



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101080424 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200480044614. 4

(22) 申请日 2004. 11. 04

(85) PCT申请进入国家阶段日
2007. 06. 14

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2004/036650 2004. 11. 04

(87) PCT申请的公布数据
W02006/052232 EN 2006. 05. 18

(73) 专利权人 切弗朗菲利浦化学公司
地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 M·P·麦克丹尼尔 E·A·贝纳姆
M·D·詹森 K·S·科林斯
J·L·马丁 G·R·霍利

(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 路小龙

(51) Int. Cl.
C08F 10/02 (2006. 01)
C08F 4/02 (2006. 01)
C08F 4/642 (2006. 01)
C08F 4/69 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1302820 A, 2001. 07. 11, 权利要求
1-4, 7、实施例 3、说明书第 3 页第 1-6 行、第 5 页
第 14 行 - 第 12 页第 25 行、第 15 页第 9-25 行。
CN 1304800 A, 2001. 07. 25, 权利要求 1, 7.
EP 0763550 A1, 1997. 03. 19, 权利要求书, 表
1.

审查员 叶楠

权利要求书 6 页 说明书 28 页 附图 1 页

(54) 发明名称

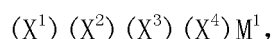
用于生产双峰树脂的有机铬 / 茂金属组合催
化剂

(57) 摘要

本发明涉及烯烃聚合催化剂组合物以及烯烃
聚合和共聚合方法的领域, 包括利用载体上的催
化剂组合物的聚合方法。在一方面, 本发明包括催
化剂, 该催化剂包含至少一种茂金属化合物、至少
一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧
化物和至少一种有机铝化合物的接触产物。

1. 催化剂组合物,其包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种煅烧的化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物,其中:

a) 所述茂金属化合物具有下式:



其中 M^1 是钛、锆或铪;

其中 (X^1) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基或取代的芴基;

其中在 (X^1) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、有机金属基团、磷基团、氮基团、硼基团、锆基团、或氢;

其中在 (X^1) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基;

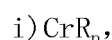
其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为卤化物基团、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团;

其中 (X^2) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、卤化物基团、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团;

其中在 (X^2) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、有机金属基团、磷基团、氮基团、硼基团、锆基团、或氢;和

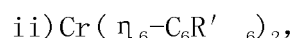
其中在 (X^2) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基;

b) 所述有机铬化合物是具有下式的化合物:



其中 R 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基;和

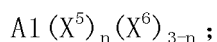
其中 n 是从 2 至 4 的整数,包括 2 和 4;或



其中 R' 独立为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基;和

c) 所述化学处理的固体氧化物包括用至少一种吸电子阴离子源化合物处理的固体氧化物。

2. 权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述有机铝化合物具有下式:



其中 (X^5) 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基; (X^6) 是具有 1 至 20 个碳原子的醇盐基团或芳族氧化物基团,卤化物基团或氢化物基团;和 n 是 1 至 3 的数,1 和 3 也包括在内。

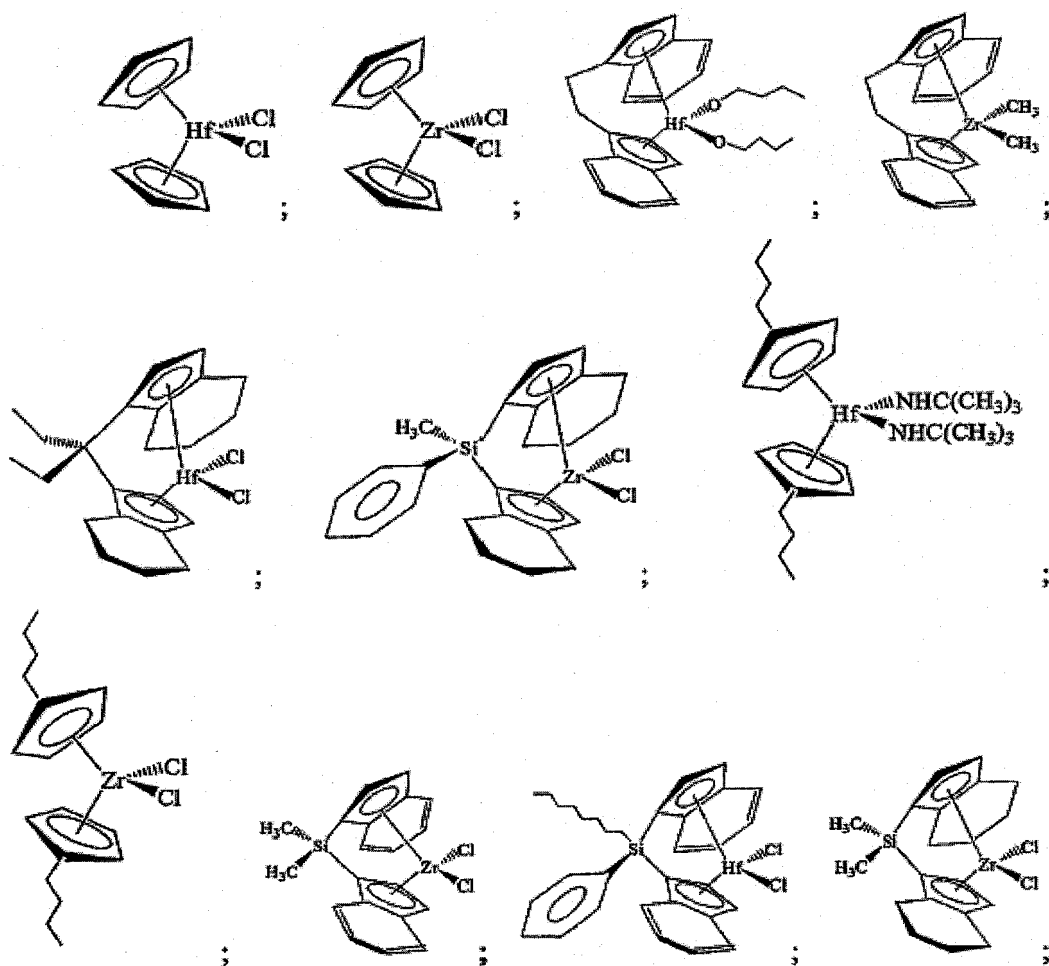
3. 权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述固体氧化物是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的任何混合氧化物或者它们的任何混合物;和

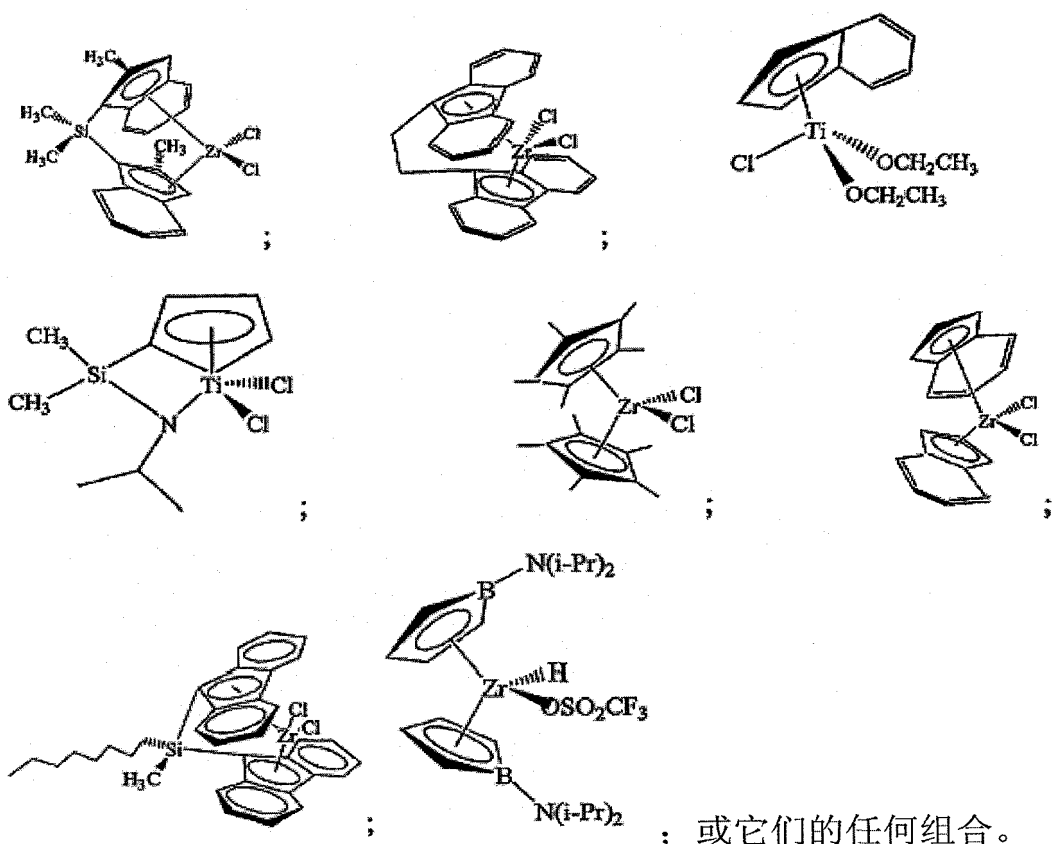
所述至少一种吸电子阴离子源化合物是氟化物、氯化物、溴化物、磷酸盐、三氟甲磺酸盐、硫酸氢盐、硫酸盐、它们的任何盐、它们的任何酸或它们的任何组合。

4. 权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中所述至少一种茂金属化合物是:

二(环戊二烯基)二氯化锆; 1,2-乙二基二(η^5 -1-茚基)二-正丁氧基锆; 1,2-乙二基二(η^5 -1-茚基)二甲基锆; 3,3-戊二基二((η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆; 甲基苯基甲硅烷基二(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆; 二(正丁基环戊二烯基)二(二-叔丁酰氨基)锆; 二(正丁基环戊二烯基)二氯化锆; 二甲基甲硅烷基二(1-茚基)二氯化锆; 辛基苯基甲硅烷基二(1-茚基)二氯化锆; 二甲基甲硅烷基二(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆; 二甲基甲硅烷基二(2-甲基-1-茚基)二氯化锆; 1,2-乙二基二(9-茚基)二氯化锆; 茚基二乙氧基氯化钛(IV); (异丙基酰氨基二甲基甲硅烷基)环戊二烯基二氯化钛; 二(五甲基环戊二烯基)二氯化锆; 二(茚基)二氯化锆; 二(茚基)二氯化锆; 甲基辛基甲硅烷基二(9-茚基)二氯化锆; 二[1-(N,N-二异丙氨基)硼苯]三氟甲磺酸氢锆; 或它们的任何组合。

5. 权利要求 1 所述的催化剂组合物, 其中所述至少一种茂金属化合物是:





；或它们的任何组合。

6. 权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述至少一种有机铬化合物是:

二苯铬(0);二枯烯铬(0);二(莱铬)(0);二环戊二烯基铬(二茂铬);二(甲基环戊二烯基)铬(II);二(1,3-二(三甲代甲硅烷基)烯丙基)铬(II);二(三甲代甲硅烷基甲基)铬(II);二(2,5-二甲基戊二烯基)铬(II);((四甲基环戊二烯基)(叔丁氨基)二甲基甲硅烷基)(三甲代甲硅烷基甲基)铬(II);二烯丙基铬(II);(五甲基环戊二烯基)二(苄基)铬(II)吡啶加合物;三烯丙基铬(III);三(二(三甲代甲硅烷基)甲基)铬(III);(五甲基环戊二烯基)二(三甲代甲硅烷基甲基)铬(III);四烯丙基铬(IV);四甲基铬(IV);四(苄基)铬(IV);四新戊基铬(IV);四(三甲代甲硅烷基甲基)铬(IV);四(异丙基)铬(IV);四(2-苄基-2-甲基丙基)铬(IV);或它们的任何组合。

7. 权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述至少一种有机铬化合物是:

$\text{Cr}(\text{叔丁基})_4$; $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{CPh}_3)_4$; $\text{Cr}(\text{MeC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$; $\text{Cr}(\eta^6\text{-萘})_2$; 它们的位置异构体;它们的立体异构体;或它们的任何组合。

8. 权利要求1所述的催化剂组合物,其中:

a) 所述至少一种茂金属化合物是二(正丁基环戊二烯基)二氯化锆;二(茚基)二氯化锆;二甲基甲硅烷基二(1-茚基)二氯化锆或甲基辛基甲硅烷基二(9-茚基)二氯化锆;

b) 所述至少一种有机铬化合物是二枯烯铬(0);二苯铬(0);或二茂铬;

c) 所述至少一种化学处理的固体氧化物是氟化二氧化硅-氧化铝或氟化铝磷酸盐;和

d) 所述至少一种有机铝化合物是三乙基铝或三异丁基铝。

9. 权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述至少一种化学处理的固体氧化物是氟

化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆或它们的任何组合。

10. 权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述至少一种化学处理的固体氧化物进一步包括金属或金属离子,其为锌、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼或其任何组合。

11. 权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述至少一种吸电子阴离子源化合物是吸电子阴离子的盐、吸电子阴离子的酸、两种或多种吸电子阴离子的盐的组合、两种或多种吸电子阴离子的酸的组合或它们的任何组合。

12. 权利要求 11 所述的催化剂组合物,其中所述吸电子阴离子是氟根、氯根、溴根、磷酸根、三氟甲磺酸根、硫酸氢根、硫酸根或它们的任何组合。

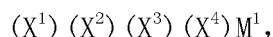
13. 权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述至少一种有机铝化合物与所述至少一种化学处理固体氧化物的重量比为 1 : 10 至 100 : 1。

14. 权利要求 1 所述的催化剂组合物,其中所述有机铝化合物是三甲基铝、三乙基铝、、三正丙基铝;二乙基乙醇铝、三正丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝或它们的任何组合。

15. 权利要求 1 所述的催化剂组合物,还包括任选的助催化剂,其为至少一种铝氧烷、至少一种有机锌化合物、至少一种有机硼化合物、至少一种电离化离子化合物或它们的任何组合。

16. 制备催化剂组合物的方法,包括使至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种煅烧的化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物相接触,其中:

a) 所述茂金属化合物具有下式:



其中 M^1 是钛、锆或铪;

其中 (X^1) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基或取代的芴基;

其中在 (X^1) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、有机金属基团、磷基团、氮基团、硼基团、锆基团、或氢;

其中在 (X^1) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基;

其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为卤化物基团、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团;

其中 (X^2) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、卤化物基团、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团;

其中在 (X^2) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、甲硅烷基基

团、烷基卤基团、有机金属基团、磷基团、氮基团、硼基团、锆基团、或氢；和

其中在 (X²) 上的至少一个取代基可以是连接 (X¹) 和 (X²) 的桥连基；

b) 所述有机铬化合物是具有下式的化合物：

i) CrR_n,

其中 R 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基；和

其中 n 是从 2 至 4 的整数, 包括 2 和 4；或

ii) Cr(η₆-C₆R'₆)₂,

其中 R' 独立为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基；和

c) 所述化学处理的固体氧化物包括用至少一种吸电子阴离子源化合物处理的固体氧化物。

17. 一种聚合烯烃的方法, 包括使至少一种类型的烯烃单体与催化剂组合物在聚合条件下接触,

其中所述催化剂组合物包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种煅烧的化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物, 其中：

a) 所述茂金属化合物具有下式：

(X¹) (X²) (X³) (X⁴) M¹,

其中 M¹ 是钛、锆或钪；

其中 (X¹) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基或取代的芴基；

其中在 (X¹) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、有机金属基团、磷基团、氮基团、硼基团、锆基团、或氢；

其中在 (X¹) 上的至少一个取代基可以是连接 (X¹) 和 (X²) 的桥连基；

其中 (X³) 和 (X⁴) 独立为卤化物基团、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；

其中 (X²) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、卤化物基团、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；

其中在 (X²) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、有机金属基团、磷基团、氮基团、硼基团、锆基团、或氢；和

其中在 (X²) 上的至少一个取代基可以是连接 (X¹) 和 (X²) 的桥连基；

b) 所述有机铬化合物是具有下式的化合物：

i) CrR_n,

其中 R 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基；和

其中 n 是从 2 至 4 的整数, 包括 2 和 4；或

ii) Cr(η₆-C₆R'₆)₂,

其中 R' 独立为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基 ;和

c) 所述化学处理的固体氧化物包括用至少一种吸电子阴离子源化合物处理的固体氧化物。

18. 权利要求 17 的方法,其中所述催化剂组合物与乙烯和至少一种其它烯烃接触,所述至少一种其它烯烃是 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- 庚烯或 3- 庚烯。

19. 权利要求 17 所述的方法,其中所述催化剂组合物与乙烯和 1- 己烯接触。

20. 权利要求 17 所述的方法,其中所述催化剂组合物与乙烯接触。

用于生产双峰树脂的有机铬 / 茂金属组合催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及有机金属组合物、烯烃聚合催化剂组合物、利用催化剂组合物的烯烃聚合和共聚方法以及聚烯烃的领域。背景技术

[0002] 对开发将提供增强的催化活性和适合特定最终用途的高分子材料的新型烯烃聚合催化剂、催化剂活化方法以及制备和使用催化剂的方法存在不断的研究。包括乙烯在内的单-1- 烯烃 (α - 烯烃) 可以用使用钛、锆、钒、铬或其它金属的催化剂组合物聚合, 这些金属浸渍在各种载体物质上, 聚合通常是在助催化剂存在下进行。这些催化剂组合物可以用于乙烯的均聚反应以及乙烯与共聚单体如丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或其它高级 α - 烯烃的共聚合反应。

[0003] 包含茂金属化合物的催化剂体系在调适聚合物性质上已经展示希望。包含有机铬化合物的催化剂体系也可以用于改变聚合物性质。因此, 利用茂金属和有机铬催化剂的方法在生产过程中将对聚合物性质提供非凡的控制。然而, 不存在能够活化该两种催化剂类型的单一载体。因而, 对开发能提供具有一组特定期望性质的常规制备聚合物的催化剂仍具有巨大的挑战。发明内容

[0004] 本发明包括催化剂组合物、催化剂组合物制备方法、烯烃聚合方法以及乙烯聚合物和共聚物。在研究烯烃聚合催化剂的过程中, 发现: 包含茂金属和有机铬化合物的催化剂体系提供了具有很宽分子量分布的聚烯烃。

[0005] 在一方面, 本发明包括催化剂组合物, 其包括茂金属化合物、有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物。在本方面, 本发明包括物质组合物、聚合烯烃的催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用催化剂组合物的方法、新型乙烯聚合物和共聚物、以及类似物, 在各情况中, 包括茂金属化合物、有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物。

[0006] 按照本发明的催化剂组合物包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物, 其中: a) 所述茂金属化合物具有下式: $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, 其中 M^1 是钛、锆或钍; 其中 (X^1) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基或取代的芴基; 其中在 (X^1) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅基团、硼基团、锆基团、或氢; 其中在 (X^1) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基; 其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团 (phosphido group)、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧 (aryloxide) 基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团; 其中 (X^2) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺

基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中在 (X^2) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、磷桥基团、硼基团、锆基团、或氢；和其中在 (X^2) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基；b) 所述有机铬是具有下式的化合物：i) CrR_n ，其中 R 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基；和其中 n 是从 2 至 4 的整数，包括 2 和 4；或 ii) $Cr(\eta_6-C_6R'_6)_2$ ，其中 R' 独立为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基；和 c) 所述化学处理的固体氧化物包括用至少一种吸电子阴离子源化合物处理的固体氧化物。

[0007] 用在本发明中的有机铝化合物具有下式： $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ ；其中 (X^5) 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基； (X^6) 是具有 1 至约 20 个碳原子的醇盐或芳族氧化物、卤化物或氢化物；和 n 是 1 至 3 的数，1 和 3 也包括在内。

[0008] 按照本发明的化学处理的固体氧化物包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物。所述固体氧化物包括但不限于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的任何混合氧化物或者它们的任何混合物。所述吸电子阴离子包括但不限于氟化物、氯化物、溴化物、磷酸盐、三氟甲磺酸盐、硫酸氢盐、硫酸盐、氟磷酸盐、氟硫酸盐、或其任何组合。

[0009] 在本发明的另一方面，化学处理的固体氧化物可以选自氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆或它们的任何组合。进一步，所述化学处理的固体氧化物可以包括选自锌、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼、或其任何组合的金属或金属离子。

[0010] 在本发明的又一方面，固体氧化物可以包括以高表面积为特征的任何氧化物，而吸电子阴离子可以包括任何这样的阴离子，与未经至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物相比，该阴离子增加所述固体氧化物的酸性。

[0011] 在本发明的另一方面，提供了催化剂组合物，其包括茂金属化合物、有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物，并且进一步包括任选的助催化剂。尽管不期望束缚于理论，据认为，助催化剂起着作为清除剂以便从催化剂组合物中除去痕量的水和氧的作用，以及其它作用。几种不同的助催化剂可以用在该催化剂组合物中，包括但不限于有机铝化合物、铝氧烷 (aluminoxanes)、有机锌化合物、有机硼化合物、电离化离子化合物、粘土物质或它们的任何组合。因此，附加的有机铝化合物是任选的助催化剂，并且可以与所述催化剂组合物中的至少一种有机铝化合物相同或不同。

[0012] 在本发明的又一方面，提供了制备催化剂组合物的方法，包括：使至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物接触。仍在本发明的另一方面，提供了聚合烯烃的方法，包括使至少一种烯烃单体与催化剂组合物在聚合条件下接触。所述催化剂组合物包括茂金属化合物、有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物。

[0013] 按照本发明，所述至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物如下：

[0014] 所述茂金属化合物具有下式： $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ ，其中 M^1 是钛、锆或钪；其中 (X^1) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代环戊二烯基、取代茚基或取代芴基；其中在 (X^1) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅基团、硼基团、锆基团、或氢；其中在 (X^1) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基；其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧 (alkyloxy) 基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧 (aryloxy) 基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中 (X^2) 为环戊二烯基、茚基、芴基、取代环戊二烯基、取代茚基、取代芴基、卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中在 (X^2) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、磷桥基团、硼基团、锆基团、或氢；和其中在 (X^2) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基。

[0015] 所述有机铬化合物是具有下式的化合物： $i) CrR_n$ ，其中 R 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基；和其中 n 是从 2 至 4 的整数，包括 2 和 4；或 $ii) Cr(\eta_6-C_6R'_6)_2$ ，其中 R' 独立为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基。

[0016] 所述化学处理的固体氧化物包括用吸电子阴离子源化合物处理的固体氧化物。

[0017] 所述有机铝化合物具有下式： $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ ；其中 (X^5) 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基； (X^6) 选自具有 1 至约 20 个碳原子的醇盐或芳族氧化物 (aryloxy)、卤化物或氢化物；和 n 是 1 至 3 的数，1 和 3 也包括在内。

[0018] 本发明也包括在开始聚合反应之前，预接触一些或所有的催化剂组分以及任选地用烯烃化合物预处理一些或所有这些组分。

[0019] 本发明还包括聚合烯烃的方法，包括使至少一种烯烃单体与催化剂组合物在聚合条件下接触以产生聚合物。

[0020] 本发明也包括制品，所述制品包含用本发明的催化剂组合物生产的聚合物。

[0021] 阅读公开特征的如下详细描述之后，本发明的这些和其它特征、方面、实施方式和优势将变得显而易见。附图简述

[0022] 图 1 表示使用二（正丁基环戊二烯基）二氯化锆催化剂、二枯烯铬催化剂及二（正丁基环戊二烯基）二氯化锆 / 二枯烯铬催化剂组合物得到的聚烯烃多分散性比较。

[0023] 图 2 表示使用二（正丁基环戊二烯基）二氯化锆催化剂、二茂铬催化剂及二（正丁基环戊二烯基）二氯化锆催化剂 / 二茂铬催化剂组合物得到的聚烯烃多分散性比较。发明详述

[0024] 本发明提供新型催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用所述催化剂组合物聚合烯烃的方法、以及聚烯烃。一方面，本发明包括茂金属 - 有机铬催化剂体系，其提供以很宽分子量分布为特征的聚烯烃。所述催化剂组合物包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产

物。此外,本发明包括物质组合物、用于聚合烯烃的催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用催化剂组合物的方法、新型聚合物和共聚物乙烯以及类似物。定义

[0025] 为了更清楚地定义在此所用的术语,提供了下面的定义。当在本文中被引入作为参考的任何文件所提供的定义或用法与此处所提供的定义或用法相冲突时,遵循此处所提供的定义或用法。

[0026] 术语“聚合物 (polymer)”在此被用于指含有乙烯的均聚物和 / 或乙烯与其它烯烃共聚单体的共聚物。因此,术语“乙烯的聚合物 (a polymer of ethylene)”在此用于指乙烯和烯烃共聚单体的均聚物和共聚物。聚合物在此也用于指在此所公开的任何其它可聚合单体的均聚物和共聚物。

[0027] 术语“助催化剂 (cocatalyst)”在此一般用于指可以组成催化剂组合物的一种组分的有机铝化合物,但是也指催化剂组合物的任选组分,包括但不限于铝氧烷 (aluminoxanes)、有机硼化合物、有机锌化合物或电离化离子化合物,如在此所公开。可以使用术语助催化剂,而不管化合物的真正功能或化合物可以起作用的任何化学机理。在一方面,术语助催化剂用于区分催化剂组合物的该组分与茂金属和有机铬化合物。

[0028] 术语“预接触 (precontacted)”混合物在此被用于描述接触第一段时间的催化剂组分的第一混合物,该接触在所述第一混合物被用于形成接触第二段时间的催化剂组分的“后接触”混合物或第二混合物之前进行。一般地,预接触混合物描述了茂金属化合物、有机铬化合物和化学处理的固体氧化物的混合物,然后该混合物与有机铝化合物和烯烃单体接触。因此,“预接触”描述了被用于相互接触的组分,但是该接触是在与第二、后接触混合物中的组分接触之前进行的。因此,本发明有时可以区分用于制备预接触混合物的组分和该混合物已被制备后的该组分。例如,根据本说明书,一旦预接触的有机铝化合物与茂金属和烯烃单体接触,它可能反应而形成与被用于制备预接触混合物的不同有机铝化合物不同的至少一种化合物、组合物 (formulation) 或结构。在这种情况下,预接触有机铝化合物或组分被描述为包括用于制备预接触混合物的有机铝化合物。

[0029] 同样,术语“后接触 (postcontacted)”混合物在此被用于描述催化剂组分的第二混合物,所述催化剂组分被接触第二段时间期间,并且,其组成之一是被接触第一段时间期间的催化剂组分的“预接触”混合物或第一混合物。一般地,术语“后接触 (postcontacted)”混合物在此被用于描述茂金属化合物、有机铬化合物、烯烃单体、有机铝化合物和化学处理的固体氧化物的混合物,其是通过使部分这些组分的预接触混合物与被加入来组成后接触混合物的任何另外的组分接触而形成的。一般而言,被加入而组成后接触混合物的另外的组分是化学处理的固体氧化物,并且任选地可以包括有机铝化合物,其与被用于制备预接触混合物的有机铝化合物相同或者不同,如在此所述。因此,本发明有时也可以区分被用于制备后接触混合物的组分与混合物已经被制备之后的该组分。

[0030] 术语茂金属描述了分子中包含两个 η^5 -环二烯基型配体的化合物。因此,本发明的茂金属是二 (η^5 -环二烯基型配体) 化合物,其中 η^5 -环二烯基部分包括环戊二烯基配体、茚基配体、茱基配体及类似物,包括这些中的任何一个的部分饱和或取代衍生物或类似物。在这些配体上的可能的取代基包括氢,因此,表述“它们的取代衍生物 (substituted derivatives thereof)”在本发明中包括部分饱和的配体,例如四氢茚基、四氢茱基、八氢茱基、部分饱和的茚基、部分饱和的茱基、取代的部分饱和的茚基、取代的部分饱和的

苄基及类似物。在一些上下文中,茂金属被简单地称为“催化剂”,如同术语“助催化剂(cocatalyst)”在此被用于指有机铝化合物。

[0031] 术语“催化剂组合物(catalyst composition)”、“催化剂混合物(catalyst mixture)”及类似术语不取决于混合物组分反应的实际产物、活性催化部位的性质或者在组合这些组分之后铝助催化剂、茂金属化合物、有机铬化合物、用于制备预接触混合物的任何烯烃单体、或者化学处理的固体氧化物的历程。因此,术语催化剂组合物、催化剂混合物及类似术语可以包括多相组合物(heterogeneous compositions)和均相组合物(homogenous compositions)。

[0032] 术语“烃基(hydrocarbyl)”在此被用于指烃自由基,其包括但不限于芳基、烷基、环烷基、链烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基(aralkenyl)、芳炔基(aralkynyl)及类似物,并且包括其所有取代的、未取代的、支化的、线型的、杂原子取代的衍生物。

[0033] 术语“化学处理的固体氧化物”、“固体氧化物活化剂-载体”、“酸性活化剂-载体”、“活化剂-载体”、“处理的固体氧化物化合物”、或仅仅是“活化剂”及类似物在此被用于表示相对高孔隙率的固体无机氧化物,其表现路易斯酸性或布朗斯台德酸性性质,并且其已经用吸电子组分一般为阴离子处理,且其被煅烧。吸电子组分一般为吸电子阴离子源化合物。因此,化学处理的固体氧化物化合物包括至少一种固体氧化物化合物与至少一种吸电子阴离子源化合物的煅烧接触产物。一般地,化学处理的固体氧化物包括至少一种电离化、酸性固体氧化物化合物。术语载体或活化剂-载体不被用于暗示这些组分是惰性的,并且该组分不应当被认为是催化剂组合物的惰性组分。

[0034] 除非另有规定,或者除非上下文另外要求,在此使用的一些缩写包括但不限于:Ind,茚基;Flu,苄基;Cp,环戊二烯基;C2,乙烯;C6,1-己烯;iC4,异丁烷;FSA,氟化二氧化硅-氧化铝;CTSO,化学处理的固体氧化物。

[0035] 短语“至少一种(at least one)”在此用于表示一个或多个单独组分可以任何组合来使用。例如,所述催化剂组合物被描述为包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物。因此,该催化剂组合物可以包括一种茂金属化合物、一种有机铬化合物、一种化学处理的固体氧化物和一种有机铝化合物。可选地,所述催化剂组合物可以包括一种以上的茂金属化合物、一种以上的有机铬化合物、一种以上的化学处理的固体氧化物和一种以上的有机铝化合物。同样,一种组分可以结合一种以上的任一其它组分。例如,所述催化剂组合物可以包括一种以上的茂金属化合物、一种有机铬化合物、一种化学处理的固体氧化物和一种以上的有机铝化合物。催化剂组合物和组分

[0036] 本发明提供催化剂组合物,包括茂金属化合物、有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物。在另一方面,例如,在聚合过程中同时使用茂金属化合物和有机铬化合物,从而产生具有独特性质的聚乙烯树脂。

[0037] 本发明的催化剂组合物包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物。

[0038] 所述茂金属化合物具有下式: $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$,其中 M^1 是钛、锆或钪;其中 (X^1) 为环戊二烯基、茚基、苄基、取代环戊二烯基、取代茚基或取代苄基;其中在 (X^1) 上的取代基

为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅基团、硼基团、锆基团、或氢；其中在 (X^1) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基；其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中 (X^2) 为环戊二烯基、茛基、茛基、取代环戊二烯基、取代茛基、取代茛基、卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中在 (X^2) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、磷桥基团、硼基团、锆基团、或氢；和其中在 (X^2) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基。用在本发明中的有机铬化合物具有下式：i) CrR_n ，其中 R 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基；和其中 n 是从 2 至 4 的整数，包括 2 和 4；或 ii) $Cr(\eta_6-C_6R'_6)_2$ ，其中 R' 独立为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基。

[0039] 按照本发明的化学处理的固体氧化物包括用吸电子阴离子源化合物处理的固体氧化物。

[0040] 本发明进一步包括催化剂组合物，其包含茂金属和有机铬化合物的各种组合，包括但不限于，至少一种茂金属化合物结合有机铬化合物、茂金属化合物结合至少一种有机铬化合物、至少一种茂金属化合物结合至少一种有机铬化合物以及一种以上的茂金属化合物的任一组合和一种以上的有机铬化合物的任一组合。

[0041] 用在本发明中的有机铝化合物具有下式： $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ ；其中 (X^5) 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基； (X^6) 选自 1 至约 20 个碳原子的醇盐或芳族氧化物、卤化物或氢化物；和 n 是 1 至 3 的数，1 和 3 也包括在内。

[0042] 如上所述，化学处理的固体氧化物包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物。在本发明中使用的固体氧化物包括但不限于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的任何混合氧化物或者它们的任何混合物。所述吸电子阴离子包括但不限于氟化物、氯化物、溴化物、磷酸盐、三氟甲磺酸盐、硫酸氢盐、硫酸盐或其任何组合。茂金属化合物

[0043] 在本发明中使用的茂金属化合物可以具有下面的通式： $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ ，其中 M^1 是钛、锆或钪；其中 (X^1) 为环戊二烯基、茛基、茛基、取代环戊二烯基、取代茛基或取代茛基；其中在 (X^1) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅基团、硼基团、锆基团、或氢；其中在 (X^1) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基；其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中 (X^2) 为环戊二烯基、茛

基、苄基、取代环戊二烯基、取代茛基、取代苄基、卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中在 (X^2) 上的取代基为脂族基、环状基团、脂族和环状基团的组合、甲硅烷基基团、烷基卤基团、卤化物、有机金属基团、磷基团、氮基团、磷桥基团、硼基团、锆基团、或氢；和其中在 (X^2) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基。在本发明的另一方面，茂金属化合物可以具有下面通式： $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ ，其中 M^1 是 Ti、Zr 或 Hf；其中 (X^1) 为环戊二烯基、茛基、苄基、取代环戊二烯基、取代茛基或取代苄基；其中 (X^2) 为环戊二烯基、取代环戊二烯基、茛基、取代茛基、苄基、取代苄基、卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为卤化物、脂族基、取代脂族基、环状基团、取代环状基团、脂族基和环状基团的组合、取代脂族基和环状基团的组合、脂族基和取代环状基团的组合、取代脂族基和取代环状基团的组合、酰胺基、取代酰胺基、磷桥基团、取代磷桥基团、烷基化氧基团、取代烷基化氧基团、芳基化氧基团、取代芳基化氧基团、有机金属基团或取代有机金属基团；其中在 (X^1) 、 (X^2) 、 (X^3) 或 (X^4) 上的任何取代基独立选自烷基、脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团或它们的取代衍生物，这些具有 1 至约 20 个碳原子；卤化物；或氢；只要这些基团不会终止催化剂组合物的活性。此外，本说明书可以包括这些部分的取代的、未取代的、支化的、线型的或杂原子取代的类似物。

[0044] 此外，取代基可以以一个以上这些种类为特征，如苄基。如上所述，氢可以被用作取代基。因此，取代茛基和取代苄基的概念包括部分饱和的茛基和苄基，其包括但不限于四氢茛基、四氢苄基和八氢苄基。

[0045] 在 (X^1) 或 (X^2) 上的至少一个取代基可以是连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基。合适的桥连基包括但不限于脂族基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、磷基团、氮基团、有机金属基团、硅基团、磷桥基团、硼基团和锆基团。

[0046] 脂族基的例子包括但不限于烷基、环烷基、链烯基、环烯基、炔基、链二烯基、环状基团及类似物，以及包括它们的所有取代的、未取代的、支化的和线型的类似物或衍生物，在每一种情况下，它们具有 1 至约 20 个碳原子。因此，脂族基包括但不限于烷基，例如烷属烃和链烯基。例如，如此处所用，脂族基包括甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、2-乙基己基、戊烯基、丁烯基及类似物。

[0047] 在每一种情况下，芳基的例子包括但不限于苯基、萘基、蒽基 (anthacenyl) 及类似物，包括它们的取代衍生物，在每一种情况下，其具有 6 至约 25 个碳。芳香化合物的取代衍生物包括但不限于甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基 (mesityl) 及类似物，包括它们的任何杂原子取代的衍生物。

[0048] 在每一种情况下,环状基团的例子包括但不限于环烷、环烯、环炔(cycloacetylenes)、芳烃如苯基、双环基团及类似物,包括它们的取代衍生物,在每一种情况下,其具有约 3 至约 20 个碳原子。因此,杂原子取代的环状基团如呋喃基在此也被包括在内。

[0049] 在每一种情况下,脂族和环状基团是包含脂族部分和环状部分的基团,其例子包括,但不限于基团如: $-(CH_2)_mC_6H_qR_{5-q}$, 其中 m 是从 1 至约 10 的整数, q 是从 1 至 5 的整数, 1 和 10 及 1 和 5 包括在内; $-(CH_2)_mC_6H_qR_{11-q}$, 其中 m 是 1 至约 10 的整数, q 是 1 至 10 的整数, 1 和 10 包括在内; 和 $-(CH_2)_mC_5H_qR_{9-q}$, 其中 m 是从 1 至约 10 的整数, q 是从 1 至 9 的整数, 1 和 10 及 1 和 9 包括在内。在每一种情况中以及如上所定义, R 独立地选自: 脂族基; 芳基; 环状基团; 它们的任何组合; 它们的任何取代衍生物, 包括但不限于其卤化物、醇盐或酰胺取代的衍生物; 它们中的任何一个具有 1 至约 20 个碳原子; 或氢。在一个方面中, 脂族和环状基团包括但不限于: $-CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$; $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; 它们的任何位置异构体(regioisomer)或立体异构体, 以及它们的任何取代的衍生物。

[0050] 在每一种情况下, 卤化物的例子包括氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。

[0051] 在每一种情况下, 氧基团是含有氧的基团, 其例子包括但不限于烷氧基或芳氧基基团 $(-OR)$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-OPR_2$ 、 $-OAlR_2$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至约 20 个碳原子。烷氧基或芳氧基 $(-OR)$ 基团的例子包括, 但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、取代苯氧基及类似物。

[0052] 在每一种情况下, 硫基团是含有硫的基团, 其例子包括, 但不限于 $-SR$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至约 20 个碳原子。

[0053] 在每一种情况下, 氮基团是含有氮的基团, 其包括但不限于 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至约 20 个碳原子。

[0054] 在每一种情况下, 磷基团是含有磷的基团, 其包括但不限于 $-PH_2$ 、 $-PHR$ 、 $-PR_2$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至约 20 个碳原子。

[0055] 在每一种情况下, 碳基团是含有碳的基团, 其包括但不限于烷基卤基团, 其包括卤化物取代的具有 1 至约 20 个碳原子的烷基基团、具有 1 至约 20 个碳原子的芳烷基基团及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至约 20 个碳原子。

[0056] 在每一种情况下, 硅基团是含有硅的基团, 其包括但不限于甲硅烷基基团, 例如烷基甲硅烷基基团、芳基甲硅烷基基团、芳基烷基甲硅烷基基团、甲硅烷氧基基团及类似物, 其在每一种情况下具有 1 至约 20 个碳原子。例如, 硅基团包括三甲代甲硅烷基和苯基辛基甲硅烷基基团。

[0057] 在每一种情况下, 锆基团是含有锆的基团, 其包括但不限于甲锆烷基基团, 例如烷基甲锆烷基基团、芳基甲锆烷基基团、芳基烷基甲锆烷基基团、甲锆烷氧基基团 (germyloxy groups) 及类似物, 其在每一种情况下具有 1 至约 20 个碳原子。

[0058] 在每一种情况下, 锡基团是含有锡的基团, 其包括但不限于甲锡烷基基团, 例如烷基甲锡烷基基团、芳基甲锡烷基基团、芳基烷基甲锡烷基基团、甲锡烷氧基基团 (stannoxy groups) (或“甲锡烷氧基 (stannyloxy)”) 及类似物, 其在每一种情况下具有 1 至约 20 个碳原子。因此, 锡基团包括但不限于甲锡烷氧基基团。

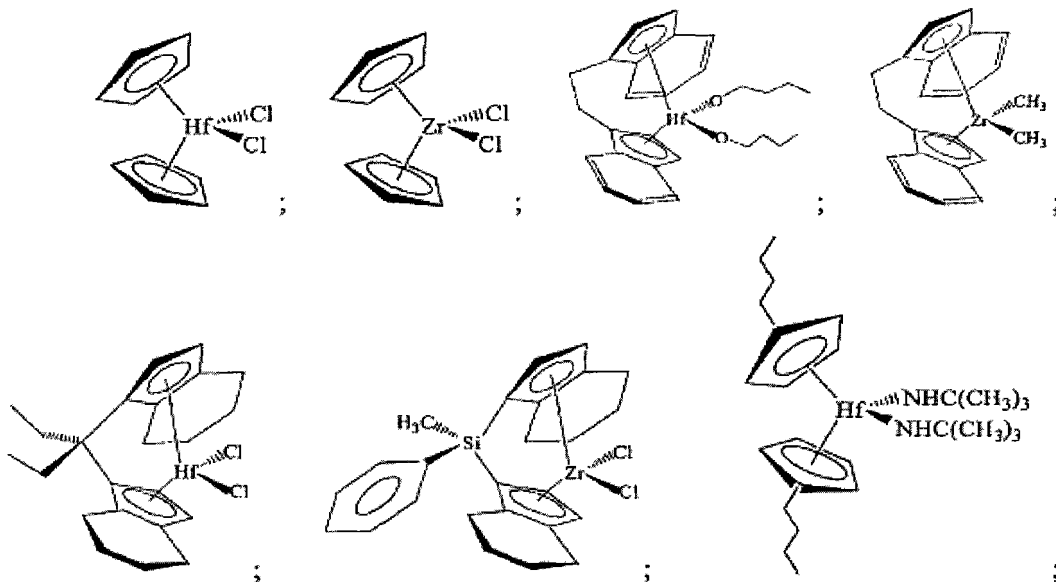
[0059] 在每一种情况下, 硼基团是含有硼的基团, 其包括但不限于 $-BR_2$ 、 $-BX_2$ 、 $-BRX$, 其中 X 是单阴离子基团, 例如卤化物、氢化物、醇盐、烷基硫醇酯 (alkyl thiolate) 及类似物, 和其中 R 在每一种情况下选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至约 20 个碳原子。

[0060] 在每一种情况下, 铝基团是含有铝的基团, 其包括但不限于 $-AlR_2$, 其中 R 在每一种情况下选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至约 20 个碳原子。

[0061] 在每一种情况下, 可以被用作取代环戊二烯基、取代茚基、取代芴基和取代硼苯 (boratabenzenes) 的取代基的无机基团的例子包括但不限于 $-OAlX_2$ 、 $-OSiX_3$ 、 $-OPX_2$ 、 $-SX$ 、 $-PX_2$ 及类似物, 其中 X 是单阴离子基团, 例如卤化物、氢化物、酰胺、醇盐、烷基硫醇酯及类似物, 和其中在这些配体上的任何烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基或取代基具有 1 至约 20 个碳原子。

[0062] 在每一种情况下, 可以被用作取代环戊二烯基、取代茚基和取代芴基的取代基的有机金属基团的例子包括, 但不限于有机硼基团、有机铝基团、有机镓基团、有机硅基团、有机锆基团、有机锡基团、有机铅基团、有机过渡金属基团及类似物, 其具有 1 至约 20 个碳原子。

[0063] 本发明的茂金属化合物的例子包括但不限于下列化合物:





[0064] 本发明茂金属化合物的例子也包括但不限于下列化合物：二（环戊二烯基）二氯化锆；1,2-乙二基二（ η^5 -1-茚基）二-正丁氧基锆；1,2-乙二基二（ η^5 -1-茚基）二甲基锆；3,3-戊二基二（（ η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基）二氯化锆；甲基苯基甲硅烷基二（ η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基）二氯化锆；二（正丁基环戊二烯基）二（二-叔丁酰氨基）锆；二（正丁基环戊二烯基）二氯化锆；二甲基甲硅烷基二（1-茚基）二氯化锆；辛基苯基甲硅烷基二（1-茚基）二氯化锆；二甲基甲硅烷基二（ η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基）二氯化锆；二甲基甲硅烷基二（2-甲基-1-茚基）二氯化锆；1,2-乙二基二（9-茚基）二氯化锆；茚基二乙氧基氯化钛（IV）；（异丙基酰氨基二甲基甲硅烷基环戊二烯基）二氯化钛；二（五甲基环戊二烯基）二氯化锆；二（茚基）二氯化锆；二（茚基）二氯化锆；甲基辛基甲硅烷基二（9-茚基）二氯化锆；二-[1-(N,N-二异丙氨基)硼苯]三氟甲磺酸氢锆；或它们的任何组合。

[0065] 在本发明的一方面，茂金属化合物包括但不限于二（正丁基环戊二烯基）二氯化

锆、二（茛基）二氯化锆、二甲基甲硅烷基二（1-茛基）二氯化锆和甲基辛基甲硅烷基二（9-茛基）二氯化锆。合适的茂金属化合物也描述在美国专利第 6,355,594 和 6,613,852 号中,在此并入它们的全部内容作为参考。

[0066] 制备可以被用在本发明中的茂金属化合物的很多方法已经被报道。例如美国专利第 4,939,217、5,191,132、5,210,352、5,347,026、5,399,636、5,401,817、5,420,320、5,436,305、5,451,649、5,496,781、5,498,581、5,541,272、5,554,795、5,563,284、5,565,592、5,571,880、5,594,078、5,631,203、5,631,335、5,654,454、5,668,230、5,705,579 和 6,509,427 号描述了此类方法,它们每一个在此被全部引入作为参考。制备可以被用在本发明中的茂金属的其它方法已经被报告在下述参考文献中,诸如: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 91; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; 和 Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; 它们每一个在此被全部引入作为参考。此外,制备可以被用在本发明中的茂金属化合物的另外的方法已经报道在: Journal of Organometallic Chemistry, 1996, 522, 39-54, 其在此被全部引入作为参考。下面的论文也描述了此类方法: Wailes, P. C.; Courts, R. S. P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974.; Cardin, D. J.; Lappert, M. F. 和 Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and-Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986; 它们每一个在此被全部引入作为参考。有机铬化合物

[0067] 用在本发明中的有机铬化合物具有下面通式: i) CrR_n , 其中 R 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基; 和其中 n 是从 2 至 4 的整数, 包括 2 和 4; 或 ii) $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{R}'_6)_2$, 其中 R' 独立为氢或具有 1 至 6 个碳原子的烷基。

[0068] 本发明的有机铬化合物的例子包含但不限于下列化合物: 二苯铬(0); 二枯烯铬(0); 二(茛基)铬(0); 二环戊二烯基铬(二茂铬); 二(甲基环戊二烯基)铬(II); 二(1,3-二(三甲代甲硅烷基)烯丙基)铬(II); 二(三甲代甲硅烷基甲基)铬(II); 二(2,5-二甲基戊二烯基)铬(II); ((四甲基环戊二烯基)(叔丁氨基)二甲基甲硅烷基)(三甲代甲硅烷基甲基)铬(II); 二烯丙基铬(II); (五甲基环戊二烯基)二(茛基)铬(II)吡啶加合物; 三烯丙基铬(III); 三(二(三甲代甲硅烷基)甲基)铬(III); (五甲基环戊二烯基)二(三甲代甲硅烷基甲基)铬(III); 四烯丙基铬(IV); 四甲基铬(IV); 四(茛基)铬(IV); 四新戊基铬(IV); 四(三甲代甲硅烷基甲基)铬(IV); 四(异丙基)铬(IV); 四(2-茛基-2-甲基丙基)铬(IV); 或它们的任何组合。

[0069] 本发明的有机铬化合物的例子也包括但不限于下列化合物: $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$; $\text{Cr}(\text{叔丁基})_4$; $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{CPh}_3)_4$; $\text{Cr}(\text{MeC}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$; $\text{Cr}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2$; $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$; 它们的位置异构体和立体异构体; 或它们的任何组合。

[0070] 在本发明的一方面, 有机铬化合物包括但不限于二枯烯铬(0)、二苯铬(0) (bisbenzene chromium(0)) 和二茂铬(chromocene)。化学处理的固体氧化物

[0071] 本发明包括催化剂组合物, 其包含充当酸性活化剂-载体的化学处理的固体氧化物, 并且该固体氧化物一般与有机铝化合物结合使用。

[0072] 在本发明的一方面,所述催化剂组合物可以包括至少一种化学处理的固体氧化物,其包含至少一种用至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物。所述固体氧化物可以包括以高表面积为特征的任何氧化物,而所述吸电子阴离子可以包括任何阴离子,与未经至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物相比,该阴离子增加所述固体氧化物的酸性。在本发明中使用的固体氧化物包括但不限于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的任何混合氧化物或者它们的任何混合物。

[0073] 所述吸电子阴离子选自氟化物、氯化物、溴化物、磷酸盐、三氟甲磺酸盐、硫酸氢盐、硫酸盐、氟磷酸盐、氟硫酸盐、或其任何组合。在本发明的另一方面,例如,化学处理的固体氧化物可以选自氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆或它们的任何组合。在本发明进一步的方面中,所述化学处理的固体氧化物可以进一步包括选自锌、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼、或其任何组合的金属或金属离子。

[0074] 化学处理的固体氧化物典型地包括至少一种固体氧化物化合物和至少一种吸电子阴离子源的接触产物。在一方面,该固体氧化物化合物包括无机氧化物。在接触吸电子阴离子源之前,固体氧化物化合物并非必需被煅烧。在固体氧化物化合物与吸电子阴离子源接触过程中或者之后,接触产物可以被煅烧。在该方面,固体氧化物化合物可以被煅烧或可以不被煅烧。在另一方面,活化剂-载体可以包括至少一种煅烧的固体氧化物化合物和至少一种吸电子阴离子源的接触产物。

[0075] 与相应的未处理固体氧化物化合物相比,也被称为活化剂-载体的化学处理的固体氧化物表现出增强的酸性。与相应的未处理固体氧化物相比,化学处理的固体氧化物也起着催化剂活化剂的作用。尽管化学处理的固体氧化物在缺乏助催化剂下活化贵金属,但从催化剂组合物中去除助催化剂是不必要的。与含有相应的未处理固体氧化物的催化剂组合物相比,活化剂-载体的活化功能总体上在增强催化剂组合物的活性上是明显的。另外,化学处理的固体氧化物可以起着活化剂的功能,甚至在不存在有机铝化合物、铝氧烷、有机硼化合物或电离化离子化合物的情况下。

[0076] 本发明包括化学处理的固体氧化物,其包括固体无机氧化物物质、混合氧化物物质、无机氧化物物质的组合、混合氧化物物质的组合以及它们的任何组合,所述固体氧化物用吸电子组分进行化学处理,并任选地用金属处理。因此,本发明的固体氧化物包括氧化物物质如氧化铝、其“混合氧化物”化合物如二氧化硅-氧化铝以及其组合物和混合物。混合氧化物化合物如二氧化硅-氧化铝可以是单化学相或者可以是具有一种以上与氧结合而形成固体氧化物化合物的金属的多化学相,并且被本发明包括。

[0077] 在本发明的一个方面,化学处理的固体氧化物还包括金属或金属离子,其选自锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼或它们的任何组合。还包括金属或金属离子的化学处理的固体氧化物的例子包括,但不限于锌浸渍的氯化氧化铝、钛浸渍的氟化氧化铝、锌浸渍的氟化氧化铝、锌浸渍的氯化二氧化硅-氧化铝、锌浸渍的氟化二氧化硅-氧化铝、锌浸渍的硫酸化氧化铝、氯化铝酸锌、氟化铝酸锌、硫酸化铝酸锌或它们的任何组合。

[0078] 在另一方面,本发明的化学处理固体氧化物包括相对高孔隙率的固体氧化物,其

表现路易斯酸性或布朗斯台德酸性性质。所述固体氧化物用吸电子组分,一般为吸电子阴离子进行化学处理,以形成活化剂-载体。尽管不期望束缚于下面的陈述,但据认为,用吸电子组分处理无机氧化物增加或提高了氧化物的酸性。因此,在一方面,活化剂-载体表现出一般比未处理固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸性大的路易斯或布朗斯台德酸性,或者所述活化剂-载体比未处理固体氧化物具有更多的酸性部位,或者二者兼有。定量化学处理和未处理固体氧化物物质的酸度的一种方法是通过比较处理和未处理氧化物在酸催化反应下的聚合活性。

[0079] 在一个方面,化学处理固体氧化物包括固体无机氧化物,固体无机氧化物含有氧和至少一种选自周期表 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 族的元素,或者含有氧和至少一种选自镧系或锕系元素的元素。(参见:Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo; C.A.; 和 Bochmann; M. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999。)通常,无机氧化物含有氧和至少一种选自 Al、B、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、La、Mn、Mo、Ni、Sb、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、W、P、Y、Zn 或 Zr 的元素。

[0080] 可以被用在本发明的化学处理固体氧化物中的固体氧化物物质或化合物的合适例子包括,但不限于 Al_2O_3 、 B_2O_3 、BeO、 Bi_2O_3 、CdO、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、CuO、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 La_2O_3 、 Mn_2O_3 、 MoO_3 、NiO、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、SrO、 ThO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、ZnO、 ZrO_2 及类似物,包括它们的混合氧化物和它们的组合。可以被用在本发明活化剂-载体中的混合氧化物的例子包括,但不限于二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、沸石、很多粘土矿物质、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、锌-铝酸盐及类似物。

[0081] 在本发明的一个方面,固体氧化物物质是通过使其与至少一种吸电子组分,一般为吸电子阴离子源接触而进行化学处理的。此外,固体氧化物物质任选用金属离子化学处理,然后煅烧而形成含金属的或金属浸渍的化学处理的固体氧化物。可选地,固体氧化物物质和吸电子阴离子源同时进行接触和煅烧。氧化物与吸电子组分,一般为吸电子阴离子的盐或酸接触的方法包括但不限于胶凝方法、共胶凝方法、一种化合物浸渍到另一种上和类似方法。一般地,在任何接触方法之后,氧化物化合物、吸电子阴离子和任选金属离子的接触混合物被煅烧。

[0082] 用于处理氧化物的吸电子组分是在处理之后增加固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸性的任何组分。在一个方面中,所述吸电子组分是吸电子阴离子,其衍生自盐、酸或其它化合物,例如可以作为该阴离子的来源或母体的挥发性有机化合物。吸电子阴离子的例子包括但不限于硫酸盐、硫酸氢盐、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氟硫酸盐、氟硼酸盐、磷酸盐、氟磷酸盐、三氟乙酸盐、三氟甲磺酸盐、氟锆酸盐、氟钛酸盐、三氟乙酸盐、三氟甲磺酸盐及类似物,包括它们的混合物和组合物。另外,作为这些吸电子阴离子的来源的其它离子或非离子化合物也可以被用在本发明中。

[0083] 当吸电子组分包括吸电子阴离子的盐时,该盐的抗衡离子或阳离子可以选自任何使盐在煅烧过程中回复或分解恢复为酸的阳离子。指示可作为吸电子阴离子源的具体盐的适宜性的因素包括,但不限于盐在期望溶剂中的溶解度、阳离子不利反应性的缺乏、阳离子和阴离子之间的离子配对效应、由阳离子赋予盐的吸湿性质及类似因素,以及阴离子的热稳定性。在吸电子阴离子的盐中的合适的阳离子的例子包括但不限于铵、三烷基铵、四烷基

铵、四烷基磷、 H^+ 、 $[H(OEt)_2]^+$ 及类似物。

[0084] 此外,一种或多种不同吸电子阴离子以不同比例的组合可以被用于使活化剂-载体的具体酸度适合于期望的水平。可以使吸电子组分的组合与氧化物物质同时或单独地接触,和以提供期望的化学处理固体氧化物酸性的任何顺序接触。例如,本发明的一个方面是在两个或多个单独的接触步骤中使用两种或多种吸电子阴离子源化合物。因此,制备化学处理的固体氧化物的这样方法的一个例子如下:使选择的固体氧化物化合物或氧化物化合物的组合与第一吸电子阴离子源化合物接触,以形成第一混合物,然后煅烧该第一混合物,然后使该煅烧的第一混合物与第二吸电子阴离子源化合物接触,以形成第二混合物,之后煅烧所述第二混合物,以形成处理的固体氧化物化合物。在这样的过程中,所述第一和第二吸电子阴离子源化合物一般是不同的化合物,尽管它们可以是相同的化合物。

[0085] 在本发明的一个方面中,固体氧化物活化剂-载体(化学处理的固体氧化物)通过下述的方法产生,包括:1)使固体氧化物化合物与至少一种吸电子阴离子源化合物接触而形成第一混合物;和2)煅烧所述第一混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。在本发明的另一方面中,固体氧化物活化剂-载体(化学处理的固体氧化物)通过下述的方法产生,包括:1)使至少一种固体氧化物化合物与第一吸电子阴离子源化合物接触而形成第一混合物;2)煅烧所述第一混合物而产生煅烧的第一混合物;3)使所述煅烧的第一混合物与第二吸电子阴离子源化合物接触而形成第二混合物;和4)煅烧所述第二混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。因此,所述固体氧化物活化剂-载体有时简单地被称为处理的固体氧化物化合物。

[0086] 本发明的另一方面是通过使至少一种固体氧化物与至少一种吸电子阴离子源化合物接触而产生或形成化学处理的固体氧化物,其中所述至少一种固体氧化物化合物在接触吸电子阴离子源之前、期间或之后被煅烧,并且其中任选地基本不存在铝氧烷、有机硼酸盐(organoborates)和/或电离化离子化合物。

[0087] 在本发明的一个方面中,一旦固体氧化物已经被处理和干燥,它可以随后被煅烧。处理的固体氧化物的煅烧一般在环境气氛下,典型在干燥的环境气氛下进行,温度约为 200°C 至约 900°C ,以及进行约1分钟至约100小时的时间。在另一方面中,煅烧是在约 300°C 至约 800°C 的温度下进行,而在另一方面中,煅烧是在约 400°C 至约 700°C 的温度下进行。在又一个方面中,煅烧进行了约1小时至约50小时,而在另一方面中煅烧进行了约3小时至约20小时。在又一个方面中,煅烧可以在约 350°C 至约 550°C 的温度下进行约1至约10小时。

[0088] 此外,在煅烧期间,可以使用任何类型的合适的环境气氛。一般而言,煅烧是在氧化气氛下进行的,例如空气。可选地,可以使用惰性气氛,例如氮或氩,或者还原气氛,例如氢或一氧化碳。

[0089] 在本发明的另一方面中,用于制备化学处理固体氧化物的固体氧化物组分具有约 0.1cc/g 以上的孔体积。在另一方面中,所述固体氧化物组分具有约 0.5cc/g 以上的孔体积,而在又一个方面中,为约 1.0cc/g 以上。在又一个方面中,所述固体氧化物组分具有约 100 至约 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在另一方面中,固体氧化物组分具有从约 200 至约 $800\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,而在又一个方面中,从约 250 至约 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0090] 固体氧化物物质可以用卤化物离子或硫酸根离子或阴离子的组合来处理,以及任

选用金属离子来处理,然后煅烧以提供颗粒固体形式的化学处理的固体氧化物。在一个方面中,固体氧化物物质用硫酸盐的来源——被称为硫酸化剂(sulfating agent)、氯化物离子的来源——被称为氯化剂(chloriding agent)、氟化物离子的来源——被称为氟化剂(fluoriding agent)或者它们的组合进行处理,并煅烧以提供固体氧化物活化剂。在另一方面中,有用的酸性活化剂-载体包括但不限于:溴化氧化铝;氯化氧化铝;氟化氧化铝;硫酸化氧化铝;溴化二氧化硅-氧化铝;氯化二氧化硅-氧化铝;氟化二氧化硅-氧化铝;硫酸化二氧化硅-氧化铝;溴化二氧化硅-氧化锆;氯化二氧化硅-氧化锆;氟化二氧化硅-氧化锆;硫酸化二氧化硅-氧化锆;柱撑粘土(pillared clay),例如柱状蒙脱石,任选用氟化物、氯化物或硫酸盐处理;磷酸化氧化铝或者其它铝磷酸盐(aluminophosphate),任选用硫酸盐、氟化物或氯化物处理;或者它们的任何组合。此外,任何一种活化剂-载体可以任选用金属离子处理。

[0091] 在本发明的一个方面中,化学处理的固体氧化物包括处于颗粒固体形式的氟化固体氧化物,因此通过用氟化剂进行处理,氟化物离子源被加入氧化物中。在又一个方面中,通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液,可以将氟化物离子加入氧化物中,所述溶剂例如醇或水,包括但不限于1至3个碳的醇,因为它们具有挥发性和低表面张力。可以被用在本发明中的氟化剂的例子包括,但不限于氢氟酸(HF)、氟化铵(NH_4F)、氟化氢铵(NH_4HF_2)、四氟硼铵(ammonium tetrafluoroborate) (NH_4BF_4)、氟硅酸铵(ammonium silicofluoride(六氟硅酸盐(hexafluorosilicate)) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)、六氟磷酸铵(ammonium hexafluorophosphate) (NH_4PF_6)、其类似物及其组合。例如,氟化氢铵 NH_4HF_2 可以被用作氟化剂,原因在于其使用方便且容易得到。

[0092] 在本发明的另一方面中,固体氧化物可以在煅烧步骤期间用氟化剂来处理。可以使用在煅烧步骤期间能够充分接触固体氧化物的任何氟化剂。例如,除了前面所述的那些氟化剂之外,可以使用挥发性有机氟化剂。在本发明的本方面中有用的挥发性有机氟化剂的例子包括但不限于氟利昂、全氟己烷(perfluorohexane)、全氟苯(perfluorobenzene)、氟代甲烷、三氟乙醇及它们的组合。当在煅烧期间固体氧化物被氟化时,也可以使用气态氟化氢或氟本身。使固体氧化物与氟化剂接触的一种方便的方法是在煅烧期间使氟化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0093] 同样,在本发明的另一方面中,化学处理的固体氧化物可以包括处于固体颗粒形式的氯化固体氧化物,因此通过用氯化剂进行处理,氯化物离子来源被加入氧化物中。通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液,可以将氯化物离子加入氧化物中。在本发明的另一方面中,固体氧化物可以在煅烧步骤期间用氯化剂来处理。在煅烧步骤期间能够用作氯化物来源且能够充分接触氧化物的任何氯化剂可以被使用。例如,可以使用挥发性有机氯化剂。在本发明的本方面中有用的挥发性有机氯化剂的例子包括但不限于某些氟利昂、全氯苯(perchlorobenzene)、氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙醇或它们的任何组合。在煅烧期间,气态氯化氢或氯本身也可以与固体氧化物一起使用。使氧化物与氯化剂接触的一种方便的方法是在煅烧期间使氯化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0094] 在一个方面中,在煅烧固体氧化物之前存在的氟化物或氯化物离子的量一般为按重量计算从约2%至约50%,其中重量百分比是基于煅烧之前的固体氧化物如二氧化硅-氧化铝的重量。在另一方面中,在煅烧固体氧化物之前存在的氟化物或氯化物离子的

量按重量计算为约 3% 至约 25%，而在另一方面中，按重量计算为约 4% 至约 20%。一旦用卤化物浸渍，卤化氧化物可以由本领域中任何已知方法来干燥，包括但不限于抽气过滤 (suction filtration) 之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法，尽管不干燥浸渍的固体氧化物而立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0095] 用于制备处理的二氧化硅 - 氧化铝的二氧化硅 - 氧化铝可以具有从约 5% 至约 95% 的氧化铝含量。在一个方面中，二氧化硅 - 氧化铝的氧化铝含量可以是从约 8% 至约 50%，而在另一方面中，二氧化硅 - 氧化铝的氧化铝含量可以是按重量计约 10% 至约 30% 氧化铝。在又一方面中，固体氧化物组分可以包含氧化铝而不包含二氧化硅，而在另一方面中，固体氧化物组分可以包含二氧化硅而不包含氧化铝。如用在本发明中，二氧化硅 - 二氧化钛可以具有从约 1% 至约 20% 的钛含量，而在另一方面中，钛含量可以是按重量计约 2% 至约 10% 的钛。在又一方面中，固体氧化物组分可以包含二氧化钛而不包含二氧化硅，而在另一方面，固体氧化物组分可以包含二氧化硅而不包含二氧化钛。如用在本发明中，二氧化硅 - 氧化锆可以具有从约 2% 至约 35% 的锆含量，而在另一方面中，锆含量可以是按重量计约 4% 至约 20%。在又一方面中，固体氧化物组分可以包含氧化锆而不包含二氧化硅，而在另一方面，固体氧化物组分可以包含二氧化硅而不包含氧化锆。

[0096] 硫酸化的固体氧化物包括硫酸盐和固体氧化物组分例如氧化铝或二氧化硅 - 氧化铝，呈颗粒固体的形式。任选地，硫酸化氧化物进一步用金属离子处理，以使煅烧的硫酸化氧化物含有金属。在一个方面中，硫酸化固体氧化物包括硫酸盐和氧化铝。在本发明的一个方面中，硫酸化氧化铝是通过其中氧化铝用硫酸盐源来处理的方法而形成的，例如，所述硫酸盐源选自硫酸或硫酸盐诸如硫酸铵，但并不限于此。通过形成氧化铝在合适的溶剂例如醇或水中的浆液，可以进行该过程，在所述溶剂中，期望浓度的硫酸化剂已被加入。合适的有机溶剂包括，但不限于 1 至 3 个碳的醇，原因在于它们的挥发性和低表面张力。

[0097] 在煅烧前存在的硫酸根离子的量一般为对于按重量计约 100 份的固体氧化物，为按重量计约 0.5 份至按重量计约 100 份的硫酸根离子。在另一方面，在煅烧前存在的硫酸根离子的量一般为对于按重量计约 100 份的固体氧化物，为按重量计约 1 份至按重量计约 50 份的硫酸根离子，以及仍在另一方面，对于按重量计约 100 份的固体氧化物，为约 5 份至按重量计约 30 份的硫酸根离子。这些重量比值是基于煅烧之前的固体氧化物的重量。一旦用硫酸盐浸渍，硫酸化氧化物可以由本领域中任何已知方法来干燥，包括但不限于抽气过滤 (suction filtration) 之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法，尽管立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0098] 除了用吸电子组分例如卤化物或硫酸根离子进行处理之外，本发明的固体无机氧化物可以任选用金属源进行处理，包括金属盐或含金属化合物。这些化合物可以被加入或以溶液形式浸渍到固体氧化物上，并且在煅烧之后随后转化为载体上金属 (supported metal)。因此，固体无机氧化物还可以含有金属，其选自锌、钛、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼或它们的任何组合。例如锌可以被用于浸渍固体氧化物，因为它提供良好的催化剂活性和低成本。在用吸电子阴离子处理固体氧化物之前、之后或者同时，固体氧化物可以用金属盐或含金属化合物处理。

[0099] 此外，可以使用用金属浸渍固体氧化物的任何方法。氧化物与金属源，一般为盐或含金属化合物接触的方法包括但不限于胶凝方法、共胶凝方法、一种化合物浸渍到另一种

上及类似方法。在任何接触方法之后,氧化物化合物、吸电子阴离子和金属离子的接触混合物一般被煅烧。可选地,固体氧化物物质、吸电子阴离子源和金属盐或含金属化合物被同时接触和煅烧。

[0100] 制备可以被用在本发明中的固体氧化物活化剂-载体的各种方法已经被报道。例如,美国专利第 4,364,842、4,364,854、4,364,855、4,397,765、4,900,704、4,444,962、4,444,964、4,444,965、4,444,966、4,504,638、6,107,230、6,165,929、6,294,494、6,300,271、6,316,553、6,355,594、6,376,415、6,391,816、6,395,666、6,524,987 和 6,548,441 号描述了此类方法,它们每一个在此被全部引入作为参考。

[0101] 茂金属化合物、有机铬化合物或其组合可以与烯烃单体和有机铝化合物预接触第一段时间,然后使该混合物与化学处理的固体氧化物接触。一旦茂金属化合物、有机铬化合物、烯烃单体和有机铝化合物的预接触混合物与化学处理的固体氧化物接触之后,进一步包含化学处理固体氧化物的组合物被称为“后接触”混合物。在被加入到将在其中进行聚合过程的反应器之前,可以使该后接触混合物保持进一步接触第二段时间。有机铝化合物

[0102] 可以被用在本发明中的有机铝化合物包括但不限于具有下式的化合物: $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$;其中 (X^5) 是具有 1 至约 20 个碳原子的烷基; (X^6) 选自醇盐或芳族氧化物——它们中的任何一个具有 1 至约 20 个碳原子、卤化物或氢化物;和 n 是 1 至 3 的数,1 和 3 也包括在内。在一个方面中, (X^5) 是具有 1 至约 10 个碳原子的烷基。 (X^5) 部分的例子包括但不限于乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、己基和类似基团。在另一方面中, (X^6) 可以独立地选自氟或氯。在又一方面中, (X^6) 可以是氯。

[0103] 在式 $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ 中, n 是 1 至 3 的数,1 和 3 也包括在内,并且 n 典型为 3。 n 的值并不限于为整数,因此该式包括倍半卤化物化合物或其它有机铝簇合物。

[0104] 一般而言,可以被用在本发明中的有机铝化合物的例子包括但不限于三烷基铝化合物、卤化二烷基铝化合物(dialkylaluminiumhalide compounds)、二烷基铝烷醇化合物(dialkylaluminum alkoxide compounds)、氢化二烷基铝化合物(dialkylaluminum hydride compounds)及它们的组合物。在本发明中有用的有机铝化合物的具体例子包括但不限于:三甲基铝(TMA);三乙基铝(TEA);三丙基铝;二乙基乙醇铝(diethylaluminum ethoxide);三丁基铝;氢化二异丁基铝;三异丁基铝;和氯化二乙基铝。

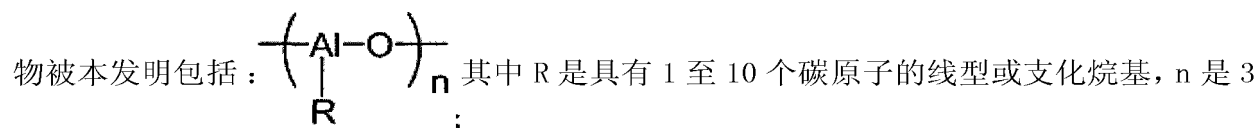
[0105] 在一个方面中,本发明包括使茂金属化合物、有机铬化合物或其组合与至少一种有机铝化合物和烯烃单体预接触,以形成预接触的混合物,然后使该预接触的混合物与固体氧化物活化剂-载体接触而形成活性催化剂。当催化剂组合物以此种方式被制备时,一般地,尽管不是必要地,一部分有机铝化合物被加入预接触的混合物中,而另一部分有机铝化合物被加入当该预接触的混合物与固体氧化物活化剂接触时而制备的后接触混合物中。然而,在预接触或后接触步骤中,所有有机铝化合物可以被用于制备催化剂。可选地,所有催化剂组分可以在一个步骤中被接触。

[0106] 此外,在预接触或后接触步骤中,可以使用一种以上的有机铝化合物。当有机铝化合物在多个步骤中被加入时,在此所公开的有机铝化合物的量包括用在预接触和后接触混合物中的有机铝化合物以及被加入聚合反应器中的任何另外的有机铝化合物的总量。因此,有机铝化合物的总量被公开而不管是否使用单一有机铝化合物还是使用一种以上的有机铝化合物。在另一个方面中,三乙基铝(TEA)或三异丁基铝是用在本发明中的典型有机

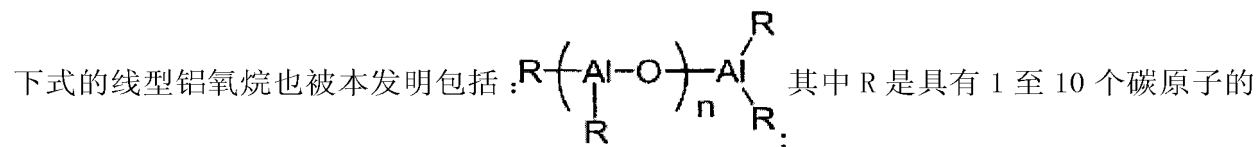
铝化合物。任选的助催化剂任选的铝氧烷助催化剂

[0107] 本发明的一方面包括催化剂组合物,其包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物、至少一种有机铝化合物和任选的铝氧烷助催化剂。铝氧烷也被称为聚(烃基氧化铝)(poly(hydrocarbyl aluminum oxides))或有机铝氧烷(organoaluminoxanes)。一般地,使其它催化剂组分与铝氧烷在饱和的烃类化合物溶剂中接触,尽管可以使用对反应物、中间体和活化步骤的产物基本惰性的任何溶剂。以此种方式所形成的催化剂组合物可以通过本领域普通技术人员已知的方法来收集,包括但不限于过滤,或者催化剂组合物可以不经分离而被引入聚合反应器中。

[0108] 本发明的铝氧烷化合物是低聚铝化合物,其中所述铝氧烷化合物可以包括线性结构、环状或笼形结构,或者一般地,所有这三种结构的混合物。具有下式的环状铝氧烷化合物被本发明包括:



其中 R 是具有 1 至 10 个碳原子的线型或支化烷基, n 是 3 至约 10 的整数。显示在此的 (AlRO)_n 部分也组成了线型铝氧烷中的重复单元。因此,具有



下式的线型铝氧烷也被本发明包括: 其中 R 是具有 1 至 10 个碳原子的线型或支化烷基, n 是 1 至约 50 的整数。

[0109] 此外,铝氧烷也具有式 $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$ 的笼形结构,其中 m 是 3 或 4, $\alpha = n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; 其中 $n_{\text{Al}(3)}$ 是三配位铝原子的数目, $n_{\text{O}(2)}$ 是二配位氧原子的数目, $n_{\text{O}(4)}$ 是 4 配位氧原子的数目, R^t 代表末端烷基, R^b 代表桥连烷基基团; 其中 R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基。

[0110] 因此,可以作为本发明中的任选助催化剂的铝氧烷一般由式诸如 (R-Al-O)_n、R(R-Al-O)_nAlR₂ 及类似式子表示,其中 R 基团一般为线型或支化 C₁-C₆ 烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基,其中 n 一般表示从 1 至约 50 的整数。例如,本发明的铝氧烷化合物包括但不限于甲基铝氧烷、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、新戊基铝氧烷或它们的任何组合。

[0111] 尽管具有不同类型的 R 基团的有机铝氧烷可以被本发明包括,但甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷或异丁基铝氧烷是用于本发明的催化剂组合物中的典型任选的助催化剂。这些铝氧烷是分别从三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝制备的,并且有时分别被称为聚(甲基氧化铝)(poly(methyl aluminum oxide))、聚(乙基氧化铝)(poly(ethylaluminum oxide))和聚(异丁基氧化铝)(poly(isobutyl aluminum oxide))。和三烷基铝一起使用铝氧烷也在本发明的范围内,例如公开在美国专利号 4,794,096 中,其在此被全部引入作为参考。

[0112] 本发明考虑在铝氧烷式 (R-Al-O)_n 和 R(R-Al-O)_nAlR₂ 中的 n 的很多值,优选地, n 至少约为 3。然而,取决于有机铝氧烷如何被制备、贮存和使用,在铝氧烷的单样品中, n 的值可以是可变的,并且有机铝氧烷的这样的组合被包括在本发明的方法和组合物中。

[0113] 在制备包括任选的铝氧烷的本发明的催化剂组合物时,在铝氧烷中的铝与组合物中的茂金属的摩尔比通常为约 1 : 10 至约 100,000 : 1。在一个方面中,在铝氧烷中的铝与组合物中的茂金属的摩尔比通常为约 5 : 1 至约 15,000 : 1。加入聚合区中的任选的铝氧烷的数量是在约 0.01mg/L 至约 1000mg/L、约 0.1mg/L 至约 100mg/L 或约 1mg/L 至约 50mg/L 的范围内的量。

[0114] 通过本领域中熟知的各种方法可以制备有机铝氧烷。有机铝氧烷制备的例子被公开在美国专利号 3,242,099 和 4,808,561 中,它们每一个在此被全部引入作为参考。铝氧烷如何被制备的一个例子如下。溶解在惰性有机溶剂中的水可以与烷基铝化合物例如 AlR_3 反应而形成期望的有机铝氧烷化合物。尽管不期望束缚于该陈述,但据认为,此种合成方法可以提供线型和环状 $(R-Al-O)_n$ 铝氧烷种类的混合物,这两种铝氧烷被本发明包括。可选地,通过使烷基铝化合物例如 AlR_3 与水合盐例如水合硫酸铜在惰性有机溶剂中反应,可以制备有机铝氧烷。任选的有机锌助催化剂

[0115] 本发明的一方面包括催化剂组合物,其包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物、至少一种有机铝化合物和任选的有机锌助催化剂。用在本发明中的有机锌助催化剂选自具有下式的化合物: $Zn(X^7)(X^8)$; 其中 (X^7) 是具有 1 至约 20 个碳原子的烃基; (X^8) 选自醇盐或芳族氧化物——它们中的任何一个具有 1 至约 20 个碳原子,卤化物或氢化物。例如,所述任选的有机锌助催化剂包括但不限于二甲锌、二乙基锌、二丙基锌、二丁基锌、二新戊基锌、二(三甲代甲硅烷基甲基)锌及类似物,包括它们的任何组合。任选的有机硼助催化剂

[0116] 本发明的一方面包括催化剂组合物,其包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物、至少一种有机铝化合物和任选的有机硼助催化剂。

[0117] 有机硼化合物包括中性硼化合物、硼酸盐或它们的组合。例如,本发明的有机硼化合物可以包括氟有机硼 (fluoroorgano boron) 化合物、氟有机硼酸盐 (fluoroorgano borate) 化合物或它们的组合。可以使用本领域中已知的任何氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物。术语氟有机硼化合物具有其通常的意义,指的是形式为 BY_3 的中性化合物。术语氟有机硼酸盐化合物也具有其通常的意义,指的是形式为 $[阳离子]^+[BY_4]^-$ 的氟有机硼化合物的单阴离子盐,其中 Y 代表氟化有机基团。为方便起见,氟有机硼和氟有机硼酸盐化合物一般被总称为有机硼化合物,或者根据上下文需要被称为任一个名称。

[0118] 可以被用作本发明中的助催化剂的氟有机硼酸盐化合物的例子包括但不限于氟化芳基硼酸盐 (fluorinated aryl borates),例如 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐 (N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐 (triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、四(五氟苯基)硼酸锂 (lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐 (N,N-dimethylanilinium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate)、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐 (triphenylcarbenium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate) 及类似物,包括它们的混合物。可以被用作本发明中的助催化剂的氟有机硼化合物的例子包括但不限于三(五氟苯基)硼 (tris(pentafluorophenyl)boron)、三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼 (tris[3,

5-bis(trifluoromethyl)phenyl]boron) 及类似物,包括它们的混合物。

[0119] 尽管不期望束缚于下面的理论,氟有机硼酸盐和氟有机硼化合物及相关化合物的这些例子被认为当与有机金属化合物结合时形成了“弱配位 (weakly-coordinating)”阴离子,如在美国专利号 5,919,983 中公开,其在此被全部引入作为参考。

[0120] 一般而言,任何数量的有机硼化合物可以被用在本发明中。在一个方面中,有机硼化合物与组合物中的茂金属化合物的摩尔比是约 0.1 : 1 至约 10 : 1。一般地,用作茂金属的助催化剂的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量在每摩尔茂金属化合物约 0.5 摩尔至约 10 摩尔硼化合物的范围内。在本发明的另一方面中,用作茂金属的助催化剂的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量在每摩尔茂金属化合物约 0.8 摩尔至约 5 摩尔硼化合物的范围内。任选的电离化离子化合物助催化剂

[0121] 本发明的一方面包括催化剂组合物,其包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物、至少一种有机铝化合物和任选的电离化离子化合物助催化剂。电离化离子化合物的例子公开在美国专利号 5,576,259 和 5,807,938 中,其每一个在此被全部引入作为参考。

[0122] 电离化化合物是离子化合物,其可以起着增强催化剂组合物的活性的功能。尽管不束缚于理论,据认为,所述电离化离子化合物可以能够与第一、第二或两种茂金属化合物反应并且将茂金属转化为阳离子茂金属化合物。同样,尽管不期望束缚于理论,据认为,该电离化离子化合物通过完全或部分地从茂金属提取阴离子配体,可以起着电离化合物的作用,所述阴离子配体可能是非 η^5 - 链二烯基配体,例如 (X^3) 或 (X^4)。然而,电离化离子化合物是活化剂,无论它电离茂金属,以形成离子对的方式夺取 (X^3) 或 (X^4) 配体,削弱茂金属中的金属-(X^3) 或金属-(X^4) 键,简单地与 (X^3) 或 (X^4) 配体配位,还是通过任何其它机理进行活化。

[0123] 此外,电离化离子化合物不必仅仅活化茂金属。与不包含任何电离化离子化合物的催化剂组合物相比,电离化离子化合物的活化功能整体上在增强催化剂组合物的活性上是明显的。

[0124] 电离化离子化合物的例子包括但不限于下面的化合物:三(正丁基)铵四(对甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(间甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(2,4-二甲基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(对甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(间甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(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、草鎓四(对甲苯基)硼酸盐、草鎓四(间甲苯基)硼酸盐、草鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、草鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、草鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、草鎓四(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、三(正丁基)铵四(对甲苯基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(间甲苯基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(2,4-二甲基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-二甲基苯基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(对甲苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(间甲苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(2,4-二甲基苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(3,5-二甲基苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)铝酸盐、三苯基碳鎓四(对甲苯基)铝酸盐、三苯基碳鎓四(间甲苯基)铝酸盐、三苯基碳鎓四(2,4-二甲基苯基)铝酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-二甲基苯基)铝酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)铝酸盐、**草**鎓四(对甲苯基)铝酸盐、**草**鎓四(间甲苯基)铝酸盐、**草**鎓四(2,4-二甲基苯基)铝酸盐、**草**鎓四(3,5-二甲基苯基)铝酸盐、**草**鎓四(五氟苯基)铝酸盐、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、四氟铝酸钾或它们的任何组合。然而,在本发明中电离化离子化合物并不限于这些。烯烃单体

[0125] 在用催化剂组合物的聚合过程中和本发明的过程中有用的不饱和反应物一般包括烯烃化合物,其每分子具有约 2 至约 30 个碳原子,并且具有至少一个烯烃双键。本发明包括使用单一烯烃例如乙烯或丙烯的均聚反应过程,以及与至少一个不同的烯烃化合物的共聚合反应。在乙烯的共聚合反应的一个方面中,乙烯的共聚物包括较大量的乙烯(> 50 摩尔百分比)和较少量的共聚单体(< 50 摩尔百分比),尽管这并非必要条件。可以与乙烯共聚合的共聚单体在它们的分子链中可以具有 3 至约 20 个碳原子。

[0126] 无环、环状、多环、末端(α)、中间、线型的、支化的、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的烯烃可以被用在本发明中。例如,可以与本发明的催化剂聚合的典型的不饱和化合物包括但不限于丙烯、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-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四个正辛烯(the four normal octenes)、四个正壬烯(the four normal nonenes)、五个正癸烯(the five normal decenes)及它们的任何两种或多种的混合物。环状和双环烯烃包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯及类似物也可以被聚合,如上所述。

[0127] 当期望共聚物时,单体乙烯可以与共聚单体共聚合。共聚单体的例子包括但不限于丙烯、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-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四个正辛烯、四个正壬烯或五个正癸烯。在另一个方面中,共聚单体可以选自 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或苯乙烯。

[0128] 引入反应区中的以产生共聚物的共聚单体的量一般基于单体和共聚单体的总重计算为约 0.01 至约 10 重量百分比。在另一个方面中,基于单体和共聚单体的总重,引入到反应器区中的共聚单体的量为约 0.01 至约 5 重量百分比的共聚单体,而仍在另一方面,为约 0.1 至约 4 重量百分比。可选地,可以使用足以在所产生的共聚物中产生上述按重量计算的期望浓度的量。

[0129] 尽管不期望束缚于该理论,但在支化、取代的或官能化烯烃被用作反应物的情况下,据认为,位阻可以阻止和 / 或减慢聚合过程。因此,预期距离碳碳双键一定程度的烯烃的支化和 / 或环状部分将不会以处于更接近碳碳双键的相同的烯烃取代基可能会阻碍该反应的方式阻碍反应。在一个方面中,本发明的催化剂组合物的至少一种反应物是乙烯,因此聚合是均聚反应或者与不同的无环、环状、末端、中间、线型的、支化的、取代的或未取代的烯烃的共聚反应。另外,本发明的催化剂组合物可以被用在二烯属化合物的聚合中,所述二烯属化合物包括但不限于 1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,4- 戊二烯和 1,5- 己二烯。催化剂组合物的制备

[0130] 本发明包括催化剂组合物,其包括茂金属化合物、有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物的接触产物。在另一个方面中,本发明包括制备所述催化剂组合物的方法,包括以任何顺序接触茂金属化合物、有机铬化合物、至少一种化学处理的固体氧化物和至少一种有机铝化合物。在本方面中,当催化剂组分以任何顺序或次序被接触,得到活性催化剂组合物。

[0131] 在本发明的另一个方面中,所述茂金属化合物、有机铬化合物或两者可以任选与烯烃单体——不必是待聚合的烯烃单体——和有机铝助催化剂接触第一时间期间,然后该预接触混合物与化学处理的固体氧化物接触。在一个方面中,茂金属化合物或多种茂金属化合物、烯烃单体和有机铝化合物之间的所述第一接触时间期间,即预接触时间一般在约 0.1 小时至约 24 小时的范围内,以及从约 0.1 小时至约 1 小时。约 10 分钟至约 30 分钟的预接触时间也是典型的。

[0132] 在本发明的又一个方面中,一旦茂金属化合物、有机铬化合物、烯烃单体和有机铝化合物的预接触混合物与化学处理的固体氧化物接触,该组合物(还包括化学处理的固体氧化物)被称为后接触混合物。在开始聚合过程之前,任选地,可以使所述后接触混合物保持接触第二时间期间,即后接触时间。在一个方面中,预接触混合物与化学处理的固体氧化物之间的后接触时间范围可以在约 0.1 小时至约 24 小时。在另一个方面中,例如,从约 0.1 小时至约 1 小时的后接触时间是典型的。

[0133] 在一个方面中,茂金属化合物、有机铬化合物和已处理的固体氧化物在约 10°C 至约 200°C 的温度下一起接触约 1 分钟至约 24 小时,以形成预接触混合物。然后使该混合物与有机铝化合物接触而形成后接触混合物。

[0134] 与没有预接触或后接触而制备的相同催化剂组合物相比,预接触、后接触步骤或二者可以增加催化剂的生产率。然而,预接触步骤、后接触步骤都不是本发明必需的。

[0135] 后接触混合物可以在一个温度下被加热,且持续时间足以使预接触混合物和化学处理的固体氧化物吸附、浸渍或相互作用,以使预接触混合物的一部分组分被固定、吸附或沉积在其上。例如,后接触混合物可以从约 10°C 被加热至约 200°C。如果混合物完全被加热,约 20°C 至约 95°C 之间的温度是典型的。

[0136] 在一个方面中,化学处理的固体氧化物在约 200℃至约 900℃的温度下被煅烧约 1 分钟至约 100 小时。然后使煅烧过的化学处理固体氧化物与至少一种茂金属化合物、至少一种有机铬化合物、至少一种有机铝和至少一种烯烃单体接触而形成后接触混合物。

[0137] 茂金属化合物与有机铬化合物的摩尔比可以从约 100 : 1 至约 1 : 100。在另一个方面中,茂金属化合物与有机铬化合物的摩尔比可以从约 10 : 1 至约 1 : 10,或者从约 5 : 1 至约 1 : 5。

[0138] 茂金属化合物与有机铝化合物的摩尔比可以从约 1 : 100 至约 1 : 1。在另一个方面中,茂金属化合物与有机铝化合物的摩尔比可以从约 1 : 100 至约 1 : 5,而在又一个方面中,从约 1 : 50 至约 1 : 10。这些摩尔比反应了在预接触混合物和组合的后接触混合物中的茂金属化合物的总量与有机铝化合物的总量之比。

[0139] 当使用预接触步骤时,一般而言,在预接触混合物中,烯烃单体与茂金属化合物的摩尔比可以从约 1 : 1 至约 1 : 1000 或从约 1 : 10 至约 1 : 100。

[0140] 在本发明进一步的方面中,茂金属化合物与化学处理的固体氧化物的重量比可以从约 10 : 1 至约 0.0001 : 1。在本发明的又一个方面中,茂金属化合物与化学处理的固体氧化物的重量比可以从约 1 : 1 至约 0.001 : 1,而在另一个方面中,从约 0.1 : 1 至约 0.001 : 1。

[0141] 化学处理的固体氧化物与有机铝化合物的重量比可以在约 1 : 10 至约 100 : 1 之间。在另一个方面中,化学处理的固体氧化物与有机铝化合物的重量比可以从约 1 : 1 至约 100 : 1,及在又一个方面中,从约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0142] 有机铝的量基于稀释剂的重量按重量计在约 0.01ppm 至约 1000ppm 的范围内。在另一方面中,有机铝的范围基于稀释剂的重量按重量计在约 0.1ppm 至约 500ppm 的范围内,或从约 1ppm 至约 150ppm。化学处理固体氧化物与稀释剂之比将为约 1 : 1,000,000 至 1 : 1000。茂金属化合物的量基于稀释剂的重量按重量计在 0.001ppm 至约 100ppm 的范围内,或从约 0.1ppm 至 50ppm,或者在另一方面,从 0.1ppm 至 10ppm。

[0143] 铝氧烷不是形成本文所公开的催化剂组合物所必需的,其特征是允许较低的聚合物生产成本。因此,本发明可以在不存在铝氧烷的情况下使用 AlR₃ 型有机铝化合物和化学处理的固体氧化物。尽管不期望束缚于理论,据认为,有机铝化合物有可能不以与有机铝氧烷相同的方式活化茂金属催化剂。

[0144] 另外,昂贵的硼酸盐化合物或 MgCl₂ 对形成本发明的催化剂组合物并非是必需的,尽管铝氧烷、有机硼化合物、电离化离子化合物、有机锌化合物、MgCl₂ 或它们的任何组合可以任选被用在本发明的催化剂组合物中。此外,在一方面中,在存在或者不存在化学处理的固体氧化物的情况下,以及在存在或不存在有机铝化合物的情况下,助催化剂例如铝氧烷、有机硼化合物、电离化离子化合物、有机锌化合物或它们的任何组合可以被用作茂金属化合物的助催化剂。

[0145] 本发明的催化剂组合物的催化活性一般大于或等于大约 100 克聚乙烯 / 化学处理的固体氧化物克数 / 小时 (缩写为 gP/(gCTS0-hr))。在另一个方面中,本发明的催化剂组合物可以以大于或等于约 200gP/(gCTS0-hr) 的活性为特征,而在另一个方面中以大于或等于约 300gP/(gCTS0-hr) 的活性为特征。该活性是在淤浆聚合条件下,使用异丁烷作为稀释剂,且在约 90℃的聚合温度下,以及约 550psig 的乙烯压力下测量的。在进行这些测量

时,反应器应当基本没有任何壁垢 (wall scale)、涂层或其它形式的污垢的迹象。催化剂组合物在聚合过程中的应用

[0146] 使用本发明的催化剂的聚合可以以本领域已知的任何方式来进行。可以将单体聚合为聚合物的此类过程包括但不限于淤浆聚合、气相聚合、溶液聚合及它们的多反应器组合。因此,可以使用本领域中已知的、可生产含烯烃聚合物的任何聚合区 (polymerization zone)。例如,搅拌的反应器可以被用于分批法 (batch process),或者反应可以在回路反应器中或连续搅拌反应器中被连续地进行。典型地,利用在回路反应区中的淤浆聚合法进行本文所公开的聚合反应。用在淤浆聚合中的合适的稀释剂在本领域中熟知的,并且包括在反应条件下为液体的烃类。如用在本公开中的术语“稀释剂 (diluent)”不一定指惰性物质,因为该术语意欲包括可以有助于聚合过程的化合物和组合物。可以被用作稀释剂的烃类的例子包括但不限于环己烷、异丁烷、正丁烷、丙烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一般地,异丁烷被用作淤浆聚合中的稀释剂。该技术的例子在美国专利号 4, 424, 341 ; 4, 501, 885 ; 4, 613, 484 ; 4, 737, 280 ; 和 5, 597, 892 中找到,其中的每一篇在此被全部引入作为参考。

[0147] 适合本发明的聚合反应器可以包括至少一个原材料进料系统、至少一个催化剂或催化剂组分的进料系统、至少一个反应器体系、至少一个聚合物回收体系或它们的任何合适的组合。用于本发明的合适的反应器可以进一步包括催化剂贮存体系、挤出体系 (extrusion system)、冷却体系、稀释剂再循环体系 (diluent recycling system) 或控制体系之任何一种或组合。此类反应器可以包括催化剂、稀释剂和聚合物的连续的输出 (take-off) 和直接再循环。一般而言,连续的过程可以包括连续将单体、催化剂和稀释剂引入聚合反应器中和连续从该反应器中移走含有聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。

[0148] 在本发明的一个方面中,聚合反应器体系可以包括至少一个回路淤浆反应器 (loop slurry reactor)。此类反应器在本领域中是已知的,并且可以包括立式或卧式回路。此类回路可以包括单回路或系列回路。多回路反应器可以包括立式和卧式回路。淤浆聚合可以在有机溶剂中进行,所述有机溶剂可以分散催化剂和聚合物。合适的溶剂的例子包括丁烷、己烷、环己烷、辛烷和异丁烷。单体、溶剂、催化剂和任何共聚单体被连续送入回路反应器中,在那里发生聚合。聚合可以发生在低温和低压下。反应器流出物可以被闪蒸,以去除固体树脂。

[0149] 在本发明的又一个方面中,聚合反应器可以包括至少一种气相反应器。此类体系在催化剂存在下在聚合条件下可以使用连续的循环流,该循环流含有一种或多种单体,连续地循环通过流化床。该循环流可以从流化床中收回,并且再循环返回到反应器中。同时,聚合物产物可以从反应器中取出,而新的或者新鲜的单体可以被加入以置换被聚合的单体。此类气相反应器可以包括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被聚合,同时将在第一聚合区中所形成的含催化剂的聚合物加到第二聚合区中。

[0150] 在本发明的又一个方面中,聚合反应器可以包括管状反应器 (tubular reactor)。管状反应器可以通过自由基引发或通过使用一般被用于配位聚合的催化剂制备聚合物。管状反应器可以具有几个区,新鲜的单体、引发剂或催化剂被加入到那里。单体在惰性气流中被携带,并在反应器的一个区被引入。引发剂、催化剂和 / 或催化剂组分可以在气流中被携

带,并在反应器的另一个区被引入。气流被混合以进行聚合。可以适当地利用热和压力,以获得最佳的聚合反应条件。

[0151] 在本发明的另一个方面中,聚合反应器可以包括溶液聚合反应器。在溶液聚合的过程中,通过合适的搅拌或其它方法,单体与催化剂组合物接触。可以使用包括惰性有机稀释剂或过量单体的载体。如果需要的话,在存在或缺乏液体物质的情况下,可以使单体以气相与催化反应产物接触。聚合区被保持在将导致聚合物的溶液在反应介质中形成的温度和压力下。在聚合期间可以使用搅拌,以获得更好的温度控制,并且在整个聚合区维持均匀的聚合混合物。合适的方法被用于驱散聚合的放热。可以以分批的方式或者以连续的方式实现聚合。反应器可以包括一系列的至少一个分离器,其使用高压和低压来分离期望的聚合物。

[0152] 在本发明进一步的方面,聚合反应器体系可以包括两个或多个反应器的组合。在多个反应器中聚合物的生产可以包括在至少两个独立的聚合反应器中的几个阶段,所述至少两个独立的聚合反应器通过转移设备而相互连接,这使得将由第一聚合反应器产生的聚合物转移至第二反应器是可能的。在一个反应器中的期望聚合条件可以不同于另一个反应器的操作条件。可选地,在多反应器中的聚合可以包括聚合物从一个反应器手动转移至随后的反应器,以进行连续的聚合。这样的反应器可以包括任何组合,其包括但不限于多回路反应器、多气相反应器、回路和气相反应器的组合、高压釜反应器 (autoclavereactors) 或溶液反应器与气相或回路反应器的组合、多溶液反应器或多高压釜反应器。

[0153] 本发明的聚合温度典型地在约 60°C 至约 280°C,而聚合反应温度更典型地在约 70°C 至约 110°C 之间操作。

[0154] 聚合反应一般发生在惰性气氛中,即,在基本没有氧的气氛中和在基本无水的条件下,因此,在不存在水的情况下,反应开始。因此,干燥、惰性气氛例如干燥的氮或干燥的氩一般被用在聚合反应器中。

[0155] 聚合反应压力可以是不会不利地影响聚合反应的任何压力,并且一般在高于预处理压力的压力下进行。一般而言,聚合压力可以从大约大气压至约 1000psig,更典型地从约 50psig 至约 800psig。此外,氢可以被用在本发明的聚合过程中,以控制聚合物分子量。

[0156] 在聚合物被产生之后,它们可以被形成为各种各样的制品,包括但不限于家用容器、器具、膜产品、鼓、油箱、管、土工膜 (geomembranes) 和衬里 (liners)。各种方法可以形成这些制品。通常,添加剂和改性剂被加入到聚合物中,目的是提供期望的效果。通过使用在此所述的发明,制品有可能可以在较低的成本下被生产,同时保持了用茂金属-有机铬催化剂所产生的聚合物的绝大部分或全部独特性质。茂金属催化剂、有机铬催化剂和茂金属-有机铬催化剂的树脂的比较

[0157] 图 1 图解说明了从二(正丁基环戊二烯基)二氯化锆催化剂(实施例 4)、二枯烯铬催化剂(实施例 3)以及组合二(正丁基环戊二烯基)二氯化锆催化剂/二枯烯铬催化剂(实施例 5)得到的树脂的多分散性。如图 1 中所见,茂金属-生产的树脂(实施例 4)表现出较窄的分子量分布,而有机铬-生产的树脂对照(实施例 3)表现出最宽的分子量分布。比较而言,茂金属-有机铬生产的树脂(实施例 5)表现出中间的分子量分布。茂金属-有机铬生产的树脂以约 0.275g/10min 的高负荷熔体流动指数(HLMI)和约 64.5 的多分散性为特征。图 1 显示组合茂金属-有机铬催化剂含有两种母体的要素。茂金属-有机铬树脂

显示出来自茂金属组分的中间高峰和来自铬组分的高和低 MW 侧上的宽峰尾。

[0158] 图 2 图解说明了从二（正丁基环戊二烯基）二氯化锆催化剂（实施例 4）、二茂铬催化剂（实施例 7）和组合二（正丁基环戊二烯基）二氯化锆 / 二茂铬催化剂（实施例 8）而得到的树脂的多分散性。图 2 显示组合茂金属 - 有机铬催化剂含有两种母体的要素。二茂铬催化剂贡献了茂金属 - 有机铬生产的树脂的高分子量峰尾。

[0159] 尽管类似或等价于在此所述的那些的任何方法、设备和材料可以被用在本发明的实践或试验中，但一般的方法、设备和材料在此被描述。

[0160] 在此所提及的所有出版物和专利在此被引入作为参考，目的是描述和公开例如在所述出版物中所描述的结构和方法学，其可能结合目前所述的方面被使用。上面和贯穿全文所讨论的出版物被提供，仅仅因为它们在本发明的申请日之前公开。此处没有什么可以被解释为承认：由于这些现有发明，本发明人无权占先于这些公开文献。

[0161] 对于在此所公开的任何具体化合物而言，所呈现的一般结构也包括所有的构象异构体、位置异构体 (regioisomers) 和立体异构体，它们可以产生自特定取代基组。所述一般结构也包括所有的对映体、非对映体和无论是处于对映体形式或外消旋形式的其它旋光异构体，以及立体异构体的混合物，如上下文所需要。

[0162] 本发明通过下面的实施例被进一步阐明，所述实施例不以任何方式被解释为对其范围加以限定。相反，应当清楚地理解，可以采取各种各样的其它方面、实施方案、修改和其等价物，在阅读本文的说明书之后，本领域普通技术人员可以想到它们而不背离本发明的精神或者所附权利要求书的范围。

[0163] 在下面实施例中，除非另有规定，在此所述的合成和制备在惰性气氛如氮和 / 或氩下进行。溶剂购自商业来源，并且一般在使用前干燥。除非另有规定，试剂从商业来源获得。通用试验方法密度

[0164] 按照 ASTM D-1505-68 和 ASTM D-1928 方法 C，以 15°C / 小时冷却，并在室温下保持条件约 40 小时，在压模样品上测量密度 (g/cc)。熔体指数

[0165] 根据 ASTM D-1238 条件 190/2.16 (190°C, 2.16kg) 测量熔体指数 (MI, g/10min)。高负荷熔体流动指数

[0166] 根据 ASTM D-1238 条件 190/2.16 (190°C, 2.16kg) 测量高负荷熔体流动指数 (HLMF, g/10min)。分子量和分子量分布

[0167] 采用 Waters 150CV 凝胶渗透色谱法，获得分子量 (M_w) 和分子量分布数据，其中用三氯苯 (TCB) 为溶剂，流速为 1mL/min，温度为 140°C。使用浓度为 1.0g/L 的 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚 (BHL) 作为 TCB 中的稳定剂。采用 220L 的注入体积，公称聚合物浓度为 0.3g/L (室温下)。通过在 160°C 至 170°C 加热 20 小时，有时进行温和搅拌，进行样品在稳定的 TCB 中的溶解。使用两根 Waters HT-6E 柱 (7.8×300mm)。用分子量已被测定的宽线性聚乙烯标准 (Marlex® BHB5003 树脂)，校准色谱柱。实施例 1 氟化二氧化硅 - 氧化铝载体的制备

[0168] 二氧化硅 - 氧化铝从 Grace Davison, W. R. Grace Company 的一个分公司得到，为含有约 13% 氧化铝和约 87% 二氧化硅的 MS13-110。该二氧化硅 - 氧化铝具有大约 1.2cc/g 的孔容和大约每克载体 0.1g 二氟化铵。二氟化铵以水溶液形式使用。形成的湿粉末在大约 110°C 被干燥大约 16 小时。将 10 克氟化二氧化硅 - 氧化铝放置在 1.75 英寸、底部有烧

结石英片的石英管中。经过 13X 分子筛柱干燥的空气或氮气以约 1.6 至约 1.8 标准立方英尺 / 小时的线速向上吹过石英片。然后使石英管周围的电炉通电,在约 400℃ /hr 下将温度升高到 450℃ 并在约 450℃ 下保持 3 小时。收集煅烧的氟化二氧化硅 - 氧化铝并贮存在干燥氮下。实施例 2 二枯烯铬催化剂的制备

[0169] 如实施例 1 中所述制备氟化二氧化硅 - 氧化铝。发现氟化二氧化硅 - 氧化铝具有约 300m²/g 的表面积和约 1.1cc/g 的孔容。将二枯烯铬 (0) 从庚烷溶液中浸渍到该氟化二氧化硅 - 氧化铝载体上,其量基于载体重量等于 1wt% 铬。然后在流动氮气氛下将庚烷从载体中蒸发掉,同时使催化剂升温至约 50℃。实施例 3 使用二枯烯铬的聚合试验

[0170] 在约 90℃ 下向干燥 2.2L 钢反应器中加入在实施例 2 中制备的 0.5827g 催化剂。该反应器配备有在约 400rpm 下转动的船用搅拌器 (marine stirrer) 并被钢夹套环绕,该钢夹套含有连接至钢冷凝器的沸腾甲醇。通过改变施加至冷凝器和夹套的氮压力控制甲醇的沸点,其允许温度控制在约 0.5℃ 内。使试验在约 550psig 的乙烯压力下,约 90℃ 的温度下进行,利用异丁烷作为稀释剂。当乙烯被消耗时,更多乙烯流入以维持压力。通过记录流入反应器中以维持固定压力的乙烯流量来记录活性。在分配的时间之后,停止乙烯流,使反应器缓慢降压,并打开,回收粒状聚合物粉末。在所有情况下,反应器是干净的,没有任何壁垢 (wall scale)、涂覆层或其它形式的污垢的迹象。然后,移走聚合物粉末并称重。使反应器降压之后,回收到 83 克聚合物。该聚合物具有的熔体指数为零以及 HLMI 为 5.83。密度为 0.9540,而分子量 (Mw) 为 948,000g/mol。多分散性为 243。实施例 4 利用二 (正丁基环戊二烯基) 二氯化锆催化剂的聚合试验

[0171] 如实施例 1 中所述制备所使用的氟化二氧化硅 - 氧化铝。向干燥 2.2L 钢反应器中加入 0.1585 克氟化二氧化硅 - 氧化铝,之后是 2mL 按重量计 0.5wt% 的二 (正丁基环戊二烯基) 二氯化锆甲苯溶液。加入 600mL 量的异丁烷,然后是 0.5mL 三乙基铝 (IM,在庚烷中),最后是另外 600mL 异丁烷。将反应器温度升至 90℃,然后在 550psig 下加入乙烯。1 小时后如上停止反应,并回收 271 克聚乙烯。该聚合物具有 0.21 的熔体指数和 3.48 的高负荷熔体流动指数。密度为 0.9478gm/cc。分子量 (Mw) 为 184,000g/mol,而多分散性 (Mw/Mn) 为 2.7。实施例 5 利用组合二 (正丁基环戊二烯基) 二氯化锆 / 二枯烯铬催化剂的聚合试验

[0172] 在本试验中,将在实施例 2 中制备的 0.2969 克催化剂组合物加入干燥 2.2L 钢反应器中,之后加入 2mL 含有按重量计约 0.5% 二 (正丁基环戊二烯基) 二氯化锆的甲苯溶液。加入 600mL 异丁烷,然后是 0.5mL 三乙基铝 (IM,在庚烷中),最后是另外 600mL 异丁烷。将反应器温度升至 90℃,然后在 550psig 下加入乙烯。87 分钟后停止反应,并将 58 克干燥聚乙烯粉末从反应器中移走。其具有的熔体指数为零,高负荷熔体流动指数为 0.3 以及密度为 0.9497。堆积密度为 0.393g/cc,是未加入铬而得到的通常值的大约两倍。该物质经发现具有 1,164,000g/mol 的重均分子量和 70.3 的多分散性 (Mw/Mn)。实施例 6 二茂铬催化剂的制备

[0173] 如实施例 1 中所述,制备所使用的氟化二氧化硅 - 氧化铝。将二茂铬从庚烷溶液中浸渍到该氟化二氧化硅 - 氧化铝载体上,其量基于载体重量等于 1wt% 铬。然后在流动氮气氛下将庚烷从载体中蒸发掉,同时使催化剂升温至约 50℃。实施例 7 利用二茂铬催化剂的聚合试验

[0174] 向干燥 2.2L 钢反应器中加入 0.3200 克在实施例 6 中制备的催化剂。将反应器温度升至 90°C, 然后加入乙烯至 550psig。48 分钟之后, 将 10g PE 从反应器中取出。该聚合物具有零熔体指数和零高负荷熔体流动指数。该聚合物的密度为 0.9411g/cc。发现该聚合物具有等于 2,117,000g/mol 的分子量 (Mw) 和等于 25.6 的多分散性 (Mw/Mn)。实施例 8 利用二(正丁基环戊二烯基)二氯化锆 / 二茂铬催化剂的聚合试验

[0175] 在本试验中, 将在实施例 6 中制备的 0.0819 克催化剂组合物加入干燥 2.2L 钢反应器中, 之后加入 2ml 含有按重量计约 0.5% 二(正丁基环戊二烯基)二氯化锆的甲苯溶液。加入 600mL 异丁烷, 然后是 0.5mL 三乙基铝 (IM, 在庚烷中), 最后是另外 600mL 异丁烷。将反应器温度升至 90°C, 然后在 550psig 下加入乙烯。61 分钟后停止反应, 并将 66g 干燥聚乙烯粉末从反应器中移走。该聚合物具有的熔体指数为零, 高负荷熔体流动指数为 1.16 以及密度为 0.9482gm/cc。发现该聚合物具有等于 412,000g/mol 的分子量和等于 8.4 的多分散性 (Mw/Mn)。

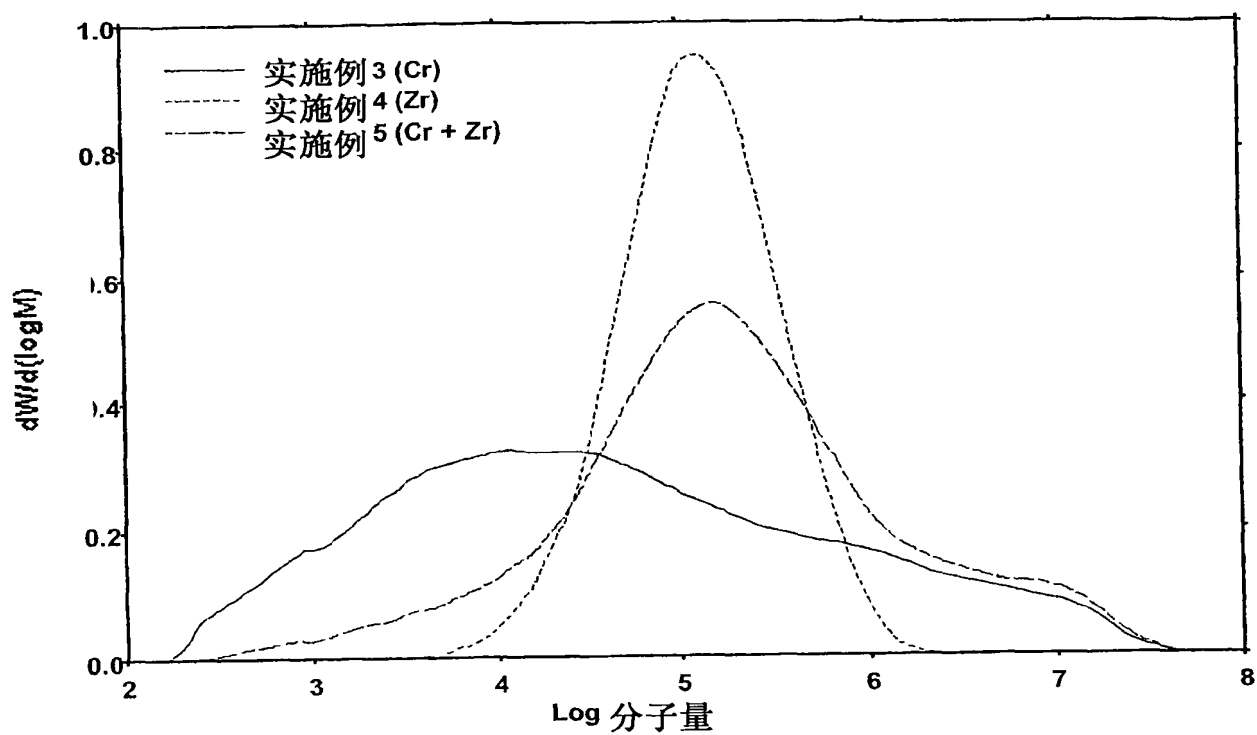


图 1

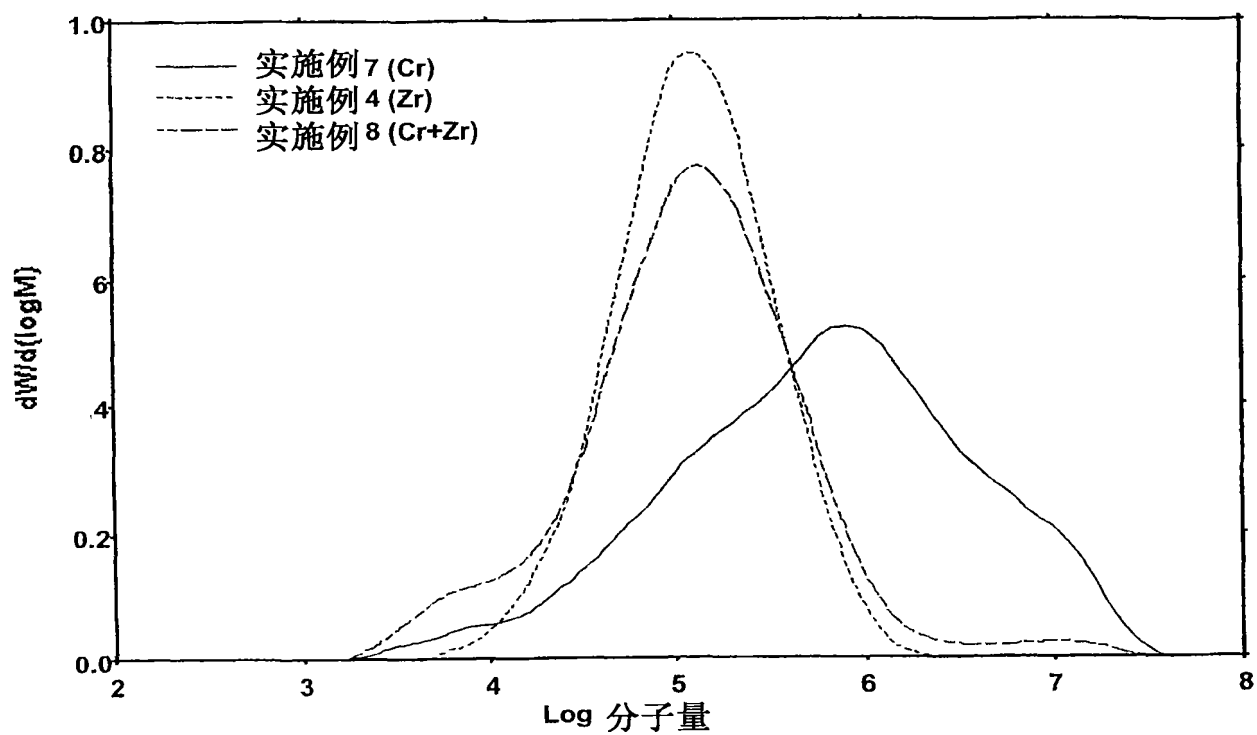


图 2