

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/02



[12] 发明专利说明书

C08F 4/02 C08F 4/22
C08F 4/24 C08F 4/69

[21] ZL 专利号 01813198.0

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1176117C

[22] 申请日 2001.6.28 [21] 申请号 01813198.0

[30] 优先权

[32] 2000.7.5 [33] DE [31] 10032057.0

[86] 国际申请 PCT/EP2001/007410 2001.6.28

[87] 国际公布 WO2002/002652 德 2002.1.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.22

[71] 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

[72] 发明人 M·施内德 R·卡尔 D·利尔格

V·劳斯辰伯格 P·罗森多夫

J·沃尔夫-多林 G·施维尔

M·卢克斯 P·鲍尔

审查员 石腾飞

[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 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 承载的钛化铬催化剂及其在制备乙
烯均聚物和共聚物中的应用

[57] 摘要

新型承载的钛化的铬催化剂可用于乙烯的均聚
和乙烯与 α - 烯烃的共聚。

1. 一种制备承载的钛化的铬催化剂的方法，该方法包括下述步骤：

A)使球形、喷雾干燥的氧化载体材料与悬浮液中的钛化合物接触，

B)使以该方式处理过的载体材料与铬盐溶液在悬浮液中接触，和随后除去溶剂，

C)非必要地，在280℃以上，在惰性气体氛围中，焙烧步骤B)中获得的预催化剂，和随后

D)在500-800℃下，在含氧氛围中，活化在步骤B)或C)中获得的预催化剂。

2. 权利要求1的方法，其中所使用的氧化载体材料是硅胶。

3. 权利要求1或2的方法，其中载体材料的孔体积是0.5-3ml/g。

4. 权利要求1或2的方法，其中载体材料的比表面积为50-600m²/g。

5. 权利要求1或2的方法，其中载体材料的平均粒度为10-1000μm。

6. 权利要求1或2的方法，其中在将载体材料与钛化合物接触之前，用酸将载体材料制成淤浆。

7. 权利要求1-6任何一项的方法获得的承载的钛化的铬催化剂。

8. 权利要求7的承载的钛化的铬催化剂，其中含铬量为0.1-5wt%，和含钛量为0.5-10wt%。

9. 通过乙烯或乙烯与α-烯烃的聚合而制备乙烯均聚物和乙烯与α-烯烃共聚物的方法，所述方法是在至少一种权利要求7或8的承载的钛化的铬催化剂存在下进行。

10. 权利要求9的方法，该方法在权利要求7或8的承载的钛化

的铬催化剂和承载的非钛化铬催化剂存在下进行，而承载的非钛化铬催化剂可通过如权利要求 1 中所述的步骤 B)到 D)处理球形、喷雾干燥的载体材料而制备。

11. 权利要求 9 或 10 的方法，其中在气相中进行聚合。

承载的钛化铬催化剂和其在制备乙烯 均聚物和共聚物中的应用

本发明涉及用于乙烯均聚和乙烯与 α -烯烃共聚的新型承载的钛化铬催化剂，本发明还涉及制备它们的方法和涉及其在烯烃聚合中的应用。

不仅可以使用例如承载的钛化合物，即齐格勒-纳塔催化剂，而且可以使用承载的铬化合物，即菲利普斯催化剂进行乙烯的均聚和乙烯与较高级 α -烯烃如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯的共聚。当使用乙烯的均聚物和共聚物例如用于生产吹塑薄膜时，重要的是该聚合物具有机械性能与可加工性之间的良好平衡。

已知承载的铬催化剂非常适于制备机械性能良好的乙烯共聚物。在聚合中获得的聚合物性能取决于所使用的铬催化剂的制备方式，尤其取决于载体材料的类型，如其化学结构、组成、表面积或孔体积、取决于所使用的铬化合物的类型、取决于所存在的进一步的化合物如钛化合物、烷基铝或一氧化碳、取决于各组分的施加顺序或取决于实施焙烧和活化的方式。因此，所使用的起始材料与向载体上施加的特定方式的组合一起得到所需的铬催化剂，用于满足具体应用领域要求的聚合物的制备。

承载的铬催化剂常被钛化，即除了铬化合物之外，它们进一步包括可变比例的钛化合物，通过该方式，例如可影响摩尔质量分布和HLMI(高载荷熔体指数)。

因此，例如EP-A-882740公开了制备承载的铬催化剂的方法，其中载体材料具有 $450 - 600\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，和首先将铬组分和随后将钛组分施加到载体材料上，和在不低于 300°C 时实施钛化。

EP-A-882741教导了当使用其载体材料的比表面积为至少 $400\text{m}^2/\text{g}$ ，并在使用之前脱水的承载的铬催化剂时，可获得具有有利

的最终拉伸强度的聚乙烯。通过首先将铬组分和然后将钛化合物施加到载体上，从而制备该催化剂。

WO97/48742 公开了聚合催化剂，其包括粒度为 5 - 250 μm 、比表面积为 10 - 1000 m^2/g 和 AQI(磨耗性能指数，作为耐磨性的量度)大于 10 的硅胶，其中基本粒子通过粘合剂松散地彼此粘结。所使用的活性金属组分可以是，特别是铬化合物。然而，没有给出制备钛化菲利普斯催化剂的信息。

尽管通过许多配方/组分的组合，可以该方式获得机械性能相当良好的聚合物，但在吹塑薄膜的生产中常观察到型坯稳定性的问题。

本发明的一个目的是提供具有良好机械性能，和当在吹塑薄膜的生产中使用时，显示出良好型坯稳定性的新型乙烯聚合物。

本发明人已发现，通过承载的钛化铬催化剂的制备方法可实现该目的，该方法包括下述步骤：

A) 使球形、喷雾干燥的氧化载体材料与悬浮液中的钛化合物接触，

B) 使以该方式处理过的载体材料与铬盐溶液在悬浮液中接触，和随后除去溶剂，

C) 非必要地，在 280°C 以上，在惰性气体氛围中，焙烧在步骤 B) 中获得的预催化剂，和随后

D) 在 500 - 800°C 下，在含氧氛围中，活化在步骤 B) 或 C) 中获得的预催化剂。

本发明进一步提供新型承载的、钛化铬催化剂，其适用于乙烯和非必要地进一步的单体的聚合，和所述催化剂可通过本发明的方法获得。为了简便起见，乙烯的均聚和乙烯与 α -烯烃的共聚用的这种新型承载的钛化铬催化剂，在其后将简称为“本发明的铬催化剂”。

因此，已发现使用本发明的铬催化剂可获得均聚物，和特别是乙烯的共聚物，其具有特别良好的机械性能和同时显示出高的型坯稳定性。另外，所获得的膜产品显示出非常低程度的斑点。

考虑到现有技术，其没有预期到该措施将使得包括本发明的乙烯

均聚物和共聚物的薄膜可实现良好的机械性能以及高型坯稳定性的所述目的。

本发明还提供使用至少一种本发明的铬催化剂，通过使乙烯或乙烯与 α -烯烃聚合，从而制备乙烯均聚物和乙烯与 α -烯烃的共聚物的方法，本发明还提供可由该方法获得的乙烯均聚物和共聚物，并提供其在生产薄膜上的用途。

本发明的铬催化剂的基本组成是球形、喷雾干燥的氧化载体材料。

为了简单起见，其后将球形、喷雾干燥的氧化载体材料简称为载体材料，其通常为可含有羟基的多孔无机颗粒。本领域技术人员已知的这种固体的实例是氧化铝、二氧化硅(硅胶)、二氧化钛或其混合的氧化物或磷酸铝。可通过用例如元素硼(BE-A-61275)、铝(US4284527)、硅(EP-A 0166157)或磷(DE-A 3635715)的化合物改性孔表面，获得进一步合适的载体材料。优选使用硅胶。

举例来说，通过将喷雾干燥研磨的适当筛分的水凝胶(为此与水或脂肪醇混合)，制备优选的载体材料。基本粒子是适当研磨和筛分的水凝胶的多孔颗粒，其平均粒径为 $1 - 20 \mu\text{m}$ ，优选 $1 - 5 \mu\text{m}$ 。优选使用研磨和筛分的二氧化硅水凝胶。

一般地，载体材料的平均粒径在 $10 - 1000 \mu\text{m}$ 范围内，优选在 $20 - 120 \mu\text{m}$ 范围内，和特别优选在 $30 - 100 \mu\text{m}$ 范围内。

所使用的孔体积在 $0.5 - 3 \text{ml/g}$ 范围内，优选 $1 - 2 \text{ ml/g}$ ，和特别优选 $1 - 1.6 \text{ ml/g}$ 。

此外，根据本发明，对于比表面积为 $50 - 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 的载体材料来说是有利的。若使用较低比表面积的载体粒子，则通常会降低所关心的铬催化剂的催化活性。另一方面，基于比表面积 $> 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 的载体硅胶粒子的铬催化剂通常具有相当低的耐磨性，优选比表面积为 $300 - 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其优选 $300 - 550 \text{ m}^2/\text{g}$ 的载体硅胶粒子。

使用如 S. Brunauer, P. Emmett 和 E. Teller 在 Journal of the American Chemical Society, 60, (1939), P209 - 319 中所述的 BET

方法，通过氮吸收，测量比表面积和平均孔体积。

另外，本发明所使用的载体粒子的平均孔径为 80 - 250 埃，优选 90 - 210 埃，和特别优选 95 - 200 埃。通过平均孔体积的数值(单位 cm^3/g)除以比面积数值(单位 cm^2/g)并将该数字乘以 40000，从而计算平均孔径(单位埃)。

例如在 WO97/48743 和在其中引证的文献中公开了合适的载体材料的生产与性能。合适的载体材料也可以是商购的。

在本发明的方法中使用之前，也可部分或全部改性载体材料。可以例如在 200 - 1000°C 下，在氧化或非氧化条件下，视需要在氟化剂例如六氟硅酸铵存在下，处理载体材料。在该方式中，特别地可改变水和/或羟基含量。在本发明的方法中使用之前，优选在 100 - 200°C 下，在减压下干燥载体材料 1 - 10 小时。

在步骤 A) 中，使载体材料与钛化合物在悬浮液中接触。作为钛化合物，优选使用分子式 $(\text{RO})_n\text{X}_{4-n}\text{Ti}$ 的四价化合物，其中基团 R 相同或不同，且各自是具有 1 - 20 个碳原子的有机硅或有机碳取代基，如线形或支化或环状的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、异戊基、正己基、环己基、正庚基和正辛基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基例如苯基，1-萘基，2-萘基，1-蒽基，2-蒽基、9-蒽基和 1-菲基或三烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基或三乙基甲硅烷基。R 优选线形或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基或正己基。可能的基团 X 是卤素如氟、氯、溴或碘，优选氯。n 是 0 - 4，优选 4。钛化合物优选在悬浮介质中可溶，鉴于此原因，优选使用四烷氧化钛，因为它们在大多数溶剂中溶解性良好。合适的悬浮液介质尤其是 $\text{C}_4\text{-C}_8$ 烷烃，如异丁烷、异戊烷、正戊烷、正己烷、正庚烷或正辛烷。

通常用悬浮介质将载体材料制成淤浆，然后加入钛化合物。然而，也可例如将钛化合物溶解在悬浮介质中，随后向其中加入载体材料。在加入钛化合物之前，优选用悬浮介质和非必要地，酸，优选

C_1-C_6 羧酸如甲酸或乙酸，尤其优选甲酸，经 10 – 120 分钟将载体材料制成淤浆。

一般地，以载体硅胶颗粒：Ti 的重量比为 100: 0.1 到 100:12，尤其是 100:1 到 100:6，进行载体材料的承载。

可在 0 – 100°C 下实施反应步骤 A)。由于成本原因，优选室温。在随后的步骤 B) 之前，可蒸馏掉所有或一些溶剂和/或酸。在进一步反应之前，优选分离步骤 A) 的钛化载体和除去大部分悬浮介质和酸。

在反应步骤 B) 中，使获自 A) 的中间体与铬盐溶液在悬浮液中接触，和随后除去溶剂。

合适的铬化合物的实例是三氧化铬和氢氧化铬以及带有有机和无机酸的三价铬盐如乙酸铬、草酸铬、硫酸铬和硝酸铬，和三价铬的螯合物，如乙酰基丙酮酸铬。在这些当中，尤其优选使用无水硝酸铬(III) 和乙酰基丙酮酸铬。

优选使获自 A) 的中间体与铬化合物在水或甲醇中接触。此处，优选将铬组分溶解在水或甲醇中，随后与获自 A) 的中间体混合。反应时间为 10 分钟到 5 小时。

一般地，以载体硅胶颗粒：铬的重量比为 100: 0.1 到 100:10，尤其是 100:0.3 到 100:3，进行中间体的承载。

随后，优选在 20 – 150°C 和 10mbar–1mbar 的压力下除去溶剂。以该方式获得的预催化剂可被完全干燥或可具有一定的残留含湿量。然而，挥发物组成应当不多于仍未活化的含铬预催化剂的 20wt%，尤其不多于 10wt%。

获自步骤 B) 的预催化剂可立即进行步骤 D)，或者在步骤 C) 中，在 280°C 以上的无水惰性气体氛围中，可事先焙烧。优选在流化床中，在 280 – 800°C 下，焙烧 10 – 1000 分钟。

然后在步骤 D) 中，在氧化条件下，例如在含氧氛围中，在 400 – 1000°C 下，活化以该方式获自步骤 B) 或 C) 的中间体。优选直接在流化床中，通过用含氧气体置换惰性气体，并将温度升高到活化温度，从而活化获自步骤 B) 或 C) 的中间体。在 400 – 1000°C 下，尤其是 500

- 800°C 下，在含有大于 10% 体积氧气的无水气流中有利地加热中间体 10 - 1000 分钟，尤其是 150 - 750 分钟，然后冷却到室温，产生待用于本发明的菲利普斯催化剂。活化的最大温度在步骤 B) 或 C) 的中间体的焙烧温度以下，优选在至少 20 - 100°C 以下。也可在合适的氟化剂，例如六氟硅酸铵存在下进行该氧化。

本发明的铬催化剂有利地具有 0.1-5wt%，尤其是 0.3-2wt% 的含铬量，和 0.5-10wt%，尤其是 1-5wt% 的含钛量。

本发明的催化剂体系在 1-链烯烃的聚合中，显示出短的诱导时间。

在使用前，也可在悬浮液中或者在气相中，例如借助乙烯和/或 α -烯烃、一氧化碳或三乙基硼烷还原待用于本发明的所得铬催化剂，或者可通过甲硅烷基化对其进行改进。还原剂对铬（待还原的本发明铬催化剂中的铬）的摩尔比通常在 0.05:1 到 500:1 的范围内，优选 0.1:1 到 50:1，尤其是 0.5:1 到 5.0:1。

在悬浮液中，还原温度通常在 10 - 200°C 范围内，优选在 10 - 100°C 范围内，和压力在 0.1-500bar 范围内，优选在 1-200bar 范围内。

在流化床方法中的还原温度通常在 10 - 1000°C 范围内，优选 10 - 800°C，尤其是 10 - 600°C。气相还原通常在 0.1-500bar 的压力范围内，优选在 1-100bar 范围内，和尤其在 5-20bar 范围内进行。

在气相还原中，通常在流化床反应器中，借助惰性载体气流，例如氮气或氩气，流化待还原的铬催化剂。载体气流通常装载还原剂，在该情况下，在通常条件下为液体的还原剂优选具有至少 1mbar 的蒸汽压力。

本发明的铬催化剂非常适于使用烯烃聚合中已知的常规方法，例如在搅拌的高压釜或环管反应器中的溶液方法、悬浮液方法，搅拌的气相或气相流化床方法，在 20 - 300°C 和 5-400bar 的压力下，制备乙烯均聚物和乙烯与 α -烯烃的共聚物，其中可连续或分批地进行这些方法。因此，实施该方法的有利的压力和温度范围大大地取决于聚

合方法。

尤其在这些聚合方法中可使用 50 - 150 °C，优选 70 - 120 °C 的温度，和通常在 1 - 400 bar 的压力。作为溶剂或悬浮介质，可使用惰性烃类如异丁烷或者单体本身，例如在液化或液体状态下的较高级烯烃如丙烯、丁烯或己烯。悬浮液中的含固量通常在 10-80 wt% 范围内。可或者分批例如在搅拌的高压釜中，或连续，例如在管式反应器中，优选在管式反应器中进行聚合。尤其可使用如 US-3242150 和 US-3248179 中所述的菲利普斯 PF 方法。

在上述聚合方法当中，本发明优选气相聚合，尤其在气相流化床反应器中的气相聚合。已发现尽管加工步骤和喷雾干燥的载体材料可变，但在气相聚合中没有形成微细的粉尘。一般地，在比聚合物的软化点低至少数度的温度下进行气相聚合。也可以以缩合、超缩合 (supercondensed) 或超临界模式进行气相聚合。

非必要地，也可串联连接不同或类似的聚合工艺，以便形成聚合串接布置。然而，特殊的催化剂组合物使得可容易地由单一反应器获得本发明的聚合物。

可与乙烯共聚的合适的 α -烯烃的实例是分子中具有 3 - 15 个碳原子的单烯烃。这类非常合适的 α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和 1-十五碳烯，以及共轭和非共轭二烯烃，丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯和乙烯基环己烯。可使用这些单体的混合物。优选使用 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯，尤其是 1-己烯。

为了控制摩尔质量，在聚合中，有利地加入氢气作为调节剂。

已发现，有利地在元素周期表中的第一、二、三或四主族或第二过渡族的有机金属化合物存在下，使用本发明的催化剂，进行 1-链烯烃的聚合。有用的这类化合物是 homoleptic C_1-C_{10} -烷基锂、硼、铝或锌，如正丁基锂、三乙基硼烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丁基铝、三己基铝、三辛基铝和二乙基锌。烷氧化 C_1-C_{10} -二烷基铝如乙氧化二乙基铝以上非常适用的。也可使用二甲基氯化铝、甲

基二氯化铝、甲基多氯化铝或二乙基氯化铝。尤其优选正丁基锂作为有机金属化合物。上述有机金属化合物的混合物(其混合比不是关键的)通常也是有用的。

有机金属化合物：铬的摩尔比通常在 0.1:1 到 50:1 范围内，优选在 1:1 到 50:1 范围内。然而，由于在除去催化剂毒物的同时，还使用许多活化剂如烷基铝(用作清除剂)，因此所使用的量取决于其它起始材料中的杂质含量。然而，本领域的技术人员可容易地通过简单的试验确定最佳用量。

在上述聚合工艺中，本发明的铬催化剂也可与适于 α -烯烃聚合的另一催化剂一起使用。本发明的铬催化剂优选与常用于 α -烯烃聚合的另一承载的铬催化剂一起使用。例如在 WO92/17511 中公开了两种不同的承载的铬催化剂的用途。也可在聚合中同时使用本发明的两种或多种铬催化剂。尤其优选与承载的、非钛化铬催化剂一起使用本发明的铬催化剂，进行聚合，其中可根据上述的步骤 B) 到 D)，处理球形、喷雾干燥的载体材料的这一方法来制备所述承载的、非钛化铬催化剂。这种非钛化的、承载的铬催化剂的优选实施方案通常类似于本发明钛化的铬催化剂的那些实施方案。可独立地或一起进行两种催化剂的活化。非钛化与钛化的铬催化剂的比例在 3: 1 到 1: 3 范围内，优选 2: 1 到 1: 3，和尤其优选 1: 1 到 1: 2。优选首先混合两种催化剂，然后将它们一起活化。这种组合得到特别有利的膜产品，其显示出良好的型坯稳定性和良好的机械性能。例如在 US-3798202 中公开了钛化和非钛化承载的铬催化剂的混合物，但此处仅在铬组分已施加到载体上之后，才进行钛化。对于该载体材料来说，这一顺序没有显示出本发明的优点。

可在使两种不同的菲利普斯催化剂，即钛化的铬催化剂与非钛化的铬催化剂与单体接触之前进行混合，然后将其一起引入到反应器中，或者可例如在多个端点处，将它们独立地计量到反应器中。

本发明所获得的乙烯均聚物和共聚物，其密度(根据 DIN 53479 测量)通常在 0.9–0.97 g/cm³ 范围内，优选在 0.92–0.96 g/cm³ 范围

内，和尤其优选在 $0.925\text{--}0.945\text{g/cm}^3$ 范围内，和熔体流动指数 MFI($190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$)在 $0\text{--}10\text{g}/10\text{min}$ 范围内，优选在 $0.01\text{--}1\text{g}/10\text{min}$ 范围内，和尤其优选在 $0.05\text{--}0.6\text{g}/10\text{min}$ 范围内，和高载荷熔体指数 HLMI($190^\circ\text{C}/21.6\text{kg}$)在 $1\text{--}50\text{g}/10\text{min}$ 范围内，优选在 $3\text{--}30\text{g}/10\text{min}$ 范围内，和尤其优选在 $5\text{--}25\text{g}/10\text{min}$ 范围内，各种情况均在不同的负载(括号内)下，根据 DIN 53735 来测量。

重均摩尔质量 M_w 通常在 $10000\text{--}7000000\text{g/mol}$ 范围内，优选在 $100000\text{--}500000\text{g/mol}$ 范围内。摩尔质量分布 M_w/M_n (根据 GPC(凝胶渗透色谱法)方法，在 $1,2,4\text{-三氯苯}$ 中，在 135°C 下，相对于标准聚乙烯测量)通常在 $3\text{--}50$ 范围内，优选在 $8\text{--}30$ 范围内，和尤其优选在 $15\text{--}30$ 范围内。

一般地，在反应器中熔融所生产的乙烯聚合物并在挤出机中均化。因此，挤出物的熔体流动指数和密度可不同于粗聚合物的相应参数，但仍然在本发明的范围内。

使用本发明所制备的催化剂进行的烯烃聚合可用于制备乙烯的均聚物或乙烯与最多 10wt\% 含 $3\text{--}12$ 个碳原子的单体的共聚物。优选的共聚物含有基于聚合物的 $0.3\text{--}1.5\text{mol\%}$ 己烯，和尤其优选 $0.5\text{--}1\text{mol\%}$ 己烯。

本发明的乙烯共聚物也可形成与其它烯烃聚合物的混合物，尤其是与乙烯均聚物和共聚物的混合物。一方面，可使用多种铬催化剂，通过上述的同时聚合，从而制备这些混合物。另一方面，也可简单地通过随后将本发明的聚合物与乙烯的均聚物或共聚物混合，获得这些混合物。优选的混合物含有可使用本发明的铬催化剂，通过聚合制备的第一部分和使用承载的非钛化的铬催化剂(可通过包括步骤 B)到 D)的方法来制备)，通过聚合制备的第二部分。这些混合物的 MFI、HLMI、密度、共聚单体含量、 M_w 和 M_w/M_n 同样优选在使用仅仅一种本发明含钛的铬催化剂所制备的聚合物的范围内。

优选共聚物、聚合物混合物和掺合物也可进一步包括本身已知的助剂和添加剂，例如加工稳定剂、抗光和热作用的稳定剂，常用的添

添加剂如润滑剂、抗氧剂、抗粘连剂和抗静电剂，还可能是着色剂。本领域的技术人员熟悉这些添加剂的类型和用量。

然后也可通过接枝、交联、氯化、官能化或本发明技术人员已知的其它改性反应来改性本发明的聚合物。

本发明的聚合物非常适于，例如在吹塑薄膜工厂内高产量地生产薄膜。含本发明聚合物的薄膜具有良好的机械性能。还值得的注意的是在吹塑薄膜的生产中的高型坯稳定性。

以该方式获得的薄膜尤其适于包装部分和重负载的袋子以及食品部分。此外，该膜仅显示低的粘连倾向，和在即使没有或仅在少量添加的润滑剂或抗粘连剂情况下，可通过机器进行控制。

本发明的菲利普斯催化剂具有特别意想不到的优点。它非常适于在气相流化床聚合中，通过常规和已知粒子的形成方法，使乙烯均聚和共聚。此处高产量地得到优良流变学和良好可加工性的聚合物(共聚物)，其熔体流动指数为 0-1g/10min，和高载荷熔体指数为 1-50g/10min，和熔体流动比(HMFI/MI)为 50-200。在吹塑薄膜的生产中，当这些聚合物(共聚物)离开挤出机模头时，仅显示出非常轻微的溶胀。借助本发明的菲利普斯催化剂制备的聚合物(共聚物)因此尤其适于吹塑薄膜的生产和吹塑模制。

下述实施例阐述本发明。

催化剂的产量 P/C 是指以 g 为单位，所分离的聚合物量/所使用的菲利普斯催化剂的用量。

通过 IR 光谱测量乙烯/1-链烯烃共聚物中的共聚单体含量(%C₆)、每 1000 个碳原子的聚合物链中的甲基侧链含量(CH₃/1000)及其密度。

借助自动的 Ubbelohde 粘度计(Lauda PVS 1)，使用蔡烷作为溶剂，在 130°C 下测量 eta 值(根据 ISO 1628，在 130°C 下，0.001g/ml 蔡烷下测量)。

使用基于 DIN 55672 中的方法，借助高温凝胶渗透色谱，在下述条件下测定摩尔质量分布和平均 Mn、Mw 和由其衍生的 Mw/Mn：溶

剂：1, 2, 4-三氯苯，流速：1ml/min，温度：135°C，使用标准 PE 进行校正。

根据 DIN 53373 测定 Dyna 值。

根据 ISO 1133 测定 HLMI。

根据 ASTM D12709/A 测定落锤值。

根据 ISO 1183 测定密度。

在下表中所使用的缩写：

T	聚合过程中的温度
M _w	重均摩尔质量
M _n	数均摩尔质量
E _{t_a}	粘度
密度	聚合物密度 M _w 重均摩尔质量
HLM _I	在 190°C 和 21.6kg 下的熔体流动指数
MI	在 190°C 和 21.16kg 下的熔体流动指数
%C ₆	聚合物中的共聚单体含量

实施例和对比实验

实施例 1：制备本发明的催化剂

所使用的载体是喷雾干燥的硅胶，其 BET 表面积为 520m²/g，和孔体积为 1.26ml/g。

这种载体材料例如可以以商品名 Syopol®2101 商购于 Grace。在 130°C 和 减压 (<10mbar) 下干燥 15kg 硅胶 7 小时。冷却之后，加入 0.5 l 甲酸 40 l 庚烷溶液，和搅拌该混合物 30 分钟。随后加入 3.9 l 四异丙氧化钛，同时搅拌。1 小时后，蒸馏掉溶剂。随后将(钛化)载体与 600g 硝酸铬 (Cr(NO₃)₃*9H₂O) 在 20 l 甲醇中的溶液混合，搅拌混合物 1 小时，然后蒸馏掉溶剂。以该方式获得的预催化剂含有 0.5wt% 的铬和 3.6wt% 的钛。

在气相流化床中活化预催化剂。在该活化步骤中，将其加热到 650°C 的所需最终温度，同时借助空气进行流化。保持最终温度 10 小时，随后将气体变成氮气并冷却催化剂。

实施例 2 和 3: 气相聚合

在直径 0.5m 的流化床反应器中进行聚合。反应器温度见表 1，和反应器中的压力为 21bar。反应器气体具有下述组成：56% 体积乙烯、2% 体积己烷和 1-己烯的体积见表 1。由此可简单地用 42 减去表 1 所示的己烯量（% 体积），计算含氮量（% 体积）。所使用的催化剂是如实施例 1 所述而获得的催化剂。

表 1

实施例	C6 ² [% 体积]	T [°C]	活性 [g PE/g cat]	HLMI [g/10min]	Eta [dl/g]	密度 [g/cm ³]	Mw [g/mol]	Mw/Mn
2	0.77	106	5871	12.5	3.4	0.9319	335247	23.6
3	0.77	105.3	5767	10.0	3.0	0.9325	282470	23.6

¹所有数据或聚合物性能是以直接从聚合中获得的聚合物为基准

²反应器中的己烯 % 体积

对比例 C1:

所使用的载体材料是来自 Grace 的粒状硅胶 Sylopol®332，其 BET 表面积为 325m²/g 和孔体积为 1.79ml/g。将 18kg 硅胶与 280g 硝酸铬在 30 l 甲醇中的溶液混合，并蒸馏掉溶剂。以该方式获得的预催化剂含有 0.2wt% 的铬。

在气相流化床中焙烧该预催化剂，在该焙烧中，将流化床加热到 700°C 的最终温度，保持该温度 10 小时，随后将气体变回成氮气并冷却催化剂。通过与实施例 2 和 3 相类似的方法，使用 0.32% 体积的己烯，在 110°C 下进行聚合。

对比例 C2:

作为预催化剂，使用可商购的催化剂 EP 350HiTi (Grace)，即含 1wt% 铬和 3wt% 钛，且 BET 表面积为 502m²/g 和孔体积为 1.95ml/g 的粒状硅胶。

在气相流化床中焙烧该预催化剂，在该焙烧中，将流化床加热到 575°C 的最终温度，保持该温度 10 小时，随后将气体变回成氮气并冷却催化剂。通过与实施例 2 和 3 相类似的方法，使用 0.32% 体积的己

烯，在 109℃下进行聚合。

对比例 C3:

所使用的载体是实施例 1 的喷雾干燥的硅胶，其 BET 表面积为 $520\text{m}^2/\text{g}$ 和孔体积为 1.26ml/g 。将 18kg 硅胶与 420g 硝酸铬在 23 l 甲醇中的溶液混合，并蒸馏掉溶剂。以该方式获得的预催化剂含有 0.3wt%的铬。

在气相流化床中焙烧该预催化剂，在该焙烧中，将流化床加热到 750℃的最终温度，保持该温度 2 小时，随后将气体变回成氮气并冷却催化剂。通过与实施例 2 和 3 相类似的方法，使用 0.33%体积的己烯，在 107.4℃下进行聚合。

对比例 C4:

通过与对比例 C3 相类似的方法，制备预催化剂。

在气相流化床中焙烧该预催化剂，在该焙烧中，将流化床加热到 750℃的最终温度，保持该温度 10 小时，随后将气体变回成氮气并冷却催化剂。通过与实施例 2 和 3 相类似的方法，使用 0.39%体积的己烯，在 107.5℃下进行聚合。

对比例 C5:

所使用的载体是喷雾干燥的硅胶，其 BET 表面积为 $310\text{m}^2/\text{g}$ 和孔体积为 1.54ml/g 。将 18kg 硅胶与 720g 硝酸铬在 23 l 甲醇中的溶液混合，并蒸馏掉溶剂。随后加入 3.5 l 异丙氧化钛在 20 l 庚烷中的溶液，同时搅拌。1 小时后，蒸馏掉溶剂。以该方式获得的预催化剂含有 0.5wt%的铬和 3wt%的钛。

在气相流化床中焙烧该预催化剂，在该焙烧中，将流化床加热到 750℃的最终温度，保持该温度 2 小时，随后将气体变回成氮气并冷却催化剂。通过与实施例 2 和 3 相类似的方法，使用 0.9%体积的己烯，在 105.8℃下进行聚合。在聚合过程中，该催化剂导致结块和沉积在反应器中。

实施例 4；制备本发明的催化剂

所使用的载体是喷雾干燥的硅胶，其 BET 表面积为 $310\text{m}^2/\text{g}$ 和孔

体积为 1.54ml/g(参见 C5)。

在 130°C 和减压(<10mbar)下干燥 18kg 硅胶 7 小时。冷却之后，加入 3.5 l 异丙氧化钛在 20 l 庚烷中的溶液。1 小时后，蒸馏掉溶剂。随后将(钛化)载体与 720g 硝酸铬(Cr(NO₃)₃*9H₂O)在 23 l 甲醇中的溶液混合，搅拌混合物 1 小时，然后蒸馏掉溶剂。以该方式获得的预催化剂含有 0.5wt% 的铬和 3wt% 的钛。

在气相流化床中焙烧预催化剂。在该焙烧中，将流化床加热到 750°C 的最终温度，保持该温度 2 小时，随后将气体变回成氮气并冷却催化剂。通过与实施例 2 和 3 相类似的方法，使用 0.9% 体积的己烯，在 105.7°C 下进行聚合。在聚合过程中，该催化剂不导致结块和沉积在反应器中。

薄膜的生产

对比例 C1 - C4、C6 和实施例 2

为了比较，加工使用本发明的催化剂制备的粒化 PE 粉末与没有根据本发明的那些 PE 粉末，以生产薄膜。使用实施例 2 和 C1 - C4 的乙烯共聚物。另外，以相同方式加工商业产品(Finathene HF513=对比例 C6)。下表 2 给出了粒化的 PE 产品的性能概况。

在 ZSK 40 挤出机(Werner & Pfleiderer)上进行粒化。作为稳定剂，向 PE 批料中加入 500ppm 的 Irganox®1076 和 1000ppm 的 Irgaphos®168(Ciba)。在 100kg/h 的产量下，PE 熔体的温度(熔融温度)为 200°C。

在下述设置下，在获自 WindmÖller and Hölscher 的薄膜吹塑机上进行薄膜的生产：模头直径：100mm，模口间隙：1.2mm，熔融温度：225°C，熔体压力相应于表 2，发泡比：1:4，辊颈程度：900mm，薄膜厚度：20 μm。聚合物产量为 50 kg/h。

本发明的聚合物在薄膜吹塑机的挤出模头处产生低的熔体压力增加，显示出良好的型坯稳定性，和薄膜具有显著降低的斑点。

在使用实施例 2 的聚合物的薄膜生产中，在没有泵吸(pumping)型坯的情况下，以 1:5 的发泡比和 110m/s 的排出速度，可生产厚度

为 5 μm 的薄膜。

表 2

实施例	HLM ¹ [g/10min]	Eta [dL/g]	密度 [g/cm ³]	% C ₆ ² [% 重量]	M _w [g/mol]	M _w /M _n
2	17.5	2.83	0.9328	4.5	265782	23.8
C1	14.0	3.3	0.9341	3.5	245154	10.9
C2	15.4	3.62	0.9364	2.9	294577	19.4
C3	13.9	3.21	0.9343	3.1	266769	11.4
C4	16.6	2.83	0.9338	2.9	300726	17.1
C6	14.5	2.9	0.9337	4.4	317716	20

实施例	熔体压力	斑点分布状况			落锤冲击强度	Dyna [Nm/mm]
		20–50 μm	50–100 μm	100–200 μm		
2	344	9	0	0	167	10.1
C1	377	86	9	0	144	7.7
C2	376	8	2	1	155	9.8
C3	409	3	0	0	200	11.9
C4	350	36	3	0	160	10.1
C6	370	59	7	0	200	12

¹ 所有聚合物性能数据是以粒状聚合物为基准

²C₆ = 在聚合物中掺入的 1-己烯

³ 每平米薄膜上的斑点，其中显微测定斑点的大小。

实施例 5

使用在 28 L 庚烷中的 3.47 L 四异丙氧化钛和在 25 L 甲醇中的 1443g 硝酸铬(Cr(NO₃)₃*9H₂O)，重复实施例 4。以该方式获得的预催化剂含有 1wt%的铬和 3wt%的钛。

通过与实施例 4 相类似的方法，但在 580°C 下同样进行焙烧。

以与实施例 2 和 3 相类似的方式，使用 0.7% 体积的己烯，在 107

℃下，在气相中进行聚合。得到聚合物，其密度为 0.936g/cm³(在聚合物中含 3.8wt%C₆)、HLMI 为 15.7g/10min, eta 值为 2.63dl/g, M_w 为 238732g/mol, M_w/M_n 为 22.03。以与之前的实施例相应的方式，由该聚合物生产膜。在挤出过程中熔体压力为 328。薄膜的 Dyna 值为 8Nm/mm 和落锤冲击强度为 160g。

实施例 6

重复实施例 4，但仅使用在 25 l 甲醇中的 720g 硝酸铬(Cr(NO₃)₃*9H₂O)，而没有加入四异丙氧化钛。以该方式获得的预催化剂含有 0.5wt% 的铬。

将该催化剂与实施例 5 的催化剂按 1:1 的比例混合。通过与实施例 4 相类似的方法，但在 550℃下同样进行焙烧。

以与实施例 2 和 3 相类似的方式，使用 0.98% 体积的己烯，在 105.4 ℃下，在气相中进行聚合。得到聚合物，其密度为 0.9324g/cm³(在聚合物中含 4.9wt%C₆)、HLMI 为 9.2g/10min, eta 值为 3.06dl/g, M_w 为 324844g/mol, M_w/M_n 为 26.45。以与之前的实施例相应的方式，由该聚合物生产膜。在挤出过程中熔体压力为 386。薄膜的 Dyna 值为 12.4Nm/mm 和落锤冲击强度为 197g。