

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480019493.8

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 8 月 16 日

[11] 公开号 CN 1820032A

[22] 申请日 2004.7.6

[21] 申请号 200480019493.8

[30] 优先权

[32] 2003.7.9 [33] EP [31] 03102058.9

[86] 国际申请 PCT/EP2004/051368 2004.7.6

[87] 国际公布 WO2005/005493 英 2005.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.9

[71] 申请人 托塔尔石油化学产品研究弗吕公司

地址 比利时瑟内夫(弗吕)

[72] 发明人 阿巴斯·拉扎维

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

使用两台连续搅拌釜反应器以茂金属催化剂
生产双模态聚烯烃的方法

[57] 摘要

本发明公开了制备具有双模态或多模态分子量分布聚烯烃的方法，包括下列步骤：(i) 在第一连续搅拌反应器中在第一聚合条件下使烯烃单体和第一共反应物与催化剂体系接触，生产包括具有第一分子量分布的第一聚烯烃的产品；以及(ii) 在第二连续搅拌反应器中在第二聚合条件下使烯烃单体和第二共反应物与催化剂体系接触，生产包括具有不同于第一分子量分布的第二分子量分布的第二聚烯烃的产品；其中第一和第二连续搅拌反应器串联连接，且第一和第二聚烯烃混合在一起，其中一种共反应物是氢气，另一种是共聚单体，并且其中每种催化剂体系包含(a) 双茚基催化剂组分；和(b) 活化该催化剂组分的活化剂。

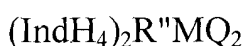
1. 制备具有双模态或多模态分子量分布聚烯烃的方法, 包括下列步骤:

5 (i) 在第一连续搅拌反应器中在第一聚合条件下使烯烃单体和第一共反应物与催化剂体系接触, 生产包含具有第一分子量分布的第一聚烯烃的产品; 以及

(ii) 在第二连续搅拌反应器中在第二聚合条件下使烯烃单体和第二共反应物与催化剂体系接触, 生产包含具有不同于第一分子量分布的第二分子量分布的第二聚烯烃的产品;

10 其中第一和第二连续搅拌反应器串联连接, 且第一和第二聚烯烃混合在一起, 其中一种共反应物是氢气, 另一种是共聚单体, 并且其中每种催化剂体系包含

(a) 具有下列通式的双四氢茛基催化剂组分化合物:



15 其中每个Ind相同或不同且为茛基或取代的茛基; R^{M} 是桥, 其含有 C_1 - C_4 亚烷基、二烷基锆或硅或硅氧烷、或烷基磷或胺基团, 该桥取代或未取代, M是第IV族金属或钒, 并且每个Q独立地是具有1至20个碳原子的烃基或卤素; 和

(b) 活化该催化剂组分的活化剂。

20 2. 权利要求1的方法, 其中包括烯烃单体的步骤(i)的产品, 在步骤(ii)中和第二共反应物以及催化剂体系接触, 在第二反应区中生产第二聚烯烃并将第二聚烯烃与第一聚烯烃混合。

3. 权利要求1的方法, 其中每种聚烯烃在反应器中单独生产并通过挤出混合在一起。

25 4. 上述权利要求中任一项的方法, 其中烯烃单体是乙烯。

5. 上述权利要求中任一项的方法, 其中第二共反应物是氢气并且该共聚单体是己烯。

6. 上述权利要求中任一项的方法, 其中每一反应区的温度是 60°C 至 90°C 。

30 7. 上述权利要求中任一项的方法, 其中活化该催化剂组分的活化剂包括含铝活化剂或含硼活化剂。

8. 上述权利要求中任一项的方法, 其中该催化剂体系进一步包含惰性载体。

9. 通过权利要求1至8中任一项的方法获得的具有双模态或多模态分子量分布的聚烯烃。

5 10. 权利要求9的聚烯烃, 其中该聚烯烃是聚乙烯。

使用两台连续搅拌釜反应器以茂金属催化剂生产双模态聚烯烃的方法

5 本发明涉及使用两台串联连接的连续搅拌釜反应器制备具有多模态分子量分布(MWD)、更具体地说为双模态分子量分布的聚烯烃、特别是聚乙烯的方法。

高分子量聚烯烃如聚乙烯通常因其低分子量对应部分(counterpart)具有改善的机械性能。但是，高分子量聚烯烃难以加工并且生产成本低。需要具
10 有双模态分子量分布的聚烯烃，因为它们可兼有高分子量部分的有利的机械性能与低分子量部分的改善的加工性能。

具体地说，具有增强的韧性、强度和耐环境应力开裂性(ESCR)的聚乙烯是重要的。这些增强的性能对于高分子量聚乙烯更易获得。但是，随着聚合物分子量提高，树脂加工性能下降。通过提供具有宽的或双模态MWD的
15 聚合物，保持所需高分子量树脂特有性能的同时改善了加工性能，特别是挤出性能。

有几种生产双模态或宽分子量分布树脂的方法：熔融共混、串联配置的反应器、或具有双点催化剂的单一反应器。熔融共混具有需完全均化和高成本带来的缺点。还已知在单一反应器中使用双功能催化剂生产双模态树脂。

20 使用铬催化剂生产聚烯烃有助于加宽分子量分布，并且有时候可产生双模态分子量分布，但是通常这些树脂的低分子部分含有相当量的共聚单体。虽然加宽的分子量分布提供可接受的加工性能，双模态分子量分布可提供优异的性能。有时候它甚至可调整高和低分子量部分的量，从而调整机械性能。但是，难以通过例如单一催化剂制成双模态聚乙烯，因为需要两套不同的反
25 应条件。

已知齐格勒-纳塔催化剂使用两台串联反应器能够生产双模态聚乙烯。一般，在第一反应器中，通过在齐格勒-纳塔催化剂存在下氢和乙烯反应形成低分子量均聚物。在这种方法中必须使用过量氢气，并且因此必须在产品进入第二反应器前从第一反应器中除去所有氢气。在第二反应器中，制备
30 乙烯和己烯的共聚物以便生产高分子量聚乙烯。

茂金属催化剂也已知用于生产聚烯烃。例如，EP-A-0619325描述了制备

具有多模态或至少双模态分子量分布的聚烯烃如聚乙烯的方法。该方法中，在单一反应器中使用包括至少两种茂金属的催化剂体系。所用茂金属是例如双(环戊二烯基)二氯化锆和亚乙基-二(茚基)二氯化锆。通过在同一反应器中使用两种不同的茂金属催化剂，获得至少双模态的分子量分布。

EP-A-0881237描述了使用两个反应区以茂金属催化剂生产双模态聚烯烃的方法。每个反应区含有不同的催化剂体系，其中每种催化剂体系含有包含双四氢茚基化合物的茂金属催化剂组分。公开了第一和第二反应区可为互联的环流反应器，或可为互联的环流反应器和连续搅拌反应器。

本发明目的是提供制备具有双模态或多模态分子量分布聚烯烃的新方法。

因而，本发明提供制备具有双模态或多模态分子量分布聚烯烃的方法，包括下列步骤：

(i)在第一连续搅拌反应器中在第一聚合条件下使烯烃单体和第一共反应物与催化剂体系接触，生产包括具有第一分子量分布的第一聚烯烃的产品；以及

(ii)在第二连续搅拌反应器中在第二聚合条件下使烯烃单体和第二共反应物与催化剂体系接触，生产包括具有不同于第一分子量分布的第二分子量分布的第二聚烯烃的产品；

其中第一和第二连续搅拌反应器串联连接，且第一和第二聚烯烃混合在一起，其中一种共反应物是氢气，另一种是共聚单体，并且其中每种催化剂体系包括(a)茂金属或后茂金属(post-metallocene)催化剂组分和(b)活化该催化剂组分的活化剂。

从上文应了解，在每一反应器中使用单点(single site)催化剂体系。

因为茂金属催化剂组分能够在相对低浓度的至少第一共反应物下起作用，该方法可以在第一反应区中基本所有第一共反应物被消耗的条件下进行。在步骤(i)的产品和第二共反应物在步骤(ii)中接触的情况下更是如此。这使得该方法操作更有效和更经济。可以避免为确保除去过量第一共反应物必需付出的高成本。

已经表明树脂低分子部分的低支化(理想地为无支化)和高分子部分的高浓度的组合显著改善了关于耐环境应力开裂性(ESCR)和冲击强度的树脂性能。

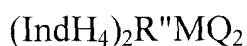
在本催化剂体系下,发现使用两台相互串联连接的连续搅拌反应器提供了改善的树脂性能。

根据本发明,连续搅拌反应器一般在充满液体(liquid full)条件下操作。

本方法的茂金属或后茂金属催化剂组分无特别限制。催化剂组分应该是:当被活化剂活化时,它对氢气响应良好,以便能在氢气存在下起作用,生产包括具有低分子量分布聚烯烃的产品。此外,它应该与共聚单体结合良好,以便能在共聚单体存在下起作用,生产包括具有较高分子量分布聚烯烃的产品。此类催化剂组分将为技术人员所熟知。但是,下文详细说明了一些优选的催化剂组分。

'对氢气响应良好'和/或'与共聚单体结合良好'的催化剂可以通过测量使用候选催化剂获得的聚烯烃产品的熔融指数和分子量进行鉴别。

第一类优选催化剂组分是包含下列通式的双四氢茛基化合物的那些组分:



其中每个Ind相同或不同且为茛基或取代的茛基;R''是桥,其含有C₁-C₄亚烷基、二烷基锗或硅或硅氧烷、或烷基磷或胺基团,该桥取代或未取代;M是元素周期表第4族金属或钪;并且每个Q独立地是具有1至20个碳原子的烷基或卤素。

每个双四氢茛基化合物可以彼此以相同或不同的方式在环戊二烯环、环己烯环和亚乙基桥的一个或多个位置上被取代。每个取代基团可独立选自于式XR_v表示的基团,其中X选自元素周期表第14族、氧和氮,每个R相同或不同,选自氢或1到20个碳原子的烷基, v+1是X的化合价。X优选C。如果环戊二烯环被取代,其取代基绝不能庞大到影响烯烃单体对金属M的配位。式XR_v表示的环戊二烯环的取代基优选具有R如氢或CH₃。更优选地,至少一个环戊二烯环、最优选两个环戊二烯环都未被取代。

在特别优选的实施方案中,两个茛基都未被取代。

R''优选是取代或未取代的亚乙基桥。

金属M优选是锆、钪或钛,最优选锆。

每个Q相同或不同且可以是具有1-20个碳原子的烷基或羧基(hydrocarboxy)或卤素。合适的烷基包括芳基、烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基。每个Q优选是卤素,更优选Cl或是甲基。

亚乙基二(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆是特别优选的本发明的双四氢茚基化合物。

根据第一类优选催化剂组分的催化剂组分可以通过任何已知方法制备。优选的制备方法描述于J. Org.Chem.288, 63-67 (1985)中。

第二类优选催化剂组分是具有含杂原子配位体的那些组分，具体地说是那些包含通式I的组分：



其中M选自Ti、Zr、Sc、V、Cr、稀土金属、Fe、Co、Ni或Pd；

每个Q独立地是具有1-20个碳原子的烃或是卤素；

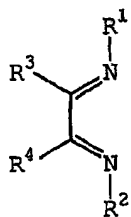
p是M的化合价减去所有L配位数的和；

n是1、2或3；以及

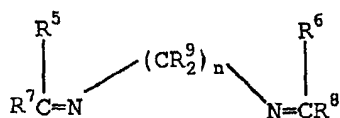
L是含杂原子的配位体。杂原子期望地是供电子的，并且位于可以与M配位的位置。L可以含有多于一个的杂原子。当L含有2或3个能够与M配位的杂原子时，一般L分别是二齿或三齿的。

优选的Q基团包括氯、溴、碘、以及具有1至20个碳原子的烷基。

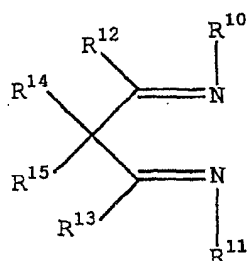
在一个实施方案中，优选n是1且L是二齿配位体，L选自：



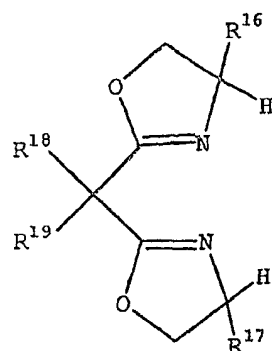
(II)



(III)



(IV)



(V)

其中 $n=2$ 或 3 ; R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{16} 和 R^{17} 各自独立地是烷基或取代的烷基以及 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地是氢、烷基或取代的烷基; 这样式II中的 R^3 和 R^4 联在一起可形成环, 式III中的两个 R^9 和/或 R^5 和 R^7 和/或 R^6 和 R^8 联在一起可形成环, 和/或式V中的 R^{18} 和 R^{19} 可形成环。

通常, 式IV中的 R^{12} 和 R^{10} ; R^{11} 和 R^{13} ; 或 R^{14} 和 R^{15} 不形成环。

在以上式II、III、IV、和V中, N实际上可以是任何供电子的杂原子。其它合适的杂原子包括P和O。

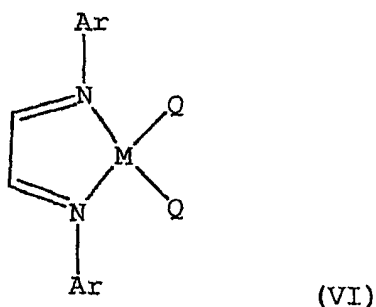
当L选自以上式II、III、IV和V时, 优选M是Ni或Pd。

具有式I的催化剂组分和它们的制备描述于US5,880,323中，其内容在此引入作为参考。

用于具有式I的催化剂组分的催化剂合成比用于茂金属的催化剂合成容易。此外，只要它们允许聚合物单点转化并且在沉淀中允许极性共聚单体结合(incorporation)，催化剂组分就是有利的。

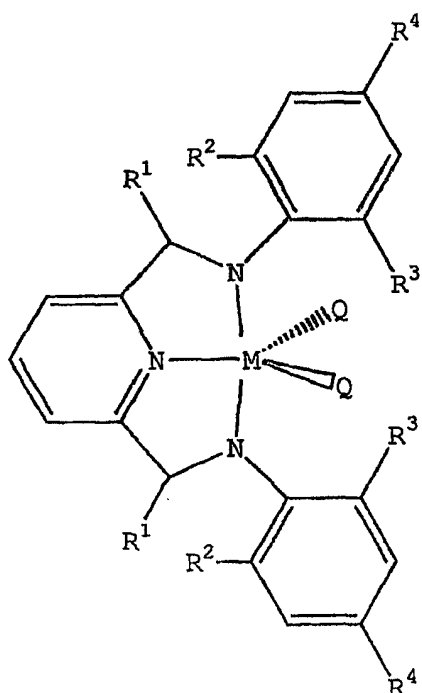
不希望拘泥于理论，提议这些催化剂通过 β -氢化物消去路线聚合。关于这一提议的机理的进一步信息描述于Chemical Market Resources Inc., 1996年2月，第1期，4-8页中。

特别优选的通式I的催化剂组分如以下式VI所示：



其中M是Ni或Pd；每个Q独立地如以上通式I所定义，并且Ar含有芳基。优选Q是CH₃或Br，并且Ar含有取代的苯基，如2,6- C₆H₃ (i-Pr₂)。

在第二类优选催化剂组分内，可以定义进一步的实施方案，其中n是1且L是三齿配位体。优选M是铁或钴。优选L是连接到2,6-取代吡啶基的两个2,3-二异丙基苯胺基的三齿配位体。这种催化剂包含以下通式VII：



(VII)

其中每个Q如上所定义；M是Fe或Co；并且R¹、R²、R³和R⁴各自独立地是氢、烃基或取代的烃基，优选H、Me或Pr¹。

优选两个Q是Cl。

优选M和R¹至R⁴的组合是：

1 M=Fe; R¹=Me ; R²=R³=Pr¹ ; R⁴=H

2 M=Fe; R¹=R²=R³=Me ; R⁴=H

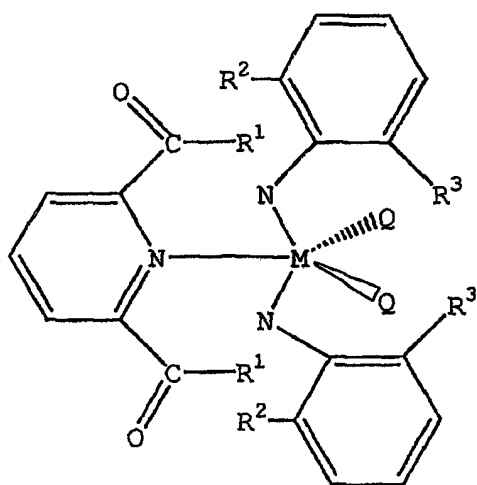
3 M=Fe; R¹=R²=R³=R⁴=Me

4 M=Fe ; R¹=R²=R⁴=Me ; R³=H

5 M=Fe ; R¹=R⁴=H ; R²=R³=Me

6 M=Co ; R¹=Me ; R²=R³=Pr¹ ; R⁴ = H

在第二类优选催化剂组分中，进一步的实施方案具有n = 3，其中每个L是单齿配位体。优选每个L含有苯基。此类催化剂组分可包含通式VIII：



(VIII)

其中每个Q独立地如上所定义；Me是Fe或Co；并且R¹、R²和R³各自独立地是氢、烃基或取代的烃基。优选两个R¹都是Me且所有R²和R³都是Pr¹。

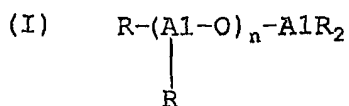
优选每个Q是氯。

第一反应器中的催化剂组分可与第二反应器中的催化剂组分相同或不同。

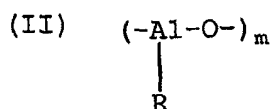
在一个实施方案中，每个反应器使用不同的单点催化剂。在另一实施方案中，两种不同的催化剂可被载于同一载体上（形成双点(dual site)催化剂），并且这种双点催化剂可在两个反应器中使用。

活化茂金属或后茂金属催化剂组分的活化剂可以是已知用于此目的的任何活化剂，如含铝活化剂或含硼活化剂。含铝活化剂可包含铝噁烷(alumoxane)、烷基铝和/或路易斯酸。

本发明方法中使用的铝噁烷众所周知，且优选包含由以下式表示的低聚线性和/或环状烷基铝噁烷，式(I)表示低聚、线性铝噁烷：



式(II)表示低聚、环状铝噁烷，



其中n是1-40、优选10-20, m是3-40、优选3-20, R是C₁-C₈烷基且优选为甲基。

其它优选的活化剂包括羟基异丁基铝和金属 aluminoxinate。这些是特别优选的茂金属, 如Main Group Chemistry, 1999, 卷3, 53 - 57页; Polyhedron 18 (1999), 2211 - 2218;和Organometallics 2001, 20, 460 - 467所述。

通常, 在用例如三甲基铝和水制备铝噁烷时, 获得线性和环状化合物的混合物。

合适的含硼活化剂可包含硼酸三苯基碳𨾵 (triphenylcarbenium boronate), 如EP-A-0427696中描述的四-五氟苯基-硼酸(borato)-三苯基碳𨾵, 或EP-A-0277004 (第6页30行 - 第7页7行)中描述的以通式[L'-H] + [B Ar₁Ar₂X₃X₄]-表示的那些。

优选, 在方法的步骤(i)和(ii)中均使用相同催化剂体系。催化剂体系可以在均质的溶液聚合法中使用, 或在非均质的淤浆法中使用。在溶液法中, 典型溶剂包括4至7个碳原子的烃如庚烷、甲苯或环己烷。在淤浆法中必须使催化剂体系固定在惰性载体, 特别是多孔固体载体如滑石、无机氧化物和树脂载体材料如聚烯烃上。优选载体材料是以其最终分散形式的无机氧化物。

适于在本发明中使用的合适的无机氧化物材料包括2a、3a、4a或4b族金属氧化物如二氧化硅、氧化铝及其混合物。其他可单独或与二氧化硅或氧化铝结合使用的无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆等。但是可以使用其它合适的载体材料, 例如细分散官能化聚烯烃如细分散聚乙烯。

优选, 载体是表面积为200至700 m²/g、孔体积为0.5至3 ml/g的二氧化硅。

在制备固体载体催化剂中有效使用的铝噁烷和茂金属或后茂金属的量可以在宽范围内变化。优选, 铝对过渡金属摩尔比是1: 1至100: 1, 优选5: 1至50: 1。

向载体材料中添加茂金属或后茂金属和铝噁烷的顺序可以变化。根据本发明的优选实施方案, 将溶于合适惰性烃溶剂中的活化剂添加至在相同或其它合适的烃液体中形成淤浆的载体材料中, 然后将茂金属催化剂组分的混合物添加至该淤浆中。

优选的溶剂包括在反应温度下是液态并且不与各成分反应的矿物油和各種烃。有用溶剂的示范性例子包括链烷如戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛

烷和壬烷；环烷如环戊烷和环己烷；芳族化合物如苯、甲苯、乙苯和二乙苯。

优选载体材料在甲苯中形成淤浆，并且茂金属或后茂金属和铝烷在添加至载体材料前溶于甲苯中。

在本发明的一个排列(arrangement)中，在连续搅拌反应器中单独生产每种聚烯烃，然后通过挤出混合在一起。可选择地，聚烯烃可通过熔融共混混合在一起。这样，聚烯烃的低分子量和高分子量部分可以在分离的反应器中生产。

在优选的排列中，包括烯烃单体的步骤(i)的产品，在步骤(ii)中和第二共反应物以及催化剂体系接触，在第二反应区中生产第二聚烯烃并将第二聚烯烃与第一聚烯烃混合。第一和第二反应区是方便地互联的连续搅拌反应器。还可将新鲜的烯烃单体以及步骤(i)的产品引入第二反应区。

因为第二聚烯烃是在第一聚烯烃存在下生产的，获得多模态或至少双模态分子量分布。

合适的共聚单体包括链烷和烯烃，特别是具有1至8个碳原子的那些。典型的共聚单体包括己烯、丁烯、辛烷或甲基戊烯，优选己烯或丁烯。优选共聚单体具有与聚合溶剂不同的沸点以便于分离。

在本发明的一个实施方案中，第一共反应物是氢气，第二共反应物是共聚单体优选己烯或丁烯。

优选，氢气供给至第一反应区的速度是在步骤(ii)前基本所有氢气都在第一反应区中被消耗完。

这是生产具有双模态分子量分布的聚烯烃、优选聚乙烯的便利方式，由此，相对低分子量的均聚物是在第一反应区中生产的，较高分子量共聚物是在第二反应区中生产的。因为基本上所有氢气都在第一反应区中消耗了，对第二反应区中的共聚有很小或没有干扰。

在可供选择的实施方案中，第一共反应物是共聚单体，优选己烯或丁烯。因为本发明的催化剂组分对共聚单体响应良好并且对氢气响应良好，在该实施方案中基本所有共聚单体在第一反应区中都消耗了。均聚发生在第二反应区中，有很小或没有来自共聚单体的干扰。

两台连续搅拌反应器的反应器条件可以独立变化。

每个反应器的温度可以是60℃至90℃，优选65℃至85℃，更优选75℃至85℃。

每个反应器的压力优选是5至10巴。

每个反应器中的停留时间可以是45分钟至9小时，更一般是45分钟至4小时。

优选本方法中的烯烃单体包含乙烯。这样，优选生产的聚烯烃包含聚乙烯。

在聚乙烯的情况中，对于在连续搅拌釜反应器(CSTR)中的齐格勒-纳塔催化剂体系，可为技术人员提供特定生产技术的几种选择。

几种这样的生产技术总结在Chemical Market Resources Inc., 2002年6月/7月，卷7，第6期，18至27页中。

该文献中总结了"Hostalen"法。记载了将单体、共聚单体、氢气和己烷(稀释剂)的混合物连续输送到在温度75至85℃、压力5至10巴下操作的反应器中。各个反应器中的反应器条件可以独立变化。聚合物悬浮液从反应器流入普通补充反应器(post reactor)中。离心分离悬浮液，干燥聚合物，然后送入挤出机中造粒(pelletisation)。CSTR反应器可以串联操作。

该文献还描述了"CX法"，其包含两台同样大小的连续搅拌釜反应器，将这两个反应器串联操作生产具有双模态分子量分布的膜树脂。稀释剂是己烷，常用的共聚单体是丁烯-1。典型条件是操作压力7.8巴，操作温度85℃，每一反应器停留时间45分钟。

未描述于该Chemical Market Resources Inc.文献中的进一步的特定方法是"Hoechst"法。该方法可用于生产MFI为1.0至52.0、密度为0.944至0.957的高密度产品；和MFI为0.24至0.55、密度为0.946至0.956的高分子量产品。

该方法中，催化剂可以分批制备，并转移至向聚合反应器进料的催化剂储存容器中。

由乙烯、共聚单体和氢气构成的气体进料混合物可以连续输送到第一级反应器中。己烷溶剂可以同时泵送至反应器中。己烷可以从粉末产品下游回收并反向循环至反应器中。还可添加补充的己烷以置换被损耗的己烷。

在"Hoechst"法中，聚合在压力5至10巴、温度75至90℃下发生。反应可大量放热，反应热可通过冷却夹套除去。对分子量分布的控制可以通过催化剂浓度和改变共聚单体和氢气浓度实现。

聚合物悬浮液可以放入膨胀容器中以通过脱气除去残留量的乙烯和共聚单体。作为废气除去的己烷可以浓缩并分离用于再循环。聚合物淤浆可以

输送到离心机中，在离心机中，聚乙烯粉末可与己烷母液分离，其中己烷母液可以再循环到第一级反应器中。再循环的己烷可不经提纯直接送到反应器中。聚乙烯粉末可输送到干燥器中，在干燥器中，残留的己烷用热氮气汽提。

通过"Hoechst"法可以引入高达2%的丁烯-1共聚单体。

现在仅通过例举的方式，参考下列实施例更详细地说明本发明。

实施例1

催化剂制备

根据公开于Journal of Organometallic Chemistry, 288 (1985), 63至67页中的Brintzinger的方法制备亚乙基二(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

所用载体是总孔体积为4.217 ml/g、表面积为322 m²/g的二氧化硅。该二氧化硅进一步通过在schlenk管线上在高真空中干燥三小时除去物理吸附水而制备。5g该二氧化硅被悬浮于50 ml甲苯中，放入装有磁力搅拌器、氮气入口和滴液漏斗的圆底烧瓶中。

0.31g茂金属与25ml甲基铝噻烷(MAO在甲苯中30重量%)在25℃温度下反应10分钟，得到相应的茂金属阳离子和阴离子甲基铝噻烷低聚物的溶液混合物。

然后在氮气气氛中通过滴液漏斗将所得含有茂金属阳离子和阴离子甲基铝噻烷低聚物的溶液添加至载体中，滴液漏斗随后立即被回流冷凝器代替。加热混合物至110℃，保持90分钟。然后冷却反应混合物至室温，在氮气下过滤并用甲苯洗涤。

然后用戊烷洗涤所得催化剂并在适度真空下干燥。

实施例2

通过挤出共混生产双模态聚乙烯

在两台分离的连续搅拌反应器(CSTR)中使用实施例1的负载茂金属催化剂，生产两种具有不同分子量分布的聚乙烯树脂，然后将这两种聚乙烯树脂挤出共混在一起生产双模态分子量分布聚乙烯。每台反应器都是351 CSTR反应器。

根据该方法生产的产品的凝胶渗透色谱显示分子量分布是双模态的。

实施例3

使用互联的连续搅拌反应器生产双模态聚乙烯

使用串联的互联的连续搅拌(CSTR)反应器用实施例1的负载茂金属催化剂生产双模态聚乙烯。

乙烯和己烯在第一CSTR反应器中发生共聚形成高分子量聚乙烯, 乙烯在氢气存在下在第二CSTR中发生均聚生产低分子量聚乙烯。生产含有约60重量%的来自第一CSTR的高分子量聚乙烯和40重量%的来自第二CSTR的低分子量聚乙烯的双模态聚乙烯。获得具有双模态分子量分布的聚乙烯产品。

实施例4

使用连续搅拌反应器生产双模态聚乙烯

在该实施例中, 与实施例3相反, 双模态聚乙烯的低分子量部分是在第一CSTR反应器中生产的, 而高分子量部分是在第二CSTR搅拌反应器中生产的。根据该实施例, 使用实施例1的负载茂金属催化剂。在第一反应器中, 乙烯在氢气存在下发生均聚。在第二反应器中, 乙烯与己烯发生共聚。