



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103328516 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号	201180060224. 6	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2011. 12. 14		<i>C08F 4/02</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据			<i>C08F 4/6592</i> (2006. 01)
	10195224. 0 2010. 12. 15 EP		<i>B01J 27/12</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日			<i>B01J 37/26</i> (2006. 01)
	2013. 06. 14		<i>B01J 31/12</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据			<i>B01J 31/22</i> (2006. 01)
	PCT/EP2011/072726 2011. 12. 14		<i>C08F 210/16</i> (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据			<i>B01J 21/08</i> (2006. 01)
	W02012/080314 EN 2012. 06. 21		
(71) 申请人	英尼奥斯欧洲股份公司		
	地址 瑞士沃州		
(72) 发明人	M. 克拉伦博 G. 帕尼尔 S. 帕耶		
(74) 专利代理机构	中国专利代理(香港)有限公司		
	司 72001		
	代理人 赵苏林 杨思捷		

权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

活化载体

(57) 摘要

活化载体,其可以合宜地通过如下制得:(a) 将(i)具有反应性基团的含氟化合物与(ii)有机金属化合物结合,(b)加入多孔矿物氧化物载体材料,(c)在惰性气体下然后在含氧气氛下加热来自步骤(b)的经官能化的载体,以及(d)回收该活化载体。优选的含氟化合物具有式:R(F_n)-X,其中:R是具有至多20个非氢原子的烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基,n是1-41,X是OH、SH或NR'₂,R'是氢或者烷基。该活化载体适合与用于烯烃聚合的过渡金属催化剂组合使用。该载体最优选与茂金属络合物组合使用。用于该活化载体的制备路线比现有技术的方法更容易和更经济,并且还提供了具有优异活性的负载型聚合催化剂体系。使用该活化载体产生的聚合物表现出改善的流变性能。

1. 活化载体,其通过以下步骤制得:
 - (a) 将 (i) 具有反应性基团的含氟化合物与 (ii) 有机金属化合物混合,
 - (b) 加入多孔矿物氧化物载体材料,
 - (c) 在惰性气体下然后在含氧气氛下加热来自步骤 (b) 的经官能化的载体,以及
 - (d) 回收所述活化载体。
2. 根据权利要求 1 的活化载体,其中所述含氟化合物具有下式:
$$R(Fn)-X$$
其中:
 - R 是具有至多 20 个非氢原子的烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基,
 - n 是 1-41,
 - X 是 OH、SH 或 NR'_2 ,
 - R' 是氢或烃基。
3. 根据权利要求 2 的活化载体,其中 n 是 1-6。
4. 根据权利要求 2 或者 3 的活化载体,其中 X 是 OH。
5. 根据前述权利要求中任一项的活化载体,其中所述含氟化合物选自五氟苯酚、2, 2, 2- 三氟乙醇或 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙 -2- 醇。
6. 根据前述权利要求中任一项的活化载体,其中所述有机金属化合物是铝或者硼的烷基化的衍生物。
7. 根据前述权利要求中任一项的活化载体,其中所述有机金属化合物是有机铝化合物。
8. 根据权利要求 7 的活化载体,其中所述有机铝化合物是三乙基铝。
9. 根据前述权利要求中任一项的活化载体,其中所述多孔矿物氧化物载体材料是二氧化硅。
10. 根据前述权利要求中任一项的活化载体,其中在惰性气体下在 100-600°C 且优选 150-450°C 的温度下加热来自步骤 (b) 的经官能化的载体。
11. 根据前述权利要求中任一项的活化载体,其中在含氧气氛下在 70-600°C, 优选 100-600°C 且最优选 150-450°C 的温度下加热来自步骤 (b) 的经官能化的载体。
12. 活化载体,其包含多孔矿物氧化物载体材料、氟和第 1、2 或者 13 族金属,所述载体通过如下方法制得,所述方法包括将具有反应性基团的含氟化合物、具有第 1、2 或 13 族金属的有机金属化合物和所述多孔矿物氧化物载体材料接触,特征在于在与多孔矿物氧化物载体材料接触之前将有机金属化合物与含氟化合物接触在一起。
13. 活化载体,其包含多孔矿物氧化物载体材料、氟和第 1、2 或者 13 族金属,所述载体通过如下方法制得,所述方法包括将具有反应性基团的含氟化合物、具有第 1、2 或 13 族金属的有机金属化合物和所述的多孔矿物氧化物载体材料接触,特征在于在加入含氟化合物之前,将有机金属化合物与多孔矿物氧化物载体材料接触。
14. 活化载体,其包含多孔矿物氧化物载体材料、氟和第 1、2 或者 13 族金属,所述载体通过如下方法制得,所述方法包括将具有反应性基团的含氟化合物、具有第 1、2 或 13 族金属的有机金属化合物和所述的多孔矿物氧化物载体材料接触,特征在于在加入有机金属化合物之前,将含氟化合物与多孔矿物氧化物载体材料接触。

15. 根据权利要求 12-14 中任一项的活化载体,其中所述多孔矿物氧化物载体是二氧化硅。

16. 根据权利要求 12-14 的活化载体,其中所述含氟化合物具有上文所述的式 $R(Fn)-X$ 。

17. 活化载体,它是根据前述权利要求中任一项制得的。

18. 活化载体,其包含多孔矿物氧化物载体材料、铝和氟,所述载体的 F/Al 比 >1.8 。

19. 根据权利要求 18 的活化载体,其 F/Al 比为 $1.8-10$,更优选 $1.9-3.0$ 且最优选 $1.95-2.3$ 。

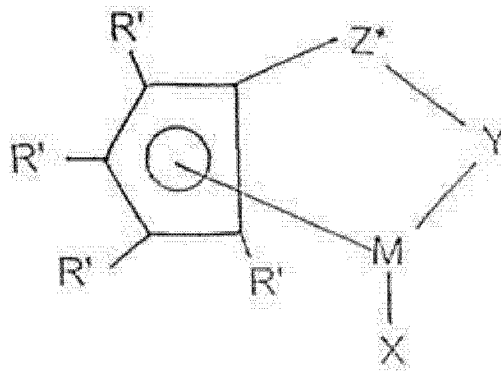
20. 用于烯烃聚合的负载型催化剂体系,其包含:

(a) 过渡金属化合物,和

(b) 根据权利要求 1-19 的活化载体。

21. 根据权利要求 20 的负载型催化剂体系,其中所述过渡金属化合物是茂金属。

22. 根据权利要求 21 的负载型催化剂体系,其中所述茂金属具有通式:



其中:

各个 R' 独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤素、氰基及它们的组合,所述的 R' 具有至多 20 个非氢原子,且任选地,两个 R' 基团(其中 R' 不是氢、卤素或者氰基)一起形成其二价衍生物,其连接到环戊二烯基环的相邻位置上形成稠环结构;

X 是具有至多 30 个非氢原子的中性 η^4 键合的二烯基团,其与 M 形成了 π -络合物;

Y 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ 、 $-PR^*-$,

M 是处于 +2 形式氧化态的钛或者锆;

Z^* 是 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 或 GeR^*_2 ,

其中:

各个 R^* 独立地是氢或者选自烃基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基及它们的组合,所述的 R^* 具有至多 10 个非氢原子,且任选地,来自 Z^* 的两个 R^* 基团(当 R^* 不是氢时),或者来自 Z^* 的 R^* 基团和来自 Y 的 R^* 基团形成环系。

23. 根据权利要求 22 的催化剂体系,其中 M 是钛。

24. 用于乙烯聚合或者乙烯与具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃的共聚的方法,所述方法在权利要求 20 的负载型催化剂体系存在下在聚合条件下进行。

25. 根据权利要求 24 的方法,在浆体相或者气相中进行。

26. 根据权利要求 24 的方法,其中所述 α -烯烃是 1-己烯。

活化载体

[0001] 本发明涉及适于烯烃聚合的负载型催化剂,且特别涉及活化载体以及它们的制备方法。使用活化载体,特别是与茂金属催化剂一起,在用于乙烯聚合或者乙烯与具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃的共聚的气相和浆体相方法的操作中均提供了优点。

[0002] 在近年来,由于单(活性)中心催化剂例如茂金属催化剂的引入,在聚烯烃均聚物和共聚物的生产中已经取得了许多进展。茂金属催化剂通常被称作单中心性质的催化剂。

[0003] 上述单中心催化剂体系例如茂金属络合物可以用于烯烃在溶液相、浆体相或者气相中的聚合。当用于浆体相或者气相中时,茂金属络合物和/或活化剂合宜地为负载型的。典型的载体包括无机氧化物例如二氧化硅,或者可选择地可以使用聚合物载体。

[0004] 用于烯烃聚合的负载型茂金属催化剂的制备实例可以在 W094/26793、W095/07939、W096/00245、W096/04318、W097/02297 和 EP642536 中找到。

[0005] 上述负载型聚合催化剂提供了活性通常比常规齐格勒催化剂体系更高的优点,其在一些情形中可能会导致某些缺点例如成本、不稳定性以及所得聚合物差的形态以及当随后转化成膜和其他制品时与凝胶相关的问题等。

[0006] 在近年中,已经尝试了使用活化载体来代替负载型聚合催化剂体系的活化剂或者助催化剂组分。

[0007] EP906920 描述了用于茂金属的含氟活化剂固体载体,其中载体表面已经通过式 Al-F 或 AlF₂ 的铝(或者镁)路易斯酸位点进行了改性。该载体是通过如下方法制备的,该方法包括将使表面 -OH 基团与官能化剂反应随后氟化。

[0008] W02005/075525 描述了制备用于茂金属的活化载体的方法,其中该载体用经氟化的官能化剂处理,随后加热并用氧处理。

[0009] W02007/014889 描述了类似载体,其通过用烷基化剂使该载体官能化,随后在惰性气体下加热,然后在氧气下加热且最后用氟化剂处理制得。

[0010] W02007/12465 描述了经氟化的过渡金属催化剂,其基于包含选自 Si-O-Al-F、F-Si-O-Al、F-Si-O-Al-F 的键合次序的载体。

[0011] W02007/131856 描述了单-或者二-氟化的茂金属催化剂组分,其负载在经氟化的活化载体上。

[0012] W02010/037808 描述了基于全氟化硼酸和烷基铝的活化载体以及它们在活化茂金属络合物中的用途。

[0013] W02007/005676 描述了活化剂组合物,其基于具有表面氢键合的羟基的金属氧化物载体和具有大体积官能化配体的有机铝化合物,产生经由两个螯合氧原子共价键合到金属氧化物上的铝酸盐阴离子。

[0014] US2008/0319148 描述了将卤代醇或胺用于制备改性的载体,该载体适用于烯烃的聚合。

[0015] 我们现在已经意外地发现基于含氟化合物和有机金属化合物的新型活化载体,并且它可以用于活化过渡金属化合物,以提供用于烯烃聚合的负载型催化剂体系。该新型活化载体意于用作常规活化剂如甲基铝氧烷和硼酸盐的替代品,并且还产生了表现出改善的

活性的负载型催化剂体系。我们另外发现这些新型负载型催化剂导致改善的聚物流变性能,在吹膜工艺过程中产生了改善的可挤出性和膜泡稳定性。

[0016] 本发明活化载体的制备具有避免使用涉及氟化氢释放的氟化步骤的优点。

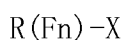
[0017] 另外,将本发明的活化载体用在烯烃聚合中产生了具有改善的流变性能的聚合物。

[0018] 因此根据本发明的第一方面,提供了通过以下步骤制备的活化载体:

- (a) 将 (i) 具有反应性基团的含氟化合物与 (ii) 有机金属化合物混合,
- (b) 加入多孔矿物氧化物 (mineral oxide) 载体材料,
- (c) 在惰性气体下然后在含氧气氛下加热来自步骤 (b) 的经官能化的载体,以及
- (d) 回收该活化载体。

[0019] 合适的含氟化合物是具有能够与所述有机金属化合物反应的基团的那些。

[0020] 优选的含氟化合物具有式:



其中:

R 是烷基、取代的烷基、杂烷基或者取代的杂烷基,其具有至多 20 个非氢原子,

n 是 1-41,

X 是 OH、SH 或 NR'_2 ,

R' 是氢或烷基,

优选 R 是烷基和最优选烷基。

[0021] 优选 n 是 1-6。

[0022] 优选 X 是 OH。

[0023] 含氟化合物

合适的化合物包括含氟的醇、酚、硫醇和胺。

[0024] 合适的脂族醇包括 2, 2, 2- 三氟乙醇和 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙 -2- 醇。

[0025] 优选的醇是 2, 2, 2- 三氟乙醇。

[0026] 合适的芳族醇包括 2- 氟苯酚、3- 氟苯酚、3, 5- 二氟苯酚、4- 氟苯酚、3, 4, 5- 三氟苯酚和 4-(三氟甲基) 酚。

[0027] 特别优选的酚是五氟苯酚。

[0028] 合适的硫醇包括 2- 氟苯硫醇, 3- 氟苯硫醇, 和 4- 氟苯硫醇。

[0029] 合适的胺包括 2- 溴 -6- 氟苯胺和 2- 溴 -4, 6- 二氟苯胺。

[0030] 有机金属化合物

该有机金属化合物典型地选自第 1、2 或 13 族金属和优选第 13 族金属的烷基化衍生物。

[0031] 优选的金属是铝、硼、锂或者镁。

[0032] 优选该有机金属化合物选自铝或者硼的烷基化衍生物例如三乙基铝或者三乙基硼。

[0033] 最优选的有机金属化合物是有机铝化合物。最优选的有机铝化合物是三乙基铝 (TEA)。

[0034] 载体材料

多孔矿物氧化物有利地选自二氧化硅、氧化铝或它们的混合物,但优选是二氧化硅。

[0035] 合适的二氧化硅是表面积为 100-1000m²/g, 优选 200-600m²/g 的那些。

[0036] 合适的二氧化硅的平均粒径是 15 微米至 150 微米 (15 μ m < d₅₀ < 150 μ m)。

[0037] 合适的二氧化硅包括 Grace Davison Sylopol 2229 和 2408 二氧化硅或来自 PQ Corporation 的 ES70 或 CS2050 二氧化硅。

[0038] 该载体材料可以经受热处理(煅烧)来降低载体材料的水含量或羟基含量。在它使用之前,该载体材料可以在 25°C -1000°C, 优选 100°C -1000°C 和最优选 150°C -850°C 在惰性气流或者减压下经受处理。

[0039] 热处理

经官能化的载体在惰性气体例如氩气或氮气下经受热处理,并且在 100-600°C 和最优选 150-450°C 的温度下进行。

[0040] 该载体然后进一步在含氧气氛下在 70-600°C, 优选 100-600°C 和最优选 150-450°C 温度下经受处理。

[0041] 该气氛可以包含空气或纯氧气或它们的混合物。

[0042] 根据本发明另一方面,提供了一种活化载体,其包含多孔矿物氧化物载体材料、氟和第 1、2 或 13 族金属,所述的载体通过如下方法制得,该方法包括将具有反应性基团的含氟化合物、具有第 1、2 或 13 族金属的有机金属化合物和所述的多孔矿物氧化物载体材料接触,特征在于在与多孔矿物氧化物载体材料接触之前将有机金属化合物与含氟化合物接触在一起。

[0043] 本发明的活化载体可以合宜地通过上述工艺步骤以不同的次序来制备。

[0044] 因此根据本发明的另一方面,提供一种活化载体,其包含多孔矿物氧化物载体材料、氟和第 1、2 或 13 族金属,所述的载体通过如下方法制得,该方法包括将具有反应性基团的含氟化合物、具有第 1、2 或 13 族金属的有机金属化合物和所述的多孔矿物氧化物载体材料接触,特征在于在加入含氟化合物之前将有机金属化合物与多孔矿物氧化物载体材料接触。

[0045] 因此根据本发明的另一方面,提供一种活化载体,其包含多孔矿物氧化物载体材料、氟和第 1、2 或 13 族金属,所述的载体通过如下方法制得,该方法包括将具有反应性基团的含氟化合物、具有第 1、2 或 13 族金属的有机金属化合物和所述的多孔矿物氧化物载体材料接触,特征在于在加入有机金属化合物之前将含氟化合物与多孔矿物氧化物载体材料接触。

[0046] 所述含氟化合物定义如上。

[0047] 根据本发明所述方面的优选的活化载体是其中多孔矿物氧化物载体材料是二氧化硅的那些。

[0048] 通过使用本发明的方法,可以制备 F/A1 比高于现有已知载体的活化载体。

[0049] 现有技术描述的载体和以前述 W02007/014889 为代表的载体表现出低于 1.7 的 F/A1 比。这样的载体是采用氟化步骤,使用例如 (NH₄)₂SiF₆ 或者二乙基氟化铝制备。本发明人已经意外地发现本发明的方法,避免了这样的氟化步骤并产生了具有更高 F/A1 比的载体。

[0050] 因此根据本发明的另一方面,提供了包含多孔矿物氧化物载体材料、铝和氟的载体,所述载体的 F/A1 比 > 1.8。

- [0051] 优选该载体的 F/Al 比是 1.8-10, 更优选 1.9-3.0 和最优选 1.95-2.3。
- [0052] F/Al 比表示氟与铝的摩尔比, 基于通过下述元素分析所测量的 wt% 含量得到。
- [0053] 根据本发明这一方面的优选的活化载体是其中多孔矿物氧化物载体材料是二氧化硅的那些。
- [0054] 根据本发明这一方面的优选的载体包含硅、铝和氟。
- [0055] 根据本发明另一方面, 提供了如上所述制备的活化载体。
- [0056] 本发明的活化载体可以合宜地用作烯烃聚合催化剂体系的组分, 并且本身可以与聚合催化剂, 特别是包含过渡金属化合物的聚合催化剂组合。
- [0057] 该聚合催化剂可以典型地是元素周期表 (IUPAC 版本) 第 3-12 族的过渡金属络合物。这样的络合物的例子是本领域公知的。
- [0058] 已经开发了几种不同族的茂金属络合物。在早年开发了基于双 (环戊二烯基) 金属络合物的催化剂, 其例子可以在 EP129368 或 EP206794 中找到。更近期, 已经开发了具有单一或者单个环戊二烯基环的络合物。这样的络合物被称作“受限几何 (构型)”络合物, 并且这些络合物的例子可以在 EP416815 或 EP420436 中找到。在二者的这些络合物中, 金属原子如锆处于最高氧化态。
- [0059] 但是还开发了其他络合物, 在其中金属原子可以处于降低的氧化态。双 (环戊二烯基) 和单 (环戊二烯基) 络合物二者的例子分别描述在 W096/04290 和 W095/00526 中。
- [0060] 上述茂金属络合物典型地被用于在助催化剂或者活化剂存在下的聚合中。典型的活化剂是铝氧烷, 特别是甲基铝氧烷或者可选择地可以是基于硼化合物的化合物。
- [0061] 后者的例子是硼酸盐例如三烷基取代的四苯基 - 或者四氟苯基 - 硼酸铵或者三芳基硼烷例如三 (五氟苯基) 硼烷。混入有硼酸盐活化剂的催化剂体系描述在 EP561479、EP418044 和 EP551277 中。
- [0062] 更近期, 已经开发了其他单中心催化剂体系。例如基于金属络合物的体系, 其包含后过渡金属如铁、钴、钕和锰。
- [0063] 这样的化合物的例子描述在 W098/27124、W099/12981、EP1015501 和 EP1276777 中, 并且可以示例为 [2, 6- 二乙酰基吡啶双 (2, 6- 二异丙基缩苯胺) FeCl₂], 2, 6- 二乙酰基吡啶双 (2, 4, 6- 三甲基缩苯胺) FeCl₂ 和 [2, 6- 二乙酰基吡啶双 (2, 6- 二异丙基缩苯胺) CoCl₂]。
- [0064] Chem Rev 2003, 103, 283-315, Chem Rev 2000, 100, 1169-1203 和 Angew Chem Int Ed 1999, 38, 428-447 提供了合适的茂金属络合物和其他单中心催化剂进一步的细节。
- [0065] 其他催化剂包括处于 +2、+3 或 +4 形式的氧化态的第 3-4 族或者镧系金属的衍生物。优选的化合物包括这样的金属络合物, 其含有 1-3 个阴离子或者中性配体基团, 该基团可以是成环的或者非成环的离域 π 键合的阴离子配体基团。这样的 π 键合的阴离子配体基团的例子是共轭的或者非共轭的、成环或者非成环的二烯基团、烯丙基、硼杂苯基团、磷杂环戊二烯 (phosphole) 和芳烃基团。术语“ π 键合的”表示配体基团通过来自部分离域的 π 键的共享电子键合到金属上。
- [0066] 离域 π 键合的基团中的每个原子可以独立地被选自下面的基团取代: 氢、卤素、烃基、卤代烃基、烷基、取代的非金属基团, 其中所述准金属选自周期表第 14 族。包括在术语“烃基”中的是 C1-C20 直链、支链和环状的烷基、C6-C20 芳基等。此外, 两个或多个这样

的基团可以一起形成稠环体系或者它们可以与金属形成金属环 (metallocycle)。

[0067] 合适的阴离子、离域 π 键合基团的例子包括环戊二烯基, 茛基, 芴基, 四氢茛基, 四氢芴基, 八氢芴基等以及磷杂环戊二烯和硼杂苯基团。

[0068] 磷杂环戊二烯是阴离子配体, 其是环戊二烯基的含磷类似物。它们是本领域已知的并描述在 W098/50392 中。

[0069] 硼杂苯是阴离子配体, 其是苯的含硼类似物。它们是本领域已知的, 并且描述在 *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995) 中。

[0070] 本发明优选的聚合催化剂包含大体积配体化合物, 也称作茂金属络合物, 其含有至少一种前述离域 π 键合的基团, 特别是环戊二烯基配体。这样的茂金属络合物是基于第 IVA 族金属例如钛、锆和铪的那些。

[0071] 茂金属络合物可以用下面的通式来表示:



这里 L 是环戊二烯基配体, M 是第 4 族金属, Q 是离去基团且 x 和 n 取决于金属的氧化态。

[0072] 典型的第 4 族金属是钛、锆或铪, x 是 1 或 2 且典型的离去基团包括卤素或烃基。该环戊二烯基配体可以是取代的例如烷基或烯基取代的, 或者可以包含稠环体系例如茛基或芴基。

[0073] 合适的茂金属络合物的例子公开在 EP129368 和 EP206794 中。这样的络合物可以是未桥连的, 例如双(环戊二烯基)二氯化锆、双(五甲基)环戊二烯基二氯化物, 或者可以是桥连的, 例如亚乙基双(茛基)二氯化锆或者二甲基甲硅烷基(茛基)二氯化锆。

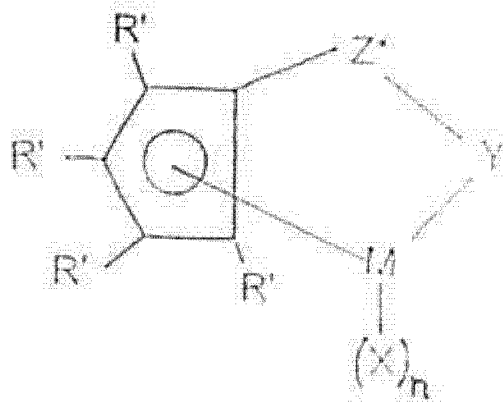
[0074] 其他合适的双(环戊二烯基)茂金属络合物是 W096/04290 中所述的那些双(环戊二烯基)二烯络合物。这样的络合物的例子是双(环戊二烯基)锆(2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯)和亚乙基双(茛基)锆 1, 4-二苯基丁二烯。

[0075] 适用于本发明的单环戊二烯基或者取代的单环戊二烯基络合物的例子描述在 EP416815、EP418044、EP420436 和 EP551277 中。合适的络合物可以用下面的通式表示:



其中 Cp 是单个环戊二烯基或者取代的环戊二烯基, 任选地通过取代基共价键合到 M 上, M 是以 η^5 键合模式结合到所述环戊二烯基或者取代的环戊二烯基上的第 4 族金属, 各个 X 是氢化物或者是选自下面的结构部分: 卤素, 烷基, 芳基, 芳氧基, 烷氧基, 烷氧基烷基, 酰胺烷基, 甲硅烷氧基烷基等, 具有至多 20 个非氢原子, 和具有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体, 或者任选的一个 X 和 Cp 一起与 M 形成金属环, 并且 n 取决于该金属的价态。

[0076] 特别优选的单环戊二烯基络合物具有式:



其中：-

各个 R' 独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤素、氰基及它们的组合，所述的 R' 具有至多 20 个非氢原子，和任选地，两个 R' 基团（这里 R' 不是氢、卤素或者氰基）一起形成其二价衍生物，其连接到环戊二烯基环的两相邻位置上形成稠环结构；

X 是氢化物或者是选自下面的结构部分：卤素，烷基，芳基，芳氧基，烷氧基，烷氧基烷基，酰胺烷基，甲硅烷氧基烷基等，具有至多 20 个非氢原子，和具有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体，

Y 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ 、 $-PR^*-$ ，

M 是钪、钛或者锆；

Z^* 是 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 或 GeR^*_2 ，其中：

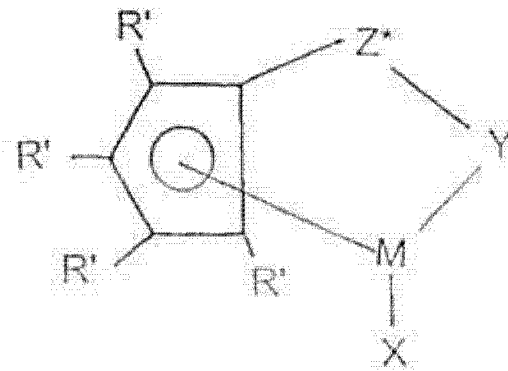
各个 R^* 独立地是氢或者选自烃基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基及它们的组合，所述的 R^* 具有至多 10 个非氢原子，和任选地，来自 Z^* 的两个 R^* 基团（当 R^* 不是氢时），或者来自 Z^* 的 R^* 基团和来自 Y 的 R^* 基团形成环系，

且 n 是 1 或 2，其取决于 M 的价态。

[0077] 合适的单环戊二烯基络合物的例子是（叔丁基酰胺）二甲基（四甲基- η^5 -环戊二烯基）硅烷二氯化钛和（2-甲氧基苯基酰胺）二甲基（四甲基- η^5 -环戊二烯基）硅烷二氯化钛。

[0078] 其他合适的单环戊二烯基络合物是 W099/40125、W000/05237、W000/05238 和 W000/32653 中所述的包含膦亚胺配体的那些。这样的络合物典型的例子是环戊二烯基钛 [三（叔丁基）膦亚胺] 二氯化物。

[0079] 适用于本发明中的另一类型的聚合催化剂是包含杂烯丙基结构部分的单环戊二烯基络合物，例如 US5527752 和 W099/61486 中所述的锆（环戊二烯基）三（二乙基氨基甲酸盐）。用于制备本发明的负载型催化剂的特别优选的茂金属络合物可以用下面的通式来表示：



其中：

各个 R' 独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤素、氰基及它们的组合，所述的 R' 具有至多 20 个非氢原子，和任选地，两个 R' 基团（这里 R' 不是氢、卤素或者氰基）一起形成其二价衍生物，其连接到环戊二烯基环的两相邻位置上形成稠环结构；

X 是中性 η^4 键合的二烯基团，具有至多 30 个非氢原子，其与 M 形成 π -络合物；

Y 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*-$ 、 $-PR^*-$ ，

M 是处于 +2 形式氧化态的钛或者锆；

Z^* 是 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 或 GeR^*_2 ，其中：

各个 R^* 独立地是氢或者选自烃基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基及它们的组合，所述的 R^* 具有至多 10 个非氢原子，和任选地，来自 Z^* 的两个 R^* 基团（当 R^* 不是氢时），或者来自 Z^* 的 R^* 基团和来自 Y 的 R^* 基团形成环系。

[0080] 合适的 X 基团的例子包括 s -反式 $-\eta^4-1,4$ -二苄基-1,3-丁二烯， s -反式 $-\eta^4-3$ -甲基-1,3-戊二烯； s -反式 $-\eta^4-2,4$ -己二烯； s -反式 $-\eta^4-1,3$ -戊二烯； s -反式 $-\eta^4-1,4$ -双甲苯基-1,3-丁二烯； s -反式 $-\eta^4-1,4$ -双（三甲基甲硅烷基）-1,3-丁二烯； s -顺式 $-\eta^4-3$ -甲基-1,3-戊二烯； s -顺式 $-\eta^4-1,4$ -二苄基-1,3-丁二烯； s -顺式 $-\eta^4-1,3$ -戊二烯； s -顺式 $-\eta^4-1,4$ -双（三甲基甲硅烷基）-1,3-丁二烯，所述的 s -顺式二烯基团与上述金属一起形成了本文所定义的 π 络合物。

[0081] 最优选 R' 是氢，甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，苄基或者苯基或者 2 个 R' 基团（除了氢）连接在一起，整个 $C_5R'_4$ 基团由此例如是茚基、四氢茚基、芴基、四氢芴基或者八氢芴基基团。

[0082] 非常优选的 Y 基团是含氮或磷的基团，其含有对应于式 $-N(R'')-$ 或者 $-P(R'')-$ 的基团，其中 R'' 是 C_{1-10} 烃基。

[0083] 最优选的络合物是酰胺硅烷-或者酰胺烷二基 (alkanediyl) 络合物。

[0084] 最优选的络合物是其中 M 是钛的那些。

[0085] 适用于制备本发明的负载型催化剂的具体络合物是公开在 W095/00526 中的那些，并且经此引用并入本文。

[0086] 用于制备本发明的负载型催化剂的特别优选的络合物是（叔丁基酰胺）（四甲基 $-\eta^5$ -环戊二烯基）二甲基硅烷钛 $-\eta^4-1,3$ -戊二烯。

[0087] 在本发明的负载型催化剂中的载量（过渡金属）典型的是 $0.1 \mu\text{mol/g}$ - 1mmol/g 。

- [0088] 该聚合催化剂和活化载体可以任何合适的方式组合。
- [0089] 优选该活化载体和聚合催化剂在合适的溶剂中组合。
- [0090] 经活化的负载型催化剂体系可以任选地在清除剂 (scavenger) 材料例如有机金属化合物存在下使用。
- [0091] 优选该有机金属化合物是有机铝化合物。
- [0092] 最优选的有机铝化合物是三异丁基铝和三乙基铝。
- [0093] 根据本发明的另一方面,提供了用于烯烃聚合的催化剂体系,其包含:
- (a) 过渡金属化合物,和
 - (b) 此前所定义的或者通过上述方法所制备的活化载体。
- [0094] 优选的过渡金属化合物是茂金属。
- [0095] 本发明的负载型催化剂体系最适合用在浆体相或者气相方法中。
- [0096] 浆体方法典型地使用惰性烃稀释剂和大约 0°C 至如下温度的温度,该温度刚好低于所得聚合物变为在惰性聚合介质中基本可溶时的温度。合适的稀释剂包括甲苯或者烷烃例如己烷、丙烷或者异丁烷。优选的温度是大约 30°C 至大约 200°C,但是优选大约 60°C -100°C。回路反应器广泛地用于淤浆聚合方法中。
- [0097] 用于烯烃聚合,特别是乙烯均聚和乙烯与 α -烯烃例如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯共聚的气相方法是本领域公知的。
- [0098] 用于气相的典型的操作条件是 20°C -100°C 和最优选 40°C -85°C,并且压力是从低于大气压到 100 巴。
- [0099] 特别优选的气相方法是在流化床中操作的那些。这样的方法的例子描述在 EP89691 和 EP699213 中,后者是与本发明的负载型催化剂一起使用的特别优选的方法。
- [0100] 特别优选的聚合方法是包含乙烯聚合或者乙烯与具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃共聚的那些。
- [0101] 因此根据本发明的另一方面,提供用于乙烯聚合或者乙烯与具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃共聚的方法,所述方法在聚合条件下在如前文所述制备的负载型催化剂体系存在下进行。
- [0102] 优选的 α -烯烃是 1-丁烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。
- [0103] 最优选的 α -烯烃是 1-己烯。
- [0104] 优点
- 本发明的活化载体提供了具有优异活性的负载型聚合催化剂体系。
- [0105] 该制备路线比现有技术的方法更容易,并且具有避免了使用涉及氟化氢释放的氟化步骤的优点。该路线也比基于作为活化剂的铝氧烷或硼酸盐的典型的负载型茂金属催化剂体系更经济。
- [0106] 将所述活化载体用作用于烯烃聚合的催化剂体系的组分还实现了所得聚合物流变性能的改善,特别是改善的加工性。
- [0107] 现在将参考下面的实施例来对本发明作进一步说明。

实施例

- [0108] 用于元素分析的方法:

(a) 氟化物

氟化物含量通过电位分析,使用选择性电极来测定。为此目的,通过 Wurzschnitt 燃烧随后通过酸性整理 (acidic work-up) 来制备样品。这些方法是本领域公知的。

[0109] 根据 Wurzschnitt 的燃烧的原理在于遵循如下燃烧反应将氟化的物质定量转化为无机氟化物,该燃烧反应在气密的纯镍高压容器 (bomb) 中爆炸性地发生,在该高压容器中引入了样品、点火用的乙二醇,和作为氧化剂的过氧化钠。

[0110] 将燃烧残留物溶解 (take up) 在去离子水中。过量的过氧化钠被水解。所得过氧化氢通过加入钴盐并煮沸来分解。一旦使残留物溶液达到所需的 pH (用 HNO_3 调节到 ~ 5), 则经由选择性电极测量溶液中氟化物离子的量。该检测通过外部校准 (电势对氟化物浓度的对数 (log)) 来进行。标准溶液 (由 NaF 制备) 和样品在相同条件下测量。

[0111] 添加合适的缓冲剂 (环己二胺 - 四乙酸) 来调节 pH 以固定溶液的离子强度并破坏络合的分子,由此测量氟化物离子的浓度。

[0112] 然后由样品中测得的电势使用前面建立的校准曲线的参数来计算氟化物离子的浓度。

[0113] (b) 铝

铝含量通过 X 射线荧光光谱来测量。为此目的,将样品在四硼酸锂存在下,在 Pt-Au 坩埚中煅烧。在 1000-1100°C 的温度下,该催化剂溶解在熔融的硼酸盐中。将所得均匀玻璃成形为盘状,在 X 射线荧光分光计中检查。

[0114] 仪器校准用含有已知量的待测元素的锂盐的四硼酸盐玻璃来进行。

[0115] 实施例 1 制备活化载体 S1

(a) 载体的热处理

二氧化硅 (CS2050, 来自 PQ Corporation) 在氮气流下以 15g 批次经受下面的加热工序:

1 小时内从 30°C 到 100°C ;

30 分钟内从 100°C 到 130°C ;

1 小时内从 130°C 到 450°C ;

在 450°C 保持 4 小时 ;

所得二氧化硅的表面硅醇浓度是 2.1mmol/g。

[0116] (b) 五氟苯酚与有机铝化合物反应

向 0°C 的 10g 五氟苯酚 (54.35mmol) 在干燥甲苯中的悬浮液中逐滴加入 55mL 的三乙基铝 (1M 的干燥己烷溶液, 55mmol), 并且将该混合物在 0°C 搅拌 1 小时来产生产物 A。

[0117] (c) 载体的官能化

在室温向 15g 的上述煅烧二氧化硅的悬浮液中加入 37.8mmol 的上述产物 A (1.2 当量 / 表面硅醇基团)。将悬浮液搅拌 1 小时。通过滗析除去溶剂,并且将二氧化硅用干燥己烷 (5×50mL) 洗涤。所得改性二氧化硅然后在真空下干燥。

[0118] 然后使这种改性的二氧化硅经受加热的氮气流化床,随后经受加热的干空气流化床,如下所示:

加热的氮气流化床:

1 小时内从 30°C 到 130°C ;

在 130°C 保持 1 小时；
1 小时内从 130°C 到 450°C；
在 450°C 保持 4 小时；
加热的干空气流化床：
1 小时内从 30°C 到 130°C；
在 130°C 保持 2 小时；
1 小时内从 130°C 到 450°C；
在 450°C 保持 8 小时；
元素分析：Al, 3.73wt%；F, 5.15wt%；[F/Al=1.96]；
在 130°C 保持 1 小时；
1 小时内从 130°C 到 450°C；
在 450°C 保持 4 小时；
加热的干空气流化床：
1 小时内从 30°C 到 130°C；
在 130°C 保持 2 小时；
1 小时内从 130°C 到 450°C；
在 450°C 保持 8 小时；
元素分析：Al, 3.73wt%；F, 5.15wt%；[F/Al=1.96]。

[0119] 实施例 2：制备活化载体 S2

(a) 二氧化硅热处理，

将二氧化硅 (CS2050, 来自 PQ Corporation) 在氮气流下以 15g 的批次经受下面的加热工序：

1 小时内从 30°C 到 100°C；
30 分钟内从 100°C 到 130°C；
1 小时内从 130°C 到 250°C；
在 250°C 保持 4 小时；

当活化温度是 250°C 时, 所得二氧化硅的表面硅醇浓度是 2.5mmol/g。

[0120] (b) 2, 2, 2-三氟乙醇与有机铝化合物的反应

向 0°C 的 45mL 三乙基铝 (1M 的干燥己烷溶液, 45mmol) 中逐滴加入 3.22mL 的 2, 2, 2-三氟乙醇 (4.51g, 45mmol), 并且将该混合物在 0°C 搅拌 1 小时以产生产物 B。

[0121] (c) 载体的官能化

在室温向 15g 的上述煅烧二氧化硅的悬浮液中加入 45mmol 的 B (1.2 当量 / 表面硅醇基团)。将这个悬浮液搅拌 1 小时。通过滗析除去溶剂, 并且将二氧化硅用干燥己烷 (5×50mL) 洗涤。所得改性二氧化硅然后在真空下干燥。

[0122] 然后使这种改性的二氧化硅经受加热的氮气流化床, 随后经受加热的干空气流化床, 如下所示：

加热的氮气流化床：
1 小时内从 30°C 到 130°C；
在 130°C 保持 1 小时；

1 小时内从 130°C 到 450°C ;
在 450°C 保持 4 小时 ;
加热的干空气流化床:
1 小时内从 30°C 到 130°C ;
在 130°C 保持 2 小时 ;
1 小时内从 130°C 到 450°C ;
在 450°C 保持 8 小时。

[0123] 实施例 3:制备活化载体 S3

(a) 二氧化硅热处理

将二氧化硅 (CS2050, 来自 PQ Corporation) 在氮气流下以 15g 的批次经受下面的加热工序:

1 小时内从 30°C 到 100°C ;
30 分钟内从 100°C 到 130°C ;
1 小时内从 130°C 到 450°C ;
在 450°C 保持 4 小时 ;

当活化温度是 450°C 时, 所得二氧化硅的表面硅醇浓度是 2.1mmol/g。

[0124] (b) 2, 2, 2-三氟乙醇与有机铝化合物的反应

向 0°C 的 20.3mL 三乙基铝 (1M 的干燥己烷溶液, 20.3mmol) 中逐滴加入 1.45mL 的 2, 2, 2-三氟乙醇 (2.03g, 20.3mmol), 并且将该混合物在 0°C 搅拌 1 小时以产生产物 B。

[0125] (c) 载体的官能化

在室温向 8g 的上述煅烧二氧化硅的悬浮液中加入 20.3mmol 的 B (1.2 当量 / 表面硅醇基团)。将这个悬浮液搅拌 1 小时。通过滗析除去溶剂, 并且将二氧化硅用干燥己烷 (5×50mL) 洗涤。所得改性二氧化硅然后在真空下干燥。

[0126] 然后如实施例 2 所述, 使这种改性的二氧化硅经受加热的氮气流化床, 随后经受加热的干空气流化床。

[0127] 实施例 4:制备活化载体 S4

(a) 二氧化硅热处理,

将二氧化硅 (CS2050, 来自 PQ Corporation) 在氮气流下以 15g 的批次经受下面的加热工序:

1 小时内从 30°C 到 100°C ;
30 分钟内从 100°C 到 130°C ;
1 小时内从 130°C 到 250°C ;
在 250°C 保持 4 小时 ;

当活化温度是 250°C 时, 所得二氧化硅的表面硅醇浓度是 2.5mmol/g。

[0128] (b) 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙-2-醇与有机铝化合物的反应

向 0°C 的 42.7mL 三乙基铝 (1M 的干燥己烷溶液, 42.7mmol) 中逐滴加入 3.57mL 的 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙-2-醇 (5.8g, 34.4mmol), 并且将该混合物在 0°C 搅拌 1 小时以产生产物 C。

[0129] (c) 载体的官能化

在室温向 14.28g 的上述煅烧二氧化硅的悬浮液中加入 34.4mmol 的 C (1.04 当量 / 表面硅醇基团)。将这个悬浮液搅拌 1 小时。通过淹析除去溶剂,并且将二氧化硅用干燥己烷 (5×50mL) 洗涤。所得改性二氧化硅然后在真空下干燥。

[0130] 然后如实施例 2 所述,使这种改性的二氧化硅经受加热的氮气流化床,随后经受加热的干空气流化床。

[0131] 实施例 5:制备活化载体 S5

(a) 二氧化硅热处理,

将二氧化硅 (CS2050,来自 PQ Corporation) 在氮气流下以 15g 的批次经受下面的加热工序:

1 小时内从 30°C 到 100°C ;

30 分钟内从 100°C 到 130°C ;

1 小时内从 130°C 到 450°C ;

在 450°C 保持 4 小时 ;

当活化温度是 450°C 时,所得二氧化硅的表面硅醇浓度是 2.1mmol/g。

[0132] (b) 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙-2-醇与有机铝化合物的反应

向 0°C 的 15.4mL 三乙基铝 (1M 的干燥己烷溶液,15.4mmol) 中逐滴加入 1.61mL 的 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙-2-醇 (2.6g, 15.5mmol), 并且将该混合物在 0°C 搅拌 1 小时以产生产物 C。

[0133] (c) 载体的官能化

在室温向 6.04g 的上述煅烧二氧化硅的悬浮液中加入 15.2mmol 的 C (1.2 当量 / 表面硅醇基团)。将这个悬浮液搅拌 1 小时。通过淹析除去溶剂,并且将二氧化硅用干燥己烷 (5×50mL) 洗涤。所得改性二氧化硅然后在真空下干燥。

[0134] 然后如实施例 2 所述,使这种改性的二氧化硅经受加热的氮气流化床,随后经受加热的干空气流化床。

[0135] 实施例 6 (对比例) (活化载体 CE)

使用下面的工序根据 W02007/014889 制备了载体:

在 450°C 和氮气流化床条件下使二氧化硅脱羟基化 (2.1mmol 硅醇基团 /g);

用三乙基铝使二氧化硅烷基化 (2 当量 / 硅醇基团);

用烷烃洗涤并在真空下干燥;

加热的氮气流化床,加热的干空气流化床并最终在具有 10wt% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的氮气流化床中加热。

[0136] 元素分析 :Al, 5.9wt% ;F, 7wt%。

[0137] 元素分析汇总:

载体	二氧化硅活化温度 (°C)	F 含量 (wt%)	Al 含量 (wt%)	F/AL(mol/mol)
S1	450	5.15	3.73	1.96
S2	250	7.7	4.9	2.2
S3	450	6.7	4.7	2.04
S4	250	8.7	5.5	2.23
S5	450	7.9	4.9	2.26
CE	250	7.0	5.9	1.68

[0138] 淤浆工作台 (bench) 聚合

1. 催化剂制备：

在室温制备了 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-戊二烯)$ (2.525mM 的己烷溶液) 与三异丁基铝 (1M 的己烷溶液) 的预混物 $[Al/Ti(mol/mol)=50]$ 。将该溶液的一部分加入到 100mg 活化载体中以达到 $30 \mu mol/克$ 活化载体的 Ti 载量。

[0139] 2. 聚合条件：

在反应器中装入 0.5mL 的 0.5M 三异丁基铝 (TiBA) 溶液 (己烷溶液)、1.7L 的异丁烷和 12g 己烯-1。升温到 $80^\circ C$ ，并且与氢气一起加入 10 巴乙烯 ($H_2/C_2=0.2mol\%$)。然后将该催化剂悬浮液加入到反应器中，并且升温到 $90^\circ C$ 。将乙烯和氢气连续供给到反应器中以保持 H_2/C_2 比恒定为 0.2mol% 和乙烯分压为 10 巴。聚合过程进行 1 小时。

[0140] 3. 聚合结果：

运行	载体(mg)	Ti (μmol)	Ti/载体 (wt%)	Ti/载体 ($\mu mol Ti/g$)	生产率 (g/g)	活性 (kg/mmol/Ti/h)
1*	S1 (99mg)	3.0	0.14	30	2657	87
2*	S1 (65mg)	3.0	0.22	47	3000	64
CE1*	CE (100mg)	4.5	0.14	30	2830	113
CE2*	CE (120mg)	4.0	0.2	40	2200	66
3	CE (103mg)	3	0.14	30	2000	68
4	S2 (102mg)	3	0.15	30	2440	82.3
5	S3 (99mg)	3	0.14	30	1414	46.2
6	S3 (113mg)	4.4	0.2	40	1124	28.6
7	S4 (100mg)	3	0.14	30	2150	70.9
8	S4 (106mg)	4	0.2	40	1540	38
9	S5 (103mg)	3	0.14	30	922	31.4

* 聚合试验用 16g 的己烯-1 进行。

[0141] 气相聚合

1. 催化剂制剂：

按照相同的合成路线将载体 S2 和 S4 用于配制两种催化剂：

在室温制备 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-戊二烯)$ (2.525mM 己烷溶液) 与三异丁基铝 (1M 的己烷溶液) 的预混物 $[Al/Ti(mol/mol)=50]$ 。将该溶液的一部分加入到 100mg 活化载体中以达到 $30 \mu mol Ti/克$ 活化载体的 Ti 载量。在 30 分钟的反应时间后，在真空下除去溶液，获得干燥的催化剂粉末。

[0142] 另一催化剂使用对比载体 (CE) 如下来配制：

在室温制备了 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-戊二烯)$ (2.525mM 的己烷溶液) 与三异丁基铝 (1M 的己烷溶液) 的预混物 $[Al/Ti(mol/mol)=50]$ 。将该溶液的一部分加入到 100mg

活化载体中以达到 30 μ mol Ti/克活化载体的 Ti 载量。在 60 分钟的反应时间之后,将该催化剂用干燥己烷溶剂洗涤 5 次,在真空下除去溶液,获得干燥的催化剂粉末。

[0143] 还研究了内参比的负载型催化剂(使用 W005/019275 的工序制备的茂金属催化剂)。

[0144] 2. 聚合条件:

聚合试验在 80 $^{\circ}$ C 和 10 巴的乙烯压力下进行 60 分钟。在催化剂添加之前,将烷基化的二氧化硅(SiOH/TEA)作为清除剂注入。将干燥盐用作种子床(seed bed)。借助异丁烷流将催化剂注入到 80 $^{\circ}$ C 的反应器中。在注入之前将基于活化载体的催化剂悬浮在矿物油中,而内参比催化剂以干燥粉末形式使用。

[0145] 通过使用质谱仪调节氢气和己烯,以将 H₂/C₂ 和 C₆/C₂ 摩尔比分别恒定地保持在 0.13 和 0.55mol/mol。

[0146] 3. 聚合结果:

运行	载体 (mg)	Ti (μ mol)	生产率 (g/g)	活性 (kg/mmol/Ti/h)
10	CE (25mg)	0.75	500	16.67
11	S2 (24mg)	0.7	475	16.29
12	S4 (29.9mg)	0.9	478	15.89
13	内参比 (23mg)	1.4	461	7.57

[0147] 聚合物性能

动态流变性能测量是根据 ASTM D4440,在具有 25mm 直径平行板的动态流变仪(例如 TA Instruments 的 ARES 流变仪)上,在惰性气氛下以动态模式进行的。对于全部试验,在将经适当稳定的(用抗氧化剂添加剂)压塑样品插入到平行板上之前,将流变仪在 190 $^{\circ}$ C 热稳定至少 30 分钟。然后借助在计量器上记录的正法向力使所述板关闭以确保良好的接触。在 190 $^{\circ}$ C 大约 5 分钟后,轻轻压紧所述板,并且修剪所述板周缘的多余的聚合物。再有 10 分钟用于热稳定性和将法向力降低回零。即所有测量是在样品已经在 190 $^{\circ}$ C 平衡大约 15 分钟后进行的,并且在全氮气氛下进行。

[0148] 初始在 190 $^{\circ}$ C 进行两个应变扫描(SS)试验来确定线性粘弹应变,该应变会产生扭矩信号,该信号在全频率(例如 0.01-100rad/s)范围内大于转换器刻度下段(lower scale)的 10%。第一 SS 试验用低施加频率 0.1rad/s 进行。使用这个测试来确定低频率时扭矩的灵敏度。第二 SS 试验用 100rad/s 的高施加频率进行。这确保了所选择的施加应变很好地处于聚合物的线性粘弹区域中,使得振荡流变性测量不会诱导聚合物在测试过程中发生结构变化。另外,在所选应变(通过 SS 试验测定)用 0.1 rad/s 的低施加频率进行时间扫描(TS)试验,来检验样品在测试过程中的稳定性。

[0149] 在 190 $^{\circ}$ C 的熔体弹性模量 G' (G''=500Pa) 的测量:

然后在 190 $^{\circ}$ C,使用上面适当选择的应变水平来进行频率扫描(FS)试验,然后将由此测得的动态流变数据使用流变仪软件(例如 Rheometrics RHIOS V4.4 或者 Orchestrator

软件) 进行分析,以确定在恒定的参考值(500Pa)的熔体粘性模量(G'')时的熔体弹性模量 G' ($G''=500\text{Pa}$)。

[0150] 使用本发明的新型活化载体所产生的聚合物表现出改善的流变性能。特别是,在较低的剪切速率观察到较高的粘性,在较高的剪切速率提供了更好的膜泡稳定性和较低的粘性,产生了更好的在挤出机中的加工性。

[0151] 图 1 示意了与内参比聚合物(运行 13)相比,在运行 11 和 12 中所制备的聚合物的比粘度和剪切速率,表明与在分开的活化剂存在下使用的常规负载型催化剂体系相比,使用本发明活化载体制备的聚合物具有改善的流变性。

[0152] 图 2 示意了与来自运行 13 的内参比聚合物相比,在运行 11 和 12 中产生的聚合物的 $\text{Tan}(\delta)=f(G^*)$ 。 $\text{Tan}(\delta)$ (Tan delta) 可以表明聚合物中长链支化(LCB)的存在。 $\text{Tan}(\delta)$ 越低,LCB 的水平越高。

[0153] 如所示,根据 W005/019275 制备了内参比聚合物,并且表明使用已知的催化剂体系产生具有小量 LCB 的聚合物。

[0154] LCB 的存在也导致了改善的流变性。因此,该聚合物在挤出机中加工性更好,并且表现出良好的膜泡稳定性特别适于膜应用。

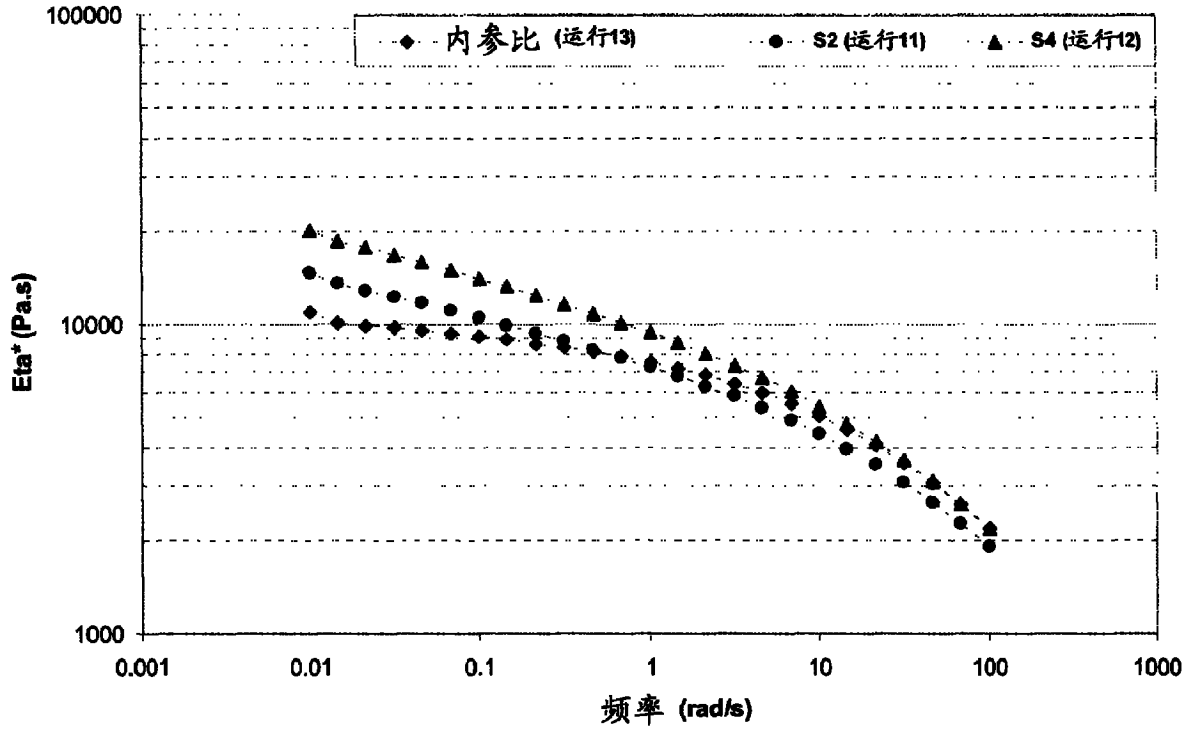


图 1

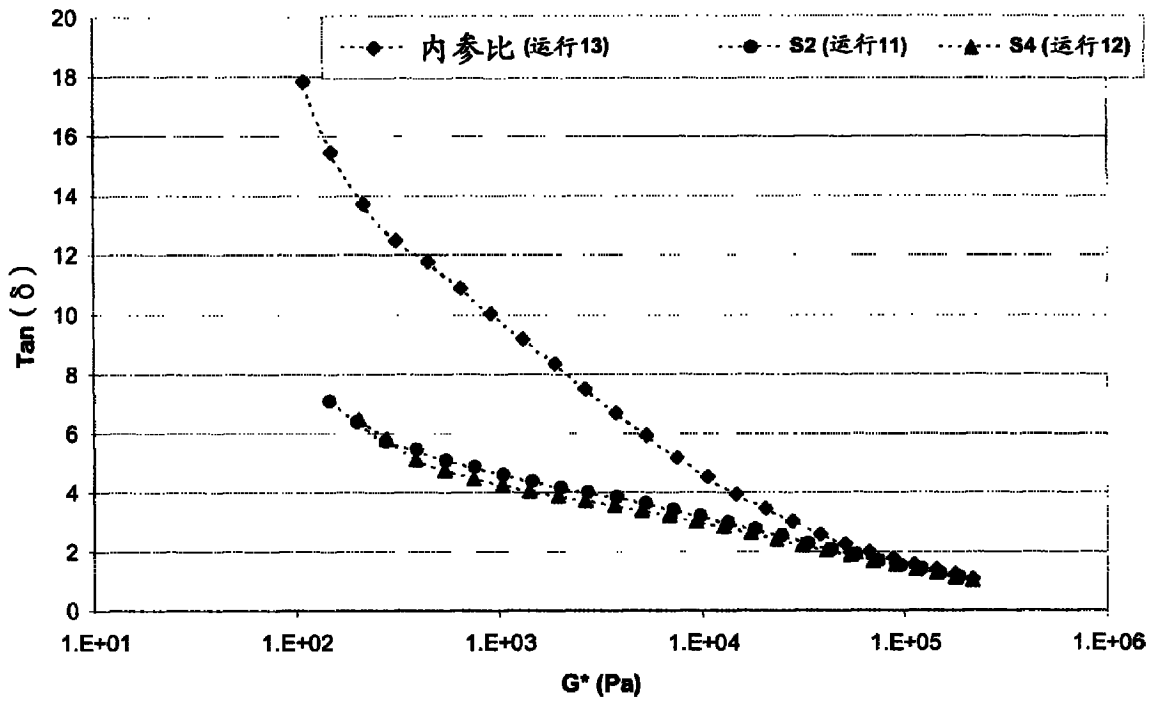


图 2