

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 2/00
C08F 10/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02101580.5

[43]公开日 2002 年 8 月 14 日

[11]公开号 CN 1363614A

[22]申请日 1989.7.24 [21]申请号 02101580.5

分案原申请号 89106087.1

[30]优先权

[32]1988.7.25 [33]US [31]223849

[71]申请人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72]发明人 罗纳德·都格拉斯·卡德森

马克斯·保·麦克南尼尔

埃利萨白·安·布格

菲·瓦拉斯·贝利

[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

代理人 周中琦

权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种聚合方法

[57]摘要

二氧化硅-二氧化钛共凝胶或二氧化硅-二氧化钛-铬三凝胶 首先在基本中性 pH 条件下老化,后在碱性 pH 条件下老化,然后 喷雾或共沸干燥形成干凝胶。也可以选择 在干燥之前加入一种护孔剂。用铬化合物浸渍共凝胶。通过煅烧活化含铬催化剂。活化的催化剂 可用作聚合单一 1-烯烃的聚合催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

-
- 1.一种聚合方法，该方法包括以下步骤：
- a)生成二氧化硅-二氧化钛共凝胶水凝胶；
 - b)在 pH 值为 5-8 的中性条件下老化上述共凝胶；
 - c)在 pH 值为 8-12 的碱性条件下老化经中性老化过的共凝胶；
 - d)对两次老化的共凝胶进行干燥，得到干凝胶；
 - e)将铬化合物掺入到上述干凝胶中，得到一种聚合催化剂；
 - f)将至少一种每分子含 2 至 8 个碳原子的单-1-烯烃在反应区内与步骤 e)得到的催化剂相接触并收集聚合物。

一种聚合方法

生产高密度烯烃聚合物（如聚乙烯）中，长期以来主要使用的是载铬催化剂。这些催化剂在最初的工业化过程中用于溶液聚合过程。但是，人们早就了解到，生产多种工业等级的烯烃聚合物的一条更经济的路线是通过淤浆方法，也就是在使生成的聚合物大部分不溶于稀释剂的足够低的温度下进行的聚合过程。然而，一些在溶液聚合体系中容易实施的控制技术在淤浆体系中却难以实现，特别是在控制分子量方面。在溶液体系中，为了得到较低分子量，较高熔体流动的聚合物可通过简单地提高温度来实现。而在淤浆体系中，对温度的提高却有其实际局限性，因为升高温度会很快到达使聚合物进入溶液的温度点，从而失去淤浆聚合的意义。

为了最大限度地使用工业上更需要的淤浆体系，曾开发出能生产较高熔体流动聚合物的改良催化剂。一种改良是制备二氧化硅—二氧化钛共凝胶和二氧化硅—二氧化钛—铬三凝胶。这些凝胶或是在碱性PH下老化，或是在中性PH下老化，其中水通常经共沸蒸馏除去或与水不溶的有机溶剂洗涤。另一种改良是向二氧化硅水凝胶或二氧化硅—二氧化钛共凝胶中加入护孔剂，再按常规方法除水。

不幸的是已经发现这些催化剂和催化剂载体对形成具有高熔体指数的聚合物都没有足够大的孔体积和平均孔径，并且这种催化剂的面积也高于优选值。另外，这些催化剂的活性比所要求的低。

本发明的目的是提供一种改进的催化剂载体。

本发明的另一目的是提供一种改进的聚合催化剂。

本发明进一步的目的是提供一种改进的聚合方法。

本发明的另一目的是提供一种改进的烯烃聚合方法。

本发明还有另一目的是提供一种改进的制备载铬的烯烃聚合催化剂的方法。

本发明另一目的是提供一种能够生产高熔体指数聚合物的高活性催化剂。

本发明另一目的是提供一种宽分子量分布的聚合物。

本发明另一目的是提供一种堆积密度有所提高的聚合物。

本发明另一目的是提供一种薄膜级聚合物。

本发明还有一个目的是提供一种催化剂和催化剂载体，它有增大的孔体积，增大的最大和平均孔径大小，和/或增大的孔直径或半径。

本发明还有一个目的是提供一种具有减少表面积，能保持或增加催化聚合活性的催化剂和催化剂载体。

按照本发明，二氧化硅—二氧化钛共凝胶水凝胶首先在基本中性PH，然后在碱性PH条件下老化，最后进行喷雾干燥或共沸干燥。

按照本发明的另一方案，二氧化硅—二氧化钛—铬三凝胶先在中性PH，后在碱性PH条件下老化，最后进行喷雾干燥或共沸干燥。

按照本发明的另一方案，在进行喷雾干燥或共沸干燥之前，向中性和碱性PH老化过的二氧化硅—二氧化钛共凝胶水凝胶或二氧化硅—二氧化钛—铬三凝胶中加入护孔剂。

优选方案的描述 催化剂

本文中，术语“共凝胶”和“共凝胶水凝胶”是随意用来描述共凝胶的二氧化硅和二氧化钛。术语“三凝胶”描述二氧化硅，二氧化

钛和铬一起胶凝所得到的产品。“二氧化硅”一词是指含二氧化硅的物质，其中一般含80—100（重量）%的二氧化硅，其余（如果有的话）可以是氧化铝，氧化硼，氧化镁，氧化钍，氧化钴或是它们的混合物。对催化剂无付作用或是不会造成不相关结果的其它组分也可以存在。

本发明催化剂的载体必须是二氧化硅和钛化合物的共凝胶。将碱金属硅酸盐（如硅酸钠）与酸胶物质（如酸，二氧化碳或酸性盐）接触可以制备这种共凝胶的水凝胶。较好的方法是使用硅、酸钠和一种酸，如硫酸，盐酸或乙酸，而硫酸因其腐蚀性较小，酸性较强则更好。钛化合物组分必须与二氧化硅一起沉淀，因此最方便的方法是将钛化合物溶于酸或碱金属硅酸盐溶液中。

最好将钛化合物与酸混合。钛化合物可以任何形式掺入到酸中，然后把它掺入到由硅酸盐和酸（最好是将硅酸盐加到酸中）合并而形成的二氧化硅凝胶中，在这种状况下煅烧时，钛化合物就会进一步转变成氧化钛。合适的钛化合物包括卤化物，如 TiCl_3 ， TiCl_4 ，硝酸盐，硫酸盐，草酸盐，烷基钛酸盐，但并不局限于这些。如果使用二氧化碳，则必须将钛本身掺入到碱金属硅酸盐中。使用酸性盐时，最好将钛化合物掺入到碱金属硅酸盐中，这时较好的钛化合物是不使硅酸盐沉淀的水溶性物质，即在煅烧时能转变为氧化钛的物质，如

$\text{K}_2 \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ， H_2O （草酸钛钾）； $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；和 $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ 。

钛化合物的含量（以钛计算），最好约为共凝胶重量的0.1—10%（重量），约1—5%（重量）较好，约2—5%（重量）更

好。较佳的钛含量能改善催化剂的活性，并能生产出较高熔体指数的聚合物。

本发明的催化剂必须是含铬化合物。其掺入方式有几种。第一种是将铬化合物以及钛化合物溶于酸性物质或硅酸盐中，使其与二氧化硅共沉淀，制备出三凝胶。用于此方案中的合适含铬化合物的例子是硫酸铬。

另一个将铬化合物掺入催化剂的方法是使用能转变成氧化铬的一种铬化合物的烃溶液浸渍喷雾干燥或共沸干燥后的载体（即干凝胶）。这种物质的例子是铬酸叔丁酯，乙酰丙酮酸铬等。合适的溶剂包括戊烷，己烷，苯等。令人吃惊的是铬化合物的水溶液在干燥后也可使用。也可以将铬化合物与载体进行简单的物理混合。

胶凝后，共凝胶或三凝胶在基本中性 pH 下老化。一般， pH 约为 $5 \sim 8$ pH 单位，最好约 $6 \sim 7$ pH 单位。在约 $15^\circ C \sim 95^\circ C$ 下，最好约 $70^\circ C \sim 85^\circ C$ 下将共凝胶或三凝胶保持至少约 1 小时，最好至少约 3 小时。老化时间大于约 20 小时看起来对催化剂载体或催化剂没有额外的益处。因此，老化时间一般约为 $1 \sim 20$ 小时。

基本中性 pH 老化后，搅拌共凝胶或三凝胶，得到一种淤浆，再用水，铵盐或稀酸洗涤数次，使凝胶的碱金属含量降至小于约 0.1% （重量，基于凝胶总重）。可使用各种铵盐和稀酸溶液，其中较好的盐的例子是硝酸铵（约 $0.5 \sim 2 w t \%$ 盐）和在以后锻烧时分解并挥发的有机酸的铵盐。

经过基本中性 pH 老化和洗涤的共凝胶或三凝胶再经历碱性 pH 老化步骤。该老化最好在水溶液中进行， pH 值约为 $8 \sim 12$ ，最好约 $9 \sim 11$ 。碱性老化时间约 $1 \sim 50$ 小时，约 $5 \sim 30$ 小时较好，

约 $10 \sim 20$ 小时更好。碱性老化过程的温度约为 $70^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，约 $80^{\circ}\text{C} \sim 95^{\circ}\text{C}$ 较好。在最佳中性和碱性老化条件下制备的催化剂载体和催化剂具有增大的孔体积，增大的孔径，和/或减少的表面积。

获得碱性 pH 值的一种方法是加入至少一种选自碱金属氢氧化物，碱金属硅酸盐，氨，氢氧化铵，和/或水溶性胺的化合物。合适的化合物例子包括氢氧化钠，氢氧化钾，硅酸钠，氨，氢氧化铵，三乙胺，二乙胺，胍以及它们的混合物，但不局限于这些。

获得碱性 pH 值的另一方法也是将铬化合物掺入到共凝胶中的另一方法。可以将一种水溶性铬化合物（煅烧时可转变成氧化铬）的水溶液在喷雾干燥或共沸干燥之前加入到共凝胶中。如果在基本中性 pH 老化之前将水溶性铬化合物加入到共凝胶中，那么最好选用不影响 pH 值的铬化合物。例如乙酸铬和硝酸铬，但不局限于此。也可使用三氧化铬，但这里不推荐使用，因为它太易溶解，使其易与过量的水一起排掉。

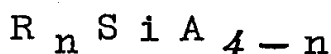
如果在基本中性 pH 老化之后，但在碱性 pH 老化之前向凝胶中加入水溶性铬化合物，那么可使用其本身就可造成较高 pH 值的铬化合物。例如（但不局限于此）带有含氮基团的配位铬化合物，其中包括复盐和含 NH_3 或胺的螯合物，如氨络铬。目前能使 pH 值变大的较好铬化合物包括氯化一氯五氨合铬（Ⅲ）和硝酸六氨合铬（Ⅲ），这是因为它们容易买到。

铬的含量以 CrO_3 计，约占催化剂（载体加上铬化合物）总重量的 $0.1 \sim 20\%$ （wt），更好约为 $0.1 \sim 5\%$ （wt）铬。上述范围内的铬含量使催化剂具有很高的活性。

在干燥之前，共凝胶，三凝胶，或浸铬共凝胶可任意含有护孔剂。

保护氧化硅孔结构的试剂可选自有机硅化合物，如三芳基硅烷醇，它在美国专利 4, 190, 457 中有所描述。这份专利的公开内容在此参照引用。还可选自用表面活性剂。美国专利 4, 169, 926 提到了合适的阴离子，阳离子和非离子型表面活性剂。非离子和阳离子型表面活性剂是较好的。

上述有机硅化合物的结构如下：



其中 n 是 2 或 3 的整数，每个 R 是相同或不同的饱和或不饱和的烃基， A 是由含羟基，卤化物和烷氧基（其烷基可含 1 至约 10 个碳原子）的一组化合物中选取。

R 最好选自 C_4 —约 C_{12} 的烷基， C_4 —约 C_{12} 的脂环基， C_6 —约 C_{24} 的芳基，烃取代的芳基，如烷芳基和 C_6 —约 C_{24} 的环烷芳基。

有机硅化合物的例子有三叔丁基硅烷醇，三叔辛基硅烷醇，三环己基硅烷醇，三苯基硅烷醇，三苄基硅烷醇，三-1-萘基硅烷醇，三-4-菲基硅烷醇，三-邻甲苯基硅烷醇，三-对枯烯基硅烷醇，三(4-戊基-1-萘基)硅烷醇，三(10-癸基-9-蒎基)硅烷醇，三(3-环庚基苯基)硅烷醇，三(7-苯基-1-萘基)硅烷醇，二苯基硅烷二醇，二-1-萘基硅烷二醇，二环十二烷基硅烷二醇，二叔辛基硅烷二醇，三苯基氯硅烷，三-1-萘基溴硅烷，二环己基二氯硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，苯基环己基硅烷二醇，二苯基-叔丁基氯硅烷，及其混合物。

使用美国专利 4, 190, 456 的有机硅化合物或表面活性剂作为护孔剂时，共凝胶，三凝胶或浸铬共凝胶与表面活性剂或有机硅

化合物的重量比可以约为 $20:1 \sim 500:1$ ，从经济方面看，最好约为 $40:1 \sim 100:1$ 。

处理时间要足以使各种加入的成份与共凝胶，三凝胶或浸铬共凝胶获得接触。一般约为 $30 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 小时}$ ， $15 \text{ 分钟} \sim 120 \text{ 分钟}$ 更合适。

护孔剂可掺入到制备共凝胶，三凝胶或浸铬共凝胶的一种组份中；但是最好在洗涤步骤之后，在碱性 pH 老化步骤之前掺入到共凝胶，三凝胶或浸铬共凝胶中，这样可以避免护孔剂在洗涤过程中损失掉。

然后将共凝胶（是否含铬取决于上述加铬步骤）或三凝胶按本行业中已知方法喷雾干燥，得到干凝胶。例如可以采用常规喷雾干燥器，其中有一个旋转轮，热空气环绕其经过，雾化凝胶与热空气相遇后，在撞冲到干燥器壁上之前被干燥。典型操作采用的进口温度约为 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ ，出口温度约为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 。得到的干燥后的物料（干凝胶）按本领域中的已知方法煅烧。如果这时物料中不含铬，则先将其在铬溶液中浸渍后煅烧。

也可以采用本领域中已知的另一种方法，将共凝胶（不管其含铬与否）或三凝胶共沸干燥，得到干凝胶。一般来讲，共沸干燥过程中，催化剂或催化剂载体孔内的水在回流操作条件下被表面张力低于水的有机液体置换。从经济上看，最好通过喷雾干燥得到干凝胶。

煅烧可通过在过量分子氧存在下加热实现，加热温度约为 $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，最好约 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ ；时间约 $30 \text{ 分钟} \sim 50 \text{ 小时}$ ，最好约 $2 \sim 10 \text{ 小时}$ 。这时至少是大部分的低价态铬转变为六价态。煅烧最好在流化空气流中进行，物料冷却时继续通入流化空气流。

按照本发明制备的催化剂和催化剂载体的平均孔半径约为 $15 \sim 150 \text{ \AA}$ ，约 $25 \sim 125 \text{ \AA}$ 较好，约 $30 \sim 60 \text{ \AA}$ 更好；其峰孔半径约为 $15 \sim 120 \text{ \AA}$ ，约 $20 \sim 110 \text{ \AA}$ 较好，约 $25 \sim 100 \text{ \AA}$ 更好。本发明的催化剂载体和催化剂的表面积约为 $150 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，约 $200 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 较好，约 $300 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 更好。按照本发明喷雾干燥方法得到的催化剂和催化剂载体与按照共沸干燥方法得到的不同。喷雾干燥的催化剂和催化剂载体具有较低的孔体积范围。按本发明喷雾干燥法得到的催化剂载体和催化剂的孔体积约为 $0.5 \sim 1.5 \text{ cc/g}$ ，约 $0.6 \sim 1.5 \text{ cc/g}$ 较好，约 $0.7 \sim 1.1 \text{ cc/g}$ 更好。按本发明共沸干燥法得到的催化剂载体和催化剂的孔体积约为 $1.7 \sim 3 \text{ cc/g}$ ，约 $1.8 \sim 2.9 \text{ cc/g}$ 较好，约 $2.0 \sim 2.8 \text{ cc/g}$ 更好。物理特征在上述范围内的催化剂可生产出具有所需熔体指数，因而也是所需分子量分布的聚合物。

聚合

本发明的浸铬催化剂载体和催化剂可用来生产具有改善性质的烯烃聚合物。已经知道，烯烃聚合物的熔体指数或分子量是与催化剂载体的平均孔径和孔体积相关的。催化剂载体的平均孔径和孔体积增加，聚合物的熔体指数就增加。催化剂表面积也影响生成的聚合物。减少催化剂表面积使聚合物熔体指数升高。

本发明的催化剂可用来聚合至少一种每个分子约含 $2 \sim 8$ 个碳原子的单一 1-烯烃，最好是乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。本发明特别适用于生产乙烯均聚物和由乙烯与 $0.5 \sim 20\%$ （摩尔）的一种或多种共聚单体

(选自每分子含3~8个碳原子的1-烯烃)的混合物生产的共聚物。共聚单体的例子包括脂族1-烯烃,如丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,1-辛烯及其它高级烯烃,和共轭或非共轭二烯烃,如1,3-丁二烯,1,4-戊二烯,1,5-己二烯,及其它同类二烯烃和其混合物。乙烯共聚物最好至少约含90,更好为97~99.8摩尔百分数的聚合乙烯单元。对乙烯/己烯共聚物来说,最好约含98~99.8摩尔百分比的乙烯,其余当然为共聚单体。丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯和1-辛烯是特别好的与乙烯共聚的共聚单体。

用本发明的催化剂,通过使用常规设备和接触方法的溶液聚合,淤浆聚合,气相聚合或其它聚合技术可以制备聚合物。单体或单体与催化剂的接触可按照本领域中已知使用固体催化剂的方式进行。一种简单的方法是将催化剂悬浮在有机介质中,并搅拌混合物,以使催化剂在整个聚合过程中处于悬浮态。也可以使用其它已知的接触方法,如流化床法,重力床法和固定床法。1971年11月30日授与威特的美国专利3,624,603披露了有关以颗粒状方法生产乙烯聚合物。这部分公开内容在此参照引入本文。

本发明催化剂特别适用于淤浆聚合。淤浆或颗粒状方法一般在一种惰性稀释剂(介质),如烷烃,环烷烃或芳烃中进行。对大部分乙烯聚合物来说,聚合温度约为60°~110°C。颗粒状方法的压力约为110~700 psia(磅/吋²,表压)(0.76~4.8兆帕)或更高。催化剂保持在悬浮状,并与单体接触或在足以使介质和至少部分单体保持在液相中的压力下与单体接触。因此,介质和温度的选择应使聚合物以固体粒子形式生产出来并在此形式下回收。催

化剂的浓度应是催化剂占反应器物料重量的 0.001% 至约 1% (重量)。

按本发明喷雾干燥法得到的聚合物具有增大的堆积密度。堆积密度的增大提高了反应器产量,并改善了反应器的沉降效率。也就是说,聚合物更容易以颗粒状形式回收。正如较高的 $HLM I / MI$ 比和较高的不均匀指数(HI)所表明的那样,由本发明喷雾干燥法得到的聚合物也具有较宽的分子量分布。因此,这些高堆积密度的聚合物更容易被加工,特别是加工成膜。聚合物的较容易加工性也表明催化剂和催化剂载体完全是球形粒子,而不是不规则形状的,也不是非球形的。

可以按照已知技术使用氢来控制分子量。使用氢气时,其浓度一般约达到反应混合物的 2 (摩尔) $\%$,最好约为 $0.1 \sim 1$ (摩尔) $\%$ 。

可以使用本领域中已知的助催化剂来提高聚合反应速度。助催化剂的例子有三乙基硼,乙氧基二乙基铝,三乙基铝,倍半氯化乙基铝及其混合物,但不局限于这些。使用助催化剂时,其浓度一般可约达反应混合物的 15 (摩尔) $\%$,最好约 $0.1 \sim 12$ (摩尔) $\%$ 。

实施例

按照美国专利 $3,887,494$ (Dietz)中的方法,将硅酸钠水溶液在约 15 分钟内加入到含硫酸氧钛和硫酸铬(III)的浓硫酸溶液中,制备二氧化硅-二氧化钛-铬三凝胶。溶液为透明的,当 PH 约达到 7 时,变成硬凝胶。在干重情况下,该组合物含 $1.0 wt\% Cr$ 和 $2.5 wt\% Ti$ 。然后在 PH 约为 7 ,及 $75 \sim 80^\circ C$ 下将得到的三凝胶老化约 2 小时。第一次老化后,用水洗三凝胶,除去绝大部分钠。这时,三凝胶约含 $10 \sim 12 wt\%$ 固体。

再将100g上述物料悬浮在4升水中。加入氢氧化铵，使 $P H$ 增至8至10。升高温度，搅拌几个小时。温度， $P H$ 和时间，按老化程度列举在表1中。定期再加入氢氧化铵和水，以便补充在该第二步老化中蒸发所损失的部分。该老化之后，从淤浆中滤出三凝胶样品，将其贮存起来，准备以后干燥。

第二步老化后，将每份凝胶样品按不同的处理和干燥凝胶的方法进一步分成4小份。干燥变成干凝胶后，研磨样品，并经30目筛过筛。然后将干凝胶在干燥空气流及800℃下，流化活化约3小时，之后将催化剂在干燥氮气氛下贮存，聚合试验是在2升带搅拌的高压釜中进行。一般在氮气下向高压釜中加入约0.05—0.10g活性催化剂后，通入1升异丁烷液体稀释剂，然后根据需要加入乙烯，以保持这些试验的固定压力为550磅/吋（3.79兆帕）。聚合在105℃下进行。试验结束，闪蒸掉异丁烷和乙烯，剩下干燥聚合物粉末。按ASTM 1238—65 T，条件E，在190℃下测定熔体指数（MI）；按ASTM 1238—65 T，条件F，测定高负荷熔体指数（HLMI）。

表1列出将每份三凝胶样品放在150℃烘箱中过夜而使三凝胶样品干燥（烘箱）所得到的结果。在干燥过程中，凝胶经受了含水溶液表面张力的全部压力，因此，一般具有低孔体积。这可由表1证实，其中孔隙度经氮吸收法测定。由于孔体积低，在全部试验中聚合产率都相当差。事实上，只有老化程度最深的样品才表现出高产率。两次老化显然使平均孔径扩大，因此表面积减小。

表 1
烘箱干燥的样品

试 验	101	102	103	104	105
老化时间 (小时)	0	1	3	11	27
老化 PH	-	8	9	9.5	9.5
老化温度	-	80	90	95	95
表面积 (m^2/g)	503	491	452	410	367
孔体积 (ml/g)	0.69	0.69	0.71	0.81	0.86
孔半径					
峰 ($\text{\AA}$)	27	28	29	38	43
平均产率 ($\text{\AA}$)	27	28	32	40	47
(g 聚合物 / g 催化剂)	10	0	0	-	782
试验时间 (分钟)	28	23	24	-	95

另一种干燥三凝胶的方法是使用喷雾干燥器。已经发现，喷雾干燥的孔体积一般比烘箱干燥的孔体积大。按此法得到的催化剂在没有进行第二次老化时没有活性，但在 PH 为9和 85°C 下老化约30小时后，其活性变得非常高（ $2500 - 3500 \text{ g/g-h}$ ）。两次老化后，喷雾干燥催化剂的孔体积一般在 1.0 cc/g 左右，而一次老化后喷雾干燥物料的孔体积为 0.8 cc/g 左右。

表2列出在有表面活性剂（它能使水溶液表面张力的影响减至最小）存在下干燥部分三凝胶样品所得到的结果。在此方法中，将 100 g 两次老化的三凝胶样品悬浮在 150 ml 水中，并向其中加入 2.9 g 表面活性剂，氯化三甲铵（氢化脂）。 25°C 下将淤浆搅拌2小时，然后离心分离出过量液体。将三凝胶在烘箱中，在空气和 150°C 下至少干燥 1.5 小时，并在 800°C 按上述方式活化。如前所述，聚合试验仍在 105°C 下进行。表2中的结果仍是强调二次老化的重要性。甚至包括试验201在内，表2中的孔体积和孔径一般都高于表1，老化使孔体积和孔径都有所改善。另外，熔体指数和高负荷熔体指数均随老化加深而增大。

表 2

含表面活性剂的, 经烘箱干燥的样品

试 验	201	202	203
老化时间(小时)	0	11	27
老化 PH	-	9.5	9.5
老化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-	95	95
表面积 (M^2/g)	443	395	375
孔体积 (ml/g)	0.88	1.07	1.26
孔半径			
峰 (A°)	38	50	58
平均 (A°)	40	54	67
产率 (g 聚合物 / g 催化剂)	2070	703	2684
试验时间 (分钟)	48	60	144
熔体指数 (g/10 分钟)	0.26	0.66	1.00
HLML (g/10 分钟)	24	22	78

干燥之前在低表面张力的有机液体中洗涤三凝胶可进一步增加孔体积。表3列出将100g不同三凝胶样品在4升正丙醇中洗涤后得到的样品。然后过滤除去过量液体，凝胶于110°C的真空烘箱中干燥过夜。同样，第二次老化增加了催化剂的平均孔径，因此也增加了熔体指数。然而这次孔体积的增加幅度不大。

表 3

经醇洗及烘箱干燥的样品

试 验	301	302	303	304	305
老化时间(小时)	0	1	3	11	27
老化 PH	-	8	9	9.5	9.5
老化温度 (°C)	-	80	90	95	95
表面积 (m ² /g)	546	532	461	380	364
孔体积 (m ² /g)	1.83	1.75	1.81	1.81	1.82
孔半径					
峰 (A°)	58	58	67	78	90
平 均 (A°)	67	67	78	95	105
产率(g 聚合物 / g 催化剂)	3527	3779	3648	3810	3526
试验时间(分钟)	82	96	56	45	104
熔体指数 (g/10 分钟)	1.2	1.4	1.1	1.8	1.8
HLMI (g/10 分钟)	59	63	70	78	91

表 4 说明对两次老化的三凝胶样品进行共沸蒸馏干燥情况。在这个方法中，将约 100 g 三凝胶样品悬浮在 1-己醇中，并回流约 1 小时。在此期间，水从冷凝物中分离出来并被放掉，而离含己醇层则返回釜中，直至全部水从凝胶中萃取出来。然后除去过量液体，凝胶在 110°C 及真空下过夜干燥。该催化剂按上述方法在 800°C 下活化。

表 4 表明老化步骤又一次降低了表面积，这反映了孔径的增加，而孔体积只受到轻微的影响。结果是熔体指数大大增加了。

表 4
共沸干燥的样品

试 验		401	402
老化时间	(小时)	0	27
老化	PH	-	9.5
老化温度	(°C)	-	95
表面 积	(m ² /g)	499	357
孔 体 积	(m ² /g)	2.09	2.17
孔半径			
峰	(A°)	67	98
平均	(A°)	84	122
产率 (g / 聚合物 / g 催化剂)		4400	3621
试验时间	(分钟)	76	77
熔体指数	(g/10 分钟)	1.58	2.18
重复	(g/10 分钟)	1.64	2.20
HLMI	(g/10 分钟)	69	114
重复	(g/10 分钟)	71	102

实施例 2

本例说明在连续循环反应器中使用按照本发明制备的两次老化催化剂的情况，以及所得聚合物性质的改善情况。按照上述例 1 的方法制备和老化的催化剂。例 2 的两次老化催化剂的第二次老化是在 PH 为 $9 - 9.5$ 及 $75 - 80^\circ\text{C}$ 下老化 30 小时。

在连续颗粒状过程中制备乙烯—己烯共聚物，其中将催化剂与单体接触，使用体积为 23 加伦 (87 升) 的液体全循环反应器，以异丁烷为稀释剂，有时加入氢气以调节产物的分子量。操作反应器的停留时间为 1.25 小时。反应器温度在 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ 内变化，以控制分子量，其压力为 4 兆帕 (580 psi)。在稳定的条件下，异丁烷进料率为 46 升/小时，乙烯进料率约为 13.6 公斤/小时，己烯进料率是变化的，以便控制聚合物产物的密度。从反应器中排出聚合物的速率是 11.4 公斤/时。

按下述方法进行本试验：

弹子冲击 (g)，ASTM D 1709-75。在自由下落弹子冲击下破裂 1 密耳厚薄膜需要的能量。这个方法用来确定弹子从 66 厘米高度降落，造成 50% 样品破裂时的重量。确定这种 50% 破坏程度采用的是阶梯方法，其中弹子重量增量是 15 g。在所有情况下，薄膜厚度均为 1 密耳。

抗撕裂性 (g/密耳)；ASTM D 1922。这里根据对纸的埃尔曼多夫 (Elmendorf) 撕裂试验修正的对聚合物薄膜的试验。这项方法是测定将 6.4 厘米薄膜在指明的机器方向 (MD) 或横向方向上逐渐撕裂所需的平均能量 (g)。在所有情况下，薄膜均为 1 密耳厚。

密度 (g/ml): ASTM D 1505-68 和 ASTM D 1928, 条件C。在模压样品上测定, 以约 $15^{\circ}C/$ 时的速度冷却, 在室温下约调整40小时。

高负荷熔体指数 (HLMI) ($g/10$ 分钟): ASTM D 1238。在 $190^{\circ}C$ 下用21, 600g重量测定。

熔体指数 (MI) ($g/10$ 分钟): ASTM D 1238。在 $190^{\circ}C$ 下用2, 160g重量测定。

表5列出用两种催化剂进行试验(试验501和502)的结果。这两种催化剂是按照本发明方法, 采用喷雾干燥法并用不同含量的二氧化钛制备的。这些催化剂的密度, 球形状均不同于一次老化的催化剂, 因此得到的聚合物也有同样密度, 并是球状的。由较高的蓬松堆积密度表明颗粒形式得以改善, 这会使聚合物生产的效率更高。为进行比较, 也列出了由一次老化且经共沸干燥催化剂(试验503)得到的结果。试验501和502表明了改善的堆积密度。此外, 试验503的催化剂制备出具有高MI的聚合物, 然而试验501和502的催化剂也已制备出具有类似MI值的聚合物(就是说, 达到一定MI值所需的反应器温度并没有太大的差别)。

表 5
在循环反应器中的聚合

试验	501	502	503
老化顺序	中性, 碱性	中性, 碱性	仅中性
T _i (Wt %)	5	2.5	2.5
活化温度 (°C)	650	650	650
反应器温度 (°C)	90	95	90
密度 (g / ml)	0.937	0.937	0.938
熔体指数 (g / 10 分钟)	0.76	0.17	0.32
高负荷熔体指数 (g / 10 分钟)	32	21	27
HLMI/MI	126	124	84
蓬松堆积密度 (公斤/米 ³)	424	434	379

表5也说明由本发明催化剂制备的树脂(试验501和502)与试验503相比具有更高的剪切响应($HLM I / MI$)。这表明该聚合物在应力下的流动更好,而这正是许多挤压操作,如成膜和吹塑中所需的性质。这也表明聚合物具有较宽的分子量分布;从表6中可清楚地看到这一点。表6比较了日本发明方法制备的两种树脂(一种为吹塑型,试验601;一种为薄膜型,试验603)和两种标准商品树脂(试验602和604)。试验601—603中的催化剂是经喷雾干燥的,试验604中的催化剂是经共沸干燥的。根据 $HLM I / MI$ 比以及 M_w / M_n 比(由筛分筛析色谱法测定的重均分子量与数均分子量之比)可知,试验601和603的聚合物有较宽的分子量分布。

表 6
分子量分布

树脂类型	吹 塑		成 膜	
试验	601	602	603	604
老化顺序	中性,碱性	仅中性	中性,碱性	仅中性
Ti (Wt %)	5	0	5	2.5
活化 (°C)	650	760	650	650
熔体指数 (g/10 分钟)	0.35	0.35	0.26	0.28
HLMI (g/10分钟)	34.7	31.5	30.4	19.3
HLMI/MI	99	90	117	69
密度 (g/Ml)	0.954	0.955	0.937	0.938
M_w	155,000	138,000	167,000	166,000
Mn	11,200	18,800	9,600	13,700
M_w/M_n	13.2	7.3	17.4	12.1

由本发明催化剂制备的树脂(试验601和603), 由于其不同的分子量分布, 所以比常规方法制备的树脂(试验602和604)更容易挤压。这在薄膜树脂的吹制中是特别重要的。

表7 示出了在高强度生产线上吹制的1密耳厚膜样品。试验701中的催化剂是喷雾干燥的, 在试验702中的催化剂是共沸干燥的。除试验701树脂的MI低于试验702外, 试验701树脂加工速度也快。此外, 从弹子抗冲击性和埃尔曼多夫抗撕裂性来看, 试验701树脂的性能更好。

表 7
吹膜试验

试验	701	702
老化顺序	中性, 碱性	仅中性
T_i (wt. %)	2.5	2.5
熔体指数 (g/10 分钟)	0.14	0.25
最大吹制速度 (磅/英寸一时)	12.7	10.5
挤压机最高转速 (rPm)	76	54
弹子冲击 (g)	150	109
抗撕裂性		
MD (g / 密耳)	52.0	47.6
TD (g / 密耳)	278	478

由本发明催化剂制备的聚乙烯聚合物在吹塑时也显示了经大大改善的性能。表8说明了这一点。表8中，比较了由两次老化二氧化硅—二氧化钛催化剂制备的3种聚合物(试验801—803)和由一次老化催化剂制备的吹塑树脂(试验804)。试验801—804中的催化剂均经喷雾干燥。这些试验是在120g重的1加仑瓶子上进行的。吹塑时使用单头Uniloy机器。按ASTM D 1693，在50°C条件A下测定Bell ESCR。试验801，802和803的聚合物具有较大的ESCR差值，以及由抗顶部负荷计量出的较大的劲度。这是非常需要的特性。

表 8

吹塑瓶试验

试验	801	802	803	804
老化顺序	中性, 碱性	中性, 碱性	中性, 碱性	仅中性
T_i (wt. %)	5	2	2	0
活化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	649	649	777	777
熔体指数 (g/10 分钟)	0.35	0.23	0.24	0.35
Bell ESCP. (小时)	340	109	70	50
瓶 ESCR (小时)	260	100	53	55
顶部负荷 (kg, 10-分钟)	31	28	30	27

为了进行举例说明的目的，已经对本发明进行了详细的描述，但它不能构成对本发明的限制，本发明概括了在其精神和范围内的所有变化和改进。