

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/642

C08F210/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02821739.X

[43] 公开日 2005年4月27日

[11] 公开号 CN 1610702A

[22] 申请日 2002.9.28 [21] 申请号 02821739.X

[30] 优先权

[32] 2001.10.31 [33] US [31] 10/000,665

[86] 国际申请 PCT/US2002/031049 2002.9.28

[87] 国际公布 WO2003/037938 英 2003.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.29

[71] 申请人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 D·J·克劳斯 C-T·刘

P·T·马苏纳加

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 邓毅

权利要求书3页 说明书30页

[54] 发明名称 用于调节金属茂催化的烯烃共聚物的熔体性能的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过金属茂聚合催化剂前体化合物的桥连环戊二烯基配体的低级烷基取代方式来控制乙烯型聚烯烃的熔体强度和熔体指数比率的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、控制聚合物的熔体强度的方法，包括让乙烯和一种或多种烯烃共聚单体在聚合条件下与包括活化剂和含有键接于两个环戊二烯基配体的金属原子的金属茂催化剂前体化合物的催化剂体系接触，其中这两个配体通过桥基相互桥连，和其中这两个配体具有总共至少3个C₁-C₂烷基取代基。

2、权利要求1的方法，其中金属茂化合物含有具有3个C₁-C₂烷基取代基的第一环戊二烯基配体。

3、权利要求2的方法，其中熔体强度增加和其中金属茂化合物进一步含有未取代的第二环戊二烯基配体。

4、权利要求3的方法，其中第一配体是2,3,5-三甲基环戊二烯基配体和其中第二配体是未取代环戊二烯基配体。

5、权利要求1的方法，其中金属是4族金属。

6、权利要求1的方法，其中桥基含有至少一个14族元素。

7、权利要求6的方法，其中至少一个14族元素选自Si和Ge。

8、权利要求1的方法，其中桥基用通式-A'R¹R²-来表示，其中A'是Si或Ge，R¹和R²独立选自C₁-C₂₀烃基，以及其中R¹和R²与A一起可以形成4-10元环。

9、权利要求1的方法，其中金属原子还键接于选自氢，卤素，氨基，烷基，烷氧基，芳基，芳氧基，链烯基，芳烷基，烷芳基，芳基链烯基和它们的混合物中的至少一个阴离子离去基团。

10、权利要求1的方法，其中活化剂是铝氧烷。

11、权利要求1的方法，其中该至少一种烯烃共聚单体包括具有3-12个碳原子的烯烃。

12、权利要求1的方法，其中熔体强度增加和其中乙烯和1-己烯与包括(a)含有桥连于未取代环戊二烯基配体的2,3,5-三甲基环戊二烯基配体的二茂锆化合物和(b)甲基铝氧烷的产物的催化剂组合物接触。

13、权利要求1的方法，其中该方法应用于气相或淤浆相聚合方

法。

14、权利要求 1 的方法，其中聚合物具有至少 0.900g/cm^3 的密度。

15、权利要求 1 的方法，其中熔体强度保持在 6.0cN 以上。

16、权利要求 1 的方法，其中熔体强度保持在 8.0cN 以上。

17、控制通过让乙烯和一种或多种烯烃共聚单体在聚合条件下与包括活化剂和含有键接于两个环戊二烯基配体的金属原子的金属茂催化剂化合物的催化剂体系接触获得的聚合物的熔体指数比率的方法，其中这两个配体通过桥基桥连在一起，和其中这两个桥连配体具有总数为 3-8 的取代基，该取代基选自 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基，和其中熔体指数比率通过减少该 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基的总数来增加。

18、权利要求 17 的方法，其中熔体指数比率通过增加 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基的总数来降低。

19、权利要求 17 的方法，其中该金属包括 4 族金属。

20、权利要求 17 的方法，其中所述 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基全部是甲基。

21、权利要求 17 的方法，其中桥基用通式 $\text{-A}'\text{R}^1\text{R}^2\text{-}$ 来表示，其中 A' 是 Si 或 Ge， R^1 和 R^2 独立选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基。

22、权利要求 21 的方法，其中桥基选自二($\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基)甲硅烷基和二($\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基)甲锆烷基。

23、权利要求 17 的方法，其中金属原子还键接于选自氢，卤素，氨基，烷基，烷氧基，芳基，芳氧基，链烯基，芳烷基，烷芳基，芳基链烯基和它们的混合物中的至少一个阴离子离去基团。

24、权利要求 17 的方法，其中活化剂是铝氧烷。

25、权利要求 17 的方法，其中至少一种烯烃共聚单体包括具有 3-12 个碳原子的烯烃。

26、权利要求 17 的方法，其中乙烯和 1-己烯与催化剂体系接触，金属茂化合物包括 4 族金属，活化剂包括甲基铝氧烷，和全部 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基是甲基。

27、权利要求 17 的方法，其中该方法应用于气相或淤浆相聚合方法。

-
- 28、权利要求 17 的方法，其中该聚合物具有大于 0.900g/cm^3 的密度。
- 29、权利要求 17 的方法，其中熔体指数比率大于 20。
- 30、权利要求 17 的方法，其中该聚合物具有 3 - 10 的分子量分布。
- 31、权利要求 17 的方法，其中聚合物具有大于 0.01 的熔体指数。

用于调节金属茂催化的烯烃共聚物的熔体性能的方法

本发明的领域

本发明涉及用于调节利用桥连金属茂型催化剂制备的烯烃共聚物和优选乙烯共聚物的熔体性能（粘弹性）的方法。尤其，本发明涉及乙烯型聚烯烃的熔体强度改进（优化）和熔体指数比率（MIR）控制的方法。

本发明的背景

金属茂型催化剂用于烯烃聚合的用途是众所周知的。众多金属茂催化剂前体化合物已经表明高度适用于制备聚烯烃，以良好的聚合速率生产相对均匀的共聚物。与传统齐格勒-纳塔催化剂组合物相反，金属茂型催化剂组合物含有一个或仅几个聚合位点，从而使得人们可以紧密地裁剪成品聚合物的性能。然而，对于金属茂催化剂前体化合物的各自结构特征怎样影响由此生产的聚合物的性能还知之甚少。

U.S.专利 No. 6,034,192 公开了锆桥连金属茂，如二氯·二乙基锆环戊二烯基四甲基环戊二烯基合锆用于生产具有增加的熔体强度的乙烯聚合物。PCT 专利申请出版物 No. WO 99/41294 涉及用由具有未取代环戊二烯基配体和多重取代环戊二烯基配体的桥连双(环戊二烯基)合锆化合物制备的催化剂组合物来制备乙烯共聚物的溶液聚合方法。该方法据说表现了高催化剂活性，高共聚单体引入率和高二烯单体转化率，以及特别适合于制备乙烯型弹性体。

另外，1999年5月6日提出的待审 U.S. 专利申请，Ser. No.09/306,142 披露了环状桥连金属茂催化剂体系，它们在聚合方法中的用途和由此生产的产物。2001年9月18日提出的待审 U.S. 专利申请，Ser.No.09/955,507 是1999年12月12日提出的 U.S. 专利申请，Ser. No.09/451,805 的继续，它披露了环状锆桥连金属茂催化剂体系。

本发明的概述

本发明涉及改进可通过让烯烃，优选乙烯，和一种或多种烯烃共聚单体在聚合条件下与包括活化剂和含有键接于由桥基连接的两个环戊二烯基配体的金属原子的金属茂催化剂前体化合物的催化剂体系接触所获得的聚合物的熔体强度的方法，其中这些环戊二烯基配体具有总共至少 3 个 $C_1 - C_2$ 烷基取代基。在一个优选的实施方案中，已经确定，含有 2,3,5-三($C_1 - C_2$ 烷基)环戊二烯基配体的金属茂催化剂化合物提供了具有增高熔体强度的聚合物，当与不包括这种配体的化合物比较时。

本发明还涉及控制通过让烯烃，优选乙烯，和一种或多种烯烃共聚单体在聚合条件下与包括活化剂和含有具有总共 3 - 8 个 $C_1 - C_2$ 烷基取代基的两个桥连环戊二烯基配体的金属茂催化剂前体化合物的催化剂体系接触所获得的聚合物的 MIR, I_{21}/I_2 的方法。已经确定，通过这种催化剂体系生产的聚合物的 MIR 通过减少所述 $C_1 - C_2$ 烷基取代基的总数来增加。相反，MIR 可通过增加所述 $C_1 - C_2$ 烷基取代基的总数来减低。

详细描述

序文

本发明提供了金属茂催化的乙烯型聚烯烃的某些熔体性能，尤其熔体强度和 MIR 的控制和调节方法。熔体强度和 MIR 是影响这些聚烯烃的特性的性能，当将它们制备成制品，如吹塑膜时。现在出人意料地发现，这两种性能能够分别通过使用具有经桥连结构部分连接的两个环戊二烯基配体的金属茂催化剂前体化合物以及分别改变和选择在这些环戊二烯基配体上的(低级烷基)取代基的数目来优化和控制。

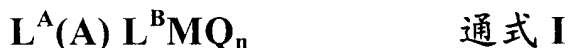
对于本专利说明书，术语“催化剂”是指金属化合物，当与活化剂结合时，使烯烃聚合。术语“活化剂”可以与术语“助催化剂”互换使用，以及术语“催化剂体系”是指催化剂、活化剂和任选的载体材料的结合物。另外，除非另有规定，所有百分率、份、比率等按重

量计。还有，除非另有规定，所提及的化合物或组分（例如在本发明的方法中使用的催化剂前体化合物）包括化合物或组分本身，它的任意的单独立体异构体（例如外消旋和内消旋）和它们的任意混合物，以及与其它化合物或组分，如化合物的混合物的任何组合。

此外，当数量、浓度或其它值或参数作为一组优选上限值和优选下限值给出时，应理解为具体公开了由任何一对优选上限值和优选下限值形成的所有范围，不管是否单独公开该范围。而且，对于特定参数给出的任何两个（或多个）范围的上限值和下限值应该理解为，还公开了由第一范围的下限值与第二范围的上限值组合形成的范围，反之亦然。

桥连金属茂型催化剂化合物

在本发明的方法中，所使用的金属茂催化剂含有键接于至少一个阴离子离去基团和还键接于经桥基连在一起的两个环戊二烯基配体的金属原子。在一个实施方案中，所使用的金属茂用通式 I 来表示：



在通式 I 中，M 是金属原子，优选是 3-12 族金属或选自元素周期表的镧系或铷系元素，更优选 M 是 4、5 或 6 族过渡金属，还更优选 M 是 4 族过渡金属。在一个优选的实施方案中，M 是锆，铪或钛，最优选 M 是锆。

L^A 和 L^B 是键接于 M 的环戊二烯基配体。

独立地，各 L^A 和 L^B 是未取代的或任选被 C_1 - C_2 烷基取代基的组合，例如甲基和乙基所取代。如果存在的话，在环戊二烯基配体上的 C_1 - C_2 烷基取代基任选可以被甲基和/或乙基取代。如果这些基团是取代的，它们优选被卤化，例如氟化和/或氯化。这些基团的示例、但非限制性例子是氟甲基，三氟甲基，氯甲基，三氯甲基和全氟乙基。在一个优选的实施方案中， C_1 - C_2 烷基取代基是未取代的。在最优选的实施方案中， C_1 - C_2 烷基取代基是 CH_3 基团。如果在同一或不同环上存在两个或多个 C_1 - C_2 烷基取代基，它们可以是相同或不同的，但优

选是相同的。甚至更优选的是，所有 C_1 - C_2 烷基取代基是 CH_3 基团。

在一个实施方案中，单一取代基可以是在环戊二烯基环上的 2 或 3 位。此外，如果在同一环戊二烯基环上存在两个或多个取代基，它们可以是在相对于彼此或相对于桥基 A 的任意位置。因此，多(C_1 - C_2 烷基)取代的环戊二烯基配体可以是 2,3-, 2,4-, 3,4-和 2,5-二取代的，2,3,4-和 2,3,5-三取代的以及四取代的。在优选的实施方案中，如果要改进(优化)聚合物的熔体强度，那么存在 2,3,5-三(C_1 - C_2 烷基)环戊二烯基配体。

各 Q 独立是键接于 M 的离去基团。各 Q 可以是相同或不同的。作为非限制性例子，该离去基团可以是通过 σ 键键接于该金属的单阴离子不稳定配体。Q 的非限制性例子包括弱碱如胺类，膦类，醚类，羧酸根类，二烯类，烃基，氢负离子基团，卤素或它们的混合物。在一个实施方案中，各 Q 独立是氢，卤素，氨基，烷基，烷氧基，芳基，芳氧基，链烯基，芳烷基，烷芳基和芳基链烯基。在另一个实施方案中，各 Q 独立是氢，卤素， C_1 - C_{20} 烃基，二烯或通过氮、磷或氧原子键接于 M 的基团。在一个优选的实施方案中，各 Q 选自氟和 C_1 - C_4 烷基。

在另一个实施方案中，两个 Q 基可以连在一起，形成以金属-环戊烯方式配位于该金属的链烯基或共轭二烯配体；或这两个附加的配体可以结合成共轭二烯，它与金属原子形成 π 配合物。

在一个优选的实施方案中，各 Q 独立是卤素， C_1 - C_6 烷基(例如甲基和乙基)， C_6 - C_{10} 芳基(例如苯基)， C_7 - C_{12} 芳烷基(例如苄基)和 C_7 - C_{12} 烷芳基(例如甲苯基)。

取决于 M 的氧化态，n 的值是 0, 1 或 2，使得以上通式 I 表示中性金属茂催化剂化合物。

A 是连接 L^A 和 L^B 的桥基。桥基 A 的非限制性示例包括含有至少一个 13-16 族原子的基团，常常称之为二价结构部分，例如、但不限于碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆和锡原子中的至少一个，或它们的结合物。优选，桥基 A 含有碳，硅或锆原子。更优选桥基 A 含有至少一

个硅原子或至少一个碳原子。

在一个实施方案中，桥基 A 包括含有至少一个 14 族原子如碳、硅、锗和锡，优选碳、硅或锗，最优选至少一个硅或锗的基团。在该桥基中还可以存在一个或多个其它非氢原子，如 13 和 15 或 17 族元素，它们的非限制性例子包括 B, N, P, O, S, F 和 Cl。

在另一个实施方案中，桥基 A 用 R_2C , R_2C-CR_2 , R_2Si , R_2Ge , $R_3Si(R)Si$, $R_3Si(R)C$, $R_3Si(R)Ge$ 和 $R_3Ge(R)C$ 来表示，其中基团 R 独立选自氢负离子基团，烃基，取代烃基，二取代硼，二取代磷属元素（例如 N 或 P），取代硫属元素（例如 O 或 S），以及卤素。桥基 A 的示例而非限制性例子包括亚甲基，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 原子置换的相应结构部分。

对于本发明来说，优选的桥基 A 包括二甲基甲硅烷基，二乙基甲硅烷基，二甲基甲锗烷基和二乙基甲锗烷基。

在另一个实施方案中，桥基 A 还可以是环状基团，例如含有 4-10，优选 5-7 个环原子。这些环原子可以选自上述元素，优先选自 B、C、Si、Ge、N 和 O 中的一个或多个。可以作为桥基结构部分或桥基结构部分的一部分存在的环结构的非限制性例子是环丁叉基，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（和优选一个碳原子）被 Si、Ge、N 和 O（尤其 Si 和 Ge）中的至少一个置换的相应环。环戊二烯基配体优选键接于 Si 和/或 Ge 原子，如果存在的话。

环状桥基 A 可以是饱和或不饱和的和/或携带一个或多个取代基和/或与一个或多个其它环结构稠合。如果存在，该一个或多个取代基

优先选自烷基（例如烷基如甲基）和卤素（例如 F, Cl）。以上环状桥基结构部分可以任选被稠合的该一个或多个环结构可以是饱和或不饱和的，优先选自具有 4-10，更优选 5, 6 或 7 个环原子（优先选自 C、N、O 和 S）的那些，如环戊基，环己基和苯基。而且，这些环结构本身可以是稠合的，例如在萘基的情况下。而且，这些（任选稠合）的环结构可以携带一个或多个取代基。这些取代基的示例而非限制性的例子是烷基（尤其烷基）和卤素原子。

在一个实施方案中，当根据本发明想要改进聚合物的熔体强度时，通式 I 的 L^A 或 L^B 之一是三取代的，优选 2,3,5-三取代(C_1 - C_2 烷基)环戊二烯基，以及 L^A 或 L^B 的另一个是包括 0、1、2 或 3 个 C_1 - C_2 烷基取代基的环戊二烯基。优选， L^A 或 L^B 的另一个是含有不多于 2 个 C_1 - C_2 烷基，优选甲基，以及更优选包括不多于 1 个 C_1 - C_2 烷基。最优选， L^A 或 L^B 的另一个是未取代环戊二烯基。

在改进熔体强度的方法的另一个实施方案中，通式 I 的 L^A 和 L^B 是具有总共至少 3 个 C_1 - C_2 烷基取代基的环戊二烯基配体。

在另一个实施方案中，在通式 I 中，M 是 4 族金属，优选锆， L^A 是 2,3,5-三甲基环戊二烯基和 L^B 是未取代环戊二烯基或单甲基环戊二烯基和 A 具有通式 $-A'R^1R^2-$ ，其中 A' 是 Si 或 Ge， R^1 和 R^2 独立选自 C_1 - C_{20} 烷基。在另一个实施方案中， R^1 和 R^2 可以与 A 一起形成 4-10 元环。在优选的实施方案中， R^1 和 R^2 是相同的 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基。在一个实施方案中，A 是二(C_1 - C_4 烷基)甲硅烷基或二(C_1 - C_4 烷基)甲锆烷基。

在一个实施方案中，在需要控制聚合物的 MIR 的情况下，根据本发明，以其中最大数目（即 8 个）的 C_1 - C_2 烷基（例如甲基）连接于 L^A 和 L^B 的通式 I 的金属茂化合物为基础的催化剂组合物通常提供了可用一系列相关催化剂（即具有相同金属 M，相同桥基 A 和相同离去基团 Q 的那些）获得的最低 MIR。相反，最高 MIR 通常能够用具有连接于 L^A 和/或 L^B 的最小数目（即 3 个）的 C_1 - C_2 烷基的既定系列的催化剂前体化合物（尤其，如果环戊二烯基环 L^A 或 L^B 之一是未取代

的) 获得。具有连接于 L^A 和 L^B 的总共 7、6、5 或 4 个 C_1 - C_2 烷基的金属茂催化剂前体化合物提供了中间值的 MIR, 在既定系列的金属茂催化剂前体化合物内, 较高的总数对应于较低的 MIR。此外, 包括含 Si 桥连结构部分的金属茂化合物通常提供了较低的 MIR (以及较低的熔体强度), 与其中 Si 原子被 Ge 原子置换的其对应物相比。

在用于控制 MIR 的本发明方法的另一个实施方案中, 该催化剂体系包括含有携带总共 3 - 8 个 C_1 - C_2 烷基取代基的两个桥连环戊二烯基配体的金属茂催化剂前体化合物。根据该方法, 聚合物的 MIR 通过降低连接于 L^A 和 L^B 的 C_1 - C_2 烷基取代基的总数来增加。相反, MIR 通过增加连接于 L^A 和 L^B 的 C_1 - C_2 烷基取代基的总数来降低。

在该方法的另一个实施方案中, 金属茂化合物含有 4 族金属, 优选锆, 连接于 L^A 和/或 L^B 的所有 C_1 - C_2 烷基取代基是甲基, 以及 A 含有 Si 或 Ge。

在该方法的另一个实施方案中, 通式 I 的桥基 A 用通式 $-A'R^1R^2-$ 来表示, 其中 A' 是 Si 或 Ge, R^1 和 R^2 独立选自 C_1 - C_{20} 烷基。另外, R^1 和 R^2 可以与 A 一起形成 4 - 10 元环。在另一个实施方案中, A 是二(C_1 - C_4 烷基)甲硅烷基或二(C_1 - C_4 烷基)甲锆烷基。优选 A 是二甲基甲硅烷基或二甲基甲锆烷基和各 Q 独立是卤素和/或 C_1 - C_4 烷基。

对于本申请来说, 除非另有规定, 以下术语具有以下给出的含义。

术语“烷基”是指直链, 支链或环状烷基。这些基团的实例包括, 但不限于甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 异戊基, 己基, 2-乙基己基, 辛基, 环戊基, 环己基等。环烷基可以被一个或多个直链、支链烷基, 环烷基 (如环己基) 取代。相反, 直链和支链烷基可以被一个或多个环烷基取代 (即可以是环烷基烷基如环己基甲基等)。而且, 除非另有规定, 以上烷基可以被优先独立选自卤素 (例如 F, Cl, Br), 烷氧基 (例如甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基等), 羟基, 氨基, 单烷基氨基 (例如甲氨基, 乙氨基, 丙氨基等) 和二烷基氨基 (例如二甲氨基, 二乙氨基, 二丙氨基, 二异丙基氨基, 哌啶子基等) 和三烷基甲硅烷基 (例如三甲基

甲硅烷基，三苯基甲硅烷基等)中的一个或多个基团取代。除非另有规定，术语“烷基”的以上定义还适用于包括一个或多个烷基的基团。

术语“链烯基”是指如上文定义的具有一个或多个双键和/或三键的“烷基”。链烯基的例子包括、但不限于乙烯基，丙烯基，烯丙基，丁烯基，炔丙基，1,4-丁二烯基，异丙烯基，环戊烯基，环己烯基，环辛烯基，环戊二烯基，环己二烯基，环辛二烯基等。

术语“烷氧基”是指烷基醚基，其中术语“烷基”如以上所定义。适合的烷基醚基的示例包括、但不限于甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基，三氟甲氧基等。

术语“芳基”是指芳族基团，例如苯基，萘基，甘菊环基，菲基或蒽基等，它们任选在环中含有一个或多个(例如2或3个)杂原子(优先选自N、O和S以及它们的组合)和/或携带一个或多个相同或不同的取代基，例如烷氧基，芳基，卤素，羟基，氨基，单烷基氨基，二烷基氨基，硝基，三烷基甲硅烷基，烷基-CO，烷基磺酰基，烷基-OCO等。举例说明而非限制性的芳基的例子是苯基，萘基，芴基，氯苯基，二氯苯基，氟苯基，全氟苯基，羟基苯基，茴香基，联苯基，硝基苯基，乙酰基苯基，氨基苯基，吡啶基，吡嗪基，喹啉基等。当在本文中给出芳基的碳数时，环杂原子按碳原子计。除非另有规定，术语“芳基”的以上定义也适用于含有一个或多个芳基的基团。例如，术语“芳氧基”是指其中术语“芳基”如以上定义的芳基醚基。

术语“烷芳基”和“芳烷基”是指由如以上定义的烷基和芳基组成的基团。示例而非限制性的例子是甲苯基，二甲苯基(烷芳基)，苜基和苯乙基(芳烷基)。

术语“烃基”包括如以上所定义的烷基，链烯基，芳基、芳烷基和烷芳基。优选的烃基含有1-20个碳原子，更优选1-10个碳原子，最优选1-6个碳原子。示例而非限制性的例子是甲基，乙基，丙基和苯基。

术语“卤素”是指氟，氯，溴和碘。

催化剂前体化合物的活化剂和活化方法

用于本发明方法的催化剂前体化合物通常以各种方式活化，以例如获得具有可配位、插入和聚合烯烃的空配位点的化合物。对于本专利说明书和所附权利要求书来说，术语“活化剂”被定义为能够通过将中性催化剂前体化合物转化为催化活性催化剂化合物，例如阳离子而能够活化任何一种催化剂前体化合物的任何化合物。活化剂的非限制性实例包括铝氧烷，烷基铝，和电离活化剂，它们可以是中性或离子化合物，以及普通型活化剂。

A、铝氧烷和烷基铝活化剂

在一个实施方案中，在用于本发明的方法的催化剂组合物中使用铝氧烷作为活化剂（助催化剂）。铝氧烷一般是低聚、环状或无环的含有 $-Al(R)_2-O-$ 亚单元（一般 6 - 40 个）的化合物，其中 R 是烷基。举例说明而非限制性的铝氧烷的例子包括甲基铝氧烷（MAO），改性甲基铝氧烷（MMAO），乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。铝氧烷可以通过各三烷基铝化合物的水解来制备。MMAO 可以通过三甲基铝和高级三烷基铝化合物如三异丁基铝的水解来制备。MMAO 通常比 MAO 在脂族溶剂中溶解度更高和在贮存过程中更稳定。有许多种制备铝氧烷的方法，它们的非限制性实例描述在 U.S. 专利 No. 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 和欧洲专利出版物 EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594 218 和 EP-B1-0 586 665, 以及 PCT 出版物 WO 94/10180 和 WO99/15534 中。适合铝氧烷的另一个例子是 3A 型改性甲基铝氧烷（MMAO）活化剂（以 3A 型改性甲基铝氧烷的商品名从 Akzo Chemicals, Inc. 商购，描述在 U.S. 专利 No. 5,041,584 中）。

可以用作在本发明的方法中使用的催化剂前体化合物的活化剂的

烷基铝化合物的示例而非限制性的例子包括三甲基铝，三乙基铝，三异丁基铝，三正己基铝，三正辛基铝等。

当活化剂是铝化合物时，Al 与金属 M 在催化剂前体化合物中的比率通常为至少 2:1，优选至少 10:1，最优选至少 50:1。另一方面，比率 Al:M 通常不高于 100,000:1，优选不高于 10,000:1，最优选不高于 2,000:1。

B、电离活化剂

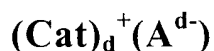
也在本发明范围内的是，使用电离或化学计算活化剂 (stoichiometric activator, 中性或离子), 如三正丁基铵四(五氟苯基)硼，三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体，多卤化杂硼烷阴离子 (例如参看 WO 98/43983), 硼酸 (例如参看 U.S.专利 No.5,942,459) 和它们的组合。也在本发明范围内的是，中性或离子活化剂单独使用或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂结合使用。

中性化学计算活化剂的非限制性实例包括三取代硼，碲，铝，镓，铟和它们的混合物。三个取代基可以各自独立选自烷基，链烯基，卤素，取代烷基，芳基，芳基卤，烷氧基和卤素基团。优选，该三个基团独立选自卤素，单或多环 (包括卤代) 芳基，烷基，烷氧基和链烯基以及它们的组合。优选的是具有 1-20 个碳原子的烷基，具有 1-20 个碳原子的链烯基，具有 1-20 个碳原子的烷氧基和具有 6-20 个碳原子的芳基 (包括取代芳基)。更优选的是，该三个基团独立选自具有 1-4 个碳原子的烷基，苯基和萘基。还更优选的是，该三个基团是卤化，优选氟化芳基。最优选的是，中性化学计算活化剂是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

离子化学计算活化剂化合物可以含有活性质子，或与该电离化合物的剩余离子缔合、但不配位于或仅松弛地配位于该电离化合物的剩余离子的一些其它阳离子。这些化合物描述在欧洲出版物 EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004, 以及 U.S.专利 Nos.5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197, 5,241,025, 5,384,299, 5,502,124 以及 1994 年 8

月 3 日提出的待审 U.S. 专利申请序列号 08/285,380 中。

在一个优选的实施方案中，化学计算活化剂包括阳离子和阴离子组分，可以用以下通式来表示：



其中：

L 是中性的路易斯碱；

H 是氢；

$(\text{Cat})^+$ 是布朗斯台德酸；

A^{d-} 是具有 $d-$ 的电荷的非配位阴离子；和

d 是 1-3 的整数。

阳离子组分 $(\text{Cat})_d^+$ 可以包括能够质子化或夺取催化剂前体化合物的结构部分，如烷基或芳基，获得阳离子过渡金属物质的布朗斯台德酸如质子或质子化路易斯碱或可还原的路易斯酸。

活化阳离子 $(\text{Cat})_d^+$ 可以是布朗斯台德酸，能够将质子给予催化剂前体，获得过渡金属阳离子，包括铵，氧鎓，磷鎓，甲硅烷鎓类，和它们的混合物，优选由甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯基胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯基胺、吡啶、对溴-N,N-二甲基苯胺和对硝基-N,N-二甲基苯胺衍生的铵类；由三乙基磷，三苯基磷和二苯基磷衍生的磷鎓类；由醚如二甲醚，二乙醚，四氢呋喃和二噁烷衍生的氧鎓类；由硫醚，如二乙基硫醚和四氢噻吩衍生的硫鎓类；和它们的混合物。活化阳离子还可以是夺取结构部分， Cat_d^+ ，如碳鎓(carbonium)，革鎓，碳鎓(carbenium)，二茂铁类和它们的混合物，优选碳鎓或二茂铁鎓类。最优选 $(\text{Cat})_d^+$ 是三苯基碳鎓。

阴离子组分 A^{d-} 包括具有通式 $(\text{M}^{k+} \text{Q}_n)^{d-}$ 的那些，其中 k 是 1-3 的整数； n 是 2-6 的整数； $n-k=d$ ；M 是选自元素周期表的 13 族中的元素，优选硼或铝；和 Q 独立选自氢负离子基团，桥连或非桥连二烷基氨基(amido)，卤素，烷氧根，芳氧根，烃基，取代烃基，卤烃基(halocarbyl)，取代卤烃基和卤素取代烃基基团，所述 Q 具有至多 20 个碳原子，前提是 Q 是卤素的情况出现不超过一次。优选，各 Q 是具

有 1-20 个碳原子的氟化烷基；更优选各 Q 是氟化芳基，和最优选各 Q 是五氟芳基。适合的 A^{d-}类的非限制性实例还包括如在 U.S.专利 No. 5,447,895 中公开的二硼化合物。

最优选的是，离子化学计算活化剂(Cat)_d⁺(A^{d-})是四(全氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺鎓或四(全氟苯基)硼酸三苯基碳鎓。

在一个方面，使用不含活性质子，但能够形成催化剂前体化合物阳离子和其非配位阴离子的电离离子化合物的活化方法也被考虑，并且描述在 EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 和 U.S.专利 No. 5,387,568 中。

载体、担体和一般担载技术

在一个方面，根据本发明使用的催化剂组合物包括载体材料或担体，或担载活化剂。例如，该催化剂组合物或它的一种或多种单独组分可以沉积在载体或担体上，与载体或担体接触，与载体或担体一起汽化，结合于载体或担体，引入到载体或担体内，在载体或担体内或在载体或担体上吸附或吸收。

A、载体材料

该载体材料可以是任何普通载体材料，优选，该载体材料是选自例如滑石，无机氧化物，无机氯化物和它们的混合物中的多孔载体材料。其它载体材料包括树脂载体材料如聚苯乙烯，官能化或交联有机载体，如聚苯乙烯二乙烯基苯，聚烯烃或聚合化合物，沸石，粘土，或任何其它有机或无机载体材料，或它们的混合物。

优选的载体材料是无机氧化物，更优先选自 2、3、4、5、13 和 14 族元素的氧化物中的那些和它们的混合物。更优选的载体包括二氧化硅，热解法二氧化硅，氧化铝（例如参看 WO 99/60033），二氧化硅-氧化铝，和它们的混合物。其它有用的载体材料包括氧化镁，二氧化钛，氧化锆，氯化镁（例如参看 U.S.专利 No. 5,965,477），蒙脱石（EP-B1 0 511 665），页状硅酸盐，沸石，滑石，粘土（例如参看 U.S.专利 No. 6,034,187）等。还有，可以使用这些载体材料的混合物，例如二氧化

硅-铬，二氧化硅-氧化铝，二氧化硅-二氧化钛等。载体材料的其它非限制性例子包括在 EP 0 767 184 B1 中所述的多孔丙烯酸系聚合物；如在 PCT WO 99/47598 中所述的纳米复合材料；如在 WO 99/48605 中所述的气凝胶；如在 U.S.专利 No.5,972,510 中所述的球粒；和如在 WO 99/50311 中所述的聚合物珠粒。另一优选的载体材料是以 Cabosil™ TS-610 的商品名从 Cabot Corporation 购得的热解法二氧化硅。热解法二氧化硅一般是已用二甲基甲硅烷基二氯化物处理，使得大多数表面羟基被封端的 7 - 30 纳米粒度颗粒的二氧化硅。

优选的是，载体材料，最优选无机氧化物具有 $10 - 700\text{m}^2/\text{g}$ （平方米/克）的表面积， $0.1 - 4.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积和 $5 - 500\mu\text{m}$ （微米）的平均粒度。更优选，载体材料的表面积为 $50 - 500\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $0.5 - 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ 和平均粒度为 $10 - 200\mu\text{m}$ 。最优选，载体材料的表面积是 $100 - 400\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $0.8 - 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 和平均粒度是 $5 - 100\mu\text{m}$ 。载体的平均孔径一般是在 $10 - 1000\text{\AA}$ （埃），优选 $50 - 500\text{\AA}$ ，和最优选 $75 - 350\text{\AA}$ 的范围内。

载体材料例如可以用如在 WO 00/12565 中所述的氟化物进行化学处理。其它担载活化剂例如描述在 WO 00/13792 中，它涉及含有固体酸络合物的担载硼。

在形成担载催化剂组合物组分的优选方法中，活化剂存在于其中的液体的量少于载体材料的孔体积的 4 倍，更优选少于 3 倍，还更优选少于 2 倍；优选的范围是 1.1 倍到 3.5 倍和更优选 1.2 - 3 倍。在可供选择的实施方案中，活化剂存在于其中的液体的量是在形成担载活化剂中使用的载体材料的孔体积的 1 倍到低于 1 倍。

测量多孔载体的总孔体积的工序在本领域中是公知的。这些工序之一的细节论述在卷 1, *Experimental Methods in Catalytic Research*（催化研究中的试验方法）(Academic Press, 1968)中（具体参阅 67 - 96 页）。该优选工序包括使用吸收氮的经典 BET 装置。本领域公知的另一方法描述在 Innes, *Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts by Liquid Titration*（通过液体滴定测定流化催化剂的总孔隙

度和颗粒密度), Vol.28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334(1956年3月)中。

B、担载活化剂

在一个实施方案中, 催化剂组合物包括担载活化剂。在众多专利和出版物中描述了许多担载活化剂, 它们包括: U.S.专利 Nos.5,728,855 涉及通过在水解之前用二氧化碳处理三烷基铝而形成的担载低聚烷基铝氧烷; U.S.专利 Nos.5,831,109 和 5,777,143 讨论了使用非水解方法制备的担载甲基铝氧烷; U.S.专利 No.5,731,451 涉及用三烷基甲硅烷氧基结构部分氧化来制备担载铝氧烷的方法; U.S.专利 No.5,856,255 论述了在升温和升压下形成担载辅助催化剂(铝氧烷或有机硼化合物)的方法; U.S.专利 No.5,739,368 论述了热处理铝氧烷和将它安置在载体上的方法; EP-A-0 545 152 涉及将金属茂加入到担载铝氧烷中和另外添加甲基铝氧烷的方法; U.S.专利 Nos.5,756,416 和 6,028,151 论述了铝氧烷浸渍的载体和金属茂和庞大烷基铝和甲基铝氧烷的催化剂组合物; EP-B1-0 662 979 论述了金属茂与同铝氧烷反应的二氧化硅的催化剂载体的用途; PCT WO 96/16092 涉及用铝氧烷处理和洗涤以除去未固定的铝氧烷的加热载体; U.S.专利 Nos.4,912,075, 4,937,301, 5,008,228, 5,086,025, 5,147,949, 4,871,705, 5,229,478, 4,935,397, 4,937,217 和 5,057,475, 以及 PCT WO 94/26793 全部涉及将金属茂添加到担载活化剂中的方法; U.S.专利 No.5,902,766 涉及具有铝氧烷在二氧化硅颗粒上的规定分布的担载活化剂; U.S.专利 No.5,468,702 涉及老化担载活化剂和添加金属茂的方法; U.S.专利 No.5,968,864 论述了用铝氧烷处理固体和引入金属茂的方法; EP 0 747 430 A1 涉及使用在担载甲基铝氧烷和三甲基铝上的金属茂的方法; EP 0 969 019 A1 论述了金属茂和担载活化剂的用途; EP-B2-0 170 059 涉及使用金属茂和有机铝化合物的聚合方法, 该有机铝通过让三烷基铝与含水载体的反应来形成; U.S.专利 No.5,212,232 论述了担载铝氧烷和金属茂用于制备苯乙烯型聚合物的用途; U.S.专利 No.5,026,797 论述了使用锆化合物和预先用铝氧烷处理的水不溶性多孔无机氧化物的固体组分的聚合

方法; U.S.专利 No.5,910,463 涉及通过将脱水载体材料, 铝氧烷和多官能有机交联剂合并来制备催化剂载体的方法; U.S.专利 Nos.5,332,706, 5,473,028, 5,602,067 和 5,420,220 论述了制备担载活化剂的方法, 其中铝氧烷溶液的体积少于载体材料的孔体积; WO 98/02246 论述了用含有铝源和金属茂的溶液处理的二氧化硅; WO 99/03580 涉及担载铝氧烷和金属茂的用途; EP-A1- 0 953 581 公开了担载铝氧烷和金属茂的多相催化体系。U.S.专利 No.5,015,749 论述了使用多孔有机或无机浸泡材料制备聚烷基-铝氧烷的方法; U.S.专利 Nos.5,446,001 和 5,534,474 涉及制备固定在固体颗粒惰性载体上的一种或多种烷基铝氧烷的方法; 和 EP-A1-0 819 706 涉及制备用铝氧烷处理的固体二氧化硅的方法。还有, 可以提到公开了有用的担载活化剂和它们的制备方法有以下文章: W. Kaminsky 等人, “Polymerization of Styrene with Supported Half-Sandwich Complexes” (使用担载的半夹心配合物的苯乙烯的聚合), *Journal of Polymer Science*, Vol. 37, 2959-2968(1999)描述了将甲基铝氧烷吸附到载体上, 随后吸附金属茂的方法; Junting Xu 等人, “Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimethylsilylbis(1-indenyl)zirconium dichloride supported on methylaluminoxane pretreated silica” (使用担载于甲基铝氧烷预处理的二氧化硅化的二氯·二甲基甲硅烷基双(1-茚基)合锆制备的等规聚丙烯的表征), *European Polymer Journal* 35 (1999) 1289-1294 讨论了用甲基铝氧烷和金属茂处理的二氧化硅的用途; Stephen O'Brien 等人, “EXAFS analysis of a chiral alkene polymerization catalyst incorporated in the mesoporous silicate MCM-41” (插入到中孔硅酸盐 MCM-41 中的手性链烯烃聚合催化剂的 EXAFS 分析), *Chem. Commun.* 1905-1906(1997)公开了在改性中孔二氧化硅上的固定铝氧烷; 和 F. Bonini 等人, “Propylene Polymerization through Supported Metallocene/MAO Catalysts; Kinetic Analysis and Modeling”(通过担载金属茂/MAO 催化剂的丙烯聚合: 动力学分析和模型), *Journal of Polymer Science*, Vol.33,

2393-2402(1995)论述了使用担载甲基铝氧烷的二氧化硅与金属茂的方法。在这些参考文献中所述的任意方法都适合于生产用于本发明的催化剂组合物的担载活化剂组分。

在另一个方面，担载活化剂，如担载铝氧烷在使用之前老化一段时间。在这一点上，可以参考 U.S.专利 Nos. 5,468,702 和 5,602,217。

在一个实施方案中，担载活化剂为干燥状态或固体。在另一个实施方案中，担载活化剂为基本干燥状态或淤浆，优选矿物油淤浆。

在另一个实施方案中，使用两种或多种单独担载的活化剂，或取而代之，使用担载于单一载体上的两种或多种不同活化剂。

在另一个实施方案中，载体材料，优选部分或全部脱水载体材料，优选 200 - 600℃脱水二氧化硅与有机铝或铝氧烷化合物接触。优选，当使用有机铝化合物时，作为例如三甲基铝和水的反应的结果，在载体材料中和载体材料上就地形成活化剂。

在另一个实施方案中，含路易斯碱的载体与路易斯酸性活化剂反应，形成载体结合的路易斯酸化合物。二氧化硅的路易斯碱羟基是其中发生这种与载体结合的方法的金属/准金属氧化物的示例。该实施方案描述在 1998 年 11 月 13 日提出的待审 U.S.专利申请 No. 09/191,922 中。

担载活化剂的其它实例描述在 U.S.专利 No.5,427,991 中，在该专利中描述了由三全氟苯基硼衍生的担载非配位阴离子；U.S.专利 No.5,643,847 论述了 13 族路易斯酸化合物与金属氧化物如二氧化硅的反应和举例说明了三全氟苯基硼与甲硅烷醇基团（二氧化硅的羟基）的反应，获得了束缚阴离子，它能够将过渡金属有机金属催化剂化合物质子化，以形成通过该束缚阴离子平衡的催化活性阳离子；在 U.S.专利 No.5,288,677 中描述了适合于碳阳离子聚合的固定 IIIA 族路易斯酸催化剂；以及 James C. W. Chien, Jour. Poly. Sci.: Pt A: Poly. Chem, Vol. 29, 1603-1607(1991)描述了与二氧化硅(SiO₂)和金属茂反应的甲基铝氧烷(MAO)的烯烃聚合用途和描述了铝原子通过二氧化硅的表面羟基中的氧原子与二氧化硅的共价键接。

在优选实施方案中，通过在搅拌及温度和压力控制容器中制备活化剂和适宜溶剂的溶液，然后在 0℃ 到 100℃ 的温度下添加载体材料，让该载体与该活化剂溶液接触达 24 小时，然后使用热和压力的结合来除去溶剂，以产生自由流动粉末来形成担载活化剂。温度能够在 40℃ 到 120℃ 的范围内和压力为 5psia 到 20psia (34.5 到 138kPa)。还能够使用惰性气体吹扫来帮助除去溶剂。能够使用替代的添加次序，如在适宜溶剂中将该载体材料制成淤浆，然后添加活化剂。

聚合方法

上述本发明的方法适用于在宽范围的温度和压力下的任何预聚合和/或聚合方法。例如，温度可以是在 -60℃ 到 280℃，优选 50℃ 到 200℃ 的范围内，以及所用压力可以是 1 个大气压到大约 500 个大气压或更高。

聚合方法包括溶液、气相、淤浆相和高压方法或它们的组合。尤其优选的是乙烯和一种或多种其它烯烃的气相聚合。

在一个实施方案中，该方法是乙烯和具有 3 - 30 个碳原子，优选 3 - 12 个碳原子，和更优选 3 - 8 个碳原子的一种或多种烯烃单体的溶液，高压，淤浆或气相聚合方法。本发明尤其非常适合于乙烯和选自丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、辛烯-1，癸烯-1 和尤其是己烯-1 中的一种或多种烯烃单体的聚合。

其它有用的共聚单体的非限制性实例包括烯属不饱和单体，如具有 4 - 18 个碳原子的二烯烃，共轭或非共轭二烯，多烯烃和环烯烃，例如降冰片烯，降冰片二烯，异丁烯，异戊二烯，苯乙烯，烷基取代苯乙烯，乙叉基降冰片烯，二环戊二烯和环戊烯。

在又一个方面，共聚单体与乙烯的摩尔比，即 C_x/C_2 是 0.001 - 0.2，优选 0.002 - 0.1，更优选 0.005 - 0.08，其中 C_x 是共聚单体的量和 C_2 是乙烯的量。

一般，在气相聚合方法中，使用连续循环，其中在反应器系统循环的一个部分中，循环气流（另外称之为再循环料流或流化介质）在

反应器中通过聚合热被加热。该热在该循环的另一个部分中通过反应器外部的冷却系统从再循环组合物中被脱除。一般，在用于生产聚合物的气体流化床方法中，含有一种或多种单体的气体料流通过流化床在催化剂的存在下在反应条件下连续循环。该气体料流从流化床中排出，再循环到反应器中。同时，聚合物产物从反应器中排出，以及添加新鲜单体，以代替聚合的单体（例如参阅 U.S.专利 Nos. 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）。

例如，在气相方法中的反应器压力可以在大约 100psig(690kPa) 到 600psig(4138kPa) 的范围内，优选在 200psig(1379kPa) 到 400psig(2759kPa) 的范围内，更优选在 250psig(1724kPa) 到 350psig(2414kPa)的范围内变化。

例如，气相方法中的反应器温度可以在 30℃到 120℃，优选 60℃到 115℃，更优选在 70℃到 110℃的范围内，和最优选在 70℃到 95℃的范围内变化。

本发明的方法所设想的其它气相方法的非限制性实例包括串联或多段聚合方法。本发明所计划的其它气相方法包括在 U.S.专利 Nos.5,627,242, 5,665,818 和 5,677,375，以及欧洲出版物 EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 和 EP-B-634 421 中所述的那些。

本发明的方法还可以适用于淤浆聚合方法。这些方法一般使用 1 - 50 个大气压和甚至更高的压力以及 0 - 120℃的温度。在淤浆聚合中，在液体聚合稀释介质中形成固体颗粒聚合物的悬浮液，再将乙烯和共聚单体，常常还有氢与催化剂一道加入到其中。从反应器中间歇或连续排出包括稀释剂的悬浮液，其中挥发性组分与聚合物分离，任选在蒸馏后再循环到反应器中。在聚合介质中使用的液体稀释剂一般是具有 3 - 7 个碳原子的链烷烃，优选支化链烷烃。所用介质应该在聚合条件下是液体，并且是相对惰性的。当使用丙烷介质时，该方法必须在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。优选，使用己烷或异丁烷

介质。

优选的淤浆聚合技术被称为颗粒形式聚合，或其中温度保持在聚合物进入溶液的温度以下的淤浆方法。这些技术在本领域中是公知的，并且例如在 U.S. 专利 No.3,248,179 中有描述。其它淤浆方法包括使用环路反应器的那些和利用串联、并联或它们的组合的多个搅拌反应器的那些。淤浆方法的非限制性实例包括连续环路或搅拌釜方法。还有，淤浆方法的其它实例描述在 U.S. 专利 No.4,613,484 和 5,986,021 中。

本发明的方法能够适用的溶液方法的实例描述在 U.S. 专利 Nos.4,271,060, 5,001,205, 5,236,998, 5,589,555 和 5,977,251 和 PCT WO 99/32525 和 PCT WO 99/40130 中。

聚合物产物

用本发明的方法生产的聚合物能够用于各种各样的产品和最终用途应用。这些聚合物包括线性低密度聚乙烯，弹性体，塑性体，高密度聚乙烯，中密度聚乙烯和低密度聚乙烯。

这些乙烯型聚合物具有在 0.86g/cm^3 到 0.97g/cm^3 范围内，优选在 0.88g/cm^3 到 0.965g/cm^3 范围内，更优选在 0.900g/cm^3 到 0.96g/cm^3 范围内，还更优选在 0.905g/cm^3 到 0.95g/cm^3 ，还进一步更优选 0.910g/cm^3 到 0.940g/cm^3 范围内，和最优选至少 0.915g/cm^3 的密度。在另一个实施方案中，该乙烯型聚合物具有至少 0.900g/cm^3 的密度。最优选该密度不高于 0.930g/cm^3 或甚至不高于 0.925g/cm^3 。

而且，这些聚合物一般具有 1.5 到 15，尤其 2 到 12，更优选 3 - 10，最优选 2.5 到 8 的分子量分布，即重均分子量/数均分子量 (M_w/M_n)，通过使用本领域公知的技术的 GPC 测定。

在一个实施方案中，由本发明的方法获得的聚合物具有在无可测定流动到 100dg/min ，更优选 0.01dg/min 到 50dg/min ，甚至更最优选 0.1dg/min 到 10dg/min ，和最优选 0.2dg/min 到 5dg/min 的范围内的熔体指数 (MI 或 I_2)，根据 ASTM-D-1238 (条件 E, 190°C 和 2.16kg 的载荷) 测定。在另一个实施方案中，该聚合物具有高于 0.01 的 MI 。

通过使用本发明的方法制备的聚合物优选具有不低于 20，更优选不低于 30，例如不低于 40，或甚至不低于 50 的熔体指数比率 (I_{21}/I_2) (I_{21} 根据 ASTM D 1238, 条件 F, 190°C 和 21.6kg 的载荷测定)。MIR 通常不高于 100，优选不高于 90，例如，不高于 80，或甚至不高于 70，虽然 MIR 可以高达 150，200 或甚至更高。在另一个实施方案中，聚合物具有高于 20 的 MIR。

此外，通过使用本发明的方法制备的聚合物的改进熔体强度通常保持在 6.0cN 以上，优选是 8.0cN，更优选至少 8.4cN，还更优选至少 8.8cN 和最优选至少 8.9cN。熔体强度根据以下在实验部分中进一步描述的方法来测定。

用本发明的方法生产的聚合物和它们的共混物可用于诸如薄膜、片材和纤维挤出和共挤出以及吹塑、注塑和旋转成型之类的成形操作。薄膜包括通过共挤出或通过层压形成的吹塑或流延薄膜，可用作食品接触和非食品接触应用中的收缩薄膜，粘着薄膜，拉伸薄膜，密封薄膜，取向薄膜，快餐包装材料，重载袋子，食品杂货袋，烘烤和冷冻食品包装材料，医用包装材料，工业衬料，膜等。纤维包括以纺织或无纺形式用于制备过滤器、尿布、医用服装、土工布等的熔纺，溶液纺丝和熔体喷射纤维操作。挤出制品包括医用管料，电线和电缆涂层，地质处理用膜和水池衬里。模塑制品包括瓶、罐、大型中空制品、刚性食品容器和玩具等形式的单和多层结构。

以下实施例进一步举例说明本发明。

实施例

试验工序:

熔体强度测试方法 A - 熔体强度用英斯特朗毛细管流变仪与 Goettfert Rheotens 熔体强度测量装置的联合来测定。由毛细管模头挤出的聚合物熔体线材在该装置的两个反向旋转轮子之间夹紧。牵引速率以 $24\text{mm}/\text{sec}^2$ 的恒定加速度增加，这通过 the Acceleration Programmer(45917 型，在 12 的参数设置下)来控制。在线材断裂或开始显示拉引共振之前达到的最大牵引力（按 cN 的单位计）作为熔体

强度测定。

流变仪的温度设定在 190℃。外筒具有 0.375"(9.525mm)的直径。毛细管模头具有 1 英寸 (25.4mm) 的长度和 0.06" (1.5mm) 的直径。聚合物熔体以 3 英寸/min(1.27mm/sec)的活塞速度从模头挤出。模头中的熔体的表观剪切速率因此是 260sec^{-1} 和模头出口的速度为 49.6mm/sec。在模头出口和轮接触点之间的距离应该是 3.94 英寸 (100mm)。

熔体强度测试方法 B - 熔体强度用毛细管流变仪 (RHEO-TESTER 1000)与 Goettfert Rheotens 熔体强度测量装置 (RHEOTENS 71.97)的联合来测定。由毛细管模头挤出的聚合物熔体线材在该装置的两个反向旋转轮子之间夹紧。牵引速率以 12mm/sec^2 的恒定加速度增加, 这通过由 Goettfert 提供的 WinRHEO 程序来控制。在线材断裂或开始显示拉引共振之前达到的最大牵引力 (按 cN 的单位计) 作为熔体强度测定。

流变仪的温度设定在 190℃。外筒具有 12mm 的直径。毛细管模头具有 30mm 的长度和 2mm 的直径。聚合物熔体以 0.49mm/sec 的活塞速度从模头挤出。模头中的熔体的表观剪切速率因此是 70sec^{-1} 和模头出口的速度为 17.5mm/sec。在模头出口和轮接触点之间的距离应该是 125mm。

熔体指数 - 熔体指数 (MI), I_2 , 通过根据 ASTM D 1238, 条件 E, 190℃和 2.16kg 的载荷测定。

熔体指数比率 - 熔体指数比率 MIR 是比率 I_{21}/I_2 (I_{21} 根据 ASTM D 1238, 条件 F, 190℃和 21.6kg 的载荷测定)。

分子量 - 分子量 (例如 M_n , M_w 和 M_z) 和分子量分布 (例如 M_w/M_n 和 M_z/M_w) 通过使用装有差示折光率检测器的 Waters 150 凝胶渗透色谱仪的凝胶渗透色谱法来测定和使用聚苯乙烯标准来校准。样品在 135℃和 1.0-1.5mg/ml 的浓度下在 1,2,4-三氯苯中测试。注射体积是 300 μl 。柱组是三根 Polymer Laboratories PLGEL Mixed-A 柱子 (具有 1ml/min 的流速) 或三根 Polymer Laboratories PLGEL

Mixed-B 柱子 (具有 0.5ml/min 的流速)。该一般技术描述在“Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III (聚合物和相关材料的液相色谱 III)”, J. Cazes Ed., Marcel Decker, 1981, 207 页中。

密度 - 密度根据 ASTM D 1505 测定。

催化剂制备:

硅胶是在 600 °C 下煅烧的 Davison 948 或在 600 °C 下煅烧的 Crosfield ES-70。MAO 作为 30wt% 甲苯溶液从 Albermarle 购买。无水溶剂从 Aldrich 购买, 并且在没有进一步纯化的情况下使用。四甲基环戊二烯基二甲基氯硅烷和 1,3-二甲基环戊二烯基锂从 Boulder 购买。以下是用于在气相方法中筛选的金属茂及其载体的典型合成。

金属茂 No.1 的合成 - 二氯·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆

向四甲基环戊二烯基二甲基氯硅烷 (6.5g) 在四氢呋喃 (100ml) 中的溶液里添加 1,3-二甲基环戊二烯基锂 (3.0g)。将混合物搅拌 12 小时, 然后在真空中去除挥发物。粗反应溶液用戊烷 (2 × 50ml) 萃取, 过滤, 再向萃取物添加 30ml 的二乙醚。配体用 n-BuLi (25ml, 2.5M) 去质子化。在介质玻璃料上收集该二锂盐, 再用戊烷洗涤 (3.6g)。将它溶解在二乙醚 (100ml) 中, 再与 ZrCl₄ (2.9g) 反应。在 2 小时之后过滤反应混合物, 再浓缩滤液, 添加戊烷。滤液冷却到 -35 °C, 第二天收集了呈白色固体的产物 (标题化合物) (1.3g)。

将以上产物 (0.73g) 称量到具有搅拌棒的烧杯内, 再与 MAO (53.5g, 30wt% 甲苯溶液) 反应。添加另外的甲苯 (53.5g)。反应混合物在 10 分钟之后是均匀的, 再停止搅拌。添加增量的硅胶 (40g), 再用刮勺混合。所得泥浆状物在真空中干燥, 直到自由流动为止, 再转移到用于筛选目的的高压容器 (bomb) 中。

金属茂 Nos. 2-28 的合成

以用于制备金属茂 No.1 类似的方式合成金属茂 Nos. 2-28。合成金属茂 Nos. 2-28, 然后与 MAO 反应, 担载在二氧化硅上, 以制备用于本发明方法的催化剂组合物。以下表 1 列举了所制备的金属茂催化剂

化合物。以下表 2 总结了用于制备相应催化剂体系的试剂。

表 1 结构式(Cp¹-A-Cp²)ZrCl₂的合成金属茂

金属茂	Cp ¹	Cp ²	A
1	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	SiMe ₂
2	Me ₄ C ₅	2,3,5-Me ₃ HC ₅	SiMe ₂
3	Me ₄ C ₅	2,4-Me ₂ H ₂ C ₅	SiMe ₂
4	Me ₄ C ₅	3-MeH ₃ C ₅	SiMe ₂
5	Me ₄ C ₅	H ₄ C ₅	SiMe ₂
6	2,3,5-Me ₃ HC ₅	H ₄ C ₅	SiMe ₂
7	Me ₄ C ₅	H ₄ C ₅	1,1-硅杂环丁烷二基
8	Me ₄ C ₅	H ₄ C ₅	1,1-硅杂环丁烷二基
9	Me ₄ C ₅	2,3,5-Me ₃ HC ₅	1,1-硅杂环丁烷二基
10	2,3,5-Me ₃ HC ₅	2,3,5-Me ₃ HC ₅	1,1-硅杂环丁烷二基
11	Me ₄ C ₅	H ₄ C ₅	GeEt ₂
12	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	GeMe ₂
13	Me ₄ C ₅	H ₄ C ₅	Ge(n-Bu) ₂
14	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	Ge(n-Bu) ₂
15	2,3,5-Me ₃ HC ₅	H ₄ C ₅	Si(n-Hex) ₂
16	2,3,5-Me ₃ HC ₅	H ₄ C ₅	1,1-硅杂环戊烷二基
17	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	1,1-(3,4-二甲基-1-锗杂环戊-3-烯二基)
18	Me ₄ C ₅	2,3,5-Me ₃ HC ₅	1,1-(3,4-二甲基-1-锗杂环戊-3-烯二基)
19	2,3,5-Me ₃ HC ₅	H ₄ C ₅	GeEt ₂
20	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	1,1-(3,4-苯并-1-锗杂环戊烷二基)
21	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	1,1-(3,4-苯并-1-硅杂环戊烷二基)
22	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	1,1-锗杂环戊烷二基
23	Me ₄ C ₅	H ₄ C ₅	1,1-(3,4-苯并-1-锗杂环戊烷二基)
24	2,3,5-Me ₃ HC ₅	2,3,5-Me ₃ HC ₅	1,1-(3,4-苯并-1-锗杂环戊烷二基)
25	Me ₄ C ₅	H ₄ C ₅	1,1-(3,4-苯并-1-硅杂环戊烷二基)
26	2,3,5-Me ₃ HC ₅	2,3,5-Me ₃ HC ₅	GeMe ₂
27	Me ₄ C ₅	2,3,5-Me ₃ HC ₅	1,1-(3,4-苯并-1-硅杂环戊烷二基)
28	Me ₄ C ₅	Me ₄ C ₅	1,1-硅杂环戊烷二基

在表 1 中, Me=CH₃, Et=C₂H₅, n-Bu=n-C₄H₉, n-Hex=n-C₆H₁₃

表 2 制备催化剂组合物的试剂

组合物	金属茂/g	30%MAO,g	甲苯, g	二氧化硅,g	二氧化硅类型
1	0.74	53.5	53.5	40	D
2	0.75	53.5	53.5	40	D
3	0.73	53.5	53.5	40	D
4	1.62	108.1	108.1	80	D
5	1.18	53.5	54	40	D
6	0.45	34	34	25	Cr
7	0.39	53.5	53.5	40	D
8	0.71	53.5	53.5	40	D
9	0.48	33.5	33.5	25	D
10	0.51	34	34	25	Cr
11	0.79	53.5	53.5	40	D
12	0.52	34.5	34.5	25	D
13	0.6	34	34	25	Cr
14	0.62	34	34	25	Cr
15	0.42	25	25	26	D
16	0.45	25	25	26	D
17	0.6	26	26	25	D
18	0.6	24	24	25	D
19	0.51	25.8	26	25	D
20	0.78	31.9	32.7	25	D
21	0.73	32.3	33.2	25.4	D
22	1.15	51.0	52.3	40	D
23	1.13	51.0	52.3	40	D
24	1.19	51.0	52.3	40	D
25	0.65	31.4	33.1	25	D
26	0.77	37.6	39.7	30	D
27	0.84	37.6	39.7	30	D
28	0.75	35.7	37.8	28.6	D

D=Davison 948

Cr=Crosfield ES-70

Davison 948 购自 Grace Davison, Baltimore MD. Crosfield ES-70 购自 Ineos, United Kingdom.

聚合:

所有催化剂组合物在装有益于温度控制的仪器，催化剂进料或注射设备，用于监控和控制单体和气体进料的气相色谱分析仪以及用于聚合物取样和收集的设备的流化床反应器中筛选。反应器由在反应器顶部增加到 10 英寸 (25.4cm) 的 6 英寸 (15.24cm) 直径床部分组成。气体通过多孔分配板进入，以便使床内容物流化，聚合物样品在反应器顶部排出。使用的共聚单体是 1-己烯。

以下表 3 总结了聚合条件和所得乙烯/1-己烯共聚物的性能。

表3 聚合条件和聚合物性能

组合物	1	2	3	4	5	6	15
温度, F	175	165	175	175	175	175	175
压力, psig	300	300	300	300	300	300	300
C ₂ mol%	35	25.1	35.2	34.5	35	35	35
H ₂ mol ppm	106	94	313	306	659	771	435
H ₂ /C ₂ 比率	3	3.7	8.9	8.9	18.9	22	12.4
C ₆ mol%	0.87	0.3	0.52	0.46	0.47	0.33	0.35
C ₆ /C ₂ 比率	0.025	0.012	0.015	0.013	0.013	0.009	0.01
床重,g	1930	1835	1818	1983	2399	1890	1889
停留时间,hr	4.8	4.6	3.9	3.2	8.2	3.9	4.3
气体流速	1.57	1.77	1.56	1.56	1.58	1.61	1.6
产量,g/hr	400	399	465	611	293	481	440
堆密度	0.388	0.458	0.49	na	na	0.502	0.4365
生产力, g/g	3458	1532	2233	2640	271	1618	868
MI,dg/min	1.7	1.31	2.17	2.1	2.4	0.81	3.1
MIR	31.7	37	40	44	51.1	56	30.2
MS,cN	7.4(6.5)	8.4	4.9	7.6	4.2	11.2(10.8)	8.1
MS方法	A(B)	A	A	A	A	A(B)	A
密度,g/cm ³	0.9193	0.9196	0.9233	0.9183	0.9185	0.9153	0.9195
Mw	109,000	140,000	113,600	149,700	98,000	-	-
Mw/Mn	5.8	6.5	7.5	7.3	5.0	-	-

表3 (续)

组合物	11	12	13	19	14	26
温度, F	175	175	175	175	175	175
压力, psig	300	300	300	300	300	300
C ₂ mol%	35	35	35.2	34.9	35	35
H ₂ mol ppm	540	88	567	250	60	264
H ₂ /C ₂ 比率	15.4	2.5	16.1	7.2	1.7	7.5
C ₆ mol%	0.37	1	0.43	0.53	0.77	0.42
C ₆ /C ₂ 比率	0.011	0.029	0.012	0.015	0.022	0.012
床重,g	1943	1951	1890	1929	1924	1953
停留时间,hr	5.4	7	6	9.6	2.8	4.3
气体流速	1.61	1.59	1.57	1.56	1.57	1.61
产量,g/hr	360	278	312	202	676	457
堆密度	0.4063	0.2988	na	na	0.3755	na
生产力, g/g	1729	373	630	244	3895	1222
MI,dg/min	3.2	1.1	1.4	1.2	1.7	2.2
MIR	46	30	51	46	27	43
MS,cN	7.2	10.4	8.2	23.1	6.8	9.1
MS方法	A	A	A	A	A	B
密度,g/cm ³	0.9185	0.9186	0.9214	0.9220	0.9181	0.9230
Mw						105,700
Mw/Mn						11.6

表3 (续)

组合物	7	8	9	10	16	17	18
温度, F	175	175	175	175	175	175	175
压力, psig	300	300	300	300	300	300	300
C ₂ mol%	35	35.1	35	34.9	35.1	35.1	35
H ₂ mol ppm	1024	904	686	720	436	384	323
H ₂ /C ₂ 比率	29.3	25.7	19.6	20.6	12.4	10.9	9.2
C ₆ mol%	0.33	0.63	0.34	0.31	0.32	0.99	0.58
C ₆ /C ₂ 比率	0.009	0.018	0.01	0.009	0.009	0.028	0.017
床重,g	1874	1868	1918	1881	1899	1947	1926
停留时间,hr	2.6	8.1	4.4	6	4.5	5	4.8
气体流速	1.6	1.6	1.59	1.57	1.59	1.58	1.61
产量,g/hr	713	231	440	315	418	391	404
堆密度	0.4798	na	0.4503	0.486	na	na	0.3815
生产力, g/g	959	444	1267	357	683	750	946
MI,dg/min	1.6	0.7	0.54	0.4	2.1	0.64	1.3
MIR	83	90	174	123	33.3	77	56.2
MS,cN	5.5	5.8	5.8	9.1	11.8	8.9(8.3)	8
MS方法	A	A	A	A	B	A(B)	B
密度,g/cm ³	0.9232	0.9199	0.9235	0.9184	0.9195	0.9189	0.9196

表 3 (续)

组合物	28	25	27	21	22	23	24	20
温度, F	175	175	175	175	175	175	175	175
压力, psig	300	300	300	300	300	300	300	300
C ₂ mol%	35.3	35.0	35.1	35.1	35.0	35.0	35.0	35.0
H ₂ mol ppm	454	817	565	375	271	992	396	129
H ₂ /C ₂ 比率	12.8	23.3	16.1	10.7	7.7	28.3	11.3	3.7
C ₆ mol%	0.77	0.40	0.56	0.58	0.89	0.42	0.30	0.62
C ₆ /C ₂ 比率	0.022	0.011	0.016	0.017	0.025	0.012	0.009	0.018
床重, g	1961	1895	1897	1926	1920	1903	1920	1903
停留时间, hr	4.7	5.7	4.1	4.1	5.7	4.4	4.6	3.6
气体流速	1.66	1.64	1.59	1.64	1.64	1.59	1.61	1.57
产量, g/hr	415	331	467	469	337	428	420	533
堆密度	0.35	na	0.43	na	na	0.44	0.48	0.36
生产力, g/g	684	443	788	1216	788	917	1174	1697
MI, dg/min	1.3	0.57	1.6	0.45	0.98	1.4	1.3	1.2
MIR	59	97	79	85	42	61	53	37
MS, cN	6.9	10.0	6.3	8.7	7.6	7.2	8.9	9.5
MS 方法	B	B	B	B	B	B	B	A
密度, g/cm ³	0.924	0.921	0.921	0.925	0.923	0.920	0.923	0.923
Mw	102,200	107,400	130,000	111,400	116,400	98,800	125,900	113,200
Mw/Mn	3.2	5.1	4.7	4.4	3.4	5.5	9.8	3.7

表 3 的结果的比较表明, 由其中环戊二烯基配体之一是 2,3,5-三取代的和另一个是未取代(或分别是不完全取代的)的金属茂催化剂前体化合物获得的催化剂组合物提供了在大多数情况下熔体强度显著高于用所测试的其余催化剂组合物获得的熔体强度的乙烯/1-己烯共聚物, 不管桥基的类型如何。

此外, 例如由用组合物 1-5 (由具有一个四甲基环戊二烯基配体和一个分别被 4、3、2、1 和 0 个甲基取代的环戊二烯基配体的金属茂催化剂前体化合物获得) 获得的 MIR 数据的比较可以看出, 乙烯共聚物的 MIR 值随该第二环戊二烯基配体取代的减少而增加。

虽然参照特定实施方案描述和举例说明了本发明, 但本领域的那些普通技术人员会认识到, 本发明本身提供了本文没有说明的许多其它变化。为此, 那么, 应该仅参照所附权利要求书来决定本发明的真正范围。