

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821689.7

[51] Int. Cl.

*C08F 10/00 (2006.01)*

*C08F 2/34 (2006.01)*

*C08F 4/64 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100427515C

[22] 申请日 2001.11.27 [21] 申请号 01821689.7

[30] 优先权

[32] 2000.12.4 [33] US [31] 09/729,453

[32] 2000.12.4 [33] US [31] 09/729,550

[86] 国际申请 PCT/US2001/044436 2001.11.27

[87] 国际公布 WO2002/046246 英 2002.6.13

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.2

[73] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 S·莫森 高珊爵 T·H·奎克

T·R·里恩 D·H·麦康威尔

M·G·麦基 J·F·祖尔

K·A·特里 T·T·温泽尔

M·G·古德 J·H·奥斯凯姆

R·J·乔根森 R·H·沃格尔

[56] 参考文献

US5719241A 1998.2.17

US5968864A 1999.10.19

CN1192222A 1998.9.2

US6143845A 2000.11.7

审查员 鄢来艳

[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 王杰

权利要求书 4 页 说明书 81 页 附图 7 页

[54] 发明名称

聚合方法

[57] 摘要

本发明提供聚合催化剂组合物、和用于将所述催化剂组合物引入聚合反应器的方法。更具体地，该方法使催化剂组分浆液与催化剂组分溶液组合以便形成完整的用于被引入聚合反应器中的催化剂组合物。本发明还涉及所述催化剂组分浆液、催化剂组分溶液、和催化剂组合物的制备方法，用该催化剂组合物控制聚合物产品性能的方法，及由其生产的聚合物。

1. 一种烯烃聚合方法，包括：

a) 形成

(i) 含有  $C_{5-30}$  链烷烃稀释剂和至少一种催化剂化合物的组合物，其中该催化剂化合物为茂金属催化剂化合物；和

(ii) 含有矿物油或硅油、载体、活化剂以及含有第 15 族元素的催化剂化合物的组合物；

b) 连续地使 (i) 与 (ii) 组合以便形成催化剂组合物；

c) 将所述催化剂组合物和一或多种烯烃引入操作的聚合反应器中；以及

d) 分离聚合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中在 (ii) 中，组合物的活化剂为含有载体的负载型活化剂。

3. 权利要求 1 的方法，其中含有第 15 族元素的催化剂化合物存在于 (ii) 中并且至少 50% 该化合物沉积在载体材料之上或之内。

4. 权利要求 1 的方法，其中含有第 15 族元素的催化剂组分被喷雾干燥于载体之上。

5. 权利要求 1 的方法，其中 (ii) 中的组合物在 20℃ 下粘度在 130cP 和 2000cP 之间。

6. 权利要求 1 的方法，其中催化剂组合物在进入反应器之前在混合器中组合。

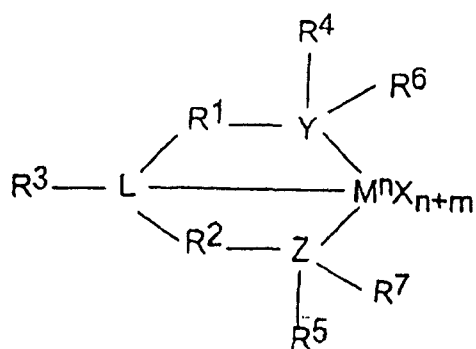
7. 权利要求 1 的方法，其中 (i) 与 (ii) 中的组合物组合长达 120 分钟。

8. 权利要求 1 的方法，其中 (i) 与 (ii) 中的组合物组合 5~40 分钟。

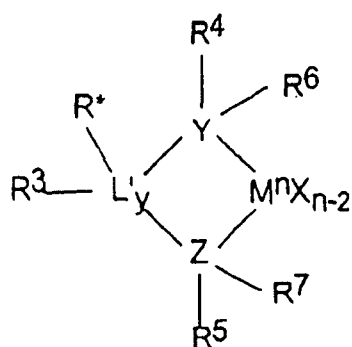
9. 权利要求 1 的方法，其中催化剂组合物通过喷嘴被注入反应器。

10. 权利要求 9 的方法，其中喷嘴的内径递减 5~50%。

11. 权利要求 1 的方法，其中含有第 15 族元素的催化剂化合物如下式所示：



式 I 或



式 II

其中

M 为第 4、5 或 6 族金属；

每个 X 独立地为阴离子离去基团；

y 为 0 或 1；

n 为 M 的氧化态；

m 为 YZL 或 YZL' 所示配体的形式电荷；

L 为第 15 或 16 族元素；

L' 为第 15 或 16 族元素或含第 14 族元素的基团；

Y 为第 15 族元素；

Z 为第 15 族元素；

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、有最多 20 个碳原子的含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅、或磷；

$R^3$  不存在或为烷基、氢、卤素或含杂原子的基团；

$R^4$  和  $R^5$  独立地为烷基、芳基、取代芳基、环烷基、取代的环烷基、环状芳烷基、取代的环状芳烷基或多环体系；

$R^6$  和  $R^7$  独立地不存在或为氢、烷基、卤素、杂原子或烷基；和

$R^*$  不存在或为氢、含第 14 族元素原子的基团、卤素、或含杂原子的基团。

12. 权利要求 1 的方法，其中聚合反应器为气相反应器。

13. 权利要求 1 的方法，其中聚合反应器为浆液相反应器。

14. 权利要求 1 的方法，其中聚合物性质通过首先测量聚合物产物试样以便获得初始产品性能、随后通过改变工艺参数以便获得第二产品性能来得到控制。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述产品性能选自流动指数、熔体指数、密度、分子量分布、共聚单体含量及其组合。

16. 权利要求 14 的方法，其中工艺参数选自改变氢气浓度、改变第一催化剂量、改变第二催化剂量、改变从反应器中取出的液体和/或气体的量、改变聚合温度、改变烯烃分压、改变烯烃与共聚单体之比、改变活化剂与过渡金属之比、改变所述催化剂组分浆液和/或所述催化剂组分溶液的相对进料速度、改变所述催化剂组分浆液与所述催化剂组分溶液组合的时间或程度或温度，及其组合。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述聚合物产品按下表分成几个级分：

筛目尺寸	收集的级分	级分名
10 目	> 2000 $\mu\text{m}$	级分 1
18 目	2000-1000 $\mu\text{m}$	级分 2
35 目	<1000-500 $\mu\text{m}$	级分 3
60 目	<500-250 $\mu\text{m}$	级分 4
120 目	<250-125 $\mu\text{m}$	级分 5
200 目	<125 $\mu\text{m}$	级分 6
总体		级分 6

级分 3、4 和 5 的熔体指数相对变化不大于 30%。

18. 权利要求 11 的方法，其中  $R^1$  和  $R^2$  彼此互连。

19. 权利要求 11 的方法，其中  $R^4$  和  $R^5$  彼此互连。

## 聚合方法

### 发明领域

本发明涉及一种烯烃聚合方法。一般地，本发明涉及聚合反应催化剂组合物、和用于将所述催化剂组合物引入聚合反应器的方法。更具体地，该方法使催化剂组分浆液与催化剂组分溶液组合形成用于引入聚合反应器中的完整的催化剂组合物。本发明还涉及所述催化剂组分浆液、催化剂组分溶液、和催化剂组合物的制备方法，通过利用该催化剂组合物控制聚合物产品性质的方法，及由其生产的聚合物。

### 发明背景

聚合反应和催化作用方面的进步导致人们有能力生产许多具有适用于各种各样优异产品和应用场合的改进物理和化学性质的新聚合物。随着新催化剂的开发，用于生产特定聚合物的聚合(溶液、淤浆、高压或气相)的选择范围明显扩大。而且，聚合技术的进步提供了更有效的、更高产率的而且经济效益更高的方法。这些进步的颇具说明性的例证是采用庞大配体茂金属催化剂体系和其它先进的茂金属型催化剂体系的技术的发展。

为在工业淤浆或气相法中使用这些体系，适合使所述催化剂化合物固定在载体如氧化硅或氧化铝之上。使用负载型或多相催化剂通过确保生成的聚合物颗粒达到改善反应器的操作性和易于操作的形状和密度提高工艺效率。但庞大配体茂金属和茂金属型催化剂典型地在负载时表示出比以非负载或均相形式使用时更低的活性。此“载体效应”使这些有前途的催化剂体系的市场化进程变得更为艰难。

US5 317 036 和 5 693 727 和 EP-A-0 593 083 和 W097/46599 都描述了将非负载型液体催化剂引入聚合反应器的各种方法和技术。

US6 069 213 公开在烯烃聚合中使负载和非负载型茂金属催化剂组合；EP0 965 601A 公开了用甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷活化的

固体齐格勒-纳塔催化剂与液体催化剂在甲苯或 Kaydol 中的组合；和 CN97116451.7 公开使非负载型茂金属与负载型甲基铝氧烷组合。但这些参考文献均未公开通过连续地使催化剂组分浆液与催化剂组分溶液组合、然后将所述组合物引入操作的聚合反应器中制备的催化剂组合物。

虽然现有技术中已描述了这些方法，但仍需要减小庞大配体茂金属和茂金属型聚合催化剂组合物的载体效应、需要将催化剂组合物尤其是混合的催化剂组合物引入聚合反应器的改进方法、和需要通过利用此催化剂组合物控制聚合物产品性质的方法。

### 发明概述

本发明一般地提供聚合催化剂组合物和用于将所述催化剂组合物引入聚合反应器的方法。更具体地，该方法使含有催化剂组分的浆液与含有催化剂组分的溶液组合形成用于引入聚合反应器中的完整的催化剂组合物。本发明还涉及所述催化剂组分浆液、催化剂组分溶液、和催化剂组合物的制备方法，通过利用该催化剂组合物控制聚合物产品性质的方法，及由其生产的聚合物。

一方面，本发明提供一种烯烃聚合方法，包括以下步骤：连续地使催化剂组分浆液与催化剂组分溶液组合以便形成催化剂组合物，将所述催化剂组合物和一或多种烯烃引入操作的聚合反应器中。

另一方面，本发明提供一种控制聚合物性质的方法，包括以下步骤：连续地使催化剂组分浆液与催化剂组分溶液组合以便形成催化剂组合物，将所述催化剂组合物与一或多种烯烃一起引入聚合反应器中形成聚合物产品，测量所述聚合物产品的试样以便获得初始产品性质，改变工艺参数以获得第二产品性质。

### 附图简述

图 1 示出采用本发明的一种设备构型实施方案。

图 2 示出实施例 2 所用催化剂进料构型。

图 3 示出实施例 3 所用催化剂进料构型。

图 4 示出实施例 4 所用催化剂进料构型。

图 5 示出本发明聚合物的典型 SEC 曲线。

图 6 示出实施例 11-14 所用催化剂进料构型。

图 7 为显示充气室气流对粒度的影响随时间的变化曲线。

## 发明详述

### I. 引言

本发明催化剂组合物的组分包括催化剂化合物、活化剂化合物和载体材料。所述催化剂组分以浆液和/或溶液形式被使用，使所述浆液和溶液组合，然后引入聚合反应器中。

### II. 催化剂化合物

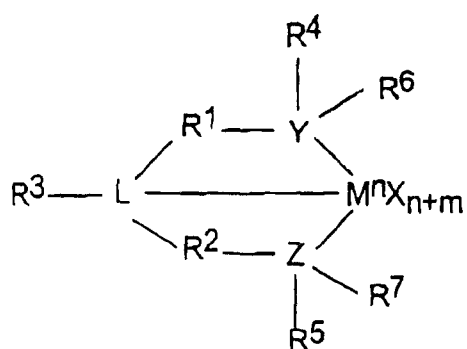
可被用于本发明催化剂组合物的催化剂化合物包括：含第 15 族元素的金属化合物；庞大配体茂金属化合物；酚盐催化剂化合物；又发现的催化剂化合物；和常规类型过渡金属催化剂。

#### A. 含第 15 族元素的金属催化剂化合物

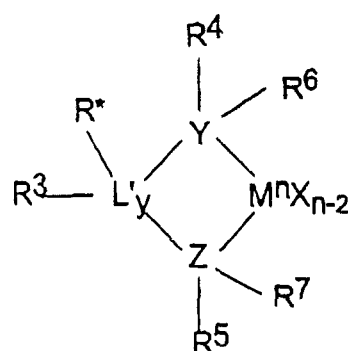
本发明催化剂组合物可包括一或多种含第 15 族元素的金属催化剂化合物。所述含第 15 族元素的化合物一般包括与至少一个离去基团键合还与至少两个第 15 族元素原子键合的第 3 至 14 族金属原子，优选第 3 至 7 族、更优选第 4 至 6 族、甚至更优选第 4 族金属原子，所述第 15 族元素原子至少之一还通过另一基团与第 15 或 16 族元素原子键合。

在一实施方案中，所述第 15 族元素原子至少之一还通过另一基团与第 15 或 16 族元素原子键合，所述另一基团可以是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、含杂原子的基团、硅、锆、锡、铅或磷，其中所述第 15 或 16 族元素原子可不与任何其它基团键合或与氢、含第 14 族元素原子的基团、卤素、或含杂原子的基团键合，其中两个第 15 族元素原子都还与一个环状基团键合并且任选地与氢、卤素、杂原子或烷基、或含杂原子的基团键合。

另一实施方案中，本发明所述含第 15 族元素的金属化合物用下式表示：



式 I 或



式 II

其中

M 为第 3-12 族过渡金属或第 13 或 14 主族金属, 优选第 4、5 或 6 族金属, 更优选第 4 族金属, 最优选锆、钛或钪;

每个 X 独立地为离去基团, 优选阴离子离去基团, 更优选氢、烃基、杂原子或卤素, 最优选烷基;

y 为 0 或 1 (当 y 为 0 时, 不存在 L' 基团);

n 为 M 的氧化态, 优选 +3、+4 或 +5, 更优选 +4;

m 为 YZL 或 YZL' 配体的形式电荷, 优选 0、-1、-2 或 -3, 更优选 -2;

L 为第 15 或 16 族元素, 优选氮;

L' 为第 15 或 16 族元素或含第 14 族元素的基团, 优选碳、硅或锗;

Y 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

Z 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烃基、有最多 20 个碳原子的含杂原子基团、硅、锗、锡、铅、或磷, 优选 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、芳基或芳烷基, 更优选线型、支化或环状 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烷基, 最优选 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 烃基, R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 还可彼此互连;

R<sup>3</sup> 不存在或为烃基、氢、卤素、含杂原子的基团, 优选线型、环状或支化的有 1 至 20 个碳原子的烷基, 更优选 R<sup>3</sup> 不存在或为氢或烷

基, 最优选为氢;

$R^4$  和  $R^5$  独立地为烷基、芳基、取代芳基、环烷基、取代的环烷基、环状芳烷基、取代的环状芳烷基或多环体系, 优选具有最多 20 个碳原子、更优选含 3~10 个碳原子, 甚至更优选  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  芳基或  $C_1$ - $C_{20}$  芳烷基, 或含杂原子的基团例如  $PR_3$ , 其中 R 为烷基;

$R^1$  和  $R^2$  可彼此互连, 和/或  $R^4$  和  $R^5$  可彼此互连;

$R^6$  和  $R^7$  独立地不存在或为氢、烷基、卤素、杂原子或烃基, 优选线型、环状或支化的含有 1 至 20 个碳原子的烷基, 更优选不存在;

和

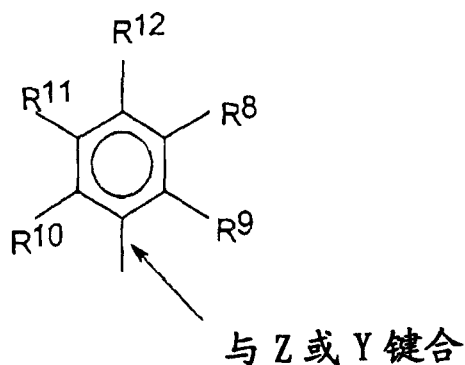
$R^*$  不存在或为氢、含第 14 族元素原子的基团、卤素、或含杂原子的基团。

“YZL 或 YZL’配体的形式电荷”意指不存在所述金属和所述离去基团 X 的整个配体的电荷。

“ $R^1$  和  $R^2$  也可互连”意指  $R^1$  和  $R^2$  可直接相互键合或者可通过其它基团相互键合。“ $R^4$  和  $R^5$  也可互连”意指  $R^4$  和  $R^5$  可直接相互键合或者可通过其它基团相互键合。

烃基 (alkyl) 可以是线型或支化的烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、脂酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基-或二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、脂酰氨基、芳酰氨基、直链、支链或环状亚烷基、或其组合。芳烷基定义为取代的芳基。

在一优选实施方案中,  $R^4$  和  $R^5$  独立地为下式所示基团:

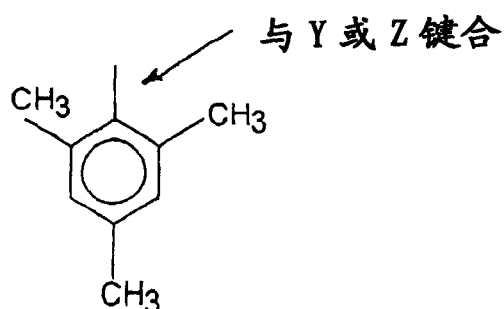


式 1

其中

$R^8$  至  $R^{12}$  独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$  烷基、卤素、杂原子、最多含有 40 个碳原子的含杂原子的基团，优选  $C_1$ - $C_{20}$  线型或支化的烷基，优选甲基、乙基、丙基或丁基，任意两个 R 基团可形成环状基团和/或杂环基。所述环状基团可以是芳族的。一优选实施方案中， $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{12}$  独立地为甲基、乙基、丙基或丁基(包括所有异构体)，一优选实施方案中， $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{12}$  为甲基， $R^8$  和  $R^{11}$  为氢。

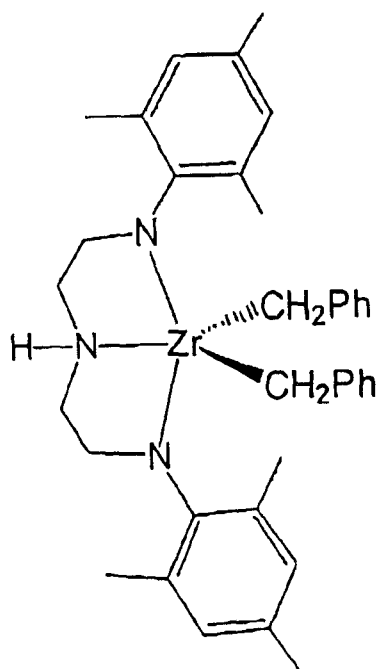
一特别优选的实施方案中， $R^4$  和  $R^5$  均为下式所示基团：



式 2

该实施方案中，M 为第 4 族金属，优选锆、钛或铪，甚至更优选锆；L、Y 和 Z 均为氢； $R^1$  和  $R^2$  均为  $-CH_2-CH_2-$ ； $R^3$  为氢； $R^6$  和  $R^7$  不存在。

一特别优选的实施方案中，所述含第 15 族元素的金属化合物用以下化合物 1 表示：



化合物 1 中, Ph 等于苯基。

本发明催化剂组合物中所用含第 15 族元素的金属化合物通过本领域已知方法制备, 如 EP0 893 454A1、US5 889 128 和 US5 889 128 中引用的参考文献(均引入本文供参考)中所公开的那些。1999 年 5 月 17 日申请的 USSN 09/312 878 公开一种使用负载型双酰胺催化剂的气相或淤浆相聚合方法, 也引入本文供参考。

优选的直接合成这些化合物的方法包括使中性配体(例如式 I 或 II 的 YZL 或 YZL')与  $M^nX_n$ (其中 M 为第 3 至 14 族金属, n 为 M 的氧化态, 每个 X 均为阴离子基如卤离子)在非配位或弱配位溶剂如醚、甲苯、二甲苯、苯、二氯甲烷和/或己烷或沸点高于 60°C 的其它溶剂中于约 20 至约 150°C (优选 20 至 100°C) 下反应(优选 24 小时或更长时间), 然后用过量(如四或更多当量)的烷基化剂如溴化甲基镁的醚溶液处理所述混合物。过滤除去镁盐, 通过标准技术离析所述金属配合物。

一实施方案中, 所述含第 15 族元素的金属化合物通过包括以下步骤的方法制备: 使中性配体(例如式 I 或 II 的 YZL 或 YZL')与式  $M^nX_n$ (其中 M 为第 3 至 14 族金属, n 为 M 的氧化态, 每个 X 均为阴离子离去基团)所示化合物在非配位或弱配位溶剂中于约 20°C 或更高(优选约 20 至约 100°C)下反应, 然后用过量的烷基化剂处理所述混合物, 然后回收所述金属配合物。一优选实施方案中, 所述溶剂有高于 60°C 的沸点, 如甲苯、二甲苯、苯、和/或己烷。另一实施方案中, 所述溶剂包括醚和/或二氯甲烷, 其任一都是优选的。

关于含第 15 族元素的金属化合物的附加信息请参见 Mitsui Chemicals, Inc. 的 EP0 893 454A1, 其中公开了与活化剂组合的过渡金属氮化物用于烯烃聚合。

一实施方案中, 在用于聚合之前使所述含第 15 族元素的金属化合物老化。已注意到在至少一种情况下该催化剂化合物(老化至少 48 小时的)比新制备的催化剂化合物性能更好。

## B. 庞大配体茂金属化合物

本发明催化剂组合物可包括一或多种庞大配体茂金属化合物(本文中也称为茂金属)。

一般地, 庞大配体茂金属化合物包括有一或多个与至少一个金属原子键合的庞大配体的半和全夹心化合物。典型的庞大配体茂金属化合物一般称为含有与至少一个金属原子键合的一或多个庞大配体和一或多个离去基团。

所述庞大配体一般以一或多个开环、无环、或稠合的环或环系或其组合为代表。这些庞大配体优选所述环或环系典型地由选自元素周期表第 13 至 16 族元素的原子组成。优选所述原子选自碳、氮、氧、硅、硫、磷、锗、硼和铝或其组合。最优选所述环或环系由碳原子组成, 例如但不限于那些环戊二烯基配体或环戊二烯基型配体结构或其它类似功能配体结构如戊二烯、亚环辛四烯基或酰亚胺配体。所述金属原子优选选自元素周期表第 3 至 15 族和镧系或铜系元素。优选所述金属是第 4 至 12 族、更优选第 4、5 和 6 族、最优选第 4 族的过渡金属。

一实施方案中, 本发明催化剂组合物包括一或多种下式所示庞大配体的茂金属催化剂化合物:



其中 M 为元素周期表中的金属原子, 可以是元素周期表第 3 至 12 族金属或镧系或铜系元素, 优选 M 为第 4、5 或 6 族过渡金属, 更优选 M 为第 4 族过渡金属, 甚至更优选 M 为锆、铪或钛。所述庞大配体  $L^A$  和  $L^B$  为开环、无环或稠合的环或环系, 是任何辅助配体系统, 包括未取代或取代的环戊二烯基配体或环戊二烯基型配体、杂原子取代的和/或含杂原子的环戊二烯基型配体。庞大配体的非限制性实例包括环戊二烯基配体、环戊二烯并菲基配体、茚基配体、苯并茚基配体、芴基配体、八氢芴基配体、亚环辛四烯基配体、环戊二烯并环十二烯配体、氮烯基配体、萹配体、并环戊二烯配体、膦酰配体、膦亚胺配体(W099/40125)、吡咯基配体、吡唑基配体、呋唑基配体、硼杂苯配

体等, 包括其氢化形式例如四氢茚基配体。一实施方案中,  $L^A$  和  $L^B$  可以是能与 M 形成  $\pi$ -键的任何其它配体结构。在另一实施方案中,  $L^A$  或  $L^B$  的原子分子量 (MW) 超过 60a. m. u.、优选大于 65a. m. u.。另一实施方案中,  $L^A$  和  $L^B$  可包含一或多个杂原子, 例如氮、硅、硼、锗、硫和磷, 与碳原子组合形成开环、无环、或优选稠合的环或环系, 例如杂-环戊二烯基辅助配体。其它  $L^A$  和  $L^B$  庞大配体包括但不限于庞大的胺根、膦根、醇根、酚根、亚胺根、卟啉根 (carbolides)、borollides、卟啉、酞菁、咕啉和其它多偶氮大环。 $L^A$  和  $L^B$  可独立地为与 M 键合的相同或不同类型的庞大配体。式 III 的实施方案之一中, 仅存在  $L^A$  或  $L^B$  其中之一。

$L^A$  和  $L^B$  可独立地为未取代的或被取代基 R 的组合取代。取代基 R 的非限制性实例包括选自氢、或线型、支化的烷基、或烯基、炔基、环烷基或芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基-或二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰氨基、直链、支链或环状的亚烷基、或其组合的一或多个基团。一优选实施方案中, 取代基 R 有最多 50 个非氢原子, 优选 1 至 30 个碳, 还可被卤素或杂原子等取代。烷基取代基 R 的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苄基或苯基等, 包括它们的所有异构体例如叔丁基、异丙基等。其它烃基包括氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苄基和烃基取代的有机准金属基团包括三甲基甲硅烷基、三甲基甲锗烷基、和甲基二乙基甲硅烷基等; 和卤代烃基取代的有机准金属基团包括三(三氟甲基)甲硅烷基、甲基二(二氟甲基)甲硅烷基、和溴甲基二甲基甲锗烷基等; 和二取代的硼基包括例如二甲基硼; 和二取代的磷属元素基团包括二甲胺、二甲膦、二苯基胺、甲基苯基膦, 硫属元素基团包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、二甲硫和二乙硫。非氢取代基 R 包括碳、硅、硼、铝、氮、磷、氧、锡、硫、和锗等原子, 包括烯烃例如但不限于烯属不饱和取代基包括乙烯基封端的配体例如丁-3-烯基、丙-2-烯基、和己-5-烯基等。而且, 至少两个

R 基(优选两个相邻的 R 基)结合形成具有 3 至 30 个选自碳、氮、氧、磷、硅、锆、铝、硼或其组合的原子的环结构。取代基 R 如 1-丁基(1-butanyl)还可与金属 M 形成碳 $\sigma$ -键。

其它配体可与金属 M 键合, 如至少一个离去基团 Q。一实施方案中, Q 为与 M  $\sigma$ -成键的单阴离子易变配体。取决于所述金属的氧化态, n 的值为 0、1 或 2 以致上述式 III 代表中性庞大配体茂金属催化剂化合物。

Q 配体的非限制性实例包括弱碱如胺、膦、醚、羧酸根、二烯、有 1 至 20 个碳原子的烷基、氢根或卤素等或其组合。另一实施方案中, 两或多个 Q 构成稠环或环系的一部分。Q 配体的其它例子包括上述用于 R 的那些取代基, 包括环丁基、环己基、庚基、甲苯基、三氟甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、双(N-甲基苯胺根)、二甲胺根、和二甲膦根等。

另一实施方案中, 本发明催化剂组合物可包括一或多种庞大配体茂金属催化剂化合物, 其中式 III 的  $L^A$  和  $L^B$  通过至少一个桥连基 A 彼此桥连, 如式 IV 所示:



式 IV 化合物称为桥连的庞大配体茂金属催化剂化合物。 $L^A$ 、 $L^B$ 、M、Q 和 n 如前面所定义。桥连基 A 的非限制性实例包括含有至少一个第 13 至 16 族元素原子的桥连基, 通常称为二价部分例如但不限于碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆和锡原子至少之一或其组合。优选桥连基 A 含有碳、硅或锆原子, 最优选 A 含有至少一个硅原子或至少一个碳原子。所述桥连基 A 可还含有如上定义的取代基 R, 包括卤素和铁。桥连基 A 的非限制性实例可表示为  $R'_2C$ 、 $R'_2Si$ 、 $R'_2SiR'_2Si$ 、 $R'_2Ge$ 、 $R'_2P$ , 其中  $R'$  独立地为选自氢根、烷基、取代烷基、卤代烷基、取代的卤代烷基、烷基取代的有机准金属、卤代烷基取代的有机准金属、二取代的硼、二取代的磷属元素、取代的硫属元素或卤素的基团或者两或多个  $R'$  可结合形成环或环系。一实施方案中, 式 IV 的桥连的庞大配体茂金属催化剂化合物有两或多个桥连基 A (EP664

301B1)。

另一实施方案中，所述庞大配体茂金属催化剂化合物是其中式 III 和 IV 的庞大配体  $L^A$  和  $L^B$  上的 R 取代基被每个庞大配体上相同或不同数量的取代基取代的那些。另一实施方案中，式 III 和 IV 的庞大配体  $L^A$  和  $L^B$  彼此不同。

适用于本发明的其它庞大配体茂金属催化剂化合物和催化剂体系可包括 US5 064 802、5 145 819、5 149 819、5 243 001、5 239 022、5 276 208、5 296 434、5 321 106、5 329 031、5 304 614、5 677 401、5 723 398、5 753 578、5 854 363、5 856 547、5 858 903、5 859 158、5 900 517 和 5 939 503 和 W093/08221 、 W093/08199 、 W095/07140 、 W098/11144 、 W098/41530、W098/41529、W098/46650、W099/02540 和 W099/14221 和 EP-A-0 578 838、EP-A-0 638 595、EP-B-0 513 380、EP-A1-0 816 372、EP-A2-0 839 834、EP-B1-0 632 819、EP-B1-0 748 821 和 EP-B1-0 757 996 中所描述的那些，全文引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明催化剂组合物可包括桥连杂原子单庞大配体茂金属化合物。这些类型的催化剂和催化剂体系描述在例如 W092/00333 、 W094/07928 、 W091/04257 、 W094/03506 、 W096/00244、W097/15602 和 W099/20637 和 US5 057 475、5 096 867、5 055 438、5 198 401、5 227 440 和 5 264 405 和 EP-A-0 420 436 中，均引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明催化剂组合物包括一或多种式 V 所示庞大配体茂金属催化剂化合物：



其中 M 为元素周期表第 3 至 16 族金属原子或选自钪系和镧系的金属，优选 M 为第 4 至 12 族过渡金属，更优选 M 为第 4、5 或 6 族过渡金属，最优选 M 为任何氧化态的第 4 族过渡金属，尤其是钛； $L^C$  为与 M 键合的取代或未取代的庞大配体；J 与 M 键合；A 与 J 和  $L^C$  键合；J 为杂原子辅助配体；A 为桥连基；Q 为一价阴离子配体；和 n

为整数 0、1 或 2。上式 V 中， $L^C$ 、A 和 J 形成稠合的环系。一实施方案中，式 V 的  $L^C$  如前面针对  $L^A$  所定义，式 V 的 A、M 和 Q 如前面式 III 中所定义。

式 V 中，J 为含杂原子的配体，其中 J 是元素周期表中配位数为 3 的第 15 族元素或配位数为 2 的第 16 族元素。优选 J 含有氮、磷、氧或硫原子，最优选氮。

本发明一实施方案中，所述庞大配体茂金属催化剂化合物是杂环配体配合物，其中所述庞大配体(所述环或环系)包括一或多个杂原子或其组合。杂原子的非限制性实例包括第 13 至 16 族元素，优选氮、硼、硫、氧、铝、硅、磷和锡。这些庞大配体茂金属催化剂化合物的例子描述在 W096/33202、W096/34021、W097/17379、W098/22486、EP-A1-0 874 005 和 US5 637 660、5 539 124、5 554 775、5 756 611、5 233 049、5 744 417 和 5 856 258 中，均引入本文供参考。

一实施方案中，所述庞大配体茂金属催化剂化合物是被称为基于含吡啶或喹啉部分的双齿配体的过渡金属催化剂的那些配合物，如 1998 年 6 月 23 日申请的 USSN09/103 620 中所描述的那些，引入本文供参考。另一实施方案中，所述庞大配体茂金属催化剂化合物是 W099/01481 和 W098/42664 中所描述的那些，全文引入本文供参考。

另一实施方案中，所用庞大配体茂金属催化剂化合物是金属(优选过渡金属)、庞大配体(优选取代或未取代的  $\pi$ -键合配体)、和一或多个杂烯丙基(heteroallyl)部分的配合物，如 US5 527 752 和 5 747 406 和 EP-B1-0 735 057 中所描述的那些，全文引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明催化剂组合物包括一或多种式 VI 所示庞大配体茂金属催化剂化合物：



其中 M 为第 3 至 16 族金属，优选第 4 至 12 族过渡金属，最优选第 4、5 或 6 族过渡金属； $L^D$  为与 M 键合的庞大配体；每个 Q 独立地与 M 键合， $Q_2(YZ)$  形成配体、优选单电荷多齿配体；或者 Q 为还与 M

键合的一价阴离子配体； $n$  为 2 时  $X$  为一价阴离子基团， $n$  为 1 时  $X$  为二价阴离子基团； $n$  为 1 或 2。

式 VI 中， $L$  和  $M$  如前面针对式 III 所定义。 $Q$  如前面针对式 III 所定义，优选  $Q$  选自  $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$  和  $-S-$ ； $Y$  为  $C$  或  $S$ ； $Z$  选自  $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-CR_3$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$ 、 $-H$ 、和取代或未取代的芳基，条件是当  $Q$  为  $-NR-$  时  $Z$  选自  $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$  和  $-H$ ； $R$  选自含有碳、硅、氮、氧、和/或磷的基团，优选  $R$  为含 1 至 20 个碳原子的烃基，最优选烷基、环烷基或芳基； $n$  为 1 至 4 的整数，优选 1 或 2； $n$  为 2 时  $X$  为一价阴离子基团， $n$  为 1 时  $X$  为二价阴离子基团；优选  $X$  为氨基甲酸根、羧酸根、或由所述  $Q$ 、 $Y$  和  $Z$  组合所描述的其它杂烯丙基部分。

另一实施方案中，所述庞大配体茂金属催化剂化合物是 W099/01481 和 W098/42664 中描述的那些，全文引入本文供参考。

适用的第 6 族庞大配体茂金属催化剂体系描述在 US5 942 462 中，引入本文供参考。

其它适用的催化剂包括 W099/20665 和 US6 010 794 中描述的那些多核茂金属催化剂、和 EP0 969 101A2 中描述的过渡金属 metaaracycle 结构。其它茂金属催化剂包括 EP0 950 667A1 中描述的那些、双交联的茂金属催化剂 (EP0 970 074A1)、束缚的茂金属 (EP970 963A2) 和 US6 008 394 中描述的那些磺酰催化剂，上述文献引入本文供参考。

还设想在一实施方案中，上述庞大配体茂金属催化剂包括其结构或旋光或对映异构体 (内消旋和外消旋异构体，例如参见 US5 852 143，引入本文供参考) 及其混合物。

还设想上述庞大配体茂金属催化剂化合物中任一个均具有至少一个氟根或含氟离去基团，如 1998 年 11 月 13 日申请的 USSN 09/191 916 中所述。

庞大配体茂金属催化剂化合物的说明性而非限制性的实例包括：二甲基·双(环戊二烯基)合钛、二苯基·双(环戊二烯基)合钛、二甲

基·双(环戊二烯基)合锆、二苯基·双(环戊二烯基)合锆、二甲基·双(环戊二烯基)合锆、二苯基·双(环戊二烯基)合铪、二新戊基·双(环戊二烯基)合铪、二新戊基·双(环戊二烯基)合钛、二新戊基·双(环戊二烯基)合锆、二苄基·双(环戊二烯基)合钛、二苄基·双(环戊二烯基)合锆、二甲基·双(环戊二烯基)合钒、氯·甲基·双(环戊二烯基)合钛、氯·乙基·双(环戊二烯基)合钛、氯·苯基·双(环戊二烯基)合钛、氯·甲基·双(环戊二烯基)合锆、氯·乙基·双(环戊二烯基)合锆、氯·苯基·双(环戊二烯基)合锆、溴·甲基·双(环戊二烯基)合钛、三甲基·环戊二烯基合钛、三苯基·环戊二烯基合锆、三新戊基·环戊二烯基合锆、三甲基·环戊二烯基合锆、三苯基·环戊二烯基合铪、三新戊基·环戊二烯基合铪、三甲基·环戊二烯基合铪、三氯·五甲基环戊二烯基合钛、三氯·五乙基环戊二烯基合钛、二苯基或二氯·双(苄基)合钛、二苯基或二卤·双(甲基环戊二烯基)合钛、二苯基或二氯·双(1,2-二甲基环戊二烯基)合钛、二苯基或二氯·双(1,2-二乙基环戊二烯基)合钛、二苯基或二氯·双(五甲基环戊二烯基)合钛; 二苯基或二氯·二甲基甲硅烷基双环戊二烯基合钛、二苯基或二氯·甲基膦双环戊二烯基合钛、二苯基或二氯·亚甲基双环戊二烯基合钛、二氯·异丙基(环戊二烯基)(苄基)合锆、二氯·异丙基(环戊二烯基)(八氢苄基)合锆、二氯·二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合锆、二氯·二异丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合锆、二氯·二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合锆、二氯·亚环己基(环戊二烯基)(苄基)合锆、二氯·二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)合锆、二氯·异丙基(环戊二烯基)(苄基)合铪、二氯·二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合铪、二氯·二异丙基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合铪、二氯·二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合铪、二氯·亚环己基(环戊二烯基)(苄基)合铪、二氯·二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)合铪、二氯·异丙基(环戊二烯基)(苄基)合钛、二氯·二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合钛、二氯·二异丙基亚甲基

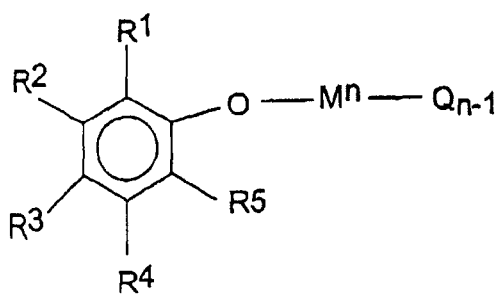
(环戊二烯基)(苄基)合钛、二氯·二异丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合钛、二氯·二叔丁基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合钛、二氯·亚环己基(环戊二烯基)(苄基)合钛、二氯·二异丙基亚甲基(2,5-二甲基环戊二烯基)(苄基)合钛、外消旋-二氯·亚乙基双(1-苄基)合锆(IV)、外消旋-二氯·亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合锆(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(1-苄基)合锆(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合锆(IV)、外消旋-二氯·1,1,2,2-四甲基亚乙硅烷基(silanylene)双(1-苄基)合锆(IV)、外消旋-二氯·1,1,2,2-四甲基亚乙硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合锆(IV)、二氯·亚乙基(1-苄基)(四甲基环戊二烯基)合锆(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-叔丁基-1-环戊二烯基)合锆(IV)、外消旋-二氯·亚乙基双(1-苄基)合铪(IV)、外消旋-二氯·亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合铪(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(1-苄基)合铪(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合铪(IV)、外消旋-二氯·1,1,2,2-四甲基亚乙基双(1-苄基)合铪(IV)、外消旋-二氯·1,1,2,2-四甲基亚乙硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合铪(IV)、二氯·亚乙基(1-苄基-2,3,4,5-四甲基-1-环戊二烯基)合铪(IV)、外消旋-二氯·亚乙基双(1-苄基)合钛(IV)、外消旋-二氯·亚乙硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合钛(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(1-苄基)合钛(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合钛(IV)、外消旋-二氯·1,1,2,2-四甲基亚乙硅烷基双(1-苄基)合钛(IV)、外消旋-二氯·1,1,2,2-四甲基亚乙硅烷基双(4,5,6,7-四氢-1-苄基)合钛(IV)、和二氯·亚乙基(1-苄基-2,3,4,5-四甲基-1-环戊二烯基)合钛(IV)。

优选的庞大配体茂金属催化剂化合物是二氯·二苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)合锆、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(2-甲基-1-苄基)合锆(IV)、外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(1-萘基-1-苄基)合锆(IV)、和外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基双(2-甲基-

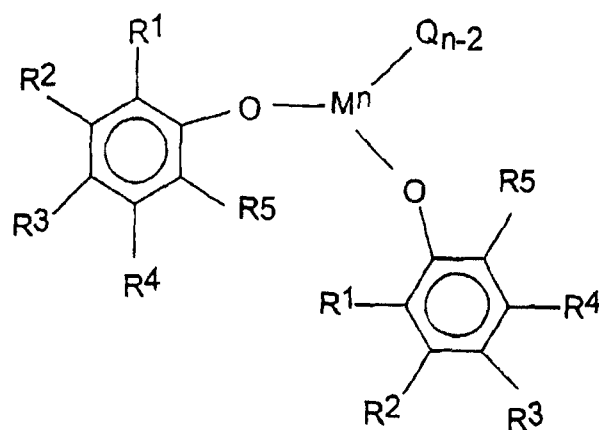
4-苯基-1-茛基)合锆(IV)。其它优选的庞大配体茂金属催化剂化合物包括三(二乙基氨基甲酸根)·茛基合锆、三(新戊酸根)·茛基合锆、三(对甲苯甲酸根)·茛基合锆、三(苯甲酸根)·茛基合锆、三(新戊酸根)·(1-甲基茛基)合锆、三(二乙基氨基甲酸根)·(2-甲基茛基)合锆、三(新戊酸根)·(甲基环戊二烯基)合锆、三(新戊酸根)·环戊二烯基合锆、和三(苯甲酸根)·(五甲基环戊二烯基)合锆。

### C. 酞盐催化剂化合物

本发明催化剂组合物可包括一或多种下式所示酞盐催化剂化合物:



式 (VII) 或



式 (VIII)

其中  $R^1$  为氢或  $C_4-C_{100}$  基团, 优选叔烷基, 优选  $C_4-C_{20}$  烷基, 优选  $C_4-C_{20}$  叔烷基, 优选中性的  $C_4-C_{100}$  基团, 还可与 M 键合或不键合,  $R^2$  至  $R^5$  至少之一是含杂原子的基团, 其余的  $R^2$  至  $R^5$  独立地为氢或  $C_1-C_{100}$  基团, 优选  $C_4-C_{20}$  烷基(优选丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、异己基、辛基、异辛基、癸基、壬基、十二烷基),  $R^2$  至  $R^5$  中任意一个可还与 M 键合或不键合,

O 为氧, M 为第 3 至 10 族过渡金属或镧系金属, 优选第 4 族金属, 优选 Ti、Zr 或 Hf, n 为金属 M 的价态, 优选 2、3、4 或 5, Q 为烷基、卤素、苄基、胺根、羧酸根、氨基甲酸根、硫醇根、氢根或醇根, 或与含杂原子的 R 基(可以是  $R^1$  至  $R^5$  中任意一个)键合的键。含

杂原子的基团可以是任何杂原子或与碳、氧化硅或另一杂原子键合的杂原子。优选的杂原子包括硼、铝、硅、氮、磷、砷、锡、铅、锑、氧、硒和碲。特别优选的杂原子包括氮、氧、磷和硫。甚至更特别优选的杂原子包括氧和氮。所述杂原子本身可直接与酚根环键合，也可与其它与所述酚根环键合的原子键合。所述含杂原子的基团可含有一或多个相同或不同的杂原子。优选的杂原子基团包括亚胺、胺、氧化物、磷、醚、乙烯酮、oxoazolines 杂环、噁唑啉、和硫醚等。特别优选的杂原子基团包括亚胺。任意两个相邻的 R 基可形成环结构、优选 5 或 6 元环。类似地，所述 R 基可形成多环结构。一实施方案中，任意两或多个 R 基不形成 5-元环。

一优选实施方案中，Q 为与  $R^2$  至  $R^5$  中任一个键合的键，Q 与之键合的 R 基是含杂原子的基团。

本发明还可采用 EP0 874 005A1 中公开的催化剂实施，引入本文供参考。

一优选实施方案中，所述酚盐催化剂化合物包括以下一或多种：

二苄基·双(N-甲基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二苄基·双(N-乙基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二苄基·双(N-叔丁基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二苄基·双(N-苄基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二苄基·双(N-己基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二苄基·双(N-苯基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二苄基·双(N-甲基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二氯·双(N-苄基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二新戊酸根·双(N-苄基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV)；

二新戊酸根·双(N-苄基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合钛(IV)；

二(双(二甲胺根))·双(N-苄基-3,5-二叔丁基水杨基亚氨基)合

锆(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二叔戊基水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二叔辛基水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合钛(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合铪(IV);

二苄基·双(N-异丁基-3,5-二(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二氯·双(N-异丁基-3,5-二(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-己基-3,5-二(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-苯基-3,5-二(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二(1'-甲基环己基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-苄基-3-叔丁基水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-苄基-3-三苯基甲基水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3,5-二-三甲基甲硅烷基水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-异丙基-3-(苯基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-苄基-3-(2',6'-二异丙基苯基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-苄基-3-(2',6'-二苯基苯基)水杨基亚氨基)合锆(IV);

二苄基·双(N-苄基-3-叔丁基-5-甲氧基水杨基亚氨基)合锆

(IV);

二苄基 · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基酚根)合锆  
(IV);

二氯 · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基酚根)合锆  
(IV);

二(双(二甲胺根)) · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基  
酚根)合锆(IV);

二苄基 · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-(1',1'-二甲基苄基)  
酚根)合锆(IV);

二苄基 · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基酚根)合钛  
(IV);

二苄基 · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-(1',1'-二甲基苄基)  
酚根)合钛(IV);

二氯 · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-(1',1'-二甲基苄基)酚  
根)合钛(IV);

二苄基 · 双(2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-(1',1'-二甲基苄基)  
酚根)合铪(IV);

三苄基 · (N-苄基-3,5-二-(1',1'-二甲基苄基)水杨基亚氨基)合  
锆(IV);

三苄基 · (N-(2',6'-二异丙基苄基)-3,5-二-(1',1'-二甲基苄基)  
水杨基亚氨基)合锆(IV);

三苄基 · (N-(2',6'-二异丙基苄基)-3,5-二-(1',1'-二甲基苄基)  
水杨基亚氨基)合钛(IV); 和

三氯 · (N-(2',6'-二异丙基苄基)-3,5-二-(1',1'-二甲基苄基)水  
杨基亚氨基)合锆(IV)。

#### D. 附加的催化剂化合物

本发明催化剂组合物可包括一或多种称为基于含吡啶或喹啉部分  
的双齿配体的过渡金属催化剂的配合物, 如1998年6月23日申请的  
USSN09/103 620中所描述的那些。

一实施方案中，这些催化剂化合物用下式表示：



其中 M 为选自元素周期表第 3 至 13 族或镧系和铜系的金属；Q 与 M 键合，每个 Q 为一价、二价或三价阴离子；X 和 Y 与 M 键合；X 和 Y 之一或多个为杂原子，优选 X 和 Y 均为杂原子；Y 包含在杂环 J 内，其中 J 包含 2 至 50 个非氢原子、优选 2 至 30 个碳碳原子；Z 与 X 键合，其中 Z 包含 1 至 50 个非氢原子、优选 1 至 50 个碳原子，优选 Z 为含 3 至 50 个原子、优选 3 至 30 个原子的环状基团；t 为 0 或 1；t 为 1 时，A 为与 X、Y 或 J 至少之一、优选 X 和 J 相连的桥连基；q 为 1 或 2；n 为 1 至 4 的整数，取决于 M 的氧化态。一实施方案中，X 为氧或硫时，则 Z 是任选的。另一实施方案中，X 为氮或磷时，则存在 Z。一实施方案中，Z 优选为芳基、更优选地为被取代的芳基。

本发明范围内，一实施方案中，所述催化剂化合物包括以下文献中所述  $Ni^{2+}$  和  $Pd^{2+}$  的配合物：Johnson, et al., "New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 和 Johnson, et al., "Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268, 和 W096/23010(1996 年 8 月 1 日公开)、W099/02472、US5 852 145、5 866 663 和 5 880 241, 全文引入本文供参考。这些配合物可以是所述二卤配合物的二烷基醚加合物或烷基化反应产物，可用后面所述本发明活化剂活化成阳离子状态。

其它催化剂化合物包括 W099/50313 中描述的那些镍配合物，引入本文供参考。

还包括 W096/23010 和 W097/48735 和 Gibson, et al., Chem. Comm., pp. 849-850(1998) 中公开的那些第 8 至 10 族金属的二亚胺基配体配位的化合物，均引入本文供参考。

其它适用的催化剂化合物是 EP-A2-0 816 384 和 US5 851 945 中

描述的那些第 5 和 6 族金属亚氨基配合物, 引入本文供参考。此外, 茂金属催化剂还包括 D.H. McConville, et al., *Organometallics* 1195, 14, 5478-5480 中描述的桥连的双(芳氨基)第 4 族化合物, 引入本文供参考。此外, W096/27439 中也描述了桥连的双(氨基)催化剂化合物, 引入本文供参考。其它适用的催化剂在 US5 852 146 中称为双(羟基芳族氮配体), 引入本文供参考。其它适用的含有一或多个第 15 族元素原子的催化剂包括 W098/46651 中所述的那些, 引入本文供参考。

#### E. 常规过渡金属催化剂

另一实施方案中, 常规类型过渡金属催化剂可用于实施本发明。常规类型的过渡金属催化剂是本领域公知的那些传统的齐格勒-纳塔、钒和 Phillips-型催化剂。例如, “Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization”, John Boor, Academic Press, New York, 1979 中所描述的齐格勒-纳塔催化剂。常规类型的过渡金属催化剂的例子还描述在 US4 115 639、4 077 904、4 482 687、4 564 605、4 721 763、4 879 359 和 4 960 741 中, 全文引入本文供参考。可用于本发明的常规类型过渡金属催化剂化合物包括元素周期表第 3 至 17 族、优选第 4 至 12 族、更优选第 4 至 6 族的过渡金属化合物。

这些常规类型过渡金属催化剂可用下式表示:  $MR_x$ , 其中 M 为第 3 至 17 族、优选第 4 至 6 族、更优选第 4 族金属、最优选钛; R 为卤素或烃氧基; x 为金属 M 的氧化态。R 的非限制性实例包括烷氧基、苯氧基、溴、氯和氟。其中 M 为钛的常规类型过渡金属催化剂的非限制性实例包括  $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  和  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ 。

适用于本发明的基于镁/钛电子给体配合物的常规类型过渡金属催化剂化合物描述在例如 US4 302 565 和 4 302 566 中, 全文引入本文供参考。特别优选  $MgTiCl_6(\text{乙酸乙酯})_4$  衍生物。

GB2 105 355 和 US5 317 036(引入本文供参考)描述了各种常规

类型钒催化剂化合物。常规类型钒催化剂化合物的非限制性实例包括三卤化氧钒、卤化烷氧基氧钒和烷氧基化氧钒如  $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$  (其中 Bu=丁基) 和  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ；四卤化钒和卤化烷氧基钒如  $\text{VCl}_4$  和  $\text{VCl}_3(\text{OBu})$ ；乙酰丙酮和氯乙酰丙酮钒和氧钒如  $\text{V}(\text{AcAc})_3$  和  $\text{VOCl}_2(\text{AcAc})$  (其中 AcAc 为乙酰丙酮)。优选的常规类型钒催化剂化合物是  $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VCl}_4$  和  $\text{VOCl}_2\text{-OR}$ ，其中 R 为烷基，优选  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  脂族或芳族烷基如乙基、苯基、异丙基、丁基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基、环己基、萘基等，和乙酰丙酮钒。

适用于本发明的常规类型铬催化剂化合物 (常被称为 Phillips-型催化剂) 包括  $\text{CrO}_3$ 、二茂铬、铬酸甲硅烷基酯、铬酰氯 ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ )、2-乙基己酸铬、和乙酰丙酮铬 ( $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ) 等。非限制性实例公开在 US3 709 853、3 709 954、3 231 550、3 242 099 和 4 077 904 中，全文引入本文供参考。

适用于本发明的其它常规类型过渡金属催化剂化合物和催化剂体系公开在 US4 124 532、4 302 565、4 302 566、4 376 062、4 379 758、5 066 737、5 763 723、5 849 655、5 852 144、5 854 164 和 5 869 585 及 EP-A2-0 416 815 和 EP-A1-0 420 436 中，均引入本文供参考。

其它催化剂可包括阳离子催化剂如  $\text{AlCl}_3$ 、和本领域公知的其它钴、铁、镍和钨催化剂。参见例如 US3 487 112、4 472 559、4 182 814 和 4 689 437，均引入本文供参考。

还设想其它催化剂可与本发明催化剂组合物中的催化剂化合物组合。例如，参见 US4 937 299、4 935 474、5 281 679、5 359 015、5 470 811 和 5 719 241，全文引入本文供参考。

还设想一或多种上述催化剂化合物或催化剂体系可与一或多种常规催化剂化合物或催化剂体系组合使用。混合催化剂和催化剂体系的非限制性实例描述在 US4 159 965、4 325 837、4 701 432、5 124 418、5 077 255、5 183 867、5 391 660、5 395 810、5 691 264、5 723 399 和 5 767 031 和 W096/23010 (1996 年 8 月 1 日公开)

中，全文引入本文供参考。

### III. 催化剂化合物的活化剂和活化方法

上述聚合催化剂化合物典型地以各种方式活化以便产生具有配位、插入和聚合烯烃的空配位部位的化合物。对于本专利说明书和所附权利要求书而言，术语“活化剂”定义为可通过使中性的催化剂化合物转化成催化活性的催化剂化合物阳离子使上述催化剂化合物中任一个活化的任何化合物。非限制性的活化剂包括例如铝氧烷、烷基铝、离子化活化剂(可以是中性或离子的)、和常规类型助催化剂。

#### A. 铝氧烷和烷基铝活化剂

一实施方案中，铝氧烷活化剂在本发明催化剂组合物中用作活化剂。铝氧烷一般是包含 $-Al(R)-O-$ 亚单元的低聚化合物，其中 R 为烷基。铝氧烷的例子包括甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。铝氧烷可通过各种三烷基铝化合物的水解作用生产。MMAO 可通过三甲基铝和高级三烷基铝如三异丁基铝的水解作用生产。MMAO 一般更易溶于脂族溶剂而且在储存过程中更稳定。有许多铝氧烷和改性铝氧烷的制备方法，其非限制性实例描述在 US4 665 208、4 952 540、5 091 352、5 206 199、5 204 419、4 874 734、4 924 018、4 908 463、4 968 827、5 308 815、5 329 032、5 248 801、5 235 081、5 157 137、5 103 031、5 391 793、5 391 529、5 693 838、5 731 253、5 731 451、5 744 656、5 847 177、5 854 166、5 856 256 和 5 939 346 和 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594 218 和 EP-B1-0 586 665、和 W094/10180 和 W099/15534 中，全文引入本文供参考。另一种铝氧烷是 3A 型改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂(以商品名 Modified Methylalumoxane type 3A 购自 Akzo Chemicals, Inc., 标记有专利号 US5 041 584)。

可用作活化剂的烷基铝或有机铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、和三正辛基铝等。

#### B. 离子化活化剂

使用离子化或化学计量活化剂(中性或离子的)如四(五氟苯基)硼三正丁基铵、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤化杂硼烷阴离子(W098/43983)、硼酸(US5 942 459)或其组合物属于本发明范围。中性和离子活化剂单独使用或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂组合使用也属于本发明的范围。

中性化学计量活化剂的例子包括三取代的硼、碲、铝、镓和铟或其混合物。这三个取代基独立地选自烷基、烯基、卤素、取代烷基、芳基、芳基卤、烷氧基和卤离子。优选这三个取代基独立地选自卤素、单或多环(包括卤代的)芳基、烷基、和烯基化合物及其混合物,优选的是含有1至20个碳原子的烯基、含有1至20个碳原子的烷基、含有1至20个碳原子的烷氧基和含有3至20个碳原子的芳基(包括取代芳基)。更优选这三个取代基为含有1至4个碳原子的烷基、苯基、萘基或其混合物。甚至更优选这三个取代基是卤代(优选氟代)芳基。最优选地所述中性化学计量活化剂是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

离子的化学计量活化剂化合物可包含活性质子、或某些与所述电离化合物的剩余离子缔合但不与之配位或仅与之松散配位的其它阳离子。此类化合物及其类似的物质描述在 EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004、和 US5 153 157、5 198 401、5 066 741、5 206 197、5 241 025、5 384 299 和 5 502 124 和 1994 年 8 月 3 日申请的 USSN08/285 380 中,均引入本文供参考。

一优选实施方案中,所述化学计量活化剂包括阳离子和阴离子组分,可用下式表示:



其中 L 为中性路易斯碱;

H 为氢;

(L-H)<sup>+</sup> 为布朗斯台德酸;

A<sup>d-</sup> 为有 d-电荷的非配位阴离子;

d 为 1 至 3 的整数。

所述阳离子组分  $(L-H)_d^+$  可包括布朗斯台德酸如质子或质子化路易斯碱或能使所述庞大配体茂金属或含第 15 族元素的过渡金属催化剂前体质子化或从中夺取一部分如烷基或芳基而形成过渡金属阳离子的可还原路易斯酸。

所述活化阳离子  $(L-H)_d^+$  可以是能给所述过渡金属催化前体贡献质子形成过渡金属阳离子的布朗斯台德酸，包括铵、氧鎓、磷、硅鎓及其混合物，优选来自甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯胺、吡啶、对溴-N,N-二甲基苯胺、对硝基-N,N-二甲基苯胺的铵，来自三乙膦、三苯膦和二苯膦的磷，来自醚如二甲醚、二乙醚、四氢呋喃和二噁烷的氧鎓，来自硫醚如二乙基硫醚和四氢噻吩的硫及其混合物。所述活化阳离子  $(L-H)_d^+$  还可以是夺取部分如银、碳鎓、革鎓、二茂铁鎓及其混合物，优选碳鎓和二茂铁鎓。最优选  $(L-H)_d^+$  为三苯基碳鎓。

所述阴离子组分  $A^d$  包括具有下式的那些： $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ ，其中 k 为 1 至 3 的整数；n 为 2-6 的整数； $n-k=d$ ；M 为选自元素周期表第 13 族的元素，优选硼或铝；Q 独立地为氢根、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤根、醇根、酚根、烃基、取代烃基、卤碳基、取代的卤碳基、和卤代烃基，所述 Q 具有最多 20 个碳原子，条件是 Q 为卤根不多于一次。优选 Q 均为具有 1 至 20 个碳原子的氟代烃基，更优选 Q 均为氟代芳基，最优选 Q 均为五氟芳基。适合的  $A^d$  的例子还包括 US5 447 895 中所公开的二硼化合物，全文引入本文供参考。

可作为活化助催化剂用于本发明改进催化剂制备过程中的硼化合物的说明性而非限制性的实例是

三取代的铵盐如：

四苯基硼酸三甲铵、

四苯基硼酸三乙铵、

四苯基硼酸三丙铵、

四苯基硼酸三正丁铵、

四苯基硼酸三叔丁铵、  
 四苯基硼酸 N, N-二甲基苯铵、  
 四苯基硼酸 N, N-二乙基苯铵、  
 四苯基硼酸 N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯铵)、  
 四(五氟苯基)硼酸三甲铵、  
 四(五氟苯基)硼酸三乙铵、  
 四(五氟苯基)硼酸三丙铵、  
 四(五氟苯基)硼酸三正丁铵、  
 四(五氟苯基)硼酸三仲丁铵、  
 四(五氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苯铵、  
 四(五氟苯基)硼酸 N, N-二乙基苯铵、  
 四(五氟苯基)硼酸 N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯铵)、  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸三甲铵、  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸三乙铵、  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸三丙铵、  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸三正丁铵、  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸二甲基(叔丁基)铵、  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苯铵、  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸 N, N-二乙基苯铵、和  
 四(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸 N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯铵)；  
 二烷基铵盐如：四(五氟苯基)硼酸二异丙基铵、和四(五氟苯基)  
 硼酸二环己基铵；和三取代的磷盐如：四(五氟苯基)硼酸三苯基磷、  
 四(五氟苯基)硼酸三(邻甲苯基)磷、和四(五氟苯基)硼酸三(2, 6-二  
 甲基苯基)磷。

最优选地，所述离子的化学计量活化剂  $(L-H)_d^+$  ( $A^{d+}$ ) 为四(全氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苯铵或四(全氟苯基)硼酸三苯基碳鎓。

一实施方案中，还设想使用不含活性质子但能产生庞大配体茂金属催化剂阳离子和其非配位阴离子的离子化离子化合物的活化方法，描述在 EP-A-0 426 637、EP-A-0 573 403 和 US5 387 568 中，均引

入本文供参考。

### C. 常规类型助催化剂

典型地，常规过渡金属催化剂化合物除某些常规类型铬催化剂化合物之外用一或多种常规助催化剂活化，所述常规助催化剂可用下式表示： $M^3M^4X^2R^3_{b-c}$ ，其中  $M^3$  为元素周期表第 1 至 3 和 12 至 13 族的金属； $M^4$  为元素周期表第 1 族的金属； $v$  为 0 至 1 的数；每个  $X^2$  为任何卤素； $c$  为 0 至 3 的数；每个  $R^3$  为一价烷基或氢； $b$  为 1 至 4 的数；其中  $b-c$  为至少 1。用于上述常规类型过渡金属催化剂的其它常规类型有机金属助催化剂化合物具有下式： $M^3R^3_k$ ，其中  $M^3$  为第 IA、IIA、IIB 或 IIIA 族金属，如锂、钠、铍、钡、硼、铝、锌、镉、和镓； $k$  等于 1、2 或 3，取决于  $M^3$  的化合价，所述化合价通常又取决于  $M^3$  所属的族；第  $k$  个  $R^3$  可以是任何一价烷基。

适合与上述常规类型催化剂化合物一起使用的常规类型有机金属助催化剂化合物的非限制性实例包括甲基锂、丁基锂、二己基汞、丁基镁、二乙基镉、苜基钾、二乙基锌、三正丁基铝、二异丁基乙基硼、二乙基镉、二正丁基锌和三正戊基硼，特别是烷基铝如三己基铝、三乙基铝、三甲基铝和三异丁基铝。其它常规类型助催化剂化合物包括第 2 族金属的单有机卤化物和氢化物、和第 3 至 13 族金属的单-或二-有机卤化物和氢化物。此常规类型助催化剂化合物的非限制性实例包括溴化二异丁基铝、二氯化异丁基硼、氯化甲基镁、氯化乙基铍、溴化乙基镉、氢化二异丁基铝、氢化甲基镉、氢化二乙基硼、氢化己基铍、氢化二丙基硼、氢化辛基镁、氢化丁基锌、氢化二氯硼、氢化二溴铝和氢化溴镉。常规类型有机金属助催化剂化合物为本领域已知，这些化合物的更完整的论述可参见 US3 221 002 和 5 093 415，全文引入本文供参考。

### D. 附加活化剂

其它活化剂包括 W098/07515 中所述的那些，如氟铝酸三(2,2',2''-九氟联苯酯)，该文献全部引入本文供参考。本发明还设想活化剂的组合，例如铝氧烷与离子化活化剂组合，参见例如 EP-B1-0

573 120、W094/07928 和 W095/14044 和 US5 153 157 和 5 453 410, 全文引入本文供参考。

其它适合的活化剂公开在 W098/09996(引入本文供参考)中, 其中描述用高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐包括其水合物使庞大配体茂金属催化剂化合物活化。W098/30602 和 W098/30603(引入本文供参考)描述用(2, 2'-二苯基-二(三甲基)硅酸)锂·4THF 作为庞大配体茂金属催化剂化合物的活化剂。W099/18135(引入本文供参考)描述了有机硼-铝活化剂的用途。EP-B1-0 781 299 描述硅鎓盐与非配位的相容阴离子组合使用。而且, 还设想用活化方法如利用辐射(参见 EP-B1-0 615 981, 引入本文供参考)和电化学氧化等作为使所述中性的庞大配体茂金属催化剂化合物或前体变成能使烯烃聚合的庞大配体茂金属阳离子的活化方法。用于使庞大配体茂金属催化剂化合物活化的其它活化剂或方法描述在例如 US5 849 852、5 859 653 和 5 869 723 和 W098/32775、W099/42467(双(三(五氟苯基)硼烷)苯并咪唑化二(十八烷基)甲基铵)中, 引入本文供参考。

另一种适用的形成离子的活化助催化剂包括下式所示阳离子氧化剂和非配位相容阴离子的盐:  $(OX^{e+})_d(A^{d-})$ , 其中  $OX^{e+}$  为具有  $e+$  电荷的阳离子氧化剂;  $e$  为 1 至 3 的整数;  $A^-$  和  $d$  如前面所定义。阳离子氧化剂的例子包括: 二茂铁鎓、烷基取代的二茂铁鎓、 $Ag^+$ 、或  $Pb^{2+}$ 。 $A^{d-}$  的优选实施方案是前面针对含布朗斯台德酸的活化剂所定义的那些阴离子, 尤其是四(五氟苯基)硼酸根。

在本发明范围内催化剂化合物可与一或多种上述活化剂或活化方法组合。例如, 活化剂的组合描述在 US5 153 157 和 5 453 410、EP-B1-0 573 120、W094/07928 和 W095/14044 中。这些文献都论述铝氧烷和离子化活化剂与庞大配体茂金属催化剂化合物一起使用。

#### IV. 载体和通用负载技术

本发明催化剂组合物包括载体材料或载体, 优选包括负载活化剂。例如, 使所述催化剂组合物的组分、优选所述活化剂化合物和/或催化剂化合物沉积至载体之上、与载体接触、汽化至载体之上、与

载体结合、并入载体内、吸附或吸收至载体之内或之上。

#### A. 载体材料

所述载体材料是任何常规载体材料。优选所述载体材料是多孔载体材料，例如滑石、无机氧化物和无机氯化物。其它载体材料包括树脂型载体材料如聚苯乙烯、官能化或交联的有机载体如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合物、沸石、粘土、或任何其它有机或无机载体材料等、或其混合物。

优选的载体材料是无机氧化物，包括那些第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物。优选的载体包括氧化硅(可以是脱水或未脱水的)、煅制氧化硅、氧化铝(W099/60033)、氧化硅-氧化铝及其混合物。其它适用的载体包括氧化镁、氧化钛、氧化锆、氯化镁(US5 965 477)、蒙脱石(EP-B1-0 511 665)、页硅酸盐、沸石、滑石、和粘土(US6 034 187)等。也可使用这些载体材料的组合物，例如氧化硅-铬、氧化硅-氧化铝、和氧化硅-氧化钛等。其它载体材料可包括 EP 0 767 184B1 中所描述的那些多孔丙烯酸类聚合物，引入本文供参考。其它载体材料包括 W099/47598 中所述纳米复合材料、W099/48605 中所述气凝胶、US5 972 510 中所述球晶和 W099/50311 中所述聚合物珠粒，均引入本文供参考。

优选所述载体材料(最优选无机氧化物)的表面积在约 10 至约 700m<sup>2</sup>/g 的范围内，孔体积在约 0.1 至约 4.0cc/g 的范围内，平均粒度在约 5 至约 500μm 的范围内。更优选所述载体材料的表面积在约 50 至约 500 m<sup>2</sup>/g 的范围内，孔体积在约 0.5 至约 3.5cc/g 的范围内，平均粒度在约 10 至约 200μm 的范围内。最优选所述载体材料的表面积在约 100 至约 400 m<sup>2</sup>/g 的范围内，孔体积在约 0.8 至约 3.0cc/g 的范围内，平均粒度在约 5 至约 100μm 的范围内。本发明载体的平均孔径大小典型地在 10 至 1000Å 的范围内、优选 50 至约 500Å、最优选 75 至约 350Å。

所述载体材料可经过化学处理，例如如 W000/12565 中所述用氟化物进行处理，引入本文供参考。其它负载活化剂描述在例如

W000/13792 中, 称为负载型含硼的固体酸式配合物。

一优选实施方案中, 用以商品名 Cabosil™ TS-610 购自 Cabot Corporation 的煅制氧化硅作后面所述催化剂组分浆液中的成核剂或增粘剂。煅制氧化硅典型地是用二氯二甲基甲硅烷处理使大多数表面羟基被封端的粒度为 7 至 30 纳米的氧化硅。另一实施方案中, 所用煅制氧化硅的粒度小于 40 $\mu\text{m}$ 、优选小于 20 $\mu\text{m}$  或优选小于 10 $\mu\text{m}$ 。

形成负载型催化剂组合物组分的优选方法中, 其中存在活化剂的液体的量小于载体材料孔体积的 4 倍、更优选小于 3 倍、甚至更优选小于 2 倍; 优选范围是 1.1 至 3.5 倍, 最优选在 1.2 至 3 倍的范围内。另一实施方案中, 其中存在活化剂的液体的量为用于形成负载活化剂的载体材料的孔体积的 1 至小于 1 倍。

多孔载体的总孔体积的测量方法为本领域公知。这些方法之一的详细情况被描述在 Volume 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) 中(具体参见 67-96 页)。此优选方法涉及使用经典的 BET 氮吸收装置。本领域公知的另一方法描述在 Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (March, 1956) 中。

### B. 负载活化剂

一实施方案中, 所述催化剂组合物包括负载活化剂。许多负载活化剂描述在专利和出版物中, 包括: US5 728 855 涉及通过在水解之前用二氧化碳处理三烷基铝形成的负载型低聚烷基铝氧烷; US5 831 109 和 5 777 143 论述了用非水解法制备的负载型甲基铝氧烷; US5 731 451 涉及通过与三烷基甲硅氧烷基部分氧合制备负载型铝氧烷的方法; US5 856 255 论述在升温升压下形成负载助催化剂(铝氧烷或有机硼化合物); US5 739 368 论述了对铝氧烷进行热处理并置于载体之上的方法; EP-A-0 545 152 涉及在负载型铝氧烷加入茂金属再加入甲基铝氧烷; US5 756 416 和 6 028 151 论述了铝氧烷浸渍的载体和茂金属和庞大的烷基铝和甲基铝氧烷的催化剂组合物; EP-B1-0

662 979 论述了带有与铝氧烷反应的氧化硅催化剂载体的茂金属的用途; PCT W096/16092 涉及用铝氧烷处理并洗去未固定铝氧烷的热载体; US4 912 075、4 937 301、5 008 228、5 086 025、5 147 949、4 871 705、5 229 478、4 935 397、4 937 217 和 5 057 475 及 PCT W094/26793 均涉及在负载活化剂中加入茂金属; US5 902 766 涉及在氧化硅粒子上具有特定铝氧烷分布的负载活化剂; US5 468 702 涉及使负载活化剂老化和加入茂金属; US5 968 864 论述用铝氧烷处理固体并引入茂金属; EP0 747 430A1 涉及使用处在负载型甲基铝氧烷和三甲基铝之上的茂金属的方法; EP0 969 019A1 论述了茂金属和负载活化剂的用途; EP-B2-0 170 059 涉及使用茂金属和有机铝化合物的聚合方法, 所述有机铝化合物是通过三烷基铝与含水载体反应形成的; US5 212 232 论述了负载型铝氧烷和茂金属用于生产苯乙烯基聚合物的用途; US5 026 797 论述了使用锆化合物的固体组分和预先用铝氧烷处理的水不溶性多孔无机氧化物的聚合方法; US5 910 463 涉及通过脱水载体材料、铝氧烷和多官能有机交联剂化合制备催化剂载体的方法; US5 332 706、5 473 028、5 602 067 和 5 420 220 论述一种负载活化剂的制备方法, 其中铝氧烷溶液的体积小于载体材料的孔体积; W098/02246 论述用包含铝源和茂金属的溶液处理的氧化硅; W099/03580 涉及负载型铝氧烷和茂金属的用途; EP-A1-0 953 581 公开一种负载型铝氧烷和茂金属的多相催化体系; US5 015 749 论述一种用多孔有机或无机吸胀材料制备多烷基铝氧烷的方法; US5 446 001 和 5 534 474 涉及固定在固体颗粒状惰性载体之上的一或多种烷基铝氧烷的制备方法; 和 EP-A1-0 819 706 涉及一种用铝氧烷处理的固体氧化硅的制备方法。而且, 公开了适用的负载活化剂及其制备方法的以下论文(也引入本文供参考)包括: W. Kaminsky, et al., "Polymerization of Styrene with Supported Half-Sandwich Complexes", Journal of Polymer Science Vol. 37, 2959-2968(1999)描述一种使甲基铝氧烷吸附至载体上然后吸附茂金属的方法; Junting Xu, et al., "Characterization of

isotactic polypropylene prepared with dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirconium dichloride supported on methylaluminoxane pretreated silica”, European Polymer Journal 35(1999) 1289-1294 论述了用甲基铝氧烷和茂金属处理的氧化硅的用途; Stephen O'Brien, et al., “EXAFS analysis of a chiral alkene polymerization catalyst incorporated in the mesoporous silicate MCM-41” Chem. Commun. 1905-1906(1997) 公开一种固定在改性中孔氧化硅之上的铝氧烷; 和 F.Bonimi, et al., “Propylene Polymerization through Supported Metallocene/MAO Catalysts: Kinetic Analysis and Modeling” Journal of Polymer Science, Vol. 33, 2393-2402(1995) 论述负载甲基铝氧烷的氧化硅与茂金属一起使用。这些参考文献中所述方法均适用于生产本发明催化剂组合物中所用负载活化剂组分, 均引入本文供参考。

另一实施方案中, 在被用于本文之前, 所述负载活化剂如负载型铝氧烷经过一段时间老化。参见 US5 468 702 和 5 602 217, 引入本文供参考。

一实施方案中, 所述负载活化剂处于干燥状态或为固体。另一实施方案中, 所述负载活化剂处于基本干燥状态或在浆液中, 优选在矿物油浆液中。

另一实施方案中, 使用两或多种分别负载的活化剂, 或者使用在单一载体之上的两或多种不同活化剂。

另一实施方案中, 使所述载体材料、优选部分或完全脱水的载体材料、优选 200 至 600℃脱水的氧化硅与有机铝或铝氧烷化合物接触。在使用有机铝化合物的实施方案中, 优选通过例如三甲基铝与水反应在载体材料之上和之内就地形成活化剂。

另一实施方案中, 使含路易斯碱的载体与路易斯酸活化剂反应形成与载体结合的路易斯酸化合物。所述路易斯碱-氧化硅的羟基是发生此载体结合方法的金属/准金属氧化物的例证。该实施方案描述在 1998 年 11 月 13 日申请的 USSN09/191922 中, 引入本文供参考。

负载活化剂的其它实施方案描述在 US5 427 991 中, 其中描述了由三全氟苯基硼衍生的负载型非配位阴离子; US5 643 847 论述了第 13 族路易斯酸化合物与金属氧化物如氧化硅的反应, 举例说明三全氟苯基硼与硅醇基(硅的羟基)反应产生能使过渡金属有机金属催化剂化合物质子化的束缚阴离子以便形成与所述束缚阴离子抗衡的催化活性阳离子; US5 288 677 中描述了适用于阳碳离子聚合的固定的第 IIIA 族路易斯酸催化剂; James C.W. Chien, Jour. Poly. Sci.: Pt A: Poly.Chem, Vol. 29, 1603-1607(1991)描述了与氧化硅(SiO<sub>2</sub>)和茂金属反应的甲基铝氧烷(MAO)在烯烃聚合中的应用, 并描述所述铝原子通过氧化硅的表面羟基中的氧原子与氧化硅共价键合。

一优选实施方案中, 通过以下方法形成负载活化剂: 在搅拌的、温度和压力被控制的容器中制备所述活化剂和适合溶剂的溶液, 然后在 0 至 100℃ 的温度下加入载体材料, 使所述载体与所述活化剂溶液接触最多 24 小时, 然后用加热和压力组合除去所述溶剂以便产生自由流动的粉末。温度可在 40 至 120℃ 的范围内, 压力为 5 至 20psia(34.5-138kPa)。还可用惰性气体吹扫辅助除去溶剂。可采用其它添加次序, 例如将所述载体材料在适合的溶剂中调成浆液, 然后加入所述活化剂。

### C. 喷雾干燥的催化剂组合物组分

另一实施方案中, 使载体与一或多种活化剂组合, 喷雾干燥形成负载活化剂。一优选实施方案中, 使煅制氧化硅与甲基铝氧烷组合, 然后喷雾干燥以便形成负载型甲基铝氧烷。优选使载体与铝氧烷组合, 喷雾干燥, 然后置于矿物油中形成适用于本发明的浆液。

另一实施方案中, 在与所述浆液稀释剂组合之前使上述催化剂化合物与任选的载体材料和/或任选的活化剂组合并喷雾干燥。

另一实施方案中, 优选使所述催化剂化合物和/或活化剂与载体材料如粒状填充材料组合然后喷雾干燥, 优选形成自由流动粉末。喷雾干燥可以是本领域已知的任何方法。参见 EP A 0 668 295 B1、US5 674 795 和 5 672 669 和 1999 年 12 月 16 日申请的 USSN

09/464 114, 其中具体描述了负载型催化剂的喷雾干燥。一般地, 可如下完成催化剂喷雾干燥: 将所述催化剂化合物和任选的活化剂置于溶液中(需要时使所述催化剂化合物和活化剂反应), 加入填充材料如氧化硅或煅制氧化硅如 Gasil™或 Cabosil™, 然后在高压下迫使所述溶液通过喷嘴。可将所述溶液喷至表面上或者喷雾以致所述液滴在空中干燥。一般采用的方法是使氧化硅分散在甲苯中, 在活化剂溶液中搅拌, 然后在催化剂化合物溶液中搅拌。典型的浆液浓度为约 5-8%(重)。可将该制剂在轻微搅拌或手动摇动下以浆液形式放置 30 分钟使之在喷雾干燥之前保持悬浮。一优选实施方案中, 所述干燥材料的组成为约 40-50%(重)活化剂(优选铝氧烷)、50-60%(重)SiO<sub>2</sub> 和约 2%(重)催化剂化合物。

另一实施方案中, 可将煅制氧化硅如 Gasil™或 Cabosil™加至含催化剂化合物的溶液中以致当该溶液加入催化剂组分浆液中或注入聚合反应器时, 所述煅制氧化硅起模板剂的作用进行“就地喷雾”干燥。

对于简单催化剂化合物的混合物而言, 所述两或多种催化剂化合物可以要求的比例在最后一步一起加入。另一实施方案中, 可能采用更复杂的方法, 例如将第一催化剂化合物加至所述活化剂/填料混合物中持续规定的反应时间  $t$ , 然后加入第二催化剂化合物溶液, 再混合规定的时间  $x$ , 然后将所述混合物一起喷雾。最后, 在添加第一金属催化剂化合物之前所述活化剂/填料混合物中可存在约 10%(体积)的另一种添加剂如 1-己烯。

另一实施方案中, 在所述混合物中加入粘合剂。这些粘合剂的加入可作为改善粒子形态, 即使粒度分布变窄、降低粒子的孔隙率和使起“粘合剂”作用的铝氧烷的量减少的手段。

另一实施方案中, 可使庞大配体茂金属化合物和任选的活化剂的溶液与不同的浆液喷雾干燥的催化剂化合物组合, 然后加入反应器中。

所述喷雾干燥的颗粒一般以矿物油浆液形式供入聚合反应器中。

油中固体浓度为约 10 至 30%(重)、优选 15 至 25%(重)。某些实施方案中,所述喷雾干燥颗粒的粒度可从小于约 10 $\mu\text{m}$  至高达约 100 $\mu\text{m}$ ,而常规的负载型催化剂为约 50 $\mu\text{m}$ 。一优选实施方案中,所述载体的平均粒度为 1 至 50 $\mu\text{m}$ 、优选 10 至 40 $\mu\text{m}$ 。

#### V. 本发明催化剂组合物

为制备本发明催化剂组合物,上述催化剂组分以催化剂组分浆液和/或催化剂组分溶液形式被使用。对于本发明而言,浆液定义为固体在液体中的悬浮体,其中所述固体可以是多孔或非多孔的。使所述催化剂组分浆液与所述催化剂组分溶液组合以便形成催化剂组合物,然后引入聚合反应器中。

##### A. 催化剂组分浆液

一实施方案中,所述催化剂组分浆液包括活化剂和载体或负载活化剂。另一实施方案中,所述催化剂组分浆液包括煅制氧化硅。另一实施方案中,除所述活化剂和所述载体和/或所述负载活化剂之外,所述浆液还包括催化剂化合物。一实施方案中,所述浆液中的催化剂化合物是负载型的。

另一实施方案中,所述浆液包括一或多种活化剂和载体和/或负载活化剂和/或一或多种催化剂化合物。例如,所述浆液可包括两或多种活化剂(如负载型铝氧烷和改性铝氧烷)和一种催化剂化合物,或者所述浆液可包括一种负载活化剂和多于一种催化剂组合物。优选所述浆液包括一种负载活化剂和两种催化剂化合物。

另一实施方案中,所述浆液包含负载活化剂和两种不同的催化剂化合物,这两种催化剂化合物可分开地或组合地加入所述浆液中。

另一实施方案中,使所述浆液(包含负载型铝氧烷)与一种催化剂化合物接触,使之反应,然后使所述浆液与另一种催化剂化合物接触。另一实施方案中,使所述包含负载型铝氧烷的浆液同时与两种催化剂化合物接触,使之反应。

另一实施方案中,所述浆液中活化剂的金属与催化剂化合物中的金属之摩尔比为 1000: 1 至 0.5: 1、优选 300: 1 至 1: 1、更优选

150: 1 至 1: 1。

另一实施方案中，所述浆液含有载体材料，所述载体材料可以是本领域已知的任何惰性颗粒状载体材料，包括但不限于氧化硅、煅制氧化硅、氧化铝、粘土、滑石或其它载体材料如前面所公开的。一优选实施方案中，所述浆液含有负载活化剂如前面所公开的那些、优选载于氧化硅载体之上的甲基铝氧烷和/或改性甲基铝氧烷。

本发明方法中所用催化剂组分浆液典型地通过使催化剂组分优选载体、活化剂和任选的催化剂化合物悬浮于液体稀释剂中来制备。所述液体稀释剂典型地为含有 3 至 60 个碳原子、优选 5 至 20 个碳原子的烷烃，优选支化的烷烃或有机组合物如矿物油或硅油。所用稀释剂优选在聚合条件下为液体而且相对惰性。控制浆液中组分的浓度以便向反应器中以所需的催化剂化合物/活化剂、和/或催化剂化合物/催化剂化合物比例供料。

典型地，使所述催化剂化合物和所述载体和活化剂或负载活化剂与浆液稀释剂相互接触足够长时间以使至少 50%、优选至少 70%、优选至少 75%、优选至少 80%、更优选至少 90%、优选至少 95%、优选至少 99% 的催化剂化合物沉积至载体之内或之上。一实施方案中，所述催化剂组分浆液在其用于本发明催化剂进料系统之前制备。可用于混合的时间为最多 10 小时、典型地最多 6 小时、更典型地为 4 至 6 小时。本发明一实施方案中，如果在浆液中加入催化剂化合物之后所述浆液的液体部分内所述催化剂化合物的浓度随着时间推移降低，则所述催化剂化合物被视为已经处于所述载体之内或之上。所述催化剂化合物在液体稀释剂中的浓度可通过例如电感耦合等离子体光谱法 (ICPS) 或紫外 (UV) 光谱法在用适当浓度范围内制备的校正曲线标定后测量，如本领域已知。例如，如果所述液体 (不包括所述载体) 中催化剂化合物的浓度由其初始浓度降低 70%，则 70% 的催化剂化合物被视为已沉积至载体之内或之上。

一实施方案中，所述催化剂化合物可以溶液、浆液或粉末形式加入所述浆液中。所述催化剂组分浆液在其用于本发明聚合方法之前制

备或者可在管线中制备。

一实施方案中，通过使所述催化剂组分例如所述催化剂或负载型催化剂与所述载体和活化剂或负载活化剂一起组合制备所述浆液。另一实施方案中，通过先加入载体材料，然后加入催化剂和活化剂组分的组合物，制备所述浆液。

另一实施方案中，所述浆液包含负载活化剂和至少一种催化剂化合物，其中所述催化剂化合物以溶液形式与所述浆液组合。优选的溶剂是矿物油。

另一实施方案中，使铝氧烷优选甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷与载体如焙烧氧化硅或煅制氧化硅组合以便形成负载活化剂，然后使所述负载活化剂分散在液体如脱气的矿物油中，然后向所述分散体中加入一或多种催化剂化合物，混合形成所述催化剂组分浆液。所述催化剂化合物优选以固体、粉末、溶液或浆液优选矿物油浆液形式加入所述分散体中。如果向所述分散体中加入多于一种催化剂化合物，则所述催化剂化合物可相继地或同时加入。

另一实施方案中，所述催化剂化合物以固体或粉末形式加入所述浆液中。一优选实施方案中，含第 15 族元素的催化剂化合物以粉末或固体形式加入所述浆液中。另一优选实施方案中， $[(2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  和/或  $[(2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$  以粉末形式加入所述浆液中。

一优选实施方案中，所述催化剂组分浆液包含矿物油，在氮气吹扫的干箱内(从而使所述气氛基本上不含水分和氧气，即均低于几 ppmv)用 Brookfield model LVDV-III 流变仪测量在 20℃ 下粘度为约 130 至约 2000cP、更优选约 180 至约 1500cP、甚至更优选约 200 至约 800cP。所述催化剂组分浆液在氮气吹扫的干箱内制备，直至要进行粘度测量之前一直在密封的玻璃容器中转动以确保它们在试验开始时充分悬浮。通过外部加温浴使传热流体循环至粘度计中控制粘度计的温度。所述流变仪配有装置使用指南中规定的适合于测试材料的锭子。典型地，使用 SC4-34 或 SC4-25 锭子。用 Rheocalc V1.1 软件

(1995 版, Brookfield Engineering Laboratories, 优选与装置一起购买和使用)进行分析。

一实施方案中, 所述催化剂组分浆液包含一种负载活化剂和前面式 I 至 IX 中所述催化剂化合物之一或多种或其组合。

另一实施方案中, 所述催化剂组分浆液包含一种负载活化剂和上述式 I 或 II 所示含第 15 族元素的催化剂化合物之一或多种或其组合。

另一实施方案中, 所述催化剂组分浆液包含一种负载活化剂和上述式 III 至 VI 所示庞大配体催化剂化合物之一或多种或其组合。

另一实施方案中, 所述浆液包含负载活化剂、上述式 I 或 II 所示含第 15 族元素的催化剂化合物、和式 III 至 VI 所示庞大配体催化剂化合物。

另一实施方案中, 所述浆液包含负载型铝氧烷和  $[(2, 4, 6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHMBz}_2$ , 其中 M 为第 4 族金属, 每个 Bz 独立地为苄基, Me 为甲基。

另一实施方案中, 所述浆液包含一种负载型铝氧烷、一种含第 15 族元素的催化剂化合物和以下之一: 双(正丙基-环戊二烯基)- $\text{MX}_2$ 、(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ 、双(茚基)- $\text{MX}_2$ 、或(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ , 其中 M 为锆、铪或钛, X 为氯、溴或氟。

后面所述本发明聚合方法中, 任意含上述催化剂组分的浆液可与下述任意含催化剂组分的溶液组合。此外, 可使用多于一种含催化剂组分的浆液。

### B. 催化剂组分溶液

一实施方案中, 所述催化剂组分溶液包括一种催化剂化合物。另一实施方案中, 除所述催化剂化合物之外, 所述溶液还包括一种活化剂。

本发明方法中所用溶液典型地通过使所述催化剂化合物和任选的活化剂溶于液态溶剂制备。所述液态溶剂典型地为烷烃如  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  烷

烃、优选  $C_5-C_{10}$  烷烃。也可使用环烷烃如环己烷和芳香化合物如甲苯。此外，还可用矿物油作溶剂。所用溶液在聚合条件下应为液体而且相对惰性。一实施方案中，所述催化剂化合物溶液中所用液体与所述催化剂组分浆液中所用稀释剂不同。另一实施方案中，所述催化剂化合物溶液中所用液体与所述催化剂组分溶液中所用稀释剂相同。

一优选实施方案中，所述溶液中活化剂的金属与催化剂化合物中的金属之比为 1000: 1 至 0.5: 1、优选 300: 1 至 1: 1、更优选 150: 1 至 1: 1。

一优选实施方案中，所述溶液中活化剂和催化剂化合物的存在量基于溶剂和活化剂或催化剂化合物的重量为最多约 90%(重)、优选最多约 50%(重)、优选最多约 20%(重)、优选最多约 10%(重)、更优选最多约 5%(重)、更优选低于 1%(重)、更优选在 100ppm 和 1%(重)之间。

一实施方案中，所述催化剂组分溶液包含前面式 I 至 IX 中任一种所述催化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分溶液包含上述式 I 或 II 所示含第 15 族元素的催化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分溶液包含上述式 III 至 VI 所示庞大配体催化剂化合物。

一优选实施方案中，所述溶液包含双(正丙基-环戊二烯基)- $MX_2$ 、(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $MX_2$ 、双(茚基)- $MX_2$ 、或(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $MX_2$ ，其中 M 为第 4 族金属、优选锆、铪或钛，X 为氯、溴或氟。

后面所述本发明聚合方法中，任一种含上述催化剂组分的溶液可与任一种上述含催化剂组分的浆液组合。此外，可使用多于一种含催化剂组分的溶液。

### C. 催化剂组合物

本发明催化剂组合物通过任一种所述催化剂组分浆液与任一种上述催化剂组分溶液组合形成。一般地，本发明方法中使所述催化剂组

分浆液与所述催化剂组分溶液混合形成最终的催化剂组合物，然后引入聚合反应器中，与一或多种烯烃组合。优选连续地使所述催化剂组分浆液与所述催化剂组分溶液混合并引入聚合反应器中。

一实施方案中，所述浆液含有至少一种载体和至少一种活化剂、优选负载活化剂，所述溶液含有至少一种催化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有一种载体、和一种活化剂和/或一种负载活化剂，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物和至少一种活化剂。

一实施方案中，所述浆液含有至少一种载体和至少一种活化剂、优选负载活化剂，所述溶液含有一或多种催化剂化合物和/或一或多种活化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有多于一种载体、活化剂和/或负载活化剂，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有多于一种载体、活化剂和/或负载活化剂，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物和至少一种活化剂。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有多于一种载体、活化剂和/或负载活化剂，所述催化剂组分溶液含有一或多种催化剂化合物和/或一或多种活化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有一种载体、一种活化剂和/或一种负载活化剂，还含有一种催化剂化合物和/或一种负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有一种载体、一种活化剂和/或一种负载活化剂，还含有一种催化剂化合物和/或一种负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物和至少一种活化剂。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有一种载体、一种活化剂和/或一种负载活化剂，还含有一种催化剂化合物和/或一种负载型

催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有一或多种催化剂化合物和/或一或多种活化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有一种载体、一种活化剂和/或一种负载活化剂和多于一种催化剂化合物和/或负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有一种载体、一种活化剂和/或一种负载活化剂和多于一种催化剂化合物和/或负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物和至少一种活化剂。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有一种载体、一种活化剂和/或一种负载活化剂和多于一种催化剂化合物和/或负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有一或多种催化剂化合物和/或一或多种活化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有多于一种载体、活化剂和/或负载活化剂和多于一种催化剂化合物和/或负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有多于一种载体、活化剂和/或负载活化剂和多于一种催化剂化合物和/或负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有至少一种催化剂化合物和至少一种活化剂。

另一实施方案中，所述催化剂组分浆液含有多于一种载体、活化剂和/或负载活化剂和多于一种催化剂化合物和/或负载型催化剂化合物，所述催化剂组分溶液含有一或多种催化剂化合物和/或一或多种活化剂化合物。

一实施方案中，通过所述催化剂组分浆液与所述催化剂组分溶液组合形成的催化剂组合物在 20℃ 下粘度为约 130 至约 2000cP、更优选约 180 至约 1500cP、甚至更优选约 200 至约 800cP。

另一实施方案中，基于溶液和浆液的重量，所述催化剂组分溶液含有以所述催化剂组分溶液和所述催化剂组分浆液的重量为基准计最

多 80%(重)、优选最多 50%(重)、优选最多 20%(重)、优选最多 15%(重)、更优选 1 至 10%(重)、更优选 3 至 8%(重)上述溶液与浆液的组合。另一优选实施方案中,所述催化剂组分溶液包含矿物油,基于溶液和浆液的重量占所述催化剂组分溶液和所述催化剂组分浆液组合的最多 90%(重)、优选最多 80%(重)、更优选在 1 至 50%(重)之间、更优选 1 至 20%(重)。

一实施方案中,所述催化剂组分浆液用浆液进料器供入聚合反应器中。另一实施方案中,所述催化剂组合物(包括催化剂组分浆液和催化剂组分溶液)用浆液进料器供入聚合反应器中。浆液进料器描述在例如 US5 674 795 中,引入本文供参考。

一实施方案中,使包含催化剂化合物的催化剂组分溶液与催化剂组分浆液接触以致原来处在催化剂组分溶液中的催化剂化合物的至少 50%、优选至少 70%、优选至少 75%、优选至少 80%、更优选至少 90%、优选至少 95%、优选至少 99%沉积至载体之内或之上。

另一实施方案中,使包含茂金属催化剂化合物的催化剂组分溶液与包含载体和活化剂(优选负载活化剂)的催化剂组分浆液接触以便形成固定的催化剂组合物。接触后,所有或基本上所有、优选至少 50%、优选至少 70%、优选至少 75%、优选至少 80%、更优选至少 90%、优选至少 95%、优选至少 99%来自催化剂组分溶液的催化剂化合物都沉积至最初包含在催化剂组分浆液中的载体之内或之上。一实施方案中,如果加入来自溶液的催化剂化合物之后所述催化剂化合物在所述组合的液体部分内的浓度随着时间推移减小,则所述催化剂化合物被视为处在载体之内或之上。可如前面所述测量所述催化剂浓度。

另一实施方案中,所述负载活化剂处在矿物油中,使之在催化剂组合物引入反应器之前与茂金属催化剂溶液接触,优选所述接触在管线中进行。

另一实施方案中,可使所述固定的催化剂组合物体系或其组分与金属羧酸盐接触,如 W000/02930 和 W000/02931 中所述,引入本文供参考。

另一实施方案中，所述溶液包含一种催化剂化合物，所述浆液包含一种负载活化剂如负载型铝氧烷和两或多种催化剂化合物，它们可与所述溶液中的催化剂化合物相同或不同。这两种催化剂化合物可在所述负载活化剂之前或之后加入浆液中。一优选实施方案中，先将所述负载活化剂加入液体稀释剂中形成浆液，然后将一种催化剂化合物加入所述浆液中，再将另一种催化剂化合物加入所述浆液中。所述第二催化剂优选在所述第一催化剂化合物和所述负载活化剂已接触至少1分钟、优选至少15分钟、更优选至少30分钟、更优选至少60分钟、更优选至少120分钟、更优选至少360分钟之后加入。

另一实施方案中，所述两种催化剂化合物在相同或不同溶液中同时加入所述浆液中。另一实施方案中，在置于所述浆液中之前使催化剂化合物与非负载活化剂接触。一优选实施方案中，所述非负载型活化剂是改性或未改性的铝氧烷如甲基铝氧烷。

另一实施方案中，所述催化剂化合物可作为金属化合物和配体的组成部分加入所述溶液或浆液中。例如，可将环戊二烯基如取代或未取代的环戊二烯、茚、芴基团和金属化合物如四卤化锆加入所述浆液或溶液或二者中，使之在其中反应。同样地，也可将金属化合物和/或配体加入已含有催化剂化合物的溶液和/或浆液中。所述金属化合物和配体可与所述溶液或浆液中的催化剂化合物的组分相同或不同。另一实施方案中，配体和/或金属化合物可加入所述溶液和所述浆液中。

另一实施方案中，所述催化剂组合物包括：“双氮化物”催化剂化合物(即 D.H. McConville, et al., Organometallics 1195, 14, 5478-5480 中所述桥连的双(芳氨基)第4族化合物或 W096/27439 中所述桥连的双(氨基)催化剂化合物)，它与活化剂组合，喷雾干燥至粉末状态，然后与矿物油组合形成浆液。然后可使该组合与各种催化剂组分溶液组合形成特别有效的多催化剂体系。优选的催化剂化合物包括前面称为庞大配体茂金属催化剂的那些。另一优选实施方案中，所述浆液包含一种负载活化剂，所述溶液包含一种催化剂化合物。所

述催化剂化合物可选自上述各种催化剂化合物，包括庞大配体茂金属。

另一实施方案中，所述浆液包含  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  或  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ ，其中每个 Bz 独立地为苄基，Me 为甲基，所述溶液包含双(正丙基-环戊二烯基)- $\text{MX}_2$ 、(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ 、双(茚基)- $\text{MX}_2$ 、或(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ ，其中 M 为锆、铪或钛，X 为氯、溴或氟。

另一实施方案中，所述溶液包含  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  或  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ ，其中每个 Bz 独立地为苄基，Me 为甲基，所述浆液包含：1) 负载型铝氧烷，和 2) 双(正丙基-环戊二烯基)- $\text{MX}_2$ 、(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ 、双(茚基)- $\text{MX}_2$ 、或(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ ，其中 M 为锆、铪或钛，X 为氯、溴或氟。

另一实施方案中，所述浆液包含：1) 负载型铝氧烷，和 2) 双(正丙基-环戊二烯基)- $\text{MX}_2$ 、(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ 、双(茚基)- $\text{MX}_2$ 、或(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基) $\text{MX}_2$ ，其中 M 为锆、铪或钛，X 为氯、溴或氟，和 3)  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  或  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$ ，所述溶液包含庞大配体茂金属化合物。

另一实施方案中，所述浆液包含矿物油和一种喷雾干燥的催化剂化合物。另一实施方案中，所述喷雾干燥的催化剂化合物是含第 15 族元素的金属化合物。一优选实施方案中，所述喷雾干燥的催化剂化合物包含  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  或其铪类似物。

另一实施方案中，所述催化剂化合物和负载活化剂可在与浆液稀释剂组合之前或之后组合。

另一实施方案中，所述溶液包含下列催化剂化合物：二氯·双茚基合锆、二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆、二氯·(五甲基环戊二烯基)·(正丙基环戊二烯基)合锆、二氯·(四甲基环戊二烯基)·(正

丙基环戊二烯基)合锆或其混合物。

另一实施方案中,使第一催化剂化合物与负载活化剂在浆液中组合,第二催化剂化合物和活化剂在溶液中组合,然后使二者在管线中混合。另一实施方案中,一种活化剂是铝氧烷,另一种活化剂是硼基活化剂。

另一实施方案中,所述浆液包含矿物油、喷雾干燥的 $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ ,所述溶液包含二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆。

本发明一实施方案中,所述浆液包含负载活化剂和一种催化剂化合物,所述溶液包含在某些方面与所述浆液中的催化剂化合物不同的催化剂化合物。例如,所述浆液的催化剂化合物为上述式 I 或 II 所示化合物,而所述溶液的催化剂化合物为式 III、IV、V、VI 或 VII 所示催化剂化合物,或相反。

另一实施方案中,如果想要双模态聚合物产品,则应使第一催化剂化合物与活化剂在浆液中混合,然后在线加入能用相同活化剂活化的不同催化剂化合物的溶液。由于这两种催化剂化合物独立地引入所述进料管线,假定每种催化剂产生至少一种聚合物,则将更容易控制最终的双模态产品中两种物质的量。

另一实施方案中,本发明方法中使含第 15 族元素的金属化合物和庞大配体茂金属催化剂化合物与负载型铝氧烷组合。典型地使这两种催化剂化合物在浆液中与所述负载型铝氧烷组合,所述溶液包含这两种催化剂化合物之一种或另一种的调整溶液。

另一实施方案中,本发明方法中使 $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHfBz}_2$ 和二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆与负载型甲基铝氧烷组合。典型地使这两种催化剂化合物在浆液中与所述负载型铝氧烷组合,所述溶液将包含这两种催化剂化合物之一种或另一种。所述溶液优选用作调整溶液以通过改变与所述浆液在线组合的溶液量即调整所述混合物来调节反应器中生成的产物。一实施方案中,用该催化剂组合物在 80 至 110℃ 的聚合温度下在几乎没有或完全没

有共聚单体如己烯存在下使烯烃优选乙烯聚合。

另一实施方案中，所述浆液浓度保持在基于浆液重量大于 0 至 90%(重) 固体、更优选 1 至 50%(重)、更优选 5 至 40%(重)、甚至更优选 10 至 30%(重)。另一优选实施方案中，所述活化剂以在约 0.5 至约 7mmol/g 之间、优选约 2 至约 6mmol/g、更优选在约 4 至约 5mmol/g 之间的量存在于载体之上。另一优选实施方案中，存在于所述载体(优选负载活化剂)上催化剂化合物的总量为约 1 至约 40 $\mu$ mol/g、优选约 10 至约 38 $\mu$ mol/g、更优选 30 至 36 $\mu$ mol/g。

一实施方案中，催化剂化合物的金属与活化剂的金属之最终摩尔比(即溶液与浆液组合后)在约 1000: 1 至约 0.5: 1、优选约 300: 1 至约 1: 1、更优选约 150: 1 至约 1: 1 的范围内；对于硼烷、硼酸盐、铝酸盐等而言，此比值优选为约 1: 1 至约 10: 1，对于烷基铝化合物(如与水结合的氯化二乙基铝)而言，此比值优选为约 0.5: 1 至约 10: 1。

一实施方案中，所述浆液中所用催化剂化合物不溶于所述溶液中所用溶剂。“不溶”意指在 20 $^{\circ}$ C 搅拌少于 3 分钟的情况下不多于 5%(重)，优选不多于 1%(重)、优选不多于 0.1%(重)、优选不多于 0.01%(重) 所述物质溶于所述溶剂。一优选实施方案中，所述浆液中所用催化剂化合物无论如何仅微溶于芳烃。一特别优选的实施方案中，所述浆液中所用催化剂化合物不溶于矿物油、芳族溶剂或脂族烃(戊烷、庚烷等)。

#### D. 催化剂组合物的输送

本发明方法中，使所述催化剂组分浆液与所述催化剂组分溶液在管线中组合和/或反应以便形成催化剂组合物。将如此形成的催化剂组合物引入聚合反应器中。一般地，通过使用包括催化剂组分浆液存储容器、催化剂组分溶液存储容器和浆液进料器的催化剂进料系统将所述催化剂组合物引入反应器中。

参见图 1，一实施方案中，将所述催化剂组分浆液，优选包括至少一种载体和至少一种活化剂、优选至少一种负载活化剂、和任选的

催化剂化合物的矿物油浆液放在容器(A)中。一优选实施方案中, (A)是设计成能使固体浓度保持均匀的搅拌式储罐。通过溶剂与至少一种催化剂化合物和/或活化剂混合制备的所述催化剂组分溶液放在容器(C)中。然后使所述催化剂组分浆液与所述催化剂组分溶液在管线中组合以便形成最终的催化剂组合物。可向管线中或容器(A)或(C)中的浆液和/或溶液中加入成核剂如氧化硅、氧化铝、煅制氧化硅或任何其它粒状物质(B)。同样可在管线中加入附加的活化剂或催化剂化合物。所述催化剂组分浆液和溶液优选在管线中在某点(E)混合一段时间。例如, 可通过使用静态混合器或搅拌容器使所述溶液和浆液混合。所述催化剂组分浆液和催化剂组分溶液的混合应持续足够长时间使所述催化剂组分溶液中的催化剂化合物分散于所述催化剂组分浆液中以致原来处在溶液中的催化剂组分迁移至原来存在于浆液中的负载活化剂中。从而使所述组合物变成催化剂化合物在负载活化剂上的均匀分散体, 形成本发明催化剂组合物。所述浆液和所述溶液的接触时间典型地为最多约 120 分钟、优选约 1 至约 60 分钟、更优选约 5 至约 40 分钟、甚至更优选约 10 至约 30 分钟。

另一实施方案中, 烷基铝、乙氧基化烷基铝、铝氧烷、抗静电剂或硼酸盐活化剂如  $C_1-C_{15}$  烷基铝(例如三异丁基铝、或三甲基铝等)、 $C_1-C_{15}$  乙氧基化烷基铝或甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、或改性铝氧烷等在管线中加入所述浆液和溶液的混合物中。所述烷基化合物、抗静电剂、硼酸盐活化剂和/或铝氧烷可直接加至(F)所述溶液和浆液的组合物中, 或者可通过附加的烷烃(如异戊烷、己烷、庚烷和/或辛烷)载物流(carrier stream)加入(G)。优选所述附加的烷基化合物、抗静电剂、硼酸盐活化剂和/或铝氧烷的存在量为最多约 500ppm、更优选约 1 至约 300ppm、更优选 10 至约 300ppm、更优选约 10 至约 100ppm。优选的载物流包括异戊烷和/或己烷。所述烷烃可典型地以约 0.5 至约 60lbs/hr(27kg/hr)的速度加入(G)所述浆液和溶液的混合物中。类似地, 载气如氮气、氩气、乙烷、和丙烷等可在管线(H)中加入所述浆液和溶液的混合物中。典型地所述载气可以约 1

至约 100lb/hr (0.4-45kg/hr)、优选约 1 至约 50lb/hr (5-23kg/hr)、更优选约 1 至约 25lb/hr (0.4-11kg/hr) 的速度加入。

另一实施方案中, 将液态载物流引入向下移动的溶液和浆液的混合物中。所述溶液、所述浆液和所述液态载物流的混合物可通过任选的混合器或用于在与气态载物流接触之前混合的管长。

类似地, 己烯(或其它 $\alpha$ -烯烃或二烯烃)可在管线(J)中加入所述浆液和溶液的混合物中。然后优选使所述浆液/溶液混合物通过注射管(O)进入反应器(Q)中。某些实施方案中, 所述注射管可使所述浆液/溶液混合物成烟雾状散开。一优选实施方案中, 所述注射管的直径为约 1/16 至约 1/2in. (0.16 至 1.27cm)、优选约 3/16 至约 3/8in. (0.5 至 0.9cm)、更优选 1/4 至约 3/8in. (0.6 至 0.9cm)。

一实施方案中, 将循环气(也称为再循环气)引入所述支承管(S)中, 另一实施方案中, 将单体气体如乙烯气体引入所述支承管中。成核剂(K)如煅制氧化硅可直接加入反应器中。

另一实施方案中, 本发明中可使用充气室。充气室是流化床气相反应器中用于产生颗粒稀相区的装置, 如 US5 693 727 中详述, 引入本文供参考。充气室可具有一、二或多个注射喷嘴。

另一实施方案中, 在气相反应器中使用茂金属催化剂或其它类似催化剂时, 可将氧气和/或氟苯直接加至反应器中或加入循环气中以影响聚合速率。这样, 茂金属催化剂(对氧气或氟苯敏感)与另一种催化剂(对氧气不敏感)组合用于气相反应器时, 可用氧气改变茂金属相对于另一种催化剂聚合速率的聚合速率。此催化剂组合的例子是二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆和  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  (其中 Me 为甲基)、或二氯·双(茚基)合锆和  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$  (其中 Me 为甲基)。例如, 如果所述氮气进料中氧气浓度从 0.1ppm 改变成 0.5ppm, 则由双茚基  $\text{ZrCl}_2$  产生的聚合物明显减少, 由  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBz}_2$  产生的聚合物的相对量提高。WO/09328 公开在气相聚合反应器中添加水和/或二氧化碳。

另一实施方案中，还参见图 1，包含矿物油、至少一种催化剂化合物、载体和活化剂的浆液混入和/或从(A)中引入。包含溶剂如甲苯、己烷、矿物油或四氢呋喃和催化剂化合物和/或活化剂的催化剂组分溶液混入和/或从(C)中引入。成核剂(B)和(K)如煅制氧化硅可在一个或多个位置在线加入，可以是湿或干的。所述浆液和溶液组合，典型地在(E)处混合。任选的轻烷基化物如三异丁基铝、铝氧烷、改性甲基铝氧烷和/或三甲基铝可在管线中直接加入所述组合中或通过链烷烃如异戊烷进料(G)加入。氮气(H)和/或烯烃如己烯(J)也可在管线中加入。然后可通过注射管(O)(如 1/8in. (0.3cm)管)将所述组合物注入气相反应器(Q)中。所述注射管(O)可支承在较大的支承管(S)如 1in. (2.54cm)管内。氧气可直接加入反应器(Q)或循环气(P)中以改变一或多种催化剂的活性。(R)是加入支承管(S)的物流(单体、循环气、链烷烃)。

另一实施方案中，先由进料管线(G)向溶液和浆液的组合物中加入异戊烷载体，然后所述溶液浆液和异戊烷的组合物优选以与向下流动的方向垂直移动进入反应器中，该反应器用氮气吹扫(H)以便使所述异戊烷/浆液混合物分散至反应器中，减少催化剂成球和/或普通喷嘴结垢。

所述催化剂注射管通过压缩的人字形轴封进入反应器并伸入流化床中约 0.1in. 至 10ft. (0.25cm 至 3.1m)、优选约 1in. 至 6ft. (2.5cm 至 1.8m)、更优选约 2 in. 至 5ft. (5cm 至 1.5m)的距离。典型地，所述插入深度取决于反应器的直径，典型地伸入所述反应器直径的约 1/20 至 1/2、优选约 1/10 至 1/2、更优选约 1/5 至 1/3。可垂直于所述轴切割管端以便产生角度在 0 至 90°范围内、优选约 10 至 80°范围内的喷嘴锥形或点。所述孔的边缘可以呈现新刀刃状。所述管可适当设置以减小树脂粘附或涂有防污或抗静电剂。所述管还可简单地与管的轴线成约 0 至 80°、优选约 0 至 60°角斜切。所述管的开口可与管腔相同或者扩大或减小以便产生喷嘴，有足够的压降和几何形状向所述反应器中、优选向所述流化床中提供溶液浆料和

/或粉末的分散喷雾。

所述注射管可任选地支承在所述流化床内的结构内以提供结构完整性。此支承管典型地是内径约 1/4 至约 5in. (0.64 至 12.7cm)、优选约 1/2 至约 3in. (1.3 至 7.6cm)、更优选约 3/4 至约 2in. (1.9 至 5cm) 的厚壁管。所述支承管优选通过反应器壁延伸至约所述注射管的长度,使注射管刚好在所述支承管的末端内终止或超过该末端延伸最多约 10in. (25.4cm)。优选地,所述注射管延伸超过所述支承管的末端约 0.5 至 5in. (1.8 至 12.7cm)、更优选约 1 至 3in. (2.5 至 7.6cm)。所述支承管在反应器内的端部可垂直于管轴平切或优选以约 10 至 80°角斜削。所述支承管的端部可抛光或涂有抗静电或防污剂。

清洗流体流(R)(典型地为新鲜单体、乙烯、己烷、异戊烷、和循环气等)优选沿着支承管从反应器外引入以有助于所述催化剂组合物的分散,可产生附聚减少的、APS(平均粒度)在约 0.005 至 0.10in. (.01 至 0.3cm)范围内的良好形态的树脂颗粒。所述清洗流体流有助于最大限度地减少催化剂注射管和支承管端部结垢。引入支承管内的流体可包括氢气;烯烃或二烯烃,包括但不限于 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> α-烯烃和 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 二烯烃、乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯、降冰片烯、戊烯、己二烯、戊二烯、异丁烯、辛二烯、环戊二烯、所述聚合反应中所用共聚单体、氢气;链烷烃如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 链烷烃,包括但不限于异戊烷、己烷、乙烷、丙烷和丁烷等;矿物油、带有或没有冷凝液的循环气;或其任何组合。优选所述支承管内流体流是可被加热的新鲜乙烯或丙烯。此外,所述流体流中可包括含量在所述流体流的约 0.001 至约 50%(重)范围内的链烷烃如异戊烷或己烷。所述链烷烃可分散在所述流体流中,可以分散液滴形式存在或在支承管出口处汽化。液体的存在可减少所述出口处结垢。

所述支承管中流体的流量在约 5 至 10 000pph 的范围内,某种程度上取决于反应器尺寸。所述流体在支承管中的线速度在约 10 至 500ft/sec (11-549km/hr)、优选约 20 至 300ft/sec (22-329km/hr)、更优选约 30 至 200ft/sec (33-219km/hr)的范围内。

或者,所述支承管的出口也可制成末端喷嘴以便形成气体射流或分散体,从而有助于所述催化剂组合物的分布。一实施方案中,所述支承管的内径逐渐减小,端部减小约3至80%、优选约5至50%,呈锥形,形成喷嘴以使所述流体流加速和/或分散。所述支承管的内锥不影响所述注射管的插入。

本发明另一实施方案中,可改变所述浆液和溶液的接触时间以调节或控制活性催化剂配合物的形成。所述浆液和溶液的接触时间优选在1分钟至120分钟的范围内、优选在2分钟至60分钟的范围内、优选5分钟至45分钟、更优选约10分钟至约30分钟。

另一实施方案中,所述浆液和溶液的接触温度在0至约80℃、优选约0至约60℃、更优选约10至约50℃、最优选约20至约40℃的范围内。

另一实施方案中,本发明提供在矿物油或表面改性剂或其组合存在下引入固定的催化剂体系,如W096/11960和1998年7月10日申请的USSN09/113261中所述,全文引入本文供参考。另一实施方案中,浆液或表面改性剂如硬脂酸铝在矿物油中(T)与所述浆液和溶液的组合物一起引入反应器中。另一实施方案中,所述表面改性剂如硬脂酸铝加入浆液容器(A)中。

另一实施方案中,使所述催化剂之一或全部与基于催化剂、任何载体和所述硬脂酸盐或抗静电剂的重量最多6%(重)、优选2至3%(重)的金属硬脂酸盐(优选硬脂酸铝、更优选二硬脂酸铝)或抗静电剂组合。一实施方案中,向所述反应器中供入所述金属硬脂酸盐或抗静电剂的溶液或浆液。可使所述硬脂酸盐或抗静电剂与所述浆液(A)或所述溶液(C)组合,也可与所述浆液和所述溶液的组合物一起供入(R)。一优选实施方案中,使所述催化剂化合物和/或活化剂与约0.5至约4%(重)的抗静电剂如甲氧基化胺如来自ICI Specialties in Bloomington Delaware的Witco Kemamine AS-990组合。

另一实施方案中,使所述催化剂体系或其组分与偶苯酰、木糖醇、Irganox™ 565、或山梨醇等组合,然后供入反应器中。这些试

剂可与所述催化剂化合物和/或活化剂组合，也可以具有或没有所述催化剂体系或其组分的溶液形式供入反应器中。类似地，这些试剂可与所述浆液(A)或溶液(C)组合，或与所述浆液或溶液的组合物一起供入(R)。

另一实施方案中，本发明方法可还包括附加的溶液和浆液。例如，一优选实施方案中，可使浆液与两或多种具有相同或不同催化剂化合物和/或活化剂的溶液组合。同样也可使所述溶液与两或多种具有相同或不同载体、和相同或不同催化剂化合物和/或活化剂的浆液组合。类似地，本发明方法可包括与两或多种溶液组合(优选在管线中)的两或多种浆液，其中每种浆液包含相同或不同的载体并可包含相同或不同的催化剂化合物和/或活化剂，所述溶液包含相同或不同的催化剂化合物和/或活化剂。例如，所述浆液可含有一种负载活化剂和两种不同的催化剂化合物，两种溶液(均含有所述浆液中的催化剂之一)独立地在管线中与所述浆液组合。

#### E. 用催化剂组合物控制产品性能

可用上述溶液、浆液和任何任选加入物质(成核剂、催化剂化合物、活化剂等)混合的时间、温度、浓度和顺序改变产品性能。还可通过控制工艺参数包括控制聚合体系内氢气浓度或通过以下方法改变所生产聚合物的熔体指数、由每种催化剂生产的聚合物相对量和其它性能:

- 1) 改变聚合体系内第一种催化剂的量，和/或
- 2) 改变聚合体系内第二种催化剂的量，和/或
- 3) 改变聚合过程中氢气的浓度；和/或
- 4) 改变聚合过程中催化剂的相对比例(和任选地调节其各自的进料速度以保持稳定或恒定的树脂生产速率)；和/或
- 5) 改变从所述过程中取出和/或放出的液体和/或气体的量；和/或
- 6) 改变返回聚合过程的回收液体和/或回收气体的量和/或组成，所述回收液体或回收气体是从所述聚合过程中排出的聚合物中回

收的；和/或

7) 在聚合过程中使用氢化催化剂；和/或

8) 改变聚合温度；和/或

9) 改变聚合过程中乙烯分压；和/或

10) 改变聚合过程中乙烯与共聚单体之比；和/或

11) 改变所述活化程序中活化剂与过渡金属之比；和/或

12) 改变所述浆液和/或溶液的相对进料速度；和/或

13) 改变所述浆液和所述溶液在管线中的混合时间、温度和/或混合程度；和/或

14) 在聚合过程中加入不同类型的活化剂化合物；和/或

15) 在聚合过程中加入氧气或氟苯或其它催化剂毒物。

例如，为改变按照本发明利用负载型甲基铝氧烷和 $[(2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ 的浆液及二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆的溶液生产的聚合物的流动指数和/或熔体指数，可改变聚合反应器内的反应温度、可改变反应器内氢气浓度、可改变所述溶液与所述浆液接触之前所述溶液中二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆的浓度、或者可改变所述催化剂组分溶液和/或所述催化剂组分浆液的相对进料速度。

一优选实施方案中，每隔一定时间测量所述聚合物产品的流动指数( $I_{21}$ -按 ASTM D-1238 条件 E 在 190℃ 测量)，需要时改变上述因数之一(优选温度、催化剂化合物进料速度、两或多种催化剂的相对比例、单体分压、氧气浓度、和/或氢气浓度)以便使所述流动指数达到要求水平。优选通过在配有单螺杆(优选具有混合头)或双螺杆的挤出机内挤出制成带或绳股来对用于流动指数测量的试样进行熔体均化。典型地将所述带或绳股切成小块用于流动性质的测量。

一实施方案中，在管线中测量聚合物产品性能，相应地改变组合的催化剂比例。一实施方案中，在所述浆液和溶液已混合形成最终催化剂组合物之后，催化剂组分浆液中的催化剂化合物与催化剂组分溶液中的催化剂化合物之摩尔比为 500: 1 至 1: 500、优选 100: 1 至

1: 100、更优选 50: 1 至 1: 50、最优选 40: 1 至 1: 10。另一实施方案中, 在所述浆液和溶液已混合形成催化剂组合物之后, 所述浆液中的含第 15 族元素的催化剂化合物与所述溶液中的庞大配体茂金属催化剂化合物之摩尔比为 500: 1、优选 100: 1、更优选 50: 1、更优选 10: 1、甚至更优选 5: 1。优选测量的产品性能是所述聚合物产品的流动指数、熔体指数、密度、MWD、共聚单体含量及其组合。另一实施方案中, 在改变催化剂化合物的比例时, 改变催化剂组合物引入反应器的速度、或其它工艺参数以保持要求的生产率。

同样, 所述载体结构、载体上官能团的数量(如氧化硅上的-OH 基团)、活化剂载荷和预浸渍催化剂载荷也可影响生成的产物。

类似地, 改变乙烯分压可改变产品性能。例如, 在所述溶液包含二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆而所述浆液包含  $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$  和负载型甲基铝氧烷的系统中, 气相反应器内乙烯分压从 220psi 升至 240psi(1.5-1.7MPa)使流动指数从 100dg/min 增至超过 700dg/min。

虽然不希望受任何理念约束或限制, 但本发明人相信本文所述方法使溶解的催化剂化合物固定在载体(优选负载活化剂)之内和之上。本文所述管线中固定技术优选产生负载型催化剂体系, 在被引入反应器时该催化剂提供更好的粒子形态、堆积密度、和/或更高的催化剂活性, 而不需要额外的用于将催化剂化合物溶液引入反应器特别是气相或淤浆相反应器内的设备。本领域已知, 典型的用于负载茂金属催化剂化合物的载体技术导致生成的负载型催化剂的总生产率下降。某些情况下, 所述负载过程实际上使某些此类催化剂化合物不能用于特别优选使用负载型催化剂的工业聚合过程。将在气相法中引入非负载型催化剂体系与常规负载型催化剂体系进行对比时尤其如此。常规负载型催化剂体系意指通过使载体材料、活化剂和催化剂化合物以各种方式在各种条件下在催化剂加料装置之外接触形成的那些负载型催化剂体系。茂金属催化剂体系的常规负载方法的例子描述在 US4 701 432、4 808 561、4 912 075、4 925 821、4 937 217、5 008

228、5 238 892、5 240 894、5 332 706、5 346 925、5 422 325、5 466 649、5 466 766、5 468 702、5 529 965、5 554 704、5 629 253、5 639 835、5 625 015、5 643 847、5 665 665、5 698 487、5 714 424、5 723 400、5 723 402、5 731 261、5 759 940、5 767 032、5 770 664、5 846 895 和 5 939 348 和 1994 年 7 月 7 日申请的 USSN 271 598 和 1997 年 1 月 23 日申请的 788 736、W095/32995、W095/14044、W096/06187 和 W097/02297、和 EP-B1-0 685 494 中。还意外地发现在利用本发明方法进行固定时在气相法中不能工业化负载的催化剂体系是适用的。

## VI. 聚合方法

如上所述制备的催化剂体系和催化剂体系添加方法适用于宽温度和压力范围内的任何预聚和/或聚合方法。所述温度可在-60 至约 280 °C、优选 50 至约 200 °C 的范围内，所用压力可在 1 至约 500 大气压或更高的范围内。

聚合方法包括溶液、气相、淤浆相和高压法或其组合。特别优选的是一或多种烯烃(至少其一为乙烯或丙烯、更优选乙烯)的气相或淤浆相聚合。

一实施方案中，本发明方法目的在于一种或多种具有 2 至 30 个碳原子、优选 2 至 12 个碳原子、更优选 2 至 8 个碳原子的烯烃单体的溶液、高压、淤浆或气相聚合方法。本发明特别适合于选自乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 和癸烯-1 的两或多种烯烃单体的聚合。

适用于本发明方法的其它单体包括烯属不饱和单体、具有 4 至 18 个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环状烯烃。适用于本发明的非限制单体可包括降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。

本发明方法的最优选实施方案中，生产乙烯共聚物，其中以气相法使具有至少一种具有 3 至 15 个碳原子、优选 4 至 12 个碳原子、最

优选 4 至 8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚单体与乙烯聚合。

本发明方法的另一实施方案中，使乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体(任选地其中之一可为二烯)聚合形成三元共聚物。

一实施方案中，共聚单体与乙烯之摩尔比  $C_x/C_2$ (其中  $C_x$  为共聚单体的量， $C_2$  为乙烯的量)在约 0.001 至 0.200 之间、更优选在约 0.002 至 0.008 之间。

一实施方案中，本发明涉及用于使丙烯单独聚合或与包括乙烯和/或含有 4 至 12 个碳原子的其它烯烃在内的一或多种其它单体聚合的聚合方法，特别是气相或液浆相法。可如 US5 296 434 和 5 278 264(均引入本文供参考)中所述利用特殊桥连的庞大配体茂金属催化剂生产聚丙烯聚合物。

在气相聚合法中，典型地采用连续循环，在所述反应器系统循环的一部分内，在反应器内用聚合热加热循环气流(或称为再循环物流或流化介质)。在所述循环的另一部分内用反应器外的冷却系统从所述再循环组合物中除去此热量。一般地，在用于生产聚合物的气体流化床工艺中，使包含一或多种单体的气流在催化剂存在下在反应条件下连续地通过流化床循环。所述气流从流化床中排出，再循环回所述反应器内。同时，从反应器中取出聚合物产品并加入新鲜单体以便置换所述聚合的单体。(参见例如 US4 543 399、4 588 790、5 028 670、5 317 036、5 352 749、5 405 922、5 436 304、5 453 471、5 462 999、5 616 661 和 5 668 228，全文引入本文供参考。)

气相法中，反应器压力可在约 100psig(690kPa)至约 600psig(4138kPa)的范围内改变，优选在约 200psig(1379kPa)至约 400psig(2759kPa)的范围内，更优选在约 250psig(1724kPa)至约 350psig(2414kPa)的范围内。

气相法中，反应器温度可在约 30 至约 120℃的范围内改变，优选约 60 至约 115℃，更优选在约 70 至 110℃的范围内，最优选在约 70 至约 95℃的范围内。

本发明方法所设想的其它气相法包括串联或多级聚合法。本发明

所设想的气相法还包括 US5 627 242、5 665 818 和 5 677 375、EP-A-0 794 200、EP-B1-0 649 992、EP-A-0 802 202 和 EP-B-0 634 421 中所描述的那些，全文引入本文供参考。

一优选实施方案中，本发明所用反应器能够而且本发明方法正在生产大于 500lbs 聚合物/hr(227kg/hr) 至 200 000lbs/hr(90900kg/hr) 或更多聚合物，优选大于 1000lbs/hr(455kg/hr)、更优选大于 10 000lbs/hr(4540kg/hr)、甚至更优选大于 25 000lbs/hr(11 300kg/hr)、还更优选大于 35 000lbs/hr(15 900kg/hr)、甚至还更优选大于 50 000lbs/hr(22 700kg/hr)、最优选大于 65 000lbs/hr(29 000kg/hr) 至大于 100 000lbs/hr(45 500kg/hr)。

淤浆聚合法一般采用在约 1 至约 50 大气压和更高范围内的压力和 0 至约 120℃ 范围内的温度。在淤浆聚合中，乙烯和共聚单体和氢气与催化剂一起加入液体聚合稀释介质中，形成固体颗粒状聚合物的悬浮体。间歇或连续地从反应器中排出包括稀释剂的悬浮体，使挥发性组分与聚合物分离，并且任选地在蒸馏后循环回反应器。所述聚合介质中所用液体稀释剂典型地为具有 3 至 7 个碳原子的链烷烃，优选支化的链烷烃。所用介质在聚合条件下应为液体而且相对惰性。使用丙烷介质时，所述工艺必须在反应稀释剂的临界温度和压力以上操作。优选使用己烷或异丁烷介质。

本发明优选的聚合技术称为成粒聚合或其中温度保持在聚合物进入溶液的温度以下的淤浆法。该技术为本领域公知，描述在例如 US3 248 179 中，全文引入本文供参考。其它淤浆法包括使用环管反应器的那些和使用多个串联、并联或其组合的搅拌反应器的那些。淤浆法的非限制性实例包括连续环管或搅拌釜法。淤浆法的其它例子还描述在 US4 613 484 和 5 986 021 中，全文引入本文供参考。

一实施方案中，本发明淤浆法所用反应器能够而且本发明方法正在生产大于 2000lbs 聚合物/hr(907kg/hr)、更优选大于 5000lbs/hr(2268kg/hr)、最优选大于 10 000lbs/hr(4540kg/hr)。

另一实施方案中，本发明方法所用淤浆反应器生产大于 15 000lbs 聚合物/hr(6804kg/hr)、优选大于 25 000lbs/hr(11 340kg/hr)至约 100 000lbs/hr(45 500kg/hr)。

溶液法的例子描述在 US4 271 060、5 001 205、5 236 998、5 589 555 和 5 977 251 和 W099/32525 和 W099/40130 中，均引入本文供参考。

本发明的优选方法是所述方法(优选淤浆或气相法)在本发明庞大配体茂金属催化剂体系存在下、在不存在或基本上不含任何清除剂如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝和三正己基铝和氯化二乙基铝、二丁基锌等的情况下操作。此优选方法描述在 W096/08520 和 US5 712 352 和 5 763 543 中，全文引入本文供参考。

本发明一实施方案中，在主聚合反应之前使烯烃、优选  $C_2-C_{30}$  烯烃或 $\alpha$ -烯烃、优选乙烯或丙烯或其组合物在上述本发明茂金属催化剂体系存在下预聚。所述预聚反应可在气相、溶液相或淤浆相包括在升压下间歇或连续地进行。所述预聚可用任何烯烃单体或组合物和/或在任何分子量控制剂如氢气存在下进行。预聚方法的例子参见 US4 748 221、4 789 359、4 923 833、4 921 825、5 283 278 和 5 705 578 和 EP-B-0279 863 和 W097/44371，全文引入本文供参考。

一实施方案中，本发明制备或聚合方法中不使用甲苯。

## VII. 聚合物产品

通过本发明方法生产的聚合物可用于多种产品和最终应用。通过本发明方法生产的聚合物包括线形低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、多模态或双模态高分子量聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。

所述聚合物(典型地为乙烯基聚合物)的密度在 0.86 至 0.97g/cc 的范围内，取决于目的用途。对于某些应用而言，在 0.88 至 0.920g/cc 范围内的密度是优选的，而在其它应用如管、薄膜和吹塑中，在 0.930 至 0.965g/cc 范围内的密度是优选的。对于低密度聚合物如对于薄膜应用而言，0.910 至 0.940g/cc 的密度是优选的。密度

按标准 ASTM 方法测量。

通过本发明方法生产的聚合物可以具有大于 1.5 至约 70 的分子量分布(重均分子量/数均分子量  $M_w/M_n$  之比)。某些实施方案中, 所生产的聚合物具有约 1.5 至 15 的窄  $M_w/M_n$ , 而其它实施方案中, 所生产的聚合物具有约 30 至 50 的  $M_w/M_n$ 。而且, 本发明聚合物可具有窄或宽的组成分布, 通过组成分布宽度指数(CDBI)度量。确定共聚物的 CDBI 的详情为本领域技术人员已知。参见例如 W093/03093(1993 年 2 月 18 日公开), 全文引入本文供参考。某些实施方案中, 所生产的聚合物可有 80%或更大的 CDBI 或者 50%或更小的 CDBI。

一实施方案中, 本发明聚合物的 CDBI 一般在大于 50%至 100%(优选 99%)的范围内、优选在 55%至 85%的范围内、更优选 60%至 80%、甚至更优选大于 60%、甚至还更优选大于 65%。

另一实施方案中, 用本发明生产的聚合物具有小于 50%、更优选小于 40%、最优选小于 30%的 CDBI。

一实施方案中, 本发明聚合物通过 ASTM-D-1238-E 测量的熔体指数(MI)或( $I_2$ ) 在 0.01 至 1000dg/min 的范围内、更优选约 0.01 至约 100dg/min、甚至更优选约 0.01 至约 50dg/min、最优选约 0.1 至约 10dg/min。

一实施方案中, 本发明聚合物的熔体指数比( $I_{21}/I_2$ ) ( $I_{21}$  通过 ASTM-D-1238-F 测量)为 10 至小于 25、更优选约 15 至小于 25。

一优选实施方案中, 本发明聚合物的熔体指数比( $I_{21}/I_2$ ) ( $I_{21}$  通过 ASTM-D-1238-F 测量)优选大于 25、更优选大于 30、甚至更优选大于 40、甚至还更优选大于 50、最优选大于 65。一实施方案中, 本发明聚合物可具有窄分子量分布和宽组成分布或相反, 可以是 US5 798 427 中所描述的那些聚合物, 引入本文供参考。

一实施方案中, 本发明生产的聚合物有多峰分子量分布( $M_w/M_n$ )或典型地有双峰分子量分布。一优选实施方案中, 所生产聚合物的密度为 0.93 至 0.96g/cc, MI( $I_2$ )为 0.03-0.1g/10min, FI( $I_{21}$ )为 4-12g/10min, MFR( $I_{21}/I_2$ )为 80-180, 总  $M_w$  为 200 000 至 400 000, 总

Mn 为 5 000-10 000, Mw/Mn 为 20-50。优选所述低分子量级分 (~500 - ~50 000) 的密度为 0.935-0.975g/cc, 所述高分子量级分 (~500 000 - ~8 000 000) 的密度为 0.910-0.950g/cc。这些聚合物特别适用于薄膜和管, 尤其适用于 PE-100 管材应用。更优选所述聚合物的该实施方案有以下分子量分布 (MWD) 特征。由粒度排阻色谱法 (SEC) 得到的 MWD 可用双峰拟合图解卷积。所述聚合物的优选分割比 (HMW 级分的 wt% 与 LMW 级分的 wt% 之比) 为 20-80 至 80-20、更优选 30-70 至 70-30、甚至更优选 40-60 至 60-40。优选 HMW 的 wt% 比 LMW 的 wt% 高。可进一步分析所述 SEC 曲线得到 wt% > 1MM (分子量大于 1 兆的总 MWD 的重量百分率) 和 wt% > 100K (分子量大于 100 000 的总 MWD 的重量百分率) 的百分率。所述重量百分率比简单地 wt% > 1MM 除以 wt% > 100K。100 000 作为将总的 MWD 分成 HMW (高分子量) 和 LMW (低分子量) 区域的近似中值。该比值给出 MWD 的 HMW 区域内极高分子量物质相对量的简单但灵敏的指标。所述聚合物的优选实施方案有大于 10 但小于 30、优选大于 15 但小于 25 的重量百分率比 (WPR) 的优选范围。如下表所示挤出成膜过程中吹塑膜泡的稳定性取决于该 WPR。按本发明生产这些聚合物的优选催化剂体系包含与二氯·双(茚基)合锆、二氯·(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆或二氯·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合锆组合的 [(2, 4, 6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHfBz<sub>2</sub> 或 [(2, 4, 6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>ZrBz<sub>2</sub>, 和负载型甲基铝氧烷。

试样	FI	MI	MFR	HMW Mw	HMW%分割	Wt% > 1MM	Wt% > 100K	wt% 比值	膜泡稳定性
No. 1	8.32	0.051	167.3	605,500	53.5%	9.7%	41.8%	23%	劣
No. 2	7.45	0.06	124	584,000	50.1%	8.7%	41.7%	21%	好
No. 3	7.99	0.047	168.7	549,900	53.3%	8.7%	40.9%	21%	好
No. 4	9.16	0.076	121.2	454,700	58.3%	7.5%	42.1%	18%	好
No. 5	8.11	0.094	86.7	471,800	53.7%	6.6%	43.3%	15%	劣

所述聚合物的该实施方案的典型 SEC 曲线示于图 5 中。用所述解卷积曲线可见 HMW 和 LMW 级分的两个明显不同的峰。

	LMW	HMW	总体
Mn	3, 231	91, 514	8, 076
Mw	12, 307	505, 322	291, 217
Mw/Mn	3.81	5.52	36.06
wt%	43.57%	56.43%	

测得此多模态或双模态聚合物表现出极好的膜泡稳定性和良好的挤出成膜特性。该聚合物显示出极好的牵伸特性，获得薄至 0.35 密耳的薄膜。所述薄膜的外观评级极好，没有凝胶斑点。所述薄膜的落镖冲击强度极适用于食品袋应用。

另一实施方案中，通过本发明生产的聚合物有双峰分子量分布 (Mw/Mn)。一优选实施方案中，所生产聚合物的密度为 0.93 至 0.97g/cc，MI(I<sub>2</sub>) 为 0.02-0.5g/10min，FI(I<sub>21</sub>) 为 10-40g/10min，MFR(I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) 为 50-300，Mw 为 100 000 至 500 000，Mn 为 8 000-20 000，Mw/Mn 为 10-40。这些聚合物特别适合于吹塑应用。这些双模态聚合物表现出超常的 Bent Strip ESCR(抗环境应力开裂性)，远远超过单模态 HDPE 的该性能。而且，所述吹塑瓶更易修整，有不透明饰面，比单模态 HDPE 的半透明饰面更受欢迎。

再另一实施方案中，在本发明方法中生产丙烯基聚合物。这些聚合物包括在实施本发明过程中利用两或多种不同催化剂生产的无规立构聚丙烯、全同立构聚丙烯、半全同立构和间同立构聚丙烯或其混合物。其它丙烯聚合物包括丙烯嵌段或抗冲共聚物。这些类型的丙烯聚合物为本领域公知，参见例如 US4 794 096、3 248 455、4 376 851、5 036 034 和 5 459 117，均引入本文供参考。

本发明聚合物可与任何其它聚合物共混和/或共挤。其它聚合物的非限制性实例包括用传统的齐格勒-纳塔和/或庞大配体茂金属催化剂生产的线形低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高压低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、和聚丙烯等。

通过本发明方法生产的聚合物及其共混物适用于薄膜、片材、和纤维挤出和共挤以及吹塑、注塑和轮转式模塑等成型操作。薄膜包括通过共挤或层压形成的吹塑或流延薄膜，适合在食品接触或非食品接触的应用中作为收缩薄膜、贴附薄膜、拉伸薄膜、密封薄膜、定向膜、快餐包装、载重袋、食品杂货袋、烧烤和冷冻食品包装、医疗包扎、工业衬里、隔膜等。纤维包括以织造或非织造形式用于制造过滤器、尿布织物、医用服装、地用织物(geotextiles)等的熔融纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作。挤出制品包括医疗造管、电线电缆涂层、地膜、和池塘衬里。模塑制品包括瓶、罐、较大的中空制品、硬质食品容器和玩具等形式的单和多层构造。

另一实施方案中，通过本领域已知方法将本发明聚合物制成管材。对于管材应用而言，本发明聚合物有约 2 至约 10dg/min、优选约 2 至约 8dg/min 的  $I_{21}$ 。另一实施方案中，本发明管材满足 ISO 质量鉴定。另一实施方案中，本发明用于制造聚乙烯管材，对于 110mm 管材预测的 S-4 T。低于-5℃、优选低于-15℃、更优选低于-40℃ (ISO DIS 13477/ASTM F1589)。

另一实施方案中，所述聚合物的挤出速率大于约 17lbs/hr/in. 模头周长、优选大于约 20 lbs/hr/in. 模头周长、更优选大于约 22 lbs/hr/in. 模头周长。

本发明聚烯烃可制成薄膜、模制品(包括管材)、片材、和电线电缆涂层等。所述薄膜可通过本领域已知的任何常规技术包括挤出、共挤、层压、吹塑和流延形成。可通过平膜或管形加工获得薄膜，然后在膜平面中单轴方向或两个相互垂直的方向在相同或不同程度上取向。两方向的取向可达到相同程度，也可达到不同程度。将所述聚合物制成薄膜的特别优选的方法包括在吹塑或流延薄膜生产线上挤出或共挤。

另一实施方案中，通过本领域已知方法将本发明聚合物制成薄膜。对于薄膜应用，本发明聚合物的  $I_{21}$  为约 2 至约 50dg/min、优选约 2 至约 30 dg/min、甚至更优选约 2 至约 20 dg/min、还更优选约

5 至约 15 dg/min、还更优选约 5 至约 10 dg/min。

所生产的制品(如薄膜、管材等)还可含有添加剂如增滑剂、防粘连剂、抗氧化剂、颜料、填料、消雾剂、UV 稳定剂、抗静电剂、聚合物加工助剂、中和剂、润滑剂、表面活性剂、颜料、染料和成核剂。优选的添加剂包括二氧化硅、合成氧化硅、二氧化钛、聚二甲基硅氧烷、碳酸钙、金属硬脂酸盐、硬脂酸钙、硬脂酸锌、滑石、BaSO<sub>4</sub>、硅藻土、蜡、炭黑、阻燃添加剂、低分子量树脂、烃类树脂、和玻璃珠等。所述添加剂可以本领域公知的典型有效量存在,如 0.001 至 10%(重)。

另一实施方案中,通过本领域已知方法例如通过吹塑和注坯拉伸模塑将本发明聚合物制成模制品。对于模塑应用,本发明聚合物的 I<sub>21</sub> 为约 20 至约 50dg/min、优选约 35 至约 45 dg/min。

此外,虽然不希望受任何理论限制,但相信通过本发明生产的聚合物具有由于两种聚合物产品如此密切地共混以致聚合物粒子离开反应器时两种聚合物在整个聚合物粒子内均匀分布的独特优点。所述未加工未处理的粒状聚合物称为纯(neat)聚合物。然后按 ASTM D 1921 塑性材料粒径(筛分分析),方法 A 或 PEG 方法 507 通过标准筛目尺寸将该纯聚合物分成几个级分。

筛目尺寸	收集的级分	级分名
10 目	> 2000 $\mu$ m	级分 1
18 目	2000-1000 $\mu$ m	级分 2
35 目	<1000-500 $\mu$ m	级分 3
60 目	<500-250 $\mu$ m	级分 4
120 目	<250-125 $\mu$ m	级分 5
200 目/盘	<125 $\mu$ m	级分 6
总体		级分 6

然后测试各级分(级分 2、3、4、5)的理特物性。熔体指数按 ASTM 1238 条件 E 在 190 $^{\circ}$ C 下测量。

本文所生产聚合物的独特属性在于不同级分的熔体指数变化不

大。一优选实施方案中，级分 3、4 和 5 的熔体指数相对变化不大于 40%、优选不大于 30%、优选不大于 10%、优选不大于 8%、优选不大于 6%、优选不大于 4%。相对意指相对于级分 3、4 和 5 的平均值。

另一实施方案中，级分 2、3、4 和 5 占树脂试样总重的大于 90%，优选级分 2、3 和 4 占树脂试样总重的大于 90%。

本文所生产聚合物的另一理想属性在于不同级分的  $M_w/M_n$  变化不大。一优选实施方案中，级分 1、4、5 和 6 的  $M_w/M_n$  相对变化不大于 20%、优选不大于 10%、优选不大于 8%、优选不大于 6%、优选不大于 4%、优选不大于 2%。一优选实施方案中，级分 1、4 和 6 的  $M_w/M_n$  相对变化不大于 20%、优选不大于 10%、优选不大于 8%、优选不大于 6%、优选不大于 4%、优选不大于 2%。相对意指相对于级分 1、4 和 6 的平均值。另一优选实施方案中，级分 2、3、4 和 5 的  $M_w/M_n$  相对变化不大于 20%、优选不大于 10%、优选不大于 8%、优选不大于 6%、优选不大于 4%、优选不大于 2%。相对意指相对于级分 2、3、4 和 5 的平均值。另一优选实施方案中，级分 3、4 和 5 的  $M_w/M_n$  相对变化不大于 20%、优选不大于 10%、优选不大于 8%、优选不大于 6%、优选不大于 4%、优选不大于 2%。相对意指相对于级分 3、4 和 5 的平均值。 $M_n$  和  $M_w$  是在配有示差折光指数检测器的 Waters 150°C GPC 仪器上通过凝胶渗透色谱法测量的。所述 GPC 柱通过运行一系列窄聚苯乙烯标样校准，用宽聚乙烯标准 National Bureau of Standards 1496 计算所述聚合物的分子量。

另一优选实施方案中，按本发明生产的聚合物包含 10-90%(重)的低分子量聚合物(低为 50 000 或更低、优选 40 000 或更低)、优选 20 至 80%(重)、更优选 40-60%(重)，基于所述聚合物的重量。

一实施方案中，所述级分有以下特征。

筛目尺寸	收集的级分	wt%	I <sub>21</sub>	I <sub>5</sub>	I <sub>2</sub>	级分名
10 目	> 2000 $\mu\text{m}$	0.5				级分 1
18 目	2000-1000 $\mu\text{m}$	1.02	23.9	0.75	0.14	级分 2
35 目	<1000-500 $\mu\text{m}$	15.11	37.6	1.18	0.22	级分 3
60 目	<500-250 $\mu\text{m}$	44.05	41.0	1.28	0.20	级分 4
120 目	<250-125 $\mu\text{m}$	33.62	40.8	.93	0.18	级分 5
200 目/盘	<125 $\mu\text{m}$	5.70				级分 6
总体		100.0	41.6	1.18	0.23	级分 6

另一实施方案中，测得所生产的聚烯烃有至少两种分子量的物质，其存在量基于聚合物的重量大于 20%(重)。

本发明另一实施方案中，所生产聚合物是双-或多-模态的(在 SEC 图中)。双-或多-模态意指所述聚合物的 SEC 图有两或多个正斜率、两或多个负斜率、和三或多个拐点(拐点是所述曲线的二阶导数变负的点)或者所述图形有至少一个正斜率、一个负斜率、一个拐点而且所述正和/或负斜率的变化大于所述变化之前斜率的 20%。另一实施方案中，所述 SEC 图有一个正斜率、一个负斜率、一个拐点而且  $M_w/M_n$  为 10 或更大、优选 15 或更大、更优选 20 或更大。所述 SEC 图是在配有示差折光指数检测器的 Waters 150 $^{\circ}\text{C}$  GPC 仪器上通过凝胶渗透色谱法产生的。所述柱通过运行一系列窄聚苯乙烯标样校准，用 Mark Houwink 系数计算所述聚合物的分子量。

用本发明聚合物生产的薄膜有极好的外观特性。所述薄膜有低凝胶含量和/或有良好的雾度和光泽。一优选实施方案中，通过 ASTM D 2475 测量，1 密耳薄膜(1.0mil=0.25 $\mu\text{m}$ )的 45 $^{\circ}$ 光泽为 7 或更大、优选 8 或更大。一优选实施方案中，通过 ASTM D 1003 条件 A 测量，1 密耳薄膜(1.0mil=0.25 $\mu\text{m}$ )的雾度为 75 或更小、优选 70 或更小。

为了更好地理解本发明(包括其代表性的优点)，提供以下实施例。

### 实施例

Mn 和 Mw 是在配有示差折光指数检测器的 Waters 150℃ GPC 仪器上通过凝胶渗透色谱法测量的。所述 GPC 柱通过运行一系列分子量标样校准，用 Mark Houwink 系数计算所述聚合物的分子量。

密度按 ASTM D 1505 测量。

熔体指数 (MI) 和流动指数 (FI)  $I_2$  和  $I_{21}$  按 ASTM D-1238 条件 E 在 190℃ 下测量。

熔体指数比 (MIR) 是通过 ASTM D-1238 测定的  $I_{21}$  与  $I_2$  之比。

wt% 共聚单体通过质子 NMR 测量。

$MWD = Mw/Mn$ 。

落镖冲击按 ASTM D 1709 测量。

MD 和 TD 埃尔曼多夫撕裂按 ASTM D 1922 测量。

MD 和 TD 1% 正割模量按 ASTM D 882 测量。

MD 和 TD 拉伸强度和极限拉伸强度按 ASTM D 882 测量。

MD 和 TD 伸长率和极限伸长率按 ASTM D 412 测量。

MD 和 TD 模量按 ASTM 882-91 测量。

雾度按 ASTM 1003-95 条件 A 测量。

45° 光泽按 ASTM D 2457 测量。

BUR 为吹胀比。

“PPH”为磅/小时。 “mPPH”为毫磅/小时。 “ppmw”为份/百万(重量)。

### 实施例 1

#### SMAO 负载活化剂的制备

对于 1kg 的批量，将 1158.43g 购自 Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA 的 30wt%MAO 的甲苯溶液 (7.3wt%Al) 和 2400g 附加的甲苯加载至配有螺带式搅拌器的 8 升混合槽内。在环境温度下向 MAO 甲苯溶液中加入 984g Davison 955-600 氧化硅。所述 MAO 与所述羟基的反应产生 10℃ 的放热。所得浆液在环境温度下混合 30 分钟。然后通过将所述混合槽的夹套加热至约 70℃ 并减压至 0.00mmHg 进行干燥。随着所述浆液变稠，将搅拌器的 rpm 降至最小转速，约

40-60RPM。然后当所述浆液变成干粉时，缓慢地提高转速（至约600RPM）并使温度升至95℃。所述干燥步骤结束时可用氮气吹扫（每克加载的氧化硅约0.5cc/min）以帮助除去氧化硅孔内的甲苯。典型地使所述物料保持在95℃直至甲苯脱除停止，物料温度迅速接近夹套温度。在认为所述负载型甲基铝氧烷(SMAO)已干燥之前所述物料温度至少保持30分钟不变。使所述固体上残留的甲苯降至低于2wt%。

### 实施例 2

在接触时间较短的流化气相反应器中用包含负载活化剂的浆液使溶液中的催化剂化合物活化

在8in. (20.3cm)流化床中试反应器中评价管线中负载的二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆(P-MCN)的聚合性能。催化剂进料构型示于图2中。P-MCN(1.7 $\mu$ mol/ml 己烷中)在管线中以0.65g/hr引入。0.5wt% TiBA 在异戊烷中(200-250cc/hr 异戊烷载体和 75-90cc/hr 0.5wt% TiBA)引入管线中。然后在管线中引入包含 Kaydol 矿物油和 16wt% 实施例1中生产的 SMAO 的浆液(4.5mmol/g 固体)，使之与 P-MCN 和 TiBA 的溶液混合 25-35 分钟。混合后，用标准 1/8in(0.32cm)注射管在 1.05pph N<sub>2</sub>反吹下注射所述催化剂。

在 LLDPE 条件、75℃、350psig(2.4MPa)总压、120psi(0.8MPa) 乙烯、0.017 己烯-1 共聚单体与 乙烯之比下评价所述催化剂。不向反应器内供应氢气，因为该催化剂在所采用的条件下产生足以生产 2-5dg/min 熔体指数聚合物的氢气。表面气速(SGV)保持在 1.54ft/s(0.47m/s)，稳态床重 27 lbs(12.3kg)。该反应器连续操作，即每天约 13 小时，一般保持床重恒定达到接近直段顶部的床高。可能的情况下，使反应器处于封闭状态过夜，所述床在氮气气氛中流化。在异戊烷中的 TiBA(三异丁基铝)作为清除剂供入床内约 75ppm 以便得到工业上适当的催化剂生产率。

所述产品有 6.1dg/min(I2)、17.6MFR 和 0.93g/cc 密度。该树脂的平均粒度为 0.022in. (0.056cm)，有 2.4wt%细粒(<120 目)。沉降的堆积密度为 27.4 lb/ft<sup>3</sup>。通过 ICP(电感耦合等离子体光谱法)测

量残留锆 0.66ppm、铝 33ppm、氧化硅 75ppm。

### 实施例 3

在接触时间较长的流化气相反应器中用包含负载活化剂的浆液使溶液中的催化剂化合物活化

在 8in. (20.3cm) 流化床中试反应器中评价管线中负载的二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆(P-MCN)的聚合性能。催化剂进料构型示于图 3 中。与上游 65-100cc/hr 在异戊烷中的 0.5wt% TiBA 一起以 0.56g/hr 供入的 P-MCN 在所述 150ml 混合器的上游与在 Kaydol 矿物油中的 16wt% SMAO(如实施例 1 中生产的)接触。使所述溶液和所述浆液混合 90-130 分钟。用 200-250cc/hr 异戊烷载体将离开所述混合器的催化剂吹入反应器内。混合后,用标准 1/8in(0.32cm)注射管在 1.1pph  $N_2$  反吹下注射所述催化剂。

在 LLDPE 条件、75℃、350psig(2.4MPa)总压、120psi(0.8MPa)乙烯、0.017 己烯-1 共聚单体与乙烯之比下评价所述催化剂。不向反应器内供应氢气,因为该催化剂在所采用的条件下产生足以生产 2-5dg/min 熔体指数聚合物的氢气。表面气速(SGV)保持在 1.38ft/s(0.42m/s),稳态床重 30.5 lbs(13.6kg)。该反应器连续操作,每天约 13 小时,一般保持床重恒定达到接近直段顶部的床高。可能的情况下,使反应器处于封闭状态过夜,所述床在氮气气氛中流化。处在异戊烷中的 TiBA(三异丁基铝)作为清除剂供入床内约 75ppm 以便得到工业上适当的催化剂生产率。

所述产品有 5.3dg/min( $I_2$ )、18.9MFR 和 0.928g/cc 密度。该树脂的平均粒度为 0.021in.(0.053cm),有 2.8wt%细粒(<120 目)。沉降的堆积密度为 26.0 lb/ft<sup>3</sup>。通过 ICP 测量残留锆 0.55ppm、铝 35ppm、氧化硅 78ppm。

实施例 2 和 3 的数据示于表 1 中。

表 1. 8in. (20.3cm) 流化床数据总表

反应条件	实施例 2	实施例 3
稳态下的生产率(lb/hr) (kg/hr)	7.7(3.5)	7.1(3.2)
流化的堆积密度(lb/ft <sup>3</sup> ) (kg/m <sup>3</sup> )	12-13.9(192-223)	16-18.5(256-296)
种床量(lb) (kg)	11(5)	22(10)
停工时床周转率	2.2	1.6
停工时理论的 wt%种床	0.11	0.19
催化剂进料参数		
稳态催化剂进料速度(g/hr), 干基	0.65	0.56
混合器上游的催化剂载体		
异戊烷(cc/hr)	200-250	na
0.5wt%在 iC <sub>5</sub> 中的 TIBA (cc/hr)	45-90	65-100
混合器下游的催化剂载体		
异戊烷(cc/hr)	n/a	200-250
N <sub>2</sub> (Lb/hr) (kg/hr)	1.05(0.5)	1.1(0.5)
树脂特性		
熔体指数 I <sub>2</sub> dg/min	6.1	5.3
MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	17.6	18.9
密度 (g/ml)	0.93	0.928
堆积密度(lb/ft <sup>3</sup> ) (kg/m <sup>2</sup> )	27.4(439)	26(416)
平均粒径(in) (cm)	0.022(0.06)	0.021(0.05)
细粒<120目(wt%)	2.4	2.8
净含量(lb) (kg)	69(31.3)	51(23.1)
Zr 残留量(ICP 测定值 ppmw)	0.66	0.55
Al 残留量(ICP 测定值 ppmw)	33	35
Si 残留量(ICP 测定值 ppmw)	75	78

#### 实施例 4

在流化床气相反应器中用包含负载活化剂的浆液活化的溶液催化剂化合物

在 14in. (35.6cm) 流化床中试反应器中评价管线中负载的二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆(P-MCN)的聚合性能。用 SMAO 使 P-MCN 在管线中活化所用催化剂进料构型示于图 4 中。使催化剂溶液

(以 10cc/hr 供入) 在所述 100ml 搅拌式混合器的上游与 1.0pph 异戊烷载体和 10cc/hr 在 Kaydol 矿物油中的 15wt% SMAO(如实施例 1 中生产的)接触。混合后, 用标准 1/8in(0.3cm)注射管在 2.0pph N<sub>2</sub> 反吹下注射所述催化剂。

在 LLDPE 条件、85℃、350psig(2.4MPa)总压、200psi(1.4MPa) 乙烯、0.0185 己烯-1 共聚单体与乙烯之摩尔比(C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>)下评价所述催化剂体系。反应器内保持 200ppm 氢气浓度。表面气速(SGV)保持在 2.0ft/s(0.6m/s), 稳态床重 110 lbs(50kg)。所述反应器的生产率为 31pph。

用 SMAO 活化剂使 P-MCN 在管线中活化所用催化剂进料构型示于图 4 中。混合后, 用标准 1/8in(0.32cm)注射管在 2.0pph N<sub>2</sub>反吹下注射所述催化剂。使催化剂(以 10cc/hr 供入)在所述 100ml 搅拌式混合器的上游与 1.0pph 异戊烷载体和 10cc/hr 在 Kaydol 矿物油中的 15wt% SMAO(如实施例 1 中生产的)接触。

所述产品有 5.89dg/min(I<sub>2</sub>)、16.6MFR 和 0.926g/cc 密度。该树脂的平均粒度为 0.033in.(0.084cm), 有 0.56wt%细粒(<120 目)。沉降态堆积密度为 17.1 lb/ft<sup>3</sup>。通过 X-射线荧光测量残留锆 0.28ppm、铝 35ppm。

### 实施例 5

在流化床气相反应器中用包含负载活化剂的浆液活化的溶液联邦催化剂化合物

在 14in.(35.6cm)流化床中试反应器中评价负载的二氯·双茛基合锆溶液催化剂(联邦)的聚合性能。用于借助 SMAO(来自实施例 1)使溶液中的双茛基茂金属催化剂化合物在管线中活化的催化剂进料构型示于图 4 中。使催化剂(以 15cc/hr 供入)在所述 100ml 搅拌式混合器的上游与 0.5pph 异戊烷载体和 15cc/hr 在 Kaydol 矿物油中的 15wt% SMAO 接触。混合后, 用标准 1/8in(0.32cm)注射管在 4.0pph N<sub>2</sub>反吹下和 15pph 异戊烷存在下注射所述催化剂。

在 LLDPE 条件、85℃、350psig(2.4MPa)总压、200psi(1.4MPa)

乙烯、0.016 己烯-1 共聚单体与乙烯之比 ( $C_6/C_2$ ) 下评价所述催化剂。反应器内保持 195ppm 氢气浓度。表面气速 (SGV) 保持在 2.0ft/s (0.6m/s), 床重 110 lbs (50kg)。所述反应器的生产率为 38pph。

所述产品有 8.4dg/min ( $I_2$ )、16.5MFR 和 0.9273g/cc 密度。该树脂的平均粒度为 0.0357in. (0.091cm), 有 0.44wt% 细粒 (<120 目)。沉降态堆积密度为 18.4 lb/ft<sup>3</sup>。通过 X-射线荧光测量残留锆 <0.10ppm、铝 27ppm。

### 实施例 6

在流化床气相反应器中用包含 SMAO 和第二催化剂化合物的浆液活化的溶液 P-MCN 催化剂化合物

在 14in. (35.6cm) 流化床中试反应器中评价包含二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆催化剂化合物的溶液和包含 SMAO 和 [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> 的浆液的聚合性能。使所述溶液在管线中活化所用催化剂进料构型采用含 0.5wt% 二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆的溶液和含 17.3wt% SMAO (来自实施例 1) 的 Kaydol 浆液。(所述 SMAO 含有 4.5mmol Al/g 固体)。在所述浆液中离线加入 [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> 使 Al:Zr 之摩尔比达到 150:1。所述浆液的剩余部分是 Kaydol 矿物油。使催化剂 (以 4cc/hr 供入) 在串联的两个 10in. (25.4cm) 长、1/4in. (0.64cm) 直径的 Kinecs 静态混合器 (Chemineer) 的上游与 75cc/hr 在 Kaydol 矿物油中的 SMAO/[(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> 混合物接触。所述溶液和浆液间的接触时间为约 5 分钟。混合后, 用标准 1/8in (0.32cm) 注射管借助 3pph 异戊烷载体和 5pph N<sub>2</sub> 载体注射所述催化剂。

在以下条件下评价所述催化剂体系: 105℃、350psig (2.4MPa) 总压、220psi (1.5MPa) 乙烯、和 0.0035 己烯-1 与乙烯之摩尔比。使反应器内保持 1800ppm 氢气浓度。表面气速 (SGV) 保持在 2.0ft/s (0.6m/s), 床重 75 lbs (34kg)。所述反应器的生产率为 21pph。

所述产品有 0.051dg/min( $I_2$ )、7.74dg/min 流动指数、151MFR 和 0.9502g/cc 密度。该树脂的平均粒度为 0.016in. (0.04cm)，有 1.25wt% 细粒(<120 目)。沉降态堆积密度为 23.9 lb/ft<sup>3</sup>。通过 X-射线荧光测量残留锆<3.25ppm、铝 109ppm。

实施例 4、5 和 6 的数据示于表 2 中。

表 2. 14in. (35.6cm) 流化床数据汇总

	实施例 4	实施例 5	实施例 6
流化态堆积密度(lb/ft <sup>3</sup> ) (kg/m <sup>3</sup> )	11.0(176)	13.0(208)	15.4(247)
停工时床周转率	10.3	8.7	12
树脂性能:			
熔体指数( $I_2$ ) (dg/min)	5.89	8.4	0.051
流动指数( $I_{21}$ ) (dg/min)	97.65	138.7	7.74
MFR( $I_{21}/I_2$ )	16.6	16.5	151
密度(g/cc)	0.926	0.9273	0.9502
堆积密度(lb/ft <sup>3</sup> ) (kg/m <sup>3</sup> )	17.1(274)	18.4(295)	23.9(383)
平均粒度(in.) (cm)	0.033(0.08)	0.0357(0.090)	0.016(0.04)
细粒<120 目(wt%)	0.56	0.44	1.25
Zr 残余(ppmw 通过 X 射线测量)	0.28	<0.10	3.25
Al 残余(ppmw 通过 X 射线测量)	34.7	27	109

### 实施例 7

针对薄膜应用评价用包含 SMAO 和 [(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> 的浆液和二氯·双(正丙基环戊二烯基)合锆(P-MCN) 催化剂的溶液通过聚合制备的几种产品试样。将此双模态 HMW HDPE 粒状聚合物与含 1 000ppm Irganox 1076、1 500ppm Irgafos 168 和 1 500ppm 硬脂酸钙的稳定剂整套配方桶混后在配有双混炼头的 2.5in.、24:1 L/D 单螺杆挤出机中于 210℃ 混炼。两种压成丸粒的试样的 FI 分别为 8.4 和 9.9, MFR 分别为 155 和 140。密度分别为 0.9524 和 0.9490。将所述压成丸粒的聚合物在配有 50mm、18:1 L/D 单螺杆、1mm 模口间隙的 100mm 模头的 Alpine 薄膜生产线上挤压成膜。模头温度设定在 210℃。输出量保持在约 100lb/hr, 膜泡的吹胀比设定在 4.0, 霜白线高度为 36in.。如下表 3 中所示, 所述双模态聚合物表现出极好的膜泡稳定性和挤出成膜特性。1.0 密耳

和 0.5 密耳厚薄膜的落镖冲击强度分别超过 200g 和超过 300g。所述薄膜试样还表现出极好的拉伸强度和模量。

表 3

试样号	Escorene HD 7755*(对比)		A		B	
	Rxn 温度(℃)			105		105
Rx 压力			350		350	
C2 PP			220		220	
H2/C2(摩尔)			0.003		0.003	
H2 ppm			1800		1800	
共聚单体			C6		C6	
共聚单体/C2(摩尔)			0.004		0.0044	
MI(I <sub>2</sub> )	0.068		0.055		0.071	
MI(I <sub>5</sub> )					0.341	
FI(I <sub>21</sub> )	10		8.37		9.93	
MFR(I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	146.6		155		140	
密度(g/cc)	0.9518		0.9524		0.9490	
出料速率(lb/hr)	100		101		104	
压头(psi)	7 230		7 350		7 600	
电动机负载(amp)	58		58.5		59.8	
BUR	4		4		4	
FLH(in.)	36		36		36	
熔体破裂	无	无	无	无	无	无
FAR	40	40	40	40	40	40
膜泡稳定性	好	中等	好	好	好	好
卷取速度(fpm)	92	182	92	184	92	184
薄膜厚度(mil)	1	0.5	1	0.5	1	0.5
落镖冲击强度(g)	250	330	200	340	230	340
拉伸强度(psi)						
MD	10 000	11 000	8 500	11 820	8 600	12 800
TD	7 500	7 500	6 300	8 440	10 000	8 900
伸长率(%)						
MD	490	380	400	325	530	300
TD	570	390	630	370	430	380
埃尔曼多夫撕裂 (g/mil)						
MD	22	12	22	11	21	12
TD	186	36	360	42	180	26
模量(psi)						
MD	130 400	129 400	116 000	167 200	111 000	114 000
TD	160 200	163 000	146 900	164 000	127 000	136 000

\* Escorene HD 7755 是购自 ExxonMobil Chemical Company, Mt. Belvue, Texas 的聚乙烯聚合物,  $I_{21}$  为 7.5, MIR 为 125, Mw 为 180 000, 密度为 0.95g/cc, 用双反应器系统生产。

### 实施例 8

用(五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)ZrCl<sub>2</sub> 在线修整 [(2, 4, 6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> 喷雾干燥催化剂

在 100℃ 和 350psig 反应器总压下操作的有水冷换热器的 14in. 中试规模气相流化床反应器中生产乙烯-己烯共聚物。乙烯以约 50lb/hr 的速度供入反应器中, 己烯以约 0.5lb/hr 的速度供入反应器中, 氢气以 20mPPH 的速度供入反应器中。供入乙烯以便使反应器内乙烯分压保持在 200psi。连续地供入己烯以便保持 C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub> 摩尔比为 0.01。控制氢气进料速度以便使循环气内 H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 摩尔比保持在 0.0035。生产率为约 28PPH。反应器配备具有约 1200lb/hr 循环气流的充气室。(所述充气室是用于在流化床气相反应器内产生颗粒稀相区的装置。参见 US5 693 727。)孔径为 0.055" 的锥形催化剂注射喷嘴设置在所述充气室气流中。

制备 [(2, 4, 6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NHZrBz<sub>2</sub> (HN3-Zr) 喷雾干燥、调成浆液的催化剂 (20wt% 固体)。所述催化剂的目标组成是: 34.2% Cabosil、12.8% Gasil、50.7% MAO、2.3% HN3-Zr、8.7mmol Al/g、0.037mmol Zr/g 和 234Al/Zr。将所得粉末加入矿物油中制成 25wt% 浆液。再用己烷稀释该催化剂以便制成 20wt% 浆液, 供入反应器之前混合 24 小时。

所述调成浆液的催化剂以 35cc/hr 的速度通过 1/8" 管线连续供应。用附加的流速为 1 lb/hr 的异戊烷帮助将所述催化剂运送至混合 "T"。在所述混合 "T" 中加入 3cc/hr 在纯 Kaydol 矿物油中的 0.5wt% (五甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)ZrCl<sub>2</sub> ((Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub>) 催化剂溶液, 使所述催化剂在串联的两个 1/4" Chemineer Kinecs 静态混合器中接触。两种催化剂之间的接触时间少于 5 分钟。最后将所述催化剂通过所述锥形注射喷嘴与附加的 1

1b/hr 异戊烷和 4 lb/hr 纯氮气一起注射。HN3/(Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 催化剂之摩尔比为约 7。

通过 Brabender 挤出机加工成颗粒之后分析所得聚合物。测得流动指数为 6.5，熔体指数为 0.049，从而 MFR 为 133。密度为 0.9528g/cc。

### 实施例 9

#### 用 (Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 离线浸渍的 HN3-Zr 喷雾干燥催化剂

在 85℃ 和 350psig 总反应器压力下操作的有水冷换热器的 14in. 中试规模气相流化床反应器中生产乙烯-己烯共聚物。乙烯以约 36 lb/hr 的速度供入反应器中，己烯以约 0.71b/hr 的速度供入反应器中，氢气以 18mPPH 的速度供入反应器中。供入乙烯使反应器内乙烯分压保持在 200psi。连续地供入己烯以便保持 C6/C2 摩尔比为 0.015。控制氢气进料速度以便使循环气内 H2/C2 摩尔比保持在 0.0035。生产率为约 19PPH。反应器配备有约 1200lb/hr 循环气流的充气室。(所述充气室是用于在流化床气相反应器内产生颗粒稀相区的装置。参见 US5 693 727。)孔径为 0.055" 的锥形催化剂注射喷嘴设置在所述充气室气流中。

离线生产有 (Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 的 HN3-Zr 喷雾干燥、调成浆液的催化剂 (17wt% 固体，HN3/(Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 之摩尔比为 8)。所述催化剂的目标组成是：34.2% Cabosil、12.8% Gasil、50.7%MAO、2.3%HN3-Zr、8.7mmol Al/g、0.037mmol Zr/g 和 234Al/Zr。将所得粉末加入矿物油中以便制成 20wt% 浆液。向所述混合物中加入 (Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 以便使催化剂的 HN3/(Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 之摩尔比为 8。再用己烷稀释该催化剂以便制成 17wt% 固体的浆液。以 30cc/hr 的速度通过 1/8" 管线连续供应该浆液。用附加的流速为 1 lb/hr 的异戊烷帮助将所述催化剂运送至反应器中。最后将所述催化剂通过所述锥形注射喷嘴与附加的 1 lb/hr 异戊烷和 2.5 lb/hr 纯氮气一起注射。

通过 Brabender 挤出机加工成颗粒之后分析所得聚合物。测得流

动指数为 9.7, 熔体指数为 0.041, 从而 MFR 为 237。密度为 0.9501g/cc。

### 实施例 10

#### 用于实施例 11-14 的催化剂制备(HN3-Zr/MMAO/Cabosil 浆液)

制备在己烷和庚烷中的含 HN3-Zr、改性甲基铝氧烷(MMAO)和煅制氧化硅(TS-610 Cabosil)的催化剂浆液。将 468g 来自 Albemarle 的呈现处在庚烷中 7wt%Al 形式的 MMAO 用 1 升纯己烷稀释。加入 30.1g 胶态氧化硅至 3wt%固体浓度。将该混合物搅拌 30 分钟。加入 3.6g HN3-Zr 粉末, 搅拌, 加载至干净的 2 升不锈钢容器中。Al/Zr 摩尔比为 150, HN3-Zr 为 0.35wt%。使(Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub>以 0.15wt%的浓度溶于纯己烷中。

### 实施例 11

在 85℃和 350psig 总反应器压力下操作的有水冷换热器的 14in. 中试规模气相流化床反应器中生产乙烯-己烯共聚物。乙烯以约 60 lb/hr 的速度供入反应器中, 己烯以约 0.95 lb/hr 的速度供入反应器中, 氢气以 20mPPH 的速度供入反应器中。供入乙烯以使反应器内乙烯分压保持在 220psi。连续地供入己烯以保持 C6/C2 摩尔比为 0.005。控制氢气进料速度以使使循环气内 H2/C2 摩尔比保持在 0.003。生产率为约 30PPH。

反应器配有充气室, 供入 1600lb/hr 循环气流。(所述充气室是用于在流化床气相反应器内产生颗粒稀相区的装置。参见 US5 693 727。)注入催化剂体系, 由 1/8"不锈钢管制成的孔径为 0.055"的锥形催化剂注射喷嘴设置在 1/4"的添加套管中心。所述套管装有以 10 lb/hr 供入的氮气。

所述催化剂浆液(HN3-Zr/MMAO/Cabosil, 实施例 10 中制备的)置于连续搅拌的搅拌容器中, 用 120cc/hr 的异戊烷通过 1/8"管输送。该催化剂浆液的流量为 16cc/hr。用两个串联的 1/4" Kinecs 静态混合器使所述浆液与 0.15wt%(Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 的己烷溶液(24cc/hr)和附加的 0.2 lb/hr 己烯接触并在管线中混合。在两个

Kinecs 混合器之间以 0-1 lb/hr 的速度可选地供入异戊烷。HN3-Zr/(Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 催化剂之摩尔比为 1.4。所述 (Cp\*)(n-propCp)ZrCl<sub>2</sub> 溶液与所述 HN3-Zr/MMAO/Cabosil 浆液在进入反应器之前的接触时间为约 5-10 分钟, 取决于异戊烷的流速。除所述催化剂和异戊烷之外, 还以 3 lb/hr 的速度向所述注射管中加入氮气以使所述浆液雾化。所述物料组合并通过所述 1/8"管和注射喷嘴, 注入流化床内。描述整个进料输送系统的图示于图 6 中。

所生产的聚乙烯为 1.6FI、0.022MI 和 0.9487 密度。粒度为 0.0139in., 含有 5wt%细粒。该树脂含有 0.2%大于 10 目的物料。该催化剂的活性极好, 通过 X-射线分析含有 18ppm Al 和 1.29ppm Zr。

### 实施例 12

在 90℃和 350psig 总反应器压力下操作的有水冷换热器的 14in. 中试规模气相流化床反应器中生产乙烯-己烯共聚物。乙烯以约 50 lb/hr 的速度供入反应器中, 己烯以约 1 lb/hr 的速度供入反应器中, 氢气以 14mPPH 的速度供入反应器中。供入乙烯以便使反应器内乙烯分压保持在 220psi。连续地供入己烯以便保持 C6/C2 摩尔比为 0.007。控制氢气进料速度以便使循环气内 H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 摩尔比保持在 0.0035。生产率为约 25PPH。

反应器配有充气室, 供入 1050lb/hr 循环气流。(所述充气室是用于在流化床气相反应器内产生颗粒稀相区的装置。参见 US5 693 727。)注入催化剂体系, 由 1/8"不锈钢管制成的孔径为 0.055"的锥形催化剂注射喷嘴设置在 1/4"的添加套管中心。所述套管装有以 10 lb/hr 供入的氮气。

所述催化剂浆液(HN3/MMAO/Cabosil, 实施例 10 中制备的)置于连续搅拌的搅拌容器中, 用 300cc/hr 的异戊烷通过 1/8"管输送。该催化剂浆液的流量为 16cc/hr。用两个串联的 1/4" Kinecs 静态混合器使所述浆液与 0.15wt%X-催化剂的己烷溶液(31cc/hr)和附加的 0.2 lb/hr 己烯接触并在管线中混合。在两个 Kinecs 混合器之间以 3 lb/hr 的速度供入异戊烷。HN3/X 催化剂之摩尔比为 1.06。所述 X-催

化剂溶液与所述 HN3/MMAO/Cabosil 浆液在进入反应器之前的接触时间为约 1.5 分钟。除所述催化剂和异戊烷之外，还以 5 lb/hr 的速度向所述注射管中加入氮气以使所述浆液雾化。所述物料组合并通过所述 1/8"管和注射喷嘴注入流化床内。描述整个进料输送系统的图示于图 6 中。

所生产的聚乙烯为 2.2FI、0.028MI 和 0.9439 密度。粒度为 0.0662in.，含有 0.2 细粒。该树脂含有 43.5%大于 10 目的物料。该催化剂的活性极好，通过 X-射线分析含有 24ppm Al 和 1.07ppm Zr。

### 实施例 13

在 90℃和 350psig 总反应器压力下操作的有水冷换热器的 14in. 中试规模气相流化床反应器中生产乙烯-己烯共聚物。乙烯以约 50 lb/hr 的速度供入反应器中，己烯以约 1 lb/hr 的速度供入反应器中，氢气以 14mPPH 的速度供入反应器中。供入乙烯以便使反应器内乙烯分压保持在 220psi。连续地供入己烯以便保持 C6/C2 摩尔比为 0.0068。控制氢气进料速度以便使循环气内 H2/C2 摩尔比保持在 0.0035。生产率为约 35PPH。

反应器配有充气室，有高达 1200lb/hr 的循环气流。（所述充气室是用于在流化床气相反反应器内产生颗粒稀相区的装置。参见 US5 693 727。）注入催化剂体系，由 1/8"不锈钢管制成的孔径为 0.055"的锥形催化剂注射喷嘴设置在 1/4"的添加套管中心。所述套管装有以 10 lb/hr 供入的氮气。

所述催化剂浆液(HN3/MMAO/Cabosil, 实施例 10 中制备的)置于连续搅拌的搅拌容器中，用 120cc/hr 的异戊烷通过 1/8"管输送。该催化剂浆液的流量为 12cc/hr。用两个串联的 1/4" Kinecs 静态混合器使所述浆液与 0.15wt%X-催化剂的己烷溶液(22cc/hr)和附加的 0.2 lb/hr 己烯接触并在管线中混合。在两个 Kinecs 混合器之间以 0.5 lb/hr 的速度供入异戊烷。HN3/X 催化剂之摩尔比为 1.12。所述 X-催化剂溶液与所述 HN3/MMAO/Cabosil 浆液在进入反应器之前的接触时间为约 6 分钟。除所述催化剂和异戊烷之外，还以 3 lb/hr 的速度向

所述注射管中加入氮气以使所述浆液雾化。所述物料组合并通过所述 1/8"管和注射喷嘴注入流化床内。描述整个进料输送系统的图示于图 6 中。

所生产的聚乙烯为 7.1FI、0.046MI 和 0.951 密度。粒度为 0.0125in.，含有 9.4 细粒。该树脂不含有大于 10 目的物料。该催化剂的活性极好。

#### 实施例 14

在 90℃和 350psig 总反应器压力下操作的有水冷换热器的 14in. 中试规模气相流化床反应器中生产乙烯-己烯共聚物。乙烯以约 45 lb/hr 的速度供入反应器中，己烯以约 0.8 lb/hr 的速度供入反应器中，氢气以 12mPPH 的速度供入反应器中。供入乙烯以使反应器内乙烯分压保持在 220psi。连续地供入己烯以保持 C6/C2 摩尔比为 0.0068。控制氢气进料速度以使使循环气内 H2/C2 摩尔比保持在 0.0035。生产率为约 23PPH。

反应器配有充气室，供入 640lb/hr 循环气流。（所述充气室是用于在流化床气相反应器内产生颗粒稀相区的装置。参见 US5 693 727。）注入催化剂体系，由 1/8"不锈钢管制成的孔径为 0.055"的锥形催化剂注射喷嘴设置在 1/4"的添加套管中心。所述套管装有以 10 lb/hr 供入的氮气。

所述催化剂浆液(HN3/MMAO/Cabosil, 实施例 10 中制备的)置于连续搅拌的搅拌容器中，用 120cc/hr 的异戊烷通过 1/8"管输送。该催化剂浆液的流量为 16cc/hr。用两个串联的 1/4" Kinecs 静态混合器使所述浆液与 0.15wt%X-催化剂的己烷溶液(25cc/hr)和附加的 0.2 lb/hr 己烯接触并在管线中混合。在两个 Kinecs 混合器之间以 0.5 lb/hr 的速度供入异戊烷。HN3/X 催化剂之摩尔比为 1.32。所述 X-催化剂溶液与所述 HN3/MMAO/Cabosil 浆液在进入反应器之前的接触时间为约 6 分钟。除所述催化剂和异戊烷之外，还以 3 lb/hr 的速度向所述注射管中加入氮气以使所述浆液雾化。所述物料组合并通过所述 1/8"管和注射喷嘴注入流化床内。描述整个进料输送系统的图示于图 6 中。

所生产的聚乙烯为 4.7FI、0.045MI 和 0.9493 密度。粒度为 0.0231in.，含有 2%细粒。该树脂含有 0.1wt%大于 10 目的物料。该催化剂的活性极好，通过 X-射线荧光分析含有 19ppm 残留 Al 和 1.31ppm 残留 Zr。

下表 4 示出实施例 11-14 的数据。实施例 12 和 13 证明异戊烷和氮气的流速不同影响产生的粒度。实施例 13 和 14 表明可用充气室气流控制粒度。此外，图 7 图示说明细粒和粒度随充气室循环气流速的变化而改变。

表 4

实施例	11	12	13	14
FI (I <sub>21</sub> )	1.6	2.2	7.1	4.7
MI (I <sub>2</sub> )	0.022	0.028	0.046	0.045
密度 (g/cc)	0.9487	0.9439	0.951	0.9493
APS (in.)	0.0139	0.0662	0.0125	0.0231
细粒 (<120 目)	5	0.2	9.4	2.0
大于 10 目	0.2	43.5	0	0.1
反应器温度 (°C)	85	90	90	90
C2 psi	220	220	220	220
循环气中 H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 之摩尔比	0.003	0.0035	0.0035	0.0035
循环气中 C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 之摩尔比	0.005	0.007	0.0068	0.0068
HN3-Zr / (Cp*) (n-propCp) ZrCl <sub>2</sub> 之摩尔比	1.4	1.06	1.12	1.3
异戊烷载体 (lb/hr 总计)	0.8	3.5	0.7	0.7
氮气载体 (lb/hr)	3	5	3	3
N <sub>2</sub> /IC <sub>5</sub> 之重量比	3.75	1.66	4.3	4.3
充气室气流 (循环气 lb/hr)	1600	1050	1200	640

虽然已结合具体实施方案对本发明进行了描述和举例说明，但本领域普通技术人员将意识到本发明适用于本文中不必举例说明的变化形式。为此，应当仅仅依据所附权利要求书确定本发明的真正范围。

同样地，本发明所述浆液和溶液组合固定技术可用于例如基本上形成与活化剂组合并供入聚合反应器的茂金属催化剂化合物。

本文中描述的所有文献均引入本文供参考，包括任何优先权文献和/或测试方法。虽然已举例说明和描述了本发明的形式，但基于以上一般描述和具体实施方案显然可在不背离本发明精神和范围的情况下进行各种修改。因此不打算将本发明仅限于此。

图1

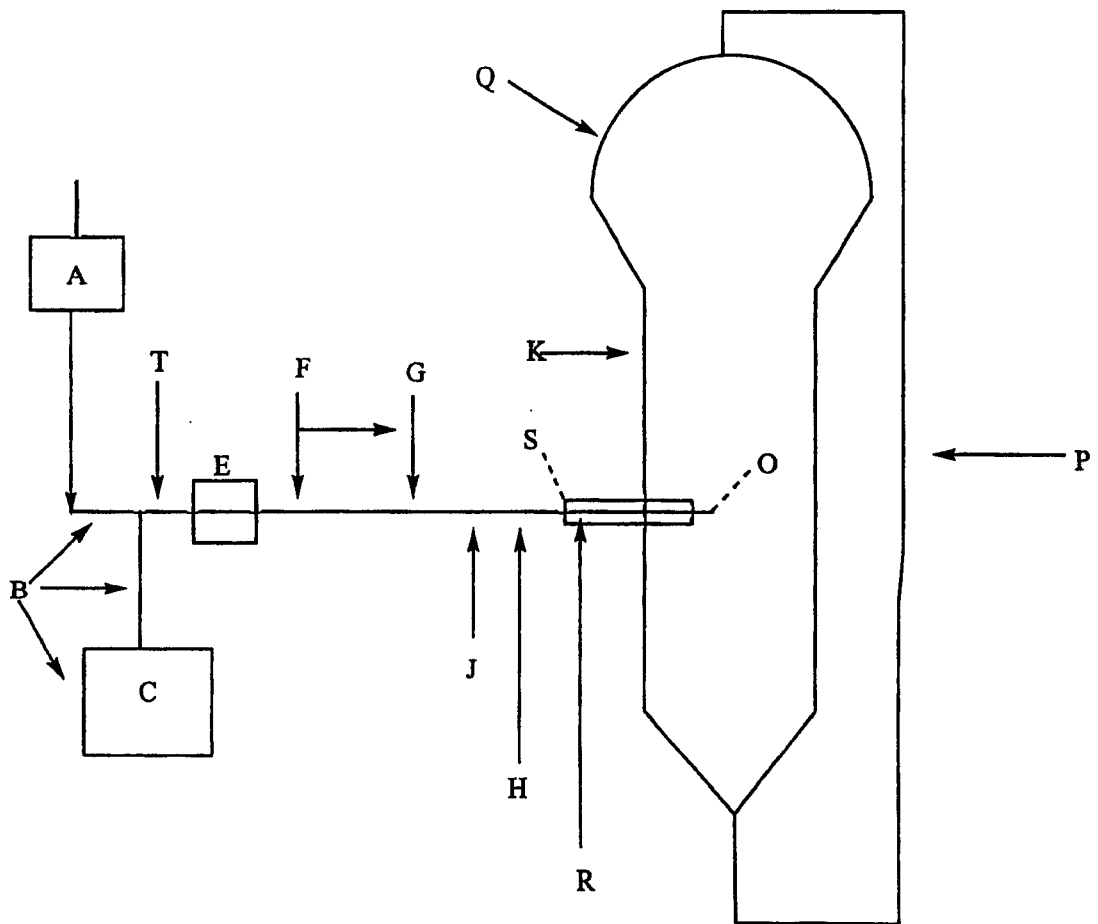


图2

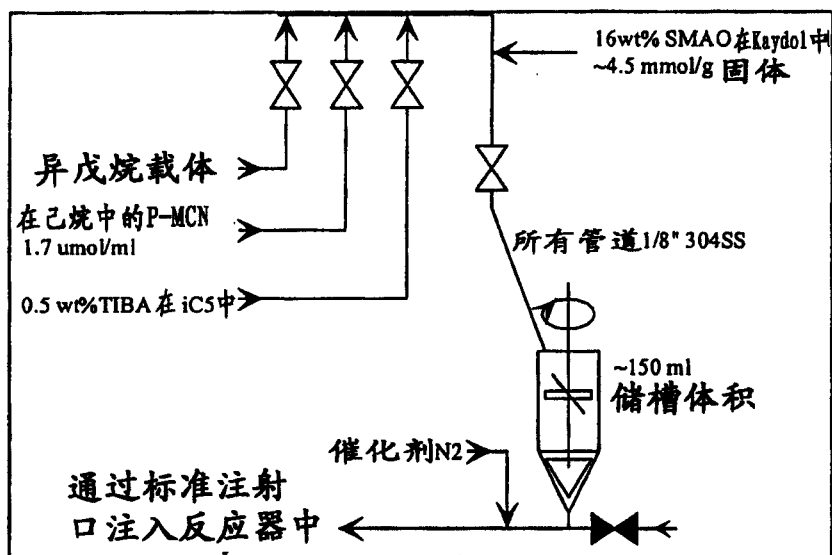


图 3

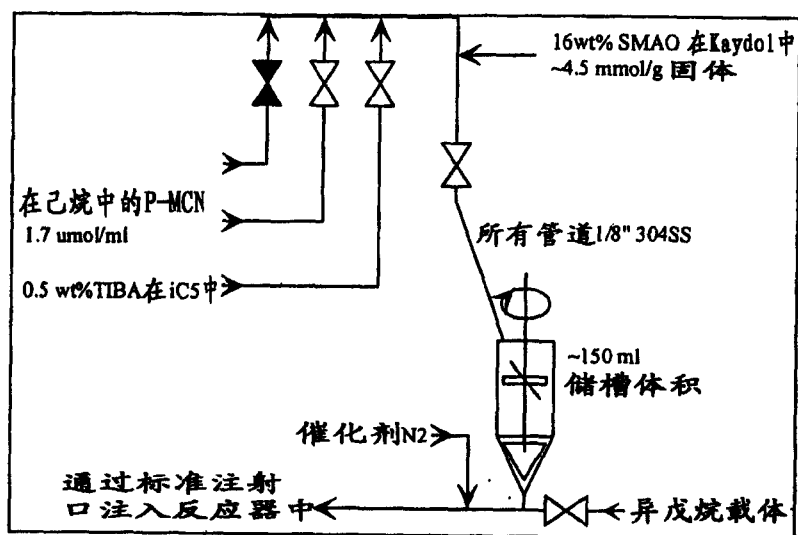


图4

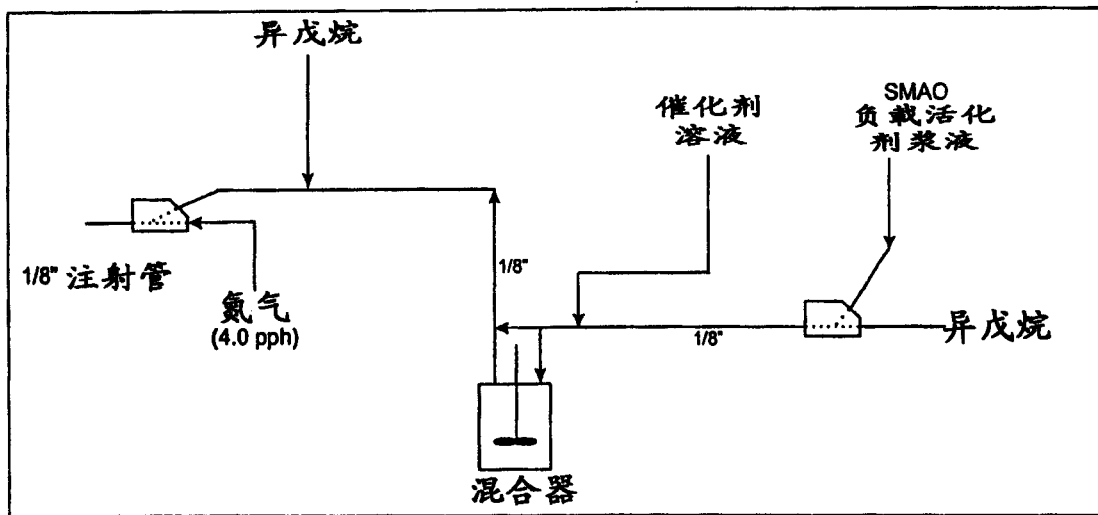


图5

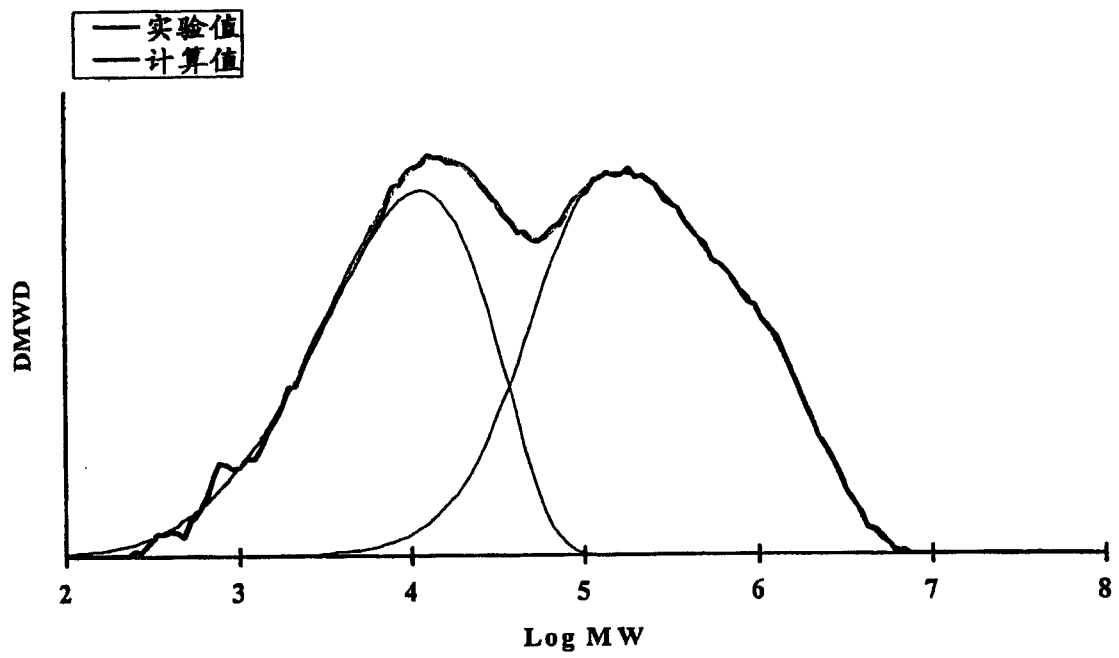


图6

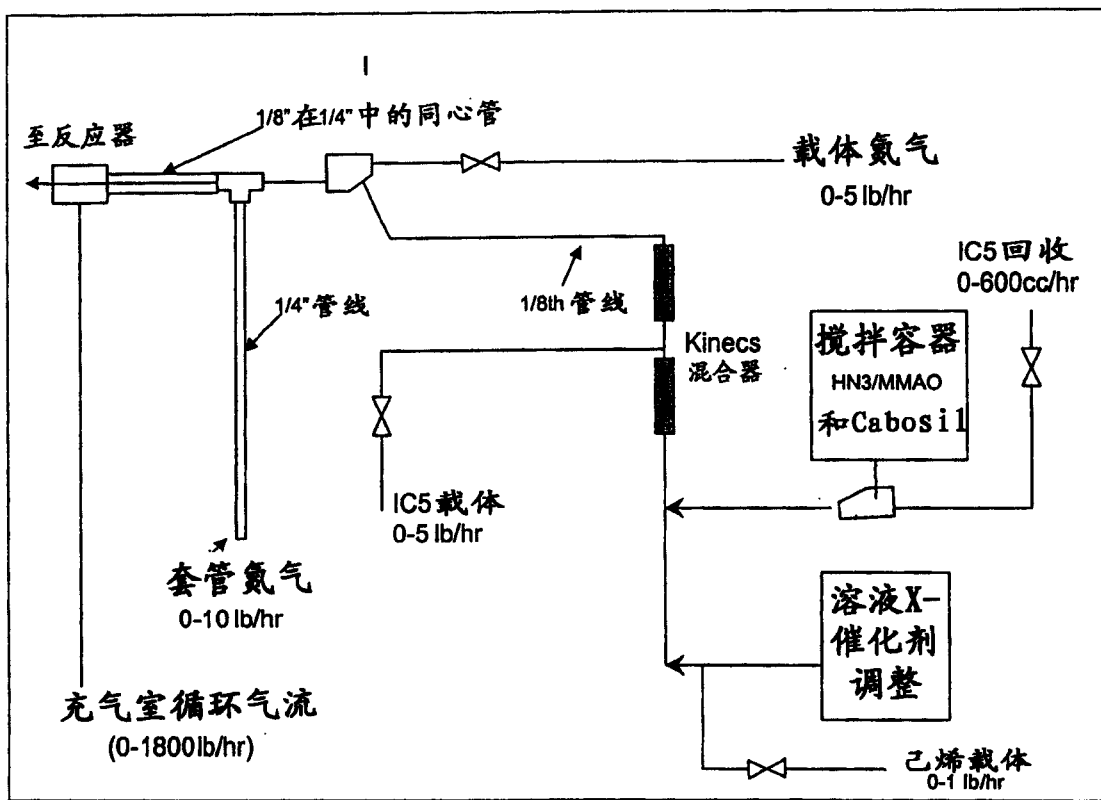


图7

