



(10) 授权公告号 CN 109415544 B

(45) 授权公告日 2022.07.05

(21) 申请号 201780033880.4

(22) 申请日 2017.05.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109415544 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据

16172061.0 2016.05.31 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/062902 2017.05.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/207493 EN 2017.12.07

(73) 专利权人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 刘毅 V·苏梅林 R·图佩

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理有限公司 11728

专利代理师 尹吉伟

(51) Int.Cl.

C08L 23/08 (2006.01)

审查员 范燕迪

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

聚合物组合物以及用于生产该聚合物组合物的方法

(57) 摘要

本文公开了包含基础树脂的聚乙烯组合物。所述基础树脂包含乙烯均聚物或共聚物组分(A1),以及乙烯均聚物或共聚物组分(A2)。组分(A1)具有比组分(A2)低的重均分子量。所述基础树脂具有等于或小于8.0g/10min的熔体流动速率 MFR_{21} 以及930kg/m³至950kg/m³的密度。聚乙烯组合物具有0.01g/10min至0.3g/10min的熔体流动速率 MFR_5 、等于或大于20的流动速率比 $FRR_{21/5}$ 以及等于或小于30的重均分子量和数均分子量的比(M_w/M_n)。所述聚乙烯组合物还具有小于1000MPa的拉伸模量。本文还公开了用于生产包含聚乙烯基础树脂的聚乙烯组合物的方法。

1. 一种聚乙烯组合物,其包含基础树脂,所述基础树脂包含
 - (a) 乙烯均聚物或共聚物组分(A1);和
 - (b) 乙烯均聚物或共聚物组分(A2),其中
 - (I) 组分(A1)具有比组分(A2)低的重均分子量;
 - (II) 所述基础树脂具有 $930\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $950\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度;
 - (III) 所述基础树脂具有等于或小于 $8.0\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_{21} ;
 - (IV) 所述聚乙烯组合物具有 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.3\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_5 ;
 - (V) 所述聚乙烯组合物具有等于或大于25的流动速率比 $\text{FRR}_{21/5}$;
 - (VI) 所述聚乙烯组合物的重均分子量和数均分子量的比(M_w/M_n)等于或小于30;并且
 - (VII) 所述聚乙烯组合物具有小于 1000MPa 的拉伸模量。
2. 根据权利要求1所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物的重均分子量和数均分子量的比(M_w/M_n)为5至30。
3. 根据权利要求1所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物具有的拉伸模量不大于 950MPa 。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物具有的拉伸模量为至少 700MPa 。
5. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述基础树脂具有的密度为 $933\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $947\text{kg}/\text{m}^3$ 。
6. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物具有的在 747Pa 的剪切应力下的粘度为 $300\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $700\text{kPa}\cdot\text{s}$ 。
7. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物的 $\text{ETA}_{0.05\text{rad/s}}$ 与 $\text{ETA}_{300\text{rad/s}}$ 的比为110至180。
8. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物具有的熔体流动速率 MFR_5 为 $0.05\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.3\text{g}/10\text{min}$ 。
9. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述基础树脂具有的熔体流动速率 MFR_{21} 为等于或小于 $7.0\text{g}/10\text{min}$ 。
10. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物具有的应变硬化模量为大于 75MPa 。
11. 根据权利要求1-3任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物具有的失效时间为根据ISO 1167在 80°C 和 5.4MPa 下测定的至少400h。
12. 一种由权利要求1-11任一项所述的聚乙烯组合物制成的制品。
13. 如权利要求1-11任一项所述的聚乙烯组合物在生产制品中的用途。
14. 一种用于生产包含聚乙烯基础树脂的聚乙烯组合物的方法,其包括以下步骤:
 - (a) 在聚合催化剂的存在下,聚合乙烯和任选地至少一种共聚单体以形成乙烯均聚物或共聚物组分(A1);并且
 - (b) 在与聚合所述组分(A1)相同或不同的一种或几种聚合催化剂的存在下,聚合乙烯和任选地至少一种共聚单体以形成乙烯均聚物或共聚物组分(A2);并且其中

(I) 组分 (A1) 具有比组分 (A2) 低的重均分子量, 并且所述催化剂的至少一种是齐格勒-纳塔 (ZN) 催化剂;

(II) 所述基础树脂具有 930kg/m^3 至 950kg/m^3 的密度;

(III) 所述基础树脂具有等于或小于 $8.0\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_{21} ;

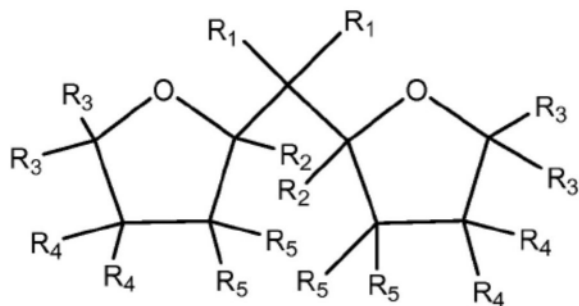
(IV) 所述聚乙烯组合物具有 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.3\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_5 ;

(V) 所述聚乙烯组合物具有等于或大于 20 的流动速率比 $\text{FRR}_{21/5}$;

(VI) 所述聚乙烯组合物的重均分子量和数均分子量的比 (M_w/M_n) 等于或小于 30; 并且

(VII) 所述聚乙烯组合物具有小于 1000MPa 的拉伸模量

其中所述齐格勒-纳塔 (ZN) 催化剂包含具有式 (I) 的内部有机化合物:



(I)

其中, 在式 (I) 中, R_1 至 R_5 相同或不同并且是氢、直链或支链 C_1 - C_8 烷基基团、或 C_3 - C_8 烯基基团、或 R_1 至 R_5 中的两个或更多个可以形成一个环, 并且两个含氧环各自是饱和的或不饱和的。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其包括如下额外步骤:

(a) 提供 $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 加合物的固体载体颗粒; (b) 用第 13 族金属的化合物预处理步骤 (a) 的所述固体载体颗粒; (c) 用第 4 族至第 6 族的过渡金属化合物处理步骤 (b) 的预处理的固体载体颗粒; (d) 回收固体催化剂成分; (e) 在步骤 (c) 之前, 将所述固体载体颗粒与具有式 (I) 的内部有机化合物接触; 和 (f) 将所述固体催化剂成分送入第一聚合阶段, 其中在加合物 $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 中的 R 为具有 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基基团并且 m 为从 0 至 6 的数值。

聚合物组合物以及用于生产该聚合物组合物的方法

技术领域

[0001] 本公开大体涉及一种聚合物组合物和一种用于生产该聚合物组合物的方法。特别地,本公开涉及一种包含至少两种乙烯均聚物或共聚物组分的多峰乙烯组合物。本公开还涉及一种由该聚合物组合物制成的制品(如管子或配件)以及该聚合物组合物用于生产该制品的用途。

背景技术

[0002] 由聚合物组合物制成的管子具有许多使用目的,如用来运输液体或气体。通常,管子必须能够承受压力,因为液体或气体通常是加压的。如今,包含聚乙烯的聚合物组合物经常用于制造管子。这种聚合物组合物可以包含例如具有不同重均分子量的两种或更多种聚乙烯组分。这种聚合物组合物经常被称为是多峰的并且它们具有良好的化学和物理性质。组分可以含有乙烯均聚物或共聚物。共聚单体的含量以及共聚单体的类型可以变化,共聚单体通常是 α -烯烃共聚单体。每个组分的组合物以及这些组分之间的相对比例(常被称为份额)对多峰组合物的性质具有重大影响。另外,聚合条件(例如反应器类型、反应物浓度和聚合催化剂的类型)对组分的性质具有显著影响。

[0003] EP 1574549公开了一种由双峰线性低密度聚乙烯组合物制成的管子。在制备中使用齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂。该组合物具有 $910\text{kg}/\text{m}^3$ - $940\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度(ISO 1183)、 $<800\text{MPa}$ 范围的E-模量(ISO 527)和 $<2\text{g}/10\text{min}$ 的在 $190^\circ\text{C}/2\text{kg}$ 下的熔体流动速率(MFR_2)。在齐格勒-纳塔催化剂存在下聚合的双峰聚乙烯材料的耐压数据在PE80要求的水平。

[0004] WO 2008/064809公开了一种包含聚乙烯基础树脂的聚乙烯组合物,其包含两种组分。第一组分是一种乙烯共聚物,第二组分是具有比第一组分更高分子量的乙烯均聚物或共聚物。单活性中心催化剂(SSC)用于聚合第一和第二组分。所述基础树脂的密度小于 $940\text{kg}/\text{m}^3$ 并且在 $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ 下的熔体流动速率(MFR_2)为 $0.01\text{g}/10\text{min}$ - $10\text{g}/10\text{min}$ 。该组合物具有从 300MPa 至 820MPa 的弯曲模量。该组合物是旨在用于柔性PE 100材料,但是在SSC存在下制成的基础树脂,由于窄分子量分布(MWD)和缺乏高分子量(HMW)尾,而具有低加工性和低抗垂挂性。

[0005] WO 2008/064810公开了一种由包含聚乙烯基础树脂的聚乙烯组合物制成的管子。第一组分是一种乙烯共聚物,第二组分是具有比第一组分更高分子量的乙烯均聚物或共聚物。单活性中心催化剂(SSC)用于聚合至少第一组分和第二组分中之一。所述基础树脂的密度小于 $940\text{kg}/\text{m}^3$ 并且在 $190^\circ\text{C}/5.00\text{kg}$ 下的熔体流动速率(MFR_5)为至少 $0.20\text{g}/10\text{min}$ 。该聚乙烯组合物具有根据ISO 1167在 95°C 和 4.3MPa 下测定的至少250h的失效时间。该组合物也旨在用于柔性PE 100材料,但是在SSC存在下制成的基础树脂,由于窄分子量分布(MWD)和缺乏高分子量(HMW)尾,而具有低加工性和低抗垂挂性。

[0006] WO 2008/040504公开了一种包含基础树脂的聚乙烯组合物,所述基础树脂含两种乙烯均聚物或共聚物组分。实施例的聚乙烯组合物具有19.6至20.8的流动速率比 $\text{FRR}_{21/5}$

(其是 MFR_{21} 和 MFR_5 的比)。剪切稀化指数 $SHI_{(2.7/210)}$ (其是在2.7kPa和210kPa的剪切应力下聚乙烯基础树脂的粘度的比) 小于20。这些结果用作分子量分布的宽度的度量, 所述分子量宽度相对较窄。这种窄聚合物具有低加工性和低抗垂挂性。

[0007] 期望的是具有良好的缠绕性的管子以有助于安装方便和避免材料断裂; 如果管子太硬, 断裂就可能发生。因此, 材料的密度需要足够地低, 但是通常低密度对应于差的耐压性。材料的挠性至少应该在与PE80树脂的挠性相同的水平, 但是耐压性应该满足PE100材料的要求。根据ISO 9080, 聚乙烯管子根据它们的最小要求强度 (即, 它们在20°C下50年期间承受不同的环向应力而不断裂的能力) 进行分类。PE 80管子承受8.0MPa的环向应力 ($MRS_{8.0}$), PE100管子承受10.0MPa的环向应力 ($MRS_{10.0}$)。为了满足对于通过传统的齐格勒-纳塔催化剂制备的多峰树脂的PE80要求, 密度需要至少为 940kg/m^3 , 并且为了满足PE100要求, 密度需要在 945kg/m^3 以上。通常, 材料的密度越低, 挠性越好。

发明内容

[0008] 上述不足、缺点和问题在本文得到解决并且可以通过阅读详细的说明理解。

[0009] 在一个实施方案中, 本发明提供一种聚乙烯组合物, 其包含基础树脂, 所述基础树脂包含乙烯均聚物或共聚物组分 (A1); 以及乙烯均聚物或共聚物形成组分 (A2)。组分 (A1) 具有比组分 (A2) 低的重均分子量。所述基础树脂具有 930kg/m^3 至 950kg/m^3 的密度。所述聚乙烯组合物具有 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.65\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_5 和等于或大于20的流动速率比 $FRR_{21/5}$ 。所述聚乙烯组合物还具有小于1000MPa的拉伸模量。

[0010] 在另一个实施方案中, 本发明提供一种用于生产包含聚乙烯基础树脂的聚乙烯组合物的方法, 其包括以下步骤: 在聚合催化剂的存在下, 聚合乙烯和任选地至少一种共聚单体以形成乙烯均聚物或共聚物组分 (A1), 并且在与聚合组分 (A1) 相同或不同的聚合催化剂的存在下, 聚合乙烯和任选地至少一种共聚单体以形成乙烯均聚物或共聚物组分 (A2)。组分 (A1) 具有比组分 (A2) 低的重均分子量。催化剂中的至少一种是齐格勒-纳塔 (ZN) 催化剂。所述基础树脂具有 930kg/m^3 至 950kg/m^3 的密度。所述聚乙烯组合物具有 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.65\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动速率 MFR_5 和等于或大于20的流动速率比 $FRR_{21/5}$ 。所述聚乙烯组合物还具有小于1000MPa的拉伸模量。

[0011] 在又一个实施方案中, 本发明提供一种由上文描述的聚乙烯组合物制成的制品, 如管子或配件。

[0012] 在又一个实施方案中, 本发明提供所述聚乙烯组合物用于生产上文限定的制品的用途。

具体实施方式

[0013] 以下详细描述包括具体实施方案, 其不应该限制本发明的范围并且可以如权利要求所示修改这些实施方案。

[0014] 本发明应用于聚乙烯组合物, 其可以用于制备具有良好耐压性的柔性制品。材料的挠性可以类似于PE 80材料那样或有利地好于PE 80材料, 但是耐压性在PE 100材料的相同水平或好于PE 100材料。

[0015] 在本申请的上下文中, 术语组分表示在一组聚合条件中在一种聚合催化剂的存在

下生产了的聚合物。从而两种组分可以通过在两个串联的聚合反应器中聚合乙烯而生产,其中所述两个反应器在不同的聚合条件下操作,产生聚合物的不同分子量和/或共聚单体含量。或者,两种组分可以通过在一个聚合反应器中使用两种聚合催化剂聚合乙烯而生产,其中所述两种催化剂对不同的反应物具有不同的选择性。同样,生产了两种具有不同分子量和/或共聚单体含量的组分。

[0016] 聚乙烯组合物包含一种基础树脂,所述基础树脂包含至少两种不同的聚乙烯组成组分,本文称为组分A1和组分A2。通常聚乙烯成分的所有聚合物材料都包含在所述基础树脂中。每个组分可以在不同的聚合条件下生产,在第一反应器中第一聚合阶段中组分A1的聚合物成分和在第二反应器中第二聚合阶段中组分A2的聚合物成分,产生不同重均分子量和分子量分布。通常,在两个反应器中可以使用相同的聚合催化剂。还可以在相同的聚合条件下在相同的反应器(例如,在两种不同聚合催化剂存在下的第一反应器)中生产组分A1和组分A2的聚合物成分。在那种情况下,可以只有一个聚合阶段。另外,可以混合组分A1和A2来生产聚乙烯基础树脂。组分A1的聚合物成分可以具有比组分A2的聚合物成分低的重均分子量。

[0017] 任选地,所述基础树脂可以包含以高达10wt%,优选高达8wt%,更优选高达7wt%的量的预聚物组分。

[0018] 包含多于一种组分的组合物或基础树脂被称为是“多峰的”。如果多峰组合物包含两种组分,则它被称为是“双峰的”。根据具体的实施例,当不包括预聚物组分时,所述组合物或基础树脂是双峰的。这种多峰聚乙烯的分子量分布曲线的形式(即,作为聚合物的分子量的函数的聚合物重量分数的图的外观)会显示出两个或更多个最大值或与单个组分的曲线相比至少是明显变宽的。

[0019] 组分A1可以是一种乙烯均聚物或有利地是一种乙烯共聚物。组分A2可以是一种乙烯均聚物或有利地是一种乙烯共聚物。组分的共聚单体含量可以是并且优选是不同的。通常,组分A1的共聚单体含量低于组分A2的共聚单体含量。另外,组分A1的共聚单体分子可以不同于组分A2的共聚单体分子。通常,共聚单体选自具有3-12个碳原子,优选4-8个碳原子的 α -烯烃共聚单体。优选地,组分A1的共聚单体分子包括的碳原子少于组分A2的共聚单体分子。优选地,组分A1的共聚单体是1-丁烯,组分A2的共聚单体是1-己烯,但是自然地可以使用相同的共聚单体。

[0020] 根据本发明,组分A1的熔体流动速率 MFR_2 合适地为从20g/10min至1000g/10min,优选40g/10min至700g/10min,更优选60g/10min至400g/10min,甚至更优选70g/10min至300g/10min。

[0021] 根据本发明,组分A1的密度合适地为从940kg/m³至980kg/m³,优选950kg/m³至977kg/m³,更优选955kg/m³至974kg/m³。

[0022] 根据本发明,所述基础树脂中组分A1的量合适地为30wt%至65wt%,优选35wt%至60wt%,更优选40wt%至55wt%,甚至更优选40wt%至50wt%。

[0023] 包含组分A1和A2的所述基础树脂的密度可以等于或小于950kg/m³,优选等于或小于947kg/m³,更优选等于或小于946kg/m³,甚至更优选等于或小于945kg/m³。基础树脂的密度等于或大于930kg/m³,优选等于或大于933kg/m³,更优选等于或大于935kg/m³,甚至更优选等于或大于937kg/m³。所述基础树脂的密度范围可以是930kg/m³至950kg/m³,优选933kg/

m^3 至 $947\text{kg}/\text{m}^3$,更优选 $935\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $946\text{kg}/\text{m}^3$,甚至更优选 $937\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $945\text{kg}/\text{m}^3$ 。所述基础树脂的密度接近于在PE 80材料中通常看到的密度,显示例如对于要求良好的缠绕性以便于安装的管子来说挠性是足够的。

[0024] 根据本发明,基础树脂的熔体流动速率 MFR_5 为等于或小于 $0.65\text{g}/10\text{min}$,优选等于或小于 $0.5\text{g}/10\text{min}$,更优选等于或小于 $0.3\text{g}/10\text{min}$,甚至更优选等于或小于 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 。基础树脂的 MFR_5 为等于或高于 $0.01\text{g}/10\text{min}$,优选等于或高于 $0.05\text{g}/10\text{min}$,更优选等于或高于 $0.09\text{g}/10\text{min}$ 或甚至更优选等于或高于 $0.10\text{g}/10\text{min}$ 。所述聚合物组合物或所述基础树脂的 MFR_5 范围可以是 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.65\text{g}/10\text{min}$,优选 $0.05\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.5\text{g}/10\text{min}$,更优选 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.3\text{g}/10\text{min}$ 或甚至更优选 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 。 MFR 是流动性的指标,因此是聚合物的加工性的指标。熔体流动速率越高,聚合物组合物或基础树脂的粘度越低。

[0025] 根据本发明,所述基础树脂具有的熔体流动速率 MFR_{21} 等于或小于 $8.0\text{g}/10\text{min}$,优选等于或小于 $7.0\text{g}/10\text{min}$,更优选等于或小于 $6.0\text{g}/10\text{min}$,甚至更优选等于或小于 $5.0\text{g}/10\text{min}$ 。所述基础树脂的 MFR_{21} 等于或高于 $1.0\text{g}/10\text{min}$,优选等于或高于 $2.0\text{g}/10\text{min}$,更优选等于或高于 $3.0\text{g}/10\text{min}$ 或甚至更优选等于或高于 $4.0\text{g}/10\text{min}$ 。所述基础树脂的 MFR_{21} 范围可以为 $1.0\text{g}/10\text{min}$ 至 $8.0\text{g}/10\text{min}$,优选 $2.0\text{g}/10\text{min}$ 至 $7.0\text{g}/10\text{min}$,更优选 $3.0\text{g}/10\text{min}$ 至 $6.0\text{g}/10\text{min}$ 。

[0026] 根据本发明,所述基础树脂中的组分A2的量可以是 $35\text{wt}\%$ 至 $70\text{wt}\%$,优选 $40\text{wt}\%$ 至 $65\text{wt}\%$,更优选 $45\text{wt}\%$ 至 $60\text{wt}\%$,甚至更优选 $45\text{wt}\%$ 至 $55\text{wt}\%$ 。

[0027] 所述聚乙烯组合物或所述基础树脂具有的流动速率比 $\text{FRR}_{21/5}$ (其是 MFR_{21} 和 MFR_5 的比)为等于或小于45,优选等于或小于40,更优选小于35。所述流动速率比 $\text{FRR}_{21/5}$ 等于或大于20,优选等于或大于25,更优选等于或大于27,甚至更优选等于或大于30。

[0028] 聚乙烯基础树脂可以包含至少 $0.5\text{mol}\%$,优选至少 $0.55\text{mol}\%$,更优选至少 $0.6\text{mol}\%$ 的至少一种 α -烯烃共聚单体,例如1-己烯。

[0029] 聚乙烯组合物的良好加工性是期望的,特别是对于管子应用来说。对于满足在提高的温度下的良好耐压和低蠕变的要求来说,需要高分子量,然而,加工如此高分子量树脂是更困难的。通过基础树脂的多峰设计达到改善的加工性。因此,对于所述组合物的更易加工性来说,需要至少一种较低分子量组分A1,同时较高分子量组分A2有助于所述组合物的机械强度。

[0030] 术语分子量在本文表示重均分子量 M_w 。根据本发明,所述基础树脂或所述聚乙烯组合物合适地具有的分子量 M_w 为至少 $150000\text{g}/\text{mol}$,优选至少 $180000\text{g}/\text{mol}$,更优选至少 $200000\text{g}/\text{mol}$ 。所述基础树脂或所述聚乙烯组合物合适地具有的分子量 M_w 为小于 $400000\text{g}/\text{mol}$,优选小于 $350000\text{g}/\text{mol}$,更优选小于 $300000\text{g}/\text{mol}$ 。

[0031] 所述聚乙烯组合物或基础树脂的数均分子量 M_n 合适地为高于 $7000\text{g}/\text{mol}$,优选高于 $8000\text{g}/\text{mol}$,更优选高于 $9000\text{g}/\text{mol}$ 。所述聚乙烯组合物或基础树脂的数均分子量 M_n 合适地为小于 $20000\text{g}/\text{mol}$,优选小于 $18000\text{g}/\text{mol}$,更优选小于 $16000\text{g}/\text{mol}$ 。

[0032] 分子量分布MWD可以计算为重均分子量与数均分子量的比, M_w/M_n 。所述组合物或所述基础树脂合适地具有的 M_w/M_n 为等于或小于35,优选等于或小于30,更优选等于或小于25,甚至更优选等于或小于23。所述组合物或所述基础树脂具有的 M_w/M_n 为等于或大于5,优选等于或大于10,更优选等于或大于15,甚至更优选等于或大于18。

[0033] 所述组合物或所述基础树脂合适地具有的多分散指数PI为等于或小于 5Pa^{-1} ,优选等于或小于 4.5Pa^{-1} ,更优选等于或小于 4.0Pa^{-1} ,甚至更优选等于或小于 3.5Pa^{-1} 。所述组合物或所述基础树脂具有的PI为等于或大于 1.0Pa^{-1} ,优选等于或大于 1.5Pa^{-1} ,更优选等于或大于 1.8Pa^{-1} ,甚至更优选等于或大于 2.0Pa^{-1} 。

[0034] 剪切稀化指数SHI是在不同的剪切应力下聚合物组合物的粘度的比。在本发明中,在 2.7kPa 和 210kPa 下的剪切应力用于计算 $\text{SHI}_{(2.7/210)}$,其可以用作分子量分布的宽度的度量。

[0035] 所述聚乙烯组合物或所述基础树脂的SHI合适地为25至65,优选30至60,更优选35至55,甚至更优选40至50。这种SHI值表示聚合物具有宽的分子量分布。对于组合物的加工性来说,宽分子量分布是优选的。

[0036] 所述聚乙烯组合物或所述基础树脂合适地具有的在 747Pa 的剪切应力下的粘度(η_{747})为 $300\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $700\text{kPa}\cdot\text{s}$,优选 $400\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $700\text{kPa}\cdot\text{s}$,更优选 $450\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $690\text{kPa}\cdot\text{s}$,最优选 $500\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $600\text{kPa}\cdot\text{s}$ 。 η_{747} 越高,聚乙烯组合物的垂挂趋势越低。高 η_{747} 表示高分子量聚合物链的存在以及高 M_w 。

[0037] 所述聚乙烯组合物或所述基础树脂合适地具有的在 0.05rad/s 下的复数粘度 $\text{Eta}_{0.05\text{rad/s}}$ 为 $150\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $250\text{kPa}\cdot\text{s}$,优选 $170\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $235\text{kPa}\cdot\text{s}$,更优选 $180\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $230\text{kPa}\cdot\text{s}$ 。

[0038] 另外,所述聚乙烯组合物或所述基础树脂合适地具有的在 300rad/s 下的复数粘度 $\text{Eta}_{300\text{rad/s}}$ 为 $1000\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $1600\text{kPa}\cdot\text{s}$,优选 $1100\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $1500\text{kPa}\cdot\text{s}$,更优选 $1200\text{kPa}\cdot\text{s}$ 至 $1480\text{kPa}\cdot\text{s}$ 。

[0039] 所述聚乙烯组合物或所述基础树脂合适地具有的 $\text{Eta}_{0.05\text{rad/s}}$ 与 $\text{Eta}_{300\text{rad/s}}$ 的比为110至180,优选130至170,更优选135至165。

[0040] 所述聚乙烯组合物优选具有的白斑评级为小于7.0,更优选小于5.5。

[0041] 包含所述基础树脂和炭黑的所述聚乙烯组合物的应变硬化模量相当高,其表示对慢速裂纹扩展(SCG)的改进的抗性。它对于管子的寿命是重要的。所述聚乙烯组合物合适地具有的应变硬化模量为大于 75MPa ,优选大于 80MPa ,更优选大于 90MPa 。

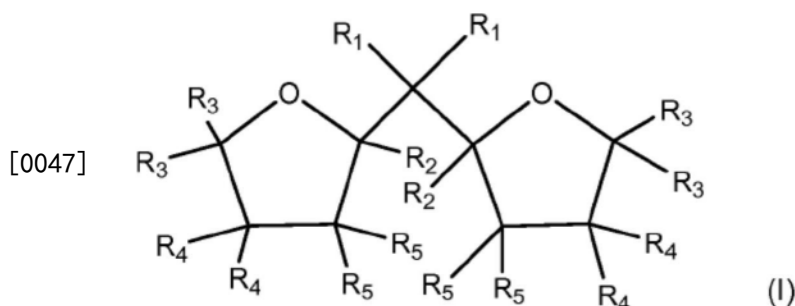
[0042] 所述聚乙烯组合物合适地具有的失效时间为根据ISO 1167在 80°C 和 5.4MPa 下测定的至少400h,优选至少1000h,更优选至少2000h。

[0043] 所述聚乙烯组合物合适地具有的失效时间为根据ISO1167在 80°C 和 5.6MPa 下测定的至少40h,优选至少60h,更优选至少80h,更优选至少100h。

[0044] 所述聚乙烯组合物具有相当低的拉伸模量,其是刚度的度量并且因此在这种情况下表示与许多已知的材料相比更好的挠性。所述聚乙烯组合物的拉伸模量不大于 1000MPa ,优选不大于 950MPa ,更优选不大于 930MPa 。所述聚乙烯组合物具有的拉伸模量为至少 700MPa ,优选至少 750MPa ,甚至更优选至少 800MPa 。那么,在该组合物中基础树脂的量为至少85wt%,优选至少90wt%,更优选至少95wt%。

[0045] 催化剂

[0046] 在乙烯共聚中使用的固体催化剂成分是用于乙烯聚合的固体齐格勒-纳塔催化剂成分,这种固体齐格勒-纳塔催化剂成分包含镁、钛、卤素和内部有机化合物。内部供体选自式(I)的双(含氧环)化合物或其异构体或它们的混合物



[0048] 其中, R_1 至 R_5 相同或不同并且可以是氢、直链或支链 C_1 - C_8 烷基基团、或 C_3 - C_8 烯基基团、或 R_1 至 R_5 中的两个或更多个可以形成一个环,

[0049] 所述两个含氧环各自是饱和的或部分不饱和的或不饱和的。

[0050] 相应地, 在本发明中使用的催化剂包含固体 $MgCl_2$ 载体成分, 其通过包括如下步骤的方法制备:

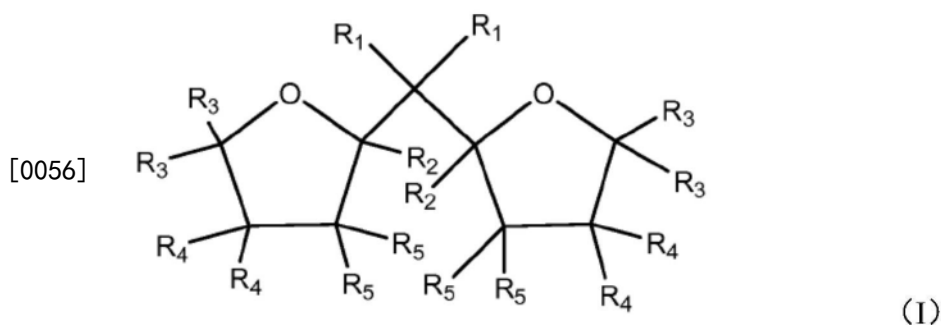
[0051] a) 提供 $MgCl_2 \cdot mROH$ 加合物的固体载体颗粒

[0052] b) 用第13族金属的化合物预处理步骤a) 的所述固体载体颗粒

[0053] c) 用第4族至第6族的过渡金属化合物处理步骤b) 的预处理的固体载体颗粒

[0054] d) 回收固体催化剂成分

[0055] 其中, 在步骤c) 中处理所述固体载体颗粒之前, 将所述固体载体颗粒与式 (I) 的内部有机化合物或其异构体或它们的混合物



[0057] 并且

[0058] 其中, 在式 (I) 或其异构体或它们的混合物中

[0059] R_1 至 R_5 相同或不同并且可以是氢、直链或支链 C_1 - C_8 烷基基团、或 C_3 - C_8 烯基基团、或 R_1 至 R_5 中的两个或更多个可以形成一个环,

[0060] 所述两个含氧环各自是饱和的或部分不饱和的或不饱和的, 并且

[0061] 在加合物 $MgCl_2 \cdot mROH$ 中 R 为具有1至12个C原子的直链或支链烷基基团, 并且 m 为0至6。

[0062] 相应地, 用第4族至第6族的过渡金属化合物处理固体载体颗粒之前, 将式 (I) 的内部有机化合物与所述固体载体颗粒接触。因此, 在步骤b) 之前 (即, 在用第13族金属化合物预处理所述固体载体颗粒之前), 或与所述预处理步骤同时, 或在步骤b) 之后, 但是在用第4族至第6族的过渡金属化合物处理所述固体载体颗粒之前, 可以将所述内部有机化合物与所述固体载体颗粒接触。

[0063] 另外, 本发明的一个目的是在用于在多阶段方法中生产聚乙烯的方法中根据以上公开使用所述催化剂。

[0064] 所述催化剂将在以下更详细地描述,参考特别优选的实施方案。

[0065] 如本文所用,术语齐格勒纳塔(ZN)催化剂成分用以覆盖包含元素周期表(IUPAC,无机化学的命名,1989)第4族至第6族的过渡金属化合物、第13族的金属的化合物和在 MgCl_2 基载体上承载的内部有机化合物的催化剂成分。

[0066] 二卤化镁用作生产载体的起始材料。固体载体是其中醇与二卤化镁(优选 MgCl_2)配位的一种载体。 MgCl_2 与醇(ROH)混合并且固体载体 $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 根据公知的方法形成。作为实例,喷雾干燥或喷雾结晶方法可以用于制备卤化镁。不同尺寸($5\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$)的球形或颗粒 $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 载体材料适用于本发明。在生产 $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 载体材料中的醇为醇 ROH ,其中R是含有1至12个碳原子,优选1至8个碳原子,如1至4个碳原子的直链或支链烷基基团。通常使用乙醇。在 $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 中,m是从0至6,更优选从1至4,特别是从2.7至3.3。

[0067] $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 是从商业来源可获得的或者可以通过现有技术中描述的方法制备。 $\text{MgCl}_2^*m\text{ROH}$ 载体的制备方法描述于一些专利中,例如,在EP-A-376936、EP-A-424049、EP-A-655073和EP-A-614467。

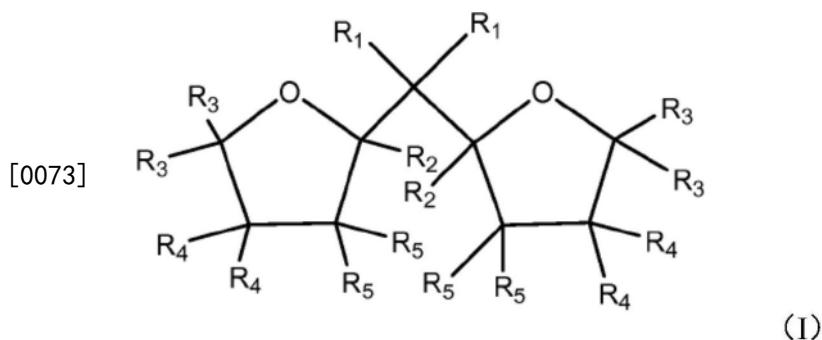
[0068] 在步骤b)中使用的第13族金属化合物优选为铝化合物。特别地,优选所述铝化合物是式 $\text{Al}(\text{烷基})_x\text{X}_{3-x}$ (II)的铝化合物,其中每个烷基独立地为1至12个碳原子,优选1至8个碳原子,更优选1至6个碳原子的烷基基团,X为卤素,优选氯,并且 $1 < x \leq 3$ 。所述烷基基团可以是直链、支链或环状,或者是这样的基团的混合物。

[0069] 优选的铝化合物为二烷基氯化铝或者三烷基铝化合物,例如二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二异丁基氯化铝和三乙基铝或它们的混合物。最优选地所述铝化合物为三烷基铝化合物,特别是三乙基铝化合物。

[0070] 第4族至第6族的过渡金属化合物优选为第4组过渡金属化合物或钪化合物,并且更优选钛化合物。特别优选地所述钛化合物为式 $\text{X}_y\text{Ti}(\text{OR}^8)_{4-y}$ 的含卤素钛化合物,其中 R^8 为 C_{1-20} 烷基,优选 C_{2-20} 并且更优选 C_{2-8} 烷基基团,X为卤素,优选为氯并且y为1、2、3或4,优选3或4并且更优选4。

[0071] 合适的钛化合物包括三烷氧基一氯化钛、二烷氧基二氯化钛、烷氧基三氯化钛和四氯化钛。优选地使用四氯化钛。

[0072] 所述内部有机化合物选自式(I)的双环醚化合物或其异构体或它们的混合物:



[0074] 其中,在式(I)中

[0075] R_1 至 R_5 相同或不同并且可以是氢、直链或支链 C_1 至 C_8 烷基基团、或 C_3 - C_8 烯基基团、或 R_1 至 R_5 中的两个或更多个可以形成一个环,并且

[0076] 由此所述两个含氧环各自是饱和的或部分不饱和的或不饱和的。

[0077] 优选的直链或支链 C_1 至 C_8 烷基基团的实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、

仲丁基、叔丁基、戊基和己基基团。

[0078] 优选的 C_3 - C_8 烯基基团的实例是戊烯和丁烯基团。

[0079] 两个 R_1 优选相同并且是直链 C_1 至 C_4 烷基基团,更优选甲基或乙基;或者两个 R_1 与它们链接的碳原子形成一个环,一个具有3至7个碳原子的环,优选环戊环或环己环。

[0080] 最优选地两个 R_1 都是甲基。

[0081] R_2 至 R_5 相同或不同并且优选为H或 C_1 至 C_2 烷基基团,或者 R_2 至 R_5 残基的两个或更多个可以形成一个环。如果通过残基 R_2 至 R_5 形成一个或多个环,那么这些更优选是通过 R_3 和 R_4 和/或 R_4 和 R_5 形成的。

[0082] 优选地,残基 R_2 至 R_5 不形成环并且更优选至多残基 R_2 至 R_5 中的两个是甲基,其他是H。最优选地 R_2 至 R_5 都是氢。

[0083] 另外,两个含氧环均优选是饱和的或部分不饱和的或不饱和的。每个部分不饱和的或不饱和的含氧环可以具有一个或两个双键。

[0084] 更优选地两个含氧环是饱和的。

[0085] 在最优选的实施方案中,2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP)与其异构体一起使用。DTHFP通常是D,L-(外消旋)-DTHFP和内消旋-DTHFP的1:1mol/mol的非对映混合物。

[0086] 已经发现使用富集于DTHFP的异构体的内部有机化合物,不影响催化剂的形态学性质。发现通过使用富集的外消旋-DTHFP,其中D,L-(外消旋)-DTHFP/内消旋-DTHFP的比为至少2/1mol/mol,可以制备与等摩尔(外消旋)和(内消旋)混合物一样好的催化剂形态。

[0087] 通过与 $MgCl_2$ 络合富集惊奇地成功了。

[0088] 当制备本发明中使用的负载型催化剂成分时,特别优选的是,在用第13族金属化合物预处理 $MgCl_2 \cdot mROH$ 之前、期间或之后,但是在用第4族至第6族的过渡金属的化合物处理其之前,将如上限定的内部有机化合物添加到催化剂混合物。

[0089] 因此,根据一种合适的方法,所述固体催化剂成分通过包括如下步骤的方法制备:

[0090] i) 提供固体 $MgCl_2 \cdot mROH$ 载体,其中m为1至4并且R为含有1至8个C原子的直链或支链烷基基团

[0091] ii) 用Al化合物预处理步骤i)的固体载体颗粒

[0092] iii) 将式(I)的内部有机化合物添加到步骤ii)的预处理的固体载体,或

[0093] iii') 与步骤ii)同时,将式(I)的内部有机化合物添加到固体载体

[0094] iv) 用 $TiCl_4$ 处理预处理的固体载体颗粒,并且

[0095] v) 回收固体催化剂成分。

[0096] 因此,根据另一种合适的方法,所述固体催化剂成分通过包括如下步骤的方法制备:

[0097] i) 提供固体 $MgCl_2 \cdot mROH$ 载体,其中m为1至4并且R为含有1至8个C原子的直链或支链烷基基团

[0098] ii-1) 将式(I)的内部有机化合物添加到步骤i)的固体载体

[0099] iii-1) 用Al化合物预处理步骤ii-1)的固体载体颗粒

[0100] iv-1) 用 $TiCl_4$ 处理步骤iii-1)的预处理的固体载体颗粒,并且

[0101] v-1) 回收固体催化剂成分。

[0102] 根据以上两种方法中的任一种,所述Al化合物可以在添加所述内部有机化合物之

前或之后添加到固体载体或与所述内部有机化合物一起添加到载体。

[0103] 最优选地,在上述实施方案中, $m=2.7$ 至 3.3 , ROH 为乙醇,铝化合物为三烷基铝化合物,如三乙基铝,并且内部有机化合物为2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷或2,2-二-(2-呋喃)-丙烷,特别是2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷或其异构体或混合物。

[0104] 根据本发明的催化剂制备方法,用第13族金属化合物(优选铝化合物)预处理可以通过添加所述铝化合物在惰性有机溶剂中(优选在惰性脂族烃溶剂,例如在庚烷中)的溶液完成。本发明的方法允许使用浓缩的铝化合物溶液。在使用三乙基铝(TEA)的情况下,可以使用15wt%至100wt%的TEA在惰性烃中的溶液,优选25wt%至100wt%的TEA在惰性脂族烃溶剂中(例如在庚烷中)的溶液,或者净TEA。发现通过使用这些更浓缩的溶液,形态仍然是有利的并且生产的废物的量减少了。

[0105] 通常,最终的固体催化剂成分具有从1至10,优选从2至8,特别是从3至7的 Mg/Ti mol/mol比,从0.01至1,优选从0.1至0.5的 Al/Ti mol/mol比以及从5至20,优选从10至17的 Cl/Ti mol/mol比。

[0106] 本发明的固体催化剂成分的颗粒在粒径上是均匀的没有粉末或结块。

[0107] 上述负载型催化剂成分允许生产具有增加的分子量的聚合物。分子量的增加不是以催化剂的生产率为代价进行的。生产率仍然在可接受的高水平或与使用类似类型但是使用不同的内部有机化合物的催化剂成分和/或通过在用 $TiCl_4$ 处理步骤期间或之后添加内部有机化合物或使用所述有机化合物作为外部添加剂制备的催化剂成分相比,甚至是增加的。

[0108] 因此,由本发明的方法制备的催化剂的性能使得可以拓宽聚乙烯的制备窗口,这样用更高和更低量的氢的聚合是可能的,同时还保留良好的生产率。

[0109] 除了以上限定的固体催化剂成分,在本发明的方法中使用的催化剂包含助催化剂,所述助催化剂也称为激活剂。助催化剂是第13族金属的有机金属化合物,通常是铝化合物。这些化合物包括烷基铝卤化物,优选烷基氯化铝,如二氯化乙基铝、氯化二乙基铝、倍半乙基氯化铝、二甲基氯化铝等。它们也包括三烷基铝化合物,如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝和三正辛基铝。也可以使用其他烷基铝化合物,如异戊烯基铝(isoprenylaluminium)。特别优选的助催化剂为三烷基铝,其中三乙基铝、三甲基铝和三异丁基铝是特别使用的。

[0110] 本发明的催化剂还可以包含外部添加剂,例如外部供体。可以使用的外部添加剂包括醚化合物,如从现有技术已知的,通常为四氢呋喃、硅氧烷或硅烷类型的外部供体和/或烷基卤化物。根据上述方法中的任一种得到的最终固体催化剂成分(即,ZN固体催化剂成分)与激活剂结合。

[0111] 合适的激活剂为任选地式(V) $(C_1-C_4\text{烷基})_p-Al-X_{3-p}$ 的卤代烷基铝助催化剂,其中X为氯、溴、碘或氟并且p为1、2或3。

[0112] C_1-C_4 烷基基团可以是直链或支链或环状的,或是这样的基团的混合物。

[0113] X优选为氯或溴,最优选X为氯。

[0114] 合适的激活剂例如为三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEA)、二甲基氯化铝(DMAC)、二乙基氯化铝(DEAC)、二异丁基氯化铝(DIBAC)、乙基二氯化铝(EADC)、甲基二氯化铝(MADC)。在本发明的方法中使用的优选的激活剂为三乙基铝。

[0115] 激活剂的用量取决于特定的催化剂和激活剂。通常,三乙基铝的用量使得铝与过渡金属的摩尔比(如Al/Ti)为从1mol/mol至1000mol/mol,优选从3mol/mol至100mol/mol并且特别是从约5mol/mol至约30mol/mol。

[0116] 聚合

[0117] 多峰聚乙烯组合物可以在多阶段聚合方法中,在齐格勒-纳塔催化剂的存在下制备。根据本发明,在包含至少两个聚合阶段的方法中聚合了乙烯和具有3-12个碳原子的 α -烯烃共聚单体。每个聚合阶段都可以在单独的反应器中进行。聚合可以在至少两个连续的聚合阶段进行。聚合后可以接有复合步骤。

[0118] 聚乙烯组合物基础树脂合适地在包含至少一个淤浆相反应器和至少一个气相反应器的级联方法中聚合。组分A1可以在淤浆相反应器中聚合,优选在环管反应器中聚合,并且组分A2可以在气相反应器中聚合。通常,顺序为首先是环管反应器,然后是气相反应器,但是当聚合时顺序也可以为首先是气相反应器,然后是环管反应器。根据实施方案,组分A1在第一反应阶段聚合,组分A2在组分A1的存在下在第二反应阶段聚合。来自这些串联反应器的成分是大体上混合的,因为当在第二阶段聚合组分A2时包括了组分A1。在两个反应器中可以使用相同的聚合催化剂。也可以在两种不同的聚合催化剂的存在下在相同的第一或第二反应器中相同的聚合条件下生产组分A1和组分A2的聚合物成分。

[0119] 任选地在淤浆相反应器中的反应阶段之前有在淤浆相反应器中的预聚合阶段。预聚合的目的是在低温和/或低单体浓度下聚合少量的聚合物到催化剂上。通过预聚合可以提高淤浆中的催化剂的性能和/或改变最终聚合物的性质。

[0120] 因此,预聚合步骤可以在环管反应器中进行。那么,预聚合优选在惰性稀释剂中进行,所述惰性稀释剂通常为烃稀释剂,如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等,或它们的混合物。优选地,所述稀释剂为具有从1至4个碳原子的低沸点烃或这样的烃的混合物。

[0121] 预聚合阶段的温度通常为从0℃至90℃,优选从20℃至80℃并且更优选从55℃至75℃。

[0122] 压力不是关键的并且通常为从1巴至150巴,优选从40巴至80巴。

[0123] 单体的量是通常使得在预聚合阶段中每g固体催化剂成分聚合约0.1g至1000g单体。如本领域技术人员所知,从连续的预聚合反应器回收的催化剂颗粒并不都含有等量的预聚物。相反,每个颗粒具有它自己的特征量,其取决于该颗粒在预聚合反应器中的停留时间。由于一些颗粒在反应器中停留相对长的时间而一些停留相对短的时间,那么在不同颗粒上的预聚物的量也是不同的并且一些个别颗粒可能含有在以上范围之外的预聚物的量。但是,催化剂上的预聚物的平均量典型地通常在以上特定的限度内。

[0124] 如本领域已知,预聚物的分子量可以通过氢来控制。另外,可以使用抗静电添加剂来防止颗粒彼此粘附或粘附到反应器的壁上,如在W0-A-96/19503和W0-A-96/32420中公开的。

[0125] 当存在预聚合步骤时,催化剂成分优选全部(单独或一起)引入到预聚合步骤。然而,当固体催化剂成分和助催化剂可以单独进料时,可以是仅部分助催化剂引入到预聚合阶段,剩下的部分引入到后续的聚合阶段。在这种情况下,也需要将如此多的助催化剂引入到预聚合阶段,这样在其中获得充分的聚合反应。

[0126] 典型地,调整氢和共聚单体的量使得预聚物的存在对最终多峰聚合物的性质没有影响。特别地,优选预聚物的熔体流动速率大于最终聚合物的熔体流动速率但是小于在第一聚合阶段中生产的聚合物的熔体流动速率。进一步优选地,预聚物的密度大于最终聚合物的密度。合适地密度大约与在第一聚合阶段中生产的聚合物的密度相同或大于在第一聚合阶段中生产的聚合物的密度。另外,典型地,预聚物的量不大于包含该预聚物的多峰聚合物的重量的大约7%。

[0127] 在淤浆相反应器中,当聚合组分A1时,可以使用烃(例如乙烷、丙烷、正丁烷等)作为惰性稀释剂。在齐格勒-纳塔催化剂的存在下,将乙烯和任选地氢以及共聚单体引入到环管反应器中以生产低分子量聚乙烯。共聚单体是1-丁烯并且1-丁烯与乙烯的比可以为3mol/kmol至30mol/kmol,优选5mol/kmol至25mol/kmol,更优选8mol/kmol至20mol/kmol。环管反应器在本领域是公知的,例如在US-A-4582816、US-A-3405109、US-A-3324093、EP-A-479186和US-A-5391654中。

[0128] 为了调整聚乙烯的MFR₂,可以将氢加入反应器中。氢与乙烯的摩尔比可以为300mol/kmol至450mol/kmol,优选320mol/kmol至430mol/kmol,更优选350mol/kmol至410mol/kmol。淤浆相聚合中的温度可以为从50℃至115℃,优选从60℃至110℃,更优选从70℃至100℃。压力可以为从10巴至150巴,优选从30巴至110巴,更优选从50巴至100巴。

[0129] 可以从淤浆相反应器中连续或间歇取出淤浆。间歇取出的优选方式是使用沉降腿(settling legs),其中允许在从反应器中取出一批浓缩的淤浆之前浓缩淤浆。沉降腿的使用公开于US-A-3374211、US-A-3242150和EP-A-1310295。连续取出公开于例如EP-A-891990、EP-A-1415999、EP-A-1591460和WO-A-2007/025640。连续取出可以与在EP-A-1415999和EP-A-1591460中公开的合适的浓缩方法结合。

[0130] 沉降腿用于浓缩从反应器中取出的淤浆。因此,与反应器内的平均淤浆相比,取出的流体每体积含有更多的聚合物。这具有以下益处:较少的液体需要再循环回反应器并且由此设备的费用更低。在工业规模的工厂中,与聚合物一起取出的流体在闪蒸罐中蒸发并且从那里用压缩机将其压缩并再循环到淤浆相反应器中。

[0131] 然而,沉降腿间歇地取出聚合物。这引起反应器中的压力和其他变量与取出周期一起波动。另外,取出容量是受限制的并且取决于沉降腿的尺寸和数量。为了克服这些缺点,连续取出常常是优选的。

[0132] 另一方面,连续取出的问题是其典型地以聚合物在反应器内存在的浓度将聚合物取出。为了减少待压缩的烃的量,连续出口有利地与合适的浓缩装置结合,所述浓缩装置如旋液分离器或筛,如在EP-A-1415999和EP-A-1591460中公开的。然后将聚合物富集流导入闪蒸中并且将聚合物流直接返回至反应器中。

[0133] 聚合物组分A1可以从淤浆相反应器转移到气相反应器。在流化床气相反应器中,在向上运动的气流中在齐格勒-纳塔催化剂的存在下聚合烯烃。流化床可以包含生长的聚合物颗粒,所述聚合物颗粒包含位于流化栅格之上的活性催化剂。

[0134] 聚合物床在流化气体的帮助下流化,所述流化气体包含烯烃单体、可能的(eventual)共聚单体、可能的链生长控制剂或链转移剂(如氢)以及在淤浆相反应器中使用的可能的惰性气体或惰性气体可以是不同的。将流化气体引入到反应器底部的进气室中。为了保证气流均匀分布于进气室的横截面表面区域上,进气管可以装配有本领域已知的分

流元件,例如US-A-4933149和EP-A-684871中公开的。

[0135] 气流从进气室向上通过流化栅格进入到流化床。流化栅格的目的是将气流划分使其均匀通过床的横截面区域。有时,流化栅格可以设置为使气流沿反应器壁扫过,如W0-A-2005/087361中所公开。其他类型的流化栅格也公开于US-A-4578879、E-A-600414和EP-A-721798中。Geldart和Bayens发表了一篇综述:The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, 第42卷,1985。

[0136] 流化气体通过流化床。流化气体的表观速度必须高于包含在流化床中的颗粒的最小流化速度,否则,流化不会发生。另一方面,气体的速度应该低于气动输送的起始速度,否则整个床会夹带有流化气体。当颗粒特性已知时,最小流化速度以及气动输送的起始速度可以用常规工程实践计算。综述给出在Geldart发表的:Gas Fluidization Technology, J.Wiley&Sons,1986中。

[0137] 当流化气体与含有活性催化剂的床接触时,气体的反应成分(如单体和链转移剂),在催化剂存在下反应生成聚合物产物。同时,气体被反应热加热。

[0138] 未反应的流化气体从反应器的顶部除去、压缩并再循环至反应器的进气室中。在进入反应器之前,新鲜的反应物被引入至流化气体流中以补偿反应和产物取出引起的损失。分析流化气体的组成并引入气体成分以保持组成恒定是公知的。实际的组成由产品的预期性质和聚合中所用的催化剂决定。

[0139] 之后,气体在热交换器中冷却以移除反应热。气体冷却到低于床温的温度以防止床因为反应而被加热。可以将气体冷却到部分气体冷凝的温度。当液滴进入反应区域时被蒸发。然后蒸发热有助于移除反应热。这种操作被叫做冷凝模式,并且它的变化形式已经被公开,公开于W0-A-2007/025640、US-A-4543399、EP-A-699213和W0-A-94/25495中。也可以在循环气体流中加入冷凝剂,如在EP-A-696293中所公开。冷凝剂为不可聚合的成分,如,正戊烷、异戊烷、正丁烷或异丁烷,这些组分在冷却器中至少部分冷凝。

[0140] 催化剂可以以多种方式引入到反应器中,或是连续地或是间歇地。W0-A-01/05845和EP-A-499759公开了这样的方法。其中气相反应器是反应器串联的一部分,催化剂通常分散在来自之前的聚合阶段的聚合物颗粒内。聚合物颗粒可以引入到气相反应器中,如在EP-A-1415999和W0-A-00/26258中公开的。

[0141] 聚合产物可以从气相反应器中连续或间歇地取出。也可以使用这些方法的组合。连续取出公开在W0-A-00/29452中。间歇取出公开在US-A-4621952、EP-A-188125、EP-A-250169和EP-A-579426中。

[0142] 气相反应器的顶部可以包括一个所谓的分离区域。在这个区域,反应器的直径增大以减少气体速度并允许从具有流化气体的床携带的颗粒沉淀回到床。

[0143] 床层(bed level)可以用本领域已知的不同技术进行观察。比如,可以在反应器的整个长度上记录反应器底部和床的特定高度之间的压力差,并可以在压力差值的基础上计算出床层。这种计算产生时均床层。也可以用超声传感器或放射传感器。用这些方法可以获得瞬时床层,其当然可以接着随着时间被平均化以获得时均床层。

[0144] 如果需要,也可以在气相反应器中引入一种或多种抗静电剂。合适的抗静电剂和它们的用法公开于US-A-5026795、US-A-4803251、US-A-4532311、US-A-4855370和EP-A-560035中。它们通常是极性化合物,并包括水、酮类、醛类和醇类。

[0145] 反应器还可以包括机械搅拌器以进一步促进流化床内的混合。合适的搅拌器设计的实例给出在EP-A-707513中。

[0146] 为了控制气相聚合阶段中乙烯聚合物的分子量,则可以将氢加入气相反应器,使得氢与乙烯的摩尔比为从10.0mol/kmol至30.0mol/kmol,优选从15.0mol/kmol至25.0mol/kmol。共聚单体(在本实施方案中是1-己烯)然后可以引入到气相聚合阶段,使得共聚单体与乙烯的摩尔比为从60mol/kmol至95mol/kmol,并且优选从70mol/kmol至90mol/kmol。

[0147] 挤出

[0148] 当聚合物混合物已经从聚合反应器中移出时,其经历用于从聚合物中除去残留烃的处理步骤。这样的处理在本领域是公知的,并且可以包括减压步骤、吹扫步骤、汽提步骤、提取步骤等。不同步骤的组合也是可能的。

[0149] 根据一个优选的方法,通过减压将一部分烃从聚合物粉末中除去。然后使粉末与蒸汽在90℃至110℃的温度下接触10分钟至3小时的时间。此后,在20℃至80℃的温度下用惰性气体(如氮气)吹扫粉末1分钟至60分钟的时间。

[0150] 根据另一个优选的方法,如上所述使聚合物粉末经受减压。此后,在50℃至90℃的温度下,用惰性气体(如氮气)吹扫20分钟至5小时的时间。惰性气体可含有按重量计0.0001%至5%,优选0.001%至1%的用于使包含在聚合物中的催化剂失活的成分,如蒸汽。

[0151] 吹扫步骤优选在沉降的移动床中连续进行。聚合物作为活塞流向下移动,引入床底部的吹扫气体向上流动。

[0152] 在WO-A-02/088194、EP-A-683176、EP-A-372239、EP-A-47077和GB-A-1272778中公开了从聚合物中除去烃的合适方法。

[0153] 除去残留的烃之后,聚合物优选与添加剂混合,如在本领域中公知的。这样的添加剂包括抗氧化剂、加工稳定剂、中和剂、润滑剂、成核剂、颜料等。炭黑可以作为典型的颜料提及。聚乙烯组合物可以含有所有的这些添加剂。优选地,这些添加剂的量为聚乙烯组合物的10wt%或以下,更优选8wt%或以下,最优选5wt%或以下。炭黑的量可以是总组合物的8wt%或以下,最优选1wt%至4wt%。不同于炭黑的其他添加剂的量可以为1wt%或以下,更优选0.5wt%或以下。聚乙烯组合物中基础树脂的量可以从85wt%至100wt%,优选从90wt%至100wt%,更优选从95wt%至100wt%变化。

[0154] 聚合物颗粒与添加剂混合并挤出成粒料,如本领域已知的。优选地,使用反向旋转双螺杆挤出机用于挤出步骤。这样的挤出机例如由神户(Kobe)和日本钢铁厂(Japan Steel Works)制造。在EP-A-1600276中公开了这样的挤出机的一个合适的实例。典型地,比能量输入(specific energy input) (SEI) 在挤出过程中在180kWh/吨至250kWh/吨的范围内。熔体温度通常为220℃至290℃。

[0155] 方法

[0156] 熔融指数

[0157] 熔体流动速率(MFR)是根据ISO 1133确定的,并以g/10min表示。MFR是聚合物的熔体粘度的指标。对于PE来说MFR在190℃下确定。熔体流动速率在其下进行确定的负载通常作为下标示出,例如,MFR₂是在2.16kg负载(条件D)下测定的,MFR₅是在5kg负载(条件T)下测定的或者MFR₂₁是在21.6kg负载(条件G)下测定的。

[0158] 量FRR (流动速率比) 是分子量分布的指标并且表示在不同负载下的流动速率的比。因此, $FRR_{21/5}$ 表示 MFR_{21}/MFR_5 的值。

[0159] 密度

[0160] 聚合物的密度是根据ISO 1183/1872-2B测定的。

[0161] 为了本发明的目的, 共混物的密度可以根据以下公式从成分的密度计算得到:

$$[0162] \quad \rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

[0163] 其中 ρ_b 为共混物的密度,

[0164] w_i 为共混物中成分“i”的重量分数并且

[0165] ρ_i 为成分“i”的密度。

[0166] 共聚单体含量

[0167] 使用定量核磁共振 (NMR) 光谱定量聚合物的共聚单体含量。

[0168] 使用分别用于 ^1H 和 ^{13}C 的在500.13和125.76MHz下操作的Bruker Advance III 500NMR光谱仪以熔融状态记录的定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR谱图。所有的谱图使用 ^{13}C 优化的7mm魔角旋转 (MAS) 探头在150°C使用氮气为所有气动下记录。将大约200mg的材料装入7mm外径的氧化锆MAS转子并以4kHz旋转。选择这种设置主要是为了快速识别和精确定量所需的高灵敏度。 $\{\text{klimke06, parkinson07, castignolles09}\}$ 使用利用瞬时NOE在3s的短循环延迟 $\{\text{pollard04, klimke06}\}$ 和RS-HEPT解耦方案 $\{\text{fillip05, griffin07}\}$ 的标准单脉冲激发。

[0169] 每个谱图获得总共1024 (1k) 瞬变。选择该设置是为了针对低共聚单体含量的高灵敏度。

[0170] 定量的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR谱图被处理、积分并使用自定义光谱分析自动化程序 (custom spectral analysis automation program) 确定定量性质。所有的化学位移都内部参考到在30.00ppm处大部分亚甲基信号 ($\delta+$) $\{\text{randall89}\}$ 。

[0171] 观察对应于1-己烯的掺入的特征信号 (randall89) 并且所有含量相对于在聚合物中存在的所有其他单体计算。

[0172] 观察由分离的1-己烯掺入 (即EEHEE共聚单体序列) 引起的特征信号。使用在38.29ppm处的*B4位点的积分来定量分离的1-己烯掺入, 说明每个共聚单体报告位点的数量:

$$[0173] \quad H = I_{*B4}$$

[0174] 没有观察到其他信号表示其他共聚单体序列 (即, 连续的共聚单体掺入), 总1-己烯共聚单体含量是仅基于分离的1-己烯序列的量计算的:

$$[0175] \quad H_{\text{总}} = H$$

[0176] 观察到由饱和的端基引起的特征信号。使用在22.84和32.23ppm处的分别为2s和2s位点的信号积分的平均值来定量这样的饱和的端基的含量:

$$[0177] \quad S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

[0178] 使用在30.00ppm处的大部分亚甲基 ($\delta+$) 信号的积分定量乙烯的相对含量:

$$[0179] \quad E = (1/2) * I_{\delta+}$$

[0180] 总的乙烯共聚单体含量基于大部分亚甲基信号计算并且说明出现在其他观察到的共聚单体序列或端基中的乙烯单元:

- [0181] $E_{\text{总}} = E + (5/2) \cdot H + (3/2) \cdot S$
- [0182] 然后聚合物中的1-己烯的总摩尔分数计算为:
- [0183] $fH = (H_{\text{总}} / (E_{\text{总}} + H_{\text{总}}))$
- [0184] 1-己烯的总共聚单体掺入的摩尔百分数按照通常方式由摩尔分数计算:
- [0185] $H[\text{mol}\%] = 100 \cdot fH$
- [0186] 1-己烯的总共聚单体掺入的重量百分数按照标准方式从摩尔分数计算:
- [0187] $H[\text{wt}\%] = 100 \cdot (fH \cdot 84.16) / ((fH \cdot 84.16) + ((1 - fH) \cdot 28.05))$
- [0188] klimke06
- [0189] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol.
- [0190] Chem. Phys. 2006; 207: 382.
- [0191] parkinson07
- [0192] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys.
- [0193] 2007; 208: 2128.
- [0194] pollard04
- [0195] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C.,
- [0196] Kaminsky, W., Macromolecules 2004; 37: 813.
- [0197] filip05
- [0198] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239
- [0199] griffin07
- [0200] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., 和 Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007
- [0201] 45, S1, S198
- [0202] castignolles09
- [0203] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373
- [0204] randall89
- [0205] J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.
- [0206] 分子量平均值, 分子量分布 (M_n 、 M_w 、 M_z 、MWD)
- [0207] 分子量平均值 (M_z 、 M_w 和 M_n), 分子量分布 (MWD) 和它的宽度, 用多分散性指数描述, $PDI = M_w / M_n$ (其中 M_n 为数均分子量, M_w 为重均分子量) 由根据 ISO 16014-1:2003、ISO 16014-2:2003、ISO 16014-4:2003 和 ASTM D 6474-12 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 确定, 采用如下公式:

$$[0208] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i / M_i)} \quad (1)$$

$$[0209] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$[0210] \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

[0211] 对于恒定的洗脱体积间隔 ΔV_i , 其中 A_i 和 M_i 分别为与洗脱体积 V_i 相关的色谱峰切片面积和聚烯烃分子量 (MW), 其中 N 等于从色谱图获得的积分限之间的数据点数。

[0212] 使用装配有来自 PolymerChar (巴伦西亚, 西班牙) 的红外 (IR) 检测器 (IR4 或 IR5) 或来自安捷伦科技公司的差示折射计 (RI) (装配有 $3 \times$ Agilent-PLgel Olexis 和 $1 \times$ Agilent-PLgel Olexis 保护柱) 的高温 GPC 仪器。作为溶剂和流动相, 使用由 250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定的 1,2,4-三氯苯 (TCB)。色谱系统在 160°C 和 1mL/min 的恒定流速下操作。每次分析注射 200 μ L 的样品溶液。使用 Agilent Cirrus 软件 3.3 版本或 PolymerChar GPC-IR 控制软件进行数据收集。

[0213] 柱设置 (column set) 用 0.5kg/mol 至 11500kg/mol 范围内的 19 个窄 MWD 聚苯乙烯 (PS) 标准品的通用校准 (根据 ISO 16014-2:2003) 进行校准。PS 标准品在室温下溶解几个小时。聚苯乙烯峰分子量到聚烯烃分子量的转换通过使用 Mark Houwink 公式和如下 Mark Houwink 常数完成:

$$[0214] \quad K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PS} = 0.655$$

$$[0215] \quad K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PE} = 0.725$$

$$[0216] \quad K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0.725$$

[0217] 使用三阶多项式拟合来拟合校准数据。

[0218] 所有的样品以 0.5mg/ml-1mg/ml 范围的浓度制备并且在连续温和摇动下在 160°C 下对于 PP 溶解 2.5 小时或对于 PE 溶解 3 小时。

[0219] 在无缺口 (un-notched) 管子上的压力测试

[0220] 对内部压力的耐受性已经在压力测试中确定。在具有长度 450mm 无缺口的 32mm SDR 11 管子上的压力测试是根据 ISO 1167-1:2006 在内部有水 and 外部有水的环境中进行的。采用类型 A 的端盖 (end cap)。以小时计算失效时间。采用如下条件: 温度 20°C 下的环向应力 12.4MPa、温度 20°C 下的环向应力 12.0MPa、温度 20°C 下的环向应力 11.6MPa、温度 80°C 下的环向应力 5.6MPa、温度 80°C 下的环向应力 5.4MPa 以及温度 80°C 下的环向应力 4.6MPa。

[0221] 拉伸模量

[0222] 作为刚度的测量, 根据 ISO 527-2:1993 在 23°C 在压缩模塑样品上测量组合物的拉伸模量 (E-模量)。从 4mm 厚的板上切下样品 (1A 类型), 该 4mm 厚的板根据 ISO 293:2004 采用 ISO 1872-2:2007 的第 3.3 章中定义的条件压缩模塑制备。模量在 1mm/min 的速度下测量。

[0223] 拉伸性能

[0224] 在 23°C 的温度下根据 ISO 527-1 (十字头速度 50mm/min) 测量断裂应变、屈服应变、断裂应力和屈服应力。

[0225] 应变硬化模量

[0226] 化合物的应变硬化模量是从自然拉伸比之上的拉伸应力-应变曲线获得的并且代表了在很高的应变下应力-应变趋势的增加的斜率 (应变硬化机制)。它是根据 ISO 18488 在预处理的 (120°C/1h) 300 μ m 厚的样品上在 80°C 和 20mm/min 下测量的。

[0227] 白斑评级

[0228] 组合物 (包括颜料使得不均匀可见, 即炭黑) 的样品在共混步骤之后获得。具有约

10 μ m厚度的显微镜用薄片切片机切片是从垂直于挤出方向的各种样品的6个粒料制成的。显微镜用薄片切片机切片通过光学显微镜(ZEISS显微镜Axioimager)进行表征以根据ISO18553进行白斑评级。

[0229] 流变

[0230] 通过动态剪切测量的聚合物熔体的表征符合ISO标准6721-1和6721-10。在Anton Paar MCR501应力控制旋转流变仪上进行测量,该流变仪装配有25mm平行板几何结构。测量是在压缩模塑板上进行的,使用氮气气氛并在线性粘弹性区域设置拉力。振荡剪切实验在190 $^{\circ}$ C的温度下进行,采用0.01rad/s和628rad/s之间的频率范围,并设置1.3mm的间隔。

[0231] 在动态剪切实验中,探头受到正弦变化的剪切应变或剪切应力(分别为拉力和压力控制方式)的均匀变形。在一个控制拉力的实验中,探头受到正弦拉力,该正弦拉力可以表示为:

$$[0232] \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

[0233] 如果应用的拉力在线性粘弹性区域中,所引起的正弦压力响应可以表示为

$$[0234] \quad \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

[0235] 其中,

[0236] σ_0 和 γ_0 分别为压力和拉力的振幅,

[0237] ω 为角频率,

[0238] δ 为相移(应用的拉力和压力响应之间的损耗角),

[0239] t 为时间。

[0240] 动态实验结果通常用几种不同的流变学函数的方式进行表示,即:剪切储能模量 G' 、剪切损耗模量 G'' 、复数剪切模量 G^* 、复数剪切粘度 η^* 、动态剪切粘度 η' 、复数剪切粘度的异相成分 η'' 和损耗正切 $\tan\delta$,其可以被如下表示:

$$[0241] \quad G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

$$[0242] \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

$$[0243] \quad G^* = G' + iG'' \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$[0244] \quad \eta^* = \eta' - i\eta'' \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (6)$$

$$[0245] \quad \eta' = \frac{G''}{\omega} \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (7)$$

$$[0246] \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (8)$$

[0247] 储能模量(G'),损耗模量(G''),复数模量(G^*)和复数粘度(η^*)的值作为频率(ω)的函数获得。因此,例如 $\eta^*_{0.05\text{rad/s}}$ ($\eta^*_{0.05\text{rad/s}}$)是作为频率为0.05rad/s下的复数粘度的缩写或者 $\eta^*_{300\text{rad/s}}$ ($\eta^*_{300\text{rad/s}}$)是作为频率为300rad/s下的复数粘度的缩写。

[0248] 剪切稀化指数(SHI)(其与MWD相关并且独立于 M_w)是通过在给定的复数模量值下计算复数粘度并且计算两个粘度的比得到的。例如,使用2.7kPa和210kPa的复数模量的值,然后分别在2.7kPa和210kPa的复数模量的常数值下得到 $\eta^*(2.7\text{kPa})$ 和 $\eta^*(210\text{kPa})$ 。然后剪切稀化指数 $\text{SHI}_{2.7/210}$ 定义为两个粘度 $\eta^*(2.7\text{kPa})$ 和 $\eta^*(210\text{kPa})$ 的比,即 $\eta(2.7)/\eta(210)$ 。如

果粘度数据在给定的2.7kPa或210kPa的复数模量下不能得到,使用来自Anton Paar Germany GmbH的Rheoplus软件完成具有激活外推选项的单点内插。

[0249] PI

[0250] 多分散性指数PI由如下公式定义:

$$[0251] \quad PI = \frac{10^5}{G'(\omega_{COP})}, \quad \omega_{COP} = \omega_{\text{对于}}(G' = G'')$$

[0252] 其中, ω_{COP} 为交叉角频率 (cross-over angular frequency), 由储能模量 G' 等于损耗模量 G'' 时的角频率确定。

[0253] Eta747:

[0254] 一种与垂挂性能具有很好的相关性并且与本发明关联使用涉及聚合物的流变并且以在很低、恒定剪切应力下的聚合物的粘度确定为基础。对于这种方法选择了747Pa的剪切应力。在该剪切应力下的聚合物的粘度在190℃的温度下测定并且发现与聚合物的重力流成反比,即粘度越高,重力流越低。

[0255] 通过使用旋转流变仪进行747Pa剪切应力下粘度的确定,所述旋转流变仪可以是恒定应力流变仪,例如Anton Paar MCR系列流变仪。流变仪和它们的功能已经描述于“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”,第2版,第14卷,第492-509页。测量是在两个25mm直径板(恒定旋转方向)之间恒定剪切应力下进行的。板之间的间隔为1.2mm。在板之间插入一个1.2mm厚的聚合物样品。

[0256] 在测量开始之前,将样品进行温度调节2min。测量在190℃下进行。在温度调节后,通过施加预定的压力开始测量。在1800s期间保持压力使得系统接近稳态条件。在这个时间之后,开始测量并且计算粘度。

[0257] 测量原理是通过一个精密电机将一定的扭矩施加到板轴。然后该扭矩转变为样品中的剪切应力。该剪切应力保持恒定。记录剪切应力产生的旋转速度并且将该旋转速度用于计算样品的粘度。

[0258] 实施例

[0259] 催化剂制备

[0260] A. 预处理的载体材料的制备

[0261] 装有螺旋混合元件的带夹套的160dm³不锈钢反应器用N₂加压至2.0barg并减压至0.2barg直至O₂水平小于3ppm。然后向容器中装入庚烷(20.5kg)和2,2-二(四氢呋喃基)丙烷(0.520kg;2.81mol;DTHFP)。将得到的混合物在40rpm搅拌20分钟。在搅拌下向反应器中加入MgCl₂*3EtOH载体(6.6kg;DTHFP/Mg=0.1mol/mol;27.5mol Mg;10.18wt%Mg,d10=9.5μm,d50=17.3μm以及d90=28.5μm,颗粒状)。将该悬浮液冷却至大约-20℃,并且在3小时20分钟的时间期间加入等份的33wt%的三乙基铝(29.8kg,84.3mol Al;Al/EtOH=1.0mol/mol)的庚烷溶液,同时保持温度在10℃以下。加入TEA后,将反应混合物在2小时40分钟期间逐渐加热至80℃,在此温度下以40rpm再保持20分钟。使悬浮液沉降10分钟,并在30分钟期间通过反应器底部的10μm过滤网除去母液。向容器中加入温热的甲苯(43kg),然后在36-61℃下以40rpm搅拌20分钟。使悬浮液在50℃-55℃沉降10分钟,并在15分钟期间通过反应器底部的10μm滤网除去液体。

[0262] B. 催化剂制备

[0263] 在含有预处理的载体材料的容器中装入甲苯(43kg),然后冷却到约30℃。加入纯 TiCl_4 (5.25kg,27.5mol;Ti/Mg=1.0mol/mol)。将所得悬浮液在2小时15分钟期间加热至约90℃,并在40rpm的搅拌下在此温度下再保持1小时。使悬浮液在约90℃沉降10分钟,并在15分钟期间通过反应器底部的10 μm 过滤网去除母液。所得固体材料在 $\approx 90^\circ\text{C}$ 用甲苯(各43kg)洗涤两次,在 $\sim 40^\circ\text{C}$ 用庚烷(34kg)洗涤一次。所有这三个洗涤步骤都使用相同的事件顺序:加入预热的(90℃或40℃)溶剂,然后以40rpm搅拌30分钟,使固体沉降10分钟,然后在15分钟期间通过反应器底部10 μm 过滤网移除液体。

[0264] 将得到的催化剂与20kg白油混合,并在40℃-50℃用氮气流(2kg/h)和真空(-1barg)干燥4h。从反应器取出催化剂并且用另外20kg油冲洗反应器并将该油取出到相同的圆桶。干催化剂产量为3.76kg(基于Mg为93.7%)。

[0265] 发明实施例2-3

[0266] 具有体积为50 dm^3 的环管反应器在60℃的温度和58巴的压力下操作。向反应器中进料乙烯、1-丁烯、丙烷稀释剂和氢,使得乙烯的进料速率为4.0kg/h,1-丁烯为150g/h,氢为10g/h,丙烷为50kg/h。将在上述催化剂制备中制备的5g/h的固体聚合催化剂成分与三乙基铝助催化剂一起引入反应器中,使得Al/Ti的摩尔比为约8mol/mol。估计的生产速率为3.8kg/h。针对预聚物的C2进料、H2进料、C4进料和生产份额列出在表1中。

[0267] 连续取出来自反应器的淤浆流并将其导入具有体积为350 dm^3 的环管反应器,并在95℃的温度和56巴的压力下操作该环管反应器。进一步向反应器中加入新鲜的丙烷进料118kg/h以及乙烯和氢,使得流体反应混合物中的乙烯含量为4.6mol%,氢与乙烯的摩尔比为从364mol/kmol到385mol/kmol变化。向环管反应器中加入更多的TEA,使得Al/Ti的最终摩尔比为约15mol/mol。从反应器中取出的乙烯共聚物具有的 MFR_2 为从75g/10min至103g/10min并且密度为968 kg/m^3 。生产速率为30kg/h。在该环管反应器中生产的聚合物组分A1的H2/C2比、C4/C2比、生产份额、密度和 MFR_2 列出在表1中。

[0268] 间歇地从环管反应器中取出淤浆并将其引入在50℃的温度和3巴的压力下操作的闪蒸容器。从那里将聚合物引入在20巴的压力和85℃的温度下操作的流化床气相反应器。加入另外的乙烯、1-己烯共聚单体、作为惰性气体的氮气和氢,使得流体反应混合物中的乙烯含量为4.7mol%,氢与乙烯的比为从20mol/kmol至21mol/kmol,并且1-己烯与乙烯的摩尔比为从59mol/kmol至81mol/kmol。气相反应器中的聚合物生产速率为34kg/h,因此来自气相反应器的总聚合物取出速率为约68kg/h。该聚合物具有0.12g/10min至0.14g/10min的熔体流动速率 MFR_5 和940 kg/m^3 至943 kg/m^3 的密度。生产份额(预聚物重量%/第一阶段成分(组分A1)重量%/第二阶段成分(组分A2)重量%)为5-6/45-49/45-51,取决于发明实施例。在该气相反应器中生产的聚合物组分A2的H2/C2比、C6/C2比、生产份额、密度、 MFR_5 和 MFR_{21} 列出在表1中。混合的聚合物的密度和 MFR_5 也列出在表1中。

[0269] 在氮气气氛下将聚合物粉末与0.15%的硬脂酸钙、0.22%的Irganox B225以及5.75%的HE0880-A(即,含有39.5%CB的炭黑母料)混合。然后通过使用JSW CIMP90挤出机在氮气气氛下将其复合并挤出成粒料,使得SEI为200kWh/吨,熔融温度为240℃-250℃。粒料的密度、 MFR_5 和 MFR_{21} 列出在表1中。

[0270] 表1

[0271]

	IE2	IE3
预聚合器:		
催化剂: Al/Ti [mol/mol]	8	8
C2 进料 (kg/h)	4	4
H2 进料 (g/h)	10	10
C4 进料 (g/h)	150	150
份额 (wt%)	6	5
环流:		
催化剂: Al/Ti [mol/mol]	16	16
H2/C2 (mol/kmol)	366	364
C4/C2 (mol/kmol)	14	13
份额 (wt%)	49	44
密度 (kg/m ³) ¹⁾	968	968
MFR ₂ (g/10 min) ¹⁾	96	75
气相:		
H2/C2 (mol/kmol)	20	21
C6/C2 (mol/kmol)	64	59
份额 (wt%)	45	51
密度 (kg/m ³) ¹⁾	940	943
MFR ₅ (g/10 min) ¹⁾	0.12	0.12
MFR ₂₁ (g/10 min) ¹⁾	3	4.1
PE 混合器:		
密度 (kg/m ³)	943	943

[0272]

MFR ₅ (g/10 min)	0.13	0.10
PE 粒料:		
MFR ₅ (g/10 min)	0.13	0.16
MFR ₂₁ (g/10 min)	4.5	4.7
密度 (kg/m ³)	956	956

[0273] 1) 来自点样,在生产期间每4小时进行测量

[0274] 比较实施例

[0275] 比较实施例CE1和CE2是商业可得的。由CE1材料制成的管子符合PE80要求,由CE2材料制成的管子符合PE100要求。CE1和CE2材料连同发明实施例IE2-IE3材料的性质显示在表2中。

[0276] 管子制备

[0277] 分别将发明实施例IE2-IE3以及比较实施例CE1和CE2的复合的材料分别挤出为具有约32mm外径和3mm厚度的管子。管子的压力测试结果在表2中给出。

[0278] 表2

[0279]

	IE2	IE3	CE1	CE2
HMW 份额 %	45	51	54	50
密度 (kg/m ³)	943	943	943	948
MFR ₅ (g/10 min)	0.12	0.12	0.78	0.23
MFR ₂₁ (g/10 min)	3	4.1	16.5	10
粒料密度 (kg/m ³)	956	956	952	959
C6 (mol %)	0.72	0.64		0.52
断裂应变 (%)	591	708		595
拉伸模量 (MPa)	905	922	800	1058
屈服应变 (%)	10.6	10.6		9
断裂应力 (MPa)	30.9	22.0		28.2
屈服应力 (MPa)	21.6	22.0		24.9

[0280]

应变硬化模量 (MPa)				74.2
Eta ₇₄₇ (kPa.s)	687	525		624
Eta _{0.05rad/s} (Pa.s)	231888	195992		167600
Eta _{300rad/s} (Pa.s)	1449	1431		1072
PI (Pa ⁻¹)	2	2		3.62
M _n (g/mol)	11450	11600		7960
M _w (g/mol)	262500	242500		233500
MWD	23	21		29
白斑评级	6.4	5.3		≤7
FRR _{21/5}	25	34	21.2	43.5
SHI _{2.7/210}				
	管子压力测试			
12.4MPa (20°C)				
12.4MPa (20°C)				
12.0MPa (20°C)	56.2	68.5		
12.0MPa (20°C)	48.1	56.6		
11.6 MPa (20°C)			62	
5.6 MPa (80°C)				
5.6 MPa (80°C)				

[0281] 表2(续)

[0282]

5.4MPa (80°C)	841	4235		2434
5.4 MPa (80°C)	452	3051		2988
4.6 MPa (80°C)			325	

[0283]	4.6 MPa (80°C)			734	
--------	----------------	--	--	-----	--

[0284] *外推值

[0285] 书面说明包括本发明的实施例以使得本领域技术人员能够制备和利用本发明。然而,权利要求限定保护范围,其也可以覆盖本发明的其他实施例。这样的实施例可以具有属于权利要求的字面语言的元素或它们是等价的仅包含与权利要求的字面语言的较小差异。