



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103987736 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201280061143.2

(22)申请日 2012.12.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103987736 A

(43)申请公布日 2014.08.13

(30)优先权数据

11075269.8 2011.12.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/005089 2012.12.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/087185 EN 2013.06.20

(73)专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72)发明人 A·A·巴提娜斯-吉乌特斯

N·H·弗莱德利施 T·施费恩

E·祖德玛

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51)Int.Cl.

C08F 4/651(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 4/656(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101970508 A,2011.02.09,

WO 2011144431 A1,2011.11.24,

WO 2011144431 A1,2011.11.24,

CN 1086223 A,1994.05.04,

US 4218339 ,1980.08.19,

JP 5255440 A,1993.10.05,

CN 1130636 A,1996.09.11,

CN 101970508 A,2011.02.09,

CN 1358202 A,2002.07.10,

楼均勤.《新型二醚类外给电子体对丙烯聚合负载型Ziegler-Natta催化体系的调节作用》.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2005,B014-20.

审查员 王淑英

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

催化体系以及在该催化体系存在下生产超高分子量聚乙烯的方法

(57)摘要

本发明涉及用于生产超高分子量聚乙烯的催化体系,它包括:I.通过下述物质反应获得的固体反应产物:(a)包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液和(b)包括化学式为 MeR_nX_{3-n} 的金属化合物和化学式为 R_mSiCl_{4-m} 的硅化合物的混合物,其中在 MeR_nX_{3-n} 中,X是卤素,Me是门捷列夫的化学元素周期体系的第III族金属,R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 R_mSiCl_{4-m} 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中

来自(b)的金属:来自(a)的钛的摩尔比低于1:1; II.化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基;和III.选自1,2-二烷氧基烷烃,1,2-二烷氧基烯烃或聚合的外电子供体中的外电子供体。

1. 一种催化剂体系,它包括:

I. 通过下述物质反应获得的固体反应产物:

(a) 包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液,和

(b) 包括化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物,其中在 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 中,X是卤素,Me是门捷列夫的化学元素周期体系的第III族金属,R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中来自I(b)的金属:来自I(a)(2)的钛的摩尔比低于1:1,

II. 化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基,和

III. 选自1,2-二烷氧基烷烃或1,2-二烷氧基烯烃的外电子供体。

2. 权利要求1的催化剂体系,其特征在于该催化剂体系包括:

I. 通过下述物质反应获得的固体反应产物:

(a) 包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液,和

(b) 包括化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物,其中在 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 中,X是卤素,Me是门捷列夫的化学元素周期体系的第III族金属,R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中来自(b)的金属:来自(a)的钛的摩尔比低于1:1,和

(c) 用化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物后处理所得固体反应产物,其中R是含有1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$,

II. 化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基,和

III. 选自1,2-二烷氧基烷烃或1,2-二烷氧基烯烃的外电子供体。

3. 权利要求1-2任何一项的催化剂体系,其特征在于所述外电子供体是1,2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2-二乙氧基苯、2,3-二甲氧基甲苯、1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基环己烷、1,2-二甲氧基丙烷、1,2-二甲氧基丁烷和/或2,3-二甲氧基丁烷。

4. 权利要求3的催化剂体系,其特征在于所述外电子供体是1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯。

5. 权利要求1-4任何一项的用于生产超高分子量聚乙烯的催化剂体系的制备方法,该方法包括:

I. 使下述物质反应:

(a) 包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液,和

(b) 包括化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物,其中在 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 中,X是卤素,Me是门捷列夫的化学元素周期体系的第III族金属,R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中来自I(b)的金属:来自I(a)(2)的钛的摩尔比低于1:1,以及任选地

(c) 用化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物后处理所得固体反应产物,其中R是含有1-10个碳原子的烷基,和 $0 < n \leq 3$,

以及结合来自(I)的反应产物与

II.化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基,

其中将选自1,2-二烷氧基烷烃或1,2-二烷氧基烯烃的外电子供体独立于有机铝化合物(II)加入到聚合体系中,并与来自(I)的固体反应产物预混小于30分钟。

6.生产超高分子量聚乙烯的方法,其特征在于在权利要求1-4任何一项的催化剂体系或者采用权利要求5的方法获得的催化剂存在下发生聚合。

催化剂体系以及在该催化剂体系存在下生产超高分子量聚乙烯的方法

[0001] 本发明涉及用于生产超高分子量聚乙烯的催化剂体系和在这一催化剂体系存在下,生产超高分子量聚乙烯的方法。

[0002] 聚乙烯的催化生产是本领域中非常熟知的。非常特殊的一类聚乙烯是超高分子量聚乙烯(UHMWPE),其具有范围从约1000000到远高于6000000g/mol的非常高的平均分子量,而高密度聚乙烯(HDPE)的摩尔质量典型地为约50000至300000g/mol。因此,这些线性聚合物的平均分子量比高密度聚乙烯高得多。获得UHMWPE的聚合物合成方法公开于Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews, Vol. C42, No. 3, 第355-371页, 2002中。较高的分子量得到特征独特组合的UHMWPE,从而使得它适合于其中较低分子量等级不合格的应用。这种聚乙烯非常高的分子量导致优良的性能,例如非常高的耐磨性,非常高的抗冲击性,非常高的熔体粘度和低的动态摩擦系数。由于分子量高和熔体粘度高,因此,采用专门的加工方法,例如压塑和活塞式挤塑。由于UHMWPE分子量高,因此当熔融时,显示出差的流动性,难以将它模塑成粒料形式,和该产物以粉末形式递送,且甚至更加重要的是,它必须也由粉末加工。因此,粉末的性能严重地决定了生产工艺以及转化工艺。例如,这一粉末必须储存和运输,且因此UHMWPE粉末的堆密度非常重要。较高的堆密度可减少在其运输时的堵塞,和可增加单位体积的可储存量。通过增加堆密度,在聚合容器内,单位体积的UHMWPE的重量可以增加,以及可提高聚合容器内超高分子量聚乙烯粉末的浓度。类似地,在UHMWPE的加工中,还要求高的堆密度。正如所提及的,典型的加工工序是活塞式挤塑和压塑。这两个方法原则上牵涉粉末颗粒的烧结。参见例如H.L.Stein的Engineered Materials Handbook,第2卷:Engineering Plastics, ASM International 1999,第167-171页。为了这一烧结变得有效,非常重要是实现致密的聚合物粉末填充,这将转化成高的堆密度。UHMWPE的堆密度应当高于300kg/m³,更优选高于350kg/m³,和甚至更优选高于400kg/m³。此外,UHMWPE粉末的平均粒度是重要的特征。平均粒度(D₅₀)优选低于250微米,更优选低于200微米。另外,以(D₉₀-D₁₀)/D₅₀定义的粒度分布,常常称为“跨度(span)”,应当低,优选低于2,和甚至更优选低于1.5。

[0003] UHMWPE粉末的粒度分布涉及粗聚合物粉末颗粒量。这些粗颗粒的粒度大于300μm且常常以粉末颗粒的聚集体形式存在。这些粗颗粒的质量分数应当尽可能低,因为它们可负面影响最终UHMWPE制品的性能。消除粗颗粒的一种方式是使最终的UHMWPE粉末穿过具有特定筛目的筛子。不期望在聚合过程中形成这些粗颗粒。

[0004] 已知(例如,Dall'Occo等人,在"Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization"(Kaminsky, W.; Sinn, H., Eds.) Springer, 1988, 第209-222页中)聚合物粉末颗粒的形状由催化剂颗粒的形状转换(translate)(也称为复制现象)。一般地,当发生这一复制时,聚合物的平均粒度与催化剂产率(即g所生产的聚合物/g催化剂)的立方根成正比。由于这一比例,人们可通过降低催化剂产率来生产小的聚合物颗粒,但这会引起在聚合物内高的催化剂残渣以及生产聚合物所需的高的催化剂成本。这对催化剂提出了苛刻的要求,因为要求高的催化剂活性结合低于250μm(优选低于200μm)

的聚合物粒度。

[0005] W02009/112254公开了适合于生产具有充足堆密度和粉末形貌的UHMWPE的催化剂体系。关于实施例,所得UHMWPE的分子量对于许多UHMWPE应用来说一般是充足的。然而,仍然需要生产甚至更高分子质量的UHMWPE。通过使用较低聚合温度生产较高分子量聚合物是公知的方法。然而,降低聚合温度要求增加冷却,以除去从放热聚合反应中释放的热量和因此使用较低的聚合温度在经济上不是优选的。

[0006] 本发明的目的是提供一种催化剂,它导致获得显示出高的粉末堆密度、窄的跨度、低于 $250\mu\text{m}$ 的平均粒度的UHMWPE,该催化剂形成非常少的粗颗粒,显示出高的催化剂活性,和此外,能在高的聚合温度下,生产非常高摩尔质量的聚合物。

[0007] 本发明的催化剂体系包括:

[0008] I. 通过下述物质反应获得的固体反应产物:

[0009] (a)包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液,和

[0010] (b)包括化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物,其中在 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 中,X是卤素,Me是门捷列夫的化学元素周期系统的第III族金属,R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中来自I(b)的金属:来自I(a)(2)的钛的摩尔比低于1:1,

[0011] II. 化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基,和

[0012] III. 选自1,2-二烷氧基烷烃,1,2-二烷氧基烯烃或聚合的电子供体中的外电子供体。

[0013] 本发明的催化剂能生产极其高摩尔质量的聚合物并导致非常低含量的粗聚合物颗粒。

[0014] 本发明的另一优点是在高的催化剂产率下,所得UHMWPE显示出低于 $170\mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0015] 该催化剂的进一步的优点是生产率高。

[0016] 此外,在聚合物内的催化剂残渣非常低。

[0017] 该催化剂的额外优点是易于获得和相对容易处理化合物,生产催化剂的合成相对简单和便宜。

[0018] 根据本发明的优选实施方案,该催化剂体系包括:

[0019] I. 通过下述物质反应获得的固体反应产物:

[0020] (a)包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液,以及

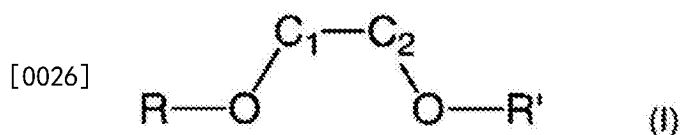
[0021] (b)包括化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物,其中在 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 中,Me是门捷列夫的化学元素周期体系的第III族金属,X是卤素,和R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中来自I(b)的金属:来自I(a)(2)的钛的摩尔比低于1:1,和

[0022] (c)用化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物后处理所得固体反应产物,其中R是含有1-10个碳原子的烷基,和 $0 < n \leq 3$;以及

[0023] II. 化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基;

[0024] III.选自1,2-二烷氧基烷烃,1,2-二烷氧基烯烃或聚合的电子供体中的外电子供体。

[0025] 根据本发明的进一步的优选实施方案,外电子供体是用式(I)表示的二烷氧基烷化合物:



[0027] 其中C₁-C₂是由2个处于sp³和/或sp²杂化形式的碳原子组成的连接基,以及其中取代基R和R'是具有1-10个碳原子的烃基且可以相同或不同,并且可任选地被含O、N或Si的其他基团取代。

[0028] 烃基的实例包括烷基,烯基,环烷基,环烯基,芳基和芳烷基。

[0029] sp³和/或sp²杂化的含义是本领域技术人员已知的且例如由Henry Bent公开于Chem.Review,1961(3),第275-311页中。

[0030] 根据本发明的优选实施方案,外电子供体选自1,2-二烷氧基烷烃和1,2-二烷氧基烯烃,包括1,2-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2-二乙氧基苯、2,3-二甲氧基甲苯、1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基环己烷、1,2-二甲氧基丙烷、1,2-二甲氧基丁烷和/或2,3-二甲氧基丁烷。

[0031] 更优选采用1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯。

[0032] 在外聚合的电子供体的情况下,式(I)表示在该聚合的电子供体内的重复结构单元。外聚合的电子供体的合适实例包括聚乙二醇和/或聚环氧乙烷。

[0033] 门捷列夫的化学元素的周期体系的第III族的优选金属是铝和硼。

[0034] 优选地,卤素是Cl。

[0035] 重要的是混合物(b)的组分用作在与烃溶液(a)的反应中的混合物而不是独立地或按序使用。

[0036] 优选地,化学式为MeR_nX_{3-n}的来自(b)的金属化合物是化学式为AlR_nX_{3-n}的铝化合物,其中X是卤素和R是含有1-10个碳原子的烃基,和0 ≤ n ≤ 3。

[0037] 优选地,来自(b)的金属:来自(a)的钛的摩尔比低于1:1。来自(b)的金属优选是铝。

[0038] 优选地,包括有机含氧的镁化合物或含卤素的镁化合物的烃溶液是包括有机含氧的镁化合物的烃溶液。

[0039] 合适的有机含氧的镁化合物包括例如醇盐,例如甲醇镁,乙醇镁和异丙醇镁;以及烷基醇盐,例如乙基乙醇镁。

[0040] 合适的含卤素的镁化合物包括例如二卤化镁和二卤化镁络合物。优选地,卤素是氯。

[0041] 优选地,有机含氧的镁化合物是镁的醇盐。

[0042] 优选地,镁的醇盐是乙醇镁。

[0043] 合适的有机含氧的钛化合物可以用通式[TiO_x(OR)_{4-2x}]_n表示,其中R表示有机基团,x的范围为0至1,和n的范围为1至6。

[0044] 有机含氧的钛化合物的合适实例包括醇盐,酚盐,氧基醇盐,缩合的醇盐,羧酸盐

和烯醇盐。

[0045] 优选地,有机含氧的钛化合物是钛的醇盐。

[0046] 合适的醇盐包括例如 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$ 。

[0047] 优选地,钛的醇盐是 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 。

[0048] 化学式为 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 的铝化合物的合适实例包括三氯化铝,乙基二氯化铝,乙基二氯化铝,丙基二氯化铝,正丁基二氯化铝,异丁基二氯化铝,二乙基氯化铝,二异丁基氯化铝,三异丁基铝和三正己基铝。

[0049] 优选地,有机铝卤化物是有机氯化铝,更优选乙基二氯化铝。

[0050] 化学式为 AlR_3 的有机铝化合物的合适实例包括例如三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝和三辛基铝。

[0051] 可根据例如在US4178300和EP-A-876318中公开的工序,制备有机含氧的镁化合物和有机含氧的钛化合物的烃溶液。该溶液一般地是澄清的液体。在其中存在任何固体颗粒的情况下,在催化剂合成中使用该溶液之前,这些可借助过滤除去。

[0052] 在(b)中铝化合物的用量应当低,典型地低于来自(b)的铝与来自(a)的钛的小于1的摩尔比。

[0053] 一般地,来自(b)的铝:来自(a)的钛的摩尔比低于1:1。优选地,

[0054] 这一比值低于0.8:1,和更优选这一比值低于0.6:1。

[0055] 一般地,来自 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的氯:在烃溶液(a)内存在的氧的摩尔比低于3:1,和优选低于2:1。

[0056] 一般地,镁:钛的摩尔比低于3:1,和优选镁:钛的摩尔比范围为0.2:1至3:1。

[0057] 一般地,来自(b+c)内的铝化合物中的Al:Ti的摩尔比的范围为0.05:1至1:1。

[0058] 一般地,来自(b+c)内的铝化合物中的Al:Ti的摩尔比的范围为0.05:1至0.8:1。

[0059] 一般地,外电子供体(III)与来自固体反应产物(I)的钛的摩尔比范围为0.01:1至10:1。

[0060] 一般地,催化剂的平均粒度范围为 $3\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。优选地,这一平均粒度范围为 $3\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0061] 一般地,粒度分布的跨度低于2,优选低于1。

[0062] 在包括有机含氧的镁化合物和有机含氧的钛化合物的烃溶液与组分(Ib)反应的过程中,固体催化剂前体沉淀,和在沉淀反应之后,加热所得混合物并回流,以完成反应。

[0063] 可通过首先使有机含氧的镁化合物和有机含氧的钛化合物之间反应,接着用烃溶剂稀释,从而导致由烷氧化镁和烷氧化钛组成的可溶络合物,和之后所述络合物的烃溶液与含化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物之间反应,从而获得催化剂。

[0064] 在聚合过程中,添加外供体化合物到聚合反应器中。在制备固体反应产物(I)之中或之内,不使用外供体。添加外供体到聚合反应器中可或者独立于固体反应产物(I)和独立于有机铝化合物(II),或者在进入到反应器内之前,与固体反应产物(I)和/或有机铝化合物(II)预混。在添加到聚合反应器中之前,进行这种预混一段时间;优选地,这一预混小于1小时,更优选小于30分钟。

[0065] 根据本发明的优选实施方案,制备用于生产超高分子量聚乙烯的催化剂体系的方

法包括:

[0066] I.使下述物质反应:

[0067] (a)包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液,和

[0068] (b)包括化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物,其中在 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 中,X是卤素,Me是门捷列夫的化学元素周期体系的第III族金属,R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中来自I(b)的金属:来自I(a)(2)的钛的摩尔比低于1:1,和任选地

[0069] (c)用化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物后处理所得固体反应产物,其中R是含有1-10个碳原子的烷基,和 $0 < n \leq 3$,

[0070] 以及结合来自(I)的反应产物与

[0071] II.化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基,

[0072] 其中将选自1,2-二烷氧基烷烃,1,2-二烷氧基烯烃或聚合的电子供体中的外电子供体独立于有机铝化合物(II)加入到聚合体系中,并与来自(I)的固体反应产物预混小于30分钟。

[0073] 根据本发明的优选实施方案,化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ ($n \leq 3$)的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物包括化学式为 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 的铝化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物,它优选以在烃内的溶液使用。

[0074] 在烷基铝或烷基卤化铝存在下的随后的后处理步骤是可能的。

[0075] 添加顺序可以是或者添加包含有机含氧的镁化合物和有机含氧的钛化合物的烃溶液到含化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物中或者相反。

[0076] 优选地,将包含有机含氧的镁化合物和有机含氧的钛化合物的烃溶液计量到含化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的搅拌的烃溶液中。

[0077] 这一反应的温度可以是低于用过的烃的沸点的任何温度。然而,有益的是使用低于 60°C ,优选低于 50°C 的温度。一般地,添加的持续时间优选长于10分钟和优选长于30分钟。

[0078] 在包括含镁化合物(优选有机含氧的镁化合物)和有机含氧的钛化合物的烃溶液与含卤素的硅化合物和铝化合物的混合物反应中,固体催化剂前体沉淀,和在沉淀反应之后,加热所得混合物,完成反应。在反应之后,过滤沉淀并用烃洗涤。也可采用从稀释剂中分离固体和随后洗涤的其他方式,例如多次滗析步骤。所有步骤应当在氮气或另一合适的惰性气体的惰性氛围内进行。可在过滤和洗涤步骤之前或者在这一工序之后,进行用铝化合物的后处理。

[0079] 在包括有机含氧的镁化合物和有机含氧的钛化合物的烃溶液与组分(I b)的反应过程中,固体沉淀,和在沉淀反应之后,加热所得混合物并回流,完成该反应。

[0080] 优选地,金属化合物是化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物,其中X是卤素和R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$ 。

[0081] 一般地,在固体反应产物中大于10%的钛为 Ti^{3+} 态。根据本发明的优选实施方案,在固体反应产物内,大于25%的钛是 Ti^{3+} 态。

[0082] 本发明还涉及生产超高分子量聚乙烯的方法,其特征在于该方法在催化剂体系存在下发生,所述催化剂体系包括:

[0083] I.通过下述物质反应获得的固体反应产物:

[0084] (a)包括(1)有机含氧的镁化合物或者含卤素的镁化合物和(2)有机含氧的钛化合物的烃溶液和

[0085] (b)包括化学式为 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 的金属化合物和化学式为 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 的硅化合物的混合物,其中在 $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$ 中,X是卤素,Me是门捷列夫的化学元素周期体系的第III族金属,R是含1-10个碳原子的烷基,和 $0 \leq n \leq 3$;其中在 $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$ 中, $0 \leq m \leq 2$ 和R是含1-10个碳原子的烷基,其中来自(b)的金属:来自(a)的钛的摩尔比低于1:1,和任选地

[0086] (c)用化学式为 $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 的铝化合物后处理所得固体反应产物,其中R是含有1-10个碳原子的烷基,和 $0 < n \leq 3$ 和

[0087] II.化学式为 AlR_3 的有机铝化合物,其中R是含1-10个碳原子的烷基,和

[0088] III.选自1,2-二烷氧基烷烃,1,2-二烷氧基烯烃或聚合的电子供体中的外电子供体。

[0089] 所述方法甚至在相对高的聚合温度下导致具有所要求性能的UHMWPE。在本发明的方法中使用催化剂导致具有高的粉末堆密度、窄的跨度、低于250微米的平均粒度、低分数粗颗粒和非常高分子质量的聚合物。此外,该催化剂具有高的催化剂活性。

[0090] 一般地,本发明的超高分子量的聚乙烯粉末的堆密度范围为 350kg/m^3 至 600kg/m^3 ,优选范围为 350kg/m^3 至 550kg/m^3 。

[0091] 根据ASTM D1895/A中列出的工序,通过测量聚合物粉末的堆密度,测定超高分子量聚乙烯聚合物粉末的倾倒(poured)的堆密度。

[0092] 可在气相中或者在本体中,在不存在有机溶剂的情况下进行聚合反应,或者在液体淤浆中、在有机稀释剂存在下进行聚合反应。可间歇或者以连续模式进行聚合。在不存在氧气、水或可充当催化剂毒物的任何其他化合物情况下进行这些反应。合适的溶剂包括例如烷烃和环烷烃,例如丙烷,异丁烷,戊烷,己烷,庚烷,正辛烷,异辛烷,环己烷,和甲基环己烷;以及烷基芳烃,例如甲苯,二甲苯,乙苯,异丙基苯,乙基甲苯,正丙基苯和二乙基苯。

[0093] 一般地,聚合温度范围为20至 200°C ,和优选20至 120°C 。根据本发明的优选实施方案,聚合温度范围为50至 95°C 。

[0094] 在聚合过程中的总压力充分地是大气压,和更优选2-40bar(1bar=100000Pa)。

[0095] 可通过本领域已知的任何方式,例如通过调节聚合温度或者通过添加分子量控制剂(例如氢气或烷基锌),控制聚合物的分子质量。由于UHMWPE的分子量非常高,所以难以通过例如凝胶渗透色谱法(GPC)或尺寸排阻色谱法(SEC)来分析其摩尔质量。因此,常见的是在 135°C 下,测量UHMWPE的稀溶液(例如在十氢化萘中)的粘度。随后可将这一粘度值转化成分子量值。

[0096] 或者,可根据DIN53493,测定所谓的伸长应力。这一伸长应力,有时也称为“流动值(Flow Value)”,可随后转化成分子量,正例如J.Berzen等人在The British Polymer Journal,第10卷,1978年12月,第281-287页中公开的。

[0097] 可在其中要求优良的冲击强度和耐磨性的非常不同的领域中,在制品中采用UHMWPE。在医疗应用中,在膝盖、肩部和臀部植入物中使用UHMWPE,可在防弹服(ballistic

cloth)、钓丝和网中以及在采矿工业中发现由UHMWPE制造的高强度纤维。UHMWPE可用作料斗或燃料舱(bunker)衬里。

[0098] 本发明还涉及选自1,2-二烷氧基烯烃,1,2-二烷氧基烷烃或聚合的供体中的外电子供体在生产超高分子量聚乙烯中的用途。优选地,外电子供体选自1,2-二烷氧基烯烃和1,2-二烷氧基烷烃。

[0099] W02011/144431公开了制备乙烯聚合物的方法,该方法包括在基本上不存在氢气作为链转移剂并在催化剂体系存在下,(共)聚合乙烯,所述催化剂体系包括通过接触(a)含Ti,Mg,卤素和选自1,2-二醚,1,2-二羟基化合物的单或二酯,和1,2-二羟基化合物的单醚-单酯中的内电子供体化合物的固体组分与(b)烷基铝化合物而获得的产物。W02011/144431涉及内供体,因为该供体是固体组分的一部分。因此 $MgCl_2 \cdot nROH$ 与过量液体 $TiCl_4$ 和电子供体反应。然后,可使该固体与 $TiCl_4$ 再反应一次,分离并用液体烃洗涤,直到在洗涤液体中检测不到氯离子。在制备固体组分中使用内电子供体,例如该供体与钛化合物一起加入到 $MgCl_2 \cdot nROH$ 化合物中。也可首先使该供体与 $MgCl_2 \cdot nROH$ 和钛化合物接触,接着随后洗涤。内供体优选存在于固体组分中,其用量范围为0.1-20wt%,而在本发明中,固体组分基本上不含属于在W02011/14431中公开的任何供体化合物。

[0100] 根据W02011/14431制备固体组分中使用的钛化合物具有Ti-Cl键,而在本发明中,在制备固体组分中使用的钛化合物是基本上不含氯的有机含氧的钛化合物。

[0101] 根据W02011/14431,在固体组分内大于70%的钛原子为 Ti^{4+} 态。

[0102] 关于聚合物的平均粒度,W02011/144431中的实施例教导不会应用到供体化合物上,因为在使用供体情况下,平均粒度可以是370至498 μm 。对于在UHMWPE中使用来说,聚合物的粒度应当优选低于250 μm ,更优选低于200 μm 。本发明的方法导致低于170 μm 的平均粒度。

[0103] 通过下述非限制性实施例,阐述本发明。

实施例

[0104] 在氮气覆盖下进行所有实施例。

[0105] 催化剂悬浮液中的固含量通过在氮气流下干燥10ml催化剂悬浮液,接着排气1小时并随后称重所得干催化剂量三次来测定。

[0106] 使用Malvern Mastersizer设备,通过所谓的激光散射方法,在己烷类稀释剂中,测定催化剂的平均粒度(D_{50})。

[0107] 根据DIN53477,通过筛分分析,测定聚合物粉末的平均粒度和粒度分布("跨度")。

[0108] 实验I

[0109] 包括有机含氧的镁化合物和有机含氧的钛化合物的烃溶液的制备

[0110] 在配有回流冷凝器和搅拌器的2升圆底烧瓶内引入100g粒状 $Mg(OC_2H_5)_2$ 和150ml $Ti(OC_4H_9)_4$ 。在温和搅拌的同时,加热混合物到180 $^{\circ}C$,和随后搅拌1.5小时。在此期间,获得澄清的液体。冷却该混合物到120 $^{\circ}C$,和随后用1480ml己烷稀释。一旦添加己烷,则进一步冷却混合物到67 $^{\circ}C$ 。在这一温度下保持该混合物2小时,和随后冷却到室温。所得澄清溶液在氮气氛围下储存,并以获得时的形式使用。对该溶液的分析表明钛的浓度为0.25mol/l。

[0111] 实验II

[0112] 催化剂的制备(根据WO2009/112254)

[0113] 将400ml己烷加入到配有冷凝器、搅拌器、挡板和蠕动泵的0,8L玻璃反应器中。向其中添加17.3ml SiCl_4 (152mmol)和3.5ml乙基二氯化铝(EADC)(11.9mmol)。当搅拌器速率设定在1700RPM时,该混合物在环境温度下。借助蠕动泵,在4小时的时间段内添加200ml根据实施例I中概述的工序制备的溶液。随后回流所得白色悬浮液2小时。冷却该浆液到环境温度,过滤并用己烷洗涤3次。最后,在己烷内溶解该固体,并在氮气下储存。使用样品,利用Neutron Activation Analysis,测定催化剂的元素组成。

[0114] 所得wt%:Ti:4.84±0.35wt%;Mg:12.3±0.9wt%;Al:0.66±0.05wt%;Cl:46.8±3.3wt%。Si含量(使用X-Ray荧光测定)为4.2wt%。该催化剂的 D_{50} 为4.9 μm 。

[0115] 对比例A

[0116] 聚合

[0117] 在10升高压釜中,使用5升纯化的己烷作为稀释剂,进行乙烯的聚合。添加8mmol三异丁基铝到5升纯化的己烷中。加热该混合物到75℃,并用4.0bar乙烯加压。之后,使用氮气过压(overpressure),将40mg在己烷中的实验I的固体产物借助单独的注射容器注入到反应器内。温度维持在75℃下,并通过喂入乙烯,保持压力恒定。在150分钟之后终止反应。通过减压和冷却反应器,进行终止。反应器的内容物流经过滤器;收集湿的聚合物粉末,随后干燥,称重,并分析。在表1中概述了结果。

[0118] 对比例B

[0119] 聚合

[0120] 如对比例A中所述,进行乙烯的聚合,区别在于在65℃的温度下进行聚合,同时乙烯的压力增加到6.5bar。在表1中概述了结果。

[0121] 实施例I

[0122] 聚合

[0123] 如对比例A中所述,进行乙烯的聚合,区别在于在注射容器内将5.3ml的0.00628M甲基丁香酚(ME=1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯)在己烷中的溶液加入到催化剂浆液中,并在注入到聚合容器内之前,允许接触10分钟。在表1中概述了结果。

[0124] 实施例II

[0125] 如对比例A中所述,进行乙烯的聚合,所不同的是在6.0bar的压力下进行反应。另外,在注射容器内,将10.6ml的0.00628M甲基丁香酚(ME)在己烷中的溶液加入到催化剂浆液中,并在注入到聚合容器内之前,允许接触10分钟。在表1中概述了结果。

[0126] 实施例III

[0127] 如实施例II中所述,进行乙烯的聚合,所不同的是在注射容器内,将21.2ml的0.00628M甲基丁香酚(ME)在己烷中的溶液加入到催化剂浆液中,并在注入到聚合容器内之前,允许接触10分钟。在表1中概述了结果。

[0128] 实施例IV

[0129] 如对比例A中所述,进行乙烯的聚合,所不同的是在用乙烯加压反应器之前,将10.6ml的0.00628M甲基丁香酚(ME)在己烷中的溶液加入到反应器中,并达到反应温度。在表1中概述了结果。

[0130] 对比例C

[0131] 如对比例A中所述,进行乙烯的聚合,所不同的是在用乙烯加压反应器之前,将1.5mmol用作外供体的四乙氧基硅烷加入到反应器中,并达到反应温度。在表1中概述了结果。

[0132] 表1

[0133]

实施 例	[供体]	[D]/[Ti]	PC ₂	催化 剂 产率	BD	D50	跨度	>300μm	E.S.
	10 ⁻³ mol/L	Mol/mol	bar	kg/g	g/l	μm		wt%	N/mm ²
A	0	0	4.0	23.6	476	172	0.68	0.4	0.41
B	0	0	5.0	20.0	444	144	0.63	0.8	0.62
I	0.0066	1	4.0	19.2	463	152	0.72	2.2	0.60
II	0.0132	2	6.0	25.5	466	168	0.73	3.4	0.72
III	0.0264	4	6.0	20.9	456	157	0.74	4.2	0.78
IV	0.0132	2	4.0	16.0	453	147	0.68	1.8	0.66
C	0.30	45	8.0	23.0	446	155	0.60	4.8	0.70

[0134] D/Ti=供体/Ti的摩尔比

[0135] PC₂=乙烯分压

[0136] 催化剂产率=kg聚合物/g固体催化剂

[0137] BD=倾倒的堆密度

[0138] D50=聚合物的平均粒度,这通过筛分分析测定

[0139] 跨度=通过筛分分析测定的粒度分布((D90-D10)/D50)>300mm=wt%没有通过300mm筛子的聚合物粉末

[0140] E.S.=伸长应力

[0141] 对比例A和B表明根据W02009/112254的催化剂能产生显示出较高伸长应力的聚合物(但仅通过降低聚合温度实现)。这在能量上是非所需的,因为增加冷却的需求和较低温度。

[0142] 表1中的数据表明甲基丁香酚供体已经在非常低的浓度下高效地增加所生产的UHMwPE的伸长应力,甚至在高温下,同时维持非常高的堆密度和相对低含量的粗颗粒。

[0143] 对比例C表明四乙氧基硅烷是不那么有效的供体,因为必须采用相对高含量的外供体,以实现0.70N/mm²的伸长应力值。此外,使用四乙氧基硅烷作为外供体导致较高含量>300微米的颗粒。