[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 10/00
C08F 4/646

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191937.7

[45]授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11]授权公告号 CN 1085219C

[22]申请日 1995.2.6
[21]申请号 95191937.7
[30]优先权
[32]1994.2.4 [33]US [31]08/192,217
[86]国际申请 PCT/US95/01499 1995.2.6
[87]国际公布 WO95/21203 英 1995.8.10
[85]进入国家阶段日期 1996.9.3
[73]专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯州
[72]发明人 N·D·米洛 G·B·吉洛古里斯
H·斯韦
[56]参考文献
EP2385765 1990. 9. 5 _
EP349772 1990. 1.10 _
审查员 曹宪鹏

[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 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 用于烯烃聚合的二元给体催化剂体系

[57]摘要

本发明提供一种催化剂体系，该体系能出人意料地控制聚烯烃产品的所需性质。该催化剂体系包括与一种由四乙氧基硅烷(TEOS)和二环戊基二甲氧基硅烷(DCPMS)构成的混合物混合的被载带的钛催化剂。发现该催化剂体系能有效地制造具有较高熔体流动速率和中等宽的分子量分布的聚丙烯和聚丙烯共聚物。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种以两级进行的烯烃聚合方法，该方法包括:

a)在下列物质存在下在第一级中聚合α－烯烃:

（1）一种固体镁载带的钛催化剂成分，包括一种内部电子给体;

（2）一种有机铝助催化剂；和

（3）一种第一外部电子给体四乙氧基硅烷;

b)利用由(a)和所述第一和一种第二外部电子给体构成的催化剂体系在第二级中进一步聚合α－烯烃;

其中所述第一电子给体是四乙氧基硅烷，而且所述第二外部电子给体是二环戊基二甲氧基硅烷。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述α－烯烃选自乙烯、丙烯、1－丁烯、4－甲基－1－戊烯、1－辛烯、1－己烯、3－甲基－1－戊烯、3－甲基－1－丁烯、1－癸烯、1－十四烯、和 1－二十碳烯。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述固体镁载带成分是镁载带的 $TiCl_4$，其中所述有机铝助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三（二异丁基）铝，其中所述二环戊基二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷在所述第二级中的存在量为 10－99％摩尔和 1－90％摩尔，以四乙氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷的相对存在量为基准计。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述有机铝助催化剂为三乙基铝并且所述四乙氧基硅烷和所述二环戊基二甲氧基硅烷在所述第二级中的存在比例为 70－30％摩尔至 30－70％摩尔，以四乙氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷的相对存在量为基准计。

5. 权利要求 2 的方法，其中所述α－烯烃选自丙烯、乙烯及其混合物。

6. 用于聚合或共聚烯烃的方法，该方法主要包括:

（A）按下述步骤制成一种第一催化剂成分:

i)将二烷氧基镁悬浮到一种芳烃中;

ii)使二烷氧基镁与一种卤化钛接触;

iii)使 i)和 ii)的产物与一种卤化钛接触;

iv)在 ii)过程中使二烷氧基镁与一种芳香二羧酸的二酯接触;

（B）在（A）的产物存在下使用不含卤素的有机铝化合物;

（C）在（A）、（B）的产物和四乙氧基硅烷存在下在第一级反应中聚合α－烯烃;

（D）在（A）、（B）的产物和二环戊基二甲氧基硅烷与四乙氧基硅烷的混合物存在下在另一级反应中聚合α－烯烃。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述有机铝化合物是三乙基铝，而且所述二环戊基二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷的混合物的摩尔比为 30－70％至 70－30％，以二环戊基二甲氧基硅烷与四乙氧基硅烷的相对存在量为基准计。

8. 用于制备聚烯烃的两级方法，该方法包括:

A）在下列物质存在下在第一级中聚合α－烯烃:

i)一种固体镁载带的 $TiCl_4$;

ii)三乙基铝；和

iii)四乙氧基硅烷;

制得一种其 MFR 为 10～1200dg/min 的聚烯烃;

（B）在另一级中用 i)、ii)以及四乙氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷的混合物进一步聚合 A）的α－烯烃以便制备其 MFR 为 1～120dg/min 的聚烯烃。

9. 用于制备聚烯烃的两级方法，该方法包括:

A）在一种固体镁载带的 $TiCl_4$、三乙基铝和一种硅化合物存在下在第一级中聚合α－烯烃；和

B）在另一级中进一步聚合 A）的α－烯烃，

其特征在于在所述第一级中的硅化合物是四乙氧基硅烷，而且由 A 制得的聚烯烃的 MFR 为 10～1200dg/min;

其中，B 中的进一步聚合包括一种四乙氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷的混合物，在所述 B）中制备一种其 MFR 为 1～120dg/min、分子量分布小于 6 的聚烯烃。

10. 用于烯烃聚合的催化剂体系，其中包括:

A）一种固体镁载带的 $TiCl_4$;

B）三乙基铝；和

C）一种包括二环戊基二甲氧基硅烷与四乙氧基硅烷的二元给体成分；其中所述二环戊基二甲氧基硅烷在所述二元给体成分中的存在量范围为 45－55% 摩尔，而且所述四乙氧基硅烷在所述二元给体成分中的存在量范围为 55－45% 摩尔，以二环戊基二甲氧基硅烷与四乙氧基硅烷的相对存在量为基准计。

说　　明　　书

用于烯烃聚合的二元给体催化剂体系

本发明涉及用于烯烃聚合的催化剂成分，所述催化剂成分可以制造具有高结晶度和相对高熔体流动速率（ MFR ）以及适当的加工性能的聚烯烃，特别是聚丙烯。

丙烯的均聚物和共聚物一般具有某些对于特定的应用领域不令人满意的性能。从而在制造聚丙烯的过程中需要改进某些特性以使聚合物更适用于获得某些最终结果。例如，如果改进丙烯的聚合物或共聚物的刚性，能够减小由它制成的模制品的厚度。

现有技术中有许多聚合和共聚方法和催化剂体系，为了获得所合成的聚合物或共聚物的特定的性能，能够按现有技术设计一种工艺催化剂体系。例如，在某些应用场合，需要有较高熔体流动速率的产品。这样的产品比有较低熔体流动速率的产品的熔体粘度低。许多聚合物或共聚物加工方法会通过改进生产率和降低能耗从较低粘度的产品中获益，所述加工方法是指以高剪切速率操作的方法，如注塑，制造取向膜和热粘合纤维的方法。一般来说，利用镁($MgCl_2$)载带型活性催化剂成分得到的烯烃聚合物有有限的熔体流动速率范围和机械性能。然而，正如所述的，对于某些应用场合，在熔融期间容易流动的聚丙烯聚合物有改进的加工性能。

发现更适合的伴随载带的镁催化剂成分的助催化剂或电子给体对于改进催化剂体系的效率和聚合物产品的质量控制具有很大的益处。在这样的催化剂体系中，助催化剂激活催化剂并提供聚合物链的引发。历来操作良好的与镁载带催化剂一起使用的助催化剂是有机铝化合物，最典型的是三乙基铝（“ TEAL ”），或其它三烷基铝化合物。其它有用的有机铝化合物的实例包括二卤代烷基铝、三烷氧基铝、卤代二烷基铝和三异丁基铝。

在聚合反应器中使用一种电子给体化合物以控制聚合物的立构规整

性和形态。虽然已知许多种化合物一般作为电子给体，但是具体的催化剂可以有具体的化合物或化合物组，催化剂与所述化合物特别相容。发现一种适合的电子给体可以显著地改进聚合物产品的性质如分子量分布和熔体流动。发现一组用于镁载带催化剂而提供有益的结果的具体的电子给体会是非常有利的。

本发明针对一种硅烷电子给体的使用。在 EP 385765A （公布于 9/5/90 ）中，描述了一种催化剂体系，该体系由与两种硅烷电子给体混合的镁载带钛催化剂成分构成，一种具体的给体混合物的实施例是二环戊基二甲氧基硅烷（“ DCPMS ”）和丙基三乙氧基硅烷（“ PTES ”）。在 US5， 100， 981 中，公开了一种由镁载带钛催化剂和两种电子给体的混合物构成的催化剂体系，所述电子给体为环己基甲基二甲氧基硅烷（“ CMMS ”）和苯基三乙氧基硅烷（“ PTES ”）。

EPO601496 A1 公开了一种通过在催化剂存在下聚合烯烃来制备烯烃聚合物的方法，所述催化剂包括 A ）一种含有镁、钛、卤素和电子给体的固体钛催化剂， B ）一种有机铝化合物，和 C ）一种由硅化合物〔 $R_2^1Si(OR^2)_2$ 〕表示的电子给体和制备一种第二烯烃聚合物的方法，该方法利用（ A ）（ B ）和（ D ）一种硅化合物〔 $R_n^1Si(OR^2)_{4-n}$ 〕的电子给体。

该文献提出，在其它反应方案中 C)和 D)暂时互换。 C)可包括二环戊基二甲氧基硅烷（ DCPMS ），但 C)和 D)都未描述三乙氧基硅烷（ TEOS ）。

现已出人意料地发现使用作为电子给体的两种不同的有机硅化合物以及镁载带催化剂能够产生全同立构聚丙烯聚合物，该聚合物有中等宽的分子量分布以及较高的熔体流动速率。

已经发现，基于一种固体镁载带催化剂成分、一种有机铝助催化剂成分和一种由两种不同的其中之一的功能相对于另一者处于优势地位的电子给体构成的混合物的催化剂体系能够得到高度结晶的聚烯烃，该聚烯烃有中等宽的分子量分布和较高熔体流动速率。在一个优选的实施例中，已经发现两种有机硅化合物电子给体即二环戊基二甲氧基硅烷（“ DCPMS ”）和四乙氧基硅烷（“ TEOS ”）在本催化剂体系发明

中提供一种最佳的电子给体混合物。已经发现 DCPMS 用作占优势给体与较弱给体 TEOS 一起使用。发现在催化剂体系中的所述两种给体的混合物产生全同立构聚丙烯，该聚丙烯的产品性质与由使用100％ DCPMS 的载带的催化剂体系产生的聚丙烯产品相似，如高结晶度和低熔体流动速率。该发现能够利用较弱的给体在第一级反应中制造聚烯烃聚合物，所述聚合物具有 TEOS 给体的聚合物性质即高 MFR，并且在第二级反应中用弱给体（“TEOS”）和强给体（“DCPMS”）的混合物聚合所得到的聚烯烃，得到最终的高结晶度的聚烯烃聚合物，该聚合物具有有利的特性即有较高的 MFR 和中等宽的 MWD，这些聚合物特性与只使用每种硅烷电子给体所得到的特性无关。总之，使用本二元给体体系能够制造一种最终聚烯烃产品，该产品具有与 DCPMS 产生的聚合物的相似的较高 MFR、中等宽的 MWD。

使用本发明的二元给体体系的出人意料的结果在于 DCPMS 的主要特征。一般来说，预计 DCPMS 与 TEOS 混合使用会导致最终聚合物的物理性质取决于所用的各种电子给体的比例量。然而，发现在催化剂体系中使用这两种给体产生具有性质基于占优势电子给体即 DCPMS 的聚烯烃，所述发现导致开发一种两级聚合方法，在所述方法中，在第一级通过使用 TEOS 给体制造高 MFR 聚烯烃产品，而利用 TEOS/DCPMS 的混合物的第二级反应能够制造高结晶度聚烯烃，该聚烯烃具有中等宽分子量分布和较高 MFR 的特性。总之，在第一级烯烃聚合反应中使用 TEOS 作为一种电子给体，然后在第二级反应中引入电子给体 DCPMS，制得结晶聚烯烃产品，该产品有中等宽的聚合物 MWD 和较高 MFR 特性。

本发明提供一种用于烯烃聚合的催化剂体系，该体系包括：

（A）一种固体镁载带的钛催化剂成分；

（B）一种有机铝助催化剂；和

（C）一种二元给体催化剂体系，该体系包括（1）一种第一电子给体化合物，和（2）一种第二占优势电子给体化合物，其中通过在占优势电子给体（2）存在下聚合α－烯烃得到的聚烯烃的 MFR（a）和在除了使用 50 %(mol)(1)和 50%(mol)(2)混合给体体系以外其它相同的

聚合条件下聚合的聚烯烃的 MFR（ b ）满足下列关系式:

$$\mathrm{LOG}\ \left|\frac{[MFR(a)]}{[MFR(b)]}\right| \leqslant 1.2$$

本发明进一步针对一种制备α－烯烃的均聚物或共聚物或均聚物与共聚物（冲击共聚物）的反应混合物的方法，它们具有较高的熔体流动速率、高的结晶度和中等宽的分子量分布，所述方法包括按有至少 2 级的多级反应聚合α－烯烃，此时存在（ 1 ）高活性镁载带钛催化剂体系，（ 2 ）有机铝助催化剂，和（ 3 ）一种由两种不同化合物构成的电子给体混合物，所述聚合包括:

（ A ）在第一级中，在一种第一电子给体(i)存在下聚合α－烯烃以制造聚烯烃，和

（ B ）在另一级中，在电子给体(i)和主要电子给体(ii)的给体混合物存在下进一步聚合第一级的聚烯烃聚合物以获得最终的聚烯烃。

图 1 是在分别采用 TEOS 和 DCPMS 的情况下 MFR 和氢的吸收之间关系的坐标图。

图 2 是表示本聚烯烃的 MFR 和本发明的二元电子给体的量的改变之间的关系的坐标图。

图 3 表示利用本发明的变化量的二元电子给体制备的聚烯烃的熔化热的关系的坐标图。

本发明针对用于聚合聚烯烃的两种电子给体（“二元给体”）的混合物与一种具体的催化剂成分的组合物。二元给体和催化剂成分的该组合物包括一种催化剂体系，该体系比单独由二元给体体系的任一电子给体化合物能更好地控制结晶度和熔体流动速率。另外，本催化剂体系相对其它适合的催化剂体系来说能保持较高的催化剂效率，本发明的催化剂体系能在长时间内保持其高活性。由下面的对本发明的详细描述和实施例可以更清楚地了解这些和其它优点。

电子给体一般以两种方式用于构成齐格勒－纳塔催化剂和催化剂体系。第一种是当过渡金属卤化物与金属氢化物或烷基金属反应时，内部

电子给体可用于催化剂的生成反应。内部电子给体的实例包括：胺、酰胺、醚、酯、芳香酯、酮、腈、膦、锑、胂、磷酰胺、硫醚、硫酯、醛、醇化物、和有机酸的盐。催化剂体系中的电子给体的第二种用法是作为聚合反应中的外部电子给体和立体调节剂。虽然一般来说它们是不同的，但是在两种情况中可以使用相同的化合物。一种普通的外部电子给体是一种有机硅化合物，例如，四乙氧基硅烷，它是本发明中所用的二元给体之一。US4535068 中描述了两种电子给体，这篇文献结合在此作为参考。

本发明特别涉及外部电子给体，这里所用的术语“电子给体”指的是外部给体。外部电子给体用作立体调节剂控制所制的无规立构型聚合物的量。它还可以增加全同立构聚合物的生产。在这些功能中，所制得的聚合物的 MWD、高结晶度和 MFR 会受到所用的具体的给体的影响。在本领域中已知有机硅化合物用作电子给体。US4，218，339、4，395，360；4，328，122；和 4，473，660 公开了有机硅化合物电子给体的实例。正如所提到的，当配对有具体的电子给体组时，具体的催化剂可产生更好的结果。US4，562，173 和 4，547，552 公开了催化剂和电子给体的所述配对的实例。

电子给体的有效性在很大程度上取决于它与催化剂的相容性，电子给体与所述催化剂一起使用。显然，在某些给体和具体的催化剂之间有某种程度的电和/或空间相容性，能够产生比相同的催化剂和较不相容的给体所能得到的更好的结果。这种相容性并没有被完全弄清楚。因为没有关于一种电子给体会比另一种更好地与特定的催化剂配合的表面上的迹象，所述相容性是不能预测的，正如本发明所述，可以发现，某些电子给体的组合会比所预计的更能与特定的催化剂相容。

在此已经发现，电子给体的特定组合能显著地增加特定类型的催化剂的催化性质。本发明所涉及的催化剂是用于烯烃聚合的齐格勒－纳塔型钛催化剂。这种催化剂体系包括与一种二元电子给体混合的固体钛催化剂成分，并且由下述成分构成：

（A）一种高活性的镁载带钛催化剂成分，主要由镁、钛、卤素和一种内部电子给体组成，

（B）一种有机铝化合物，和

（C）一种二元给体，其中以一种电子给体化合物为主.

日本公开专利 83006/1983，138705/1983、138706/1983、138707/1983、138708/1983、138709/1983、138710/1983 和 138715/1983 描述了在这些齐格勒－纳塔型催化剂存在下聚合或共聚烯烃的方法. US4，990，479 和 5，159，021 概述了典型的固体钛载带催化剂体系及其制备方法，这些文献结合在此作为参考.

简单地说，催化剂成分（A）可以通过下述步骤得到：(i)将二烷氧基镁悬浮到一种在常温下是液体的芳烃中；(ii)使二烷氧基镁与卤化钛接触；和(iii)使所得到的组合物与卤化钛第二次接触，并且在用卤化钛处理的(ii)步骤中的某一时刻使二烷氧基镁与一种芳族二羧酸的二酯接触.

本催化剂体系的成分 B 是一种有机铝助催化剂. 有机铝化合物应是不含卤素的. 适合的不含卤素的有机铝化合物（成分 B）为特别是式 AlR_3 表示的支链未取代的烷基铝化合物，其中 R 是有 1 至 10 个碳原子的烷基，如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三（二异丁基）铝. 现有技术中容易得到并充分公开了其它适合的化合物，结合在此作为参考的这类文献包括 US4，990，477.

当上述镁载带的催化剂成分（A）与一种适合的硅烷电子给体如 TEOS 或 DCPMS 配合时，所述成分（A）显示出与已知的催化剂体系类似的效率，但是当催合剂与这两种电子给体的混合物配合用于本发明的多步骤法时，所述控制得到显著增加. 全同规整度/MFR 控制的改进增强了对聚合物产品性能的控制.

在本发明的优选实施例中，所选的外部电子给体是硅烷化合物二环戊基二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷. 已经发现，当这些硅烷作为镁载带催化剂体系中的一种二元给体组合使用时，DCPMS 在生产有与只用 DCPMS 得到的物质相类似的结晶度（熔化热）和 MFR 性质的聚烯烃中用作主要给体. 该发现使得能进行两级烯烃聚合方法，在该方法中，较弱给体 TEOS 在第一级中使用以制备具有 TEOS 的较高 MFR 特性的聚烯烃，并将该聚烯烃用于第二级中即 TEOS 和 DCPMS 的混合物用于聚合以制造具有较高 MFR、高结晶度和中等宽 MWD 的最终聚烯烃.

虽然聚合物性质的组合一般可由使用两种不同的立体调节电子给体的催化剂体系的效用预计出来，但出人意料的结果是存在一种主要给体效应，而且这两种给体的效果是不一般的。结果是，较少量的 DCPMS 可以与 TEOS 混合使用以得到具有与使用 DCPMS 有关的高结晶度和低 MFR 的聚烯烃聚合物。优选的二元给体混合物的 DCPMS 硅烷电子给体的实用量为约 10 - 99 %(mol)的 DCPMS， TEOS 的量为约 90 - 1 %(mol)。 DCPMS 与 TEOS 的优选比例为约 30 - 70 % DCPMS 和 70 - 30 % TEOS。在本发明的二元给体催化剂体系中， DCPMS 与 TEOS 的最优选比例为 45 - 55 %(mol)DCPMS 至 55 - 45 %(mol)TEOS。

可以用于本发明的聚合过程中的烯烃的实例是有 2 - 20 个碳原子的α-烯烃，如乙烯、丙烯、 1 - 丁烯、 4 - 甲基 - 1 - 戊烯、 1 - 辛烯、 1 - 己烯、 3 - 甲基 - 1 - 戊烯、 3 - 甲基 - 1 - 丁烯、 1 - 癸烯、 1 - 十四烯和 1 - 二十碳烯。

在本发明的另一个优选的实施例中，提供一种制备聚烯烃的多级方法，其中α-烯烃在（ 1 ）一种镁载带催化剂体系和（ 2 ）两种硅烷化合物 TEOX 和 DCPMS 构成的电子给体混合物存在下分两级聚合，该方法包括下述步骤:

（ A ）在 TEOS 硅烷电子给体存在下进行第一级α-烯烃聚合以制造具有 MFR 在 10 和 1200 之间的聚烯烃;

（ B ）在 TEOS/DCPMS 混合物存在下在另一级中进一步聚合步骤（ A ）的聚烯烃，从而得到 MFR 在 1 和 120 之间且 MWD 小于 6 的聚烯烃聚合物。

图 1、 2 和 3 的整套数据制成表 1、 2 和 3。当使用 TEOS 或 DCPMS 时 MFR - H_2 响应曲线示于图 1 中。它表示 TEOS 给体的典型的非常高的 MFR; 和 DCPMS 给体的典型的低 MFR。用于制成该图的整套数据制成表 1 和 2。

图 2 和 3 表示出 DCPMS 具有惊人的优势，所述图表示的是作为在间歇反应器中聚合的 DCPMS/TEOS 摩尔比的函数的 MFR 和（ Δ H ）的特性。图 2 表明，从 100 % DCPMS 至 10 % DCPMS， MFR 实际上不变。图 3 表明按照 DSC 熔化热测得的结晶度的类似特性。另外，从 100

- 10 % DCPMS，结晶度实际上保持不变。

表 I

氢气对于用 TEOS 作为反应器给体的 MFR 的影响

		聚合条件					聚合结果		DSC 结果			
固体催化剂	试验号 11373	Cat (mgs)	TEOS (mmole)	DCPMS (mmole)	氢气 (psi,300cc)	活性 (kg/g hr)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc ℃	△ Hc J/g	Tm ℃	△ Hm J/g
TOHO-THC-C	135-026	7.25	0.2	-	10	5.1	3.09	-	110.5	103.3	158.9	102.6
	135-029	7.23	0.2	-	40	20.0	26.4	-	109.5	109.8	158.4	109.4
	120-019	5.44	0.2	-	40	16.7	31.2	96.0	-	-	-	-
	122-032	15.8	0.2	-	80	20.7	53.2	94.9	-	-	-	-
	126-034	15.4	0.2	-	80	12.4	89.2	95.0	-	-	-	-
	127-002	13.5	0.2	-	150	13.2	197.0	95.4	-	-	-	-
	135-032	7.23	0.2	-	150		229.9	94.4	-	-	-	-
Mitsui TK220	126-022	15.0	0.2	-	80	10.4	143.2	92.6	-	-	-	-
	131-011	61.1	0.2	-	60	12.2	42.5	93.7	-	-	-	-

表 II

氢气对于用 DCPMS 作为反应器给体的 MFR 的影响

		聚合条件					聚合结果		DSC 结果			
固体催化剂	试验号 11373	Cat (mgs)	TEOS (mmole)	DCPMS (mmole)	氢气 (psi,300cc)	活性 (kg/g hr)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc ℃	△ Hc J/g	Tm ℃	△ Hm J/g
TOHO-THC-C	135-022	6.9	-	0.2	40	17.4	5.68	97.1	114.7	117.0	163.2	115.6
	119-001	11.5	-	0.2	80	48.6	1.84	98.2	-	-	-	-
	120-018	6.24	-	0.2	80	20.9	1.76	98.4	-	-	-	-
	125-022	10.5	-	0.2	80	41.2	1.65	98.9	-	-	-	-
	125-021	9.0	-	0.2	80	42.1	1.26	98.9	-	-	-	-
	128-028	10.1	-	0.2	80	27.9	1.92	98.9	-	-	-	-
	135-024	8.0	-	0.2	150	64.3	4.07	98.0	-	-	-	-
	135-027	8.0	-	0.2	170	70.3	4.12	97.2	-	-	-	-
	133-020	13.6	-	0.2	400	31.7	16.8	-	-	-	-	-
Mitsui TK220	131-012	31.7	-	0.2	80	30.4	2.58	98.5	-	--	-	-

表 III

氢气对于用 TEOS 和 DCPMS 作为反应器给体的 MFR 的影响

	聚合条件					聚合结果		DSC 结果				
固体催化剂	试验号 11373	Cat (mgs)	TEOS (mmole)	DCPMS (mmole)	氢气 (psi,300cc)	活性 (kg/g hr)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc ℃	△ Hc J/g	Tm ℃	△ Hm J/g
TOHO-THC-C	136.017	11.7	0.010	0.190	150	38.2	10.02	97.1	112.0	108.0	162.2	107.8
	135-036	7.61	0.020	0.180	150	67.7	4.39	97.4	112.8	113.3	163.8	113.0
	129-014	15.6	0.032	0.168	150	16.5	2.37	97.1	-	-	-	-
	129-013	13.8	0.050	0.150	150	28.7	4.49	97.4	-	-	-	-
	135-037	7.86	0.060	0.140	150	59.9	8.72	97.0	115.4	117.1	164.6	114.3
	136-005	7.50	0.100	0.100	150	62.9	6.41	96.6	112.5	113.3	165.0	113.3
	128-020	15.9	0.100	0.100	150	36.4	4.46	98.1	-	-	-	-
	128-026	10.7	0.100	0.100	150	41.4	4.36	98.3	-	-	-	-
	130-007	12.0	0.100	0.100	150	23.0	2.06	98.5	-	-	-	-
	128-021	16.8	0.100	0.100	80	26.8	1.87	98.4	-	-	-	-
	128-027	11.8	0.100	0.100	80	39.1	2.68	98.4	-	-	-	-
	136-012	6.75	0.150	0.050	150	63.9	2.57	98.2	114.0	115.2	164.2	115.0
Mitsui TK220	131-035	18.5	0.100	0.100	80	17.2	3.57	97.8	-	-	-	-

表 IV

利用二元给体的两级聚合

（A）第一级－1小时聚合时间

	聚合条件					聚合结果		DSC 结果				
固体催化剂	试验号 11373	Cat (mgs)	TEOS (mmole)	DCPMS (mmole)	氢气 (psi,300cc)	活性 (kg/g hr)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc ℃	Δ Hc J/g	Tm ℃	Δ Hm J/g
Mitsui TK220	132-014	31.3	0.200	-	80	-	-	-	-	-	-	-

(B) 第二级－1小时聚合时间

	聚合条件					聚合结果		DSC 结果				
固体催化剂	试验号 11373	Cat (mgs)	TEOS (mmole)	DCPMS (mmole)	氢气 (psi,300cc)	活性 (kg/g hr)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc ℃	Δ Hc J/g	Tm ℃	Δ Hm J/g
Mitsui TK220		–	–	0.200	-	14.0	44.7	94.0	109.5	101.3	158.2	102.4

对比例

表 V

只用 TEOS 的高 MFR 聚丙烯

聚合条件						聚合结果		DSC 结果				
固体催化剂	试验号 11373	Cat (mgs)	TEOS (mmole)	DCPMS (mmole)	氢气 (psi,300cc)	活性 (kg/g hr)	MFR (dg/min)	HI (%)	Tc ℃	△ Hc J/g	Tm ℃	△ Hm J/g
Mitsui TK220	131-011	61.1	0.2	-	60	12.2	42.5	93.7	109.0	94.8	158.1	97.2

表 V

给体	MWD
DCPMS	5.0
TEOS	6.1
DCPMS/TEOS(50/50)	5.2

表 IV 和 V 表明使用本发明的两级聚合方法的结果. 它表明，与只使用 TEOS 相比，两级聚合物产品的结晶度较高，两者有相同的 MFR.

作为 DCPMS 相对 TEOS 占优势的另一证明，上面的表 VI 表示出分别使用 TEOS、DCPMS 和 TEOS/DCPMS 的 50/50 混合物聚合得到的典型的 MWD. 混合的给体体系的 MWD 数据是出乎意料的和不正常的. 使用没有占优势的给体的混合的两种给体的催化剂体系应当制造出具有比用单一给体制造的聚合物更宽的 MWD 的聚合物. 然而，由表 VI 可以看到，混合的给体得到的 MWD 并不更宽，而是非常接近 DCPMS 得到的 MWD.

实施本混合给体发明的方法概述如下:

A.聚丙烯均聚物/耐冲击共聚物在间歇反应器中聚合的方法

在一个高压釜式间歇反应器内使用混合的给体催化剂体系进行丙烯聚合表示出 DCPMS 相对 TEOS 占优势的特性. 给体与 $TiCl_4$ 镁载带催化剂体系结合，一般立体调节丙烯的聚合以制造有较高或较低结晶度的聚合物，并调节靠混合的给体中的每一种的作用制得的全同立构的、间同立构的和无规立构的聚合物的量. DCPMS 用作一种高度有规立构的给体，而 TEOS 是一种低有规立构给体. 然而，在相同的 H_2 水平时，与 TEOS 相比，DCPMS 可以制得熔体流动速率低得多的聚合物. 当它们结合时，所制得的聚合物的性质相对这两种纯体系的加权平均性质来说明显地更接近 DCPMS 的性质.

利用混合给体技术的基于丙烯的聚合物的间歇聚合使用两种方式进行: （1）以一种单纯间歇模式进行，其中两种给体预混合并与镁载带 $TiCl_4$ 催化剂反应，形成一种浆液并注入高压釜式反应器，或（2）以一

种由两级构成的半间歇模式进行. 在第一级中只有单一给体 TEOS 预混合并与镁载带 $TiCl_4$ 催化剂反应，制成浆液并注入高压釜式反应器. 使用这种单一给体催化剂体系的聚合持续一段预定时间，然后加入第二种给体 DCPMS，聚合再持续进行一段预定时间. 在单纯间歇模式中，所得到的聚合物非常类似于单用 DCPMS 所得的聚合物；而在半间歇模式中，只有在第二级中得到的聚合物非常类似于用 DCPMS 得到的聚合物. 所以，半间歇式制造的聚合物实际上是（ A ）高熔体流动速率、低结晶度的 TEOS 制造的分子和（ B ）低熔体流动速率、高结晶度的 TEOS/DCPMS 制造的分子的紧密混合物. 然而，半间歇法的总的熔体流动速率远大于单纯间歇法的.

B. 制造耐冲击共聚物的连续方法

利用多级连续法进行聚合，其中前两个反应器是大量液态丙烯浆液搅拌罐型反应器，后面是气相流化床反应器型附加反应器. 通过丙烯在两个大量丙烯浆液反应器内聚合，然后 20 - 80 % 乙烯和 80 - 20 % 丙烯共聚物在气相反应器中聚合来制备聚丙烯均聚物. 均聚物和乙烯/丙烯共聚物的紧密混合物在商业上称为“耐冲击共聚物（ ICP ）”. 最终产品组合物是一种有 0 - 50 % 乙烯/丙烯共聚物和 100 - 50 % 丙烯均聚物的 ICP . 这些产品的乙烯的总的百分比为 0 - 25 %；典型的 ICP 熔体流动速率为 0.1-200 .

为了得到高 MFR 和中等宽的 MWD 的产品，将两种硅烷给体 TEOS 和 DCPMS 分别加到两个大量液体反应器中：首先将 TEOS 加到第一反应器中，然后将 DCPMS 加入第二反应器中. 在所用的布置中，使一种循环体系返回第二反应器.（在乙烯/丙烯聚合步骤中不加入其它给体）. 这实际上形成一种多级方法，第一反应器中只有 TEOS 给体，而第二反应器中有 TEOS 和 DCPMS 的混合物. 由于 DCPMS 相对 TEOS 占优势，第二混合给体反应器表现得非常接近只有 DCPMS 的反应器. 得到一种有高 MFR、高熔化热的聚合物. 可供选择的是，如果希望得到高结晶度的 ICP，使循环物流返回第一反应器. 在这里的描述中，使用 TEOS 和 DCPMS 在两个反应器中形成多级过程.

下面的实施例和对比例更详细地阐明了本发明及其各种优点. 结果

概括在表 1 - 4 中.

催化剂

这里提供的催化剂是由 Toho Titanium Corporation of Japan 出售的称为 THC - C 型催化剂的镁载带催化剂和由 Mitsui Petrochemical Corporation of Japan 出售的称为 TK - 220 的镁载带催化剂.

实施例 1

（1）一级聚合

用注射器向一个已经洗净、干燥并用氮气吹洗后的 2 升高压釜聚合反应器中注入数毫摩尔硅烷给体（在己烷中的 0.1M 溶液），然后加入 2 毫摩尔 TEAL（在己烷中的三乙基铝）。隔绝反应器后，将所需量的氢气加入反应器中，所述量利用 300cc 容器的 psi 压降来测量。然后将 1000ml 丙烯加入反应器。接着加入需要量的催化剂，所述催化剂在矿物油中制成含 15 或 20 %(wt)固体的浆液，将该浆液与 250cc 丙烯一起加入反应器。将反应器中物料温度从室温升到 70 ℃，并持续反应 1 小时。聚合后，将过量的丙烯排出反应器并在一真空炉中收集并干燥聚合物。于添加 500ppm BHT 后对聚合物进行造粒，取样进行庚烷不溶性、MFR、MWD 和 DSC 测量。

实施例 2

(ii)两级聚合实施例

聚合方法与实施例 1 的相似，不同的是最初将 0.2mmol TEOS 加入反应器中和先将 750ml 丙烯加入反应器中。聚合 1 小时后，将 0.2mmol DCPMS 与 250ml 丙烯加入反应器中，并再持续聚合 1 小时。结果是 44.7dg/min MFR、94.0HI、12600g pp/g-cat-hr 活性和 4.72 聚合物 MWD。聚合物分析结果如下:

	第一级	第二级	最终产物
给体	TEOS	TEOS/DCPMS	
活性(Kg/g hr)	10.0*	2.7***	
MFR	70.0*	7.0**	44.7
MWD	6.09*		4.72

*由实施例 1 得到

**利用由第一和第二级聚合物量和 MFR 得到的混合 MFR 的 Log/Log 反算得到

***由差值得到

这些结果表明由第二级聚合反算得到的 MFR 对应于由实施例 1 中利用 50/50mol DCPMS/TEOS 掺混物进行聚合所预计的 MFR.

下面的实施例是利用制造 ICP 的二元给体发明进行的连续两级聚合.

实施例 3

两级法

这种连续的过程由两个串联的大量液体反应器和后面的单个气相反应器构成. 一般来说, 均聚丙烯在大量液体反应器中聚合, 然后进行乙烯/丙烯共聚. 最终产品称为“耐冲击共聚物(ICP)”. 二元给体两级法由将两种不同给体加入两个大量液体反应器中组成. 在本实施例中, 将 TEOS 加入第一液体反应器中; 并将 DCPMS 加入第二液体反应器中. 在前一个反应器中, TEOS 给体制造出一种高 MFR 树脂(20 ~ 1000), 而在后一反应器中, 给体 TEOS/DCPMS 混合物制造出一种较低 MFR 树脂(0.1-100). 将所得到的聚合物移至气相反应器中, 在此处聚合乙烯/丙烯橡胶.

下面给出所用的典型的过程条件. 大量液体反应器内温度范围为 148 - 158 ° F . 液体反应器内氢和三乙基铝(TEAL)浓度分别为 10000ppm 和 60 - 78ppm . 第一级内 TEOS 浓度为 16ppm , 而第二级内使用 TEOS (15ppm)和 DCPMS(22ppm)的混合物. 第一级与第二级反应器之间的典型产量分配比为 65: 35 . 气相反应器内, 温度为 158 ° F (在 200psig 下), 乙烯与单体比为 0.305 . 在气相反应器内制造的乙烯/丙烯共聚物的总量为最终 ICP 的 30 % .

对比例

给出利用单级连续法的二元给体体系的两个对比例. 第一个对比例在与两级法中所述的类似条件下使用 TEOS 和 DCPMS 混合物进行聚合. 第二对比例在与两级法相似的条件下使用单一给体 TEOS .

结果

图 4 表明，两级/混合给体法聚合物有较高的结晶度对熔体流动速率的平衡。两级法聚合物有高结晶度（ DSC 结晶温度）和高熔体流动速率。这种由两级法产生的结晶度对熔体流动速率的平衡高于由两个单级方法（ TEOS 和 TEOS/DCPMS ）的平均特性预计的平衡。该数据表明在两级法中聚合时，聚合物存在协同作用。

上面所述的本发明的优选实施例并不用于限制由权利要求描述的本发明的范围，因为本领域技术人员进行少量试验就可扩大实施例的范围。

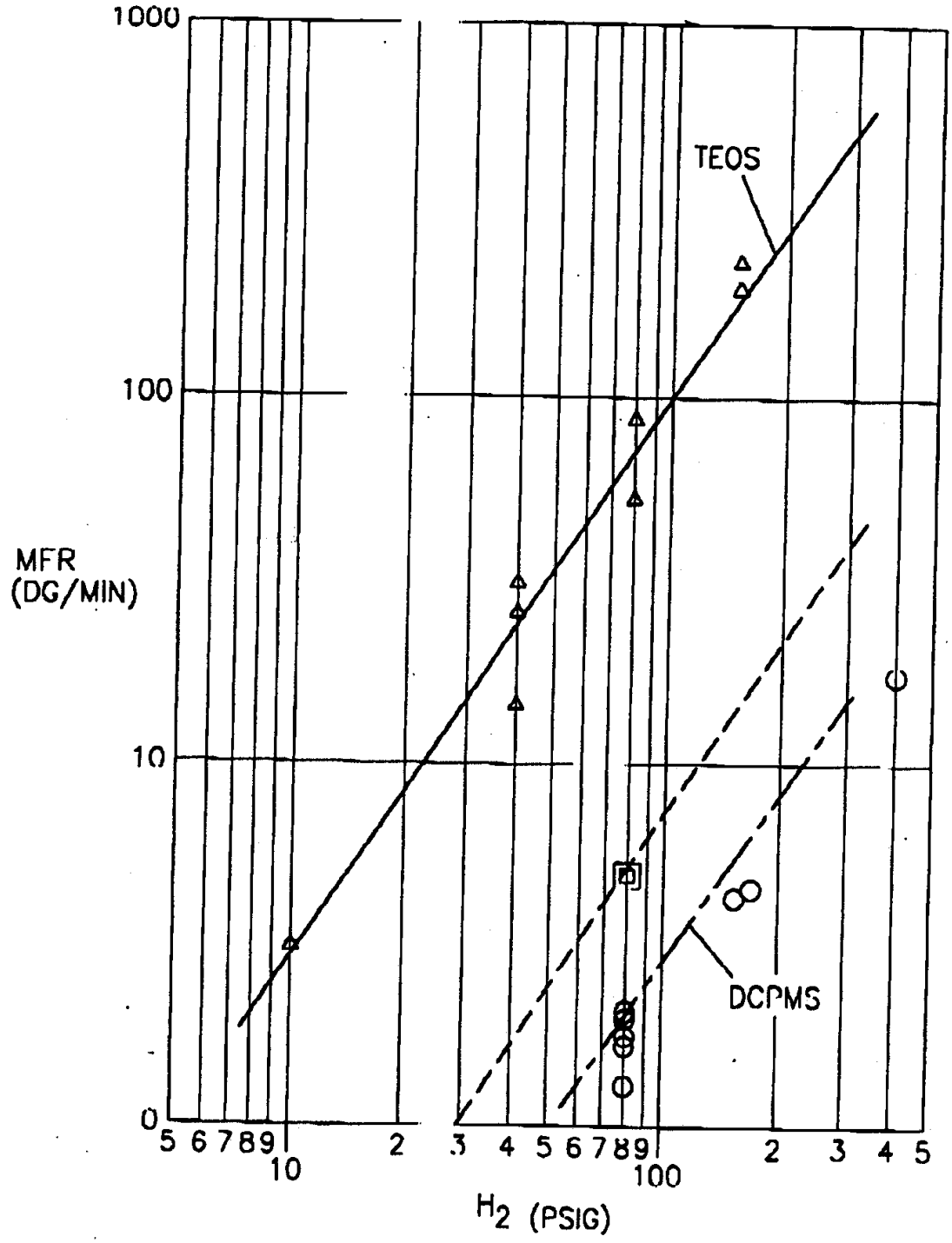

1000
100
10
0
MFR
(DG/MIN)
TEOS
DCPMS
5 6 7 8 9
10
2
3 4 5 6 7 8 9
100
2 3 4 5
H2 (PSIG)

图. 1

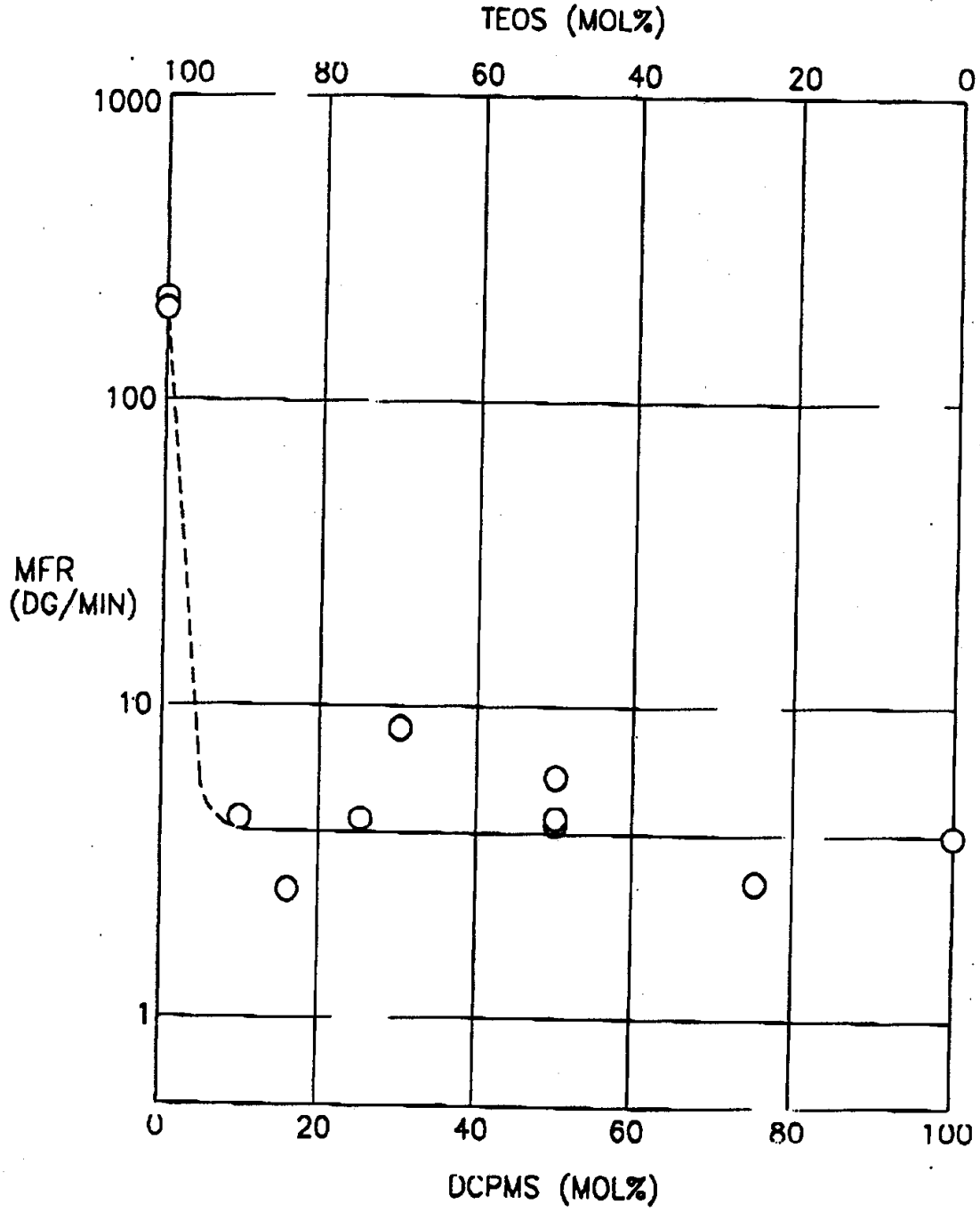

TEOS (MOL%)
100
80
60
40
20
0
1000
100
10
1
MFR
(DG/MIN)
0
20
40
60
80
100
DCPMS (MOL%)

图.2

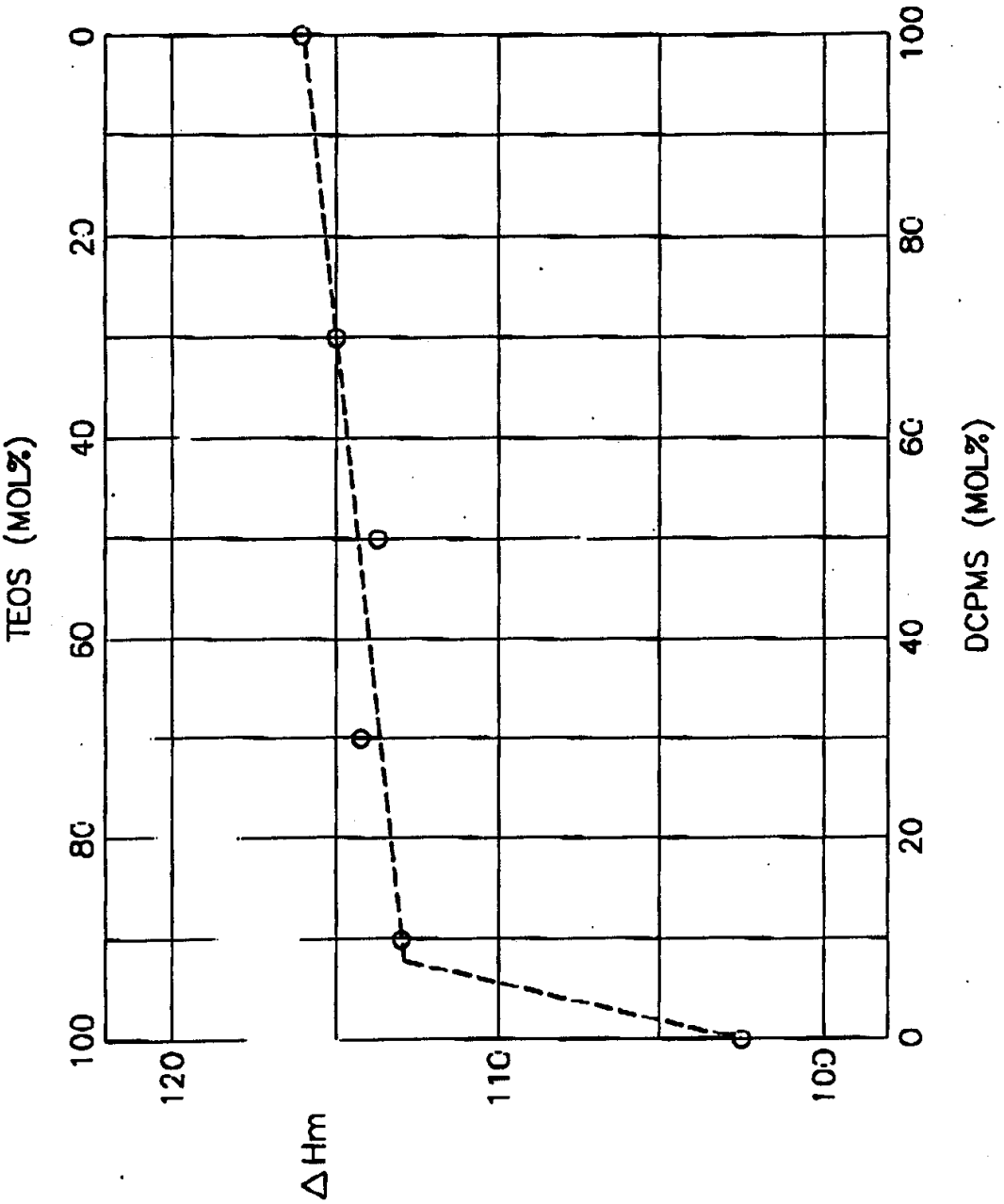

TEOS (MOL%)
0
20
40
60
80
100
DCPMS (MOL%)
100
80
60
40
20
0
ΔHm
120
110
100

图.3

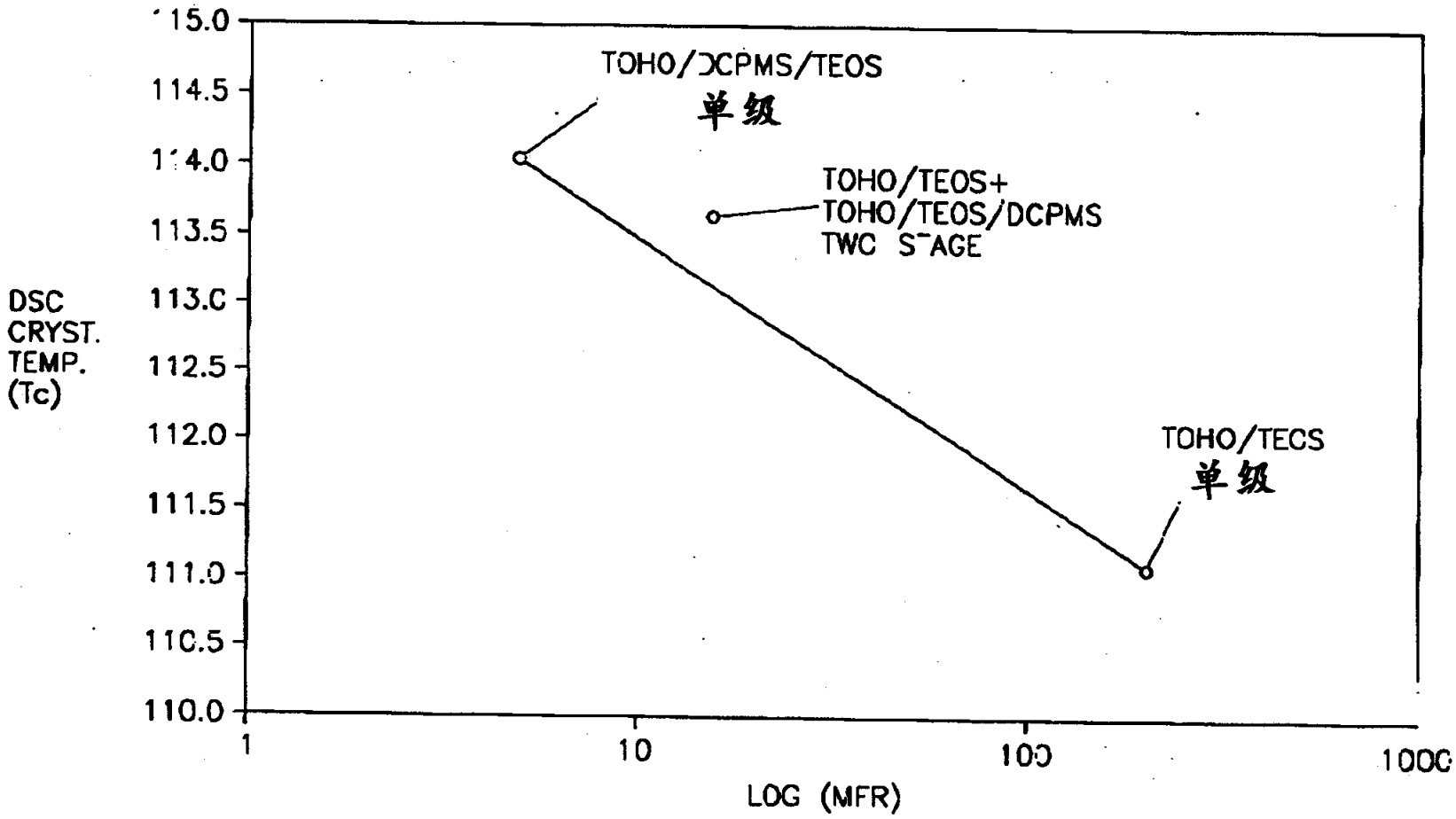

115.0
114.5
114.0
113.5
113.0
112.5
112.0
111.5
111.0
110.5
110.0
DSC
CRYST.
TEMP.
(Tc)
TOHO/DCPMS/TEOS
单级
TOHO/TEOS+
TOHO/TEOS/DCPMS
TWO STAGE
TOHO/TECS
单级
1
10
100
1000
LOG (MFR)

图.4