



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92105100.X

[51] Int.Cl⁵

C08F110/00

[43] 公开日 1993 年 2 月 17 日

[22]申请日 92.6.6

[30]优先权

[32]91.6.7 [33]US [31]712,206

[71]申请人 量子化学公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 L·V·克里斯

M·W·林奇

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

C08F 4/64

说明书页数: 27 附图页数:

[54]发明名称 多活性点烯烃聚合催化剂及其制备

[57]摘要

本发明公开了一种可用于生产分子量分布宽的或多峰分子量分布(如双峰分子量分布)的聚烯烃多活性点固体催化剂组分。制备方法如下:将粒状固体载体与锆化合物或络合物接触,使锆化合物或络合物键合到载体上,接着,载体化的锆化合物或络合物可与路易斯酸接触生成一种中间产物,可以分离并洗涤载体化的锆化合物或络合物,或者所得的中间产物,从中除去可溶性副产物,将洗涤过的或未洗涤的载体化的锆化合物或络合物或中间产物与钛或钒化合物反应,制得固体催化剂组分。

1. 一种固体催化剂组分,它与适宜的助催化剂,还可(任选)与改性剂结合后,在 α -烯烃聚合反应中呈现活性,制备方法如下:在锆化合物或络合物与所述载体材料表面反应或沉积在载体材料表面的条件下,将固体催化剂材料与四价锆化合物或络合物相接触,随后再将得到的反应产物与钛或钒化合物进行反应,生成没有镁有效成分的双活性点催化剂组分。

2. 权利要求1的催化剂组分,其中,锆化合物具有通式 ZrR_aX_{4-a} , 式中R分别为 C_1-C_{20} 烷基,芳基或烷芳基, a是0或1-4的正整数, X是卤素。

3. 权利要求1或2的催化剂组分,其中,锆化合物具有通式 $Zr(OR)_2Cl$ 或者是四苄基锆。

4. 权利要求1的催化剂组分,其中,锆络合物具有通式 $Zr(OR)_aX_{4-a} \cdot (R^1OH)_x$, 式中R和 R^1 分别是 C_1-C_2 烷基,芳基或烷芳基, a是0或1-4的正整数, X是卤素或X是0或正整数。

5. 权利要求1-4的任一项的催化剂组分,在与钒或钛反应之前,包含锆的载体与路易斯酸接触生成中间产物。

6. 权利要求5的催化剂组分,其中,路易斯酸是金属卤化物,有机金属卤化物,分子式为 $SiX_bR^2_{4-b}$ (式中b是1-4的整数且包括1和4, R^2 是氢或1-10碳原子的烷基, X是卤素), R^3CAlX_c (式中 R^3 是1-10碳原子的烷基, c为1-2), $R^4Al_2X_3$ (式中 R^4 是1-4碳原子烷基)和 MX_d (式中M是金属, d是M的化合价), 以及它们的混合物。

7. 权利要求6的催化剂组分, 其中路易斯酸是 SiCl_4 , R^3AlCl_2 , R_2^3AlCl , $\text{R}_3^4\text{Al}_2\text{Cl}$, 和 BCl_3 。

8. 权利要求5—7的任一项的催化剂组分, 其中, 载体与路易斯酸和烷基化试剂接触。

9. 权利要求8的催化剂组分, 其中烷基化试剂是三烷基铝, 三烷基镁或二烷基锌化合物。

10. 权利要求1—9的任一项的催化剂组分, 其中, 在与钒或钛反应之前, 载体上的锆反应产物混合物和/或随后的中间反应产物须先洗涤, 从中除去可溶性反应产物。

11. 权利要求8—10的任一项的催化剂组分, 在与烷基化试剂接触之前, 须先洗涤再与路易斯酸接触生成的中间产物。

12. 权利要求1—11的任一项催化剂组分, 其中, 钛或钒化合物是 $\text{Ti}(\text{OR}^5)_e\text{X}_{4-e}$, $\text{VO}(\text{OR}^5)_f\text{X}_{3-f}$, $\text{V}(\text{OR}^5)_g\text{X}_{4-g}$ 或它们的混合物, 式中每个 R^5 是相同或不同的1—20碳原子的烷基, e 和 g 各自分别为0或1—4的整数, 包括1和4, f 是0或1—3的整数, 包括1和3, X 是卤素。

13. 权利要求12的催化剂组分, 其中钛或钒化合物是 TiCl_4 , VCl_4 , VOCl_3 和它们的混合物。

14. 权利要求1—13任一项的催化剂组分, 其中, 钛或钒化合物和四价锆化合物或络合物可溶于烃, 反应在惰性液态烃存在下进行。

15. 权利要求1—14任一项的催化剂组分, 其中固体载体材料具有通式 $\text{SiO}_2 \cdot h\text{Al}_2\text{O}_3$ (式中 h 是0, 1或2), 氧化铝, MgO 或 MgCl_2 。

16. 权利要求1—15任一项的催化剂组分, 其中, 所述锆化合

物或络合物与所述载体材料的比为每克载体材料高达大约 3 毫摩尔锆化合物或络合物，所述路易斯酸与锆的摩尔比为大约 2 : 1—1 : 1，所述钛或钒化合物与所述载体材料的比为每克载体材料大约 0. 0 1—2 0 摩尔钛或钒化合物。

1 7. 权利要求 1—1 6 任一项的催化剂组分，其中，在与锆化合物或络合物反应之前载体材料应该没有任何存留的催化金属沉积物或能引起生成催化剂或催化剂组分的反应。

1 8. 用于 α —烯烃聚合的催化剂体系包含权利要求 1—1 6 任一项的催化剂组分和有效量的助催化剂，或有效量的助催化剂和改性剂。

1 9. 权利要求 1 8 的催化剂体系，其中，助催化剂包括锌和周期表 II A 和 III A 族金属的烷基或烷氧基化合物，或四异丁基二铝氧化物。

2 0. 权利要求 1 9 的催化剂体系，其中所述助催化剂是三异丁基铝。

2 1. 权利要求 1 8—2 0 任一项的催化剂体系，其中所述改性剂是通式为 $M^2 H_i X_{j-i}$ 的卤化剂，式中 M^2 选自 Si, C, Ge 和 Sn, X 是卤素，i 是 0, 1, 2 或 3, j 是 M^2 的化合价；饱和脂族卤代烃，烯属不饱和脂族卤代烃，炔属不饱和脂族卤代烃，芳族卤代烃，或烯属不饱和卤代羧酸酯。

2 2. 权利要求 1 8—2 1 任一项的催化剂体系，其中所述改性剂是分子式为 $R_K^6 C X_{4-k}$ 的卤碳化合物，式中 R^6 是氢或 1—6 碳原子的未取代的或卤素取代的饱和烃，X 是卤素，K 是 0, 1 或 2, 并且该催化剂含有钒化合物。

多活性点烯烃聚合催化剂及其制备

本发明涉及烯烃聚合催化剂及其制备方法，特别是涉及多催化活性点的载体化的烯烃聚合催化剂，它能在单个反应器中生产分子量宽或多峰分子量分布的聚合物，本发明还涉及生产这类聚合物的方法。

聚烯烃，例如宽分子量分布，优选为多峰（如双峰）分子量分布（“MWDs”）的高密度聚乙烯（HDPE）应用于高分子量膜及吹膜。制备这类聚合物的先前的体系是使用多反应器，或生产不同分子量聚合物的各种催化剂的混合催化剂。

在多反应器系统中，烯烃或各种烯烃在包含能生产分子量非常低及非常高的聚合物的已知催化剂的各反应器中顺次聚合，设法生产宽分子量或多峰分子量分布的聚合物混合物。

在有些情况下，在单个反应器中，使用两种（或多种）载体化的催化剂混合物，已经做了生产宽或多峰MWD聚合物的尝试，其中每一种催化剂都是用于生产与其它催化剂生产的聚合物分子量明显不同的预定平均分子量聚合物。由于各种原因，这些尝试所取得的成功是有限的。

先前的混合催化体系的一个特征是使用分离的催化剂颗粒生产分子量不同的聚合物，用这样的体系制得的聚合物的混合受到限制。

本发明涉及一种固体催化剂组分，它与适宜的助催化剂和改性剂（可以有，也可以没有）结合后，在 α -烯烃聚合反应中呈现活性。其制备方法包括固体载体材料颗粒与四价锆化合物或络合物接触，其条件是所述化合物或络合物与所述载体材料表面反应或沉积在载体材料表面上，随后所得的反应产物与钛或钒化合物反应，生成没有镁有

效成分的双活性点催化剂组分。

根据本发明，提供一种在单个反应器中用于制备宽或多峰 MWD 聚合物的载体化的固体催化剂组分。该催化剂显示在同一颗粒上载有多种催化的过渡金属，在单个反应器中，在各种条件下，能使一种或多种 α -烯烃聚合反应容易控制并有效地进行。

本发明的固体催化剂组分与适宜的助催化剂结合，有时与适宜的助催化剂和改性剂结合后，在 α -烯烃聚合中呈现活性。其制备方法如下：在锆化合物或络合物与载体材料表面反应或沉积在载体表面的条件下，将固体载体材料颗粒与锆化合物或络合物接触，接着生成的产物还可与路易斯酸接触，生成中间产物。载体化的锆化合物或络合物或中间产物最好进行分离和洗涤，以除去可溶性反应副产物，最后与钛或钒化合物反应生成固体催化剂组分。

如果合适的话，当固体催化剂组分与适宜的助催化剂或适宜的助催化剂和适宜的改性剂结合时，便能形成适用于 α -烯烃聚合的催化体系。

本发明还提供一种在聚合条件下 α -烯烃与催化体系接触而进行聚合生产聚烯烃的方法。

本发明的催化剂组分、催化体系及聚合方法能在单个反应器中制备宽或多峰分子量分布的聚烯烃。本发明的某些催化体系对氢的存在特别敏感，易于控制分子量。

由于使用同一催化剂颗粒能生成分子量高和低的聚合物，因此聚合物的混合是在分子级或接近分子级的水平上发生的，人们认为这对聚合物的性能有利。

在本发明中，在制备催化剂组分的反应程序中，要求锆化合物或

络合物首先与固体载体材料接触，并且该载体材料在与锆化合物或络合物反应之前，应没有任何存留的催化金属沉积物或能引起生成催化剂组分或催化剂的反应。因此本发明优选的形式中，催化剂组分具有没有镁有效成分的双活性点。

按照本发明，一种固体催化剂组分，它与适宜的助催化剂或适宜的助催化剂和改性剂结合后在一种或多种 α -烯烃的聚合反应中呈现活性，其制备方法和步骤如下：

(a) 在锆化合物或络合物与载体材料表面反应或沉积在载体材料表面的条件下，将固体载体材料与锆化合物或络合物接触；

(b) 步骤(a)的产物与路易斯酸接触生成中间产物，该步骤可以有也可以没有；

(c) 分离并洗涤步骤(a)的产物或步骤(b)的中间产物，从中除去可溶性反应副产物，该步骤可以有也可以没有；

(d) 步骤(a)，(b)或(c)的产物与钛或钒化合物反应生成固体催化剂产物。

在优选的方式中，锆化合物或络合物和路易斯酸形成与载体表面键合或沉积在载体表面的反应产物。另外优选的方式中，步骤(b)的中间产物在步骤(c)之前先与烷基化试剂相接触。

锆化合物或络合物较好的是四价锆化合物，如卤化物，芳基或烷芳基化合物。适宜的四价锆化合物和络合物包括四苄基锆（一种均匀细小的有机锆材料）， $Zr(OR)_4(R^1OH)_x$ ，式中R和 R^1 分别是 $C_1 - C_{20}$ （优选 $C_1 - C_{10}$ ，更优选 $C_1 - C_4$ ）烷基，芳基或烷芳基和x是零或正整数，烷氧基、烷基、芳基或烷芳基卤化物，如 ZrR_aX_{4-a} 或 $Zr(OR)_aX_{4-a} \cdot (R^1OH)_x$

式中 a 是零或 1—4 的正整数, 包括 1 和 4, X 是卤素, 优选的是氯, X 是零或正数, 优选的烷氧基卤化物包括分子式为 $Zr(OR)_2 Cl_2$ 的那些化合物。

特别有用的化合物包括 $ZrCl_4$ 、 $Zr(C_4H_9)_2 Cl_2$ 、和 $Zr(C_4H_9)_4 \cdot (C_4H_9OH)$ 。

在分子式为 $Zr(OR)_4 \cdot (R^1 OH)_x$ 的锆烷氧化物的情况下, 在 0 和约 3 摩尔之间 (一般平均约 1.5 摩尔) 的 $C_1 - C_{20}$ (优选 $C_1 - C_{10}$, 更优选 $C_1 - C_4$) 醇一般与每摩尔锆烷氧化物络合。

四丁氧化锆和四丙氧化锆化合物和络合物是优选的。

四苄基锆和其它均匀细小的有机锆络合物较好地用于与卤代钒化合物和无机载体材料结合。四苄基锆生产的聚合物通常比不使用均匀细小的有机锆络合物的其它类似的催化剂制得的产品具有更高的熔融指数。

固体载体颗粒与锆化合物或络合物接触的步骤可方便地和优选地在备有惰性烃类液体 (如庚烷) 情况下进行, 锆化合物或络合物溶于其中。

与载体接触的锆化合物或络合物的数量对每克载体材料可以大于 0 到约 3 毫摩尔锆化合物或络合物, 优选的是每克载体约 1 毫摩尔锆化合物或络合物。反应以在室温下进行较好, 但也可在低于溶剂沸点或低于在反应过程中形成的任何络合物的分解温度的任何方便的温度下进行。适宜的温度是 $60^\circ C$ 。

载体材料与锆化合物或络合物接触得到的接触产物最好随后与一种或多种路易斯酸接触生成一种中间产物。该反应最好在惰性烃类介

质中进行，更优选的是在第一步得到的反应混合物中进行。相对于锆化合物或络合物，以使用摩尔过量的路易斯酸为好。

路易斯酸最好选自含有金属卤化物，有机金属卤化物的基族，式 SiX_bR^2_c 的化合物，式中 b 是 1—4 的整数，包括 1 和 4， R^2 是氢 1—10 碳原子的烷基， X 是卤素，优选为氯，以及上述化合物的混合物。

优选的路易斯酸包括下述通式（式中 X 为卤素，最好为氯）的化合物： SiX_4 ； R^3_cAlX_3 （式中 R^3 是 1—10 碳原子的烷基， c 是 1 或 2）； $\text{R}^4_d\text{Al}_2\text{X}_3$ （式中 R^4 是 1—4 碳原子的烷基）； MX_d （式中 M 是金属， d 是 M 的化合价）。适宜的烷基铝卤化物包括 R^3AlCl_2 （如二氯化乙基铝，EADC）， R^3_2AlCl （如氯化二乙基铝，DEAC），和 $\text{R}^4_3\text{Al}_2\text{Cl}$ （如乙基铝倍半氯化物，EASC）。有用的金属卤化物是 HCl 。

路易斯酸起一种或多种作用，包括与载体/锆化合物或络合物接触产物的锆部分的配位体交换，较好的是使锆部分卤化。这样的与锆的配位体交换，随着锆—卤键数目的增加，通常能使活性提高。

如果锆络合物包含醇，可通过与路易斯酸反应生成在随后的过滤及洗涤步骤中能被除掉的可溶性反应产物，从而除去过量游离醇和配位醇。

有时，路易斯酸的作用是提高最终催化剂的氢感应度。

相对于接触产物中的锆量而言较好的是使用摩尔过量的路易斯酸，优选的摩尔比为每摩尔锆化合物或络合物约 2 到 10 摩尔路易斯酸。路易斯酸和锆化合物或络合物之间的反应能在室温（如约 25℃）下进行，或者，根据需要可在较高的温度（如 60℃）直至反应物的

分解温度下进行。反应速率随温度的上升而提高。

固体载体材料最好是但不必要是多孔的，可以是与锆化合物或络合物或路易斯酸和锆化合物或络合物的反应产物反应性的或非反应性的载体。非反应性载体是载有沉积的固体锆化合物或络合物／路易斯酸反应产物的载体，而反应性载体是具有反应性表面羟基或氧化物基团的载体。

适用的载体材料包括 MgO 、 $MgCl_2$ 、氧化铝，和硅石或通式为 $SiO_2 \cdot hAl_2O_3$ （式中 h 一般为 0 到约 2）的硅石／氧化铝。

如果使用二氧化硅载体，使用前可在较高的温度（例如 $200-900^\circ C$ ）下煅烧。

如果需要，该载体可为大表面积的多孔材料。

为了改善或进一步改善包括氢敏感度和活性在内的催化特性，路易斯酸与载体材料／锆化合物或络合物的接触产物反应得到的中间产物可与烷基化试剂反应。相对于锆而言，不需要过量很多的烷基化试剂，但优选的摩尔比是 1 摩尔锆大约 1—2 摩尔烷基化试剂。

适用的烷基化试剂包括三烷基铝、二烷基镁和二烷基锌化合物，例如二乙基锌。

实际上，该步骤通常是在适当高的温度（如 $60^\circ C$ ）下进行。虽然该温度不是临界的。反应时间最好少于 1 小时，因为长的反应时间反而会影响反应活性，氢敏感度和／或热稳定性。

不管下述构成的中间产物是否进行烷基化步骤，该中间产物（或如果不加入路易斯酸的话，载体上的锆化合物或络合物）最好（但不必需）分离，并进行洗涤（或不进行洗涤）以除去可溶性的或分散的

反应副产物。通过除去可溶性副产物（其中有些是活泼的），这些步骤可提高反应活性，并且在浆液反应过程中可减小或消除反应器的污染。这些活泼的副产物包括过渡金属烷基氧化物，在某些条件下起齐聚反应催化剂的作用。

分离步骤可采用任何传统的方法进行，例如，根据需要可进行过滤、倾析、离心或升华。通常用惰性液态烃（如庚烷）进行洗涤。

然后，洗涤过的或未洗涤的中间产物或载体上的锆化合物或络合物与钛或钒化合物接触生成固体催化剂组分。这一步最好在惰性液态烃介质中进行，这样固体中间产物在庚烷或另一种烃中再形成泥浆。因此应选择一种能分散于，或最好溶于烃介质的钛化合物。这样的化合物包括四价钛化合物，例如四氯化钛（ TiCl_4 ）和五价钛（ V^{+5} ）化合物，例如氯化氧钛（ TiOCl_3 ）。适用的化合物包括分子式为 $\text{Ti}(\text{OR}^5)_e \text{X}_4 - e$ 的四价钛化合物，通式为 $\text{VO}(\text{OR}^5)_f \text{X}_2 - f$ 和 $\text{V}(\text{OR}^5)_g \text{X}_4 - g$ 的钒化合物，以及它们的混合物，其中每个 R^5 是相同或不同，是 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 的烷基， e 和 g 各为 0 或 1—4 的整数，包括 1 和 4， f 是 0 或 1—3 的整数，包括 1 和 3， X 是卤素，优选氯。 TiCl_4 是一种特别适用的钛化合物。为方便起见，卤化钛和钒化合物是优选的。

在需要在烃溶剂中进行钒反应的场合，可溶于烃的钒化合物是优选的。 V^{+4} 和 V^{+5} 化合物可溶于烃。因此是优选的。三价钒化合物一般不溶于烃，但任何价数的钒化合物都能使用。

然而，在本发明的催化剂中，不同的钒化合物起的作用不同，一般而言， TiCl_4 比 TiOCl_3 提供较宽的 MWD，而 TiOCl_3 具有较高反应活性。

为调节分子量分布，根据需要， VCl_4 和 VOCl_3 ，可混合使用，每种化合物的量均可从 0—100%。

钒或钛与锆的相对比例能影响产物的分子量分布及催化剂的活性。通常该比例增加则活性提高，从而使分子量分布变窄。

钛或钒化合物和固体中间产物之间的反应非常迅速，不需要升高反应温度，在室温搅拌下即可顺利地进行反应。

如果使用 VCl_4 作反应物，最好以溶在庚烷（或其它烃稀释剂）中的稀溶液（0.1—0.5 M）加入，因为 VCl_4 非常不稳定，具有歧化成 VOCl_3 的倾向，而 VOCl_3 不溶于烃类，这种倾向在溶液中特别是在稀溶液中较小。

钛或钒化合物与载体材料的比例变化范围很宽，优选比例范围为每克载体材料大约 0.01 到大约 2 摩尔钛或钒化合物。

下述与钛或钒化合物的反应，作为优选的反应是在惰性液态烃介质中进行，所得催化剂组分从液态烃中分离出来（如用过滤，室温下干燥，用沸点较低的溶剂置换等），脱挥发份，得到干燥的自由流动的催化剂组分。为了脱挥发份，可采用任何方便的温度直至催化剂分解温度。

采用前述方法制备多过渡金属活性点的烯烃聚合催化剂组分。通过生产高熔融指数，低分子量的聚合物，可认为催化剂组分的钛或钒活性点与生产宽分子量分布的聚烯烃产物的催化剂能力相关联；锆活性点与另外的宽的、一般是双峰或其它多峰分子量分布相关联。

如果该催化剂含有钒化合物，有效量改性剂，则该催化剂组分可与有效量的各种各样的助催化剂结合使用。改性剂，在现有技术中有时也称为“促进剂”一般根据它们的能力来选用，以提高或维持钒催

化剂的反应活性, 并影响熔融指数和熔融指数比 (MIR), MIR 是分子量分布的量度。

适用的改性剂包括卤化剂, 例如分子式为 $M^2 H_i X_{j-i}$ 的卤化剂, 式中 M^2 是 Si, C, Ge 或 Sn (较好的是 Si 或 C, 优选的是 C), X 是卤素 (较好的是 Cl 或 Br, 优选 Cl), i 是 0, 1, 2 或 3, j 是 M^2 的化合价。这些改性剂在 Miro 等人的 U. S. P 4, 866, 021 号 (1989 年 8 月 12 日) 中公开, 此公开说明书编入本文供参考。这类改性剂包括氯仿, 四氯化碳, 二氯甲烷, 二氯代硅烷, 三氯代硅烷, 四氯化硅, 及 1—6 碳原子的卤代烃, 例如可从 E. I. DuPont de Nemours & Co. 得到, 商标名为 Freon (如 Freon 11 和 Freon 113)。

Bachl 等人的 U. S. P 4, 831, 090 (1989 年 5 月 16 日) 公开说明书编入本文供参考, 它公开了几类可用作改性剂的有机卤化合物。它们包括饱和脂族卤代烃, 烯属不饱和脂族卤代烃, 炔属不饱和脂族卤代烃, 芳卤代烃和烯属不饱和卤代羧酸盐。

特别优选的改性剂是分子式 $R_K^6 C X_4 - K$ 的卤代烃化合物, 式中 R^6 是氢或 1—6 碳原子未取代的或卤素取代的饱和烃; X 是卤素, K 为 0, 1 或 2。这些卤代烃化合物的例子包括至少两个卤素与碳原子相连的氟—、氯—、或溴—取代的乙烷或甲烷化合物。特别优选的促进剂包括 CCl_4 , CH_2Cl_2 , CBr_4 , CH_3CCl_3 , CF_2ClCCl_3 , 最特别优选的是 $CHCl_3$ (氯仿), $CFCl_3$ (Freon 11) 和 $CFCl_2CCF_2Cl$ (Freon 113), 还可使用这些改性剂的任意混合。

改性剂的选择能用于调节聚合物的性质, 有时是活性的消耗。

选择适用的改性剂能得到较好的聚合物性能，改性剂与过渡金属的比例要同时兼顾最终催化活性。通过选择改性剂及其浓度，可调节产物分子量分布及熔融指数对存在的氢的特性曲线。

适用的助催化剂包括三烷基铝化合物（如三异丁基铝，TIBAL和三乙基铝，TEAL），铝或周期表II A和III A族金属的其它烷基或烷氧基化合物，及四异丁基二铝氧化物（TIBAO）。

在固体催化剂组分中，助催化剂与固体催化剂组分的有效的比例范围可高达每摩尔过渡金属约200摩尔助催化剂，优选范围是在固体助催化剂组分中每摩尔总的过渡金属（“TTM”）大约15—20摩尔助催化剂（在TIBAL的情况下）。

如果使用改性剂，在固体催化剂组分中每摩尔TTM可使用高达约40或50摩尔改性剂，对于反应活性，每摩尔TTM最好使用约20摩尔改性剂。每摩尔TTM能使用大于50摩尔改性剂，但每摩尔TTM50摩尔以上改性剂这一比例所产生的附加优点不足以补偿费用的增加。对各种特定的催化剂配方，优选的比例是每摩尔TTM约1—50摩尔改性剂。

然而，助催化剂和改性剂中随便那一个的比例偏离了优选值，将会使活性减小并改变聚合物的性能，即MI和MIR这些性质如何变化将随本发明不同的催化剂组分而不同。改变助催化剂和改性剂的量级可调节聚合物的性能，有时为了达到所要求的性质要损失一些活性。

按照本发明，通过选择合理的催化剂配方可得到MIR值较大的变化范围（如约35—300）的和MI值变化的聚合物产品。

用本发明的方法制得的聚合物可为乙烯或 α -烯烃的均聚物， α -烯烃共聚物以及 α -烯烃和乙烯的共聚物。有用的 α -烯烃的例子

包括 3—12 碳原子的烯烃，例如丙烯，丁烯—1，戊烯—1，己烯—1，辛烯—1，1，3—丁二烯和 1，5—己二烯。

更具体地说，本发明的催化剂体系可用于制备乙烯均聚物，包括应用于高分子量薄膜和吹膜的宽或多峰分子量分布的 HDPE。

本发明的催化体系适用于泥浆反应条件，气相和溶液聚合反应条件。一般聚合反应在温度 0—250°C，大气压—30，000 磅/平方英寸下进行。

一般，反应混合物中存在的氢对活性有反作用，但氢的存在可用于控制聚合物的分子量。本发明各种形式的催化剂对氢的存在特别敏感。可认为氢灵敏度“改进了的”催化剂体系是在催化剂制备中加入路易斯酸和/或烷基化试剂（如 DEA 或三烷基铝）而得到的。

本发明可采用单个反应器生产宽的或多峰分子量分布的聚合物，因此，降低了主要成本，并可采用比多个反应器系统更为简单的控制系统。

实施例

本发明的实施用下述具体例子进行说明，显然这些不应理解为是限制本发明的范围。

制备用“催化剂 A—L”表示的固体催化剂系列，并且用适宜的助催化剂（对于含钒的催化剂，还用改性剂（促进剂））在生产高密度聚乙烯（HDPE）的乙烯均聚反应中进行试验，要是催化剂 K，除了均聚反应之外，还在乙烯与丁烯—1 的共聚反应中试验。

催化剂制备方法

所有催化剂母体和催化剂均使用标准 Schlenk 和手套箱技术进行处理。

使用未纯化的四(*n*-丙氧基) 锆, 四氯化钒和氯化氧钒。为了减少分解, VC 14 钢瓶贮存于-25°C, 在庚烷中的0.5 M 标准溶液存放在0°C下。氯化氧钒还以稀庚烷溶液使用。庚烷用干燥的无氧氮气喷雾并通过13X Linde 分子筛进行提纯。四氯化硅从原料中回收使用; 在用庚烷稀释之前, 氯仿先用氮气脱气并在 Linde 13X 分子筛上至少放置24小时。Freon 11和 Freon 113 进行类似的处理。

烷基铝, 二乙基铝氯化物(DEAC), 乙基铝二氯化物(EADC), 乙基铝倍半氯化物(EASC), 三异丁基铝(TIBAL)和三正己基铝(TNHAL)以非自燃的庚烷溶液获得, 并回收使用。

催化剂A—D, H和L按下述通用的方法制备, 全部数据列于表I中。步骤1, 按下面描述的方法制备载体材料, 然后在庚烷中变成泥浆(步骤2)。然后在该混合物中加入烷氧化锆(步骤3), 在设定的时间和温度搅拌之后, 加入路易斯酸与醇络合, 有时与锆活性点进行卤化物交换(步骤4)。在此步骤保持适当的时间和温度。在步骤4之后, 将该混合物过滤几次, 除去不需要的可溶性物质(步骤5), 并加入钒组分(步骤6)。然后, 对该混合物搅拌一段适当时间, 在100°C氮气流下脱挥发份(步骤7)回收得到固体组分。

载体材料的制备

二氧化硅催化剂载体 Davison 952和 Davison 948 (二氧化硅, 从W. R. Grace 得到)和 Catapal A (氧化铝, 从Vista Chemical 获得), 接着通过石英流动床在干燥的无氧氮气流下加热进行干燥, 并部分脱羟基。

Davison 948和952二氧化硅 (300°C)

将约25克 Davison 948和952二氧化硅装入石英柱，氮气通过该柱，其速度足以使二氧化硅流动。柱温从25°C升到300°C，经4小时，在300°C下保持12小时，然后再经4小时将温度降到25°C。用标准无空气技术回收二氧化硅并转移入手套箱。

Capatal A氧化铝 (500°C)

将约25克氧化铝装入石英柱，氮气通过该柱，其速度足以使氧化铝流动。经2小时 将该柱的温度从25°C升到150°C，在150°C保持2小时。然后再经4小时从150°C升到500°C并在500°C保持10小时。然后经8小时将温度降到25°C。回收氧化铝并贮存于手套箱中。

催化剂A—D，H和L的配方，包括制备和加工步骤均列在下表I中。

表 I
催化剂配方¹

催化 剂	载 体	步 骤 1		步 骤 3		步 骤 4		步 骤 5		步 骤 6	
		温 度	Zr(OR) ₄	温 度	时 间 ²	路 易 斯 酸	温 度	时 间 ²	过 滤	V	温 度
		(°C)		(°C)			(°C)				
A	952	300	1 Zr(OPr) ₄	60	50m	4 EADC	60	60m	4 X	2 VCl ₄	
B	952	300	1 Zr(OPr) ₄	60	60m	5 EASC	60	2 h	3 X	2 VCl ₄	
C	952	300	1 Zr(OPr) ₄	80	60m	10 SiCl ₄	80	4 h	3 X	2 VCl ₄	
D	948	300	1 Zr(OBu) ₄	60	80m	5 DEAC	60	15m	4 X	2 VCl ₄	
H	948	300	1 Zr(OBu) ₄	60	75m	5 DEAC	60	25m	4 X	2 VOCl ₃	
L	Catapal A	500	1 Zr(OBu) ₄	60	70m	5 DEAC	60	15m	4 X	2 VCl ₄	

1. 反应物以毫摩尔组分/克 SiO₂ 表示。

2. 时间用分 (m) 或小时 (h) 表示。

催化剂 E—G 和 I—K 制备如下。

催化剂 E

在手套箱内，将 3.609 克 Davison 948 二氧化硅 (300°C) 转移到装有机械搅拌器的 Schlenk 烧瓶中。将 Schlenk 烧瓶输送到 Schlenk 线并加入大约 50 毫升庚烷使二氧化硅变成泥浆。用注射器，把 1.5 毫升 $\text{Zr}(\text{OBu})_4 \cdot \text{BuOH}$ (1.741 克, 3.80 毫摩尔) 加到搅拌的泥浆中。然后将烧瓶浸入油浴器中并加热到 60°C 80 分钟。烧瓶从油浴器中移开后，用注入器加入 4.1 毫升纯 SiCl_4 (6.13 克, 36.1 毫摩尔)。在硅烷加入期间，可看到溶液呈微黄色。将烧瓶再放回到 60°C 的浴器中，并保持 115 分钟，再从浴器中取出烧瓶，在室温下在搅拌的泥浆中加入 5.4 毫升 0.706 M TNHAL (1.07 克, 3.81 毫摩尔)。在 5 分钟内颜色由白色变成红棕色，然后变成棕色。在室温下搅拌 65 分钟后，该混合物过滤并用庚烷洗涤 4 次。将湿的固体放置 16 小时，然后再在约 50 毫升庚烷中变成泥浆。用注射器，将 14.4 毫升 0.5 M VCl_4 庚烷液 (1.39 克, 7.20 毫摩尔) 加入搅拌的泥浆中。所得红棕色混合物在室温下搅拌 90 分钟，并放置一夜。该烧瓶浸在油浴器中，在氮气净化作用下加热到 100°C ，除去挥发物。在干燥箱中回收得到 5.104 克黑灰棕色固体。

催化剂 F

在手套箱中，将 3.165 克 Davison 948 二氧化硅 (300°C) 加入到装有机械搅拌器的 Schlenk 烧瓶中，将烧瓶送到 Schlenk 线上，二氧化硅在 50 毫升庚烷中变成泥浆。在室

温下搅拌时，用注射器将 1.32 毫升 (1.45 克, 3.17 毫摩尔) 纯的 $Zr(OBu)_4 \cdot BuOH$ 加入浆液中。将烧瓶浸入油浴器中并加热到 60°C 40 分钟。从油浴器中取出烧瓶后，在搅拌的泥浆中加入 4.70 毫升 3.366 M Et_4AlCl (2.01 克, 15.8 毫摩尔)。将烧瓶再放回 60°C 浴器中并保持 55 分钟。然后从浴器中取出烧瓶，过滤并用 50 毫升庚烷洗涤 3 次。最后一次洗完后，加入约 50 毫升庚烷，使这些组分变成泥浆，并用注射器加入 8.97 毫升 0.706 M $TiHAlCl_3$ (1.79 克, 6.33 毫摩尔)。该混合物马上变成红棕色，然后变成棕黑色。在室温下搅拌 40 分钟后，在黑色固体上面可看到黑色溶液。然后将烧瓶放在 60°C 浴器中保持 40 分钟。取出烧瓶冷到室温后，用注射器加入 6.33 毫升 0.5 M VCl_4 庚烷溶液 (0.610 克, 3.165 毫摩尔)。该混合物在室温下搅拌 55 分钟，并在不搅拌下放置 16 小时，加热到 100°C 并用氮气吹扫烧瓶除去挥发物。回收得到 4.30 克棕色固体。

催化剂 G

在手套箱中，将 3.47 克 Davison 952 二氧化硅 (300°C) 加入装有机械搅拌器的 Schlenk 烧瓶中。将烧瓶移到 Schlenk 线上并加入约 50 毫升庚烷。用注射器，将 1.32 毫升纯的 $Zr(OPr)_4 \cdot PrOH$ (1.45 克, 3.47 毫摩尔) 加到浆液中，并升温至 60°C。在 60°C 下保持 105 分钟后，用注射器向混合物中加入 3.98 毫升纯 $SiCl_4$ (5.90 克, 34.7 毫摩尔)。接着在 60°C 保持 120 分钟。然后将烧瓶从油浴器中取出，过滤此混合物并用庚烷洗涤两次。加入约 50 毫升庚烷

使固体变成泥浆。接着加入 3.47 毫升 (0.428 克, 3.47 毫摩尔) 1 M 二乙基锌 (DEZ)。这时未见颜色改变。该混合物在 25°C 搅拌 16 小时。在 25°C, 用注射器向泥浆中加入 13.9 毫升 0.5 M VCl_4 在庚烷中的溶液 (1.34 克, 6.95 毫摩尔)。颜色从白色变成黄色, 最后变成棕黑色。该混合物在 25°C 搅拌 5 小时, 然后在 100°C、氮气流下脱挥发物。回收得到 5.28 克自由流动的紫褐色固体。

催化剂 I

将 3.203 克在 300°C 下干燥 13 小时的 Davison 948 二氧化硅转移入氮气净化过的烧瓶中。二氧化硅在 50 毫升庚烷中变成泥浆并加入 1.110 克 (3.14 mM) $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ BuOH 。该催化剂在 60°C 下搅拌 30 分钟。从油浴器中取出烧瓶, 加入 3.67 毫升纯 SiCl_4 并在 60°C 下搅拌 1 小时。过滤该催化剂, 并用 100 毫升庚烷洗涤一次, 再过滤。该固体在庚烷中重新变成泥浆, 加入 8.8 毫升 0.73 M $\text{Mg}(\text{Bu})_2$ 并在 25°C 搅拌 20 分钟, 然后加入 0.7 毫升 TiCl_4 。该催化剂在 25°C 下搅拌 110 分钟。过滤该催化剂并在 25°C 氮气流下干燥。该催化剂为红色固体。

催化剂 J

在氮气净化过的烧瓶中加入 3.042 克在 300°C 干燥 12 小时的 Davison 948 二氧化硅。然后加入 1.467 克四苄基锆, 接着加入 50 毫升甲苯。(四苄基锆使用 J. Organometallic Chem. 26, 357 (1971) 所述的方法由 ZrCl_4 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ 制得)。该反应混合物在室温下搅拌 2 小时,

在真空中除去溶剂，得到浅金黄色固体，并用 50 毫升庚烷替代。然后加入 12.2 毫升 0.5 M VOCl_4 庚烷溶液，并在室温下搅拌 2.5 小时。将烧瓶置于约 110°C 油浴器中，通过氮气流除去溶剂。该催化剂为自由流动的紫色固体。

催化剂 K

在用氮气净化的烧瓶中加入 3.23 克在 200°C 干燥 6 小时的 Davison 948 二氧化硅，再加 50 毫升庚烷。然后，加入 0.7 毫升 (0.5 mM/g SiO_2) $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ ，并在 60°C 搅拌 75 分钟。将反应混合物冷却到室温，加入 10.5 毫升 1.541 M DEAC 溶液。将烧瓶置于油浴器中在 60°C 下加热 30 分钟。然后，反应混合物过滤并用 50 毫升庚烷洗涤四次。该催化剂再放在庚烷中变成泥浆，加入 6.46 毫升 0.5 M VOCl_3 溶液。此反应混合物在室温下搅拌 1 小时。将烧瓶放在 105°C 油浴器中，通过氮气流除去溶剂。最终的催化剂为自由流动的淡紫色粉末。

下面表 II 总结了催化剂 A—H 和 L 的各元素组成。

表 II
催化剂组合物¹

催化剂	<u>SiO₂</u>		<u>Zr</u>		<u>Al</u>	
	<u>mmoles</u>		<u>mmoles</u>		<u>mmoles</u>	
	<u>wt. %</u>	<u>g</u>	<u>wt %</u>	<u>g</u>	<u>wt. %</u>	<u>g</u>
A	58.9	9.80	0.42	3.80	0.73	1.96
B	54.0	8.99	0.41	3.75	0.77	2.08
C ²	62.0	10.3	0.59	5.38	---	1.13
D	49.8	8.29	0.34	3.09	0.67	1.80
E ²	56.8	9.45	0.50	4.55	0.36	0.96
F	48.0	7.99	0.37	3.38	1.52	4.09
G	54.1	9.00	0.46	4.19	---	1.04
H	58.1	9.67	0.38	3.50	0.59	1.6
L ³	---	---	0.35	3.17	10.2	27.6
						1.32

表 II (续)

催化剂	V		wt. %		mmoles		wt. %	
	mmoles							
	g				g			
A	0.97		4.96		---		---	
B	1.03		5.26		---		---	
C ²	5.70		---		---		---	
D	1.16		5.90		---		---	
E ²	1.07		5.54		---		---	
F	0.40		2.02		3.86		13.7	
G	5.30		---		---		---	
H	1.3		6.7		2.19		7.78	
L ³	6.7		5.30		18.8			

¹ 最终催化剂组合物=毫摩尔/克催化剂和催化剂的重量百分数。

² SiO₂ 的量包括来自SiCl₄ 的量。

³ 铝总量=A1₂O₃ + DEAC

聚合方法

按照说明，乙烯聚合反应在 1 升或 2 升反应器中进行， 100°C ，总压力 500 磅/平方英寸。用注射器直接将助催化剂（除了一种情况使用 T E A L 外，其它均用 T I B A L）加入热反应器，然后从目视计量玻璃窗口加入异丁烷，向反应器中加入氢，从不锈钢容器测量压力降。然后，加入乙烯使反应器压力升到试验条件。向不锈钢容器中加入固体催化剂和促进剂（氯仿， CHCl_3 ，除另外说明外），并在试验条件下用高压氮注入反应器。一般在 60 分钟聚合反应过程中按要求提供乙烯用量。试验结束时，释放反应器压力，并打开 1—升反应器回收聚合物，或者通过一底部放气阀，将 2—升反应器中的物料放入接收罐，终止聚合反应。通过加入 1%（重量）丁基化的羟基甲苯溶液（B H T）使回收的聚合物稳定化。按照 A S T M D—1238 方法，条件分别为 190/2，16 和 190/21。60 时测定聚合产物的熔融指数和高负荷熔融指数。

结果

对于催化剂 A—L（试验 1—31）的聚合反应结果列于下面表 III。

表 III

聚合反应结果

试验	催化剂	H ₂ (磅/英寸 ²)	TIBAL/TTM	促进剂/TTM	MI	HLMI	MIR
1	A	100	18	14.4	0.03	4.9	163
2	A	300	18	14.4	0.32	51.7	162
3	A	100	18	--	0.006	1.2	200
4	B	200	25	10	0.12	22.6	188
5	C	200	20	10	0.28	49.3	176
6	D	200	20	10	0.61	102	167
7	D	200	10	20	0.53	92	174
8	D	200	10	--	0.04	5.2	130
9	D	400	20	10	9.83	-- ₅	NA
10	D	300	20	10	2.49	351	141
11	D	200	20	10	0.60	100	167
12	D	100	20	10	0.07	12.8	183
13	D	200	20	10	0.83	120	145
14	E	200	20	10	0.15	36.1	237

表 III (续)
聚合反应结果

试验	催化剂	H ₂ (磅/英寸 ²)	TIBAL/TM	促进剂/TM	MI	HLMI	MIR
15	F	200	20	10	0.29	70.7	241
16	G	200	15	10	0.50	71.1	142
17	H ²	200	25	10	0.42	33.3	79
18	I	300	10	—	9.58	293	31
19	I	200	10	—	1.52	54.0	36
20	I	100	10	—	0.36	13.2	37
21	J	100	15	10	0.13	13.7	105
22	J	150	15	10	0.73	65.4	90
23	J	200	15	10	3.5	262	75
24	J	200	15	10	3.5	249	71
25	J	300	15	10	27.5	— ⁵	NA
26	K	200	5 ³	30	0.49	44.1	90
27	K	200	5	30	0.49	42.0	86
28	K	200	20	10	0.40	38.0	95

试验结果评价

催化剂 A

催化剂 A 是含钒的催化剂，并举例说明用 E A D C 作路易斯酸，比较试验 1 和 2 说明反应器中氢浓度的影响。随着氢浓度的增加，M I 和 H L M I 两者都增加，而活性和 M I R 降低。

比较试验 1 和 3 说明在省去促进剂时对含钒催化剂的影响。没有氯仿促进剂的话，活性、M I 和 H L M I 都降低，而 M I R 增加。

催化剂 D

催化剂 D 是含钒的催化剂，用 D E A C 作路易斯酸。试验 6 和 13 说明在相对于过渡金属的比例相同的情况下，使用不同的改性剂带来的差别。试验 13，使用 Freon 11 作改性剂，与使用氯仿相比活性等效，得到较高的熔融指数。然而，试验 13 得到较低的 M I R，这说明使用 Freon 11 比氯仿得到更窄的分子量分布。

比较试验 6 和 7 说明使用不同的氯仿比作改性剂获得的结果。在这些情况下，相对于总的过渡金属而言，较高的改性剂比例得到较宽的分子量分布，而活性消耗较少。

试验 8 是使用催化剂 D 而不加改性剂的一个例子，导致活性下降及分子量分布窄。

试验 9—12 说明改变氢浓度得到的结果。使用氢浓度较高的催化剂，得到较窄的分子量分布且活性较低。

催化剂 B 与催化剂 D 比较

催化剂 B 是含钒催化剂的一个例子，用 E A S C 作路易斯酸。催化剂 B（试验 4）与催化剂 D（试验 6）比较说明催化剂 B 提供较低的活性，较宽的分子量分布（即 M I R 较高，M I 对氢的响应较弱）。

催化剂 C 与催化剂 D 比较

催化剂 C 是用 SiCl_4 作路易斯酸的一个例子。催化剂 C (试验 5) 与催化剂 D (试验 6) 比较说明用催化剂 C 所得聚合物的分子量分布较宽 (即 MIR 较高) 和 MI 对氢浓度的响应较弱。

催化剂 E 与催化剂 D 比较

催化剂 E 是含钒催化剂的一个例子, 它使用附加的任选步骤 (即使用附加的还原剂, TNHAL) 和 SiCl_4 作路易斯酸。

催化剂 E (试验 14) 与催化剂 D (试验 6) 比较, 说明用催化剂 E 活性类似, 所得产物分子量分布宽得多 (即 MIR 较高) 及 MI 对氢浓度的响应较弱。

催化剂 E 与催化剂 F 比较

催化剂 F 与催化剂 E 非常相似, 而用 EADCl 作路易斯酸代替 SiCl_4 。催化剂 F (试验 15) 与催化剂 E (试验 14) 比较, 说明用催化剂 F MI 对氢浓度的响应较强且活性较低。用催化剂 E 和 F 得到的分子量分布 (即 MIR) 大致相等。

催化剂 E 和 F 与催化剂 G 比较

催化剂 G 是含钒催化剂的一个例子, 使用 SiCl_4 作路易斯酸和任选的附加还原剂 (烷基化试剂, 即二乙基锌)。催化剂 G (试验 16) 与催化剂 E (试验 14) 和催化剂 F (试验 15) 比较, 催化剂 G 比催化剂 E 和 F 提供较低的活性和较宽的分子量分布 (即较低的 MIR), MI 对氢的响应, 催化剂 G 比催化剂 E 强, 而基本上与催化剂 F 相等。

催化剂 H

催化剂 H 与催化剂 D 不同, 之处是在于它使用 VOCl_3 作制备

催化剂的反应物而不是用 VCl_4 。催化剂 H (试验 17) 与催化剂 D (试验 6) 比较说明催化剂 H 提供较高的活性和较窄的分子量分布 (较低的 MIR)。

催化剂 I

催化剂 I 是一种含钛催化剂, 使用二烷基镁化合物作烷基化试剂。这种催化剂活性非常高, MI 对氢浓度的响应极好, 并且分子量分布非常窄。

催化剂 J

催化剂 J 使用四苄基锆, 并说明不需要附加任何的制备催化剂步骤。试验 21—25 研究了氢浓度的影响, 说明该催化体系 MI 对氢浓度的响应良好。该催化剂的活性在 MI 范围为 0.1—3.5 时与其它催化剂相似, 然而在 MIS 值较高时, 活性降低。(见试验 25)

催化剂 K

该催化剂是使用锆和钒的摩尔比较低 (相对于二氧化硅载体) 的一个例子, 并且锆与钒的摩尔比是变化的。比较试验 26 和 27 说明使用不同的助催化剂所得结果的差别 (即试验 26 使用 TEAL 和试验 27 使用 TIBAL)。使用该催化剂, TIBAL 提供较高的活性, 并且这两种催化剂所得产物的分子量分布及 MI 对氢浓度的响应相似。

比较试验 27 和 28 说明不同量级助催化剂和改性剂的差别。试验 27 比 28 的活性高, 分子量分布窄, 且 MI 对氢浓度的响应好。

试验 29 和 30 说明乙烯和丁烯—1 的共聚反应。试验 29 与 30 相比, MI 对氢浓度的响应较好且分子量分布较窄。试验 29 的共聚物产物密度为约 0.960 克/毫升, 而试验 30 产物的密度为

约 0.945 克/毫升。

催化剂 L

催化剂 L 说明用氧化铝作为含钒催化剂适用的载体材料。