



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105283473 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201480018673. 8

地址 沙特阿拉伯利雅德

(22) 申请日 2014. 03. 27

(72) 发明人 V·阿利耶夫 I·布莱克摩尔

(30) 优先权数据

(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

13001636. 3 2013. 03. 28 EP

61/927, 091 2014. 01. 14 US

代理人 王翊钧

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2015. 09. 25

C08F 110/02(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08F 10/02(2006. 01)

PCT/EP2014/056119 2014. 03. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/154784 EN 2014. 10. 02

(71) 申请人 沙特基础工业公司

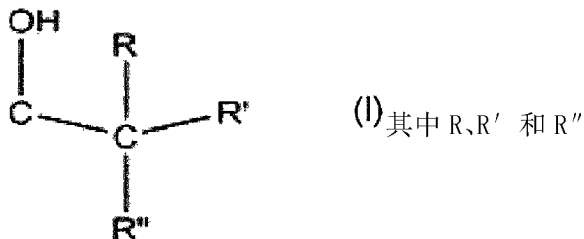
权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

制造高密度聚乙烯的聚合方法

(57) 摘要

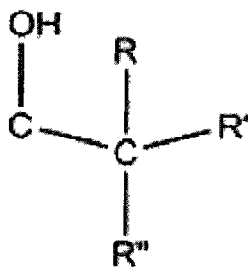
本发明涉及一种制造高密度聚乙烯的聚合方法,其通过在催化剂组合物存在下使乙烯聚合进行,所述催化剂组合物包含铬化合物、载体材料,其中所述醇是式(I)的伯醇



相同或不同,各自表示直链或支链烷基、环烷基、苯基或包含5至15个碳原子的含苯基的基团,以及其中R、R'和R''中仅一个可以是氢和/或其中所述醇是仲醇和/或环状仲醇。所述催化剂组合物还可包含钛化合物。所述高密度聚乙烯可应用于制造吹塑制品。

1. 一种制造高密度聚乙烯的聚合方法,其通过在包含铬化合物、醇和载体材料的催化剂组合物存在下使乙烯聚合进行,其特征在于

所述醇是下式的伯醇:



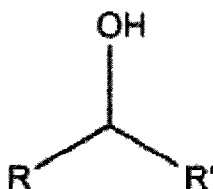
其中 R、R' 和 R'' 相同或不同,各自表示直链或支链烷基、环烷基、苯基或包含 5-30 个碳原子的含苯基的基团,以及其中 R、R' 和 R'' 中仅一个是氢和 / 或

所述醇是仲醇和 / 或

所述醇是环状仲醇。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述催化剂组合物另外包含钛化合物。

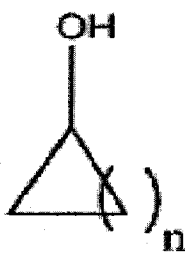
3. 根据权利要求 1-2 任一项的方法,其特征在于,所述醇选自下式的仲醇:



其中 R 和 R' 相同或不同,各自表示直链或支链烷基、环烷基、苯基或包含 5-30 个碳原子的含苯基的基团。

4. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,所述仲醇选自 4- 甲基 -2- 戊醇、3- 戊醇、1, 1- 二苯基甲醇和 1,1- 二苯基乙醇。

5. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述醇选自下式的环状仲醇:



其中 n 为 1-13,且环状环表示包含 3-30 个碳原子的直链或支链烷基、或一个或多个苯基或含苯基的基团。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于,所述环状仲醇选自环己醇、环戊醇、环庚醇和苄醇。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,所述伯醇选自环己甲醇、2- 乙基己醇和 2, 2- 二甲基丙醇。

8. 根据权利要求 1-7 任一项的方法,其特征在于,所述载体材料是二氧化硅载体材料。

9. 根据权利要求 1-8 任一项的方法,其特征在于,所述铬化合物选自乙酸铬、乙酰丙酮

合铬、氢氧化乙酸铬和三氧化铬。

10. 根据权利要求 2-9 任一项的方法,其特征在于,所述钛化合物是钛的烷氧化物。

11. 一种制品,其是使用由根据权利要求 1-10 任一项所述方法得到的产物制备的。

12. 一种吹塑制品,其是使用由根据权利要求 1-10 任一项所述方法得到的产物制备的。

制造高密度聚乙烯的聚合方法

[0001] 本发明涉及一种制造高密度聚乙烯的方法,其通过在氧化铬系催化剂存在下使乙烯聚合进行。

[0002] LDPE、HDPE 和 LLDPE 的制造方法汇总在 Andrew Peacock 的 "Handbook of Polyethylene" (2000 ;Dekker ISBN 0824795466) 的第 43-66 页中。所述催化剂可分成包括齐格勒纳塔催化剂、菲利普催化剂和单位点催化剂的三个不同子类。各种方法可分为使用均相(可溶解的)催化剂的溶液聚合法和使用负载的(非均相)催化剂的方法。后一类方法包括淤浆法和气相法。

[0003] 氧化铬系催化剂,在文献中通常被称为"菲利普催化剂",其可通过在非还原的气氛中煅烧负载在无机氧化物载体上的铬化合物来获得。氧化铬催化剂和使用该具体催化剂的乙烯聚合公开在 Andrew Peacock 的 "Handbook of Polyethylene" 的 61-64 页中。

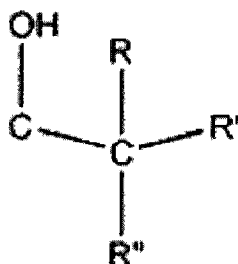
[0004] Pullukat 等人 (Journal of Polymer Science ;Polymer chemistry Edition ;vol 18, 2857-2866 ;1980) 公开了热活化的乙烯聚合催化剂,其含有在二氧化硅上的铬和钛。

[0005] 含有在二氧化硅上的铬和钛的乙烯聚合催化剂的缺点是,它们不能应用到气相反应器方法中的乙烯聚合以获得具有较低熔体指数的聚合物,例如在 5 至 10 (MI_{21.6kg}) 范围内,因为所述催化剂在气相法中必须在极低的床温度下进行。在该阶段的温度下降到 92-98 摄氏度范围内,导致极低的生产速率。

[0006] 本发明的目的是提供一种催化剂组合物,其在气相聚合法中具有高活性,同时制备低熔体指数值的高密度聚乙烯 (HDPE)。

[0007] 本发明所述的催化剂组合物包含铬化合物、醇和载体材料,其特征在于,所述醇是下式的伯醇:

[0008]



[0009] 其中 R、R' 和 R'' 相同或不同,各自表示直链或支链烷基、环烷基、苯基或包含 5-30、优选 5-15 个碳原子的含苯基的基团,以及其中 R、R' 和 R'' 中仅一个是氢 (hydrogen radical) 和 / 或

[0010] 所述醇是仲醇和 / 或

[0011] 所述醇是环状仲醇。

[0012] 根据本发明优选的实施方式,所述醇是环状仲醇。

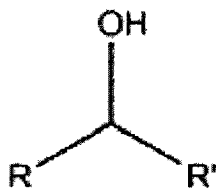
[0013] 根据本发明优选的实施方式,应用在本发明方法中的催化剂组合物另外包含钛化合物。

[0014] 根据本发明的另一优选实施方式,所述伯醇选自环己甲醇、2-乙基己醇和 2,2-二

甲基丙醇。

[0015] 根据本发明的另一优选实施方式,所述仲醇选自下式的仲醇:

[0016]

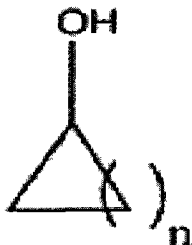


[0017] 其中 R 和 R' 相同或不同,各自表示线性或支链烷基、环烷基、苯基或包含 5-30、优选 5-15 个碳原子的含苯基的基团。

[0018] 根据本发明的另外优选实施方式,所述仲醇选自 4-甲基-2-戊醇、3-戊醇、1,1-二苯基甲醇和 1,1-二苯基乙醇。

[0019] 根据本发明另一优选实施方式,所述仲醇选自下式的环状仲醇:

[0020]



[0021] 其中 n 为 1-13,和环状环表示包含 3-30、优选 3-15 个碳原子的直链或支链烷基、或一个或多个苯基或含苯基的基团。

[0022] 根据本发明优选的实施方式,所述环状醇选自环己醇、环戊醇、环庚醇和茛醇。

[0023] 可以使用醇的混合物,例如伯醇或仲醇可与环状仲醇混合。

[0024] 优选所述混合物包含作为主要组分的环状仲醇,以及较小量的伯醇或仲醇。

[0025] 优选的混合物包含伯醇:环状仲醇的重量比为 1:9 至 3:7 的环状仲醇和伯醇。

[0026] 最优选的环状仲醇为环己醇。

[0027] 所述铬化合物选自各种有机和无机形式的铬。

[0028] 优选所述铬化合物选自乙酸铬、乙酰丙酮合铬、氢氧化乙酸铬和三氧化铬。最优选使用乙酸铬或乙酰丙酮合铬。

[0029] 所述催化剂可在乙烯聚合之前或聚合反应区域内形成,所使用的醇必须在乙烯引入之前与活化的氧化铬 (Cr^{6+}) 催化剂反应。

[0030] 醇如叔醇例如叔丁醇,和伯醇例如乙醇,不适合应用于本发明中。

[0031] 适合的载体材料包括例如以下的无机氧化物:二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝混合物、氧化钪、氧化锆和多孔的具有中等表面积且具有表面羟基的同等的氧化物。负载的铬催化剂描述在例如美国专利 2,825,721 中。可改性所述载体,以便包括例如二氧化硅-二氧化钛或二氧化硅-氧化铝的共凝胶,并且通过用氧化铝或无定形的磷酸铝代替二氧化硅进行。所述二氧化硅载体还可用含例如铝、钛、磷、硼或氟的化学化合物掺杂。

[0032] 根据本发明优选的实施方式,所述载体材料为二氧化硅载体材料。

[0033] 优选所述球形氧化硅载体材料具有大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积 (SA) 和大于 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$

的孔体积 (PV)。

[0034] 更优选所述球形氧化硅载体材料具有 250 至 500m²/g 的表面积 (SA) 和 1.1 至 2.0cm³/g 的孔体积 (PV)。

[0035] 钛化和物的适合实例包括在活化条件下可氧化成 TiO₂ 的钛化合物。适合的钛化合物的实例具有通式 Ti(OR¹)_nX_{4-n} 和 Ti(R²)_nX_{4-n}。

[0036] 适合的烷氧基钛化合物包括例如四乙氧基钛、四甲氧基钛、四丁氧基钛、四丙氧基钛、四异丙氧基钛、四异丁氧基钛、四戊氧基钛、三乙氧基氯化钛、二乙氧基二氯化钛、三氯乙氧基钛、甲氧基三氯化钛、二甲氧基二氯化钛、乙氧基三氯化钛、二乙氧基二氯化钛、丙氧基三氯化钛、二丙氧基二氯化钛、丁氧基三氯化钛、丁氧基二氯化钛和四氯化钛以及它们的混合物。

[0037] 适合的有机含氧钛化合物可由通式 [TiO_x(OR)_{4-2x}]_n 表示, 其中 R 表示有机基团, x 为 0 至 1, 和 n 为 1 至 6。

[0038] 有机含氧的钛化合物的适合实例包括醇盐、酚盐、氨基醇盐、缩合醇盐、羧酸盐和烯醇盐。

[0039] 根据本发明优选的实施方式, 所述有机含氧的钛化合物为钛的烷氧化物。

[0040] 适合的烷氧化物包括例如 Ti(OC₂H₅)₄、Ti(OC₃H₇)₄、Ti(OC₄H₉)₄ 和 Ti(OC₈H₁₇)₄。

[0041] 根据本发明优选的实施方式, 所述钛化合物为四异丙氧基钛 (Ti(OC₃H₇)₄)。

[0042] 用所述特定的醇处理活化的氧化铬系催化剂, 提供了制造具有较低熔体指数值的高密度聚合物的高活性催化剂。

[0043] 本发明的催化剂组合物在聚合过程中显示出更高的活性和更好的稳定性。

[0044] 本发明的另一优点是, 所获得的高分子量 HDPE 适合应用于制造大部件吹塑制品, 例如筒和汽油罐。通常, 用于消费汽油罐应用的 HDPE 具有 2g/10min 至 10g/10min 的熔体流动速率 (190°C /21.6kg) 和 945kg/m³ 至 955kg/m³ 的密度。

[0045] 钛的存在可增大催化剂的活性, 其首先通过缩短诱导时间, 然后通过允许更高的聚合速率实现。而且, 钛的存在可导致聚合物分子量分布 (MWD) 变宽, 这在例如吹塑应用中会是有用的。

[0046] 所述催化剂是通过铬化合物与多孔载体反应, 然后在干空气存在下、在高温下活化, 再通过与所述醇反应而制得的。

[0047] 可将所述钛化合物添加至在二氧化硅催化剂上的未活化的铬, 然后在高温下在干空气中活化, 以使 Cr⁽³⁺⁾ 转化成 Cr⁽⁶⁺⁾。将所述醇添加至所述活化的 Cr/Ti/SiO₂ 或 Cr/SiO₂ 催化剂。

[0048] 优选, 在将烯烃聚合催化剂引入反应器之前, 通过将所述负载的活化氧化铬系催化剂与所述醇预接触来制备所述催化剂。

[0049] 通常, 醇与铬的摩尔比为 0.1 : 1 至 5 : 1。优选, 醇与铬的摩尔比为 0.1 : 1 至 3 : 1。

[0050] 通常, 在最终催化剂中, 铬的量为 0.2-5 重量%, 更优选 0.3-2 重量%。

[0051] 通常, 所述催化剂干燥温度在 20-60°C 的范围内。

[0052] 在所述催化剂中, 钛将以足够增大制造的聚合物的熔体指数比的量存在。通常, 所述催化剂的钛含量可以在 0.1-10 重量% 的范围内, 优选在 0.1-6 重量% 的范围内。

[0053] 所述聚合可通过气相法或淤浆法来进行。

[0054] 根据本发明的方法可应用于乙烯聚合以制造中密度聚乙烯和高密度聚乙烯以及乙烯与具有约3至18个碳原子的 α -烯烃的共聚物。所制造的聚乙烯可以是HDPE和LLDPE。

[0055] 所获得的HDPE适合应用于制造大部件吹塑制品,例如筒和汽油罐以及高分子量膜应用。

[0056] 美国专利4,559,394公开了一种催化剂,其是通过将活化的二氧化硅-二氧化钛负载的铬组合物与叔醇接触,然后在相对温和的条件下再活化而制备的。所述催化剂提供了允许在较低反应器温度下聚合以获得给定熔体流动的优点。

[0057] 美国专利5,965,675公开了使用含铬/钛的催化剂和柔顺剂的聚合方法,所述柔顺剂选自自由水、醇、醛、酮、酯和有机酸组成的组,优选乙醇、水或乙酸乙酯。所述方法特别适合于制造适合于吹塑用途的聚乙烯树脂。该方法的缺点是当使用柔顺剂时导致较低的生产率。

[0058] W00218046公开了一种负载的铬催化剂体系,其包含铬催化剂前体与官能化载体,在溶剂中反应以使所述铬催化剂前体经至少一个杂原子结合至所述载体,所述至少一个杂原子经有机基团连接至所述载体。所述载体材料是丙烯酸酯聚合物颗粒或苯乙烯二乙烯基苯聚合物颗粒。这些聚合物基载体的适合实例包括对羟甲基苯乙烯-共-二乙烯基苯聚合物、对(1,2-二羟基乙基)苯乙烯-共-苯乙烯-共-二乙烯基苯聚合物和对乙烯基苯酚-共-苯乙烯-共-二乙烯基苯共聚物。适合的铬前体是三烯丙基铬、三(2-甲基烯丙基)铬或 $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{CrO}_2$ 。与W00218046相反,在本发明中,优选的载体是二氧化硅载体,将铬前体(例如,乙酸铬或乙酰丙酮合铬)与二氧化硅载体混合,然后在干空气存在下,铬/二氧化硅混合物在高温(700°C及以上)下锻烧/活化。下一步是用醇处理二氧化硅负载的活化的 CrO_x 催化剂。在W00218046中,铬通过有机基团结合至聚合的载体,而在本发明中铬直接结合至二氧化硅载体。

[0059] 将借助于下述非限制性实例阐明本发明。

实施例:

[0060] 如下测定实施例中制造的聚合物的性质:

[0061] 使用ASTM D-1238条件F的程序,使用21.6kg的载荷,在190°C温度下,测定高负荷熔体指数(HLMI)。

[0062] 根据ASTM D-1895测量堆密度。

[0063] 通过Polymer Labs 220凝胶渗透色谱仪(GPC)测定聚合物分子量及其分布(MWD)。使用1,2,4-三氯苯作为溶剂,在0.9ml/min的流速下,在150°C下进行色谱。使用折射指数检测器采集分子量的信号。使用的软件是来自PolyLab的用于来自GPC的分子量的Cirrus。HT-GPC的校正使用Hamielec型校正,其利用宽标准物,并且对各样品组使用新校正。

[0064] 实施例 I 和比较例 A-C

[0065] 催化剂制备

[0066] 比较例 A

[0067] 二氧化硅负载的氧化铬系催化剂具有

[0068] 0.38wt%的铬（含铬的前体是乙酰丙酮合铬（III）），

[0069] 3.8wt%的钛（含钛前体是钛（IV 异丙醇盐），

[0070] 300m²/g 的表面积和

[0071] 1.5cm³/g 的孔体积。

[0072] 使用管式炉，在干空气气氛中，在 825℃温度下将所述催化剂活化 3 小时。获得的橙色催化剂表明存在六价的铬原子。

[0073] 实施例 I

[0074] 将 1 克根据比较例 A 的前述活化的催化剂放置到 40cm³烧瓶中。添加 10cm³异戊烷，以使所述活化的催化剂制浆，然后将 1M 环己醇的异戊烷溶液添加至所述烧瓶，并搅拌所得到的混合物。然后在 25℃温度下静置 60 分钟。在 25℃温度下，在真空下或使用氮气吹扫干燥所述浆料。在氮气下储存所述改性的催化剂直到使用。所述催化剂的颜色为浅绿色。环己醇与铬的摩尔比为 1 : 1。

[0075] 比较例 B

[0076] 除使用环己酮代替环己醇以外，以与实施例 I 中相同的方法制备催化剂。所述催化剂的颜色为黄橙色。

[0077] 比较例 C

[0078] 除使用叔丁醇代替环己醇以外，根据实施例 I 的方法制备催化剂。所述催化剂的颜色为黄橙色。

[0079] 实施例 II 和比较例 D-F

[0080] 乙烯聚合

[0081] 150℃下用氮气吹扫 2 升容积的高压釜 30 分钟。在将所述高压釜冷却至 90℃后，将 1 升异戊烷引入所述反应器，然后用乙烯将所述反应器加压直到 20 巴。然后，将 0.1ml TEAL 溶液（1M）注射到所述反应器中，以清除杂质，然后注射 0.20g 的在 20cm³异戊烷中制浆后的如表 1 中所描述的固体催化剂。将反应器温度升高至 100℃。乙烯聚合进行 1 小时或直到终止前，按需供给乙烯以保持反应器总压力为 20 巴。在聚合完成后，将反应器排空并冷却至环境温度，以回收聚合物。

[0082] 表 1

[0083]

	催化剂	催化剂的颜色	时间 (min)	聚合物 产量 g	生产率 gPE/gcat. 1hr	B. D. g/cc	HLMI g/10min
D	A	橙色	60	340	1700	0.36	2.2
II	I	绿色	53	340	1925	0.38	1.5
E	B	黄橙色	60	164	820	0.34	7.4
F	C	黄橙色	60	156	780	0.36	9.1

[0084] 表 1 中的结果表明，在类似的反应条件下，伴随有环己醇的催化剂比不伴随有环己醇的催化剂制造的乙烯聚合物的高负荷熔体指数（HLMI）更低。在类似的反应条件下，环己酮和叔丁醇处理的氧化铬系催化剂制造了具有高得多的 HLMI 的乙烯聚合物。

[0085] 表 2

[0086]

	催化剂	Mw	Mn	MWD	Mz	Mz+1
D	A	229163	17713	13	1142678	2380560
II	I	264231	17288	15	1455630	2989662
E	B	195581	14100	13.8	898309	1704393
F	C	177187	12832	13.8	881031	1736066

[0087] 表 2 中的结果表明,根据本发明的方法中使用的催化剂制造的乙烯聚合物具有更高的分子量以及更高的 Mz 和 Mz+1 值。

[0088] 在表 1 中:

[0089] Mz 和 Mz+1 是更高的平均分子量

[0090] Mw :重均分子量

[0091] Mn :数均分子量

[0092] MWD(分子量分布)是重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比,即 Mw/Mn,其用作聚合物的分子量分布宽度的量度。

[0093] 其中

[0094] Mw 与强度性质(拉伸、耐冲击性)有关。

[0095] Mn 与脆性、流动性质有关。

[0096] Mz 与伸长性和柔韧性有关。

[0097] Mz+1 与挤出膨胀有关。

[0098] 比较例 G

[0099] 在不含钛的情况下,重复比较例 A。

[0100] 二氧化硅负载的氧化铬系催化剂具有:

[0101] 0.3wt%的铬,

[0102] 300m²/g 的表面积和

[0103] 1.5cm³/g 的孔体积。

[0104] 所述催化剂使用管式炉,在干空气气氛中,在 750℃温度下活化 3 小时。获得的橙色催化剂表明存在六价的铬原子。

[0105] 实施例 III-IV

[0106] 如表 3 中所示,使用环己醇,重复比较例 G 以获得催化剂 III-IV。

[0107] 使用催化剂 III-IV 和比较例 G,重复实施例 II。

[0108] 表 3

[0109]

催化剂	醇	催化剂的颜色	醇/Cr 摩尔比	生产率 gPE/gcat. 1hr	B. D. (g/cc)	HLMI (g/10 min.)
G	未处理的	黄色	-	610	0.33	0.75
III	环己醇	绿色	1:1	740	0.32	0.67
IV	环己醇	绿色	1.5:1	670	0.32	0.65

[0110] 表 4 表明,在同样没有钛的情况下,添加环己醇提高所述催化剂的生产率,并降低获得的树脂的 HLMI。

[0111] 实施例 V 和比较例 F

[0112] 包含在二氧化硅上的氧化铬的催化剂 (Cr = 0.4wt% ;Ti = 2wt%) 与除用乙醇代替环己醇处理所述催化剂之外相同的催化剂之间的对比得到表 4 所述的结果。

[0113] 表 4

[0114]

催化剂	醇	醇/Cr 摩尔比	生产率 gPE/gcat. 1hr	B. D. (g/cc)
	未处理的	-	1185	0.32
	环己醇	1:1	1825	0.34
	乙醇	1:1.	950	0.31

[0115] 表 5 中的结果表明,与未处理的氧化铬催化剂相比,环己醇处理的氧化铬催化剂具有更高的生产率,而与所述未处理的催化剂相比,乙醇处理的催化剂的生产率低很多。