



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1938341 B

(45) 授权公告日 2011.08.10

(21) 申请号 200580010768.6

C08F 2/00 (2006.01)

(22) 申请日 2005.04.05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/560,230 2004.04.07 US

CN 1391585 A, 2003.01.15, 说明书第5页第23—27行.

US 4530914 A, 1985.07.23, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.30

US 4461873 A, 1984.07.24, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/011493 2005.04.05

WO 03048213 A1, 2003.06.12, 说明书第3页第15—25行、第4页第5—8行、第5页第22—26行、第7页第8—9行、第23页第13—14行、第32页实施例1.

(87) PCT申请的公布数据

W02005/100414 EN 2005.10.27

审查员 陈曦

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 M·B·戴维斯 J·D·马登

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

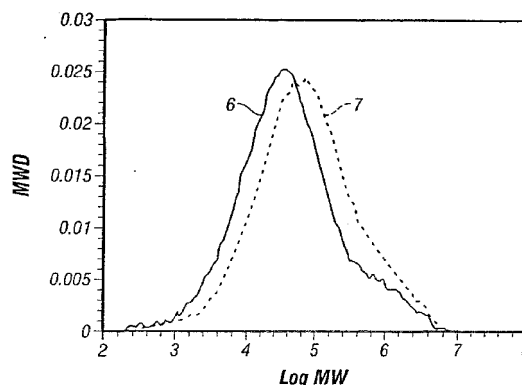
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

控制烯烃聚合的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制造具有目标熔体流动指数和熔体流动速率的聚烯烃的方法。该方法使一种或多种烯烃单体在包含双组分催化剂体系的单个反应器中聚合。所述催化剂体系包括第一催化剂组分和第二催化剂组分,它们各自以催化剂生产率与链转移剂响应为特征。单个反应器具有链转移剂浓度和温度。第二催化剂组分的生产率与第一催化剂组分的具有基本不同的温度依赖性。第二催化剂组分的链转移剂响应的敏感性与第一催化剂组分基本不同。调节反应器温度以使熔体流动比率接近目标值。调节反应器中的链转移剂浓度以使熔体指数接近目标值。



1. 一种制造具有目标流动指数和熔体流动比率的聚烯烃的方法,包括:

使一种或多种烯烃单体在包含双组分催化剂体系的单个反应器中接触,该催化剂体系包括第一催化剂组分和第二催化剂组分,它们各自以其催化剂生产率和链转移剂响应为特征;单个反应器以其链转移剂浓度和温度为特征;第二催化剂组分的生产率和第一催化剂组分的具有不同的温度依赖性;第二催化剂组分的链转移剂响应的敏感性与第一催化剂组分不同,其中所述第一催化剂组分和所述第二催化剂组分的特征在于具有至少为 1 的生产率差分率 Δ_p ; Δ_p 如下定义:

$$\Delta_p = \frac{\rho_2^{90^\circ\text{C}} - \rho_2^{70^\circ\text{C}}}{\rho_1^{90^\circ\text{C}} - \rho_1^{70^\circ\text{C}}}$$

其中 $\rho_2^{90^\circ\text{C}}$ 是第二催化剂组分在 90℃ 的催化剂生产率, $\rho_2^{70^\circ\text{C}}$ 是第二催化剂组分在 70℃ 的催化剂生产率, $\rho_1^{90^\circ\text{C}}$ 是第一催化剂组分在 90℃ 的催化剂生产率, $\rho_1^{70^\circ\text{C}}$ 是第一催化剂组分在 70℃ 的催化剂生产率;

实现烯烃单体的聚合以制造以流动指数 I_{21} 和熔体流动比率 I_{21}/I_2 为特征的烯烃聚合物;

调节反应器的温度以使熔体流动比率接近目标值;并

调节反应器中的链转移剂浓度以使流动指数接近目标值,其中所述链转移剂是氢,且所述两种催化剂组分的氢响应的差别的特征在于具有至少为 1 的氢响应差分率 Δ_H ; Δ_H 如下定义:

$$\Delta_H = \frac{MW_2^{[H]1} - MW_2^{[H]2}}{MW_1^{[H]1} - MW_1^{[H]2}}$$

其中 $MW_2^{[H]1}$ 是在 $[H]_1$ 的氢浓度下通过第二催化剂组分制成的聚合物的分子量, $MW_2^{[H]2}$ 是在 $[H]_2$ 的氢浓度下通过第二催化剂组分制成的聚合物的分子量, $MW_1^{[H]1}$ 是在 $[H]_1$ 的氢浓度下通过第一催化剂组分制成的聚合物的分子量, $MW_1^{[H]2}$ 是在 $[H]_2$ 的氢浓度下通过第一催化剂组分制成的聚合物的分子量,且 $[H]_2$ 是 $[H]_1$ 的三倍。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述链转移剂是水、二氧化碳或烷基铝。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一催化剂组分制造聚合物的高分子量 HMW 部分,而第二催化剂组分制造聚合物的低分子量 LMW 部分。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述聚合物包含不超过 50wt% 的 HMW 部分。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述聚合物包含不超过 30wt% 的 HMW 部分。

6. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述聚合物包含不超过 10wt% 的 HMW 部分。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一催化剂组分与所述第二催化剂组分的重量比在聚合过程中保持基本相同。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在整个聚合过程中没有加入所述第一催化剂组分或所述第二催化剂组分的修整催化剂,所述修整催化剂是指为了控制聚合物组分份额而相对于主催化剂进料独立加入的少量产生低分子量的催化剂。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在氢浓度调节之前进行温度调节。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一催化剂组分的生产率在 70℃ 至 90℃ 的温度范围内保持基本相同。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第一催化剂组分的生产率在 70℃ 至 90℃ 的

温度范围内提高了不超过 10%。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一催化剂组分的生产率在 70℃ 至 90℃ 的温度范围内提高了不超过 20%。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第二催化剂组分的生产率在 70℃ 至 90℃ 的温度范围内提高了至少 30%。

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第二催化剂组分的生产率在 70℃ 至 90℃ 的温度范围内提高了至少 50%。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_p 为至少 5。

16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_p 为至少 10。

17. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_p 为至少 50。

18. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_p 为至少 100。

19. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述氢浓度表示为特征在于其氢与乙烯摩尔比的相对浓度, 且 [H] 1 的特征在于具有 0.3 的氢 - 乙烯摩尔比。

20. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_H 为至少 5。

21. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_H 为至少 10。

22. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_H 为至少 50。

23. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Δ_H 为至少 100。

24. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中双组分催化剂体系为一种齐格勒纳塔催化剂和一种单点催化剂。

25. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中双组分催化剂体系为两种不同的齐格勒纳塔催化剂, 第一齐格勒纳塔催化剂和第二齐格勒纳塔催化剂。

26. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中双组分催化剂体系为两种不同的单点催化剂。

27. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中第一齐格勒纳塔催化剂包含 Ti, 而第二齐格勒纳塔催化剂包含 Hf。

28. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述烯烃单体选自乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 己烯、1- 戊烯、4- 甲基 -1- 戊烯、1- 辛烯、1- 癸烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、亚乙基降冰片烯、降冰片二烯、1,3- 丁二烯、1,5- 己二烯、1,7- 辛二烯、1,9- 癸二烯或它们的组合。

控制烯烃聚合的方法

[0001] 用于聚烯烃树脂的术语“双峰”通常是指树脂具有两个截然不同的分子量或密度范围,这可以以很大的多样性赋予产物所需的性能。最初,双峰树脂是在两个分开的反应器或反应室中制造的——也就是说,将具有第一分子量的产物直接从进行其制造的反应区中移出并加入具有制造不同分子量的树脂的条件的反应区,在此制造另一树脂。将两种树脂混合,或者在一些情况下,甚至存在于相同的粒子中。这样的两阶段方法难以控制,并且可能更重要地,具有需要使用两个反应器或至少两个反应区进行制造的成本缺点。此外,产物通常没有均匀混合,其中至少一些粒子完全是一种或另一种形式。因此,需要找到在单个反应器中制造均匀双峰聚烯烃的方法。

[0002] 一种在单个反应器中制造双峰聚烯烃的方法已经使用了混合催化剂体系,其中由于不同的终止和/或链转移动力,一种催化剂组分产生主要低分子量(LMW)产物,另一种催化剂组分产生主要高分子量(HMW)产物。通过使这两种催化剂组分包含在同一催化剂组合物中,可以制造双峰产物。充分混合产物的分子量形式,提供与在分级反应器法中制成的或通过两种截然不同的单峰树脂的掺合制成的类似产物相比,相对不含凝胶的树脂产物。

[0003] 控制双峰产物中组分的比率在制造上具有重要意义。双峰树脂的产物性能通常对组分份额(split)敏感。例如,在高密度高分子量薄膜的制造中,获得所需规格需要将组分份额控制在给定点的大约2%内。

[0004] 在单个反应器制成的双峰树脂中, HMW 或高密度 (“HD”) 在包含 LMW 或低密度 (“LD”) 组分的总产物中的重量百分比,或“份额(split)”主要随着催化剂体系中每种催化剂类型的相对量变动。尽管理论上可以产生含有适当量的各种催化剂的催化剂体系并用于在特定情况下产生所需份额,但是在实践中,使用这种体系是困难的,因为 催化剂组分的相对生产率可以随反应器条件或毒物水平的不同而变动。

[0005] 改变双峰树脂的流动性能的技术是改变树脂组分份额,或 HMW 组分在产物中的重量分数。通过改变 HMW 和 LMW 组分在树脂中的相对量,也可以改变流动性能。不幸地,在一些情况下,改变组分份额影响一种以上的变量。在一些产物中,将 HMW 份额改变数个百分点可以极大地影响树脂流动指数和 MFR。

[0006] 改变双峰树脂组分份额的一种方法是在反应器中加入选择性毒物(CO_2 或 H_2O)。使用这种方法,通过改变聚合物组分份额(split)来改变流动指数。不幸地,聚合物的 MFR 随着流动指数的明显变化而改变。

[0007] 另一种改变组分份额的例子使用了修整(trim)催化剂。主催化剂是制造双峰产物的双金属材料。为了控制聚合物组分份额,相对于主催化剂进料独立地加入少量产生低分子量的催化剂;调节这种“修整催化剂”以实现合适的产物份额。这种方法仅仅控制了聚合物组分份额。流动指数和 MFR 根据份额改变进行改变,但是仅使用修整催化剂不可能独立地控制二者。此外,反应器对催化剂变化的响应时间相对于反应器气体变化而言相对较长。由于其低流速,改变催化剂组成是较慢的过程;将反应器中的现有催化剂存在量替换成新掺合物花费相当大量的时间。此外,在使用双金属催化剂在反应中加入纯净组分的催化剂流可能产生均匀性较低的产物混合物。将双峰树脂粒子与由修整催化剂制成的少量单峰

(通常低分子量)树脂粒子结合。不幸地,低分子量粒子不能与熔体指数较低的双峰树脂粒子充分掺合。这种充分混合的缺乏可能影响产物性能。例如,尽管由双峰树脂制造薄膜,未充分混合的树脂粒子可能导致凝胶的形成。

[0008] 因为通常需要在多点聚合物法中既控制流动指数又控制 MFR,所以需要能够对这些性能各自进行独立控制的技术。

[0009] 图 1 是实施例 3 的实验 6 和 7 中获得的聚合物的凝胶渗透色谱法重叠图。

[0010] 图 2 是实施例 4 的实验 8 和 9 中获得的聚合物的凝胶渗透色谱法重叠图。

[0011] 在下列描述中,本文公开的所有数字都是近似值,无论是否与其一起使用“大约”或“近似”。它们可以变动 1%、2%、5%或有时 10 至 20%。只要公开了具有下限 R^L 和上限 R^U 的数值范围,则意味着具体公开了落在此范围内的任何数值。特别地,在该范围内具体公开了下列数值: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$,其中 k 是以 1% 为增量的 1% 至 100% 的变量,也就是说, k 是 1%、2%、3%、4%、5%、...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99% 或 100%。此外,也具体公开了如上所述通过两个 R 值界定的任何数值范围。

[0012] 本文对属于某一族的元素或金属的任何引用都参照 CRC Press, Inc., 1989 出版并拥有版权的元素周期表。此外,所有对族的引用都应该是使用为族编号的 IUPAC 系统在该元素周期表中反映的族。

[0013] 本文所用的术语“聚合物”是指通过使相同或不同类型的单体聚合而制成的大分子化合物。聚合物是指均聚物、共聚物、三聚物、互聚物(interpolymers)等等。本文所用的术语“互聚物”是指通过至少两种类型的单体或共聚单体的聚合制成的聚合物。其包括,但不限于,共聚物(其通常是指由两种不同单体或共聚单体制成的聚合物)、三聚物(其通常是指由三种不同类型的单体或共聚单体制成的聚合物)、和四聚物(其通常是指由四种不同类型的单体或共聚单体制成的聚合物)。术语“单体”或“共聚单体”是指加入反应器中以制造聚合物的含有可聚合部分的任何化合物。本文所用的“金属茂催化的聚合物”是指在存在一种金属茂催化剂或一种受限几何催化剂的情况下制成的任何聚合物。本文所用的术语“金属茂”是指含有至少一个键合到金属上的取代或未取代环戊二烯基的含金属化合物。

[0014] 本发明的具体实施方案提供了制造具有目标熔体流动指数和熔体流动速率的烯烃的方法。该方法使一种或多种烯烃单体在包含双组分催化剂体系的单个反应器中聚合。催化剂体系包括第一催化剂组分和第二催化剂组分,它们各自以其催化剂生产率和链转移剂响应为特征。第二催化剂组分的生产率与第一催化剂组分的具有基本不同的温度依赖性。第二催化剂组分的链转移剂响应的敏感性与第一催化剂组分基本不同。烯烃单体的聚合产生以熔体指数 I_2 和熔体流动比率 I_{10}/I_2 为特征的烯烃聚合物。调节反应器温度以使熔体流动比率接近目标值。调节反应器中的链转移剂浓度以便在不明显改变熔体流动比率的情况下使熔体指数接近目标值。

[0015] 在一些具体实施方案中,第一催化剂是高分子量催化剂,第二催化剂是低分子量催化剂。或者,第一催化剂是低分子量催化剂,第二催化剂是高分子量催化剂。

[0016] 高分子量催化剂和低分子量催化剂通过互相参照而确定。在选择另一催化剂之前,不知道催化剂是高分子量催化剂还是低分子量催化剂。因此,对于催化剂,本文所用的术语“高分子量”和“低分子量”仅仅是相对性的术语,并且不包含关于聚合物分子量的任

何绝对值。在选择一对催化剂后,可以通过下列程序容易地确定哪种是高分子量催化剂:1) 选择可以通过所选催化剂聚合的至少一种单体;2) 在包含所选催化剂之一的单个反应器中在预选聚合条件下由所选一种或多种单体制造聚合物;3) 在包含另一催化剂的单个反应器中在基本相同的聚合条件下由相同的一种或多种单体制造另一聚合物;和4) 分别测量各种共聚物的熔体指数 I_2 。产生较低 I_2 的催化剂是较高分子量催化剂。相反,产生高 I_2 的催化剂是较低分子量催化剂。使用这种方法,可以根据多种催化剂在基本相同条件下制成的聚合物的分子量将多种催化剂分级。由此,本领域技术人员可以根据分子量选择三种、四种、五种、六种或更多催化剂,并在单个聚合反应器中同时使用这些催化剂以制造具有特制结构和性能的聚合物。

[0017] 在一些具体实施方案中,选择高分子量催化剂和低分子量催化剂以使它们具有相当不同的生产率和链转移剂响应。换言之,在基本相同的条件下,它们对温度变化和/或加入该体系的链转移剂的反应不同。

[0018] 由于通过所选高和低分子量催化剂制成的聚合物的固有分子量差异,在单个反应器中通过两种催化剂制成的聚合物具有高分子量部分和低分子量部分。这种现象在下文中被称作“聚合物组分份额”。聚合物组分份额是指高分子量聚合物组分在具有这种分化(split)的聚合物中的重量分数。可以通过将凝胶渗透色谱法(“GPC”)峰去卷积(deconvoluting),测量高分子量组分的相对分数。本文所述方法的一个特征在于,通过调节高分子量催化剂与低分子量催化剂的比率,聚合物组分份额可以从0至100%改变。由于任何两种催化剂可以在给定聚合工艺条件组下表现出不同的催化效率,聚合物组分份额可以不直接对应于两种催化剂的摩尔比。

[0019] 由于熔体/流动性能对聚合物分子量分布的位置和形状的复杂依赖性,制造具有目标熔体流动指数和熔体流动速率的聚合物的方法需要一个以上的变量。根据催化剂的生产率和对链转移剂的反应,在协同方案中使用温度和链转移剂的量使由催化剂体系制成的树脂的熔体指数和熔体流动比率达到目标。可以使用下述任何催化剂体系——其中两种催化剂组分具有基本不同的生产率温度依赖性和链转移剂响应。催化剂体系可以是与单点催化剂结合的齐格勒纳塔催化剂、两种齐格勒纳塔催化剂、或两种单点催化剂。在一个优选的实施方案中,催化剂体系是由两种齐格勒纳塔催化剂构成的。在一个优选的实施方案中,齐格勒纳塔催化剂具有钛和钪活性催化剂位点。

[0020] 通常,传统的负载型齐格勒纳塔催化剂的组分是在任选含有给电子体的惰性载体上的烷基铝和过渡金属化合物。一些传统的齐格勒纳塔催化剂包括将 $TiCl_3$ 负载在 $TiCl_3$ 催化剂上而得的物类。可以使用用于制造聚烯烃的任何传统的多相齐格勒纳塔过渡金属化合物催化剂组分。化合物可以具有通式 MR_x , 其中 M 是金属, R 是卤素或氢化羧基(hydrocarboxyl), 且 X 是金属价态。优选地, M 是族 IVB、VB 或 VIB 的金属,更优选族 IVB, 最优选钛。优选地, R 是氯、溴、烷氧基或苯氧基,更优选氯或乙氧基,最优选氯。过渡金属化合物催化剂组分的示例性例子是 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 和 $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ 。可以使用过渡金属化合物的混合物。对过渡金属化合物的数量没有限制,只要存在至少一种过渡金属化合物。过渡金属化合物负载在惰性固体上,该固体与多相或均相催化剂的任何组分都不发生化学反应。载体优选为镁化合物。用于为催化剂组分提供载体源的镁化合物的例子是卤化镁、二烷氧基

镁、卤化烷氧基镁、氧基卤化镁、二烷基镁、氧化镁、氢氧化镁和镁的羧酸盐。烷基铝具有通式 AlR_3 , 其中 R 是含有 1 至 8 个碳原子的烷基, 且每个 R 可以相同或不同。烷基铝的例子是三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEAl) 和三异丁基铝 (TiBAI)。优选的烷基铝是 TEAl。给电子体是对传统的负载型齐格勒纳塔催化剂有效的任何给电子体。通常, 给电子体是有机硅化合物。给电子体的例子是环己基-甲基二甲氧基硅烷 (CMDs)、二苯基二甲氧基硅烷 (DPMS) 和异丁基三甲氧基硅烷 (IBMS)。在美国专利 4, 218, 399、4, 395, 360、4, 328, 122、4, 473, 660、4, 562, 173 和 4, 457, 562 中公开了给电子体的其它例子。

[0021] 在一个优选的实施方案中, 用于制备聚合物的催化剂和方法如 2003 年 11 月 20 日提交的共同待审的美国专利 60/523616 所述。催化剂组合物包括其上负载了族 4 金属卤化物 (尤其是氯化钛和氯化锆的混合物) 的二氯化镁, 其如下制备: 将在主稀释剂 (尤其是包含一种或多种 C_{2-6} 醇的稀释剂) 中的包含镁化合物 (尤其是二氯化镁) 和族 4 金属化合物 (尤其是含卤化物的化合物) 的混合物的溶液喷雾干燥, 然后卤化、优选氯化所得固体粒子。优选的过渡金属卤化物是三氯化钛 (其可以根据需要与 $AlCl_3$ 络合) 和四氯化锆的混合物。优选的卤化剂是有机铝卤化物, 尤其是倍半氯化烷基铝, 例如倍半氯化乙基铝 ($Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$)。所用镁化合物、过渡金属化合物和卤化剂的相对量, 以及卤化剂的类型全都影响所得催化剂组合物的相对性能。

[0022] 所用镁化合物与过渡金属化合物的摩尔比优选为 0.5/1 至 10/1, 更优选为 1/1 至 3/1。钛化合物与锆化合物在优选催化剂前体组合物中的摩尔比优选为 100/1 至 1/20, 更优选为 10/1 至 1/10。最优选的催化剂前体包含镁、钛和锆金属, 其中摩尔比 $Mg/Ti/Hf$ 为 $x/1/y$, 其中 x 是 2 至 10 的数, 且 y 是大于 0 至 10 的数。根据所需聚合物性能, x 和 y 的范围可以改变以制造用于特定最终用途的不同的聚合物性能。

[0023] 喷雾干燥法中使用的合适的主稀释剂包括能够溶解用于形成催化剂组合物的镁化合物和过渡金属化合物的有机化合物。尤为适合的是醇、醚、(聚)亚烷基二醇、(聚)亚烷基二醇醚和它们的混合物。优选的主稀释剂是 C_{2-10} 脂族醇, C_{2-10} 二烷基醚、 C_{4-10} 环醚和它们的混合物。最优选的主稀释剂是乙醇。

[0024] 不同类型的催化剂具有不同的生产率。生产率是如下测量的: 将产物树脂的样品制灰 (ashing) 并测定灰分的重量百分比。灰分主要由催化剂构成。以所得聚合物的磅数除以消耗的总催化剂的磅数, 计算生产率。通过元素分析测定灰分中 Ti、Mg 和 Cl 的量。在一些具体实施方案中, 对于淤浆聚合, 催化剂的生产率为 6000 至 15000。在一些具体实施方案中, 催化剂具有高于或小于该范围的生产率值。对于气相聚合, 一些催化剂具有 2000 至 10000 的生产率。其它催化剂也可以具有该范围以外的生产率。

[0025] 在一些具体实施方案中, 第一催化剂组分和第二催化剂组分以至少大约 1 的生产率差分率 Δ_p 为特征。生产率差分率 Δ_p 如下定义:

[0026]

$$\Delta_p = \frac{\rho_2^{90^\circ C} - \rho_2^{70^\circ C}}{\rho_1^{90^\circ C} - \rho_1^{70^\circ C}}$$

[0027] 其中 $\rho_2^{90^\circ C}$ 是第二催化剂组分在 $90^\circ C$ 的催化剂生产率, $\rho_2^{70^\circ C}$ 是第二催化剂组分在 $70^\circ C$ 的催化剂生产率, $\rho_1^{90^\circ C}$ 是第一催化剂组分在 $90^\circ C$ 的催化剂生产率, $\rho_1^{70^\circ C}$ 是第一催化剂组分在 $70^\circ C$ 的催化剂生产率。这一定义假定除温度外的所有聚合条件保持相同。第

一催化剂组分的生产率在 70℃至 90℃的温度范围内保持基本相同。或者,第一催化剂组分的生产率在 70℃至 90℃的温度范围内提高了不超过 10%,不超过 20%,至少 30%,或至少 50%。第二催化剂组分的生产率在 70℃至 90℃的温度范围内保持基本相同。或者,第二催化剂组分的生产率在 70℃至 90℃的温度范围内提高了不超过 10%,不超过 20%,至少 30%,或至少 50%。第二催化剂组分的生产率与第一催化剂组分的相比具有相当不同的温度依赖性。术语“相当(基本)不同”是指具有至少大约 1 的 Δ_p 。在一个优选的实施方案中, Δ_p 为至少大约 5,至少大约 10,至少大约 50,或至少大约 100。

[0028] 在其它具体实施方案中,两种催化剂组分的氢响应的差别以至少大约 1 的氢响应差分率 Δ_H 为特征。 Δ_H 如下定义:

$$[0029] \quad \Delta_H = \frac{MW_2^{[H]1} - MW_2^{[H]2}}{MW_1^{[H]1} - MW_1^{[H]2}}$$

[0030] 其中 $MW_2^{[H]1}$ 是在 $[H]_1$ 的氢浓度下通过第二催化剂组分制成的聚合物的分子量, $MW_2^{[H]2}$ 是在 $[H]_2$ 的氢浓度下通过第二催化剂组分制成的聚合物的分子量, $MW_1^{[H]1}$ 是在 $[H]_1$ 的氢浓度下通过第一催化剂组分制成的聚合物的分子量, $MW_1^{[H]2}$ 是在 $[H]_2$ 的氢浓度下通过第一催化剂组分制成的聚合物的分子量,且 $[H]_2$ 是 $[H]_1$ 的三倍。这一定义假定除氢浓度外的所有聚合条件保持相同。这同样适用于氢以外的其它链转移剂。在一个优选的实施方案中,链转移剂是氢。氢浓度表示为以氢与乙烯摩尔比为特征的相对浓度,且 $[H]_1$ 以 0.3 的氢-乙烯摩尔比为特征。第二催化剂组分的链转移剂响应的敏感性与第一催化剂组分相当不同。术语“相当(或基本)不同”是指至少大约 1 的 Δ_H 。在一些具体实施方案中, Δ_H 是至少大约 5,至少大约 10,至少大约 50,或至少大约 100。

[0031] 本发明的具体实施方案中可以使用的多种合适的催化剂在烯烃聚合中可用的催化剂组合物的下列综述中进行列举。

[0032] Kissin 等在美国专利 6,001,766 中描述了双金属催化剂。所用两种过渡金属化合物中的至少一种是环戊二烯基化合物,并且所得催化剂组合物据说产生具有宽分子量分布的聚合物。环戊二烯化合物(其优选包括锆)与其它过渡金属的比率可以变化。

[0033] Mobil Oil Corporation 拥有的多个其它专利,例如 Mink 等的美国专利 5,614,456、Nowlin 等的美国专利 5,539,076、Mink 等的美国专利 5,525,678 和 Mink 等的美国专利 5,882,750,描述了据说可用于制造具有双峰特性的树脂的催化剂。Mink 等在'678 中论述了两种金属催化剂位点的相对生产率。低和高分子量树脂的掺合物据说是通过钛-锆双金属催化剂制造的;可以使用不同的条件和催化剂组组成来实现各种密度和分子量分布。Mink 等的'750 专利声称使用金属茂过渡金属组分和非金属茂过渡金属组分在宽范围内控制双峰产物的高分子量分数。

[0034] Ewen 等在美国专利 4,937,299 中采用具有不同反应性的金属茂形式的组分;它们同时产生均聚物和共聚物。在美国专利 5,242,876 中,Shamshoum 使用了金属茂和传统齐格勒纳塔催化剂的组合以获得具有不同所需性能的聚合物掺合物。Samuels 等的美国专利 4,918,038 使用钒和/或氧化钒或锆物类的组合。Bergmeister 等在美国专利 5,648,439 和 5,624,877 中描述了两种铬催化剂的体系以制造多峰树脂产物。Benham 等在美国专利 5,237,025 中采用铬和钛催化剂制造双峰(第 8 栏,66 行)产物;然而,将两个催化位点物理分离。还可参看 Stricklin 的美国专利 4,939,217,采用具有不同的终止速率常数的两种

不同的金属茂；它们没有使用在相同的催化剂组合物中以消除产生没有双峰分布的粒子的可能性。Samuels 在美国专利 4,918,038 中使用钒 / 锆体系以获得所需分子量分布。Davis 在美国专利 5,442,020 中使用双金属金属茂。

[0035] Cann 等在美国专利 5,442,018 中描述了一类混合的金属催化剂。尽管它们据描述用于制造双峰树脂用的串联反应器中，它们也可用于本文；如文中其它地方所述，一个具体实施方案采用了具有不同比率的相同催化剂组分的两种双选择性催化剂。Cann 等在美国专利 5,442,018 中描述了双峰催化剂组合物的例子，其作为包含钛络合物（其是含钛化合物、卤化镁和第一给电子体的反应产物，其中钛处于 +3 或 +4 氧化态）和钒络合物（其是任选与第二给电子体反应的含钒化合物，其中钒处于 +2、+3、+4 或 +5 氧化态）的混合金属催化剂，并任选与文中所述的改性剂和助催化剂一起使用（第 3 栏，49-68 行）。

[0036] 可以使用上述专利中所述的任何多选择性催化剂组合物。专利号经此重复：美国专利 6,001,766、5,614,456、5,539,076、5,525,678、5,882,750、4,937,299、5,242,876、5,648,439、5,624,877、5,237,025、4,918,038、4,939,217、5,442,018 和 5,442,020。所有这些专利公开了多物类催化剂体系的使用，它们多数将催化剂称作双金属的，但是也有称作双选择性或多选择性的，其中根据特定的所选性能或功能选择金属或物类。可以对这些金属或物类进行选择来用以在相同条件下制造不同的分子量，或制造具有不同密度的树脂，或用以产生不同的生产率（可能在共聚单体方面），用以区分对氢终止的易受性，或用于其它特征或性能。尽管可以使用具有三种或更多种这些不同功能（三选择性或多选择性）的催化剂，优选在给定催化剂组合物中仅含两种催化剂物类。

[0037] 多选择性催化剂的使用不限于上列专利中所述的催化剂，其不代表这种已知烯烃聚合催化剂的穷尽性名单。在描述以催化剂体系的复合产物为目标的方法时，使用两种或更多种多选择性催化剂。双选择性催化剂是在相同催化剂组合物中含有两种不同类型聚合催化剂物类的催化剂；多选择性催化剂是在相同催化剂组合物中含有两种或更多种不同类型聚合物类的催化剂。最通常地，这意味着，在相同载体上存在两种物类。较不常见地，载体本身充当我们的活性催化剂物类之一，并且负载一种不同的催化剂物类。在任一情况下，由于在相同组合物中存在两种物类，并且同时使烯烃聚合，几乎或完全没有机会制成仅包含一种树脂产物形式的树脂粒子。在一个优选的实施方案中，第一催化剂组分与第二催化剂组分的重量比在聚合过程中保持基本相同。在整个聚合过程中不加入单由第一催化剂组分或第二催化剂组分构成的催化剂。

[0038] 为了控制双峰分子量，可以使用利用两种混合的（双选择性的）催化剂组合物的方法。例如，如果一种双选择性催化剂掺合物独立地产生具有 70% HMW、30% LMW 组分份额的产物，并且另一催化剂产生 50% HMW、50% LMW 产物，则对于所有的相对催化剂进料速率，可能的产物范围可以是 50 至 70% HMW，而如果使用单独的 HMW 和 LMW 生产进料，产物范围是 0 至 100%。在可能的产物范围中的这种限制明显降低了整个系统对相对催化剂进料流速扰动的敏感性。在一个优选的实施方案中，聚合物包含不超过 50wt% 的 HMW 部分。在另一具体实施方案中，聚合物包含不超过 30wt% 的 HMW 部分。在另一具体实施方案中，聚合物包含不超过 10wt% 的 HMW 部分。

[0039] 可以根据所需产物性能的连续或间断测量结果或过程模型，控制催化剂组合物 A 和 B 的进料速率。在给定的双选择性催化剂组合物中，可以选择催化剂物类 X 与催化剂物

类 Y 的比率以在已知的聚合条件组合下提供具有相关性能的产物的特定比率,或其值。然后该催化剂组合物可以相对于总产物来说提供预定含量或“组分份额”的高分子量物质的催化剂,其可以与催化剂组合物中金属组分的重量或摩尔比不同。在一个优选的实施方案中,催化剂组合物 A 和 B 的进料速率在聚合过程中保持基本相同。换言之,第一催化剂与第二催化剂的重量比在聚合过程中保持基本相同。

[0040] 原则上,可以使用任何两种双选择性或其它多选择性催化剂组合物,只要它们在赋予所需性能时具有可接受程度的效力。通常,它们是双金属或多金属的,但是它们由于金属聚合位点的类型以外的原因,可以是双选择性或多选择性的。例如,催化剂组分可以对不同的助催化剂或改性剂产生响应,和/或它们可以以不同的方式或不同程度对链终止剂(例如氢)产生响应。利用了如下述公式所述的两对不同(或其它多种)催化剂位点的操纵的算术优点。

[0041] 该方法中使用的一些双金属催化剂含有至少两种过渡金属,一种是金属茂形式,另一种过渡金属是非金属茂形式,并具有至少大约 1000 克聚合物/克催化剂或大约 50 千克聚合物/克每种过渡金属的活性。双金属催化剂不含水。

[0042] 由于双金属催化剂中两种过渡金属源各自的不同的链转移剂响应,它们各自在相同的烯烃聚合条件下产生不同的分子量组分。在一些具体实施方案中,具有最高氢响应的金属的存在量为 0.1 至 0.8wt%,在优选实施方案中,金属是钪。具有最低氢响应的金属存在量为 0.5 至 3.0wt%;在优选实施方案中,金属是钛。这种催化剂体系能够催化有效地制造含有 0.05 至 0.95wt% 高分子量组分的双峰分子量分布产物。在这种催化剂的一种典型产物中,通过钪位点制造大约 20% 聚乙烯,并且通过钛位点制造大约 80%。

[0043] 本发明的催化剂能够在宽的分子量范围内制造烯烃聚合物,其中分子量分布以延伸到 10^6 至 10^7 分子量范围内的高分子量峰尾(tail)为特征。高分子量组分在分子层次与较低分子量组分均匀掺合。这种树脂难以(如果不是不可能)通过补充反应器熔体混合法获得。使用本发明的催化剂组合物产生的额外的高分子量聚合物峰尾(tail)合意地增加了树脂的熔体强度。如上所述,催化剂的各种金属组分的比率可以在之前公开的范围内变动以制造具有适合特定最终用途的特别所需物理性能的聚烯烃产物。

[0044] 更特别地,具有金属摩尔比 $Mg_x/Ti/Hf_y$ (其中 x 是 1 至 6、优选 3 至 5 的数, y 是 2 至 5、优选 2 至 4 的数)的催化剂尤其适合制备高分子量聚烯烃,尤其是乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯和乙烯/1-辛烯树脂。这种树脂非常适合用于板材和薄膜应用领域。本申请中使用的催化剂还具有高催化剂生产率和良好的氢链转移响应。

[0045] 在双峰分子量分布产物中,对于需要宽分子量分布树脂的应用领域,HMW 组分的重量分数应该为 0.05 至 0.95,更优选为 0.10 至 0.90。双峰分子量产物的流动指数(FI)应该为 2 至 100。如果双峰分子量分布产物具有小于 2 的 FI,那么 FI 对于加工性能而言过低。另一方面,如果总聚合物 FI 过高,那么产物韧性性能降低。因此,必须在聚合反应器中控制聚合物 FI。产物熔体流动比率(MFR)值优选为 30 至 250。较小的 MFR 值代表相对较窄的分子量分布聚合物。

[0046] 聚合条件通常是指影响所得聚合物分子量的温度、压力、单体含量(包括共聚单体浓度)、催化剂浓度、助催化剂浓度、活化剂浓度等等。均聚物、共聚物或其它互聚物的重均分子量(M_w)可以通过如美国专利 5,272,236 中所述的凝胶渗透色谱法测量。对于乙烯聚

合物或互聚物,一种测定分子量的方法是按照 ASTM D-1238 条件 190℃ /2.16 千克(之前被称作“条件 E”并且也称作“ I_2 ”)测量熔体指数。通常,熔体指数(I_2)相反地与乙烯聚合物的分子量相关。分子量越高,熔体指数(I_2)越低,尽管其关系不一定是线性的。表征乙烯聚合物分子量所用的另一测量方法包括按照 ASTM D-1238 条件 190℃ /21.6 千克(之前被称作“条件 F”并且也称作“ I_{21} ”)测量具有较高分子量的熔体指数。熔体流动比率(MFR)在此是指流动指数(FI 或 I_{21})除以熔体指数(I_2)的比率,也就是 I_{21}/I_2 。分子量分布是重均分子量(M_w)除以数均分子量(M_n),也就是 M_w/M_n 。

[0047] 使用链转移剂或调聚体来控制聚合过程中的熔体流动指数。链转移包括生长中的聚合物链的终止,由此限制聚合物材料的最终分子量。链转移剂通常是与生长中的聚合物链反应并终止所述链的聚合反应的氢原子给体。这些试剂可以具有许多不同的类型,从饱和烃或不饱和烃到醛、酮或醇,包括氢和烷基铝。通过控制所选链转移剂的浓度,可以控制聚合物链的长度,并因此控制重均分子量 M_w 。按照相同方式控制与 M_w 相同的聚合物的熔体流动指数(I_2)。

[0048] 在给出氢原子后,链转移剂可以与单体或已经形成的低聚物或聚合物反应以开始形成新的聚合物链。这意味着链转移剂中存在的任何官能团(例如醛和酮的羰基)会引入聚合物链中。

[0049] 许多链转移剂(例如含有烯属不饱和键的丙烯和 1-丁烯)本身也可以通过共聚反应并入聚合物链中。这通常导致分别形成甲基和乙基的短链支化,这降低了所得聚合物的密度。链转移剂可以是氢、水或二氧化碳。在一个优选的实施方案中,链转移剂是氢。

[0050] 通过任何合适的方法用上述催化剂使烯烃聚合。这些方法包括在悬浮液、溶液或气相中进行的聚合。气相聚合反应是优选的,例如,在搅拌床反应器,尤其是流化床反应器中进行。聚合在相对较低的温度,例如 30 至 115℃ 进行。优选地,聚合压力低于大约 10,000psi,优选小于大约 1000psi,最优选为 100 至 400psi。

[0051] 特别合意的制造聚乙烯聚合物的方法是在流化床反应器中进行。Nowlin 等美国专利 4,481,301 描述了这种反应器及其操作方法。在这种反应器中制成的聚合物含有催化剂粒子,因为催化剂没有与聚合物分离。可以以已知方式,例如使用氢来控制聚合物的分子量。反应器温度在影响 LMW 和 HMW 组分的平均分子量的同时,主要通过改变树脂产物的组分份额而发挥作用。不同的流动指数和熔体流动比率是这种组分份额变化的后果,其中随着 HMW 组分份额的提高,流动指数通常降低且 MFR 通常提高。通过使用铪和钛的齐格勒纳塔催化剂,钛和铪催化剂组分的表观催化剂生产率不同,以使反应器温度的提高造成的 LMW Ti 催化剂组分生产率的提高远高于铪催化剂组分生产率的提高,由此降低在较高温度下制成的产物的树脂组分份额。该过程的温度为 30 至 115℃,更优选为 75 至 100℃。

[0052] 当使用流化床反应器时,链转移剂可以单独加入。将链转移剂连续加入反应器中。在存在上述催化剂的情况下,链转移剂在对 HMW 组分具有较低影响的同时,主要降低了 LMW 组分的平均分子量。这种链转移剂还在一定程度上降低了 HMW 组分的重量分数,从而导致 LMW 组分的相对重量分数提高;HMW 组分的降低提高了宽或双峰分子量分布树脂的 FI。链转移剂的量可以为 0.1 至 700,000ppmv(基于反应器体积),优选 100,000 至 500,000ppmv。当使用 H_2 作链转移剂时,氢/乙烯浓度比为 0.000001 至 3;通常,在气相流化床反应器中使用 0.0001 至 2。尽管可以单独添加链转移剂,其也可以作为与乙烯的混合物、共同进料而进

行加入。链转移剂的存在将 FI 提高了至少大约 10%。FI 的提高取决于所用链转移剂的量和催化剂体系的组成。与不存在链转移剂时制成的树脂相比,FI 提高了 10 至 2000%,优选 20 至 500%。

[0053] 由选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、亚乙基降冰片烯、降冰片二烯、1,3-丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、或它们的组合的单体制造聚合物。聚合物可以是乙烯均聚物或者乙烯与一种或多种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物。因此,具有两种单体单元的共聚物以及具有三种单体单元的三聚物是可行的。这些聚合物的特别例子包括乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物、乙烯/1-丁烯/1-己烯三聚物、乙烯/丙烯/1-己烯三聚物、和乙烯/丙烯/1-丁烯三聚物。当使用丙烯作为共聚单体时,所得线型低密度聚乙烯共聚物优选具有至少一个含有至少 4 个碳原子的其它 α -烯烃共聚单体,其量为聚合物重量的至少 1wt%。因此,乙烯/丙烯共聚物是可行的,但不是优选的。最优选的共聚单体是 1-己烯。

[0054] 本文所用的术语“线型”意味着,乙烯聚合物没有长链支化。也就是说,包含本体(bulk)线型乙烯聚合物的聚合物链不存在长链支化,例如使用齐格勒聚合法制成的传统的线型低密度聚乙烯聚合物或线型高密度聚乙烯聚合物(例如美国专利 4,076,698(Anderson 等)),有时称作非均匀聚合物。术语“线型”不是指本体高压支化聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、或乙烯/乙烯基醇共聚物,它们据本领域技术人员已知具有多个长链分支。术语“线型”还指使用均匀支化分布聚合法制成的聚合物,有时称作均匀聚合物,包括使用单点催化剂制成的窄 MWD(例如大约 2)。这种均匀支化或均匀聚合物包括如美国专利 3,645,992(Elston)中所述制成的那些和使用所谓的单点催化剂在间歇式反应器中制成的具有相对较高乙烯浓度的那些(如美国专利 5,026,798(Canich)或美国专利 5,055,438(Canich)中所述)或使用受限几何催化剂在间歇式反应器中制成的也具有相对较高烯烃浓度的那些(如美国专利 5,064,802(Stevens 等)或 EP 0 416 815 A2(Stevens 等)所述)均匀支化的均匀聚合物是下述聚合物——其中共聚单体在给定互聚物分子或链中无规分布,并且其中几乎所有互聚物分子在该互聚物中具有相同的乙烯/共聚单体比率,但是这些聚合物也不存在长链支化,作为例子,Exxon Chemical 已经在它们的 1992 年 2 月 Tappi Journal 论文中进行了描述。

[0055] 理想地,模型基底控制方案测定了实现所需 MFR 和流动指数的合适反应条件。使用公式确定催化剂生产率,设定条件以获得目标熔体流动指数。通常,调节温度以微调 MFR。然后,使用公式确定对链转移剂的响应,调节链转移剂浓度以实现目标流动指数。通常,链转移剂浓度应该用作最终微调变量,因为其浓度的小偏离对熔体流动比率几乎没有影响。相反,反应器温度中的小变化同时改变了树脂的流动指数和 MFR。在一个优选的实施方案中,在链转移剂浓度之前调节温度。在另一具体实施方案中,可以在温度之前调节链转移剂浓度。

[0056] 聚合物流动指数为 2 至 100,优选 20 至 40,更优选 5 至 10。聚合物的熔体流动比率为 30 至 250,优选 75 至 180,更优选 100 至 150。

[0057] 下列实施例例示了本发明的一些具体实施方案。它们不限制在本文其它地方描述和提出的本发明。实施例中的所有数字都是近似值。

[0058] 实施例

[0059] 下列方法产生下列实施例中使用的催化剂。在实施例描述中可以发现催化剂的具体细节。将与三氯化铝和四氯化铪络合的二氯化镁、三氯化钛置于干燥圆底烧瓶中。Mg : Ti : Hf 摩尔比为 3 : 1 : 2。在烧瓶中加入无水乙醇并将烧瓶置于设为 100℃ 的油浴中。将内容物回流 3 小时,产生清澈的蓝色反应混合物。将溶液冷却至室温。将具有硅烷表面处理的火成二氧化硅置于用隔膜密封的干燥瓶中。将该瓶子用氮气吹扫大约 30 分钟,并将冷却的反应混合物转移到瓶子中。将瓶子置于辊上直至溶液和二氧化硅充分混合。将所得混合物在氮气氛下喷雾干燥,回收干燥粉末并储存在惰性条件下。

[0060] 在干燥箱中,将混合物置于带有搅拌棒的干燥烧瓶中。将密封的烧瓶从干燥箱中取出并配备氮管道、冷凝器和附加漏斗。在烧瓶中加入己烷以形成淤浆。将烧瓶在冰浴中冷却的同时,通过附加漏斗向烧瓶中逐滴加入倍半氯化乙基铝 (EASC) 的 25% 己烷溶液,形成 Al/Hf 摩尔比为 5 的深棕色组合物。将烧瓶置于设为 100℃ 的油浴中,并将内容物回流 2 小时。停止搅拌,将烧瓶从油浴中取出并使其达到室温。使固体产物沉降到烧瓶底部,并通过离心去除上清液。将固体产物用己烷洗涤三次并减压干燥。

[0061] 实施例 1

[0062] 使用如上制备的包含钛和铪的催化剂使乙烯在气相流化床反应器中聚合。催化剂具有 2.87wt% 的 Ti 载量。用三异丁基铝助催化剂使催化剂活化。以大约 135psia 的乙烯反应器分压、大约 85℃ 的反应器温度、大约 94psia 的氢分压,制造具有大约 27 克 /10 分钟的 I_{21} 和大约 86 的 MFR (I_{21}/I_2) 的产物。在随后以大约 135psia 的乙烯分压、大约 77.5℃ 的反应器温度和大约 149psia 的氢分压进行的实验中,制造具有大约 14 克 /10 分钟的 I_{21} 和大约 197 的 MFR 的产物。以大约 135psia 的乙烯分压、大约 79℃ 的反应器温度和大约 159psia 的氢分压进行的另一实验,产生具有大约 24 克 /10 分钟的 I_{21} 和大约 170 的 MFR 的产物。这些结果概括在表 1 中。

[0063] 表 1- 用反应器温度改变 MFR 的各种实验

[0064]

实验	T(℃)	C ₂ H ₄ psia	H ₂ psia	I ₂₁ (克 /10 分钟)	MFR(I ₂₁ /I ₂)
1	85	135	94	27	86
2	77.5	135	149	14	197
3	79	135	159	24	170

[0065] 实验 1 和 3 显示了协同控制方案,其中在保持非常相似的流动指数的同时使用温度和氢浓度来改变 MFR。

[0066] 实施例 2

[0067] 使用如上制备的包含钛和铪的催化剂使乙烯在气相流化床反应器中聚合。催化剂具有 2.49wt% 的 Ti 载量。用三异丁基铝助催化剂使催化剂活化。以大约 150psia 的乙烯分压、大约 83℃ 的反应器温度、大约 92psia 的氢分压,制造具有大约 14 克 /10 分钟的 I_{21} 和大约 145 的 MFR 的产物。在第二个实验中,乙烯分压保持大约 150psia,反应器温度保持大约 83℃,并获得大约 82psia 的氢分压。在该方法中制成的产物具有大约 10.4 克 /10 分钟的 I_{21} 和大约 150 的 MFR。这些数据概括在表 2 中。

[0068] 表 2- 改变氢浓度的实验

[0069]

实验	H ₂ psia	I ₂₁ (克 /10 分钟)	MFR (I ₂₁ /I ₂)
4	92	14	145
5	82	10	150

[0070] 实施例 3

[0071] 使用如上制备的包含钛和钪的催化剂使乙烯在气相流化床反应器中聚合。催化剂具有 3.0wt% 的 Ti 载量。用三异丁基铝助催化剂使催化剂活化。以大约 0.9 的氢 / 乙烯比率、大约 85℃ 的反应器温度, 制造具有大约 58.5 克 /10 分钟的 I₂₁ 和大约 69.6 的 MFR (I₂₁/I₂) 的产物。在随后以大约 0.3 的氢 / 乙烯比率、大约 85℃ 的反应器温度进行的实验中, 制造具有大约 6.96 克 /10 分钟的 I₂₁ 和大约 82.9 的 MFR 的产物。这些结果概括在表 3 中。图 1 是实施例 6 和 7 中获得的聚合物的重叠 GPC 图。该图向右侧的偏移表明分子量的变化。

[0072] 表 3- 氢 / 乙烯比率的作用

[0073]

实验	H ₂ /C ₂	T (°C)	HMW mw	LWM mw	HMW 份额%	I ₂₁ (克/10分钟)	MFR (I ₂₁ /I ₂)
6	0.9	85	739072	63799	19.7	58.5	69.
7	0.3	85	824200	122582	24.3	6.96	82.

[0074] 实施例 4

[0075] 使用如上制备的包含钛和钪的催化剂使乙烯在气相流化床反应器中聚合。催化剂具有 3.11wt% 的 Ti 载量。用三异丁基铝助催化剂使催化剂活化。以大约 1.15 的氢 / 乙烯比率、大约 80.5℃ 的反应器温度,制造具有大约 22.4 克 /10 分钟的 I₂₁ 和大约 185 的 MFR(I₂₁/I₂) 的产物。在随后以大约 1.15 的氢 / 乙烯比率、大约 82.5℃ 的反应器温度进行

的实验中,制造具有大约 36.1 克 /10 分钟的 I_{21} 和大约 130 的 MFR 的产物。这些结果概括在表 4 中。图 2 是实施例 8 和 9 中获得的聚合物的重叠 GPC 图。图 2 表明聚合物的分子量没有改变,但是当反应器温度改变时, HMW 与 LMW 的比率 (也就是组分份额) 改变。

[0076] 表 4- 温度的作用

[0077]

实验	H ₂ /C ₂	T (°C)	HMW mw	LWM mw	HMW 份额%	I_{21} (克 /10 分钟)	MFR(I_{21}/I_2)
8	1.15	80.5	972382	61085	30.6	22.4	185
9	1.15	82.5	991576	64332	22.8	36.1	130

[0078] 这些实验提供了在通过反应器温度设定 MFR 的情况下,使用氢 / 乙烯摩尔比微调树脂流动指数的例子。小的氢浓度变化不会明显改变树脂 MFR。

[0079] 如上所示,本发明的具体实施方案提供了制造具有目标熔体流动指数和熔体流动速率的聚合物的方法。该方法提供了以协同方式使用某些聚合条件 (也就是温度和氢分压) 控制这两种性能的灵活性。通过调节这些条件,在熔体流动指数和熔体流动速率方面几乎立即观察到结果。这种迅速控制的有利之处在于,可以避免明显不合格的聚合物。其它优点和性能对于本领域技术人员是显而易见的。

[0080] 尽管已经以有限数量的具体实施方案描述了本发明,这些具体实施方案不是为了限制本文其它地方所述和提出的本发明的范围。存在对所述具体实施方案的改进和变动。要理解的是,聚合方法的参数可以在例如温度、压力、单体浓度、聚合物浓度、氢分压等方面变化。尽管参照单种催化剂描述了一些具体实施方案,其并不意味着排除了两种、三种、四种、五种或更多种催化剂在对分子量和 / 或共聚单体并入具有类似或不同能力的单个催化剂中的同时使用。在一些具体实施方案中,催化剂也可以包括添加剂或其它改性剂。在其它一些具体实施方案中,催化剂不包括 (或基本不含) 文中没有列举的任何化合物。此外,存在对其的变动和改进。应该认识到,可以使用文中所述的方法制造也包含一种或多种额外的共聚单体的聚合物。尽管该方法被描述包含一个或多个步骤,应该理解的是,除非另行说明,这些步骤可以以任何顺序或次序实施。这些步骤可以合并或分离。最后,文中公开的任何数字应该被视为平均近似值,无论在描述数字时是否使用“大约”或“近似”。最后但是并非最不重要,提出的催化剂不限于文中所述的方法。它们可以通过任何合适的方法制备。所附权利要求旨在覆盖落在本发明范围内的所有这样的变化和改进。

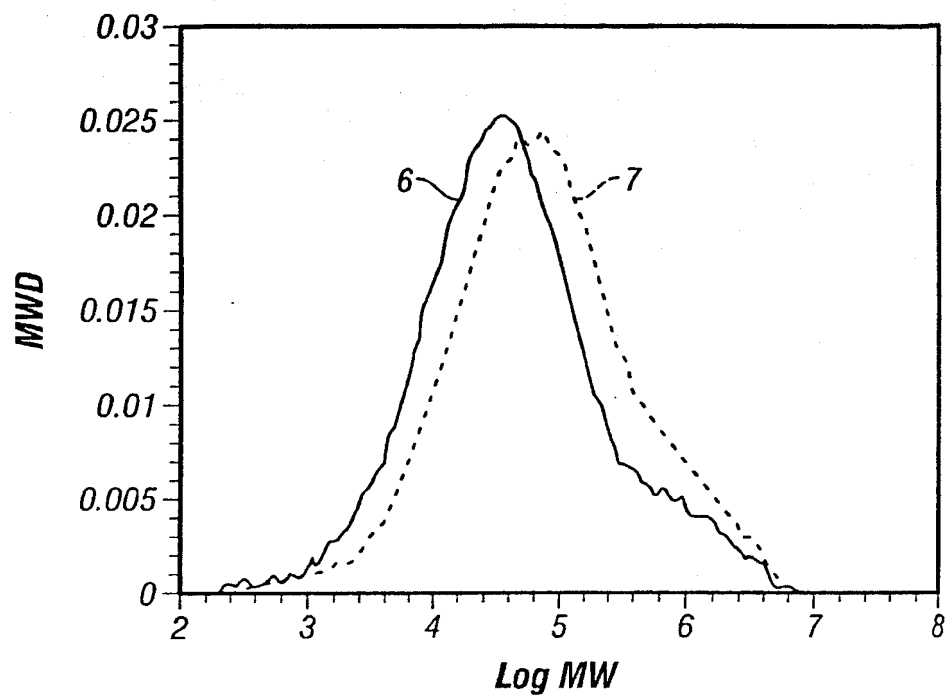


图 1

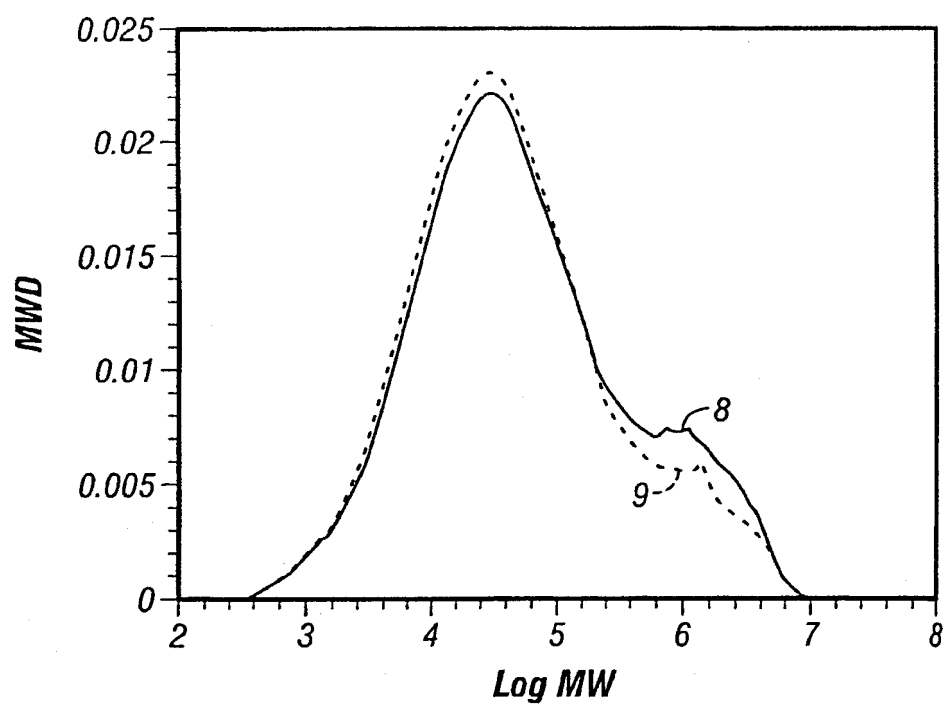


图 2