



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106459245 B

(45) 授权公告日 2021.05.11

(21) 申请号 201580031665.1

(22) 申请日 2015.06.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106459245 A

(43) 申请公布日 2017.02.22

(30) 优先权数据
14/304,358 2014.06.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/034861 2015.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/191552 EN 2015.12.17

(73) 专利权人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 D·劳舍尔 张雷

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 陆蔚 樊云飞

(51) Int.Cl.
C08F 4/52 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102711980 A, 2012.10.03
CN 103068484 A, 2013.04.24

审查员 廖婷婷

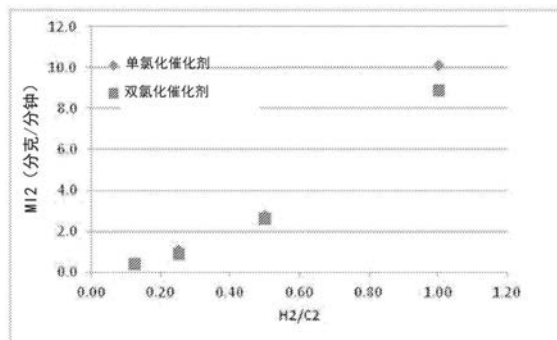
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

齐格勒-纳塔催化剂的形成

(57) 摘要

公开了一种形成齐格勒-纳塔催化剂组分的方法。所述方法包括将烷基镁化合物与醇和第一有机铝化合物接触,形成二烷氧基镁化合物,以及将二烷氧基镁化合物与钛酸酯化剂接触,形成反应产物“A”。所述方法还包括使反应产物“A”与卤化剂反应,形成反应产物“B”,以及使反应产物“B”与第二有机铝化合物反应,形成单卤化催化剂组分。



1. 一种形成用于齐格勒-纳塔催化剂的单卤化催化剂组分的方法,该方法包括:
将烷基镁化合物与醇和第一有机铝化合物接触,形成二烷氧基镁化合物;
将二烷氧基镁化合物与钛酸酯化剂接触而不接触卤化剂,形成反应产物“A”;
使反应产物“A”与卤化剂反应,形成反应产物“B”;以及
使反应产物“B”与第二有机铝化合物反应,形成单卤化催化剂组分,
其中所述第一有机铝化合物是三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA1)、三乙基铝(TEA1)、三-正辛基铝(TNOA1)、正辛基铝或正己基铝,
所述第二有机铝化合物是三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA1)、三乙基铝(TEA1)、三-正辛基铝(TNOA1)、正辛基铝或正己基铝,
所述钛酸酯化剂是 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 或 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$,
所述卤化剂是卤化钛。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述烷基镁化合物是丁基乙基镁(BEM)、二乙基镁、二丙基镁或二丁基镁。
3. 如权利要求1所述的方法,其中所述醇是丁醇或2-乙基己醇。
4. 如权利要求1所述的方法,其中所述醇是异丁醇。
5. 如权利要求1所述的方法,其中所述卤化剂是四氯化钛(TiCl_4)。
6. 如权利要求1所述的方法,其还包括将单卤化催化剂组分与活化剂接触。
7. 如权利要求6所述的方法,其中所述活化剂是TIBA1。
8. 一种形成聚烯烃的方法,该方法包括:
提供齐格勒-纳塔催化剂,其中所述齐格勒-纳塔催化剂包含通过以下方式制备的单卤化催化剂组分:
将烷基镁化合物与醇和第一有机铝化合物接触,形成二烷氧基镁化合物;
将二烷氧基镁化合物与钛酸酯化剂接触而不接触卤化剂,形成反应产物“A”;
使反应产物“A”与卤化剂反应,形成反应产物“B”;以及
使反应产物“B”与第二有机铝化合物反应,形成单卤化催化剂组分;以及
在反应器中在反应条件下将齐格勒-纳塔催化剂与烯烃单体接触,形成聚烯烃,
其中所述第一有机铝化合物是三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA1)、三乙基铝(TEA1)、三-正辛基铝(TNOA1)、正辛基铝或正己基铝,
所述第二有机铝化合物是三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA1)、三乙基铝(TEA1)、三-正辛基铝(TNOA1)、正辛基铝或正己基铝,
所述钛酸酯化剂是 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 或 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$,
所述卤化剂是卤化钛。
9. 如权利要求8所述的方法,其中所述烯烃单体是乙烯,所述聚烯烃是聚乙烯。
10. 如权利要求9所述的方法,其中所述聚乙烯的绒毛本体密度在0.33g/mL至0.37g/mL之间。
11. 如权利要求9所述的方法,其中所述聚乙烯的小于63 μm 的绒毛%细粒为1.5-10。
12. 如权利要求9所述的方法,其中所述聚乙烯的绒毛平均粒度D50为105 μm 至150 μm 。
13. 如权利要求9所述的方法,其中通过GPC测得,所述聚乙烯的分子量分布 M_w/M_n 为4.5-6。

14. 如权利要求9所述的方法,其中通过ASTM D-792测得,所述聚乙烯的密度为0.95-0.965克/立方厘米。

15. 如权利要求9所述方法,其中根据ASTM D-1238测得,所述聚乙烯的熔体指数MI2为0.30-11分克/分钟。

16. 如权利要求9所述方法,其中根据ASTM D-1238测得,所述聚乙烯的高负荷熔体指数HLMI为10-300分克/分钟。

17. 如权利要求8所述的方法,其中所述烷基镁化合物是丁基乙基镁(BEM)、二乙基镁、二丙基镁或二丁基镁。

18. 如权利要求8所述的方法,其中所述醇是丁醇或2-乙基己醇。

19. 如权利要求8所述的方法,其中所述醇是异丁醇。

20. 如权利要求8所述的方法,其中所述卤化剂是四氯化钛(TiCl_4)。

21. 如权利要求8所述的方法,其还包括将单卤化催化剂组分与活化剂接触。

22. 如权利要求21所述的方法,其中所述活化剂是TiBA1。

齐格勒-纳塔催化剂的形成

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年6月13日提交的美国非临时专利申请第14/304,358号的优先权,其全文通过引用纳入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及形成齐格勒-纳塔催化剂组合物的方法。

[0004] 背景

[0005] 齐格勒-纳塔催化剂体系可由金属组分(如催化剂前体)与一种或多种其他组分例如催化剂载体、助催化剂和/或一种或多种电子给体的组合形成。

[0006] 齐格勒-纳塔催化剂的例子包括由以下通式表示的金属组分:

[0007] MR_x^A ;

[0008] 其中M是过渡金属, R^A 是卤素、烷氧基、或氢羧基,x是过渡金属的价态。例如,x可以是1-4。这样的催化剂体系可用于形成聚烯烃组合物。

[0009] 发明概述

[0010] 公开了一种形成齐格勒-纳塔催化剂组分的方法。所述方法包括将烷基镁化合物与醇和第一有机铝化合物接触,形成二烷氧基镁化合物,以及将二烷氧基镁化合物与钛酸酯化剂接触,形成反应产物“A”。所述方法还包括使反应产物“A”与卤化剂反应,形成反应产物“B”,以及使反应产物“B”与第二有机铝化合物反应,形成单卤化催化剂组分。

[0011] 在另一实施方式中,公开了一种形成聚烯烃的方法。所述方法包括提供齐格勒-纳塔催化剂,其中所述齐格勒-纳塔催化剂包含齐格勒-纳塔催化剂组分。所述齐格勒催化剂组分通过以下方法制备:将烷基镁化合物与醇和第一有机铝化合物接触,形成二烷氧基镁化合物,以及将二烷氧基镁化合物与钛酸酯化剂接触,形成反应产物“A”。制备齐格勒-纳塔催化剂组分的方法还包括使反应产物“A”与卤化剂反应,形成反应产物“B”,以及使反应产物“B”与第二有机铝化合物反应,形成单卤化催化剂组分。形成聚烯烃的方法还包括在反应器中在反应条件下将齐格勒-纳塔催化剂与烯烃单体接触,形成聚烯烃。

[0012] 附图的简要说明

[0013] 结合附图,通过以下详述更好地理解本发明。

[0014] 附图是与实施例相符的H₂/C₂对于MI₂(分克/分钟)的曲线图。

[0015] 发明详述

[0016] 定义

[0017] 现在给出详细说明。以下公开的内容包括具体实施方式、变化形式和实例,但公开的内容不限于这些实施方式、变化形式或实例,列举它们的目的是使本领域普通技术人员在将本专利的信息与可获得的其他信息和技术结合时能够实现和利用这些实施方式。

[0018] 本文使用的各种术语如下文所示。对于权利要求中使用但是下文中没有定义的术语,应取相关领域技术人员通过印刷出版物和已颁布的专利了解到的最宽泛的定义。此外,除非另有说明,否则,本文所述的所有化合物都可以是取代或未取代的,列出的化合物包括

其衍生物。

[0019] 术语“活性”表示过程中使用的单位重量催化剂在标准条件组下在反应的单位小时内产生的产物重量(例如,克产物/克催化剂/小时)。

[0020] 术语“取代的”表示替换化合物中的氢原子的原子、原子团或基团。

[0021] 术语“掺混物”表示化合物的混合物,所述化合物在与另外的化合物接触之前掺混和/或混合。

[0022] 如本文中所用,“密度”通过ASTM-D-792测量。

[0023] 如本文中所用,“熔体流动指数”通过ASTM-D-1238-01(方法A—切割和称重)测量。

[0024] 术语“当量”是指两种组分的摩尔比。

[0025] 如本文中所用,“分子量分布”是某一聚合物的重均分子量与数均分子量的比值(M_w/M_n)。

[0026] 如本文中所用,“室温”包括约20-28°C (68-82°F) 的温度。不过室温测量通常不包括对工艺温度的紧密监测,因此这样的叙述并不意图将本文所述的实施方式限制在任何预设的温度范围内。此外,几度的温度差对研究的现象(例如制备方法)可能无关紧要。

[0027] 如本文中所用,“共聚物”是指包含两种或更多种不同单体的任何聚合材料。

[0028] 齐格勒-纳塔催化剂的具体例子包括由以下通式表示的金属组分:

[0029] MR_x^A ;

[0030] 其中M是过渡金属, R^A 是卤素、烷氧基、或氢羧基,x是过渡金属的价态。例如,x可以是1-4。

[0031] 过渡金属可选自例如第IV-VIB族(如钛、钒或铬)。在一个或多个实施方式中, R^A 可选自氯、溴、碳酸根/酯、酯或烷氧基。金属组分的例子包括 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 和 $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ 。

[0032] 本领域的技术人员应认识到,催化剂在用于促进聚合反应之前可以某种方式进行“活化”。如下面进一步讨论的,可通过使催化剂与齐格勒-纳塔活化剂(Z-N活化剂)接触完成活化,所述齐格勒-纳塔活化剂在一些情况下也称作“助催化剂”。这样的Z-N活化剂的实施方式包括有机铝化合物,例如三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEAL)和三异丁基铝(TIBAL)。

[0033] 齐格勒-纳塔催化剂体系还可包含一种或多种电子给体,例如内电子给体和/或外电子给体。可以使用内电子给体来减少形成的聚合物的无规形式,从而减少聚合物中二甲苯可溶物的量。内电子给体可以包括:例如胺、酰胺、酯、酮、腈、醚、膦、二醚、琥珀酸酯、邻苯二甲酸酯或二烷氧基苯。(参见美国专利第5,945,366号和第6,399,837号,这些专利通过参考结合于此。)

[0034] 外电子给体可用于进一步控制产生的无规聚合物的量。所述外电子给体可以包括单官能或多官能的羧酸、羧酸酐、羧酸酯、酮、醚、醇、内酯、有机磷化合物和/或有机硅化合物。在一个实施方式中,外给体可以包括例如二苯基二甲氧基硅烷(DPMS)、环己基甲基二甲氧基硅烷(CDMS)、二异丙基二甲氧基硅烷和/或二环戊基二甲氧基硅烷(CPDS)。外给体可以与所用的内电子给体相同或不同。

[0035] 齐格勒-纳塔催化剂体系的组分(如催化剂、活化剂和/或电子给体)可以与载体结合或者不结合,它们可以相互组合或者分离。载体材料可以包括例如二卤化镁(如二氯化镁、二溴化镁)或者二氧化硅。

[0036] 用于形成双卤化催化剂的反应方案1的代表性且非限制性说明如下所示：

[0037] 1) $\text{MgR}^1\text{R}^2 + \text{AlR}_3^7 + 2\text{R}^3\text{OH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OR}^3)_2$

[0038] 2) $\text{Mg}(\text{OR}^3)_2 + \text{Ti}(\text{OR}^5)_4 \rightarrow \text{“A”}$

[0039] 3) $\text{“A”} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{“B”}$

[0040] 4) $\text{“B”} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{“C”}$

[0041] 5) $\text{“C”} + \text{AlR}_3^6 \rightarrow \text{双卤化催化剂}$

[0042] 用于形成单卤化催化剂的反应方案2的代表性且非限制性说明如下所示：

[0043] 1) $\text{MgR}^1\text{R}^2 + \text{AlR}_3^7 + 2\text{R}^3\text{OH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OR}^3)_2$

[0044] 2) $\text{Mg}(\text{OR}^3)_2 + \text{Ti}(\text{OR}^5)_4 \rightarrow \text{“A”}$

[0045] 3) $\text{“A”} + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{“B”}$

[0046] 4) $\text{“B”} + \text{AlR}_3^6 \rightarrow \text{单卤化催化剂}$

[0047] 应注意,虽然上面说明了主要的反应组分,但是其他组分可以是反应产物或者可用于这些反应,而在上面没有说明。此外,虽然按照主要反应步骤进行了描述,但是本领域技术人员知道,在本文所述的反应方案和过程中可以包括其他步骤(例如,洗涤,过滤,干燥或淬析步骤),同时可以进一步设想在某些实施方式中可以取消其他步骤。

[0048] 这样的方法通常包括将烷基镁化合物与醇和第一有机铝化合物接触,形成二烷氧基镁化合物。例如,这种反应可在室温至大约90℃的反应温度范围内进行最长约10小时的时间。

[0049] 对于反应方案1和2,可例如以约0.5-6或约1-3的当量将所述醇加入到烷基镁化合物中。

[0050] 烷基镁化合物可用以下通式表示：

[0051] MgR^1R^2 ;

[0052] 其中, R^1 和 R^2 独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基。烷基镁化合物的非限制性例子包括例如丁基乙基镁(BEM)、二乙基镁、二丙基镁和二丁基镁。

[0053] 醇可由下式表示：

[0054] R^3OH ;

[0055] 其中, R^3 选自 C_2 - C_{20} 烷基。醇的非限制性例子一般包括例如丁醇、异丁醇和2-乙基己醇。可将醇以例如约1.0-4,或者约2-3的当量加入烷基镁化合物中。

[0056] 第一有机铝化合物可包括具有以下通式的烷基铝：

[0057] AlR_3^7 ;

[0058] 其中 R^7 是 C_1 - C_{10} 烷基化合物。烷基铝化合物的非限制性说明一般包括例如三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA1)、三乙基铝(TEA1)、三-正辛基铝(TNOA1)、正辛基铝和正己基铝。可将有机铝化合物以例如约0.1-2,或者约0.5-1.2的当量加入烷基镁化合物中。

[0059] 可将醇和第一有机铝化合物依次或一起加入到烷基镁化合物中。添加的顺序可以是先加入醇再加入第一有机铝化合物,或先加入第一有机铝化合物再加入醇。

[0060] 根据反应方案1或2的方法可随后包括将二烷氧基镁化合物与钛酸酯化剂接触,形成反应产物“A”。在本发明的某些实施方式中,所述钛酸酯化剂是单一钛化合物,即其不是含钛化合物的掺混物。

[0061] 二烷氧基镁化合物与钛酸酯化剂的反应可在惰性溶剂的存在下发生。惰性溶剂可

以是烃。选择的烃应当在反应温度下保持液态形式,并且用于形成催化剂组分的成分应当至少部分可溶于所述烃。因此,在本文中,所述烃被认为是溶剂,虽然在某些实施方式中成分仅部分可溶于所述烃中。

[0062] 合适的烃溶剂包括取代和未取代的脂族烃以及取代和未取代的芳族烃。例如,所述惰性溶剂可包括例如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、1-氯丁烷或它们的组合。

[0063] 可以将例如约0.25-2,或者约0.5-1或约0.75当量的钛酸酯化剂加入到反应产物“A”中。

[0064] 所述钛酸酯化剂可由以下通式表示:

[0065] $\text{Ti}(\text{OR}^5)_4$;

[0066] 其中, R^5 选自 C_2 - C_{20} 烷基。钛酸酯化剂的非限制性说明包括烷氧基钛,例如 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 或 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 。

[0067] 在反应方案1和2的方法中可随后包括使反应产物“A”与第一卤化剂反应,形成反应产物“B”。反应产物“B”可以是固体。在本发明的某些实施方式中,所述第一卤化剂是单一卤化化合物,即,其不是化合物的掺混物。

[0068] 反应产物“A”与第一卤化剂的反应可在惰性溶剂的存在下发生。所述惰性溶剂可以包括例如在本文前面讨论的任何溶剂。所述反应还可以在例如室温下进行。

[0069] 可将第一卤化剂以例如约0.1-5,约0.25-4,或者约0.45-4.5的当量加入到反应产物“A”中。

[0070] 第一卤化剂的非限制性的说明包括卤化钛。卤化钛可包括任何卤化钛,例如四氯化钛(TiCl_4)。可将第一卤化剂以例如约0.1-5,约0.25-4,或者约0.45-4.5的当量加入。

[0071] 在形成双卤化催化剂的反应方案1中,反应产物“B”可与第二卤化剂反应,形成反应产物“C”。该反应可在惰性溶剂存在下发生。所述惰性溶剂可以包括例如在本文前面讨论的任何溶剂。所述反应可以在例如室温下进行。反应产物“C”可以是固体。在本发明的某些实施方式中,所述第二卤化剂是单一钛化合物,即其不是含钛化合物的掺混物。

[0072] 可将第二卤化剂以例如约0.1-5,或约0.25-4,或者约0.45-4.5的当量加入到反应产物“B”中。所述第二卤化剂可包括本文之前所述的任何卤化剂。

[0073] 在形成双卤化催化剂的反应方案1中,所述方法可随后包括将反应产物“C”与第二有机铝化合物接触,形成双卤化催化剂组分。

[0074] 可将第二有机铝化合物以例如约0.1-2,或者约0.5-1.2的当量加入反应产物“C”中。第二有机铝化合物的非限制性说明可包括具有以下通式的烷基铝:

[0075] AlR^6_3 ;

[0076] 其中 R^6 是 C_1 - C_{10} 烷基化合物。烷基铝化合物的非限制性说明一般包括例如三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA1)、三乙基铝(TEA1)、三-正辛基铝(TNOA1)、正辛基铝和正己基铝。第二有机铝化合物可与第一有机铝化合物相同或不同。

[0077] 根据反应方案1的非限制性的反应方案的例子是反应方案1(a):

[0078] 1) $\text{BEM} + 0.25 \text{当量 TEA1} + 2.85 \text{当量 2-乙基己醇} \rightarrow \text{Mg(2-EH)}_2$

[0079] 2) $\text{Mg(2-EH)}_2 + 0.75 \text{当量 Ti(OiPr)}_4 \rightarrow \text{溶液A}$

[0080] 3) $\text{溶液A} + 3.0 \text{当量 TiCl}_4 \rightarrow \text{固体B}$

[0081] 4) 固体B+2.0当量 TiCl_4 -->固体C

[0082] 5) 固体C+0.16当量TEAl-->催化剂组分1 (a)

[0083] 在形成单卤化催化剂的反应方案2中,所述方法可包括将反应产物“B”与第二有机铝化合物接触,形成单卤化催化剂组分。根据反应方案2的非限制性的反应方案的例子是反应方案2 (a) :

[0084] 1) $\text{BEM} + 0.25$ 当量TEAl+2.85当量2-乙基己醇--> $\text{Mg} (2\text{-EH})_2$

[0085] 2) $\text{Mg} (2\text{-EH})_2 + 0.75$ 当量 $\text{Ti} (\text{OiPr})_4$ -->溶液A

[0086] 3) 溶液A+3.0当量 TiCl_4 -->固体B

[0087] 4) 溶液B+0.16当量TEAl-->催化剂组分2 (a)

[0088] 在某些实施方式中,反应方案2不包括例如使用 TiCl_4 的第二氯化步骤。

[0089] 根据本发明制备的催化剂组合物可被活化。在某些实施方式中,所述活化可通过在根据上文所述的反应方案制备的催化剂组分中加入活化剂(例如有机铝化合物)进行。在某些非限制性的例子中,该活化剂是TiBAl。

[0090] 聚烯烃组合物

[0091] 本文所述的催化剂体系可用于形成聚烯烃组合物。如上所述和/或如本领域技术人员所知,制备催化剂体系后,就可以使用该组合物实施各种方法。在聚合方法中使用的设备、工艺条件、反应物、添加剂和其他材料随特定的方法而变化,取决于形成的聚合物所需的组成和性质。这些方法可包括例如溶液相法、气相法、淤浆相法、本体相法、高压法或者它们的组合。(参见美国专利第5,525,678号;美国专利第6,420,580号;美国专利第6,380,328号;美国专利第6,359,072号;美国专利第6,346,586号;美国专利第6,340,730号;美国专利第6,339,134号;美国专利第6,300,436号;美国专利第6,274,684号;美国专利第6,271,323号;美国专利第6,248,845号;美国专利第6,245,868号;美国专利第6,245,705号;美国专利第6,242,545号;美国专利第6,211,105号;美国专利第6,207,606号;美国专利第6,180,735和美国专利第6,147,173,这些专利通过参考结合于此。)

[0092] 在某些实施方式中,上述方法包括聚合一种或多种烯烃单体形成聚合物。烯烃单体可包括例如 C_2 - C_{30} 烯烃单体或 C_2 - C_{12} 烯烃单体(例如,乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、甲基戊烯、己烯、辛烯和癸烯)。其它单体包括烯键式不饱和单体,例如 C_4 - C_{18} 二烯烃,共轭或非共轭的二烯,多烯,乙烯基单体和环烯烃。其他单体的非限制性例子包括,例如,降冰片烯、降冰片二烯(norbornadiene)、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、乙叉降冰片烯(ethylidene norbornene)、二环戊二烯和环戊烯。形成的聚合物可包括例如均聚物、共聚物或三元共聚物。

[0093] 当制备聚乙烯时,根据反应方案1制备的催化剂体系可具有的催化剂活性为约30,000-70,000g PE/g催化剂或约36,000-61,000g PE/g催化剂。

[0094] 当制备聚乙烯时,根据反应方案2制备的催化剂体系可具有的催化剂活性为约10,000-35,000g PE/g催化剂或约13,000-32,000g PE/g催化剂。

[0095] 溶液法的例子在美国专利第4,271,060号、美国专利第5,001,205号、美国专利第5,236,998号、美国专利第5,589,555号中有描述,这些专利通过参考结合于此。

[0096] 气相聚合法的一个例子包括连续循环系统,其中循环气流(或者称作再循环物流或流化介质)在反应器中通过聚合反应热加热。在该循环的另一部分,通过反应器外部的冷

却系统从该循环气流中除去热量。在反应条件下,在催化剂存在下,含一种或多种单体的循环气流可以连续循环通过流化床。循环气流一般从流化床排出并再循环回到反应器中。同时,聚合物产物可以从反应器排出,并且可加入新鲜单体以替代聚合的单体。气相法中反应器的压力可以在例如约100-500psig,或者约200-400psig,或者约250-350psig的范围内变化。气相法中反应器的温度可以在例如约30-120℃,或者约60-115℃,或者约70-110℃,或者约70-95℃的范围内变化。(参见,例如,美国专利第4,543,399号;美国专利第4,588,790号;美国专利第5,028,670号;美国专利第5,317,036号;美国专利第5,352,749号;美国专利第5,405,922号;美国专利第5,436,304号;美国专利第5,456,471号;美国专利第5,462,999号;美国专利第5,616,661号;美国专利第5,627,242号;美国专利第5,665,818号;美国专利第5,677,375号和美国专利第5,668,228号,这些专利通过参考结合于此。)

[0097] 淤浆相法通常包括形成固体、颗粒聚合物在液体聚合介质中的悬浮液,在该悬浮液中加入单体和任选的氢,以及催化剂和任选的助催化剂。该悬浮液(可包含稀释剂)可以间歇或连续方式从反应器中排出,其中可以将挥发性组分与聚合物分离,并任选在蒸馏之后将该挥发性组分再循环至该反应器。在聚合介质中使用的液化稀释剂可包括例如C₃-C₇烷烃(如己烷或异丁烷)。使用的介质在聚合反应条件下通常是液体,并且是相对惰性的。本体相法类似于淤浆方法。然而,一种方法可以是例如本体法、淤浆法或者本体淤浆法。

[0098] 在一个实施方式中,淤浆法或本体法可以在一个或多个环管反应器中连续进行。例如,催化剂可以淤浆或自由流动的干粉形式有规律地注入反应器环管,反应器环管本身可充满生长的聚合物颗粒在稀释剂中的循环淤浆。任选地,可以将氢加入该聚合过程,例如用于控制制成的聚合物的分子量。环管反应器可保持在例如约27-45巴的压力,约38-121℃的温度。可通过本领域技术人员已知的任何方法通过环管壁去除反应热,例如通过双夹套管。

[0099] 在一个实施方式中,可进行使用连续搅拌釜反应器的淤浆法,例如赫斯特法(Hoechst process)(参见Kirk-Othmer的《化学技术百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology)》,第17卷,第4版,第735-737页(1996),其通过引用结合入本文)。己烷用作稀释剂。可在75-95℃以及1-12.5个大气压的总压力下操作反应器。将乙烯共聚单体、溶剂、催化剂组分和氢连续输送到反应器中。催化剂的停留时间为1-6小时。任选地,可以将氢加入该聚合过程,例如用于控制制成的聚合物的分子量。任选地,也可在所述方法中加入其它单体,例如丁烯。

[0100] 聚合物产物

[0101] 通过本文所述方法形成的聚合物(及其掺混物)可以包括但不限于,例如,线型低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。

[0102] 除非在本文中另外指出,否则,所有测试方法都是提交本申请时的现有方法。

[0103] 所述聚合物都可以具有窄分子量分布(M_w/M_n)。如本文中所用,术语“窄分子量分布”是指通过凝胶渗透色谱(GPC)测量,聚合物具有的分子量分布为例如约1.5-8,或约2.0-7.5,或约2.0-7.0,或约4.5-6。

[0104] 在一个或多个实施方式中,聚合物包括乙烯基聚合物。本文所用的术语“乙烯基”可以与术语“乙烯聚合物”或“聚乙烯”互换使用,表示一种聚合物包含例如至少约50重

量%，或者至少约70重量%，或者至少约75重量%，或者至少约80重量%，或者至少约85重量%，或者至少约90重量%的聚乙烯，所述含量是相对于聚合物的总重量而言的。

[0105] 所述乙烯基聚合物可以具有窄分子量分布(M_w/M_n)。

[0106] 例如，乙烯基聚合物的密度(依据ASTM D-792测得)可以约为0.86-0.98克/立方厘米，或者约为0.88-0.965克/立方厘米，或者约为0.90-0.965克/立方厘米，或者约为0.925-0.97克/立方厘米，或者约为0.95-0.965克/立方厘米。

[0107] 乙烯基聚合物的熔体指数(MI_2) (依据ASTM D-1238测得)可以例如约为0.01-100分克/分钟，或者约为0.01-25分克/分钟，或者约为0.03-15分克/分钟，或者约为0.05-10分克/分钟，或者约为0.30-11分克/分钟。依据ASTM D-1238测得，乙烯基聚合物的高负荷熔体指数(HLMI)可为1-500分克/分钟，或10-300分克/分钟。

[0108] 根据反应方案1制备的聚乙烯的绒毛本体密度可为约0.39-0.41g/mL。根据反应方案1制备的聚乙烯的绒毛百分数细粒(<63 μ m)可为约0-25。根据反应方案1制备的聚乙烯的绒毛百分数粒径(D50)可为约90-200 μ m。

[0109] 根据反应方案2制备的聚乙烯的绒毛本体密度可为约0.33-0.40g/mL。根据反应方案2制备的聚乙烯的绒毛百分数细粒(<63 μ m)可为约0-10。根据反应方案1制备的聚乙烯的绒毛平均粒径(D50)可为约100-150 μ m。

[0110] 实施例

[0111] 提供以下实施例主要是为了说明本发明的某些实施方式并用于表明本发明的实施和优点。应理解，实施例以说明方式给出，而不是用来以任何方式限制说明书或权利要求书的范围。

[0112] 某些测试方法是用于测定树脂和终端产物的物理性质。那些测试方法列于下文并且本领域普通技术人员可容易地获得。

[0113] 在树脂上进行的测试包括使用ASTM D1238 (A) 的熔体指数和使用ASTM D792的密度。

[0114] 在以下实施例中，在500毫升反应器中制备齐格勒-纳塔催化剂化合物，所述反应器配有四个莫顿缺口(Morten's indentation)和一个滴液漏斗、三叶搅拌器及隔板。

[0115] 实施例1

[0116] 使用根据反应方案1 (a) 形成的催化剂制备聚乙烯。使用TiBA1活化剂。反应特性列于表1。

[0117] 表1

测试 #	催 化 剂 注 入 量 (g)	催化剂中 Mg 的 量(重量%)	铝(mol/L)	H2/C2	产量(g)
1	0.0069	10.2	0.25	0.125	420
2	0.0069	10.2	0.25	0.250	347
3	0.0069	10.2	0.25	0.500	269
4	0.0069	10.2	0.25	1.000	187

[0118]

[0119] 制得的聚乙烯的特性列于表2。

[0120] 表2

测试#	绒毛本体密度 (g/mL)	绒毛平均 粒度 – D50 (μm)	绒毛 % 细 粒 (<63μm)	产率 (g/g/h)	MI2 (分克 / 分钟)	HLMI (分克 / 分钟)	密度 (克 / 立方厘 米)
1	0.39	156	3.8	60729	0.39	12.9	0.9568
2	0.40	145	4.5	50174	0.91	29.7	0.9581
3	0.40	134	4.0	38895	2.63	89.3	0.9620
4	0.40	95	22.4	27039	8.89	293.9	0.9645

[0122] 使用根据反应方案2 (a) 形成的催化剂制备聚乙烯。使用TiBA1活化剂。反应特性列于表3。

[0123] 表3

测 试 #	催化剂注 入量 (g)	催 化 剂 中 Mg 的量(重 量%)	铝(mol/L)	H2/C2	产量(g)
5	0.0132	8.4	0.25	0.125	420
6	0.0132	8.4	0.25	0.250	347
7	0.0132	8.4	0.25	0.500	269
8	0.0132	8.4	0.25	1.000	187

[0125] 制得的聚乙烯的特性列于表4。

[0126] 表4

测 试#	绒毛本 体密度 (g/mL)	绒毛平 均粒度 – D50 (μm)	绒毛 % 细 粒 (<63μm)	产率 (g/g/h)	MI2 (分 克 / 分 钟)	HLMI (分克 / 分钟)	密 度 (克/立方 厘米)
5	0.37	142	1.9	31335	0.43	11.5	0.9535
6	0.35	138	2.4	26252	1.09	29.5	0.9564
7	0.36	123	4.3	19120	2.78	76.7	0.9600
8	0.33	109	8.4	13657	10.13	290.4	0.9624

[0128] 如附图所示,根据反应方案1 (a) 和2 (a) 制备的催化剂显示出相当的氢响应。

[0129] 虽然上述内容涉及本发明的实施方式,但是,可以在不偏离本发明的基本范围的情况下,对本发明的其他和进一步的实施方式设计,本发明的范围由所附权利要求书限定。

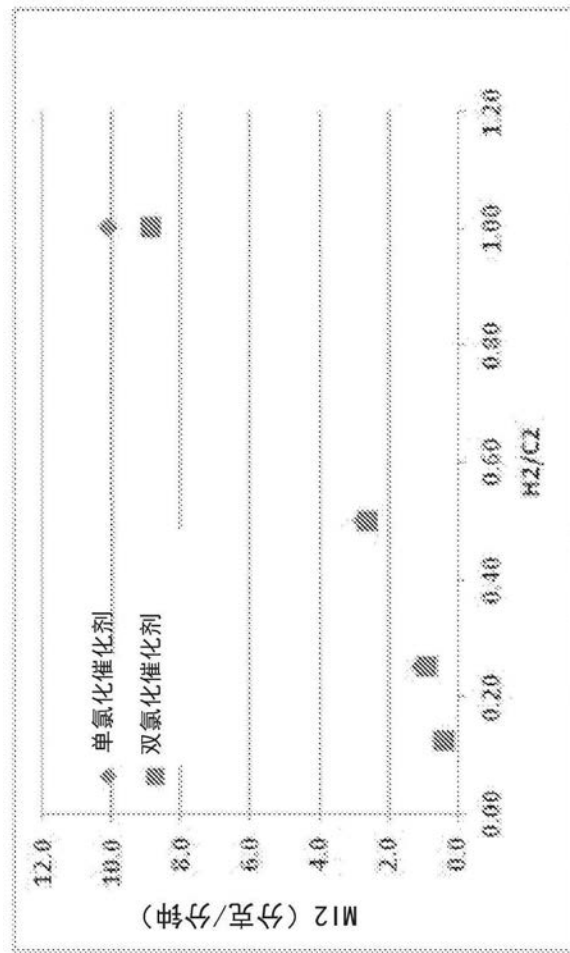


图1