[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1126481A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192609.5

[51]Int.Cl[6]

C08F 10/00

[43]公开日 1996 年 7 月 10 日

[22]申请日 94.5.11

[30]优先权

[32]93.5.13 [33]US[31]08/061,929

[86]国际申请 PCT/US94/05225 94.5.11

[87]国际公布 WO94/26793 英 94.11.24

[85]进入国家阶段日期 95.12.28

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 M·常

[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 任宗华

C08F 4/602

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚合催化剂系统及其制备和应用

[57]摘要

本发明涉及用于聚合烯烃的有载体的催化剂，负载本发明的催化剂的方法提供了有载体的庞大的配位体过渡金属催化剂，当用于聚合工艺时，特别是在淤浆相聚合工艺中，该催化剂基本上减少了反应器的结垢和压片。

权 利 要 求 书

1. 生产有载体的催化剂系统的方法，该方法包括以下步骤：

将含水载体材料与有机金属化合物在30～—45℃范围内大体恒温条件下接触，其中有机金属化合物的金属与载体材料的含水量之摩尔比大于0.7，然后加入至少一种金属茂催化剂成分。

2. 生产有载体的催化剂系统的方法，该方法包含以下步骤：

a）将含水载体材料在30～—45℃温度范围内加到有机金属化合物溶液中，加入的量足以使有机金属化合物的金属与载体材料的含水量的摩尔比在大于0.7～1.5之间，并让该混合物反应，和

b）向该反应的混合物加入至少一种金属茂催化剂成分。

3. 上述任何权利要求的方法，其中，载体材料至少是无机氧化物，无机氯化物和聚烯烃之一，最好是硅石、氧化铝或氧化镁。

4. 上述任何权利要求的方法，其中，有机金属化合物是1，2，3，4族的有机金属化合物。

5. 上述任何权利要求的方法，其中，温度在0～10℃范围内变化。

6. 上述任何权利要求的方法，其中，温度在10～—20℃之间，优选为8～—20℃。

7. 上述任何权利要求的方法，其中，载体材料的含水量是载体材料总重的3～27%（重量百分比），优选为7～15%（重量比）。

8. 上述任何权利要求的方法，其中，有机金属化合物的金属与载体材料的含水量的摩尔比在0.8～1.5范围内。

9. 上述任何权利要求的方法，其中，金属茂催化剂成分由下式代表

$$(C_5R'm)pR''s(C_5R'm)MeQ_3-p-x \quad 和$$

$$Rs''(C_5R'm)_2MeQ'$$

其中，Me是4,5,6族过渡金属，$C_5R'm$是未取代或取代的环戊二烯基，每个R'相同或不同，可以是氢，具有1～20个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基或二个碳连在一起形成C_4—C_{20}环的一部分；R''是一个或多个含碳、锗、硅、磷或氮原子或其结合物的基团，该基团可桥联二个$(C_5R'm)$环或将一个$(C_5R'm)$环桥联回到Me上；$p=0$时，$x=1$，其它情况下"x"是0；每个Q可相同或不同，可以是具有1～20个碳原子的芳基，烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基或卤素；Q'是具有1～20个碳原子的亚烷基；S是0或1，当S是0时，m是5，p是0，1或2，当s是1时，m是4，p是1。

10. 上述任何权利要求的方法，其中，金属茂催化剂成分由下式代表

$$(C_5HnR')Rs''(C_5HnR')MeQ_2 \quad 和$$

$$R''(C_5HnR')_2MeQ'$$

其中，Me是4,5,6族过渡金属；每个R'可相同或不同，可以是氢或具有1～20个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基；R''是一个或多个碳、锗、硅、磷或氮原子或其结合物的基团，该基团可将二个(C_5HnR')环桥联起来；每个Q可相同或不同，可以是具有1～20个碳原子的芳基、烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基或

卤素；Q'是具有1～20个碳原子的亚烷基；当$S=1$时，$n=3$，当$s=0$时，则$n=4$。

11. 上述任何权利要求的方法，其中，催化剂系统干燥成自由流动粉末。

12. 上述任何权利要求的方法，其中，催化剂系统进一步于溶剂中制成浆液。

13. 由上述任何权利要求之一的方法生产的催化剂系统。

14. 单独或与一个或多个其它烯烃联合聚合烯烃的方法，该法包括在上述任何权利要求之一的催化剂系统的存在下进行聚合。

15. 由上述任何权利要求之一的方法生产的聚合物。

16. 形成浸渍铝恶烷的载体材料的方法，该方法包含以下步骤：

将含水载体材料与有机金属化合物在30至—45℃范围内大体恒定的温度下接触形成铝恶烷，其中，有机金属化合物的金属与载体材料的含水量的摩尔比大于0.7。

17. 有载体的金属茂/铝恶烷催化剂系统，该催化剂系统包含载体材料，至少一种金属茂化合物和铝恶烷，其中，铝恶烷和至少一种金属茂化合物浸渍于载体材料上，其中，置于相容溶剂中的催化剂系统，当以*ICPES*测定时基本不溶。

18. 权利要求47的催化剂系统，其中，溶剂中铝的总含量小于10*ppm*和/或在溶剂中金属茂的过渡金属的总含量小于10*ppm*。

说　　明　　书

聚合催化剂系统及其制备和应用

本发明涉及催化剂、催化剂系统和其生产方法及在烯烃聚合中的应用。本发明尤其涉及到用于气相、浆液相或液体/溶液相的、在改进的反应器操作性能条件下制备有载体的庞大的配位体过渡金属化合物的方法。

在许多聚合工艺中，特别是浆液相或气相工艺，可以期望使用一种有载体的催化剂。通常，这些催化剂系统包括在同一载体(如硅石)上负载的金属茂和铝恶烷，然后将其干燥成粉。例如，美国专利 4937217 一般描述了将三甲基铝和三乙基铝的混合物加到未脱水硅石中，再加进金属茂形成干燥催化剂。*EP*—308177—*B*1 一般地描述了将湿单体加于含金属茂、三烷基铝和未脱水硅石的反应器里；美国专利 4,912,075、4,935,397 和 4,937,301 一般涉及到将三甲基铝加于未脱水硅石中，再加入金属茂形成干燥的有载体的催化剂；美国专利 4,914,253 描述了将三甲基铝加入未脱水硅石，再加入金属茂，然后用一定量的氢气干燥此催化剂产生聚乙烯蜡。美国专利 4,808,561、4,897,455 和 4,701,432 描述了形成有载体的催化剂的技术，该技术是将惰性载体（以硅石为代表)焙烧，并与金属茂和活化剂/助催化剂成分接触；美国专利 5,238,892 描述了将金属茂与烷基铝混合，再加入未脱水硅石形成干燥的有载体的催

化剂；美国专利5,240,894大体上也是通过形成金属茂/铝恶烷反应液，加入多孔载体，再蒸发生成的浆液以除去载体上残留溶剂，得到有载体的金属茂/铝恶烷的催化剂系统。

也有一些美国专利5,008,228、5,086,025和5,147,949大体描述了将三甲基铝加于浸水硅石，在硅石孔内就地形成铝恶烷，再加入金属茂 得到干燥的有载体的催化剂 。虽然这些有载体的催化剂很有用 ，可是仍然期望有一种改良的催化剂系统来生产更便于加工和生产的聚合物 。特别是在浆液相或气相聚合工艺中，使用上述催化剂系统 ，在聚合期间 ，反应器内有结垢倾向。在典型的聚合过程期间 ，反应器内的微细粉末常常积累起来粘于反应器壁，此现象称作"压片"。聚合物颗粒在反应器壁上的累积，造成了循环管道和冷却系统的许多问题 ，包括聚合过程热传递不良。粘附于反应器壁的聚合物颗粒常常继续聚合熔结成厚块，不利于连续的工艺。

因此 ，非常希望有一种改良的聚合催化剂在聚合过程中能极大地提高反应器的操作性能，并提供改良的聚合产物。

一般来说 ，本发明以新型聚合催化剂系统、其制法和在聚合过程中的用途为目标。

在一个具体实施方案中 ，提供了一种改良法生产有载体的庞大的配位体过渡金属催化剂系统 ，该法是将含水载体材料与能形成对至少一种金属茂化合物的活化剂的有机金属化合物接触，这里，含水载体材料在约30～—45℃的温度范围内加入有机金属成分中，有机金属化合物的金属与载体材料的水含量的摩尔比大于0.7。

在本发明的另一个具体实施方案中 ，提供了在上述催化剂系

统存在下通过将烯烃单体必要时与共聚用单体接触生产聚烯烃的方法。

在另一个具体实施方案中，提供了由改良法生产的催化剂系统和聚合物及在此聚合过程生产的产品。

在又一个具体实施方案中，还提供了一种改良的有载体的铝恶烷组合物和制备该组合物的改良方法。

本发明基本上以对聚合烯烃有用的有载体的催化剂系统为目标。形成本发明的催化剂系统的方法涉及到在本发明的改良活化剂或助催化剂上负载金属茂催化剂成分或化合物，该成分或化合物由指定量的含水载体材料与指定量的有机金属化合物在确定的温度条件下接触来制备。

业已发现，通过降低有机金属化合物的金属与载体材料的含水量的摩尔比，便可减少聚合期间催化剂系统结垢的倾向。然而，降低该摩尔比的后果是催化剂系统的活性降低。但是也发现当将含水载体材料加于有机铝化合物时，保持温度恒定和/或在特定范围内，催化剂活性将保持甚或在某些情况下有所提高，用这种方法制备本发明的催化剂，将会得到商业上有用的并减少了在聚合反应器内压片或结垢倾向的有载体的催化剂系统。本发明的催化剂系统也能得到具有改良的物理性质的聚合产物。

金属茂催化剂典型地是例如由下式表示的那些庞大的配位体过渡金属化合物。

$$〔L〕mM〔A〕n$$

这里，L 是大配位体，A 是至少一种卤素离去基团，M 是过渡金属，m 和 n 的确定应使得配位体总价数相当于过渡金属的价。催化剂

最好四配位，以便化合物能电离成 1^+ 价态。

配位体 *L* 和 *A* 彼此可以桥联，如果存在二种配位体 *L* 和/或 *A*，它们可以桥联。金属茂化合物可以是有二种或多种配位体 *L* 的全夹心式化合物，也可以是有一种配位体 *L* 的半夹心式化合物，这二种化合物的配位体 *L* 既可以是环戊二烯基配体也可以是环戊二烯衍生的配体。

金属茂化合物含有多种键合原子，优选为碳原子，形成可以成环的基团。庞大配位体可以是单核或多核环戊二烯基配位体或环戊二烯衍生的配位体或能以 η—5 与过渡金属成键的任何其它配位体。一种或多种庞大配位体可以用 π 键与过渡金属原子键合，过渡金属原子可以是 4,5,6 族过渡金属和/或镧系和锕系的过渡金属。其它配位体也可以与过渡金属键合，例如至少一个作为离去基团的，即可从过渡金属上移去的卤原子。金属茂催化剂和催化剂系统的非限制性实例在美国专利 4,530,914、4,952,716、5,124,418、4,808,561、4,897,455 中已做讨论，在此全文引用供参考。*EP*—*A*—0129,368、*EP*—*A*—0520732、*EP*—*A*—0277003、*EP*—*A*—0277004、*EP*—*A*—0420436、*WO*91/04257、*WO*92/00333、*WO*93/08221 和 *WO*93/08199 公开的内容全部引用供参考。

系统有多种形式的金属茂型催化剂可用于本发明的聚合方法中。在乙烯聚合工艺中，金属茂催化剂的开发实例在 *Hoel* 的 *Us*. 4,871,705、*Ewen* 等人的 *Us*4937299、1989 年 7 月 26 日发表的 *EP*—*A*—0129368、*Welborn Jr* 的 *US*5017714 和 5120867 等专利上公开了，所有这些专利在此全文引用供参考。这些专利讲述了金属茂催化剂的结构并包括作助催化剂的铝恶烷。有许多制备铝恶烷的

方法，其中一种见于*US*4665208中，在此引入供参考。

本发明的金属茂催化剂成分还可以是含杂原子的单环戊二烯基化合物，该杂原子既可以通过铝恶烷也可以通过铝恶烷和离子活化剂活化形成活性聚合催化剂系统来制备本发明的有用的聚合物。这些催化剂系统的类型描述于*PCT*国际出版物*WO*92/00333，*WO*94/07928和*WO*91/04257、*US*5,057,475、5,096,867、5,055,438和5,227,440和*EP*—*A*—0420436。这些内容均全文引入本文供参考。此外，本发明中有用的金属茂催化剂包括非环戊二烯基催化剂成分，或诸如*boroles*或*carlollides*这样的与过渡金属结合的辅助配位体。另外，催化剂和催化剂系统可以是*US*5,064,802和1993年4月29日出版的*PCT*出版物*WO*93/08221和*WO*93/08199(均在此引用供参考)描述的那些催化剂和催化剂系统，这些也未超出本发明的范围。

本发明的催化剂优选的过渡金属成分是第4族的元素，具体地说是锆、钛和铪。过渡金属能够在任何氧化态下，优选为+3或+4或其混合物。本发明所有的催化剂系统必要时可以预聚合或与添加剂或清除成分结合使用以提高催化生产力。

对本专利说明来说，术语"金属茂"限定为含有一个或多个与过渡金属结合的未取代或取代的环戊二烯基或环戊二烯基部分。在一个具体实施方案中，金属茂催化剂成分由通式$(Cp)mMeRnR'p$代表，其中，至少一个*Cp*是未取代的或最好是取代的环戊二烯基环，甚至是一个单取代的环戊二烯基环更好。*Me*是4,5或6族过渡金属；*R*和*R'*分别选自卤素、烃基或具有1—20个碳原子的*hydrocarboxyl*基团，$m=1-3$，$n=0-3$，$p=0-3$，$m+n+p$之和

等于 Me 的氧化态。

在另一个具体实施方案中，金属茂催化剂成分由下式代表：

$$(C_5R'm)pR''s(C_5R'm)MeQ_{3-p-x} \quad \text{和}$$

$$R''s(C_5R'm)_2MeQ'$$

其中，Me 是 4,5,6 族过渡金属，$C_5R'm$ 是取代的环戊二烯基，每个 R' 可相同或不同，可以是氢，具有 1—20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基或二个碳相连形成 C_4—C_{20} 环的一部分，R'' 是一个或多个含碳、锗、硅、磷或氮原子或其结合物的基团，该基团可桥联二个 $(C_5R'm)$ 环或将一个 $(C_5R'm)$ 环桥联回到 Me 上，当 $p=0$ 时，则 $x=1$，否则"x"总为 0，每个 Q 可相同或不同，可以是具有 1—20 个碳原子的芳基、烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基或是卤素。Q' 是含 1—20 个碳原子的亚烷基，S 是 0 或 1，当 S 是 0 时，m 是 5，p 是 0,1 或 2，当 S 是 1 时，m 是 4，p 是 1。

虽然任何金属茂催化剂成分都可用于本发明，但单取代的金属茂优于二取代物。然而即使二取代和多取代的金属茂仍优于按此前的工艺方法生产的相对应的催化系统。在另一个具体实施方案中，本发明优选的金属茂催化剂成分由下式代表：

$$(C_5H_nR')R''_s(C_5H_nR')M_eQ_2 \quad \text{和}$$

$$R''(C_5H_nR')_2MeQ'$$

其中，Me 是 4,5,6 族过渡金属，每个 R' 可相同或不同，可是氢或含有 1—20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基，R'' 是一个或多个含碳、锗、硅、磷或氮原子或其结合物的可桥联二个 (C_5H_4R') 环的基团，每个 Q 可相同或不同，可以是含 1—20 个碳原子的芳基、烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基或是卤素，Q' 是具有 1—

20 个碳原子的亚烷基，S 是 0 或 1，当 $S=1$ 时，$n=3$，当 $S=0$ 时，$n=4$。

在另一个具体实施方案中，金属茂催化剂成分由下式代表：

$$R''(C_5H_3R')_2MeQ_2$$

其中，Me 是 4,5,6 族过渡金属，每个 R' 可相同或不同，它可以是氢或含有 1—20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基，R'' 是一个或多个含碳、锗、硅、磷或氮原子或其结合物的基团，该基团可将 $(C_5R'm)$ 桥联回到 Me 上，每个 Q 可以相同或不同，它可以是含 1—20 个碳原子的芳基、烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基或卤素。

对本专利说明来说，术语“助催化剂”和“活化剂”可互换使用，定义为能活化庞大配位体过渡金属化合物或金属茂的任何化合物或成分，正如上面所限定。除了用铝恶烷以外，使用电离中性金属茂化合物的离子化的离子活化剂或化合物（例如三（正丁基）铵四（五氟苯基）硼）也在本发明的范围之内。这些离子化化合物可以含有活泼质子或其它一些相关的但不配位或仅与离子化的离子化合物的保留离子松散配位的阳离子，这些化合物描述于 *EP*—*A*—0520732，*EP*—*A*—0277003 和 *EP*—*A*—0277004 和 *US*5153157、5,198,401 和 5,241,025 中，均在此全文引用供参考。

对本专利说明来说，术语“担体”或“载体”可互换，它可以是任何载体材料，优选为具有含水，吸收或吸附能力的多孔载体材料（例如滑石，无机氧化物，无机氯化物）和树脂载体材料（例如聚烯烃或聚合化合物）或其它有机载体材料。

优选的载体材料是无机氧化物材料，包括元素周期表 2,3,4,

5,13 或 14 族金属氧化物的材料 。在一个优选的具体实施方案中，催化剂载体材料包括硅石、氧化铝、二氧化硅—氧化铝和其混合物。其它既可以单独使用也可以与硅石、氧化铝或二氧化硅—氧化铝结合使用的无机氧化物有镁、钛、锆等等的氧化物。其它可使用的合适的载体材料有细分的聚烯烃（例如聚乙烯 ）或聚合化合物和无机氟化合物，例如二氟化镁等。

根据本发明 ，载体材料优选的含水量范围为载体材料及其所含水总重的 3—27%(重量)，在 7—15%更好，9—14%最好。载体材料的含水量可以通过本领域熟知的技术测定 ，对本专利说明和附加的权利要求来说 ，水的重量的百分比是由加热载体材料在约 1000℃保温约 16 小时来测其失重而测定 ，这一过程叫做“烧失量”(*LOI*)，且测定的是重量百分比。

在下文，对本专利说明和附加的权利要求来说，本发明的载体材料均含水。

本发明的载体材料可以通过加入或除去例如从市场上购买的硅石(*Davidson*948)中的一定量的水而形成。

本发明的催化剂载体优选为：表面积范围约为 10—700m^2/g，孔体积范围约为 0.1—2.5 毫升/克和平均颗粒大小范围为约 10—500 微米 ；更优选为表面积为 50—500m^2/g，孔体积为 0.5—2.0 毫升/克 ，平均颗粒大小为 20—200 微米 ；最优选为表面积范围约为 100—400m^2/g，孔体积约为 0.8—2.0 毫升/克，平均颗粒大小约为 30—100 微米。

生产本发明活化剂的方法

在制备本发明的催化剂系统的方法中，如前所述，载体材料首

先与能形成金属茂催化剂成分的活化剂的成分接触。

在一个具体实施方案中，优选的成分是1，2，3，4族的有机金属烷基、醇盐和卤化物的有机金属化合物。优选的有机金属化合物是烷基锂、烷基镁、烷基镁卤化物、烷基铝、烷基硅、烷醇硅盐和烷基硅卤化物。更优选的有机金属化合物是烷基铝和烷基镁，最优选的有机金属化合物是烷基铝，例如三乙基铝（*TEAL*）、三甲基铝（*TMAL*）、三异丁基铝（*TIBAL*）和三正己基铝（*TNHAL*）等等。

最优选的有机金属化合物是那些化合物，即当它们与本发明的含水载体材料接触时形成由下列通式代表的含氧—有机金属化合物：

$$(R—Al—O)_n$$

它是一种环状化合物，和

$$R(R—Al—O)_nAlR_2$$

它是线性或非环状化合物和包括多维结构的混合物。在该通式中，R 是 $C_1—C_{12}$ 烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基；n 是1—20的整数；最优选的含氧—有机金属化合物是铝恶烷，例如甲基铝恶烷和/或乙基铝恶烷。

在优选的具体实施方案中，将载体材料引入有机金属化合物溶液中，以使含有机金属化合物的溶液在引入载体材料过程中温度基本保持不变，使温度总是在下述温度范围内。

本发明方法中这一步骤的温度范围约是30— —45℃，约20— —30℃较好，约10— —20℃更好，约8— —20℃最好。

在另一个具体实施方案中，含有机金属化合物的溶液温度保持在约10— —20℃之间，在约5— —15℃较好，—1— —10℃最

好。

尽管温度大体保持不变较好，但该温度取决于单批生产本发明的催化剂系统的量。在本领域中已知将例如 *TMAL* 与水接触形成铝恶烷是放热的，这样批量越大，越难保持恒温。

对本说明和所附的权利要求来说，“基本恒定”指的是；在本发明的方法中，温度变化不会超过上述温度范围内特定温度 10℃。

有机金属化合物和含水载体材料的量应使得有机金属化合物的金属与载体材料含水量的摩尔比（例如 $TMAL/H_2O$）在 0.7—1.5 范围内较好，约 0.8—1.3 更好，0.9—＜1.3 最好。

在另一个具体实施方案中，有机金属化合物的金属与载体材料含水量的摩尔比大于 0.7，在 0.8—1 更好，最好是大于约 0.9 至小于 1.0。

当将载体材料加于有机金属化合物时（例如当有机金属化合物是 *TMAL* 时），在载体材料孔内主要产生了活化剂 —铝恶烷。

业已发现，用上述方法在载体材料孔内形成的铝恶烷形成了以前不知道的改良的有载体的铝恶烷。使用本发明的方法，将载体材料加于有机金属化合物溶液中，形成一种新的有载体的铝恶烷。将本发明的有载体的活化剂与上清液分离会惊讶地发现，上清液基本不含有机金属化合物的金属。

使用以前的工艺方法，当将含水载体材料加于溶液中的有机金属化合物中时，形成铝恶烷后的保留的上清液含大量有机金属化合物和/或存在的铝恶烷。这个量可由本领域熟知的原子吸收技术测定，例如对本专利说明和所附的权利要求来说，使用了 *ICPES*。

本发明的有载体的活化剂—铝恶烷包含载体材料，硅石等和

铝恶烷，而该铝恶烷固定于载体材料的多孔结构内，以致于在将有载体的活化剂放入相容的溶剂用 *ICPES* 分析法测定时，铝恶烷的提取性基本为零。从含本发明的有载体的活化剂的相容溶剂中，可提取的有机金属化合物和/或活化剂—铝恶烷中的金属优选为低于1000*ppm*，低于 500*ppm* 较好，低于 100*ppm* 更好，甚至低于50*ppm*，最好是低于 10*ppm*。

在另一个具体实施方案中，用来制造本发明的有载体的活化剂的有机金属化合物总量的 98—100%（摩尔）转变并键合到铝恶烷上，最好是约 100%（摩尔）以使载体材料的有机金属化合物和铝恶烷的提取性基本为零。

在一个优选的具体实施方案中，本发明的有载体的铝恶烷的 *Mw* 高，典型地是大于约 500，优选为大于 800—2000，更优选地是 800—1000，优选的载体材料的孔径主要分布范围是孔径大于 150Å。

生产本发明的催化剂系统的方法

一旦所含载体材料与有机金属化合物接触形成本发明的活化剂，就加入金属茂催化剂成分。有载体的活化剂在引入金属茂成分之前可先干燥，然后象在本领域中已知的那样，在合适的溶剂中制成浆液，随后可加入金属茂催化剂成分。

在优选的具体实施方案中，将金属茂催化剂成分加到载体材料/铝恶烷溶液中，其中有载体的活化剂原已制成，则加热完成金属茂催化剂组分与铝恶烷之间的反应。

在一个具体实施方案中，在本发明的方法中，催化剂系统此时准备投入 能够发生烯烃聚合反应的反应器内。在另一个具体实施

方案中，催化剂系统干燥成自由流动粉末，尤其是用于气相或浆液相聚合方法时。干燥催化剂使之易于运输，在气相聚合工艺中特别有用。在又一个具体实施方案中，催化剂系统干燥成自由流动粉末，再重新制浆待用，尤其在淤浆聚合方法中。

本发明的有载体的催化剂系统可以在诸如异丁烯等脂族溶剂或甲苯等芳族溶剂或其它任何本领域熟知的相容溶剂中制成浆液。

使用本发明的方法，即将载体材料加于有机金属化合物溶液中，随后将金属茂成分加入，得到一种新型有载体的金属茂/铝恶烷催化剂系统。将本发明的有载体的催化剂系统与上清液分开，意外地发现上清液基本不含有机金属化合物和/或铝恶烷的金属或金属茂组分的金属。

对本专利说明来说，“基本不溶”的含意是在相容的溶剂中可提取的本发明的有机金属化合物的金属低于 1000*ppm* 和/或金属茂成分的金属低于 50*ppm*。

如前所述，金属含量由 *ICPES* 测定。本发明的有载体的催化剂系统包含载体材料，硅石等，铝恶烷和金属茂成分，以致有机金属化合物和/或铝恶烷的金属和金属茂成分的过渡金属的提取性用 *ICPES* 测定基本为零。

从含有本发明的有载体的催化剂系统的相容溶剂中可提取的有机金属化合物和/或活化剂—铝恶烷的金属少于 1000*ppm* 较好，低于 500*ppm* 更好，低于 100*ppm* 甚至低于 50*ppm* 更好，最好低于 10*ppm*。同样，在诸如甲苯等的相容溶剂中，从本发明的有载体的催化剂系统可提取的本发明的金属茂成分的过渡金属低于 50*ppm* 较好，低于 30*ppm* 甚至低于 20*ppm* 更好，最好是低于

10*ppm*。。

本发明的聚合方法

本发明的催化剂系统适合于任何聚合或预聚合方法，气相，浆液相或溶液相中的单体和必要时的共聚单体的聚合，甚至可使用高压釜法。优选的具体实施方案中是使用气相或浆液相工艺，最优选的是使用浆液相法。

在优选的具体实施方案中，本发明涉及浆液相或气相的聚合或共聚反应，该反应包括一种或多种具有2—20个碳原子、优选为2—12个碳原子的α—烯烃单体的聚合或必要时的预聚合。本发明尤其极适合于有关一种或多种单体聚合的共聚反应，单体的例子有乙烯、丙烯、丁烯—1、戊烯—1、4—甲基戊烯—1、己烯—1、辛烯—1、癸烯—1的α—烯烃单体和诸如苯乙烯这样的环烯单体。其它单体可包括极性乙烯基、二烯烃(如二烯)、降冰片烯，炔和醛单体。最好是制备乙烯或丙烯的共聚物。共聚用单体优选为具有3—15个碳原子，更优选为4—12个碳原子，最优选为4—10个碳原子的α—烯径。在另一个具体实施方案中，乙烯与至少二个共聚用单体聚合成三元共聚物等。

在本发明方法的一个具体实施方案中，烯烃在主聚合反应前在本发明的催化剂系统的存在下预聚合，预聚合可以间歇或连续地在提高压力下的气相、溶液相或浆液相中进行。任何α—烯烃单体或结合物和/或在任何诸如氢这样的分子量控制剂的存在下可以发生预聚合。预聚合的细节见*US*4,923,833和4,921,825和1992年10月14日发表的*EP—B*—0279863，这些专利均在此引用供参考。

在一个典型的气相聚合工艺中使用了连续循环，其中在反应器的一部分循环中，在反应器内由聚合反应的热量加热循环气流（其它则称为再循环气流或流化介质）。此热又通过反应器外部冷却系统移到循环的另一部分（例见 *US.* 4,543,399 和 4,588,790，在此引用供参考）。

通常，在从单体生产聚合物的气态流化床工艺中，含一种或多种单体的气流在反应条件下，在催化剂存在下通过流化床连续循环。气流从流化床排出，再循环回到反应器。同时，聚合产物从反应器排出，另加入新型或新鲜单体取代聚合的单体。

正如本领域已知的那样，催化剂经由催化剂进料机构既可连续也可间歇地引入反应器。通常，将催化剂装入一只容器，该容器装有能控制注入反应器的催化剂数量的机构。一般来说，催化剂与诸如氮气等这样的气体一起引入反应器或可作为在惰性挥发溶剂中的浆液引入。许多情况下这些系统有许多催化剂进料器和将催化剂引入反应器的注射点。

淤浆聚合工艺常使用约 1—500 大气压甚至更高的压力和约—60—280℃的温度。在淤浆聚合中，固体颗粒状聚合物悬浮液在加有乙烯、共聚单体和常有的氢连同催化剂一起的液相聚合介质中形成。聚合介质使用的液体可以是烷烃或环烷烃或芳香烃、例如甲苯、乙苯或二甲苯。所用介质在聚合反应条件下应为液体，并相对惰性，最好用己烷或异丁烯。

本发明的聚合物组成和应用

众所周知，*MWD* 或多分散性是聚合物的特性。一般将 *MWD* 描述为重均分子量（*Mw*）与数均分子量（*Mn*）之比，*Mw/Mn* 比值

可直接由凝胶渗透色谱技术测定，也可间接地通过 *ASTMD*—1238—*F* 和 *ASTMD*—1238—*E* 分别描述的测定 I_{21} 对 I_2 的比值的方法来得到。I_2 是本领域熟知的，等效于熔体指数(*MI*)，I_{21} 也叫高负载熔体指数(*HLMI*)。*MI* 与聚合物分子量(*Mw*)成反比。本发明的聚合物的 *MI* 常在约 0.1—1000 分克/分钟之间，优选为约 0.2—300 分克/分钟，更优选为约 0.3—200 分克/分钟，最优选约为 0.5—100 分克/分钟。

I_{21}/I_2 比值称熔体指数比 (*MIR*)，对本专利说明来说，该比值也定义为熔体流动比(*MFR*)。*MIR* 一般正比于 *MWD*。

本发明的聚合物的 *MIR* 一般在大于 14 到 200 之间，约 18—60 较好，约 22—45 最好。

本发明的聚合物组合物密度范围为约 0.86—0.97g/cm^3，约 0.88—0.96g/cm^3 较好，在 0.90—0.955g/cm^3 之间更好，最好在 0.91—0.95g/cm^3 之间。

本发明的聚合物的 *MWD* 在大于 1.8 到大于 10 的范围内，最好是在大于 2 到 5 之间。

本发明的聚合物的另一个重要特性是其组成分布 (*CD*)，组成分布的量度是“组成分布宽度指数”(“*CDBI*”)。*CDBI* 定义为具有共聚单体在中值的共聚单体总摩尔含量 50%(即各为 25%)范围内的共聚物分子的重量百分数。共聚物的 *CDBI* 可很容易地使用熟知的分离共聚物样品的各个级分的技术来测定。其中一种技术是升温洗脱分级(*TREF*)，正如 *Wild* 等人在 *J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed. vol.* 20. *p.* 441(1982)中和 *US*5,008,204 中所描述的(该文和专利在此引用供参考)

为了测定 *CDBI*，首先需做出共聚物的溶解度分布曲线。这可以使用由上述 *TREF* 技术获得的数据来完成。溶解度分布曲线是溶解的共聚物的重量分数（*Weight fraction*）作为温度的函数的曲线图。它可以换算成重量分数—组成分布曲线。为了简化组成与洗脱温度的相互关系，假定重量分数具有 $Mn \geq 15000$，此处，*Mn* 是数均分子量分数。低分子量分数常常代表本发明的聚合物的不重要部分。本说明的其余部分和所附的权利要求保留了这一规定，即：假定在 *CDBI* 测定中，所有重量分数都具有 $Mn \geq 15000$。

从重量分数对组成分布曲线，*CDBI* 由以下方法确定，即确立样品的多少重量百分比能使共聚单体含量在各为共聚单体含量中值的 25%。其它确定共聚物的 *CDBI* 的细节是本领域熟知的技术，例见 1993 年 2 月 18 日公开的 *PCT* 专利申请 *WO*93/03093。

本发明的聚合物的 *CDBI* 一般在大于 50—99%之间，在 55—85%较好，60—80%更好，甚至大于 60%更好，大于 65%最好。很明显，应用其它催化剂系统，所用工艺的操作条件随之改变，因而得到的 *CDBI* 可或高或低。

在某些必须改善操作性能和控制最终产品特性的情况下，本发明产生的聚合物能够与本领域熟知的各种其它聚合物（例如 *LLDPE*、*LDPE*、*HDPE*、聚丙烯、*PB*、*EVA* 等）混合或共挤出成单层或多层薄膜。通过本发明的工艺生产的聚合物可用于这些成型操作：包括膜、片和纤维挤出和共挤出以及吹塑法、注塑法和旋转模塑法。膜包括由共挤出或层压形成的单层或多层结构的吹制膜或铸型膜。这些膜在触及食物和不触及食物的应用中作为收缩膜、贴膜、拉伸膜、密封膜、取向膜、快餐打包、重负载包、食品袋、烤制品和冷

冻食品打包、药品打包、工业衬垫、膜等非常有用。纤维成型操作包括熔体纺丝、溶液纺丝和熔体吹制纤维操作。这些纤维可以以纺织或无纺形式用于制成滤器、方巾织物、医用包衣、*geotextile* 等。普通的挤出制品包括医用导管 、电线和电缆包层，地膜以及池塘瓦。模塑制品包括单层和多层构造的瓶、罐、大的空心制品、刚性食品容器和玩具等形式。

实施例

为了对本发明包括有代表性的优点和其限制提供更好的理解，提供了下列实施例。

按照 *ASTM—D—*1238 测定密度。*Mw/Mn* 比值可直接由凝胶渗透色谱技术测定 。对本专利说明来说，聚合物的 *MWD* 用配备 *Ultrastyrogel* 柱和折光指数检测器的 *Waters* 凝胶渗透色谱仪测定。在此过程中，仪器的操作温度设置在 145℃。洗脱溶剂是三氯苯，校正标准包括十六种已知精确分子量的（分子量范围为 500—5200000）聚苯乙烯和聚乙烯标准—*NBS*1475。

实施例 1

将 180*ml* 溶于庚烷的 *TMAL* 溶液（15*wt.* %）和 90*ml* 庚烷加于配有机械搅拌器的 1 升烧瓶中 ，冷却该溶液 ，并在 7.2℃（45°*F*）恒温。将 40*g* 含 12.5*wt.* %水的硅胶样品（*DavisonD*—948 平均颗粒大小为 70 微米）在 70 分钟缓慢加入烧瓶中 。*TMAL*/H_2O 的摩尔比是 0.91，然后将 0.9*g* 于 20*ml* 庚烷中成浆的 $(n—B_uC_9)_2Z_rCL_2$ 加进容器。让混合物在（74℃）165°*F* 反应 1 小时。反应结束，用氮气吹扫干燥该固体。制备完成便得到自由流动的固体。

将 800*ml* 已烷加于干净的 2 升高压釜中 。再将 2.0*ml* 溶于庚

烷中的 *TIBAL* 溶液(1.78*mmolAl*)加入该釜中 。反应器加热到80℃。将 100 毫克上面制成的催化剂通过催化剂注入管加到釜内。催化剂用加压乙烯注入高压釜中 。高压釜用乙烯加压至总压力为1034 千帕 (表压)(150*psig*)。将乙烯进料调节器设置在 1034 千帕(表压)(150*psig*)使乙烯连续输入釜内 。聚合反应在 80℃进行 30分钟。聚合后,将聚合物浆液转移到蒸发皿里。高压釜壁和搅拌器表面非常干净。将溶剂蒸发回收产品,共得到 79*g* 聚合物,密度为 0.95 克/立方厘米,*MI* 为 0.6 分克/10 分钟并且未显示出结垢。

实施例 2

重复实施例 1 的过程 ,不同之处在于:*TMAL*/硅石反应后,在加入金属茂之前,将混合物温热,并于 24℃(75°*F*)保温 1 小时。*TMAL*/H_2O 的摩尔比是 0.91 ,共得 60 克密度为 0.95 克/立方厘米,*MI* 为 0.6 分克/10 分钟的聚合物,未显示结垢现象。

实施例 3

重复实施例 1,不同之处为:1)*Crosfield EP*—10*X* 硅胶(平均颗粒大小为 90 微米)含水 15.8%;2)230*ml**TMAL* 与 115*ml* 庚烷;3)在制备催化剂时 ,*TMAL*/硅石的反应温度为 25°*F*(—3.9℃)。*TMAL*/H_2O 的摩尔比是 0.92,共得 68*g* 聚合物,密度为 0.95 克/立方厘米,*MI* 是 0.6 分克/10 分钟,无明显结垢现象。

实施例 4

重复实施例 3,不同之处在于制备催化剂时,*TMAL*/硅石的反应温度为 10℃ (50°*F*),*TMAL*/H_2O 的摩尔比是 0.92,共得 53*g* 聚合物,密度为 0.95 克/立方厘米,*MI* 是 0.6 分克/10 分钟,无结垢。

实施例 5

重复实施例1，不同之处在于；在庚烷溶液中的金属茂加于烧瓶前，先与1*ml*TMAL(15%于庚烷中)反应。*TMAL/H₂O*的摩尔比是0.91。共得52*g*聚合物，密度为0.95克/立方厘米，*MI*为0.6分克/10分钟。有轻度反应器结垢。

实施例6

重复实施例1，不同之处在于：在制备催化剂时使用了平均颗粒大小为50微米的*D*—948硅胶。*TMAL/H₂O*的摩尔比是0.91。共得到88*g*聚合物，密度为0.95克/立方厘米，*MI*为0.6分克/10分钟，无结垢。

实施例7

重复实施例6，不同之处在于：在催化剂制备中使用的*TMAL*/硅石反应温度为—3.9℃(25°*F*)，*TMAL/H₂O*的摩尔比是0.91。共得103*g*聚合物，密度为0.95克/立方厘米，*MI*是0.6分克/10分钟，无结垢。

实施例8

将180*ml*在庚烷(15*wt.* %)中的*TMAL*溶液和90*ml*庚烷加入配有机械搅拌器的1升烧瓶中，冷却该溶液，并在7.2℃(45°*F*)保温。将40*g*含水12.5*wt*%的硅胶(*Davison D*—948平均颗粒大小为50微米)缓慢加入烧瓶。*TMAL/H₂O*的摩尔比是0.91，将0.9*g*溶于20*ml*庚烷中的(1,3—*BuMeCp*)₂*ZrCL*₂加进该容器中。混合物在74℃(165°*F*)反应一小时，反应结束用氮气吹扫干燥固体，制备完成便得到自由流动的固体。

将0.1*g*乙氧基化硬脂酰胺抗静电剂(商品名是*Witco*的*KamamineAS*—990)和100*ml*已烷加到150*ml*管形瓶中。*AS*—

990 完全溶于己烷溶液形成储液。

将 800*ml* 已烷加到 2 升干净高压釜中 。接着加入 4.0*ml* 上面制备的 *AS*— 990 储 液 ，再 在高压釜中加进 2.0*ml* 在庚烷中的 *TIBAL* 溶液(1.78*mmolAl*)。反应器加热到 85℃。然后将 125*mg* 上面制备的催化剂通过催化剂注入管加到高压釜里，催化剂由加压乙烯注入釜内，乙烯将釜内加压到总压力为 1034 千帕（表压）(150*psig*)。将乙烯进料调节器设置在 1034 千帕（表压）(150*psig*) 使乙烯连续输入釜中。聚合反 应在 85℃进行 30 分钟 。聚合完成后将聚合物浆液转移到蒸发皿 。釜壁和搅拌器表面十分干净 。让溶剂挥发，回收产品，共得到 41*g* 聚合物 ，密度为 0.95 克/立方厘米 ，*MI* 是 0.60 分克/10 分钟，无结垢。

实施例 9

重复实施例 8，不同之处在于高压釜中不加入 *AS*—990 溶液。聚合后检查反应器 ，显示出釜壁和搅拌器表面粘有聚合物 。共得 40*g* 聚合物，密度为 0.95 克/立方厘米，*MI* 是 0.60 分克/10 分钟。

对照实施例 10

将 220*ml* 在庚烷中的 *TMAL* 溶液 (15*wt*%)加入带有机械搅拌器的 1 升烧瓶中 ，冷却该溶液至 12℃ (55°*F*) 。将 40*g* 含水 12.5*wt*%的硅胶(*Davison D*—948 平均颗粒大小为 50 微米)缓慢加入烧瓶，温度提高到约 27℃ (80°*F*)。*TMAL*/H_2O 的摩尔比是 1.13。将 0.9*g* 溶于 20*ml* 庚烷的 (1,3—*BuMeCp*)$_2ZrCl_2$ 加进容器。混合物在 66℃(150°*F*)反应 1 小时 。反应结束时，用氮气吹扫干燥固体，制备完成便得到自由流动的固体。

重复在实施例 8 中使用的相同的聚合过程，但需使用以上制备

的催化剂。聚合后检查反应器显示出釜壁和搅拌器表面涂有厚厚一层聚合物，大多数产生的聚合物熔结在一起。仅得到18g密度为0.95克/立方厘米，*MI*是0.6分克/10分钟的聚合物。

实施例11

在制备以上二种催化剂的过程中，即本发明的实施例1和先有技术的对照实施例10，金属茂分别与各自有载体的活化剂在溶液中反应之后，让每个样品的淤浆混合物沉积，收集上清液进行元素分析。结果列于表1

表1

实施例	*TMA*/H_2O	*Al*	*Zr*
本发明例1	0.91	8*ppm*	8*ppm*
对比例10	1.13	17153*ppm*	99*ppm*

虽然本发明参考具体的实施方案进行了描述和阐明，但还应增加本领域普通技术的内容，即本发明适用于此处无需说明的一些变化。例如，将至少二种本发明的催化剂混合或将本发明的催化剂与本领域已知的其它任何催化剂或催化剂系统（如传统的齐格勒一纳塔催化剂或催化剂系统）一起使用都在本发明的范围之内。本发明的催化剂系统也可用于单反应器或串连反应器。本发明的有载体上的活化剂能够与任何金属茂或传统的齐格勒一纳塔催化剂一起使用。基于此原因，为了确定本发明的实际范围，应仅参考所附的权利要求书。