

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/00
C08F 4/52



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00106541.6

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日 [11] 授权公告号 CN 1146595C

[22] 申请日 2000.3.24 [21] 申请号 00106541.6
[30] 优先权
[32] 1999. 3.24 [33] BE [31] 09900207
[71] 专利权人 索尔维聚烯烃欧洲 - 比利时公司
地址 比利时布鲁塞尔
[72] 发明人 F·西伯德特 P·弗朗索瓦
S·帕耶
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 庞立志 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 α - 烯烃的聚合方法
[57] 摘要

一种 α - 烯烃的聚合方法, 其中在聚合条件下, 至少一种 α - 烯烃与催化体系接触, 催化体系包括(a)固体催化剂, 包括(i)周期表 4 - 6 族的过渡金属的化合物, 含有至少一个环戊二烯基配位体, 其可以是被取代的, (ii)选自铝氧烷和离子化剂的活化剂, 和(iii)多孔聚合载体(b)至少一种对应于通式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ 的有机铝化合物, 其中 $0.9 < n \leq 3$; Y' 表示选自 $-OR'$, $-SR'$ 和 $-NR'$ 的基团; R 和 R' 分别表示含 1 - 20 个碳原子的烷基、含 6 - 30 个碳原子的芳基、烷基芳基或芳烷基, 以及 R'' 表示氢原子、含 1 - 20 个碳原子烷基或含 6 - 30 个碳原子的芳基、烷基芳基或芳烷基。

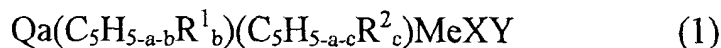
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种 α -烯烃的聚合方法, 其中在聚合条件下, 至少一种 α -烯烃与催化体系接触, 催化体系包括

- 5 (a) 固体催化剂, 包括(i)周期表 4-6 族的过渡金属的化合物, 含有至少一个环戊二烯基配位体, 其可以是被取代的, (ii)选自铝氧烷和离子化剂的活化剂, 和(iii)粒子内孔体积至少为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔聚合载体, 该体积由半径为 $1000\text{-}75,000\text{\AA}$ 的孔产生的, 以及

- (b) 至少一种对应于通式 $\text{R}_{3-n}\text{Al}(\text{OR}')_n$ 的化合物, 其中 $0.9 < n \leq 3$; R 和 R' 分别表示含有 1-20 个碳原子的烷基或含 6-30 个碳原子的芳基、烷基芳基或芳烷基。
- 10

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中的过渡金属化合物(i)选自式



和

- 15 $\text{Q'a}(\text{C}_5\text{H}_{5-a-d}\text{R}^3_d)\text{ZMeXY} \quad (2)$

的化合物, 其中

-Q 表示二个环戊二烯基配位体 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-b}\text{R}^1_b)$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-c}\text{R}^2_c)$ 之间的二价连接基团,

- Q' 表示环戊二烯基配位体 $(\text{C}_5\text{H}_{5-a-d}\text{R}^3_d)$ 和基团 Z 之间的二价连接基团,
- 20

-a 为 0 或 1,

-b, c 和 d 为满足以下条件的整数, 当 a 为 0 时, $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 且 $0 \leq d \leq 5$, 以及当 a 为 1 时, $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 且 $0 \leq d \leq 4$,

- R¹, R² 和 R³ 分别表示含有 1-20 个碳原子的烃基基团, 其能够以一价基团的形式与环戊二烯环连接, 或互相连接, 以形成邻近环戊二烯环的环、卤原子、含有 1-12 个碳原子的烷氧基、式-Si(R⁴)(R⁵)(R⁶)的含硅的烃基基团、式-P(R⁴)(R⁵)的含磷的烃基基团、式-N(R⁴)(R⁵)的含氮的烃基基团或式-B(R⁴)(R⁵)的含硼的烃基基团, 其中 R⁴、R⁵ 和 R⁶ 表示含 1-24 个碳原子的烃基基团, 其条件是当 b, c 或 d 为 2 或更大和/或存在许多 R¹、R² 或 R³ 基团时, 这些基团可以是相同或不同的,
- 25
- 30

-Me 表示元素周期表 4-6 族的过渡金属,

-Z 表示氧原子、硫原子、含 1-20 个碳原子的烷氧基或硫代烷氧基、含 1-40 个碳原子的含氮或含磷的烃基基团或含 1-20 个碳原子的烃基基团, 其条件是当 a 为 1 时, 基团 Z 有一个键与基团 Q' 连接, 和

- 5 -X 和 Y 为相同或不同, 分别表示氢原子、卤原子、烃基基团、烷氧基、氨基、含 1-20 个碳原子的含磷烃基基团或含硅烃基基团。

3. 如权利要求 2 或 3 所述的方法, 其中活化剂(ii)是选自甲基-、乙基-或异丁基铝氧烷及其混合物的铝氧烷。

4. 如权利要求 1 的方法, 其中载体具有至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的由半径为
10 $1000\text{-}75,000\text{\AA}$ 的孔产生的粒子内孔体积。

5. 如权利要求 1 的方法, 其中载体由多孔聚烯烃颗粒组成。

6. 如权利要求 1 的方法, 其中将固体催化剂进行初步聚合。

7. 如权利要求 1 的方法, 其中有机铝化合物选自那些其中 $1.05 < n < 2.5$ 的化合物。

- 15 8. 如权利要求 7 的方法, 其中有机铝化合物对应于通式 $\text{R}_{3-n}\text{Al}(\text{OR}')_n$, 其中 $1.05 < n < 2.5$, 且 R 和 R' 分别选自乙基、异丙基、异丁基、正丁基和叔丁基。

9. 如权利要求 1 的方法, 其用于乙烯均聚物或至少含有 90mol% 的得自乙烯的单元的共聚物的生产。

α -烯烃的聚合方法

技术领域

5 本发明涉及一种 α -烯烃的聚合方法。

背景技术

已知在实际应用中， α -烯烃的聚合是采用包括过渡金属化合物的固体催化剂，其含有一个或多个环戊二烯基配位体、铝氧烷(aluminoxane)和载体。专利申请 EP-A-0 206 794 描述了一种乙烯的聚合方法，这种固体催化剂与甲基铝氧烷或三
10 乙基铝一起使用，将其加入聚合介质中，以在其中俘获有毒物质，例如氧和水。这样的方法催化收率较低，导致生产的聚乙烯堆积密度较低，对聚合装置的生产效率产生负面影响。

专利申请 EP-A-314 797 描述了一种乙烯的聚合方法，该方法使用了基于含有环戊二烯基配位体、铝氧烷和二烷基铝醇盐的化合物的载体上的催化剂。这种方
15 法催化收率较低，导致生产的树脂含有大量微细粉。

已发现了不具有上述缺点，且 α -烯烃聚合物的催化收率较高的聚合方法，该 α -烯烃聚合物的堆积密度明显高于上述已知方法得到的物质。

发明内容

为此，本发明涉及一种 α -烯烃的聚合方法，其中在聚合条件下，至少一种 α -
20 烯烃与催化体系进行接触，该催化体系包括

(a)固体催化剂，包括(i)周期表 4-6 族的过渡金属的化合物，含有至少一个环戊二烯基配位体，其可以是被取代的，(ii)选自铝氧烷和离子化剂的活化剂，和(iii)粒子内孔体积至少为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔聚合载体，所述孔体积由半径为 1000-75,000Å 的孔产生，以及

25 (b)至少一种对应于通式 $\text{R}_{3-n}\text{Al}(\text{Y}')_n$ 的有机铝化合物，其中 $0.9 < n \leq 3$ ；Y'表示选自-OR'，-SR'和-NR'R''的基团；R 和 R'分别表示含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-30 个碳原子的芳基、烷基芳基或芳烷基，以及 R''表示氢原子、含 1-20 个碳原子烷基或含 6-30 个碳原子的芳基、烷基芳基或芳烷基。

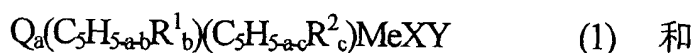
具体实施方式

30 根据本发明，术语“ α -烯烃”代表末端不饱和的含有 2-20 个碳原子的烯烃，优选 2-8 个碳原子，更具体地说，诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和 1-

辛烯。

用于本发明的方法中的固体催化剂(a)，包括载体(iii)上的过渡金属化合物(i)和活化剂(ii)。不言而喻，不同于化合物(i)和(ii)的化合物可以负载在载体(iii)上。相似地，几个化合物(i)和/或(ii)可以负载在同样的载体上。

5 能够用于本发明的过渡金属化合物(i)通常选自式



的化合物，其中

-Q 表示二个环戊二烯基配位体($C_5H_{5-ab}R^1_b$)和($C_5H_{5-ac}R^2_c$)之间的二价连接基团，

10 -Q'表示环戊二烯基配位体($C_5H_{5-ad}R^3_d$)和基团 Z 之间的二价连接基团，

-a 为 0 或 1，

-b, c 和 d 为满足以下条件的整数，当 a 为 0 时， $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 且 $0 \leq d \leq 5$ ，以及当 a 为 1 时， $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 且 $0 \leq d \leq 4$ ，

- R^1 、 R^2 和 R^3 分别表示含有 1-20 个碳原子的烃基基团(其能够以一价基团的形式与环戊二烯环连接，或互相连接，以形成邻近环戊二烯环的环)、卤原子、含有 15 1-12 个碳原子的烷氧基、式- $Si(R^4)(R^5)(R^6)$ 的含硅的烃基基团、式- $P(R^4)(R^5)$ 的含磷的烃基基团、式- $N(R^4)(R^5)$ 的含氮的烃基基团或式- $B(R^4)(R^5)$ 的含硼的烃基基团，其中 R^4 、 R^5 和 R^6 表示含 1-24 个碳原子的烃基基团，其条件是当 b, c 或 d 为 2 或更大和/或存在许多 R^1 、 R^2 或 R^3 基团时，这些基团可以是相同或不同的，

20 -Me 表示元素周期表 4-6 族的过渡金属，

-Z 表示氧原子、硫原子、含 1-20 个碳原子的烷氧基或硫代烷氧基、含 1-40 个碳原子的含氮或含磷的烃基基团或含 1-20 个碳原子的烃基基团，其条件为当 a 为 1 时，基团 Z 有一个键与基团 Q' 连接，和

-X 和 Y 为相同或不同，分别表示氢原子、卤原子、烃基基团、烷氧基、氨基、25 含 1-20 个碳原子的含磷烃基基团或含硅烃基基团。

式(1)的优选化合物(i)通常为这样的化合物，其中

-Q 表示含 1-2 个碳原子的亚烷基，其可以被含有 1-10 个碳原子的烷基或芳基取代、或含有 1-6 个碳原子二烷基锗基或二烷基硅基，

-a 为 0 或 1，

30 -b, c 和 d 为满足以下条件的整数，当 a 为 0 时， $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 且 $0 \leq d \leq 5$ ，

以及当a为1时, $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 且 $0 \leq d \leq 4$,

-R¹和R²表示含1-20个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基、链烯基芳基或芳烷基, 数个基团R¹和/或数个基团R²可能互相连接, 以形成含4-8个碳原子的环,

5 -Me为锆、钪或钛,

-X和Y表示卤原子或选自含1-10个碳原子的烷基、芳基和链烯基的烃基基团。

特别优选的化合物为那些式(1)的化合物, 其中Q为连接基团选自二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基、亚乙基、和被含1-8个碳原子的烷基或芳基取代的亚乙基和亚甲基。其中特别适合的式(1)化合物为这样的化合物, 其中的配位体(C₅H_{5-ab}R¹_b)和(C₅H_{5-ac}R²_c)为选自可被取代的环戊二烯基、茚基和芴基。

式(2)的优选化合物(i)通常为这样的化合物, 其中

-a为1,

-Q'表示含1-2个碳原子的亚烷基连接基团(其可被含1-10个碳原子的烷基或芳基取代), 或含1-6个碳原子的二烷基锗或二烷基硅,

-R³表示含1-20个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基、链烯基芳基或芳基烷基基团, 两个R³基团可能互相连接, 形成含4-8个碳原子的环,

-Me为锆、钪或钛,

-X和Y表示卤原子或选自烷基、芳基和链烯基的烃基基团。

20 能够达到良好效果的式(2)的化合物(i)为这样的化合物, 其中的配位体(C₅H_{5-ad}R³_d)为环戊二烯基、茚基或芴基(其可以是被取代的), 且Z为氨基。

本发明优选化合物(i)为式(1)的化合物。

活化剂(ii)选自铝氧烷和离子化剂。术语“铝氧烷”是指对应于式 R⁷-(AlR⁷-O)_m-AlR⁷₂和(-AlR⁷-O)_{m+2}的化合物, 其中m为1-40且R⁷为含1-12个碳原子的烷基或芳基。优选的化合物选自甲基-、乙基-和异丁基铝氧烷及其混合物, 且更优选的是其中m为2-20。最优选的化合物为其中的m为10-18的甲基铝氧烷。

词语“离子化剂”是指这样的化合物, 其包括第一部分和第二部分, 第一部分具有Lewis酸性质并能够使过渡金属化合物(i)离子化, 第二部分对于离子化的过渡金属化合物(i)是惰性的并能够将其稳定。可以提及的这样的化合物为三苯基碳翁四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三(n-丁基)铵四

(五氟苯基)硼酸盐、三(五氟苯基)硼、三苯基硼、三甲基硼、三(三甲基甲硅烷基)硼和有机环硼氧烷(organoboroxines)。

本发明优选的活化剂(ii)为铝氧烷。

5 多孔聚合载体(iii)可由任何已知的能够负载化合物(I)和活化剂(ii)的聚合物组成。可以提及的没有限制的这些聚合物的例子为烯烃, 诸如苯乙烯、二乙烯基苯和氯乙烯的单聚物和共聚物。载体(iii)优选为聚烯烃载体。术语“聚烯烃”是指由上述定义的 α -烯烃产生的聚合物或这些 α -烯烃互相之间或与含 4-18 个碳原子的二烯烃聚合的共聚物。本发明优选的载体为乙烯或丙烯的均聚物或共聚物。

可用作多孔聚合载体(iii)的聚合物颗粒通常具有的平均直径(Ds)为 5-500 μm 。
10 优选平均直径大于或等于 15 μm , 以及更优选大于或等于 40 μm 。采用平均直径小于或等于 200 μm , 且更优选小于或等于 150 μm 的颗粒可得到较好的结果。

用作多孔聚合载体(iii)的聚合物颗粒粒子内孔体积至少为 0.2 cm^3/g (孔半径为 1000-75,000 $\text{\AA}$ (10^{-10}m)). 在本发明的上下文中, 术语“粒子内孔体积”是指由颗粒内孔(在 1000-75,000 $\text{\AA}$ 范围内)产生的孔体积, 而颗粒间的孔隙产生的孔体积(粒子间孔体积)不计入在内。可以通过测量 1000-75,000 $\text{\AA}$ 范围内载体的总孔体积, 然后减去其粒子间的孔体积, 以检测由半径 1000-75,000 $\text{\AA}$ 的孔产生的粒子内孔体积。粒子间孔体积取决于颗粒的平均直径 Ds(F.Martens & H.behrens, Plaste und Kautschuk, vol.20(4), 1973, 278-279 页)。在本发明的上下文中, 粒子间孔体积定义为 Ds/13-75,000 $\text{\AA}$ 范围内产生的孔体积。

20 载体(iii)优选具有至少 0.3 cm^3/g 的粒子内孔体积。特别优选的载体(iii)为那些具有至少 0.5 cm^3/g 的粒子内孔体积的载体。通常粒子内孔体积不超过 1.5 cm^3/g 。

优选用于本发明的载体(iii)为由多孔聚烯烃颗粒组成的载体, 且更优选那些如上所述的平均直径和孔体积的载体。这样的载体特别在专利 US-A-5 556 893(Solvay)中描述过。这些载体的优点是具有所需形态, 且无需进行后续处理。
25 它们具有非常高的孔隙度和非常高的机械磨损强度, 这使得它们在使用中不变形。此外, 使用适合于聚合物的载体最终使得聚合物的灰分含量特别低。

用于本发明的方法的固体催化剂(a)可通过多种方法制备。通常, 将载体(iii)与含有活化剂(ii)的溶液接触, 得到悬浮液, 随后蒸发。含有活化剂(ii)的溶液通常由液态脂族或环脂族烃-其可能被卤化-或液态芳族烃制备。可被提及的这些溶剂的
30 优选例子为苯、甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、二氯甲烷、二氯乙烷、

氯丙烷和氯苯。可将过渡金属化合物(i)加入上述悬浮液中。也可在使用前将其与载体(iii)结合。最后, 将其与含有活化剂(ii)的载体颗粒接触。制备固体催化剂(a)的优选方法包括制备含有过渡金属化合物(i)和活化剂(ii)的溶液, 在其中加入载体(iii)以形成悬浮液, 随后蒸发。

- 5 用于本发明的方法中的固体催化剂(a)通常含有 0.0001-0.5g 过渡金属化合物(i)/g 载体(iii)。优选每 g 载体(iii)中, 化合物(i)的含量为至少 0.0005g, 更优选至少为 0.001g。每 g 载体(iii)中, 化合物(i)的含量少于或等于 0.3g, 且优选少于或等于 0.1g, 这样的催化剂能得到良好结果。

- 固体催化剂中活化剂(ii)的含量根据所用活化剂的类型而变化。当活化剂(ii)
10 为铝氧烷时, 铝氧烷的含量通常是使铝氧烷中铝与固体催化剂中化合物(i)的过渡金属的原子比为 20-5000。优选该比例至少为 50, 更优选至少为 100。。当该比例至少为 200 时, 可得到良好结果。通常, 铝氧烷的用量使铝/过渡金属的原子比不超过 2000, 更优选不超过 1500。该比例不超过 1000, 可得到良好结果。当活化剂(ii)为离子化剂时, 离子化剂的用量通常使离子化剂与过渡金属化合物(i)的摩尔
15 比例为 0.05-50。优选该比例至少为 0.1, 且更优选不超过 20。

- 根据本发明方法的一个有利的变化, 使用固体催化剂(a), 在聚合条件下, 与 α -烯烃的接触过程中它初步聚合, 以形成 0.01-50g 聚烯烃/每 g 含化合物(i)、(ii)和(iii)的固体催化剂。在初步聚合步骤中使用的 α -烯烃较为有利地选自含 2-4 个碳原子的 α -烯烃。乙烯和丙烯特别适合。相对于每 g 含化合物(i)、(ii)和(iii)的固体催化
20 剂, 在初步聚合步骤中形成的聚合物的量通常为至少 0.05g, 且更优选至少为 0.1g 聚烯烃。相对于每 g 含化合物(i)、(ii)和(iii)的固体催化剂, 当该量少于或等于 30g, 优选不超过 10g 时, 可得到较好的结果。根据本发明的尤其有利的实施方案, 该初步聚合在稀释剂中进行, 在 20°C 下测量, 该稀释剂的动态粘度为 3-3000mm²/s(优选 10-500mm²/s), 诸如矿物油。

- 25 用于本发明的方法的固体催化剂(a)通常以自由流动的干粉形式存在。固体催化剂的颗粒通常具有与产生催化剂的载体同样的形态。无需进一步处理, 固体催化剂(a)即可用于 α -烯烃的聚合。固体催化剂(a)也可以以在稀释剂中的悬浮液形式用于本发明的方法, 稀释剂应当是适合使用的。

- 用于本发明的方法的有机铝化合物(b)选自对应于通式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ 的化合物,
30 其中 $0.9 < n \leq 3$, Y' 表示选自 -OR'、-SR' 和 -NR'R'' 的基团; R 和 R' 分别表示含有 1-20

个碳原子的烷基或含 6-30 个碳原子的芳基、烷基芳基或芳烷基，且 R'' 表示氢原子、含 1-20 个碳原子的烷基或含 6-30 个碳原子的芳基、烷基芳基或芳基烷基。

优选的有机铝化合物(b)为这样的化合物，其中的 R 和 R' 分别表示包括 1-6 个碳原子的烷基，且 R'' 为氢原子或包括 1-6 个碳原子的烷基。

- 5 优选使用的有机铝化合物(b)选自对应于通式 $R_{3-n}Al(OR')_n$ 的化合物，其中 R 和 R' 含义同上。特别优选的化合物为对应于通式 $R_{3-n}Al(OR')_n$ ，其中 R 和 R' 为含 1-6 个碳原子的烷基的化合物，更优选其中 R 和 R' 为含 2-4 个碳原子的烷基的化合物。

- 10 优选的有机铝化合物(b)为那些其中的 $1.0 < n < 2.9$ 的化合物，更优选那些其中的 $1.05 < n < 2.5$ 的化合物。

本发明的方法中，特别优选的有机铝化合物(b)为对应于通式 $R_{3-n}Al(OR')_n$ 的化合物，其中 $1.05 < n < 2.5$ ，且 R 和 R' 分别为选自乙基、异丙基、异丁基、正丁基和叔丁基的基团。

- 15 用于本发明的方法的有机铝化合物(b)可通过多种已知的方法得到。例如，它们可通过式 R_3Al 的有机铝衍生物与式 $H-O-R'$ 的醇、式 $H-NR'R''$ 的胺和/或式 $H-S-R'$ 的硫代醇以合适的量反应得到。用于本发明的方法的有机铝化合物(b)(其中 $n > 1$)较为有利的是通过式 $R_2Al(Y')$ 的化合物与式 $H-S-R'$ 的醇、式 $H-NR'R''$ 的胺和/或式 $H-S-R'$ 的硫代醇反应得到；在这些式中，R' 和 R'' 与其在有机铝化合物(b)中的含义相同。此时，以每摩尔式 $R_2Al(Y')$ 的化合物计，醇、胺或硫代醇的用量通常少于 2.5 摩尔。以每摩尔式 $R_2Al(Y')$ 的化合物计，醇、胺或硫代醇的用量通常优选少于或等于 2 摩尔。以每摩尔式 $R_2Al(Y')$ 的化合物计，醇、胺或硫代醇的单个用量特别优选不超过 1.5 摩尔。以每摩尔式 $R_2Al(Y')$ 的化合物计，醇、胺或硫代醇的用量优选至少等于 0.05 摩尔。

- 25 对应于通式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ 的有机铝化合物(b)-其中 $0.9 < n \leq 3$ -也可通过将几种有机铝化合物混合在一起得到，该混合物具有的组分使其对应于通式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ ，其中 $0.9 < n \leq 3$ 。例如，将一当量有机铝化合物 R_3Al 与一当量化合物 $R_{3-x}Al(Y')_x$ 混合，其中 $x > 1.8$ ，制得的有机铝化合物对应于通式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ ，其中 $0.9 < n \leq 3$ 。

对应于通式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ 的有机铝化合物(b)-其中 $0.9 < n \leq 3$ -可以是多种形式，特别是单体、二聚、三聚、四聚或低聚形式。

- 30 用于本发明的方法的对应于通式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ 的有机铝化合物(b)-其中 $0.9 < n \leq 3$ -

的用量通常使有机铝化合物(b)中的铝与化合物(i)中过渡金属的原子比为 10-50,000。优选该比例至少为 50, 更优选为 100。当该比例为至少为 200 时, 可得到良好结果。通常有机铝化合物(b)的用量为使有机铝化合物中的铝/化合物(i)中过渡金属的原子比不大于 20,000, 且更优选不大于 17,000。该比例不超过 15,000 可得到良好结果。

本发明的聚合方法可以根据任何已知方法, 在烃基稀释剂的溶液或悬浮液中, 在单体的悬浮液中, 或在单体中的一个中, 保持在液态或气相中, 以连续或间歇方式进行。

本发明的聚合方法通常在-20°C-+150°C, 一般在 20-130°C 的温度下进行。聚合温度优选至少为 60°C。优选不超过 115°C。

本发明的聚合方法通常在选自大气压- $100 \times 10^5 \text{Pa}$, 更优选在 10×10^5 - $55 \times 10^5 \text{Pa}$ 的压力下进行。

可通过加入一种或多种试剂, 更具体地说, 诸如氢, 调节聚烯烃的分子量, 从而调节本发明的方法生产的聚合物的分子量。

根据本发明方法的一种有利变化, 本方法包括第一聚合步骤, 其与初步聚合步骤(如上所述关于固体催化剂)不同, 并称为预聚合步骤, 在该步骤中相对于每 g 含化合物(i)、(ii)和(iii)的固体催化剂形成 1-1000g 聚合物, 相对于每 g 含化合物(i)、(ii)和(iii)的固体催化剂。优选在该预聚合步骤中形成的预聚合物的量为至少 3g, 更优选至少 5g 较为有利。相对于每 g 含化合物(i)、(ii)和(iii)的固体催化剂, 当预聚合物的量不超过 700g, 优选不超过 400g 时, 可得到良好的结果。总之, 预聚合步骤在 0-60°C, 优选 20-50°C 下进行。

当该聚合方法用于丙烯的聚合时, 该预聚合步骤在液态单体的悬浮液中进行较为有利。当该聚合方法用于乙烯的聚合时, 该预聚合步骤在选自含 3-10 个碳原子的脂族烃的稀释剂中进行较为有利。

含这样预聚合步骤的方法的一个优点是甚至当后续聚合步骤在高温下进行时, 聚合物的形态也不改变。

本发明的聚合方法优选用于乙烯聚合物的生产, 更优选用于乙烯均聚物和共聚物-其含至少 90% 自乙烯产生的单元-的生产。优选的共聚物是那些乙烯和其它含 3-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。特别优选乙烯和 1-丁烯和/或 1-己烯的共聚物。此时, 聚合方法优选在烃基稀释剂中的悬浮液中进行。烃基稀释剂通常选自含 3-

10 个碳原子的脂族烃。优选该稀释剂选自丙烷、异丁烷和己烷或其混合物。

本发明的方法还有利地用于生产具有双态分子量分布的乙烯和其它含 3-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚物。根据本发明的第一衍生方案, 这些共聚物在单个的聚合反应器中生产, 使用了包括至少两种不同的过渡金属化合物(i)催化体系, 各使得聚合物的分子量互不相同。根据本发明的第二种变化, 在至少两个串联的聚合反应器中进行本发明的方法生产这些共聚物, 两个反应器中的聚合条件可以是不同的。在第二种变化中, 优选进行聚合方法使得在一个反应器中得到高分子量的乙烯共聚物, 并且在另一个反应器中得到其分子量低于共聚物的乙烯均聚物。

本发明的方法制备的 α -烯烃聚合物具有高堆积密度(BD), 特别是明显高于使用不含本发明的有机铝化合物(b)的催化体系所制得的聚合物。已经令人惊奇地发现, 其原因是使用了对应于式 $R_{3-n}Al(Y')_n$ 的有机铝化合物(b), 得到的聚合物的堆积密度高于使用了同样的固体催化剂, 但不含有机铝化合物或含传统的烷基铝, 诸如三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝而得到的聚合物的堆积密度。得到的高堆积密度的聚合物的优点是增加了聚合装置的生产能力、贮存和运输能力。

此外, 已令人惊奇地证实本发明的方法具有非常高催化活性, 大大高于无孔载体或诸如二氧化硅的无机载体用作载体(iii)和/或使用的催化体系不含有机铝化合物(b)或含有传统的烷基铝, 诸如三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝的情况。

本发明的方法的另一个优点是在聚合反应器中实际上不形成硬壳。

而且, 使用本发明的方法制备的聚合物具有非常好的形态, 且其中的细颗粒(直径小于或等于 $125\mu m$ 的颗粒)含量非常低, 相对于聚合物的总重量, 通常低于 0.5 重量%, 且更具体地低于 0.1 重量%。甚至对于高催化活性(在最终聚合物中, 过渡金属少于 0.5ppm), 也可以得到这样低的细颗粒含量。

以下实施例详细阐述本发明。下面解释这些实施例中使用的符号、表示提及的尺寸的单位和测量这些尺寸的方法。

Ds = 载体颗粒的平均直径, 以 μm 表示。载体颗粒的平均直径是根据 Malvern® Mastersizer MS1000 仪的标准 NFX11-666(1984), 使用在 2-丙醇中的悬浮液所测量的颗粒平均直径。

PVi = 载体粒子内孔体积, 由半径为 $1000-75,000\text{\AA}$ ($10^{-10}m$) 的孔产生, 以 cm^3/g 表示。通过使用 Carlo Erba Co. 出售的孔度计, 采用水银渗透测定法, 在 $75-75,000\text{\AA}$ ($10^{-10}m$) 的范围内测量载体(iii)的孔隙度。得到作为孔直径的函数的总孔体

积(以 cm^3/g 表示)的曲线, 由其测量半径为 $1000\text{-}75,000\text{\AA}$ (10^{-10}m) 的孔的总孔体积。从该总孔体积中减去粒子间孔体积(由半径为 $D_s/13$ (以 $\text{\AA}$ 表示)至 $75,000\text{\AA}$ 的孔产生), 得到粒子内孔体积。

α =催化活性, 以每毫摩尔得自化合物(i)中的过渡金属而得到的 kg 聚合物表示。在 Micromass[®] Plasma Trace 1 仪上, 采用 Inductively Coupled Plasma 质谱(ICP-MS), 测量聚乙烯中过渡金属的残余量, 从而间接地估算出该催化活性。

BD=得到的聚合物的堆积密度, 以 kg/m^3 表示。根据以下步骤, 通过自由流动, 测量 α -烯烃聚合物的堆积密度(BD): 用漏斗将聚合方法得到的聚合物倾入 50cm^3 的圆筒状容器中, 小心不要压实, 漏斗的底部边缘在容器的顶部边缘上方 20mm。将容器装满粉末, 随后称重, 将得到的结果减去皮重, 乘以 20,000, 得到以 kg/m^3 表示的 BD。

实施例 1

A. 固体催化剂的制备

将 0.2g 二氯化双(正丁基戊二烯基)锆[化合物(i)]和 50ml 甲苯连续加入事先处
15 理过的带有搅拌器的 0.8 升反应器中。随后滴加浓度为 10 重量%的甲基铝氧烷(化合物(ii))的甲苯溶液 200ml 和 40g 聚丙烯载体(化合物(iii))并搅拌, 聚丙烯载体是通过专利 US-A-5 556 893 的实施例 1 所述的方法制备的, 其特征为 D_s 为 $64\mu\text{m}$, PV_i 为 $0.795\text{cm}^3/\text{g}$ 。测量 $1000\text{-}75,000\text{\AA}$ 之间的总孔体积为 $0.84\text{cm}^3/\text{g}$ 。

测量 $49,230\text{\AA}$ ($=D_s/13$)和 $75,000\text{\AA}$ 之间的粒子间孔体积为 $0.045\text{cm}^3/\text{g}$ 。

20 将得到的悬浮液加热至 65°C , 并在氮气流中搅拌蒸发, 直至得到自由流动的干粉。该蒸发步骤持续 10 小时, 并且当反应出口的氮气中的溶剂浓度低于 50ppm 时, 被认为蒸发步骤完成。在室温下, 将 2.2g 粉末进行分析。X-射线测量粉末中锆的含量为 $0.84\text{g}/\text{kg}$ 。未观察到该粉末的平均直径有明显增加。

将剩余的粉末悬浮于 518.8g Ondina[®]32 矿物油(Shell 出售, 动态粘度为
25 $90\text{cSt}(\text{mm}^2/\text{s})$)中, 同时氮气吹洗, 以形成 9 重量%的悬浮液。

在惰性气氛中, 反应器保持 25°C , 随后以 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 的分压加入乙烯。持续加入约 35 分钟, 使其加入 7.44g 乙烯, 得到固体催化剂, 含有化合物(i)、(ii)和(iii)的每 g 该催化剂含 0.2g 聚乙烯。

B. 乙烯的聚合

30 在装有搅拌器的经预先干燥的 3 升高压釜中, 加入 1mmol 二乙基乙氧基铝

(C_2H_5)₂Al(OC₂H₅)(Witco 公司出售, 品名 Dealox, 且以浓度为 40g/l 的己烷溶液形式使用)和 900ml 异丁烷, 同时用干燥的氮气吹洗。

将温度定为 30°C, 并通入乙烯, 保持乙烯的分压为 $10 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

将约 159mg 上述固体催化剂(该量对应于 $1.3 \times 10^6 \text{molZr}$)和 100ml 异丁烷一起
5 加入后, 反应器保持 30°C 20 分钟(预聚合)。

接着, 反应器温度升至 75°C, 在整个聚合过程中, 乙烯的分压保持在 $13.8 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

在聚合 1 小时后, 除去过量的乙烯, 并回收 162g 聚乙烯, 聚乙烯为 BD 为 346kg/m^3 的均匀形态的颗粒, 并且不含有直径小于或等于 $200 \mu\text{m}$ 的颗粒。反应器
10 壁上没有硬壳的痕迹。

催化活性 α 为 315kgPE/mmolZr。

实施例 2R(未参照本发明)

除用三乙基铝代替有机铝化合物(C_2H_5)₂Al(OC₂H₅)-之外, 重复实施例 1。在聚合 1 小时后, 回收 BD 为 250kg/m^3 的聚乙烯 40g。聚乙烯含有大量直径小于 $125 \mu\text{m}$
15 的细颗粒。

$\alpha = 65 \text{kgPE/mmolZr}$ 。

实施例 3

A. 固体催化剂的制备

将 0.39g 二氯化二甲基甲硅烷基-1,1'-双(2-甲基 4,5-苯并茚基)锆[化合物(i)]和
20 50ml 甲苯连续加入事先处理过的带有搅拌器的 0.8 升反应器中。随后, 滴加如实施例 1 所述的, 浓度为 10 重量%的甲基铝氧烷(化合物(ii))的甲苯溶液 300ml 和 60g 聚丙烯载体(化合物(iii))并搅拌。

将得到的悬浮液加热至 65°C, 并在氮气流中搅拌蒸发, 直至得到自由流动的干粉。该蒸发步骤持续约 10 小时, 并且当反应出口的氮气中的溶剂浓度低于 50ppm
25 时, 被认为蒸发步骤完成。在室温下, 将 3.7g 粉末进行分析。X-射线测量粉末中锆的含量为 0.86g/kg。

将剩余的粉末悬浮于 540gOndina®32 矿物油(Shell 出售, 动态粘度为 $90 \text{cSt}(\text{mm}^2/\text{s})$)中, 同时氮气吹洗, 以形成 13.3 重量%的悬浮液。

在惰性气氛中, 反应器保持 25°C, 随后以 1.5kg/cm^2 的分压加入丙烯。持续
30 加入约 35 分钟, 使其加入 33.2ml 丙烯, 得到固体催化剂, 含有化合物(i)、(ii)和(iii)

的每 g 该催化剂含 0.2g 聚丙烯。

B. 乙烯的聚合

在装有搅拌器的经预先干燥的 3 升高压釜中，加入 0.3mmol 二乙基乙氧基铝 $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ (Witco 公司出售，品名 Dealox，且以浓度为 40g/l 的己烷溶液形式使用)和 900ml 异丁烷，同时氮气吹洗。

将温度定为 30℃，并通入乙烯，保持乙烯的分压为 $10 \times 10^5 Pa$ 。

将约 114mg 上述固体催化剂(该量对应于 $0.5 \times 10^{-3} mmol Zr$)和 100ml 异丁烷一起加入后，反应器保持 30℃20 分钟(预聚合)。

接着，反应器温度升至 75℃，在整个聚合过程中，乙烯的分压保持在 $13.8 \times 10^5 Pa$ 。

1 小时后，除去过量的乙烯，并回收 96g 聚乙烯，聚乙烯为 BD 为 $384 kg/m^3$ 的均匀形态的颗粒，并且不含有直径小于或等于 200 μm 的颗粒。反应器壁上没有硬壳的痕迹，但在上面出现了薄膜。

$\alpha = 143 kgPE/mmole Zr$ 。

15 实施例 4

除用式 $(C_2H_5)_{1.95}Al(OC_2H_5)_{1.05}$ 的有机铝化合物代替式 $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ 的有机铝化合物之外，重复实施例 3。在 20℃下，经浓度为 80g/l 的式 $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ 的有机铝化合物的己烷溶液 25ml 和溶于 25ml 己烷的 0.05 当量乙醇反应约 1 小时，得到该化合物。

20 在聚合 1 小时后，回收 292g 聚乙烯，聚乙烯为 BD 为 $383 kg/m^3$ 的均匀形态的颗粒，并且不含有直径小于或等于 200 μm 的颗粒。反应器壁上没有硬壳或薄膜的痕迹。

$\alpha = 380 kgPE/mmole Zr$ 。

实施例 5

25 除用式 $(C_2H_5)_{1.5}Al(OC_2H_5)_{1.5}$ 的有机铝化合物代替式 $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ 的有机铝化合物之外，重复实施例 3。在 20℃下，经浓度为 80g/l 的式 $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ 的有机铝化合物的己烷溶液 15ml 和溶于 14.5ml 己烷的 0.5 当量乙醇反应约 2 小时，得到该化合物。

30 在聚合 1 小时后，回收 486g 聚乙烯，聚乙烯为 BD 是 $339 kg/m^3$ 的均匀形态的颗粒，并且不含有直径小于或等于 200 μm 的颗粒。反应器壁上没有硬壳或薄膜

的痕迹。

$$\alpha = 760 \text{ kgPE/mmolZr.}$$

实施例 6

除用式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_1\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的有机铝化合物代替式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 的有机铝化合物之外，重复实施例 3。在 20℃下，经浓度为 80g/l 的式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 的有机铝化合物的己烷溶液 25ml 和溶于 23.9ml 己烷的 1 当量乙醇反应约 2 小时，得到该化合物。

在聚合 1 小时后，回收 528g 聚乙烯，聚乙烯为 BD 为 327 kg/m^3 的均匀形态的颗粒，并且不含有直径小于或等于 $200 \mu\text{m}$ 的颗粒。反应器壁上没有硬壳或薄膜的痕迹。

$$\alpha = 702 \text{ kgPE/mmolZr.}$$

实施例 7

除用式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_{0.05}\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2.95}$ 的有机铝化合物代替式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 的有机铝化合物之外，重复实施例 3。在 20℃下，经浓度为 80g/l 的式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 的有机铝化合物的己烷溶液 25ml 和溶于 22.8ml 己烷的 1.95 当量乙醇反应约 2 小时，得到该化合物。

在聚合 1 小时后，回收 118g 聚乙烯，聚乙烯为 BD 为 318 kg/m^3 的均匀形态的颗粒，并且不含有直径小于或等于 $200 \mu\text{m}$ 的颗粒。反应器壁上没有硬壳或薄膜的痕迹。

$$\alpha = 182 \text{ kgPE/mmolZr.}$$

实施例 8R(未参照本发明)

除了省去式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 的有机铝化合物之外，重复实施例 3。

在聚合 1 小时后，回收 BD 为 168 kg/m^3 的聚乙烯 33g。反应器壁上没有硬壳的痕迹，但出现了一层膜。

$$\alpha = 57 \text{ kgPE/mmolZr.}$$

实施例 9R(未参照本发明)

除用 1mmol 三乙基铝代替 0.3mmol 式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 的有机铝化合物之外，重复实施例 3。

在聚合 1 小时后，回收 BD 为 128 kg/m^3 的聚乙烯 78g。反应器壁上出现硬壳。

$$\alpha = 101 \text{ kgPE/mmolZr.}$$

实施例 10R(未参照本发明)

除用 1mmol 三乙基铝代替 0.3mmol 式 $(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$ 的有机铝化合物之外, 重复实施例 3。

在聚合 1 小时后, 回收 BD 为 $211kg/m^3$ 的聚乙烯 58g。反应器壁上出现硬壳。

5 $\alpha=76kgPE/mmolZr$ 。