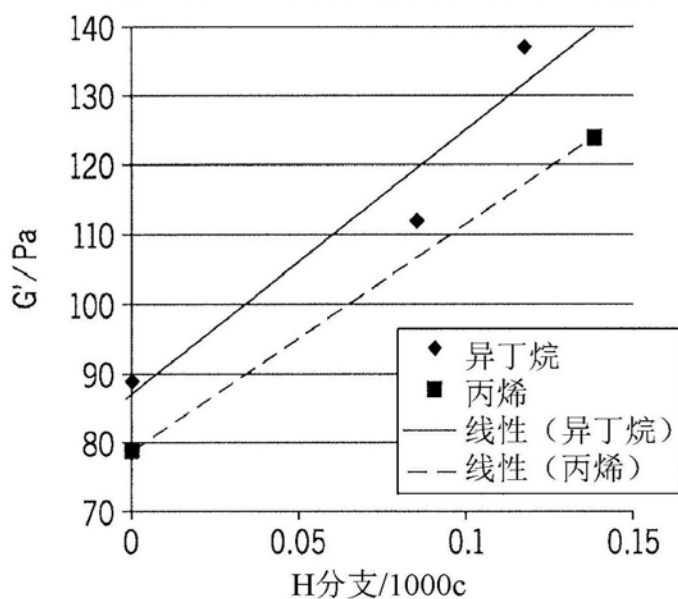


图9

对于在不同 ZI/Zi 值下用丙醛制得的样品而言, G' 值随着 H 分支而变化

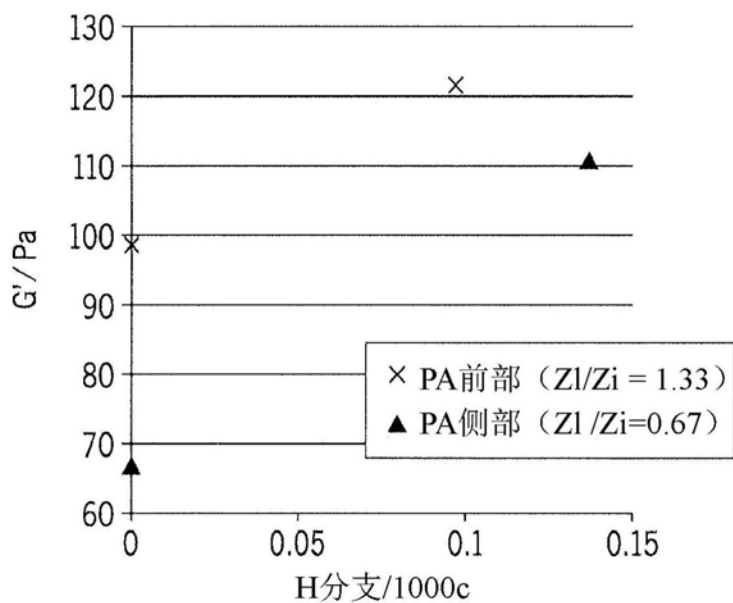


图10