

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03826022.0

[51] Int. Cl.

C08F 4/12 (2006.01)

C08F 4/22 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100577693C

[22] 申请日 2003.2.24 [21] 申请号 03826022.0

[86] 国际申请 PCT/US2003/005456 2003.2.24

[87] 国际公布 WO2004/076499 英 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.23

[73] 专利权人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 M·P·麦克丹尼尔

E·A·贝纳姆 A·R·沃尔夫

P·J·德洛里耶

P·L·梅亚赫尔 W·R·库唐

D·C·罗尔夫英 S·J·塞科朗

[56] 参考文献

CN1060475A 1992.4.22

US4596862A 1986.6.24

审查员 朱 凌

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书 14 页 说明书 52 页 附图 6 页

[54] 发明名称

烯烃聚合物、制造方法和其应用

[57] 摘要

本发明涉及单-1-烯烃的均聚物和共聚物，制造此类聚合物的方法以及此类聚合物的应用。本发明的聚合物是在烃稀释剂、催化剂体系和助催化剂存在的聚合条件下，通过每分子具有 2 到约 20 个碳原子的至少一种单-1-烯烃与每分子具有 2 到约 10 个碳原子的至少一种单-1-烯烃共聚单体在反应区接触而形成。本发明的催化剂体系包括在磷酸铝载体上载有的铬源，该磷酸铝载体中的磷比铝的摩尔比小于约 0.3。进一步地，将催化剂体系用低于 7wt% 载体重量的氟化物处理并进行焙烧。助催化剂选自三烷基硼化合物，三芳基硼化合物，烷基铝化合物及其组合。在本发明的另一方面中，用乙烯共聚物制造 PE-100 管。该共聚物是在烃稀释剂、催化剂体系和助催化剂存在的聚合条件下，使乙烯与每分子具有从 2 个到约 10 个碳原子的至少一

种单-1-烯烃共聚单体在反应区接触而形成。此外，共聚单体可选自具有 4 个到约 10 个碳原子的单-1-烯烃，例如 1-己烯，1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，1-辛烯和 1-癸烯。进一步地，这些乙烯共聚物既可用于制造小直径也可用于制造直径超过 42 英寸的 PE-100 管，而基本不会出现下陷或其他重力变形现象。本发明公开了用于制造 PE-100 管的乙烯和 1-己烯的共聚物。

1. 一种方法，包括在聚合条件下在温度低于 110 °C 下在烃稀释剂的存在下在反应区中使下述物质接触：

- (a) 至少一种单-1-烯烃；
- (b) 至少一种单-1-烯烃共聚单体，其每分子具有 3 个到 8 个碳原子；
- (c) 催化剂体系，其包括载于磷酸铝载体上的铬源，其中所述载体包括的磷比铝的摩尔比为 0.03-0.15，其中所述催化剂体系是被用基于载体重量的重量百分比 0.3-7% 的氟化物处理过的，且其中所述催化剂体系是在低于 700 °C 的温度下被焙烧过的；以及
- (d) 助催化剂，其选自三烷基硼、三烷基硅氧基铝以及三烷基硼和三烷基铝化合物的组合；在该方法中，进行聚合物的回收。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述单-1-烯烃每分子具有 2 个碳原子到 20 个碳原子。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述单-1-烯烃选自乙烯，丙烯，1-丁烯，3-甲基-1-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，3-乙基-1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯及其混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述单-1-烯烃为乙烯。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述共聚单体选自丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-辛烯及其混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述共聚单体为 1-己烯。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述反应区的温度在从 85 °C 到低于 110 °C 的范围之内。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述催化剂体系是在处于从 400 °C 到低于 700 °C 的一个温度下被焙烧的。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述助催化剂的存在量为稀释剂的 0.3-20 ppm。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合物的高负荷熔体流动指数 HLMI 在 2-20 克/10 分钟的范围之内, 密度在 0.945-0.955 g/cc 的范围之内, 分子量分布 M_w/M_n 大于 50。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合物的 PENT 耐环境应力开裂性 ESCR 值大于 750 小时。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在分子量为 1 百万时, 所述聚合物的分枝分布值为 1 个分枝/1000 个碳。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 在分子量为 1 千万时, 所述聚合物的分枝分布值为 1 个分枝/1000 个碳。

14. 一种根据权利要求1所述方法制备的共聚物, 所述共聚物的高负荷熔体流动指数 HLMI 在 2-20 克/10 分钟的范围之内, 密度在 0.945-0.955 g/cc 的范围之内, 分子量分布 M_w/M_n 大于 50, PENT 耐环境应力开裂性 ESCR 值大于 750 小时, 在分子量为 1 百万时所述聚合物的分枝分布值为 1 个分枝/1000 个碳。

15. 用一种方法制成的共聚物所制造的管, 所述方法包括在温度低于 110 °C 并存在一种烃稀释剂的聚合条件下使下列物质在反应区中接触:

(a) 至少一种单-1-烯烃;

(b) 每分子具有 3-8 个碳原子的至少一种单-1-烯烃共聚单体;

(c) 一种催化剂体系, 其包括一种载于磷酸铝载体上的铬源, 其中所述载体所包括的磷比铝摩尔比为 0.03-0.15, 其中用占载体重量 0.3 -7 wt% 的氟化物处理所述催化剂体系, 且其中所述催化剂体系在低于 700 °C 的温度下进行焙烧; 以及

(d) 一种助催化剂，其选自三烷基硼，三烷基硅氧基铝以及三烷基硼和三烷基铝化合物的组合；

在该方法中进行聚合物的回收。

16. 根据权利要求 15 所述的管，其中所述单-1-烯烃为乙烯，且其中所述共聚单体为 1-己烯。

17. 一种包括磷酸铝的组合物，其中所述磷酸铝的磷比铝摩尔比为 0.03-0.15，其中用基于所述磷酸铝的重量为 0.3-7 wt% 的氟化物来处理所述组合物，并在低于 700 °C 的温度下焙烧所述组合物，且其中所述组合物在焙烧后的表面积为 300 到 1000 平方米/g，孔体积大于 1.5 cc/g。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物，其进一步包括铬。

19. 根据权利要求 17 所述的组合物，其中所述磷酸铝的磷比铝摩尔比为 0.1-0.15，且其中用 0.7-4wt% 的氟化物处理所述组合物。

20. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中所述磷酸铝的磷比铝摩尔比为 0.1-0.15，且其中用 0.7-4wt% 的氟化物处理所述组合物。

21. 根据权利要求 17 所述的组合物，其中所述组合物的孔体积大于 1.8 cc/g。

22. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中所述组合物的孔体积大于 1.8 cc/g。

23. 一种聚合方法，包括：

在烃稀释剂存在的聚合条件下，使下列物质在回路反应器中接触：

- a) 至少一种单-1-烯烃；
- b) 至少一种单-1-烯烃共聚单体，其每分子具有 3-8 个碳原子；
- c) 一种催化剂体系，其包括一种载于磷酸铝载体上的铬源，所述

载体的磷比铝摩尔比为 0.03-0.15, 用占载体重量 0.3-7 wt% 的氟化物处理所述催化剂体系, 并焙烧所述催化剂体系; 以及

d) 一种助催化剂, 其选自一种或多种三烷基硼化合物, 一种或多种三芳基硼化合物, 一种或多种烷基铝化合物, 或其任意组合;

从而制得一种共聚物, 其分子量分布 M_w/M_n 大于 40, 且分子量大于 1×10^4 时的分枝分布值保持基本恒定。

24. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中在分子量为 1×10^4 - 1×10^7 时, 所述共聚物的分枝分布值保持基本恒定。

25. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中进行聚合的温度低于 110 °C。

26. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中进行聚合的温度为 80 °C-110 °C。

27. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中进行聚合的温度为 90 °C-107 °C。

28. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中进行聚合的温度为 95 °C-105 °C。

29. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中进行聚合的压力为 100 psia-1000 psia。

30. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中进行聚合的压力为 200 psia-700 psia。

31. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中进行聚合的压力为 300 psia-600 psia。

32. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述助催化剂的存在量为

稀释剂的 0.1-20 ppm。

33. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述助催化剂的存在量为稀释剂的 0.5-15 ppm。

34. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述助催化剂的存在量为稀释剂的 0.5-10 ppm。

35. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述助催化剂的存在量为稀释剂的 0.5-7 ppm。

36. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述助催化剂的存在量为稀释剂的 2-12 ppm。

37. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述一种或多种烷基铝化合物的通式为 $R_3SiOAlR_2$ ，式中 R 烷基基团相同或不同，每个烷基基团具有 1-12 个碳原子。

38. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述一种或多种烷基铝化合物选自三乙基硅氧基铝二乙基，三甲基硅氧基铝二乙基，三丙基硅氧基铝二甲基，或其组合。

39. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述一种或多种三烷基硼化合物的每个烷基基团具有 1-12 个碳原子。

40. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述一种或多种三烷基硼化合物的每个烷基基团具有 2-5 个碳原子。

41. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述一种或多种三烷基硼化合物选自三甲基硼烷，三乙基硼烷，三正丁基硼烷，三丁基硼烷，三丙基硼烷，或其组合。

42. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述三芳基硼化合物选自三苯基硼烷或三苄基硼烷。

43. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述一种或多种烷基铝化合物的通式为 $\text{AlR}'_n\text{X}_{3-n}$, 式中 X 为氢负离子, 烷氧基, 硅氧烷基或卤根, R' 为每个基团具有 1 到 12 个碳原子的烃基基团, 而 n 为 1-3 的整数。

44. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述一种或多种烷基铝化合物选自三乙基铝二乙基铝氯化物, 三甲基铝, 三乙基铝, 三丁基铝, 或其组合。

45. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述磷酸铝载体的磷比铝摩尔比为 0.04-0.15。

46. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述磷酸铝载体的磷比铝摩尔比为 0.05-0.15。

47. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.1-5 wt% 的铬。

48. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.8-3 wt% 的铬。

49. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.8-1.5 wt% 的铬。

50. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系包括占载体重量的 1-2.5 wt% 的铬。

51. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中用占载体重量 0.7-4 wt% 的氟处理所述催化剂体系。

52. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中用占载体重量 1.3-3.5 wt % 的氟处理所述催化剂体系。

53. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的焙烧温度低于 800 °C。

54. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的焙烧温度为 400 °C-800 °C。

55. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的焙烧温度为 500 °C-700 °C。

56. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的焙烧温度为 550 °C-650 °C。

57. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系中的铬基本为二价价态。

58. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的孔体积为至少 0.5 cc/g。

59. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的孔体积为至少 1.0 cc/g。

60. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的孔体积为至少 1.2 cc/g。

61. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的表面积为 150 m²/g-1000m²/g。

62. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中所述催化剂体系的表面积

为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ - $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

63. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述催化剂体系的表面积为 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ - $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

64. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述至少一种单-1-烯烃每分子具有 2-20 个碳原子。

65. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述至少一种单-1-烯烃选自乙烯，丙烯，1-丁烯，3-甲基-1-丁烯，1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，3-乙基-1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯及其混合物。

66. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述至少一种单-1-烯烃共聚单体每分子具有 3-10 个碳原子。

67. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述至少一种单-1-烯烃共聚单体每分子具有 4-10 个碳原子。

68. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述至少一种单-1-烯烃共聚单体选自丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，4-甲基-1-戊烯及其混合物。

69. 一种催化剂体系，其包括一种载于磷酸铝载体上的铬源，所述载体的磷比铝摩尔比为 0.03-0.15，用占载体重量 0.3-7 wt% 的氟化物处理所述催化剂体系，并焙烧所述催化剂体系。

70. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述磷酸铝载体的磷比铝摩尔比为 0.04-0.15。

71. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述磷酸铝载体的磷比铝摩尔比为 0.05-0.15。

72. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.1-5 wt% 的铬。

73. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.8-3 wt% 的铬。

74. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.8-1.5 wt% 的铬。

75. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系包括占载体重量 1-2.5 wt% 的铬。

76. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中用占载体重量 0.7-4 wt% 的氟处理所述催化剂体系。

77. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中用占载体重量 1.3-3.5 wt% 的氟来处理所述催化剂体系。

78. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的焙烧温度低于 800 °C。

79. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的焙烧温度为 400 °C-800 °C。

80. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的焙烧温度为 500 °C-700 °C。

81. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的焙烧温度为 550 °C-650 °C。

82. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系中

铬基本为二价价态。

83. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的孔体积为至少 0.5 cc/g。

84. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的孔体积为至少 1 cc/g。

85. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的孔体积为至少 1.2 cc/g。

86. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的表面积为 150 m²/g-1000 m²/g。

87. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的表面积为 200 m²/g -500 m²/g。

88. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其中所述催化剂体系的表面积为 250 m²/g -450 m²/g。

89. 根据权利要求 69 所述的催化剂体系，其还包括一种选自一种或多种三烷基硼化合物，一种或多种三芳基硼化合物，一种或多种烷基铝化合物，或其任一组合的助催化剂。

90. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述一种或多种烷基铝化合物的通式为 R₃SiOAlR₂，式中 R 烷基基团相同或不同，每个烷基基团具有 1-12 个碳原子。

91. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述一种或多种烷基铝化合物选自三乙基硅氧基铝二乙基，三甲基硅氧基铝二乙基，三丙基硅氧基铝二甲基，或其组合。

92. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述一种或多种三烷基硼化合物中每个烷基基团具有 1-12 个碳原子。

93. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述一种或多种三烷基硼化合物中每个烷基基团具有 2-5 个碳原子。

94. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述一种或多种三烷基硼化合物选自三甲基硼烷，三乙基硼烷，三正丁基硼烷，三丁基硼烷，三丙基硼烷，或其组合。

95. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述三芳基硼化合物选自三苯基硼烷或三苄基硼烷。

96. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述一种或多种烷基铝化合物的通式为 $\text{AlR}'_n\text{X}_{3-n}$ ，式中 X 为氢负离子，烷氧基，硅氧烷基或卤根，R' 是每个基团具有 1 到 12 个碳原子的烃基基团，而 n 为 1-3 的整数。

97. 根据权利要求 89 所述的催化剂体系，其中所述一种或多种烷基铝化合物选自三乙基铝二乙基铝氯化物，三甲基铝，三乙基铝，三丁基铝，或其组合。

98. 一种用于形成焙烧催化剂体系的方法，包括：

使磷比铝摩尔比为 0.03-0.15 的磷酸铝载体与铬源以及氟化剂接触，形成经过处理的载体，该经过处理的载体中氟化物含量占磷酸铝载体重量的 0.3-7 wt%；以及

焙烧经过处理的载体，形成焙烧的催化剂体系。

99. 根据权利要求 98 所述的方法，其中，在焙烧的同时，用氟化剂处理所述载体。

100. 根据权利要求 98 所述的方法，其中，在焙烧之前，使所述氟

化剂与载体接触。

101. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述磷酸铝载体由铝和磷酸盐化合物的共凝胶制成。

102. 根据权利要求 101 所述的方法,其中所述氟化剂被引入到所述共凝胶中。

103. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述磷酸铝载体的磷比铝摩尔比为 0.04-0.15。

104. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述磷酸铝载体的磷比铝摩尔比为 0.05-0.15。

105. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述磷酸铝载体的活化温度为 200 °C-1000 °C。

106. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述磷酸铝载体的活化温度为 400 °C-800 °C。

107. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述磷酸铝载体的活化温度为 500 °C-700 °C。

108. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述磷酸铝载体的活化温度为 550 °C-650 °C。

109. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.1-5 wt%的铬。

110. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.8-3 wt%的铬。

111. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中所述催化剂体系包括占载体重量 0.8-1.5 wt% 的铬。

112. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中所述催化剂体系包括占载体重量 1-2.5 wt% 的铬。

113. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中所述铬源被引入到磷酸铝载体中, 所述磷酸铝载体是铝和磷酸盐化合物的共凝胶。

114. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中, 通过在水溶剂、醇溶剂或非水溶剂的存在下, 将铬化合物浸渍到载体之上或之中, 使磷酸铝载体与铬源接触。

115. 根据权利要求 114 所述的方法, 其中所述铬化合物选自三氧化铬, 乙酸铬, 硝酸铬, 或其混合物。

116. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中用还原剂将所述的铬基本还原到二价价态。

117. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中通过在有溶剂存在下的氟化剂溶液中形成载体淤浆, 进行氟化剂对载体的处理。

118. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中, 沉积进或者沉积到处理过的载体之中或之上的氟化物中的氟含量, 占载体重量的 0.7-4wt%。

119. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中, 沉积进或者沉积到处理过的载体之中或之上的氟化物中的氟含量, 占载体重量的 1.3-3.5 wt%。

120. 根据权利要求 98 所述的方法, 其中所述氟化剂选自氢氟酸 HF, 氟化铵 NH_4F , 氟氢化铵 NH_4HF_2 , 氟硼酸铵 NH_4BF_4 , 硅氟酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 氟磷酸铵 NH_4PF_6 , 六氟钛酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, 六氟锆酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, 氟利昂, 全氟己烷, 全氟苯, 氟甲烷, 三氟乙醇和其组合。

121. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述处理过的载体在氧化气体的存在下进行焙烧。

122. 根据权利要求 121 所述的方法,其中所述氧化气体选自氧气,一氧化氮,空气,或氧气和一种或多种惰性气体的混合物。

123. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述处理过的载体的焙烧温度低于 800 °C。

124. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述处理过的载体的焙烧温度为 400 °C-800 °C。

125. 根据权利要求 98 所述的方法,其中所述处理过的载体的焙烧温度为 500 °C-700 °C。

126. 根据权利要求 98 所述的方法,其中焙烧时间为 1 分钟-100 小时。

127. 根据权利要求 98 所述的方法,其中焙烧时间为 1 小时-30 小时。

128. 根据权利要求 98 所述的方法,其中焙烧时间为 3 小时-10 小时。

129. 根据权利要求 98 所述的方法,其中焙烧时间足以使铬基本转化为六价形式。

烯烃聚合物、制造方法和其应用

技术领域

本发明涉及聚烯烃组合物、制造聚烯烃组合物的方法、采用聚烯烃组合物的制品，以及采用聚烯烃组合物制造制品的方法。更具体地，本发明涉及单-1-烯烃均聚和共聚组合物、制造该组合物的方法、采用该组合物的制品，以及采用该组合物制造制品的方法。

背景技术

目前，各种树脂用于制造许多类型和形式的管。例如，聚乙烯树脂长期以来用于制造在水、气体和其他流体输送应用中使用的高刚度管（high stiffness pipe）。在要求较高压力等级的条件下，特别期望使用分类为 PE-100、MRS 10 或 ASTM D3350 典型单元类别 345566C (typical cell classification 345566C) 的聚乙烯管。较高的压力等级应部分归因于管的较高刚度。为了达到 PE-100 分类，要求 PE-100 管满足规定了刚度、抗化学侵蚀性和脆性的某些标准，其中脆性由在低温环境或应用下的快速裂纹扩展进行表示。此外，这种管还必须满足在高温和受压条件下测定的变形标准。

尽管可以购买到某些分类为 PE-100 的聚乙烯树脂，但这些聚乙烯树脂都是“双模态 (bimodal)”类型。双模态聚乙烯树脂 (bimodal polyethylene resins) 在包括两个或多个反应区的反应器系统中制成，或者通过混合两种或两种以上不同聚合物而制成。然而令人遗憾的是，尽管双模态树脂具有良好的韧性，但在一定条件下通过挤出而形成管时，发现这些树脂都有不足之处。通常，双模态树脂足够用于制造标准的小直径管，即直径为 1-12 英寸的管。然而，当形成大直径和/或厚壁管时，随着新形成的管从挤出模具中被挤出，双模态树脂开始“下陷”或“坍塌”。显然，在管冷却硬化前的短时间内，该静止的半熔聚合物的熔融强度并不足以抵抗重力所引起的变形。这一现象造成管的不一致性，使管下部比上部更厚、更重。管制造商通过调整模具而在

一定程度上进行弥补，使形成的管在离开模具时并不很圆，以致在它随后下陷回去之后，达到一种较好的对称状态。然而，这样的调整很复杂，而且管制造商对“下陷”所能补偿的程度也是有限的。所以，现在可得到的 PE-100 类树脂通常仅用于制造小直径管。因此，需要一种 PE-100 类树脂，其既能被用来制造小直径 PE-100 管，也能被用于制造大直径 PE-100 管。

在高密度烯烃聚合物或树脂如高密度聚乙烯的制造过程中，可以采用传统的载铬催化剂体系。然而，这些传统载铬催化剂体系，正如最初商业化那样，其用途是受到限制的。通常地，传统载铬催化剂体系用于溶液聚合方法中。制造许多等级的商品化烯烃聚合物的更经济的路线是采用淤浆法。在淤浆法中，该聚合反应，在稀释剂和催化体系存在下，采用的一种或多种单体。有利的是，在淤浆法中发生该聚合反应的温度足够低，使形成的聚合物大部分不溶于稀释剂。然而，如下所述，在淤浆法中采用传统载铬催化剂体系制造 PE-100 类树脂并不理想。因此，需要一种可用于淤浆法的载铬催化剂体系，以制造分类为 PE-100 的树脂。

目前，单-1-烯烃，例如乙烯，在采用过渡金属如钛、钒、铬或其他金属的催化剂体系中聚合，该催化剂体系可为非负载型，或负载于载体如氧化铝、二氧化硅、磷酸铝，二氧化钛、氧化锆、氧化镁以及其他难熔金属上。该催化剂体系用于形成乙烯均聚物。此外，共聚单体如丙烯、1-丁烯、1-己烯或其他高级单-1-烯烃）可以与乙烯共聚，得到符合最终具体用途的树脂。

可使用含有磷酸铝载体，包括氧化铝（ Al_2O_3 ）的铬催化剂体系，形成具有较宽分子量分布和改进物理性质如耐环境应力开裂性 (environmental stress crack resistance (ESCR))，慢速裂纹增长率 (slow growth resistance (PENT)) 和抗冲击性的聚合物。例如，可采用磷酸铝负载的催化剂体系，获得分子量分布 (M_w/M_n) 高达 30 的聚合物。磷酸铝载体以载体中磷酸盐的含量，更准确地说以该组合物中的磷比铝的摩尔比(P/Al)来表征。P/Al 摩尔比可为 0（如氧化铝）~1（化学计量的磷酸铝(AlPO_4))。当 P/Al 摩尔比为 1 时，获得的结晶固体具有非常小的表面积和最小的孔体积。因此，采用 P/Al 比为 1 的磷酸铝的催化剂

体系具有最小的活性。此外，采用氧化铝负载铬的催化剂体系也具有非常低的活性。因此在实践中，在铬/磷酸铝催化剂体系中，优选的商业化磷铝摩尔比 P/Al 为 0.7 到 0.9。参见文献 The Structure of Coprecipitated Aluminophosphate Catalyst Supports; T. T. P. Cheung, K. W. Willcox, M. P. McDaniel, and M. M. Johnson; Journal of Catalysis, Vol. 102, p.10-20 (1986)。

当 P/Al 摩尔比低于 0.3 时，认为活性太低而不能实际应用。然而，采用 P/Al 摩尔比如此低的磷酸铝载体的催化剂体系所制备的聚合物，具有最宽的分子量分布，并因此而具有最高的 ESCR 和抗冲击性。传统铬/磷酸铝催化剂体系的另一个缺陷是：它们非常不好地掺和有某些共聚单体例如 1-己烯。在传统的方法中，1-己烯会毁损铬/磷酸铝催化剂体系的活性。因此，传统的铬/磷酸铝催化剂体系在制造很高密度的吹塑树脂方面表现优异，但这类催化剂体系在用于制造薄膜和管的低密度共聚物的商业化制造方面尚未获得认同。

尽管存在现有的催化剂体系、方法和树脂，但为制造 PE-100 管仍需要改进的催化剂体系、方法和树脂。本发明的主要目标就在于提供满足这些需要的催化剂体系、方法和树脂。

本发明也涉及聚烯烃组合物、制造聚烯烃组合物的方法以及采用聚烯烃组合物来制造管的方法。更具体地，本发明涉及 PE-100 级聚乙烯管的制造以及用于制造该管的树脂。

本发明涉及单-1-烯烃（例如乙烯）与高级 α -烯烃共聚单体（例如 1-己烯）的聚合和共聚。

本发明还涉及制造有成本效益的、韧性很高的乙烯聚合物和共聚物，该乙烯聚合物和共聚物可被加工成大直径管而不会发生在挤出期间由通常观察到的“下陷”或“坍塌”现象所导致的变形。

本发明描述了一种新型的 PE-100 聚乙烯树脂，其没有表现出这种坍塌行为，其能够，首次用于制造很大直径的管而不会发生问题。本发明也描述了用于在单反应区制造该聚合物的独特催化剂体系，这意味着与普通的“双模态”型树脂相比，该树脂更能有效地被制造。

发明概述

本发明涉及单-1-烯烃的均聚物和共聚物、制造这类聚合物的方法，以及这类聚合物的应用。本发明的聚合物的形成是通过，在烃稀释剂、催化剂体系和助催化剂存在的聚合条件下，将每分子具有 2-约 20 的碳原子的至少一种单-1-烯烃与每分子具有 2-约 10 个碳原子的至少一种单-1-烯烃共聚单体在反应区接触而形成。本发明的催化剂体系包括磷酸铝载体上所载有的铬源，所述的磷酸铝载体的磷比铝的摩尔比为约 0.3 以下。进一步地，用含量低于约 7wt%载体重量的氟化物处理该催化剂体系，并进行焙烧。助催化剂选自三烷基硼化合物、三芳基硼化合物、烷基铝化合物及其组合。

在本发明的另一方面中，采用乙烯共聚物来制造 PE-100 管。这些共聚物的形成方法是：在烃稀释剂、催化剂体系和助催化剂存在的聚合条件下，在反应区中使乙烯与每分子具有 2-约 10 个碳原子的至少一种单-1-烯烃共聚单体相接触。此外，该共聚单体可选自具有 4-10 个碳原子的单-1-烯烃，例如 1-己烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和 1-癸烯。发明的这类乙烯共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 大于约 50，且在分子量大于约 1×10^4 时具有基本恒定的分枝分布图。进一步地，这些乙烯共聚物既可用于制小直径的 PE-100 管，也可用于制造直径大于 42 英寸的 PE-100 管而基本不会发生下陷现象或其它重力变形。本发明乙烯共聚物的高负荷熔体流动指数(HLMI)是约 0.5-约 10 g/10min，密度是约 0.945-约 0.955 g/cc，分子量分布(MW/Mn)大于约 50，PENT 慢速裂纹增长率数值大于约 1000 小时，而在 1 百万分子量处的分枝分布值大于约 1 个分枝/1000 个碳。

附图简述

下面对附图进行简要说明。

图 1 是一个曲线图，用于说明在本发明实施例 1 所制备的 PE-100 聚乙烯共聚物的整个分子量分布范围内的基本恒定短链分枝分布。

图 2 是一个曲线图，进一步说明在本发明实施例 19 所制备的 PE-100 聚乙烯共聚物的整个分子量分布范围内的基本恒定短链分枝分布，即使分子量分布图与实施例 1 所示很不相同。

图 3 是一个曲线图，显示本发明聚乙烯共聚物在 190℃ 下的典型流

变学曲线，正如由实施例 1 和 19 所证明的那样。

图 4 为聚合物密度 (g/cc)与反应器中 1-己烯的重量百分比的图表。

图 5 为催化剂体系的相对活性 (g/g/h)与反应器中 1-己烯的重量百分比的图表。

图 6 为实施例 VII 所给出的聚合物的短链分枝分布(SCB/1000 个总碳)与分子量 (Log M)的图表。

发明详述

本发明涉及单-1-烯烃 (mono-1-olefins) 的均聚物和共聚物、制造这类聚合物的方法，以及这类聚合物的应用。本发明的聚合物的形成方法如下：在烃稀释剂、催化剂体系和助催化剂存在的聚合条件下，在反应区中使每分子具有 2-约 20 个碳原子的至少一种单-1-烯烃与每分子具有 2-约 10 个碳原子的至少一种单-1-烯烃共聚单体相接触。本发明的催化剂体系包括磷酸铝载体上所载有的铬源，所述的磷酸铝载体的磷铝摩尔比为约 0.3 以下。进一步地，用含量低于约 7wt%载体重量的氟化物处理该催化剂体系，并进行焙烧。助催化剂选自三烷基硼化合物、三芳基硼化合物、烷基铝化合物及其组合。

在本发明的另一方面中，采用乙烯共聚物来制造 PE-100 管。这些共聚物的形成方法是：在烃稀释剂、催化剂体系和助催化剂存在的聚合条件下，在反应区中使乙烯与每分子具有 2-约 10 个碳原子的至少一种单-1-烯烃共聚单体相接触。此外，该共聚单体可选自具有 4-10 个碳原子的单-1-烯烃，例如 1-己烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和 1-癸烯。发明的这类乙烯共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 大于约 50，且在分子量大于约 1×10^4 时具有基本恒定的分枝分布图。进一步地，这些乙烯共聚物既可用于制小直径的 PE-100 管，也可用于制造直径大于 42 英寸的 PE-100 管而基本不会发生下陷现象或其它重力变形。本发明乙烯共聚物的高负荷熔体流动指数 (high load melt index (HLMI)) 是约 0.5-约 10 g/10min，密度是约 0.945-约 0.955 g/cc，分子量分布(M_w/M_n) 为大于约 50，PENT 慢速裂纹增长率数值大于约 1000 小时，而在 1 百万分子量处的分枝分布值大于约 1 个分枝/1000 个碳。

根据本发明的另一个实施方式，此处的本发明提供了包括乙烯和

1-己烯的共聚物的组合物，其中所述共聚物的高负荷熔体流动指数 (HLMI) 为约 0.5-约 10 g/10 min，密度为约 0.947-约 0.953 g/cc，分子量分布 (M_w/M_n) 大于约 80，PENT 慢速裂纹增长率数值大于约 1000 小时，而在 1 百万分子量时的分枝分布值大于约 1 个分枝/1000 个碳。进一步地，在本发明的另一方面中，发明的乙烯共聚物的高负荷熔体流动指数 (HLMI) 为约 0.5 -约 10 g/10 min，密度为约 0.945-约 0.955 g/cc，分子量分布 (M_w/M_n) 大于约 40，PENT 慢速裂纹增长率数值大于约 1000 小时，而在 1 百万分子量时的分枝分布值大于约 1 个分枝/1000 个碳原子。

本发明的聚合物可形成或挤出为各种制品，包括管，可以通过应用本领域公知的任何方法进行。通常，管的形成方法为：将熔融态的本发明聚合物挤出，通过模具而形成管，随后使管冷却而固定管的形状。此外，管的挤出方法在专利 U.S 5,028,376 中有所公开，在此作为参考，引入本文。

催化剂体系 (Catalyst Systems)

如本发明所采用，术语“载体 (support)”是指用于一种或多种成分的载体 (carrier)。根据本发明，载体可包括对聚合反应呈惰性的材料和组合物。进一步地，载体可包括对催化活性和聚合反应的选择性有益的材料或组合物。此外，本发明的载体中也可以存在其它材料或组分，它们不会对本发明的催化剂体系/聚合反应造成负面影响或它们的存在可以产生一些不相关结果或聚合物性质。

一般来说，本发明的磷酸铝载体 (aluminophosphate support) 可通过本领域技术人员公知的方法，例如采用共凝胶法来制备。本发明可采用的制备方法的实例在专利 U.S 4,364,842；4,444,965；4,364,855；4,504,638；4,364,854；4,444,964；4,444,962；4,444,966 以及 4,397,765 中有所公开，在此引入其全文作为参考。当用共凝胶法制备磷酸铝载体时，可通过将铝化合物和水溶液形式的磷化合物相接触而制备水凝胶。为有利于形成铝和磷化合物的溶液，可将混合物升温到足以溶解该化合物的温度，例如升温到至少约 40 °C (104 °F)。加入碱调节溶液至接近中性 pH 值，从而使磷酸铝沉淀。改变铝和磷的加入量，可获得

所需的 P/Al 摩尔比。此外，可采用醇或其它的有机溶液，例如通过加入磷酸盐水溶液而水解烷醇铝。

进一步地，本发明所采用的磷酸铝载体的形成方法可为：使氧化铝和无机或有机磷酸盐化合物在水溶液或有机溶液中接触。因此，例如磷酸的磷酸盐可浸渍到预成型的高孔隙率氧化铝上。此后，任选地，干燥浸渍的氧化铝。根据该方法制备的磷酸铝载体被称为“磷酸盐化的氧化铝”。

当磷酸盐化的氧化铝（phosphated alumina）用作载体时，在用磷酸盐进行处理之前，任选对氧化铝进行煅烧。在某些情况下，氧化铝是 AlOOH 的形式，例如为勃姆石或其它的水合物。对氧化铝进行煅烧，使水合的氧化铝载体部分地或全部转化成氧化铝，例如 γ -氧化铝， Al_2O_3 。氧化铝可在诸如空气或氮气的惰性气体氛，或在真空中进行煅烧。煅烧可在约 100°C -约 800°C 的温度下进行。在本发明的一个方式中，在磷酸盐处理之前，先在约 500°C -约 700°C 的温度下对氧化铝进行煅烧。

本发明采用 P/Al 摩尔比低于约 0.7 的磷酸铝载体。进一步地，本发明所采用的磷酸铝载体的 P/Al 摩尔比低于约 0.3，典型地，P/Al 摩尔比的范围为约 0.03-约 0.28。在本发明的另一方式中，磷酸铝载体的 P/Al 摩尔比为约 0.05-约 0.28。在本发明的另一方式中，磷酸铝载体的 P/Al 摩尔比为约 0.04 -约 0.20。此外，在本发明的另一方式中，采用 P/Al 摩尔比为约 0.05-约 0.15 的磷酸铝载体，可获得良好的催化剂体系活性，树脂性质和管的性质。

尽管并不要求，磷酸铝也可，在应用于或并入本发明的催化剂体系之前，先进行焙烧。磷酸铝的焙烧可在约 200°C (392°F)-约 900°C 的温度下进行，但也可采用高达约 1000°C (1832°F) 的温度。在本发明的另一方式中，磷酸铝可在约 400°C -约 800°C (1472°F) 的温度范围内进行焙烧。另外，在本发明的另一方式中，磷酸铝可在约 550°C -约 700°C (1292°F) 的温度范围内焙烧 3-4 小时。

催化剂体系中的铬组分可与载体组分以本领域公知的任何方式结合，例如通过上述的共凝胶方式，或通过浸渍方式相结合，在后浸渍方式中，铬化合物如三氧化铬(VI)、乙酸铬(III)，硝酸铬(III)和其混

合物可溶解于水或醇或其它的有机溶剂中。也可采用本领域公知的其它铬化合物。然后，将铬溶液浸渍到磷酸铝载体之中或之上并蒸发至干。催化剂体系的铬组分包括占载体重量约 0.1-约 5wt% 的铬。在本发明的另一方式中，铬组分包括占载体重量约 0.8-约 3wt% 的铬。另外，在本发明的另一方式中，铬组分包括占载体重量约 0.8-约 1.5wt% 的铬。另外，在本发明的另一方式中，铬组分包括占载体重量约 1-约 2.5wt% 的铬。

此外，本发明的催化剂体系采用了氟化剂 (fluoriding agent)。任何可与载体形成表面氟化物的有机或无机氟化试剂可以被用于本发明。合适的氟化剂包括但不限于氢氟酸(HF)、氟化铵(NH_4F)、氟氢化铵(NH_4HF_2)、氟硼酸铵 (NH_4BF_4)、硅氟酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)、氟磷酸铵(NH_4PF_6)、六氟钛酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$)、六氟锆酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$)及其组合。由于容易使用和获得，可采用氟氢化铵作为氟化试剂。沉积在载体之中或之上的氟化物的量通常为占载体重量约 0.3-约 7wt%。在本发明的另一方式中，本发明的催化剂体系中氟化物的含量为占载体重量的重量百分比的约 0.7%到约 4%。另外，在本发明的另一方式中，本发明的催化剂体系中氟化物的含量为占载体重量约 1.3-约 3.5 wt%。

一般来说，通过在氟化剂和合适的溶剂如醇或水组成的溶液中形成载体的淤浆，从而可将氟化剂加入到载体中。本发明可采用的溶剂的例子包括但不限于含有约一个到大约三个碳原子的醇，原因是它们的挥发性和低表面张力。可利用合适量的溶液，以便提供在干燥之后的载体之中或之上的所需浓度的氟化物。可采用任何本领域公知的方法进行干燥。例如，可通过抽吸过滤后进行蒸发、在真空中干燥、喷雾干燥、快速干燥等方式进行干燥。任选地，载体可在焙烧期间用氟化试剂进行处理。可采用任何能在焙烧期间与载体相接触的氟化试剂。除了上述氟化试剂之外，也可利用具有高挥发性的有机氟化试剂。具有高挥发性的有机氟化试剂的实例包括但不限于氟利昂、全氟己烷、全氟苯、氟甲烷、三氟乙醇和其混合物。进一步地，这类高挥发性的氟化试剂可与上述的氟化试剂联合使用。也可采用气态的氟化氢或氟气本身。接触载体的一种便利方法是将氟化试剂蒸发成为气态蒸汽，其在焙烧期间能用于使载体流态化。

在氟化处理之前、之中或之后，通过本领域技术人员所知的任何方法进行焙烧，活化催化剂，得到焙烧的催化剂体系。根据本发明，催化剂体系可在含氧气氛中以本领域常规采用的任何方式进行焙烧。例如，催化剂体系可在任何干燥的氧化气体，如氧气、一氧化二氮、空气、氧气和一种或多种其它惰性气体的混合物等中进行焙烧。从经济角度出发，可采用空气或干燥空气作为含氧气氛。所采用的焙烧温度一般为约 400°C(752°F)-约 800°C。在本发明的另一方式中，焙烧温度为约 500°C (932°F) -约 700°C (1292°F)。另外，在本发明的另一方式中，焙烧温度为约 550°C(1022°F)-约 650°C(1202°F)。

氟化的催化剂体系进行焙烧的时间一般为约 1 分钟-约 100 小时。在本发明的另一方式中，氟化的催化剂体系进行焙烧的时间一般为约 1 小时-约 30 小时。另外，在本发明的另一方式中，氟化的催化剂体系进行焙烧的时间一般为约 3 小时-约 10 小时。在这些焙烧条件下，任何低价态的铬中至少基本部分被转化成 6 价形式。

在焙烧之后，可任选将催化剂体系冷却并将至少部分 6 价铬还原至较低价态。在本发明的一种方式中，基本部分的铬在还原处理后为 2 价态(Cr (II))。

可采用任何能将铬 (VI)还原至较低价态的化合物作为还原剂。例如，可采用一氧化碳作为还原剂，原因在于其具有易于获得性、易使用性、安全性且不含氢（氢会产生成为副产物的水）。可在约 150°C(752°F)-约 600°C(1112°F)温度下使用还原剂。在本发明的另一方式中，温度范围为约 200°C(392°F)-约 500°C (932°F)。另外，在本发明的另一方式中，温度范围为约 300°C(572°F)-约 400°C(752°F)。还原过程中，还原气体的分压可从次大气压到相对较高的压力，但最简单的还原方法采用近大气压下的纯还原剂的稀溶液。通常，可采用处于惰性气氛如氮气和/或氩气中的约体积百分比为 10%的一氧化碳溶液。

还原时间可从几分钟到几个小时或更长。还原程度可通过目测催化剂体系颜色来判断。氧化气体活化的催化剂体系的初始颜色一般是橙色，表明有 6 价铬存在。还原后的催化剂体系的颜色通常为蓝色，这表明所有的或基本所有的初始 6 价铬已经被还原为较低的氧化态，一般是 2 价态。

还原之后，催化剂体系可在惰性气体氛如氩气或氮气中被冷却到约为室温，例如约 25°C(77°F)，以吹扫还原剂。在吹扫处理之后，催化剂体系保持不与还原剂或氧化剂相接触。

为了在树脂产品或聚合物上达到所需的最终效果，催化剂体系具有较高的孔体积是有利的。例如，在焙烧之后，催化剂体系所应该具有的孔体积至少为约 0.5 cc/g，由氮吸附法测定。在本发明的另一方式中，催化剂体系的孔体积至少为约 1.0 cc/g。另外，在本发明的另一方式中，催化剂体系的孔体积为至少约 1.2 cc/g。此外，焙烧后的催化剂体系应该具有高表面积，由 BET 方法测定；通常为约 150m²/g-约 1000 m²/g。在本发明的另一方式中，催化剂体系的表面积为约 200 m²/g-约 500 m²/g。另外，在本发明的另一方式中，催化剂体系的表面积为约 250 m²/g-约 450 m²/g。

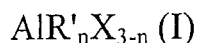
助催化剂 (Cocatalysts)

如上所述，助催化剂与本发明的负载铬催化剂体系一起使用。可用于本发明的助催化剂的实例包括，但不限于，一种或多种三烷基硼化合物、一种或多种三芳基硼化合物、一种或多种烷基铝化合物及其组合。

三烷基硼化合物 (trialkylboron compounds) 是改善聚合物性质并增加聚合反应期间催化剂活性的有效试剂。合适的三烷基硼化合物的例子包括每个烷基基团中含有 1-约 12 个碳原子的三烷基硼化合物。本发明的另一方式采用每个烷基基团含有约 2-5 个碳原子的三烷基硼化合物。本发明可采用的三烷基硼化合物包括但不限于三甲基硼烷、三乙基硼烷(TEB)、三正丁基硼烷、三丁基硼烷、三丙基硼烷及其组合。

本发明中也可采用三芳基硼烷化合物 (triarylboron compounds) 作为助催化剂。合适的三芳基硼化合物的例子包括，但不限于，三苯基硼烷和三苯甲基硼烷。

合适的烷基铝化合物 (alkylaluminum compounds) 的例子，包括，但不限于，具有通式(I)的化合物：



通式(I)中, X 为氢负离子、烷氧基、硅氧烷基或卤根; R'是每个基团具有约 1-12 个碳原子的烃基基团; 而 n 是 1-3 的整数。这类铝化合物包括但不限于三甲基铝、三乙基铝(TEA)、氯化二乙基铝(DEAC)、乙氧基化二乙基铝(DEALE)、三丁基铝及其组合。在本发明的一个方式中, 所采用的三烷基铝化合物是三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝及其组合。铝氧烷是可用在本发明中作为助催化剂的烷基铝化合物。铝氧烷的实例包括但不限于甲基铝氧烷、丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷和异丁基铝氧烷。

此外, 如上所述, 烷基硅氧基铝化合物(alkylsiloxyaluminum)也被认为是可用于本发明中作为助催化剂的烷基铝化合物。除了包括在上述通式(I)范围内的烷基硅氧基铝化合物之外, 其他合适的烷基硅氧基铝化合物, 包括, 但不限于, 具有通式(II)的化合物:



在通式(II)中, R 基团可以相同也可不同, 且每个烷基基团可具有约 1-12 个碳原子。烷基硅氧基铝化合物包括但不限于三乙基硅氧基铝二乙基、三甲基硅氧基铝二乙基、三丙基硅氧基铝二甲基及其组合。本发明中优选的三烷基硅氧基铝化合物包括但不限于三乙基硅氧基铝二乙基。

在装入反应器的焙烧催化剂体系中, 每 1000 重量份所采用的硼和/或铝助催化剂化合物的总量一般为约 0.1-约 100 重量份。例如, 在采用单回路反应器进行的连续颗粒状方法中, 助催化剂作为单独的物流, 可以连续或间歇方式方便地引入反应器, 成为惰性烃类物质中的稀释溶液, 例如在异丁烷中的含量为 0.1wt%。助催化剂的浓度也可表示为占聚合反应器中所采用稀释剂的百万分比浓度(ppm)。通常, 助催化剂化合物的浓度为约所装载的稀释剂用量或稀释剂重量的大约 0.1ppm 到大约 20ppm。在一个方式中, 助催化剂化合物的浓度为约 0.5ppm-约 15ppm。在另一方式中, 助催化剂化合物的浓度为约 0.5ppm-约 10ppm。另外, 在另一方式中, 助催化剂化合物的浓度为约 0.5 ppm-

约 7ppm。此外，在另一方式中，助催化剂化合物的浓度为约 2ppm-约 12ppm。

反应物 (Reactants)

本发明的催化剂体系可用于每分子含有约 2-约 20 个碳原子的至少一种单-1-烯烃的聚合。合适的单-1-烯烃 (mono-1-olefins)，包括，但不限于：乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和其混合物。当期望聚合产物是均聚物时，应采用乙烯或丙烯作为单体。如果反应产物是共聚物，则采用至少一种单-1-烯烃与不同的单-1-烯烃共聚单体进行聚合。在本发明的一个方式中，每分子共聚单体包括约 3-约 10 个碳原子。在本发明的另一方式中，每分子共聚单体包括约 3-约 8 个碳原子。

在本发明的另一个方式中，本发明的催化剂体系在用于聚合乙烯和一种或多种每分子含有约 2-约 20 个碳原子的单-1-烯烃共聚单体的情况下特别有效。合适的单-1-烯烃共聚单体包括但不限于 1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯及其混合物。采用 1-己烯作为共聚单体可使聚合物产品的韧性最大化。

一般来说，加入聚合反应器或反应器区域的共聚单体量占单体重量的约 1-约 20wt%。在本发明的另一方式中，共聚单体的加入量一般占单体重量的约 7-约 18wt%。另外，在本发明的另一方式中，共聚单体一般存在于反应区中，用量占单体重量的约 10-约 16wt%。可调整共聚单体的用量以制造具有最希望的物理性质的共聚物。

当需要乙烯聚合物时，加入聚合反应器或反应器区域的共聚单体量占烃稀释剂的约 0.1-约 20wt%，从而制造具有最希望物理性质的聚合物。可选地，可加入占稀释剂重量约 0.3-约 10wt%的共聚单体。另外，存在于反应区中的共聚单体的含量为稀释剂重量的约 0.7-约 5.0wt%。通过改变反应器中乙烯与共聚单体的比例，可以控制聚合物的密度。聚合物的分子量也可通过本领域公知的任何方法加以控制，例如调节温度，引入或改变氢含量，或者改变催化剂体系化合物。

聚合 (Polymerization)

聚合可以本领域技术人员公知的任何方式进行, 如气相、溶液、多反应器或淤浆聚合条件, 进行聚合。可在搅拌反应器中进行间歇反应, 或者在回路反应器, 如单回路反应器或连续搅拌反应器中进行连续反应。在本发明易于采用的聚合技术中, 采用回路反应器以及颗粒状或淤浆聚合条件是优选的。在该条件下, 温度保持低于聚合物发生膨胀或进入溶液中的温度值以下。淤浆聚合法比其他聚合法更易于操作和保持, 原因是由淤浆法制备的聚合物产物更容易被回收。这类聚合技术为本领域所知, 例如在 Norwood 的专利 U.S 3,248,179 中有公开, 在此引入作为参考。例如, 可用于本发明进行淤浆法的两种聚合技术是利用 Norwood 所公开类型的回路反应器的技术, 以及利用串联、并联或串并组合形式的多个搅拌反应器的技术, 其中不同反应器的反应条件可以不同。

一般地, 淤浆法在惰性稀释剂(介质), 例如烷烃、环烷烃和/或芳香烃中进行。为获得最佳的反应器操作和聚合物产品, 可用于本发明的惰性稀释剂是每分子具有低于 12 个碳原子的烷烃。

示例性的稀释剂 (diluent) 包括, 但不限于, 丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、2-甲基丁烷(异戊烷)及其混合物。异丁烷是具有经济效率的稀释剂, 原因是它的成本低并易于使用。异丁烷作为淤浆聚合法稀释剂的应用实例, 可见于美国专利 US 4,421,341; 4,501,885; 4,613,484; 4,737,280 和 5,597,892, 在此引入其全文作为参考。这些技术提供了乙烯的有效聚合方式, 例如乙烯和一种不同的单-1-烯烃如 α -1-烯烃或丙烯进行的聚合。

聚合反应器或反应区的温度通常为约 80°C 到约 110°C (212°F), 但也可以采用更高或更低的温度。在本发明的另一方式中, 温度为约 90°C (194°F) - 约 107°C (225°F)。另外, 在本发明的另一方式中, 温度为约 95°C (203°F) - 约 105°C (221°F)。

淤浆法中的压力可为约 100 psia ~ 约 1000 psia (0.76-7.6 MPa)。在本发明的另一方式中, 压力为约 200 psia ~ 约 700 psia。此外, 在本发明的另一方式中, 对于最佳的反应器操作参数以及合成的聚合物产品,

反应区压力保持为约 300 psia~约 600 psia。

催化剂体系保持在悬浮液中并在足够的压力下与单体和共聚单体相接触, 以将介质和至少一部分单体和共聚单体保持在液相中。因此, 选择介质和温度以使聚合物或共聚物形成固体颗粒, 并以此形式回收。在反应器中, 催化剂体系浓度可为反应器所装载物质重量的约 0.0005% 到约 1%, 以重量百分比计算。在乙烯聚合物制备过程中, 反应器中催化剂体系的浓度为反应器所装载物质的重量的约 0.0005-约 0.05wt%。

聚合物的描述

本发明所制备的聚合物可以是至少一种单-1-烯烃的均聚物和单-1-烯烃的共聚物。例如, 这类聚合物包括乙烯和至少一种具有 4-10 个碳原子的单-1-烯烃, 如 1-己烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和 1-癸烯的共聚物。进一步地, 根据本发明制备的聚合物比传统聚合法制备的聚合物更易于加工。此外, 本发明制备的聚合物可具有极其宽的分子量分布并具有高韧性管应用中所需要的优异特性。

本发明制备的聚合物的高负荷熔体流动指数(HLMI)通常为约 2g/10 分钟-约 20g/10 分钟。此外, 本发明制备的聚合物所具有的 HLMI 可为约 3g/10 分钟-约 15g/10 分钟。进一步地, 聚合产物的 HLMI 值为约 5 g/10 分钟-约 10 g/10 分钟。对于根据本发明制造的乙烯聚合物, HLMI 通常为约 0.1 g/10 分钟-约 20 g/10 分钟。进一步地, 乙烯聚合物的 HLMI 可为约 1 g/10 分钟-约 10 g/10 分钟。更进一步地, 乙烯聚合物的 HLMI 为约 1.5 g/10 分钟-约 7 g/10 分钟。

本发明的聚合物具有宽分子量分布, 可由多分散性或重均分子量除以数均分子量的值 (M_w/M_n) 证明。一般来说, 对于根据本发明制备的聚合物, M_w/M_n 比为至少约 50。在本发明的另一方式中, 发明的聚合物的 M_w/M_n 大于约 80。另外, 在本发明的另一方面中, 本发明聚合物的 M_w/M_n 大于约 100。另外, 在本发明的另一方面中, 本发明聚合物的 M_w/M_n 大于约 140, 上限是约 500。本发明的聚合物也具有非常窄的密度范围, 通常为约 0.945 g/cc -约 0.955 g/cc。此外, 本发明聚合物的密度为约 0.947g/cc-约 0.953 g/cc。进一步地, 本发明聚合物的密度为约 0.948 g/cc-约 0.952g/cc。

具体说，对于根据本发明制备的乙烯共聚物，通常 M_w/M_n 比为至少约 40。根据本发明制备的乙烯共聚物的 M_w/M_n 比可大于约 50。进一步地，根据本发明制备的乙烯共聚物的 M_w/M_n 比可大于约 60。

根据本发明制备的聚合物也具有高 PENT 慢速裂纹增长率数值。一般来说，该聚合物的 PENT 值大于约 750 小时。然而，根据本发明制备的聚合物的 PENT 值也可大于约 1000 小时，大于约 1500 小时，大于约 1800 小时，以及大于约 2000 小时。

根据本发明制备的聚合物具有独特的分枝分布 (branch distribution)。迄今为止，从采用传统的铬催化剂的方法制备的聚合物中，分枝含量，或结合的共聚单体的量随着聚合物分子量的增加而下降。与此相反，本发明的聚合物中分枝含量并不会随着分子量增加而降低。进一步地，本发明聚合物分子量为 10^4 或更高、至少直至 10^7 时，聚合物具有的短链分枝含量基本恒定。一般来说，发明的这些聚合物的特征是在分子量大于 1 百万时具有高分枝浓度。在聚合物产物中，当分子量为 1 百万(MW)时，每 1 千个碳原子的短链分枝(short chain branches per thousand carbons (SCB/1000C))一般大于约 0.5。进一步地，当分子量为 1 百万(MW)时，聚合物的 SCB/1000C 大于约 1。更进一步地，聚合物产物在 1 百万分子量(MW)时的 SCB/1000C 大于约 1.5。

本发明聚合物的又一个特征是在分子量大于 1 千万的分子量范围内具有高浓度的分枝。聚合物产物在 1 千万分子量(MW)时，每 1 千个碳的短链分枝(SCB/1000C)一般大于约 0.5，进一步地，当分子量为 1 千万(MW)时，聚合物的 SCB/1000C 大于约 1。更进一步地，聚合物产物在 1 千万分子量(MW)时的 SCB/1000C 大于约 1.5。

本发明的聚合物的又一个特征是具有较高的分子量。一般来说，发明的这些聚合物所具有的重均分子量 M_w 为约 300,000 g/mol - 约 1 百万 g/mol。进一步地，本发明的聚合物的 M_w 为约 350,000 g/mol - 约 750,000 g/mol。进一步地，本发明聚合物的 M_w 为约 400,000 g/mol - 约 600,000 g/mol。更进一步地，本发明聚合物的 M_w 为约 450,000 g/mol - 约 550,000 g/mol。

尽管具有高分子量，但本发明的聚合物与从传统的铬基催化剂所得到的聚合物相比，其独特之处在于在低剪切速率下具有相对低的熔

融粘度。虽然不希望受到理论的不合理制约,但认为高分子量和低熔融粘度的这种独特结合是由于与传统的铬得到的聚合物相比,该聚合物几乎没有或没有长链分枝(long chain branching)。这一特性的一个度量是零剪切熔融粘度(zero shear melt viscosity),从190℃下的流变学曲线外推得到。零剪切熔融粘度在某些时候被称为 $\eta(0)$,作为剪切速率的函数,可通过将 Carreau-Yasuda 方程与190℃下得到的实验粘度进行拟合而得到。参见 R. Byron Bird, Robert C. Armstrong 和 Ole Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York, 1987)。在某些情况下,在挤出各种类型的管时,希望低剪切粘度不要太大。否则,会导致一些融合和其他的成型问题。因此,本发明聚合物的 $\eta(0)$ 低于约 5×10^7 pa-sec(帕-秒)。在本发明的另一方式中,聚合物的 $\eta(0)$ 低于约 2.5×10^7 pa-sec(帕-秒)。另外,在本发明的另一方式中,聚合物的 $\eta(0)$ 低于 1.5×10^7 pa-sec(帕-秒)。另外,在本发明的另一方式中,聚合物的 $\eta(0)$ 低于 1×10^7 pa-sec(帕-秒)。

可选地,在另一些应用中,需要在低剪切速率下具有高熔融粘度。这在大直径管应用中是特别正确的,在这种应用中,在缓慢冷却期间,可能会发生“坍塌”或重力引起的变形。对于这些应用,零剪切粘度越大,则熔体聚合物对这种所谓的“坍塌”变形的抵抗性就越高。对于要求抗坍塌的应用,本发明聚合物的 $\eta(0)$ 一般大于约 1×10^6 pa-s。在本发明的另一方式中,本发明聚合物的 $\eta(0)$ 一般约 5×10^6 pa-s。另外,在本发明的又一方式中,本发明聚合物的 $\eta(0)$ 大于约 1×10^7 pa-s。另外,在本发明的另一方式中,本发明聚合物的 $\eta(0)$ 大于约 2×10^7 pa-s。

尽管这些聚合物具有高分子量,且某些时候具有较高的低剪切速率,但本发明的聚合物的特征还在于在高剪切速率下具有较低的熔融粘度。既然管挤出是在较高的剪切速率下进行,就希望高剪切熔融粘度较低,理由是使熔体聚合物在成型操作期间更容易流动。一般来说,本发明聚合物在100/s(100/秒)的剪切速率下的熔融粘度(称为 $\eta(100)$)小于 6×10^3 pa-s。在本发明的另一方式中,本发明聚合物的 $\eta(100)$ 小于 3×10^3 pa-s。另外,在本发明的另一方式中,本发明聚合物的 $\eta(100)$ 小于 2×10^3 pa-s。

这些独特的聚合物的另一个突出特征是狭窄的松弛时间分布 (narrow relaxation time distribution)。松弛时间分布的幅度,有时称为 CY-a 参数,其作为剪切速率的函数,也在将上面引用的 Carreau-Yasuda 方程应用于在 190℃ 下获得的熔融粘度数据时,从该方程获得。CY-a 通常高于传统铬催化剂获得的相似分子量的聚合物。一般来说,发明的这些聚合物的 CY-a 大于约 0.2。在本发明的另一方式中,聚合物的 CY-a 大于约 0.25。另外,在本发明的另一方式中,聚合物的 CY-a 大于约 0.3。

发明的这些聚合物的另一个突出特点是:它们能被挤出成为满足 PE-100、MRS10 或 ASTM D3350 的典型单元类别 345566C 这些严格标准的管材。这包括了周向应力测试和快速裂纹扩展,或 S4 测试 (参见 ISO/TC 138/SC 4, 第 1 & 2 部分,日期为 01-01-08)。

实施例

下述实施例用于进一步阐述本发明,不应被曲解为对本发明范围的不合理限制。这些实施例说明了本发明的各个方面,包括催化剂体系制备 (catalyst system preparation)、催化剂体系在制备所需树脂的聚合方法中的应用、该树脂的物理性质及其制造 PE-100 级别的、大直径管的应用。

铬/磷酸铝催化剂制备

(Chromium/Aluminophosphate Catalyst Preparation)

磷酸铝催化剂体系是由 W. R. Grace 制造的、商品名为“Alumina A”的商品氧化铝制得。这种材料在约 600 °C 下焙烧之后基本上都成为氧化铝,孔体积为约 1.5 cc/g,而表面积为约 300 m²/g。在制备典型的一批催化剂时,将约 300 磅(1bs)的 Alumina A 通过旋转焙烧炉,在逆流氮气流中,约 750 °C 温度下进行焙烧。向配备有机械搅拌器的混合罐中加入无水甲醇约 900 lbs,然后加入氟化氢铵约 9.0 lbs 和 85%磷酸 46 lbs。搅拌该混合物,直至得到均一的溶液。焙烧之后,将氧化铝置入机械混合器中,也加入了上述的甲醇溶液。搅拌所得淤浆约 2 小时后,加入 Cr(NO₃)₃·9H₂O 39 lbs。再搅拌约 2 小时,然后进行加热,

蒸发甲醇溶剂。继续缓慢搅拌，直至除去大部分甲醇。然后将得到的粉末转移到真空炉中，在约 60 °C 下加热约 12 小时以除去几乎所有的残余甲醇。此后，将催化剂穿过 30 网目的筛子，除去任何大的聚集块。

树脂性质的测定

根据下列的方法对所得到的聚合物进行分析。聚合物的密度是根据 ASTM D1505-68 和 ASTM D1928，条件 C，在以每小时约 15 °C 的速率冷却并在约 25 °C 的室温下老化约 40 小时的压模样品上测定的，单位是克/立方厘米(g/cc)。

高负荷熔体流动指数(HLMI) 是根据 ASTM D1238, 条件 190/21.6, 在 190 °C 下用 21600 g 重量测定的, 单位是每 10 分钟的聚合物克数(g/10 min)。

熔体指数 (MI) 是根据 ASTM D1238, 条件 190/2.16, 在 190°C 下用 2160g 重量测定的, 单位是每 10 分钟的聚合物克数(g/10 min)。

PENT 慢速裂纹增长率数值是根据 ASTM F1473 (2001), 在 80°C(176 °F)下获得的。

分子量和分子量分布是采用 PL 220 SEC 高温色谱装置(Polymer Laboratories), 用三氯苯 (TCB) 作为溶剂, 在温度为约 145°C、流速为约 1 mL/min 的条件下测定的。采用浓度为 0.5 g/L 的 BHT (2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)作为 TCB 中的稳定剂。注射体积为 200 μ L, 标称聚合物浓度为 1.5 mg/mL。在约 150°C 下加热约 5 小时, 并伴随不定时的轻微搅拌, 从而使样品溶解于稳定化的 TCB 中。随后, 使样品在约 130 °C 下保持约 18 小时 (过夜), 然后在注射之前将样品溶液再次加热到约 150°C 保持约 2 小时。所采用的色谱柱是三根 PLgel Mixed A LS 柱 (7.8x300mm), 并采用已确定分子量的宽线性聚乙烯标准物(Phillips Marlex BHB 5003)进行校准。

采用 FTIR 检测器, 通过尺寸排阻色谱法获得分子量分布和分枝分布图。色谱条件如上所述, 样品的注射体积为 500 μ L。样品通过加热输送管和流动池(KBr 窗, 光程为 1 mm, 池体积为约 70 μ L)进入 FTIR 检测器。输送管和流动池的温度分别保持在 143 $\pm$ 1°C(290 $\pm$ 1°F)和 140 $\pm$ 1 °C (284 $\pm$ 1 °F)。这些研究中采用装配有窄带碲化汞镉(MCT)检测器

的 Perkin Elmer FTIR 分光光度计(PE 2000)。

所有的光谱均采用 Perkin Elmer Timebase 软件得到。在每一轮操作之前,先获得 TCB 溶剂的背景光谱。所有的 IR 光谱均在 8cm^{-1} 的分辨率(扫描数为 16)下获得。采用 $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ 的光谱区域范围内的根均方吸光度绘制色谱(即采用 FTIR 作为浓度检测器)。按照上述方法,采用宽分子量聚乙烯(PE)标准物进行分子量计算。参见 Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB. *Polymer* 2000; 41: 7175。然后采用化学计量技术分析来自色谱各个时间段的光谱,以确定共聚单体分枝水平。所有的校准光谱都是在样品浓度远远超过对干扰具有良好信号所需的浓度的情况下获得的(即检测器处的浓度 $> 0.08\text{ mg/mL}$)。

分枝测定方法如下。采用窄分子量分布(M_w/M_n 约 1.1~1.3)的溶剂梯度级分,进行校准和鉴定研究。这些级分由聚乙烯均聚物或者 1-丁烯或 1-己烯的乙烯共聚物,以及低分子量的烷烃组成。这些样品的总甲基含量为 1.4 到 82.7 个甲基/1000 个总碳。样品的甲基含量通过由 M_w 计算得到,或采用 C-13 NMR 谱测定得到。C-13 NMR 谱是,在 125°C (257°F)下,采用 500 MHz Varian Unity Spectrometer 操作,以 TCB 中 15wt% 的样品为对象测定的,如前所述。参见 J. C. Randall 和 E. T. Hsieh; *NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure*, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington D. C., 1984。将总甲基信号占总信号强度的比率乘以 1000 ($\times 1000$),得到由 NMR 测定的每 1000 个碳中的甲基含量。

采用 Pirovete Chemometric 软件(Infometrix),以从 25 个样品计算得到的或 NMR 测定的每 1000 个总碳中的甲基数目值,来校正 FTIR 吸收光谱中的变化,从而得到偏最小二乘法(PLS)校准曲线。校准模型采用的 FTIR 吸收光谱来自在整个样品上收集的相干叠加光谱。在校准步骤中仅采用部分光谱区域(2996 和 2836cm^{-1}),以使残留溶剂吸收的影响最小。对光谱数据的预处理包括面积归一化,取光谱的一阶导数,以及对所有数据进行平均中心化处理。采用交叉校验法($\text{RSQ}=0.999$, $\text{SEV}=0.5$)计算和优化三组分校准模型。由通过 Pirovete

Chemometric 软件得到的概率进行各个测量值的异常点检测。认为概率 > 0.99 的样品是异常点。

通过减去甲基链端分布, 计算短链分枝水平。甲基链端的数目 (N_E) 采用下列方程计算

$$N_E = (14000) (2 - V_{CE}) / M$$

在该方程中, V_{CE} 是以乙烯基结束的链端的数目, M 是计算出的 MWD 具体片段的分子量。通常, 铬催化的树脂中的链终止导致形成了乙烯基部分。参见 Witt, DR. *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*. Jenkins AD, Ledwith A. Eds. Ch 13. John Wiley and Sons. New York. 1974。反过来, 甲基链端在 Zeigler-Natta 催化的树脂的链终止步骤中形成。参见 Lenz, RW. *Organic Chemistry of Synthetic High Polymer*. Ch 15. John Wiley and Sons. New York. 1967。因此, 在上述的方程中, 对于铬催化的树脂, V_{CE} 设定为 1, 而对 Zeigler-Natta 催化的树脂, V_{CE} 设定为 0。另外, 假设端基团类型(即, 甲基或乙烯基)在整个分子量分布范围内保持固定不变。由于对低分枝水平下的甲基链端过度校正而导致每 1000 个总碳上的甲基数目为负值时, 将该值取为 0。这种方法进一步的细节可参见 DesLauriers PJ, Rohlfing DC 和 Hsieh ET 所著的文章: *Polymer* 2002: 43: 159。

流变学测定方法如下: 用于粘度测定的样品在 182 °C 下进行总共 3 分钟的压模处理。使样品在较低的压力下熔化 1 分钟, 然后在高的模制压力下再维持 2 分钟。然后将成型的样品在冷压(室温)下进行淬火。从模制板中切割出 2 mm x 25.4 mm 直径的盘进行流变学表征。用分散于丙酮中的 0.1 wt% BHT 对蓬松的样品进行稳定化处理, 然后在压模之前先在真空中干燥。

小应变的振荡剪切测定在 Rheometrics Inc. 的 RMS-800 或 ARES 流变仪上进行, 采用角频率为 0.03-100 rad/s 的平行板法 (parallel-plate geometry)。流变仪的测试腔中充有氮气, 以减小聚合物降解。将流变仪预加热至本研究的初始温度。加入样品, 并在炉温达到热平衡之后, 在板之间挤压样品至厚度为 1.6 mm, 去除多余的样品。以在板之间插

入样品的时刻计时，8 分钟之后开始进行扫频。

在扫频的全过程中，应变一般保持为单一的数值，但对于低粘度的样品，为保持可测定的转矩而采用较大的应变值。对高粘度的样品采用较小的应变值，目的是避免转矩传送器超载并保持在样品的线性粘弹性界限内。在必要的情况下，该仪器在高频时自动地减小应变，以防止转矩传送器过载。

将这些数据配合到 Carreau-Yasuda 方程中以确定零剪切粘度(η_0)，松弛时间(T)，以及松弛时间分布幅度的度量值(CY-a)。参见 R. Byron Bird, Robert C. Armstrong 和 Ole Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, 1987。

管材挤出 (Pipe Extrusion)

最简单条件下的管材挤出是通过熔融并传送聚乙烯颗粒，使其成为特定的形状(一般为环形)，并在冷却过程期间固化该形状而进行的。实现管挤出的多个步骤包括下列：

原料 (Feedstock) (假设是着色的管)

原料可以是预先着色的聚乙烯树脂，也可以是天然聚乙烯和颜色浓缩物（色母料(color concentrate)）的混合物(称为“盐和胡椒粉的混合物”)。在北美，用于管材挤出的最普通原料就是“盐和胡椒粉的混合物”。在欧洲和世界上其他的地区，用于管材挤出的最普通原料是预先着色的聚乙烯树脂。

原料受到严格的控制，以获得适当的成品(管)和最终的用户规格。

挤出机 (Extruder)

用于管材挤出的最普通的挤出机系统是单螺杆挤出机。

挤出机的目的是熔融、传送和匀化聚乙烯颗粒。

挤出温度典型为 178°C-232°C，这取决于挤出机螺杆的设计和聚乙烯的流动性质。

模具 (Die)

模具的目的在于使均质的聚乙烯聚合物熔体分布在固体心轴周围，它使聚乙烯熔体形成环状。

可在模具出口处进行调节，以试图补偿在该工艺的剩余期间发生的聚合物下陷。

管材尺寸定型 (Pipe Sizing)

为了使管材符合适当的尺寸参数，在该工艺的下一步骤中进行管材尺寸定型。

尺寸定型的方法有两种-真空或给压。这两种方法使用不同的技术和不同的设备。

冷却 (Cooling)

该工艺的下一个步骤是冷却管材并“凝固在 (freezed in)”需要的尺寸。

冷却采用几个水罐完成，其中外部的管材浸没于水中，或者将水喷洒在管材的外部而进行冷却。

管材冷却从外表面进行到内表面。管材的内壁和内表面可能会在一段长时间内保持很热，因为聚乙烯的热传导性很差。

印刷 (Printing)、卷绕 (Coiling) 或切割 (Cutting)

用于管材的挤出工艺的最后步骤，是印刷，以及或者卷绕或将管材切割成一定长度。

实施例 1

催化剂活化 (Catalyst Activation)

在 600 °C 的干燥空气中焙烧上述催化剂，进行活化。在一次典型的活化批次中，将约 500 lbs 的催化剂加入到商品活化器中，它由位于高约 20 英尺、直径为 42 英寸的铬镍铁合金圆筒内部的多孔板组成。将催化剂置于多孔板上，干燥空气以约 0.2 英尺/秒(ft/sec)的速率穿过，

以使床流动。在约 8-10 小时的时间期间内,使温度逐渐升高至约 600℃。一旦温度达到 600℃,则使活化器保持在该温度下,同时进行流化,又约 10 小时。然后将活化的催化剂冷却到约 300℃,在该温度下从活化器中取出该活化的催化剂。在冷却过程的最后 2-3 小时,用干燥的氮气替代进行流态化作用的空气。从活化器中移出的催化剂,在用于聚合物反应器之前,都一直保存在氮封密闭容器内。

聚合 (Polymerization)

上述的活化催化剂用于催化乙烯和 1-己烯的共聚,以便制造本发明的新型聚合物。所采用的反应器系统是直径为 24 英寸的三脚回路反应器,其中装有约 27,000 加仑的聚合物淤浆。采用的稀释剂是预先提纯的异丁烷,控制反应器内盛装的物质为约 38wt%的固态聚合物和 62wt% 的液态反应物和稀释剂。催化剂、乙烯、1-己烯、异丁烷、三乙基硼溶液以及氢都连续加入到反应器中。将反应器温度设置为约 101℃。通过闪蒸法连续地除去聚合物和液体,其中反应器内物质的小部分增加物被排放到大收集罐中。然后立即蒸发液体组分,留下干燥的聚合物粉末。产率为约每小时制得约 30,000 lbs 聚合物。按照保持这一产率的要求供应乙烯,溶于稀释剂中的乙烯的浓度为反应器内液体物质的约 3-4wt%。连续地供应氢气,使聚合物高负荷熔体流动指数 (HLMFI)保持在 2.0-3.5,这使得反应器浓度为反应器内液体物质的约 1.0-1.5mol%。按照需要供应 1-己烯共聚单体,使聚合物密度保持为约 0.950,其浓度为反应器内液体物质的约 0.4-1.0wt%。向反应器中连续加入三乙基硼,从而将其浓度保持为反应器内液体物质中的约百万分之 10 份,以重量计。催化剂的产率为约 1300 lbs 聚合物/1 磅催化剂。

当从反应器中移出聚合物之后,在约 50℃-约 70℃下用氮气吹扫聚合物以除去最终的痕量烃类反应混合物。然后在商品化的 Warner-Pfleider ZSK 连续挤出机中与适当的少量抗氧化剂一起制粒。最终的高负荷熔体流动指数 为约 2.3,最终的密度为约 0.950。

对本发明实施例 1 的聚合物和四种商购的 PE-100 双模态聚乙烯树脂进行研究,以比较各个树脂的多种性质。结果示于下列表 1 中。

进行另外的研究来比较由本发明实施例 1 的聚合物和具有商业上

可接受的坍塌性质的非 PE-100 树脂制成的管材的各种性质。结果示于下列表 2 中。表 2 中对管材挤出的比较表明了本发明的树脂具有通用性。成功地制造了直径为 42 英寸，壁厚为 2.5 英寸的大管材，以及直径为 2 英寸，壁厚为 0.18 英寸的小管材。本发明的树脂与在上述那些管材大小情况下表现均很好的代表性 PE3408 树脂进行了比较。PE3408 树脂是 Chevron Phillips Chemical Company 的 HD 943 牌号乙烯/1-己烯共聚物，由传统的铬催化剂制造。先将 PE3408 树脂挤出为管材，然后通过相同模具设置的同一模具挤出本发明的树脂。如表 2 的注(3)所示，用于直径为 42"的管材的模具已经被调节成不是很圆的，目的是接纳 PE3408 树脂的坍塌现象。在将本发明实施例 1 的树脂挤出通过该模具时，模具被调整为基本正圆形，这表明本发明的树脂不发生或基本不发生坍塌现象。其它 PE-100 型树脂，即双模态聚乙烯树脂，由于产生过热并随后发生管下陷或坍塌现象，因此不能成功地挤出为 42" IPS DR 11 管，或者管材挤出速率严重下降。尽管如上所述，由本发明实施例 1 树脂所制造的管材可归类为 PE-100 管，但传统的 PE-100 树脂由于具有过度的坍塌性质而不能用于制造直径为 42"的 PE-100 管。

根据 D2513 "Standard Specification for Thermoplastic Gas Pressure Pipe, Tubing, and Fittings", 最大的壁厚偏心率为 12%，而最大的椭圆度为 5%。表 2 中的数据表明本发明的树脂既落入 42"管的范围内，又落入 2"管的范围内。

实施例 2-19

催化剂制备:

使用本发明的催化剂体系，进行数次中型试验的运转。这些实施例也采用实施例 1 制备催化剂的步骤，只是调节加入到制备过程中的磷酸量，改变最终催化剂中的 P/Al 摩尔比。其它步骤则相同。在所有的例子中，催化剂活化都是，在约 600℃、空气条件下，在流化床中类似进行。将 1.5 lbs 的催化剂装入到带有分配板的，直径为 6 英寸的圆筒中进行流化。在温度升至约 600℃的过程中，采用干燥的空气对催化剂进行流态化处理。这一过程需要约 8 小时，然后使催化剂，在约 600

℃下在干燥空气中，再进行 6 小时流态化处理。在冷却过程中用干燥氮气吹扫催化剂，然后将催化剂保存在氮气氛中备用。

聚合

实施例 2-19 中，通过使催化剂和乙烯与 1-己烯共聚单体相接触，以连续的微粒状方法（也称为淤浆法）制备乙烯聚合物。采用活化氧化铝干燥过的乙烯作为单体。采用通过分馏脱气并用氧化铝干燥的异丁烷作为稀释剂。

反应器为充满液体的，直径为 15.2 cm 的回路反应器，其容积为 23 加仑 (87 升)。采用液态的异丁烷作为稀释剂，不定时地加入一些氢以调节聚合物产物的分子量。反应器的压力为约 4 Mpa (约 580 psi)。如各实验所示，反应器的温度可为约 90℃ -约 105℃。反应器操作的停留时间为 1.25 小时。通过 0.35 cc 循环球形阀门加料器加入催化剂。在状态稳定的条件下，异丁烷的加料速率为约 46 L/hr，乙烯的加料速率为约 30 lbs/hr，1-己烯的加料速率可被改变以控制聚合物产物的密度。如各个实验所示，稀释剂中乙烯的浓度为 8-12 mol%。以约 23 lbs/hr 的速率从反应器中移出聚合物，并在闪蒸室中进行回收。采用 Vulcan 干燥器在约 60℃-约 80℃的氮气氛中干燥聚合物。

采用助催化剂，包括三乙基铝 (TEA)，三乙基硼 (TEB)，以及 3 重量份 TEB 和 1 重量份 TEA 的混合物。如各实施例中所述，助催化剂的总浓度为约 2 ppm ~约 14 ppm（参照异丁烷稀释剂表示的浓度）。为防止反应器中发生静电聚集，通常也加入少量(<稀释剂的 5 ppm)商品名为 Stadis 450 的商业化抗静电剂。

树脂测试 (Resin Testing)

按照上述的方法测定聚合物分子量、分枝分布图和流变学特性。管材是在 210 °C 下由 2.5 英寸挤出机制得，管材直径为约两英寸。

结果讨论

表 3 和表 4 表示用本发明催化剂，在中型试验制备的 12 种不同实验树脂的树脂和管材测试结果。如表 3 和表 4 所示，助催化剂的类型

和用量、反应器温度和其它的反应变量，以及催化剂 P/Al 摩尔比都有所不同。根据为达到合格 PE-100 所需要的 ISO 相应要求，对三种不同的温度进行周向应力测试。如表 3 和表 4 所示，在许多情况下所获得的值远远超过了 PE-100 的合格值。也获得了一些特别高的 PENT 测试值，结果示于表 3 和表 4 中。

表 5 示表示由相同催化剂体系制得的另一系列实验树脂。在这些试验中，催化剂的 P/Al 摩尔比为约 0.08，在约 600°C 下进行活化。反应器温度为约 213°F，助催化剂为 TEB，加入乙烯以保持其在反应器中的浓度为 10 mol%。1-己烯加入到反应器中的速率为约 0.8-1 lbs/hr，乙烯的加入速率为约 22.5 lbs/hr。尽管这些树脂未被挤出成管材，但得到了这些树脂的物理性质，表 5 表示可从本发明的催化剂体系得到的高 CY-a 参数。如上所述，CY-a 随着流变学幅度或松弛时间分布的幅度而反向变化。低 CY-a 表明具有较高的幅度。传统的铬催化剂制备的树脂具有的 CY-a 一般为 0.1-0.2，有些情况下可高达 0.22。然而，如表 3 和表 5 所报道，尤其如表 5 所报道，对铬催化剂而言，本发明的催化剂体系产生了格外高的 CY-a 值。一般来说，CY-a 值随着分子量的升高以及色谱宽度 (M_w/M_n) 的增加而下降。这使得表 3, 4 和 5 中的 CY-a 值全部地更突出，因为本发明的树脂涵盖了以前未曾获得过的色谱宽度 (M_w/M_n)，且是在非常高的分子量下制备的。然而，据信本发明树脂的高 CY-a 值比由传统铬基催化剂制备的树脂更高。这种表面上矛盾的数据，即极端的色谱宽度与极端的流变学狭窄性相结合，再次被解释为证明这些树脂空前地缺乏长链分枝的证据。

参见图 1 和图 2，对于实施例 1 和 19 的本发明聚合物，测定了在不同聚合物分子量下的数均分子量(M_w/M_n)。进一步地，对这些聚合物，测定了在不同聚合物分子量下每 1000 个碳上的短链分枝 (SCB/1000C)。如图 1 和图 2 所示，对于本发明实施例 1 和 19 的聚合物，分别以 M_w/M_n 和 SCB/1000C (以 SCB/1000TC 表示) 对聚合物分子量进行作图。两图表明，在宽分子量分布曲线范围内，本发明的聚合物具有平坦的或基本平坦的短链分枝分布曲线。这表明：本发明聚合物的短链分枝在宽分子量范围内保持基本恒定。

参见图 3，测定和分析了实施例 1 和 19 的本发明聚合物的熔融粘

度和剪切速率。如图所示，采用熔融粘度对剪切速率作图，得到各自的曲线。如图 3 所示，发明的每一个聚合物在低熔融粘度下都具有高剪切速率，相反，在高熔融粘度下都具有低剪切速率。作为可挤出的聚合物，希望该聚合物在低熔融粘度下具有高剪切速率，原因是使聚合物易于通过模具。然而，为有利于防止或减少聚合物通过挤出机之后发生坍塌，希望聚合物在高熔融粘度下具有高剪切速率。图 3 表明本发明的聚合物具有制造 PE-100 管的这两种期望性质。

表 1 PE-100 树脂的商品化管材的性质

性质	Marlex® H516B	实施例 1 中发 明的树脂	Dow GDA-2490	Atofina Finathene® XS-10B	BP Solvay Eltex® TUB121
MI, g/10 min	0.08	0.0	0.07	0.07	0.07
HLMI, g/10 min	7.1	2.1	7.0	10.1	8.8
密度, g/cc	0.962	0.950	0.949	0.960	0.959
密度, g/cc (自 然计算的)	0.952			0.951	0.950
碳黑含量, wt%	2.4	0	0	2.4	2.2
流变学数据					
η 0/sec (0/秒)	2.07E+05	1.82E+07	2.08E+05	3.31E+05	2.34E+05
η 在 0.1/sec 下	7.23E+04	3.57E+05	8.10E+04	8.18E+04	8.42E+04
η 在 100/sec 下	2.46E+03	2.56E+03	1.76E+03	2.11E+03	2.24E+03
Tau η	1.2	432	5.4	2.8	2.0
拉伸性质					
屈服时的张力, psi	3,840	3,760	3,800	3,890	3,720
断裂时的张力, psi	5,220	4,300	5,110	4,700	5,200
断裂时的伸长	720	670	700	700	740

率, %					
弯曲模量, 2% 正割, psi	135,700	122,700	128,200	132,200	128,500
天然树脂的 典型 SEC 数 据					
Mn (g/mol)	16,000	7,500			
Mw (g/mol)	280,000	490,000			
Mz (g/mol)	1,600,000	3,500,000			
Mw/Mn	18	65			
PENT, hrs	>1100	>1000	3360	>2180	>2300

表 2 商品化的管材挤出加工数据

挤出性质	实施例 1 的本发明树脂	商品化的气相 PE3408 压力等级树脂
产率, lb/hr	1725	1700
管材尺寸	42" IPS DR 17	42" IPS DR 17
% 椭圆率(1)	2.5	2.2
壁厚离心率, % (2)	9.9	5.6
管材挤出机的尺寸	6"	6"
挤出机 L/D	30:1	30:1
注释	(3)	
挤出性质	实施例 1 的本发明树脂	商品化的 PF PE3408 压力等级树脂
产率, lb/hr	780	800
管材尺寸	2" IPS DR 11	2" IPS DR 11
% 椭圆率 (1)	0.54	0.51

壁厚离心率, % (2)	3.5	2.2
管材挤出机的尺寸	4.5"	4.5"
挤出机 L/D	30:1	30:1

(1) ASTM D2513 中定义的%椭圆率为 $[(\text{最大 OD}-\text{最小 OD})/(\text{最小 OD} + \text{最大 OD})] \times 200$

(2) ASTM D2513 中所定义的壁厚偏心率(E) 为 $[(A-B)/A] \times 100$, 其中 A 是最大壁厚, 而 B 是最小壁厚。

(3) 模具面和定型套之间的坍塌明显减少, 要求进行模具调节以获得基本真实的圆形, 这表明未发生或基本未发生坍塌。

表 3

实施例	2	3	4	5	6	7
P/Al 摩尔比	0.09	0.12	0.12	0.12	0.12	0.08
反应温度(°F)	212.3	214.8	214.8	214.9	214.9	190.4
乙烯浓度 (mol%)	8.91	6.61	6.61	11.21	7.32	9.98
H ₂ 浓度 (mol%)	1.87	0.79	0.79	1.23	0.25	2.29
1-己烯浓度(mol%)	0.62	0.30	0.30	0.54	0.41	1.25
助催化剂类型	TEB	3:1TEB:TEA	3:1TEB: TEA	3:1TEB: TEA	3:1TEB: TEA	3:1TEB: TEA
助催化剂浓度(ppm)	10.2	2.6	2.6	3.9	11.7	3.0
己烯, Ib/hr	0.8	0.9	0.9	1.63	1.2	1.9
乙烯, Ib/hr	25.3	21.5	21.5	22.74	21.9	25.5
HLMI (g/10min)	5.1	4.7	4.7	5.7	5.8	2.23
密度(g/cc)	0.9501	0.9496	0.9492	0.9489	0.9489	0.9488
催化剂产率 (*Lb/Lb)	1851.85	1541	1541	2370	1388	2899
SEC Mn/1000	7.5	7.5	8.2	5.3	5.2	6
Mw/1000	368	410	442	394	441	405
Mz/1000	3053	3133	3420	3431	4932	3127

Mw/Mn	49.4	54.3	53.7	73.9	85.1	67.8
流变学 $\eta(0)$	6.75E+06	8.70E+06	1.07E+07	1.02E+07	1.90E+07	1.32E+07
CY-a η	0.2661	0.2855	0.2802	0.2903	0.2618	0.2943
PENT, hrs (2.4 MPa)	3375	>1411	>1411	>1680	>1657	>4822
管材挤出						
产量 磅/hr/rpm		1.76	1.7	1.73	1.67	1.79
压头, psi		2970	2950	2250	2220	2590
模具压力, psi		1300	1200	860	750	1120
熔化温度, °F		428	430	407	404	405
压力测试 (ISO 要求)	通过	通过	通过	通过	失败	通过
20C, 1800 psi, hrs (>100 hrs)	261,277,307	642,535,417	585,608,441	472,654,600	183,146,183	263,424,260
80C, 770 psi, hrs (>165 hrs)	720,864,1109	618,968,955	916,>1048, >1049	367,>1066, 408	26,20,38	>1121,972,692
80C, 725 psi, hrs (>1000 hrs)	1429,1740, 2002	1026,>1026, >1026	>1007, >1026, >1026	>1007, >1026, >1026	210,189,245	>1049,>1049,>1049

表 4

实施例	8	9	10	11	12	13
P/Al 摩尔比	0.08	0.08	0.08	0.12	0.12	0.12
反应温度 (°F)	213.8	213.8	213.6	214.9	214.9	215.0
乙烯浓度 (mol%)	10.14	9.95	10.00	6.20	6.20	10.28
H ₂ 浓度 (mol%)	1.62	1.49	1.36	2.61	2.61	1.07
1-己烯浓度 (mol%)	0.29	1.26	1.06	0.11	0.11	0.27
助催化剂类型	3:1TEB:TEA	3:1TEB:TEA	3: 1TEB:TEA	TEA	TEA	TEA
助催化剂浓度(ppm)	3.1	12.0	12.3	1.04	1.04	5.02
己烯, lb/nr	0.7	0.6	0.5	0.4	0.4	0.2
乙烯, lb/hr	25.5	25.2	25.1	23.3	23.3	21.7
HLMI (g/10min)	1.23	3.5	3.0	2.0	2.1	5.3
密度(g/cc)	0.9495	0.9493	0.9497	0.9487	0.9486	0.9498
催化剂产率(*Lb/Lb)	2564	1818	1754	1053	1053	1531
SEC Mn/1000	7	6	5.1	8.2	8.04	4.2
Mw/1000	487	452	450	410	426	427
Mz/1000	3235	3810	3394	3108	3192	3826

Mw/Mn	70.8	78.3	88.6	49.9	52.9	101.1
流变学 η (0)	1.04E+07	5.52E+06	7.04E+06	8.84E+06	8.29E+06	1.33E+07
CY-a η	0.3610	0.3361	0.3319	0.2693	0.2723	0.249
PENT, hrs (2.4 MPa)	>4822	>1747	>1774	>1411	>1367	>1963
管材挤出						
产量 磅/hr/rpm	1.55	1.79	1.81	1.75	1.71	2.17
压头, psi	3550	2500	2710	2980	2950	2270
模具压力, psi	1480	1100	940	1450		950
熔化温度, F	410	408	409	409	408	405
压力测试 (ISO 要求)	通过	失败	通过	通过	通过	失败
20C, 1800 psi, hrs (>100 hrs)	>1031,>1031,627	167,240,134	356,473,372	213,297, 315	272,272, 264	144,81, 102
80C, 770 psi, hrs (>165 hrs)	>1121,>1119, >1121	51,38,66	>1145,>1145, >1141	>716,>716, >716	>716, 716,>716	105, 132, 87
80C, 725 psi, hrs (>1000 hrs)	>1031,>1031, >1031	>498,>498, >498	>1145,>1145, >1145	>716,>716, >716	>716, 716,>716	>433,>433 >433

表 5

实施例	14	15	16	17	18	19
H2 浓度 (mol%)	1.008	0.503	0.969	1.472	0.957	1.3
1-己烯浓度 (mol%)	0.339	0.389	0.376	0.377	0.476	2.33
TEB 浓度 (ppm)	3.19	3.17	10.55	10.66	5.26	(3:1 TEA/TEB
催化剂产率(Lb/Lb)	2500		1923	2326	2703	1613
HLMl(g/10min)	1.53	0.93	1.76	2.75	1.09	9.4
密度(g/cc)	0.9492	0.9476	0.9488	0.9486	0.9484	0.9533
SEC 数据						
Mn/1000	6.86	6.68	6.34	5.94	6.36	4.84
Mw/1000	483.5	513.9	490.1	459.5	498.7	324.0
Mz/1000	2823.5	2861	2873.1	2808.5	2806.1	2824.8
Mw/Mn	70.6	77.2	77.5	77.7	80.3	67.0
流变学数据-动力学						
η (0)	1.00E+07	1.35E+07	.07E+06	6.94E+06	1.20E+07	2.16E+07
CY-a_ η	0.3486	0.3738	0.3811	0.3613	0.3723	0.2690

在下列的实施例 中，包含了有关催化剂体系制备、聚合条件以及合成的聚合物方面的数据。除非另外指出，所有的化学处理，包括反应、制备和储存，都在干燥的惰性气体氛(通常是氮气)中进行。

聚合方法

采用工作台规模反应器和回路反应器，进行下列实施例的聚合操作。工作台规模的聚合在 2.2 升搅拌釜式高压反应器中进行，为精确控制温度，该高压反应器配备钢制夹套。除非另行指出，首先在氮气氛下向干燥的反应器中加入小量(通常为 0.01 到大约 0.10 克) 的固态含铬催化剂。然后，装入 1.2 升异丁烯液体，将反应器加热至指定的温度，通常为 95°C (203 °F)左右。当采用助催化剂，例如三乙基硼(TEB)或三乙基铝(TEA)时，在添加异丁烷的中途加入少量(通常为 1-2 mL) 含有重量百分比为 1%的助催化剂的庚烷溶液。最后，向反应器中加入乙烯，使反应器的总压力达到 550 磅/平方英寸 (pounds per square inch gauge (psig))，在聚合试验期间保持该压力。连续搅拌一定时间，通常约为 1 小时，记录流入到反应器中用于保持设定压力的的乙烯量，由此观察催化剂体系的活性。在指定的时间之后，停止乙烯的流入，使反应器减压并随后打开反应器，回收粒状的聚合物粉末。在所有的情况下，都要清洗反应器，使不存在任何壁垢、覆盖物或其它形式的污垢的标志。移出聚合物粉末并进行称重。活性规定为：每小时内所装入的每克固态催化剂上得到的聚合物克数。

也谋求在回路反应器中进行聚合操作，采用连续微粒状形式的方法(也称为淤浆法)，其中将含铬的固态催化剂体系与乙烯，以及有时与 1-己烯接触，如所表明的那样。所采用的乙烯是聚合反应级乙烯(得自 Union Carbide Corporation)，其通过氧化铝柱被提纯，并在氮气氛中于 250°C(482°F)下活化。当采用 1-己烯时，该 1-己烯是聚合级 1-己烯(得自 Chevron Chemicals Company)，其通过氮气吹扫并储存在于 250°C(482°F)、氮气氛下活化的 13X 分子筛上而提纯。回路反应器是一个充满液体的、直径为 15.2 cm 的回路反应器，容积为 23 加仑 (87 升)。采用液态异丁烷作为稀释剂，偶尔地加入一些氢气以调节聚合物产品的

分子量。异丁烷是聚合反应级异丁烷(得自 Phillips Petroleum Company, Borger, Texas), 该异丁烷进一步通过蒸馏并随后流经氧化铝柱而进行提纯, 并在氮气氛围中于 250°C(482°F) 下进行活化。

如下列的实施例所示, 反应器条件包括压力在 580 psi (4 MPa)左右, 温度是在从约 65°C(149°F)到约 110°C(230 °F)间变化的一个温度。此外, 反应器操作的停留时间为 1.25 小时。通过 0.35 cc 循环球形单向加料器加入催化剂。反应器内催化剂体系的浓度为反应器内物质总重量的约 0.001 wt%到约 1wt%。以约 25 lbs/hr 的速率从反应器中移出聚合物, 并在闪蒸室中进行回收。采用 Vulcan 干燥器, 在约 60°C-80 °C(140-176 °F)的氮气氛围中, 干燥聚合物。

也采用助催化剂, 例如三乙基铝 (triethylaluminum (TEA)) 和三乙基硼 (triethylboron (TEB)) (得自 Akzo Corporation)。得到的这些助催化剂是溶于庚烷的 1 摩尔溶液, 但将它们进一步稀释到重量百分比为 1。加入助催化剂, 使其浓度为占每 1 百万份聚合反应器中稀释剂的约 1 份到约 30 份, 如所说明的那样。为防止反应器中发生静电堆积, 通常加入少量(占稀释剂的 5 ppm 以下, 以重量计) 商品化抗静电剂, 以商品名为 “Stadis 450” 进行出售。

实施例 20

该实施例说明下列实施例中所采用的各种不同催化剂体系的制备。

铬/磷酸铝催化剂体系

(Chromium/Aluminophosphate Catalyst Systems)

磷酸铝催化剂体系由包含无水硝酸铝、一元磷酸铵和硝酸铬的浓浆料制备。加入少量水, 其量通常大约与硝酸铝的量相当, 并升温到约 40 °C (104 °F)以溶解该混合物。硝酸铝和一元磷酸铵的加入量按照预期的磷铝摩尔比(P/Al)所需要的量。例如, 为使最终催化剂体系的磷铝摩尔比(P/Al)为 0.2, 对每摩尔的无水硝酸铝, 相应加入 0.2 摩尔一元磷酸铵 (或磷酸二氢铵, (ammonium phosphate monobasic))。硝酸铬的加入量满足使最终产物含有 1wt%铬的需要。然后在快速和剧烈的

搅拌下，向该浆料中加入浓氢氧化铵，形成 pH 为在 5-7 周围的凝胶。在水中打碎凝胶并使其形成浆料，向其中加入更多的氢氧化铵，调节 pH 为约 8-9。在此 pH 下，将浆料加热至 60°C(140 °F)-80°C(176°F)保持约 1 小时，在此种情形下使它发生陈化。然后过滤浆料，以其 5 倍体积的水洗涤，并再次过滤。重复该过程 3 次。最后用正丙醇洗涤该滤出物（filtrate）一次，再次过滤，并在压力为半个大气压的真空中于 110°C(230°F)下干燥 12 小时。然后，将该干燥的催化剂体系设法通过含有 0.50 mm 开孔的 35 目网筛。

一些催化剂体系也用氟化物进行处理，是将所需量的氟化氢铵溶解于甲醇中而形成。调节此溶液，使得到的浸渍催化剂体系达到初始润湿度，然后将溶液浸到催化剂体系之上或之中。然后，再在压力为半个大气压的真空中于 110°C(230°F)下，干燥得到的潮湿粉末达 12 小时。

其它催化剂体系

除非另行指出，用于下列实施例中的其它聚合催化剂体系载有约 1wt% 的铬。963 Magnapore®、965 Sylopore®和 969 MS 是三种可以采用的聚合催化剂体系，可从 W. R. Grace & Co 的分公司 Davison Chemical Company 购买到。963 Magnapore®是一种高孔隙率的氧化硅-氧化钛催化剂体系，可根据专利 U.S 3,887,494 制备，在此引入其全部内容作为参考。963 Magnapore®含有 2.5wt% 的钛，所具有的表面面积为约 550 m²/g，孔体积为约 2.2 到约 2.5 cc/g。965 Sylopore®是一种较低孔隙率的氧化硅-氧化钛催化剂体系，可根据专利 U.S 4, 981,83 制备，在此引入其全文作为参考。965 Sylopore®含有 2.5wt% 的钛，所具有的表面面积为约 380 m²/g，孔体积为 0.9 cc/g。969MS 是一种氧化硅作为载体的催化剂体系，所具有的表面面积为约 300 m²/g，孔体积为 1.6 cc/g。

催化剂体系的活化

在上述工作台规模反应器中，将约 10 g 催化剂体系置于 1.75 英寸石英管中以使催化剂体系活化，1.75 英寸石英管的底部装有烧结石英盘。将催化剂体系装载到盘上，用干燥空气以约 1.6-1.8 标准立方英尺/

小时的线性速率向上吹过该盘。开启石英管周围的所有电炉，使温度以每小时 400°C(752°F)的速率升至预期温度，如 600°C(1112°F)。然后收集催化剂体系，并且，在测试前，将催化剂体系储存在干燥的氮气下，以防止与大气相接触。

对于 23 加仑回路反应器，大量的催化剂体系被以相似的方式进行活化。将 1.5 磅的催化剂体系装入到直径为 6 英寸的不锈钢炉中，进行活化处理；该不锈钢炉自身被环绕炉子的电线圈加热。使干燥空气以约 0.12 到约 0.20 英尺/秒的线性速率上升穿过居中的金属格栅板，以便流出催化剂体系。然后，将催化剂体系加热至预期的温度下，时间区间是约 5 小时。在该特定温度下，进一步维持 6 小时，然后冷却至室温，并储存在干燥氮气下直到测试之时。所加入的催化剂体系重量之约 65 到 85%被回收，损失的重量是水和非常细的物质。

在一些情况下，在从反应器中移出并存储于氮气中之前，先用一氧化碳处理催化剂体系。这样做的目的是减少至少部分六价铬变为二价，这可提高 1-己烯的结合效率，如在 *polymer Engineering and Science (SPE)*, Vol.28, No.22, pp.1469-1472 (1988)中所述。该过程通过在焙烧步骤之后，在 350°C(700°F)的一氧化碳中，对催化剂体系进行约 2 小时的流态化处理而完成。可采用纯的一氧化碳，也可用高达使用 90 %的氮进行稀释的一氧化碳。为方便起见，实验室规模的活化通常采用纯的一氧化碳，而 23 加仑回路反应器则采用 10 个百分点的一氧化碳。在一氧化碳处理之后，用氮气吹扫催化剂体系约 1 小时，在氮气中冷却后储存起来。还原后的催化剂体系的颜色通常为蓝色或绿色，这表明：全部或几乎全部的初始六价铬已经被还原为较低的氧化态，通常是二价态。

按照下列步骤对得到的聚合物进行分析。

按照 ASTM D1505-68 和 ASTM D 1928, 条件 C, 测定聚合物密度，是在压模样品上进行，单位为克/立方厘米(g/cc)，冷却速率为每小时约 15°C(59°F)，条件为室温、40 小时。

按照 ASTM D1238, 条件 190/2.16, 在 190°C(374°F)下，采用 21,600g 重量，测定高负荷熔体流动指数 (high load melt index (HLMI))，单位是聚合物克数/10 分钟(g/10 min)。

按照 ASTM D1238, 条件 190/2, 在 190 °C (374 °F) 下, 采用 2,160g 的重量, 测定熔体指数(MI), 单位为聚合物克数/10 分钟。

采用 Waters 150 CV 尺寸排阻色谱法(SEC), 以三氯苯(TCB)作为溶剂, 在 140 °C (284 °F)下流速为 1 mL/分钟, 测定典型的分子量和分子量分布。采用浓度为 1.0 g/L 的 BHT (2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚) 作为 TCB 中的稳定剂。采用的注射体积为 220L, 聚合物浓度为 1.4 mg/L(在室温下)。在 160-170°C(320-338°F)下加热 4 小时, 同时偶尔进行轻微搅拌, 将样品溶解在稳定化的 TCB 中。色谱柱是 2 根 Waters HMW-6E 柱(7.8 x 300mm), 用分子量已经确定的宽线性聚乙烯标准(Phillips Marlex® BHB 5003)进行校准。作为挥发性低聚组分或烟气的量度, 列出分子量范围在从 100 到 1000 之间的物质的数量。

采用 “Quantachrome Autosorb-6 氮吸附孔尺寸分布测定仪” 来测定载体的表面积和孔的体积。该仪器来自 Quantachrome Corporation, Syosset, New York。

按照 ASTM D 1693, 条件 A, 测定耐环境应力开裂性 (Environmental Stress Crack Resistance) (ESCR, 小时 (hrs))。

按照 ASTM F1473 (1997), 在 80°C(176°F)下, 测得 PENT 耐环境应力开裂值。

按照下列方法, 得到作为分子量分布的函数的 SEC-FTIR Branch Determination (SEC-FTIR 分支测定值)。为测定分子量, 采用 Polymer Laboratories 型号的、装配有两根 Styragel HT 6E 柱(Waters)的 210 GPC。通过将混合物, 在 Blue M 空气对流炉中于 155°C(311°F)下, 加热 1 小时; 使树脂样品溶解于含有 0.034wt% 丁羟甲苯(BHT)的三氯苯中。采用 TCB 作为流动相, 样品注射体积为 500μL, 流速为 1 mL/min, 对约 1.8 mg/mL 树脂样品进行色谱分析。将样品通过受热的输送管和流动池, 引入到 Perkin Elmer Model 2000 FTIR 分光光度计, 该分光光度计装配有窄带碲化汞镉(MCT) 检测器(KBr 窗, 光程为 1 mm, 池体积为约 70μL)。输送管和流动池的温度, 分别保持在 143 +/- 1 °C(290 +/- 1°F)和 140 +/- 1 °C (284 +/- 1°F)。背景光谱在不含聚合物但充满溶剂的池中得到。所有的 IR 光谱都是以 8 cm⁻¹ 的分辨率(扫描数为 16)获得的。

采用 $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ 的光谱区范围内的根均方(rms)吸收度得到色谱图, 采用宽分子量 PE 标准进行分子量计算。然后采用下述的化学计量学技术, 分析色谱的各个时间段的光谱, 以获共聚单体的分枝水平。

在校准和检定中, 采用 M_w/M_n 为约 1.1 到约 1.3 的窄分子量分布样品, 溶剂梯度级分为乙烯 1-丁烯、乙烯 1-己烯、乙烯 1-辛烯共聚物和聚乙烯均聚物。也采用低分子量的烷烃。这些样品中的总甲基含量为约 1.4 -约 83.3 个甲基基团/1000 个总碳分子。样品的甲基含量由 M_n (数均分子量) 计算, 或者采用 C-13NMR 谱测定得到。C-13 NMR 谱的获得采用 500 MHz Varian Unity Spectrometer 仪器, 在 125°C (257°F) 下测定 TCB 中 15wt% 样品, 这在 J. C. Randall 和 E. T. Hsieh; *NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure*, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington D. C., 1984 中有描述。将分枝信号占总信号强度的比率乘以 1000, 得到由 NMR 测定的每 1000 个碳分子上的甲基含量。

采用 Pirovette Chemometric 软件, 以计算得到的或 NMR 测定的样品中每 1000 个碳分子中的甲基数目值来校正 FTIR 吸收光谱中的变化, 从而得到校准曲线。校正结果在 3000 cm^{-1} 和 2700 cm^{-1} 的光谱区域得到, 这是为了避免溶剂干扰对所测样品光谱的数值预测。对光谱数据的预处理包括对 9 个数据点进行平滑处理, 校正基线和进行归一化。对光谱数据的进一步预处理需要取光谱的一阶导数, 并对所有数据进行平均中心化处理。采用交叉校验法 ($\text{RSQ}=0.999$, $\text{SEV}=0.7$) 计算和优化四组分校准模型。采用 13 个另外的样品验证该校准模型。用于校验数据的预测真实值具有优异的相关性 ($\text{RSQ}=0.987$), 其预测的根均方误差为 ± 0.4 个甲基基团/1000 个总碳分子。

减去甲基链端分布而计算短链分枝水平。甲基链端的数量采用方程 $\text{Me}_{\text{ce}} = C(2 - V_{\text{ce}})/M$ 计算, 其中 Me_{ce} 是每 1000 个总碳分子中的甲基链端的数目, C 是常数 14000, V_{ce} 是以乙烯基结束的链端的数目 (对铬催化树脂来说为 1), 而 M 是为分子量分布特定片段推算的分子量。

该实施例说明在采用铬/磷酸铝催化剂体系方面, 本领域存在传统的困难。表 6 比较了, 在改变磷铝(P/Al)摩尔比和活化温度时, 铬/磷酸铝催化剂体系的活性响应。铬/磷酸铝催化剂体系得自: 在 95°C (203

°F)下,采用 4 ppm 三乙基硼(TEB)以及 550 psig 乙烯进行操作的实验规模反应器。

表 6

针对各种 P/Al 摩尔比和活化温度,各种铬/磷酸铝催化剂体系的活性响应(g pol/g cat/hr)			
	不同活化温度下的催化剂体系活性		
P/Al 摩尔比	300°C	500°C	700°C
0.0	0	555	1340
0.2	1085	1685	2295
0.4	2000	4790	5400
0.6	1970	6395	6300
0.8	2910	4444	4235
0.95	2500	3565	3770
1.0	0	0	700

如表 6 所示,在高 P/Al 摩尔比和高活化温度的条件下,可获得最高活性的催化剂体系。在低 P/Al 摩尔比和低活化温度条件下运行的催化剂体系通常产生较差或不能接受的活性。然而,正是在这些低 P/Al 摩尔比和低活化温度的条件下,发现具有最宽的分子量分布(molecular weight distributions (MWD))并因此具有更理想的聚合物性质。

实施例 21

该实施例比较了:使用不同 P/Al 摩尔比的铬/磷酸铝催化剂体系,由回路反应器所制得的各种聚合物的耐环境应力开裂性(ESCR)。该实施例的聚合物(均聚物)是从一个 23 加仑的回路反应器中获得,该反应器的操作温度是约 93°C (200 °F)-约 99 °C (210 °F),其中的三乙基硼的浓度为 0.5 到 1ppm。催化剂体系在 600 °C (1112 °F)下被活化,所得到的聚合物的熔体指数(MI)值为 0.15-0.35 g/10 分钟。如表 7 所示,在低 P/Al 摩尔比时,获得最大 ESCR 值。

表 7

不同 P/Al 摩尔比时聚合物的耐环境应力开裂性(ESCR) 数值										
P/Al	0	0.2	0.3	0.37	0.4	0.5	0.55	0.6	0.8	0.9
ESCR, (hrs)	>100	>100	525	300	240	150	95	100	24	0

实施例 22

该实施例说明：与铬/磷酸铝催化剂体系以及对 1-己烯或其它共聚单体的响应相关的另一个问题。通常，商品化的铬催化剂体系 (铬/氧化硅)能很好地结合 1-己烯，从而容易制备乙烯/1-己烯共聚物。1-己烯的加入量相当于液体稀释剂的约 4%，这通常足以覆盖整个共聚物范围，对某些催化剂体系而言，密度为 0.970 g/cc 到密度低至 0.920 g/cc。随着 1-己烯的并入，催化剂体系的熔体指数效能基本保持不变，原因是加入 1-己烯时发生的熔体指数增加和降低反应器温度以防止膨胀时发生的熔体指数降低之间的相互平衡作用。

然而，铬/磷酸铝催化剂体系的响应方式完全不同。虽然可加入大量的 1-己烯，但 1-己烯仅仅略微嵌入聚合物。因此，1-己烯会使铬/磷酸铝催化剂体系发生中毒效应，这可以降低催化剂体系的活性，导致熔体指数过度上升，常常以致失控。

这些影响如下列表 8 以及图 4 和图 5 中所示。该数据从上述条件下操作的 23 加仑回路反应器获得。

表 8

相较于铬/氧化硅催化剂体系，1-己烯对铬/磷酸铝催化剂体系的影响			
催化剂体系	1-己烯的稀释度%	聚合物的密度, g/cc	催化剂体系的相对活性%
铬/磷酸铝			
P/Al=0.8	0.00	0.9369	100
P/Al=0.8	0.90	0.9595	59

P/Al=0.8	1.30	0.9595	55
P/Al=0.8	1.40	0.9578	52
P/Al=0.8	0.00	0.9672	100
P/Al=0.8	1.30	0.9621	52
P/Al=0.9	0.00	0.9650	100
P/Al=0.9	2.00	0.9640	41
P/Al=0.9	3.90	0.9605	36
P/Al=0.3	0.00	0.9597	100
P/Al=0.3	1.80	0.9567	36
P/Al=0.3	3.65	0.9538	42
P/Al=0.4	0.00	0.9610	100
P/Al=0.4	4.00	0.9544	49
铬/氧化硅			
	0.00	0.965	100
	1.00	0.952	104
	2.00	0.943	100
	3.00	0.938	96
	4.00	0.934	106

如表 8, 图 4 和图 5 所示, 随着 1-己烯的加入, 铬/磷酸铝催化剂体系的密度下降不明显, 这是催化剂体系活性差的一个标志。甚至是在大量 1-己烯的情况下, 即 1-己烯的含量高达稀释剂的 4%, 密度下降仍然是极小的。如表 8, 图 4 和图 5 所示, 采用典型的铬/磷酸铝催化剂体系制备共聚物在最好的情况下也存在问题, 无疑不能制造密度为约 0.955 g/cc 以及更低密度的共聚物。

发明的实施例 A-M

下列实施例说明本发明的方法和其在聚合过程中以及对合成的聚合物的效果。

实施例 A-M 证明本发明方法的效果。表 9 列出的这些实施例, 采用铬/磷酸铝催化剂体系(在表中, 被称为 AlPO_4)、在上述 23 加仑回路反应器中制备, 其中该铬/磷酸铝催化剂体系的 P/Al 摩尔比为 0.2, 并进一步用 2 % 和 2.64 % 的氟化物浸渍, 如同所表明的那样(以有效量的

氟化氢铵存在)。催化剂体系在 1000°F (538°C) 和 1100°F (594 °C) 下进行活化, 如说明的那样; 并使用 0 到约 2 ppm 的 TEB 助催化剂, 如该表所表明的那样。

如表 9 所示, 实施例 A-M 的 HLMI 值落在预定的处理范围 5-10 g/10 min (分钟) 内, 密度范围为 0.945-0.951 g/cc, PENT ESCR 值范围为大于 1950 小时到大于 2091 小时。在所有的情况下, 当时间达到 2000 小时时停止 PENT ESCR 测试, 这并不是因为样品失效, 而是因为需要释放试验站, 用于其它工作。对实施例 A-M, 在并不很低的 HLMI 值和相当高的密度下 (在一个实例中密度为 0.9516 g/cc), 可获得高的 PENT ESCR 值。此外, 如表 9 所示, 实施例 H-M 的重均分子量分布 (M_w/M_n) 为 98 到 108, 这远远高出了对比实施例。

根据本发明的方法, 可任选采用一氧化碳还原来提高 1-己烯的结合性。从实施例 F 和 G 可以看出: 一氧化碳还原对形成的聚合物具有的作用。如表 9 所示, 尽管实施例 F 和 G 的 HLMI 值低于预期值, 但根据本发明甚至是在没有进行一氧化碳还原的情况下仍然可制得共聚物。

表 9

选择的管材树脂的 PENT ESCR 值											
操作	催化剂 体系	氟化物 含量 (wt%F)	活化 温度 (°F)	CO 还原 (700°F)	助催化剂 (浓度 ppm)	HLMI (g/10min)	密度 (g/cc)	ESCR (2.54 Mpa)	M _w (x 1000)	Mn (x 1000)	M _w /M _n
A	Cr/AIP04= 0.2	2%	1000°F	无	TEB(2.05)	7.53	0.9505	>1950	---	---	---
B	Cr/AIP04= 0.2	2%	1000°F	无	TEB(1.32)	7.77	0.9491	>1957	---	---	---
C	Cr/AIP04= 0.2	2%	1000°F	无	TEB(1.16)	4.14	0.9484	>1966	---	---	---
D	Cr/AIP04= 0.2	2%	1100°F	无	TEB(1.5)	10.82	0.9496	>2035	---	---	---
E	Cr/AIP04= 0.2	2%	1100°F	无	TEB(1.77)	9.13	0.9455	>2091	---	---	---
F	Cr/AIP04= 0.2	2%	1100°F	有	---	4.37	0.9481	>1562	---	---	---
G	Cr/AIP04= 0.2	2%	1100°F	有	---	2.68	0.9456	>2006	---	---	---

	0.2																		
H	Cr/AIP04=0.2	2.64%	1100°F	无	TEB(1)	4.8		0.9494	>2000	718	6900							104	
I	Cr/AIP04=0.2	2.64%	1100°F	无	TEB(1)	6.0		0.9496	>2000	679	6900							98	
J	Cr/AIP04=0.2	2.64%	1100°F	无	TEB(1)	7.9		0.9512	>2000	714	6800							105	
K	Cr/AIP04=0.2	2.64%	1100°F	无	TEB(1)	5.3		0.9492	>2000	740	6900							107	
L	Cr/AIP04=0.2	2.64%	1100°F	无	TEB(1)	6.2		0.9507	>2000	702	6500							108	
M	Cr/AIP04=0.2	2.64%	1100°F	无	TEB(1)	7.5		0.9516	>2000	724	6900							105	
C10	963 Magnapore	---	1200°F	无	---	10.31		0.9443	64	173.45	17.85							9.72	
C11	964 Magnapore	---	1200°F	无	TEB(2.05)	11.28		0.9457	194	234.95	10.25							22.92	
C12	963 Magnapore	---	1000°F	有	TEB(3.12)	5.21		0.9495	113										
C13	963 Magnapore	---	1200°F	有	TEB(0.8)	10.52		0.9436	51										
C14	963 Magnapore	---	1000°F	无	TEB(6)	8.4		0.9511	250	554	8200							68	
C15	963 Magnapore	---	1000°F	无	TEB(6)	4.7		0.9504	374	564	8200							69	

C16	963 Magnapore	---	1000°F	无	TEB(6)	4.3	0.9507	281	571	7700	74
C17	965 Magnapore	---	1100°F	无	TEB(1.75)	3.91	0.9486	52			
C18	969 MS	---	1100°F	无	TEB(2.15)	12.37	0.9435	356	254.94	12.81	19.9
C19	Cr/AIP04= 0.3	---	1100°F	有	TEB(1)	21.44	0.9463	17	257.14	8.99	28.59
C20	Cr/AIP04= 0.3	---	1100°F	有	TEB(1)	15.54	0.9507	37			
C21	Cr/AIP04= 0.6	---	1100°F	有	---	13.25	0.9432	143	259.02	11.03	23.48
C22	Cr/AIP04= 0.6	---	1100°F	有	---	12.57	0.9440	166	170.6	9.5	17.95

*采用 SEC 法 (不与 FTIR 联用)测定重均分子量 (M_w)，数均分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)。

对比实施例 C10-C18

在表 9 中, 也列出采用传统的催化剂体系在相似条件下制备的相似管材树脂。注意, 由 Magnapore 铬/氧化硅-氧化钛催化剂体系制备的实施例 C 10 的密度比预期的值低得多, 且 PENT ESCR 值远远低于上述本发明实施例。实施例 C10 没有采用已知可用于扩宽铬/氧化硅-氧化钛催化剂体系的分子量分布的三乙基硼助催化剂 (triethylboron cocatalyst), 但实施例 C11-C16 却采用了三乙基硼助催化剂。然而, 从表 9 可看出, 即使加入了 TEB, PENT ESCR 值仍然未能得以改善, 结果仍然是不如本发明的实施例。此外, 在实施例 C12 以及 C14-C16 中, 可以看出采用了较低活化温度 (此时为 1000°F 而不是 1200 °F) 所获得的好处。尽管实施例 C12, C14-C16 形成了高密度, 但与本发明的实施例相比, PENT ESCR 值仍很差。

另外, 实施例 C17 采用三乙基硼助催化剂和低孔隙率的铬/氧化硅-氧化钛催化剂体系, 然而, 即使在超低的 HLMI 值即 3.9 g/10 min 的情况下, PENT ESCR 值也非常低。甚至在采用铬/氧化硅催化剂体系代替实施例 18 所示的铬/氧化硅-氧化钛催化剂体系, 益处也极小。虽然铬/氧化硅催化剂体系的 PENT ESCR 值大于其它的铬/氧化硅-氧化钛催化剂体系, 但与本发明的实施例相比, PENT ESCR 值仍然非常低。

比较实施例 C19-C22

实施例 C19-C22 的低 PENT ESCR 值表明, 并非可采用任何铬/磷酸铝催化剂体系, 而仅可采用本发明所述的那些催化剂体系。在这些实施例中, 按照上述方式制备铬/磷酸铝催化剂体系, 按本发明实施例 A-M 所采用的相同条件进行操作, 只是 P/Al 摩尔比有所改变。在实施例 C19 和 C20 中, P/Al 摩尔比升高到 0.3, 仅比实施例 A-M 所采用的摩尔比 0.2 稍高。如实施例 C21 和 C22 所示, P/Al 摩尔比增加到 0.6, 但即使是在不能接受的所获低密度下, 再一次地, 这也得到低 PENT ESCR 值。如表 9 中数据所证明的, 当 P/Al 摩尔比增加至比 0.2 高得多时, PENT ESCR 值就会遭受相当大的损害。然而, P/Al 摩尔比的较低水平也是不能接受的, 因为催化剂体系的活性也会本质上发生降低。

实施例 23

本实施例说明氟化物对本发明采用的催化剂体系的影响。一般已知，氟化物提高含氧化铝的催化剂体系的活性，但它对密度造成的影响在以前却是未知的。在本实施例中，按照上述的方式制备铬/磷酸铝催化剂体系，但用不同量的氟化物进行浸渍。为说明氟化物对密度的影响，选用一高（P/Al = 0.6）和一低（P/Al = 0.2）两个 P/Al 摩尔比。催化剂体系在 1200 °F (649 °C) 下进行活化，在 23 加仑回路反应器中采用约 1 ppm 的三乙基硼(TEB)助催化剂按照上述方法制备聚合物。结果如下表 10 所示。

表 10

P/Al 摩尔比为 0.2 和 0.6 时的聚合物密度， 用于表明氟化物对聚合物的影响		
加入的氟化物百分比	聚合物密度	
	P/Al=0.2	P/Al=0.6
0.00%	0.9582	0.9647
0.34%	0.9573	n/a
0.67%	0.9565	0.9625
1.34%	0.9547	0.9605
2.01%	0.9538	0.9600
2.68%	0.9539	n/a

表 10 中数据表明，当氟化物加入到催化剂体系中，观察到聚合物的天然密度降低。如表 10 所示，在 P/Al 摩尔比为 0.2 和 0.6 的两种情况下，观察到加入大约 2% NH_4HF_2 (1.34% F) 时对密度的影响最大，但随着氟化物百分率的增加，可见的密度下降量是变小。密度的自然下降对铬/磷酸铝催化剂体系是非常有利的，因为如上所陈述的，铬磷酸铝催化剂体系具有由 1-己烯共聚单体（通常用于降低密度）所致的中毒趋势。

然而，如下表 11 所示，加入过多的氟化物可能是有害的。

表 11

氟化物对催化剂体系活性的影响				
% F	装载的催化剂体系的克数(g cat)	得到的聚合物的克数(g pol)	时间(min)	活性(g pol/g cat/h)
0.00%	0.06	138.3	60.0	2305
2.68%	0.0487	132.5	53.3	3063
4.00%	0.0376	73.0	61.2	1903
4.00%	0.0950	213.0	62.5	2152
4.00%	0.0686	132	60.5	1908

表 11 中的数据是得自聚合物，所述聚合物采用实验室规模反应器和 8 ppm TEB 助催化剂，在上述条件下制备。按照上述方法，在 P/Al 摩尔比为 0.2 和活化温度为 1100 °F (593 °C) 下，但在改变氟化氢铵用量的条件下，制备铬/磷酸铝催化剂体系。正如表 11 中的数据所表明的，尽管氟化物在开始时提高了催化剂体系的活性，但 6% NH_4HF_2 (4%F) 显示出会伤害催化剂体系的活性。尽管氟化物的准确最佳用量一定程度上随着活化温度、表面积和其它因素等变化，但最佳用量的一般范围为约 2 到 约 4% 的 NH_4HF_2 (1.34-2.68% F) 或为与其相当的其它氟化物源。

实施例 24

本实施例说明本发明中助催化剂的优选使用。由于改善聚合物性质的铬/磷酸铝催化剂体系优选具有低 P/Al 摩尔比和低活化温度，催化剂体系自然表现出低活性，尤其是在加入 1-己烯制备共聚物的情况下。因此，采用助催化剂提高催化剂体系的活性，对铬/磷酸铝催化剂体系特别有效。优选地，根据本发明的方法，助催化剂在反应器中的浓度为约 0.3 到 10 ppm。在本实施例中，按照上述方法，在温度为 1200 °F (649 °C) 并采用下表 12 中所载明的各种助催化剂下，制备磷酸铝催化剂体系。记录了助催化剂对催化剂体系活性的效应。

表 12

助催化剂效应		
助催化剂	浓度 (ppm)	活性(g pol/g cat/h)
无		1725
BEt ₃	4	3920
BEt ₃	8	4400
BEt ₃	16	1930
BBu ₃	4	5590
BBu ₃	8	6264
BBu ₃	16	5735
BBu ₃	24	1055
BPh ₃	8	1290
AlEt ₃	4	1885
AlEt ₃	8	1720
AlEt ₃ +BEt ₃	4&4	6855
ZnEt ₂	8	1945
AlEt ₂ Cl	4	1790
AlEt ₂ Cl	8	1450
AlEt ₂ Cl	8	1065
MgBu ₂	8	1670
LiBu	4	1540
LiBu	8	1280
AlEt ₂ OEt	8	1210
BEtCl ₂	8	505
NaBPh ₄	4	850
NaBPh ₄	8	2130
助催化剂	浓度 (ppm)	活性(g pol/g cat/h)
NaBPh ₄	32	260
LiBBu ₄	4	1957
SbBu ₃	16	685
SbPh ₃	16	1730
Sn ₂ Bu ₆	15	2090

Et ₃ SiOAlEt ₂	8	3125
GeBu ₄	16	0
Ph ₃ SiOBEt ₂	16	0
Et=乙基; Bu=丁基; Ph=苯基		

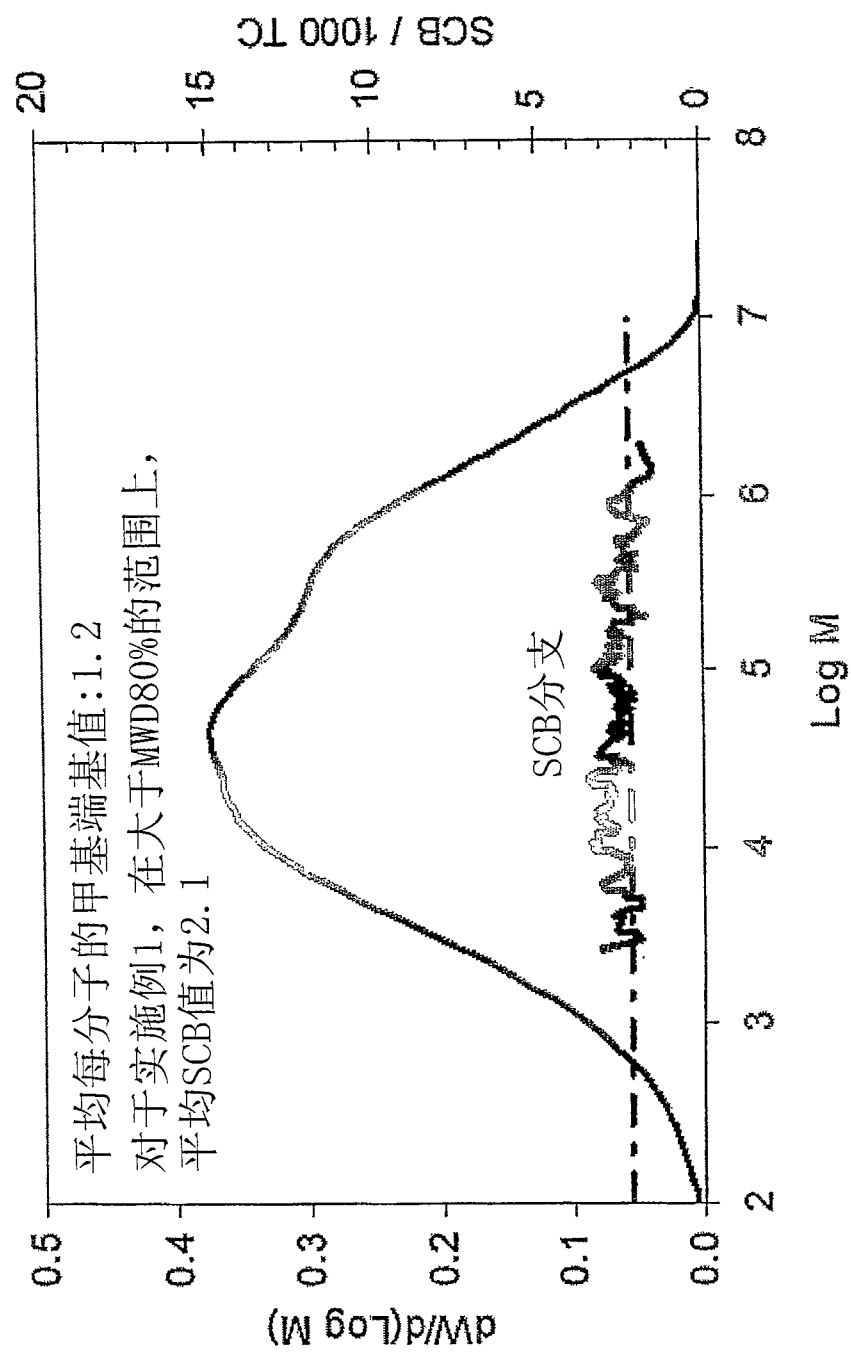
表 12 中数据表明, 用作助催化剂的三烷基硼化合物对催化剂体系活性的作用与三烷基硅氧基铝化合物一样有效。三乙基硼和三乙基铝化合物的组合也对催化剂体系的活性有效。在一些情况下, 三乙基硼和三乙基铝化合物的组合作为助催化剂, 表现出比其任何单一化合物更高的催化剂体系活性。

实施例 25

本实施例说明了按照本发明制备的聚合物的分子量分布 (molecular weight distribution)。为获得该分布, 采用上述的方法制备铬/磷酸铝催化剂体, 以 P/Al 摩尔比为 0.2 和使用的氟化氢铵为 4%, 并在 1100°F (649 °C) 下进行活化。采用浓度为 2.1 ppm 的三乙基硼作为助催化剂。按照上述的方法, 在 23 加仑回路反应器中制备最终的聚合物, 该聚合物的 HLMI 为 6.75g/10min, 密度为 0.9485 g/cc。显示分枝和分子量分布的聚合物分枝分布图分析, 如图 6 中所示。

通常, 铬基催化剂体系 (chromium based catalyst systems) 倾向于将共聚单体嵌入该分布的低分子量部分。这是不希望的, 因为在最大的链上含有分枝的分布中可以发现希望的性质, 而最大的链可作为结晶体之间的连接分子 (tie molecules)。图 6 以及图 1 和图 2 表明, 本发明的催化剂体系制备出的聚合物中, 分枝倾向于朝向高分子量一端增加, 而发现在高分子量一端具有较高的 PENT ESCR 值。此外, 图 6 以及图 1 和图 2 表明, 按照本发明制备的聚合物具有特别宽的分子量分布。采用 SEC-FTIR Branch Determination 方法测得的重均分子量(M_w)是 759,000, 而数均分子量 (M_n)是 4310, 从而给出的多分散性幅度 (M_w/M_n)为 176.3。

尽管为阐明起见, 已对本发明做了详细描述, 但应该理解, 这些细节仅仅用于这一目的, 本领域的普通技术人员可在不偏离下述权利要求书所定义的本发明精神和范围内进行各种各样的改变。



SEC-FTIR

Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mz (g/mol)	PDI
410,000	7,200	2,800,000	57

图1

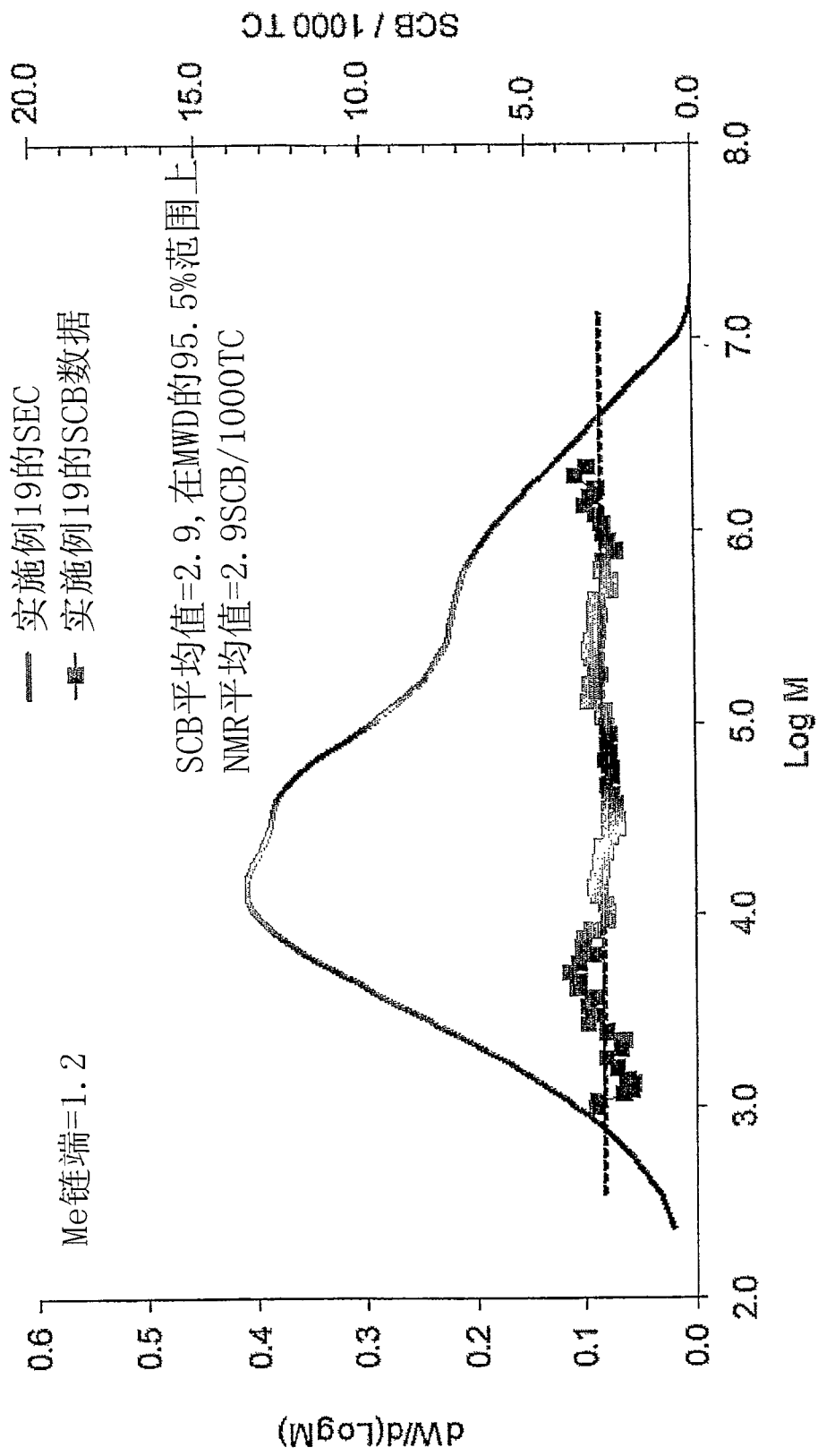


图2

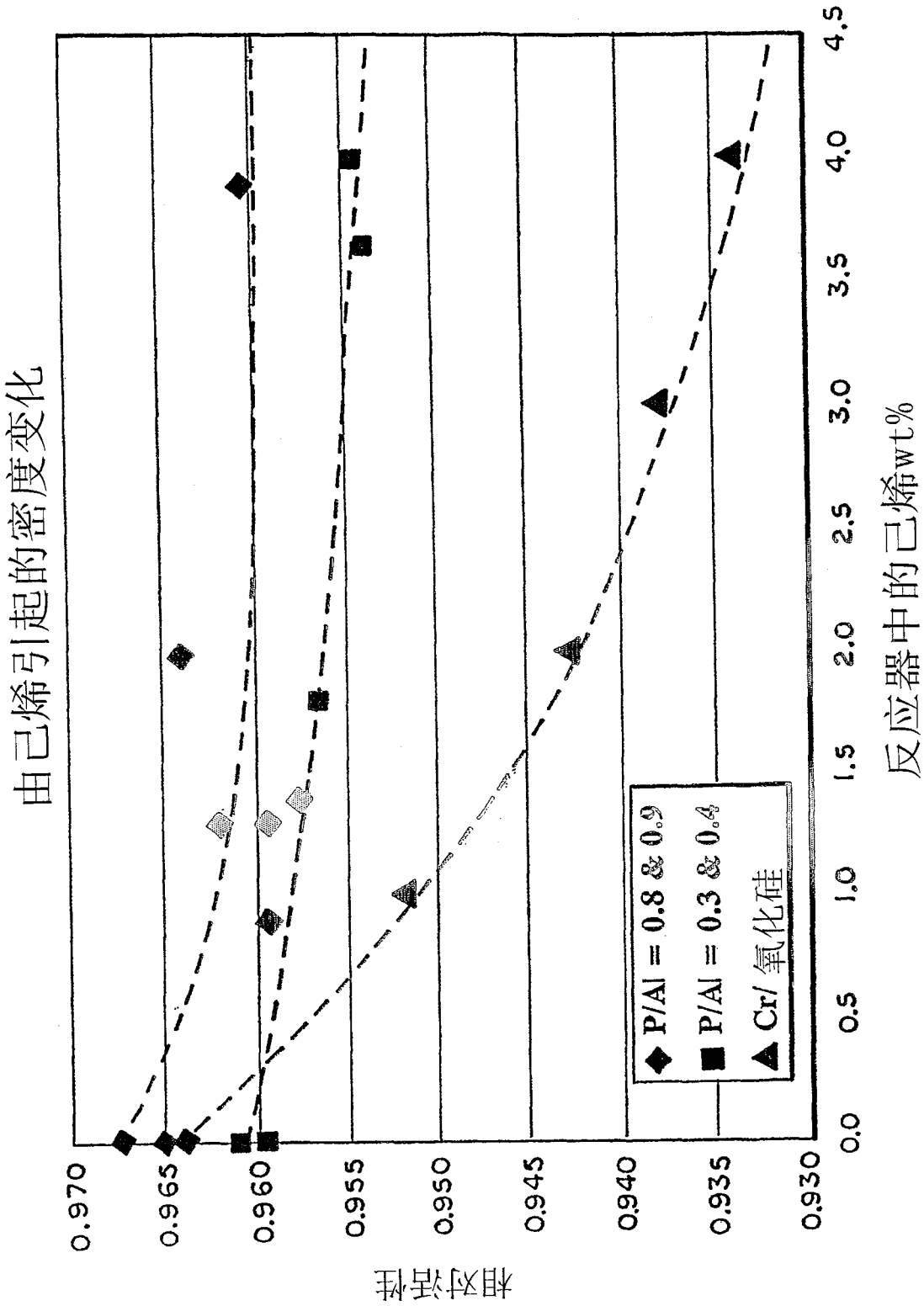


图4

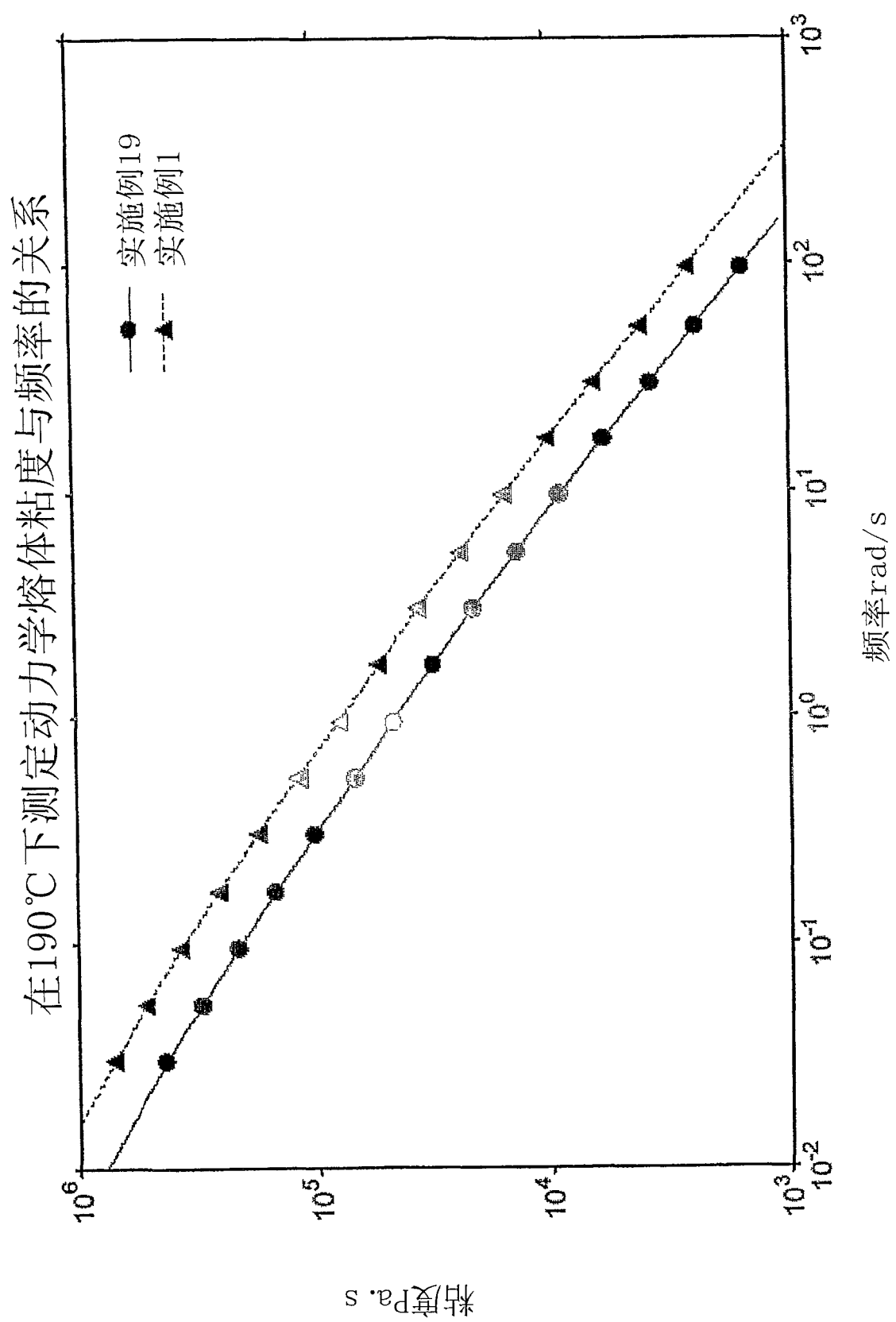


图3

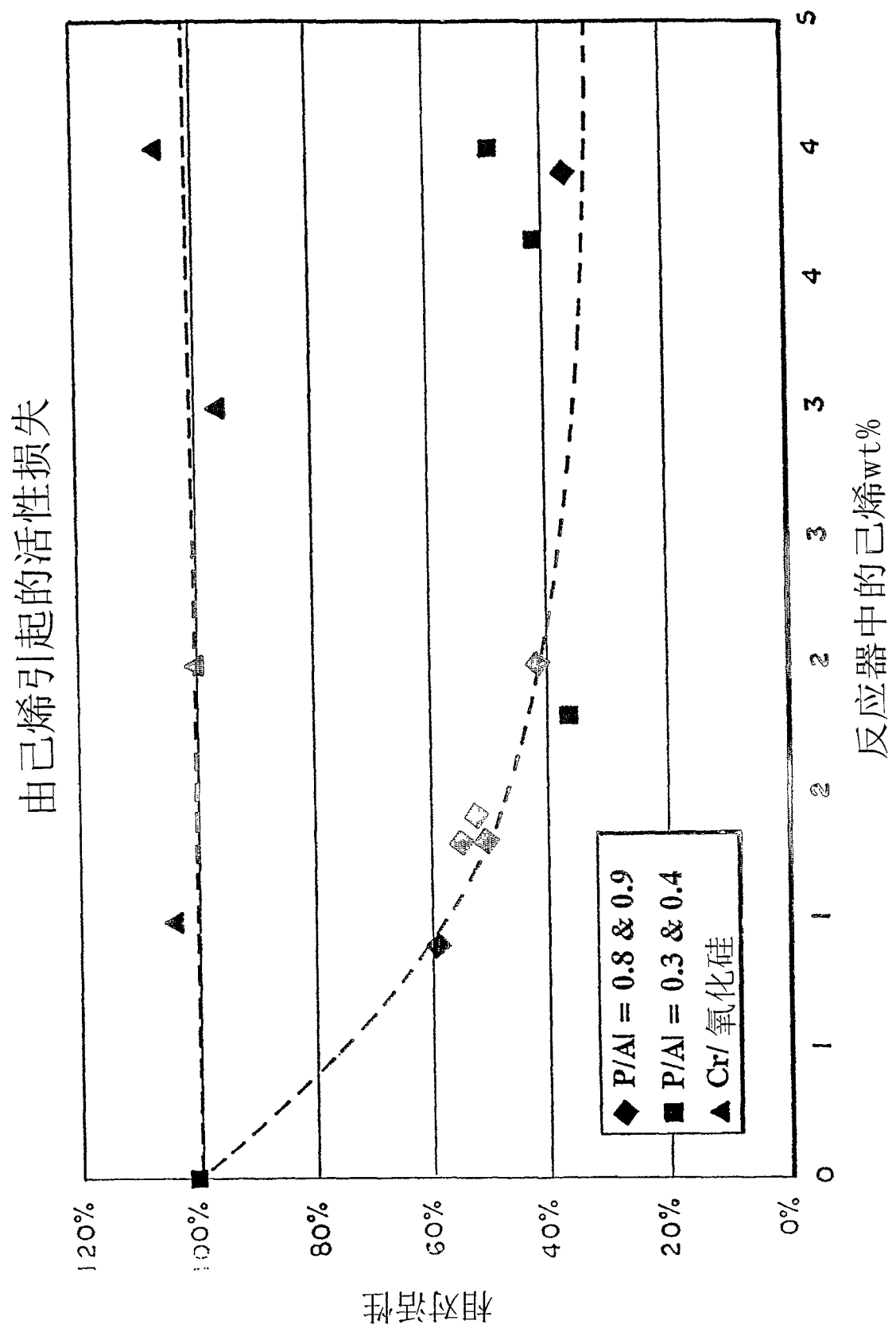


图5

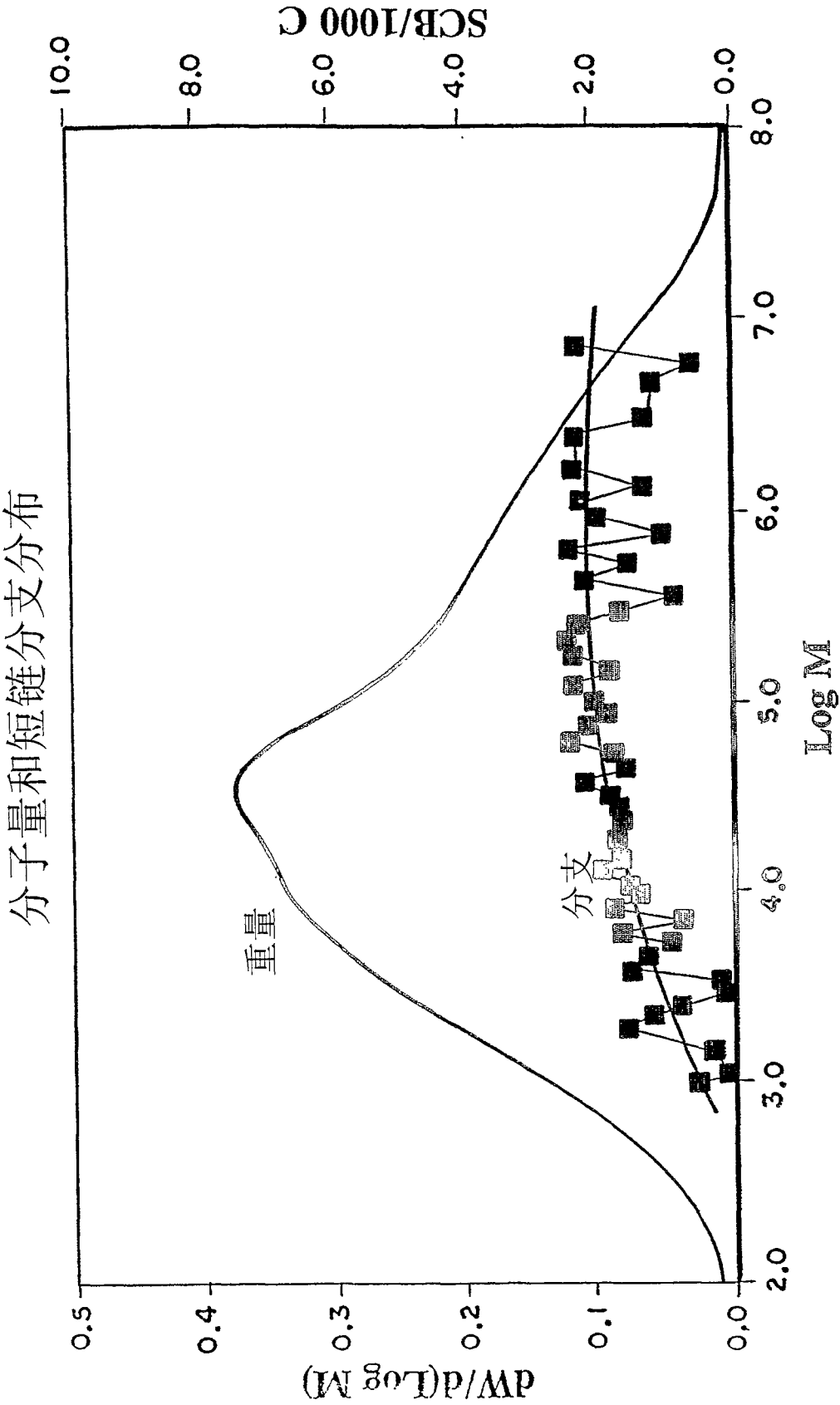


图6