



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104910305 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201510107505.2

(22) 申请日 2015.03.12

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104910305 A

(43) 申请公布日 2015.09.16

(30) 优先权数据  
14/205,422 2014.03.12 US

(73) 专利权人 切弗朗菲利浦化学公司  
地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 M·L·赫拉温卡 杨清 Y·因  
W·M·怀特 J·R·拉斯曼  
S·J·赛考拉 D·G·赫特

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51) Int.Cl.

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103608364 A, 2014.02.26

审查员 廖婷婷

权利要求书3页 说明书42页 附图5页

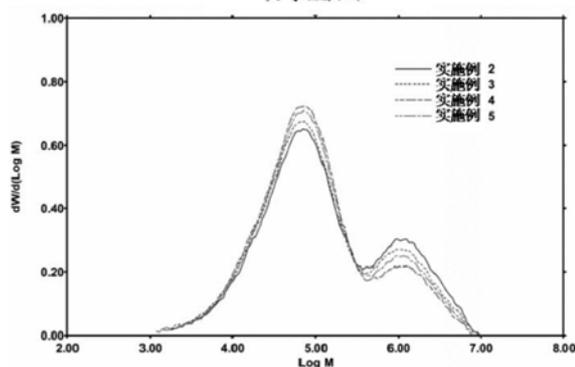
(54) 发明名称

用于大型部件吹塑应用的具有改进的韧性和ESCR的聚合物

(57) 摘要

本发明的名称是用于大型部件吹塑应用的具有改进的韧性和ESCR的聚合物。本文公开具有大于0.945g/cm<sup>3</sup>的密度、小于25g/10min的高负载熔融指数、52,000-132,000g/mol的尖峰分子量和至少250小时的耐环境应力开裂性的乙烯基聚合物。这些聚合物具有铬基树脂的可加工性,而且具有改进的冲击强度和耐应力开裂性,并且可用于大型部件吹塑应用。

分子量分布



1. 一种乙烯聚合物,其具有 $0.95-0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、在 $1-20\text{g}/10\text{min}$ 范围内的高负载熔融指数(HLMI)、在 $52,000-132,000\text{g}/\text{mol}$ 范围内的尖峰分子量(Mp)、根据ASTM D1693,条件B,10% igepal的至少250小时的耐环境应力开裂性(ESCR),在 $1,500,000-10,000,000\text{g}/\text{mol}$ 范围内的Z-均分子量(Mz),在 $20,000-60,000\text{g}/\text{mol}$ 范围内的数均分子量(Mn),双峰分子量分布,小于0.008长链分支/1000个总碳原子,以及在 $5\times 10^5-1\times 10^9\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 范围内的零剪切粘度,

所述乙烯聚合物通过以下方法产生:

使催化剂组合物与乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在聚合反应器系统中在聚合条件下接触以生成乙烯聚合物,其中:

所述催化剂组合物包含:

含有两个环戊二烯基、两个茛基或一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连金属茂化合物;

具有环戊二烯基和茛基和在所述环戊二烯基上和/或在桥连基团上的烯基取代基的桥连金属茂化合物;

包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物的活化剂-载体;和有机铝化合物。

2. 权利要求1的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

在5-22范围内的Mw/Mn比。

3. 权利要求1的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

在 $2000-4000\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 范围内的在 $100\text{sec}^{-1}$ 下的粘度。

4. 权利要求1的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

在 $60,000-120,000\text{g}/\text{mol}$ 范围内的Mp;和

根据ASTM D1693,条件B,10% igepal的至少1000小时的ESCR。

5. 权利要求1的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

反共聚单体分布。

6. 权利要求1的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

大于或等于 $450\text{kJ}/\text{m}^2$ 的拉伸冲力;和

在 $25-75\text{kJ}/\text{m}^2$ 范围内的夏氏冲击。

7. 权利要求1的聚合物,其中所述乙烯聚合物为乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物或乙烯/1-辛烯共聚物。

8. 一种制品,其包含权利要求1的乙烯聚合物。

9. 一种吹塑制品,其包含权利要求1的乙烯聚合物。

10. 一种乙烯聚合物,其具有 $0.95-0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度、在 $2-20\text{g}/10\text{min}$ 范围内的高负载熔融指数(HLMI)、在 $275,000-800,000\text{g}/\text{mol}$ 范围内的重均分子量(Mw)、在 $20,000-60,000\text{g}/\text{mol}$ 范围内的数均分子量(Mn)、在5-22范围内的Mw/Mn比,在 $1,500,000-10,000,000\text{g}/\text{mol}$ 范围内的Z-均分子量(Mz),双峰分子量分布,小于0.008长链分支/1000个总碳原子,以及在 $5\times 10^5-1\times 10^9\text{Pa}\cdot\text{sec}$ 范围内的零剪切粘度,

所述乙烯聚合物通过以下方法产生:

使催化剂组合物与乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在聚合反应器系统中在聚合条件下接触以

生成乙烯聚合物,其中:

所述催化剂组合物包含:

含有两个环戊二烯基、两个茛基或一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连金属茂化合物;

具有环戊二烯基和茛基和在所述环戊二烯基上和/或在桥连基团上的烯基取代基的桥连金属茂化合物;

包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物的活化剂-载体;和有机铝化合物。

11. 权利要求10的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

在2000-4000Pa·sec范围内的在100sec<sup>-1</sup>下的粘度。

12. 权利要求10的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

在325,000-650,000g/mol范围内的M<sub>w</sub>;

在25,000-55,000g/mol范围内的M<sub>n</sub>;和

在6-18范围内的M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>比。

13. 权利要求10的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有根据ASTM D1693,条件B,10% igepal的至少1000小时的ESCR。

14. 权利要求10的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有:

反共聚单体分布。

15. 权利要求10的聚合物,其中所述乙烯聚合物为乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物或乙烯/1-辛烯共聚物。

16. 一种制品,其包含权利要求10的乙烯聚合物。

17. 一种聚合方法,所述方法包括使催化剂组合物与乙烯和 $\alpha$ -烯烃共聚单体在聚合反应器系统中在聚合条件下接触以生成乙烯聚合物,其中:

所述乙烯聚合物具有0.95-0.965g/cm<sup>3</sup>的密度、在2-20g/10min范围内的HLMI、在52,000-132,000g/mol范围内的M<sub>p</sub>、根据ASTM D1693,条件B,10% igepal的至少250小时的ESCR,在1,500,000-10,000,000g/mol范围内的Z-均分子量(M<sub>z</sub>),在20,000-60,000g/mol范围内的数均分子量(M<sub>n</sub>),双峰分子量分布,小于0.008长链分支/1000个总碳原子,以及在5x10<sup>5</sup>-1x10<sup>9</sup>Pa·sec范围内的零剪切粘度;且

所述催化剂组合物包含:

含有两个环戊二烯基、两个茛基或一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连金属茂化合物;

具有环戊二烯基和茛基和在所述环戊二烯基上和/或在所述桥连基团上的烯基取代基的桥连金属茂化合物;

包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物的活化剂-载体;和有机铝化合物。

18. 权利要求17的方法,其中:

所述活化剂-载体包含氟化固体氧化物和/或硫酸盐化固体氧化物;且

所述聚合反应器系统包括淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器或其组合。

19. 权利要求18的方法,其中所述乙烯聚合物具有在275,000-800,000g/mol范围内的

Mw和在5-22范围内的Mw/Mn比。

## 用于大型部件吹塑应用的具有改进的韧性和ESCR的聚合物

### 背景技术

[0001] 例如高密度聚乙烯 (HDPE) 均聚物和线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 共聚物的聚烯烃可使用催化剂体系和聚合方法的各种组合生成。铬基催化剂体系例如可生成具有良好的挤出可加工性和聚合物熔体强度的烯烃聚合物,这典型地归因于其宽广的分子量分布 (MWD)。

[0002] 在一些最终用途应用中,可受益于具有与由铬基催化剂体系生成的烯烃聚合物类似的可加工性和熔体强度以及在相等或更高的聚合物密度下的韧性、冲击强度和耐环境应力开裂性 (ESCR) 的改进。因此,本发明涉及这些最终结果。

### 发明内容

[0003] 提供本概述,从而以简化形式引入概念的选择,这在下文发明详述中进一步描述。本概述并非旨在确定要求保护主题的需要或本质特征。本概述也并非旨在用以限制要求保护主题的范围。

[0004] 本发明通常涉及新催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用所述催化剂组合物以使烯烃聚合的方法、使用所述催化剂组合物生成的聚合物树脂和使用这些聚合物树脂制造的制品。具体地讲,本发明的方面涉及采用两种金属茂催化剂组分的催化剂组合物。第一催化剂组分可包含非桥连 (unbridged) 金属茂化合物,例如含有两个环戊二烯基、两个茛基或一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。第二催化剂组分可包含桥连金属茂化合物,例如,具有一个环戊二烯基和一个茛基及在桥连基团上和/或在所述环戊二烯基上的一个烯基取代基的桥连锆或钪基金属茂化合物。这样的催化剂组合物可用于生成例如用于各种最终用途应用如吹塑大型部件的乙烯基共聚物。

[0005] 本发明还预期并涵盖烯烃聚合方法。这样的方法可包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合条件下接触以生成烯烃聚合物。通常,所采用的催化剂组合物可包含本文公开的任何催化剂组分I (非桥连) 金属茂化合物、任何催化剂组分II (桥连) 金属茂化合物和任何活化剂及任选的助催化剂。例如,在所述催化剂组合物和/或聚合方法中可利用有机铝化合物。

[0006] 由烯烃聚合 (产生均聚物、共聚物、三元共聚物等) 生成的聚合物可用于制造各种生产制品。符合本发明的方面的烯烃聚合物 (例如,乙烯共聚物) 的代表性且非限制性的实例可表征为具有以下性质:大于或等于约 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,在约1-约25g/10min范围内的高负载熔融指数 (HLMI),在约52,000-约132,000g/mol范围内的尖峰分子量 (Mp),和至少250小时的耐环境应力开裂性 (ESCR)。本文所述的另一代表性且非限制性的乙烯基聚合物可具有大于或等于约 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,在约1-约25g/10min范围内的高负载熔融指数 (HLMI),在约275,000-约800,000g/mol范围内的重均分子量 (Mw),在约20,000-约60,000g/mol范围内的数均分子量 (Mn),和在约5-约22范围内的Mw/Mn比。在另外方面,这些聚合物可通过低水平的长链分支 (LCB) 和/或反共聚单体分布和/或双峰分子量分布和/或高冲击强度和/或优异的吹塑性能和可加工性表征。

[0007] 上文概述和下文详述都提供实施例并且仅为例示性的。因此,不应该将上文概述

和下文详述解释为约束性的。另外,除了本文阐述的那些之外,还可提供特征或变化。例如,某些方面和实施方案可涉及在发明详述中描述的各种特征的组合和亚组合。

### 附图说明

[0008] 图1提供实施例2-5的聚合物的分子量分布的曲线(plot);

[0009] 图2提供实施例1和6-8的聚合物的分子量分布的曲线;

[0010] 图3提供实施例1和3-5的聚合物在190°C下的动态流变曲线(粘度对频率);

[0011] 图4提供实施例1和6-8的聚合物在190°C下的动态流变曲线(粘度对频率);

[0012] 图5提供线性标准物及实施例4、5和7的聚合物的回转半径对分子量的曲线。

[0013] 定义

[0014] 为了更明确地定义本文使用的术语,提供以下定义。除非另外指出,否则以下定义适用于本公开。如果术语在本公开中使用,但在本文中并没有具体地定义,则可应用来自IUPAC Compendium of Chemical Terminology (化学术语概略),第二版(1997)的定义,条件是定义不与本文应用的任何其它公开或定义冲突或者造成使用该定义的任何权利要求不确定或不能实现。在由以引用的方式结合到本文中来的任何文献提供的任何定义或用法与本文提供的定义或用法冲突的程度上,使用本文提供的定义或用法。

[0015] 尽管组合物和方法在本文中用“包含(包括)”各种组分或步骤来描述,但除非另作说明,否则这些组合物和方法也可“基本上由各种组分或步骤组成”或“由各种组分或步骤组成”。例如,符合本发明的方面的催化剂组合物可包含以下物质;供选地,可基本上由以下物质组成;或供选地,可由以下物质组成:(i) 催化剂组分I、(ii) 催化剂组分II、(iii) 活化剂和(iv) 任选地,助催化剂。

[0016] 除非另作说明,否则术语“一种(个)”、“该(所述)”等旨在包括多个供选物,例如至少一个。例如,除非另作说明,否则“活化剂-载体”或“金属茂化合物”的公开旨在分别涵盖一种活化剂-载体或金属茂化合物,或多于一种活化剂-载体或金属茂化合物的混合物或组合。

[0017] 通常,元素的族使用在Chemical and Engineering News (化学与工程新闻),63(5),27,1985中出版的元素周期表版本中指示的编号方案指示。在一些情况下,元素的族可使用赋予该族的常用名称指示;例如,1族元素为碱金属,2族元素为碱土金属,3-12族元素为过渡金属,且17族元素为卤素或卤化物。

[0018] 对于本文公开的任何特定化合物,除非另外指出,否则提供的通用结构或名称还旨在涵盖可由特定的取代基组产生的所有结构异构体、构象异构体和立体异构体。因此,除非另外明确指出,否则对化合物的一般提及包括所有结构异构体;例如,对戊烷的一般提及包括正戊烷、2-甲基丁烷和2,2-二甲基丙烷,而对丁基的一般提及包括正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。另外,随着背景容许或需要,对通用结构或名称的提及涵盖所有对映异构体、非对映异构体及其它光学异构体,而不管是对映异构形式还是以消旋形式,以及立体异构体的混合物。对于所提供的任何特定的式或名称,所提供的任何通用式或名称还涵盖可由特定的取代基组产生的所有构象异构体、区域异构体和立体异构体。

[0019] 在用以描述基团时,例如在提到特定基团的被取代类似物时,术语“被取代的”旨在描述在形式上置换在该基团中的氢的任何非氢部分并且意欲为非限制性的。一种或多种

基团在本文中也可称为“未被取代的 (unsubstituted)”或等效术语如“非取代的 (non-substituted)”,这是指其中非氢部分没有置换在该基团内的氢的原始基团。除非另作说明,否则“被取代的”意欲为非限制性的并且包括如本领域的普通技术人员所理解的无机取代基或有机取代基。

[0020] 无论何时在本说明书和权利要求书中使用,术语“烃”都是指仅含有碳和氢的化合物。可利用其它标识符来指示在烃中特定基团的存在(例如,卤代烃指示在烃中存在置换相等数量的氢原子的一个或多个卤素原子)。术语“烃基”在本文中根据由IUPAC说明的定义使用:通过从烃中除去一个氢原子形成的单价基团(即,仅含碳和氢的基团)。烃基的非限制性实例包括烷基、烯基、芳基和芳烷基等等。

[0021] 术语“聚合物”在本文中在属类上用以包括烯烃均聚物、共聚物、三元共聚物等等。共聚物衍生自一种烯烃单体和一种烯烃共聚单体,而三元共聚物衍生自一种烯烃单体和两种烯烃共聚单体。因此,“聚合物”涵盖共聚物、三元共聚物等,其衍生自本文公开的任何烯烃单体和共聚单体。类似地,乙烯聚合物将包括乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯三元共聚物等。例如,烯烃共聚物如乙烯共聚物可衍生自乙烯和例如1-丁烯、1-己烯或1-辛烯的共聚单体。如果单体和共聚单体分别为乙烯和1-己烯,则所得聚合物可归类为乙烯/1-己烯共聚物。

[0022] 同样地,术语“聚合”的范围包括均聚合、共聚、三元共聚等。因此,共聚方法可包括使一种烯烃单体(例如,乙烯)与一种烯烃共聚单体(例如,1-己烯)接触以生成共聚物。

[0023] 术语“助催化剂”在本文中通常用以指例如添加到活化剂-载体使用时可构成催化剂组合物的一种组分的化合物,例如铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物、有机铝化合物、有机锌化合物、有机镁化合物、有机锂化合物等。使用术语“助催化剂”,而不管该化合物的实际功能或该化合物可发挥的任何化学机制。

[0024] 本文使用术语“化学处理的固体氧化物”、“处理的固体氧化物化合物”等来指示具有相对较高的孔隙度的固体无机氧化物,其可展示出路易斯酸性或布朗斯特酸性性质,并且其已经用吸电子组分(典型地,阴离子)处理,并被煅烧。吸电子组分典型地为吸电子阴离子源化合物。因此,化学处理的固体氧化物可包括至少一种固体氧化物与至少一种吸电子阴离子源化合物的煅烧接触产物。典型地,化学处理的固体氧化物包括至少一种酸性固体氧化物化合物。本发明的“活化剂-载体”可为化学处理的固体氧化物。术语“载体”和“活化剂-载体”并非用以暗示这些组分为惰性的,并且这些组分不应该被解释为催化剂组合物的惰性组分。本文使用的术语“活化剂”通常是指这样的物质,其能够将金属茂组分转化成可使烯烃聚合的催化剂,或当金属茂化合物已经不包含可活化配体时,将金属茂组分与给金属茂提供可活化配体(例如,烷基、氢阴离子)的组分的接触产物转化成可使烯烃聚合的催化剂。使用该术语,而不考虑实际活化机制。说明性活化剂包括活化剂-载体、铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物等。如果在不存在活化剂-载体的催化剂组合物中使用,铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物通常被称为活化剂。如果催化剂组合物含有活化剂-载体,则铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐和电离化离子材料典型地被称为助催化剂。

[0025] 本文使用的术语“茂金属”描述包含至少一个 $\eta^3$ 至 $\eta^5$ -环烷二烯基型部分的化合物,其中 $\eta^3$ 至 $\eta^5$ -环烷二烯基部分包括环戊二烯基配体、茚基配体、芴基配体等,包括这些中任何

一个的部分饱和或被取代的衍生物或类似物。在这些配体上的可能取代基可包括H,因此本发明包括如下配体,例如四氢茛基、四氢苄基、八氢苄基、部分饱和的茛基、部分饱和的苄基、被取代的部分饱和的茛基、被取代的部分饱和的苄基等。在一些背景下,金属茂简单地称为“催化剂”,同样地,术语“助催化剂”在本文用以指例如有机铝化合物。

[0026] 术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂体系”等不取决于由所公开或要求保护的催化剂组合物/混合物/体系的最初组分的接触或反应产生的实际产物或组合物,活性催化部位的性质或在组合助催化剂、一种或多种金属茂化合物或活化剂(例如,活化剂-载体)之后这些组分的历程。因此,术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂体系”等涵盖该组合物的最初起始组分以及可从接触这些最初起始组分产生的任何一种或多种产物,并且这包括多相催化剂体系或组合物和均相催化剂体系或组合物。术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂体系”等在本公开中可互换使用。

[0027] 术语“接触产物”在本文中用以描述其中组分以任何顺序、任何方式在一起接触并接触任何时间长度的组合物。例如,组分可通过共混或混合接触。另外,任何组分的接触可在存在或缺乏本文所述的组分的任何其它组分的情况下进行。组合另外材料或组分可通过任何合适的方法进行。另外,术语“接触产物”包括混合物、共混物、溶液、淤浆、反应产物等或其组合。尽管“接触产物”可包括反应产物,但并不要求相应组分相互反应。类似地,术语“接触”在本文中用以指可被共混、混合、浆化、溶解、反应、处理或以一些其它方式接触的材料。

[0028] 尽管在本发明的实施或测试中可以使用与本文所述的那些相似或等效的任何方法、装置和材料,但本文描述了典型的方法、装置和材料。

[0029] 本文提及的任何出版物和专利在此通过引用结合到本文中来,用于描述和公开例如在那些出版物中描述的可能结合本文描述的发明使用的构造和方法。仅因为它们公开在本申请的申请日之前,提供遍及本文讨论的出版物。在本文中绝不应该解释为承认本发明人无权占先于在先发明的这类公开。

[0030] 申请人在本发明中公开了数种类型的范围。当申请人公开或要求保护任何类型的范围时,申请人的意图是个别地公开或要求保护该范围可合理地涵盖的每个可能的数字,其包括范围的端点以及其中涵盖的任何子范围和子范围的组合。例如,当申请人公开或要求保护具有某一碳原子数的化学部分时,申请人的意图是个别地公开或要求保护该范围可涵盖的、与本文公开一致的每个可能的数字。例如,部分为 $C_1-C_{18}$ 烷基或换句话说本文使用的具有1-18个碳原子的烷基的公开内容是指可具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17或18个碳原子数的部分,以及在这两个数字之间的任何范围(例如, $C_1-C_8$ 烷基),还包括在这两个数字之间的范围的任何组合(例如, $C_2-C_4$ 烷基和 $C_{12}-C_{16}$ 烷基)。

[0031] 类似地,下面是在本发明一个方面生成的烯烃聚合物的尖峰分子量( $M_p$ )的另一代表性实例。对于 $M_p$ 可在约50,000-约130,000g/mol范围内的公开内容,申请人的意图是叙述 $M_p$ 可为在以下范围内的任何分子量并且例如可等于以下分子量:约50,000、约60,000、约70,000、约80,000、约90,000、约100,000、约110,000、约120,000或约130,000g/mol。另外, $M_p$ 可在约50,000-约130,000(例如约60,000-约80,000)的任何范围内,并且这还包括在约50,000和约130,000之间的范围的任何组合(例如, $M_p$ 可在约52,000-约75,000范围内或在约90,000-约125,000范围内)。同样,本文公开的所有其它范围都应该以与这些实例类似的

方式解释。

[0032] 如果因为任何原因申请人选择要求保护小于公开的全范围的话,例如,为了考虑申请人在提交申请时可能没有意识到的对比文件,申请人保留限制(proviso out)或排除任何这样组的任何个别成员的权利,包括在该组内任何子范围或子范围的组合,其可以根据范围或以任何类似的方式要求保护。另外,如果因为任何原因申请人选择要求保护小于公开的全范围的话,例如,为了考虑申请人在提交申请时可能没有意识到的对比文件,申请人保留限制或排除任何个别的取代基、类似物、化合物、配体、结构或其基团、或要求保护的组的任何成员的权利。

### 具体实施方式

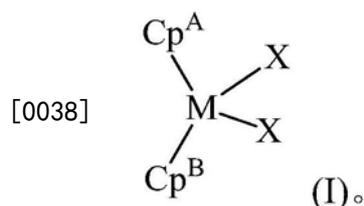
[0033] 本发明通常涉及新催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用所述催化剂组合物以使烯烃聚合的方法、使用所述催化剂组合物生成的聚合物树脂和使用这些聚合物树脂制造的制品。具体地讲,本发明涉及含有两种金属茂组分的催化剂组合物,利用所述催化剂组合物的聚合方法和由所述聚合方法生成的所得烯烃聚合物。

[0034] 催化剂组分I

[0035] 催化剂组分I可包含非桥连锆或钪基金属茂化合物和/或非桥连锆和/或钪基双核金属茂化合物。一方面,例如,催化剂组分I可包含含有两个环戊二烯基、两个茛基或一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。另一方面,催化剂组分I可包含含有两个环戊二烯基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。又一方面,催化剂组分I可包含含有两个茛基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。再一方面,催化剂组分I可包含含有一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0036] 在一些方面,催化剂组分I可包含含有两个环戊二烯基、两个茛基或一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连锆基金属茂化合物,而在其它方面,催化剂组分I可包含具有一个烯基连接基团的双核非桥连金属茂化合物。

[0037] 在本发明的特定方面,催化剂组分I可包含具有式(I)的非桥连金属茂化合物:



[0039] 在式(I)内,M、Cp<sup>A</sup>、Cp<sup>B</sup>和各个X为该非桥连金属茂化合物的独立成员。因此,具有式(I)的非桥连金属茂化合物可使用本文公开的M、Cp<sup>A</sup>、Cp<sup>B</sup>和X的任何组合描述。

[0040] 除非另作说明,否则上式(I)、本文公开的任何其它结构式和本文公开的任何金属茂络合物、化合物或物质都并非设计用来显示不同部分的立体化学或异构位置(例如,这些式并非旨在展示顺或反式异构体,或R或S非对映异构体),尽管这样的化合物也被这些式和/或结构所预期并涵盖。

[0041] 根据本发明的方面,在式(I)中的金属M可为Ti、Zr或Hf。一方面,例如,M可为Zr或Hf,而另一方面,M可为Ti;供选地,M可为Zr;或供选地,M可为Hf。

[0042] 在式(I)中的X可各自独立地为单阴离子配体。在一些方面,合适的单阴离子配体

可包括但不限于H(氢阴离子)、 $\text{BH}_4$ 、卤化物、 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷氧基(hydrocarboxy)、 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷基甲硅烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷胺基甲硅烷基、 $-\text{OBR}^1$ 或 $-\text{OSO}_2\text{R}^1$ ,其中 $\text{R}^1$ 为 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷基。预期X可各自为相同或不同的单阴离子配体。

[0043] 一方面,X可各自独立地为H、 $\text{BH}_4$ 、卤化物(例如,F、Cl、Br等)、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基甲硅烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷胺基甲硅烷基。供选地,X可各自独立地为H、 $\text{BH}_4$ 、卤化物、 $\text{OBR}^1$ 或 $\text{OSO}_2\text{R}^1$ ,其中 $\text{R}^1$ 为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基。另一方面,X可各自独立地为H、 $\text{BH}_4$ 、卤化物、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基甲硅烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷胺基甲硅烷基、 $\text{OBR}^1$ 或 $\text{OSO}_2\text{R}^1$ ,其中 $\text{R}^1$ 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基。另一方面,X可各自独立地为H、 $\text{BH}_4$ 、卤化物、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基甲硅烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷胺基甲硅烷基、 $\text{OBR}^1$ 或 $\text{OSO}_2\text{R}^1$ ,其中 $\text{R}^1$ 为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基。又一方面,X可各自独立地为H、 $\text{BH}_4$ 、卤化物、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基甲硅烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷胺基甲硅烷基、 $\text{OBR}^1$ 或 $\text{OSO}_2\text{R}^1$ ,其中 $\text{R}^1$ 为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。又一方面,X可各自独立地为卤化物或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基。例如,X可各自为Cl。

[0044] 可为在式(I)中的X的烷基可为 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷基,包括但不限于 $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{36}$ 烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{36}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ 芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{36}$ 芳烷基。例如,X可各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 芳烷基;供选地,X可各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳烷基;供选地,X可各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ 芳烷基;或供选地,X可各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 烯基、 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_8$ 芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_8$ 芳烷基。

[0045] 因此,在一些方面,可为在式(I)中的X的烷基可为甲基、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、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基;或供选地,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。在一些方面,可为在式(I)中的X的烷基可为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基或新戊基;供选地,甲基、乙基、异丙基、叔丁基或新戊基;供选地,甲基;供选地,乙基;供选地,正丙基;供选地,异丙基;供选地,叔丁基;或供选地,新戊基。

[0046] 可为在式(I)中的X的合适烯基可包括但不限于乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基或十八碳烯基。所述烯基可为直链或分支的,且双键可位于链的任何地方。一方面,在式(I)中的X可各自独立地为乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基,而另一方面,在式(I)中的X可各自独立地为乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基或己烯基。例如,X可为乙烯基;供选地,丙烯基;供选地,丁烯基;供选地,戊烯基;或供选地,己烯基。又一方面,X可为端烯基,例如 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ 端烯基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 端烯基或 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 端烯基。说明性端烯基可包括但不限于丙-2-烯-1-基、丁-3-烯-1-基、戊-4-烯-1-基、己-5-烯-1-基、庚-6-烯-1-基、辛-7-烯-1-基、壬-8-烯-1-基、癸-9-烯-1-基等。

[0047] 在式(I)中的X可各自为环烷基,包括但不限于环丁基、被取代的环丁基、环戊基、被取代的环戊基、环己基、被取代的环己基、环庚基、被取代的环庚基、环辛基或被取代的环辛基。例如,在式(I)中的X可为环戊基、被取代的环戊基、环己基或被取代的环己基。此外,在式(I)中的X可各自独立地为环丁基或被取代的环丁基;供选地,环戊基或被取代的环戊基;供选地,环己基或被取代的环己基;供选地,环庚基或被取代的环庚基;供选地,环辛基

或被取代的环辛基;供选地,环戊基;供选地,被取代的环戊基;供选地,环己基;或供选地,被取代的环己基。可用于被取代的环烷基的取代基在本文中独立地公开并且可用以而限于进一步描述可作为在式(I)中的X的被取代的环烷基。

[0048] 在一些方面,可为在式(I)中的X的芳基可为苯基、被取代的苯基、萘基或被取代的萘基。一方面,该芳基可为苯基或被取代的苯基;供选地,萘基或被取代的萘基;供选地,苯基或萘基;供选地,被取代的苯基或被取代的萘基;供选地,苯基;或供选地,萘基。可用于被取代的苯基或被取代的萘基的取代基在本文中独立地公开并且可用以而限于进一步描述可作为在式(I)中的X的被取代的苯基或被取代的萘基。

[0049] 一方面,可为在式(I)中的X的被取代的苯基可为2-取代的苯基、3-取代的苯基、4-取代的苯基、2,4-二取代的苯基、2,6-二取代的苯基、3,5-二取代的苯基或2,4,6-三取代的苯基。在其它方面,该被取代的苯基可为2-取代的苯基、4-取代的苯基、2,4-二取代的苯基或2,6-二取代的苯基;供选地,3-取代的苯基或3,5-二取代的苯基;供选地,2-取代的苯基或4-取代的苯基;供选地,2,4-二取代的苯基或2,6-二取代的苯基;供选地,2-取代的苯基;供选地,3-取代的苯基;供选地,4-取代的苯基;供选地,2,4-二取代的苯基;供选地,2,6-二取代的苯基;供选地,3,5-二取代的苯基;或供选地,2,4,6-三取代的苯基。可用于这些具体被取代的苯基的取代基在本文中独立地公开并且可用以而限于进一步描述可作为在式(I)中的一个或多个X基团的这些被取代的苯基。

[0050] 在一些方面,可为在式(I)中的X基团的芳烷基可为苄基或被取代的苄基。一方面,该芳烷基可为苄基或供选地被取代的苄基。可用于被取代的芳烷基的取代基在本文中独立地公开并且可用以而限于进一步描述可作为在式(I)中的一个或多个X基团的被取代的芳烷基。

[0051] 一方面,对于可为在式(I)中的X的被取代的环烷基、被取代的芳基或被取代的芳烷基的非氢取代基可各自独立地为 $C_1-C_{18}$ 烃基;供选地, $C_1-C_8$ 烃基;或供选地, $C_1-C_5$ 烃基。具体的烃基在本文中独立地公开且可用以而限于进一步描述可为在式(I)中的X的被取代的环烷基、被取代的芳基或被取代的芳烷基的取代基。例如,该烃基取代基可为烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、叔戊基、3-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基或新戊基等。另外,该烃基取代基可为苄基、苯基、甲苯基或二甲苯基等。

[0052] 烃氧基在本文中在属类上用以包括例如烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、-(烷基、芳基或芳烷基)-0-(烷基、芳基或芳烷基)基团和-O(CO)-(氢或烃基)基团,且这些基团可包含至多约36个碳原子(例如, $C_1-C_{36}$ 、 $C_1-C_{18}$ 、 $C_1-C_{10}$ 或 $C_1-C_8$ 烃氧基)。可为在式(I)中的X的烃氧基的说明性且非限制性的实例可包括而限于甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2-甲基-1-丁氧基、叔戊氧基、3-甲基-1-丁氧基、3-甲基-2-丁氧基、新戊氧基、苯氧基、甲苯氧基、二甲苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、苄氧基、乙酰丙酮酸酯基(acac)、甲酸酯基、乙酸酯基、硬脂酸酯基、油酸酯基、苯甲酸酯基等。一方面,可为在式(I)中的X的烃氧基可为甲氧基;供选地,乙氧基;供选地,正丙氧基;供选地,异丙氧基;供选地,正丁氧基;供选地,仲丁氧基;供选地,异丁氧基;供选地,叔丁氧基;供选地,正戊氧基;供选地,2-戊氧基;供选地,3-戊氧基;供选地,2-甲基-1-丁氧基;供选地,叔戊氧基;供选地,3-甲基-1-丁氧基;供选地,3-甲基-2-丁氧基;供

选地,新戊氧基;供选地,苯氧基;供选地,甲苯氧基;供选地,二甲苯氧基;供选地,2,4,6-三甲基苯氧基;供选地,苄氧基;供选地,乙酰丙酮酸酯基;供选地,甲酸酯基;供选地,乙酸酯基;供选地,硬脂酸酯基;供选地,油酸酯基;或供选地,苯甲酸酯基。

[0053] 烃胺基在本文中在属类上用以共同指例如烷基胺基、芳基胺基、芳烷基胺基、二烷基胺基、二芳基胺基、二芳烷基胺基和-(烷基、芳基或芳烷基)-N-(烷基、芳基或芳烷基)基团,并且除非另作说明,否则可为在式(I)中的X的烃胺基可包含至多约36个碳原子(例如, C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烃胺基)。因此,烃胺基旨在包括(单)烃胺基和二烃胺基两者。在一些方面,可为在式(I)中的X的烃胺基可例如为甲基胺基(-NHCH<sub>3</sub>)、乙基胺基(-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、正丙基胺基(-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、异丙基胺基(-NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、正丁基胺基(-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、叔丁基胺基(-NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、正戊基胺基(-NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、新戊基胺基(-NHCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、苯基胺基(-NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、甲苯基胺基(-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)或二甲苯基胺基(-NHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);供选地,甲基胺基;供选地,乙基胺基;供选地,丙基胺基;或供选地,苯基胺基。在其它方面,可为在式(I)中的X的烃胺基可例如为二甲基胺基(-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、二乙基胺基(-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、二正丙基胺基(-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、二异丙基胺基(-N(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、二正丁基胺基(-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、二叔丁基胺基(-N(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、二正戊基胺基(-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、二新戊基胺基(-N(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、二苯基胺基(-N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)、二甲苯基胺基(-N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)或二-二甲苯基胺基(-N(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>);供选地,二甲基胺基;供选地,二乙基胺基;供选地,二正丙基胺基;或供选地,二苯基胺基。

[0054] 根据本文公开的一些方面,X可各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基甲硅烷基;供选地,C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>烃基甲硅烷基;供选地,C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基甲硅烷基;或供选地,C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烃基甲硅烷基。一方面,该烃基甲硅烷基的各烃基(一个或多个)可为本文公开的任何烃基(例如,C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>烯基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>芳烷基等)。本文使用的烃基甲硅烷基旨在包括(单)烃基甲硅烷基(-SiH<sub>2</sub>R)、二烃基甲硅烷基(-SiHR<sub>2</sub>)和三烃基甲硅烷基(-SiR<sub>3</sub>),其中R为烃基。一方面,该烃基甲硅烷基可为C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub>或C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>三烃基甲硅烷基,例如三烷基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基。可为在式(I)中的一个或多个X基团的烃基甲硅烷基的说明性且非限制性的实例可包括但不限于三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基(例如,三异丙基甲硅烷基)、三丁基甲硅烷基、三戊基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、烯丙基二甲基甲硅烷基等。

[0055] 烃胺基甲硅烷基在本文中用以指含有至少一个烃部分、至少一个N原子和至少一个Si原子的基团。可为X的烃胺基甲硅烷基的说明性且非限制性的实例可包括但不限于-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-N(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等。除非另作说明,否则可为X的烃胺基甲硅烷基可包含至多约36个碳原子(例如,C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烃胺基甲硅烷基)。一方面,该烃胺基甲硅烷基的各烃基(一个或多个)可为本文公开的任何烃基(例如,C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>烯基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>芳烷基等)。此外,烃胺基甲硅烷基旨在包括-NH(SiH<sub>2</sub>R)、-NH(SiHR<sub>2</sub>)、-NH(SiR<sub>3</sub>)、-N(SiH<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>、-N(SiHR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>和-N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基团等等,其中R为烃基。

[0056] 一方面,X可各自独立地为-OB<sup>1</sup><sub>2</sub>或-OS<sub>2</sub>O<sup>1</sup>,其中R<sup>1</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基,或供选地,C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基。在OB<sup>1</sup><sub>2</sub>和/或OS<sub>2</sub>O<sup>1</sup>中的烃基可独立地为本文公开的任何烃基,例如C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>烯基、C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳基或C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>芳烷基;供选地,C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯基、C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳基或C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>芳烷基;或供选地,C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基或C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>芳烷基。

[0057] 一方面, X可各自独立地为H、BH<sub>4</sub>、卤化物或C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基、烃氧基、烃胺基、烃基甲硅烷基或烃胺基甲硅烷基, 而另一方面, X可各自独立地为H、BH<sub>4</sub>或C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃氧基、烃胺基、烃基甲硅烷基或烃胺基甲硅烷基。又一方面, X可各自独立地为卤化物; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃氧基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃胺基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基甲硅烷基; 或供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃胺基甲硅烷基。再一方面, X可各自为H; 供选地, F; 供选地, Cl; 供选地, Br; 供选地, I; 供选地, BH<sub>4</sub>; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃氧基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃胺基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基甲硅烷基; 或供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃胺基甲硅烷基。

[0058] 在一些方面, X可各自独立地为H、卤化物、甲基、苯基、苄基、烷氧基、芳氧基、乙酰丙酮酸酯、甲酸酯、乙酸酯、硬脂酸酯、油酸酯、苯甲酸酯、烷基胺基、二烷基胺基、三烷基甲硅烷基或烃胺基甲硅烷基; 供选地, H、卤化物、甲基、苯基或苄基; 供选地, 烷氧基、芳氧基或乙酰丙酮酸酯; 供选地, 烷基胺基或二烷基胺基; 供选地, 三烷基甲硅烷基或烃胺基甲硅烷基; 供选地, H或卤化物; 供选地, 甲基、苯基、苄基、烷氧基、芳氧基、乙酰丙酮酸酯、烷基胺基或二烷基胺基; 供选地, H; 供选地, 卤化物; 供选地, 甲基; 供选地, 苯基; 供选地, 苄基; 供选地, 烷氧基; 供选地, 芳氧基; 供选地, 乙酰丙酮酸酯; 供选地, 烷基胺基; 供选地, 二烷基胺基; 供选地, 三烷基甲硅烷基; 或供选地, 烃胺基甲硅烷基。在这些和其它方面, 该烷氧基、芳氧基、烷基胺基、二烷基胺基、三烷基甲硅烷基且烃胺基甲硅烷基可为C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷氧基、芳氧基、烷基胺基、二烷基胺基、三烷基甲硅烷基和烃胺基甲硅烷基。

[0059] 此外, 在某些方面, X可各自独立地为卤化物或C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基; 供选地, 卤化物或C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烃基; 供选地, F、Cl、Br、I、甲基、苄基或苯基; 供选地, Cl、甲基、苄基或苯基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷氧基、芳氧基、烷基胺基、二烷基胺基、三烷基甲硅烷基或烃胺基甲硅烷基; 供选地, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷氧基、芳氧基、烷基胺基、二烷基胺基、三烷基甲硅烷基或烃胺基甲硅烷基; 或供选地, 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲苯基、苄基、萘基、三甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或烯丙基二甲基甲硅烷基。

[0060] 在式(I)中, Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>可独立地为被取代或未被取代的环戊二烯基或茚基。一方面, Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>可独立地为未被取代的环戊二烯基或茚基。供选地, Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>可独立地为被取代的茚基或环戊二烯基, 例如具有至多5个取代基。

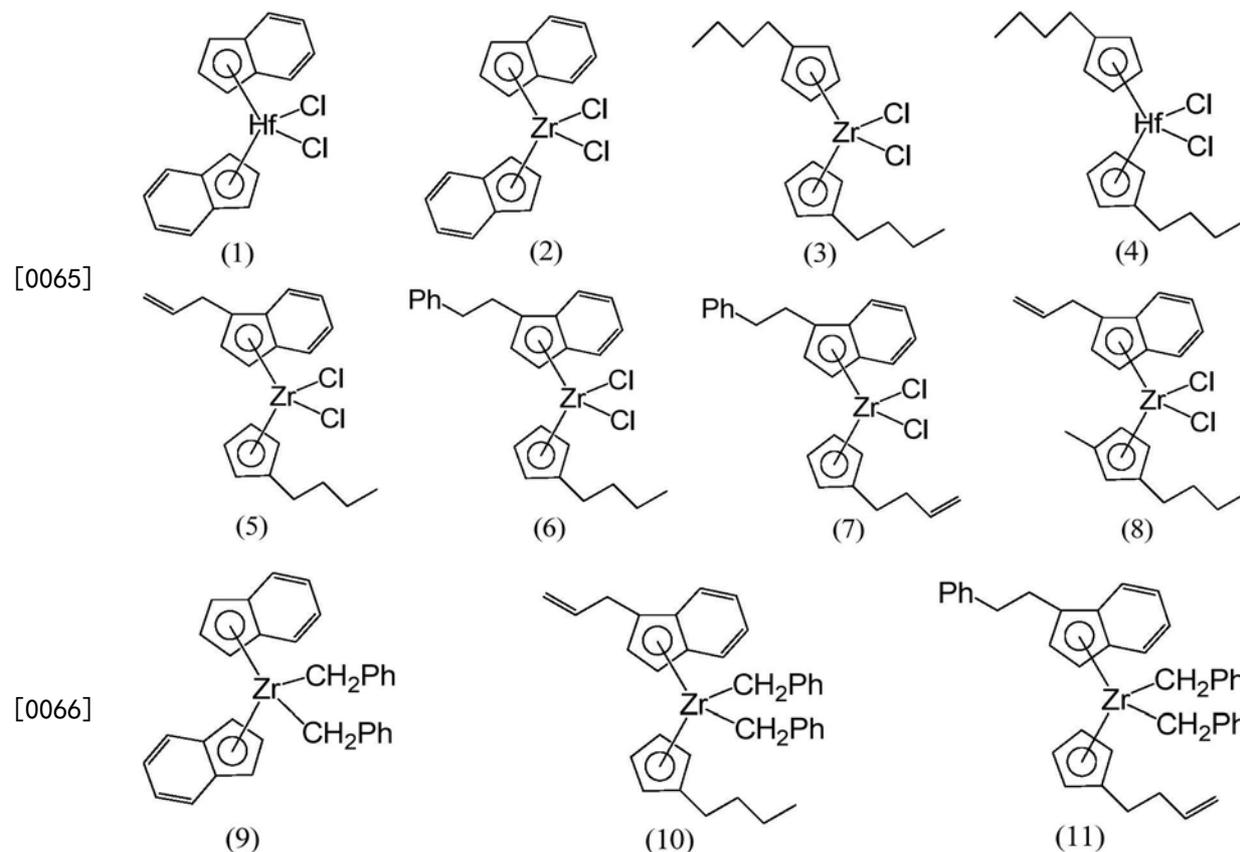
[0061] 如果存在, 则在Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>上的各取代基可独立地为H、卤化物、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>卤代烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃氧基或C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基甲硅烷基。重要地, 在Cp<sup>A</sup>和/或Cp<sup>B</sup>上的各取代基可为相同或不同的取代基。此外, 各取代基可在符合化合价定律的相应环戊二烯基或茚基环结构上的任何位置。一方面, 在Cp<sup>A</sup>上和/或在Cp<sup>B</sup>上的取代基的数目和/或各取代基在Cp<sup>A</sup>上和/或在Cp<sup>B</sup>上的位置彼此无关。例如, 在Cp<sup>A</sup>上的两个或多个取代基可不同, 或供选地, 在Cp<sup>A</sup>上的各取代基可相同。另外或供选地, 在Cp<sup>B</sup>上的两个或多个取代基可不同, 或供选地, 在Cp<sup>B</sup>上的所有取代基可相同。另一方面, 在Cp<sup>A</sup>上的一个或多个取代基可与在Cp<sup>B</sup>上的一个或多个取代基不同, 或供选地, 在Cp<sup>A</sup>上和/或在Cp<sup>B</sup>上的所有取代基可相同。在这些和其它方面, 各取代基可在相应环戊二烯基或茚基环结构上的任何位置。如果被取代, 则Cp<sup>A</sup>和/或Cp<sup>B</sup>可独立地具有一个取代基、两个取代基、三个取代基、四个取代基等。

[0062] 在式(I)中, 在Cp<sup>A</sup>上和/或在Cp<sup>B</sup>上的各取代基可独立地为H、卤化物、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>卤代烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃氧基或C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基甲硅烷基。在一些方面, 各个取代基可独立地为

H; 供选地, 卤化物; 供选地,  $C_1-C_{18}$  烷基; 供选地,  $C_1-C_{18}$  卤代烷基; 供选地,  $C_1-C_{18}$  烷氧基; 供选地,  $C_1-C_{18}$  烷基甲硅烷基; 供选地,  $C_1-C_{12}$  烷基或  $C_1-C_{12}$  烷基甲硅烷基; 或供选地,  $C_1-C_8$  烷基或  $C_3-C_8$  烯基。可为在式 (I) 中在  $Cp^A$  上和/或在  $Cp^B$  上的取代基的卤化物、 $C_1-C_{36}$  烷基、 $C_1-C_{36}$  烷氧基和  $C_1-C_{36}$  烷基甲硅烷基可为本文所述 (例如, 关于在式 (I) 中的 X) 的任何卤化物、 $C_1-C_{36}$  烷基、 $C_1-C_{36}$  烷氧基和  $C_1-C_{36}$  烷基甲硅烷基。在某些方面, 在式 (I) 中在  $Cp^A$  上和/或在  $Cp^B$  上的取代基可为  $C_1-C_{36}$  卤代烷基, 其中该卤代烷基指示在烷基中存在置换当量数的氢原子的一个或多个卤素原子。该卤代烷基常常可为卤代烷基、卤代烯基、卤代环烷基、卤代芳基或卤代芳烷基。代表性且非限制性的卤代烷基包括五氟苯基、三氟甲基 ( $CF_3$ ) 等。

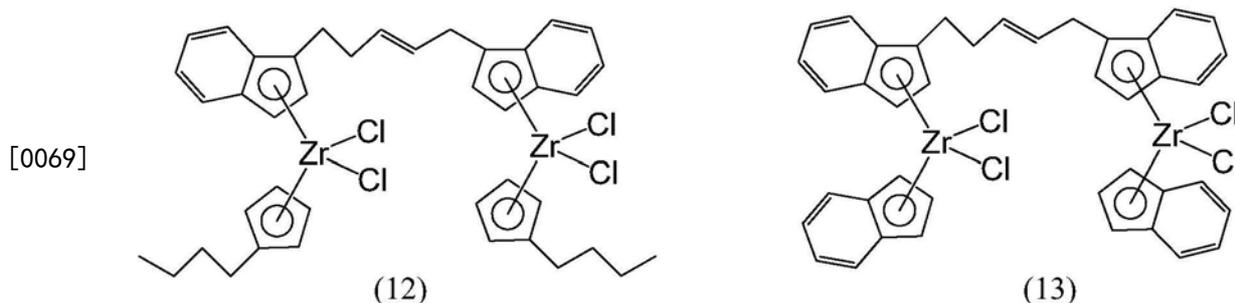
[0063] 作为一个非限制性实例, 如果存在, 则在  $Cp^A$  和/或  $Cp^B$  上的取代基可各自独立地为 H、Cl、 $CF_3$ 、甲基、乙基、丙基、丁基 (例如, 叔丁基)、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、甲苯基 (或其它被取代的芳基)、苄基、萘基、三甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或烯丙基二甲基甲硅烷基; 供选地, H; 供选地, Cl; 供选地,  $CF_3$ ; 供选地, 甲基; 供选地, 乙基; 供选地, 丙基; 供选地, 丁基; 供选地, 戊基; 供选地, 己基; 供选地, 庚基; 供选地, 辛基、壬基; 供选地, 癸基; 供选地, 乙烯基; 供选地, 丙烯基; 供选地, 丁烯基; 供选地, 戊烯基; 供选地, 己烯基; 供选地, 庚烯基; 供选地, 辛烯基; 供选地, 壬烯基; 供选地, 癸烯基; 供选地, 苯基; 供选地, 甲苯基; 供选地, 苄基; 供选地, 萘基; 供选地, 三甲基甲硅烷基; 供选地, 三异丙基甲硅烷基; 供选地, 三苯基甲硅烷基; 或供选地, 烯丙基二甲基甲硅烷基。

[0064] 具有式 (I) 和/或适合用作催化剂组分 I 的非桥连金属茂化合物的说明性且非限制性的实例可包括以下化合物 (Ph=苯基):



[0067] 等以及其组合。

[0068] 催化剂组分I不仅仅局限于例如上述的非桥连金属茂化合物,或在美国专利号7,199,073、7,226,886、7,312,283和7,619,047中公开的合适非桥连金属茂化合物,这些专利通过引用整体结合到本文中来。例如,催化剂组分I可包含非桥连锆和/或钪基双核金属茂化合物。一方面,催化剂组分I可包含非桥连锆基同核型双核金属茂化合物。另一方面,催化剂组分I可包含非桥连钪基同核型双核金属茂化合物。又一方面,催化剂组分I可包含非桥连锆和/或钪基异核型双核金属茂化合物(即,具有两个钪或两个锆或一个锆和一个钪的双核化合物)。催化剂组分I可包含非桥连双核金属茂,例如在美国专利号7,919,639和8,080,681中描述的那些,其公开内容通过引用整体结合到本文中来。适合用作催化剂组分I的双核金属茂化合物的说明性且非限制性的实例可包括以下化合物:



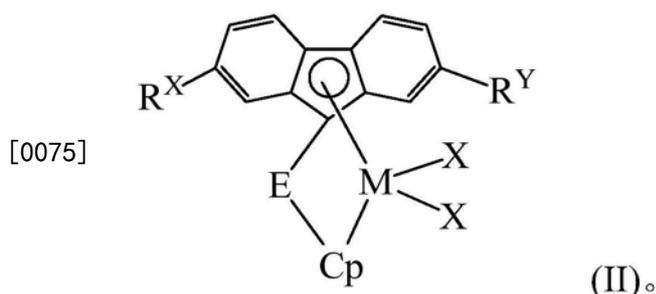
[0070] 等以及其组合。

[0071] 催化剂组分II

[0072] 催化剂组分II可包含桥连金属茂化合物。一方面,例如,催化剂组分II可包含桥连锆或钪基金属茂化合物。另一方面,催化剂组分II可包含具有烯基取代基的桥连锆或钪基金属茂化合物。又一方面,催化剂组分II可包含具有烯基取代基和苄基的桥连锆或钪基金属茂化合物。再一方面,催化剂组分II可包含具有环戊二烯基和苄基和在桥连基团上和/或在环戊二烯基上的烯基取代基的桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0073] 在一些方面,催化剂组分II可包含具有在桥连基团上的芳基取代基的桥连金属茂化合物,而在其它方面,催化剂组分II可包含具有烯基连接基团的双核桥连金属茂化合物。

[0074] 在本发明的特定方面,催化剂组分II可包含具有式(II)的桥连金属茂化合物:



[0076] 在式(II)内,M、Cp、R<sup>X</sup>、R<sup>Y</sup>、E和各X为桥连金属茂化合物的独立成员。因此,具有式(II)的桥连金属茂化合物可使用本文公开的M、Cp、R<sup>X</sup>、R<sup>Y</sup>、E和X的任何组合描述。

[0077] 在式(II)中的M和各X的选择与上文对于式(I)所述的那些相同。在式(II)中,Cp可为被取代的环戊二烯基、茛基或苄基。一方面,Cp可为被取代的环戊二烯基,而另一方面,Cp可为被取代的茛基。

[0078] 在一些方面,Cp可不含例如除了桥连基团E之外的另外取代基,在下文中进一步讨论。在其它方面,Cp可被一个取代基、两个取代基、三个取代基、四个取代基等进一步取代。

如果存在,则在Cp上的取代基可各自独立地为H、卤化物、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>卤代烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>炔氧基或C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>炔基甲硅烷基。重要地,在Cp上的各取代基可为相同或不同的取代基。此外,各取代基可在符合化合价定律的相应环戊二烯基、茛基或茛基环结构上的任何位置。通常,在Cp上的任何取代基可独立地为H或本文所述(例如,关于在式(I)中在Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>上的取代基)的任何卤化物、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>卤代烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>炔氧基或C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>炔基甲硅烷基。

[0079] 一方面,例如,在Cp上的取代基可各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烃基或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>炔基甲硅烷基。另一方面,在Cp上取代基可各自独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>烯基。又一方面,在Cp<sup>C</sup>上的取代基可各自独立地为H、Cl、CF<sub>3</sub>、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、苯基、甲苯基、苄基、萘基、三甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或烯丙基二甲基甲硅烷基。

[0080] 类似地,在式(II)中的R<sup>X</sup>和R<sup>Y</sup>可独立地为H或本文所述(例如,关于在式(I)中在Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>上的取代基)的任何卤化物、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>卤代烃基、C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>炔氧基或C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>炔基甲硅烷基。一方面,例如,R<sup>X</sup>和R<sup>Y</sup>可独立地为H或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烃基。另一方面,R<sup>X</sup>和R<sup>Y</sup>可独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烃基。又一方面,R<sup>X</sup>和R<sup>Y</sup>可独立地为H、Cl、CF<sub>3</sub>、甲基、乙基、丙基、丁基(例如,叔丁基)、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、苯基、甲苯基、苄基、萘基、三甲基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或烯丙基二甲基甲硅烷基等。再一方面,R<sup>X</sup>和R<sup>Y</sup>可独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、苯基、甲苯基或苄基。

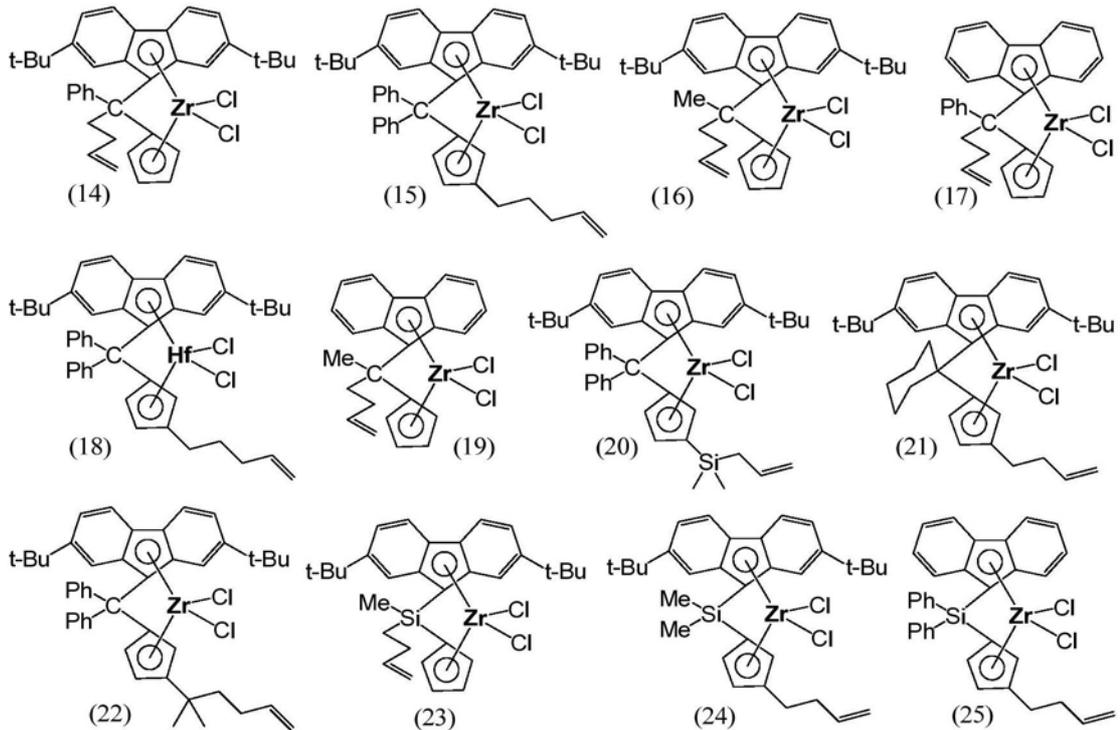
[0081] 在式(II)中的桥连基团E可为(i)具有式>E<sup>A</sup>R<sup>A</sup>R<sup>B</sup>的桥连基团,其中E<sup>A</sup>可为C、Si或Ge,且R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可独立地为H或C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基;(ii)具有式-CR<sup>C</sup>R<sup>D</sup>-CR<sup>E</sup>R<sup>F</sup>-的桥连基团,其中R<sup>C</sup>、R<sup>D</sup>、R<sup>E</sup>和R<sup>F</sup>可独立地为H或C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基;或(iii)具有式-SiR<sup>G</sup>R<sup>H</sup>-E<sup>5</sup>R<sup>I</sup>R<sup>J</sup>-的桥连基团,其中E<sup>5</sup>可为C或Si,且R<sup>G</sup>、R<sup>H</sup>、R<sup>I</sup>和R<sup>J</sup>可独立地为H或C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基。

[0082] 在第一选择中,桥连基团E可具有式>E<sup>A</sup>R<sup>A</sup>R<sup>B</sup>,其中E<sup>A</sup>可为C、Si或Ge,且R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可独立地为H或本文公开的任何C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基。在本发明的一些方面,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烃基;供选地,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烃基;供选地,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可独立地为苯基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>烯基;或者,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、苯基、环己基苯基、萘基、甲苯基或苄基;供选地,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、苯基或苄基。在这些和其它方面,R<sup>A</sup>和R<sup>B</sup>可相同或不同。

[0083] 在第二选择中,桥连基团E可具有式-CR<sup>C</sup>R<sup>D</sup>-CR<sup>E</sup>R<sup>F</sup>-,其中R<sup>C</sup>、R<sup>D</sup>、R<sup>E</sup>和R<sup>F</sup>可独立地为H或本文公开的任何C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基。例如,R<sup>C</sup>、R<sup>D</sup>、R<sup>E</sup>和R<sup>F</sup>可独立地为H或甲基。

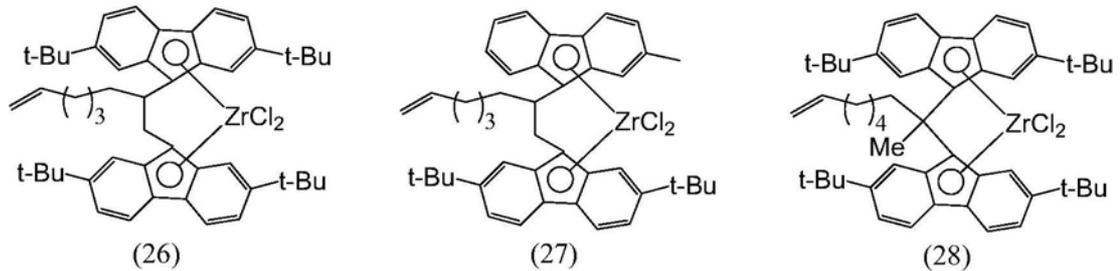
[0084] 在第三选择中,桥连基团E可具有式-SiR<sup>G</sup>R<sup>H</sup>-E<sup>5</sup>R<sup>I</sup>R<sup>J</sup>-,其中E<sup>5</sup>可为C或Si,且R<sup>G</sup>、R<sup>H</sup>、R<sup>I</sup>和R<sup>J</sup>可独立地为H或本文公开的任何C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基。例如,E<sup>5</sup>可为Si,且R<sup>G</sup>、R<sup>H</sup>、R<sup>I</sup>和R<sup>J</sup>可独立地为H或甲基。

[0085] 具有式(II)和/或适合用作催化剂组分II的桥连金属茂化合物的说明性且非限制性的实例可包括以下化合物(Me=甲基;Ph=苯基;t-Bu=叔丁基):

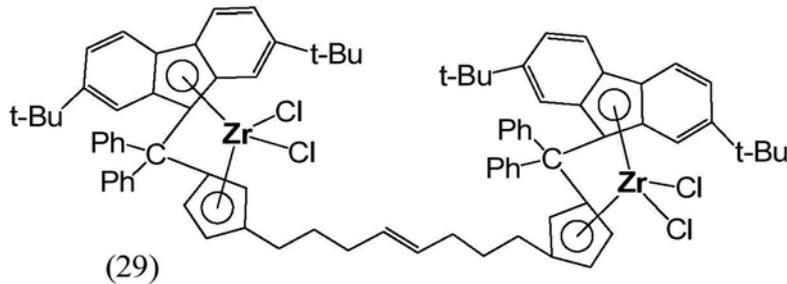


[0087] 等以及其组合。

[0088] 具有式(II)和/或适合用作催化剂组分II的桥连金属茂化合物的另外实例可包括但不限于以下化合物：



[0089]



[0090] 等以及其组合。

[0091] 催化剂组分II不仅仅局限于例如上述的桥连金属茂化合物。其它合适的桥连金属茂化合物公开在美国专利号7,026,494、7,041,617、7,226,886、7,312,283、7,517,939和7,619,047中,这些专利通过引用整体结合到本文中来。

[0092] 活化剂-载体

[0093] 本发明涵盖含有活化剂-载体的各种催化剂组合物。一方面,所述活化剂-载体可包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物。供选地,另一方面,所述活化剂-载体可包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物,该固体氧化物含有路易斯酸性金属离子。合适活化剂-载体

的非限制性实例公开在例如美国专利号7,294,599、7,601,665、7,884,163、8,309,485和8,623,973中,这些专利通过引用整体结合到本文中来。

[0094] 该固体氧化物可涵盖氧化物材料,例如氧化铝;其“混合氧化物”,例如氧化硅-氧化铝;一种氧化物涂覆在另一氧化物上;及其组合和混合物。例如氧化硅-氧化铝的混合氧化物可为具有与氧化合以形成固体氧化物的多于一种金属的单或多个化学相。可用以单独或组合地形成活化剂-载体的混合氧化物的实例可包括但不限于氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化钛、氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化钛、氧化铝-氧化锆、锌-铝酸盐、氧化铝-氧化硼、氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-氧化硅、氧化钛-氧化锆等。本文使用的固体氧化物还可涵盖氧化物材料,例如氧化硅涂覆的氧化铝,如在美国专利号7,884,163中所述。

[0095] 因此,一方面,该固体氧化物可包括氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、氧化钛、氧化硅-氧化钛、氧化锆、氧化硅-氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、其任何混合氧化物或其任何组合。另一方面,该固体氧化物可包括氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、氧化钛、氧化硅-氧化钛、氧化锆、氧化硅-氧化锆、氧化镁、氧化硼或氧化锌以及其任何混合氧化物或其任何混合物。另一方面,该固体氧化物可包括氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、其任何混合氧化物或其任何组合。又一方面,该固体氧化物可包括氧化硅-氧化铝、氧化硅涂覆的氧化铝、氧化硅-氧化钛、氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化硼或其任何组合。再一方面,该固体氧化物可包括氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化硅涂覆的氧化铝或其任何混合物;供选地,氧化铝;供选地,氧化硅-氧化铝;或供选地,氧化硅涂覆的氧化铝。

[0096] 可使用的氧化硅-氧化铝或氧化硅涂覆的氧化铝固体氧化物材料可具有约5-约95重量%的氧化硅含量。一方面,这些固体氧化物的氧化硅含量可为约10重量%-约80重量%或约20重量%-约70重量%氧化硅。另一方面,这样的材料可具有在约15重量%-约60重量%或约25重量%-约50重量%氧化硅范围内的氧化硅含量。本文预期的固体氧化物可具有将由本领域的技术人员认可的任何合适的表面积、孔隙体积和粒度。

[0097] 用以处理固体氧化物的吸电子组分可为在处理后将增加固体氧化物的路易斯或布朗斯特酸性(与未用至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物相比较)的任何组分。根据一方面,该吸电子组分可为衍生自充当该阴离子的来源或前体的盐、酸或其它化合物如挥发性有机化合物的吸电子阴离子。吸电子阴离子的实例可包括但不限于硫酸根离子、硫酸氢根离子、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟硫酸根离子、氟硼酸根离子、磷酸根离子、氟磷酸根离子、三氟乙酸根离子、三氟甲磺酸根离子、氟锆酸根离子、氟钛酸根离子、磷酸根合钨酸根离子、钨酸根离子、钼酸根离子等,包括其混合物及组合。另外,还可采用充当这些吸电子阴离子的来源的其它离子或非离子化合物。预期,在本文提供的一些方面,该吸电子阴离子可为或可包括氟离子、氯离子、溴离子、硫酸根离子、三氟甲磺酸根离子、硫酸氢根离子或硫酸根离子等,或其任何组合。在其它方面,该吸电子阴离子可包括硫酸根离子、硫酸氢根离子、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟硫酸根离子、氟硼酸根离子、磷酸根离子、氟磷酸根离子、三氟乙酸根离子、三氟甲磺酸根离子、氟锆酸根离子、氟钛酸根离子等,或其组合。然而,在其它方面,该吸电子阴离子可包括氟离子和/或硫酸根离子。

[0098] 基于该活化剂-载体的重量计算,该活化剂-载体通常可含有约1-约25重量%的吸电子阴离子。在本文提供的特定方面,基于该活化剂-载体的总重量计算,该活化剂-载体可

含有约1-约20重量%、约2-约20重量%、约3-约20重量%、约2-约15重量%、约3-约15重量%、约3-约12重量%或约4-约10重量%的吸电子阴离子。

[0099] 一方面,该活化剂-载体可包含氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸盐化氧化铝、氟化氧化硅-氧化铝、氯化氧化硅-氧化铝、溴化氧化硅-氧化铝、硫酸盐化氧化硅-氧化铝、氟化氧化硅-氧化锆、氯化氧化硅-氧化锆、溴化氧化硅-氧化锆、硫酸盐化氧化硅-氧化锆、氟化氧化硅-氧化钛、氟化氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝等,以及其任何混合物或组合。另一方面,在本文所述的催化剂体系中采用的活化剂-载体可为或可包含氟化固体氧化物和/或硫酸盐化固体氧化物,其非限制性实例可包括氟化氧化铝、硫酸盐化氧化铝、氟化氧化硅-氧化铝、硫酸盐化氧化硅-氧化铝、氟化氧化硅-氧化锆、氟化氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝等,以及其组合。又一方面,该活化剂-载体可包含氟化氧化铝;供选地,氯化氧化铝;供选地,硫酸盐化氧化铝;供选地,氟化氧化硅-氧化铝;供选地,硫酸盐化氧化硅-氧化铝;供选地,氟化氧化硅-氧化锆;供选地,氯化氧化硅-氧化锆;供选地,硫酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝;或供选地,氟化氧化硅涂覆的氧化铝。

[0100] 可使用各种方法来形成可用于本发明中的活化剂-载体。使固体氧化物与吸电子组分接触的方法、合适的吸电子组分和加入量、用金属或金属离子(例如,锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼、锆等,或其组合)浸渍和各种煅烧程序和条件公开在例如美国专利号6,107,230、6,165,929、6,294,494、6,300,271、6,316,553、6,355,594、6,376,415、6,388,017、6,391,816、6,395,666、6,524,987、6,548,441、6,548,442、6,576,583、6,613,712、6,632,894、6,667,274、6,750,302、7,294,599、7,601,665、7,884,163和8,309,485中,这些专利通过引用整体结合到本文中来。制备活化剂-载体(例如,氟化固体氧化物、硫酸盐化固体氧化物等)的其它合适方法和程序为本领域的技术人员所熟知。

#### [0101] 助催化剂

[0102] 在涉及含有助催化剂的催化剂组合物的某些方面,该助催化剂可包含金属烃基化合物,其实例包括非卤化金属烃基化合物、金属烃基卤化物、非卤化烷基金属化合物、烷基金属卤化物等。该烃基(或烷基)可为本文公开的任何烃基(或烷基)。此外,在一些方面,该金属烃基的金属可为1、2、11、12、13或14族金属;供选地,13或14族金属;或供选地,13族金属。因此,在一些方面,该金属烃基(非卤化金属烃基或金属烃基卤化物)的金属可为锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、锌、镉、硼、铝或锡;供选地,锂、钠、钾、镁、钙、锌、硼、铝或锡;供选地,锂、钠或钾;供选地,镁或钙;供选地,锂;供选地,钠;供选地,钾;供选地,镁;供选地,钙;供选地,锌;供选地,硼;供选地,铝;或供选地,锡。在一些方面,该金属烃基或金属烷基(卤化物或非卤化物)可包括锂烃基或烷基、镁烃基或烷基、硼烃基或烷基、锌烃基或烷基或者铝烃基或烷基。

[0103] 在涉及含有助催化剂的催化剂组合物的特定方面(例如,该活化剂可包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物),该助催化剂可包含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物、有机铝化合物、有机锌化合物、有机镁化合物或有机锂化合物,且这包含这些材料的任何组合。一方面,该助催化剂可包含有机铝化合物。另一方面,该助催化剂可包含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物、有机锌化合物、有机镁化合物、有机锂化合物或其任何组合。又一方面,该助催化剂可包含铝氧烷化合物;

供选地,有机硼或有机硼酸盐化合物;供选地,电离化离子化合物;供选地,有机锌化合物;供选地,有机镁化合物;或供选地,有机锂化合物。

[0104] 合适有机铝化合物的具体非限制性实例可包括三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEA)、三正丙基铝(TNPA)、三正丁基铝(TNBA)、三异丁基铝(TIBA)、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、乙醇二乙基铝、氯化二乙基铝等,或其组合。铝氧烷的代表性且非限制性的实例包括甲基铝氧烷、改性的甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、仲丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、1-戊基铝氧烷、2-戊基铝氧烷、3-戊基铝氧烷、异戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷等,或其任何组合。有机硼/有机硼酸盐化合物的代表性且非限制性的实例包括N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三(五氟苯基)硼、三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼等,或其混合物。

[0105] 电离化离子化合物的实例可包括但不限于以下化合物:四(对甲苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(间甲苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(2,4-二甲基苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(3,5-二甲基苯基)硼酸三(正丁基)铵、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、N,N-二甲基苯胺四(对甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(间甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(对甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(间甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、卓鎓四(对甲苯基)硼酸盐、卓鎓四(间甲苯基)硼酸盐、卓鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、卓鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、卓鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、卓鎓四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、四苯基硼酸锂、四(对甲苯基)硼酸锂、四(间甲苯基)硼酸锂、四(2,4-二甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二甲基苯基)硼酸锂、四氟硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸钠、四苯基硼酸钠、四(对甲苯基)硼酸钠、四(间甲苯基)硼酸钠、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钠、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钠、四氟硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四苯基硼酸钾、四(对甲苯基)硼酸钾、四(间甲苯基)硼酸钾、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钾、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钾、四氟硼酸钾、四(五氟苯基)铝酸锂、四苯基铝酸锂、四(对甲苯基)铝酸锂、四(间甲苯基)铝酸锂、四(2,4-二甲基苯基)铝酸锂、四(3,5-二甲基苯基)铝酸锂、四氟铝酸锂、四(五氟苯基)铝酸钠、四苯基铝酸钠、四(对甲苯基)铝酸钠、四(间甲苯基)铝酸钠、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钠、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钠、四氟铝酸钠、四(五氟苯基)铝酸钾、四苯基铝酸钾、四(对甲苯基)铝酸钾、四(间甲苯基)铝酸钾、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钾、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钾、四氟铝酸钾等,或其组合。

[0106] 可作为助催化剂使用的例示性有机锌化合物可包括但不限于二甲基锌、二乙基锌、二丙基锌、二丁基锌、二新戊基锌、二(三甲基甲硅烷基)锌、二(三乙基甲硅烷基)锌、二(三异丙基甲硅烷基)锌、二(三苯基甲硅烷基)锌、二(烯丙基二甲基甲硅烷基)锌、二(三甲基甲硅烷基甲基)锌等,或其组合。

[0107] 类似地,例示性有机镁化合物可包括但不限于二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二

丁基镁、二新戊基镁、二(三甲基甲硅烷基甲基)镁、氯化甲基镁、氯化乙基镁、氯化丙基镁、氯化丁基镁、氯化新戊基镁、氯化三甲基甲硅烷基甲基镁、溴化甲基镁、溴化乙基镁、溴化丙基镁、溴化丁基镁、溴化新戊基镁、溴化三甲基甲硅烷基甲基镁、碘化甲基镁、碘化乙基镁、碘化丙基镁、碘化丁基镁、碘化新戊基镁、碘化三甲基甲硅烷基甲基镁、乙醇甲基镁、乙醇乙基镁、乙醇丙基镁、乙醇丁基镁、乙醇新戊基镁、乙醇三甲基甲硅烷基甲基镁、丙醇甲基镁、丙醇乙基镁、丙醇丙基镁、丙醇丁基镁、丙醇新戊基镁、丙醇三甲基甲硅烷基甲基镁、苯酚甲基镁、苯酚乙基镁、苯酚丙基镁、苯酚丁基镁、苯酚新戊基镁、苯酚三甲基甲硅烷基甲基镁等,或其任何组合。

[0108] 同样,例示性有机锂化合物可包括但不限于甲基锂、乙基锂、丙基锂、丁基锂(例如,叔丁基锂)、新戊基锂、三甲基甲硅烷基甲基锂、苯基锂、甲苯基锂、二甲苯基锂、苄基锂、(二甲基苯基)甲基锂、烯丙基锂等,或其组合。

[0109] 可用于本发明的催化剂组合物的助催化剂不限于上述助催化剂。其它合适的助催化剂为本领域的技术人员所熟知,例如包括在美国专利号3,242,099、4,794,096、4,808,561、5,576,259、5,807,938、5,919,983、7,294,5997,601,665、7,884,163、8,114,946和8,309,485中公开的那些,这些专利通过引用整体结合到本文中来。

[0110] 烯烃单体

[0111] 可被本发明的催化剂组合物和聚合方法采用的不饱和反应物典型地可包括具有2-30个碳原子/分子且具有至少一个烯属双键的烯烃化合物。本发明涵盖使用例如乙烯或丙烯的单烯烃的均聚方法以及使用烯烃单体与至少一种不同的烯属化合物的共聚、三元共聚等反应。例如,所得乙烯共聚物、三元共聚物等通常可含有主要量的乙烯(>50摩尔%)和次要量的共聚单体(<50摩尔%),尽管这不是要求的。可与乙烯共聚的共聚单体在它们的分子链中常常可具有3-20个碳原子或3-10个碳原子。

[0112] 在本发明中可采用非环状、环状、多环、末端( $\alpha$ )、中间、直链、分支、被取代、未被取代、官能化和非官能化的烯烃。例如,可与本发明的催化剂组合物聚合的典型不饱和化合物可包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四种正辛烯(例如,1-辛烯)、四种正壬烯、五种正癸烯等,或这些化合物中两种或多种的混合物。包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯等的环状和双环烯烃也可如本文所述聚合。苯乙烯也可用作本发明中的单体。一方面,烯烃单体可包括 $C_2-C_{20}$ 烯烃;供选地, $C_2-C_{20\alpha}$ -烯烃;供选地, $C_2-C_{10}$ 烯烃;供选地, $C_2-C_{10\alpha}$ -烯烃;供选地,烯烃单体可包括乙烯;或供选地,烯烃单体可包括丙烯。

[0113] 当期望共聚物(或供选地,三元共聚物)时,烯烃单体和烯烃共聚单体可独立地包括例如 $C_2-C_{20\alpha}$ -烯烃。在一些方面,烯烃单体可包括乙烯或丙烯,其与至少一种共聚单体(例如, $C_2-C_{20\alpha}$ -烯烃、 $C_3-C_{20\alpha}$ -烯烃等)共聚。根据本发明的一个方面,在该聚合方法中使用的烯烃单体可包括乙烯。在该方面,合适烯烃共聚单体的实例可包括但不限于丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯等,或其组合。根据本发明的另一方面,烯烃单体可包括乙烯,且共聚单体可包括 $C_3-C_{10\alpha}$ -烯烃;供选地,共聚单体可包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯或其任何组合;供选地,共聚单

体可包括1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或其任何组合；供选地，共聚单体可包括1-丁烯；供选地，共聚单体可包括1-己烯；或供选地，共聚单体可包括1-辛烯。

[0114] 通常，基于单体和共聚单体的总重量计算，引入聚合反应器系统中以生成共聚物的共聚单体的量可为约0.01-约50重量%的共聚单体。根据本发明的另一方面，基于单体和共聚单体的总重量计算，引入聚合反应器系统的共聚单体的量可为约0.01-约40重量%的共聚单体。再一方面，基于单体和共聚单体的总重量计算，引入聚合反应器系统的共聚单体的量可为约0.1-约35重量%共聚单体。而另一方面，基于单体和共聚单体的总重量计算，引入聚合反应器系统的共聚单体的量可为约0.5-约20重量%共聚单体。

[0115] 尽管不期望受该理论束缚，但在分支、被取代或官能化的烯烃用作反应物的情况下，据认为空间位阻可阻止或减慢聚合过程。因此，预期烯烃的距碳-碳双键有点距离的一个或多个分支和/或环状部分将不会以处于更接近碳-碳双键的相同烯烃取代基可能会阻碍该反应的方式阻碍反应。

[0116] 根据本发明的一个方面，至少一种单体/反应物可为乙烯(或丙烯)，因此，聚合反应可为仅包括乙烯(或丙烯)的均聚，或与不同的非环状、环状、末端、中间、直链、分支、被取代或未被取代的烯烃的共聚。另外，本发明的催化剂组合物可用于包括但不限于1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯和1,5-己二烯的二烯烃化合物的聚合中。

[0117] 催化剂组合物

[0118] 在一些方面，本发明可采用含有催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂(一种或多种)和任选地助催化剂的催化剂组合物。这些催化剂组合物可用以生成聚烯烃-均聚物、共聚物等，用于多种最终用途应用。催化剂组分I和II在上文讨论。在本发明的方面中，预期该催化剂组合物可含有多于一种催化剂组分I金属茂化合物和/或多种催化剂组分II金属茂化合物。另外，除了指定为催化剂组分I或II的那些催化化合物外的另外催化化合物可用于催化剂组合物和/或聚合方法中，条件是该一种或多种另外催化化合物不会减损本文公开的优势。另外，也可利用多于一种活化剂。

[0119] 催化剂组分I的金属茂化合物在上文讨论。例如，在一些方面，催化剂组分I可包含以下物质(基本上由以下物质组成或由以下物质组成)：具有式(I)的非桥连金属茂化合物。催化剂组分II的桥连金属茂化合物也在上文中讨论。例如，在一些方面，催化剂组分II可包含以下物质(基本上由以下物质组成或由以下物质组成)：具有式(II)的金属茂化合物。

[0120] 通常，本发明的催化剂组合物可包含催化剂组分I、催化剂组分II和活化剂。在本发明的方面中，该活化剂可包含活化剂-载体(例如，包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物的活化剂-载体)。可用于本发明的活化剂-载体在上文中公开。任选地，这样的催化剂组合物还可包含一种或多种助催化剂化合物(例如，有机铝化合物的合适助催化剂也在上文中讨论)。因此，本发明的催化剂组合物可包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机铝化合物。例如，该活化剂-载体可包含以下物质(或基本上由以下物质组成或由以下物质组成)：氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸盐化氧化铝、氟化氧化硅-氧化铝、氯化氧化硅-氧化铝、溴化氧化硅-氧化铝、硫酸盐化氧化硅-氧化铝、氟化氧化硅-氧化锆、氯化氧化硅-氧化锆、溴化氧化硅-氧化锆、硫酸盐化氧化硅-氧化锆、氟化氧化硅-氧化钛、氟化氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝等，或其组合；供选地，该活化剂-载体可包含以下物质(或基本上由以下物质组成或由以

下物质组成):氟化固体氧化物和/或硫酸盐化固体氧化物。另外,有机铝化合物可包含以下物质(或基本上由以下物质组成或由以下物质组成):三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、乙醇二乙基铝、氯化二乙基铝等,或其组合。因此,符合本发明的方面的催化剂组合物可包含以下物质(或基本上由以下物质组成或由以下物质组成):非桥连锆或钪基金属茂化合物;具有芴基的桥连锆或钪基金属茂化合物;硫酸盐化氧化铝(或氟化氧化硅-氧化铝或氟化氧化硅涂覆的氧化铝);和三乙基铝(或三异丁基铝)。

[0121] 在本发明的另一方面,提供催化剂组合物,其包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机铝化合物,其中该催化剂组合物基本上不含铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物和/或其它类似材料;供选地,基本上不含铝氧烷;供选地,基本上不含有机硼或有机硼酸盐化合物;或供选地,基本上不含电离化离子化合物。在这些方面,该催化剂组合物在缺乏这些另外材料的情况下具有下文讨论的催化剂活性。例如,本发明的催化剂组合物可基本上由催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机铝化合物组成,其中在该催化剂组合物中不存在其它材料,与缺乏所述材料的催化剂组合物的催化剂活性相比,这些材料将使得催化剂组合物的活性增加/减小超过约10%。

[0122] 然而,在本发明的其它方面,可采用这些活化剂/助催化剂。例如,包含催化剂组分I、催化剂组分II和活化剂-载体的催化剂组合物还可包含任选的助催化剂。在这方面合适的助催化剂可包括但不限于铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物、有机铝化合物、有机锌化合物、有机镁化合物、有机锂化合物等,或其任何组合;或供选地,有机铝化合物、有机锌化合物、有机镁化合物、有机锂化合物或其任何组合。在该催化剂组合物可存在多于一种助催化剂。

[0123] 在一个不同的方面,提供不需要活化剂-载体的催化剂组合物。这样的催化剂组合物可包含催化剂组分I、催化剂组分II和活化剂,其中该活化剂包含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其组合。

[0124] 在本文预期的一个特定方面,该催化剂组合物为包含活化剂(一种或多种)、仅一种催化剂组分I金属茂化合物和仅一种催化剂组分II金属茂化合物的催化剂组合物。在这些和其它方面,该催化剂组合物可包含活化剂(例如,包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物的活化剂-载体);仅一种非桥连锆或钪基金属茂化合物;和仅一种具有芴基的桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0125] 本发明还涵盖制备这些催化剂组合物的方法,例如,使相应的催化剂组分以任何顺序或序列接触。

[0126] 根据本发明的一方面,在该催化剂组合物中催化剂组分I与催化剂组分II的重量比可在如下范围内:约10:1-约1:10、约8:1-约1:8、约5:1-约1:5、约4:1-约1:4、约3:1-约1:3、约2:1-约1:2、约1.5:1-约1:1.5、约1.25:1-约1:1.25或约1.1:1-约1:1.1。

[0127] 通常,有机铝化合物与活化剂-载体的重量比可在约10:1-约1:1000范围内。如果采用多于一种有机铝化合物和/或多种活化剂-载体,则该比率基于各相应组分的总重量计算。另一方面,有机铝化合物与活化剂-载体的重量比可在约3:1-约1:100或约1:1-约1:50范围内。

[0128] 在本发明的一些方面,金属茂化合物(催化剂组分I和II的总量)与活化剂-载体的

重量比可在约1:1-约1:1,000,000范围内。如果采用多于一种活化剂-载体,则该比率基于活化剂-载体的总重量计算。另一方面,该重量比可在约1:5-约1:100,000或约1:10-约1:10,000范围内。而另一方面,金属茂化合物与活化剂-载体的重量比可在约1:20-约1:1000范围内。

[0129] 本发明的催化剂组合物通常具有大于约100克聚乙烯(均聚物、共聚物等,根据背景需要)/克活化剂-载体/小时(缩写g/g/hr)的催化剂活性。另一方面,该催化剂活性可大于约150g/g/hr、大于约250g/g/hr或大于约500g/g/hr。再一方面,本发明的催化剂组合物可通过具有大于约550g/g/hr、大于约650g/g/hr或大于约750g/g/hr的催化剂活性表征。而另一方面,该催化剂活性可大于约1000g/g/hr,大于约2000g/g/hr,或大于约3000g/g/hr,且常高达5000-10,000g/g/hr。该催化剂活性的说明性且非限制性范围包括约150-约10,000g/g/hr,约500-约7,500g/g/hr,或约1,000-约5,000g/g/hr等。这些活性在淤浆聚合条件下、用三异丁基铝助催化剂、使用异丁烷作为稀释剂、在约90°C的聚合温度和约390psig的反应器压力下测量。此外,在一些方面,该活化剂-载体可包含硫酸盐氧化铝、氟化氧化铝-氧化铝或氟化氧化铝涂覆的氧化铝,尽管不限于此。

#### [0130] 聚合方法

[0131] 本发明的催化剂组合物可用以使烯烃聚合以形成均聚物、共聚物、三元共聚物等。在本发明的催化剂组合物存在下使烯烃聚合的一种这样的方法可包括使该催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体(一种或多种)在聚合反应器系统中在聚合条件下聚合以生成烯烃聚合物,其中该催化剂组合物可包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂和任选的助催化剂。催化剂组分I和II在本文中讨论。例如,催化剂组分I可包含具有式(I)的非桥连金属茂化合物,且催化剂组分II可包含具有式(II)的桥连金属茂化合物。

[0132] 根据本发明的一方面,该聚合方法可采用包含催化剂组分I、催化剂组分II和活化剂的催化剂组合物,其中该活化剂包含活化剂-载体。在本文中公开可用于本发明的聚合方法的活化剂-载体。该催化剂任选还可包含一种或多种有机铝化合物(或其它合适的助催化剂)。因此,在催化剂组合物存在下使烯烃聚合的方法可采用包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机铝化合物的催化剂组合物。在一些方面,该活化剂-载体可包含以下物质(或基本上由以下物质组成或由以下物质组成):氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸盐氧化铝、氟化氧化铝-氧化铝、氯化氧化铝-氧化铝、溴化氧化铝-氧化铝、硫酸盐氧化铝-氧化铝、氟化氧化铝-氧化锆、氯化氧化铝-氧化锆、溴化氧化铝-氧化锆、硫酸盐氧化铝-氧化锆、氟化氧化铝-氧化钛、氟化氧化铝涂覆的氧化铝、硫酸盐氧化铝涂覆的氧化铝、磷酸盐氧化铝涂覆的氧化铝等,或其组合;或供选地,氟化固体氧化物和/或硫酸盐固体氧化物。在一些方面,有机铝化合物可包含以下物质(或基本上由以下物质组成或由以下物质组成):三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、乙醇二乙基铝、氯化二乙基铝等,或其组合。

[0133] 根据本发明的另一方面,该聚合方法可采用包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和任选的助催化剂的催化剂组合物,其中该助催化剂可包含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物、有机铝化合物、有机锌化合物、有机镁化合物或有机锂化合物或其任何组合。因此,本发明的方面涉及在催化剂组合物存在下使烯烃聚合的方法,这些方法包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体(一种或多种)

在聚合条件下接触以生成烯烃聚合物,且该催化剂组合物可包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和铝氧烷化合物;供选地,催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机硼或有机硼酸盐化合物;供选地,催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和电离化离子化合物;供选地,催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机铝化合物;供选地,催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机锌化合物;供选地,催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机镁化合物;或供选地,催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂-载体和有机锂化合物。另外,可采用多于一种助催化剂,例如有机铝化合物和铝氧烷化合物、有机铝化合物和电离化离子化合物等。

[0134] 根据本发明的另一方面,该聚合方法可采用包含仅一种催化剂组分I金属茂化合物、仅一种催化剂组分II金属茂化合物、活化剂-载体和有机铝化合物的催化剂组合物。

[0135] 根据本发明的又一方面,该聚合方法可采用包含催化剂组分I、催化剂组分II和活化剂的催化剂组合物,其中该活化剂包含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其组合。

[0136] 本发明的催化剂组合物旨在用于使用各种类型的聚合反应器系统和反应器的任何烯烃聚合方法。该聚合反应器系统可包括能够使烯烃单体和共聚单体(一种或多种共聚单体)聚合以生成均聚物、共聚物、三元共聚物等的任何聚合反应器。各种类型的反应器包括可称为分批反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管状反应器、高压釜反应器等的那些或其组合。对于各种反应器类型使用合适的聚合条件。气相反应器可包括流化床反应器或分段卧式反应器。淤浆反应器可包括立式或卧式环路。高压反应器可包括高压釜或管状反应器。反应器类型可包括分批或连续过程。连续过程可使用分批或连续产物出料。过程还可包括未反应单体、未反应共聚单体和/或稀释剂的部分或完全直接再循环。

[0137] 本发明的聚合反应器系统可包括在一个系统中的一种类型的反应器或相同或不同类型的多个反应器(例如,单反应器、双反应器、超过两个反应器)。在多个反应器中的聚合物生产可包括在通过转移装置互连的至少两个单独的聚合反应器中的几段,该转移装置使得可以将由第一聚合反应器产生的聚合物转移到第二反应器中。在一个反应器中的期望聚合条件可与一个或多个其它反应器的操作条件不同。供选地,在多个反应器中的聚合可包括将来自一个反应器的聚合物手工转移到随后的反应器中以继续聚合。多个反应器系统可包括任何组合,其包括但不限于多个环路反应器、多个气相反应器、环路反应器和气相反应器的组合、多个高压反应器或高压反应器与环路反应器和/或气相反应器的组合。多个反应器可以串联、并联或二者操作。因此,本发明涵盖包括单反应器、包括两个反应器和包括多于两个反应器的聚合反应器系统。该聚合反应器系统可包括淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器,在本发明的某些方面,以及其多反应器组合。

[0138] 根据本发明的一方面,该聚合反应器系统可包括至少一个包括立式或卧式环路的环路淤浆反应器。单体、稀释剂、催化剂和共聚单体可连续地进料到发生聚合的环路反应器中。通常,连续过程可包括将单体/共聚单体、催化剂和稀释剂连续地引入聚合反应器中并从该反应器中连续地除去包含聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。可将反应器流出液闪蒸以从包含稀释剂、单体和/或共聚单体的液体中除去固体聚合物。可将各种技术用于该分离步骤,其包括但不限于闪蒸,该闪蒸可包括加热和减压的任何组合;借助于气旋分离器或旋流

分离器中的气旋作用的分离;或通过离心作用的分离。

[0139] 典型的淤浆聚合法(也称作颗粒形成法)例如公开在美国专利号3,248,179、4,501,885、5,565,175、5,575,979、6,239,235、6,262,191和6,833,415中,其各自通过引用整体结合到本文中。

[0140] 在淤浆聚合中使用的合适稀释剂包括但不限于正在聚合的单体和在聚合条件下为液体的烃。合适稀释剂的实例包括但不限于烃,例如丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一些环路聚合反应可在不使用稀释剂的本体条件下发生。一个实例是丙烯单体的聚合,如在美国专利号5,455,314中所公开,其通过引用整体结合到本文中。

[0141] 根据本发明的另一方面,该聚合反应器系统可包括至少一个气相反应器。这样的系统可采用连续的再循环流,该再循环流含有在催化剂存在下在聚合条件下连续地循环通过流化床的一种或多种单体。再循环流可从流化床中取出并再循环回到反应器中。同时,可将聚合物产物从反应器中取出,并且可将新或新鲜的单体加入以替换聚合的单体。这类气相反应器可包括用于烯烃的多步气相聚合的过程,其中烯烃在至少两个独立的气相聚合区中以气相聚合,同时将在第一聚合区中形成的含催化剂的聚合物进料到第二聚合区。一种类型的气相反应器公开在美国专利号5,352,749、4,588,790和5,436,304中,其各自通过引用整体结合到本文中。

[0142] 根据本发明的另一方面,高压聚合反应器可包括管状反应器或高压釜反应器。管状反应器可具有几个区,在其中加入新鲜的单体、引发剂或催化剂。单体可夹带在惰性气流中并在反应器的一个区处引入。引发剂、催化剂和/或催化剂组分可夹带在气流中,并在反应器的另一区处引入。可将气流混合以进行聚合。可适当地采用热和压力,以获得最佳聚合反应条件。

[0143] 根据本发明的另一方面,该聚合反应器系统可包括溶液聚合反应器,其中通过合适的搅拌或其它手段使单体(和共聚单体,如果使用的话)与催化剂组合物接触。可采用包括惰性有机稀释剂或过量单体的载剂。如果需要的话,可在存在或缺乏液体材料的情况下使单体/共聚单体以气相与催化反应产物接触。聚合区维持在将导致形成聚合物在反应介质中的溶液的温度和压力下。可采用搅拌,以在整个聚合区获得良好的温度控制以及维持均匀的聚合混合物。利用合适的手段以驱散聚合的放热。

[0144] 适合本发明的聚合反应器系统还可包括至少一个原料进料系统、至少一个催化剂或催化剂组分进料系统和/或至少一个聚合物回收系统的任何组合。本发明的合适反应器系统还可包括用于原料纯化、催化剂储存和制备、挤出、反应器冷却、聚合物回收、分馏、再循环、储存、装载、实验室分析和过程控制的系统。

[0145] 被控制以获得效率并提供期望的聚合物性能的聚合条件可包括温度、压力和各种反应物的浓度。聚合温度可影响催化剂生产率、聚合物分子量和分子量分布。合适的聚合温度可为低于根据吉布斯自由能方程(Gibbs Free energy equation)解聚合温度的任何温度。典型地,根据一个或多个聚合反应器的类型,这包括例如约60°C-约280°C或约60°C-约120°C。在一些反应器系统中,聚合温度通常可在约70°C-约100°C或约75°C-约95°C的范围内。例如,为了生产特定等级的烯烃聚合物,可将各种聚合条件保持基本恒定。

[0146] 合适的压力也将根据反应器和聚合类型而改变。在环路反应器中气相聚合的压力

典型地小于1000psig (6.9MPa)。气相聚合的压力通常在约200-500psig (1.4MPa-3.4MPa) 下。在管状或高压釜反应器中的高压聚合通常在约20,000-75,000psig (138-517MPa) 下进行。聚合反应器也可在通常在更高温度和压力下发生的超临界区域下操作。高于压力/温度图的临界点(超临界相)的操作可提供优势。

[0147] 本发明的方面涉及烯烃聚合方法,其包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体在聚合条件下接触以生成烯烃聚合物。通过该方法生成的烯烃聚合物(例如,乙烯共聚物)可具有本文公开的聚合物性质中的任一种,例如大于或等于约0.945g/cm<sup>3</sup>的密度,和/或在约1-约25g/10min范围内的高负载熔融指数(HLMI),和/或在约52,000-约132,000g/mol范围内的尖峰分子量(Mp),和/或至少250小时的耐环境应力开裂性(ESCR),和/或在约275,000-约800,000g/mol范围内的重均分子量(Mw),和/或在约20,000-约60,000g/mol范围内的数均分子量(Mn),和/或在约5-约22范围内的Mw/Mn比,和/或低水平的长链分支(LCB),和/或反共聚单体分布,和/或双峰分子量分布。

[0148] 本发明的方面还涉及在缺乏加入的氢气的情况下进行的烯烃聚合方法。本发明的烯烃聚合方法可包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合反应器系统中在聚合条件下接触以生成烯烃聚合物,其中该催化剂组合物可包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂和任选的助催化剂,且其中该聚合方法在缺乏加入的氢气的情况下(未将氢气加到该聚合反应器系统中)进行。如本领域的普通技术人员将认识到,氢气可在各种烯烃聚合方法中通过金属茂催化剂组合物原位产生,并且所产生的量可根据所采用的具体催化剂组合物和金属茂化合物、所使用的聚合方法的类型、所利用的聚合反应条件等而改变。

[0149] 在其它方面,可能期望在存在某一量的加入氢气的情况下进行该聚合方法。因此,本发明的烯烃聚合方法可包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合反应器系统中在聚合条件下接触以生成烯烃聚合物,其中该催化剂组合物包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂和任选的助催化剂,且其中该聚合方法在存在加入的氢气的情况下(将氢气加到该聚合反应器系统中)进行。例如,在该聚合方法中氢气与烯烃单体的比率常常可通过进入反应器的氢气与烯烃单体的进料比控制。在该方法中加入的氢气与烯烃单体的比率可控制在约25ppm-约1500ppm、约50ppm-约1000ppm或约100ppm-约750ppm范围内的重量比下。

[0150] 在本发明的一些方面,在对于特定聚合物等级的聚合操作期间,氢气与烯烃单体的进料或反应物比率可维持基本恒定。也就是说,可将氢气:烯烃单体比选择在约5ppm至至多约1000ppm范围内的特定比率下,并在聚合操作期间维持在该比率的约+/-25%内。例如,如果目标比率为100ppm,则维持氢气:烯烃单体比基本恒定将要求维持进料比在约75ppm和约125ppm之间。另外,在对于特定聚合物等级的整个聚合操作中,一种或多种共聚单体的加入可基本恒定并通常基本恒定。

[0151] 然而,在其它方面,预期可将单体、一种或多种共聚单体和/或氢气例如以类似于在美国专利号5,739,220和美国专利公告号2004/0059070中采用的方式类似的方式定期脉冲到反应器中,这些专利的公开内容通过引用整体结合到本文中来。

[0152] 可控制进入该聚合反应器系统的反应物的浓度以生成具有某些物理和机械性质的树脂。将由聚合物树脂和形成产物的方法形成的推荐最终用途产物最终可决定期望的聚合物性质和属性。机械性质包括拉伸、弯曲、冲击、蠕变、应力弛豫和硬度测试。物理性质包

括密度、分子量、分子量分布、熔融温度、玻璃化转变温度、结晶熔化温度、密度、立体规整性、龟裂增长、长链分支和流变测量。

[0153] 本发明还涉及并且涵盖通过本文公开的任何聚合方法生成的聚合物(例如, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物)。生产制品可由根据本发明生成的聚合物形成和/或可包含根据本发明生成的聚合物。

[0154] 聚合物和制品

[0155] 本发明的某些方面涉及, 与使用铬基催化剂体系生成的常规树脂相比, 用于吹塑应用的改进的聚烯烃树脂。用于吹塑应用的常规铬基树脂通常具有宽MWD、可接受的挤出/重量胀大(die/weight swell)、高熔体强度和悬空时间及在各种吹塑机器上的总体优异的可加工性。尽管存在这些益处, 仍然期望在韧性、冲击强度和ESCR方面的改进。在某些方面, 本文所述的烯烃聚合物可提供与常规铬基树脂典型相关的加工容易性(例如, 可接受的挤出/重量胀大、高熔体强度和悬空时间等)与相对常规铬基树脂在韧性、冲击强度和ESCR方面的改进的独特组合。这样的改进可产生具有较久寿命的吹塑部件或制品, 并且可允许加工装置有机会使吹塑部件或制品减薄或薄壁化, 引起树脂使用量减少和成本降低。

[0156] 本文涵盖的烯烃聚合物可包括由本文所述的任何烯烃单体和共聚单体生成的任何聚合物。例如, 该烯烃聚合物可包括乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯共聚物(例如, 乙烯/ $\alpha$ -烯烃、乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯等)、丙烯共聚物、乙烯三元共聚物、丙烯三元共聚物等, 包括其组合。一方面, 该烯烃聚合物可为乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物或乙烯/1-辛烯共聚物, 而另一方面, 该烯烃聚合物可为乙烯/1-己烯共聚物。

[0157] 如果根据本发明生成的所得聚合物例如为乙烯聚合物, 则其性质可通过在聚烯烃工业中已知并使用的各种分析技术表征。生产制品可由本发明的乙烯聚合物形成, 和/或可包含本发明的乙烯聚合物, 其典型性质在下文提供。

[0158] 本发明的乙烯聚合物的说明性且非限制性的实例可具有大于或等于约0.945g/cm<sup>3</sup>的密度、在约1-约25g/10min范围内的高负载熔融指数(HLMI)、在约52,000-约132,000g/mol范围内的尖峰分子量(Mp)和至少250小时的耐环境应力开裂性(ESCR)。本发明的乙烯聚合物的说明性且限制性的实例可具有大于或等于约0.945g/cm<sup>3</sup>的密度、在约1-约25g/10min范围内的高负载熔融指数(HLMI)、在约275,000-约800,000g/mol范围内的重均分子量(Mw)、在约20,000-约60,000g/mol范围内的数均分子量(Mn)和在约5-约22范围内的Mw/Mn比。符合本发明的乙烯聚合物的这些说明性且非限制性的实例还可具有下文列出的任何聚合物性质和任何组合。

[0159] 根据本发明的一些方面生成的乙烯的聚合物(均聚物、共聚物等)通常可具有0-约0.6g/10min的熔融指数(MI)。在本发明的其它方面, 预期在0-约0.5、0-约0.25、0-约0.2或0-约0.15g/10min范围内的熔融指数。例如, 本发明的聚合物可具有在0-约0.1或0-约0.05g/10min范围内的MI。

[0160] 符合本发明的某些方面, 本文所述的乙烯聚合物可具有在约1-约25、约1-约20、约2-约25、或约2-约20g/10min范围内的高负载熔融指数(HLMI)。在另外方面, 本文所述的乙烯聚合物可具有在约1-约15、约2-约15、约1-约10、或约2-约10g/10min范围内的HLMI。

[0161] 使用本文公开的催化剂体系和方法生成的乙烯基聚合物的密度常大于或等于约0.94g/cm<sup>3</sup>, 例如, 大于或等于约0.945g/cm<sup>3</sup>、大于或等于约0.948g/cm<sup>3</sup>、或大于或等于约

0.952g/cm<sup>3</sup>,且常可在至多约0.968g/cm<sup>3</sup>的范围。而在特定的方面,该密度可在约0.945-约0.965、例如约0.947-约0.962、约0.95-约0.965、约0.952-约0.962或约0.952-约0.96g/cm<sup>3</sup>范围内。

[0162] 通常,在本发明的方面中生成的聚合物基本为线性的或具有极低水平的长链分支,其中该长链分支典型地小于约0.01长链分支(LCB)/1000个总碳原子,且与例如在美国专利号7,517,939、8,114,946和8,383,754中显示的聚合物的LCB含量类似,这些专利通过引用整体结合到本文中。在其它方面,LCB数/1000个总碳原子可小于约0.008,小于约0.007,小于约0.005或小于约0.003LCB/1000个总碳原子。使用本文所述的分析程序,这些LCB含量是对于该聚合物的500,000-5,000,000g/mol分子量范围。

[0163] 符合本公开的方面,乙烯聚合物可具有至少250小时的耐环境应力开裂性(ESCR)。此外,在一些方面,本文所述的乙烯聚合物可具有至少500小时、至少750小时、至少1,000小时、至少1,500小时、至少1,750小时或至少2,000小时且常可高达2,500-4,000小时的ESCR。ESCR测试典型地在达到某一小时数之后停止,并且假设长持续时间的测试,通常也没有测出ESCR的上限(小时)。本文公开的ESCR测试和测试结果根据ASTM D1693,条件B,10% igepal,其是比使用100% igepal溶液进行的ESCR测试更加严苛的测试。

[0164] 经常,该乙烯聚合物可具有大于或等于约400、大于或等于约450、大于或等于约500、大于或等于约550或大于或等于约600kJ/m<sup>2</sup>的拉伸冲击。代表性非限制性范围包括以下:约400-约1000、约400-约800、约450-约1000、约450-约800、约500-约1000、约500-约800、或约600-约1000kJ/m<sup>2</sup>等。在一些方面,本发明的乙烯聚合物可具有在约25-约75、约30-约80、约25-约70、约30-约70、约30-约65、约28-约68、或约32-约72kJ/m<sup>2</sup>范围内的夏氏冲击(Charpy Impact)。

[0165] 在一些方面,例如使用上文描述的聚合方法和催化剂体系生成的乙烯共聚物可具有反共聚单体分布,通常,聚合物的较高分子量组分具有比较低分子量组分高的共聚单体并入。典型地,随着分子量增加,存在增加的共聚单体并入。一方面,该聚合物在M<sub>w</sub>下的短链分支(SCB)数/1000个总碳原子可比在M<sub>n</sub>下大。另一方面,该聚合物在M<sub>z</sub>下的SCB数/1000个总碳原子数可比在M<sub>w</sub>下大。又一方面,该聚合物在M<sub>z</sub>下的SCB数/1000个总碳原子数可比在M<sub>n</sub>下大。再一方面,该聚合物在10<sup>6</sup>的分子量下的SCB数/1000个总碳原子数可比在10<sup>5</sup>的分子量下大。

[0166] 符合本发明的各方面的乙烯聚合物如均聚物、共聚物等通常可具有例如在约50,000-约130,000、约52,000-约132,000、约55,000-约130,000、或55,000-约120,000g/mol范围内的尖峰分子量(M<sub>p</sub>)。在一些方面,该乙烯聚合物可具有在约65,000-约120,000、约60,000-约130,000、约60,000-约120,000、或约65,000-约115,000g/mol等范围内的M<sub>p</sub>。

[0167] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约5-约22、约5-约20、约6-约20、约6-约18、约6-约16、或约6-约14范围内的M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>比或多分散指数。另一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约7-约22、约7-约20、约7-约18、或约7-约15范围内的M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>。

[0168] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约3.5-约8.5、约3.5-约8、约4-约8.5、或约4-约8范围内的M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>比。另一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约3.5-约7.5、约4-约7.5、或约4-约7范围内的M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub>。

[0169] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约275,000-约800,000、约300,000-约

750,000、约325,000-约650,000、约325,000-约600,000、或约325,000-约575,000g/mol范围内的重均分子量(Mw)。另一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约325,000-约550,000、约350,000-约750,000、约375,000-约650,000、或约375,000-约550,000g/mol范围内的Mw。

[0170] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约225,000-约600,000、约225,000-约550,000、约250,000-约600,000、约250,000-约550,000、或约250,000-约450,000g/mol范围内的粘度平均分子量(Mv)。

[0171] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约20,000-约60,000、约20,000-约55,000、或约25,000-约60,000g/mol范围内的数均分子量(Mn)。另一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约25,000-约55,000、约30,000-约60,000、约30,000-约55,000、或约30,000-约50,000g/mol范围内的Mn。

[0172] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约1,500,000-约10,000,000、约1,750,000-约7,500,000、或约1,750,000-约5,000,000g/mol范围内的z-均分子量(Mz)。另一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约1,750,000-约4,000,000或约2,000,000-约4,000,000g/mol范围内的Mz。

[0173] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可具有在约0.06-约0.45、约0.08-约0.4、约0.08-约0.35、或约0.1-约0.35范围内的在190℃下的CY-a参数。另外或供选地,本文所述的乙烯聚合物可具有大于或等于约 $5 \times 10^5$ 、大于或等于约 $7.5 \times 10^5$ 、大于或等于约 $1 \times 10^6$ 、在约 $7.5 \times 10^5$ -约 $1 \times 10^9$ 范围内或在约 $1 \times 10^6$ -约 $1 \times 10^9$ Pa-sec范围内的在190℃下的零剪切粘度。另外或供选地,本文所述的乙烯聚合物可具有在约1800-约4000、约2000-约4000、约1800-约3800、约2000-约3800、约1800-约3500、或约2000-约3500Pa-sec范围内的在190℃下在 $100 \text{sec}^{-1}$ 下的粘度( $\eta@100$ 或 $\eta@100$ )。如本文所述,除了实施例1之外,这些流变参数在190℃下使用具有蠕变调节的Carreau-Yasuda(CY)经验模型测定,在实施例1中,这些参数在没有蠕变调节的情况下测定。

[0174] 本发明的方面还涉及乙烯聚合物(例如,乙烯/1-己烯共聚物)在代表性吹塑设备上的性能,如下文所述。本文所述的乙烯聚合物可具有在约10-约40、约10-约35、约12-约40、约14-约40、约14-约35、约12-约35、或约14-约30秒范围内的悬空时间。另外或供选地,本文所述的乙烯聚合物可具有在约1700-约3000、约1800-约2600、约1700-约2600、约1700-约2500、或约1800-约2500g范围内的部件重量。另外或供选地,本文所述的乙烯聚合物可具有在约8-约12、约8-约11、约9-约12、或约9-约11英寸范围内的平面延展(layflat)。

[0175] 符合本发明的某些方面的乙烯聚合物常可具有双峰分子量分布(如使用凝胶渗透色谱(GPC)或其它合适分析技术测定)。常常,在双峰分子量分布中,在尖峰之间存在低谷,并且这些尖峰可为单独或解卷积的。典型地,双峰分子量分布可表征为具有可识别的高分子量组分(或分布)和可识别的低分子量组分(或分布)。说明性单峰MWD曲线和双峰MWD曲线示于美国专利号8,383,754中,该专利以引用的方式整体结合到本文中来。

[0176] 一方面,本文所述的乙烯聚合物可为反应产物(例如,单反应产物),例如其不是例如具有不同分子量特征的两种聚合物的反应器后共混物。如本领域的技术人员将容易地认识到,可制备两种不同聚合物树脂的物理共混物,但这需要对于反应器产物不需要的另外加工和复杂性。

[0177] 乙烯的聚合物(不管是均聚物,还是共聚物等)可形成各种生产制品。可包含本发明的聚合物的制品包括但不限于农用薄膜、汽车部件、瓶子、化学品用容器、桶、纤维或织物、食品包装薄膜或容器、饮食服务制品、燃料箱、土工膜、家用容器、衬管、模塑产品、医疗装置或材料、室外储存产品、室外游玩设备、管道、片材或带、玩具或交通栅栏等。可采用各种方法来形成这些制品。这些方法的非限制性实例包括注塑、吹塑、滚塑、薄膜挤出、片材挤出、型材挤出、热成型等。另外,常将添加剂和改性剂加到这些聚合物中,以提供有益的聚合物加工或最终用途产品属性。这样的方法和材料描述在Modern Plastics Encyclopedia (现代塑料大全),1995年十一月中旬刊,第72卷,第12期;和Film Extrusion Manual-Process,Materials,Properties (薄膜挤出手册-方法、材料、性质),TAPPI Press,1992;其公开内容通过引用整体结合到本文中来。在本发明的一些方面,生产制品可包含本文所述的任何乙烯聚合物,且该生产制品可为吹塑制品。

[0178] 申请人还预期形成或制备生产制品的方法,该制品包含通过本文公开的任何聚合方法生成的聚合物。例如,方法可包括(i)使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体在聚合反应器系统中在聚合条件下接触以生成烯烃聚合物,其中该催化剂组合物可包含催化剂组分I、催化剂组分II、活化剂(例如,包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物的活化剂-载体)和任选的助催化剂(例如,有机铝化合物);和(ii)形成包含烯烃聚合物的生产制品。形成步骤可包括共混、熔融加工、挤出、模塑(例如,吹塑)或热成型等,包括其组合。

#### [0179] 实施例

[0180] 通过以下实施例进一步说明本发明,这些实施例不应该以任何方式被解释为对本发明的范围加以限定。在不背离本发明的精神或所附权利要求范围的情况下,本领域的普通技术人员在阅读本文中的描述之后,可想到各种其它方面、实施方案、改变及其等效物。

[0181] 根据ASTM D1238在190℃下用2,160克重量测定熔融指数(MI,g/10min),且根据ASTM D1238在190℃下用21,600克重量测定高负载熔融指数(HLMI,g/10min)。根据ASTM D1505和ASTM D4703,在以约15℃/小时冷却并在室温下调理约40小时的压缩模塑样品上测定以克/立方厘米(g/cm<sup>3</sup>)计的聚合物密度。根据ASTM D1693,条件B,用10% igepal测定ESCR。根据ASTM D1822测定拉伸冲击,且根据ISO 179-1测定夏氏冲击。

[0182] 使用在145℃下操作的装备有IR4检测器(Polymer Char,Spain)和三个Styragel HMW-6E GPC管柱(Waters,MA)的PL-GPC 220(Polymer Labs,Agilent Company)系统获得分子量和分子量分布。流动相,含有0.5g/L 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)的1,2,4-三氯苯(TCB),的流速设定为1mL/min,且根据分子量,聚合物溶液浓度在1.0-1.5mg/mL范围内。样品制备在150℃下在不定时且温和地搅拌下进行标称4小时,之后将溶液转移到样品小瓶中以便于注射。使用约200μL的注射体积。使用积分校准法以使用Chevron Phillips Chemical Company的HDPE聚乙烯树脂MARLEX<sup>®</sup>BHB5003作为宽标准来推断分子量和分子量分布。该宽标准的积分表在单独的实验中用SEC-MALS预测定。Mn为数均分子量,Mw为重均分子量,Mz为z-均分子量,Mv为粘度平均分子量,且Mp为尖峰分子量(分子量分布曲线的最高点的定位,分子量)。

[0183] 熔体流变表征如下进行。小应变(10%)振荡剪切测量在Rheometrics Scientific,Inc.ARES流变仪上使用平行板几何进行。所有流变测试都在190℃下进行。复数粘度|η\*|对频率(ω)数据随后使用改性的三参数Carreau-Yasuda(CY)经验模型曲线拟

合,以获得零剪切粘度 $\eta_0$ 、特征性粘性弛豫时间 $\tau_\eta$ 和宽度参数 $a$ 。简化的Carreau-Yasuda (CY) 经验模型如下。

$$[0184] \quad |\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}},$$

[0185] 其中:

[0186]  $|\eta^*(\omega)|$  = 复合剪切粘度的量值;

[0187]  $\eta_0$  = 零剪切粘度;

[0188]  $\tau_\eta$  = 粘性弛豫时间 (Tau ( $\eta$ ));

[0189]  $a$  = “宽度”参数 (CY- $a$ 参数);

[0190]  $n$  = 固定最后幂律斜率, 固定在2/11下; 且

[0191]  $\omega$  = 振荡剪切变形的角频率。

[0192] CY模型的意义和解释的细节及导出参数可见于:C.A.Hieber和H.H.Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A.Hieber和H.H.Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); 和 R.B.Bird, R.C.Armstrong和O.Hasseger, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 第二版, John Wiley&Sons (1987); 其各自通过引用整体结合到本文中

来。  
[0193] 使用蠕变调节以扩展流变特征的低频范围到 $10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 。在蠕变测试中, 对试样施加恒定的剪切应力 $\sigma_0$ 并记录随蠕变时间 $t$ 而变的剪切应变 $\gamma$ 。尽管由蠕变和蠕变复原测试产生的时间依赖性数据看似与在动态频率扫描测试中测量的频率依赖性数据不同, 但只要这些测量在线性粘弹性状况下进行, 这两组实验数据就含有相同的流变信息, 因此时间依赖性蠕变柔量数据可转变成频率依赖性动态数据, 并且因此长时间蠕变测量可补充动态频率扫描测量的低频数据。

[0194] 使用广义沃伊特模型 (generalized Voigt model) 以关于延时 $\tau_k$ 的离散光谱 $J_k$ 和零剪力率粘度 $\eta_0$ 模拟时间依赖性蠕变柔量 $J(t) = \gamma(t) / \sigma_0$ ,

$$[0195] \quad J(t) = \sum_{k=1}^N J_k (1 - e^{-t/\tau_k}) + \frac{t}{\eta_0}。$$

[0196] 如果离散推迟谱准确地描述柔量数据, 线性粘弹性的理论则容许定量描述其它类型的实验数据, 例如储能柔量和损耗柔量计算为

$$[0197] \quad J'(\omega) = \sum_{k=1}^N J_k \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_k^2}, \quad J''(\omega) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \sum_{k=1}^N J_k \frac{\omega \tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2}。$$

[0198] 根据在复数模量和复数柔量之间的关系, 可获得动态频率扫描数据的储能和损耗模量:

$$[0199] \quad G'(\omega) = \frac{J'(\omega)}{[J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2}, \quad G''(\omega) = \frac{J''(\omega)}{[J'(\omega)]^2 + [J''(\omega)]^2}。$$

[0200] 作为获得延时离散谱的简单数值方法, 可通过使以下目标函数 $\theta$ 最小化来使用 Microsoft Excel Solver工具:

$$[0201] \quad O = \sum_{i=1}^N \frac{[J_{\text{exp}}(t_i) - J_{\text{model}}(t_i)]^2}{[J_{\text{exp}}(t_i)]^2}。$$

[0202] 为了将时间依赖性蠕变数据可靠地转化成频率依赖性动态数据,频率范围必须受蠕变测量的测试时间限制。如果可以在蠕变时间全程上获得精确的实验数据,直到蠕变柔量达到稳态,则也可计算在该时标全程上推迟谱的确切函数。然而,获得高分子聚合物的这类数据常常并不实际,高分子聚合物具有非常久的驰豫时间。蠕变数据仅含有在有限时间范围内的信息,因此频率范围受蠕变测试的持续时间 $t_N$ 限制,即,频率的有效信息在 $\omega > t_N^{-1}$ 范围内,且超出该频率范围的外推数据可受拟合的假象影响。

[0203] 对于包括蠕变调节的流变测量,将聚合物样品在182℃下压缩模塑总计3分钟。允许样品在相对较低的压力下熔融1分钟且随后再经受高模塑压力2分钟。随后将模塑样品在室温压机中猝灭,且随后将25.4mm直径的盘模锻出模塑板坯以便在旋转流变仪中测量。测量在25mm直径的平行板中在190℃下使用装备有载空气系统的受控应力流变仪(Physica MCR-500, Anton Paar)进行。将流变仪的测试室用氮气吹扫以使氧化降解最小化。在热平衡之后,将试样在板之间挤压到1.6mm厚度,并微调余量。在插入样品的时间和开始测试的时间之间总共经过8分钟。对于动态频率扫描测量,在0.0316-316 $\text{sec}^{-1}$ 的角频率下施加在线性粘弹性状况下的小应变(1-10%)振荡剪切。蠕变测试进行10,200秒(170分钟)以将总测试时间限制在4小时内,因为关注试样处理量和热稳定性。通过将时间依赖性蠕变数据转化成频率依赖性动态数据,将低频范围向下扩展到 $10^{-4}\text{rad/sec}$ ,比动态测试的频率范围低两个数量级。复数粘度( $|\eta^*|$ )对频率( $\omega$ )数据使用Carreau-Yasuda模型曲线拟合。

[0204] 进行蠕变测试和实际上任何长时标测量的主要关注之一是在测量期间样品不会明显地改变,这可能经数小时发生。如果在没有适当热稳定(例如,抗氧化剂)的情况下长时间加热聚合物样品,则可发生在聚合物中的改变,这可对聚合物的流变特征及其表征具有显著影响。正测试的聚合物在190℃下在氮气下将具有至少4-5小时的热稳定性,例如,发现含有至少0.4重量%抗氧化剂的乙烯聚合物的稳定性足以获得有效的蠕变调节数据。

[0205] 对于在平行板中的流变测量,将试样在板之间挤压到1.6mm厚度,且随后微调余量。当在一个方向上用大力量微调样品时,产生一些残余应力,造成应变漂移。因此,应该避免在样品微调之后即刻进行蠕变测试,因为残余应力可影响随后的蠕变测量,特别是对于具有长驰豫时间的高度粘弹性树脂。在蠕变测试的外加应力不够大时,所得应变可能太小,以致于蠕变结果会受到应变漂移的假象影响。为了使该效应最小化,尽可能轻柔地微调样品,且在2000秒的等待时间之后进行蠕变测试,以允许任何残余应力驰豫。

[0206] 外加应力 $\sigma_0$ 的适当量值对于可靠的蠕变数据是重要的。应力 $\sigma_0$ 必须充分小,以使得应变将呆在线性粘弹性状况下,并且其必须充分大,以使得应变信号强到足以在良好的精度下提供令人满意的数据分辨率。尽管不限于此,合适的外加应力等于在0.01 $\text{rad/sec}$ 的频率下的复数模量 $|G^*|$ 乘以0.04。

[0207] SEC-MALS组合了尺寸排阻色谱(SEC)方法与多角度光散射(MALS)检测。DAWN EOS 18-角度光散射光度计(Wyatt Technology, Santa Barbara, CA)通过热传输管线连接到PL-210SEC系统(Polymer Labs, 现为Agilent)或Waters 150CV Plus系统(Milford, MA),热控制在与SEC管柱及其差示折光指数(DRI)检测器相同的温度(145℃)下。在设定为0.7 $\text{mL/min}$

的流速下,流动相1,2,4-三氯苯(TCB)通过三个7.5mmx300mm 20 $\mu$ m混合A-LS管柱(Polymer Labs,现为Agilent)洗脱。根据样品,具有约1.2mg/mL浓度的聚乙烯(PE)溶液在150 $^{\circ}$ C下制备4小时,之后将其转移到放置在在145 $^{\circ}$ C下加热的转盘中的SEC注射小瓶中。对于较高分子量的聚合物,需要较久的加热时间以获得真正的均匀溶液。除了获取浓度色谱图之外,对于每次注射还使用Wyatt's **Astra**<sup>®</sup>软件获取在不同角度下的十七个光散射色谱图。在各色谱层(chromatographic slice)下,从德拜曲线(Debye plot)的截距和斜率分别获得绝对分子量(M)和也称作回转半径( $R_g$ )的均方根(RMS)半径。该工艺的方法在Wyatt,P.J., Anal.Chim.Acta,272,1(1993)中详述,其通过引用整体结合到本文中来。

[0208] 使用Zimm-Stockmayer方法来测定LCB的量。因为SEC-MALS同时测量在色谱图的各层处的M和 $R_g$ ,所以随M而变的分支指数 $g_M$ 可在各层处通过测定在相同M下分支分子的均方 $R_g$ 与线性分子的均方 $R_g$ 的比率直接测定,如在以下方程中所示(下标br和lin分别表示分支聚合物和线性聚合物)。

$$[0209] \quad g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2}。$$

[0210] 在指定 $g_M$ 下,LCB/分子的加权平均值( $B_{3w}$ )使用在以下方程中示出的Zimm-Stockmayer方程计算,其中假设分支为三官能的或Y形的。

$$[0211] \quad g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[ \frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\}。$$

[0212] 第i层的LCB频率( $LCB_{Mi}$ ),LCB数/1000个C,随后使用以下方程直接计算( $M_i$ 为第i层的MW):

$$[0213] \quad LCB_{Mi} = 1000 * 14 * B_{3w} / M_i。$$

[0214] 因此对于完整的聚合物确立在分子量分布(MWD)上的LCB分布(LCBD)。

[0215] 在分子量分布上的短链分支(SCB)含量和短链分支分布(SCBD)可经由IR5-检测的GPC系统(IR5-GPC)测定,其中GPC系统为装备有三个用于聚合物分离的Styragel HMW-6E管柱(Waters,MA)的PL220GPC/SEC系统(Polymer Labs,Agilent公司)。热电冷却的IR5MCT检测器(IR5)(Polymer Char,Spain)经由热传输管线连接到GPC管柱。色谱数据由IR5检测器的两个输出端获得。首先,模拟信号从模拟输出端转到数字转换器,之后连接到计算机“A”以便经由Cirrus软件(Polymer Labs,现为Agilent公司)和积分校准法使用宽MWD HDPE Marlex<sup>™</sup>BHB5003树脂(Chevron Phillips Chemical)作为宽分子量标准进行分子量测定。另一方面,数字信号经由USB电缆直接转到计算机“B”,其中它们通过由Polymer Char提供的LabView数据收集软件收集。根据样品分子量,色谱条件如下设定:柱式加热炉温度145 $^{\circ}$ C;流速1mL/min;注射体积0.4mL;且聚合物浓度约2mg/mL。热传输管线和IR5检测器样品室两者的温度设定在150 $^{\circ}$ C下,而IR5检测器的电子仪器的温度设定在60 $^{\circ}$ C下。短链分支含量经由内部方法使用 $CH_3$ ( $I_{CH_3}$ )与 $CH_2$ ( $I_{CH_2}$ )的强度比结合校准曲线测定。校准曲线为SCB含量( $x_{SCB}$ )随 $I_{CH_3}/I_{CH_2}$ 强度比而变的曲线。为了获得校准曲线,使用SCB水平在0-约32SCB/1,000个总碳(SCB标准物)范围的一组聚乙烯树脂(不少于5种)。所有这些SCB标准物具有已知的

SCB水平且平坦的SCBD分布图(profile)通过NMR和结合NMR的溶剂-梯度分馏(SGF-NMR)方法单独地测定。使用这样确立的SCB校准曲线,对于在与对于这些SCB标准物精确相同的色谱条件下通过IR5-GPC系统分馏的树脂获得在分子量分布上的短链分支分布的分布图。在强度比与洗脱体积之间的关系使用预定的SCB校准曲线(即, $I_{CH_3}/I_{CH_2}$ 的强度比对SCB含量)和MW校准曲线(即,分子量对洗脱时间)转化成随MWD而变的SCB分布,从而将 $I_{CH_3}/I_{CH_2}$ 的强度比和洗脱时间分别转化成SCB含量和分子量。

[0216] 实施例1-9的吹塑评价在具有以下规格的Kautex KB-25吹塑机上进行。选择这些特定的设备和加工条件,因为这样获得的吹塑性能和性质典型地代表由大型工业规模的吹塑操作获得的那些。挤出机螺杆直径为80mm,L/D比为20:1,驱动马达为60HP直流驱动且最大塑化容量为约330lb聚乙烯/小时。该挤出机装备有dynisco压力指示器、三个具有空气冷却的加热区和在进料区中用于加工高分子量聚乙烯球粒和粉状树脂的液体冷却的机筒槽纹内衬(grooved liner)。

[0217] 储料缸头部(FIFO设计)具有8.5lb的最大注塑量、8”和2”的最大和最小模具套管直径(分别),其中2”至31/2”为会聚的,且4”至8”为散流的。该吹塑机还装备有100点Hunkar程序器。

[0218] 对于实施例1-9,所有挤出机和头部区设定在405°F下。塑模为9-加仑瓶子(Fremont Plastics Mold),且使用具有30度螺顶角(land angle)的4.5”散流式模头。使用恒定挤出压力。塑模温度为50-60°F。计时器设置为0.5秒吹塑延迟,0秒预吹和0秒延迟合模(mold close delay)。空气压力为90psig。部件的最小壁厚在45-50密耳范围内,且模隙为0.196”。在30RPM的挤出机速度和90秒的吹塑时间下制造部件。

[0219] 记录制造的瓶子的重量(部件重量),并测量在瓶子底部(平面延展底)的缝脊的宽度。测定挤出胀大(型坯大小对模具尺寸)和重量胀大(在恒定模隙和型坯速度下部件重量的改变)。经由悬空时间测试使用0.089”模隙和20RPM挤出机速度比较聚合物的熔体强度。将型坯挤出并允许悬空;将挤出机速度变成0,同时使型坯悬空。将从注塑结束的时间到型坯从套管撕开的时间记录为悬空时间。

[0220] 在实施例2-8中使用的氟化氧化硅涂覆的氧化铝活化剂-载体如下制备。勃姆石(Bohemite)从W.R.Grace&Company在名称“氧化铝A”下获得并且表面积为约300m<sup>2</sup>/g,孔隙体积为约1.3mL/g且平均粒度为约100微米。首先将氧化铝在干燥空气中在约600°C下煅烧约6小时,冷却到周围温度,且随后与在异丙醇中等于25重量%SiO<sub>2</sub>的正硅酸乙酯接触。在干燥之后,将氧化硅涂覆的氧化铝在600°C下煅烧3小时。氟化氧化硅涂覆的氧化铝(7重量%F)通过用在甲醇中的氟化氢铵溶液浸渍煅烧的氧化硅涂覆的氧化铝,干燥且随后在600°C下在干燥空气中煅烧3小时来制备。然后,将氟化氧化硅涂覆的氧化铝收集并储存在干燥氮气下,并在不暴露于大气的情况下使用。

[0221] 实验车间聚合在23-加仑淤浆环路反应器中在约33磅聚合物/小时的生产速率下进行。聚合操作在连续颗粒形成工艺条件下在环路反应器中(也称作淤浆法)通过使在异丁烷中的双金属茂溶液、有机铝溶液(三异丁基铝,TIBA)和活化剂-载体(氟化氧化硅涂覆的氧化铝)在具有向环路反应器的连续输出的2L搅拌式高压釜中接触进行。将TIBA和双金属茂溶液作为单独的物流进料到高压釜的T形上游,它们在其中彼此接触。将活化剂-载体用异丁烷冲洗到在上述T形和高压釜之间的T形中,使得刚好在进入高压釜之前接触有机铝/



铬基聚合物(实施例1)大致相等的可加工性和相等或优异的熔体强度(例如,如在零剪切粘度中所反映)。对于实施例1,使用Carreau-Yasuda (CY) 模型,而对于实施例2-8,使用具有蠕变调节的CY模型。

[0231] 图5说明符合本发明的方面的聚合物的低水平LCB。在图5中提供线性标准物和实施例4、5和7的聚合物的回转半径对分子量对数,其中数据来自SEC-MALS。这些聚合物基本为线性的,具有最小量的LCB,例如,在该聚合物的500,000-5,000,000g/mol分子量范围中或在500,000-2,000,000g/mol分子量范围中每1000个总碳原子,小于约0.01LCB或小于约0.008LCB等。

[0232] 表IV汇总实施例1-9的某些聚合物和机械/性能性质,而表V汇总实施例1-9的吹塑性能。实施例2-8的聚合物具有约0.950-0.958g/cm<sup>3</sup>的密度和约3-约10g/10min的HLMI;这些特征与实施例1和9的那些类似。然而,出人意料地,实施例2-8的ESCR和冲击(夏氏和拉伸)性质远远胜过实施例1和9的那些;例如,ESCR性能好至少10倍。因此,与铬基树脂相比较,本文所述的聚合物可在相等(或更高)的密度和/或HLMI下提供改进的韧性、冲击强度和ESCR。

[0233] 在表V中的测试结果指示实施例2-8的聚合物出人意料地与实施例1和9的铬基聚合物的那些类似地加工,例如,在代表性吹塑实验中具有类似的悬空时间、部件重量和平面延展底结果。使用实施例1作为基准,实施例2-8的聚合物也具有令人惊奇地类似挤出胀大和重量胀大。这些结果证实商业吹塑条件下实施例2-8的聚合物的铬样可加工性(chromium-like processability)。

[0234] 表I. 实施例2-8—聚合数据及聚合物HLMI和密度

实 施 例	MET 1/MET 2 (ppm)	H <sub>2</sub> 进料 (mlb/hr)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ( 摩 尔%)	1-己烯 (mlb/lb C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	TIBA (ppm)	HLMI (g/10min)	密度 (g/cc)	
[0235] 2	0.68/1.29	1.75	12.34	1.8	154	3.35	0.9546	
[0236]	3	0.77/1.23	1.75	12.17	2.3	153	4.73	0.9566
	4	0.68/1.09	1.75	11.19	3.7	146	9.70	0.9548
	5	0.54/0.99	1.75	12.06	3.5	142	6.78	0.9542
	6	0.56/0.93	1	12.06	2.5	153	3.36	0.9521
	7	0.71/0.97	1	11.86	3.5	170	4.77	0.9534
	8	0.65/0.79	1	11.38	3.8	160	6.58	0.9528

[0237] 表II. 实施例1-8—分子量特征 (g/mol)

实施 例	Mn/ 1000	Mw/ 1000	Mz/ 1000	Mv/ 1000	Mp/ 1000	Mw/ Mn	Mz/ Mw	IB	Ivc
1	19.25	299.6	1945	217.1	84.3	15.56	6.49	1.729	2.96
2	38.07	539.2	2582	384.7	69.0	14.16	4.79	1.537	4.48
3	35.08	472.0	2496	332.3	70.8	13.45	5.29	1.481	4.03
4	33.03	377.3	2119	265.6	69.0	11.42	5.62	1.385	3.42
5	34.44	421.1	2241	297.7	70.8	12.23	5.32	1.409	3.72
6	47.41	512.4	2754	363.3	91.7	10.81	5.37	1.325	4.30
7	48.31	441.9	2646	310.1	94.1	9.15	5.99	1.274	3.83
8	46.61	424.8	2781	294.4	91.7	9.11	6.55	1.240	3.69

[0239] 表III. 实施例1-8—在190℃下的流变特征

实 施 例	零剪切 (Pa-sec)	Tau( $\eta$ ) (sec)	CY-a 参数	$\eta$ @ 0.1 (Pa-sec)	Tan d @ 0.1 (度)	$\eta$ @ 100 (Pa-sec)	Tan d @ 100 (度)
1	1.82E+06	7.53E+00	0.1927	1.07E+05	1.3860	2.83E+03	0.6353
2	4.68E+06	6.91E+01	0.4159	4.65E+05	0.8136	3.22E+03	0.3284
3	3.67E+06	6.06E+01	0.3710	3.37E+05	0.8789	2.71E+03	0.3475
4	2.78E+06	4.36E+01	0.2686	1.73E+05	1.0350	2.15E+03	0.4323
5	3.95E+06	6.61E+01	0.3036	2.52E+05	0.9294	2.47E+03	0.3864
6	2.33E+07	3.35E+02	0.2154	3.05E+05	0.8356	3.14E+03	0.4331
7	1.56E+07	2.15E+02	0.1992	2.13E+05	0.9089	2.62E+03	0.4714
8	8.67E+07	8.21E+02	0.1326	1.53E+05	0.9233	2.38E+03	0.5725

[0241] 表IV. 实施例1-9—HLMI、密度和机械/性能性质

实施 例	密度 (g/cc)	HLMI (g/10min)	夏比 (kJ/m <sup>2</sup> )	拉伸冲击 (kJ/m <sup>2</sup> )	ESCR( 条 件 B , 10% , 小 时)
1	0.9547	6.28	24.65	420	102
2	0.9546	3.35	61.02	>733	>1000
[0242] 3	0.9566	4.73	51.49	>733	>1000
4	0.9548	9.70	33.27	505	>1000
5	0.9542	6.78	37.84	691	>1000
6	0.9521	3.36	59.13	>733	>1000
7	0.9534	4.77	48.44	633	>1000
8	0.9528	6.58	39.80	578	>1000
9	0.9485	7.97	6.98	283	101

[0243] 表V. 实施例1-9—吹塑性能比较

实 施 例	悬空时间 (秒)	部件重量 (g)	重量胀大 ( $\Delta$ , 相对实施 例 1, %)	平面延 展底 (in)	挤出胀大 ( $\Delta$ , 相对 于实施例 1, %)
1	21.5	2335	基线	10.5	基线
2	28.0	1774	-0.24	9.5	-0.10
[0244] 3	21.4	1789	-0.23	8.7	-0.17
4	10.9	2033	-0.13	9.3	-0.11
5	17.4	1892	-0.19	8.8	-0.16
6	28.1	2298	-0.02	9.9	-0.06
7	16.4	2294	-0.02	9.9	-0.06
8	12.2	2427	0.04	10.6	0.01
9	27.8	2176	-0.07	9.9	-0.06

[0245] 在上文参考许多方面和实施方案及具体实施例描述本发明。根据以上详述,许多变化将浮现在本领域的技术人员面前。所有这类显而易见的变化都在所附权利要求的完全预定的范围之内。本发明的其它实施方案可包括但不限于以下(实施方案被描述为“包含”,但供选地可“基本上由……组成”或“由……组成”):

[0246] 实施方案1. 一种乙烯聚合物,其具有大于或等于约0.945g/cm<sup>3</sup>的密度、在约1-约

25g/10min范围内的高负载熔融指数 (HLMI)、在约52,000-约132,000g/mol范围内的尖峰分子量 ( $M_p$ ) 和至少250小时的耐环境应力开裂性 (ESCR)。

[0247] 实施方案2. 一种乙烯聚合物, 其具有大于或等于约0.945g/cm<sup>3</sup>的密度、在约1-约25g/10min范围内的高负载熔融指数 (HLMI)、在约275,000-约800,000g/mol范围内的重均分子量 ( $M_w$ )、在约20,000-约60,000g/mol范围内的数均分子量 ( $M_n$ ) 和在约5-约22范围内的  $M_w/M_n$  比。

[0248] 实施方案3. 在实施方案1或2中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的耐环境应力开裂性 (ESCR), 例如至少250小时、至少500小时、至少1,000小时、至少1,500小时、至少2,000小时等。

[0249] 实施方案4. 在实施方案1-3中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的熔融指数 (MI), 例如0-约0.5、0-约0.25、0-约0.2、0-约0.1g/10min等。

[0250] 实施方案5. 在实施方案1-4中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的HLMI, 例如约1-约20、约2-约25、约2-约20、约2-约15、约1-约10、约2-约10g/10min等。

[0251] 实施方案6. 在实施方案1-5中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的密度, 例如大于或等于约0.952、约0.945-约0.965、约0.947-约0.962、约0.95-约0.965、约0.952-约0.962、约0.952-约0.96g/cm<sup>3</sup>等。

[0252] 实施方案7. 在实施方案1-6中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有小于约0.008长链分支 (LCB)/1000个总碳原子, 例如小于约0.005LCB, 小于约0.003LCB等。

[0253] 实施方案8. 在实施方案1-7中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的拉伸冲力, 例如大于或等于约400、大于或等于约450、大于或等于约500、大于或等于约550、大于或等于约600kJ/m<sup>2</sup>等。

[0254] 实施方案9. 实施方案1-8中的任一个限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的夏氏冲击, 例如约25-约75、约30-约75、约25-约70、约30-约70、约30-约65、约28-约68kJ/m<sup>2</sup>等。

[0255] 实施方案10. 在实施方案1-9中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有反共聚单体分布, 例如所述聚合物在  $M_w$  下的短链分支 (SCB) 数/1000个总碳原子比在  $M_n$  下大, 所述聚合物在  $M_z$  下的短链分支 (SCB) 数/1000个总碳原子比在  $M_w$  下大, 所述聚合物在  $M_z$  下的SCB数/1000个总碳原子比在  $M_n$  下大, 所述聚合物在10<sup>6</sup>的分子量下的短链分支 (SCB) 数/1000个总碳原子比在10<sup>5</sup>的分子量下大等。

[0256] 实施方案11. 在实施方案1-10中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的  $M_p$ , 例如约50,000-约130,000、约52,000-约132,000、约65,000-约120,000、约60,000-约130,000、约60,000-约120,000、约65,000-约115,000g/mol等。

[0257] 实施方案12. 在实施方案1-11中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的  $M_w$ , 例如约300,000-约750,000、约325,000-约650,000、约325,000-约600,000、约325,000-约575,000、约325,000-约550,000、约350,000-约750,

000、约375,000-约650,000、约375,000-约550,000g/mol等。

[0258] 实施方案13. 在实施方案1-12中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的 $M_n$ ,例如约20,000-约55,000、约25,000-约60,000、约25,000-约55,000、约30,000-约60,000、约30,000-约55,000、约30,000-约50,000g/mol等。

[0259] 实施方案14. 在实施方案1-13中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的 $M_z$ ,例如约1,500,000-约10,000,000、约1,750,000-约7,500,000、约1,750,000-约5,000,000、约1,750,000-约4,000,000、约2,000,000-约4,000,000g/mol等。

[0260] 实施方案15. 在实施方案1-14中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的 $M_w/M_n$ 比,例如约5-约22、约5-约20、约6-约18、约7-约20、约7-约15等。

[0261] 实施方案16. 在实施方案1-15中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的 $M_z/M_w$ 比,例如约3.5-约8.5、约4-约8、约4-约7等。

[0262] 实施方案17. 在实施方案1-16中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的CY-a参数,例如约0.06-约0.45、约0.08-约0.4、约0.1-约0.35等。

[0263] 实施方案18. 在实施方案1-17中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的零剪切粘度,例如大于或等于约 $5 \times 10^5$ Pa-sec、大于或等于约 $7.5 \times 10^5$ Pa-sec、大于或等于约 $1 \times 10^6$ Pa-sec、在约 $1 \times 10^6$ -约 $1 \times 10^9$ Pa-sec范围内等。

[0264] 实施方案19. 在实施方案1-18中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的在 $100 \text{sec}^{-1}$ 下的粘度( $\eta_{100}$ 或 $\eta@100$ ),例如约1800-约4000、约2000-约4000、约1800-约3800、约2000-约3800、约1800-约3500、约2000-约3500Pa-sec等。

[0265] 实施方案20. 在实施方案1-19中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的悬空时间,例如约10-约40、约10-约35、约12-约40、约14-约40、约14-约35、约12-约35、约14-约30秒等。

[0266] 实施方案21. 在实施方案1-20中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的部件重量,例如约1700-约3000、约1800-约2600、约1700-约2600、约1700-约2500、约1800-约2500g等。

[0267] 实施方案22. 在实施方案1-21中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有在本文公开的任何范围中的平面延展,例如约8-约12、约8-约11、约9-约12、约9-约11英寸等。

[0268] 实施方案23. 在实施方案1-22中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物具有双峰分子量分布。

[0269] 实施方案24. 在实施方案1-23中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物为单反应产物,例如不是例如具有不同分子量特征的两种聚合物的反应器后共混物。

[0270] 实施方案25. 在实施方案1-24中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物为乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。

[0271] 实施方案26. 在实施方案1-25中的任一个中限定的聚合物,其中所述乙烯聚合物

为乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物或乙烯/1-辛烯共聚物。

[0272] 实施方案27. 在实施方案1-26中的任一个中限定的聚合物, 其中所述乙烯聚合物为乙烯/1-己烯共聚物。

[0273] 实施方案28. 一种制品, 其包含在实施方案1-27中的任一个中限定的乙烯聚合物。

[0274] 实施方案29. 一种制品, 其包含在实施方案1-27中的任一个中限定的乙烯聚合物, 其中所述制品为农用薄膜、汽车部件、瓶子、化学品用容器、桶、纤维或织物、食品包装薄膜或容器、饮食服务制品、燃料箱、土工膜、家用容器、衬管、模塑产品、医疗装置或材料、室外储存产品、室外游玩设备、管道、片材或带、玩具或交通栅栏。

[0275] 实施方案30. 一种催化剂组合物, 包含: 包含本文公开的任何非桥连金属茂化合物的催化剂组分I、包含本文公开的任何桥连金属茂化合物的催化剂组分II、本文公开的任何活化剂和任选地本文公开的任何助催化剂。

[0276] 实施方案31. 在实施方案30中限定的组合物, 其中催化剂组分II包含桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0277] 实施方案32. 在实施方案30中限定的组合物, 其中催化剂组分II包含具有烯基取代基的桥连锆或钪基金属茂化合物。

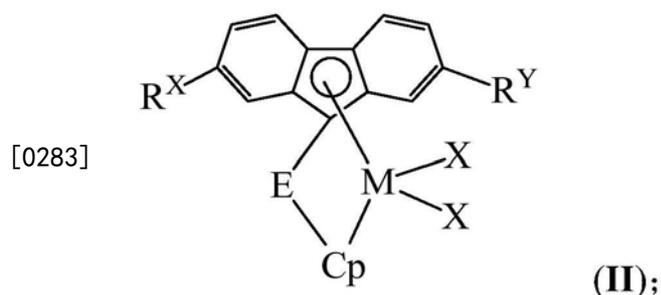
[0278] 实施方案33. 在实施方案30中限定的组合物, 其中催化剂组分II包含具有烯基取代基和苄基的桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0279] 实施方案34. 在实施方案30中限定的组合物, 其中催化剂组分II包含具有环戊二烯基和苄基和在桥连基团上和/或在环戊二烯基上的烯基取代基的桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0280] 实施方案35. 在实施方案30中限定的组合物, 其中催化剂组分II包含具有在桥连基团上的芳基取代基的桥连金属茂化合物。

[0281] 实施方案36. 在实施方案30中限定的组合物, 其中催化剂组分II包含具有烯基连接基团的双核桥连金属茂化合物。

[0282] 实施方案37. 在实施方案30中限定的组合物, 其中催化剂组分II包含具有式 (II) 的桥连金属茂化合物:



[0284] 其中M为本文公开的任何IV族过渡金属, Cp为本文公开的任何环戊二烯基、茛基或苄基, X各自独立地为本文公开的任何单阴离子配体,  $R^X$ 和 $R^Y$ 独立地为本文公开的任何取代基, 且E为本文公开的任何桥连基团。

[0285] 实施方案38. 在实施方案30-37中的任一个中限定的组合物, 其中催化剂组分I包含含有两个环戊二烯基、两个茛基或一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。

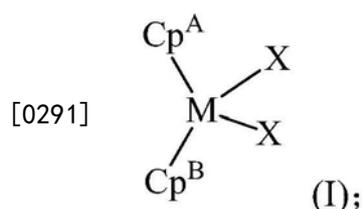
[0286] 实施方案39. 在实施方案30-37中的任一个中限定的组合物, 其中催化剂组分I包含含有两个环戊二烯基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0287] 实施方案40. 在实施方案30-37中的任一个中限定的组合物, 其中催化剂组分I包含含有两个茛基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0288] 实施方案41. 在实施方案30-37中的任一个中限定的组合物, 其中催化剂组分I包含含有一个环戊二烯基和一个茛基的非桥连锆或钪基金属茂化合物。

[0289] 实施方案42. 在实施方案30-37中的任一个中限定的组合物, 其中催化剂组分I包含具有烯基连接基团的双核非桥连金属茂化合物。

[0290] 实施方案43. 在实施方案30-37中的任一个中限定的组合物, 其中催化剂组分I包含具有式(I)的非桥连金属茂化合物:



[0292] 其中M为本文公开的任何IV族过渡金属, Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>独立地为本文公开的任何环戊二烯基或茛基, 且X各自独立地为本文公开的任何单阴离子配体。

[0293] 实施方案44. 在实施方案30-43中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含活化剂-载体、铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其任何组合。

[0294] 实施方案45. 在实施方案30-44中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含铝氧烷化合物。

[0295] 实施方案46. 在实施方案30-44中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含有机硼或有机硼酸盐化合物。

[0296] 实施方案47. 在实施方案30-44中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含电离化离子化合物。

[0297] 实施方案48. 在实施方案30-44中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含活化剂-载体, 所述活化剂-载体包含用本文公开的任何吸电子阴离子处理的任何固体氧化物。

[0298] 实施方案49. 在实施方案30-44中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸盐化氧化铝、氟化氧化硅-氧化铝、氯化氧化硅-氧化铝、溴化氧化硅-氧化铝、硫酸盐化氧化硅-氧化铝、氟化氧化硅-氧化锆、氯化氧化硅-氧化锆、溴化氧化硅-氧化锆、硫酸盐化氧化硅-氧化锆、氟化氧化硅-氧化钛、氟化氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝或其任何组合。

[0299] 实施方案50. 在实施方案30-44中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含氟化氧化铝、硫酸盐化氧化铝、氟化氧化硅-氧化铝、硫酸盐化氧化硅-氧化铝、氟化氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸盐化氧化硅涂覆的氧化铝或其任何组合。

[0300] 实施方案51. 在实施方案30-44中的任一个中限定的组合物, 其中所述活化剂包含氟化固体氧化物和/或硫酸盐化固体氧化物。

[0301] 实施方案52.在实施方案48-51中的任一个中限定的组合物,其中所述活化剂还包含本文公开的任何金属或金属离子,例如锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼、锆或其任何组合。

[0302] 实施方案53.在实施方案30-52中的任一个中限定的组合物,其中所述催化剂组合物包含助催化剂,例如本文公开的任何助催化剂。

[0303] 实施方案54.在实施方案30-53中的任一个中限定的组合物,其中所述助催化剂包含本文公开的任何有机铝化合物。

[0304] 实施方案55.在实施方案54中限定的组合物,其中所述有机铝化合物包含三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝或其组合。

[0305] 实施方案56.在实施方案48-55中的任一个中限定的组合物,其中所述催化剂组合物包含催化剂组分I、催化剂组分II、用吸电子阴离子处理的固体氧化物和有机铝化合物。

[0306] 实施方案57.在实施方案48-56中的任一个中限定的组合物,其中所述催化剂组合物基本上不含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其组合。

[0307] 实施方案58.在实施方案30-57中的任一个中限定的组合物,其中在所述催化剂组合物中催化剂组分I与催化剂组分II的重量比在本文公开的任何范围中,例如约10:1-约1:10、约5:1-约1:5、约2:1-约1:2等。

[0308] 实施方案59.在实施方案30-58中的任一个中限定的组合物,其中所述催化剂组合物通过包括使催化剂组分I、催化剂组分II和所述活化剂以任何顺序接触的方法生成。

[0309] 实施方案60.在实施方案30-58中的任一个中限定的组合物,其中所述催化剂组合物通过包括使催化剂组分I、催化剂组分II、所述活化剂和所述助催化剂以任何顺序接触的方法生成。

[0310] 实施方案61.在实施方案30-60中的任一个中限定的组合物,其中所述催化剂组合物的催化剂活性在本文公开的任何范围中,例如在淤浆聚合条件下用三异丁基铝助催化剂、使用异丁烷作为稀释剂且在90°C的聚合温度和390psig的反应器压力下,约150-约10,000、约500-约7,500、约1,000-约5,000克乙烯聚合物/克活化剂-载体/小时等。

[0311] 实施方案62.一种烯烃聚合方法,所述方法包括使在实施方案30-61中的任一个中限定的催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体在聚合反应器系统中在聚合条件下接触以生成烯烃聚合物。

[0312] 实施方案63.在实施方案62中限定的方法,其中所述烯烃单体包含本文公开的任何烯烃单体,例如任何C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯烃。

[0313] 实施方案64.在实施方案62或63中限定的方法,其中所述烯烃单体和所述任选的烯烃共聚单体独立地包含C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> $\alpha$ -烯烃。

[0314] 实施方案65.在实施方案62-64中的任一个中限定的方法,其中所述烯烃单体包含乙烯。

[0315] 实施方案66.在实施方案62-65中的任一个中限定的方法,其中所述催化剂组合物与乙烯和包含C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> $\alpha$ -烯烃的烯烃共聚单体接触。

[0316] 实施方案67.在实施方案62-66中的任一个中限定的方法,其中所述催化剂组合物与乙烯和包含1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或其混合物的烯烃共聚单体接触。

[0317] 实施方案68.在实施方案62-64中的任一个中限定的方法,其中所述烯烃单体包含

丙烯。

[0318] 实施方案69.在实施方案62-68中的任一个中限定的方法,其中所述聚合反应器系统包括分批反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管状反应器、高压釜反应器或其组合。

[0319] 实施方案70.在实施方案62-69中的任一个中限定的方法,其中所述聚合反应器系统包括淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器或其组合。

[0320] 实施方案71.在实施方案62-70中的任一个中限定的方法,其中所述聚合反应器系统包括环路淤浆反应器。

[0321] 实施方案72.在实施方案62-71中的任一个中限定的方法,其中所述聚合反应器系统包括单反应器。

[0322] 实施方案73.在实施方案62-71中的任一个中限定的方法,其中所述聚合反应器系统包括2个反应器。

[0323] 实施方案74.在实施方案62-71中的任一个中限定的方法,其中所述聚合反应器系统包括多于2个反应器。

[0324] 实施方案75.在实施方案62-74中的任一个中限定的方法,其中所述烯烃聚合物包含本文公开的任何烯烃聚合物。

[0325] 实施方案76.在实施方案62-67和69-75中的任一个中限定的方法,其中所述烯烃聚合物为乙烯均聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物或乙烯/1-辛烯共聚物。

[0326] 实施方案77.在实施方案62-67和69-75中的任一个中限定的方法,其中所述烯烃聚合物为乙烯/1-己烯共聚物。

[0327] 实施方案78.在实施方案62-64和68-75中的任一个中限定的方法,其中所述烯烃聚合物为聚丙烯均聚物或丙烯基共聚物。

[0328] 实施方案79.在实施方案62-78中的任一个中限定的方法,其中聚合条件包括在约60°C-约120°C范围内聚合反应温度和约200-约1000psig(约1.4-约6.9MPa)范围内的反应压力。

[0329] 实施方案80.在实施方案62-79中的任一个中限定的方法,其中这些聚合条件基本恒定,例如对于特定的聚合物等级。

[0330] 实施方案81.在实施方案62-80中的任一个中限定的方法,其中未向所述聚合反应器系统中加入氢气。

[0331] 实施方案82.在实施方案62-80中的任一个中限定的方法,其中向所述聚合反应器系统中加入氢气。

[0332] 实施方案83.在实施方案62-82中的任一个中限定的方法,其中所生成的烯烃聚合物在实施方案1-27中的任一个中限定。

[0333] 实施方案84.一种通过在实施方案62-82中的任一个中限定的烯烃聚合方法生成的烯烃聚合物。

[0334] 实施方案85.在实施方案1-27中的任一个中限定的乙烯聚合物通过在实施方案62-82中的任一个中限定的方法生成。

[0335] 实施方案86.一种制品(例如,吹塑制品),其包含在实施方案84-85中的任一个中限定的聚合物。

[0336] 实施方案87.一种形成或制备包含烯烃聚合物的生产制品的方法,所述方法包括(i)进行在实施方案62-82中的任一个中限定的烯烃聚合方法以生成烯烃聚合物(例如,实施方案1-27中的任一个的乙烯聚合物),和(ii)例如经由本文公开的任何技术形成包含所述烯烃聚合物的生产制品。

[0337] 实施方案88.在实施方案86-87中的任一个中限定的制品,其中所述制品为农用薄膜、汽车部件、瓶子、化学品用容器、桶、纤维或织物、食品包装薄膜或容器、饮食服务制品、燃料箱、土工膜、家用容器、衬管、模塑产品、医疗装置或材料、室外储存产品、室外游玩设备、管道、片材或带、玩具或交通栅栏。

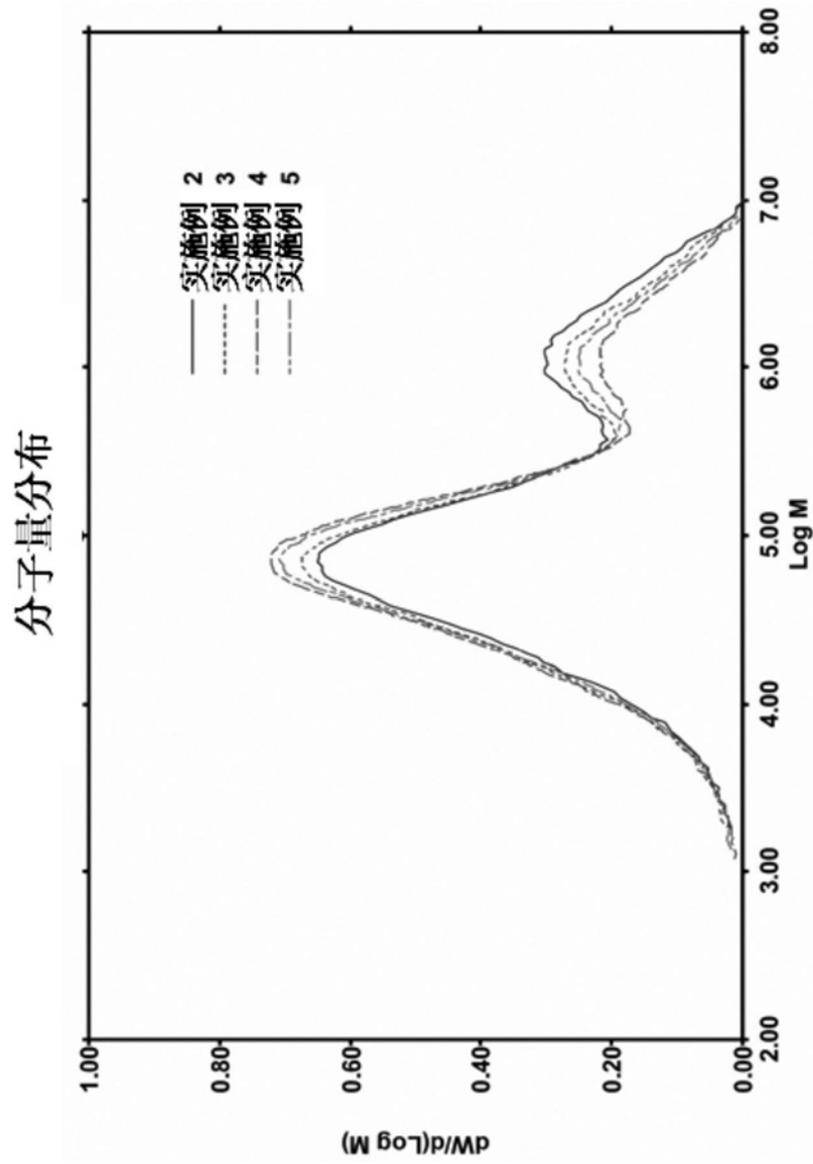


图1

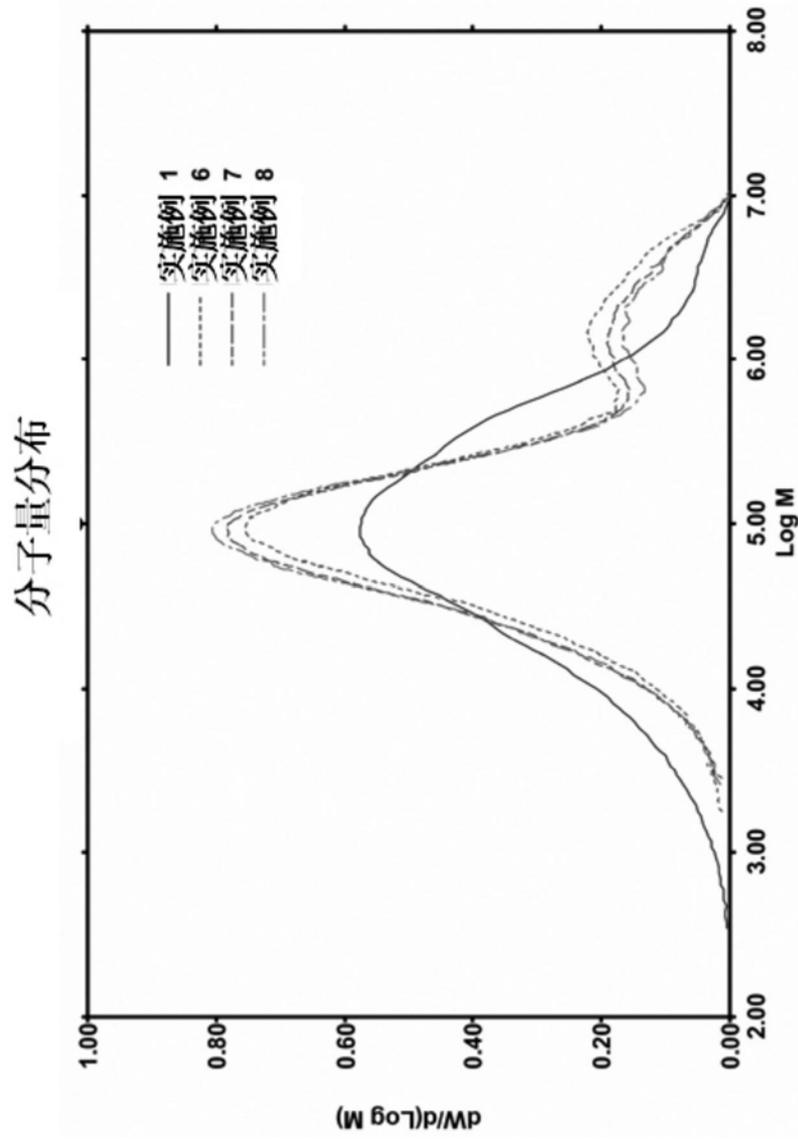


图2

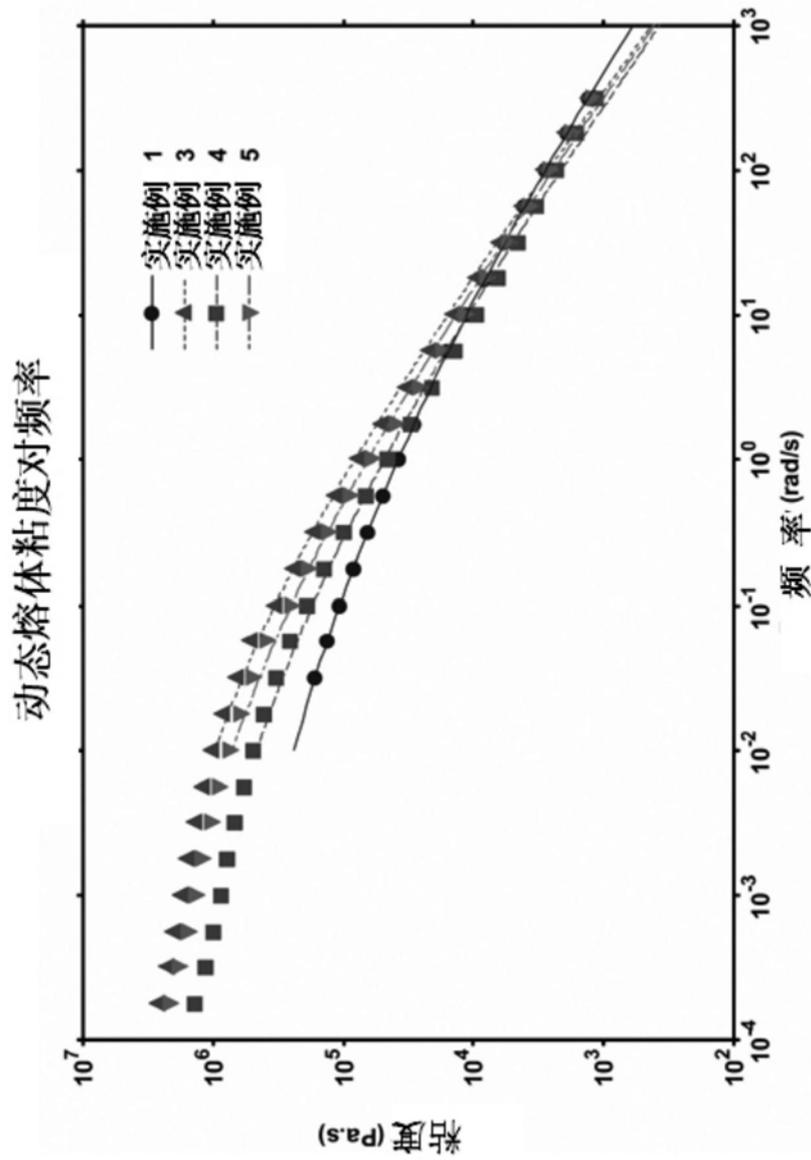


图3

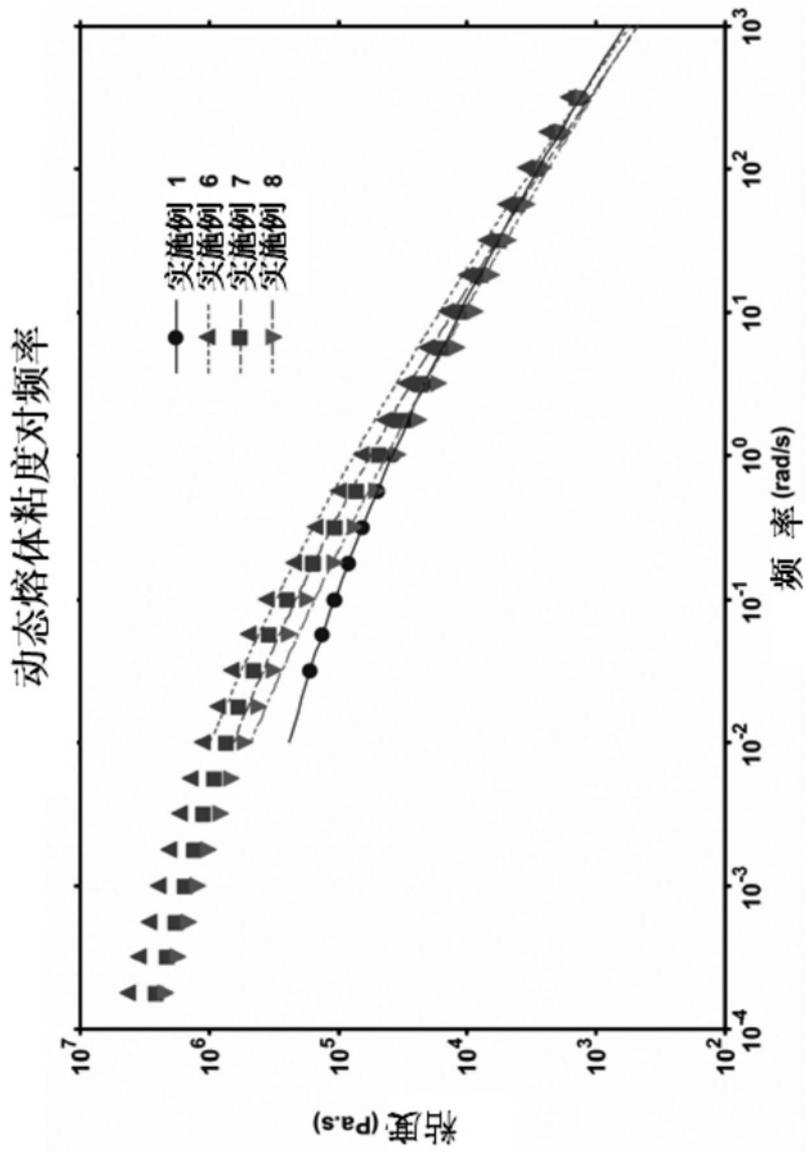


图4

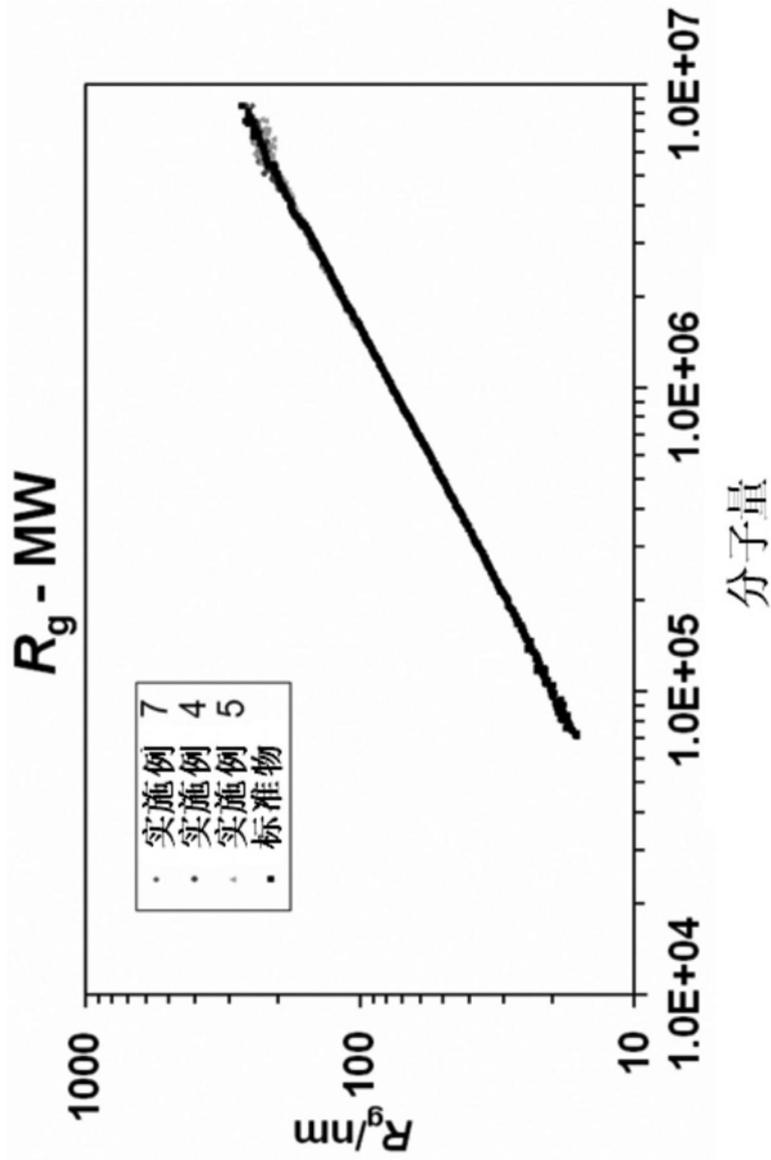


图5