



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104098818 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201310114343. 6

*COBF 210/16*(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 04. 03

*COBF 4/645*(2006. 01)

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司  
地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9  
号中国石油大厦

(56) 对比文件

CN 1993417 A, 2007. 07. 04,  
CN 102731879 A, 2012. 10. 17,  
JP 2010270300 A, 2010. 12. 02,

(72) 发明人 史君 王健 王静江 郭洪元  
刘冬 刘志刚 冯文元 张利仁  
刘志军 崔月 谢艳楠 王大明  
王俊荣 孙辉宇 焦金华 张利粉  
崔勇 王金萍 徐丽艳

审查员 李慧

(74) 专利代理机构 北京华沛德权律师事务所  
11302

代理人 刘杰

(51) Int. Cl.

*CO8L 23/06*(2006. 01)

*CO8L 23/08*(2006. 01)

*CO8F 110/02*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高密度聚乙烯组合物及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种高密度聚乙烯组合物及其制备和应用;在氮气保护下,加入有机溶剂作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在 60-150℃温度下,搅拌转数 40-1000rpm,加入  $TiCl_4$ ,钛/镁的摩尔比为 0.5-5.0;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;加入烷基铝为剂助催化剂,通入氢气/乙烯,体积比为 4.5-7.5;反应温度 80-83℃,反应压力 0.8-1.0MPa;加入共聚单体  $C_nH_{2n}$ ,通入乙烯;反应温度 70℃-72℃,反应压力 0.2MPa-0.5MPa;以该组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度  $\geq 28MPa$ ,断裂伸长率  $\geq 1000\%$ 。

1. 一种所述的高密度聚乙烯组合物的制备方法,其特征在于,所述高密度聚乙烯组合物含有45%–55%重量的高分子量聚乙烯组分,45%–55%重量的低分子量聚乙烯组分,组合物密度为 $0.951-0.955\text{g}/\text{cm}^3$ ,高分子量熔融指数 $\text{MI}_5$ 为 $0.01-1.0\text{g}/10\text{min}$ ,低分子量 $\text{MI}_5$ 为 $300-1000\text{g}/10\text{min}$ ;

所述制备方法包括如下步骤:

(1)在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在 $60-150^\circ\text{C}$ 温度下,搅拌转数 $40-1000\text{rpm}$ ,加入 $\text{TiCl}_4$ ,钛/镁的摩尔比为 $0.5-5.0$ ;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

(2)在乙烯聚合釜内加入分散剂,所述分散剂为 $\text{C}_4-\text{C}_6$ 直链烷烃的有机溶剂;并在乙烯聚合釜内加入剂助催化剂,所述剂助催化剂为烷基铝,加入烷基铝为剂助催化剂,其通式为 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 式中R为碳原子数 $1\sim 10$ 的烷基,X为氯和溴, $n$ 为 $0 < n \leq 3$ 的整数;

(3)将(1)中催化剂加入聚合反应釜;

(4)通入氢气,氢气/乙烯体积比为 $4.5-7.5$ ;

(5)聚合釜温度升至 $40-60^\circ\text{C}$ 时,打开乙烯进料阀,通入乙烯;

(6)反应温度控制在 $80^\circ\text{C}-83^\circ\text{C}$ ,反应压力控制在 $0.8\text{MPa}-1.0\text{MPa}$ ;

(7)乙烯反应至 $0.675\text{Kg}\sim 0.825\text{Kg}$ 后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , $2 < n \leq 8$ ;

(8)升温至 $40-60^\circ\text{C}$ ,打开乙烯进料阀,通入乙烯;

(9)反应温度控制在 $70^\circ\text{C}-72^\circ\text{C}$ ,反应压力控制在 $0.2\text{MPa}-0.5\text{MPa}$ 。

## 一种高密度聚乙烯组合物及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种膜用双峰分布高密度密度为(0.951-0.955 g/cm<sup>3</sup>)聚乙烯组合物及其制备和应用。

### 背景技术

[0002] 中国专利CN95195179.3涉及的是在单个反应器内通过特定的催化剂来生产宽/双峰分子量分布聚乙烯树脂,所述反应器是流化床反应器,而本发明是搅拌釜式浆液反应器;中国专利号CN200510078197.1涉及的是在单反应器通过双金属催化剂制备双峰分子量分布聚乙烯树脂,制得的聚合物适合于吹塑应用,而本发明为自主研发的催化剂,制得的聚合物适合用于薄膜。中国专利CN200610041102.3涉及的是双反应器串联工艺,而本发明是在单反应器内实现双峰高密度聚乙烯的制备。

### 发明内容

[0003] 本发明目的是提供一种薄膜用双峰分布高密度聚乙烯组合物及其制备和应用,方法是采用催化剂以单釜串联工艺制备薄膜制品的双峰高密度聚乙烯组合物。在单个釜式反应器中加入催化剂及助催化剂,在一定温度压力下按一定的氢气/乙烯比,加入氢气和乙烯气体及共聚单体进行聚合反应,制备得到一种分子量分布呈双峰分布的高密度聚乙烯组合物,以该组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度 $\geq 28\text{MPa}$ ,断裂伸长率 $\geq 1000\%$ 。

[0004] 本发明所述的一种薄膜用双峰分布高密度聚乙烯组合物,含有45%-55%重量的高分子量聚乙烯组分,45%-55%重量的低分子量聚乙烯组分,组合物密度为0.951-0.955g/cm<sup>3</sup>,高分子量熔融指数MI<sub>5</sub>为0.01-1.0 g/10min,低分子量MI<sub>5</sub>为300-1000 g/10min。

[0005] 本发明所述的一种采用单釜串联工艺制备分子量分布呈双峰分布的高密度聚乙烯组合物的方法,包括如下步骤:

[0006] (1)在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在60-150℃温度下,搅拌转数40-1000rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为0.1-99.0%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0007] (2)在乙烯聚合釜内加入有机溶剂作为分散剂,有机溶剂为C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>直链烷烃;加入烷基铝为助催化剂,其通式为AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>式中R为碳原子数1~10的烷基,X为卤素,X特别是氯和溴,n为0<n≤3的整数;

[0008] (3)将(1)中催化剂加入聚合反应釜;

[0009] (4)通入氢气,氢气/乙烯体积比为4.5-7.5;

[0010] (5)聚合釜温度升至40-60℃时,打开乙烯进料阀,通入乙烯;

[0011] (6)反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在0.8MPa-1.0MPa;

[0012] (7)乙烯反应至0.675Kg~0.825Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(2<n≤8);(8)升温至40-60℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;

[0013] (9)反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.2MPa-0.5MPa;

[0014] 以该组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度 $\geq 28$ MPa,断裂伸长率 $\geq 1000\%$ 。

[0015] 发明效果

[0016] 通过自主研发催化剂以单釜串联工艺制备出分子量呈双峰分布高密度聚乙烯,该聚合物具有优异的拉伸力学性能,其加工性能优异。该双峰聚乙烯制成的薄膜制品性能十分优异,其拉伸屈服强度及断裂伸长度均超过同类产品性能。

### 具体实施方式

[0017] 实施例1

[0018] 在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂(C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>的直链烷烃)作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在150℃温度下,搅拌转数40rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为0.1%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0019] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内,通入氢气;釜温升至50℃,打开乙烯进料阀;氢气/乙烯体积比为4.5;反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在0.8MPa;乙烯反应至0.675Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体己烯;升温至50℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.3MPa;

[0020] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度 $\geq 28$ MPa,断裂伸长率 $\geq 1000\%$ 。

[0021] 实施例2

[0022] 在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂(C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>的直链烷烃)作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在130℃温度下,搅拌转数100rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为5.0%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0023] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内,通入氢气;釜温升至50℃,打开乙烯进料阀;氢气/乙烯体积比为5.0;反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在0.9MPa;乙烯反应至0.705Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体丁烯-1;升温至50℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.4MPa;

[0024] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度 $\geq 28.5$ MPa,断裂伸长率 $\geq 1000\%$ 。

[0025] 实施例3

[0026] 在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂(C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>的直链烷烃)作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在110℃温度下,搅拌转数160rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为16.0%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0027] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内,通入氢气;釜温升至50℃,打开乙烯进料阀;氢气/乙烯体积比为6.0;反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在1.0MPa;乙烯反应至0.75Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体己烯;升温至50℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.5MPa;

[0028] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度 $\geq 29$ MPa,断裂伸长率 $\geq 1000\%$ 。

## [0029] 实施例4

[0030] 在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂(C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>的直链烷烃)作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在90℃温度下,搅拌转数300rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为21.0%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0031] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内,通入氢气;釜温升至55℃,打开乙烯进料阀;氢气/乙烯体积比为7.0;反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在1.0MPa;乙烯反应至0.78Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体丁烯-1;升温至50℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.5MPa;

[0032] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度≥29MPa,断裂伸长率≥1000%。

## [0033] 实施例5

[0034] 在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂(C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>的直链烷烃)作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在90℃温度下,搅拌转数450rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为21.0%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0035] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内,通入氢气;釜温升至55℃,打开乙烯进料阀;氢气/乙烯体积比为7.0;反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在1.0MPa;乙烯反应至0.825Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体己烯;升温至50℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.3MPa;

[0036] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度≥28MPa,断裂伸长率≥1000%。

## [0037] 实施例6

[0038] 在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂(C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>的直链烷烃)作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在60℃温度下,搅拌转数750rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为61.0%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0039] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内,通入氢气;釜温升至50℃,打开乙烯进料阀;氢气/乙烯体积比为7.5;反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在1.0MPa;乙烯反应至0.825Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体丁烯-1;升温至50℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.5MPa;

[0040] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强度≥28.5MPa,断裂伸长率≥1000%。

## [0041] 实施例7

[0042] 在带搅拌催化剂制备釜中,在氮气保护下,加入有机溶剂(C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>的直链烷烃)作为分散剂,将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中,在130℃温度下,搅拌转数1000rpm,加入TiCl<sub>4</sub>,乙氧基镁/TiCl<sub>4</sub>的重量比为52.0%;经过络合反应后,洗涤、过滤、干燥,得到催化剂;

[0043] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内,通入氢气;釜温升至55℃,打开乙烯进料阀;氢气/乙烯体积比为7.0;反应温度控制在80℃-83℃,反应压力控制在1.0MPa;乙烯反应至0.78Kg后,反应体系降温,泄压,加入共聚单体己烯;升温至50℃,打开乙烯进料阀,通入乙烯;反应温度控制在70℃-72℃,反应压力控制在0.4MPa;

[0044] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料,加入助剂制成薄膜制品,其拉伸屈服强

度  $\geq 29\text{MPa}$ , 断裂伸长率  $\geq 1000\%$ 。

[0045] 实施例8

[0046] 在带搅拌催化剂制备釜中, 在氮气保护下, 加入有机溶剂( $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ 的直链烷烃)作为分散剂, 将乙氧基镁均匀分散于有机溶剂中, 在 $135^\circ\text{C}$ 温度下, 搅拌转数 $280\text{rpm}$ , 加入 $\text{TiCl}_4$ , 乙氧基镁/ $\text{TiCl}_4$ 的重量比为 $99.0\%$ ; 经过络合反应后, 洗涤、过滤、干燥, 得到催化剂;

[0047] 将三乙基铝及所制备催化剂随有机溶剂加入到反应釜内, 通入氢气; 釜温升至 $50^\circ\text{C}$ , 打开乙烯进料阀; 氢气/乙烯体积比为 $7.0$ ; 反应温度控制在 $80^\circ\text{C}\text{-}83^\circ\text{C}$ , 反应压力控制在 $1.0\text{MPa}$ ; 乙烯反应至 $0.75\text{Kg}$ 后, 反应体系降温, 泄压, 加入共聚单体丁烯-1; 升温至 $50^\circ\text{C}$ , 打开乙烯进料阀, 通入乙烯; 反应温度控制在 $70^\circ\text{C}\text{-}72^\circ\text{C}$ , 反应压力控制在 $0.5\text{MPa}$ ;

[0048] 双峰分布的高密度聚乙烯组合物为原料, 加入助剂制成薄膜制品, 其拉伸屈服强度  $\geq 28\text{MPa}$ , 断裂伸长率  $\geq 1000\%$ 。