

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 10/00 C08F 4/642



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96196257.7

[45]授权公告日 2003 年 1 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1098283C

[22]申请日 1996.6.28 [21]申请号 96196257.7

[30]优先权

[32]1995.7.6 [33]US [31]08/499,054

[86]国际申请 PCT/US96/11124 1996.6.28

[87]国际公布 WO97/02297 英 1997.1.23

[85]进入国家阶段日期 1998.2.13

[73]专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

共同专利权人 赫彻斯特股份公司

[72]发明人 A·N·斯派卡 K·托马施

[56]参考文献

US5240894A 1993.8.31 C08F4/642

WO9428034A1 1994.12.8 C08F4/602,10/00

WO9512622A1 1995.5.11 C08F4/602,4/02,10/00

审查员 李 娟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54]发明名称 生产预聚的、载体上的金属茂催化剂
体系的方法

[57]摘要

本发明涉及一种载体上的、预聚的金属茂催化剂体系及其生产和在烯烃聚合中的应用。生产该预聚的催化剂体系的方法涉及预聚含有一定体积的溶液的金属茂催化剂体系,该溶液的体积等于或低于该载体上的催化剂体系的总孔体积。

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

1. 一种形成预聚的、载体上的金属茂催化剂体系的方法，所述方法包括如下步骤：

- (a) 形成金属茂和烷基铝氧烷的反应产物；
- (b) 使一定体积的反应产物与多孔载体接触；
- (c) 干燥所得载体上的催化剂体系，以使所有溶剂的至少 90 % 从多孔载体的孔中除去；

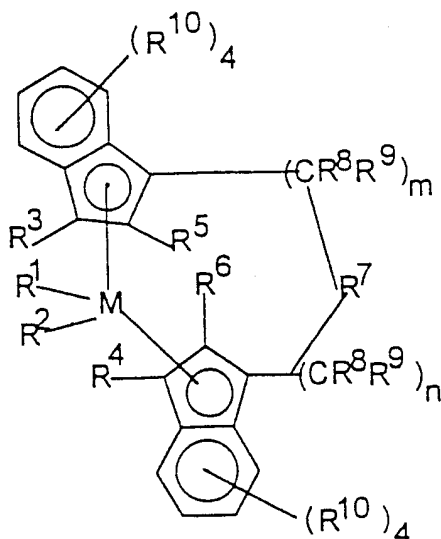
其特征在于

- (d) 使步骤(c)的干燥的载体上的催化剂体系与一定体积的烃溶液接触，其中该体积等于或低于多孔载体的总孔体积；
- (e) 在气态单体存在下预聚该载体上的催化剂体系；和
- (f) 回收预聚的、载体上的催化剂体系。

2. 权利要求 1 的方法，其中载体上的金属茂催化剂体系包含二氧化硅载体材料，烷基铝氧烷和金属茂。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中烷基铝氧烷为甲基铝氧烷。

4. 权利要求 1 的方法，其中金属茂由下列通式表示：



其中 M 为元素周期表第 4、5 或 6 族金属；

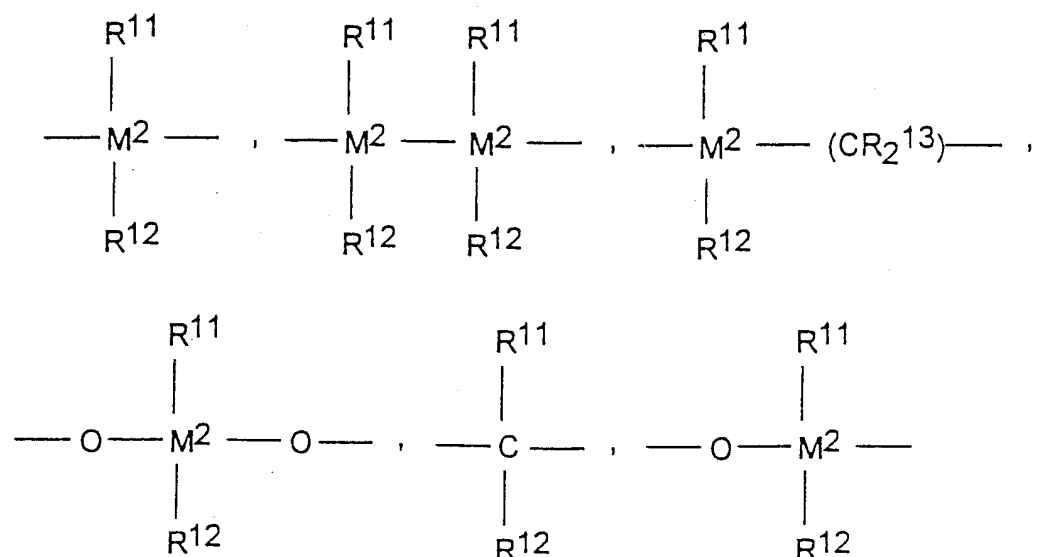
R^1 和 R^2 相同或不同，为下列基团之一：氢原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基， C_1

-C₁₀ 烷基, C₆-C₁₀ 芳基, C₆-C₁₀ 芳氧基, C₂-C₁₀ 链烯基, C₇-C₄₀ 芳烷基, C₇-C₄₀ 烷芳基, C₈-C₄₀ 芳基链烯基, 或卤原子;

R³和R⁴为氢原子;

R⁵和R⁶相同或不同, 优选相同, 为下列基团之一: 卤原子, C₁-C₁₀ 烷基, 它可被卤化, C₆-C₁₀ 芳基, 它可被卤化, C₂-C₁₀ 链烯基, C₇-C₄₀ 芳烷基, C₇-C₄₀ 烷芳基, C₈-C₄₀ 芳基链烯基, -NR¹⁵₂, -SR¹⁵, -OR¹⁵, -OSiR¹⁵₃或-PR¹⁵₂基团, 其中R¹⁵为卤原子, C₁-C₁₀ 烷基, 或C₆-C₁₀ 芳基中的一个;

R⁷为



=BR¹¹, =AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, PR¹¹, 或 =P(O)R¹¹;

其中:

R¹¹, R¹²和R¹³相同或不同, 为氢原子, 卤原子, C₁-C₂₀ 烷基, C₁-C₂₀ 氟代烷基, C₆-C₃₀ 芳基, C₆-C₃₀ 氟代芳基, C₁-C₂₀ 烷氧基, C₂-C₂₀ 链烯基, C₇-C₄₀ 芳烷基, C₈-C₄₀ 芳基链烯基, C₇-C₄₀ 烷芳基, 或R¹¹和R¹², 或R¹¹和R¹³与连结它们的原子一起可形成环体系;

M²为硅, 锆或锡;

R⁸和R⁹相同或不同且具有对R¹¹所述含意;

m和n相同或不同, 为0, 1或2, m+n为0, 1或2; 以及

基团R¹⁰相同或不同, 且具有对R¹¹, R¹²和R¹³所述含意, 其中还有

两个相邻的 R^{10} 基团可结合在一起形成环体系。

5. 权利要求 1 的方法，其中烷基铝氧烷中的铝与金属茂的过渡金属的摩尔比为 20:1 至 500:1。

6. 权利要求 1 的方法，其中烯烃单体选自乙烯、丙烯和丁烯。

7. 权利要求 1 的方法，其中烃为选自戊烷、己烷和庚烷的脂族烃。

8. 权利要求 1 的方法，其中金属茂选自主要由如下化合物组成的组：

外消旋二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)-二氯化锆；

外消旋二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)-二氯化锆；

外消旋二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)-二氯化锆；

外消旋二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)-二氯化锆；

外消旋二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)-二氯化锆；

二甲基硅烷二基双(2,4,6-三甲基-1-茚基) $ZrCl_2$ ；

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)-1-茚基) $ZrCl_2$ ；

和

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(2-萘基)-1-茚基) $ZrCl_2$ 。

生产预聚的、载体上的金属茂

催化剂体系的方法

发明领域

本发明总的涉及预聚的、载体上的金属茂催化剂体系的应用和生产。具体而言，本发明涉及一种气相预聚方法，其中载体上的催化剂体系在预聚时含有特定量的液体。优选该液体量等于或低于该载体上的催化剂体系的总孔体积。当使用所得催化剂体系来聚合烯烃时，减少或消除了结垢且改善了聚合物形态。

背景

长期以来，结垢是使用许多铝氧烷活化的金属茂催化剂体系进行聚合所产生的主要问题。当聚合物粒子粘附于聚合反应器的壁和机械部件上时，发生结垢。这导致许多对聚合过程和具有良好粒子形态和堆积密度的聚合物生产有害的严重问题。

业已报道了许多对金属茂催化剂体系的不同改性，以降低反应器结垢和/或改善聚合物产品形态。将催化剂体系的组分承载于多孔载体上和/或预聚催化剂体系是这类方法中的两种。例如，USP 5,240,894 公开了聚合物的堆积密度在将金属茂/铝氧烷反应产物承载于多孔载体上并任意性可有可无地预聚时得到。USP 5,332,706 说明了一种用于铝氧烷载体的早期浸渍技术。

人们通常认为预聚通过防止载体上的催化剂粒子破碎而减少结垢。粒子破碎被认为导致形成细粉，而细粉在反应器上形成沉积物，从而导致结垢。在预聚过程中，主要在粒子外部周围形成聚合物的保护性壳，这被认为防止了破碎。还认为该保护性壳防止催化剂体系组分，特别是铝氧烷的解离，否则它们迁移到反应器表面并使聚合物聚

集。此外，预聚降低了早期催化剂活性速率常数，从而通过在活性位点和单体之前创造扩散阻挡层来避免早期过热。

不幸的是，预聚并不总是预防结垢或确保所需的聚合物形态，这可能是由于催化剂体系各组分和/或聚合条件变化引起的。此外，在工业规模上预聚是昂贵的，部分原因是需要额外的反应器硬件，溶剂和单体。

本发明人业已发现通过使用已在特定预聚条件下预聚的载体上的金属茂催化剂体系可以显著减少或基本消除结垢并改善粒子形态。本发明方法具有在预聚过程中使用最少量的单体和溶剂的同时产生预聚的、载体上的催化剂体系的附加益处。

概述

通常三个组分构成本发明的催化剂体系：金属茂、烷基铝氧烷和载体材料。金属茂是过渡金属化合物，包括单、二或三-环戊二烯基体系或其衍生物。烷基铝氧烷可以线性或环状聚合物形式存在，最简单的化合物是四烷基铝氧烷如四甲基铝氧烷或四乙基铝氧烷。载体材料可以是有机或无机材料或其混合物。优选的载体是多孔无机氧化物如金属氧化物，特别是二氧化硅，氧化铝，二氧化硅-氧化铝，及其混合物。也可使用例如氧化镁、二氧化钛、氧化锆和细碎的聚烯烃。

本发明具体涉及一种形成预聚的、载体上的金属茂催化剂体系的方法，所述方法包括如下步骤：在烯烃单体存在下预聚载体上的金属茂催化剂体系，其中预聚前的载体上的催化剂体系含有一定量的液体，该液体量等于或低于载体上的催化剂体系的总孔体积。

在另一实施方案中，本发明涉及一种形成预聚的、载体上的金属茂催化剂体系的方法，所述方法包括如下步骤：(a) 使干燥的、载体上的金属茂催化剂体系与一定体积的烃溶液接触，其中烃溶液的体积等于或低于该载体上的催化剂体系总孔体积的一倍；然后(b)使用一种或多种各自具有2-约20个碳原子的气态烯烃单体预聚所得催化剂体系。本发明还包括由上述方法产生的预聚的、载体上的催化剂体系以及该催化剂体系在烯烃聚合方法中的应用。

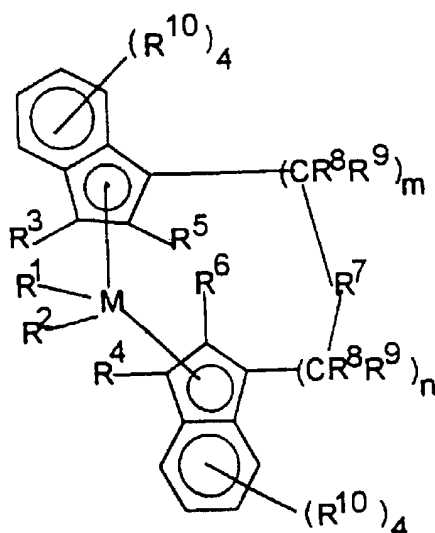
优选实施方案的详细描述

任何金属茂可用于本发明。金属茂通常由下式表示：



其中 Cp 为环戊二烯基环或其衍生物，M 为第 4、5 或 6 族过渡金属，R 为具有 1 - 20 个碳原子的烃基或烃氧基，X 为卤素，且 $m=1-3$, $n=0-3$, $q=0-3$, $m+n+q$ 的总和等于过渡金属的氧化态。金属茂可以桥接或未被桥接，且在结构中包括杂原子。金属茂的实例在例如如下文献中讨论：USP 4,530,914; 4,871,705; 4,937,299; 5,124,418; 5,017,714; 5,120,867; 5,278,119; 5,304,614; 5,324,800; 5,347,025; 5,350,723; 5,391,790 和 5,391,789; EP-A-0 591 756; EP-A-0 520 732; EP-A-0 420 436; WO 91/04257; WO 93/08221; WO 93/08199; 和 WO 94/01471, 它们各自完整引入本文供参考。

特别优选用于本发明中的金属茂组分包含第 4、5 或 6 族过渡金属，双环戊二烯基衍生物，优选具有下列通式的双茚基金属茂组分：



其中 M 为元素周期表第 4、5 或 6 族金属，例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、铜和钨，优选锆、铪和钛，最优选锆；

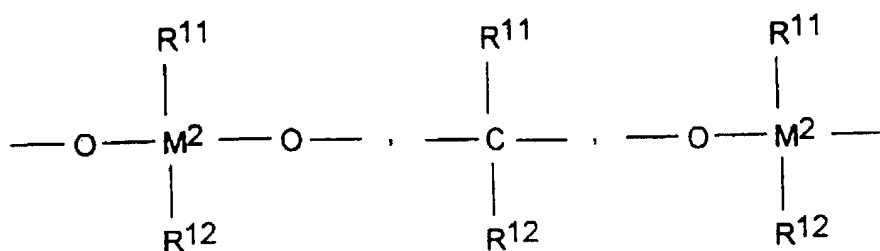
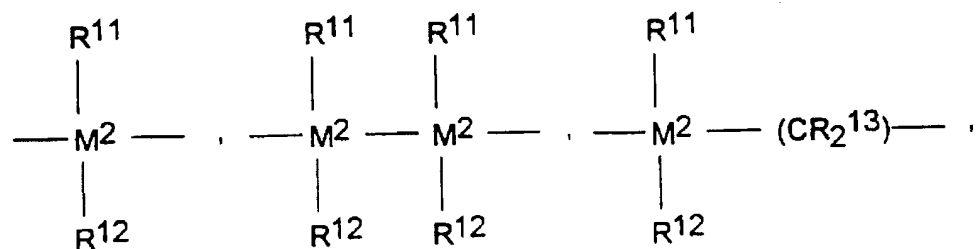
R^1 和 R^2 相同或不同，为下列基团之一：氢原子， $C_1 - C_{10}$ 烷基，优选 $C_1 - C_3$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 烷氧基，优选 $C_1 - C_3$ 烷氧基， $C_6 - C_{10}$ 芳基，优选 $C_6 - C_8$ 芳基， $C_6 - C_{10}$ 芳氧基，优选 $C_6 - C_8$ 芳氧基， $C_2 - C_{10}$ 链烯基，优选 $C_2 - C_4$ 链烯基， $C_7 - C_{40}$ 芳烷基，优选 C_7

- C₁₀ 芳烷基, C₇ - C₄₀ 烷芳基, 优选 C₇ - C₁₂ 烷芳基, C₈ - C₄₀ 芳基链烯基, 优选 C₈ - C₁₂ 芳基链烯基, 或卤原子, 优选氯;

R³ 和 R⁴ 为氢原子;

R⁵ 和 R⁶ 相同或不同, 优选相同, 为下列基团之一: 卤原子, 优选氟、氯或溴原子, C₁ - C₁₀ 烷基, 优选 C₁ - C₄ 烷基, 它可被卤化, C₆ - C₁₀ 芳基, 它可被卤化, 优选 C₆ - C₈ 芳基, C₂ - C₁₀ 链烯基, 优选 C₂ - C₄ 链烯基, C₇ - C₄₀ 芳烷基, 优选 C₇ - C₁₀ 芳烷基, C₇ - C₄₀ 烷芳基, 优选 C₇ - C₁₂ 烷芳基, C₈ - C₄₀ 芳基链烯基, 优选 C₈ - C₁₂ 芳基链烯基, -NR¹⁵₂, -SR¹⁵, -OR¹⁵, -OSiR¹⁵₃ 或 -PR¹⁵₂ 基团, 其中 R¹⁵ 为卤原子, 优选氯原子, C₁ - C₁₀ 烷基, 优选 C₁ - C₃ 烷基, 或 C₆ - C₁₀ 芳基, 优选 C₆ - C₉ 芳基中的一个;

R⁷ 为



=BR¹¹, =AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, PR¹¹, 或 =P(O)R¹¹;

其中:

R¹¹, R¹² 和 R¹³ 相同或不同, 为氢原子, 卤原子, C₁ - C₂₀ 烷基, 优选 C₁ - C₁₀ 烷基, C₁ - C₂₀ 氟代烷基, 优选 C₁ - C₁₀ 氟代烷基, C₆ - C₃₀ 芳基, 优选 C₆ - C₂₀ 芳基, C₆ - C₃₀ 氟代芳基, 优选 C₆ - C₂₀ 氟代芳基, C₁ - C₂₀ 烷氧基, 优选 C₁ - C₁₀ 烷氧基, C₂ - C₂₀ 链烯基, 优选 C₂ - C₁₀ 链烯基, C₇ - C₄₀ 芳烷基, 优选 C₇ - C₂₀ 芳烷基, C₈ - C₄₀ 芳基链烯基, 优选 C₈ - C₂₂ 芳基链烯基, C₇ - C₄₀ 烷芳基, 优

选 $C_7 - C_{20}$ 烷芳基, 或 R^{11} 和 R^{12} , 或 R^{11} 和 R^{13} 与连结它们的原子一起可形成环体系;

M^2 为硅, 锗或锡, 优选硅或锗, 最优选硅;

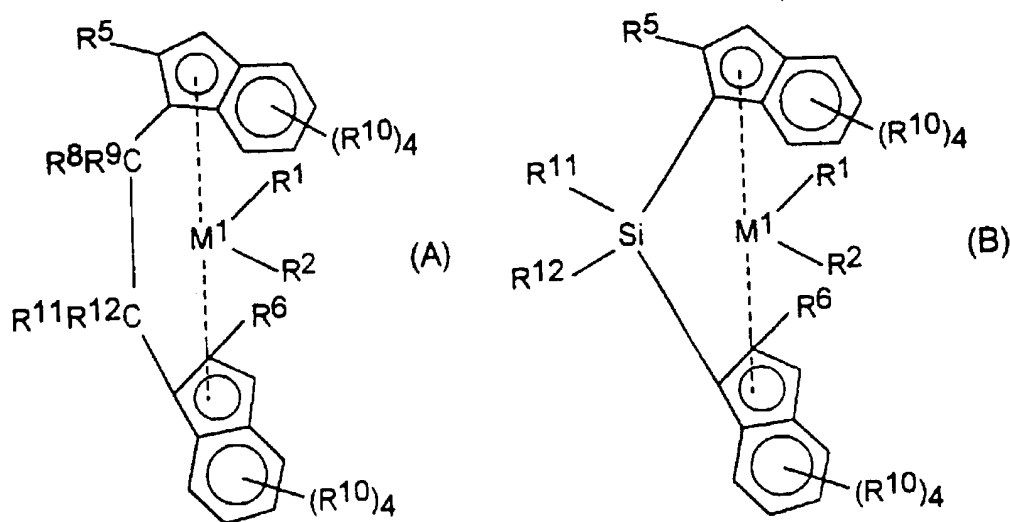
R^8 和 R^9 相同或不同且具有对 R^{11} 所述含意;

m 和 n 相同或不同, 为 0, 1 或 2, 优选 0 或 1, $m+n$ 为 0, 1 或 2, 优选 0 或 1; 以及

基团 R^{10} 相同或不同, 且具有对 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 所述含意。两个相邻的 R^{10} 基团可结合在一起形成环体系, 优选含有约 4 - 6 个碳原子的环体系。

烷基指直链或支链取代基。卤素 (卤化) 为氟、氯、溴或碘原子, 优选氟或氯。

特别优选的金属茂是下述结构的化合物:

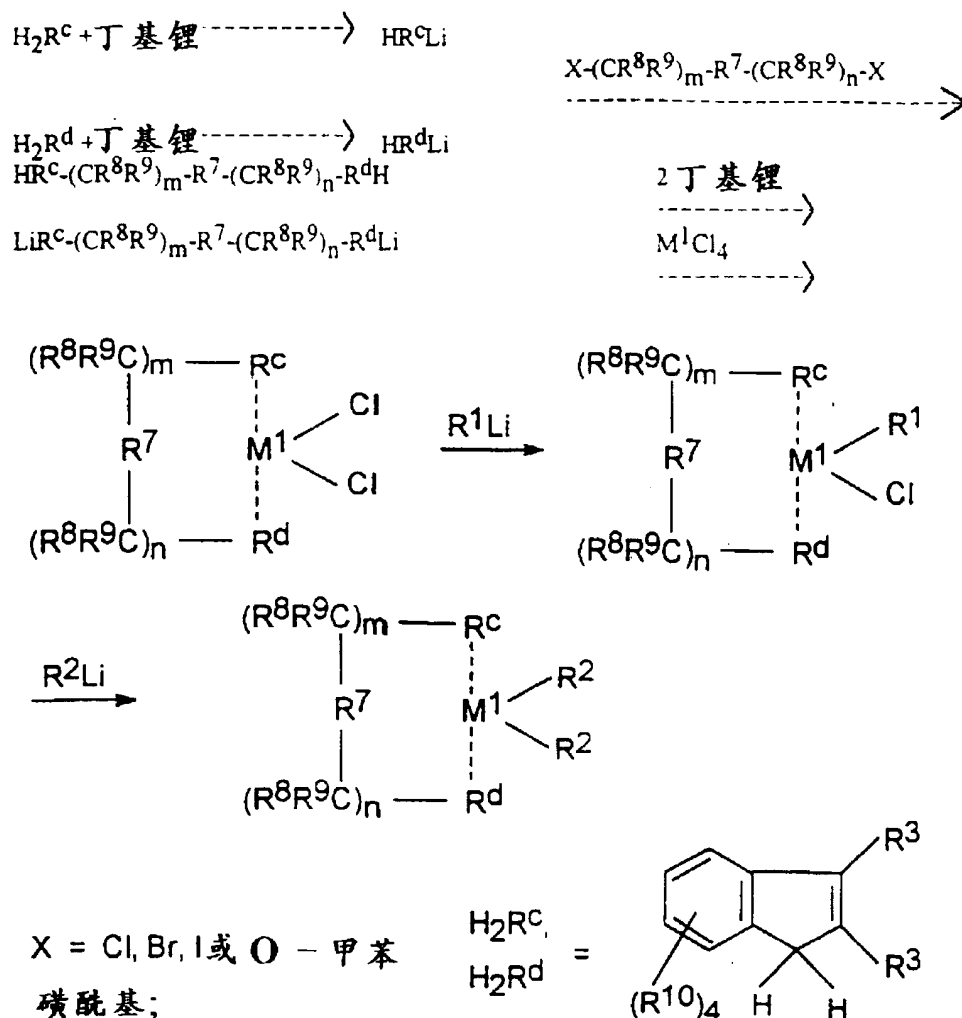


其中:

M^1 为 Zr 或 Hf, R^1 和 R^2 为甲基或氯, R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} , R^{11} 和 R^{12} 具有上述含意。

手性金属茂可用作制备高度等规聚丙烯共聚物的外消旋体。也可使用纯净的 R 或 S 形式。可用这些纯净的立体异构形式制备旋光活性聚合物。优选除去金属茂的内消旋形式, 以确保中心 (即金属原子) 提供定向聚合。立体异构体的分离可由已知的文献技术完成。对特种产品也可使用外消旋/内消旋混合物。

通常，金属茂由多步法制备，该方法涉及芳族配体的重复脱质子/金属取代和由其卤素衍生物引入桥键和中心原子。下列反应方案说明这一通用方法：



制备本发明金属茂的其他方法详细描述于《有机金属化学杂志》(Journal of Organometallic Chem.)，第 288 卷 (1958)，第 63 - 67 页以及 EP - A - 0320762 中，用于制备所述金属茂，这两篇文章均完全引入本文供参考。

金属茂的说明性但非限制性实例包括：

- 二甲基硅烷二基双 (2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 茚基) ZrCl_2 ;
- 二甲基硅烷二基双 (2 - 甲基 - 4, 5 - 苯并茚基) ZrCl_2 ;
- 二甲基硅烷二基双 (2 - 甲基 - 4, 6 - 二异丙基茚基) ZrCl_2 ;
- 二甲基硅烷二基双 (2 - 乙基 - 4 - 苯基 - 1 - 茚基) ZrCl_2 ;

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基-1-茚基) ZrCl_2 ;
苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-萘基-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(2-萘基)-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基) ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-二异丙基-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2,4,6-三甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;
苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
1,2-亚乙基双(2-甲基-4,6-二异丙基-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
1,2-亚丁基双(2-甲基-4,6-二异丙基-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-乙基-1-茚基) ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基-1-茚基) ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-叔丁基-1-茚基) ZrCl_2 ;
苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2,4-二甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-乙基-1-茚基) ZrCl_2 ;
二甲基硅烷二基双(2-乙基- α -萘-1-茚基) ZrCl_2 ;
苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并-1-茚基)
 ZrCl_2 ;
苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-(甲基苯并)-1

- 茚基) ZrCl_2 ;

苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4, 5-(四甲基苯并)-1-茚基) ZrCl_2 ;

苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基- α -茚-1-茚基) ZrCl_2 ;

1, 2-亚乙基双(2-甲基-4, 5-苯并-1-茚基) ZrCl_2 ;

1, 2-亚丁基双(2-甲基-4, 5-苯并-1-茚基) ZrCl_2 ;

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4, 5-苯并-1-茚基)

ZrCl_2 ;

1, 2-亚乙基双(2, 4, 7-三甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;

二甲基硅烷二基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;

1, 2-亚乙基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;

苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;

二苯基硅烷二基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;

1, 2-亚丁基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ;

二甲基硅烷二基双(2-乙基-1-茚基) ZrCl_2 ;

二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基-1-茚基) ZrCl_2 ;

苯基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基-1-茚基)

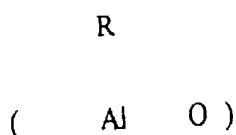
ZrCl_2 ;

二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-叔丁基-1-茚基) ZrCl_2 ;

二甲基硅烷二基双(2, 5, 6-三甲基-1-茚基) ZrCl_2 , 等。

这些优选的金属茂催化剂组分详细描述于 USP 5,149,819, 5,243, 001, 5,239,022, 5,296,434 和 5,276,208 中, 所有这些专利全部引入本文供参考。

金属茂通常用烷基铝氧烷活化。烷基铝氧烷可以线性或环状聚合物形式存在。通常来说, 优选用于烯烃聚合的烷基铝氧烷含有约 5 - 40 个下列重复单元:



其中 R 为 $C_1 - C_8$ 烷基, 包括混合烷基。特别优选其中 R 为甲基的化合物。有许多种制备铝氧烷的方法, 其非限制性实例描述于 USP 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 WO 94/10180, 它们各自完全引入本文供参考。

某些甲基铝氧烷 (MAO) 溶液趋于随时间变为浑浊和凝胶状。使用前澄清这类溶液可能是有利的。许多方法用来产生无凝胶 MAO 溶液或从溶液中除去凝胶。通常简单地振摇或离心凝胶的溶液。USP 5,157,137 公开了一种形成烷基铝氧烷的透明的无凝胶溶液的方法, 即用碱金属或碱土金属的无水盐和/或氢化物处理烷基铝氧烷的溶液。

对本专利说明书来说, 术语“载体”和“承载物”可互换且可为任何载体材料, 优选多孔载体材料, 如滑石, 无机氧化物, 无机氯化物和树脂状载体材料如聚烯烃或聚合化合物或任何其他的多孔状且平均粒度大于 $10\mu\text{m}$ 的有机材料。

优选的载体材料是无机氧化物材料, 包括选自元素周期表第 2, 3, 4, 5, 13 或 14 族金属氧化物的那些。在一个优选的实施方案中, 催化剂的载体材料包括二氧化硅, 氧化铝, 二氧化硅-氧化铝, 及其混合物。可以单独使用或与二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝组合使用的其他无机氧化物及氧化镁, 二氧化钛, 氧化锆等。

优选本发明催化剂的载体的表面积为约 10 至约 $700\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为约 0.1 至约 4.0cc/g , 平均粒度为约 10 至约 $500\mu\text{m}$ 。更优选表面积为约 50 至约 $500\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为约 0.5 至约 3.5cc/g , 平均粒度为约 20 至约 $200\mu\text{m}$ 。最优选表面积为约 100 至约 $400\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为约 0.8 至约 3.0cc/g , 平均粒度为约 30 至约 $100\mu\text{m}$ 。本发明载体的孔径一般为约 10 至约 $1000\text{\AA}$, 优选约 50 至约 $500\text{\AA}$, 最优选约 $75 - 350\text{\AA}$ 。

本发明的载体上的催化剂可以各种不同方式制备。通常使用的载体技术描述于 USP 5,240,894 (全部引入本文供参考) 中。该方法涉及

在合适的溶剂或其他液体中使上述金属茂催化剂组分与上述铝氧烷或甲基铝氧烷 (MAO) 接触, 在溶液中形成反应产物。铝氧烷组分的铝与金属茂组分的过渡金属的摩尔比优选为约 12:1 至约 800:1, 优选 20:1 至低于 500:1, 最优选 50:1 至低于 400:1。

对本专利说明书和所附权利要求书来说, 术语“溶液”包括悬浮液, 淤浆或其他混合物。可以使用任何能与本发明的至少一种金属茂催化剂组分和/或至少一种铝氧烷形成溶液或类似物的相容性溶剂。溶剂的非限制性实例是脂族, 芳族和饱和烃, 以及环状烃, 如异戊烷, 庚烷, 甲苯和类似烃。更优选的溶剂是环状脂族和芳族烃, 最优选甲苯。

反应产物溶液然后与载体材料接触, 以使 Al 的毫摩尔数/g 载体为约 0.1 至约 20, 优选约 0.5 至约 10, 最优选约 1 至约 8。载体材料优选在约 200 °C 至约 900 °C, 优选约 400 °C 至约 800 °C 的温度下脱水约 18 - 24 小时, 或直到获得 3 % 或更低, 更优选 1 % 或更低的灼热损失值。优选将含催化剂组分的溶液施于载体上以得到均匀的催化剂体系, 即其中各组分均匀分布在载体材料粒子之上和之中。在一个优选的实施方案中。加入载体中的含金属茂和活化剂的溶液总体积为低于形成淤浆时的体积至高于载体的总孔体积, 优选载体总孔体积的 2.5 倍至载体总孔体积的约 1.05 倍, 更优选载体总孔体积的约 2.4 至约 1.1 倍, 甚至更优选载体总孔体积的约 2.3 至约 1.2 倍, 甚至更优选载体总孔体积的约 2.2 至约 1.25 倍, 进一步优选载体总孔体积的约 2.1 至约 1.27 倍, 进一步优选载体总孔体积的约 2.0 至约 1.30 倍, 进一步优选载体总孔体积的约 2.0 至约 1.50 倍。优选以滴加方式或以喷雾方式施加溶液, 同时搅拌载体或以其他方式彻底混合。

通常, 在可观察到两相时形成淤浆, 其中一相含有所有或绝大部分载体材料。达到这一阶段所要求的溶液体积随载体材料类型和催化剂体系各组分种类而变化。正好在形成淤浆这点之前是本文定义为“泥浆”阶段的一个阶段。在泥浆阶段, 溶液体积使得尽管两相不可见, 但载体材料被饱和且载体粒子紧密堆积在一起。在泥浆阶段之前, 溶液体积使得载体材料外观呈干燥且自由流动 (尽管载体可含有接近一

个孔体积的溶液)至干燥但稍呈粘性至潮湿并结块(如湿砂的外观)。

在一个实施方案中,施于载体材料的溶液体积低于形成淤浆所要求的量,优选从大于一个孔体积到形成淤浆所要求的量,更优选从大于一个孔体积到达到泥浆阶段所要求的量。应该认识到,在泥浆阶段形成的催化剂体系与用较少溶液制备的催化剂体系相比更难混合且要求更长的干燥时间。低于一个孔体积可能难以得到催化剂体系各组分对载体材料的均匀覆盖。这可能导致结垢。

溶液总量可一次加入多孔载体中或单个部分的溶液可这样加入多孔载体中,以使在形成催化剂体系的任一时间点溶液体积如上所述。

测量多孔载体或催化剂体系的总孔体积的方法在本领域是众所周知的。这些方法之一的详情在《催化研究中的试验方法》

(Experimental Methods in Catalytic Research, Academic Press, 1968)第1版(具体见第67-96页)中讨论。该优选方法涉及用于氮吸附的经典BET设备的使用。另一本领域众所周知的方法在Innes的“液体滴定流化催化剂的总孔隙率和颗粒密度”(Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration),《分析化学》(Analytical Chemistry),第28卷,第3期,第332-334页,(1956年3月)中说明。

在金属茂/铝氧烷反应产物溶液与载体材料接触之后,可能需要干燥催化剂体系一段足以将溶液量降至等于或低于载体上的催化剂的孔体积的时间,该量可能为载体上的催化剂总孔体积的0.05-0.95倍,或为载体上的催化剂的总孔体积的0.5-0.9倍。显然这一干燥步骤在反应产物溶液体积等于或低于载体上的催化剂总孔体积时不必要。所得催化剂体系应呈干燥且自由流动,表明残留在催化剂体系孔中的溶液体积等于或低于催化剂体系的总孔体积。在此时催化剂体系可在下述条件下预聚。

另外,由金属茂/铝氧烷反应产物组合形成的催化剂体系可被干燥以基本除去所有可能滞留于载体孔内的残留溶剂。这导致自由流动的载体上的催化剂。本发明的催化剂体系可呈干燥状但仍含有一定量的

溶剂，如甲苯。然而优选基本上除去所有溶剂。对本专利说明书和所附权利要求书而言，术语“基本上除去所有溶剂”指在干燥时从载体上的催化剂体系中除去大于约 90 % 的所有溶剂。

若载体上的催化剂体系被干燥以基本除去所有残留溶剂，则它随后与一定体积的烃液（优选脂族烃）接触。更优选脂族烃选自戊烷、己烷、庚烷、异戊烷、丙烷、丁烷。所加烃液的总体积优选少于形成淤浆所要求的体积，更优选等于或低于干燥的载体上的催化剂体系的总孔体积，甚至更优选所加总体积在干燥的载体上的催化剂体系的总孔体积的 0.5 - 1 倍之间，最优选在干燥的载体上的催化剂体系总孔体积的 0.7 - 0.95 倍之间。

优选在搅拌下和/或足够缓慢地或以足够小的等份量加入烃液，以防止烃液在载体上的催化剂体系上局部聚集。在将烃液加入载体上的催化剂体系之后，催化剂体系应基本上呈干燥和自由流动状，表明催化剂体系的孔中液体体积等于或低于该载体上的催化剂体系的总孔体积。

任意性可有可无地，载体上的催化剂体系可含有一种或多种清除剂和/或其他添加剂。合适的清除化合物实例包括三乙基铝（TEAL），三甲基铝（TMAL），三异丁基铝（TIBAL），三正己基铝（TNHAL）等。所用清除剂的量取决于所用类型以及工艺条件。通常，对清除剂如 TEAL 来说，可以使用 1 - 500ppm，优选 2 - 100ppm，更优选 5 - 25ppm。

然后预聚其孔内含有烃液的载体上的金属茂催化剂体系。在选择金属茂/铝氧烷反应产物溶液或烃液时，重要的是要考虑该溶液或液体一旦开始预聚的冷凝可能性。冷凝可能在形成聚合物时发生，迫使液体从孔中出来并进入载体上的催化剂体系周围的气氛中。取决于各种因素，液体可能在催化剂体系周围的表面上和催化剂体系本身上冷凝，这可能导致催化剂体系结块。本领域熟练人员将认识到这一问题可通过以许多不同方法调节上述程序而避免，如选择对预聚反应的温度和压力条件来说具有合适蒸汽压的液体，加热盛有催化剂体系的容器，

在预聚过程中彻底混合催化剂体系，通过稀释单体进料降低预聚速率，使用循环单体的方法，冷凝滞留的液体蒸汽等。

预聚条件可作很大改变。可以使用任何单体或单体组合，只要该单体在与载体上的催化剂体系接触时为气态。优选烯烃单体选自具有2—约20个碳原子的单体，甚至更优选乙烯、丙烯和丁烯，最优选丙烯。优选催化剂体系在常温常压混合时暴露于单体气体，但可使用5—50℃，优选10—30℃的温度和约1—约5大气压的压力，只要单体在初始接触时仍为气态。优选在需要时供入单体。换句话说，气态单体的提供应与根据需要待消耗的反应相适应。单体进料可用氮或其他惰性气体稀释，为的是控制反应速率。在预聚过程中也可使用氢气来控制预聚物的分子量。

尽管不希望被理论束缚，但据信单体气体溶于存在于催化剂体系的孔中的脂族烃液中，并在此时引发聚合。大于90%的催化剂体系的表面积位于其孔内。因此，通过使用本发明方法，预聚物主要在载体材料的孔内形成，而不是主要在载体材料表面上形成。

业已观察到在预聚引发时，催化剂体系的总重量随聚合物形成而增加，但在一段时间后，该重量增加停止并部分逆转。据信在此时脂族烃大部分被在载体材料孔内形成的聚合物置换。聚合优选在此时停止。然而预聚可进行约1分钟至约10小时，优选约10分钟至约8小时，更优选约20分钟至约7小时，甚至更优选约30分钟至约5小时的时间。

本发明的聚合方法

本发明的催化剂体系适于任何单体和任意性可有可无的共聚单体在任何方法中的聚合，如气相、淤浆或溶液相或高压釜方法。（本文所用“聚合”包括共聚且“单体”包括共聚单体，除非另有指明）。在一个优选的实施方案中，使用气相或淤浆相聚合方法，最优选使用散装液态丙烯聚合方法。

在该优选的实施方案中，本发明涉及丙烯或乙烯，特别是丙烯，在淤浆或气相聚合方法，特别是淤浆聚合方法中的散装液聚合和共聚。

另一实施方案涉及丙烯或乙烯，特别是丙烯，与一种或多种具有 4 - 20 个碳原子的 α - 烯烃单体，优选具有 4 - 12 个碳原子的 α - 烯烃单体的共聚反应，该 α - 烯烃共聚单体如乙烯，丁烯 - 1，戊烯 - 1，4 - 甲基戊烯 - 1，己烯 - 1，辛烯 - 1，癸烯 - 1，以及环状烯烃如苯乙烯，环戊烯或降冰片烯。其他单体包括极性乙烯基单体，二烯烃如二烯，例如 1, 3 - 丁二烯，1, 4 - 己二烯，降冰片二烯或乙烯基降冰片烯，乙炔和醛类单体。本发明特别适于丙烯的聚合反应。

在另一实施方案中，乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体聚合，形成三元共聚物等，优选的共聚单体是具有 3 - 10 个碳原子，优选 3 - 8 个碳原子的 α - 烯烃单体和/或具有 4 - 10 个碳原子的二烯的组合。

通常在气相聚合方法中使用连续循环，其中在反应器循环的一部分中，在反应器中通过聚合热加热循环气流，也称为再循环流或流化介质。再循环流通常含一种或多种在催化剂存在下在反应条件下连续循环通过流化床的单体。该热在该循环的另一部分中通过反应器外部的冷却系统除去。该再循环流从流化床中排出并循环回反应器。同时，聚合物产品从反应器排出而新鲜单体被加入以取代聚合的单体。（例如参见 USP 4,543,399，4,588,790，5,028,670 和 5,352,749 以及 1994 年 3 月 22 日递交的美国申请序列号 216,520，1994 年 9 月 14 日递交的美国申请序列号 08/306,055 和 1994 年 10 月 3 日递交的美国申请序列号 08/317,136，它们全部引入本文供参考）。

优选的方法是以冷凝模式操作的气相聚合方法。对本专利说明书和所附权利要求书而言，有目的地将一种液体和气相引入反应器以使液体的重量百分数基于再循环流总重量大于约 2.0wt% 的方法被定义为以“冷凝模式”操作气相聚合方法。

在本发明方法的一个实施方案中，再循环流中液体的重量百分数基于再循环流总重量为约 2 - 50wt%，优选大于 10wt%，更优选大于 15wt%，甚至更优选大于 20wt%，最优选为约 20 - 40wt%。然而，取决于所需生产速率可以使用任何冷凝水平。

淤浆聚合法通常使用约 1 - 500 大气压或甚至更大的压力和 - 60 °C 至约 280 °C 的温度。在淤浆聚合中，在液态聚合介质中形成固态颗粒状聚合物的悬浮体，在该介质中加有乙烯和共聚单体以及通常还有氢气和催化剂。用于聚合介质中的液体例如可以为链烷烃或环烷烃。所用介质应在聚合条件下为液体且较为惰性。液体介质的非限制性实例包括己烷和异丁烷。

由本发明方法制备的聚合物和共聚物可用于成型操作如薄膜、片材和纤维挤出和共挤塑以及吹塑，注塑，片材热成型和滚塑中。薄膜包括吹胀薄膜和流延薄膜，呈单层或多层结构，由共挤塑或层压制成。此类薄膜可在食品接触和非食品接触应用中用作收缩薄膜、抗滑薄膜、弹性薄膜、密封用膜、取向薄膜、快餐包装物、负重袋、杂货袋、烘烤和冷冻食品包装物，药用包装物，工业用衬里，膜等。纤维成型操作包括熔融纺丝，溶液纺丝和熔融吹制成纤维操作。此类纤维可以机织或无纺形式用于制造过滤器、尿布织物、医用服装、geotextiles 等。挤出制品包括例如医用管，电线和电缆包皮，geomembranes，及池塘衬。模塑制品包括单层和多层结构，为瓶子、槽、大的中空制品，坚硬的食物容器和玩具等形式。

实验

在氮气冲洗的干燥箱中进行所有预聚反应。所有溶剂以商业途径购得且用氮气冲洗或蒸馏和在活化分子筛上干燥。烷基铝如下所示以 10 - 30wt % 溶液购得。

测试说明

平均粒度 (APS) - 按 ASTM D1921 - 87 (方法 A) 测量的聚合物颗粒分布的平均尺寸。

大于 2mm 的百分数 - 按 ASTM D 1921 - 87 (方法 B) 测量的残留在 2mm 筛上的聚合物样品百分数

聚合物的己烯重量百分数 - 由 C - 13 NMR 或傅里叶变换红外光谱测量的掺入丙烯骨架中的己烯量

聚合物熔点 - 使用差示扫描量热法以 10 °C/分钟的扫描速率测

量, 聚合物样品 (5 - 6mg) 在熔点以上加热, 在凝固点以下冷却, 然后再加热。记录第二次熔点。

催化剂 A 的制备

在流动的 N_2 中于 600 °C 下使 MS948 二氧化硅 (Davison Chemical Davison, W. R. Grace & Co.-Conn.) 脱水, 将挥发分含量降至在 1000 °C 下保持 24 小时后损失为 0.38wt %。通过混合 343g 30wt% 甲基铝氧烷的甲苯溶液 (SAS - L1 型, Albemarle Corp., Baton Rouge, LA) 与 6.38g 二甲基亚甲硅基双 (2 - 甲基 - 4 - 苯基茚基) 二氯化锆, 然后加入 367g 甲苯而制备前体液体。将该前体加入 392g 二氧化硅中, 同时搅拌。真空干燥潮湿固体 16 小时, 同时缓慢加热至 50 °C。结果得到 485.5g 含 7.37%Al 和 0.09%Zr 的自由流动固体。当催化剂暴露于 N_2 的慢速流 24 小时时无重量损失, 表明催化剂体系的孔不含液体。

催化剂 B 的制备

以相同方式由 5.05g 购自 Albemarle 的 MAO 的标准 30wt % 甲苯溶液, 0.065g 上述金属茂和 2.20g 甲苯制备前体。将其加入 4.00g MS948 二氧化硅中并真空干燥潮湿固体 26 小时, 同时缓慢加热至 50 °C。结果得到 5.6g 含 13.43%Al 和 0.09% Zr 的自由流动固体。当该催化剂暴露于 N_2 的慢速流 24 小时时无重量损失。表明该催化剂体系的孔不含液体。

实验室预聚用设备

将旋转蒸发器置入 N_2 冲洗的干燥箱中。经歧管抽空该蒸发器, 并供入 N_2 、丙烯或各为 1 大气压的混合物。在预聚过程中丙烯按需要供应, 以维持 1 大气压或以所需速率也在 1 大气压下从催化剂上流过。预聚用催化剂装入圆底烧瓶并连于蒸发器。烧瓶的旋转使催化剂缓缓颠动。

催化剂 A 的预聚

实施例 1

向 1.00g 催化剂 A 中以 0.2g 等份量加入 0.60g 己烷, 每次加入后振摇。将含有 1.4765g 细碎的自由流动固体 (0.9228g 催化剂) 的烧瓶

连于已排空并用丙烯再灌注的旋转蒸发器上。在预聚过程中不对催化剂施加热或真空。2 小时后在 20 °C 下真空除去丙烯和己烷 1 小时，然后在 40 – 50 °C 除去 1 小时。称重发现预聚物比率为 0.36。加入催化剂孔中的己烷使预聚速率与在对比例 1 中孔中无液体的类似条件相比增加 3 倍。

实施例 2

向 1.00g 催化剂 A 中一次加入 0.72g 己烷。振摇 3 分钟后，得到细碎的自由流动固体。将含有 1.6485g 固体（0.9584g 催化剂）的烧瓶连于已排空并用丙烯再灌注的旋转蒸发器。在预聚过程中不对催化剂施加热或真空。净重随时间变化如下：0.3159g, 1.0 小时；0.3165g, 2.0 小时；0.2237g, 3.0 小时；0.2023g, 4.0 小时。预聚的催化剂不含上述的丙烯和残留己烷。称重发现预聚物比率为 0.54。周期称重显示己烷在预聚过程中蒸发。随着孔的干燥，形成预聚物的速率降低，因而 4 小时后的比率不为 2 小时后比率的两倍。

实施例 3

向 1.407g 催化剂 A 中分两次加入 1.15g 甲苯，每次加入后振摇。催化剂结块且不再自由流动。在 N₂ 流下，甲苯量降至 1.02g，固体又能自由流动。将含有 2.0005g 细碎的自由流动固体（1.1605g 催化剂）的烧瓶连于已排空并用丙烯再灌注的旋转蒸发器上。立即形成预聚物，由催化剂褪色证实。稍待片刻之后甲苯在烧瓶壁上冷凝且催化剂结块。20 分钟后预聚的催化剂不含上述丙烯和残留的甲苯。称重显示预聚物比率为 0.27。某些预聚的催化剂残留于壁上且不能自由流动。快的预聚速率与甲苯的冷凝以及搅拌的不足相结合导致在气相聚合所用静态条件下结垢。

实施例 4

重复实施例 3 的程序，所用自由流动固体通过混合 0.62g 催化剂 A 和 0.55g 甲苯制备，不同的是预聚气体为 25 份 N₂ 与 75 份丙烯的混合物，且气体以 10 – 15cc/分钟的速率从固体上流过。未发现甲苯的冷凝。20 分钟后在真空下固体不含丙烯和残留的甲苯。称重显示预聚物

比率为 0.37。结果表明气相聚合的条件可被调节，以提供细碎的自由流动的预聚的催化剂。

对比例 1

将含有 1.9252g 催化剂 A 的烧瓶连于预聚设备并施加真空。几分钟后用丙烯取代真空且催化剂在 1 大气压丙烯下于 20 °C 颠动。2 小时后真空除去丙烯并用 N₂ 代替。称重催化剂显示增重为 0.1483g。预聚物与催化剂之比为 0.09。

对比例 2

将含有 1.4962g 催化剂 A 的烧瓶如上所述用丙烯预聚，不同的是催化剂被加热到 50 °C。2.5 小时后真空除去丙烯并用 N₂ 代替。称重催化剂显示增重为 0.7240g。预聚物与催化剂之比为 0.48。该实施例说明尽管催化剂 A 的预聚速率低，但可通过加热提高。

对比例 3

用丙烯液在传统预聚所常用的高温和高压下处理催化剂 A。催化剂注入反应器中 3 分钟后，加入异丙醇以停止反应。回收固体并在 70 °C 下真空干燥 4 小时。对几个操作获得 40 - 50 的预聚物比率。

上述实施例在表 1 中比较。

催化剂 B 的预聚

对比例 4

将含有 1.3600g 催化剂 B 的烧瓶连于预聚设备并施加真空。几分钟后用丙烯代替真空并在 1 大气压丙烯下于 50 °C 颠动催化剂。0.75 小时后真空除去丙烯并用 N₂ 代替。称重催化剂显示增重为 1.0918g。预聚物与催化剂之比为 0.80。

对比例 5

将含有 1.3438g 催化剂 B 的烧瓶如上所述用丙烯预聚，不同的是催化剂被加热至 50 °C。2.5 小时后真空除去丙烯并用 N₂ 代替。0.75 小时后称重催化剂显示预聚物比率为 0.78。加热和在丙烯中暴露共 18 小时得到 1.32 的预聚物比率。

实施例 5

向 1.0g 催化剂 B 中分三次加入 0.95ml 己烷，每次加入后振摇。将含有 1.50g 细碎的自由流动固体的烧瓶连于已排空且用丙烯再灌注的旋转蒸发器上。立即开始形成预聚物，稍待片刻己烷冷凝，使烧瓶壁润湿，并使催化剂结垢。预聚的催化剂不再自由流动并停止试验。

实施例 6

重复实施例 5，不同的是将 0.45ml 己烷加入催化剂 B 中。结果相同且 0.25 小时后停止预聚。预聚物与催化剂之比为 0.36。

实施例 7

向 0.49g 催化剂 B 中分 3 次加入 0.29g 己烷，每次加入后振摇。将含有 0.7020g 细碎的自由流动固体（0.4410g 催化剂）的烧瓶连于旋转蒸发器上并暴露于速率为约 2 - 3cc/分钟的流动丙烯气体。0.5 小时后，固体的净增重为 0.1230g，1.0 小时后为 0.1520g。在预聚过程中己烷不冷凝。在真空下除去丙烯和残留的己烷，得到细碎的自由流动的预聚的催化剂。预聚物与催化剂的比率为 0.31。

上述实施例在表 2 中比较。

聚合试验

用 N_2 冲洗 2 升高压釜反应器，同时加热。在冷却下加入三乙基铝（0.25ml 1M 己烷溶液），所需 ml 的己烯-1 和所需 mM 的氢，然后加入 1000ml 丙烯。加热反应器至 60 °C。将催化剂样品（0.075g 裸催化剂）加入注射管中并在 2ml 己烷中淤浆化。将催化剂加入反应器中，加入 200ml 丙烯以开始反应。20 分钟后冷却反应器，排空，用 N_2 冲洗并打开。在空气中干燥回收的聚合物至少 4 小时，然后在 75 °C 下真空干燥最少 2 小时。回收后称重干燥的聚合物并测量粒度。

若希望在反应器中预聚，则在加入己烯-1 前 3 分钟加入催化剂。如对比例 3 和表 4 所示，反应器中的预聚使预聚物比率为 40 - 50（催化剂 A）和约 315（催化剂 B）。

预聚的催化剂试验的讨论

表 3 说明催化剂 A 和预聚的催化剂 A 在生产丙烯-己烯共聚物的聚合条件下的试验结果。对于未预聚的催化剂 A（裸催化剂），得到

的共聚物为平均粒度为 $1564\mu\text{m}$ 的聚集颗粒形式。当在加入己烯之前在反应器中预聚催化剂 A 时, 得到 APS 为 $655\mu\text{m}$ 的单一细碎共聚物。然而, 该共聚物的己烯-1 含量较低且熔点较高, 表明掺入共聚单体的能力减弱。当使用在气相中预聚的催化剂 A (对比例 2) 时, 共聚物的平均粒度仍然较大, 说明存在单个粒子的一定程度聚集。然而, 当使用预聚的催化剂 A 时, 聚合物粒度的平均值完全等于在反应器中预聚的裸催化剂, 即使预聚物量仅为反应器预聚的催化剂 A 的约 1%。此外, 掺入共聚物中的己烯量和共聚物熔点完全等于用裸催化剂制备的聚合物, 表明己烯掺入量未降低。

表 4 说明催化剂 B 和预聚的催化剂 B 在生产丙烯-己烯共聚物的聚合条件下的试验结果。催化剂 B 比催化剂 A 更具活性且产生具有更多和更大聚集体的共聚物。这些聚集体的量由大于 2mm 的百分数表征。对未预聚的催化剂 B, 该量为 72%。使用类似于对比例 3 的条件, 即在液态丙烯中预聚, 催化剂 B 产生的大于 2mm 的百分数为 0.1%。在气相中预聚的催化剂 B (对比例 4 和 5) 不排除产物的聚集。然而, 在用己烷润湿孔后预聚的催化剂 B 控制了聚集体的形成。

实施例 6 说明在预聚过程中维持催化剂体系于细碎状态的重要性。实施例 7 说明按本发明制备的预聚的催化剂控制聚集而不牺牲其他预聚方法中的共聚单体掺入量。

表 1

实施例	孔中液体	预聚				
		$\text{C}_3 =$	T(°C)	P(atm)	小时	比率
对比例 1	无	气体	20	1	2.0	0.09
对比例 2	无	气体	45-50	1	2.5	0.48
1	己烷	气体	20	1	2.0	0.36
2	己烷	气体	20	1	4.0	0.54
3	甲苯	气体	20	1	0.33	0.27
4	甲苯	气体+N ₂	20	1	0.33	0.37
对比例 3	丙烯	液体	60	38	0.05	40-50

表 2

实施例	孔中液体	预聚				
		$C_3=$	T(℃)	P(atm)	小时	比率
对比例 4	无	气体	50	1	0.75	0.80
对比例 5	无	气体	50	1	18	1.32
5	己烷	气体	20	1	-	-
6	己烷	气体	20	1	0.25	0.36
7	乙烷	气体	20	1	1.0	0.31

表 3

实施例	预聚物比率	PP (g)	$C_6=$ (wt%)	M.Pt. (℃)	APS (μm)
-	无	43.2	3.5	127.3	1564
对比例 1	0.09	24.6	3.4	128.5	-
对比例 2	0.48	37.7	3.6	128.6	808
1	0.36	33	3.6	126.8	583
2	0.54	47	3.6	127.5	648
对比例 3	40-50	45.7	2.7	131.1	655

表 4

实施例	预聚物比率	PP (g)	$C_6=$ (wt%)	M.Pt. (℃)	>2mm 的 粒子
-	无	96.5	3.8	128.6	72%
对比例 4	0.80	100.0	3.5	128.6	35%
对比例 5	1.32	89.6	3.4	128.1	26%
6	0.36	33.7	2.4	134.1	0.0%
7	0.31	55.7	3.3	126.9	0.9%
对比例 3†	315	100.4	2.6	132.0	0.1%

† 使用催化剂 B。预聚物比率通过与无预聚物情形中的己烯重量百分数相比较而计算。

尽管本发明已参照具体实施方案进行了说明和描述,但本领域熟练技术人员应理解本发明本身具有这里未描述的变化。为此,为确定本发明的真实范围,应仅参照所附权利要求书。