



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101605822 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 200880004155. 5

C08F 210/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 01. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/899, 526 2007. 02. 05 US

CN 1547596 A, 2004. 11. 17, 权利要求 1-22.

WO 2006/007046 A2, 2006. 01. 19, 权利要求 1-10、说明书第 [0063], [0065], [0068] 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 08. 05

EP 1669373 A1, 2006. 06. 14, 第 [0008], [0019]-[0023], [0042]-[0050], [0072]-[0074] 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/000731 2008. 01. 18

US 2006/0281878 A1, 2006. 12. 14, 说明书第 [0012], [0022]-[0023], [0025] 段.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/097422 EN 2008. 08. 14

审查员 李蔚慰

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 赖纳·科尔布 詹姆士·M·法利

约翰·F·斯祖尔

马克·P·渥索斯基

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 夏正东

(51) Int. Cl.

C08F 4/44 (2006. 01)

C08F 4/00 (2006. 01)

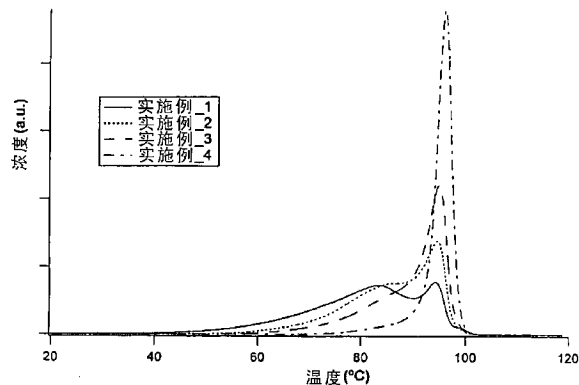
权利要求书4页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

控制聚合物性质的方法

(57) 摘要

本发明一般性地提供了一种用于控制聚合物性质的方法。具体地,本发明提供了一种通过改变如下中的至少一个或多个来控制聚烯烃诸如乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布的方法:氢气与乙烯的摩尔比;共聚单体与乙烯的摩尔比;乙烯的分压;和反应器温度,这种方法基本上不会改变共聚物的密度和/或熔融指数。



1. 一种改变乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布的方法,所述方法包括:使反应混合物与基本上由茂钪组成的催化体系在反应器中接触,其中,所述反应混合物包含乙烯、氢气和一种或多种  $\alpha$ -烯烃,并且其中,所述共聚物的组成分布通过改变如下中的至少一个或多个来进行改变:

- i) 氢气与乙烯的摩尔比变化 1%或更多;
- ii) 共聚单体与乙烯的摩尔比变化 1%或更多;
- iii) 乙烯的分压变化 50kPa 或更多;和
- iv) 温度变化 1°C或更多;

其中共聚物根据 ASTM D1505 测量的密度的最大变化小于  $(+/-)0.004\text{g/cm}^3$ ,以及根据 ASTM-D-1238-E 在 190°C和 2.16kg 载荷下测定的共聚物的熔融指数  $I_2$  的最大变化是 20%。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述反应器是在 500 至 5000kPa 的反应器压力下和在 50°C至 120°C的反应器温度下操作的连续流化床气相反应器。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述茂钪选自自由双(正丙基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、双(正丁基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、双(正戊基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、(正丙基环戊二烯基)(正丁基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、双[(2-三甲基甲硅烷基乙基)环戊二烯基]钪  $X_n$ 、双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、二甲基甲硅烷基双(正丙基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、双(1-正丙基-2-甲基环戊二烯基)钪  $X_n$  和(正丙基环戊二烯基)(1-正丙基-3-正丁基环戊二烯基)钪  $X_n$  组成的组;其中  $X_n$  选自自由卤离子、氢、C1-C12 烷基、C2-C12 烯基、C6-C12 芳基、C7-C20 烷芳基、C1-C12 烷氧基、C6-C16 芳氧基、C7-C18 烷基芳氧基、和 C1-C12 含杂原子烃基及其取代衍生物组成的组。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中,所述 C1-C12 含杂原子烃基是 C1-C12 氟烷基或 C6-C12 氟芳基。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述催化体系包含载体材料。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述催化体系包含活化剂。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中,所述活化剂包括铝氧烷。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中,铝与钪的比值为 60:1 至 150:1。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中,铝与钪的比值为 80:1 至 120:1。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述  $\alpha$ -烯烃选自  $C_3$ - $C_{10}$   $\alpha$ -烯烃。

11. 如权利要求 2 所述的方法,其中,所述反应混合物还包含至少一种冷凝剂,并且其中,所述共聚物的组成分布通过改变如下中的至少一个或多个来进行改变:

- i) 氢气与乙烯的摩尔比变化 1%或更多;
- ii) 共聚单体与乙烯的摩尔比变化 1%或更多;
- iii) 乙烯的分压变化 50kPa 或更多;
- iv) 温度变化 1°C或更多;
- v) 所述冷凝剂的量变化 1 摩尔%或更多。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其中,所述茂钪选自自由双(正丙基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、双(正丁基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、双(正戊基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、(正丙基环戊二烯基)(正丁基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、双[(2-三甲基甲硅烷基乙基)环戊二烯基]钪  $X_n$ 、双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、二甲基甲硅烷基双(正丙基环戊二烯基)钪  $X_n$ 、二甲基甲硅烷

基双（正丁基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、双（1-正丙基-2-甲基环戊二烯基）钪  $X_n$  和（正丙基环戊二烯基）（1-正丙基-3-正丁基环戊二烯基）钪  $X_n$  组成的组；其中  $X_n$  选自自由卤离子、氢、C1-C12 烷基、C2-C12 烯基、C6-C12 芳基、C7-C20 烷芳基、C1-C12 烷氧基、C6-C16 芳氧基、C7-C18 烷基芳氧基、和 C1-C12 含杂原子烃基及其取代衍生物组成的组。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中，所述 C1-C12 含杂原子烃基是 C1-C12 氟烷基或 C6-C12 氟芳基。

14. 如权利要求 11 或权利要求 12 所述的方法，其中，所述催化体系包含载体材料。

15. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中，所述催化体系包含活化剂。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其中，所述活化剂包括铝氧烷。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中，铝与钪的比值为 60 : 1 至 150 : 1。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中，铝与钪的比值为 80 : 1 至 120 : 1。

19. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中，所述  $\alpha$ -烯烃选自  $C_3-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃。

20. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中，所述至少一种冷凝剂包括选自自由乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、异己烷、庚烷、正辛烷及其组合组成的组的脂族烃。

21. 一种形成第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的方法，所述方法包括使反应混合物与基本上由茂钪组成的催化体系接触，所述反应混合物包含乙烯、氢气和一种或多种  $\alpha$ -烯烃，并改变如下中的至少一个或多个：

i) 氢气与乙烯的摩尔比变化 1% 或更多；

ii) 共聚单体与乙烯的摩尔比变化 5% 或更多；

iii) 乙烯的分压变化 50kPa 或更多；和

iv) 反应器温度变化 1°C 或更多，

使得所述第一乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物具有单峰组成分布，其被表征为在 TREF 实验中具有单一峰；所述第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物具有多峰组成分布，其被表征为在 TREF 实验中具有至少两个峰，和

其中所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物根据 ASTM D1505 测量的密度差不超过 0.004g/cm<sup>3</sup>，以及其中所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物根据 ASTM-D-1238-E 在 190°C 和 2.16kg 载荷下测定的熔融指数差不超过 20%。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中，所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的熔融指数差不超过 10%。

23. 如权利要求 21 或 22 所述的方法，其中，所述茂钪选自自由双（正丙基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、双（正丁基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、双（正戊基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、（正丙基环戊二烯基）（正丁基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、双〔（2-三甲基甲硅烷基乙基）环戊二烯基〕钪  $X_n$ 、双（三甲基甲硅烷基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、二甲基甲硅烷基双（正丙基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、二甲基甲硅烷基双（正丁基环戊二烯基）钪  $X_n$ 、双（1-正丙基-2-甲基环戊二烯基）钪  $X_n$  和（正丙基环戊二烯基）（1-正丙基-3-正丁基环戊二烯基）钪  $X_n$  组成的组；其中  $X_n$  选自自由卤离子、氢、C1-C12 烷基、C2-C12 烯基、C6-C12 芳基、C7-C20 烷芳基、C1-C12 烷氧基、C6-C16 芳氧基、C7-C18 烷基芳氧基、和 C1-C12 含杂原子烃基及其取代衍生物组成的组。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其中，所述 C1-C12 含杂原子烃基是 C1-C12 氟烷基或

C6-C12 氟芳基。

25. 如权利要求 21 或 22 所述的方法,其中,所述催化体系包含活化剂。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其中,所述活化剂包括铝氧烷。

27. 一种形成第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的方法,所述方法包括使反应混合物与基本上由茂钪组成的催化体系接触,所述反应混合物包含乙烯、氢气和一种或多种  $\alpha$ -烯烃,并改变如下中的至少一个或多个:

i) 氢气与乙烯的摩尔比变化 1%或更多;

ii) 共聚单体与乙烯的摩尔比变化 5%或更多;

iii) 乙烯的分压变化 50kPa 或更多;和

iv) 反应器温度变化 1°C或更多,

使得所述第一乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物与所述第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的  $T_{90}$  值相差 5°C 或更多,和

其中所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物根据 ASTM D1505 测量的密度差不超过 0.004g/cm<sup>3</sup>,以及其中所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物根据 ASTM-D-1238-E 在 190°C和 2.16kg 载荷下测定的熔融指数差不超过 20%。

28. 如权利要求 27 所述的方法,其中,所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的熔融指数差不超过 10%。

29. 如权利要求 27 或 28 的方法,其中,所述茂钪选自自由双(正丙基环戊二烯基)钪 Xn、双(正丁基环戊二烯基)钪 Xn、双(正戊基环戊二烯基)钪 Xn、(正丙基环戊二烯基)(正丁基环戊二烯基)钪 Xn、双[(2-三甲基甲硅烷基乙基)环戊二烯基]钪 Xn、双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)钪 Xn、二甲基甲硅烷基双(正丙基环戊二烯基)钪 Xn、二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)钪 Xn、双(1-正丙基-2-甲基环戊二烯基)钪 Xn 和(正丙基环戊二烯基)(1-正丙基-3-正丁基环戊二烯基)钪 Xn 组成的组;其中 Xn 选自自由卤离子、氢、C1-C12 烷基、C2-C12 烯基、C6-C12 芳基、C7-C20 烷芳基、C1-C12 烷氧基、C6-C16 芳氧基、C7-C18 烷基芳氧基、和 C1-C12 含杂原子烃基及其取代衍生物组成的组。

30. 如权利要求 29 所述的方法,其中,所述 C1-C12 含杂原子烃基是 C1-C12 氟烷基或 C6-C12 氟芳基。

31. 如权利要求 27 或 28 所述的方法,其中,所述催化体系包含活化剂。

32. 如权利要求 31 所述的方法,其中,所述活化剂包括铝氧烷。

33. 一种形成第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的方法,所述方法包括使反应混合物与基本上由茂钪组成的催化体系接触,所述反应混合物包含乙烯、氢气和一种或多种  $\alpha$ -烯烃,并改变如下中的至少一个或多个:

i) 氢气与乙烯的摩尔比变化 1%或更多;

ii) 共聚单体与乙烯的摩尔比变化 5%或更多;

iii) 乙烯的分压变化 50kPa 或更多;和

iv) 反应器温度变化 1°C或更多,

使得所述第一乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物与所述第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的  $T_{75-25}$  值相差 5°C 或更多,和

其中所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物根据 ASTM D1505 测量的密度差不超过

0.004g/cm<sup>3</sup>,以及其中所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物根据 ASTM-D-1238-E 在 190℃和 2.16kg 载荷下测定的熔融指数差不超过 20%。

34. 如权利要求 33 所述的方法,其中,使得所述第一乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物与所述第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的  $T_{75-25}$  值相差 10℃或更多。

35. 如权利要求 33 或 34 所述的方法,其中,所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的熔融指数差不超过 10%。

36. 如权利要求 33 或 34 所述的方法,其中,所述催化体系包含活化剂和任选地包含载体材料。

37. 如权利要求 36 所述的方法,其中,所述活化剂包括铝氧烷。

38. 如权利要求 1,2,11,21,27,33 或 34 中任意一项所述的方法,其中,所述方法在单一反应器中进行。

39. 如权利要求 1,2,21,27,33 或 34 中任意一项所述的方法,其中,所述方法在不存在冷凝剂的情况下进行。

## 控制聚合物性质的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2007 年 2 月 5 日递交的美国专利申请 60/899,526 的权益,该专利文献公开的内容通过引用全文插入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明通常涉及用于控制聚合物性质的方法。具体地,本发明涉及用于控制聚烯烃诸如乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的共聚单组成分布的方法。

### 背景技术

[0004] 聚烯烃诸如乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布指,共聚单体(短链支链)在构成聚乙烯聚合物的分子中的分布。当短链支链的量在聚乙烯分子之间变化时,即每 1000 个碳原子中共聚单体的数量随着聚乙烯分子的长度变化时,这种树脂被认为具有“宽”组成分布。当每 1000 个碳原子中共聚单体的数量在具有不同链长的聚乙烯分子中类似时,组成分布被认为是“窄”的。

[0005] 已知组成分布对于共聚物的性质具有影响,例如对可抽提物含量、耐环境应力开裂、热封性和撕裂强度具有影响。聚烯烃的组成分布可由本领域普通技术人员通过如下方法容易地测定,例如升温洗脱分级法(TREF)或结晶分析分级法(CRYSTAF)。

[0006] 聚烯烃诸如乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物通常在低压反应器中利用例如溶液聚合工艺、淤浆聚合工艺或气相聚合工艺而制成。聚合在催化体系的存在下进行,诸如那些采用例如 Ziegler-Natta 催化剂、铬基催化剂、茂金属催化剂或其组合的催化体系。

[0007] 本领域公知,聚烯烃的组成分布主要由催化剂的类型决定并且对于特定催化体系聚烯烃的组成分布通常是不变的。Ziegler-Natta 催化剂和铬基催化剂产生具有宽组成分布的树脂,而茂金属催化剂通常制成具有窄组成分布的树脂。然而,美国专利 6,242,545 和 WO 2004/000919 公开了某些茂金属,诸如茂钆(hafnocenes),其产生具有宽组成分布的聚乙烯。

[0008] 尽管组成分布主要由所用催化体系决定,但是已进行各种尝试来改变聚系统的组成分布。例如,采用聚合物共混物可以达到所需组成分布。美国专利 5,382,630 公开了一种由如下组分制备的线性乙烯共聚体共混物,所述组分可以具有相同的分子量但具有不同的共聚单体含量;或者可以具有相同的共聚单体含量但具有不同的分子量;或者具有随着分子量增加的共聚单体含量。

[0009] 另一种改变组成分布的方法是:利用多种对反应器中存在的共聚单体浓度作出不同响应的催化剂,例如美国专利申请公开 2004/0225088 和 2004/0122054 中所公开的。

[0010] 另一种制备具有所需组成分布的聚烯烃的方法是:将多重反应器(multiple reactor)与一种或多种催化体系一起使用,和/或在反应器中使用可冷凝试剂。例如,WO 2006/007046 公开了一种使单一反应器/单一催化体系的组成分布宽度指数(CDBI)加宽的方法,所述方法增加反应器中可冷凝试剂的量。然而,有时反应器中不具有可冷凝试剂,

或者增加可冷凝试剂的量不可行,因为这么做会引入粒子发粘 (particle stickiness) 和/或操作问题。

[0011] 其它背景参考文献包括 W0 01/49751、W0 01/98409、EP 1 669 373 A 和美国专利申请公布 2004/121922 和 2005/148742。

[0012] 因此,用于控制聚烯烃诸如乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布而不必使用混杂催化剂、多重反应器、可冷凝试剂和/或反应器后共混的方法是理想的、有利的。

### 发明内容

[0013] 本发明人揭示了这样的方法,所述方法中,聚烯烃诸如乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布可以通过改变如下中的至少一个或多个来进行调节:氢气与乙烯的摩尔比、共聚单体与乙烯的摩尔比、乙烯的分压和反应器温度。

[0014] 组成分布的变化和改变可以以如下中的至少一个或多个为特征:

[0015] a) 组成分布变化,结果  $T_{75}-T_{25}$  数值变化至少  $5^{\circ}\text{C}$ ,或者  $T_{90}$  数值变化至少  $5^{\circ}\text{C}$  (如本文所定义的);

[0016] b) 在 TREF 或 CRYSTAF 实验 (如本文所定义的) 中高温峰下面积增加或减少至少 5%;

[0017] c) 非结晶聚合物链的分数变化至少 5%,其中,非结晶聚合物链的分数用 CRYSTAF 实验 (如本文所定义的) 中  $30^{\circ}\text{C}$  以下迹线的阶跃式增加来表示;

[0018] d) 具有双峰组成分布的聚乙烯在 TREF 或 CRYSTAF 实验 (如本文所定义的) 中一个峰减少,结果得到单峰组成分布;

[0019] e) 具有单峰组成分布的聚乙烯在 TREF 或 CRYSTAF 实验 (如本文所定义的) 中出现额外峰,结果得到双峰组成分布。

### 附图说明

[0020] 图 1 表示表 1 中的实施例 1-4 的 TREF 曲线,其绘制了标准化的浓度与洗脱温度的函数关系;

[0021] 图 2 表示表 2 中的实施例 5-8 的 TREF 曲线,其绘制了标准化的浓度与洗脱温度的函数关系;

[0022] 图 3 表示表 3 中的实施例 12-13 的 CRYSTAF 曲线,其绘制了累积浓度曲线的导数与结晶温度的函数关系;

[0023] 图 4 表示表 3 中的实施例 11-12 的 CRYSTAF 曲线,其绘制了累积浓度曲线的导数与结晶温度的函数关系;

[0024] 图 5 表示表 3 中的实施例 9-10 的 CRYSTAF 曲线,其绘制了累积浓度曲线的导数与结晶温度的函数关系。

### 具体实施方式

[0025] 在公开和描述本发明的化合物、组分、组合物和/或方法以前,应当理解到,除非另有声明,否则本发明并不局限于特定化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配体、茂金属结构等等,这些可以变化,除非另有声明。还应当理解到,本文所用术语仅仅为了描述具

体实施方式的目的,并非意欲限定。

[0026] 还必须注意到,在本说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一”、“一个”和“该”包括复数对象,除非另有声明。因此,例如在“被一个离去基团取代”的片段中提及的“一个离去基团”包括一个以上离去基团,结果所述片段可以被两个或多个上述基团取代。类似地,在“被一个卤原子取代”的片段中提及的“一个卤原子”包括一个以上的卤原子,结果所述片段可以被两个或多个上述卤原子取代,提及的“一个取代基”包括一个或多个取代基,提及的“一个配体”包括一个或多个配体等等。

[0027] 本发明的实施方式涉及一种通过改变如下中的至少一个或多个来控制聚烯烃诸如乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布的方法:反应器中氢气与乙烯的摩尔比、共聚单体与乙烯的摩尔比、反应器温度和乙烯的分压。

[0028] 在另一类实施方式中,本发明涉及一种改变具有双峰组成分布的乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布,以使在 CRYSTAF 或 TREF 实验中高温峰与低温峰的比率变化至少 10% 的方法。上述结果可以通过改变如下中的至少一个或多个来完成:反应器中的氢气与乙烯的摩尔比、共聚单体与乙烯的摩尔比、乙烯的分压和反应器温度,但可选基本上不会改变共聚物的密度。

[0029] 在另一类实施方式中,本发明涉及一种改变具有双峰组成分布的乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布,以使在 CRYSTAF 或 TREF 实验中高温峰与低温峰的比率变化至少 10% 的方法。这可以通过改变如下中的至少一个或多个来完成:氢气与乙烯的摩尔比、共聚单体与乙烯的摩尔比、乙烯的分压和反应器温度,但可选基本上不会改变共聚物的密度或熔融指数。

[0030] 在一类实施方式中,本发明涉及一种改变乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布的方法,其中,组成分布的变化以  $T_{75}-T_{25}$  数值变化 5°C 或更多为特征。这可以通过改变如下中的至少一个或多个来完成:氢气与乙烯的摩尔比、共聚单体与乙烯的摩尔比、乙烯的分压和反应器温度,但可选基本上不会改变共聚物的密度或熔融指数。

[0031] 在另一类实施方式中,本发明涉及一种改变乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布的方法,其中,组成分布的变化以  $T_{90}$  数值变化 5°C 或更多为特征。这可以通过改变如下中的一个或多个来完成:氢气与乙烯的摩尔比、共聚单体与乙烯的摩尔比、乙烯的分压和反应器温度,但可选基本上不会改变共聚物的密度或熔融指数。

[0032] 在另一类实施方式中,本发明涉及一种形成第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的方法,所述方法包括:使单催化体系(single catalyst system)、乙烯、至少一种乙烯以外的  $\alpha$ -烯烃在单一反应器中在可聚合条件下进行接触;

[0033] 其中所述第一和第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物二者都具有 0.910g/cc 或更高的密度、15-50 的熔融指数比并且在单一反应器中使用单一催化剂聚合,并且

[0034] (a) 其中,所述第一乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物以单峰组成分布为特征,其被表征为在 TREF 实验中具有单一峰;并且

[0035] 所述第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物具有多峰组成分布,其被表征为在 TREF 实验中具有至少两个峰;或者

[0036] (b) 其中,所述第一乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物具有多峰组成分布,其被表征为在 TREF 实验中具有至少两个峰;并且

[0037] 所述第二乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物具有单峰组成分布,其被表征为在 TREF 实验中具有

单一峰。

**[0038] 定义**

**[0039]** 本文所用术语“聚乙烯”指至少一种乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物,所述  $\alpha$ -烯烃例如为己烯和 / 或丁烯。

**[0040]** 本文所用术语“组成分布”(有时被称为“共聚单体组成分布”或“短链支链分布”并与这些可互换使用)是,构成聚乙烯树脂的分子中共聚单体的分布。组成分布可由本文所述 TREF 实验或 CRYSTAF 实验测定。

**[0041]** 本文所用“单峰组成分布”可通过如下确认:在本文所述 TREF 或 CRYSTAF 实验中仅具有一个特征峰(distinct peak)。多峰组成分布(有时在一些实施方式中,双峰组成分布)通过如下确认:在本文所述 TREF 或 CRYSTAF 实验中出现至少两个(例如两个或多个)特征峰,高温峰和低温峰。当图线的一般斜率(general slope)随着升温从正值变成负值时,出现“峰”。当出现两个“峰”时,其中图线的一般斜率随着升温从负值变成正值的两峰之间存在局部最小值。两个峰的相对比率可以按如下由 TREF 或 CRYSTAF 曲线确定:对 TREF 或 CRYSTAF 曲线中的各个峰进行 Gaussian 拟合,然后对各个峰下面积进行积分,其中整条曲线下积分被标准化为 100%。

**[0042]** 本文中所用“ $T_{90}$ ”、“ $T_{75}$ ”、“ $T_{25}$ ”值表示在本文所述 TREF 实验中分别洗脱聚合物的 90%、75%和 25%时的温度。

**[0043]** 本文所用“高密度分数”(高密度%)由在 TREF 或 CRYSTAF 中在较高温度下洗脱的峰下的积分来计算,其中整条曲线下的积分被标准化为 100%。

**[0044]** 本文所用“非结晶分数”(非结晶%)由在 CRYSTAF 实验中低于 30°C 的迹线中的阶跃式增加来表示。非结晶分数通过如下计算:对 CRYSTAF 曲线下的低温侧区域进行积分,其中整条曲线下积分被标准化为 100%。

**[0045]** 本文所用“密度”根据 ASTM D 1505 通过梯度技术测定。

**[0046]** 本文所用“熔融指数”根据 ASTM-D-1238-E (190°C, 2.16kg 载荷)测定。

**[0047]** 本文所用短语“基本上不会改变共聚物的密度”中“基本上”指,密度变化(+/-)在一些实施方式中小于 0.015g/cm<sup>3</sup>,在另一些实施方式中小于 0.008g/cm<sup>3</sup>,在另一些实施方式中小于 0.004g/cm<sup>3</sup>。

**[0048]** 本文所用短语“基本上不会改变共聚物的密度或熔融指数”中“基本上”指,密度变化(+/-)在一些实施方式中小于 0.015g/cm<sup>3</sup>,在另一些实施方式中小于 0.008g/cm<sup>3</sup>,在另一些实施方式中小于 0.004g/cm<sup>3</sup>,并且熔融指数变化(+/-)在一些实施方式中小于 2g/10min,在另一些实施方式中小于 1g/10min,在另一些实施方式中小于 0.5g/10min。

**[0049]** 本文所用“TREF”采用分析级的 TREF 仪器(得自 Polymerchar, Spain)测定,其中柱子的尺寸如下:内径(ID)7.8mm,外径(OD)9.52mm,柱长 15cm。该柱填充有钢球。将 0.5ml 聚合物在含有 6gBHT/4L (2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)的邻二氯苯(ODCB)(ODCB, Aldrich 99+%, 采用 0.5g BHT/4L 稳定)中的 6.4% (w/v) 溶液充入柱子中,并以 1.0°C/min 的恒定冷却速度由 140°C 冷却到 25°C。随后,将 ODCB 以 1.0ml/min 的流速抽吸通过柱子,并以 2°C/min 的恒定加热速率使柱温升高以洗脱聚合物。洗脱液中聚合物的浓度通过如下确定:使用红外探测器测量在 2857cm<sup>-1</sup> 波数下的吸收率。然后,由吸收率计算聚合物在溶液的浓度,并绘制成与温度的函数关系。

[0050] 本文所用“CRYSTAF”采用 PolymerChar S.A. 的型号 200 的商用仪器测定。将约 20-30mg 的聚合物置于反应器中,并在 160℃ 下溶解在 30ml 1,2-二氯苯 (ODCB, Aldrich 99+%, 采用 0.5g BHT/4L 稳定) 中 60 分钟,接着在 100℃ 下平衡 45 分钟。以 0.2℃/min 的结晶速率将聚合物溶液冷却至 0℃。使用双波长红外探测仪测量结晶时聚合物的浓度 ( $3.5\mu\text{m}$ ,  $2853\text{cm}^{-1}$  对称伸缩),在分析时补偿基线漂移 ( $3.6\mu\text{m}$ )。以一定的温度间隔监测溶液浓度,从而得到累积浓度曲线。该曲线相对于温度的导数 ( $dw/dT$ ) 表示在各个温度下结晶聚合物的重量分数。然后,将累积浓度曲线的导数绘制成与结晶温度的函数关系。

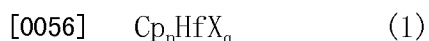
#### [0051] 催化剂组分

[0052] 催化体系包含任何适当的本领域已知并且可用在烯烃聚合中的催化剂组合物,这些催化剂诸如但不限于钒基催化剂、钛基 Ziegler-Natta 催化剂 (其可以包含镁组分)、茂金属 (诸如 4 族茂金属,优选茂钆和茂锆 (zirconocenes))、铬基和氧化铬基催化剂组合物以及 3-10 族配位型的催化体系 (例如双齿或三齿胺/亚胺与铁、钪、镍或锆的配位络合物)。如本文所用,引用元素周期表中的国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 符号 (2005 年 10 月 3 日, [www.iupac.org/reports/periodictable/](http://www.iupac.org/reports/periodictable/))。

[0053] 在一类实施方式中,聚合催化剂包含茂金属;在优选的实施方式中,催化剂组合物包含茂钆;在最优选的实施方式中,催化剂组合物中的茂金属基本上由茂钆组成,即钆与至少一种配体的一种金属络合物。

[0054] “钆茂”可以是一种催化剂组分,其包含一、二或三环戊二烯类型的钆络合物。在一个实施方式中,环戊二烯型的配体包括环戊二烯或与环戊二烯等瓣相似的配体及其取代形式。与环戊二烯等瓣相似的配体的代表性实例包括环戊菲基 (cyclopentaphenanthrenyl)、茛基、苯并茛基、茛基、八氢茛基、环辛四烯基、环戊环十二碳烯、苯并 [def] 茛基 (phenanthrindeny)、3,4-苯并茛基、9-苯基茛基、8-H-环戊 [a] 茛基、7H-二苯并茛基、茛并 [1,2-9] 蒽、噻吩并茛、噻吩并茛及其氢化形式 (例如 4,5,6,7-四氢茛基或  $\text{H}_4\text{Ind}$ ) 和取代形式,但并不排除其它与环戊二烯等瓣相似的配体。在一个实施方式中,茂钆是非桥接的双环戊二烯基茂钆及其取代形式。在另一实施方式中,茂钆不包括未被取代的桥接和非桥接双环戊二烯基茂钆和未被取代的桥接和非桥接双茛基茂钆,其中“未被取代的”含义是仅有氢基团结合到环上,其上没有其它基团。

[0055] 优选地,本发明中使用的茂钆可以由下式 (其中“Hf”是钆) 表示:



[0057] 其中,  $n$  是 1 或 2;  $q$  是 1、2 或 3; 每个  $\text{Cp}$  独立地是与钆结合中环戊二烯配体或环戊二烯等瓣相似的配体或其取代形式;  $X$  选自由如下组成的组: 氢、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基和  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  烯基; 并且其中当  $n$  为 2 时,各个  $\text{Cp}$  可以通过选自由如下组成的组的桥接基团  $A$  与彼此结合:  $\text{C}_1\text{-C}_5$  亚烷基、氧、烷基胺、甲硅烷基烃和甲硅烷氧基-烃基。 $\text{C}_1\text{-C}_5$  亚烷基的实例包括亚乙基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) 桥接基团; 烷基胺桥接基团的实例包括甲基氨基 ( $-(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ ); 甲硅烷基烃桥接基团的实例包括二甲基甲硅烷基 ( $-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$ ); 甲硅烷氧基-烃桥接基团包括 ( $-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-$ )。

[0058] 在式 (1) 所代表的钆茂的实施例中,  $n$  是 2,  $q$  是 1 或 2。

[0059] 本文所用术语“被取代的”指,被提及基团任意位置上的一个或多个氢被至少一个如下基团替代,所述基团选自诸如卤素基团 (尤其是 F、Cl、Br)、羟基、羰基、羧基、氨基、膦

基、烷氧基、苯基、萘基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基及其组合的基团。被取代烷基和芳基的实例包括,但不限于,酰基、烷氨基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳氨基及其组合。

[0060] 在另一类实施方式中,本发明中使用的茂铪可由下式表示:



[0062] 其中,各个 Cp 是环戊二烯基,并结合到铪上;各个 R 独立地选自氢和  $C_1$ - $C_{10}$  烷基,最优选选自氢和  $C_1$ - $C_5$  烷基;X 选自由氢、卤素、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基组成的组,更优选地,X 选自由卤素、 $C_2$ - $C_6$  烯基和  $C_1$ - $C_6$  烷基组成的组,最优选地,X 选自由氯、氟、 $C_1$ - $C_5$  烷基和  $C_2$ - $C_6$  烯基组成的组。在一个实施方式中,茂铪由以下式 (2) 表示,其中至少一个 R 基是如上所定义的烷基,优选为  $C_1$ - $C_5$  烷基,其它 R 基为氢。在另一实施方式中,各个 Cp 独立地被一个、两个、三个选自如下的基团取代:甲基、乙基、丙基、丁基及其异构体。

[0063] 在某些实施方式中,聚合过程可以这样实施:催化剂组合物是非均相的,并且催化剂组合物包含至少一种载体材料。所述载体材料可以是任何本领域已知用于担载催化剂组合物的材料,诸如为无机氧化物,优选为硅石、矾土、硅石-矾土、氯化镁、石墨、菱镁矿、氧化钛、氧化锆和蒙脱石,这些中的任意一种可以例如通过氟化工艺、烧结或本领域已知的其它工艺进行化学/物理改性。

[0064] 在一个实施方式中,载体材料可以通过 Malvern 分析测定的平均粒子尺寸为 0.1-100  $\mu\text{m}$ 、最优选 10-50  $\mu\text{m}$  的硅石材料。

[0065] 在一类实施方式中,催化剂组合物可以包含至少一种活化剂。上述活化剂是本领域已知的,其包括但不限于路易斯酸(诸如环状或低聚羟基氧化铝)以及所谓的非配位活化剂(“NCA”)。

[0066] 所述至少一种活化剂还可以包括铝氧烷(例如甲基铝氧烷 MAO)和被改性的铝氧烷(例如 MMAO 或 TIBAO)。活化剂是本领域广泛使用并已知的,其可以适于活化烯烃聚合的催化剂。

[0067] 在优选的实施方式中,活化剂是铝氧烷,最优选的是甲基铝氧烷,诸如 J. B. P. Soares 和 A. E. Hamielec 在 3(2)POLYMER REACTION ENGINEERING 131-200(1995)中所述的。铝氧烷可以共同担载在载体材料上,可选地铝与铪(Al:Hf)的摩尔比在 50:1 至 200:1 的范围内或在 80:1 至 120:1 的范围内。

#### [0068] 聚合工艺

[0069] “聚合反应器”可以是本领域已知可用在聚烯烃制造中的任何类型反应器。这种反应器的实例是连续气相反应器,更具体为连续流化床气相反应器。

[0070] 上述反应器通常能够在例如小于 10000kPa、优选小于 8000kPa、甚至更优选小于 6000kPa、甚至更优选小于 4000kPa、最优选小于 3000kPa 的总压下操作。

[0071] 在一类实施方式中,反应器是“连续”反应器,这意味着单体和催化剂组合物被连续或定期供入反应器中,同时聚合产物例如聚乙烯被连续或定期从反应器中取出。上述聚合反应器包括所谓的“淤浆”反应器、“溶液”反应器和“流化床气相”反应器。A. E. Hamielec 和 J. B. P. Soares 在 Polymerization Reaction Engineering-Metallocene Catalysts, 21 PROG. POLYM. SCI. 651-706(1996)中对上述反应器进行了概述。

[0072] 在一类具体的实施方式中,可用在本发明中的聚合反应器是连续流化床气相反应

器,其包含含有乙烯和共聚单体例如己烯、丁烯、辛烯以及 / 或者其混合物的供料流或“循环气”,乙烯和共聚单体二者通过任何适当的方式连续流过聚合反应器。上述反应器是本领域已知的,并且在美国专利 5,352,749、美国专利 5,462,999 和 WO 03/044061 中有详细描述。共聚单体的用量可以表示为,相对于反应器中的乙烯用量的摩尔比。优选地,供料流或“循环气”被提供来协助反应器保持乙烯和共聚单体的连续流动。

[0073] 在利用流化床气相反应器的实施方式中,使单体流通过聚合段。作为聚合段的例子,其可以包括与一个或多个出料罐、缓冲罐、净化罐和回收压缩机流体连通的反应器。在一个或多个实施方式中,反应器包括与减速区流体连通的反应区。反应区包含的床层生长聚合物颗粒,所形成的聚合物颗粒和催化剂组合物颗粒由通过反应区的以补充供料和循环流体的形式的可聚合组分和改性组分的连续流流化。优选地,补充供料包括可聚合单体,最优选包括乙烯和至少一种其它  $\alpha$ -烯烃,并且可以包括本领域已知且在例如美国专利 4,543,399、5,405,922 和 5,462,999 中公开的“冷凝试剂”。

[0074] 流化床具有大量密集的单个移动的粒子(优选聚乙烯粒子)这样的一般外观,如由通过床层的气体的穿过所产生的状态一样。通过床层的压降可以等于或略高于床层的重量除以横截面积的商。因此,这取决于反应器的几何形状。为了保持反应区中的流化床可靠,气体通过床层的表观速率必须超过流化所需最小流速。优选地,表观气体流速可以是最低流度的至少两倍。

[0075] 一般而言,反应区的高度和直径比可以在约 2 : 1 至约 5 : 1 的范围内变化。当然该范围的比值可以更大或更小,这取决于所需的产能。减速区的横截面积通常是反应区的横截面积的约 2 至约 3 倍。

[0076] 减速区具有较反应区更大的内径,并且可以是圆锥形。顾名思义,减速区由于横截面积增大而使气体的速度变慢。这种气体速度的降低使夹带的粒子落入床层中,从而减少夹带流出反应器的粒子量。从反应器顶部排出的气体是循环气流。

[0077] 循环流在压缩机中压缩,然后经过热交换区除去热量,接着返回床层。热交换区通常是热交换器,其可以是水平形式的或垂直形式的。如果需要,可以采用若干个热交换器以多个阶段降低循环气流的温度。还可以将冷凝器布置在热交换器的下游或者布置在若干个热交换器之间的中间点处。冷却后,循环流通过循环入口管线返回反应器。冷却的循环流吸收聚合反应所产生的反应热。

[0078] 通常,循环流返回反应器并通过气体分配板返回流化床。气体挡板优选被安装在反应器的入口处,以防止所含聚合物粒子沉淀并团聚成固体块,防止液体在反应器底部堆积并且有利于在其中含有循环气流中的液体的工艺与其中不含有液体的工艺之间转换,反之亦然。适用于该目的的示例性挡板在例如美国专利 4,933,149 和 6,627,713 中有描述。

[0079] 用于流化床的催化剂组合物或催化体系优选在气体(该气体对被储存的材料是惰性的或在聚合工艺期间不会反应,诸如氮气或氩气)覆盖的储罐中储存备用。可以在任何地点并且通过任何适当的方式将催化剂组合物加入反应体系或反应器中,优选将催化剂组合物这样加入反应体系:或者直接加入流化床;或者加入循环管线中最后的热交换器的下游(相对于流的最下游的交换器),在这些情况下,活化剂被加入床层或由分配器加入循环管线。在分配板上方的位置将催化剂组合物注入床层。优选地,催化剂混合物在床层中的与聚合物粒子发生良好混合的位置被注射。在分配板上方的位置注射催化剂组合物使

流化床聚合反应器运转得令人满意。

[0080] 可以采用各种方式将单体引入聚合区,所述方式包括通过喷嘴直接注射到床层上或循环气管线中。还可以通过布置在床层上方的喷嘴将单体喷射到床层顶部,这有助于避免由循环气流带出一些粉末。

[0081] 补充流体可以通过到反应器的单独管线供入床层中。补充流的组成通过气体分析仪测定。气体分析仪测定循环流的组成,并相应地调整补充流的组成,从而在反应区内保持基本上稳定状态的气态组成。气体分析仪可以是常规气体分析仪,其测定循环流的组成,以保持供料流组分比例。这种仪器可从大量不同的供应商购买。气体分析仪通常被布置为从位于减速区和热交换器之间的采样点接收气体。

[0082] 聚烯烃的生成速率可通过调节催化剂组合物的注射速率、活化剂的注射速率或二者来方便地控制。因为催化剂组合物的注射速率的任何变化都会使反应速率发生变化,从而使床层上的生热速率发生变化,所以进入反应器的循环流的温度被调节至适应生热速率的任何变化。这确保使床层的温度保持基本上恒定。当然对流化床和循环流冷却系统完全使用仪器测量可以探测床层上的任何温度变化,从而使操作员或常规自动控制系统能够对循环流的温度做适当调整。

[0083] 在给定的一组操作条件下,通过如下使流化床的高度保持基本上恒定:以微粒聚合物产物的形成速率取出一部分床层作为产物。因为生热速率与产物形成速率直接相关,所以反应器两端流体的温度升高的测量结果(流体入口温度和流体出口温度的差异)指示在恒定流体流速下微粒聚合物的形成速率,前提条件是入口流体中不存在可蒸发液体或者存在的可蒸发流体可忽略不计。

[0084] 当从反应器中取出颗粒聚合物产物时,理想并优选的是,将流体从产物中分离出来并使流体返回循环管线。存在数种本领域已知的方式来实施这种分离。美国专利 4,621,952 公开并要求保护一种被备选使用的产物排放系统。这种系统通常采用至少一对(平行的)罐,其包含串联排列的沉降罐和转移罐,并且经分离气相从沉降罐顶部返回到反应器中流化床顶部附近的位置。

[0085] 为了保持反应器的适当操作性和催化剂生产能力,优选的是,本文流化床气相反应器实施方式中的流化床的反应器温度在 70℃、75℃或 80℃至 90℃、95℃、100℃或 110℃的范围内,其中适当的温度范围包括本文所述任意温度上限与任意温度下限的任意组合。除了采用反应器温度作为保持反应器操作性和催化剂生产能力的手段以外,本发明还提供了一种除了其它变量之外还使用反应器温度来改变聚烯烃的组成分布的方法。

[0086] 在一类实施方式中,为了保持本发明中催化剂的适当生产力,优选的是,在优选的实施方式中存在于反应器中的乙烯的分压处于或高于 100psia(690kPa)、120psia(830kPa)、190psia(1300kPa)、200psia(1380kPa)、210psia(1450kPa)或 220psia(1515kPa);但低于 10000kPa。除了采用乙烯的分压作为保持催化剂生产能力的手段以外,本发明还提供了一种除了其它变量之外还使用乙烯的分压来改变聚烯烃的组成分布的方法。

[0087] 在某些实施方式中,本发明方法的特征在于,当乙烯分压变化至少 50kPa 或反应器温度变化至少 1℃或二者都发生时,制备的聚乙烯的组成分布发生变化。这种组成分布的变化可以以如下中的一个或多个为特征:

- [0088] a) 组成分布变化,使得  $T_{75}-T_{25}$  值变化至少  $5^{\circ}\text{C}$ ,或  $T_{90}$  值变化至少  $5^{\circ}\text{C}$  ;
- [0089] b) 在 TREF 或 CRYSTAF 实验中高温峰下的面积增加或减少至少 5% ;
- [0090] c) 非结晶聚合物链的分数变化至少 5%,其中,非结晶聚合物链的分数由 CRYSTAF 实验中  $30^{\circ}\text{C}$  以下的迹线的阶跃式增加来表示 ;
- [0091] d) 具有双峰组成分布的聚乙烯在 TREF 或 CRYSTAF 实验中一个峰减少,从而得到单峰组成分布 ;
- [0092] e) 具有单峰组成分布的聚乙烯在 TREF 或 CRYSTAF 实验中出现额外的峰,从而得到双峰组成分布。

[0093] 可以使用共聚单体与乙烯的摩尔比来控制所得乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的密度,其中共聚单体与乙烯的摩尔比越高,制备的聚乙烯密度越低。最终的聚乙烯产物可以包含 0-15wt% 或 0-20wt% 的共聚单体衍生单元。优选地,乙烯在一个实施方式中与含有 3-12 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚,在另一实施方式中与含有 4-10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚,在优选实施方式中与含有 4-8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚。在若干实施方式中,乙烯与 1-丁烯或 1-己烯共聚。

[0094] 共聚单体以将获得共聚单体在最终聚乙烯中的期望重量百分比含量(从而获得期望的密度)的任何水平存在。如本文所述的共聚单体与乙烯的摩尔比是在循环气中的共聚单体摩尔气体浓度与在循环气中的乙烯摩尔气体浓度的比。在一个实施方式中,共聚单体在循环气中与乙烯的摩尔比(共聚单体:乙烯)在 0.0001 至 0.20 或 0.10 的范围内;在另一实施方式中,在 0.001 至 0.1 的范围内;在另一实施方式中,在 0.001 至 0.050 的范围内;在另一实施方式中,在 0.002 至 0.030 的范围内,其中,适当的范围包括本文所述任意上限与任意下限的任意组合。除了提供一种用于控制制成聚烯烃的基本性质(诸如  $I_{21}$  和/或  $I_2$  和本体密度)的手段以外,本发明还可以提供了一种除了其它变量之外还使用共聚单体与乙烯的比来改变聚烯烃组成分布的方法。

[0095] 还可以将氢气加入聚合反应器中以实现所需熔融指数,诸如  $I_{21}$  或  $I_2$ 。在一个实施方式中,氢气与循环气流中全部乙烯单体的比(ppm  $\text{H}_2$  : mol%  $\text{C}_2$ ) 在 0 到 60 : 1 的范围内,在另一实施方式中在 0.10 : 1(0.10) 至 50 : 1(50) 的范围内,在另一实施方式中,在 0.12-40 的范围内,在另一实施方式中,在 0.15-35 的范围内,其中适当的范围包括本文所述任意上限与任意下限的任意组合。除了提供一种用于控制制成聚烯烃基本性质(诸如  $I_{21}$  和/或  $I_2$  和本体密度)的手段以外,本发明还可以提供了一种除了其它变量之外还使用氢气与乙烯比来改变聚烯烃组成分布的方法。

[0096] 在一些实施方式中,本发明方法的特征在于:当反应器中氢气与乙烯的比或者反应器中共聚单体与乙烯的比或这二者变化至少 5% 时,所制备的聚乙烯的组成分布发生变化。这种组成分布的变化可以以如下中的一个或多个为特征:

- [0097] a) 组成分布变化,使得  $T_{75}-T_{25}$  值变化至少  $5^{\circ}\text{C}$ ,或  $T_{90}$  值变化至少  $5^{\circ}\text{C}$  ;
- [0098] b) 在 TREF 或 CRYSTAF 实验中高温峰下的面积增加或减少至少 5% ;
- [0099] c) 非结晶聚合物链的分数变化至少 5%,其中,非结晶聚合物链的分数用 CRYSTAF 实验中  $30^{\circ}\text{C}$  以下的迹线的阶跃式增加来表示 ;
- [0100] d) 具有双峰组成分布的聚乙烯在 TREF 或 CRYSTAF 实验中一个峰减少,从而得到单峰组成分布 ;

[0101] e) 具有单峰组成分布的聚乙烯在 TREF 或 CRYSTAF 实验中出现额外峰,从而得到双峰组成分布。

#### [0102] 聚合物

[0103] 本发明适于形成宽范围的聚乙烯共聚物。在一个实施方式中,由本发明方法制备的聚乙烯具有 0.01 至 200dg/min 的熔融指数 ( $I_2$ , 根据 ASTM-D-1238-E 190°C /2.16kg 测定)。而且,聚乙烯的  $I_{21}/I_2$  ( $I_{21}$ , 根据 ASTM-D-1238-F 190°C /2.16kg 测定) 值在一个实施方式中在 10 到 100 的范围内,在另一实施方式中在 10 到 50 的范围内,在另一实施方式中在 12 到 40 的范围内,在另一实施方式中在 15 到 35 的范围内。

[0104] 本文所述聚乙烯的密度 (根据 ASTM D792 测定) 可以在 0.910 至 0.975g/cm<sup>3</sup> 的范围内,优选在 0.910 至 0.965g/cm<sup>3</sup> 的范围内,更优选在 0.910 至 0.960g/cm<sup>3</sup> 的范围内。

[0105] 聚乙烯的分子量分布在一个实施方式中在 2 到 15 的范围内,在另一实施方式中在 2 到 10 的范围内,在另一实施方式中在 2.5 到 8 的范围内,在另一实施方式中在 2.5 到 5 的范围内,其中适当的范围包括本文所述任意上限与任意下限的任意组合

[0106] 聚乙烯的己烷可抽提物值 (根据 21 CFR 177.1520(d)(3)(i) 测定) 在一个实施方式中小于 2%,在另一实施方式中小于 1%。

[0107] 在某些实施方式中,聚乙烯基本上不具有铬、铅、钒或钛含量,即仅是本领域普通技术人员认为是这些金属的痕量的量,诸如小于 0.01ppm。在其它实施方式中,聚乙烯包含 0.001 至 4ppm 的铅,更优选包含 0.001 至 3ppm 的铅。金属含量可以通过本领域已知的 X 射线荧光分析 (XRF) 或电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定。

[0108] 可以通过任意适当手段使聚乙烯形成任何可用的制品。本发明的聚乙烯适于通过浇铸或吹膜挤出工艺制成膜。本发明的聚乙烯特别适于通过旋转模塑工艺或注塑工艺形成制品。上述工艺是本领域公知的。典型的旋转模塑制品包括用于运输液体的大容器、卷筒 (drum)、农业罐以及大型部件,诸如划艇或大型游戏玩具 (playground toy)。通常注塑制品包括家用器皿、薄壁容器和容器的盖子。

[0109] 本发明人预期到,本发明的聚乙烯可以与其它聚合物和 / 或添加剂共混,从而形成可用在制品中的组合物。该共混物可以通过铸膜挤出、吹膜挤出、旋转模塑或注塑工艺形成上述制品。

[0110] 一类实施方式和本发明的一个方面涉及使乙烯和一种或多种  $\alpha$ -烯烃与催化体系在聚合反应器中聚合,其中,可以通过改变如下中的一个或多个来改变组成分布:共聚单体与乙烯的摩尔比、氢气与乙烯的摩尔比、乙烯的分压和反应器温度。优选地,聚合反应器是在小于 10000kPa 压力下操作的单一连续气相反应器,催化体系包括单茂金属催化剂,诸如本文所述那些。优选地,单茂金属体系包括茂钨。

#### [0111] 实施例

[0112] 应当理解到,尽管本发明结合本发明的特定实施方式进行描述,但是前述描述意欲说明本发明的范围,并非对此进行限制。其它方面、优点和修正对于本发明领域的普通技术人员来说是明显的。

[0113] 因此,以下实施例是为了完全公开并为本领域普通技术人员提供如何制备和使用本发明的化合物的描述,并非意欲限制本发明的范围。

#### [0114] 实施例 1-8

[0115] 根据以下过程制备乙烯/1-己烯共聚物。催化剂组合物包括硅石担载的二氯二(正丙基环戊二烯基)合铪以及甲基铝氧烷,其中 Al : Hf 比为约 80 : 1 至 130 : 1。制备催化剂组合物的方法在例如美国专利 6,242,545 中进行了描述。催化剂组合物被注射喷洒进入流化床气相聚合反应器中。更具体地,聚合在直径为 152.4mm 的、在约 2068kPa 总压下操作的气相流化床反应器中进行。反应器床层的重量为约 2kg。流化气体以约 0.6m/s 的速度通过床层。离开床层的流化气体进入位于反应器上部的树脂分离区。然后,流化气体进入循环环线并通过循环气体压缩机和水冷热交换机。调节壳层水温,以保持反应器的温度为如表 1 和表 2 所示的。紧靠压缩机上游将乙烯、氢气、1-己烯和氮气以如下用量加入循环气体环线中,该用量足以保持表 1 和表 2 中表示的所需气体浓度。气体浓度通过在线气体分数分析仪(vapor fraction analyzer)测定。以分批模式将产物(聚乙烯粒子)从反应器中取出并加入净化容器中,然后将其转移到产物库中。树脂中残余的催化剂和活化剂采用湿氮气冲洗在产物滚筒中失活。催化剂通过不锈钢注射管以足以保持所需聚合物的生成速率的速度加入反应器中。“ $C_6/C_2$  流量比 (FR)”是 1bs 的 1-己烯共聚单体供料与加入反应器中的乙烯磅数的比,而  $C_6/C_2$  比是循环气中 1-己烯摩尔气体浓度与循环气中乙烯摩尔气体浓度的比值。 $C_6/C_2$  比由循环气气体分数分析仪获得,而  $C_6/C_2$  流量比由测量质量流量得到。循环气是反应器中的气体,其由围绕反应器的循环管线的流出物测定。下表(表 1-3)中报道的比值是反应器中的气体浓度。每 9 分钟取样,因而所报道的  $C_6/C_2$  比值是动态平均值(running average)。表 1 和表 2 总结了各自的气体浓度和反应器变量以及所得聚合物的密度和熔融指数。

#### [0116] 实施例 9-13

[0117] 在与实施例 1-8 所用类似的连续气相流化床反应器中制备乙烯/1-己烯共聚物,不同之处在于,直径为 14 英寸(355.6mm)以及变化的反应器温度和乙烯分压。催化剂组合物包括硅石担载的二氯二(正丙基环戊二烯基)合铪以及甲基铝氧烷,其中 Al : Hf 比为约 80 : 1 至 130 : 1。表 3 总结了各自的气体浓度和反应器变量以及所得聚合物的密度和熔融指数。

[0118] 表 1 涉及采用二氯二(正丙基环戊二烯基)合铪催化剂进行乙烯和 1-己烯的气相聚合,其中反应器中共聚单体和氢气的量发生变化,同时将密度保持在约  $0.922\text{g}/\text{cm}^3$  至约  $0.926\text{g}/\text{cm}^3$  的范围内。根据 ASTM-D-1238-E(190℃,2.16kg 载荷)测定熔融指数。根据 ASTM D 792 测定密度。如本文所述测量  $T_{90}$ 、 $T_{75}$  和  $T_{25}$ 。

#### [0119] 表 1

#### [0120]

| 实施例                                | -001   | -002   | -003   | -004    |
|------------------------------------|--------|--------|--------|---------|
|                                    |        |        |        |         |
| 工艺参数                               |        |        |        |         |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 摩尔比 | 8.7E-4 | 4.6E-4 | 4.6E-4 | 0.14E-4 |
| C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 摩尔比 | 0.013  | 0.011  | 0.009  | 0.005   |

|                                  |        |        |        |        |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| C2 分压 (psi)                      | 130    | 130    | 130    | 130    |
| RX 压力 (psig)                     | 300    | 300    | 300    | 300    |
| H2 浓度摩尔 ppm                      | 296    | 162    | 162    | 49     |
| H2 流量 /sccm                      | 8.3    | 4.66   | 5.8    | 0      |
| C6 浓度 (mol%)                     | 0.44   | 0.37   | 0.31   | 0.17   |
| C2 浓度 (mol%)                     | 33.9   | 34.9   | 35     | 35.1   |
| C6/C2 流量比                        | 0.071  | 0.059  | 0.047  | 0.022  |
| C2 流量 (g/hr)                     | 390    | 478    | 551    | 551    |
| 反应器温度 (°C)                       | 79.5   | 79.5   | 79.5   | 79.5   |
| 产量 g(聚合物)/hr                     | 337    | 404    | 469    | 431    |
| 保留时间 (hr)                        | 5.6    | 4.7    | 4.1    | 4.4    |
| 平均速度 (ft/s)                      | 1.55   | 1.58   | 1.57   | 1.58   |
| 树脂性质                             |        |        |        |        |
| T <sub>90</sub>                  | 94.2   | 95.2   | 96     | 97.5   |
| T <sub>75</sub> -T <sub>25</sub> | 15.1   | 11.8   | 9.1    | 2.2    |
| 熔融指数 (dg/min)                    | 10.7   | 1.4    | 1.8    | 0.15   |
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> )          | 0.9237 | 0.9219 | 0.9255 | 0.9244 |

[0121] 实施例 1-4 中所述的聚合物具有类似的密度（介于约 0.922g/cm<sup>3</sup> 和约 0.926g/cm<sup>3</sup> 之间），但具有不同的组成分布。在恒定反应器压力和温度下，组成分布随着共聚单体 / 乙烯和氢气 / 乙烯比值的变化而发生变化。表 1 总结了各自的气体浓度和反应器变量以及实施例 1-4 所制备聚合物的密度和熔融指数。T<sub>75</sub>-T<sub>25</sub> 表示组成分布的变化。

[0122] 图 1 表示共聚单体 / 乙烯和氢气 / 乙烯比值对组成分布的影响。如图所示，随着共聚单体 / 乙烯比值的增加，组成分布变宽。因为共聚单体 / 乙烯比值的增加通常使密度降低，因此可以向反应器中添加氢气来抵消共聚单体浓度增加的密度降低作用。随着共聚单体浓度的增加，T<sub>75</sub>-T<sub>25</sub> 值的增加进一步表明组成分布加宽。

[0123] 实施例 2 和 3 表明共聚单体 / 乙烯比值的变化如何影响所得聚合物的组成分布的宽度以及组成分布的形态。在恒定的氢气浓度下共聚单体 / 乙烯比值的增加可以用于加宽组成分布。TREF 曲线表示在图 1 中。

[0124] 实施例 2 和 3 进一步表明,在恒定的氢气浓度下共聚单体 / 乙烯比值的增加可以用于将单峰组成分布变成双峰组成分布。组成分布 (TREF 曲线) 表示在图 1 中。

[0125] 表 2 涉及采用二氯二 (正丙基环戊二烯基) 合铪催化剂进行乙烯和 1-己烯的气相聚合,其中反应器中共聚单体和氢气的量发生变化,同时密度被保持在约  $0.914\text{g}/\text{cm}^3$  至约  $0.917\text{g}/\text{cm}^3$  的范围内。根据 ASTM-D-1238-E (190°C, 2.16kg 载荷) 测定熔融指数。根据 ASTM D 792 测定密度。如本文所述测量  $T_{90}$ 、 $T_{75}$  和  $T_{25}$ 。

[0126] 表 2

[0127]

| 实施例          | -005            | -006            | -007             | -008             |
|--------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 工艺参数         |                 |                 |                  |                  |
| H2/C2 摩尔比    | $1.7\text{E}-4$ | $5.3\text{E}-4$ | $13.3\text{E}-4$ | $33.1\text{E}-4$ |
| C6/C2 摩尔比    | 0.012           | 0.013           | 0.016            | 0.015            |
| C2 分压 (psi)  | 130             | 130             | 130              | 130              |
| RX 压力 (psig) | 300             | 300             | 300              | 300              |
| 反应器温度 (°C)   | 75              | 75              | 80               | 80               |
| H2 浓度摩尔 ppm  | 59              | 184             | 465              | 1161             |
| H2 流量 /sccm  | 0               | 5.18            | 14.6             | 36.99            |
| C6 浓度 (mol%) | 0.42            | 0.47            | 0.56             | 0.52             |
| C2 浓度 (mol%) | 35              | 35              | 35               | 35               |
| C6/C2 流量比    | 0.073           | 0.089           | 0.131            | 0.14             |
| C2 流量 (g/hr) | 614             | 511             | 536              | 545              |
| 产量 g(聚合物)/hr | 487             | 431             | 460              | 475              |
| 保留时间 (hr)    | 3.9             | 4.3             | 4.1              | 4                |
| 平均速度 (ft/s)  | 1.6             | 1.6             | 1.59             | 1.57             |
| 树脂性质         |                 |                 |                  |                  |
| $T_{90}$     | 95.4            | 94.7            | 88.4             | 81.5             |

|                         |        |        |        |        |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $T_{75}-T_{25}$         | 11     | 22.5   | 18.9   | 19.9   |
| 高密度%                    | 50.6   | 35.9   | 9.3    | 3.8    |
| 熔融指数 (dg/min)           | 0.077  | 1.08   | 9.4    | 158    |
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.9144 | 0.9172 | 0.9155 | 0.9164 |

[0128] 实施例 5-8 中所述的聚合物具有类似的密度（介于约 0.914g/cm<sup>3</sup> 和约 0.917g/cm<sup>3</sup> 之间），但具有不同的组成分布。在恒定反应器压力下，组成分布随着共聚单体 / 乙烯和氢气 / 乙烯比值的变化而发生变化。表 2 总结了各自的气体浓度和反应器变量以及实施例 5-8 所制备聚合物的密度和熔融指数。

[0129] 图 2 示出了共聚单体 / 乙烯比值和氢气 / 乙烯比值对组成分布的影响。如图所示，随着氢气 / 乙烯比值的增加，组成分布变宽，并且高温峰与低温峰的相对量发生变化。这个变化的特征在于：TREF 曲线中的低温峰对比高温峰而增大以及高密度%降低。

[0130] 表 3 涉及采用二氯二（正丙基环戊二烯基）合铪催化剂进行乙烯和 1-己烯的气相聚合，其中乙烯分压和反应器温度发生变化，同时保持反应器中的 C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 比恒定和氢气浓度恒定。根据 ASTM-D-1238-E (190°C, 2.16kg 载荷) 测定熔融指数。根据 ASTM D 792 测定密度。

[0131] 表 3

[0132]

| 实施例                                | 9      | 10     | 11     | 12     | 13     |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 工艺参数:                              |        |        |        |        |        |
| 反应器温度 (°C)                         | 85     | 75     | 75     | 90     | 90     |
| 反应器压力 (psi)                        | 350    | 350    | 350    | 350    | 350    |
| C2PP (psi)                         | 220    | 180    | 240    | 240    | 180    |
| 循环气体速率 (ft./sec)                   | 1.9    | 1.9    | 1.9    | 1.9    | 1.9    |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 摩尔比 | 6.5E-4 | 6.5E-4 | 6.5E-4 | 6.5E-5 | 6.5E-4 |
| C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 摩尔比 | 0.017  | 0.017  | 0.017  | 0.017  | 0.017  |
| 保留时间(hr.)                          | 2.9    | 2.7    | 3.1    | 3.5    | 3.0    |
| 床层重量(lbs.)                         | 110    | 110    | 110    | 110    | 110    |
| 生产能力 (g 聚合物/g 催化剂)                 | 3624   | 3728   | 4200   | 3099   | 2628   |
| 树脂性质:                              |        |        |        |        |        |
| 熔融指数(dg/min)                       | 0.65   | 0.70   | 0.90   | 0.35   | 0.32   |
| 密度(g/cc)                           | 0.917  | 0.916  | 0.923  | 0.915  | 0.910  |
| %高密度                               | 60.0   | 53.3   | 67.0   | 57.5   | 35.0   |
| %非结晶                               | 2.6    | 14.3   | 11.1   | 1.4    | 0.8    |

[0133] 实施例 9-13 中所述聚合物采用变化的乙烯分压和反应器温度以及恒定的  $C_6/C_2$  比和恒定的氢气浓度来制备。

[0134] 图 3 所示的实施例 12 和 13 的 CRYSTAF 曲线表明了乙烯分压对组成分布的影响。实施例 12 采用较高的乙烯分压 (240psi) 制造。其高温峰与低温峰相比相对较强。实施例 13 在较低的乙烯分压 (180psi) 下制造,但同时保持其它变量基本上恒定。与实施例 12 相比,实施例 13 具有较弱的高温峰和较强的低温峰。

[0135] 图 4 表示实施例 11 和 12 的 CRYSTAF 曲线,并且表明了反应器温度对所制备的聚合物的组成分布的影响。实施例 11 和 12 在类似条件下制备,不同之处在于,实施例 11 在较低的反应温度下制备。在较高反应器温度下制备的聚合物具有双峰组成分布。较低的反应器温度使高密度聚合物 (% 高密度) 的分数明显增加,并且低温反应器温度下制备的聚合物的组成分布进一步如下变化:在较低结晶温度下的峰减小,从而得到单峰组成分布。而且,较低反应器温度使非结晶聚合物链的分数增加,低于 30°C 的 CRYSTAF 迹线中的阶跃式增加证明了这一点。

[0136] 图 5 表示实施例 9 和 10 的 CRYSTAF 曲线。图 5 表明,通过调节反应器温度和乙烯分压可以制备具有类似密度但具有不同组成分布的两种树脂。在较低反应器温度和较低乙烯分压下制备的树脂 (实施例 10) 具有较低的高密度分数 (% 高密度) 但具有较高的非结晶分数。

[0137] 如上所陈述的,理想的是,控制乙烯  $\alpha$ -烯烃共聚物的组成分布并制备聚乙烯树脂而无需改变催化剂组成以及无需使用多重反应器。在本文所述各种实施方式中,本发明提出利用氢气浓度、共聚单体与乙烯的比值、反应器温度和乙烯分压中的至少一个与催化剂体系组成来设计聚合物产物诸如乙烯的熔融指数、密度和组成分布中的至少一个。

[0138] 除非另有说明,短语“基本由... 组成”和“基本上由... 组成的”不排除其它步骤、元素或材料的存在 (无论是否在说明书中提及),前提是这些步骤、元素和材料不影响本发明基础的、新颖的特性,而且该短语不排除与所用元素和材料相关的常见的杂质。

[0139] 为了简便起见,本文中仅仅明确公开了某些数值范围。然而,某一下限可以与任何其它上限组合用于限定未明确记载的范围,类似地,某一下限可以与任何其它下限组合用于限定未明确记载的范围,同样,某一上限也可以与任何上限组合用于限定未明确记载的范围。另外,两端点之间的每个点或单独值也包含在范围内 (即使没有明确记载)。因此,每个点或单独值本身可作为上限或下限与其它点或单独值或其它上下限组合用于限定未明确记载的范围。

[0140] 通过引用将所有的现有技术文献结合在本文中,前提是其公开内容不与本发明的描述相矛盾。此外,本文引用的所有参考文献 (包括测试过程、出版物、专利、期刊论文等) 均通过引用结合在本文中,前提是其公开内容不与本发明的描述相矛盾。

[0141] 尽管根据大量实施方式和实施例来描述本发明,本领域技术人员应当理解,在不脱离本发明的范围和精神的的前提下,可以根据本文的公开内容而设计出其它的实施方式。

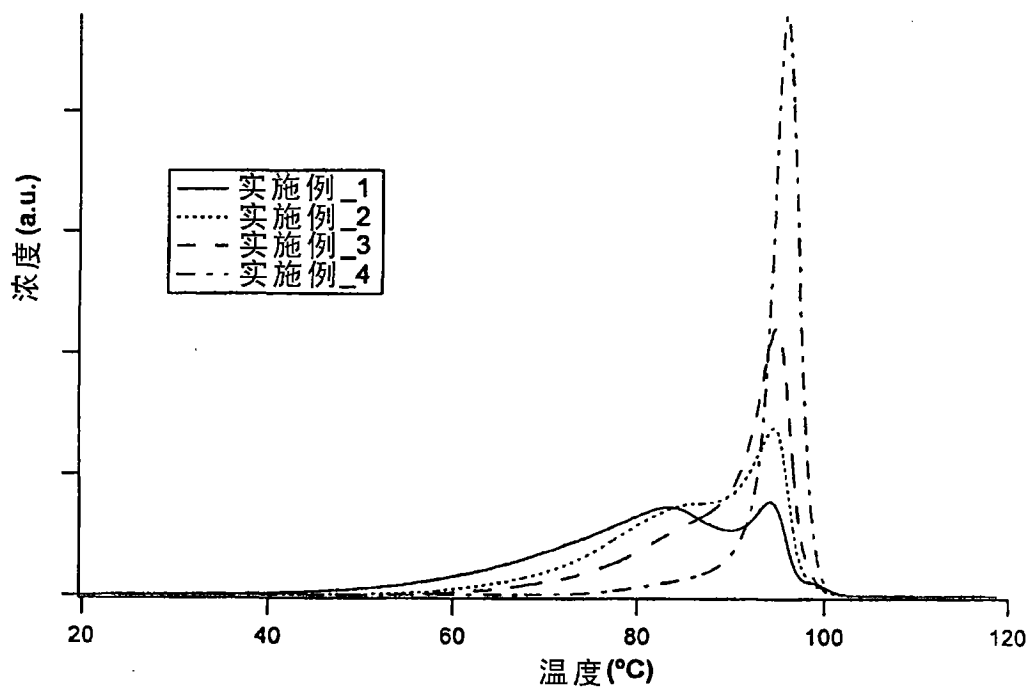


图 1

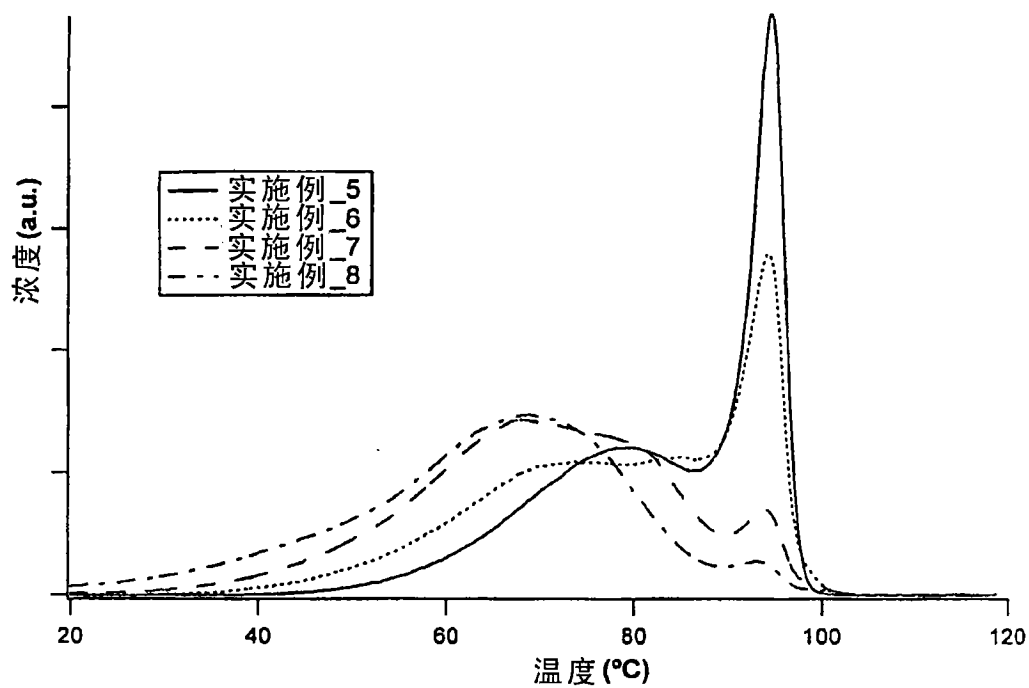


图 2

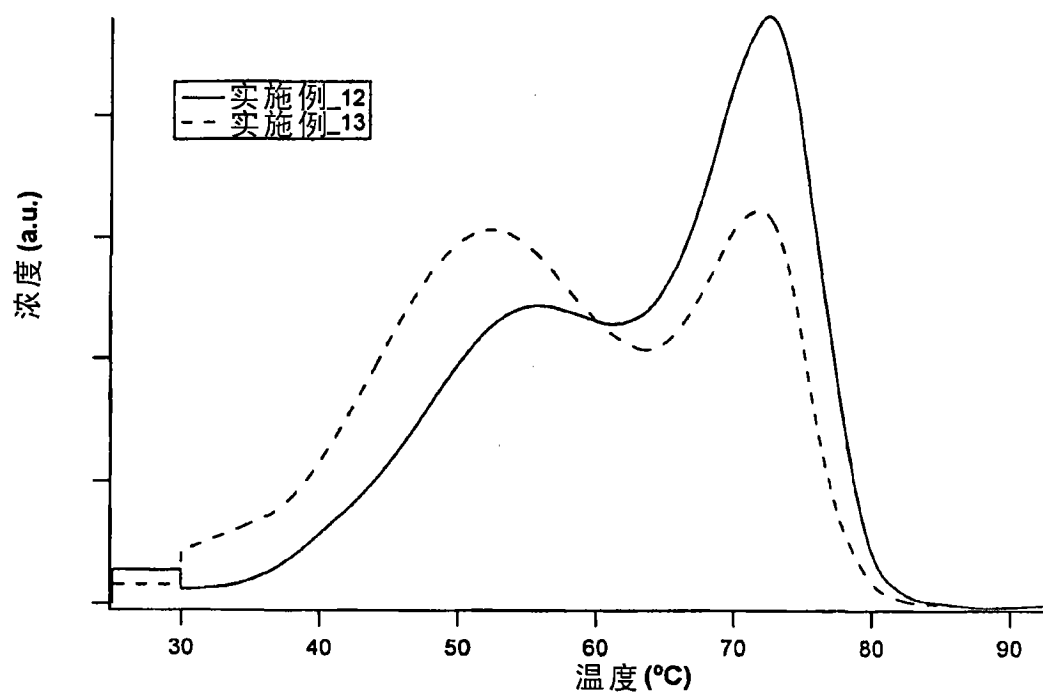


图 3

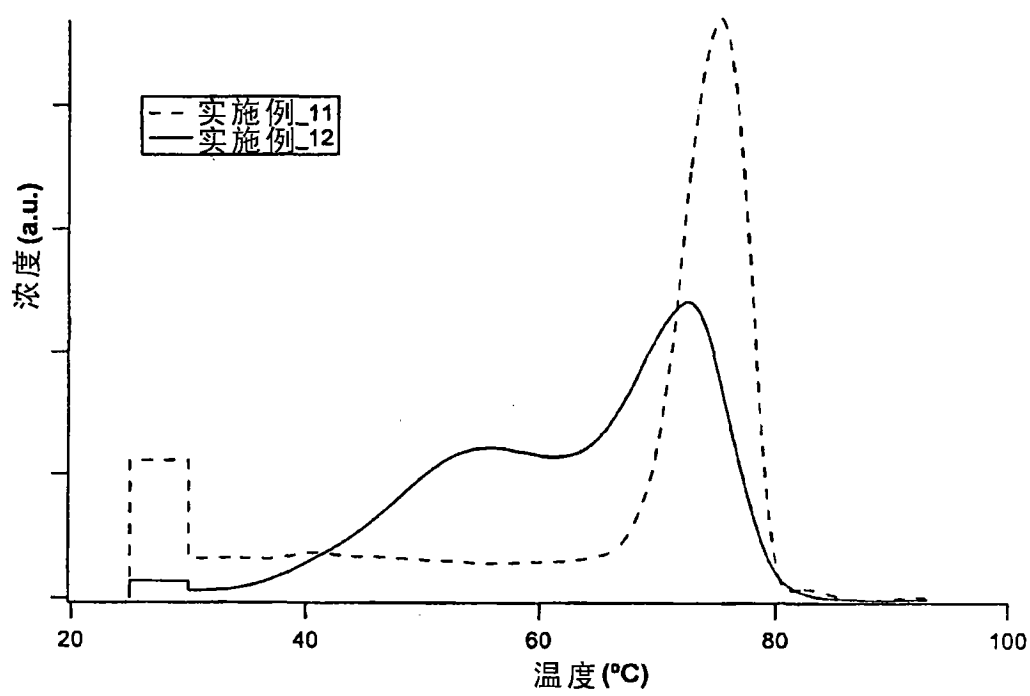


图 4

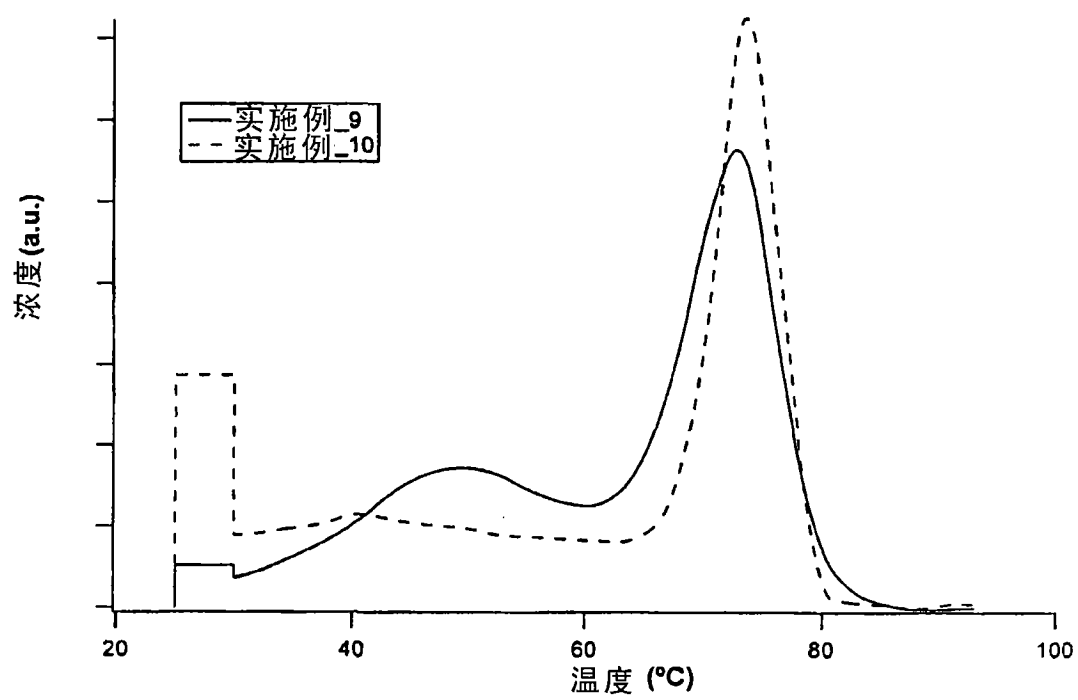


图 5