



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101012296 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200710006706. 9

(22) 申请日 1999. 10. 14

(30) 优先权数据

60/105, 786 1998. 10. 27 US

09/386, 547 1999. 08. 31 US

(62) 分案原申请数据

99803366. 9 1999. 10. 14

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 R · R · 福德 小 R · K · 斯图尔特

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘维升 林森

(51) Int. Cl.

C08F 210/02 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4331789 A, 1982. 05. 25, 全文 .

CN 1214343 A, 1999. 04. 21, 权利要求 1, 4.

WO 9727224 A1, 1997. 07. 31, 全文 .

US 3440237 A, 1969. 04. 22, 全文 .

US 2996459 A, 1961. 08. 15, 全文 .

CN 1185788 A, 1998. 06. 24, 权利要求 1-34.

US 3184416 A, 1965. 05. 18, 全文 .

审查员 黄姗

权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

烯烃聚合方法 , 新型聚乙烯以及由其制造的
薄膜和制品

(57) 摘要

提供了一种烯烃聚合的新方法。该方法包括 : 在指定化合物存在下使至少一种烯烃和齐格勒 - 纳塔型催化剂相接触, 从而制备出具有较窄分子量分布的聚合物产品。还提供了一种使聚烯烃分子量分布变窄的方法, 包括使烯烃、辛格勒 - 纳塔催化剂和本文指定化合物相接触。另外还提供了新型聚乙烯, 及由其制造的薄膜和制品。

1. 一种乙烯和 1-己烯的共聚物,其中乙烯至少占共聚物的 50wt%,共聚物的特征在于, DSC 熔融转变温度为 $116^{\circ}\text{C} \sim 123^{\circ}\text{C}$,密度为 $0.880\text{g/cc} \sim 0.930\text{g/cc}$,正己烷萃取物为 $0 \sim 6\text{wt}\%$,和熔体流动比为 $26 \sim 34$ 。

2. 权利要求 1 的共聚物,其中 DSC 熔融转变温度为 $119^{\circ}\text{C} \sim 121^{\circ}\text{C}$,密度为 $0.905\text{g/cc} \sim 0.920\text{g/cc}$,正己烷可萃取物 $0 \sim 3\text{wt}\%$,和熔体流动比为 $26 \sim 32$ 。

3. 一种乙烯和含 3 ~ 16 个碳原子的烯烃的共聚物,其中乙烯占共聚物的至少 99wt%,其熔体流动比为 $22 \sim 26$ 。

4. 一种乙烯和至少一种或多种含 5 ~ 16 个碳原子的烯烃的共聚物,其中乙烯至少占共聚物的 50wt%,其特征在于, DSC 熔融转变温度为 $116^{\circ}\text{C} \sim 123^{\circ}\text{C}$,密度为 $0.880\text{g/cc} \sim 0.930\text{g/cc}$,正己烷萃取物为 $0 \sim 6\text{wt}\%$,熔体流动比为 $26 \sim 34$ 。

5. 由权利要求 1 的共聚物制造的薄膜。

6. 由权利要求 4 的共聚物制造的薄膜。

7. 由权利要求 1 的共聚物制造的制品。

8. 由权利要求 4 的共聚物制造的制品。

烯烃聚合方法, 新型聚乙烯以及由其制造的薄膜和制品

[0001] 本申请是申请日为 1999 年 10 月 14 日, 申请号为 99803366.9, 发明名称为“烯烃聚合方法、新型聚乙烯以及由其制造的薄膜和制品”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 发明领域

[0003] 本发明涉及一种具有窄分子量分布 (MWD) 的烯烃聚合方法。按照本发明方法制造的聚乙烯一般还具有的特征是, 具有降低的可溶于正己烷的聚合物分数。此外, 本发明涉及新型聚乙烯, 以及由其制造的薄膜和制品。

[0004] 发明背景

[0005] 本领域众所周知, 至少自颁布美国专利 No. 3, 113, 115 以来已经知道烯烃聚合催化剂体系。此后, 又发布了许多关于新型的或改进了的齐格勒-纳塔型催化剂的专利。这些专利的例子是美国专利 3, 594, 330、3, 676, 415、3, 644, 318、3, 917, 575、4, 105, 847、4, 148, 754、4, 256, 866、4, 298, 713、4, 311, 752、4, 363, 904、4, 481, 301 和重新发布的 3, 683。

[0006] 这些专利公开了众所周知的齐格勒-纳塔型催化剂, 它一般由过渡金属元素组分和助催化剂组成, 后者一般是有机铝化合物。任选, 与诸如卤代烃等活化剂和诸如给电子体等活性改进剂一起使用。

[0007] 欧洲专利申请 EPA0529977A1 和 EP0703246A1 公开了卤代烃与以钛为基础的齐格勒-纳塔型聚合催化剂在制造聚乙烯中的应用。正如所公开的那样, 卤代烃可以降低乙烷形成速率、改善催化剂效率、或者提供其它作用。这类卤代烃的典型是含有 1-12 个碳原子的饱和的或不饱和的脂肪族、脂环族或芳香族烃的单卤或多卤取代物。脂肪族化合物的例子包括氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、二氯甲烷、二溴甲烷、二碘甲烷、氯仿、溴仿、碘仿、四氯化碳、四溴化碳、四碘化碳、氯乙烷、溴乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、甲基氯仿、全氯乙烯等。脂环族化合物的例子包括氯代环丙烷、四氯环戊烷等。芳香族化合物的例子包括氯苯、六溴苯、三氯甲苯等。这些化合物可以单独使用, 或者以其混合物的形式使用。

[0008] 众所周知的还有, 在烯烃聚合中, 特别是使用齐格勒-纳塔型催化剂者的场合, 可使用任选的给电子体。这类给电子体, 在除了乙烯之外的烯烃聚合时常常有助于增加催化剂效率和/或控制聚合物的立构规整性。通常称作路易斯基的给电子体, 能够在催化剂制备工序中使用, 也称作内部给电子体, 或者在聚合反应期间当催化剂与一种或多种烯烃接触时使用, 称作外部给电子体。

[0009] 在丙烯聚合领域中应用给电子体是众所周知的, 它主要用来减少聚合物无规结构的并增加聚合物的等规结构。然而, 在增加等规结构聚丙烯的同时, 通常给电子体有降低齐格勒-纳塔型催化剂产率的倾向。

[0010] 在乙烯聚合领域中, 当乙烯组分至少占聚合物中存在的全部单体的比例约 50wt% 时, 给电子体才用来控制聚合物的分子量分布 (MWD) 和聚合介质中催化剂的活性。叙述内部给电子体在制备聚乙烯中的应用专利的例子有美国专利 No. 3, 917, 575、4, 187, 385、4, 256, 866、4, 293, 673、4, 296, 223, 重新发布 3, 683、4, 302, 565、4, 302, 566 和 5, 470, 812。外部给电子体控制分子量分布的应用发表在美国专利 No. 5, 055, 533; 和外部给电子体

控制催化剂粒子活性的应用叙述在美国专利 No. 5, 410, 022 中。

[0011] 给电子体说明性例子包括羧酸、羧酸酯、醇、醚、酮、胺、酰胺、腈、醛、醇盐、硫醚、硫酸酯、碳酸酯、含氧原子的有机硅化合物、和通过碳或氧原子与有机基团相连的磷、砷或铋的化合物。

[0012] 以上列举出部分适宜的给电子体。对于本发明来说,能够应用任何适于烯烃聚合方法的给电子体。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明的方法包括:在至少一种齐格勒-纳塔催化剂和一种足够量的指定化合物两者同时存在下,使至少一种烯烃进行聚合,所述足量指定化合物的用量应足以得到分子量分布比没有指定化合物存在下所制得的聚合物窄的烯烃均聚物或共聚物;所述齐格勒-纳塔催化剂由至少含有一种过渡金属元素的组分和至少含有一种有机金属化合物的助催化剂组成。加入聚合过程的指定化合物选择如下:

[0015] 1) 锆、锡和铅的氧化物;

[0016] 2) 氰 (C_2N_2);

[0017] 3) 通式为 CE 或 C_3E_2 的碳的氧化物或酰亚胺,其中, E 为 O 和 NR , R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团 (thiolato)、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团;

[0018] 4) 含硫、硒或碲的碳、硅、锆、锡和铅的硫族化物;

[0019] 5) 含有一个以上硫族元素的碳、硅、锆、锡和铅的硫族化物;

[0020] 6) 通式为 $C(E)(X)$ 的碳、硅、锆、锡和铅的硫族化酰亚胺,其中 $E = O, S, Se, Te$ 或 NR ; $X = NR'$, 其中 R 和 / 或 R' 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团;

[0021] 7) 通式为 $C(E)X_2$ 的碳、硅、锆、锡和铅的硫族基卤化物或其偕卤代亚胺;其中 $E = O, S, Se, Te$ 和 NR ; R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团;和 X 是卤素;

[0022] 8) 磷、砷、铋和铊的单质;

[0023] 9) 氮、磷、砷、铋和铊的氧化物;

[0024] 10) 氮的含氧酸或含其阴离子的盐;

[0025] 11) 通式为 E_nX_m 的卤化物,其中 E 是氮、磷、砷、铋或铊,和 X 是卤素或假卤素, $n = 1 \sim 10$, 和 $m = 1 \sim 20$;

[0026] 12) 通式为 E_nY_m 的氮、磷、砷、铋和铊的硫族化物或酰亚胺;其中 $E = N, P, As, Sb$ 和 Bi ; $Y = S, Se, Te, Po$ 和 NR ; $n = 1 \sim 10$; $m = 1 \sim 40$; 和 R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团;

[0027] 13) 通式为 $E_nY_mX_q$ 的氮、磷、砷、铋和铊的硫族基或亚氨基化合物;其中 $E = N, P, As, Sb$ 和 Bi ; $Y = O, S, Se, Te$ 和 NR ; X 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多

含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团； $n = 1 \sim 20$ ； $m = 1 \sim 40$ ； $q = 1 \sim 40$ 和 R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；

[0028] 14) 氮族元素之间的化合物 (interpnictogen)

[0029] 15) 通式为 $(NPR_2)_x$ 的磷腈 (phosphazene)，其中 R = 卤素或者最多含 50 个非氢原子的烷基或芳基基团，和 x 至少为 2；

[0030] 16) 通式为 $A(E)X_3$ 的化合物，其中 $A = P, As, Sb, \text{和 } Bi$ ； $E = NR$ 或 CR_2 ，R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；和 X 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；

[0031] 17) 氮族元素的氢化物 (pnictogen hydride)；

[0032] 18) 氧、硫、硒和碲的单质；

[0033] 19) 硫族元素之间的化合物 (interchalcogen)；

[0034] 20) 含有一个或多个硫族和一个或多个卤素的通式为 E_nX_m 的化合物；其中 $E = O, S, Se \text{ 和 } Te$ ；x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团； $n = 1 \sim 10$ ； $m = 1 \sim 20$ ；

[0035] 21) 通式为 EOX_2 的化合物，其中 $E = O, S, Se \text{ 和 } Te$ ；x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；

[0036] 22) 通式为 EOX_4 的化合物，其中 $E = S, Se \text{ 和 } Te$ ；x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；

[0037] 23) 通式为 EO_2X_2 的化合物，其中 $E = S, Se \text{ 和 } Te$ ；x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；

[0038] 24) 硫 - 氮化合物；

[0039] 25) 通式为 $S(NR)_nX_m$ 的化合物；其中 $n = 1 \sim 3$ ； $m = 0 \sim 6$ ；x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷

基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；和 R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团；

[0040] 26) 硫的含氧酸、过氧酸和含其阴离子的盐；

[0041] 27) 硒的含氧酸、过氧酸和含其阴离子的盐；

[0042] 28) 碲的含氧酸、过氧酸和含其阴离子的盐；

[0043] 29) 硫族氢化物；

[0044] 30) 氟、氯、溴、碘和砷的单质；

[0045] 31) 卤间化合物，含有其阳离子的盐、和含有其阴离子的盐；

[0046] 32) 含有多卤化物阳离子和 / 或阴离子的盐；

[0047] 33) 同 (homoleptic) 或异 (heteroleptic) 卤素氧化物，含有其阳离子的盐，和含有其阴离子的盐；

[0048] 34) 含氧酸和含有其阴离子的盐；

[0049] 35) 卤化氢；

[0050] 36) NH_4F 、 SF_4 、 SbF_3 、 AgF_2 、 KHF_2 、 ZnF_2 、 AsF_3 ，和含有 HF_2^- 阴离子的盐；

[0051] 37) 氢卤酸；

[0052] 38) He、Ne、Ar、Kr、Xe 和 Rn 的氧化物，含有其阳离子的盐，和含有其阴离子的盐；

[0053] 39) He、Ne、Ar、Kr、Xe 和 Rn 的卤化物，含有其阳离子的盐，和含有其阴离子的盐；

[0054] 40) He、Ne、Ar、Kr、Xe 和 Rn 的硫族卤化物，含有其阳离子的盐，和含有其阴离子的盐；

[0055] 41) 选自水、醇、硫化氢和硫醇的一种原料与任何上述化合物反应所得的产物，和其含有相应阴离子的盐；

[0056] 42) 有机过氧化物；

[0057] 43) 水；和

[0058] 44) 其混合物；

[0059] 还提供了一种使含有至少一种或多种烯烃聚合物的分子量分布变窄的方法，该方法包括：在聚合条件下，使至少一种或多种烯烃与至少一种由含有至少一种过渡金属元素组分和含有至少一种有机金属化合物的助催化剂组成的齐格勒-纳塔催化剂、和至少一种指定化合物相接触，其中指定化合物的存在量应足以使所得聚合产物的分子量分布比在不存在指定化合物下得到的产物窄。指定化合物已于上文列出。

[0060] 本文所述周期表各族的元素参见发表在“化学和工程新闻 (Chemical and Engineering News)”63(5), 27, 1985 的元素周期表。在该版本中，族的编号为 1 ~ 18。

[0061] 在实施例本发明的新型聚合方法中，可以任选加入任何给电子体和 / 或任何卤代烃化合物。

[0062] 另外，本发明包括新型聚乙烯均聚物和共聚物。此外，本发明还包括由该新型聚乙烯均聚物和共聚物制备的薄膜和制品。

[0063] 发明详述

[0064] 本发明涉及在至少一种齐格勒-纳塔催化剂和足够量的指定化合物两者同时存在下使至少一种烯烃进行聚合的方法,所述足量指定化合物的用量应足以得到分子量分布(MWD)比没有指定化合物存在下所制得的聚合物窄的聚烯烃均聚物或共聚物;所述齐格勒-纳塔催化剂由至少含有一种过渡金属元素的组分和至少含有一种有机金属化合物的助催化剂组成。指定化合物已列举于上文。

[0065] 还提供了一种使含有至少一种或多种烯烃聚合物的分子量分布变窄的方法,该方法包括:在聚合条件下,使至少一种或多种烯烃与至少一种由含有至少一种过渡金属元素的组分和含有至少一种有机金属化合物的助催化剂组成的齐格勒-纳塔催化剂、和至少一种指定化合物相接触,其中指定化合物的存在量应足以使所得聚合产物的分子量分布比在不存在指定化合物下得到的产物窄。指定化合物已于上文列出。

[0066] 本发明中至少一种烯烃的聚合可以采用任何适宜的方法实施。例如:可以采用悬浮聚合、溶液聚合或气相介质聚合。所有这些聚合方法在本领域中都是众所周知的。

[0067] 本发明中制造聚乙烯聚合物的特别理想的方法是气相聚合。这种方法和操作聚合反应器的步骤是众所周知的,且已在美国专利 3,709,853、4,003,712、4,011,382、4,012,573、4,302,566、4,543,399、4,882,400、5,352,749、5,541,270,加拿大专利 No. 991,798 和比利时专利 No. 839,380 中充分叙述。这些专利公开了气相聚合方法,其中聚合区或者以机械方式进行搅拌,或者通过气态单体和稀释剂的连续流动进行流态化。在此引入这些专利的全部内容作为参考。

[0068] 一般说,本发明的聚合方法可以按照诸如流化床方法的连续气相法实施。用于本发明方法的流化床反应器通常包括一个反应区和一个所谓的降速区。该反应区包括:一种由气态单体和稀释剂的连续流动而形成的流化床,其中含有正在增长的聚合物粒子、已形成的聚合物粒子和少量的催化剂粒子,反应区内的聚合反应热也在此除去。任选地,将部分再循环气体冷却和压缩而形成液体,当该液体重新进入反应区时就会增加循环气流的除热能力。通过简单实验便可迅速确定适宜的气流速率。气态单体补充到循环气流中的流率等于聚合颗粒产物及其相关单体从反应器中排出的速率,流过反应器的气体组成可调,以便使反应区中的气体组成基本保持稳定。离开反应区的气体进入降速区,在那儿除去夹带的颗粒。较细的夹带颗粒和粉尘可以在旋风分离器和/或精密过滤器中除去。所述气体再经过热交换器除去聚合热,通过压缩机压缩后即返回到反应区。

[0069] 更详细地说,本发明方法流化床的反应器温度约为 30°C ~ 150°C。一般说来,反应器应在实施可行的最高温高度下进行操作,即应该考虑到反应器中聚合产物的粘结温度。

[0070] 本发明方法适用于至少一种或多种烯烃聚合。烯烃;例如,可以含有 2 ~ 16 个碳原子。本发明还包括由烯烃单体单元构成的均聚物、共聚物、三元共聚物等。通过本发明方法,本发明特别优选制备的是聚乙烯。这类聚乙烯被限定为乙烯的均聚物、以及乙烯和至少一种 α -烯烃的共聚物,在该共聚物中乙烯含量至少是所含单体总量的约 50wt%。本发明可以使用 α -烯烃的例子是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯等。本发明也可使用的有非共轭双烯和在聚合介质中就地形成的烯烃。当烯烃在聚合介质中就地形成时,就会形成含有长支链的聚乙烯。

[0071] 本发明的聚合反应是在齐格勒-纳塔催化剂存在下进行的。在本发明方法中,催化剂能够以本领域已知的任何方式加入。例如,催化剂能够以溶液、淤浆或疏松的固体粉末

的形式直接加入流化床反应器中。催化剂也能以减活化催化剂的形式使用,或者在助催化剂存在下,使催化剂与一种或多种烯烃相接触所得到的预聚物的形式使用。

[0072] 本发明所使用的齐格勒-纳塔催化剂在工业界是众所周知的。最简单形式的齐格勒-纳塔催化剂是由含有至少一种过渡金属元素的组分和含有至少一种有机金属化合物的助催化剂组成的。过渡金属元素组分的金属元素选自元素周期表 4、5、6、7、8、9 和 / 或 10 族的元素,该周期表发表在“化学与工程新闻”,63(5),27,1985。在该版本中,族的编号为 1 ~ 18。这些过渡金属元素的例子是钛、锆、钒、铬、锰、铁、钴、镍等及其混合物。在优选的实施方案中,过渡金属元素选自钛、锆、钒和铬;在更进一步优选的实施方案中,过渡金属元素是钛。齐格勒-纳塔催化剂可以任选含有镁和 / 或氯。这类含镁和氯的催化剂可以通过本领域已知的任何方法制备。

[0073] 在本发明方法中使用的助催化剂能够是任何有机金属化合物或其混合物,助催化剂在烯烃聚合中能够活化齐格勒-纳塔催化剂中过渡金属元素组分。特别是,与过渡金属元素组分反应的有机金属助催化剂化合物含有选自上述元素周期表的第 1、2、11、12、13 和 / 或 14 族的金属。这类金属元素的例子是锂、镁、铜、锌、硼、硅等,或其混合物。

[0074] 在本发明中优选使用的是诸如三烷基铝化合物和二烷基铝单卤化物的有机铝化合物。其例子包括:三甲基铝、三乙基铝、三己基铝、氯化二甲基铝和氯化二乙基铝。

[0075] 过渡金属元素组分可以与助催化剂一起或单独沉积在载体上。此时,本领域已知的任何催化剂载体化合物都可以用作载体。载体的例子是氧化镁、氧卤化镁、和卤化镁,特别是氯化镁。催化剂可以与载体一起或单独载在固体多孔载体上,如:二氧化硅、氧化铝等。

[0076] 除了含有过渡金属元素组分和有机金属助催化剂组分之外,催化剂体系可以含有惯用组分。例如,可以加入本领域已知的任何内部给电子体或外部给电子体,任何卤代烃等等。

[0077] 齐格勒-纳塔催化剂可以通过本领域已知的任何方法制备。催化剂可以是溶液、淤浆或疏松固体粉末形式。所使用的齐格勒-纳塔催化剂的量足以制备出所要求量的聚合物材料。

[0078] 聚合反应在选自下述的指定化合物存在下进行。重要的是,所使用的指定化合物的量应足以制备出具有下列特征的聚烯烃,即,其分子量分布比在不使用指定化合物下所制得者窄。本发明聚烯烃的分子量分布用聚烯烃的熔体流动比 (MFR) 来表征。

[0079] 在有效量下使用的可以使本方法中聚烯烃的分子量分布 (MWD) 变窄的化合物如下:

[0080] a) 含有第 14 族元素 (碳、硅、锗、锡和铅) 的化合物选自下列:

[0081] i) 锗、锡和铅的氧化物,例如 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 和 Pb_3O_4 ;

[0082] ii) 氰 (C_2N_2);

[0083] iii) 通式为 CE 或 C_3E_2 的碳的氧化物或酰亚胺,其中, E 为 O 和 NR , R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团;例如 CO 、 G_3O_2 、 CNH 、 CNF 、 CNPh 、 CNMe 、 CNSiMe_3 、 CNBt_2 和 CN- 环己基;

[0084] iv) 含有硫、硒、或碲的碳、硅、锗、锡和铅的硫族化物,例如 CS 、 CS_2 、 CSe 、 CTe 、 SiS_2 、

GeS₂、SnS₂、CSe₂ 和 CTe₂ ;

[0085] v) 含有一个以上硫族元素的碳、硅、锗、锡和铅的硫族化物,例如 COS、COSe、CSSe、COTe、CSTe、CSeTe ;

[0086] vi) 通式为 C(E)(X) 的碳、硅、锗、锡和铅的硫族化酰亚胺,其中 E = O, S, Se, Te 或 NR ;X = NR', 其中 R 和 / 或 R' 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;例如 C(N- 环己基)₂、CO(NMe)、CS(NPh)、CSe(NCSiMe₃)、和 CTe(NBEt₂) ;

[0087] vii) 通式为 C(E)X₂ 的碳、硅、锗、锡和铅的硫族卤化物或其偕卤代亚胺 ;其中 E = O, S, Se, Te 和 NR ;R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;和 X 是卤素 ;例如 COF₂、COCl₂、C₂O₂Cl₂、C₂O₂F₂、GeOCl₂、C(NCMe₃)Cl₂、C(NCl)Br₂、C₂O(NSiMe₃)Cl₂、C₂(N- 环己基)₂Cl₂、Si(NPh)Cl₂ 和 Ge(NPh)F₂ ;

[0088] b) 含有氮族元素 (pnictogen) 的化合物是第 15 族的元素) 选自下列 :

[0089] i) 磷、砷、锑和铋的单质 ;

[0090] ii) 氮、磷、砷、锑和铋的氧化物,例如 NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, P₄O_n, 其中 n = 6 ~ 10, AsO/As₄O₆ 或 As₂O₃, As₄O₁₀ 或 As₂O₅, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, Bi₂O₅ 和 Bi₂O₃。本发明优选使用的是一氧化二氮 (N₂O) ;

[0091] iii) 氮的含氧酸或含有其阳离子的盐,例如 HNO₂、HNO₃、NO₂⁻、NO₃⁻ ;

[0092] iv) 通式为 E_nX_m 的卤化物,其中 E 是氮、磷、砷、锑或铋,和 X 是卤素或假卤素, n = 1 ~ 10, 和 m = 1 ~ 20 ;例如 NF₃, N₂F₄, NCl₃, PF₃, PF₅, P₂F₄, PCl₃, PCl₅, P₂Cl₄, PBr₃, AsF₃, AsF₅, AsCl₅, As₂I₂, SbF₃, SbF₅, SbCl₅, BiF₃, BiF₅, BiBr₃, BiI₂ 和 BiI₃ ;

[0093] v) 通式为 E_nY_m 的氮、磷、砷、锑和铋的硫族化物或酰亚胺 ;其中 E = N, P, As, Sb 和 Bi ;Y = S, Se, Te 和 NR ;n = 1 ~ 10 ;m = 1 ~ 40 ;和 R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;例如 P₄S₃、P₄S₅、P₄Se₅、P₄(NCMe₃)_n 其中 n = 6 ~ 10, P₄(NPh)_n 其中 n = 6 ~ 10、As₄S₃、As₄S₄、As₄S₅、As₄Se₃ 和 As₄Se₄ ;

[0094] vi) 通式为 E_nY_mX_q 的氮、磷、砷、锑和铋的硫族基或亚氨基化合物 ;其中 E = N, P, As, Sb 和 Bi ;Y = O, S, Se, Te 和 NR ;X 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;n = 1 ~ 20 ;m = 1 ~ 40 ;q = 1 ~ 40 和 R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;例如

[0095] NOF, NOCl, NOBr, F₃NO, POF₃, POCl₃, POBr₃, PSCl₃, PO(OCN)₃, PO(CN)₃, P(NPh)Cl₃, P(NSiMe₃)Cl₃, P(NPh)F₃, P(NPh)Br₃, P(NBEt₂)Cl₃, PSCl₃, AsOF₃, PO₂Cl, P(NCMe₃)₂Cl, P(NCMe₃)₂Me, As₂O₃Cl₄, POCl, P(NCMe₃)Cl, P(NPh)Cl, P(NSiMe₃)Me, PSeCl, BiOCl 和 SbOCl ;

[0096] vii) 氮族元素之间的化合物 (含有第 15 族的至少 2 种元素的化合物) 如 PN、AsN ;

[0097] viii) 通式为 $(\text{NPR}_2)_x$ 的膦腈, 其中 $R =$ 卤素或者最多含 50 个非氢原子的烷基或芳基基团, 和 x 至少为 2 ;

[0098] ix) 通式为 $A(E)X_3$ 的化合物, 其中 $A = P, As, Sb,$ 和 Bi ; $E = NR$ 或 CR_2 , R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ; 和 X 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ; 例如

[0099] $P(CH_2)Ph_3, P(CH_2)Me_3, P(CH_2)(OPh)_3, P(CH_2)(NMe_2)_3, P(CHSiMe_3)Me_3, P(CHBEt_2)Me_3, P(CHMe)Ph_3, P(CHPh)Ph_3, P(CHMe)Me_3, P(NCMe_3)Ph_3, P(NPh)Ph_3, P(NSiMe-3)Me_3, P(NCMe_3)Me_3, P(NCMe_3)Ph_3, P(NCMe_3)Cl_3, P(NCMe-3)Br_2Me, P(NBPh_2)Cl_3, P(NBPr_2)Et_3, P(NCMe_3)(OCMe_3)_3, As(CHMe)Ph_3, Sb(CHMe)Ph_3, As(NCMe_3)Ph_3$;

[0100] x) 氮族元素的氢化物, 例如 $H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb, H_3Bi$;

[0101] c) 含有硫族元素的化合物 (硫族是第 16 族的元素) 选自下列 :

[0102] i) 元素形式的氧、硫、硒和碲, 例如 O_2, O_3, S_n 其中 $n = 1 \sim 30, Se_2, Se_8$ 和 Te_2 。也可以使用这些元素的其它同素异形体。

[0103] ii) 硫族元素之间化合物 (含有第 16 族的至少 2 种元素的化合物), 例如 $SO, SO_2, SO_3, SeO_2, SeO_3, TeO_2, SnO_2$, 其中 $n = 5 \sim 8$;

[0104] iii) 含有一个或多个硫族元素和一个或多个卤素的通式为 E_nX_m 的化合物 ; 其中 $E = O, S, Se$ 和 Te ; x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ; $n = 1 \sim 10$; $m = 1 \sim 20$; 例如

[0105] $SOCl_2, SO_2Cl_2, SOF_2, Se_2F_2, S_2Cl_2, S_2Cl_4, S_4Cl_4, S_4F_4, Se_2Br_2, S_2F_{10}, OF_2, SF_2, SF_4, SF_6, SeF_2, SeF_4, SeF_3, TeF_4, TeF_6, SCl_4, TeI_4$ 和混合卤化物如 $SF_5Cl, SF_3Cl, SO_2SbF_5$;

[0106] iv) 通式为 EOX_2 的化合物, 其中 $E = O, S, Se$ 和 Te ; x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ; 例如

[0107] $SOF_2, SOCl_2, SOBr_2, SOFCl, SeOF_2, SeOCl_2, SeOBr_2, SOMe_2, SO_2Me_2, SO_2Ph_2, SO_2(OEt)_2, SO_2(SPh)_2$, 和 $SO(SiMe_3)_2$;

[0108] v) 通式为 EOX_4 的化合物, 其中 $E = S, Se$ 和 Te ; x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ; 例如 $SOF_4, SeOF_4$ 和 $TeOF_4$;

[0109] vi) 通式为 EO_2X_2 的化合物, 其中 $E = S, Se$ 和 Te ; x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非

氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;例如 SO_2F_2 , SO_2Cl_2 , SO_2FCl , SO_2FBr , SeO_2F_2 ;

[0110] vii) 硫 - 氮化合物, 例如

[0111] NS , NSCl , $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$, S_4N_4 , $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$, S_2N_2 , $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_2$, $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$, $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, S_4N_2 , NSF , S_7NH , SF_5NF_2 , $(\text{SN})_x$

[0112] 其中 x 大于 1 ;

[0113] viii) 通式为 $\text{S}(\text{NR})_n\text{X}_m$ 的化合物 ;其中 $n = 1 \sim 3$; $m = 0 \sim 6$; x 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;和 R 是氢、卤素、最多含 50 个非氢原子的烷基基团、最多含 50 个非氢原子的芳基基团、最多含 50 个非氢原子的甲硅烷基基团、最多含 50 个非氢原子的烷氧基基团、最多含 50 个非氢原子的氨基基团、最多含 50 个非氢原子的硫醇盐基团、或最多含 50 个非氢原子的硼烷基基团 ;例如

[0114] $\text{CF}_3\text{N} = \text{SF}_2$, $\text{RCF}_2\text{N} = \text{SF}_2$, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_3$, $\text{S}(\text{NCMe}_3)_2$, $\text{S}(\text{NCMe}_3)_3$, $\text{S}(\text{NSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me})_2$, $\text{S}(\text{NSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Me})_3$, 和 $\text{S}(\text{NCH}(\text{CF}_3)_2)_3$;

[0115] ix) 硫的含氧酸、过氧酸和含其阴离子的盐 ;例如

[0116] H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HS_2O_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HS_2O_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, HS_2O_4^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, HS_2O_5^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, HS_2O_6^- , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, HS_2O_7^- , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}_2\text{S}_{n+2}\text{O}_6$

[0117] 其中 n 大于 0, $\text{HS}_{n+2}\text{O}_6^-$, 其中 n 大于 0, $\text{S}_{n+2}\text{O}_6^{2-}$ 其中 n 大于 0, H_2SO_5 , HSO_5^- , SO_5^{2-} , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HS_2O_8^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$;

[0118] x) 硒的含氧酸、过氧酸和含其阴离子的盐 ;例如 H_2SeO_3 , HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , HSeO_3^- , H_2SeO_4 , HSeO_4^- , SeO_4^{2-} ;

[0119] xi) 碲的含氧酸、过氧酸, 和含有其阴离子的盐 ;例如 H_2TeO_3 , HTeO_3^- , TeO_3^{2-} , H_2TeO_4 , HTeO_4^- , TeO_4^{2-} ;

[0120] xii) 硫族氢化物, 例如 SH_2 , SeH_2 , TeH_2 , SOH_2 , SeOH_2 , 和 SSeH_2 ;d) 含卤素的化合物 (卤素是第 17 族的元素) 选自下列 :

[0121] i) 氟、氯、溴、碘和砹的单质 ;例如 F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 和 At_2 或任何其它同素异形体 ;

[0122] ii) 卤间化合物 (含有第 17 族的至少 2 种元素的化合物), 含有其阳离子的盐, 和含有其阴离子的盐 ;例如

[0123] ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF , BrF_3 , BrF_5 , IF , IF_3 , IF_5 , IF_7 , BrCl_3 , ICl , ICl_3 , I_2Cl_6 , IF_4^+ , BrF_2^+ , BrF_4^+ , IF_2^+ , IF_6^+ , Cl_2F^+ , ClF_2^+ , ClF_4^+ , BrF_2^+ , BrF_4^+ , BrF_6^+ , IF_2^- , IF_4^- , IF_3^- , IF_6^- , IF_8^{2-} ;

[0124] iii) 含有多卤化物阳离子和 / 或阴离子的盐 ;例如

[0125] Br_2^+ , I_2^+ , Cl_3^+ , Br_3^+ , I_3^+ , Cl_3^- , Br_3^- , I_3^- , Br_2Cl^+ , BrCl_2^+ , ICl_4^+ , IBrCl_3^+ , $\text{I}_2\text{Br}_2\text{Cl}^+$, I_4Cl^+ , I_5^+ , ICl_2^+ , IBrCl^+ , IBr_2^+ , I_2Cl^+ , I_2Br^+ , I_2Cl^- , IBr_2^- , ICl_2^- , IBCl^{2-} , IBrF^- , I_5^- ;

[0126] iv) 同或异卤素氧化物, 含有其阳离子的盐, 和含有其阴离子的盐 ;例如

[0127] FClO_2 , ClO_2^+ , F_2ClO_2^+ , F_3ClO , FClO_3 , F_3ClO_2 , FBrO_2 , FBrO_3 , FIO_2 , F_3IO , FIO_3 , F_3IO_2 , F_5IO , ClF_3O , $\text{I}_2\text{O}_4\text{F}_5$, F_2O , F_2O_2 , Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , Br_2O , Br_3O_8 or BrO_3 , BrO_2 , I_2O_4 , I_4O_9 , I_2O_5 , Br_2O_3 ;

[0128] v) 含氧酸和含有其阴离子的盐 ;例如

[0129] HOF , OF^- , HOCl , HClO_2^- , HClO_3 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , HbrO , HBrO_2 , HBrO_3 , HBrO_4 , BrO^- , BrO_2^- , BrO_3^- , BrO_4^- , HIO , HIO_3 , HIO_4 , IO^- , IO_3^- , IO_4^- , HAtO , HAtO_3 , HAtO_4 , AtO_3^- , AtO_4^- , AtO^- ;

[0130] vi) 卤化氢, 例如 HF , HCl , HBr , HI , HAt ;

[0131] vii) NH_4F , SF_4 , SbF_3 , AgF_2 , KHF_2 , ZnF_2 , AsF_3 和含有 HF_2^- 阴离子的盐;

[0132] viii) 氢卤酸, 例如 HF , HCl , HBr , HI , HAt 的水溶液;

[0133] e) 含稀有气体的化合物(稀有气体是第 18 族的元素)选自下列:

[0134] i) He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe 和 Rn 的氧化物, 含有其阳离子的盐, 和含有其阴离子的盐; 例如 XeO_3 、 XeO_2 、 XeO_4 、 XeO_4^{2-} 和 XeO_6^{4-} ;

[0135] ii) He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe 和 Rn 的氯化物, 含有其阳离子的盐, 和含有其阴离子的盐; 例如, KrF_2 、 XeF_2 、 XeCl_2 、 XeF_4 、 XeF_6 、 KrF^+ 、 Kr_2F_3^- 、 XeF^+ 、 XeF_5^+ 、 Xe_2F_3^+ 、 XeF_7^- 、 XeF_8^{2-} 、 $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$;

[0136] iii) He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe 和 Rn 的硫族卤化物, 含有其阳离子的盐, 和含有其阴离子的盐; 例如 XeOF_4 、 XeO_2F_2 、 XeO_3F_2 、 XeO_3F^- 、 XeOF_3^+ 、 XeO_2F^+ ;

[0137] f) 使选自水、醇、硫化氢和硫醇的一种原料与选自 a) i-vii、b) i-x、c) i-xii、d) i-viii、e) i-iii 的任何化合物反应所得的产物; 和含有其相应阴离子的盐;

[0138] g) 有机过氧化物;

[0139] h) 水; 和

[0140] i) 其混合物。

[0141] 现已发现, 在本发明方法中, 为了制造具有窄分子量分布的聚烯烃, 通常适宜的方法是, 将化合物以占聚合介质中流体相的约 1ppm ~ 约 10,000ppm 的摩尔比的比例加入到聚合介质中。所述流体相可以是气相或液相。

[0142] 在本发明的另一个实施方案中, 已经发现, 为了制造具有窄分子量分布的聚烯烃, 通常适宜的方法是, 将体积比约为 1ppm ~ 10,000ppm 的化合物加入到气相聚合介质中。

[0143] 由本发明的方法制造的聚乙烯, 其特征不仅在于具有窄的分子量分布, 而且通常也在于可溶于正己烷的低聚合物分数。

[0144] 在实施本方法的聚合反应中可以加入烯烃聚合过程中所通用的其它惯用添加剂。具体地说, 可以加入任何卤代烃, 包括上文所述的那些, 和优选加入氯仿。另外, 也可以加入任何外部给电子体或内部给电子体, 或者给电子体的混合物, 例如上文所述的那些, 和优选四氢呋喃。

[0145] 本发明还提供新型聚乙烯。这些聚乙烯是乙烯均聚物以及乙烯和至少一种或多种具有 3 ~ 16 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 其中乙烯至少约占所含单体总量的 50wt%。

[0146] 本发明中的乙烯和 1-己烯的新型共聚物, 其中乙烯占共聚物的至少约 50wt%, 进一步的特征还有示差扫描量热法(DSC)的熔融转变温度 T_m 为约 116°C ~ 约 123°C; 密度约为 0.880g/cc ~ 约 0.930g/cc, 正己烷可萃取物为 0 ~ 约 6wt%, 熔体流动比为约 26 ~ 约 34。

[0147] 在另一个实施方案中, 本发明的乙烯和 1-己烯的新型共聚物, 另外的特征还有 DSC 熔融转变温度 T_m 为约 119°C ~ 约 121°C, 密度为约 0.905g/cc ~ 约 0.920g/cc, 正己烷可萃取物为 0 ~ 约 3wt%, 熔体流动比为约 26 ~ 约 32。

[0148] 在另一个实施方案中, 本发明提供了乙烯和含有 3 ~ 16 个碳原子的烯烃的新型共聚物, 其中乙烯至少占共聚物的 99wt%, 共聚物的熔体流动比为约 22 ~ 约 26。

[0149] 在本发明还有一个实施方案中, 提供了乙烯和至少一种或多种含 5 ~ 16 个碳原

子的烯烃的共聚物,其中乙烯至少约占共聚物的 50wt%,其特征在于,DSC 熔融转变温度约 116℃~约 123℃、密度约 0.880g/cc~约 0.930g/cc,正己烷可萃取物为 0~约 6wt%,熔体流动比为约 26~约 34。

[0150] 可以将任何惯用添加剂加入经本发明制得的聚烯烃中。添加剂的例子包括成核剂,热稳定剂,酚型、硫型和磷型抗氧化剂,润滑剂,抗静电剂,分散剂,铜害抑制剂,中和剂,发泡剂,增塑剂,消泡剂,阻燃剂,交联剂,诸如过氧化物等的流动性促进剂,紫外线吸收剂,光稳定剂,抗老化稳定剂,焊接强度促进剂,润滑剂,抗粘剂,去雾剂,染料,颜料,天然油,合成油,蜡,填料和橡胶组分。

[0151] 本发明的新型聚乙烯可以用任何本领域已知的技术加工成薄膜。例如,薄膜可以通过众所周知的流延膜、吹膜和挤出涂覆技术制造。

[0152] 另外,新型聚乙烯可以通过任何众所周知的技术加工成其它制品,例如模塑件。

[0153] 参照如下实例能够更容易地理解本发明。当然,本发明还有其它许多形式,这对于本领域技术人员来说是显而易见的,一旦本发明完全公开,人们就会认识列举这些实例的目的只是用来说明而已,而不以任何方式构成对本发明范围的限制。

[0154] 实例

[0155] 在如下实例中,下列测试方法用来评价本发明聚烯烃的分析性能,并评价各实例薄膜的物理性能。

[0156] a) 落镖冲击按照 ASTM D-1709, Method A 进行测定;38.1mm 落镖、落锤高度 0.66m;薄膜厚度约 1mil;

[0157] b) 密度按照 ASTM D-4883 进行测定;样板根据 ASTM D 1928 制造

[0158] c) 熔体指数 (MI), I_2 , 按照 ASTM D-1238 条件 E, 在 190℃ 下进行测定, 报告精度为每分钟分克。

[0159] d) 高负荷熔体指数 (HLMI), I_{21} , 按照 ASTM D-1238, 条件 F 测定, 采用上述熔体指数测试所用重物的 10 倍重量进行测定。

[0160] e) 熔体流动比 (MFR) = I_{21}/I_2 即高负荷熔体指数 / 熔体指数;和

[0161] f) 正己烷可萃取物按照 21CFR177.1520 (Option2) 进行测定。更具体地说,将约 1 平方寸、厚度 $\leq 4 \leq$ mils、重量 2.5 ± 0.05 g 的薄膜试样置于已知皮重的样品篮中,并精确称重至 0.1mg。然后将装有试样的样品篮置于装有约 11 正己烷的 21 萃取容器中。所置样品篮全部位于正己烷溶剂液面之下。样品树脂膜在 49.5 ± 0.5 ℃ 下萃取 2hr,接着将样品篮升至溶剂液面之上,瞬间排出溶剂。取出样品篮,将其中的样品在新鲜正己烷中浸渍几次,进行洗涤。可以在洗涤期间使样品篮干燥。用氮气或干燥空气迅速吹扫样品篮以除去剩余溶剂。将样品篮置于 80 ± 5 ℃ 真空烘箱中干燥 2hr。2hr 后取出样品篮,置于干燥器中冷却至室温 (约 1hr)。冷却后,样品篮重新称重,精确至 0.1mg。然后,正己烷可萃取物的百分含量即可根据原始样品的失重算出。

[0162] g) DSC 熔融转变温度 (T_m) 按照 ASTM D-3418-97 测定。转变温度, T_m , 测定在第二次加热操作过程中进行。

[0163] 本发明实例 1~7 所使用的齐格勒-纳塔催化剂按照欧洲专利申请 EP0703246A1 中的实例 1-a 进行制备。

[0164] 本发明实例 1~7 中所使用的预聚物按照欧洲专利申请 EP0703246A1 中的实例

1-b 进行制备。如此制得的预聚物含有约 34g 聚乙烯每毫摩尔钛,其中三正辛基铝 (TnOA) 与钛的摩尔比约为 1.1。

[0165] 本发明实例 1 ~ 7 中所使用的聚合方法在气相聚流化床反应器中实施,该反应器由直径 0.74m、高 7m 的立式筒体组成,顶部与降速室相连。反应器下部装有流化栅格以及循环气体的外管线,该外管使降速室的顶部与反应器的下部得以连接,连接点位置在流化栅格下面。在该循环管线与产生循环气体的压缩机和诸如热交换器之类的传热设备相连接。特别是,代表通过流化床的气态反应混合物主要成分的乙烯、1-己烯、氢和氮供应管线,也与循环管线相连接。

[0166] 在流化栅格上面的反应器内即是流化床部分,流化床由重约为 800 磅的低密度聚乙烯粉末组成,该粉末颗粒的重均直径约为 0.7mm。含有乙烯、1-己烯、氢、氮和少量其它成分的气态反应混合物,通过压力约 295Psig、上浮流化速度约 1.9ft/s 的流化床。

[0167] 催化剂间歇加入反应器中,所述催化剂含有镁、氯和钛、如上所述,它已预先转变成预聚物,其中含有约 34g 聚乙烯每毫摩尔钛,而三正辛基铝 (TnOA) 的量为使 Al/Ti 摩尔比约等于 1.1。调节预聚物进入反应器的速度,以便达到所要求的生产率。在聚合期间,将浓度约为 2wt% 的三甲基铝 (TMA) 的正己烷溶液连续导入循环气体反应混合物的管线,导入位置在热交换装置下游。TMA 的喂入速率以 TMA 与钛的摩尔比 (TMA/Ti) 表示,其定义是 TMA 喂入速率 (按每小时 TMA 摩尔数计) 与预聚物喂入速率 (按每小时钛的摩尔数计) 之比。同时,将浓度约为 0.5wt% 的氯仿 (CHCl_3) 的正己烷溶液连续导入循环气体反应混合物的管线。 CHCl_3 的喂入速率以 CHCl_3 与钛的摩尔比 (CHCl_3/Ti) 表示,其定义是 CHCl_3 喂入速率 (按每小时 CHCl_3 的摩尔数计) 与预聚物喂入速率 (按每小时钛的摩尔数计) 之比。同样,也可将浓度约为 1wt% 的四氢呋喃 (THF) 的正己烷溶液连续加入气体反应混合物的循环管线中。THF 的喂入速率以 THF 与钛的摩尔比 (THF/Ti) 表示,其定义为 THF 喂入速率 (按每小时 THF 摩尔数计) 与预聚物喂入速率 (按每小时钛的摩尔数计) 之比。另外,可使聚烯烃分子量分布变窄的该化合物可根据其不同的物理状态,以气态、液态或者以良溶剂的溶液形式加入到循环气态反应混合物的管线中或者直接加入反应器中。在本发明实例 3 ~ 7 中,一氧化二氮 (N_2O) 以气态形式加入到循环气态反应混合物的管线中,其量足以使聚乙烯分子量分布变窄。 N_2O 在气相聚合介质中的浓度以体积百万分之一份 (ppm) 浓度表示。在如下实例中,由乙烯和 1-己烯组成的密度为 0.917g/cc 的聚乙烯以约 150 ~ 约 200 磅/小时的速率制造。

[0168] 预聚物的产率是指所生成聚乙烯的磅数与加入反应器中预聚物的磅数之比。催化剂活性以每毫摩尔钛每小时每 100psia 乙烯压力的聚乙烯克数表示。

[0169] 实例 1

[0170] 气相工艺条件示于表 1,树脂性能示于表 2。三甲基铝 (TMA) 与钛的摩尔比 (TMA/Ti) 为 3。氯仿 (CHCl_3) 与钛的摩尔比 (CHCl_3/Ti) 为 0.03。在不加入外部给电子体下进行操作。采用 1-己烯作为共聚单体。在这些条件下,松散状的聚乙烯以 150lb/hr (每小时磅) 的速率从反应器排出。预聚物的产率是 375 磅聚乙烯每磅预聚物,相应的催化剂活性为 2311g 聚乙烯每毫摩尔钛每小时每 100psia 乙烯分压 $[\text{g PE}/(\text{mmoleTi} \cdot \text{h} \cdot 100\text{Pc}_2)]$ 。

[0171] 聚乙烯密度 0.917g/cc,熔融指数 $\text{MI}_{2.16}, I_2$, 为 0.9dg/min。熔体流动比, I_{21}/I_2 为 33,和正己烷可萃取物为 2.6wt%。DSC 熔融转变温度 (T_m) 为 124.5°C。

[0172] 实例 2

[0173] 气相工艺条件示于表 1, 树脂性能示于表 2。TMA/Ti 摩尔比为 7。CHCl₃/Ti 摩尔比为 0.06。四氢呋喃 (THF) 与钛的摩尔比 (THF/Ti) 为 1。1-己烯用作共聚单体。在这些条件下, 松散的聚乙烯以 1921b/h 的速率从反应器中排出。预聚物的产率为 231 磅聚乙烯每磅预聚物, 相应的催化剂活性为 1800[gPE/(mmoleTi · h · 100Pc₂)]。

[0174] 聚乙烯密度为 0.917g/cc, 熔融指数 MI_{2.16}, I₂, 为 0.9dg/min。熔体流动比, I₂₁/I₂, 为 31, 正己烷可萃取物 2.0wt%。DSC 熔融转变温度 (T_m) 为 123.9℃。

[0175] 实例 3

[0176] 气相工艺条件示于表 1, 树脂性能示于表 2。TMA/Ti 摩尔比为 7。CHCl₃/Ti 摩尔比为 0.06。THF/Ti 摩尔比为 1。一氧化二氮 (N₂O) 在聚合介质中的体积浓度为 70ppm。1-己烯作共聚单体用。在这些条件下, 松散的聚乙烯以 1801b/h 的速率从反应器中排出。预聚物的产率为 79 磅聚乙烯每磅预聚物, 对应的活性为 609[gPE/(mmoleTi · h · 100Pc₂)]。

[0177] 聚乙烯密度为 0.917g/cc, 熔融指数 MI_{2.16}, I₂, 为 0.9dg/min。熔体流动比, I₂₁/I₂, 为 28, 正己烷可萃取物 1.1wt%。DSC 熔融转变温度 (T_m) 为 122.3℃。

[0178] 实例 4

[0179] 气相工艺条件示于表 1, 树脂性能示于表 2。TMA/Ti 摩尔比为 7。CHCl₃/Ti 摩尔比为 0.06。THF/Ti 摩尔比为 0。N₂O 在聚合介质中的体积浓度为 130ppm。1-己烯用作共聚单体用。在这些条件下, 松散的聚乙烯以 211b/hr 速率排出反应器。预聚物的产率为 121 磅聚乙烯每磅预聚物, 对应的活性为 1116[gPE/(mmoleTi · h · 100Pc₂)]。

[0180] 聚乙烯密度为 0.917g/cc, 熔融指数 MI_{2.16}, I₂, 为 0.9dg/min。熔体流动比, I₂₁/I₂, 为 28, 正己烷可萃取物 1.6wt%。DSC 熔融转变温度 (T_m) 为 122.7℃。

[0181] 实例 5

[0182] 气相工艺条件示于表 1, 树脂性能示于表 2。TMA/Ti 摩尔比为 7。CHCl₃/Ti 摩尔比为 0.06。THF/Ti 摩尔比为 0。N₂O 在聚合介质中的体积浓度为 210ppm。1-己烯作为共聚单体用。在这些条件下, 松散的聚乙烯以 1941b/h 速率排出反应器。预聚物的产率为 124 磅聚乙烯每磅预聚物, 对应的活性为 1038[gPE/(mmoleTi · h · 100Pc₂)]。

[0183] 聚乙烯密度为 0.917g/cc, 熔融指数 MI_{2.16}, I₂, 为 0.9dg/min。熔体流动比, I₂₁/I₂, 为 28, 正己烷可萃取物 1.1wt%。DSC 熔融转变温度 (T_m) 为 122.2℃。

[0184] 实例 6

[0185] 气相工艺条件示于表 1, 树脂性能示于表 2。TMA/Ti 摩尔比为 7。CHCl₃/Ti 摩尔比为 0.06。THF/Ti 摩尔比为 0.3。N₂O 在聚合介质中的体积浓度为 300ppm。1-己烯作为共聚单体用。在这些条件下松散的聚乙烯以 1921b/h 速率排出反应器。预聚物的产率为 83 磅聚乙烯每磅预聚物, 相应的活性为 471[gPE/(mmoleTi · h · 100Pc₂)]。

[0186] 聚乙烯密度为 0.917g/cc, 熔融指数 MI_{2.16}, I₂, 为 0.9dg/min。熔体流动比, I₂₁/I₂, 为 27, 正己烷可萃取物 0.8wt%。DSC 熔融转变温度 (T_m) 为 120.0℃。

[0187] 实例 7

[0188] 气相工艺条件示于表 1, 树脂性能示于表 2。TMA/Ti 摩尔比为 7。CHCl₃/Ti 摩尔比为 0.06。THF/Ti 摩尔比为 0.3。N₂O 在聚合介质中的体积浓度为 300ppm。1-己烯作为共聚单体用。在这些条件下, 松散的聚乙烯以 1741b/h 速率排出反应器。预聚物的产率为 91

磅聚乙烯每磅预聚物,相应的活性为 $470[\text{gPE}/(\text{mmoleTi} \cdot \text{h} \cdot 100\text{Pc}_2)]$ 。

[0189] 聚乙烯密度为 0.917g/cc , 熔融指数 $\text{MI}_{2.16}$, I_2 , 为 0.6dg/min 。熔体流动比, I_{21}/I_2 , 为 28, 正己烷可萃取物 $0.5\text{wt}\%$ 。DSC 熔融转变温度 (T_m) 为 119.5°C 。

[0190] 表 1: 实例 1 ~ 7 的反应器条件

[0191]

	实例						
	1	2	3	4	5	6	7
反应器压力 (psig)	290	296	295	294	295	297	296
反应器温度 ($^\circ\text{C}$)	84	84	84	84	84	86	86
流化速度 (ft/sec)	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8
流化堆积密度 (lb/ft^3)	17.0	17.8	17.1	17.5	16.7	15.2	14.9
反应器床高 (ft)	9.4	10.2	10.2	10.0	10.4	12.8	12.9
乙烯(mole%)	38	32	32	32	32	41	41
H ₂ /C ₂ (摩尔比)	0.178	0.157	0.140	0.113	0.110	0.080	0.063
C ₆ /C ₂ (摩尔比)	0.191	0.153	0.138	0.128	0.124	0.115	0.112
TMA/Ti (摩尔比)	3	7	7	7	7	7	7
CHCl ₃ /Ti	0.03	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
THF/Ti (摩尔比)	0	1	1	0	0	0.3	0.3
N ₂ O (体积 ppm)	0	0	70	130	210	300	300
预聚物速率 (lb/h)	0.4	0.83	2.29	1.74	1.56	2.30	1.92
生产速率 (lb/h)	150	192	180	211	194	192	174
产率 (质量比)	375	231	79	121	124	83	91
时空产率 (lb/h-ft ³)	3.6	4.0	3.8	4.6	4.0	3.2	2.9
活性*	2311	1800	609	1116	1038	471	470
残余钛 (ppm)	3.8	5.9	17.5	11.3	11.0	16.9	15.6

[0192] * 单位: $\text{gPE}/(\text{mmole Ti} \cdot \text{h} \cdot 100\text{Pc}_2)$

[0193] 表 2: 实例 1 ~ 7 制备的 LLDPE 的树脂性能

[0194]

	实例						
	1	2	3	4	5	6	7
密度 (g/cc)	0.917	0.917	0.917	0.917	0.917	0.917	0.917
熔融指数, I_2 (dg/min)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6
熔体流动比 (I_{21}/I_2)	33	31	28	28	28	27	28
正己烷可萃取物 (wt%)	2.9	2.0	1.1	1.6	1.1	0.8	0.5
DSC 熔融转变, T_m ($^\circ\text{C}$)	124.5	123.9	122.3	122.7	122.2	120.0	119.5
落镖冲击 (g/mil)	200	330	380	400	580	1750	>2000

[0195] 从上述实例、表 1 和 2 中的数据,可以得出如下结论。加入 N_2O 使分子量分布变窄,这可通过熔体流动比 (I_{21}/I_2) 值降低来证明,还使可溶于正己烷的聚合物分数 (wt% 可萃取物) 降低,并使聚乙烯的 DSC 熔融转变温度 (T_m) 下降。

[0196] 分子量分布变窄、正己烷可萃取物降低、和 DSC 熔融转变温度 (T_m) 降低二者结合在一起说明聚乙烯中的各组分的均匀性减少。

[0197] 由本发明的聚乙烯制造的薄膜的一般特征是,光学性能改善,强度性能提高,后者尤其通过表 2 中的落镖冲击值所说明。

[0198] 诸如模塑等制品也能由本发明的聚乙烯制备。

[0199] 采用本文所述的其它任何化合物,以相似方法可以制备聚烯烃。预期,所得聚烯烃同样具有窄的分子量分布。

[0200] 还预期,给定齐格勒-纳塔催化剂的活性能够因本文所述化合物的加入而增加或减少,这取决于过渡金属元素、助催化剂类型、烯烃类型、聚合介质、聚合条件、以及为使分子量分布变窄而加入的特定化合物。

[0201] 应当十分清楚,本文所述发明的类型只是举例说明,并不想限制本发明的范围。本发明包括下述权利要求范围内的所有变化。