



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105377904 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201480037738.3

(22)申请日 2014.07.07

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105377904 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据  
61/847,447 2013.07.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/045524 2014.07.07

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/009470 EN 2015.01.22

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司  
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 J·杨 M·W·赫尔特卡普  
G·R·吉斯布雷赫特 G·S·戴

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 杨立芳

(51)Int.Cl.  
C08F 4/6592(2006.01)  
C08F 10/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 100575324 C, 2009.12.30,  
US 2005/0182266 A1, 2005.08.18,  
审查员 周瑛

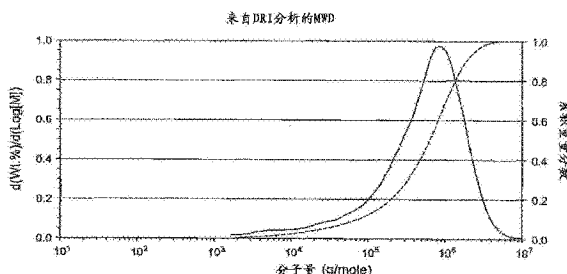
权利要求书5页 说明书61页 附图1页

## (54)发明名称

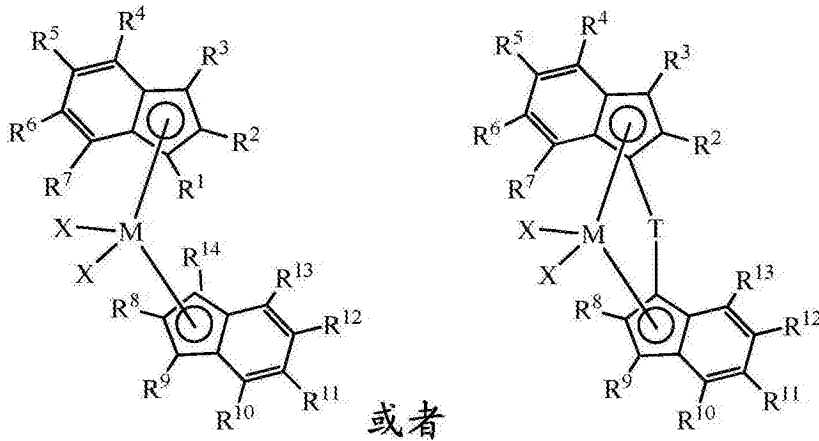
金属茂和由其衍生的催化剂组合物

## (57)摘要

本发明涉及新型的第2、3或4族过渡金属金属茂催化剂化合物,其是非对称的,具有两个不相同的茛基配体,具有以下取代:R<sup>2</sup>具有取代有环状基团的支化的或者未支化的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者是环状基团,R<sup>8</sup>是烷基和R<sup>4</sup>和R<sup>10</sup>是取代的苯基。



1. 下式所示的金属茂催化剂化合物：



其中，

$R^2$ 和 $R^8$ 是不同的；

$R^4$ 和 $R^{10}$ 是不同的；

$R^4$ 是芳基，其是在2'位置上用芳基取代的，或者是苯基，其是在3'和5'位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基、芳基、**萘**基或者金刚烷基取代的，及其组合，其中当 $R^4$ 是用芳基取代的芳基时，这两个键合在一起的芳基可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起，其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团；

$R^{10}$ 是1) 苯基，其是在2'位置上用芳基取代的；或者2) 苯基，其是在3'和5'位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基、芳基、**萘**基或者金刚烷基取代的，及其组合；

M是第2、3或4族过渡金属；

T是桥连基团；

每个X是阴离子离去基团；

每个 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 独立地是氢、或者烷基、取代的烷基、卤代烷基、取代的卤代烷基、甲硅烷基烷基、取代的甲硅烷基烷基、甲锆烷基烷基、或者取代的甲锆烷基烷基取代基；

$R^2$ 是取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团，或者是用取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团取代的亚甲基，或者是用取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团取代的亚乙基，其中所述 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团可以在一个或多个位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基取代；和

$R^8$ 是卤素原子， $C_1$ - $C_{10}$ 烷基，所述烷基是任选卤代的， $C_6$ - $C_{10}$ 芳基，所述芳基是任选卤代的， $C_2$ - $C_{10}$ 烯基， $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基， $C_7$ - $C_{40}$ 烷基芳基， $C_8$ - $C_{40}$ 芳基烯基， $-NR'_2$ ， $-SR'$ ， $-OR'$ ， $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团，其中 $R'$ 是卤素原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基。

2. 权利要求1的金属茂催化剂化合物，其中 $R^2$ 是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基取代的烷基基团或者乙基环烷基取代的烷基。

3. 权利要求1的金属茂催化剂化合物，其中所述 $R^4$ 的芳基是苯基。

4. 权利要求1的金属茂催化剂化合物，其中所述 $R^4$ 的 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基是叔丁基、仲丁基、正丁基、异丙基、正丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或者环辛基。

5. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中所述 $R^{10}$ 的在2'位置上的芳基是苯基,和/或所述 $R^{10}$ 的在3'和5'位置上的芳基是苯基。

6. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中所述 $R^{10}$ 的 $C_1-C_{10}$ 烷基是叔丁基、仲丁基、正丁基、异丙基、正丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或者环辛基。

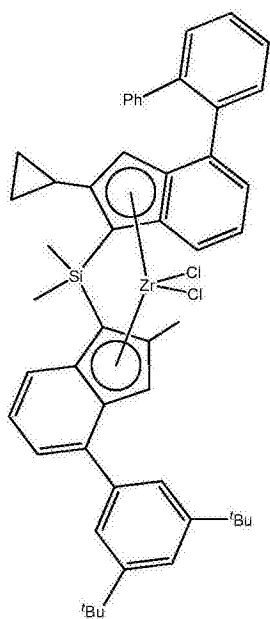
7. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中M是Hf和/或Zr。

8. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基、氢基、氨基、烷氧基、硫基、磷基、卤基、二烯、胺、膦、醚及其组合,或者两个X任选形成稠环或者环体系的一部分。

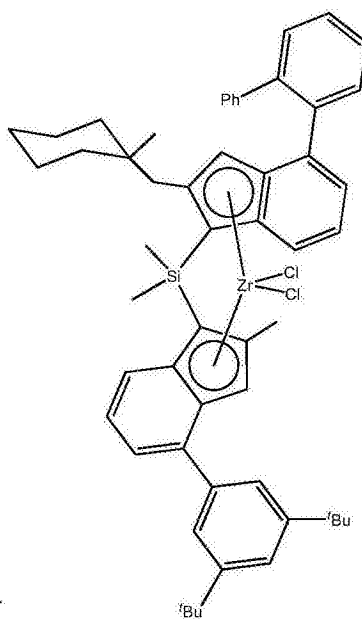
9. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中T是用式 $R^a_2J$ 表示的,其中J是C、Si或者Ge,和每个 $R^a$ 独立地是氢、卤素、 $C_1-C_{20}$ 烃基或者 $C_1-C_{20}$ 取代的烃基,和两个 $R^a$ 可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

10. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中T是 $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $SiMe_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiMePh$ 、 $Si(CH_2)_3$ 、 $Si(CH_2)_4$ 、 $Si(Me_3SiPh)_2$ 或者 $Si(CH_2)_5$ 。

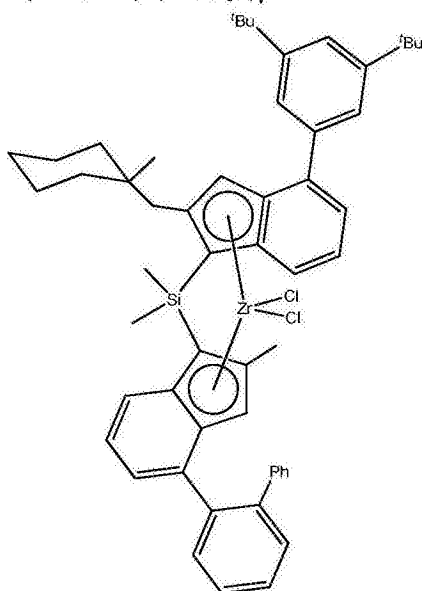
11. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中所述催化剂是下式:



(MTC-1), 或者



(MTC-2), 或者



(MTC-3)

或者其混合物。

12. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中所述金属茂催化剂化合物是外消旋/内消旋异构体的混合物,以及外消旋/内消旋之比是10:1或者更大。

13. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中所述金属茂催化剂化合物是外消旋/内消旋异构体的混合物,以及外消旋/内消旋之比是7:1或者更大。

14. 权利要求1的金属茂催化剂化合物,其中所述金属茂催化剂化合物是外消旋/内消旋异构体的混合物,以及外消旋/内消旋之比是5:1或者更大。

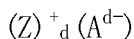
15. 催化剂体系,其包含活化剂和权利要求1的金属茂催化剂化合物。

16. 权利要求15的催化剂体系,其中所述活化剂包含铝氧烷。

17. 权利要求16的催化剂体系,其中所述铝氧烷是以铝与催化剂化合物过渡金属的摩尔比为100:1或者更大来存在的。

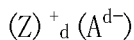
18. 权利要求15的催化剂体系,其中所述活化剂包含非配位阴离子活化剂。

19. 权利要求15的催化剂体系,其中所述活化剂是下式所示:



其中Z是(L-H)或者可还原的路易斯酸,L是中性路易斯碱;H是氢;(L-H)<sup>+</sup>是布朗斯台德酸;A<sup>d-</sup>是具有电荷d-的非配位阴离子;和d是整数1-3。

20. 权利要求15的催化剂体系,其中所述活化剂是下式所示:



其中A<sup>d-</sup>是具有电荷d-的非配位阴离子;d是整数1-3,和Z是式:(Ar<sub>3</sub>C<sup>+</sup>)所示的可还原的路易斯酸,其中Ar是芳基或者杂原子、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基、或者取代的C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基取代的芳基。

21. 权利要求15的催化剂体系,其中所述活化剂是下面的一种或多种:四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓或者四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵。

22. 权利要求15的催化剂体系,其中所述催化剂体系是负载的。

23. 权利要求15的催化剂体系,其中所述催化剂体系负载于二氧化硅上。

24. 权利要求15的催化剂体系,其中所述金属茂催化剂化合物的R<sup>2</sup>是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基取代的烷基基团或者乙基环烷基取代的烷基;R<sup>4</sup>是在2'位置上用芳基取代的芳基,或者是在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基或其组合,其中当R<sup>4</sup>是用芳基取代的芳基时,这两个键合在一起的芳基可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起,其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团;R<sup>10</sup>是1)在2'位置上用芳基取代的苯基;或者2)在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,或其组合;M是Hf、Ti或Zr;每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,氢基,氨基,烷氧基,硫基,磷基,卤基,二烯,胺,膦,醚及其组合,或者两个X任选形成稠环或者环体系的一部分;T是用式R<sup>a</sup><sub>2</sub>J表示,其中J是C、Si或者Ge,和每个R<sup>a</sup>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或者C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>取代的烃基,并且两个R<sup>a</sup>可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

25. 权利要求24的催化剂体系,其中所述金属茂催化剂化合物的T是CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SiMe<sub>2</sub>、SiPh<sub>2</sub>、SiMePh、Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、Si(Me<sub>3</sub>SiPh)<sub>2</sub>或者Si(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>。

26. 权利要求21的催化剂体系,其中所述金属茂催化剂化合物的R<sup>2</sup>是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基取代的烷基基团或者乙基环烷基取代的烷基;R<sup>4</sup>是在2'位置上用芳基取代的芳基,或者是在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,或其组合,其中当R<sup>4</sup>是用芳基取代的芳基时,这两个键合在一起的芳基可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起,其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团;R<sup>10</sup>是1)在2'位置上用芳基取代的苯基;或者2)在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,或其组合;M是Hf、Ti或Zr;每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,氢基,氨基,烷氧基,硫基,磷基,卤基,二烯,胺,膦,醚及其组合,或者两个X任选形成稠环或者环体系的一部分;T是用式R<sup>a</sup><sub>2</sub>J表示,其中J是C、Si或者Ge,和每个R<sup>a</sup>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或者C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>取代的烃基,并且两个R<sup>a</sup>可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

27. 聚合烯烃的方法,其包含将一种或多种烯烃与权利要求15的催化剂体系接触。

28. 权利要求27的方法,其中所述金属茂催化剂化合物或者催化剂体系处于溶液相中,其生产了Mw/Mn是1.7-2.5的聚合物。

29. 权利要求27的方法,其中所述金属茂催化剂化合物或者催化剂体系处于载体上,来生产Mw/Mn为2.5-15的聚合物。

30. 权利要求27的方法,其中所述方法是在0℃-300℃的温度,0.35MPa-10MPa的压力进行了至多300分钟的时间。

31. 权利要求30的方法,其进一步包含获得聚合物。

32. 权利要求31的方法,其中所获得的聚合物的MFR是10dg/min或者更大和1%正割挠曲模量大于1500MPa或者更大。

33. 权利要求27的方法,其中所述聚合不加入氢气。

34. 权利要求31的方法,其中所获得的聚合物的熔点是152℃或者更大。

35. 权利要求31的方法,其中所获得的聚合物的Tm是155℃或者更大和Mw是330000g/mol或者更大。

36. 权利要求27的方法,其中所述金属茂催化剂化合物的R<sup>2</sup>是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基取代的烷基基团或者乙基环烷基取代的烷基;R<sup>4</sup>是在2'位置上用芳基取代的芳基,或者是在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,或其组合,其中当R<sup>4</sup>是用芳基取代的芳基时,这两个键合在一起的芳基可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起,其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团;R<sup>10</sup>是1)在2'位置上用芳基取代的苯基;或者2)在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,或其组合;M是Hf、Ti或Zr;每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,氢基,氨基,烷氧基,硫基,磷基,卤基,二烯,胺,膦,醚及其组合,或者两个X任选形成稠环或者环体系的一部分;T是用式R<sup>a</sup><sub>2</sub>J表示,其中J是C、Si或者Ge,和每个R<sup>a</sup>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或者C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>取代的烃基,并且两个R<sup>a</sup>可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

37. 聚合烯烃的方法,其包含将一种或多种烯烃与权利要求24的催化剂体系接触。

38. 聚合烯烃的方法,其包含将一种或多种烯烃与权利要求26的催化剂体系接触。

## 金属茂和由其衍生的催化剂组合物

- [0001] 发明人: Jian Yang, Matthew W. Holtcamp, Garth R. Giesbrecht 和 Gregory S. Day
- [0002] 优先权
- [0003] 本申请要求2013年7月17日提交的美国临时申请No. 61/847447的权益和优先权, 其公开内容在此全部引入作为参考。

### 技术领域

- [0004] 本发明涉及包含非对称取代的茚基的新型催化剂化合物和催化剂体系及其用途。

### 背景技术

[0005] 烯烃聚合催化剂在工业中具有重要的应用。因此, 找到提高催化剂的商业实用性和允许制备具有改进性能的聚合物的新型催化剂体系存在利益。

[0006] 用于烯烃聚合的催化剂通常基于金属茂作为催化剂前体, 其一般用铝氧烷或用含非配位阴离子的活化剂加以活化。

[0007] 环丙基环戊二烯报道在“Chemistry of Polyhalocyclopentadienes and related compounds: XVIII Reaction of Hexachlorocyclopentadiene with unsaturated compounds,” Reimschneider, R等, Univ Berlin-Dahlem, Monatshefte fuer Chemie (1960) 中。

[0008] 2-环丙基茚公开在: 1) “Nickel Catalyzed Carboannulation Reaction of *o*-Bromobenzyl Zinc Bromide with Unsaturated Compounds,” Deng, Ruixue等 Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin, People’s Republic of China, Organic Letters (2007) 9 (25) pp. 5207-5210 和 2) “Are Perpendicular Alkene Triplets Just 1,2-Biradicals? Studies with the Cyclopropylcarbinyl Clock,” Caldwell, Richard A等 Program in Chemistry, The University of Texas, Dallas, Richardson, TX, USA, Journals of the American Chemical Society (1994) 116 (6), pp. 2271-2275 中。

[0009] 1和3-环丙基茚在Upper Excited State Photochemistry中据公开与2-环丙基茚的光解作用有关(而且其还没有大规模制备): 2-和3-环丙基茚的溶液和气相光化学和光物理学 (Solution and Gas Phase Photochemistry and Photophysics of 2- and 3-Cyclopropylindene), Waugh, Tim; Morrison, Harry, Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, IN, USA. Journal of the American Chemical Society (1999), 121 (13), pp. 3083-3092。

[0010] 环丙基取代的茚基化物公开在“Transformations of arylcyclopropanes under the action of dinitrogen tetroxide” Mochalov, S.S.; Kuz’min, Ya. I.; Fedotov, A.N.; Trofimova, E.V.; Gazzaeva, R.A.; Shabarov, Yu. S.; Zefirov, N.S., Russian Journal of Organic Chemistry (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimii) (1998), 34 (9), pp. 1322-1330, MAIK Nauka/Interperiodica Publishing 中。

[0011] 2-环丙基芴公开在以下文献的摘要中：“Reaction of 2-cyclopropylfluorene with mercury acetate,” Shabarov, Yu. S.; Bandaev, S. G.; Sychkova, L. D., Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya, (1976), 17 (5), pp. 620-621.

[0012] 2-环丙基联苯的硝化公开在以下文献中：“Nitration of biphenylcyclopropanes” Mochalov, S. S.; Novokreshchennykh, V. D.; Shabarov, Yu. S., Zhurnal Organicheskoi Khimii (1976), 12 (5), pp. 1008-1014.

[0013] 所关心的其它参考文献包括：1) “An efficient three-step synthesis of cyclopenta[b]pyrans via 2-donor-substituted Fischer ethenylcarbenechromium complexes,” de Meijere, Armin; Schirmer, Heiko; Stein, Frank; Funke, Frank; Duetsch, Michael; Wu, Yao-Ting; Noltemeyer, Mathias; Belgardt, Thomas; Knieriem, Burkhard, Chemistry--A European Journal (2005), 11 (14), pp. 4132-4148; 2) “Novel Pi Systems Possessing Cyclopropenylidene Moiety,” Yoshida, Zenichi, Pure and Applied Chemistry (1982), 54 (5), pp. 1059-74; 3) JP 55010596B (1980); 4) “An efficient three-step synthesis of cyclopenta[b]pyrans via 2-donor-substituted Fischer ethenylcarbene-chromium complexes,” de Meijere, Armin; Schirmer, Heiko; Stein, Frank; Funke, Frank; Duetsch, Michael; Wu, Yao-Ting; Noltemeyer, Mathias; Belgardt, Thomas; Knieriem, Burkhard, Chemistry--A European Journal (2005), 11 (14), pp. 4132-4148 和 5) “Novel Pi Systems Possessing Cyclopropenylidene Moiety,” Yoshida, Zenichi, Pure and Applied Chemistry (1982), 54 (5), pp. 1059-74.

[0014] US 7,829,495 公开了烷基取代的金属茂, 其具有“...C<sub>3</sub>或更大烷基...经由伯碳原子与L<sup>A</sup>或L<sup>B</sup>环键接的取代基...优选正烷基取代基...”(参见第4栏, 第9-12行)。另外, 在实施例部分中, 与甲基铝氧烷和 Davision™ 948 二氧化硅结合的二氯·(正丙基环戊二烯基)·(四甲基环戊二烯基)合锆用于乙烯己烯聚合; 与甲基铝氧烷和 Davision™ 948 二氧化硅结合的二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆用于乙烯己烯聚合; 和与甲基铝氧烷和 Davision 二氧化硅结合的二氯·二甲基甲硅烷基(芴基)(正丙基环戊二烯基)合锆用于乙烯己烯聚合。

[0015] 所关注的其它参考文献包括 US 6051727, US 6255506, EP0576970, US 5459117, US 5532396, US 5543373, US 5585509, US 5631202, US 5696045, US 5700886, US 6492465, US 6150481, US 5770753, US 5786432, US 5840644, US 6242544, US 5869584, US 6399533, US 6444833, US 6559252, US 6608224, US 6635779, US 6841501, US 6878786, US 6949614, US 6953829, US 7034173, US 7141527, US 7314903, US 7342078, US 7405261, US 7452949, US 7569651, US 7615597, US 7799880, US 7964679, US 7985799, US 8222356, US 5278264, US 5276208, US 5049535, US 2011/0230630, W002/002575; W0 02/022576, W0 02/022575, W0 2003/002583, US 7122498, US 2011/0230630, US 2010/0267907, EP 1250365, W0 97/9740075 和 W0 03/045551。

[0016] 本领域中仍然需要用于烯烃聚合的新型和改进的催化剂体系, 以便实现特定聚合物性能, 例如高熔点、高分子量, 以提高转化率或共聚单体引入, 或改变共聚单体分布, 而不会使所得的聚合物的性能劣化。

[0017] 因此本发明的目的是新型催化剂化合物、包含此类化合物的催化剂体系和使用此



类化合物和体系使烯烃聚合的方法。

## 发明内容

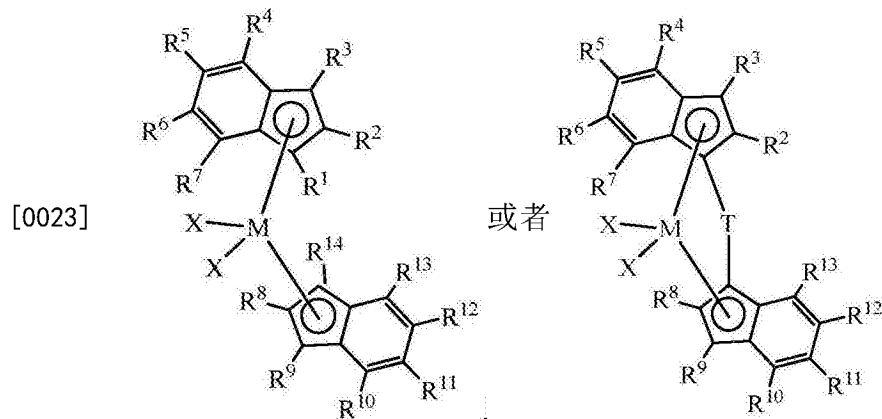
### [0018] 发明概述

[0019] 本发明涉及一种新型第4族过渡金属金属茂催化剂化合物,其是非对称的,具有两个不相同的茚基配体,以使得例如3,5-二叔丁基苯基取代基处于一个茚环的4-位置上,和邻联苯基取代基处于另一茚环的4-位置上,以及甲基取代基处于一个茚环的2-位置上和环丙基或者(1-甲基环己基)甲基取代基处于另一茚环的2-位置上。这种类型的金属茂,其在4-和2-位置二者上具有非对称的取代,特别是与4-(3,5-二叔丁基苯基)取代基,4-邻联苯基取代基,2-甲基取代基和2-环丙基(或者2-(1-甲基环己基)甲基)取代基相组合,产生了具有数个令人关注的特征的丙烯聚合物。所述特征包括但不限于优异的聚合物特性例如高熔点和高分子量的组合,同时保持了优异的活性。此处提出的二氧化硅负载的金属茂表现出优异的氢响应。

[0020] 在某些方面,已经令人惊讶地发现本文所述的金属茂催化剂生产了这样的丙烯聚合物,其具有高熔点和高分子量,同时在工业运行温度和条件下保持了良好的活性/生产率。

[0021] 相反,二甲基甲硅烷基双(2-烷基,4-苯基茚基)ZrCl<sub>2</sub>生产了良好的熔点和分子量的丙烯聚合物,但是具有非常低的催化剂活性/生产率,这可能归因于在2-位置上的大体积 $\alpha$ -支化烷基。本发明提供丙烯聚合物,其具有高熔点和高分子量,同时保持了良好的活性/生产率。

[0022] 本发明涉及一种下式所示的金属茂催化剂化合物:



[0024] 其中,

[0025] R<sup>2</sup>和R<sup>8</sup>是不同的;

[0026] R<sup>4</sup>和R<sup>10</sup>是取代的苯基,和它们是不同的;

[0027] M是第2,3或者4族过渡金属;

[0028] T是桥连基团;

[0029] 每个X是阴离子离去基团;

[0030] 每个R<sup>1</sup>,R<sup>3</sup>,R<sup>5</sup>,R<sup>6</sup>,R<sup>7</sup>,R<sup>9</sup>,R<sup>11</sup>,R<sup>12</sup>,R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地是氢,或者烷基,取代的烷基,卤代烷基(halocarbyl),取代的卤代烷基,甲硅烷基烷基(silylcarbyl),取代的甲硅烷基烷基,甲锗烷基烷基(germylcarbyl),或者取代的甲锗烷基烷基取代基;

[0031]  $R^2$ 是取代的或者未取代的 $C_3-C_{12}$ 脂环族基团,或者是用取代的或者未取代的 $C_3-C_{12}$ 脂环族基团取代的亚甲基,或者是用取代的或者未取代的 $C_3-C_{12}$ 脂环族基团取代的亚乙基,其中所述 $C_3-C_{12}$ 脂环族基团可以在一个或多个位置上用 $C_1-C_{10}$ 烷基取代;和

[0032]  $R^8$ 是 $C_1-C_{10}$ 烷基,其可以是卤代的; $C_6-C_{10}$ 芳基,其可以是卤代的; $C_2-C_{10}$ 烯基, $C_7-C_{40}$ 芳基烷基, $C_7-C_{40}$ 烷基芳基, $C_8-C_{40}$ 芳基烯基, $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR'$ , $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团,其中 $R'$ 是卤素原子, $C_1-C_{10}$ 烷基或者 $C_6-C_{10}$ 芳基。

[0033] 本发明进一步涉及聚合烯烃的方法,其包含将烯烃与催化剂体系接触,所述体系包含上述的所述金属茂催化剂化合物(一种或多种)和活化剂。

[0034] 本发明进一步涉及催化剂体系,其包含这样的金属茂和活化剂。

[0035] 本发明还涉及制备所述的金属茂催化剂化合物(一种或多种)的方法。

[0036] 本发明进一步涉及通过本文所述的方法生产的聚合物组合物。

## 附图说明

[0037] 图1是根据表3,条目1的实施例所生产的聚丙烯的聚合物MWD的图,其来自于DRI分析。

[0038] 发明详述

[0039] 对本发明目的及其权利要求目的来说,元素周期表各族的新的编号方案按照Chemical and Engineering News,63(5),p.27,(1985)中所述那样使用。因此,“第4族金属”是选自元素周期表第4族的元素。

[0040] 除非另有说明,“催化剂生产率”是使用包含 $W$  g催化剂(cat)的聚合催化剂在 $T$ 小时的期间内制备多少克聚合物(P)的量度;并且可以通过以下式: $P/(T \times W)$ 表示并以单位 $gPgcat^{-1}hr^{-1}$ 表示。除非另有说明,“催化剂活性”是催化剂活性如何的量度并报道为所使用的每一摩尔催化剂(cat)产生的产物聚合物(P)的质量( $kgP/molcat$ )。除非另有说明,“转化率”是转化成聚合物产物的单体的量,并报道为 $mol\%$ 并基于聚合物产量和供入反应器的单体的量计算。

[0041] “烯烃”,或者称为“烯属烃”是碳和氢的具有至少一个双键的线性、支化或环状化合物。对本说明书及其所附权利要求来说,当聚合物或共聚物称为含烯烃时,存在于此类聚合物或共聚物中的烯烃是所述烯烃的聚合形式。例如,当共聚物被说成具有 $35wt\%-55wt\%$ 的“乙烯”含量时,应该理解的是,所述共聚物中的单体单元衍生自聚合反应中的乙烯并且所述衍生的单元按 $35wt\%-55wt\%$ 存在,基于所述共聚物的重量。“聚合物”具有两个或更多个相同或不同的单体单元。“均聚物”是含相同单体单元的聚合物。“共聚物”是具有两种或更多种彼此不同的单体单元的聚合物。“三元共聚物”是具有三种彼此不同的单体单元的聚合物。用于涉及单体单元的术语“不同”指示所述单体单元彼此相差在于至少一个原子或是异构不同的。因此,本文所使用的共聚物的定义包括三元共聚物和类似物。低聚物通常是具有低分子量(例如 $M_n$ 小于 $25,000g/mol$ ,优选小于 $2,500g/mol$ )或低单体单元数(例如75个单体单元或更少)的聚合物。“乙烯聚合物”或“乙烯共聚物”是包含至少50摩尔%乙烯衍生的单元的聚合物或共聚物,“丙烯聚合物”或“丙烯共聚物”是包含至少50摩尔%丙烯衍生的单元的聚合物或共聚物,依此类推。

[0042] 对于本发明来说,乙烯应该认为是 $\alpha$ -烯烃。

[0043] 对于本发明和所附权利要求书来说,术语“取代的”是指氢基已经用杂原子或含杂原子的基团替换。例如,“取代的烃基”是由碳和氢构成的基团,其中至少一个氢被杂原子或含杂原子的基团替代。

[0044] 除非另有说明,室温是23°C。作为用于表示此处任何式中的R基团(例如R<sup>2</sup>和R<sup>8</sup>或者R<sup>4</sup>和R<sup>10</sup>)或者此处的任何取代基的“不同的”或者“是不同的”表示基团或者取代基彼此相差至少一个原子或者是异构不同的。

[0045] 本文所使用的M<sub>n</sub>是数均分子量,M<sub>w</sub>是重均分子量,M<sub>z</sub>是z均分子量,wt%是重量百分率,mol%是摩尔百分率。分子量分布(MWD)(也称为多分散度)定义为M<sub>w</sub>除以M<sub>n</sub>。除非另作说明,所有分子量单位(例如,M<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>、M<sub>z</sub>)是g/mol。以下简称可以在本文中使用:Me为甲基,Et为乙基,Pr为丙基,cPr为环丙基,nPr为正丙基,iPr为异丙基,Bu为丁基,nBu为正丁基,iBu为异丁基,sBu为仲丁基,tBu为叔丁基,Oct为辛基,Ph为苯基,Bn为苄基,MAO为甲基铝氧烷。

[0046] “催化剂体系”是至少一种催化剂化合物、至少一种活化剂、非必要的共活化剂和非必要的载体材料的组合。对本发明目的及其权利要求目的来说,当催化剂体系描述为包含组分的中性稳定形式时,本领域技术人员应理解,组分的离子形式是与单体反应以产生聚合物的形式。

[0047] 在本文的描述中,金属茂催化剂可以描述为催化剂前体、前催化剂化合物、金属茂催化剂化合物或过渡金属化合物,并且这些术语可互换地使用。聚合催化剂体系是可以使单体聚合成聚合物的催化剂体系。“阴离子配体”是为金属离子贡献一个或多个电子对的带负电荷的配体。“中性给体配体”是为金属离子贡献一个或多个电子对的带中性电荷的配体。

[0048] 金属茂催化剂定义为具有至少一个π-键接的环戊二烯基结构部分(或取代的环戊二烯基结构部分),更通常两个π-键接的环戊二烯基结构部分或取代的环戊二烯基结构部分的有机金属化合物。

[0049] 对于本发明和所附权利要求书来说,在金属茂催化剂化合物方面,术语“取代”是指氢基已经用烃基、杂原子或含杂原子的基团替换。例如,甲基环戊二烯(Cp)是取代有甲基的Cp基。

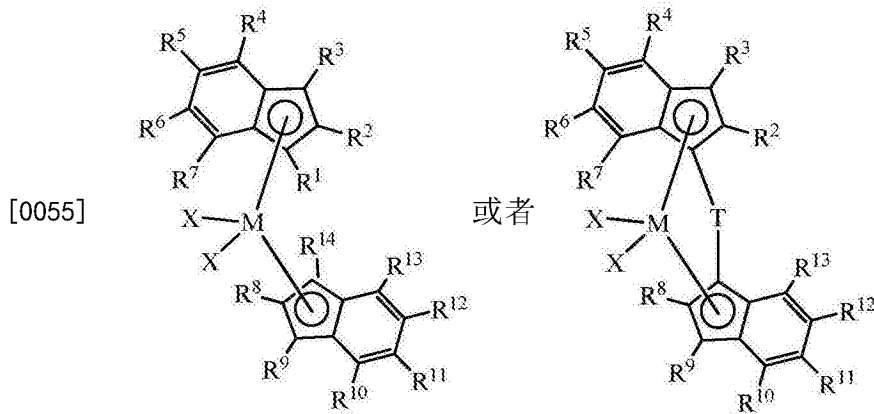
[0050] 对于本发明和所附权利要求书来说,“烷氧基”包括其中烷基是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烃基的那些。烷基可以是直链、支化或环状烷基。烷基可以是饱和或不饱和的。在一些实施方案中,烷基可以包含至少一个芳族基。

[0051] 作为涉及本发明的茚基化合物所用的“非对称的”表示在4位置上的取代是不同的,或者在2位置上的取代是不同的,或者在4位置上的取代是不同的和在2位置上的取代是不同的。

[0052] 金属茂催化剂化合物

[0053] 本发明涉及一种新的第4族过渡金属金属茂催化剂化合物,其是非对称的,具有两个不相同的茚基配体,具有以下取代:在R<sup>2</sup>处具有取代的或者未取代的C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>脂环族基团,R<sup>8</sup>具有烷基和R<sup>4</sup>和R<sup>10</sup>具有取代的苯基。

[0054] 本发明涉及一种下式所示的金属茂催化剂化合物:



[0056] 其中，

[0057]  $R^2$ 和 $R^8$ 是不同的；

[0058]  $R^4$ 和 $R^{10}$ 是取代的苯基，和它们是不同的；

[0059] M是第2,3或者4族过渡金属；

[0060] T是桥连基团；

[0061] 每个X是阴离子离去基团；

[0062] 每个 $R^1, R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ 和 $R^{14}$ 独立地是氢，或者烷基，取代的烷基，卤代烷基，取代的卤代烷基，甲硅烷基烷基，取代的甲硅烷基烷基，甲锆烷基烷基，或者取代的甲锆烷基烷基取代基；

[0063]  $R^2$ 是取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团或者是用取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团取代的亚甲基，或者是用取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团取代的亚乙基，其中所述 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团可以在一个或多个位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基取代；和

[0064]  $R^8$ 是 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基，其可以是卤代的； $C_6$ - $C_{10}$ 芳基，其可以是卤代的； $C_2$ - $C_{10}$ 烯基， $C_7$ - $C_{40}$ -芳基烷基， $C_7$ - $C_{40}$ 烷基芳基， $C_8$ - $C_{40}$ 芳基烯基， $-NR'_2, -SR', -OR', -OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团，其中 $R'$ 是卤素原子， $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基。

[0065] 用“取代的苯基”表示用1,2,3,4或者5个 $C_1$ - $C_{20}$ 取代的或者未取代的烷基取代的苯基，例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，苯基，取代的苯基，联苯基或者其异构体。优选所述苯基是在间或对位上取代的，优选3和/或5位置，优选 $C_4$ - $C_{12}$ 烷基取代。可替换的，所述苯基可以在2位置上取代，但是优选不在2和6位置上取代，例如在一个优选的实施实施方案中，如果本发明当苯基的2位置是取代的时，6位置是H)。

[0066] 在本发明的一个实施实施方案中， $R^2$ 和 $R^8$ 每个包含 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基(优选甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基或者癸基)，其不是相同的。

[0067] 在一方面， $R^2$ 是环丙基，环丁基，环戊基，环己基，环庚基，环辛基，环壬基，环癸基，环十一烷基，环十二烷基，甲基环烷基，乙基环烷基，甲基环烷基取代的烷基或者乙基环烷基取代的烷基，优选 $R^2$ 是环丙基或者甲基环己基。 $R^2$ 可以非必要地在 $\beta$ 位置上取代，例如用 $C_1$ - $C_9$ 烷基取代。

[0068] 在另一方面， $R^4$ 是在2'位置上用芳基例如苯基取代的苯基。

[0069] 在仍然的另一方面， $R^4$ 是在3'和5'位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基，例如叔丁基取代的苯基。

[0070] 在仍然的另一方面， $R^4$ 是在3'和5'位置上用芳基，例如取代的或者未取代的苯基

取代的苯基。

[0071] 在仍然的另一方面,  $R^4$ 是在2' 或者3' 和5' 位置上用芳基例如苯基,  $C_1$ - $C_{10}$ 烷基例如叔丁基取代的苯基, 或者其组合。

[0072] 在仍然的另一方面,  $R^4$ 是在2' 位置上用芳基取代的芳基, 其中两个基团例如苯基键合在一起, 并且可以直接接合在一起, 如在取代的联苯基衍生物中, 或者通过连接基接合在一起, 其中所述连接基是烷基, 乙烯基, 苯基, 炔基, 甲硅烷基, 甲锆烷基, 胺, 铵, 膦, 磷, 醚, 硫醚, 硼烷, 硼酸酯, 铝烷(alane) 或者铝酸酯基团。

[0073] 在另一方面,  $R^4$ 是在2' 位置上用芳基取代的芳基, 或者是在3' 和5' 位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基(例如叔丁基, 仲丁基, 正丁基, 异丙基, 正丙基, 环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 苯基, 萘基, 或者金刚烷基) 或者芳基取代的苯基, 及其组合, 其中当 $R^4$ 是进一步用芳基取代的芳基时, 这两个键合在一起的基团可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起, 其中所述连接基是烷基, 乙烯基, 苯基, 炔基, 甲硅烷基, 甲锆烷基, 胺, 铵, 膦, 磷, 醚, 硫醚, 硼烷, 硼酸酯, 铝烷或者铝酸酯基团。

[0074] 在另一方面,  $R^4$ 是在2' 位置上用芳基取代的苯基, 或者是在3' 和5' 位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基(例如叔丁基, 仲丁基, 正丁基, 异丙基, 正丙基, 环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 苯基, 萘基, 或者金刚烷基) 取代的苯基, 其中当 $R^4$ 是进一步用芳基取代的芳基时, 这两个键合在一起的基团可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起, 其中所述连接基是烷基, 乙烯基, 苯基, 炔基, 甲硅烷基, 甲锆烷基, 胺, 铵, 膦, 磷, 醚, 硫醚, 硼烷, 硼酸酯, 铝烷或者铝酸酯基团。

[0075] 在另一方面,  $R^{10}$ 是: 1) 苯基, 其是在2' 位置上用芳基取代的; 或者2) 苯基, 其是在3' 和5' 位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者芳基取代的, 及其组合。合适的示例性芳基包括苯基和合适的示例性烷基包括叔丁基。

[0076] 在另一方面,  $R^{10}$ 是: 1) 苯基, 其是在2' 位置上用芳基取代的; 或者2) 苯基, 其是在3' 和5' 位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者芳基取代的, 及其组合, 其中2' 位置上的芳基是苯基和/或3' 和5' 位置上的芳基是苯基。

[0077] 在另一方面,  $R^{10}$ 是在2' 位置上用苯基取代的苯基, 或者是在3' 和5' 位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基(例如叔丁基, 仲丁基, 正丁基, 异丙基, 正丙基, 环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 苯基, 萘基或者金刚烷基) 或者芳基取代的苯基, 及其组合。

[0078] 在仍然的另一方面, M是Hf, Ti和/或Zr, 特别是Hf和/或Zr, 特别是Zr。

[0079] 基团 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 中的每一个的适合的基团选自氢或烃基, 包括甲基、乙基、乙烯基, 和丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、丙烯基、丁烯基的所有异构体(包括环状基团例如环己基); 和卤代烃基和卤代烃基的所有异构体, 包括全氟丙基、全氟丁基、全氟乙基、全氟甲基; 和取代的烃基和取代的烃基的所有异构体, 包括三甲基甲硅烷基丙基、三甲基甲硅烷基甲基、三甲基甲硅烷基乙基; 和苯基, 和烃基取代的苯基的所有异构体, 包括甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、四甲基苯基、五甲基苯基、二乙基苯基、三乙基苯基、丙基苯基、二丙基苯基、三丙基苯基、二甲基乙基苯基、二甲基丙基苯基、二甲基丁基苯基、二丙基甲基苯基等; 卤素取代的苯基的所有异构体(其中卤素独立地是氟、氯、溴和碘), 包括卤代苯基、二卤代苯基、三卤代苯基、四卤代苯

基和五卤代苯基;和卤素取代的烃基取代的苯基的所有异构体(其中卤素独立地是氟、氯、溴和碘),包括卤甲基苯基、二卤甲基苯基、(三氟甲基)苯基、双(三氟甲基)苯基;和苄基的所有异构体,和烃基取代的苄基的所有异构体,包括甲基苄基、二甲基苄基。

[0080] 在其它实施方案中,每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,氢基(hydride),氨基(amide),烷氧基,硫基(sulfide),磷基(phosphide),卤基(halide),二烯,胺,膈,醚及其组合,(两个X可以形成稠环或环体系的一部分)。

[0081] 用于X的合适的例子包括氯基,溴基,氟基,碘基,氢基,和C1-C20烃基,优选甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,苯基,苄基及其全部异构体,或者两个X一起选自C4-C10二烯,优选丁二烯,甲基丁二烯,戊二烯,甲基戊二烯,二甲基戊二烯,己二烯,甲基己二烯,二甲基己二烯,或者选自C1-C10烷叉基,优选甲叉基,乙叉基,丙叉基,或者选自C3-C10烷二基,优选丙烷二基,丁烷二基,戊烷二基和己烷二基。具体的,X是氯基或甲基。

[0082] 在另一实施方案中,T选自 $R'_2C$ , $R'_2Si$ , $R'_2Ge$ , $R'_2CCR'_2$ , $R'_2CCR'_2CR'_2$ , $R'_2C=CR'$ , $R'_2C=CR'CR'_2$ , $R'_2CSiR'_2$ , $R'_2SiSiR'_2$ , $R'_2CSiR'_2CR'_2$ , $R'_2SiCR'_2SiR'_2$ , $R'_2C=CR'SiR'_2$ , $R'_2CGeR'_2$ , $R'_2GeGeR'_2$ , $R'_2CGeR'_2CR'_2$ , $R'_2GeCR'_2GeR'_2$ , $R'_2SiGeR'_2$ , $R'_2C=CR'GeR'_2$ , $R'_2B$ , $R'_2C-BR'$ , $R'_2C-BR'-CR'_2$ , $R'_2N$ , $R'_2C-NR'$ , $R'_2C-NR'-CR'_2$ , $R'_2P$ , $R'_2C-PR'$ 和 $R'_2C-PR'-CR'_2$ ,这里 $R'$ 独立地是氢,烃基,取代的烃基,卤代烃基,取代的卤代烃基,甲硅烷基烃基,或者甲锆烷基烃基,和在同一原子或相邻原子上的两个或者更多个 $R'$ 可以接合在一起来形成取代的或者未取代的,饱和的,部分不饱和的,或者芳族环状或者多环取代基。

[0083] 用于桥连基团T的合适的例子包括二烃基亚甲硅烷基,其包括二甲基亚甲硅烷基,二乙基亚甲硅烷基,二丙基亚甲硅烷基,二丁基亚甲硅烷基,二戊基亚甲硅烷基,二己基亚甲硅烷基,甲基苯基亚甲硅烷基,二苯基亚甲硅烷基,二环己基亚甲硅烷基,甲基环己基亚甲硅烷基,二苄基亚甲硅烷基,四甲基二亚甲硅烷基,环三亚甲基亚甲硅烷基,环四亚甲基亚甲硅烷基,环五亚甲基亚甲硅烷基,二乙烯基亚甲硅烷基和四甲基二亚甲硅烷氧基;二烃基亚甲锆烷基,其包括二甲基亚甲锆烷基,二乙基亚甲锆烷基,二丙基亚甲锆烷基,二丁基亚甲锆烷基,甲基苯基亚甲锆烷基,二苯基亚甲锆烷基,二环己基亚甲锆烷基,甲基环己基亚甲锆烷基,环三亚甲基亚甲锆烷基,环四亚甲基亚甲锆烷基和环五亚甲基亚甲锆烷基;亚烃基(carbylene)和烃二基(carbdyl),包括亚甲基,二甲基亚甲基,二乙基亚甲基,二丁基亚甲基,二丙基亚甲基,二苯基亚甲基,二甲苯基亚甲基,二(丁基苯基)亚甲基,二(三甲基甲硅烷基苯基)亚甲基,二苄基亚甲基,环四亚甲基亚甲基,环五亚甲基亚甲基,亚乙基,甲基亚乙基,二甲基亚乙基,三甲基亚乙基,四甲基亚乙基,亚环丙基,亚环丁基,亚环戊基,亚环己基,丙烷二基,甲基丙烷二基,二甲基丙烷二基,三甲基丙烷二基,四甲基丙烷二基,五甲基丙烷二基,六甲基丙烷二基,亚乙烯基,和乙烯-1,1-二基;硼烷二基,包括甲基硼烷二基,乙基硼烷二基,丙基硼烷二基,丁基硼烷二基,戊基硼烷二基,己基硼烷二基,环己基硼烷二基和苯基硼烷二基;及其组合,包括二甲基甲硅烷基亚甲基,二苯基甲硅烷基亚甲基,二甲基甲硅烷基亚乙基,甲基苯基甲硅烷基亚甲基。

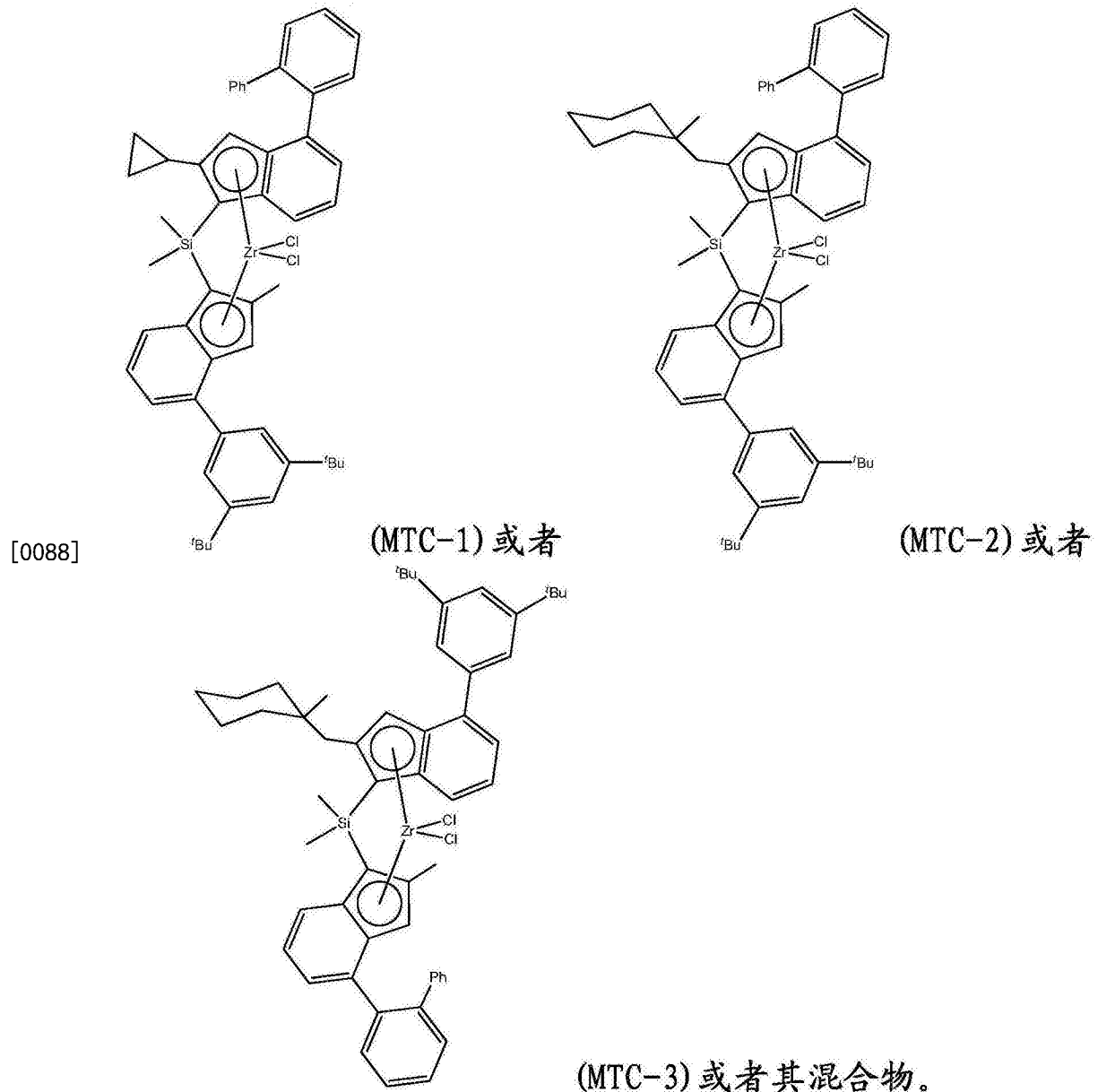
[0084] 具体的,T是 $CH_2$ , $CH_2CH_2$ , $C(CH_3)_2$ , $SiMe_2$ , $SiPh_2$ , $SiMePh$ , $Si(CH_2)_3$ , $Si(CH_2)_4$ , $Si(Me_3SiPh)_2$ 或者 $Si(CH_2)_5$ 。

[0085] 在另一实施方案中,T是用式 $R^aJ$ 表示的,其中J是C、Si或者Ge,和每个 $R^a$ 独立地是氢,卤素,C1-C20烃基或者C1-C20取代的烃基,和两个 $R^a$ 可以形成环状结构,所述环状结构包

括芳族,部分饱和的,或者饱和的环状或者稠环体系。

[0086] 在本发明本文所述任何式的一个优选的实施方案中,T是用式 $(R^*G)_g$ 表示的,这里每个G是C、Si或者Ge,g是1或2,和每个 $R^*$ 独立地是氢,卤素,C1-C20烃基或者C1-C20取代的烃基,和两个或更多个 $R^*$ 可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的、或者饱和的环状或者稠环体系。

[0087] 在一个实施方案中,所述催化剂式是:



[0089] 在具体的实施方案中,所述金属茂催化剂的外消旋/内消旋之比是50:1或者更大,或者40:1或者更大,或者30:1或者更大,或者20:1或者更大,或者15:1或者更大,或者10:1或者更大,或者7:1或者更大,或者5:1或者更大。

[0090] 在本发明的一个实施方案中,金属茂催化剂包含大于55mol%的外消旋异构体,或大于60mol%外消旋异构体,或大于65mol%外消旋异构体,或大于70mol%外消旋异构体,或大于75mol%外消旋异构体,或大于80mol%外消旋异构体,或大于85mol%外消旋异构体,或大于90mol%外消旋异构体,或大于92mol%外消旋异构体,或大于95mol%外消旋异

构体,或大于98mol%外消旋异构体,基于所形成的如果有的外消旋和内消旋异构体的总量。在本发明一个特定的实施方案中,所形成的桥联双(茛基)金属茂过渡金属化合物基本上由外消旋异构体组成。

[0091] 通过质子NMR测定外消旋和内消旋异构体的量。在23°C下以5mm探针使用具有氘化二氯甲烷或氘化苯的400MHz Bruker光谱仪收集<sup>1</sup>H NMR数据。使用45°的最大脉冲宽度,8秒的脉冲间时间和平均16次瞬变的信号来记录数据。频谱标准化成氘化二氯甲烷中的质子化二氯甲烷,其预期在5.32ppm处显示峰。

[0092] 在一个优选的实施方案中,在本文描述的任何方法中,使用一种催化剂化合物,例如催化剂化合物不是不同的。对于本发明来说,如果一种金属茂催化剂化合物与另一种相差至少一个原子,则认为它们不同。例如,“二氯·双茛基合锆”不同于“二氯·(茛基)(2-甲基茛基)合锆”,后者不同于“二氯·(茛基)(2-甲基茛基)合铪”。仅仅由于异构体而不同的催化剂化合物对于本发明来说认为是相同的,例如外消旋-二甲基·二甲基甲硅烷基·双(2-甲基4-苯基)合铪认为与内消旋-二甲基·二甲基甲硅烷基·双(2-甲基4-苯基)合铪相同。

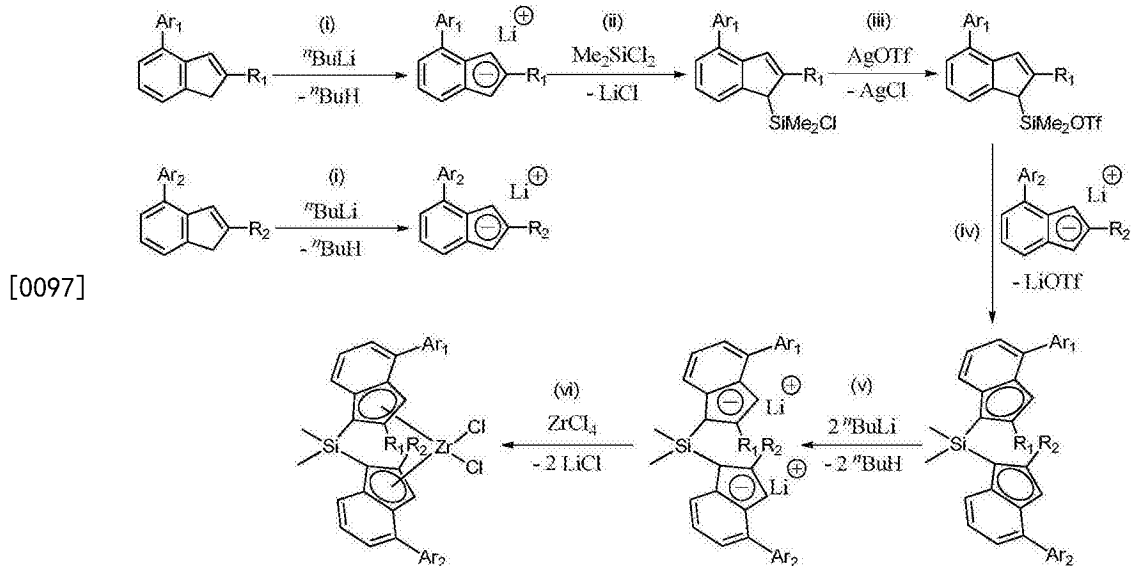
[0093] 在一些实施方案中,两种或更多种不同的催化剂化合物存在于这里所使用的催化剂体系中。在一些实施方案中,两种或更多种不同的催化剂化合物存在于反应区中,其中进行这里描述的方法(一种或多种)。当两种基于过渡金属化合物的催化剂作为混合催化剂体系用于一个反应器时,这两种过渡金属化合物应该经选择使得这两种是相容的。本领域中普通技术人员已知的简单筛选法例如通过<sup>1</sup>H或<sup>13</sup>C NMR可以用来确定哪种过渡金属化合物是相容的。优选对于过渡金属化合物使用相同的活化剂,然而,两种不同的活化剂,例如非配位阴离子活化剂和铝氧烷可以组合使用。如果一种或多种过渡金属化合物含有不是氢基、烃基或取代的烃基的X<sub>1</sub>或X<sub>2</sub>配体,则应该让铝氧烷在添加非配位阴离子活化剂之前与过渡金属化合物接触。

[0094] 过渡金属化合物(前催化剂)可以按任何比例使用。(A)过渡金属化合物与(B)过渡金属化合物的优选的摩尔比在1:1000-1000:1,或者1:100-500:1,或者1:10-200:1,或者1:1-100:1,或者1:1-75:1,或者5:1-50:1的范围内(A:B)。所选定的具体比例将取决于所选定的精确前催化剂,活化方法,和期望的最终产物。在一个特定的实施方案中,当使用两种前催化剂时,在这两者用相同的活化剂活化的场合下,基于前催化剂的分子量,有用的摩尔%是10-99.9%A与0.1-90%B,或者25-99%A与0.5-50%B,或者50-99%A与1-25%B,或者75-99%A与1-10%B。

[0095] 催化剂化合物的制备方法

[0096] 一般而言,这种类型的金属茂如下所示合成,其中(i)是经由烷基阴离子的金属盐(例如<sup>n</sup>BuLi)去质子化以形成茛根(indenide)。(ii)茛根与合适的桥联前体(例如Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)反应。(iii)上述产物与AgOTf反应。(iv)上述三氟甲磺酸酯化合物与另一当量的茛根反应。(v)经由烷基阴离子(例如<sup>n</sup>BuLi)的二次去质子化以形成双阴离子,(vi)使该双阴离子与金属卤化物(例如ZrCl<sub>4</sub>)反应。通过粗固体的重结晶获得最终产物。





### [0098] 活化剂

[0099] 术语“助催化剂”和“活化剂”在本文中可互换使用，并且定义为能够通过将中性催化剂化合物转化成催化活性的催化剂化合物阳离子而活化上述催化剂化合物中的任何一种的任何化合物。非限制性的活化剂例如包括铝氧烷，烷基铝，离子化活化剂（其可以是中性的或离子型的），和常规类型的助催化剂。优选的活化剂通常包括铝氧烷化合物，改性的铝氧烷化合物，和离子化阴离子前体化合物，其夺取反应性的、 $\sigma$ -键的金属配体，制备金属络合阳离子和提供平衡电荷的非配位或弱配位阴离子。

[0100] 在一个实施方案中，铝氧烷活化剂用作所述催化剂组合物中的活化剂。铝氧烷通常是含有 $-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-$ 子单元的低聚物化合物，其中 $\text{R}^1$ 是烷基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性烷基铝氧烷合适作为催化剂活化剂，尤其是当可夺取的配体是烷基、卤基、烷氧基或氨基时。还可以使用不同铝氧烷和改性铝氧烷的混合物。可以优选使用视觉上透明的甲基铝氧烷。可以过滤混浊或胶凝的铝氧烷以制备透明溶液或可以从该混浊溶液滗析透明铝氧烷。有用的铝氧烷是美国专利号US 5,041,584涵盖的改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂3A型(从Akzo Chemicals, Inc.以商品名改性甲基铝氧烷3A型商购)。

[0101] 当活化剂是铝氧烷(改性或未改性)时，一些实施方案选择相对于催化剂化合物(每一金属催化位点)以5000倍摩尔过量(A1/M)的最大的活化剂量。最小的活化剂与催化剂化合物比是1:1摩尔比。备选的优选范围包括1:1-1000:1，或者1:1-500:1，或者1:1-200:1，或者1:1-100:1，或者1:1-50:1。

[0102] 在一个可选的实施方案中，在这里描述的聚合方法中几乎没有或没有使用铝氧烷。优选，铝氧烷按0mol%存在，或者铝氧烷按小于500:1，优选小于300:1，优选小于100:1，优选小于1:1的铝与催化剂化合物过渡金属摩尔比存在。

[0103] 术语“非配位阴离子”(NCA)是指不配位于所述阳离子或仅微弱地配位于所述阳离子，从而保持足够不稳定以被中性路易斯碱代替的阴离子。“相容性”非配位阴离子是当初始形成的络合物分解时不降解为中性的那些。此外，该阴离子不将阴离子取代基或片段转移到阳离子，使它形成中性过渡金属化合物和来自该阴离子的中性副产物。可根据本发明使用的非配位阴离子是这样的阴离子，它们是相容的，在将其离子电荷平衡的意义上稳定

过渡金属阳离子在+1,仍保持足够的的不稳定性以允许在聚合过程中被置换。

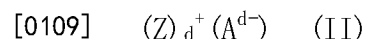
[0104] 使用中性或离子型的离子化或化学计量活化剂在本发明的范围内,例如四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵,三(全氟苯基)硼准金属前体或三(全氟萘基)硼准金属前体,多卤化杂硼烷阴离子(WO 98/43983),硼酸(美国专利号5,942,459)或它们的组合。单独使用中性或离子活化剂或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂结合使用也在本发明范围内。

[0105] 中性化学计量活化剂的实例包括三取代的硼,碲,铝,镓和铟或它们的混合物。所述三个取代基各自独立地选自烷基,烯基,卤素,取代烷基,芳基,芳基卤,烷氧基和卤基(halide)。优选地,所述三个基团独立地选自卤素,单或多环(包括卤取代的)芳基,烷基和烯基化合物,和它们的混合物,优选的是含1-20个碳原子的烯基,含1-20个碳原子的烷基,含1-20个碳原子的烷氧基和含3-20个碳原子的芳基(包括取代的芳基)。更优选,这三个基团是含1-4个碳的烷基,苯基,萘基或它们的混合物。甚至更优选地,所述三个基团为卤化的,优选为氟化的,芳基。优选的中性化学计量活化剂是三(全氟苯基)硼或三(全氟萘基)硼。

[0106] 离子型化学计量活化剂化合物可以包含活性质子,或者某种其它与离子化化合物的剩余离子缔合,但是并不与它配位,或者仅仅与它松散配位的阳离子。这样的化合物以及类似物描述在欧洲公开文本EP 0 570 982 A;EP 0 520 732 A;EP 0 495 375 A;EP 0 500 944 B1;EP 0 277 003 A;EP 0 277 004 A;美国专利号5,153,157;5,198,401;5,066,741;5,206,197;5,241,025;5,384,299;5,502,124以及1994年8月3日提交的美国专利申请序列号08/285,380中,所有这些文献通过参考完全并入本文。

[0107] 在本发明方法中可用作活化剂的优选的化合物包括阳离子和相容的非配位阴离子,所述阳离子优选是能够供给质子的布朗斯台德酸,所述阴离子是相对大的(体积庞大的),能够稳定当将所述两种化合物结合时所形成的活性催化剂物质(第4族阳离子),并且所述阴离子将是足够不稳定的以被烯属、二烯属和炔属不饱和底物或其它中性路易斯碱例如醚、胺和类似物替代。两类有用的相容非配位阴离子已经在EP 0 277,003 A1和EP 0 277,004 A1中进行了公开:1)包含多个亲脂性基团的阴离子配位络合物,该亲脂性基团与中心带电荷的金属或准金属芯以共价键方式配位并将该芯屏蔽,和2)包含多个硼原子的阴离子例如碳硼烷、金属碳硼烷和硼烷。

[0108] 在一个优选的实施方案中,化学计量活化剂包括阳离子和阴离子组分,且优选由以下通式(II)表示:



[0110] 其中Z是(L-H)或可还原的路易斯酸,L是中性路易斯碱;H是氢;(L-H)<sup>+</sup>是布朗斯台德酸;A<sup>d-</sup>是具有电荷d-的非配位阴离子;d是1-3的整数。

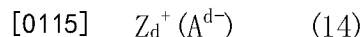
[0111] 当Z是(L-H)以致阳离子组分是(L-H)<sup>d+</sup>时,阳离子组分可以包括布朗斯台德酸,例如能够使得自含过渡金属催化剂前体的大体积配体金属茂的结构部分例如烷基或芳基质子化的质子化路易斯碱,从而得到阳离子过渡金属物质。优选地,活化性阳离子(L-H)<sup>d+</sup>可以是布朗斯台德酸,其能够为过渡金属催化前体供给质子,从而产生过渡金属阳离子,包括铵、氧鎓、磷鎓、甲硅烷鎓以及它们的混合物,优选为甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯基胺、吡啶、对溴N,N-二甲基苯

铵,对硝基-N,N-二甲基苯铵的铵;得自三乙基膦、三苯基膦和二苯基膦的磷~~鎓~~;得自醚例如二甲基醚,二乙基醚,四氢呋喃和二噁烷的氧~~鎓~~;得自硫醚,例如二乙基硫醚和四氢噻吩的硫,以及它们的混合物。

[0112] 当Z是可还原的路易斯酸时,它优选由通式( $\text{Ar}_3\text{C}^+$ )表示,其中Ar是芳基或取代有杂原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基的芳基,优选所述可还原路易斯酸由通式( $\text{Ph}_3\text{C}^+$ )表示,其中Ph是苯基或取代有杂原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基的苯基。在一个优选的实施方案中,所述可还原路易斯酸是三苯基碳~~鎓~~。

[0113] 阴离子组分 $\text{A}^{d-}$ 包括具有通式 $[\text{M}^{k+}\text{Q}_n]^{d-}$ 的那些,其中k是1,2或3;n是1,2,3,4,5或6,优选3,4,5或6;n-k=d;M是选自元素周期表第13族的元素,优选硼或铝,Q独立地是氢基、桥联或未桥联的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基(aryloxiide)、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基和卤素取代的烃基,所述Q含至多20个碳原子,条件是Q中至多出现一次卤基,和2个Q基可以形成环结构。优选地,每个Q是含1-20个碳原子的氟化烃基,更优选每个Q是氟化芳基,最优选每个Q是五氟代芳基。适合的 $\text{A}^{d-}$ 组分的实例还包括如美国专利号5,447,895中公开的二硼化合物,该文献全文在此引入作为参考。

[0114] 在一个优选的实施方案中,本发明涉及使烯烃聚合的方法,包括使烯烃(优选乙烯)与amidinate催化剂化合物、链转移剂和由式(14)表示的含硼NCA活化剂接触:



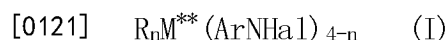
[0116] 其中:Z是(L-H)或可还原的路易斯酸;L是中性路易斯碱(如上面进一步描述);H是氢;(L-H)是布朗斯台德酸(如上面进一步描述); $\text{A}^{d-}$ 是具有电荷d-的含硼非配位阴离子(如上面进一步描述);d是1、2或3。

[0117] 在一个优选的实施方案中,在由上述式14表示的任何NCA中,所述可还原的路易斯酸由式( $\text{Ar}_3\text{C}^+$ )表示,其中Ar是芳基或取代有杂原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基的芳基,优选所述可还原的路易斯酸由式( $\text{Ph}_3\text{C}^+$ )表示,其中Ph是苯基或取代有杂原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基的苯基。

[0118] 在一个优选的实施方案中,在由上述式14表示的任何NCA中, $\text{Zd}^+$ 由式:(L-H) $_{d+}$ 表示,其中L是中性路易斯碱;H是氢;(L-H)是布朗斯台德酸;和d是1、2或3,优选(L-H) $_{d+}$ 是选自铵、氧~~鎓~~、磷~~鎓~~、甲硅烷~~鎓~~和它们的混合物的布朗斯台德酸。

[0119] 在一个优选的实施方案中,在由上述式14表示的任何NCA中,阴离子组分 $\text{A}^{d-}$ 由式 $[\text{M}^{k*}+\text{Q}^{n*}]^{d-}$ 表示,其中k\*是1、2或3;n\*是1、2、3、4、5或6(优选1、2、3或4);n\*-k\*=d\*;M\*是硼;和Q\*独立地选自氢基、桥联或未桥联二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基和卤素取代的烃基,所述Q\*含至多20个碳原子,条件是Q\*中至多出现一次卤基。

[0120] 本发明还涉及使烯烃聚合的方法,包括使烯烃(优选乙烯)与amidinate催化剂化合物、链转移剂和由式(I)表示的NCA活化剂接触:



[0122] 其中R是单阴离子配体;M\*\*是第13族金属或准金属;ArNHal是卤化、含氮芳族环,多环芳族环,或其中两个或更多个环(或稠环体系)彼此或共同直接连接的芳族环组;和n是0、1、2或3。通常,含式I的阴离子的NCA还包含基本上不受与上述过渡金属化合物形成的离子

催化剂络合物干扰的适合的阳离子,优选所述阳离子是上述的 $Zd^+$ 。

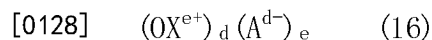
[0123] 在一个优选的实施方案中,在包含由上述式I表示的阴离子的任何NCA中,R选自取代或未取代的 $C_1-C_{30}$ 烷基脂族或芳族基团,其中取代是指碳原子上的至少一个氢被以下代替:烃基、卤基、卤代烃基、烃基或卤代烃基取代的有机准金属、二烷基氨基、烷氧基、芳氧基、烷基硫基(alkylsulfido)、芳基硫基(arylsulfido)、烷基磷基(alkylphosphido)芳基磷基(arylphosphido)或其它阴离子取代基;氟基(fluoride);体积大的烷氧基,其中体积大是指 $C_4-C_{20}$ 烃基; $-SR^1$ 、 $-NR^2_2$ 和 $-PR^3_2$ ,其中每个 $R^1$ 、 $R^2$ 或 $R^3$ 独立地是上述取代或未取代的烃基;或 $C_1-C_{30}$ 烃基取代的有机准金属。

[0124] 在一个优选的实施方案中,在包含由上述式I表示的阴离子的任何NCA中,NCA还包含由式 $(Ar_3C^+)$ 表示的可还原路易斯酸的阳离子,其中Ar是芳基或取代有杂原子、 $C_1-C_{40}$ 烃基或取代的 $C_1-C_{40}$ 烃基的芳基,优选所述可还原的路易斯酸由式 $(Ph_3C^+)$ 表示,其中Ph是苯基或取代有杂原子、 $C_1-C_{40}$ 烃基或取代的 $C_1-C_{40}$ 烃基的苯基。

[0125] 在一个优选的实施方案中,在含由上述式I表示的阴离子的任何NCA中,NCA还包含由式 $(L-H)_d^+$ 表示的阳离子,其中L是中性路易斯碱;H是氢; $(L-H)$ 是布朗斯台德酸;和d是1、2或3,优选 $(L-H)_d^+$ 是选自铵、氧鎓、磷鎓、甲硅烷鎓和它们的混合物的布朗斯台德酸。

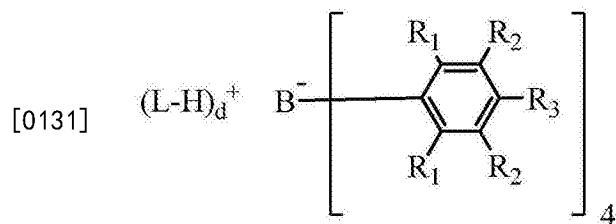
[0126] 有用的活化剂的其它实例包括美国专利号7,297,653和7,799,879中公开的那些。

[0127] 这里有用的另一种活化剂包含由式(16)表示的阳离子氧化剂和非配位、相容性阴离子的盐:



[0129] 其中 $OX^{e+}$ 是具有电荷 $e+$ 的阳离子氧化剂; $e$ 是1、2或3; $d$ 是1、2或3; $A^{d-}$ 是具有电荷 $d-$ 的非配位阴离子(如上面进一步描述)。阳离子氧化剂的实例包括:二茂铁鎓、烃基取代的二茂铁鎓、 $Ag^+$ 或 $Pb^{+2}$ 。 $A^{d-}$ 的优选的实施方案包括四(五氟苯基)硼酸根。

[0130] 在另一个实施方案中,本文所述的催化剂化合物可以与大体积的活化剂一起使用。这里所使用的“大体积活化剂”是指由以下通式表示的阴离子活化剂:



[0132] 其中:

[0133] 每个 $R_1$ 独立地是卤基,优选氟基;

[0134] 每个 $R_2$ 独立地是卤基、 $C_6-C_{20}$ 取代的芳族烃基或式 $-O-Si-R_a$ 的甲硅烷氧基,其中 $R_a$ 是 $C_1-C_{20}$ 烃基或烃基甲硅烷基(优选 $R_2$ 是氟基或全氟化苯基);

[0135] 每个 $R_3$ 是卤基、 $C_6-C_{20}$ 取代的芳族烃基或式 $-O-Si-R_a$ 的甲硅烷氧基,其中 $R_a$ 是 $C_1-C_{20}$ 烃基或烃基甲硅烷基(优选, $R_3$ 是氟基或 $C_6$ 全氟化的芳族烃基);其中 $R_2$ 和 $R_3$ 可以形成一个或多个饱和或不饱和、取代或未取代的环(优选 $R_2$ 和 $R_3$ 形成全氟化的苯基环);

[0136] L是中性路易斯碱;

[0137]  $(L-H)^+$ 是布朗斯台德酸;

[0138] d是1、2或3；

[0139] 其中所述阴离子具有大于1020g/mol的分子量；和

[0140] 其中B原子上的取代基中的至少三个各自具有大于250立方 Å，或者大于300立方 Å，或者大于500立方 Å 的分子体积。

[0141] “分子体积”在此用作处于溶液中的活化剂分子的空间立体体积的近似值。具有不同分子体积的取代基的对比允许认为具有较小分子体积的取代基与具有较大分子体积的取代基相比是“不太大体积的”。相反地，可以认为具有较大分子体积的取代基与具有较小分子体积的取代基相比是“更加大体积的”。

[0142] 分子体积可以如“A Simple 'Back of the Envelope' Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids”, Journal of Chemical Education, Vol. 71, No. 11, 1994年11月, pp. 962-964中报道那样计算。分子体积(MV) (单位为立方 Å) 使用式:  $MV = 8.3V_s$  计算, 其中 $V_s$ 是标尺体积。 $V_s$ 是构成原子的相对体积之和, 并由取代基的分子式使用下表的相对体积计算。对于稠环,  $V_s$ 减少7.5%/稠环。

[0143]

元素	相对体积
H	1
1 <sup>st</sup> 短周期, Li-F	2
2 <sup>nd</sup> 短周期, Na-Cl	4
1 <sup>st</sup> 长周期, K-Br	5
2 <sup>nd</sup> 长周期, Rb-I	7.5
3 <sup>rd</sup> 长周期, Cs-Bi	9

[0144] 这里适合的活化剂的示例性的大体积取代基和它们相应的标尺体积和分子体积示于下表中。虚线键指示与硼键接, 如上面通式中那样。

[0145]

活化剂	硼取代基的结构	每个取代基的分子式	$V_s$	MV / 取代基 ( $\text{\AA}^3$ )	总 MV ( $\text{\AA}^3$ )
四(全氟萘基)硼酸二甲基苯铵		$C_{10}F_7$	34	261	1044
四(全氟联苯基)硼酸二甲基苯铵		$C_{12}F_9$	42	349	1396
[4-叔丁基-PhNMe <sub>2</sub> H] [(C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> B]		$C_{18}F_{13}$	62	515	2060

[0146] 可用于本文催化剂体系的示例性的大体积活化剂包括：四(全氟萘基)硼酸三甲基铵、四(全氟萘基)硼酸三乙基铵、四(全氟萘基)硼酸三丙基铵、四(全氟萘基)硼酸三(正丁基)铵、四(全氟萘基)硼酸三(叔丁基)铵、四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基)硼酸N,N-二乙基苯铵、四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(全氟萘基)硼酸**革鎗** (tropillium)、四(全氟萘基)硼酸三苯基碳**鎗**、四(全氟萘基)硼酸三苯基磷**鎗**、四(全氟萘基)硼酸三乙基甲硅烷**鎗**、四(全氟萘基)硼酸苯(重氮**鎗**)、四(全氟联苯基)硼酸三甲基铵、四(全氟联苯基)硼酸三乙基铵、四(全氟联苯基)硼酸三丙基铵、四(全氟联苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(全氟联苯基)硼酸三(叔丁基)铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二乙基苯铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(全氟联苯基)硼酸**革鎗**、四(全氟联苯基)硼酸三苯基碳**鎗**、四(全氟

联苯基) 硼酸三苯基磷鎓、四(全氟联苯基) 硼酸三乙基甲硅烷鎓、四(全氟联苯基) 硼酸苯(重氮鎓)、[4-叔丁基-PhNMe<sub>2</sub>H] [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>B] 和美国专利号7,297,653中公开的类型。

[0147] 可以用作本发明方法中的活化剂的示例性,但非限制性的硼化合物的实例是:四苯基硼酸三甲基铵、四苯基硼酸三乙基铵、四苯基硼酸三丙基铵、四苯基硼酸三(正丁基)铵、四苯基硼酸三(叔丁基)铵、四苯基硼酸N,N-二甲基苯铵、四苯基硼酸N,N-二乙基苯铵、四苯基硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四苯基硼酸**萘鎓**、四苯基硼酸三苯基碳鎓、四苯基硼酸三苯基磷鎓、四苯基硼酸三乙基甲硅烷鎓、四苯基硼酸苯(重氮鎓)、四(五氟苯基) 硼酸三甲基铵、四(五氟苯基) 硼酸三乙基铵、四(五氟苯基) 硼酸三丙基铵、四(五氟苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(五氟苯基) 硼酸三(仲丁基) 铵、四(五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基) 硼酸N,N-二乙基苯铵、四(五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(五氟苯基) 硼酸**萘鎓**、四(五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基) 硼酸三苯基磷鎓、四(五氟苯基) 硼酸三乙基甲硅烷鎓、四(五氟苯基) 硼酸苯(重氮鎓)、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三甲基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三乙基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三丙基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸二甲基(叔丁基) 铵、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯铵、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸N,N-二乙基苯铵、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸**萘鎓**、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三苯基磷鎓、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三乙基甲硅烷鎓、四(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸苯(重氮鎓)、四(全氟萘基) 硼酸三甲基铵、四(全氟萘基) 硼酸三乙基铵、四(全氟萘基) 硼酸三丙基铵、四(全氟萘基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(全氟萘基) 硼酸三(叔丁基) 铵、四(全氟萘基) 硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基) 硼酸N,N-二乙基苯铵、四(全氟萘基) 硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(全氟萘基) 硼酸**萘鎓**、四(全氟萘基) 硼酸三苯基碳鎓、四(全氟萘基) 硼酸三苯基磷鎓、四(全氟萘基) 硼酸三乙基甲硅烷鎓、四(全氟萘基) 硼酸苯(重氮鎓)、四(全氟联苯基) 硼酸三甲基铵、四(全氟联苯基) 硼酸三乙基铵、四(全氟联苯基) 硼酸三丙基铵、四(全氟联苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(全氟联苯基) 硼酸三(叔丁基) 铵、四(全氟联苯基) 硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟联苯基) 硼酸N,N-二乙基苯铵、四(全氟联苯基) 硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(全氟联苯基) 硼酸**萘鎓**、四(全氟联苯基) 硼酸三苯基碳鎓、四(全氟联苯基) 硼酸三苯基磷鎓、四(全氟联苯基) 硼酸三乙基甲硅烷鎓、四(全氟联苯基) 硼酸苯(重氮鎓)、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三甲基铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三乙基铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三丙基铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三(叔丁基) 铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸N,N-二甲基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸N,N-二乙基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯

铵)、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸**草铵**、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基碳**铵**、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基磷**铵**、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三乙基甲硅烷**铵**、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸苯(重氮**铵**)和二烷基铵盐,例如:四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵和四(五氟苯基)硼酸二环己基铵;和附加的三-取代的磷**铵**盐,例如四(五氟苯基)硼酸三(邻甲苯基)磷**铵**和四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)磷**铵**。

[0148] 优选的活化剂包括四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基)硼酸三苯基碳**铵**、四(全氟联苯基)硼酸三苯基碳**铵**、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基碳**铵**、四(全氟苯基)硼酸三苯基碳**铵**、 $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ ,  $[\text{Me}_3\text{NH}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$ ; 1-(4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷**铵**盐;和四(五氟苯基)硼酸盐、4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟吡啶。

[0149] 在一个优选的实施方案中,活化剂包含三芳基碳**铵**(例如四苯基硼酸三苯基碳**铵**、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳**铵**、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三苯基碳**铵**、四(全氟萘基)硼酸三苯基碳**铵**、四(全氟联苯基)硼酸三苯基碳**铵**、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基碳**铵**)。

[0150] 在另一个实施方案中,活化剂包括以下物质中一种或多种:四(五氟苯基)硼酸三烷基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三烷基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(全氟萘基)硼酸三烷基铵、四(全氟萘基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(全氟联苯基)硼酸三烷基铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三烷基铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二烷基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵,(其中烷基是甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基)。

[0151] 在一个优选的实施方案中,这里描述的任何活化剂可以在与催化剂化合物结合之前或之后混合在一起,优选在与催化剂化合物混合之前。

[0152] 在一些实施方案中,两种NCA活化剂可以用于聚合并且第一NCA活化剂与第二NCA活化剂的摩尔比可以是任何比例。在一些实施方案中,第一NCA活化剂与第二NCA活化剂的摩尔比是0.01:1-10,000:1,优选0.1:1-1000:1,优选1:1-100:1。

[0153] 另外,典型的活化剂与催化剂之比,例如所有NCA活化剂与催化剂之比是摩尔比1:1。备选的优选范围包括0.1:1-100:1,或者0.5:1-200:1,或者1:1-500:1,或者1:1-1000:1。尤其有用的范围为0.5:1-10:1,优选1:1-5:1。

[0154] 催化剂化合物可以与铝氧烷和NCA的组合结合也在本发明范围内(参见例如,US 5,153,157、US 5,453,410、EP 0 573 120 B1、WO 94/07928和WO 95/14044,它们论述与离子化活化剂结合使用铝氧烷)。

[0155] 非必要的清除剂或共活化剂



[0156] 除了这些活化剂化合物之外,还可以使用清除剂或共活化剂。可以被用作清除剂或共活化剂的烷基铝或有机铝化合物包括例如,三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝和二乙基铝。

[0157] 非必要的载体材料

[0158] 在本文的实施方案中,催化剂体系可以包含惰性载体材料。优选,载体材料是多孔载体材料,例如,滑石,和无机氧化物。其它载体材料包括沸石、粘土、有机粘土或任何其它有机或无机载体材料等,或它们的混合物。

[0159] 优选,载体材料是细碎形式的无机氧化物。用于本文的金属茂催化剂体系中的适合的无机氧化物材料包括第2、4、13和14族金属氧化物例如二氧化硅、氧化铝和它们的混合物。可以单独地或与二氧化硅或氧化铝结合使用的其它无机氧化物是氧化镁、氧化钛、氧化锆等。然而,可以采用其它适合的载体材料,例如,细碎的官能化聚烯烃例如细碎的聚乙烯。尤其有用的载体包括氧化镁、氧化钛、氧化锆、蒙脱土、层状硅酸盐、沸石、滑石、粘土等。此外,可以使用这些载体材料的组合,例如,二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化钛等。优选的载体材料包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ ,和它们的组合,更优选 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0160] 优选,载体材料,最优选无机氧化物具有大约10-大约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,大约0.1-大约 $4.0\text{cc}/\text{g}$ 的孔隙体积和大约5-大约 $500\mu\text{m}$ 的平均粒度。更优选,载体材料的表面积在大约50-大约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,孔隙体积在大约0.5-大约 $3.5\text{cc}/\text{g}$ 的范围内且平均粒度在大约10-大约 $200\mu\text{m}$ 的范围内。最优选地,载体材料的表面积在大约100-大约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,孔隙体积在大约0.8-大约 $3.0\text{cc}/\text{g}$ 的范围内和平均粒度在大约5-大约 $100\mu\text{m}$ 的范围内。可用于本发明的载体材料的平均孔隙尺寸在**10-1000Å**,优选50-大约**500Å**,最优选75-大约**350Å**的范围内。在一些实施方案中,载体材料是高表面积、无定形的二氧化硅(表面积= $300\text{m}^2/\text{gm}$ ;孔隙体积为 $1.65\text{cm}^3/\text{gm}$ )。优选的二氧化硅由Davison Chemical Division of W.R.Grace and Company以商品名称DAVISON 952或DAVISON 955销售。在其它实施方案中,使用DAVISON 948。

[0161] 载体材料应该是干的,即不含吸收的水。载体材料的干燥可以通过在大约 $100^\circ\text{C}$ -大约 $1000^\circ\text{C}$ ,优选至少大约 $600^\circ\text{C}$ 下加热或锻烧来进行。当载体材料是二氧化硅时,将它加热到至少 $200^\circ\text{C}$ ,优选大约 $200^\circ\text{C}$ -大约 $850^\circ\text{C}$ ,最优选大约 $600^\circ\text{C}$ ;并保持大约1分钟-大约100小时,大约12小时-大约72小时,或大约24小时-大约60小时的时间。经锻烧的载体材料必须具有至少一些反应性羟基(OH)以制备本发明负载型催化剂体系。然后让所述经锻烧的载体材料与至少一种包含至少一种金属茂化合物和活化剂的聚合催化剂接触。

[0162] 在非极性溶剂中将具有反应性表面基团(通常羟基)的载体材料制浆并让所得的淤浆与金属茂化合物和活化剂的溶液接触。在一些实施方案中,让载体材料的淤浆首先与活化剂接触大约0.5小时-大约24小时,大约2小时-大约16小时,或大约4小时-大约8小时。然后让金属茂化合物的溶液与离析的载体/活化剂接触。在一些实施方案中,原位产生负载型催化剂体系。在可选的实施方案中,让载体材料的淤浆首先与催化剂化合物接触大约0.5小时-大约24小时,大约2小时-大约16小时,或大约4小时-大约8小时。然后让负载的金属茂化合物的淤浆与活化剂溶液接触。

[0163] 将金属茂、活化剂和载体的混合物加热到大约0℃-大约70℃,优选大约23℃-大约60℃,优选在室温下。接触时间通常为大约0.5小时-大约24小时,大约2小时-大约16小时,或大约4小时-大约8小时。

[0164] 适合的非极性溶剂是其中所有本文所使用的反应物,即活化剂和金属茂化合物是至少部分可溶且在反应温度下是液体的材料。优选的非极性溶剂是烷烃,例如异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷,但是也可以采用各种其它材料,包括环烷烃,例如环己烷、芳族化合物,例如苯、甲苯和乙基苯。

[0165] 聚合方法

[0166] 在本文的实施方案中,本发明涉及聚合方法,其中使单体(例如丙烯)和非必要的共聚单体与包含活化剂和上述至少一种金属茂化合物的催化剂体系接触。可以将催化剂化合物和活化剂按任何顺序结合,并通常在与单体接触之前结合。

[0167] 这里有用的单体包括取代或未取代的C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> $\alpha$ -烯烃,优选C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> $\alpha$ -烯烃,优选C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃,优选乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯和它们的异构体。在本发明的一个优选的实施方案中,单体包括丙烯和非必要的共聚单体,该共聚单体包括乙烯或C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>烯烃,优选C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烯烃,或优选C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烯烃中的一种或多种。C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>烯烃单体可以是线性、支化或环状的。C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>环状烯烃可以是应变或未应变、单环或多环的,并可以非必要地包括杂原子和/或一个或多个官能团。在另一个优选的实施方案中,单体包括乙烯和非必要的共聚单体,该共聚单体包括一种或多种C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>烯烃,优选C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烯烃,或优选C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烯烃。该C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>烯烃单体可以是线性,支化或环状的。该C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>环状烯烃可以是应变或未应变、单环或多环的,并可以非必要地包括杂原子和/或一个或多个官能团。

[0168] 示例性的C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>烯烃单体和非必要的共聚单体的实例包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、降冰片烯、降冰片二烯、双环戊二烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯、环辛二烯、环十二碳烯、7-氧杂降冰片烯、7-氧杂降冰片二烯、它们取代的衍生物和它们的异构体,优选己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯、环辛烯、1,5-环辛二烯、1-羟基-4-环辛烯、1-乙酰氧基-4-环辛烯、5-甲基环戊烯、环戊烯、双环戊二烯、降冰片烯、降冰片二烯和它们相应的同系物和衍生物,优选降冰片烯、降冰片二烯和双环戊二烯。

[0169] 在一个优选的实施方案中,一种或多种二烯按至多10wt%,优选0.00001-1.0wt%,优选0.002-0.5wt%,甚至更优选0.003-0.2wt%存在于这里制备的聚合物中,基于组合物的总重量。在一些实施方案中,所述聚合中加入500ppm或更少的二烯,优选400ppm或更少,优选300ppm或更少的二烯。在其它实施方案中,所述聚合中加入至少50ppm的二烯,或者100ppm或更多,或者150ppm或更多。

[0170] 可用于本发明的优选的二烯单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构,优选C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>,其中所述不饱和键中的至少两个容易通过立体特异性或非立体特异性催化剂(一种或多种)引入到聚合物中。进一步优选二烯单体选自 $\alpha$ ,  $\omega$ -二烯单体(即二-乙烯基单体)。更优选,二烯单体是线性二乙烯基单体,非常优选,含4-30个碳原子的那些。优选的二烯的实例包括丁二烯、戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、十三碳二烯、十四碳二烯、十五碳二烯、十六碳二烯、十七碳二烯、十八碳二烯、十九碳二烯、二十碳二烯、二十一碳二烯、二十二碳二烯、二十三碳二烯、二十四碳二烯、二十五碳二烯、

二十六碳二烯、二十七碳二烯、二十八碳二烯、二十九碳二烯、三十碳二烯,尤其优选的二烯包括1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯和低分子量聚丁二烯( $M_w$ 小于1000g/mol)。优选的环状二烯包括环戊二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯、乙叉基降冰片烯、二乙烯基苯、双环戊二烯或含更高级环的在各个环位置有或者没有取代基的二烯。

[0171] 在一些实施方案中,当丁烯是共聚单体时,丁烯源可以是包含各种丁烯异构体的混合丁烯料流。所述1-丁烯单体预期由聚合方法优先消耗。此种混合丁烯料流的使用将提供经济效益,因为这些混合料流通常是精炼过程的废料流,例如 $C_4$ 残液料流,并因此可以比纯1-丁烯便宜得多。

[0172] 本发明的聚合方法可以按本领域中已知的任何方式进行。可以使用本领域中已知的任何悬浮、均相、本体、溶液(包括超临界)、淤浆或气相聚合方法。这些方法可以按间歇、半间歇或连续模式运行。均相聚合方法和淤浆方法是优选的。(均相聚合方法定义为其中产物的至少90wt%可溶于反应介质的方法)。本体均相方法是尤其优选的。(本体方法典型地为其中反应器的所有进料中的单体浓度是70体积%或更高的方法)。或者,溶剂或稀释剂不存在于或添加于反应介质中(除了用作催化剂体系或其它添加剂的载体的少量,或通常与单体共存的量,例如在丙烯中的丙烷)。在另一个实施方案中,方法是淤浆方法。本文所使用的术语“淤浆聚合方法”是指其中使用负载型催化剂并在所述负载型催化剂颗粒上使单体聚合的聚合方法。源自负载型催化剂的聚合物产物的至少95wt%呈粒状作为固体颗粒(不溶解在稀释剂中)。

[0173] 用于聚合的适合的稀释剂/溶剂包括非配位惰性液体。实例包括直链和支链烃例如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二碳烷和它们的混合物;环状和脂环族烃例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和它们的混合物例如商业上存在的那些(Isopar<sup>TM</sup>);全卤化烃例如全氟化 $C_{4-10}$ 烷烃、氯苯和芳族和烷基取代的芳族化合物例如苯、甲苯、均三甲苯和二甲苯。适合的溶剂还包括可以充当单体或共聚单体的液态烯烃,包括乙烯,丙烯,1-丁烯,1-己烯,1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-癸烯和其混合物。在一个优选的实施方案中,脂族烃溶剂用作溶剂,例如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二碳烷和它们的混合物;环状和脂环族烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和它们的混合物。在另一个实施方案中,溶剂是非芳族溶剂,优选芳族化合物按少于1wt%,优选少于0.5wt%,优选小于0wt%存在于溶剂中,基于溶剂的重量。

[0174] 在一个优选的实施方案中,用于聚合的单体和共聚单体的进料浓度是60vol%溶剂或更低,优选40vol%或更低,优选20vol%或更低,基于进料料流的总体积。优选,聚合以本体方法运行。

[0175] 优选的聚合可以在适合于获得期望的乙烯聚合物的任何温度和/或压力下运行。典型的温度和/或压力包括大约0°C-大约300°C,优选大约20°C-大约200°C,优选大约35°C-大约150°C,优选大约40°C-大约120°C,优选大约45°C-大约80°C的温度;和在大约0.35MPa-大约10MPa,优选大约0.45MPa-大约6MPa,或优选大约0.5MPa-大约4MPa的压力。

[0176] 在典型的聚合中,反应的运转时间是至多300分钟,优选大约5-250分钟,或优选大约10-120分钟。

[0177] 在一些实施方案中,氢气按0.001-50psig (0.007-345kPa),优选0.01-25psig (0.07-172kPa),更优选0.1-10psig (0.7-70kPa)的分压存在于聚合反应器中。在一些实施方案中,氢气不添加到聚合反应器中,即氢气可以由其它来源存在,例如产生氢气的催化剂,但是不添加到反应器中。

[0178] 在本发明的一个实施方案中,催化剂的活性是至少50g/mmol/hr,优选500g/mmol/hr或更多,优选5000g/mmol/hr或更多,优选50,000g/mmol/hr或更多,优选100,000g/mmol/hr或更多,优选150,000g/mmol/hr或更多,优选200,000g/mmol/hr或更多,优选250,000g/mmol/hr或更多,优选300,000g/mmol/hr或更多,优选350,000g/mmol/hr或更多。在一个可选的实施方案中,烯烃单体的转化率是至少10%,基于聚合物产量和进入反应区的单体的重量,优选20%或更高,优选30%或更高,优选50%或更高,优选80%或更高。

[0179] 在一个优选的实施方案中,在制备乙烯聚合物的方法中几乎不使用或不使用清除剂。优选地,清除剂(例如三烷基铝)按零mol%存在,或者清除剂按小于100:1,优选小于50:1,优选小于15:1,优选小于10:1的清除剂金属与过渡金属摩尔比存在。

[0180] 在一个优选的实施方案中,聚合:1)在0-300℃(优选25-150℃,优选40-120℃,优选45-80℃)的温度下进行;2)在大气压至10MPa(优选0.35-10MPa,优选0.45-6MPa,优选0.5-4MPa)的压力下进行;3)在脂族烃溶剂(例如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二碳烷和它们的混合物;环状和脂环族烃,例如环己烷,环庚烷,甲基环己烷,甲基环庚烷和它们的混合物;优选其中芳族化合物按少于1wt%,优选少于0.5wt%,优选按0wt%存在于溶剂中,基于溶剂的重量)中进行;4)其中用于聚合的催化剂体系包含少于0.5mol%,优选0mol%铝氧烷,或者所述铝氧烷按小于500:1,优选小于300:1,优选小于100:1,优选小于1:1的铝与过渡金属摩尔比存在;5)聚合优选在一个反应区中进行;6)催化剂化合物的生产率是至少80,000g/mmol/hr(优选至少150,000g/mmol/hr,优选至少200,000g/mmol/hr,优选至少250,000g/mmol/hr,优选至少300,000g/mmol/hr);7)非必要地,清除剂(例如三烷基铝化合物)不存在(例如,按零mol%存在,或者所述清除剂按小于100:1,优选小于50:1,优选小于15:1,优选小于10:1的清除剂金属与过渡金属摩尔比存在);和8)非必要地,氢气按0.001-50psig (0.007-345kPa)(优选0.01-25psig (0.07-172kPa),更优选0.1-10psig (0.7-70kPa))的分压存在于聚合反应器中。在一个优选的实施方案中,用于聚合中的催化剂体系包含至多一种催化剂化合物。“反应区”也称为“聚合区”,是其中聚合进行的容器,例如间歇式反应器。当多个反应器以串联或并联的构型使用时,每一个反应器都认为是单独的聚合区。对于在间歇式反应器和连续反应器两者中的多阶段聚合,每一个聚合阶段都认为是单独的聚合区。在一个优选的实施方案中,聚合在一个反应区中进行。室温是23℃,除非另作说明。

[0181] 其它添加剂也可以依照要求用于聚合,例如一种或多种清除剂、促进剂、改性剂、链转移剂(例如二乙基锌)、还原剂、氧化剂、氢气、烷基铝或硅烷。

[0182] 气相聚合

[0183] 一般而言,在用于制备聚合物的流化气相方法中,使包含一种或多种单体的气态料流在催化剂存在下在反应性条件下连续地循环穿过流化床。将该气态料流从该流化床排出并再循环回该反应器。同时,将聚合物产物从反应器排出并添加新鲜单体替代聚合了的单体。示例性的气相聚合方法可以如美国专利号4,543,399;4,588,790;5,028,670;5,317,

036;5,352,749;5,405,922;5,436,304;5,453,471;5,462,999;5,616,661和5,668,228中论述和描述那样。

[0184] 气相方法中的反应器压力可以为大约69kPa-大约3,450kPa,大约690kPa-大约3,450kPa,大约1,380kPa-大约2,759kPa,或大约1,724kPa-大约2,414kPa。

[0185] 所述气相方法中的反应器温度可以在大约30°C-大约120°C,优选大约60°C-大约115°C之间变化,更优选在大约65°C-110°C,最优选大约70°C-大约95°C的范围内变化。在另一个实施方案中,当期望高密度聚乙烯时,反应器温度通常在大约70°C-大约105°C之间。

[0186] 气相体系中的催化剂或催化剂体系的生产率受主要单体的分压影响。主要单体,乙烯或丙烯,优选乙烯的优选的摩尔%为大约25mol%-大约90mol%并且共聚单体分压为大约138kPa-大约5,000kPa,优选大约517kPa-大约2,069kPa,这是气相聚合方法中的典型的条件。此外,在一些体系中,共聚单体的存在可以提高生产率。

[0187] 在一个优选的实施方案中,反应器可以能够制备多于227千克聚合物/hr (kg/hr)-大约90,900kg/hr或更高,优选大于455kg/hr,更优选大于4,540kg/hr,甚至更优选大于11,300kg/hr,更加优选大于15,900kg/hr,仍然甚至更优选大于22,700kg/hr,优选大于29,000kg/hr至大于45,500kg/hr,最优选超过45,500kg/hr。

[0188] 搅拌床中的聚合可以在一个或两个水平搅拌容器中根据聚合模式进行。反应器可以细分成单独地气体组成可控和/或聚合温度可控聚合隔室。采用连续催化剂注射,基本上在反应器的一端,并在另一端除去粉末,停留时间分布接近活塞流反应器的停留时间分布。优选将如果存在的氟烃导入第一搅拌容器。

[0189] 由这里论述和描述的方法考虑的其它气相方法可以包括美国专利号5,627,242;5,665,818和5,677,375;和欧洲专利申请公开EP-A-0 794 200;EP-A-0 802 202;和EP-B-634 421中描述的那些。

[0190] 在另一个优选的实施方案中,催化剂体系呈液体、悬浮液、分散体和/或淤浆形式并且可以导入气相反应器进入贫树脂颗粒区。将液体、悬浮液、分散体和/或淤浆催化剂体系导入流化床聚合进入贫颗粒区可以如美国专利号5,693,727中论述和描述那样。

[0191] 在一些实施方案中,气相聚合可以在没有氟烃的情况下操作。在一些实施方案中,气相聚合可以在氟烃存在下进行。一般而言,氟烃可以用作聚合介质和/或冷凝剂。

[0192] 淤浆相聚合

[0193] 淤浆聚合方法一般在大约103kPa-大约5,068kPa或甚至更大的压力和大约0°C-大约120°C的温度下操作。在淤浆聚合中,固态、颗粒状聚合物的悬浮液在其中添加了单体和共聚单体以及催化剂的液相聚合稀释剂介质中形成。将包括稀释剂的悬浮液间歇地或连续地从反应器中除去,在该反应器中,挥发性组分与聚合物分离并再循环(非必要地,在蒸馏之后)到反应器。用于聚合介质的液体稀释剂通常是含大约3-大约7个碳原子的烷烃介质,优选是支化烷烃。所采用的介质在聚合条件下可以是液体并较惰性。当使用丙烷介质时,可以在反应稀释剂临界温度和压力之上操作该方法。优选,使用己烷或异丁烷介质。

[0194] 在一个实施方案中,优选的聚合技术,称为颗粒形式聚合或淤浆方法可以包括维持温度保持在小于聚合物进入溶液的温度。此种技术是本领域中众所周知的,并可以如美国专利号3,248,179中论述和描述那样。颗粒形式方法中的优选的温度可以为大约20°C-大约110°C。所述淤浆方法的两种优选的聚合方法可以包括采用环管反应器的那些和使用串

联、并联或其组合的多个搅拌反应器的那些。淤浆法的非限制性实例包括连续环管或搅拌釜方法。此外，淤浆方法的其它实例可以如美国专利号4,613,484中论述和描述那样。

[0195] 在另一个实施方案中，淤浆方法可以在环管反应器中连续地进行。定期将催化剂（作为在矿物油和/或烷属烃中的淤浆或作为干燥自由流动粉末）注入反应器环管，该反应器环管可以填充有生长的聚合物颗粒在含单体和共聚单体的稀释剂中的循环淤浆。非必要地，可以添加氢气作为分子量控制。反应器可以在大约3,620kPa-大约4,309kPa的压力和大约60℃-大约115℃的温度下操作，这取决于期望的聚合物熔融特性。可以经由环管壁除去反应热，因为反应器的大部分呈双夹套管形式。允许淤浆定期地或连续地离开反应器依次到加热的低压闪蒸容器、旋转干燥器和氮气吹扫塔以便除去稀释剂和任何未反应的单体和/或共聚单体的至少一部分。所得的无烃粉末可以配混以便用于各种应用。

[0196] 用于淤浆方法的反应器可以制备大于907kg/hr，更优选大于2,268kg/hr，最优选大于4,540kg/hr聚合物。在另一个实施方案中，淤浆反应器可以制备大于6,804kg/hr，优选大于11,340kg/hr-大约45,500kg/hr。用于淤浆方法的反应器可以处于大约2,758kPa-大约5,516kPa，优选大约3,103kPa-大约4,827kPa，更优选大约3,448kPa-大约4,482kPa，最优选大约3,620kPa-大约4,309kPa的压力。

[0197] 在淤浆方法中主要单体在反应器液体介质中的浓度可以为大约1wt%-大约30wt%，优选大约2wt%-大约15wt%，更优选大约2.5wt%-大约10wt%，最优选大约3wt%-大约20wt%。

[0198] 在一个或多个实施方案中，淤浆和/或气相聚合可以在没有，或基本上不含，任何清除剂（例如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝和三正己基铝和二乙基氯化铝、二丁基锌等）的情况下操作。淤浆和/或气相反应器在没有，或基本上不含任何清除剂的情况下的操作可以如WO公开号WO 96/08520和美国专利号5,712,352中论述和描述那样。在另一个实施方案中，聚合方法可以用清除剂运转。典型的清除剂包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝和过量的铝氧烷和/或改性铝氧烷。

[0199] 在一些实施方案中，淤浆相聚合可以在没有氟烃的情况下操作。在一些实施方案中，淤浆相聚合可以在氟烃存在下进行。一般而言，氟烃可以用作聚合介质。

#### [0200] 溶液相聚合

[0201] 这里所使用的短语“溶液相聚合”是指其中制备的聚合物可溶于聚合介质的聚合体系。一般而言，这包括在连续反应器中的聚合，其中搅拌所形成的聚合物和起始单体和供给的催化剂材料以减小或避免浓度梯度和其中单体充当稀释剂或溶剂或其中烃用作稀释剂或溶剂。适合的方法通常在大约0℃-大约250℃，优选大约10℃-大约150℃，更优选大约40℃-大约140℃，更优选大约50℃-大约120℃的温度和大约0.1MPa或更高，优选2MPa或更高的压力下操作。压力上限不受精密约束，但是通常可以是大约200MPa或更低，优选120MPa或更低。反应器中的温度控制一般可以通过平衡聚合热和采用如下措施获得：用通过冷却反应器内容物的反应器夹套或冷却盘管的反应器冷却，自冷却，预冷却进料，液体介质（稀释剂、单体或溶剂）蒸发或所有三种的组合。还可以使用具有预冷却进料的绝热反应器。溶剂的纯度、类型和量可以对于特定类型的聚合的最大催化剂生产率进行优化。也可以导入溶剂作为催化剂载体。可以导入溶剂作为气相或液相，这取决于压力和温度。有利地，溶剂可以保持在液相中并作为液体导入。可以将溶剂在进料中导入聚合反应器。

[0202] 在一个优选的实施方案中,聚合方法可以描述为连续非间歇方法,该方法在其稳态操作下示例为移除单位时间制得的聚合物的量,所述单位时间制得的聚合物的量基本上等于单位时间从反应容器排出的聚合物的量。所谓的“基本上等于”旨在表示单位时间制得的聚合物和单位时间排出的聚合物的这些量彼此按0.9:1;或0.95:1;或0.97:1;或1:1的比例。在此种反应器中,将存在基本上均匀的单体分布。

[0203] 优选地,在连续方法中,催化剂和聚合物在反应器中的平均停留时间一般可以为大约5分钟-大约8小时,优选大约10分钟-大约6小时,更优选10分钟-1小时。在一些实施方案中,共聚单体(例如乙烯)可以按维持差压超过存在的主要单体(例如丙烯)和任何非必要的二烯单体的总蒸气压的量添加到反应容器中。

[0204] 在另一个实施方案中,聚合方法可以在大约68kPa-大约6,800kPa,最优选大约272-大约5,440kPa的乙烯压力下进行。聚合一般在大约25℃-大约250℃,优选大约75℃-大约200℃,最优选大约95℃-大约200℃的温度下进行。

[0205] 向典型的溶液相方法中添加少量的烃可以引起聚合物溶液粘度下降和/或聚合物溶质的量增加。在传统的溶液方法中添加较大量的溶剂可以引起聚合物分离成单独相(其可以是固体或液体,这取决于反应条件,例如温度或压力)。

[0206] 这里论述和描述的方法可以在连续搅拌釜式反应器、间歇式反应器或活塞流反应器中进行。可以使用一个反应器,即使正在进行顺序聚合,优选只要存在两个反应在时间或空间上的分离。同样地,也可以使用串联或并联操作的两个或更多个反应器。这些反应器可以具有或不具有内部冷却并且单体进料可以或不冷冻。对于一般的工艺条件参见美国专利号5,001,205的一般公开内容。还参见WO公开号WO 96/33227和WO 97/22639。

[0207] 如此前所指出,上面描述的方法可以非必要地使用多于一个反应器。第二反应器的应用特别可用于其中附加的催化剂,特别是齐格勒-纳塔或铬催化剂,或通过合理选择工艺条件,包括催化剂选择,可以制备具有定制性能的聚合物的那些实施方案。可以将方法中的助催化剂和非必要的清除剂组分独立地与催化剂组分混合,然后引入反应器,或可以使用单独的料流将它们各自独立地供入反应器,导致“反应器内”活化。上述方法中的每一种可以按单个反应器,并联或串联反应器构造使用。串联操作中,第二反应器温度优选高于第一反应器温度。在并联反应器操作中,两个反应器的温度可以是独立的。压力可以为大约0.1kPa-大约250MPa,优选大约0.01MPa-大约160MPa,最优选0.1MPa-大约50MPa。液体方法可以包括使烯烃单体与任一种或多种这里论述和描述的催化剂体系在适合的稀释剂或溶剂中接触,并允许单体反应足够的时间以制备期望的聚合物。在多反应器方法中,可以将溶剂导入一个或全部反应器中。特别地,可以将第一溶剂导入第一反应器,并且可以将第二溶剂(可以与第一溶剂相同或不同)导入第二反应器。同样地,可以将溶剂单独地导入第一反应器或单独地导入第二反应器。除了上述之外,在其中存在第三、第四或第五反应器的多反应器构造中,可以将溶剂导入全部第三、第四和第五反应器中,不导入任何第三、第四和第五反应器中,仅仅导入第三反应器,仅仅导入第四反应器,仅仅导入第五反应器,仅仅导入第三和第四反应器,仅仅导入第三和第五反应器,或仅仅导入第四和第五反应器中。同样地,导入第三、第四和/或第五反应器中的任一个中的任何溶剂可以与第一和/或第二溶剂相同或不同。

[0208] 在另一个实施方案中,使用顺序聚合方法并且第一聚合是制备均聚物的淤浆方

法,后面是用于抗冲共聚物(ICP)制备的另一个淤浆反应器。抗冲共聚物可以如下制备:首先在淤浆反应器中制备均聚聚丙烯,并将该均聚聚丙烯转移到另一个淤浆反应器中,其中在所述均聚聚丙烯存在下制备共聚物。可以将氟烃导入第一反应器、第二反应器或这两者中。这里描述的催化剂化合物可以在第一步骤中用于ICP制备以制备热塑性聚合物例如均聚聚丙烯,或可以在第二步骤中用于制备热塑性聚合物例如丙烯和乙烯的共聚物。

[0209] 在另一个实施方案中,两种(或更多)聚合可以在同一个反应器中但是在不同反应区中进行。例如,另一个优选的实施方案是制备抗冲共聚物的方法,包括在第一反应区中制备半结晶聚合物,然后将该半结晶聚合物转移到第二反应区中,在其中可以在该半结晶聚合物存在下制备低结晶度聚合物。

[0210] 在上述的任何实施方案中,第一反应器和第二反应器可以是在同一个反应器中的反应区。其中可能有多个反应区的反应器包括Spherizone™型反应器和美国专利号6,413,477中描述的那些。

[0211] 在一个特定的实施方案中,可以在三个反应器内原位制备抗冲共聚物,其中第一聚丙烯在第一反应器中制备,第二聚丙烯在第二反应器中制备,乙烯共聚物或弹性体聚合物在第三反应器中制备,其中每个反应器串联连接。在另一个特定的实施方案中,抗冲共聚物可以在三个反应器内原位制备,其中第一聚丙烯在第一反应器中用第一催化剂组合物制备并且第二聚丙烯在第二反应器中用第二催化剂组合物制备,其中第一和第二催化剂组合物彼此不同,并在第三反应器中制备弹性体聚合物,每个反应器串联连接。

[0212] 在一个特定的实施方案中,第一和第二反应器可以是淤浆-环管反应器并且第三反应器可以是气相反应器。第一和第二反应器可以制备聚丙烯,在一个特定的实施方案中,均聚物,并且气相反应器可以制备乙烯共聚物或弹性体聚合物,从而产生乙烯共聚物在聚丙烯基体中的原位共混物。抗冲共聚物可以包括从大约30wt%,大约35wt%或大约40wt%的下限到大约60wt%,大约65wt%或大约70wt%的上限的第一聚丙烯,基于所述抗冲共聚物的总重量。抗冲共聚物还可以包括从大约10wt%,大约15wt%或大约20wt%的下限到大约30wt%,大约35wt%或大约40wt%的上限的第二聚丙烯,基于所述抗冲共聚物的总重量。抗冲共聚物也可以包括从大约15wt%,大约20wt%或大约22wt%的下限到大约26wt%,大约30wt%或大约35wt%的上限的乙烯共聚物,基于所述抗冲共聚物的总重量。当使用一个或多个反应器制备丙烯抗冲共聚物时,这些量可以通过本领域技术人员已知的任何适合的手段达到,包括控制每个阶段和/或反应器中的停留时间、量和/或特定的催化剂组合物(一种或多种)、每个阶段和/或反应器中的反应物的改变(即,丙烯、共聚单体、氢气等浓度),这些的组合,和/或任何其它手段。

[0213] 在其中一个或多个反应器用来制备抗冲共聚物(一种或多种)的实施方案中,可以使用一种或多种链终止剂(例如氢气)来控制聚丙烯(一种或多种)的MFR(分子量)。链终止剂可以单独地或与其它手段一起用作调节抗冲共聚物的组分的MFR的手段。在一个特定的实施方案中,制备抗冲共聚物的方法可以包括使催化剂与丙烯、第一量的链终止剂和非必要的一种或多种共聚单体,例如乙烯和/或C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>α-烯烃在第一反应器中接触而形成包含至多5wt%的乙烯和/或α-烯烃衍生的单元的第一聚丙烯,基于第一聚丙烯的重量。可以使催化剂和第一聚丙烯与丙烯、第二量的链终止剂和非必要的一种或多种共聚单体,例如乙烯和/或C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>α-烯烃在第二反应器中接触而形成包含至多5wt%的乙烯和/或α-烯烃衍生的



单元的第二聚丙烯,基于第二聚丙烯的重量。第二量的链终止剂可以大于第一量的链终止剂。最后,可以使催化剂组合物、第一聚丙烯和第二聚丙烯与丙烯和乙烯在第三反应器中接触而形成包括大约35wt%或大约40wt%或大约45wt%-大约60wt%或大约65wt%或大约70wt%乙烯衍生的单元的乙烯-丙烯共聚物,基于抗冲共聚物的重量。

[0214] 可以将第一量的链终止剂添加到一个或多个反应器和/或反应器(一个或多个)内的一个或多个阶段中以致第一聚丙烯具有从大约8dg/min,大约15dg/min或大约18dg/min的下限到大约33dg/min,大约35dg/min或大约40dg/min的上限的MFR<sub>1</sub>。可以添加第二量的链终止剂(在某些实施方案中)以致第二聚丙烯具有从大约50dg/min,大约65dg/min或大约70dg/min的下限到大约100dg/min,大约120dg/min或大约190dg/min的上限的MFR<sub>2</sub>。按另一种方式描述,链终止剂的第二量(在某些实施方案中)可以大于链终止剂的第一量以致第一聚丙烯的MFR<sub>1</sub>比第二聚丙烯的MFR<sub>2</sub>小至少30%,小至少35%,小至少40%,小至少45%或小至少50%。按又一种方式表述,可以将链终止剂(一种或多种)添加到反应器中以致MFR<sub>2</sub>/MFR<sub>1</sub>在某些实施方案中为大约2,大约2.5或大约3的下限到大约4,大约4.5,大约5或大约6的上限,在其它实施方案中,大于1.5,大于2.0,大于2.5或大于3。可以通过任何适合的手段改变反应器(一个或多个)中的链终止剂的量,并且在实施方案中,在供给反应器的第一丙烯进料中测得的第一链终止剂的量可以小于2,000mol ppm或小于1,800mol ppm,在供给反应器的第二丙烯进料中测得的第二链终止剂的量可以大于2,500mol ppm或大于2,800mol ppm。

[0215] 在三个反应器方法的某些实施方案中,可以将催化剂组分、丙烯、链终止剂和任何其它非必要的单体供给第一环管反应器用于第一均聚或共聚方法。环管反应器的高除热能力可以引起或促进淤浆的湍流混合并且该反应器的大的表面积-体积比能够实现高的比输出。操作条件典型地在大约60°C-大约80°C,大约500psi-大约700psi的范围内,链终止剂,在一个优选的实施方案中,氢气的量在供给反应器的丙烯进料中测得小于大约2,000mol ppm或小于大约1,800mol ppm,在另一个实施方案中,在大约1,000mol ppm,大约1,100mol ppm或大约1,200mol ppm-大约1,800mol ppm或大约2,000mol ppm的范围内。可以将由第一反应器制备的聚合物(连同残留链终止剂和单体一起)转移至第二环管反应器中,其中操作条件可以与第一环管反应器相同或不同。还可以添加附加的单体、链终止剂和非必要的共聚单体。在一个特定的实施方案中,至少第二链终止剂的量将是不同的,其中链终止剂,在一个优选的实施方案中,氢气的量在供给第二反应器的丙烯进料中测得大于2,500mol ppm或大于2,800mol ppm,在另一个实施方案中,在大约2,500mol ppm,大约3,000mol ppm或大约3,400mol ppm-大约3,600mol ppm或大约4,000mol ppm的范围内。

[0216] 在离开第二环管反应器时,聚丙烯淤浆可以经减压和在允许蒸发的单体(一种或多种)再循环的压力下通过使用冷却水或其它冷却手段的冷凝进行闪蒸,并可以足够满足气相聚合。可以将聚丙烯和催化剂组合物混合物转移至气相反应器中。在某些实施方案中,可以在这种气相反应器内制备乙烯共聚物或弹性体聚合物。可以在一个特别的实施方案中使用从大约50°C,大约60°C或大约70°C的下限到大约80°C,大约90°C,大约100°C,大约110°C或大约120°C的上限的温度和从大约100psi,大约125psi,或大约150psi的下限到大约200psi,大约250psi或大约300psi的上限的压力下操作的流化床气相反应器制备乙烯共聚物,在一个优选的实施方案中,乙烯-丙烯共聚物。离开聚合段的聚合物可以穿过低压分离

器,其中可以分离剩余的单体用于再循环。在某些实施方案中,可以存在用于将残留催化剂减活的蒸汽处理容器。也可以存在小的流化床干燥器或其它干燥装置。此种方法的实例可以包括“Spheripol”反应器方法。

[0217] 第二或第三反应器中的催化剂组合物可以是这里描述的化合物或可以是已知使烯烃聚合制备聚烯烃的任何适合的催化剂组合物,并且令人希望地是可以控制制备的聚合物的全同立构规整度的组合物。适合的催化剂组合物的非限制性实例包括齐格勒-纳塔催化剂、金属茂催化剂、铬催化剂、金属-亚胺(imide)/胺配位催化剂,和这些催化剂的组合,各自与其合乎需要的助催化剂和/或电子给体或本领域中已知的其它改性剂一起使用。某些合乎需要的催化剂组合物的实例可以如W0公开号W099/20663中论述和描述那样,例如使用烷基铝给体体系的组合中任一种的齐格勒-纳塔催化剂组合物。制备个体抗冲共聚物组分和整个丙烯抗冲共聚物的其它条件的选择由例如,G.DiDrusco和R.Rinaldi在HYDROCARBON PROCESSING 113(1984年11月)中的“Polypropylene-Process Selection Criteria”和其中引用的参考文献中的进行了综述。

[0218] 在一个优选的实施方案中,可以使用顺序聚合方法并且第一聚合可以是制备均聚物的淤浆方法,后面是用于制备抗冲共聚物的气相方法。淤浆方法可以是环管反应器或CSTR型反应器。在环管反应器中,第一反应阶段可以包括一个或两个管状环管反应器,其中均聚物的本体聚合可以在液体丙烯中进行。可以将催化剂,例如预聚合的催化剂,和液体丙烯,和控制分子量的氢气供入反应器。可以将环管内部的液体丙烯中的均聚物连续地排出到分离单元。可以将未反应的丙烯再循环到反应介质中,同时可以将聚合物转移至一个或两个气相反应器中,其中可以添加乙烯、丙烯和氢气以制备抗冲共聚物。可以将颗粒排出到单体闪蒸和回收段并送到单体汽提系统。在干燥单元后,可以将粒状树脂输送到挤出系统用于稳定化,和制粒。

[0219] 超临界或超溶液聚合

[0220] 定义

[0221] 密实流体是密度至少 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 的液体或超临界流体。

[0222] 固体-流体相转变温度定义为在其以下固体聚合物相在给定压力下与均匀含聚合物的流体介质分离的温度。可以在恒定压力下从聚合物完全溶于流体介质的温度开始通过降低温度测定固体-流体相转变温度。当使用下述用于测定浊点的方法测量时,相转变观察为体系变得浑浊。

[0223] 固体-流体相转变压力定义为在其以下固体聚合物相在给定温度下与含聚合物的流体介质分离的压力。在恒温下从聚合物完全溶于流体介质的压力开始通过降压测定固体-流体相转变压力。当使用下述用于测定浊点的方法测量时,相转变观察为体系变得浑浊。

[0224] 流体-流体相转变压力定义为在其以下两个流体相(富聚合物相和贫聚合物相)在给定温度下形成的压力。可以在恒温下从聚合物完全溶于流体介质的压力开始通过降压测定流体-流体相转变压力。当使用下述用于测定浊点的方法测量时,相转变观察为体系变得浑浊。

[0225] 流体-流体相转变温度定义为在其以下两个流体相(富聚合物相和贫聚合物相)在给定压力下形成的温度。可以在恒定压力下从聚合物完全溶于流体介质的温度开始通过降

低温度测定流体-流体相转变温度。当使用下述用于测定浊点的方法测量时,相转变观察为体系变得浑浊。

[0226] 浊点是在给定温度下聚合体系在其以下变混浊的压力,如J.Vladimir Oliveira, C.Dariva和J.C.Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000, p. 4627中所述。对于本发明及所附权利要求书而言,浊点是如下测量的:使氩激光透过浊点池中选定的聚合体系照射到光电池上,并对于给定温度记录光散射迅速增加开始时的压力。浊点压力是在给定温度下聚合体系变得浑浊的压力点。浊点温度是在给定压力下聚合体系变得浑浊的温度点。应该指出的是,虽然浊点压力和浊点温度都是明确的物理性能,但是在聚合物工程领域内,“浊点”通常是指浊点压力。

[0227] 为了处于超临界状态,物质必须具有大于其临界温度( $T_c$ )的温度和大于其临界压力( $P_c$ )的压力。临界温度和压力随聚合介质的组成而变。如果不测量,则临界温度( $T_c$ )和临界压力( $P_c$ )是Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide, 主编, 第82版, 2001-2002, CRC Press, LLC. New York, 2001中提供的那些。具体来说,丙烯的 $T_c$ 和 $P_c$ 是364.9K和4.6MPa。如果不能对给定体系测量 $T_c$ 和/或 $P_c$ ,则 $T_c$ 和/或 $P_c$ 将视为体系各组分的相应 $T_c$ 和 $P_c$ 的摩尔分数加权平均值的 $T_c$ 和/或 $P_c$ 。

[0228] 术语“连续”是指在没有中断或停止的情况下操作的体系。例如,制备聚合物的连续方法将是其中反应物被连续地导入一个或多个反应器并且聚合物产物被连续取出的方法。

[0229] 溶液聚合是指其中聚合物溶于液相聚合体系,例如惰性溶剂或单体(一种或多种)或它们的共混物的聚合方法。溶液聚合通常是均匀液相聚合体系。

[0230] 超临界聚合是指其中聚合体系处于密实(即其密度是 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高)超临界状态下的聚合方法。

[0231] 本体聚合是指其中正聚合的单体和/或共聚单体用作溶剂或稀释剂而几乎不使用或不使用惰性溶剂作为溶剂或稀释剂的聚合方法。少部分惰性溶剂可能用作催化剂和清除剂的载体。本体聚合体系通常含有30体积%或更少的溶剂或稀释剂,优选少于25wt%的惰性溶剂或稀释剂。

[0232] 均相聚合或均相聚合体系是其中聚合物产物溶解在聚合介质中的聚合体系。这样的体系不是浑浊的,如J.Vladimir Oliveira, C.Dariva和J.C.Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000, p. 4627中所述。对于本发明及所附权利要求书而言,浊度是如下测量的:使氩激光透过浊点池中选定的聚合体系照射到光电池上,并对于给定聚合体系测定光散射迅速增加开始时的点。当几乎没有或没有光散射(即小于5%)时,表明在聚合介质中的均匀溶解。

[0233] 超溶液聚合或超溶液聚合体系是其中聚合在 $65^\circ\text{C}$ - $150^\circ\text{C}$ 的温度和250-5,000psi (1.72-34.5MPa)的压力下进行的体系,具有:1) 0-20wt%一种或多种选自乙烯和 $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$ 烯烃的共聚单体(基于进料中存在的所有单体和共聚单体的重量), 2) 20-65wt%稀释剂或溶剂, 基于聚合反应器的进料的总重量, 3) 0-5wt%清除剂, 基于聚合反应器的进料的总重量, 4) 所述烯烃单体和任何共聚单体以15wt%或更多存在于聚合体系中, 5) 所述聚合温度大于聚合体系的固体-流体相转变温度和比聚合体系的浊点压力低多于1MPa的压力下, 前提条件是聚合在:(1) 低于聚合体系的临界温度的温度, 或(2) 比聚合体系的临界压力低的压力下

进行。

[0234] 超临界或超溶液聚合方法

[0235] 本发明聚合方法可以在均相(例如溶液、超溶液或超临界)条件下进行,优选包括大约60°C-大约200°C,优选65°C-195°C,优选90°C-190°C,优选大于100°C-大约180°C,例如105°C-170°C,优选大约110°C-大约160°C的温度和超过1.7MPa的压力,特别是在包括1.7MPa-30MPa的压力的超溶液条件下进行,或特别是在包括15MPa-1500MPa的压力的超临界条件下进行,特别是当单体组合物包含丙烯或丙烯与至少一种C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>α-烯烃的混合物时。在一个优选的实施方案中,单体是丙烯并且丙烯按15wt%或更多存在于聚合体系中,优选按20wt%或更多,优选按30wt%或更多,优选按40wt%或更多,优选按50wt%或更多,优选按60wt%或更多,优选按70wt%或更多,优选80wt%或更多。在一个可选的实施方案中,单体和存在的任何共聚单体按15wt%或更多存在于聚合体系中,优选按20wt%或更多,优选按30wt%或更多,优选按40wt%或更多,优选按50wt%或更多,优选按60wt%或更多,优选按70wt%或更多,优选80wt%或更多。

[0236] 在本发明一个特定的实施方案中,聚合方法在超溶液条件下进行,包括大约65°C-大约150°C,优选大约75°C-大约140°C,优选大约90°C-大约140°C,更优选大约100°C-大约140°C的温度和1.72MPa-35MPa,优选5-30MPa的压力。

[0237] 在本发明的另一个具体的实施方案中,聚合方法在超临界条件(优选均相超临界条件,例如在超临界点以上和在浊点以上)下进行,包括大约90°C-大约200°C的温度,和15MPa-1500MPa,优选20MPa-140MPa的压力。

[0238] 本发明的一个具体的实施方案涉及使丙烯聚合的方法,包括在60°C或更高的温度和15MPa(150巴或大约2175psi)-1500MPa(15,000巴或大约217,557psi)的压力下使含三个或更多碳原子的一种或多种烯烃单体与1) 催化剂体系,2) 非必要的一种或多种共聚单体,3) 非必要的稀释剂或溶剂,和4) 非必要的清除剂接触,其中:a) 所述烯烃单体和任何共聚单体以40wt%或更多存在于聚合体系中,b) 所述丙烯以80wt%或更多存在,基于进料中存在的所有单体和共聚单体的重量,c) 所述聚合在大于聚合体系的固体-流体相转变温度的温度和比聚合体系的浊点压力低至少2MPa的压力下进行。

[0239] 本发明的另一个具体的实施方案涉及使烯烃聚合的方法,包括使丙烯在65°C-150°C的温度和250-5,000psi(1.72-34.5MPa)的压力下与:1) 催化剂体系,2) 0-20wt%一种或多种选自乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烯烃的共聚单体(基于进料中存在的所有单体和共聚单体的重量),3) 20-65wt%稀释剂或溶剂,基于聚合反应器的进料的总重量,和4) 0-5wt%清除剂接触,基于聚合反应器的进料的总重量,其中:a) 所述烯烃单体和任何共聚单体以15wt%或更多存在于聚合体系中,b) 所述丙烯以80wt%或更多存在,基于进料中存在的所有单体和共聚单体的重量,c) 所述聚合在大于聚合体系的固体-流体相转变温度的温度和比聚合体系的浊点压力低多于1MPa的压力下进行,然而条件是聚合在:(1) 低于聚合体系的临界温度的温度,或(2) 比聚合体系的临界压力低的压力下进行。

[0240] 在另一个实施方案中,聚合在大于聚合体系的固体-流体相转变温度的温度和比聚合体系的浊点压力(CPP)低至少10MPa(优选比CPP低至少8MPa,优选比CPP低至少6MPa,优选比CPP低至少4MPa,优选比CPP低至少2MPa)的压力下进行。优选地,聚合在大于聚合体系的固体-流体相转变温度和压力,优选大于聚合体系的流体-流体相转变温度和压力的温度

和压力下进行。

[0241] 在一个可选的实施方案中,所述聚合在比聚合体系的固体-流体相转变温度大的温度和比聚合体系的浊点压力(CPP)低多于1MPa(优选比CPP低多于0.5MPa,优选大于CCP)的压力下进行,和所述聚合在:(1)低于聚合体系的临界温度的温度,或(2)比聚合体系的临界压力低的压力下进行,优选,所述聚合在比聚合体系的临界点小的压力和温度下进行,最优选聚合在:(1)低于聚合体系的临界温度的温度,和(2)比聚合体系的临界压力低的压力下进行。

[0242] 或者,聚合在比聚合体系的固体-流体相转变温度和压力大的温度和压力下进行。或者,聚合在比聚合体系的流体-流体相转变温度和压力大的温度和压力下进行。或者,聚合在比聚合体系的流体-流体相转变温度和压力低的温度和压力下进行。

[0243] 在另一个实施方案中,聚合体系优选是均匀、单相聚合体系,优选均匀密实流体聚合体系。

[0244] 在另一个实施方案中,反应温度优选低于聚合体系的临界温度。优选地,温度在反应器压力下大于含聚合物的流体反应介质的固体-流体相转变温度,或在反应器压力下比含聚合物的流体反应介质的固体-流体相转变温度大至少5°C,或在反应器压力下比含聚合物的流体反应介质的固体-流体相转变点大至少10°C。在另一个实施方案中,温度在反应器压力下大于单相流体反应介质的浊点,或在反应器压力下比该流体反应介质的浊点大2°C或更多。在又一个实施方案中,所述温度在60°C-150°C,60°C-140°C,70°C-130°C或80°C-130°C之间。在一个实施方案中,所述温度大于60°C,65°C,70°C,75°C,80°C,85°C,90°C,95°C,100°C,105°C或110°C。在另一个实施方案中,所述温度低于150°C,140°C,130°C或120°C。在另一个实施方案中,所述浊点温度低于聚合体系的超临界温度或在70°C-150°C之间。

[0245] 在另一个实施方案中,聚合在大于聚合体系的固体-流体相转变温度的温度和压力下进行,优选聚合在比固体-流体相转变温度高至少5°C(优选高至少10°C,优选高至少20°C)的温度和比聚合体系的浊点压力高至少2MPa(优选高至少5MPa,优选高至少10MPa)的压力下进行。在一个优选的实施方案中,聚合在大于聚合体系的流体-流体相转变压力的压力(优选比流体-流体相转变压力高至少2MPa,优选高至少5MPa,优选高至少10MPa)下进行。或者,聚合在比固体-流体相转变温度高至少5°C(优选高至少10°C,优选高至少20°C)的温度和高于聚合体系的流体-流体相转变压力(优选高至少2MPa,优选高至少5MPa,优选高至少10MPa)的压力下进行。

[0246] 在另一个实施方案中,聚合在反应器压力下在大于含聚合物的流体反应介质的固体-流体相转变温度的温度下,优选在反应器压力下在比含聚合物的流体反应介质的固体-流体相转变温度大至少5°C的温度下,或优选在反应器压力下在比含聚合物的流体反应介质的固体-流体相转变点大至少10°C的温度下进行。

[0247] 在另一个有用的实施方案中,聚合在反应器压力下在大于单相流体反应介质的浊点的温度下,更优选在反应器压力下在比该流体反应介质的浊点大2°C或更多(优选5°C或更多,优选10°C或更多,优选30°C或更多)的温度下进行。或者,在另一个有用的实施方案中,聚合在反应器压力下在大于聚合体系的浊点的温度下,更优选比聚合体系的浊点大2°C或更多(优选5°C或更多,优选10°C或更多,优选30°C或更多)的温度下进行。

[0248] 在另一个实施方案中,聚合方法温度在反应器压力下大于含聚合物的流体聚合体

系的固体-流体相转变温度,或在反应器压力下比含聚合物的流体聚合体系的固体-流体相转变温度大至少2°C,或在反应器压力下比含聚合物的流体聚合体系的固体-流体相转变温度大至少5°C,或在反应器压力下比含聚合物的流体聚合体系的固体-流体相转变点大至少10°C。在另一个实施方案中,聚合方法温度在反应器压力下应该大于单相流体聚合体系的浊点,或在反应器压力下比该流体聚合体系的浊点大2°C或更多。在又一个实施方案中,聚合方法温度在50-350°C,或60-250°C,或70-250°C,或80-250°C之间。示例性的聚合温度下限是50°C,或60°C,或70°C,或80°C,或90°C,或95°C,或100°C,或110°C,或120°C。示例性的聚合温度上限是350°C,或250°C,或240°C,或230°C,或220°C,或210°C,或200°C。

[0249] 聚烯烃产物

[0250] 本发明还涉及通过这里描述的方法制备的物质的组合物。

[0251] 在一个优选的实施方案中,这里描述的方法制备具有大于1至4(优选大于1至3)的Mw/Mn的丙烯均聚物或丙烯共聚物,例如丙烯-乙烯和/或丙烯- $\alpha$ 烯烃(优选C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)共聚物(例如丙烯-己烯共聚物或丙烯-辛烯共聚物)。

[0252] 同样地,本发明方法制备烯烃聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯均聚物和共聚物。在一个优选的实施方案中,这里制备的聚合物是乙烯或丙烯的均聚物,是优选含0-25摩尔%(或者0.5-20摩尔%,或者1-15摩尔%,优选3-10摩尔%)一种或多种C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>烯烃共聚单体(优选C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃,优选丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,优选丙烯、丁烯、己烯、辛烯)的乙烯共聚物,或优选含0-25摩尔%(或者0.5-20摩尔%,或者1-15摩尔%,优选3-10摩尔%)一种或多种C<sub>2</sub>或C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烯烃共聚单体(优选乙烯或C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃,优选乙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,优选乙烯、丁烯、己烯、辛烯)的丙烯共聚物。

[0253] 在一个优选的实施方案中,单体是乙烯且共聚单体是己烯,优选1-15摩尔%己烯,或者1-10摩尔%。

[0254] 通常,这里制备的聚合物具有5,000-1,000,000g/mol,或者20,000-1,000,000g/mol,或者100,000-800,000g/mol,或者200,000-600,000g/mol,或者300,000-550,000g/mol,或者330,000g/mol-500,000g/mol的Mw(通过GPC-DRI测量)。

[0255] 通常,这里制备的聚合物具有大于1-20,优选1.1-15,优选1.2-10,优选1.3-5,优选1.4-4的Mw/Mn(通过GPC-DRI测量)。

[0256] 通常,这里制备的聚合物具有5,000-1,000,000g/mol(优选25,000-750,000g/mol,优选50,000-500,000g/mol)的Mw(通过GPC-DRI测量),和/或大于1-40(或者1.1-20,或者1.2-10,或者1.3-5,1.4-4,或者1.4-3)的Mw/Mn。

[0257] 在一个优选的实施方案中,这里制备的聚合物具有通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的单峰或多峰态分子量分布。所谓的“单峰”是指GPC迹线具有一个峰或拐点。所谓的“多峰”是指GPC迹线具有至少两个峰或拐点。拐点是其中曲线的二阶导数符号改变所在的点(例如由负到正,或反之亦然)。

[0258] 这里制备的聚合物可以具有至少145°C,或至少150°C,或至少152°C,或至少153°C,或至少154°C的熔点(T<sub>m</sub>,DSC峰二次熔融)。例如,聚合物可以具有至少145°C-大约175°C,或大约150°C-大约165°C,或大约152°C-大约160°C的熔点。

[0259] 这里制备的聚合物可以具有从大约1100MPa,大约1200MPa,大约1250MPa,大约1300MPa,大约1400MPa或大约1,500MPa的下限到大约1,800MPa,大约2,100MPa,大约2,

600MPa或大约3,000MPa的上限的根据ASTM D 790 (A,1.0mm/min) 测量的1%正割挠曲模量。例如,聚合物可以具有从大约1100MPa-大约2,200MPa,大约1200MPa-大约2,000MPa,大约1400MPa-大约2,000MPa,或大约1500MPa或更高的根据ASTM D 790 (A,1.0mm/min) 测量的挠曲模量。

[0260] 这里制备的聚合物可以具有从大约0.1dg/min,大约0.2dg/min,大约0.5dg/min,大约1dg/min,大约15dg/min,大约30dg/min,或大约45dg/min的下限到大约75dg/min,大约100dg/min,大约200dg/min,或大约300dg/min的上限的熔体流动速率(MFR)。例如,抗冲共聚物可以具有大约0.5dg/min-大约300dg/min,大约1dg/min-大约300dg/min,大约5dg/min-大约150dg/min,或大约10dg/min-大约100dg/min,或大约20dg/min-大约60dg/min的MFR。

[0261] 抗冲共聚物

[0262] 这里制备的聚合物可以用于抗冲共聚物。抗冲共聚物(ICP)可以包括这里制备的聚丙烯聚合物和其它聚合物例如乙烯共聚物。形态通常满足基体相主要是聚丙烯聚合物且分散相可以主要是乙烯共聚物相。

[0263] 抗冲共聚物可以具有至少75wt%,至少80wt%,至少85wt%,至少90wt%,或至少95wt%的总丙烯含量,基于所述抗冲共聚物的重量。

[0264] 抗冲共聚物可以具有大约1wt%-大约35wt%,大约2wt%-大约30wt%,大约3wt%-大约25wt%或大约5wt%-大约20wt%总共聚单体含量,其余部分是丙烯,基于所述抗冲共聚物的总重量。

[0265] 优选的抗冲共聚物包含全同立构聚丙烯和乙烯共聚物并通常具有从大约5wt%,大约8wt%,大约10wt%或大约15wt%的下限到大约25wt%,大约30wt%,大约38wt%,或大约42wt%的上限的乙烯共聚物(优选乙烯丙烯共聚物)含量。例如,抗冲共聚物可以具有大约5wt%-大约40wt%,大约6wt%-大约35wt%,大约7wt%-大约30wt%,或大约8wt%-大约30wt%的乙烯共聚物含量。

[0266] 在包含全同立构聚丙烯和乙烯共聚物的优选的抗冲共聚物中,抗冲共聚物可以具有从大约25wt%,大约37wt%,或大约46wt%的下限到大约73wt%,大约77wt%,或大约80wt%的上限的乙烯共聚物组分的丙烯含量,基于所述乙烯共聚物的重量。例如,抗冲共聚物可以具有大约25wt%-大约80wt%,大约10wt%-大约75wt%,大约35wt%-大约70wt%,或至少40wt%-大约80wt%的乙烯共聚物组分的丙烯含量,基于所述乙烯共聚物的重量。

[0267] 在包含全同立构聚丙烯和乙烯共聚物的优选的抗冲共聚物中,抗冲共聚物可以具有从大约0.5,大约1.5,大约3或大约4的下限到大约6,大约9,大约12或大约15的上限的乙烯共聚物组分的特性粘度(IV,ASTM D 1601-135°C,在萘烷中)与聚丙烯组分的特性粘度之比。例如,抗冲共聚物组分可以具有大约0.5-大约15,大约0.75-大约12,或大约1-大约7的特性粘度之比。

[0268] 抗冲共聚物可以具有90%或更多,92%或更多,大约94%或更多,或大约96%或更多的在聚丙烯组分中的丙烯内消旋二单元组含量。根据US 2008/0045638第[0613]段中描述的<sup>13</sup>C NMR程序测定聚丙烯微结构。

[0269] 抗冲共聚物可以具有从大约20kg/mol,大约50kg/mol,大约75kg/mol,大约150kg/mol,大约300kg/mol的下限至大约600kg/mol,大约900kg/mol,大约1,300kg/mol或大约2,

000kg/mol的上限的重均分子量(Mw)。例如,乙烯共聚物可以具有大约50kg/mol-大约3,000kg/mol,大约100kg/mol-大约2,000kg/mol,或大约200kg/mol-大约1,000kg/mol的Mw。

[0270] 抗冲共聚物可以具有大约1dg/min-大约300dg/min,大约5dg/min-大约150dg/min,或大约10dg/min-大约100dg/min,或大约20dg/min-大约60dg/min的熔体流动速率(MFR)。

[0271] 抗冲共聚物可以具有至少100°C-大约175°C,大约105°C-大约170°C,大约110°C-大约165°C,或大约115°C-大约155°C的熔点(T<sub>m</sub>,峰二次熔融)。

[0272] 抗冲共聚物可以具有60J/g或更多,70J/g或更多,80J/g或更多,90J/g或更多,大约95J/g或更多,或大约100J/g或更多的熔化热(H<sub>f</sub>,DSC第二次加热)。

[0273] 抗冲共聚物可以具有大约300MPa-大约3,000MPa,大约500MPa-大约2,500MPa,大约700MPa-大约2,000MPa,或大约900MPa-大约1,500MPa的根据ASTM D 790(A,1.3mm/min)测量的1%正割挠曲模量。

[0274] 抗冲共聚物可以具有大约2.5KJ/m<sup>2</sup>或更多,大约5KJ/m<sup>2</sup>或更多,大约7.5KJ/m<sup>2</sup>或更多,大约10KJ/m<sup>2</sup>或更多,大约15KJ/m<sup>2</sup>或更多,大约20KJ/m<sup>2</sup>或更多,大约25KJ/m<sup>2</sup>或更多,或大约50KJ/m<sup>2</sup>或更多的根据ASTM D 256(方法A)测量的23°C缺口I<sub>zod</sub>冲击强度,非必要地至大约30KJ/m<sup>2</sup>,大约35KJ/m<sup>2</sup>,大约45KJ/m<sup>2</sup>,大约55KJ/m<sup>2</sup>或大约65KJ/m<sup>2</sup>的上限。

[0275] 抗冲共聚物可以具有大约2kJ/m<sup>2</sup>-大约100KJ/m<sup>2</sup>,大约3KJ/m<sup>2</sup>-大约80KJ/m<sup>2</sup>,或大约4KJ/m<sup>2</sup>-大约60KJ/m<sup>2</sup>的根据ASTM D 5420(GC)测量的-30°C加德纳冲击强度。

[0276] 抗冲共聚物可以具有大约80°C或更高,大约85°C或更高,大约90°C或更高,或大约95°C或更高的根据ASTM D 648(0.45MPa)测量的热挠曲温度(HDT)。

[0277] 共混物

[0278] 在另一个实施方案中,将这里制备的聚合物(优选聚乙烯或聚丙烯)在形成膜、模塑部件或其它制品之前与一种或多种附加的聚合物结合。其它有用的聚合物包括聚乙烯,全同立构聚丙烯,高度全同立构聚丙烯,间规立构聚丙烯,丙烯和乙烯和/或丁烯和/或己烯的无规共聚物,聚丁烯,乙烯-乙酸乙烯酯,LDPE,LLDPE,HDPE,乙烯-乙酸乙烯酯,乙烯丙烯酸甲酯,丙烯酸的共聚物,聚甲基丙烯酸甲酯或可通过高压自由基方法聚合的任何其它聚合物,聚氯乙烯,聚丁烯-1,全同立构聚丁烯,ABS树脂,乙烯-丙烯橡胶(EPR),硫化EPR,EPDM,嵌段共聚物,苯乙烯类嵌段共聚物,聚酰胺,聚碳酸酯,PET树脂,交联的聚乙烯,乙烯和乙烯醇(EVOH)的共聚物,芳族单体例如聚苯乙烯的聚合物,聚-1酯,聚缩醛,聚偏二氟乙烯,聚乙二醇和/或聚异丁烯。

[0279] 在一个优选的实施方案中,聚合物(优选聚乙烯或聚丙烯)按10-99wt%,优选20-95wt%,甚至更优选至少30-90wt%,甚至更优选至少40-90wt%,甚至更优选至少50-90wt%,甚至更优选至少60-90wt%,甚至更优选至少70-90wt%存在于上述共混物中,基于共混物中聚合物的重量。

[0280] 可以如下制备上述共混物:将本发明的聚合物与一种或多种聚合物(如上所述)混合,将反应器串联连接在一起以制备反应器共混物或在同一个反应器中使用多于一种催化剂以制备多种聚合物物质。可以在投入挤出机之前将聚合物混合在一起或可以在挤出机中混合。

[0281] 共混物可以使用常规设备和方法形成,例如将各组分干燥共混并随后在混合物中



熔体混合,或将组分直接地在混合机例如Banbury混合机、Haake混合机、Brabender密炼机或单或双螺杆挤出机中混合在一起,其可以包括配混挤出机和在聚合方法下游直接使用的侧臂挤出机,其可以包括在膜挤出机的加料斗处将树脂的粉末或粒料共混。此外,根据需要,添加剂可以包括在共混物中,在共混物的一种或多种组分中,和/或在由共混物形成的产品,例如膜中。此类添加剂是本领域中熟知的,并可以包括,例如:填料;抗氧化剂(例如,位阻酚类化合物例如可以从Ciba-Geigy获得的IRGANOX™ 1010或IRGANOX™ 1076);亚磷酸酯(例如,可以从Ciba-Geigy获得的IRGAFOS™ 168);抗粘着添加剂;增粘剂,例如聚丁烯、萘烯树脂、脂族和芳族烃树脂、碱金属和甘油硬脂酸酯和氢化松香;UV稳定剂;热稳定剂;防粘连剂;脱模剂;抗静电剂;颜料;着色剂;染料;蜡;二氧化硅;填料;滑石等。

[0282] 膜

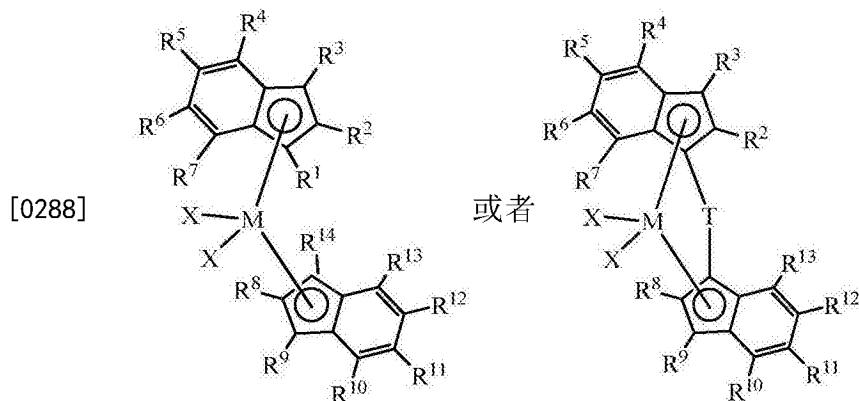
[0283] 特别地,任何上述聚合物,例如上述聚丙烯或其共混物可以用于各种终端用途应用。这些应用包括,例如,单或多层吹塑、挤出和/或收缩膜。这些膜可以通过许多众所周知的挤出或共挤出技术形成,例如吹泡膜加工技术,其中可以将组合物以熔融状态挤出穿过环形模头,然后膨胀以形成单轴或双轴取向熔体,然后冷却形成管状、吹塑膜,然后可以轴向切割和展开以形成平膜。膜可以随后无取向,单轴取向,或双轴取向到相同或不同的程度。膜层中的一个或多个可以按横向和/或纵向取向到相同或不同的程度。单轴取向可以使用典型的冷拉伸或热拉伸方法进行。双轴取向可以使用拉幅机设备或双泡方法进行,并可以在将各个层组装之前或之后进行。例如,可以将聚乙烯层挤出涂覆或层压到取向聚丙烯层上或可以将聚乙烯和聚丙烯一起共挤出成膜,然后取向。同样,取向聚丙烯可以层压到取向聚乙烯上或取向聚乙烯可以涂覆到聚丙烯上,然后非必要地可以甚至进一步使该组合体取向。典型地,膜沿纵向(MD)按至多15,优选5-7的比例,和沿横向(TD)按至多15,优选7-9的比例取向。然而,在另一个实施方案中,膜沿MD和TD两个方向取向到同样的程度。

[0284] 膜的厚度可以根据预计的应用改变;然而,1-50 $\mu\text{m}$ 的厚度的膜通常是适合的。预期用于包装的膜通常是10-50 $\mu\text{m}$ 厚。密封层的厚度典型地是0.2-50 $\mu\text{m}$ 。在膜的内和外表面上都可以存在密封层或密封层可以仅存在于内或外表面上。

[0285] 在另一个实施方案中,一个或多个层可以通过电晕处理、电子束辐射、 $\gamma$ 射线辐射、火焰处理或微波辐射来改性。在一个优选的实施方案中,表面层中的一个或两个通过电晕处理改性。

[0286] 在另一实施方案中,本发明涉及:

[0287] 1. 下式所示的金属茂催化剂化合物:

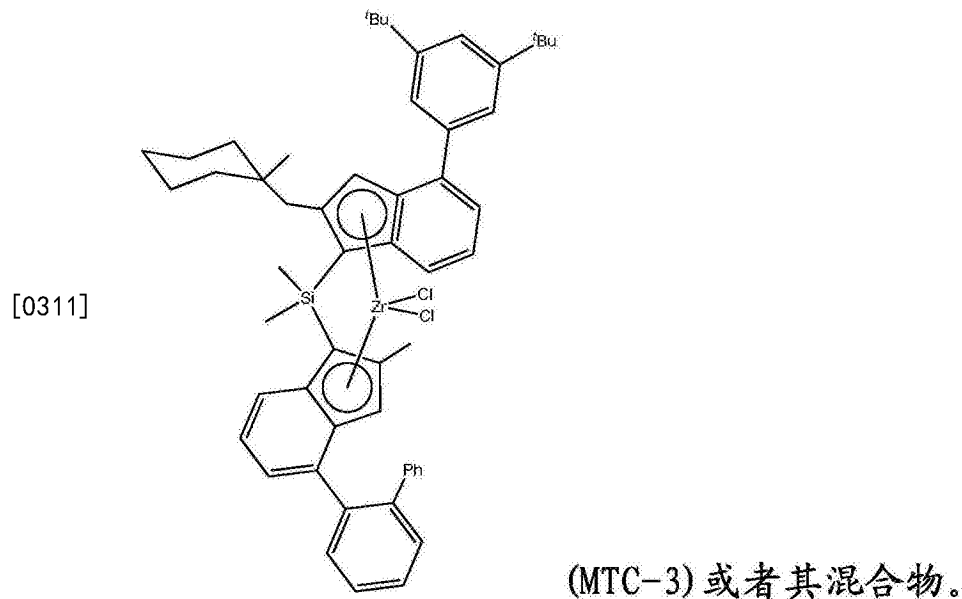
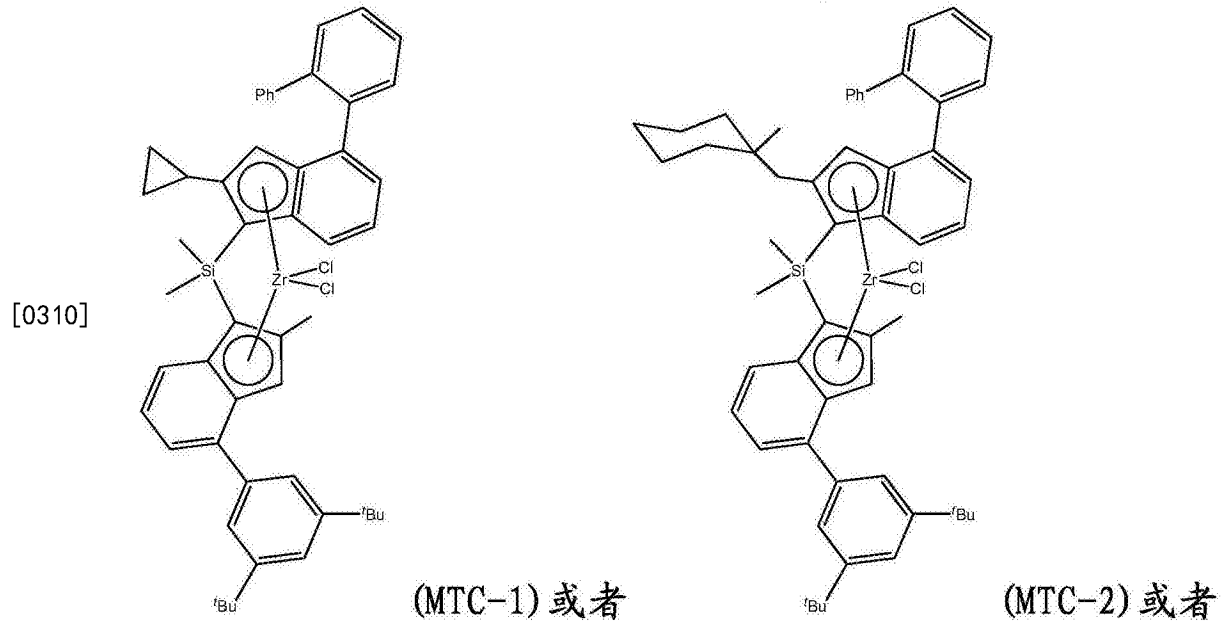


- [0289] 其中，
- [0290]  $R^2$ 和 $R^8$ 是不同的；
- [0291]  $R^4$ 和 $R^{10}$ 是取代的苯基，和它们是不同的；
- [0292] M是第2、3或4族过渡金属；
- [0293] T是桥连基团；
- [0294] 每个X是阴离子离去基团；
- [0295] 每个 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 独立地是氢、或者烷基、取代的烷基、卤代烷基、取代的卤代烷基、甲硅烷基烷基、取代的甲硅烷基烷基、甲锆烷基烷基、或者取代的甲锆烷基烷基取代基；
- [0296]  $R^2$ 是取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团，或者是用取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团取代的亚甲基，或者是用取代的或者未取代的 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团取代的亚乙基，其中所述 $C_3$ - $C_{12}$ 脂环族基团可以在一个或多个位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基取代；和
- [0297]  $R^8$ 是卤素原子， $C_1$ - $C_{10}$ 烷基，所述烷基可以是卤代的， $C_6$ - $C_{10}$ 芳基，所述芳基可以是卤代的， $C_2$ - $C_{10}$ 烯基， $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基， $C_7$ - $C_{40}$ 烷基芳基， $C_8$ - $C_{40}$ 芳基烯基， $-NR'_2$ ， $-SR'$ ， $-OR'$ ， $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团，其中 $R'$ 是卤素原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基。
- [0298] 2. 段落1的金属茂催化剂，其中 $R^2$ 是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基烷基取代的基团或者乙基环烷基取代的烷基。
- [0299] 3. 段落1或2的金属茂催化剂，其中 $R^4$ 是芳基，其是在2'位置上用芳基取代的，或者是苯基，其是在3'和5'位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者芳基取代的，及其组合，其中当 $R^4$ 是进一步用芳基取代的芳基时，这两个键合在一起的基团可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起，其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团。
- [0300] 4. 段落3的金属茂催化剂，其中所述芳基是苯基。
- [0301] 5. 段落3的金属茂催化剂，其中所述 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基是叔丁基、仲丁基、正丁基、异丙基、正丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯基、**萘**基或者金刚烷基。
- [0302] 6. 段落1-5任一项的金属茂催化剂，其中 $R^{10}$ 是1) 苯基，其是在2'位置上用芳基取代的；或者2) 苯基，其是在3'和5'位置上用 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者芳基取代的，及其组合。
- [0303] 7. 段落6的金属茂催化剂，其中所述2'位置上的芳基是苯基，和/或所述3'和5'位置上的芳基是苯基。
- [0304] 8. 段落6的金属茂催化剂，其中所述 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基是叔丁基、仲丁基、正丁基、异丙基、正丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯基、**萘**基或者金刚烷基。
- [0305] 9. 段落1-8任一项的金属茂催化剂，其中M是Hf、Ti和/或Zr。
- [0306] 10. 段落1-9任一项的金属茂催化剂，其中每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烷基、氢基、氨基、烷氧基、硫基、磷基、卤基、二烯、胺、膦、醚及其组合(两个X可以形成稠环或者环体系的一部分)。
- [0307] 11. 段落1-10任一项的金属茂催化剂，其中T是用式 $R_2^aJ$ 表示的，其中J是C、Si或者Ge，和每个 $R^a$ 独立地是氢、卤素、 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基或者 $C_1$ - $C_{20}$ 取代的烷基，和两个 $R^a$ 可以形成环状结

构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

[0308] 12.段落1-6任一项的金属茂催化剂,其中T是 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiMe}_2$ 、 $\text{SiPh}_2$ 、 $\text{SiMePh}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_2)_4$ 、 $\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiPh})_2$ 或者 $\text{Si}(\text{CH}_2)_5$ 。

[0309] 13.段落1-12任一项的金属茂催化剂,其中所述催化剂是下式所示:



[0312] 14.段落1-13任一项的金属茂催化剂,其中所述外消旋/内消旋之比是10:1或者更大。

[0313] 15.段落1-13任一项的金属茂催化剂,其中所述外消旋/内消旋之比是7:1或者更大。

[0314] 16.段落1-13任一项的金属茂催化剂,其中所述外消旋/内消旋之比是5:1或者更大。

[0315] 17.一种催化剂体系,其包含活化剂和段落1-16任一项的金属茂化合物。

[0316] 18.段落17的催化剂体系,其中所述活化剂包含铝氧烷。

- [0317] 19.段落17的催化剂体系,其中铝氧烷是以铝与催化剂化合物过渡金属的摩尔比为100:1或者更大来存在的。
- [0318] 20.段落17的催化剂体系,其中所述活化剂包含非配位阴离子活化剂。
- [0319] 21.段落17的催化剂体系,其中活化剂是下式所示:
- [0320]  $(Z) d^+ (A^{d-})$
- [0321] 其中Z是(L-H)或者可还原的路易斯酸,L是中性路易斯碱;H是氢;(L-H)<sup>+</sup>是布朗斯台德酸;A<sup>d-</sup>是具有电荷d-的非配位阴离子;和d是整数1-3。
- [0322] 22.段落17的催化剂体系,其中活化剂是下式所示:
- [0323]  $(Z) d^+ (A^{d-})$
- [0324] 其中A<sup>d-</sup>是具有电荷d-的非配位阴离子;d是整数1-3,和Z是式:(Ar<sub>3</sub>C<sup>+</sup>)所示的可还原的路易斯酸,其中Ar是芳基或者杂原子、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烷基、或者取代的C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烷基取代的芳基。
- [0325] 23.段落17的催化剂体系,其中所述活化剂是下面的一种或多种:
- [0326] N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0327] 三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0328] 三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0329] 三乙基铵四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0330] 三丙基铵四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0331] 三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0332] 三(叔丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0333] N,N-二甲基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0334] N,N-二乙基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0335] N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0336] 四(全氟萘基)硼酸**草鎓**,
- [0337] 三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0338] 三苯基磷四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0339] 三乙基甲硅烷**鎓**四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0340] 苯(重氮**鎓**)四(全氟萘基)硼酸盐,
- [0341] 三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0342] 三乙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0343] 三丙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0344] 三(正丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0345] 三(叔丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0346] N,N-二甲基苯铵四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0347] N,N-二乙基苯铵四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0348] N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(全氟联苯基)硼酸盐,
- [0349] 四(全氟联苯基)硼酸**草鎓**,
- [0350] 三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐,

- [0351] 三苯基磷四(全氟联苯基)硼酸盐，
- [0352] 三乙基甲硅烷~~鎓~~四(全氟联苯基)硼酸盐，
- [0353] 苯(重氮~~鎓~~)四(全氟联苯基)硼酸盐，
- [0354] [4-叔丁基-PhNMe<sub>2</sub>H] [(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>B]，
- [0355] 三甲基铵四苯基硼酸盐，
- [0356] 三乙基铵四苯基硼酸盐，
- [0357] 三丙基铵四苯基硼酸盐，
- [0358] 三(正丁基)铵四苯基硼酸盐，
- [0359] 三(叔丁基)铵四苯基硼酸盐，
- [0360] N,N-二甲基苯铵四苯基硼酸盐，
- [0361] N,N-二乙基苯胺四苯基硼酸盐，
- [0362] N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四苯基硼酸盐，
- [0363] 四苯基硼酸~~草鎓~~，
- [0364] 三苯基碳鎓四苯基硼酸盐，
- [0365] 三苯基磷四苯基硼酸盐，
- [0366] 三乙基甲硅烷~~鎓~~四苯基硼酸盐，
- [0367] 苯(重氮~~鎓~~)四苯基硼酸盐，
- [0368] 三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0369] 三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0370] 三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0371] 三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0372] 三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0373] N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0374] N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0375] N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0376] 四(五氟苯基)硼酸~~草鎓~~，
- [0377] 三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0378] 三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0379] 三乙基甲硅烷~~鎓~~四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0380] 苯(重氮~~鎓~~)四(五氟苯基)硼酸盐，
- [0381] 三甲基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，
- [0382] 三乙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，
- [0383] 三丙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，
- [0384] 三(正丁基)铵四-(2,3,4,6-四氟-苯基)硼酸盐，
- [0385] 二甲基(叔丁基)铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，
- [0386] N,N-二甲基苯铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐，

- [0387] N,N-二乙基苯铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
- [0388] N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
- [0389] 四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸**萘鎓**,
- [0390] 三苯基碳鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
- [0391] 三苯基磷四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
- [0392] 三乙基甲硅烷**鎓**四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
- [0393] 苯(重氮**鎓**)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,
- [0394] 三甲基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0395] 三乙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0396] 三丙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0397] 三(正丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0398] 三(叔丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0399] N,N-二甲基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0400] N,N-二乙基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0401] N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0402] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸**萘鎓**,
- [0403] 三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0404] 三苯基磷四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0405] 三乙基甲硅烷**鎓**四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0406] 苯(重氮**鎓**)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,
- [0407] 二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0408] 二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0409] 三(邻甲苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0410] 三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0411] 三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐,
- [0412] 1-(4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷**鎓**,
- [0413] 四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0414] 4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟吡啶,和
- [0415] 三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐)。
- [0416] 24.段落17的催化剂体系,其中所述催化剂体系是负载的。
- [0417] 25.段落17的催化剂体系,其中所述催化剂体系负载于二氧化硅上。
- [0418] 26.一种聚合烯烃的方法,其包含将一种或多种烯烃与段落1-25任一段的包含活化剂和催化剂化合物的催化剂体系接触。
- [0419] 27.段落26的方法,其中所述金属茂催化剂或者催化剂体系处于溶液相中,其生产了Mw/Mn是大约1.7-大约2.5的聚合物。
- [0420] 28.段落26的方法,其中所述金属茂催化剂或者催化剂体系处于载体上,来生产

Mw/Mn为大约2.5-大约15的聚合物。

[0421] 29.段落26的方法,其中所述方法是在大约0°C-大约300°C的温度,大约0.35MPa-大约10MPa的压力进行了至多300分钟的时间。

[0422] 30.段落29的方法,其进一步包含获得聚合物。

[0423] 31.段落26-30任一项的方法,其中所获得的聚合物的MFR是10dg/min或者更大和1%正割挠曲模量大于1500MPa或者更大。

[0424] 32.段落26-31任一项的方法,其中所述聚合不加入氢气。

[0425] 33.段落26-32任一项的方法,其中所获得的聚合物的熔点是152°C或者更大。

[0426] 34.段落26-33任一项的方法,其中所获得的聚合物的Tm是155°C或者更大和Mw是330000g/mol或者更大。

[0427] 35.段落17的催化剂体系,其中R<sup>2</sup>是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基烷基取代的基团或者乙基环烷基取代的烷基;R<sup>4</sup>是在2'位置上用芳基取代的芳基,或者是在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基及其组合,其中当R<sup>4</sup>是进一步用芳基取代的芳基时,这两个键合在一起的基团可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起,其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团;R<sup>10</sup>是1)在2'位置上用芳基取代的苯基;或者2)在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,及其组合;M是Hf、Ti和/或Zr;每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,氢基,氨基,烷氧基,硫基,磷基,卤基,二烯,胺,膦,醚及其组合,(两个X可以形成稠环或者环体系的一部分);T是用式R<sup>a</sup>J表示,其中J是C、Si或者Ge,和每个R<sup>a</sup>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或者C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>取代的烃基,并且两个R<sup>a</sup>可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

[0428] 36.段落35的催化剂体系,其中T是CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SiMe<sub>2</sub>、SiPh<sub>2</sub>、SiMePh、Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、Si(Me<sub>3</sub>SiPh)<sub>2</sub>或者Si(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>。

[0429] 37.段落18的方法,其中R<sup>2</sup>是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基烷基取代的基团或者乙基环烷基取代的烷基;R<sup>4</sup>是在2'位置上用芳基取代的芳基,或者是在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,及其组合,其中当R<sup>4</sup>是进一步用芳基取代的芳基时,这两个键合在一起的基团可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起,其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团;R<sup>10</sup>是1)在2'位置上用芳基取代的苯基;或者2)在3'和5'位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,及其组合;M是Hf、Ti和/或Zr;每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,氢基,氨基,烷氧基,硫基,磷基,卤基,二烯,胺,膦,醚及其组合,(两个X可以形成稠环或者环体系的一部分);T是用式R<sup>a</sup>J表示,其中J是C、Si或者Ge,和每个R<sup>a</sup>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或者C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>取代的烃基,并且两个R<sup>a</sup>可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

[0430] 38.段落23的催化剂体系,其中R<sup>2</sup>是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、甲基环烷基、乙基环烷基、甲基环烷基烷基取代的基团或者乙基环烷基取代的烷基;R<sup>4</sup>是在2'位置上用芳基取代的芳基,或者是在3'和

5' 位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,及其组合,其中当R<sup>4</sup>是进一步用芳基取代的芳基时,这两个键合在一起的基团可以直接接合在一起或者通过连接基接合在一起,其中所述连接基是烷基、乙烯基、苯基、炔基、甲硅烷基、甲锆烷基、胺、铵、膦、磷、醚、硫醚、硼烷、硼酸酯、铝烷或者铝酸酯基团;R<sup>10</sup>是1) 在2' 位置上用芳基取代的苯基;或者2) 在3' 和5' 位置上用C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或者芳基取代的苯基,及其组合;M是Hf、Ti和/或Zr;每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,氢基,氨基,烷氧基,硫基,磷基,卤基,二烯,胺,膦,醚及其组合,(两个X可以形成稠环或者环体系的一部分);T是用式R<sup>a</sup>J表示,其中J是C、Si或者Ge,和每个R<sup>a</sup>独立地是氢、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或者C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>取代的烃基,并且两个R<sup>a</sup>可以形成环状结构,所述环状结构包括芳族、部分饱和的或者饱和的环状或者稠环体系。

[0431] 39. 聚合烯烃的方法,其包含将一种或多种烯烃与段落35的催化剂体系接触。

[0432] 40. 聚合烯烃的方法,其包含将一种或多种烯烃与段落38的催化剂体系接触。

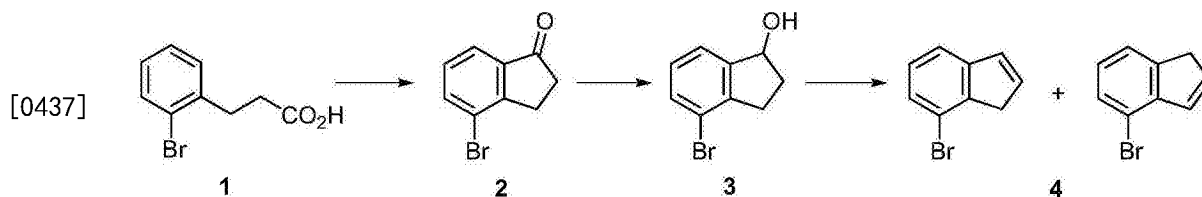
[0433] 实验

[0434] MAO是甲基铝氧烷(30wt%甲苯溶液),获自Albemarle。

## 实施例

[0435] 茚合成

[0436] 方案1



[0438] 将4-溴-2,3-二氢-1H-茚-1-酮(2):3-(2-溴苯基)丙酸(1)(550g,2.4mol,1当量)溶解在1,2-二氯乙烷(5.5L)中。将亚硫酸氯(437.8mL,6mol,2.5当量)加入所述溶液中,并且将所述混合物回流24小时。将所述反应冷却到室温,并且在减压下浓缩。将残留物溶解在二氯甲烷(1L)中,并且逐滴加入到无水氯化铝(526.9g,3.96mol,1.65当量)在二氯甲烷(1L)的机械搅拌的悬浮液中,同时将反应温度保持低于27℃。将所述反应在室温搅拌3小时,然后在一半是冰的5加仑桶中冷却。将所形成的混合物用二氯甲烷(3x3L)萃取。将合并的有机层依次用饱和盐水(2L)和饱和碳酸氢钠(2L)清洗。将所述有机层在硫酸钠上干燥,并且在减压下浓缩。将所形成的固体在真空炉中在30℃干燥过夜,来产生浅白色固体的化合物2(435g,86%产率)。

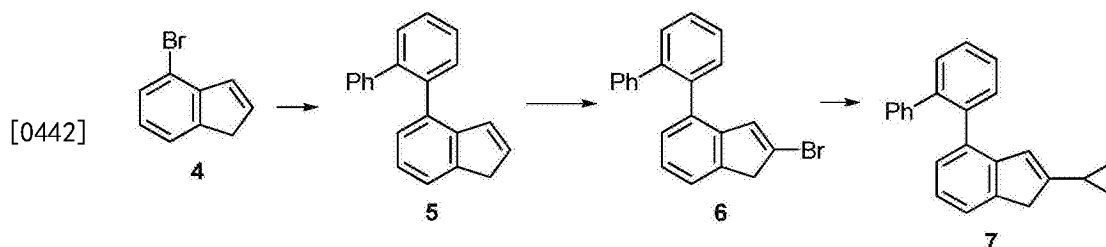
[0439] 4-溴-2,3-二氢-1H-茚-1-醇(3):将化合物2(435g,2.06mol,1当量)在乙醇(5L)中的溶液用硼氢化钠(101.6g,2.68mol,1.3当量)处理和室温搅拌过夜。将所述反应在减压下浓缩,并且将残留物在4L二氯甲烷和4L的10%盐酸水溶液之间分配。将所述层分离,并且将含水层用二氯甲烷(3x1L)萃取。将合并的有机层用饱和的盐水(2L)清洗,在硫酸钠上干燥和在减压下浓缩。将所形成的固体在真空炉中在30℃干燥过夜,来产生淡白色固体的化合物3(422g,96%产率)。

[0440] 4-溴-1H-茚(4):将化合物3(150g,704mmol,1当量)悬浮在浓硫酸(250mL)和水(1.25L)的混合物中。将所述混合物回流过夜。将所述反应冷却和用1.5L的二氯甲烷萃取。



将所述有机层用饱和的碳酸氢钠 (1.5L) 清洗, 在硫酸钠上干燥和在减压下浓缩。将残留物在硅胶 (800g) 上净化, 用庚烷洗脱来产生作为淡黄色油的化合物4 (95g, 69%产率)。

[0441] 方案2

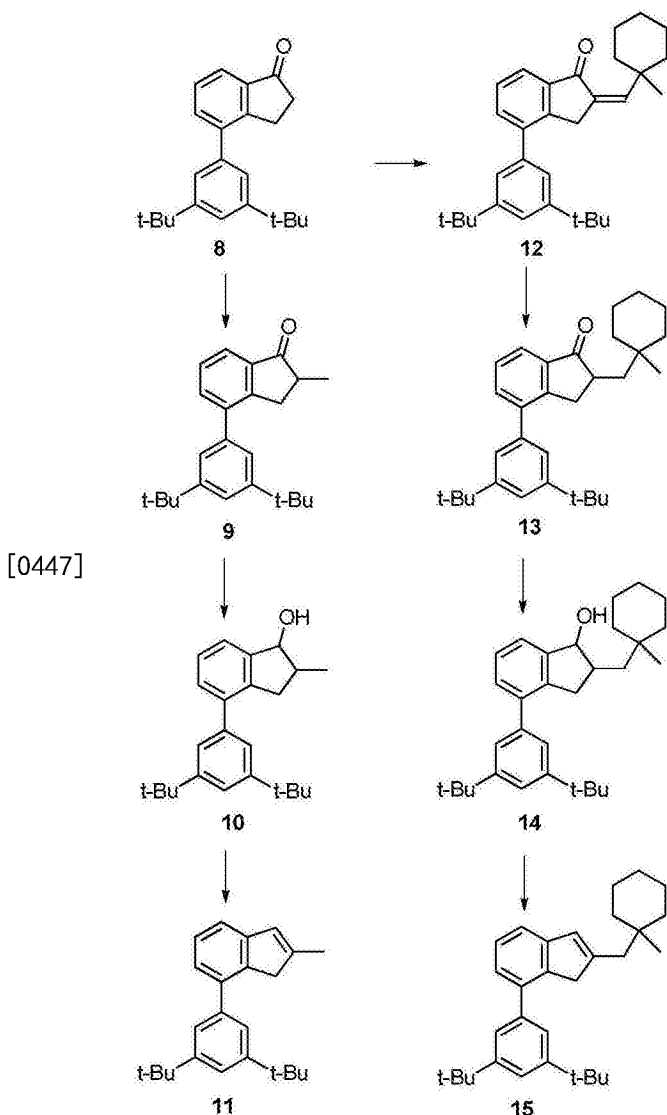


[0443] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-1H-茚 (5): 将化合物4 (40g, 205mmol, 1当量), (联苯基-2-基) 硼酸 (81.2g, 410mmol, 2当量), 粉末化碳酸钾 (85g, 615mmol, 3当量) 和双(三苯基膦) 二氯化钯 (II) (7.2g, 10.3mmol, 0.05当量), 1,4-二氧杂环乙烷 (300mL) 和水 (150mL) 的混合物在80℃加热过夜。将所述反应倾倒入500mL水中, 并且用乙酸乙酯 (3x400mL) 萃取。将合并的有机层用饱和盐水 (300mL) 清洗, 在硫酸钠上干燥和在减压下浓缩。将所形成的残留物在硅胶 (400g) 上净化, 用庚烷洗脱来产生作为淡黄色油的化合物 (5) (50g, 91%产率), 其通过放置缓慢变成浅白色固体。

[0444] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-溴-1H-茚 (6): 将化合物5 (40g, 149mmol, 1当量), 二甲基亚砜 (400mL) 和水 (5mL) 的冷溶液 (5℃) 在一部分中用N-溴琥珀酰亚胺 (39.8g, 224mmol, 1.5当量) 处理。除去溶液, 并且使得所述反应在室温搅拌过夜。将所述反应倾倒入水 (1L) 中, 并且用乙酸乙酯 (2x500mL) 萃取。将合并的有机层用饱和盐水 (1L) 清洗, 在硫酸钠上干燥和在减压下浓缩。将所形成的残留物溶解在500mL甲苯中, 并且加入对甲苯磺酸 (5.6g, 29.4mmol, 0.2当量)。将这个混合物回流20小时, 同时用Dean-Stark分水器除水。将所述反应冷却到室温和在减压下浓缩。将所形成的残留物在硅胶 (1Kg) 上净化, 用庚烷洗脱来产生作为淡黄色固体的化合物6 (39g, 75%产率)。

[0445] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-环丙基-1H-茚 (7): 将化合物6 (10g, 28.8mmol, 1当量) 和无水甲苯 (100mL) 的溶液用双(三苯基膦) 二氯化钯 (II) (2.35g, 2.9mmol, 0.1当量) 处理。在搅拌10分钟后逐滴加入0.5M环丙基溴化镁在四氢呋喃 (300mL, 149.7mmol, 5.2当量) 中的溶液。将所述反应在60℃加热过夜。加入另外的双(三苯基膦) 二氯化钯 (II) (2.35g, 2.9mmol, 0.1当量), 并且将所述反应在60℃加热另外24小时。将所述反应在减压下浓缩, 并且将残留物在水 (1L) 和乙酸乙酯 (1L) 之间分配。将所述层分离, 并且将含水层用乙酸乙酯 (1L) 清洗。将合并的有机层用饱和盐水 (1L) 清洗, 在硫酸钠上干燥和在减压下浓缩。将所形成的残留物在硅胶 (200g) 上净化, 用庚烷洗脱来产生作为淡黄色油的化合物7 (3.3g, 37%产率)。

[0446] 方案3



[0448] 4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-2,3-二氢-1H-茛-1-酮(9):将二异丙基胺(15.42mL,110mmol,1.1当量)在无水THF(500mL)中的溶液用2.5M n-BuLi在己烷中的溶液(40mL,100mmol,1当量)在-10℃逐滴处理。将所形成的混合物在0℃搅拌30分钟,然后冷却到-78℃。将化合物8(32.0g,100mmol,1.0当量)在无水THF(150mL)中的溶液逐滴加入LDA溶液中,保持温度低于-70℃。将所述混合物在-78℃搅拌2小时,然后加入碘代甲烷(9.3mL,150mmol,1.5当量)。在-78℃搅拌1小时后,在2小时内将所述混合物缓慢升温到0℃,在所述时间点,TLC指示存在着二甲基化的副产物。将所述反应用0℃水冷却,并且分离所述层。将含水层用乙酸乙酯(2x100mL)萃取。将合并的有机层用饱和盐水(500mL)清洗,在硫酸钠上干燥,过滤和在减压下浓缩。将残留物在Biotage-75柱上净化,用在庚烷中0-10%梯度的乙酸乙酯洗脱来产生作为褐色油的化合物9(13.8g,纯度~80%,41%产率)。

[0449] 4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-2,3-二氢-1H-茛-1-醇(10):将硼氢化钠(2.35g,61.98mmol,1.5当量)分部分加入化合物9(13.8g,41.32mmol,1.0当量),THF(140mL)和乙醇(140mL)的冷溶液(0℃)中。当LC/MS显示反应完成时,将所述反应混合物在室温搅拌2小时。将所述混合物在减压下浓缩,并且将残留物用乙酸乙酯(300mL)稀释。将1M HCL逐滴加入来冷却所述反应。将所述层分离,并且将含水层用乙酸乙酯(2x100mL)萃取。将

合并的有机层用饱和盐水 (500mL) 清洗, 在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩来产生作为淡黄色油的粗化合物10 (15g, >99%产率)。这个材料随后使用。

[0450] 7-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-1H-茛 (11): 将对甲苯磺酸一水合物 (1.57g, 8.26mmol, 0.2当量), 化合物10 (15g粗产品, ~41.32mmol, 1.0当量) 和甲苯 (300mL) 的混合物回流1小时。在冷却到室温后, 将所述混合物依次用饱和的碳酸氢钠 (100mL) 和饱和盐水 (100mL) 清洗。将有机层在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩。将残留物在硅胶 (300g) 上净化, 用庚烷洗脱来产生作为白色固体的化合物11 (10.8g, 对于2个步骤来说82%整体产率)。

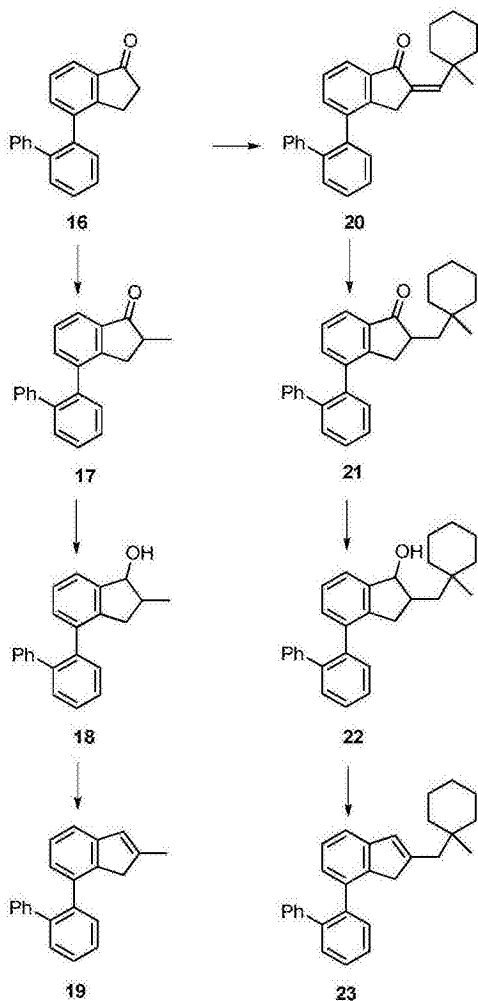
[0451] 4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-((1-甲基环己基)亚甲基)-2,3-二氢-1H-茛-1-酮 (12): 将氢氧化钠 (4.96g, 124.04mmol, 1.5当量) 和水 (160mL) 的溶液在室温加入到化合物1f (26.5g, 82.69mmol, 1.0当量), 1-甲基环己烷羧基醛 (18.6g, 147.62mmol, 1.78当量) 和 THF (160mL) 的溶液中。将所述混合物回流4天。在冷却到室温后, 将所述混合物用乙酸乙酯 (300mL) 稀释, 并且分离所述层。将含水层用乙酸乙酯 (2x100mL) 萃取, 将合并的有机层用饱和盐水 (500mL) 清洗, 在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩。将所述残留物在硅胶 (500g) 上净化, 用庚烷中0-5%梯度的乙酸乙酯洗脱来产生作为淡黄色油的化合物12 (12.5g, 35%产率)。

[0452] 4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-((1-甲基环己基)甲基)-2,3-二氢-1H-茛-1-酮 (13): 将Raney镍 (水中的淤浆, 12.5g), 化合物12 (12.5g, 29.16mmol, 1当量) 和乙醇 (1000mL) 的混合物在@50psi在室温氢化4小时。将所述混合物通过C盐 (Celite) 过滤, 并且将滤饼用乙醇 (500mL) 清洗。将滤液在减压下浓缩来产生作为淡黄色油的粗化合物13 (10.0g, 80%产率)。这个材料随后使用。

[0453] 4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-((1-甲基环己基)甲基)-2,3-二氢-1H-茛-1-醇 (14): 在0°C将硼氢化钠 (1.32g, 34.83mmol, 1.5当量) 分部分加入化合物13 (10.0g, 23.22mmol, 1.0当量), THF (100mL) 和乙醇 (100mL) 的溶液中。当LCMS显示反应完成时, 将所述反应混合物在室温搅拌过夜。将所述混合物在减压下浓缩和将残留物用乙酸乙酯 (300mL) 和水 (50mL) 稀释。将1M HCl逐滴加入来冷却所述反应。将所述层分离和将含水层用乙酸乙酯 (2x100mL) 萃取。将合并的有机层用饱和盐水 (500mL) 清洗, 在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩来产生作为淡黄色油的粗化合物14 (10.0g, >99%产率)。这个材料随后使用。

[0454] 7-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-((1-甲基环己基)甲基)-1H-茛 (15): 将对甲苯磺酸一水合物 (0.88g, 4.64mmol, 0.2当量), 化合物14 (10.0g粗, ~23.22mmol, 1.0当量) 和甲苯 (200mL) 的混合物回流1小时。在冷却到室温后, 将所述混合物依次用饱和的碳酸氢钠 (100mL) 和饱和盐水 (100mL) 清洗。将有机层在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩。将残留物在AnaLogix (65-200g) 柱上净化, 用庚烷洗脱来产生作为白色固体的化合物15 (7.8g, 对于2个步骤来说产率是81%)。

[0455] 方案4



[0456]

[0457] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-甲基-2,3-二氢-1H-茚-1-酮 (17) : 将二异丙胺 (10.9mL, 77.5mmol, 1.1当量) 在无水THF (400mL) 中的溶液用2.5M n-BuLi在己烷 (28.16mL, 70.4mmol, 1.0当量) 中的溶液在-10℃进行处理。将所形成的混合物在0℃搅拌30分钟, 然后冷却到-78℃。将化合物16 (20.0g, 70.4mmol, 1.0当量) 在无水THF (50mL) 中的溶液逐滴加入LDA溶液中, 保持温度低于-70℃。将所形成的混合物在-78℃搅拌2小时, 然后加入碘代甲烷 (6.57mL, 105.6mmol, 1.5当量), 并且将所述反应混合物在-78℃搅拌1小时。将所述混合物在2h内缓慢升温到0℃, 在所述时间点, TLC指示存在着二甲基化副产物。将所述反应用0℃水冷却, 并且分离所述层。将含水层用乙酸乙酯 (2x100mL) 萃取。将合并的有机层用饱和盐水 (500mL) 清洗, 在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩。将残留物在AnaLogix (65-600g) 柱上净化, 用在庚烷中0-20%梯度的乙酸乙酯洗脱来产生作为褐色油的化合物17 (9.4g, 45%产率)。

[0458] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-甲基-2,3-二氢-1H-茚-1-醇 (18) : 将硼氢化钠 (2.34g, 61.76mmol, 1.5当量) 分部分加入化合物17 (12.27g, 41.17mmol, 1.0当量) 在THF (125mL) 和乙醇 (125mL) 的冷溶液 (0℃) 中。当LC/MS显示反应完成时, 将所述反应混合物在室温搅拌2小时。将所述混合物在减压下浓缩, 并且将残留物用乙酸乙酯 (300mL) 稀释。将1M HCL逐滴加入来冷却所述反应。将所述层分离, 并且将含水层用乙酸乙酯 (2x100mL) 萃取。将合并的有机层用饱和盐水 (500mL) 清洗, 在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩来产生作为淡黄色油的粗化合物18 (13.0g, >99%产率)。这个材料随后使用。

[0459] 7-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-甲基-1H-茛(19):将对甲苯磺酸一水合物(1.57g, 8.26mmol, 0.2当量), 化合物18(13.0g粗产品, ~41.17mmol, 1.0当量)和甲苯(300mL)的混合物回流1小时。在冷却到室温后, 将所述混合物依次用饱和的碳酸氢钠(100mL)和饱和盐水(100mL)清洗。将有机层在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩。将残留物在AnaLogix(65-200g)柱上净化, 用在庚烷中0-10%梯度的乙酸乙酯洗脱来产生作为白色固体的化合物19(10.25g, 对于2个步骤来说产率是88%)。

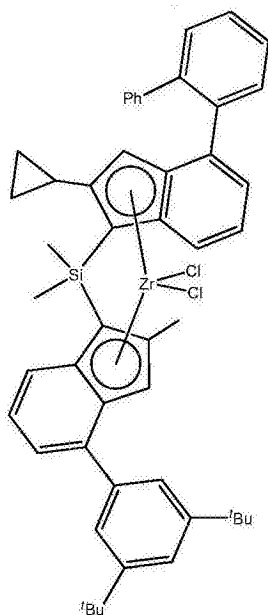
[0460] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-((1-甲基环己基)亚甲基)-2,3-二氢-1H-茛-1-酮(20):将氢氧化钠(2.1g, 52.38mmol, 1.5当量)在水(70mL)中的溶液在室温加入到化合物16(9.93g, 34.92mmol, 1.0当量), 1-甲基环己烷羧基醛(6.6g, 52.38mmol, 1.5当量)和THF(70mL)的溶液中。将所形成的混合物回流3天。在冷却到室温后, 将所述混合物用乙酸乙酯(300mL)稀释, 并且分离所述层。将含水层用乙酸乙酯(2x100mL)萃取, 将合并的有机层用饱和盐水(500mL)清洗, 在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩。将所述残留物在硅胶(300g)上净化, 用庚烷中0-7.5%梯度的乙酸乙酯洗脱来产生作为淡黄色油的化合物20(3.6g, 26%产率)。

[0461] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-((1-甲基环己基)甲基)-2,3-二氢-1H-茛-1-酮(21):将Raney镍(水中的淤浆, 4.4g), 化合物20(4.4g, 11.21mmol, 1当量)在乙醇(450mL)中的混合物在室温氢化@50psi过夜。将所述混合物通过C盐过滤, 并且将滤饼用乙醇(200mL)清洗。将滤液在减压下浓缩来产生作为淡黄色油的粗化合物21(3.9g, 88%产率)。这个材料随后使用。

[0462] 4-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-((1-甲基环己基)甲基)-2,3-二氢-1H-茛-1-醇(22):在0℃将硼氢化钠(0.56g, 14.83mmol, 1.5当量)分部分加入化合物21(3.9g, 9.88mmol, 1.0当量)在THF(50mL)和乙醇(50mL)的溶液中。当L/CMS显示反应完成时, 将所述反应混合物在室温搅拌过夜。将所述混合物在减压下浓缩和将残留物用乙酸乙酯(300mL)和水(50mL)稀释。将1M HCl水溶液逐滴加入来冷却所述反应。将所述层分离和将含水层用乙酸乙酯(2x100mL)萃取。将合并的有机层用饱和盐水(500mL)清洗, 在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩来产生作为淡黄色油的粗化合物22(4.0g, >99%产率)。这个材料随后使用。

[0463] 7-([1,1'-联苯基]-2-基)-2-((1-甲基环己基)甲基)-1H-茛(23):将对甲苯磺酸一水合物(0.38g, 2.0mmol, 0.2当量), 化合物22(4.0g粗产品, ~9.88mmol, 1.0当量)和甲苯(100mL)的混合物回流1小时。在冷却到室温后, 将所述混合物依次用饱和的碳酸氢钠(100mL)和饱和盐水(100mL)清洗。将有机层在硫酸钠上干燥, 过滤和在减压下浓缩。将残留物在AnaLogix(25-80g)柱上净化, 用在庚烷中0-10%梯度的乙酸乙酯洗脱来产生作为白色固体的化合物23(2.5g, 2个步骤的产率是67%)。

[0464]



[0465] [1-(4-邻联苯基-2-环丙基茚化锂)]: 将7-邻联苯基-2-环丙基-茚(2.538g, 8.229mmol)在二乙基醚(40mL)中的溶液在-35℃预冷却0.5h。加入<sup>n</sup>BuLi(2.5M, 3.3mL, 8.25mmol)。将所述溶液在室温搅拌18h。蒸发全部挥发物。将所述黄色固体用戊烷清洗(5mL两次, 10mL一次), 并且在真空下干燥来产生锂化合物(2.11g)。

[0466] {1-[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基茚化锂]}: 将7-(3,5-二叔丁基苯基)-2-甲基茚(5.46g, 17.14mmol)在二乙基醚(50mL)中的溶液在-35℃预冷却0.5h。加入<sup>n</sup>BuLi(2.5M, 7mL, 17.5mmol)。将所述溶液在室温搅拌17h。蒸发全部挥发物。将残留物用己烷(10mL×4)清洗, 并且在真空下干燥来产生粗产物(5.7g)。

[0467] 氯二甲基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茚基]硅烷: 将上面的粗产物(1.4g, 4.315mmol)在二乙基醚(20mL)中的溶液在-35℃预冷却30min。加入Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(8g, 61.99mmol), 并且将所述白色淤浆在室温搅拌17h。蒸发全部挥发物。将残留物用戊烷(20mL)萃取, 并且将滤液浓缩来在真空下干燥, 来产生产物(1.74g, 98%)。

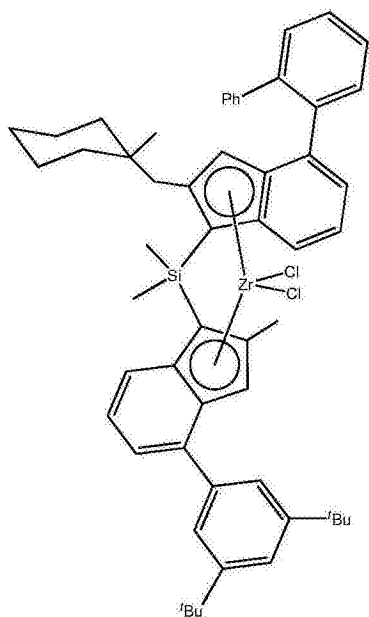
[0468] 二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茚基]三氟甲烷磺酸酯: 在搅拌下将氯二甲基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茚基]硅烷(1.71g, 4.16mmol)在甲苯(10mL)中的溶液加入到三氟甲烷磺酸银(1.1g, 4.28mmol)在甲苯(5mL)中的溶液中。将所述白色淤浆在室温搅拌3h。真空下除去甲苯, 并且将残留物用戊烷(25mL)萃取。将戊烷滤液在真空下浓缩来产生产物(1.88g)。

[0469] (4-邻联苯基-2-环丙基-茚基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茚基)二甲基硅烷: 将二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-1H-茚-1-基]三氟甲烷磺酸酯(0.71g, 1.353mmol)在二乙基醚(10mL)中的预冷却溶液加入到[1-(4-邻联苯基-2-环丙基茚化锂)](0.435g, 1.384mmol)在二乙基醚(20mL)中的预冷却混合物中。将所述溶液在室温搅拌17h。蒸发二乙基醚。将所述残留物用戊烷(30mL)萃取, 并且将戊烷滤液在真空下浓缩, 来产生作为白色固体的粗产物(0.9g)。

[0470] 二锂·二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-环丙基茚化物)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基茚化物): 将<sup>n</sup>BuLi(2.5M, 1mL, 2.5mmol)加入上面的产物(0.86g, 1.259mmol)在二乙基醚(25mL)中的冷却溶液中。将所述溶液在室温搅拌22h。在真空下除去全部挥发物。

将残留物用戊烷清洗 (10mL×2) 和在真空下干燥来产生作为Et<sub>2</sub>O加合物的二锂化合物 (0.915g)。

[0471] 二甲基甲硅烷基 (4-邻联苯基-2-环丙基-茛基) (4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基) 二氯化锆: 将上面的二锂·[二甲基甲硅烷基 (4-邻联苯基-2-环丙基茛化物) (4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基茛化物)] [Et<sub>2</sub>O] (0.9g, 1.17mmol) 在Et<sub>2</sub>O (15mL) 中的预冷却却溶液加入ZrCl<sub>4</sub> (0.275g, 1.18mmol) 在Et<sub>2</sub>O (15mL) 中的预冷却却淤浆中。将所述混合物在室温搅拌20h。将所述溶液蒸发干燥。将残留物用戊烷清洗 (15mL一次和5mL一次), 然后用甲苯 (20mL) 萃取。将甲苯滤液蒸发来干燥和用二乙基醚清洗, 然后用戊烷清洗来产生0.11g (11%) 的金属茂, 其外消旋/内消旋之比是5:1。将所述产物用二乙基醚进一步清洗来产生0.04g (4.1%) 的二甲基甲硅烷基 (4-邻联苯基-2-环丙基-茛基) (4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基) 二氯化锆, 其外消旋/内消旋之比是33:1。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 23°C): 外消旋: 7.67 (m, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.4 (m, 6H), 7.33 (m, 1H), 7.15 (m, 1H), 7.08 (m, 5H), 7.01 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 2.22 (s, 3H), 1.89 (m, 1H), 1.34-1.32 (<sup>t</sup>Bu×2与SiMe<sub>2</sub>重叠, 24H), 0.94 (m, 1H), 0.73-0.60 (m, 2H), 0.15 (m, 1H)。用于内消旋的特性<sup>1</sup>H NMR化学位移: δ5.83 (s, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.90 (m, 1H), 1.46 (s, 3H, SiMe), 1.33 (s, 18H, <sup>t</sup>Bu×2), 1.23 (s, 3H, SiMe)。



[0473] [1-(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基) 甲基茛化锂)]: 将7-邻联苯基-2-(1-甲基环己基) 甲基-茛 (2.08g, 5.495mmol) 在二乙基醚 (30mL) 中的溶液在-35°C预冷却1h。加入<sup>n</sup>BuLi (2.5M, 2.4mL, 6mmol)。将所述溶液在室温搅拌17h。蒸发全部挥发物。将残留物用戊烷清洗 (6mL×3) 和在真空下干燥来产生作为Et<sub>2</sub>O (0.28当量) 加合物的锂化合物 (1.9g)。

[0474] {1-[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基茛化锂]}: 将7-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基茛 (5.46g, 17.14mmol) 在二乙基醚 (50mL) 中的溶液在-35°C预冷却0.5h。加入<sup>n</sup>BuLi (2.5M, 7mL, 17.5mmol)。将所述溶液在室温搅拌17h。蒸发全部挥发物。将残留物用己烷清洗 (10mL×4) 和在真空下干燥来产生粗产物 (5.7g)。

[0475] 氯二甲基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基]硅烷: 将上面的粗产物 (1.4g, 4.315mmol) 在二乙基醚 (20mL) 中的溶液在-35°C预冷却30min。加入Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (8g,

61.99mmol) 和将所述白色淤浆在室温搅拌17h。蒸发全部挥发物。将所述残留物用戊烷萃取(20mL) 和将滤液浓缩来在真空下干燥,来产生产物(1.74g,98%)。

[0476] 二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基]三氟甲烷磺酸酯:在搅拌下将氯二甲基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基]硅烷(1.71g,4.16mmol)在甲苯(10mL)中的溶液加入三氟甲烷磺酸银(1.1g,4.28mmol)在甲苯(5mL)中的溶液中。将所述白色淤浆在室温搅拌3h。真空下除去甲苯,并且将残留物用戊烷萃取(25mL)。将所述戊烷滤液在真空下浓缩来产生产物(1.88g)。

[0477] (4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二甲基硅烷:将[1-(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基茛化锂)][Et<sub>2</sub>O]0.28(0.92g,2.27mmol)在二乙基醚(10mL)中的预冷却溶液(-35℃进行30min)加入到二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-1H-茛-1-基]三氟甲烷磺酸酯(1.17g,2.23mmol)在二乙基醚(15mL)中的预冷却溶液(-35℃进行30min)。将所述淡黄色溶液在升温搅拌16h。蒸发二乙基醚。将残留物用戊烷(20mL)萃取,并且将戊烷滤液在真空下浓缩来产生作为淡黄色固体的粗产物(1.49g)。

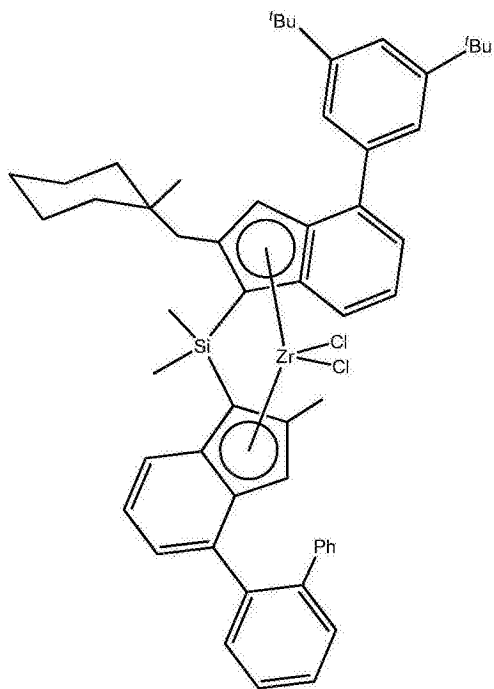
[0478] 二锂·二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基茛化物)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基茛化物):将上述粗产物的溶液(1.48g,1.965mmol)溶解在二乙基醚(20mL)中,并且在-35℃预冷却30min。加入<sup>n</sup>BuLi(2.5M,1.65mL,4.125mmol)。将所述橙色溶液在室温搅拌19h。在真空下除去全部挥发物。将残留物用戊烷清洗(15mL一次,10mL一次)和在真空下干燥。向所获得的固体中加入戊烷(20mL)和将所述混合物在室温放置过夜。收集沉淀物,并且在真空下干燥来产生作为Et<sub>2</sub>O(0.34当量)加合物的粗二锂化合物(1.17g)。

[0479] 二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化锆:将上面的粗产品二锂·[二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基茛化物)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基茛化物)][Et<sub>2</sub>O]0.34(1.14g,1.443mmol)在Et<sub>2</sub>O(15mL)中的预冷却溶液(-35℃进行30min)加入ZrCl<sub>4</sub>(0.34g,1.459mmol)中。使用冷二乙基醚(10mL)来冲洗所述烧瓶。将所述黄色淤浆在室温搅拌22h。将所述溶液蒸发来干燥。将残留物用甲苯(15mL)萃取和通过 Celite<sup>®</sup>过滤。将所述

Celite<sup>®</sup>用甲苯(5mL)清洗。将全部滤液合并和在真空下浓缩,来产生作为橙色固体的金属茂(1.43g,1.14:1外消旋/内消旋混合物)。将所述产物进一步用戊烷和己烷清洗,来提供为内消旋/外消旋之比为15:1的0.3g(23%)金属茂。将清洗液合并和蒸发来干燥。将残留物用己烷萃取,并且将己烷滤液在真空下浓缩来产生粗产物。将这个粗产物进一步在戊烷中在-35℃结晶,来产生外消旋/内消旋之比为23:1的0.065g(4.9%)的金属茂。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,23℃):外消旋:δ8.33-6.69(m,20H),2.72和2.36(2×“d”,2H,茛基-CH<sub>2</sub>),1.98(s,3H,茛基-CH<sub>3</sub>),1.5-1.1(28H),1.01(s,3H),0.71(s,3H),0.62(s,3H)。用于内消旋的特性<sup>1</sup>H NMR化学位移:δ2.88和2.65(2×”d”,2H,茛基-CH<sub>2</sub>),2.19(s,3H,茛基-CH<sub>3</sub>),0.88(s,3H),0.87(s,3H),0.60(s,3H)。



[0480]



[0481] {1-[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基]甲基茛化锂}:将7-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛(6.49g, 15.65mmol)在二乙基醚(60mL)中的溶液在-35℃预冷却2h。加入<sup>t</sup>BuLi(2.5M, 6.2mL, 15.5mmol)。将所述溶液在室温搅拌20h。蒸发全部挥发物。将残留物用戊烷(10mL×3)清洗和在真空下干燥来产生作为Et<sub>2</sub>O(0.5当量)加合物的锂化合物(淡黄色固体, 6.58g, 93%)。

[0482] 氯二甲基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基]硅烷:将{1-[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基]甲基茛化锂}(Et<sub>2</sub>O)0.5(2.03g, 4.436mmol)在二乙基醚(25mL)中的溶液在-35℃预冷却30min。加入Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(7g, 54.2mmol),并且将所述白色淤浆在室温搅拌19h。将全部挥发物在真空下蒸发。向所述残留物中加入戊烷(15mL)和将所述淤浆通过Celite<sup>®</sup>过滤。将所述Celite<sup>®</sup>用戊烷(10mL)清洗。将滤液合并和在真空下浓缩来干燥,来产生作为白色固体的产物(2.16g, 96%)。

[0483] 二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基]三氟甲烷磺酸酯:将三氟甲烷磺酸银(1.14g, 4.437mmol)在甲苯(10mL)中的溶液加入氯二甲基[2-(1-甲基环己基)甲基-4-(3,5-二-叔丁基苯基)-茛基]硅烷(2.15g, 4.238mmol)在甲苯(5mL)中的溶液中。将所述淤浆在室温搅拌3h。在真空下除去甲苯和将残留物用戊烷(30mL)萃取。将所述戊烷滤液在真空下浓缩来产生作为白色粘性固体的产物(2.12g)。

[0484] (4-邻联苯基-2-甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)二甲基硅烷:将二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基]三氟甲烷磺酸酯(0.76g, 1.224mmol)在二乙基醚(10mL)中的预冷却溶液(-35℃进行20min)加入到[1-(4-邻联苯基-2-甲基茛化锂)](0.365g, 1.266mmol)在二乙基醚(10mL)中的预冷却溶液中。将所述溶液在室温搅拌21h。蒸发二乙基醚。向所述残留物中加入戊烷(25mL)和将所述混合物在室温搅拌1h。将所述混合物通过Celite<sup>®</sup>过滤,并且将Celite<sup>®</sup>用戊烷(10mL)清洗和然后用甲苯(10mL)清洗。将全部滤液合并和在真空下浓缩

来产生作为白色固体的粗产物(0.91g,99%)。

[0485] 二锂·二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-甲基茛化物)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基茛化物):将上面的粗产品(4-邻联苯基-2-甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)二甲基硅烷(0.89g,1.182mmol)的溶液溶解在二乙基醚(25mL)中,并且在-35℃预冷却30min。加入<sup>n</sup>BuLi(2.5M,1mL,2.5mmol)。将所述黄色溶液在室温搅拌16h。在真空下除去全部挥发物,来产生作为Et<sub>2</sub>O(1当量)加合物的二锂化合物(0.97g,98%)。

[0486] 二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)二氯化锆:将[二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-甲基茛化二锂)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-(1-甲基环己基)甲基茛化物)] [Et<sub>2</sub>O] (0.5g,0.596mmol) 在Et<sub>2</sub>O(10mL)中的预冷却溶液(-35℃进行90min)加入ZrCl<sub>4</sub>(0.139g,0.596mmol)在Et<sub>2</sub>O(15mL)中的预冷却淤浆(-35℃进行90min)中。将所述黄色淤浆在室温搅拌19h。将所述溶液蒸发干燥。将残留物用甲苯(15mL)萃取和通过Celite<sup>®</sup>过滤。将所述Celite<sup>®</sup>用甲苯(5mL)清洗。将全部滤液合并和在真空下浓缩来产生0.55g的粗产物。在-35℃从戊烷中进一步结晶提供了0.115g(21%)的金属茂,其是大约1.3:1外消旋/内消旋混合物。

[0487] 负载的二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-环丙基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化锆(催化剂C):在20mL小瓶中将金属茂(19.4mg,0.0230mmol)与MAO(30重量%甲苯溶液,0.2125g溶液)以及另外2mL的甲苯搅拌1h。在130℃的小celstir中将用MAO预处理的煅烧二氧化硅(130℃SMAO)(0.5747g)在20mL甲苯中制浆。在将催化剂溶液加入所述淤浆之前,将所述celstir在冷冻机中冷却1min。将所述淤浆搅拌1h,同时每10min在冷冻机中保持1min。然后将所述淤浆加热到40℃和搅拌2h。然后将所述淤浆过滤,在20mL甲苯中重新制浆和在60℃搅拌另外30min。所述淤浆然后过滤,在20mL甲苯中重新制浆和在60℃搅拌另外30min。所述淤浆然后过滤,在20mL甲苯中重新制浆和在60℃搅拌另外30min,然后过滤最后一次。将所述celstir用20mL甲苯清洗,并且将固体在真空下干燥。收集了0.5044g的粉红色固体。所述SMAO典型的是如下来制备的:将130℃煅烧的Davison948二氧化硅(20.8606g,在130℃煅烧)在121mL甲苯中制浆,并且在冷冻机中冷却(大约-35℃)。将MAO(50.5542g的30%wt甲苯溶液)分3部分缓慢加入,并且在添加之间将二氧化硅淤浆在几分钟(大约2分钟)返回冷冻机。将所述淤浆在室温搅拌2h,用玻璃粉过滤器进行过滤,在80mL甲苯中在室温在15min内重新制浆,然后再次过滤。将所述固体在80mL的80℃甲苯中重新制浆30min,然后过滤。将所述固体在80mL的80℃甲苯中重新制浆30min,然后过滤最后一次。将所述celstir和固体用40mL甲苯清洗。所述固体然后用戊烷清洗和在真空下干燥24h。收集28.9406g的自由流动的白色粉末。

[0488] 负载的二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化锆(催化剂D):在20mL小瓶中将所述金属茂(25.6mg,0.0280mmol)与MAO(30重量%甲苯溶液,0.2410g溶液)以及另外2mL甲苯搅拌1h20min。在小celstire中将MS-3050-S\*MAO在20mL甲苯中制浆。将所述催化剂加入淤浆中,并且搅拌1h10min。将所述淤浆过滤和用20mL甲苯清洗4次。将所述固体在真空下干燥。收集0.6355g粉红色固体。所述S\*MAO典型的是如下来制备的:在celstir中将MS-3050(600℃煅烧,8.8627g)在90mL甲苯中制浆。将MAO(25.9320g的30%wt甲苯溶液)缓慢加入所述淤浆中。将

所述淤浆在室温搅拌1h,然后在80℃搅拌20min。经由NMR监控反应显示了高的MAO吸收。将另外2.8644g的MAO溶液加入所述淤浆中,并且搅拌另外20min。NMR分析显示二氧化硅被MAO完全浸透。将所述淤浆用玻璃粉过滤器进行过滤和用25mL甲苯清洗三次和用40mL甲苯清洗一次。将所述固体在真空下干燥24h。收集15.0335g的自由流动的白色固体。

[0489] 负载的外消旋-[ (2,2'-联苯基亚甲硅烷基) 双(2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基) 苯基茚基) ] 二甲基锆(催化剂G):在20mL小瓶中将金属茂(41.3mg,0.0417mmol)与MAO(30重量%甲苯溶液,0.4048g溶液)以及另外2mL甲苯搅拌1h。在小celstir中将130℃的MAO预处理的煅烧二氧化硅(130℃SMAO)(1.0470g)在20mL甲苯中制浆。将所述催化剂溶液加入淤浆中,并且搅拌1h。将所述淤浆每几分钟置于冷冻机中。所述淤浆然后加热到40℃和搅拌2h。所述淤浆然后过滤,在20mL甲苯中重新制浆和在60℃搅拌另外30min。所述淤浆然后过滤,在20mL甲苯中重新制浆和在60℃搅拌另外30min。所述淤浆然后过滤,在20mL甲苯中重新制浆和在60℃搅拌另外30min,然后过滤最后一次。将所述celstir用20mL甲苯清洗。所述固体用戊烷清洗和在真空下干燥过夜。收集0.9790g的粉红色固体。

[0490] 用于小规模溶液聚合的通用程序

[0491] 除非另有规定,否则丙烯均聚和乙烯-丙烯共聚(如果存在的话)是在并联的压力反应器中进行的,如US 6306658;US 6455316;US 6489168;W000/09255;和Murphy等人,J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 第4306-4317页中通常所述,其每个在此完全引入,作为用于美国的参考。虽然具体的量,温度,溶剂,反应物,反应物比率,压力和其它变量可以在一个聚合过程和下一个之间不同,但是下面描述了在并联的压力反应器中进行的一个典型的聚合。

[0492] 丙烯用金属茂聚合:

[0493] 将预称重的玻璃小瓶嵌件和一次性搅拌桨安装到反应器的每个反应容器上,其包含48个单个反应容器。所述反应器然后封闭,并且将丙烯(典型的1mL)作为冷凝气液体(典型的1mL)(如表1的实施例所示)或者气体(如表3的实施例所示)引入每个容器。然后加入溶剂(典型的是异己烷)来达到总反应体积,包括随后添加到5mL,并且将所述反应器容器加热到它们的设定温度(通常是50℃-110℃)。

[0494] 将所述容器内容物在800rpm搅拌。然后将活化剂溶液(典型的100-1000摩尔当量的甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液)与500微升甲苯一起注入反应容器中,虽然注入催化剂的甲苯溶液(典型的0.50mM甲苯溶液,通常是20-40纳摩尔的催化剂)和另一等分部分的甲苯(500微升)。当量是基于相对于催化剂复合物中过渡金属摩尔数的摩尔当量来测定的。

[0495] 所述反应然后进行直到通过反应已经建立了预定量的压力为止。可选择的,所述反应可以进行设定的时间量。在这个时间点时,通过用加压空气加压所述容器,来猝灭反应。在所述聚合反应后,将含有聚合物产物和溶剂的玻璃小瓶嵌件从压力室和惰性气氛手套箱中除去,并且使用在高温和减压运行的Genevac HT-12离心机和Genevac VC3000D真空蒸发器来除去挥发性组分。然后称重所述小瓶来确定聚合物产物的产率。将所形成的聚合物通过快速GPC分析(参见下面)来测定分子量和通过DSC(参见下面)来测定熔点。

[0496] 用负载的催化剂共聚乙烯丙烯

[0497] 将预称重的玻璃小瓶嵌件和一次性搅拌桨安装到反应器的每个反应容器上,其包含48个单个反应容器。所述反应器然后封闭,并且将丙烯气体引入每个容器来排出所述体

系的氮气。如果任何模块接收了氢气,则将它在上述排出方法过程中加入。接着根据设定的总反应体积加入溶剂(典型的异己烷),包括下面的添加,通常到5mL。在这个时间,加入清除剂和/或助催化剂和/或链转移剂,例如三正辛基铝的甲苯溶液(典型的100-1000nmol)。将所述容器内容物在800rpm搅拌。将丙烯作为气体加入到设定压力。将所述反应器容器加热到它们的设定运行温度(通常是50°C-110°C)。所述乙烯是作为共聚单体加入的,并且作为气体加入到高于丙烯压力的预定压力(典型的10-100psi),同时将所述反应器容器加热到设定运行温度。

[0498] 将所述淤浆催化剂涡流化来将催化剂粒子悬浮在溶液中。将缓冲液甲苯(典型的100微升),催化剂的甲苯溶液(典型的3mg/ml浓度)和另一等分部分的甲苯(500微升)注入反应器中。

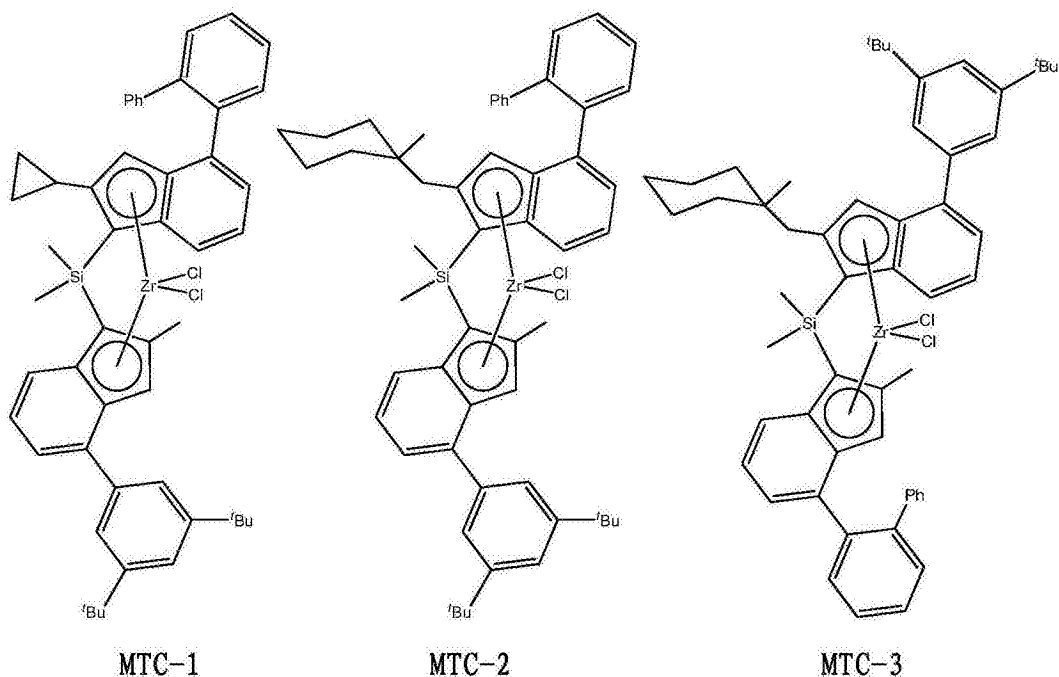
[0499] 所述反应然后进行直到通过反应已经建立了预定量的压力为止。可选择的,所述反应可以进行设定的时间量。在这个时间点时,通过用加压空气加压所述容器,来猝灭反应。在所述聚合反应后,将含有聚合物产物和溶剂的玻璃小瓶嵌件从压力室和惰性气氛手套箱中除去,并且使用在高温和减压运行的Genevac HT-12离心机和Genevac VC3000D真空蒸发器来除去挥发性组分。然后称重所述小瓶来确定聚合物产物的产率。将所形成的聚合物通过快速GPC分析(参见下面)来测定分子量和通过DSC(参见下面)来测定熔点。

[0500] 为了通过GPC测定不同的分子量相关值,使用自动化的“Rapid GPC”体系,进行了高温排阻色谱法,其通常如US 6491816;US 6491823;US 6475391;US 6461515;US 6436292;US 6406632;US 6175409;US 6454947;US 6260407;和US 6294388所述;其每个完全在此引入,作为用于美国的参考。这个设备具有一系列的三个30cm x 7.5mm线性柱,每个含有Plgel 10 $\mu$ m,Mix B。所述GPC系统是使用580-3,390,000g/mol的聚苯乙烯标准物校准的。所述系统是在2.0mL/min的洗脱剂流量和165°C的炉温运行的。将1,2,4-三氯苯用作洗脱剂。所述聚合物样品是以0.1-0.9mg/mL浓度溶解在1,2,4-三氯苯中。将250 $\mu$ L的聚合物溶液注入所述系统中。洗脱剂中聚合物的浓度是使用蒸发性光散射检测器(如表2的实施例所示)或者Polymer Char IR4检测器(如表3和表4的实施例所示)来监控的。所给出的分子量是相对于线性聚苯乙烯标准物,并且没有校准。

[0501] 示差扫描量热法(DSC)(DSC程序-1)测量是在TA-Q200仪器上进行的,来测定所述聚合物的熔点。将样品在220°C预退火15分钟,然后将其冷却到室温过夜。所述样品然后以100°C/min的速率加热到220°C,然后以50°C/min的速率冷却。熔点是在加热周期过程中收集的。

[0502] 聚合物中引入的乙烯的量(重量%)是通过快速FT-IR光谱法,在Bruker Vertex70IR上以反射模式来测定的。样品是以薄膜形式,通过蒸发性沉积技术来形成的。乙烯重量百分比获自在729.8和1157.9cm<sup>-1</sup>的峰高度之比。这个方法是使用一组具有一定范围的已知的wt%乙烯含量的乙烯/丙烯共聚物来校准的。

[0503]

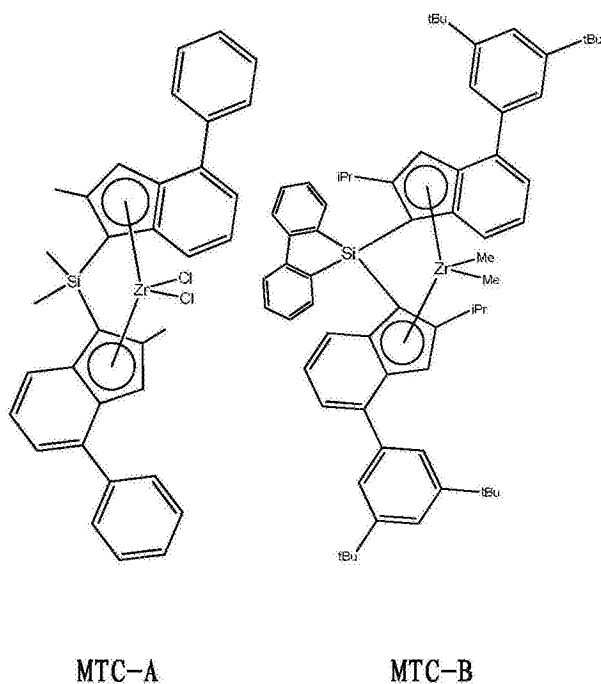


外消旋/内消旋=33/1

外消旋/内消旋=23/1

外消旋/内消旋=1.3/1

[0504]



外消旋/内消旋&gt;20:1

外消旋/内消旋&gt;20:1

[0505] 表1:使用MTC-1,MTC-2,MTC-3,MTC-A和MAO的小规模溶液丙烯聚合。条件:异己烷溶剂,所加入的丙烯(作为冷凝气液体)=1mL,总体积=5mL。

[0506]

Ex. #	MTC	MTC ( $\mu\text{mol}$ )	MAO/MTC (摩尔)	聚合温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	猝灭时间 (s)	产率 (mg)	活性 (g/mmol. hr)
1	MTC-1	0.025	500	70	84	241	413143
2	MTC-1	0.025	500	70	89	222	359191
3	MTC-1	0.025	500	70	91	252	398769
4	MTC-2	0.025	500	70	190	165	125053
5	MTC-2	0.025	500	70	244	185	109180
6	MTC-2	0.025	500	70	226	177	112779
7	MTC-3	0.025	500	70	109	148	195127
8	MTC-3	0.025	500	70	168	158	135257
9	MTC-3	0.025	500	70	131	204	224574
10	MTC-A	0.025	500	70	77	188	351584
11	MTC-A	0.025	500	70	96	212	318000
12	MTC-A	0.025	500	70	96	208	312000
13	MTC-A	0.025	500	70	90	185	296480
14	MTC-A	0.025	500	70	104	213	295477
15	MTC-A	0.025	500	70	92	163	254661
16	MTC-1	0.025	500	100	64	160	360000

[0507] 表1: (续)

[0508]

Ex. #	MTC	MTC ( $\mu\text{mol}$ )	MAO/MTC (摩尔)	聚合温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	猝灭时间 (s)	产率 (mg)	活性 (g/mmol. hr)
17	MTC-1	0.025	500	100	70	170	349714
18	MTC-1	0.025	500	100	71	157	318423
19	MTC-2	0.025	500	100	124	104	120774
20	MTC-2	0.025	500	100	140	109	112114
21	MTC-2	0.025	500	100	141	116	118468
22	MTC-3	0.025	500	100	84	111	189943
23	MTC-3	0.025	500	100	92	123	192209
24	MTC-3	0.025	500	100	96	136	203250
25	MTC-A	0.025	500	100	65	145	321231
26	MTC-A	0.025	500	100	68	138	292235
27	MTC-A	0.025	500	100	66	121	264000
28	MTC-A	0.025	500	100	58	124	307366
29	MTC-A	0.025	500	100	61	118	279502
30	MTC-A	0.025	500	100	66	126	275782

[0509] 表2:小规模丙烯聚合聚合物特性

[0510]

Ex. #	MTC	聚合温度(°C)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	Mw/Mn
1	MTC-1	70	156.9	176	311	1.8
2	MTC-1	70	156.4	182	318	1.7
3	MTC-1	70	157.2	190	331	1.7
4	MTC-2	70	159.3	466	751	1.6
5	MTC-2	70	160.2	430	718	1.7
6	MTC-2	70	160.0	450	742	1.6
7	MTC-3	70	157.7	312	534	1.7
8	MTC-3	70	157.3	374	657	1.8
9	MTC-3	70	159.7	251	462	1.8
10	MTC-A	70	155.5	159	261	1.6
11	MTC-A	70	155.2	154	259	1.7
12	MTC-A	70	156.5	181	294	1.6
13	MTC-A	70	155.5	193	309	1.6
14	MTC-A	70	156.0	183	309	1.7
15	MTC-A	70	155.8	237	367	1.5
16	MTC-1	100	154.5	73	116	1.6
17	MTC-1	100	153.4	71	114	1.6

[0511] 表2:(续)

[0512]

Ex. #	MTC	聚合温度 (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	Mw/Mn
18	MTC-1	100	153.9	74	118	1.6
19	MTC-2	100	157.1	134	204	1.5
20	MTC-2	100	158.7	128	196	1.5
21	MTC-2	100	158.6	122	188	1.5
22	MTC-3	100	153.2	74	131	1.8
23	MTC-3	100	153.5	73	129	1.7
24	MTC-3	100	153.2	75	129	1.7
25	MTC-A	100	150.1	52	82	1.6
26	MTC-A	100	150.6	54	85	1.6
27	MTC-A	100	150.1	55	85	1.5
28	MTC-A	100	150.6	60	93	1.6
29	MTC-A	100	150.9	55	89	1.6
30	MTC-A	100	150.4	51	83	1.6

[0513] 表3:小规模溶液丙烯聚合,使用0.025 $\mu$ mol的催化剂和500摩尔当量的MAO。

[0514] 条件:异己烷溶剂,所加入的丙烯(作为气体引入每个容器)=9.553mmol,总体积=5mL。

[0515]

Ex. #	催化剂	T <sub>p</sub> (°C)	猝灭时间 (s)	产率 (mg)	活性 (g/mmol.hr)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>w</sub> (k)	Mw/Mn
31	MTC-1	70	75	258.2	495744	156.5	338	2.6
32	MTC-1	70	77	274.6	513538	156.2	357	2.9
37	MTC-A	70	73	192.3	379332	155.3	329	2.1
38	MTC-A	70	70	209.1	430149	155.2	330	2.2
39	MTC-B	70	570	50.9	12859	157.1	366	1.8
40	MTC-1	100	54	156.8	418133	153.3	124	2.1
41	MTC-1	100	63	147.8	337829	153.0	129	1.8
46	MTC-A	100	58	123.7	307117	149.9	98	2.0
47	MTC-A	100	52	117.5	325385	150.6	96	1.9

[0516] 表4:小规模乙丙烯共聚,使用负载的催化剂。

[0517] 条件:异己烷溶剂,所加入的丙烯(作为气体引入每个容器)=9.553mmol,TONAL=0.4 $\mu$ mol,总体积=5mL。



[0518]

	C2 ( $\mu$ mol)	猝灭 时间 (s)	产率 (mg)	g 聚合物/g 催 化剂-sup. hr	Mw (k)	Mw/Mn	C2wt %
催化剂 C	1.426	1070	116.7	1007	258	2.1	11.5
	2.852	417	107.8	2386	169	2.2	18.8
	4.278	216	135.2	5778	196	2.0	28.3
	5.703	281	103.2	3390	238	1.9	33.1

[0519] 表4: (续)

[0520]

	C2 ( $\mu$ mol)	猝灭 时间 (s)	产率 (mg)	g 聚合物/g 催 化剂-sup. hr	Mw (k)	Mw/Mn	C2 wt %
	1.426	832	118.5	1315	244	2.2	11.6
	2.852	313	125.4	3698	174	2.2	17.6
催化剂 G	1.426	2701	33.6	115	391	2.0	16.3
	2.852	2703	41.9	143	473	2.1	21.6
	4.278	2700	46.6	159	651	1.9	35.8
	5.703	2702	45.2	154	934	1.9	39.7
	1.426	2700	25.1	86	448	1.8	16.0
	2.852	2703	23.5	80	581	1.7	27.0
	4.278	2704	26.4	90	732	1.8	32.8
	5.703	2700	38.5	132	978	2.0	30.7

[0521] 用于反应器丙烯聚合的通用程序

[0522] 将负载的催化剂 (大约0.5-0.6g) 在干燥HYDROBRITE™油中制浆来生产包含5重量%的负载的催化剂的淤浆。在环境温度将所述负载的催化剂作为在油中的淤浆加入反应器中。将所述含有某些量的催化剂的催化剂淤浆 (参见表5) 使用250mL丙烯注入2L高压釜反应器中5分钟, 所述反应器含有丙烯 (1000mL) (总丙烯1250mL), H<sub>2</sub> (在表中所示压力下由183mL容器提供) 和三正辛基铝, 1.0ml的4.76vol%己烷溶液。随后, 将所述反应器温度升至多70°C, 并且所述聚合进行通常50分钟的分配的时间。在所述分配的时间之后, 将所述反应器冷却到室温和排气。

[0523] 凝胶渗透色谱法-DRI (GPC DRI)

[0524] Mw, Mn和Mw/Mn是使用高温凝胶渗透色谱法 (Polymer Laboratories) 来测量的, 其

装备有示差折光指数检测器 (DRI)。使用了三个 Polymer Laboratories PLgel 10 $\mu$ m Mixed-B柱。标称流量是1.0mL/min,并且标称注射体积是300 $\mu$ L。各个输送管线、柱和示差折光指数计 (DRI检测器) 装在保存于160 $^{\circ}$ C的炉中。用于实验的溶剂是通过将6g的丁基化羟基甲苯作为抗氧化剂溶解在4L的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯 (TCB) 中来制备的。所述TCB混合物然后通过0.1 $\mu$ m Teflon过滤器来进行过滤。所述TCB然后在进入GPC仪器之前用在线脱气机进行脱气。聚合物溶液是通过将干燥聚合物置于玻璃小瓶中,加入期望量的TCB,然后将所述混合物在160 $^{\circ}$ C加热和连续摇动大约2小时来制备的。全部的量是重量测量的。注入浓度是0.5-2.0mg/ml,并且将较低浓度用于较高分子量样品。在试验每个样品之前,将DRI检测器排气。然后将所述设备中的流量增加到1.0ml/min,并且在注入第一样品之前使得DRI稳定8小时。分子量是通过将通用校准关系与柱校准相结合来测定的,其是用一系列单分散聚苯乙烯 (PS) 标准物来进行的。MW是在每个洗脱体积,用下面的等式来计算的。

$$[0525] \quad \log M_X = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

[0526] 这里具有下标“X”的变量表示测试样品,而具有下标“PS”的那些表示PS。在这个方法中, $a_{PS}=0.67$ 和 $K_{PS}=0.000175$ ,而 $a_X$ 和 $K_X$ 获自公开文献。具体的,对于PE, $a/K=0.695/0.000579$ ,和对于PP是 $0.705/0.0002288$ 。

[0527] 在色谱中每个点处的浓度c是由减去基线的DRI信号 $I_{DRI}$ ,使用下面的等式来计算的:

$$[0528] \quad c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

[0529] 这里 $K_{DRI}$ 是通过校准DRI所确定的常数,和 $(dn/dc)$ 是系统的折光指数增量。具体的,对于PE和PP二者, $dn/dc=0.109$ 。

[0530] 质量恢复率 (mass recovery) 是由浓度色谱图的积分面积相对于洗脱体积和注射质量之比来计算的,其等于预定浓度乘以注射回路体积。

[0531] 全部分子量是以g/mol报告的,除非另有指示。在GPC-DRI程序和“Rapid GPC”矛盾的情况中,应当使用紧上面的GPC-DRI程序。

[0532] 示差扫描量热法 (DSC) -程序-2

[0533] 峰值结晶温度 ( $T_c$ ) 和峰值熔融温度 ( $T_m$ ) 是经由示差扫描量热法,使用DSCQ200装置来测量的。样品首先在25 $^{\circ}$ C平衡,随后使用10 $^{\circ}$ C/min的加热速度加热到220 $^{\circ}$ C (第一加热)。将所述样品在220 $^{\circ}$ C保持3min。所述样品随后以恒定的冷却速率10 $^{\circ}$ C/min冷却到-100 $^{\circ}$ C (第一冷却)。所述样品是在以10 $^{\circ}$ C/min的恒定加热速率加热到220 $^{\circ}$ C (第二加热) 之前,在-100 $^{\circ}$ C平衡的。结晶的放热峰 (第一冷却) 是使用TA通用分析软件来分析的,确定了对应于10 $^{\circ}$ C/min的冷却速率。熔融的放热峰 (第二加热) 也是使用TA通用分析软件来分析的,并且对应于10 $^{\circ}$ C/min加热速率的峰熔融温度 ( $T_m$ )。在DSC程序-1和DSC程序-2相矛盾的情况中,应当使用DSC程序-2。

[0534] 熔体流动速率 (MFR)

[0535] MFR是根据ASTM D1238,条件L,在230 $^{\circ}$ C和2.16kg负荷,使用熔融指数计来测量的。

[0536] 1%正割挠曲模量

[0537] 1%正割挠曲模量是使用ISO 37型3条 (ISO 37 type 3bar) 来测定的,并且十字头速度是1.0mm/min和载体跨度是30.0mm,使用Instron机器根据ASTM D790 (A,1.0mm/min) 来

进行。

[0538] 表5:使用二氧化硅负载的催化剂的丙烯结合 (70°C)

[0539]

项目	催化剂	催化剂量 (mg)	H <sub>2</sub> 压力 (psi)	产率 (g)	活性 (g 聚合物 /g 催化剂)	MFR (dg/min)	M <sub>w</sub> (kg/mol)	Mw/Mn	T <sub>m</sub> (°C)	1% 正割挠曲模量 (MPa)
1	催化剂 C	76	0	46.26	609	0.13	876	9.1	152.4	1706
2	催化剂 C	76	0	94.58	1244	0.13	716	4.7	153.3	1767
3	催化剂 C	76	0	93.91	1236	0.29	717	5.3	152.9	1702
4	催化剂 C	79	6	119.89	1518	16	319	7.2	153.1	1578
5	催化剂 C	78	9	146.24	1875	26	238	4.1	153.1	1363
6	催化剂 C	75	25	226.78	3024	711	125	3.6	153.0	1384
7	催化剂 D	64	7	130.88	2045	16	217	2.2	156.6	1249
8	催化剂 D	64	10	144.62	2260	31	176	3.8	156.8	1210
9	催化剂 D	64	15	157.63	2463	68	148	2.4	156.6	1222

[0540] 本文所述的全部文献在此引入作为参考,包括任何优先权文献和/或测试程序,到这样的程度,即,它们不与本文上下文相矛盾,但是限定在初始提交的申请或者正在提交的文献中没有提及的任何优先权文献不在此引入作为参考。从前述通用说明和具体实施方案中很显然,虽然已经说明和描述了本发明的形式,但是可以进行不同的改变,而不脱离本发明的主旨和范围。因此并非打算将本发明局限于此。同样,在澳大利亚法律中,术语“包含”被认为与术语“包括”是同义的。同样无论何时当组合物、元件或者元件的组前面有过渡措辞“包含”时,它被理解为我们还预期了相同的组合物或者元件族,在所示的组合物、元件之前具有过渡措辞“基本上由…组成”、“由…组成”、“选自”或者“是”,反之亦然。

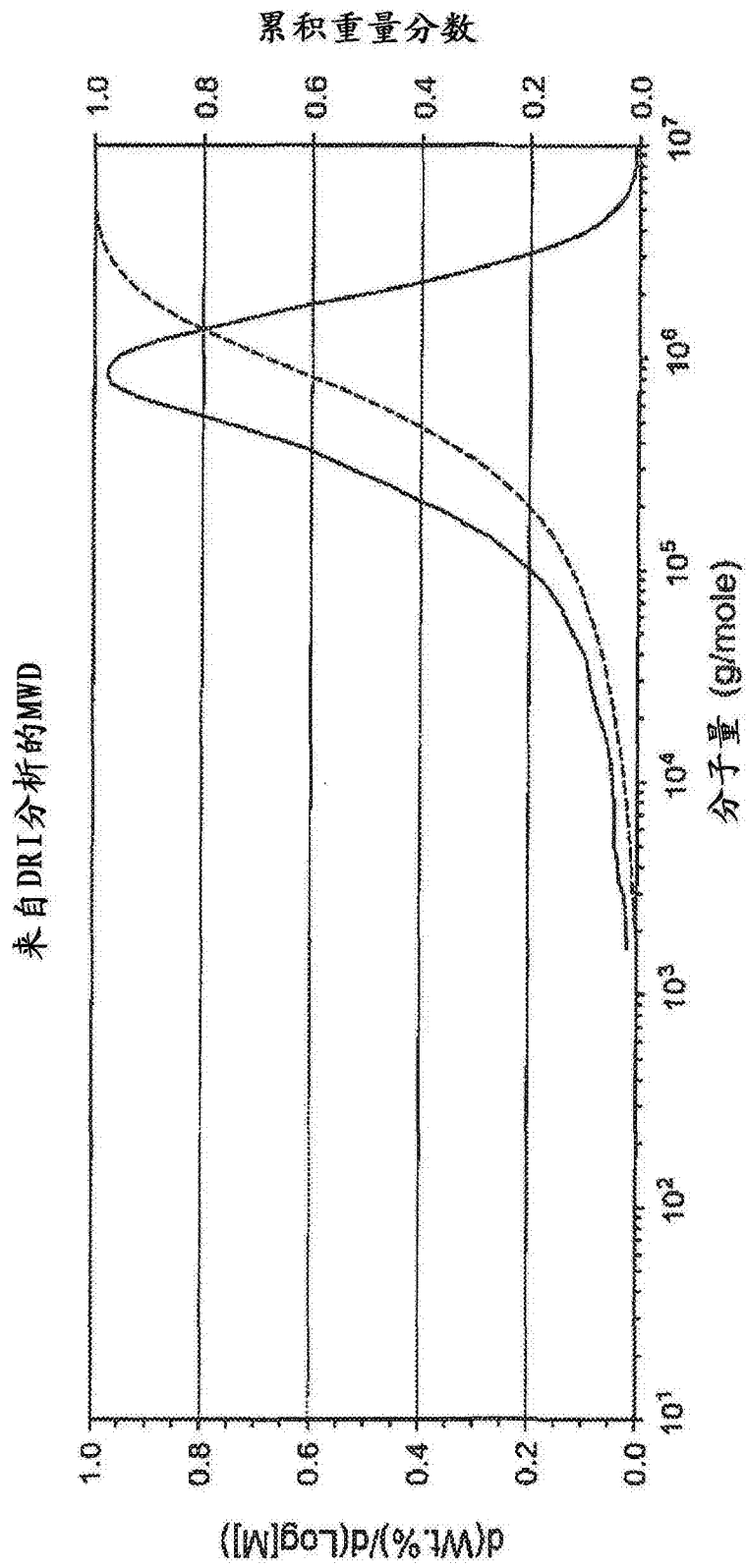


图1