[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08F 4/646
C08F 10/02
C08F 4/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194143.4

[45]授权公告日 2000 年 3 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1049897C

[22]申请日 1994.11.15 [24]颁证日 1999.11.27
[21]申请号 94194143.4
[30]优先权
[32]1993.11.15 [33]US[31]151,664
[86]国际申请 PCT/US94/13128 1994.11.15
[87]国际公布 WO95/13871 英 1995.5.26
[85]进入国家阶段日期 1996.5.14
[73]专利权人 美孚石油公司
地址 美国弗吉尼亚州
[72]发明人 罗业贵 T·E·诺林
S·D·施勒根伯格
P·P·施洛德卡 钱杨安琪
[56]参考文献
US4578373 1986. 3.25 C08F4/62
US5032562 1991. 7.16 C08F4/646

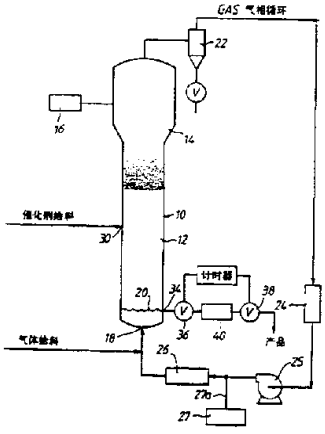
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 杨丽琴
审查员 曾宪鹏

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 用于乙烯聚合和共聚的催化剂组合物

[57]摘要

一种在载体上有两种过渡金属成分的乙烯聚合催化剂,其中一种过渡金属形式 为金属茂化合物。还存在一种用以活化非金属茂过渡金属组分的烷基铝活化剂 。载体是一种无水材料,制备方法是让(i)烷基镁浸渍的含硅烷醇的二氧化 硅与(ii)一种醇发生反应。该催化剂可在一单一反应器中生产具有双蜂值 分子量分布的乙烯共聚物。聚合在包括一个反应区(12),一个减速区(1 4)和一块分配板(20)的反应器(20)中进行。反应区(12)包括一 个供聚合物颗粒生长的床层和少量被可聚合气和缓和气成分连续流动而流化的 催化剂颗粒。分配板将循环气分散。循环气在一旋风分离器(22)中与催化 剂颗粒分离,通过冷却器(24),在压缩器(25)中进一步压缩,流过一 台换热器(26),与新鲜原料气合并,和穿过分配板(20)进入反应区(12),当达到需要的聚合度时,由反应器中回收有双蜂分子量分布的聚合物 颗粒。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用来生产双峰值分子量分布高密度和线式低密度乙烯聚合物和共聚物的催化剂组合物，它包括:

(a) 一种不含氧的烷基铝活化剂；和

(b) 一种含干燥无水载体的组合物，它含有一种被烷氧基铝活化的过渡金属茂化合物和一种非金属茂过渡金属，其中所述的烷氧基铝提供的铝与金属茂化合物的金属 M 的摩尔比 Al/M 为 50-500;

其中载体是以下物质的反应产物:

(1) 用 $R_mMgR'_n$ 浸渍的含 OH 基的二氧化硅，其中每个 R_m 和 R'_n 是含 1～12 个碳原子的烷基，每个 m 和 n 是 0、1 或 2，要求 m+n 等于 Mg 的价态，$R_mMgR'_n$ 的存在的量可提供 0.5:1～4:1 的 $R_mMgR'_n$:OH 的摩尔比；和

(2) 一种提供式为 R"O-的烷氧基的有机醇试剂，其中 R"是含 1～12 个碳的烷基；所说烷氧基可有效取代所说 $R_mMgR'_n$ 的 R_m 和 R'_n；所说试剂用量可有效提供 0.5～2.0 的醇: 镁的摩尔比。

2. 根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中每个 R_m 和 R'_n 是含 4～10 个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求 2 的一种催化剂组合物，其中每个 R_m 和 R'_n 是丁基。

4. 根据权利要求 2 的一种催化剂组合物，其中每个 R_m 和 R'_n 是正丁基。

5. 根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中 R"是 1～8 个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中所述的 Al/m 的

摩尔比为 75-300。

7. 根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中所述的 Al/M 的摩尔比为 100-200。

8. 根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中反应产物由以下步骤形成:

(i)提供一种非极性溶剂和一种含 OH 基的固体多孔二氧化硅的浆料;

(ii)用所说 $R_mMgR'_n$ 浸渍所说二氧化硅以形成一种中间物(ii)，其中 Mg:OH 基的比值小于 2，其中所说 $R_mMgR'_n$ 可溶于所说非极性溶剂;

(iii)用一定量 R″OH 处理步骤(ii)得到的中间物，R″OH 的量可有效提供 0.5 ~ 2.0 的 R″OH: $R_mMgR'_n$ 的摩尔比。

9. 根据权利要求 8 的一种催化剂组合物，它在(iii)以后，还包括附加步骤，它们是:

(iv)用 $TiCl_4$ 处理步骤(iii)的产物以形成一种含钛中间物；和

(v)将该含钛中间物与一种所说活化剂合并。

10.根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中非金属茂过渡金属是钛。

11.根据权利要求 10 的一种催化剂组合物，其中非金属茂过渡金属是四氯化钛。

12.根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中活化剂是三甲基铝。

13.根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中金属茂过渡金属是作为式 $Cp_xMA_yB_z$ 的一种化合物来提供，其中 Cp 是未取代或被 1 ~ 6 个碳原子的烷基或亚烷基取代的茂基；x 至少是 1；每个 A 和 B 是卤素或 1 ~ 8 个碳原子的烷基，y 加 z 是 3 或更小，要求 x+y+z 等于

M 的价态；M 选自钛、锆或铪。

14.根据权利要求 13 的一种催化剂组合物，其中金属茂化合物选自双－(茂基)锆二氯化物和双－(正丁基茂基)锆二氯化物。

15.根据权利要求 1 的一种催化剂组合物，其中金属茂化合物用甲基烷氧基铝溶液活化；其中二氧化硅的孔体积在 1.0cm^3/g～4.0cm^3/g 之间；其中溶液体积等于总孔体积。

16.生产双峰值分子量分布的高密度和线式低密度乙烯聚合物的一种方法，此方法包括在前面任一权利要求所限定的一种催化剂组合物存在下，在单一反应器中使乙烯聚合，从而生产双峰值分子量分布的高密度和线式低密度所说乙烯的聚合物。

17.生产双峰值分子量分布的高密度和线式低密度乙烯共聚物的方法，包括在权利要求 1－15 的任一项权利要求中的催化剂组合物存在下，在单一反应器中使乙烯与一种 C_3 至 C_8 α－烯烃共聚。

说明书

用于乙烯聚合和共聚的催化剂组合物

本发明涉及用于乙烯聚合和共聚的催化剂组合物，更具体地说，是双峰值分子量分布的高密度及线式低密度乙烯聚合物和共聚物的催化剂组合物.

商业上，聚乙烯是在无溶剂条件下，用催化剂在浆液中气相反应生产的. 为了在商业上适用于气相流化床方法，催化剂必须具有高活性和由此产生的高催化剂生产率，因为气相反应方法体系中没有催化剂残余物脱除步骤. 因此，留在聚合物产品中的催化剂残余物必须少到不会给后续加工和/或最终用户带来麻烦. 为此，专利文献大多涉及高活性及相应的高生产率新催化剂的开发.

使用过渡金属的金属茂化合物作为乙烯聚合和共聚催化剂即是这种开发之一. 金属茂化合物可用经验式 $C_pMA_yB_z$ 来描述. 这些化合物与甲基烷氧铝,Methylalumoxane,（MAO）结合，已被用来生产乙烯聚合物和共聚物，如乙烯和丙烯的均聚物，乙烯－丁烯和乙烯－已烯共聚物，可参见例子 US－A－4542199 和 US－A－4404344.

后来，正如 US－A－5032562 所例示说明的，已开发出含第二种过渡金属如钛的金属茂化合物催化剂，用来生产含一种高分子量成分和一种较低分子量成分的双峰值分子量分布产品. 能在单一反应器中生产双峰产品的催化剂的开发本身意义重大. 这一开发也为需要两个反应器生产双峰值产品的方法提供了一种替

换方案，原方法是在第一反应器中生产一种分子量成分并将其转移到第二反应器中完成生产另一种不同分子量成分的聚合过程.

烷氧基铝(Alumoxanes)，如甲基烷氧基铝（MAO），与作为助催化剂的金属茂化合物一起使用．烷氧基铝的类别包括用以下分子式表示的齐聚线式和/或环式烷基烷氧基铝；$R''-(Al(R''')-O)_k-AlR''_2$表示齐聚线式烷氧基铝；$(-Al(R''')-O-)_l$表示齐聚环式烷氧基铝，其中k是1～40，最好是10～20，l是30～40，最好是3～20，R‴是C_1-C_8烷基基团，最好是甲基.

通常生产甲基烷氧基铝的方法是让三甲基铝与水或水合无机盐，如$CuSO_4 \cdot 5H_2O$或$Al_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$反应．甲基烷氧基铝也可在聚合反应器中现场产生，方法是向反应器中加入三甲基铝和水或含水无机盐．MAO是分子量分布很宽的齐聚物混合物，平均分子量通常为1200．MAO通常以在甲苯中溶液的形式保存．虽然MAO溶液在流化床反应器温度下仍为液体，而MAO本身在室温下是固体.

文献中报导的大多数关于用甲基烷氧基铝作金属茂化合物的助催化剂的实验是用浆液或溶液方法，而不是用气相流化床反应器方法进行的.

当将MAO溶液以足够大的量提供液体与催化剂的金属茂化合物接触而直接供料给气相反应器时，反应器会发生堵塞．发生这种堵塞是由于MAO溶液在反应器内壁形成液膜．当催化剂与这层液膜接触时，即被活化，活化催化剂与乙烯反应形成聚合涂层，它逐渐长大直至反应器被堵．此外，由于基本上所有的活化都发生在器壁上，所以MAO不能均匀分布到催化剂颗粒上．如此产生的非均匀聚合导致催化剂活性降低，产品性质变差.

根据本发明，一种生产双峰值分子量分布的高密度和线式低

密度乙烯聚合物和共聚物的催化剂组合物得以提供，它包括：

(a)一种不含氧的烷基铝活化剂；和

(b)一种含有干燥无水载体的组合物，它含有一种被烷氧基铝活化的过渡金属茂化合物和一种非金属茂过渡金属，其中所述的烷氧基铝提供的铝与金属茂化合物的金属 M 的摩尔比 Al/M 为 50-500；其中载体是以下物质的反应产物：

(1)含羟基的氧化硅，用 RmMgR′ n 浸渍，其中，每个 Rm 和 R′ n 是含 1 ~ 12 个碳原子的烷基，每个 m 和 n 是 0，1 或 2，要求 m+n 等于 Mg 的价态，RmMgR′ n 存在的量要使 RmMgR′ n：OH 的摩尔比为 0.5:1 ~ 4：1；和

(2)提供分子式为 R″ O - 的烷氧基的有机醇试剂，其中 R″ 是含 1 ~ 12 个碳原子的烷基；所说烷氧基可有效地取代所说 RmMgR′ n 的 Rm 和 R′ n，所说试剂用量可有效提供 0.5 ~ 2.0 的醇：Mg 的摩尔比。

在一实施方案中，所说烷基铝活化剂使所说非金属茂过渡金属得到活化。

在一优选的实施方案中，反应产物的生成借助于：

(i)提供一种非极性溶剂和一种含 - OH 基团的固体多孔二氧化硅的浆液；

(ii)用所说 RmMgR′ n 浸渍所说二氧化硅，以生成一种中间物(ii)，其中 Mg:-OH 基团的比小于 2，其中所说 RmMgR′ n 可溶于所说非极性溶剂；

(iii)用一定量的 R″ OH 处理步骤（ii）的中间物，R″ OH 的量可有效提供 0.5 ~ 2.0 的 R″ OH：RmMgR′ n 的摩尔比。

这一实施方案最好在步骤(iii)之后，还增加一些步骤，包括：

(iv)用 $TiCl_4$ 处理步骤(iii)的产品以生成一种含钛中间物；和

(v)将该含钛中间物与一种所说活化剂合并.

如前所说明的，该催化剂载体上至少有两种过渡金属成分；两种过渡金属成分之一是以金属茂化合物的形式提供的．负载的过渡金属被一种不含水和铝的齐聚及聚合含氧化合物的铝化合物所活化．聚合产物含两种不同分子量的成分，一种的分子量比另一种大．其膜产品在高注道挤出中表现出优良的落锤冲击性能（DDI）和优良的膜泡稳定性．

本发明涉及一种催化剂及其在制备双峰值分子量分布乙烯聚合物和共聚物中的应用，它可在一个反应器中制备．该催化剂载体上至少含两种过渡金属成分；两种过渡金属成分之一是以金属茂化合物的形成提供的．负载的过渡金属被一种铝的无氧化合物所活化．根据本发明，不需要向反应器（浆液或气相流化床）供给烷氧基铝（例如甲基烷氧基铝）来活化以金属茂化合物形式提供的过渡金属．

含至少两种过渡金属的催化剂的活性最低有约1000g聚合物/g催化剂或约200kg聚合物/g每种过渡金属，一种过渡金属以金属茂化合物的形式存在，另一种以非金属茂化合物的形式存在．

本发明的催化剂包括一种含烷基铝化合物，例如不含烷氧基铝和不含水或烷基铝化合物的含氧齐聚物和共聚物的三烷基铝的助催化剂，和一种含一种载体，一种烷氧基铝和至少一种金属茂化合物的催化剂前体；在一种实施方案中，催化剂还包括一种非金属茂过渡金属源．

载体材料可以是一种固态、颗粒状、多孔的、最好是无机物材料，例如硅和/或铝的一种氧化物．载体材料可以干粉形式使用，平均颗粒大小在约1微米到约500微米之间，最好在约10微米至约250微米之间．载体的表面积可为至少每克约3平方米

（ m^2/g ），最好是至少约 $50m^2/g$ 直至约 $350m^2/g$. 载体材料应该是干燥的，即不含吸收水分，可用在约 100 ℃至约 1000 ℃，最好在约 600 ℃加热的方法进行载体材料的干燥. 当载体是二氧化硅时，至少将其加热至 200 ℃，优选是约 200 ℃至约 850 ℃，最优选是约 600 ℃. 载体材料必须至少含有一些活泼羟茎（ OH ）基团以产生本发明催化剂组合物.

在最优选的实施方案中，载体是二氧化硅，在其用于合成催化剂的第一步骤之前，用氮气将其流化并在约 600 ℃下加热 16 小时进行脱水以使表面羟基基团浓度达到约每克 0.7 毫摩(mmols/g). 最优选实施方案的二氧化硅是一种大表面积，无定形二氧化硅(表面积 = $300m^2/g$; 孔容积在 1.0-4.0cm^3/g 之间)，它是一种由 Chemical Division of W.R.Grace and Company 以商品名 Davison 952 或 Davision 955 销售的一种材料. 这种二氧化硅是，例如由喷雾干燥法制得的球形颗粒. 购得的二氧化硅未经煅烧；如前所说，必须经过脱水.

催化剂合成在无水和无氧以及惰性条件下进行. 载体分散在溶剂中形成浆液.

含所说（ OH ）基团的载体材料，可制成在非极性溶剂中的浆液，所得浆液与至少一种具有下述的经验式的有机镁化合物接触. 制备载体在溶剂中浆液的方法是，最好在搅拌下将载体加进溶液中，将混合物加热至约 25 ℃ - 约 70 ℃，最好约 40 ℃ - 约 60 ℃. 对原来加入的非金属茂过渡金属，温度要严格；因为浆液中约 90 ℃的温度会导致后来加入的过渡金属失活. 因此，所有催化剂前体合成步骤最好在 90 ℃以下进行. 然后浆液在前述加热过程继续进行的条件下，与上述有机镁化合物接触.

有机镁化合物具有经验式

$RmMgR'_n$

其中 R 和 R′ 是相同或不同的 C_1 ~ C_{12}烷基，优选是 C_2 ~ C_{12}烷基，较优选是 C_4 ~ C_{10}烷基，更优选是 C_4 ~ C_8正烷基，而最优选是R和R′是正丁基，每个m和n是0、1或2，要求m+n等于Mg的价态。

适用的非极性溶剂是本专利申请中所有作用物都可在其中使用的物质。即有机镁化合物和过渡金属化合物至少可部分溶解，而且在反应温度下是液体。优选的非极性溶剂是烷烃，例如异戊烷，已烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷，虽然，多种其它物质，包括环烷烃，如环已烷、芳烃如苯、甲苯和乙苯等也可使用。最优选的非极性溶剂是异戊烷。非极性溶剂在使用前应当纯化，例如用通过硅胶和/或分子筛穿流的方法除去痕量水、氧、极性化合物和其它可对催化活性有害的物质。

在最优选的合成这--催化剂的实施方案中，重要的是只加能物理地或化学地沉积到载体上的量的有机镁化合物，因为溶液中任何过量的有机镁化合物都可与其它合成化学品发生反应而载体外沉淀。载体干燥温度影响载体上能得到的有机镁化合物中心数目，干燥温度越高，中心数目越少。所以，有机镁化合物与羟基的摩尔比会变化，而且必须根据具体情况来确定，最好要保证只向溶剂中加入能沉积在载体上那样多的有机镁化合物而不将任何过量的有机镁化合物留在溶液中。而且，可以相信沉积在载体上的有机镁的摩尔数大于载体上羟基的摩尔含量。于是，下面给出的摩尔比只想作为近似的指标，而本实施方案中有机镁化合物的精确量必须由上面讨论的限制条件来控制，即最好不要多于能沉积在载体上的量。如果加到溶剂中的量多于这--数量，余者可与非金属茂过渡金属发生反应，由此在载体外形成沉淀，对我们催

化剂的合成有害：通常这是不希望的，不大于载体上的沉积量的有机镁化合物的量可用任何通用方法来确定，例如，在搅拌下，将有机镁化合物加进载体在溶剂中的浆液中直至有机镁化合物作为溶剂中的溶液而被检出。

例如，对在约 600 ℃下加热的载体，加入浆液中有机镁化合物的量，可使固体载体上 Mg 对羟基（ OH ）的摩尔比为约 0.5:1 到约 4： 1，优选是约 0.8:1 至约 3： 1，更优选的是约 0.9:1 至约 2： 1，最优选是约 1： 1。有机镁化合物溶于非极性溶剂形成一种溶液并由溶液中沉积到载体上。

还可以加入超过载体可沉积量的金属有机镁化合物，然后再用例如过滤和洗涤方法除去任何多余的有机镁化合物。但是，这一替代方案比起上述的最优选实施方案来，是不希望的。

将用有机镁处理的载体与一种含 RO － 基团的有机醇试剂（ ROH ）接触，该基团有反应活性或能取代镁上的烷基。该有机醇的量可有效提供 0.5 － 0.2，最好是 0.8 － 1.5 的 ROH： Mg 比例。

让二氧化硅担载的镁化合物与有机醇试剂在浆液中进行接触。进行接触的温度范围为 25 ℃～ 80 ℃，最好是 40 ℃～ 70 ℃。

有机醇试剂中的烷基可含 1 ～ 12 个，最好含 1 ～ 8 个碳原子；在下面一个实施方案中，它是含 2 ～ 4 个，特别是 4 个碳原子的一种烷基（丁基）。在本发明催化剂合成中如包括醇试剂步骤，可生产比没有该步骤时活性高得多的催化剂，需要的非过渡金属（例如钛）少得多，比用过渡金属茂化合物成分生产的产品成分活性高得多。

在将有机醇试剂加入浆液过程完成之后，浆液与一不含被取代或未取代的茂基基团的非金属茂过渡金属化合物接触。浆液温

度优选保持在约 25 - 70 ℃，更优选保持在约 40 ℃至约 60 ℃．如上所述，该浆液温度为 80 ℃或更高会导致非金属茂过渡金属失活．正如 Chemical and Engineering News 63(5),27 1985 所发表的，这里所用非金属茂过渡金属化合物是元素周期表中 4A 和 5A 族金属的化合物，要求这些化合物可溶解于非极性溶剂中．这些化合物的非限制性例子是钛和钒的卤化物，例如四氯化钛，$TiCl_4$，四氯化钒，VCl_4，三氯化氧钒 $VOCL_3$，钛和钒的烷氧化物，其中烷氧部分有一个含 1 ~ 约 20 个，最好是 1 ~ 约 6 个碳原子的支链或非支链烷基．优选的过渡金属化合物是钛的化合物，最好是四价钛化合物．最优选的钛化合物是四氯化钛．以非金属茂化合物形式存在的钛和钒的量在 Ti:Mg 摩尔比为 0.3 ~ 1.0 之间，最好是在 0.5 - 0.8 之间．

也可使用这些非金属茂过渡金属化合物的混合物，一般对它们没有限制．任何可单独使用的过渡金属化合物也能与其它过渡金属化合物联合使用．

在加入非金属茂过渡金属化合物以后，浆液溶剂用蒸发或过滤方法除去以得到自由流动的粉末，下一步可加入金属茂化合物．该金属茂化合物用一种烷氧基铝进行活化．

该金属茂化合物具有 $C_{px}MA_yB_z$ 形式的分子式，其中 C_P 是一种未取代或取代的茂基，M 是锆或铪，A 和 B 是属于包括卤素原子、氢或烷基在内的一类物种，在金属茂化合物的上述分子式中，优选的过渡金属原子 M 是锆．在金属茂化合物的上述分子式中，C_p 基团是一种未取代的，单或多取代的茂基；x 至少为 1．茂基上的取代物最好是直链 C_1 ~ C_6 烷基．茂基也可以是双环或三环基团、如茚基、四氢茚基，芴基或部分氢化的芴基的一部分，以及取代的二环或三环基团的一部分．在上面金属茂化合物分子

式中 x 是 2 的情况下，茂基也可被多亚甲基或二烷基硅烷基团，如 $-CH_2-$，$-CH_2-CH_2-$，$-CR^{IV}R^{V}-$ 和 $-CR^{IV}R^{V}-CR^{IV}R^{V}-$，其中 R^{IV} 和 R^{V} 是短链烷基或氢，$-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-$ 及类似的基团所桥链．如果上面金属茂化合物分子式中 A 和 B 取代基是卤素，它们属于氟、氯、溴或碘之类；y+z 是 3 或更小，要求 x+y+z 等于 M 的价态．如果上面金属茂化合物分子式中的取代基 A 和 B 是烷基，它们最好是直链或支链 C_1 ~ C_8 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基，正己基或正辛基．

适宜的金属茂化合物包括双茂金属二卤化物，双（茂基）金属氢化卤化物，双（茂基）金属单烷基单卤化物，双（茂基）金属双烷基和双（茚基）金属二卤化物，其中金属是锆或铪，卤化物基团最好是氯，烷基是 C_1 ~ C_6 烷基，金属茂化合物的例示的但不是限制的例子包括：双（茂基）锆二氯化物，双（茂基）铪二氯化物，双（茂基）锆二甲基，双（茂基）铪二甲基、双（茂基）锆氢化氯化物，双（茂基）铪氢化氯化物，双（正丁基茂基）锆二氯化物，双（正丁基茂基）铪二氯化物，双（正丁基茂基）锆二甲基，双（正丁基茂基）铪二甲基，双（正丁基茂基）锆氢化氯化物，双（正丁基茂基）铪氢化氯化物，双（五甲基茂基）锆二氯化物，双（五甲基茂基）铪二氯化物，茂基—锆三氯化物，双（茚基）锆二氯化物，双（4,5,6,7－四氢－1－茚基）锆二氯化物，和乙烯－〔双（4，5，6，7－四氢－1－茚基）〕铪二氯化物．本技术实施方案中所用金属茂化合物可以以结晶固体、芳烃中的溶液或担载形式使用．

烷氧基铝可在催化剂制备过程的任何阶段浸渍到载体中．在本实施方案中，由烷氧基铝提供的铝的量足以使 Al:过渡金属（由

金属茂化合物提供）的摩尔比达到 50 ~ 500 之间，最好是 75 ~ 300 .

烷氧基铝的种类包括齐聚线式和/或环式烷氧基铝，可用以下分子式表示: $R'''-(Al(R''')-O)_k-AlR'''_2$ 表示齐聚、线式烷氧基铝，$(-Al(R''')-O-)_\ell$ 代表齐聚环式烷氧基铝，其中 k 是 1 ~ 40，最好是 10 ~ 20，ℓ 是 3 ~ 40，最好是 3 ~ 20，R''' 是 C_1 ~ C_8 烷基，最好是甲基. MAO 是分子量分布很宽的齐聚物混合物，平均分子量通常约 1200 . 保持 MAO 的典型溶液是甲苯溶液. MAO 溶液在流化床反应器温度下保持液态.

活化的金属茂化合物成分加入载体的方法有多种，可单独或与烷氧铝--起加进由添加非金属茂过渡金属得到的浆液中.

也可以根据将烷氧基铝浸入载体孔中的独特方法，在加入非金属茂过渡金属化合物后，蒸去载体中的溶液，以形成自由流动的粉末. 然后浸渍该自由流动的粉末，方法是测定载体孔容，提供体积与载体总孔容相同或少些的烷氧基铝（或金属茂烷氧基铝）溶液，回收干的催化剂前体. 得到的自由流动粉末，本文称作催化剂前体，与活化剂（有时称为助催化剂）混合.

因此，含固体烷氧基铝和溶剂的溶液的体积可能变化. 在--优选的将烷氧基铝加入载体的实施方案中，将烷氧基铝加入载体材料而合成催化剂的控制因素之一是二氧化硅的孔容积，在该优选实施方案中，浸渍载体材料的方法是，在不形成载体材料如二氧化硅在烷氧基铝溶液中浆液的情况下，浸渍烷氧基铝溶液. 烷氧基铝溶液的体积是以充满载体材料的孔而不形成溶液体积超过二氧化硅孔体积的浆液；因此；烷氧基铝溶液的最大体积最好不超过载体材料样品总的孔体积. 烷氧基铝溶液的这--最大体积保证不形成二氧化硅的浆液. 因此，如果载体材料的孔体积是

1.65cm^3/g，那么，烷氧基铝的体积就等于或小于1.65cm^3/g．由于这一限制条件，浸渍的载体材料在浸渍后立刻变干，虽然载体的孔被溶剂所充填．

用加热和/或在惰性气化，如氮产生的正压下，可将溶剂从浸渍了烷氧基铝的载体材料的孔中除去．如果使用该法，要控制该步骤中的条件以减少，如果不是清除的话，浸渍载体粒子的凝聚和/或烷氧基铝的交连．在该步骤中，可用相当低的加温条件，约40 ℃以上，约50 ℃以下，进行蒸发的办法除去溶剂而避免催化剂粒子的凝聚和烷氧基铝的交连．虽然溶剂的去除也可在比40 ℃以上和50 ℃以下的范围所规定的温度高的温度下进行，但必须使用非常短的加热时间程序以避免催化剂粒子的凝聚和烷氧基铝的交连．

在一优选的实施方案中，金属茂化合物在用溶液浸渍载体之前加到烷氧基铝溶液中，还如上所述，同时含有金属茂化合物的烷氧基铝溶液的最大体积是载体材料样品的总孔体积．由烷氧基铝提供的铝、记作Al，与金属茂化合物金属，记作M（例如Zr）的摩尔比的优选范围是50 - 500，更优选是75 - 300，而最优选是100 - 200．本发明的一个附加优点是这一Al:Zr比可直接控制．在一优选实施方案中，烷氧基铝和金属茂化合物，在用于浸渍步骤之前，在约20 ℃至80 ℃温度下一起混合0.1 - 6.0小时．金属茂化合物和烷氧基铝的溶剂可以是适宜溶剂，如芳烃，卤化芳烃、醚、环醚或酯，最好是甲苯．

由有机镁化合物，非金属茂过渡金属和活化金属茂化合物形成的催化剂前体成分，现在必须用一种助催化剂进行活化．助催化剂是一种无水、无含氧齐聚物的烷基铝化合物．

助催化剂可以是不含烷氧基铝的三烷基铝．最好用三甲基铝

（TMA）作助催化剂或活化剂. TMA 活化剂的量优选的是足以提供约 10：1 至约 1000：1 的 Al:Ti 摩尔比，更优选地是约 15：1～约 300：1，而最优选是约 20：1～约 100：1．该催化剂在长时间内表现出高活性，而失活很少.

本发明催化剂前体含金属茂化合物和烷氧基铝，以颗粒形式供料给乙烯气相聚合和共聚的流化床反应器. 而且，根据本发明，助催化剂和活化剂是在没有烷氧铝溶液的情况下供料给乙烯聚合和共聚流化床反应器.

使用按照本发明催化剂生产的聚合产物含两种不同分子量成分，一种 MW 成分的分子量大于另一种成分的分子量. 双峰值分子量分布产物中，较大分子量成分具有较窄的分子量分布. 这些树脂比用其它催化剂生产的树脂表现出较好的鼓泡稳定性，后者中大 MW 的 MWD 相当宽. 鼓泡稳定性是在商业允许的速度下，在薄规(thin gauge)下（<1 mil (25 μ))模速为(10～20 lb/hr · inch(0.18～0.36kg/hr · cm）操作的高注道挤膜设备中使用的树脂产品的先决条件.

产品表现出用 ASTM D 1709 测定的优良的落锤冲击韧性（DDI）. 产品的落锤冲击韧性对标称的 1 mil(25 μ)薄型薄膜（DDI）在 150～800g 范围，优选是 300～800g，最优选是 400g～800g.

乙烯聚合物，及乙烯与 1 种或多种 C_3～C_{10} α－烯烃的共聚物，可按照本发明进行生产. 例如，有两个单体单元的共聚物和有三个单体单元的三元共聚物同样可能. 这种聚合物的具体例子包括乙烯/1－丁烯共聚物，乙烯/1－己烯共聚物和乙烯/4－甲基－1－戊烯共聚物.

氢可用作本发明聚合反应的链转移剂. 气相中所用氢/乙烯比

例在每摩尔乙烯约 0 至约 2.0 摩尔氢之间变化．任何对催化剂和作用物是惰性的气体也都可存在于气体物流中．

乙烯/1－丁烯和乙烯/1－已烯共聚物是本发明方法中和用本发明催化剂聚合的最优选共聚物．按照本发明生产的乙烯共聚物最好含至少 80 重量％的乙烯单元．本发明的助催化剂也可与本发明的催化剂前体一起使用，对丙烯和其它α－烯烃进行聚合或共聚．

在本发明另一实施方案中，本发明催化剂表现出对乙烯和更高级α－烯烃聚合的高活性，并且可以合成分子量分布很宽，一般有双峰值分子量分布的乙烯聚合物和共聚物，树脂混合物中含有一种较高分子量成分和一种较低分子量成分．该双峰树脂记作 MFR，其分子量分布是约 70 至约 200．

现在对附图加以说明，其中：

图 1 是实施例 4 产品的凝胶渗透色谱图；

图 2 是实施例 3 产品的凝胶渗透色谱图；

图 3 是双峰值分子量分布树脂产品的凝胶渗透色谱图，其中树脂的一种成分是在一组聚合条件下生产的，另一成分是在第二组条件下生产的；和

图 4 是进行气相聚合（和共聚）的流化床反应器的流程图．

参照图 4，反应器 10 由一个反应区 12，一个减速区 14 和分配板 20 组成．虽然所有冷区（反应器中温度低于气相反应器中任何成分由气体变为液体的温度的区域），都可能发生堵塞，但分配板的堵塞最容易发现，因为它会因流动受阻而导致穿越分配板的压力降迅速增加．这种流动受阻也导致流化模式的变化及反应器内壁的堵塞．反应器回路的最低温度是反应器入口，分配板以下．流化床反应器系统中其它最冷部分包括冷却器和冷却器与

底端之间的管道.

反应区 12 包括一个供聚合物颗粒生产的床层和被可聚合的和调节的(modifying)气体成分的连续流动而流化的少量催化剂颗粒. 为了保持适宜的流化床，穿过床层的气体质量流速必须高于流化所需的最低流速，优选流速是约 1.5 对约 10 倍 Gmf，更优选是约 3 至约 6 倍的 Gmf. Gmf 用来作为实现流化所需最小气体质量流速的略语的公认形式，C.Y.Wen and Y.H.Yu,"流化机理"，Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol,62,p.100-110(1966). 分配板 20 的目的是将循环气分散，用足以使床底保持流化的速度穿过床层. 用高循环比将气体循环至并穿过床层的办法来达到流化，典型地，循环气体流速是补充气体(make-up gas)原料的约 50 倍. 补充气通过旋风器 20，过滤器 24（任选的），在压缩机 25 中被压缩，流过换热器 26 再回到床层. 分配板 20 的目的是将循环气分散，使之以足以维持流化的速度穿过床层. 分配板可以是筛网、条孔板、孔板、泡罩形板等. 板的元件可全部为固定式，也可象 US - A - 3298792 中公布的，是可动式的.

一般使流化床反应器在低于聚合物粒子烧结温度的温度下操作很重要. 为了用本发明方法生产乙烯共聚物，优选的操作温度是约 30 ℃ ~ 115 ℃，而最优选的温度是约 75 ℃ ~ 95 ℃. 用约 75 ℃ ~ 95 ℃的温度制备密度约 0.91 ~ 0.92g/cm^3 的产品，用约 60 ℃ ~ 100 ℃的温度制备密度为约 0.92 ~ 0.94g/cm^3 的产品，用约 90 ℃ ~ 115 ℃的温度制备密度为 0.94 ~ 0.96g/cm^3.

流化床反应器操作在高至 1000psi（6.9Mpa）的压力，最好操作在 150 ~ 350psi(1.0 ~ 2.4Mpa）之间的压力，在该范围内较高压力下操作有利于传热，因为压力增加使气体的单位体积

热容增加.

部分或完全活化的催化剂以等于其消耗速度的速度由分配板以上的某点注入床层. 由于本发明实际使用的催化剂活性很高，将充分活化的催化剂注入分配板以下的区域会导致这里开始发生聚合，最终造成分配板堵塞. 而注入床层，有助于催化剂在整个床层的分布并阻止催化剂局部高浓点的形成.

聚合物在床层中生产速度由催化剂注入速度加以控制. 由于催化剂注入速度的任何变化都会使反应热产生速度发生变化，所以要调节循环气温度以适应放热速度的变化. 当然，无论沸腾床还是循环气冷却系统，都需要完善的仪器来检测床层内的温度变化，以便使操作人员对循环气温度作适当的调整.

由于放热速度与产物生成直接相关，测量穿过反应器气体的温升（入口气温度与出口气温度之差）即可确定在固定气体流速下，聚合物颗粒的生成速度.

在一组给定的操作条件下，以等于聚合物产品颗粒生成速度的速度取出一部分床层作为产品，可使流化床维持在基本不变的高度.

实施例

（Ⅰ）催化剂制备

首先制备催化剂的含钛成分并将其离析为自由流动的粉末. 催化剂的锆成分用上述“干燥”浸渍法制备.

实施例 1

（A）钛催化剂成分的制备，将 541 克 Davison 级 995 -（煅烧温度 600 ℃）二氧化硅称入一个 2 加仑（$0.008m^3$）有搅拌浆的不锈钢高压釜中. 然后，将大约 4.8 升干燥异戊烷加入高压釜并将搅拌速度设置在 100rpm . 二氧化硅/异戊烷浆液的温度是 54

℃ ~ 58 ℃. 然后，将 546cm^3 二丁基镁（ 0.713mmol/ml ）加入浆液. 将高压釜的内含物搅拌 60 分钟. 然后，加入 35.6cm^3 纯 1 - 丁醇并继续搅拌一小时. 最后，将 21.4cm^3 四氯化钛加入高压釜并继续搅拌 60 分钟. 然后，在氮气吹扫下蒸发，除去所有溶剂. 得到的催化剂是 496 克黄褐色自由流动粉末. 其中含 Ti 1.48wt%; 含 Mg1.48wt%.

（ B ）小批量催化剂制备；溶液（ A ）；将 0.0850 克 $(BuC_p)_2ZrCl_2$ 转入 30cm^3 血清瓶并加入 4.5cm^{3}4.67 摩/升（ 1.37wt.%）甲基烷氧基铝溶液. 将该瓶振荡大约 1 分钟，以形成一种黄色溶液，立即按下述方法使用.

在惰性气氛中，将 2.508 克上述含钛催化剂〔（ A ）钛催化剂成分制备〕加入一个 300cm^3 含用来剧烈搅拌催化剂粉末的磁力搅拌棒的锥形瓶中. 然后在室温下，将 3.76cm^3 上述溶液（ A ）在 12 分钟内逐滴加入瓶中，所用溶液（ A ）的总体积使含钛催化剂在整个滴加时间内总是干的. 但在此滴加时间内，该淡黄褐色含钛催化剂变成深褐色. 最后，将锥形瓶放入定温在 55 ~ 60 ℃ 的油浴中. 溶液（ A ）中残余的甲苯用氮吹扫方法除去以得到干燥的黄褐色自由流动粉末.

实施例 2

大批量催化剂制备: 溶液 B： 12.95 克（ $BuC_p)_2ZrCl_2$ 转移到一个 1 升烧瓶中并加入 687ml4.67mol/l 甲基烷氧铝溶液. 将烧瓶振荡大约 1 分钟，以形成黄色溶液，将其转移到一个 1.5 升不锈钢 Hoke 高压弹中并立即按下述方法使用.

在惰性气氛中，将 465 克前述含钛催化剂〔（ A ）钛催化剂成分制备〕加入 2 加仑（ 0.008m^3 ）内有搅拌催化剂粉末用的螺旋搅拌器，外有定温在约 30 ℃ 夹套的玻璃反应器. 搅拌器设在

125rpm．然后，在45分钟内以每隔30～60秒约5～10cm^3一份的速度将Hoke高压弹中的内含物（溶液B）加入含钛催化剂中．所用溶液（B）的总体积要使含钛催化剂在整个加入时间内都是干的．但在加入时间内，淡黄褐色含钛催化剂变成深褐色．溶液（B）加完后，将夹套温度定在45℃并用氮气吹扫5小时以便将剩余的甲苯除去．此后，催化剂是深褐色自由流动粉末．分析结果:Mg 0.99wt.%,Ti,0.96wt.%,Al,11.09wt.%,Zr,0.43wt.%.

实施例3

聚合——浆液

用实施例2中双金属(Ti/Zr)组合物制备乙烯/1－已烯共聚物以生产较高分子量的HDPE．

于1.6升不锈钢高压釜中，在大约47℃，装入0.750升干已烷．在氮气缓慢吹扫下，加入0.030升干1－已烯和4.0m mols三甲基铝（TMA）．将反应器封闭，搅拌速度定在大约900rpm，内部温度升至85℃，用氢气将内部压力由7psi提高到13psi(48～90Kpa）．通入乙烯使反应器内部压力保持在大约200psi（1.4Mpa）．然后，将实施例2的催化剂组合物加入有乙烯余压的反应器，升高温度并保持在95℃．聚合继续进行60分钟，然后停止供应乙烯，让反应器冷却至室温．收集到36.6克聚乙烯．聚合物的HLMI是4.3，说明其分子量相当高．它的GPC色谱图示于图2．

实施例4

聚合——气相流化床反应器．

实施例2的催化剂在以下条件下加入一流化床气相反应器

乙烯: 185psi(1.28Mpa)

H_2/C_2 0.009

己烯/乙烯 0.013

反应器温度 90 ℃

助催化剂 TMA（三甲基铝）占乙烯进料的 300ppm.

实施例 5

产品——Alpine 薄膜生产线

实施例 4 中生产的聚合物，HIMI 为 5.9,MFR 为 128，给出的 GPC 色谱图 HMW/LMW 比为 64.2/35.8，如图 1 所示，将它加工成 0.5 和 1.0 mil（13 和 25 μ）的 HDPE 膜. 冲击韧度数据表示于下:

树脂	FI/MFR	1.0mil 落锤冲击度（25 μ）	0.5mil 落锤冲击度（13 μ）
实施例 4	5/111	752	415
串级样品 (Tandem)	7/110	275	395

对粒状树脂进行稳定包装以后所得压片的值.

实施例 4 中由气相反应器生产的聚合物和由浆液反应器生产的聚合物（实施例 3）的分子量分布（MWD）用凝胶渗透色谱（GPC）进行测定，结果清楚地表明，两种聚合物都具有双峰值 MWD（图 1 和图 2. 图 3 表示在串级气相反应器中制备的一种 HDPE 聚合物的 GPC 色谱图. 比较 GPC 色谱图可以看出，在单一反应器（气相或浆液）中用本发明的催化剂制备的聚合物具有与在串级反应器中制备的聚合物相似的双峰值 MWD.

目前，具有双峰值 MWD 的 HDPE 的商业样品是用串级反应器方法生产的. 在该方法中，催化剂在很少量作为链传递剂的氢

存在下，暴露于一台反应器，然后转移到有较大量氢的第二台反应器．第一台反应器生产高分子量成分，而第二台反应器生产低分子量成分．

用落锤冲击法（DDI）测量的膜韧度性质表明，用双金属催化剂在单一反应器中制备的树脂具有比在串级气相反应器中生产的树脂性能好得多．本发明的聚合物还表现出优良的膜鼓泡稳定性而不必在挤压机中，成膜之前对树脂进行特殊处理．

说 明 书 附 图

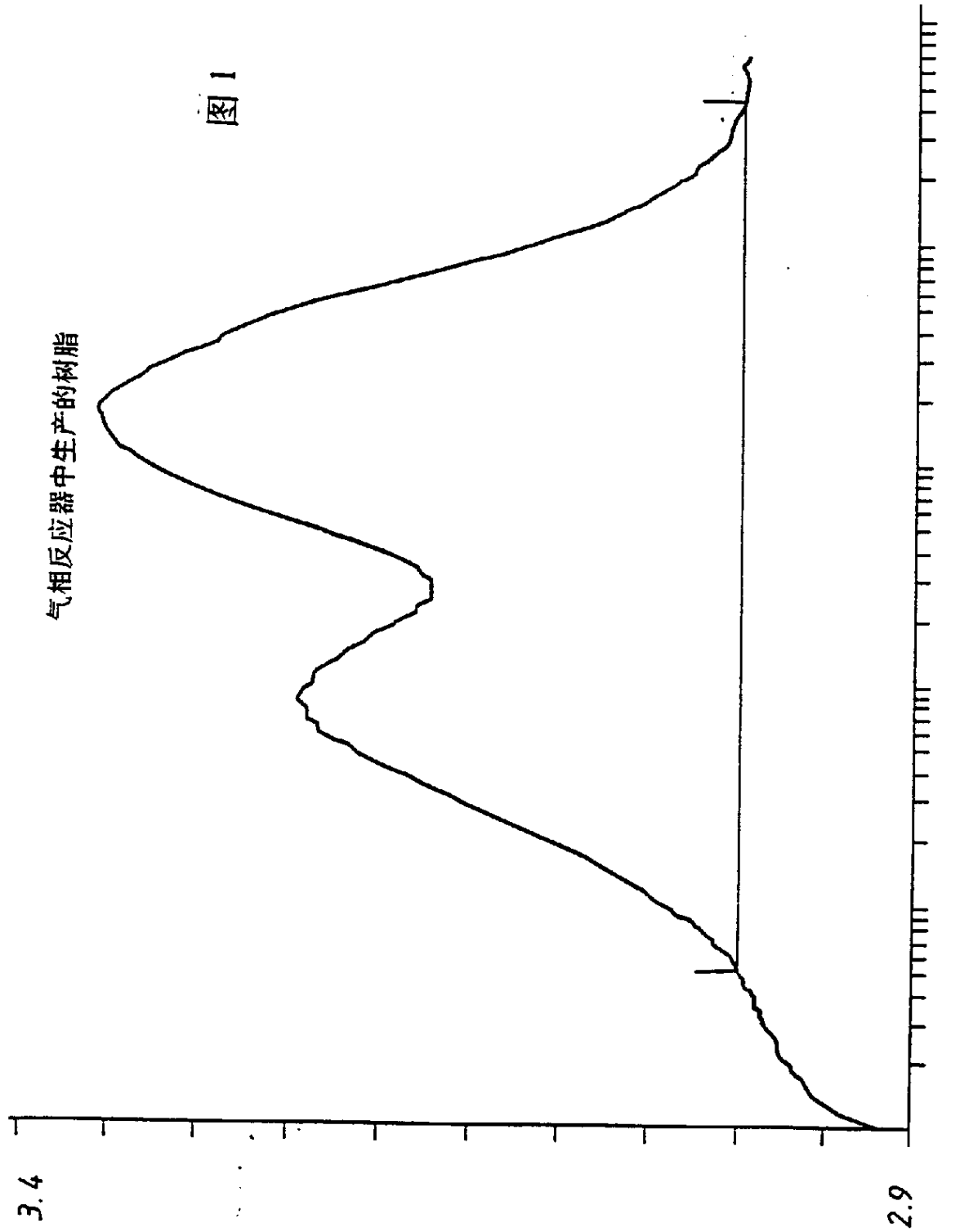


图 1

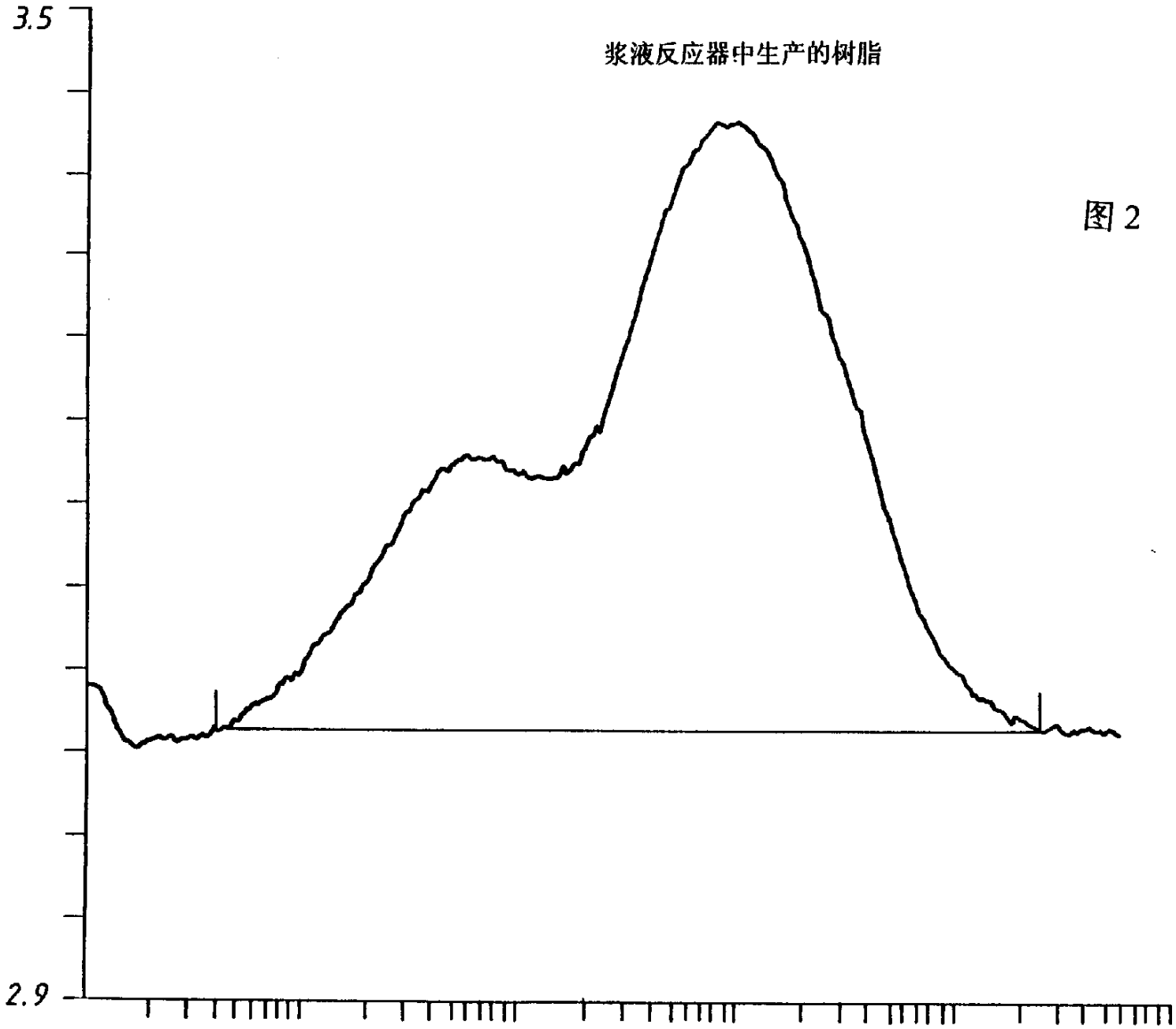


图 2

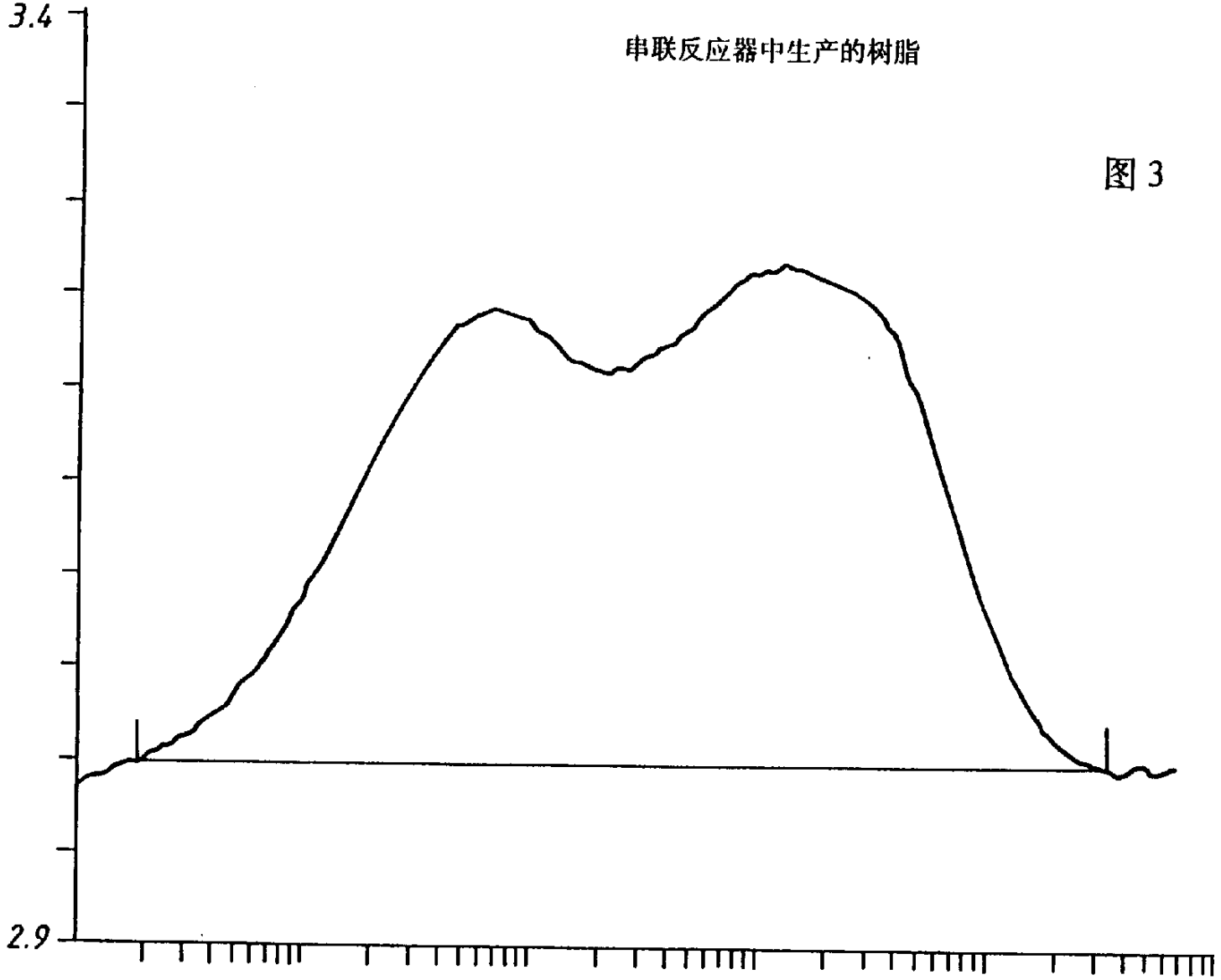


图 3

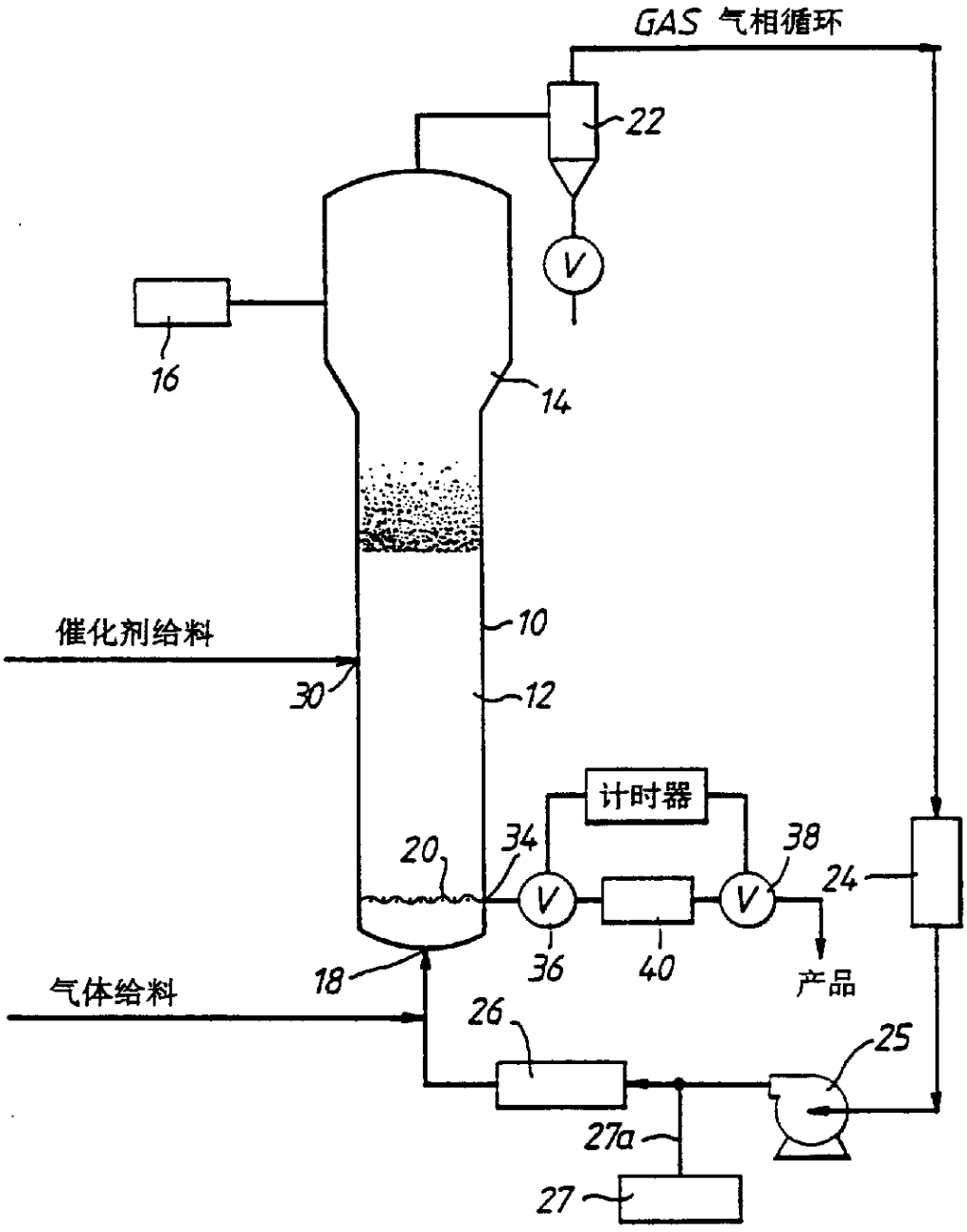

GAS 气相循环
22
V
16
14
催化剂给料
30
10
12
计时器
20
34
38
24
V
V
36
40
产品
18
气体给料
26
25
27a
27

图 4