(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102574944 B
(45)授权公告日 2014.10.29

(21)申请号 201080047008.3
(22)申请日 2010.08.17
(30)优先权数据
61/234,355 2009.08.17 US
61/334,251 2010.05.13 US
61/362,579 2010.07.08 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.04.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/045728 2010.08.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/022373 EN 2011.02.24
(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 J·D·西特伦
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王伦伟 李炳爱
(51)Int.Cl.
C08F 10/00(2006.01)
C08F 210/16(2006.01)

(56)对比文件
CN 1296499 A,2001.05.23, 说明书第1页第5段至第33页第1段.
US 6407188 B1,2002.06.18, 第1栏第5段至第12栏第2段.
US 6407188 B1,2002.06.18, 第1栏第5段至第12栏第2段.
US 2002/0026016 A1,2002.02.28, 第[0006]-[0109]段.
US 2002/0026016 A1,2002.02.28, 第[0006]-[0109]段.

审查员 梁振方

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

改善的烯烃聚合方法

(57)摘要

如果低聚反应催化剂具有约0.30至约0.55的舒尔茨-弗洛里常数,则改善了使乙烯与一系列α-烯烃共聚以形成支化聚乙烯的聚合方法,其中所述一系列α-烯烃通过乙烯低聚反应催化剂就地形成。这产生非常少的较高分子量的α-烯烃,这使得易于从聚烯烃产物中移除未反应的α-烯烃。

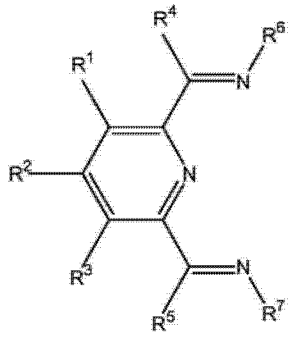
CN 102574944 B

1. 支化聚乙烯的制备方法，包括使乙烯与共聚反应催化剂和产生一系列 α－烯烃的低聚反应催化剂接触，其中产生所述系列 α－烯烃的所述低聚反应催化剂在工艺条件下具有 0.30 至 0.50 的舒尔茨－弗洛里常数。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述舒尔茨－弗洛里常数为 0.35 至 0.50。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述共聚反应催化剂为茂金属、铬、或齐格勒－纳塔催化剂。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述低聚反应催化剂为下式的配体的铁络合物：



(I)

其中：

R^1、R^2 和 R^3 各自独立地为氢、烃基、取代的烃基或惰性官能团，前提条件是 R^1、R^2、和 R^3 中彼此邻近的任何两个合在一起可形成环；

R^4 和 R^5 各自独立地为氢、烃基、取代的烃基、或惰性官能团，前提条件是 R^1 和 R^4 和 / 或 R^3 和 R^5 合在一起可形成环；并且

R^6 和 R^7 各自独立地为芳基或取代的芳基。

5. 权利要求 4 的方法，其中 R^4 和 R^5 均为甲基或氢，或 R^4 和 R^5 中的一个为甲基并且另一个为氢。

6. 权利要求 4 的方法，其中 R^6 和 R^7 为苯基或取代的苯基。

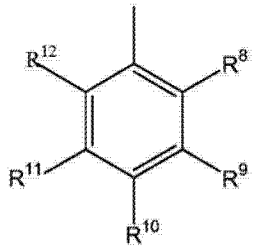
7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述共聚反应催化剂和所述低聚反应催化剂之一或二者均负载在载体颗粒上。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述共聚反应催化剂和所述低聚反应催化剂均负载在相同的载体颗粒上。

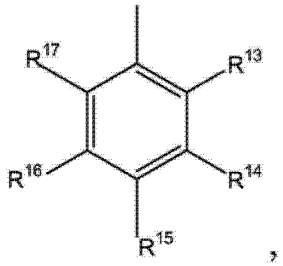
9. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述方法为连续的。

10. 权利要求 8 的方法，其中所述方法为气相、浆液或溶液方法。

11. 权利要求 4 的方法，其中 R^1、R^2 和 R^3 为氢，并且其中 R^6 为



并且其中 R^7 为



，

并且其中 R^4、R^5、R^8、R^{12}、R^{13} 和 R^{17} 中的两个独立地为甲基或乙基，并且 R^4、R^5、R^8、R^{12}、R^{13} 和 R^{17} 中其余的为氢，并且 R^9、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢、官能团、烃基、或取代的烃基。

12. 权利要求 1 或 2 的方法，其中还存在使乙烯均聚但不易使乙烯与 α－烯烃共聚的催化剂。

改善的烯烃聚合方法

发明领域

[0001] 如果低聚反应催化剂具有指定范围内的舒尔茨－弗洛里常数，则形成支化聚乙烯的聚合反应得到改善，其中存在乙烯共聚反应催化剂和形成一系列乙烯低聚物（为 α－烯烃）的乙烯低聚反应催化剂。

[0002] 发明背景

[0003] 烯烃（尤其是乙烯）的聚合形成聚烯烃是重要的商业方法，每年生产差不多数百万吨的此类聚合物。通过乙烯与一种或多种 α－烯烃共聚形成的支化聚乙烯是可用级聚乙烯之一。所得聚烯烃有时被称为线性低密度聚乙烯 (LLDPE)，参见例如 D.M.Simpson & G.A.Vaughan 的“Ethylene polymers，LLDPE”(Encyclopedia of Polymer Science and Technology，第 2 卷，John Wiley & Sons，New York（网络版）2005)，第 441-482 页，由此将所述文献以引用方式并入。通常通过将乙烯和一种或多种预形成 α－烯烃加入到聚合制程中，并且使它们与能够使这些烯烃共聚的催化剂体系接触来制得 LLDPE。

[0004] 然而，α－烯烃比乙烯自身更加昂贵，从而增加了所得共聚物的成本。已经研发出方法，其中除了共聚反应催化剂以外，还加入能够将乙烯低聚成 α－烯烃的催化剂，从而消除了单独加入 α－烯烃的需求，参见例如美国专利 6,297,338，由此将所述文献以引用方式并入。然而，在许多情况下，这些低聚反应催化剂产生一系列 α－烯烃例如 1－丁烯、1－己烯、1－辛烯、1－癸烯、1－十二碳烯等。由此制得的 α－烯烃可能不完全聚合，并且由于制得的较高分子量的烯烃不是非常易挥发的，因此这些较高分子量的烯烃难以从所得聚烯烃中移除。该问题已在美国专利 6,586,541 中得到解决，由此将所述文献以引用方式并入。然而，该专利中描述的方法需要至少一个额外的反应器空间，而且也将产生至少少量的与大部分产品不同的聚烯烃。这两个效应均是不可取的。因此，改善的方法(减少该制程中残余的 α－烯烃)是被期望的。

[0005] 报导各种烯烃同时发生低聚反应和聚合反应的其它文献是世界专利申请 90/15085、美国专利 No.5,753,785、5,856,610、5,686,542、5,137,994 和 5,071,927、C.Denger 等人的“Makromol.Chem.RapidCommun.”第 12 卷第 697-701 页(1991)、以及 E.A.Benham 等人的“PolymerEngineering andScience”第 28 卷第 1469-1472 页(1988)。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及制备支化聚乙烯的方法，包括使乙烯与共聚反应催化剂和产生一系列 α－烯烃的低聚反应催化剂接触，其中改善包括，产生所述系列 α－烯烃的所述低聚反应催化剂在工艺条件下具有约 0.30 至约 0.55 的舒尔茨－弗洛里常数。

[0008] 通过参照下列发明详述，可更好地理解本发明的其它特征和优点。

[0009] 发明详述

[0010] 在该详述中使用某些术语，并且其中一些定义如下。

[0011] “烃基”是指仅包含碳和氢的一价基团。可提及的烃基实例为未取代的烷基、环烷基和芳基。如果没有另外指明，本文烃基(和烷基)优选包含 1 至约 30 个碳原子。

[0012] “取代的烃基”是指包含一个或多个取代基的烃基，所述取代基在包含这些基团的

化合物经历的工艺条件下是惰性的(例如惰性官能团,参见下文)。而且,取代基基本上不会不利地影响聚合过程或聚合催化剂体系的运作。如果没有另外指明,本文(取代的)烃基优选包含 1 至约 30 个碳原子。“取代”的含义中包括包含一个或多个杂原子如氮、氧和 / 或硫的环,并且其中取代烃基的自由价可连接在杂原子上。在取代的烃基中,所有氢均可被取代,如三氟甲基。

[0013] “(惰性)官能团”是指不是烃基或取代的烃基的基团,所述基团在包含所述基团的化合物经历的工艺条件下是惰性的。而且,所述官能团基本上不会不利地影响本文所述的包含它们的化合物所参与的任何过程。官能团的实例包括卤素(氟、氯、溴和碘)和醚如 $-OR^{50}$,其中 R^{50} 为烃基或取代的烃基。在其中官能团可接近过渡金属原子的情况下,所述官能团自身对金属原子的配位能力不应强于那些化合物中显示的配位至金属原子的基团,即它们不应取代所期望的配位基团。

[0014] “助催化剂”或“催化剂活化剂”是指一种或多种与过渡金属化合物反应形成活化的催化剂物质的化合物。一种此类催化剂活化剂是“烷基铝化合物”,其在本文中是指其中至少一个烷基与铝原子键合的化合物。其它基团如醇化物、氢化物、桥联两个铝原子的氧原子、和卤素也可与化合物中的铝原子键合。

[0015] “α-烯烃”是指主要包含式 $H(CH_2CH_2)_qCH=CH_2$ 的化合物或该化合物混合物的组合物,其中 q 为 1 至约 18 的整数。在大多数情况下,本发明方法中的 α-烯烃产物将主要为具有 1 至 10 的不同 q 值的化合物与微量的 q 值大于 10 的化合物的混合物。优选小于 5 重量%,并且更优选小于 2 重量%的产物将具有 10 以上的 q 值。所述产物还可包含少量(优选小于 30 重量%,更优选小于 10 重量%,并且尤其优选小于 2 重量%)其它类型的化合物,如烷烃、支链烯烃、二烯、和 / 或内烯烃。

[0016] “一系列”α-烯烃是指具有式 $H(CH_2CH_2)_qC_H=CH_2$ 的化合物,其中生成至少三种具有不同 q 值的化合物。这些值中至少三个优选为 1、2 和 3。

[0017] “芳基”是指其中自由价连接在芳环碳原子上的一价芳族基团。芳基可具有一个或多个芳环,所述芳环可以是稠合的,经由单键或其它基团连接。

[0018] “取代的芳基”是指包含一个或多个取代基的一价取代芳族基团,所述取代基在包含这些基团的化合物经历的工艺条件下是惰性的(例如惰性官能团,参见下文)。而且,取代基基本上不会不利地影响聚合过程或聚合催化剂体系的运作。如果没有另外指明,本文(取代的)芳基优选包含 1 至约 30 个碳原子。“取代”的含义中包括包含一个或多个杂原子如氮、氧和 / 或硫的环,并且其中取代烃基的自由价可连接在杂原子上。在取代的芳基中,所有氢均可被取代,如三氟甲基。这些取代基包括(惰性)官能团。与芳基相似,取代的芳基可具有一个或多个芳环,所述环可以是稠合的,或通过单 键连接,或连接其它基团 ;然而,当取代的芳基具有杂芳环时,取代的芳基中的自由价可连接在杂芳环的杂原子(如氮)上而不是碳上。

[0019] “工艺条件”是指用本文所述类型的催化剂获得支化聚乙烯的条件。此类条件可包括温度、压力、和 / 或一种或多种低聚反应方法,如液相方法、连续方法、间歇方法等。还包括所需的和 / 或所期望的助催化剂。

[0020] 生成的 α-烯烃混合物的“舒尔茨-弗洛里常数”是所得烯烃分子量的量度,通常以出自舒尔茨-弗洛里理论的因子 K 表示(参见例如 B. Elvers 等人编辑的“Ullmann's

Encyclopedia of Industrial Chemistry" 第 A13 卷，VCH Verlagsgesellschaft mbH，Weinheim，1989，第 243-247 页和第 275-276 页）。其定义为：

[0021] $K = n(C_{n+2}\text{烯烃})/n(C_n\text{烯烃})$

[0022] 其中 $n(C_n\text{烯烃})$ 为包含 n 个碳原子的烯烃的摩尔数，而 $n(C_{n+2}\text{烯烃})$ 为包含 n+2 个碳原子的烯烃的摩尔数，或换句话讲是 C_n 烯烃的下一个更高级低聚物的摩尔数。由此可确定所得低聚反应产物混合物中各种烯烃的重量（质量）和 / 或摩尔份数。

[0023] "共聚反应催化剂"是指在工艺条件下易于使乙烯与式 $H(CH_2CH_2)qC_H = CH_2$ 的 α - 烯烃共聚的催化剂，其中 q 为 1 至约 15 的整数。

[0024] 许多类型的催化剂可用作共聚反应催化剂。例如，可使用俗称的齐格勒 - 纳塔型催化剂和 / 或铬型催化剂和 / 或茂金属型催化剂。这些类型的催化剂在聚烯烃领域内是为人们所熟知的，关于茂金属型催化剂的信息参见例如"Angew. Chem.，Int. Ed. Engl."第 34 卷第 1143-1170 页 (1995)、EP-A-0416815 和美国专利 No. 5,198,401；而关于齐格勒 - 纳塔型催化剂的信息参见例如 J. Boor Jr. 的"Ziegler-Natta Catalystss and Polymerizations"(Academic Press，New York，1979)，由此将所有这些文献以引用方式并入。铬催化剂也是为人们所熟知的，参见例如"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"(网络版)(John Wiley & Sons) 中 E. Benham 等人的"Ethylene Polymers，HDPE"和"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"(网络版)(John Wiley & Sons) 中 D. M. Simpson 等人的"Ethylene Polymers，LLDPE"，由此将这两篇文献以引用方式并入。这些类型催化剂的许多可用聚合条件与低聚反应催化剂相符，因此工艺条件易于达到。"助催化剂"或"活化剂"通常是茂金属或齐格勒 - 纳塔型聚合反应所需的，该助催化剂经常与低聚反应催化剂有时所需的相同。在许多情况下，助催化剂或其它化合物如烷基铝化合物可与这两种类型的催化剂一起使用。

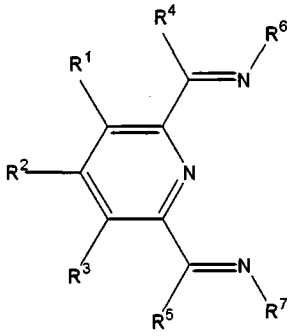
[0025] 适用于共聚反应催化剂的催化剂还包括茂金属型催化剂，如美国专利 No. 5,324,800 和 EP-A-0129368 中所述；尤其有利的是桥联的双茚基茂金属，如美国专利 No. 5,145,819 和 EP-A-0485823 中所述。另一类适宜的催化剂包括为人们所熟知的限定几何构型催化剂，如 EP-A-0416815、EP-A-0420436、EP-A-0671404、EP-A-0643066、WO91104257 中所述。还可使用过渡金属络合物类型，如 WO98130609、美国专利 No. 5,880,241、5,955,555、6,060,569、和 5,714,556 中所述。所有上述公布以引用方式并入本文。

[0026] 用于乙烯与 α - 烯烃系列共聚反应的催化剂应优选为能够使乙烯与 α - 烯烃共聚，使得这两种类型的单体的共聚反应的相对速率大致相等的催化剂。茂金属型催化剂是最优选的，并且优选的茂金属催化剂是前面引入的世界专利申请 1999/150318 中所列那些，由此将所述文献以引用方式并入。

[0027] 应当了解，"低聚反应催化剂"和"共聚反应催化剂"还包括其它化合物，如助催化剂和 / 或通常与低聚反应催化剂和 / 或共聚反应催化剂一起使用的其它化合物，以使得该特定催化剂对其旨在实施的聚合反应或低聚反应具有活性。

[0028] 优选的低聚反应催化剂是下式的配体的铁络合物：

[0029]



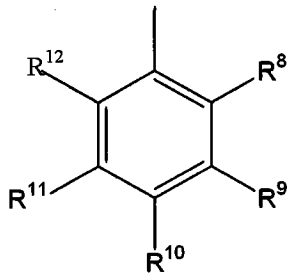
(I)

[0030] 其中：R^1、R^2 和 R^3 各自独立地为氢、烃基、取代的烃基、或惰性官能团，前提条件是 R^1、R^2 和 R^3 中彼此邻近的任何两个合在一起可形成环；R^4 和 R^5 各自独立地为氢、烃基、取代的烃基、或惰性官能团，前提条件是 R^1 与 R^4 和 / 或 R^3 与 R^5 合在一起可形成环；并且 R^6 和 R^7 各自独立地为芳基或取代的芳基。

[0031] 在 (I) 的铁络合物中，(I) 通常被认为是通过两个亚氨基氮原子和吡啶环的氮原子与铁原子配合的三齿配体。一般认为铁原子周围空间越拥挤，聚合烯烃（乙烯）的分子量越高。为制得 α - 烯烃，尤其为了在具有较低舒尔茨 - 弗洛里常数（如 0.35-0.55）的制程中制备它们，期望铁原子周围几乎不具有空间拥挤现象。

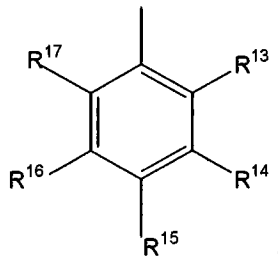
[0032] (I) 的此类化合物是易得的。例如在 WO2005/092821 中，证实其中 R^4 和 R^5 均为氢并且 R^6 和 R^7 均为苯基的铁络合物具有约 0.29 的舒尔茨 - 弗洛里常数（该文献提出舒尔茨 - 弗洛里常数为约 0.4，但是这显然是错误地基于制得的烯烃的重量份数，而不是正确地基于摩尔份数）。在 G. J. P. Britovsek 等人的“Chem. Eur. J.”第 6 卷（第 12 期）第 2221-2231 页 (2000) 中，其中 R^4 和 R^5 均为氢并且 R^6 和 R^7 均为 2- 甲基苯基的配体在 50℃ 下发生低聚反应，其中舒尔茨 - 弗洛里常数被报导为 0.50，由此将所述文献以引用方式并入本文。其它基团组合将提供具有可用舒尔茨 - 弗洛里常数的配体。例如，R^4 和 R^5 可均为甲基或氢（或一个可为甲基，而一个可为氢），并且 R^6 可为苯基，而 R^7 可为 2- 氟苯基或 2- 甲基苯基或 2- 氯苯基；或 R^6 和 R^7 可均为 2- 氟苯基；或 R^6 和 R^7 可均为 4- 异丙基苯基；或 R^6 和 R^7 可均为 4- 甲基苯基。在一个尤其可用的化合物中，R^1、R^2 和 R^3 为氢，R^4 和 R^5 均为甲基，并且 R^6 和 R^7 均独立地为邻位上未被取代的苯基。例如，R^6 和 R^7 可为苯基、4- 取代的苯基如 4- 甲基苯基，或在 3 位和 / 或 4 位和 / 或 5 位上被取代的苯基如 3,4,5- 三甲基苯基。更优选地，R^6 和 R^7 均为苯基或 4- 烷基苯基，此处“烷基”是指具有 1 至 12 个碳原子的烷基。在另一个尤其优选的 (I) 的铁络合物中，R^1、R^2 和 R^3 为氢，R^6 为

[0033]



[0034] 并且 R^7 为

[0035]



，

[0036] 其中 R^4、R^5、R^8、R^{12}、R^{13} 和 R^{17} 中的两个独立地为甲基或乙基，并且 R^4、R^5、R^8、R^{12}、R^{13} 和 R^{17} 中其余的为氢，并且 R^9、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为氢、官能团、烃基、或取代的烃基。对本领域的技术人员而言显而易见的是其中仅增加或消减铁原子周围少量空间位阻的其它变型。还据信，除了这些以外，吸电子基团对 R^6 和 / 或 R^7 的空间效应也趋于降低舒尔茨 - 弗洛里常数。

[0037] 配体 (I) 以及它们铁络合物的合成是为人们所熟知的，参见例如美国专利 6,103,946、上文引用的 G. J. P. Britovsek 等人的文献、以及世界专利申请 WO2005/092821。

[0038] 还可使用其它较小芳基，如由取代或未取代的 1- 氨基吡咯制得的 1- 吡咯基（参见例如世界专利申请 2006/0178490，由此将所述文献以引用方式并入）。还可采用与苯环中实现的那些相类似的取代方式来获得所期望的空间位阻度，从而获得所期望的舒尔茨 - 弗洛里常数。包含 5 元环的芳基如 1- 吡咯基尤其可用于获得低舒尔茨 - 弗洛里常数，因为它们的空间拥挤度一般低于 6 元环。就 R^6 和 R^7 而言，优选的芳基为苯基和取代的苯基。

[0039] 虽然铁原子周围的空间位阻通常是控制舒尔茨 - 弗洛里常数的主要因素，但是工艺条件也可具有起作用的影响。在所有其它条件相同的情况下，较高的工艺温度一般获得较低的舒尔茨 - 弗洛里常数，而较高的乙烯压力（浓度）一般获得较高的舒尔茨 - 弗洛里常数。为了测定支化聚乙烯制备期间低聚反应的舒尔茨 - 弗洛里常数，采用与制备支化聚乙烯相同的条件来实施所述制程，但是忽略共聚反应催化剂，并且与通常使用的共聚反应催化剂和低聚反应催化剂总量相比，根据存在的低聚反应催化剂总量按比例缩减任何助催化剂。然而应注意到，可能必须使用有些超乎寻常的助催化剂如烷基铝化合物，以移除存在的任何痕量制程的抑制剂，例如水。分析所得的 α - 烯烃混合物以测定它们的分子比率。最便利地是使用适当的校正标准物，由标准气相色谱法来完成。优选地分别测量 C_4 至 C_{12} 烯烃间的比率（如上文用于“K”的公式所定义），然后取平均来获得舒尔茨 - 弗洛里常数。如果高级烯烃如 C_{12}/C_{10} 的比率过小而无法准确测定，则在常数计算中将它们忽略。

[0040] 在给定的一组工艺条件下，一般低聚反应催化剂与共聚反应催化剂的摩尔比越高，制得的支化聚乙烯的支化度越高。这是事实，只是由于对给定量的聚合反应而言，存在的低聚反应催化剂相对浓度的增加提高了将制得的 α - 烯烃的量，并且因此由所述方法制得的 α - 烯烃浓度将较高，尤其是在连续方法的平衡条件下。

[0041] 所期望舒尔茨 - 弗洛里常数的选择是比较复杂的。据信乙基支链（来自 1- 丁烯）在改善聚合物特性方面没有较长支链（如来自 1- 己烯和 1- 辛烯）那样好，因此从这个角度来看，较高的舒尔茨 - 弗洛里常数将是所期望的，参见上文引用的 D. M. Simpsons 和 G. A. Vaughan 的文献。然而，较高的舒尔茨 - 弗洛里常数还产生较大量的高级烯烃，如果它们没有完全共聚，则将它们从产物聚烯烃中移除可能更加困难。因此所期望舒尔茨 - 弗

洛里常数的选择将主要取决于这两个参数的平衡：所需的产物特性与移除未聚合的高级α－烯烃的能力。制备具有不同舒尔茨－弗洛里常数的各种烯烃的差异示于表 1 中。

[0042] 表 1*

[0043]

SF 常数	0.65		0.55		0.45		0.35	
烯烃碳	摩尔%	重量%	摩尔%	重量%	摩尔%	重量%	摩尔%	重量%

[0044]

4	36.2	20.9	50.2	34.9	55.1	40.3	65.0	52.4
6	23.5	19.6	25.1	25.2	24.8	26.3	22.8	26.6
8	15.3	17.1	12.5	16.8	11.2	15.8	8.0	12.5
10	9.9	12.8	6.3	9.8	5.0	8.0	2.8	5.1
12	6.5	10.9	3.1	6.2	2.3	4.9	1.0	2.3
14	4.2	8.2	1.6	3.8	1.0	2.5	0.3	0.8
16	2.7	6.0	0.8	2..1	0.5	1.4	0.1	0.3
18	1.8	4.5	0.4	1.2	0.2	0.6	0.0	0.0

[0045] *因为大于 C_{18} 的烯烃没有包括在计算中，因此实际值可能稍高，尤其是对较高的 SF（舒尔茨－弗洛里）常数而言。

[0046] 舒尔茨－弗洛里常数应为约 0.30 至约 0.55。优选的最小常数为约 0.35，更优选约 0.40。优选的最大常数为约 0.50，更优选约 0.45。应当了解，优选的舒尔茨－弗洛里常数范围可通过选择本文所述的任何最小和任何最大常数来指定。一个优选的舒尔茨－弗洛里常数范围是约 0.35 至约 0.50。

[0047] 由于可用于许多不同共聚反应的工艺条件与用于低聚反应催化剂的工艺条件重叠，因此工艺条件将通常在该重叠区域内，参见例如美国专利 6,297,338、6,620,895 和 6,555,631。可用于 (I) 的络合物的工艺条件可见于美国专利 6,103,946 和上文引用的 G. J. P. Britovsek 等人的文献，由此将所有文献以引用方式并入。可用于共聚反应催化剂如茂金属催化剂和齐格勒－纳塔催化剂的工艺条件是本领域为人们所熟知的。

[0048] 在用于制备 LLDPE 的典型商业制程中，催化剂通常负载在颗粒物质（“载体”）上。典型的载体是硅、铝土、粘土和无机盐如 $MgCl_2$。共聚反应催化剂和低聚反应催化剂之一或优选二者可均负载在载体上。它们可分别负载在相同或两种不同的载体上，或二者可均负载在相同的载体颗粒上。烯烃的聚合 / 低聚反应催化剂的负载是本领域为人们所熟知的，并且描述于许多上文引用的文献中。

[0049] 除了存在低聚反应和共聚反应催化剂以外，还可存在其它类型的催化剂。例如，可存在易于使乙烯均聚但是不易使 α－烯烃共聚的催化剂，使得聚合产物为支化聚乙烯与基本上无支链的聚乙烯的共混物。该方法描述于美国专利 6,555,631 中，由此将所述文献以引用方式并入。使乙烯均聚但是不易使乙烯和 α－烯烃共聚的催化剂是指催化剂在工艺条件下共聚的 α－烯烃是存在的共聚反应催化剂共聚的 α－烯烃量的 10 摩尔％或更少，更优选 5 摩尔 ％或更少。这可易于通过仅用共聚反应催化剂或不易使 α－烯烃共聚的催化剂实施所述制程来测定，每种情况均存在低聚反应催化剂并且比较制得的聚乙烯的支化度。可存在的另一种催化剂是另一种共聚反应催化剂，其可例如产生不同分子量的支化聚乙烯作

为产物。因此，可获得包含支化聚乙烯的产物，所述支化聚乙烯具有宽分子量分布。其它组合对本领域技术人员而言是显而易见的。

[0050] 由本发明方法制得的支化聚乙烯通常具有式 $-CH_2CH_2(CH_2CH_2)_qH$ 的支链，其中 q 及其优选的值如上文所示定义。这些聚烯烃描述于美国专利 6,297,338 中。支化度被定义为聚烯烃中的甲基数 /1,000 个亚甲基，其可在约 0.5 至约 150 的范围内。支化度易于由 NMR 光谱测得，参见例如世界专利申请 1996/023010。这些支化聚烯烃的密度可在约 0.85 至约 0.96g/cc. 的范围内，这取决于支化度。所述聚合物范围为弹性体至塑性体至 LLDPE、中等密度聚乙烯、至基本上高密度的聚乙烯，这些是按支化度从高至低为序的。所述聚合物可由其中可通过乙烯与一种或多种式 H(CH2)sCH ＝ CH2 的 α - 烯烃共聚制得支化聚乙烯的任何方法制得，其中 s 为 1 至 30 内的整数。因此，可用的方法包括气相和液相方法，所述液相方法包括浆液和溶液方法。对任何具体类型的产物所采用的方法部分地由产物特性决定。例如，密度低于约 0.90 的弹性体和塑性体通常在溶液方法中制得，而具有较高熔点的聚合物通常在气相或浆液方法中制得。优选连续方法，但是也可使用间歇或半间歇方法。所有这些方法是本领域为人们所熟知的，例如就 LLDPE 而言，参见 D.M.Simpson & G.A.Vaughan 的“Ethylene polymers，LLDPE”(“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”，第 2 卷，John Wiley & Sons，New York，(网络版)2005)，第 441-482 页。气相方法通常采用其中负载催化剂的流化床反应器。这些类型的溶液和浆液（悬浮液）聚合反应是为人们所熟知的，参见例如 Y.V.Kissin 的“Polyethylene，Linear Low Density”(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology(网络版)，John Wiley & Sons，DOI 10.1002/0471238961.1020914 9511091919.a01.pub2(2005))，由此将所述文献以引用方式并入。可用于浆液和溶液方法的反应器类型包括连续搅拌槽式反应器和环流反应器。在浆液和溶液方法中，一 种或多种催化剂可以是负载的或未负载的，但是在溶液方法中，它们通常是未负载的。

[0051] 该情况下方法中的重要部分，以及其中使用 α - 烯烃如 1- 己烯和 / 或 1- 辛烯的方法中的重要部分是从聚合产物中移除未聚合的烯烃。由于在本发明制程中产生非常少的不是非常易挥发的高级烯烃，因此用于移除烯烃如 1- 己烯和 1- 辛烯的方法可应用于本发明制程。在气相方法中，这些烯烃可在树脂脱气步骤中被移除。就溶液方法而言，它们可在移除溶剂的挤出机中被移除。在浆液方法中，它们可在闪蒸器和烘干机中被移除。此外，任何这些方法中最后“痕量”的这些烯烃可在挤出机中被移除，通过将真空口加在该挤出机上，在生产线末端，所述挤出机向造粒机给料。

[0052] 将未聚合的 α - 烯烃从产物流中移除后，可将烯烃纯化并且再循环回至聚合反应中和 / 或用于其它制程中和 / 或被出售。就再循环而言，回收的 α - 烯烃可被分离成“纯”化合物，或作为 α - 烯烃混合物返回至聚合反应中。

[0053] 由该方法制得的聚烯烃可用（根据它们的支化度）作容器、机械部件和其它应用的模塑树脂、包装膜、电绝缘材料、粘合剂、弹性体、刚性体、或柔性泡沫等。

[0054] 虽然本发明结合其具体形式进行了描述，但是应当理解，在不脱离如所附权利要求描述的本发明实质和范围的情况下，有许多等同物可替代本文示出并且描述的具体要素。