



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143285 B

(45)授权公告日 2019.03.08

(21)申请号 201380072221.3

(22)申请日 2013.11.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105143285 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据
61/762061 2013.02.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.08.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/071020 2013.11.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/123598 EN 2014.08.14

(73)专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司
地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 C·D·莱斯特 K·J·卡恩
P·A·曹 M·G·古德
A·S·哈里 F·D·侯赛因
W·R·马里奥特 J·H·穆尔豪斯
R·B·潘内尔 B·J·赛华伦斯凯
D·P·齐尔克尔

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 吴培善

(51)Int.Cl.
C08F 210/02(2006.01)
C08F 4/659(2006.01)

(56)对比文件
CN 102712714 A, 2012.10.03, 说明书.
WO 2012/074709 A1, 2012.06.07, 说明书.
CN 102712714 A, 2012.10.03, 说明书.

审查员 李静敏

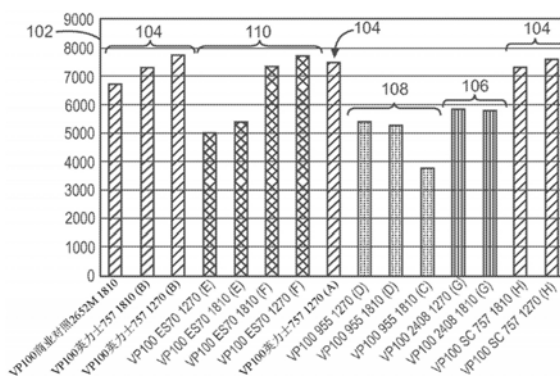
权利要求书2页 说明书24页 附图13页

(54)发明名称

聚烯烃的制备

(57)摘要

本发明提供催化剂系统和用于制造和使用所述催化剂系统的方法。所述催化剂系统可以包括多个二氧化硅粒子以及负载在所述多个二氧化硅粒子上的茂金属催化剂和活化剂。所述聚合催化剂具有以下粒度分布,其中约10%粒子的尺寸小于约17到约23微米,约50%粒子的尺寸小于约40到约45微米,并且约90%粒子的尺寸小于约72到约77微米。



1. 一种用于形成树脂粒子的方法,其包含:

形成催化剂化合物,所述催化剂化合物由如下组成:双(正丙基环戊二烯基)钪 $(\text{CH}_3)_2$ 、双(正丙基环戊二烯基)钪 F_2 、双(正丙基环戊二烯基)钪 Cl_2 或其任何组合;

将所述催化剂化合物与活化剂混合以形成催化剂复合物;以及

将所述催化剂复合物与二氧化硅载体组合以形成负载型聚合催化剂,其中所述负载型聚合催化剂具有以下粒度分布,其中10%粒子的尺寸小于23微米,50%粒子的尺寸小于45微米,90%粒子的尺寸小于77微米,并且所述负载型聚合催化剂的生产率是每克催化剂至少7000克聚合物;

使所述负载型聚合催化剂在聚合反应器中与至少乙烯反应以形成树脂粒子,其中所述树脂粒子:

平均聚合物粒度是至少0.660mm;

尺寸分布中至少20%的直径大于1mm;并且

在基本相同的反应器条件进行聚合时,与由负载在其他二氧化硅载体上催化剂化合物形成的树脂粒子的FBD/SBD平均值相比,流体化容积密度与沉降容积密度之平均比FBD/SBD至少高4%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中形成所述负载型聚合催化剂包括:

将双(正丙基环戊二烯基)钪 $(\text{CH}_3)_2$ 与甲基铝氧烷混合以形成所述催化剂复合物;和干燥所述负载型催化剂以使所述催化剂复合物结合到所述二氧化硅载体上。

3. 根据权利要求1所述的方法,其包含在流体化床气相反应器中由所述负载型聚合催化剂形成所述树脂粒子。

4. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包含调节向所述聚合反应器中添加的共聚单体与所述聚合反应器内乙烯之比以控制聚乙烯的组成分布、分子量分布以及熔融指数 I_2 中的至少一者,其中所述熔融指数 I_2 根据ASTM D1238在190°C,2.16kg重量进行测量。

5. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包含调节向所述聚合反应器中添加的氢气与所述聚合反应器内乙烯之比以控制聚乙烯的组成分布、分子量分布以及熔融指数 I_2 中的至少一者,其中所述熔融指数 I_2 根据ASTM D1238在190°C,2.16kg重量进行测量。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二氧化硅载体包括多个二氧化硅粒子;

并且所述负载型聚合催化剂包括负载在所述多个二氧化硅粒子上的催化剂化合物;并且

所述活化剂负载在所述多个二氧化硅粒子上并且包含甲基铝氧烷;

其中所述负载型聚合催化剂具有以下粒度分布,其中10%粒子的尺寸小于23微米,50%粒子的尺寸小于45微米,并且90%粒子的尺寸小于77微米,并且其中:

所述负载型聚合催化剂的熔体流动比率 I_{21}/I_2 响应在所述聚合反应器77°C的温度下是26;并且

所述负载型聚合催化剂的熔体流动比率 I_{21}/I_2 响应在所述聚合反应器75°C的温度下是28,其中流动指数 I_{21} 根据ASTM D1238在190°C,21.6kg进行测量,熔融指数 I_2 根据ASTM D1238在190°C,2.16kg重量进行测量。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述载体上的所述催化剂具有下式:



其中M是第4族、第5族或第6族原子； Cp^A 和 Cp^B 各自结合到M上并且独立地选自由以下组成的群组：环戊二烯基配体、经取代的环戊二烯基配体、与环戊二烯基等瓣的配体以及经取代的与环戊二烯基等瓣的配体；(A)是结合到 Cp^A 和 Cp^B 两者上的二价桥连基，其选自由二价 C_1 到 C_{20} 烃基和 C_1 到 C_{20} 含杂原子的烃基组成的群组，其中所述含杂原子的烃基包含一到三个杂原子；X是选自由以下组成的群组的离去基团：氯离子、溴离子、 C_1 到 C_{10} 烷基和 C_2 到 C_{12} 烯基、羧酸根、乙酰基丙酮酸根以及醇盐；并且n是1到3的整数。

8. 根据权利要求1所述的方法，其中所述二氧化硅载体包括多个二氧化硅粒子；并且所述负载型聚合催化剂包括负载在所述多个二氧化硅粒子上的钪催化剂；并且所述活化剂负载在所述多个二氧化硅粒子上；

其中所述负载型聚合催化剂具有以下粒度分布，其中10%粒子的尺寸小于17到23微米，50%粒子的尺寸小于40到45微米，并且90%粒子的尺寸小于72到77微米，并且其中所述负载型聚合催化剂形成流体化容积密度与沉降容积密度之比FBD/SBD大于0.570的聚合物床。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述负载型聚合催化剂具有以下熔体流动响应，其中所述负载型聚合催化剂在流体化床反应器中形成在所述聚合反应器至少77°C的温度下具有0.7dg/min熔融指数 I_2 、0.912g/cm³密度以及26熔体流动比率 I_{21}/I_2 的聚合物；和以下熔体流动响应，其中所述负载型聚合催化剂在流体化床反应器中形成在至少75°C的温度下具有1dg/min熔融指数 I_2 、0.918g/cm³密度以及28熔体流动比率 I_{21}/I_2 的聚合物，其中流动指数 I_{21} 根据ASTM D1238在190°C，21.6kg进行测量，熔融指数 I_2 根据ASTM D1238在190°C，2.16kg重量进行测量。

聚烯烃的制备

背景技术

[0001] 乙烯 α -烯烃(聚乙烯)共聚物通常在低压反应器中利用例如溶液、浆液或气相聚合工艺来产生。聚合在存在催化剂系统的情况下进行,所述催化剂系统如采用例如齐格勒-纳塔催化剂(Ziegler-Natta catalyst)、基于铬的催化剂、茂金属催化剂或其组合的那些系统。

[0002] 含有单一位点的多种催化剂组合物(例如茂金属催化剂)已经用于制备聚乙烯共聚物,并且以良好聚合速率产生相对均匀的共聚物。与传统的齐格勒-纳塔催化剂组合物相比,单一位点催化剂组合物(如茂金属催化剂)是其中每一个催化剂分子含有一个或仅几个聚合位点的催化性化合物。单一位点催化剂常常产生具有窄分子量分布的聚乙烯共聚物。尽管存在可以产生较宽分子量分布的单一位点催化剂,但这些催化剂常常随着反应温度增加(例如为了增加生产速率)而展示分子量分布变窄。此外,单一位点催化剂将常常以相对均一的速率在聚乙烯共聚物的分子当中并入共聚单体。分子量分布和共聚单体并入量可以用于测定组合物分布。

[0003] 用于反应器中时,单一位点催化剂和其它活化剂,如甲基铝氧烷(methylaluminumoxane,“MAO”)常常负载在固体材料上。这些材料包括球形二氧化硅粒子,以及其它材料和构造。

发明内容

[0004] 本文所描述的一个实施例提供一种用于制造负载型聚合催化剂的方法。所述方法包括形成包含铪的催化剂化合物和将所述催化剂与活化剂混合以形成催化剂复合物。将所述催化剂复合物与二氧化硅载体组合以形成负载型催化剂。干燥所述负载型催化剂以使所述催化剂复合物结合到所述二氧化硅载体上。所述负载型催化剂产生平均粒度大于约0.660mm(0.0260in)的聚合物,平均生产率大于每克催化剂约7000g树脂,并且形成其中约20%树脂粒子的尺寸大于约1mm的树脂粒度分布。

[0005] 另一个实施例提供一种用于制造负载型聚合催化剂的方法,所述方法包括形成包含双(正丙基环戊二烯基)铪($(CH_3)_2$)的催化剂。将所述催化剂与甲基铝氧烷混合以形成催化剂复合物。将所述催化剂复合物与二氧化硅载体组合以形成负载型催化剂。干燥所述负载型催化剂以使所述催化剂复合物结合到所述二氧化硅载体上。所述负载型催化剂形成平均粒度大于约0.762mm(0.03in)的聚合物,平均生产率大于每克催化剂约7000g树脂,并且形成其中约20%的尺寸大于约1mm的树脂粒子分布。

[0006] 另一个实施例提供一种用于形成聚合物的方法。所述方法包括形成负载型铪催化剂。负载型铪催化剂的生产率是每克催化剂至少约7000g聚合物。使所述负载型催化剂在流体化床反应器中与至少乙烯反应以形成树脂粒子,所述树脂粒子的平均聚合物粒度是至少约0.762mm(0.0300in)、尺寸分布中至少约20%的直径大于1mm,并且流体化容积密度与沉降容积密度之比(FBD/SBD)大于约0.570。

[0007] 另一个实施例提供一种用于形成聚乙烯共聚物的聚合催化剂。所述聚合催化剂包

括多个二氧化硅粒子以及负载在所述多个二氧化硅粒子上的茂金属催化剂和活化剂。所述聚合催化剂具有以下粒度分布,其中约10%粒子的尺寸小于约17到约23微米,约50%粒子的尺寸小于约40到约45微米,并且约90%粒子的尺寸小于约72到约77微米。所述聚合催化剂的熔体流动比率响应在约77°C下是约26,并且在约75°C下是约28。

[0008] 又一个实施例提供一种用于形成聚乙烯共聚物的聚合催化剂。所述聚合催化剂包括多个二氧化硅粒子以及负载在所述多个二氧化硅粒子上的钪催化剂和活化剂。所述聚合催化剂具有以下粒度分布,其中约10%粒子的尺寸小于约17到约23微米,约50%粒子的尺寸小于约40到约45微米,并且约90%粒子的尺寸小于约72到约77微米,并且其中所述聚合催化剂形成流体化容积密度与沉降容积密度之比(FBD/SBD)大于约0.570的聚合物床。

附图说明

[0009] 图1是说明不同球形二氧化硅载体上催化剂生产率的条形图。

[0010] 图2是展示级别1270材料的催化剂中每一者的熔体流动响应(melt flow response, MFR)的条形图。

[0011] 图3是展示级别1810材料的催化剂中每一者的熔体流动响应(MFR)的条形图。

[0012] 图4是展示所测试催化剂的平均粒度(average particle size, APS)结果的条形图。

[0013] 图5是展示留在18目筛(约1mm缝隙)上的材料量的条形图。

[0014] 图6是展示留在60目筛(约0.25mm缝隙)上的材料量的条形图。

[0015] 图7是1270级别的己烯响应的条形图。

[0016] 图8是1810级别的己烯响应的条形图。

[0017] 图9是1270级别的氢气响应的条形图。

[0018] 图10是1810级别的氢气响应的条形图。

[0019] 图11是1270级别的流体化容积密度与沉降容积密度之比的条形图。

[0020] 图12是1810级别的流体化容积密度与沉降容积密度之比的条形图。

[0021] 图13是说明使用不同球形二氧化硅载体上负载的催化剂所制得的聚合物的流体化/沉降容积密度比率的响应范围的条形图。

具体实施方式

[0022] 对于气相反应器,球形二氧化硅粒子可以用作催化剂载体。举例来说,可以使用平均直径为约25微米(μm)的球形二氧化硅粒子。在使用基于钪的茂金属催化剂,双(丙基环戊二烯基)钪二甲基(本文中称为“HfP”)的情况下,此尺寸的载体产生平均粒度(APS)为约580 μm 的树脂。过去使用较大尺寸载体的研究产生较大粒子,但也指示较大载体产生较低催化剂生产率。

[0023] 评估用于HfP的替代性催化剂二氧化硅载体以及其它催化剂载体。开始本研究以确定是否可以在不损失生产率的情况下实现较大的树脂粒度。所测试的若干载体(例如来自格雷森戴维森公司(Grace Davison)的2408和955,以及来自PQ公司(PQ corporation)的ES 70)具有较大平均粒度,并且产生平均粒度较大的聚合物。然而,如本文所描述,所测试的大多数载体以较低生产率产生聚合物,并且具有较坏的熔体流动响应。

[0024] 与此对比,所测试的载体之一(来自PQ公司的ES 70)以与负载在ES757上的对照催化剂类似的生产率和类似的熔体流动响应产生聚合物,所述ES757是来自PQ公司的较小载体。此外,负载在ES 70上的催化剂具有较大的流体化容积密度与沉降容积密度比率。这指示此载体上的催化剂将具有较宽操作窗口(operating window),确保在反应器床中的较好流体化。

[0025] 各种催化剂系统和组分可以用于生成所揭示的聚合物和分子量组合物。这些在以下部分中进行论述。第一部分论述可以用于实施例中的催化剂化合物,尤其包括茂金属催化剂。第二部分论述生成可以用于实施所描述的技术的催化剂浆液。第三部分论述可以使用的载体。第四部分论述可以使用的催化剂活化剂。气相聚合可以使用静电控制剂(static control agent)或连续性试剂,其论述于第五部分中。气相聚合反应器论述于第六部分中。使用催化剂组合物来控制产物性质论述于第六部分中,并且例示性聚合工艺论述于第七部分中。实施所论述程序的实例并入到第八部分中。

[0026] 催化剂化合物

[0027] 茂金属催化剂化合物

[0028] 茂金属催化剂化合物一般描述于例如《基于茂金属的聚烯烃(METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS)》1和2(约翰·谢尔斯(John Scheirs)和W.卡明斯基(Kaminsky)编,约翰·威利父子有限公司(John Wiley&Sons,Ltd.)2000);G.G.赫拉缇(Hlatky)的《配位化学评论(COORDINATION CHEM.REV.)》181243-296(1999)以及尤其《基于茂金属的聚烯烃》1 261-377(2000)中的聚乙烯合成通篇中。茂金属催化剂化合物可以包括“半夹层”和/或“全夹层”化合物,所述化合物具有一或多个结合到至少一个第3族到第12族金属原子上的Cp配体(环戊二烯基和与环戊二烯基等瓣的配体)以及一或多个结合到所述至少一个金属原子上的离去基团。如本文所用,对元素周期表和其族的所有参考是参考《霍氏简明化学词典(HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY)》,第十三版,约翰·威利父子公司,(1997)(在IUPAC准许下翻印)中公布的新记法(NEW NOTATION),除非对用罗马数字标记的先前IUPAC形式(也出现在其中)作出参考,或除非另外指出。

[0029] Cp配体是一或多种环或环系统,其至少一部分包括 π 键结的系统,如环烷二烯基配体和杂环类似物。所述环或环系统通常包括选自由第13族到第16族原子组成的群组的原子,并且在特定例示性实施例中,构成Cp配体的原子选自由以下组成的群组:碳、氮、氧、硅、硫、磷、锗、硼、铝以及其组合,其中碳构成环成员的至少50%。在一个更特定例示性实施例中,Cp配体选自由经取代和未经取代的环戊二烯基配体以及与环戊二烯基等瓣的配体组成的群组,其非限制性实例包括环戊二烯基、茛基、茛基以及其它结构。此类配体的其它非限制性实例包括环戊二烯基、环戊并菲基、茛基、苯并茛基、茛基、八氢茛基、环辛四烯基、环戊并环十二烯、菲并茛基、3,4-苯并茛基、9-苯基茛基、8-H-环戊[a]茛基、7-H-二苯并茛基、茛并[1,2-9]蒽、噻吩并茛基、噻吩并茛基、其氢化形式(例如,4,5,6,7-四氢茛基或“H₄Ind”)其经取代形式(如下文更详细论述和描述的)以及其杂环形式。

[0030] 茂金属催化剂化合物的金属原子“M”可以在一个例示性实施例中,选自由第3族到第12族原子和镧系族原子组成的群组;并且在更特定例示性实施例中,选自由第3族到第10族原子组成的群组;并且在又一个更特定例示性实施例中,选自由以下组成的群组:Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir以及Ni;并且在又一个更特定例示性实

施例中,选自由第4族、第5族和第6族原子组成的群组,并且在又一个更特定例示性实施例中是Ti、Zr、Hf原子,并且在又一个更特定例示性实施例中是Hf。金属原子“M”的氧化态在一个例示性实施例中可以在0到+7范围内;并且在一个更特定例示性实施例中,可以是+1、+2、+3、+4或+5;并且在又一个更特定例示性实施例中,可以是+2、+3或+4。除非另外指明,否则结合到金属原子“M”上的基团使得下文所描述的化合物在化学式和结构中是电中性的。Cp配体与金属原子M形成至少一个化学键以形成“茂金属催化剂化合物”。Cp配体与结合到催化剂化合物上的离去基团的不同在于其对取代/夺取反应不高度敏感。

[0031] 一或多种茂金属催化剂化合物可以由式(I)表示。

[0032] $Cp^A Cp^B MX_n$ (I)

[0033] 在式(I)中,M如上文所描述;每一个X以化学方式键结到M;每一个Cp基团以化学方式键结到M;并且n是0或1到4的整数。在一些实施例中,n可以是1或2。在式(I)中,由Cp^A和Cp^B表示的配体可以是相同或不同环戊二烯基配体或与环戊二烯基等瓣的配体,其中的任一者或两者可以含有杂原子,并且其中的任一者或两者可以经基团R取代。在至少一个具体实施例中,Cp^A和Cp^B独立地选自由以下组成的群组:环戊二烯基、茛基、四氢茛基、芴基以及每一者的经取代衍生物。

[0034] 独立地,式(I)的每个Cp^A和Cp^B可以未经取代或经取代基R中的任一个或组合取代。下文论述和描述的如在结构(I)以及结构Va-d中的环取代基中所用的取代基R的非限制性实例包括选自由以下组成的群组的基团:氨基、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨甲酰基、烷基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基以及其组合。与与相关联的(I)到(Va-d)相关联的烷基取代基R的更特定非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苯甲基、苯基、甲基苯基以及叔丁基苯基等等,包括其所有异构体例如叔丁基、异丙基等等。其它可能的基团包括经取代的烷基和芳基,如氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苯甲基;烃基取代的有机类金属基团,包括三甲基硅烷基、三甲基锆烷基、甲基二乙基硅烷基等等;和经卤碳基取代的有机类金属基团,包括三(三氟甲基)硅烷基、甲基双(二氟甲基)硅烷基、溴甲基二甲基甲锆烷基等等;和二取代硼基,包括例如二甲基硼;和二取代第15族基团,包括二甲胺、二甲基膦、二苯胺、甲基苯基膦,以及第16族基团,包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、甲硫醚和乙硫醚。其它取代基R包括(但不限于)烯烃,如烯烃不饱和取代基,包括乙烯基封端的配体,如3-丁烯基、2-丙烯基、5-己烯基等等。在一个例示性实施例中,至少两个R基团(在一个特定例示性实施例中,两个相邻R基团)连接以形成具有3到30个选自由以下组成的群组的原子的环结构:碳、氮、氧、磷、硅、锆、铝、硼以及其组合。另外,取代基R,如1-丁基可以与元素M形成键结缔合。

[0035] 上文式(I)中和用于下文式/结构(II)到(Va-d)的每一个X独立地选自由以下组成的群组:在一个例示性实施例中,任何离去基团;在一个更特定例示性实施例中,卤素离子、氢负离子、C₁到C₁₂烷基、C₂到C₁₂烯基、C₆到C₁₂芳基、C₇到C₂₀烷基芳基、C₁到C₁₂烷氧基、C₆到C₁₆芳氧基、C₇到C₈烷基芳氧基、C₁到C₁₂氟烷基、C₆到C₁₂氟芳基和C₁到C₁₂含杂原子的烃以及其经取代衍生物;在又一个更特定例示性实施例中,氢负离子、卤素离子、C₁到C₆烷基、C₂到C₆烯基、C₇到C₁₈烷基芳基、C₁到C₆烷氧基、C₆到C₁₄芳氧基、C₇到C₁₆烷基芳氧基、C₁到C₆烷基羰基、C₁到C₆氟化烷基羧酸根、C₆到C₁₂芳基羧酸根、C₇到C₁₈烷基芳基羧酸根、C₁到C₆氟烷基、C₂到C₆氟

烯基以及C₇到C₁₈氟烷基芳基；在又一个更特定例示性实施例中，氢负离子、氯离子、氟离子、甲基、苯基、苯氧基、苯甲酰氧基、甲苯磺酰基、氟甲基以及氟苯基；在又一个更特定例示性实施例中，C₁到C₁₂烷基、C₂到C₁₂烯基、C₆到C₁₂芳基、C₇到C₂₀烷基芳基、经取代C₁到C₁₂烷基、经取代C₆到C₁₂芳基、经取代C₇到C₂₀烷基芳基以及C₁到C₁₂含杂原子的烷基、C₁到C₁₂含杂原子的芳基和C₁到C₁₂含杂原子的烷基芳基；在又一个更特定例示性实施例中，氯离子、氟离子、C₁到C₆烷基、C₂到C₆烯基、C₇到C₁₈烷基芳基、卤化C₁到C₆烷基、卤化C₂到C₆烯基以及卤化C₇到C₁₈烷基芳基；在又一个更特定例示性实施例中，氟离子、甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、氟甲基(单氟甲基、二氟甲基和三氟甲基)以及氟苯基(单氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、四氟苯基和五氟苯基)；以及在又一个更特定例示性实施例中，氟离子。

[0036] X基团的其它非限制性实例包括胺、膦、醚、羧酸酯、二烯、具有1到20个碳原子的烃基、氟化烃基(例如，-C₆F₅(五氟苯基))、氟化烷基羧酸根(例如，CF₃C(O)O⁻)、氢负离子、卤素离子以及其组合。X配体的其它实例包括烷基，如环丁基、环己基、甲基、庚基、甲苯基、三氟甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、双(N-甲基苯胺)、二甲酰胺、二甲基磷化物基团等等。在一个例示性实施例中，两个或更多个X形成稠环或环系统的一部分。在至少一个具体实施例中，X可以是选自由以下组成的群组的离去基团：氟离子、氯离子、溴离子、C₁到C₁₀烷基和C₂到C₁₂烯基、羧酸根、乙酰基丙酮酸根以及醇盐。

[0037] 茂金属催化剂化合物包括其中Cp^A和Cp^B通过至少一个桥连基(A)彼此桥连的那些式(I)，以使得所述结构由式(II)表示。

[0038] Cp^A(A)Cp^BMX_n (II)

[0039] 由式(II)表示的桥连化合物称为“桥连茂金属”。结构(II)中的要素Cp^A、Cp^B、M、X以及n如上文对式(I)所定义；其中每一个Cp配体以化学方式键结到M，并且(A)以化学方式键结到每一个Cp。桥连基(A)可以包括含有至少一个第13族到第16族原子的二价烃基，所述原子如(但不限于)碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆、锡原子以及其组合中的至少一者；其中所述杂原子也可以是经取代以满足中性价数的C₁到C₁₂烷基或芳基。在至少一个具体实施例中，桥连基(A)也可以包括如上文(对式(I))所定义的取代基R，包括卤素基团和铁。在至少一个具体实施例中，桥连基(A)可以是由以下表示：C₁到C₆亚烷基、经取代C₁到C₆亚烷基、氧、硫、R'₂C=、R'₂Si=、=Si(R')₂Si(R')₂=、R'₂Ge=以及R'P=，其中“=”表示两个化学键，R'独立地选自由以下组成的群组：氢负离子、烃基、经取代烃基、卤碳基、经取代卤碳基、经烃基取代的有机类金属、经卤碳基取代的有机类金属、二取代硼、二取代第15族原子、经取代第16族原子以及卤素基团；并且其中两个或更多个R'可以连接以形成环或环系统。在至少一个具体实施例中，式(II)桥连茂金属催化剂化合物包括两个或更多个桥连基团(A)。在一或多个实施例中，(A)可以是结合到Cp^A和Cp^B两者上的二价桥连基，其选自由二价C₁到C₂₀烃基和C₁到C₂₀含杂原子的烃基组成的群组，其中所述含杂原子的烃基包括一到三个杂原子。

[0040] 桥连基(A)可以包括亚甲基、亚乙基(ethylene)、乙叉(ethylidene)、亚丙基(propylidene)、亚异丙基、二苯基亚甲基、1,2-二甲基亚乙基、1,2-二苯基亚乙基、1,1,2,2-四甲基亚乙基、二甲基硅烷基、二乙基硅烷基、甲基-乙基硅烷基、三氟甲基丁基硅烷基、双(三氟甲基)硅烷基、二(正丁基)硅烷基、二(正丙基)硅烷基、二(异丙基)硅烷基、二(正己基)硅烷基、二环己基硅烷基、二苯基硅烷基、环己基苯基硅烷基、叔丁基环己基硅烷基、二(叔丁基苯基)硅烷基、二(对甲苯基)硅烷基和其中Si原子经Ge或C原子置换的对应部分；以

及二甲基硅烷基、二乙基硅烷基、二甲基锆烷基和二乙基锆烷基。

[0041] 桥连基(A)也可以具有例如4到10个环成员的环状;在一个更特定例示性实施例中,桥连基(A)可以具有5到7个环成员。环成员可以选自上文所提及的元素,并且在一个特定实施例中可以选自B、C、Si、Ge、N以及O中的一或多者。可以以桥连部分或桥连部分的一部分的形式存在的环结构的非限制性实例是亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基以及其中一或两个碳原子经Si、Ge、N和O中的至少一者置换的对应环。在一或多个实施例中,一或两个碳原子可以经Si和Ge中的至少一者置换。环与Cp基团之间的键结布置可以是顺式、反式或其组合。

[0042] 环状桥连基团(A)可以是饱和或不饱和的和/或带有一或多个取代基和/或稠合到一或多个其它环结构上。如果存在,在至少一个具体实施例中,所述一或多个取代基可以选自由烃基(例如,烷基,如甲基)和卤素(例如,F、Cl)组成的群组。上文环状桥连部分可以任选地稠合的一或多个Cp基团可以是饱和或不饱和的,并且选自由以下组成的群组:具有4到10个,更确切地说5、6或7个环成员(在一个特定例示性实施例中,选自由C、N、O和S组成的群组)的那些基团,如环戊基、环己基和苯基。此外,这些环结构可以自身稠合,如在萘基的情况下。环结构可以带有一或多个取代基。这些取代基的说明性非限制性实例是烃基(尤其烷基)和卤素原子。式(I)和(II)的配体Cp^A和Cp^B可以彼此不同。式(I)和(II)的配体Cp^A和Cp^B可以相同。

[0043] 茂金属催化剂化合物可以包括桥连的单配体茂金属化合物(例如,单环戊二烯基催化剂组分)。例示性茂金属催化剂化合物进一步描述于美国专利第6,943,134号中。

[0044] 预期上文所论述和描述的茂金属催化剂组分包括其结构或光学或对映异构体(外消旋混合物),并且在一个例示性实施例中,可以是纯对映异构体。如本文所用,具有外消旋和/或内消旋异构体的单一、桥连、不对称取代的茂金属催化剂化合物自身不构成至少两个不同桥连、茂金属催化剂组分。

[0045] 按催化剂系统的总重量计,催化剂系统中一或多种茂金属催化剂化合物的过渡金属组分量可以在较低约0.2wt.%、约0.3wt.%、约0.5wt.%或约0.7wt.%到较高约1wt.%、约2wt.%、约2.5wt.%、约3wt.%、约3.5wt.%或约4wt.%范围内。

[0046] “茂金属催化剂化合物”可以包括本文所论述和描述的任何实施例的任何组合。举例来说,茂金属催化剂化合物可以包括(但不限于)双(正丙基环戊二烯基)钪(CH₃)₂、双(正丙基环戊二烯基)钪F₂、双(正丙基环戊二烯基)钪Cl₂、双(正丁基,甲基环戊二烯基)锆Cl₂或[(2,3,4,5,6Me₅C₆N)CH₂CH₂]₂NH₂ZrBn₂,其中Bn是苯甲基,或其任何组合。

[0047] 除上文所论述和描述的茂金属催化剂化合物之外,其它合适的茂金属催化剂化合物可以包括(但不限于)在美国专利第7,741,417号;第7,179,876号;第7,169,864号;第7,157,531号;第7,129,302号;第6,995,109号;第6,958,306号;第6,884,748号;第6,689,847号;以及WO公开案WO 97/22635;WO 00/699/22;WO 01/30860;WO 01/30861;WO 02/46246;WO 02/50088;WO 04/026921;和WO 06/019494中所论述和描述的茂金属。

[0048] 可以使用的其它茂金属催化剂化合物是负载型几何构型受限的催化剂(supported constrained geometry catalyst,sCGC),其包括(a)离子复合物、(b)过渡金属化合物、(c)有机金属化合物以及(d)载体材料。此类sCGC催化剂描述于PCT公开案WO2011/017092中。在一些实施例中,sCGC催化剂可以包括硼酸根离子。硼酸根阴离子由式

$[BQ_{4-z'}(G_q(T-H)_r)_z]^{d-}$ 表示,其中:B是价态为3的硼;Q选自由以下组成的群组:氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷基氧离子、烷基以及经取代的烷基; z' 是介于1到4范围内的整数;G是键结到M'和r基团(T-H)的价数为r+1的多价烷基;q是整数0或1;基团(T-H)是其中T包括O、S、NR或PR(其中O、S、N或P原子键结到氢原子H,其中R是烷基、三烷基硅烷基、三烷基锗烷基或氢)的基团;r是1到3的整数;并且d是1。替代性地,硼酸根离子可以由式 $[BQ_{4-z'}(G_q(T-M^oR^C_{x-1}X^a)_r)_z]^{d-}$ 表示,其中:B是价态为3的硼;Q选自由以下组成的群组:氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷基氧离子、烷基以及经取代的烷基; z' 是介于1到4范围内的整数;G是键结到M'和r基团(T-M^oR^C_{x-1}X^a)的价数为r+1的多价烷基;q是整数0或1;基团(T-M^oR^C_{x-1}X^a)是其中T包括O、S、NR或PR(其中O、S、N或P原子键结到M^o,其中R是烷基、三烷基硅烷基、三烷基锗烷基或氢)的基团;M^o是选自元素周期表第1族到第14族的金属或类金属,R^C在每次出现时独立地是氢或具有1到80个非氢原子的基团,其是烷基、烷基硅烷基或烷基硅烷基基;X^a是具有1到100个非氢原子的无干扰基团,其是经卤基取代的烷基、经烷基氨基取代的烷基、经烷基氧基取代的烷基、烷基氨基、二(烷基)氨基、烷基氧基或卤离子;x是可以在1到等于M^o价数的整数范围内的非零整数;y是零或可以在1到等于1小于M^o价数的整数范围内的非零整数;并且x+y等于M^o价数;r是1到3的整数;并且d是1。在一些实施例中,硼酸根离子可以具有上述式,其中z'是1或2,q是1,并且r是1。

[0049] 催化剂系统可以包括其它单一位点催化剂,如含第15族的催化剂。除单一位点催化剂化合物之外,催化剂系统可以包括一或多种第二催化剂,如基于铬的催化剂、齐格勒-纳塔催化剂、一或多种额外的单一位点催化剂(如茂金属或含第15族的催化剂)、双金属催化剂以及混合催化剂。催化剂系统也可以包括AlCl₃、钴、铁、钨或其任何组合。

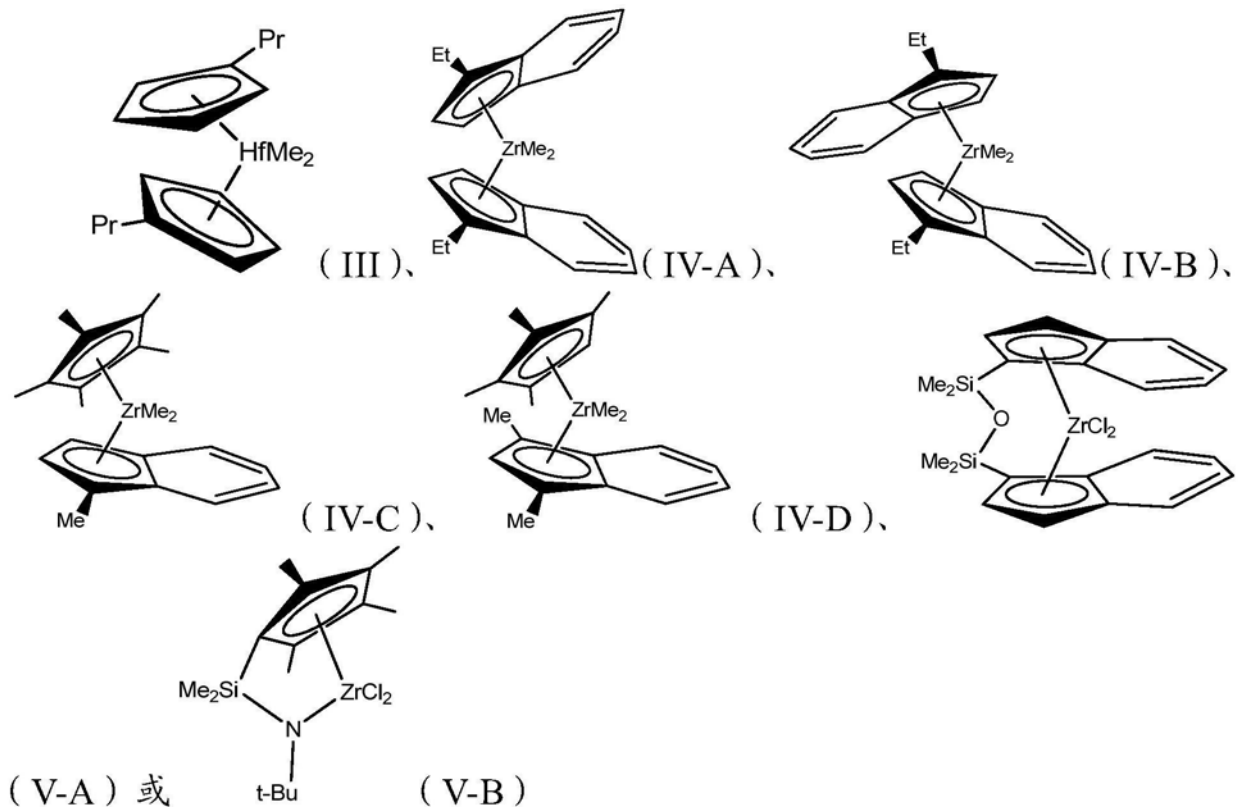
[0050] 可以使用的茂金属催化剂化合物的说明性但非限制性实例包括:双(环戊二烯基)钛二甲基;双(环戊二烯基)钛二苯基;双(环戊二烯基)锆二甲基;双(环戊二烯基)锆二苯基;双(环戊二烯基)铪二甲基或二苯基;双(丙基环戊二烯基)铪二甲基;双(环戊二烯基)钛二-新戊基;双(环戊二烯基)锆二-新戊基;双(茛基)锆二甲基(外消旋和内消旋);双(环戊二烯基)钛二苯甲基;双(环戊二烯基)锆二苯甲基;双(环戊二烯基)钒二甲基;双(环戊二烯基)钛甲基氯;(五甲基环戊二烯基)(1-甲基茛基)锆二甲基;(四甲基环戊二烯基)(1,3-二甲基茛基)锆二甲基;双(环戊二烯基)钛乙基氯;双(环戊二烯基)钛苯基氯;双(环戊二烯基)锆甲基氯;双(环戊二烯基)锆乙基氯;双(环戊二烯基)锆苯基氯;双(环戊二烯基)钛甲基溴;环戊二烯基钛三甲基;环戊二烯基锆三苯基;环戊二烯基锆三新戊基;环戊二烯基锆三甲基;环戊二烯基铪三苯基;环戊二烯基铪三新戊基;环戊二烯基铪三甲基;五甲基环戊二烯基钛三氯;五乙基环戊二烯基钛三氯;双(茛基)钛二苯基或二氯;双(甲基环戊二烯基)钛二苯基或二氯;双(1,2-二甲基环戊二烯基)钛二苯基或二氯;双(1,2-二乙基环戊二烯基)钛二苯基或二氯;双(五甲基环戊二烯基)钛二苯基或二氯;二甲基硅烷基二环戊二烯基钛二苯基或二氯;甲基膦二环戊二烯基钛二苯基或二氯;亚甲基二环戊二烯基钛二苯基或二氯;异丙基(环戊二烯基)(茛基)锆二氯;异丙基(环戊二烯基)(八氢茛基)锆二氯;二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)锆二氯;二异丁基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)锆二氯;二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)锆二氯;亚环己基(环戊二烯基)(茛基)锆二氯;二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(茛基)锆二氯;异丙基(环戊二烯基)(茛基)铪二氯;二苯基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)铪二氯;二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)铪二氯;二异

丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)钪二氯;二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)钪二氯;亚环己基(环戊二烯基)(苄基)钪二氯;二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)钪二氯;异丙基(环戊二烯基)(苄基)钛二氯;二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)钛二氯;二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)钛二氯;二异丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)钛二氯;二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)钛二氯;亚环己基(环戊二烯基)(苄基)钛二氯;二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)钛二氯;外消旋-亚乙基双(1-茛基)锆(W)二氯;外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)锆(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(1-茛基)锆(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)锆(IV)二氯;外消旋-1,1,2,2-四甲基亚二硅烷基双(1-茛基)锆(IV)二氯;外消旋-1,1,2,2-四甲基亚二硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)锆(IV)二氯;乙叉(1-茛基四甲基环戊二烯基)锆(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(2-甲基-4-叔丁基-1-环戊二烯基)锆(IV)二氯;外消旋-亚乙基双(1-茛基)钪(IV)二氯;外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)钪(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(1-茛基)钪(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)钪(IV)二氯;外消旋-1,1,2,2-四甲基亚二硅烷基双(1-茛基)钪(IV)二氯;外消旋-1,1,2,2-四甲基亚二硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)钪(IV)二氯;乙叉(1-茛基-2,3,4,5-四甲基-1-环戊二烯基)钪(IV)二氯;外消旋-亚乙基双(1-茛基)钛(IV)二氯;外消旋-亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)钛(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(1-茛基)钛(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)钛(IV)二氯;外消旋-1,1,2,2-四甲基亚二硅烷基双(1-茛基)钛(IV)二氯;外消旋-1,1,2,2-四甲基亚二硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)钛(IV)二氯;以及乙叉(1-茛基-2,3,4,5-四甲基-1-环戊二烯基)钛(IV)二氯。

[0051] 可以用于实施例中的其它茂金属催化剂化合物是二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)锆二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(2-甲基-1-茛基)锆(IV)二氯;外消旋-二甲基硅烷基双(2-甲基-4-(1-萘基-1-茛基)锆(IV)二氯;以及外消旋-二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基-1-茛基)锆(IV)二氯。其它茂金属催化剂化合物包括:茛基锆三(二乙基氨基甲酸盐);茛基锆三(特戊酸盐);茛基锆三(对甲基苯甲酸盐);茛基锆三(苯甲酸盐);(1-甲基茛基)锆三(特戊酸盐);(2-甲基茛基)锆三(二乙基氨基甲酸盐);(甲基环戊二烯基)锆三(特戊酸盐);环戊二烯基三(特戊酸盐);以及(五甲基环戊二烯基)锆三(苯甲酸盐)。

[0052] 可以用于实施例中的茂金属化合物的结构实例包括如式(II)所示的钪化合物、如式(IV-A-C)所示的锆化合物以及如(V-A-B)所示的桥连锆化合物。

[0053]



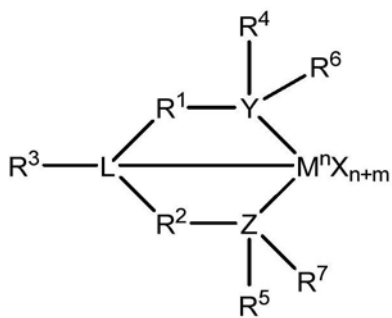
[0054] 尽管展示这些化合物具有与中央金属连接的甲基和氯基,但可以理解这些基团可以不同,而不改变所涉及的催化剂。举例来说,这些取代基中的每一者可以独立地是甲基(Me)、氯基(Cl)、氟基(F)或多种其它基团,包括有机基团或杂原子基团。此外,这些取代基将在反应期间变化,因为预催化剂转化为用于反应的活性催化剂。

[0055] 第15族原子和含金属催化剂化合物

[0056] 催化剂系统可以包括一或多种第15族含金属的催化剂化合物。第15族含金属的化合物大体上包括第3族到第14族金属原子、第3族到第7族或第4族到第6族金属原子。在许多实施例中,第15族含金属的化合物包括结合到至少一个离去基团上并且也结合到至少两个第15族原子上的第4族金属原子,所述第15族原子中的至少一者也通过另一个基团结合到第15族或第16族原子上。

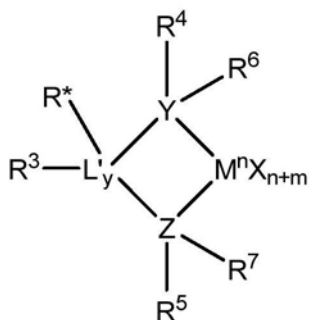
[0057] 在一或多个实施例中,第15族原子中的至少一者也通过另一个基团结合到第15族或第16族原子上,所述另一个基团可以是C₁到C₂₀烃基、含杂原子的基团、硅、锆、锡、铅或磷,其中所述第15族或第16族原子也可以不结合或结合到氢、含第14族原子的基团、卤素或含杂原子的基团上,并且其中所述两个第15组原子中的每一者也结合到环基上,并且可以任选地结合到氢、卤素、杂原子或烃基、或含杂原子的基团上。

[0058] 含第15族的金属化合物可以更确切地用式(VI)或(VII)来描述。



(VI);

[0059]

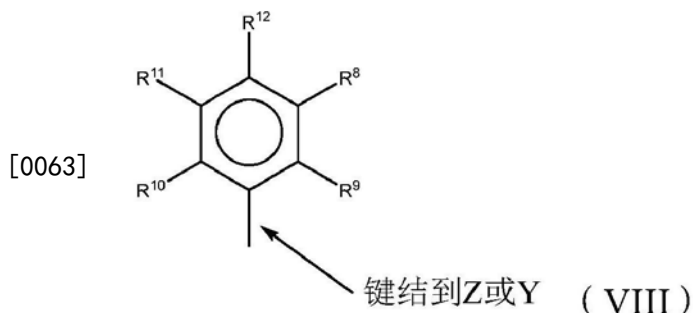


(VII),

[0060] 在式(VI)和(VII)中,M是第3族到第12族过渡金属或第13族或第14族主族金属、第4族、第5族或第6族金属。在许多实施例中,M是第4族金属,如锆、钛或钪。每一个X独立地是离去基团,如阴离子离去基团。离去基团可以包括氢、烃基、杂原子、卤素或烷基;y是0或1(当y是0时,基团L'不存在)。术语'n'是M的氧化态。在各种实施例中,n是+3、+4或+5。在许多实施例中,n是+4。术语'm'表示YZL或YZL'配体的形式电荷,并且在各种实施例中是0、-1、-2或-3。在许多实施例中,m是-2。L是第15族或第16族元素,如氮;L'是第15族或第16族元素或含第14族的基团,如碳、硅或锗。Y是第15族元素,如氮或磷。在许多实施例中,Y是氮。Z是第15族元素,如氮或磷。在许多实施例中,Z是氮。R¹和R²独立地是C₁到C₂₀烃基、具有最多20个碳原子的含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅或磷。在许多实施例中,R¹和R²是C₂到C₂₀烷基、芳基或芳烷基,如直链、分支链或环状C₂到C₂₀烷基、或C₂到C₆烃基。R¹和R²也可以彼此互连。R³可以不存在或可以是烃基、氢、卤素、含杂原子的基团。在许多实施例中,R³不存在或是氢、或具有1到20个碳原子的直链、环状或分支链烷基。R⁴和R⁵独立地是烷基、芳基、经取代的芳基、环状烷基、经取代的环状烷基、环状芳烷基、经取代的环状芳烷基或常常具有最多20个碳原子的多环系统。在许多实施例中,R⁴和R⁵具有介于3与10个之间的碳原子,为是C₁到C₂₀烃基、C₁到C₂₀芳基或C₁到C₂₀芳烷基、或含杂原子的基团。R⁴和R⁵可以彼此互连。R⁶和R⁷独立地不存在、是氢、烷基、卤素、杂原子或烃基,如具有1到20个碳原子的直链、环状或分支链烷基。在许多实施例中,R⁶和R⁷不存在。R*可以不存在,或可以是氢、含第14族原子的基团、卤素或含杂原子的基团。

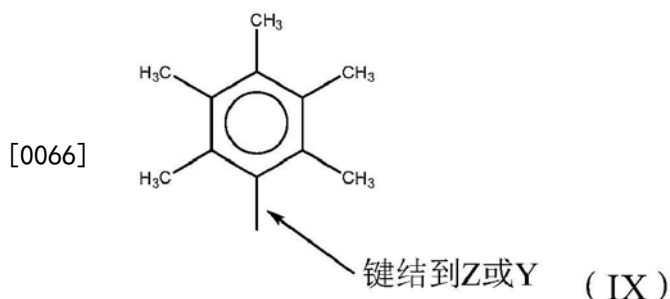
[0061] “YZL或YZL'配体的形式电荷”意味着不存在金属和离去基团X的整个配体的电荷。“R¹和R²也可以互连”意味着R¹和R²可以直接彼此结合或可以通过其它基团彼此结合。“R⁴和R⁵也可以互连”意味着R⁴和R⁵可以直接彼此结合或可以通过其它基团彼此结合。烷基可以是直链、分支链烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫基、二烷基氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基-氨基甲酰基和二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、直链、分支链或环状亚烷基或其组合。芳烷基定义为经取代的芳基。

[0062] 在一或多个实施例中,R⁴和R⁵独立地是由下式(VIII)表示的基团。



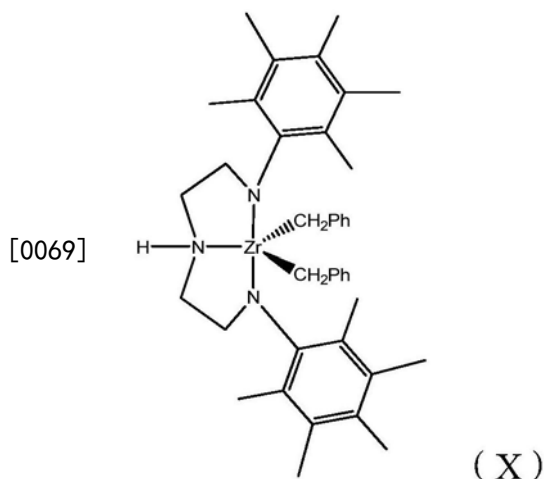
[0064] 当 R^4 和 R^5 如式VII时, R^8 到 R^{12} 各自独立地是氢、 C_1 到 C_{40} 烷基、卤离子、杂原子、含有最多40个碳原子的含杂原子的基团。在许多实施例中, R^8 到 R^{12} 是 C_1 到 C_{20} 直链或分支链烷基,如甲基、乙基、丙基或丁基。任何两个R基团可以形成环基和/或杂环基。环状基团可以是芳族基团。在一个实施例中, R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 独立地是甲基、乙基、丙基或丁基(包括所有异构体)。在另一个实施例中, R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 是甲基,并且 R^8 和 R^{11} 是氢。

[0065] 在一或多个实施例中, R^4 和 R^5 都是由下式(IX)表示的基团。



[0067] 当 R^4 和 R^5 遵循式IX时,M是第4族金属,如锆、钛或铪。在许多实施例中,M是锆。L、Y和Z中的每一者可以是氮。 R^1 和 R^2 中的每一者可以是 $-CH_2-CH_2-$ 。 R^3 可以是氢,并且 R^6 和 R^7 可以不存在。

[0068] 第15族含金属的催化剂化合物可以由下式(X)表示。



[0070] 在式X中,Ph表示苯基。代表性含第15族的金属化合物和其制备可以如在美国专利第5,318,935号;第5,889,128号;第6,333,389号;第6,271,325号;和第6,689,847号;WO公开案WO 99/01460;WO 98/46651;WO 2009/064404;WO 2009/064452;和WO 2009/064482;以及EP 0 893 454;和EP 0 894 005中所论述和描述。

[0071] 载体

[0072] 如本文所用,术语载体是指任何载体材料,包括多孔载体材料,如滑石、无机氧化物和无机氯化物。用于催化剂进料的催化剂化合物可以与活化剂一起负载在相同载体上,或所述活化剂可以按未负载的形式加以使用,或可以沉积在与单一位点催化剂化合物不同的载体上,或其任何组合。这可以通过所属领域中常用的任何技术来实现。在所属领域中存在各种用于负载单一位点催化剂化合物的其它方法。举例来说,单一位点催化剂化合物可以含有如例如美国专利第5,473,202号和第5,770,755号中所描述的聚合物结合配体。单一位点催化剂化合物可以如例如美国专利第5,648,310号中所描述喷雾干燥。可以如EP 0 802 203中所描述使与单一位点催化剂化合物一起使用的载体官能化,或如美国专利第5,688,880号中所描述选择至少一个取代基或离去基团。

[0073] 载体可以是或包括一或多种无机氧化物,例如第2族、第3族、第4族、第5族、第13族或第14族元素的无机氧化物。无机氧化物可以包括(但不限于)二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化硼、氧化锌、氧化镁或其任何组合。无机氧化物的说明性组合可以包括(但不限于)氧化铝-二氧化硅、二氧化硅-二氧化钛、氧化铝-二氧化硅-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、氧化铝-二氧化钛等等。载体可以是或包括氧化铝、二氧化硅或其组合。在本文所描述的一个实施例中,载体是二氧化硅。

[0074] 除常用载体ES 757之外,合适的可商购二氧化硅载体可以包括(但不限于)可购自PQ公司的ES70和ES70W,可购自格雷森化学品公司(Grace Chemical Co.)格雷森-戴维森分部的戴维森(Davison)955和戴维森2408。合适的可商购二氧化硅-氧化铝载体可以包括(但不限于)可购自SASOL[®]的SIRAL[®] 20、SIRAL[®] 28M、SIRAL[®] 30以及SIRAL[®] 40。一般来说,包含二氧化硅凝胶与活化剂(如甲基铝氧烷(MAO))的催化剂载体用于所描述的调整系统中,因为这些载体对于共负载溶液所运送的催化剂而言较好地起作用。在本文所描述的一个实施例中,载体是ES70。

[0075] 合适的催化剂载体论述和描述于赫拉缇,《化学评论(CHEM. REV.)》(2000),100,1347-1376和芬克(Fink)等人,《化学评论》(2000),100,1377-1390,美国专利第4,701,432号;第4,808,561号;第4,912,075号;第4,925,821号;第4,937,217号;第5,008,228号;第5,238,892号;第5,240,894号;第5,332,706号;第5,346,925号;第5,422,325号;第5,466,649号;第5,466,766号;第5,468,702号;第5,529,965号;第5,554,704号;第5,629,253号;第5,639,835号;第5,625,015号;第5,643,847号;第5,665,665号;第5,698,487号;第5,714,424号;第5,723,400号;第5,723,402号;第5,731,261号;第5,759,940号;第5,767,032号和第5,770,664号;以及WO 95/32995;WO 95/14044;WO 96/06187;和WO 97/02297。

[0076] 活化剂

[0077] 如本文所用,术语“活化剂”可以是指能够活化单一位点催化剂化合物或组分(如通过产生所述催化剂组分的阳离子物质)的任何负载或未负载的化合物或化合物组合。举例来说,这可以包括从单一位点催化剂化合物/组分的金属中心夺取至少一个离去基团(本文所描述的单一位点催化剂化合物中的“X”基团)。活化剂也可以被称作“共催化剂”。

[0078] 举例来说,活化剂可以包括路易斯酸或非配位性离子活化剂或电离活化剂,或包括路易斯碱、铝烷基和/或常规型共催化剂的任何其它化合物。除甲基铝氧烷(“MAO”)和经修饰的甲基铝氧烷(“MMAO”)之外,说明性活化剂可以包括(但不限于)铝氧烷或经修饰的铝氧烷和/或中性或离子性的电离化合物,如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三全氟苯基硼类

金属前驱物、三全氟萘基硼类金属前驱物或其任何组合。

[0079] 铝氧烷可以描述为具有 $-Al(R)-O-$ 子单元的低聚铝化合物,其中R是烷基。铝氧烷的实例包括(但不限于)甲基铝氧烷(“MAO”)、经修饰的甲基铝氧烷(“MMAO”)、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷或其组合。铝氧烷可以通过使相应三烷基铝化合物水解来产生。MMAO可以通过使三甲基铝和较高碳数三烷基铝(如三异丁基铝)水解来产生。MMAO一般更可溶于脂肪族溶剂中,并且在储存期间更稳定。存在多种用于制备铝氧烷和经修饰的铝氧烷的方法,非限制性实例可以如在美国专利第4,665,208号;第4,952,540号;第5,091,352号;第5,206,199号;第5,204,419号;第4,874,734号;第4,924,018号;第4,908,463号;第4,968,827号;第5,308,815号;第5,329,032号;第5,248,801号;第5,235,081号;第5,157,137号;第5,103,031号;第5,391,793号;第5,391,529号;第5,693,838号;第5,731,253号;第5,731,451号;第5,744,656号;第5,847,177号;第5,854,166号;第5,856,256号;和第5,939,346号;以及EP 0 561 476;EP 0 279 586;EP 0 594-218;和EP 0 586 665;以及WO公开案WO 94/10180和WO 99/15534中所论述和描述。

[0080] 在一或多个实施例中,可以使用视觉上透明的MAO。举例来说,可以过滤混浊或胶凝的铝氧烷以产生透明铝氧烷,或可以从混浊铝氧烷溶液中倾析出透明铝氧烷。在另一个实施例中,可以使用混浊和/或胶凝的铝氧烷。另一种铝氧烷可以包括经修饰的3A型甲基铝氧烷(“MMAO”) (可以商标名3A型经修饰甲基铝氧烷商购自阿克苏化学品公司(Akzo Chemicals, Inc.), 论述和描述于美国专利第5,041,584号中)。合适的MAO来源可以是具有例如约1wt.%到约50wt.%MAO的溶液。可商购的MAO溶液可以包括可购自路易斯安那州巴吞鲁日(Baton Rouge, La)的雅保公司(Albemarle Corporation)的10wt.%和30wt.%MAO溶液。

[0081] 如上所述,可以与铝氧烷结合使用一或多种有机铝化合物,如一或多种烷基铝化合物。举例来说,可以使用的烷基铝物质是二乙基铝乙醇盐、二乙基铝氯化物和/或二异丁基铝氢化物。三烷基铝化合物的实例包括(但不限于)三甲基铝、三乙基铝(“TEAL”)、三异丁基铝(“TiBA1”)、三-正己基铝、三-正辛基铝、三丙基铝、三丁基铝等等。

[0082] 连续性添加剂/静态控制剂

[0083] 在气相聚乙烯生产工艺中,如本文所揭示,可能需要另外使用一或多种静电控制剂来辅助调控反应器中的静电水平。如本文所用,静电控制剂是在引入到流体化床反应器中时可以影响或推进流体化床中的静电荷(变负、变正或为零)的化学组合物。所用的特定静电控制剂可以取决于静电荷的性质,并且静电控制剂的选择可以取决于所产生的聚合物和所用单一位点催化剂化合物而变化。举例来说,静电控制剂的使用揭示于欧洲专利第0229368号和美国专利第4,803,251号;第4,555,370号;和第5,283,278号以及其中引用的参考文献中。

[0084] 可以采用如硬脂酸铝的控制剂。所用静电控制剂可以针对其在不利地影响生产率的情况下接受流体化床中静电荷的能力而加以选择。其它合适的静电控制剂还可以包括二硬脂酸铝、乙氧基化的胺和抗静电组合物,如由英诺斯派公司(Innospec Inc.)以商标名OCTASTAT提供的那些组合物。举例来说,OCTASTAT 2000是聚砜共聚物、聚合多元胺和油可溶性磺酸的混合物。

[0085] 前述控制剂以及描述于例如WO 01/44322中的那些控制剂(在标题甲酸金属盐下

所列并且包括作为抗静电剂所列的那些化学品和组合物)中的任一者可以作为控制剂单独或组合采用。举例来说,甲酸金属盐可以与含胺的控制剂(例如,具有属于KEMAMINE[®](可购自克朗普顿公司(Crompton Corporation))或ATMER[®](可购自皇家化工美洲公司(ICI Americas Inc.))产品家族的任何家族成员的甲酸金属盐)组合。

[0086] 其它适用的连续性添加剂包括亚乙基亚胺,适用于本文所揭示的实施例中的添加剂可以包括具有以下通式的聚亚乙基亚胺:

[0087] $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$

[0088] 其中n可以是约10到约10,000。聚亚乙基亚胺可以是直链、分支链或高分支链(例如,形成树枝状(dendritic)或树木状(arborescent)聚合物结构)。其可以是亚乙基亚胺的均聚物或共聚物或其混合物(下文被称为聚亚乙基亚胺)。尽管由化学式 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH]}-$ 表示的直链聚合物可以用作聚乙二亚胺,但也可以使用具有一级、二级和三级分支的材料。

[0089] 商业聚乙二亚胺可以是具有亚乙基亚胺聚合物分支的化合物。合适的聚亚乙基亚胺可以商标名Lupasol商购自巴斯夫公司(BASF Corporation)。这些化合物可以按广泛分子量和产物活性形式制备。适用于本发明中的由巴斯夫出售的商业聚亚乙基亚胺的实例包括(但不限于)Lupasol FG和Lupasol WF。另一种适用的连续性添加剂可以包括二硬脂酸铝和乙氧基化胺型化合物的混合物,例如可购自亨茨曼公司(Huntsman)(以前汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals))的IRGASTAT AS-990。可以在矿物油(例如Hydrobrite 380)中将二硬脂酸铝和乙氧基化胺型化合物的混合物制成浆液。举例来说,可以在矿物油中将二硬脂酸铝和乙氧基化胺型化合物的混合物制成浆液以得到介于约5wt.%到约50wt.%,或约10wt.%到约40wt.%,或约15wt.%到约30wt.%范围内的总浆液浓度。其它适用的静态控制剂和添加剂揭示于美国专利申请公开案第2008/0045663号中。

[0090] 可以用按乙烯进料速率或聚合物产生速率计介于0.05到200ppm范围内的量向反应器中添加连续性添加剂或静态控制剂。在一些实施例中,可以用介于2到100ppm范围内的量或用介于4到50ppm范围内的量添加连续性添加剂。

[0091] 聚合工艺

[0092] 本文所描述的催化剂系统可以用于使一或多种烯烃聚合以由其提供一或多种聚合物产物。可以使用任何合适的聚合工艺,包括(但不限于)气相、浆液、高压和/或溶液聚合工艺。在各种实施例中,以气相聚合工艺利用流体化床反应器来产生聚烯烃聚合物。

[0093] 流体化床反应器可以包括反应区和速度降低区。反应区可以包括床,所述床包括生长中的聚合物粒子、形成的聚合物粒子以及少量催化剂粒子,所述催化剂粒子由气态单体和稀释剂(去除聚合热)通过反应区的连续流动而流体化。催化剂可以使用干催化剂或浆液催化剂进料器来进料到反应区中。

[0094] 任选地,一些再循环气体可以经冷却和压缩以形成液体,所述液体在重新进入反应区中时增加循环气流的排热能力。合适的气体流动速率可以容易地通过实验来确定。将气态单体补充到循环气流中的速率可以等于从反应器中抽取粒状聚合物产物和与其相关的单体的速率,并且可以调节穿过反应器的气体组成以在反应区内维持主要稳定状态的气态组成。离开反应区的气体可以穿过速度降低区,其中夹带粒子通过例如减慢并落回到反应区中来去除。如果需要,可以在分离系统(如旋流器和/或细粒过滤器)中去除更细的夹带

粒子和灰尘。气体可以穿过热交换器,其中可以去除聚合热的至少一部分。气体可以随后在压缩机中压缩,并且返回到反应区中。其它反应器细节和用于操作所述反应器的手段描述于例如美国专利第3,709,853号;第4,003,712号;第4,011,382号;第4,302,566号;第4,543,399号;第4,882,400号;第5,352,749号;和第5,541,270号;EP 0802202;以及比利时专利第839,380号中。

[0095] 术语“聚乙烯”和“聚乙烯共聚物”是指具有至少50wt.%乙烯衍生单元的聚合物。在各种实施例中,聚乙烯可以具有至少70wt.%乙烯衍生单元、至少80wt.%乙烯衍生单元、至少90wt.%乙烯衍生单元、至少95wt.%乙烯衍生单元或至少100wt.%乙烯衍生单元。因此,聚乙烯可以是均聚物或具有一或多种其它单体单元的共聚物,包括三元共聚物。如本文所描述,聚乙烯可以包括例如至少一或多种其它烯烃或共聚单体。合适的共聚单体可以含有3到16个碳原子、3到12个碳原子、4到10个碳原子以及4到8个碳原子。共聚单体的实例包括(但不限于)丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基戊-1-烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯等等。

[0096] 流化床工艺的反应器温度可以大于约30°C、约40°C、约50°C、约90°C、约100°C或约110°C。一般来说,为了维持反应器能力,反应器温度在考虑聚合物产物在反应器内烧结温度的情况下的最高可行温度下操作。因此,温度上限在一个实施例中是反应器中所产生聚乙烯共聚物的熔化温度。然而,如由较低熔体流动比率(MFR)所反映的,较高温度可以产生较窄MWD和较窄组成分布。尽管这可以通过降低反应温度来改进,但这将降低来自反应器的总产量。详述对例示性催化剂系统的组成分布控制的其它信息可以见于美国专利第8,084,560号中。

[0097] 气相反应器可能能够产生每小时约10kg聚合物(251bs/hr)到约90,900kg/hr(200,0001bs/hr)或更大,和大于约455kg/hr(1,0001bs/hr),大于约4,540kg/hr(10,0001bs/hr),大于约11,300kg/hr(25,0001bs/hr),大于约15,900kg/hr(35,0001bs/hr),和大于约22,700kg/hr(50,0001bs/hr),以及约29,000kg/hr(65,0001bs/hr)到约45,500kg/hr(100,0001bs/hr)。

[0098] 如所提到,在实施例中也可以使用浆液聚合工艺。浆液聚合工艺一般使用介于约101kPa(1大气压)到约5,070kPa(50大气压)或更大范围内的压力和介于约0°C到约120°C,并且更确切地说约30°C到约100°C范围内的温度。在浆液聚合中,可以在液体聚合稀释剂介质中形成固体粒状聚合物的悬浮液,向所述介质中可以添加乙烯、共聚单体和氢气以及催化剂。间歇或连续从反应器中移出包括稀释剂的悬浮液,其中挥发性组分与聚合物分离并且任选地在蒸馏之后再循环到反应器中。在聚合介质中所采用的液体稀释剂可以是具有3到7个碳原子的烷烃,如分支链烷烃。所采用的介质应在聚合条件下是液体,并且相对惰性。当使用丙烷介质时,所述工艺应在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。在一个实施例中,可以采用己烷、异戊烷或异丁烷介质。浆液可以在连续环管系统中循环。

[0099] 可以在烯烃聚合中使用氢气来控制聚烯烃的最终性质,如描述于《聚丙烯手册(Polypropylene Handbook)》中第76-78页(汉瑟出版社(Hanser Publishers),1996)。在使用某些催化剂系统的情况下,增加氢气浓度(分压)可以增加所生成聚乙烯共聚物的流动指数(flow index,FI)。因此,流动指数可以受氢气浓度影响。聚合中的氢气量可以表示为相对于总可聚合单体(例如乙烯)或乙烯与己烯或丙烯掺合物的摩尔比。

[0100] 可以调节在聚合工艺中所用的氢气量以实现最终聚烯烃树脂的所需熔融指数。举例来说,氢气与总单体的摩尔比(H_2 :单体)可以大于约0.0001,大于约0.0005,或大于约0.001。此外,氢气与总单体的摩尔比(H_2 :单体)可以是小于约10,小于约5,小于约3,以及小于约0.10。所需的氢气与单体的摩尔比范围可以包括本文所描述的任何摩尔比上限与任何摩尔比下限的任何组合。换言之,在任何时间时,反应器中的氢气量可以在最多约5,000ppm范围内,在另一个实施例中最多约4,000ppm,最多约3,000ppm,或在另一个实施例中介于约50ppm与5,000ppm之间,或介于约50ppm与2,000ppm之间。反应器中的氢气量可以在较低约1ppm、约50ppm或约100ppm到较高约400ppm、约800ppm、约1,000ppm、约1,500ppm或约2,000ppm范围内。此外,氢气与总单体之比(H_2 :单体)可以是约0.00001:1到约2:1,约0.005:1到约1.5:1,或约0.0001:1到约1:1。在气相工艺中的一或多种反应器压力(单级或两级或更多级)可以在690kPa(100psig)到3,448kPa(500psig)范围内,在1,379kPa(200psig)到2,759kPa(400psig)范围内,或在1,724kPa(250psig)到2,414kPa(350psig)范围内变化。

[0101] 由催化剂产生的聚合物的熔体流动比率(MFR)、熔融指数、密度、相对量以及所产生聚合物的其它性质可以通过操控工艺参数来改变。可以调节多种工艺参数,包括操控聚合系统中的氢气或共聚单体浓度。反应器中反应物的浓度可以由以下来调节:这些反应物进入反应器的进料速率,通过改变从所述工艺抽取或净化的液体或气体量,改变返回到聚合工艺中的回收液体和/或回收气体的量和/或组成,其中所回收液体或回收气体可以从由聚合工艺排出的聚合物中回收。此外,可以调节的工艺参数包括改变聚合温度、改变聚合工艺中的乙烯分压,改变聚合工艺中乙烯与共聚单体比率,改变活化程序中活化剂与过渡金属比率。

[0102] 在一个实施例中,离线和/或在线测量聚合物产物性质,并且改变氢气或共聚单体与单体之比作为响应。所测量的产物性质可以包括聚合物产物的流动指数、熔融指数、密度、MWD、共聚单体含量、组成分布以及其组合。在另一个实施例中,当改变氢气或共聚单体与单体之比时,改变催化剂组合物进入反应器的引入速率或其它工艺参数以维持所需产生速率。

[0103] 产物聚乙烯的熔体流动比率(MFR或 I_{21}/I_2)可以在约5到约300,或约10到小于约150,或在多个实施例中约15到约50的范围内。流动指数(FI,HLMI,或 I_{21})可以根据ASTM D1238(190°C,21.6kg)测量。熔融指数(MI, I_2)可以根据ASTM D1238(在190°C下,2.16kg重量)测量。

[0104] 密度可以根据ASTM D-792测定。除非另外指出,否则密度表示为克/立方厘米(g/cm^3)。聚乙烯的密度可以在较低约0.89 g/cm^3 、约0.90 g/cm^3 或约0.91 g/cm^3 到较高约0.95 g/cm^3 、约0.96 g/cm^3 或约0.97 g/cm^3 范围内。

[0105] 沉降容积密度(SBD)是每单位体积的材料重量,其通常以磅/每立方英尺为单位表示。SBD通过将充足量的树脂倾倒入溢出400立方厘米圆柱体来计算。在圆柱体顶部过量的树脂通过采用笔直边缘并且跨圆柱体顶部滑动而立即去除。称量装满的圆柱体,并且以克为单位计算树脂重量。用树脂重量除以圆柱体体积,并且将SBD结果转换为每立方英尺的树脂磅数。

[0106] 流体化容积密度(FBD)定义为在给定表观气速下每单位流体化床体积的固体重量。FBD值通常通过测定树脂总重量除以由所述树脂在给定表观气速下占据的床体积来获

得。这可以使用等式1中的公式来进行：

[0107] $FBD = (\Delta P * S) / (S1 * H)$ 等式1

[0108] 在等式1中， ΔP 表示在底部与中间分接头之间的压降 (lbs/in²)， S 表示反应器的横截面积 (in²)， $S1$ 表示以 (ft²) 为单位的反应器横截面积，并且 H 表示在底部与中间分接头之间的距离 (ft)，将由此等式计算的FBD值相对于基于反应器压力、温度和气体密度的实际值进行校正。

[0109] 聚乙烯的沉降容积密度 (SBD) 可以是约0.25g/cm³到约0.5g/cm³。举例来说，聚乙烯的沉降容积密度可以在较低约0.30g/cm³、约0.32g/cm³或约0.33g/cm³到较高约0.40g/cm³、约0.44g/cm³或约0.48g/cm³范围内。聚乙烯的流体化容积密度 (FBD) 可以是约0.25g/cm³到约0.5g/cm³。举例来说，流体化容积密度可以在较低约0.25g/cm³、约0.27g/cm³或约0.29g/cm³到较高约0.34g/cm³、约0.36g/cm³或约0.38g/cm³范围内。

[0110] 聚乙烯的平均的流体化容积密度与沉降容积密度之比 (FBD/SBD) 可以是至少约0.570、至少约0.571、至少约0.572、至少约0.573或至少约0.574。举例来说，FBD/SBD可以在较低约0.570、0.571、0.572、0.573或0.574到较高约0.577、0.578、0.579、0.580、0.581或0.582范围内。

[0111] 聚乙烯可以适合于如膜、纤维、非编织物和/或编织物、挤制品和/或模制品的制品。膜的实例包括通过共挤出或通过层合形成的吹塑或流延膜，其适用作食品接触和非食品接触应用中的收缩膜、保鲜膜 (cling film)、拉伸膜、密封膜、定向膜、点心包装、重载袋 (heavy duty bag)、杂货袋、烘焙和冷冻食品包装、医用包装、工业衬垫、膜等、农业膜和薄片。纤维的实例包括以编织或非编织形式使用的熔融纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作，其用于制造过滤器、尿布、卫生产品、医用服装、土工布 (geotextile) 等。挤制品的实例包括管材、医用管材、电线和电缆涂层、导管、土工膜 (geomembrane) 以及水池衬垫。模制品的实例包括单层和多层构造，其呈瓶子、储槽、大型中空制品、刚性食品容器以及玩具等等。

[0112] 实例

[0113] 为了提供对前述论述的更好理解，提供以下非限制性实例。除非另外指明，否则所有树脂、比例和百分比以重量计。

[0114] 进行试点工厂推广以评估用于催化剂的替代性二氧化硅载体。推广使用基于铪的催化剂，双(丙基环戊二烯基)铪二甲基 (HfP)，并且操作 (run) 以确定得到较大聚合物粒度的载体是否可行。HfP与活化剂MAO一起共负载在二氧化硅粒子上。在本文所描述的一些实施例中，较大粒度用于在较宽操作窗口内增加流体化容积密度与沉降容积密度之比，确保流化床反应器中的较好流体化品质，并且减少粗块形成。

[0115] 目前，商业二氧化硅级别ES757用作商业HfP催化剂二氧化硅载体。ES757可购自宾夕法尼亚州马尔文 (Malvern, PA) 的PQ公司。用ES757二氧化硅上的催化剂制得的聚合物的平均粒度 (APS) 是约0.023英寸 (约584.2 μ m)。然而，先前工作指示较大催化剂载体造成较低催化剂生产率。

[0116] 研究评估在四种不同二氧化硅载体 (包括标准ES757二氧化硅) 中的每一者上负载的催化剂。所有载体是可商购的。所测试的不同二氧化硅载体是可购自PQ公司的ES70和可购自W.R. 格雷斯公司 (W.R. Grace & Co.) 的戴维森955和戴维森2408。使这些不同二氧化硅载体中的每一者以试点规模脱水，并且以试点规模制备催化剂。在研究中包括标准ES757上的

三种催化剂变化形式。催化剂参考号2652M是在商业脱水ES757二氧化硅上的商业制备的催化剂。催化剂A和B是在商业脱水ES757二氧化硅上的试点规模制备的催化剂。催化剂H是在试点规模脱水ES757二氧化硅上的试点规模制备的催化剂。对于使用每一种负载型催化剂的评估产生两种不同树脂级别。第一级别1270具有0.912密度和0.7MI,并且第二级别1810具有0.918密度和1.0MI。推广结果指示,负载在ES70二氧化硅上的催化剂得到最佳结果,其使聚合物APS增加约39%达到0.032英寸,而对催化剂生产率无影响。此外,负载在ES70二氧化硅上的聚合物得到最高的流体化容积密度与沉降容积密度之比。

[0117] 实验程序

[0118] 在混合槽中形成用于试点工厂操作的使用ES70二氧化硅的HfP的程序

[0119] 用于形成ES70二氧化硅上的HfP催化剂的材料包括约双(正丙基-环戊二烯基)钪二甲基(HfP)、在875°C下脱水的ES70二氧化硅以及甲基铝氧烷(MAO)于甲苯中的10%溶液。Al:Hf摩尔比是约80:1到130:1。制备此类催化剂组合物的方法揭示于例如美国专利第6,242,545号中。在操作之前,对用于负载程序的混合槽进行清洗、干燥和压力测试。用双螺旋带状叶轮搅拌混合槽。

[0120] 在约室温,例如约27°C到30°C下将MAO装入清洁的混合槽中。以低速搅拌反应器。将HfP溶解于100ml甲苯中,并且转移到混合槽中。用50到100ml无水甲苯冲洗瓶子,并且将冲洗液转移到混合槽中。将搅拌速度增加到130rpm,并且在室温,约27°C-30°C下搅拌混合槽30分钟。随后将二氧化硅装入混合槽中。使所得浆液在室温下再混合一小时。随后开始干燥程序。干燥通过将溶液温度增加到75°C并且逐步降低压力直到其达到完全真空来进行。在不存在自由液体的时间点时,降低搅拌速度以防止浆液爬上叶轮叶片。一旦材料通过泥浆点(mud point),则将搅拌速度增加到130rpm。

[0121] 当固体残留开始出现时,将真空降低到约27英寸Hg(0.1atm)持续至少60分钟以减少飞溅和残留。当材料温度增加到62°C时,以缓慢步骤将真空增加到完全以使强喷溅减到最少。一旦不再存在喷溅,开始氮气吹扫以继续干燥。使材料干燥直到材料温度趋平持续2小时,得到小于3%的残余甲苯浓度。使催化剂冷却,并且排出到清洁容器中,并且取得最终催化剂样品。此批次的预期产率是1045g,而每一种催化剂的实际产率提供于表2中。

[0122] 提交催化剂样品用于以下分析:ICP分析以测定Al、Hf、Si含量;GC分析甲苯残余物;马尔文粒度;以及催化剂生产率。在表1和2中所列的其它催化剂使用极类似的程序,仅取代不同的二氧化硅载体来生成。催化剂样品的测试结果列于表2中。

[0123] 在内径0.35米并且床高2.3米的连续试点规模气相流体化床反应器中进行在以下实例中所描述的聚合反应。流体化床由聚合物颗粒组成。在反应器床下方将乙烯和氢气的气态进料流与液体共聚单体一起引入到再循环气体管线中。使用己烯作为共聚单体。控制乙烯、氢气和共聚单体的个别流动速率以维持固定组成目标。控制乙烯浓度以维持恒定乙烯分压。控制氢气以维持恒定氢气与乙烯摩尔比。通过线上气相色谱测量所有气体的浓度以确保再循环气流中的相对恒定组成。

[0124] 使用纯化的氮气作为载体(carrier)将无水催化剂直接注入到流体化床中。调节其速率以维持恒定产生速率。用于这些实例中的对照催化剂是以商业规模由尤尼维辛技术公司(Univation Technologies)以商标名XCAT™ VP-100生产的基于HfP的催化剂。通过使补充进料和再循环气体连续流动通过反应区来将生长中聚合物粒子的反应床维持在流体

化状态下。0.6-0.9米/秒的表观气速用于达成这一目的。反应器在2240kPa的总压力下操作。反应器在取决于所需产物的恒定反应温度下操作。

[0125] 将连续性添加剂UT-CA-300装入到搅动式浆液进料容器中。UT-CA-300是二硬脂酸铝和乙氧基胺型化合物的混合物。基于聚合物产生速率,以维持床中所需浓度的速率将添加剂浆液定量加入到反应器中。使用如异戊烷的惰性烃作为载体介质(carrier medium)。

[0126] 通过以等于粒状产物形成速率的速率抽取流体化床的一部分来将所述床维持在恒定高度。产物形成速率(聚合物产生速率)在15-25公斤/小时范围内。经由一系列阀门将产物半连续地移出到固定体积的腔室中。净化此产物以去除夹带的烃,并且用较小的潮湿氮气蒸汽处理以使任何痕量的残余催化剂钝化。

[0127] 树脂操作完成

[0128] 表1具有在操作期间制备的15种树脂样品的列表。不包括对照催化剂,存在三批对ES757而制造的催化剂,两批对戴维森955、两批对PQ ES70以及一批戴维森2408。所有这些催化剂批次具有相同催化剂调配物(基于HfP),但不同仅在于所用载体类型。基于乙烯进料速率,在200psia乙烯分压下、以大致2小时滞留时间、2-3摩尔%异戊烷水平和30ppmw连续性添加剂水平进行这些催化剂批次的评估。

[0129] 表1:用使用不同载体制造的HfP催化剂来制得的目标树脂

[0130]

部分	催化剂载体	催化剂参考号	MI	密度	MFR
1E	全商业对照 (ES757)	2652M	1	0.918	28
2A	商业脱水 ES757	A	0.7	0.912	26
3	商业脱水 ES757	B	1	0.918	28
3A			0.7	0.912	26
4	试点工厂脱水 955	C	1	0.918	28
5	试点工厂脱水 955	D	1	0.918	28
5A			0.7	0.912	26
6	试点工厂脱水 ES70	E	1	0.918	28
6A			0.7	0.912	26
7	试点工厂脱水 ES70	F	1	0.918	28
7A			0.7	0.912	26
8	试点工厂脱水 2408	G	1	0.918	28
8A			0.7	0.912	26
9	试点工厂脱水 ES757	H	1	0.918	28
9A			0.7	0.912	26

[0131] 在此推广期间所用的试点工厂产生催化剂的性质和载体粒度分布展示于表2中。如表2中所用,马尔文是通过光学激光散射技术测定粒度的粒子测量仪器。马尔文结果中每一列的数目展示的所述粒子百分比的尺寸小于所展示数字,即,D10列指示10%粒子的尺寸小于或等于所述值,而D90列指示90%粒子的尺寸小于或等于所述值。跨度列中的值展示计算比率((D90)-(D10))/D50,其提供分布宽度的指示。

[0132] 表3A和3B展示这些树脂中的每一者的试点工厂条件和结果。对每一批次的催化剂制造两个产物级别1810和1270以用于产物评估。两种产物级别的不同在于聚合物性质。

1810级别的目标性质是1MI、0.918密度和28MFR。1270级别的目标性质是0.7MI,0.912密度以及26MFR。每一级别的树脂性质通过调节H₂/C₂比率、C₆/C₂比率以及反应器来实现。1810级别的结果展示于表3A中,而1270级别的结果展示于表3B中。

[0133] 表2:试点工厂产生的催化剂的性质

[0134]

催化剂	催化剂描述	实际产率 (g)	最终催化剂的马尔文			
			D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	跨度

[0135]

参考号						
A	HfP 催化剂与在 875°C 下商业脱水的 ES757	867	13.5	27.8	49.1	1.3
B	HfP 催化剂与在 875°C 下商业脱水的 ES757	943	12.8	27.0	48.3	1.3
C	HfP 催化剂与在 875°C 下在试点工厂中脱水的 955	930	19.9	48.2	90.3	1.5
D	HfP 催化剂与在 875°C 下在试点工厂中脱水的 955	1053	21.1	48.0	88.9	1.4
E	HfP 与在 875°C 下在试点工厂中脱水的 ES70	996	20.0	42.0	75.4	1.3
F	HfP 与在 875°C 下在试点工厂中脱水的 ES70	920	20.0	41.4	74.0	1.3
G	HfP 与在 875°C 下在试点工厂中脱水的 2408	1188	21.0	41.0	73.7	1.3
H	HfP 与在 875°C 下在试点工厂中脱水的 ES757	896	15.4	27.2	45.7	1.1

[0136] 所制得树脂的比较结果图解说明于图1-12中,所述图展示对于所制备催化剂中的每一者的生产率、MFR响应、平均粒度、粒度分布、己烯响应以及氢气响应。

[0137] 图1是展示说明如通过金属浓度的电感耦合等离子体 (ICP) 发射波谱分析所测定的不同球形二氧化硅载体上催化剂生产率的条形图。y轴102表示以每克催化剂所产生的聚合物克数为单位的催化剂生产率。负载在PQ ES757二氧化硅上的各种催化剂由参考编号104指示。ES757负载型催化剂的生产率在所测试的批次之间展示良好可重复性。实验室制备的ES757批次的平均生产率是大约7500kg/kg。

[0138] 负载在戴维森2408二氧化硅上的催化剂的生产率由参考编号106指示。在两个批次之间的生产率一致,其平均生产率是5800kg/kg。戴维森2408负载型催化剂的生产率比标准少大约22%。

[0139] 负载在戴维森955二氧化硅上的催化剂的生产率由参考编号108指示。在批次之间的生产率变化是30%,但当负载在955上的催化剂的最佳生产率是5400kg/kg,仍比标准小30%时。所述生产率变化并非关注点。

[0140] 负载在PQ ES70二氧化硅上的催化剂的生产率由参考编号110指示。在批次之间的生产率变化是约30%。然而,基于由ES70产生的较高生产率,其相当于7600kg/kg的标准。制造另一批次的ES70,证实较高生产率。来自在第二试点工厂所测试的新批次的结果证实较高生产率是正确的生产率,并且负载在ES70二氧化硅上的催化剂提供实质上相当于负载在标准ES757上的催化剂的生产率。

[0141] 图2是展示级别1270材料的催化剂中每一者的熔体流动响应(MFR)的条形图。类似编号的项目如相对于图1所描述的。用于达到所展示MFR的温度指示为每一个条形内的独立数据点。在y轴202上表示的MFR使用本文所描述的程序计算为高负荷熔融指数(HLMI)与熔融指数(MI)之比。ES70负载型催化剂与标准催化剂相当,尽管可能存在需要在某种程度上较低T(例如约1°C到约1.5°C)的微小差异。然而,955和2408负载型催化剂具有较低MFR响应,其需要反应器温度降低2.5°C到4°C以产生等效MFR。

[0142] 图3是展示级别1810材料的催化剂中每一者的熔体流动响应(MFR)的条形图。类似编号的项目如相对于图1和2所描述的。用于达到所展示MFR的温度指示为每一个条形内的独立数据点。对于此级别,可见与相对于图2所描述的级别1270材料类似的结果。

[0143] 表3A:对于级别1810的试点工厂催化剂操作结果

[0144]

部分	1E	3	6	7	5	4	8	9
催化剂	HfP 全商业对照 2652M	PP HfP 在商业 ES757 1810 上(B)	PP HfP 在 PP ES70 1810 上(E)	PP HfP 在 PP ES70 1810 上(F)	PP HfP 在 PP 955 1810 上(D)	PP HfP 在 PP 955 1810 上(C)	PP HfP 在 PP 2408 1810 上(G)	PP HfP 在 PP SC 757 1810 上(H)
滞留时间	1.99	2.02	2.00	1.95	2.10	1.96	1.98	1.93
H2/C2	5.48	5.20	5.34	5.51	4.91	4.99	5.04	5.48
C6/C2	0.0131	0.0131	0.0150	0.0144	0.0124	0.0127	0.0124	0.0132
Rx 温度(°C)	78	76.6	75.5	75.0	72.5	72.5	73.1	74.5
MI (dg/min)	0.974	1.02	0.95	0.93	1.03	1.01	1.10	1.00
MFR	28.6	27.0	28.8	28.1	27.7	28.1	28.0	28.9
密度	0.9178	0.9176	0.9182	0.9175	0.9185	0.9179	0.9188	0.9185
APS (in)	0.0221	0.0233	0.0307	0.0337	0.0357	0.0338	0.0325	0.0262
18 目	2	2.5	20.9	28.5	35.7	30.6	24.6	4.0
35 目	53.5	60.4	57.8	56.6	47.7	50.7	58.2	76.3
60 目	43.2	35.8	20.0	13.8	15.1	17.1	16.4	19.1
生产率(材料平衡)	8370	8560	6012	8247	6476	4522	7951	9204
生产率(ICP)对28 MFR 标	6729	7345 76.0	5425 76.1	7387 75.1	5267 72.3	3774 72.5	5852 73.1	7315 75.1

[0145] 准化的温度

[0146] PP=试点工厂

[0147] 表3B:对于级别1270的试点工厂催化剂操作结果

[0148]

部分	3A	6A	7A	2A	5A	8A	9A
	PP HfP 在商业	PP HfP 在 PP	PP HfP 在 PP	PP HfP 在 Commercial	PP HfP 在 PP 955	PP HfP 在 PP	PP HfP 在 PP
催化剂	ES757 1270 上 (B)	ES70 1270 上 (E)	ES70 1270 上 (F)	ES757 1270 上(A)	1270 上 (D)	2408 1270 上 (G)	ES757 1270 上 (H)
滞留时间	2.03	2.00	1.97	1.95	2.02	1.98	1.92
H2/C2	6.17	6.27	6.30	6.52	5.51	5.75	6.58
C6/C2	0.0164	0.0165	0.0154	0.0161	0.0137	0.0135	0.0150
Rx 温度	77.4	77.6	77.5	77.4	75.2	75.0	76.2
MI	0.65	0.71	0.75	0.73	0.69	0.74	0.68
MFR	26.1	26.6	25.2	26.2	25.3	26.3	26.2
密度	0.9124	0.9119	0.9116	0.9117	0.9123	0.9118	0.9114
APS (in)	0.0239	0.0308	0.0338	0.0246	0.0360	0.0334	0.0250
18 目	2.9	21.3	28.6	3.1	35.6	26.0	3.4
35 目	63.1	58.0	57.2	67.2	48.5	59.8	69.3
60 目	33.0	19.6	13.5	28.6	14.1	13.0	26.3
生产率 (MB)	7763	6012	8719	8625	6963	8195	9842
生产率 (ICP)	7801	5030	7736	7524	5411	5896	7596
对 28 MFR 标 准化的温度	77.5	78.0	76.9	77.5	74.7	75.2	76.3

PP=试点工厂

[0149] 图4是展示所测试催化剂的平均粒度 (APS) 结果的条形图。y轴402表示以英寸为单位的粒度。类似编号的项目如相对于图1所描述的。用于达到所展示MFR的温度指示为每一个条形内的独立数据点。所有新实验负载型催化剂得到粒度增加。ES70的APS增加大约30%，接着是2408增加40%，并且955增加50%。如相对于图5和6所描述的，粒度的变化最明显地由在筛分所产生的聚合物之后留在18目和60目筛网上的材料量来反映。

[0150] 图5是展示留在18目筛 (约1mm缝隙) 上的材料量的条形图。y轴502表示总材料百分比形式的剩余材料量。类似编号的项目如相对于图1所描述的。

[0151] 图6是展示留在60目筛 (约0.25mm缝隙) 上的材料量的条形图。类似编号的项目如相对于图1和5所描述的。对于ES-70、戴维森955和戴维森2408催化剂载体，与负载在标准PQ ES757上的催化剂相比，在60目筛网上的重量百分比减少大约40%-50%，并且在18目筛网上增加大约8-12倍。保留在10目 (约1.7mm缝隙)、35目 (约0.400mm缝隙) 和细粒筛网 (<120目, <0.125mm) 上的量相对不变。

[0152] 图7是1270级别的己烯响应的条形图。y轴702表示所产生聚合物的密度。类似编号的项目如相对于图1所描述的。己烯与单体比率 (出于可读性而乘以100) 展示为每一个条形中的点。数据倾向于指示负载在955二氧化硅和2408二氧化硅上的催化剂所需要的用于制得相同密度的C6/C2比率比标准低。负载在PQ ES757上的标准催化剂和负载在ES70上的催化剂相当。

[0153] 图8是1810级别的己烯响应的条形图。类似编号的项目如相对于图1和7所描述的。己烯与单体比率 (出于可读性而乘以100) 展示为每一个条形中的点。对于前两个标准操作

(表3A中的项目1E和3),确定分析仪偏差约15%。因此,那两种树脂的C6/C2比率更接近于0.0150,而非0.0131比率。负载在ES70上与负载在PQ ES757上的催化剂的C6/C2比率相当。此外,如相对于图7所确定的,负载在955和2408上的催化剂所需要的用于制得相同密度的C6/C2比率比标准低。

[0154] 图9是1270级别的氢气响应的条形图。y轴902表示所产生树脂的熔融指数(MI)。类似编号的项目如相对于图1所描述的。对于每一次操作的氢气与单体比率展示为所述操作的条形中的点。

[0155] 图10是1810级别的氢气响应的条形图。类似编号的项目如相对于图1和9所描述的。对于每一次操作的氢气与单体比率展示为所述操作的条形中的点。来自两个级别的数据证实,负载在ES70二氧化硅上与负载在标准757二氧化硅上的催化剂的氢气响应(即,熔融指数对H₂/C₂比率的响应)是等效的。然而,用955二氧化硅和2408二氧化硅负载的催化剂所需要的制得相同MI的氢气较少。

[0156] 图11是1270级别的流体化容积密度与沉降容积密度之比的条形图。y轴1102表示比率。类似编号的项目如相对于图1所描述的。

[0157] 图12是1810级别的流体化容积密度与沉降容积密度之比的条形图。类似编号的项目如相对于图1和11所描述的。由此数据,负载在ES70二氧化硅上的催化剂指示对于两个级别都改进的FBD/SBD比率。FBD/SBD比率与流体化床反应器的性能相关,同时较高的比率提供较好的可操作性。

[0158] 表4:用在不同载体上制造的催化剂来制得的树脂的FBD/SBD比率

[0159]

催化剂描述	最小值	范围	最大值	平均值
PP HfP Comm.ES757 1270 (A)	0.549	0.008	0.558	0.553
PP HfP Comm.ES757 1810 (B)	0.568	0.004	0.572	0.570
PP HfP Comm.ES757 1270 (B)	0.537	0.025	0.562	0.549
PP HfP PP 955 1810 (C)	0.554	0.008	0.562	0.558
PP HfP PP 955 1810 (D)	0.530	0.021	0.552	0.541
PP HfP PP 955 1270 (D)	0.561	0.007	0.568	0.565
PP HfP PP ES70 1810 (E)	0.572	0.009	0.581	0.577
PP HfP PP ES70 1270 (E)	0.572	0.005	0.577	0.574
PP HfP PP ES70 1810 (F)	0.571	0.010	0.580	0.575
PP HfP PP ES70 1270 (F)	0.577	0.007	0.584	0.581
PP HfP PP 2408 1810 (G)	0.545	0.005	0.550	0.547
PP HfP PP 2408 1270 (G)	0.555	0.010	0.565	0.560
PP HfP PP ES757 1810 (H)	0.538	0.007	0.545	0.541
PP HfP PP ES757 1270 (H)	0.539	0.011	0.550	0.544

[0160] 注释:PP是试点工厂的缩写,而Comm是商业工厂的缩写

[0161] 对获自试点工厂操作的数据的另一个分析证实替代性载体的FBD/SBD比率的差异。结果展示于表4中,并且绘制于图13中。

[0162] 图13是说明使用不同球形二氧化硅载体上负载的催化剂所制得的聚合物的流体

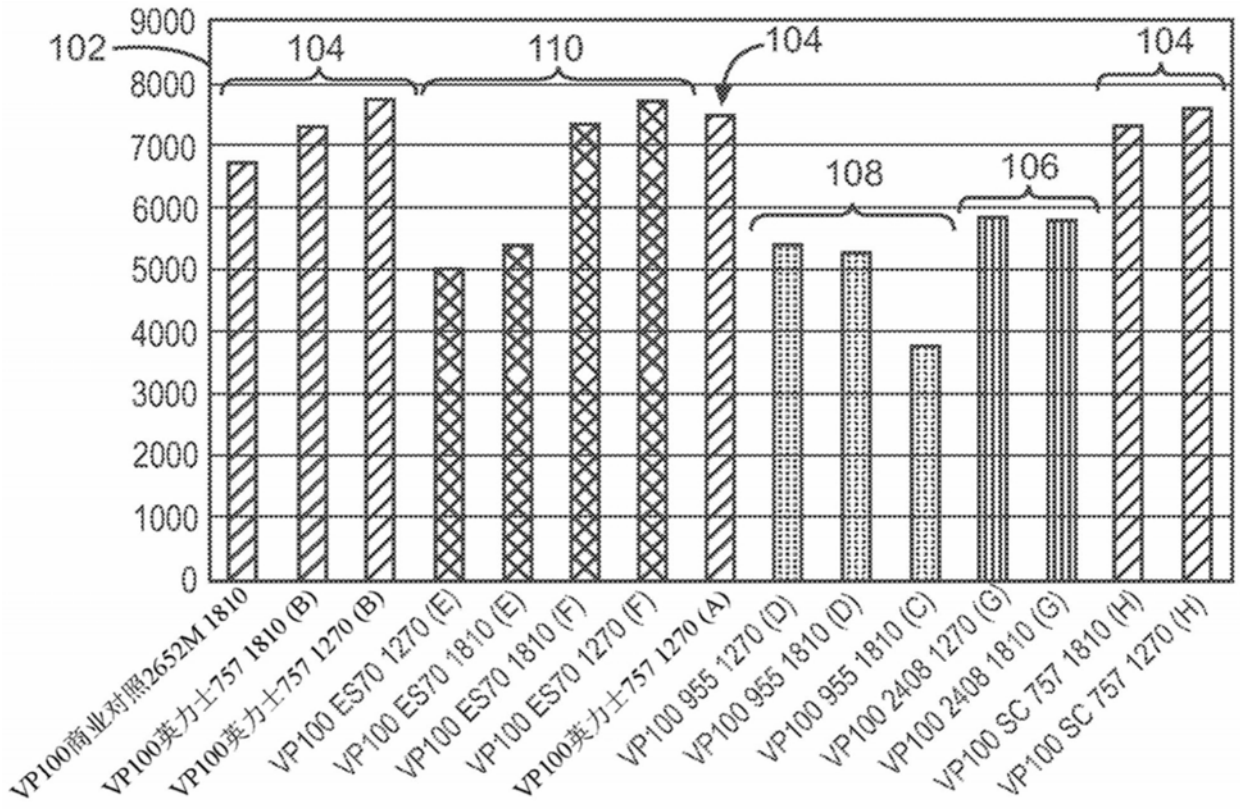
化/沉降容积密度比率的响应范围的条形图。如在图13中可见，FBD/SBD响应对于负载在PQ ES70二氧化硅上的催化剂可测量地较高。

[0163] 如由上文所描述的数据所示，与负载在标准PQ ES757二氧化硅上的催化剂相比，负载在PQ ES70二氧化硅上的催化剂具有等效的生产率、H₂/C₂和C₆/C₂响应，APS增加30%。并且FBD/SBD增加4%。此外，与负载在ES757上的催化剂相比，负载在ES70二氧化硅上的催化剂在类似反应器温度下制得MFR相当的聚合物。

[0164] 相比而言，负载在戴维森2408二氧化硅上的催化剂的生产率比负载在标准PQ ES757二氧化硅上的催化剂小约20%。尽管APS大约40%，但MFR响应需要低2.5°C到4°C的反应器温度。此温度降低可能影响反应器的总产生速率。此外，C₆/C₂和H₂/C₂响应需要低10%-15%的比率以实现相同密度和MI目标。

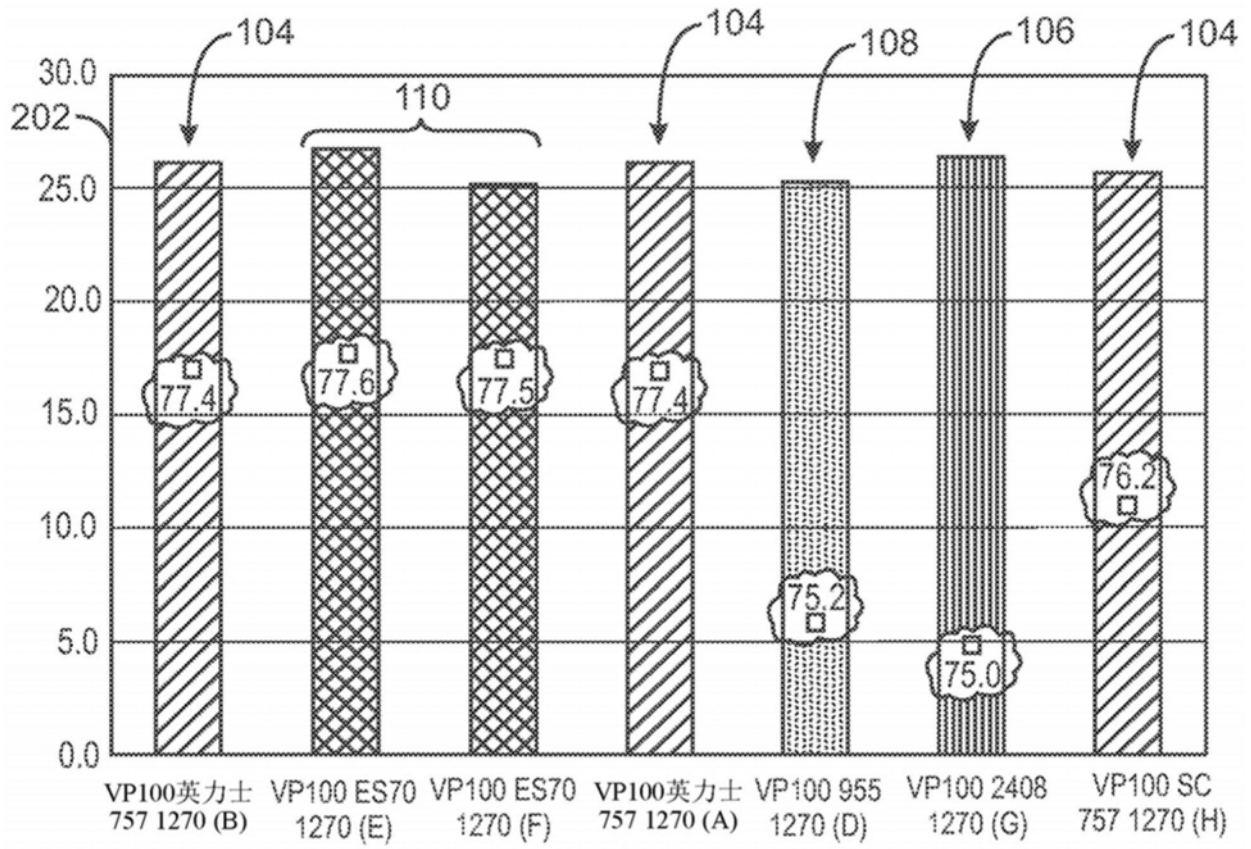
[0165] 负载在戴维森955二氧化硅上的催化剂的生产率比负载在标准PQ ES757二氧化硅上的催化剂低30%-50%。MFR响应具有与戴维森2408二氧化硅相同的问题，需要低2.5°C到4°C的反应器温度以实现相同响应。APS大约50%，是约0.0358英寸。此外，对于戴维森2408二氧化硅，C₆/C₂和H₂/C₂响应需要低10%-15%的比率以实现相同密度和MI目标。

[0166] 虽然前述内容是针对本发明的实施例，但在不脱离本发明基本范围的情况下，可以设计出本发明的其它和另外实施例，并且本发明的范围由以下权利要求书来确定。



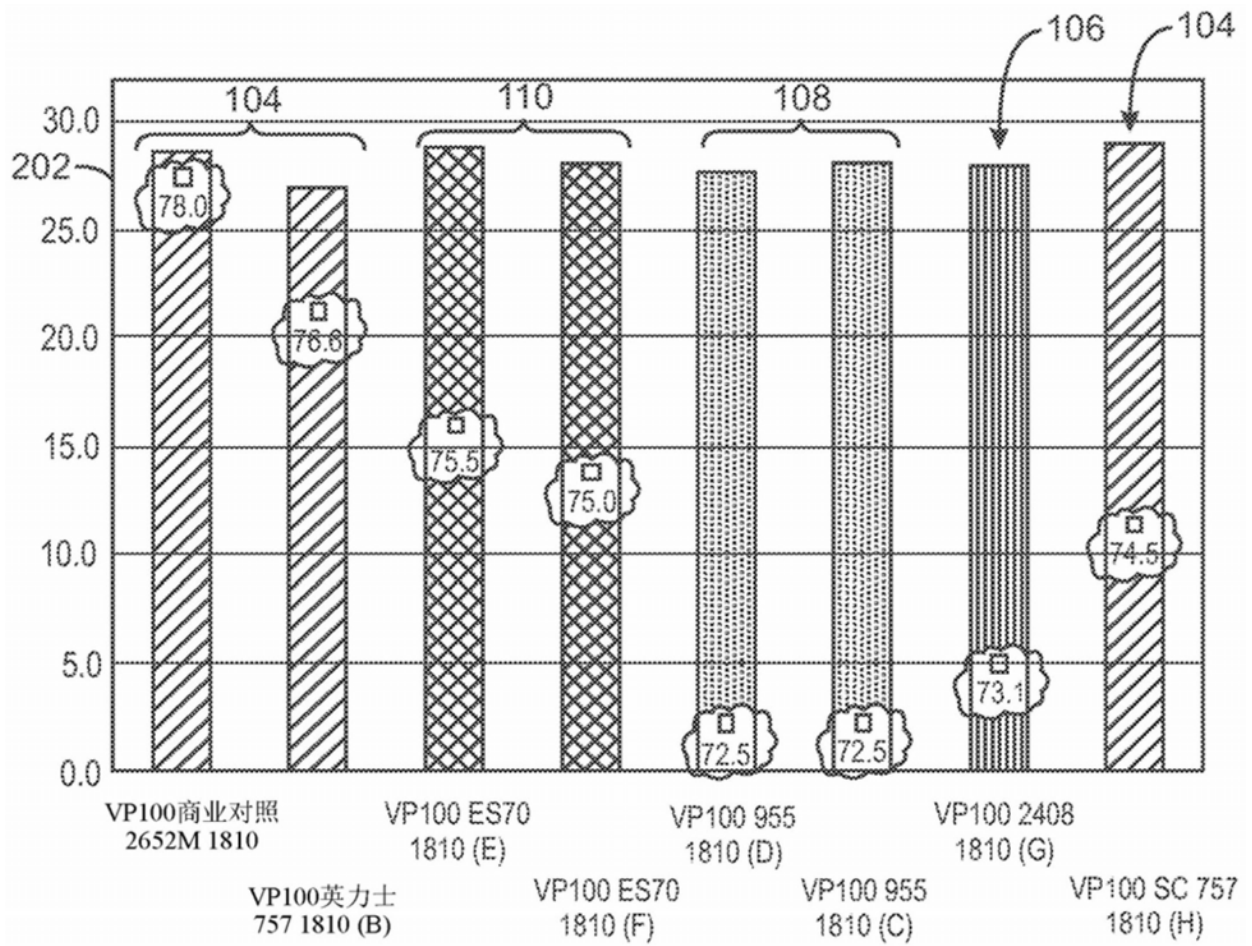
100

图1



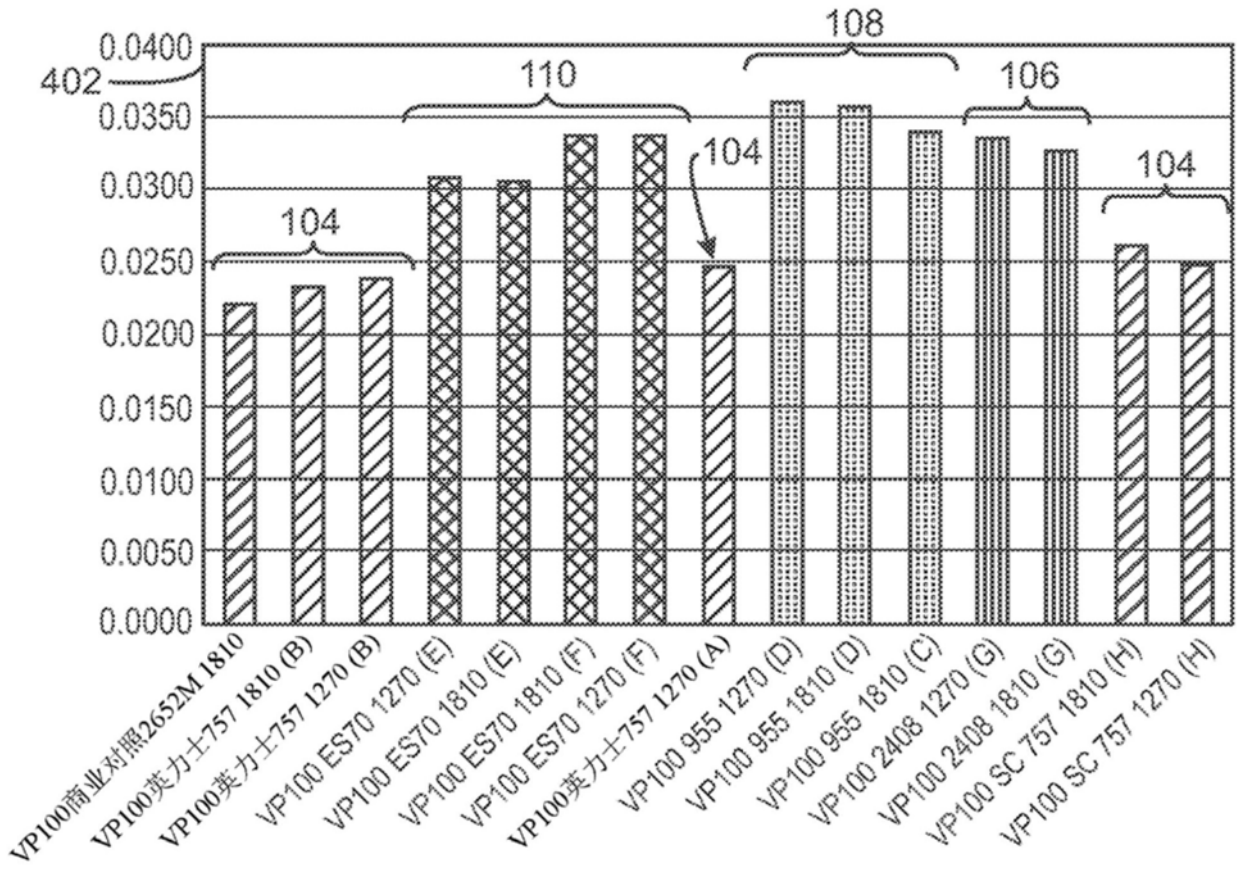
200

图2



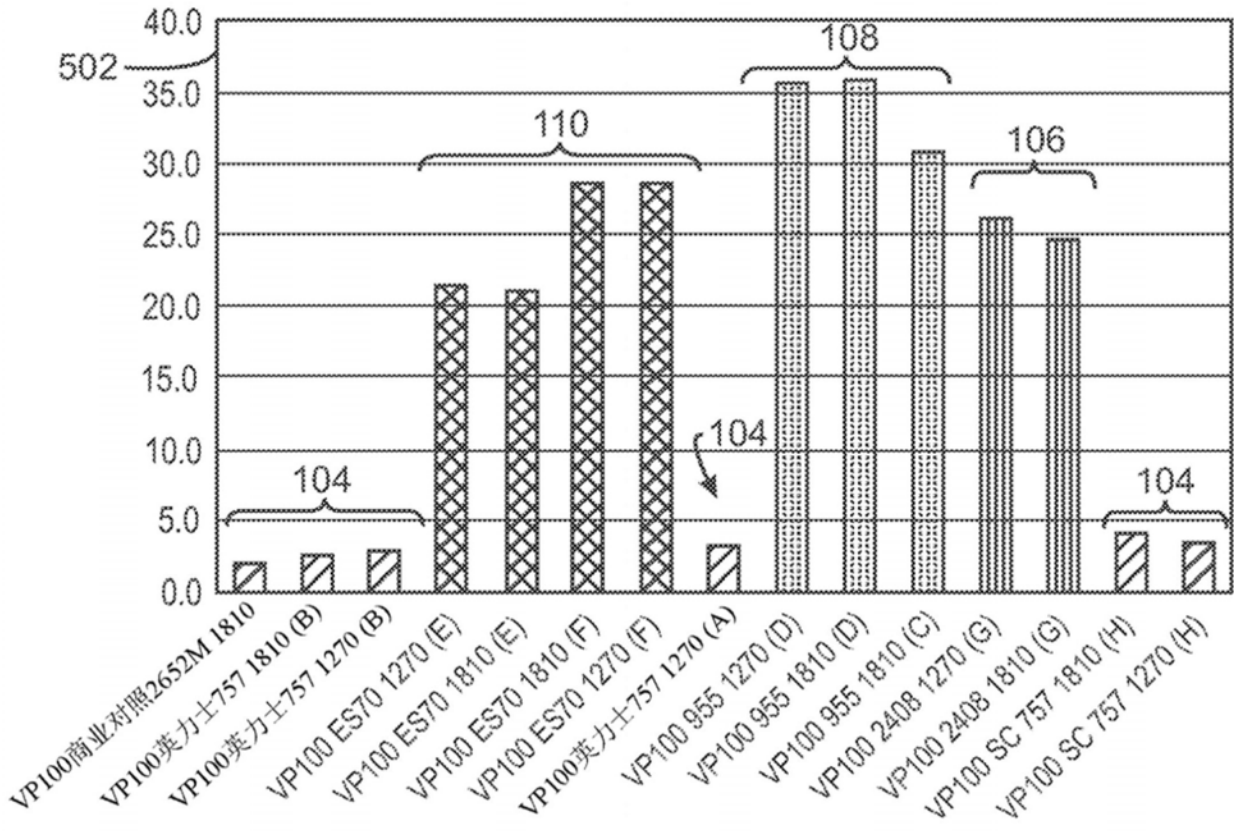
300

图3



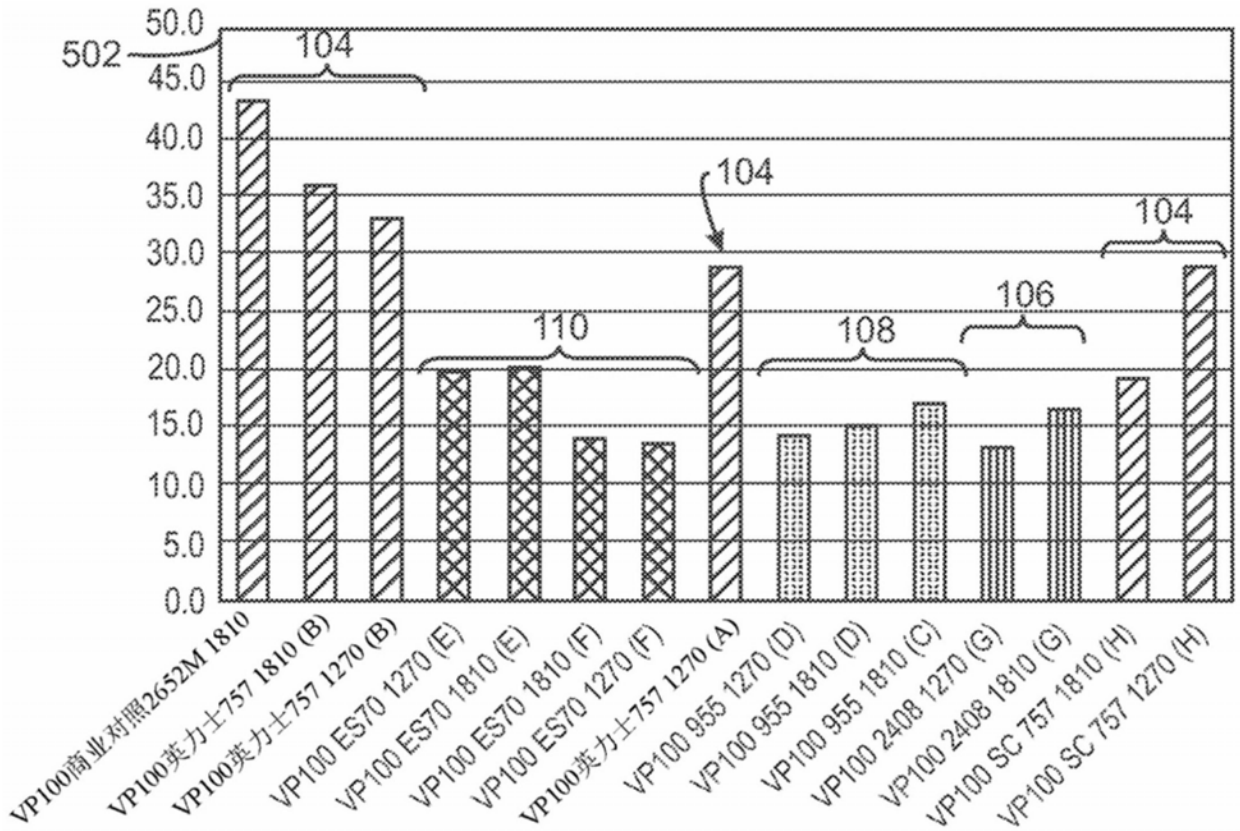
400

图4



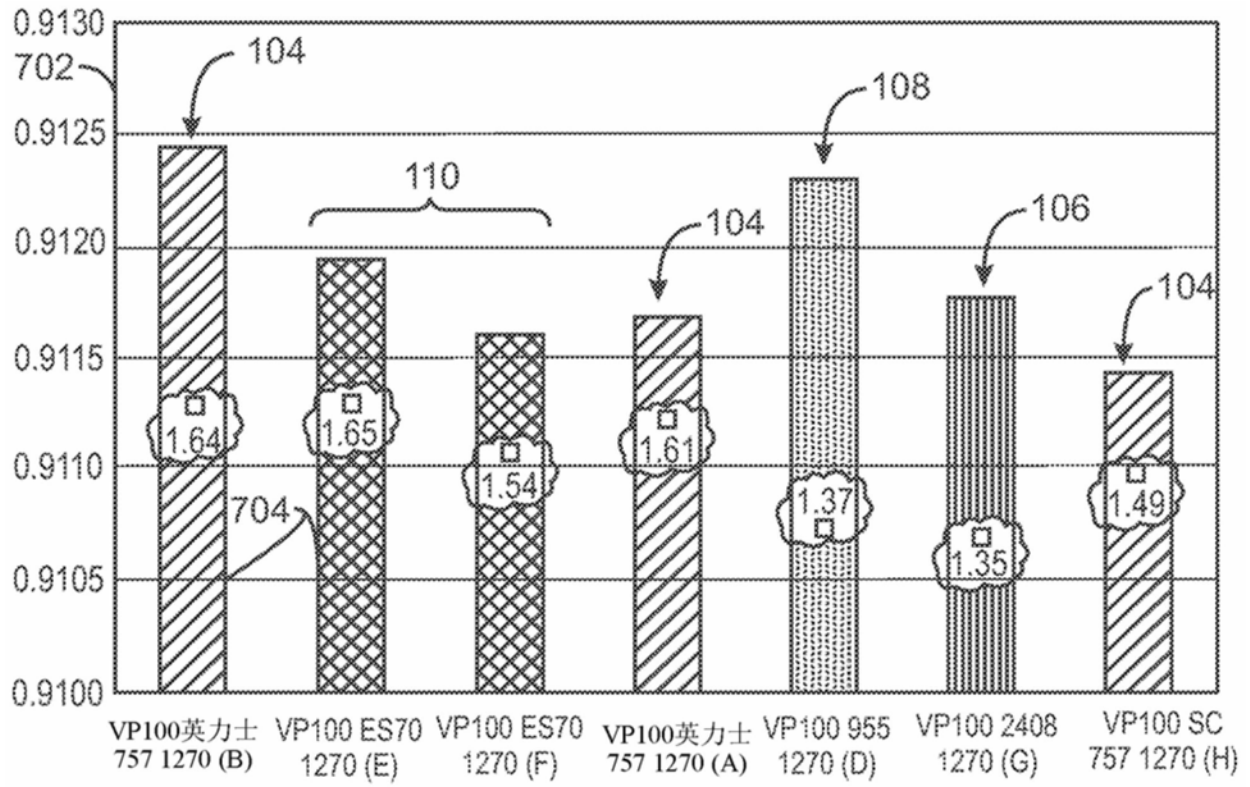
500

图5



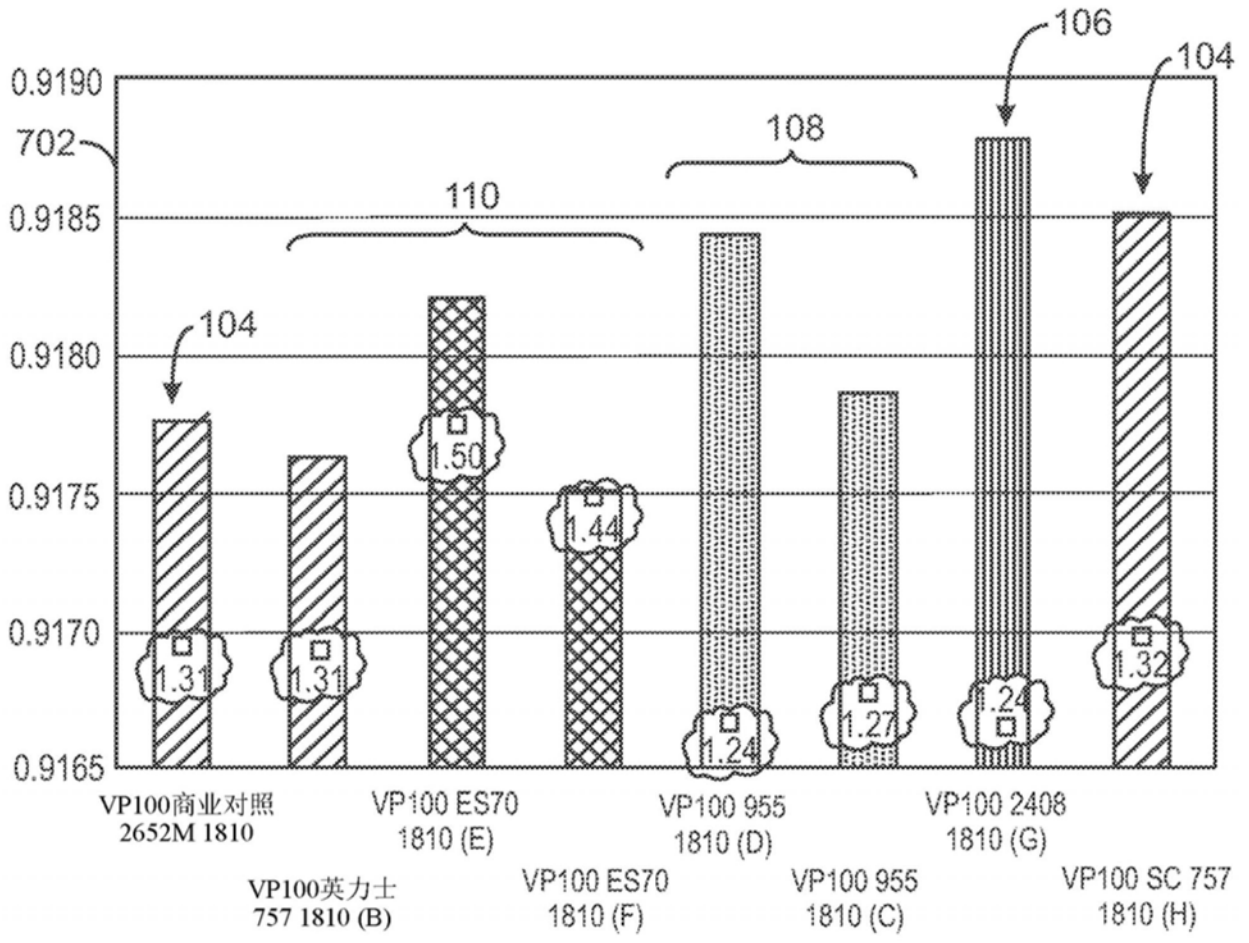
600

图6



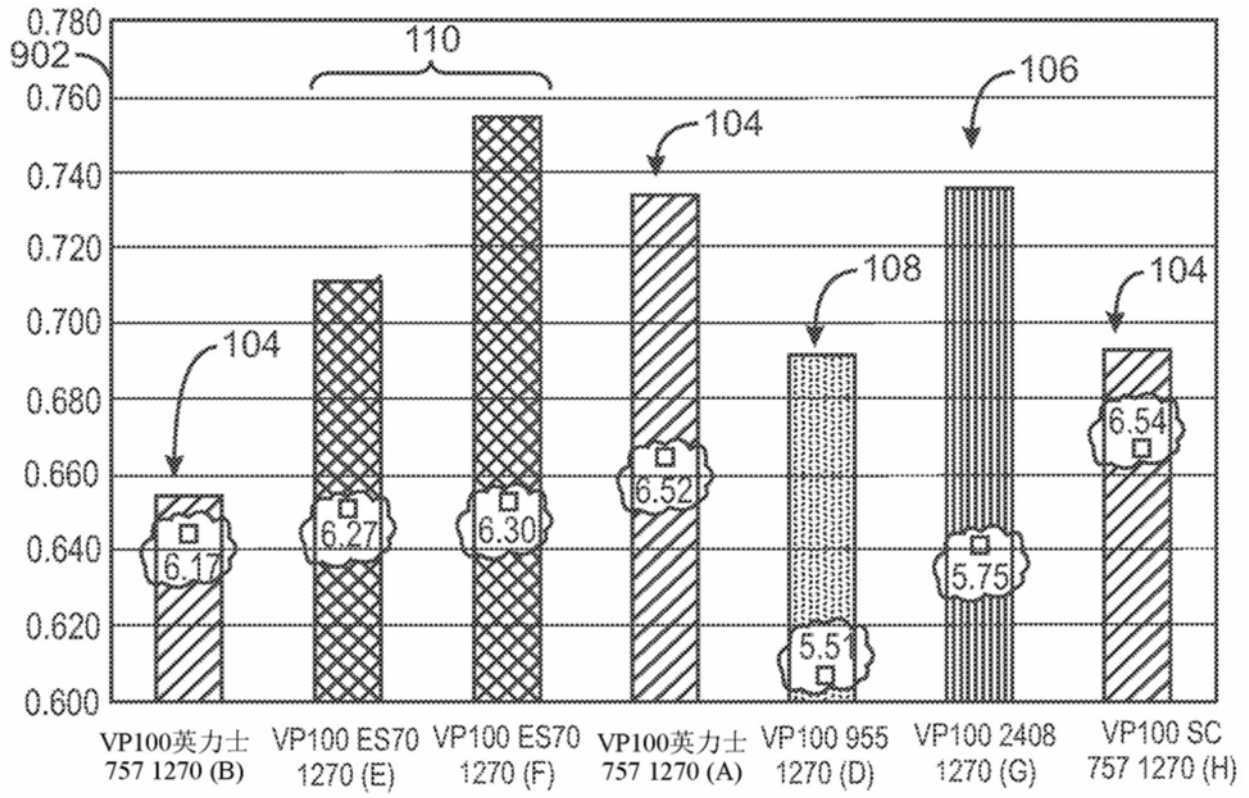
700

图7



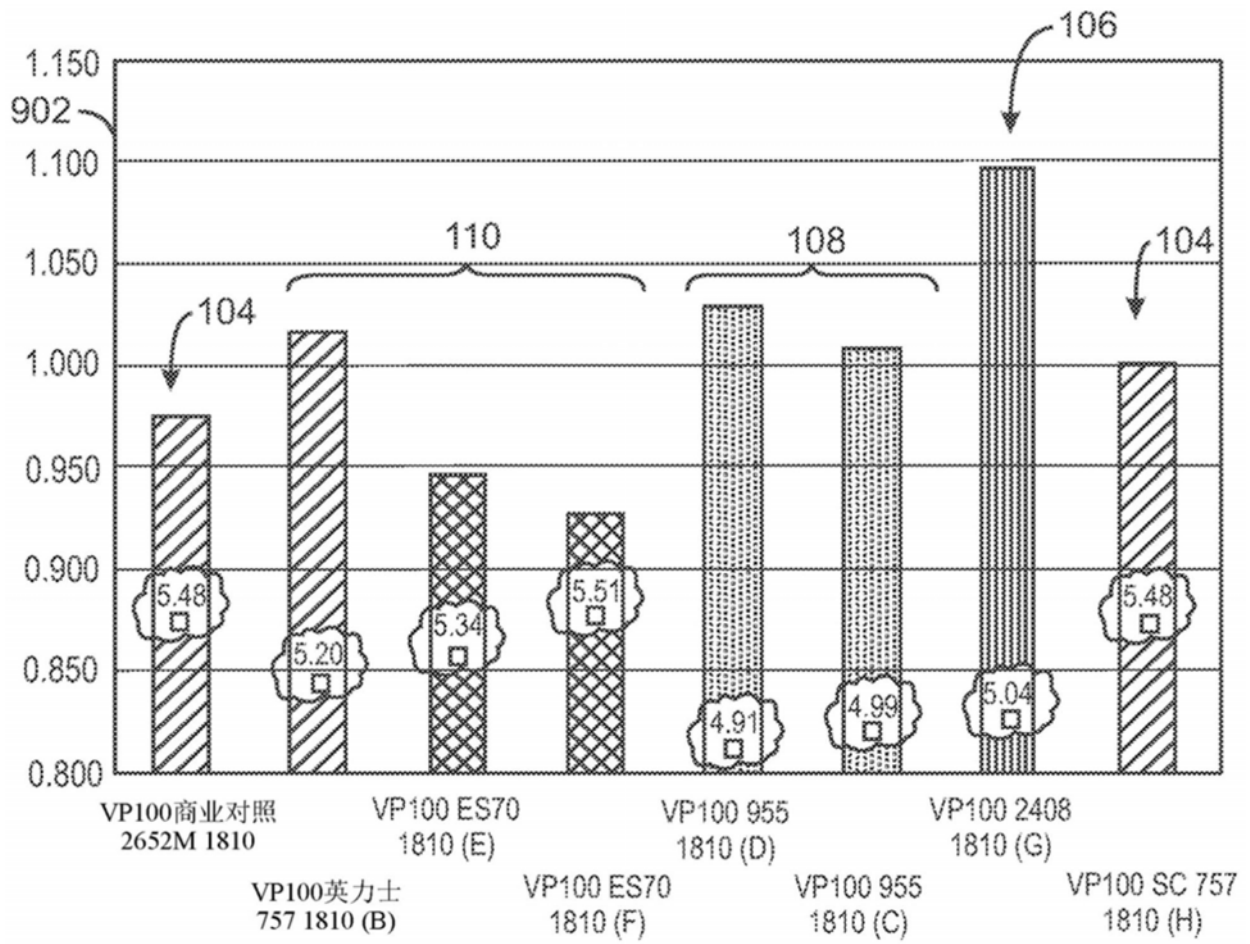
800

图8



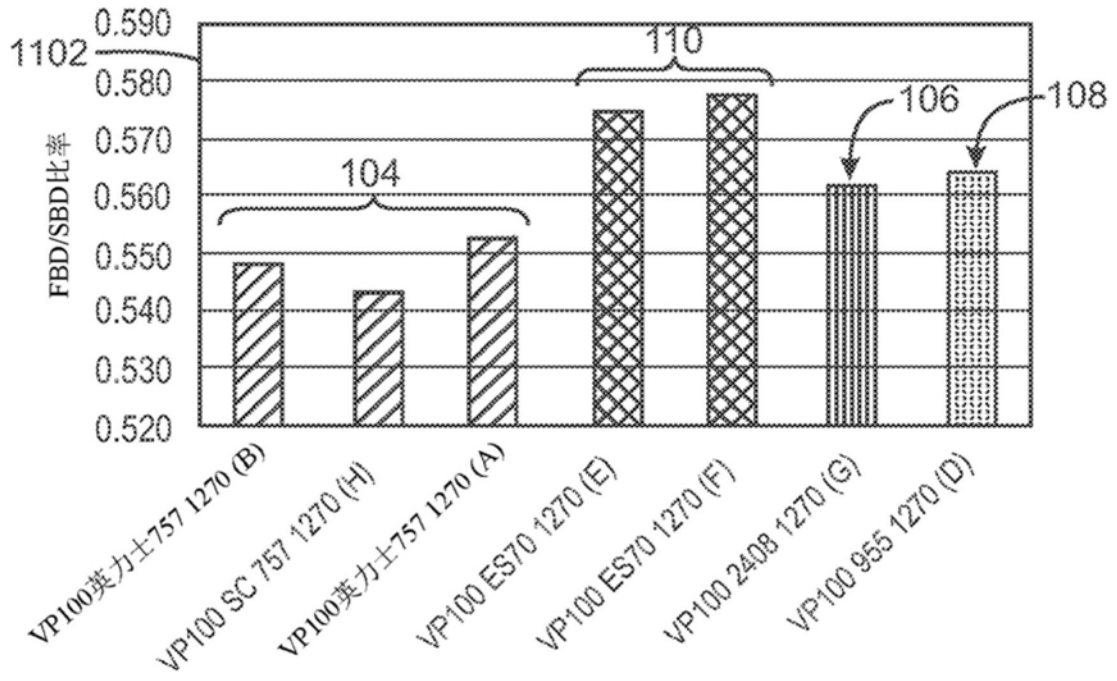
900

图9



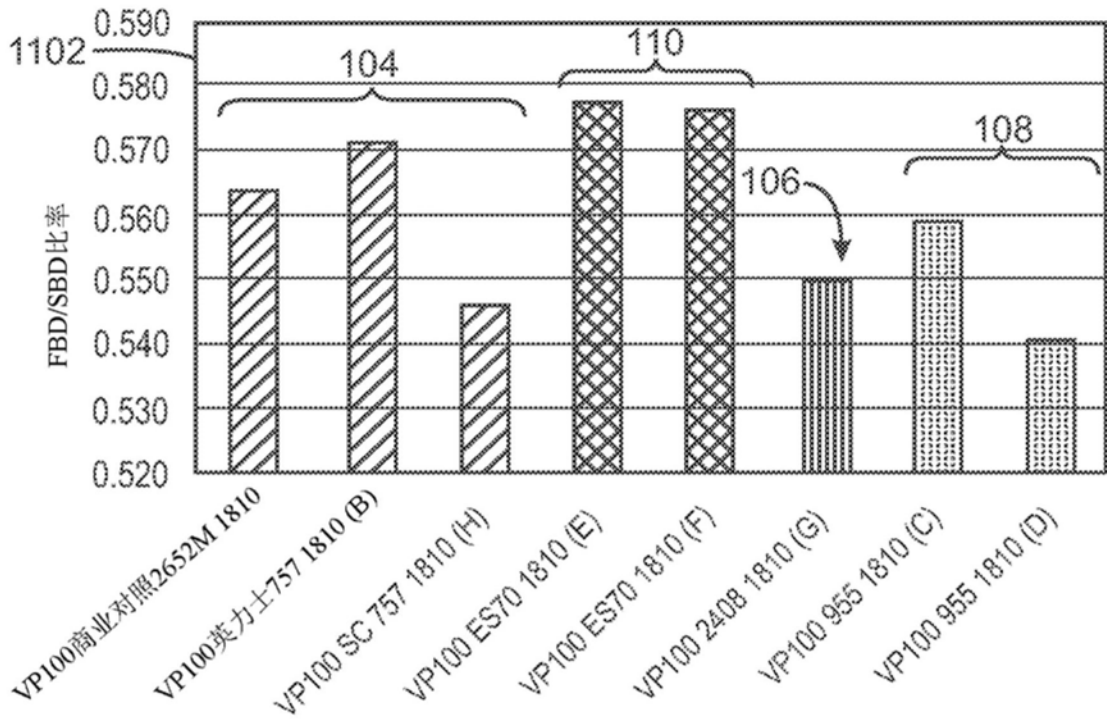
1000

图10



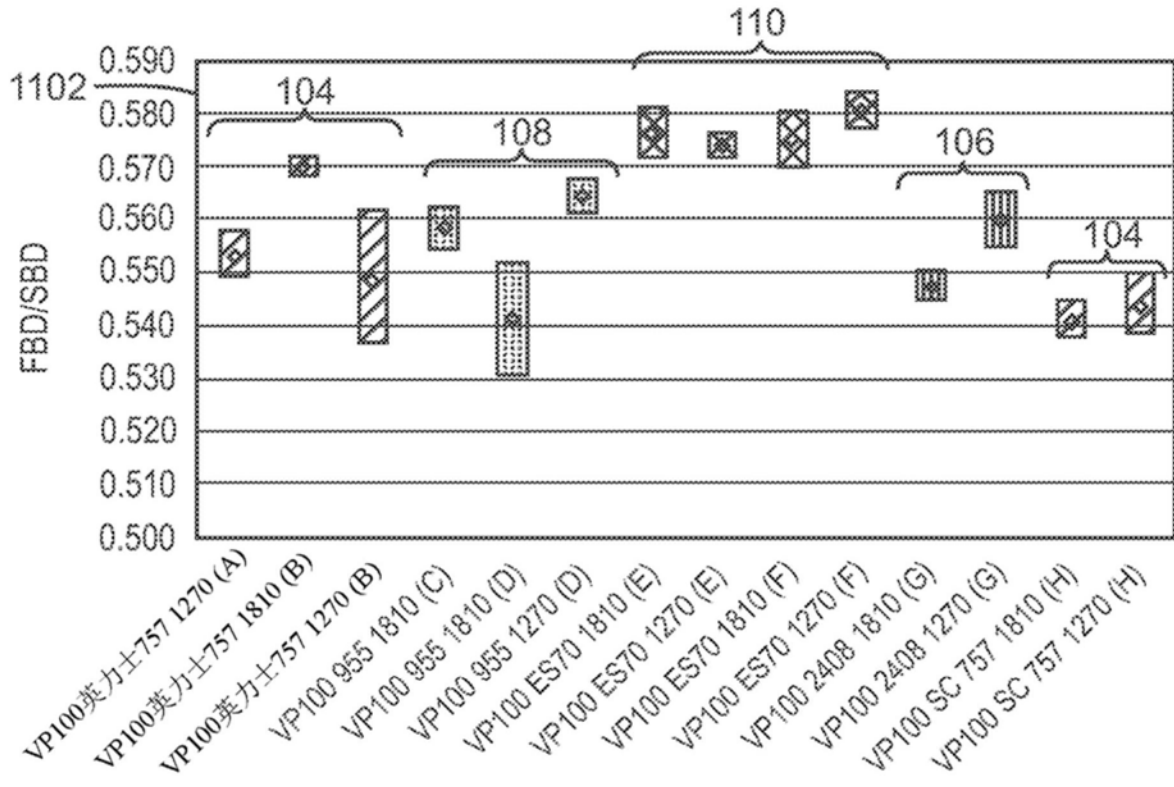
1100

图11



1200

图12



1300

图13