

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 2/34
C08F 10/00
C08F 2/40



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00810023.3

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1213072C

[22] 申请日 2000.5.3 [21] 申请号 00810023.3
[30] 优先权
[32] 1999. 5. 7 [33] EP [31] 99430008.5
[86] 国际申请 PCT/GB2000/001690 2000.5.3
[87] 国际公布 WO2000/068274 英 2000.11.16
[85] 进入国家阶段日期 2002.1.7
[71] 专利权人 英国石油化学有限公司
地址 英国英格兰伦敦
[72] 发明人 G·贝纳佐兹 M·卡莫因
L·库皮尔 J·-P·伊斯纳德
F·R·M·M·莫尔特罗
J·P·麦纳利 R·维吉耶
审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 烯烃在流化床反应器中的气相(共)
聚合的方法

[57] 摘要

本发明涉及使用金属茂催化剂的烯烃在流化床反应器中的气相(共)聚合的方法, 特征在于聚合在工艺助剂的存在下进行。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、在工艺助剂的存在下使用金属茂催化剂的烯烃在流化床反应器中的连续气相聚合或共聚合的方法，其中该助剂包括以下组分的混合物：

- 5 (1) 聚砵共聚物，所述共聚物基本上由 50mol% 的二氧化硫单元，40-50mol% 的从具有 6-34 个碳原子的一种或多种 1-烯烃衍生的单元，以及 0-10mol% 的具有结构式 $\text{ACH}=\text{CHB}$ 的烯属化合物衍生的单元组成，其中 A 是具有结构式 $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})-\text{COOH}$ 的基团，其中 x 是从 0 到 17，和 B 是氢或羧基，条件是当 B 是羧基时，x 是 0，和其中 A 和
10 B 一起能够是二羧酸酐基，所述聚砵共聚物具有在 10,000 - 1,500,000 范围内重均分子量，

 (2) 聚合多胺，其具有以下通式： $\text{RN}[(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NR}^1)_a-(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NR}^1-\text{R}^2-\text{NH})_b-(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NR}^3)_c\text{H}]_x\text{H}_{2-x}$

 其中 R^1 是 8-24 个碳原子的脂族烷基，

- 15 R^2 是 2-6 个碳原子的亚烷基，

R^3 是 $-\text{R}^2-\text{HNR}^1$ 基，

 R 是 R^1 或具有结构式 R^1NHR^2 - 的 N-脂族烷基亚烷基；

- a, b 和 c 是 0-20 的整数和 x 是 1 或 2；条件是当 R 是 R^1 时，那么 a 是 2-20 的整数，和 $b=c=0$ ，和当 R 是 R^1NHR^2 - 时，那么 a 是 0
20 和 $b+c$ 是 2-20 的整数，和

 (3) 油溶性磺酸，

 其中该工艺助剂不是以与催化剂或助催化剂的混合物添加。

2、根据权利要求 1 的方法，其中该工艺助剂直接加入到聚合区中。

- 25 3、根据权利要求 2 的方法，其中该工艺助剂直接加入到流化床聚合反应区中。

 4、根据权利要求 1 的方法，其中该工艺助剂的添加是连续的。

- 5、根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中该工艺助剂包括 5-70wt% 的聚砵共聚物，5-70wt% 的聚合多胺，和 5-70wt% 的油溶性
30 磺酸。

 6、根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中该工艺助剂的用量为 0.3 到 70 重量份/一百万重量份的引入到反应器的总烯烃。

7、根据权利要求6的方法，其中该工艺助剂的用量为0.9到35重量份/一百万重量份的引入到反应器的总烯烃。

8、根据权利要求1-4中任一项的方法，其中在金属茂催化剂被引入到反应器之前，反应器预装载所述工艺助剂。

5 9、根据权利要求8的方法，其中预装载单独在种子床聚合物上进行。

10、根据权利要求1-4中任一项的方法，其中该工艺助剂选自STADIS 450和STADIS 425。

10 11、根据权利要求1-4中任一项的方法，其中唯一或主要的烯烃是乙烯或丙烯，和存在或不存在的共聚单体选自丁-1-烯，戊-1-烯，己-1-烯，4-甲基戊-1-烯和辛-1-烯。

12、根据权利要求11的方法，其中主要的烯烃是乙烯并且存在或不存在的共聚单体选自丁-1-烯，己-1-烯和4-甲基戊-1-烯。

烯烃在流化床反应器中的气相（共）聚合的方法

技术领域

- 5 本发明涉及使用金属茂催化剂的烯烃在流化床反应器中的气相（共）聚合的方法。

本发明还涉及在使用金属茂催化剂的烯烃在流化床反应器中的气相（共）聚合的过程中用于防止结垢的方法。

- 10 本发明进一步涉及在使用金属茂催化剂的烯烃在流化床反应器中的气相（共）聚合的过程中用于改进聚合物流动性和流化特性的方法。

背景技术

烯烃在气相中的共聚合方法在本领域中是众所周知的。这些方法能够例如通过将气体单体和共聚单体引入到包括聚烯烃和聚合用催化剂的搅拌和/或气体流化床中进行。

- 15 在烯烃的气体流化床聚合中，聚合在流化床反应器中进行，其中聚合物颗粒的床借助包括气体反应单体的上行气流保持在流化状态。这种聚合的启动一般使用类似于所需生产的聚合物的聚合物颗粒的床。在聚合的过程中，新鲜聚合物通过单体的催化聚合来生产，以及回收聚合物产物以保持该床在或多或少的恒定体积。工业上受欢迎的方法使用流化格栅以使流化气体分布到该床中，和当气体供应被切
- 20 断时来支承床。所生产的聚合物一般经安装在反应器下部、靠近流化格栅的排料导管从反应器中回收。流化床存在于生长聚合物颗粒的床中。该床通过流化气体从反应器的底部连续向上流动来保持流化状态。

- 25 烯烃的聚合是放热反应，因此有必要提供使流化床冷却的手段以除去聚合热。在没有这种冷却的情况下，床的温度将会提高，以及例如催化剂会失去活性或床会开始熔化。在烯烃的流化床聚合中，除去聚合热量的优选方法是通过供给聚合物反应器以气体，即流化气体，它的温度低于所需的聚合温度，使气体经过流化床以导出聚合的热量，从反应器中除去气体，再经过外部换热器冷却它，和将它再循环
- 30 到该床中。再循环气体的温度能够在换热器中进行调节以保持流化床在所需的聚合温度下。在聚合 α -烯烃的该方法中，再循环气体一般包括单体和共聚单体烯烃，例如任选与惰性稀释剂如氮气或气体链转移

剂如氢气一起。因此，再循环气体用于将单体供给床，以流化该床，以及保持该床在所需的温度下。由聚合反应消耗的单体正常通过添加补偿气体或液体到聚合区或反应环管中来代替。

还众所周知的是，金属茂催化剂能够理想地用于烯烃的（共）聚合。尤其，已经报道，金属茂催化剂现在能够成功地用于工厂中的淤浆或液相聚合方法中。不幸的是，对于气相聚合方法，情况不是这样，其中还存在着许多问题。例如，金属茂催化剂具有在气相聚合方法中结垢的趋向。显而易见的是，当使用金属茂催化剂时，在气相聚合中会更经常遇到聚合过程中出现的不均匀的流化以及不良的热转移问题。解释可以是这样的，金属茂聚合物颗粒具有粘合在一起或粘合到反应器壁和继续聚合的高度趋向，常常熔化在一起，和形成大块，这能够对连续方法，尤其流化床方法有害。与流化床方法中使用金属茂催化剂相关的另一问题在于由该催化剂呈现的非常特别的活性动态形式；事实上，据在文献中的报道，当将这类催化剂引入到反应器中时，金属茂活性动态形式是所面对的大多数聚合问题的原因，在聚合开始的过程中问题甚至会更严重。因此，在本领域中，需要找到一种使用金属茂催化剂在气相聚合工厂中成功地生产聚烯烃的方法。

发明内容

申请人现在已经出人意料地发现了一种简单和有效的方法，它能够克服使用金属茂催化剂的烯烃气相聚合所面临的问题。

本发明提供了在工艺助剂的存在下使用金属茂催化剂的烯烃在流化床反应器中的连续气相聚合或共聚合的方法，其中该助剂包括以下组分的混合物：

- (1) 聚砜共聚物，
- (2) 聚合多胺，和
- (3) 油溶性磺酸，

其中该工艺助剂不是以与催化剂或助催化剂的混合物添加。

在一个具体实施方案中，其中该工艺助剂直接加入到聚合区中，优选该工艺助剂直接加入到流化床聚合反应区中。

在一个具体实施方案中，其中该工艺助剂的添加是连续的。

在一个具体实施方案中，其中该工艺助剂包括 5-70wt% 的聚砜共聚物，5-70wt% 的聚合多胺，和 5-70wt% 的油溶性磺酸。

在一个具体实施方案中, 其中该工艺助剂的用量为 0.3 到 70 重量份/一百万重量份的引入到反应器的总烯烃, 优选 0.9 到 35 重量份/一百万重量份的引入到反应器的总烯烃。

5 在一个具体实施方案中, 其中在金属茂催化剂被引入到反应器之前, 反应器预装载所述工艺助剂, 优选预装载单独在种子床聚合物上进行。

在一个具体实施方案中, 其中该工艺助剂选自 STADIS 450 和 STADIS 425。

10 在一个具体实施方案中, 其中唯一或主要的烯烃是乙烯或丙烯, 和存在或不存在的共聚单体选自丁-1-烯, 戊-1-烯, 己-1-烯, 4-甲基戊-1-烯和辛-1-烯, 优选其中主要的烯烃是乙烯并且存在或不存在的共聚单体选自丁-1-烯, 己-1-烯和 4-甲基戊-1-烯。

15 根据本发明, 现在已经发现了在工艺助剂的存在下使用金属茂催化剂在流化床反应器中的烯烃气相(共)聚合方法, 其特征在于该添加剂包括选自以下的至少一种组分:

- (1) 聚砜共聚物,
- (2) 聚合多胺, 和
- (3) 油溶性磺酸。

具体实施方式

20 优选的是, 该工艺助剂包括选自上述组分(1)、(2)和(3)的至少两种组分。更优选的是, 该工艺助剂包括(1)、(2)和(3)的混合物。

25 工艺助剂能够在流化床聚合系统的任意位置加入, 例如加入反应器本身, 在流化格栅之下或在流化床中的格栅之上, 在流化床之上, 在反应器的粉末脱离区, 在反应环管或再循环管线的任意位置, 在粉尘再循环管线中(当使用粉尘分离器, 优选的是使用旋风分离器时)等等。根据本发明的优选实施方案, 工艺助剂被直接加入到粉尘再循环管线中(当使用粉尘分离器, 优选的是使用旋风分离器时)或直接加入到聚合区, 更优选的是直接加入到流化床中, 理想的是加入到该床的下部(半床高以下)。对本发明和所附权利要求书来说, 聚合区
30 意思是由流化床本身构成的反应区, 和在流化床以上的区域, 它由粉末脱离区和/或速度下降区组成。工艺助剂优选的是被直接加入到流化

床聚合反应区。根据本发明，还尤其优选的是，工艺助剂不是与催化剂组分混合在一起作为催化剂本身或助催化剂加入。根据另一优选的实施方案，工艺助剂经众所周知的 BP 高生产率喷嘴，加入到流化床聚合系统中，该喷嘴通过流化格栅直接伸出到流化床中（例如参见
5 W09428032，它的内容在这里引入供参考）。

根据本发明，工艺助剂的聚砜共聚物组分（常被称为烯烃-二氧化硫共聚物，烯属聚砜，或聚（烯烃砜））是一种聚合物，优选的是线性聚合物，其中结构被认为是烯烃和二氧化硫的交替共聚物的结构，共聚单体的摩尔比为 1:1，烯烃的排列为头对尾。优选的是，聚砜共聚物
10 基本由大约 50mol% 的二氧化硫单元，大约 40-50mol% 的从具有大约 6-34 个碳原子的一种或多种 1-烯烃衍生的单元，以及大约 0-10mol% 的具有结构式 $ACH=CHB$ 的烯属化合物衍生的单元组成，其中 A 是具有结构式 $-(C_xH_{2x})-COOH$ 的基团，其中 x 是从 0 到大约 17，和 B 是氢或羧基，条件是当 B 是羧基时，x 是 0，和其中 A 和 B 一起能够是二羧酸酐
15 基。

优选的是，在本发明中使用的聚砜共聚物具有在 10,000-1,500,000 范围内，优选在 50,000-900,000 范围内的重均分子量。从一种或多种 1-烯烃衍生的单元优选的是从具有 6-18 个碳原子的直链烯烃，例如 1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十六碳烯和 1-十八碳烯中衍生。从具有结构式 $ACH=CHB$ 的一种或多种
20 化合物衍生的单元的实例是从马来酸、丙烯酸、5-己烯酸衍生的单元。关于特别适合用于本发明的聚砜的进一步的细节，可以参考英国专利说明书 1,432,265，1,432,266 和美国专利说明书 3,811,848 和 3,917,466。

25 优选的聚砜共聚物是比浓对数粘度（按在 30℃ 下在甲苯中的 0.5wt% 溶液测量）在大约 0.04dl/g-1.6dl/g 范围内的 1-癸烯聚砜。

根据本发明，工艺助剂的聚合多胺组分优选是具有以下通式的聚合多胺： $RN[(CH_2CHOHCH_2NR^1)_x-(CH_2CHOHCH_2NR^1-R^2-NH)_y-(CH_2CHOHCH_2NR^3)_z]_n.H_2O$ ，

其中 R^1 是 8-24 个碳原子的脂族烷基，
30 R^2 是 2-6 个碳原子的亚烷基，
 R^3 是 $-R^2-HNR^1$ 基，
R 是 R^1 或具有结构式 R^1NHR^1 的 N-脂族烷基亚烷基；

a, b 和 c 是 0-20 的整数和 x 是 1 或 2; 条件是当 R 是 R' 时, 那么 a 是 2-20 的整数, 和 b=c=0, 和当 R 是 R'NHR'-时, 那么 a 是 0 和 b+c 是 2-20 的整数。

5 适合在本发明方法中使用的聚合多胺描述在 US 专利 3,917,466 中, 尤其在 6 栏 42 行到 9 栏 29 行。

聚合多胺例如可以这样制备, 在 50℃-100℃ 的温度下, 在溶剂, 例如二甲苯和异丙醇的存在下, 加热摩尔比为 1:1-1:1.5 的脂族伯单胺或 N-脂族烃基亚烷基二胺与表氯醇, 添加强碱, 例如氢氧化钠, 再于 50-100℃ 下继续加热大约 2 小时。含有聚合多胺的产物然后通过
10 通过蒸馏来分离, 然后闪蒸掉溶剂。

聚合多胺优选是使含有至少 8 个碳原子和优选至少 12 个碳原子的 N-脂族烃基亚烷基二胺或脂族伯胺与表氯醇反应的产物。这种脂族伯胺的实例是从妥尔油, 牛油, 豆油, 椰子油和棉籽油衍生的那些。从牛油脂肪胺和表氯醇的反应获得的聚合多胺是优选的。制备这种多胺
15 的方法公开在 US 专利说明书 3,917,466, 12 栏, 制备 B.1.0 中。

形成聚合产物的表氯醇与胺的上述反应是众所周知的, 并在环氧树脂技术中找到了广泛的应用。

优选的聚合多胺是 N-牛油-1,3-二氨基丙烷与表氯醇的 1:1.5 摩尔比的反应产物。一种这类反应产物是由 Universal Oil Company 销售
20 的 "Polyflo 130"。

根据本发明, 工艺助剂的油溶性磺酸组分优选是任何油溶性磺酸, 如烷烃磺酸或烷基芳基磺酸。有用的磺酸是用硫酸处理油得到的石油磺酸。

优选的油溶性磺酸是十二烷基苯磺酸和二壬基萘基磺酸。

25 根据本发明, 工艺助剂优选包括 1-25wt% 的聚砜共聚物, 1-25wt% 的聚合多胺, 1-25wt% 的油溶性磺酸和 25-95wt% 的溶剂。忽略溶剂, 工艺助剂优选包括大约 5-70wt% 的聚砜共聚物, 5-70wt% 的聚合多胺, 和 5-70wt% 的油溶性磺酸; 总数当然是 100%。

适合的溶剂包括芳族、链烷烃和环链烷烃化合物。例如, 溶剂优
30 先选自苯、甲苯、二甲苯、环己烷、燃料油、异丁烷、煤油和它们的混合物。

根据本发明的优选实施方案, 工艺助剂在常规烃稀释剂中稀释,

它们能够与上述溶剂相同或不同，和优选是丁烷、戊烷或己烷。

当使用稀释剂时，工艺助剂的用量优选的是稀释剂的 0.5 - 500g/l，更优选的是稀释剂的 5 至 200g/l。

根据本发明的优选实施方案，组分 (1)、(2)、(3)、溶剂和
5 稀释剂的总重量实质代表 100wt% 的工艺助剂。

一种有用的组合物，例如由 13.3wt% 的具有如以上测定的 0.05 的
比浓对数粘度的 1-癸烯和二氧化硫的 1:1 共聚物，13.3wt% 的“Polyflo
130” (N-牛油-1, 3-二氨基丙烷与表氯醇的 1:1.5 摩尔比反应产物)，
7.4wt% 的十二烷基苄基磺酸或二壬基苄基磺酸，和 66wt% 的优选是甲
10 苯的芳族溶剂或煤油组成。

另一有用的组合物，例如由 2-7wt% 的具有如以上测定的 0.05 的
比浓对数粘度的 1-癸烯和二氧化硫的 1:1 共聚物，2-7wt% 的“Polyflo
130” (N-牛油-1, 3-二氨基丙烷与表氯醇的 1:1.5 摩尔比反应产物)，
2-8wt% 的十二烷基苄基磺酸或二壬基苄基磺酸，和 78-94wt% 的优选
15 是 10-20wt% 甲苯和 62-77wt% 煤油的混合物的芳族溶剂组成。

本发明的添加剂组合物 (包括其中的溶剂) 优选以大约 5 到大约
200ppm，更优选大约 10 到大约 150ppm，最优选大约 10 到大约 100ppm
的量被加到反应器中，基于引入到反应器的烯烃的重量为准计。

仅基于聚砜聚合物、聚合胺和油溶性磺酸的总重量为准计，助剂
20 的优选浓度是大约 0.3-大约 70，优选的是大约 0.9-大约 35 重量份
/一百万重量份的引入到反应器的烯烃。

工艺助剂能够连续或间歇加入到反应器中。在根据本发明的连续
气相聚合方法中，优选连续将添加剂加入到反应器中。加入足量的工
艺助剂以保持它的浓度在所需的水平。

25 根据本发明的优选实施方案，在金属茂催化剂被引入到反应器之
前，反应器预装载上述工艺助剂。该预装载能够在种子床聚合物引入
到反应器之前或之后进行；然而，优选在种子床聚合物上进行单独预
装载。

对于预装载，本发明的添加剂组合物 (包括其中的溶剂) 优选以
30 大约 2 到大约 100ppm，更优选大约 5 到大约 50ppm 的量加入到反应器
中，基于种子聚合物床的重量为准计。

仅基于聚砜聚合物、聚合胺和油溶性磺酸的总重量为准计，助剂

的优选浓度是大约 0.1 到大约 3.5，优选大约 0.5 到大约 20 重量份/1 百万重量份的种子聚合物床。

根据本发明的优选实施方案，工艺助剂是在 STADIS，优选 STADIS450，更优选 STADIS425 的商品名下由 Octel 销售的材料。

- 5 根据本发明，还提供了在工艺助剂的存在下使用金属茂催化剂的烯烃在流化床反应器中的气相（共）聚合过程中防止结垢的方法，其特征在于该添加剂包括以下组分的混合物：

- (1) 聚砜共聚物，
- (2) 聚合多胺，和
- 10 (3) 油溶性磺酸。

根据本发明，进一步提供了改进聚合物的流动性和/或聚合物的流化特性的方法，特征在于添加剂包括以下组分的混合物：

- (1) 聚砜共聚物，
- (2) 聚合多胺，和
- 15 (3) 油溶性磺酸。

事实上，虽然不希望束缚于以下的解释，但申请人相信，聚合物的流动性和/或聚合物的流化特性对于在烯烃的气相聚合中使金属茂催化剂流动是高度关键的。这种发现在详细描述以下实施例中得到了支持。

- 20 因此，如在所附实施例中所反映的那样，本发明还涉及由本发明的方法，即在工艺助剂的存在下使用金属茂催化剂的乙烯在流化床反应器中的气相（共）聚合方法可获得的乙烯（共）聚合物，特征在于该添加剂包括以下组分的混合物：

- (1) 聚砜共聚物，
- 25 (2) 聚合多胺，和
- (3) 油溶性磺酸。

本发明的方法适合用于以连续气体流化床方法生产聚合物。

- 30 在本发明的理想实施方案中，聚合物是聚烯烃，优选的是乙烯和/或丙烯和/或丁烯的共聚物。在本发明的方法中与乙烯和/或丙烯和/或丁烯结合使用的优选 α -烯烃是具有 4-8 个碳原子的那些 α -烯烃。然而，如果需要，能够使用少量的具有 8 个以上碳原子，例如 9-40 个碳原子的 α -烯烃（例如共轭二烯）。因此，有可能生产出乙烯和/或丙

烯和/或丁烯与一种或多种 $C_1 - C_8\alpha$ -烯烃的共聚物。优选的 α -烯烃是丁-1-烯，戊-1-烯，己-1-烯，4-甲基戊-1-烯，辛-1-烯和丁二烯。能够与作为主要成份的乙烯和/或丙烯单体进行共聚，或作为 $C_1 - C_8$ 单体的部分替代物的高级烯烃的实例是癸-1-烯和亚乙基降冰片烯。根据优选实施方案，本发明的方法优选应用于通过乙烯与丁-1-烯和/或己-1-烯和/或4-甲基戊-1-烯在气相中共聚生产聚烯烃。

本发明的方法可用于制备各种各样的聚合物产物，例如以乙烯与丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯或己-1-烯的共聚物为基础的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE)，它例如可以是乙烯与小部分的高级 α -烯烃，例如丁-1-烯、戊-1-烯、己-1-烯或4-甲基戊-1-烯的共聚物。

当液体从再循环气流中冷凝出来时，它能够是可冷凝的单体，例如用作共聚单体的丁-1-烯，己-1-烯，4-甲基戊-1-烯或辛烯，和/或任选的惰性可冷凝的液体，例如惰性烃，如 $C_1 - C_8$ 烷烃或环烷烃，尤其丁烷，戊烷或己烷。

该方法尤其适合于在 0.5 和 6Mpa 之间的绝对压力和 30℃ 和 130℃ 之间的温度下聚合烯烃。例如对于 LLDPE 的生产，适合温度是在 75 - 90℃ 的范围内，对于 HDPE，温度一般是在 80 - 105℃ 之间，取决于所使用的催化剂的活性和所需的聚合物性能。

优选的是在垂直流化床反应器中，根据已知的工艺和在如描述在欧洲专利申请 EP-0 855 411，法国专利 No. 2, 207, 145 或法国专利 No. 2, 335, 526 中的这类设备中，连续进行聚合反应。本发明的方法特别适合于非常大尺寸的工业规模的反应器。

在一个实施方案中，在本发明中使用的反应器能够生产大于 300Kg/hr 到大约 80,000Kg/hr 或者更多的聚合物，优选的是大于 10,000Kg/hr。

聚合反应在金属茂催化剂的存在下进行。

根据本发明的金属茂催化剂的实例一般是从以下结构式可衍生的那些庞大配体过渡金属化合物：

$[L]_m M[A]_n$

其中 L 是庞大配体，A 是离去基团，M 是过渡金属，以及 m 和 n 应使得总配体化学价与过渡金属的化学价相一致。优选的是，催化剂是四配

位的,使得该化合物可电离成 $1+$ 电荷状态。

配体 L 和 A 可以彼此桥接,如果存在两个配体 L 和/或 A,它们可以是桥接的。金属茂化合物可以是具有两个或多个配体 L 的全夹心化合物,它可以是环戊二烯基配体或环戊二烯衍生的配体,或者具有一个配体 L 的半夹心化合物,它是环戊二烯基配体或衍生的配体。

在一个实施方案中,至少一个配体 L 具有许多键接原子,优选碳原子,它一般是环状结构,例如环戊二烯基配体,取代或未取代的,或环戊二烯基衍生的配体,或者能够 η -5 键接于过渡金属原子的任何其它配体。一种或多种庞大配体可以是 π -键键接于过渡金属原子。过渡金属原子可以是第 4、5 或 6 族过渡金属和/或来自铜系和钴系的金属。其它配体可以键接于过渡金属,如离去基团,例如但不限于烷基、氢或任何其它单价阴离子配体。金属茂催化剂和催化剂体系的非限制性实例例如在美国专利 4,530,914, 5,124,418, 4,808,561, 4,897,455, 5,278,264, 5,278,119, 5,304,614 中论述过,所有这些专利在这里全文引入供参考。还有,EP-A-0 129 368, EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, WO 91/04257, WO92/00333, WO93/08221 和 WO93/08199 的公开在这里均全文引入供参考。

在本发明的聚合方法中可以使用各种形式的金属茂类的催化剂体系。在本领域中用于乙烯聚合的金属茂催化剂的进展的示例是美国专利 4,871,705, 4,937,299 和 5,324,800, 5,017,714 和 5,120,867 的公开,所有这些在这里全文引入供参考。这些出版物教导了金属茂催化剂的结构和包括了铝氧烷作为助催化剂。具有多种方法制备铝氧烷,它的非限制性实例描述在美国专利 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031 和 EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594 218 和 WO94/10180 中,所有这些在这里引入供参考。

此外,本发明的金属茂催化剂组分能够是含单环戊二烯基杂原子的化合物。该杂原子通过铝氧烷、电离活化剂、路易斯酸或它们的结合物来活化以形成活性聚合催化剂体系。这些类型的催化剂体系例如描述在 PCT 国际公开 WO92/00333, WO94/07928, 和 WO91/04257, WO94/03506, 美国专利 5,057,475, 5,096,867, 5,055,438,

5, 198, 401, 5, 227, 440 和 5, 264, 405 和 EP-A-0 420 436 中, 所有这些专利在这里全文引入供参考。另外, 可用于本发明的金属茂催化剂能够包括非环戊二烯基催化剂组分, 或者辅助配体如与过渡金属结合的 boroles 或 carbollides。另外, 不超出本发明范围的是, 催化剂
5 和催化剂体系可以是描述在美国专利 5, 064, 802, 5, 149, 819, 5, 243, 001, 5, 239, 022, 5, 276, 208, 5, 296, 434, 5, 321, 106, 5, 329, 031 和 5, 304, 614, PCT 公开 W093/08221 和 W093/08199 和 EP-A-0 578 838 中的那些, 所有这些在这里引入供参考。

本发明催化剂的优选过渡金属组分是第 4 族的那些, 尤其是锆、
10 钛和铪。过渡金属可以是任意氧化状态, 优选的是 +2, +3 或 +4, 或它们的混合物。

对于本专利说明书来说, 术语“金属茂”被定义为含有与过渡金属结合的一个或多个未取代或取代的环戊二烯基或环戊二烯基结构部分。在一个实施方案中, 金属茂催化剂组分用通式 $(C_p)_m R_n R'_p$ 表示, 其中至少一个 C_p 是未取代或优选取代的环戊二烯基环, 对称或非对称取代的;
15 M 是第 4、5 或 6 族过渡金属; R 和 R' 独立地选自卤素, 烷基, 或具有 1-20 个碳原子的氢羧基或者它们的结合物; $m=1-3$, $n=0-3$, $p=0-3$, 和 $m+n+p$ 的总数等于 M 的氧化态, 优选 $m=2$, $n=1$ 和 $p=1$ 。 C_p 能够被取代基的结合物所取代, 它们能够是相同或不同的。取代基
20 的非限制性的实例包括氢或具有 1-20 个碳原子的线性、支化或环状烷基, 链烯基或芳基。另外, C_p 能够是取代或未取代的环体系如茚基结构部分, 苯并茚基结构部分或类似物。

在另一个实施方案中, 金属茂催化剂组分用以下结构式表示:

$(C_5R'_1)_2 R''$, $(C_5R'_1)_2 MeQ_{3-x-1}$, 或者
25 R'' , $(C_5R'_1)_2 MeQ'$

其中 Me 是第 4、5、6 族过渡金属, 至少一个 $C_5R'_1$ 是取代的环戊二烯基, 各 R' 可以是相同或不同的, 是氢、具有 1-20 个碳原子的烷基、烯基、芳基、烷芳基或芳烷基或者两个碳原子连在一起形成具有 4-20 个碳原子的取代或未取代环的一部分, R'' 是含一个或多个碳、锆、硅、磷
30 或氮原子或者它们的结合物的基团, 桥接两个 $(C_5R'_1)$ 环, 或桥接一个 $(C_5R'_1)$ 环到 M 上, 当 $p=0$ 和 $x=1$ 时, 否则“ x ”总是等于 0, 各 Q 能够是相同或不同的, 是具有 1-20 个碳原子的芳基、烷基、链烯基、烷

芳基，或芳烷基，卤素，或醇盐，Q'是具有1-20个碳原子的烷叉基，s是0或1和当s是0时，m是5和p是0、1或2，以及当s是1时，m是4和p是1。

在本发明中使用的金属茂催化剂优选与助催化剂或活化剂一起使用。术语“助催化剂”和“活化剂”可互换使用，被定义为能够激活如上定义的庞大配体过渡金属化合物或金属茂的任意化合物或组分。在本发明范围内的是，使用铝氧烷作为活化剂，和/或还使用中性或离子型电离活化剂，或电离中性金属茂化合物的化合物如三（正丁基）铵四（五氟苯基）硼或三全氟苯基硼金属前体。这种电离化合物可以含有活性质子，或与电离化合物的其余离子相关、但不配位或仅松散地配位于这些离子的一些其它阳离子。这些化合物和类似物描述在EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-0 500 944, EP-A-0 277 003和EP-A-0 277 004, 和美国专利5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197和5,241,025中，这里均全文引入供参考。活化剂的结合物也被本发明考虑在内，例如铝氧烷和电离活化剂结合，例如参见WO 94/07928。

在本发明的另一个实施方案中，在本发明的催化剂体系中能够合并两种或多种金属茂催化剂组分。例如，描述在美国专利5,281,679中的那些混合催化剂在这里引入供参考。还有，在本发明的另一个实施方案中，至少一种金属茂催化剂能够与非金属茂或传统齐格勒-纳塔催化剂或催化剂体系结合。非限制性实例描述在美国专利4,701,432, 5,124,418, 5,077,255和5,183,867中，所有这些在这里作为参考引入。

对本专利说明书来说，术语“carrier”和“support”是可互换的，能够是任何载体材料，优选多孔载体材料，例如滑石，无机氧化物，无机氯化物，例如氯化镁和树脂载体材料如聚苯乙烯或聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合化合物或任何其它有机载体材料等，或者它们的混合物。

本发明的催化剂体系能够以各种不同方法制备。在一个实施方案中，催化剂是非载体上的，参见美国专利5,317,036和EP-A-0 593 083，在这里引入供参考。在优选实施方案中，本发明的催化剂体系是在载体上的。在本发明中使用的承载催化剂体系的实例描述在美国专

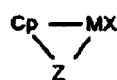
利 4,937,217, 4,912,075, 4,935,397, 4,937,301, 4,914,253, 5,008,228, 5,086,025, 5,147,949, 4,808,561, 4,897,455, 4,701,432, 5,238,892, 5,240,894, 5,332,706 和 1995 年 4 月 20 日公开的 W095/10542, 1995 年 3 月 3 日公开的 W0/07939, 1994 年 11 月 24 日公开的 W094/26793 和 1995 年 5 月 11 日公开的 W095/12622 中。

根据本发明的最优选的实施方式，金属茂催化剂组合物包括：

A) 惰性载体，

B) 符合以下结构式的第 4-10 族金属络合物：

10



其中 M 是元素周期表的第 4-10 族之一的金属，它是在 +2 或 +4 形式的氧化态，

Cp 是 π -键接的阴离子配体基团，

15 Z 是通过共价或配位/共价键键接于 Cp 和键接于 M 的二价结构部分，包括硼或元素周期表第 14 族的成员，以及还包括氮、磷、硫或氧；

X 是具有至多 60 个原子的中性共轭二烯配体基团，或者它的双阴离子衍生物；和

C) 能够将金属络合物转化成活性聚合催化剂的离子助催化剂。

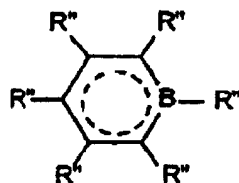
20 适合的金属络合物可以是任何过渡金属，优选是在 +2 或 +4 形式氧化态的第 4 族金属的衍生物。优选的化合物包括含有一个 π -键接的阴离子配体基团的受约束几何金属络合物，该基团可以是环状或非环状的离域 π -键接的阴离子配体基团。这种 π -键接的阴离子配体基团的实例是共轭或非共轭的、环状或非环状的二烯基，烯丙基，硼酸苯基和芳烃基。术语“ π -键接的”意思是配体基团以存在于 π -键中的离域电子键接于过渡金属。

25 在离域 π -键接的基团中的各原子可以独立被选自以下的基团所取代：氢、卤素、烃基、卤代烃基、含第 15 或 16 族杂原子的基团、烃基取代的准金属基团，其中准金属选自元素周期表的第 14 族，以及这种烃基-或烃基-取代的准金属基团进一步用含有第 15 或 16 族杂原子

的结构部分取代。包括在术语“烃基”范围内的是 C1 - C20 直链、支化和环状烷基, C6 - C20 芳族基团, C7 - C20 烷基取代的芳族基团, 和 C7 - C20 芳基取代的烷基。另外两个或多个这种基团可以一起形成稠合环体系, 包括部分或全部氢化的稠合环体系, 或者它们可以与金属形成金属环状物。适合的烃基取代的有机基准金属基团包括第 14 族元素的单、二、和三取代的有机基准金属基团, 其中各烃基含有 1 - 20 个碳原子。适合的烃基取代的有机基准金属基团的实例包括三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 乙基二甲基甲硅烷基, 甲基二乙基甲硅烷基, 三苯基甲锗烷基, 和三甲基甲锗烷基。含有第 15 或 16 族杂原子的结构部分的实例包括胺, 腈, 醚或硫醚结构部分或它们的二价衍生物, 例如键接过渡金属或镧系金属的, 以及键接烃基或含烃基取代的准金属的基团的酰胺, 磷化物, 醚或硫醚基团。

适合的阴离子、离域 π -键接的基团的实例包括但不限于环戊二烯基, 茚基, 茚基, 四氢茚基, 四氢茚基, 八氢茚基, 戊二烯基, 二甲基环己二烯基, 二甲基二氢蒎基, 二甲基六氢蒎基, 脱甲基十氢蒎基, 和硼酸苯基, 以及它们的 C1 - C10 烃基取代的或 C1 - C10 烃基取代的甲硅烷基取代的衍生物。优选的阴离子离域 π -键接的基团是环戊二烯基, 四甲基环戊二烯基, 茚基, 2, 3-二甲基茚基, 茚基, 2-甲基茚基, 2-甲基-4-苯基茚基, 四氢茚基, 八氢茚基, 四氢茚基, 2-甲基-s-indacenyl, 3-(N-吡咯烷基)茚基, 和环戊(1)菲基。

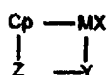
硼酸苯是阴离子配体, 它是苯的含硼类似物。它们在本领域中早就已知, 由 G. Herberich 等描述在 *Organometallics*, 1995, 14, 1, 471 - 480 中。优选的硼酸苯符合以下结构式:



其中各 R'' 独立地选自烷基、甲硅烷基、或甲锗烷基，各所述 R'' 具有至多 20 个非氢原子，和任选被含有第 15 或 16 族元素的基团取代。在包括这种离域 π -键接的基团的二价衍生物的络合物中，它的一个原子通过共价键或共价键键接的二价基团键接于络合物的另一个原子，从而形成桥接体系。

根据本发明使用的优选类型的这种第 4 族配位络合物符合以下结构式：

10

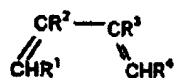


其中 Cp 是键接于 M 的阴离子、离域、 π -键接的基团，含有至多 50 个非氢原子；

M 是在 +2 或 +4 形式氧化态的元素周期表的第 4 族金属；

15

X 是由以下结构式表示的 C4 - 30 共轭二烯：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各独立地是氢，芳基，取代的芳基，稠合芳基，取代的稠合芳基，脂族基，取代的脂族基，含杂原子的芳基，含杂原子的稠合芳基，或甲硅烷基；

20

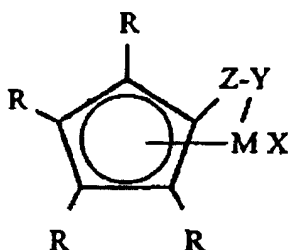
Y 是 -O-，-S-，-NR-，或 -PR-；和

Z 是 SiR_2 ， CR_2 ， SiR_2SiR_2 ， CR_2CR_2 ， $\text{CR}=\text{CR}$ ， CR_2SiR_2 ，或 GeR_2 ， BR_2 ， $\text{B}(\text{NR}_2)_2$ ， BR_2BR_2 ， $\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{B}(\text{NR}_2)_2$ ，

其中 R 在各种情形下独立选自氢、烷基、甲硅烷基、甲锗烷基、

氰基、卤素和它们的结合物,所述R具有至多20个非氢原子,或者相邻的R基一起形成二价衍生物(即,烃二基(hydrocarbadiyl),硅烷二基(siladiyl)或锗烷二基(germadiyl)),从而形成稠合环体系。

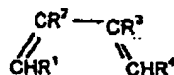
根据本发明使用的更优选类型的这种第4族配位络合物符合以下
5 结构式:



其中:

M是在+2或+4形式氧化态的钛或锆;

10 X是用以下结构式表示的C5-30共轭二烯:



其中R1、R2、R3和R4各独立是氢,芳基,取代的芳基,稠合芳基,取代的稠合芳基,脂族基,取代的脂族基,含杂原子的芳基,含杂原子的稠合芳基,或甲硅烷基;
15

Y是-O-, -S-, -NR*- , 或-PR*- ; 和

Z是SiR*2, CR*2, SiR*2SiR*2, CR*2CR*2, CR* = CR*, CR*2SiR*2, 或GeR*2,

其中R和R*在各种情况下独立选自氢、烷基、甲硅烷基、甲锗烷基、
20 基、氰基、卤素和它们的结合物,所述R具有至多20个非氢原子,或者相邻的R基一起形成二价衍生物(即,烃二基(hydrocarbadiyl),硅烷二基(siladiyl)或锗烷二基(germadiyl)),从而形成稠合环体系。

可以在本发明的实施中使用的示例性第4族金属络合物包括:

25 (叔丁基酰胺基)(四甲基-η5-环戊二烯基)二甲基硅烷钛

- (II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,
 (叔丁基酰胺基) (2-甲基茚基) 二甲基硅烷钛 (II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,
 (叔丁基酰胺基) (2-甲基茚基) 二甲基硅烷钛 (IV) 1, 3-丁二烯,
 5 (叔丁基酰胺基) (2, 3-二甲基茚基) 二甲基硅烷钛 (II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,
 (叔丁基酰胺基) (2, 3-二甲基茚基) 二甲基硅烷钛 (IV) 1, 3-丁二烯,
 (叔丁基酰胺基) (2, 3-二甲基茚基) 二甲基硅烷钛 (II) 1, 3-戊二
 10 烯,
 (叔丁基酰胺基) (2-甲基茚基) 二甲基硅烷钛 (II) 1, 3-戊二烯,
 (叔丁基酰胺基) (2-甲基-4-苯基茚基) 二甲基硅烷钛 (II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,
 (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛
 15 (IV) 1, 3-丁二烯,
 (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛
 (II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,
 (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛
 (II) 2, 4-己二烯,
 20 (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 3-甲基-1, 3-戊二烯,
 (叔丁基酰胺基) (四甲基环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 1, 3-戊二烯,
 (叔丁基酰胺基) (3-(N-吡咯烷基) 茚-1-基) 二甲基硅烷钛 1, 3-
 25 戊二烯,
 (叔丁基酰胺基) (2-甲基-s-indacen-1-基) 二甲基硅烷钛 1, 3-戊二烯, 和
 (叔丁基酰胺基) (3, 4-环戊(1)菲-2-基) 二甲基硅烷钛 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯。
 30 这里使用的适合活化助催化剂包括离子形成化合物 (包括这些化合物在氧化条件下的使用), 尤其使用相容的、非配位阴离子路易斯酸的铵、磷、氧磷、碳磷、甲硅烷磷、硫或二茂铁磷盐, 如 C1-30 烷基

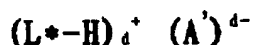
取代的第 13 族化合物, 尤其三(烷基)铝-或三(烷基)硼化合物和它们的卤化(包括全卤化)衍生物, 在各烷基或卤化烷基中具有 1-20 个碳原子, 更尤其全氟化三(芳基)硼化合物, 和最尤其三(五氟苯基)硼烷, 和前述活化助催化剂的结合物。在以下参考文献中很早就
5 不同的金属络合物教导了前述活化助催化剂: USP 的 5,132,380, 5,153,157, 5,064,802, 5,321,106, 5,721,185 和 5,350,723。

还可以使用路易斯酸的结合物, 尤其在各烷基中具有 1-4 个碳原子的三烷基铝化合物和在各烷基中具有 1-20 个碳原子的卤化三(烷基)硼化合物, 尤其三(五氟苯基)硼烷的结合物, 这种路易斯酸混
10 合物进一步与聚合或低聚铝氧烷的结合物, 和单一中性路易斯酸, 尤其三(五氟苯基)硼烷与聚合或低聚铝氧烷的结合物。

在本发明的一个实施方案中, 用作助催化剂的适合离子化合物包括属于能够给予质子的布朗斯台德酸的阳离子, 和相容性、非配位阴离子, A⁻。这里所使用的术语“非配位”意思是指这样的阴离子或物
15 质, 它不配位于含有第 4 族金属的前体络合物和由其得到的催化衍生物, 或者仅不牢固地配位于这种络合物, 从而保持充分易于被路易斯碱如烯烃单体所置换。非配位阴离子特别指这样一种阴离子, 当在阳离子金属络合物中用作电荷平衡阴离子时, 不会将阴离子取代基或它的片段转移到所述阳离子上从而形成中性络合物。“相容的阴离子”
20 是这样一种阴离子, 当初始形成的络合物分解时, 不降级成中性, 以及不受所需的后续聚合或络合物的其它用途的干扰。

优选的阴离子是含有包括一个或多个带电荷金属或准金属原子的配位络合物的那些阴离子, 它能够平衡活性催化剂物质(金属阳离子)的电荷, 它可以在当合并两种组分时形成。还有, 所述阴离子应充分
25 易于被烯属、二烯属和炔属不饱和化合物或其它路易斯碱如醚或腈所替换。适合的金属包括但不限于铝、金和铂。适合的准金属包括但不限于硼、磷和硅。含有包括含单一金属或准金属原子的配位络合物的阴离子的化合物当然是众所周知的, 许多, 尤其在阴离子部分含有单一硼原子的这些化合物是可商购的。

30 优选的是, 这些助催化剂可以用以下通式来表示:



其中:

L^* 是中性路易斯碱;

$(L^*-H)^+$ 是布朗斯台德酸;

$A'd$ -具有 d -电荷的非配位、相容性阴离子, 和
 d 是 1-3 的整数.

- 5 更优选的是, $A'd$ -符合结构式: $[M^*Q_4]^-$;
 其中:

M^* 是在 +3 形式氧化态的硼或铝; 和

- Q 在各种情况下独立地选自氢化物, 二烷基酰胺基, 卤化物, 烷基,
 卤代烷基, 卤代二价碳基, 烷氧化物, 烷氧基取代的烷基, 有机基金
 10 属取代的烷基, 有机基准金属取代的烷基, 有机基金属取代的烷氧基,
 卤代烷氧基, 卤代烷氧基取代的烷基, 卤代二价碳基取代的烷基, 和
 卤素取代的甲硅烷基烷基 (包括全卤化烷基, 全卤化烷氧基和全卤化
 甲硅烷基烷基), 所述 Q 具有至多 20 个碳原子, 条件是 Q 是卤化物的
 15 情况不多于一次. 适合的 Q 基的实例公开在 USP 专利 5,296,433 和
 W098/27119 以及其它地方. 在更优选的实施方案中, d 是 1, 即, 抗
 衡离子具有单一的负电荷, 是 A'^- . 尤其可用于制备本发明的催化剂的
 包括硼的活化助催化剂可以用以下通式表示:



其中

- 20 L^* 如前面所定义;

B 是 3 形式氧化态的硼; 和

Q 是烷基-、烷氧基-、有机基金属-取代的烷氧基, 至多 20 个非氢
 原子的氟化烷基、氟化烷氧基或氟化甲硅烷基烷基, 前提条件是 Q 是
 烷基的情况不多于一次.

- 25 最优选的是, Q 在各种情况下是氟化芳基, 或者二烷基铝氧基苯
 基, 尤其五氟苯基或二乙基铝氧基苯基.

在本发明的改进催化剂的制备中可用作活化助催化剂的硼化合物的
 的示例但非限制性实例是三取代的铵盐, 如:

三甲基铵四苯基硼酸盐,

- 30 甲基二(十八烷基)铵四苯基硼酸盐,

三乙基铵四苯基硼酸盐,

三丙基铵四苯基硼酸盐,

- 三(正丁基)铵四苯基硼酸盐,
 甲基四癸基十八烷基铵四苯基硼酸盐,
 N,N-二甲基苯基铵四苯基硼酸盐,
 N,N-二乙基苯基铵四苯基硼酸盐,
 5 N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯基铵)四苯基硼酸盐,
 三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 甲基二(十四烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 甲基二(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 10 三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 三(叔丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 N,N-二甲基苯基铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 N,N-二乙基苯基铵四(五氟苯基)硼酸盐,
 15 N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯基铵)四(五氟苯基)硼酸盐,
 三甲基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
 三乙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
 三丙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
 三(正丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
 20 二甲基(叔丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
 N,N-二甲基苯基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
 N,N-二乙基苯基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,和
 N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯基铵)四-(2,3,4,6-四氟苯基)
 硼酸盐。
 25 二烷基铵盐如:
 二(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,二(十四烷基)铵四
 (五氟苯基)硼酸盐,和二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐。
 三取代的磷盐如三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐,甲基二(十八烷
 基)磷四(五氟苯基)硼酸盐,和三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟
 30 苯基)硼酸盐。

优选的是在本申请中被称为含硼阴离子的铵盐(armeenium salts)的那些助催化剂,更尤其,在铵阳离子和四(五氟苯基)硼酸盐阴离

子上含有一个或两个 C14 - C20 烷基的三铵盐。尤其优选的铵盐 (armeenium salts) 助催化剂是甲基二(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐和甲基二(十四烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐, 或包括它们的混合物。这种混合物包括从包括两个 C14、C16 或 C18 烷基和一个甲

5 基的胺衍生的质子化铵阳离子。这种胺这里被称为 armeens 和它的催化衍生物被称为 armeenium 阳离子。它们可以从 Witco Corp. 在 Kemamine™ T9701 的商品名下购得, 和从 Akzo-Nobel 在 Armeen™ M2HT 的商品名下购得。

尤其用于多相催化剂组合物的另一适合的铵盐是在有机基金属或有机基准金属化合物, 尤其三(C1-6 烷基)铝化合物与羟基芳基三(氟芳基)硼酸盐化合物的铵盐反应时形成。所得化合物是有机基金属羟基芳基三(氟芳基)硼酸盐化合物, 它一般不溶于脂族液体。一般, 这种化合物是理想地沉积在载体材料, 如二氧化硅、氧化铝或四烷基铝钝化的二氧化硅上, 以形成载体上的助催化剂混合物。适合化合物的实例包括三(C1-6 烷基)铝化合物与羟基芳基三(氟芳基)硼酸盐

10 的铵盐的反应产物。示例性氟芳基包括全氟苯基、全氟萘基和全氟联苯。

尤其优选的羟基芳基三(氟芳基)硼酸盐包括铵盐, 尤其以下化合物的前述 armeenium 盐:

- 20 (4-二甲基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,
(4-二甲基铝氧基-3,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-苯基)三(五氟苯基)丙酸酯,
(4-二甲基铝氧基-3,5-二(叔丁基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,
- 25 (4-二甲基铝氧基-1-苄基)三(五氟苯基)硼酸盐,
(4-二甲基铝氧基-3-甲基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,
(4-二甲基铝氧基-四氟-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,
(5-二甲基铝氧基-2-萘基)三(五氟苯基)硼酸盐,
4-(4-二甲基铝氧基-1-苯基)苯基三(五氟苯基)硼酸盐,
- 30 4-(2-(4-(二甲基铝氧基苯基)丙烷-2-基)苯氧基)三(五氟苯基)硼酸盐,
(4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二乙基铝氧基-3,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二乙基铝氧基-3,5-二(叔丁基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

5 (4-二乙基铝氧基-1-苄基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二乙基铝氧基-3-甲基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二乙基铝氧基-四氟-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(5-二乙基铝氧基-2-萘基)三(五氟苯基)硼酸盐,

4-(4-二乙基铝氧基-1-苯基)苯基三(五氟苯基)硼酸盐,

10 4-(2-(4-(二乙基铝氧基苯基)丙烷-2-基)苯氧基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二异丙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二异丙基铝氧基-3,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

15 (4-二异丙基铝氧基-3,5-二(叔丁基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二异丙基铝氧基-1-苄基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二异丙基铝氧基-3-甲基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

(4-二异丙基铝氧基-四氟-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

20 (5-二异丙基铝氧基-2-萘基)三(五氟苯基)硼酸盐,

4-(4-二异丙基铝氧基-1-苯基)苯基三(五氟苯基)硼酸盐,

4-(2-(4-(二异丙基铝氧基苯基)丙烷-2-基)苯氧基)三(五氟苯基)硼酸盐。

尤其优选的铵化合物是甲基二(十四烷基)铵(4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐, 甲基二(十六烷基)铵(4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐, 甲基二(十八烷基)铵(4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐, 以及它们的混合物。前述络合物公开在 W096/28480 中, 它等同于在 1996 年 3 月 4 日申请的 USSN08/610,647, 和在 1996 年 12 月 8 日申请的 W098/27119。

30 另一适合的活化助催化剂包括阳离子氧化剂的盐和用以下结构式表示的非配位、相容性阴离子:

$(Oxe^+)d(A'd^-)e$, 其中

$Oxe+$ 是具有电荷 $e+$ 的阳离子氧化剂;

e 是 1-3 的整数; 和

$A'd-$ 和 d 如前面所定义。

- 5 阳离子氧化剂的实例包括二茂铁鎓, 烃基取代的二茂铁鎓, $Ag+$, 或 Pb^{+2} . $A'd-$ 的优选实例是前面对含有活化助催化剂的布朗斯台德酸定义的那些阴离子, 尤其四(五氟苯基)硼酸盐。

另一适合的活化助催化剂包括属于用以下结构式表示的碳鎓离子和非配位、相容性阴离子的盐的化合物:



- 10 其中:

C^+ 是 C1-20 碳鎓离子; 和

A'^- 是具有电荷-1 的非配位、相容性阴离子。优选的碳鎓离子是三苯甲基阳离子, 即三苯甲基鎓。

- 15 其它适合的活化助催化剂包括属于由以下结构式表示的甲硅烷基鎓离子和非配位、相容性阴离子的盐的化合物:



其中:

R_3 是 C1-10 烃基;

X' 是路易斯碱;

- 20 n 是 0、1 或 2, 和

A'^- 如前面所定义。

- 25 优选的甲硅烷基鎓盐活化助催化剂是三甲基甲硅烷基鎓四(五氟苯基)硼酸盐, 三乙基甲硅烷基鎓四(五氟苯基)硼酸盐和它们的醚取代的加合物。甲硅烷基鎓盐以类属方式先前公开在 J. Chem Soc. Chem. Comm, 1993, 383-384, 以及 Lambert, J. B., 等人 Organometallics, 1994, 13, 2430-2443 中。上述甲硅烷基鎓盐作为加成聚合催化剂的活化助催化剂的用途在 USP5, 625, 087 中提出了权利要求。

- 30 醇、硫醇、甲硅烷醇和脲与三(五氟苯基)硼烷的某些络合物也是有效的助催化剂, 可以根据本发明使用。这些助催化剂公开在 USP5, 296, 433 中。

在一个优选的实施方案中, 助催化剂将包括符合结构式

(A+a) b (EJ j) -cd 的化合物,

其中:

A 是电荷+a 的阳离子,

5 E 是 1-30 个原子的阴离子基团, 不计氢离子, 进一步含有两个或多个路易斯碱位点;

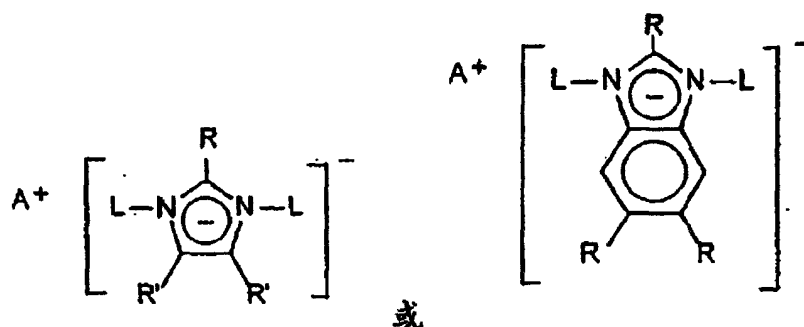
J 在各种情况下独立是配位于 E 的至少一个路易斯碱位点的路易斯酸, 和任选两个或多个这种 J 基团可以在具有多个路易斯酸官能团的结构部分中连在一起。

j 是 2-12 的数目和

10 a, b, c 和 d 是 1-3 的整数, 前提条件是 $a \times b$ 等于 $c \times d$ 。这些化合物在 1999 年 2 月 17 日申请的 USSN09/251664 中公开和提出了权利要求。

这类的最高度优选的助催化剂实例被具有以下结构式的咪唑化物(imidizolide)阴离子取代:

15



其中:

A+ 如前面所定义, 和优选是三烷基铵阳离子, 含有一个或多个 C10-40 烷基, 尤其甲基二(十八烷基)铵阳离子,

20 R' 在各种情况下独立选自氢、烷基、甲硅烷基、甲锗烷基、氟基、卤素和它们的结合物。各所述 R' 具有至多 30 个非氢原子 (尤其甲基或 C10 或更高级烷基), 和

L 是含有三个 C6-20 氟芳基, 尤其五氟苯基的三氟芳基硼或三氟芳基铝化合物。

25 所使用的催化剂/助催化剂的摩尔比优选是在 1:10 到 10:1, 更优选从 1:5 到 5:1, 最优选从 1:1.5 到 1.5:1 的范围内。优选的是, 催

化剂和活化助催化剂以 5 - 200, 更优选 10 - 75 微摩尔/克载体的量存在于载体上。

用于本发明的优选载体包括高度多孔二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐和它们的混合物。最优选的载体材料是二氧化硅。载体材料可以是
5 颗粒状、结块、丸粒或任意其它物理形式。适合的材料包括但不限于可在名称 SD3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 和 Davison 952 下从 Grace Davison (W.R. Grace & Co. 的分公司) 购得, 在名称 ES70 下从 Crossfield 购得, 和在名称 Aerosil 812 下从 Degussa AG 购得的二氧化硅; 以及在名称 Ketzen Grade B 下从 Akzo Chemicals
10 Inc. 购得的氧化铝。

适合用于本发明的载体优选具有 10 - 大约 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 和优选大约 $100 - 600\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积, 使用 B. E. T 方法通过氮气孔隙度测量法测定。根据氮气吸收率测定的载体的孔体积理想地是大约 $0.1 - 3\text{cm}^3/\text{g}$, 优选大约 $0.2 - 2\text{cm}^3/\text{g}$ 。平均粒度取决于所使用的方法, 但一般是 0.5
15 - $500\mu\text{m}$, 优选 $1 - 100\mu\text{m}$ 。

已知二氧化硅和氧化铝固有地具有少量的羟基官能团。当在这里用作载体时, 这些材料优选进行热处理和/或化学处理以减少它们的羟基含量。典型的热处理是在惰性气氛或大气中或在减压下进行, 即在
20 低于 200 托的压力下在 $30^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ 的温度下进行 10 分钟到 50 小时 (优选 $250^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ 下 4 小时或 4 小时以上)。当煅烧在减压下发生时, 优选的温度是 $100 - 800^\circ\text{C}$ 。然后经化学处理除去残留羟基。典型化学处理包括与路易斯酸烷基化剂如三烷基铝化合物, 三烷基氯硅烷化合物, 三烷基烷氧基硅烷化合物或类似试剂进行接触。

载体可以用硅烷或氯硅烷官能化剂进行官能化, 以连接侧挂硅烷
25 $-(\text{Si}-\text{R})=$, 或氯硅烷 $-(\text{Si}-\text{Cl})=$ 官能团, 其中 R 是 C1 - 10 烷基。适合的官能化剂是与载体的表面羟基反应或与基质的硅或铝反应的化合物。适合的官能化剂的实例包括苯基硅烷, 六甲基二硅氯烷 二苯基硅烷, 甲基苯基硅烷, 二甲基硅烷, 二乙基硅烷, 二氯硅烷, 和二氯二甲基硅烷。形成这种官能化二氧化硅或氧化铝的化合物的技术先前公
30 开在美国专利 3,687,920 和 3,879,368 中。

供选择的是, 官能化剂可以是选自铝氧烷或结构式 $\text{AlR}_1\text{x}'\text{R}_2\text{y}'$ 的铝化合物的铝组分, 其中:

R^1 在各种情况下独立地是氢化物或 R' ,

R^2 是氢化物, R' 或 OR' ,

R' 在各种情况下独立地选自氢、烷基、甲硅烷基, 所述 R' 具有至多 20 个非氢原子,

5 x' 是 2 或 3,

y' 是 0 或 1,

和 x' 和 y' 的总和是 3.

适合的 $R1$ 和 $R2$ 基团的实例包括甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基 (所有异构体)、丙氧基 (所有异构体)、丁基 (所有异构体)、
10 丁氧基 (所有异构体)、苯基、苯氧基、苄基和苄氧基. 优选的是, 铝组分选自三 (C1-4 烷基) 铝化合物. 最优选铝组分是三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和它们的混合物.

这种处理一般通过以下步骤来进行:

(a) 将煅烧的二氧化硅加入到足够的溶剂中以产生淤浆;

15 (b) 以 0.1 - 5mmol 试剂/克煅烧二氧化硅, 优选 1 - 2.5mmol/克煅烧二氧化硅的量将该试剂加入到淤浆中, 以形成处理的载体;

(c) 洗涤处理过的载体以去除未反应的试剂, 形成洗过的载体,
和

(d) 通过加热和/或通过经受减压来干燥洗过的载体.

20 在本发明方法的一个实施方案中, 烯烃, 优选烯烃或丙烯或它们的结合物在本发明的催化剂或催化剂体系的存在下在主聚合之前进行预聚合. 预聚合能够间歇或连续在气体、溶液或淤浆相中在升压下进行. 预聚合能够用任何 α -烯烃单体或结合物和/或在任意分子量控制剂如氢的存在下进行. 关于预聚合的详细信息, 参见美国专利
25 4,923,833, 5,283,278 和 4,921,825 和 EP-B-0279 863, 所有这些专利在这里全文引入供参考.

在本发明的另一个实施方案中, 本发明的载体上的催化剂体系包括抗静电剂, 例如描述在美国专利 5,283,278 中的那些, 在这里全文引入供参考. 抗静电剂的非限制性实例包括醇, 硫醇, 甲硅烷醇, 二
30 醇, 酯, 酮, 醛, 酸, 胺, 和醚化合物. 叔胺, 乙氧基化胺和聚醚化合物是优选的. 抗静电剂能够在本发明的载体上的催化剂体系的形成中的任意阶段加入.

在本发明的另一个实施方案中，本发明的载体上的催化剂体系包括聚烯烃蜡或增粘剂或类似物。

以下非限制性实施例解释本发明。

实施例

5 TEA-处理的二氧化硅的制备

948 二氧化硅的 450kg 的样品（从 Grace-Davison 购得）在氮气中流化和在 250℃ 下加热 5 小时。在氮氛围下 63.5kg 样品加入到 750L 容器中，以及加入 150L 干燥无氧己烷以形成淤浆。STADIS 添加到 150ppmw/kg 二氧化硅的浓度。其次，在 30 分钟的过程中加入 61.6kg 10 的三乙基铝在己烷中的 1.21M 溶液，冷却以保持淤浆的温度在 30+/-2℃。在完成添加时，混合物搅拌另外 30 分钟，和通过过滤除去自由溶剂。引入另外 217L 的己烷，混合物搅拌 10 分钟，溶剂再次通过过滤回收。重复该方法，直到在洗涤溶剂中残留铝低于 0.5mmol Al/L 溶剂（大约总共洗涤 4 次）。处理的二氧化硅在 217L 己烷中重新打浆，以 15 150ppmw/kg 处理二氧化硅的浓度引入 STADIS，和将该淤浆转移到 800L 水平旋转式干燥机中。处理过的二氧化硅在真空（~10 托）和在 60℃ 的最高温度下干燥，直到残留溶剂低于 1wt%。

催化剂的制备

在 180L Pfaudler 反应器中，在氮气下加入 25.9kg 的双（氯化牛油烷基）甲基铵三（五氟苯基）（4-羟苯基）硼酸盐的 10.0wt% 溶液（如在 PCT98/27119 中所述制备）。向该搅拌溶液添加 25.8kg 干燥、无氧甲苯以产生 0.04M 的溶液浓度。在 10 分钟之后，加入 2.1kg 的三乙基铝的甲苯溶液（1.01M）。该溶液混合 30 分钟，同时保持 20+/-2℃ 20 的温度。

25 在快速搅拌处理过的二氧化硅的情况下，该溶液经雾化喷嘴再次引入到旋转式干燥机中。在完成添加时，使浸渍材料混合 30 分钟。此时，在真空（约 10 托）和最高 40℃ 的温度下除去溶剂。固体干燥成 ≤0.2wt% 的最高残余溶剂含量。

在不断混合改性二氧化硅的同时，9.85kg 的（叔丁基酰胺基）（四 30 甲基-η5-环戊二烯基）二甲基硅烷钛（II）η4-3-甲基-1,3-戊二烯（如在 US5,470,993 的实施例 17 中所述那样制备）在庚烷中的 8.32wt% 溶液经雾化喷嘴引入到旋转式干燥机中。在完成添加时，干燥固体搅

拌另外 1 小时。此时，固体干燥成 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 的残余溶剂含量。回收总共 74.7kg 的成品催化剂。

实施例 1

5 本方法在由直径 0.74m 和高度 7m 的立式圆筒和其上的速度下降室组成的流化床气相聚合反应器中进行。在它的底部，反应器装有流化格栅和用于再循环气体的外接管线，其连接速度下降室的顶部到反应器的下部，位于流化格栅之下。气体再循环管线装有压缩机和热转移设备。接通到气体再循环管线中的尤其有乙烯、1-己烯、氢气和氮气的各自供料管线，这些气体代表了通入流化床的气体反应混合物的主要成分。

10 在流化格栅以上，反应器含有由线性低密度聚乙烯粉末组成的流化床。含有乙烯、1-己烯、氢气和氮气的气体反应混合物在 2Mpa 的压力，75℃和具有 0.36m/s 的向上流化速度下通过流化床。

15 STADIS 425 用作工艺助剂。它在戊烷中以 15g STADIS 425/升戊烷的比率稀释。

流化床反应器通过以等于 50ppm 的 STADIS 425/总床重量的量在床中直接引入 STADIS 425 来预装载，它的初始高度是 3m。

（如上制备的）催化剂刚好在上述预装载步骤之后开始引入到反应器中。

20 同时，STADIS 425（如以上稀释）以等于 50ppm 的 STADIS 425/烯烃总引入量的量直接引入到流化床反应器中。

聚合以 6 巴的乙烯压力平稳开始。床高度然后增加到 5m。在本阶段，聚合物的样品 S1 从反应器中取出。乙烯压力然后与生产速度平行增加到 8 巴，然后 10 巴和超过 10 巴。

25 在这些条件下，以 110kg/h 的产量，连续生产出具有 0.918 的密度，在 190℃下在 2.16kg 的负载下熔体指数为 1.2g/10min 的线性低密度聚乙烯，具有 3000g 的聚合物/g 催化剂的催化剂效率，没有任何扰动。

30 在运行结束时，打开/检查反应器，显示没有结垢，即反应器壁（圆筒部分以及球管）是完全清洁的。

对比例 1

本方法在与实施例 1 中完全相同的反应器中，在如实施例 1 中实

行的那些相同的操作条件下进行(气相组成,压力,温度,催化剂,...),所不同的是不使用工艺助剂。

聚合再次以6巴的乙烯压力开始,床高然后增加到5m。在此阶段,从反应器中取出聚合物的样品SC1。乙烯压力然后与生产速度平行增加到8巴。

在这些条件下,以100kg/h的产量,生产出具有0.918的密度,在190℃下在2.16kg的负荷下熔体指数为1.2g/10min的低密度聚乙烯,其中催化剂效率被限制到2000g聚合物/g催化剂。

反应操作以显著的扰动为特征,象在床中的温度波动和聚合物结块的产生。

在运行结束时,打开/检查反应器,明显表明有明显的结垢,即反应器壁有聚合物粉末结垢,许多细粉聚积在球管,和一些大的结块在格栅中被发现。

在根据本发明的工艺助剂的使用过程中突出的主要优点之一是可能增加乙烯压力到在没有使用工艺助剂和没有碰到操作问题的情况下从不曾达到的水平。正如以上实施例所反映的那样,这意味着达到比在过去更高催化剂效率的可能性。

在已经成功地重复以上实施例之后对所得结果的分析过程中,申请人还出乎意料地发现,当使用该工艺助剂时,他们的发明方法显示了更低的氢响应。该事实能够直接被解释为本发明方法的显著优点,即,现在有可能在更高的氢浓度下操作反应器,从而使得反应器控制更容易和更可靠;事实上,当重复以上实施例时,申请人认识到,他们能够在更高的氢浓度和相应可靠的控制方法下操作本方法发明。这例如通过以上实施例1和对比例1的LLDPE的瞬时熔体指数值得到反映;在实施例1中,这些瞬时值围绕1.2在1.05和1.35熔体指数值之间波动,在对比例1中,这些瞬时值围绕1.2在0.5-1.9熔体指数值下在波动。这代表了通过使用根据本发明的方法带来的益处的另一个表现。

聚合物粉末样品S1和SC1的分析

已经用典型“Jahanson Indicizer™ System”装置测量了聚合物样品的压缩性。关于所述装置和它的原理的更多信息能够在“Bulk Solids Handling” Vol. 12, N°2, 1992年5月, 237-240页和在“Part

E: Journal of Process Mechanical Engineering” , 1996, 1-8
页中找到, 它们的内容在这里作为参考引入。

压缩率 (%) 值从以下等式计算:

$$C = (BDI - FDI) \times 100 / BDI$$

5 其中:

C 是压缩率 (%)

BDI (Bin Density Index) 代表在典型库仓(bin)内的堆密度

FDI (Feed Density Index) 代表在典型漏斗出口 (3m 直径的筒
仓; 30cm 的锥形孔; 20°的圆锥 1/2 角) 的堆密度

10 全部测量在 55℃ 的温度下进行, 以便更好地反映操作工艺条件。

聚合物粉末样品的压缩性值是:

S1, C = 8.08, 这是非常良好的流动性的指标,

SC1, C = 13.09, 这是不良流动性的指标。