
专利文献调查

编号: 86-02

总号: 002

线型低密度聚乙烯

中国石油化工总公司发展部

一九八六年十一月

前 言

为了保护发明创造专利权，鼓励发明创造，有利于发明创造的推广应用，促进科学技术的发展，适应社会主义现代化建设的需要，我国从1985年4月1日开始执行《中华人民共和国专利法》。这是我国的一件大事，科学技术工作应当适应这种新形势。

实行专利制度，专利申请人员尽公开其发明的义务，然后享受有限度独占的权利；公民在不能任意仿造发明的同时，可以享受新技术及时公开所带来的好处，即可以做到知己知彼、互相启发、避免重复、激励创新，使整个社会的发明活动生气勃勃。

专利文献是专利制度的产物。平常所说的专利文献，主要是指专利说明书、也是指专利公报、专利文摘、专利题录、专利分类表等检索工具书。专利说明书是技术文件和法律文件的结合体，与别类文献相比，具有如下特点：

1、内容广泛，包括技术情报、法律情报和经济情报。据报导，世界上每年发明成果90~95%可以在专利文献中查到。

2、反映新技术快，许多国家实行早期公开制，一项专利申请提出后，18个月就予公布。

3、内容详尽，专利说明书深度能达到一般内行人能据以实施的程度。

4、专利文献格式和体裁统一，并有通用的国际专利分类编号，便于查阅和计算机检索。

据报导，经常查阅专利文献可以缩短研究开发时间60%，节省研究开发费用40%。

鉴于上述原因，我们开始有系统地组织专利文献调查，以配合和促进总公司科学技术的研究开发和推广应用工作。但限于人力，只能陆续开始，逐步展开。这次将1985年下半年检索的聚丙烯和线型低密度聚乙烯两种树脂产品的专利文献列出，并将其中一部分译成中文，印刷成册，供有关单位参考。今后将对这两个产品的专利文献进行跟踪调查，也将陆续开展对其他石化产品的专利调查，希望得到各方面的支持和协助。

时间短促，检索和翻译水平有限，疏漏和错误之处，欢迎指正。

中国石油化工总公司发展部

一九八六年十月

目 录

前 言

1. 烯烃聚合工艺和催化剂技术 (USP 4,077,904; 联碳公司) (1)
2. 乙烯聚合的球形催化剂, 制备工艺及应用 (USP 4,293,673; 联碳公司) (13)
3. 流化床反应器中制备低、中密度聚乙烯 (USP 4,011,382; 联碳公司) (28)
4. 用于共聚乙烯的催化剂组成 (USP 4,354,009; 联碳公司) (40)
5. 高撕裂强度聚合物 (USP 4,359,561; 联碳公司) (58)
6. 聚合催化剂及聚合工艺 (USP 4,324,692; BP 公司) (75)
7. 聚合催化剂 (USP 3,993,588; BP 公司) (80)
8. 聚合催化剂 (USP 4,082,692; BP 公司) (86)
9. 立式内冷流化床反应器系统的放热聚合反应及其设备 (USP 4,255,542;
联碳公司) (91)
10. 用于乙烯聚合反应的聚合催化剂、制备方法及应用 (USP 4,427,573;
联碳公司) (106)
11. 用于 α -烯烃聚合的高效催化剂组成 (USP 4,481,301; 摩比尔公司) (122)
12. 乙烯共聚物的浸渍聚合催化剂, 制备工艺及应用 (USP 4,302,566; 联碳公司) ... (152)
13. 在流化床反应器中乙烯共聚物的低压法制备工艺, 制备的共聚物和由它们制取的
薄膜 (EP 0004645; 联碳公司) (169)
14. 浸渍聚合催化剂及其制备工艺 (EP 0091135; 联碳公司) (187)
15. 浸渍于二氧化硅上的催化剂, 其制备工艺和乙烯聚合中的应用 (EP 0043220
A1; 联碳公司) (204)
16. 改进乙烯共聚的催化剂 (EP 0080052 A2; 联碳公司) (223)
17. 流化床反应器中制备低密度聚乙烯共聚物 (EP 011308 A1; 联碳公司) (239)
18. 乙烯共聚物的制法 (特开昭59-47209; 日本三井石化工业公司) (259)
19. 浸渍聚合催化剂, 制备工艺和乙烯共聚中的应用 (EP0004647A2; 联碳公司) ... (267)
20. 丙烯聚合物组成物及其制法 (EP 0089691; 联碳公司) (284)
21. 乙烯共聚的改进工艺 (EP 0083456; 联碳公司) (298)
22. 聚合催化剂 (EP 085207 A2; BP公司) (310)
23. 用于乙烯共聚反应的浸渍催化剂、制备工艺和用途 (USP 4,379,759;
联碳公司) (317)
24. 乙烯共聚用催化剂组成 (USP 4,439,648; 联碳公司) (335)
25. 球状聚合催化剂的制法及其在乙烯聚合作用中的应用 (USP 4,376,062;
联碳公司) (350)
26. 流化床反应器中制造乙烯共聚物 (USP 4,302,566; 联碳公司) (365)

美国专利说明书 4,077,904号

专利名称：烯烃聚合工艺和催化剂技术

发明人：Allen Noshay, East Brunswick;

Frederick John Karol, Belle Mead, both of N.J.

受让人：Union Carbide Corporation, New York, N.Y.

申请号：700,843

申请日期：1976年6月29日

专利权日：1978年3月7日

国际专利分类号（第二版）：CO 8 F 4/02; CO 8 F 4/78

美国专利分类号：252/429 R; 252/441; 526/130; 526/170

检索范围：252/429 R, 441

参考文献：美国专利

3,445,367 5/1969 Kallenbach 252/441 X

3,709,853 1/1973 Karapinka 260/683.15 D

3,761,427 9/1973 Regier 252/441

主审查员：Patrick P. Garvin

专利律师或事务所：Bernard Francis Crowe

摘 要

使有机铬化合物沉积在低温氟化的二氧化硅载体上制得可用于乙烯聚合及乙烯与其它烯烃共聚的催化剂

申请专利权利要求14项，无图

发明背景

本发明介绍在以二氧化硅（特别是氟化二氧化硅）作载体的有机铬化合物存在下，乙烯均聚或乙烯与其它烯烃共聚。

乙烯可以在低于或高于1000磅/英寸压力下，用沉积在二氧化硅、硅石-氧化铝、氧化钽、氧化锆等无机氧化物载体上的有机铬化合物作催化剂均聚或与其它烯烃共聚。业已发现，在把过渡金属沉积在载体上以前，有必要干燥载体除去水分，并在至少300°C，最好500~850°C活化4~8小时。活化这一步可从载体上除去OH基并提供过渡族金属化合物沉积的活性中心。

即使这些烯烃聚合催化剂是在这样严格的条件下制备的，从工业观点看，其实用性仍有问题，催化剂重现性难于控制，在长时间高温条件下，活化设备也易烧坏。

以前的工艺不能提供一个可供选择的, 低温制备二氧化硅附载有机铬化合物催化剂的方法, 用这种催化剂能得到分子量分布狭窄的聚合物, 还能维持高的聚合活性和氢敏感性。

发明概述

工业上用于乙烯聚合或与其它 α -烯烃共聚的有机铬化合物催化剂组成, 是用二氧化硅载体制备的, 该二氧化硅用其重量的10% (最好为1~9%) 的氟化剂, 在100~400°C氟化制备的。

本发明较好的催化剂组分是在上述的氟化二氧化硅载体上, 沉积大约0.1~15% (重量) (按上述催化剂组成总重量计) 的有机铬化合物。更好的催化剂组成有机铬含量是0.5~10% (重量)。

用作本发明催化剂组成的载体的二氧化硅, 是具有高表面积的多孔材料。表面积大约为50~1000米²/克。孔径大约为25~200Å。为用于流化床反应器工艺, 载体颗粒最好能够再次分割, 这就意味着在下述流化床中使用和在流化床上有增长的聚合物时, 载体颗粒可以破裂, 自行扩展成许多低催化剂残留量的颗粒。

可以使用任意等级的二氧化硅, 但具有表面积约为350米²/克, 孔径200Å的微球型中等密度的二氧化硅 (MSID) (W.R Grace等人制备的G-56级) 最理想。此外, W.R Grace等人设计的G-968二氧化硅比表面积为700米²/克, 孔径为50~70Å, 也是满意的。通过用不同等级的二氧化硅载体, 有可能控制聚合物熔融指数和生产率的变化。

当把这里所说的有机铬化合物并入高比表面积的多孔二氧化硅载体时, 在催化剂表面和孔中形成了活性中心。虽不指望联系到任何聚合理论, 但可以确信, 聚合物会开始在载体催化剂表面及孔内成长。在流化床中, 当孔内长大的聚合物变得足够大, 就会使载体破裂, 暴露附载型催化剂内孔和孔内新的催化中心。这样, 流化床载体催化剂在有效期内可多次分割, 有利于催化剂残余量低的聚合物生产, 从而不再需要从聚合物颗粒中回收催化剂。如果载体太大, 就会抵制破裂, 阻止了催化剂的分割, 造成了催化剂的浪费。此外, 大载体还可以贮热, 易使流化床形成过热点。

本发明的独特之处还在于二氧化硅载体的氟化可在100~400°C或200~400°C或200~300°C等比较低的温度范围内进行。但这并不是说不能用预热方法, 如果需要, 也可预热900°C。当氟化温度由100°C升高到400°C时, 氟化剂的用量可减少。确信, 这是由于加热可促进OH基从二氧化硅载体表面移出, 因而只有较少的硅烷醇基需要与氟化剂联结之故。

适当的氟化剂有以下几种, 当然并不只限于这些: HF、(NH₄)₂SiF₆、NH₄F、NH₄BF₄、Zn(BF₄)₂、Ni(BF₄)₂、Cd(BF₄)₂、Sn(BF₄)₂、Fe(BF₄)₂、(NH₄)₂TiF₆等。

一般说, 氟化剂是在所应用的活化条件下, 可以产生HF的任意化合物。这些化合物在参考文献所列举的美国专利3,130,188 (Hogan) 和3,445,367 (Kallenbach) 中有所披露。

本发明所用的有机铬化合物是以介键与铬结合的环戊二烯基或熔融的环戊二烯基化合物。包括二茂铬 (Chromocene) 化合物, 如结构如下的二环戊二烯基铬 [II]:

这里R和R'是碳原子数1~20的烃基, n和n'是0~5的整数。R和R'烃基可以是饱和

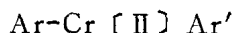
的，也可以是不饱和的。可以是甲基、丙基、丁基、戊基、烯丙基等脂族烃基，也可以是环戊基、环己基、环庚基等脂环基，也可以是苯基、萘基等芳基。

在本发明中可用于二氧化硅载体催化剂的二茂铬（Chromocene）化合物可按照列于参考文献的美国专利2,870,183和3,071,601中披露的方法制备。

除上述所披露的有机铬化合物以外，可作为催化剂用于本发明的二氧化硅载体上的其它有机铬化合物还有熔融的环状二茛基铬和二萘基铬化合物〔II〕。这些均在1975年12月29日申请（申请号644,814），1977年3月29日公布在美国专利4,015,059中有所披露。

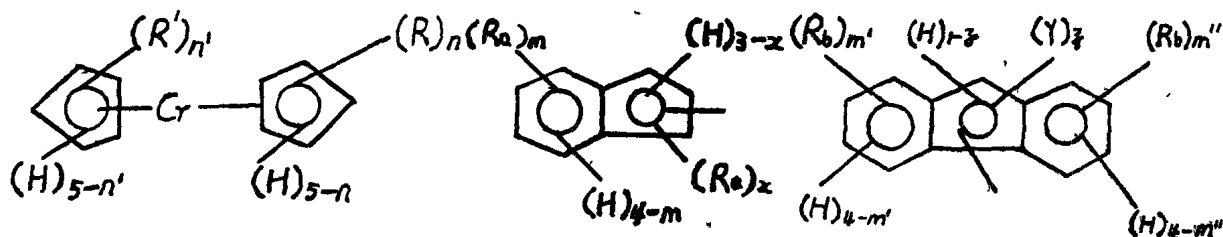
这些专利申请的内容，这里均作为参考。这些附载的熔融化合物的用量约为0.001~25%（重量）或更多，计算以熔融环状化合物和二氧化硅载体的总重量为基础。这些熔融化合物沉积在本发明的二氧化硅载体上的方式与上述的二茂铬化合物相同。这些附载型的熔融环状化合物可用作乙烯聚合催化剂。

这些熔融环状有机铬化合物的结构为：



Ar和Ar'可以相同也可以不同，是结构如下的茛基和萘基

这里两个R_a可以相同也可以不同，是C₁~C₁₀的烃基。m是0~4的整数。X为0、1、2、3。



这里两个R_b可以相同也可以不同，是C₁~C₁₀的烃基，m'和m''可相同也可不同，可0~4的整数。Y是H或R_b，Z是0或1。R_b烃基可以是饱和的，也可以是不饱和的，它们可以包括脂族烃基、脂环基和芳基。例如，可是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、环戊基、环己基、烯丙基、苯基和萘基。

有机铬化合物可单独使用，也可以彼此结合使用，最好使它们从溶液中沉积在二氧化硅载体上，可把二氧化硅载体浸渍在有机铬化合物的溶液中，然后在常压或减压下蒸发溶剂。有机铬化合物的沉积是在二氧化硅氟化处理之后进行的，也可以在氟化处理前进行。

所沉积在二氧化硅载体上的有机铬化合物的量可以为0.1~15%，但最好在10%左右。沉积0.5~10%（重量）的有机铬相当于0.1~3.0%（重量）的铬沉积在二氧化硅载体上，以二氧化硅载体和铬金属的总重量为基准。

用本发明的催化剂，乙烯可以均聚，也可以和1个或多个α-烯烃共聚。本发明中与乙烯共聚的α-烯烃含3~12个碳原子。这些α-烯烃可以是单烯烃，也可以是非共轭的双烯烃。

典型的单烯烃是丙烯、丁烯-1、戊烯-1、3-甲基丁烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、3

-乙基丁烯-1、庚烯-1、辛烯-1、癸烯-1、4,4-二甲基戊烯-1、4,4-二甲基己烯-1、3,4-二甲基己烯-1、4-丁基辛烯-1、5-乙基癸烯-1、3,3-二甲基丁烯-1。可用的二烯烃有1,5-环己二烯、二环戊二烯、乙基茚、降冰片烯等。

根据本发明技术制备的聚合物是密度通常为0.945~0.970克/毫升的固体材料。熔融指数等于或大于0.1~100分克/分钟。

最理想的聚合物是乙烯的均聚物。共聚物应至少含50%（重量），最好至少含80%（重量）的乙烯。

二氧化硅载体的氟化由两步组成，首先使氟化剂与二氧化硅载体混合，接着在约200°C或更高温度下活化。混合操作并不苛刻，可以用任何已知的混合技术进行。例如，一个简便的方法是简单地将氟化剂和二氧化硅载体在滚转装置干混30~60分钟。另一种方式是湿混，使二氧化硅和六氟硅酸铵水溶液（或其它溶剂）等氟化剂溶液打浆，然后在90°C汽提出溶剂。用简单的旋转真空蒸发器可在实验室设备中很方便的实现。活化氟化硅载体的温度取决于所使用的氟化剂种类和浓度。如果设想，二氧化硅载体表面含硅醇基团，即 SiOH ，那么载体上氟对硅醇基的比可用作氟化剂浓度效应和活化温度效应的量度。业已发现，用浓度5%、4%和3%的六氟硅酸铵，分别在200°C、300°C和400°C活化，可使活化二氧化硅载体上的硅醇基团的浓度恒定合理。在这二种条件下，使二茂铬化合物沉积在氟化硅（胶）载体上，所得催化剂的乙烯聚合活性大体相同。

各种氟化硅（胶）的氟化物的百分含量是用中子活化分析法测定的。

以氟化硅（胶）作载体的二茂铬乙烯聚合催化剂的效率，不仅在试验室规模的压力容器聚合反应上得到验证，也在中试流化床反应中得到验证。评价这些催化剂的标准有密度、熔流比、熔融指数、收率、颗粒大小、对氢敏感性及所得的聚烯烃的环己烷萃取量。

密度根据ASTM D-1505测定，用克/厘米³表示。测定所用试片是在120°C、1小时，使之达到平衡结晶度。

熔融指数根据ASTM D-1238在190°C测定，以分克/分钟表示。

流动速率根据ASTM D-1238测定，使用重量为熔融指数试验的10倍。

$$\text{熔流比 (MFR)} = \frac{\text{流动速率}}{\text{熔融指数}}$$

环己烷抽出量是通过测定环己烷回流抽提18小时，所抽出样品的百分数测定的。环己烷抽出量指标表示用特定催化剂形成的低分子量聚合物的数量。对于许多最终用途都希望环己烷的可萃取量较低。

颗粒大小是用筛分分析法测定的，以英寸表示颗粒直径。

乙烯的均聚及与其它 α -烯烃的共聚是使单体原料在足以引发聚合反应的温度压力下，与催化量的氟化硅（胶）载体附载的二茂铬催化剂接触实现的。如需要，可用惰性有机溶剂作稀释剂，以便于物料的操作。

聚合反应的温度范围为30°C，或较低，直到100°C或更高，很大程度上取决于操作压力，全部单体原料的压力，所用特定催化剂体系及催化剂浓度。所选择的操作温度也取决于所需要的熔融指数，因为在调节聚合物分子量时温度也是一个因素。在惰性有机介质中进行的传统淤浆法工艺或颗粒形成工艺中，温度范围最好控制在约30~100°C，对于大多数烯烃聚合反应，较高的聚合温度倾向于生产较低重均分子量的聚合物，也就是熔融指数较高的聚

合物。

压力值只要能满足引发聚合反应即可，可以是惰性气体作稀释剂的分压直到加压，到1,000,000磅/英寸²，或更高。适宜的压力范围是从常压到1000磅/英寸²，最适宜的值是20~800磅/英寸²。

如果惰性有机溶剂介质用本发明的工艺时，该溶剂在反应条件下，应对反应体系中所有其它的组分和产品是惰性和稳定的。但是，不需要惰性有机溶剂介质也可作生成聚合物的溶剂。可用的惰性有机溶剂有饱和脂族烃，如异戊烷、己烷、庚烷、异辛烷、净化煤油等；饱和环烷烃，如环戊烷、环己烷、二甲基环戊烷、甲基环己烷等；芳烃，如苯、甲苯、二甲苯等；氯化烃，如氯苯、四氯乙烯、三氯乙烯、邻二氯苯等。最好的溶剂介质是环己烷、戊烷、异戊烷、己烷和庚烷。

在希望聚合反应进行到高固体水平时，溶剂最好在反应温度下是液体。例如在低于聚合物和溶剂的溶解温度下操作时，工艺基本为淤浆工艺或悬浮聚合工艺。在这种工艺中，聚合物实际上从液体反应介质中析出，催化剂以最终分割的形式悬浮。

淤浆体系由聚合反应所用的溶剂及溶剂对生成聚合物的溶解温度决定。这样，在颗粒形成中，最希望的温度应低于聚合物在所选择溶剂中的正常溶解温度。例如，这样制得的聚乙烯在环己烷中的溶解温度大约为90°C，在戊烷中的溶解温度可能为100°C左右。这种形成颗粒的聚合体系的特点是：如果提供足够的搅拌，使单体与聚物料适当混合，那么即使在低温的情况下，也可以得到高的聚合物固体含量。尽管低温时，聚合速度慢，但单体似乎更易溶解在溶剂介质中，抵制了低聚合速率、低聚合物收率的倾向。

即使在淤浆的固体部分，单体似乎也具有重要的溶解性特点，这也是淤浆工艺的特点。只要提供足够的搅拌，就可以维持聚合温度，在淤浆中可得到尺寸范围很广的固体颗粒。经验表明，只要保证足够的搅拌条件，淤浆技术可产生固体含量高于50%的体系。淤浆工艺的固体百分含量最好为30~40%（重量）。

从溶剂中回收聚合物的过程可简化，只需要简单的过滤和干燥，不需要进行聚合物净化及催化剂的分离、提纯。聚合物中残余催化剂含量很少，以致它可留在聚合物中也不会感受到有害的影响。

如果溶剂用作主要的反应介质，那么最好在用于该工艺前进行蒸馏或进行其它方式的提纯，使其不含水、氧等有可能使催化剂中毒的杂质。用高表面积的二氧化硅、氧化铝、分子筛等吸附剂处理，有利于除去在聚合反应期间有可能降低聚合反应速度或有可能使催化剂中毒的痕量污染物。

聚合反应中，存在链转移剂——氢，可进一步控制聚合物分子量。这种现象叫做催化剂的氢敏感性。

试验表明，聚合反应中用氢量可从0.001~10克分子氢/克分子单体。但对于大多数的聚合反应，用0.001~0.5克分子氢/克分子单体即可得到充分的分子量范围。

用本发明催化剂的乙烯均聚或共聚反应也可在流化床反应工艺中完成。可用于此目的的流化床反应器和反应工艺的例证在英国专利1,253,063中有所披露。

下面的例子可进一步解释本发明。所有的分数和百分比除特别规定外，一概为重量分数和重量百分比。

实例1~4

A、氟化的二氧化硅载体的制备

将未干燥的G-952牌号(W.R.Grace等人)二氧化硅在不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 含量的水溶液中淤浆化,然后在低于 100°C 下真空汽提干燥。再将干燥的混合物在 200°C 活化24小时。这个技术提供的活化二氧化硅载体样品分别用二氧化硅重量2%、4%、5%、6%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 处理。控制B和C分别用10%和20%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 处理。

B、制备氟化二氧化硅附载的二茂铬聚合催化剂

将0.4克按上述方法制备的每一种活化二氧化硅与20毫克双环戊二烯基铬(II),在100毫升正己烷中的溶液浆化制备四种烯烃聚合催化剂样品。搅拌浆液30分钟,使铬化合物沉积在活化的载体上。按上述方法由A处理的二氧化硅制备对照样品A,但不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 。

按上述方法制备对照样品B和对照样品C。和其它实例一样,只是二氧化硅载体用较高浓度(10%和20%)的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 处理。

对照样品D是用含20毫克双环戊二烯基铬(II),在100毫升正己烷的溶液沉积在0.4克G-952级二氧化硅上制得的非氟化催化剂,该二氧化硅已按以3,709,853所述,事先在 600°C 加热24小时活化。

C、乙烯的淤浆聚合

体积为1000毫升的带搅拌的高压反应器在每一次反应中分别装入上述的4个催化剂和4个对照样品的浆液。容器充入特定的催化剂样品和对照样品后,使其密封,并用175磅/英寸²的乙烯和25磅/英寸²的氢气加压,总压约为200磅/英寸²,开始搅拌,反应器温度升至 $60\sim 70^\circ\text{C}$,在该温度下进行聚合反应60分钟,然后使反应器冷却至室温并卸压。

记录4个实例和4个对照样品的聚乙烯收率(以克计),结果列于表1。这些数据表明,催化剂活性取决于处理二氧化硅载体的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的浓度。最佳浓度值大约为5%(重量)。用最佳浓度 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 所做的催化剂相当于需要 600°C 高温活化24小时的非氟化二茂铬催化剂(对照D)。非氟化二氧化硅载体(对照A)催化剂的聚乙烯收率很差,与用10%和20% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 所制得的样品(对照B、C)相似。数据说明,二氧化硅载体应含少于10%(重量)的氟化剂。

表1 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 浓度对二氧化硅附载二茂铬聚合催化剂的影响

实 例	处理载体的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 重量%	活化温度 $^\circ\text{C}$	聚合60分钟后的聚乙烯收率,克
对 照 A	0	200	5
1	2	200	33
2	4	200	92
3	5	200	160
4	6	200	99
对 照 B	10	200	0
对 照 C	20	200	0
对 照 D	0	600	164

实例5~16

A、制备氟化的二氧化硅载体

氟化二氧化硅载体的制备同实例1，但二氧化硅与 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 是干混而不是用后者的水溶液。二氧化硅- $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 再加热 200°C 活化24小时。用4%、5%、6%（重量）的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 制备了三批氟化的二氧化硅载体。

B、制备氟化二氧化硅附载的二茂铬聚合催化剂

将4个不同量的A中制备的每种氟化二氧化硅载体与含20毫克二茂铬100毫升的正己烷打浆，得到分别用4%、5%、6%（重量） $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 处理的二氧化硅载体附载的含二茂铬5%、2.5%、1.3%和0.6%（重量）的催化剂。

对照E和F象实例1B那样制备，在沉积二茂铬前，非氟化的二氧化硅载体在 600°C 加热4~8小时活化。这些对照实例分别含5%和2.5%的二茂铬。

C、乙烯的淤浆聚合

用于评价上述催化剂和对照样品淤浆的乙烯聚合反应同实例1（C），只是在每次反应进行30分钟，而不是60分钟后比较聚乙烯的收率。

评价数据列于表2，说明氟化二氧化硅载体上的二茂铬含量较低时，催化剂活性较高。也表明在最优 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 和二茂铬含量时，催化剂活性与用以前技术制得催化剂（对照E、F）的活性相当或比它更好。

表 2 在二氧化硅附载聚合催化剂上二茂铬含量和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 浓度的关系

实 例	用于处理二氧化硅载体的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ （重量%）	氟化载体 的重量(克)	二茂铬含量 （重量%）	活化温度 （ $^\circ\text{C}$ ）	聚合30分钟后 聚乙烯收率（克）
5	4.0	0.4	5.0	200	166
6	4.0	0.8	2.5	200	212
7	4.0	1.6	1.3	200	236
8	4.0	3.2	0.6	200	237
9	5.0	0.4	5.0	200	123
10	5.0	0.8	2.5	200	227
11	5.0	1.6	1.3	200	235
12	5.0	3.2	0.6	200	236
13	6.0	0.4	5.0	200	37
14	6.0	0.8	2.5	200	92
15	6.0	1.6	1.3	200	150
16	6.0	3.2	0.6	200	209
对 照 E	0	0.4	5.0	600	205
对 照 F	0	0.8	2.5	600	218

实例17~19

A、氟化二氧化硅载体的制备

用不同的氟化剂制备氟化的二氧化硅载体。用实例5的方法使G-952级二氧化硅与5%（重量）的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、4.5%（重量） NH_4BF_4 或6.3%（重量）的 NH_4F 干混，然后在200°C加热24小时活化。

B、氟化二氧化硅附载的二茂铬聚合催化剂的制备

将A中所述的1.6克氟化载体与100毫升含20毫克二茂铬的正己烷打浆。这样得到的催化剂浆液含1.3%的二茂铬。按与上述对照E同样的方式制备的对照G催化剂浆液用作代表性的非氟化高温活化催化剂。

C、乙烯的淤浆聚合

用B中的三种氟化催化剂浆液和对照E催化剂浆液进行实例1C所描述的乙烯聚合反应，这三种氟化催化剂浆液含固体催化剂1.6克，对照E催化剂浆液含0.4克二氧化硅。以每种催化剂所得乙烯聚合物的收率，熔融指数和熔流比例于表3。数据表明，由三种氟化剂得到的聚合催化剂可相互比较，与非氟化的对照G催化剂也可比较。

表3 氟化合物结构对二氧化硅附载二茂铬聚合催化剂的影响

实 例	氟 化 剂		活化温度 (°C)	二氧化硅 重 量 (克)	聚合30分 钟后的聚 乙烯收率 (克)	聚 乙 烯 产 品 性 质	
	化 合 物	用以处理二氧 化硅载体的量 (重量%)				熔 融 指 数	熔 流 比
17	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	5.0	200	1.6	238	0.8	47
18	NH_4BF_4	4.5	200	1.6	208	0.7	42
19	NH_4F	6.3	200	1.6	212	1.2	42
对照 G	0	0	600	0.4	229	1.0	45

A、氟化二氧化硅载体的制备

使G-952级二氧化硅与含5.0、4.0、3.0和1.0%（以二氧化硅重量计）的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 水溶液打浆，之后干燥。使四种干燥的混合物分别在200°C、300°C、400°C、600°C加热24小时活化。按上述对照E催化剂的制备方式制备对照H催化剂，用作代表性的非氟化的高温活化催化剂。

B、氟化二氧化硅附载的二茂铬聚合催化剂的制备

将A中制备的每一种氟化载体16克与100毫升含20毫克二茂铬的正己烷打浆，制备烯烃聚合催化剂。制得的催化剂含1.3%（重量）的二茂铬用同样的方法制备对照H催化剂浆液。

C、乙烯的淤浆聚合

在B中制备的催化剂和对照样品E的浆液用例1C中的聚合方法评价。但聚合时间为30分钟。

评价数据列于表4。数据表明，由实例20~22低温氟化催化剂制备的聚乙烯的物理性质与用以前技术生产的非氟化催化剂相似。通过调节氟化剂浓度和活化温度可得到较高的聚合活性。数据也表明，高温氟化催化剂活性不比非氟化的高温活化催化剂高。

表 4 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 浓度和活化温度对乙烯聚合活性的影响

实 例	处理二氧化硅 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的量 (重量%)	活 化 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	聚合30分钟后 聚乙烯的收率 (克)	生 成 聚 乙 烯 的 性 质			
				熔 融 指 数	熔 流 比	密 度	环己烷抽出量 (%)
20	5.0	200	193	1.7	43	0.957	2.0
21	4.0	300	232	3.2	42	—	—
22	3.0	400	222	1.4	47	0.958	2.7
23	1.0	600	209	2.5	44	0.959	2.3
对照 H	0	600	195	3.6	38	0.963	1.5

实例 24~25

下面实例表明氟化剂与二氧化硅载体湿混和干混可提供相同活性的聚合催化剂，生成的乙烯聚合物有相同的流动性。

一种制备方法是使用 5% (重量) 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的水溶液处理 G-952 级二氧化硅。样品在 90°C 真空干燥后，在 200°C 活化 24 小时。

100 毫升含 20 毫克二茂铬的正己烷浆液与 3.2 克活化的氟化二氧化硅载体按上述方式混合。作为乙烯聚合催化剂的浆液按实例 1 C 的方式评价。但聚合时间为 30 分钟。所得聚乙烯的熔融指数和熔流比列于表 5。

为便于比较，另一个催化剂通过干混 G-952 级二氧化硅和 5% (重量) 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 制备，并在 200°C 活化 24 小时。

将含 20 毫克二茂铬的 100 毫升正己烷溶液与上述干法制备的 1.6 克活化氟化二氧化硅载体混合。再按实例 1 C 的方法评价催化剂浆液，聚合时间为 30 分钟。所得聚乙烯的熔融指数和熔流比列于表 5。数据表，用湿法和干法使二氧化硅和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 混合制备的催化剂表现了类似的活性。

表 5 二氧化硅与 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 湿混和干混的对比

实 例	处理二氧化硅 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的量 (重量%)	二 氧 化 硅	混 合 方 式	活化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	30 分钟聚合后 聚乙烯的收率 (克)	生 成 聚 乙 烯 的 性 质	
						熔 融 指 数	熔 流 动 比
24	5	3.2	湿	200	216	1.7	47
25	5	3.2	干	200	236	1.2	50

实例 26~27

本发明氟化催化剂的性质也可用乙烯与丙烯的共聚反应确定。

按上述方法 (用 4% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 处理载体，并在 200°C 活化) 制备氟化的 G-925 二氧化硅负载二茂铬催化剂。用实例 1 C 的方法进行乙烯均聚和乙烯、丙烯共聚。比较所得结果，并和对照 I 和 J 比较。I 和 J 是用制备上述对照 E 催化剂浆液的方法制备的非氟化的高温活化二氧化硅负载的二茂铬催化剂。

表 6 所列的聚合数据表明，低温氟化催化剂的共聚和均聚行为与非氟化的高温活化催化剂相似。

表 6 用 氟 化 催 化 剂 的 乙 烯 共 聚

实 例	用于处理二氧化硅活化温度 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的量 (重量%)		丙烯量 (克)	聚 合 反 应		生 成 聚 乙 烯 的 性 质		
		($^{\circ}\text{C}$)		时 间 (分)	收 率 (克)	熔融指数	熔流比	密度(克/毫升)
26	4.0	200	0	60	159	2.5	41	0.964
27	4.0	200	39	60	94	4.4	38	0.951
对照 I	0	600	0	30	168	4.2	41	0.963
对照 J	0	600	38	60	112	11.2	37	0.955

实例28~30乙烯的中试流化床聚合

用美国专利3,687,920叙述的流化床反应器和工艺证明了氟化二氧化硅附载的二茂铬催化剂在乙烯中试规模聚合的可用性。操作条件为：反应温度 95°C ，反应器中乙烯总压300磅/英寸²，聚合速度35磅聚乙烯/小时。列于表 7 的数据表明了各种参数，聚乙烯收率（以磅聚乙烯/磅铬 $\times 10^{-3}$ 表示）及聚乙烯产品性质。

这些数据说明，在流化床条件下，由低温（ 250°C ）氟化二氧化硅载体得到的含（以载体重量计）5%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的乙烯聚合催化剂与用以前技术制得的，必须在 800°C 高温下活化的非氟化催化剂（对照K）相似。

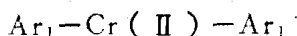
虽然该发明是以其较好的体现形式叙述的，有某种程度的特殊性，但可以理解，现在仅以例证的方式说明其较好的方式，还可有许多变化，均不偏离本发明的精神和范围。

表 7 乙 烯 在 中 试 流 化 床 装 置 的 聚 合

有 关 数 据	对 照 K	28	29	30
二氧化硅载体的活化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	800	250	250	250
处理二氧化硅的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 量 (重%)	0	1.5	5.0	5.5
二氧化硅载体上的二茂铬负载量 (重%)	3.3	2.5	2.5	4.8
铬生产率 (磅聚乙烯/磅铬 $\times 10^{-3}$)	331	132	345	240
$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$	0.06	0.10	0.07	0.07
熔融指数	5.9	3.8	5.0	7.2
熔流比	47	47	44	43
环己烷抽提量	1.6	2.7	1.7	1.4
密度克/毫升	0.965	0.964	0.956	0.963
聚乙烯平均粒径 (英寸)	0.016	0.011	0.015	0.015

权利要求范围

1. 含有至少一种有机铬化合物的催化剂组成，其结构为，

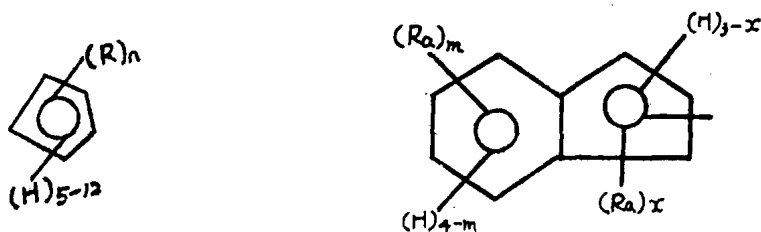


这里 Ar_1 是单价基团，可以是：

(1) 环戊二烯基，结构为：

这里 R 是1~20个碳原子的烃基， r 是0~5的整数。

(2) 茚基，结构为：

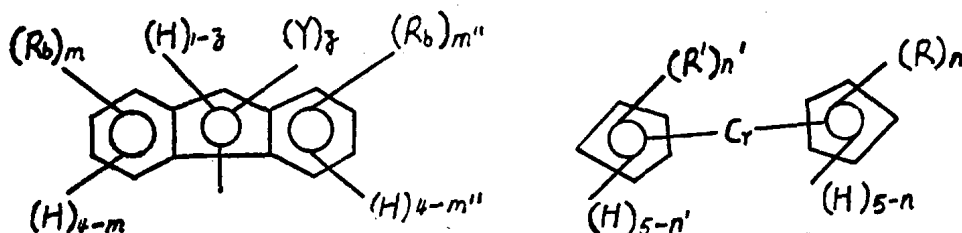


这里 R_a 是具有1~10个碳原子的烃基， m 是0~4的整数， x 是0~3的整数。

(3) 蒽基，结构为：

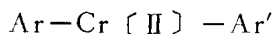
这里每个 R_b 均为1~10个碳原子的烃基，每个 m 和 m'' 均为0~4的整数。 Y 是 H 或 R_b ， z 是0~1的整数。沉积在二氧化硅载体上，二氧化硅用少于其重量10%（以载体重量计）的氟化剂在100°C~400°C氟化。

2、权利要求1所说的催化剂组成，其中有机铬化合物是二茂铬化合物，结构为：



这里 R 和 R' 是 $\text{C} \sim \text{C}_{20}$ 的烃基， n 和 n' 是0~5的整数。

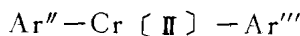
3、权利要求1所说的催化剂组成，其中有机铬化合物具有如下结构：



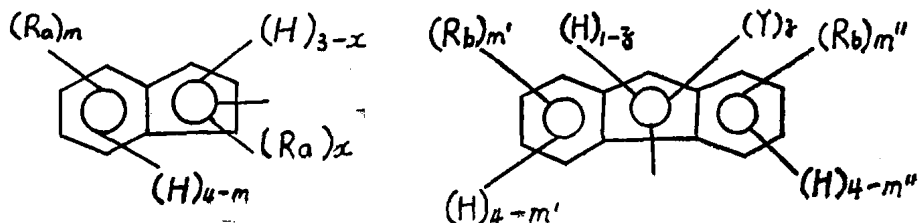
这里 Ar 和 Ar' 是相同的或不同的茚基，结构为：

这里 R_a 是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烃基， m 是0~4的整数， x 是0~3的整数。

4、权利要求1所说的催化剂组成，其中有机铬化合物，结构为：



这里 Ar'' 和 Ar''' 是相同和不同的蒽基，结构为：



这里 R_b 是1~10个碳原子的烃基， m' 和 m'' 是0~4的整数，Y是H或 R_b ，Z是0~1的整数。

5、权利要求1所说的催化剂组成，其中氟化剂是 $(NH_4)_2SiF_6$ 。

6、权利要求5所说的催化剂组成，其中大约为二氧化硅重1~9%(重量)的 $(NH_4)_2SiF_6$ 在200~400°C温度下使用。

7、权利要求1所说的催化剂组成，其中氟化剂是 NH_4BF_4 。

8、权利要求1所说的催化剂组成，其中氟化剂是 NH_4F 。

9、权利要求2所说的催化剂组成，沉积在二氧化硅载体上的二茂铬化合物的量大约为催化剂组分总重量的0.5~10%。

10、权利要求1的催化剂组成，其中二氧化硅载体在约200~300°C氟化。

11、权利要求1的催化剂组成，用于氟化二氧化硅载体的氟化剂量大约为二氧化硅重量的0.5~<10%。

12、制备二氧化硅附载型 α -烯烃聚合催化剂的工艺，包括：

(a)用少于载体重量10%的氟化剂，在约100~400°C氟化二氧化硅载体。

(b)用足够量的权利要求1所说的有机铬化合物处理氟化二氧化硅，以便把0.1~3%(重量)的铬(以元素计)沉积在载体上。

13、权利要求12所说的工艺，其中二氧化硅载体在200~300°C氟化。

14、制备二氧化硅附载型 α -烯烃聚合催化剂的工艺，包括：

(a)用权利要求1中所说的足够量有机铬化合物处理二氧化硅载体，以便把0.1~3%(重量)的铬沉积在载体上(按元素计)。

(b)用氟化剂在约100~400°C氟化处理的载体(a)。

美国专利说明书 4,293,673号

专利名称：乙烯聚合的球形催化剂、制备工艺及应用。

专利权日：1981年10月6日

发明人：Anthony D.Hamer; Frederick J.Karol, 新泽西州。

受让人：Union Carbide Corporation, 纽约, 纽约州

申请号：95,010

申请日期：1979年11月28日

有关美国申请资料：现已废止的Ser.No.974,013 (1978年12月28日)的继续

国际专利分类号：CO8F2/34; CO8F4/o2; CO8F10/o2

美国专利分类号：526/88; 252/429B; 526/97; 526/124;
526/125; 526/348.6; 526/352; 526/904

检索范围：526/125,88

参考文献：美国专利

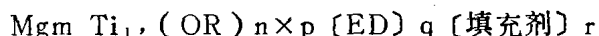
3,953,414	4/1976 Galli等	526/125
4,089,808	5/1978 Zucchini等	526/125
4,098,979	7/1978 Maemoto等	526/141
4,101,722	7/1978 Hogan等	526/106
4,110,523	8/1978 Schweier等	526/125
4,124,532	11/1978 Giannini等	526/114

主审查员：Edward J.Smith

专利律师或事务所：John S.Piscitello

摘 要

由选择的有机铝化合物和如下化学式的母体组成形成的催化剂组成，



式中，ED为选择的给电子化合物

R是C₁~C₁₄脂肪烃基或芳香烃基，或COR'，R'是C₁~C₁₄脂肪烃基或芳香烃基

X是Cl, Br, I或其混合物

填充剂是惰性的有机或无机化合物，并且以该组成的总重量为基准。

m是 $\geq 0.5 \sim \leq 56$

n是0或1

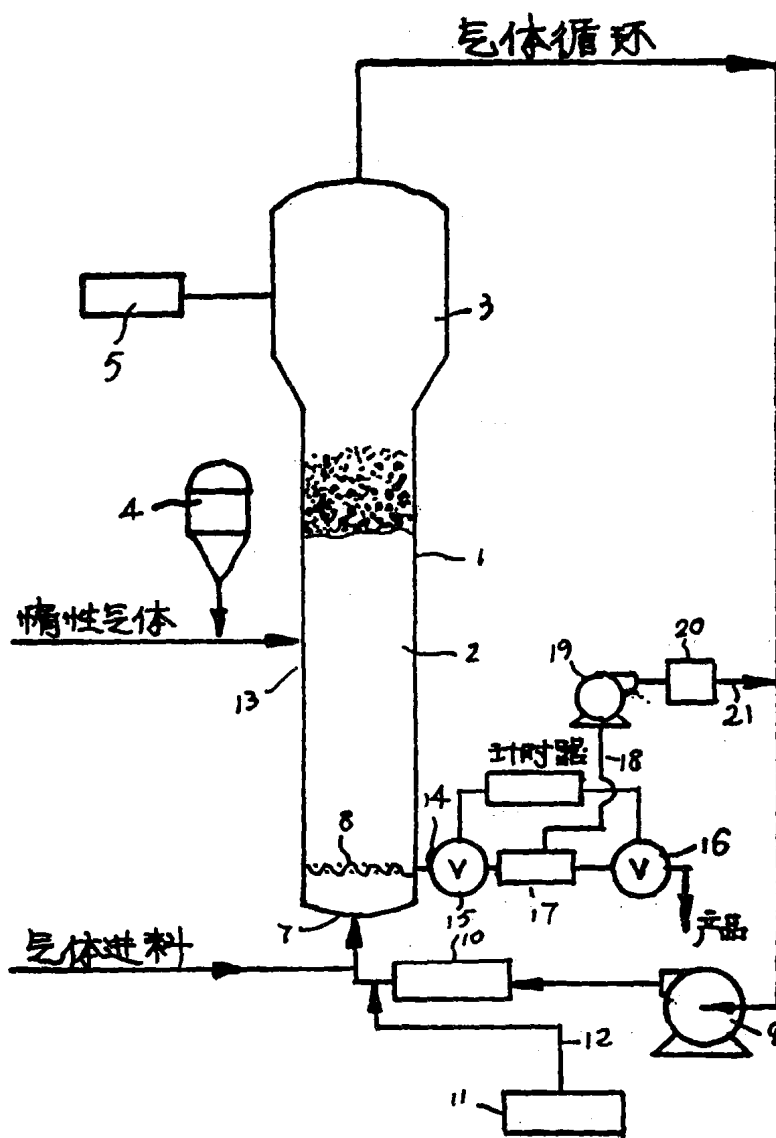
p是 $\geq 6 \sim \leq 116$

q是 $\geq 2 \sim \leq 5$

r是这样一个数值，它使填充剂在起始组成总重量中的比例约为10~95% (重)。

采用喷雾干燥法从上述给电子化合物浆液或溶液中制备上述母体组成的工艺，使用上述催化

专利权利要求 8, 附图 1



本专利申请是现已废止的1978年12月28日Ser. No. 974,013申请的继续。