



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92111374.9

[51]Int.Cl⁶

C08F 4/80

[45]授权公告日 1996年6月19日

[24]颁证日 96.3.16

[21]申请号 92111374.9

[22]申请日 92.10.8

[30]优先权

[32]91.12.16[33]US[31]808,128

[73]专利权人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉何马

[72]发明人 M·F·杰克逊 R·D·克努森

J·S·舒威马

C08F 10/00

[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 董嘉扬

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烯烃聚合催化剂混合物及其聚合应用

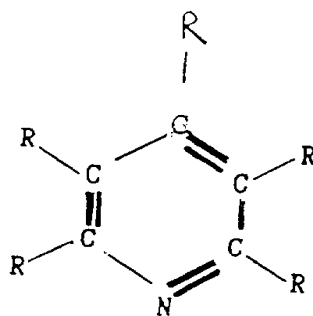
[57]摘要

由以下每一类化合物中各选至少一种化合物混合而成的催化剂混合物：吡啶化合物、粘土化合物和有机镍化合物。所述的催化剂用于 α -烯烃的聚合过程。

权 利 要 求 书

1. 由以下各类化合物中各选至少一种化合物相互混和而成的催化剂混合物：

至少一种通式如下的吡啶化合物：



其中每个 R 分别选自氢或羧基 $-COOH$ ，只是至少要有一个 R 必须为 $-COOH$ 基；

粘土化合物；

有机镍化合物，其中，在生成活性镍化合物之前，该化合物中的镍处于零价态，或者能发生还原而变成零价态。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂混合物，其中所述吡啶化合物为吡啶-2-羧酸、吡啶-3-羧酸、吡啶-4-羧酸、吡啶-2,4-二羧酸、吡啶-2,5-二羧酸、吡啶-2,4,6-三羧酸，或它们之间的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂混合物，其中所述的吡啶化

合物为吡啶-2-羧酸、吡啶-3-羧酸、吡啶-4-羧酸，或它们之间的混合物。

4. 根据权利要求3所述的催化剂混合物，其中所述的吡啶化合物为吡啶-2-羧酸。

5. 根据权利要求第1至4项中任何一项所述的催化剂混合物，其中所述的吡啶化合物在所述的催化剂混合物中的起始摩尔比为吡啶化合物与镍之比从0.01至2。

6. 根据权利要求1至4项中任何一项所述的催化剂混合物，其中所述的粘土化合物为硅酸铝粘土、硅酸镁粘土、硅酸铝镁粘土，或它们之间的混合物。

7. 根据权利要求6所述的催化剂混合物，其中所述的粘土化合物为硅酸镁粘土。

8. 根据权利要求6所述的催化剂混合物，其中所述粘土化合物为活性白土、膨润土、多水高岭土、水辉石、高岭土、蒙脱土、叶蜡石、海泡石、滑石、蛭石，或它们之间的混合物。

9. 根据权利要求8所述的催化剂混合物，其中所述的粘土化合物为海光石、膨润石，或其混合物。

10. 根据权利要求9所述的催化剂混合物，其中所述的粘土化合物为海泡石。

11. 根据权利要求9所述的催化剂混合物，其中所述的粘土化合物为膨润土。

12. 根据权利要求第 1 至 4 项中任何一项所述的催化剂混合物, 其中所述的粘土化合物在所述的催化剂混合物中的起始重量比为粘土化合物与镍之比从 1 至 500。

13. 根据权利要求第 1 至 4 项中任何一项所述的催化剂混合物, 其中所述的镍化合物为双(1,5-环辛二烯)镍。

14. 制备聚合物的方法, 该方法包括在聚合条件下使至少一种 α -烯烃与根据权利要求第 1 至 4 项中任何一项所述方法制得的催化混合物相互接触。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述的聚合条件包括: 反应温度为 0°C 至 300°C , 反应压力为 6.895×10^4 帕(表压)至 6.895×10^7 帕(表压), 以应时间为 1 分钟到 100 小时。

16. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述的 α -烯烃的每个分子中含 2 个至约 12 个碳原子。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中所述的 α -烯烃为乙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-乙基-1-己烯, 1-辛烯、1-癸烯, 或它们之间的混合物。

18. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中所述的 α -烯烃为乙烯。

说明书

烯烃聚合催化剂混合物及其聚合应用

本发明涉及的领域为 α -烯烃聚合。

在本领域中已知各种聚合方法。例如,已知含铬和含钛的催化剂体系均可使乙烯聚合。但即使是这两种常用的聚合体系也不能对用户的所有需求提供圆满的解决办法,因此一直在进行研究工作以期发现新的、更好的聚合方案。

聚合物重要性能之一是它的分子量。例如,聚乙烯的分子量可以影响这种树脂的下列性质:拉伸强度、撕裂强度、低温韧性、软化温度、冲击强度、耐环境应力开裂性能、熔体流动性和熔体可拉伸性,因此一直在寻求能对聚烯烃分子量提供控制手段的方法。

本发明提供改进的聚合方法。

本发明也提供能更好地控制分子量的改进型聚合方法。

本发明进一步提供改进的催化剂体系。

本发明还提供能更好地控制分子量的改进型催化剂体系。

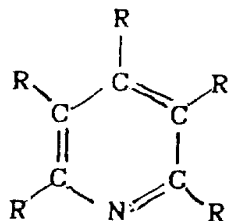
根据本发明所提供的催化剂混合物由下列每一类化合物各选至少一种化合物相互混和而成:吡啶化合物、粘土化合物和有机镍化合物。

在本发明的另一实施方案中提供了在聚合反应条件下使至少一

种 α -烯烃与催化剂混合物相互接触所构成的方法,这种催化混合物由下列每一类化合物各选至少一种化合物相互混和而成:吡啶化合物、粘土化合物和有机镍化合物。

吡啶化合物

适用于本发明的吡啶化合物是特征如以下结构式所示的化合物:



其中每个 R 分别选自氢或羧基—COOH,只是至少要有一个 R 必须为—COOH 基团。适用的化合物的例子包括(但不限于)吡啶—2—羧酸(亦称吡啶甲酸),吡啶—3—羧酸(亦称烟酸),吡啶—4—羧酸,吡啶—2,4—二羧酸,吡啶—2,5—二羧酸和吡啶—2,4,6—三羧酸。较好的化合物为单吡啶羧酸,最好是吡啶—2—羧酸。

酸化合物与镍的起始摩尔比应在约 0.01 至约 2 的范围内。酸化合物与镍的摩尔比宜在约 0.25 至约 1.75 的范围内,最好是在 0.5 至 1.5 的范围内(含 0.5 和 1.5)。在催化剂反应物起始接触时的上述这些摩尔比范围是很重要的,其原因在于接触后所引起的复杂反应。

粘土化合物

各种粘土有助于生成高分子量的聚合物。粘土化合物与镍的起

始重量比一般在约 1 至约 500 的范围内。粘土化合物与镍的重量比宜在约 10 至约 300 的范围内,最好是从 25 到 200 的范围。在催化剂反应物起始接触时的上述这些范围是很重要的,其原因在于接触后所引起的复杂反应以及各种经济的和有关聚合物的考虑因素。

适用于本发明的粘土化合物的大类有硅酸铝、硅酸镁或硅酸铝镁。可用于本发明中的适用粘土化合物的例子包括(但不限于):

(1)活性白土,硅酸铝镁。

(2)膨润土,硅酸铝。

(3)多水高岭土,硅酸铝。

(4)水辉石,硅酸镁。

(5)高岭土,硅酸铝。

(6)蒙脱土,硅酸铝。

(7)叶蜡石,硅酸铝。

(8)海泡石,硅酸镁。

(9)滑石,硅酸镁,

(10)蛭石,硅酸铝镁。

特别适用的粘土质催化剂载体为硅酸镁,例如海泡石。

所述的粘土化合物在使用之前先经老化处理较好。这项老化处理包括让粘土化合物经历范围为约 200°C 至约 800°C 的老化温度处理,从约 300°C 至约 700°C 较好,最好是从 400°C 至 600°C。所述的粘土化合物经历该老化温度的时间为约 5 分钟至约 50 小时,从约 30

分钟至约 25 小时较好,最好是从 1 小时至 10 小时。

有机镍化合物

这类化合物的特性如下:在生成活性的镍组分之前,该化合物中的镍成分应该已经处于零价态,或者能发生还原而变成零价态。其有机成分应为未饱和化合物。可用于本发明的镍化合物的一个例子是双(1,5-环辛二烯)镍(以下均以(COD)₂Ni表示)。

所述催化剂混合物中这三种成分(吡啶化合物、粘土化合物和有机镍化合物)可以按任何顺序以及本领域中任何已知的方式接触混和。

α -烯烃

可按本发明进行聚合的 α -烯烃是指分子中带有 2 个至 16 个左右碳原子的 α -烯烃。该 α -烯烃分子中宜带有 2 个至 12 个左右碳原子,最好是含 2 个至 8 个碳原子。此外,这些 α -烯烃可以是线形的或分支的。适用于本发明的 α -烯烃的例子包括(但不限于):乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯以及 1-癸烯。以上单体中任何一种与其它所述单体之一的共聚也属于本发明的范畴。

聚合条件

反应温度可在约 0°C 至约 300°C 范围内。反应温度宜在约 10°C 至约 200°C 范围内,最好是从 20°C 到 160°C 的范围。反应压力可在约

6.895×10⁴ 帕 (表压)至约 6.895×10⁷ 帕 (表压)的范围内。反应压力宜在约3.45×10⁵ 帕 至约 6.895×10⁶ 帕(表压)的范围内,最好是从 6.895×10⁵ 帕 (表压)到 4.14×10⁶ 帕 (表压)的范围。反应时间可在约1分钟至约100小时的范围内。反应时间宜在约5分钟至约50小时的范围内,最好是在1小时至10小时的范围内。

实施例

在以下每批试验中,使乙烯接触(COD)₂Ni、吡啶甲酸(如果使用的话),膨润土或海泡石(如果使用的话)。反应在1升体积的不锈钢搅拌反应器中进行。反应器中的物料基本上不接触氧气,因氧会对聚合反应有不利影响。

先将一种溶剂以及膨润土或海泡石(如果使用的话)加至反应器中。用乙烯吹扫后短时间搅拌上述这些成分。搅拌后往反应器内加入(COD)₂Ni以及吡啶甲酸(如果使用的话)。随后将反应器中的化学物质搅拌15分钟左右。然后在压力下向反应器中加入乙烯以及某种共聚用单体(如果使用的话)。接着将乙烯压力保持在大致恒定的值。排空过量乙烯使反应终止。分离回收所有生成的固体物料。回收到的固体通常在甲苯和/或甲醇中进行洗涤,然后干燥称重。此后对固体物料的特性进行测定。

结果列于表I—A,I—B,I—C,I—D和I—E中。每张表中的试验序号均指对应的同一批试验(如表I—A中的试验I也就是表1—

B 中试验 1)。

表 I-A
聚合条件

试验 序号	溶 剂	溶剂量 ^a	反应时间 ^b	乙烯压力范围 ^c	反应器温度 范围 ^d
1	异丁烷	1000	3.61	485 → 515	25.4 → 33.8
2	甲苯	350	2.13	480 → 500	22.4 → 106
3	"	350	4.97	490 → 500	20.9 → 38.7
4	"	350	1.13	300 → 500	22.6 → 157.8
5	"	350	2.04	490 → 495	25.1 → 37.3
6	正庚烷	350	7.78	485 → 495	23.0 → 36.1
7	异丁烷	1000	2.24	480 → 505	25.5 → 36.5
8	异丁烷	800	2.36	480 → 495	27.0 → 42.7
9 ^e	甲苯	150			
	甲苯	350	2.06	480 → 490	25.8 → 41.2
10 ^f	异丁烷	1000	3.81	480 → 505	29.4 → 33.6
11 ^f	甲苯	350	2.40	185 → 200	22.5 → 29.6
12	异丁烷	1000	2.44	490 → 505	23.3 → 31.3
13	甲苯	350	3.11	490 → 495	22.9 → 34.3
14	甲苯	350	1.63	490 → 500	19.0 → 32.5

表注 a. 单位为毫升。

b. 单位为小时。

c. 单位为 $\times 6.895 \times 10^3$ 帕(表压)。

d. 单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

e. 在向反应器中加入乙烯之前先向反应器中加 100 毫升 1-己烯。

f. 在向反应器中加入乙烯时,向反应器中加入 100 毫升 1-己烯。

表 I—B
催化剂体系的成分

试验序号	成分 1 ^a 类型/用量	成分 2 ^b 用量/镍的计算含量 ^d	成分 3 ^c 用量
1 ^d	S/1.63	0.13/0.028	0
2 ^d	S/2.66	0.22/0.047	0.0794
3 ^d	S/3.14	0.10/0.021	0.0366
4 ^e	B/2.86	0.14/0.030	0.0347
5 ^e	B/2.38	0.06/0.013	0.0286
6 ^d	S/1.97	0.09/0.019	0.0285
7 ^d	S/2.45	0.18/0.038	0.0806
8 ^d	S/2.32	0.13/0.028	0.0435
9 ^d	S/2.39	0.13/0.028	0.0457
10 ^d	S/2.16	0.14/0.030	0.0631
11 ^d	S/1.90	0.11/0.023	0.0293
12 ^d	S/3.24	0.16/0.034	0.0639
13	无	0.41/0.088	0.1795
14	无	0.43/0.092	0.2043

表注：a. 成分 1 为膨润土(B)或海泡石(S)或无。数量以克为单位。

b. 成分 2 为(COD)₂Ni。数量以克为单位。成分 2 中镍的计算含量亦以克表示。

c. 成分 3 为吡啶甲酸。其数量以克为单位。

d. 所用海泡石的产地为西班牙(试验 2,3,6,7,9,10,11,和 12)或肯尼亚(试验 1 和 8)。试验 1,2,3,8,9,10,和 11 中所用的海泡石经老化处理,办法是将其放在氮气中 500°C 下 1 小时,然后将其放在地面大气中 600°C 下 3 小时。试验 6,7 和 12 中所用的海泡石亦经老化处理,办法是将其放在地面大气中 600°C 下 3 小时。

e. 所用膨润土产地为怀俄明洲。该膨润土经老化处理,办法是将其放在氮气中 500°C 下 1 小时,然后将其放在地面大气中 500°C 下 3 小时。

表 I—C

试验序号	成分 I / 镍的计算含量 ^a	成分 3 / 镍的计算含量 ^b
1	58	0
2	57	1.7
3	150	1.7
4	95	1.2
5	180	2.2
6	100	1.5
7	64	2.1
8	83	1.6
9	85	1.6
10	72	2.1
11	82	1.3
12	95	1.9
13	0	2.0
14	0	2.2

表注:a. 成分 1 的量与成分 2 中镍的计算含量之比。

b. 成分 3 的量与成分 2 中镍的计算含量之比。

表 I - D

试验 序号	反应结果		产率 ¹ (克聚合物/克镍/ 小时)
	聚合物产量(克)	时间(小时)	
1	0	3.61	NA
2	41.3	2.13	410
3	82.4	4.97	780
4	41.5	1.13	1200
5	55.3	2.04	2100
6	149.5	7.78	1000
7	103.8	2.24	1200
8	156.5	2.36	2400
9	113.5	2.06	2000
10	3.6	3.81	32
11	43.7	2.40	780
12	152.3	2.44	1800
13	37.6	3.11	140
14	15.4	1.63	100

表注:

$$^1 \text{ 产率} = \frac{\text{聚合物克数}}{\text{计算的镍含量克数} \times \text{小时数}}$$

NA=不适用

从以上可见,吡啶化合物对聚合反应是十分重要的。这由试验 1 可以得到证明,该试验表明:没有吡啶化合物就得不到聚合物。另外,试验 13 和 14 则证明了粘土化合物的重要性。这两次试验表明:若无粘土化合物则所得产率很低。应该指出,试验 10 被认为是反常的,其结果与本发明不一致。

表 I-1E
聚合物分析

试验 序号	熔体指数 (MI) ^a	高负荷熔体指数 (HLMI) ^b	HLMI/MI 比率	备注
1	NA	NA	NA	R1
2	1.36	137.3	106	
3	0.41	43.5	107	
4	NA	NA	NA	R4
5	1.44	126.0	88	
6	0.11	16.0	198	
7	0.01	4.6	139	
8	0.07	13.3	195	
9	0.86	81.1	94	
10	ND	ND	ND	R10
11	1.58	163.6	104	
12	ND	ND	ND	
13	4.7	8545	1818	
14	32.6	ND	ND	

表注: *ND* = 未测定

NA = 不适用

a. 测定方法按 *ASTM-D-1238* 规定。亦称 *FR190/2.16*。

b. 测定方法按 *ASTM-D-1238* 规定。亦称 *FR109/21.60*。

备注

*R*₁: 未见明显的聚合物

*R*₄: 石蜡状固体物料。

*R*₁₀: 主要是液体。带有若干聚合物

表 1—E 中的数据表明,用了粘土化合物后,所得熔体指数很低。这一点亦由试验 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 和 11 所证明(与试验 13 及 14 相比较。)