



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104507981 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201380040095. 3

(72) 发明人 S·W·尤尔特 T·P·卡杰拉

(22) 申请日 2013. 03. 08

M·J·佐戈 S·蒙加尔

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11484

61/654, 141 2012. 06. 01 US

代理人 陈静

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2015. 01. 28

C08F 10/02(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/029875 2013. 03. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/180784 EN 2013. 12. 05

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

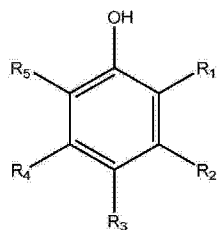
权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

使用烷基化苯酚制备基于乙烯的聚合物的自由
基方法

(57) 摘要

本发明提供了一种形成基于乙烯的聚合物的
方法,所述方法包括在至少存在以下物质的情况
下聚合乙烯:A) 自由基试剂;B) 选自式(I)的烷
基化苯酚,



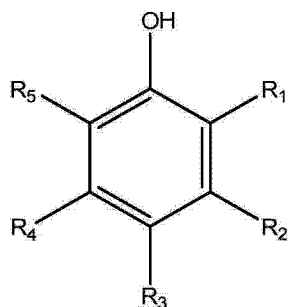
式(I),

其

中 R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立的为氢原子或烷
基;以及 C) 选自由以下物质的“含烷基金属化合
物”:i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”;
ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”,以及
iii) i) 和 ii) 的联合。

1. 一种形成基于乙烯的聚合物的方法,所述方法包括在至少存在以下物质的情况下聚合乙烯:

- A) 自由基试剂;
- B) 选自式 I 的烷基化苯酚:



(式 I),

其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立的为氢原子或烷基;以及

C) 选自由以下物质组成的组的“含烷基金属化合物”:

- i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”;
- ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”,以及
- iii) i) 和 ii) 的联合。

2. 前述权利要求中任一项的方法,其中基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以小于或等于 1000 摩尔 ppm 的量存在。

3. 前述权利要求中任一项的方法,其中基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以“大于 0”到小于或等于 1000 摩尔 ppm 的量存在。

4. 前述权利要求中任一项的方法,其中“含烷基金属化合物”包括至少一种 Al- 烷基键。

5. 前述权利要求中任一项的方法,其中“含烷基金属化合物”是“含烷基第 III 族金属化合物”。

6. 前述权利要求中任一项的方法,其中“含烷基金属化合物”的金属是铝。

7. 前述权利要求中任一项的方法,其中自由基试剂是过氧化物。

8. 前述权利要求中任一项的方法,其中聚合温度为 140°C 到 350°C。

9. 前述权利要求中任一项的方法,其中聚合在至少 14,000psi 的聚合压力下进行。

10. 前述权利要求中任一项的方法,其中基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

11. 一种聚合基于乙烯的聚合物组合物的方法,所述方法至少包括以下步骤:

1) 在至少一种分子催化剂、烃类链转移剂和选自由以下物质组成的组的“含烷基金属化合物”的存在下,并且在至少 14,000psi 的聚合压力下聚合乙烯以形成第一基于乙烯的聚合物:

- i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”;
- ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”,或
- iii) i) 和 ii) 的联合,

以及

2) 根据前述权利要求中任一项的方法聚合第二基于乙烯的聚合物。

12. 权利要求 11 的方法,其中第一基于乙烯的聚合物在选自式 I 的烷基化苯酚的存在下聚合。

13. 包括通过权利要求 1-10 中任一项的方法形成的基于乙烯的聚合物的组合物。

14. 包括通过权利要求 11 或权利要求 12 的方法形成的基于乙烯的聚合物组合物的组合物。

15. 包括由权利要求 13 或权利要求 14 中任一项的组合物形成的至少一种组分的制品。

使用烷基化苯酚制备基于乙烯的聚合物的自由基方法

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求 2012 年 6 月 1 日提交的美国临时专利申请 No. 61/654, 141 的利益。

背景技术

[0003] 之前已经证明,将烷基铝类物质,包括铝氧烷,添加到高压自由基聚乙烯反应中,在分子催化剂活化方面是有利的,并且其作为用于极性类物质的清除剂。已经表明,烷基铝类物质在高压聚乙烯反应器中会导致催化性链转移,降低聚乙烯分子量(使熔融指数增高)。这对于某些产物的制备是有利的,但是在某些应用(例如薄膜)中这同样是不利的,因为低分子量(MW)聚合物的制备会削弱薄膜的性能。最近发现,在升高的温度和浓度下,这些烷基铝类物质可以分裂以形成自由基,导致失控反应,其再次成为不期望的效果。烷基铝已经在低温或低浓度下用于高压聚乙烯反应器中以避免不稳定性或链转移效果。

[0004] 因此,需要一种用于制备基于乙烯的聚合物的新的自由基聚合,其减少或消除链转移效果和烷基铝在高温下的不稳定性,而并不会妨碍烷基铝清除极性杂质或活化分子催化剂的能力。

[0005] J. Schellenberg, J. Macromol. Rapid Commun. 2005, 26, 1299 - 1303 公开了一种在 MAO、TIBA 存在下的苯乙烯无溶剂、间规、配位聚合以及空间位阻酚化合物的反应产物。这种反应产物的存在作为增加催化剂体系的聚合活性而公开,并且其改进了聚合物产物的热稳定性。

[0006] Turunen et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 4632 - 4635 (2006) 公开了空间位阻酚用于在乙烯聚合期间降低二氯锆烯(Cp_2ZrCl_2)从硅载体上催化析出。Busico et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12402-12403 公开了控制空间位阻酚向 MAO 溶液中的添加,其作为俘获“游离的”三甲基铝(TMA)的方法。

[0007] Carlini et al., Macromol. Rapid Commun. 2005, 26, 808 - 812 公开了 2,6-二叔丁基苯酚在乙烯聚合中的用途,其通过二(水杨醛亚胺)镍(II)基催化剂的催化以降低游离三甲基铝的含量。欧洲专利申请 EP1650236A1 公开了用钪基茂金属催化剂和包含铝氧烷和空间位阻 Lewis 碱的活化剂制备的茂金属催化剂体系。

[0008] 以下参考文献公开了其他聚合方法和/或聚合物产品:Huff et al., Reaction of Polymeric Radicals with Organoaluminum Compounds, Journal of Polymer Science:Part A, 1963, 1, 1553-1572; Huff et al., The Reaction of Styryl Radicals with Organoaluminum Compounds, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4277-4281; Grotewold et al., Triethylaluminum as a Concentrate-Dependent Coinitiator and Chain-Transfer Agent of Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Benzoquinone, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977, 15, 393-404; Milovskaya et al., Synthesis and Characteristics of Polystyryl Aluminum Derivatives and Their Reaction with Benzoyl Peroxide, Po

lymer, 1982, 23, 891-896 ; Götz et al., Influence of Aluminum Alkyl Compounds on the High-Pressure Polymerization of Ethylene with Ternary Metallocene-Based Catalysts. Investigation of Chain Transfer to Aluminum, Macromol. Mater. Eng., 2002, 287, 16-22 ; Gridnev et al., Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerizations, Chem. Rev., 2001, 101, 3611-3659 ; Mortimer, Chain Transfer in Ethylene Polymerization. VII. Very Reactive and Depletable Transfer Agents, Journal of Polymer Science: Part A-1, 1972, 10, 163-168 ; 国际公开 Nos. WO 2010/042390、2011/019563、1997/45465 ; 欧洲申请 Nos. EP 2256158A1、EP2256159A1 ; 美国申请 No. 12/701859 ; 美国专利 7,767,613 ; 美国专利 6,521,734 ; 美国专利 5,539,075 ; 美国公开 2010/0108357。

[0009] 然而,以上讨论的聚合反应都涉及通过茂金属和其他配位型催化剂催化的配位聚合,并且其典型的在低压和低温下运作。这些低压聚合方法并不存在催化性连转移中的问题和与自由基聚合相关的自由基失控反应中的问题。正如以上所讨论的,需要一种新的自由基聚合以形成基于乙烯的聚合物,例如低密度聚乙烯(LDPE),由于烷基铝化合物的活化和清除优点,其可以在烷基铝化合物的存在下运作,并且其还降低或消除了链转移效应以及烷基铝化合物的不稳定性,特别是在较高的聚合温度下。这些需求通过以下的本发明得以满足。

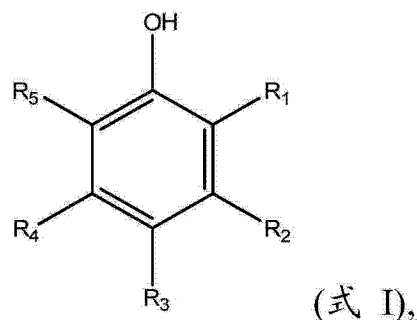
[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了一种形成基于乙烯的聚合物的方法,所述方法包括在至少存在以下物质的情况下聚合乙烯:

[0012] A) 自由基试剂;

[0013] B) 选自式 I 的烷基化苯酚:

[0014]



[0015] 其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立的为氢原子或烷基;以及

[0016] C) 选自以下物质的“含烷基金属化合物”:

[0017] i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”;

[0018] ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”,以及

[0019] iii) i) 和 ii) 的联合。

[0020] 附图概述

[0021] 图 1 描绘了使用两个反应器的自由基聚合的示意图,并且其显示了乙烯、苯酚、含烷基金属化合物、配位催化剂和过氧化物的加料位置和再循环乙烯路径。

[0022] 图 2 描绘了对比实施例“MMAO-9”的 GPC 曲线以及它的去卷积(deconvolution),

其中去掉了高分子量和低分子量峰,并且使用两个 Flory 分布估计这种去卷积的分子量分布。

[0023] 发明详述

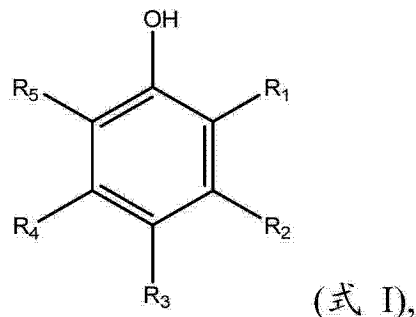
[0024] 已经发现将烷基化苯酚、例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)添加到自由基聚合反应中,在含烷基金属化合物存在下运行会降低或消除高温下的链转移效应以及含烷基金属化合物的不稳定性,而不会妨碍含烷基金属化合物捕获极性杂质或活化分子催化剂的能力。还发现烷基化苯酚的添加允许在高的聚合温度和高的乙烯压力下使用含烷基金属化合物。

[0025] 正如以上讨论的,本发明提供了一种形成基于乙烯的聚合物的方法,所述方法包括在至少存在以下物质的情况下聚合乙烯:

[0026] A) 自由基试剂;

[0027] B) 选自式 I 的烷基化苯酚:

[0028]



[0029] 其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立的为氢原子或烷基;以及

[0030] C) 选自以下物质组成的组的“含烷基金属化合物”:

[0031] i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”;

[0032] ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”,以及

[0033] iii) i) 和 ii) 的联合。

[0034] 本发明的方法可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0035] 在一个实施方案中,聚合反应在至少 14,000psi 的聚合压力下进行。

[0036] 在一个实施方案中,该聚合压力大于或等于 16,000(110Mpa)psi,或大于等于 20,000psi(138Mpa)。

[0037] 在一个实施方案中,聚合压力为 16,000psi(110Mpa)到 60,000psi(413Mpa)。

[0038] 在一个实施方案中,聚合压力为 16,000psi(110Mpa)到 40,000psi(276Mpa)。

[0039] 在一个实施方案中,聚合温度为 140°C 到 350°C。

[0040] 在一个实施方案中,聚合温度为 160°C 到 325°C。

[0041] 在一个实施方案中,聚合温度为 180°C 到 300°C。

[0042] 在一个实施方案中,聚合温度大于或等于 180°C。

[0043] 在一个实施方案中,自由基试剂是过氧化物。

[0044] 在一个实施方案中,聚合反应至少在一个反应器中进行。在其他实施方案中,该反应器为管式反应器。在另一个实施方案中,该反应器是高压釜反应器。

[0045] 在一个实施方案中,聚合反应在至少一个管式反应器和至少一个高压釜反应器的

联用下进行。

[0046] 本发明的方法可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0047] 本发明还提供了通过本发明的方法形成的基于乙烯的聚合物。在进一步的实施方案中,该基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0048] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 2 到 20 的 $M_w(\text{conv})/M_n(\text{conv})$ 。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0049] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 3 到 10 的 $M_w(\text{conv})/M_n(\text{conv})$ 。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0050] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 3.0 到 7.0 的 $M_w(\text{conv})/M_n(\text{conv})$,进一步为 3.2 到 6.8,进一步为 3.4 到 6.6。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0051] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 0.900 到 0.970g/cc 的密度。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0052] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 0.915 到 0.940g/cc 的密度。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0053] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 0.05 到 100g/10min 的熔融指数 (I2)。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0054] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 0.15 到 50g/10min 的熔融指数 (I2)。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0055] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 0.2 到 70g/10min 的熔融指数 (I2)。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0056] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有 1 到 30g/10min 的熔融指数 (I2)。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0057] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有通过 $^1\text{H NMR}$ 测定的 ≥ 0.1 的戊基 (C5) 支链 /1000 个碳原子。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0058] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有通过 $^1\text{H NMR}$ 测定的 ≥ 0.3 的戊基支链 /1000 个碳原子。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0059] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物具有通过 $^1\text{H NMR}$ 测定的 ≥ 0.5 的戊基支链 /1000 个碳原子。在进一步的实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0060] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物并不包括聚合的二烯。

[0061] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0062] 本发明的基于乙烯的聚合物可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0063] 本发明的 LDPE 均聚物可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0064] 本发明还提供了一种用于制备基于乙烯的聚合物组合物的方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0065] 1) 在至少一种分子催化剂、烃链转移剂和选自由以下物质组成的组的“含烷基金属化合物”的存在下以及在至少 14,000psi 的聚合压力下聚合乙烯以形成第一基于乙烯的聚合物:

[0066] i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”,

[0067] ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”,或

[0068] iii) i) 和 ii) 的联合,

[0069] 以及

[0070] 2) 根据上述方法实施方案和本发明所述相应实施方案中的任一种的方法聚合第二基于乙烯的聚合物。

[0071] 在一个实施方案中,第一基于乙烯的聚合物在选自如本发明所述式 I 的化合物的存在下聚合。

[0072] 在一个实施方案中,第二基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0073] 本发明的方法可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0074] 本发明还提供了一种包括通过本发明所述方法形成的基于乙烯的聚合物的组合物。在进一步的实施方案中,该组合物包括一种或多种添加剂。在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0075] 本发明还提供了一种包括通过本发明所述方法形成的基于乙烯的聚合物组合物的组合物。在进一步的实施方案中,该组合物包括一种或多种添加剂。在一个实施方案中,第二基于乙烯的聚合物是 LDPE 均聚物。

[0076] 在一个实施方案中,组合物还包括非均相支化的乙烯/ α -烯烃互聚物,并且优选为非均相支化的乙烯/ α -烯烃共聚物。在一个实施方案中,该非均相支化的乙烯/ α -烯烃互聚物以及优选的非均相支化的乙烯/ α -烯烃共聚物具有 0.890 到 0.960g/cc 的密度,或者为 0.900 到 0.940g/cc (1cc = 1cm³)。在进一步的实施方案中,基于组合物的重量,组合物包括 10 到 50 重量%、或 20 到 40 重量%的本发明的基于乙烯的聚合物。在另一个实施方案中,基于组合物的重量,组合物包括 10 到 50 重量%、或 20 到 40 重量%的本发明的第一和第二基于乙烯的聚合物。

[0077] 在一个实施方案中,基于组合物的重量,本发明的基于乙烯的聚合物以大于或等于 10 重量%的量存在。

[0078] 在一个实施方案中,基于组合物的重量,本发明的基于乙烯的聚合物以 10 到 50 重量%的量存在,进一步为 15 到 40 重量%。

[0079] 在一个实施方案中,基于组合物的重量,本发明的第一和第一基于乙烯的聚合物以总量大于或等于 10 重量%的量存在。

[0080] 在一个实施方案中,基于组合物的重量,第一和第二基于乙烯的聚合物以总量为 10 到 50 重量%的量存在,进一步为 15 到 40 重量%。

[0081] 在一个实施方案中,本发明的组合物包括另一种基于乙烯的聚合物。合适的其他基于乙烯的聚合物包括但不限于 DOWLEX 聚乙烯树脂、TUFLIN 线型低密度聚乙烯树脂、ELITE 增强聚乙烯树脂(全部从 The Dow Chemical Company 获得)、高密度聚乙烯($d \geq 0.96$ g/cc)、中密度聚乙烯(密度为 0.935 到 0.955g/cc)、EXCEED 聚合物和 ENABLE 聚合物(二者均来自 ExxonMobil)、LDPE 和乙烯乙酸乙烯酯(EVA)。

[0082] 在一个实施方案中,本发明的组合物进一步包括在一种或多种性质(例如密度、熔融指数、共聚单体、共聚单体含量等)上不同于本发明的基于乙烯的聚合物的另一种基于乙烯的聚合物。合适的其他基于乙烯的聚合物包括但不限于 DOWLEX 聚乙烯树脂、TUFLIN 线型低密度聚乙烯树脂、ELITE 增强聚乙烯树脂(全部从 The Dow Chemical Company 获

得)、高密度聚乙烯 ($d \geq 0.96\text{g/cc}$)、中密度聚乙烯 (密度为 0.935 到 0.955g/cc)、EXCEED 聚合物和 ENABLE 聚合物 (二者均来自 ExxonMobil)、LDPE 和 乙烯乙酸乙烯酯 (EVA)。

[0083] 在一个实施方案中,本发明的组合物进一步包括在性质 (例如密度、熔融指数、共聚单体、共聚单体含量等) 上不同于基于乙烯的聚合物组合物的第一或第二基于乙烯的聚合物的另一种基于乙烯的聚合物。合适的其他基于乙烯的聚合物包括但不限于 DOWLEX 聚乙烯树脂、TUFLIN 线型低密度聚乙烯树脂、ELITE 增强聚乙烯树脂 (全部从 The Dow Chemical Company 获得)、高密度聚乙烯 ($d \geq 0.96\text{g/cc}$)、中密度聚乙烯 (密度为 0.935 到 0.960g/cc)、EXCEED 聚合物和 ENABLE 聚合物 (二者均来自 ExxonMobil)、LDPE 和 乙烯乙酸乙烯酯 (EVA)。

[0084] 在一个实施方案中,本发明的组合物进一步包括丙烯基聚合物。合适的丙烯基聚合物包括聚丙烯均聚物,丙烯 / α -烯烃互聚物和丙烯 / 乙烯互聚物。

[0085] 本发明的组合物可以包括任意一个本发明所述的实施方案。

[0086] 本发明的组合物可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0087] 本发明的基于乙烯的聚合物可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0088] 本发明还提供了一种包括至少一种由本发明的组合物形成的组分的制品。在进一步的实施方案中,该制品是薄膜。

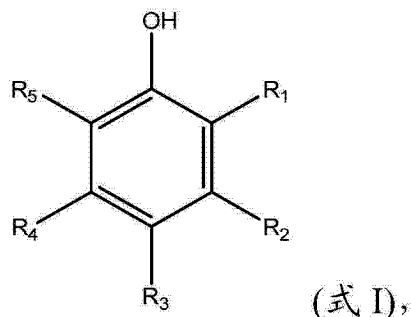
[0089] 本发明的制品可以包括任意一个本发明所述的实施方案。

[0090] 本发明的制品可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0091] 烷基化苯酚

[0092] 选自式 I 化合物的烷基化苯酚如下所示:

[0093]



[0094] 其中 R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立的为氢原子或烷基。

[0095] 烷基化苯酚可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

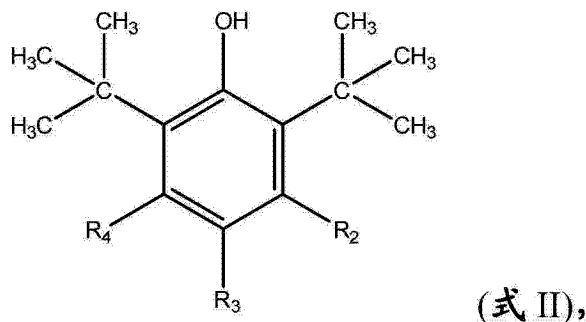
[0096] 在一个实施方案中,对于式 I, R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立的为氢原子,或者是 C1-C20 的烷基,其他为 C1-C10 的烷基,且进一步为 C1-C5 的烷基。

[0097] 在一个实施方案中,对于式 I, R1、R2、R3、R4 和 R5 各自独立的为 C1-C20 的烷基,进一步为 C1-C10 的烷基,且进一步为 C1-C5 的烷基。

[0098] 在一个实施方案中,对于式 I, R1 和 R5 各自独立的为 C3-C20 的烷基,并进一步为 C3-C10 的烷基,并进一步为 C3-C5 的烷基;并且 R2、R3 和 R4 中的各自独立的为 C1-C20 的烷基,并进一步为 C1-C10 的烷基,并进一步为 C1-C5 的烷基。

[0099] 在一个实施方案中,烷基化苯酚选自如下所示式 II 的化合物:

[0100]



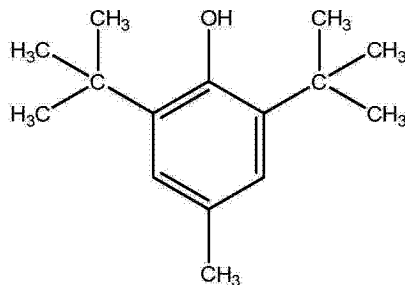
[0101] 其中 R2、R3 和 R4 各自独立的为氢原子或烷基。

[0102] 在一个实施方案中,对于式 II, R2、R3 和 R4 各自独立的为氢原子,或者是 C1-C20 的烷基,进一步为 C1-C10 的烷基,并进一步为 C1-C5 的烷基。

[0103] 在一个实施方案中,对于式 II, R2、R3 和 R4 各自独立的为 C1-C20 的烷基,进一步为 C1-C10 的烷基,并进一步为 C1-C5 的烷基。

[0104] 在一个实施方案中,烷基化苯酚是 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,其还指的是 BHT 且如下所示:

[0105]



[0106] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以小于或等于 1000 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0107] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以“大于 0”至小于或等于 1000 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0108] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 >0 摩尔 ppm 金属、进一步 ≥ 1 摩尔 ppm 金属,并进一步 ≥ 2 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。

[0109] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 >1 摩尔 ppm 金属、进一步 ≥ 3 摩尔 ppm 金属,并进一步 ≥ 5 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。

[0110] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 ≤ 900 摩尔 ppm、进一步 ≤ 500 摩尔 ppm,并进一步 ≤ 100 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0111] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 ≤ 70 摩尔 ppm、进一步 ≤ 50 摩尔 ppm,并进一步 ≤ 30 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0112] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 ≤ 25 摩尔 ppm、进一步 ≤ 20 摩尔 ppm,并进一步 ≤ 15 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0113] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 1 到 1000 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0114] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 2 到 500 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0115] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,烷基化苯酚以 10 到 100 摩尔 ppm 的量存在于过程中。

[0116] 在一个实施方案中,烷基化苯酚与“含烷基金属化合物”的摩尔比为“大于 0”到 2 摩尔当量的添加到反应器中的金属。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0117] 在一个实施方案中,烷基化苯酚与“含烷基金属化合物”的摩尔比为 1 到 2 摩尔当量的添加到反应器中的金属。在进一步实施方案中,金属是铝。

[0118] 可以根据图 1 示意图的描述将烷基化苯酚添加到聚合过程中。

[0119] 烷基化苯酚可以包括两个或多个本发明所述实施方案的联合。

[0120] 含烷基金属化合物

[0121] “含烷基金属化合物”选自由以下物质组成的组:

[0122] i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”,

[0123] ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”,或

[0124] iii) i) 和 ii) 的联合。

[0125] 正如本发明中使用的,术语“含烷基金属化合物”指的是包含至少一种金属-烷基键的化合物。

[0126] 正如本发明中使用的,术语“含烷基第 II 族金属化合物”指的是包含至少一种第 II 族金属-烷基键的化合物。

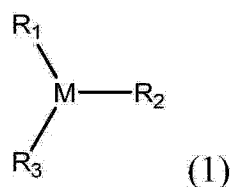
[0127] 正如本发明中使用的,术语“含烷基第 III 族金属化合物”指的是包含至少一种第 III 族金属-烷基键的化合物。

[0128] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”是铝。

[0129] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”包括至少一个 Al-烷基键。

[0130] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”选自以下物质:

[0131]



[0132] 其中对于化合物 1, M 是第 II 族或第 III 族金属,且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基、烷氧基或卤化物,并且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基; C1-C10 的烷氧基或 C1-C5 的烷氧基或 C1-C3 的烷氧基;或 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl; 且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基、C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0133] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 II 族或第 III 族金属,且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0134] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 II 族或第 III 族金属,且其中 R_1 和 R_2 各自独立的选自烷基,且 R_3 选自卤化物。在进一步的实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基; 且 R_3 选自 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl。

[0135] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 III 族金属,且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基、烷氧基或卤化物,并且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基; C1-C10 的烷氧基或 C1-C5 的烷氧基或 C1-C3 的烷氧基;或 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl; 且 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0136] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 III 族金属,且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0137] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 III 族金属,且其中 R_1 和 R_2 各自独立的选自烷基,且 R_3 选自卤化物。在进一步的实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基; 且 R_3 选自 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl。

[0138] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 II 族金属,且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基、烷氧基或卤化物,且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基; C1-C10 的烷氧基、C1-C5 的烷氧基或 C1-C3 的烷氧基;或 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl; 且 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0139] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 II 族金属,且其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0140] 在一个实施方案中,对于化合物 1, M 是第 II 族金属,且其中 R_1 和 R_2 各自独立的选自烷基,且 R_3 选自卤化物。在进一步的实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基; 且 R_3 选自 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl。

[0141] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”选自下式:

[0142]



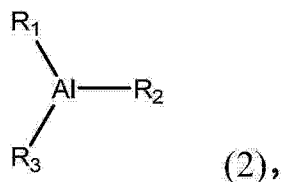
[0143] 其中对于每个化合物 2 和 3 来说, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基、烷氧基或卤化物,且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基; C1-C10 的烷氧基或 C1-C5 的烷氧基或 C1-C3 的烷氧基;或 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl; 且 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0144] 在一个实施方案中,对于每个化合物 2 和 3 来说, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基。在其他实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基、C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0145] 在一个实施方案中,对于每个化合物 2 和 3 来说, R_1 和 R_2 各自独立的选自烷基,且 R_3 选自卤化物。在进一步的实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基;且 R_3 选自 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl。

[0146] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”选自下式:

[0147]



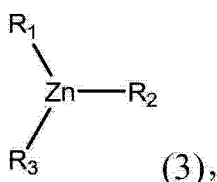
[0148] 其中对于化合物 2, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基、烷氧基或卤化物,且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基;C1-C10 的烷氧基或 C1-C5 的烷氧基或 C1-C3 的烷氧基;或 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl;且 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0149] 在一个实施方案中,对于化合物 2, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0150] 在一个实施方案中,对于化合物 2, R_1 和 R_2 各自独立的选自烷基,且 R_3 选自卤化物。在其他实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基;且 R_3 选自 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl。

[0151] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”选自下式:

[0152]



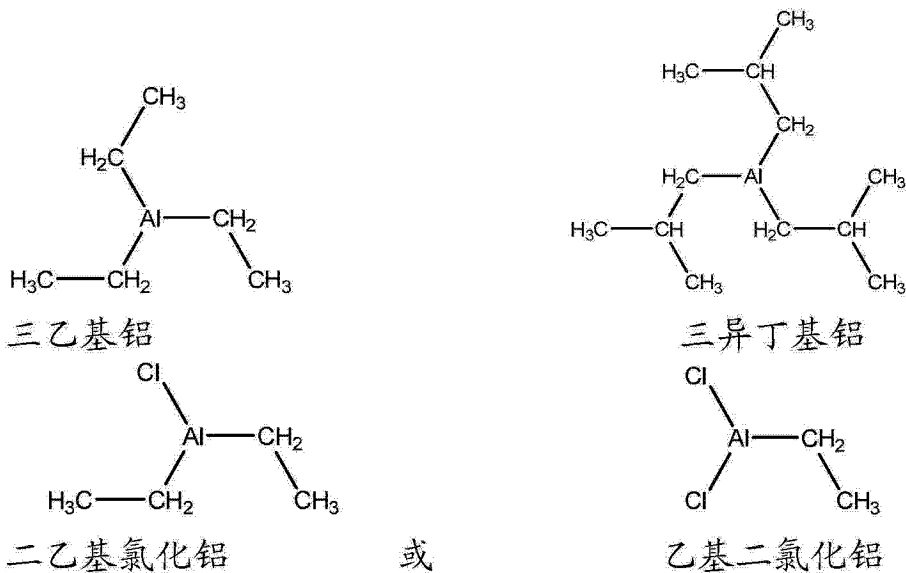
[0153] 其中对于化合物 3, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基、烷氧基或卤化物,且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基;C1-C10 的烷氧基或 C1-C5 的烷氧基或 C1-C3 的烷氧基;或 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl;且 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0154] 在一个实施方案中,对于化合物 3, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自烷基。在进一步的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基。

[0155] 在一个实施方案中,对于化合物 3, R_1 和 R_2 各自独立的选自烷基,且 R_3 选自卤化物。在进一步的实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立的选自 C1-C10 的烷基或 C1-C5 的烷基或 C1-C3 的烷基;且 R_3 选自 Cl、Br、F、I 或 Cl、Br 或 Cl。

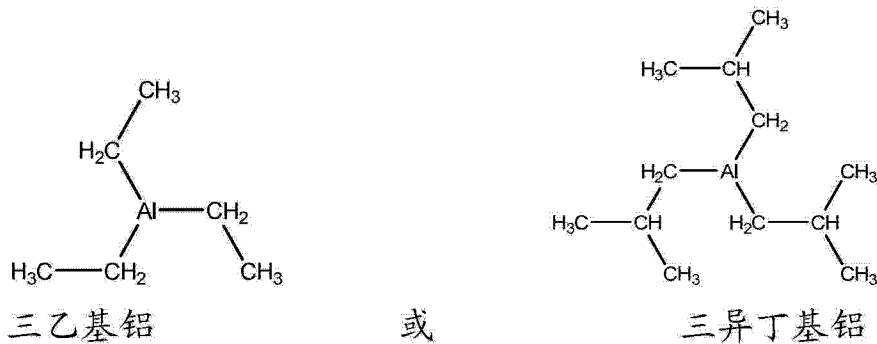
[0156] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”选自下式:

[0157]



[0158] 在一个实施方案中，“含烷基金属化合物”选自下式：

[0159]



[0160] 在一个实施方案中，“含烷基金属化合物”选自以下物质：铝氧烷或烷基铝氧烷。烷基铝氧烷包括但不限于甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。

[0161] 在一个实施方案中，“含烷基金属化合物”选自以下物质 MMAO(改性的甲基铝氧烷)、MMAO-3A、三乙基铝、三异丁基铝、异丁基铝氧烷或它们的联合,或者是 MMAO ;或 MMAO-3A。

[0162] 在一个实施方案中，“含烷基金属化合物”选自以下物质 :MMAO、MMAO-3A 或异丁基铝氧烷,或它们的联合 ;或者是 MMAO ;或 MMAO-3A。

[0163] 在一个实施方案中，“含烷基金属化合物”包括至少一种 Al- 烷基键。

[0164] 在一个实施方案中，“含烷基金属化合物”是“含烷基第 III 族金属化合物”。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0165] 在一个实施方案中，“含烷基金属化合物”是铝。

[0166] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以小于或等于 100 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。

[0167] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属的化合物”以“大于 0”到小于或等于 100 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。

[0168] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 >0 摩尔 ppm 金属、进一步 ≥ 1 摩尔 ppm 金属、且进一步 ≥ 2 摩尔 ppm 金属的量存在于

过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0169] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 >1 摩尔 ppm 金属、进一步 ≥ 3 摩尔 ppm 金属、且进一步 ≥ 5 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0170] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 ≤ 80 摩尔 ppm 金属、进一步 ≤ 70 摩尔 ppm 金属、且进一步 ≤ 60 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0171] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 ≤ 50 摩尔 ppm 金属、进一步 ≤ 40 摩尔 ppm 金属、且进一步 ≤ 30 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0172] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 ≤ 25 摩尔 ppm 金属、进一步 ≤ 20 摩尔 ppm 金属、且进一步 ≤ 15 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0173] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 1 到 100 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0174] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 2 到 50 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0175] 在一个实施方案中,基于添加到聚合反应中的乙烯的总摩尔数,“含烷基金属化合物”以 5 到 20 摩尔 ppm 金属的量存在于过程中。在进一步的实施方案中,金属是铝。

[0176] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”是 i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”。

[0177] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”是 ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”。

[0178] 在一个实施方案中,“含烷基金属化合物”是 i) 至少一种“含烷基第 II 族金属化合物”和 ii) 至少一种“含烷基第 III 族金属化合物”的联合。

[0179] “含烷基金属化合物”可以包括任意一个本发明所述的实施方案。

[0180] “含烷基金属化合物”可以包括两个或多个本发明所述的实施方案。

[0181] 聚合方法

[0182] 为了制备本发明的基于乙烯的聚合物,典型的使用了高压、自由基引发的聚合方法。两种不同高压自由基引发的聚合方法类型是已知的。第一种类型是具有一个或多个反应区的搅拌高压釜容器。该高压釜反应器一般具有多个注射点用于引发剂或单体或者二者进料。在第二种类型中,使用夹套管作为反应器,其具有一个或多个反应区。适当的,但是并不限于,反应器长度可以是 100 到 3000 米 (m),或者是 1000 到 2000 米。用于两种类型之一的反应器的反应区起始处典型的通过反应引发剂、乙烯、链转移剂、共聚单体中任意一个以及它们的任意联合的侧面注射限定。高压方法可以在具有一个或多个反应区的高压釜或管式反应器中进行,或者在各自都包括一个或多个反应区的高压釜和管式反应器的联用中进行。

[0183] 用于制备基于乙烯的聚合物的乙烯可以是纯化的乙烯,其通过从回路再循环物流中除去极性组分获得,或者通过使用反应体系配置获得,以便仅有新鲜的乙烯用于制备本

发明的聚合物。要纯化的乙烯制备基于乙烯的聚合物并不典型。在这种情况下,可以使用来自再循环回路的乙烯。

[0184] 在一个实施方案中,基于乙烯的聚合物是聚乙烯均聚物。

[0185] 在另一个实施方案中,基于乙烯的聚合物包括乙烯和一种或多种共聚单体,且优选为一种共聚单体。共聚单体包括但不限于 α -烯烃共聚单体,其典型的具有不超过 20 个碳原子。例如,该 α -烯烃共聚单体可以具有 3 到 10 个碳原子,或者具有 4 到 8 个碳原子。示例性的 α -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和 4-甲基-1-戊烯。

[0186] 添加剂

[0187] 本发明的组合物可以包括一种或多种添加剂。添加剂包括但不限于稳定剂、增塑剂、抗静电剂、颜料和染料、成核剂、填料、滑动试剂、阻燃剂、加工助剂、抑烟剂、粘度控制剂和抗结块剂。基于本发明组合物的重量,该聚合物组合物例如可以包括少于 10% (合并的重量) 的一种或多种添加剂。

[0188] 在一个实施方案中,本发明的聚合物可以用一种或多种稳定剂进行处理,例如抗氧剂,如 IRGANOX 1010、IRGANOX 1076 和 IRGAFOS 168(Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Switzerland)。通常,在挤出或其他熔融加工之前用一种或多种稳定剂处理聚合物。

[0189] 加工助剂,例如增塑剂,包括但不限于邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异丁酯,天然油类,例如羊毛脂和石蜡,由石油精炼获得的脂环族和芳香族油,以及来自松香或石油物料的液体树脂。用作加工助剂的示例性油的类别包括石蜡油,例如 KAYDOL 油 (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) 和 SHELLFLEX 371 脂环族油 (Shell Lubricants; Houston, Tex.)。一种其他合适的油是 TUFFLO 油 (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.)。

[0190] 可以形成本发明的聚合物与其他聚合物的共混物或混合物。用于与本发明的聚合共混的合适的聚合物包括天然和合成聚合物。用于共混的示例性的聚合物包括基于丙烯的聚合物 (冲击改性的聚丙烯、全同立构的聚丙烯、无规聚丙烯和无规乙烯/丙烯共聚物),多种类型的基于乙烯的聚合物,包括高压自由基 LDPE, Ziegler-Natta LLDPE, 茂金属 PE, 包括多种反应器 PE (Ziegler-Natta PE 和茂金属 PE 的“反应器内”共混物,例如 USP 6,545,088 (Kolthammer 等人)、6,538,070 (Cardwell 等人)、6,566,446 (Parikh 等人)、5,844,045 (Kolthammer 等人)、5,869,575 (Kolthammer 等人) 和 6,448,341 (Kolthammer 等人) 中公开的产品), 乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA), 乙烯/乙烯醇共聚物, 聚苯乙烯, 冲击改性的聚苯乙烯, ABS, 苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和它们的氢化衍生物 (SBS 和 SEBS), 以及热塑性聚氨酯。其他基于乙烯的聚合物包括均相聚合物, 例如烯烃塑性体和弹性体, 基于乙烯和丙烯的共聚物 (例如以商品标记 VERSIFY 塑性体 & 弹性体 Elastomers 获得的聚合物 (The Dow Chemical Company) 和 VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.)), 并且其还可以在包含本发明的聚合物的共混物中用作组分。

[0191] 应用

[0192] 本发明的聚合物和组合物可以用于多种常规热塑性塑料的制造方法中以制备有用的制品,包括但不限于单层和多层薄膜;模塑制品,例如吹塑、注塑或旋转模塑制品;涂

料,例如举例来说有挤出涂料;纤维;以及纺织品和无纺布。

[0193] 本发明的聚合物或组合物还用于其他直接的终端用途应用。本发明的聚合物或组合物可以用于电线和电缆涂覆操作,在片材挤出中用于真空成型操作,并且形成模塑制品,包括注射模塑、吹塑加工和旋转模塑加工的用途。本发明的聚合物和组合物还可以用于医药应用,包括要求耐高温的那些,例如要求高压灭菌法的那些。

[0194] 对于本发明的聚合物和组合物来说,其他合适的应用包括但不限于薄膜,纤维;模塑部件,垫圈和外轮廓,汽车内部部件和外轮廓;发泡产品(开孔的和闭孔的);用于其他热塑性聚合物的冲击改性剂,例如高密度聚乙烯或其他烯烃聚合物;封口片;电线和电缆外套,以及地板材料。本发明的聚合物或组合物可以用于要求聚合物改性和/或交联的应用(例如参见EP 2256158A1、EP 2256159A1和WO 97/45465;每一个都通过参考文献并入本发明)。

[0195] 定义

[0196] 正如本发明中使用的,术语“聚合物”指的是通过聚合单体制备的聚合性化合物,不论单体是否是相同或不同的类型。因此通用术语聚合物包括如下文中限定的术语均聚物(用于指代仅由一种类型的单体制备的聚合物,且理解为仅有痕量的杂质可以混合到聚合物结构中)和术语互聚物。痕量的杂质可以混合到和/或混合在聚合物中。

[0197] 正如本发明中使用的,术语“互聚物”指的是通过至少两种不同类型的单体聚合制备的聚合物。该通用术语互聚物包括共聚物(使用其指代由两种不同单体制备的聚合物)和由多于两种的不同类型的单体制备的聚合物。

[0198] 正如本发明中使用的,术语“基于乙烯的聚合物”指的是包括主要量的聚合乙烯单体(基于聚合物的重量)并且任选可以包括至少一种共聚单体的聚合物。

[0199] 正如本发明中使用的,术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”指的是包括主要量的聚合乙烯单体(基于互聚物的重量)和至少一种 α -烯烃的互聚物。

[0200] 正如本发明中使用的,术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”指的是包括主要量的聚合乙烯单体(基于共聚物的总量)和 α -烯烃作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0201] 正如本发明中使用的,术语“基于丙烯的聚合物”指的是包括主要量的聚合丙烯单体(基于聚合物的重量)并且任选可以包括至少一种共聚单体的聚合物。

[0202] 正如本发明中使用的,术语“分子催化剂”指的是可以通过一个分子结构限定的催化剂。这一术语并不包括可以通过多于一种分子结构限定的Ziegler-Natta催化剂。

[0203] 正如本发明中使用的,术语“组合物”包括包含了所述组合物以及由所述组合物的物质形成的反应产物和分解产物的物质的混合物。

[0204] 正如本发明中使用的,术语“共混物”或“聚合物共混物”指的是两种或多种聚合物的混合物。共混物可以是可混溶的或不可混溶的(不是分子水平上的相分离)。共混物可以是相分离的或可以不是相分离的。共混物可以包含或可以不包含一种或多种区域构型,正如由发射电子显微镜、光散射、x-射线散射和其他现有技术已知的方法测定的那样。共混物可以通过在宏观水平上(例如熔融共混的树脂或组合)或在微观水平上(例如在同一个反应器中同时形成)物理混合两种或多种聚合物而获得。

[0205] 术语“包括”、“具有”以及它们的衍生词并不意在排除任何额外组分、步骤或过程的存在,无论明确公开的内容是否相同。为了避免任何疑问,所有通过使用术语“包括”要

求的组合物可以包括任何额外的添加剂、助剂或化合物,无论是聚合的或不聚合的,除非另有说明。相反,术语“实质上由……组成”排除了任何其后所叙述内容范围外的任何其他组分、步骤或过程,除了本质上无可操作性的那些。术语“由……组成”排除了没有明确描述或列出的任何组分、步骤或过程。

[0206] 测试方法

[0207] 常规 GPC 方法

[0208] 对于凝胶渗透色谱 (GPC) 测量,色谱系统由 Polymer Laboratories Model PL-220 组成。柱子和输送室在 140°C 下操作。使用三个“10- μ m 的混合-B 柱 (Polymer Laboratories, 现为 Agilent)”以及 1, 2, 4- 三氯苯溶剂。在“50ml 的溶剂中”以“0.1g 聚合物”的浓度制备样品。用于制备样品的溶剂包含“200ppm”的抗氧化剂丁基化羟基甲苯 (BHT)。通过在 150°C 下轻微的搅拌 4 小时制备样品。注射体积为 200 微升,且流速为 1.0ml/min。使用 DM100 数据采集盒 (Polymer Char Inc.) 收集 GPC 数据。

[0209] GPC 柱的校准设定使用从 Polymer Laboratories (现为 Agilent) 购买的窄分子量分布的聚苯乙烯标准进行。使用方程式 (1) 将聚苯乙烯标准峰值分子量转化为聚乙烯的分子量,其中 M 是分子量, A 具有 0.4136 的值,且 B 等于 1.0。使用来自 Polymer Char Inc. 的“GPC One”软件计算聚乙烯的当量分子量。

$$[0210] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B \quad (1)。$$

[0211] 常规 GPC 法:去卷积法

[0212] 对比实施例“MMAO-9”的多模式 GPC 曲线显示于图 2 中。令人感兴趣的知道在中心处主峰的 MW 和分子量分布 (MWD),排除非常低 MW 处的次要峰以及非常高 MW 处的次要峰。通过使用我们的去卷积法,我们可以成功的分离图 2 显示的令人感兴趣的主峰。图 2 还显示了产生这个令人感兴趣的主峰的两个亚组分。

[0213] 去卷积结果的定量投影显示于下表 A 中。

[0214] 表 A

[0215]

MMAO-9			
	Mn	Mw	MWD
	(g/mol)	(g/mol)	
原始 GPC 结果	3,186	25,434	7.98
去卷积的 GPC 结果	3,176	7,714	2.43

[0216] 去卷积过程

[0217] 分子量的对数的原始 GPC 分子量分布 (MWD)、分子量和与分子量的对数相关的重量分数的衍生图如图 2 所示,其用于 GPC 的去卷积以测定主峰 MWD。原始 MWD 数据符合最多 6 个“Flory 最可能 MWD 函数”的总和。可以在 John M. Dealy 和 Kurt F. Wissbrun 的 Melt Rheology and its Role in Plastics Processing”Chapman&Hall publisher, 1996 一书的附录 B 中找到 Flory MWD 和 MW 平均计算值的详细描述。Flory 分子量分布按照下式定义:

[0218] $w(M) = (M/M_n^2) \exp(-M/M_n)$, 其中

[0219] $w(M) = (dW/dM)$ 以及其中 w 是当在线型 MW 标度上绘制 MWD 曲线时的总样品重量。

[0220] 在凝胶渗透色谱 (GPC) 中, 在“ $\log_{10}MW$ 标度”上绘制“样品 MWD ”并且在 y -轴标度上绘制 $(dW/d\log_{10}M)$ 例如,

[0221] $(dW/d\log_{10}M) = (\log_e 10) (dW/d\log_e M) = (\log_e 10) (dW/(dM/M)) = M(\log_e 10) (dW/dM) = M(\log_e 10) w(M)$, 因此 $(dW/d\log_{10}M) = (\log_e 10) (M^2/M_n^2) \exp(-M/M_n)$ 。

[0222] 对于每个分子量, M , 六个 Flory 分布排列的总和通过单独的重量分数加权。计算 Flory $dW/d\log_{10}M$ 的总和与测量的 $dW/d\log_{10}M$ 之间余项平方的总和 (SRSQ, 或两个柱子平方值之间的差)。通过变化每个 Flory 组分的重量分数和 M_n , 将 EXCEL SOLVER MACRO 用于最小化“SRSQ 值”以获得去卷积结果。在“SRSQ 柱子”中, 因此选择具有它们相应 MW 值的起始和末尾一排以定义令人感兴趣的主要 GPC 峰。自动计算“ MW 平均值”。正如图 2 所示, 仅需要两个 Flory 分布以估算对比实施例“MMAO-69”的初始 MWD 。

[0223] 1H NMR

[0224] 样品制备

[0225] 在 NORELL 1001-710mm NMR 试管中通过将大约“130mg 样品”添加到“3.25g 的 50/50 重量的具有 0.001M $Cr(AcAc)_3$ 的四氯乙烷- d_2 /全氯乙烯”制备样品。通过插入到管子中的吸液管使鼓泡的 N_2 穿过溶剂大约 5 分钟净化样品以阻止氧化。盖上每个试管, 用 TEFLON 胶带密封, 并且之后在室温下浸没整夜以方便样品溶解。储存期间, 并且在制备前后, 在 N_2 净化箱保留该样品以便使其暴露于 O_2 最小化。加热该样品并且在 $115^\circ C$ 下涡流以保证均一性。

[0226] 数据采集参数

[0227] 在装备有 Bruker Dual DUL 高温冷冻探针的 Bruker AVANCE 400MHz 分光计上进行 1H NMR 且样品温度为 $120^\circ C$ 。进行两个实验以获得光谱、对照的光谱以测定总的聚合物质子, 并且重复预饱和的实验, 其抑制了强烈的聚合物主链峰, 并且能够使高敏感度光谱用于端基的测定。使对照样品经过 ZG 脉冲, 4 次扫描, SWH 10,000Hz、AQ 1.64s、D1 14s。使用改进的脉冲序列进行重复的预饱和实验, TD 32768、100 次扫描, DS 4、SWH 10,000Hz、AQ 1.64s、D1 1s、D13 13s。

[0228] 用于乙烯基 /1000C 的数据分析- 1H NMR 计算

[0229] 进行两个实验以获得光谱、对照光谱以测定总的聚合物质子, 并且重复预饱和实验, 其抑制了强烈的聚合物主链峰, 并且能够使高敏感度光谱用于不饱和测定。

[0230] 对来自 TCE- d_2 (6.0ppm 处) 中剩余 1H 的信号进行积分, 并且设定为 100 的值, 且来自 3 到 -0.5ppm 的积分用作来自对照实验中整个聚合物的信号。对于预饱和实验, TCE 信号还设定为 100, 并且获得相应的用于不饱和的积分 (大约 5.40 到 5.60ppm 处的次亚乙烯基, 大约 5.16 到 5.35ppm 处的三取代基, 大约 4.95 到 5.15ppm 处的乙烯基以及大约 4.70 到 4.90ppm 处的亚乙烯基)。

[0231] 在预饱和实验光谱中, 对用于顺式和反式次亚乙烯基、三取代基、乙烯基和亚乙烯基的区域积分。来自对照实验的整个聚合物的积分除以 2 以获得表示 X 千个碳的值 (即, 如果聚合物积分 = 28000, 这表示 14000 个碳, 且 $X = 14$)。

[0232] 不饱和基团的积分, 除以贡献给积分的相应的质子数, 表示每种类型不饱和基团

的摩尔数 /X 千个碳。每种类型不饱和基团的摩尔数除以 X, 然后给出不饱和基团的摩尔数 /1000 摩尔碳。

[0233] 密度

[0234] 根据 ASTM D 4703-10 制备用于密度测量的样品。样品在 374° F(190°C) 下在 10,000psi(68MPa) 的压力下压制 5 分钟。温度保持 374° F(190°C) 5 分钟以上, 并且之后将压力升高到 30,000psi(207MPa) 3 分钟。这之后在 70° F(21°C) 和 30,000psi(207MPa) 下保持 1 分钟。在样品压制 1 小时内使用 ASTM D792-08, Method B 进行测量。

[0235] 熔融指数

[0236] 根据 ASTM D 1238-10 测量熔融指数, MI 或 I2, 条件为 190°C /2.16kg, 并且以克计每 10 分钟报告一次洗脱。根据 ASTM D 1238 测量 I10, 条件为 190°C /10kg, 并且以克计每 10 分钟报告一次洗脱。

实施例

[0237] A) 显示 BHT 对聚乙烯链转移影响的实施例

[0238] 空白聚合 (1 到 3) (对照)

[0239] 在连续的“150ml”的高压反应器中, 以 69.78mol/h 的速率且在 29000psi 的反应器压力下添加乙烯。使用外部电力加热将反应器加热到 230°C。以 0.088mmol/hr 的速率添加自由基引发剂、叔丁基过氧化乙酸酯 (TBPA) 以启动聚乙烯的制备。收集样品用于分子量的评价。然后用外部加热将反应器加热到 250°C 并且获得第二个样品。最后将反应器加热到 280°C, 并且获得第三个样品。转化率和聚合物分子量的结果显示于表 1 中。

[0240] 仅使用 MMAO 的聚合 (5-7 和 8-10) (对比)

[0241] 以完全相同的方式根据以上讨论的内容重复空白实验, 除了以“3.56mmol/hr 的速率和 1.78mmol/hr 的速率 (参见表 1)”单独的将改性甲基铝氧烷添加到反应器中。再次在 230、250 和 280°C 下收集样品。正如表 1 中所看到的, MMAO 降低了转化率并且显著降低了聚合物的分子量。在这些 MMAO 进行期间, 发现反应器温度难以控制, 并且易于使乙烯聚合反应失控。

[0242] 使用“MMAO 和 BHT”的聚合 (10-12 和 7-9) (本发明)

[0243] 根据以上讨论的内容重复进行相同的 MMAO 实验, 除了首先通过使 MMAO 与“1:1 摩尔当量”的 2,6-二叔丁基苯酚-4-甲基苯酚 (BHT) (基于 Al:BHT 1:1 当量) 反应对 MMAO 进行处理。在这种情况下, 收集的样品具有在线上与空白实验非常接近的分子量, 且反应器操作稳定得多。参见表 1。表 2 中不饱和数据表明, 对于在 MMAO 存在下的聚合反应, 乙烯基封端的水平增长非常显著。然而, 对于在 MMAO 和 BHT 都存在下的聚合反应来说, 乙烯基的水平返回到先前的 MMAO 水平, 这表明 MMAO 的链转移机理显著降低或被消除。

[0244] B) 显示对反应器稳定性影响的实施例

[0245] 空白聚合 (对照)

[0246] 在间歇式“100ml”的高压反应器中, 将乙烯添加到 28000psi 压力的反应器中。使用外部电加热将该反应器加热到 270°C。添加自由基引发剂、二叔丁基过氧化物以制备反应器中 0.75mol ppm 的过氧化物浓度。一旦添加了过氧化物, 引发聚合反应, 导致温度升高到 293°C (23°C 的温度升高)。

[0247] 仅使用 MMAO 的聚合（对比）

[0248] 根据以上讨论的内容以完全相同的方式重复空白实验，除了在添加过氧化物之前，将改性的甲基铝氧烷 (Akzo Chemical MMAO-3A) 单独的添加到反应器中达到 75mol ppm 的浓度。一旦添加了过氧化物，温度就会达到 301°C (31°C 的温度升高)。

[0249] 使用“BHT 处理的 MMAO”的聚合（本发明）

[0250] 根据以上讨论的内容重复相同的 MMAO 聚合，除了首先在烃溶剂（例如庚烷）中通过使 MMAO 与“1:0.25 摩尔当量”的 2,6-二叔丁基苯酚-4-甲基苯酚 (BHT)（基于 Al:BHT 的 1:0.25 当量）反应对 MMAO 进行处理。在这种情况下，在添加了过氧化物之后，达到的最高温度仅为 285°C (15°C 的温度升高)。“BHT 处理的 MMAO”的使用明显完全消除了由 MMAO 的添加导致的额外的乙烯转化。

[0251]

表 1

	TBPA (mmol/hr)	MMAO (mmol/hr)	BHT (mmol/hr)	反应器 T (°C)	转化率 (%)	全部 GPC				去卷积的*			
						Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn		
空白-1	0.088	0	0	230	15.8	59,522	11,113	5.36	42,060	9,868	4.26		
空白-2	0.088	0	0	250	14.2	62,195	10,587	5.87	37,142	9,239	4.02		
空白-3	0.088	0	0	280	12.1	40,771	7,732	5.27	26,384	7,054	3.74		
MMAO-5 (对比)	0.088	3.56	0	230	1.4	18,366	568	32.34	1,200	484	2.48		
MMAO-6 (对比)	0.088	3.56	0	250	2.5	26,233	584	44.90	1,929	810	2.38		
MMAO-7 (对比)	0.088	3.56	0	280	4.2	24,240	659	36.80	2,909	1,157	2.51		
MMAO-BHT-10 (本发明)	0.088	3.56	3.56	230	2.8	35,089	9,930	3.53	22,562	9,319	2.42		
MMAO-BHT-11 (本发明)	0.088	3.56	3.56	250	3.3	42,888	9,078	4.72	20,353	8,110	2.51		
MMAO-BHT-12 (本发明)	0.088	3.56	3.56	280	4.7	47,224	7,383	6.40	17,429	6,297	2.77		
MMAO-8 (对比)	0.088	1.78	0	230	2.3	23,687	5,399	4.39	12,123	4,921	2.46		
MMAO-9 (对比)	0.088	1.78	0	250	2.6	32,868	2,476	13.27	7,714	3,179	2.43		
MMAO-10 (对比)	0.088	1.78	0	280	4.4	42,668	7,535	5.66	17,011	6,631	2.57		
MMAO-BHT-7 (本发明)	0.088	1.78	1.78	230	3	40,199	10,396	3.87	23,426	9,727	2.41		
MMAO-BHT-8 (本发明)	0.088	1.78	1.78	250	4	46,108	9,346	4.93	22,252	8,948	2.49		
MMAO-BHT-9 (本发明)	0.088	1.78	1.78	280	4	51,272	7,930	6.47	18,674	6,611	2.82		

* 去卷积，排除高分子量峰并且在一些情况中排除低分子量峰。

(本发明)=本发明的聚合反应；(对比)=对比的聚合反应

[0252] 表 2 : 1H NMR 不饱和数据
 [0253]

	乙烯基 /1000C
--	------------

空白 - 1	0.07
空白 - 2	0.05
空白 - 3	0.11
MMAO-5(对比)	11.91
MMAO-6(对比)	11.7
MMAO-7(对比)	8.34
MMAO-BHT-10(本发明)	0.022
MMAO-BHT-11(本发明)	0.030
MMAO-BHT-12(本发明)	0.041
MMAO-8(对比)	1.85
MMAO-9(对比)	3.22
MMAO-10(对比)	1.35
MMAO-BHT-7(本发明)	0.015
MMAO-BHT-8(本发明)	0.019
MMAO-BHT-9(本发明)	0.034

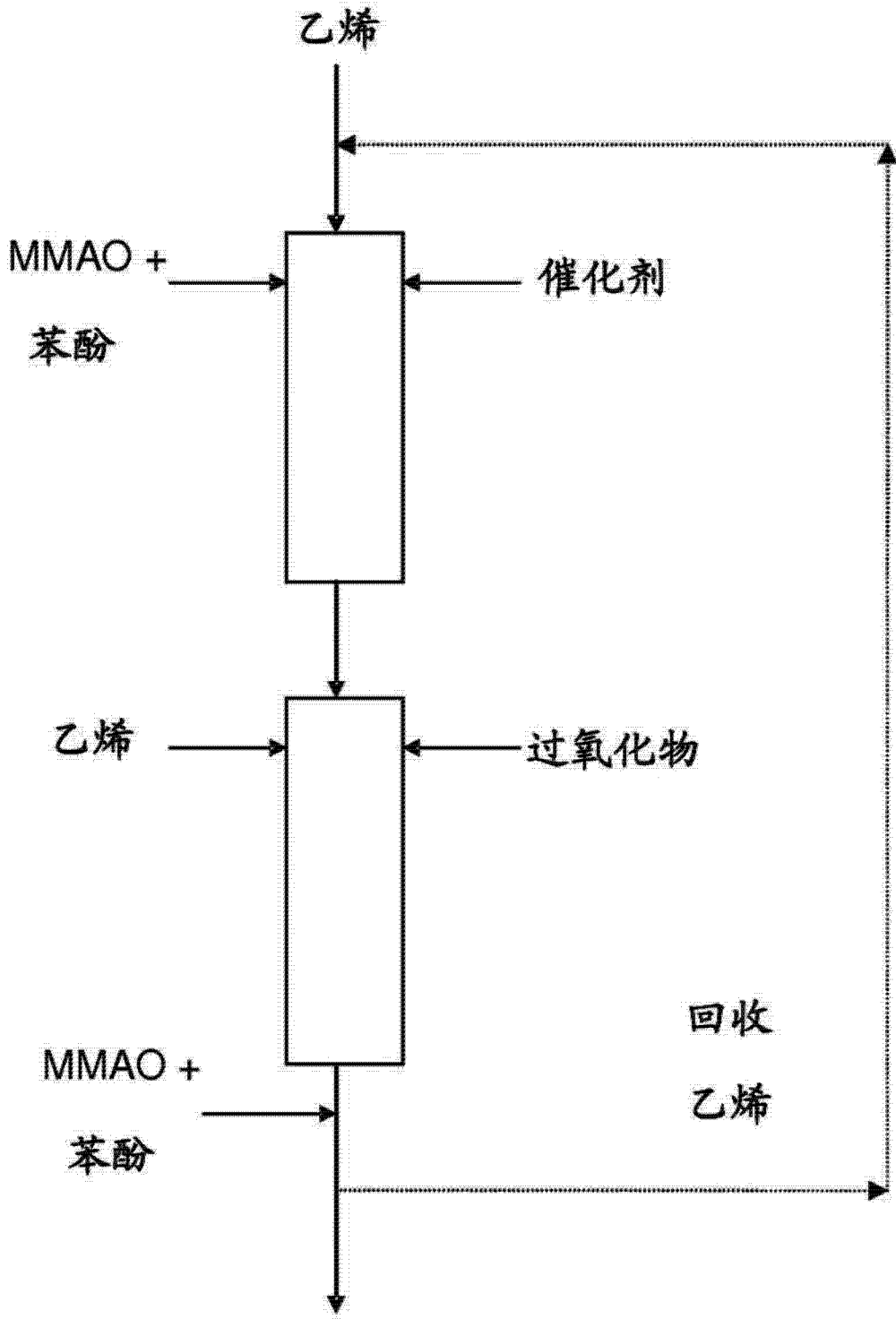


图 1

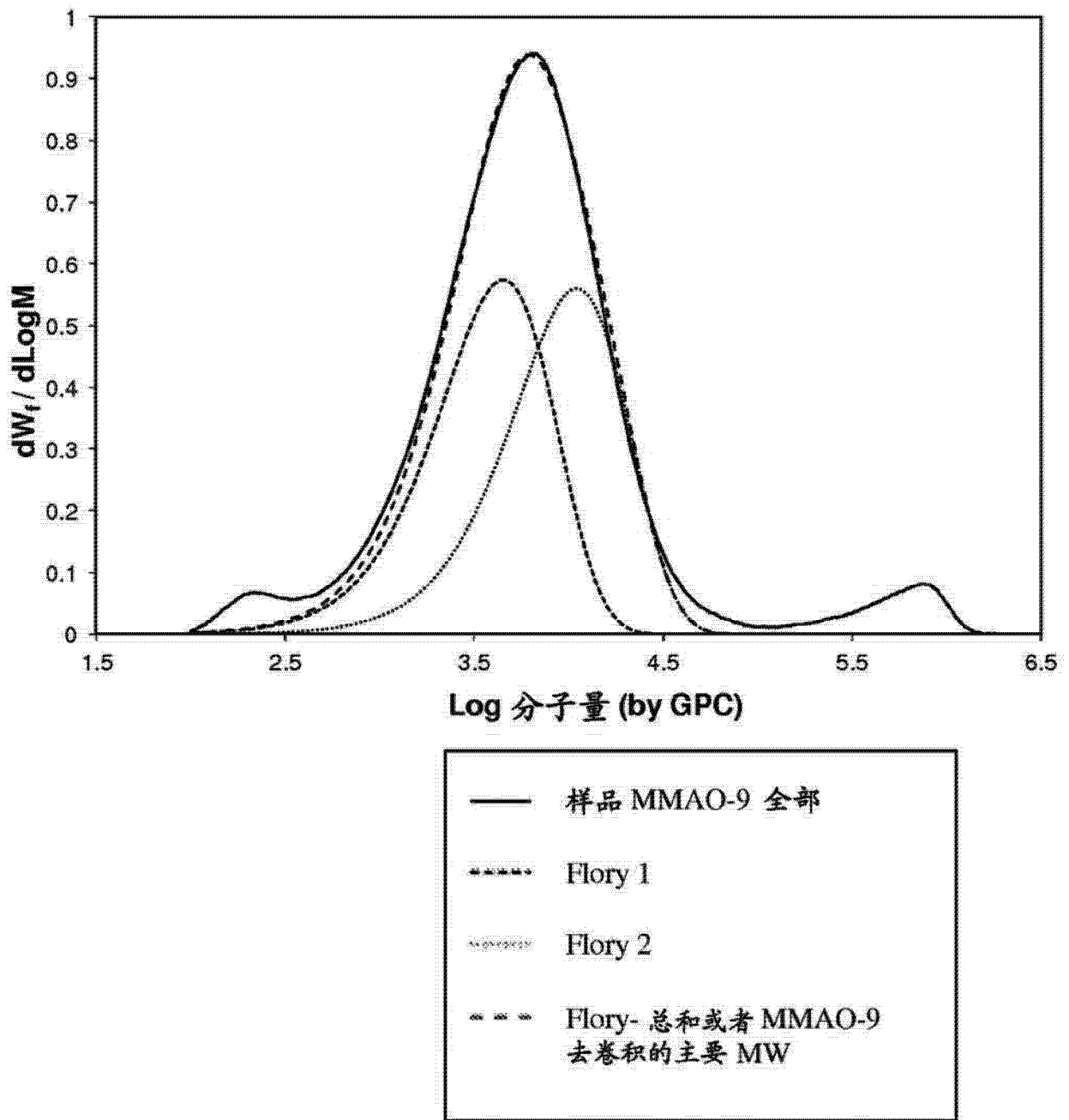


图 2