[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02156385.3

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247621C

[22] 申请日 2002.12.17 [21] 申请号 02156385.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.18 [33] CA [31] 2365718

[71] 专利权人 诺瓦化学品（国际）股份有限公司

地址 瑞士弗莱博格

[72] 发明人 I·亚伯

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 郭广迅

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

高温齐格勒－纳塔溶液催化剂

[57] 摘要

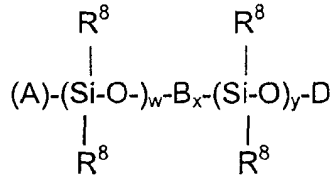
本发明提供一种 Ziegler－Natta 催化剂，其可用于溶液法烯烃聚合，其具有低含量的铝和镁。本发明的催化剂包含烷基硅烷醇，并且 Si：Ti 摩尔比为 0.25：1 到 4：1。所述催化剂可有效用于高温下烯烃溶液聚合。

1. 一种催化剂，其主要由以下混合物组成：

(i) 镁化合物，其通式为$(R^2)_2Mg$，其中R^2是C_{1-6}烷基基团；

(ii) 烷基铝化合物，其通式为$(R^1)_{3-a}Al^1(OR^5)_a$，和其中R^1和R^5独立地选自C_{1-4}烷基基团和a是0或者1；

(iii) 含硅化合物，通式如下：



其中每个A独立地选自C_{1-10}烷基基团、C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；和羟基基团，B选自二价C_{1-4}烷基基团和二价C_{6-12}芳基基团，其是未被取代的或者被一个或多个C_{1-4}烷基基团最多完全取代，D选自氢原子、C_{1-10}烷基基团；C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；胺基团或者通式NR^9R^{10}，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子；羟基基团；C_{1-4}烷基基团；通式为SO_2CF_3的基团；通式为$SO_2C_6F_5$的基团；通式为$S-R^9$的基团，其中R^9如上述定义；通式为OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-10}烷基基团和C_{6-12}芳基基团、氢原子；或者1、2或者3族金属，每个R^8选自氢原子、C_{1-4}烷基基团、C_{1-4}烷氧基基团、C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；w是1到3的整数，x是0或者1和y是0或者1，条件是所述硅化合物包含与上述铝化合物反应的官能团或者原子；

(iv) 通式为R^3X的卤化物，其中R^3是C_{1-4}烷基基团和x是选自氯和溴的卤化物；

(v) 四氯化钛，条件是Mg与Al^1的摩尔比为4.0:1到6:1；Mg:Ti为4到6；Al^1与Ti的摩尔比为0.5:1到3:1；卤化物与Mg的摩尔比为1.8:1到2.4:1；Si:Ti的摩尔比为0.5:1到3:1和Al^1:Si的摩尔比为0.5:1到3:1；和

(vi) 任选地烷基铝化合物，其通式为$(R^4)_{3-b}Al^2(OR^7)_b$，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-4}烷基基团和b是1或者0，条件是：Al^2与Ti的摩尔比为0:1到5:1。

2. 权利要求1的催化剂，其中R^3是叔丁基基团。

3. 权利要求2的催化剂，其中每个R^8独立地选自甲基、乙基、甲氧基、乙氧基和苯基和氢原子。

4. 权利要求3的催化剂，其中A选自甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、叔丁基、羟基、苯基、苯氧基、苄基和苄氧基基团。

5. 权利要求4的催化剂，其中B选自二价甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、苯基和苄基基团。

6. 权利要求5的催化剂，其中D选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、苯氧基、苄氧基基团、通式SO_2CF_3的基团、通式$SO_2C_6F_5$的基团和氢、锂、钠或者钾原子。

7. 用于制备权利要求1的催化剂的方法，其包括将组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)和任选地(vi)混合5秒到30分钟。

8. 权利要求7的方法，其中用于混合的温度为20℃到180℃。

9. 权利要求8的方法，其中所述组分(ii)和(iii)经预混合并且作为单组分加入。

10. 权利要求9的方法，其中不存在组分(vi)。

11. 权利要求10的方法，其中所述组分在进料到烯烃聚合反应器的管线中混合。

12. 权利要求9的方法，其中存在组分(vi)。

13. 权利要求12的方法，其中组分(vi)在进料到乙烯聚合反应器的管线中混合。

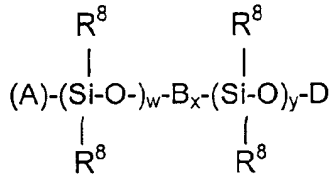
14. 权利要求13的方法，其中组分(vi)直接加入到所述烯烃聚合反应器中。

15. 用于混合物聚合的方法，该混合物由以下物质组成：至少40重量%的乙烯和最多60重量%的一种或多种C_{3-12}烯烃，所述方法包括将在烃溶剂中的所述单体混合物于105℃到320℃温度和4到20MPa压力条件下与主要由以下物质的混合物组成的催化剂接触：

(i) 镁化合物，其通式为$(R^2)_2Mg$，其中R^2是C_{1-6}烷基基团；

(ii) 烷基铝化合物，其通式为$(R^1)_{3-a}Al^1(OR^5)_a$，和其中R^1和R^5独立地选自C_{1-4}烷基基团和a是0或者1；

(iii) 含硅化合物，通式如下：



其中每个A独立地选自C_{1-10}、C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；和羟基基团，B选自二价C_{1-4}烷基基团和二价C_{6-12}芳基基团，其是未被取代的或者被一个或多个C_{1-4}烷基基团最多完全取代，D选自氢原子、C_{1-10}烷基基团；C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；胺基团或者通式NR^9R^{10}，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子；羟基基团；C_{1-4}烷基基团；通式为SO_2CF_3的基团；通式为$SO_2C_6F_5$的基团；通式为$S-R^9$的基团，其中R^9如上述定义；通式为OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-10}烷基基团和C_{6-12}芳基基团、氢原子；或者1、2或者3族金属，每个R^8选自氢原子、C_{1-4}烷基基团、C_{1-4}烷氧基基团、C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；w是1到3的整数，x是0或者1和y是0或者1，条件是所述硅化合物包含与上述铝化合物反应的官能团或者原子；

(iv) 通式为R^3X的卤化物，其中R^3是C_{1-4}烷基基团和x是选自氯和溴的卤化物；

(v) 四氯化钛，条件是Mg与Al^1的摩尔比为4.0:1到6:1；Mg:Ti为4到6；Al^1与Ti的摩尔比为0.5:1到3:1；卤化物与Mg的摩尔比为1.8:1到2.4:1；Si:Ti的摩尔比为0.5:1到3:1和Al^1:Si的摩尔比为0.5:1到3:1；和

(vi) 任选地烷基铝化合物，其通式为$(R^4)_{3-b}Al^2(OR^7)_b$，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-4}烷基基团和b是1或者0，条件是：Al^2与Ti的摩尔比为0:1到5:1。

高温齐格勒-纳塔溶液催化剂

技术领域

本发明涉及用于烯烃聚合的新型催化剂体系。所述催化剂体系包括以下物质的混合物：(i)二烷基镁化合物；(ii)铝烷基化合物；(iii)硅烷醇；(iv)烷基卤化物；(v)过渡金属卤化物；和任选地(vi)二烷基铝醇盐或者三烷基铝化合物。所述催化剂体系尤其可用作催化剂体系用于烯烃溶液聚合，尤其用于乙烯的共聚物和均聚物的聚合。

背景技术

美国专利6,130,300(2000年10月10日授权给Jaber)公开了低铝和镁Ziegler-Natta体系。所述催化剂包括以下物质的混合物：铝烷基化合物和二烷基镁化合物、烷基卤化物、卤化钛和二烷基铝醇盐。所述专利没有提出硅烷醇可以用在所述催化剂中。另外，本发明考虑了所述二烷基铝醇盐不存在的某些情况。

美国专利4,295,992(1981年10月20日授予Gibbs)公开了通过反应醇、有机镁化合物和卤化硅制备催化剂载体。本发明消除了美国专利4,295,992公开中必需的醇。

美国专利4,612,300(1986年9月16日授予Coleman III)公开了Ziegler Natta催化剂，其中一种组分是可溶有机镁组分，其通式为$MgR''_{2-x}MR''_y$，其中M可以是Al、Zn、Si、Sn、B或者P。没有有效公开考虑使用含硅化合物的可能性。此外，所述催化剂需要存在钒化合物，本发明催化剂已经消除该化合物。

本发明提供一种催化剂，其可用于高温溶液聚合。

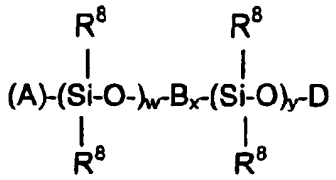
发明内容

因此，本发明提供一种催化剂，其主要由以下物质的混合物组成：

(i) 镁化合物，其通式为$(R^2)_2Mg$，其中R^2是C_{1-10}烷基基团；

(ii) 烷基铝化合物，其通式为$(R^1)_{3-a}Al^1(OR^5)_a$，和其中R^1和R^5独立地选自C_{1-10}烷基基团和a是0或者1；

(iii) 含硅化合物，通式如下：



其中每个A独立地选自C_{1-20}烷基基团；C_{1-20}烷氧基基团；C_{6-14}芳基基团；C_{6-14}芳氧基基团；和羟基基团，B选自二价C_{1-10}烷基基团和二价C_{6-14}芳基基团，其是未被取代的或者被一个或多个C_{1-10}烷基基团最多完全取代，D选自氢原子、C_{1-20}烷基基团；C_{1-20}烷氧基基团；C_{6-14}芳基基团；C_{6-14}芳氧基基团；胺基团或者通式NR^9R^{10}，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子、羟基基团、C_{1-10}烷基基团；通式为SO_2CF_3基团；通式为$SO_2C_6F_5$的基团；通式S-R^9的基团，其中R^9如上述定义；通式为OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-20}烷基基团、和C_{6-14}芳基基团、氢原子；或者1、2或者3族金属，每个R^8选自氢原子、C_{1-4}烷基基团、C_{1-4}烷氧基基团、C_{6-14}芳基基团；C_{6-14}芳氧基基团；w是1到5的整数，x是0或者1，和y是0或者1，条件是所述硅化合物包含与上述铝化合物反应的官能团或者原子；

(iv) 通式为R^3X的卤化物，其中R^3是C_{1-8}烷基基团和x是选自氯和溴的卤化物；

(v) 过渡金属卤化物，优选四氯化钛，条件是Mg与Al^1摩尔比为2.0:1到12:1；Mg:过渡金属(例如Ti)为3到8；Al^1与过渡金属(例如Ti)摩尔比为0.25:1到4:1；卤化物与Mg摩尔比为1.6:1到2.7:1；Si:Ti摩尔比为0.25:1到4:1和Al^1:Si摩尔比为0.25:1到4:1；和

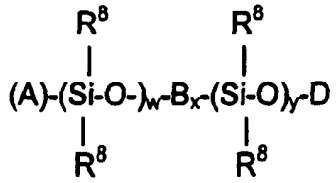
(vi) 任选地烷基铝化合物，其通式为$R^4)_{3-b}Al^2(OR^7)_b$，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-10}烷基基团和b是1或者0，条件是：Al^2与过渡金属(例如Ti)摩尔比为0:1到5:1.

在另外的实施方案中，本发明提供用于混合物聚合的方法，该混合物由以下物质组成：至少40重量%的乙烯和最多60重量%的一种或多种C_{3-12}烯烃，所述方法包括将在烃熔剂中的所述单体混合物于105℃到320℃温度和4到20MPa压力条件下与主要由以下物质的混合物组成的催化剂接触：

(i) 镁化合物，其通式为$(R^2)_2Mg$，其中R^2是C_{1-10}烷基基团；

(ii) 烷基铝化合物，其通式为$(R^1)_{3-a}Al^1(OR^5)_a$，和其中R^1和R^5独立地选自C_{1-10}烷基基团和a是0或者1；

(iii) 含硅化合物，通式如下：



其中每个A独立地选自C_{1-20}烷基基团；C_{1-20}烷氧基基团；C_{6-14}芳基基团；C_{6-14}芳氧基基团；和羟基基团，B选自二价C_{1-10}烷基基团和二价C_{6-14}芳基基团，其是未被取代的或者被一个或多个C_{1-10}烷基基团最多完全取代，D选自氢原子、C_{1-20}烷基基团；C_{1-20}烷氧基基团；C_{6-14}芳基基团；C_{6-14}芳氧基基团；胺基团或者通式NR^9R^{10}，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子、羟基基团、C_{1-10}烷基基团；通式为SO_2CF_3基团；通式为$SO_2C_6F_5$的基团；通式S-R^9的基团，其中R^9如上述定义；通式为OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-20}烷基基团、和C_{6-14}芳基基团、氢原子；或者1、2或者3族金属，每个R^8选自氢原子、C_{1-4}烷基基团、C_{1-4}烷氧基基团、C_{6-14}芳基基团；C_{6-14}芳氧基基团，w是1到5的整数，x是0或者1，和y是0或者1，条件是所述硅化合物包含与上述铝化合物反应的官能团或者原子；

(iv) 通式为R^3X的卤化物，其中R^3是C_{1-8}烷基基团和x是选自氯和溴的卤化物；

(v) 过渡金属卤化物，优选四氯化钛，条件是Mg与Al^1摩尔比为2.0:1到12:1；Mg:过渡金属(例如Ti)为3到8；Al^1与过渡金属(例如Ti)摩尔比为0.25:1到4:1；卤化物与Mg摩尔比为1.6:1到2.7:1；Si:Ti摩尔比为0.25:1到4:1和Al^1:Si摩尔比为0.25:1到4:1；和

(vi) 任选地烷基铝化合物，其通式为$(R^4)3-bAl^2(OR^7)b$，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-10}烷基基团和b是1或者0，条件是：Al^2与过渡金属(例如Ti)摩尔比为0:1到5:1。

(vii) 任选地烷基铝化合物，其通式为$(R^4)_{3-b}Al^2(OR^7)b$，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-10}烷基基团和b是1或者0，条件是：Al^2与过渡金属(例

如Ti)摩尔比为0:1到5:1。

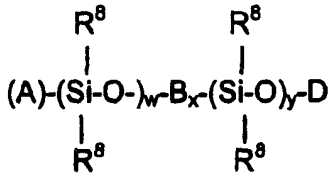
本发明涉及:

1. 一种催化剂，其主要由以下混合物组成:

(i) 镁化合物，其通式为$(R^2)_2Mg$，其中R^2是C_{1-6}烷基基团;

(ii) 烷基铝化合物，其通式为$(R^1)_{3-a}Al^1(OR^5)_a$，和其中R^1和R^5独立地选自C_{1-4}烷基基团和a是0或者1;

(iii) 含硅化合物，通式如下:



其中每个A独立地选自C_{1-10}烷基基团、C_{1-10}烷氧基基团; C_{6-12}芳基基团; C_{6-12}芳氧基基团; 和羟基基团，B选自二价C_{1-4}烷基基团和二价C_{6-12}芳基基团，其是未被取代的或者被一个或多个C_{1-4}烷基基团最多完全取代，D选自氢原子、C_{1-10}烷基基团; C_{1-10}烷氧基基团; C_{6-12}芳基基团; C_{6-12}芳氧基基团; 胺基团或者通式NR^9R^{10}，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子; 羟基基团; C_{1-4}烷基基团; 通式为SO_2CF_3的基团; 通式为$SO_2C_6F_5$的基团; 通式为$S-R^9$的基团，其中R^9如上述定义; 通式为OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-10}烷基基团和C_{6-12}芳基基团、氢原子; 或者1、2或者3族金属，每个R^8选自氢原子、C_{1-4}烷基基团、C_{1-4}烷氧基基团、C_{6-12}芳基基团; C_{6-12}芳氧基基团; w是1到3的整数，x是0或者1和y是0或者1，条件是所述硅化合物包含与上述铝化合物反应的官能团或者原子;

(iv) 通式为R^3X的卤化物，其中R^3是C_{1-4}烷基基团和x是选自氯和溴的卤化物;

(v) 四氯化钛，条件是Mg与Al^1的摩尔比为4.0:1到6:1; Mg:Ti为4到6; Al^1与Ti的摩尔比为0.5:1到3:1; 卤化物与Mg的摩尔比为1.8:1到2.4:1; Si:Ti的摩尔比为0.5:1到3:1和Al^1:Si的摩尔比为0.5:1到3:1; 和

(vi) 任选地烷基铝化合物，其通式为$(R^4)_{3-b}Al^2(OR^7)_b$，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-4}烷基基团和b是1或者0，条件是: Al^2与Ti的摩尔比为0:1

到5:1。

2. 上述1的催化剂，其中R^3是叔丁基基团。

3. 上述2的催化剂，其中每个R^8独立地选自甲基、乙基、甲氧基、乙氧基和苯基和氢原子。

4. 上述3的催化剂，其中A选自甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、叔丁基、羟基、苯基、苯氧基、苄基和苄氧基基团。

5. 上述4的催化剂，其中B选自二价甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、苯基和苄基基团。

6. 上述5的催化剂，其中D选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、苯氧基、苄氧基基团、通式SO_2CF_3的基团、通式$SO_2C_6F_5$的基团和氢、锂、钠或者钾原子。

7. 用于制备上述1的催化剂的方法，其包括将组分(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)和任选地(vi)混合5秒到30分钟。

8. 上述7的方法，其中用于混合的温度为20℃到180℃。

9. 上述8的方法，其中所述组分(ii)和(iii)经预混合并且作为单组分加入。

10. 上述9的方法，其中不存在组分(vi)。

11. 上述10的方法，其中所述组分在进料到烯烃聚合反应器的管线中混合。

12. 上述9的方法，其中存在组分(vi)。

13. 上述12的方法，其中组分(vi)在进料到乙烯聚合反应器的管线中混合。

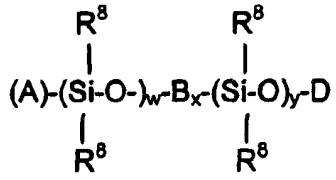
14. 上述13的方法，其中组分(vi)直接加入到所述烯烃聚合反应器中。

15. 用于混合物聚合的方法，该混合物由以下物质组成：至少40重量%的乙烯和最多60重量%的一种或多种C_{3-12}烯烃，所述方法包括将在烃溶剂中的所述单体混合物于105℃到320℃温度和4到20MPa压力条件下与主要由以下物质的混合物组成的催化剂接触：

(i) 镁化合物，其通式为$(R^2)_2Mg$，其中R^2是C_{1-6}烷基基团；

(ii) 烷基铝化合物，其通式为$(R^1)_{3-a}Al^1(OR^5)_a$，和其中R^1和R^5独立地选自C_{1-4}烷基基团和a是0或者1；

(iii) 含硅化合物，通式如下：



其中每个A独立地选自C_{1-10}、C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；和羟基基团，B选自二价C_{1-4}烷基基团和二价C_{6-12}芳基基团，其是未被取代的或者被一个或多个C_{1-4}烷基基团最多完全取代，D选自氢原子、C_{1-10}烷基基团；C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；胺基团或者通式NR^9R^{10}，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子；羟基基团；C_{1-4}烷基基团；通式为SO_2CF_3的基团；通式为$SO_2C_6F_5$的基团；通式为$S-R^9$的基团，其中R^9如上述定义；通式为OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-10}烷基基团和C_{6-12}芳基基团、氢原子；或者1、2或者3族金属，每个R^8选自氢原子、C_{1-4}烷基基团、C_{1-4}烷氧基基团、C_{6-12}芳基基团；C_{6-12}芳氧基基团；w是1到3的整数，x是0或者1和y是0或者1，条件是所述硅化合物包含与上述铝化合物反应的官能团或者原子；

(iv) 通式为R^3X的卤化物，其中R^3是C_{1-4}烷基基团和x是选自氯和溴的卤化物；

(v) 四氯化钛，条件是Mg与Al^1的摩尔比为4.0:1到6:1；Mg:Ti为4到6；Al^1与Ti的摩尔比为0.5:1到3:1；卤化物与Mg的摩尔比为1.8:1到2.4:1；Si:Ti的摩尔比为0.5:1到3:1和Al^1:Si的摩尔比为0.5:1到3:1；和

(vi) 任选地烷基铝化合物，其通式为$(R^4)_{3-b}Al^2(OR^7)_b$，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-4}烷基基团和b是1或者0，条件是：Al^2与Ti的摩尔比为0:1到5:1。

有许多种类的可以生产的α-烯烃聚合物。例如，聚合物可以是液体聚合物或者低分子量蜡状聚合物。另一方面，聚合物可以具有很高的分子量并且具有优异的物理性能，但是可能难以加工。本发明涉及“有用的”α-烯烃聚合物。实际上，聚合物应该具有熔体指数最大200dg/min，其按ASTM D 1238(190℃/2.16kg)测定。ASTM指美国标

准试验方法和所述试验条件为190℃和在2.16kg载荷下。然而，所述熔体指数可以是适用于挤出聚合物最低熔体指数的几分之一。通常范围包括熔体指数从0.1到150、最通常从0.1到120dg/min。

本发明方法可以用于制备乙烯均聚物和乙烯与高级α-烯烃共聚物，其密度范围为，例如，约0.900-0.970g/cm^{3}和尤其是0.910-0.965g/cm^3；较高密度的聚合物，例如约0.960和以上，是均聚物。这类聚合物熔体指数，按照ASTM D-1238、条件E的方法测定，可以为例如0.1-200dg/min、通常为约0.1到150dg/min，和尤其为约0.1到120dg/min。可以生产具有窄或者宽分子量分布的聚合物。例如，所述聚合物可以具有应力指数，分子量分布的量度，为约1.1-2.5和尤其为约1.3-2.0。应力指数通过以下方法和以下公式确定：使用ASTM熔体指数试验方法测量两个应力(2160g和6480g载荷)下熔体指数测定仪的物料通过量：

应力指数=1/(0.477) × (Log.6480g重量条件下挤出的wt)/2160gwt条件下挤出的wt.)。

应力指数值低于约1.40表示窄分子量分布，当应力指数值高于约1.70时，表示宽分子量分布。

本发明涉及用于制备有用α-烯烃聚合物的方法，这类聚合物通过挤出、注塑、热成型、滚塑等加工成制品。尤其是，所述α-烯烃聚合物是乙烯均聚物和乙烯与高级α-烯烃的共聚物，即乙烯系列的α-烯烃，尤其是具有3到12个碳原子的这类高级α-烯烃，即C_{3-12}α-烯烃，其例子包括1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。优选的高级α-烯烃具有4-10个碳原子。此外，环状endomethylenic二烯烃可以进料到含有乙烯或者乙烯与C_{3-12}α-烯烃混合物的过程中。所述单体进料通常包括至少40、优选60、最优选80重量%的乙烯和最多60、通常最多40、优选最多20重量%的一种或多种选自C_{3-12}烯烃的共聚单体。这类聚合物是已知的。

在本发明方法中，单体，通常一种或多种烃基单体、配位催化剂与惰性烃熔剂和任选地氢被进料到反应器。所述单体可以是乙烯或者乙烯与至少一种C_{3-12}α-烯烃的混合物、优选乙烯或者乙烯与至少一种C_4-C_{10} α-烯烃的混合物。

用于所述配位催化剂制备的溶剂是惰性C_{6-10}烃，其可以是未被

取代的或者被C_{1-4}烷基基团取代，如对于配位催化剂是惰性的烃。这类溶剂是已知的和包括例如，己烷、庚烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷和氢化石脑油。用于所述催化剂制备的溶剂优选与进料到所述反应器用于所述聚合过程的相同。在选择溶剂中应该谨慎，饱和的单体不希望作为所述反应溶剂(即己烷将不是用于包含己烯单体的优选溶剂)。

本发明方法可以在很宽温度范围内实施，其可以用于在溶液条件下操作的α-烯烃聚合过程。例如，这类聚合温度可以在105℃到320℃范围内、优选在130℃到260℃范围内、最优选在180℃到250℃范围内。然而，在选择温度中考虑之一是所述聚合物应该保留在溶液中。

用于本发明方法的压力是用于溶液聚合方法已知的那些，例如，压力在约4到20MPa范围内、优选8到20MPa。

在本发明方法中，所述α-烯烃单体于所述反应器中在所述催化剂存在下聚合。控制压力和温度以便形成的所述聚合物保持在溶液中。

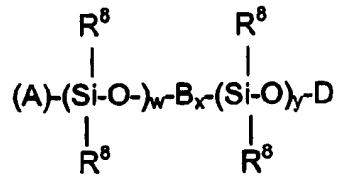
任选地，为了改善熔体指数和/或分子量控制和因此有助于更均匀产品的生产，少量的氢，例如基于进料到所述反应器的总溶液为0-100份/百万份，可以加入到所述进料，如加拿大专利703,704中公开的。

由五个、或者任选地六个组分形成所述配位催化剂。第一组分是通式为$(R^2)_2Mg$的二烷基镁化合物，其中每个R^2独立地是(即每个R^2可以相同或者不同)C_{1-10}、优选C_{2-6}烷基基团。某些有用的镁化合物包括二乙基镁和乙基丁基镁。

第二组分是通式为$(R^1)_{3-a}Al^1(OR^5)_a$的第一铝化合物，和其中R^1和R^5独立地选自C_{1-10}、优选C_{1-4}烷基基团和a是0或者1。

在本发明尤其优选的实施方案中，所述铝化合物是三乙基铝。

在所述催化剂中的第三组分是含硅化合物，其通式如下:



其中每个A独立地选自C_{1-20}、优选C_{1-10}烷基基团；C_{1-20}、优选C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-14}、优选C_{6-12}芳基基团；C_{6-14}、优选C_{6-12}芳氧基基团；和羟基基团，B选自二价C_{1-10}、优选C_{1-4}烷基基团和二价C_{6-14}、优选C_{6-12}芳基基团，其是未被取代的或者被一个或多个C_{1-10}、优选C_{1-4}烷基基团最多完全取代，D选自C_{1-20}、优选C_{1-10}烷基基团；C_{1-20}、优选C_{1-10}烷氧基基团；C_{6-14}、优选C_{6-12}芳基基团；C_{6-14}、优选C_{6-12}芳氧基基团；胺基团或者通式NR^9R^{10}，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子、羟基基团、C_{1-10}、优选C_{1-4}烷基基团；通式SO_2CF_3的基团；通式$SO_2C_6F_5$的基团；通式$S-R^9$的基团，其中R^9如上述定义；通式OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-20}、优选C_{1-10}烷基基团，和C_{6-14}、优选C_{6-12}芳基基团、氢原子；或者1、2或者3族金属，每个R^8选自氢原子、C_{1-4}烷基基团、C_{1-4}烷氧基基团、C_{6-14}、优选C_{6-12}芳基基团；和C_{6-14}、优选C_{6-12}芳氧基基团，w是1到5、优选1到3、最优选1的整数，x是0或者1，和y是0或者1，条件是所述硅化合物含与第一铝化合物(即组分(ii))反应的官能团或者原子。

优选地，所述含硅化合物包含官能团，其选自羟基基团、C_{1-10}烷氧基基团、C_{6-14}芳氧基基团、通式OSO_2R^{11}的基团，其中R^{11}选自C_{1-20}烷基基团、和C_{6-14}芳基基团、锂、钠或者钾原子、通式NR^9R^{10}的基团，其中R^9和R^{10}独立地选自氢原子、羟基基团、C_{1-10}烷基基团；通式$S-R^9$的基团，其中R^9如上述定义；通式SO_2CF_3的基团；和通式$SO_2C_6F_5$的基团。

在本发明的一个实施方案中，每个R^8独立地选自甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、和苯基基团和氢原子。

在本发明的一个实施方案中，A选自甲基、乙基、丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、叔丁基、羟基、苯基、苯氧基、苄基和苄氧基基团。

在本发明另外的实施方案中，B选自二价甲基、乙基、丙基、异

丙基、叔丁基、苯基和苄基。

在本发明更进一步的实施方案中，D选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、苯氧基、苄氧基基团、通式SO_2CF_3的基团、通式$SO_2C_6F_5$的基团、和氢、锂、钠或者钾原子。

本发明所述催化剂体系中的第四组分是通式为R^3X的反应性的烷基卤化物(反应性卤化物)，其中R^3是C_{1-8}、优选C_{1-4}烷基基团和X是选自氯和溴的卤化物。优选地，第二组分是叔丁基卤化物、最优选叔丁基氯。

本发明所述催化剂中的第五组分是通式为MX_4的过渡金属卤化物，其中M是过渡金属如钛、锆或者铪、优选钛和X是卤化物、优选氯。优选地，所述过渡金属卤化物是$TiCl_4$。

本发明所述催化剂中的任选的第六组分是通式为$(R^4)_{3-a}Al^2(OR^7)a$的烷基铝醇盐，其中R^4和R^7独立地选自C_{1-10}、优选C_{1-4}烷基基团和a是1或者0。有用的二烷基铝醇盐是二乙基铝乙醇盐。

将所述催化剂体系的最前面四组分混合，使得Mg:Al^1摩尔比为2.0:1到12:1、优选4:1到6:1，Mg:Ti为3:1到8:1、优选4:1到6:1，Al^1:过渡金属的摩尔比为0.25:1到4:1、优选0.5:1到3:1；组分(iv)中(反应性的)卤化物与Mg的摩尔比为1.6:1到2.7:1、优选1.8:1到2.4:1，和Al^1:Si的摩尔比为0.25:1到4:1、优选0.5:1到3:1。

第五组分是任选的和可以按这样的量使用，即使得Al^2:过渡金属(优选钛)的摩尔比为0:1到5:1，如果其被使用，优选存在量为0.5:1到3:1。

在本发明的一个实施方案中，R^1、R^3、R^4、R^5和R^7独立地选自C_{1-4}烷基基团和优选R^1、R^4、R^5和R^7是乙基基团。

虽然所述催化剂体系的全部组分可以一次混合在一起，通常最前面的组分一起混合，任选地在室温下，以便形成可以通过第六组分进一步活化的前体。

在本发明的进一步实施方案中，所有催化剂组分或者预先形成的前体可以通过在管线中混合制备（通常一到两分钟），温度20℃到180℃、通常约20℃到80℃、优选20℃到60℃，时间最多三或者四小时、优选低于一小时、通常5秒到30分钟。制备后，所述催化剂可以保存在惰性条件(即在惰性气氛下)。

本发明催化剂体系用于本发明方法不需要任何催化剂组分的分离．尤其是，在其进料到所述反应器以前，既无液体也无固体成分从所述催化剂中分离．此外，所述催化剂和其组分不是浆液．所有组分是容易处理、可储存的稳定液体．

将含单体的溶剂、催化剂或者催化剂组分、和任选地氢进料到所述反应器，并且在好的混合条件下反应一段短时间、优选少于10分钟．

通常将来自聚合反应器的溶液处理，以便减活保留在溶液中的任何催化剂．各种催化剂减活化剂是已知的，其例子包括脂肪酸、脂肪族羧酸类的碱土金属盐和醇．用于减活化剂的烃熔剂优选与用于聚合过程的溶剂相同．如果使用不同的溶剂，其必须与用于聚合混合物的溶剂相容，并且对与聚合过程相关的溶剂回收系统不产生不利作用．然后，所述溶剂可以从聚合物中闪蒸出，该聚合物随后可以挤出通过水，然后切成粒料或者采用其它适合的粉碎形式．然后，可以用饱和蒸汽于大气压力处理回收的聚合物，以便例如减少挥发性材料的量和改善聚合物色泽．所述处理可以进行约1到6小时，接着可以将聚合物干燥并且用空气流冷却1到4小时．

在所述聚合物形成粒料或者其它粉碎形式以前或者之后，可以将颜料、抗氧剂、UV屏蔽剂、受阻胺光稳定剂及其他添加剂加入到所述聚合物中．引入从本发明方法获得的聚合物中的抗氧剂可以是，在实施方案中，单抗氧剂，例如受阻酚抗氧剂，或者抗氧剂混合物，例如受阻酚抗氧剂与辅助抗氧剂例如亚磷酸酯相结合．两种抗氧剂在本领域中是已知的．例如，酚类抗氧剂与辅助抗氧剂的比例可以在0.1:1到5:1范围内，抗氧剂总量在200到3,000ppm范围之内．

具体实施方式

本发明将以下列非限制性实施例举例说明．除非另有陈述，份指重量份和百分数(%)是重量百分数．在下面的实施例中，除非另有指明，给出Al^1的化合物是三乙基铝；镁化合物是丁基乙基镁；过渡金属化合物是$TiCl_4$；卤化物是叔丁基氯；和提供Al^2的化合物是二乙基铝乙醇盐．

除非另有陈述，所述聚合在小型连续聚合装置上进行．所述聚合是乙烯与辛烯于230℃进行的溶液聚合．在所有实验中，控制所述进料速度以便使辛烯使乙烯的比例为0.5(重量例如g/g)．控制所述催化

剂组分的进料速度以便提供Mg/Ti的摩尔比5.0和组分(iv)中的氯与Mg的摩尔比2.2.在所述反应器中停留时间(HUT)为1分钟.记录转化率(%Q)和增长速率常数(kp-消耗的乙烯升/mmol催化剂/分钟反应时间)、熔体指数(Mi-g聚合物/10min)、密度(D g/cc)以及分子量(重均Mw)和所述聚合物的多分散性(PD)(Mw/Mn)等产品性能.

实施例1

使用Ph_3SiOH作为含硅化合物(A和R^8为苯基基团，w为1，x为0和D为氢原子)进行一系列聚合．第一铝组分是三乙基铝(R^1是乙基和a是0)和存在的第二铝化合物为二乙基铝乙醇盐(R^4是乙基、R^7是乙基和b是1)．在实验中，所述Al^2:Ti摩尔比是2．在对照实验中，不使用硅化合物．实验结果显示于表1．

表1

在所述催化剂中Ph_3SiOH-$AlEt_3$和Et_2AlOEt的使用

实验#	[Ti] (umol/L)	Si/Ti (mol/mol)	$AlEt_3$/Si (mol/mol)	$AlEt_3$/Ti (mol/mol)	% C2 Conv.	Kp (L/mmol Ti.min)	MI	密度 (g/cc)	MW	PD
1	270	-	-	1.0	87.66	26.3	16.5	0.9378	55800	4.16
2	270	2.0	0.5	1.0	92.51	45.7	17.3	0.9377	45200	3.25
3	270	1.0	1.0	1.0	92.70	47.0	15.9	0.9355	48500	3.13
4	270	0.5	2.0	1.0	93.56	53.8	32.2	0.9357	38900	2.92
5	240	1.0	0.94	0.94	88.64	32.5	24.4	0.9386	44100	3.58
6	240	0.5	1.0	0.5	86.65	27.0	12.0	0.9352	55600	3.07

试验1是没有硅烷醇的对照试验．试验2、3和4显示比所述对照试验高的转化率．在试验5和6中，在所述催化剂中使用较低量的钛，而且获得类似的转化率．使用本发明催化剂生产的所述聚合物的多分散性(Mw/Mn)比对照物窄．

实施例2

重复实施例1，除了所述硅化合物是叔丁基Me_2SiOH(即A是叔丁基、R^8是甲基、w是1、x是0和D是氢原子)外．第一铝组分是二乙基铝乙醇

盐(R^4是乙基、R^7是乙基和b是1)和存在第二铝化合物，其是与叔丁基Me_2SiOH(R^1是乙基和a是0)相结合的三乙基铝。在对照实验中，不使用硅化合物。实验结果显示在表2中。

表2

实验#	[Ti] (umol/L)	Si/Ti (mol/mol)	$AlEt_3$/Si (mol/mol)	$AlEt_3$/Ti (mol/mol)	% C2 Conv.	Kp (L/mmol Ti.min)	MI	密度 (g/cc)	MW	PD
1	270	-	-	1.0	87.66	26.3	16.5	0.9378	55800	4.2
7	270	1.0	1.0	1.0	91.83	41.6	32.7	0.9372	44600	3.6
8	270	1.5	1.0	1.5	91.78	41.4	37.9	0.9388	39000	3.5
9*	270	1.0	1.0	1.0	90.60	35.7	38.5	0.9379	39100	3.4

所述结果显示第二组分可以是与硅烷醇相结合的铝烷基和第一组分可以是烷基铝醇盐，并且仍然比所述对照物转化率高。此外，按照本发明制备的聚合物具有比所述对照物窄的多分散性。

实施例3

重复实施例2，除了第一铝化合物是与叔丁基Me_2SiOH相结合的三乙基铝和第二铝化合物是二乙基铝乙醇盐外。所述实验结果示于表3。

表3

实验#	[Ti] (umol/L)	Si/Ti (mol/mol)	$AlEt_3$/Si (mol/mol)	$AlEt_3$/Ti (mol/mol)	%C2 Conv.	Kp (L/mmol Ti.min)	MI	密度 (g/cc)	MW	PD
1	270	-	-	1.00	87.66	26.3	16.5	0.9378	55800	4.2
10	270	1.0	1.0	1.00	94.46	63.2	48.0	0.9317	37200	2.8
11	165	1.0	1.0	1.00	87.59	42.8	24.5	0.9365	45300	3.4
12	165	1.5	1.0	1.50	87.34	41.8	26.4	0.9165	45300	2.9

表3试验11和12说明，当使用本发明的含硅催化剂时，可以减少催化剂中钛最多约40%并且仍然保持类似的乙烯转化率。此外，按照

本发明制备的聚合物具有比按照现有技术制备的那些窄的多分散性。

实施例4

重复实施例3，除省去或者显著减少第二铝化合物以外。第一铝烷基是与叔丁基Me_2SiOH相结合的三乙基铝。所述结果显示在表4中。

表4

实验#	[Ti] (umol/L)	AlEt3/Ti (mol/mol)	Si/AlEt3 (mol/mol)	Et2AlOEt/Ti (mol/mol)	Q-FE %	Kp (L/mmol Ti.min)	MI	密度 (g/cc)	MW	PD
13	317	1.1	-	2.0	87.62	27.2	-	0.9389	42400	3.5
14	317	1.1	0.9	-	71.75	8.0	-	-	-	-
15	317	1.6	0.9	-	88.75	24.9	26.0	0.9341	41700	3.3
16	317	2.2	0.9	-	95.11	61.3	102.2	0.9318	30400	3.1
17	317	2.7	0.9	-	95.26	63.4	73.1	0.9326	30900	3.2
18	317	2.2	0.9	0.5	95.05	60.5	70.8	0.9344	35500	3.5
19	317	2.2	0.9	1.0	95.20	62.5	88.8	0.9345	31900	3.4

表4显示，可以消除第二铝组分并且仍然保持好的乙烯转化率。