

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 2/00 C08F 4/602

C08F 4/631 C08F 4/70

C08F 4/52



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99816673.1

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159353C

[22] 申请日 1999. 10. 14 [21] 申请号 99816673. 1

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 30 [33] US [31] 60/126909

[32] 1999. 8. 31 [33] US [31] 09/387599

[86] 国际申请 PCT/US1999/023899 1999. 10. 14

[87] 国际公布 WO2000/058373 英 2000. 10. 5

[85] 进入国家阶段日期 2001. 11. 26

[71] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 R · R · 福特 K · A · 杜利

J · J · 范德比尔 R · 惠特菲尔德

A · G · 旺德斯

审查员 朱 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 30 页

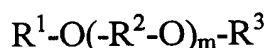
[54] 发明名称 生产聚烯烃的方法

[57] 摘要

一种新型的生产烯烃的均聚物和共聚体的方法，它包括在聚合条件下，使烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃与烯烃聚合催化剂、足以降低聚合介质中静电荷的量的至少一种式 $R^1 - O - (R^2 - O)_m - R^3$ 的含至少一个碳 - 氧 - 碳键(C - O - C)的醚接触。也公开了降低烯烃聚合介质中静电荷的方法。

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

1. 一种用于聚合烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃的方法，它包括在聚合条件下，在其中存在静电荷的聚合介质中，使烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃与烯烃聚合催化剂以及至少一种具有下式的含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的醚接触：



其中

m 为 0-30；

- 10 R^1 、 R^2 和 R^3 独立含 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子，或它们的混合物，而且其中 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构的一部分，其中醚以足以减少聚合介质中静电荷的量存在。

- 15 2. 权利要求 1 的方法，其中所述烯烃聚合催化剂含至少一种选自元素周期表的 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 和 13 族的金属，和它们的混合物。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述金属选自钛、锆和钒。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述烯烃聚合催化剂附载于载体上。

- 20 5. 权利要求 2 的方法，其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬催化剂、有机铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂、能使烯烃聚合以生产分子量分布为 1-2.5 的烯烃均聚物和共聚体的烯烃聚合催化剂、金属茂催化剂、阳离子烷基脒铝催化剂、阳离子烷基二亚胺镍催化剂、中性烷基水杨酰亚胺镍催化剂、阳离子烷基吡啶双亚胺铁催化剂和阳离子烷基二酰胺钛催化剂。

- 25 6. 权利要求 5 的方法，其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂和金属茂催化剂。

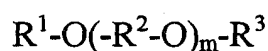
7. 权利要求 1 的方法，它还包括向聚合介质中加入卤代烃。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种醚选自四氢呋喃、二乙

醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二辛醚、叔丁基甲基醚、氧杂环丁烷和四氢吡喃。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述醚以它与烯烃聚合催化剂中的金属组分的摩尔比为 0.01: 1-100: 1 的量加入。

- 5 10. 一种在烯烃聚合催化剂的存在下, 在烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃的聚合中, 减少聚合介质中产生的静电荷的方法, 它包括以足以减少聚合介质中的静电荷的量将至少一种具有下式的含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的醚引入到聚合介质中:



- 10 其中

m 为 0-30;

R^1 、 R^2 和 R^3 独立含 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子, 或它们的混合物, 而且其中 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构的一部分。

- 15 11. 权利要求 10 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂含至少一种选自元素周期表的 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 和 13 族的金属。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述金属选自钛、锆和钒。

13. 权利要求 10 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂附载于载体上。

- 20 14. 权利要求 10 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬催化剂、有机铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂、金属茂催化剂、阳离子烷基铝催化剂、阳离子烷基二亚胺镍催化剂、中性烷基水杨酰亚胺镍催化剂、阳离子烷基吡啶双亚胺铁催化剂和阳离子烷基二酰胺钛催化剂。

- 25 15. 权利要求 14 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂和金属茂催化剂。

16. 权利要求 10 的方法, 它还包括向聚合介质中加入卤代烃。

17. 权利要求 10 的方法, 其中所述至少一种醚选自四氢呋喃、二

乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二辛醚、叔丁基甲基醚、氧杂环丁烷和四氢吡喃。

18. 权利要求 10 的方法，其中所述醚以它与烯烃聚合催化剂中金属组分的摩尔比为 0.01: 1-100: 1 的量加入。

生产聚烯烃的方法

5

发明领域

本发明涉及利用适于使烯烃聚合的催化剂以及足以减少聚合反应器中的静电荷的量的、含醚键的化合物来生产聚烯烃的聚合方法。使用含所述醚键的化合物作为催化剂还提供了适合于模塑与薄膜应用的聚烯烃。

10

发明背景

15

聚烯烃如聚乙烯是众所周知的，并用于许多应用领域。特别是线性聚烯烃聚合物具有区别于其它聚乙烯聚合物，如通常被称为LDPE(低密度聚乙烯)的支链乙烯均聚物的特性。Anderson 等在美国专利 4,076,698 号中描述了一些这方面的特性。

一种用于生产聚乙烯和聚丙烯聚合物的特别有用的聚合方法是气相法。美国专利 3,709,853、4,003,712、4,011,382、4,302,566、4,543,399、4,882,400、5,352,749 和 5,541,270 号以及加拿大专利 991,798 号和比利时专利 839,380 号给出了这样的例子。

20

已经知道了各种用于聚合烯烃的催化剂。这些催化剂的实例如下：

1. 将乙烯聚合成具有较宽分子量分布的高分子量高密度聚乙烯(HDPE)的氧化铬催化剂。这些催化剂通常基于 Cr(6+)，并且附载于载体上。

25

2. 有机铬催化剂，如附载于硅石上并被有机铝化合物活化的双(三苯基甲硅烷基)铬酸盐和附载于硅石上的双(环戊二烯基)铬。

3. 通常由过渡金属组分与有机金属助催化剂组成的齐格勒-纳塔催化剂，有机金属助催化剂通常为有机铝化合物。

4. 一种使烯烃聚合以产生分子量分布(MWD)为 1-2.5 的烯烃均聚物和共聚体的烯烃聚合催化剂。

5 5. 通常由具有至少一个取代或未被取代的环戊二烯基或环戊二烯基部分的过渡金属、有机金属助催化剂或芳基取代的硼化合物组成的金属茂催化剂，有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷。

6. 美国专利 5,777,120 号所述类型的第 13 组催化剂，如含有机金属助催化剂或芳基取代的硼化合物的阳离子烷基脒(amidinate)铝络合物，有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷。

10 7. 美国专利 5,866,663 号所述类型的催化剂，如含有机金属助催化剂或芳基取代的硼化合物的阳离子烷基二亚胺镍络合物，有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷。

8. Organometallics, 1998, 17 卷, 3149-3151 页中所述类型的催化剂，如中性烷基水杨酰亚胺 (salicylal diminato) 镍络合物

15 9. Journal of American Chemical Society, 1998, 120 卷, 7143-7144 页中所述类型的催化剂，如含有机金属助催化剂或芳基取代的硼化合物的阳离子烷基吡啶双亚胺铁络合物，有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷。

20 10. Journal of American Chemical Society, 1996, 118 卷, 10008-10009 页中所述类型的催化剂，如含有机金属助催化剂或芳基取代的硼化合物的阳离子烷基二酰胺钛络合物，有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷。

上述催化剂附载于或可以附载于惰性多孔颗粒载体上。

25 在聚合过程，特别是气相聚合过程中经常遇到的问题是附聚物的形成。附聚物可以在很多地方形成，如在聚合反应器和在循环气态物料的管线中。由于附聚物的形成，可能需要使反应器停工。

当附聚物在聚合反应器内形成时，可以有許多不利影响。例如，附聚物可以通过阻塞聚合物排料系统而中断从聚合反应器中排出聚

合物。而且，如果附聚物落到并覆盖在部分流化栅板上，则可能发生流化效率的损失。这能够引起更大的附聚物的形成，而这又可以导致整个流化床的损失。无论在哪种情况下，可能都需要停下反应器。

- 5 发现由于在聚合介质中存在非常细的聚合物颗粒，可能导致形成附聚物。而由于在聚合介质中细催化剂颗粒的引入或催化剂的破碎，可能引起这些细聚合物颗粒的存在。

 认为这些细粒沉积并靠静电粘附在聚合反应器和循环气流的相关设备例如像换热器的内壁上。如果这些细粒仍然处于活性状态，
10 并且聚合反应仍在继续，那么颗粒尺寸将会变大，结果形成附聚物。当这些附聚物在聚合反应器内形成时，它们趋向于形成片状。

 提出了几种方案以解决在气相聚合法中附聚物形成的问题。这些方案包括细聚合物颗粒的去活化、催化剂活性的控制和静电荷的减少。所述方案的实例如下：

- 15 欧洲专利申请 0 359 444 A1 描述了向聚合反应器中引入少量的活性抑制剂，这是为了保持聚合反应速率基本恒定或在产生的聚合物中过渡金属的含量基本恒定。据说这种方法可以在不形成附聚物的情况下生产聚合物。

 美国专利 4,739,015 号描述了使用气态含氧化合物或液体或固体
20 含活性氢的化合物来防止聚合物自身的粘附或聚合物粘附到聚合设备的内壁上。

 在美国专利 4,803,251 中，描述了一种利用在反应器中产生正电荷和负电荷的化学添加剂来减少成片的方法。为了防止不想要的正电荷或负电荷的形成，这些添加剂以百万分之几份(ppm)/份单体的量
25 加入反应器。

 在美国专利 4,792,592、4,803,251、4,855,370、4,876,320、5,162,463、5,194,526 和 5,200,477 中描述了可以用来中和流化床反应器中静电荷的其它方法和其它添加剂。

用来减少或消除静电荷的其它方法包括(1)在流化床中安装接地装置；(2)通过放电电离气体或颗粒，以产生中和颗粒上静电荷的离子和(3)使用放射源以产生能生成中和颗粒上静电荷的离子的辐射。

因此希望提供一种生产聚烯烃，特别是聚乙烯的方法，在这种方法中减少了与静电荷相关的问题。

本发明概述

本发明的聚合方法包括向含烯烃特别是乙烯和任选的至少一种或多种其它烯烃的聚合介质中引入烯烃聚合催化剂以及至少一种含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 的化合物。式中 m 为 0-30， R^1 、 R^2 和 R^3 独立含有 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子或它们的混合物；而且 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构(在本文中称为醚)的一部分，其中醚的存在量足以将聚合介质中的静电荷减少到低于不存在醚的情况下在相同聚合方法中产生的静电荷的水平。

本发明也涉及在烯烃聚合催化剂与至少一种含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 的醚的存在下，在烯烃特别是乙烯与任选至少一种或多种其它烯烃的聚合中，减少聚合介质，特别是气相中的静电荷的方法，式中 m 为 0-30， R^1 、 R^2 和 R^3 独立含有 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子或它们的混合物；而且 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构的一部分。该方法包括将足以将聚合介质中的静电荷减少到低于不存在醚的情况下在相同聚合方法中产生的静电荷的水平

的醚引入聚合介质。

任选可以向聚合介质中加入卤代烃。

本文中所定义的醚和任选的卤代烃可以以任何方式被加入到聚合介质中。本文中所定义的醚和卤代烃可以在加入聚合介质之前被加入到烯烃聚合催化剂中，或以任何本领域已知的方式独立于催化

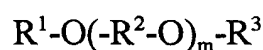
剂加入到聚合介质中。例如，本文中所定义的醚可以在加入到聚合介质之前任选与卤代烃预混合。

5 如果使用气相流化床法来对烯烃进行聚合，除了减少聚合反应器中的静电荷外，可能较为有利的是在热量移出设备，如换热器之前加入本文所定义的醚以降低所述热量移出设备的结垢速率。

所有本文中提到的周期表中各族的元素均参考“Chemical and Engineering News”，63(5)，27，1985中出版的元素周期表。在这一版本中，各族以1-18来编号。

更具体地说，本发明涉及：

10 1). 一种用于聚合烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃的方法，它包括在聚合条件下，在其中存在静电荷的聚合介质中，使烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃与烯烃聚合催化剂以及至少一种具有下式的含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的醚接触：



15 其中

m 为 0-30；

R^1 、 R^2 和 R^3 独立含 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子，或它们的混合物，而且其中 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构的一部分，其中醚以足以减少聚合介质中静电荷的量存在。

20 2). 上述 1) 的方法，其中所述烯烃聚合催化剂含至少一种选自本文定义的元素周期表的 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 和 13 族的金属，和它们的混合物。

3). 上述 2) 的方法，其中所述金属选自钛、锆和钒。

25 4). 上述 1) 的方法，其中所述烯烃聚合催化剂附载于载体上。

5). 上述 2) 的方法，其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬催化剂、有机铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂、能使烯烃聚合以生产分子量分布为 1-2.5 的烯烃均聚物和共聚体的烯烃聚合催化剂、金属茂

催化剂、阳离子烷基脒铝催化剂、阳离子烷基二亚胺镍催化剂、中性烷基水杨酰亚胺镍催化剂、阳离子烷基吡啶双亚胺铁催化剂和阳离子烷基二酰胺钛催化剂。

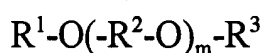
5 6). 上述 5) 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂和金属茂催化剂。

7). 上述 1) 的方法, 它还包括向聚合介质中加入卤代烃。

8). 上述 1) 的方法, 其中所述至少一种醚选自四氢呋喃、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二辛醚、叔丁基甲基醚、氧杂环丁烷和四氢吡喃。

10 9). 上述 1) 的方法, 其中所述醚以它与烯烃聚合催化剂中的金属组分的摩尔比为 0.01: 1-100: 1 的量加入。

10). 一种在烯烃聚合催化剂的存在下, 在烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃的聚合中, 减少聚合介质中产生的静电荷的方法, 它包括以足以减少聚合介质中的静电荷的量将至少一种具有下式的含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的醚引入到聚合介质中:



其中

m 为 0-30;

20 R^1 、 R^2 和 R^3 独立含 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子, 或它们的混合物, 而且其中 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构的一部分。

11). 上述 10) 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂含至少一种选自元素周期表的 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 和 13 族的金属。

25 12). 上述 11) 的方法, 其中所述金属选自钛、锆和钒。

13). 上述 10) 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂附载于载体上。

14). 上述 10) 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬

催化剂、有机铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂、金属茂催化剂、阳离子烷基脒铝催化剂、阳离子烷基二亚胺镍催化剂、中性烷基水杨酰亚胺镍催化剂、阳离子烷基吡啶双亚胺铁催化剂和阳离子烷基二酰胺钛催化剂。

5 15) .上述 14) 的方法, 其中所述烯烃聚合催化剂选自氧化铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂和金属茂催化剂。

16) . 上述 10) 的方法, 它还包括向聚合介质中加入卤代烃。

17) . 上述 10) 的方法, 其中所述至少一种醚选自四氢呋喃、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二辛醚、叔丁基甲基醚、氧杂环丁烷和四氢吡喃。

18) . 上述 10) 的方法, 其中所述醚以它与烯烃聚合催化剂中金属组分的摩尔比为 0.01: 1-100: 1 的量加入。

15

本发明详述

本发明的聚合方法包括向含烯烃特别是乙烯和任选的至少一种或多种其它烯烃的聚合介质中引入烯烃聚合催化剂以及至少一种含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 的化合物, 式中 m 为 0-30, R^1 、 R^2 和 R^3 独立含有 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子或它们的混合物; 而且 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构(在本文中称为醚)的一部分, 其中醚的存在量足以将聚合介质中的静电荷减少到低于不存在醚的情况下在相同聚合方法中产生的静电荷的水平。

25 本发明也涉及在烯烃聚合催化剂与至少一种含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 的醚的存在下, 在烯烃特别是乙烯和任选至少一种或多种其它烯烃的聚合中, 减少聚合介质特别是气相中的静电荷的方法, 式中 m 为 0-30, R^1 、 R^2 和 R^3 独立含有 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的

杂原子或它们的混合物；而且 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构的一部分。该方法包括将足以将聚合介质中的静电荷减少到低于不存在醚的情况下在相同聚合方法中产生的静电荷的水平

的醚引入聚合介质。

- 5 任选可以向聚合介质中加入卤代烃。

本文中所用的用来减少聚合介质中的静电荷的醚为任何含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 化合物, 式中 m 为 0-30, R^1 、 R^2 和 R^3 独立含有 1-30 个碳原子和 0-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子或它们的混合物; 而且 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可以连接起来并形成环或多环结构的一部分。

适合用于本发明的 R^1 、 R^2 和 R^3 基团的实例为 C_{1-30} 烷基、 C_{2-30} 链烯基、 C_{4-30} 二烯基、 C_{3-30} 环烷基、 C_{3-30} 环烯基、 C_{4-30} 环二烯基、 C_{6-18} 芳基、 C_{7-30} 芳烷基和 C_{7-30} 烷芳基。其它实例为含 1-30 个碳原子和 1-30 个选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族元素的杂原子或它们的混合物的烃, 例如像 B_{1-30} 硼杂烃、 Si_{1-30} 硅杂烃、 P_{1-30} 磷杂烃、 S_{1-30} 硫杂烃、 Cl_{1-30} 氯代烃和含卤素混合物的卤代烃。

本发明中具有上式的化合物的混合物也适合作为减少静电荷的醚。

用在本发明中减少静电荷的化合物的实例为含一个 C-O-C 键(其中 m 为 0)的化合物如式 R^1-O-R^3 的烷基、链烯基、二烯基和芳基取代的化合物。具体例子为二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二戊醚、二己醚、二辛醚、二异戊醚、二叔丁醚、二苯醚、二苄醚、二乙烯基醚、二烯丙基醚、二环丙基醚、二环戊基醚、二环己基醚、烯丙基甲基醚、烯丙基乙基醚、烯丙基环己基醚、烯丙基苯基醚、烯丙基苄基醚、烯丙基 2-甲苯基醚、烯丙基 3-甲苯基醚、苄基甲基醚、苄基乙基醚、苄基异戊基醚、苄基氯甲基醚、苄基环己基醚、苄基苯基醚、苄基 1-萘基醚、苄基 2-萘基醚、丁基甲基醚、丁基乙基醚、仲丁基甲基醚、叔丁基甲基醚、丁基环戊基醚、丁基 2-氯乙基醚、环戊基甲基醚、环己基乙基醚、环己基乙烯基醚、叔戊基甲基醚、仲丁基乙基醚、叔丁基乙基醚、叔戊基乙基醚、环十二烷基甲基醚、双(3-环戊烯-1-基)醚、1-甲氧-1,3-环己二烯、1-甲氧-1,4-环己二烯、氯甲基甲基醚、氯甲基乙基醚、双(2-甲苯基)醚、三甲代甲硅烷基甲基甲基醚、双(三甲代甲硅烷基甲基)醚、双(2,2,2-三氟乙

基)醚、苄基 3-溴丙基醚、苄基 3-溴-2-氯丙基醚、硼酸二甲基 2-甲氧基乙酯、硼酸二甲基甲氧基甲酯、二甲氧基-2-甲氧基乙基硼烷、二苯基-2-甲氧基乙基膦、二苯基甲氧基甲基膦、2-(2-噻吩基)乙基乙基醚、2-(2-噻吩基)乙基甲基醚、2-(3-噻吩基)乙基乙基醚、2-(3-噻吩基)乙基甲基醚、2-(2-甲氧基甲基)-1,3,2-二氧杂 phospholane、1-(2-甲氧基乙基)吡咯、1-(2-甲氧基乙基)吡唑、1-(2-甲氧基乙基)咪唑、2-(2-甲氧基乙基)吡啶、双(3-甲苯基)醚、双(1-萘基)醚、双(2-萘基)醚、烯丙基 1-萘基醚、烯丙基 2-萘基醚、苄基 2-甲苯基醚、苄基 3-甲苯基醚、乙基苯基醚、乙基 2-甲苯基醚、乙基 3-甲苯基醚、乙基 1-萘基醚、乙基 2-萘基醚、甲基苯基醚、甲基 2-甲苯基醚、甲基 3-甲苯基醚、甲基 1-萘基醚、甲基 2-萘基醚、2-乙氧基-1-甲基吡咯、3-甲氧基-1-甲基吡咯、2-乙氧基噻吩、3-甲氧基噻吩、3-甲氧基-1-甲基吡唑、4-甲氧基-1-甲基吡唑、5-甲氧基-1-甲基吡唑、2-甲氧基-1-甲基咪唑、4-甲氧基-1-甲基咪唑、5-甲氧基-1-甲基咪唑、3-甲氧基-1-苯基吡唑、4-甲氧基-1-苯基吡唑、5-甲氧基-1-苯基吡唑、2-甲氧基-1-苯基咪唑、4-甲氧基-1-苯基咪唑、5-甲氧基-1-苯基咪唑、4-甲氧基-1-甲基-1,2,3-三唑、5-甲氧基-1-甲基-1,2,3-三唑、4-甲氧基-1-苯基-1,2,3-三唑、5-甲氧基-1-苯基-1,2,3-三唑、3-甲氧基-1-甲基-1,2,4-三唑、5-甲氧基-1-甲基-1,2,4-三唑、3-甲氧基-1-苯基-1,2,4-三唑、5-甲氧基-1-苯基-1,2,4-三唑、5-甲氧基-1-甲基四唑、5-甲氧基-1-苯基四唑、3-甲氧基异噁唑、4-甲氧基异噁唑、5-甲氧基异噁唑、3-甲氧基-1,2,4-噁二唑、5-甲氧基-1,2,4-噁二唑、3-甲氧基异噻唑、4-甲氧基异噻唑、5-甲氧基异噻唑、2-甲氧基噻唑、4-甲氧基噻唑、5-甲氧基噻唑、2-甲氧基吡啶、3-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、3-甲氧基哒嗪、4-甲氧基哒嗪、2-甲氧基嘧啶、4-甲氧基嘧啶、5-甲氧基嘧啶、2-甲氧基吡嗪、3-甲氧基-1,2,4-三嗪、5-甲氧基-1,2,4-三嗪、6-甲氧基-1,2,4-三嗪、2-甲氧基-1,3,5-三嗪等。实例也可以是其中 R^1 和 R^3 连接在一起并形成环或多环结构的一部分的 C_{2-20} 环状化合物，例如像环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环

氧丁烷、环戊烯氧化物(cyclopentene oxide)、表氯醇、氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷、呋喃、2,3-二氢呋喃、2,5-二氢呋喃、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、4,5-二氢-2-甲基呋喃、2-甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、3-溴呋喃、2,3-苯并呋喃、2-甲基苯并呋喃、
 5 氧芴、phthalan、咕吨、1,2-吡喃、1,4-吡喃、四氢吡喃、3-甲基四氢吡喃、4-氯四氢吡喃、苯并二氢吡喃、异苯并二氢吡喃、oxocane、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧丁-3-烯、氧化苯乙烯、2-乙基呋喃、2-叔丁基呋喃、2,3-二甲基呋喃、2,3-二氢苯并呋喃、硼酸二甲基-3-呋喃基甲酯、2-三甲代甲硅烷基呋喃、3-三甲代甲硅烷基呋喃、噁唑、1,3,4-噁二
 10 唑、3,4-二氯-1,2-环氧丁烷、3,4-二溴-1,2-环氧丁烷等。

含大于一个 C-O-C 键的化合物的实例包括式 $R^1-O-(R^2-O)_m-R^3$ 的被烷基、链烯基、二烯基和芳基取代的化合物，其中 m 为 1-30。具体例子有：二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,1,1-三甲氧基乙烷、1,1,2-三甲氧基乙烷、1,1-二甲氧基丙烷、1,2-二甲氧基丙烷、2,2-二甲氧基丙烷、1,3-二甲氧基丙烷、1,1,3-三甲氧基丙烷、1,4-二甲氧基
 15 丁烷、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二乙烯基醚、乙二醇二苯基醚、乙二醇叔丁基甲基醚、乙二醇叔丁基乙基醚、二(乙二醇)二甲基醚、二(乙二醇)二乙基醚、二(乙二醇)二丁基醚、二(乙二醇)叔丁基甲基
 20 醚、三(乙二醇)二甲基醚、三(乙二醇)二乙基醚、四(乙二醇)二甲基醚、四(乙二醇)二乙基醚、乙二醇双(三甲代甲硅烷基甲基)醚、二(乙二醇)甲基三甲代甲硅烷基醚、硼酸三(2-甲氧基乙基)酯、乙二醇氯甲基溴甲基醚、2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-枯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-

二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-甲基环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷等。实例也包括其中 R^1 、 R^2 和/或 R^3 连接在一起并形成环或多环结构的一部分的 C_{3-20} 环状化合物。具体例子有:2,5-二甲氧基呋喃、2-甲氧基呋喃、3-甲氧基呋喃、2-甲氧基四氢吡喃、3-甲氧基四氢吡喃、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、2,2-二甲基-1,3-二氧戊环、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环、2,2-四亚甲基-1,3-二氧戊环、2,2-五亚甲基-1,3-二氧戊环、2-乙烯基-1,3-二氧戊环、2-氯甲基-1,3-二氧戊环、2-甲氧基-1,3-二氧戊环、1,4-二氧杂螺[4.4]壬-6-烯、1,4,9,12-四氧杂二螺(4.2.4.2)十四烷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷、1,3,5-三噁烷、2,4,8,10-四氧杂螺(5.5)十一烷、12-冠-4、15-冠-5、顺式-4,7-二氢-1,3-dioxepin、1,7-二氧杂螺(5.5)十一烷、3,4-环氧四氢呋喃、2,2-二甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环、三-2-呋喃基磷、2-三甲代甲硅烷基-1,3-二氧戊环、2-(3-噻吩基)-1,3-二氧戊环、2-溴氯甲基-1,3-二氧戊环、2-甲氧基噁唑、4-甲氧基噁唑、5-甲氧基噁唑、2-甲氧基-1,3,4-噁二唑等。

优选的用在本发明中以减少静电荷的化合物为二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二异戊醚、二叔丁醚、二苯醚、二苄醚、二乙烯基醚、丁基甲基醚、丁基乙基醚、仲丁基甲基醚、叔丁基甲基醚、环戊基甲基醚、环己基乙基醚、叔戊基甲基醚、仲丁基乙基醚、氯甲基甲基醚、三甲代甲硅烷基甲基甲基醚、双(三甲代甲硅烷基甲基)醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚、甲基苯基醚、环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、环戊烯氧化物、表氯醇、呋喃、2,3-二氢

5 呋喃、2,5-二氢呋喃、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、2-甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、四氢吡喃、1,2-环氧丁-3-烯、氧化苯乙烯、2-乙基呋喃、噁唑、1,3,4-噁二唑、3,4-二氯-1,2-环氧丁烷、3,4-二溴-1,2-环氧丁烷、二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,1,1-三甲氧基甲烷、1,1,1-三甲氧基乙烷、1,1,2-三甲氧基乙烷、1,1-二甲氧基丙烷、1,2-二甲氧基丙烷、2,2-二甲氧基丙烷、1,3-二甲氧基丙烷、1,1,3-三甲氧基丙烷、1,4-二甲氧基丁烷、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、乙二醇二甲基醚、二(乙二醇)二甲基醚、二(乙二醇)二乙基醚、二(乙二醇)二丁基醚、二(乙二醇)叔丁基甲基醚、三(乙二醇)二甲基醚、三(乙二醇)二乙基醚、四(乙二醇)二甲基醚、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲氧基呋喃、3-甲氧基呋喃、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、2,2-二甲基-1,3-二氧戊环、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环、2,2-四亚甲基-1,3-二氧戊环、2,2-五亚甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷、1,3,5-三噁烷和3,4-环氧四氢呋喃。

最优选的用在本发明中以减少静电荷的化合物为四氢呋喃、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二辛醚、叔丁基甲基醚、氧杂环丁烷和四氢吡喃。

20 任何卤代烃都可以用在本发明的方法中。如果需要，可以使用一种以上的卤代烃。典型的卤代烃为具有1-12个碳原子的一卤和多卤取代的饱和或不饱和脂肪烃、脂环烃或芳烃。优选用于本发明的方法的是二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯氟甲烷、氯二氟甲烷、二氯二氟甲烷、氟二氯甲烷、氯三氟甲烷、氟三氯甲烷和1,2-二氯乙烷。最优选用于本发明的方法的是氯仿。

25 在本发明中，可以使用任何用于聚合烯烃的催化剂。优选烯烃聚合催化剂含至少一种选自本文所定义的元素周期表的3、4、5、6、7、8、9、10、11、12和13族的金属。金属的实例为钛、锆、钒、铁、铬、镍和铝。所述烯烃聚合催化剂可以是中性或阳离子催化剂。

这些聚合催化剂的实例有:

1. 任何含 6 族元素的化合物。优选的是含铬的化合物。实例有将乙烯聚合为具有宽分子量分布的高分子量高密度聚乙烯(HDPE)的氧化铬催化剂。这些催化剂通常基于 $\text{Cr}(6+)$, 并且附载于载体上。
5 其它实例有有机铬催化剂, 如附载于硅石上并被有机铝化合物活化的双(三苯基甲硅烷基)铬酸盐和附载于硅石上的双(环戊二烯基)铬。
2. 通常由过渡金属组分与有机金属助催化剂组成的齐格勒-纳塔催化剂, 有机金属助催化剂通常为有机铝化合物。
3. 一种使烯烃聚合以产生分子量分布(MWD)为 1-2.5 的烯烃共聚体的烯烃聚合催化剂。
10
4. 金属茂催化剂, 它通常由具有至少一个选自取代或未被取代的环戊二烯基、取代或未被取代的戊二烯基、取代或未被取代的吡咯、取代或未被取代的 phosphole、取代或未被取代的 arsole、取代或未被取代的硼酸苯(boratabenzene)和取代或未被取代的碳硼烷的部分的过渡金属组分、有机金属助催化剂或芳基取代的硼化合物组成,
15 有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷, 如甲基铝氧烷。
5. 任何含 13 族元素的化合物。优选的是含铝的化合物。实例有美国专利 5,777,120 号所述类型的催化剂, 如含有机金属助催化剂或芳基取代的含硼化合物的阳离子烷基脒铝络合物, 有机金属助催
20 化剂通常为烷基铝氧烷, 如甲基铝氧烷。
6. 任何含 10 族元素的化合物。优选的是含镍的化合物。实例有美国专利 5,866,663 号所述类型的催化剂, 如含有机金属助催化剂或芳基取代的含硼化合物的阳离子烷基二亚胺镍络合物, 有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷, 如甲基铝氧烷。其它实例有
25 Organometallics, 1998, 17 卷, 3149-3151 页中所述类型的催化剂, 如中性烷基 salicylaldiminato 镍络合物。
7. 任何含 8 族元素的化合物。优选的是含铁的化合物。实例有 Journal of the American Chemical Society, 1998, 120 卷, 7143-7144 页

中所述类型的催化剂，如含有机金属助催化剂或芳基取代的含硼化合物的阳离子烷基吡啶双亚胺铁络合物，有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷。

8. 任何含 4 族元素的化合物。优选的是含钛和锆的化合物。实例有 Journal of the American Chemical Society, 1996, 118 卷, 10008-10009 页中所述类型的催化剂，如含有机金属助催化剂或芳基取代的含硼化合物的阳离子烷基二酰胺钛络合物，有机金属助催化剂通常为烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷。

上述催化剂附载于或可以附载于惰性多孔颗粒载体上。

可以以任何方式将上述烯烃聚合催化剂引入到本发明的方法中。例如，可以以溶液、浆液或干燥的自由流动粉末的形式直接将催化剂组分引入到聚合介质中。如果需要助催化剂，可以在加入到聚合介质之前将所述催化剂预混合以形成活化的催化剂，或者可以将催化剂组分单独地加入到聚合介质中，或者将催化剂组分预混合，然后使其与一种或多种烯烃接触形成预聚物，再以预聚物的形式加入到聚合介质中。当在引入到反应器之前将催化剂组分预混合时，可以向催化剂中加入电子给体化合物以控制催化剂的活性水平。此外，如上所述，在烯烃聚合催化剂的存在下，在进行聚合反应的过程中可以加入附加的有机金属化合物。附加的有机金属化合物可以与用作助催化剂的有机金属化合物相同或不同。

可以将烯烃聚合催化剂的任何或全部组分附载于载体上。所述载体可以是任何粒状有机或无机材料。优选载体颗粒的直径应当不大于 200 微米。最优选的载体材料的粒径可以容易地凭实验确定。优选载体的平均直径应当为 5-200 微米，更优选 10-150 微米，最优选 20-100 微米。

适当的无机载体的例子包括：金属氧化物、金属氢氧化物、金属卤化物或其它的金属盐，如硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硝酸盐和硅酸盐。适合用在本发明中的无机载体的实例有元素周期表的 1 和 2

族金属的化合物，如钠或钾的盐以及镁或钙的氧化物或盐，例如钠、钾、镁或钙的氯化物、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或硅酸盐，镁或钙的氧化物或氢氧化物。也适合使用的是无机氧化物如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化铬、氧化硼、硅烷化二氧化硅、二氧化硅水凝胶、二氧化硅干凝胶、二氧化硅气凝胶以及混合的氧化物如滑石、硅石/氧化铬、硅石/氧化铬/二氧化钛、硅石/氧化铝、硅石/二氧化钛、硅石/氧化镁、硅石/氧化镁/二氧化钛、磷酸铝凝胶、硅石共凝胶等。所述无机氧化物可以含少量的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和氧化物，如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 。优选含至少一种选自 SiO_2 、 Al_2O_3 或它们的混合物的组分作为主要组分的载体。

适当的有机载体的例子包括聚合物，例如像聚乙烯、聚丙烯、乙烯和 α -烯烃的共聚体、聚苯乙烯和官能化聚苯乙烯。

本发明所用的齐格勒-纳塔催化剂是工业上众所周知的。最简单形式的齐格勒-纳塔催化剂由含至少一种过渡金属的组分和含至少一种有机金属化合物的助催化剂组成。过渡金属组分的金属选自“Chemical and Engineering News”，63(5)，27，1985 出版的元素周期表中的 4、5、6、7、8、9 和/或 10 族的金属。在该版本中，各族以 1-18 来编号。这种过渡金属的实例为钛、锆、钒、铬、锰、铁、钴、镍等以及它们的混合物。在优选的实施方案中，过渡金属选自钛、锆、钒和铬，在更优选的实施方案中，过渡金属为钛。齐格勒-纳塔催化剂可任选包含镁和/或氯。这种含镁和氯的催化剂可以通过任何本领域内已知的方式制备。

用在本发明的方法中的助催化剂可以是在烯烃聚合中能够活化齐格勒-纳塔催化剂中的过渡金属组分的任何有机金属化合物或它们的混合物。特别是与过渡金属组分反应的有机金属助催化剂化合物包含一种选自上述元素周期表的 1、2、11、12、13 和/或 14 族的元

素。这种金属的实例为锂、镁、铜、锌、硼、硅等，或它们的混合物。

所述助催化剂通常是有机铝化合物，例如像三甲基铝和三乙基铝。

5 而且可以向齐格勒-纳塔催化剂中加入任何内部电子给体。优选内部电子给体化合物选自醚、硫醚、酯、硫代酸酯、胺、酰胺(amide)、酮、腈、膦、硅烷、酸酐、酰基卤、酰胺(acid amide)、醛和有机酸衍生物。更优选将含 1-50 个碳原子和 1-30 个选自元素周期表的 14、15、16 和 17 族元素的杂原子或它们的混合物的化合物作为内部电子
10 给体。

可以通过任何本领域内已知的方法制备齐格勒-纳塔催化剂。催化剂可以是溶液、浆液和干燥的自由流动粉末的形式。所用齐格勒-纳塔催化剂的量为足以生产所需量的聚乙烯的量。

金属茂催化剂是工业中众所周知的，它通常由过渡金属组分和
15 助催化剂组成。过渡金属组分具有至少一个选自取代或未被取代的环戊二烯基、取代或未被取代的戊二烯基、取代或未被取代的吡咯、取代或未被取代的 phosphole、取代或未被取代的 arsole、取代或未被取代的硼酸苯和取代或未被取代的碳硼烷的部分。过渡金属选自元素周期表的 3、4、5、6、7、8、9 和 10 族。这种过渡金属的实例
20 为钛、锆、钪、钒、铬、锰、铁、钴、镍等和它们的混合物。在优选的实施方案中，过渡金属选自 4、5 或 6 族，例如像钛、锆、钪、钒和铬，在更优选的实施方案中，过渡金属为钛或锆或它们的混合物。

金属茂催化剂的助催化剂组分可以是任何在烯烃聚合中能够活
25 化金属茂催化剂中的过渡金属组分的化合物或它们的混合物。所述助催化剂通常为烷基铝氧烷，例如像甲基铝氧烷(MAO)和芳基取代的硼化合物，例如像三(全氟苯基)硼烷和四(全氟苯基)硼酸盐。

有许多详细描述金属茂催化剂的参考文献。例如美国专利

4,564,647、4,752,597、5,106,804、5,132,380、5,227,440、5,296,565、5,324,800、5,331,071、5,332,706、5,350,723、5,399,635、5,466,766、5,468,702、5,474,962、5,578,537 和 5,863,853 号中描述了金属茂催化剂。

5 在进行本发明的聚合过程时，以任何足以实现所需聚烯烃生产的量将助催化剂(如果使用的话)加入到所述聚合介质中。优选以助催化剂与烯烃聚合催化剂中的金属组分的摩尔比为 0.5:1-10000:1 的量使用助催化剂。在更优选的实施方案中，助催化剂与金属组分的摩尔比为 0.5:1-1000:1。

10 本发明的聚合过程可以使用任何适当的方法，例如溶液、浆液和气相来进行。根据本发明，特别理想的生产聚烯烃聚合物的方法为气相聚合法，优选使用流化床反应器。这类反应器和操作这类反应器的方法是众所周知的，并且在美国专利 3,709,853、4,003,712、4,011,382、4,012,573、4,302,566、4,543,399、4,882,400、5,352,749、15 5,541,270 号、加拿大专利 991,798 号和比利时专利 839,380 号中有完整的描述。这些专利公开了其中聚合介质被机械搅拌或通过气态单体和稀释剂的连续流动被流化的气相聚合法。将这些专利的全部内容结合到本文作为参考。

20 通常，本发明的聚合方法可以作为连续气相法例如流化床法来完成。用在本发明的方法中的流化床反应器通常包括反应区和所谓的速度降低区。反应区包括一个生长的聚合物颗粒、形成的聚合物颗粒和少量的催化剂颗粒的床，它们通过气态单体和稀释剂的连续流动被流化，从而移出通过反应区的聚合反应热量。任选可以将一些再循环的气体冷却并压缩以形成液体，当重新被反应区接纳时，25 它增加了循环气流的热量移出能力。适当的气体流速可以通过简单的实验确定。向循环气流补充气态单体的速率等于从反应器中取出颗粒聚合物产品及相关单体的速率，并且调整通过反应器的气体组成以维持反应区内基本上处于稳定态的气态组成。将离开反应区的

气体通入到速度降低区，在此除去夹带的颗粒。更细小的夹带颗粒和灰尘可以在旋风分离器和/或精制过滤器中除去。将气体通过换热器以移去聚合反应的热量，在压缩机中压缩，然后返回到反应区。

更详细地讲，本发明的流化床法中反应器温度为 30℃-150℃。
5 通常，在考虑到反应器内聚合物产品的烧结温度的可行的最高温度下操作反应器温度。

本发明的方法适合用来生产烯烃特别是乙烯的均聚物、和/或烯烃特别是乙烯与至少一种或多种其它烯烃的共聚物、三元共聚物等。优选所述烯烃为 α -烯烃。所述烯烃可以含例如 2-16 个碳原子。特别
10 优选通过本发明的方法来制备聚乙烯。优选这种聚乙烯为乙烯的均聚物和乙烯与至少一种 α -烯烃的共聚体，其中乙烯含量占所包含的单体总量的至少 50%重量。可以用在本发明中的烯烃的实例为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基戊-1-烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯等。多烯如 1,3-己二烯、1,4-己二烯、
15 环戊二烯、二聚环戊二烯、4-乙烯基环己-1-烯、1,5-环辛二烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯以及在聚合介质中就地形成的烯烃也可以用在本发明中。当烯烃在聚合介质中就地形成时，可能形成含长支链的聚烯烃。

在进行本发明的聚合方法时，以任何方式加入用来减少聚合介质中静电荷的醚。例如，醚可以被加入到预先形成的催化剂中，在
20 预聚合步骤的预聚物中，预先形成的预聚物中和/或聚合介质中。当使用助催化剂时，醚可以任选与助催化剂预混合。以任何足以将聚合介质中的静电荷减少至低于在不存在醚的情况下相同聚合方法中可能出现的水平的量加入醚。优选以化合物与烯烃聚合催化剂中金属组分的摩尔比为 0.001:1-100:1 的量引入醚。在更优选的实施方案
25 中，醚与金属组分的摩尔比为 0.01:1-50:1。

在进行本发明的聚合方法时，可以以任何足以实现所需聚烯烃的生产的量将卤代烃加入到聚合介质中。优选以卤代烃与烯烃聚合

催化剂中金属组分的摩尔比为 0.001:1-100:1 的量引入卤代烃。在更优选的实施方案中, 卤代烃与金属组分的摩尔比为 0.001:1-10:1。

可以通过任何已知的方式, 例如通过使用氢来控制由本发明生产的聚烯烃的分子量。聚乙烯的分子量控制, 例如可以通过当聚合
5 介质中氢与乙烯的摩尔比增加时聚合物的熔体指数(I₂)增加而得到证明。

分子量分布(MWD)或多分散性是众所周知的聚合物的一个特性。MWD 通常被描述为重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比。可以通过凝胶渗透色谱技术直接测量比值 Mw/Mn。用装有
10 Ultrastyrogel 色谱柱和折光率检测器的 Waters Gel Permeation Chromatograph Series 150C 来测定聚合物的 MWD。在该操作中, 将仪器的操作温度设定在 140℃, 洗脱剂为邻-二氯苯, 校准标准物包括分子量从 1000 到 1.3×10^6 的精确知道分子量的 10 种聚苯乙烯以及聚乙烯标准物 NBS 1475。

可以向本发明得到的聚烯烃中加入任何常规添加剂。所述添加剂的例子包括成核剂、热稳定剂、酚型、硫型和磷型抗氧化剂、润
15 滑剂、抗静电剂、分散剂、铜抑制剂、中和剂、起泡剂、增塑剂、消泡剂、阻燃剂、交联剂、流动性改良剂如过氧化物、紫外线吸收剂、光稳定剂、老化稳定剂、焊接强度改进剂、增滑剂、防结块剂、
20 防雾剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、填料和橡胶成分。

可以通过任何本领域内已知的技术将本发明的聚烯烃, 特别是聚乙烯制成薄膜。例如, 可以通过众所周知的流延薄膜、吹胀薄膜和挤出贴面技术来生产薄膜。

而且, 可以通过任何众所周知的技术将聚烯烃, 特别是聚乙烯
25 制成其它加工制品如模制品。

通过参考下面的实施例将更容易理解本发明。当然, 一旦本发明被完全公开, 则对本领域技术人员而言本发明的许多其它形式将是显而易见的, 因此将认识到给出这些实施例只是为了举例说明,

而不会被解释为以任何方式来限制本发明的范围。将所有本文中提到的美国专利完整地结合到本文作为参考。

实施例

5 在下面的实施例中，用以下所列测试程序来评估本发明的聚烯烃的分析特性。

a) 用按照 ASTM D1928 制备的板(plaque)根据 ASTM D-4883 来测定密度。

10 b) 根据 ASTM D-1238 在条件 E、190℃ 下测定熔体指数(MI) I_2 ，记录为分克/分钟。

15 c) 产品中的残余钛含量。使用 PW 1480 型 Philips Sequential X-射线分光计通过 X-射线荧光光谱法(XRF)测量产品中的残余钛含量。对将要评估的聚合物的试样进行压模，制成直径约 43 mm(以将装试样的夹具装在分光计上)、厚度为 3-5 mm、具有光滑平整表面的圆形板。然后将模制测试样品放在 XRF 单元中，测量由测试样品的钛产生的 X-射线荧光。然后在通过测量含已知量的钛的聚乙烯校准试样得到的校准曲线的基础上测定残余钛的含量。残余钛含量记录为相对于聚合物母体的百万分之几份(ppm)。

20 在实施例中使用的烯烃聚合催化剂

根据欧洲专利申请 EP 0 703 246 A1 的实施例 1-a 制备实施例 1、2 和 3 中使用的齐格勒-纳塔催化剂。以预聚物的形式使用所述催化剂，并根据欧洲专利申请 EP 0 703 246 A1 的实施例 1-b 来制备。由此得到含 34 克聚乙烯/毫摩尔钛的预聚物。该催化剂在本发明中被称为催化剂 I。

25 实施例 4 和 5 中使用的齐格勒-纳塔催化剂得自 Toho Titanium Company, Limited, 产品名为 THC-C。所述催化剂为附载于氯化镁上的基于钛的催化剂。该催化剂在本发明中被称为催化剂 II。

实施例 6 中使用的齐格勒-纳塔催化剂得自 Grace Davison, Baltimore, Maryland, 产品名为 XPO-5021。所述催化剂为附载于硅石上的基于钛的催化剂。该催化剂在本发明中被称为催化剂 III。

聚合方法

在用于气相聚合的流化床反应器中进行本发明的实施例 1-6 中所用的聚合方法。该反应器由一个直径为 0.74 米、高为 7 米的立式圆筒组成, 并且顶上装有速度降低室。在反应器的下部装有流化栅板和低于流化栅板、用于再循环气体的外部管线, 这些管线将速度降低室的顶部与反应器的下部相连。再循环管线上装有助于循环气体的压缩机和传热装置如换热器。特别是用于供应流经流化床的气态反应混合物的主要组分, 即乙烯、烯烃如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、氢和氮的管线接入到再循环管线中。在流化栅板上, 反应器包含一个由重均直径 0.5mm-1.4mm 的颗粒构成的聚乙烯粉末组成的流化床。含乙烯、烯烃共聚单体、氢、氮和少量其它组分的气态反应混合物在 280 psig(1.93MPa)-300 psig(2.07MPa)范围内的压力下, 以 1.6 英尺/秒(49 厘米/秒)-2.0 英尺/秒(61 厘米/秒)范围内的在本发明中称为流化速度的递增流化速度通过流化床。

在实施例 1-3 中, 间歇地将上述以预聚物形式存在的齐格勒-纳塔催化剂即催化剂 I 引入到反应器中。所述催化剂含镁、氯和钛。预聚物形式含 34 克聚乙烯/毫摩尔钛和一定量的三-正辛基铝(TnOA), 从而 Al/Ti 的摩尔比为 0.9:1-1.0:1。在实施例 4 和 5 中, 将没有形成预聚物的由 Toho Titanium Company, Limited 供应的齐格勒-纳塔催化剂即催化剂 II 直接引入到反应器中。在实施例 6 中, 将没有形成预聚物的由 Grace Davison 供应的齐格勒-纳塔催化剂即催化剂 III 直接引入到反应器中。根据每种给定的条件调节将预聚物或催化剂引入反应器的速度, 以实现所需的生产率。在聚合期间, 在位于热交换装置下游的某一点连续地将助催化剂引入到循环气态反应混合物的

管线中。助催化剂的加料速度用三烷基铝与钛(Al/Ti)的摩尔比表示, 被定义为助催化剂加料速度(每小时三烷基铝的摩尔数)与催化剂或预聚物的加料速度(每小时钛的摩尔数)的比。任选连续向循环气态反应混合物的管线中引入浓度 0.5 重量%的氯仿(CHCl_3)在正己烷中的溶液。卤代烃的加料速度用 CHCl_3 与钛(CHCl_3/Ti)的摩尔比表示, 被定义为 CHCl_3 加料速度(每小时 CHCl_3 的摩尔数)与催化剂或预聚物的加料速度(每小时钛的摩尔数)的比。

当在下列实施例中使用四氢呋喃(THF)时, 它是一种用来减少聚合介质中的静电荷的醚。可以连续向循环气态反应混合物的管线中引入浓度 1 重量%的 THF 在正己烷中的溶液。THF 的加料速度用 THF 与钛(THF/Ti)的摩尔比表示, 被定义为 THF 加料速度(每小时 THF 的摩尔数)与催化剂或预聚物加料速度(每小时钛的摩尔数)的比。

用 Danvers, Massachusetts 的 Auburn International, Inc.提供的 Correflow 3400 型静电监测器(ESM)测量流化床的静电荷。以一定高度将静电探针安装在反应器的立式圆筒部分, 从而使探针处于聚合物颗粒的流化床中。静电探针测量聚合介质与地面之间的电流。静电荷的减少被定义为测得的电流的绝对值的减少和/或测得的电流的变化值的减少。

实施例 1(对照)

在未加入减少静电荷的醚的条件下, 用催化剂 I 来制备乙烯/1-己烯共聚体

工艺条件与树脂的性质如表 1 所示。 CHCl_3 与钛的摩尔比为 0.03。在不加入减少静电荷的醚的条件下进行处理。用 1-己烯作为共聚单体。在这些条件下以 210 lb/h (磅/小时)(95.3 千克/小时)的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。乙烯/1-己烯共聚体的密度为 0.918 g/cc(克/厘米³), 熔体指数 $\text{MI}_{2.16}$ 即 I_2 为 0.9 dg/min, 残余钛含量为 10.5 ppm。

如上所述测量流化床中静电荷的水平。

实施例 2

在加入减少静电荷的醚的条件下用催化剂 I 来制备乙烯/1-己烯共

5 聚体

工艺条件与树脂的性质如表 1 所示。三甲基铝(TMA)与钛的摩尔比为 6:1。CHCl₃ 与钛的摩尔比为 0.04:1。在加入 THF 作为减少静电荷的醚的条件下进行处理。THF 与钛的摩尔比为 3:1。用 1-己烯作为共聚单体。在这些条件下以 221 lb/h(100 千克/小时)的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。乙烯/1-己烯共聚体的密度为 0.917 g/cc(克/厘米³)，熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 为 0.9 dg/min，残余钛含量为 5.2 ppm。

如上所述测量流化床中静电荷的水平。发现与实施例 1 中所测的水平相比，THF 的加入减少了流化床中的静电荷水平。

15

实施例 3

在加入减少静电荷的醚的条件下用催化剂 I 来制备乙烯/1-己烯共

聚体

工艺条件与树脂的性质如表 1 所示。三甲基铝(TMA)与钛的摩尔比为 6:1。CHCl₃ 与钛的摩尔比为 0.05:1。在加入 THF 作为减少静电荷的醚的条件下进行处理。THF 与钛的摩尔比为 7:1。用 1-己烯作为共聚单体。在这些条件下以 205 lb/h(93 千克/小时)的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。乙烯/1-己烯共聚体的密度为 0.918 g/cc(克/厘米³)，熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 为 1.0 dg/min，残余钛含量为 14.1 ppm。

如上所述测量流化床中静电荷的水平。发现与实施例 2 中所测的水平相比，比实施例 2 中更大量的 THF 的加入降低了静电荷的水平。

25

实施例 4(对照)

在不加入减少静电荷的化合物的条件下用催化剂 II 来制备乙烯/1-己烯共聚体

5 工艺条件与树脂的性质如表 1 所示。三甲基铝(TMA)与钛的摩尔比为 30:1。在不加入减少静电荷的醚的条件下进行处理。用 1-己烯作为共聚单体。在这些条件下以 229 lb/h(104 千克/小时)的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。乙烯/1-己烯共聚体的密度为 0.918 g/cc(克/厘米³), 熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 为 0.9 dg/min, 残余钛含量为 0.8 ppm.

10 如上所述测量流化床中静电荷的水平。

实施例 5

在加入减少静电荷的醚的条件下用催化剂 II 来制备乙烯/1-己烯共聚体

15 工艺条件与树脂的性质如表 1 所示。三甲基铝(TMA)与钛的摩尔比为 19:1。CHCl₃ 与钛的摩尔比为 0.06:1。在加入 THF 作为减少静电荷的醚的条件下进行处理。THF 与钛的摩尔比为 2.5:1。用 1-己烯作为共聚单体。在这些条件下以 201 lb/h(91.2 千克/小时)的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。聚乙烯的密度为 0.918 g/cc(克/厘米³), 熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 为 0.8 dg/min, 残余钛含量为 1.1 ppm.

20 如上所述测量流化床中静电荷的水平。发现与实施例 4 中所测的水平相比, THF 的加入降低了流化床中静电荷的水平。

表 1: 实施例 1-5 的反应器条件与树脂性质

表 1: 实施例 1-5 的反应器条件与树脂性质

	实施例				
	1	2	3	4	5
反应器压力, psig	287	284	287	295	294
(MPa)	1.98	1.96	1.98	2.03	2.03
反应器温度 (°C)	86	86	86	85	85
流化速度, ft/sec	1.75	1.63	1.71	1.78	1.85
(cm/s)	53.3	49.7	52.1	54.3	56.4
流化堆密度, lb/ft ³	16.0	17.6	17.6	17.1	18.1
(g/cm ³)	0.256	0.282	0.282	0.274	0.290
反应器床层高度, ft	11	16	16	10	10
(m)	3.4	4.9	4.9	3.0	3.0
乙烯(C ₂) (摩尔%)	39.4	29.3	29.0	27.7	25.2
H ₂ /C ₂ (摩尔比)	0.163	0.129	0.162	0.210	0.283
1-己烯/C ₂ (摩尔比)	0.135	0.154	0.173	0.175	0.193
催化剂编号	I	I	I	II	II
助催化剂	---	TMA	TMA	TMA	TMA
Al/Ti (摩尔比)	0	6	6	30	19
醚	---	THF	THF	---	THF
THF/Ti (摩尔比)	0	3	7	0	2.5
CHCl ₃ /Ti (摩尔比)	0.03	0.04	0.05	0	0.06
生产率, lb/h	210	221	205	229	201
(kg/h)	95.3	100	93.0	104	91.2
时空产率(kg/h-m ³)	67.4	48.0	45.1	78.3	72.8
残余钛 (ppm)	10.5	5.2	14.1	0.8	1.1
密度, g/cc (g/cm ³)	0.918	0.917	0.918	0.918	0.918
熔体指数, I ₂ (dg/min)	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8

实施例 6

在加入和不加入减少静电荷的醚的条件下用催化剂 III 来制备乙
烯/1-己烯共聚体

5 在该实施例中，通过加入和不加入四氢呋喃(THF)的比较来说明
其对在聚合烯烃的方法中聚合介质中的静电荷产生的效果。烯烃为
乙烯和 1-己烯。三乙基铝(TEAL)与钛的摩尔比为 31:1。在进行该实
施例时，聚合条件如下：

反应器压力	295 psig	(2.03MPa)
反应器温度	83 °C	
流化速度	1.94 ft/sec	(59.1cm/s)
流化堆密度	15.7 lb/ft ³	(0.251g/cm ³)
反应器床层高度	11 ft	(3.4m)
乙烯(C ₂)摩尔%	40.3	
H ₂ /C ₂ 摩尔比	0.510	
1-己烯/C ₂ 摩尔比	0.103	
TEAL/Ti摩尔比	31	

10 当以 THF 与钛的摩尔比为 10:1 的量加入 THF 时，生产率为 184
lb/h(83.5 千克/小时)，时空产率为 58 kg/(h·m³)。聚乙烯的密度为 0.918
g/cc(克/厘米³)，熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 为 3.4 dg/min，残余钛含量为 0.6
x 10⁻⁶。如上所述测量流化床中的静电荷含量。

15 为了确定加入 THF 作为减少聚合介质中的静电荷的醚产生的效
果，停止向聚合介质中加入 THF。在不向聚合介质中加入 THF 的条
件下，如上所述测量流化床中静电荷的水平。从测量中观察到 THF
在聚合介质中的存在降低了静电荷的水平。

实施例 7-11

20 在加入减少静电荷的醚的条件下用催化剂 III 来制备乙烯/1-己烯
共聚体

除利用下述醚来减少静电荷之外，进行实施例 6 的过程：

实施例 7	二乙醚
实施例 8	二丁醚
实施例 9	二异丙醚
实施例 10	叔丁基甲基醚
实施例 11	二甲氧基乙烷

在上述实施例 7-11 的每一个中，由于向聚合介质中引入了特殊的醚，希望聚合介质中静电荷的水平得到降低。

实施例 12

5 在加入减少静电荷的醚的条件下用催化剂 III 来制备 HDPE

除生产乙烯的均聚物之外，进行实施例 6 的过程。由于向聚合介质中引入了 THF，希望聚合介质中静电荷的水平得到降低。

实施例 13-17

10 在加入减少静电荷的醚的条件下用催化剂 III 来制备乙烯/烯烃共聚体

除用下列共聚单体代替 1-己烯之外，进行实施例 6 的过程：

	实施例 13	丙烯
	实施例 14	1-丁烯
15	实施例 15	1-戊烯
	实施例 16	4-甲基戊-1-烯
	实施例 17	1-辛烯

20 在上述实施例 13-17 的每一个中，由于向聚合介质中引入了 THF，希望聚合介质中静电荷的水平得到降低。

实施例 18-20

在加入减少静电荷的醚的条件下用金属茂催化剂来制备乙烯/1-己烯共聚体

25 除用下述附载于硅石上的金属茂催化剂代替催化剂 III 之外，进行实施例 6 的过程：

实施例 18 二氯化双(1-丁基-3-甲基环戊二烯基)锆和甲基铝氧烷

实施例 19 双(1-丁基-3-甲基环戊二烯基)二甲基二茂锆和三(全

氟苯基)硼烷

实施例 20 (叔丁基酰氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷
二甲基钛和三苯基甲基四(全氟苯基)硼酸盐

5 在上述实施例 18-20 的每一个中, 由于引入了作为降低静电荷的
醚的 THF, 希望聚合介质中静电荷的水平得到降低。

由本发明的聚烯烃制备薄膜。

也由本发明的聚烯烃制备物品如模制品。

10 应当清楚地理解, 本文中所述的本发明的形式只是为了举例说
明, 而并非是限制本发明的范围。本发明包括所有在随后的权利要
求范围内的修改。