

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/70

C08F210/16



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99805843.2

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1216079C

[22] 申请日 1999.3.10 [21] 申请号 99805843.2

[30] 优先权

[32] 1998.3.12 [33] GB [31] 9805336.6

[32] 1998.3.20 [33] GB [31] 9806106.2

[32] 1998.3.27 [33] GB [31] 9806661.6

[32] 1998.5.7 [33] GB [31] 9809598.7

[32] 1998.7.3 [33] GB [31] 9814496.7

[32] 1998.9.16 [33] GB [31] 9820036.3

[32] 1998.11.2 [33] GB [31] 9823983.3

[86] 国际申请 PCT/GB1999/000714 1999.3.10

[87] 国际公布 WO1999/046302 英 1999.9.16

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.6

[71] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 B·S·金伯利 P·J·马多克斯

S·R·帕廷顿

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

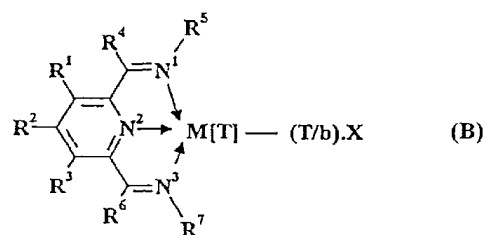
代理人 杨九昌

权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图 2 页

[54] 发明名称 聚合催化剂

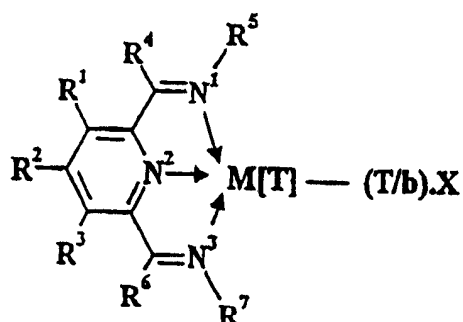
[57] 摘要

公开了用于 1-烯烃聚合的催化剂, 该催化剂包括(1)式 B 的化合物, 其中 M 为 Fe [II]、Fe [III]、Co [I]、Co [II]、Co [III]、Mn [I]、Mn [II]、Mn [III]、Mn [IV]、Ru [II]、Ru [III] 或 Ru [IV]; X 代表以共价键或离子键与所述过渡金属 M 键合的原子或基团; T 为所述过渡金属 M 的氧化态; b 为原子或基团 X 的价态; R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和 R⁷分别选自氢、卤素、烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基; 当 R¹-R⁷的任何两个或多个为烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基时, 所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代基; 和(2)另一种催化剂。还公开了使用具有特殊物理性能的催化剂制得的共聚物。



1. 聚合催化剂, 包括

(1)式 B 的化合物:



5

式 B

其中 M 为 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]; X 代表以共价键或离子键与所述过渡金属 M 键合的原子或基团, 并选自卤化物离子、硫酸根、硝酸根、
 10 烃硫基、硫代羧酸根、 BF_4^- 、 PF_6^- 、氢化物离子、烃氧基、羧酸盐、
 烷基、取代烷基和杂烷基; T 为所述过渡金属 M 的氧化态; b 为原子或基团 X 的价态; $\text{R}^1 - \text{R}^4$ 和 R^6 独立地选自氢、甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-己基和 n-辛基, R^5 和 R^7 独立地选自苯基、1-萘基、2-萘基、2-甲基苯基、2-乙基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,3-二异丙基苯基、2,4-
 15 二异丙基苯基、2,6-二-n-丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-t-丁基苯基、2,6-二苯基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-三氟甲基苯基、4-溴-2,6-二甲基苯基、3,5-二氯-2,6-二乙苯基和 2,6, 双(2,6-二甲基苯基)苯基、环己基和嘧啶基;当 $\text{R}^1 - \text{R}^7$ 的任何两个或多个不为氢时, 所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代
 20 基; 和

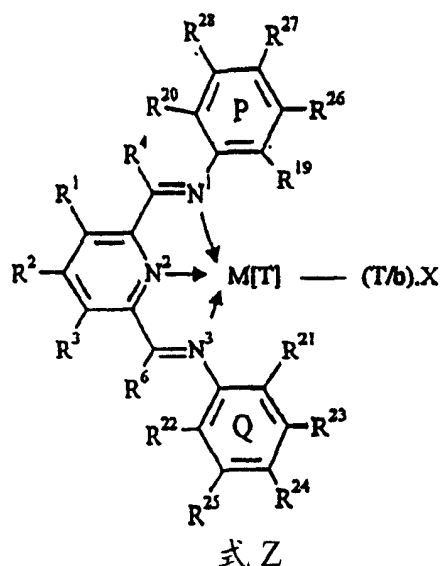
(2)一种另外的催化剂, 该催化剂包括齐格勒纳塔催化剂、菲利普承载型氧化铬催化剂、茂金属催化剂、或单环戊二烯限制的几何形状类型

的催化剂, 和

(3)一种包括活化量的路易斯酸的活化剂化合物, 该化合物是有机铝化合物或烯硼化合物。

2. 根据权利要求 1 的催化剂, 其中化合物(1)具有下式 Z

5



其中 M、X、T、b、 R^1 至 R^4 和 R^6 的定义如权利要求 1 中所述;

R^{19} 至 R^{28} 独立地选自氢、甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-己基和 n-辛基; 当 R^1 至 R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 的任何两个或多个不为氢时, 所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代基; 附加条件是当环系统 P 和 Q 均不形成多芳烃稠环系统的一部分时, R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中的至少一个不为氢。

3. 根据权利要求 2 的催化剂, 其中所述环系统 P 和 Q 均不形成多芳烃稠环系统的一部分, 而且其中 R^{19} 和 R^{20} 中的至少一个和 R^{21} 和 R^{22} 中的至少一个选自所定义的不为氢的基团。

4. 根据权利要求 2 的催化剂, 其中所述环系统 P 和 Q 均不形成多芳烃稠环系统的一部分, 而且其中 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中的每一个选自所定义的不为氢的基团。

5. 根据前述权利要求的任何一项的催化剂, 其中 X 选自氯离子、

溴离子、碘离子、甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、苯基、苄基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根、甲酸根、乙酸根、苯氧基和苯甲酸根。

6. 根据权利要求1的催化剂,其中所述另外的催化剂(2)包括多相
5 催化剂或为化合物(1)提供了载体的负载催化剂。

7. 根据权利要求1的催化剂,另外包括(4)中性路易斯碱。

8. 制备如在权利要求1定义的催化剂的方法,该方法包括将组分
(1)和(3)预混合在一起,然后将齐格勒-纳塔催化剂加于其中。

9. 1-烯烃的均聚合或共聚合的方法,该方法包括在聚合条件下将
10 单体烯烃与权利要求1所定义的聚合作用催化剂接触。

10. 根据权利要求9的方法,其中在作为分子量调节剂的氢气的
存在下进行所述聚合。

11. 根据权利要求9的方法,其中所述聚合条件为溶液相、淤浆
相或气相。

12. 根据权利要求9的方法,其中在气相流化床条件下进行所述
15 聚合。

13. 根据权利要求9的方法,其中在高压釜或连续环管反应器的
淤浆相中进行所述的聚合作用。

14. 根据权利要求9的方法,该方法包括乙烯和其它1-烯烃的共
20 聚作用,其中在所得的共聚物中每一千个碳原子的短链支化度大于0
并且还大于或等于 $18.18R-0.16$,其中R为其它1-烯烃对乙烯的分压
比。

15. 根据权利要求14的方法,其中在所得的共聚物中每一千个碳
原子的短链支化度大于零而且也大于或等于 $18.18R-0.05$ 。

16. 根据权利要求14的方法,其中在所得的聚合物中每一千个碳
25 原子的短链支化度大于零而且也等于或大于 $18.18R-0.04$ 。

17. 选择乙烯和其它1-烯烃的共聚物的分子量分布的部分的方
法,这些部分是由所述其它1-烯烃单元所占据,该方法包括在聚合条

件下将单体烯烃与权利要求 1 至 7 任何一项所定义的聚合催化剂接触。

18. 乙烯与其它 1-烯烃的共聚物, 该共聚物含有残余的含氮铁配合物, 其中所述铁浓度按重量计每百万共聚物为 0.01 至 10ppm 并且如
5 通过 Holtrop 分析进行测定, 其中至少 50%的短链支化位于按重量计的 50%的具有最高分子量的共聚物上。

19. 一种乙烯和一种其它的 1-烯烃的共聚物, 其中每一千个碳原子的短链支化度 B 为 2.0 至 10, 按 MPa 计量的割线模量和 B 的关系是由公式: $M=k-62.5B$ 来限定的, 其中 k 是 820 或大于 820。

10 20. 根据权利要求 19 的共聚物, 其中 B 是在 2 和 8 之间。

21. 根据权利要求 19 的共聚物, 其中 B 是大于 3.0。

22. 根据权利要求 19 的共聚物, 其中 k 是 840 或大于 840。

23. 一种乙烯和一种其它的 1-烯烃的共聚物, 其中每一 4 个碳原子的短链支化度 B 为 2.0 至 10, 按 MPa 计量的割线模量和 B 的关系是
15 由公式: $M=k-67.5B$ 来限定的, 其中 k 是 870 或大于 870。

24. 一种乙烯和一种其它的 1-烯烃的共聚物, 其中每一 4 个碳原子的短链支化度 B 为 2.0 至 10, 按 MPa 计量的割线模量和 B 的关系是由公式: $M=k-57.5B$ 来限定的, 其中 k 是 810 或大于 810。

聚合催化剂

5 技术领域

本发明涉及新型过渡金属化合物和它们作为聚合催化剂的应用。

背景技术

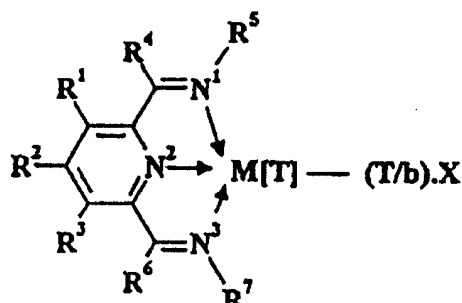
在先有技术中已经很好地确定了某些过渡金属化合物在 1-烯烃
10 (例如乙烯)聚合中的应用。齐格勒-纳塔催化剂(如那些通过采用有机金属化合物(如三乙基铝)活化卤化钛生产的催化剂)的应用是许多生产聚烯烃的工业方法的基础。在过去的二十或三十年中,技术的进步引导了齐格勒-纳塔催化剂的发展,齐格勒-纳塔催化剂具有相当高的活性以致可直接采用工业聚合方法生产含有相当低浓度的残留催化剂的烯
15 烃聚合物和共聚物。在生产中聚合物中残留催化剂的量非常小以致在多数工业应用上不必要进行分离和除去。这些方法可通过将单体在气相中、在液体烯烃稀释剂的溶液或悬浮液中进行聚合操作。单体的聚合可在气相中(“气相方法”),例如在聚合条件下使用含有气态单体的流化气流流化含有目标聚烯烃粉末和所需催化剂颗粒的床来进行。
20 在所谓的“溶液方法”中,所述聚合(共聚合)通过在一定的温度和压力下将单体引入催化剂在液体烃稀释剂中的溶液或悬浮液中进行,这样得到的聚烯烃以在所述烃稀释剂中的溶液形式存在。在“淤浆方法”中的温度、压力和所选的稀释剂使得所得的聚合物以在液体烃稀释剂中的悬浮液形式存在。这些方法通常在相对低的压力(例如
25 10-50 巴(bar))和低的温度(例如 50 至 150℃)下进行。

商品聚乙烯作为工业产品具有许多不同的类别和等级。用过渡金属基催化剂进行乙烯的均相聚合导致产生所谓的“高密度”级聚乙烯。这些聚合物具有相对高的刚度,在制造要求固有刚性的产品时很有用。在工业上采用乙烯与高级 1-烯烃(如丁烯、己烯或辛烯)共聚合提
30 供了具有不同密度和其它重要的物理性能的多种多样的共聚物。通过

使用过渡金属基催化剂将乙烯与高级 1-烯烃的共聚合生产的特别重要的共聚物是具有密度为 0.91 至 0.93 的共聚物。这些在本领域中通常指“线形低密度聚乙烯”的共聚物在许多方面与那些通过乙烯高压自由基催化聚合反应得到的所谓的“低密度”聚乙烯相似。这些聚合物和共聚物在生产柔韧的吹塑薄膜中广泛应用。

乙烯与高级 1-烯烃的共聚物的微结构的一个重要特征是聚合的共聚单体单元沿着聚合的乙烯单元的“主链”分布的方式。传统的齐格勒-纳塔催化剂倾向于生产聚合的共聚单体单元沿着主链聚集在一起的共聚物。为了从这些共聚物中得到特别所需的膜性质，优选在每个共聚物分子上的共聚单体单元不要聚集在一起，而是沿着每一条线形聚乙烯链的长度很好地间隔排列。最近几年，某些茂金属的应用(例如铝氧烷活化的二氯化双(环戊二烯基)合锆)提供了具有潜在高催化活性和能够提供共聚单体单元的改进的分布的催化剂。然而，这种类型的茂金属催化剂具有一些不利之处，如当与商业可得的单体、稀释剂和处理气体流一起使用时，它们对杂质相当敏感，这就需要使用大量的昂贵的铝氧烷以获得高活性，且难于将催化剂放在适合的载体上。

在本发明的优先权日之后不久公布的 WO98/27124 公开了可通过将乙烯与选自 2,6-吡啶羧基醛双(亚胺)和 2,6-二酰基吡啶双(亚胺)的某些铁或钴的配合物接触进行聚合；我们自己的共同未决的申请 GB 9718775.1 已经公开了含有新型含氮过渡金属化合物的聚合催化剂，这种催化剂具有式 B 描述的骨架单元：



式 B

其中 M 为 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、

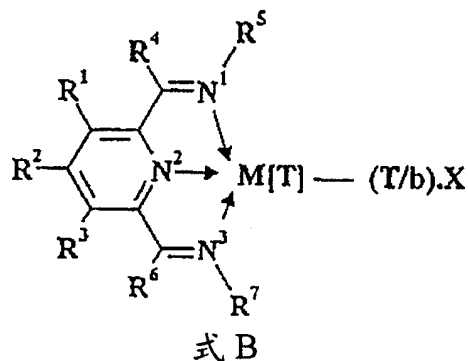
Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]; X 代表以共价键或离子键与所述过渡金属 M 键合的原子或基团; T 为所述过渡金属 M 的氧化态; b 为原子或基团 X 的价态; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 分别选自氢、卤素、烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基; 当 R^1 - R^7 的任何两个或多个为烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基时, 所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代基。

发明内容

本发明的一个目标是提供适合单体(如烯烃)的聚合, 特别适合乙烯的单独聚合或乙烯和高级 1-烯烃的共聚合的新型的催化剂体系, 本发明的另外目标是提供烯烃聚合, 特别是单独乙烯的聚合与乙烯和高级 1-烯烃的共聚合的改进方法以提供具有可控制分子量的均聚物和共聚物。我们意想不到地发现将式 B 的催化剂与其它催化剂的结合可得到高活性的催化剂体系, 在这种体系中得到的聚合物显示出改进的性能和加工性质。

本发明提供了聚合催化剂, 包括

(1)式 B 的化合物:



其中 M 为 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]; X 代表以共价键或离子键与所述过渡金属 M 键合的原子或基团; T 为所述过渡金属 M 的氧化态; b 为原子或基团 X 的价态; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 分别选自氢、卤素、烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基; 当 R^1 - R^7 的任何两个或多个为烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基时, 所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代基; 和

(2)另外的催化剂

如果需要, 催化剂(1)和(2)可同时为式 B 的过渡金属化合物。所述催化剂可包括, 例如 2,6-二酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)FeCl₂ 配合物和 2,6-二酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂ 配合物的混合物, 或
5 2,6-二酰基吡啶(2,6-二异丙基缩苯胺)CoCl₂ 和 2,6-二酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂ 的混合物。然而优选另外的催化剂(2)不包含在(1)所定义的之中。

另外的催化剂(2)可为例如齐格勒纳塔催化剂、菲利普类型(氧化铬)催化剂或茂金属催化剂。其它的催化剂(2)包括单环戊二烯基限制几何
10 形状类型的催化剂和二齿 α -二亚胺后过渡金属(late transition metal catalysis)催化剂。茂金属一般可由下面通式表示:



其中(C₅R_x)_n和(C₅R_m)为环戊二烯配体,

R 为氢、烷基、芳基、链烯基等,

15 M 为 IVA 族金属,

Z 为桥基,

L 为阴离子配体, 和

y 为 0、1 或 2, n 和 m 为 1-5, X 为 0 或 1。

最优选的配合物为那些其中 y 为 1 和 L 为卤素或烷基的配合物。
20 这些配合物的代表性例子为二氯化双(环戊二烯基)合锆和二甲基双(环戊二烯基)合锆。在这种茂金属配合物中, 环戊二烯配体可适当地被烷基基团如甲基、正丁基或乙烯基取代。或者 R 基团可连接在一起形成环取代基, 如茚基或芴基。所述环戊二烯配体可相同或不同。这些配合物的代表性例子为二氯化双(正丁基环戊二烯基)合锆或二氯化双(甲
25 基环戊二烯基)合锆。

单环戊二烯基或限制几何形状的配合物的例子可参见 EP 416815A、EP 420436A、EP 418044A 和 EP 491842A, 这些公开通过引用结合到本文中来。这种单环戊二烯配合物的代表性例子为二甲基(叔

丁基酰氨基)(四甲基环戊二烯基)二甲基硅烷合钛。

5 茂金属配合物另外的例子为那些在上式中表示的阴离子配体部分被二烯取代的配合物。在这些配合物中，过渡金属应为+2或+4氧化态，这种类型配合物的代表性例子为乙二茚基合锆(II)1,4-二苯基丁二烯。这些配合物的例子可参见EP 775148A，该公开通过引用结合到本文中。

10 同时也在烯烃的聚合中使用具有二烯部分的单环戊二烯配合物。这些配合物可以(叔丁基酰氨基)(四甲基环戊二烯基)二甲基硅烷合钛(II)戊-1,3-二烯作例子。这些配合物在EP 705269A中描述，该公开通过引用结合到本文中。

其它含有上述催化剂(2)的过渡金属配合物为具有与过渡金属结合的杂环配体例如O、NR或S配体的配合物。这些配合物如在EP 735057A中公开并可通过茚基锆三(二乙基氨基甲酸酯)作例子。

15 优选另外的催化剂(2)包括多相催化剂或为化合物(1)提供作载体的载体上的催化剂。优选所述催化剂另外结合了(3)含有能够在烯烃聚合中活化催化剂的路易斯酸的活化用量的活化剂化合物，优选有机铝化合物或烷基硼化合物。

20 用于本发明催化剂的活化剂化合物可适当地选自有机铝化合物和烷基硼化合物。适合的有机铝化合物包括三烷基铝化合物，例如三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝、三正辛基铝、二氯化乙基铝、氯化二乙基铝和铝氧烷。铝氧烷作为典型的低聚化合物在本领域中是众所周知的，它可通过控制性地将水加入烷基铝化合物(例如三甲基铝)中制得。这种化合物可为线形、环形或它们的混合物。一般认为商业可得
25 的铝氧烷是线形和环形化合物的混合物。环形铝氧烷可用式 $[R^{16}AlO]_S$ 表示，线形铝氧烷可用式 $R^{17}[R^{18}AlO]_S$ 表示，其中S为大约2至50的数字，其中 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 表示烷基，优选 C_1 至 C_6 的烷基基团，例如甲基、乙基或丁基基团。

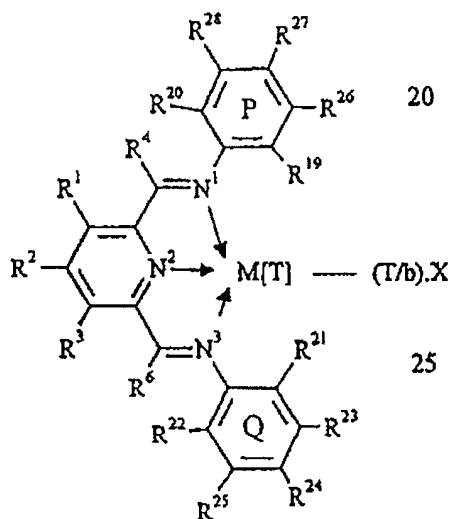
适合的烷基硼化合物的例子为二甲基苯基铵四(苯基)硼酸盐、三

苯甲基四(苯基)硼酸盐、三苯基硼、二甲基苯基铵四(五氟苯基)硼酸盐、四双[(双-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸钠、 $H^+(OEt_2)[(双-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸盐$ 、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和三(五氟苯基)硼。

在本发明的催化剂的制备中，选自有机铝化合物和烃基硼化合物的活化剂的使用量可通过简单的试验容易地测定，例如通过制备可用于聚合少量单体，并由此测定所生产的催化剂活性的小试样品。我们发现所用的量通常足于在式 A 的化合物中提供每个 Fe、Co、Mn 或 Ru 金属原子 0.1 至 20,000 个铝或硼原子，优选 1 至 2000 个铝或硼原子。

在优选的实施方案中，催化剂(1)象催化剂(2)那样由多相催化剂承载，例如卤化镁承载的齐格勒纳塔催化剂、菲利普类型(氧化铬)承载催化剂或载体上的茂金属催化剂。这些载体上的催化剂可例如通过在适合的惰性稀释剂(如挥发性烃)中将本发明的过渡金属化合物用铝氧烷进行处理，将颗粒载体材料用产品制成淤浆并将挥发性稀释剂蒸发来制得。载体材料的用量可在大范围内作改变，如存在于所述过渡金属化合物中每克金属为 100,000 至 1g 的载体材料。具体优选的载体为齐格勒纳塔催化剂。

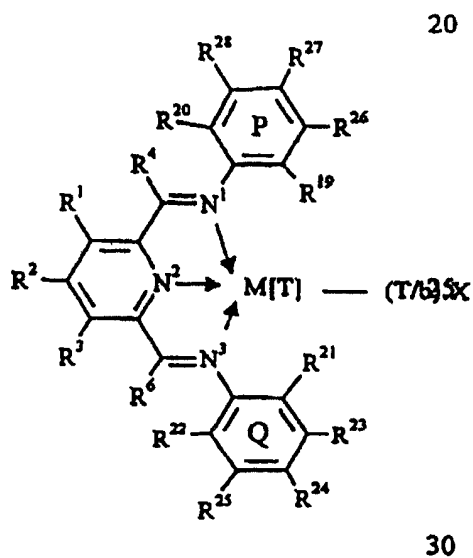
在本发明的另外方面，化合物(1)含有式(Z)中描述的骨架单元：



式 Z

其中 M 为 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]；X 代表以共价键或离子键与所述过渡金属 M 键合的原子或基团；T 为所述过渡金属 M 的氧化态；b 为原子或基团 X 的价态；R¹ 至 R⁴、R⁶ 和 R¹⁹ 至 R²⁸ 分别选自氢、卤素、
 5 烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基；当 R¹ 至 R⁴、R⁶ 和 R¹⁹ 至 R²⁸ 的任何两个或多个为烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基时，所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代基；条件是当环系统 P 和 Q 均不形成多芳烃稠环系统的一部分时，至少在 R¹⁹、R²⁰、R²¹ 和 R²² 中的一个为烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基。在本发明的
 10 的这个具体方面，在环系统 P 和 Q 均不形成多芳烃稠环系统的一部分的情况下，优选 R¹⁹ 和 R²⁰ 中的至少一个、R²¹ 和 R²² 中的至少一个选自烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基，最优选 R¹⁹、R²⁰、R²¹ 和 R²² 中的每一个选自烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基。

在本发明的另一方面，化合物(1)含有在式(Z)中描述的骨架单元：



式 Z

其中 M 为 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]；X 代表以共价键或离子键与所述过渡金属 M 键合的原子或基团；T 为所述过渡金属 M 的氧化态；b 为原子或基团 X 的价态；R¹ 至 R⁴、R⁶ 和 R¹⁹ 至 R²⁸ 分别选自氢、卤素、
 15 烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基。

基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基；当 R^1 至 R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 的任何两个或多个为烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基时，所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代基；条件是当环系统 P 和 Q 均不形成多芳烃稠环系统的一部分时， R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 为

5 烃基、取代烃基、杂烃基或取代杂烃基。

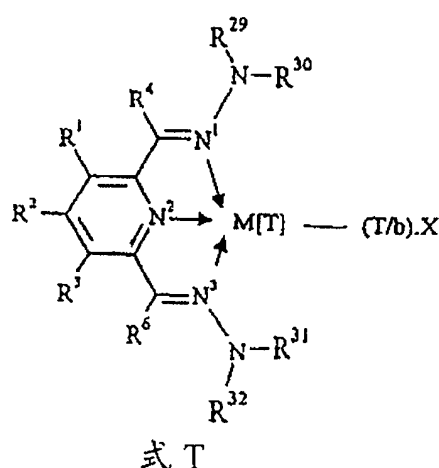
依据上述针对式 Z 中的 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 的附加条件，优选在本发明的式 B 和 Z 中描述的化合物中的 R^1 至 R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 分别选自氢和 C_1 至 C_8 的烃基，例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基和正辛基。在式 B 中，优选 R^5 和 R^7 分别选自取代或未取代的脂环、

10 杂环或芳烃基团，如苯基、1-萘基、2-萘基、2-甲基苯基、2-乙基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,3-二异丙基苯基、2,4-二异丙基苯基、2,6-二-正-丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-叔丁基苯基、2,6-二苯基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-三氟甲基苯基、4-溴-2,6-二甲基苯基、3,5-二氯-2,6-二乙基苯基、2,6-双(2,6-二甲基苯基)

15 苯基、环己基和吡啶基。

优选在式 Z 中的环系统 P 和 Q 分别为 2,6-烃基苯基或稠环多芳烃，例如，1-萘基、2-萘基、1-菲基和 8-喹啉基。

还有在本发明的另一方面，化合物(1)含有式 T 描述的骨架单元：



其中 M 为 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、

20 Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]；X 代表以共价键或离子键与所述过

渡金属 M 键合的原子或基团; T 为所述过渡金属 M 的氧化态; b 为原子或基团 X 的价态; R^1 至 R^4 、 R^6 和 R^{29} 至 R^{32} 分别选自氢、卤素、烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基; 当 R^1 至 R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 的任何两个或多个为烷基、取代烷基、杂烷基或取代杂烷基时, 所述两个或多个的基团可连接形成一个或多个环状取代基。

在本发明的式 B 的化合物中, 优选 M 为 Fe[II]。在本发明的式 Z 或式 T 的化合物中, 优选 M 为 Fe[II]、Mn[II] 或 Co[II]。

在式 B、Z 和 T 的化合物中原子或基团 X 的例子为卤化物离子, 如氯离子、溴离子、碘离子; 氢化物离子; 烃氧基(hydrocarbyloxy), 如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、苯氧基; 羧酸根, 如甲酸根、乙酸根、苯甲酸根; 烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、苯基、苄基; 取代烷基; 杂烷基; 甲苯磺酸根和三氟甲磺酸根。优选 X 选自卤化物离子、氢化物离子和烷基。特别优选氯离子。

本发明特别优选的实施方案包括的聚合催化剂含有(1)如过渡金属化合物、式 B、式 Z 或式 T 的化合物, (2)另外的催化剂(优选不包含在(1)所定义的催化剂之中), 和还优选(3)含有能够活化烯烃聚合催化剂的路易斯酸的活化用量的活化剂化合物, 优选有机铝化合物或烷基硼化合物。当催化剂(2)为齐格勒-纳塔催化剂时, 则优选将成分(1)和(3)在加入到(2)前进行预混合。

在本发明的另外方面, 所述聚合催化体系另外包括(4)中性路易斯碱。

在本发明另外方面, 优选所述过渡金属化合物为式 B、Z 或 T 的化合物。优选铁和钴化合物。关于所述活化剂化合物的优选品种与上述关于本发明的催化剂的相同。中性路易斯碱在齐格勒-纳塔催化剂聚合技术领域是众所周知的。适合在本发明中应用的中性路易斯碱类型的例子为不饱和烃, 例如链烯烃或链炔烃、伯胺、仲胺和叔胺、酰胺、磷酰胺、膦、亚磷酸酯、醚和硫醚、腈; 羰基化合物, 如酯、酮、醛、一氧化碳、二氧化碳、亚砷、砷和环硼氧烷。虽然 1-烯烃能够作

为中性路易斯碱,但对于本发明来说,还是将它们作为单体或共聚单体本身而不是作为路易斯碱。然而,那些内部烯烃(例如 2-丁二烯和环己烯)在本发明中是当作路易斯碱的。优选的路易斯碱为叔胺和芳香酯,例如二甲基苯胺、二乙基苯胺、三丁基胺、苯甲酸乙酯和苯甲酸苄酯。在本发明的这个具体的方面,所述催化剂体系的成分(1)、(2)、(3)和(4)可同时或以任何需要的顺序汇集在一起。然而,如果成分(3)和(4)是相互间激烈反应(例如一起形成稳定的化合物)的化合物,则优选将成分(1)、(2)和(3)或成分(1)、(2)和(4)在加入后面定义的成分之前的初始步骤中汇集在一起。优选在成分(3)加入之前将成分(1)、(2)和(4)一起相互接触。在这个催化剂体系的制备中应用的成分(1)、(2)和(3)的量按上述关于本发明的催化剂的描述是适合的。优选所述中性路易斯碱(成分(4))的量按足于提供成分(1)+(2):成分(4)的比在 100:1 至 1:1000,最优选在 1:1 至 1:20 的范围。所述催化系统的成分(1)、(2)和(4)可以纯物质的形式,以所述物质在适合稀释剂或溶剂(如液体烃)中的悬浮液或溶液的形式汇集在一起,或者如果至少一种成分是挥发性的,可利用该成分的蒸气汇集在一起。可在任何需要的温度下将所述成分汇集在一起。通常在室温下将所述成分混合在一起效果是令人满意的。如果需要(如为了获得所述成分更好的混合效果)可加热至更高的温度(如高至 120℃)。优选在惰性气氛(如干燥的氮气)或在真空下将成分(1)、(2)和(4)汇集在一起。如果需要使用在载体材料上的所述催化剂(见下述),可通过如预制成含有成分(1)、(2)、(3)和(4)的催化剂体系并优选用其溶液浸渍载体材料,或通过将一种或多种的成分同时或先后引入所述载体材料上。如果需要,所述载体材料本身可含有中性路易斯碱并可作为或代替成分(4)。具有中性路易斯碱性质的载体材料的例子为聚氨基苯乙烯或苯乙烯与氨基苯乙烯(即乙烯苯胺)的共聚物。在另一可选择的优选实施方案中,在先于加入成分(1)之前将成分(2)和(3)混合在一起。当催化剂(2)本身为载体时特别优选这种方式,这样分别将催化剂(1)和活化剂(3)加到载体上。在另外的作为选择的实施

方案中, 分别将催化剂(2)和活化剂(3)加到催化剂(1)中。

以下为含氮过渡金属配合物(1)的例子:

- 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) MnCl_2
5 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) CoCl_2
2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二乙酰基吡啶双(2,3-二甲基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二乙酰基吡啶双(2-甲基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二甲基缩苯胺) FeCl_2
10 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二甲基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二甲基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,6-二乙基缩苯胺) FeCl_2
2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2
15 2,6-二醛二亚胺吡啶双(1-萘酚基) FeCl_2 和
2,6-双(1,1-二苯基脲)吡啶 FeCl_2 。

本发明另外提供了 1-烯烃的聚合或共聚合的方法, 包括在聚合条件下将单体烯烃与聚合催化剂接触, 所述聚合催化剂包括(1)基于式 B、T 或 Z 的化合物, 和(2)另外的催化剂。优选另外的催化剂(2)不包含在上述定义的(1)之中。在优选的方法中所述催化剂另外还包括含有能够在烯烃聚合中活化催化剂的路易斯酸的活化用量的活化剂化合物, 优选有机铝化合物或烷基硼化合物。本发明的方法还可包括将所得的聚合物吹塑成膜的另外步骤。

可将催化剂(1)和(2)可以单一催化剂体系的形式与进行聚合的烯烃接触, 或者可将它们分别加入反应器中。

本发明的方法/催化剂对于乙烯和其它 1-烯烃的共聚合特别有用。GB 9718775.1A 中公开的催化剂(系统中唯一的催化剂为本发明所定义的催化剂(1))的一个缺陷在于对于在反应容器中一定的共聚单体

水平下他们生产的共聚物仅仅结合相对低水平的共聚单体。我们发现本发明的催化剂体系在相同的共聚单体反应剂水平下可生产具有明显结合更高水平的共聚单体的共聚物。由此在乙烯和其它 1-烯烃，特别具有 6 个或更多个碳原子的 1-烯烃的优选的共聚合方法中，在所得的共聚物中每一千个碳原子的短链支化(SCB)程度大于 0 并大于或等于 18.18R-0.16，其中 R 为其它 1-烯烃对乙烯的分压比。优选 SCB 大于或等于 18.18R-0.05，更优选 18.18R-0.04。本发明的另一方面提供了乙烯与其它 1-烯烃的共聚物，该共聚物具有 2.0、优选大于或等于 3.0 的 SCB 并且含有残余的含氮铁配合物，其中所述铁浓度在 0.01 至 1000ppm(重量，基于共聚物计算)、优选 0.01 至 10ppm(重量)，例如 0.11 至 1.03ppm(重量)。

本发明的方法还允许短链支化优先占据共聚物的分子量分布的特殊部分。由此本发明的另外方面提供了选择乙烯和其它 1-烯烃的共聚物的分子量分布部分的方法，这些部分为所述其它 1-烯烃单元所占据，该方法包括在聚合条件下将单体烯烃与聚合催化剂接触，所述聚合催化剂包括(1)基于式 B、T 或 Z 的化合物，和(2)另外的不包含在上述定义(1)中的催化剂。优选所述 1-烯烃具有 6 或更多的碳原子，在优选的方法中其它 1-烯烃单元在所述共聚物的分子量分布上所占据的部分在具有最高分子量的共聚物的 50%(重量)的范围内。本发明的另外方面提供了乙烯与其它 1-烯烃，特别是具有 6 个或更多个碳原子的 1-烯烃的共聚物，该共聚物含有残余含氮铁配合物，其中所述铁浓度在 0.01 至 10ppm(重量，基于共聚物计算)并且其中至少 50%、优选至少 60%和更优选至少 70%的短链支化位于 50%(重量)的具有最高分子量的共聚物上。通常优选至少 80%的短链支化位于具有最高分子量的共聚物的 80%(重量)的范围内。

共聚反应可以控制聚合物的物理性能如密度和耐环境致裂性；然而又通常导致了聚合物的模量(刚性)减少。高模量(或刚性)对于管或模塑产品是必要的，对于它们来说支撑静水装载量的能力是重要的，在

膜应用中可减少在膜生产或加工过程中的下垂和不对中的程度。本发明所用的催化剂体系(其中的多相催化剂为齐格勒-纳塔催化剂)对于给定的共聚单体含量可以生产出具有模量比迄今为止所可以达到的模量更高、和具有上述那些物理性质的更好的组合的共聚物。

5 因此本发明的另一方面提供了乙烯和其它 1-烯烃的共聚物, 其中每一千个碳原子的短链支化(SCB)程度在 2.0 至 10, 模量(单位 Mpa, 以 M 表示)与 SCB(B)的关系通过等式 $M=k-62.5B$ 定义, 其中 k 大于或等于 820。

10 虽然许多已知的共聚物具有大于 2 的 SCB, 但例如在韧性薄膜中需要的高 SCB 与高模量的具体组合物迄今还未得到。优选 SCB 的范围在 2 和 8 之间、更优选 SCB 大于 2.5、最优选大于 3.0。优选模量和 SCB 的关系为 k 大于或等于 830、更优选大于或等于 840、特别是大于或等于 850。优选的关系通过等式 $M=k-65.5B$ 定义, 其中 k 大于或等于 850; 更优选通过等式 $M=k-67.5B$ 定义, 其中 k 大于或等于 870;
15 特别优选通过等式 $M=k-70.5B$ 定义, 其中 k 大于或等于 900。另一个优选的关系通过等式 $M=k-60B$ 定义, 其中 k 大于或等于 815; 更优选通过等式 $M=k-57.5B$ 定义, 其中 k 大于或等于 810; 特别优选通过等式 $M=k-55B$ 定义, 其中 k 大于或等于 805。

附图说明

20 在图 1 中显示了模量对 SCB 的曲线, 该曲线描述了本发明可达到而已知共聚物不能达到的领域。在图中所显示的点不但相应于根据本发明的共聚物, 而且还相应于已知的共聚物。本发明所覆盖的区域位于斜线及其上面部分, 在 $SCB/1000C=2.0$ 和 10 之间。

25 优选的共聚单体为具有 4 至 8 个碳原子的烯烃, 如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯-1 和辛烯。

通常优选上述共聚物具有高的分子量以具有最大的冲击性能。然而这种物质的高粘度例如在吹膜的加工过程中会产生问题, 诸如在配混和加工过程中产生的如高应力和能量损耗、聚合物的降解、纵向和横向撕裂强度的不平衡和不良的减厚性能等问题。这使得难于或不可

能生产韧性薄膜(10-15 微米)。因此必需确保适合在膜应用的产品具有的分子量分布使其具有较低的高剪切(挤出)粘度而同时保持其它需要的特征。本发明这方面的共聚物的流变性可与其它商业可得的可加工韧性薄膜级相比较(图 2)。在图 2 中图示的粘度-剪切速率关系曲线可通过 Carreau 等式模拟, 将曲线外推以计算零剪切速率粘度。因此实施
5 例 3.5 的共聚物具有通过等式 $\eta = (4.455 \times 10^6) [1 + 1.776 X^{0.1286}]^{(-0.070/0.1286)}$ 定义的流变性, 其中 η 为在 180℃ 时的粘度, x 为剪切速率。因此实施例 3.5 的共聚物的零剪切速率粘度在其它两个商品级之间。优选本发明这方面的共聚物具有在 $0.1 \times 10^6 \text{Ps}$ 和 $12 \times 10^6 \text{Ps}$ 之间的零剪切速率粘度。
10

通常将本发明的聚合物和共聚物制成粉末形状, 这些粉末颗粒的粒径为 0.1 至 18mm。也可将它们制成片状, 具有 0.2 至 30mm 的直径。

本发明的方法可采用如溶液相、淤浆相或气相的聚合条件。如果需要, 可在高压/高温的工艺条件下应用所述催化剂进行烯烃的聚合, 其中高分子材料在超临界乙烯中形成熔体。优选在气相流化床条件下
15 进行所述聚合。适合在本发明的聚合方法中使用的单体为, 例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯和苯乙烯。优选用于均聚合方法的单体为乙烯和丙烯。

淤浆相聚合条件或气相聚合条件对于生产高密度级的聚乙烯特别有用。这些方法的聚合条件可为分批、连续或半连续。在淤浆相方法和气相方法中, 通常将催化剂以固体微粒形式进料至聚合区中。在催化剂(1)的情况下(如果催化剂(2)也是根据式 B 化合物, 则包括催化剂(2)的情况), 这种固体可以是含氮配合物和活化剂得到的未掺杂的
20 固体催化剂, 或是单独的固体配合物。在后面一种情况中, 可将活化剂如作为溶液, 与所述固体配合物分开或一起进料至所述聚合区中。优选将在淤浆聚合和气相聚合中应用的催化剂体系或其过渡金属配合物成分装载在载体材料上。最优选在将所述催化剂体系引入聚合区之

前将其装载在载体材料上。适合的载体材料为，例如二氧化硅、氧化铝、氧化锆、滑石、硅藻土或氧化镁。可通过常规的技术进行所述载体材料的浸渍，例如通过将所述催化剂成分在适合的稀释剂或溶剂中制成溶液或悬浮液，并与载体材料一起制成淤浆。随后可将由此浸渍了催化剂的载体材料通过过滤或蒸发技术从所述稀释剂中分离。

在淤浆相聚合方法中将催化剂固体颗粒或载体上的催化剂以干粉或以在所述聚合稀释剂中的淤浆进料至聚合区中。优选将所述颗粒以在所述聚合稀释剂中的悬浮液进料至聚合区中。所述聚合区可为如高压釜或相似的反应容器，或如在通过菲利普方法生产聚乙烯中所用的众所周知的连续环管反应器的类型。当本发明的聚合方法在淤浆条件下进行时，优选在高于0℃、最优选高于15℃的温度下进行聚合。优选维持聚合温度低于在聚合稀释剂存在下聚合物开始变软或烧结的温度。如果允许温度超过上述后面一种温度，可能会发生反应器的积垢。在所定义的温度范围内调节聚合反应提供了控制所得聚合物的平均分子量的有用的方法。另一种控制分子量的有用的方法是在作为链转移剂的氢气的存在下进行聚合。通常应用越高浓度的氢气生产出越低平均分子量的聚合物。

在本发明的聚合方法中一般使用氢气作为控制聚合物或共聚物的平均分子量的方法。例如，在气相、淤浆相或溶液相聚合条件下可使用氢气降低所制备的聚合物或共聚物的平均分子量。为得到所需的平均分子量所用的氢气的量可通过简单的“尝试与误差”聚合试验测定。

本发明的聚合方法以非常高的产率(基于在所述催化体系中应用的含氮过渡金属催化剂的每单位重量生产的聚合物或共聚物计算)提供聚合物和共聚物特别是乙烯聚合物。这意味着应用本发明的方法在工业生产过程中仅消耗了相对非常少量的催化剂。这也意味着当本发明的聚合方法在不采用催化剂分离步骤的聚合物回收条件下进行并由此在所述聚合物中留下催化剂或其残余(如象在大多数工业淤浆相和

气相聚合方法中发生的一样)时,在生产的聚合物中的催化剂的量可非常的少。采用本发明的催化剂进行的实验表明,例如在淤浆聚合条件下进行乙烯的聚合可得到微粒聚乙烯产品,其中所含的催化剂通过生产的聚乙烯的稀释后其中过渡金属的浓度降低为如 1ppm 或更低,其中“ppm”定义为每百万份(重量)聚合物一份(重量)过渡金属。因此通过本发明的方法在聚合反应器中生产的聚乙烯将含有催化剂,经过聚乙烯的稀释其中过渡金属的含量为如在 1-0.0001ppm、优选 1-0.001ppm 的范围。根据本发明使用含有含氮 Fe 配合物的催化剂,如在淤浆聚合中可以得到其中 Fe 浓度为例如每百万份(重量)聚乙烯 1.03 至 0.11 份(重量)Fe 的聚乙烯粉末。

进行气相聚合的方法在本领域中是众所周知的。这些方法通常包括搅拌(如通过搅拌、振荡或流化)催化剂床或含有催化剂的目标聚合物床(即具有与在聚合方法中想要制备的聚合物相同或相似物理性能的聚合物),向这些催化剂床输送至少部分气相的单体流,在这样的操作条件下至少部分的单体在接触到所述床上的催化剂时发生聚合。通常通过添加冷气体(如循环气体单体)和/或挥发性液体(如挥发性惰性烃或经过冷凝形成液体的气态单体)冷却所述床。在气相方法中所产生并分离的聚合物在聚合区直接形成固体并且不含液体,或基本不含液体。正如本领域中的技术人员所熟知的,如果允许任何液体进入气相聚合处理的聚合区,液体的量相对于存在于聚合区的聚合物的量是相当少的。这与“溶液相”方法不同,在溶液相中聚合物以溶解在溶剂的形式存在,也与“淤浆相”方法不同,在淤浆相中聚合物以在液体稀释剂中的悬浮液存在。

可在分批、半分批或所谓“连续”的条件下进行气相方法。优选在以下条件中进行操作:将单体连续地循环回搅拌下的含有聚合催化剂聚合区中;补充单体以取代聚合的单体并连续或根据聚合物形成的速率间断地从聚合区中取出产生的聚合物;往聚合区加入新鲜的催化剂以代替随着产生的聚合物一起从聚合区取出的催化剂。

在本发明的气相聚合方法的优选实施方案中，优选所述气相聚合条件为气相流化床聚合条件。

5 操作气相流化床以制备聚乙烯和乙烯共聚物的方法在本领域中是众所周知的。该方法可如在垂直筒状的反应器中进行，该反应器装配有穿孔分布板以支持所述床并分配输送进来的流动气体流穿过床。流动气体循环穿过所述床以除去床上的聚合热并向床上的聚合反应提供单体。因此流动气体通常包括经常与一些惰性气体(如氮气)及任选用作分子量调节剂的氢气在一起的单体。任选将从所述床顶部冒出的热流动气体引导通过一减速区(这可为所述反应器中具有较大直径的筒状部分)和，如果需要，通过一旋风分离器或过滤器以从气流中除去10 细小的固体颗粒。随后将热气体引导至热交换器以除去至少部分的聚合热。优选将催化剂连续或在规定的间隔内输送到所述床上。在所述过程刚开始时，所述床含有优选与目标聚合物相似的可流动的聚合物。在所述床中通过单体的聚合连续地产生聚合物。优选的方式为连续或在规定的间隔内将聚合物从所述床排出以维持所述流动床在所需的高度。所述方法在相对低的压力(例如在 10 至 50bar)和温度(例如在 50 至 120℃)下操作。维持所述床的温度低于所述流动聚合物的烧结温度以避免凝聚的问题。

20 在烯烃聚合的气相流化床方法中通过放热的聚合反应排放的热通常通过上述的流动气体流的方式从聚合区(即流化床)除去。将从床的顶部排出的热反应器气体引导穿过一个或多个热交换器，在里面将气体冷却。随后将经过冷却的反应器气体和任何补充气体一起循环回所述床的底部。在本发明的气相流化床聚合方法中需要通过在一定条件下向所述床输送挥发性液体，这样在所述床的液体蒸气通过“蒸发潜热”作用从床上吸收额外的聚合热以提供对所述床另外冷却(也因此25 改进了本发明方法的时空产率)。当从床出来的热循环气体进入热交换器时，挥发性液体可冷凝出来。在本发明的一个实施方案中，将所述挥发性液体与循环气体分离并重新独立引入所述床中。因此，例如可

将所述挥发性液体分离并喷洒在所述床上。在本发明的另一个实施方案中，将所述挥发气体与循环气体一起循环回所述床中。因此所述挥发液体可被从反应器排出的流动气体流冷凝出来，也可与循环气体一起循环回所述床中，或可从循环气体中分离并喷洒回所述床。

5 冷凝循环气体流中的液体并将气体和夹带的液体的混合物送回床的方法在 EP-A-0089691 和 EP-A-0241947 中描述。优选使用我们的美国专利 5541270 中描述的方法将从循环气体分离的冷凝液体重新引入所述床中，该专利所涉及的部分通过引用结合到本申请中来。

10 当在气相聚合条件下使用本发明的催化剂时，可将所述催化剂，或用于形成所述催化剂的一个或多个成分例如以液体形式(如以在惰性液体稀释剂中的溶液的形式)引入聚合反应区中。因此，可将这些成分如过渡金属成分，或活化剂成分，或它们两者溶解或在液体稀释剂中制成淤浆并输送至聚合区中。在这些情况下，优选将含有所述成分的液体以细液滴的形式喷洒进聚合区中。优选所述液滴的直径在 1 至
15 1000 微米的范围内。EP-A-0593083 描述了将聚合催化剂引入气相聚合的方法，其相关部分通过引用结合到本申请中来。如果需要可将在 EP-A-0593083 中描述的方法应用到本发明的方法中来。

具体实施方式

本发明通过以下的实施例作说明。

20 实施例

实施例 1

1.1 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)的制备

25 向 2,6-二乙酰基吡啶(0.54g; 3.31mmol)的无水乙醇(20ml)溶液加入 2,4,6-三甲基苯胺(1.23g; 2.5 当量)。在加入 2 滴乙酸(冰醋酸)后将所述溶液回流过夜。冷却溶液至室温使产物从乙醇中结晶。将产物过滤，用冷乙醇洗涤并在真空烘箱(50℃)中干燥过夜。收率为理论收率的 60%。¹H NMR(CDCl₃): 8.50, 7.95, 6.94, (m, 7H, ArH, pyrH), 2.33(s, 6H, N=CCH₃), 2.28(s, 6H, CCH₃), 2.05(s, 12H, CCH₃)。质谱:m/z397[M]⁺。

1.2 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂的制备

在 80℃下将 FeCl₂(0.15g; 1.18mmol)溶解在热的正-丁醇(20ml)中。在 80℃下逐滴加入 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)(0.5g;1.18mmol)的正-丁醇悬浮液。反应混合液变成蓝色。在 80℃下搅拌所述反应液 15mins 后, 将其冷却至室温。将所述反应混合物的体积减少至几毫升并加入二乙醚沉淀出蓝色粉末产物, 随后用 10ml 二乙醚洗涤所述产物三次。收率为理论值的 64%。

质谱: m/z 523[M]⁺, 488[M-Cl]⁺, 453[M-Cl₂]⁺。

实施例 2 (对照)

该实施例显示使用仅仅含有本发明定义(1)所包括的催化剂的催化剂体系的聚合反应。

载体上的催化剂的制备

按实施例 9 的所述制备 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂。将已经过 700℃下在流动氮气加热的二氧化硅(1.38g ES70, 由 Crosfield 提供)放进 Schlenk 试管中并加入甲苯(10ml)。

向 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂(0.041g)的甲苯溶液(10ml)加入甲基铝氧烷(13.2ml, 1.78M 的甲苯溶液, 由 Witco 提供)。在 40℃下加热该混合物 30 分钟(mins)以尽可能多地溶解铁配合物。将所述溶液转移到二氧化硅/甲苯中。在 40℃下保持有规则地搅拌二氧化硅/MAO/甲苯混合物 30mins, 然后在真空 40℃下除去甲苯得到自由流动的粉末。分析所述固体, 结果为 16.9%w/wAl 和 0.144%w/wFe。

聚合试验

在聚合试验中使用的试剂为: 氢气, 品级 6.0(由 Air Products 提供); 乙烯, 品级 3.5(由 Air Products 提供); 己烯(由 Aldrich 提供), 采用钠/氮气蒸出; 无水戊烷(由 Aldrich 提供); 甲基铝(2M 的己烷溶液, 由 Aldrich 提供)和三异丁基铝(1M 的己烷溶液, 由 Aldrich 提供)。

在加入粉末氯化钠(300g, 在真空 160℃下预干燥>4 小时(hrs))前,

在 77-85℃ 下将 3L 的反应器采用流动氮气烘干至少 1hrs。所述氯化钠是作为气相聚合的可流动/可搅拌的初始加料粉末。往所述反应器中加入三甲基铝(3ml, 2M 的己烷溶液)并采用氮气密封。采用烷基铝清除所述反应器中的有毒物质 1/2-1hr, 接着使用 4 × 4 巴(bar)的氮气清洗将其排出。将聚合所用的气相组合物引入所述反应器中并在注入催化剂组合物前预热至 77℃。在氮气保护下将催化剂(0.18-0.22g)注射进反应器中, 并调节温度至 80℃。在聚合过程中通过质谱监控气相的组成和需要时调节平衡以保持己烯和/或氢气对乙烯的比例不变。在采用氮气将所述反应剂清除出反应器并降低温度至 <30℃ 以终止反应前, 可持续所述聚合试验 1 至 2hrs。采用水洗涤所产生的聚合物以除去氯化钠, 随后采用酸化甲醇(50mlHCl/2.5L 甲醇), 最后采用水/乙醇(4:1 v/v)洗涤。在真空 40℃ 下干燥所述聚合物 16hrs。所有的聚合试验在 80℃ 的聚合温度和 8bar 的乙烯压力下进行。聚合条件列于下表中。

表 1

实施例	其它共催化剂 mmol	温度 ℃	乙烯 bar	H ₂ bar	己烯 bar	SCB /1000C
2.1	TMA [#] /6	80	8	0.5	0.2	0.1
2.2	-	80	8	-	0.86	1.6

[#]2M 三甲基铝的甲苯溶液(由 Aldrich 提供)

这些结果表明当只使用单独的 Fe 基催化剂时低共聚单体结合水平较低; 在实施例 2.2 中的高水平需要加入更多量的己烯。

实施例 3

3.1-载体上的齐格勒催化剂成分的制备

将已经在流动氮气中 800℃ 下干燥 5hrs 的二氧化硅(20kg, ES70 级, 由 Crosfield 提供)在己烷(110L)中淤浆并在 50℃ 及搅拌下加入六甲基二硅氮烷(30mol, 由 Fluka 提供)。在搅拌下加入无水己烷(120L), 将固体沉降, 倾析除去上层清液并再次在搅拌下加入无水己烷(130L)。

重复用己烷洗涤3次。加入二丁基镁(30mol, 由 FMC 提供)并在 50℃ 下搅拌 1hrs。加入叔丁基氯(60mol)并在 50℃ 下搅拌 1hrs。并在 50℃ 及搅拌下, 在 2hrs 内向该淤浆加入四氯化钛(3mol)和四正丙醇钛(3mol)的等摩尔混合物, 接着采用无水己烷(130l)洗涤 5 次。在流动氮气流下干燥所述淤浆得到固体的二氧化硅装载的齐格勒催化剂成分。

3.2-通过共同浸渍含有齐格勒成分和实施例 1 的催化剂制备混合催化剂

将 10%(重量)的甲基铝氧烷(“MAO”, 10.2mmol)的甲苯溶液(由 Witco 提供)加入在实施例 9 中制备的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂(0.07mmol, 在 5ml 的无水甲苯中)的悬浮液中并将混合物摇荡 5mins。随后向该溶液加入 2.0g 的在上面制备(实施例 32.1)的二氧化硅装载的齐格勒催化剂, 在 20℃ 下摇荡所述混合物 2hrs, 接着在 20℃ 及减压下除去溶剂, 所得的混合催化剂为自由流动的粉末。

3.3-3.4-通过依次浸渍含有齐格勒成分和实施例 1 的催化剂制备混合催化剂

将二氧化硅装载的齐格勒催化剂样品(如在上述 3.1 制备的)放进 schlenk 试管中并加入甲苯(5ml)形成淤浆。向所述 Schlenk 试管加入甲基铝氧烷, MAO(1.78M 的甲苯溶液, 由 Witco 提供)并在室温下立即将所得的淤浆摇荡 30mins。除去上层清液, 在室温下用甲苯(10ml)洗涤所得固体。随后在 20℃ 及减压下除去所得固体的挥发性成分得到固体自由流动粉末。

在室温下 1hr 内将 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂ (按上述实施例 1 中描述的制备)加入上述粉末的甲苯(10ml)淤浆中。将所述混合物不时地摇荡随后倾析除去上层清液, 在真空 20℃ 下干燥得到的固体。

通过这种方法制备了两种催化剂, 以下给出每一种催化剂成分(“齐格勒”和“铁”)和所用的 MAO 的量:

催化剂	齐格勒 g	Fe Mmol	MAO mmol	齐格勒/MAO 洗涤(甲苯)	齐格勒/MAO/Fe 洗涤(己烷)
3.3	2	0.070	10.45	1 × 10ml	2 × 5ml
3.4	2	0.073	3.56	1 × 10ml	2 × 5ml

3.5-3.18-使用混合催化剂进行乙烯/己烯混合物的聚合

在干燥氮气流过及 77-95℃下加热装有螺旋搅拌器的 3L 反应器 1hr。随后加入无水氯化钠(300g)和三甲基铝(TMA)溶液(2ml, 2mol 的 TMA 己烷溶液), 接着在 85℃下加热所述反应器 0.5-1hrs。采用氮气清洗所述反应器, 冷却至 50℃后加入 TMA 溶液(3ml, 2mol 的 TMA 己烷溶液)。升高温度至 77℃, 在加入 1-己烯(2.6ml)前加入氢气(0.5bar)和乙烯(8bar)。通过向反应器注射以上 3.2、3.3 或 3.4 中制备的混合催化剂的一种(0.1-0.3g)引发反应。保持温度在 80℃并加入乙烯以维持恒定的压力。通过质谱监控所述气相并在必要时加入氢气和 1-己烯以维持气相中这些成分的浓度不变。聚合进行 60mins。用水洗涤所得聚合物以除去氯化钠, 随后用酸化甲醇(50ml HCl/2.5L 甲醇), 最后用水/乙醇(4:1 v/v)清洗。在真空 40℃下干燥所述聚合物 16hrs。

在下表 2 中给出所述反应的详细情况。对于实施例 3.3 至 3.8、3.10、3.11 和 3.13, $R=0.025$ 且 $18.18R-0.16=0.29$ 。对于实施例 3.9, $R=0.050$ 且 $18.18R-0.16=0.75$ 。对于实施例 3.2, $R=0.038$ 且 $18.18R-0.16=0.51$ 。

实施例	催化剂 使用的	注入的 催化剂 g	气相 共催化剂 /mmols	温度 ℃	乙烯 巴(表压) barg	H ₂ 巴(表压) Barg	1-己烯 巴(表压) barg	聚合物 产率 g	SCB /1000C
3.5	3.3	0.19	TMA [#] /20	80	8	0.08	0.2	68	5.7
3.6	3.3	0.19	TMA [#] /6	80	8	0.09	0.2	161	1.4
3.7	3.3	0.18	TMA [#] /20	80	8	0.5	0.2	55	3.7
3.8	3.3	0.18	TMA [#] /6	95	8	0.5	0.2	156	2.6
3.9	3.3	0.19	TEA [*] /6	80	8	0.5	0.2	143	0.4
3.10	3.3	0.18	TMA [#] /12	80	8	0.5	0.2	66	2.5
3.11	3.3	0.10	TMA [#] /6	80	8	0.5	0.4	59	6.6
3.12	3.3	0.19	TMA [#] /6	80	8	0.5	0.2	123	1.8
3.13	3.3	0.12	TMA [#] /6	65	8	0.28	0.2	84	
3.14	3.3	0.10	TMA [#] /6	80	14	0.17	0.3	185	
3.15	3.4	0.12	TMA [#] /6	80	8	0.5	0.2	82	
3.16	3.2	0.20	TMA [#] /6	80	8	0.5	0.2	111	2.3
3.17	3.2	0.21	TMA [#] /6	80	8	3	0.2	55	3.5
3.18	3.2	0.20	TMA [#] /6	80	8	0.06	0.2	76	3.2

[#]2M 三甲基铝的甲苯溶液(由 Aldrich 提供)

^{*}1M 三甲基铝的己烷溶液(由 Aldrich 提供)

5 上表明明显地表明通过使用本发明的混合催化剂体系在较低水平的共聚单体浓度下得到高得多的共聚单体结合水平(对照实施例 2.1, 其也具有 0.2bar 的己烯分压但 SCB 仅为 0.1/1000C)。所述共聚单体结合还集中在所述共聚物的高分子量部分。

实施例 3.5 的产物的物理性能

模量测试

10 采用 Moores 液压机将模量测试样品压缩模塑至厚度大约为 200mm。在铝箔片上裁下 25cm² 的小块并将得到的框夹在两块聚酯薄膜片、铝片和钢板之间制成框式模。将 3g 聚合物均匀地放在所述框式模中, 随后将其安装并转移到所述压机(已经预热至 200℃)上。接着关闭台板至触压为 10kg/cm², 保持 3mins 后施加至全压(20 吨(tons))

15 5mins。接着保持在 20tons 的压力下通过冷水流过台板急速冷却所述压

机。一旦冷却完全，将压力释放，拆开模具并切除聚合物片上的飞边。为了进行模量测试从每一块片上裁下尺寸为 100mm×5mm 的平行边样品并准确测量其确切的尺寸。

5 样品在使用应变速率为 2mm/min 的 100N 载荷传感器的英斯特朗仪中进行测试。将样品的底部采用压气夹头夹住，顶部采用人工螺旋夹头夹住这样样品的线规长度(guage length)(没夹住部分)为 20mm。1% 割线模量从应力应变曲线的整个初始(1%应变)线性部分计算。一般测试六个样品并将结果进行平均。

10 我们发现实施例 3.5 的产物具有 529Mpa 的割线模量。其具有 5.7/1000C 的 SCB。这个值(单个图 1 中的斜线上方的点)与相应于超出了本发明的范围的商业可得的共聚物的点一起描绘在图 1 中。

实施例 3.5 的聚合物具有宽的分子量分布(通过凝胶渗透色谱法测定)。多分散性(Mw/Mn)为 28.5。

动态剪切流变性测试

15 称量 2g 的聚合物样品(如果使用未化合的反应器粉末则含有 0.2% Irganox1010 抗氧化剂)并均匀分布在直径 25mm 和厚度 2mm 的碟状钢模上。将模具夹在钢板中间并放在预热至 190℃的压机中。首先将样品暴露于低压(10kg/cm²)下 3mins 接着在高压(20tons)下暴露 5mins，随后通过提供冷水将压机台板迅速降温。一旦台板达到室温，释放压力并取出样品。在装入流变仪之前先除去过量的聚合物飞边。

20 样品的流变性采用 Rheometrics RDS2 动态应变控制流变仪，在 180℃下，使用 5%的应变速率，平行板几何形状(25mm 直径板)，在 0.01-100rad/s 的频率范围下进行测试。

25 实施例 3.3 与两种韧性薄膜级商品 HDPE 的复数粘度曲线的对比图在图 2 中显示；这说明所述共聚物具有可在工业中应用的流变性能。

实施例 3.5 生产的聚合物的 Holtrop 分析

将 2-正-丁氧基乙醇、二甲苯和 Irganox1010Ffat 的混合物(0.15g)

称量后加进圆底烧瓶中。将部分 1(见下表 3a)放在坩锅中并加热至 120-122℃. 使用 Reich 研磨机(1mm 筛目)研磨聚合物样品(5g)并加入经过预热的溶剂混合物中。在 60rpm 的转速下搅拌聚合物淤浆 20mins 后采用微型过滤器排出所述混合物中的液体成分，冷却液体成分并将其与 500ml 丙酮混合以将溶解的聚合物沉淀。随后按顺序将下一溶剂部分加到坩锅中并重复以上步骤，所有溶剂的比例显示在下面。在进行分析前将分离出的聚合物在真空烘箱 40℃ 中干燥 6hrs.

表 3a

部分	非溶剂 2-正-丁氧基乙醇(ml)	溶剂 二甲苯(ml)	总量(ml)
1	186	114	300
2	174	126	300
3	162	138	300
4	156	144	300
5	150	150	300
6	146	154	300
7	142	158	300
8	138	162	300
9	0	300	300
	1254	1446	2700

表 3b

部分	Mw ($\times 10^3$)	Mn ($\times 10^3$)	Mw/Mn	SCB/1000C IR	SCB/1000C ^1H NMR
空白	304	20	15	6.5	5.8
1	8.3	2.21	3.76	1.3	3.8
2	21.3	6.16	3.46	5.9	4.9
3	41.5	13.2	3.14	6.3	
4	79.1	31.6	2.5	9	6.8
5	121.4	32.2	3.77	7.8	
6	109.2	38.9	2.81	7.2	
7	132.1	46.2	2.86	6.3	
8	318	36.4	4.8		
9	582.3	127.6	4.56	3.3	

这些结果表明从多点(multisite)催化剂且在非常早的实验阶段得到的产物(因此没有优选), 共聚单体会根据产物的分子量优先结合在共聚物部分。

实施例 4

该实施例显示了在淤浆条件下茂金属类型催化剂与基于本发明的铁配合物催化剂的组合在聚合乙烯中的使用。

4.1-载体上的茂金属催化剂的制备

向二氧化硅(Crofield ES70 级, 预先在流动 N_2 及 200°C 下煅烧 5hrs) 中加入含有溶解的双(正丁基环戊二烯基) ZrCl_2 的甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液。使用量为每克二氧化硅 2.5mmol 的 MAO 和每克二氧化硅 0.05mmol 的茂金属。在减压干燥以得到自由流动粉末之前缓慢搅拌所得的淤浆至少 1hrs。

4.2-组合的茂金属/Fe-配合物催化剂的制备

将按上述步骤 4.1 的描述制备的载体上的茂金属催化剂(2.5g)放进 Schlenk 试管中并在室温下加入 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6 三甲基缩苯胺) FeCl_2 (73mg)的己烷淤浆(10ml)。加热混合物至 80°C 并在不时摇荡以

维持良好混合溶液下放置 90mins。在固体上面的上层清液中没有出现明显的颜色。将产生的催化剂在真空 80℃下干燥形成干燥自由流动的粉末。

4.3-乙烯的聚合

- 5 在冷却至 30℃之前,在流动氮气及 80℃下加热 1L 的反应器 1hrs。向所述反应器加入三异丁基铝(3ml, 1M 的己烷溶液),紧接着加入 500ml 的异丁烷。加热所述反应器至 77℃并升高压力至 12.9bar。加入乙烯产生 20.9bar 的总压力。向所述反应器注入按以上 4.2 中的描述制备的催化剂(0.100g, 在己烷中淤浆)。估计在聚合中乙烯的压力大约为
- 10 8bar。持续聚合 60mins。回收得到 96g 的聚合物。采用 GPC 分析所得聚合物表明 Mw 和 Mn 分别为 471000 和 30000。

4.4-对照试验

该实施例显示单独使用在步骤 4.1 中描述的载体上的催化剂的乙烯的聚合。

- 15 在冷却至 30℃之前,在流动氮气及 80℃下加热 1L 的反应器 1hrs。向所述反应器加入三异丁基铝(3ml, 1M 的己烷溶液),紧接着加入 500ml 的异丁烷。加热所述反应器至 75℃并升高压力至 12.7bar。加入乙烯产生 20.7bar 的总压力。向所述反应器注入按以上 4.1 中的描述制备的载体上的茂金属催化剂(0.094g, 在己烷中淤浆)。估计在聚合中乙
- 20 烯的压力大约为 8bar。持续聚合 60mins。回收得到 49g 的聚合物。采用 GPC 分析所得聚合物表明 Mw 和 Mn 分别为 142000 和 53000。

实施例 5

该实施例显示了菲利普催化剂与基于本发明的铁配合物催化剂的组合在淤浆条件下乙烯的聚合中的使用。

- 25 5.1 菲利普催化剂的制备

向 HA30WFL 菲利普 Cr 在二氧化硅上的催化剂(由 Grace 提供, 在 550℃及流动空气中活化 5hrs, 295.1g)加入 MAO 的甲苯溶液(Witco, 515ml × 1.47M, 0.76mol)。加入过程持续 30mins, 在此期间将烧瓶缓慢

旋转以确保均匀涂覆并使橙色 Cr 转变为棕褐色。

将所得的淤浆放在 50℃ 的水浴中 1hr 并定期摇荡以完全混合。随后在真空 50℃ 下除去溶剂直至所述催化剂的流化作用停止为止，留下自由流动的黄褐色-绿色粉末。产量=347.7g。采用 ICP 分析为

5.2 - 混合菲利普/2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂ 催化剂的制备

向实施例 5.1 中 MAO 处理的菲利普催化剂(2.7g)的无水己烷(10ml)淤浆中加入实施例 1.2 的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6 三甲基缩苯胺)FeCl₂(36mg, 6.9×10^{-2} mmol)的无水己烷(10ml)淤浆。将所得的淤浆激烈摇荡 10mins, 将固体沉降并倾析出上层清液。采用热己烷(2 × 15ml)洗涤剩下的固体，倾析出溶剂并在真空 50℃ 下泵抽干燥直至固体的流化作用停止得到绿色/棕色的自由流动粉末。计算铁的载荷为 0.14%w/w。

5.3-乙烯的聚合

在冷却至 30℃ 之前，在流动氮气及 90℃ 下将 1L 的反应器加热 1hrs。向所述反应器加入三异丁基铝(3ml, 1M 的己烷溶液)，紧接着加入 500ml 的异丁烷。将所述反应器密封、加热至 80℃ 并升高压力至 13.9bar。加入乙烯产生 26.9bar 的总压力，将所述容器再次密封并冷却至 78℃。向所述反应器注入实施例 5.2 的催化剂(0.099g, 在 5cm³ 的己烷中淤浆化)，升高 0.3bar 的压力。在试验过程中控制反应器的压力在 27.2bar(估计乙烯的压力为大约 13.0bar)并调整温度至 80℃。持续聚合 120mins。回收得到 76.1g 的聚合物。采用 GPC 分析所得聚合物表明 Mw 和 Mn 分别为 722000 和 15000(多分散性=48.0)。

实施例 6

该实施例显示了含有齐格勒催化剂和在上述实施例 1 中制备的催化剂的另外的混合催化剂的制备。将使用这种催化剂制得的聚合物吹塑成膜。

载体用活化剂化合物的预浸渍

除非有另外声明，否则以下所有的操作均在氮气气氛下进行。将二氧化硅装载的齐格勒催化剂样品放在 schlenk 试管中并加入甲苯形成淤浆。向所述 Schlenk 试管加入甲基铝氧烷，MAO(1.78M 的甲苯溶液，由 Witco 提供)并在室温下立即将所得的淤浆混合。除去上层清液，在室温下用甲苯洗涤所得固体。随后在 20℃ 下减压除去所得物质的挥发性成分得到自由流动粉末的固体。制备四种不同的载体，在下表 4 中列出。

表 4

实施例	二氧化硅装载 的齐格勒 g	MAO mmol	MAO:Ti 比率	淤浆中的 甲苯 cm ³	反应时间 mins	洗涤用 甲苯 cm ³
6.1	20	104	25:1	50	30	100
6.2	50	261	25:1	125	30	125
6.3	80	418	25:1	100	60	100
6.4	80	167	*****	300	30	200

装载所述催化剂

在室温下将按上述实施例 1 的描述制备的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂ 加入所有所述四种固体载体的甲苯(10ml)淤浆中。不时地摇荡所述混合物，随后除去上清液，采用甲苯紧接着用己烷混合液(己烷 40-60℃，由 Aldrich 提供)洗涤所述载体上的催化剂。在真空 20℃ 下干燥得到的固体。以下表 5 显示了由此制备的四种催化剂的制备细节。

表 5

实施例	载体 g	Fe mmol	MAO:Fe 比率	在淤浆中 的甲苯 cm ³	反应 时间 mins	洗涤用 甲苯 cm ³	洗涤用 己烷 cm ³
6.1	26	0.70	150:1	100	45	0	100
6.2	30	0.70	100:1**	100	45	0	100
6.3	105	2.79	150:1	400	30	400	400
6.4	90	1.11	150:1	220	30	150	140

通过共同浸渍含有齐格勒成分和实施例 1 的催化剂制备混合催化剂

除非有另外声明，否则以下所有的操作均在氮气气氛下进行。将
5 10%(重量)的甲基铝氧烷的甲苯溶液(由 Witco 提供)加入按实施例 1 制
备的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂ 悬浮液中，并将所
述混合物摇荡。随后在室温下将该溶液加入在以上制备(实施例 3.1)的
二氧化硅装载的齐格勒催化剂中并立即将所得的淤浆混合。在 20℃下
减压除去所得物质的挥发性成分得到自由流动粉末的混合催化剂。所
10 制得的载体上的催化剂列在下面。

实施例	二氧化硅装载 的齐格勒 g	MAO mmol	Fe mmol	MAO:Ti:Fe	在淤浆中 的甲苯 cm ³	反应时间 mins
6.5	200	348	8.40	41:5:1	400	30
6.6	100	139	1.68	83:12:1	20	30

聚合反应

将上面制备的六种催化剂用于聚合乙烯。聚合反应在 15cm 直径
15 的连续流动床反应器中进行。将乙烯、正-己烯、氢气和 TEA/TMA 进
料至所述反应器中：采用聚乙烯粉末的种子床引发(大约 1000g)，将催
化剂注射到所述反应器中进行聚合至所述床的质量增加至大约
3.5kg。连续进行聚合和取出产物以使产生的产物基本不在引发床上。

进行每一个聚合反应的工艺条件在下表 6 中给出。

表 6

实施例	烷基铝	H ₂ [bar]	乙烯 [bar]	己烯 [bar]	Al 残余 ppm	Ti 残余 ppm	Si 残余 ppm
6.1	TEA	0.46	8	0.18	93	4.4	180
6.2a	TEA	0.23	4	0.09	94	4.9	160
6.2b	TEA	0.16	4	0.09	72	6	222
6.3	TEA	0.17	4	0.09	175	4.2	160
6.4	TEA	0.17	4	0.09	146	6.7	193
6.5a	TMA	0.26	4	0.20	208	6.2	152
6.5b	TMA	1.68	8	0.00	174	7.5	216
6.6	TEA	0.49	4	0.2	185	9.9	285

- 5 上述聚合得到的聚合物的性质在下表 7 中给出，实施例 6.5a 和 6.5b 的另外的数据列在表 8 中。

表 7

实施例	HLMI	平均 HLMI	密度 kg/m ³	Mn	Mw	Mw/Mn	Bu /1000C
6.1	3.5	3.5	945	-	-	-	1.6
6.2a	5.2-4.2	4.5	952	15000	268000	18.4	0.7
6.2b	3.3-3.8	4	951	19000	278000	14.4	
6.3	2.98-3.7	3	951	19000	241000	12.4	
6.4	3.38-4	3.5	948	27000	245000	9.2	
6.5a	10.5	10.5	951	23000	165000	7.1	
6.5b	10.5	10.5	957	22000	234000	10.8	
6.6	11.5	11.5	950	26000	268000	6.4	

表 8

实施例	PE 产率 KgPE/g 催化剂	平均粒径 (μm)	%细度 ($<125\mu\text{m}$)	Span
6.5a	2.2	458	2.6	1.3
6.5b	1.6	350	8.2	1.6

配混

5 将表 6 中的聚合物配混：将从聚合反应器挤出的粉末采用 1000ppm 的加工抗氧剂 Irgafos PEPQ、1000ppm 的长期抗氧剂 Irganox 1010 和 1000ppm 的中和试剂(硬脂酸钙)稳定。在用装配有两支直径为 53mm、长度/直径比率为 48 的螺杆的 Werner53 型的双螺杆挤塑机中进行粉末和添加剂的共混物的配混。沿着螺杆的温度分布在 220℃至 240℃之间。

10 薄膜吹塑

随后将实施例 6.1 至 6.4 的配混的聚合物在模直径为 70mm、模口间隙为 1mm、螺杆直径为 18mm，L/D 比率为 30 的 AXON BX18 型挤出机中挤塑。详细的挤塑条件在下表 9 中给出，同时给出的还有薄膜外观质量评级(FAR)，它是对每一个薄膜样品的凝胶和鱼眼含量的度量。

15

表 9

实施例	6.1	6.2a	6.2b	6.3	6.4
温度分布(°C)	190-230	190-230	190-130	190-230	190-230
螺杆速度(转/分 revs/min)	154	148	196	170	150
溶体压力(bar)	428	468	495	497	488
溶体温度(°C)	221	222	223	229	226
挤出量(kg/hr)	1.5	1.9	2.0	2.2	2.0
引出速率(m/min)	2.1	2.5	3.0	2.5	2.5
吹胀比	2:1	2:1	2-3:1	2:1	2:1
霜白线(mm)	最小*	最小	最小	最小	最小
电机负荷(Amps)	3.10	3.06	3.0	2.97	3.19
薄膜厚度(μm)	12.32	22.30	18-26	25-32	22-26
FAR	-40	-40	-20	-30	-20

*最小霜白线是指从风环将空气吹向薄膜时在最短的距离上发生的由溶体向固体薄膜的转变。

- 5 将实施例 6.5a、6.5b 和 6.6 的配混的聚合物在模直径为 70mm、模口间隙为 0.8mm 的 Collin 型挤出机中挤塑。详细的挤塑条件在下表 10 中给出，同时给出的还有薄膜外观质量评级(FAR)

表 10

实施例	6.5a	6.5b	6.6
螺杆速度(revs/min)	38	38	37
溶体压力(bar)	460	430	417
溶体温度(°C)	181	177	180
挤出量(kg/hr)	9	9	9
引出速率(m/min)	14.4	14.4	14.2
吹胀比	3:1	3:1	3:1
电机负荷(Amps)	16.9	15.5	15.6
薄膜厚度(μm)	17-22	16-20	14-22
FAR	+20	+20	+20

5 这些结果表明从多点(multisite)催化剂且在非常早的实验阶段(因此没有优选)得到的产物具有令人惊讶的好的光学性质。较好的薄膜外观质量评级 FAR 表明在所述薄膜中含有令人意想不到的低凝胶水平。

图1
模量对共聚单体含量趋势

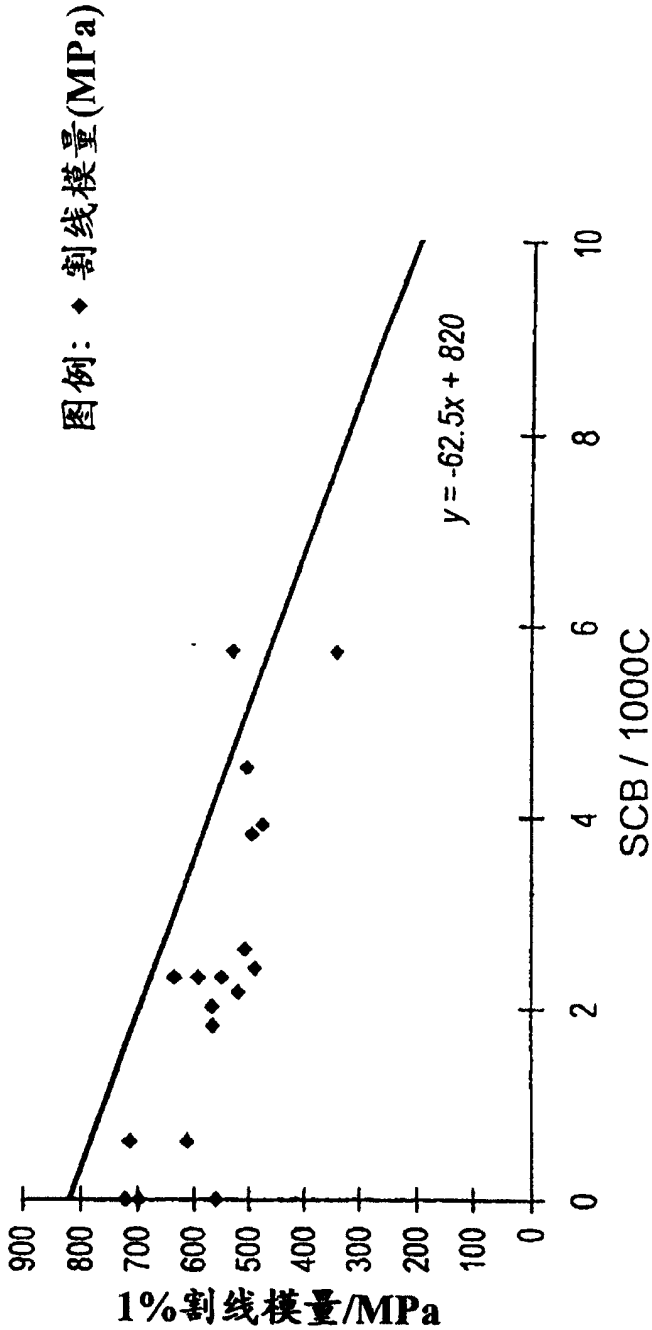


图 2
实施例 3.5 (R2525)与韧性薄膜级
商品 HDPE 的剪切流变性的比较(180 °C)

