



(10) 授权公告号 CN 111372958 B

(45) 授权公告日 2023.06.30

(21) 申请号 201880075342.6

(22) 申请日 2018.12.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111372958 A

(43) 申请公布日 2020.07.03

(30) 优先权数据
62/599959 2017.12.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/065338 2018.12.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/125881 EN 2019.06.27

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 陈林枫 D·M·皮尔森
M·W·蒂尔斯顿 M·卡普尔
R·N·赖布 S·M·怀特德

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

(56) 对比文件
EP 3255066 A1, 2017.12.13
CN 103402636 A, 2013.11.20
CN 1142788 A, 1997.02.12

审查员 许喆

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

二茂锆-二茂钛催化剂体系

(57) 摘要

包含二茂锆催化剂和二茂钛催化剂的二茂锆-二茂钛催化剂体系;聚烯烃;其制备和使用方法;以及含有其的制品。

1. 一种二茂锆-二茂钛催化剂体系,其包含二茂锆催化剂和二茂钛催化剂,其中所述二茂锆催化剂包含 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆和烷基铝氧烷的活化反应产物,其中下标x为1或2;下标y为0、1或2;并且 R^1 和 R^2 各自独立地为甲基、乙基、正 (C_3-C_{10}) 烷基(直链)或异 (C_3-C_{10}) 烷基;并且其中所述二茂钛催化剂包含双(环戊二烯基)二氯化钛与三烷基铝的活化反应产物;其中所述二茂锆-二茂钛催化剂体系的特征在于三烷基铝与所述二茂锆催化剂的重量/重量比为0.005到0.25;其中所述二茂锆-二茂钛催化剂体系的特征在于双(环戊二烯基)二氯化钛与所述二茂锆催化剂的重量/重量比为0.001到0.05;并且其中所述二茂锆-二茂钛催化剂体系的特征在于限制(i)到(vi)中的任一个:(i)下标x为1并且下标y为0,(ii)下标x和y各自为1,(iii)下标x为1并且下标y为2,(iv)下标x为2并且下标y为0,(v)下标x为2并且下标y为1,和(vi)下标x为2并且下标y为2。

2. 根据权利要求1所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其另外包含金属羧酸盐,其中所述金属羧酸盐由下式表示: $MQ_m(O_2CR)_n$,其中M为元素周期表的第2族或第13族的金属原子;Q为卤素、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、甲硅烷基或磺酸酯基团;R为 (C_5-C_{30}) 烷基;下标m为0到3的整数;下标n为1到3的整数;并且下标m和n的总和等于M的化合价。

3. 根据权利要求1或2所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其特征在于限制(i)到(viii)中的任一个:(i)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆选自双(丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(丁基环戊二烯基)二溴化锆、双(丁基环戊二烯基)二甲基锆和双(丁基环戊二烯基)二乙基锆;(ii)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(丁基环戊二烯基)二氯化锆;(iii)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(丁基环戊二烯基)二甲基锆;(iv)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(丁基环戊二烯基)二乙基锆;(v)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆选自双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二溴化锆、双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二甲基锆和双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二乙基锆;(vi)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二氯化锆;(vii)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二甲基锆;和(viii)所述 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二乙基锆。

4. 根据权利要求1或2所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其中所述三烷基铝选自限制(i)到(vii)中的任一个:(i)三 (C_1-C_8) 烷基)铝,(ii)三 (C_3-C_7) 烷基)铝,(iii)三 (C_4-C_6) 烷基)铝,(iv)三 (C_4) 烷基)铝,(v)三 (C_6) 烷基)铝,(vi)三(2-甲基丙基)铝,和(vii)三(己基)铝。

5. 根据权利要求1或2所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其中所述二茂锆催化剂负载在载体材料上。

6. 根据权利要求1或2所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其中所述二茂锆催化剂和任选地所述二茂钛催化剂在载体材料上喷雾干燥。

7. 一种制备根据权利要求1到6中任一项所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系的方法,所

述方法包含使所述 $((R^1)_x\text{-环戊二烯基})((R^2)_y\text{-环戊二烯基})$ 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆与烷基铝氧烷和任选地载体材料和任选地下式的金属羧酸盐接触： $MQ_m(O_2CR)_n$ ，以得到二茂锆催化剂，并且然后使所述二茂锆催化剂与通过双(环戊二烯基)二氯化钛与三烷基铝的活化反应制备的二茂钛催化剂接触；由此得到所述钛催化剂和所述二茂锆-二茂钛催化剂体系，其中M为元素周期表的第2族或第13族的金属原子；Q为卤素、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、甲硅烷基或磺酸酯基团；R为 (C_5-C_{30}) 烃基；下标m为0到3的整数；下标n为1到3的整数；并且下标m和n的总和等于M的化合价。

8. 一种制备聚乙烯组合物的方法，所述方法包含在聚合反应器中使乙烯和任选地零、一种或更多种 $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯烃与根据权利要求1到7中任一项所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系接触以产生聚合反应，得到分别包含聚乙烯均聚物或乙烯/ $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯烃共聚物，和所述二茂锆-二茂钛催化剂体系，或其副产物的聚乙烯组合物。

9. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于限制(i)到(iv)中的任一个：(i)在所述方法的所述接触步骤期间，外部来源的分子氢气体(H_2)不添加到所述聚合反应器中并且不存在；(ii)所述方法另外包含在所述方法的所述接触步骤期间，将外部来源的 H_2 气体添加到所述聚合反应器中；(iii)所述方法不含 $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯烃并且制备所述聚乙烯均聚物，其含有仅衍生自乙烯的构成单元；(iv)所述方法另外包含一种或多种 $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯烃并且制备所述乙烯/ $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯烃共聚物，其分别含有衍生自乙烯的单体构成单元和衍生自一种或多种 $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯烃共聚单体的共聚单体构成单元。

10. 根据权利要求8或9所述的方法，其包含任选地在添加的外部分子氢气体(H_2)存在下，任选地在诱导冷凝剂(ICA)存在下；和在(共)聚合条件下在一个、两个或更多个气相聚合反应器中气相聚合，由此制备所述聚乙烯组合物；其中所述(共)聚合条件包含反应温度为80度($^{\circ}$)到110 $^{\circ}$ 摄氏度(C.)；所述分子氢气体与所述乙烯的摩尔比为0.00001到0.25；并且所述共聚单体与所述乙烯的摩尔比为0.001到0.20。

11. 根据权利要求8或9所述的方法，其中在所述接触步骤之前，所述方法另外包含步骤(i)到(iii)中的任一个：(i)在单独的混合容器中预混合所述二茂锆催化剂和所述二茂钛催化剂以制备其预混合物，将所述预混合物老化2小时到7天以制备老化的预混合物，并且然后将所述老化的预混合物进料到所述聚合反应器中；(ii)将所述二茂锆催化剂和所述二茂钛催化剂在混合器中彼此预混合以制备其未老化的预混合物，并且在所述预混合的120分钟内，将所述未老化的预混合物进料到所述聚合反应器中；和(iii)将所述二茂锆催化剂和所述二茂钛催化剂分别经由分开的反应器入口进料到所述聚合反应器中，由此在所述聚合反应器中原位制备所述二茂锆-二茂钛催化剂体系。

二茂锆-二茂钛催化剂体系

技术领域

[0001] 二茂锆-二茂钛催化剂体系、方法、聚烯烃和制品。

背景技术

[0002] 关于所述领域的专利包括US 6,242,545B1;US 6,258,903B1;US 8,247,588B2;US 8,404,612B2;和US 9,045,569B2(“震晨(JENSEN)”)。JENSEN的实例揭示随(B)含钛茂金属化合物的摩尔量相对于(A)茂金属预催化剂化合物或聚合活性茂金属化合物的摩尔量提高催化剂活性快速衰减。并且通过二茂锆催化剂催化的烯烃(例如乙烯和 α -烯烃)的聚合可具有制备较高分子量聚烯烃的难度。

发明内容

[0003] 二茂锆-二茂钛催化剂体系包含二茂锆催化剂和二茂钛催化剂,其中二茂锆催化剂包含 $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆和烷基铝氧烷的活化反应的产物,其中下标 x 为1或2;下标 y 为0、1或2;并且 R^1 和 R^2 各自独立地为甲基、乙基、正 (C_3-C_{10}) 烷基(直链),或异 (C_3-C_{10}) 烷基;并且其中二茂钛催化剂包含双(环戊二烯基)二氯化钛与三烷基铝的活化反应的产物。二茂锆催化剂在用于催化烯烃单体的聚合以制备聚烯烃的聚合反应器中为活性的。同时二茂钛催化剂在用于催化烯烃单体的氢化以制备烷烃的聚合反应器中为活性的。二茂锆和二茂钛催化剂具有互补作用,因为通过二茂锆催化的烯烃聚合反应可生成副产物分子氢(H_2),而通过二茂钛催化剂催化的氢化反应可用以消耗分子氢,所以具有互补作用。

[0004] 制备本发明(主)催化剂体系的方法,用其聚合(一种或多种)烯烃(共聚)单体的方法,通过所述方法制备的聚烯烃,和含有所述聚烯烃或由其制备的制造的制品。

具体实施方式

[0005] 背景技术、发明内容和摘要以引用的方式并入本文。

[0006] 下文将某些本发明实施例编号用于交叉引用。

[0007] 方面1.二茂锆-二茂钛催化剂体系包含二茂锆催化剂和二茂钛催化剂,其中二茂锆催化剂包含 $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆和烷基铝氧烷的活化反应产物,其中下标 x 为1或2;下标 y 为0、1或2;并且 R^1 和 R^2 各自独立地为甲基、乙基、正 (C_3-C_{10}) 烷基(直链)或异 (C_3-C_{10}) 烷基;并且其中二茂钛催化剂包含双(环戊二烯基)二氯化钛与三烷基铝的活化反应产物;其中二茂锆-二茂钛催化剂体系的特征在于三烷基铝与二茂锆催化剂的重量/重量比为0.005到0.25,替代地0.01到0.20,替代地0.02到0.10;替代地其特征在于Al/Zr摩尔比为0.005到0.25,替代地0.01到0.20,替代地0.02到0.10;并且其中二茂锆-二茂钛催化剂体系的特征在于双(环戊二烯基)二氯化钛与二茂锆催化剂的重量/重量比为0.001到0.05,替代地0.002到0.025,替代地0.004到0.020;替代地Ti/Zr摩尔比为0.001到0.05,替代地0.002到0.025,替代地0.004到0.020。二茂锆-二茂钛

催化剂体系可另外包含烯烃单体(例如乙烯),其中在二茂锆-二茂钛催化剂体系中二茂锆催化剂和二茂钛催化剂经由烯烃单体彼此间隔开。

[0008] 方面2.根据方面1所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其另外包含金属羧酸盐,其中金属羧酸盐由下式表示: $MQ_m(O_2CR)_n$,其中M为元素周期表的第2族或第13族的金属原子;Q为卤素、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、甲硅烷基或磺酸酯基团;R为(C₅-C₃₀)烃基;下标m为0到3的整数;下标n为1到3的整数;并且下标m和n的总和等于M的化合价。在一些方面,M为第2族的金属原子,替代地Mg或Ca,替代地Mg,替代地Ca,替代地第13族的金属原子,替代地B或Al,替代地B,替代地Al。在一些方面,Q为卤素;替代地羟基;替代地烷基、烷氧基或芳氧基;替代地烷基;替代地烷氧基;替代地芳氧基;替代地甲硅烷氧基或甲硅烷基;替代地甲硅烷氧基;替代地甲硅烷基;替代地磺酸酯基团。在一些方面,下标m为0到2,替代地1到3的整数,替代地1或2,替代地2或3,替代地0,替代地1,替代地2,替代地3。在一些方面,下标n为1到3,替代地2到4的整数,替代地1或2,替代地3,替代地1,替代地2。在一些方面,下标m和n的总和等于M的化合价,其等于2,替代地3。

[0009] 方面3.根据方面1或2所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其特征在于限制(i)到(vi)中的任一个:(i)下标x为1并且下标y为0,(ii)下标x和y各自为1,(iii)下标x为1并且下标y为2,(iv)下标x为2并且下标y为0,(v)下标x为2并且下标y为1,(vi)下标x为2并且下标y为2。当下标y为0时,((R²)_y-环戊二烯基)为未被取代的环戊二烯基。

[0010] 方面4.根据方面1到3中任一项所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系,其特征在于限制(i)到(xxx)替代地(xxxi)到(xLiii)中的任一个:(i)R¹和R²中的至少一个独立地为甲基;(ii)R¹和R²中的至少一个独立地为乙基;(iii)R¹和R²中的至少一个独立地为正(C₃-C₁₀)烷基(直链);(iv)R¹和R²中的至少一个独立地为异(C₃-C₁₀)烷基;(v)R¹中的至少一个独立地为正(C₃-C₁₀)烷基(直链)或异(C₃-C₁₀)烷基并且R²中的至少一个独立地为正(C₃-C₁₀)烷基(直链)或异(C₃-C₁₀)烷基;(vi)R¹中的至少一个独立地为正(C₃-C₁₀)烷基(直链)并且R²中的至少一个独立地为正(C₃-C₁₀)烷基(直链);(vii)R¹中的至少一个独立地为异(C₃-C₁₀)烷基并且R²中的至少一个独立地为异(C₃-C₁₀)烷基;(viii)((R¹)_x-环戊二烯基)和((R²)_y-环戊二烯基)不同(例如一个为丙基环戊二烯基并且另一个为环戊二烯基或甲基环戊二烯基);(ix)((R¹)_x-环戊二烯基)和((R²)_y-环戊二烯基)相同(例如均为丙基环戊二烯基);(x)下标x和y各自为1并且R¹和R²中的每个相同;(xi)下标x和y各自为1并且R¹和R²中的每个为相同正(C₃-C₁₀)烷基;(xii)下标x和y各自为1并且R¹和R²中的每个为相同正(C₃-C₄)烷基;(xiii)下标x和y各自为1并且R¹和R²中的每个为丙基;(xiv)二氯化物/二溴化物/二烷基为二氯化物或二溴化物,替代地二氯化物;(xv)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基,其中每个烷基独立地为(C₁-C₁₀)烷基,替代地(C₂-C₁₀)烷基,替代地(C₁-C₄)烷基,替代地(C₂-C₆)烷基;(xvi)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基并且每个烷基独立地选自甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、丁基、1-甲基丙基和2-甲基丙基;(xvii)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基并且每个烷基独立地选自甲基、乙基、丙基和丁基;(xviii)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基并且每个烷基独立地选自甲基、乙基和丙基;(xix)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基并且每个烷基独立地选自甲基和丙基;(xx)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基并且每个烷基独立地选自甲基和乙基;(xxi)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基并且每个烷基为甲基;(xxii)二氯化物/二溴化物/二烷基为二烷基并且每个烷基为乙基;(xxiii)((R¹)_x-环戊二

烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆选自双(丁基环戊二烯基) 二氯化锆、双(丁基环戊二烯基) 二溴化锆、双(丁基环戊二烯基) 二甲基锆和双(丁基环戊二烯基) 二乙基锆; (xxiv) $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(丁基环戊二烯基) 二氯化锆; (xxv) $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(丁基环戊二烯基) 二甲基锆; (xxvi) $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(丁基环戊二烯基) 二乙基锆; (xxvii) $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆选自双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基) 二氯化锆、双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基) 二溴化锆、双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基) 二甲基锆和双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基) 二乙基锆; (xxviii) $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基) 二氯化锆; (xxix) $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基) 二甲基锆; 和(xxx) $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆为双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基) 二乙基锆; 替代地以下中的任一个: (xxxii) (i) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xxxiii) (ii) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xxxiiii) (iii) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xxxv) (iv) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xxxvi) (v) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xxxvii) (vi) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xxxviii) (vii) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xxxix) (viii) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xl) (ix) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xli) (x) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xlii) (xi) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; (xliii) (xii) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; 和(xliiii) (xiii) 和(xiv) 到(xxii) 中的任一个; 替代地(xxiii) 到(xxx) 中的任一个。

[0011] 方面5. 根据方面1到4中任一项所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系, 其中所述三烷基铝选自限制(i) 到(vii) 中的任一个: (i) 三 $((C_1-C_8)$ 烷基) 铝, (ii) 三 $((C_3-C_7)$ 烷基) 铝, (iii) 三 $((C_4-C_6)$ 烷基) 铝, (iv) 三 $((C_4)$ 烷基) 铝, (v) 三 $((C_6)$ 烷基) 铝, (vi) 三(2-甲基丙基) 铝(即, 三(异丁基) 铝, 也被称为T2MPAl) 和(vii) 三(己基) 铝(也被称为三(正己基) 铝或TnHal)。

[0012] 方面6. 根据方面1到5中任一项所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系, 其中二茂锆催化剂负载(安置) 在载体材料上。载体材料可包含脱水的未处理多孔二氧化硅, 其中内和外表面为亲水的。负载的 $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆可通过包含以下的浓缩方法制备: 将二氧化硅(脱水, 多孔, 未处理) 悬浮在 $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆的饱和和/或芳香族烃(例如甲苯和/或庚烷) 溶液中, 以形成混合物, 并且然后在真空下浓缩混合物以得到负载的 $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆, 其随后可通过使其与甲基铝氧烷接触活化。

[0013] 方面7. 根据方面1到5中任一项所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系, 其中二茂锆催化剂和任选地二茂钛催化剂在载体材料上喷雾干燥(通过喷雾干燥安置)。替代地, 可在不存在二茂钛催化剂的情况下将 $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆在载体材料上喷雾干燥, 然后喷雾干燥的 $((R^1)_x$ -环戊二烯基) $((R^2)_y$ -环戊二烯基) 二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆/载体材料可与烷基铝氧烷接触, 以制备在喷雾干燥的

载体材料上的二茂锆催化剂。载体材料可包含脱水未处理的二氧化硅,其为多孔的,其中内和外表面为亲水的,或载体材料可包含疏水预处理的烟雾状二氧化硅,其中内和外表面已通过用疏水剂预处理使其疏水。喷雾干燥的二茂锆催化剂或 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆可通过包含以下的喷雾干燥方法制备:将脱水的未处理二氧化硅或疏水预处理的二氧化硅(用疏水剂预处理)悬浮在二茂锆催化剂或 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆的饱和和/或芳香族烃液体(例如己烷、庚烷、矿物油和/或甲苯)溶液中,以形成其相应的混合物,和喷雾干燥混合物以得到在未处理或疏水预处理的二氧化硅上的喷雾干燥的二茂锆催化剂或喷雾干燥的 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆。喷雾干燥的 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆可随后通过使前者与烷基铝氧烷接触在载体材料上活化。烷基铝氧烷可为甲基铝氧烷(MAO)、改性的MAO或二氧化硅负载的MAO。二茂锆催化剂可为未负载的/未喷雾干燥的,或负载的,或喷雾干燥的。负载的二茂锆催化剂可通过浓缩方法而不是喷雾干燥方法制备。浓缩方法可包含将二氧化硅,如脱水的未处理二氧化硅悬浮在二茂锆催化剂或烷基铝氧烷和 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆的(一种或多种)烷烃和/或芳香族烃液体(例如己烷、庚烷、矿物油和/或甲苯)溶液中,以形成混合物,并且然后在真空下浓缩混合物以得到负载的二茂锆催化剂。

[0014] 方面8.一种制备二茂锆-二茂钛催化剂体系的方法,所述方法包含使 $(R^1)_x$ -环戊二烯基) $(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆与烷基铝氧烷和任选地载体材料和任选地下式的金属羧酸盐接触: $MQ_m(O_2CR)_n$,其中M、Q、R、m和n如上定义,以得到二茂锆催化剂,并且然后使二茂锆催化剂与通过双(环戊二烯基)二氯化钛与三烷基铝的活化反应制备的二茂钛催化剂接触;由此得到钛催化剂和二茂锆-二茂钛催化剂体系。载体材料和金属羧酸盐可用于接触步骤中,并且所得二茂锆-二茂钛催化剂体系可为方面1到7中任一项所述的二茂锆-二茂钛催化剂体系。二茂锆催化剂和二茂钛催化剂彼此单独地制备,并且然后合并在一起,以得到二茂锆-二茂钛催化剂体系。可如上文所描述将二茂锆催化剂和任选地二茂钛催化剂喷雾干燥,替代地负载在载体材料上。活化反应可独立地在惰性气氛下和在饱和和/或芳香族烃溶剂,如烷烃;两种或更多种烷烃的混合物;矿物油;烷基取代的苯,如甲苯、乙苯或二甲苯;或其任何两种或更多种的混合物中进行。二茂锆催化剂和/或二茂钛催化剂可独立地通过从其去除饱和和/或芳香族烃溶剂干燥以分别得到其干燥的颗粒固体形式,其可然后接触在一起以得到二茂锆-二茂钛催化剂体系的干燥的颗粒固体形式。替代地,二茂锆-二茂钛催化剂体系可在饱和和/或芳香族烃溶剂中形成,并且然后从其去除溶剂以得到二茂锆-二茂钛催化剂体系的干燥的颗粒固体形式。

[0015] 方面9.一种制备聚乙烯组合物的方法,所述方法包含在聚合反应器中使乙烯(单体)和任选地零、一种或更多种 $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯炔((一种或多种)共聚单体)与根据方面1到7中任一项所述或通过方面8的方法制备的二茂锆-二茂钛催化剂体系接触,以产生聚合反应,得到分别包含聚乙烯均聚物或乙烯/ $(C_3-C_{20})\alpha$ -烯炔共聚物和二茂锆-二茂钛催化剂体系,或其副产物的聚乙烯组合物。不希望受理论的束缚,据信二茂锆催化剂在所述方法中起到增加或增加单体和/或任何(一种或多种)共聚单体的聚合速率的作用,而二茂钛催化剂在所述方法中起到增强或增加分子氢(H_2)的消耗速率的作用,无论 H_2 是否已作为聚合反应的

副产物原位产生或外部来源的 H_2 是否已故意地添加到聚合反应器中,如用于控制产物聚乙烯均聚物或乙烯/ (C_3-C_{20}) α -烯烃共聚物的特性,例如 I_2 。聚合反应在接触步骤期间并且在有效的聚合条件下进行。聚合反应可在气相或液相中进行。液相可为淤浆料相或溶液相。方法的特征可在于步骤(i)到(iii)中的任一个:(i)二茂锆催化剂和二茂钛催化剂在单独的混合容器中预混合,并且预混合物然后进料到聚合反应器;(ii)在临进入聚合反应器之前,二茂锆催化剂和二茂钛催化剂彼此接触,例如在进入到反应器中的进料管线中接触在一起;和(iii)将二茂锆催化剂和二茂钛催化剂分别经由分开的入口位置进料到聚合反应器中,由此原位制备二茂锆-二茂钛催化剂体系。在步骤(ii)中,二茂锆催化剂和二茂钛催化剂可彼此接触,并且任选地与烷烃或alkarene溶剂(例如己烷、庚烷、甲苯、矿物油)接触,但不与烯烃单体接触,>0到5分钟,替代地>0到3分钟,替代地>0到1分钟,以形成包含以下,替代地主要由以下组成,替代地由以下组成的预混合物:二茂锆和二茂钛催化剂,并且然后使预混合物与乙烯和任选地 (C_3-C_{20}) α -烯烃接触。在这类第二接触步骤之后,二茂锆和二茂钛催化剂可通过乙烯和任选地 (C_3-C_{20}) α -烯烃彼此间隔开。在实施例(iii)中制备的二茂锆-二茂钛催化剂体系的二茂锆催化剂和二茂钛催化剂在聚合反应器中通过乙烯和(如果存在) (C_3-C_{20}) α -烯烃((一种或多种)共聚单体)彼此间隔开。在一些方面,方法包含使乙烯和一种或多种 (C_3-C_{20}) α -烯烃((一种或多种)共聚单体)共聚,以得到乙烯/ (C_3-C_{20}) α -烯烃共聚物组合物。 (C_3-C_{20}) α -烯烃衍生的共聚单体构成单元可衍生自1-丁烯;替代地1-己烯;替代地1-辛烯;替代地其任何两种的组合。在一些方面,本发明聚烯烃的 M_w 的增加程度可至少部分地随是否将外部来源的 H_2 添加到反应器中而变。举例来说,当外部来源的 H_2 不添加到反应器时,本发明 M_w 可至少比当外部来源的 H_2 不添加到反应器时的比较 M_w 高5%。当外部来源的 H_2 添加到反应器时,本发明 M_w 可至少比当外部来源的 H_2 添加到反应器时的比较 M_w 高10%。不希望受理论所束缚,据相信,在(共)聚合条件下,在不存在外部添加的 H_2 的情况下,二茂锆催化剂的催化剂活性将显著地下降,其中在使二茂锆-二茂钛催化剂体系与乙烯和 α -烯烃接触之前,将相同量的二茂锆催化剂与增加量的二茂钛催化剂预混合,以形成具有增加的二茂钛催化剂与二茂锆催化剂的摩尔比的预混合物,并且然后在(共)聚合条件下使预混合物与乙烯和 α -烯烃接触。有益地,通过不预混合二茂锆和二茂钛催化剂,而是分别将二茂锆催化剂和二茂钛催化剂单独地添加到反应器中的间隔开的位置,可基本上减小或防止二茂锆催化剂的催化剂活性的下降。

[0016] 方面10.根据方面9所述的方法,其特征在于限制(i)到(iv)中的任一个:(i)外部来源的(在反应器外)分子氢气体(H_2)不添加到聚合反应器中并且在方法的接触步骤期间不存在;(ii)方法另外包含在方法的接触步骤期间将外部来源的 H_2 气体添加到聚合反应器中;(iii)方法不含 (C_3-C_{20}) α -烯烃((一种或多种)共聚单体)并且制备聚乙烯均聚物,其含有仅衍生自乙烯的构成单元;(iv)方法另外包含一种或多种 (C_3-C_{20}) α -烯烃((一种或多种)共聚单体)并且制备乙烯/ (C_3-C_{20}) α -烯烃共聚物,其分别含有衍生自乙烯的单体构成单元和衍生自一种或多种 (C_3-C_{20}) α -烯烃共聚单体的共聚单体构成单元;替代地(v)到(viii)中的任一个:(v) (i)和(iii);(vi) (i)和(iv);(vii) (ii)和(iii);和(viii) (ii)和(iv)。不希望受理论所束缚,据相信,通过本发明方法制备的乙烯/ (C_3-C_{20}) α -烯烃共聚物具有比可通过比较方法制备的比较共聚物的 M_w 高的 M_w ,所述比较方法与本发明方法相同,不同在于其中比较方法不含二茂钛催化剂,例如不含Ti。

[0017] 方面11.根据方面9或10所述方法,其包含任选地在添加的外部分子氢气体(H_2)存在下,任选地在诱导冷凝剂(ICA)存在下;和在(共)聚合条件下在一个、两个或更多个气相聚合反应器中气相聚合,由此制备所述聚乙烯组合物。(共)聚合条件包含反应温度为80度($^{\circ}$)到110 $^{\circ}$ 摄氏度(C);分子氢气体与乙烯的摩尔比(H_2/C_2 摩尔比)为0.00001到0.25,替代地0.000030到0.00010,替代地0.0001到0.20,替代地0.001到0.050;和共聚单体与乙烯的摩尔比(C_x/C_2)为0.001到0.20,替代地0.002到0.14,替代地0.005到0.10。

[0018] 方面12.根据方面9到11中任一项所述的方法,其中在接触步骤之前,所述方法另外包含步骤(i)到(iii)中的任一个:(i)在单独的混合容器中预混合二茂锆催化剂和二茂钛催化剂,以制备其预混合物,将预混合物老化2小时到7天,以制备老化的预混合物,并且然后将老化的预混合物进料到聚合反应器中;将二茂锆催化剂和二茂钛催化剂(ii)在混合器(例如管线内混合器)中彼此预混合,以制备其未老化的预混合物,并且在预混合的120分钟(替代地小于90分钟,替代地小于59分钟,替代地小于11分钟,替代地小于5分钟)内,将未老化的预混合物进料到聚合反应器中;和(iii)分别经由分开的反应器入口(在反应器上间隔开的分开的注射器)将二茂锆催化剂和二茂钛催化剂进料到聚合反应器中,由此在聚合反应器中原位制备二茂锆-二茂钛催化剂体系。

[0019] 方面13.一种聚乙烯组合物,其通过根据方面9、10、11或12所述的方法制备。

[0020] 方面14.一种制造的制品,其包含根据方面13所述的聚乙烯组合物的成型形式。制造的制品可为涂料、膜、片材、挤出制品、注射模制品;涂层(例如涂布的制品)、管、膜(例如吹塑膜)、农业膜、食品包装、服装袋、食品袋、重型大袋、工业片材、托盘和收缩包覆、袋、桶、冷冻容器、盖子和玩具。

[0021] 二茂锆-二茂钛催化剂体系可为均质体系,即不含不是二茂锆或二茂钛催化剂的实施例的细分固体。均质体系可包含二茂锆-二茂钛催化剂体系在非质子烃液体,如(C_5 - C_{12})烷烃、矿物油、alkarene(例如甲苯或二甲苯)或其任何两种或更多种的混合物中的溶液;并且不含负载材料,如 $MgCl_2$ 并且不含载体材料,如氧化铝、粘土或二氧化硅。替代地,二茂锆-二茂钛催化剂体系可为非均相体系,其包含负载的或喷雾干燥的,替代地喷雾干燥的形式的在细分固体,即负载材料,如 $MgCl_2$ 和/或载体材料,如氧化铝、粘土或二氧化硅上的二茂锆催化剂和独立地在相同,替代地不同细分固体上未负载的、负载的或喷雾干燥的形式的二茂钛催化剂。在一些实施例中,二茂锆-二茂钛催化剂体系另外包含二氧化硅,其中二茂锆催化剂在二氧化硅上喷雾干燥,并且其中二茂钛催化剂不含二氧化硅;并且任选地其中喷雾干燥的二茂锆催化剂和二茂钛催化剂单独地经由分开的入口位置进料到聚合反应器中,由此原位制备二茂锆-二茂钛催化剂体系。

[0022] 在一些实施例中,二茂锆-二茂钛催化剂体系和聚合方法可另外包含非二茂钛氢化催化剂,如双(1,5-环辛二烯)镍;二羰基环戊二烯基钴($C_5H_5Co(CO)_2$);双(环戊二烯基)镍;或2-乙基己酸钴(II);或可另外包含钛醇盐,如四丁氧基钛。

[0023] 二茂锆-二茂钛催化剂体系可不含铅。

[0024] ($(R^1)_x$ -环戊二烯基)($(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆。 $(R^1)_x$ -环戊二烯基)($(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆、 $(R^1)_x$ -环戊二烯基)($(R^2)_y$ -环戊二烯基)二溴化锆或 $(R^1)_x$ -环戊二烯基)($(R^2)_y$ -环戊二烯基)二烷基锆。 $(R^1)_x$ -环戊二烯基)($(R^2)_y$ -环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆可通过任何合适的方法制备,如第3列,第48到60

行中引用的在US 6,242,545B1和美国专利,EP出版物和PCT出版物中描述。在一些实施例中,((R¹)_x-环戊二烯基)((R²)_y-环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆可从商业来源获得。在其它实施例中,((R¹)_x-环戊二烯基)((R²)_y-环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆可根据任何合适的方法合成。

[0025] 合成((R¹)_x-环戊二烯基)((R²)_y-环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二烷基锆的说明性实例为合成双(丁基环戊二烯基)二氯化锆/二溴化锆/二甲基锆,其分别为下式化合物:(BuCp)₂ZrCl₂, (BuCp)₂ZrBr₂或(BuCp)₂Zr(CH₃)₂,其中BuCp为式CH₃CH₂CH₂CH₂-[C₅H₄⁻]₁的丁基环戊二烯基阴离子。双(丁基环戊二烯基)二氯化锆可通过在足以制备2摩尔当量的丁基环戊二烯基阴离子的条件下使2摩尔当量的丁基环戊二烯与2摩尔当量的烷基锂在非质子性溶剂中接触来合成。然后可在分别足以制备1摩尔当量的双(丁基环戊二烯基)二氯化锆或1摩尔当量的双(丁基环戊二烯基)二溴化锆和分别2摩尔当量的氯化锂或溴化锂作为副产物的条件下使2摩尔当量的丁基环戊二烯基阴离子与1摩尔当量的四氯化锆或四溴化锆在非质子性溶剂中接触。可在足以制备1摩尔当量的双(丁基环戊二烯基)二甲基锆和分别另外2摩尔当量的氯化锂或溴化锂作为副产物的条件下通过使双(丁基环戊二烯基)二氯化锆或双(丁基环戊二烯基)二溴化锆与2摩尔当量的甲基锂在非质子性溶剂中接触来制备1摩尔当量的双(丁基环戊二烯基)二甲基锆。丁基环戊二烯可从商业来源获得或通过用于制备烷基环戊二烯的任何合适的已知方法合成。当合成双(丁基环戊二烯基)二烷基锆,即分别为二乙基、二丙基、二丁基等时,甲基锂可被另一种烷基锂,如乙基锂、丙基锂、丁基锂等代替。非质子溶剂可为(一种或多种)烷烃或烷基醚。烷烃可为己烷、庚烷、环庚烷或矿物油。烷基醚可为二乙醚、四氢呋喃或1-4-二恶烷。足以制备前述化合物的条件可为惰性气氛、合适的温度和用于处置空气和/或对湿气敏感的反应的适当技术,如Schlenk线技术。惰性气氛中的惰性气体可为无水分子氮、氦、氩的气体,或其任意两种以上的组合。合适的温度可为-100℃到25℃,替代地-78℃到5℃,替代地-50℃到-5℃。

[0026] 二茂锆-二茂钛催化剂体系可用于气相或液相烯烃聚合反应中,以提高单体和/或(一种或多种)共聚单体的聚合速率。液相反应包括浆料相和溶液相。在一些方面,烯烃聚合反应在气相,替代地液相,替代地浆料相,替代地溶液相中进行。气相和液相烯烃聚合反应的条件通常为众所周知的。为了说明,下面描述气相烯烃聚合反应的条件。

[0027] 聚合可在高压,液相或气相聚合反应器中进行以产生本发明聚乙烯组合物。这类反应器和方法在所属领域中一般众所周知。举例来说,液相聚合反应器/方法可为溶液相或浆料相,如US 3,324,095中所描述。气相聚合反应器/方法可采用搅拌床气相聚合反应器(SB-GPP反应器)和流化床气相聚合反应器(FB-GPP反应器)和诱导冷凝剂并且以冷凝模式聚合进行,如US 4,453,399;US 4,588,790;US 4,994,534;US 5,352,749;US 5,462,999;和US 6,489,408中所描述。气相聚合反应器/方法可为流体化床反应器/方法,如US 3,709,853;US4,003,712;US 4,011,382;US 4,302,566;US 4,543,399;US 4,882,400;US5,352,749;US 5,541,270;EP-A-0 802 202;以及比利时专利第839,380号中所描述的。这些专利公开气相聚合方法,其中聚合介质通过气态单体和稀释剂的连续流动机械搅拌或流化。其它有用的气相方法包括串联或多级聚合方法,如在US 5,627,242;US 5,665,818;US 5,677,375;EP-A-0 794 200;EP-B1-0 649 992;EP-A-0 802 202;和EP-B-634421中所描述。

[0028] 在说明性实施例中,聚合方法使用中试规模流化床气相聚合反应器(中试反应

器),所述反应器包含含有乙烯/ α -烯烃共聚物粉末的流化床的反应器容器,和安置在底盖上方的分布器板,并且在反应器容器顶部处限定底部进气口并且具有扩展区或旋风系统,以减少可从流化床逸出的树脂细粒的量。扩展区段限定气体出口。中试反应器另外包含具有足够的功率的压缩鼓风机,以从反应器容器顶部中的扩展区中的出气口使气体向下连续循环或环流到中试反应器底部进气口且进入到中试反应器底部进气口中,并且通过分配器板和流体化床中。中试反应器另外包含冷却系统,以去除聚合热,并且将流化床维持在目标温度。在循环回路中通过在线气相色谱仪监测进料到中试反应器中的气体的组成(如乙烯,任选地 α -烯烃,任选地氢气和任选地氧气),以便维持限定并能够控制聚合物性质的特定浓度。气体可被冷却,导致其温度下降到低于其露点,此时中试反应器处于冷凝模式操作(CMO)或诱导冷凝模式操作(ICMO)。在CMO中,液体存在于冷却器的下游和分配板下方的底封头中。二茂锆-二茂钛催化剂体系可以浆料或干粉形式从高压装置进料到中试反应器中,其中浆料经由注射泵进料并且干粉经由计量盘进料。催化剂体系通常在其床高度的1/3以下进入流化床。中试反应器另外包含称量流化床和隔离端口(产物排放系统)的方法,用于响应于随着聚合反应的进行流化床重量的增加而从反应器容器中排放乙烯/ α -烯烃共聚物的粉末。

[0029] (共)聚合条件。任何结果有效变量或这类变量的组合,如催化剂组成;反应物的量;两种反应物的摩尔比;不存在干扰材料(例如 H_2O 和 O_2);或对于在一个或多个聚合反应器中的本发明共聚方法有效和有用的工艺参数(例如,进料速率或温度)、步骤或顺序,以得到本发明聚乙烯组合物。

[0030] 在本发明聚乙烯组合物的生产期间,(共)聚合条件中的至少一种,替代地每一种可为固定的(即,不变)。这类固定(共)聚合条件在本文中可称为稳态(共)聚合条件。稳态(共)聚合条件可用于连续制备具有相同聚合物特性的本发明聚乙烯组合物的实施例。

[0031] 替代地,在本发明聚乙烯组合物的生产期间,(共)聚合条件中的至少一种,替代地两种或更多种可在其限定的操作参数内变化,以便从生产具有第一组聚合物特性的本发明聚乙烯组合物的第一实施例转变到非本发明聚乙烯组合物或具有第二组聚合物特性的本发明聚乙烯组合物的第二实施例,其中第一组和第二组聚合物特性不同,并且各自在本文对于本发明聚乙烯组合物描述的限制内。举例来说,在所有其它(共)聚合条件相同的情况下,在本发明共聚方法中较高的(C_3 - C_{20}) α -烯烃共聚单体/乙烯进料摩尔比产生较低密度的所得产物,即本发明聚乙烯组合物。在“(共)聚合条件”的含义内允许从一组转变到另一组(共)聚合条件,因为两组(共)聚合条件的操作参数在本文中所定义的范围。有利地,所属领域的技术人员可鉴于本文中的转变教导实现本发明聚乙烯组合物的任何描述特性值。

[0032] 用于气相或液相反应器/方法的(共)聚合条件可另外包括一或多种添加剂,如链转移剂、促进剂或清除剂。链转移剂是众所周知的,并且可为烷基金属,如二乙基锌。促进剂为众所周知的,如在US 4,988,783中,并且可包括氯仿、CFC13、三氯乙烯和二氟四氯乙烷。清除剂可为三烷基铝。浆料或气相聚合可不含(不有意添加)清除剂来操作。用于气相反应器/聚合反应的(共)聚合条件可另外包括一定量(例如,以进入反应器的所有进料计,为0.5ppm到200ppm)静电控制剂和/或连续性添加剂,如硬脂酸铝或聚乙烯亚胺。可将静电控制剂添加到气相反应器以抑制其中静电荷的形成或堆积。

[0033] (共)聚合条件可另外包括使用分子氢以控制聚乙烯组合物的最终特性。这类 H_2 的

使用大体上在聚丙烯手册76-78(汉瑟出版社(Hanser Publishers),1996)中描述。在所有其它条件相同的情况下,使用氢气可增加其熔体流动速率(MFR)或熔体指数(MI),其中MFR或MI受氢气浓度的影响。氢气与总单体(H_2 /单体)、氢气与乙烯(H_2/C_2)或氢气与共聚单体(H_2/C_x)的摩尔比可为0.0001到10,替代地0.0005到5,替代地0.001到3,替代地0.001到0.10。

[0034] (共)聚合条件可包括在(一个或多个)聚合反应器中乙烯的分压,独立于690到3450千帕(kPa,100到500磅每平方英寸绝对压力(psia),替代地1030kPa到2070kPa(150到300psia),替代地1380到1720kPa(200到250psia)、替代地1450到1590kPa(210到230psia),例如1520kPa(220psia)。1.000psia=6.8948kPa。

[0035] 在一些方面,气相聚合在相关气相流化床聚合条件下在流化床气相聚合(FB-GPP)反应器中进行。这类条件为可影响FB-GPP反应器中的聚合反应或由此制造的乙烯/ α -烯烃共聚物产物的组成或特性的任何变量或变量组合。变量可包括反应器设计和大小、催化剂组成和量;反应物组成和量;两种不同反应物的摩尔比;进料气体(如 H_2 和/或 O_2)的存在或不存在、进料气体与反应物的摩尔比、干扰材料(例如 H_2O)的不存在或其浓度、诱导冷凝剂(ICA)的不存在或存在、反应器中的平均聚合物滞留时间(avgPRT)、成分的分压、单体的进料速率、反应器床温度(例如,流化床温度)、方法步骤的性质或顺序、步骤之间转变的时段。在执行本发明方法时,除通过本发明方法描述或改变的那些变量之外的变量可保持恒定。

[0036] 进料到FB-GPP反应器中的共聚单体和乙烯的共聚单体/乙烯气体摩尔比 C_x/C_2 可为0.0001到0.20,替代地0.0001到0.1,替代地0.0002到0.05,替代地0.0004到0.02。

[0037] FB-GPP反应器中的乙烯分压。690到2070千帕(kPa,即,100到300psia(磅/平方英寸绝对压力));替代地830到1655kPa(120到240psia),替代地1300到1515kPa(190到220psia)。替代地,乙烯的分压可为690到3450千帕(kPa,100到500磅/平方英寸绝对压力(psia),替代地1030到2070kPa(150到300psia),替代地1380到1720kPa(200到250psia),替代地1450到1590kPa(210到230psia),例如1520kPa(220psia)。1.000psia=6.8948kPa。

[0038] 在FB-GPP反应器中, H_2/C_2 气体摩尔比可为0.00001到0.25。

[0039] 在FB-GPP反应器中,相对于乙烯的氧气(O_2)浓度(" O_2/C_2 ",体积份 O_2 /百万体积份乙烯(ppmv))。在一些实施例中, O_2/C_2 为0.0000到0.20ppmv,替代地0.0001到0.200ppmv,替代地0.0000到0.183ppmv,替代地0.0000到0.163ppmv。

[0040] 在FB-GPP反应器中的反应器床温度可为80°C到120°C,替代地81°C到115°C,替代地84°C到110°C。

[0041] 聚合物的平均滞留时间(avgPRT)。聚合物产物在FB-GPP反应器中平均停留的分钟数或小时数。avgPRT可为30分钟到10小时,替代地60分钟到5小时,替代地90分钟到4小时,替代地1.7到3.0小时。

[0042] 再度投入运作的FB-GPP反应器的启动或重新启动(冷启动)或转变的FB-GPP反应器的重新启动(热启动)包括在达到步骤(a)的稳态聚合条件之前的时间段。启动或重新启动可分别包括使用预装载或装载到流化床反应器中的聚合物晶种床。聚合物晶种床可由如聚乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物的聚乙烯粉末构成。

[0043] FB-GPP反应器的启动或重新启动还可包括气体气氛转变,包括用干燥(无水)惰性吹扫气体从反应器中吹扫空气或其它不需要的(一种或多种)气体,然后用干燥的乙烯气体

从FB-GPP反应器中吹扫干燥的惰性吹扫气体。干燥的惰性吹扫气体可主要由分子氮(N₂)、氩、氦或其任何两种或更多种的混合物组成。当不操作时,在启动(冷启动)之前,FB-GPP反应器含有空气气氛。干燥惰性吹扫气体可用于在启动早期期间从重新投入运行的FB-GPP反应器吹扫空气,以使FB-GPP反应器具有由干燥惰性吹扫气体组成的气氛。在重新启动之前(例如,在晶种床变化之后),转变的FB-GPP反应器可含有不需要的ICA或其它不必要的气体或蒸气的气氛。干燥惰性吹扫气体可用于在重新启动早期期间从转变的FB-GPP反应器中吹扫不想要的蒸气或气体,以得到具有由干燥惰性吹扫气体组成的气氛的FB-GPP反应器。任何干燥的惰性吹扫气体本身可用干燥的乙烯气体从FB-GPP反应器中吹扫。干燥的乙烯气体可另外含有分子氢,使得干燥的乙烯气体作为其混合物被进料到流化床反应器中。替代地,可在流化床反应器的气氛转变为乙烯之后单独引入干燥的分子氢。可在将FB-GPP反应器加热到聚合条件的反应温度之前、期间或之后进行气体气氛转变。

[0044] FB-GPP反应器的启动或重新启动还包括将反应物和试剂的进料引入其中。反应物包括乙烯和 α -烯烃。进料到流化床反应器中的试剂包括分子氢气体和诱导冷凝剂(ICA)以及二茂锆-二茂钛催化剂体系。

[0045] 在一些方面,本文中的任何化合物、组合物、配制物、混合物或反应产物可不含选自以下组成的组的化学元素中的任何一种:H、Li、Be、B、C、N、O、F、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、I、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、镧系元素和锆系元素;其条件是化合物、组合物、配制物、混合物或反应产物所需的化学元素(例如,二茂锆所需的Zr)不排除在外。

[0046] 替代地,在不同的实施例之前。ASTM意指标准组织,美国宾夕法尼亚州西康舍霍肯的ASTM国际(ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA)。IUPAC为国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry)(美国北卡罗来纳州三角研究园的IUPAC秘书处(IUPAC Secretariat, Research Triangle Park, North Carolina, USA))。可赋予选择权,不是必要的。操作性意指在功能上有能力或有效。任选的(地)意指不存在(或排除),替代地存在(或包括)。

[0047] 烷基:饱和烃的一价基团,其可为直链、支链或环状。实施例可为C₁或更高级直链或C₃或更高级支链;替代地C₁或更高级直链或C₄或更高级次末端的支链;替代地C₁或更高级直链;替代地C₄或更高级次末端的支链。次末端的支链烷基的实例为2-甲基丙基(C₄)、3-甲基丁基(C₅)、4-甲基戊基(C₆)、5-甲基己基(C₇)、6-甲基庚基(C₈)、7-甲基辛基(C₉)和8-甲基壬基(C₁₀)。次末端的支链烷基,也被称为异烷基,具有键合到链的次末端的碳原子的甲基。异(C₃-C₁₀)烷基(次末端的支链)包括1-甲基乙基、2-甲基丙基、3-甲基丁基、4-甲基戊基、5-甲基己基、6-甲基庚基、7-甲基辛基和8-甲基壬基,并且为式-(CH₂)_iC(H)(CH₃)₂的烷基,其中下标i分别为0到7的整数。正(C₃-C₁₀)烷基(直链)包括丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基,并且为式-(CH₂)_pCH₃的烷基,其中下标p分别为2到9的整数。

[0048] 烷基铝氧烷(Alkylaluminumoxane):也被称作烷基铝氧烷(alkylalumoxane)。三烷基铝化合物的部分水解产物。实施例可为(C₁-C₁₀)烷基铝氧烷,替代地(C₁-C₆)烷基铝氧烷,替代地(C₁-C₄)烷基铝氧烷,替代地(C₁-C₃)烷基铝氧烷,替代地(C₁-C₂)烷基铝氧烷,替代地甲基铝氧烷(MAO),替代地改性的甲基铝氧烷(MMAO)。在一些方面,烷基铝氧烷为MAO。在一

些实施例中,烷基铝氧烷负载在未处理的二氧化硅上,如烟雾状二氧化硅。烷基铝氧烷可从商业供应商获得或通过任何合适的方法制备。制备烷基铝氧烷的合适方法为众所周知的。这类制备方法的实例描述于美国专利第4,665,208号;第4,952,540号;第5,091,352号;第5,206,199号;第5,204,419号;第4,874,734号;第4,924,018号;第4,908,463号;第4,968,827号;第5,308,815号;第5,329,032号;第5,248,801号;第5,235,081号;第5,157,137号;第5,103,031号;第5,391,793号;第5,391,529号;和第5,693,838号;以及欧洲出版物EP-A-0 561 476;EP-B1-0 279586;和EP-A-0 594-218;以及PCT出版物WO 94/10180。

[0049] 烷基铝化合物:具有至少一个烷基-Al基团的化合物。含单或二(C₁-C₄)烷基的铝化合物。含单或二(C₁-C₄)烷基的铝化合物可代替三烷基铝,替代地与三烷基铝组合使用。含单或二(C₁-C₄)烷基的铝化合物可分别独立地含有1或2个(C₁-C₄)烷基,并且2或1个基团各自独立地选自氯原子和(C₁-C₄)醇盐。每个C₁-C₄烷基可独立地为甲基;乙基;丙基;1-甲基乙基;丁基;1-甲基丙基;2-甲基丙基;或1,1-二甲基乙基。每个(C₁-C₄)醇盐可独立地为甲醇盐;乙醇盐;丙醇盐;1-甲基乙醇盐;丁醇盐;1-甲基丙醇盐;2-甲基丙醇盐;或1,1-二甲基乙醇盐。含(C₁-C₄)烷基的铝化合物可为二乙基氯化铝(DEAC)、二乙基乙氧基铝(DEAE)、乙基二氯化铝(EADC)或其任何两种或更多种的组合或混合物。三烷基铝:式((C₁-C₁₀)烷基)₃Al的化合物,其中独立选择每个(C₁-C₁₀)烷基。三烷基铝可为三甲基铝、三乙基铝(“TEA1”)、三丙基铝、三(1-甲基乙基)铝、三丁基铝、三(2-甲基丙基)铝(“T2MPA1”)、三戊基铝、三己基铝(“TnHA1”)、三辛基铝,或其任何两种或更多种的组合。在一些方面,三烷基铝为T2MPA1,其具有式((CH₃)₂C(H)CH₂)₃Al。

[0050] α-烯烃:式(I)化合物:H₂C=C(H)-R(I),其中R为直链烷基。实施例可为(C₃-C₂₀)α-烯烃。式(I)化合物:H₂C=C(H)-R(I),其中R为直链(C₁-C₁₈)烷基。(C₁-C₁₈)烷基为具有1个到18个碳原子的一价未被取代饱和烃。R的实例为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。在一些实施例中,(C₃-C₂₀)α-烯烃为1-丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯;替代地1-丁烯、1-己烯或1-辛烯;替代地1-丁烯或1-己烯;替代地1-丁烯或1-辛烯;替代地1-己烯或1-辛烯;替代地1-丁烯;替代地1-己烯;替代地1-辛烯;替代地1-丁烯、1-己烯和1-辛烯中任何两种的组合。

[0051] 载体材料:具有适合于携带催化剂的孔以及内和外表面的多孔颗粒固体。实施例可未处理或用疏水剂处理。未处理的载体材料可为多孔未处理的二氧化硅,并且具有可变表面积、孔体积和平均粒度。使用常规已知技术测量每种特性。未处理的二氧化硅可为非晶二氧化硅(不是石英),替代地高表面积非晶二氧化硅(例如500到1000m²/g),替代地高表面积烟雾状二氧化硅。这类二氧化硅可购自多个来源。二氧化硅可呈通过喷雾干燥方法获得的球形粒子的形式。未处理的二氧化硅可被煅烧(即,脱水)或不煅烧。处理的载体材料通过用疏水剂处理未处理的载体材料制备。处理的载体材料可具有与未处理的载体材料不同的表面化学反应特性和/或尺寸。

[0052] 组合物:化学组合物。分子中原子的排列、类型和比率以及物质或材料中分子的类型和相对量。

[0053] 化合物:分子或分子的集合。

[0054] 浓缩:缓慢增加包含(一种或多种)较高挥发性和较低挥发性化学成分的连续混合

物的(一种或多种)较低挥发性化学成分的质量或摩尔量/单位体积的方法。所述方法从连续混合物中逐渐去除比(一种或多种)较低挥发性成分更多的(一种或多种)较高挥发性化学成分,以得到比连续混合物具有较高质量或摩尔量的(一种或多种)较低挥发性化学成分/单位体积的浓缩物。浓缩物可为沉淀的固体。

[0055] 主要由……组成(Consisting essentially of/consist(s)essentially of)等。部分封闭型表达,排除任何将影响其所描述的事物的基本和新颖特征的事物,但在其它方面允许其它任何事物。在一些方面,任何一个,替代地每一个表达“主要由…组成(consisting essentially of或consists essentially of)”可分别由表达“由…组成(consisting of或consists of)”代替。

[0056] (共)聚合:使单体聚合或使单体与至少一种共聚单体共聚。

[0057] 密度测试方法:根据ASTM D792-13,《通过位移的塑料的密度和比重(相对密度)的标准测试方法,方法B(Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density)of Plastics by Displacement,Method B)》(用于测试除水之外的液体中的固体塑料,例如在液体2-丙醇中)来测量。报告结果以克/立方厘米(g/cm^3)为单位。

[0058] 干燥:无水。以总重量份计,水分含量为0到小于百万分之5。在聚合反应期间进料到(一个或多个)反应器中的材料为干燥的。

[0059] 有效量:足以达到明显结果的量。

[0060] 乙烯:式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 的化合物。

[0061] 进料:添加或“进料”到反应器中的反应物和/或试剂的量。每个进料独立地可连续或间歇,并且测量,例如计量,以控制各种反应物和试剂的量。

[0062] 膜:在25微米厚的单层膜上测量所要求的膜特性。

[0063] 流动指数(190°C ,21.6kg,“ FI_{21} ”)测试方法:使用ASTM D1238-13,通过挤出平台计测量热塑性塑料的熔体流动速率的标准测试方法(Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Platometer),使用 $190^\circ\text{C}/21.6$ 千克(kg)的条件。报告结果以每10分钟洗脱的克数(克/10分钟)为单位。

[0064] 凝胶渗透色谱(GPC)方法:重均分子量测试方法:使用在高温凝胶渗透色谱仪(HTGPC,聚合物实验室(Polymer Laboratories))上获得的色谱图测定 M_w 、数均分子量(M_n)和 M_w/M_n 。HTGPC配备有传输线、差示折射率检测器(DRI)和三个聚合物实验室PLgel 10 μm Mixed-B柱,所有都含在保持在 160°C 下的烘箱中。方法使用由BHT处理的TCB构成的溶剂,标称流动速率为1.0毫升/分钟(mL/min),并且标称注入体积为300微升(μL)。通过将6克丁基化的羟基甲苯(BHT,抗氧化剂)溶解于4升(L)试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中,并且通过0.1微米(μm)特氟隆过滤器过滤所得溶液以产生溶剂来制备溶剂。在溶剂进入HTGPC仪器之前,用在线脱气器对溶剂进行脱气。用一系列单分散聚苯乙烯(PS)标准校准色谱柱。单独地,通过在 160°C 下在已知体积的溶剂中加热已知量的测试聚合物来制备溶解于溶剂中的已知浓度的测试聚合物,其中连续振荡持续2小时,以产生溶液。(通过重量分析法测量所有量。)测试聚合物的目标溶液浓度 c 为0.5到2.0毫克聚合物每毫升溶液(mg/mL),其中较低浓度 c 用于较高分子量聚合物。在运行每个样品之前,吹扫DRI检测器。然后将设备中的流动速率增加到 $1.0\text{mL}/\text{min}$,并且使DRI检测器稳定8小时,然后注射第一样品。使用柱校准的通用校准关系计算 M_w 和 M_n 。使用以下等式计算每个洗脱体积的MW:

$$\log M_X = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS},$$

其中下标“X”代表测试样品,下标“PS”代表PS

标准物, $a_{PS} = 0.67$, $K_{PS} = 0.000175$ 和 a_X 和 K_X 获自公布文献。对于聚乙烯, $a_X/K_X = 0.695/0.000579$ 。对于聚丙烯, $a_X/K_X = 0.705/0.0002288$ 。在得到的色谱图中的每个点处,使用以下等式从基线减去的DRI信号 I_{DRI} 计算浓度 $c: c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$, 其中 K_{DRI} 为通过校准DRI确定的常数, / 指示除法, 并且 dn/dc 为聚合物的折射率增量。对于聚乙烯, $dn/dc = 0.109$ 。根据浓度色谱的色谱图的积分面积与洗脱体积的比率和注射质量计算聚合物的质量回收率, 所述注射质量等于预定浓度乘以注射回路体积。除非另有说明, 否则以克每摩尔 (g/mol) 报告所有分子量。关于确定 M_w 、 M_n 、 MWD 的方法的另外的细节描述于 US 2006/0173123, 第24-25页, 第 [0334] 到 [0341] 段中。y轴上的 $dW/d\log(MW)$ 相对于x轴上的 $\log(MW)$ 的曲线图给出GPC色谱图, 其中 $\log(MW)$ 和 $dW/d\log(MW)$ 如上文所定义。

[0065] 1-己烯 (“C₆”): $H_2C=C(H)(CH_2)_4CH_3$ 。

[0066] 疏水剂: 与热解法二氧化硅的表面羟基形成稳定反应产物的有机或有机硅化合物。实施例可为聚二有机硅氧烷化合物或有机硅单体, 其含有硅键合的离去基团 (例如, Si-卤素、Si-乙酰氧基、Si-肟基 (Si-ON=C<)、Si-烷氧基或Si-氨基基团), 所述基团与未处理的烟雾状二氧化硅的表面羟基反应以形成Si-O-Si键, 同时损失作为副产物的水分子。聚二有机硅氧烷化合物, 如聚二甲基硅氧烷, 含有主链Si-O-Si基团, 其中氧原子可与热解法二氧化硅的表面羟基形成稳定氢键。硅基疏水剂可为三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、聚二甲基硅氧烷流体、六甲基二硅氮烷、辛基三烷氧基硅烷 (例如, 辛基三甲氧基硅烷) 和其任何两种或更多种的组合。

[0067] 诱导冷凝剂 (ICA): 可用于冷却一个或多个气相聚合反应器 (例如, 流化床反应器) 中的材料的惰性液体。实施例可为 (C₅-C₂₀) 烷烃, 替代地 (C₁₁-C₂₀) 烷烃, 替代地 (C₅-C₁₀) 烷烃。在一些方面, ICA为 (C₅-C₁₀) 烷烃。在一些方面, (C₅-C₁₀) 烷烃为戊烷, 例如正戊烷或异戊烷; 己烷; 庚烷; 辛烷; 壬烷; 癸烷; 或其任何两种或更多种的组合。在一些方面, ICA为异戊烷 (即, 2-甲基丁烷)。使用ICA的本发明聚合方法在本文中可称为惰性冷凝模式操作 (ICMO)。使用已知的 $ad\ rem$ 气相组分浓度的气体混合物标准, 通过校准峰面积百分比与摩尔百分比 (mol%), 使用气相色谱法测量气相的浓度。浓度可为 1mol% 到 10mol%, 替代地 3mol% 到 8mol%。ICA的使用为任选的。在一些方面, 包括随后描述的本发明实例中的一些, 使用ICA。举例来说, 在制备ICA和催化剂的混合物的方法的方面, 可将其进料到聚合反应器中。在方法的其它方面, 可省略使用ICA, 并且可将混合的预配制的干催化剂如此进料到不具有ICA的聚合反应器中。

[0068] 惰性: 一般来说, 在本发明聚合反应中不 (明显地) 具有反应性或不 (明显地) 干扰反应。术语“惰性”如应用于吹扫气体或乙烯进料意指, 以吹扫气体或乙烯进料的总重量份计, 分子氧 (O₂) 含量为 0 到小于百万分之 5。

[0069] 熔体指数 (190°C, 2.16 千克 (kg), “I₂”) 测试方法: 使用 190°C/2.16kg 的条件, 以前称为“条件E”并且也称为 I₂, 根据 ASTM D1238-13 测量。报告结果以每 10 分钟洗脱的克数 (克/10 分钟) 为单位。

[0070] 聚乙烯: 由以下结构单元组成的大分子或其集合: (A) 100 摩尔% (mol%) 的烯键单

元(均聚物);或(B)50mol%到<100mol%,替代地70mol%到<100mol%,替代地80mol%到<100mol%,替代地90mol%到<100mol%,替代地95mol%到<100mol%烯系和剩余烯烃共聚单体单元,例如衍生自至少一种(C₃-C₂₀) α -烯烃,替代地(C₄-C₂₀) α -烯烃。

[0071] 石英:未处理的无孔的结晶形态的二氧化硅。颗粒或块状。

[0072] 二氧化硅。可为无定形的颗粒形式的二氧化硅。结晶或凝胶状。包括熔融石英、烟雾状二氧化硅、硅胶和二氧化硅气凝胶。烟雾状二氧化硅,其为疏水性预处理的:使未处理的热解法二氧化硅与疏水剂接触,以与未处理的热解法二氧化硅上的表面羟基反应,从而改性热解法二氧化硅的表面化学性质,以得到疏水性预处理的烟雾状二氧化硅的反应产物。疏水剂可为基于硅的。未处理的烟雾状二氧化硅:在火焰中生产的热解二氧化硅。由无定形二氧化硅粉末组成,所述粉末通过将微小的液滴融合成支化的链状的三维二次粒子,将其聚集成三级粒子来制备。不是石英。

[0073] 喷雾干燥:经由使用热气体通过雾化器抽吸较低挥发性化学成分和较高挥发性化学成分的本体混合物,快速形成包含较低挥发性化学成分的颗粒固体。通过喷雾干燥形成的颗粒固体的粒径和形状可与沉淀的固体的粒径和形状不同。

[0074] 负载材料:适用于在其外表面上担载催化剂的非多孔的颗粒固体。

[0075] 体系:不同化学成分的相互关联的排列,形成功能完整的整体。

[0076] 运输:到处移动。包括从反应器到反应器、从储罐到反应器、从反应器到储罐、和从制造厂到储存设施,并且反之亦然。

[0077] 实例

[0078] 负载在二氧化硅上的二茂锆催化剂1(Zr1)将575.7千克(kg)的无水甲苯装入搅拌反应器A(反应器A)中。然后将481.24kg的甲基铝氧烷(MAO)于甲苯中的30wt%溶液添加到反应器A。用49kg的甲苯冲洗传输线,将冲洗液添加到反应器A。同时在环境温度下搅拌所得溶液,添加41.8kg的来自容器的双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二氯化锆的25wt%溶液。用97.6kg的甲苯冲洗容器和传输线,将冲洗液添加到反应器A。将反应器A的内容物继续混合60分钟。将385.9kg的脱水948级二氧化硅(W.R.Grace)装入另一个容器,夹套反应器B。在搅拌时,将反应器A的内容物缓慢转移到反应器B中。用136.2kg的甲苯冲洗反应器A,并且将冲洗液添加到反应器B中。将内容物在环境温度下在反应器B中混合60分钟。然后将27.2kg的KEMAMINE AS 990(C₁₈H₃₇N(CH₂CH₂OH)₂)于甲苯中的10wt%溶液添加到混合物,并且将所得混合物在环境温度下在反应器B中搅拌30分钟。将反应器B的夹套温度升高到80°C,并且然后在真空下干燥浆料以得到558.4kg的呈自由流动粉末的负载在二氧化硅上的二茂锆催化剂1。

[0079] 锆催化剂2,喷雾干燥的二茂锆催化剂体系2(Zr2)。将18.1千克(kg)的无水甲苯装入搅拌反应器A(反应器A)中。然后将10.9kg的甲基铝氧烷(MAO)于甲苯中的10wt%溶液添加到反应器A。接下来,将1.63kg的CAB-O-SIL®TS-610装入反应器A并且将浆料混合过夜。在环境温度下搅拌所得浆料时,添加221g的双(1-甲基-3-丁基环戊二烯基)二氯化锆的23.9wt%溶液。将反应器A的内容物继续混合60分钟。然后使用中试规模喷雾干燥器喷雾干燥上述浆料。将浆料以120磅/小时的进料速率进料到喷雾干燥器。雾化器速度维持在90%。将冷凝器的出口温度维持在约80°C,并且将入口温度维持在约160°C。最终喷雾干燥的催化剂组合物ZR2的锆负载量为0.46wt%,铝负载量为15.5wt%,并且具有2.6wt%残留甲苯。

[0080] 二茂钛催化剂1(Ti1)用磁力搅拌棒搅拌 Cp_2TiCl_2 (1.0g)和T2MPA1(三异丁基铝; 20.1mL,于甲苯中1.0M)30分钟以得到呈于甲苯中的溶液的二茂钛催化剂1。

[0081] 发明实例1(IE1):二茂锆-二茂钛催化剂体系1。将150mg的二茂锆催化剂1添加到40mL小瓶。将0.05mL的二茂钛催化剂1的溶液添加到在小瓶中的二茂锆催化剂1。用己烷(10mL)稀释内容物,并且使稀释的混合物在室温下静置1小时。在真空下浓缩所得混合物以产生呈固体材料的负载在二氧化硅上的二茂锆-二茂钛催化剂体系1。

[0082] 发明实例2(IE2):二茂锆-二茂钛催化剂体系2。将150mg的二茂锆催化剂1添加到40mL小瓶。将0.20mL的二茂钛催化剂1的溶液添加到在小瓶中的二茂锆催化剂1。用己烷(10mL)稀释内容物,并且使稀释的混合物在室温下静置1小时。在真空下浓缩所得混合物以产生呈固体材料的负载在二氧化硅上的二茂锆-二茂钛催化剂体系2。

[0083] 发明实例3(IE3):二茂锆-二茂钛催化剂体系3。将150mg的二茂锆催化剂1添加到40mL小瓶。将0.80mL的二茂钛催化剂1的溶液添加到在小瓶中的二茂锆催化剂1。用己烷(10mL)稀释内容物,并且使稀释的混合物在室温下静置1小时。在真空下浓缩所得混合物以产生呈固体材料的二茂锆-二茂钛催化剂体系3。

[0084] 发明实例4(IE4):二茂锆-二茂钛催化剂体系4(预言的)。使用在氮气气氛手套箱中含有的Büchi B-290迷你喷雾干燥器。将喷雾干燥器温度设定在165°C下,出口温度设定在60°C到70°C下。混合烟雾状二氧化硅(Cabosil TS-610,3.2g)、MAO于甲苯中(10wt%, 21g),和双(丁基环戊二烯基)二甲基锆(0.11g)于甲苯(72g)中。将0.53g的二茂钛催化剂1添加到此混合物。将所得混合物引入到雾化装置中,产生液滴,然后使其与热氮气流接触以从其蒸发液体,由此制备粉末。在旋风分离器中分离粉末与气体混合物,并且在锥形罐中收集呈粉末的在二氧化硅上喷雾干燥的二茂锆-二茂钛催化剂体系4。

[0085] 发明实例5(IE5):二茂锆-二茂钛催化剂体系5(预言的)。重复二茂锆-二茂钛催化剂体系4的制备,不同在于使用1.11g的二茂钛催化剂1而不是0.53g的二茂钛催化剂1,并且在锥形罐中收集呈粉末的在二氧化硅上喷雾干燥的二茂锆-二茂钛催化剂体系5。

[0086] 发明实例6(IE6):二茂锆-二茂钛催化剂体系6(预言的)。重复二茂锆-二茂钛催化剂体系4的制备,不同在于使用2.18g的二茂钛催化剂1而不是0.53g的二茂钛催化剂1,并且在锥形罐中收集呈粉末的在二氧化硅上喷雾干燥的二茂锆-二茂钛催化剂体系6。

[0087] 发明实例A(IE(A)):通过IE1到IE6中任一个的二茂锆-二茂钛催化剂体系催化乙烯和1-己烯的浆料相共聚,以得到乙烯/1-己烯共聚物组合物。采用配备有机械搅拌器的浆料相反应器2升(L)不锈钢高压釜。通过加热和氮气吹扫步骤循环若干次以确保反应器清洁并且在惰性氮气气氛下。在环境温度下,将约1L的液体异丁烷添加到吹扫的反应器。在氮气压力下,添加5g的SMAO(二氧化硅负载的甲基铝氧烷)作为清除剂。打开反应器搅拌器,并将转速设定为800转每分钟(rpm)。如下文所述,将分子氢和1-己烯添加到反应器。将反应器加热到80°C。添加乙烯以达到862千帕(kPa;125磅/平方英寸(psi)差压。如下文所述,使用氮气压力将约50毫克(mg)的二茂锆催化剂和任选地二茂钛催化剂(Cp_2TiCl_2 /T2MPA1)从压射缸添加到反应器使聚合在80°C下进行,并且连续添加乙烯以维持恒定压力。在1小时之后,将反应器排气并冷却到环境温度,然后打开反应器,并且回收乙烯/1-己烯共聚物。稍后在表1和2中报告数据。

[0088] 发明实例B(IE(B)):通过IE1到IE6中任一个的二茂锆-二茂钛催化剂体系催化乙

烯和1-己烯的气相聚合,以得到乙烯/1-己烯共聚物组合物。采用配备有机械搅拌器的气相反应器2升不锈钢高压釜。将反应器干燥1小时,装入400g NaCl,并且通过在氮气下在105°C下加热干燥30分钟。然后在氮气压力下,添加5g的SMAO(二氧化硅负载的甲基铝氧烷)作为清除剂。在添加SMAO之后,密封反应器,并且搅拌反应器内容物。如下文所述,反应器装入1-己烯和任选地氢气。加压装入乙烯的反应器(总压力=225psi)。使体系达到稳定状态,然后将约20mg的锆茂催化剂和任选地钛茂催化剂($Cp_2TiCl_2/T2MPA1$)装入反应器。使反应器温度到80°C,并且在整个实验过程中维持在80°C。维持恒定 C_6/C_2 摩尔比和乙烯压力。使聚合进行60分钟。然后将反应器排气并且冷却,并且将其打开。用水,然后甲醇洗涤所得内容物,将其干燥,以得到乙烯/1-己烯共聚物组合物。以产生的聚合物与添加到反应器的催化剂的量的比率确定活性(制备的共聚物的千克数/使用的催化剂克数-小时,kg/g-hr)。通过GPC确定分子量(Mw)。稍后在表3中报告数据。

[0089] 比较实例A(CE(A)):重复IE(A),不同在于省略二茂钛催化剂。稍后在表1和2中报告数据。

[0090] 比较实例B(CE(B)):重复IE(B),不同在于省略二茂钛催化剂。稍后在表3中报告数据。

[0091] 在表1-3中,Ex.No.为实例号;Cat.Sys.为催化剂体系,其为对于比较实例CE(A)和CE(B)为非发明性的,而对于发明实例IE(A)和IE(B)为发明性的;Cat.Prod.(kg/g-hr)为如早先所描述每克催化剂制备的聚合物千克数-小时; $C_6=1$ -己烯; H_2 (L)为使用的分子氢气体的量(若存在),以升为单位;Mw为如通过如早先所描述的GPC确定的制备的乙烯/1-己烯共聚物组合物的重均分子量;Mw/Mw(0)为如通过如早先所描述的GPC确定的制备的乙烯/1-己烯共聚物组合物的重均分子量(Mw)除以Mw(0)(其为根据CE(A)或CE(B)制备的聚合物的重均分子量,即,在不存在二茂钛催化剂的情况下,并且为有利升高发明催化剂体系、方法和共聚物组合物的Mw的方式或标准);Ti/Zr*为 Cp_2TiCl_2 的重量除以二茂锆催化剂的重量,以克/克为单位;并且Al/Zr^为三烷基铝(例如T2MPA1)的重量除以二茂锆催化剂的重量,以克/克为单位。

[0092] 表1.浆料相聚合

[0093]

Ex. No.	Cat. Sys.	Ti ($\mu\text{mol Ti}$)	Cat. Prod. (kg/g-hr)	C_6 (mL)	H_2 (L)	Mw (g/mol)	Mw/Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr^ (g/g)
CE (A) 1	Zr1	0	1.30	20	0	179,944	1.00	0	0
IE (A) 1	Zr1/Ti1	1	1.59	20	0	186,245	1.04	0.005	0.02
IE (A) 2	Zr1/Ti1	2	1.48	20	0	202,381	1.12	0.010	0.04
IE (A) 3	Zr1/Ti1	4	1.49	20	0	201,963	1.12	0.020	0.08
CE (A) 2	Zr1	0	2.18	20	0.15	138,687	1.00	0	0
IE (A) 4	Zr1/Ti1	0.5	1.78	20	0.15	163,073	1.18	0.002	0.01
IE (A) 5	Zr1/Ti1	1	1.56	20	0.15	170,880	1.23	0.005	0.02
IE (A) 6	Zr1/Ti1	2	1.47	20	0.15	185,939	1.34	0.010	0.04
IE (A) 7	Zr1/Ti1	4	1.40	20	0.15	188,297	1.36	0.020	0.08
CE (A) 3	Zr1	0	3.97	60	0.3	116,174	1.00	0	0
IE (A) 8	Zr1/Ti1	0.5	3.43	60	0.3	162,750	1.40	0.003	0.01
IE (A) 9	Zr1/Ti1	1	3.05	60	0.3	171,638	1.48	0.005	0.02
IE (A) 10	Zr1/Ti1	2	2.53	60	0.3	183,537	1.58	0.010	0.04
IE (A) 11	Zr1/Ti1	4	2.66	60	0.3	183,927	1.58	0.020	0.08

[0094] 如在表1中所示,与具有二茂锆催化剂但是缺少或不含二茂钛催化剂的比较催化剂体系和方法相比,本发明二茂锆-二茂钛催化剂体系和相关浆料相聚合方法产生的乙烯/ α -烯烃共聚物组合物具有增加的重均分子量(Mw)。通过将氢化催化剂 $Cp_2TiCl_2/T2MPA1$ 和聚合催化剂CAT-1单独地引入反应器实现聚合物Mw的增加。在没有外部 H_2 添加到反应器的条件下,添加二茂钛催化剂导致Mw增加。在添加外部 H_2 的情况下,使用二茂钛催化剂获得更大的Mw增加。

[0095] 表2. 浆料相聚合

Ex. No.	Cat. Sys.	Ti ($\mu\text{mol Ti}$)	Cat. Prod. (kg/g-hr)	C_6 (mL)	H_2 (L)	Mw (g/mol)	Mw/Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr^ (g/g)
[0096] CE (A) 4	Zr1	0	1.30	20	0	179,944	1.00	0	0
IE (A) 12	IE1	0.25	0.98	20	0	189,204	1.05	0.001	0.00
IE (A) 13	IE2	1	0.85	20	0	270,698	1.50	0.005	0.02
IE (A) 14	IE3	4	0.84	20	0	299,619	1.67	0.020	0.08

[0097] 如在表2中所示,与具有二茂锆催化剂但是缺少或不含二茂钛催化剂的比较催化剂体系和方法相比,本发明二茂锆-二茂钛催化剂体系IE1到IE3和相关浆料相聚合方法负载在二氧化硅上产生的乙烯/ α -烯烃共聚物组合物具有另外增加的重均分子量(Mw)。当二茂钛催化剂负载在二茂锆催化剂上时,获得更高的Mw。

[0098] 表3. 气相聚合

Ex. No.	Cat. Sys.	Ti ($\mu\text{mol Ti}$)	Cat. Prod. (kg/g-hr)	C_6 (mL)	H_2 (L)	Mw (g/mol)	Mw/Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr^ (g/g)
CE (B) 1	Zr1	0	2.47	0.02	0	143,136	1.00	0	0
IE (B) 1	Zr1/Ti1	1	2.10	0.02	0	147,172	1.03	0.012	0.05
IE (B) 2	Zr1/Ti1	2	1.88	0.02	0	156,161	1.09	0.025	0.10
IE (B) 3	Zr1/Ti1	4	1.99	0.02	0	168,780	1.18	0.050	0.20
[0099] CE (B) 2	Zr1	0	2.34	0.02	0.35	102,622	1.00	0	0
IE (B) 4	Zr1/Ti1	0.5	3.12	0.02	0.35	119,728	1.17	0.006	0.02
IE (B) 5	Zr1/Ti1	1	3.49	0.02	0.35	124,876	1.22	0.012	0.05
IE (B) 6	Zr1/Ti1	2	3.48	0.02	0.35	122,478	1.19	0.025	0.10
IE (B) 7	Zr1/Ti1	4	2.59	0.02	0.35	151,499	1.48	0.049	0.19
IE (B) 8	IE1	0.25	2.16	0.02	0	161,633	1.13	0.003	0.01
IE (B) 9	IE2	1	1.07	0.02	0	197,894	1.38	0.013	0.05

[0100] 如在表3中所示,与具有二茂锆催化剂但是缺少或不含二茂钛催化剂的比较催化剂体系和方法相比,本发明二茂锆-二茂钛催化剂体系和相关的气相聚合方法产生的乙烯/ α -烯烃共聚物组合物具有增加的重均分子量(Mw)。

[0101] 发明实例C1将二茂锆催化剂和二茂钛催化剂分开进料到分批反应器中,以原位制备二茂锆-二茂钛催化剂体系,随后聚合(IE(C1s))。采用配备有机械搅拌器的浆料相反应器2升(L)不锈钢高压釜。通过加热和氮气吹扫步骤循环若干次以确保反应器清洁并且在惰性氮气气氛下。在环境温度下,将约1L的液体异丁烷添加到吹扫的反应器。在氮气压力下,添加5g的SMA0(二氧化硅负载的甲基铝氧烷)作为清除剂。打开反应器搅拌器,并将转速设定为800转每分钟(rpm)。如下文所述,将分子氢和1-己烯添加到反应器。将反应器加热到80 $^{\circ}\text{C}$ 。添加乙烯以达到862kPa(125psi)差压。如下文所述,将二茂钛催化剂($Cp_2TiCl_2/T2MPA1$)添加到反应器(如果需要),并且然后将约50毫克(mg)的二茂锆催化剂单独地添加到反应

器。使聚合在80℃下进行,并且连续添加乙烯以维持恒定压力。在一小时之后,将反应器排气并冷却到环境温度,然后打开反应器,并且回收乙烯/1-己烯共聚物组合物。结果稍后在表4中报告。

[0102] 发明实例C2在混合器中预混合二茂锆催化剂和二茂钛催化剂,以得到其未老化的预混合物,并且将未老化的预混合物进料到分批反应器中,随后聚合(IE(C2p))。采用配备有机械搅拌器的浆料相反应器2升不锈钢高压釜。通过加热和氮气吹扫步骤循环若干次以确保反应器清洁并且在惰性氮气气氛下。在环境温度下,将约1L的液体异丁烷添加到吹扫的反应器。在氮气压力下,添加5g的SMA0(二氧化硅负载的甲基铝氧烷)作为清除剂。打开反应器搅拌器,并将转速设定为800rpm。如下文所述,将分子氢和1-己烯添加到反应器。将反应器加热到80℃。添加乙烯以达到862kPa(125psi)差压。将约50mg的二茂锆催化剂和一定量的二茂钛催化剂($Cp_2TiCl_2/T2MPA1$),后者量稍后由在表4中使Ti/Zr*和Al/Zr^比率指示,预混合在一起30分钟,并且然后将所得未老化的预混合物添加到反应器。使聚合在80℃下进行,并且连续添加乙烯以维持恒定压力。在一小时之后,将反应器排气并冷却到环境温度,然后打开反应器,并且回收乙烯/1-己烯共聚物组合物。结果在下表4中报告。

[0103] 比较实例C(CE(C)1到CE(C)6):重复IE(C),不同在于省略二茂钛催化剂。在下表4中报告数据。

[0104] 表4:使用单独地进料二茂锆和二茂钛催化剂(IE(C1s))或预混合并且然后进料二茂锆和二茂钛催化剂(IE(C2p))的浆料相聚合。

[0105]

Ex. No.	Cat. Sys.	Ti (μmol)	Cat. Prod. (kg/g-hr)	C_6 (mL)	H_2 (L)	Mw (g/mol)	Mw/Mw(0)	Ti/Zr* (g/g)	Al/Zr [^] (g/g)
CE (C) 1	仅 Zr1	0	1.24	20	0	174,830	1	0	0
IE (C1s) 1	Zr1/Ti1	1	1.15	20	0	258,735	1.48	0.005	0.02
IE (C1s) 2	Zr1/Ti1	4	1.16	20	0	293,390	1.68	0.02	0.08
IE (C1s) 3	Zr1/Ti1	10	0.81	20	0	340,084	1.95	0.05	0.2
CE (C) 2	仅 Zr1	0	1.32	20	0	180,047	1	0	0
IE (C2p) 4	Zr1/Ti1	1	0.85	20	0	263,974	1.47	0.005	0.02
IE (C2p) 5	Zr1/Ti1	4	0.77	20	0	348,957	1.94	0.02	0.08
IE (C2p) 6	Zr1/Ti1	10	0.56	20	0	354,347	1.97	0.05	0.2
CE (C) 3	仅 Zr1	0	0.39	0	0	298,363	1	0	0
IE (C1s) 7	Zr1/Ti1	1	0.38	0	0	454,434	1.52	0.005	0.02
IE (Cs) 8	Zr1/Ti1	2	0.36	0	0	471,734	1.58	0.01	0.04
IE (C1s) 9	Zr1/Ti1	14	0.31	0	0	477,336	1.60	0.07	0.28
IE (C1s) 10	Zr1/Ti1	20	0.29	0	0	500,669	1.68	0.1	0.4
CE (C) 4	仅 Zr1	0	0.41	0	0	307,088	1	0	0
IE (C2p) 11	Zr1/Ti1	1	0.37	0	0	318,530	1.04	0.005	0.02
IE (C2p) 12	Zr1/Ti1	2	0.34	0	0	545,013	1.77	0.01	0.04
IE (C2p) 13	Zr1/Ti1	14	0.26	0	0	782,822	2.55	0.07	0.28
IE (C2p) 14	Zr1/Ti1	20	0.25	0	0	897,819	2.92	0.1	0.4
CE (C) 5	仅 Zr1	0	1.80	20	1	28,572	1	0	0
IE (C1s) 15	Zr1/Ti1	0.5	1.88	20	1	74,981	2.62	0.0025	0.01
IE (C1s) 16	Zr1/Ti1	1	1.94	20	1	65,372	2.29	0.005	0.02
IE (C1s) 17	Zr1/Ti1	2	2.10	20	1	133,922	4.69	0.01	0.04
CE (C) 6	仅 Zr1	0	1.57	20	1	24,959	1	0	0
IE (C2p) 18	Zr1/Ti1	0.5	1.74	20	1	34,465	1.38	0.0025	0.01
IE (C2p) 19	Zr1/Ti1	1	1.91	20	1	72,129	2.89	0.005	0.02
IE (C2p) 20	Zr1/Ti1	2	2.00	20	1	106,845	4.28	0.01	0.04

[0106] 如在表4中所示,相对于比较实例,通过引入二茂钛催化剂实现聚合物Mw增加,无论是二茂锆催化剂和二茂钛催化剂单独地添加到反应器中或预混合一段时间并且然后将预混合一起添加到反应器中。其中将二茂锆催化剂和二茂钛催化剂以相同Ti/Zr*和Al/Zr[^]比率单独地添加到反应器中的实施例有利地实现更高的催化剂生产率。当存在共聚单体(C_6),没有添加的 H_2 的情况下,或在不存在共聚单体(C_6),没有添加的 H_2 的情况下,或在存在共聚单体(C_6),具有添加的 H_2 的情况下进行聚合反应时,此趋势一致。

[0107] 比较实例(D)气相流化床中试设备反应器;二茂锆催化剂;没有二茂钛催化剂;聚合乙烯和1-己烯;连续进料(CE(D))。利用注射泵,将于矿物油中的Zr2催化剂的浆料通过含有螺旋静态混合器的催化剂注射管线进料到反应器中。在催化剂注射管线之后并且在螺旋静态混合器之前,将1.4kg每小时(3磅/小时(1b/hr))的异戊烷添加到催化剂注射管线中。在螺旋静态混合器之后,以2.3kg/hr(51b/hr)将氮气添加到注射管线中。使用通过外管的额外的1.8kg/h(41b/hr)的氮气和3.2到3.6kg/hr(7到81bs/hr)的异戊烷通过外管或护罩将浆液催化剂从催化剂注射管线注射到反应器中。在达到平衡之后,在稍后表5中示出的相应的条件下进行聚合。通过将浆料Zr2催化剂以及乙烯和1-己烯连续进料到聚乙烯细粒的流化床中引发聚合。未将氢气进料到反应器,但是在聚合期间原位产生氢气。惰性气体、氮气和异戊烷弥补在反应器中的剩余压力。从反应器连续去除乙烯/1-己烯共聚物产物,以维持在反应器中恒定的细粒的床重量。结果在表5中。

[0108] 发明实例(D1)气相流化床中试设备反应器;二茂锆和二茂钛催化剂,单独地进料到反应器以原位制备二茂锆-二茂钛催化剂体系;聚合乙烯和1-己烯;连续进料(IE(D1s))。重复CE(D)的程序,不同在于二茂钛催化剂Ti1的异戊烷溶液经由分开的注射管线也直接添加到反应器中(IE(D1s))。结果在表5中。

[0109] 发明实例(D2)气相流化床中试设备反应器;二茂锆和二茂钛催化剂,在管线内混合器中预混合二茂锆催化剂和二茂钛催化剂以制备其未老化的预混合物,并且在小于5分钟内(约1分钟)将未老化的预混合物进料到反应器中;聚合乙烯和1-己烯;连续进料(IE(D1s))。重复CE(D)的程序,不同在于仅在管线内螺旋静态混合器之前也将二茂钛催化剂Ti1的异戊烷溶液添加到进料管线中,以形成具有Zr2的预混合物,并且将预混合物进料到反应器中(IE(D2p))。结果在表5中。

[0110] 发明实例(D3)气相流化床中试设备反应器;二茂锆和二茂钛催化剂,在分批混合器中预混合以制备预混合物,将预混合物老化2天,并且然后将所得老化的预混合物进料到反应器中;聚合乙烯和1-己烯;连续进料(IE(D1s))。重复CE(D)的程序,不同在于首先在混合物中混合二茂钛催化剂Ti1和Zr2的异戊烷溶液以形成预混合物,将预混合物老化2天,并且将老化的预混合物进料到反应器中(IE(D3a))。结果在下表5中报告。

[0111] 表5:使用单独地进料二茂锆和二茂钛催化剂(IE(D1s));预混合和进料二茂锆和二茂钛催化剂(IE(D2p))未老化;或预混合、老化,并且然后进料二茂锆和二茂钛催化剂(IE(D3a))的连续气相流化床中试设备反应器聚合。

Ex. No.	CE (D)	IE (D1s)	IE (D2p)	IE (D3a)
二茂锆和二茂钛催化剂混合	无	原位在反应器中 (分开进料)	管线内预混合; 在进料之前无老化	预混合并且在进料之前老化
催化剂或催化剂体系	仅 Zr2	原位反应器制备 Zr2 + Ti1	未老化的预混合物 Zr2 + Ti1	老化的预混合物 Zr2 + Ti1
二茂锆催化剂	Zr2	Zr2	Zr2	Zr2
在 Zr2 进料中的 Zr 原子 wt%	0.0757	0.0757	0.0757	0.0657
二茂钛催化剂	无	Ti1	Ti1	Ti1
在进料中的 Cp ₂ TiCl ₂ wt%	无	0.06*	0.06*	0.332**
反应器条件 (RC)	RC	RC	RC	RC
温度 (°C)	85	85	85	85
压力 (MPa)	2.64	2.65	2.66	2.65
乙烯分压 (MPa)	1.0	1.0	1.0	1.0
H ₂ /乙烯摩尔比	0.000087	0.000039	0.000039	0.000050
H ₂ /C ₂ 摩尔比	0.87	0.39	0.39	0.50
1-己烯/乙烯摩尔比	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060
异戊烷摩尔%	11.9	12.2	12.5	10.9
乙烯进料 (kg/hr)	25.8	15.3	10.8	15.0
1-己烯进料 (kg/hr)	0.39	0.29	0.21	0.26
H ₂ 进料 (kg/hr)	0.000	0.000	0.000	0.000
反应器排气 (kg/hr)	13.6	13.4	14.2	21.0
总浆料进料速率 (cc/hr)	23.0	23.0	23.0	26.5
浆料催化剂进料速率 (g/hr)	19.6	19.6	19.6	19.5
Zr 原子进料速率 (来自 Zr2 催化剂) (g/hr)	0.015	0.015	0.015	0.015
Ti1 溶液进料速率 (cc/hr)	无	199	200	0
Cp ₂ TiCl ₂ 进料速率 (g/hr)	0.000	0.074	0.074	0.075
Cp ₂ TiCl ₂ /Zr 摩尔比	0.00	1.83	1.84	1.85
生产速率 (kg/hr)	22.1	11.0	5.13	8.35
浆料催化剂生产率 (kg/kg)	1,132	561	263	428
CE (D) 生产率的%	100%	50%	23%	38%
床重 (kg)	54.0	55.3	54.9	55.8
停留时间 avgPRT (hr)	2.5	5.1	10.7	6.7
树脂特性 (RP)	RP	RP	RP	RP
流动指数 (FI ₂₁) (g/10 min)	1.86	0.35	0.16	0.54
密度 (g/cm ³)	0.9298	0.9257	0.9269	0.9284

[0112] [0113] conc. 为浓度, cc 为立方厘米, hr 为小时, min. 为分钟, 进料为 Cp₂TiCl₂/T2MPA1 于异戊烷中的溶液, 进料为 Cp₂TiCl₂、Zr2 和 T2MPA1 于矿物油中的浆料。

[0114] 如在表 5 中所示, 对于连续聚合操作, 当使用二茂钛催化剂时, 以较低生产速率生产具有较低熔体流动速率 FI₂₁ (较高分子量) 的乙烯/1-己烯共聚物。出人意料地, 单独地添加二茂锆和二茂钛催化剂 (IE (D1s)) 和管线内预混合这些催化剂 (IE (D2p)) 的催化剂混合模式示出优于预混合/老化模式 (IE (D3a)) 的优点。这些包括相对于 IE (D3a), IE (D1s) 和 IE (D2p) 去除在聚合反应器中产生的 H₂ 的能力提高。提高的去除 H₂ 的能力有利地允许聚合以在给定的反应器条件下制备具有较低 FI₂₁ 的产物树脂。优点还包括 IE (D1s) 具有比 IE (D2p) 更高的催化剂生产率。分开添加模式 (IE (D1s)) 具有最高的生产速率, 其中共聚物产物 FI₂₁ 低于使用催化剂预混合/老化 (IE (D3a)) 制备的共聚物产物 FI₂₁。并且管线内混合模式 (IE (D2p)) 具有最低的共聚物产物 FI₂₁ (最高分子量), 显著低于从预混合/老化模式 (IE (D3a))

获得的。