



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947067 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 201180010392.4

(22) 申请日 2011.02.18

(30) 优先权数据

61/338700 2010.02.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.08.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/052425 2011.02.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/101438 EN 2011.08.25

(73) 专利权人 英力士销售(英国)有限公司

地址 英国汉普郡

(72) 发明人 W. 拉希姆 R. E. 桑德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐厚才 杨思捷

(51) Int. Cl.

B29B 7/00(2006.01)

B29C 47/36(2006.01)

C08J 3/00(2006.01)

B01F 7/04(2006.01)

C08L 23/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 100369729 C, 2008.02.20,

CN 1780724 A, 2006.05.31,

CN 101247932 A, 2008.08.20,

US 2009/0198018 A1, 2009.08.06,

EP 0794200 A2, 1997.09.10,

Dr. Diether Burkhardt.

《Coperion:Successful high-capacity compounding of polyolefins》. <http://www.coperion.com/en/news/nesroom/january-11-2020.coperion-successful-high-capacity-compounding-of-polyolefins>. 2010,

审查员 卜艳

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

改进的聚烯烃制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于配混聚烯烃组合物的改进方法,该方法包括提供包含一种或多种高分子量烯烃聚合物组分和一种或多种低分子量聚烯烃组分的进料组分。然后,将所述高分子量和低分子量组分配混在一起以产生熔融的均匀聚烯烃混合物。

1. 用于制备均匀的聚烯烃组合物的方法,其包括以下步骤:
 - a. 提供一种或多种高分子量烯烃聚合物组分和一种或多种低分子量聚烯烃组分;
 - b. 在连续混合机中配混该高分子量烯烃聚合物组分和该低分子量聚烯烃组分,该混合机包括两个或更多个在顶端彼此偏移的不相似转子,以产生均匀的多峰聚烯烃熔体;
 - c. 将该熔体从该混合机移动至挤出机或齿轮泵中;和
 - d. 将该熔体加压以将其从该挤出机或齿轮泵移动通过造粒口模板,其中将聚合物流分成分开的物流并切成均匀的多峰聚烯烃组合物粒料。
2. 权利要求1的方法,其中所述低分子量聚烯烃组分在一个反应器中聚合,所述高分子量烯烃聚合物组分在不同的反应器中聚合,并且其中该两个反应器串联操作或并联操作。
3. 权利要求1的方法,其中所述高分子量烯烃聚合物组分选自乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1和癸烯-1。
4. 权利要求1的方法,其中所述低分子量聚烯烃组分选自乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1和癸烯-1。
5. 权利要求1的方法,其中所述低分子量聚烯烃组分和所述高分子量烯烃聚合物组分各自为利用淤浆聚合方法聚合的乙烯聚合物。
6. 权利要求5的方法,其中各淤浆聚合方法在淤浆环管或淤浆高压釜中进行。
7. 权利要求5的方法,其中所述聚合方法顺序操作。
8. 权利要求1的方法,其中所述低分子量聚烯烃组分和所述高分子量烯烃聚合物组分各自为利用气相聚合方法聚合的乙烯聚合物。
9. 权利要求8的方法,其中所述聚合方法顺序操作。
10. 权利要求1的方法,其中该均匀的多峰聚烯烃组合物粒料产品包括双峰聚乙烯共混物,该双峰聚乙烯共混物由较高分子量的乙烯共聚物和较低分子量的乙烯聚合物制备并且熔体指数(MI5)190/5为0.15-0.45 g/10 min,密度为0.947-0.955 g/cc,以及耐环境应力开裂性ESCR(PENT)大于500 hr。
11. 权利要求1的方法,其中使所述转子以不同的速度操作。
12. 权利要求11的方法,其中转子速度为228 rpm-258 rpm。
13. 权利要求1的方法,其中由所述聚烯烃组合物生成的膜的凝胶面积小于265/1523平方厘米。
14. 权利要求1的方法,其中聚烯烃组合物的b-颜色小于5.0,其中该b-颜色是由测量聚合物黄度的标准ASTM测试得到的。
15. 权利要求1的方法,其中在所述混合机中,所述聚烯烃组合物上的比能小于0.2 kWh/kg。

改进的聚烯烃制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造聚烯烃共混物的改进方法,该聚烯烃共混物由高分子量烯烃共聚物和低分子量烯烃共聚物制成。具体地,本发明涉及优化分散性混合 (dispersive mixing) 和分配性混合 (distributive mixing) 之间的平衡,同时保持产物性能、改善进入该产物中的能量输入、确保混合一致性 (consistency) 并实现改进的生产率。

背景技术

[0002] 在本领域中聚烯烃制造方法是被熟知的,其包括根据最终聚烯烃产品的要求制备单峰 (monomodal) 和多峰 (multimodal) 聚合物的方法。

[0003] 具体地,在本领域中多峰聚乙烯是被熟知的,如美国专利 No. 6,730,751 和美国专利 No. 7,193,017 中所记载,二者的公开内容因此以引用的方式被并入本文中。本文中所用的术语“多峰”是指在分子量分布图中存在多于一个规定的峰。当在两个或更多个分开的反应容器中以顺序步骤制备聚合物时,可以制得具有不同分子量分布和密度的聚合物。

[0004] 虽然单独的组分可以具有单峰分子量分布,但该顺序的连续多步骤方法的效果是将一个分布叠加在另一个上—结果是分子量的双峰或多峰分布。可选地,可以通过分开制备的不同组分的物理混合并然后组合制备这种聚合物。对于一些应用如耐压管,已经意识到使用由低分子量乙烯聚合物和高分子量乙烯聚合物制成的共混物是有利的。

[0005] 多峰聚烯烃要求在制造的结束步骤中的特殊处理,以实现所期望的最终特性,如用于改善的外观的降低凝胶和改善可以使用的添加剂和颜料的分散。可以在各种挤出设备中配混聚合物,包括混合机加挤出机构造,例如如美国专利 No. 6,900,266 中所记载在 Farrel 混合机加单螺杆挤出机、Farrel 型混合机加齿轮泵、单独的双螺杆挤出机、或双螺杆挤出机加齿轮泵中,该专利的公开内容因此以引用的方式并入本文中。

[0006] 在一种通常使用的现有技术方法中,在 Farrel 型混合机加单螺杆挤出机中制备了粒料,其包括进料塔 (feed tower) 以引入聚合物薄片并将其与适于该应用的添加剂 (其包括抗氧化剂、除酸剂和聚合物加工助剂) 组合。该 Farrel 型混合机接收这些材料的组合流并使它们熔化并在由转子、混合室和孔口限制装置形成的混合室中混合它们。该单螺杆挤出机接收来自该混合机的熔体并将其加压通过造粒口模板,在该处将该聚物流分成单独的物流并在水下造粒机中切成粒料。Farrel 公司已经于 1991 年在 SPE Antec 发表了“Effect of rotor geometry and operating conditions on mixing performance in continuous mixers: an experimental study”,其公开内容因此以引用的方式并入本文中,其记载了用于在 Farrel Continuous Mixers 中聚合物熔体加工的各种转子构造。

[0007] 现有技术文献中公开了用于各种配混构造的各种叶设计 (lobe designs) 和挤出机构造。例如,美国专利 No. 6,783,270 公开了具有可以提供不同顶锥角 (tip angles) 的新分级元件 (fractional element) 的双螺杆挤出机。然而,现有技术文献都没有记载用于混合和熔化多峰聚烯烃的优化的转子构造。

[0008] 如美国专利 No. 6,900,266 中所示,本领域中还已经熟知在配混过程期间,控制

至该聚烯烃聚合物的能量输入是重要的,该专利的公开内容因此以引用的方式并入本文中。过高的能量水平可以使期望的机械性能降级,而过低的能量水平可能不足以制备对于给出的应用(如管)具有所需的均匀性的材料。

[0009] 白斑和凝胶是用于评价多峰聚烯烃的均匀性的两个性能指标。不希望的凝胶或白斑水平导致不可用的聚合物产品。美国专利申请 No. 2009/0198018 记载了用于制备具有降低的白斑的多峰聚合物的方法,该申请的公开内容因此以引用的方式并入本文中。

发明内容

[0010] 本发明涉及用于配混(compounding)聚烯烃组合物的改进方法,该方法包括提供包含一种或多种高分子量烯烃聚合物组分和一种或多种低分子量聚烯烃组分的进料组分。然后将该高分子量和低分子量的组分配混在一起以形成熔融的均匀聚烯烃混合物。本文中所用的术语“均匀聚合物”是指由挤出机制备并且彼此相对相同的并具有同样的粘性和密度性质的粒料(pellets)。

具体实施方式

[0011] 优选地,本发明涉及用于从配混生产线以高生产率配混多峰聚烯烃组合物的方法,同时实现高水平的均匀性(由降低的凝胶和降低的白斑证实)和最小化的聚合物降解(由低颜色水平证实),从而保持聚合物熔体的物理性质。

[0012] 大部分聚烯烃制造商在包装聚合物并将其送至客户之前将反应器制造的聚合物造粒。必须使该反应器制造的聚合物熔化并挤出以使该聚合物均匀化,以使其熔化并将其与各种通常以 ppm 水平存在的添加剂混合,以及以制得较易处理的公称 1/8”直径的粒料。

[0013] 根据本发明的一个优选的方法,将一种或多种高分子量烯烃聚合物组分和一种或多种低分子量聚烯烃组分作为进料提供至将所述组分输送至一个或多个反应容器中的连续进料系统。

[0014] 用于本发明的方法的聚合温度可以为 -60°C 至约 280°C ,优选 50°C 至约 200°C ,并且所使用的压力可以为 1 大气压至约 500 大气压或更高。

[0015] 聚合方法包括溶液方法、气相方法、淤浆相方法(slurry phase process)和高压方法或其组合。特别优选的是一种或多种烯烃(其至少一种为乙烯或丙烯)的气相或淤浆相聚合。

[0016] 在一种实施方案中,本发明的方法涉及一种或多种具有 2-30 个碳原子、优选 2-12 个碳原子、并更优选 2-8 个碳原子的烯烃单体的溶液、高压、淤浆或气相聚合方法。本发明特别适于两种或更多种烯烃单体的聚合,所述烯烃单体为乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 和癸烯-1。

[0017] 可用于本发明的方法中的其它单体包括烯键式不饱和单体、具有 4-18 个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭的二烯、多烯、乙烯基单体和环烯烃。可用于本发明中的非限定性单体可以包括降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、乙叉基降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。

[0018] 在本发明的方法的最优选的实施方案中,制得乙烯的共聚物,其中具有至少一种碳原子数为 3-15、优选碳原子数为 4-12 并最优选碳原子数为 4-8 的 α -烯烃的共聚单体与

乙烯在淤浆相方法中聚合。

[0019] 在本发明的方法的另一种实施方案中,将乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体聚合以形成三元共聚物,任选地该共聚单体的一种可以为二烯。

[0020] 在一种实施方案中,共聚单体与乙烯的摩尔比 (C_x/C_2) 为约 0.001-0.200,更优选为约 0.002-0.008,其中 C_x 为共聚单体的量, C_2 为乙烯的量。

[0021] 在一种实施方案中,本发明涉及一种聚合方法,具体地为气相或淤浆相方法,其用于聚合单独的丙烯或用于聚合丙烯与一种或多种其它单体,包括乙烯,和 / 或其它具有 4-12 个碳原子的烯烃。可以使用美国专利 No. 5,296,434 和 No. 5,278,264 中所记载的特别桥连的大体积配体金属茂催化剂制备聚丙烯聚合物,所述专利的公开内容因此以引用的方式并入本文中。

[0022] 通常,在气相聚合方法中使用连续循环,其中在反应器系统的循环的一部分中,将循环性气体物流 (或者另外称为再循环物流或流化介质) 在该反应器中通过聚合热量加热。在该循环的另一部分中,通过该反应器外的冷却系统将该热量从再循环组合物移除。一般地,在用于制备聚合物的气体流化床方法中,在反应条件下,在催化剂存在下使包含一种或多种单体的气态物流连续循环通过流化床。将该气态物流从所述流化床取出并再循环回到该反应器中。同时,将聚合物产物从该反应器取出并加入新的单体来替换聚合的单体。(例如参见美国专利 4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,317,036、5,352,749、5,405,922、5,436,304、5,453,471、5,462,999、5,616,661 和 5,668,228,所有这些专利因此以引用的方式全部并入本文中)。

[0023] 气相方法中的反应器压力可以从约 100 psig (690 kPa) 到约 600 psig (4138 kPa),优选约 200 psig (1379 kPa) 到约 400 psig (2759 kPa),更优选约 250 psig (1724 kPa) 到约 350 psig (2414 kPa) 变化。

[0024] 气相方法中的反应器温度可以从约 30°C 到约 120°C,优选约 60°C 到约 115°C,更优选约 70°C 到 110°C,最优选约 70°C 到约 95°C 变化。

[0025] 本发明的方法所考虑的其它气相方法包括系列或多段聚合方法 (series or multistage polymerization processes)。本发明所考虑的气相方法还包括记载于美国专利 No. 5,627,242、No. 5,665,818 和 No. 5,677,375 以及欧洲公开 EP-A-0 794 200、EP-B1-0 649 992、EP-A-0 802 202 和 EP-B-634 421 中的那些,所有这些文献因此以引用的方式全部并入本文中。

[0026] 在一种优选的实施方案中,本发明中所使用的反应器能够并且本发明的方法制备大于 500 lbs 聚合物 / 小时 (227 Kg/hr) - 约 200,000 lbs/hr (90,900 Kg/hr) 或更多的聚合物,优选大于 1000 lbs/hr (455 Kg/hr),更优选大于 10,000 lbs/hr (4540 Kg/hr),甚至更优选大于 25,000 lbs/hr (11,300 Kg/hr),还更优选大于 35,000 lbs/hr (15,900 Kg/hr),甚至还更优选大于 50,000 lbs/hr (22,700 Kg/hr) 并最优选大于 65,000 lbs/hr (29,000 Kg/hr) 至大于 100,000 lbs/hr (45,500 Kg/hr)。

[0027] 淤浆聚合方法一般使用的压力为约 1- 约 50 大气压和甚至更大,温度为 0°C - 约 120°C。在淤浆聚合中,在液体聚合稀释剂介质中形成固体颗粒聚合物的悬浮液,在该液体聚合稀释剂介质中加有乙烯和共聚单体和通常氢气以及催化剂。将包含稀释剂的悬浮液间歇地或连续地从反应器移出,其中将挥发性组分与聚合物分离并再循环 (任选地,在蒸馏

后)至该反应器。典型地,用于所述聚合介质中的液体稀释剂为具有 3-7 个碳原子的烷烃,优选支链烷烃。所使用的介质在聚合条件下应该为液体并是相对惰性的。当使用丙烷介质时,该方法必须高于反应稀释剂临界温度和压力操作。优选地,使用己烷或异丁烷介质。本发明的一种优选聚合技术称为颗粒形式聚合,或者其中温度保持低于聚合物进入溶液中的温度的淤浆方法。这样的技术是本领域中熟知的,并记载于例如美国专利 No. 3,248,179 中,其以引用的方式全部并入本文中。其它的淤浆方法包括使用环管反应器的那些和使用多个串联、并联或其组合的搅拌反应器的那些。淤浆方法的非限定性例子包括连续的环管或搅拌罐方法。另外,在美国专利 No. 4,613,484 和 No. 5,986,021 中记载了淤浆方法的其它例子,将所述专利以引用的方式全部并入本文中。

[0028] 在一种实施方案中,本发明的淤浆方法中使用的反应器能够并且本发明的方法制备大于 2000 lbs 聚合物 / 小时 (907 Kg/hr),更优选大于 5000 lbs/hr (2268 Kg/hr),并最优选大于 10,000 lbs/hr (4540 Kg/hr)。在另一种实施方案中,本发明的方法中所使用的淤浆反应器制备大于 15,000 lbs 聚合物 / 小时 (6804 Kg/hr),优选大于 25,000 lbs/hr (11,340 Kg/hr),并最优选大于约 100,000 lbs/hr (45,500 Kg/hr)。

[0029] 溶液方法的例子记载于美国专利 No. 4,271,060、No. 5,001,205、No. 5,236,998、No. 5,589,555 和 No. 5,977,251 以及 PCT WO 99/32525 和 PCT WO 99/40130 中,它们以引用的方式全部并入本文中。

[0030] 各种方法都被用来完成该过程,但全部并入了能够保持粉末化的聚烯烃组分和任何另外的添加剂(作为第一步骤的配方物流(recipe stream)的一般部分被并入)之间的恒定比率的连续进料系统。一旦将所有的成分混合在一起以实现希望的比率,就制得了均匀的配方物流。

[0031] 以恒定速率将该配方物流引至混合和熔化设备的入口。然后将高分子量和低分子量组分配混在一起以形成熔融的均匀双峰聚烯烃混合物,或“熔体”。

[0032] 可以在例如连续混合机(如 Farrel Continuous Mixer (FCM))或双螺杆挤出机(如 Coperion ZSK)中进行该混合步骤。在一个优选的实施方案中,FCM 被用于混合步骤并用于后来的熔化步骤。混合机转子将粉末进料至闭合室中以在所述转子本身之间和在所述转子和室壁之间压缩该粉末。

[0033] 这以这样的方式完成:粉末颗粒与转子和壁之间的摩擦足够熔化该聚合物并形成熔融聚合物和添加剂团。以这种方式将聚合物和添加剂混合并均匀化。

[0034] 比能(specific energy)是输入所述混合机中熔体中的马达能量的量度,并被定义为马达功率的千瓦(“kW”)除以以千克/小时(“kg/h”)计的聚合物处理量。通过改变该比能,可以影响所述混合机中熔体团(melt pool)的停留时间。

[0035] 根据本发明的方法,发现改变所述混合机中的比能改变了所述挤出机中的熔体行为。与混合机串联,挤出机行为得到优化,这提供了增加的整体处理率。利用串联的混合机和挤出机,由于熔体与挤出机壁的增大的摩擦,可以使挤出机中的向前流动最大化,从而增大生产率。在一个优选的实施方案中,将所述比能保持在小于 0.2 kWh/kg。

[0036] 所述混合机中熔体的停留时间受转子类型和某些工艺控制设备如出料孔、径向闸阀(radial gate valves)或旋转棒(rotary bars)的影响。

[0037] 减小孔开口的尺寸具有提高聚合物熔体温度和增大聚合物花费在该混合机中的

时间的效果。所述转子类型也影响混合时间和当聚合物从入口移动至该混合室的出料口时其所采取的路径。例如,与式样 (style) 7/15 转子组合相比,在所述 FCM 中使用的式样 15/15 转子组合在任何孔开口尺寸都倾向于在该混合机中产生相对大的停留时间。

[0038] 除了上述转子式样之外,与式样 7 和 15 单段转子相比,其它有用的模式包括式样 22 和式样 24 两段转子。段是指转子中分开的混合区域。式样 7 和 15 仅具有进料螺纹 (flight) 区域,然后是其中发生熔化和混合的相互作用顶端 (apex) 区域。在式样 22 和 24 中存在第二、较短的次级混合区域。

[0039] 根据一个实施方案,使用两个不相似的转子设计 (dissimilar rotor designs),从而使所述转子的顶端相互偏移 (offset from each other)。该偏移可以是轴向取向或切向取向的 (axial or tangential in orientation)。这使产物熔体旁通 (bypass) 最小化并增加了分散式混合。伴随着改进的混合,最终产品中凝胶减少。优选地,由聚烯烃组合物生成的膜的凝胶面积 (gel area) 小于 265/236 平方英寸。

[0040] 根据这个实施方案,在混合机组合装置 (mixer assembly) 中,转子配备有交替的叶组合,优选交错的螺旋转子 (staggered helix rotors),以实现比利用具有相似转子的混合机组合装置可能实现的更低的能量和更高的速率。现有技术教导在混合机组合装置中使用相似的转子,这产生更高的比能, kWh/kg。如本文中所示,更高的比能导致熔体指数的增大和最终粒料产品的一些降解。

[0041] 不相似转子的使用允许所述混合机内聚合物熔体的更有效的分散和反混。由于混合和分散的改进,离开所述混合机的最终聚合物熔体更均匀并具有更低的凝胶水平。另外,伴随着更大的均匀性和更少的热点 (hot spots),所述混合机组合装置实现了比带有匹配的顶端转子 (apex rotors) 的可相比的组合装置更低的比能, kWh/kg。

[0042] 可选择地,所述方法的一个实施方案利用以不同速度运行的转子。根据现有技术的当前的实践是使用以同样速度运转的转子。使用不同的转子速度使该方法的操作人员能够精确地控制能量输入到最优水平,同时使熔体处理量最大化。这导致改进的方法,其中,最终的粒料产品展示了降低的凝胶和更低的颜色,同时保持了该最终粒料产品的物理性质。优选地,由 b- 颜色标准测得的颜色将小于 5.0。

[0043] 根据该实施方案,当它们以相同速度旋转时,一个转子和另一个转子的取向是固定的,或者当它们以不同速度旋转时,取向是不断变化的。在较大直径的混合机中较低速度是普遍的。对于两个速度而言,根据优选实施方案典型的值对于 12" 直径 FCM 而言为约 228 rpm- 约 258 rpm,对于低至 4" 直径的较小机器使用更高的 rpm 范围和对于高达 21" 直径的较大机器使用更低的速度。

[0044] 根据可变速度实施方案,本发明的方法实现了更低的比能 (kWh/kg) 使用,使进入所述挤出机的熔体的温度处于低温。到该挤出机的降低的熔体温度允许增大的熔体对挤出机壁的摩擦。该增大的摩擦对于提高熔融聚合物的向前移动是关键。通过控制输入至该聚合物熔体的比能并将其保持为最小值,操作人员因此能够从同样尺寸的挤出机实现提高的生产率。而且,如看起来更白的粒料所证实的,控制比能至最小的能力使得所述方法将聚合物降解最小化。

[0045] 本发明的方法的实际混合区域紧接着所述进料螺纹末端之后开始。其由具有向前移动作用和紧接着的某些反向移动作用的区组成。这种冲突的运动迫使聚合物被压缩并熔

化和混合。

[0046] 本发明的方法的第三步骤是将熔体加压通过口模板 (die plate), 目的在于制备粒料。用于该步骤中的合适的设备包括 FCM 单螺杆挤出机 (如上所述)、齿轮泵如 Maag 生产的那些、或双螺杆挤出机如 Coperion 所生产的。

[0047] 该加压步骤的功能是在所述熔融聚合物后面产生足够的压力从而将聚合物推动通过造粒口模板。在该方法中所使用的单螺杆挤出机是具有可变速驱动马达的单螺杆挤出机。调节速度从而使该挤出机的产量与第二步骤中混合机的产量匹配。

[0048] 所述挤出机在斜槽中接收作为重力进料的熔融聚合物物流, 该斜槽设计为容纳该熔融聚合物物流并将其在入口处引导至挤出机螺杆。该熔体被引至该挤出机螺杆的螺纹处。往复式柱塞 (ram) 被安装在该挤出机螺杆的入口进料斗的侧面, 以协助将该熔融聚合物推到螺杆螺纹中。通过调节每分钟的挤出机螺杆转数 (“rpm”), 使来自该挤出机的流动与混合机的产量匹配。

[0049] 加压的熔体然后被输送通过造粒口模板, 在该处将所述聚物流分成独立的物流并切成均匀的多峰聚烯烃组合物粒料。

[0050] 根据本发明的一种实施方案, 该均匀的多峰聚烯烃粒料产品包含由较高分子量乙烯共聚物和较低分子量乙烯聚合物制成的双峰聚乙烯共混物, 其熔体指数 (MI₅) 190/5 为 0.15-0.45 g/10 min, 密度为 0.947-0.955 g/cc, 耐环境应力开裂性能 ESCR(PENT) >500 hr。MI₅ 和 ESCR(PENT) 是用于测量聚烯烃的粘度和耐应力开裂性的 ASTM 测试。

[0051] 由本发明的方法制得的聚合物可以用于大量产品和终端使用应用。由本发明的方法所制得的聚合物包括线性低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、多峰或双峰高分子量聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。

[0052] 取决于所期望的用途, 所述聚合物 (通常为乙烯基聚合物) 的密度为 0.86 g/cc-0.97 g/cc。对于一些应用, 0.88 g/cc-0.920 g/cc 的密度是优选的, 而在其它应用 (如管、膜和吹塑) 中, 0.930 g/cc-0.965 g/cc 的密度是优选的。对于低密度聚合物, 如对于膜应用, 0.910 g/cc-0.940 g/cc 的密度是优选的。根据 ASTM-D-1238 测量密度。

[0053] 由本发明的方法所制得的聚合物的分子量分布 (重均分子量与数均分子量的比 (M_w/M_n)) 可以为大于 1.5 至约 70。在一些实施方案中, 所制得的聚合物具有为约 1.5-15 的窄 M_w/M_n , 而在其它实施方案中, 所制得聚合物的 M_w/M_n 为约 30-50。而且, 本发明的聚合物可以具有由 Composition Distribution Breadth Index (CDBI) 测得的窄或宽的组成分布。确定共聚物的 CDBI 的其它细节是本领域技术人员已知的。例如, 参见 PCT 专利申请 WO 93/03093 (公开于 1993 年 2 月 18 日), 其以引用的方式全部并入本文中。在一些实施方案中, 所制得的聚合物的 CDBI 可以为 80% 或更大或 CDBI 可以为 50% 或更小。

[0054] 在一种实施方案中, 本发明的聚合物的 CDBI 通常为大于 50% 至 100%, 优选 99%, 优选 55%-85%, 并更优选为 60%-80%, 甚至更优选为大于 60%, 还甚至更优选为大于 65%。

[0055] 在另一种实施方案中, 利用本发明制得的聚合物的 CDBI 为小于 50%, 更优选为小于 40%, 并最优选为小于 30%。

[0056] 在一种实施方案中, 本发明的聚合物由 ASTM-D-1238-E 测量的熔体指数 (MI) 或 (I_2) 为 0.01 dg/min-1000 dg/min, 更优选为约 0.01 dg/min- 约 100 dg/min, 甚至更优选为约 0.01 dg/min- 约 50 dg/min, 并最优选为约 0.1 dg/min- 约 10 dg/min。

[0057] 在一种实施方案中,本发明的聚合物的熔体指数比 (I_{21}/I_2) (I_{21} 由 ASTM-D-1238-F 测得) 为 10- 小于 25,更优选为约 15- 小于 25。

[0058] 在一个优选的实施方案中,本发明的聚合物的熔体指数比 (I_{21}/I_2) (I_{21} 由 ASTM-D-1238-F 测得) 为优选大于 25,更优选大于 30,甚至更优选大于 40,还甚至更优选大于 50 并最优选大于 65。在一种实施方案中,本发明的聚合物可以具有窄分子量分布和宽组成分布或反之亦然,并且可以为美国专利 No. 5, 798, 427 中所描述的那些聚合物,其公开内容以引用的方式并入本文中。

实施例

[0059] 给出下面的实施例用于解释说明本发明的各种实施方案。它们并不意于代表本发明所有的实施方案并且不应该被解释为限制本文中所记载的要求保护的本发明的范围。本文中所描述的所有数值都是近似值并可以在其准确范围内变化。

[0060] 实施例 1

[0061] 利用一个式样 7 加一个式样 15 转子 (缩写为 7/15) 以及各种处理率和温度完成了一系列测试,并接着在同样的设备上但采用两个式样 15 转子 (缩写为 15/15) 实施了一组实验。使用双峰聚乙烯聚合物。将由混合机消耗的能量测量为 kWh/kg 并测量了粒料的 b- 颜色和凝胶。这些试验的结果示于于下图中。

[0062] b- 颜色是测量聚合物黄度的标准 ASTM 测试。较小的数值表示较低的黄度和较高质量的产品。如下表中所示,通过使用本发明的不相似的转子取向,粒料的 b- 颜色从当使用匹配的 Farrel1 15/15 转子时的 11.7 降低到 2.5。在多峰聚乙烯粒料的情况下,低于 4.0 的 b- 颜色是优选的。

[0063] 凝胶面积是测量由该材料制得的膜中未熔化材料的量的测试。如同对于 b- 颜色,数值越低,最终产品的质量越好。如下表中所示,凝胶面积从 555/236 平方英寸降到 265/236 平方英寸。

[0064] 在这个实施例中测试在 4"Farrel 混合机加 4"Farrel 下挤出机上进行,在各种转子速度进行评价并调节孔以实现目标能量水平。利用式样 7 转子加式样 15 转子进行第一组实验。利用两个式样 15 转子进行第二组实验并利用这些转子重复同一组试验。

[0065] 每组实验的试验矩阵示于下表中。

[0066] 用于测试的试验矩阵

[0067]

运行 #	中心 Pt	转子	速率	转子 rpm
1	1	式样 7/15	667	383
2	0	式样 7/15	556	418
3	1	式样 7/15	444	383
4	1	式样 7/15	667	453
5	0	式样 7/15	556	418
6	1	式样 7/15	444	453
7	1	式样 7/15	519	383
8	0	式样 7/15	444	418
9	1	式样 7/15	519	453
10	1	式样 7/15	370	383
11	1	式样 7/15	370	453

12	0	式样 7/15	444	418
1	1	式样 15/15	667	383
2	0	式样 15/15	556	418
3	1	式样 15/15	444	452
4	1	式样 15/15	667	452
5	1	式样 15/15	444	383
6	0	式样 15/15	556	418
7	1	式样 15/15	519	452
8	0	式样 15/15	444	418
9	1	式样 15/15	519	383
10	0	式样 15/15	444	418
11	1	式样 15/15	370	383
12	1	式样 15/15	370	452

[0068] 对于所有利用 15/15 转子进行的测试,通过从混合机出料发出的烟和从混合机熔体带的两个不同区证实了降解。得到的结果示于图 1、2 和 3 中。

[0069] 实施例 2

[0070] 评价了等速运行的混合机和非等速运行的混合机之间的差别。比较了运行同样的多峰聚乙烯的商业生产线,混合机 1 以相同的 300 rpm 速度运行 7/15 转子,和第二混合机运行 7/15 转子,一个以 258 rpm 运行而另一个以 228 rpm 运行。下表示出同样速率下所消耗的能量差别。

[0071]

	混合机 1	混合机 2
转子	7/15	7/15
速率 lbs/hr	13600	13500
混合机能量 kWh/kg	0.205	0.165
转子速度 rpm	300 和 300	258 和 228

[0072] 实施例 3

[0073] 在 12" 混合机中进行试验,其中比能为 0.20-0.23,并然后其中能量降到 0.17-0.19 kWh/kg。在两种情况中,转子以不同的速度运转,一个以 258 rpm,另一个以 228 rpm,并且聚合物进料为多峰聚乙烯薄片。如下表中所示,本发明的方法导致在较低的混合机能量下高 50% 的速率。该提高的关键部分是由于向所述混合机中的熔体施加较少的能量,使所述挤出机处理更粘的熔体。在取拿粘性熔体进料中,单螺杆挤出机更有效,熔体更少地粘结于螺杆,挤出机机筒被冷却并且熔体粘结于该机筒,并且粘性流相对于压力流更强。同时,聚合物供料柱塞(stuffer ram)间隙(clearance)从约 0.75" 降到小于 0.5"。

[0074]

	情况 1	情况 2
混合机能量 kWh/kg	0.221	0.186
总能量 kWh/kg	0.302	0.267
填料器间隙(crammer clearance), in.	0.75	<0.50
速率 lbs/hr	8870	13362

[0075] 实施例 4

[0076] 在使用混合机/挤出机的 4" 直径半工作线(semi works line)和商业生产线上实施评价,以评价双峰聚乙烯树脂的生产率和比能性能。结果显示利用不同的转子熔化所述聚合物所需的比能降低到小于 0.25 kWh/kg,而当以相同速度运行相似转子设计时为 0.29。

在商业生产线上,利用不相似转子的能量降低到低于 0.2 kWh/kg,并且在 12"混合机加 12"挤出机中生产率从 10,500 lbs/hr 升到 13,500 lbs/hr。

[0077] 在 1500 lbs/hr 规模的混合机组合装置上实施的、评价用于造粒双峰聚乙烯的各种转子构造的性能的评价显示了本发明方法的益处。在其中使用同样式样转子的构造中观察到更高的比能。所观察到的从所述挤出机上方的混合机出来的熔融聚合物显示两个不同熔体区。一个区比另一个区域在黄度上具有显著提高。当用不同式样的转子替换长式样转子时,直接观察到每 kWh/kg 能量消耗的降低和更白的熔体颜色。

[0078] 虽然已经关于有限数目的实施方案对本发明进行描述,但不应该将一个实施方案的具体特征归属于本发明的其它实施方案。没有一个实施方案代表了本发明的所有方面。而且,存在从它们得到的变形和改变。例如,所述多峰聚烯烃进料组分可以包括第三组分(乙烯均聚物或共聚物),其使得组合物在整个分子量分布中为三峰。类似地,还可以加入第四、第五或第六组分以调节该组合物的物理性质。

[0079] 也可以使用各种添加剂来进一步增强一种或多种性能。在其它实施方案中,所述进料组分基本上由本文中所描述的 LMW 组分和 HMW 组分组成。在一些实施方案中,进料组合物基本上不含任何本文中未具体列出的添加剂。在某些实施方案中,进料组合物基本上不含成核剂。由物理或化学方法进行的交联可以是另一种的改变进料组合物的方式。所附的权利要求意于涵盖落入本发明范围内的所有这样的变形和改变。

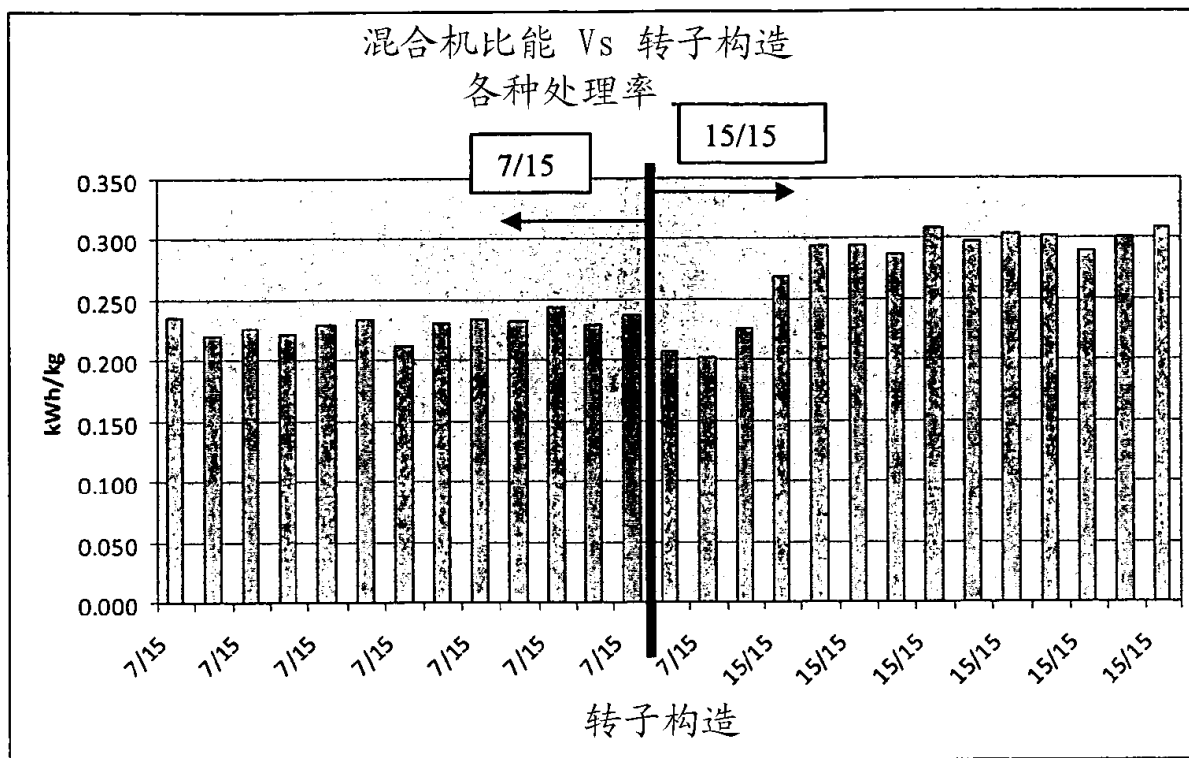


图 1

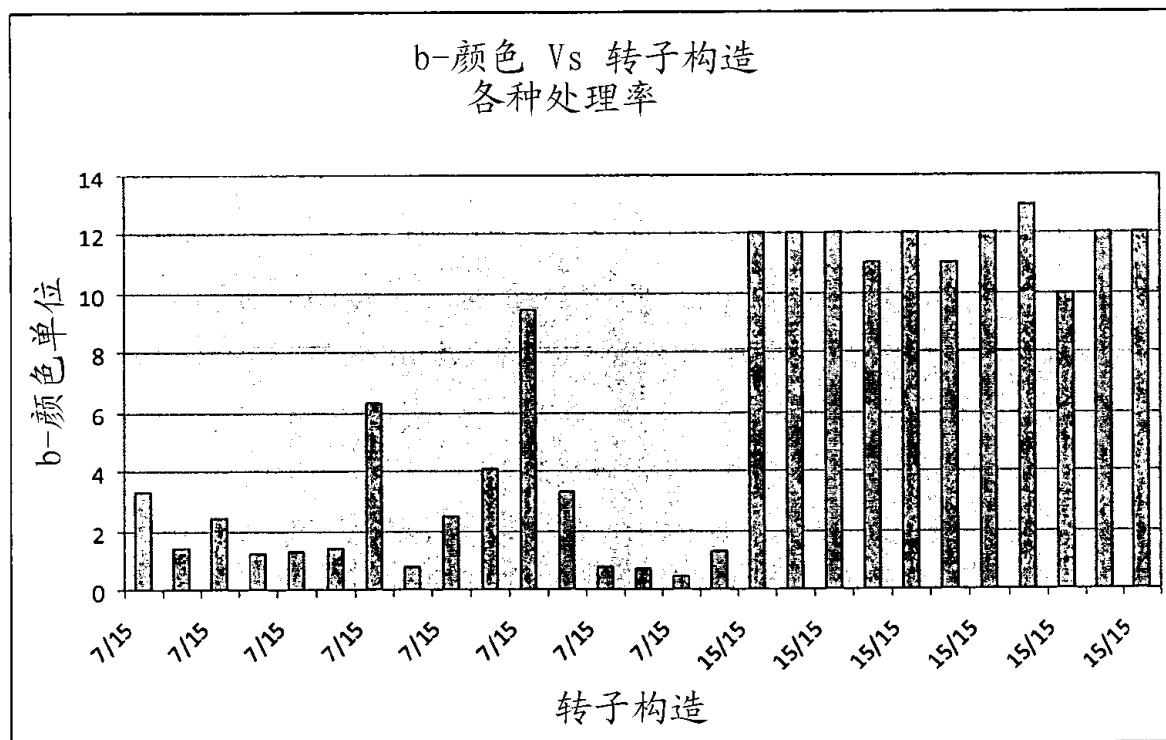


图 2

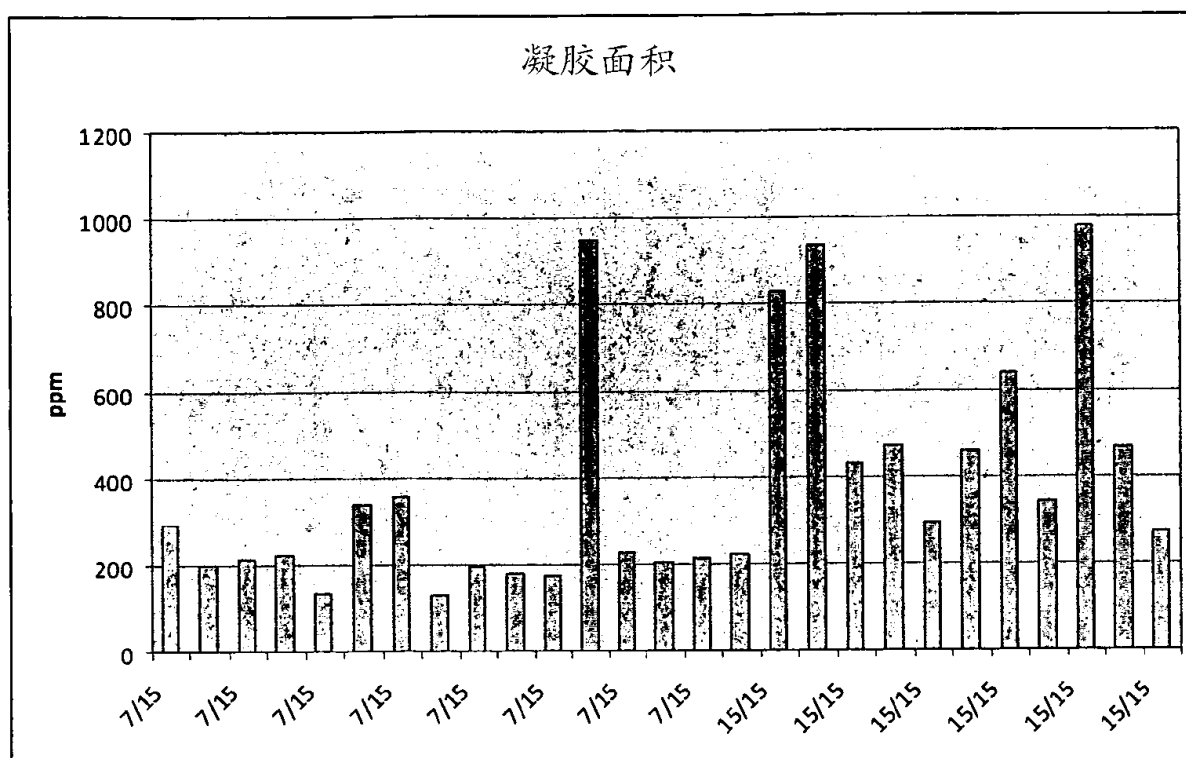


图 3