

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580004877.7

[51] Int. Cl.

*C08F 2/00 (2006.01)*

*C08F 2/14 (2006.01)*

*C08F 10/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100567328C

[22] 申请日 2005.2.8

[21] 申请号 200580004877.7

[30] 优先权

[32] 2004.2.13 [33] EP [31] 04100587.7

[86] 国际申请 PCT/EP2005/050523 2005.2.8

[87] 国际公布 WO2005/082944 英 2005.9.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.14

[73] 专利权人 托塔尔石油化学产品研究弗吕公司  
地址 比利时瑟内夫(弗吕)

[72] 发明人 菲利普·博达特 菲利普·马雷查尔  
埃里克·达米

[56] 参考文献

US6245867B1 2001.6.12

US6063878A 2000.5.16

审查员 赵昌盛

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

低凝胶铬催化剂

[57] 摘要

本发明公开了在降低的生产率下，铬系催化剂体系在两个串联连接的环流反应器中用于乙烯和共聚单体的共聚中的用途，最终聚乙烯具有降低的凝胶数量。

1. 铬系催化剂体系在两个串联连接的环流反应器中乙烯均聚或乙烯和共聚单体的共聚中的用途，以在小于 3500 克聚合物每克负载的铬系催化剂组分的生产率下和因此在增加的产量下生产最终聚乙烯树脂，该聚乙烯树脂用于制备凝胶数量至多为 30ppm 的膜，所述凝胶数量定义为由凝胶覆盖的膜表面部分，以百万分率的由凝胶覆盖的表面表示，其中在两个反应器中操作条件基本相同以获得单峰分子量分布。

2. 根据权利要求 1 的用途，其中聚乙烯是乙烯共聚物。

3. 根据权利要求 2 的用途，其中共聚单体是含有 3-8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项的用途，其中采用小于 2500 克聚合物每克负载的铬系催化剂组分的生产率制备最终聚乙烯。

### 低凝胶铬催化剂

本发明公开了通过使用双环流反应器，降低采用铬系催化剂体系制备的聚合物中凝胶含量而不降低产量的方法。

聚乙烯已知用于制造很多种制品。聚乙烯聚合方法可以在许多方面变化以生产很多种具有不同物理性能的生成物聚乙烯树脂，该物理性能使各种树脂适用于不同的应用。特别地，将聚乙烯用于其中要求聚乙烯具有抗裂性、抗快速和缓慢裂纹增长两者的性能的应用。也已知在膜的制造中使用聚乙烯，其中聚乙烯优选具有低凝胶含量。

在本领域已知聚乙烯产物的物理性能，特别地机械性能可依赖于用于制备聚乙烯的什么催化体系而变化。这是由于不同的催化剂体系倾向于在生产的聚乙烯中得到不同的分子量分布。

例如，EP-A-0829495, EP-A-946611 和 EP-A-946612 都公开了生产聚乙烯的方法，这些方法包括在铬系催化剂存在下在第一反应器中共聚乙烯和包括 3-8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚单体以生产具有第一熔融指数和第一分子量分布的第一聚乙烯共聚物产物，将由此生产的第一聚乙烯共聚物产物和铬系催化剂加到第二反应器，和在第二反应器中在铬系催化剂存在下在不同聚合条件下共聚乙烯和包括 3-8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚单体，以生产具有第二熔融指数和第二分子量分布的第二聚乙烯共聚物产物。

在许多现有技术聚合方法中，以通过量为代价控制凝胶的数量：更高的停留时间导致更高的生产率和更低的凝胶含量，以通过量为代价。

在单环流反应器中，可以通过对于给定聚合条件降低通过量获得低凝胶含量。或者，催化剂体系的活性可以由如下方式改进：增加三乙基胺的数量，导致具有不受控熔融指数的树脂，或增加温度，导致具有差机械性能的树脂。

本发明的目的是降低最终聚乙烯中凝胶的数量。

本发明的另一个目的是保持聚合方法中的通过量。

因此，本发明公开了铬系催化剂体系在两个串联连接的环流反应器中，用于均聚乙烯或用于乙烯与一种或多种共聚单体的共聚，以在降低的生产

率下和因此在高产量下生产具有降低不均匀性的聚乙烯树脂的用途。

在每个反应器中生产的聚合物级分具有相同的性质：它们两者是均聚物或它们两者是共聚物。优选它们是共聚物。优选，聚乙烯是乙烯共聚物，共聚单体是含有 3-8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。

聚乙烯树脂可用于制备具有降低凝胶含量的膜。

生产率小于 3500，优选小于 2500 克聚合物每克负载的铬系催化剂组分和凝胶含量优选为至多 30 ppm 或至多 600 每  $m^2$ 。

铬系催化剂组分不特别受限制，可以是现有技术中公开的任何铬系催化剂体系例如在 EP-A-905145 中公开的在二氧化硅-二氧化钛载体上负载的铬系催化剂组分或如在二氧化硅载体上负载的铬系催化剂组分。

优选铬系催化剂包括具有含二氧化钛的载体，例如复合二氧化硅和二氧化钛载体的负载的氧化铬催化剂。特别优选的铬系催化剂组分可包括 0.5-5 wt% 铬，优选约 1 wt% 铬，如 0.9 wt% 铬，基于含铬催化剂的重量。载体包括至少 1 wt% 钛，优选约 2-3 wt% 钛，更优选约 2.3 wt% 钛，基于含铬催化剂的重量。铬系催化剂的比表面积可以为  $200-700m^2/g$ ，优选  $400-550m^2/g$  和孔体积大于  $1.8cc/g$  优选  $2-3cc/g$ 。

用于本发明的特别优选铬系催化剂("催化剂 1")包括平均孔半径为 190A，孔体积为约  $2.1cc/g$ ，比表面积为约  $510m^2/g$  和铬含量为约 0.9 wt% 的催化剂，基于含铬催化剂的重量。载体包括复合二氧化硅和二氧化钛载体。载体中二氧化钛的数量提供作为整体的催化剂包括约 2.3 wt% 钛。

可以将催化剂在空气中在高活化温度经历初始活化步骤。活化温度优选为  $500-850^\circ C$ ，更优选  $600-750^\circ C$ 。

为提高共聚单体引入聚乙烯树脂的程度(因此降低树脂的密度)，催化剂优选具有高表面积，优选大于  $400m^2/g$ ，大孔体积，优选大于  $1.8cc/g$ ，和可以在活化之前氟化或不氟化。如果是氟化的，它的氟含量为约 1 wt%。

一种或多种有机铝化合物可以用作助催化剂。可以使用由通式  $AlR_3$  表示的有机铝，其中每个 R 相同或不同和选自卤根或选自含有 1-12 个碳原子的烷氧基或烷基。特别合适的烷基铝是三烷基铝，大多数采用的是三乙基铝(TEAL)。

在第一环流反应器，优选与铬系催化剂一起将乙烯单体和包括 3-8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃共聚单体以液相，典型地在惰性稀释剂，优选异丁烷中加入

其中。典型地，共聚在 90-105℃，更典型地约 100℃ 的温度下，和在 20-60 巴，更典型地约 42 巴的压力下进行。在超临界条件下的稀释剂也可用于聚合方法，其中超临界稀释剂的压力为 37-100 巴和温度为 70-140℃。

共聚单体优选包括 1-己烯，但可另外包括任何一种或多种如下物质：1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯或 1-辛烯。

典型地，乙烯单体占 2-10wt% 和共聚单体占 0.2-4wt%，每种基于惰性稀释剂中单体和共聚单体的总重量。典型的聚合介质可例如包括，在惰性稀释剂例如异丁烷中，2-10wt% 的乙烯流，和至多 4wt% 的 1-己烯流。

在第一环流反应器中，第一聚乙烯树脂由乙烯和共聚单体的共聚产生。根据优选的方法，在第一环流反应器控制工艺变量如乙烯流量和温度以生产具有规定的高负荷熔融指数(HLMI)的聚乙烯树脂，得到要求机械性能的树脂。典型地，HLMI 为 5-35g/10min，和最典型地 8-25g/10min。高负荷熔融指数使用 ASTM D1238 的过程使用 21.6kg 的负荷在 190℃ 的温度下测定。HLMI 广泛地是聚合物分子量的相反指示。换言之，低熔融指数指示聚乙烯的高分子量，和反之亦然。加入第一反应器的共聚单体数量控制在该第一反应器中生产的聚乙烯级分的密度。

将惰性稀释剂中的第一聚乙烯产物，以及未反应的乙烯和共聚单体送到对其串联连接的第二环流反应器和将另外的单体(乙烯)和共聚单体加入第二反应器。与第一反应器中相同的铬系催化剂在第二反应器中存在。在第二环流反应器中，变化工艺参数以在其中生产具有其它性能的第二聚乙烯产物。选择第一和第二聚乙烯树脂的性能以获得具有所需性能的最终聚乙烯树脂。最终聚乙烯树脂可具有单峰或宽或双峰分子量分布。分子量分布由多分散性指数 D 定义，它是重均分子量  $M_w$  对数均分子量  $M_n$  的比例  $M_w/M_n$ 。为获得单峰分子量分布，操作条件在两个反应器中基本相同。宽分子量分布相反要求在两个反应器中不同的操作条件。

根据本发明制备的聚乙烯产物的特征为非常低的不均匀性；它们可用于制备具有非常低凝胶含量的膜。膜中的凝胶含量由每  $m^2$  膜的凝胶数目测量，或由凝胶数量测量，该凝胶数量定义为由凝胶覆盖的膜表面部分，以百万分率的由凝胶覆盖的表面(ppm)表示，和由平均凝胶尺寸测量。也观察到小的平均凝胶尺寸。在本领域已知凝胶的数量随增加的生产率降低。典型地低催化剂生产率是低停留时间的结果。为增加装置输出,需要降低停留

时间和因此生产率，因此增加凝胶的数量，它在单环流反应器中是不可避免的。本发明提供通过使用两个串联连接的环流反应器的方法，由此实质上降低凝胶的数量，甚至在低生产率下和因此在高装置产量下。这可以在图 1 中看到，图 1 表示对于在双环流反应器中制备的树脂，对于离开第一反应器的树脂和对于现有技术树脂，作为生产率的函数以 ppm 表达的凝胶数量，该生产率以聚乙烯克数每克催化剂表达。在那个图中观察到，在同等生产率下，本发明树脂的凝胶含量显著低于相同生产率下的现有技术树脂。在最终聚乙烯膜中包含的凝胶数量至多为 30 ppm。更重要地，在相同的生产率下，显著降低凝胶的数量。

这些聚乙烯树脂可用于制备低凝胶含量的膜，纤维或瓶子。

本发明的低凝胶聚乙烯树脂适于制备膜。

#### 附图说明

图 1 表示对于在双环流反应器中制备的树脂，对于离开第一反应器的树脂和现有技术树脂，作为生产率的函数以 ppm 表达的凝胶数量，该生产率以聚乙烯克数每克催化剂表达。

图 2 表示分别从第一 (图 2a) 和第二反应器 (图 2b) 提取的树脂 R1 的凝胶的照片。

图 3 表示树脂 R1 的凝胶尺寸分布：它是作为以 mm 表达的尺寸的函数的计数数目。虚线表示离开第一反应器的树脂和实线离开第二反应器的树脂。

图 4 表示树脂 R2 的凝胶尺寸分布：它是作为以 mm 表达的尺寸的函数的计数数目。虚线表示离开第一反应器的树脂和实线离开第二反应器的树脂。

#### 实施例

由 Grace Davison 生产的商业催化剂 Magnapore 963 使用  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  氟化以包含 1 wt% 氟。然后通过 在  $635^\circ\text{C}$  的温度下加热活化它。助催化剂是三乙基铝 (TEAL)：将它与铬系催化剂一起采用表 I 中规定的数量引入第一反应器。在第二反应器中不加入 TEAL。

最终树脂 R1 和 R3 使用在两个反应器中相同的条件制备：它们具有单峰多分散性。

最终树脂 R2 和 R4 使用不同的反应器条件制备，目标在于在第一反应

器中生产的低分子量物质中降低己烯引入。它们具有宽多分散性。

树脂 R1-R4 的生产条件总结于表 I。

表 I

第一反应器							
树脂	C2-%	C6-%	TEAL ppm	停留时间 分钟	T°C	Pr. 速率 Kg/h	R1 中的 %
R1	3.65	0.64	1.3	65.4	91	25.3	54
R2	5.51	0.44	1.2	66.6	96	24.5	53
R3	7.6	0.23	1.2	69	98	23.5	54
R4	6.26	0.28	1.2	67.8	102	24	53

第二反应器						
树脂	C2-%	C6-%	停留时间 分钟	T°C	Pr. 速率 Kg/h	R2 中的 %
R1	2.41	0.36	28.56	91	21.4	46
R2	3.08	0.66	28.32	90	21.6	47
R3	5.79	0.13	32.16	98	20.1	46
R4	3.12	0.18	25.44	95	21.4	47

树脂的特性总结于表 II

表 II

第一反应器						
树脂	HLMI (g/10')	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	MI2 (g/10')	Mn kDa	Mw kDa	D
R1	13.1	0.939	-	16.8	237	14.1
R2	16.17	0.946	-	16.6	229	13.8
R3	10.8	0.953	0.36			
R4	14.4	0.959	-	16.7	218	13.1

第二反应器						
树脂	HLMI	密 度	MI2	Mn	Mw	D

	(g/10')	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/10')	kDa	kDa	
R1	13.23	0.939		16.8	234	13.9
R2	14.5	0.940	0.21	17.1	218	12.7
R3	10.4	0.953	0.17	18.4	235	12.8
R4	9.8	0.954	0.16	18.4	262	14.2

树脂样品从第一反应器和第二反应器两者提取。将它们在小实验室挤出机上挤出以形成粒料和然后挤出粒料以生产厚度为 50 微米的膜。凝胶比聚乙烯膜吸收更多的光和因此它们在吸收阈值以上检测到，高吸收阈值意味着高检测灵敏性。通过膜发送光束和由数字照相机测量通过该膜透射的光确定凝胶水平。使用的设备如下：

-制备膜的挤出机是 Brabender E19/25D(表型号)，该挤出机装配 1.2 kW 电机，1-100 rpm 的螺杆速度调节器，和每个 1300 W 的三个温度控制区。

-光源是装备光学横截面转换器的卤素灯 DDL，冷光 150 W, 20 A。

-照相机是线长度为 2048 个象素的数字线性照相机，每个象素的尺寸为 14 微米 x 14 微米，动态范围为 1000:1，象素频率为 30 MHz，检查宽度为约 100 mm 和分辨率为约 50 微米。

-图像加工单元是内存为 16Mb RAM，硬盘为 1.6 Gb，具有图形监视图 VGA 高分辨率，1024x768，低辐射，容量为 12,000,000 个象素/sec 的 Intel 586/133 MHz 处理器。

结果总结于表 III。

表 III

树脂	凝胶数目(数 /m <sup>2</sup> )	凝胶数量 (ppm)	平均凝胶尺寸 (微米)
来自第一反应器的 R1	6900	190	148
来自第二反应器的 R1	620	10.2	121
来自第一反应器的 R2	4800	90	130
来自第二反应器的 R2	760	14.7	128

观察到第一反应器中由凝胶覆盖的膜表面的分数或凝胶数量比第二反应器中大 10 倍。因此得出结论在第一反应器中发现的凝胶不仅仅由第二反应器中制备的产物稀释，而且它们由第二反应器中发生的聚合破坏。

不希望由理论约束，相信此结果对采用铬系催化剂体系生产的树脂是



典型的。相信第一反应器中产生的凝胶部分由较差反应的催化剂颗粒引起，该颗粒在聚合之前处于或刚刚结束它们的诱导期。这可以在图 2 中看出，图 2 表示分别从第一 (图 2a) 和第二反应器 (图 2b) 提取的树脂 R1 的凝胶的照片。人们可以看到图 2a 中的大催化剂残余物，该残余物在表示为黑球形标记的凝胶以下以白色彗星形标记出现。在图 2b 上对于白色彗星形标记和对于黑球形标记，此现象显著降低。

在图 3 中对于树脂 R1 和在图 4 中对于树脂 R2 表示凝胶尺寸分布。比较这两个图，观察到单峰树脂 R1 在第二反应器中比在第一反应器具有小的凝胶尺寸，而对于双峰树脂 R2 没有观察到那个行为。凝胶在两个反应器中对于树脂 R2 具有相同的尺寸分布，尽管总体凝胶含量降低。

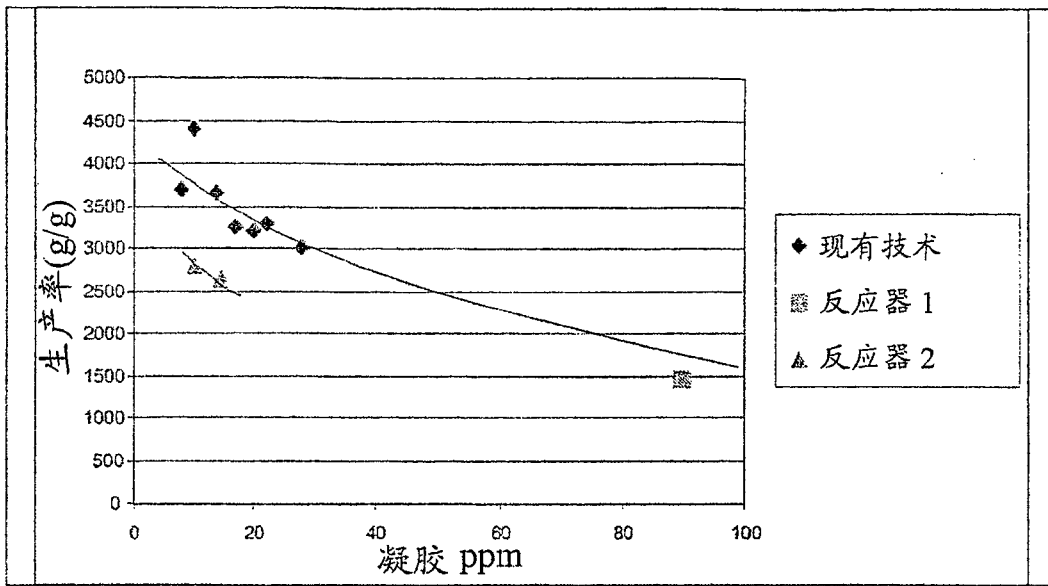


图 1

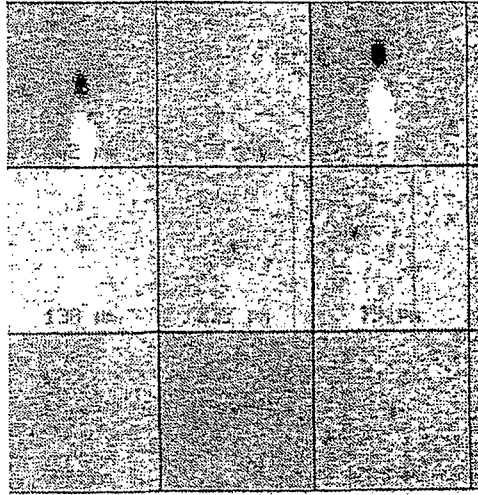


图 2a

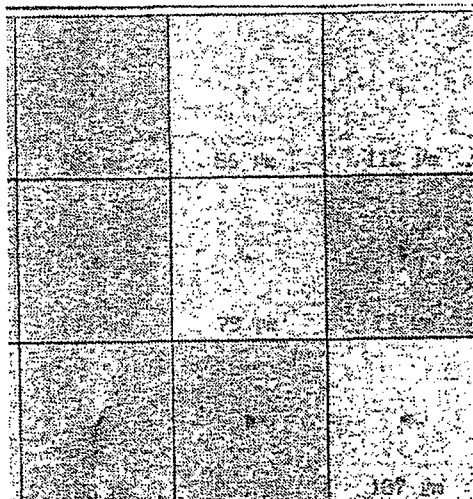


图 2b

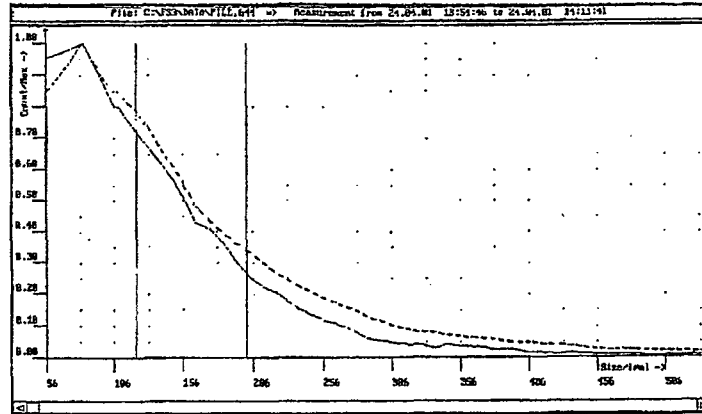


图 3

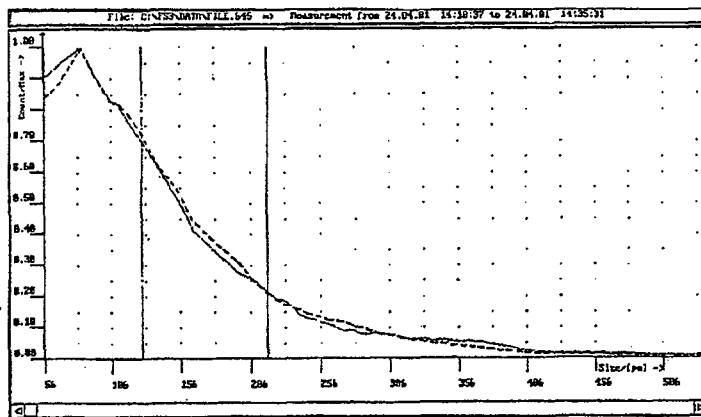


图 4