(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105482004 B
(45)授权公告日 2018.02.09

(21)申请号 201510889745.2

(22)申请日 2015.12.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105482004 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(73)专利权人 淄博新塑化工有限公司
地址 255075 山东省淄博市张店区冯北路5号

(72)发明人 张志传 苏光 马丽军 赵晓燕 姜志强

(74)专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公司 37205
代理人 苗峻 杨婷

(51)Int.Cl.
C08F 10/02(2006.01)
C08F 210/02(2006.01)
C08F 210/14(2006.01)
C08F 4/6592(2006.01)

(56)对比文件
CN 102108104 A,2011.06.29,
CN 101280031 A,2008.10.08,
CN 102844333 A,2012.12.26,

审查员 贾瑞杰

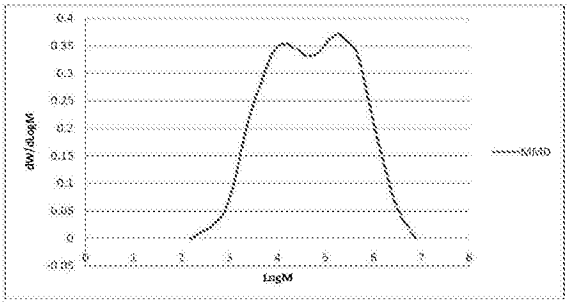
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂

(57)摘要

本发明涉及的一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂，是指将一种Ziegler-Natta催化剂组分与结构式为$Cp^ACp^BMX_n$的茂金属催化剂化合物负载在惰性载体材料上，得到能自由流动的催化剂颗粒。所述的Ziegler-Natta催化剂组分是由以结构式为$Mg(OR^1)(OR^2)$的醇镁化合物为催化剂镁源，与结构式为$TiXm(OR^3)_{4-m}$的钛化合物接触反应得到。本发明所述的复合催化剂具有较高的催化活性和良好的聚合动力学，聚合得到的聚合物具有良好的机械力学性能与加工性能，聚合物粉料呈球形，细粉含量很低，堆积密度高，流动性较好，装置操作性能好。



CN 105482004 B

1.一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂，其特征在于：所述的复合催化剂包括Ziegler-Natta催化剂组分、茂金属催化剂化合物组分、惰性载体和茂金属催化剂活性剂组分；

所述的Ziegler-Natta催化剂是以结构式为$Mg(OR^1)(OR^2)$的醇镁化合物为催化剂镁源，使其与结构式为$TiX_m(OR^3)_{4-m}$的钛化合物接触反应得到；R^1和R^2相同或不同，各为具有1-10个碳原子的烷基，R^3是具有1-6个碳原子的烷基，X是卤素原子，m是1-4；

所述的茂金属催化剂化合物选自(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆，(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆，(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氟化锆，(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氟化锆，双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆；双(正丙基环戊二烯基)二氯化铪，双(正丙基环戊二烯基)二氟化铪，双(3-正丁基-1-甲基环戊二烯基)二氯化铪中的任意一种或其任意组合；

所述的Ziegler-Natta催化剂与茂金属催化剂化合物的摩尔比为0.1-10:1；

复合催化剂中Ziegler-Natta催化剂与茂金属催化剂化合物的负载量为5-25wt％；

其具体制备步骤为：

1)将醇镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$分散在液态醇中，在搅拌下往体系中通入二氧化碳，醇镁化合物羧化形成分子式为$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$的镁化合物均相溶液，X的值为0.1-2.0；

2)将惰性载体与步骤1)的镁化合物均相溶液接触，使镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$浸渍到惰性载体上，干燥，得到流动性良好的含镁载体颗粒；

3)在90-200℃下加热处理步骤2)得到的含镁载体颗粒，使镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$分解，得到含镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$的惰性载体；

4)在惰性液体介质存在下，使步骤3)得到的含镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$的惰性载体在-30-140℃的温度下与结构式为$TiX_m(OR^3)_{4-m}$的钛化合物接触反应得到的含Ziegler-Natta催化剂组分的固体颗粒；

5)在惰性液体介质存在下，使步骤4)得到固体颗粒在-30-140℃的温度下与结构式为$Cp^ACp^BMX_n$的茂金属催化剂化合物接触，得到复合催化剂前体；

6)在惰性液体介质存在下，使步骤5)得到复合催化剂前体与茂金属催化剂活化剂接触，得产品；

步骤3)中所述的镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$的具体分解过程为90-100℃下分解0.5-10小时，然后在1-10小时内升温至120-150℃继续分解0.5-10小时。

2.根据权利要求1所述的一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂，其特征在于：所述的醇镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$为$Mg(OC_2H_5)_2$，钛化合物$TiX_m(OR^3)_{4-m}$为$TiCl_4$。

3.根据权利要求1所述的一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂，其特征在于：所述的钛化合物$TiX_m(OR^3)_{4-m}$与醇镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$的摩尔比为0.1-3:1。

4.根据权利要求1所述的一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂，其特征在于：所述的惰性载体为硅胶；所述的茂金属催化剂活性剂为甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷。

5.根据权利要求1所述的一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂，其特征在于：步骤1)中所述的液态醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异辛醇中的一种或其任意比例的组合。

一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 宽/双峰分子量分布聚合物特别是聚乙烯能兼顾良好的机械力学性能与加工性能，近年来应用广泛。制备分子量呈宽/双峰分子量分布聚乙烯的方法有熔体掺混法，分段反应法和反应器反应法。熔体掺混法是将两种不同分子量的树脂通过熔融的方法掺混，这种方法存在均一性较差和操作成本较高的问题；目前工业上通常采用的是分段反应法，即采用两个或两个以上的具有不同浓度的链转移剂的聚合反应器串联，在这种聚合工艺中，氢气加入量少的反应器生产高分子量聚合物，氢气加入量多的反应器生产低分子量聚合物，最终得到宽/双分布的聚合物。这种方法同样存在操作成本高的问题，而且操作较复杂；单反应器复配催化剂法是利用两种具有不同活性中心的催化剂，因链终止速度不同而制备得到分子量分布较宽的乙烯聚合物。

[0003] 单中心催化剂(SSC)所得聚合物分子量分布窄，支链分布均匀，机械性能好，但是由于分子量分布窄，从而使其加工性能较差，通过与其他催化剂复配使用，可以改善单中心催化剂聚合物的加工性能。

[0004] 关于传统的Ziegler-Natta催化剂与单中心催化剂的复配使用早有报道，如Mobil公司的WO99/03899，这一类型催化剂由于茂金属催化剂共聚性能比Ziegler-Natta催化剂共聚性能优异的多，而Ziegler-Natta催化剂所得聚合物的分子量相对较大，从而造成在所得的树脂中高分子量部分支化度很低，甚至无支化，而低分子部分高支化，这种材料不能达到加工性能与强度的均衡，没有达到理想的复配效果。

[0005] 因此如何利用单中心催化剂所得聚合物分子量分布窄的优点，选取合适的单中心催化剂及Ziegler-Natta催化剂进行复配，对于得到的宽/双峰分布聚合物的性能很重要。

发明内容

[0006] 针对上述问题，本发明提供了一种适合单反应器中制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂及其制备方法，所述的复合催化剂适用于淤浆或气相聚合工艺。

[0007] 本发明涉及的一种用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂，是指将一种Ziegler-Natta催化剂组分与一种单中心催化剂体系负载于一种载体之上得到的复合催化剂。

[0008] 本发明所述的用于制备双峰或宽峰分布聚乙烯的催化剂体系，包括如下组分：

[0009] (1)Ziegler-Natta催化剂组分

[0010] 本发明的Ziegler-Natta催化剂组分，用于聚合制备聚乙烯的高分子量组分，是指以结构式为$Mg(OR^1)(OR^2)$的醇镁化合物为催化剂镁源，使其与结构式为$TiX_m(OR^3)_{4-m}$的钛化合物接触反应得到的固体催化剂组合物：

[0011] 式$Mg(OR^1)(OR^2)$中R^1和R^2相同或不同，各为具有1-10个碳原子的烷基。这类醇镁的实例有：二甲醇镁、二乙醇镁、二异丙醇镁、二正丙醇镁、二正丁醇镁、乙醇甲醇镁、正丙醇乙醇镁、二(2-甲基-1-戊醇)镁、二(2-甲基-1-己醇)镁、二(2-甲基-1-庚醇)镁、二(2-乙基-1-戊醇)镁、二(2-乙基-1-己醇)镁、二(2-乙基-1-庚醇)镁、二(2-丙基-1-庚醇)镁、二(2-甲氧基-1-乙醇)镁、二(3-甲氧基-1-丙醇)镁、二(4-甲氧基-1-丁醇)镁、二(6-甲氧基-1-己醇)镁、二(2-乙氧基-1-乙醇)镁、二(3-乙氧基-1-丙醇)镁、二(4-乙氧基-1-丁醇)镁、二(6-乙氧基-1-己醇)镁、二戊醇镁、二己醇镁。优选采用简单的醇镁，诸如二乙醇镁、二正丙醇镁和二异丁醇镁，其中最优选二乙醇镁。

[0012] 式$TiX_m(OR^3)_{4-m}$中R^3是具有1-6，优选1-4个碳原子的烷基，X是卤素原子，优选氯，m是1-4，优选4。可提及的实例有：$TiCl_4$、$TiCl_3(OC_2H_5)$、$TiCl_2(OC_2H_5)_2$、$TiCl(OC_2H_5)_3$、$TiCl_3(OC_3H_7)$、$TiCl_2(OC_3H_7)_2$、$TiCl(OC_3H_7)_3$、$TiCl_3(OC_4H_9)$、$TiCl_2(OC_4H_9)_2$、$TiCl(OC_4H_9)_3$、$TiCl_3(OC_6H_{13})$、$TiCl_2(OC_6H_{13})_2$、$TiCl(OC_6H_{13})_3$，优选采用$TiCl_4$。

[0013] 本发明在-30-140℃，优选60-90℃的温度下，经1-20小时，进行醇镁与四价过渡金属化合物的反应。钛化合物和醇镁化合物以摩尔比为0.05-10，优选为0.1-3，更优选0.15-0.7，在适用惰性悬浮介质，如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、环己烷、异辛烷，还有芳烃诸如苯和二甲苯等脂族和脂环族烃存在下，于0-140℃，优选为60-130℃的温度下，搅拌反应0.1-20小时，优选1-7小时。在反应结束时，通过除去液相，得到固体产物。任选地，可进行一个或多个用惰性烃洗涤的步骤，直到上清母液的Cl和Ti浓度低于10mmol/dm^3。优选进行该洗涤步骤。

[0014] 经研究发现，以结构式为$Mg(OR^1)(OR^2)$的醇镁化合物为催化剂镁源，使其与结构式为$TiX_m(OR^3)_{4-m}$的钛化合物接触反应得到的Ziegler-Natta催化剂，相比以氯化镁为起点制备的Ziegler-Natta催化剂，共聚性能相对较优，聚合物高分子量/超高分子量组分含量更高，由此催化得到的双峰分布乙烯聚合物，机械性能及耐慢速开裂性能更优，故更适合用于制备宽/双峰分布的高密度聚乙烯的高分子量组分。

[0015] (2)茂金属催化剂化合物组分

[0016] 本发明的茂金属化合物组分用于聚合制备聚乙烯的低分子量组分，其结构式为$Cp^ACp^BMX_n$，其中M为Zr或者Ti原子；每一X化学键合到M上；每一Cp基化学键合到M上；X为卤素原子；n是0或者1-4的整数，优选地n是2。

[0017] 在上式中，用Cp^A和Cp^B表示的配体可以是相同或不同的环戊二烯基配体或者与环戊二烯基等瓣相似的配体，它们的任何一个或二个可含有杂原子，它们的任何一个或二个上的氢原子可被基团R取代。在至少一个具体的实施方案中，Cp^A和Cp^B彼此独立地选自环戊二烯基，茚基，四氢茚基，芴基，和每一种的取代衍生物。

[0018] 合适的茂金属催化剂化合物的具体实例可包括但不限于(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆，(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆，(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氟化锆，(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氟化锆，双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆；双(正丙基环戊二烯基)二氯化铪，双(正丙基环戊二烯基)二氟化铪，双(3-正丁基-1-甲基环戊二烯基)二氯化铪，或其任何组合。优先的是(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆，(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆，(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氟化锆，(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氟化锆或其任何组合。

[0019] 经研究发现，结构式为$Cp^ACp^BMX_n$的茂金属催化剂化合物，共聚性能较弱，氢调敏感性较好，特别适合制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的低分子量组分。

[0020] (3)惰性载体

[0021] 用于本发明的惰性载体为多孔性惰性材料，如滑石，无机氧化物和无机氯化物等。载体可以是或者包括一种或更多种无机氧化物，所述无机氧化物包括第IIA，IIB，IIIA，IVA，IVB族元素的一种或更多种固体氧化物。例如，无机氧化物可包括，但不限于氧化硅，氧化铝，氧化钛，氧化锆，氧化硼，氧化锌，氧化镁或其任何组合。无机氧化物的例举组合可包括，但不限于，氧化硅-氧化铝，氧化硅-氧化钛，氧化硅-氧化锆，氧化硅-氧化硼和类似物。

[0022] 该惰性载体优选是氧化硅(也称为硅胶)，更为优选的是颗粒型硅胶，一般的，符合本发明需求的氧化硅由喷雾干燥法制备，颗粒平均粒径为10-100μm，比表面积为10-500m^2/g，更优选的，颗粒平均粒径为20-50μm，比表面积为50-300m^2/g。喷雾制得的这种硅胶由于表面带有较多的羟基，在本发明的催化剂进行负载前，一般应先进行脱水(脱羟基)处理，脱水处理可以按照本领域公知的技术进行，即将含羟基的硅胶高温煅烧，使位置临近的羟基发生脱水反应而去除；必要时，可进一步对硅胶进行化学脱水处理，一般是将含羟基的硅胶分散在惰性烃溶剂中，加入能够与羟基有效反应的化学物质，使硅胶的羟基含量下降到需要值，在聚烯烃催化剂制备中常常采用烷基铝特别是三乙基铝作为硅胶的化学处理反应物。可以用于本发明的颗粒型硅胶可以从市场直接购得，如美国Grace公司的DAVISON-955、948、2408等，INEOS公司的ES-757、70等均可以用于本发明。

[0023] 根据聚合物中低分子量组分及高分子量组分比例需要，复合催化剂中Ziegler-Natta催化剂与茂金属催化剂化合物的摩尔比，也即$Ti/Cp^ACp^BMX_n$为0.05-100:1，优选为0.1-10:1，复合催化剂中Ziegler-Natta催化剂与茂金属催化剂化合物的负载量一般为0-40wt%，优选为5-25wt%。

[0024] (4)茂金属催化剂活化剂组分

[0025] 现有技术中可以用于活化茂金属催化剂的化合物及组合物可以引入本发明用作本发明的茂金属催化剂活化剂，包括路易斯碱，烷基铝和/或常规类型的助催化剂。活化剂优选是铝氧烷，更优选甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷(MMAO)或其组合。

[0026] 活化剂的用量可以是约1-100,000mol/mol茂金属催化剂化合物，也即1-100,000mol Al/mol $Cp^ACp^BMX_n$。

[0027] 本发明还提供了一种制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的双金属催化剂体系的制备方法，其具体步骤为：

[0028] 1)将醇镁化合物分散在液态醇中，在搅拌下往体系中通入二氧化碳，醇镁化合物羧化形成分子式为$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$的镁化合物均相溶液，X的值为0.1-2.0；

[0029] 合适的液态醇可以选自C1-C20的脂肪醇及芳香醇化合物，这些醇合物在常温下为液态，粘度也不是很高，流动性较好，从成本和操作便捷角度考虑，优选为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异辛醇等。

[0030] 醇镁化合物分散到液态醇中后，醇镁化合物的质量分数通常为5-40%。本发明采用的温度通常为0-80℃。

[0031] 二氧化碳应为基本无水的，也即纯度至少为99.5%，一般把CO_2气体通入醇镁化合物与液态醇的悬浮液中，当然也可以使用“干冰”作为CO_2源。二氧化碳与醇镁化合物的摩尔

比为0.1-2.0。

[0032] 2)将惰性载体与步骤1)的镁化合物均相溶液接触，使镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$浸渍到惰性载体上，干燥，得到流动性良好的含镁载体颗粒；

[0033] 浸渍镁化合物可以在不低于$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$析出的温度下进行，干燥温度应低于镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$的分解温度，优选的在30-90℃进行干燥，干燥操作可以采用本领域技术人员熟悉的方式进行，如辅以热氮气吹扫的釜体加热方式，甚至可以进一步增加超声波，以加快干燥进程。

[0034] 3)在90-200℃下加热处理步骤2)得到的含镁载体颗粒，使镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$分解，得到含镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$的惰性载体；

[0035] 为了尽可能减少因镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)X(CO_2)$加热分解反应过于激烈对含镁载体颗粒的造成的破坏，加热分解操作优选在受控条件下进行，即让含镁载体颗粒先在较低的温度下分解一段时间，然后在较高的温度继续分解，优选的，先在90-100℃下分解0.5-10小时，然后在1-10小时内升温至120-150℃继续分解0.5-10小时，得到自由流动的含镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$的惰性载体。

[0036] 4)在惰性液体介质存在下，使步骤3)得到的含镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$的惰性载体在-30-140℃的温度下与结构式为$TiX_m(OR^3)_{4-m}$的钛化合物接触反应得到的含Ziegler-Natta催化剂组分的固体颗粒；

[0037] 与含镁化合物$Mg(OR^1)(OR^2)$与结构式为$TiX_m(OR^3)_{4-m}$的钛化合物接触反应制备Ziegler-Natta催化剂组分的过程可以按照本领域技术人员熟悉的方法进行。可用的惰性液体介质选自C5-C20的脂肪烷烃或环烷烃或芳香烃及其卤代烃，优选己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、一氯苯中的一种或多种。

[0038] 作为举例但不作为限制，将含镁化合物$Mg(OC_2H_5)_2$的固体颗粒分散在一氯苯中，在搅拌下加入$TiCl_4$，然后在60-140℃接触反应0.5-10小时，优选的在70-120℃接触反应1-4小时，得到负载了Ziegler-Natta催化剂组分的固体颗粒。如果觉得有必要，也可以将总量的$TiCl_4$分多次加入，每次加入$TiCl_4$后，接触反应一段时间再继续加入另一份继续接触反应。在镁化合物$Mg(OC_2H_5)_2$的固体颗粒与$TiCl_4$接触反应后，优选将反应后的固体颗粒与该液体反应介质分离并用惰性液体介质洗涤，以除去$Mg(OC_2H_5)_2$与$TiCl_4$的副产物及未反应的$TiCl_4$。用于洗涤的惰性液体介质与用于分散的惰性液体介质可以相同也可以不同。

[0039] 5)接着在惰性液体介质存在下，使步骤4)得到固体颗粒在室温-100℃的温度下与结构式为$Cp^ACp^BMX_n$的茂金属催化剂化合物接触，得到复合催化剂前体。

[0040] 茂金属化合物$Cp^ACp^BMX_n$的负载可以按照本领域技术人员熟悉的方法进行。惰性液体介质选自C5-C20的脂肪烷烃或环烷烃或芳香烃，优选己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯中的一种或多种，可以和步骤4)的相同也可以不同。

[0041] 作为举例但不作为限制，将步骤4)得到的固体颗粒分散在甲苯中，在搅拌下加入茂金属化合物$Cp^ACp^BMX_n$，然后在-30-140℃下接触反应0.1-10小时，优选的在20-100℃接触反应0.5-4小时。之后，优选将反应后的固体颗粒与该液体反应介质分离并用惰性液体介质洗涤，以除去游离态的茂金属化合物。也可以不进行洗涤，继续后续的催化剂预活化操作。用于洗涤的惰性液体介质与用于分散的惰性液体介质可以相同也可以不同。

[0042] 6)接着在惰性液体介质存在下，使步骤5)得到复合催化剂前体与茂金属催化剂活

化剂接触，得最终产品。

[0043] 上述接触过程可以按照本领域技术人员熟悉的方法进行。惰性液体介质选自C5-C20的脂肪烷烃或环烷烃或芳香烃，优选己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯中的一种或多种，可以和步骤4)的相同也可以不同。

[0044] 作为举例但不作为限制，将步骤5)得到的固体颗粒分散在甲苯中，在搅拌下加入茂金属活化剂如MAO，然后在室温-100℃下接触反应0.1-10小时，优选的在20-80℃接触反应0.5-4小时。之后在20-100℃的温度下将固体催化剂前体干燥得到自由流动的部分活化的双金属催化剂前体固体颗粒(即最终产品)。

[0045] 步骤5)与步骤6)先后顺序可以倒置。

[0046] 本发明涉及的用于制备宽/双峰分布高密度聚乙烯的复合催化剂可用于淤浆法、溶液法和气相法乙烯聚合反应。气相法聚合可以在搅拌床反应器和流化床反应器内进行。适宜的乙烯分压为约3-40bar，优选为15-30bar，适宜的聚合温度为30-110℃，优选为50-95℃。除乙烯均聚外，乙烯与3-10个碳原子的α-烯烃的共聚物也可很容易地通过本发明来制备。具体实例包括乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-庚烯、乙烯/1-辛烯。

[0047] 在使用本发明所述催化剂组合物的聚合过程中可以很方便的用氢气来调节聚合物产品的分子量。通过本发明方法生产的聚合物的重均分子量约为500-1000000g/mol或更高，优选为10000-750000g/mol，取决于氢气的用量、聚合温度和要达到的聚合物密度。本发明的均聚物和共聚物的熔融指数范围为0-100、优选为0.1-50。

[0048] 本发明所述复合催化剂呈现较高的聚合活性和良好的聚合动力学，并且通过本发明方法生产的聚合物是球形颗粒，细粉含量很低，堆积密度高，流动性较好。

[0049] 用本发明的方法生产的双峰聚合物和它们的共混物可用于诸如薄膜、片材和纤维挤出和共挤出以及吹塑、注塑成型之类的成型操作。薄膜包括通过共挤出或通过层压形成的吹塑或流延薄膜，可用于食品接触和非食品接触应用中的收缩薄膜，抗滑薄膜，可拉伸薄膜，密封薄膜，快餐包装材料，重载袋子，食品杂货袋，和冷冻食品包装材料，医用包装材料，工业衬料等。纤维包括以机织或非机织形式用于制备过滤器、尿布、医用服装、土工布等的熔纺，溶液纺丝和熔体喷射纤维操作。挤出制品包括医用管料，电线和电缆涂层，土工膜和水池衬里。模塑制品包括瓶、罐、大型中空制品、刚性食品容器和玩具等形式的单和多层结构。

附图说明

[0050] 图1为采用本发明实施例1所述的复合催化剂获得的聚合物分子量分布图。

具体实施方式

[0051] 下面通过实施例进一步描述本发明，以加深对本发明的理解。发明本身不受这些实施例的限制。

[0052] 本发明所用的原料均购自百灵威化学试剂公司。

[0053] 经以下分析方法，得到报道于各实施例中的所述催化剂的元素构成的结果：

[0054] 熔融指数：根据ASTM D1238，$MI_{2.16/190}$，即额定负荷＝2.16kg，测试温度190℃条件下的熔融指数；

[0055] 堆积密度:根据ASTM D1895;

[0056] 分子量分布MWD,是重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比,即Mw/Mn,由凝胶色谱法(GPC)测得。

[0057] 细粉含量是指小于120目的细粉重量含量。

[0058] 实施例1

[0059] 催化剂的制备

[0060] 在氮气气氛下,向500ml四口玻璃反应器中加入200ml乙醇和5.7g乙氧基镁,开启搅拌,升温至60℃,向乙氧基镁/乙醇悬浮液中通入CO_2直至乙氧基镁固体完全溶解,得到碳酸化的镁化合物溶液。X的值为2.0。

[0061] 向上述碳酸化的镁化合物溶液中加入35g经600℃煅烧4小时脱羟基处理的颗粒型硅胶(Davison955),在60℃下搅拌反应1小时,然后在85℃搅拌下蒸去乙醇直至得到的固体颗粒物充分干燥,能自由流动,然后以100ml/次的已烷洗涤固体颗粒3次,接着升温至95℃,并在95℃下脱$CO_2$1小时,然后在1小时内升温至140℃,在140℃下脱$CO_2$4小时,CO_2完全分解脱除,得到负载了乙氧基镁的硅胶颗粒。

[0062] 向上述装有负载了乙氧基镁的硅胶的反应器中加入甲苯200ml,在搅拌下加入$TiCl_4$2ml,在60℃下搅拌反应1小时,趁热过滤,然后以100ml的已烷洗涤,然后移出已烷,再用100ml已烷洗涤两次,得到负载了Z-N催化剂组分的固体颗粒。向反应器中继续加入甲苯200ml,继续加入50ml的MAO溶液(即10wt%的甲基铝氧烷甲苯溶液),并在50℃时搅拌反应0.5小时,然后加入(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆溶液20ml(1.0mol/l甲苯溶液),并在50℃时搅拌反应1小时,然后将上层清液移出,搅拌下将得到的固体产物用200ml乙烷洗涤,然后移出已烷,再用200ml已烷洗涤两次。最后在50℃下将得到的固体催化剂用氮气吹扫干燥。标记为催化剂A。

[0063] 乙烯的聚合

[0064] 向经过氢气吹排的2L聚合釜中加入1L已烷,开启搅拌,之后加入1ml 1mol/L的三乙基铝和25mg上述制得的催化剂A,加入1-己烯10ml,随后升温至75℃,加入氢气使釜内压力达到0.28MPa,加氢完毕后再通入乙烯使釜内总压达到1.03MPa(表压),升温至反应温度85℃,并在此温度下按需加入乙烯以维持釜内总压1.03MPa聚合反应2小时,降温出料。

[0065] 得到聚乙烯粉料200g,树脂堆积密度0.31g/cm^3,催化剂产率为6570gPE/g催化剂。产物树脂的GPC分析表明重均分子量为537007,数均分子量为8300且分子量分布为64.7。

[0066] 实施例2

[0067] 催化剂制备

[0068] 除茂金属催化剂化合物为(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆外,其它如实施例1。

[0069] 乙烯聚合

[0070] 聚合条件如实施例1。

[0071] 实施例3

[0072] 催化剂制备

[0073] 除茂金属催化剂化合物(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆溶液的加入量为15ml(1.0mol/l甲苯溶液),MAO溶液加入量为37.5ml外,其它如实施例1。

[0074] 乙烯聚合

[0075] 聚合条件如实施例1。

[0076] 实施例4

[0077] 催化剂制备

[0078] 除预活化剂为MMAO溶液，且为25ml外，其它如实施例1。

[0079] 乙烯聚合

[0080] 聚合条件如实施例1。

[0081] 实施例5

[0082] 催化剂制备

[0083] 如实施例1。

[0084] 乙烯聚合

[0085] 除氢气乙烯比为0.50Mpa/53Mpa外，其它聚合条件如实施例1。

[0086] 对比实施例1(Ziegler-Natta催化剂)

[0087] 在氮气气氛下，向500ml四口玻璃反应器中加入200ml乙醇和5.7g乙氧基镁，开启搅拌，升温至60℃，向乙氧基镁/乙醇悬浮液中通入CO_2直至乙氧基镁固体完全溶解，得到碳酸化的镁化合物溶液。

[0088] 向上述碳酸化的镁化合物溶液中加入35g经600℃煅烧4小时脱羟基处理的颗粒型硅胶(Davison955)，在60℃下搅拌反应1小时，然后在85℃搅拌下蒸去乙醇直至得到的固体颗粒物充分干燥，能自由流动，然后以100ml/次的己烷洗涤固体颗粒3次，接着升温至95℃，并在95℃下脱$CO_2$1小时，然后在1小时内升温至140℃，在140℃下脱$CO_2$4小时，CO_2完全分解脱除，得到负载了乙氧基镁的硅胶颗粒。

[0089] 向上述装有负载了乙氧基镁的硅胶的反应器中加入甲苯200ml，在搅拌下加入$TiCl_4$1ml，在60℃下搅拌反应1小时，趁热过滤，然后以100ml的己烷洗涤，然后移出己烷，再用100ml一晚洗涤两次，得到负载了Z-N催化剂组分的固体颗粒。

[0090] 乙烯聚合

[0091] 同实施例1。

[0092] 对比实施例2(茂金属催化剂)

[0093] 在氮气气氛下，向500ml四口玻璃反应器中加入35g经600℃煅烧4小时脱羟基处理的颗粒型硅胶(Davison955)，开启搅拌，继续加入甲苯200ml，继续加入50ml的MAO溶液(即甲基铝氧烷，10％(重)的甲苯溶液)，并在50℃时搅拌反应0.5小时，然后加入(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)二氯化锆溶液20ml(1.0mol/l甲苯溶液)，并在50℃时搅拌反应1小时，然后将上层清液移出，搅拌下将得到的固体产物用200ml乙烷洗涤，然后移出己烷，再用200ml己烷洗涤两次。最后在50℃下将得到的固体催化剂用氮气吹扫干燥。

[0094] 乙烯聚合

[0095] 同实施例1。

[0096] 表1为本发明所述的复合催化剂与对比实施例1和2所述的催化剂最终催化性能对比，从表1中可以看出：聚合得到的聚合物分子量分布较宽，且可调，聚合物粉料细粉含量低，堆积密度较高，催化剂聚合活性较高，复合催化剂中的两组分相容性较好。

[0097] 表1本发明所述催化剂与对比实施例所述催化剂最终催化性能对比

[0098]

实施例	H_2/C_2H_4	1-己烯（ml）	聚合活性 (g.PE/g.cat)	$MI_{2.16kg}$	Mw	Mw/Mn	堆积密度（g/cm^3）	细粉含量（%重量）
实施例 1	28/75	10	6570	2.6	537007	64.7	0.35	0.1
实施例 2	28/75	10	6210	3.1	501286	58.3	0.36	0.1
实施例 3	28/75	10	5820	1.9	546870	45.2	0.35	0.1
实施例 4	28/75	10	6400	2.9	552372	48.6	0.35	0.1
实施例 5	50/53	10	5020	6.7	495605	52.3	0.38	0.3
对比实施例 1	28/75	10	12500	0.1	635256	4.32	0.35	0.5
对比实施例 2	28/75	10	4670	25.2	19456	2.66	0.36	0.3

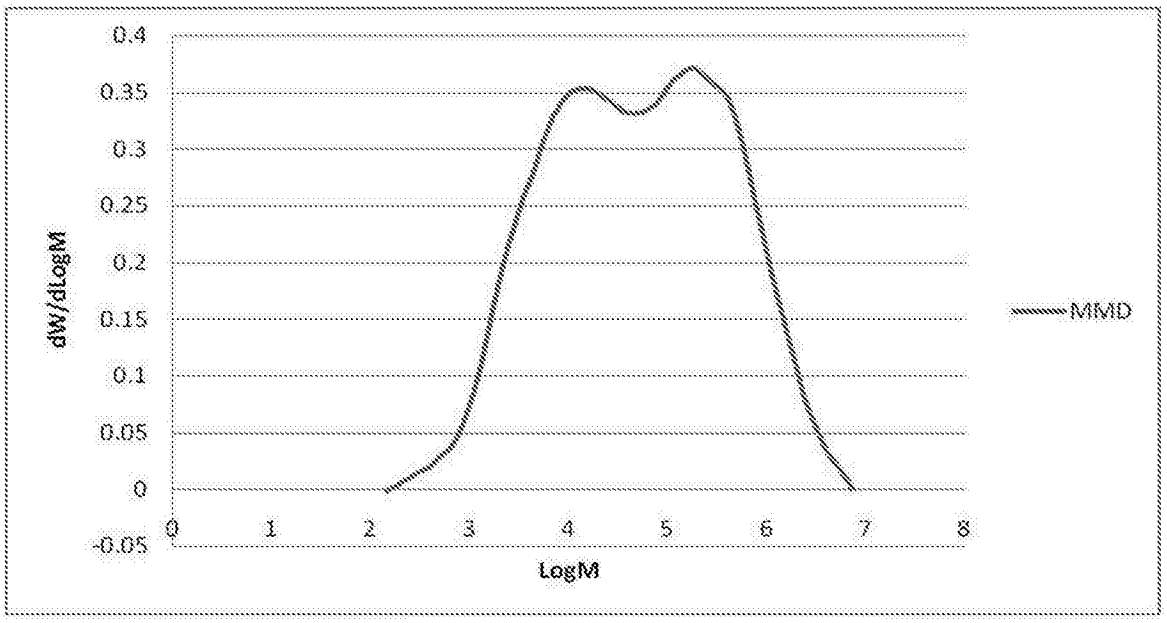


图1