



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103228682 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201180057490. 3

*CO8F 2/00*(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/418, 069 2010. 11. 30 US

WO 2010/039948 A2, 2010. 04. 08, 说明书第 0011、0048、0064、0072-0073、0075、0079 段, 权利要求 14-16.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 30

CN 1220655 A, 1999. 06. 23, 全文.

JP 特开 2008-163188 A, 2008. 07. 17, 全文.

CN 1307597 A, 2001. 08. 08, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/060198 2011. 11. 10

审查员 房培

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/074709 EN 2012. 06. 07

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 R·E·佩克诺 F·D·胡赛因

K·J·卡恩 C·库奥

B·J·萨瓦特斯奇 E·J·马克尔

D·P·小兹尔克 A·K·阿加皮欧

D·M·格洛夫切维斯基

(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 宓霞

(51) Int. Cl.

*CO8F 10/00*(2006. 01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

用经萃取的金属羧酸盐聚合烯烃的方法

(57) 摘要

本发明提供了用经萃取的金属羧酸盐聚合烯烃的方法。所述聚合方法具有提高的生产率和 / 或提高的树脂堆密度。

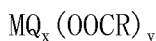
1. 聚合方法,包括:在反应器中在催化剂组合物与经萃取的金属羧酸盐的存在下聚合烯烃,其中所述经萃取的金属羧酸盐通过用 25°C 下具有大于或等于 3.0 的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述经萃取的金属羧酸盐基本不含游离羧酸,其中术语“基本不含游离羧酸”指的是经萃取的金属羧酸盐,在其 DSC 分析中没有显示与该游离酸或其第 1 族或第 2 族盐相应的熔点。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述经萃取的金属羧酸盐含有基于所述经萃取的金属羧酸盐总重量计小于或等于 1 重量%的总游离酸。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述有机溶剂选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>醇、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>酮、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>酯、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>醚、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基卤化物、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基腈、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>二烷基亚砷及其组合。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述金属羧酸盐由下式表示:



其中 M 是元素周期表第 13 族的金属;

Q 是卤素、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、硅烷或磺酸根基团;

R 是具有 12 至 30 个碳原子的烃基;

x 是 0 至 3 的整数;

y 是 1 至 4 的整数;和

x 与 y 的和等于该金属 M 的化合价。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述经萃取的金属羧酸盐包含羧酸铝。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,进一步包括将包含所述经萃取的金属羧酸盐的连续性添加剂添加到反应器中,其中所述连续性添加剂与所述催化剂组合物分开加入到反应器中。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,进一步包括与包含所述经萃取的金属羧酸盐的连续性添加剂组合将所述催化剂化合物加入到反应器中。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述催化剂组合物进一步包含载体,并且其中所述催化剂化合物是茂金属催化剂化合物,并且其中所述茂金属催化剂化合物与所述载体利用初湿含浸法合并。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述催化剂组合物进一步包含载体与活化剂,并且其中所述催化剂化合物是包含至少一种选自钛原子、锆原子和铪原子的原子的茂金属催化剂化合物。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述催化剂化合物是茂金属化合物,其中所述茂金属化合物选自(五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基)MX<sub>2</sub>、(四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基)MX<sub>2</sub>、(四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基)MX<sub>2</sub>、Me<sub>2</sub>Si(茚基)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、Me<sub>2</sub>Si(四氢茚基)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、(正丙基环戊二烯基)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、(正丁基环戊二烯基)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、(1-甲基,3-丁基环戊二烯基)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,4,6-Me<sub>3</sub>苯基))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(2,3,4,5,6-Me<sub>5</sub>苯基))<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、(丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)MX<sub>2</sub>、(丁基环戊二烯基)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>、(丙基环戊二烯基)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>及其组合,其中 M 是 Zr 或 Hf,并且 X 选自 F、Cl、Br、I、甲基、苄基、CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>烷基和 C<sub>2</sub>至 C<sub>6</sub>烯基。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述催化剂组合物包含载体和活化剂,并且其

中所述催化剂化合物是选自(1-甲基,3-丁基环戊二烯基)<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub>的茂金属催化剂化合物,其中X选自F、Cl、Br、I和甲基。

13. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述催化剂组合物包含茂金属催化剂化合物和至少一种其它催化剂化合物,所述其它催化剂化合物选自齐格勒-纳塔催化剂、铬基催化剂、茂金属催化剂、第15族催化剂及其组合。

14. 如权利要求1或2所述的方法,其中与通过除所述金属羧酸盐未经萃取之外相同的方法相比,所述方法具有提高的催化剂生产率。

15. 聚合物产品,包含通过权利要求1-14中任一项所述的方法制得的聚烯烃。

16. 如权利要求15所述的聚合物产品,其中与通过除所述金属羧酸盐未经萃取之外相同的方法制得的聚合物相比,所述聚合物具有提高的树脂堆密度。

17. 用于制备乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的聚合方法,所述聚合方法包括:

使乙烯和 $\alpha$ -烯烃与催化剂组合物在反应器中在聚合条件下接触以制备乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述催化剂组合物包含聚合催化剂和第一经萃取的金属羧酸盐,其中所述第一经萃取的金属羧酸盐通过用25°C下具有大于或等于3.0的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得;并且

将包含第二经萃取的金属羧酸盐的连续性添加剂加入到所述反应器中,其中所述连续性添加剂与所述催化剂组合物分开加入到反应器中,其中所述第二经萃取的金属羧酸盐通过用25°C下具有大于或等于3.0的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得。

18. 如权利要求17所述的方法,其中所述第一经萃取的金属羧酸盐和所述第二经萃取的金属羧酸盐各自基本不含游离羧酸,其中术语“基本不含游离羧酸”指的是经萃取的金属羧酸盐,在其DSC分析中没有显示与该游离酸或其第1族或第2族盐相应的熔点。

19. 如权利要求17或18所述的方法,其中被萃取以制备所述第一和第二经萃取的金属羧酸盐的所述金属羧酸盐独立地选自单硬脂酸铝、二硬脂酸铝、三硬脂酸铝及其组合。

## 用经萃取的金属羧酸盐聚合烯烃的方法

### 背景技术

[0001] 茂金属催化剂广泛用于制备烯烃聚合物如聚乙烯聚合物。它们已经提供有效的方法和多种新型改进的聚合物。但是,在工业中仍持续专注于开发新的和改进的茂金属催化剂组合物。一些已经专注于设计催化剂组合物以制备新的聚合物,其他专注于改进的可操作性,再其他专注于改进催化剂生产率。催化剂的生产率,即每克催化剂生产的聚合物的量,可能是聚烯烃制备商的重要关注点。反应器可操作性(例如不存在聚合反应器的结垢和层离)是聚烯烃制备商的另一主要关注点。减少反应器结垢的发生在减少反应器停机时间和改进聚烯烃树脂产量以及获得更高品质树脂方面具有商业益处。

[0002] 为了解决反应器结垢问题,经常单独或作为负载催化剂组合物的一部分向催化剂中添加其它添加剂,如金属羧酸盐。但是,此类添加剂可能抑制催化剂生产率和树脂的堆密度。

[0003] 由此,有利的会是提供改进的聚合方法,该方法采用金属羧酸盐以解决反应器结垢问题,例如,在不会不合意地抑制催化剂生产率和树脂堆密度的情况下。

### 发明内容

[0004] 发明概述

[0005] 本文公开的是用经萃取的金属羧酸盐聚合烯烃的方法。该方法的特征可在于具有提高的催化剂生产率和/或提高的树脂堆密度。该聚合方法可以包括在反应器中在催化剂组合物与经萃取的金属羧酸盐的存在下聚合烯烃,其中经萃取的金属羧酸盐通过用 25°C 下具有大于或等于 3.0 的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得。该经萃取的金属羧酸盐可以与该催化剂组合物一起或与该催化剂组合物分开地加入到反应器中。

[0006] 还提供了一种具有提高的催化剂生产率和/或提高的树脂堆密度的用于制备乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的聚合方法,该聚合方法包括使乙烯和  $\alpha$ -烯烃与催化剂组合物在反应器中在聚合条件下接触以制备该乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,其中该催化剂组合物包含聚合催化剂和第一经萃取的金属羧酸盐,其中该第一经萃取的金属羧酸盐通过用 25°C 下具有大于或等于 3.0 的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得。该方法可进一步包括将包含第二经萃取的金属羧酸盐的连续性添加剂(continuity additive)加入到反应器中,其中该第二经萃取的金属羧酸盐与该催化剂组合物分开地加入到该反应器中,其中该第二经萃取的金属羧酸盐通过用 25°C 下具有大于或等于 3.0 的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得。

[0007] 发明详述

[0008] 在公开和描述本发明的化合物、组分、组合物和/或方法之前,应理解的是,除非另行说明,本发明不限于具体的化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配体、茂金属结构等,因为除非另行规定,其可能发生改变。还应理解的是,本文所用术语仅用于描述特定实施方案而非意于是限制性的。

[0009] 还必须注意的是,如在说明书与所附权利要求书中所用那样,单数形式“一”和

“该”除非另行规定包括复数对象。由此,例如,如在“用一离去基团取代的”或“用离去基团取代的”部分中那样提到“一离去基团”或“离去基团”包括超过一个离去基团,使得该部分可以被两个或更多个此类基团取代。类似地,如在“用一卤素原子取代的”或“用卤素原子取代的”部分中那样提到“一卤素原子”或“卤素原子”包括超过一个卤素原子,使得该部分可以被两个或更多个卤素原子取代,提到“一取代基”或“取代基”包括一个或多个取代基,提到“一配体”或“配体”包括一个或多个配体,等等。

[0010] 如本文中所示,所有提到元素周期表及其族是参考 HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY,第 13 版,John Wiley&Sons, Inc. (1997) 中公开的 NEW NOTATION (由 IUPAC 许可在其中复制的),除非提到用罗马数字标示的先前的 IUPAC 形式(也出现在其中),或除非另行指明。

[0011] 本文公开的是具有提高的催化剂生产率和 / 或提高的树脂堆密度的聚合烯烃的方法。公开的特定方法包括涉及在茂金属催化剂化合物和经萃取的金属羧酸盐的存在下聚合烯烃的那些。在某些实施方案中,该金属羧酸盐和该茂金属催化剂化合物可以分开加入到反应器中。本文还公开的是包含该茂金属催化剂化合物和该经萃取的金属羧酸盐的催化剂组合物,该催化剂组合物具有提高的催化剂生产率。本文还公开的是,通过初湿含浸技术制得的茂金属催化剂化合物。额外公开的是制备该催化剂组合物的方法和通过该聚合方法制得的聚合物产物。

[0012] 在本文中公开的几种实施方案中,已经公开了与催化剂化合物组合使用经萃取的金属羧酸盐导致提高的催化剂生产率。此外,还进一步公开了与催化剂化合物组合使用经萃取的金属羧酸盐还可导致更高的树脂堆密度。更高的树脂堆密度可能因许多原因而是有利的,这些原因包括更高的工厂速率和更高的单体效率(例如较少乙烯排放到火炬燃烧),并确保减少的乙烯排放的环保信用。甚至更近一步地,已经公开了也可以通过使用经初湿含浸法制得的茂金属催化剂化合物获得提高的催化剂生产率。

[0013] 经萃取的金属羧酸盐

[0014] 经萃取的金属羧酸盐可以如本文中所述那样用于烯烃的聚合。该经萃取的金属羧酸盐可以通过用 25°C 下具有大于或等于 3.0 的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得。本文中使用的术语“金属羧酸盐”是指具有来自元素周期表的金属部分的任意单-或二-或三-羧酸盐。在不被理论束缚的情况下,据信萃取该金属羧酸盐降低或潜在地甚至消除了游离羧酸或其衍生物,其通常在合成金属羧酸盐后残余地保留。据信因使用金属羧酸盐与茂金属催化剂导致的降低的催化剂生产率与树脂堆密度至少部分是由于存在于该金属羧酸盐中的游离羧酸或其第 1 族或第 2 族的盐级分。

[0015] 在某些实施方案中,该经萃取的金属羧酸盐基本不含游离羧酸。本文中使用的术语“基本不含游离羧酸”指的是经萃取的金属羧酸盐,其在其 DSC 分析中没有显示与该游离羧酸或其第 1 族或第 2 族盐相应的熔点。该经萃取的金属羧酸盐可以具有通过色谱法测定的基于该经萃取的金属羧酸盐总重量计的小于或等于大约 1 重量%的总游离酸,或基于该经萃取的金属羧酸盐总重量计的小于或等于大约 0.5 重量%、或小于或等于大约 0.1 重量%的总游离酸。

[0016] 该经萃取的金属羧酸盐可以通过用 25°C 下具有大于或等于 3.0 的介电常数的有机溶剂萃取金属羧酸盐制得。该极性溶剂导致改进的极性化合物的萃取,所述极性化合物

包括存在于粗金属羧酸盐中的游离酸。合适的有机溶剂的实例包括 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>醇、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>酮、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>酯、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>醚、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基卤化物、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基腈、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>二烷基亚砷及其组合。在另一实施方案中,该有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、二甲醚、二乙醚、1,4-二氧杂环己烷、四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷、乙腈、二甲亚砷及其组合。

[0017] 溶剂的介电常数由方程式中的  $\epsilon$  定义:

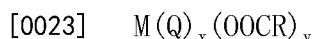
$$[0018] \quad F = (QQ') / (\epsilon r^2)$$

[0019] 其中 F 是溶剂中相距距离 r 的两个电荷 Q 与 Q' 之间的吸引力。许多溶剂的介电常数是公知的,并可以在例如 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 59 版, 第 E-55 至 E-62 页中找到。

[0020] 优选的溶剂具有大于或等于 3、或大于或等于 5、或大于或等于 7、或大于或等于 10、或大于或等于 12、或大于或等于 15、或大于或等于 17 的在 25°C 下的介电常数。在某些实施方案中,该溶剂具有至少 20 的在 25°C 下的介电常数。

[0021] 可以用作该经萃取的金属羧酸盐的前体的金属羧酸盐的非限制性实例包括饱和的、不饱和的、脂族的、芳族的或饱和的环状羧酸盐。羧酸根配体的实例包括但不限于乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、新戊酸根、己酸根、异丁基乙酸根、叔丁基乙酸根、辛酸根 (caprylate)、庚酸根、壬酸根、十一烷酸根、油酸根、辛酸根 (octoate)、棕榈酸根、肉豆蔻酸根、十七烷酸根、硬脂酸根、二十烷酸根和二十四烷酸根 (tercosanoate)。金属部分的非限制性实例包括选自 Al、Mg、Ca、Sr、Sn、Ti、V、Ba、Zn、Cd、Hg、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Li 和 Na 的来自元素周期表的金属。

[0022] 该金属羧酸盐可以通过下列通式表示:



[0024] 其中 M 是来自第 3 至 16 族和镧系与铷系的金属,或来自第 8 至 13 族的金属,或来自第 13 族的金属,其中以铝为一个具体例子;Q 是卤素、氢、羟基或氢氧根、烷基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、硅烷或磺酸根,R 是具有 1 至 100 个碳原子的烃基基团;并且 x 是 0 至 3 的整数,y 是 1 至 4 的整数,且 x 与 y 的和等于该金属的化合价。

[0025] 上式中的 R 可以相同或不同。R 的非限制性实例包括具有 2 至 100 个碳原子的烃基,其包括烷基、芳基、芳族、脂族、环状、饱和或不饱和的烃基。在某些实施方案中,R 是具有大于或等于 8 个碳原子、或大于或等于 12 个碳原子、或大于 14 个碳原子的烃基。在其它实施方案中,R 可以包含具有 17 至 90 个碳原子、或 17 至 72 个碳原子、或 17 至 54 个碳原子的烃基。在其它实施方案中,R 包含 6 至 30 个碳原子,或 8 至 24 个碳原子,或 16 至 18 个碳原子(例如棕榈基和硬脂基)。

[0026] 上式中 Q 的非限制性实例包括一个或多个、相同或不同的具有 1 至 30 个碳原子的含烃基团,如烷基、环烷基、芳基、烯基、芳烷基、芳基烯基或烷芳基、烷基硅烷、芳基硅烷、烷基胺、芳基胺、烷基磷化物、烷氧基。该含烃基团可以是直链的、支链的或甚至被取代的。Q 还可以是无机基团,如卤根、硫酸根或磷酸根。

[0027] 该金属羧酸盐可以包含铝羧酸盐,如单、二和三硬脂酸铝、辛酸铝、油酸铝和环己基丁酸铝。例如,该金属羧酸盐可以包含 (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COO)<sub>3</sub>Al, 三硬脂酸铝、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COO)<sub>2</sub>-Al-OH, 二硬脂酸铝和 / 或 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COO-Al(OH)<sub>2</sub>, 单硬脂酸铝。金属羧

酸盐的其它实例包括硬脂酸钛、硬脂酸锡、硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸硼和硬脂酸锶。

[0028] 该经萃取的金属羧酸盐可以作为该催化剂组合物的一部分使用和 / 或独立于该催化剂组合物直接引入到反应器中。例如, 该经萃取的金属羧酸盐与该催化剂组合物可以分开进料到反应器中。

[0029] 添加到该反应器系统中的经萃取的金属羧酸盐的量可取决于所用的催化剂体系, 以及反应器预调节(如反应器壁涂层以控制静电积聚)和本领域技术人员已知的其它因素, 如反应器的条件、温度和压力、混合装置的类型、待合并的组分的数量和甚至将该催化剂 / 连续性添加剂组合引入反应器的机理。在某些实施方案中, 经萃取的金属羧酸盐的量对给定时间下反应器中制得的聚合物的量的比可以为大约 0.5ppm 至大约 1000ppm, 或大约 1ppm 至大约 400ppm, 或大约 5ppm 至大约 50ppm。

[0030] 经萃取的金属羧酸盐可以以溶液形式或以浆料形式进料到聚合反应器中。例如, 经萃取的金属羧酸盐可以初始与矿物油掺混或合并, 形成可以进料到反应器的浆料。

[0031] 该经萃取的金属羧酸盐与该催化剂组合物可以共同注入反应器中。例如, 该催化剂可以是以液体形式未负载的, 如美国专利号 5,317,036 和 5,693,727 与欧洲公开 EP-A-0593083 中所述那样。液体形式的催化剂可以与经萃取的金属羧酸盐一起, 使用例如在 W097/46599 中所述注射方法进料到反应器中。

[0032] 在某些实施方案中, 催化剂化合物可以与经萃取的金属羧酸盐接触以制备该催化剂组合物。应理解的是, 接触也可以是指合并、共混、混合等等。

[0033] 该经萃取的金属羧酸盐可以以大约 0.1 至大约 25 重量 % 存在于该催化剂组合物中。在此范围内, 该经萃取的金属羧酸盐可以以该催化剂组合物总重量计的的大于或等于 0.5%、或大于或等于 1%、或大于或等于 2%、或大于或等于 3%、或大于或等于 4%、或大于或等于 5%、或大于或等于 6%、或大于或等于 7%、或大于或等于 8%、或大于或等于 9%、或大于或等于 10% 存在于该催化剂组合物中。同样在该范围内, 该经萃取的金属羧酸盐可以以该催化剂组合物总重量计的小于或等于 20%、或小于或等于 15%、或小于或等于 10% 的量存在于该催化剂组合物中。

[0034] 在某些实施方案中, 茂金属催化剂, 任选与另外的催化剂一起与该经萃取的金属羧酸盐合并、接触、共混和 / 或混合。该催化剂可以是负载的。实施方案可以包括形成催化剂, 如形成负载的催化剂, 并使该催化剂与该经萃取的金属羧酸盐接触。在某些实施方案中, 该负载的催化剂可以通过包括初湿含浸技术或用于在载体上沉积催化剂化合物的另一技术形成。

[0035] 在某些实施方案中, 负载的茂金属催化剂与经萃取的金属羧酸盐一起翻滚一段时间, 使得大部分的负载催化剂与经萃取的金属羧酸盐混合和 / 或显著接触。经萃取的金属羧酸盐还可以在引入反应器之前与助催化剂或活化剂, 如有机金属化合物, 如甲基铝氧烷或改性的甲基铝氧烷预混合。

[0036] 在某些实施方案中, 该催化剂组合物是负载的, 并可以是基本干燥、预成型和 / 或自由流动的。预成型的负载催化剂组合物与经萃取的金属羧酸盐接触。该经萃取的金属羧酸盐可以为溶液、乳液或浆料形式。其还可以是固体形式, 如自由流动粉末。在另一实施方案中, 经萃取的金属羧酸盐与负载的催化剂组合物, 例如负载的茂金属催化剂组合物, 在旋转式混合器, 如转鼓混合器中, 在氮气气氛下或在流化床混合工艺中接触。

[0037] 在某些实施方案中,茂金属催化剂与载体接触以形成负载的催化剂化合物。催化剂化合物的活化剂可以与单独的载体接触以形成负载的活化剂。该经萃取的金属羧酸盐可以随后与负载的催化剂化合物或负载的活化剂以任意次序混合,单独地混合,同时混合,或在混合单独负载的催化剂与活化剂之前仅与负载的催化剂或例如负载的活化剂之一混合。

[0038] 混合或接触技术可以包括任意机械混合手段,例如振摇、搅拌、翻滚和滚轧。可考虑的另一技术涉及使用流化,例如在其中循环气体提供该接触的流化床反应器容器中。

[0039] 附加的连续性添加剂 / 助剂

[0040] 除了上述的经萃取的金属羧酸盐之外,还可能合意的是使用一种或多种附加的连续性添加剂以便例如有助于调节该反应器中的静电水平。本文中所述的术语“连续性添加剂或助剂”和“防污剂”是指可用于气相或淤浆相聚合法中以减少或消除反应器结垢的化合物或化合物的混合物,如固体或液体,其中“结垢”可以表现为任意数量的现象,包括反应器壁的层离、堵塞入口和出口管线、形成大的附聚物或本领域中已知的其它形式的反应器混乱。出于本文中的目的,所述术语可以互换使用。该连续性添加剂可以用作该催化剂组合物的一部分或独立于该催化剂组合物直接引入到该反应器中。在某些实施方案中,该连续性添加剂负载在本文所述的负载的催化剂组合物的无机氧化物上。

[0041] 连续性添加剂的非限制性实例包括脂肪酸胺、酰胺-烃或乙氧基化-酰胺化合物,如在 W096/11961 中描述为“表面改性剂”的那些;羧酸酯(盐)化合物,如芳基-羧酸酯(盐)和长链烃羧酸酯(盐)和脂肪酸-金属络合物;醇、醚、硫酸酯(盐)化合物、金属氧化物和本领域已知的其它化合物。连续性添加剂的一些具体实例包括 1, 2-二醚有机化合物、氧化镁、ARMOSTAT310、ATMER163、ATMER AS-990 和其它甘油酯、乙氧基化胺(例如 N, N-双(2-羟乙基)十八烷基胺)、磺酸烷基酯和烷氧基化的脂肪酸酯;STADIS450 和 425、KEROSTAT CE4009 和 KEROSTAT CE5009;N-油烯基邻氨基苯甲酸铬盐、Medialan 酸和二叔丁基苯酚的钙盐;POLYFLO130、TOLAD511 ( $\alpha$ -烯烃-丙烯腈共聚物和聚合物型的多胺)、EDENOL D32、脱水山梨糖醇-单油酸酯、甘油单硬脂酸酯、甲苯甲酸甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二甲酯、三乙胺、3, 3-二苯基-3-(咪唑-1-基)-丙炔及类似化合物。在某些实施方案中,该附加的连续性添加剂是任选与该部分所述其它化合物一起的所述金属羧酸盐。

[0042] 任何前述的附加的连续性添加剂可以单独使用或组合作为一种附加的连续性添加剂使用。例如,经萃取的金属羧酸盐可以与含胺控制剂组合(例如经萃取的羧酸金属盐与任何属于 KEMAMINE(可获自 Chemtura Corporation) 或 ATMER(可获自 ICI Americas Inc.) 产品系列的系列成员)。例如,该经萃取的金属羧酸盐可以与抗静电剂组合,所述抗静电剂例如脂肪酸,如 KEMAMINE AS990/2 锌添加剂-一种乙氧基化硬脂胺与硬脂酸锌的共混物,或 KEMAMINE AS990/3-一种乙氧基化硬脂胺、硬脂酸锌和 3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸十八烷基酯的共混物。

[0043] 其它可用于本文中公开的实施方案的附加的连续性添加剂是本领域技术人员公知的。无论使用何种附加的连续性添加剂,应谨慎选择适当的附加连续性添加剂以避免向反应器中引入毒物。此外,在选择实施方案中,应该使用使静电荷符合所需范围所必需的最少量的附加连续性添加剂。

[0044] 该附加的连续性添加剂可以以两种或更多种上文列举的附加的连续性添加剂的组合或附加的连续性添加剂与经萃取的羧酸金属盐的组合的形式加入到反应器中。该附加



的连续性添加剂可以以溶液或浆料(如与矿物油的浆料)的形式添加到反应器,并可以以单独的进料流形式添加到反应器,或可以在添加到该反应器之前与其它进料合并。例如,该附加的连续性添加剂可以在将合并的催化剂-静电控制剂混合物进料到反应器之前与催化剂或催化剂浆料合并。

[0045] 在某些实施方案中,该附加的连续性添加剂可以基于聚合物生产速率以大约 0.05 至大约 200ppmw、或大约 2 至大约 100ppmw、或大约 2 至大约 50ppmw 的量加入到反应器中。在某些实施方案中,该附加的连续性添加剂可以基于聚合物生产速率以大约 2ppmw 或更大的量加入到反应器中。

[0046] 茂金属催化剂

[0047] 该催化剂组合物可以包括至少一种茂金属催化剂组分。本文中所述的术语“催化剂组合物”可以指催化剂,例如本文所述的茂金属催化剂和/或至少一种有时称为活化剂的助催化剂,与任选的组分,如载体、添加剂、连续性添加剂/助剂或清除剂。

[0048] 该茂金属催化剂或茂金属组分可以包括具有键合到至少一个第 3 族至第 12 族金属原子的一个或多个 Cp 配体(环戊二烯基和与环戊二烯基等瓣(isolobal)的配体)与键合到该至少一个金属原子的一个或多个离去基团的“半夹芯”(即至少一个配体)和“全夹芯”(即至少两个配体)化合物。在下文中,这些化合物将称为“茂金属”或“茂金属催化剂组分”。

[0049] 该一种或多种茂金属催化剂组分由式(I)表示:

[0050]  $Cp^A Cp^B MX_n$  (I)

[0051] 如在整个说明书和权利要求书中所述,该茂金属催化剂化合物的金属原子“M”在一种实施方案中可以选自第 3 至 12 族原子和镧系原子;在更特别的实施方案中选自第 4、5 和 6 族原子,并在更特别的实施方案中选自 Ti、Zr、Hf 原子,并在更特别的实施方案中为 Zr。键合金属原子“M”的基团使得下文在化学式和结构中描述的化合物是中性的,除非另行说明。该 Cp 配体与该金属原子 M 形成至少一个化学键以形成该“茂金属催化剂化合物”。该 Cp 配体不同于键合到该催化剂化合物上的离去基团之处在于它们并非对取代/夺取反应高度敏感。

[0052] 在某些实施方案中,M 如上所述;各 X 化学键合到 M 上;各 Cp 基团化学键合到 M 上;并且 n 为 0 或 1 至 4 的整数,或为 1,或为 2。

[0053] 式(I)中  $Cp^A$  与  $Cp^B$  代表的配体可以是相同或不同的环戊二烯基配体或与环戊二烯基等瓣的配体,它们任一或二者都可含有杂原子,且它们任一或二者可以被基团 R 取代。在一种实施方案中, $Cp^A$  与  $Cp^B$  独立地选自环戊二烯基、茛基、四氢茛基、茛基及各自的取代衍生物。

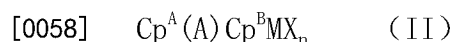
[0054] 独立地,式(I)的各  $Cp^A$  与  $Cp^B$  可以为未取代的或被取代基 R 的任一种或其组合取代。结构(I)中所用取代基 R 的非限制性实例包括氢基团、烃基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烷基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤根、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼烷基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、

氨基甲酰基、烷基 - 和二烷基 - 氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基及其组合。

[0055] 与式(i)相关的烷基取代基 R 的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苄基、苯基、甲基苯基和叔丁基苯基基团等,包括所有它们的异构体,例如叔丁基、异丙基等。其它可能的基团包括取代的烷基和芳基,例如氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苄基和烃基取代的有机准金属基团,包括三甲基甲硅烷基、三甲基甲锆烷基、甲基二乙基甲硅烷基等;和卤代烃基取代的有机准金属基团,包括三(三氟甲基)甲硅烷基、甲基双(二氟甲基)甲硅烷基、溴甲基二甲基甲锆烷基等;和二取代的硼基团,包括例如二甲基硼;和二取代的第 15 族基团,包括二甲基胺、二甲基膦、二苯基胺、甲基苯基膦,第 16 族基团,包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、甲基硫化物和乙基硫化物。其它取代基 R 包括烯烃,例如但不限于烯属不饱和取代基,包括乙烯基封端的配体,例如 3-丁烯基、2-丙烯基、5-己烯基等。在某些实施方案中,至少两个 R 基团,如两个相邻的 R 基团,相连以形成具有 3 至 30 个选自碳、氮、氧、磷、硅、锆、铝、硼及其组合的原子的环结构。同样地,取代基 R 基团如 1-丁基可以形成对元素 M 的键合缔合(bonding association)。

[0056] 式(I)中的各 X 独立地选自以下基团:卤离子、氢、烃基、低级烃基、取代烃基、杂烃基、烷基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤根、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼烷基、膦基、膦、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基 - 和二烷基 - 氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基及其组合。在某些实施方案中, X 可以选自 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>12</sub>烯基、C<sub>6</sub>至 C<sub>12</sub>芳基、C<sub>7</sub>至 C<sub>20</sub>烷基芳基、C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>至 C<sub>16</sub>芳氧基、C<sub>7</sub>至 C<sub>18</sub>烷基芳氧基、C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>氟烷基、C<sub>6</sub>至 C<sub>12</sub>氟芳基和 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>含杂原子烃及其取代的衍生物。在某些实施方案中, X 选自氢、卤离子、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>6</sub>烯基、C<sub>7</sub>至 C<sub>18</sub>烷基芳基、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>至 C<sub>14</sub>芳氧基、C<sub>7</sub>至 C<sub>16</sub>烷基芳氧基、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>烷基羧酸酯、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>氟代烷基羧酸酯、C<sub>6</sub>至 C<sub>12</sub>芳基羧酸酯、C<sub>7</sub>至 C<sub>18</sub>烷基芳基羧酸酯、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>氟烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>6</sub>氟烯基和 C<sub>7</sub>至 C<sub>18</sub>氟烷基芳基,在更特定的实施方案中;氢、氯、氟、甲基、苯基、苯氧基、苯酰氧基、甲苯磺酰基、氟甲基和氟苯基。在某些实施方案中, X 可以选自 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>12</sub>烯基、C<sub>6</sub>至 C<sub>12</sub>芳基、C<sub>7</sub>至 C<sub>20</sub>烷基芳基、取代的 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>烷基、取代的 C<sub>6</sub>至 C<sub>12</sub>芳基、取代的 C<sub>7</sub>至 C<sub>20</sub>烷基芳基和 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>含杂原子的烷基、C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>含杂原子的芳基和 C<sub>1</sub>至 C<sub>12</sub>含杂原子的烷基芳基。在某些实施方案中, X 选自氯、氟、C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>烷基、C<sub>2</sub>至 C<sub>6</sub>烯基、C<sub>7</sub>至 C<sub>18</sub>烷基芳基、卤代 C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub>烷基、卤代 C<sub>2</sub>至 C<sub>6</sub>烯基和卤代 C<sub>7</sub>至 C<sub>18</sub>烷基芳基。在某些实施方案中, X 选自氟、甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、氟甲基(单 -、二 - 和三氟甲基)和氟苯基(单 -、二 -、三 -、四 - 和五氟苯基)。

[0057] 该茂金属催化剂化合物和 / 或组分可以包括式(I)的那些,其中 Cp<sup>A</sup>和 Cp<sup>B</sup>通过至少一个桥联基团(A)彼此桥联,从而使得该结构由式(II)表示:



[0059] 式(II)表示的这些桥联的化合物称为“桥联茂金属”。Cp<sup>A</sup>、Cp<sup>B</sup>、M、X 和 n 如上对式(I)所定义;并且其中各 Cp 配体化学键合到 M 上,并且(A)化学键合到各 Cp 上。桥联基团(A)的非限制性实例包括二价烷基、二价低级烷基、二价取代烷基、二价杂烷基、二价烯基、

二价低级烯基、二价取代烯基、二价杂烯基、二价炔基、二价低级炔基、二价取代炔基、二价杂炔基、二价烷氧基、二价低级烷氧基、二价芳氧基、二价烷基硫基、二价低级烷基硫基、二价芳基硫基、二价芳基、二价取代芳基、二价杂芳基、二价芳烷基、二价亚芳烷基、二价烷芳基、二价亚烷芳基、二价卤代烷基、二价卤代烯基、二价卤代炔基、二价杂烷基、二价杂环、二价杂芳基、二价含杂原子的基团、二价烃基、二价低级烃基、二价取代烃基、二价杂烃基、二价甲硅烷基、二价硼烷基、二价磷基、二价磷、二价氨基、二价胺、二价醚、二价硫醚。桥联基团 A 的附加的非限制性实例包括含有至少一个第 13 至 16 族原子的二价烃基团,所述第 13 至 16 族原子例如但不限于碳、氧、氮、硅、铝、硼、镉和锡原子及其组合的至少一种;其中该杂原子还可以是被  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基或芳基取代以满足中性价态。该桥联基团(A)还可以含有如上对式(I)定义的包括卤素基团与铁的取代基团 R。桥联基团(A)的更特别的非限制性实例表示为  $C_1$  至  $C_6$  亚烷基、取代  $C_1$  至  $C_6$  亚烷基、氧、硫、 $R'_2C=$ 、 $R'_2Si=$ 、 $-Si(R')_2Si(R')_2-$ 、 $R'_2Ge=$ 、 $R'P=$  (其中“=”代表两个化学键),其中  $R'$  独立地选自氢、烃基、取代烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、烃基-取代的有机准金属、卤代烃基-取代的有机准金属、二取代的硼、二取代的第 15 族原子、取代的第 16 族原子和卤素基团;并且其中两个或更多个  $R'$  可以相连形成环或环系。在某些实施方案中,式(II)的桥联的茂金属催化剂组分具有两个或更多个桥联基团(A)。

[0060] 桥联基团(A)的其它非限制性实例包括亚甲基、亚乙基、乙叉基、丙叉基、异丙叉基,二苯基亚甲基、1,2-二甲基亚乙基、1,2-二苯基亚乙基、1,1,2,2-四甲基亚乙基、二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、甲基-乙基甲硅烷基、三氟甲基丁基甲硅烷基、双(三氟甲基)甲硅烷基、二(正丁基)甲硅烷基、二(正丙基)甲硅烷基、二(异丙基)甲硅烷基、二(正己基)甲硅烷基、二环己基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、环己基苯基甲硅烷基、叔丁基环己基甲硅烷基、二(叔丁基苯基)甲硅烷基、二(对甲苯基)甲硅烷基和其中 Si 原子被 Ge 或 C 原子替代的相应结构部分;二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、二甲基甲锆烷基和二乙基甲锆烷基。

[0061] 某些实施方案中,桥联基团(A)还可以是环状的,在一种更特定实施方案中包含例如 4 至 10、5 至 7 个环原子。该环原子可以选自上面提及的元素,在一特定实施方案中可以选自 B、C、Si、Ge、N 和 O 的一种或多种。可以作为桥联结构部分或其一部分存在的环结构的非限制性实例是环丁叉基、环戊叉基、环己叉基、环庚叉基、环辛叉基和其中一个或两个碳原子被 Si、Ge、N 和 O,特别是 Si 和 Ge 中的至少一种替代的相应环。环与 Cp 基团之间的键合布置可以是顺式、反式或其组合。

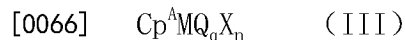
[0062] 该环状桥联基团(A)可以是饱和或不饱和的和/或带有一个或多个取代基和/或稠合到一个或多个其它环结构上。如果存在的话,在一种实施方案中,该一个或多个取代基选自烃基(例如烷基,如甲基)和卤素(例如 F、Cl)。上述环状桥联结构部分可任选稠合到其上的该一个或多个 Cp 基团可以是饱和或不饱和的,并选自具有 4 至 10、更特别为 5、6 或 7 个环元(在特定实施方案中选自 C、N、O 和 S)的那些,例如环戊基、环己基和苯基。此外,这些环结构本身可以是稠合的,例如在萘基的情况下。此外,这些(任选稠合的)环结构可以带有一个或多个取代基。这些取代基的例示性、非限制性的实例是烃基(特别是烷基)和卤素原子。

[0063] 式(I)和(II)的配体  $Cp^A$  和  $Cp^B$  在一种实施方案中彼此不同,在另一实施方案中

是相同的。

[0064] 在再一方面,该茂金属催化剂组分包括单配体茂金属化合物(例如单环戊二烯基催化剂组分),例如描述在例如 W093/08221 中的那些,该文献经此引用并入本文。

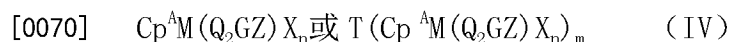
[0065] 在再一方面,该至少一种茂金属催化剂组分是式(III)所表示的未桥联的“半夹芯”茂金属:



[0067] 其中  $\text{Cp}^A$  如对(I)中的  $\text{Cp}$  基团所定义,并且是键合到 M 上的配体;各 Q 独立地键合到 M 上;Q 在一种实施方案中也键合到  $\text{Cp}^A$  上;X 是如上文在(I)中所述的离去基团;n 为 0 至 3,并且在一种实施方案中为 1 或 2;q 为 0 至 3,并且在一种实施方案中为 1 或 2。在一种实施方案中, $\text{Cp}^A$  选自环戊二烯基、茛基、四氢茛基、茛基、其取代形式及其组合。

[0068] 在式(III)中,Q 选自  $\text{ROO}^-$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{R(O)}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CR}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_2-$ 、 $-\text{CR}_3-$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}_3-$ 、 $-\text{PR}_2-$ 、 $-\text{H}$  和取代与未取代的芳基,其中 R 选自烷基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烷基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤根、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼烷基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基-和二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰基氨基及其组合。或者,R 选自  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  芳基、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷基胺、 $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  烷基芳基胺、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷氧基、 $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  芳氧基等。Q 的非限制性实例包括  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{12}$  氨基甲酸根、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{12}$  羧酸根(例如新戊酸根)、 $\text{C}_2$  至  $\text{C}_{20}$  烯丙基(allyl)和  $\text{C}_2$  至  $\text{C}_{20}$  杂烯丙基结构部分。

[0069] 以另一种方式描述,上面的“半夹芯”茂金属可以如式(II)中所述,例如描述在例如 US6,069,213 中:



[0071] 其中 M、 $\text{Cp}^A$ 、X 和 n 如上定义;

[0072]  $\text{Q}_2\text{GZ}$  形成多齿配体单元(例如新戊酸根),其中 Q 基团的至少一个与 M 形成键,并且定义满足各个 Q 独立地选自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CR}_2-$  和  $-\text{S}-$ ;G 是碳或硅;且 Z 选自 R、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{CR}_3$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}_3$ 、 $-\text{PR}_2$  和 氢,条件是当 Q 是  $-\text{NR}-$  时,那么 Z 选自  $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}_3$ 、 $-\text{PR}_2$ ;并且条件是通过 Z 满足 Q 的中性价态;并且其中各个 R 独立地选自烷基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烷基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤根、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼烷基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基-和二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰基氨基及其组合。

[0073] 在某些实施方案中,R 选自  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{10}$  含杂原子的基团、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{10}$  烷基、 $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  芳基、 $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  烷基芳基、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{10}$  烷氧基和  $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  芳氧基;n 是 1 或 2;T 是选自以下的桥联基团: $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{10}$  亚烷基、 $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  亚芳基和  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{10}$  含杂原子的基团,和  $\text{C}_6$  至  $\text{C}_{12}$  杂环基团;其

中各个 T 基团桥联相邻的“ $Cp^A M(Q_2GZ)X_n$ ”基团,并化学键合到该  $Cp^A$ 基团上;并且 m 是 1 至 7 或 2 至 6 的整数。

[0074] A 如上文对于结构(II)中的(A)所述,在一种实施方案中可以选自化学键、-O-、-S-、 $-SO_2-$ 、-NR-、 $=SiR_2$ 、 $=GeR_2$ 、 $=SnR_2$ 、 $-R_2SiSiR_2-$ 、RP=、 $C_1$ 至  $C_{12}$ 亚烷基、取代的  $C_1$ 至  $C_{12}$ 亚烷基、二价  $C_4$ 至  $C_{12}$ 环状烃和取代与未取代的芳基;并在更特定的实施方案中选自  $C_5$ 至  $C_8$ 环状烃、 $-CH_2CH_2-$ 、 $=CR_2$ 和  $=SiR_2$ ;其中在一种实施方案中 R 选自烷基、环烷基、芳基、烷氧基、氟烷基和含杂原子的烃;在更特定的实施方案中 R 选自  $C_1$ 至  $C_6$ 烷基、取代苯基、苯基和  $C_1$ 至  $C_6$ 烷氧基;在再更特定的实施方案中 R 选自甲氧基、甲基、苯氧基和苯基;其中在再另外的实施方案中 A 可以不存在,在此情况下各  $R^*$ 如对  $R^1$ - $R^{13}$ 所定义;各 X 如上文在(I)中所述;n 是 0 至 4 的整数,并在另一实施方案中为 1 至 3,在再另外的实施方案中为 1 或 2;并且  $R^1$ 至  $R^{13}$ 独立地选自氢基团、烃基、低级烃基、取代烃基、杂烃基、烷基、低级烷基、取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤根、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团,甲硅烷基、硼烷基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基-和二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰基氨基。尽管  $R^{13}$ 在一种实施方案中也可以独立地选自  $C_1$ 至  $C_{12}$ 烷基、 $C_2$ 至  $C_{12}$ 烯基、 $C_6$ 至  $C_{12}$ 芳基、 $C_7$ 至  $C_{20}$ 烷基芳基、 $C_1$ 至  $C_{12}$ 烷氧基、 $C_1$ 至  $C_{12}$ 氟烷基、 $C_6$ 至  $C_{12}$ 氟芳基和  $C_1$ 至  $C_{12}$ 含杂原子的烃以及其取代衍生物;在更特定实施方案中选自氢基团、氟基团、氯基团、溴基团、 $C_1$ 至  $C_6$ 烷基、 $C_2$ 至  $C_6$ 烯基、 $C_7$ 至  $C_{18}$ 烷基芳基、 $C_1$ 至  $C_6$ 氟烷基、 $C_2$ 至  $C_6$ 氟烯基、 $C_7$ 至  $C_{18}$ 氟烷基芳基;在再更特定的实施方案中选自氢基团、氟基团、氯基团、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、苯基、2,6-二甲基苯基和 4-叔丁基苯基;其中相邻的 R 基团可以形成饱和的、部分饱和的或完全饱和的环。

[0075] 可以考虑的是,上述茂金属催化剂组分包括它们的结构异构体或光学异构体或对映异构体(外消旋混合物),并在一种实施方案中可以是纯的对映体。

[0076] 如本文所用,具有外消旋和/或内消旋异构体的单一、桥联的、不对称取代的茂金属催化剂组分本身并不构成至少两种不同的桥联的茂金属催化剂组分。

[0077] 在本文中也称作“茂金属催化剂组分”的该“茂金属催化剂化合物”可以包含本文所述的任意“实施方案”的任意组合。

[0078] 其它合适的茂金属包括但不限于美国专利号 7,179,876、7,169,864、7,157,531、7,129,302、6,995,109、6,958,306、6,884,748、6,689,847、6,309,997、6,265,338、美国专利申请公开号 2007/0055028 和美国专利申请公开号 2006/019925 以及公开的 PCT 申请号 W097/22635、W000/699/22、W001/30860、W001/30861、W002/46246、W002/50088、W004/026921、W006/019494 和 W02010/039948 中描述的那些。

[0079] 常规催化剂与混合催化剂

[0080] 该催化剂组合物可以包括一种或多种如上所述的茂金属催化剂和/或其它常规聚烯烃催化剂,以及下文所述的含有第 15 族原子的催化剂。

[0081] “含有第 15 族原子”的催化剂或“含第 15 族”的催化剂可以包括第 3 至 12 族金属原子的配合物,其中该金属原子是 2 至 8 配位的,所述一个或多个配位结构部分包括至少两

个第 15 族原子和最多 4 个第 15 族原子。例如,含第 15 族的催化剂组分可以是第 4 族金属与 1 至 4 个配体的配合物,使得第 4 族金属是至少 2 配位的,该一个或多个配位结构部分包括至少两个氮。代表性的含第 15 族化合物公开在例如 W099/01460、EPA10893454、美国专利号 5,318,935、5,889,128、6,333,389B2 和 6,271,325B1 中。

[0082] 在一种实施方案中,该含第 15 族的催化剂组分可以包括第 4 族亚氨基-酚配合物、第 4 族双(酰胺)配合物和第 4 族吡啶基-酰胺配合物,其在任意程度上对于烯烃聚合是活性的。在一种可能的实施方案中,该含第 15 族的催化剂组分可以包括双酰胺化合物,如  $[(2,3,4,5,6\text{Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  (来自 Boulder Chemical)。

[0083] 催化剂化合物的活化剂和活化方法

[0084] 该催化剂组合物的实施方案可以进一步包含活化剂。本文中所述的“活化剂”在广义上定义为提高过渡金属化合物低聚或聚合不饱和单体如烯烃的速率的试剂的任意组合。

[0085] 在某些实施方案中,该活化剂是路易斯碱,如二乙醚、二甲醚、乙醇或甲醇。可以使用的其它活化剂包括 W098/07515 中描述的那些,如三(2,2',2"-九氟联苯基)氟铝酸盐。

[0086] 可以使用活化剂的组合。例如,可以组合使用铝氧烷和离子化活化剂,参见例如 EP-B10573120、W094/07928 和 W095/14044 以及美国专利号 5,153,157 和 5,453,410。W098/09996 描述了用高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐,包括它们的水合物,活化茂金属催化剂化合物。W098/30602 和 W098/30603 描述了使用锂(2,2'-双苯基-二-三甲基硅酸盐).4THF 作为茂金属催化剂化合物的活化剂。W099/18135 描述了使用有机基-硼-铝活化剂。EP-B1-0781299 描述了与非配位相容性阴离子组合使用硅正离子盐。W02007/024773 提出使用活化剂载体,其可包含化学处理过的固体氧化物、粘土矿物、硅酸盐矿物或其任意组合。同样,为了使中性茂金属催化剂化合物或前体转化为能够聚合烯烃的茂金属阳离子,如使用辐射(参见 EP-B1-0615981)、电化学氧化等的活化方法也被考虑作为活化方法。用于活化茂金属催化剂化合物的其它活化剂或方法描述在例如美国专利号 5,849,852、5,859,653 和 5,869,723 以及 PCT W098/32775 中。

[0087] 在某些实施方案中,铝氧烷可在催化剂组合物中用作活化剂。铝氧烷一般是含有  $-\text{Al}(\text{R})-\text{O}-$  亚单元的低聚化合物,其中 R 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适于作为催化剂活化剂,特别是当可提取配体是卤根时。也可使用不同的铝氧烷与改性铝氧烷的混合物。进一步描述参见美国专利号 4,665,208、4,952,540、5,041,584、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031 和 EP0561476A1、EP0279586B1、EP0516476A、EP0594218A1 以及 W094/10180。

[0088] 铝氧烷可以通过相应的三烷基铝化合物的水解制得。MMAO 可以通过三甲基铝与更高级的三烷基铝,如三异丁基铝的水解制得。MMAO 一般在脂族溶剂中更可溶,并在储存过程中更稳定。存在多种制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法,其非限制性实例描述在例如美国专利号 4,665,208、4,952,540、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,308,815、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031、5,391,793、5,391,529、5,693,838、5,731,253、5,731,451、5,744,656、5,847,177、5,854,166、5,856,256 和 5,939,346 与欧洲公开 EP-A-0561476、

EP-B1-0279586、EP-A-0594-218 和 EP-B1-0586665、W094/10180 和 W099/15534 中。在一种实施方案中,可以使用目测澄清的甲基铝氧烷。混浊或胶凝的铝氧烷可以过滤以制备澄清溶液,或可以由混浊溶液滗析澄清铝氧烷。另一种铝氧烷是改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂 3A 类型(可以以商品名改性甲基铝氧烷 3A 类型购自 Akzo Chemicals, Inc., 公开在美国专利号 5,041,584 中)。

[0089] 在某些实施方案中,可以使用离子化或化学计量的活化剂,中性或离子型的,如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤代杂硼烷阴离子(参见例如 W098/43983)、硼酸(参见例如美国专利号 5,942,459)或其组合。该中性或离子活化剂可以单独使用,或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂组合使用。

[0090] 中性化学计量的活化剂的实例可以包括三取代的硼、碲、铝、镓和铟或其混合物。所述三个取代基可以各自独立地选自烷基、烯基、卤素、取代烷基、芳基、芳基卤、烷氧基和卤根。在实施方案中,所述三个取代基可以独立地选自卤素、单环或多环(包括卤素取代的)芳基、烷基和烯基化合物及其混合物;在一类实施方案中为具有 1 至 20 个碳原子的烯基、具有 1 至 20 个碳原子的烷基、具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基和具有 3 至 20 个碳原子的芳基(包括取代芳基)。或者,所述三个基团是具有 1 至 4 个碳原子的烷基、苯基、萘基或其混合物。在其它实施方案中,所述三个基团是卤代的,在一种实施方案中是氟代的芳基基团。在另外其它示范性实施方案中,该中性化学计量的活化剂是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

[0091] 离子型化学计量的活化剂化合物可以含有活性质子,或与该离子化化合物的剩余离子缔合,但未与之配位,或仅松散配位的某些其它阳离子。此类化合物及类似化合物描述在例如欧洲公开 EP-A-0570982、EP-A-0520732、EP-A-0495375、EP-B1-0500944、EP-A-0277003 和 EP-A-0277004, 以及美国专利号 5,153,157、5,198,401、5,066,741、5,206,197、5,241,025、5,384,299 和 5,502,124 中。

[0092] 负载催化剂化合物 / 活化剂的方法

[0093] 上述催化剂化合物可以使用本领域公知或下文描述的负载方法之一与一种或多种载体组合。例如,该催化剂化合物可以以负载形式使用,如沉积在载体上、与载体接触或结合在载体内、吸附或吸收在载体中或在载体上。

[0094] 本文中所述的术语“载体”指的是包含第 2、3、4、5、13 和 14 族的氧化物和氯化物的化合物。合适的载体包括例如氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆、蒙脱石、页硅酸盐、氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化硅-铬、氧化硅-氧化钛、氯化镁、石墨、氧化镁、氧化钛、氧化锆、蒙脱石和页硅酸盐。

[0095] 该载体可以具有大约 0.1 至大约 50  $\mu\text{m}$ 、或大约 1 至大约 40  $\mu\text{m}$ 、或大约 5 至大约 40  $\mu\text{m}$  的平均粒子尺寸。

[0096] 该载体可以具有大约 10 至大约 1000  $\text{\AA}$ 、或大约 50 至大约 500  $\text{\AA}$ 、或 75 至大约 350  $\text{\AA}$  的平均孔尺寸。在某些实施方案中,该载体的平均孔尺寸为大约 1 至大约 50  $\mu\text{m}$ 。

[0097] 该载体可以具有大约 10 至大约 700 平方米 / 克、或大约 50 至大约 500 平方米 / 克、或大约 100 至大约 400 平方米 / 克的表面积。

[0098] 该载体可以具有大约 0.1 至大约 4.0cc/g、或大约 0.5 至大约 3.5cc/g、或大约 0.8 至大约 3.0cc/g 的孔体积。

[0099] 该载体可以具有大约 1 至大约 500  $\mu\text{m}$ 、或大约 10 至大约 200  $\mu\text{m}$ 、或大约 5 至大约 100  $\mu\text{m}$  的平均粒子尺寸。

[0100] 该载体,如无机氧化物,可以具有大约 10 至大约 700 平方米/克的表面积,大约 0.1 至大约 4.0cc/g 的孔体积和大约 1 至大约 500  $\mu\text{m}$  的平均粒子尺寸。或者,该载体可以具有大约 50 至大约 500 平方米/克的表面积,大约 0.5 至大约 3.5cc/g 的孔体积和大约 10 至大约 200  $\mu\text{m}$  的平均粒子尺寸。在某些实施方案中,该载体的表面积为大约 100 至大约 400 平方米/克,并且该载体具有大约 0.8 至大约 3.0cc/g 的孔体积和大约 5 至大约 100  $\mu\text{m}$  的平均粒子尺寸。

[0101] 该催化剂化合物可以与活化剂一起负载在同一或分开的载体上,或者该活化剂可以以未负载形式使用,或可以沉积在不同于负载的催化剂化合物的载体上。

[0102] 在本领域中存在用于负载聚合催化剂化合物的多种其它方法。例如,该催化剂化合物可以如例如美国专利号 5,473,202 与 5,770,755 中所述那样含有聚合物键合配体;该催化剂可以如例如美国专利号 5,648,310 中所述那样喷雾干燥;与催化剂一起使用的载体可以如欧洲公开 EP-A-0802203 中所述那样官能化,或如美国专利号 5,688,880 中所述那样选择至少一种取代基或离去基团。

[0103] 在某些实施方案中,初湿含浸法可用于将该催化剂化合物与所述一种或多种载体材料结合。与用于催化剂制备的其它技术相比,初湿含浸法可以获得具有提高的催化剂生产率的催化剂组合物。

[0104] 初湿含浸法可以包括将催化剂组合物的一种或多种组分(例如该催化剂化合物、该活化剂等)溶解在溶剂中。所述一种或多种催化剂组分的混合物的体积可以取决于要制备的特定催化剂组合物而变化。为了用所述一种或多种催化剂组分浸渍该载体,根据本发明的实施方案可将该混合物随后与该载体合并。浸渍中的特别的重要因素是该载体的孔体积。特别地,所述一种或多种催化剂组分的混合物的体积应足以充满该载体的孔体积,而不会形成该混合物与该载体的浆料。在一种实施方案中,该混合物的体积不超过该载体孔体积的大约 120%,或不超过该载体孔体积的大约 110%,或不超过该载体孔体积的大约 105%。在某些实施方案中,该混合物的体积基本上与该载体的孔体积相同。

[0105] 该溶剂可以随后从该载体的经浸渍的孔隙中除去。例如,可以通过加热和/或通过真空从载体中除去该溶剂。在某些实施方案中,用于真空的正压力可以通过惰性气体如氮气引起。应理解的是,应当控制经浸渍载体的加热以减少和/或防止催化剂粒子的不合意的附聚和/或可以使用的任何活化剂的交联。

[0106] 在初湿含浸法中使用的溶剂可以包括例如其中该茂金属催化剂和/或该活化剂至少部分可溶的溶剂。合适的溶剂的非限制性实例包括芳族烃、卤代芳族烃、醚、环醚或酯。合适的溶剂的具体实例可以包括 THF(四氢呋喃)、二氯甲烷、戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、苯、甲苯、二乙醚、二-正丁基醚、1,4-二氧杂环己烷及其组合。

[0107] 聚合方法

[0108] 聚合方法的实施方案可以包括在茂金属催化剂化合物和经萃取的金属羧酸盐的存在下聚合烯烃。聚合方法可以包括溶液法、气相法、淤浆相法、高压法或其组合。在示例性实施方案中,提供其中至少一种为乙烯或丙烯的一种或多种烯烃的气相或淤浆相聚合。

[0109] 上述催化剂和催化剂组合物可以适用于在宽范围的温度与压力下的任何预聚合



和 / 或聚合方法。该温度例如可以为大约 60℃ 至大约 280℃、或大约 50℃ 至大约 200℃、或大约 60℃ 至大约 120℃、或大约 70℃ 至大约 100℃、或大约 80℃ 至大约 95℃，其中合意的温度范围可以包括本文所述的任何上限与任何下限的任意组合。

[0110] 用于该聚合方法的所述一种或多种烯烃单体可以具有 2 至 30 个碳原子、或 2 至 12 个碳原子、或 2 至 8 个碳原子。例如，该聚合方法可以使用两种或更多种烯烃或共聚单体，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等。

[0111] 乙烯的共聚物可以在该聚合方法中制备，其中乙烯与具有 4 至 15 个碳原子、或 4 至 12 个碳原子、或 4 至 8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚单体聚合。

[0112] 通常在气相聚合方法中应用连续循环，其中在反应器系统的循环的一部分中，循环气流(另外也称为再循环流或流化介质)在该反应器中被聚合反应的热量加热。该热量在该循环的另一部分中通过在该反应器外部的冷却系统从再循环组合物中移除。通常，在用于制备聚合物的气体流化床法中，含有一种或多种单体的气态料流在反应性条件下在催化剂的存在下连续循环通过流化床。该气态料流从流化床中取出并再循环回到该反应器中。同时，从该反应器中取出聚合物产物，并加入新鲜的单体以替代已聚合的单体。参见例如美国专利号 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。

[0113] 气相法中的反应器压力可以例如从大约大气压至大约 600psig、或大约 100psig (690kPa)至大约 500psig(3448kPa)、或大约 200psig(1379kPa)至大约 400psig(2759kPa)、或大约 250psig (1724kPa) 至大约 350psig (2414kPa) 变化。

[0114] 气相法中的反应器温度可以例如从大约 30℃ 至大约 120℃、或大约 60℃ 至大约 115℃、或大约 70℃ 至大约 110℃、或大约 70℃ 至大约 95℃ 变化。

[0115] 考虑的其它气相法包括美国专利号 5,627,242、5,665,818 和 5,677,375、以及欧洲公开 EP-A-0794200、EP-A-0802202、EP-A20891990 和 EP-B-634421 中描述的那些。

[0116] 淤浆聚合法一般使用大约 1 个至大约 50 个大气压且甚至更大的压力和 0℃ 至大约 120℃ 的温度。在淤浆聚合中，在液体聚合稀释剂介质(乙烯和共聚单体和经常的氢气与催化剂一起加入到其中)中形成固体、颗粒状聚合物的悬浮液。包括稀释剂的悬浮液间歇或连续地从该反应器中取出，其中挥发性组分与聚合物分离并任选在蒸馏后再循环到该反应器中。聚合介质中使用的液体稀释剂通常是具有 3 至 7 个碳原子的烷烃，优选支链烷烃。使用的介质应当在聚合的条件下为液体并相对惰性。当使用丙烷介质时，该方法必须在反应稀释剂临界温度与压力以上运行。在一种实施方案中，使用己烷或异丁烷介质。溶液和淤浆相聚合法的实例包括描述在美国专利号 3,248,179、4,613,484、4,271,060、5,001,205、5,236,998 和 5,589,555 中的那些。

[0117] 聚合物产品

[0118] 通过本文所述的方法制得的聚合物可用于多种产品和最终用途应用中。制得的聚合物可以包括但不限于线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和高密度聚乙烯。

[0119] 该聚合物可以具有例如大约 0.86g/cm<sup>3</sup> 至大约 0.97g/cm<sup>3</sup>、或大约 0.88g/cm<sup>3</sup> 至大约 0.965g/cm<sup>3</sup>、或大约 0.900g/cm<sup>3</sup> 至大约 0.96g/cm<sup>3</sup> 的密度。

[0120] 该聚合物可以具有例如大于 1.5 至大约 15、或大于 2 至大约 10、或大于大约 2.2 至小于大约 8 的分子量分布(重均分子量对数均分子量 (Mw/Mn))。

[0121] 该聚合物可以具有例如 0.01dg/min 至 1000dg/min、或大约 0.01dg/min 至大约 100dg/min、或大约 0.1dg/min 至大约 100dg/min 的通过 ASTM-D-1238-E (190/2.16) 测得的熔体指数(MI) 或(I2)。

[0122] 该聚合物可以具有例如 5 至 300、或大约 10 至小于 250、或 15 至 200、或 20 至 180 的熔体指数比(I21/I2) (I21 通过 ASTM-D-1238-F, [190/21.6] 测得)。

[0123] 通过本文中公开的方法制得的聚合物和此类聚合物与其它聚合物的共混物可用于这样的成型操作,如薄膜、管材、片材和纤维挤出与共挤出,以及吹塑、注塑和旋转成型。

## 具体实施方式

### [0124] 实施例

[0125] 提出下列实施例以便向本领域技术人员提供如何制备与使用本发明的化合物的完整公开与描述,而不意于限制发明人认为是他们的发明的范围。

[0126] 下列催化剂化合物与连续性添加剂用于实施例中。

### [0127] 连续性添加剂 1

[0128] 连续性添加剂 1 (“CA-1”) 是羟乙基硬脂胺(25-50 重量%) 和金属羧酸盐(50-75 重量%)的混合物。该金属羧酸盐是硬脂酸铝,可获自 Chemtura Corporation, Memphis, TN。该硬脂酸铝的灰分含量为大约 11-12 重量%,含水量为大约 0.5 重量%,游离脂肪酸含量为大约 3-4 重量%。CA-1 以矿物油中浆料形式使用。

### [0129] 连续性添加剂 2

[0130] 连续性添加剂 2 (“CA-2”) 是通过用丙酮萃取制备的金属羧酸盐。通过用搅拌合并该硬脂酸铝与丙酮来用丙酮萃取该硬脂酸铝。丙酮在 25°C 下测量的介电常数为 20.70。丙酮对硬脂酸铝的重量比为大约 6:1。在合并后,随即除去丙酮,将经萃取的硬脂酸铝干燥、过筛并称量以确定经萃取除去材料的量。在该萃取中,经萃取除去 3-4 重量%的可溶物。CA-2 以矿物油中浆料形式使用。

### [0131] 连续性添加剂 3

[0132] 连续性添加剂 3 (“CA-3”) 是通过用甲醇萃取制备的金属羧酸盐。通过用搅拌合并该硬脂酸铝与甲醇来用甲醇萃取该硬脂酸铝。甲醇在 25°C 下的介电常数为 32.63。甲醇对硬脂酸铝的重量比为大约 6:1。在合并后,随即除去甲醇,将经萃取的硬脂酸铝干燥、过筛并称量以确定经萃取除去材料的量。在该萃取中,经萃取除去 4-6 重量%的可溶物。CA-3 以矿物油中浆料形式使用。

### [0133] 催化剂 A

[0134] 催化剂 A 中的茂金属催化剂化合物是可获自 Boulder Scientific Company, 美国的双(正丙基-环戊二烯基)二甲基铪((正丙基 Cp)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub>) 茂金属。该催化剂化合物负载在 875°C 下空气中脱水的具有大约 0.4 重量%的水烧失量(LOI)的 ES757 级二氧化硅上。通过测定在大约 1000°C 温度下加热并保持大约 22 小时的载体材料的重量损失来测量 LOI。该 ES757 二氧化硅具有 25 微米的平均粒子尺寸,并可获自 PQ Corporation。

[0135] 上述茂金属类型催化剂的制备中的第一步骤包括形成前体溶液。将 2.21lbs (1 千克) 的经鼓泡并干燥的甲苯加入到搅拌的反应器中,随后加入 2.34lbs (1.06 千克) 在甲苯中的 30 重量%的甲基铝氧烷(MAO) (可获自 Albemarle, Baton Rouge, LA)。将 0.205lbs

(93 克)24.7 重量 % 的 (正丙基 Cp)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> 催化剂化合物的甲苯溶液与 0.221bs (0.1 千克) 附加的甲苯引入到该反应器中。该前体溶液随后在 21.1°C 下搅拌一小时。

[0136] 在搅拌上述前体溶液的同时,将 1.871bs (0.85 千克) 875°C 脱水的二氧化硅载体缓慢地添加到该前体溶液中并且混合物在 21.1°C 下搅拌。反应器内容物随后混合 60 分钟,同时加热至 75°C。随后施加真空并将聚合催化剂混合物干燥为自由流动的粉末。最终的聚合催化剂重量为 2.651bs (1.2 千克) 并具有 0.8 的 Zr 重量 % 和 12.0 的 Al 重量 %。

[0137] 催化剂 B

[0138] 催化剂 B 是已经与作为催化剂组合物的一部分的硬脂酸铝一起配制的桥联的、大体积配体茂金属催化剂化合物。所用桥联的大体积配体茂金属类型催化剂化合物是可获得自 Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA 的二甲基甲硅烷基-双(四氢茛基)二氯化锆 (Me<sub>2</sub>Si(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) 茂金属。该 Me<sub>2</sub>Si(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 催化剂化合物负载在 600°C 下脱水的具有大约 1.0 重量 % 的水烧失量 (LOI) 的 Crosfield ES-70 级二氧化硅上。通过测定在大约 1000°C 温度下加热并保持大约 22 小时的载体材料的重量损失来测量 LOI。该 Crosfield ES-70 级二氧化硅具有 40 微米的平均粒子尺寸,并可获自 Crosfield Limited, Warrington, 英国。

[0139] 上述负载的大体积配体茂金属类型催化剂的制备中的第一步骤包括形成前体溶液。4601bs (209 千克) 的经鼓泡并干燥的甲苯加入到搅拌的反应器中,随后加入 10601bs (482 千克) 在甲苯中的 30 重量 % 的甲基铝氧烷 (MAO) (可获得自 Albemarle, Baton Rouge, LA)。将 9471bs (430 克) 2 重量 % 的 Me<sub>2</sub>Si(H<sub>4</sub>Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 催化剂化合物的甲苯溶液与 6001bs (272 千克) 附加的甲苯引入到该反应器中。该前体溶液随后在 80° F 至 100° F (26.7°C 至 37.8°C) 下搅拌一小时。

[0140] 在搅拌上述前体溶液的同时,将 8501bs (386 千克) 600°C Crosfield 脱水的二氧化硅载体缓慢地添加到该前体溶液中并且混合物在 80° F 至 100° F (26.7°C 至 37.8°C) 下搅拌 30 分钟。在 30 分钟的搅拌混合物结束时,将 2401bs (109 千克) 10 重量 % 可以作为 Kemamine AS-990 获自 Witco Corporation, Memphis, TN 的 N, N- 双(2-羟乙基)十八烷基胺 (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>) 的甲苯溶液与附加的 1101bs (50 千克) 甲苯冲洗剂一起加入,将该反应器内容物随后混合 30 分钟,同时加热至 175° F (79°C)。30 分钟后,施加真空并将聚合催化剂混合物在 175° F (79°C) 下干燥大约 15 小时成为自由流动的粉末。最终的聚合催化剂重量为 12001bs (544 千克) 并具有 0.35 的 Zr 重量 % 和 12.0 的 Al 重量 %。

[0141] 催化剂 C

[0142] 将 1 千克如上所述制备的催化剂 B 样品称重加入到惰性气氛下的 3 升玻璃烧瓶中。40 克 CA-1 在真空下在 85°C 下干燥并加入到烧瓶中,内容物在室温下翻滚 / 混合 20 分钟。CA-1 表现为均匀分散在整个催化剂粒子中。

[0143] 催化剂 D

[0144] 催化剂 D 是已经与作为催化剂组合物的一部分的经萃取的硬脂酸铝一起配制的桥联的、大体积配体茂金属类型催化剂化合物。将 1 千克如上所述制备的催化剂 B 样品称重加入到惰性气氛下的 3 升玻璃烧瓶中。如上所述制备的 40 克 CA-2 在真空下在 85°C 下干燥并加入到烧瓶中,内容物在室温下翻滚 / 混合 20 分钟。CA-2 表现为均匀分散在整个催化剂粒子中。

**[0145] 催化剂 E**

[0146] 催化剂 E 中使用的茂金属催化剂化合物是可获自 Boulder Scientific Company, 美国的双(正丙基-环戊二烯基)二甲基钪。该催化剂化合物用初湿含浸法沉积在载体上。该催化剂化合物沉积在 875°C 下脱水的 ES757 级二氧化硅上。ES757 级二氧化硅具有 25 微米的平均粒子尺寸,并可获自 PQ Corporation, 美国。

[0147] 上述茂金属类型催化剂的制备中的第一步骤包括形成前体溶液。在氮气干燥箱中,将 0.241bs (10.88 克)的双(正丙基-环戊二烯基)二甲基钪加入到 30 重量%的甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液(可获自 Albemarle Corporation, 美国)中。前体溶液随后在环境温度下搅拌一小时。接着,将 0.8821bs (400 克)的在 875°C 下脱水的 ES757 二氧化硅倾倒入 KitchenAid 混合机的不锈钢混合碗中。连接金属丝制搅打器,将二氧化硅在最低设定下搅拌。在搅拌二氧化硅的同时,经 45 分钟的时间将上述前体溶液缓慢添加到该二氧化硅中。在添加后,催化剂混合物在环境温度下附加搅拌一小时。将该催化剂混合物随后分装到两个 500 毫升梨形烧瓶中。烧瓶连接到旋转蒸发器,催化剂在 70°C 下在真空下干燥。

**[0148] 催化剂 F**

[0149] 催化剂 F 中使用的茂金属催化剂化合物是可获自 Boulder Scientific Company, 美国的双(正丙基-环戊二烯基)二甲基钪。该催化剂化合物用初湿含浸法沉积在载体上。该茂金属类型催化剂使用类似于上文对催化剂 E 描述的制得。但是,不是将催化剂化合物沉积在 ES757 二氧化硅上,该催化剂化合物负载在 600°C 下脱水的 948 级二氧化硅上。该 948 级二氧化硅具有 55 微米的平均粒子尺寸,并可获自 WR Grace, 美国。

**[0150] 实施例 1**

[0151] 下列实施例涉及使用乙烯和己烯共聚单体在中试厂流化床反应器中进行的气相聚合程序。使用该反应器评价经萃取的金属羧酸盐作为连续性添加剂的使用。表 1 确认 3 次不同运行连同报道的各次运行的反应条件。表 1 中还报道了催化剂生产率。表 2 确认所得产品的各种性能,包括树脂堆密度。

[0152] 在连续气相流化床反应器中进行聚合。使用相同的连续气相流化反应器操作各次运行。该流化床由聚合物颗粒构成。与液体共聚单体一起的乙烯和氢气的气态进料流以混合三通布置混合在一起并在反应器床下方引入到再循环气体管线中。1-己烯单体用作共聚单体。控制乙烯、氢气和共聚单体的单个的流速以保持如下表 1 中所述的固定的组成目标。控制乙烯浓度以保持恒定的乙烯分压。控制氢气以保持恒定的氢气对乙烯摩尔比。通过在线气相色谱仪测量所有气体的浓度以确保再循环气流中的组成相对恒定。

[0153] 催化剂 A 用提纯的氮气作为载气直接注入该流化床。调节其速率以保持恒定的生产率。该连续性添加剂使用提纯的氮气作为载气独立于催化剂 A 直接注入该流化床。调节连续性添加剂速率以保持恒定的连续性添加剂对产物比。生长的聚合物粒子的反应床通过穿过该反应区的组成原料与循环气的连续流保持为流化状态。这使用 1-3ft/sec 的表面气体速度来实现。该反应器在大约 300psig 的总压力下运行。为了保持恒定的反应器温度,循环气体的温度连续地上下调节以适应由于聚合反应导致的热量产生速率的任何变化。

[0154] 通过以等于颗粒状产品生成速率的速率取出一部分床,将该流化床保持在恒定高度。经一系列阀将产品半连续地取出到固定体积室中,其同时排放回到该反应器中。这允许高度有效地取出产物,同时将大部分未反应气体循环回该反应器。吹扫该产物以除去夹

带的烃并用小的加湿氮气流处理以便使任何痕量的残余催化剂失活。

[0155] 下表 1 提供了实施例 1 的聚合参数。表 1 中还提供了各次运行的催化剂生产率。

[0156] 表 1

运行 1-3 的聚合参数				
参数	单位	运行 1	运行 2	运行 3
催化剂	n/a	A	A	A
连续性添加剂	n/a	CA-1	CA-2	CA-2
连续性添加剂加载量	ppm	30	15	30
连续性添加剂浆料	重量%	20	10	10
停留时间	小时	4.87	4.75	5.33
C <sub>2</sub> 浓度	摩尔%	62.9	62.8	63.0
C <sub>2</sub> 分压	psia	197	197	198
H <sub>2</sub> 浓度	ppm	288	285	290
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 分析仪比	ppm/摩尔%	4.58	4.54	4.60
乙烯浓度	摩尔%	0.92	0.94	0.95
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 分析仪比	n/a	0.0146	0.0150	0.0150
C <sub>2</sub> 进料	lb/hr	171	165	155
IC <sub>5</sub>	摩尔%	3.5	3.6	3.6
N <sub>2</sub> 浓度	摩尔%	32.65	32.63	32.52
反应器压力	psia	313.1	313.7	313.9
床温	°F	176.2	176.2	176.2
气体速度	ft/sec	2.25	2.25	2.25
床重	lbs	714.3	717.7	720.2
床高	Ft	13.8	13.8	13.5
流化床密度	lb/ft <sup>3</sup>	18.79	18.89	19.32
催化剂进料速率	g/hr	6.06	4.97	5.37
生产速率	lb/hr	146.6	151.0	135.1
催化剂生产率	g/g	10988	13794	11423

[0157] 如上表 1 中所例示,具有 30ppm 的 CA-1 的催化剂 A 获得了 10,988g/g 的生产率。当在运行 3 中使用 30ppm 的 CA-2 时,催化剂生产率提高至 11,423g/g。当在运行 2 中 CA-2 的加载高度降低至 15ppm 时,催化剂生产率进一步提高至 13,794g/g。

[0158] 实施例 1 各运行中制得的树脂的性能通过下列试验方法测定:

[0159] 1、熔体指数(I<sub>2</sub>):ASTM D-1238-04C,在 190°C 下,使用 2.16 千克;

[0160] 2、高负荷熔体指数(I<sub>21</sub>):ASTM D-1238-04C,在 190°C 下,使用 21.6 千克;

[0162] 3、密度 :ASTM D-105 ;和

[0163] 4、堆密度 :经 7/8 英寸直径漏斗将该树脂倾倒入 400cc 的固定体积圆筒中。用树脂重量除以 400cc 获得以 g/cc 为单位的值,由此测得该堆密度。

[0164] 下表 2 提供了实施例 1 中制得的树脂的性能。

[0165] 表 2

运行 1-3 的树脂性能				
树脂性能	单位	运行 1	运行 2	运行 3
熔体指数 (I <sub>2</sub> )	g/10 min	0.99	0.97	1.00
[0166] HLMI (I <sub>21</sub> )	g/10 min	26.82	27.39	29.81
MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	n/a	27.12	28.24	29.81
密度	g/cc	0.9176	0.9173	0.9175
堆密度	g/cc	0.4655	0.4715	0.4713

[0167] 实施例 2

[0168] 在实施例 1 的中试厂流化床反应器中进行附加的气相聚合以进一步评估经萃取的金属羧酸盐作为连续性添加剂的使用。表 3 确认了 4 次不同运行连同报道的各次运行的反应条件。表 3 中还报道了催化剂生产率。表 4 确认了所得聚合物产品的各种性能,包括树脂堆密度。

[0169] 实施例 2 的测试经萃取的硬脂酸铝的聚合程序与上文在实施例 1 中描述并使用的相同。在实施例 2 中,使用该连续气相流化床反应器进行四次运行。运行 4 使用具有 CA-1 作为连续性添加剂的催化剂 C。运行 5 使用具有 CA-1 作为连续性添加剂的催化剂 D。运行 6 使用具有 CA-2 作为连续性添加剂的催化剂 D。运行 7 使用具有 CA-3 作为连续性添加剂的催化剂 C。

[0170] 下表 3 提供了实施例 2 的聚合参数。表 3 中还提供了各次运行的催化剂生产率。

[0171] 表 3

运行1-4的聚合参数					
参数	单位	运行4	运行5	运行6	运行7
催化剂化合物	n/a	C	D	D	C
浆料连续性添加剂	n/a	CA-1	CA-1	CA-2	CA-3
连续性添加剂浆料进料速率	ppm	30	30	30	30
连续性添加剂浆料浓度	重量%	10	10	10	10
停留时间	小时	5.15	4.80	4.76	5.32
C <sub>2</sub> 浓度	摩尔%	64.1	63.8	64.1	64.6
C <sub>2</sub> 分压	psia	201	201	201	203
H <sub>2</sub> 浓度	ppm	757	771	776	787
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 分析仪比	ppm/摩尔%	11.81	12.08	12.12	12.18
己烯浓度	摩尔%	0.57	0.57	0.59	0.63
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 分析仪比	n/a	0.0090	0.0090	0.0093	0.0098
C <sub>2</sub> 进料	lb/hr	154	155	165	130
IC <sub>2</sub>	摩尔%	2.5	2.6	2.4	2.4
N <sub>2</sub> 浓度	摩尔%	32.72	32.96	32.83	32.32
反应器压力	psia	314.2	314.3	313.8	314.4
床温	°F	184.2	184.3	183.8	183.3
气体速度	ft/sec	2.25	2.25	2.25	2.25
床重	lbs	682.7	680.7	682.5	677.8
床高	Ft	12.3	12.2	12.2	12.2
流化床密度	lb/ft <sup>3</sup>	20.22	20.40	20.18	20.25
催化剂进料速率	g/hr	8.75	8.47	8.47	9.21
聚合物中的硬脂酸铝	ppm	28.4	26.6	31.8	35.8
生产速率	lb/hr	132.5	141.7	143.5	127.5
催化剂生产率	g/g	6875	7592	7688	6285

[0172]

[0173] 如上表3中所例示,具有CA-1的催化剂C在运行4中获得了6,875g/g的生产率。当以添加到反应器中的CA-1相同的浓度使用用CA-2配制的催化剂D时,运行5的催化剂生产率提高至7,592g/g。对运行6观察到最高的生产率,其中该催化剂采用经萃取的CA-2配制,并且CA-2也作为连续性添加剂直接加入到该反应器中。特别是,具有CA-2的催化剂D在运行6中获得7,688g/g的生产率。因此,该数据表明,当经萃取的硬脂酸铝作为催化剂组合物的一部分使用或独立于该催化剂组合物直接引入该反应器中时,催化剂生产率提高,当经萃取的硬脂酸铝用在该催化剂组合物中并也独立引入该反应器中时观察到最大提高。

[0174] 使用上述对实施例 1 中制得的树脂所述的试验方法测定各次运行中制得的树脂的性能。下表 4 提供了实施例 2 中制得的树脂的性能。

[0175] 表 4

运行 1-3 的树脂性能					
树脂性能	单位	运行 4	运行 5	运行 6	运行 7
熔体指数 ( $I_2$ )	g/10 min	0.66	0.77	0.83	0.76
[0176] HLMI ( $I_{21}$ )	g/10 min	25.56	28.78	30.42	27.32
MFR ( $I_{21}/I_2$ )	n/a	38.73	37.38	36.65	35.95
密度	g/cc	0.9195	0.9198	0.9197	0.9199
堆密度	g/cc	0.4713	0.4760	0.4818	0.4743

[0177] 如上表 4 所例示,硬脂酸铝的萃取还提供了提高的树脂沉降堆密度。特别地,使用催化剂 C 和 CA-1 的运行 4 制得的树脂具有 0.4713g/cc 的堆密度。但是,对运行 5-7 观察到提高的堆密度。特别地,其中催化剂与经萃取的硬脂酸铝(CA-2)一起配制的运行 5 观察到 0.4760g/cc 的堆密度。对其中经萃取的硬脂酸铝(CA-3)用作连续性添加剂的运行 7 也观察到了提高的堆密度(0.4743g/cc)。但是,对其中经萃取的硬脂酸铝(CA-2)用在催化剂组合物中并也独立地引入该反应器中的运行 6 观察到了最高的堆密度提高。如表 4 中所示,运行 6 的堆密度为 0.4818g/cc。

[0178] 实施例 3

[0179] 下列实施例涉及使用乙烯和己烯共聚单体在中试厂流化床反应器中进行的气相聚合,以评估通过初湿含浸法制备的茂金属催化剂化合物的使用。表 5 确认了 2 次不同运行连同报道的各次运行的反应条件。表 5 中还报道了催化剂生产率。表 6 确认了所得产品的各种性能,包括树脂堆密度。

[0180] 用于测试用初湿含浸法制得的催化剂 E 和 F 的聚合程序与上文实施例 1 中描述并使用的相同。在实施例 3 中,使用该连续气相流化床反应器进行两次运行。运行 8 使用催化剂 E,运行 9 使用催化剂 F。运行 8 和运行 9 均使用 CA-1。

[0181] 下表 5 提供了实施例 3 的聚合参数。表 5 中还提供了各次运行的催化剂生产率。

[0182] 表 5



运行 8-9 的聚合参数			
参数	单位	运行 8	运行 9
催化剂	n/a	E	F
连续性添加剂	n/a	CA-1	CA-1
连续性添加剂加载量	ppm	30	30
连续性添加剂浆料	重量%	20	20
停留时间	小时	4.48	4.55
C <sub>2</sub> 浓度	摩尔%	63.0	63.1
C <sub>2</sub> 分压	Psia	198	198
H <sub>2</sub> 浓度	ppm	290	292
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 分析仪比	ppm/ 摩尔%	4.60	4.63
己烯浓度	摩尔%	0.79	0.78
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 分析仪比	n/a	0.0126	0.0123
C <sub>2</sub> 进料	lb/hr	166	159
IC <sub>3</sub>	摩尔%	3.7	3.6
N <sub>2</sub> 浓度	摩尔%	32.49	32.53
反应器压力	psia	314.6	314.6
床温	°F	176.1	176.1
气体速度	ft/sec	2.25	2.25
床重	lbs	639.4	632.5
床高	Ft	11.9	13.1
流化床密度	lb/ft <sup>3</sup>	19.54	17.57
催化剂进料速率	g/hr	4.33	5.48
生产速率	lb/hr	142.7	138.9
催化剂生产率	g/g	14974	11507

[0183]

[0184] 如上表 5 所例示,如上所述用初湿含浸法制备的催化剂 E 和 F 与实施例 1 的运行 1 相比均提供了提高的催化剂生产率。运行 1 采用没有使用初湿含浸法的催化剂 A。特别地,催化剂 E 在运行 8 中获得了 14,974g/g 的生产率,催化剂 F 在运行 9 中获得了 11,507

的生产率,而运行 1 中的催化剂 A 仅获得了 10,988g/g 的生产率。因此,该数据表明,当使用初湿含浸法将催化剂组合物沉积在载体上时可以提高催化剂生产率。

[0185] 使用上述对实施例 1 中制得的树脂所述的相同试验方法测量实施例 3 的各次运行中制得的树脂的性能。下表 6 提供了实施例 3 中制得的树脂的性能。

[0186] 表 6

[0187]

运行 8-9 的树脂性能			
树脂性能	单位	运行 8	运行 9
熔体指数 ( $I_2$ )	g/10 min	1.03	0.93
HLMI ( $I_{21}$ )	g/10 min	22.99	19.93
MFR ( $I_{21}/I_2$ )	n/a	22.32	21.48
密度	g/cc	0.9174	0.9158
堆密度	g/cc	0.4420	0.3988

[0188] 本文中仅明确公开了某些范围,但是,来自任何下限的范围可以与任何上限组合以描述未明确记载的范围,并且来自任何下限的范围可以与任何其它下限组合以描述未明确记载的范围,以相同的方式,来自任何上限的范围可以与任何其它上限组合以描述未明确记载的范围。

[0189] 虽然已经相对于大量实施方案和实施例对本发明进行了描述,但是受益于本公开内容的本领域技术人员将意识到,可以设计不偏离本文中公开的本发明的范围与精神的其它实施方案。尽管讨论了个别的实施方案,但是本发明覆盖所有那些实施方案的所有组合。

[0190] 对于允许此类并入的所有司法权区并在此类公开与本发明的描述一致的程度上,本文中引用的所有文献经此引用并入本文。