

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/631



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99816674. X

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155627C

[22] 申请日 1999. 10. 14 [21] 申请号 99816674. X

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 30 [33] US [31] 60/126959

[32] 1999. 8. 31 [33] US [31] 09/387667

[86] 国际申请 PCT/US1999/023896 1999. 10. 14

[87] 国际公布 WO2000/058371 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 4 页 说明书 25 页

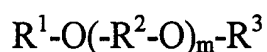
[54] 发明名称 生产聚烯烃的方法

[57] 摘要

一种生产烯烃均聚物和共聚体的新方法，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至少一种齐格勒-纳塔催化剂和至少一种含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 的化合物接触，所述齐格勒-纳塔催化剂包含含有至少一种过渡金属的组分和含有至少一种有机金属化合物的助催化剂，所述化合物的量足以减少聚合介质中的静电荷。也公开了一种用于减少烯烃聚合介质中的静电荷的方法。

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，在存在静电荷的聚合介质中，使烯烃和/或
5 烯烃和至少一种或多种其它烯烃与至少一种齐格勒-纳塔催化剂和至少一种醚相接触，所述齐格勒-纳塔催化剂包含含有至少一种过渡金属的组分和含有至少一种有机金属化合物的助催化剂，所述醚含有至少一个下式的碳-氧-碳键(C-O-C)，



- 10 其中

m 的范围为 0 - 30，

- R^1 、 R^2 和 R^3 独立地包含 1 - 30 个碳原子和 0 - 30 个杂原子，该杂原子是选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族的一种元素的原子或多种元素的混合的原子，而且其中 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可被连接形成环或多
15 环结构的一部分，其中所存在的醚的量足以减少聚合介质中的静电荷。

2. 权利要求 1 的方法，其中助催化剂为具有下式的物质或其混合物，



- 20 其中

X 为氢、选自氟、氯、溴和碘的卤素或卤素混合物，

n 的范围为 0 - 2，并且

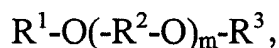
E 为选自元素周期表的 13 族的元素，以及

- R 为通过碳或氧键与 13 族元素相连的烃基团，它包含 1 - 100 个碳原
25 子和 0 - 10 个氧原子。

3. 权利要求 2 的方法，其中助催化剂为选自三甲基铝和三乙基铝的三烷基铝。

4. 权利要求 1 的方法，它还包括向聚合介质中加入卤代烃。

5. 权利要求 4 的方法，其中卤代烃为三氯甲烷。
6. 权利要求 1 的方法，其中醚选自四氢呋喃、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。
7. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种过渡金属选自元素周期表的 4、5、6、7、8、9 和 10 族。
8. 权利要求 7 的方法，其中所述金属选自钛、锆、钒和铬。
9. 权利要求 8 的方法，其中所述金属为钛。
10. 权利要求 1 的方法，它进一步包括结合在齐格勒-纳塔催化剂中的镁和氯的存在。
11. 权利要求 1 的方法，它进一步包括结合在齐格勒-纳塔催化剂中的内部电子给体的存在。
12. 权利要求 1 的方法，其中所述齐格勒-纳塔催化剂中的至少一种过渡金属和/或至少一种过渡金属和至少一种有机金属化合物附载在载体上。
13. 权利要求 1 的方法，其中助催化剂以助催化剂与齐格勒-纳塔催化剂中过渡金属成分的在 0.5: 1 - 100: 1 范围内的摩尔比加入。
14. 权利要求 1 的方法，其中醚以醚与齐格勒-纳塔催化剂中过渡金属成分的在 0.01: 1 - 100: 1 范围内的摩尔比加入。
15. 权利要求 1 的方法，其中烯烃为乙烯，所述至少一种或多种其它烯烃选自具有 3 - 16 个碳原子的烯烃。
16. 权利要求 1 的方法，其中齐格勒-纳塔催化剂包含钛、镁和氯。
17. 一种在至少一种齐格勒-纳塔催化剂存在下减少聚合介质中的静电荷的方法，所述静电荷是在烯烃和/或烯烃和至少一种或多种其它烯烃的聚合中产生的，所述齐格勒-纳塔催化剂包含含有至少一种过渡金属的组分和含有至少一种有机金属化合物的助催化剂，本方法包括向聚合介质中引进其量足以减少聚合介质中的静电荷的至少一种醚，所述醚含有至少一个下式的碳-氧-碳键 (C-O-C)，



其中

m 的范围为 0-30,

R^1 、 R^2 和 R^3 独立地包含 1-30 个碳原子和 0-30 个杂原子, 该杂原子是选自元素周期表的 13、14、15、16 和 17 族的一种元素的原子或多种元素的混合的原子, 而且其中 R^1 、 R^2 和/或 R^3 可被连接形成环或多环结构的一部分。

18. 权利要求 17 的方法, 其中至少一种有机金属助催化剂化合物是具有下式的化合物或其混合物,



10 其中

X 为氢、选自氟、氯、溴和碘的卤素或卤素混合物,

n 的范围为 0-2, 并且

E 为选自元素周期表的 13 族的元素, 以及

R 为通过碳或氧键与 13 族元素相连的烃基团, 它包含 1-100 个碳原子和 0-10 个氧原子。

19. 权利要求 17 的方法, 其中助催化剂为选自三甲基铝和三乙基铝的三烷基铝。

20. 权利要求 17 的方法, 它还包括向聚合介质中加入卤代烃。

21. 权利要求 20 的方法, 其中卤代烃为三氯甲烷。

22. 权利要求 17 的方法, 其中醚选自四氢呋喃、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。

23. 权利要求 17 的方法, 其中所述至少一种过渡金属选自元素周期表的 4、5、6、7、8、9 和 10 族。

24. 权利要求 23 的方法, 其中所述金属选自钛、锆、钒和铬。

25. 权利要求 24 的方法, 其中所述金属为钛。

26. 权利要求 17 的方法, 它进一步包括结合在齐格勒-纳塔催化剂中的镁和氯的存在。

27. 权利要求 17 的方法, 它进一步包括结合在齐格勒-纳塔催化

剂中的内部电子给体的存在。

28. 权利要求 17 的方法，其中所述齐格勒-纳塔催化剂中的至少一种过渡金属和/或至少一种过渡金属和助催化剂附载在载体上。

29. 权利要求 20 的方法，其中卤代烃以卤代烃与齐格勒-纳塔催
5 化剂中过渡金属成分的在 0.001: 1 - 100: 1 范围内的摩尔比加入。

30. 权利要求 17 的方法，其中助催化剂以助催化剂与齐格勒-纳塔催化剂中过渡金属成分的在 0.5: 1 - 100: 1 范围内的摩尔比加入。

31. 权利要求 17 的方法，其中醚以醚与齐格勒-纳塔催化剂中过渡金属成分的在 0.01: 1 - 100: 1 范围内的摩尔比加入。

10 32. 权利要求 17 的方法，其中烯烃为乙烯，所述至少一种或多种其它烯烃选自具有 3 - 16 个碳原子的烯烃。

33. 权利要求 23 的方法，其中齐格勒-纳塔催化剂包含钛、镁和氯。

生产聚烯烃的方法

5

发明领域

本发明涉及采用齐格勒-纳塔催化剂和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。将含有醚键的化合物用作催化剂还提供了适于模塑和薄膜应用的聚烯烃。

10

发明背景

聚烯烃如聚乙烯是广为人知的，并且在很多应用方面都是有用的。特别是线性聚乙烯聚合物具有使其有别于其它聚乙烯聚合物如通常被称为 LDPE(低密度聚乙烯)的支化乙烯均聚物的特性。Anderson 等在美国专利 4,076,698 号中描述了某些这方面的特性。

15

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

用于烯烃聚合的齐格勒-纳塔催化剂在本技术领域内是广为人知的，并且至少自美国专利 3,113,115 号颁发以来就已为人们所知。在此之后，颁发了很多涉及新的或改进的齐格勒-纳塔催化剂的专利。这些专利的实例有美国专利 3,594,330、3,676,415、3,644,318、3,917,575、4,105,847、4,148,754、4,256,866、4,298,713、4,311,752、4,363,904、4,481,301 号和再颁专利 33,683。

25

这些专利公开了齐格勒-纳塔催化剂，众所周知，它们通常由过渡金属组分和助催化剂组成，助催化剂通常为有机铝化合物。任选与催化剂一起使用的是活化剂如卤代烃和活度改性剂如电子给体。

美国专利 3,354,139 号和欧洲专利 EP 0 529 977 B1 和 EP 0 703

246 A1 号公开了在聚乙烯的生产中，将卤代烃与齐格勒-纳塔聚合催化剂一起使用。正如所公开的，卤代烃可以降低乙烷形成的速率，提高催化剂效率，或者提供其它作用。典型的这类卤代烃为具有 1-12 个碳原子的一卤和多卤取代的饱和或不饱和脂肪族、脂环族或芳族烃。脂肪族化合物的实例包括氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、二氯甲烷、二溴甲烷、二碘甲烷、三氯甲烷、三溴甲烷、三碘甲烷、四氯化碳、四溴化碳、四碘化碳、氯乙烷、溴乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、三氯乙烷、全氯乙烯等。脂环族化合物的实例包括氯代环丙烷、四氯环戊烷等。芳族化合物的实例包括氯苯、六溴苯、三氯甲苯等。这些化合物可以单独使用或以它们的混合物的形式使用。

在烯烃的聚合反应，特别是使用齐格勒-纳塔催化剂的聚合反应中，任选利用电子给体也是众所周知的。这类电子给体常常有助于提高催化剂的效率和/或当对除了乙烯外的烯烃进行聚合时有助于控制聚合物的立体专一性。电子给体通常为路易斯碱，当在催化剂制备步骤中使用，它被称为内部电子给体。当不在催化剂制备步骤中使用，它被称为外部电子给体。例如，外部电子给体可被加入到成型催化剂中、预聚物中和/或聚合介质中。

电子给体在丙烯聚合领域的应用是广为人知的，它主要被用于减少聚合物的无规立构形态，增加全同立构聚合物的产量。在生产全同立构聚丙烯中电子给体的应用常常提高催化剂的生产能力。在美国专利 4,981,930 号中有通常的描述。

在乙烯聚合领域，当乙烯至少占聚合物中存在的单体总量的 50% 重量时，利用电子给体来控制聚合物的分子量分布(MWD)和聚合介质中催化剂的活度。描述在生产聚乙烯时内部电子给体的应用的专利的实例有美国专利 3,917,575、4,187,385、4,256,866、4,293,673、4,296,223、再颁专利 33,683、4,302,565、4,302,566 和 5,470,812 号。在美国专利 5,055,535 号中指出用外部单醚电子给体如四氢呋喃(THF)

来控制分子量分布；美国专利 5,410,002 号中描述了用外部电子给体来控制催化剂颗粒的反应性。

5 电子给体的例子包括羧酸、羧酸酯、醇、醚、酮、胺、酰胺、腈、醛、硫醚、硫代酸酯、碳酸酯、含氧原子的有机硅化合物以及通过碳或氧原子与有机基团相连的磷、砷或锑化合物。

在聚合过程，特别是在气相聚合过程中经常遇到的问题是附聚物的形成。附聚物可在很多地方形成，如在聚合反应器和在循环气态物料的管道中。由于附聚物的形成，可能需要停下反应器。

10 当附聚物在聚合反应器内形成时，会有很多不利影响。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。这会导致更大的附聚物的形成，而这又可以导致整个流化床的损失。无论在何种情况下，可能都需要停下反应器。

15 发现由于在聚合介质中存在非常细小的聚合物颗粒，可能导致形成附聚物。而由于在聚合介质中细小催化剂颗粒的引入或者催化剂的破裂，可能引起这些细小聚合物颗粒的存在。

20 认为这些细粒沉积并通过静电粘附在聚合反应器和循环气流的相关设备如热交换器的内壁上。如果这些细粒仍处于活性状态，并且聚合反应仍在继续，那么这些颗粒的尺寸将会增大，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。

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

25 欧洲专利申请 0 359 444 A1 描述了向聚合反应器中引入少量活性抑制剂，这是为了保持聚合反应速率基本恒定或在生成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 描述了使用气态含氧化合物或者液态或固态

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装置的内壁上。

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。为了防止不需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)/份单体的量加入反应器。

可用于中和流化床反应器内的静电荷的其它方法和其它添加剂见美国专利 4,792,592、4,803,251、4,855,370、4,876,320、5,162,463、5,194,526 和 5,200,477。

其它用于减少或消除静电荷的方法包括(1)在流化床内安装接地装置, (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至少一种齐格勒-纳塔催化剂和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。所述齐格勒-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, 所述式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 中 m 为 0-30, R^1 、 R^2 和 R^3 独立包含 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 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。

本发明也涉及在至少一种齐格勒-纳塔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，减少聚合介质中，尤其是气相中静电荷的方法，所述齐格勒-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，所述式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 中 m 为 0-30， R^1 、 R^2 和 R^3 独立包含 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 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。该方法包括将醚引入聚合介质中，所引入的醚的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。

10 任选可以向聚合介质中加入卤代烃。

本文所定义的醚、所定义的助催化剂以及任选的卤代烃可以以任何方式被加入到聚合介质中。本文所定义的醚、卤代烃和/或本文所定义的助催化剂可以在加入到聚合介质中之前被加入到催化剂中，或者以任何本领域已知的方式与催化剂分开加入到聚合介质中。例如，本文所定义的醚可以在加入到聚合介质中之前任选与助催化剂预混合。

20 如果使用气相流化床法来对烯烃进行聚合，则除了减少聚合反应器内的静电荷之外，可能较为有利的是在热量移出设备，如热交换器之前加入本文定义的外部电子给体来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。在该版本中，各族以 1-18 来编号。

25 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至少一种齐格勒-纳塔催化剂和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。所述齐格勒-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，所述式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 中 m 为 0-30， R^1 、 R^2 和 R^3 独立包含 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 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。

本发明也涉及在至少一种齐格勒-纳塔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，减少聚合介质中，尤其是气相中静电荷的方法，所述齐格勒-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，所述式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 中 m 为 0-30， R^1 、 R^2 和 R^3 独立包含 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 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。该方法包括将醚引入聚合介质中，所引入的醚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。

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静电荷的醚是任何含至少一个碳-氧-碳键(C-O-C)的式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 的化合物，其中 m 为 0-30， R^1 、 R^2 和 R^3 独立包含 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 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。

具有上式的化合物的混合物也适于在本发明中被用作醚。

含有一个 C-O-C 键的醚的实例包括式 R^1-O-R^3 的烷基、链烯基、
5 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
己醚、烯丙基苯基醚、烯丙基苄基醚、烯丙基-2-甲苯基醚、烯丙基-
10 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-氯代乙基醚、环戊基甲基醚、环己基乙基醚、环己基
乙基醚、叔戊基甲基醚、仲丁基乙基醚、叔丁基乙基醚、叔戊基
15 乙基醚、环十二烷基甲基醚、双(3-环戊烯-1-基)醚、1-甲氧基-1,3-环
己二烯、1-甲氧基-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-甲氧基乙基酯、硼酸二甲基甲氧基甲基酯、二甲氧基-2-
20 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)
25 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-甲氧基吡嗪、4-甲氧基吡嗪、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、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-呋喃基甲基酯、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-噁二唑、3,4-二氯-1,2-环氧丁烷、3,4-二溴-1,2-环氧丁烷等。

含有一个以上 C-O-C 键的醚的实例包括式 $R^1-O(-R^2-O)_m-R^3$ 的烷基、链烯基、二烯基和芳基取代的化合物，其中 m 为 0-30。具体例子为二甲氧基甲烷、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。具体例子为 2,5-二甲氧基咪喃、2-甲氧基咪喃、3-甲氧基咪喃、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-烷、1,4,9,12-四氧杂二螺(4.2.4.2)十四烷、1,3-二噁烷、
5 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-呋喃基膦、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、
10 5-甲氧基噁唑、2-甲氧基-1,3,4-噁二唑等。

特别优选的用在本发明中的是二甲醚、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、
15 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、
20 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。

5 本发明中最优选使用的是四氢呋喃、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。

用于本发明方法的助催化剂可以是在烯烃的聚合反应中，能够激活齐格勒-纳塔催化剂中的过渡金属组分的任何有机金属化合物或其混合物。特别是与过渡金属组分反应的有机金属助催化剂化合物，
10 它包含一种选自上述元素周期表的1、2、11、12、13和/或14族的金属。这些金属的例子包括锂、镁、铜、锌、硼、硅等或它们的混合物。

优选有机金属助催化剂化合物为至少一种下式的化合物或其混合物，

15
$$X_nER_{3-n}$$

其中

X为氢、选自氟、氯、溴和碘的卤素或卤素混合物；

n为0-2；

E为选自元素周期表13族的元素，如硼、铝和镓；以及

20 R为包含1-100个碳原子和0-10个氧原子的烃基团，它通过碳或氧键与13族元素相连。

适合用于本发明的R基团的实例为C₁₋₁₀₀烷基、C₁₋₁₀₀烷氧基、C₂₋₁₀₀链烯基、C₄₋₁₀₀二烯基、C₃₋₁₀₀环烷基、C₃₋₁₀₀环烷氧基、C₃₋₁₀₀环烯基、C₄₋₁₀₀环二烯基、C₆₋₁₀₀芳基、C₇₋₁₀₀芳烷基、C₇₋₁₀₀芳烷氧基和C₇₋₁₀₀烷芳基。R基团的例子还有包含1-100个碳原子和1-10个氧原子的烃。
25

用于本发明方法的其中n=0的助催化剂化合物的例子为三甲基铝、三乙基甲硼烷、三乙基甲镓烷、三乙基铝、三正丙基铝、三正

- 丁基铝、三正戊基铝、三异戊二烯基铝、三正己基铝、三正庚基铝、三正辛基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三(环己基甲基)铝、甲氧基二甲基铝、乙氧基二甲基铝、乙氧基二乙基铝等。其中 $n=1$ 的化合物的例子为氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二正丁基铝、氯化二正戊基铝、氯化二异戊二烯基铝、氯化二正己基铝、氯化二正庚基铝、氯化二正辛基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝、氯化双(环己基甲基)铝、氟化二乙基铝、溴化二乙基铝、碘化二乙基铝、氢化二甲基铝、氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二正戊基铝、氢化二异戊二烯基铝、氢化二正己基铝、氢化二正庚基铝、氢化二正辛基铝、氢化二异丙基铝、氢化二异丁基铝、氢化双(环己基甲基)铝、甲氧基氯甲基铝、乙氧基氯甲基铝、乙氧基氯乙基铝等。其中 $n=2$ 的化合物的例子为二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化正丙基铝、二氯化正丁基铝、二氯化正戊基铝、二氯化异戊二烯基铝、二氯化正己基铝、二氯化正庚基铝、二氯化正辛基铝、二氯化异丙基铝、二氯化异丁基铝、二氯化(环己基甲基)铝等。例子还有倍半烷氧基烷基铝，如倍半甲氧基甲基铝、倍半乙氧基乙基铝、倍半正丁氧基正丁基铝等。例子还有倍半卤化烷基铝，如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丁基铝、倍半氟化乙基铝、倍半溴化乙基铝、倍半碘化乙基铝等。
- 20 优选在本发明中用作助催化剂的是三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三异己基铝、三-2-甲基戊基铝、三正辛基铝、三正癸基铝，卤化二烷基铝如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二丁基铝、氯化二异丁基铝、溴化二乙基铝和碘化二乙基铝以及倍半卤化烷基铝如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化正丁基铝、倍半氯化异丁基铝、倍半氟化乙基铝、倍半溴化乙基铝和倍半碘化乙基铝。
- 25 最优选在本发明中用作助催化剂的是三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三

异己基铝、三-2-甲基戊基铝、三正辛基铝，卤化二烷基铝如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二丁基铝、氯化二异丁基铝以及倍半卤化烷基铝如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化正丁基铝和倍半氯化异丁基铝。

- 5 上式 X_nER_{3-n} 的化合物的混合物也可被用在本发明中作为助催化剂。

在本发明的方法中可以使用任何卤代烃。如果需要，可以使用一种以上的卤代烃。典型的这类卤代烃为具有 1-12 个碳原子的一卤和多卤取代的饱和或不饱和脂肪族、脂环族或芳族烃。

- 10 优选用于本发明方法的卤代烃为二氯甲烷、二溴甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、溴氯甲烷、氯氟甲烷、溴二氯甲烷、氯二氟甲烷、氟二氯甲烷、氯三氟甲烷、氟三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、1-氯-1-氟乙烷、1-氯-1,1-二氟乙烷、1-氯-1,2-二氟乙烷、2-氯-1,1-二氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、2-氯-1,1,1-三氟乙烷、1,1-二氯-2,2-二氟乙烷、1,2-二氯-1,2-二氟乙烷、六氟乙烷、六氯乙烷、氯五氟乙烷、1,2-二溴四氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烯、1-氯-1,2,2-三氟乙烯、1-氟-1,2,2-三氯乙烯、六氟丙烯、六氯环戊二烯和六氯丙烯。
- 15

- 20 最优选用于本发明方法的卤代烃为二氯甲烷、三氯甲烷、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、1,2-二氯乙烷、1,2-二溴乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、2-氯-1,1,1-三氟乙烷、1,1-二氯-2,2-二氟乙烷、1,2-二氯-1,2-二氟乙烷、六氟乙烷、六氯乙烷、六氟丙烯、六氯环戊二烯和六氯丙烯。

卤代烃可以单独使用或以它们的混合物的形式使用。

- 25 本发明的聚合过程可以采用任何适当的方法进行，例如溶液、浆液和气相法。按照本发明，生产聚烯烃聚合物的特别理想的方法是优选采用流化床反应器的气相聚合法。这类反应器和操作这类反应器的方法是广为人知的，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、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。

通常，可以将本发明的聚合方法作为连续气相法如流化床法来进行。用于本发明方法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气体冷却并压缩形成液体，当重新被反应区接纳时，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排出颗粒状聚合物产品及相关单体的速率，并调节通过反应器的气体组成以维持反应区内基本上处于稳定状态的气态组合物。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。更小的夹带颗粒和灰尘可以在旋风分离器和/或精细过滤器中除去。将气体通过热交换器以除去聚合反应的热量，在压缩机中压缩，然后返回反应区。

更详细地说，本发明的流化床法中反应器温度范围为 30℃-150℃。通常，在考虑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。

本发明方法适于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二元共聚物、三元共聚物等。优选所述烯烃为 α -烯烃。所述烯烃可含有例如 2-16 个碳原子。特别优选本发明方法来制备聚乙烯。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，其中乙烯含量至少占所含全部单体的 50%重量。可用于本发明的烯烃的例子为乙烯、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。也可用于本发明的是多烯如 1,3-己二烯、1,4-己二烯、环戊二烯、二环戊二烯、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。当烯烃在聚合介质中就地形成时，可能形成含长支链的线性聚烯烃。

本发明的聚合反应在齐格勒-纳塔催化剂的存在下进行，所述催化剂包含至少一种过渡金属和至少一种有机金属助催化剂化合物。在本发明的方法中，可以以任何本技术领域已知的方法引进催化剂成分。例如，催化剂成分可以以溶液、浆液或干燥的自由流动粉末的形式直接被引进聚合介质中。可以在加入到聚合介质之前将催化剂成分预混合以形成活化的催化剂；可以将所述成分分别加入到聚合介质中；或者可以将所述成分预混合，然后使之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。当将催化剂成分在加入到反应器之前进行预混合时，可以向催化剂中加入任何电子给体化合物，以控制催化剂的活性水平。而且，如上所述，在齐格勒-纳塔催化剂存在下进行聚合反应期间，可以加入其它有机金属化合物。加入的有机金属化合物可以与用于形成齐格勒-纳塔催化剂的有机金属化合物相同或不同。

本发明所用的齐格勒-纳塔催化剂在工业上是广为人知的。最简单形式的齐格勒-纳塔催化剂由含有至少一种过渡金属的组分和含有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 出版的元素周期表的 4、5、6、7、8、9 和/或 10 族。在该版本中，各族以 1-18 来编号。这样的过渡金属的例子是钛、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-纳塔催化剂可以任选包含镁和/或氯。这种包含镁和氯的催化剂可以以本技术领域内已知的任何方法制备。

齐格勒-纳塔催化剂的任何组分或全部组分都可附载于载体上。即至少一种过渡金属和/或至少一种过渡金属和至少一种有机金属化合物负载在载体上。载体可以是任何微粒状的有机或无机金属。载体颗粒大小优选其直径应当不大于 200 微米。载体物质的最优选颗粒大小可容易地通过实验确立。载体在直径方面优选应当具有 5 - 200 微米的平均颗粒尺寸,更优选为 10 - 150 微米,最优选为 20 - 100 微米。

合适的无机载体的例子包括金属氧化物、金属氢氧化物、金属卤化物或其它金属盐,如硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硝酸盐和硅酸盐。适用于此的无机载体的例子为元素周期表中 1 和 2 族的金属的化合物,例如钠或钾盐以及镁或钙的氧化物或盐,如钠、钾、镁或钙的氯化物、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或硅酸盐,以及如镁或钙的氧化物或氢氧化物。适于使用的还有无机氧化物,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、二氧化硅/氧化铬、二氧化硅/氧化铬/二氧化钛、二氧化硅/氧化铝、二氧化硅/二氧化钛、二氧化硅/氧化镁、二氧化硅/氧化镁/二氧化钛、磷酸铝凝胶、二氧化硅共凝胶等。无机氧化物可以包含少量的碳酸盐、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 。优选含有至少一种选自 SiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物的组分作为主要成分的载体。

合适的有机载体的例子包括聚合物,如聚乙烯、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。

在采用预聚物形态的催化剂的情况下,用于形成预聚物的有机金属助催化剂化合物可以是包含上述元素周期表的 1, 2, 11, 12, 13 和 14 族金属的任何有机金属化合物。这样的金属的例子是锂、镁、铜、锌、硼、硅等。当预聚物用在聚合介质中时,如果利用另外的有机金属化合物,则其可以与用于制备预聚物的有机金属化合物相同或不同。可以将用于减少静电荷的醚和/或卤代烃加入到

预聚物中。

除过渡金属组分和助催化剂组分以外，所述催化剂还可包含常规组分。例如，可以加入任何镁化合物、卤代烃等。

5 此外，可以向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、腓、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给体。

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

在实施本发明的聚合方法时，将助催化剂以任何足以生产所需聚烯烃的量加入到聚合介质中。优选以齐格勒-纳塔催化剂中助催化剂与过渡金属组分的摩尔比为 0.5:1 - 100:1 的量使用助催化剂。在更优选的实施方案中，助催化剂与过渡金属组分的摩尔比为 0.5:1 - 15 50:1。

在实施本发明的聚合方法时，以任何方式加入用于减少静电荷的醚。例如，醚可以被加到成型催化剂中、在预聚合步骤期间加到预聚物中、加到成型预聚物和/或聚合介质中。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将会出现的水平的量加入醚。优选以醚与齐格勒-纳塔催化剂中过渡金属组分的摩尔比为 0.01:1 - 100:1 的量引入醚。在更优选的实施方案中，醚与过渡金属组分的摩尔比为 0.1:1 20 - 50:1。

25 在实施本发明的聚合方法时，可以以任何足以生成所需聚烯烃的量将卤代烃加入到聚合介质中。优选以卤代烃与齐格勒-纳塔催化剂中过渡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，卤代烃与过渡金属组分的摩尔比为 0.001:1 - 10:1。

可以通过任何已知方法，例如通过采用氢控制由本发明生产的聚烯烃的分子量。聚烯烃的分子量控制例如可以通过当聚合介质中氢与乙烯的摩尔比增加时聚合物的熔体指数(I_2)增加而得到证实。

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、防雾剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、填料和橡胶成分。

本发明的聚烯烃，特别是聚乙烯可通过任何本领域内已知的技术被制成薄膜。例如，可以通过广为人知的流延薄膜、吹胀薄膜和挤出贴面技术制膜。

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

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 制备的板根据 ASTM D-4883 测定密度；

b) 按照 ASTM D-1238 在条件 E、190℃测定熔体指数(MI) I_2 ，并记录为分克/分钟；

c) 产物中的残余钛含量. 采用型号为 PW 1480 的 Philips Sequential X-射线分光计通过 X 射线荧光光谱法(XRF)测量产物中的残余钛含量。对待评估的聚合物试样进行压模, 将其制成直径约 43 mm (以将试样夹具装在分光计上)、厚度为 3-5 mm、并且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, 测量由测试试样中的钛产生的 X 射线荧光。之后以校准曲线为基础测定残余钛的含量, 所述校准曲线是通过测量含有已知量的钛的聚乙烯校准试样得到的。残余钛含量记录为相对于聚合物母体的百万分之几(ppm)。

10 用于本实施例的齐格勒-纳塔催化剂

按照欧洲专利申请 EP 0 703 246 A1 的实施例 1-a 制备用于实施例 1、2 和 3 的齐格勒-纳塔催化剂。以预聚物形态使用催化剂, 并按照欧洲专利申请 EP 0 703 246 A1 的实施例 1-b 制备催化剂。由此获得含有 34 克聚乙烯/毫摩尔钛的预聚物。该催化剂在本文中被称为催化剂 I。

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。该催化剂是附载于氯化镁上的基于钛的催化剂。该催化剂在本文中被称为催化剂 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。该催化剂是附载于二氧化硅上的基于钛的催化剂。该催化剂在本文中被称为催化剂 III。

聚合方法

本发明的实施例 1-6 所用的聚合方法是在用于气相聚合的流化床反应器内进行的。该反应器由一个直径为 0.74 米、高为 7 米的立式圆筒组成, 并在顶部装有速度降低室。在反应器的下部装有流化栅和低于流化栅的、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下部相连。再循环管线上装有利于循环气体

的压缩机和传热装置如热交换器。特别是将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。在流化栅上面，反应器包含一个由聚乙烯粉末组成的流化床，该聚乙烯粉末由重均直径为 0.5 mm - 1.4 mm 的颗粒构成。包含乙烯、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 (1.93 MPa) - 300 psig (2.07 MPa) 的压力下，以 1.6 英尺/秒(49 cm/s) - 2.0 英尺/秒(61 cm/s) 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，将上述预聚物形式的齐格勒-纳塔催化剂即催化剂 I 间歇地引进反应器。所述催化剂含有镁、氯和钛。预聚物形式含有 34 克聚乙烯/毫摩尔钛和一定量的三正辛基铝(TnOA)，以使 Al/Ti 摩尔比为 0.9:1 - 1.0:1。在实施例 4 和 5 中，将由 Toho Titanium Company, Limited 提供的齐格勒-纳塔催化剂即催化剂 II 直接引进反应器，而不需使其形成预聚物。在实施例 6 中，将由 Grace Davison 提供的齐格勒-纳塔催化剂即催化剂 III 直接引进反应器，而不需使其形成预聚物。根据各给定条件调节向反应器中引入预聚物或催化剂的速率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将助催化剂连续引入用于循环气态反应混合物的管线。助催化剂的加料速率以三烷基铝与钛(Al/Ti)的摩尔比表示，并且被定义为助催化剂加料速率(以每小时三烷基铝的摩尔数表示)与催化剂或预聚物的加料速率(以每小时钛的摩尔数表示)的比。任选将浓度为 0.5 重量%的三氯甲烷(CHCl_3)在正己烷中的溶液连续引入用于循环气态反应混合物的管线。卤代烃的加料速率以 CHCl_3 与钛(CHCl_3/Ti)的摩尔比表示，并且被定义为 CHCl_3 加料速率(以每小时 CHCl_3 的摩尔数表示)与催化剂或预聚物的加料速率(以每小时钛的摩尔数表示)的比。

当在下面的实施例中使用时，它是用于减少聚合介质中的静电荷的醚。可以将浓度为 1 重量%的 THF 在正己烷中的

溶液连续引入用于循环气态反应混合物的管线。THF 的加料速率以 THF 与钛(THF/Ti)的摩尔比表示, 并且被定义为 THF 加料速率(以每小时 THF 的摩尔数表示)与催化剂或预聚物的加料速率(以每小时钛的摩尔数表示)的比。

- 5 采用由 Danvers, Massachusetts 的 Auburn International, Inc.提供的 Correflow 3400 型静电监测器(ESM)测定流化床的静电荷。以一定高度将静电探针安装在反应器的立式圆筒部分, 以使其处于聚合物颗粒的流化床内。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所测电流的绝对值的减少和/或所测电流的变化值
- 10 的减少。

实施例 1(对照)

在未加入醚的条件下采用催化剂 I 制备乙烯/1-己烯共聚体

- 工艺条件和树脂特性如表 1 所示。CHCl₃ 与钛的摩尔比为 0.03。
- 15 在未加入醚的条件下进行该过程。将 1-己烯用作共聚单体。在这些条件下, 以 210 lb/h (磅/小时) (95.3 kg/h)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 (g/cm³), 熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 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。

20

实施例 2

在加入醚的条件下采用催化剂 I 制备乙烯/1-己烯共聚体

- 工艺条件和树脂特性如表 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 的条件下进行该
- 25 过程。醚用于减少静电荷。THF 与钛的摩尔比为 3:1。将 1-己烯用作共聚单体。在这些条件下, 以 221 lb/h (100 kg/h)的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。该聚乙烯的密度为 0.917 g/cc (g/cm³), 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, 加入 THF 降低了流化床中的静电荷水平。

实施例 3

5 在加入醚的条件下采用催化剂 I 制备乙烯/1-己烯共聚体

工艺条件和树脂特性如表 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 的条件下进行该过程。THF 与钛的摩尔比为 7:1。将 1-己烯用作共聚单体。在这些条件下, 以 205 lb/h (93.0 kg/h)的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。
10 该聚乙烯的密度为 0.918 g/cc (g/cm³), 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, 加入比实施例 2 中更大量的 THF 降低了静电荷的水平。

15 实施例 4(对照)

在未加入醚的条件下采用催化剂 II 制备乙烯/1-己烯共聚体

工艺条件和树脂特性如表 1 所示。三甲基铝(TMA)与钛的摩尔比为 30:1。在不加入醚的条件下进行该过程。将 1-己烯用作共聚单体。在这些条件下, 以 229 lb/h (104 kg/h)的速率从反应器中取出无
20 附聚物的聚乙烯。该聚乙烯的密度为 0.918 g/cc (g/cm³), 熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 为 0.9 dg/min, 残余钛含量为 0.8 ppm。

如上所述测量流化床中静电荷的水平。

实施例 5

25 在加入醚的条件下采用催化剂 II 制备乙烯/1-己烯共聚体

工艺条件和树脂特性如表 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 的条件下进行该过程。THF 与钛的摩尔比为 2.5:1。将 1-己烯用作共聚单体。在

这些条件下, 以 201 lb/h (91.2 kg/h) 的速率从反应器中取出无附聚物的聚乙烯。该聚乙烯的密度为 0.918 g/cc (g/cm^3), 熔体指数 $\text{MI}_{2.16}$ 即 I_2 为 0.8 dg/min, 残余钛含量为 1.1 ppm。

5 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, 加入 THF 降低了流化床中的静电荷水平。

表 1: 实施例 1 - 5 的反应器条件和树脂特性

	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($^{\circ}\text{C}$)	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

在加入和不加入醚的条件下用催化剂 III 制备乙烯/1-己烯共聚体

在本实施例中，通过加入和不加入四氢呋喃(THF)的比较来说明其对聚合烯烃的过程中聚合介质中静电荷的影响。烯烃为乙烯和 1-己烯。三乙基铝(TEAL)与钛的摩尔比为 31:1。在进行本实施例时，聚合条件如下：

反应器压力	295 psig	(2.03 MPa)
反应器温度	83℃	
流化速度	1.94 ft/sec	(59.1 cm/s)
流化堆密度	15.7 lb/ft ³	(0.251 g/cm ³)
反应器床层高度	11ft	(3.4 m)
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	

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 kg/h)，时空产率为 58 kg/(h·m³)。聚乙烯的密度为 0.918 g/cc (g/cm³)，熔体指数 MI_{2.16} 即 I₂ 为 3.4 dg/min，残余钛含量为 0.6 × 10⁻⁶。如上所述测量流化床中静电荷的水平。

为了确定加入 THF 作为减少聚合介质中静电荷的醚所产生的效果，停止向聚合介质中加入 THF。在未向聚合介质中加入 THF 的条件下，如上所述测量流化床中静电荷的水平。从测定结果可注意到聚合介质中 THF 的存在降低了静电荷的水平。

实施例 7-11

在加入醚的条件下采用催化剂 III 制备乙烯/1-己烯共聚体

除了采用下述醚之外，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

- 5 在上述实施例 7-11 的各实施例中，由于向聚合介质中引入了特定的醚，希望聚合介质中静电荷的水平得到降低。

实施例 12

在加入醚的条件下采用催化剂 III 制备 HDPE

- 10 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

在加入醚的条件下采用催化剂 III 制备乙烯/烯烃共聚体

- 15 除利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
实施例 15	1-戊烯
实施例 16	4-甲基戊-1-烯
20 实施例 17	1-辛烯

在上述实施例 13-17 的各实施例中，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。

可从本发明的聚烯烃制备薄膜。

也可从本发明的聚烯烃制备物品如模制品。

- 25 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。