



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 01220 A

CN 88 1 01220 A

[43] 公开日 1988 年 10 月 5 日

[21] 申请号 88 1 01220

[22] 申请日 88.3.9

[30] 优先权

[32]87.3.9 [33]NL [31]8700558

[71] 申请人 斯塔米卡本公司

地址 荷兰赫伦

[72] 发明人 吕·玛丽克·康斯坦特·库斯曼斯
约翰内斯·布兰卡斯
法兰斯·范登博希

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

[54] 发明名称 乙烯高温聚合或共聚的催化剂体系

[57] 摘要

一种适合于在至少为 180℃ 的温度下进行乙烯聚合或乙烯与任选地少量的 1-链烯和 / 或二烯共聚的催化剂体系, 由至少 4 个组份组合制备而成, 其组份包括:

- 1、一种或多种钛化合物;
- 2、一种或多种钒化合物;
- 3、一种或多种有机铝化合物;
- 4、一种或多种氯化物,

氯与钛和钒总和的原子比至少为 6, 并且这些组份可以分别或组合一起直接加进聚合反应器。

881A05604 / 21-191

1、适合于在至少为 180°C 的温度下进行乙烯聚合或乙烯与任选地少量 1-链烯和/或二烯共聚的催化剂体系，由至少 4 个组份组合制备而成，其组份包括：

- 1、一种或多种钛化合物；
- 2、一种或多种钒化合物；
- 3、一种或多种有机铝化合物；
- 4、一种或多种氯化物，

氯与钛和钒总和的原子比至少为 6，这些组份可以分别或组合一起直接加进聚合反应器。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于铝与钛和钒总和的原子比至少为 3。

3、按照权利要求 1~2 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于氯与钛和钒总和的原子比至少为 3。

4、按照权利要求 1~3 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于钛对钒的原子比小于或等于 1。

5、按照权利要求 1~4 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于钛化合物属于通式为 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{4-n}\text{X}^1_n$ 和/或 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_3\text{X}^2_m$ 的化合物，式中 R^1 和 R^2 可以相同或不相同，并且代表碳原子数为 1~20 的烃基， X^1 和 X^2 表示卤原子， $0 \leq n \leq 4$ ， $0 \leq m \leq 3$ 。

6、按照权利要求 5 所述的催化剂体系，其特征在于钛化合物是一种钛酸酯。

7、按照权利要求 6 所述的催化剂体系，其特征在于钛化合物是四丁氧基钛。

8、按照权利要求 1~7 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于钒化合物属于通式为 $\text{VO}(\text{OR}^3)_3 - \text{p} \text{X}^3_{\text{p}}$ 的化合物，式中 R^3 可以相同或不相同，代表碳原子数为 1~20 的烃基， X^3 表示一种卤原子， $0 \leq \text{p} \leq 3$ 。

9、按照权利要求 8 所述的催化剂体系，其特征在于钒化合物是氯化氧钒和/或丁醇氧钒。

10、按照权利要求 1~7 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于钒化合物属于通式为 VX^4_3 或 VX^4_4 的化合物，式中 X^4 表示一种卤原子。

11、按照权利要求 1~10 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于还存在一种或多种电子给体。

12、按照权利要求 1~11 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于有机铝化合物属于通式为 $\text{R}^4_{\text{q}} \text{Al} \text{X}^5_{3-\text{q}}$ 的化合物，式中 R^4 可以相同或不相同，并且代表碳原子数为 1~20 的烃基， X^5 表示一种卤原子， $0 < \text{q} \leq 3$ 。

13、按照权利要求 12 所述的催化剂体系，其特征在于有机铝化合物是三烷基铝、二烷基氯化铝和/或倍半烷基氯化铝。

14、按照权利要求 1~13 中任一项所述的催化剂体系，其特征在于氯化物是一种烷基氯、酰基氯和/或芳基氯、氯化氢、一种或多种周期表 3a 和 4a 族元素的氯化物，或它们的混合物。

15、按照权利要求 14 所述的催化剂体系，其特征在于氯化物在于氯化物是 BCl_3 、 SiCl_4 和/或 SnCl_4 。

16、制备按照权利要求 1~15 中任一项所述的催化剂体系的方法，其特征在于催化剂各组份是组合在一起加进反应器。

1 7、按照权利要求 1 6 所述的方法，其特征在于互相组合的次序是首先有机铝化合物，然后钛化合物或钒化合物，接着是另一种过渡金属化合物，最后是氯化物。

1 8、制备按照权利要求 1～1 5 中任一项所述的催化剂的方法，其特征在于有机铝化合物和钛化合物与钒化合物的混合物是分别加进反应器，氯化物可与钛化合物和钒化合物组合在一起和／或与有机铝化合物组合在一起。

1 9、按照权利要求 1 6～1 8 中任一项所述的方法，其特征在于有机铝化合物在与其它催化剂组份混合之前，先与一种电子给体相混合。

2 0、按照权利要求 1 6～1 9 中任一项所述的方法，其特征在于催化剂组份在低于 1 2 5℃ 的温度下混合。

2 1、按照权利要求 2 0 所述的方法，其特征在于催化剂组份在低于 7 5℃ 的温度下混合。

2 2、一种乙烯聚合或乙烯和任选地少量 1-链烯和／或二烯共聚合的方法，其特征在于聚合反应采用按照权利要求 1～1 5 中任一项的催化剂体系，在高于 1 3 5℃ 温度下进行。

2 3、按照权利要求 2 2 所述的方法，其特征在于聚合是在高于 1 8 0℃ 温度下进行。

2 4、采用按照权利要求 1～1 5 中任一项所述的催化剂体系所制得的聚合物。

2 5、由按照权利要求 2 4 所述的聚合物所制得的制品。

乙烯高温聚合或共聚的催化剂体系

本发明涉及一种乙烯聚合或乙烯与任选地少量 1-链烯和/或二烯共聚的催化剂体系，涉及到该催化剂体系的制备以及乙烯的聚合或乙烯与任选地少量 1-链烯和/或二烯的共聚。

有为数很多的催化剂体系能够引起乙烯和/或 1-链烯的聚合反应。例如可以分为所谓菲列浦斯 (Phillips) 体系和齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 体系。这些体系中有些与气相聚合相关，另一些则与存在液体分散剂条件下的聚合有关。后者又可分为所谓悬浮体系，即在低于聚乙烯溶解温度的温度下进行聚合，以及所谓溶液体系，即聚合温度高于所生成的聚乙烯的溶解温度。

溶液聚合需要特殊的催化剂体系，因为催化剂活性和生成聚合物的分子量通常随聚合温度升高而降低。直至 60 年代末，一种催化剂被开发了，其活性如此之高，可允许乙烯进行溶液聚合时无需从产品中脱除残余催化剂 (英国专利 GB-A 1235062)。

聚合反应通常在略高于聚乙烯的溶解温度的温度下进行，因为迄今习惯使用的催化剂的活性在高聚合温度时要下降。如若停留时间不变，这就意味着聚合物收率下降，其结果使聚合物中的残余催化剂的量增加，洗涤聚合物脱除残余催化剂就必不可少。

在这种放热聚合反应中，问题之一是聚合热的逸散。通过反应器壁冷却或通过反应器中的冷却装置冷却，可能很容易在冷却表面上产生聚合物沉积，特别是当冷却剂的温度低于 150℃ 时。因此，最好

对反应器进料进行强烈冷却。可是这需要较多的能量，而当燃料价格上涨时就更显得费钱。

高温聚合在能源方面还有另外的优点：不仅反应器进料的强烈冷却可以减少或者甚至无需进行，而且在浓缩聚合物时也无需为了蒸发溶剂去加热产品。其原因是当溶液温度升高接近或甚至超过溶剂的临界温度时，则溶剂的蒸发热降低或甚至变成零，结果蒸发的热焓就变得很小。

鉴于上述理由，十分需要高温催化剂。这些催化剂应该有很好的活性，以在很高的聚合温度（ 180°C 以上）下也能保持足够的活性。当今的法律要求在聚合物产品中过渡金属含量达到洁净的限度，要满足这个要求就显得更加困难。此外，生成的聚合物需要满足通常加工性能和使用性能的要求，也就意味着分子量必须足够高，或熔体指数要足够低。

本发明目的要找到一种能满足上述各项要求的催化剂体系，并且既能适合工厂应用，又不致在很高聚合温度时降低其活性或降低形成大的聚合物分子的能力。

意想不到的已经发现了一种催化剂体系，它是由至少 4 个组份组合而制成的，其组份包括：

1. 一种或多种钛化合物，
- 2 一种或多种钒化合物，
3. 一种或多种有机铝化合物，
4. 一种或多种氯化物，

氯与钛和钒总和的原子比至少为 6，这些组份可以分别或组合一起直接加进反应器内，该催化剂体系适用于在很高聚合温度下进行乙烯聚

合或乙烯和任选地少量 1-链烯和/或二烯共聚合。

本发明催化剂体系的一个优点是可以使用很高的温度生产满足通常的加工性能和使用性能要求的聚乙烯，并且聚合物中残余催化剂的含量这样少，以致不需要洗涤聚合物产品。

欧洲专利 EP - A - 0229422 中叙述的一种催化剂体系，包括一种钛化合物、一种钒化合物、一种一级有机铝化合物和另外一种二级有机铝化合物，而该二级有机铝化合物与一级有机铝化合物是分别加进催化剂体系的。

本发明的催化剂不仅活性很高，而且速度很快，因此可以使用很短的停留时间。停留时间短有很大的优越性，可以只用小反应器。因此在一个 5 米³ 的反应器，当使用本发明的催化剂时，年生产能力可以达到 50000 吨以上。

使用本发明催化剂，10 分钟的停留时间或更短将是足够了。在停留时间为 5 分钟时，聚合物产率仍然很高，以致无需使用洗涤处理脱除残余催化剂。

另一个优点是催化剂组份可以直接加入反应器内，亦即无需加热、诱导活化、沉淀回收和/或其它各种处理，这在工厂应用时有很大的优越性。

各个催化剂组份在加料管线中的停留时间对于获得一个活化的催化剂体系通常是足够的。在大多数情况下，该停留时间将不大于 5 分钟，并且常常更短，例如少于 3 分钟，甚至少于 1 分钟。

本发明的催化剂在铝与钛和钒总和的原子比至少为 3，最好为 5 时，有最高的活性。推荐氯与钛和钒总和的原子比至少为 7.5，最好至少为 9。此外，比较好的是钛对钒的原子比至多为 1，最至多为

0.8。

铝与钛和钒总和的原子比通常不超过200，最好不超过100。钛对钒的原子比通常至少为0.001，最好至少为0.01。

作为钛化合物，分别以通式 $Ti(OR^1)_{4-n}X_n^1$ 和 $Ti(OR^2)_{3-m}X_m^2$ 表示的四价和三价化合物可得到好的结果，式中 R^1 和 R^2 可以是相同或不相同，并且代表碳原子数为1~20的羟基， X^1 和 X^2 表示卤原子， $0 \leq n \leq 4$ ， $0 \leq m \leq 3$ 。在这类化合物中，例如 TBT 或 TIPT 那样的钛酸酯是比较好的。钛配位化合物，例如 $TiCl_3 \cdot 3C_{10}H_{21}OH$ (癸醇)， $TBT \cdot AlCl_3$ ， $TBT \cdot 0.2Cr(Acac)_2$ ， $TBT \cdot xCrO_3$ 和 $TBT \cdot xZn(Et)_2$ ($0 < x \leq 1$) 也可以使用。例如象钛酸甲苯酯聚合物 $(CH_3C_6H_4[Ti(OC_6H_4CH_3)_2O]_aOC_6H_4CH_3)$ ，式中 $a \geq 1$) 那样的化合物也可被应用。(参见下述的缩写词表)

作为钒化合物，可以使用以通式 $VO(OR^3)_{3-p}X_p^3$ 表示的化合物，式中 R^3 可以相同或不同，并且代表碳原子数为1~20的烃基， X^3 表示卤原子， $0 \leq p \leq 3$ ，最好是氯化氧钒和/或丁醇氧钒。也可以使用通式为 VX_4^4 或 VX_4^4 的钒化合物，式中 X^4 表示卤原子。 X^4 最好是氯原子。钛化合物和/或钒化合物的混合物也可用作催化剂组份。

有机铝化合物可从一大组化合物中选用。最好是以通式 $R^4_qAlX^5_{3-q}$ 表示的有机铝化合物，式中 R^4 可以相同或不同，并且代表碳原子数为1~20的烃基，最好是烷基， X^5 代表卤原子，最好是氯，而 $0 < q \leq 3$ 。混合物也可被应用。

有机铝化合物的例子有：DEAC、MEAC、MMAC、SEAC、

SMAC、TEA、TIBA、TMA以及带有铝—氧键的化合物包括 alkyl siloxalanes。特别是 SEAC、DEAC、TMA和/或 TEA 获得了好的结果。（参见下述的缩写词表）

氯化物包括烷基氯（例如 2-氯丙烷）、酰基氯、芳基氯（例如苄基氯）、氯化氢、周期表（化学物理手册，第 5 2 版）的 3 a 和 4 a 族元素的氯化物，或它们的混合物。 SiCl_4 、 SnCl_4 和/或 BCl_3 是比较好的。

当组份 A 还包括一种或多种电子给体（路易士碱），例如 DEA、EB、IPA、乙酰丙酮和/或 MPT（参见下述的缩写词表）时，也可以得到在很高聚合温度下也能产生高分子量聚合物的活化催化剂。

该电子给体最好与一种其它的化合物一起加入，例如以 TBT、TIPT 和/或 VB 等形式的（一种）过渡金属化合物，特别是与有机铝化合物一起加入。

催化剂各组份可以分别或混合一起加入反应器。组份的混合次序几乎没有影响。

例如，首先可将一种钛化合物和一种钒化合物混合，然后可加入一种有机铝化合物，视需要还可与一种电子给体一起加入，最后再加入氯化物。也可以先将有机铝化合物与氯化物混合，然后再与一种钛化合物和一种钒化合物混合。还可以在加进第二种过渡金属化合物之前，先把有机铝化合物加进一种过渡金属化合物之中。也许较好的方式是事先就将钒化合物和钛化合物混合，特别是当这两类化合物中的一种稳定性较差的时候，例如 VOCl_3 ，则更需如此。

采用下列混合次序有其优点：1、有机铝化合物（可与预混合的电子给体）；2、两类过渡金属化合物中的一种；3、另一种过渡金

属化合物；4、氯化物。

也可以采用分开的加料管线，将催化剂各组份分别加进反应器。那么例如可将过渡金属化合物一起经一条加料管线加入，而有机铝化合物和氯化物一起经另一条加料管线加入；或者过渡金属化合物和氯化物一起经一条加料管线加入，而有机铝化合物经另一条管线加入。

对于催化剂各组份在加进反应器之前进行混合的方式来说，推荐在低于 125°C 的温度下进行混合，低于 75°C 更好，最好是低于 50°C 。但通常该温度不能低于 -60°C 。

在催化剂各组份的混合过程中，有无单体存在对催化剂的活性几乎没影响。

本发明还涉及借助于本发明的催化剂体系制得的聚合物。这些聚合物包括乙烯、含量为聚合物总量的 $0\sim 15\%$ （摩尔）的一种或多种碳原子数为 $3\sim 18$ 的 1-链烯、以及含量为聚合物总量的 $0\sim 10\%$ （摩尔）的一种或多种碳原子数至少为 7 的二烯烃。特别是聚合物中的二烯含有至少二个非共轭双键，能借助于过渡金属催化剂使之聚合，并且二烯含量相对聚合物总量不超过 0.1% （摩尔），这样的聚合物具有良好的性能。

本发明的聚合物可以含有通常的添加剂，例如稳定剂、润滑剂等，并且还可以含有例如交联剂和填料。

借助于本发明的催化剂所制得的聚合物具有通常商品所需的性能，例如足够高的分子量（低熔体指数）和良好的加工性。它们可被用来制备具有良好机械和光学性能的流程薄膜和吹塑薄膜，而且流变性和焊接性也能满足通常的要求。该类聚合物还适用于许多其它通常的应用，例如注塑、吹塑、滚塑等。

其后聚合反应可以实际上已知的方式，间歇式或者连续式来进行。通常催化剂组份是以这样的量加入的，以使在聚合介质中钛的含量为 $0.001 \sim 4$ 毫摩尔/升， $0.005 \sim 0.5$ 毫摩尔/升则较好， $0.01 \sim 0.05$ 毫摩尔/升最好。

无论是在催化剂制备还是在聚合反应中，任何对于催化剂体系惰性的液体均可被用作分散剂，例如一种或多种饱和直链或支链的脂肪烃（如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、五甲基庚烷）或石油馏分（如轻汽油、普通级汽油、异构链烷、石脑油、煤油、粗柴油）。例如苯或甲苯之类的芳烃也是可用的，但出于成本和安全方面的考虑，这种溶剂一般不用于工业规模生产。因此在工业规模的聚合反应中，最好选用便宜的脂肪烃或它们的混合物，一般是石油化学工业的市售品来作溶剂。在许多情况下，需要外这些溶剂进行诸如干燥或提纯的预处理。这对本专业的普通技术人员来说是不成问题的。当然，环烃类例如环己烷和萘烷也可被用作溶剂。

聚合反应比较好是在高于 135°C 的温度下进行，在高于 180°C 的温度下进行则更好，最好在高于 200°C 的温度下进行。从实际条件考虑，一般聚合温度不超过 300°C 。

由聚合反应制得的聚合物溶液然后可以实际上已知的方式进行浓缩，在浓缩的某个阶段催化剂通常被减活化。

减活化可以实际上已知的方式进行。本发明的催化剂具有如此高的活性以致于在聚合物中的催化剂含量，特别是过渡金属的含量很低，因而可以无需脱除残余催化剂。当然如果需要，也可以对聚合物进行洗涤处理以更进一步减少残余催化剂组分的含量。

聚合反应可在常压进行，也可在高压下进行，压力可达约 1000

巴或者更高的压力，可按连续或间歇的方式实现。采用加压聚合可进一步提高聚合物产率，这就可能导致制备残余催化剂含量很低的聚合物。聚合反应在1~200巴的压力下进行为好，最好在10~100巴压力下进行。压力超过100巴就会引起技术上的障碍，然而如果在所谓高压器中进行聚合，可以采用高得多的压力，例如1000巴或1000巴以上。

在本发明的工艺过程中，可以采用实际上已知的改进方法。例如可以通过添加氢气或其它常用的调节剂来控制分子量。聚合反应也可分段进行，或以串联方式或以并联方式，其中，如有必要，对各个阶段反应可选用不同的催化剂组成、温度、停留时间、压力、氢气浓度等。例如，通过选择不同的条件，可以制得宽分子量分布的聚合物，例如在一个阶段选择这样的压力、温度和氢气浓度，以生成高分子量的聚合物，而在另一个阶段选用那样的条件，以生成低分子量的聚合物。

现在列举一些实施例来说明本发明，但并不局限于此范围。

本发明中所用缩写词表：

- Acac = 乙酰丙酮化物
- Bzcl = 苄基氯
- DEA = 二乙胺
- DEAC = 氯化二乙基铝
- EB = 苯甲酸乙酯
- IPA = 异丙醇
- IPCl = 2-氯丙烷
- MEAC = 二氯化一乙基铝

- MMAC = 二氯化一甲基铝
- MPT = 对甲苯甲酸甲酯
- SEAC = 倍半乙基氯化铝 ($\text{Et}_{1.5} \text{AlCl}_{1.5}$)
- SMAC = 倍半甲基氯化铝 ($\text{Me}_{1.5} \text{AlCl}_{1.5}$)
- TBT = 四丁氧基钛
- TEA = 三乙基铝
- TIBA = 三异丁基铝
- TIPT = 四异丙氧基钛
- TMA = 三甲基铝
- VB = 丁醇氧钒

聚合实验在 1 升气—液反应器中于 240°C 下进行，反应器中加有 500 毫升精制干燥的五甲基庚烷 (PMH) 作为分散剂，并将乙烯加到反应器中使压力达到 17 巴。催化剂组份先在 PMH 中于 1 分钟内在 25°C 下进行预混合，然后用泵送入反应器中。聚合时间为 10 分钟。将聚合物进行稳定化 (如有必要)，干燥，称重。聚合物产率以每毫摩尔钛+钒所得聚合物克数 [克聚合物/毫摩尔 (钛+钒)] 来表示。催化剂体系的活性 α 以克聚乙烯/毫摩尔 (钛+钒) · 10 分钟来表示。聚合物的熔体指数 (M. I.) 以分克/分表示，它按照美国材料试验学会标准 ASTM D 1238, Cond. E. 进行测定。

实施例 1

SEAC、TBT、VB 和 SiCl_4 按这个次序进行混合并加到反应器中，以致在聚合过程中它们的含量分别为 0.6、0.04、0.06 和 0.1 毫摩尔/升。催化剂的活性 α 为 1012。制得聚合物的熔体指数为 9.5 分克/分。

实施例 2

除 SiCl_4 含量为 0.16 毫摩尔/升之外, 其余重复实施例 1 的条件, 聚合物熔体指数为 8.7 分克/分, 而 α 为 1154 。

实施例 3

除 SiCl_4 含量为 0.2 毫摩尔/升外, 其余重复实施例 1 的条件, α 为 1264 , 而熔体指数为 12.5 分克/分。

比较例 1

不加氯化物重复实施例 1 的条件。熔体指数为 15.2 , 而 α 为 798 。

实施例 4

采用实施例 3 中的催化剂体系进行乙烯和辛烯-1 的共聚。加乙烯之前, 先加进 25 毫升辛烯-1 到反应器中。共聚物的密度为 933 千克/米³ (ASTM D 1505), 熔体指数为 9.7 , 而 α 为 1203 。

实施例 5

在 50 毫升辛烯-1 的存在下重复实施例 4。共聚物的密度为 929 千克/米³, 熔体指数为 6 , 而 α 为 932 。

实施例 6

以苄基氯代替 SiCl_4 重复实施例 3。 α 为 1164 , 熔体指数 10 分克/分。

比较例 2

TBT 含量为 0.1 毫摩尔/升, 不加钒化合物, 重复实施例 3。该催化剂无活性。

实施例 7

以 2-氯丙烷代替 SiCl_4 , 重复实施例 3。 α 为 1103 , 熔体指

数为 1.1 分克/分。

比较例 3

SEAC、TBT 和 VOCl_3 按这个次序混合并加进反应器，以致在聚合过程中它们的含量分别为 0.6、0.04 和 0.06 毫摩尔/升。 α 为 566。

实施例 8

DEAC 和苯甲酸乙酯按这样一个比例混合，以使在聚合过程中它们的含量分别为 0.1 和 0.2 毫摩尔/升。催化剂体系还由 TBT、VB 和 BzCl 组成，在聚合过程中它们的含量分别为 0.04、0.06 和 0.2 毫摩尔/升。加料次序是 (DEAC + 苯甲酸乙酯)、TBT、VB、 BzCl 。 α 为 1083, 熔体指数为 1.0 分克/分。

实施例 9

以 0.2 毫摩尔/升 SiCl_4 代替 BzCl ，重复实施例 8。 α 为 1009，熔体指数 7.8 分克/分。