[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 2/34
C08F 4/648
C08F 10/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194072.1

[45]授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1077112C

[22]申请日 1994.11.3 [24]颁证日 2002.1.2
[21]申请号 94194072.1
[30]优先权
[32]1993.11.8 [33]US [31]08/148,309
[86]国际申请 PCT/US94/12704 1994.11.3
[87]国际公布 WO95/13306 英 1995.5.18
[85]进入国家阶段日期 1996.5.8
[73]专利权人 尤利维森技术公司
地址 美国得克萨斯州
[72]发明人 S·彻鲁夫 罗业贵
[56]参考文献

EP515132	1992.11.25	C08F4/602
US4931517	1990. 6. 5	C08F4/66
审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 唐爱军 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 乙烯的聚合或共聚合方法

[57]摘要

在乙烯的气相聚合和共聚合中,温度控制树脂产物的分子量(以 MI 来表示,按照美国材料试验标准 AST-MD－1238 的条件 E 测定)。提高 聚合温度使 MI 减小;降低聚合温度则使 MI 增大。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种用于乙烯聚合或乙烯与3至10个碳原子的α-烯烃共聚合的方法，所制备的树脂的MI值为0.0001至500，其中MI按照ASTM D－1238条件E测定，单位为g/10分，该方法包括：

(a) 在流化床气相反应器中使颗粒状的、活化了的负载型金属茂催化剂流化，这里催化剂含有载体、过渡金属 M_{Tr} 和铝 Al，其中以元素计算，M_{Tr} 的量为0.001-10%重量，Al的量为1-40%重量，Al：M_{Tr} 比为25至10000；

(b) 使所说的催化剂与进料接触得到聚合产物，这里所述进料选自(1)乙烯、(2)掺入了氢的乙烯、(3)掺入了一种3至10个碳原子的α-烯烃的乙烯和(4)掺入了氢和一种3至10个碳原子的α-烯烃的乙烯；

(c) 维持低于6.9MPa的聚合压力；

(d) 通过将聚合温度控制在55℃至115℃的范围内来控制聚合产物的MI，将聚合温度选在上述范围的高温端得到具有较低MI的产物，而将聚合温度选在上述范围的低温端得到具有较高MI的产物，其中MI按美国材料试验标准D-1238条件E测量；以及

(e) 回收聚合产物。

2．权利要求1的方法，其中载体是硅石、氧化铝或硅石／氧化铝。

3．权利要求2的方法，其中催化剂是含硅石、过渡金属 M_{Tr} 和Al而且Al:M_{Tr} 比为 70至350的、粒子尺寸为1至500微米的多孔无定形

粒子；所说的硅石的孔体积为0.1至5cm³/g，羟基浓度为每克硅石0至2.5毫摩尔；所说的催化剂是通过使所说的硅石与一定体积的含金属茂和铝氧烷的混合物接触而制备的活化形式的催化剂，其中所说混合物的体积不大于所说的脱水硅石的总孔体积；所说的金属茂的化学式为 $Cp_mMA_nB_p$，其中Cp是取代的环戊二烯基，m为1或2，M是锆或铪，A和B中的每一个都选自卤原子、氢原子、烷氧基和烷基，条件是m+n+p等于金属M的化学价；所说的铝氧烷是化学式为 $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$ 的低聚线形铝氧烷或化学式为 $(-Al(R)-O-)_m$ 的低聚环状铝氧烷，其中n为1～40，m为3～40，R为 C_1 －C_8 烷基。

4．权利要求3的方法，其中金属茂选自二卤化双（正丁基环戊二烯基）金属、氢卤化双（　正丁基环戊二烯基）金属、单烷基单卤化双（正丁基环戊二烯基）金属、二烷基双（正丁基环戊二烯基）金属和二卤化双（茚基）金属。

5．权利要求4的方法，其中金属茂是二氯化双（异丁基环戊二烯基）　锆。

6．权利要求1的方法，其中所说的聚合压力维持在低于2.8MPa。

7．权利要求1的方法，包括选择聚合温度高于65℃以制备MI小于4 的聚合产物。

8．权利要求1的方法，包括选择聚合温度高于70℃以制备MI小于3 的聚合产物。

9．权利要求1的方法，包括选择聚合温度高于75℃以制备MI小于2 的聚合产物。

10．权利要求1的方法，包括选择聚合温度低于100℃以制备

MI大于0.5的聚合产物。

11．权利要求1的方法，包括选择聚合温度低于90℃以制备MI大于1 的聚合产物。

12．权利要求1的方法，包括选择聚合温度低于80℃以制备MI大于2 的聚合产物.

说　明　书

乙烯的聚合或共聚合方法

本发明涉及乙烯的聚合或共聚合的方法。

工业上聚乙烯是选用含铬和钛的催化剂在特定的流化床工艺操作条件下经无溶剂的气相反应来生产的。这种工业方法的聚乙烯产品具有中等至宽的分子量分布。为了可在工业上用于低压（比如低于约1000磅／平方吋（psi））气相流化床催化过程或淤浆反应器过程，催化剂必须具有高的活性，同时还有高的催化剂生产率，因为在这些工艺体系中并不包括除去残留催化剂的步骤在内。因此，在聚合产物中的催化剂残余量必须非常少，以便不致因它留在聚合物内而对制造和／或最终的使用者带来任何不当的问题。

对新型催化剂的需求导致了过渡金属的金属茂化合物作为乙烯的聚合和共聚合催化剂的开发。金属茂可用经验式 $Cp_mMA_nB_p$ 来描述。这些化合物与铝氧烷的结合已用于生产烯烃聚合物和共聚物，比如乙烯和丙烯的均聚物、乙烯－丁烯和乙烯－己烯共聚物：参见例如US-A-4,542,199和US-A-4,404,344。

甲基铝氧烷（MAO）一般被用作金属茂催化剂的助催化剂。它属于铝氧烷类，包含由下面化学式表示的低聚线形和／或环状烷基铝氧烷：

低聚线形铝氧烷 $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$ 和

低聚环状铝氧烷（$-Al(R)-O-)_m$，

其中n为1～40，优选10～20，m为3～40，优选3～20，R为C_1～C_8的烷基，优选甲基。

甲基铝氧烷一般是用三甲基铝与水或水合无机盐如$CuSO_4 \cdot 5H_2O$或$Al_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$反应来制备的。它也可通过把三甲基铝和水或含水无机盐加到聚合反应器中而就地产生。甲基铝氧烷是一种分子量分布很宽的低聚物混合物，通常平均分子量约为1200。甲基铝氧烷通常是以其甲苯溶液来保存的。甲基铝氧烷溶液在流化床反应器温度下保持为液态，而甲基铝氧烷本身在室温下则是固体。

多数与用甲基铝氧烷作为金属茂催化剂的助催化剂有关的文献报道的实验用的都是淤浆法或溶液法，而不是气相流化床反应器法。

人们希望能控制聚合产物的MI（熔体指数），因为这种控制提供了一种满足因不同应用而异的目标分子量要求的方法。一般来说，低MI产物用于生产韧性膜。然而，随制备方式和方法的不同，要求要有不同MI的聚乙烯（及其共聚物）。例如对于吹胀薄膜的生产，聚乙烯的目标MI范围为0.6至约2。作为比较，对于铸膜生产，聚乙烯的目标MI范围则为2.5 至3.5。对注塑应用而言，目标MI通常为10至120，甚至高至150，可用氢来控制MI。

本发明基于聚合温度与MI之间关系的发现：更具体地说，升高温度导致MI减小；降低温度则导致MI增大；即，温度与MI成反比。

这一发现使得可以通过控制聚合过程来调节MI，因此，若在特定聚合温度下制备的产物有特定的MI并希望降低MI可通过升高温度来达到；反之，若希望增大MI则可通过降温来实现。

根据本发明，提供了一种用于乙烯聚合或乙烯与3至10 个碳原子

的α－烯烃共聚合的方法，所制备的树脂的MI值为0.0001至500g／10分，该方法包括：

(a) 在流化床气相反应器中使颗粒状的、活化了的负载型金属茂催化剂流化，这里催化剂含有载体、过渡金属（M_{Tr}）和铝(Al)，其中M_{Tr}的量（以元素计量）为0.001－10%（重量），Al的量（以元素计量）为1－40%（重量），Al／M_{Tr}比（以元素计量）为25至10000；

(b) 使所说的催化剂与进料接触得到聚合产物，这里所说的进料选自(1) 乙烯、(2)掺入了氢的乙烯、(3)掺入了一种3 至10个碳原子的α－烯烃的乙烯和(4)掺入了氢与一种3至10个碳原子的α－烯烃的乙烯；

(c) 维持低于1000psi（6.9MPa）的聚合压力；

(d) 保持聚合温度在55℃至115℃的范围内；及

(e) 回收聚合产物。

也可以在50℃至115℃的温度范围内进行聚合操作。

有利的是聚合产物的MI（ 按美国材料试验标准ASTM D-1238的条件E 测定）通过将聚合温度控制在所说的 55℃至115℃范围内而得到控制，聚合温度选在此范围的高温端时产生较低MI的产物，而聚合温度选在此范围的低温端时则产生较高MI的产物。

本发明可用于高压或低压气相法（不过压力总要低于 1000psi (6.9 MPa)），其中，在金属茂催化剂存在下生产的烯烃聚合物（或共聚物）的分子量控制是通过控制所形成的聚合物的MI而实施的。

在一个优选的实施方案中，在金属茂催化剂存在下以低压流化床工艺来进行乙烯的催化聚合或共聚合。

催化剂是负载型催化剂，其中载体优选为硅石、氧化铝或硅石／

氧化铝；载体也优选为无定形和多孔的。在优选的催化剂中载体是硅石。

在聚合过程中再引进一种或增加或减小MI的试剂可对MI进行附加的控制。用于减小MI的试剂是起给电子作用的。优选的试剂包括氧气和含氧原子的有机化合物。用于增加MI的试剂则是起吸电子作用的。

按照本发明所得的聚合产物的MI一般在0.0001至500 的范围内，优选为0.1 至500，更优选为0.1至200。MI 在0.02至20.0范围内的产物特别重要。特别优选MI为0.05至10，尤其是0.05至5。

按照本发明的另一方面，它提供了一种由上面所述方法制备的聚合产物，这种产物的MI低于500，沉降本体密度为22 至36磅／立方呎（350～580kg／m^3），密度小于0.94g／cm^3。

为减小聚合过程产生的产物的MI，要升高聚合温度。因此，若产物的MI约为10并需要降低产物的MI，则聚合要在55℃至115℃ 范围的高温端进行。本方法的温度范围取决于产物的密度。例如，低密度（＜0.930）产物的典型温度为60－90℃。

为增加聚合过程产生的产物的MI，聚合温度要降低。因此，若产物的MI约为0.02并需要增加产物的MI到0.02以上，则聚合要在55℃至115℃ 范围的低温端进行。

例如，为使产物的MI 小于4，也许聚合温度必须在65℃以上，使产物的MI小于3 必须在70℃以上，使产物的MI小于2必须在75-80℃以上。反之，为使产物的MI大于0.5， 也许聚合温度必须低于100℃，使产物的MI大于1必须低于90℃，使产物的MI大于2必须低于75－80℃。

如前所述，可用试剂对MI进行附加控制。用于减小MI的试剂是起给电子作用的：优选的试剂包括氧气和含氧原子的有机化合物。用于

增加MI的试剂是起吸电子作用的。

在本发明的方法中，通过使气体如循环气以足以维持流化的速度扩散通过流化床来使活化了的催化剂流化。流化可通过气体的高速循环与通过流化床来达到，典型的速度是补充气体进料速度的约 200倍量级。

进入到聚合反应器的反应区的进料烯烃中包含有乙烯。乙烯聚合物以及乙烯与一种或多种C_3 -C_{10} α－烯烃的共聚物都可按本发明来生产。因此，有两种单体单元的共聚物以及有三种单体单元的三元共聚物都是可行的。这类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。乙烯／1-丁烯和乙烯／1-己烯共聚物是采用本发明的方法和催化剂来聚合的最优选的共聚物。

按照本发明制备的乙烯共聚物 优选含有至少约80%（重量）的乙烯单元。本发明的催化剂可用于丙烯及其它的α－烯烃的聚合及共聚合。聚合（共聚合）优选在低于聚合物粒子的熔结温度的温度和／或压力下进行。

在这里描述的一般类型聚合方法中，压力低于10000psi(69MPa)，优选低于1000psi(6.9MPa)较为可取。低压聚合用的压力至多为约1000psi(6.9MPa)。

按照本发明，流化床反应器是在最高约1000psi(6.9MPa)的压力下操作的。在按本发明方法进行的低压聚合中压力低于400 psi (2.8MPa)，且优选在约150至350psi(1至2.4MPa)的压力下操作；在此范围的较高压力下操作有利于热量的转移，因为压力的增加使气体的单位体积热容增加。催化剂的高活性使低压流化床气相聚合有效进行。

在压力超过400psi(2.8MPa)的高压过程诸如溶液聚合和高压淤浆聚合中可使用活性低得多的催化剂。

为用本发明的方法制备乙烯共聚物，要在约55℃至115℃ 的温度范围内操作。一般来说，60℃至90℃的温度用于制备密度为0.91至0.92的产物；70℃至100℃的温度用于制备密度为0.92 至0.94的产物；80℃至115℃的温度用于制备密度为0.94至0.96的产物。

优选将部分或完全活化了的催化剂以与其消耗相同的速度注入到流化床分布板上方的一点。由于在本发明的实施中使用的是高活性催化剂，把完全活化了的催化剂注入到低于分布板的区域会造成在那里开始发生聚合并最终造成分布板的堵塞。而注入到流化床中有助于催化剂分布在整个流化床内并防止高催化剂浓度的局部点的形成。

在流化床中聚合物的生产速度由催化剂和单体注入的稳态速度所控制。由于催化剂注入速度的任何变化都将改变反应热的产生速度，调节循环气的温度以顺应生热速度的变化。当然，整个流化床和循环气冷却系统必须有完备的仪器以检测流化床内的任何温度变化以便使控制系统对循环气温度进行适当调整。由于生热速度直接与产物的形成有关，气体通过反应器的温升（进口与出口气体的温差）的量度决定了在恒定气体流速下粒状聚合物形成的速度。

用于减小MI的试剂是异戊烷及起给电子作用的化合物，这里的减小是指相对于不用此类试剂时所制备的产物的MI而言的。

已知使用的用于减小MI的给电子性化合物包括氧气、二氧化碳、一氧化碳。优选的起给电子作用的试剂化合物包括含氧原子的有机化合物，可供使用的给电子试剂包括CO、CO_2 、NO、NO_2 、N_2O、醚、醇、过氧化物、酮、酯、硫醚、胺、膦、氧膦和酚。

这些给电子试剂的通式为：ROR^1，ROH，$ROOR^1$，$RCOR^1$，$RCOOR^1$，RSR^1，RR^1R^2N，RR^1R^2P，RR^1R^2PO，其中R为CH_3、C_2H_5、n-C_3H_7、i-C_3H_7、n-C_4H_9、i-C_4H_9、t-C_4H_9、C_6H_5或其它烷基取代的芳基；

R^1和R^2可相同也可不同，可以是H、CH_3、C_2H_5、n-C_3H_7、i-C_3H_7、n-C_4H_9、i-C_4H_9、t-C_4H_9、C_6H_5或其它烷基取代的芳基。加入有效量的这些试剂来改变产物的MI，使其减小。在气相流化床反应器中存在这些化合物的情况下通入烯烃料，这些化合物的用量为加入的乙烯料量的约0.01至约1000ppm摩尔。这种化合物可注入到反应（聚合区）中、或作为共进料加入、或与循环气掺合、或加到任何其他进料流中。

包括水和那些含吸电子原子的试剂在内的试剂也已被用来控制MI以使其增加，这些试剂包括诸如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝等三烷基铝、氯化烷基铝、三烷基硼和二烷基镁。一些典型的化学式为：R_2Mg、RMgCl、R_3Al、R_3B、R_2AlCl、R_2BCl、$RAlCl_2$、$RBCl_2$、$R_3Al_2Cl_3$、$R_3B_2Cl_3$，其中R可以是H、CH_3、C_2H_5、n-C_3H_7、i-C_3H_7、n-C_4H_9、i-C_4H_9、t-C_4H_9、C_6H_5或其它烷基，或者芳基或取代的芳基。加入有效量的这些试剂来改变产物的MI，使其增加。

要指出的是，尽管这些试剂可以改变MI，它们并不增加微粉的产生。

在气相流化床反应器中存在这些化合物的情况下通入烯烃料，这些化合物的用量为加入的乙烯料的约10至1000ppm摩尔。除增加MI外，试剂并不增加微粉的产生。这种化合物可注入到反应（聚合区）中，

或作为共进料加入，或与循环气掺合，或与共聚单体一起注入。

氢可在本发明的聚合反应中作为链转移剂使用。所用的氢／乙烯的比例（气相中相对于每摩尔乙烯的氢摩尔数）将在0 至2 间改变，优选0至0.5。在气流中还可存在任何对催化剂与反应物呈隋性的气体。

现在谈及后面的附图（图 1 ），它是用于本发明方法中的烯烃聚合或共聚合的气相流化床反应器的示意图。

在图 1 中，反应器10由反应区12、减速区14和分布板20所组成。虽然在所有的冷区（指反应器中那些温度低于气相反应器中任何组分处于液态而非气态的温度的区域）都可能存在结垢，分布板的结垢是最容易被检测到的，这是因为，由于流动受到限制，穿过分布板的压力降就迅速增加。这种流动限制还造成流化形式的改变并是反应器操作出问题的原因。

反应器管线中温度最低的地方是分布板下方的反应器入口。在流化床反应器系统中代表最冷部分的其它区域包括冷却器及冷却器与底盘之间的管道。

反应区12包括一个被可聚合的及改性气相组分的连续流动流化的生长聚合物颗粒和小量催化剂颗粒的床。为维持一个活的流化床，流化床的本体气体流速必须保持在流化所要求的最低流速以上。若用缩写G_{mf} 来表示达到流化所要求的最低本体气体流速（见C. Y. Wen 和 Y. H. Yu“Mechanics of Fluidization”，Chemical Engineering Progress, Symposium Series， 62, 100-111页 (1966)），优选的流速为约1.5至约10倍G_{mf},更优选为约3至约6倍G_{mf} 。

分布板20的作用在于支撑床并使流过床的循环气体的速度足以维持床的流化。由高速气体循环通过床来达到流化，在典型情况下此速

度为补充气进料速度的约50至200 倍量级。补充气以相等于由反应形成颗粒状聚合物产物的速度加上任何排出或其他损失的速度之和的速度通入到流化床中。补充气的组成由通常管接于压缩器上的气体分析仪测定。补充气的组成要不断调整以维持反应区内有一个基本稳态的气体组成。

在床内并不反应的部分气流（循环气）通过减速区14（在这里有机会使被夹带的粒子掉回到床内），而后在压缩器25中被压缩；接着气流通过热交换器26并返回床内。

分布板20的作用在于使循环气以足以维持流化的速度扩散通过床。此板可以是粗眼筛、带槽板、孔板、泡罩型板等。板的各元件可以是全固定的，或是象在US-A-3,298,792中所揭示的移动型的。

在一组给定的操作条件下，通过使取走作为产物的一部分床的速度等于颗粒状聚合产物的形成速度，使流化床基本上维持恒定的高度。催化剂是以相等于消耗的速度注入到流化床中分配板上方的位置的。催化剂是经催化剂进料器而注入的。由于在本发明的实施中用的是高活性催化剂，完全活化了的催化剂注入到分布板下方的区域可能造成在那里开始聚合而最终造成分布板的堵塞。而注入到床中则有助于使催化剂分布于整个流化床内并防止高催化剂浓度的局部点的形成。

用于本发明的催化剂包含一种载体、一种铝氧烷和至少一种金属茂。希望催化剂是自由流动的、含粒子尺寸为约1微米至约250微米、优选约10微米至约150 微米的干粉粒子的颗粒形式。只含一种过渡金属（金属茂形式）的催化剂的活性至少为约每克过渡金属生产约200Kg聚合物。荷载于载体上的铝氧烷和金属茂中，由铝氧烷所提供的荷载在载体上的铝的量（以元素计量）为1－40%（重量），优选5－30%

（重量），最优选5－15%（重量）。优选的甲基铝氧烷荷载范围为每克硅石载体3至15毫摩尔铝；如果硅石载体上的甲基铝氧烷过载，则催化剂的活性降低，并且催化剂粒子团聚而给催化剂的转移带来问题。

载体上的金属茂的量以过渡金属（M_{Tr})元素计量其范围为0.001－10%（重量），优选0.01－1.0%（重量），最优选0.05－0.4%（重量）。因此，催化剂中Al:M_{Tr}（以元素计量）的比例可在25 至10000的范围内，通常在50至1000的范围内，优选在75至500的范围内，最优选在100至200 的范围内。

为形成本发明的催化剂，所有的催化剂组分可用与铝氧烷一起溶解并浸渍于载体中。催化剂的制备可在无水条件和不存在氧的情况下进行。在下面描述的方法中，载体材料用铝氧烷（优选甲基铝氧烷）浸渍。铝氧烷的种类包括低聚线形和／或环状烷基铝氧烷：化学式 $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$ 代表低聚线形铝氧烷，化学式 $(-Al(R)-O-)_m$ 代表低聚环状铝氧烷，其中n为1～40，优选10～20，m为3～40，优选3～20，R为C_1 ～C_8 烷基，优选甲基。

甲基铝氧烷是分子量分布很宽的低聚物的混合物，通常平均分子量为约1200。甲基铝氧烷通常是以其甲苯溶液来保存的。

含铝氧烷和其溶剂的溶液的体积可依所需制备的催化剂而异。在一个优选的铝氧烷混入载体的实施方案中，铝氧烷混入载体材料中合成催化剂的控制因素之一是硅石的孔体积。在这个优选的实施方案中，浸渍载体材料的方法是铝氧烷溶液的浸渍而并不在铝氧烷溶液中形成载体材料（如硅石）的淤浆。这是在搅拌下进行的。铝氧烷溶液的体积要足以充满或少于充满载体材料的孔又并不形成淤浆所需要的体积，而在这种淤浆中溶液的体积超过了硅石的孔体积；优选的是，铝氧烷

溶液的最大体积不超过载体材料样品的总孔体积。这个铝氧烷溶液的最大体积保证了在这一步骤中没有在溶剂中形成硅石淤浆。

举例来说，如果载体材料的孔体积是1.65cm³ /g，那么铝氧烷的体积应等于或小于载体材料的1.65cm³ /g。因此，（金属茂和铝氧烷）溶液的最大体积应等于载体（如硅石）的总孔体积（例如cm³ /g表示的孔体积）乘以所用载体的总重量。作为这一规定的结果，虽然载体的孔可能首先被溶剂所填充，被浸渍的载体材料在浸渍后会立刻变干。铝氧烷（如甲基铝氧烷）的优选溶剂是甲苯，其优点在于浸渍可在单一溶剂体系中进行。

可通过加热和／或真空将用铝氧烷浸渍了的载体材料的孔中的溶剂除去，或在加热下以隋性气体（如氮气）来清除。若采用高温，要控制这一步骤中的温度条件以减少（如果不是消除的话）已浸渍的载体粒子的团聚和／或铝氧烷的交联。在这一步中，可在较低的升温条件（40℃至60℃范围内）下通过蒸发来除去溶剂以防止催化剂颗粒的团聚和铝氧烷的交联。

优选在45℃或更低的温度下干燥5至7小时。尽管可在比上面提到的40℃至60℃范围更高的温度下通过蒸发除去溶剂，但加热的时间必须非常短以防止催化剂颗粒的团聚和铝氧烷的交联而降低催化剂的活性。例如，一种活性催化剂在110℃的蒸发温度下10秒以内（这是一个极短的加热时间）就可生产，而在45℃ 下可以干燥24小时。真空可用来促进干燥。

在一个优选的实施方案中，在用溶液浸渍载体之前先在此铝氧烷溶液中加入金属茂。同样,含有金属茂的铝氧烷溶液的最大体积是载体材料样品的总孔体积。由铝氧烷提供的铝（Al）与以M 表示的金属茂

中的金属（如锆）的优选摩尔比范围为50至1000，更优选75至500，最优选100至200。Al:M_{Tr}比可被直接控制。

在一个优选的实施方案中，在用于浸渍步骤前先把铝氧烷与金属茂化合物在室温下混合0.1至6.0小时。金属茂和铝氧烷的溶剂可以是合适的溶剂，比如芳烃、卤代芳烃、醚、环醚或酯；优选为甲苯。

金属茂化合物的化学式为$Cp_mMA_nB_p$，其中C_p是未取代或取代的环戊二烯基，M是锆或铪，A和B 属于包括卤原子、氢或烷基在内的基团。在上述金属茂化合物的化学式中，过渡金属原子M优选为锆。

在上述金属茂化合物的化学式中，Cp基团是一个单取代或多取代的环戊二烯基。环戊二烯基上的取代基优选为直链或支链C_1 -C_8 烷基。环戊二烯基也可以是一个双环或三环基团（比如茚基、四氢化茚基、芴基或部分氢化的芴基）的一部分，也可是取代的双环或三环基团的一部分。当上面的金属茂化合物的化学式中的m 等于2 时，环戊二烯基也可由多亚甲基或二烷基硅烷基团桥连起来，这些桥连基团包括比如-CH_2 -、-CH_2 CH_2 -、-CR′ R″ - 和-CR′ R″ -CR′ R″ -（其中R′ 和R″ 是短的烷基或氢）、-Si(CH_3)$_2$ -、-Si(CH_3)$_2$ -CH_2 -CH_2 -Si(CH_3)$_2$ -和类似的桥连基团。如果在上述金属茂化合物的化学式中的A 和B 取代基是卤原子的话，则它们属于氟、氯、溴、或碘。如果在上述金属茂化合物的化学式中的A 和B 取代基是烷基的话，则它们优选为直链或支链C_1 -C_8 烷基，比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、正己基或正辛基。

合适的金属茂化合物包括：二卤化双（环戊二烯基）金属、氢卤化双（环戊二烯基）金属、单烷基单卤化双（环戊二烯基） 金属、二烷基双（环戊二烯基）金属和二卤化双（茚基）金属，其中金属为

锆或铪，卤素优选为氯，烷基为C_1 -C_6 烷基。说明而非限制性的金属茂的例子有：二氯化双（正丁基环戊二烯基）锆、二氯化双（正丁基环戊二烯基）铪、二甲基双（正丁基环戊二烯基）锆、二甲基双（正丁基环戊二烯基）铪、氢氯化双（正丁基环戊二烯基）锆、氢氯化双（正丁基环戊二烯基）铪、二氯化双（异丁基环戊二烯基）锆、二氯化双（五甲基环戊二烯基）锆、二氯化双（五甲基环戊二烯基）铪、二氯化双（异丁基环戊二烯基）锆、三氯化环戊二烯基锆、二氯化双（茚基）锆、二氯化双（4，5，6，7-四氢-1- 茚基）锆和二氯化亚乙基-[双(4，5，6，7-四氢-1- 茚基)]锆。

在本技术的实施方案中所用的金属茂化合物可以以结晶固体、在芳烃中的溶液或在载体上的形式来使用。

载体材料优选为固态颗粒状多孔物质，优选无机材料，比如硅和/或铝的氧化物。在最优选的实施方案中，载体是比如象由喷雾干燥法所获得的球形颗粒状的二氧化硅。载体优选以干粉形式使用，所述粉末的粒子尺寸为约1 微米至约500 微米，优选为约1 微米至约250 微米，最优选为约10微米至150 微米。如果需要，含载体材料的最终催化剂可过筛以保证除去大的催化剂粒子。目前拟除去粒子尺寸大于500 微米的催化剂粒子；优选的是把大于250 微米的粒子除去，而把大于150 微米的粒子除去是最优选的。材料的过筛最好是在载体用金属茂和铝氧烷浸渍之后进行。当催化剂仅含一种金属茂形式的过渡金属以及用于形成窄分子量分布的线形低密度聚乙烯(LLDPE) 时就特别希望如此，以减小和/或消除在最终聚烯烃产物中出现凝胶并消除反应器的热点，进而保证反应器工作的连续性，在气相流化床过程中尤为如此。

载体的表面积优选至少为3m^2 /g,优选为5至1200m^2 /g，最优选至少约50m^2 /g 至约350m^2 /g。载体的孔体积通常为0.1 至5cm^3 /g，优选0.1 至3.5cm^3 /g 。载体最好选用干的，也就是说不含吸附水的材料。

优选的载体是硅石，它含［OH］基。硅石含的羟基可在大于每克硅石0.5毫摩尔至每克硅石2.5毫摩尔之间。较低的干燥、脱水和／或焙烧温度有利于这一范围。

硅石的羟基（在这里硅烷醇(Silanol) 、硅石羟基(Silica hydroxy)和硅石羟基（Silica hydroxyl)这三个词可互换使用）可用红外光谱来检测。硅石上的羟基浓度的定量测定方法是把硅石样品与碘化甲基镁相接触，然后测定放出的甲烷(通过压力测定)。

硅石材料的脱水可通过在100℃至600℃下加热进行，优选在150℃至300℃下、最优选在250℃下加热。

硅石在600℃脱水约16 小时后其表面羟基浓度为约每克硅石0.7毫摩尔。在800℃脱水后得到硅石羟基为0.5毫摩尔／克硅石的硅石。最优选的实施方案中的硅石是高表面积的无定形二氧化硅（其表面积为300m^2 /g；孔体积为1.65cm^3 /g），它是一种商品名为Davison 952或Davison 955的市售产品（由W.R.Grace and Company 的Davison化工部出品）。买来的硅石并没有脱过水，用前必须脱水。

硅石羟基对催化剂的活性和生产率的影响可在下面的实施例中得到反映。为生产最高活性的催化剂，硅石应含有羟基以与含有铝氧烷和金属茂的溶液相接触。已经确定，硅石的羟基与诸如三烷基铝类化合物（例如三甲基铝 (TMA)）之类的清除剂的反应减小了由此制得的催化剂的活性，低于那些用含有未与此类清除剂反应的羟基的硅石所

得的催化剂的活性。含较高羟基数的硅石生产的催化剂的活性高于由较低羟基数的硅石生产的催化剂的活性。在催化剂合成之前先用三甲基铝来处理硅石以与硅烷醇或硅石的羟基反应［当三甲基铝的摩尔量合适时，如由红外光谱表明的，羟基浓度被降为零］，这时所得到的催化剂的生产率为约每克过渡金属生产约200Kg 聚合物。然而这个活性是一个良好的活性，具有如此活性的催化剂在本方法中是有用的。作为比较，羟基含量为每克硅石 1.8毫摩尔的催化剂的生产率为每克过渡金属大于1000Kg聚合物。以每克硅石的毫摩尔数为单位的羟基量可受用于调整硅石的脱水温度的影响。具体地说，约 600℃的脱水温度减少了可用于与铝氧烷和金属茂溶液相接触的反应性羟基的数量。作为比较，在约250℃下脱水就要比在600℃下热处理脱水的硅石增加了可用于与铝氧烷和金属茂溶液相接触的反应性羟基的数量。因此，已经发现，用在250℃脱水的硅石制备的催化剂要比用在600℃下干燥的硅石所制备的催化剂更活泼。据此，优选的脱水和／或焙烧温度低于300℃，优选250℃。

因此，用于本发明的实施方案的硅石的硅烷醇浓度以每克硅石大于 0.7毫摩尔羟基为宜；优选每克硅石大于0.7毫摩尔羟基至2.5毫摩尔羟基。在优选的实施方案中所述浓度为每克硅石1.6至2.0毫摩尔。

具有高本体密度、低（已烷）可提取物和颗粒形态的低密度(0.88-0.939g/cm^3)和高密度(0.94-0.965g/cm^3 以及更高)的产物可由没有结垢的淤浆或气相反应器来制得。所得的树脂有高的分子量、窄的分子量分布以及均匀的支化分布。催化剂灰分中含小量的过渡金属（如锆）和铝，比如，小于1ppm的过渡金属和100ppm的铝。本发明催化剂的高活性、长寿命以及生产高本体密度的产物是这些催化剂在

烯烃的催化聚合和共聚合中的出乎意料的功效的重要因素。

乙烯聚合物以及乙烯与一个或多个C_3 -C_{10} α－ 烯烃的共聚物可按本发明来制备。因此，具有两种单体单元的共聚物以及具有三种单体单元的三元共聚物都是可行的。这类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。

乙烯／1-丁烯和乙烯／1-己烯共聚物是用本发明的方法和催化剂聚合的最优选的共聚物。按本发明制备的乙烯共聚物优选含至少80%（重量）的乙烯单元。

在一个实施方案中，本发明的催化剂具有对乙烯和高级α－烯烃聚合的高活性而且可合成具有较窄分子量分布和均匀支化分布的乙烯聚合物和共聚物。分子量分布是用MFR 决定的（MFR 是熔体流动比I_{21} /I_2 ，其中I_{21}是按美国材料试验标准ASTM D-1238条件F在190℃ 下测定的，I_2 则是按美国材料试验标准ASTM D-1238条件E 测定的），在本发明的聚合中其值为15至25。乙烯共聚物中的支化分布是在树脂的熔点基础上来估计的。取决于共聚单体的组成，较均匀支化分布的产物的熔点为100℃ 至120℃。 在此实施方案中，本发明的催化剂仅含一种过渡金属的来源：金属茂。更具体地说，共聚物产物含0.1 至2ppm的锆。产物的平均粒子尺寸为0.015－0.035吋 (0.38-0.89mm)，沉降本体密度为22至36磅／立方呎(350-580kg/m^3)。可以制备MI 为1至500和小于1、 低至0.0001的窄分子量分布和低密度的共聚物。本发明的低密度产物的MI可在0.0001至500 的范围内，优选0.1 至500，更优选0.1至200。特别优选的MI范围为0.5至5.0。本发明的低密度产物的熔体流动比(MFR) 优选为15至25，更优选为14至20，现已制备了MFR为16 至18的产物。

当用由本发明的方法制备的聚合物制膜时它具有平衡撕裂强度，这是按美国材料试验标准ASTM D-1922 测定的。还有，用本发明方法制备的LLDPE具有大于800的落镖冲击强度（按美国材料试验标准ASTM D-1709测定）。用本发明的催化剂催化的产物基本上不含凝胶。薄膜具有很低的雾度值（按ASTM D-1003测定），优选为3 至10，更优选为5 至7。催化剂灰分通常含小于1ppm的过渡金属（如锆）和小于40ppm的铝。

由于催化剂与共聚单体有极其良好的掺合性以及树脂的支化均匀性，因此可大量节约己烯用量。

甲基铝氧烷(MAO) 可从Ethyl Chemical和WITCO（前身为Schering Berlin）公司买到，它们为10%（重量）和30%（重量）的溶液，下面的实例都是用这些商品溶液作为甲基铝氧烷的来源。

实施例

催化剂A的制备

此催化剂是用三甲基铝(TMA) 处理过的硅石来制备的。将PQ 988 IM硅石在600℃ 脱水 4小时。使486g这种脱了水的硅石与 517cm³ 的三甲基铝(14.8wt%Al)反应并在80℃下干燥成白色粉末。

将6.90g二氯化双（正丁基环戊二烯基）合锆、470ml甲苯和649.7g甲基铝氧烷(14.1wt%Al 的甲苯溶液）混合在一起直至锆络合物溶解。然后把此催化剂溶液慢慢加入到预先用三甲基铝处理过的硅石中，剧烈搅拌以确保试剂溶液已在硅石载体中很好地分散。

将混合物在45℃干燥6 小时直至得到自由流动的粉末。催化剂不过筛。

催化剂B至I的制备

这些催化剂是用未经三甲基铝处理的硅石来制备的。

催化剂B：将Davison 955硅石在600℃脱水4 小时，然后使500g这种已脱水了的硅石与7.084g 二氯化双（正丁基环戊二烯基）合锆溶于677.6g甲基铝氧烷(14.1wt%Al的甲苯溶液)所得溶液进行反应。铝／锆摩尔比为200:1。在氮气流下于45℃干燥催化剂6小时，过筛除去任何大于150微米的粒子。

催化剂C：除了干燥时间为5小时外其余均与催化剂B的制法类似。

催化剂D、E、F、G和H：这些催化剂是用制备催化剂C的类似方法制备的。

催化剂I：按类似于催化剂C的方法制备，只是Davison 955 硅石是250℃脱水的。

气相中试反应器结果

把上述催化剂用于中试流化床反应器（内径13吋 (0.33m)、反应区4呎^3 (0.11m^3)）中以评价它们的操作性和对不同加工变量的响应。在对反应器操作参数作了一些调整后得到了良好的反应器操作性。用于此工作的催化剂可按其活性的不同分成两种类型。催化剂A相当于低活性类而所有其他的催化剂相当于更高活性的一类。高活性类的所有催化剂在下面的讨论中应认为是同样的。

所生产的树脂具有良好的沉降本体密度（27 至 36 磅／立方呎(430至580kg/m^3)），微粉（定义为比120目更细的粒子）少于5%。

表1列出了结果。对表1结果的分析证实：

1．试验1和2表明，随温度升高，产物的熔体指数意外地减小。

2．试验3和4再次证实了不同配方催化剂的温度影响，这两个试验的活性高了3倍（约三分之一的灰粉、铝和锆）。

3．试验5和6表明，正如预期的那样，随己烷气比例的增加，MI也增加。然而，己烷气比例的进一步增加以得到低密度（试验7）的结果是熔体指数出现了意料之外的减小。试验7和6之间的乙烯分压的差别并没有解释MI的这种变化，因为MI从4.1（试验7）增至7.1（试验6）要求乙烯分压从206磅／平方吋(1.42MPa)下降为约125磅／平方吋(0.861MPa)。

4．试验7和8表明，把异戊烷注入到反应器中使MI有出乎意料的明显下降。这一发现是非常有意义的，因为它提供了一种不用升温就能把MI减小到约1的有效途径，而升温对制备低密度产物的良好反应器运行可能是有害的。

5．氧使MI减小（把试验9和10与7比较）。还有，氧与异戊烷一起加入（试验12）可以制备MI为分数的树脂。这个结果是出乎意料的，尤其因为催化剂中含有烷基铝。预期任何加入的氧在改性催化剂位点之前就已为烷基铝所清除。

6．通过比较试验7和11发现水使MI增加。这个结果也是没有料到的，因为催化剂含有烷基铝。预期任何加入的水在改性催化剂位点之前就已为烷基铝所清除。

除了异戊烷、氧和水之外，其他的添加剂如三异丁基铝(TIBA)、二氧化碳、一氧化碳和乙炔也已试探过了。结果表明，TIBA使MI增加，CO_2和CO使MI减小，而乙炔并无明显作用。然而所有这些改性剂在得

到类似的MI变化时对催化剂活性的作用并不是相同的。

结果在表2中列出。对表2结果的分析证实：

1．试验1和2表明TIBA使MI明显增加。此外，当TIBA存在时，由产物中的锆的ppm值的比较可知，催化剂的活性有明显的提高。用其他吸电子化合物如三甲基铝、三乙基铝的初步试验表明，在用这种催化剂时所有这些化合物对MI的作用可能不同。

2．将试验3和4与试验2比较表明，用这种催化剂时CO_2使MI减小。从CO_2对其他催化剂的影响来看，这个结果是出乎意料的。与此相类似的是，把试验5和6与试验2比较表明，CO也使MI减小。然而，用CO使催化剂活性的下降要比CO_2更为显著（比较试验4与6）。

3．与表1中所列出的只用异戊烷就可达到使MI为1（表1试验8）的结果不同，表2列出的试验中，在加入异戊烷的同时还必须加入改性剂。我们相信，这归因于改性剂本底水平的差别。

4．给电子化合物如CO、CO_2，和吸电子化合物如TIBA，都可使我们的金属茂催化剂改性而改变树脂的MI。其他的给电子化合物可以是醚、醇、过氧化物、酮、酯、硫醚、羰基化合物、胺、膦、酚等。其他的吸电子化合物可以是三烷基铝、氯化烷基铝、三烷基硼等。据信，这些改性剂在气相、淤浆或高压法中也可应用。

已经用这些催化剂在流化床反应器中进行了初步规模的生产。本发明中发现的异戊烷、己烯、温度和改性剂的独特的结合的结果是可以在很宽的范围内调节MI与密度；通过改变共聚单体（己烯或丁烯）的用量可使密度在0.915至0.962g/cm^3范围内变化；通过改变反应器温度、乙烯分压、异戊烷、氧（或二氧化碳、一氧化碳）以及氢可使熔体指数在0.5至250范围内变化。

可以相信，如果需要的话，熔体指数更低（小于 0.2）和更高（大于500）的材料均可以制备。类似的是，可以预期，如果需要的话，密度低于0.915g/cm^3（0.905g/cm^3 或更低）和高于0.962g/cm^{3}的产物也是可以制备的。

表 1

反应器条件

试验	催化剂	温度 ℃	异戊烷 MPa	改性剂	改性剂 ppm	C_6/C_2 摩尔比	乙烯分压 MPa	灰分 ppm	铝 ppm	锆 ppm	MI*	密度 g/cm³
1	A	65	0	无	0	0.0088	1.80	777	111	1.95	4.1	0.931
2	A	85	0	无	0	0.0087	1.67	746	105	1.75	2.3	0.93
3	B	85	0	无	0	0.0089	1.53	266	32	0.6	2.5	0.931
4	B	75	0	无	0	0.0098	1.50	275	--	0.47	4.4	0.931
5	C	77.5	0	无	0	0.003	1.24	276	30	0.44	2.6	0.943
6	C	77.5	0	无	0	0.01	1.27	250	26.2	0.5	7.1	0.929
7	F	77.5	0	无	0	0.021	1.42	237	37.6	0.3	4.1	0.918
8	D	77.5	0.30	无	0	0.016	1.28	331	44	0.46	1	0.918
9	E	77.5	0	氧	0.4	0.016	1.24	423	52	1.1	2.4	0.919
10	E	77.5	0	氧	1	0.016	1.30	606	68.4	1.3	1.7	0.919
11	G	77.5	0	水	4	0.016	1.30	280	22	0.5	6.1	0.922
12	H	77.5	0.36	氧	0.3	0.018	1.34	446	65	1	0.6	0.919

MI是以g/10分钟为单位度量的。

表 2

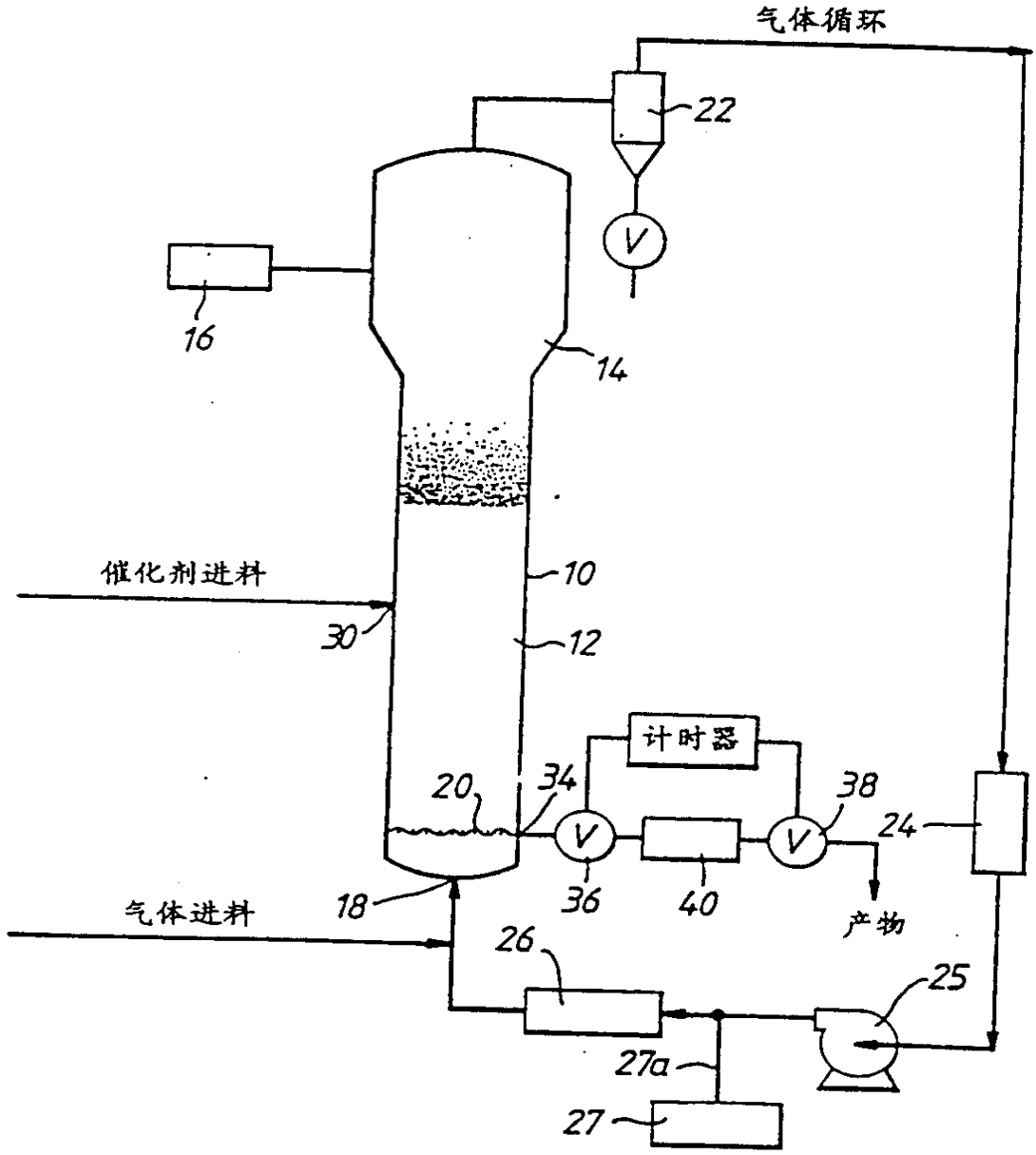
试验	催化剂	反应器条件										
		温度 ℃	异戊烷 MPa	改性剂	改性剂 ppm	C_6/C_2 摩尔比	乙烯分压 MPa	灰分 ppm	铝 ppm	锆 ppm	MI*	密度 g/cm^3
1	I	77.5	0.36	TIBA**	345	0.02	1.25	129	33.8	0.3	3.7	0.9208
2	I	77.5	0.32	无	0	0.017	1.32	155	20	0.46	1.7	0.921
3	I	77.5	0.32	CO_2	0.5	0.107	1.27	209	21	0.44	1.5	0.918
4	I	77.5	0.32	CO_2	1.14	0.018	1.21	186	32	0.7	1.1	0.919
5	I	77.5	0.32	CO	1	0.019	1.30	386	57	1.3	0.8	0.9175
6	I	77.5	0.30	CO	0.65	0.019	1.28	325	42	0.83	1.2	0.917
7	I	77.5	0.33	乙炔	1.12	0.017	1.25	203	21.7	0.5	1.5	0.9185

* MI是以g/10分钟为单位度量的

** 烷基铝三异丁基铝

说 明 书 附 图

图1


气体循环
22
V
16
14
催化剂进料
30
10
12
计时器
20
34
38
24
V
V
36
40
18
气体进料
产物
26
25
27a
27