



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102333798 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201080009693. 0

C08F 4/654 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 02. 15

C08F 2/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

09153872. 8 2009. 02. 27 EP

(56) 对比文件

CN 1918205 A, 2007. 02. 21, 说明书第 2 页第 6 段至第 6 页第 2 段 .

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 29

CN 1059537 A, 1992. 03. 18, 说明书第 5 页第 5 段至第 7 页第 4 段, 第 8 页第 13-15 行 .

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2010/051844 2010. 02. 15

GB 2094810 A, 1982. 09. 22, 说明书第 1 页第 56 行至第 5 页第 6 行 .

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/097305 EN 2010. 09. 02

CN 1115986 A, 1996. 01. 31, 说明书第 2 页最后一段至第 6 页第 3 段 .

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

US 4816433 A, 1989. 03. 28, 全文 .

审查员 翟燕燕

(72) 发明人 D. 布里塔 G. 科利纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08F 210/16 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

乙烯聚合的多级方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在两个或多个在 60 至 120°C 的温度下的聚合反应阶段中进行的用于制备具有高于 25 的按照 ASTM1238 的熔体流动比 F/P 的乙烯聚合物的淤浆法, 其中在不同浓度的分子量调节剂下进行所述两个或更多个聚合阶段中的至少两个, 所述方法在催化剂体系的存在下进行, 所述催化剂体系包含将(A) 固体催化剂成分, 其包含 Ti、Mg、卤素, 并具有通过汞法测得并归于半径等于或小于 1 微米的孔的至少 0.3 立方厘米/克的孔隙率(PF)和通过 BET 法测定的小于 100 平方米/克的表面积, 和(B) 有机铝化合物接触而获得的产物。

1. 一种在两个或更多个在 60 至 120°C 的温度的聚合反应阶段中进行的用于制备具有高于 25 的按照 ASTM 1238 的熔体流动比 F/P 的乙烯聚合物的淤浆法,其中在不同浓度的分子量调节剂下进行所述两个或更多个聚合阶段中的至少两个,所述方法在催化剂体系的存在下进行,所述催化剂体系包含将(A)固体催化剂成分,其包含 Ti、Mg、卤素,并具有通过汞法测得并归于半径等于或小于 1 微米的孔的至少 0.3 立方厘米 / 克的孔隙率( $P_f$ )和通过 BET 法测定的小于 100 平方米 / 克的表面积,和(B)有机铝化合物接触而获得的产物。

2. 根据权利要求 1 所述的淤浆法,其中催化剂成分(A)的孔隙率( $P_f$ )高于 0.4 立方厘米 / 克。

3. 根据权利要求 1 所述的淤浆法,其中催化剂成分(A)的孔隙率( $P_f$ )为 0.4 至 1 立方厘米 / 克。

4. 根据权利要求 1 所述的淤浆法,其中通过 BET 法测定的所述表面积为 30 至 80 平方米 / 克。

5. 根据权利要求 1 所述的淤浆法,其中对归于最大 1 微米的孔的孔隙率,催化剂成分(A)的平均孔半径值高于 0.06 微米。

6. 根据权利要求 1 所述的淤浆法,其中固体成分(A)的颗粒具有基本球形的形态和 8 至 35 微米的平均直径。

7. 根据权利要求 1 所述的淤浆法,在两个或更多个连续搅拌釜反应器中进行。

8. 根据权利要求 1 所述的淤浆法,在两个充满液体的环管反应器中进行。

9. 根据权利要求 7 所述的淤浆法,在具有降低的分子量调节剂浓度的三个串联连接的连续搅拌釜反应器中进行。

10. 根据前述权利要求任一项所述的淤浆法,其中氢是所述分子量调节剂。

## 乙烯聚合的多级方法

[0001] 本发明涉及用于乙烯聚合,特别是用于制造宽分子量分布聚乙烯的多级淤浆法,该方法在包含具有特定化学和物理特征的固体催化剂成分的催化剂体系存在下进行。

[0002] 用于制备乙烯聚合物的淤浆聚合是已知的技术,其中不可聚合烃类稀释剂用作反应介质。这种类型的聚合反应通常在湍流反应器,如环管形式的连续管式反应器中,或在连续搅拌釜反应器(CSTR)中进行。所谓环管反应器是公知的,描述在 *Encyclopedia of Chemical Technology*, 第3版,第16卷,第390页中。在环管反应器和 CSTR 中还可以制造 LLDPE 和 HDPE 树脂。

[0003] MWD 对乙烯(共)聚合物来说是一种特别重要的特性,在于它影响了流变学特性并因此影响了熔体的加工性能,并影响了最终的机械性能。具有宽 MWD、特别是与相对高平均分子量结合的聚烯烃在高速挤出加工和吹塑法中是优选的,在该条件下窄 MWD 会导致熔体破坏。因这种需要,已经开发了试图实现此性质的不同方法。

[0004] 其中之一是基于在每个单一阶段中制造不同分子量的聚合物级分(fractions),在催化剂颗粒上顺序生成具有不同长度的大分子的多步骤工艺。

[0005] 为此可以使用双环管反应器,其中两个反应器串联连接,其中在第一环管反应器中可制造高分子量级分,在第二环管反应器中可制造低分子量级分。通过这种方式制造双峰聚合物或具有宽分子量分布的聚合物。在其中两个反应器并联连接的双环管反应器中制得单峰或双峰产品。

[0006] 在具有串联的反应器的双环管反应器中制备多峰聚乙烯描述在例如 EP0649860 中。乙烯与在第一环管反应器中的共聚单体以及催化体系(即与活化剂预先接触过的催化剂)一起注入。可用的合适的共聚单体包括具有 3 至 10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃,优选 1-己烯。在 50 至 120°C、优选 60 至 110°C 的温度和在 1 至 100 巴、优选 30 至 50 巴的压力下进行聚合。在第一反应器中获得的乙烯聚物流通过第一反应器的一个或多个沉降支管(settling legs),例如通过使用两个沉降支管(各自独立地填充来自该反应器的悬浮液,固体通过重力沉降浓缩并排出)转移到第二反应器中。

[0007] 多峰聚乙烯还可以通过多级反应序列来制备,其包括在串联排列的各个连续搅拌釜反应器中在预定的不同反应条件下进行以获得具有不同分子量的各个聚乙烯级分的相继淤浆聚合阶段。在这种情况下,单体和摩尔质量调节剂(优选为氢)首先在悬浮介质和合适的催化剂(优选为齐格勒催化剂)的存在下在第一反应条件下在第一反应器中聚合,随后转移到第二反应器中并在第二反应条件下进一步聚合,并且如果待制备的聚乙烯是例如三峰的,则进一步转移到第三反应器中并在第三反应条件下进一步聚合,其在第一反应条件不同于第二和第三反应条件,由此获得具有不同分子量的三种聚乙烯级分。通常通过重均分子量  $M_w$  评估不同乙烯聚合物级分中的分子量差异。

[0008] 常常以形态不规则的树脂粉末形式制造聚乙烯,将其从反应器中移出,并在销售前将其挤出为形态规则的丸粒。通常,挤出机通过熔融并均化树脂粉末并随后推动其通过小孔,接着切割成丸粒来运行。根据最终用途,如管、纤维和成型制品,随后将丸粒转化为所需的形式。

[0009] 与所用的技术无关,通常与这种类型的工艺相关的问题在于在两个或更多个步骤中采用的不同聚合条件会导致制造不充分均匀的产品,尤其是在最终树脂的分子量分布非常宽的情况下。事实上难以获得具有非常宽的分子量分布的产品,其在经历变换(transformation)工艺时会产出具有少量未熔融颗粒(凝胶)的产品。

[0010] 虽然对于某些最终用途/应用来说,这可能只是审美的问题,但是在某些领域中,如管道,特别是压力管,这个问题也是技术的,因为未熔融颗粒的存在所导致的不规则性会导致造成机械故障。此外,同样重要的是,催化剂能够赋予该聚合物机械特征,以便在吹塑薄膜制造中赋予良好的膜泡稳定性。

[0011] 按照 EP1611175 B1,据说仅在环管反应器技术中,通过使用粒径分布 D50 小于 20 微米且大于 5 微米的齐格勒-纳塔催化剂可以解决该问题。按照所述文献,使用具有此类粒度的齐格勒-纳塔催化剂,能够获得较低量的大的聚合物颗粒和提高的聚合物堆积密度,这还可导致更高的沉降效率。此外,因更小的平均粒度,还可以提高固体停留时间并由此提高生产能力。但是,该文献完全未提及在不同类型的反应器,如连续搅拌釜反应器(CSTR)中的均匀性和活性问题,并且事实上,申请人实际体会发现,所述文献中提出的解决方案不能在基于 CSTR 的技术中带来任何改善。另一方面,EP1611175 B1 中描述的实验不含有除其尺寸外的任何催化剂特征信息。因此,所述文献无助于寻找适用于不同类型反应器的通用解决方案。

[0012] 申请人现在发现,在包含具有特定物理和化学特征的成分的催化剂存在下进行的淤浆多步法能够制造具有宽 MWD 和良好机械性能的乙烯聚合物,而不会表现出或尽量减少上述均匀性问题,同时保持良好的聚合活性。

[0013] 因此,构成本发明目的是在两个或更多个在 60 至 120°C 的温度下的聚合反应阶段中进行的制备具有高于 25 的熔体流动比 F/P (其是在按照 ASTM 1238 条件“F”测得的熔体指数值与按照 ASTM 1238 条件“P”测得的熔体指数值之间的比)的乙烯聚合物的淤浆法,其中在不同量的分子量调节剂下进行所述两个或更多个聚合阶段的至少两个,所述方法在以下成分的存在下进行:(A) 固体催化剂成分,其包含 Ti、Mg、卤素,并具有通过汞法测得并归于半径等于或小于 1 微米的孔的至少 0.3 立方厘米/克的孔隙率( $P_p$ )和通过 BET 法测定的小于 100 平方米/克的表面积,和(B) 有机铝化合物。

[0014] 该孔隙率( $P_p$ )优选高于 0.4 立方厘米/克,优选为 0.4 至 1 立方厘米/克,更优选为 0.45 至 0.9。

[0015] 所述固体催化剂成分(A)优选由 30 至 80 平方米/克的由 BET 法测定的表面积来表征。

[0016] 通过 BET 法测得的孔隙率通常为 0.1 至 0.7、优选 0.15 至 0.5 立方厘米/克。

[0017] 在优选的方面,本发明的催化剂成分包含负载在氯化镁上的具有至少一个 Ti-卤素键的 Ti 化合物,该氯化镁优选为二氯化镁,更优选为活性形式的二氯化镁。在本申请上下文中,术语氯化镁是指具有至少一个氯化镁键的镁化合物。

[0018] 在本发明的催化剂成分中,对孔隙率而言归于最大 1 微米孔的平均孔隙半径值高于 0.06 微米,优选高于 0.08 微米,更优选为 0.0850-0.18 微米。

[0019] 固体成分(A)的颗粒优选具有基本球形的形态,平均直径为 5 至 50 微米,优选 8 至 35 微米,更优选 10 至 30 微米,尤其是 10 至 25 微米。由于颗粒具有基本球形的形态,这意

味着其中较长的轴和较短的轴之间的比等于或小于 1.5, 优选小于 1.3。

[0020] 活性形式的二氯化镁由 X 射线谱图表征, 其中在非活性氯化物(晶格间距  $d$  为 2.56Å) 的光谱中出现的最强衍射线在强度上降低, 并宽化到与落在 2.95Å 的晶格间距( $d$ ) 处的反射线完全或部分融合的程度。当融合完全时, 生成的单一宽峰具有朝向低于最强线的角度移动的强度最大值。

[0021] 本发明的固体成分可以包含电子给体化合物(内给体), 其选自例如醚、酯、胺和酮。如果有的话, 建议使用少量的给体, 如使得最终固体催化剂成分中 ED/Ti 摩尔比小于 1, 优选小于 0.5 并且在某些情况下不建议包括任意量的电子给体化合物以使其不存在于最终的固体催化剂成分(A)中。

[0022] 优选的钛化合物具有式  $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$ , 其中  $n$  是 0 至 3 且包括端点的数,  $y$  是钛的化合价,  $R^{II}$  是具有 1-8 个碳原子的烷基、环烷基或芳基,  $X$  是卤素。 $R^{II}$  特别可以是乙基、异丙基、正丁基、异丁基、2-乙基己基、正辛基和苯基, (苄基);  $X$  优选为氯。

[0023] 如果  $y$  为 4,  $n$  优选为 0 至 2 不等; 如果  $y$  为 3,  $n$  优选为 0 至 1 不等。 $TiCl_4$  是尤其优选的。

[0024] 可以按照若干方法进行该固体催化剂成分的制备。

[0025] 适于制备上述球形成分的方法包括如下步骤: 其中化合物  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$ , 其中  $0.3 \leq m \leq 1.7$  且  $R^{III}$  是具有 1-12 个碳原子的烷基、环烷基或芳基, 与所述式  $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$  的钛化合物反应, 其中  $n$ 、 $y$ 、 $X$  和  $R^{II}$  具有与上文定义相同的含义。

[0026] 在此情况下,  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  代表 Mg 二卤化物的前驱体。合适的  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  前驱体通常可以通过对具有较高量的醇的前驱体施以热和 / 或化学脱醇法来制备。热脱醇法在氮气流中在 50 至 150°C 的温度下进行, 直到醇含量降低到 0.3 至 1.7 的值。这种类型的方法描述在 EP 395083 中。

[0027] 在不与加合物混溶的惰性烃的存在下混合醇与氯化镁, 在加合物熔融温度(100-130°C) 下在搅拌条件下操作, 由此获得待脱醇的前驱体。随后, 将乳液快速猝冷, 由此令加合物以球形颗粒形式固化。制备这些球形加合物的代表性方法报道在例如 USP 4, 469, 648、USP 4, 399, 054 和 W098/44009 中。另一种可用的球化方法是例如在 USP 5, 100, 849 和 4, 829, 034 中描述的喷雾冷却。

[0028] 在钛化合物与  $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$  前驱体之间的反应步骤中, 摩尔比 Ti/Mg 是化学计量的或更高; 该比例优选高于 3。更优选地使用大大过量的钛化合物。优选的钛化合物是四卤化钛, 特别是  $TiCl_4$ 。可通过将加合物悬浮在冷的  $TiCl_4$  (通常为 0°C) 中进行与 Ti 化合物的反应; 混合物加热至 80-140°C 并保持在 0.5-8 小时, 优选 0.5 至 3 小时。可以在高温下通过过滤或沉淀和虹吸分离过量的钛化合物。

[0029] 粒度分布同样是窄的, 该催化剂颗粒的 SPAN 为 0.7 至 1.3, 优选为 0.8 至 1.2。

SPAN 定义为  $\frac{P90 - P10}{P50}$  的比值, 其中 P90 是使得颗粒总体积的 90% 的直径低于该值的直径值; P10 是使得颗粒总体积的 10% 的直径低于该值的直径值; P50 是使得颗粒总体积的 50% 的直径低于该值的直径值。

[0030] 按照另一优选的方法, 催化剂成分(A)可以通过包括以下步骤的方法获得: (a) 将加合物  $MgCl_2 \cdot pEtOH$  热脱醇, 直到形成其中醇含量降低至低于每摩尔二卤化镁 2 摩尔且优

选为 0.5 至 1.5 摩尔的值的加合物, (b) 用能够与所述醇的 OH 基团反应并能够进一步将该加合物脱醇, 直到所述含量降低到通常低于 0.5 摩尔的值的化学试剂处理所述热脱醇的加合物, 和 (c) 所述化学脱醇的加合物与式  $Ti(OR^{II})_{n-y}X_y$  的 Ti 化合物反应, 其中 X、 $R^{II}$  和 y 具有与上述相同的含义, 并且 n 为 0 至 4。通过将醇含量降低至低于 0.05 摩尔的值, 该加合物还可以脱醇至极高程度。

[0031] 使用大到足以与加合物中所含醇中存在的 OH 基团反应的量的此类试剂进行用脱醇化学试剂的处理。优选使用略微过量的所述试剂进行处理, 其随后可以在该钛化合物与由此获得的载体的反应之前除去。

[0032] 在使用具有还原活性的试剂, 例如 Al-烷基化合物, 如三乙基铝进行  $MgCl_2 \cdot pROH$  加合物的化学脱醇的情况下, 由此获得的化合物在与钛化合物的反应前可以用失活剂, 例如  $O_2$  处理以便将可能存在的三乙基铝钝化, 由此避免还原钛化合物。

[0033] 当希望至少部分还原钛化合物时可避免用失活剂处理。另一方面, 如果希望将钛化合物还原至非常大的程度, 制备该催化剂成分的方法可以有利地包括使用还原剂。

[0034] 在反应步骤 (c) 中, 钛化合物优选相对于来自步骤 (b) 的镁化合物过量使用。当使用其中 n 为 4 的钛化合物时, 还需要用具有卤化容量 (capability) 的化合物处理该催化剂, 以便在该催化剂上形成具有至少 Ti-卤素键的钛化合物。此类化合物在本领域是常见的, 其代表为例如  $SiCl_4$ 、卤化烃、卤化烷基铝化合物。

[0035] 本发明的催化剂成分 (B) 选自可能被卤化的烷基铝化合物。其特别选自三烷基铝化合物, 例如三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝是优选的。Al/Ti 比高于 1, 通常为 5 至 800。

[0036] 上述成分 (A) - (B) 可以分别进料到在聚合条件下能够开发它们的活性的反应器中。有利的是任选在少量烯烃的存在下将上述成分预接触 0.1 至 120 分钟、优选 1 至 60 分钟的时间。预接触可以在 0 至  $90^\circ C$ 、优选 20 至  $70^\circ C$  的温度下在液体稀释剂中进行。

[0037] 由此形成的催化剂体系可以直接用于本发明的聚合法, 或者其可以预先预聚合。

[0038] 如前所述, 本发明的制备宽分子量聚乙烯的方法包括在不同量的分子量调节剂下进行的至少两个聚合阶段。如所述那样, 该方法可以在连续搅拌釜反应器中或在充满液体的环管反应器 (liquid full loop reactor) 中进行。与该工艺技术无关, 氢是优选的分子量调节剂。

[0039] 当使用充满液体的环管反应器时, 烃淤浆稀释剂优选是异丁烷, 但也可以是本领域已知的其它烃稀释剂, 如己烷、庚烷或其混合物。在这方面, 优选的是如上所述按照 EP 0649860 的方法实施本发明的方法。优选在第一反应器中保持低浓度的氢, 例如 0 至 0.1 体积 %, 在第二反应器中保持高浓度的氢, 例如 0.5 至 2.4 体积 %。

[0040] 反应器压力优选为 30 至 55 巴, 更优选 40 至 50 巴。反应器压力在一定程度上控制从反应器中取出的淤浆的量。下面概述双环管反应器法的一种实施方案。该方法是连续法。乙烯在例如己烯 -1 的共聚单体、氢、催化剂、活化剂和防垢剂的存在下在异丁烷中聚合。淤浆通过基本上由通过槽弯管 (trough elbows) 连接的垂直带夹套管部分组成的反应器中的泵循环。通过水冷夹套除去聚合热。通过沉降支管和间歇排料阀将聚乙烯从反应器中与一些稀释剂一起取出。仅仅取出总循环流的少部分。其移动到聚合物脱气段, 在该脱气段中固含量增加。

[0041] 当使用连续搅拌釜反应器时,聚合过程优选以第一反应器中设定最高氢浓度来进行。在随后的、进一步的反应器中,氢浓度优选逐渐降低,使得在第三反应器中使用的氢浓度相对于第二反应器中使用的氢浓度更低。悬浮介质通常是在聚合条件下为液体的饱和烃。当使用三个反应器时,在第二反应器和在第三反应器中优选使用预定的共聚单体浓度,优选由第二反应器向第三反应器提高。如上所述,在其中制备乙烯共聚物级分的方法中,优选在第二反应器中和在第三反应器中,乙烯由此用作单体,具有 4 至 8 个碳原子的烯烃优选用作共聚单体。

[0042] 本发明的聚乙烯模制组合物的分子质量分布可以是三峰的。以这种方式,能够通过提供串联的三个反应器获得上述有利的性能组合,而不会令制造工艺过度复杂化,并由此有利地容纳该设备的尺寸。由此,为了制备三峰聚乙烯模制组合物,优选以在串联连接的三个反应器中进行的连续淤浆法进行乙烯聚合,其中在所述三个反应器中优选分别设置不同的反应条件。因此,在第一反应器中,催化剂成分(A)和(B)优选与悬浮介质、乙烯和氢一起进料。优选在第一反应器中不引入共聚单体。来自第一反应器的悬浮液随后转移到第二反应器中,在所述第二反应器中加入乙烯、氢和优选的还有预定量的共聚单体,例如 1-丁烯。进料到第二反应器中的氢的量优选与进料到第一反应器中的氢的量相比降低。来自第二反应器的悬浮液转移到第三反应器中。在第三反应器中引入乙烯、氢以及,优选地,预定量的共聚单体,例如 1-丁烯,优选以高于第二反应器中使用的共聚单体量的量。第三反应器中的氢的量与第二反应器中的氢的量相比降低。从离开第三反应器的聚合物悬浮液中分离悬浮介质,将所得聚合物粉末干燥并随后优选造粒。

[0043] 优选在 70 至 90°C、优选 80 至 90°C 的温度下,在 2 至 20 巴、优选 2 至 10 巴的优选压力下通过单体的聚合反应获得所述聚乙烯。

[0044] 如已经提及的那样,本发明的催化剂能够将高活性与在具有宽分子量分布和通过良好的膜泡稳定性所显示的良好机械性能的乙烯聚合物中产生低数量凝胶的能力相结合。特别地,采用本发明的方法制造的乙烯(共)聚合物具有高于 28,特别高于 30 的 F/P 熔体指数比。所述催化剂的通用性使得能够对 CSTR 和全环管反应器技术均可获得这些性质。

[0045] 取决于宽分子量乙烯(共)聚合物的最终分子量,其可用于多种用途,如挤出(薄膜,管)或注射成型以制造注射成型的,优选旋转对称的成品部件,例如吹塑塑料部件或瓶的盖子(closures)。

[0046] 给出下列实施例以便以非限制性方式进一步描述本发明。

[0047] 表征

[0048] 按照下列方法测定所述性质:

[0049] 密度:按照 ISO 1183 在 23°C 测得,以 [克/立方厘米] 为单位;

[0050] 按照下列方法测定所述性质:

[0051] - 用氮气进行的孔隙率和表面积:按照 B. E. T. 法测定(设备使用 Carlo Erba 的 SORPTOMATIC 1900)。

[0052] - 用汞进行的孔隙率和表面积:

[0053] 使用 Carlo Erba 的“孔隙率计 2000 系列”进行所述测量。

[0054] 通过压力下的汞吸收测定孔隙率。对于该测定,使用与汞的储器和高真空泵( $1 \cdot 10^{-2}$  毫巴)连接的已校准的膨胀计(直径 3 毫米) CD<sub>3</sub> (Carlo Erba)。将称重量的样品

放置在膨胀计中。所述设备随后置于高真空( $<0.1$  毫米汞柱)下并保持在这些条件下 20 分钟。膨胀计随后连接到汞储器上,令汞缓慢流入其中,直到其达到标记在膨胀计上 10 厘米高度处的水平面。将连接膨胀计与真空泵的阀关闭,随后用氮气将汞压力逐渐升高至最高 140 千克/平方厘米。在压力的作用下,汞进入孔,所述水平面根据所述材料的孔隙率下降。

[0055] 孔隙率(立方厘米/克)——总孔隙率和最大 1 微米的孔所导致的孔隙率,孔分布曲线和平均孔径由积分孔分布曲线直接计算得到,所述积分孔分布曲线是汞的体积减少与施加的压力值的函数(所有这些数据由装有 C. Erba 的“MILESTONE 200/2.04”程序的与孔隙率计相连的电脑提供并详细描述)。

[0056] -MIF 流动指数:ASTM-D 1238 条件 F

[0057] -MIP 流动指数:ASTM-D 1238 条件 P

[0058] -堆积密度:DIN-53194

[0059] 实施例 1

[0060] 制备固体成分(A)

[0061] 制备球形  $MgCl_2$ -EtOH 加合物

[0062] 按照 USP 4,399,054 的实施例 2 中描述的方法制备具有球形形状和大约 12 微米的平均粒径的含有约 3 摩尔醇的氯化镁与醇的加合物。

[0063] 按照一般方法制备的球形载体在氮气物流下在 50 至 150°C 的温度范围内经受热处理,直到获得残余乙醇含量为大约 25% (1.1 摩尔乙醇/摩尔  $MgCl_2$ ) 的球形颗粒。

[0064] 在 0°C 向用氮气吹扫过的 2 升四颈圆底烧瓶中加入 1 升  $TiCl_4$ 。随后,在相同的温度下,在搅拌下加入 70 克含有 25 重量%的乙醇并如上所述制备的球形  $MgCl_2$ /EtOH 加合物。温度在 2 小时内升高至 140°C 并保持 60 分钟。随后,停止搅拌,令固体产物沉降,虹吸除去上清液。固体残余物随后用庚烷在 80°C 洗涤一次,用己烷在 25°C 洗涤五次,在真空下在 30°C 干燥并分析。

[0065] 汞孔隙率为 0.574 立方厘米/克,平均孔半径为 0.1546 微米,而表面积为 65 平方米/克。

[0066] 乙烯聚合

[0067] 在三个连续搅拌的串联连接的反应器中以连续法进行乙烯的聚合。以 14.3 毫摩尔/小时的量将如上所述制备的催化剂与作为悬浮介质的足量己烷、作为助催化剂的三乙基铝、乙烯和氢一起进料到第一反应器中。设置乙烯的量和氢的量,使得  $H_2/C_2$  比为 3.78。第一反应器中的聚合在 84°C 的温度进行。来自第一反应器的悬浮液随后转移到第二反应器中,在第二反应器中,  $H_2/C_2$  比为 0.13,并引入通过溶解在再循环的悬浮介质中的材料加入的 450 克/小时的 1-丁烯。第二反应器中的聚合在 85°C 的温度进行。来自第二反应器的悬浮液通过进一步的中间  $H_2$  减压转移,由此使得在第三反应器中  $H_2/C_2$  比为 0.001。同样在第三反应器中,将 3700 克/小时的量的 1-丁烯引入到第三反应器中。第三反应器中的聚合在 85°C 的温度进行。将悬浮液介质与离开第三反应器的聚合物悬浮液分离,将剩余的聚合物粉末干燥并造粒。聚合结果报道在表 1 中。

[0068] 对比例 1

[0069] 如实施例 1 中所述进行聚合,差别仅在于催化剂成分(A)是 BET 表面积为 322 平方米/克的粒状催化剂。聚合结果报道在表 1 中。

[0070] 实施例 2——在双环管淤浆法中的聚合

[0071] 在淤浆相中运行的聚合设备中测试如实施例 1 中所述制备的催化剂。工艺装置由串联连接的两个环管反应器组成。

[0072] 异丁烷用作聚合的烃稀释剂，同时将乙烯、1-己烯、氢、烷基铝(三异丁基铝)和上述催化剂连续引入到第一环管反应器中。在该第一阶段中形成共聚物，随后将混合物从第一反应器中连续抽出并引入到第二环管中，在第二环管中还加入了乙烯和氢，并在其中进行聚合以形成最终所需的产品。

[0073] 悬浮液从第二反应器中连续抽出并施以最后的减压和蒸汽汽提以便蒸发反应物和溶剂。以粉末形式回收该组合物，并对该组合物施以进一步的干燥。具体的聚合条件列举在表 2 中。

[0074] 本实施方案中获得的树脂部分特别可用于薄膜用途。

[0075] 表 1

[0076]

例	活性 (千克/克)	堆积密度 千克/升	MIP	MIF/MIP	膜泡稳定性	凝胶
1	12.5	0.37	0.31	31	优异	少量
对比例 1	14	0.34	0.25	25	低	中等量

[0077] 表 1

[0078]

反应器#1 (备注: H2和C6-以匹配IV和有效密度)						
T (°C)	C2- (Kg/h)	有效密度 (g/cc)	AIR3 (型号)	催化剂 Mileage (g/g)	PE Int. 粘度 (dL/g)	HMW 份 (wt%)
75	5.0	0.938	Tiba	10.400	5.9	52.0

反应器#2 (备注: H2以匹配IV)						
T (°C)	C2- (千克/ 小时)	C6- (克/小时)	有效密度 (克/毫升)	催化剂 Mileage (克/克)	PE Int.粘 度(dL/g)	HMW 份 (重量%)
95	5.2	无	0.9474	20.000	3.4	48.0