



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101935366 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 05

(21) 申请号 201010218124. 9

*C08L 23/04* (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 29

(30) 优先权数据

61/221, 222 2009. 06. 29 US

(71) 申请人 切弗朗菲利普化学公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 A·P·马西诺 R·E·默里 杨清

S·J·塞科拉 K·C·贾亚拉纳

W·B·蟠龙 E·丁 G·L·格拉斯

A·L·索伦伯格 T·H·西姆巴鲁克

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51) Int. Cl.

*C08F 10/00* (2006. 01)

*C08F 10/02* (2006. 01)

*C08F 4/6592* (2006. 01)

*C08F 4/659* (2006. 01)

*C08L 23/00* (2006. 01)

权利要求书 8 页 说明书 55 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于降低熔体指数和增加聚合物生产率的双  
茂金属催化剂体系

(57) 摘要

用于降低熔体指数和增加聚合物生产率的双  
茂金属催化剂体系, 本发明提供了双功能催化剂  
体系和采用这些双功能催化剂体系的聚合方法。  
公开的聚合方法可以较高的生产率生产烯烃聚合  
物, 且这些烯烃聚合物可具有较高的分子量和 /  
或较低的熔体指数。

1. 烯烃聚合方法,所述方法包括:

使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体在产生烯烃聚合物的聚合条件下接触,其中所述催化剂组合物包含催化剂组分 I、催化剂组分 II、活化剂-载体和有机铝化合物,

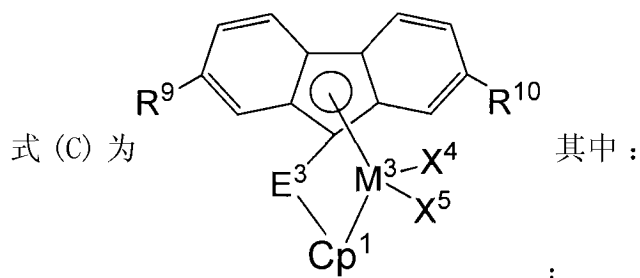
其中,通过该方法每小时生产的烯烃聚合物的量比在相同聚合条件下没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物的量大至少 10% ;

其中催化剂组分 I 包含:

具有式 (C) 的化合物;

具有式 (D) 的化合物;或

它们的任意组合,其中:



$M^3$  是 Zr 或 Hf ;

$X^4$  和  $X^5$  独立地是 F ;Cl ;Br ;I ;甲基 ;苄基 ;苯基 ;H ; $BH_4$  ; $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基 ;或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基,它们中任一个均具有多达 18 个碳原子 ;

$E^3$  是选自如下的桥连基团 :

具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,

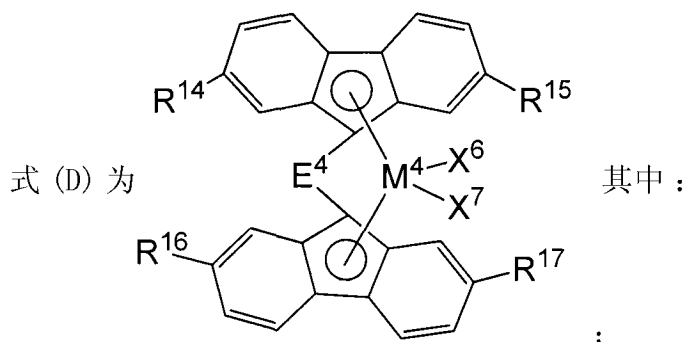
具有式  $> E^{3A}R^{7A}R^{8A}$  的桥连基团,其中  $E^{3A}$  是 C 或 Si, 以及  $R^{7A}$  和  $R^{8A}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基,

具有式  $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$  的桥连基团,其中  $R^{7B}$ 、 $R^{8B}$ 、 $R^{7C}$  和  $R^{8C}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基,或

具有式  $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$  的桥连基团,其中  $R^{7D}$ 、 $R^{8D}$ 、 $R^{7E}$  和  $R^{8E}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基 ;

$R^9$  和  $R^{10}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基 ;以及

$Cp^1$  是环戊二烯基或茚基,在  $Cp^1$  上的任意取代基是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基或烃基甲硅烷基 ;以及



$M^4$  是 Zr 或 Hf ;

$X^6$  和  $X^7$  独立地是 F ;Cl ;Br ;I ;甲基 ;苄基 ;苯基 ;H ; $BH_4$  ; $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基 ;或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基, 它们中任一个均具有多达 18 个碳原子 ;

$E^4$  是选自如下的桥连基团 :

具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,

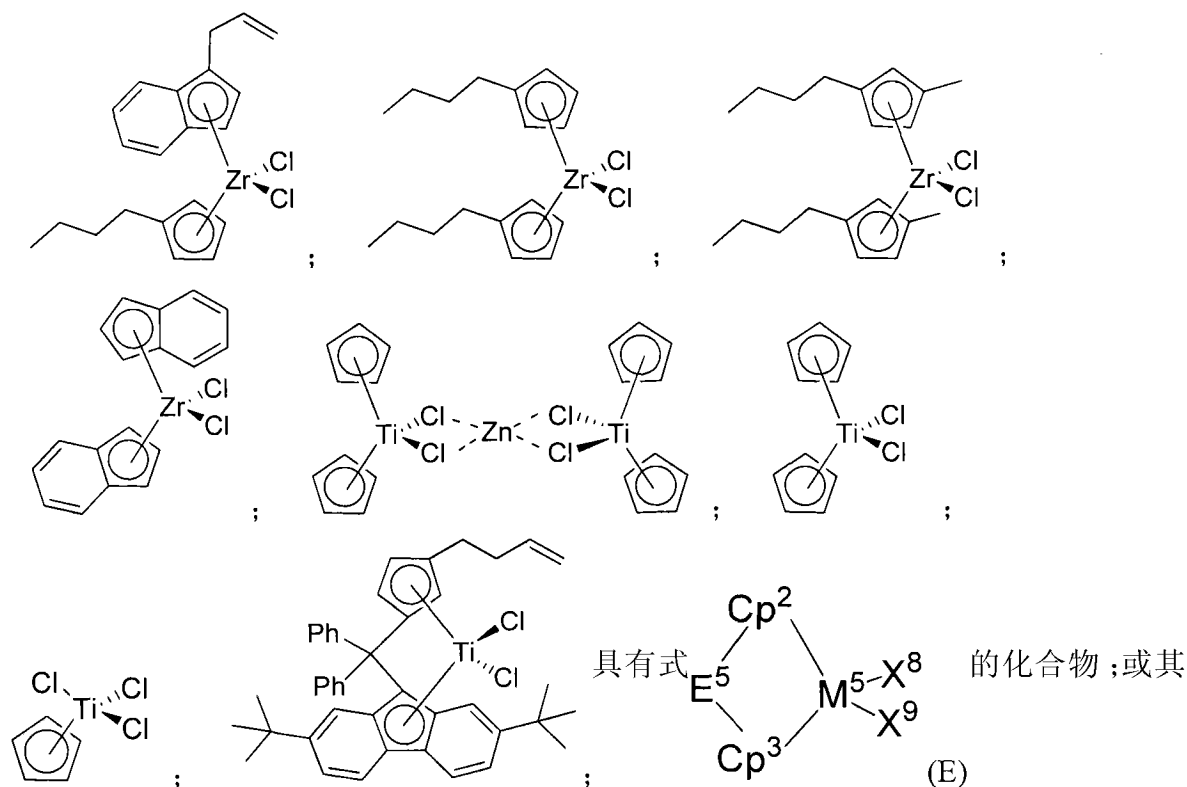
具有式  $> E^{4A}R^{12A}R^{13A}$  的桥连基团, 其中  $E^{4A}$  是 C 或 Si, 以及  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基,

具有式  $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$  的桥连基团, 其中  $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基, 或

具有式  $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$  的桥连基团, 其中  $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基 ;以及

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基 ;和

其中催化剂组分 II 包含 :



任意组合, 其中 :

$M^5$  是 Zr 或 Hf ;

$X^8$  和  $X^9$  独立地是 F ;Cl ;Br ;I ;甲基 ;苄基 ;苯基 ;H ; $BH_4$  ; $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基 ;或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基, 它们中任一个均具有多达 18 个碳原子 ;

$Cp^2$  和  $Cp^3$  独立地是环戊二烯基或茚基,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  上的任意取代基独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基 ;以及

$E^5$  是具有式  $-(CH_2)_n-$  的桥连基团, 其中 n 是 2 至 8 的整数, 包括 2 和 8。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中由所述方法每小时产生的烯烃聚合物的量比在相同聚

合条件下但没有催化剂组分 II 每小时获得的烯烃聚合物的量大大约 10% 至约 40%。

3. 权利要求 1 所述的方法, 其中:

由所述方法产生的烯烃聚合物的重均分子量 (Mw) 比在相同聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的重均分子量 (Mw) 大至少 10%; 或

由所述方法产生的烯烃聚合物的熔体指数 (MI) 比在相同聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的 MI 小至少 10%; 或

由所述方法产生的烯烃聚合物的较高熔体流动指数 (HLMI) 比在相同聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的 HLMI 小至少 10%; 或

其任意组合。

4. 权利要求 1 所述的方法, 其中:

由所述方法产生的烯烃聚合物的熔体指数范围为从约 0.1 至约 5g/10min; 或

由所述方法产生的烯烃聚合物的密度范围为从约 0.89 至约 0.94g/cm<sup>3</sup>; 或

两者。

5. 权利要求 1 所述的方法, 其中在所述催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比范围为约 6 : 1 至约 75 : 1。

6. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述聚合方法在氢存在的情况下、以约 10ppm 至约 200ppm 范围内的氢与烯烃单体重量比进行。

7. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述活化剂 - 载体包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物, 其中:

所述固体氧化物包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸铝、磷铝酸盐、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的混合氧化物、或它们的任何混合物; 以及

所述吸电子阴离子包括硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、磷钨酸根或其任意组合。

8. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述活化剂 - 载体包括氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅 - 氧化铝、氯化二氧化硅 - 氧化铝、溴化二氧化硅 - 氧化铝、硫酸化二氧化硅 - 氧化铝、氟化二氧化硅 - 氧化锆、氯化二氧化硅 - 氧化锆、溴化二氧化硅 - 氧化锆、硫酸化二氧化硅 - 氧化锆、氟化二氧化硅 - 二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂覆的氧化铝或其任意组合。

9. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述有机铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、二乙基乙醇铝、氯化二乙基铝或其任意组合。

10. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂组合物进一步包含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其任意组合。

11. 权利要求 1 所述的方法, 其中催化剂组分 I 包含具有式 (C) 的化合物, 和其中:

X<sup>4</sup> 和 X<sup>5</sup> 独立地为 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基;

E<sup>3</sup> 是选自下述的桥连基团:

环戊基或环己基基团,

具有式  $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$  的桥连基团,其中  $E^{3A}$  是 C 或 Si,  $R^{7A}$  和  $R^{8A}$  独立地为 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲基苯基或苄基,

具有式  $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$  的桥连基团,其中  $R^{7B}$ 、 $R^{8B}$ 、 $R^{7C}$  和  $R^{8C}$  独立地为 H 或甲基,或

具有式  $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$  的桥连基团,其中  $R^{7D}$ 、 $R^{8D}$ 、 $R^{7E}$  和  $R^{8E}$  独立地为 H 或甲基;和  $R^9$  和  $R^{10}$  独立地为 H 或叔丁基。

12. 权利要求 1 所述的方法,其中催化剂组分 I 包含具有式 (D) 的化合物,和其中:

$X^6$  和  $X^7$  独立地为 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基;

$E^4$  是选自下述的桥连基团:

环戊基或环己基基团,

具有式  $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$  的桥连基团,其中  $E^{4A}$  是 C 或 Si,  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  独立地为 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲基苯基,

具有式  $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$  的桥连基团,其中  $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  独立地为 H 或甲基,或

具有式  $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$  的桥连基团,其中  $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  独立地为 H 或甲基;和

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  独立地为 H 或叔丁基。

13. 权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂组合物包含活化剂-载体;有机铝化合物;仅一种具有式 (C) 或式 (D) 的化合物;和仅一种选自 MET-II-A、MET-II-B、MET-II-C、MET-II-D、MET-II-E、MET-II-F、MET-II-G、MET-II-H 或具有 (E) 的化合物的化合物。

14. 权利要求 1 所述的方法,其中所述方法在分批反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管状反应器、高压釜反应器或其组合中进行。

15. 权利要求 1 所述的方法,其中所述烯烃单体是乙烯,以及所述烯烃共聚单体包括丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯或其混合物。

16. 由权利要求 1 所述的方法生产的烯烃聚合物。

17. 包含权利要求 16 所述的烯烃聚合物的物品。

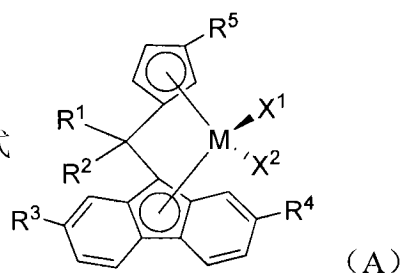
18. 一种烯烃聚合方法,所述方法包括:

使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体在生产烯烃聚合物的聚合条件下接触,其中所述催化剂组合物包含催化剂组分 I、催化剂组分 II、活化剂-载体和有机铝化合物,

其中通过所述方法每小时生产的烯烃聚合物的量比在相同聚合条件下但没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物的量大至少 10%;

其中在所述催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比范围为约 8 : 1 至约 15 : 1;

其中催化剂组分 I 包含具有式



的茂金属化合物,其中:

M 是 Zr 或 Hf ;

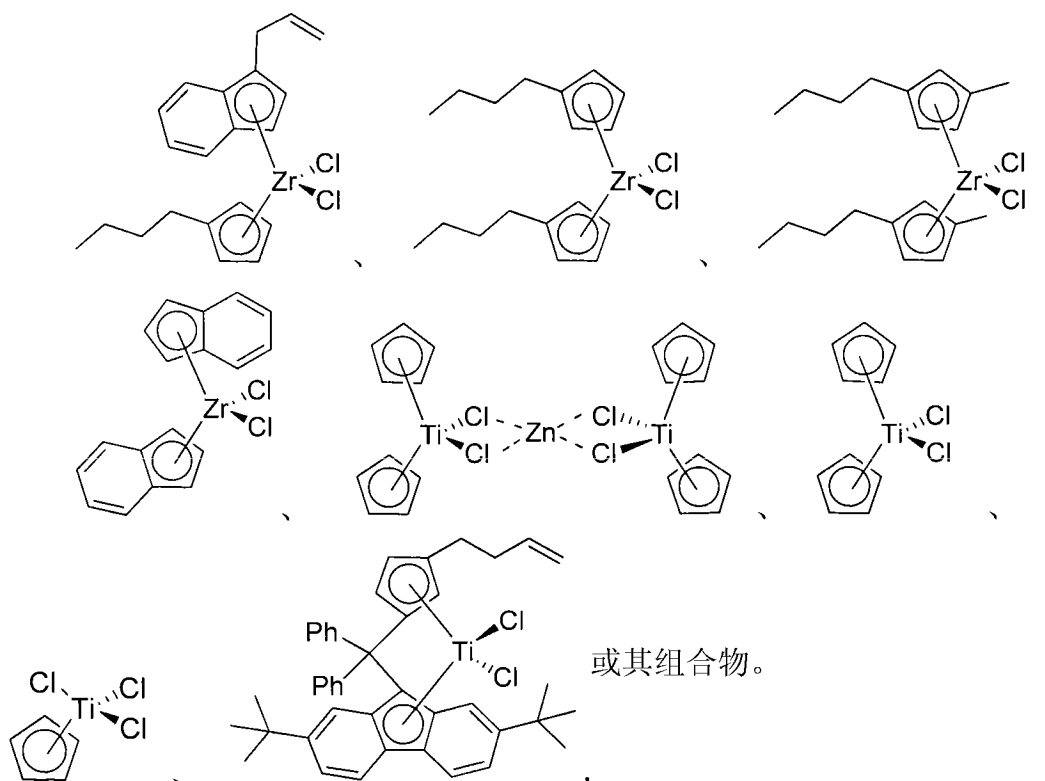
X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 可独立地为 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基 ;

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基、烯基或芳基基团 ;

R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地为 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基基团 ;和

R<sup>5</sup> 是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基或烯基基团 ;

其中催化剂组分 II 包含 :



其中所述活化剂-载体包括氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂覆的氧化铝或其任意组合 ;和

其中所述有机铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、二乙基乙醇铝、氯化二乙基铝,或其任何组合。

19. 权利要求 18 所述的方法,其中 :

X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 独立地为 Cl、苄基、苯基或甲基 ;

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、苄基或苯基 ;

$R^3$  和  $R^4$  独立地为 H 或叔丁基 ; 和

$R^5$  是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基或己烯基。

20. 烯烃聚合方法, 所述方法包括 :

使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体在产生烯烃聚合物的聚合条件下接触, 其中所述催化剂组合物包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和活化剂,

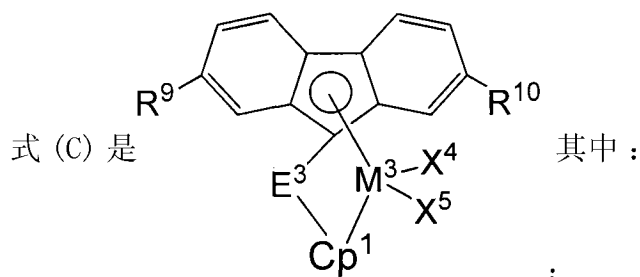
其中, 通过该方法每小时生产的烯烃聚合物的量比在相同聚合条件下但没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物的量大至少 10% ;

其中催化剂组分 I 包含 :

具有式 (C) 的化合物 ;

具有式 (D) 的化合物 ; 或

它们的任意组合, 其中 :



$M^3$  是 Zr 或 Hf ;

$X^4$  和  $X^5$  独立地是 F ; Cl ; Br ; I ; 甲基 ; 苄基 ; 苯基 ; H ;  $BH_4$  ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基 ; 或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基, 它们中任一个均具有多达 18 个碳原子 ;

$E^3$  是选自如下的桥连基团 :

具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,

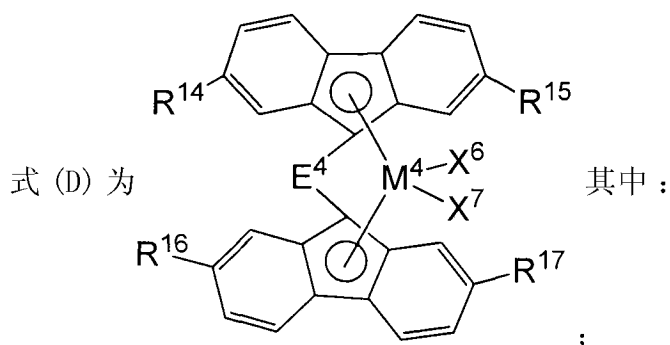
具有式  $> E^{3A}R^{7A}R^{8A}$  的桥连基团, 其中  $E^{3A}$  是 C 或 Si, 以及  $R^{7A}$  和  $R^{8A}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基,

具有式  $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$  的桥连基团, 其中  $R^{7B}$ 、 $R^{8B}$ 、 $R^{7C}$  和  $R^{8C}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基, 或

具有式  $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$  的桥连基团, 其中  $R^{7D}$ 、 $R^{8D}$ 、 $R^{7E}$  和  $R^{8E}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基 ;

$R^9$  和  $R^{10}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基 ; 以及

$Cp^1$  是环戊二烯基或茚基, 在  $Cp^1$  上的任意取代基是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基或烃基甲硅烷基 ; 以及



$M^4$  是 Zr 或 Hf ;

$X^6$  和  $X^7$  独立地是 F ; Cl ; Br ; I ; 甲基 ; 苄基 ; 苯基 ; H ;  $BH_4$  ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基 ; 或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基, 它们中任一个均具有多达 18 个碳原子 ;

$E^4$  是选自如下的桥连基团 :

具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,

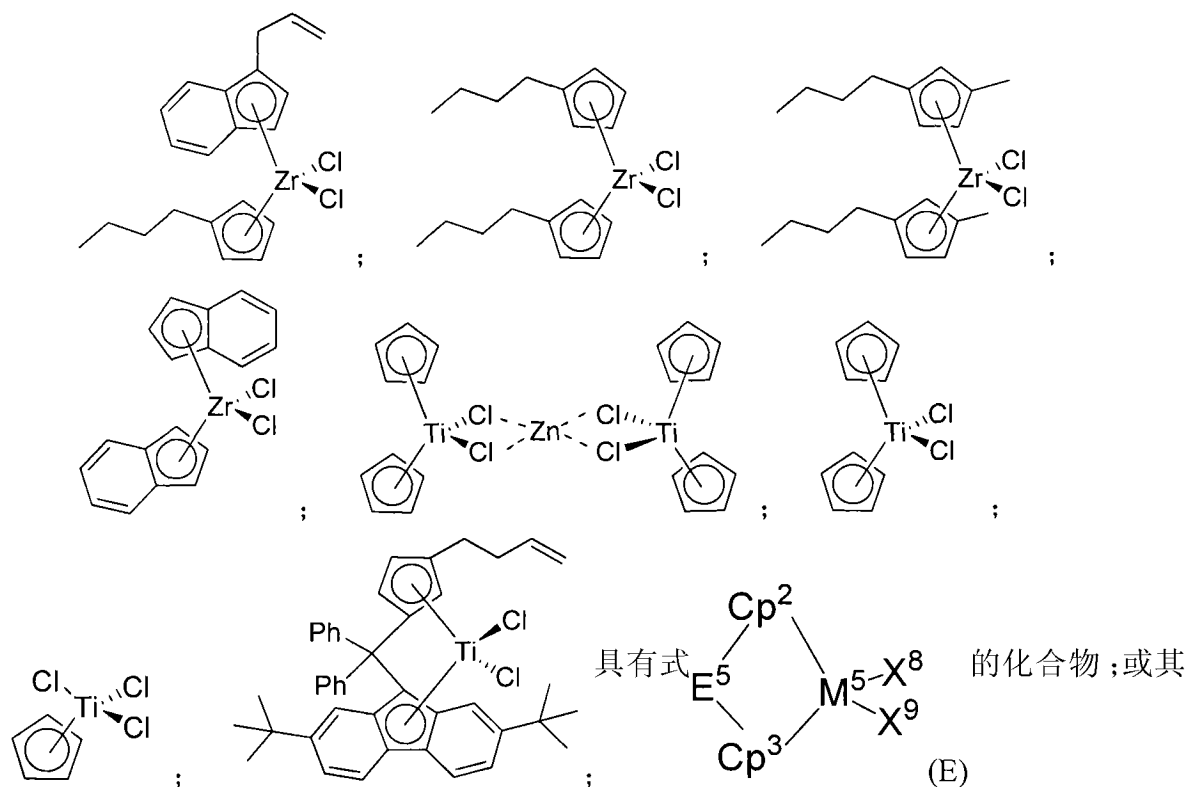
具有式  $> E^{4A}R^{12A}R^{13A}$  的桥连基团, 其中  $E^{4A}$  是 C 或 Si, 以及  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基,

具有式  $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$  的桥连基团, 其中  $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基, 或

具有式  $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$  的桥连基团, 其中  $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基 ; 以及

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基 ;

催化剂组分 II 包含 :



任意组合, 其中 :

$M^5$  是 Zr 或 Hf ;

$X^8$  和  $X^9$  独立地是 F ; Cl ; Br ; I ; 甲基 ; 苄基 ; 苯基 ; H ;  $BH_4$  ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基 ; 或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基, 它们中任一个均具有多达 18 个碳原子 ;

$Cp^2$  和  $Cp^3$  独立地是环戊二烯基或茚基,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  上的任意取代基独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基 ; 以及

$E^5$  是具有式  $-(CH_2)_n-$  的桥连基团, 其中 n 是 2 至 8 的整数, 包括 2 和 8 ; 以及

所述活化剂包括活化剂 - 载体、铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离



子化合物或其任意组合。

## 用于降低熔体指数和增加聚合物生产率的双茂金属催化剂体系

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求 2009 年 6 月 29 日提交的美国临时申请序列号 61/221, 222 的权益, 其全部内容在此并入以供参考。

### 背景技术

[0003] 本发明一般地涉及烯烃聚合催化、茂金属催化剂组合物、烯烃聚合及共聚合的方法和聚烯烃的领域。借助某些催化剂体系和聚合工艺, 很难生产具有高分子量或低熔体指数的聚烯烃。进一步地, 在可生产高分子量或低熔体指数聚合物的情况下, 通常不得不降低商用聚合反应器中的生产率。

[0004] 因此, 使用基于茂金属的催化剂体系, 以商业化可行的生产率生产聚烯烃是有利的, 在该催化剂体系中可生产高分子量或低熔体指数的聚合物。因此, 这些正是本发明目的所在。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明公开了采用双功能催化剂体系以提高的生产率生产具有较高分子量、较低熔体指数的聚合物的聚合方法。这些聚合方法可包括:

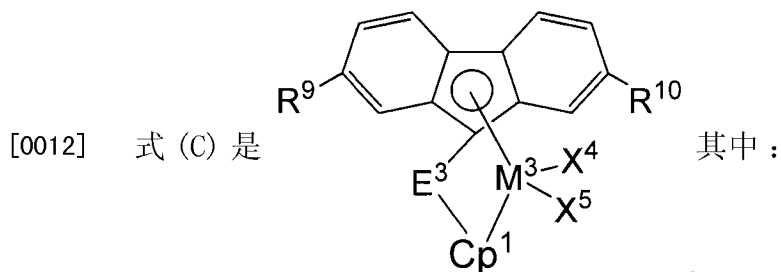
[0007] 使催化剂组合物与烯烃单体和任选地与烯烃共聚单体在聚合条件下接触, 从而生产烯烃聚合物,

[0008] 其中该催化剂组合物包含催化剂组分 I、催化剂组分 II, 和活化剂。

[0009] 在一方面, 通过该方法每小时生产的烯烃聚合物量比在相同的聚合条件下, 但在没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物量大至少 10%。

[0010] 在另一方面, 通过该方法生产的烯烃聚合物重均分子量 (Mw) 比在相同的聚合条件下, 但在没有催化剂组分 II 的情况下获得的烯烃聚合物重均分子量 (Mw) 大至少 10%。

[0011] 在本发明的这些及其他方面, 催化剂组分 I 可包含具有式 (C) 的茂金属化合物、具有式 (D) 的茂金属化合物, 或其任何组合, 其中:



[0013]  $M^3$  是 Zr 或 Hf;

[0014]  $X^4$  和  $X^5$  独立地为 F; Cl; Br; I; 甲基; 苄基; 苯基; H;  $BH_4$ ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基基团; 或其中任何一个具有多达 18 个碳原子的羟氧基、羟基氨基基团、或烷基甲硅烷基基团;

[0015]  $E^3$  是桥连基团, 其选自:

[0016] 具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,

[0017] 具有式  $>E^{3A}R^{7A}R^{8A}$  的桥连基团, 其中  $E^{3A}$  是 C 或 Si,  $R^{7A}$  和  $R^{8A}$  独立地为 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基基团,

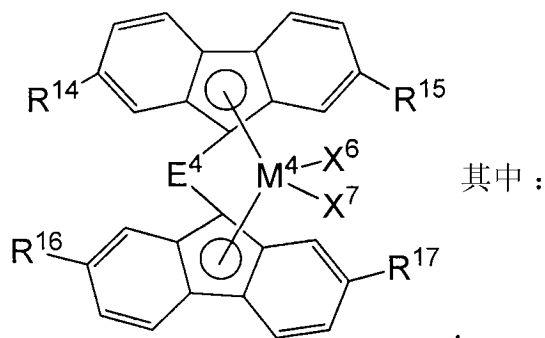
[0018] 具有式  $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$  的桥连基团, 其中  $R^{7B}$ 、 $R^{8B}$ 、 $R^{7C}$  和  $R^{8C}$  独立地为 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基基团, 或

[0019] 具有式  $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$  的桥连基团, 其中  $R^{7D}$ 、 $R^{8D}$ 、 $R^{7E}$  和  $R^{8E}$  独立地为 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基基团 ;

[0020]  $R^9$  和  $R^{10}$  独立地为 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基基团 ; 和

[0021]  $Cp^1$  是环戊二烯基或茚基基团,  $Cp^1$  上的任何取代基是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基或烃基甲硅烷基基团 ; 和

[0022] 式 (D) 是



[0023]  $M^4$  是 Zr 或 Hf ;

[0024]  $X^6$  和  $X^7$  独立地为 F ; Cl ; Br ; I ; 甲基 ; 苄基 ; 苯基 ; H ;  $BH_4$  ;  $OBBr_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基基团 ; 或其中任何一个具有多达 18 个碳原子的烃氧基、烃基氨基基团、或烃基甲硅烷基基团 ;

[0025]  $E^4$  是桥连基团, 其选自 :

[0026] 具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,

[0027] 具有式  $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$  的桥连基团, 其中  $E^{4A}$  是 C 或 Si,  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  独立地为 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基基团,

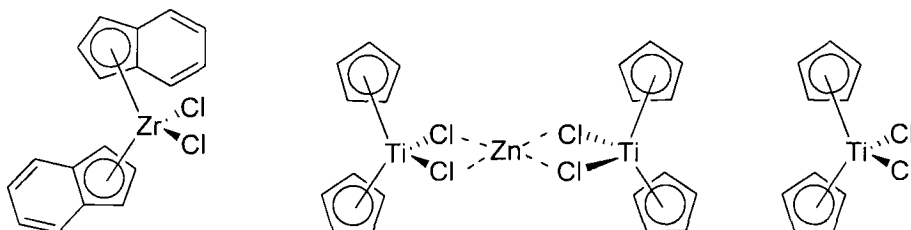
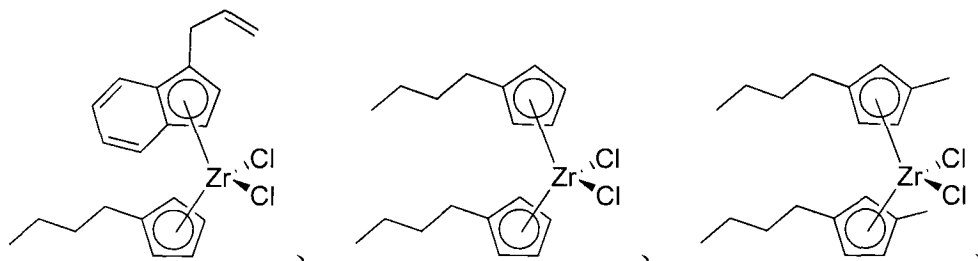
[0028] 具有式  $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$  的桥连基团, 其中  $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  独立地为 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基基团, 或

[0029] 具有式  $-SiR^{12D}R^{13D}-SiR^{12E}R^{13E}-$  的桥连基团, 其中  $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  独立地为 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基基团 ; 和

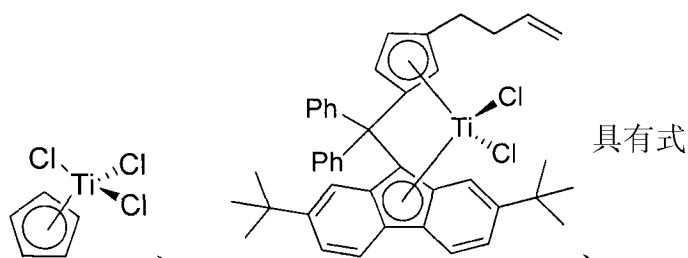
[0030]  $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  独立地为 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基基团。

[0031] 另外, 该催化剂组合物包含催化剂组分 II, 其可包含下面化合物中的一种或更多 :

[0032]

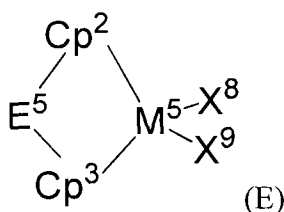


[0033]



具有式

[0034]



的化合物,或其任何组合,其中:

(E)

[0035]  $M^5$  是 Zr 或 Hf ;

[0036]  $X^8$  和  $X^9$  独立地为 F ;Cl ;Br ;I ;甲基 ;苄基 ;苯基 ;H ; $BH_4$  ; $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基基团 ;或其中任何一个具有多达 18 个碳原子的羟氧基、烷基氨基基团、或烷基甲硅烷基基团 ;

[0037]  $Cp^2$  和  $Cp^3$  独立地为环戊二烯基或茚基,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  上的任何取代基独立地为 H 或具有多达 18 个碳原子的烷基 ;和

[0038]  $E^5$  是具有式  $-(CH_2)_n-$  的桥连基团, 其中 n 是 2-8 的整数, 并包括 2 和 8 在内。

[0039] 使用这些催化剂体系——其可产生均聚物、共聚物和类似物, 由烯烃聚合生产的聚合物可用于生产各种制品。

[0040] 附图简述

[0041] 图 1 显示了本文描述的一些茂金属化合物的结构和缩写。

[0042] 定义

[0043] 为了更清楚地定义本文所用的术语, 提供了下面的定义。当在本文中被引入作为参考的任何文件所提供的任何定义或用法与本文所提供的定义或用法相冲突时, 遵循本文所提供的定义或用法。

[0044] 术语“聚合物 (polymer)”在本文中一般用来包括烯烃均聚物、共聚物、三元共聚物等等。共聚物衍生自烯烃单体和一个烯烃共聚单体, 而三元共聚物衍生自烯烃单体和两个

烯烃共聚单体。因此，“聚合物”包括衍生自本文公开的任意烯烃单体和共聚单体（或多个）的共聚物、三元共聚物等。类似地，乙烯聚合物将包括乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯三元共聚物等等。作为实例，烯烃共聚物，如乙烯共聚物，可以衍生自乙烯和共聚单体，如 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。如果单体和共聚单体分别是乙烯和 1-己烯，则所得到的聚合物将被归类为乙烯/1-己烯共聚物。

[0045] 同样地，术语“聚合 (polymerization)”的范围包括均聚合、共聚、三元共聚等等。因此，共聚方法将包括使一种烯烃单体（例如，乙烯）和一种烯烃共聚单体（例如，1-己烯）接触，以产生共聚物。

[0046] 本公开中的氢可以指用于聚合方法中的氢 ( $H_2$ ) 或在本文公开的茂金属化合物上存在的氢原子 (H)。当用来指氢原子时，氢将被显示为“H”，而如果意图是公开氢在聚合方法中的应用，则其将被简称为“氢”。

[0047] 术语“助催化剂”一般用于指可以构成催化剂组合物的一种组分的有机铝化合物。此外，当与活化剂-载体外一起使用时，“助催化剂”可指催化剂组合物的其它组分，包括但不限于如本文所公开的铝氧烷 (aluminoxanes)、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物。可以使用术语“助催化剂”，而不管化合物的真正功能或化合物可以起作用的任何化学机理。在本发明的一个方面，术语“助催化剂”用于区分催化剂组合物的该组分与茂金属化合物（一种或多种）。

[0048] 术语“化学处理的固体氧化物”、“活化剂-载体”、“处理的固体氧化物化合物”及类似物在本文中被用于表示相对高孔隙率的固体无机氧化物，其表现路易斯酸性或布朗斯特德酸性性质，并且其已经用吸电子组分一般为阴离子处理，且其被煅烧。吸电子组分一般为吸电子阴离子源化合物。因此，化学处理的固体氧化物化合物包括至少一种固体氧化物与至少一种吸电子阴离子源化合物的煅烧接触产物。一般地，化学处理的固体氧化物包括至少一种酸性固体氧化物化合物。术语“载体”和“活化剂-载体”不被用于暗示这些组分是惰性的，并且该类组分不应当被认为是催化剂组合物的惰性组分。本发明的活化剂-载体可以是化学处理的固体氧化物。术语“活化剂”，如本文使用的，一般指能够将茂金属组分转变成可以聚合烯烃的催化剂或将茂金属组分和向茂金属提供可活化配体（例如烷基或氢负离子）——当茂金属化合物没有包含这类配体时——的组分的接触产物转变成可以聚合烯烃的催化剂的物质。使用该术语，而不管实际的活化机制。说明性的活化剂包括活化剂-载体、铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物及类似物。如果用于不存在活化剂-载体的催化剂组合物中，铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物一般被称为活化剂。如果催化剂组合物含有活化剂-载体，则铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐及电离化离子物质通常被称为助催化剂。

[0049] 术语“氟有机硼化合物”以其通常的含义被使用，指的是形式为  $BY_3$  的中性化合物。术语“氟有机硼酸盐化合物”也具有其通常的意义，指的是形式为  $[阳离子]^+[BY_4]^-$  的氟有机硼化合物的单阴离子盐，其中 Y 代表氟化有机基团。这些类型的物质一般地以及总称为“有机硼或有机硼酸盐化合物”。

[0050] 术语“茂金属”，如本文所用，描述了包含至少一个  $\eta^3$  至  $\eta^5$ -环二烯基型部分的化合物，其中  $\eta^3$  至  $\eta^5$ -环二烯基部分包括环戊二烯基配体、茚基配体、芴基配体及类似物，包括这些中的任何一个的部分饱和或取代衍生物或类似物。在这些配体上的可能的取代基可

包括氢,因此,本发明包括部分饱和的配体,如四氢茛基、四氢苻基、八氢苻基、部分饱和的茛基、部分饱和的苻基、取代的部分饱和的茛基、取代的部分饱和的苻基及类似物。在一些上下文中,茂金属被简单地称为“催化剂”,如同术语“助催化剂”在本文中用于指例如有机铝化合物。

[0051] 术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”及类似术语不取决于要求保护的催化剂组合物/混合物/系统最初组分的接触或反应得到的实际产物或组合物;活性催化位点的性质;或者在组合用于制备预接触混合物的助催化剂、茂金属化合物(一种或多种)、任何烯烃单体,或者活化剂(例如,活化剂-载体)组分之后它们的历程。因此,术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”及类似术语包括组合物的最初起始组分,以及可以通过使这些最初起始组分接触而得到任何产物(一种或多种),并且这可以包括异相和均相催化剂系统或组合物。

[0052] 术语“接触产物”在本文中用来描述这样的组合物,其中组分在一起以任何顺序、任何方式接触任意长的时间。例如,组分可以通过掺合或混合进行接触。另外,任何组分的接触可以在本文所述的组合物中任何其它组分存在或不存在下发生。组合另外的物质或组分可以通过任何合适的方法进行。另外,术语“接触产物”包括混合物、掺合物、溶液、淤浆、反应产物等、或其组合。尽管“接触产物”可包括反应产物,但是并没有要求各组分相互发生反应。类似地,术语“接触”在本文中用来指可以被掺合、混合、制浆、溶解、反应、处理或以一些其它方式另外接触的物质。

[0053] 术语“预接触(precontacted)”混合物在本文中被用于描述接触第一段时间的催化剂组分的第一混合物,该接触在所述第一混合物被用于形成接触第二段时间的催化剂组分的“后接触”混合物或第二混合物之前进行。一般地,预接触混合物描述了茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体(或多种单体)和有机铝化合物(或多种化合物)的混合物,然后该混合物与活化剂-载体(一种或多种)和任选的另外的有机铝化合物接触。因此,预接触描述了被用于相互接触的组分,但是该接触是在与第二、后接触混合物中的组分接触之前进行的。因此,本发明有时可以区分用于制备预接触混合物的组分和该混合物已被制备后的该组分。例如,根据本说明书,一旦预接触的有机铝化合物与茂金属化合物(一种或一种以上)和烯烃单体接触,该预接触的有机铝化合物反应而形成与用于制备预接触混合物的不同有机铝化合物不同的至少一种化合物、组成(formulation)或结构。在这种情况下,预接触有机铝化合物或组分被描述为包括用于制备预接触混合物的有机铝化合物。

[0054] 另外,预接触混合物可以描述茂金属化合物(一种或多种)和有机铝化合物(一种或多种)的混合物,然后使该混合物与活化剂-载体(一种或多种)接触。该预接触混合物还可以描述茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体(一种或多种)和活化剂-载体(一种或多种)的混合物,然后使该混合物与有机铝助催化剂化合物或多种化合物接触。

[0055] 类似地,术语“后接触(postcontacted)”混合物在本文中被用于描述催化剂组分的第二混合物,所述催化剂组分被接触第二段时间期间,并且,其组成之一是被接触第一段时间期间的催化剂组分的“预接触”混合物或第一混合物。一般地,术语“后接触(postcontacted)”混合物在此被用于描述茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体(一种或多种)、有机铝化合物(一种或多种)和活化剂-载体(一种或多种)的混合物,其是通过使部分这些组分的预接触混合物与被加入来组成后接触混合物的任何另外的组分接触而

形成的。通常,活化剂-载体包含化学处理的固体氧化物。比如,被加入而组成后接触混合物的另外的组分可以是化学处理的固体氧化物(一种或多种),并且任选地可以包括有机铝化合物,其与被用于制备预接触混合物的有机铝化合物相同或者不同,如在此所述。因此,本发明有时也可以区分被用于制备后接触混合物的组分与混合物已经被制备之后的该组分。

[0056] 尽管类似或等价于在此所述的那些的任何方法、设备和材料可以被用在本发明的实践或试验中,但一般的方法、设备和材料在此被描述。

[0057] 在此所提及的所有出版物和专利在此被引入作为参考,目的是描述和公开例如在所述出版物中所描述的结构和方法学,其可能结合目前所述的发明被使用。贯穿全文所讨论的出版物被提供,仅仅因为它们在本发明的申请日之前公开。此处没有什么可以被解释为承认:由于这些现有发明,本发明人无权占先于这些公开文献。

[0058] 对于在此所公开的任何具体化合物而言,所呈现的一般或具体结构也包括所有的构象异构体、位置异构体(regioisomers)和立体异构体,它们可以产生自特定取代基组,除非另有说明。类似地,除非另有说明,所述一般或具体结构也包括所有的对映体、非对映体和无论是处于对映体形式或外消旋形式的其它旋光异构体,以及立体异构体的混合物,如技术人员所公认的。

[0059] 在本发明中申请人公开了几种类型的范围。这些包括但不限于原子数的范围、重量比的范围、摩尔比的范围、温度的范围等等。当申请人公开或要求保护任一类型的范围时,申请人的意图是单独地公开或要求保护该范围可合理包括的每一个可能的数,其包括范围的端点以及任意子范围和其中包括的子范围的组合。例如,当申请人公开或要求保护具有一定数目碳原子的化学部分时,申请人的意图是单独地公开或要求保护该范围可包括的每一个可能的数,这与本文的公开内容相一致。例如,如本文所用,公开内容——部分是 $C_1$ - $C_{12}$  烷基或换句话说具有1至12个碳原子的烷基——是指独立地选自这样的烷基的部分,所述烷基具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12个碳原子,以及这两个数之间的任何范围(例如, $C_1$ - $C_6$  烷基),并且还包括这两个数之间范围的任何组合(例如, $C_2$ - $C_4$  和  $C_6$ - $C_8$  烷基)。

[0060] 类似地,对于在本发明一方面中所提供的催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比来说,另一代表性实例如下。通过公开催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比在约 7 : 1 至约至约 50 : 1 的范围内,申请人的目的在于详述该摩尔比可以是约 7 : 1、约 8 : 1、约 9 : 1、约 10 : 1、约 11 : 1、约 12 : 1、约 13 : 1、约 14 : 1、约 15 : 1、约 16 : 1、约 17 : 1、约 18 : 1、约 19 : 1、约 20 : 1、约 21 : 1、约 22 : 1、约 23 : 1、约 24 : 1、约 25 : 1、约 26 : 1、约 27 : 1、约 28 : 1、约 29 : 1、约 30 : 1、约 31 : 1、约 32 : 1、约 33 : 1、约 34 : 1、约 35 : 1、约 36 : 1、约 37 : 1、约 38 : 1、约 39 : 1、约 40 : 1、约 41 : 1、约 42 : 1、约 43 : 1、约 44 : 1、约 45 : 1、约 46 : 1、约 47 : 1、约 48 : 1、约 49 : 1,或约 50 : 1。另外,该摩尔比可以在约 7 : 1 至约至约 50 : 1 的任何范围内(例如,该摩尔比在约 8 : 1 至约至约 15 : 1 的范围内),且这也包括约 7 : 1 和约 50 : 1 之间范围的任何组合(例如,该摩尔比在约 7 : 1 至约至约 15 : 1 范围或约 20 : 1 至约至约 30 : 1 范围内)。同样地,在此公开的所有其他范围应当以与这两个例子相似的方式解释。

[0061] 如果由于任何原因申请人选择主张小于公开内容的全部量以便例如解决申请人在提交该申请的时候可能没有注意到一篇参考文献的话,申请人保留将任何这种组中的任何单个成员包括该组内的任何子范围或子范围的组合限定在外或排除的权利,该权利可以按照一范围或以任何类似的方式进行主张。此外,如果由于任何原因申请人选择主张小于公开内容的全部量以便例如解决申请人在提交该申请的时候可能没有注意到一篇参考文献的话,申请人保留将任何单个取代基、类似物、化合物、配体、结构、或其组,或者所请求保护组中的任何成员限定在外或排除的权利。

[0062] 除非另有指明,术语“一个 (a)”、“一个 (an)”、“所述”等意图包括复数替换物,例如,至少一个。比如,“一个活化剂-载体 (an activator-support)”、“一个有机铝化合物 (an organoaluminum compound)”或“一个茂金属化合物 (a metallocene compound)”的公开意指分别包括一个活化剂-载体、有机铝化合物或茂金属化合物,或者一个以上活化剂-载体、有机铝化合物或茂金属化合物的混合物或组合。

[0063] 尽管按照“包含”各种组分或步骤描述了组合物和方法,但组合物和方法也可以“基本上由各种组分或步骤组成”或“由各种组分或步骤组成”。例如,本发明的催化剂组合物可以包含 (i) 催化剂组分 I、(ii) 催化剂组分 II、(iii) 活化剂-载体和 (iv) 有机铝化合物;可选地,可以基本上由;或可选地,可以由;(i) 催化剂组分 I、(ii) 催化剂组分 II、(iii) 活化剂-载体和 (iv) 有机铝化合物组成。

[0064] 发明详述

[0065] 本发明一般涉及催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、应用催化剂组合物聚合烯烃的方法、应用此类催化剂组合物生产的聚合物树脂和应用这些聚合物树脂生产的制品。在一个方面,本发明涉及烯烃聚合方法,所述方法包括:

[0066] 使催化剂组合物与烯烃单体和任选地与烯烃共聚单体在聚合条件下接触,从而生产烯烃聚合物,

[0067] 其中该催化剂组合物包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和活化剂(例如,活化剂-载体和任选的有机铝化合物),和

[0068] 其中通过该方法每小时生产的烯烃聚合物量比在相同的聚合条件下,但在没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物量大至少 10%。

[0069] 在另一方面,提供了烯烃聚合方法,以及在该方面,所述方法包括:

[0070] 使催化剂组合物与烯烃单体和任选地与烯烃共聚单体在产生烯烃聚合物的聚合条件下接触,

[0071] 其中所述催化剂组合物包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和活化剂(例如,活化剂-载体和任选的有机铝化合物),和

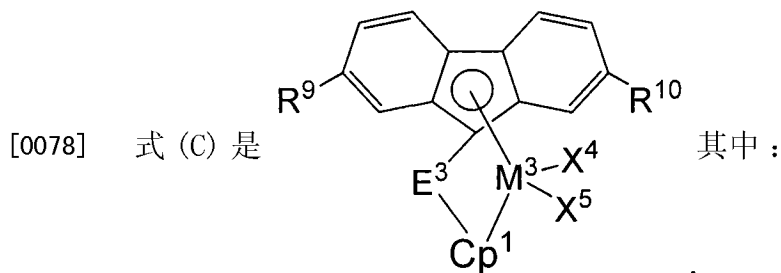
[0072] 其中通过该方法生产的烯烃聚合物的重均分子量 (Mw) 比在相同聚合条件下,但在没有催化剂组分 II 的情况下获得的烯烃聚合物的重均分子量 (Mw) 大至少 10%。

[0073] 催化剂组分 I

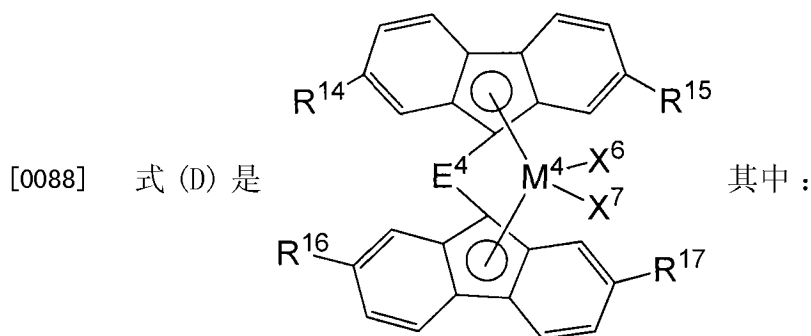
[0074] 在本发明聚合方法中,该催化剂组合物包含催化剂组分 I。一般地,催化剂组分 I 包含桥连的茂金属化合物,该茂金属化合物包含至少一个茱基基团,例如茱基基团和环戊二烯基团、茱基基团和茱基基团、两个茱基基团等。在本发明的一些方面,催化剂组分 I 可包含:



- [0075] 具有式 (C) 的茂金属化合物、  
 [0076] 具有式 (D) 的茂金属化合物, 或  
 [0077] 其任何组合。



- [0079]  $M^3$  是 Zr 或 Hf ;  
 [0080]  $X^4$  和  $X^5$  独立地是 F ; Cl ; Br ; I ; 甲基 ; 苄基 ; 苯基 ; H ;  $BH_4$  ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基 ; 或烃氧基 (hydrocarbyloxy group)、烃基氨基或烃基甲硅烷基, 其中任一基团均具有多达 18 个碳原子 ;  
 [0081]  $E^3$  是选自下述的桥连基团 :  
 [0082] 具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,  
 [0083] 具有式  $> E^{3A}R^{7A}R^{8A}$  的桥连基团, 其中  $E^{3A}$  是 C 或 Si, 以及  $R^{7A}$  和  $R^{8A}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基,  
 [0084] 具有式  $-CR^{7B}R^{8B}-CR^{7C}R^{8C}-$  的桥连基团, 其中  $R^{7B}$ 、 $R^{8B}$ 、 $R^{7C}$  和  $R^{8C}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基, 或  
 [0085] 具有式  $-SiR^{7D}R^{8D}-SiR^{7E}R^{8E}-$  的桥连基团, 其中  $R^{7D}$ 、 $R^{8D}$ 、 $R^{7E}$  和  $R^{8E}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基 ;  
 [0086]  $R^9$  和  $R^{10}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基 ; 以及  
 [0087]  $Cp^1$  是环戊二烯基或茚基, 在  $Cp^1$  上的任意取代基是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基或烃基甲硅烷基。



- [0089]  $M^4$  是 Zr 或 Hf ;  
 [0090]  $X^6$  和  $X^7$  独立地为 F ; Cl ; Br ; I ; 甲基 ; 苄基 ; 苯基 ; H ;  $BH_4$  ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基基团 ; 或其中任何一个具有多达 18 个碳原子的烃氧基、烃基氨基基团、或烃基甲硅烷基基团 ;  
 [0091]  $E^4$  是桥连基团, 其选自 :  
 [0092] 具有多达 18 个碳原子的环状或杂环桥连基团,  
 [0093] 具有式  $> E^{4A}R^{12A}R^{13A}$  的桥连基团, 其中  $E^{4A}$  是 C 或 Si,  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  独立地为 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基基团,

[0094] 具有式  $-\text{CR}^{12\text{B}}\text{R}^{13\text{B}}-\text{CR}^{12\text{C}}\text{R}^{13\text{C}}-$  的桥连基团,其中  $\text{R}^{12\text{B}}$ 、 $\text{R}^{13\text{B}}$ 、 $\text{R}^{12\text{C}}$  和  $\text{R}^{13\text{C}}$  独立地为 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基基团,或

[0095] 具有式  $-\text{SiR}^{12\text{D}}\text{R}^{13\text{D}}-\text{SiR}^{12\text{E}}\text{R}^{13\text{E}}-$  的桥连基团,其中  $\text{R}^{12\text{D}}$ 、 $\text{R}^{13\text{D}}$ 、 $\text{R}^{12\text{E}}$  和  $\text{R}^{13\text{E}}$  独立地为 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基基团;和

[0096]  $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$  和  $\text{R}^{17}$  独立地为 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基基团。

[0097] 除非另有规定,上面的式 (C) 和 (D)、本文公开的任意其它结构式和本文公开的任意茂金属种类没有被设计来显示不同部分的立体化学或异构定位 (isomeric positioning) (例如,这些式不意图显示顺式或反式异构体,或 R 或 S 非对映异构体)——尽管这些式和 / 或结构考虑和包括这些化合物。

[0098] 烃基在本文中用来说明烃基基团 (hydrocarbon radical group),其包括但不限于芳基、烷基、环烷基、烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基等,并且包括其所有的取代的、未取代的、直链和 / 或支链衍生物。除非另有指明,本发明的烃基通常包含多达约 18 个碳原子。在另一方面,烃基可以具有多达 12 个碳原子,比如,多达 10 个碳原子、多达 8 个碳原子或多达 6 个碳原子。因此烃氧基一般用来包括烷氧基 (alkoxide) 和芳氧基 (aryloxy) 基团,并且这些基团可以包含多达约 18 个碳原子。烷氧基和芳氧基基团 (即,烃氧基) 的说明性和非限制性实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、取代的苯氧基等。术语烃基氨基一般用来统指烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基和二芳基氨基。除非另有指明,本发明的烃基氨基包含多达约 18 个碳原子。烃基甲硅烷基包括但不限于烷基甲硅烷基、烯基甲硅烷基、芳基甲硅烷基、芳基烷基甲硅烷基等等,它们具有多达约 18 个碳原子。例如,说明性烃基甲硅烷基基团可以包括三甲基甲硅烷基和苯基辛基甲硅烷基。这些烃氧基、烃基氨基和烃基甲硅烷基可以具有多达 12 个碳原子;可选地,多达 10 个碳原子;或在本发明的其它方面中,可选地,多达 8 个碳原子。

[0099] 除非另有指明,本文描述的烷基和烯基基团意图包括给定部分的所有直链或支链的结构异构体;例如,所有对映异构体和所有非对映异构体均包括在该定义内。作为实例,除非另有指明,术语丙基含义包括正丙基和异丙基,而术语丁基含义包括正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基等等。比如,辛基异构体的非限制性实例包括 2-乙基己基和新辛基。可以用于本发明的烷基的适合的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等等。在本发明范围内的烯基的说明性实例包括但不限于乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基等等。烯基可以是末端烯基,但这不是必要条件。比如,特定的烯基取代基可以包括但不限于 3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基、6-庚烯基、7-辛烯基、3-甲基-3-丁烯基、4-甲基-3-戊烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-4-戊烯基等等。

[0100] 在本公开中,芳基含义包括芳基和芳基烷基,并且这些包括但不限于苯基、烷基取代的苯基、萘基、烷基取代的萘基、苯基取代的烷基、萘基取代的烷基等等。因此,可以用于本发明的这些“芳基”部分的非限制性实例包括苯基、甲苯基、苄基、二甲基苯基、三甲基苯基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、丙基-2-苯乙基等等。除非另有指明,本文中使用的任意取代的芳基部分含义包括所有位置异构体;例如,术语甲苯基含义包括任意可能的取代基位置,即,邻位、间位或对位。

[0101] 在式 (C) 中, $\text{M}^3$  是 Zr 或 Hf。 $\text{X}^4$  和  $\text{X}^5$  可以独立地是 F;Cl;Br;I;甲基;苄基;苯基;

H;BH<sub>4</sub>;OBR<sub>2</sub>或SO<sub>3</sub>R,其中R是烷基或芳基;或炔氧基、炔基氨基或炔基甲硅烷基。炔氧基、炔基氨基、炔基甲硅烷基和R可以具有多达18个碳原子,或可选地,多达12个碳原子。

[0102] X<sup>4</sup>和X<sup>5</sup>可以独立地是F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基。例如,在本发明的一个方面,X<sup>4</sup>和X<sup>5</sup>独立地是Cl、苄基、苯基或甲基。在另一方面,X<sup>4</sup>和X<sup>5</sup>独立地是苄基、苯基或甲基。还有,在另一方面,X<sup>4</sup>和X<sup>5</sup>都可以是Cl;可选地,X<sup>4</sup>和X<sup>5</sup>都可以是苄基;可选地,X<sup>4</sup>和X<sup>5</sup>都可以是苯基;或可选地,X<sup>4</sup>和X<sup>5</sup>都可以是甲基。

[0103] 在式(C)中,E<sup>3</sup>是桥连基团。依照本发明的方面,E<sup>3</sup>可以是具有多达18个碳原子或可选地多达12个碳原子的环状或杂环桥连基团。环状基团包括环烷基和环烯基部分并且这些部分可以包括但不限于环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基等等。比如,E<sup>3</sup>可以是环戊基或环己基部分。杂原子取代的环状基团可以由氮、氧或硫杂原子形成。在本发明的一些方面,尽管这些杂环基团可以具有多达12或18个碳原子,但杂环基团可以是3-元、4-元、5-元、6-元或7-元基团。

[0104] 依照本发明的另一方面,E<sup>3</sup>是具有式>E<sup>3A</sup>R<sup>7A</sup>R<sup>8A</sup>的桥连基团,其中E<sup>3A</sup>是C或Si,并且R<sup>7A</sup>和R<sup>8A</sup>独立地是H或具有多达18个碳原子或可选地多达12个碳原子的烷基。比如,R<sup>7A</sup>和R<sup>8A</sup>可以独立地是H或具有多达12个碳原子的烷基、烯基(例如,末端烯基)或芳基。R<sup>7A</sup>和/或R<sup>8A</sup>的合适的“芳基”部分的说明性非限制性实例包括苯基、甲苯基、苄基、二甲基苯基、三甲基苯基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、丙基-2-苯乙基等等。在一个方面,R<sup>7A</sup>和R<sup>8A</sup>独立地是H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲苯基或苄基。在另一方面,R<sup>7A</sup>和R<sup>8A</sup>相同,并且是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或苯基。在又一方面,R<sup>7A</sup>和R<sup>8A</sup>中至少一个是苯基。在另外一个方面,R<sup>7A</sup>和R<sup>8A</sup>中至少一个是具有多达6个碳原子的末端烯基。

[0105] 依照本发明的另一方面,E<sup>3</sup>是具有式-CR<sup>7B</sup>R<sup>8B</sup>-CR<sup>7C</sup>R<sup>8C</sup>-的桥连基团,其中R<sup>7B</sup>、R<sup>8B</sup>、R<sup>7C</sup>和R<sup>8C</sup>独立地是H或具有多达10个碳原子或可选地多达6个碳原子的烷基。比如,R<sup>7B</sup>、R<sup>8B</sup>、R<sup>7C</sup>和R<sup>8C</sup>可以独立地是H或具有多达6个碳原子的烷基或烯基;可选地,R<sup>7B</sup>、R<sup>8B</sup>、R<sup>7C</sup>和R<sup>8C</sup>可以独立地是H、甲基、乙基、丙基、丁基、烯丙基、丁烯基或戊烯基;可选地,R<sup>7B</sup>、R<sup>8B</sup>、R<sup>7C</sup>和R<sup>8C</sup>可以独立地是H、甲基或乙基;可选地,R<sup>7B</sup>、R<sup>8B</sup>、R<sup>7C</sup>和R<sup>8C</sup>可以是H;或可选地,R<sup>7B</sup>、R<sup>8B</sup>、R<sup>7C</sup>和R<sup>8C</sup>可以是甲基。

[0106] 依照本发明的另一方面,E<sup>3</sup>是具有式-SiR<sup>7D</sup>R<sup>8D</sup>-SiR<sup>7E</sup>R<sup>8E</sup>-的桥连基团,其中R<sup>7D</sup>、R<sup>8D</sup>、R<sup>7E</sup>和R<sup>8E</sup>独立地是H或具有多达10个碳原子或可选地多达6个碳原子的烷基。因此,在本发明的方面,R<sup>7D</sup>、R<sup>8D</sup>、R<sup>7E</sup>和R<sup>8E</sup>可以独立地是H或具有多达6个碳原子的烷基或烯基;可选地,R<sup>7D</sup>、R<sup>8D</sup>、R<sup>7E</sup>和R<sup>8E</sup>可以独立地是H、甲基、乙基、丙基、丁基、烯丙基、丁烯基或戊烯基;可选地,R<sup>7D</sup>、R<sup>8D</sup>、R<sup>7E</sup>和R<sup>8E</sup>可以独立地是H、甲基或乙基;可选地,R<sup>7D</sup>、R<sup>8D</sup>、R<sup>7E</sup>和R<sup>8E</sup>可以是H;或可选地,R<sup>7D</sup>、R<sup>8D</sup>、R<sup>7E</sup>和R<sup>8E</sup>可以是甲基。

[0107] 式(C)中苄基上的R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>独立地是H或具有多达18个碳原子或可选地具有多达12个碳原子的烷基。因此,R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>可以独立地是H或具有多达8个碳原子的烷基,诸如,举例来说,烷基:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基等等。在一些方面中,R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>独立地是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基,而在其它方面,R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>独立地是H或叔丁基。例如,R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>都可以是H或可选地,R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>都可以是叔丁基。

[0108] 在式(C)中,Cp<sup>1</sup>是环戊二烯基或茚基。通常,Cp<sup>1</sup>是环戊二烯基。Cp<sup>1</sup>上的任意取

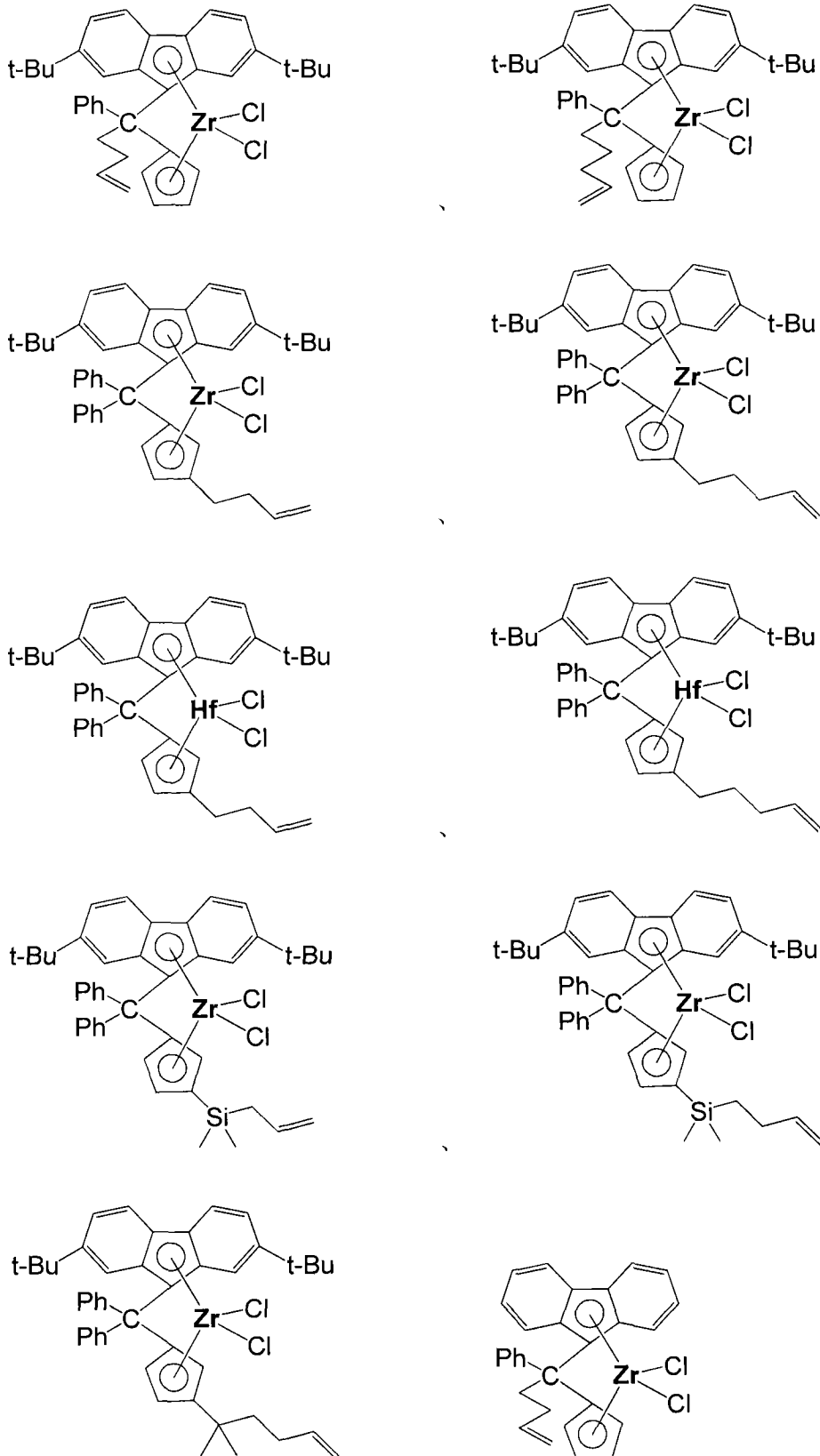
代基可以是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基或烃基甲硅烷基 ;或可选地,任意取代基可以是 H 或具有多达 12 个碳原子的烃基或烃基甲硅烷基。Cp<sup>1</sup> 上可能的取代基可以包括 H,因此本发明包含部分饱和的配体,如四氢茛基、部分饱和的茛基等等。

[0109] 在一方面,除了式 (C) 中显示的那些取代外 Cp<sup>1</sup> 没有另外的取代,例如,除了桥连基团 E<sup>3</sup> 没有取代基。在另一方面,Cp<sup>1</sup> 可以具有一个或两个取代基,并且每个取代基独立地是 H 或具有多达 8 个碳原子或可选地多达 6 个碳原子的烷基、烯基、烷基甲硅烷基或烯基甲硅烷基。还有,在另一方面,Cp<sup>1</sup> 可以是单个 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基或辛烯基取代基。

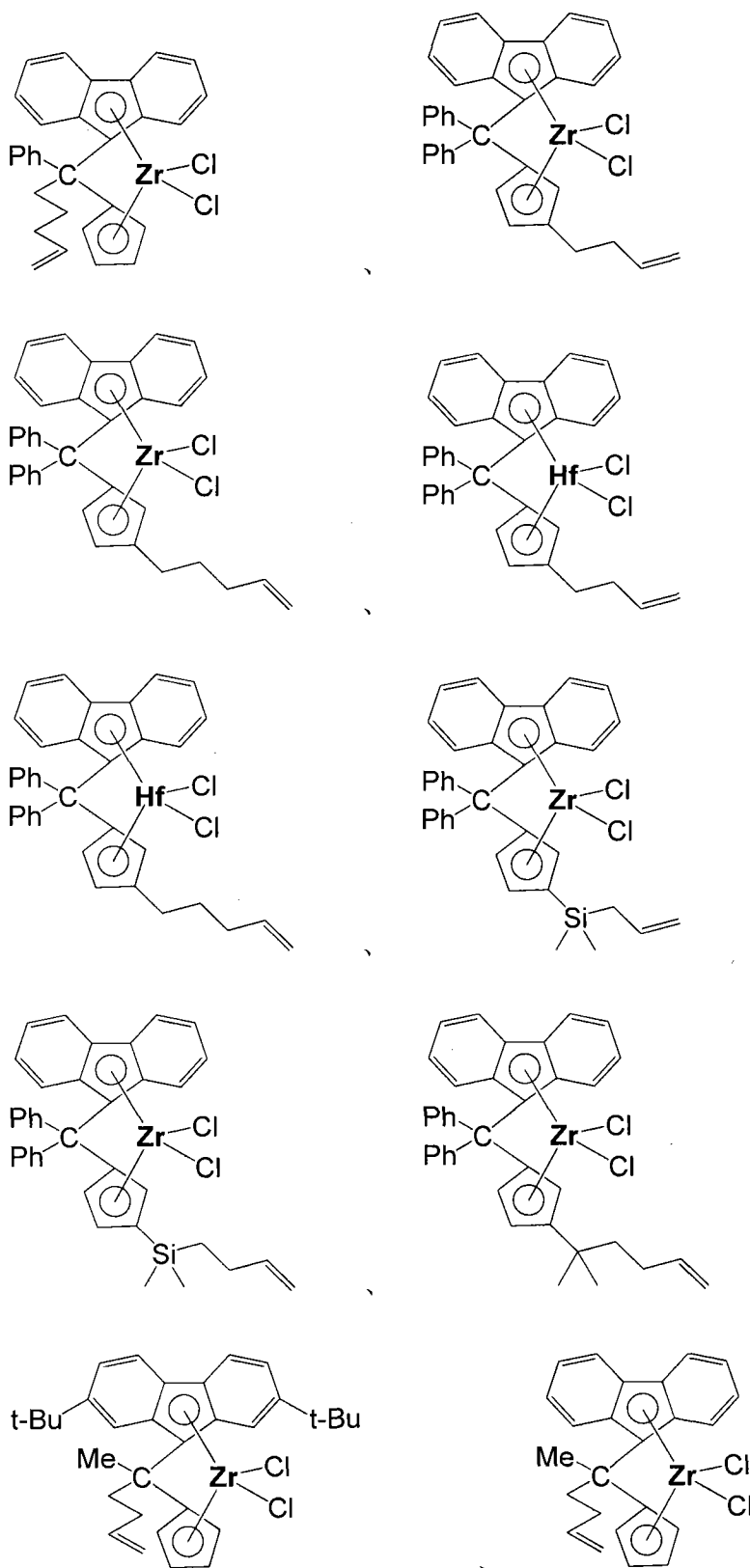
[0110] 依照本发明的一个方面,X<sup>4</sup> 和 X<sup>5</sup> 可以独立地是 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基,而 R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 可以独立地是 H 或叔丁基,以及 Cp<sup>1</sup> 没有另外的取代基或 Cp<sup>1</sup> 可以具有选自 H 或具有多达 8 个碳原子的烷基、烯基、烷基甲硅烷基或烯基甲硅烷基的单个取代基。在这些和其它方面,E<sup>3</sup> 可以是环戊基或环己基 ;可选地,E<sup>3</sup> 可以是具有式 > E<sup>3A</sup>R<sup>7A</sup>R<sup>8A</sup> 的桥连基团,其中 E<sup>3A</sup> 是 C 或 Si,以及 R<sup>7A</sup> 和 R<sup>8A</sup> 独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲苯基或苄基 ;可选地,E<sup>3</sup> 可以是具有式 -CR<sup>7B</sup>R<sup>8B</sup>-CR<sup>7C</sup>R<sup>8C</sup>- 的桥连基团,其中 R<sup>7B</sup>、R<sup>8B</sup>、R<sup>7C</sup> 和 R<sup>8C</sup> 独立地是 H 或甲基 ;或可选地,E<sup>3</sup> 可以是具有式 -SiR<sup>7D</sup>R<sup>8D</sup>-SiR<sup>7E</sup>R<sup>8E</sup>- 的桥连基团,其中 R<sup>7D</sup>、R<sup>8D</sup>、R<sup>7E</sup> 和 R<sup>8E</sup> 独立地是 H 或甲基。

[0111] 适用于催化剂组分 I 的具有式 (C) 的柄型茂金属 (ansa-metallocene) 化合物的非限制性实例包括但不限于下列化合物 (Ph = 苯基 ;Me = 甲基 ;以及 t-Bu = 叔丁基) :

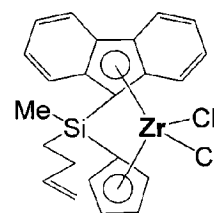
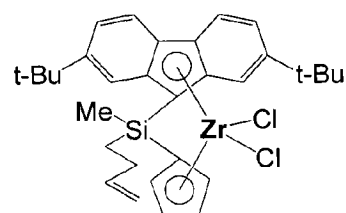
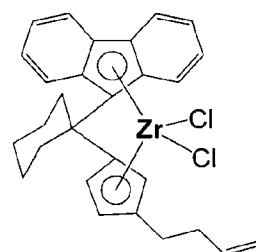
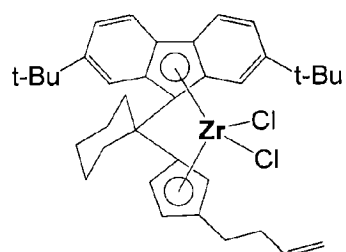
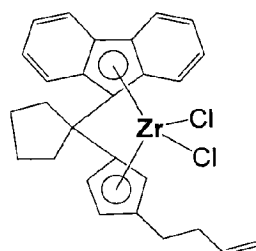
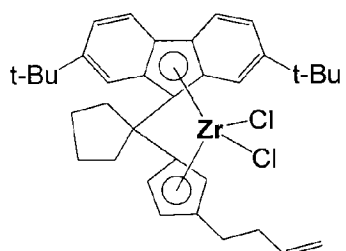
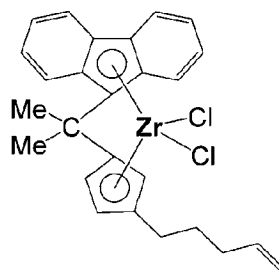
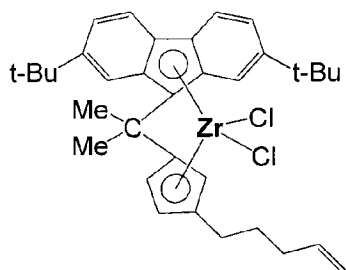
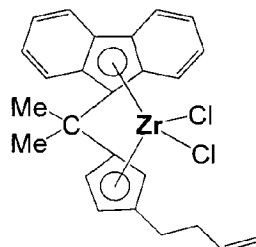
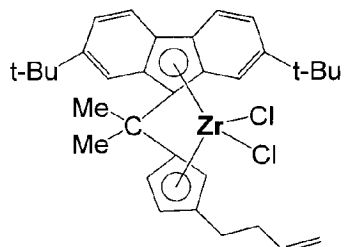
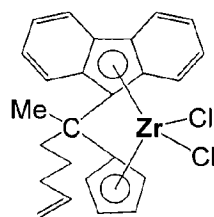
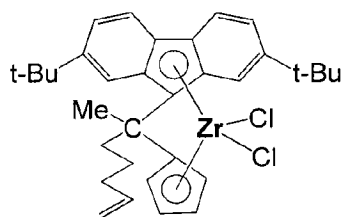
[0112]



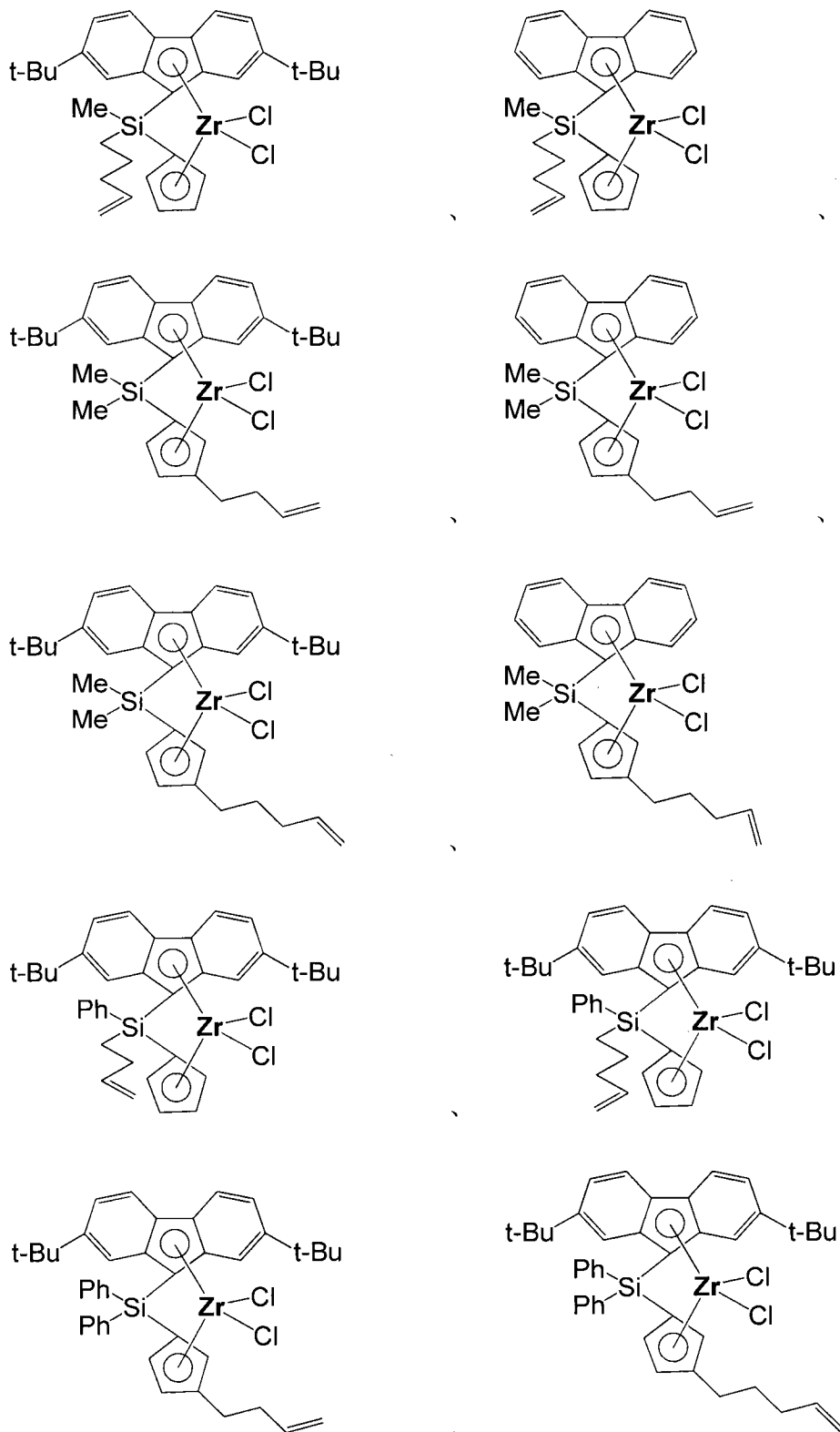
[0113]



[0114]

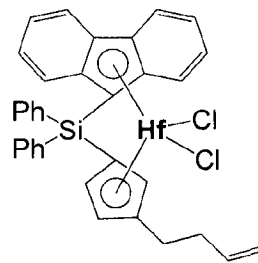
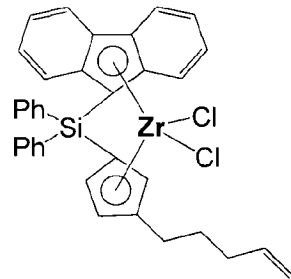
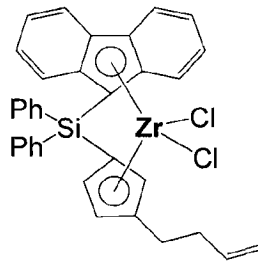
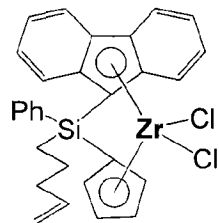
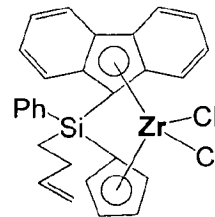
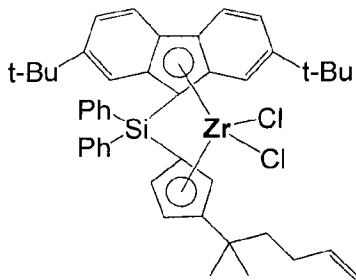
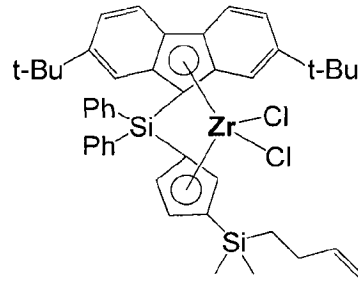
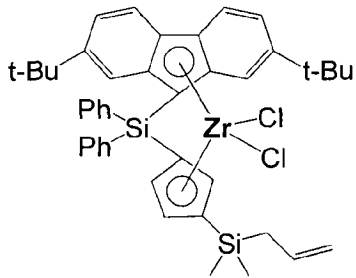
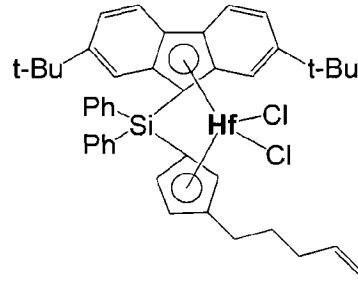
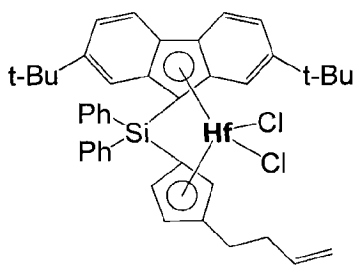


[0115]

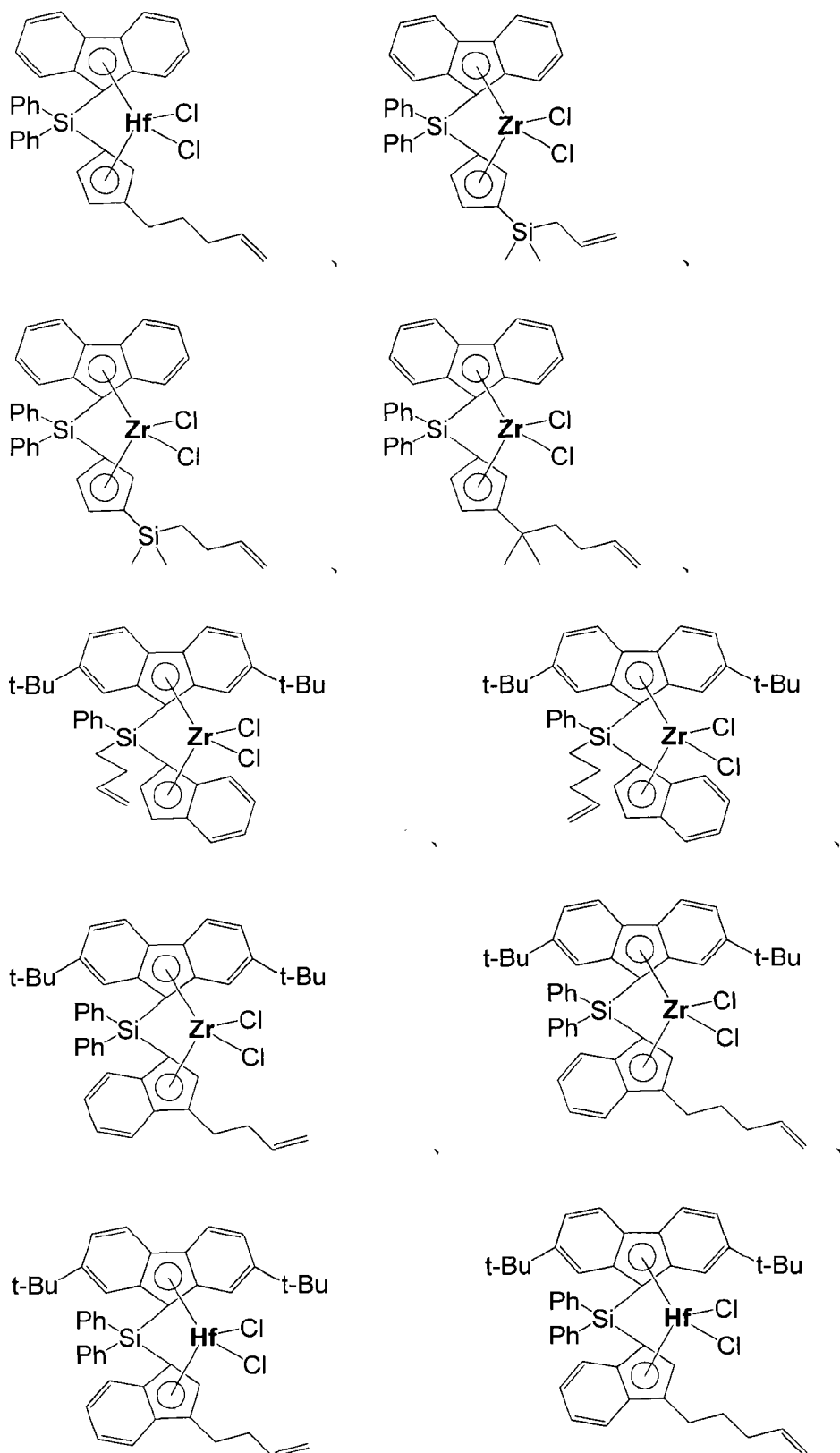


[0116]

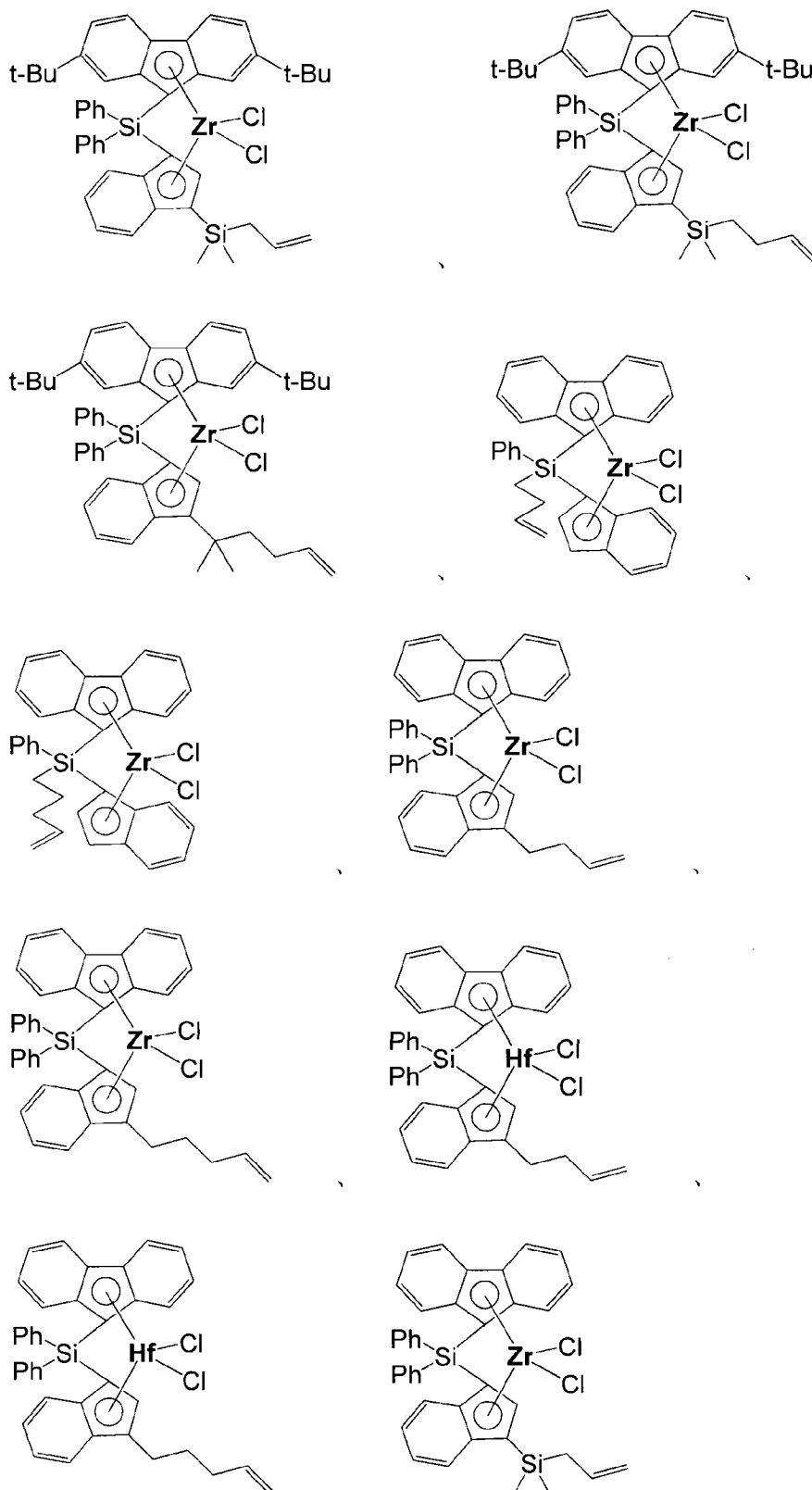




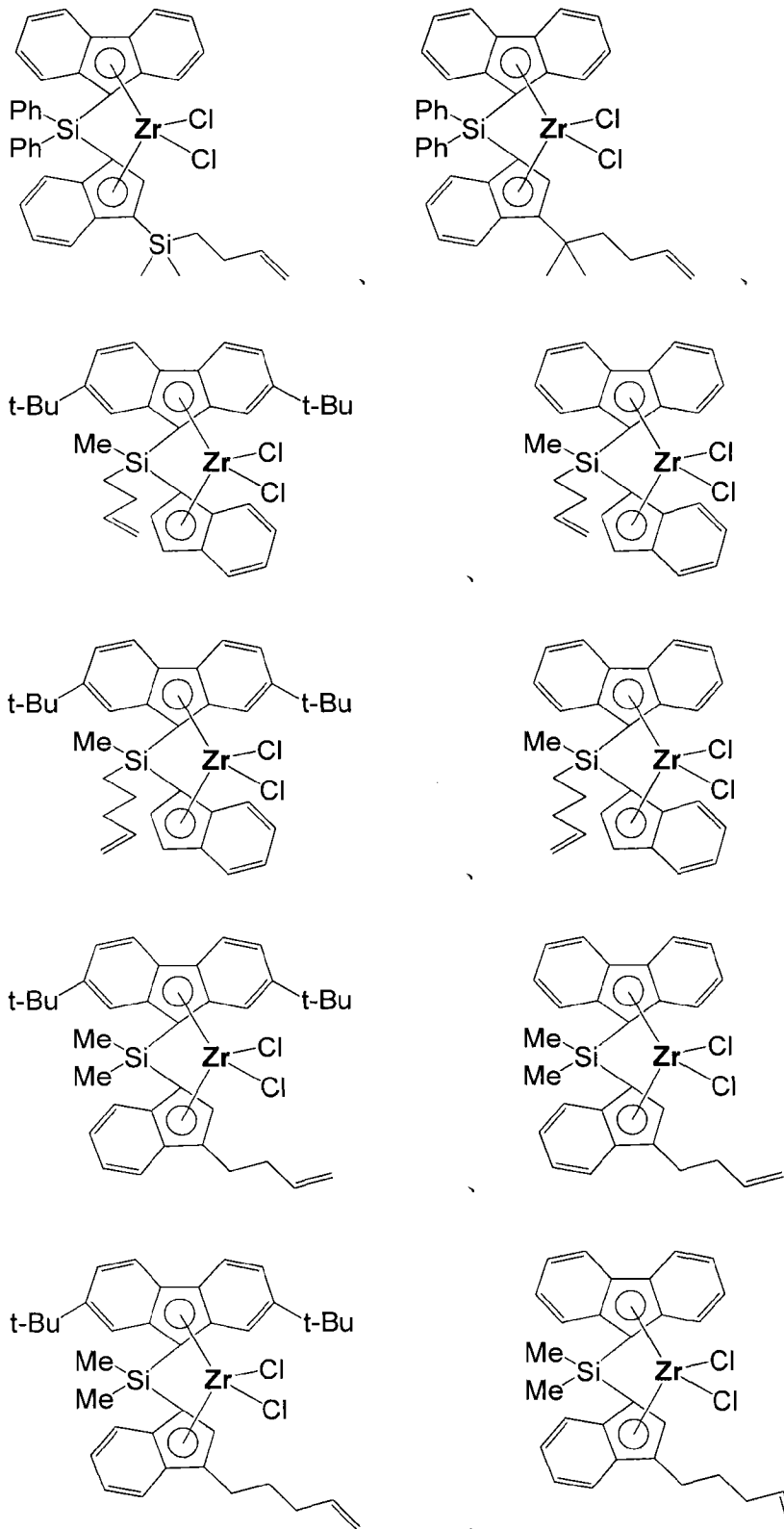
[0117]



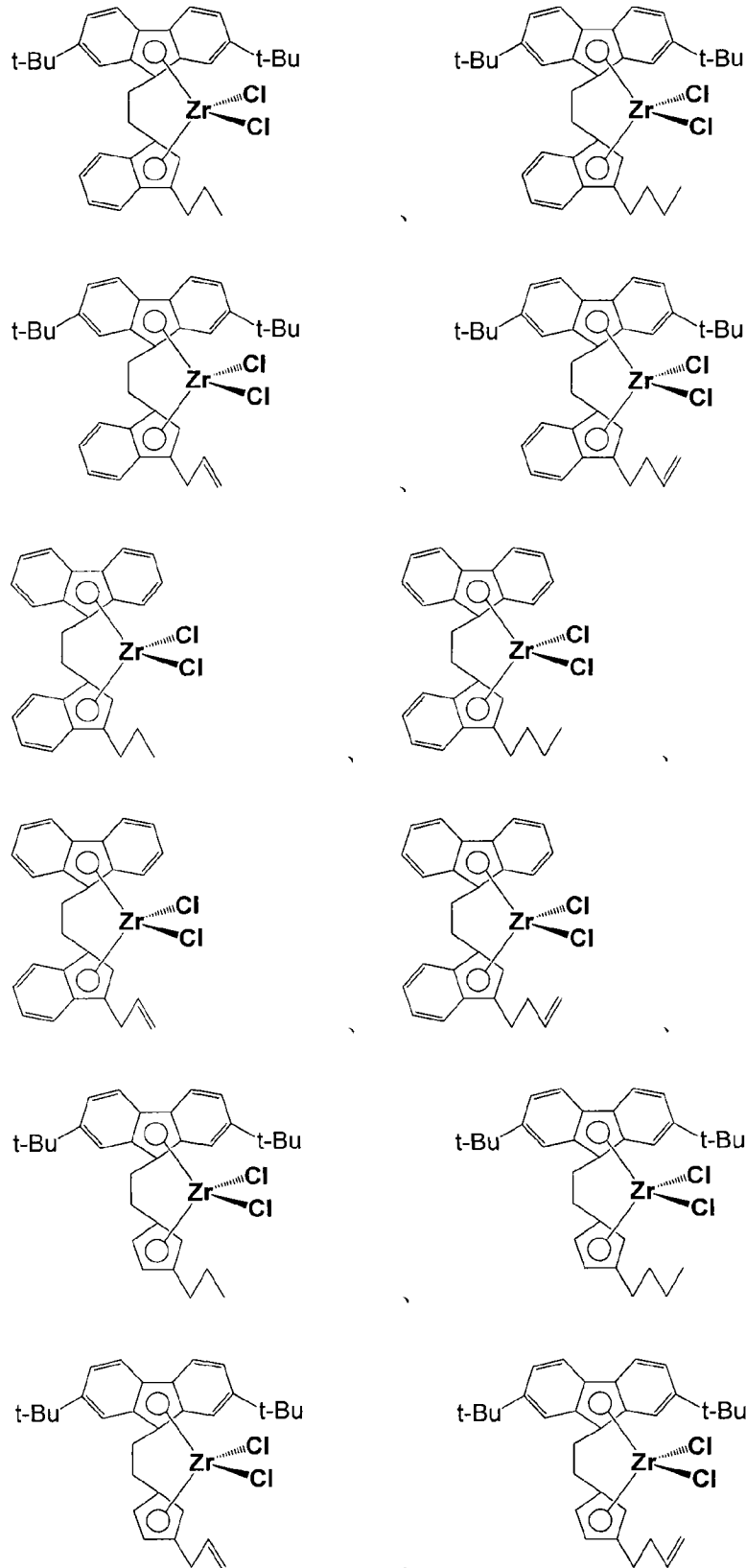
[0118]



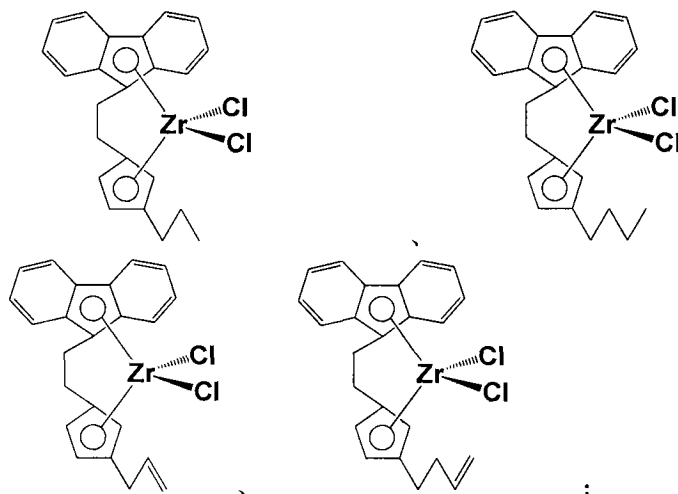
[0119]



[0120]



[0121]



[0122] 等等,或其任意组合。

[0123] 在式 (D) 中,  $M^4$  是 Zr 或 Hf。  $X^6$  和  $X^7$  可以独立地是 F ; Cl ; Br ; I ; 甲基 ; 苄基 ; 苯基 ; H ;  $BH_4$  ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是烷基或芳基 ; 或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基。 烃氧基、烃基氨基、烃基甲硅烷基和 R 可以具有多达 18 个碳原子或可选地多达 12 个碳原子。

[0124]  $X^6$  和  $X^7$  可以独立地是 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基。 在本发明的一个方面,例如,  $X^6$  和  $X^7$  独立地是 Cl、苄基、苯基或甲基。 在另一方面,  $X^6$  和  $X^7$  独立地是苄基、苯基或甲基。 还有,在另一方面,  $X^6$  和  $X^7$  都可以是 Cl ; 可选地,  $X^6$  和  $X^7$  都可以是苄基 ; 可选地,  $X^6$  和  $X^7$  都可以是苯基 ; 或可选地,  $X^6$  和  $X^7$  都可以是可以是甲基。

[0125] 在式 (D) 中,  $E^4$  是桥连基团。 依照本发明的方面,  $E^4$  可以是具有多达 18 个碳原子或可选地多达 12 个碳原子的环状或杂环桥连基团。 环状基团包括环烷基和环烯基部分并且这些部分可以包括但不限于环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基等等。 比如,  $E^4$  可以是环戊基或环己基部分。 杂原子取代的环状基团可以由氮、氧或硫杂原子形成。 尽管这些杂环基团可以具有多达 12 或 18 个碳原子,但在本发明的一些方面杂环基团可以是 3- 元、4- 元、5- 元、6- 元或 7- 元基团。

[0126] 依照本发明的另一方面,  $E^4$  是具有式  $> E^{4A}R^{12A}R^{13A}$  的桥连基团, 其中  $E^{4A}$  是 C 或 Si, 以及  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子或可选地多达 12 个碳原子的烃基。 比如,  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  可以独立地是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基、烯基 (例如, 末端烯基) 或芳基。  $R^{12A}$  和 / 或  $R^{13A}$  的合适的“芳基”部分的说明性非限制性实例包括苯基、甲苯基、苄基、二甲基苯基、三甲基苯基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、丙基 -2- 苯乙基等等。 在一个方面,  $R^{12A}$  和 / 或  $R^{13A}$  可以独立地是具有多达 10 个碳原子的烷基、末端烯基或芳基。 在另一方面,  $R^{12A}$  和 / 或  $R^{13A}$  独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲苯基或苄基。 在又一方面,  $R^{12A}$  和 / 或  $R^{13A}$  相同并且是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或苯基。 在另外一个方面,  $R^{12A}$  和 / 或  $R^{13A}$  中至少一个是苯基和 / 或  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  中至少一个是具有多达 8 个碳原子的末端烯基。

[0127] 依照本发明的另一方面,  $E^4$  是具有式  $-CR^{12B}R^{13B}-CR^{12C}R^{13C}-$  的桥连基团, 其中  $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子或可选地多达 6 个碳原子的烃基。 比如,

$R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  可以独立地是 H 或具有多达 6 个碳原子的烷基或烯基；可选地， $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  可以独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、烯丙基、丁烯基或戊烯基；可选地， $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  可以独立地是 H、甲基、乙基、丙基或丁基；可选地， $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  可以独立地是 H、甲基或乙基；可选地， $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  可以是 H；或可选地， $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  可以是甲基。

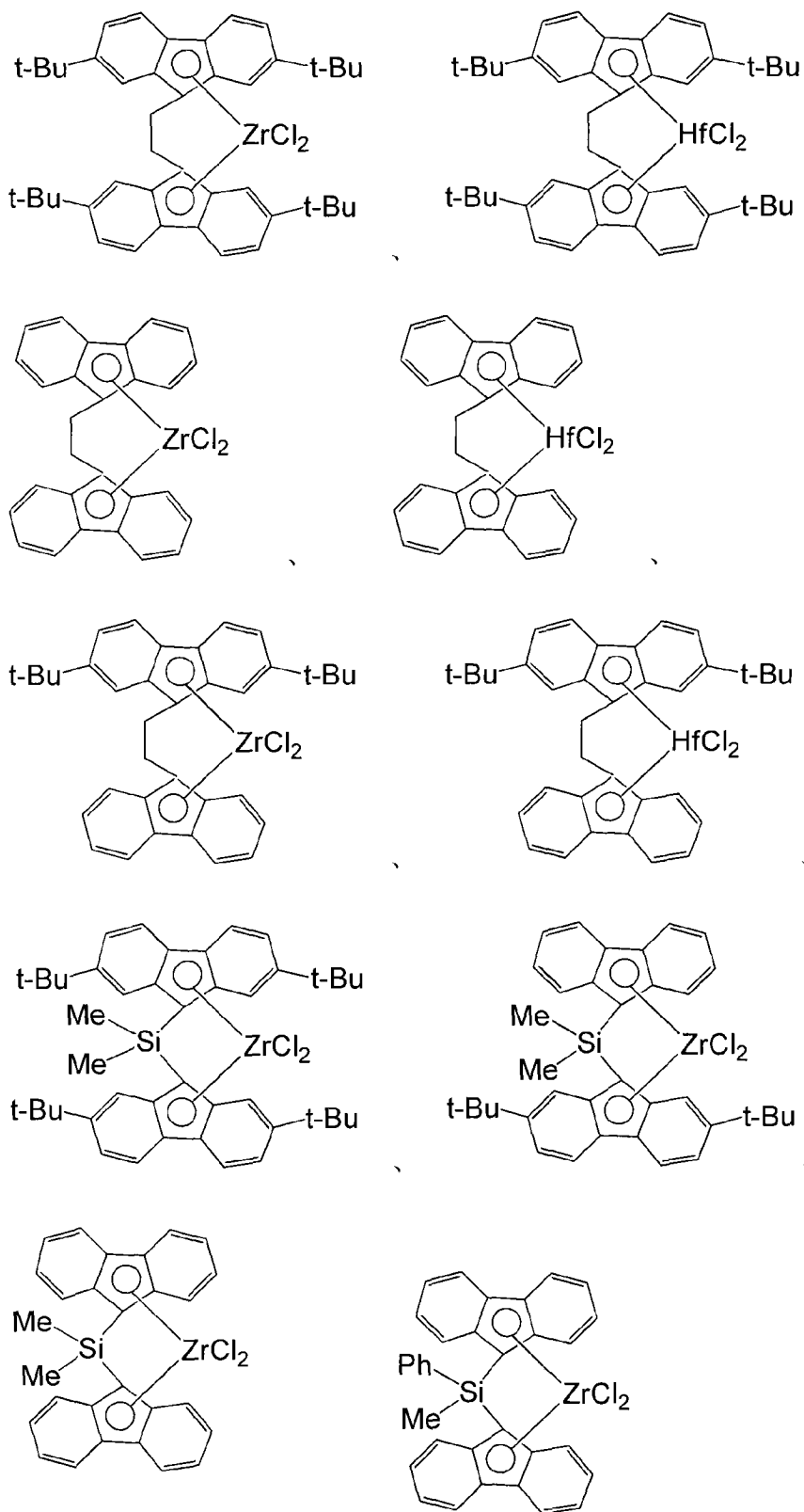
[0128] 依照本发明的另一方面， $E^4$  是具有式  $-\text{SiR}^{12D}\text{R}^{13D}-\text{SiR}^{13E}\text{R}^{13E}-$  的桥连基团，其中  $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子或可选地多达 6 个碳原子的烃基。因此，在本发明的方面， $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  可以独立地是 H 或具有多达 6 个碳原子的烷基或烯基；可选地， $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  可以独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、烯丙基、丁烯基或戊烯基；可选地， $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  可以独立地是 H、甲基、乙基、丙基或丁基；可选地， $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  可以独立地是 H、甲基或乙基；可选地， $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  可以是 H；或可选地， $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  可以是甲基。

[0129] 在式 (D) 中苄基上的  $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子或可选地具有多达 12 个碳原子的烃基。因此， $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  可以独立地是 H 或具有多达 8 个碳原子的烃基，诸如，举例来说，烷基：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基等等。在一些方面中， $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  独立地是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基，而在其它方面， $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  独立地是 H 或叔丁基。例如， $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  可以是 H，或可选地， $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  可以是叔丁基。

[0130] 考虑在式 (D) 中  $X^6$  和  $X^7$  可以独立地是 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基，以及  $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  可以独立地是 H 或叔丁基。在这些和其它方面， $E^4$  可以是环戊基或环己基；可选地， $E^4$  可以是具有式  $>E^{4A}R^{12A}R^{13A}$  的桥连基团，其中  $E^{4A}$  是 C 或 Si，以及  $R^{12A}$  和  $R^{13A}$  独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲苯基或苄基；可选地， $E^4$  可以是具有式  $-\text{CR}^{12B}\text{R}^{13B}-\text{CR}^{12C}\text{R}^{13C}-$  的桥连基团，其中  $R^{12B}$ 、 $R^{13B}$ 、 $R^{12C}$  和  $R^{13C}$  独立地是 H 或甲基；或可选地， $E^4$  可以是具有式  $-\text{SiR}^{12D}\text{R}^{13D}-\text{SiR}^{12E}\text{R}^{13E}-$  的桥连基团，其中  $R^{12D}$ 、 $R^{13D}$ 、 $R^{12E}$  和  $R^{13E}$  独立地是 H 或甲基。

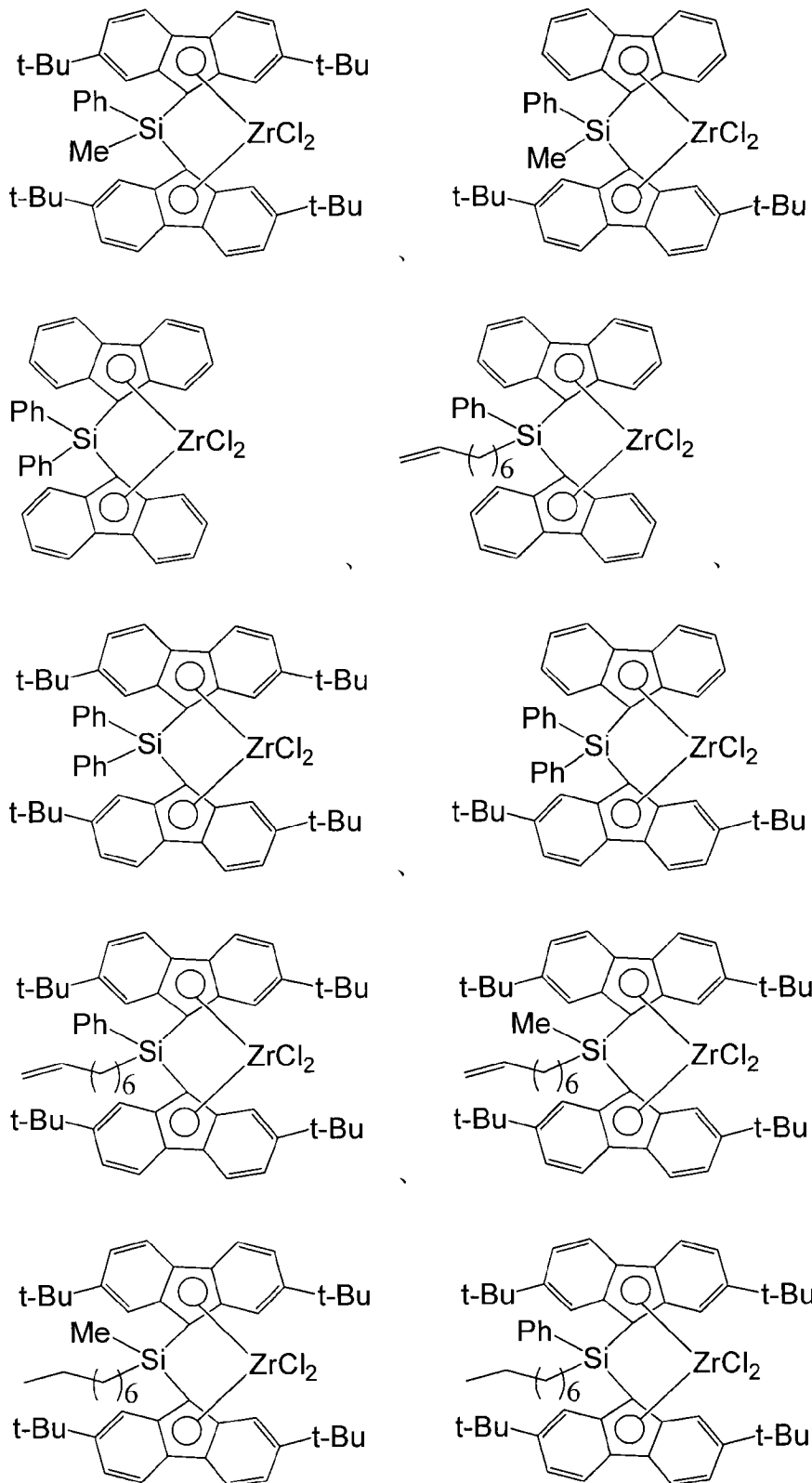
[0131] 适用于催化剂组分 I 的具有式 (D) 的柄型茂金属化合物的非限制性实例包括但不限于下列化合物：

[0132]

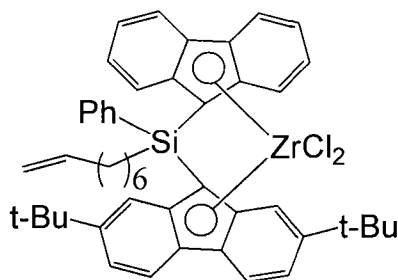
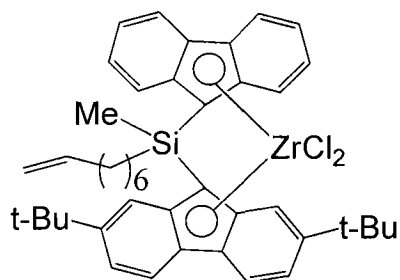
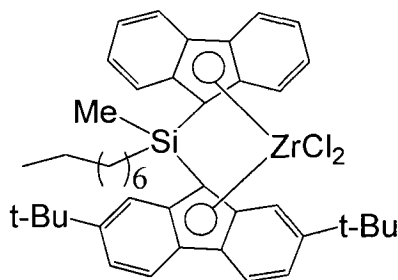
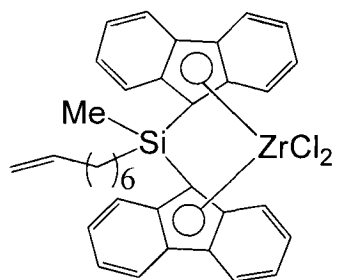
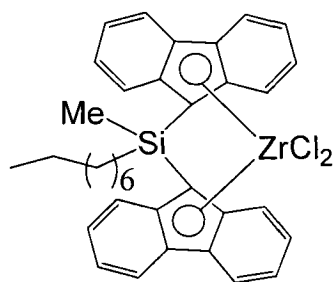
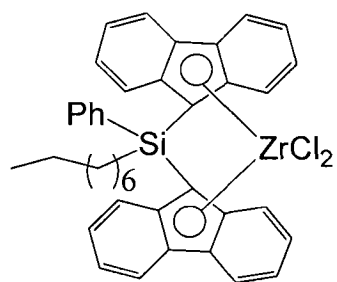


[0133]

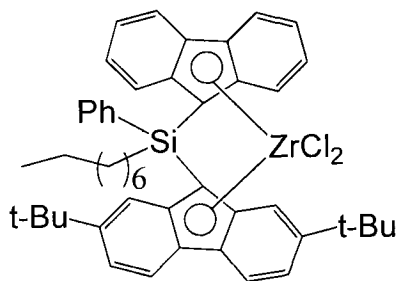




[0134]



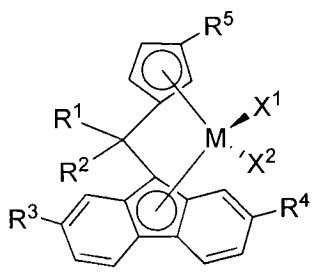
[0135]



等等,或其任意组合。

[0136] 按照本发明的一方面,催化剂组分 I 可以包含具有式 (A) 的桥连的茂金属化合物。式 (A) 是

[0137]



其中:

(A),

[0138] M 是 Zr 或 Hf ;

[0139] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 独立地是 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基 ;[0140] R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基、烯基或芳基 ;[0141] R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基 ; 以及

[0142]  $R^5$  是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基或烯基。

[0143] 在式 (A) 中, M 是 Zr 或 Hf, 以及  $X^1$  和  $X^2$  可以独立地是 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基。在本发明的一个方面, 例如,  $X^1$  和  $X^2$  独立地是 Cl、苄基、苯基或甲基。在另一方面,  $X^1$  和  $X^2$  独立地是苄基、苯基或甲基。还有, 在另一方面,  $X^1$  和  $X^2$  都可以是 Cl; 可选地,  $X^1$  和  $X^2$  都可以是苄基; 可选地,  $X^1$  和  $X^2$  都可以是苯基; 或可选地,  $X^1$  和  $X^2$  都可以是甲基。

[0144] 碳桥连原子上的取代基  $R^1$  和  $R^2$  独立地是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基、烯基或芳基。比如,  $R^1$  和  $R^2$  可以独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、苄基、甲苯基或萘基等等。依照本发明的一个方面,  $R^1$  和  $R^2$  独立地是甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、苄基或苯基。在另一方面,  $R^1$  和  $R^2$  独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基或己炔基。在又一方面,  $R^1$  和  $R^2$  独立地是苯基、苄基或甲苯基。在另外一个方面,  $R^1$  和  $R^2$  独立地是 H、甲基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、苯基或苄基。

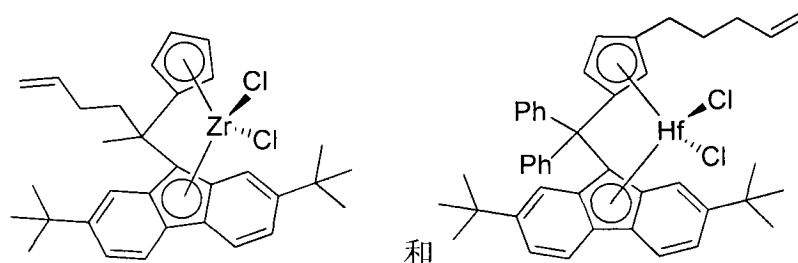
[0145] 在环戊二烯基和茱萸基上的取代基可以包括 H。在茱萸基上,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基。因此,  $R^3$  和  $R^4$  可以独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基等等。在一些方面中,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基, 而在其它方面,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H 或叔丁基。例如,  $R^3$  和  $R^4$  都可以是 H 或, 可选地,  $R^3$  和  $R^4$  都可以是叔丁基。

[0146] 在环戊二烯基上,  $R^5$  是 H 或具有多达 12 个碳原子的烷基或烯基。  $R^5$  可以是, 比如, H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基等等。通常,  $R^5$  是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基或己炔基。在其它方面,  $R^5$  是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基; 或可选地,  $R^5$  是乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或庚炔基。

[0147] 在另一方面, 式 (A) 中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^5$  中至少一个是烯基, 诸如, 比如, 乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基等等。在本发明的一些方面,  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^5$  中至少一个可以是丙炔基、丁炔基、戊炔基或己炔基。

[0148] 具有式 (A) 的适合的桥连茂金属化合物的非限制性实例包括下列结构 (在图 1 中这些化合物分别缩写为 MET-I-A 和 MET-I-B):

[0149]

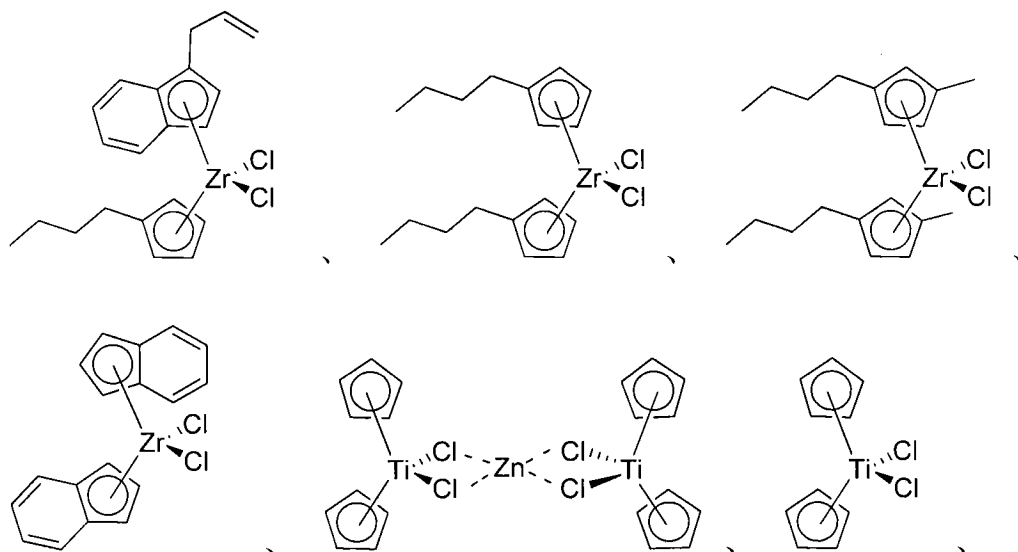


[0150] 生产本发明一些方面中可采用的桥连茂金属化合物的方法公开在美国专利 5,498,581、7,226,886、7,312,283、7,456,243、7,468,452 和 7,517,939 中, 其公开内容通过引用全部并入在此。

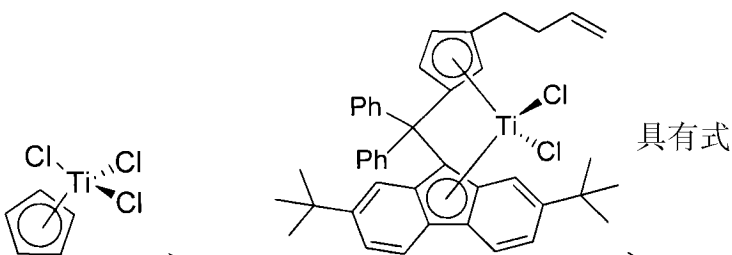
[0151] 催化剂组分 II

[0152] 在本发明聚合方法中,该催化剂组合物包含催化剂组分 II。催化剂组分 II 可包括:

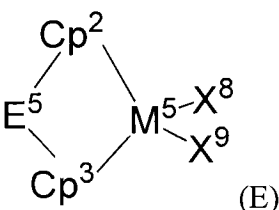
[0153]



[0154]



[0155]



的化合物;和类似化合物,或其任何结合。

[0156] 除具有式 (E) 的化合物外,这些茂金属化合物在图 1 中进行说明并且分别以缩写 MET-II-A 至 MET-II-H 提供。这些化合物可以应用任意适合的方法产生,所述方法包括那些描述在美国专利 7, 199, 073、7, 226, 886 和 7, 517, 939 中的方法,其公开内容通过引用全部并入本文。比如, MET-II-E 可以经由 MET-II-F 的锌还原产生。

[0157] 在式 (E) 中,  $M^5$  是 Zr 或 Hf;

[0158]  $X^8$  和  $X^9$  独立地是 F; Cl; Br; I; 甲基; 苄基; 苯基; H;  $BH_4$ ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是具有多达 18 个碳原子的烷基或芳基;或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基, 其中任一个均具有多达 18 个碳原子;

[0159]  $Cp^2$  和  $Cp^3$  独立地是环戊二烯基或茚基,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  上的任意取代基独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基;以及

[0160]  $E^5$  是具有式  $-(CH_2)_n-$  的桥连基团, 其中 n 是 2 至 8 的整数, 包括 2 和 8。

[0161] 在式 (E) 中,  $M^5$  可以是 Zr 或 Hf, 而  $X^8$  和  $X^9$  可以独立地是 F; Cl; Br; I; 甲基; 苄基; 苯基; H;  $BH_4$ ;  $OBR_2$  或  $SO_3R$ , 其中 R 是烷基或芳基;或烃氧基、烃基氨基或烃基甲硅烷基。烃

氧基、烃基氨基、烃基甲硅烷基和 R 可以具有多达 18 个碳原子或可选地多达 12 个碳原子。

[0162]  $X^8$  和  $X^9$  可以独立地是 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基。在本发明的一个方面,例如,  $X^8$  和  $X^9$  独立地是 Cl、苄基、苯基或甲基。在另一方面,  $X^8$  和  $X^9$  独立地是苄基、苯基或甲基。还有,在另一方面,  $X^8$  和  $X^9$  都可以是 Cl;可选地,  $X^8$  和  $X^9$  都可以是苄基;可选地,  $X^8$  和  $X^9$  都可以是苯基;或可选地,  $X^8$  和  $X^9$  都可以是甲基。

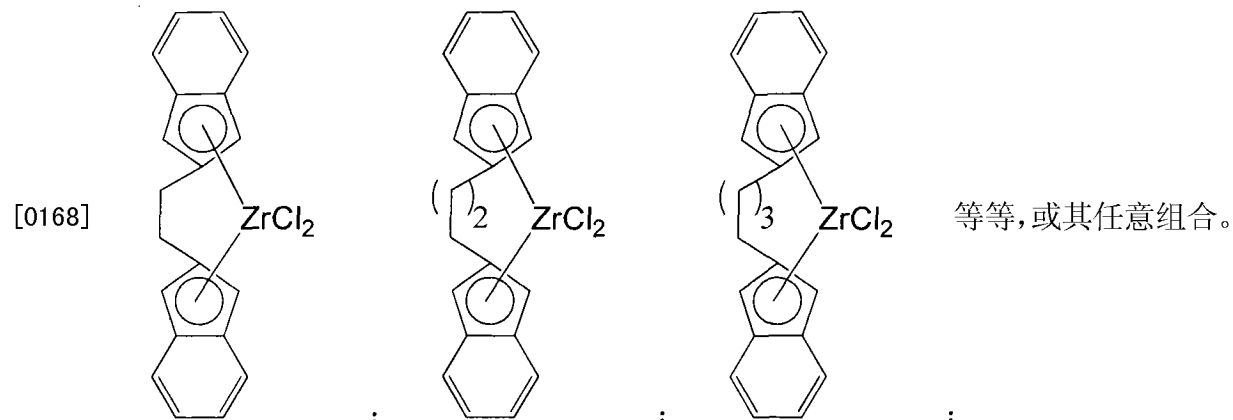
[0163] 在式 (E) 中,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  独立地是环戊二烯基或茚基。通常,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  每一个均是环戊二烯基或每一个均是茚基。  $Cp^2$  和  $Cp^3$  上的任意取代基可以独立地是 H 或具有多达 18 个碳原子的烃基,或可选地,任意取代基可以是 H 或具有多达 12 个碳原子的烃基。  $Cp^2$  和  $Cp^3$  上可能的取代基可以包括 H,因此本发明包含部分饱和的配体,如四氢茚基、部分饱和的茚基等等。

[0164] 在一方面,除式 (E) 中显示的那些取代基外  $Cp^2$  和  $Cp^3$  没有取代,例如,除桥连基团  $E^5$  外没有取代基。在另一方面,  $Cp^2$  和 / 或  $Cp^3$  可以具有一个或两个取代基,并且每个取代基可以独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基,诸如,举例来说,烷基、烯基或芳基。还有,在另一方面,  $Cp^2$  和 / 或  $Cp^3$  可以具有一个或两个取代基,并且每个取代基可以独立地是 H、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、苯基、甲苯基或苄基,而在其它方面,每个取代基可以独立地是甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、丙烯基、丁烯基或戊烯基。

[0165] 在式 (E) 中,  $E^5$  是具有式  $-(CH_2)_n-$  的桥连基团,其中 n 是 2 至 8 的整数,包括 2 和 8。在本发明的一些方面,整数可以是 3、4、5、6、7 或 8;可选地, n 可以是 3、4、5 或 6;或可选地, n 可以是 3 或 4。

[0166] 在本发明的方面,式 (E) 中的  $X^8$  和  $X^9$  可以独立地是 F、Cl、Br、I、苄基、苯基或甲基,以及在一些方面中, n 可以是 2 至 8 的整数,包括 2 和 8;或可选地, n 可以是 3、4、5 或 6。另外,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  可以是未取代的环戊二烯基或未取代的茚基(即,不包括桥连基团)。可选地,  $Cp^2$  和  $Cp^3$  可以独立地取代有一个或两个取代基,并且这些取代基可以独立地是 H 或具有多达 10 个碳原子的烃基,诸如,举例来说,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、苯基、甲苯基或苄基。

[0167] 具有式 (E) 的适用于催化剂组分 II 的茂金属化合物的非限制性实例包括但不限于下列化合物:



[0169] 依照本发明的一个方面,催化剂组分 II 包含 MET-II-A、MET-II-B、MET-II-C、MET-II-D、具有式 (E) 的化合物,或其任意组合。依照本发明的另一方面,催化剂组分 II 包

含 MET-II-E、MET-II-F、MET-II-G、MET-II-H、具有式 (E) 的化合物,或其任意组合。依照本发明的又一方面,催化剂组 II 包含 MET-II-A。依照本发明的又一个方面,催化剂组分 II 包含 MET-II-B;可选地,包含 MET-II-C;可选地,包含 MET-II-D;可选地,包含 MET-II-E;可选地,包含 MET-II-F;可选地,包含 MET-II-G;可选地,包含 MET-II-H;或可选地,包含具有式 (E) 的化合物。

#### [0170] 活化剂-载体

[0171] 本发明包括含活化剂的各种催化剂组合物,活化剂可以是活化剂-载体。在一个方面,活化剂-载体包括化学处理的固体氧化物。可选地,活化剂-载体可包括粘土矿物质、柱撑粘土、脱层型粘土、胶凝入另一种氧化物基质中的脱层型粘土、层状硅酸盐矿物质、非层状硅酸盐矿物质、层状硅铝酸盐矿物质、非层状硅铝酸盐矿物质或它们的任何组合。

[0172] 一般地,与相应的未处理固体氧化物化合物相比,化学处理的固体氧化物表现出增强的酸性。与相应的未处理固体氧化物相比,化学处理的固体氧化物也起着催化剂活化剂的作用。尽管化学处理的固体氧化物在缺乏助催化剂下活化贵金属,但从催化剂组合物中去除助催化剂是不必要的。与含有相应的未处理固体氧化物的催化剂组合物相比,活化剂-载体的活化功能总体上在增强催化剂组合物的活性上是明显的。然而,相信,化学处理的固体氧化物可以起着活化剂的功能,甚至在不存在有机铝化合物、铝氧烷、有机硼或硼酸盐化合物、电离化离子化合物及类似物的情况下。

[0173] 化学处理的固体氧化物可包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物。尽管无意于受到下述说法的束缚,但相信,用吸电子组分对固体氧化物的处理增加或增强了氧化物的酸性。因此,活化剂-载体显示典型地比未处理的固体氧化物的路易斯或布路斯台德酸强度大的路易斯或布路斯台德酸性;或者活化剂-载体相比未处理的固体氧化物具有更多数量的酸性部位;或者两者都有。一种量化化学处理的和未处理的固体氧化物物质的酸度的方法是通过比较处理的和未处理的氧化物在酸催化的反应下的聚合活性。

[0174] 本发明的化学处理的固体氧化物一般由无机固体氧化物形成,该无机固体氧化物表现出路易斯酸性或布朗斯台德酸性行为并且具有相对高的孔隙率。固体氧化物用吸电子组分,一般为吸电子阴离子进行化学处理,以形成活化剂-载体。

[0175] 根据本发明的一个方面,用于制备化学处理固体氧化物的固体氧化物具有约 0.1cc/g 以上的孔体积。根据本发明的另一方面,所述固体氧化物具有约 0.5cc/g 以上的孔体积。根据本发明的又一个方面,所述固体氧化物具有约 1.0cc/g 以上的孔体积。

[0176] 另一个方面,所述固体氧化物具有约 100 至约 1000m<sup>2</sup>/g 的表面积。另一个方面,所述固体氧化物具有从约 200 至约 800m<sup>2</sup>/g 的表面积。本发明的又一个方面,所述固体氧化物具有从约 250 至约 600m<sup>2</sup>/g 的表面积。

[0177] 化学处理的固体氧化物可包括这样的固体无机氧化物,其包括氧和选自元素周期表的第 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 族的一种或更多种元素,或者包括氧和选自镧系元素或锕系元素的一种或更多种元素。(参见:Hawley's Condensed Chemical Dictionary,11<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons;1995;Cotton, FA.;Wilkinson, G.;Murillo;C. A.;和 Bochmann;M. Advanced Inorganic Chemistry,6<sup>th</sup> Ed., Wiley-Interscience, 1999)。例如,无机氧化物可包括氧和选自 Al、B、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、La、Mn、Mo、Ni、Sb、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、W、P、Y、Zn 和 Zr 的一种或更多种元素。

[0178] 可用于形成化学处理的固体氧化物的固体氧化物物质或化合物的合适实例包括但不限于,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  及其类似物, 包括其混合氧化物, 及其组合。例如, 所述固体氧化物可以包含二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、磷铝酸盐 (aluminophosphate)、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的混合氧化物、或它们的任何组合。

[0179] 本发明的固体氧化物包括氧化物物质, 例如氧化铝、其“混合氧化物”化合物如 二氧化硅-氧化铝、及其组合和其混合物。混合氧化物化合物, 例如二氧化硅-氧化铝, 可以是单化学相或者可以是具有一种以上与氧结合而形成固体氧化物化合物的金属的多化学相。可以被用在本发明活化剂-载体中的混合氧化物的实例包括但不限于二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、沸石、各种粘土矿物质、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、锌-铝酸盐、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、磷铝酸盐-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆及类似物。本发明的固体氧化物还包括诸如二氧化硅涂覆的氧化铝的氧化物物质, 如美国专利公开号 2010-0076167 中所描述, 其公开内容通过引用全部并入本文。

[0180] 用于处理固体氧化物的吸电子组分可以是在处理之后增加固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸性的任何组分 (相比于未用至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物)。根据本发明的一个方面, 所述吸电子组分是吸电子阴离子, 其来源于作为该阴离子的来源或前体的盐、酸或其它化合物, 例如挥发性有机化合物。吸电子阴离子的实例包括但不限于硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、磷钨酸根及类似物, 包括它们的混合物和组合物。另外, 作为这些吸电子阴离子的来源的其它离子或非离子化合物也可以被用在本发明中。考虑在本发明的一些方面吸电子阴离子可以是或可以包括氟根、氯根、溴根、磷酸根、三氟甲磺酸根、硫酸氢根、硫酸根及类似物, 或它们的任意组合。在其它方面, 吸电子阴离子可以包括硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根及类似物, 或它们的任意组合。

[0181] 因此, 例如, 用于本发明催化剂组合物的活化剂-载体 (例如, 化学处理的固体氧化物) 可以是或可以包含氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂覆的氧化铝及类似物, 或它们的组合。在一些方面中, 活化剂-载体包含氟化氧化铝; 可选地, 包含氯化氧化铝; 可选地, 包含硫酸化氧化铝; 可选地, 包含氟化二氧化硅-氧化铝; 可选地, 包含硫酸化二氧化硅-氧化铝; 可选地, 包含氟化二氧化硅-氧化锆; 可选地, 包含氯化二氧化硅-氧化锆; 或可选地, 包含氟化二氧化硅涂覆的氧化铝。

[0182] 当吸电子组分包括吸电子阴离子的盐时, 该盐的抗衡离子或阳离子可以选自允许该盐在煅烧过程中回复或分解回酸的任何阳离子。指示用作吸电子阴离子源的特定盐的适宜性的因素包括但不限于, 盐在期望溶剂中的溶解性、阳离子不利反应性的缺乏、阳离子和阴离子之间的离子配对效果、由阳离子赋予盐的吸湿特性及类似特性, 以及阴离子的热稳

定性。吸电子阴离子的盐中合适阳离子的实例包括但不限于,铵、三烷基铵、四烷基铵、四烷基磷、 $H^+$ 、 $[H(OEt)_2]^+$ 及其类似物。

[0183] 此外,一种或多种不同吸电子阴离子以不同比例的组合可以被用于将活化剂-载体的具体酸度调节至期望的水平。吸电子组分的组合可以与氧化物物质同时或单独地接触,并且以提供期望的化学处理固体氧化物酸性的任何顺序接触。例如,本发明的一个方面是在两个或多个单独的接触步骤中使用两种或多种吸电子阴离子源化合物。

[0184] 因此,制备化学处理的固体氧化物的这样方法的一个实例如下:使选择的固体氧化物或固体氧化物的组合与第一吸电子阴离子源化合物接触,以形成第一混合物;煅烧该第一混合物,然后与第二吸电子阴离子源化合物接触,以形成第二混合物;之后煅烧所述第二混合物,以形成处理的固体氧化物。在这样的方法中,所述第一和第二吸电子阴离子源化合物可以是相同或不同的化合物。

[0185] 根据本发明的另一个方面,化学处理的固体氧化物包括固体无机氧化物物质、混合氧化物物质、或无机氧化物物质的组合,其用吸电子组分化学处理,并任选地用金属源处理,所述金属源包括金属盐、金属离子或其它含金属的化合物。金属或金属离子的非限定性实例包括锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼、锆、及类似物或它们的组合。包含金属或金属离子的化学处理的固体氧化物的实例包括但不限于,锌浸渍的氯化氧化铝、钛浸渍的氟化氧化铝、锌浸渍的氟化氧化铝、锌浸渍的氯化二氧化硅-氧化铝、锌浸渍的氟化二氧化硅-氧化铝、锌浸渍的硫酸化氧化铝、氯化铝酸锌、氟化铝酸锌、硫酸化铝酸锌、用六氟钛酸处理的二氧化硅涂覆的氧化铝、用锌处理然后氟化的二氧化硅涂覆的氧化铝,及类似物或它们的任何组合。

[0186] 用金属浸渍固体氧化物物质的任何方法可以被采用。氧化物与金属源——通常是盐或含金属的化合物——接触的方法可包括但不限于凝胶法、共凝胶法、一种化合物浸渍到另一种化合物中及类似方法。如果需要,含金属的化合物以溶液形式被加入到或浸渍到固体氧化物中,随后经煅烧转化为负载金属。因此,固体无机氧化物可以进一步包括金属,其选自锌、钛、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼及类似金属或这些金属的组合。例如,由于可以在低成本下提供改进的催化剂活性,锌通常被用于浸渍固体氧化物。

[0187] 在固体氧化物用吸电子阴离子进行处理之前、之后或同时,可以用金属盐或含金属的化合物对固体化合物进行处理。在任何接触方法之后,氧化物化合物、吸电子阴离子及金属离子的接触混合物通常被煅烧。可选地,固体氧化物物质、吸电子阴离子源以及金属盐或含金属的化合物被同时接触和煅烧。

[0188] 各种方法可用于形成用在本发明中的化学处理的固体氧化物。化学处理的固体氧化物可包括一种或更多种固体氧化物和一种或更多种吸电子阴离子源的接触产物。并不要求在与吸电子阴离子源接触前煅烧固体氧化物。接触产物一般在固体氧化物与吸电子阴离子源接触过程中或者接触之后被煅烧。固体氧化物可以被煅烧或者不被煅烧。制备可以被用在本发明中的固体氧化物活化剂-载体的各种方法已经被报道。例如,美国专利号 6,107,230、6,165,929、6,294,494、6,300,271、6,316,553、6,355,594、6,376,415、6,391,816、6,395,666、6,524,987、6,548,441、6,548,442、6,576,583、6,613,712、6,632,894、6,667,274 和 6,750,302 中描述了此类方法,其公开内容通过引用全部并入本文。



[0189] 根据本发明的一个方面,固体氧化物物质通过将其与吸电子组分接触而进行化学处理,这种吸电子组分通常是吸电子阴离子源。此外,固体氧化物物质任选地用金属离子进行化学处理,然后煅烧,以形成含金属或金属浸渍的化学处理的固体氧化物。根据本发明的另一方面,固体氧化物物质和吸电子阴离子源被同时接触和煅烧。

[0190] 氧化物与吸电子组分,通常是吸电子阴离子的盐或酸接触的方法,可包括但不限于,凝胶法、共凝胶法、一种化合物浸渍到另一种化合物及类似方法。因此,在任何接触方法之后,对固体氧化物、吸电子阴离子以及任选的金属离子的接触混合物进行煅烧。

[0191] 固体氧化物活化剂-载体(即化学处理的固体氧化物)因此可以通过下述的方法产生,该方法包括:

[0192] 1) 使固体氧化物(一种或多种)与吸电子阴离子源化合物(一种或多种)接触而形成第一混合物;和

[0193] 2) 煅烧所述第一混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。

[0194] 根据本发明的另一方面,固体氧化物活化剂-载体(化学处理的固体氧化物)通过下述的方法产生,包括:

[0195] 1) 使固体氧化物化合物(一种或多种)与第一吸电子阴离子源化合物接触而形成第一混合物;

[0196] 2) 煅烧所述第一混合物而产生煅烧的第一混合物;

[0197] 3) 使所述煅烧的第一混合物与第二吸电子阴离子源化合物接触而形成第二混合物;和

[0198] 4) 煅烧所述第二混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。

[0199] 根据本发明的又一方面,通过使固体氧化物与吸电子阴离子源化合物接触而产生或形成化学处理的固体氧化物,其中所述固体氧化物化合物在接触吸电子阴离子源之前、期间或之后被煅烧,并且其中基本不存在铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离离子化合物。

[0200] 处理的固体氧化物的煅烧一般在环境气氛下,典型在干燥的环境气氛下进行,温度为约 200°C 至约 900°C,进行约 1 分钟至约 100 小时。煅烧可以在约 300°C 至约 800°C 的温度下进行,或可选地,在约 400°C 至约 700°C 的温度下进行。煅烧可进行约 30 分钟至约 50 小时,或进行约 1 小时至 15 小时。因此,例如,煅烧可以在约 350°C 至约 550°C 的温度下进行约 1 至约 10 小时。在煅烧期间,可以使用任何合适的环境气氛。一般而言,煅烧是在氧化气氛下进行的,例如空气。可选地,可以使用惰性气氛,如氮或氩,或者还原气氛,如氢或一氧化碳。

[0201] 根据本发明的一个方面,固体氧化物物质用卤离子、硫酸根离子或阴离子的组合的来源来处理,任选用金属离子来处理,然后煅烧以提供颗粒固体形式的化学处理的固体氧化物。例如,固体氧化物物质可以用硫酸根的来源(称为“硫酸化剂”)、氯离子的来源(称为“氯化剂”)、氟离子的来源(称为“氟化剂”)或者它们的组合进行处理,并煅烧以提供固体氧化物活化剂。有用的酸性活化剂-载体包括但不限于:溴化氧化铝;氯化氧化铝;氟化氧化铝;硫酸化氧化铝;溴化二氧化硅-氧化铝;氯化二氧化硅-氧化铝;氟化二氧化硅-氧化铝;硫酸化二氧化硅-氧化铝;溴化二氧化硅-氧化锆;氯化二氧化硅-氧化锆;氟化二氧化硅-氧化锆;硫酸化二氧化硅-氧化锆;氟化二氧化硅-二氧化钛;用六氟钛酸处

理的氧化铝；用六氟钛酸处理的二氧化硅涂覆的氧化铝；用六氟锆酸处理的二氧化硅 - 氧化铝；用三氟乙酸处理的二氧化硅 - 氧化铝；氟化氧化硼 - 氧化铝；用四氟硼酸处理的二氧化硅；用四氟硼酸处理的氧化铝；用六氟磷酸处理的氧化铝；柱撑粘土 (pillared clay)，例如柱撑蒙脱石，任选用氟化物、氯化物或硫酸盐处理；磷酸化氧化铝或者其它铝磷酸盐，任选用硫酸盐、氟化物或氯化物处理；或者上述的任何组合。此外，这些活化剂 - 载体中任何一种可以任选用金属离子处理。

[0202] 化学处理的固体氧化物可包括颗粒固体形式的氟化固体氧化物。通过使固体氧化物与氟化剂接触，可形成氟化固体氧化物。通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液，可以将氟离子加入氧化物中，所述溶剂例如醇或水，包括但不限于 1 至 3 个碳的醇，因为它们具有挥发性和低表面张力。合适的氟化剂的例子包括，但不限于氢氟酸 (HF)、氟化铵 ( $\text{NH}_4\text{F}$ )、氟化氢铵 ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ )、四氟硼铵 (ammonium tetrafluoroborate) ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ )、氟硅酸铵 (ammonium silicofluoride (六氟硅酸盐 (hexafluorosilicate)) ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ )、六氟磷酸铵 (ammonium hexafluorophosphate) ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ )、六氟钛酸 ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ )、六氟钛酸铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ )、六氟锆酸 ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ )、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ 、其类似物及其组合。也可以应用三氟甲磺酸和三氟甲磺酸铵。例如，氟化氢铵 ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) 可以被用作氟化剂，原因在于其使用方便且容易得到。

[0203] 如果期望，固体氧化物在煅烧步骤期间用氟化剂来处理。可以使用在煅烧步骤期间能够充分接触固体氧化物的任何氟化剂。例如，除了前面所述的那些氟化剂之外，可以使用挥发性有机氟化剂。在本发明的本方面中有用的挥发性有机氟化剂的例子包括但不限于氟利昂、全氟己烷 (perfluorohexane)、全氟苯 (perfluorobenzene)、氟代甲烷、三氟乙醇和类似物及它们的组合。煅烧温度一般必须足够的高，以分解化合物并释放氟化物。如果固体氧化物在煅烧期间被氟化的话，气态氟化氢 (HF) 或氟 ( $\text{F}_2$ ) 本身也可以与固体氧化物一起使用。也可以应用四氟化硅 ( $\text{SiF}_4$ ) 和含有四氟硼酸盐 ( $\text{BF}_4^-$ ) 的化合物。使固体氧化物与氟化剂接触的一种方便的方法是在煅烧期间使氟化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0204] 类似地，在本发明的另一方面中，化学处理的固体氧化物包括处于固体颗粒形式的氯化固体氧化物。通过使固体氧化物与氯化剂接触，形成氯化固体氧化物。通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液，可以将氯离子加入氧化物中。固体氧化物可以在煅烧步骤期间用氯化剂来处理。在煅烧步骤期间能够用作氯根来源且能够充分接触氧化物的任何氯化剂可以被使用，如  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{BCl}_3$  及类似物，包括其混合物。可以使用挥发性有机氯化剂。合适的挥发性有机氯化剂的例子包括但不限于某些氟利昂、全氯苯 (perchlorobenzene)、氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙醇和类似物或它们的任何组合。在煅烧期间，气态氯化氢或氯本身也可以与固体氧化物一起使用。使氧化物与氯化剂接触的一种方便的方法是在煅烧期间使氯化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0205] 在煅烧固体氧化物之前存在的氟或氯离子的量可以为按重量计从约 1% 至约 50%，其中重量百分比是基于煅烧之前的固体氧化物如二氧化硅 - 氧化铝的重量。根据本发明的另一方面，在煅烧固体氧化物之前存在的氟或氯离子的量按重量计算为约 1% 至 25%，而根据本发明的另一方面，按重量计算为约 2% 至 20%。根据本发明的又一方面，在煅烧固体氧化物之前存在的氟或氯离子的量为按重量计从约 4% 至约 10%。一旦用卤化物浸渍，卤化氧化物可以由任何合适的方法来干燥，包括但不限于抽气过滤 (suction

filtration) 之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法, 尽管不干燥浸渍的固体氧化物而立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0206] 用于制备处理的二氧化硅-氧化铝的二氧化硅-氧化铝通常具有约 0.5cc/g 以上的孔体积。根据本发明的一方面, 所述孔体积在约 0.8cc/g 以上, 而根据本发明的另一方面, 所述孔体积为约 1.0cc/g 以上。此外, 所述二氧化硅-氧化铝可具有约 100m<sup>2</sup>/g 以上的表面积。根据本发明的另一方面, 表面积在约 250m<sup>2</sup>/g 以上, 而在本发明的另一方面, 表面积在约 350m<sup>2</sup>/g 以上。

[0207] 用于本发明的二氧化硅-氧化铝通常具有按重量计从约 5% 至约 95% 的氧化铝含量。根据本发明的一方面, 二氧化硅-氧化铝的氧化铝含量按重量计是从约 5% 至约 50%, 或者约 8% 至约 30% 的氧化铝。在另一方面, 可以使用高氧化铝含量的二氧化硅-氧化铝化合物, 其中这些二氧化硅-氧化铝化合物的氧化铝含量按重量计通常在约 60% 至约 90% 或者约 65% 至约 80% 氧化铝的范围内。根据本发明的又一方面, 固体氧化物组分包含氧化铝而不包含二氧化硅, 而根据本发明的另一方面, 固体氧化物组分包含二氧化硅而不包含氧化铝。

[0208] 硫酸化的固体氧化物包括硫酸盐和固体氧化物组分例如氧化铝或二氧化硅-氧化铝, 呈颗粒固体的形式。任选地, 硫酸化氧化物进一步用金属离子处理, 以使煅烧的硫酸化氧化物含有金属。根据本发明的一方面, 硫酸化固体氧化物包括硫酸盐和氧化铝。在一些情况下, 硫酸化氧化铝是通过其中氧化铝用硫酸根源例如硫酸或硫酸盐诸如硫酸铵来处理的方法而形成的。通过形成氧化铝在合适的溶剂 例如醇或水中的浆液, 可以进行该过程, 在所述溶剂中期望浓度的硫酸化剂已被加入。合适的有机溶剂包括但不限于 1 至 3 个碳的醇, 原因在于它们的挥发性和低表面张力。

[0209] 根据本发明的一方面, 在煅烧前存在的硫酸根离子的量对于按重量计约 100 份的固体氧化物, 为按重量计约 0.5 份至约 100 份的硫酸根离子。根据本发明的另一方面, 在煅烧前存在的硫酸根离子的量对于按重量计约 100 份的固体氧化物, 为按重量计约 1 份至约 50 份的硫酸根离子, 而根据本发明的仍另一方面, 对于按重量计约 100 份的固体氧化物, 为按重量计约 5 份至约 30 份的硫酸根离子。这些重量比是基于煅烧之前的固体氧化物的重量。一旦用硫酸盐浸渍, 硫酸化氧化物可以由任何合适的方法来干燥, 包括但不限于抽气过滤之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法, 尽管立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0210] 根据本发明的另一方面, 用于制备本发明的催化剂组合物的活化剂-载体包括可离子交换的活化剂-载体, 其包括但不限于具有层状或非层状结构的硅酸盐和铝硅酸盐化合物或矿物, 及其组合。在本发明的另一个方面, 可离子交换的、层状铝硅酸盐诸如柱撑粘土被用作活化剂-载体。当酸性活化剂-载体包括可离子交换的活化剂-载体时, 它可任选地用至少一种吸电子阴离子诸如本文所公开的那些进行处理, 虽然一般地可离子交换的活化剂-载体不用吸电子阴离子进行处理。

[0211] 根据本发明的另一方面, 本发明的活化剂-载体包括具有可交换阳离子和能够扩张的层的粘土矿物。典型的粘土矿物活化剂-载体包括但不限于可离子交换的、层状铝硅酸盐诸如柱撑粘土。尽管术语“载体”被使用, 但是它没有意图解释为催化剂组合物的惰性成分, 而是被认为是催化剂组合物的活性部分, 因为其与茂金属组分紧密缔合。

[0212] 根据本发明的另一方面, 本发明的粘土材料包括处于它们的自然状态下的材料或

者已经通过润湿、离子交换或者柱化 (pillaring) 用各种离子进行处理的材料。一般地,本发明的粘土材料活化剂-载体包括用大阳离子进行离子交换的粘土,大阳离子包括多核、高电荷的金属配合物阳离子。然而,本发明的粘土材料活化剂-载体也包括用简单的盐进行离子交换的粘土,简单的盐包括但不限于 Al (III)、Fe (II)、Fe (III) 和 Zn (II) 与配体的盐,诸如卤化物、醋酸盐、硫酸盐、硝酸盐或亚硝酸盐。

[0213] 根据本发明的另一方面,活化剂-载体包括柱撑粘土。术语“柱撑粘土”用于指已经与大的、典型是多核的高电荷金属配合物阳离子进行离子交换的粘土物质。这样的离子的例子包括,但不限于可以具有例如 7+ 电荷的 Keggin 离子、各种多金属氧酸盐及其它大离子。因此,术语柱化 (pillaring) 指的是简单的交换反应,其中粘土物质的可交换阳离子被大的高电荷离子如 Keggin 离子置换。然后,这些聚合阳离子被固定在粘土的夹层内,并且当煅烧时被转化为金属氧化物“柱”,有效地作为柱状结构 (column-like structures) 支撑粘土层。因此,粘土被干燥并煅烧而产生粘土层之间的支撑柱后,扩张的 (expanded) 点阵结构得以保持,并且孔隙率得以提高。所形成的孔在形状和尺寸上可以作为柱化物质及所使用的母体粘土物质的函数而变化。柱化和柱撑粘土的例子在如下文献中找到:T. J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J. M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington 和 A. Jacobson 编辑) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); 美国专利号 4, 452, 910; 美国专利号 5, 376, 611; 和号美国专利 4, 060, 480, 其公开内容通过引用全部并入本文。

[0214] 柱化方法利用具有可交换阳离子和能够扩张的层的粘土矿物。可以使用在本发明的催化剂组合物中可增强烯烃聚合的任何柱撑粘土。因此,用于柱化的合适的粘土矿物包括,但不限于:水铝石英;绿土,双八面体 (Al) 和三八面体 (Mg) 及其衍生物如蒙脱石 (膨润土)、绿脱石、锂蒙脱石或硅酸镁锂 (laponites); 多水高岭土;蛭石;云母;氟化云母 (fluoromicas); 绿泥石;混合层粘土;纤维状粘土,包括但不限于海泡石、硅镁土和坡缕石 (palygorskites); 蛇纹石粘土 (serpentine clay); 伊利石;硅酸镁锂;滑石粉;和它们的任何组合物。在一个方面,柱撑粘土活化剂-载体包括膨润土或蒙脱石。膨润土的主要成分是蒙脱石。

[0215] 如果需要,柱撑粘土可以被预处理。例如,在加入聚合反应器之前,柱撑膨润土通过在惰性气氛、典型为干燥氮气下于约 300°C 下干燥约 3 小时进行预处理。尽管在此描述了示例性的预处理,但应当理解,预处理可以在许多其它温度和时间下进行,包括温度和时间步骤的任何组合,所有这些都包括在本发明中。

[0216] 用于制备本发明催化剂组合物的活化剂-载体可以结合其它无机载体物质,包括但不限于沸石、无机氧化物、磷酸化无机氧化物及类似物。在一个方面,可以被使用的典型的载体物质包括,但不限于二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化钪、磷铝酸盐 (aluminophosphate)、磷酸铝、二氧化硅-二氧化钛、共沉淀二氧化硅/二氧化钛、其混合物或它们的任何组合。

[0217] 根据本发明的另一方面,一种或更多种茂金属化合物可以与烯烃单体和有机铝化合物预接触第一段时间,然后使该混合物与活化剂-载体接触。一旦茂金属化合物 (一种或多种)、烯烃单体和有机铝化合物的预接触混合物与活化剂-载体接触之后,进一步包含活化剂-载体的组合物被称为“后接触”混合物。在被加入到将在其中进行聚合过程的反

应器之前,可以允许该后接触混合物保持进一步接触第二段时间。

[0218] 根据本发明的又一方面,一种或更多种茂金属化合物可以与烯烃单体和活化剂-载体预接触第一段时间,然后使该混合物与有机铝化合物接触。一旦茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体和活化剂-载体的预接触混合物与有机铝化合物接触之后,进一步包含有机铝化合物的组合物被称为“后接触”混合物。在被加入到聚合反应器之前,可以允许该后接触混合物保持进一步接触第二段时间。

[0219] 有机铝化合物

[0220] 在一些方面中,本发明的催化剂组合物可以包含一种或更多种有机铝化合物。这些化合物可以包括但不限于具有下式的化合物:

[0221]  $(R^C)_3Al$ ;

[0222] 其中  $R^C$  是具有 1 至 10 个碳原子的脂族基团。例如,  $R^C$  可以是甲基、乙基、丙基、丁基、己基或异丁基。

[0223] 可以用于本文公开的催化剂组合物的其它有机铝化合物包括但不限于具有下式的化合物:

[0224]  $Al(X^A)_m(X^B)_{3-m}$ ,

[0225] 其中  $X^A$  是烷基;  $X^B$  是烷氧基或者芳氧基、卤根或氢负离子; 并且  $m$  是 1 至 3, 包括 1 和 3 在内。烷基在本文中用来说明烃基基团 (hydrocarbon radical group) 并且包括但不限于芳基、烷基、环烷基、烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基及类似物, 以及包括其所有取代的、未取代的、支链的、直链的和 / 或杂原子取代的衍生物。

[0226] 在一个方面,  $X^A$  是具有 1 到约 18 个碳原子的烷基。在本发明的另一个方面,  $X^A$  是具有 1 到 10 个碳原子的烷基。例如, 本发明又一方面,  $X^A$  可以是甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或己基及类似物。

[0227] 根据本发明的一方面,  $X^B$  是烷氧基或芳氧基, 其任何一个具有 1 至 18 个碳原子, 卤根或氢负离子。在本发明的另一个方面,  $X^B$  独立地选自氟或氯。还有, 在另一个方面,  $X^B$  是氯。

[0228] 在式  $Al(X^A)_n(X^B)_{3-m}$  中,  $m$  是 1 到 3 的数字, 包括 1 和 3 在内, 通常,  $m$  是 3。  $m$  的值不限制为整数, 因此该式包括倍半卤化物化合物或者其它有机铝簇合物。

[0229] 根据本发明适合使用的有机铝化合物的例子包括但不限于三烷基铝化合物、卤化二烷基铝化合物 (dialkylaluminium halide compounds)、二烷基铝烷醇化合物 (dialkylaluminum alkoxide compounds)、氢化二烷基铝化合物 (dialkylaluminum hydride compounds) 及它们的组合。合适的有机铝化合物的具体例子包括但不限于: 三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、三正丙基铝 (TNPA)、三正丁基铝 (TNBA)、三异丁基铝 (TIBA)、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、二乙基乙醇铝、氯化二乙基铝及类似物或它们的组合。在一些方面中, 有机铝化合物包含 TMA、TEA、TNPA、TNBA、TIBA、三正己基铝、三正辛基铝或它们的组合; 可选地, 包含 TMA; 可选地, 包含 TEA; 可选地, 包含 TNPA; 可选地, 包含 TNBA; 可选地, 包含 TIBA; 可选地, 包含三正己基铝; 或可选地, 包含三正辛基铝。

[0230] 本发明考虑了一种方法, 所述方法使茂金属化合物与有机铝化合物和烯烃单体预接触, 以形成预接触的混合物, 然后使该预接触的混合物与活化剂-载体接触而形成催化剂组合物。当催化剂组合物以此种方式被制备时, 一般地, 尽管不是必要地, 一部分有机铝

化合物被加入预接触的混合物中,而另一部分有机铝化合物被加入到当该预接触的混合物与固体氧化物活化剂-载体接触时而制备的后接触混合物中。然而,全部有机铝化合物可以被用于制备催化剂组合物,不是在预接触步骤中就是在后接触步骤中。可选地,所有催化剂组分可以在一个步骤中被接触。

[0231] 此外,在预接触或后接触步骤中,可以使用一种以上的有机铝化合物。当有机铝化合物在多个步骤中被加入时,在此所公开的有机铝化合物的量包括用在预接触和后接触混合物中的有机铝化合物以及被加入聚合反应器中的任何另外的有机铝化合物的总量。因此,有机铝化合物的总量被公开而不管是否使用单一有机铝化合物还是使用一种以上的有机铝化合物。

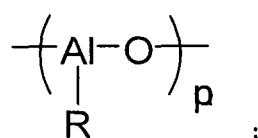
[0232] 铝氧烷化合物

[0233] 本发明进一步提供催化剂组合物,其可以包含铝氧烷化合物。如本文所用,术语“铝氧烷”是指铝氧烷化合物、组合物、混合物或分离的种类,而不考虑这类铝氧烷被如何制备、形成或另外提供。例如,含有铝氧烷化合物的催化剂组合物可以被制备,其中铝氧烷被提供为聚(烷基氧化铝),或者其中铝氧烷被提供为烷基铝化合物和活性质子源例如水的组合。铝氧烷也被称为聚(烷基氧化铝)或有机铝氧烷。

[0234] 一般地,使其它催化剂组分与铝氧烷在饱和的烃类化合物溶剂中接触,尽管可以使用对反应物、中间体和活化步骤的产物基本惰性的任何溶剂。以此种方式所形成的催化剂组合物可以通过任何合适的方法例如通过过滤来收集。可选地,催化剂组合物可以不经分离而被引入聚合反应器中。

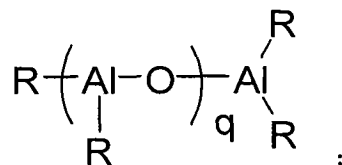
[0235] 本发明的铝氧烷化合物可以是低聚铝化合物,其包括线型结构、环状结构或笼形结构,或者所有这三种结构的混合物。具有下式的环状铝氧烷化合物被本发明包括:

[0236]



[0237] 其中该式中的 R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支化烷基,并且 p 是 3 至 20 的整数。显示在此的 AlRO 部分也组成了线型铝氧烷中的重复单元。因此,具有下式的线型铝氧烷也被本发明包括:

[0238]



[0239] 其中该式中的 R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支化烷基,并且 q 是 1 至 50 的整数。

[0240] 此外,铝氧烷可以具有式  $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_{4r} \text{O}_{3r}$  的笼形结构,其中  $\text{R}^t$  是具有 1 至 10 个碳原子的末端直链或支化烷基基团; $\text{R}^b$  是具有 1 至 10 个碳原子的桥连直链或支化烷基基团; $r$  是 3 或 4;并且  $\alpha$  等于  $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ ,其中  $n_{\text{Al}(3)}$  是三配位铝原子的数目, $n_{\text{O}(2)}$  是二配位氧原子的数目,并且  $n_{\text{O}(4)}$  是 4 配位氧原子的数目。

[0241] 因此,可以作为本发明中的催化剂组合物中的铝氧烷一般由式诸如  $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_p$ 、

$R(R-Al-O)_qAlR_2$  及类似式子表示。在这些式中, R 基团一般为直链或支化  $C_1-C_6$  烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。根据本发明可应用的铝氧烷化合物的例子包括但不限于甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、仲丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、1-戊基铝氧烷、2-戊基铝氧烷、3-戊基铝氧烷、异戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷及类似物或它们的任何组合。甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷是分别从三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝制备的, 并且有时分别被称为聚(甲基氧化铝)、聚(乙基氧化铝)和聚(异丁基氧化铝)。与三烷基铝组合使用铝氧烷也在本发明的范围内, 例如公开在美国专利号 4, 794, 096 中, 其通过引用而全部并入本文。

[0242] 本发明考虑分别在铝氧烷式子  $(R-Al-O)_p$  和  $R(R-Al-O)_qAlR_2$  中  $p$  和  $q$  的许多值。在一些方面中,  $p$  和  $q$  至少为 3。然而, 取决于有机铝氧烷如何被制备、贮存和使用, 在铝氧烷的单个样品中,  $p$  和  $q$  的值可变, 并且有机铝氧烷的这样的组合被本文考虑在内。

[0243] 在制备包括铝氧烷的催化剂组合物当中, 在铝氧烷(或多种铝氧烷)中的铝的总摩尔数与组合物中的茂金属化合物(或多种铝氧烷)总摩尔数的摩尔比通常在约 1 : 10 至约 100, 000 : 1 之间, 在另一方面, 摩尔比在约 5 : 1 至约 15, 000 : 1 的范围内。任选地, 可加入聚合区中的铝氧烷的范围为约 0. 01mg/L 至约 1000mg/L、约 0. 1mg/L 至约 100mg/L 或约 1mg/L 至约 50mg/L。

[0244] 通过各种方法可以制备有机铝氧烷。有机铝氧烷制备的例子被公开在美国专利号 3, 242, 099 和 4, 808, 561 中, 其公开内容通过引用全部并入本文。例如, 在惰性有机溶剂中的水可以与烷基铝化合物例如  $(R^C)_3Al$  反应而形成期望的有机铝氧烷化合物。尽管不期望束缚于该陈述, 但据认为, 此种合成方法可以提供线型和环状  $R-Al-O$  铝氧烷种类的混合物, 这两种铝氧烷都被本发明包括。可选地, 通过使烷基铝化合物例如  $(R^C)_3Al$  与水合盐例如水合硫酸铜在惰性有机溶剂中反应, 来制备有机铝氧烷。

[0245] 有机硼 / 有机硼酸盐化合物

[0246] 根据本发明的另一个方面, 催化剂组合物可包括有机硼或有机硼酸盐化合物。这些化合物包括中性硼化合物、硼酸盐及类似物或其组合。例如, 考虑了氟有机硼化合物和氟有机硼酸盐化合物。

[0247] 任何氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物可以用于本发明。可以被用在本发明中的氟有机硼酸盐化合物的例子包括但不限于氟化芳基硼酸盐, 例如  $N,N$ -二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、 $N,N$ -二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐及类似物, 或它们的混合物。可以被用作本发明中的助催化剂的氟有机硼化合物的例子包括但不限于三(五氟苯基)硼、三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼及类似物, 或它们的混合物。尽管不期望束缚于下面的理论, 氟有机硼酸盐和氟有机硼化合物及相关化合物的这些例子被认为当与有机金属或茂金属化合物结合时形成了“弱配位”阴离子, 如在美国专利号 5, 919, 983 中公开, 其公开内容通过引用而全部并入本文。申请人还考虑了在化学结构中包含两个或多个硼原子的二硼或双硼化合物或其它双官能化合物的使用, 诸如公开在 *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, pp. 14756-14768 中, 其公开内容通过引用而全部并入本文。

[0248] 一般而言, 任何数量的有机硼化合物可以被使用。根据本发明的一个方面, 催化剂组合物中有机硼或有机硼酸盐化合物(一种或多种)的总摩尔数与茂金属化合物的总摩

尔数的摩尔比范围为约 0.1 : 1 至约 15 : 1。一般地,使用的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量从每摩尔茂金属化合物(催化剂组分 I、催化剂组分 II 和任意其它茂金属化合物(一种或多种))约 0.5 摩尔至约 10 摩尔硼/硼酸盐化合物。根据本发明的另一个方面,氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量从每摩尔茂金属化合物约 0.8 摩尔至约 5 摩尔硼/硼酸盐化合物。

#### [0249] 电离化离子化合物

[0250] 本发明进一步提供可包括电离化离子化合物的催化剂组合物。电离化离子化合物是可以作为助催化剂以增强催化剂组合物活性的离子化合物。尽管不意图束缚于理论,认为,所述电离化离子化合物能够与茂金属化合物反应并且将茂金属转化为一种或多种阳离子茂金属化合物,或初期阳离子茂金属化合物(incipient cationic metallocene compounds)。同样,尽管不期望束缚于理论,认为,该电离化离子化合物通过完全或部分地从茂金属提取阴离子配体,可以起着电离化化合物的作用,所述阴离子配体可能是非链二烯基配体。然而,电离化离子化合物是活化剂或助催化剂,无论它是否电离茂金属,以形成离子对的方式夺取配体,削弱茂金属中的金属-配体键,简单地与配体配位,还是通过一些其它机理活化茂金属。

[0251] 此外,电离化离子化合物不必仅仅活化茂金属化合物(一种或多种)。与不包含电离化离子化合物的催化剂组合物相比,电离化离子化合物的活化功能总体上在增强催化剂组合物的活性上是明显的。

[0252] 电离化离子化合物的例子包括但不限于下面的化合物:三(正丁基)铵四(对甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(间甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(对甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(间甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(对甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(间甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、**草**鎓四(对甲苯基)硼酸盐、**草**鎓四(间甲苯基)硼酸盐、**草**鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、**草**鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、**草**鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、**草**鎓四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、四(苯基)硼酸锂、四(对甲苯基)硼酸锂、四(间甲苯基)硼酸锂、四(2,4-二甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二甲基苯基)硼酸锂、四氟硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸钠、四苯基硼酸钠、四(对甲苯基)硼酸钠、四(间甲苯基)硼酸钠、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钠、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钠、四氟硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四苯基硼酸钾、四(对甲苯基)硼酸钾、四(间甲苯基)硼酸钾、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钾、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钾、四氟硼酸钾、四(五氟苯基)铝酸锂、四苯基铝酸锂、四(对甲苯基)铝酸锂、四(间甲苯基)铝酸锂、四(2,4-二甲基苯基)铝酸锂、四(3,5-二甲基苯基)铝酸锂、四氟铝酸锂、四(五氟苯基)铝酸钠、四苯基铝酸钠、四(对甲苯基)铝酸钠、



四（间甲基）铝酸钠、四（2,4-二甲基苯基）铝酸钠、四（3,5-二甲基苯基）铝酸钠、四氟铝酸钠、四（五氟苯基）铝酸钾、四苯基铝酸钾、四（对甲基）铝酸钾、四（间甲基）铝酸钾、四（2,4-二甲基苯基）铝酸钾、四（3,5-二甲基苯基）铝酸钾、四氟铝酸钾和类似物、或其组合。然而,在本发明中有用的电离化离子化合物并不限于这些;电离化离子化合物的其它例子公开在美国专利号 5,576,259 和 5,807,938 中,其公开内容通过引用全部内容本文。

#### [0253] 烯烃单体

[0254] 可用于本发明的催化剂组合物和聚合过程的不饱和反应物通常包括烯烃化合物,其每分子具有 2 至 30 个碳原子,以及具有至少一个烯烃双键。本发明包括使用单一烯烃如乙烯或丙烯的均聚合过程,以及应用烯烃单体与至少一种不同的烯烃化合物的共聚、三元聚合等反应。例如,得到的乙烯共聚物、三元聚合物等一般包括主要量的乙烯 (> 50 摩尔百分比) 和次要量的共聚单体 (< 50 摩尔百分比),尽管这并非必要条件。可以与乙烯共聚的共聚单体在它们的分子链中通常具有 3 至 20 个碳原子。

[0255] 无环、环状、多环、末端( $\alpha$ )、中间、直链、支化的、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的烯烃可以被用在本发明中。例如,可以用本发明的催化剂组合物聚合的典型的不饱和化合物包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四种正辛烯(例如,1-辛烯)、四种正壬烯、五种正癸烯及类似物,或者这些化合物中两种或多种的混合物。环状和双环烯烃包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯及类似物也可以被聚合,如上所述。苯乙烯也可在本发明中被用作单体。在一方面,烯烃单体是  $C_2-C_{10}$  烯烃;可选地,烯烃单体是乙烯;或可选地,烯烃单体是丙烯。

[0256] 当期望共聚物(或可选地,三元聚合物)时,烯烃单体可以包含例如乙烯或丙烯,其与至少一种共聚单体共聚。根据本发明的一个方面,聚合方法中的烯烃单体包括乙烯。在这方面,适合的烯烃共聚单体的例子包括但不限于丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯及类似物或它们的组合。根据本发明的一个方面,共聚单体可以包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯或其任意组合。

[0257] 一般地,基于单体和共聚单体的总重,引入反应器区中以产生共聚物的共聚单体的量为约 0.01 至约 50 重量百分比的共聚单体。根据本发明的另一个方面,基于单体和共聚单体的总重,引入到反应器区中的共聚单体的量为约 0.01 至约 40 重量百分比的共聚单体。在仍是另一方面中,基于单体和共聚单体的总重,引入到反应器区中的共聚单体的量为约 0.1 至约 35 重量百分比的共聚单体。还有,在另一方面,基于单体和共聚单体的总重,引入到反应器区中的共聚单体的量为约 0.5 至约 20 重量百分比的共聚单体。

[0258] 尽管不期望束缚于该理论,但在支化、取代的或官能化烯烃被用作反应物的情况下,认为,位阻可以阻止和/或减慢聚合过程。因此,预期距离碳碳双键一定程度的烯烃的支化和/或环状部分(一个或多个)将不会以处于更接近碳碳双键的相同烯烃取代基可能会阻碍该反应的方式阻碍反应。根据本发明的一个方面,至少一种单体/反应物是乙烯,因

此聚合是仅涉及乙烯的均聚反应或者与不同的无环、环状、末端、中间、直链的、支化的、取代的或未取代的烯烃的共聚反应。另外,本发明的催化剂组合物可以被用在二烯属化合物的聚合中,所述二烯属化合物包括但不限于 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯和 1,5-己二烯。

#### [0259] 催化剂组合物

[0260] 本发明应用包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和至少一种活化剂的催化剂组合物。例如,在一方面,适合的催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和活化剂-载体(例如,化学处理的固体氧化物),而在另一方面,适合的催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和铝氧烷(例如,甲基铝氧烷)。任选地,这些催化剂组合物可以进一步包含一种或更多种有机铝化合物。这些催化剂组合物可以用来生产用于多种最终用途应用的聚烯烃——均聚物、共聚物及类似物。催化剂组分 I 和 II 在上面进行了论述。

[0261] 依照本发明的方面,考虑催化剂组分 I 可以包含一种以上桥连茂金属化合物和 / 或催化剂组分 II 可以包含一种以上的茂金属化合物。此外,另外的茂金属化合物——除催化剂组分 I 或催化剂组分 II 中阐述的那些外——可以在催化剂组合物和 / 或聚合方法中应用,条件是另外的茂金属化合物(一种或多种)不减损本文所公开的优势。另外,也可以应用一种以上活化剂(例如,一种以上活化剂-载体、活化剂-载体和铝氧烷的组合等)和 / 或一种以上有机铝化合物。

[0262] 本发明的催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和至少一种活化剂。比如,活化剂可以包含活化剂-载体、铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物及类似物或它们的任何组合。因此,催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和活化剂-载体;可选地,催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和铝氧烷化合物;可选地,催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和有机硼或有机硼酸盐化合物;或可选地,催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和电离化离子化合物。任选地,催化剂组合物可以进一步包含有机铝化合物。

[0263] 在一些方面中,本发明的催化剂组合物可以包含催化剂组分 I、催化剂组分 II、至少一种活化剂-载体和至少一种有机铝化合物。比如,活化剂-载体可以包含氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂覆的氧化铝及类似物或它们的组合。另外,有机铝化合物可以包含三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、二乙基乙醇铝、氯化二乙基铝及类似物或它们的组合。

[0264] 在本发明的另一方面,提供包含催化剂组分 I、催化剂组分 II、活化剂-载体和有机铝化合物的催化剂组合物,其中该催化剂组合物基本上不含有铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物和 / 或其它类似的物质;可选地,基本上不含有铝氧烷;可选地,基本上不含有有机硼或有机硼酸盐化合物;或可选地,基本上不含有电离化离子化合物。在这些方面,催化剂组合物在这些另外的物质不存在的情况下具有催化剂活性,这将在下面进行论述。例如,本发明的催化剂组合物可以基本上由催化剂组分 I、催化剂组分 II、

活化剂-载体和有机铝化合物组成,其中在催化剂组合物中不存在其它物质,所述其它物质将使催化剂组合物的活性比不含所述物质的催化剂组合物的催化剂活性增加/减少约10%以上。

[0265] 然而,在本发明的其它方面,可以应用这些活化剂/助催化剂。例如,包含催化剂组分 I、催化剂组分 II、活化剂-载体和有机铝化合物的催化剂组合物可以进一步包含任选的助催化剂。这方面中的适合的助催化剂包括但不限于铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物及类似物或它们的任意组合。在催化剂组合物中可以存在一种以上助催化剂。在此处考虑的具体方面,该催化剂组合物是双功能催化剂组合物,其包含活化剂(一种或一种以上),任选的有机铝化合物(一种或一种以上),仅一种催化剂组分 I 茂金属化合物,和仅一种催化剂组分 II 茂金属化合物。在这些和其他方面,该催化剂组合物可包含活化剂;任选地,有机铝化合物;仅一种具有式 (C) 或式 (D) 的化合物;和仅一种选自 MET-II-A、MET-II-B、MET-II-C、MET-II-D、MET-II-E、MET-II-F、MET-II-G、MET-II-H 或具有式 (E) 的化合物的化合物。例如,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-A;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-B;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-C;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-D;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-E;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-F;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-G;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和 MET-II-H;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (C) 的化合物,和仅一种具有式 (E) 的化合物;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-A;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-B;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-C;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-D;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-E;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-F;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-G;可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和 MET-II-H;或者可选地,该催化剂组合物可包含活化剂-载体、有机铝化合物、仅一种具有式 (D) 的化合物,和仅一种具有式 (E) 的化合物。在这些方面,催化剂组合物中仅存在两种茂金属化合物,即,一种催化剂组分 I 茂金属化合物和一种催化剂组分 II 茂金属化合物。也考虑了,双茂金属催化剂组合物可含有较少量的其它茂金属化合物(一种或多种),但这并非必要条件,且通常该双功能催化剂组合物基本上可由前述两种茂金属化合物组成,并基本不存在任何另外茂金属化合物,其中任何另外茂金属化合物将不会该催化剂组合物的活性比缺乏另外茂金属化合物的催化剂组合物的催化剂活性增加/降低约

10%以上。

[0266] 本发明进一步包括制备这些催化剂组合物的方法,诸如,举例来说,使各催化剂组分按任意顺序或次序接触。

[0267] 来自催化剂组分 I、催化剂组分 II 或两者的茂金属化合物可以与烯烃单体——如果期望的话,不必是待聚合的烯烃单体——和有机铝化合物预接触第一时间期间,然后使该预接触混合物与活化剂-载体接触。茂金属化合物或多种化合物、烯烃单体和有机铝化合物之间第一接触时间期间,即预接触时间,一般在约 1 分钟至约 24 小时的范围内,例如从约 0.05 小时至约 1 小时。约 10 分钟至约 30 分钟的预接触时间也被应用。可选地,预接触过程是以多步进行的,而不是一步,其中制备了多个混合物,每个混合物包括不同的催化剂组分组。例如,至少两种催化剂组分被接触形成第一混合物,接着使该第一混合物与至少一种其它催化剂组分接触形成第二混合物,等等。

[0268] 多个预接触步骤可以在单个容器或者在多个容器中进行。此外,多个预接触步骤可以串行地(相继地)、平行地或以其组合方式进行。例如,两种催化剂组分的第一混合物可以在第一容器中形成,包括该第一混合物以及一种另外的催化剂组分的第二混合物可以在该第一容器或者在第二容器中形成,所述第二容器一般被置于第一容器的下游。

[0269] 在另一个方面,一种或多种催化剂组分可以被分开且用在不同的预接触处理中。例如,部分催化剂组分被进料到第一预接触容器中以与至少一种其它催化剂组分预接触,而该相同的催化剂组分的剩余部分被进料到第二预接触容器以与至少一种其它催化剂组分预接触或者直接进料到反应器中,或者其组合。预接触可以在任何合适的设备中进行,诸如罐、搅拌的混合罐、各种静态混合设备、烧瓶、任何类型的容器或这些设备的组合。

[0270] 在本发明的另一个方面中,各种催化剂组分(例如茂金属(一种或多种)、活化剂-载体、有机铝助催化剂和任选地不饱和烃)同时在聚合反应器中接触,而聚合反应正在进行。可选地,这些催化剂组分中任何两种或更多种可以在容器中预接触,然后进入反应区。该预接触步骤可以是连续的,其中预接触产物被连续进料到反应器中;或者它可以是阶梯式或分批过程,其中一批预接触产物被加入以制备催化剂组合物。预接触步骤可以进行一段时间,从几秒至几天那么多或者更长。在这方面,连续的预接触步骤一般持续约 1 秒至约 1 小时。在另一个方面,连续的预接触步骤持续约 10 秒至约 45 分钟,或者从约 1 分钟至约 30 分钟。

[0271] 一旦茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体和有机铝助催化剂的预接触混合物与活化剂-载体接触,该组合物(其中加入了活化剂-载体)被称为“后接触混合物”。在开始聚合过程之前,任选地,使所述后接触混合物保持接触第二段时间,即后接触时间。在预接触混合物和活化剂-载体之间的后接触时间范围一般在约 1 分钟至约 24 小时。在另外的方面,预接触时间范围为从约 0.05 小时至约 1 小时。与没有预接触或后接触而制备的相同催化剂组合物相比,预接触步骤、后接触步骤或二者可以增加聚合物的生产率。然而,预接触步骤、后接触步骤都不是必需的。

[0272] 后接触混合物可以在一个温度下被加热,且持续时间足以使预接触混合物和活化剂-载体进行吸附、浸渍或相互作用,从而预接触混合物的一部分组分被固定、吸附或沉积在其上。当采用加热时,后接触混合物一般被加热到约 0° F 至约 150° F 或者约 40° F 至约 95° F 的温度。

[0273] 根据本发明的一个方面,催化剂组合物中茂金属化合物的摩尔数与有机铝化合物的摩尔数的摩尔比范围一般为从约 1 : 1 至约 1 : 10,000。在另一个方面,摩尔比范围为从约 1 : 1 至约 1 : 1,000。还有,在另一个方面,茂金属化合物的摩尔数与有机铝化合物的摩尔数的摩尔比范围为约 1 : 1 至约 1 : 100。这些摩尔比反映了在组合的预接触混合物和后接触混合物中茂金属化合物(催化剂组分 I、催化剂组分 II、其它茂金属等)的总摩尔数与有机铝化合物(一种或多种)的总摩尔数的比率,如果采用预接触和/或后接触步骤的话。

[0274] 当使用预接触步骤时,在预接触混合物中烯烃单体的总摩尔数与茂金属(一种或多种)的总摩尔数的摩尔比范围一般为从约 1 : 10 至约 100,000 : 1。各组分的总摩尔数用于该比例中,以说明其中在预接触步骤中使用一种以上的烯烃单体和/或一种以上的茂金属的本发明的方面。此外,在本发明的另一个方面中,该摩尔比范围可以为从约 10 : 1 至约 1,000 : 1。

[0275] 一般地,有机铝化合物与活化剂-载体的重量比范围为从约 10 : 1 至约 1 : 1000。如果采用的是一种以上的有机铝化合物和/或一种以上的活化剂-载体,该比值是基于各个单独组分的总重量。在另一个方面,有机铝化合物与活化剂-载体的重量比范围为从约 3 : 1 至约 1 : 100,或者从约 1 : 1 至约 1 : 50。

[0276] 在本发明的一些方面,茂金属与活化剂-载体的重量比范围为从约 1 : 1 至约 1 : 1,000,000。如果采用的是一种以上活化剂-载体,该比值是基于各个单独组分的总重量。在另一个方面,该重量比范围为从约 1 : 5 至约 1 : 100,000,或者从约 1 : 10 至约 1 : 10,000。还有,在另一个方面,茂金属化合物与活化剂-载体的重量比范围为从约 1 : 20 至约 1 : 1000。在本发明的一方面,催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比范围为约 5 : 1 至约 100 : 1,例如,约 6 : 1 至约 75 : 1,约 7 : 1 至约 50 : 1,或约 8 : 1 至约 25 : 1。然而,在另一方面,催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比范围为约 5 : 1 至约 20 : 1。例如,催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比范围为约 6 : 1 至约 18 : 1、约 7 : 1 至约 16 : 1,或约 8 : 1 至约 15 : 1。根据本发明的又一方面,本文考虑了,催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比为约 6 : 1、约 7 : 1、约 8 : 1、约 9 : 1、约 10 : 1、约 11 : 1、约 12 : 1、约 13 : 1、约 14 : 1、约 15 : 1、约 16 : 1、约 17 : 1 和约 18 : 1。

[0277] 本发明的催化剂组合物的催化剂活性一般大于约 100 克聚乙烯(按上下文需要,为均聚物、共聚物等)/活化剂-载体克数/小时(缩写为 gP/(gAS·hr))。在另一个方面,催化剂活性大于约 150、大于约 200 或大于约 250gP/(gAS·hr)。在又一个方面,本发明的催化剂组合物以大于约 500、大于约 1000 或大于约 1500gP/(gAS·hr) 的催化剂活性为特征。还有,在另一个方面,催化剂活性大于约 2000gP/(gAS·hr)。该活性是在淤浆聚合条件下,使用异丁烷作为稀释剂,在约 90°C 的聚合温度下,和约 550psig 的乙烯压力下测量的。

[0278] 如上所讨论,在本发明的一些方面,茂金属化合物(一种或多种)、活化剂-载体、有机铝化合物和烯烃单体的任何组合可以被预接触。当与烯烃单体发生任何预接触时,用在预接触步骤中的烯烃单体不必与待聚合的烯烃单体相同。此外,当在催化剂组分的任何组合之间的预接触步骤被进行第一段时间时,该预接触混合物可以被用在随后的后接触步骤中第二段时间,所述后接触步骤是在催化剂组分的任何其它组合之间进行的。例如,茂金

属化合物、有机铝化合物和 1-己烯可以被用在预接触步骤中第一段时间,然后此预接触混合物可以与活化剂-载体接触而形成后接触混合物,后接触混合物在开始聚合反应之前接触第二段时间。例如,茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体、活化剂-载体和有机铝化合物的任何组合之间的第一段接触时间,即预接触时间,可以为从约 1 分钟至约 24 小时,从约 3 分钟至约 1 小时,或者从约 10 分钟至约 30 分钟。在开始聚合过程之前,可以任选使所述后接触混合物保持接触第二段时间,即后接触时间。根据本发明的一个方面,在预接触混合物与任何剩余的催化剂组分之间的后接触时间为从约 1 分钟至约 24 小时,或者从约 0.1 小时至约 1 小时。

#### [0279] 聚合方法

[0280] 本发明的催化剂组合物可以用来聚合烯烃,以形成均聚物、共聚物、三元共聚物及类似物。一种在本发明催化剂组合物存在的情况下聚合烯烃的方法包含使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在产生烯烃聚合物的聚合条件下接触,其中所述催化剂组合物包含催化剂组分 I、催化剂组分 II、活化剂(例如,活化剂-载体、铝氧烷等)和任选地有机铝化合物。催化剂组分 I 可以包含具有式 (C) 的化合物、具有式 (D) 的化合物或它们的组合。催化剂组分 II 可以包含 MET-II-A、MET-II-B、MET-II-C、MET-II-D、MET-II-E、MET-II-F、MET-II-G、MET-II-H 或具有式 (E) 的化合物,或它们的组合。活化剂可以包含活化剂-载体、铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物基类似物或它们的组合。活化剂-载体可以包含氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂覆的氧化铝及类似物或它们的组合。有机铝化合物可以包含三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、氯化二异丁基铝、二乙基乙醇铝、氯化二乙基铝及类似物或它们的组合。

[0281] 依照本发明的另一方面,聚合方法可以应用这样的催化剂组合物,所述催化剂组合物包含仅一种催化剂组分 I 茂金属化合物(例如,具有式 (C) 或式 (D) 的茂金属化合物);仅一种催化剂组分 II 茂金属化合物(例如, MET-II-A 或 MET-II-B 或 MET-II-C);至少一种活化剂(例如,至少一种活化剂-载体);以及任选地,至少一种有机铝化合物。

[0282] 本发明的催化剂组合物意图针对利用各种类型的聚合反应器的任何烯烃聚合方法。如本文所用,“聚合反应器”包括任何聚合反应器,其能聚合烯烃单体和烯烃共聚单体(一种或一种以上共聚单体)以产生均聚物、共聚物、三元聚合物及类似物。各种类型的反应器包括可被称为分批反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管状反应器、高压釜反应器等或其组合的那些反应器。各种反应器类型的聚合条件是本领域技术人员熟知的。气相反应器可包括流化床反应器或分阶段卧式反应器。淤浆反应器可包括立式或卧式回路。高压反应器可包括高压釜或管状反应器。反应器类型可包括分批或连续过程。连续过程可采用间歇或连续产品出料。过程还可包括未反应单体、未反应共聚单体和/或稀释剂的部分或全部直接再循环。

[0283] 本发明的聚合反应器系统可包括在一种系统中的一种类型的反应器或者相同或不同类型的多个反应器。在多个反应器中聚合物的生产可包括在通过转移设备连通的至少

两个单独的聚合反应器中的几个阶段,所述转移设备使得有可能将从第一聚合反应器中所得的聚合物转移到第二反应器中。在一个反应器中的期望聚合条件可以与其它反应器的操作条件不同。可选地,在多个反应器中的聚合可包括将来自一个反应器的聚合物手工转移到随后的反应器中以继续聚合。多个反应器系统可包括任何组合,其包括但不限于多个回路反应器、多个气相反应器、回路和气相反应器的组合、多个高压反应器、或者高压与回路和 / 或气相反应器的组合。多个反应器可以串联、并联或以两者来操作。

[0284] 根据本发明的一个方面,聚合反应器系统可包括至少一个回路淤浆反应器,其包括立式或卧式回路。单体、稀释剂、催化剂及共聚单体可被连续进料到发生聚合的回路反应器中。一般地,连续过程可包括将单体 / 共聚单体、催化剂和稀释剂连续地引入到聚合反应器中以及从该反应器中连续地去除包括聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。反应器流出液可以被闪蒸以从包括稀释剂、单体和 / 或共聚单体的液体中移走固体聚合物。各种技术可被用于该分离步骤,其包括但不限于闪蒸,其可包括加热和降压的任何组合;通过旋风分离器或旋液分离器中的旋风作用 (cyclonic action) 分离;或者借助离心作用的分离。

[0285] 通常的淤浆聚合方法 (也被称为粒形过程 (particle form process)) 被公开在例如 美国专利号 3, 248, 179、4, 501, 885、5, 565, 175、5, 575, 979、6, 239, 235、6, 262, 191 和 6, 833, 415 中, 其中每一个通过引用全部并入本文。

[0286] 用在淤浆聚合中的合适稀释剂包括但不限于被聚合的单体以及在反应条件下为液体的烃。合适稀释剂的实例包括但不限于烃, 诸如丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一些回路聚合反应可以在没有使用稀释剂的本体条件下发生。实例是丙烯单体的聚合, 如美国专利号 5, 455, 314 中所公开, 其通过引用全部并入本文。

[0287] 根据本发明的又一个方面, 聚合反应器可以包括至少一种气相反应器。此类体系可以使用连续的循环流, 该循环流含有一种或多种在催化剂存在下在聚合条件下连续地循环通过流化床的单体。再循环流可以从流化床中退出, 并且再循环返回到反应器中。同时, 聚合物产物可以从反应器中取出, 并且新的或者新鲜的单体可以被加入以置换被聚合的单体。此类气相反应器可以包括烯烃的多步气相聚合的过程, 其中烯烃在至少两个独立的气相聚合区中以气相被聚合, 同时将在第一聚合区中所形成的含催化剂的聚合物送到第二聚合区中。一种类型的气相反应器被公开在美国专利号 5, 352, 749、4, 588, 790 和 5, 436, 304 中, 其中每一个通过引用全部并入本文。

[0288] 根据本发明的又一个方面, 高压聚合反应器可包括管状反应器或者高压釜反应器。管状反应器可以具有几个区, 新鲜的单体、引发剂或催化剂被加入到那里。单体被携带在惰性气流中, 并在反应器的一个区处引入。引发剂、催化剂和 / 或催化剂组分可以被携带在气流中, 并在反应器的另一个区处被引入。气流被混合以进行聚合。可以适当地利用热和压力, 以获得最佳的聚合反应条件。

[0289] 根据本发明的又一个方面, 聚合反应器可以包括溶液聚合反应器, 其中通过合适的搅拌或其它方法, 单体 / 共聚单体与催化剂组合物接触。可以使用包括惰性有机稀释剂或过量单体的载体。如果需要的话, 在存在或缺乏液体物质的情况下, 可以使单体 / 共聚单体以气相与催化反应产物接触。聚合区被保持在将导致在反应介质中形成聚合物溶液的温度和压力下。可以使用搅拌, 以在整个聚合区获得更好的温度控制以及维持均匀的聚合混合物。合适的方法被用于驱散聚合的放热。

[0290] 适合本发明的聚合反应器可以进一步包括至少一个原料进料系统、至少一个催化剂或催化剂组分的进料系统和 / 或至少一个聚合物回收系统的任何组合。用于本发明的合适的反应器体系可以进一步包括用于原料纯化、催化剂贮存和制备、挤出 (extrusion)、反应器冷却、聚合物回收、分级 (fractionation)、再循环、贮存、输出 (load out)、实验室分析和过程控制的体系。

[0291] 为效率和提供期望的聚合物性质而控制的聚合条件可包括温度、压力和各种反应物的浓度。聚合温度可影响催化剂产率、聚合物分子量和分子量分布。根据吉布斯自由能方程,适当的聚合温度可以是在解聚温度之下的任何温度。通常,这包括从约 60°C 至约 280°C,例如从约 60°C 至约 110°C,这取决于聚合反应器的类型。在一些反应器系统中,聚合温度的范围通常是约 70°C 至约 90°C,或约 75°C 至约 85°C。

[0292] 根据反应器和聚合类型,适合的压力也将改变。回路反应器中液相聚合的压力通常在约 1000psig 以下。气相聚合的压力常常在约 200 到大约 500psig。管式或高压釜反应器中高压聚合通常在约 20,000 到约 75,000psig 下运行。聚合反应器也可在一般更高温度和压力下发生的超临界区域中操作。压力 / 温度图的临界点之上 (超临界相) 的操作可提供优点。根据本发明的一方面,控制聚合过程中氢 (hydrogen) 与烯烃单体的比例。这个重量比范围可为 0ppm 至约 10,000ppm 氢,基于烯烃单体重量。例如,氢与烯烃单体的反应物或进料比可以控制在约 10ppm 至约 7500ppm、约 10ppm 至约 5000ppm 或约 10ppm 至约 1000ppm 范围内的重量比下。

[0293] 也考虑可以将单体、共聚单体 (一种或多种) 和 / 或氢定期脉冲到反应器,比如,以类似于美国专利号 5,739,220 和美国专利公开号 2004/0059070 中应用的方式,其公开内容通过引用全部并入本文。

[0294] 在乙烯聚合中,氢与乙烯单体的进料比,与采用的共聚单体 (一种或多种) 无关,一般控制在约 0ppm 至约 1000ppm 范围内的重量比下,但具体重量比目标可取决于期望的聚合物分子量或熔体指数 (MI)。对于 MI 为约 1g/10min 的乙烯聚合物 (均聚物、共聚合等),氢与乙烯的重量比范围通常为约 5ppm 至约 300ppm,例如,约 10ppm 至约 250ppm,或约 10ppm 至约 200ppm。

[0295] 利用了包含催化剂组分 I、催化剂组分 II 和活化剂 (例如,活化剂-载体和任选的有机铝化合物) 的催化剂组合物的本发明方法出乎意料地可增加聚合物生产率或聚合物输出率 (output rate) (lb/hr)。例如,在本发明的一方面,通过该方法 (例如,连续的聚合方法) 每小时生产的烯烃聚合物量比在相同的聚合条件下,没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物量至少大 10%。在另一方面,通过该方法每小时生产的烯烃聚合物量比在相同的聚合条件下,没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物量大大约 10% 至约 50%、约 10% 至约 40% 或约 10% 至约 30%。在又一方面,通过该方法每小时生产的烯烃聚合物量比在相同的聚合条件下,没有催化剂组分 II 的情况下每小时获得的烯烃聚合物量大大约 15% 至约 35%。在仍另一方面,催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比在例如约 6 : 1 至约 75 : 1、约 7 : 1 至约 50 : 1、约 8 : 1 至约 25 : 1 或约 8 : 1 至约 15 : 1 范围内时,可实现生产率中这些增加 (例如,每小时生产的聚合物量)。在某些方面,当催化剂组分 I 茂金属含有烯基部分,和 / 或当通过该方法生产的烯烃聚合物是密度在约 0.89 至约 0.93g/cm<sup>3</sup> (可选地,约 0.90 至约 0.92g/cm<sup>3</sup>) 范围内的乙烯共聚物时,和 /



或当通过该方法生产的烯烃聚合物是熔体指数在约 0.1 至约 5g/10min( 可选地, 约 0.5 至约 1.5g/10min) 范围内的乙烯共聚物时, 可获得生产率的这些增加。

[0296] 在另一方面, 该公开的方法可以是增加聚合物生产率的方法。增加在催化剂组合物存在下操作的烯烃聚合工艺( 例如, 连续的聚合工艺) 的聚合物生产率的一种此类方法可包括在约 6 : 1 至约 75 : 1 范围内的催化剂组分 I 与催化剂组分 II 摩尔比下, 将催化剂组分 II 引入到该催化剂组合物中, 其中该催化剂组合物包含催化剂组分 I、活化剂( 例如, 铝氧烷、活化剂-载体等) 和任选的有机铝化合物。可选地, 可将催化剂组分 II 加入到该催化剂组合物中, 从而获得落在约 7 : 1 至约 50 : 1、约 8 : 1 至约 25 : 1, 或约 8 : 1 至约 15 : 1 范围内的催化剂组分 I 与催化剂组分 II 摩尔比。与加入催化剂组分 II 之前聚合物生产率相比, 增加烯烃聚合物工艺的聚合物生产率的这个方法可使聚合物生产率 (lb/hr) 增加约 10% 至约 50%、约 10% 至约 40%、约 15% 至约 35%, 或约 15% 至约 30%。此外, 当催化剂组分 I 茂金属含有烯基部分, 和 / 或当通过该方法生产的烯烃聚合物是密度在约 0.89 至约 0.93g/cm<sup>3</sup>( 可选地, 约 0.90 至约 0.92g/cm<sup>3</sup>) 范围内的乙烯共聚物时, 和 / 或当通过该各个生产的烯烃聚合物是熔体指数在约 0.1 至约 5g/10min( 可选地, 约 0.5 至约 1.5g/10min) 范围内的乙烯共聚物时, 可获得聚合物生产率的这些增加。

[0297] 另外, 申请人考虑了, 本发明的方面可提供前述生产率的增加并确实有益于连续的聚合工艺( 例如, 回路淤泥、气相、溶液等, 或其组合), 其中具体聚合物级 (grade) ( 例如, 具有目标熔体指数和密度的期望聚合物树脂级,) 的生产运行一般超过约 8 ~ 12 小时。另外, 这里公开的增加聚合物生产率的方法和烯烃聚合方法甚至更有益于特定聚合物级的较长生产运行, 例如超过 24 小时, 或 36 小时, 或 48 小时, 或 72 小时, 或 96 小时, 或 120 小时, 或 144 小时等。

[0298] 进入聚合反应器的各种反应物的浓度可被控制以产生具有某些物理和机械性能的树脂。通过聚合物树脂和形成该产物的方法形成的提议的最终应用的产物可最终决定期望的聚合物性能和性质。机械性能包括拉伸、弯曲、撞击、蠕变 (creep)、应力松弛和硬度测试。物理性能包括密度、分子量、分子量分布、熔化温度、玻璃化转变温度、结晶熔化温度、密度、立体有规性、龟裂增长、长链支化和流变测量。

[0299] 本发明还涉及和包括由本文公开的任意聚合方法所产生的聚合物。制品可以由按照本发明生产的聚合物形成和 / 或可以包含按照本发明生产的聚合物。

[0300] 聚合物和制品

[0301] 如果按照本发明生产的所得聚合物是例如乙烯的聚合物或共聚物, 那么其性质可以通过聚烯烃工业中已知且应用的各种分析技术进行表征。制品可以由本发明的乙烯聚合物形成和 / 或可以包含本发明的乙烯聚合物, 乙烯聚合物通常的性质提供如下。

[0302] 本文公开的、利用上述双功能催化剂系统的方法可产生具有增加的分子量, 比如, 增加的重均分子量 (Mw) 的聚合物。在本发明的一些方面, 由该方法( 包括催化剂组分 I、催化剂组分 II 等) 生产的烯烃聚合物的 Mw 比在相同的聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的 Mw 大至少 10%。比如, 由该方法生产的烯烃聚合物的 Mw 可以比在相同的聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的 Mw 大大约 10% 至约 100%、大约 15% 至约 100%、大约 15% 至约 75% 或大约 15% 至约 50%。在另一方面, 由该方法生产的烯烃聚合物的 Mw 比在相同的聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物

的  $M_w$  大大约 10% 至约 40%。依照本发明的又一方面, 这些  $M_w$  的增加 (例如, 约 10% 至约 100%) 可以通过范围例如从约 6 : 1 至约 75 : 1、从约 7 : 1 至约 50 : 1、从约 8 : 1 至约 25 : 1 或从约 8 : 1 至约 15 : 1 的催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比来实现。

[0303] 同样地, 本文公开的聚合过程中可以产生具有较低熔体指数 (MI) 和 / 或高负荷熔体流动指数 (HLMI) 的聚合物。在本发明的一个方面, 由该方法 (包括催化剂组分 I、催化剂组分 II 等) 生产的烯烃聚合物的 MI 和 / 或 HLMI 比在相同的聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的 MI 和 / 或 HLMI 小至少 10%。比如, 由该方法生产的烯烃聚合物的 MI 和 / 或 HLMI 可以比在相同的聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的 MI 和 / 或 HLMI 小约 15% 至约 80%、小约 15% 至约 70%、小约 15% 至约 60% 或小约 15% 至约 50%。在另一方面, 由该方法生产的烯烃聚合物的 MI 和 / 或 HLMI 可以比在相同的聚合条件下但没有催化剂组分 II 而获得的烯烃聚合物的 MI 和 / 或 HLMI 小约 20% 至约 60%。依照本发明的又一方面, 这些 MI 和 / 或 HLMI 的减小 (例如, 约 15% 至约 80%) 可以通过范围例如从约 6 : 1 至约 75 : 1、从约 7 : 1 至约 50 : 1、从约 8 : 1 至约 25 : 1 或从约 8 : 1 至约 15 : 1 的催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比来实现。

[0304] 一般地, 按照本发明方法生产的乙烯聚合物 (均聚物、共聚物、三元共聚物等) 具有约 0.01 至约 20g/10min 的熔体指数。在本发明的一些方面, 考虑范围从约 0.1 至约 15g/10min 或从约 0.1 至约 10g/10min 的熔体指数。例如, 本发明聚合物的熔体指数范围可以为从约 0.1 至约 5、从约 0.25 至约 2 或从约 0.5 至约 1.5g/10min。

[0305] 应用本文公开的催化剂化合物的组合物生产的基于乙烯的聚合物的密度通常落入从约 0.89 至约 0.94g/cm<sup>3</sup>, 诸如, 举例来说, 从约 0.89 至约 0.92g/cm<sup>3</sup> 的范围内。在本发明的一个方面, 乙烯聚合物的密度范围为从约 0.90 至约 0.94g/cm<sup>3</sup>。还有, 在另一方面, 密度范围为从约 0.91 至约 0.94g/cm<sup>3</sup> 或可选地从约 0.91 至约 0.93g/cm<sup>3</sup>。

[0306] 乙烯聚合物——不论均聚物、共聚物、三元共聚物等——可以制成各种制品。可以包含本发明聚合物的物品包括但不限于农业薄膜、汽车部件、瓶子、圆筒 (drum)、纤维或织物、食品包装薄膜或容器、食品服务物品 (food service article)、油箱、土工膜 (geomembranes)、家用容器、衬里 (liners)、模制产品、医学设备或材料、管、板材 (sheet) 或带、玩具及类似物。各种方法可用于形成这些制品。这些方法的非限定性实例包括注塑、吹塑、旋转模塑、薄膜挤出、片材挤出、型材挤出、热成型及类似方法。另外, 添加剂和改性剂常常被加入到这些聚合物中, 目的是 提供有利的聚合物加工或最终用途产品特性。

## 实施例

[0307] 本发明通过下面的实施例被进一步阐明, 所述实施例不以任何方式被解释为对本发明的范围加以限定。在阅读本文的说明书后, 本领域普通技术人员可以联想到各种其它方面、实施方式、修改和其等价同物, 而不背离本发明的精神或所附权利要求的范围。

[0308] 根据 ASTM D1238, 在 190°C, 2, 160 克重量下测量熔体指数 (MI, g/10min)。

[0309] 根据 ASTM D1238, 在 190°C, 21, 600 克重量下测量高负荷熔体流动指数 (HLMI, g/10min)。

[0310] 以克 / 立方厘米 (g/cc) 在压模塑样品上测定聚合物密度, 以约 15°C / 小时冷却, 在室温下调节约 40 小时, 依照 ASTM D1505 和 ASTM D1928, 方法 C。

[0311] 采用 PL 220 SEC 高温色谱装置 (Polymer Laboratories), 获得分子量和分子量分布, 其中用三氯苯 (TCB) 作为溶剂, 流速为 1 mL/min, 温度为 145°C。使用浓度为 0.5 g/L 的 BHT (2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚) 作为 TCB 中的稳定剂。采用 200  $\mu$ L 的注入体积, 公称聚合物浓度为 1.5 mg/mL。通过在 150°C 下加热 5 小时, 有时进行温和搅拌, 进行样品在稳定的 TCB 中的溶解。所用的柱子为三根 PLgel MixedA LS 柱 (7.8  $\times$  300 mm), 并用分子量已被测定的宽线性聚乙烯标准物 (Phillips Marlex<sup>®</sup> BHB 5003) 进行校准。

[0312] 通过用硫酸根或硫酸氢根源化学处理氧化铝的方法, 形成硫酸化氧化铝。所述硫酸根或硫酸氢根源可以包括, 例如, 硫酸、硫酸铵或硫酸氢铵。在示例性的方法中, 以 W. R. Grace Alumina A 销售的商业氧化铝通过用含大约 15-20% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的水溶液浸渍而被硫酸化。将该硫酸化氧化铝在 550°C 在空气中 (240°C/h 缓升速率 (ramp rate)) 煅烧, 在该温度下具有 3h 停留期间 (hold period)。之后, 收集硫酸化氧化铝并贮存在干燥氮气下, 并且在未暴露于大气的情况下使用。

[0313] 在 1 加仑不锈钢半分批反应器中进行实施例 1-35。异丁烷和烷基铝助催化剂被用在所有聚合实验中。通常的聚合步骤如下进行: 通过进料口 (charge port) 将烷基铝 (TIBA, 三异丁基铝)、活化剂-载体 (硫酸化氧化铝) 和茂金属依次序加入, 同时排出异丁烷蒸气。关闭进料口, 加入约 2 升异丁烷。反应器的内含物被搅拌, 并加热至期望的实验温度, 然后将乙烯与期望量的 1-己烯一起引入。乙烯在需要时被进料, 以保持实现特定长度的聚合实验的特定压力。在整个聚合中将反应器保持和控制期望的实验温度下。一旦完成或在实验期间期望的时间, 停止乙烯流并且除去反应器蒸气相中的样品。其后, 将反应器压力缓慢地排放。可选地, 将乙烯流再次引入反应器中并且使反应再进行一段时间, 直至反应结束和上述放气口关闭。打开反应器, 收集聚合物产物, 并且在大约 50°C 真空干燥至少两小时。

[0314] 实施例 1-2

[0315] 乙烯原料和硫酸化氧化铝和 TIBA 产生的氢

[0316] 所应用的条件为: 反应温度 95°C、乙烯进料 340 psig、2L 异丁烷、100mg 硫酸化氧化铝、0.5-1.0mg 茂金属和 0.5mL 1M TIBA。基于这些条件估算出初始蒸气体积为 1.27L 以及液体体积为 2.5L (对于 1 加仑反应容器)。应用该信息、反应器蒸气样品和校准的微型 GC——其能够检测反应器的蒸气空间中小量的氢, 可以测定反应器中氢的摩尔 ppm 水平。

[0317] 在实施例 1 中, 没有将茂金属、硫酸化氧化铝或 TIBA 加料到反应器中。在蒸气相样品中观察到的氢的量经分析为在 340 psig 压力下约 6 ppm。

[0318] 在实施例 2 中, 没有将茂金属加料到反应器中。由硫酸化氧化铝和 TIBA 产生的氢的量经测定为约 13 ppm。

[0319] 实施例 3-6

[0320] 在烯烃聚合中由 MET-I-A 产生的氢

[0321] 在实施例 1 的条件下, 实施例 3-6 的聚合应用 0.5mg MET-I-A, 并且反应时间和 1-己烯共聚单体的量列在表 I 中。即使在不存在 1-己烯共聚单体的情况下也产生氢, 但当该共聚单体存在时和当反应时间增加时, 产生更高水平的氢。

[0322] 表 I. 实施例 3-6 产生的氢。

[0323]

| 实施例 | 反应时间 (min) | 1-己烯 (g) | 氢 (ppm) |
|-----|------------|----------|---------|
| 3   | 60         | 0        | 213     |
| 4   | 60         | 5        | 287     |
| 5   | 120        | 0        | 297     |
| 6   | 140        | 5        | 370     |

[0324] 实施例 7-20

[0325] 在烯烃聚合中 MET-I-B、MET-II-A 和应用 MET-I-B 和 MET-II-A 的双功能催化剂所产生的氢

[0326] 在实施例 1 的条件下, 实施例 7-20 的聚合应用 1mg MET-I-B、1mg MET-II-A 或共计 1mg 的双功能催化剂 (MET-I-B 和 MET-II-A 各为 0.5mg)。表 II 列出了在特定的 1-己烯共聚单体装入的情况下反应 1 小时后每种催化剂系统产生的氢 ppm。有趣的是, 双功能催化剂系统产生氢的趋势看来与 MET-II-A 催化剂产生氢的趋势接近, 而与 MET-I-B 催化剂产生氢的趋势不接近。

[0327] 表 II. 实施例 7-20 产生的氢

[0328]

| 实施例 | 催化剂 | 1-己烯 (g) | 氢 (ppm) |
|-----|-----|----------|---------|
|-----|-----|----------|---------|

[0329]

|    |          |    |     |
|----|----------|----|-----|
| 7  | MET-I-B  | 0  | 197 |
| 8  | MET-I-B  | 5  | 226 |
| 9  | MET-I-B  | 10 | 254 |
| 10 | MET-II-A | 0  | 30  |
| 11 | MET-II-A | 5  | 38  |
| 12 | MET-II-A | 10 | 45  |
| 13 | MET-II-A | 20 | 57  |
| 14 | MET-II-A | 40 | 75  |
| 15 | MET-II-A | 80 | 94  |
| 16 | 双功能催化剂系统 | 0  | 61  |
| 17 | 双功能催化剂系统 | 5  | 80  |
| 18 | 双功能催化剂系统 | 10 | 80  |
| 19 | 双功能催化剂系统 | 20 | 100 |
| 20 | 双功能催化剂系统 | 40 | 143 |

[0330] 实施例 21-30

[0331] 在烯烃聚合中由 MET-I-A 和使用 MET-I-A 和 MET-II-F 或 MET-II-E 的双功能催化剂消耗的氢。

[0332] 实施例 21-30 利用了与实施例 1 基本相同的条件, 除了在 80°C 的聚合温度、450psig 乙烯和 30 分钟的反应时间下, 使用 4.2  $\mu$ mol 的 MET-I-A 和 45g 1-己烯。实施例 21-30 中没有进行努力以增加聚合物的生产或最大化聚合物的生产。对于实施例 24-27, 在聚合之前在反应器中加入约 17mg 氢 (约 17mg 氢的加入在蒸气相中产生约 1800ppm 份氢)。实施例 28-30 使用了不同的反应器, 但采用了与实施例 24-27 中使用的聚合条件相同的条件。表 III 列出了在规定条件下 30 分钟后最后的 ppm 氢浓度、产生的聚合物量, 和 / 或所产生的聚合物的 MI、HLMI 或 Mw。

[0333] 表 III. 实施例 21-30 的概述。

[0334]

| 实施例 | 1st 催化剂 | 2nd 催化剂  | 催化剂2 ( $\mu\text{mol}$ ) | 氢 (ppm) | MI   | HLMI | Mw/ 1000 | 聚合物 (g) |
|-----|---------|----------|--------------------------|---------|------|------|----------|---------|
| 21  | MET-I-A | --       | 0                        | 175     | 0.06 | 2.59 | 203      | 404     |
| 22  | MET-I-A | MET-II-F | 0.4                      | 53      | --   | 0.26 | 316      | 323     |
| 23  | MET-I-A | MET-II-F | 4                        | 1       | --   | 0.07 | 440      | 98      |
| 24  | MET-I-A | --       | 0                        | --      | 1.10 | 19.7 | 123      | 237     |
| 25  | MET-I-A | MET-II-E | 0.06                     | --      | 0.25 | 5.1  | 174      | 181     |
| 26  | MET-I-A | MET-II-E | 0.4                      | --      | --   | 0.20 | 437      | 104     |
| 27  | MET-I-A | MET-II-E | 4                        | --      | --   | 0.13 | 484      | 64      |
| 28  | MET-I-A | --       | 0                        | 483     | 1.23 | 20.6 | --       | 468     |
| 29  | MET-I-A | MET-II-E | 0.4                      | 40      | --   | 0.53 | --       | 223     |
| 30  | MET-I-A | MET-II-F | 0.4                      | 78      | --   | 0.46 | --       | 93      |

[0335]

[0336] 实施例 31-35

[0337] 通过各种 2nd 催化剂的氢消耗

[0338] 实施例 31-35 利用了基本与实施例 24-27 相同的条件,除了没有采用 1st 催化剂。约 17mg 氢的加入在蒸气相中产生约 1800ppm 份氢。表 IV 列出在规定条件下 30 分钟后剩余氢的 ppm(氢浓度)。

[0339] 表 IV. 实施例 31-35 的氢消耗。

[0340]

| 实施例 | 1st 催化剂 | 2nd 催化剂                | 催化剂 2 ( $\mu\text{mol}$ ) | 氢 (ppm) |
|-----|---------|------------------------|---------------------------|---------|
| 31  | 无       | MET-II-F               | 4                         | < 1     |
| 32  | 无       | MET-II-G               | 4                         | 13      |
| 33  | 无       | MET-II-H               | 4.4                       | 78      |
| 34  | 无       | Ti (nBuO) <sub>4</sub> | 4                         | 1040    |
| 35  | 无       | NiBr 催化剂               | 4                         | 1394    |

[0341] 关于表 IV 的几点注意:

[0342] - 实施例 34 中 2nd 催化剂是丁醇钛 (IV)。

[0343] - 实施例 35 中 2nd 催化剂是 (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>。

[0344] 实施例 36-40

[0345] 借助 MET-I-A 和 MET-I-A+MET-II-A 的烯烃聚合实验

[0346] 实施例 36-40 的聚合实验在如下回路反应器中进行。27.3 加仑 (103.3L) 或 31.2 加仑 (118L) 淤浆回路反应器用作聚合反应器。在连续的颗粒形成加工条件下,在回路反应器(也称为淤浆方法),通过使茂金属(一种或多种)的 1-己烯溶液与三异丁基铝 (TIBA) 和硫酸化氧化铝活化剂-载体在 300、500 或 1000mL 搅拌式高压釜——其连续输出到回路反应器——中接触,进行聚合实验。

[0347] 预接触/后接触按下面方式进行。异丁烷中 TIBA 溶液和 1-己烯中茂金属溶液(一种或多种)作为单独的流被进料至活化剂-载体进料器出口(feeder outlet)的歧管上游,它们在那里相互接触并与异丁烷冲洗液(isobutane flush)相结合。用该组合溶液将活化剂-载体冲洗进高压釜,在刚进入高压釜之前使其与 TIBA/茂金属短暂接触。用于将活化剂-载体转移到高压釜中的组合冲洗液被设置成将在高压釜中产生约 10~30 分钟停留时间的速率,并通过调节异丁烷流速来控制。然后,来自高压釜的总流进入回路反应器。

[0348] 使用的乙烯为聚合级乙烯(从 AirGas Specialty Gases 获得),其通过 A201 氧化铝柱纯化并在氮气下在 343 °C 下活化。使用的 1-己烯是聚合级 1-己烯(从

ChevronPhillips Chemicals Company 得到),其通过蒸馏和随后经由 AZ300——杂合的氧化铝分子筛——柱而被进一步纯化并在 343°C 下氮气中活化。回路反应器充满液体,直径 15.2cm,回路反应器具有 27.3 加仑 (103.3 升) 或 31.2 加仑 (118 升) 的体积。液体异丁烷被用作稀释剂。基于乙烯进料速率在控制的速率下添加氢。异丁烷是聚合级异丁烷 (从 Enterprise Products 得到),其通过蒸馏进一步纯化和随后经过 AZ300 分子筛柱并在 343°C 下氮气中被活化。

[0349] 反应器压力为大约 590psi。采用的反应温度列在了表 V 中。另外,操作反应器以具有约 1.1-1.2 小时的停留时间。通过 0.35ml 循环球形止回进料器 (circulating ball-check feeder) 加入活化剂-载体,并将其进料到 300、500 或 1000ml 高压釜中,如上所述。反应器中茂金属的浓度在聚合反应器中每百万 (ppm) 稀释剂约 2.7-3.4 份的范围内。在表 V 中示出的速度下从反应器移出聚合物,并在闪蒸室中回收。对于较小体积的反应器,在氮气下在约 60 ~ 80°C 下用 Vulcan 干燥器干燥聚合物。较大的反应器与在相同温度范围下操作的清洗柱一起使用。

[0350] 反应器中 TIBA 的浓度在聚合反应器中约 39-49ppm 稀释剂的范围内,如表 V 中所列出。向高压釜中添加约一半的 TIBA,剩余的直接进料到反应器中。为了防止反应器中的静电累积 (static buildup),根据需要加入少量 (按稀释剂的重量计在 5ppm 以下) 商业抗静电剂,如 Octastat 3000。实施例 36-40 的聚合条件和所得聚合物的性质列在了表 V 中。在实施例 36-40 中,没有努力增加或最大化聚合物的产生。

[0351] MET-II-A 的加入 - 甚至在非常低的摩尔比下 - 导致聚合物分子量的显著增加,并因此导致聚合物熔体指数的显著减少。有趣地,即使 MET-II-A 生产的聚合物分子量 ( $M_w$ 、 $M_n$ ) 小于实施例 37 和 39 = 40 中 MET-I-A 生产的聚合物分子量,这个结果也会发生。而且,应当注意,申请人认为如果单独使用 MET-II-A 代替实施例 36 和 38 中的 MET-I-A,则生产的聚合物的分子量将小于实施例 36 和 38 中通过 MET-I-A 生产的聚合物的分子量。

[0352] 表 V. 实施例 36-40 的聚合条件和聚合物特性。

[0353]

| 实施例                            | 36     | 37      | 38     | 39       | 40       |
|--------------------------------|--------|---------|--------|----------|----------|
| 活化剂-载体                         | 硫酸化氧化铝 | 硫酸化氧化铝  | 硫酸化氧化铝 | 硫酸化氧化铝   | 硫酸化氧化铝   |
| 到反应器的                          | 3.31   |         | 2.92   |          | 2.45     |
| MET-I-A<br>(ppm)               |        | 2.77    |        | 2.53     |          |
| 到反应器的<br>MET-II-A (ppm)        | 0      | 0.25    | 0      | 0.17     | 0.16     |
| MET-I-A :<br>wMET-II-A 摩<br>尔比 | --     | 8.3 : 1 | --     | 11.2 : 1 | 11.5 : 1 |
| w 高压釜停留<br>时间 (min)            | 15.4   | 17.6    | 14.9   | 15.9     | 16.1     |
| 助催化剂类型                         | TIBA   | TIBA    | TIBA   | TIBA     | TIBA     |
| 反应器中助<br>催化剂 (ppm)             | 43.37  | 44.01   | 40.56  | 46.7     | 46.48    |
| Rx 温度 (° f)                    | 171.4  | 171.3   | 171.7  | 171.8    | 171.8    |

[0354]

|                  |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 氢 (mol%)         | 0.021  | 0.011  | 0.013  | 0.010  | 0.011  |
| 乙烯 (mol%)        | 10.4   | 10.3   | 9.9    | 10.1   | 10.2   |
| 1-己烯 (mol%)      | 1.66   | 1.57   | 1.50   | 1.74   | 1.73   |
| 氢进料速率 (mlb/hr)   | 2.3    | 2.3    | 1.6    | 1.6    | 1.6    |
| 乙烯进料速率 (lb/hr)   | 43.7   | 43.7   | 43.6   | 43.7   | 43.7   |
| 1-己烯进料速率 (lb/hr) | 5.70   | 5.38   | 5.35   | 5.92   | 5.94   |
| 总异丁烷流速 (lb/hr)   | 68.1   | 67.6   | 68.2   | 67.9   | 67.9   |
| 固体浓度 Wt. %       | 39.5   | 38.6   | 38.6   | 38.2   | 38.2   |
| 聚合物生产率 (lb/hr)   | 47.0   | 45.5   | 45.7   | 45.3   | 45.3   |
| 密度 (小球) (g/cc)   | --     | 0.9137 | --     | 0.9136 | 0.9136 |
| 密度 (茸毛) (g/cc)   | 0.9139 | 0.9119 | 0.9145 | 0.9121 | 0.9120 |
| HLMI (小球)        | --     | 14.6   | --     | 17     | 17.3   |
| MI (小球)          | --     | 0.88   | --     | 1.01   | 1.05   |
| HLMI (茸毛)        | 44.18  | 15.7   | 31.16  | 16.96  | 17.75  |
| MI (茸毛)          | 2.62   | 0.95   | 1.82   | 1.05   | 1.04   |
| Mn/1000 (小球)     | 40.0   | 38.4   | 43.9   | 44.7   | 44.1   |
| Mw/1000 (小球)     | 101.3  | 131.2  | 112.8  | 126.0  | 125.3  |
| Mw/Mn (小球)       | 2.53   | 3.42   | 2.57   | 2.82   | 2.84   |

[0355] 解释性实施例 41-44

[0356] 借助 MET-I-A、MET-I-A+MET-II-B, 和 MET-I-A+MET-II-C 的创造性聚合实验。

[0357] 解释性实施例 41-44 以与实施例 36-40 基本相同的方式进行并利用与实施例 36-40 基本相同的步骤、条件等。对于解释性实施例 41-44, 反应器压力为约 590psig, 反应器温度范围为 170-175° F, 且反应器被操作从而具有 1.1-1.2 小时范围的停留时间。反应器中茂金属浓度范围为聚合反应器中稀释剂的约 2.4-3.6ppm, 反应器中 TIBA 浓度范围为聚合反应器中稀释剂的约 39-49ppm。其他聚合条件与表 V 中公开的那些类似。没有努力增加或最大化解释性实施例 41-44 中聚合物的生产。

[0358] 解释性实施例 41 利用约 3ppm 的 MET-I-A, 而解释性实施例 42 利用约 2.5ppm MET-I-A 和 MET-II-B, 且 MET-I-A : MET-II-B 摩尔比范围为约 6 : 1 至约 75 : 1, 例如, 约 9 : 1。类似地, 解释性实施例 43 利用约 3.3ppm 的 MET-I-A, 而解释性实施例 44 利用约 2.8ppm 的 MET-I-A 和 MET-II-C, 且 MET-I-A : MET-II-C 摩尔比范围为约 6 : 1 至约 75 : 1, 例如, 约 15 : 1。

[0359] 预计 MET-II-B 和 MET-II-C 的分别加入 - 甚至在非常低摩尔比下 - 将导致聚合物分子量的显著增加, 并因此导致聚合物熔体指数的显著降低。

[0360] 解释性实施例 45-46

[0361] 借助催化剂组分 I 和催化剂组分 II 的解释下聚合实验

[0362] 解释性实施例 45 利用含有催化剂组分 I (例如, MET-I-A)、硫酸化氧化铝、TIBA 的催化剂组合物, 但不含催化剂组分 II。使用商业生产规模的回路淤浆反应器, 在标准聚合条件下, 生产具有选自约 0.1 至约 5g/10min 范围内的目标熔体指数, 例如约 1g/10min 的目标熔体指数的聚合物。反应器尺寸为约 27,000 加仑, 反应器温度范围为 170-205° F (例如, 170-185° F), 反应器压力范围为 550-750psig (例如, 600-650psig), 乙烯重量百分比范围为 3-9.5% (例如, 5-7%)。可加入氢, 但在解释性实施例 45-46 中, 没有加入氢。共聚单体 1-己烯加入到聚合反应器中从而生产密度在 0.89-0.94g/cm<sup>3</sup> 范围内的烯烃聚合物, 例如, 密度约 0.91g/cm<sup>3</sup>。该目标烯烃聚合物 (即, 具有 1MI 和 0.91 密度) 的生产率预计在约 28,000 至约 34,000lb/hr 范围内。

[0363] 解释性实施例 46 采用含有催化剂组分 I (例如, MET-I-A)、硫酸化氧化铝、TIBA 的催化剂组合物, 并且含有催化剂组分 II (例如, MET-II-A)。催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比在约 6 : 1 至约 75 : 1 范围内, 例如, 约 10 : 1。在回路淤浆反应器中相同的目标烯烃聚合物在相同的聚合条件下生产: 熔体指数为约 1g/10min 和密度为约 0.91g/cm<sup>3</sup>。借助双功能催化剂体系的该目标烯烃聚合物的生产率预计可增加到约 38,000 至约 44,000lb/hr 的生产率。

[0364] 实施例 47-48

[0365] 借助催化剂组分 I 和催化剂组分 II 的大规模试验性聚合实验

[0366] 实施例 47 利用含有催化剂组分 I (MET-I-A)、硫酸化氧化铝和 TIBA 的催化剂组合物, 但不含有催化剂组分 II。生产公称熔体指数为约 1.5g/10min 和公称密度为约 0.916g/cm<sup>3</sup> 的聚合物。采用在标准聚合条件下运行的商业生产规模的回路淤浆反应器。反应器尺寸为约 27,000 加仑, 反应器温度范围为 170-173° F, 反应器压力范围为 570-615psig, 乙烯重量百分比范围为 5-6wt. %。以在 0.5-0.6lb/hr 范围内的速率将氢加入到反应器中。实施例 47 聚合物的连续生产进行 48 小时以上。平均在最高 24 小时的时间段中, 仅使用催化剂组分 I, 该聚合物的最大生产率为约 30,800lb/hr。

[0367] 实施例 48 利用含有催化剂组分 I (MET-I-A)、硫酸化氧化铝和 TIBA 的催化剂组合物, 但也含有催化剂组分 II (MET-II-A)。催化剂组合物中催化剂组分 I 与催化剂组分 II 的摩尔比约 10 : 1。实施例 48 中组合的茂金属到反应器的进料速率 (MET-I-A 和 MET-II-A) 与实施例 47 中到反应器茂金属 MET-I-A 进料速率相同。生产公称熔体指数为约 1.3g/10min 和公称密度为约 0.914g/cm<sup>3</sup> 的聚合物。采用在标准聚合条件下运行的商业生产规模的回路淤浆反应器。反应器尺寸为约 27,000 加仑, 反应器温度范围约 170-173° F, 反应器压力范围为 570-615psig, 乙烯重量百分比范围为约 5-6wt. %。以在 0.6-0.75lb/hr 范围内的速率将氢加入到反应器中。实施例 48 聚合物的连续生产进行 48 小时以上。使用催化剂组分 I 和催化剂组分 II, 平均在最高 24 小时的时间段内, 该聚合物的最大生产率为约 37,500lb/hr。催化剂组合物中催化剂组分 II 的加入导致生产率增加 21% 以上。



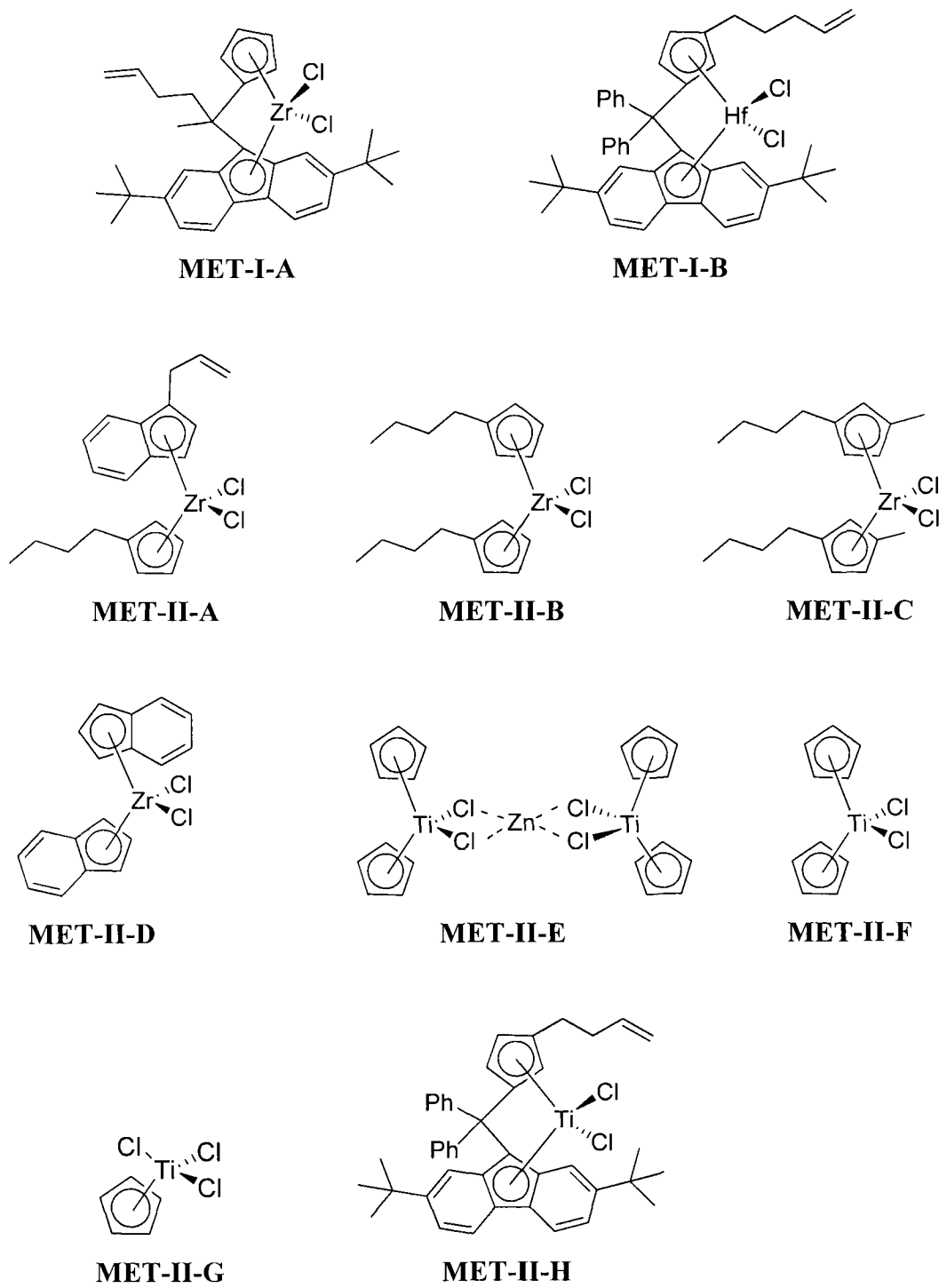


图 1