

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 4/60 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 97192494.5

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246340C

[22] 申请日 1997.2.24 [21] 申请号 97192494.5

[30] 优先权

[32] 1996. 2. 23 [33] US [31] 60/012,185

[32] 1996. 12. 13 [33] US [31] 60/032,710

[86] 国际申请 PCT/US1997/002856 1997.2.24

[87] 国际公布 WO1997/031035 英 1997.8.28

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.21

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 A·N·斯贝卡 J·L·布林南

J·J·麦克阿尔宾

审查员 郑 君

[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 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 25 页

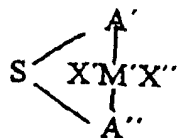
[54] 发明名称

负载型催化体系

[57] 摘要

本发明涉及负载型金属茂催化体系及其制备方法和用途。具体地说，本发明通过设计催化剂组分在多孔性载体颗粒内和上的分布而获得的具有独特的、预定性能的负载型催化体系。本发明方法特别适合于两种或多种金属茂的负载。

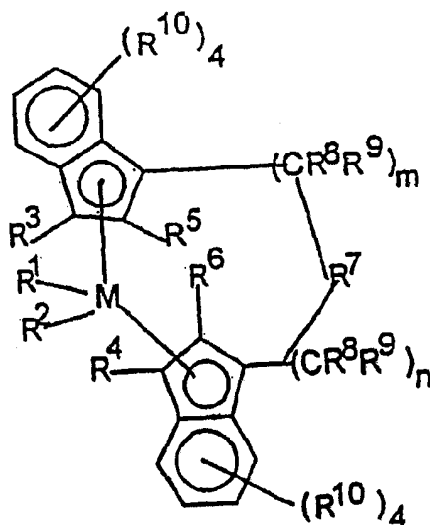
1. 一种制备负载型金属茂催化剂的方法, 所述方法包括如下步骤:
 (a) 将载体材料与包括用式 I 表示的第一金属茂的第一溶液混合:



式中 M' 为 4、5 或 6 族过渡金属; X' 和 X'' 可相同或不同, 是氢、卤素、多至 6 个碳原子的烷基或烷氧基; A' 和 A'' 可相同或不同, 是不对称的取代环戊二烯基或茚基; 且 S 为从 1 到 6 个碳原子的线型或环状烃桥基; 然后

(b) 干燥该混合物, 从而形成负载型第一金属茂; 然后

(c) 将负载型第一金属茂与包括用式 II 表示的第二金属茂的第二溶液混合:



式中 M 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨;

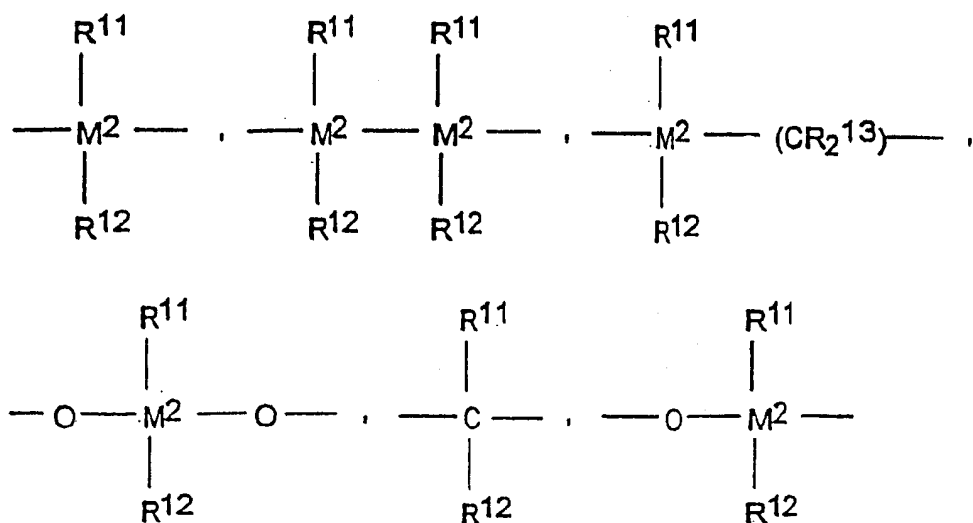
R^1 和 R^2 可以相同或不同, 是下列基团之一: 氢原子, $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_1 - C_{10}$ 烷氧基, $C_6 - C_{10}$ 芳基, $C_6 - C_{10}$ 芳氧基, $C_2 - C_{10}$ 链烯基, $C_7 - C_{40}$ 芳烷

基, C_7-C_{40} 烷芳基, C_8-C_{40} 芳链烯基或卤原子;

R^3 和 R^4 为氢原子;

R^5 和 R^6 可以相同或不同, 是下列基团之一: 卤原子, C_1-C_{10} 烷基, 卤代 C_1-C_{10} 烷基, C_6-C_{10} 芳基, 卤代 C_6-C_{10} 芳基, C_2-C_{10} 链烯基, C_7-C_{40} 烷芳基, C_7-C_{40} 烷芳基, C_8-C_{40} 芳链烯基, $-NR_2^{15}$ 、 $-SR^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-OSiR_3^{15}$ 或 $-PR_2^{15}$ 基团, 其中的 R^{15} 为卤原子、 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基;

R^7 为:



$-B(R^{11})-$, $-Al(R^{11})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-N(R^{11})-$, $-CO-$, $-P(R^{11})-$, 或 $-P(O)(R^{11})-$;

其中

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 可以相同或不同, 是氢原子、卤原子、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 氟代烷基、 C_6-C_{30} 芳基、 C_6-C_{30} 氟代芳基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 链烯基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳链烯基、 C_7-C_{40} 烷芳基, 或是 R^{11} 与 R^{12} , 或 R^{11} 与 R^{13} 与连接它们的原子一起, 形成一个环体系;

M^2 是硅、锗或锡;

R^8 和 R^9 可以相同或不同, 定义同 R^{11} ;

m 和 n 可以相同或不同, 是 0、1 或 2, $n+m$ 是 0、1 或 2; 和

R^{10} 基团可以相同或不同, 定义同 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 或

R^{10} 基团可以相同或不同, 定义同 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} , 且相邻两个 R^{10} 基团连接起来形成一个环体系;

其中第二金属茂不同于第一金属茂; 然后

(d) 干燥得到的混合物。

2. 按权利要求 1 的方法, 其中的载体是多孔性的。

3. 按权利要求 2 的方法, 其中第一溶液的体积和 / 或第二溶液的体积小于多孔载体材料总孔体积的 3 倍。

4. 按权利要求 1 或 2 的方法, 其中第一溶液的体积和 / 或第二溶液的体积小于多孔载体材料总孔体积的 2 倍。

5. 按权利要求 1 或 2 的方法, 其中第一溶液和 / 或第二溶液包括金属茂和活化剂。

6. 按权利要求 5 的方法, 其中的活化剂是铝氧烷。

7. 按权利要求 2 的方法, 其中第一溶液的体积小于多孔载体总孔体积的 3 倍, 第二溶液的体积小于负载型第一金属茂总孔体积的 3 倍。

8. 按权利要求 7 的方法, 其中第一溶液和 / 或第二溶液的体积小于多孔载体材料总孔体积的 2 倍。

9. 按权利要求 7 或 8 的方法, 其中第一溶液和 / 或第二溶液包括溶剂、金属茂和活化剂。

10. 按权利要求 9 的方法, 其中的活化剂是铝氧烷。

11. 采用权利要求 1 方法制备的负载型金属茂催化体系。

12. 采用权利要求 7 方法制备的负载型金属茂催化体系。

13. 一种烯烃聚合方法, 所述方法包括在聚合条件下将烯烃与权利要求 11 的催化体系混合的步骤。

14. 一种烯烃聚合方法, 所述方法包括在聚合条件下将烯烃与权利要求 12 的催化体系混合的步骤。

负载型催化体系

本申请基于临时申请号 No.60/012,185(1996 年 2 月 23 日递交)和临时申请号 No.60/032,710(1996 年 12 月 13 日递交)。

发明领域

概括地说,本发明涉及负载型金属茂催化体系及其制备方法和应用。具体地说,本发明涉及通过设计催化剂组分在载体颗粒内和/或上的分布而获得的具有独特的预定性能的负载型金属茂催化体系。

发明背景

由金属茂催化生产的新一代聚合物预计会对聚烯烃工业产生深远影响。由金属茂催化剂生产的聚烯烃树脂较之由齐格勒-纳塔催化剂生产的传统聚合物有许多性能上的改进。随着越来越多的产品生产商使用金属茂生产聚合物,聚合物在各个方面的改进会变得更加明显。目前,聚合物生产厂商可以选用不同的技术来控制聚合物,如反应器后聚合物降解、共混、改变催化剂、使用添加剂和改变聚合反应条件。

在最新的由金属茂生产的聚合物中,金属茂催化的聚丙烯目前是最具商业价值的。这些新型聚合物主要产品领域之一是粘纺和熔融喷吹无纺纤维布。金属茂生产的聚丙烯在几方面要优于传统聚合物,例如,这些聚合物分子量分布窄,能有更高的纺丝速度和旦数更小的纤维。此外,由于它们具有独特的分子结构,这些聚合物的可萃量要低于传统聚合物三分之一。

但是,业已发现,当某些金属茂生产的聚丙烯用来以很高的线速度制造粘纺纤维布时,纤维不足以粘合成最终的织物。这种粘合不足据信至少部分是由于聚合物的立规分布比传统方法生产的聚丙烯要窄。聚合物的立规分布窄会造成纤维只有很窄的粘合温区,即纤维粘合温度范围。这种窄粘合温区连同高线速度导致了纤维粘合不足。

为了解决这个粘合问题,本发明人力图寻找控制聚合物立规分布的方法。假定增宽聚丙烯的立规分布将使粘合温区增宽。本发明人业已发现,通过用至少两种不同的金属茂来制备聚合物,可使等规聚丙烯的立规分布增宽,条件是选用两种或多种能生产不同立规度聚合物的金属茂。

使用两种金属茂制备分子量分布增宽的聚合物的方法是本专业已知的。例如，EP0310734 披露将具有手性和立体刚性的至少两种不同金属茂催化剂与铝化合物并用来生产宽分子量分布的聚合物。尽管这些催化剂描述为适用于聚丙烯生产，但所公开内容仅限于非负载型催化体系。

EP 645,401 和 EP 643 084 也描述了至少两种立体刚性金属茂的应用，其中至少一种有取代的茛基配体。这些催化剂能生产宽分子量分布的高分子量等规聚丙烯。

WO 94/28034 描述了含一种金属茂的负载型金属茂催化体系。这些金属茂活性高且能够生产高分子量等规聚丙烯而无污釜现象。催化体系是通过将金属茂与铝氧烷活化剂预混合，然后将反应产物与载体材料混合来制备的。

因此，先有技术指出，用负载型金属茂催化体系能生产高分子量等规聚丙烯。先有技术进一步指出，使用两种或多种立体刚性金属茂，其中至少一种有取代的茛基配体，能制备宽分子量分布的高分子量等规聚丙烯。但就我们所知，先有技术中未见有关窄立规分布问题的解决方法。

本发明人已发现，等规聚丙烯的立规分布可以通过选用两种或多种金属茂得以增宽，其中第一金属茂能生产等规聚丙烯(“金属茂 A”)，第二金属茂是立体刚性的且有取代的茛基配体，能够生产高等规聚丙烯(“金属茂 B”)。这些催化体系活性高且所生产的等规聚合物不仅立规分布增宽且分子量很高、熔流速度佳和可萃量低。

此外，本发明人已发现具有选定特性的负载型金属茂催化体系可通过控制金属茂催化体系各组分在载体材料上和载体材料内的排布来制备。例如，本发明人已发现，当两种或多种金属茂成层状排布于载体材料颗粒上和内时，能减轻或消除污釜现象，且聚合产物的形态得到明显改进。这种层状排布是通过将载体与金属茂 A 溶液混合，干燥载体，然后再将干燥后的负载型金属茂 A 与金属茂 B 的溶液混合。

发明概要

概括地说，本发明涉及一种制备负载型金属茂催化剂的方法，所述方法包括如下步骤：(a) 将载体材料与包括第一金属茂的第一溶液混合；然后(b) 干燥该混合物，从而形成负载型第一金属茂；然后(c) 将负载型第一金属茂与包括第二金属茂的第二溶液混合，其中第二金属茂不同于第一金属茂；然后(d) 干燥得到的混合物。

更具体地说, 本发明涉及一种制备负载型金属茂催化剂的方法, 所述方法包括如下步骤: (a) 将多孔性载体材料与包括溶剂和第一金属茂的第一溶液混合, 其中第一溶液的体积要小于多孔性载体总孔体积的 3 倍; 然后(b) 干燥, 从而形成负载型第一金属茂; 然后(c) 将负载型第一金属茂与包括溶剂和第二金属茂的第二溶液混合, 其中第二金属茂与第一金属茂不同, 且溶液的体积要小于负载型第一金属茂总孔体积的约 3 倍; 然后(d) 干燥得到的混合物。

再具体地说, 本发明涉及一种制备负载型金属茂催化体系的方法, 所述方法包括如下步骤: (a) 将具有活性羟基的多孔性载体材料与基本由溶剂和第一金属茂组成的第一溶液混合, 其中第一溶液的体积小于多孔性载体总孔体积的约 3 倍; 然后(b) 干燥该混合物, 直到除去残留的溶剂, 从而形成负载型第一金属茂; 然后(c) 将负载型第一金属茂与包括溶剂、第二金属茂和铝氧烷的第二溶液混合, 其中的第二金属茂不同于第一金属茂, 且溶液的体积要小于负载型第一金属茂总孔体积的约 3 倍; 然后(d) 干燥得到的混合物。此外, 本发明涉及通过上述方法制备的催化体系, 涉及包含使用这些催化体系的聚合方法。

发明详述

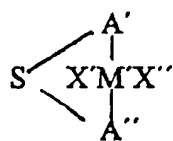
催化体系组分

金属茂

本发明的催化体系一般是由三个组分组成: 两种或多种金属茂、活化剂和载体材料。本文所述“金属茂”一般是指式 $Cp_mMR_nX_q$ 代表的化合物, 式中 Cp 为环戊二烯基环(可取代)或它的衍生物(可取代), M 为 4,5 或 6 族过渡金属, 例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨, R 为 1 到 20 个碳原子的烃基或烃氧基, X 为卤素, $m=1-3$, $n=0-3$, $q=0-3$, 且 $m+n+q$ 的总和等于过渡金属的氧化态。

金属茂的制备和使用方法是本专业所熟知, 例如, 在美国专利 4,530,914、4,542,199、4,769,910、4,808,561、4,871,705、4,933,403、4,937,299、5,017,714、5,026,798、5,057,475、5,120,867、5,278,119、5,304,614、5,324,800、5,350,723 和 5,391,790 所讨论的金属茂, 以上专利均全部并入本文作为参考。

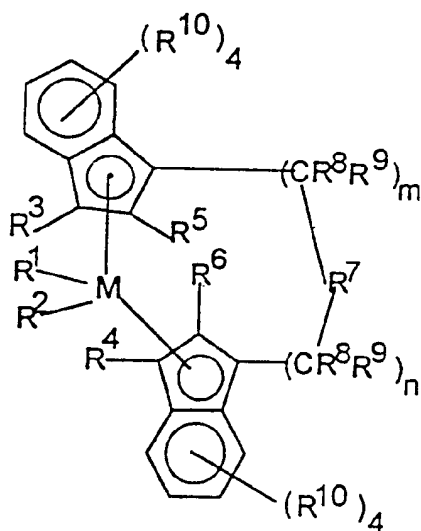
为制备等规聚丙烯, 优选下式 I 所代表的金属茂:



式中 M' 是 4,5 或 6 族过渡金属, 优选锆; X' 和 X'' 可以相同或不同, 是氢、卤素优选 Cl、1 到 6 个碳原子的烃基或烷基; A' 和 A'' 可以相同或不同, 是不对称烃基, 优选取代的环戊二烯基, 更优选是茚基或取代茚基; 且 S' 是线型或环状的 1 至 6 个碳原子的烃桥基。优选该桥基含有烷基二取代的硅原子。这些手性桥联金属茂的具体实例包括但不限于外消旋的: 二甲基硅烷二基双(3-甲基环戊二烯基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷二基双(茚基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷二基双(4,5,6,7-四氢茚基) ZrCl_2 ; $[1,1'-(1,1,2,2\text{-四甲基硅烷二基})\text{双}(3\text{-甲基环戊二烯基})]\text{ZrCl}_2$; $[1,1'-(1,1,2,2\text{-四甲基硅烷二基})\text{双}(4,5,6,7\text{-四氢茚基})]\text{ZrCl}_2$ 。

这类金属茂的制备和使用方法是人们所熟知的。美国专利 NO.4,769,510、4,933,403、5,120,867 和 5,314,973 中深入讨论了这些金属茂, 以上专利均并入本文作为参考。

为制备高等规高分子量聚丙烯, 优选下式 II 所表示的金属茂:



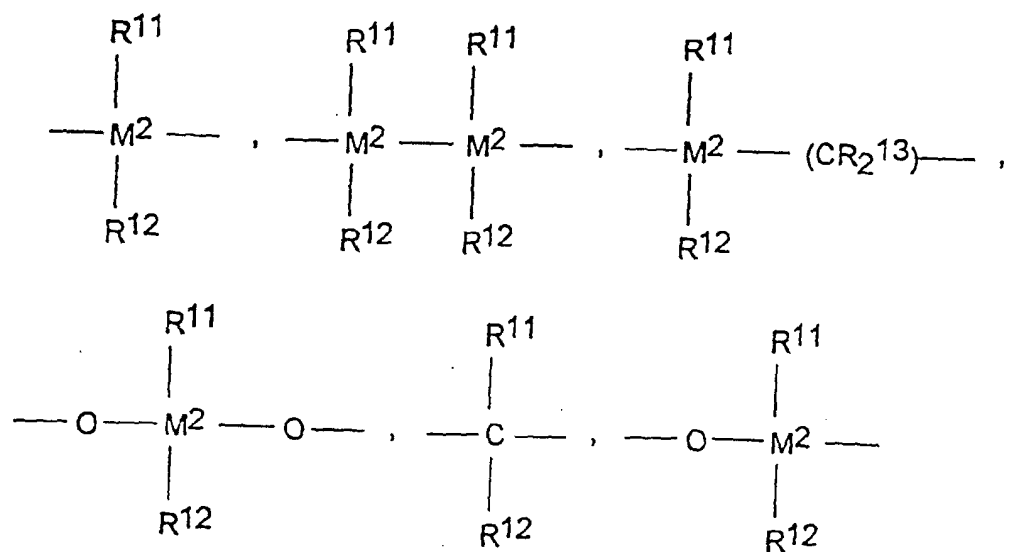
式中 M 为周期表 4、5 或 6 族金属, 优选为锆、铪和钛, 最优选为锆。 R^1 和 R^2 可以相同或不同, 是氢原子、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 优选 $\text{C}_1 - \text{C}_3$

烷基、 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基, 优选 $C_1 - C_3$ 烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基, 优选 $C_6 - C_8$ 芳基、 $C_6 - C_{10}$ 芳氧基, 优选 $C_6 - C_8$ 芳氧基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基, 优选 $C_2 - C_4$ 链烯基、 $C_7 - C_{40}$ 芳烷基, 优选 $C_7 - C_{10}$ 芳烷基、 $C_7 - C_{40}$ 烷芳基, 优选 $C_7 - C_{12}$ 烷芳基、 $C_8 - C_{40}$ 芳链烯基, 优选 $C_8 - C_{12}$ 芳链烯基、或卤原子(优选氯)之一;

R^3 和 R^4 是氢原子;

R^5 和 R^6 可以相同或不同, 优选相同, 是卤原子(优选氟、氯或溴原子)、 $C_1 - C_{10}$ 烷基(优选 $C_1 - C_4$ 烷基, 可以是卤代烷基)、 $C_6 - C_{10}$ 芳基(可以是卤代芳基, 优选 $C_6 - C_8$ 烷基)、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基(优选 $C_2 - C_4$ 链烯基)、 $C_7 - C_{40}$ 芳烷基(优选 $C_7 - C_{10}$ 芳烷基)、 $C_7 - C_{40}$ 烷芳基(优选 $C_7 - C_{12}$ 烷芳基)、 $C_8 - C_{40}$ 芳链烯基(优选 $C_8 - C_{12}$ 芳链烯基)、 $-NR_2^{15}$ 、 $-SR^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-OSiR_3^{15}$ 或 $-PR_2^{15}$ 基团(其中的 R^{15} 为卤原子, 优选氯原子, $C_1 - C_{10}$ 烷基, 优选 $C_1 - C_3$ 烷基, 或 $C_6 - C_{10}$ 芳基, 优选 $C_6 - C_9$ 芳基)之一;

R^7 为:



$-B(R^{11})-$, $-Al(R^{11})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-N(R^{11})-$, $-CO-$, $-P(R^{11})-$, 或 $-P(O)(R^{11})-$;

其中

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 可以相同或不同,是氢原子、卤原子、 $C_1 - C_{20}$ 烷基,优选 $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_1 - C_{20}$ 氟代烷基,优选 $C_1 - C_{10}$ 氟代烷基, $C_6 - C_{30}$ 芳基,优选 $C_6 - C_{20}$ 芳基, $C_6 - C_{30}$ 氟代芳基,优选 $C_6 - C_{20}$ 氟代芳基, $C_1 - C_{20}$ 烷氧基,优选 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基, $C_2 - C_{20}$ 链烯基,优选 $C_2 - C_{10}$ 链烯基, $C_7 - C_{40}$ 芳烷基,优选 $C_7 - C_{20}$ 芳烷基, $C_8 - C_{40}$ 芳链烯基,优选 $C_8 - C_{22}$ 芳链烯基, $C_7 - C_{40}$ 烷芳基,优选 $C_7 - C_{20}$ 烷芳基,或是 R^{11} 与 R^{12} ,或 R^{11} 与 R^{13} 与连接它们的原子一起,形成一个环体系;

M^2 是硅、锆或锡,最优选硅;

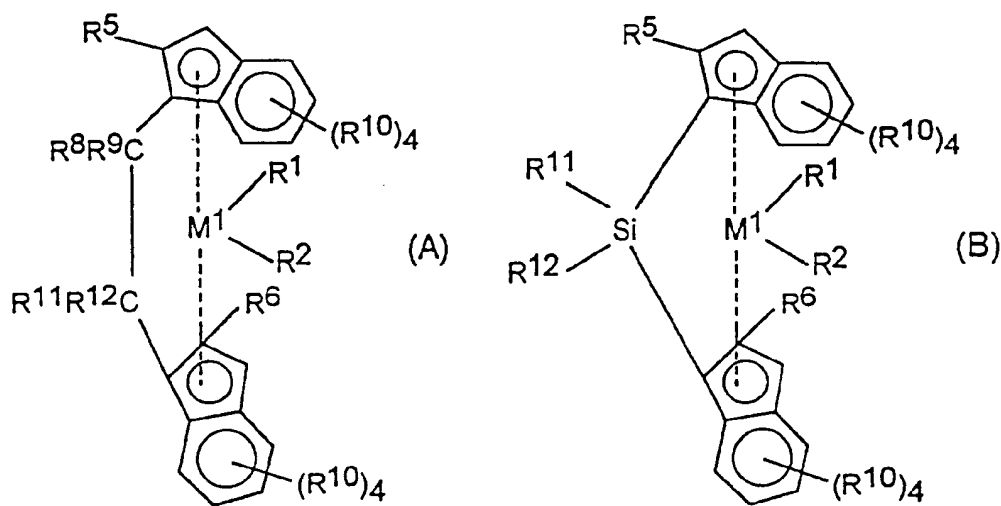
R^8 和 R^9 可以相同或不同,定义同 R^{11} ;

m 和 n 可以相同或不同,是0、1或2,优选0或1, $n+m$ 是0、1或2,优选0或1;和

R^{10} 基团可以相同或不同,定义同 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} ,相邻两个 R^{10} 基团可连接起来形成一个环体系,优选含从4 - 6个碳原子的环体系。

烷基指的是直链或支链取代基。卤原子(卤代)是氟、氯、溴或碘原子,优选氟或氯。

具体优选的金属茂是如下结构化合物:



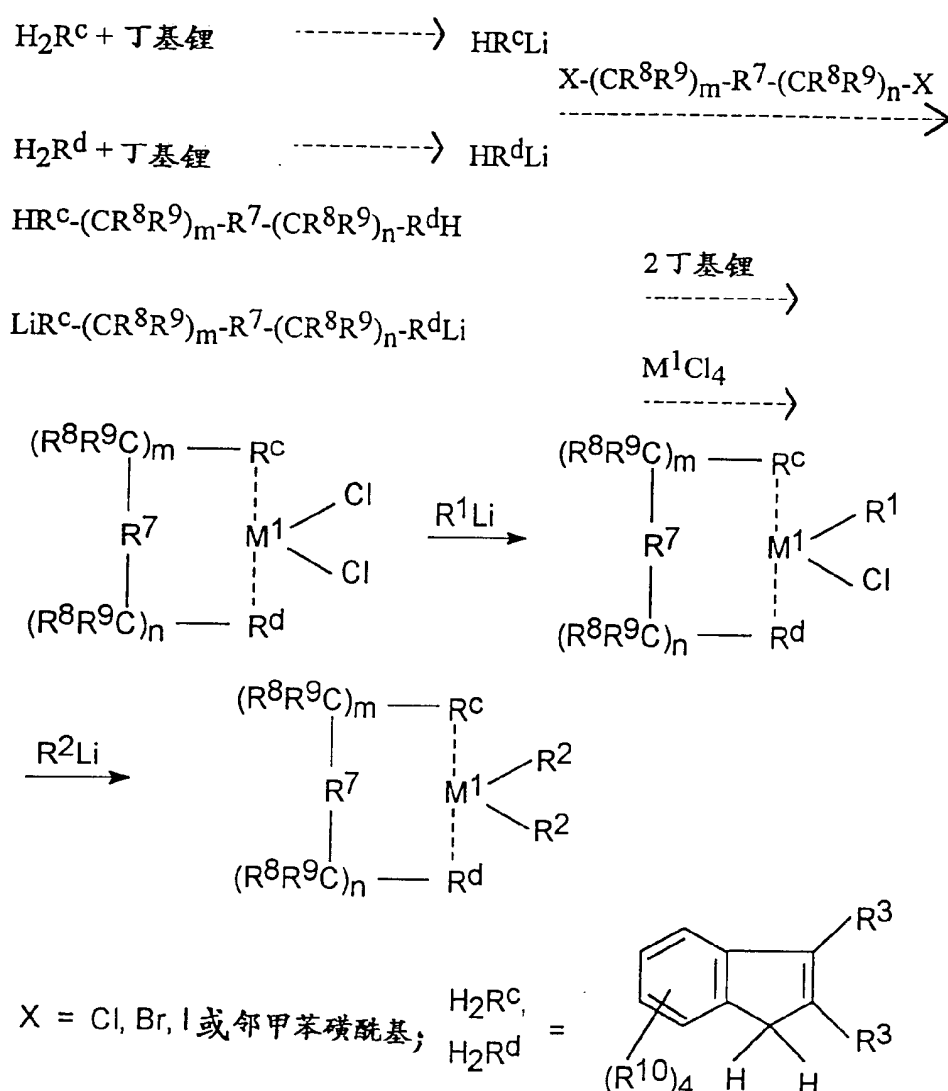
其中:

M^1 是Zr或Hf, R^1 和 R^2 是甲基或氯, R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 的定义同上。

手性金属茂用作制备高立构规整性聚丙烯的外消旋物。也可使用纯 R

或 S 形式, 使用这些纯立体异构体形式可以制备光学活性聚合物。优选除去内消旋形式金属茂来确保中心(即金属原子)能提供聚合过程中的高立构规整性。立体异构体的分离可用文献已知技术来实施。对于特殊产物, 也可用外消旋/内消旋混合物。

一般来说, 金属茂是通过多个步骤来制备的, 包括将芳族配体反复脱质子/金属取代, 并用卤衍生物引入桥基和中心原子。下面的反应示意图说明这类方法:



有机金属化学杂志, 288 卷, (1985), 第 63 - 67 页和 EP - A -

320762(为制备所描述的金属茂,均引入本文作为参考)中充分描述了制备金属茂的另外方法。

金属茂的说明性而非限定性实例包括:

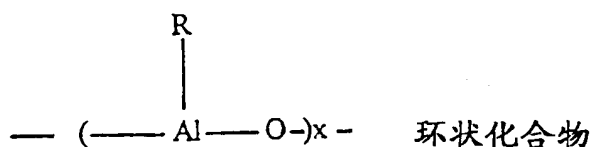
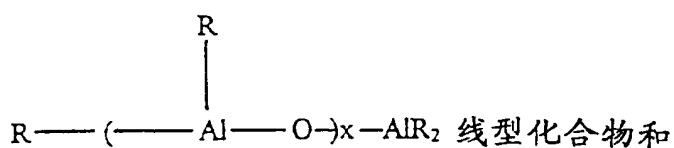
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,5 - 苯并茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,6 - 二异丙基茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 乙基 - 4 - 苯基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 乙基 - 4 - 萘基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - 苯基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - (1 - 萘基) - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - (2 - 萘基) - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,5 - 二异丙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2,4,6 - 三甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,6 - 二异丙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 1,2 - 亚乙基双(2 - 甲基 - 4,6 - 二异丙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 1,2 - 亚丁基双(2 - 甲基 - 4,6 - 二异丙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - 乙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - 异丙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - 叔丁基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - 异丙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 乙基 - 4 - 甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2,4 - 二甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4 - 乙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - α - 茚并 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,5 - 苯并 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,5 - (甲基苯并) - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,5 - (四甲基苯并) - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - α - 茚并 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
- 1,2 - 亚乙基双(2 - 甲基 - 4,5 - 苯并 - 1 - 茚基)ZrCl₂;

1,2 - 亚丁基双(2 - 甲基 - 4,5 - 苯并 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,5 - 苯并 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 1,2 - 亚乙基双(2,4,7 - 三甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 1,2 - 亚乙基双(2 - 甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 二苯基硅烷二基双(2 - 甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 1,2 - 亚丁基双(2 - 甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 二甲基硅烷二基双(2 - 乙基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 5 - 异丁基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 苯基(甲基)硅烷二基双(2 - 甲基 - 5 - 异丁基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 5 - 叔丁基 - 1 - 茚基)ZrCl₂;
 二甲基硅烷二基双(2,5,6 - 三甲基 - 1 - 茚基)ZrCl₂; 等。

美国专利 NO.5,145,819 、 5,243,001 、 5,239,022 、 5,329,033 、
 5,296,434 、 5,276,208 和 5,374,752 以及 EP549900 和 576970 中详细描述了
 这些优选金属茂催化剂组分, 以上专利均全部并入本文作为参考。

活化剂

金属茂一般是与某些形式的活化剂合并使用, 来产生一个活性催化体系。
 本文所定义的术语“活化剂”是任何能使一种或多种金属茂催化烯烃聚
 合成聚烯烃的能力得以增强的化合物或组分。烷基铝氧烷优选用作活化
 剂。最优选甲基铝氧烷(MAO)。一般来说, 甲基铝氧烷含约 5 到 40 个重复
 单元:



式中 R 为 $C_1 - C_8$ 烷基, 包括混合的烷基。特别优选的化合物是式中 R 为甲基。铝氧烷溶液, 特别是甲基铝氧烷溶液可从市场购得各种不同浓度的溶液。有各种方法来制备铝氧烷, 非限定性实例描述于美国专利 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 和 EP - A - 0561476、EP - B1 - 0 279 586、EP - A - 0 594 218 和 WO 94/10180, 均全部引入本文作为参考。

某些 MAO 溶液经过一定时间后往往会变混浊和凝胶化。使用前最好是将这样的溶液澄清。许多方法可用来产生无凝胶 MAO 溶液或从溶液中除去凝胶。凝胶溶液通常经简单过滤或离心来使凝胶从澄清 MAO 中分离出去。美国专利 NO.5,157,137 公开了一种通过将烷基铝氧烷溶液用无水的碱金属或碱土金属盐或氢化物处理来形成澄清的无凝胶溶液的方法。

使用离子化的活化剂(中性或离子型), 或是将中性金属茂化合物离子化的化合物如四(五氟苯基)合硼酸三(正丁基)铝也属于本发明范围。这些离子化的化合物可含有一个活性质子, 或是其它与离子化化合物保留离子缔合但非配位的或是仅松散配位的阳离子。本发明也考虑并用活化剂, 例如铝氧烷与离子化活化剂并用, 例如参见 WO94/07928。

用于配位聚合的离子型催化剂的描述包括出现于早期专利 EP - A - 0 277 003、EP - A - 0 277004 和 US 专利 5,198,401 及 WO - A - 92/00333(并入本文作为参考)的由非配位的阴离子活化的金属茂阳离子。这些专利指出了优选制备方法, 是将金属茂(双 Cp 和单 Cp)用阴离子前体质子化, 从过渡金属上夺取烷基/氢, 使其成为阳离子型同时由非配位阴离子电荷平衡的金属茂。

术语“非配位的阴离子”是指未与所述阳离子配位或仅仅与所述阳离子弱配位, 从而保留足够活性被中性路易斯碱所置换的阴离子。“相容的”非配位阴离子是在最初形成的配合物分解时不会裂分成中性的阴离子。进一步说, 该阴离子将不会使阴离子取代基或碎片从阴离子转移至阳离子, 使其形成一个四配位金属茂化合物和一个中性副产物。按照本发明, 适用的非配位阴离子是那些相容的, 能平衡+1 价态金属茂阳离子的离子电荷而使

其稳定,但仍保留足够活性能够在聚合时被烯属或炔属不饱和单体置换的阴离子。

采用将不含活性质子,但能同时产生活性金属茂和非配位阴离子的离子型化合物离子化的方法是已知的,参见 EP - A - 0 426 637 和 EP - A - 0 573 403(并入本文作为参考)。另外一种制备离子型催化剂的方法是采用将最初为中性路易斯酸但与金属茂化合物进行离子化反应时形成阳离子和阴离子的阴离子前体离子化,例如使用三(五氟苯基)硼,参见 EP - A - 0 520 732(并入本文作为参考)。用于加聚反应的离子型催化剂也可通过过渡金属化合物的金属中心被含有金属氧化基团连同阴离子基团的阴离子前体氧化来制备,参见 EP - A - 0 495 375(并入本文作为参考)。

当金属配体包括标准条件下不能离子化夺取的卤素部分时(例如二环戊二烯基二氯化锆),它们可借助已知的与有机金属化合物如锂或铝的氢化物或烷基化物、烷基铝氧烷、格氏试剂等的烷基化反应来转化。参见 EP - A - 0 500 944 和 EP - A - 0 570 982(并入本文作为参考)所描述的就地制备方法,是在与活化阴离子化合物加成反应前或反应时,将烷基铝化合物与二卤代金属茂化合物反应。

包括金属茂阳离子和非配位阴离子的离子型催化剂的担载方法描述于 WO 91/09882、WO 94/03506 和 1994 年 8 月 3 日递交的未决美国专利申请号 08/248,284(并入本文作为参考)。一般的方法包括物理吸附于已脱去大部分水和羟基的传统聚合物型或无机载体上,或是使用中性阴离子前体,该阴离子前体为强路易斯酸,足以活化留在含氧化硅的无机氧化物载体中的羟基,使路易斯酸变成共价键,且羟基的氢可用来将金属茂化合物离子化。

载体材料

本发明的催化体系是固定于载体材料上的。同样,本发明的方法也包括将金属茂(有或没有活化剂)沉积于载体材料上。本说明书所用术语“载体”的定义是金属茂和/或活化剂可固定其上的任何材料。载体材料优选是多孔性颗粒材料,如滑石、无机氯化物、无机氧化物和树脂型材料如聚烯烃或聚合物型化合物。这类材料一般在市场均可购得。

优选的载体材料是多孔性无机氧化物材料,包括元素周期表中 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物材料。氧化硅、氧化铝、硅铝氧化物及它们的混合物是最优选的。其它可单独使用或与氧化硅、氧化铝或硅铝氧化物

并用的无机氧化物是氧化镁、氧化钛、氧化锆等。

载体材料优选是多孔性氧化硅，其表面积在从约 10 到 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的范围，总孔体积在从约 0.1 到 4.0cc/g 范围且平均粒径在从约 10 到 $500\text{ }\mu\text{M}$ 范围。更优选的是表面积在从约 50 到 $500\text{m}^2/\text{g}$ 范围，孔体积在从约 0.5 到 3.5cc/g 范围且平均粒径在从约 20 到 $200\text{ }\mu\text{M}$ 范围。最优选的是表面积在从约 100 到 $400\text{m}^2/\text{g}$ 范围，孔体积在从约 0.8 到 3.0cc/g 范围且平均粒径在从约 30 到 $100\text{ }\mu\text{M}$ 范围。典型的多孔性载体材料的平均孔径在从约 10 到 1000 埃。优选使用平均孔径为从约 50 到 500 埃，且最优选从约 75 到 350 埃的载体材料。

催化剂的制备方法

我们已发现，催化剂各组分可选择性沉积于载体材料颗粒上，来变更催化体系的催化性能，从而以预定方式聚合烯烃。概括地说，这种方法包括将催化剂组分如金属茂固定于载体材料的特定部位上。

催化剂组分可以是化学或物理固定。例如，氧化硅的表面常常有羟基，但是这些羟基可与金属茂和/或活化剂反应，从而使分子不动或固定。过量的羟基还可使这些组分失活。可以用加热或化学处理来使氧化硅脱水，或是除去或中和羟基。一般来说，采用从约 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度处理约 1 到 24 小时能降低大部分表面羟基。优选采用从约 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 到约 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 处理多至 24 小时或直到获得约 3% 或以下、优选 1% 或以下烧失值。化学试剂如氯硅烷也可用来使氧化硅脱水。烧失值的测定方法是将一定量的干燥载体材料置于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下 20 小时，用损失的重量除以该处理前的载体重量并乘以 100。

若采用非多孔性材料，可通过先将载体材料经一种组分处理，然后再将载体材料经另一组分处理，使催化剂各组分分层排布于载体颗粒的表面。若固定过程是物理性质的，则可能需要在各组分施布间干燥载体材料。若固定过程是化学性质的，那么可无需干燥。例如，金属茂/活化剂产物可与氧化硅表面的羟基反应，从而成为化学固定于氧化硅上和/或氧化硅内。

当使用多孔性载体材料时，催化剂组分溶液的体积可能是个关键问题，特别是当催化剂组分是物理而非化学固定于载体材料上和或内时。例如，为使金属茂集中于载体颗粒内部，而使活化剂集中于载体颗粒的外部，可采下述方法，多孔性脱水硅胶与一定体积的溶于甲苯的金属茂混合。金属茂溶液的体积小于氧化硅总孔体积的 1.5 倍，以使氧化硅看起来是干的或

略湿的。按此方式，即使不是全部，也是大部分金属茂溶液借助毛细力吸入氧化硅的孔隙中。由于毛细力随孔半径的减小而增加，故最小的孔隙首先被填充。接下来，采用加热和/或抽真空方法来充分干燥氧化硅，从氧化硅孔隙中除去大部分或全部甲苯。

最后，将 MAO 溶液涂到氧化硅上。同样，为避免引起金属茂迁出氧化硅孔隙，优选氧化硅置于尽可能少的溶剂中。同样，应干燥氧化硅来除去 MAO 溶剂。MAO 也填入从最小的到最大的孔隙中，使得到的负载型催化剂体系因活化剂和金属茂的比例分布而具有活性点分布。

对上面描述的论题可以有許多变通之处。例如，氧化硅或其它载体材料可先经第一种金属茂处理，干燥，然后再经第二种不同的金属茂处理。另一方法是，载体材料可经第一种金属茂处理，干燥，经第二种不同的金属茂处理然后干燥，再经第三种或第一种金属茂处理。这些处理物各自可包括多于一种的金属茂，例如载体材料可先经第一种金属茂处理，干燥，然后再经第一种和不同的第二种金属茂的混合物处理。在上述每种情况中，载体材料可用活化剂预处理、在用金属茂进行各步处理间用活化剂处理和/或是在用金属茂处理后用活化剂处理。活化剂可与第一种金属茂、第二种金属茂或是与第一种和第二种金属茂二者混合。本文所述的一种金属茂“不同”于另一种金属茂是它的化学式确实不同。

第一种和第二种金属茂不仅可以是如上定义的“不同”，且可以是指不同浓度的溶液，以使载体颗粒上和/或载体颗粒内产生一个金属茂和/或活化剂浓度梯度。例如，施布于载体的第一种金属茂是高浓度的或活化的，干燥载体，第二种金属茂的施布包括金属茂化合物与第一种相同但浓度小于第一种的溶液，以使最终的催化剂颗粒在载体颗粒内部的活性点浓度要高于载体颗粒外部。预计这样的催化体系在聚合时可能变得更具活性。

在另一个实施方案中，多孔性载体材料是用一个不是金属茂和/或活化剂溶剂的溶液来处理，溶液的量少于载体的总孔体积。这样处理后，不干燥载体，而是用第一种金属茂和/或活化剂处理，然后任选用第二种金属茂和/或活化剂处理。用不是金属茂和/或活化剂溶剂的溶液首先处理的作用是强迫金属茂和/或活化剂在大孔隙中和/或靠近载体颗粒表面处沉积。这种处理的效果是形成一定程度中空 of 聚烯烃颗粒。

在制备等规聚丙烯方面，我们已发现，可通过使用两种或多种金属茂来制备宽立规分布的聚丙烯，这些金属茂在单独使用时能生产不同等规度

的等规聚丙烯。若将两种金属茂与 MAO 一起混合，并将它们的反应产物施布于氧化硅载体，则由于在得到的聚合物颗粒表面存在低等规度的聚丙烯，聚合物可能是粘性的。这些粘性颗粒会聚结而形成难处理的团块。

我们已发现，减轻上述问题的方法是将能生产低等规度聚丙烯的金属茂(“金属茂 A”)排布于氧化硅颗粒的内部，金属茂 A 上再排布一层能生产高等规度聚丙烯的金属茂(“金属茂 B”)。这样就能使低等规度的粘性聚丙烯主要是在聚合物颗粒内部形成，而颗粒的外面是低粘性的，颗粒仍保持分离。这是为实现聚合物改性而“设计”负载型催化剂的第一个实例。另一个办法是选用两种或多种金属茂 B，特别是那些生产熔流速度相似但熔点不同的聚合物的金属茂。

金属茂的选择取决于多种因素。为使聚丙烯适用于无纺纤维布的应用，金属茂应具有高活性，不污釜，能生产高分子量和低可萃量、熔流速度在从约 5 到 30 分克/分钟且优选从约 10 到 20 分克/分钟范围的等规或高等规聚丙烯。根据所需的特殊性能，分子量分布可宽可窄。

本文所述的“等规聚丙烯”是指根据 C^{13} - NMR 分析至少有 30% 的等规五重峰的聚丙烯，或是丙烯与一种或多种乙烯、脂族或脂环族 C_4 - C_{20} α - 烯烃或 C_4 - C_{40} 1,正二烯共聚单体的共聚物，其中共聚单体含量可多至 40mol%。本文所述“高等规聚丙烯”是指根据 ^{13}C - NMR 分析至少有 50% 的等规五重峰的聚丙烯，或是丙烯与一种或多种乙烯、脂族或脂环族 C_4 - C_{20} α - 烯烃或 C_4 - C_{40} 1,正二烯共聚单体的共聚物，其中共聚单体含量可多至 40mol%。一般来说，上面式 I 所表示的金属茂将生产分子量适宜的等规聚丙烯。

一般来说，上面式 II，特别是式 A 和 B 表示的金属茂将生产高分子量的高等规聚丙烯。这些金属茂(“金属茂 B”)中，下列是特别优选用来生产高等规聚丙烯的金属茂：外消许 - 二甲基硅烷二基双(2,4 - 二甲基茛基)ZrCl₂、外消许 - 二甲基硅烷二基双(2,4 - 二甲基 - 4 - 苯基茛基)ZrCl₂、外消旋 - 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基茛基)ZrCl₂、外消许 - 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,5 - 苯并茛基)ZrCl₂ 和外消许 - 二甲基硅烷二基双(2 - 甲基 - 4,6 - 二异丙基茛基)ZrCl₂。

制备适合生产宽立规分布聚丙烯的负载型金属茂催化剂的优选方法包括如下步骤：(a) 将载体材料与包括第一金属茂的第一溶液混合；然后 (b) 干燥该混合物，从而形成负载型第一金属茂；然后 (c) 将负载型

第一金属茂与包括第二金属茂的第二溶液混合，其中第二金属茂不同于第一金属茂；然后（d）干燥得到的混合物。活化剂可在任一步骤引入。

可以使用任何载体材料，但优选载体材料是多孔性、至少部分脱水的氧化硅。氧化硅在从约 100 °C 至 800 °C 温度的任何设备中脱水处理约从 1 小时到 24 小时是特别理想的。可以使用任何金属茂(或金属茂与活化剂并用)，但优选第一溶液是金属茂 A 或 B 溶液，第二溶液是金属茂 B 和活化剂优选 MAO 溶液。具体选用何种金属茂和活化剂取决于最终聚合物的特性和预期的产品性能。一般来说，较之 A 金属茂，B 金属茂能生产更高分子量、更高立构规整度的聚丙烯。在 B 金属茂类中，也有相当多的变化来提供聚合物和应用特性的多种变化。

第一和第二溶液二者的体积优选小于氧化硅总孔体积的约 4.0 倍，更优选小于氧化硅总孔体积的约 3.0 倍，更优选小于氧化硅总孔体积的约 2.5 倍，更优选小于氧化硅总孔体积的约 2.0 倍，且最优选小于氧化硅总孔体积的约 1.5 倍。

测量多孔型载体或催化剂体系的总孔体积的方法是本专业熟知的。一种这类方法可详见催化研究中的实验方法第 1 卷 67 - 96 页(Academic Press, 1968)。该优选方法包括使用经典的氮吸附 BET 仪。另一种本专业熟知的方法是在分析化学(Vol 28, No.3 第 332 - 334 页(1956 年 5 月)Innes 的“滴定法测定流化催化剂的总孔率和颗粒密度”一文中所描述的方法。

当与氧化硅混合的溶液体积小于氧化硅总孔体积的一倍时，氧化硅看起来完全是干的且自由流动，因而易于混合和输送。当所用体积大于氧化硅总孔体积的一倍时，随体积增加，氧化硅会有湿粘稠度或湿浆粘稠度，因而使它变得越来越难混合和输送。当溶液体积更大时，最终会形成一个淤浆，可观察到因氧化硅的沉降氧化硅与溶液分层。在淤浆阶段，氧化硅较易混合和处理。在选择溶液体积时要考虑这些因素。

不管所用溶液量多少，优选氧化硅与溶液的混合方式应使溶液均匀分布于氧化硅中。因此，优选溶液以喷雾或滴加方式慢慢加入到氧化硅中，同时搅拌氧化硅。

可以使用任何相容溶剂来形成金属茂溶液。溶剂的非限定性实例是脂族、芳族和饱和烃，以及环状烃，如异戊烷、庚烷、甲苯等。更优选的溶剂是环状脂族或芳族烃如甲苯。

优选第一溶液中含有 A 或 B 和 MAO，优选无 MAO 的 A，使 A 的浓度

为从约 1.0 到约 0.001mmol 金属茂的金属/g 载体材料,更优选在约从 0.5 到 0.005mmol 金属茂的金属/g 载体材料范围,且最优选在约从 0.1 到 0.01mmol 金属茂的金属/g 载体材料范围。

优选第二溶液含金属茂 B 和 MAO,使 Al 与金属茂的金属之比在约从 500:1 到 50:1 的范围,优选从约 300:1 到 100:1。

在最终的催化体系中,金属茂 A 与金属茂 B 之比优选从约 10:90 到约 70:30,更优选从约 20:80 到 60:40,更优选从约 30:70 到 60:40,且最优选为从约 40:60 到 50:50。铝氧烷组分中的铝与负载于载体的金属茂中过渡金属的摩尔比优选在约 12:1 到 800:1 之间的比例范围,优选 20:1 至小于 500:1,最优选 50:1 到小于 400:1。

上述用量是假定金属茂的活性类似,若金属茂的活性有较大不同,则在决定每种组分用量时应考虑到这种差别。

氧化硅在第一溶液和第二溶液涂布后要干燥。优选氧化硅干燥至载体孔隙中所吸入的残留溶剂被除去为止。这样做可形成一个自由流动的负载型催化剂。干燥时,优选除去负载型催化体系中总溶剂的约 90%,更优选除去载体材料孔隙中的 100%溶剂。加热和/或抽真空方法可用来干燥催化剂。典型地是采用从约 0 到 0.7atm 的真空范围和从约 25℃到 100℃的温度范围,外理时间在从约 4 到 36 小时范围。最好是在常温常压下或用热的惰性气流(如氮气)干燥,以避免有关催化剂组分由它们所设计部位迁移的问题。

本发明的催化体系可直接用于聚合反应,或使用本专业熟知的方法对催化体系预聚。有关预聚的详细情况可参见美国专利 No.4,923,833 和 4,921,825 以及 EP 0279 863 和 EP 0 354 893,这几个专利均全部并入本文作为参考。本发明的催化体系还可与一种或多种添加剂如净化剂并用。适宜的净化剂化合物的实例包括三乙基铝(TEAL)、三甲基铝(TMAL)、三异丁基铝(TIBAL)、三正己基铝(TNHAL)等。所用净化剂的量取决于所用类型及生产条件。一般来说,对于净化剂如 TEAL,可使用 1 - 500ppm,优选 2 - 100ppm,更优选 5 - 25ppm。

聚合方法

本发明的催化体系可用于任何单体和任选共聚单体以任何方法,包括气相、淤浆或溶液法或高压釜法实施的聚合过程(除非另有区别,本文所述的“聚合”包括“共聚”且“单体”包括共聚单体)。优选采用气相或淤浆

法,更优选采用本体液相丙烯聚合法。

在优选的实施方案中,本发明针对丙烯或乙烯,特别是丙烯以淤浆或气相聚合法特别是淤浆聚合法实施的本体液相聚合。另外一个实施方案包括丙烯或乙烯,特别是丙烯与一种或多种从4到20个碳原子,优选4-12个碳原子的 α -烯烃单体,例如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、癸烯-1,和环状烯烃如苯乙烯、环戊烯或降冰片烯的共聚单体的共聚反应。其它适宜的单体包括极性乙烯基、二烯属烃如二烯,例如1,3-丁二烯、1,4-己二烯、降冰片二烯或乙烯基降冰片烯,乙炔和乙醛单体。

在另一个实施方案中,乙烯或丙烯是与至少两种不同共聚单体聚合,形成三元共聚物等,优选的共聚单体是3到10个碳原子,更优选是3到8个碳原子的 α -烯烃和/或4到10个碳原子的二烯并用。

在气相聚合法中,典型的是采用连续循环方式,在循环式反应器的一部分,循环气流或称流化气流会被聚合热加热。在反应条件下,循环气流通常含有一种或多种单体,连续循环通过含有催化剂的流化床。该热量在循环的另一部分用反应器外部的冷却系统来撤出。循环气流从流化床引出并循环回反应器。聚合产物从反应器排出,同时加入新鲜单体来补充已聚合的单体。(例如参见美国专利 NO.4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,352,749、5,405,922和5,436,304,这些专利均全部并入本文作为参考。)

淤浆聚合法一般采用约5到500大气压或更大的压力,温度范围从-60℃到约280℃。在淤浆聚合法中,在加入乙烯和共聚单体以及通常随催化剂一起加入氢气的液态聚合介质中形成聚合物固体颗粒悬浮液。所用的液态聚合介质例如可以是烷烃或环烷烃。所用介质在聚合条件下应为液态,且相对惰性。液态介质的非限定性实例是己烷和异丁烷。

采用本发明方法制备的聚合物和共聚物可用来成型加工,例如像薄膜、片材和纤维的挤出和复合挤出以及吹塑、注塑、片状热成型和旋转模塑。薄膜包括通过复合挤出或层压工艺形成的单层或多层结构吹制薄膜或铸型薄膜。这种薄膜在接触食品和不接触食品的应用领域中适合用作伸缩膜、防滑膜、拉伸膜、定向膜、快餐包装、重负荷包装、杂货店用袋、烘制和冷冻食品包装、药品包装、工业衬料、隔膜等。纤维成型加工包括熔融纺丝、溶液纺丝和熔融喷吹纤维加工。这种纤维可用于纺织或无纺织物加工来制造过滤器、手巾织物、医用服装、地质研究用织物等。挤出制品

例如包括医用管、电线和电缆外层、地用隔膜和水池内衬。模塑制品包括单层或多层结构的瓶、罐、大型中空制品、硬食品容器和玩具等。

采用本发明方法制备的宽立规分布等规聚丙烯适用于无纺织物应用,其重均分子量范围优选在从约 50,000 至 5,000,000, 优选 100,000 至约 1,000,000, 更优选从约 150,000 至 900,000。优选这些聚合物的熔流速度(MFR)范围在从 20 分克/分钟至约 60 分克/分钟, 优选从约 25 分克/分钟至约 55 分克/分钟, 更优选从约 50 分克/分钟至 50 分克/分钟, 且最优选从约 30 分克/分钟至约 45 分克/分钟。优选这些聚合物的组成分布宽度指数(CDBI)范围在从约 25.0 到约 90.0, 更优选从约 30.0 至 85.0, 更优选从约 35.0 至 80.0, 且最优选从约 35.0 到 75.0。这些聚合物的可溶百分率小于约 20.0, 优选小于约 15, 更优选小于约 10, 且最优选小于约 10。这些聚合物的熔点范围优选从约 125 °C 至 200 °C, 更优选从约 130 °C 至 180 °C, 且最优选从约 130 °C 至 175 °C。

无纺织物

上述宽立规分布聚合物特别用来生产粘纺和熔融喷吹无纺纤维布。粘纺工艺是本专业熟知的。一般包括经喷丝头挤出纤维, 然后用高速空气拉伸并放到环形带上, 再用压延辊来加热网状物并使纤维彼此粘合。熔融喷吹工艺也是本专业熟知的, 更详细的信息参见 1994 年 12 月 8 日公开的 WO 94/28219, 此专利全部并入本文作为参考。

使用上述宽立规分布聚合物制备无纺纤维布时, 生产厂家可采用更高的线速度, 同时所生产的纤维比用传统聚合物制成的纤维更细且强度更高, 同时有更高的双折射。得到的纤维布比用传统聚合物制成的纤维布不仅强度更高, 且油和蜡含量更低, 过滤效率更高且更加柔软。较之用窄立规分布聚合物制成的纤维, 宽立规分布使纤维能够更有效和快速地被加热并彼此粘合。

实施例

MFR 采用 ASTM - 1238 条件 L 的方法测定。CDBI 和可溶百分率采用 Wild 等人在 J.Poly.Sci.Ed 第 20 卷 441 页(1982)中所述的升温洗脱分级(TREF)方法来测定。平均粒径(APS)是按 ASTM D 1921 - 87(方法 A)测定的聚合物分布平均尺寸。

催化剂制备

实施例 1

惰性 N_2 气氛下, 将 0.0517g 二甲基硅烷二基双(4,5,6,7-四氢茚基) $ZrCl_2$ (金属茂 A) 溶于 14.8g 甲苯。将 8.01g 预先在 200℃ 的 N_2 气流中脱水的 MS948 氧化硅(W. R. Grace 的 Davison 化学部 Baltimore, MD) (1.5 - 1.6cc/g 孔体积) 另外加入到一个烧杯中。搅拌 5 分钟后, 将金属茂溶液一次全部加入氧化硅中。液体浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为 130%。用刮勺搅拌 5 分钟后, 用旋转蒸发器干燥固体。接下的 2 小时中, 真空度自 25" 增至 29" Hg 柱高, 同时油温升至 35℃。最后, 得到 8.42 g 自由流动的固体。所有的固体都转移到烧杯中。另外将 36.01 g 30%(重量) 甲基铝氧烷的甲苯溶液 (Albemarle 公司, Baton Rouge, LA) 加入到 0.0686 g 二甲基硅烷二基双(2,2-二甲基茚基) 二氯化锆(金属茂 B) 中, 然后加入 9.78 g 甲苯, 形成前体组分。加入 MAO 时, 金属茂即刻溶解。该前体组分搅拌 5 分钟后, 一次全部加入上面得到的固体中。液态前体组分浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为约 160%。用刮勺搅拌 5 分钟后, 用旋转蒸发器干燥固体。接下的 4 小时中, 真空度自 25"、增至 29" 英寸 Hg 柱高, 同时油温自 25℃ 增至 35℃。干燥后, 获得 11.5 g 自由流动的固体。分析结果表明负载 8.94%(重量) Al 和 0.20%(重量) Zr, Al/Zr 的摩尔比为 152。

对比实施例 2

在惰性 N_2 气氛下, 将 3.5 g 30%(重量) 甲基铝氧烷的甲苯溶液加入到 0.042 g 二甲基硅烷二基双(4,5,6,7-四氢茚基) $ZrCl_2$ (金属茂 B) 中, 然后加入 4.0 g 甲苯, 形成前体组分。加入甲基铝氧烷时, 金属茂即刻溶解。另外将 4.0 g 预先在 600℃ 的 N_2 气流中脱水的 MS9488 氧化硅加入到一个烧杯中。前体组分搅拌 5 分钟后, 一次全部加入到氧化硅中。液态前体组分浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为 125%。用刮勺搅拌 5 分钟后, 固体按实施例 1 所述方法干燥。干燥后, 获得 5.06 g 自由流动的固体。分析结果表明负载 8.92%(重量) Al 和 0.15%(重量) Zr, Al/Zr 摩尔比为 203。

对比实施例 3

在惰性 N_2 气氛下, 将 3.5 g 30%(重量) 甲基铝氧烷的甲苯溶液加入到 0.05 g 二甲基硅烷二基双(2,2-二甲基茚基) $ZrCl_2$ (金属茂 A) 中, 然后加入 4.0 g 甲苯, 形成前体组分。加入甲基铝氧烷时, 金属茂即刻溶解。另外将 4.0 g 预先在 600℃ 的 N_2 、气流中脱水的 MS9488 氧化硅加入到一

个烧杯中。前体组分搅拌 5 分钟后，一次全部加入到氧化硅中。液态前体组分浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为 125%。用刮勺搅拌 5 分钟后，固体按实施例 1 所述方法干燥。干燥后，获得 5.0 g 自由流动的固体。分析结果表明负载 8.8%(重量)Al 和 0.19%(重量)Zr, Al/Zr 摩尔比为 158。

实施例 4

惰性 N_2 气氛下，将 0.0529g 二甲基硅烷二基双(4, 5, 6, 7-四氢茚基)ZrCl₂(金属茂 A)溶于 14.6g 甲苯。将 8.01g 预先在 600℃的 N_2 气流中脱水的 MS948 氧化硅另外加入到一个烧杯中。搅拌 5 分钟后，将金属茂溶液一次全部加入氧化硅中。液体浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为 130%。用刮勺搅拌 5 分钟后，按实施例 1 所述干燥固体。最后，得到 10.1 g 自由流动的固体。所有的固体都转移到烧杯中。另外将 36.12 g 30%(重量)甲基铝氧烷的甲苯溶液加入到 0.070 g 二甲基硅烷二基双(2, 2-二甲基茚基)二氯化锆(金属茂 B)中，然后加入 6.0 g 甲苯，形成前体组分。加入 MAO 时，金属茂即刻溶解。该前体组分搅拌 5 分钟后，一次全部加入上面得到的固体中。液态前体组分浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为约 160%。用刮勺搅拌 5 分钟后，按实施例 1 所述干燥固体。干燥后，获得 10.23 g 自由流动的固体。分析结果表明负载 9.03%(重量)Al 和 0.24%(重量)Zr, Al/Zr 的摩尔比为 128。

实施例 5

在惰性 N_2 气氛下，将 5.154 g 30%(重量)甲基铝氧烷的甲苯溶液加入到 0.0248 g 二甲基硅烷二基双(2, 2-二甲基茚基)ZrCl₂(金属茂 B)和 0.0224 g 二甲基硅烷二基双(4, 5, 6, 7-四氢茚基)ZrCl₂(金属茂 A)中，然后加入 2.28 g 甲苯，形成前体组分。加入甲基铝氧烷时，金属茂即刻溶解。另外将 4.0 g 预先在 600℃的 N_2 气流中脱水的 MS948 氧化硅加入到一个烧杯中。前体组分搅拌 5 分钟后，一次全部加入到氧化硅中。液态前体组分浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为 126%。用刮勺搅拌 5 分钟后，固体按实施例 1 所述方法干燥。干燥后，获得 5.412 g 自由流动的固体。分析结果表明负载 11.7%(重量)Al 和 0.19%(重量)Zr, Al/Zr 摩尔比为 210。

对比实施例 6

在惰性 N_2 气氛下，将 2.054 g 30%(重量)甲基铝氧烷的甲苯溶液加入

到 0.0518 二甲基硅烷二基双(4,5,6,7 - 四氢茛基 ZrCl_2 (金属茂 A)中, 然后加入 12.14 g 甲苯。将 8.015g 预先在 600 °C 的 N_2 气流中脱水的 MS948 氧化硅另外加入到一个烧杯中。搅拌 5 分钟后, 将金属茂溶液一次全部加入氧化硅中。液体浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为 125%。用刮勺搅拌 5 分钟后, 按实施例 1 所述干燥固体。所有的固体都转移到烧杯中。另外将 5.517 g 30%(重量)甲基铝氧烷的甲苯溶液加入到 0.068 g 二甲基硅烷二基双(2,2 - 二甲基茛基)二氯化锆(金属茂 B)中, 然后加入 6.18 g 甲苯, 形成前体组分。加入 MAO 时, 金属茂即刻溶解。该前体组分搅拌 5 分钟后, 一次全部加入上面得到的固体中。液态前体组分浸湿氧化硅而形成粘稠但可搅动的固体。氧化硅孔体积负载量为约 125%。用刮勺搅拌 5 分钟后, 按实施例 1 所述干燥固体。干燥后, 获得 10.57 g 自由流动的固体。分析结果表明负载 8.61%(重量)Al 和 0.19%(重量)Zr, Al/Zr 的摩尔比为 154。

催化聚合评价

2 升高压釜预先用 N_2 冲洗, 装入三乙基铝(0.25ml 1M 己烷溶液)和 100ml 丙烯, 将其加热到 70 °C。将 75mg 上面制备的自由流动固体试样悬浮于 2ml 己烷中, 并与 250ml 丙烯一起装入反应器开始反应。1 小时后, 冷却反应器, 放气, 用 N_2 吹扫 20 分钟, 然后打开反应器。聚丙烯转移至瓷盘, 使其在通风橱内干燥过夜。第二天, 在 75 °C 的烘箱内进一步干燥一小时, 称量最后的干燥聚合物。

聚合结果

表 I 汇总了在上述聚合条件下进行的催化剂试验。各个催化剂样品详见制备过程。对比实施例 2 的催化剂在氧化硅上负载金属茂 A+MAO, 有污釜现象, 所生产的聚合物为硬团块。污釜现象和差的形态是由于在反应器温度下, 聚合物在丙烯液体中部分软化和/或部分溶解而造成的。这一结果归因于所形成的聚合物立构规整性不合适。

对比实施例 3 的催化剂在氧化硅上负载金属茂 B+MAO, 所生产的聚合物颗粒自由流动没有污釜现象。无污釜和好的形态归因于所形成的高等规聚合物。

实施例 1 的催化剂是通过将 200 °C 下脱水的氧化硅与金属茂 A 接触, 然后干燥。再与金属茂 B+MAO 接触来制的, 该催化剂具有高活性且生产出自由流动的聚合物颗粒, 无污釜现象。聚合物颗粒的平均粒径小表明不存在

聚结的粒子。更长时间的聚合试验显示在延长的时间内，催化剂仍保持高活性，在粒径、形态或反应釜洁净度等方面并未变差。

实施例 4 的催化剂类似于实施例 1，不同处是用 600℃ 脱水的氧化硅与金属茂 A 接触。观察到好的活性、好的形态且无污釜现象。

对比实施例 6 的催化剂是通过将氧化硅与金属茂 A 和部分 MAO 接触，然后干燥，再与金属茂 B 和余留的 MAO 接触来制备的。该催化剂显示了高活性且无污釜现象，但聚合物的平均粒径因一些聚合物颗粒聚结而较大。

实施例 5 的催化剂是通过将氧化硅与含金属茂 A、金属茂 B 和 MAO 三者的甲苯溶液接触来制备的。该催化剂显示了高活性且无污釜现象，但因一些聚合物颗粒聚结而使聚合物平均粒径较大。这一结果表明通过混入金属茂 B 聚合物来减弱金属茂 A 聚合物结块现象的方法不能控制聚合物的聚结。

1 和 4 的聚合结果表明，当生产较低立规度的金属茂 A 固定到氧化硅时，能控制污釜现象和/或聚合物聚结。这种能力取决于金属茂 A 与氧化硅表面间的相互作用大小。

聚合物性能结果

聚合物性能和数据示于表 II。对比实施例 2 和 3 聚合物的较高和较低熔点是聚合物立构规整度不同的直接结果(金属茂 A 的较低，金属茂 B 的较高)。与此类似，较宽和较窄的熔融范围是立构规整度和分子量不同的结果(如 MFR 所示)。聚合物进一步用升温洗脱分级色谱法来表征。CDBI 是聚合物组成分布的测量方法，该数值越高，则聚合物链越彼此类似。可溶百分率是测量聚合物两个性能，当低分子量材料和低立规度分子的量增加时，则可溶百分率也就越高。由金属茂 A 生产的聚合物具有较宽的组成分布和较高的可溶百分率。

混合型金属茂聚合物的宽立规分布从它们的宽熔点范围和多个熔点能很明显看出。由较低的 CDBI 值可证实组成分布较金属茂 B 聚合物宽。可溶百分率较金属茂 A 聚合物要低。注意到催化剂试样 1 和 4 生产出低可溶性、宽立构规整度、自由流动的、无聚结的聚合物。

表 1

催化剂试样	制备步骤 ^(a)	产量 ^(b)	污釜	聚合物 ^(c) APS(μ)	聚合物形态
对比 2	(A+MAO)	630	有	-	大团块
对比 3	(B+MAO)	3150	无	950	自由流动颗粒
1	(A) + (B+MAO) ^(d)	1040	无	801	自由流动颗粒
1	(A) + (B+MAO) ^(d)	2460 ^(e)	无	1006	自由流动颗粒
4	(A) + (B+MAO)	900	无	-	自由流动颗粒
对比 6	(A+MAO) + (B+MAO)	1485	无	1985	部分聚结成块
5	(A+B+MAO)	990	无	1900	部分聚结成块

(a) A=二甲基硅烷二基双 (4, 5, 6, 7-四氢茚基) 二氯化锆

B=二甲基硅烷二基双 (2, 2-二甲基茚基) 二氯化锆

C=甲基铝氧烷 (MAO)

(b) 1 小时聚合实验，聚合物克数/克催化剂·小时，除非另有注明。

(c) 参见有关实验部分

(d) 负载于 200℃ 脱水的二氧化硅

(e) 2 小时聚合实验

聚合物克数/克催化剂·小时

表 2

催化剂 试样	MFR	熔点 ^(a)	熔融宽度 (b)		TREF	
			1/4 高	1/2 高	CDBI ^(c)	可溶物 % ^(d)
对比 2	>1000	134.6	10	22	81.4	9.6
对比 3	25	147.5	10	4	91.3	2.4
1	19.7	134.0 146.6	21	7.7	88.0	3.5
4	19.1	135.0 148.8	19	7.3	—	—
5	24.0	132.2 144.3	22	9.6	80.8	5.4
对比 6	39.8	132.2 145.8	23	11.5	76.3	5.3

(a) DSC 第二熔点

(b) DSC 第二熔点

(c) 来自升温洗脱分级色谱，已对照 ¹³CNMR 进行校正。

(d) 同 (c)

虽然已通过参考具体实施方案对本发明作了描述和说明，但本专业普通技术人员应该理解到还有许多本文未例举的变化适用于本发明。为此，只应参考权利要求书来确定本发明的真正范围。

尽管按照美国专利惯例，各权利要求具有单独的内容，但任项权利要求中的每个特点都可与其它权利要求或主要权利要求的每个特点合并。