



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110330581 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201910457197.4

(22) 申请日 2015.02.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110330581 A

(43) 申请公布日 2019.10.15

(30) 优先权数据

- 61/938,466 2014.02.11 US
- 61/938,472 2014.02.11 US
- 61/981,291 2014.04.18 US
- 61/985,151 2014.04.28 US
- 62/032,383 2014.08.01 US
- 62/087,911 2014.12.05 US
- 62/087,914 2014.12.05 US
- 62/087,905 2014.12.05 US

(62) 分案原申请数据

201580008195.7 2015.02.10

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 F·C·里克斯 吕清泰

T·M·博勒 G·R·吉斯比切

C·J·哈伦

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.

- C08F 210/16 (2006.01)
- C08F 210/14 (2006.01)
- C08F 4/659 (2006.01)
- C08F 2/00 (2006.01)
- C08F 2/34 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 102382217 A, 2012.03.21
- CA 2150034 A1, 1994.06.09
- CN 102924633 A, 2013.02.13
- WO 2011090861 A1, 2011.07.28

审查员 张景

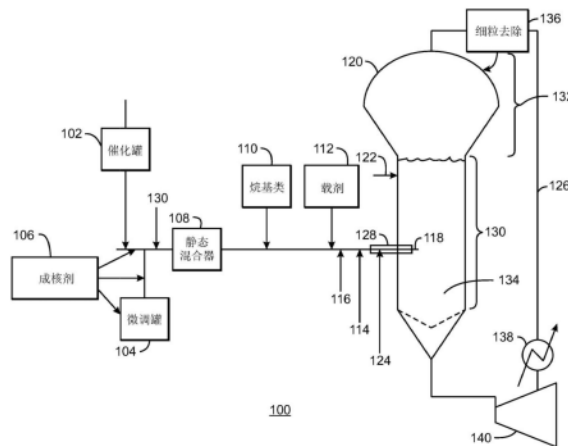
权利要求书2页 说明书57页 附图9页

(54) 发明名称

制造聚烯烃产物

(57) 摘要

本发明描述催化剂系统和其制造与使用方法。方法包括使用掺合物多分散指数 (bPDI) 图谱选择催化剂掺合物。多分散性图谱是通过根据至少两种催化剂产生多种聚合物来产生。每一种聚合物是按不同的氢气/乙烯比率产生。至少一种催化剂产生较高分子量聚合物,而另一种催化剂产生较低分子量聚合物。测量每一种聚合物的分子量。测定通过每一种催化剂所产生的聚合物的分子量与氢气/乙烯比率之间的关系。产生聚合物的一组bPDI曲线,所述聚合物是使用至少两种催化剂的多种掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得。选择催化剂的催化剂掺混比率以产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物,并且使用催化剂掺合物制备产品专用性聚烯烃。



1. 一种制备产品专用性聚烯烃的方法, 包含:

至少部分地依据多分散指数PDI图谱选择催化剂掺合物, 其中所述多分散性图谱是如下产生:

根据至少两种催化剂产生多种聚合物, 其中每一种聚合物是按不同的氢气/乙烯比率产生, 其中所述至少两种催化剂之一产生较高分子量聚合物并且所述至少两种催化剂中的另一种产生较低分子量聚合物;

测量每一种聚合物的分子量;

测定通过所述至少两种催化剂中的每一种所产生的聚合物的分子量与所述氢气/乙烯比率之间的关系, 其中所述分子量与所述氢气/乙烯比率之间的关系是通过如下等式的线性拟合来确定: $1/M_w = \text{截距} + \text{斜率} * (H_2/C_2)$; 以及

产生聚合物的一组掺合物多分散指数bPDI曲线, 所述聚合物是使用所述至少两种催化剂的多种掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得, 其中所述产生包括根据至少两种催化剂产生多种聚合物, 其中每一种聚合物是以不同的氢气/乙烯比率产生; 以及

选择所述至少两种催化剂的催化剂掺混比率, 从而产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物; 以及

使用所述催化剂掺合物形成所述产品专用性聚烯烃;

其中所述bPDI曲线利用关系 $bPDI = [F_{lmw} + F_{hmw} * (hmw/lmw)] * [F_{lmw} * 1PDI + F_{hmw} * hPDI * (lmw/hmw)]$ 产生:

F_{lmw} 是低分子量聚合物组分的重量分率;

F_{hmw} 是高分子量聚合物组分的重量分率;

F_{lmw} 以及 F_{hmw} 是利用Hypo-L催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量以及Hypo-H催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量计算, 其中所述Hypo-H催化剂产生较高分子量聚合物组分, 而所述Hypo-L催化剂产生较低分子量聚合物组分;

lmw 是所述低分子量聚合物组分的重量平均分子量;

hmw 是所述高分子量聚合物组分的重量平均分子量;

lmw 以及 hmw 是利用所述分子量与所述氢气/乙烯比率的关系计算;

$1PDI$ 是所述低分子量聚合物组分的多分散性;

$hPDI$ 是所述高分子量聚合物组分的多分散性; 并且

测量每一种聚合物的 $1PDI$ 以及 $hPDI$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法, 包含

计算Hypo-L催化剂的截距与Hypo-H催化剂的截距的比率作为b-比率;

计算所述Hypo-L催化剂的斜率与所述Hypo-H催化剂的斜率的比率作为m-比率;

其中:

所述催化剂掺合物的b-比率/m-比率小于2;

所述催化剂掺合物的所述b-比率大于5;

所述催化剂掺合物的所述m-比率大于5;

所述低分子量聚合物 $1PDI$ 的多分散性大于3.0; 并且

所述高分子量聚合物 $hPDI$ 的多分散性大于3.0。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合物制造工艺包含吹塑成型、注射成型或旋

转成型。

4. 根据权利要求1所述的方法, 包含将包含催化剂的溶液添加到包含另一种催化剂的浆液中。

5. 根据权利要求1所述的方法, 包含由所述聚烯烃聚合物形成产品。

6. 根据权利要求1所述的方法, 包含将催化剂组分浆液与催化剂组分溶液连续合并以形成常用负载型催化剂系统。

7. 根据权利要求1所述的方法, 包含:

测量所述聚烯烃聚合物的样品以获得初始产物特性; 以及

至少部分地依据所述初始产物特性来改变工艺参数以获得第二产物特性。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其中测量所述聚烯烃聚合物的样品包含测量随分子量而变的共聚单体并入。

9. 根据权利要求7所述的方法, 其中测量样品包含测定塑料样品的物理特性。

10. 根据权利要求7所述的方法, 其中测量样品包含测定流动指数、两种熔融指数的比率、密度、分子量分布、共聚单体含量, 或其任何组合。

11. 根据权利要求7所述的方法, 其中改变工艺参数包含调节和催化剂组分浆液合并的催化剂组分的摩尔量。

12. 根据权利要求7所述的方法, 其中改变工艺参数包含调节反应器温度。

13. 根据权利要求7所述的方法, 其中改变工艺参数包含调节乙烯分压。

14. 根据权利要求1所述的方法, 包含调节聚合反应器内的共聚单体/乙烯比率以控制所述聚烯烃聚合物的组成分布、分子量分布、熔融指数 I_2 或两种熔融指数的比率, 或其任何组合。

15. 根据权利要求1所述的方法, 包含调节聚合反应器内的氢气/乙烯比率以控制所述聚烯烃聚合物的组成分布、分子量分布、熔融指数 I_2 或两种熔融指数的比率, 或其任何组合。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚合物制造工艺包含膜吹塑。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其中测量样品包含测定熔融指数。

制造聚烯烃产物

[0001] 本发明申请是基于申请日为2015年2月10日,申请号为201580008195.7,发明名称为“制造聚烯烃产物”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求具有以下序列号的美国临时专利申请的益处:2014年2月11日提交的Ching-Tai Lue等人的第61/938,466号(2014U002.PRV);2014年2月11日提交的Ching-Tai Lue等人的第61/938,472号(2014U003.PRV);2014年4月18日提交的Francis C.Rix等人的第61/981,291号(2014U010.PRV);2014年4月28日提交的Francis C.Rix等人的第61/985,151号(2014U012.PRV);2014年8月1日提交的Sun-Chueh Kao等人的第62/032,383号(2014U018.PRV);2014年12月5日提交的Francis C.Rix等人的第62/087,905号(2014U035.PRV);2014年12月5日提交的Daniel P.Zilker, Jr.等人的第62/088,196号(2014U036.PRV);2014年12月5日提交的Ching-Tai Lue等人的第62/087,911号(2014U037.PRV)以及2014年12月5日提交的Francis C.Rix等人的第62/087,914号(2014U038.PRV),其公开内容以全文引用的方式并入。

背景技术

[0004] 乙烯 α -烯烃(聚乙烯)共聚物通常在低压反应器中利用例如溶液、浆液或气相聚合工艺来产生。聚合在存在催化剂系统的情况下进行,所述催化剂系统如采用例如齐格勒-纳塔催化剂(Ziegler-Natta catalyst)、基于铬的催化剂、茂金属催化剂或其组合的那些系统。

[0005] 含有单一位点的多种催化剂组合物(例如茂金属催化剂)已经用于制备聚乙烯共聚物,并且以良好聚合速率产生相对均匀的共聚物。与传统的齐格勒-纳塔催化剂组合物相比,单一位点催化剂组合物(如茂金属催化剂)是其中每一个催化剂分子含有一个或仅几个聚合位点的催化性化合物。单一位点催化剂常常产生具有窄分子量分布的聚乙烯共聚物。尽管存在可以产生较宽分子量分布的单一位点催化剂,但这些催化剂常常随着反应温度增加(例如为了增加生产速率)而展示分子量分布变窄。此外,单一位点催化剂将常常以相对均一的速率在聚乙烯共聚物的分子当中并入共聚单体。分子量分布和共聚单体并入量可以用于确定组成分布。

[0006] 乙烯 α -烯烃共聚物的组成分布是指共聚单体的分布,所述共聚单体在构成聚乙烯聚合物的分子当中形成短链分支。当短链分支的量在聚乙烯分子当中变化时,树脂据称具有“宽”组成分布。当每1000个碳中共聚单体的量在具有不同链长度的聚乙烯分子当中类似时,组成分布据称为“窄”。

[0007] 已知组成分布影响共聚物的特性,例如尤其硬度、韧性、可萃取物含量、抗环境应力开裂性以及热密封。聚烯烃的组成分布可以容易地通过所属领域中已知的方法来测量,例如温度升高洗脱分离(TREF)或结晶分析分离(CRYSTAF)。

[0008] 所属领域中一般已知,聚烯烃的组成分布很大程度上由所用催化剂的类型指定,并且对既定催化剂系统通常不变。齐格勒-纳塔催化剂和基于铬的催化剂产生具有宽组成

分布(BCD)的树脂,而茂金属催化剂通常产生具有窄组成分布(NCD)的树脂。

[0009] 其中共聚单体占优势地并入高分子量链中的具有宽正交组成分布(BOCD)的树脂可以产生改进的物理特性,例如韧性特性和抗环境应力开裂性(ESCR)。由于商业上理想产品所需的具有正交组成分布的聚合物的改进的物理特性,故需要用于形成具有宽正交组成分布的聚乙烯共聚物的受控技术。

发明内容

[0010] 本文所述的一个示例性实施例提供一种利用掺合物多分散指数(blend polydispersity index;bPDI)图谱选择供制备产品专用性聚烯烃用的催化剂的方法。所述方法包括根据至少两种催化剂产生多种聚合物,其中每一种聚合物是以不同的氢气/乙烯比率产生。催化剂之一产生较高分子量(higher molecular weight;hmw)聚合物,而至少两种催化剂中的另一种产生较低分子量(lower molecular weight;lmw)聚合物。测量每一种聚合物的重量平均分子量以及PDI。产生通过至少两种催化剂中的每一种所产生的聚合物的分子量与氢气/乙烯比率之间的关系。产生聚合物的一组bPDI曲线,所述聚合物是使用至少两种催化剂的多种掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得。选择催化剂掺混比率,从而产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物。通过以多种氢气/乙烯比率中的每一种产生聚合物来确认催化剂比率。

[0011] 另一个示例性实施例提供一种制备产品专用性聚烯烃的方法。所述方法包括至少部分地基于多分散指数(PDI)图谱来选择催化剂掺合物。多分散性图谱是通过根据至少两种催化剂产生多种聚合物来产生,其中每一种聚合物是以不同的氢气/乙烯比率产生。催化剂中的至少一种产生较高分子量聚合物,而催化剂中的另一种产生较低分子量聚合物。测量每一种聚合物的分子量。测定通过至少两种催化剂中的每一种所产生的聚合物的分子量与氢气/乙烯比率之间的关系。产生聚合物的一组bPDI曲线,所述聚合物是使用多种催化剂掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得。选择至少两种催化剂的催化剂掺混比率,从而产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物。产品专用性聚烯烃是使用催化剂掺合物产生。

[0012] 另一个示例性实施例提供一种用于形成聚乙烯共聚物的聚合催化剂。聚合催化剂包括催化剂载体以及至少两种催化剂的掺合物。通过根据催化剂产生多种聚合物来选择催化剂,其中每一种聚合物是以不同的氢气/乙烯比率产生。催化剂之一产生具有较高重量平均分子量(higher weight average molecular weight;hmw)的聚合物,而催化剂中的另一种产生具有较低重量平均分子量(lmw)的聚合物。重量平均分子量在约30,000与约150,000之间时,hmw/lmw比率大于约5.0。测量每一种聚合物的分子量并且测定通过至少两种催化剂中的每一种所产生的聚合物的分子量与氢气/乙烯比率之间的关系。产生聚合物的一组bPDI曲线,所述聚合物是使用多种催化剂掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得。选择催化剂的催化剂掺混比率,从而产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物。

[0013] 另一个示例性实施例提供一种用于形成聚乙烯共聚物的聚合催化剂。聚合催化剂包括催化剂载体及浸渍于催化剂载体上的第一催化剂,其中第一催化剂产生的聚合物在 H_2/C_2 相对于 $1/M_w$ 的图中具有约 1.0×10^{-6} 与约 1.5×10^{-6} 之间的斜率,并且其中 C_6/C_2 比率在约0.008与约0.012之间。第一催化剂产生MI为约1.0dg/10min、密度为约0.92g/cc并且熔

融指数比率 (melt index ratio; MIR) 小于约25的聚合物。第二催化剂与第一催化剂一起浸渍于催化剂载体上,其中第二催化剂产生的聚合物在 H_2/C_2 相对于 $1/M_w$ 的图中具有约 3.0×10^{-6} 与约 4×10^{-6} 之间的斜率,且其中在约0.03与约0.04之间的 C_6/C_2 比率下,第二催化剂产生MI为约1.0dg/10min、密度为约0.92g/cc并且熔融指数比率 (MIR) 小于约25的聚合物。

[0014] 本发明包括:

[0015] 1. 一种利用掺合物多分散指数 (bPDI) 图谱选择供制备产品专用性聚烯烃的方法, 所述方法包含:

[0016] 根据至少两种催化剂产生多种聚合物,其中每一种聚合物是按不同的氢气/乙烯比率产生,其中所述至少两种催化剂之一产生较高分子量 (hmw) 聚合物并且所述至少两种催化剂中的另一种产生较低分子量 (lmw) 聚合物;

[0017] 测量每一种聚合物的重量平均分子量以及PDI。

[0018] 测定通过所述至少两种催化剂中的每一种所产生的聚合物的分子量与所述氢气/乙烯比率之间的关系;以及

[0019] 产生聚合物的一组bPDI曲线,所述聚合物是使用所述至少两种催化剂的多种掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得;

[0020] 选择所述至少两种催化剂的掺混比率,从而产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物;及

[0021] 通过按所述多种氢气/乙烯比率中的每一种产生聚合物来确认所述至少两种催化剂的比率。

[0022] 2. 根据项1所述的方法,其中就催化剂来说,所述分子量与所述氢气/乙烯比率之间的关系是通过以下公式的线性拟合来确定:

[0023] $1/M_w = \text{截距} + \text{斜率} * (H_2/C_2)$ 。

[0024] 3. 根据项2所述的方法,包含:

[0025] 计算第一催化剂的截距与第二催化剂的截距的比率作为b-比率;

[0026] 计算所述第一催化剂的斜率与所述第二催化剂的斜率的比率作为m-比率;

[0027] 其中:

[0028] 所述催化剂掺合物的b-比率/m-比率小于约2;

[0029] 所述催化剂掺合物的所述b-比率大于约5;

[0030] 所述催化剂掺合物的所述m-比率大于约5;

[0031] 所述低分子量聚合物 (lPDI) 的多分散性大于约3.0;并且

[0032] 所述高分子量聚合物 (hPDI) 的多分散性大于约3.0。

[0033] 4. 根据项1所述的方法,包含利用关系 $bPDI = [F_{lmw} + F_{hmw} * (hmw/lmw)] * [F_{lmw} * lPDI + F_{hmw} * hPDI * (lmw/hmw)]$ 产生 bPDI曲线,其中:

[0034] F_{lmw} 是低分子量聚合物组分的重量分率;

[0035] F_{hmw} 是高分子量聚合物组分的重量分率;

[0036] F_{lmw} 以及 F_{hmw} 是利用所述第一催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量以及所述第二催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量计算。

[0037] lmw 是所述低分子量聚合物组分的分子量;

[0038] hmw 是所述高分子量聚合物组分的分子量;

- [0039] l_{mw} 以及 h_{mw} 是利用所述分子量与所述氢气/乙烯比率的关系计算;
- [0040] l_{PDI} 是所述低分子量聚合物组分的多分散性;
- [0041] h_{PDI} 是所述高分子量聚合物组分的多分散性;并且
- [0042] 测量每一种聚合物的 l_{PDI} 以及 h_{PDI} 。
- [0043] 5. 根据项1所述的方法,其中所述聚合物制造工艺包含吹塑成型、注射成型、膜吹塑或旋转成型。
- [0044] 6. 根据项1所述的方法,其中针对所述至少两种催化剂之一的共聚单体/乙烯并入比率值小于约0.8,和所述至少两种催化剂中的另一种的共聚单体/乙烯并入比率同样大。
- [0045] 7. 根据项1所述的方法,其中针对所述至少两种催化剂之一的所述共聚单体/乙烯并入比率值小于约0.25,和所述至少两种催化剂中的另一种的共聚单体/乙烯并入比率同样大。
- [0046] 8. 一种制备产品专用性聚烯烃的方法,包含:
- [0047] 至少部分地依据多分散指数(PDI)图谱选择催化剂掺合物,其中所述多分散性图谱是如下产生:
- [0048] 根据至少两种催化剂产生多种聚合物,其中每一种聚合物是按不同的氢气/乙烯比率产生,其中所述至少两种催化剂之一产生较高分子量聚合物并且所述至少两种催化剂中的另一种产生较低分子量聚合物;
- [0049] 测量每一种聚合物的分子量;
- [0050] 测定通过所述至少两种催化剂中的每一种所产生的聚合物的分子量与所述氢气/乙烯比率之间的关系;以及
- [0051] 产生聚合物的一组 b_{PDI} 曲线,所述聚合物是使用所述至少两种催化剂的多种掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得;以及
- [0052] 选择所述至少两种催化剂的催化剂掺混比率,从而产生 b_{pdi} 符合聚合物制造工艺的聚合物;以及
- [0053] 使用所述催化剂掺合物形成所述产品专用性聚烯烃。
- [0054] 9. 根据项8所述的方法,其中所述分子量与所述氢气/乙烯比率之间的关系是通过如下等式的线性拟合来确定:
- [0055] $1/M_w = \text{截距} + \text{斜率} * (H_2/C_2)$ 。
- [0056] 10. 根据项9所述的方法,包含
- [0057] 计算第一催化剂的截距与第二催化剂的截距的比率作为 b -比率;
- [0058] 计算所述第一催化剂的斜率与第二催化剂的斜率的比率作为 m -比率;
- [0059] 其中:
- [0060] 所述催化剂掺合物的 b -比率/ m -比率小于约2;
- [0061] 所述催化剂掺合物的所述 b -比率大于约5;
- [0062] 所述催化剂掺合物的所述 m -比率大于约5;
- [0063] 所述低分子量聚合物(l_{PDI})的多分散性大于约3.0;并且
- [0064] 所述高分子量聚合物(h_{PDI})的多分散性大于约3.0。
- [0065] 11. 根据项8所述的方法,包含利用关系 $b_{PDI} = [F_{l_{mw}} + F_{h_{mw}} * (h_{mw}/l_{mw})] * [F_{l_{mw}} *$

$lPDI + F_{lmw} * hPDI * (l_{mw}/h_{mw})$]产生 bPDI曲线,其中:

[0066] F_{lmw} 是低分子量聚合物组分的重量分率;

[0067] F_{hmw} 是高分子量聚合物组分的重量分率;

[0068] F_{lmw} 以及 F_{hmw} 是利用所述第一催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量以及所述第二催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量计算。

[0069] l_{mw} 是所述低分子量聚合物组分的重量平均分子量;

[0070] h_{mw} 是所述高分子量聚合物组分的重量平均分子量;

[0071] l_{mw} 以及 h_{mw} 是利用所述分子量与所述氢气/乙烯比率的关系计算;

[0072] $lPDI$ 是所述低分子量聚合物组分的多分散性;

[0073] $hPDI$ 是所述高分子量聚合物组分的多分散性;并且

[0074] 测量每一种聚合物的 $lPDI$ 以及 $hPDI$ 。

[0075] 12. 根据项8所述的方法,其中所述聚合物制造工艺包含吹塑成型、注射成型、膜吹塑或旋转成型。

[0076] 13. 根据项8所述的方法,包含将包含催化剂的溶液添加到包含另一种催化剂的浆液中。

[0077] 14. 根据项8所述的方法,包含由所述聚烯烃聚合物形成产品。

[0078] 15. 根据项8所述的方法,包含将催化剂组分浆液与催化剂组分溶液连续合并以形成常用负载型催化剂系统。

[0079] 16. 根据项8所述的方法,包含:

[0080] 测量所述聚烯烃聚合物的样品以获得初始产物特性;以及

[0081] 至少部分地依据所述初始产物特性来改变工艺参数以获得第二产物特性。

[0082] 17. 根据项16所述的方法,其中测量所述聚烯烃聚合物的样品包含测量随分子量而变的共聚单体并入。

[0083] 18. 根据项16所述的方法,其中测量样品包含测定塑料样品的物理特性。

[0084] 19. 根据项16所述的方法,其中测量样品包含测定流动指数、熔融指数、两种熔融指数的比率、密度、分子量分布、共聚单体含量,或其任何组合。

[0085] 20. 根据项16所述的方法,其中改变工艺参数包含调节和催化剂组分浆液合并的催化剂组分的摩尔量。

[0086] 21. 根据项16所述的方法,其中改变工艺参数包含调节反应器温度。

[0087] 22. 根据项16所述的方法,其中改变工艺参数包含调节乙烯分压。

[0088] 23. 根据项8所述的方法,包含调节聚合反应器内的共聚单体/乙烯比率以控制所述聚烯烃聚合物的组成分布、分子量分布、熔融指数(I_2)或两种熔融指数的比率,或其任何组合。

[0089] 24. 根据项8所述的方法,包含调节聚合反应器内的氢气/乙烯比率以控制所述聚烯烃聚合物的组成分布、分子量分布、熔融指数(I_2)或两种熔融指数的比率,或其任何组合。

[0090] 25. 一种用于形成聚乙烯共聚物的聚合催化剂,所述聚合催化剂包含:

[0091] 催化剂载体;

[0092] 如下选择的至少两种催化剂的掺合物:

[0093] 根据所述至少两种催化剂产生多种聚合物,其中每一种聚合物是按不同的氢气/乙烯比率产生,其中所述至少两种催化剂之一产生具有较高重量平均分子量(hmw)的聚合物并且所述至少两种催化剂中的另一种产生具有较低重量平均分子量(lmw)的聚合物,其中重量平均分子量在约30,000与约150,000之间时,hmw/lmw比率大于约5.0;

[0094] 测量每一种聚合物的分子量;

[0095] 测定通过所述至少两种催化剂中的每一种所产生的聚合物的分子量与所述氢气/乙烯比率之间的关系;

[0096] 产生聚合物的一组bPDI曲线,所述聚合物是使用所述至少两种催化剂的多种掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得;以及

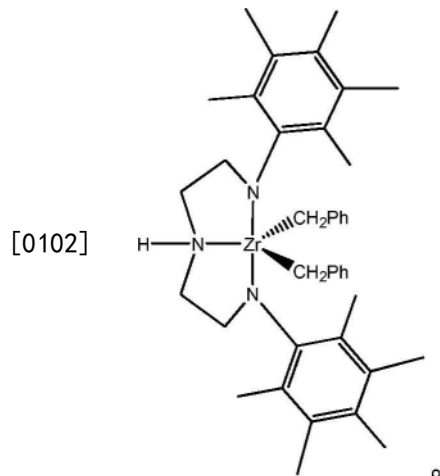
[0097] 选择所述至少两种催化剂的催化剂掺混比率,从而产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物。

[0098] 26. 根据项25所述的系统,其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是双(正丙基环戊二烯基)钪(CH_3)₂、双(正丙基环戊二烯基)钪F₂、双(正丙基环戊二烯基)钪Cl₂,或其任何组合。

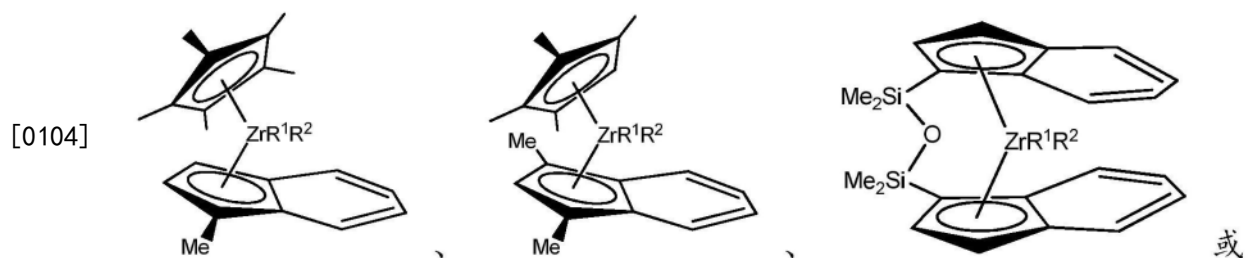
[0099] 27. 根据项25所述的系统,其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是双(正丁基,甲基环戊二烯基)锆(CH_3)₂、双(正丁基,甲基环戊二烯基)锆Cl₂、双(正丁基,甲基环戊二烯基)锆F₂,或其任何组合。

[0100] 28. 根据项25所述的系统,其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是双(1-乙基茚基)锆(CH_3)₂、双(1-乙基茚基)锆F₂、双(1-乙基茚基)锆Cl₂,或其任何组合。

[0101] 29. 根据项25所述的系统,其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是由如下化学式表示:



[0103] 30. 根据项25所述的系统,其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是以下化学式所表示的化合物中的任一种或任何组合:





[0105] 31. 一种用于形成聚乙烯共聚物的聚合催化剂, 所述聚合催化剂包含:

[0106] 催化剂载体;

[0107] 浸渍于所述催化剂载体上的第一催化剂, 其中所述第一催化剂产生的聚合物在 H_2/C_2 相对于 $1/M_w$ 的图中具有约 1.0×10^{-6} 与约 1.5×10^{-6} 之间的斜率, 且其中在约0.008与约0.012之间的 C_6/C_2 比率下, 第一催化剂产生MI为约1.0dg/10 min、密度为约0.92g/cc并且熔融指数比率(MIR)小于约25的聚合物; 以及

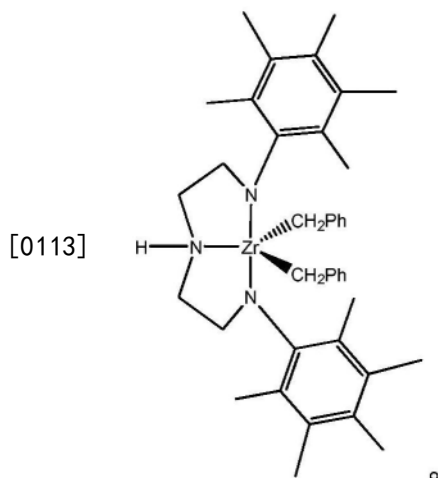
[0108] 与所述第一催化剂一起浸渍于所述催化剂载体上的第二催化剂, 其中所述第二催化剂产生的聚合物在 H_2/C_2 相对于 $1/M_w$ 的图中具有约 3.0×10^{-6} 与约 4×10^{-6} 之间的斜率, 且其中在约0.03与约0.04之间的 C_6/C_2 比率下, 所述第二催化剂产生MI为约1.0dg/10min、密度为约0.92g/cc并且熔融指数比率(MIR)小于约25的聚合物。

[0109] 32. 根据项31所述的系统, 其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是双(正丙基环戊二烯基)锆(CH_3)₂、双(正丙基环戊二烯基)锆F₂、双(正丙基环戊二烯基)锆Cl₂, 或其任何组合。

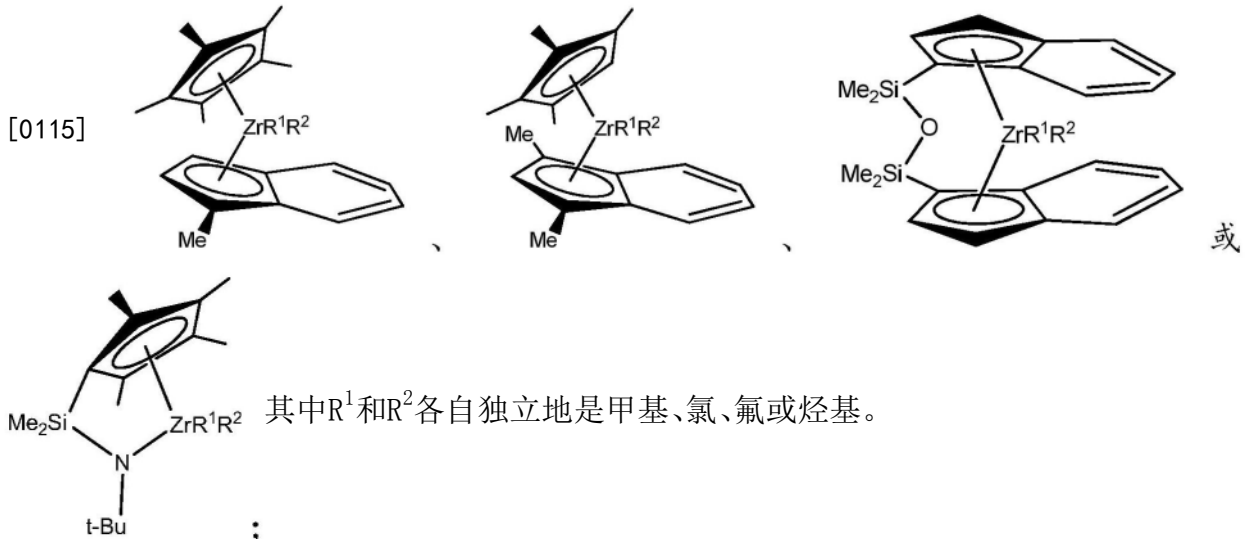
[0110] 33. 根据项31所述的系统, 其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是双(正丁基, 甲基环戊二烯基)锆(CH_3)₂、双(正丁基, 甲基环戊二烯基)锆Cl₂、双(正丁基, 甲基环戊二烯基)锆F₂, 或其任何组合。

[0111] 34. 根据项31所述的系统, 其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是双(1-乙基茛基)锆(CH_3)₂、双(1-乙基茛基)锆F₂、双(1-乙基茛基)锆Cl₂, 或其任何组合。

[0112] 35. 根据项31所述的系统, 其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是由如下化学式表示:



[0114] 36. 根据项31所述的系统, 其中浸渍于所述催化剂载体上的催化剂是以下化学式所表示的化合物中的任一种或任何组合:



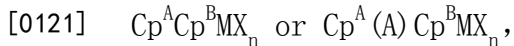
[0116] 37. 根据项31所述的系统,其中铬催化剂浸渍于所述载体上。

[0117] 38. 根据项31所述的系统,其中常规类型的过渡金属催化剂浸渍于所述载体上。

[0118] 39. 根据项31所述的系统,其中所述催化剂载体包含二氧化硅。

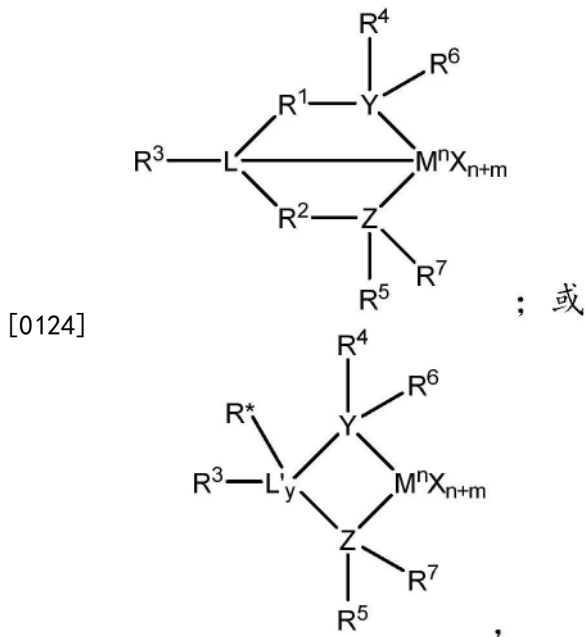
[0119] 40. 根据项31所述的系统,其中所述催化剂载体包含铝氧烷。

[0120] 41. 根据项31所述的系统,其中浸渍于所述载体上的催化剂具有化学式:



[0122] 其中M是第4族、第5族或第6族原子;Cp^A和Cp^B各自结合于M并且独立地选自由以下各者组成的群组:环戊二烯基配体、被取代的环戊二烯基配体、与环戊二烯基同构的配体以及与环戊二烯基同构的被取代配体;(A)是选自由二价C₁到C₂₀烃基以及C₁到C₂₀含有杂原子烃基组成的群组的结合于Cp^A与Cp^B的二价桥连基,其中所述含有杂原子烃基包含一到三个杂原子;每一个X独立地是氯离子、溴离子、C₁到C₁₀烷基、C₂到C₁₂烯基、羧酸根、乙酰丙酮酸根或烷醇盐;并且n是整数1到3。

[0123] 42. 根据项31所述的系统,其中浸渍于所述载体上的催化剂具有化学式:



[0125] 其中M是第3族到第12族过渡金属或者第13族或第14族主族金属;每一个X独立地为阴离子离去基;y是0或1;n是M的氧化态;m是由YZL 或YZL'表示的配体的形式电荷;L是第15族或第16族元素;L'是第15族或第16族元素或含有第14族的基团;Y是第15族元素;Z是第15族元素; R^1 和 R^2 独立地是 C_1 到 C_{20} 烷基、具有最多二十个碳原子的含杂原子基团、硅、锆、锡、铅或磷; R^1 和 R^2 可以彼此互连; R^3 是不存在的、是烷基、氢、卤素或含杂原子基团; R^4 和 R^5 独立地是烷基、芳基、被取代的芳基、环烷基、被取代的环烷基、环状芳烷基、被取代的环状芳烷基,或多环系统; R^4 和 R^5 可以彼此互连; R^6 和 R^7 独立地是不存在的、是氢、烷基、卤素、杂原子或烷基;并且 R^* 是不存在的、是氢、含有第14族原子的基团、卤素或含杂原子基团。

[0126] 43. 根据项31所述的系统,其中所形成的所述聚乙烯共聚物中的高分子量组分与低分子量组分的分子量比率在约1:2与1:5之间。

[0127] 44. 根据项31所述的系统,其中所形成的所述聚乙烯共聚物中的高分子量组分密度比低分子量组分的密度小约0.02到约0.05之间。

[0128] 45. 根据项31所述的系统,其中所形成的所述聚乙烯共聚物具有重量平均分子量在约75,000与约150,000之间的高分子量组分。

[0129] 46. 根据项31所述的系统,其中所形成的所述聚乙烯共聚物具有重量平均分子量在约10,000与约40,000之间的低分子量组分。

[0130] 47. 根据项31所述的系统,其中所形成的所述聚乙烯共聚物具有约90,000 与约110,000之间的重量平均分子量。

附图说明

[0131] 图1是气相反应器系统的示意图,其展示添加至少两种催化剂,其中至少一种是作为微调催化剂添加。

[0132] 图2是一系列聚合物的曲线图,制备所述聚合物以测试一系列茂金属催化剂制备熔融指数(MI)为约1并且密度(D)为约0.92的树脂的相对能力。

[0133] 图3是图2的聚合物系列的曲线图,其展示由不同茂金属(MCN)催化剂制造的聚合物系列的熔融指数比率(MIR)。

[0134] 图4是一种用于制造共负载型聚合催化剂的方法的流程图。

[0135] 图5A、图5B以及图5C是每一种假想组合的分子量倒数相对于 H_2/C_2 比率的对数图。

[0136] 图6A、图6B以及图6C是针对每一种催化剂的氢气响应图。

[0137] 图7A、图7B以及图7C是根据通过催化剂掺合物所产生的聚合物而产生的bPDI图谱。

[0138] 图8是利用bPDI图谱来帮助形成聚合物的方法的工艺流程图。

[0139] 图9是选择催化剂掺合物(例如在图8的方框802)的方法900的工艺流程图。

具体实施方式

[0140] 已经发现,当用多种催化剂浸渍载体时,可以例如通过控制存在于载体上的催化剂的量和类型来得到具有改进的硬度、韧性与可加工性平衡的新聚合材料。如本文实施例中所描述,适当选择催化剂和比率可以用于调节例如聚合物的分子量分布(MWD)、短链分支分布(SCBD)和长链分支分布(LCBD) 以提供具有宽正交组成分布(BOCD)的聚合物。MWD、

SCBD和LCBDs将通过将催化剂与适当重量平均分子量(Mw)、共聚单体并入和聚合条件下的长链分支(LCB)形成组合来加以控制。

[0141] 采用共负载在与活化剂混合的单个载体(如二氧化硅甲基铝氧烷(SMAO))上的多种前催化剂可以通过在一个反应器而非多个反应器中制造产物来提供成本优势。另外,使用单个载体也确保聚合物的精细混合,并且相对于不依赖于单个反应器中的多种催化剂制备不同Mw和密度的聚合物的混合物提供改进的可操作性。如本文所用,前催化剂是在暴露于活化剂之前的催化剂化合物。

[0142] 作为一个实例,对于线性低密度聚乙烯膜(LLDPE)膜应用,需要制备分子量介于约90Kg/mol与110Kg/mol之间或为约100Kg/mol并且平均密度介于约0.9与0.925之间或为约0.918的乙烯己烯共聚物。线性茂金属树脂的典型MWD是2.5-3.5。掺合物研究指示,将需要通过采用各自提供不同平均分子量的两种催化剂来使此分布变宽。低分子量组分与高分子量组分的Mw的比率将在1:1与1:10之间,或在约1:2与1:5之间。

[0143] 聚乙烯共聚物的密度提供共聚单体向聚合物中并入量的指示,其中较低密度指示较高并入。低分子量(LMW)组分与高分子量(HMW)组分的密度的差异将优选地大于约0.02,或大于约0.04,其中HMW组分的密度低于LMW组分。对于Mw为25Kg/mol和125Kg/mol的两种树脂,密度差异需要共聚单体并入能力差异为约1.5:1,或优选地约2:1,或更优选地约3:1,或更优选地4:1,或甚至大于4:1差异。也需要是聚合物中长链分支(LCB)的水平降到最低,因为所述长链分支在膜制造中提供使MD/TD撕裂性不平衡并且降低韧性的强取向。

[0144] 这些因素可以通过控制MWD和SCBD来调节,MWD和SCBD随后又可以通过改变载体上两种前催化剂的相对量来调节。这可以在形成前催化剂期间调节,例如通过将两种催化剂负载在单个载体上。在一些实施例中,前催化剂的相对量可以通过在称为“微调”的工艺中在到反应器的途中将组分中的一个添加到催化剂混合物中来调节。聚合物特性数据的反馈可以用于控制催化剂添加的量。已知茂金属(MCN)经其它催化剂良好微调。

[0145] 此外,可以由有限数目的催化剂制备具有不同MWD、SCBD和LCBD的多种树脂。为了进行这个功能,前催化剂应良好微调到活化剂载体上。有益于此的两个参数是烷烃溶剂中的可溶性和在到反应器的途中在催化剂浆液上的快速负载。这倾向于使用MCN以得到受控的MWD、SCBD和LCBD。本文公开用于选择可以用于产生目标分子量组合物(包括BOCD聚合物系统)的催化剂的技术。

[0146] 各种催化剂系统和组分可以用于产生所公开的聚合物和分子量组合物。这些在以下部分中进行论述。第一部分论述可以在实施例中使用的催化剂化合物。第二部分论述产生可以用于实施所描述的技术的催化剂浆液。第三部分论述可以使用的催化剂载体。第四部分论述可以使用的催化剂活化剂。第五部分论述可以用于在微调系统中添加其它催化剂的催化剂组分溶液。气相聚合可以使用静电控制剂(static control agent)或连续性试剂,其论述于第六部分中。在第六部分中论述具有微调进料系统的气相聚合反应器。在第八部分中论述使用催化剂组合物来控制产物特性,并且在第九部分中论述示例性聚合工艺。将所论述程序的实施方案的实例并入第十部分中。

[0147] 催化剂化合物

[0148] 茂金属催化剂化合物

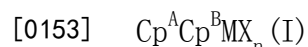
[0149] 茂金属催化剂化合物可以包括“半夹层”和/或“全夹层”化合物,所述化合物具有

一个或多个结合到至少一个第3族到第12族金属原子上的Cp配体(环戊二烯基和与环戊二烯基同构的配体)以及一个或多个结合到所述至少一个金属原子上的离去基团。如本文所用,对元素周期表和其族的所有参考是参考《霍氏简明化学词典(HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY)》,第十三版,John Wiley&Sons,Inc.,(1997)(在IUPAC准许下翻印)中公布的新记法(NEW NOTATION),除非对用罗马数字标记的先前IUPAC形式(也出现在其中)作出参考,或除非另外指出。

[0150] Cp配体是一种或多种环或环系统,其至少一部分包括 π 键结的系统,如环烷二烯基配体和杂环类似物。所述环或环系统通常包括选自由第13族到第16族原子组成的群组的原子,并且在特定示例性实施例中,构成Cp配体的原子选自由以下组成的群组:碳、氮、氧、硅、硫、磷、锗、硼、铝以及其组合,其中碳构成环成员的至少50%。在一个更特定示例性实施例中,Cp配体选自由被取代和未被取代的环戊二烯基配体以及与环戊二烯基同构的配体组成的群组,其非限制性实例包括环戊二烯基、茛基、芴基以及其它结构。这类配体的其它非限制性实例包括环戊二烯基、环戊并菲基、茛基、苯并茛基、芴基、八氢芴基、环辛四烯基、环戊并环十二烯、菲并茛基、3,4-苯并芴基、9-苯基芴基、8-H-环戊[a]茛基、7-H-二苯并茛基、茛并[1,2-9]蒽、噻吩并茛基、噻吩并芴基、其氢化形式(例如,4,5,6,7-四氢茛基或“H₄Ind”)、其被取代形式(如下文更详细论述和描述的)以及其杂环形式。

[0151] 茂金属催化剂化合物的金属原子“M”可以在一个示例性实施例中,选自由第3族到第12族原子和镧系族原子组成的群组;并且在另一个更特定示例性实施例中,选自由第3族到第10族原子组成的群组;并且在又一个更特定示例性实施例中,选自由以下组成的群组:Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir以及Ni;并且在又一个更特定示例性实施例中,选自由第4族、第5族和第6族原子组成的群组,并且在又一个更特定示例性实施例中是Ti、Zr、Hf原子,并且在又一个更特定示例性实施例中是Hf。金属原子“M”的氧化态在一个示例性实施例中可以在0到+7范围内;并且在另一个更特定示例性实施例中,可以是+1、+2、+3、+4或+5;并且在又一个更特定示例性实施例中,可以是+2、+3或+4。除非另外指明,否则结合到金属原子“M”上的基团使得下文所描述的化合物在化学式和结构中是电中性的。Cp配体与金属原子M形成至少一个化学键以形成“茂金属催化剂化合物”。Cp配体与结合到催化剂化合物上的离去基团的不同在于其对取代/夺取反应不高度敏感。

[0152] 一种或多种茂金属催化剂化合物可以由式(I)表示:



[0154] 其中M如上文所描述;每一个X以化学方式键结到M;每一个Cp基团以化学方式键结到M;并且n是0或1到4的整数,并且在特定示例性实施例中是1或2。

[0155] 在式(I)中,由Cp^A和Cp^B表示的配体可以是相同或不同环戊二烯基配体或与环戊二烯基同构的配体,其中的任一个或两个可以含有杂原子,并且其中的任一个或两个可以被基团R取代。在至少一个具体实施例中,Cp^A和Cp^B独立地选自由以下组成的群组:环戊二烯基、茛基、四氢茛基、芴基以及每一个的经取代衍生物。

[0156] 独立地,式(I)的每个Cp^A和Cp^B可以未被取代或被取代基R中的任一个或组合取代。下文论述和描述的如在结构(I)以及结构Va-d中的环取代基中所用的取代基R的非限制性实例包括选自由以下组成的群组的基团:氢基、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨甲酰基、烷

基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基以及其组合。与式 (I) 到 (Va-d) 相关联的烷基取代基R的更特定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、苯甲基、苯基、甲基苯基以及叔丁基苯基等等,包括其所有异构体,例如叔丁基、异丙基等等。

[0157] 如本文和在权利要求书中所用,烃基取代基或基团由介于1与100个之间或更多个碳原子组成,其余部分为氢。烃基取代基的非限制性实例包括直链或分支链或环状烃基取代基:烷基;烯基;炔基;环烷基;芳基;亚烷基或其组合。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;烯烃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、己-5-烯基等等)、苯甲基或苯基等等,包括其所有异构体,例如叔丁基、异丙基等等。

[0158] 如本文和在权利要求书中所用,被取代的烃基取代基或基团由介于1与100个之间或更多个碳原子组成,其余部分为氢、氟、氯、溴、碘、氧、硫、氮、磷、硼、硅、锆或锡原子或耐受烯烃聚合系统的其它原子系统。被取代的烃基取代基是基于碳的基团。被取代的烃基取代基的非限制性实例三氟甲基、三甲基硅烷甲基 (Me_3SiCH_2)。

[0159] 如本文和在权利要求书中所用,杂原子取代基或基团为基于氟、氯、溴、碘、氧、硫、氮、磷、硼、硅、锆或锡的基团。其自身可以是杂原子。此外,杂原子取代基包括有机类金属基团。杂原子取代基的非限制性实例包括氯基、氟基、甲氧基、二苯基氨基、硫代烷基、硫代烯基、三甲基硅烷基、二甲基铝基、烷氧基二烷基硅烷基、硅烷氧基二烷基硅烷基、三(全氟苯基)硼等等。

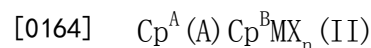
[0160] 其它可能的基团包括被取代的烷基和芳基,如例如氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苯甲基;被烃基取代的有机类金属基团,包括三甲基硅烷基、三甲基锆烷基、甲基二乙基硅烷基等等;和被卤碳基取代的有机类金属基团,包括三(三氟甲基)硅烷基、甲基双(二氟甲基)硅烷基、溴甲基二甲基甲锆烷基等等;和二取代硼基,包括例如二甲基硼;和二取代第15族基团,包括二甲胺、二甲基膦、二苯胺、甲基苯基膦,以及第16族基团,包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、甲硫醚和乙硫醚。其它取代基R包括(但不限于)烯烃,如烯烃不饱和取代基,包括乙烯基封端的配体,如3-丁烯基、2-丙烯基、5-己烯基等等。在一个示例性实施例中,至少两个R基团(在一个特定示例性实施例中,两个相邻R基团)连接以形成具有3到30个选自由以下组成的群组的原子的环结构:碳、氮、氧、磷、硅、锆、铝、硼以及其组合。另外,取代基R(如1-丁基)可以与元素M形成键结缔合。

[0161] 上文式(I)中和用于下文式/结构(II)到(Va-d)的每一个X独立地选自由以下组成的群组:在一个示例性实施例中,任何离去基团;在一个更特定示例性实施例中,卤素离子、氢负离子、 C_1 到 C_{12} 烷基、 C_2 到 C_{12} 烯基、 C_6 到 C_{12} 芳基、 C_7 到 C_{20} 烷基芳基、 C_1 到 C_{12} 烷氧基、 C_6 到 C_{16} 芳氧基、 C_7 到 C_8 烷基芳氧基、 C_1 到 C_{12} 氟烷基、 C_6 到 C_{12} 氟芳基和 C_1 到 C_{12} 含杂原子的烃以及其经取代衍生物;在又一个更特定示例性实施例中,氢负离子、卤素离子、 C_1 到 C_6 烷基、 C_2 到 C_6 烯基、 C_7 到 C_{18} 烷基芳基、 C_1 到 C_6 烷氧基、 C_6 到 C_{14} 芳氧基、 C_7 到 C_{16} 烷基芳氧基、 C_1 到 C_6 烷基羧基得到新聚合催化剂、 C_1 到 C_6 氟化烷基羧酸根、 C_6 到 C_{12} 芳基羧酸根、 C_7 到 C_{18} 烷基芳基羧酸根、 C_1 到 C_6 氟烷基、 C_2 到 C_6 氟烯基以及 C_7 到 C_{18} 氟烷基芳基;在又一个更特定示例性实施例中,氢负离子、氯离子、氟离子、甲基、苯基、苯氧基、苯甲酰氧基、甲苯磺酰基、氟甲基以及氟苯基;在又一个更特定示例性实施例中, C_1 到 C_{12} 烷基、 C_2 到 C_{12} 烯基、 C_6 到 C_{12} 芳基、 C_7 到 C_{20} 烷基芳基、被

取代的 C_1 到 C_{12} 烷基、被取代的 C_6 到 C_{12} 芳基、被取代的 C_7 到 C_{20} 烷基芳基以及 C_1 到 C_{12} 含杂原子的烷基、 C_1 到 C_{12} 含杂原子的芳基和 C_1 到 C_{12} 含杂原子的烷基芳基；在又一个更特定示范性实施例中，氯离子、氟离子、 C_1 到 C_6 烷基、 C_2 到 C_6 烯基、 C_7 到 C_{18} 烷基芳基、卤化 C_1 到 C_6 烷基、卤化 C_2 到 C_6 烯基以及卤化 C_7 到 C_{18} 烷基芳基；在又一个更特定示范性实施例中，氟离子、甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、氟甲基（单氟甲基、二氟甲基和三氟甲基）以及氟苯基（单氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、四氟苯基和五氟苯基）；以及在又一个更特定示范性实施例中，氟离子。

[0162] X基团的其它非限制性实例包括胺、膦、醚、羧酸酯、二烯、具有1到20个碳原子的烃基、氟化烃基（例如， $-C_6F_5$ （五氟苯基））、氟化烷基羧酸根（例如， $CF_3C(O)O^-$ ）、氢负离子、卤素离子以及其组合。X配体的其它实例包括烷基，如环丁基、环己基、甲基、庚基、甲基苯基、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）、二甲酰胺、二甲基磷化物基团等等。在一个示范性实施例中，两个或更多个X形成稠环或环系统的一部分。在至少一个具体实施例中，X可以是选自由以下组成的群组的离去基团：氯离子、溴离子、 C_1 到 C_{10} 烷基和 C_2 到 C_{12} 烯基、羧酸根、乙酰基丙酮酸根以及醇盐。

[0163] 茂金属催化剂化合物包括其中 Cp^A 和 Cp^B 通过至少一个桥连基(A)彼此桥连的那些式(I)，以使得所述结构由式(II)表示：



[0165] 这些由式(II)表示的桥连化合物称为“桥连茂金属”。结构(II)中的要素 Cp^A 、 Cp^B 、M、X以及n如上文对式(I)所定义；其中每一个 Cp 配体以化学方式键结到M，并且(A)以化学方式键结到每一个 Cp 。桥连基(A)可以包括含有至少一个第13族到第16族原子的二价烃基，所述原子如（但不限于）碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆、锡原子以及其组合中的至少一个；其中所述杂原子也可以是被取代以满足中性价数的 C_1 到 C_{12} 烷基或芳基。在至少一个具体实施例中，桥连基(A)也可以包括如上文（对式(I)）所定义的取代基R，包括卤素基团和铁。在至少一个具体实施例中，桥连基(A)可以由以下表示： C_1 到 C_6 亚烷基、被取代的 C_1 到 C_6 亚烷基、氧、硫、 R'_2C- 、 R'_2Si- 、 $-Si(R')_2Si(R')_2-$ 、 R'_2Ge- 以及 $R'P-$ ，其中“-”表示两个化学键， R' 独立地选自由以下组成的群组：氢负离子、烃基、被取代的烃基、卤碳基、被取代的卤碳基、被烃基取代的有机类金属、被卤碳基取代的有机类金属、二取代硼、二取代第15族原子、被取代的第16族原子以及卤素基团；并且其中两个或更多个 R' 可以连接以形成环或环系统。在至少一个具体实施例中，式(II)桥连茂金属催化剂化合物包括两个或更多个桥连基团(A)。在一个或多个实施例中，(A)可以是结合到 Cp^A 和 Cp^B 两者上的二价桥连基，其选自由二价 C_1 到 C_{20} 烃基和 C_1 到 C_{20} 含杂原子的烃基组成的群组，其中所述含杂原子的烃基包括一个到三个杂原子。

[0166] 桥连基(A)可以包括亚甲基、亚乙基(ethylene)、乙叉(ethylidene)、亚丙基(propylidene)、亚异丙基、二苯基亚甲基、1,2-二甲基亚乙基、1,2-二苯基亚乙基、1,1,2,2-四甲基亚乙基、二甲基硅烷基、二乙基硅烷基、甲基-乙基硅烷基、三氟甲基丁基硅烷基、双(三氟甲基)硅烷基、二(正丁基)硅烷基、二(正丙基)硅烷基、二(异丙基)硅烷基、二(正己基)硅烷基、二环己基硅烷基、二苯基硅烷基、环己基苯基硅烷基、叔丁基环己基硅烷基、二(叔丁基苯基)硅烷基、二(对甲苯基)硅烷基和其中Si原子被Ge或C原子置换的对应部分；以及二甲基硅烷基、二乙基硅烷基、二甲基锆烷基和二乙基锆烷基。桥连基(A)也可以包括-Si

(烷基) 2-0- (烷基) 2Si--Si (被取代的烷基) 2-0- (被取代的烷基) 2Si-基团等等,如-SiMe2-0-SiMe2-和-SiPh2-0-SiPh2-。

[0167] 桥连基(A)也可以是具有例如4到10个环成员的环状;在一个更特定示例性实施例中,桥连基(A)可以具有5到7个环成员。环成员可以选自上文所提到的元素,并且在一个特定实施例中可以选自B、C、Si、Ge、N以及O中的一个或多个。可以以桥连部分或桥连部分的一部分的形式存在的环结构的非限制性实例是亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基以及其中一个或两个碳原子被Si、Ge、N和O中的至少一个置换的对应环。在一个或多个实施例中,一个或两个碳原子可以被Si和Ge中的至少一个置换。环与Cp^A基团之间的键结布置可以是顺式、反式或其组合。

[0168] 环状桥连基团(A)可以是饱和或不饱和的和/或带有一个或多个取代基和/或稠合到一个或多个其它环结构上。在至少一个特定实施例中,所述一个或多个取代基如果存在,那么可以选自由烷基(例如,烷基,如甲基)和卤素(例如,F、Cl)组成的群组。上文环状桥连部分可以任选地稠合的一个或多个Cp^A基团可以是饱和或不饱和的,并且选自由以下组成的群组:具有4到10个,更确切地说5、6或7个环成员(在一个特定示例性实施例中,选自由C、N、O和S组成的群组)的那些基团,如环戊基、环己基和苯基。此外,这些环结构可以自身稠合,例如在萘基的情况下。此外,这些(任选地稠合)环结构可以带有一个或多个取代基。这些取代基的说明性非限制性实例是烷基(尤其烷基)和卤素原子。式(I)和(II)的配体Cp^A和Cp^B可以彼此不同。式(I)和(II)的配体Cp^A和Cp^B可以相同。茂金属催化剂化合物可以包括桥连的单配体茂金属化合物(例如,单环戊二烯基催化剂组分)。

[0169] 预期上文所论述和描述的茂金属催化剂组分包括其结构或光学或对映异构体(外消旋混合物),并且在一个示例性实施例中,可以是纯对映异构体。如本文所用,具有外消旋和/或内消旋异构体的单一、桥连、不对称取代的茂金属催化剂化合物自身不构成至少两个不同桥连、茂金属催化剂组分。

[0170] 如上文所提到,按催化剂系统的总重量计,催化剂系统中一种或多种茂金属催化剂化合物的过渡金属组分量可以在较低约0.0.01wt.%、0.2wt.%、约3 wt.%、约0.5wt.%或约0.7wt.%到较高约1wt.%、约2wt.%、约2.5wt.%、约3wt.%、约3.5wt.%或约4wt.%范围内。

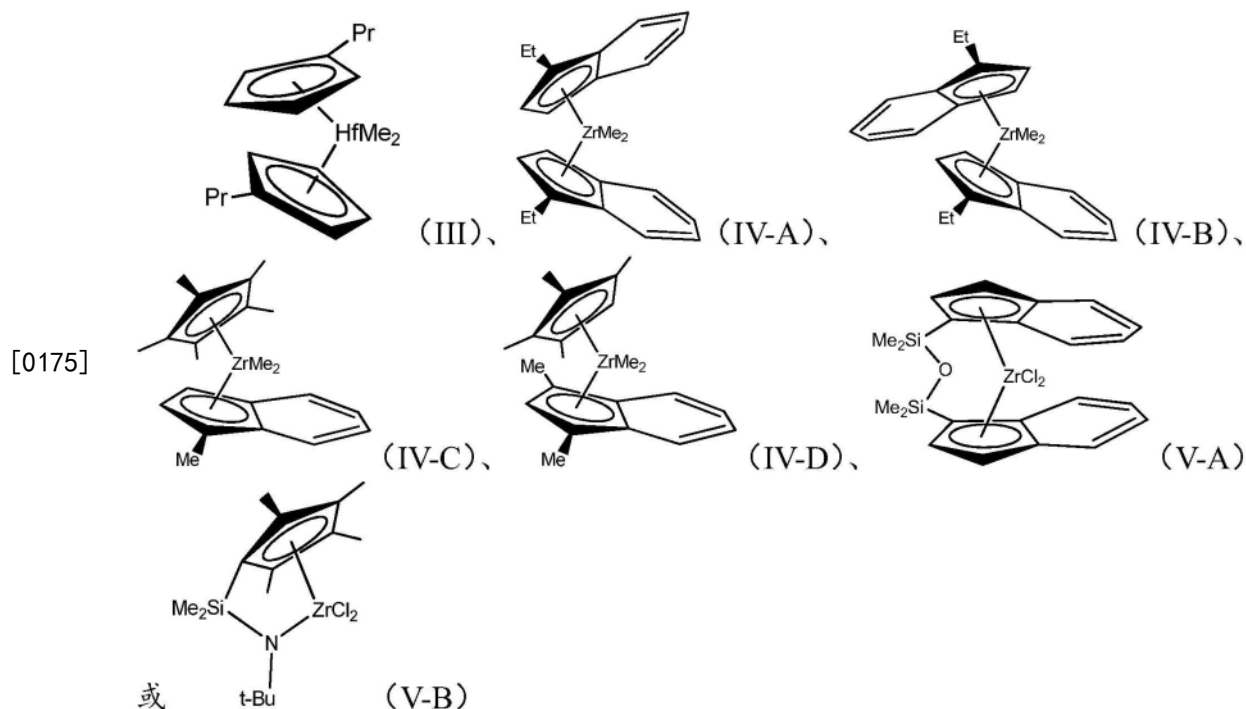
[0171] “茂金属催化剂化合物”可以包括本文所论述和描述的任何“实施例”的任何组合。举例来说,茂金属催化剂化合物可以包括(但不限于)双(正丙基环戊二烯基)钪(CH₃)₂、双(正丙基环戊二烯基)钪F₂、双(正丙基环戊二烯基)钪Cl₂或双(正丁基,甲基环戊二烯基)钪Cl₂,或其任何组合。

[0172] 可以使用的其它茂金属催化剂化合物是负载型几何构型受限的催化剂(supported constrained geometry catalyst, sCGC),其包括(a)离子复合物、(b)过渡金属化合物、(c)有机金属化合物以及(d)负载材料。在一些实施例中,sCGC催化剂可以包括硼酸根离子。硼酸根阴离子由式[BQ_{4-z}(G_q(T--H)_r)_z]^{d-}表示,其中:B是价态为3的硼;Q选自由以下组成的群组:氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷基氧离子、烷基以及被取代的烷基;z'是介于1到4范围内的整数;G是键结到M'和r基团(T--H)的价数为r+1的多价烷基;q是整数0或1;基团(T--H)是其中T包括O、S、NR或PR(其中O、S、N或P原子键结到氢原子H,其中R是烷基、三烷基硅烷基、三烷基锆烷基或氢)的基团;r是1到3的整数;并且d是1。替代性地,硼酸

根离子可以由式 $[BQ_{4-z}, (G_q(T-M^0R^C_{x-1}X^a_y)_r)_z]^{d-}$ 表示,其中:B是价态为3的硼;Q选自由以下组成的群组:氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷基氧离子、烷基以及被取代的烷基; z' 是介于1到4范围内的整数;G是键结到B和r基团 $(T-M^0R^C_{x-1}X^a_y)$ 的价数为r+1的多价烷基;q是整数0或1;基团 $(T-M^0R^C_{x-1}X^a_y)$ 是其中T包括 O、S、NR或PR(其中O、S、N或P原子键结到 M^0 ,其中R是烷基、三烷基硅烷基、三烷基锆烷基或氢)的基团; M^0 是选自元素周期表第1族到第14族的金属或类金属, R^C 在每次出现时独立地是氢或具有1到80个非氢原子的基团,其是烷基、烷基硅烷基或烷基硅烷基烷基; X^a 是具有1到100个非氢原子的无干扰基团,其是被卤基取代的烷基、被烷基氨基取代的烷基、被烷基氧基取代的烷基、烷基氨基、二(烷基)氨基、烷基氧基或卤离子; x 是可以在1到等于 M^0 价数的整数范围内的非零整数; y 是零或可以在1到等于1小于 M^0 价数的整数范围内的非零整数;并且 $x+y$ 等于 M^0 价数; r 是1到3的整数;并且 d 是1。在一些实施例中,硼酸根离子可以具有上述式,其中 z' 是1或2,q是1,并且 r 是1。

[0173] 催化剂系统可以包括其它单一位点催化剂,如含第15族的催化剂。除单一位点催化剂化合物之外,催化剂系统可以包括一种或多种第二催化剂,如基于铬的催化剂、齐格勒-纳塔催化剂、一种或多种其它单一位点催化剂(如茂金属或含第15族的催化剂)、双金属催化剂以及混合催化剂。催化剂系统也可以包括 $AlCl_3$ 、钴、铁、钨或其任何组合。

[0174] 可以用于实施例中的MCN化合物的结构实例包括如式(III)所示的钪化合物、如式(IV-A-C)所示的锆化合物以及如(V-A-B)所示的桥连锆化合物。



[0176] 尽管展示这些化合物具有与中央金属连接的甲基和氯基,但可以理解这些基团可以不同,而不改变所涉及的催化剂。举例来说,这些取代基中的每一者可以独立地是甲基(Me)、氯基(Cl)、氟基(F)或多种其它基团,包括有机基团或杂原子基团。此外,这些取代基将在反应期间变化,因为预催化剂转化为用于反应的活性催化剂。此外,在环结构上可以使用任何数目的其它取代基,包括上文关于式(I)和(II)所描述的任何取代基。

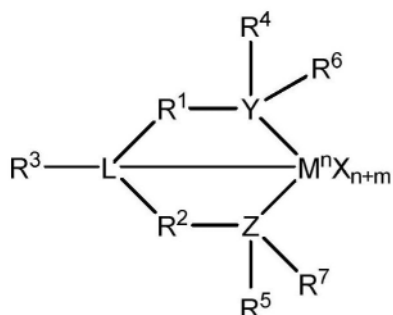
[0177] 第15族原子和含金属催化剂化合物

[0178] 催化剂系统可以包括一种或多种第15族含金属的催化剂化合物,例如 [(2,3,4,

5,6Me₅C₆N)CH₂CH₂]₂NHZrBn₂,其中Bn是苯甲基。第15族含金属的化合物大体上包括第3族到第14族金属原子、第3族到第7族或第4族到第6族金属原子。在许多实施例中,第15族含金属的化合物包括结合到至少一个离去基团上并且也结合到至少两个第15族原子上的第4族金属原子,所述第15族原子中的至少一个也通过另一个基团结合到第15族或第16族原子上。

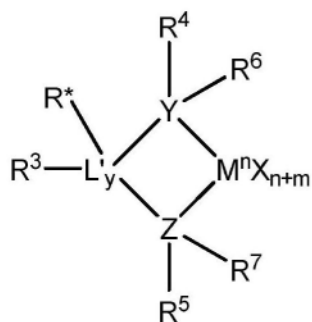
[0179] 在一个或多个实施例中,第15族原子中的至少一者也通过另一个基团结合到第15族或第16族原子上,所述另一个基团可以是C₁到C₂₀烃基、含杂原子的基团、硅、锆、锡、铅或磷,其中所述第15族或第16族原子也可以不结合或结合到氢、含第14族原子的基团、卤素或含杂原子的基团上,并且其中所述两个第15组原子中的每一者也结合到环基上,并且可以任选地结合到氢、卤素、杂原子或烃基、或含杂原子的基团上。

[0180] 含第15族的金属化合物可以更确切地用式(VI)或(VII)来描述:



(VI);

[0181]



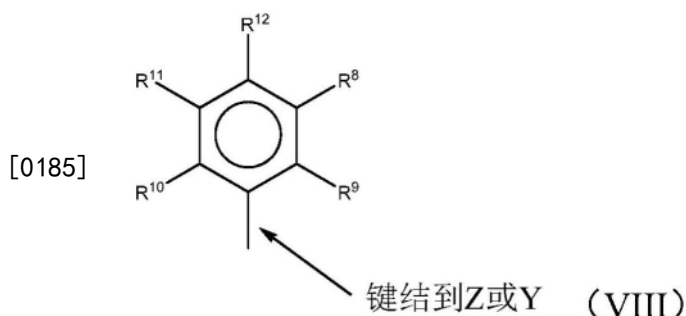
(VII),

[0182] 其中M是第3族到第12族过渡金属或第13族或第14族主族金属、第4族、第5族或第6族金属。在许多实施例中,M是第4族金属,如锆、钛或钪。每一个X独立地是离去基团,如阴离子离去基团。离去基团可以包括氢、烃基、杂原子、卤素或烷基;y是0或1(当y是0时,基团L'不存在)。术语'n'是M的氧化态。在各种实施例中,n是+3、+4或+5。在许多实施例中,n是+4。术语'm'表示YZL或YZL'配体的形式电荷,并且在各种实施例中是0、-1、-2或-3。在许多实施例中,m是-2。L是第15族或第16族元素,如氮;L'是第15族或第16族元素或含第14族的基团,如碳、硅或锆。Y是第15族元素,如氮或磷。在许多实施例中,Y是氮。Z是第15族元素,如氮或磷。在许多实施例中,Z是氮。R¹和R²独立地是C₁到C₂₀烃基、具有最多20个碳原子的含杂原子的基团、硅、锆、锡、铅或磷。在许多实施例中,R¹和R²是C₂到C₂₀烷基、芳基或芳烷基,如直链、分支链或环状C₂到C₂₀烷基、或C₂到C₆烃基。R¹和R²也可以彼此互连。R³可以不存在或可以是烃基、氢、卤素、含杂原子的基团。在许多实施例中,R³不存在或是氢、或具有1到20个碳原子的直链、环状或分支链烷基。R⁴和R⁵独立地是烷基、芳基、经取代的芳基、环状烷基、经取代的环状烷基、环状芳烷基、经取代的环状芳烷基或常常具有最多20个碳原子的多环系统。在许多实施例中,R⁴和R⁵具有介于3与10个之间的碳原子,为是C₁到C₂₀烃基、C₁到C₂₀芳基或C₁到

C₂₀芳烷基、或含杂原子的基团。R⁴和R⁵可以彼此互连。R⁶和R⁷独立地不存在、是氢、烷基、卤素、杂原子或烃基,如具有1到20个碳原子的直链、环状或分支链烷基。在许多实施例中,R⁶和R⁷不存在。R*可以不存在,或可以是氢、含第14族原子的基团、卤素或含杂原子的基团。

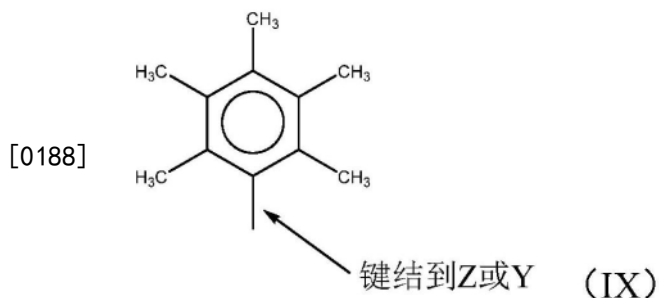
[0183] “YZL或YZL’配体的形式电荷”意味着不存在金属和离去基团X的整个配体的电荷。“R¹和R²也可以互连”意味着R¹和R²可以直接彼此结合或可以通过其它基团彼此结合。“R⁴和R⁵也可以互连”意味着R⁴和R⁵可以直接彼此结合或可以通过其它基团彼此结合。烷基可以是直链、分支链烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫基、二烷基氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨甲酰基、烷基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、直链、分支链或环状亚烷基或其组合。芳烷基定义为被取代的芳基。

[0184] 在一个或多个实施例中,R⁴和R⁵独立地是由下式(VIII)表示的基团。



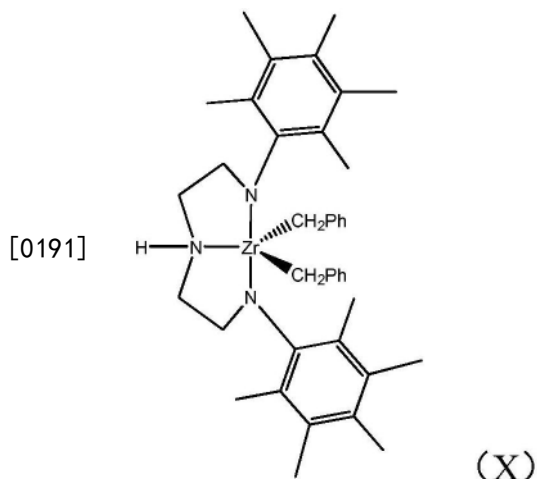
[0186] 当R⁴和R⁵如式VII时,R⁸到R¹²各自独立地是氢、C₁到C₄₀烷基、卤离子、杂原子、含有最多40个碳原子的含杂原子的基团。在许多实施例中,R⁸到R¹²是C₁到C₂₀直链或分支链烷基,如甲基、乙基、丙基或丁基。任何两个R基团可以形成环基和/或杂环基。环状基团可以是芳香族基团。在一个实施例中,R⁹、R¹⁰和R¹²独立地是甲基、乙基、丙基或丁基(包括所有异构体)。在另一个实施例中,R⁹、R¹⁰和R¹²是甲基,并且R⁸和R¹¹是氢。

[0187] 在一个或多个实施例中,R⁴和R⁵都是由下式(IX)表示的基团。



[0189] 当R⁴和R⁵遵循式IX时,M是第4族金属,如锆、钛或铪。在许多实施例中,M是锆。L、Y和Z中的每一个可以是氮。R¹和R²中的每一者可以是-CH₂-CH₂-。R³可以是氢,并且R⁶和R⁷可以不存在。

[0190] 第15族含金属的催化剂化合物可以由下式(X)表示。



[0192] 在式X中,Ph表示苯基。

[0193] 催化剂浆液

[0194] 催化剂系统可以包括含催化剂或催化剂组分的浆液,其可以具有起始催化剂化合物和向所述浆液中添加的添加溶液催化剂组分。起始催化剂组分浆液可以不具有催化剂。在这种情况下,可以向浆液中添加两种或更多种溶液催化剂以引起每一种催化剂被负载。

[0195] 任何数目的催化剂组分的组合均可以用于实施例中。举例来说,催化剂组分浆液可以包括活化剂和载体,或负载型活化剂。此外,除活化剂和载体以外,浆液还可以包括催化剂化合物。如所提到的,浆液中的催化剂化合物可以被负载。

[0196] 浆液可以包括一种或多种活化剂和载体和另一种催化剂化合物。举例来说,浆液可以包括两种或更多种活化剂(如铝氧烷和改性铝氧烷)和一种催化剂化合物,或浆液可以包括负载型活化剂和超过一种催化剂化合物。在一个实施例中,浆液包括载体、活化剂和两种催化剂化合物。在另一个实施例中,浆液包括可以单独地或以组合形式向中所述浆液添加的载体、活化剂和两种不同催化剂化合物。含有二氧化硅和铝氧烷的浆液可以与催化剂化合物接触,使其反应,并且之后使浆液与另一种催化剂化合物例如在微调系统中接触。

[0197] 活化剂中的金属与浆液中的前催化剂化合物中的金属的摩尔比可以是 1000:1到0.5:1、300:1到1:1或150:1到1:1。浆液可以包括负载材料,其可以是所属领域中已知的任何惰性粒状载体材料,包括(但不限于)二氧化硅、烟雾状二氧化硅、氧化铝、粘土、滑石或如上文公开的其它负载材料。在一个实施例中,浆液含有二氧化硅和活化剂,如甲基铝氧烷(“MAO”)、改性甲基铝氧烷(“MMAO”),如下文进一步所论述。

[0198] 可以使用一种或多种稀释剂或载剂来促进浆液或微调催化剂溶液中的催化剂系统的任何两种或更多种组分的组合。举例来说,单一位点催化剂化合物和活化剂可以在甲苯或另一种非反应性烃或烃混合物存在下组合在一起以提供催化剂混合物。除了甲苯之外,其它合适的稀释剂可以包括(但不限于)乙苯、二甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、其它烃或其任何组合。接着可以向催化剂混合物中添加干燥的或与甲苯混合的载体,或者可以向载体中添加催化剂/活化剂混合物。

[0199] 催化剂载体

[0200] 如本文所用,术语“载体”和“载体”可互换地使用并且是指任何负载材料,包括多孔负载材料,如滑石、无机氧化物和无机氯化物。浆液的一种或多种单一位点催化剂化合物可以与活化剂一起负载在相同或分开的载体上,或活化剂可以按未负载形式使用,或可以

沉积在与单一位点催化剂化合物或其任何组合不同的载体上。这可以通过所属领域中常用的任何技术来实现。在所属领域中存在各种用于负载单一位点催化剂化合物的其它方法。举例来说,单一位点催化剂化合物可以含有聚合物结合的配体。可以对浆液的单一位点催化剂化合物进行喷雾干燥。与单一位点催化剂化合物一起使用的载体可以被官能化。

[0201] 载体可以是或包括一种或多种无机氧化物,例如第2族、第3族、第4族、第5族、第13族或第14族元素的无机氧化物。无机氧化物可以包括(但不限于)二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化硼、氧化锌、氧化镁或其任何组合。无机氧化物的说明性组合可以包括(但不限于)氧化铝-二氧化硅、二氧化硅-二氧化钛、氧化铝-二氧化硅-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、氧化铝-二氧化钛等等。载体可以是或包括二氧化硅、氧化铝或其组合。在本文所描述的一个实施例中,载体是二氧化硅。

[0202] 合适的可商购的二氧化硅载体可以包括(但不限于)可购自PQ Corporation的ES757、ES70和ES70W。合适的可商购的二氧化硅-氧化铝载体可以包括(但不限于)可购自SASOL[®]的SIRAL[®] 1、SIRAL[®] 5、SIRAL[®] 10、SIRAL[®] 20、SIRAL[®] 28M、SIRAL[®] 30以及SIRAL[®] 40。一般来说,包含二氧化硅凝胶与活化剂(如甲基铝氧烷(MAO))的催化剂载体用于所描述的微调系统中,因为这些载体对于共负载溶液携带的催化剂来说可以更好地起作用。合适的载体也可以选自可购自卡博特公司(Cabot corporation)的Cab-o-sil[®]材料和可购自Grace Davison corporation的二氧化硅材料。

[0203] 催化剂载体还可以包括共价键结到催化剂上配体上的聚合物。举例来说,两个或更多个催化剂分子可以键结到单个聚烯烃链。

[0204] 催化剂活化剂

[0205] 如本文所用,术语“活化剂”可以指能够活化单一位点催化剂化合物或组分(如通过产生所述催化剂组分的阳离子物质)的任何负载或未负载的化合物或化合物组合。举例来说,这可以包括从单一位点催化剂化合物/组分的金属中心夺取至少一个离去基团(本文所描述的单一位点催化剂化合物中的“X”基团)。活化剂也可以被称为“共催化剂”。

[0206] 举例来说,活化剂可以包括路易斯酸或非配位性离子活化剂或电离活化剂,或包括路易斯碱、烷基铝和/或常规型共催化剂的任何其它化合物。除上文所提及的甲基铝氧烷(“MAO”)和改性甲基铝氧烷(“MMAO”)以外,说明性活化剂可以包括(但不限于)铝氧烷或改性铝氧烷;和/或中性或离子性电离化合物,如二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐、二甲基苯胺四(3,5-(CF₃)₂苯基)硼酸盐、三苯基碳正离子四(3,5-(CF₃)₂苯基)硼酸盐、二甲基苯胺四(全氟萘基)硼酸盐、三苯基碳正离子四(全氟萘基)硼酸盐、二甲基苯胺四(五氟苯基)铝酸盐、三苯基碳正离子四(五氟苯基)铝酸盐、二甲基苯胺四(全氟萘基)铝酸盐、三苯基碳正离子四(全氟萘基)铝酸盐、三(全氟苯基)硼、三(全氟萘基)硼、三(全氟苯基)铝、三(全氟萘基)铝或其任何组合。

[0207] 应认识到,这些活化剂可以或不直接结合到载体表面或可以被修饰以使其结合到载体表面,同时仍维持其与聚合系统的相容性。这类系链剂可以衍生自与表面羟基物质具有反应性的基团。可以用于产生系链的反应性官能团的非限制性实例包括卤化铝、氯化铝、烷基铝、芳基铝、烷氧化铝、亲电硅试剂、烷氧基硅烷、氨基硅烷、硼烷。

[0208] 铝氧烷可以描述为具有-Al(R)-O-子单元的低聚铝化合物,其中R是烷基。铝氧烷

的实例包括(但不限于)甲基铝氧烷(“MAO”)、改性甲基铝氧烷(“MMAO”)、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷或其组合。铝氧烷可以通过使相应三烷基铝化合物水解来产生。MMAO可以通过使三甲基铝和较高碳数三烷基铝(如三异丁基铝)水解来产生。MMAO一般更可溶于脂肪族溶剂中,并且在储存期间更稳定。存在多种用于制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法。

[0209] 在一个或多个实施例中,可以使用视觉上透明的MAO。举例来说,可以过滤混浊或胶凝的铝氧烷以产生透明铝氧烷,或可以从混浊铝氧烷溶液中倾析出透明铝氧烷。在另一个实施例中,可以使用混浊和/或胶凝的铝氧烷。另一种铝氧烷可以包括改性的3A型甲基铝氧烷(“MMAO”) (可以商标名3A型经修饰甲基铝氧烷商购自阿克苏化学品公司(Akzo Chemicals, Inc.))。合适的MAO来源可以是具有例如约1wt.%到约50wt.%MAO的溶液。可商购的MAO溶液可以包括可购自路易斯安那州巴吞鲁日(Baton Rouge, La)的雅保公司(Albemarle Corporation)的10wt.%和30wt.%MAO溶液。

[0210] 如上所述,可以与铝氧烷结合使用一种或多种有机铝化合物,如一种或多种烷基铝化合物。举例来说,可以使用的烷基铝物质是二乙基铝乙醇盐、二乙基铝氯化物和/或二异丁基铝氢化物。三烷基铝化合物的实例包括(但不限于)三甲基铝、三乙基铝(“TEAL”)、三异丁基铝(“TiBA1”)、三-正己基铝、三-正辛基铝、三丙基铝、三丁基铝等等。

[0211] 催化剂组分溶液

[0212] 催化剂组分溶液可以仅包括催化剂化合物,或可以除催化剂化合物以外还包括活化剂。微调工艺中所用的催化剂溶液可以通过将催化剂化合物和任选的活化剂溶解于液体溶剂中来制备。液体溶剂可以是烷烃,如C₅到C₃₀烷烃,或C₅到C₁₀烷烃。也可以使用如环己烷的环状烷烃和如甲苯的芳香族化合物。此外,可以使用矿物油作为溶剂。所采用的溶液应在聚合条件下是液体,并且相对惰性。在一个实施例中,催化剂化合物溶液中所用的液体与催化剂组分浆液中所用的稀释剂不同。在另一个实施例中,催化剂化合物溶液中所用的液体与催化剂组分溶液中所用的稀释剂相同。

[0213] 如果催化剂溶液包括活化剂和催化剂化合物两者,那么活化剂中的金属与溶液中的前催化剂化合物中的金属(如铝)或类金属(如硼)的比率可以是1000:1到0.5:1、300:1到1:1或150:1到1:1。在某些情况下,有利的可以是具有过量催化剂化合物以使得所述比率<1:1,例如1:1到0.5:1或1:1到0.1:1或1:1到0.01。在各种实施例中,按溶剂和活化剂或催化剂化合物的重量计,活化剂和催化剂化合物以最多约90wt.%、最多约50wt.%、最多约20wt.%、优选地最多约10wt.%、最多约5wt.%、小于1wt.%或介于100ppm与1wt.%之间存在于溶液中。

[0214] 催化剂组分溶液可以包含本文催化剂部分中所描述的可溶催化剂化合物中的任一种。由于催化剂溶解于溶液中,需要较高可溶性。因此,催化剂组分溶液中的催化剂化合物常常可以包括茂金属,其与其它催化剂相比可以具有较高可溶性。

[0215] 在下文所描述的聚合工艺中,上文所描述的任何含催化剂组分的溶液均可以与上文所描述的任何含催化剂组分的浆液组合。另外,可以使用超过一种催化剂组分溶液。

[0216] 连续性添加剂/静电控制剂

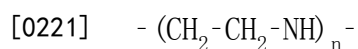
[0217] 在气相聚乙烯生产工艺中,如本文所公开,可能需要另外使用一种或多种静电控制剂来辅助调控反应器中的静电水平。如本文所用,静电控制剂是在引入到流体化床反应器中时可以影响或推进流体化床中的静电荷(变负、变正或为零)的化学组合物。所用的特

定静电控制剂可以取决于静电荷的性质,并且静电控制剂的选择可以取决于所产生的聚合物和所用单一位点催化剂化合物而变化。

[0218] 可以采用如硬脂酸铝的控制剂。所用静电控制剂可以针对其在不利地影响生产率的情况下接受流体化床中静电荷的能力而加以选择。其它合适的静电控制剂还可以包括二硬脂酸铝、乙氧基化的胺和抗静电组合物,如由Innospec Inc.以商标名OCTASTAT提供的那些组合物。举例来说,OCTASTAT 2000是聚砜共聚物、聚合多元胺和油可溶性磺酸的混合物。

[0219] 前述控制剂中的任一种以及羧酸盐金属盐(包括作为抗静电剂所列出的那些化学物质和组合物)可以作为控制剂单独或组合采用。举例来说,羧酸盐金属盐可以与含胺的控制剂(例如,具有属于KEMAMINE[®](可购自Crompton Corporation)或ATMER[®](可购自ICI Americas Inc.)产品家族的任何家族成员的甲酸金属盐)组合。

[0220] 其它适用的连续性添加剂包括亚乙基亚胺,适用于本文所公开的实施例中的添加剂可以包括具有以下通式的聚亚乙基亚胺:



[0222] 其中n可以是约10到约10,000。聚亚乙基亚胺可以是线性、支化或超支化(例如,形成树枝状(dendritic)或树木状(arborescent)聚合物结构)。其可以是亚乙基亚胺的均聚物或共聚物或其混合物(下文被称为聚亚乙基亚胺)。尽管可以使用由化学式--[CH₂-CH₂-NH]--表示的线性聚合物作为聚乙二亚胺,但也可以使用具有一级、二级和三级分支的材料。商业聚乙二亚胺可以是具有亚乙基亚胺聚合物分支的化合物。合适的聚亚乙基亚胺可以商标名Lupasol商购自巴斯夫公司(BASF Corporation)。这些化合物可以制备为具有大范围的分子量和产物活性。适用于本发明中的由巴斯夫出售的商业聚亚乙基亚胺的实例包括(但不限于)Lupasol FG和Lupasol WF。另一种适用的连续性添加剂可以包括二硬脂酸铝和乙氧基化胺型化合物的混合物,例如可购自亨茨曼公司(Huntsman)(以前汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals))的IRGASTAT AS-990。可以在矿物油(例如Hydrobrite 380)中将二硬脂酸铝和乙氧基化胺型化合物的混合物制成浆液。举例来说,可以在矿物油中将二硬脂酸铝和乙氧基化胺型化合物的混合物制成浆液以得到介于约5wt.%到约50wt.%,或约10wt.%到约40wt.%,或约15wt.%到约30wt.%范围内的总浆液浓度。

[0223] 可以按以进入反应器中的所有进料(不包括再循环)的重量计介于0.05到200ppm范围内的量向反应器中添加连续性添加剂或静电控制剂。在一些实施例中,可以按介于2到100ppm范围内的量或按介于4到50ppm范围内的量添加连续性添加剂。

[0224] 气相聚合反应器

[0225] 图1是气相反应器系统100的示意图,其展示添加至少两种催化剂,其中至少一种是作为微调催化剂添加。可以将催化剂组分浆液,优选地包括至少一种载体和至少一种活化剂、至少一种被负载活化剂和任选的催化剂化合物的矿物油浆液,放入容器或催化剂罐(催化罐)102中。在一个实施例中,催化罐102是被设计成用于保持固体浓度均匀的搅拌储料槽。将通过混合溶剂与至少一种催化剂化合物和/或活化剂而制备的催化剂组分溶液放入另一个容器(其可以称为微调罐104)中。接着可以使催化剂组分浆液与催化剂组分溶液在管线内组合以形成最终催化剂组合物。可以将成核剂106(如二氧化硅、氧化铝、烟雾状二氧化硅或任何其它粒状物质)在管线内或在容器102或104中添加到浆液和/或溶液中。类似地,可以在管线内添加其它活化剂或催化剂化合物。举例来说,可从第二催化罐引入包括

不同催化剂的第二催化剂浆液。可以在添加或不添加来自微调罐的溶液催化剂的情况下使用两种催化剂浆液作为催化剂系统。

[0226] 催化剂组分浆液和溶液可以在管线内混合。举例来说,溶液和浆液可以通过使用静态混合器108或搅拌容器(未图示)混合。催化剂组分浆液与催化剂组分溶液的混合应足够长,以允许催化剂组分溶液中的催化剂化合物分散到催化剂组分浆液中,使得原先在溶液中的催化剂组分迁移到原先存在于浆液中的被负载活化剂。组合在被负载活化剂上形成催化剂化合物的均匀分散,从而形成催化剂组合物。浆液与溶液接触的时间长度通常是最多约120分钟,如约0.01到约60分钟、约5到约40分钟或约10到约30分钟。

[0227] 当在聚合反应器之前立即在烃溶剂中组合催化剂、活化剂和任选的载体或其它共催化剂时,需要组合可以在小于1小时内、小于30分钟内或小于15分钟内产生新的聚合催化剂。更短的时间是更有效的,因为新的催化剂在引入反应器之前已准备好,提供更快流动速率的可能性。

[0228] 在另一个实施例中,在管线内向浆液和溶液的混合物中添加烷基铝、乙氧基化烷基铝、铝氧烷、抗静电剂或硼酸盐活化剂(如 C_1 到 C_{15} 烷基铝(例如三异丁基铝、三甲基铝等等)、 C_1 到 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、改性铝氧烷等等)。烷基类、抗静电剂、硼酸盐活化剂和/或铝氧烷可以从烷基容器110直接添加到溶液和浆液的组合中,或可以通过其它烷烃(如异戊烷、己烷、庚烷和或辛烷)载剂流例如从烃容器112添加。其它烷基类、抗静电剂、硼酸盐活化剂和/或铝氧烷可以最多约500ppm、约1到约300ppm、10到约300ppm或约10到约100ppm存在。可以使用的载剂流尤其包括异戊烷和或己烷。取决于反应器大小,通常可以约0.5到约60lb/hr (27kg/hr)或更大的速率将载剂添加到浆液和溶液的混合物中。类似地,可以将载气114(如氮气、氩气、乙烷、丙烷等等)在管线内添加到浆液和溶液的混合物中。通常,载气可以约1到约100lb/hr (0.4到45kg/hr),或约1到约50lb/hr (5到23kg/hr),或约1到约25lb/hr (0.4到11kg/hr)的速率添加。

[0229] 在另一个实施例中,将液体载剂流引入向下移动的溶液和浆液的组合中。在与气态载剂流接触之前,溶液、浆液和液体载剂流的混合物可以穿过混合器或用于混合的管道的长度。

[0230] 类似地,可以将共聚单体116(如己烯、另一种 α -烯烃或二烯烃)在管线内添加到浆液和溶液的混合物中。接着,使浆液/溶液混合物穿过注入管道118达到反应器120。为了帮助在反应器120中恰当形成粒子,可以将成核剂122(如烟雾状二氧化硅)直接添加到反应器120中。在一些实施例中,注入管道可以使浆液/溶液混合物雾化。任何数目的合适的导管尺寸和配置可以用于雾化和/或注入浆液/溶液混合物。在一个实施例中,将气流124(如循环气体)或再循环气体126、单体、氮气或其它材料引入围绕注入管道118的载体管道128。

[0231] 当在气相反应器中使用茂金属催化剂或其它类似催化剂时,可以将氧气或氟苯直接添加到反应器120中或添加到气流124中以控制聚合速率。因此,当茂金属催化剂(其对氧气或氟苯敏感)在气相反应器中与另一种催化剂(对氧气不敏感)组合使用时,可以使用氧气相对于另一种催化剂的聚合速率来改变茂金属聚合速率。这类催化剂组合的实例是双(正丙基环戊二烯基)二氯化锆和 $[(2,4,6-Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHZrBn_2$,其中Me是甲基,或双(茚基)二氯化锆和 $[(2,4,6-Me_3C_6H_2)NCH_2CH_2]_2NHfBn_2$,其中Me是甲基。举例来说,如果氮气进料中的氧气浓度从0.1ppm变成0.5ppm,将由双茚基 $ZrCl_2$ 产生显著更少的聚合物并且

由 $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHHfBn}_2$ 产生的聚合物的相对量增加。可以向气相聚合反应器中添加水或二氧化碳,用于例如相似目的。在一个实施例中,浆液和溶液的接触温度在 0°C 到约 80°C 、约 0°C 到约 60°C 、约 10°C 到约 50°C 和约 20°C 到约 40°C 范围内。

[0232] 以上实例并非限制性,因为可以包括其它溶液和浆液。举例来说,浆液可以与两种或更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。类似地,溶液可以与两种或更多种浆液组合,所述浆液各自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。类似地,两种或更多种浆液与两种或更多种溶液组合,优选地在管线内组合,其中浆液各自包含相同或不同载体并且可以包含相同或不同催化剂化合物和或活化剂,并且溶液包含相同或不同催化剂化合物和或活化剂。举例来说,浆液可以含有被负载的活化剂和两种不同催化剂化合物,并且各自含有浆液中催化剂中的一种的两种溶液各自独立地在管线内与浆液组合。

[0233] 使用催化剂组合物控制产物特性

[0234] 产物聚合物的特性可以通过调节上文所描述的溶液、浆液和任何任选的添加材料(成核剂、催化剂化合物、活化剂等)的混合的时序、温度、浓度和顺序来控制。由每一种催化剂产生的聚合物的MWD、组成分布、熔融指数、相对量以及所产生聚合物的其它特性可以通过操控工艺参数来改变。可以调节任何数目的工艺参数,包括操控聚合系统中的氢气浓度、改变聚合系统中第一催化剂的量、改变聚合系统中第二催化剂的量。其它可以调节的工艺参数包括改变聚合工艺中催化剂的相对比率(和任选地调节其个别进料速率以维持稳定或恒定的树脂生产速率)。反应器120中反应物的浓度可以通过改变由工艺回收或净化的液体或气体的量、改变返回到聚合工艺的回收液体和/或回收气体的量和/或组成来调节,其中回收液体或回收气体可以从由聚合工艺排放的聚合物回收。其它可以调节的浓度参数包括改变聚合温度、改变聚合工艺中的乙烯分压、改变聚合工艺中乙烯与共聚单体比率、改变活化程序中活化剂与过渡金属比率。可以调节时间依赖性参数,如改变浆液或溶液的相关进料速率、改变管线内浆液和溶液的混合时间、温度和或混合程度、向聚合工艺中添加不同类型的活化剂化合物以及向聚合工艺中添加氧气或氟苯或其它催化剂毒物。这些调节的任何组合可以用于控制最终聚合物产物的特性。

[0235] 在一个实施例中,每隔一定间隔测量聚合物产物的组成分布,并且视需要改变以上工艺参数中的一个,如温度、催化剂化合物进料速率、两种或更多种催化剂与彼此的比率、共聚单体与单体比率、单体分压和或氢气浓度以使组成达到所需水平。组成分布可以通过温度上升洗脱分离(TREF)或类似技术来进行,TREF测量组成随洗脱温度的变化。

[0236] 在一个实施例中,在管线内测量聚合物产物特性,并且作为回应,改变所组合的催化剂的比率。在一个实施例中,在混合浆液和溶液以形成最终催化剂组合物之后,催化剂组分浆液中催化剂化合物与催化剂组分溶液中催化剂化合物的摩尔比是500:1到1:500,或100:1到1:100,或50:1到1:50,或10:1到1:10,或5:1到1:5。在另一个实施例中,在混合浆液和溶液以形成最终催化剂组合物之后,浆液中第15族催化剂化合物与溶液中配体茂金属催化剂化合物的摩尔比是500:1、100:1、50:1、10:1、5:1、1:5、1:10、1:100或1:500。所测量的产物特性可以包括聚合物产物的流动指数、熔融指数、密度、MWD、共聚单体含量、组成分布以及其组合。在另一个实施例中,当改变催化剂化合物的比率时,改变催化剂组合物引入反应器的速率或其它工艺参数以维持所需生产速率。

[0237] 虽然不希望受任何理论束缚或限制,但相信本文所描述的工艺将溶液催化剂化合物固定在载体中和载体上,所述载体优选地是被负载的活化剂。本文所描述的管线内固定技术优选地产生一种负载型催化剂系统,其在引入到反应器时提供合适的聚合物特性以及适当的粒子形态、容积密度或较高催化剂活性,并且不需要用于将催化剂化合物溶液引入到反应器中的其它设备,尤其气相或浆液相反应器。

[0238] 聚合工艺

[0239] 催化剂系统可以用于聚合一种或多种烯烃,以由其提供一种或多种聚合物产物。可以使用任何合适的聚合工艺,包括(但不限于)高压、溶液、浆液和/或气相聚合工艺。在使用除气相聚合以外的其它技术的实施例中,可以使用与关于图1所论述的那些类似的对催化剂添加系统的修改。举例来说,可以使用微调系统将催化剂进料到用于聚乙烯共聚物制备的回路浆液反应器。

[0240] 术语“聚乙烯”和“聚乙烯共聚物”是指具有至少50wt.%乙烯衍生单元的聚合物。在各种实施例中,聚乙烯可以具有至少70wt.%乙烯衍生单元、至少80 wt.%乙烯衍生单元、至少90wt.%乙烯衍生单元、至少95wt.%乙烯衍生单元或100wt.%乙烯衍生单元。因此,聚乙烯可以是均聚物或具有一种或多种其它单体单元的共聚物,包括三元共聚物。如本文所描述,聚乙烯可以包括例如至少一种或多种其它烯烃或共聚单体。合适的共聚单体可以含有3到16个碳原子、3到12个碳原子、4到10个碳原子以及4到8个碳原子。共聚单体的实例包括(但不限于)丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基戊-1-烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯等等。另外,可以向聚合中添加少量二烯单体(如1,7-辛二烯)来调节聚合物特性。

[0241] 再次参考图1,流体化床反应器120可以包括反应区130和减速区132。反应区130可以包括床134,所述床包括生长中的聚合物粒子、形成的聚合物粒子以及少量催化剂粒子,所述粒子通过使气态单体和用于去除聚合热的稀释剂连续流动通过反应区而流体化。任选地,一些再循环气体124可以经冷却和压缩以形成液体,所述液体在重新进入反应区中时增加循环气流的排热能力。合适的气体流动速率可以容易地通过实验来确定。将气态单体补充到循环气流中的速率可以等于从反应器中抽取粒状聚合物产物和与其相关的单体的速率,并且可以调节穿过反应器的气体组成以在反应区内维持基本上稳定状态的气态组成。离开反应区130的气体可以穿过减速区132,其中夹带粒子通过例如减慢并落回到反应区130中来去除。如果需要,可以在分离系统136(如旋流器和/或细粒过滤器)中去除更细的夹带粒子和灰尘。气体124可以穿过热交换器138,其中可以去除聚合热的至少一部分。然后,气体可以在压缩机140中压缩,并且返回到反应区130中。

[0242] 流化床工艺的反应器温度可以大于约30°C、约40°C、约50°C、约90°C、约100°C、约110°C、约120°C、约150°C或更高。一般来说,反应器温度在考虑反应器内的聚合物产物的烧结温度的情况下的最高可行温度下操作。优选的反应器温度在70°C与95°C之间。更优选的反应器温度在75°C与90°C之间。因此,在一个实施例中,温度上限是反应器中所产生的聚乙烯共聚物的熔融温度。然而,较高温度可能产生较窄MWD,这可以通过添加MCN或如本文所描述的其它共催化剂来改进。

[0243] 烯烃聚合中可以使用氢气控制聚烯烃的最终特性。在使用某些催化剂系统的情况下,增加氢气浓度(分压)可以增加所产生聚乙烯共聚物的流动指数(FI)。因此,流动指数

会受到氢气浓度影响。聚合中的氢气量可以表示为相对于总可聚合单体(例如乙烯或乙烯与己烯或丙烯掺合物)的摩尔比。

[0244] 聚合工艺中所用的氢气量可以是为实现最终聚烯烃聚合物的所需流动指数所必需的量。举例来说,氢气与总单体的摩尔比(H_2 :单体)可以大于约0.0001,大于约0.0005,或大于约0.001。此外,氢气与总单体的摩尔比(H_2 :单体)可以小于约10,小于约5,小于约3,以及小于约0.10。所需的氢气与单体的摩尔比范围可以包括本文所描述的任何摩尔比上限与任何摩尔比下限的任何组合。换言之,在任何时间时,反应器中的氢气量可以在最多约5,000ppm范围内,在另一个实施例中最多约4,000ppm,最多约3,000ppm,或在另一个实施例中介于约50ppm与5,000ppm之间,或介于约50ppm与2,000ppm之间。反应器中的氢气量可以在较低约1ppm、约50ppm或约100ppm到较高约400 ppm、约800ppm、约1,000ppm、约1,500ppm或约2,000ppm范围内。此外,氢气与总单体的比率(H_2 :单体)可以是约0.00001:1到约2:1,约0.005:1到约1.5:1,或约0.0001:1到约1:1。气相工艺(单级或两级或更多级)中的一个或多个反应器压力可以在690kPa(100psig)到3,448kPa(500psig)范围内,在1,379kPa(200psig)到2,759kPa(400psig)范围内,或在1,724kPa(250 psig)到2,414kPa(350psig)范围内。

[0245] 气相反应器可能能够产生每小时约10kg聚合物(251bs/hr)到约90,900 kg/hr(200,0001bs/hr)或更大,和大于约455kg/hr(1,0001bs/hr),大于约4,540 kg/hr(10,0001bs/hr),大于约11,300kg/hr(25,0001bs/hr),大于约15,900kg/hr(35,0001bs/hr),和大于约22,700kg/hr(50,0001bs/hr),以及约29,000kg/hr(65,0001bs/hr)到约45,500kg/hr(100,0001bs/hr)。

[0246] 如所提到,在实施例中也可以使用浆液聚合工艺。浆液聚合工艺一般使用介于约101kPa(1大气压)到约5,070kPa(50大气压)或更大范围内的压力和介于约0°C到约120°C,并且更确切地说约30°C到约100°C范围内的温度。在浆液聚合中,可以在液体聚合稀释剂介质中形成固体粒状聚合物的悬浮液,向所述介质中可以添加乙烯、共聚单体和氢气以及催化剂。间歇或连续从反应器中移出包括稀释剂的悬浮液,其中挥发性组分与聚合物分离并且任选地在蒸馏之后再循环到反应器中。在聚合介质中所采用的液体稀释剂可以是具有3到7个碳原子的烷烃,如分支链烷烃。所采用的介质应在聚合条件下是液体,并且相对惰性。当使用丙烷介质时,所述工艺应在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。在一个实施例中,可以采用己烷、异戊烷或异丁烷介质。浆液可以在连续环管系统中循环。

[0247] 产物聚乙烯的熔融指数比率(MIR或 I_{21}/I_2)可以在约5到约300,或约10到小于约150,或在多个实施例中约15到约50的范围内。流动指数(FI、HLMI或 I_{21})可以根据ASTM D1238(190°C,21.6kg)测量。熔融指数(MI, I_2)可以根据ASTM D1238(在190°C下,2.16kg重量)测量。

[0248] 密度可以根据ASTM D-792测定。除非另外指出,否则密度表示为克/立方厘米(g/cm^3)。聚乙烯的密度可以在较低约0.89 g/cm^3 、约0.90 g/cm^3 或约0.91 g/cm^3 到较高约0.95 g/cm^3 、约0.96 g/cm^3 或约0.97 g/cm^3 范围内。根据ASTM D1895方法B测得的聚乙烯的容积密度可以是约0.25 g/cm^3 到约0.5 g/cm^3 。举例来说,聚乙烯的容积密度可以在较低约0.30 g/cm^3 、约0.32 g/cm^3 或约0.33 g/cm^3 到较高约0.40 g/cm^3 、约0.44 g/cm^3 或约0.48 g/cm^3 范围内。

[0249] 聚乙烯可以适合于如膜、纤维、非编织物和/或编织物、挤制品和/或模制品的制

品。膜的实例包括通过共挤出或通过层合形成的吹塑或流延膜,其适用作食品接触和非食品接触应用中的收缩膜、保鲜膜(cling film)、拉伸膜、密封膜、定向膜、点心包装、重载袋(heavy duty bag)、杂货袋、烘焙和冷冻食品包装、医用包装、工业衬垫、膜等、农业膜和薄片。纤维的实例包括以编织或非编织形式使用的熔融纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作,其用于制造过滤器、尿布、卫生产品、医用服装、土工布(geotextile)等。挤制品的实例包括管材、医用管材、电线和电缆涂层、导管、土工膜(geomembrane)以及水池衬垫。模制品的实例包括单层和多层构造,其呈瓶子、储槽、大型中空制品、刚性食品容器以及玩具等等。

[0250] 实例

[0251] 为了提供对前述论述的更好理解,提供以下非限制性实例。除非另外指明,否则所有树脂、比例和百分比以重量计。

[0252] 如本文所描述,向反应物中添加共聚单体(如 $C_4-C_8\alpha$ -烯烃)以及乙烯单体以在聚乙烯共聚物中产生短链分支(SCB)。在不期望受理论限制的情况下,SCB可以使长PE链从微晶上断裂并且部分地并入其它微晶中。因此,在较长链上具有SCB的聚合物可以展现较高韧性。

[0253] 相比之下,长链分支(LCB)是两个聚合物链可能与单个聚合物链断开的点。LCB可以增强韧性,但使聚合物更易受取向影响,从而使沿挤出方向的撕裂强度较低。

[0254] 可以向聚合物反应物中添加氢气以控制分子量。氢气充当链终止剂,主要置换反应物中的单体或共聚单体分子。这使目前的聚合物链形成停止,并且允许新聚合物链开始。

[0255] 催化剂系统共聚单体并入对比MWD控制,来自六英寸气相反应器的结果在6英寸直径气相反应器中的聚合实验

[0256] 如本文所描述制备表1中所示的催化剂A-J。在流体化床反应器中筛选所制备的所有催化剂,所述反应器配备有用于温度控制的装置、催化剂进料或注入设备、用于监测和控制单体和共聚单体气体进料的气体色谱(GC)分析器以及用于聚合物取样和收集的设备。反应器由在反应器顶部增加到10英寸(25.4cm)的6英寸(15.24cm)直径床区段组成。气体穿过穿孔分布器板进入以允许床内含物流体化,并且在反应器顶部排出聚合物样品。本文实例聚合中的共聚单体是1-己烯。聚合参数概述于下表1中并且绘制于图2和图3中。

[0257] 通过使补充进料和再循环气体以表观气速1-2ft/sec(0.3到0.6m/sec)连续地流动通过反应区将生长中的聚合物粒子的反应床维持在流体化状态中。在175°F(79°C)的温度和300psig(2274kPa表压)的总压力(包括35mol%乙烯)下操作反应器。

[0258] 表1:在6英寸直径气相反应器中的聚合实验

		C6 / C2 进料比 率 (g/g)	[H2] / C2 (ppm / mol%)	C6 / C2 (mol / mol)	密度 (g/mL)	MI = I2 (g / 10 min)	MIR (I21 / I2)
[0259]	茂金属						

[0260]	A	(CpMe ₅)(1-MeInd)ZrCl ₂	0.096	0.4	0.038	0.928	1.84	18.5
	B	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	0.115	0.7	0.036	0.923	2.58	17.2
	C	(Me ₄ Cp) ₁ -MeIndZrCl ₂	0.104	0.7	0.036	0.922	1.05	20.5
	D	(1-MeInd) ₂ ZrCl ₂	0.132	1.2	0.044	0.92	1.62	18.3
	E	(Me ₄ Cp)(1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	0.151	1.7	0.07	0.921	1.19	20.1
	F	(1-Bu, 3-MeCp)ZrCl ₂	0.086	3.3	0.019	0.917	1.1	17.4
	G	(Me ₄ PrCp)MeCpZrCl ₂	0.094	3.4	0.031	0.918	1.1	18.5
	H	(Me ₄ Cp)PrCpZrCl ₂	0.083	3.0	0.022	0.919	0.95	18.6
	I	(PrCp) ₂ HfF ₂	0.078	4.8	0.009	0.917	0.79	21.8
	J	(CH ₂) ₃ Si(CpMe ₄)CpZrCl ₂	0.083	23.4	0.011	0.92	0.66	90.3

[0261] 图2是一系列聚合物的曲线图,制备所述聚合物以测试一系列茂金属催化剂制备熔融指数(MI)为约1并且密度(D)为约0.92的树脂的相对能力。聚合在本文所描述的六英寸连续气相反应器(LGPR)中进行。左轴202表示用于实现目标特性的氢气与乙烯单体气相比率(H_2/C_2),以每mol% C_2 的 H_2 百万分率(mol)为单元(ppm/mol%)。右轴204表示用于实现目标特性的共聚单体与乙烯比率(C_6/C_2),以每摩尔的摩尔数为单位。

[0262] 比较用于实现特性目标的 C_6/C_2 水平指示催化剂并入共聚单体的相对能力。举例来说比较(1-EtInd)₂ZrCl₂(B)的 C_6/C_2 水平206与(PrCp)₂HfF₂(I)的 C_6/C_2 水平208给出约36/9或约4的比率。这指示,对于既定 C_6/C_2 气体比率,用(PrCp)₂HfF₂制备的聚合物的短链分支(SCB)是使用(1-EtInd)₂ZrCl₂制备的聚合物的大致四倍。这个数据适用于控制使用催化剂混合物(例如作为单个载体上的共负载型催化剂)以原位掺合物形式制造的聚合物的组成分布。所述数据也适用于确定应组合何种催化剂以具有含有富含共聚单体(低密度)和缺少共聚单体(高密度)的组分的组成分布。

[0263] H_2/C_2 (ppm/mol)的稳态气体比率的影响202由条形展示。这些条形的水平大致指示催化剂的相对分子量能力。举例来说,(CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂(J)需要 H_2/C_2 比率210为约23.4ppm/mol以实现目标熔融指数为约1,而(CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂(A)需要 H_2/C_2 比率212为约0.4ppm/mol以实现相同目标熔融指数。这些结果指示,在相同 H_2/C_2 比率下,(CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂(J)得到的聚合物的Mw比(CpMe₅)(1-MeInd)ZrCl₂(A)得到的高。在这个实例中,由于没有随 H_2/C_2 变化测量Mw的变化,故数据是大致的。

[0264] 图3是图2的聚合物系列的曲线图,其展示由不同茂金属(MCN)催化剂制造的聚合物系列的熔融指数比率(MIR)。如本文所用,术语熔融指数比率(MIR)、熔体流动比率(MFR)和“ I_{21}/I_2 ”可互换地指流动指数(“FI”或“ I_{21} ”)与熔融指数(“MI”或“ I_2 ”)的比率。MI(I_2)可以根据ASTM D1238(在190 °C下,2.16kg重量)测量。FI(I_{21})可以根据ASTM D1238(在190 °C下,21.6 kg重量)测量。类似编号的项目如根据图2所描述。在这个曲线图中,左轴302表示MIR。MIR(其也可以被称为熔体流动比率或MFR)是 I_{21} 与 I_2 熔融指数的比率,并且可以指示长链分支的存在。对于没有LCB的线性树脂,比率是约25或更少。较高MIR值可以指示LCB的存在,如上文所提到,所述LCB的存在可能对膜特性有害。最高MIR比率304为(CH₂)₃Si(CpMe₄)CpZrCl₂(J),指示由这种催化剂产生的聚合物具有最多LCB。相比之下,将树脂与两

种不同催化剂掺合在一起形成将具有更高MIR的最终产物。

[0265] 使用图2和图3中所示的结果,选择五种催化剂以确定重量平均分子量 (Mw) 对H₂/C₂比率的依赖性。这些催化剂包括三种产生较低Mw聚乙烯的催化剂 (CpMe₅) (1-MeInd) ZrCl₂ (A) 306、(1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) 308和 (Me₄Cp) (1,3-Me₂Ind) Zr Cl₂ (E) 310。催化剂还包括产生中等Mw聚乙烯的催化剂 (PrCp)₂HfF₂ (I) 312。表2含有关于Mw对H₂/C₂水平依赖性的数据。

[0266] 表2. 所选MCN的Mw对比H₂/C₂水平

轮次编号	催化剂	H ₂ /C ₂ (ppm/mol)	Mw	Mw/Mn	1/Mw
1	(CpMe ₅)1-MeIndZrCl ₂	0.2	186,862	3.27	5.3515E-06
2	(CpMe ₅)1-MeIndZrCl ₂	4.3	60,228	4.65	1.6604E-05
3	(CpMe ₅)1-MeIndZrCl ₂	6.3	48,140	5.58	2.0773E-05
[0267] 4	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	0.5	125,656	3.18	7.9582E-06
5	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	4.2	47,275	4.34	2.1153E-05
6	(Me ₄ Cp) (1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	0.3	167,546	4.31	5.9685E-06
7	(Me ₄ Cp) (1,3-Me ₂ Ind)ZrCl ₂	4.3	72,602	3.85	1.3774E-05
8	(PrCp) ₂ HfF ₂	2.0	193,086	2.82	5.1790E-06
9	(PrCp) ₂ HfF ₂	4.8	132,536	2.81	7.5451E-06
[0268] 10	(PrCp) ₂ HfF ₂	10.2	63,030	2.98	1.5865E-05

[0269] 这些结果用于产生一系列曲线图,其可以用于确定Mw对H₂/C₂比率的敏感性。表3指示倒数曲线图的斜率和截距。较低Mw催化剂具有较大斜率,指示H₂/C₂比率对Mw的影响较大。第二催化剂 (1-EtInd)₂ZrMe₂具有最大的Mw 对H₂/C₂比率依赖性。倾斜可以用于选择对氢气具有广泛不同响应的催化剂。

[0270] 图2和图3以及表2和表3中呈现的数据指示, (1-EtInd)₂ZrCl₂ (B) 和 (PrCp)₂HfF₂ (I) 的组合将得到具有宽MWD和SCBD而无LCB的聚合物。如在图3中的曲线图中所示,用这两种催化剂制造的树脂具有接近20的MIR,并且因此基本上不含LCB。表2和表2中的信息指示,在约4.2ppm/mol H₂/C₂下, (1-EtInd)₂ZrCl₂的Mw是 (PrCp)₂HfF₂的Mw的大致三分之一。图2中所示的曲线图中的信息指示,在类似条件下。(1-EtInd)₂ZrCl₂的SCB是 (PrCp)₂HfF₂的SCB的大致四分之一。

[0271] 表3. 所选MCN的H₂/C₂对比1/Mw曲线图的斜率和截距

轮次编号	催化剂	斜率	截距
1	(CpMe ₅) 1-MeIndZrCl ₂	2.576E-06	4.932E-06
2	(1-EtInd) ₂ ZrCl ₂	3.533E-06	6.245E-06
3	(Me ₄ Cp) (1,3-Me ₂ Ind) ZrCl ₂	1.945E-06	5.436E-06
4	(PrCp) ₂ HfF ₂	1.342E-06	1.929E-06

[0273] 来自表3的公式可以用于预测在四种不同的H₂水平下,与催化剂 (PrCp)₂HfF₂组合制造Mw为100Kg/mol的整体树脂所需要的 (1-EtInd)₂ZrCl₂的量。这些值可以用于设定起始控制点,举例来说,如果使用 (PrCp)₂HfF₂作为负载型催化剂组分并且待添加作为微调催化剂的 (1-EtInd)₂ZrCl₂是溶液催化剂组分,那么可以使用这些值。在这个实施例中,所添加的 (1-EtInd)₂ZrCl₂催化剂的量可以受到控制以实现Mw和其它性能目标。各种组合的结果展示

于表4中。

[0274] 表4: 制造Mw为100Kg/mol的整体聚合物所必需的随 H_2/C_2 而变化的 (1-EtInd) $_2ZrCl_2$ (lmw) 和 (PrCp) $_2HfF_2$ (hmw) 的Mw以及低Mw聚合物的分率 (F lmw)

[0275]

H_2/C_2	lmw	hmw/lmw	hmw	F lmw
4	49072	2.8	137020	0.42
4.5	45157	2.8	125480	0.32
5	41821	2.8	115733	0.21
5.5	38944	2.8	107391	0.11

[0276] 使用微调进料的试点工厂轮次

[0277] 在试点工厂中测试催化剂微调进料控制分子量和分子量分布的用途, 其结果详述于表5中。在表5中, 催化剂类型对应于实施方式中所示的编号的催化剂结构。催化剂轮次中的五个 (A-E) 是在不使用微调催化剂的情况下进行的对照轮次。

[0278] 表5: 来自使用微调添加的13.25英寸试点工厂反应器的结果

[0279]

轮次编号	催化剂形式-干燥/浆液	催化剂载体	Al/Hf 催化剂摩尔比	微调催化剂类型	H ₂ /C ₂ 浓度比率 (ppm/m%)	C ₆ /C ₂ 浓度比率 (m/m)	熔融指数 (dg/min)	高负荷熔融指数 (dg/min)	MIR (HLMI/MI)	密度 (g/cc)	催化剂生产率
A	III	干燥	98.6	无	6.03	0.016352	1.21	41.8	34	0.9180	13,239
B	III	干燥	98.6	无	5.81	0.014848	1.45	32.8	23	0.9168	13,071
C	III	喷雾干燥	234	无	4.65	0.01527	0.73	18.2	25.0	0.9201	7,801
1	III	喷雾干燥	234	无	3.87	0.01539	0.49	11.7	23.9	0.9194	7,373
2	III	喷雾干燥	234	IV-A, IV-B	3.79	0.01835	1.68	83.2	49.4	0.9340	9,956
3	III	喷雾干燥	234	IV-A, IV-B	3.78	0.01729	1.01	37.0	36.6	0.9281	8,300
4	III	浆液	234	IV-C	3.81	0.01742	1.23	35.9	29.1	0.9274	8,233

[0280]

		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									
5	III	浆	喷	234	IV-C	3.80	0.01823	1.72	57.0	33.1	0.9315	8,767
		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									
6	III	浆	喷	234	IV-D	3.83	0.01614	0.914	21.3	23.3	0.9221	8,267
		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									
7	III	浆	喷	234	IV-D	3.79	0.01709	1.090	27.8	25.5	0.9238	7,680
		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									
8	III	浆	喷	234	V-A	3.80	0.01595	0.602	14.6	24.3	0.9201	8,178
		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									
9	III	浆	喷	234	V-A	3.79	0.01724	0.702	19.0	27.1	0.9234	7,233
		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									
D	III	浆	喷	234	无	24.98	0.00364	640	6866	10.7	0.9546	6,222
		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									
E	III	浆	喷	234	无	20.04	0.00388	399	6443	16.1	0.9543	7,726
		液	雾									
		干	干									
		燥	燥									

[0281]	10	III	浆液 喷雾干燥	234	V-B	20.01	0.00409	86.3	2924	33.9	0.9501	3,988
	11	III	浆液 喷雾干燥	234	V-B	20.12	0.01386	28.2	1325	47.0	0.9406	3,903
	12	III	浆液 喷雾干燥	234	IV-A, IV-B	3.60	0.01692	0.401	13.4	33.5	0.9232	11,076
	13	III	浆液 喷雾干燥	234	IV-A, IV-B	3.81	0.01953	0.287	10.8	37.8	0.9206	11,200

[0282] 使用共负载型催化剂与 $(\text{CpPr})_2\text{HfF}_2$ 组合控制分子量分布和组成分布。

[0283] 使用包括 $(\text{CpPr})_2\text{HfMe}_2$ (HfP, 结构III) 的主催化剂操作测试。HfP能够使乙烯和乙烯与共聚单体的混合物在活化剂和载体、共催化剂或这两者的存在下聚合。活化剂和载体可以相同或不同。可以同时使用多种活化剂、载体和或共催化剂。可以添加共催化剂以修饰所述成分中的任一种。描述词催化剂、HfP、活化剂、载体和或共催化剂是指实际化合物以及这些化合物于烃溶剂中的溶液。

[0284] 为了用作共催化剂,尤其用于微调系统中,催化剂应可溶于烷烃溶剂(如己烷)、链烷烃溶剂和矿物油中。可溶性可以大于0.0001wt.%,大于0.01wt.%,大于1wt.%或大于2%。由于催化剂可能更可溶于芳香族溶剂中,故甲苯也可以用作溶剂

[0285] 如本文所描述,使HfP、活化剂(MAO)和载体(二氧化硅)的组合与烃溶剂中的微调催化剂反应,得到聚合行为与由个别组分组合所预期不同的聚合催化剂。更具体地说,由共负载型共催化剂产生的聚合物的分子量分布比由个别组分催化剂形成的聚合物混合物可能实现的分子量分布更宽。聚合行为的这种变化由通过HfP与所选共催化剂的混合物形成的聚合物的MWD、CD或MWD与CD变化例示。因此,在聚合反应器之前立即在管线内混合器中在烃溶剂中组合催化剂、HfP、活化剂和任选的载体、其它共催化剂或这两者得到新聚合催化剂。

[0286] 在烃溶剂中组合催化剂、HfP、活化剂和任选的载体、其它共催化剂或这两者可以使用任何顺序。举例来说,可以将催化剂添加到包括HfP、活化剂和任选的载体、其它共催化剂或这两者的混合物中。此外,可以将催化剂和共催化剂添加到{HfP、活化剂和任选地载体}的混合物中。另外,可以将催化剂和HfP添加到包括{活化剂和任选的载体以及共催化剂}的混合物中。

[0287] 需要在烃溶剂中组合催化剂、HfP、活化剂和任选的载体、其它共催化剂或这两者,

接着由所述混合物获得干燥的催化剂。可以将这种干燥混合物直接或以浆液形式进料到聚合反应器中。

[0288] 在使用催化剂和HfP后的MWD和CD变化可以通过改变催化剂与HfP的比率来控制。当不采用催化剂时，MWD和CD是HfP的MWD和CD。当采用单一催化剂时，MWD和CD是由所述催化剂自身产生的MWD和CD。改变催化剂的比率改变来自亲本的MWD和CD。可以改变比率来靶向特定MWD 和CD目标。

[0289] 可以选择催化剂以控制所形成聚合物MWD或CD的变化。采用所得聚合物分子量低于或高于HfP所得的催化剂将使分子量分布变宽。由单一组分制成的聚合物Mw对比H₂/C₂的响应可以用作选择指导。举例来说，如图2中所示，对氢气的响应比HfP小的催化剂将得到比由HfP单独产生的聚合物高的 Mw。此外，对氢气的响应比HfP高的催化剂将与HfP组合得到比HfP单独低的Mw。

[0290] 除选择催化剂使MWD变宽以外，还可以选择催化剂以改变组成分布。举例来说，采用并有比HfP多或比HfP少的共聚单体的催化剂将使组成分布变宽。如下文进一步论述的对这种影响的粗略指导是由不同催化剂制备大致0.92D 树脂所需的相对气体C₆/C₂比率。C₆/C₂气体比率差异比HfP大的那些催化剂将使CD变得更宽。分子量分布也可以通过采用所得MWD与由HfP所得不同但所得平均分子量类似的催化剂来改变。

[0291] 催化剂与HfP的组合可以得到比由个别催化剂理论组合所预期大的 MWD。当催化剂的Mw和共聚单体并入能力均高于HfP时，制得基于HfP基本催化剂的所需材料。类似地，当催化剂的Mw和共聚单体并入能力均低于 HfP时，也形成所需材料。此外，当催化剂的Mw与HfP类似并且共聚单体并入能力低于HfP时，制得所需材料。

[0292] 制造共负载聚合催化剂

[0293] 图4是一种用于制造共负载型聚合催化剂的方法400的流程图。所述方法 400开始于方块402，其中产生氢气/乙烯比率对比由多种催化剂中的每一种所产生聚合物的分子量倒数的曲线图。如本文所论述，每一个曲线的斜率指示相应催化剂对氢气水平的响应。

[0294] 在方块404处，确定可以用于实现单一目标密度(如0.92)的每一种催化剂的共聚单体/乙烯比率值。用于实现目标密度的比率值指示催化剂并入共聚单体的能力。在方块406处，选择用于共负载型聚合催化剂的第一催化剂。举例来说，第一催化剂可以是常用商业催化剂，或可以被选择成并入共聚单体得能力较高或较低并且对氢气的响应较高或较低。

[0295] 在方块408处，选择用于共负载型聚合催化剂的第二催化剂。第二催化剂可以被选择成氢气/乙烯比率对比分子量倒数的曲线斜率是第一催化剂曲线斜率的至少约1.5倍。此外，第二催化剂可以被选择成共聚单体/乙烯比率值小于第一催化剂共聚单体/乙烯比率的0.5倍。在方块410处，可以例如尤其使用本文所描述的微调技术来将第一催化剂和第二催化剂共负载在单个载体上以产生共负载型聚合催化剂。

[0296] 在此所述的技术能够用于选择至少两种催化剂的掺合物，以产生使掺合物多分散指数(bPDI)维持一致的聚合物，同时调节熔融指数以符合特定的制造工艺，尤其例如吹塑膜、旋转成型以及注射成型。举例来说，熔融指数为约 0.5到约1.0的聚合物可以在吹塑膜中充分发挥作用，而用于旋转成型的聚合物可以在约2到约7的熔融指数下充分发挥作用。类似地，熔融指数为约20 到约100的聚合物可以在注射成型中充分发挥作用。另外，所述技

术可供选择催化剂以及允许调节bPDI、同时维持熔体流动一致的条件。

[0297] 所述方法允许对利用组分催化剂的氢气响应、通过混合催化剂所形成的聚合物的bPDI进行预测,并且依据假想催化剂对的分析来鉴别用于产物的催化剂。另外,可以构建完整bPDI图谱,以促进跨越所给定催化剂对的一系列应用的产品设计。

[0298] 对于选择技术来说可以考虑多种假设以及条件。举例来说,在理论上理想的催化剂掺合物中,个别催化剂组分可以在混合物中独立地发挥作用。另外,对于每一种组分来说,PDI及生产率可以在整个 H_2/C_2 范围(在此称为氢气响应)内保持不变。最后,在所述技术中,可以假设可能影响催化剂行为(尤其例如共聚单体反应)的其他因素对氢气响应没有显著影响。

[0299] 针对特定催化剂的氢气响应可以通过测量聚合物的重量平均分子量(Mw)来测定,例如通过凝胶渗透色谱法、光散射法或其他相关技术,所述聚合物是通过催化剂、按多种 H_2/C_2 比率产生。接着可以利用结果,根据等式1中的公式进行线性拟合计算。

[0300] $1/Mw = \text{截距} + \text{斜率} * (H_2/C_2)$ 等式1

[0301] 为了预测掺合物, H_2/C_2 比率是用相同单位表示,例如ppm/摩尔%,如聚合工艺中所使用。接着可以利用等式1预测催化剂在所选 H_2/C_2 比率下的Mw,一般来说,只要针对线性拟合所采集的数据包括所要的 H_2/C_2 比率即可。可对掺合物中所用的第二催化剂重复相同工艺。虽然此论述聚焦于两种催化剂,但举程序为例,可以了解所述技术可以扩展到掺混任何种数的催化剂。

[0302] 虽然建立了氢气响应模型,但是可以在等式1所用的相同点测量掺合物中所用的每一种聚合物的多分散指数。如果针对在催化剂掺合物中的使用所评价的单一催化剂产生具有多峰分子量分布的聚合物,那么所述分布可能需要相对于多种群体进行解卷积并且用作构成最终掺合物的个别组分。等式2是针对其组分的掺合物的Mw的理论掺混规则。

[0303] $bmw = F_{hmw} * hmw + F_{lmw} * lmw$ 等式2

[0304] 在等式2中,bmw是掺合物分子量,例如通过催化剂或催化剂掺合物所产生的聚合物的有效单峰分子量。 F_{hmw} 是高分子量组分的重量分率并且 hmw 是高分子量组分的分子量。类似地, F_{lmw} 是低分子量组分的重量分率并且 lmw 是低分子量组分的分子量。虽然有效分子量的计算是针对双峰催化剂来进行,但是可以针对催化剂的多峰分布或宽分子量分布进行类似计算。另外,等式2可以用于确定通过两种或更多种催化剂的最终掺合物所产生的聚合物的有效掺合物分子量(blend molecular weight;bmw)。

[0305] 基本催化剂组分的氢气响应一旦确定,则可以利用等式3中的关系计算bPDI相对于Mw的曲线。

[0306] $bPDI = [F_{lmw} + F_{hmw} * (hmw/lmw)] * [F_{lmw} * lPDI + F_{hmw} * hPDI * (lmw/hmw)]$

[0307] 等式3

[0308] 如同等式2、等式3中, F_{lmw} 是低分子量聚合物组分的重量分率并且 F_{hmw} 是高分子量聚合物组分的重量分率。然而,在这种情况下,每一种分量可以是聚合物(例如通过等效单峰催化剂所产生)的有效分子量。

[0309] F_{lmw} 以及 F_{hmw} 是利用第一催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量以及第二催化剂在每一种氢气/乙烯比率下所产生的聚合物的量计算。在一个实施例中,不考虑催化剂的生产率,并且使用催化剂的量替代聚合物的量来确定比率。

[0310] 术语lmw是低分子量聚合物组分(例如通过催化剂之一所产生)的重量平均分子量,并且hmw是高分子量聚合物组分(例如通过另一种催化剂产生)的重量平均分子量。lmw以及hmw可以利用分子量与氢气/乙烯比率的关系(例如等式1模型中的每一种催化剂的氢气响应)计算。虽然多分散性不必定在等式2中考虑,但是其将影响最终聚合物特性,并且是等式3的一部分。术语lPDI 是低分子量聚合物组分的多分散性,并且hPDI是高分子量聚合物组分的多分散性。可以测量每一种聚合物的lPDI及hPDI,并且在一个实施例中,假设其是定值。

[0311] 上述技术的用途可以使用通过在此所述的两种假想催化剂(Hypo-H和Hypo-L)所产生的聚合物来证明。Hypo-H催化剂产生较高分子量聚合物组分,而Hypo-L产生较低分子量聚合物组分。使用在此所述的技术,根据等式1绘制两种催化剂的氢气响应图谱,所得结果展示于表6中。如后面的章节中所论述,两种催化剂组分之间的截距比率以及斜率比率对于催化剂对的选择也起到关键作用。这两种比率定义于等式4以及等式5中。

[0312] $b\text{-比率} = \text{Hypo-L的截距} / \text{Hypo-H的截距}$ 等式4

[0313] $m\text{-比率} = \text{Hypo-L的斜率} / \text{Hypo-H的斜率}$ 等式5

[0314] 表6:Hypo-H以及Hypo-L在等式1中的线性参数

催化剂	b(截距)	m(斜率)	cPDI
Hypo-H	1.00E-06	1.00E-06	3.0
Hypo-L	5.00E-06	5.00E-06	3.0
b-比率或 m-比率 (Hypo-L/Hypo-H)	5.0	5.0	

[0316] 在第一实例中,选择50/50的催化剂比率,且假设所述催化剂比率预测通过掺合物中的催化剂所形成的每一种聚合物的重量分率。接着可调节氢气/乙烯比率以达到不同应用中的特定熔融指数目标,同时使bPDI保持相同值,如表7中所示。所述应用是吹塑膜(BF)、旋转成型(RM)及注射成型(IM)。虽然使用这些应用作为实例,但是可以在使用本发明技术的任何数量个其他应用(尤其例如吹塑成型或板材成形)中选择催化剂掺合物。

[0317] 表7:相同催化剂比率,调节氢气以达到不同的MI目标

应用	H ₂ /C ₂ (ppm/mol%)	F _h mw	F _l mw	h _{mw} (/ 1000)	l _{mw} (/ 1000)	b _{mw} (/ 1000)	h _{mw} / l _{mw}	bPDI
BF	3.90	0.50	0.50	204.0	40.8	122.4	5.00	5.40

[0319]

0.5MI								
BF 1.0 MI	5.00	0.50	0.50	166.7	33.3	100.0	5.00	5.40
RM 2 MI	6.06	0.50	0.50	141.7	28.3	85.0	5.00	5.40
RM 7 MI	8.84	0.50	0.50	101.7	20.3	61.0	5.00	5.40
IM 20 MI	12.04	0.50	0.50	76.7	15.3	46.0	5.00	5.40
IM 50MI	15.67	0.50	0.50	60.0	12.0	36.0	5.00	5.40
IM 100 MI	19.00	0.50	0.50	50.0	10.0	30.0	5.00	5.40

[0320] 作为另一个实例,表8显示可以通过绘制单一熔融指数下的bPDI曲线所获得的结果,例如在单一应用中,例如吹塑膜(BF)。在这种情况下,调节催化剂比率,同时设定氢气/乙烯比率以保持熔融指数为1。

[0321] 表8调节催化剂比率,调节氢气以保持MI恒定

[0322]

应用	H ₂ /C ₂ (ppm/mol%)	F _h mw	F _l mw	h _m w (/ 1000)	l _m w (/ 1000)	b _m w (/ 1000)	h _m w / l _m w	bPDI
BF 1.0 MI	1.00	0.00	1.00		100.0	100	5.00	3.00
BF 1.0 MI	3.00	0.25	0.75	250.0	50.0	100	5.00	4.80
BF 1.0	5.00	0.50	0.50	166.7	33.3	100	5.00	5.40

[0323]	MI								
	BF								
	1.0	7.00	0.75	0.25	125.0	25.0	100	5.00	4.80
	MI								
	BF								
	1.0	9.00	1.00	0.00	100.0		100	5.00	3.00
	MI								

[0324] 所述技术可以用于将实际催化剂系统与假想催化剂系统的催化剂行为绘制成图，例如以确定理想聚合物所必需的催化剂系统的特征。图5、图6以及图7是三个假想实例A、假想实例B以及假想实例C的图。如表9中所示，所有三个实例（即，A1、B1以及C1）中的高分子量催化剂是相同的，均具有 $1.0E-06$ 的截距以及 $1.0E-06$ 的斜率，如通过等式1的线性拟合所测定。另一方面，低分子量催化剂（即，A2、B2以及C2）按如下方式设计：每一对内的截距比率以及斜率比率对于实例A、实例B以及实例C来说分别为10:1、1:10 以及10:10不等。在所有三种情况下，为了根据等式3计算bPDI, lPDI与hPDI 均赋予3.0的值，

[0325] 表9:用于氢气响应的参数的比率(等式1)

	假想	用于截距之 b-比率	用于斜率之 m-比率
[0326]	A	$A2 / A1 = 10$	$A2 / A1 = 1$
		$A2 = 1.0E-05$	$A2 = 1.0E-06$
		$A1 = 1.0E-06$	$A1 = 1.0E-06$
	B	$B2 / B1 = 1$	$B2 / B1 = 10$
		$B2 = 1.0E-06$	$B2 = 1.0E-05$
		$B1 = 1.0E-06$	$B1 = 1.0E-06$
C	$C2 / C1 = 10$	$C2 / C1 = 10$	
	$C2 = 1.0E-05$	$C2 = 1.0E-05$	
	$C1 = 1.0E-06$	$C1 = 1.0E-06$	

[0327] 图5A、图5B以及图5C是每一种假想组合的分子量倒数相对于 H_2/C_2 比率的对数图。在每一个图中，虚线代表通过催化剂(2)所产生的较低分子量聚合物并且实线代表通过另一种催化剂(1)所产生的较高分子量聚合物。这些变化的结果展示于图6A、图6B以及图6C中。

[0328] 图6A、图6B以及图6C是针对每一种催化剂的氢气响应图。代表较高分子量物质的实线与代表较低分子量物质的虚线之间的空间是反应器操作时可以通过调节催化剂比率以及 H_2/C_2 比率、借以控制分子量的区域。注意所述实线以及虚线在图6A以及图6B中不是平行的。这意味着其控制空间在高 H_2/C_2 区域(例如A)中或在低 H_2/C_2 区域(例如B)中必须显著打压。这种限制的后果是其产品设计能力失去一些。举例来说，所述组合在图7A中、在高MI 应用中不能够达到较高bPDI目标并且在图7B中、在低MI应用中不能够达到较高bPDI目标。

[0329] 另一方面,实例C具有一对平行的H-响应线,如图6C中所示。其控制空间因此大于图6A及图6B中所示的其它两个实例,如图7C所示的其bPDI能力在所有应用中保持相同(即,相同的产品设计能力)。确保催化剂对的良好产品设计能力的关键是使表9中的b-比率值尽可能地接近m-比率值。作为一般性指导,人们想要具有b-比率/m-比率 ≤ 2 的催化剂对,或更优选地具有b-比率/m-比率 ≤ 1 的催化剂对。用另一种方式描述;实例-C是其中b-比率=m-比率的**最大设计能力的最理想情况**,实例-B是其中b-比率<m-比率的不太理想情况,但仍然具有适当的设计能力,并且实例-A是其中b-比率>m-比率的最差优选情况,设计能力很小。

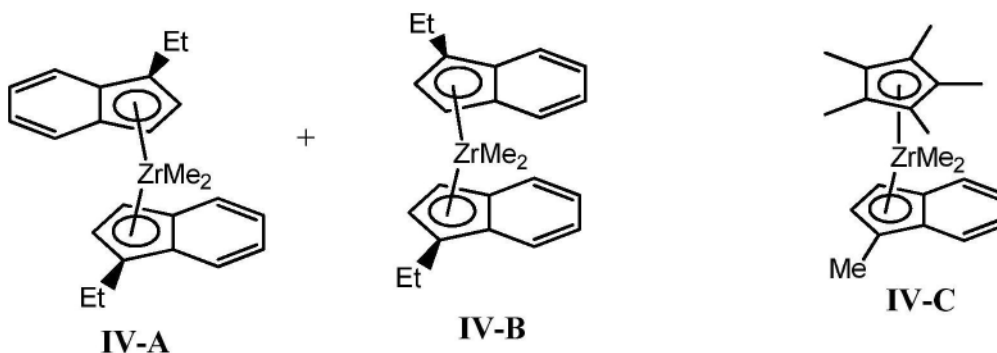
[0330] 到目前为止,论述已针对催化剂对的三种基本类型中的H-响应曲线以及 bPDI图谱的「相对」形状及能力。然而, $M_w = f(H_2/C_2)$ 的“绝对”值以及bPDI的“绝对”值可以通过等式1中的截距及斜率的值来调节。下文打算进行趋势性论述,同时应理解绝对值可以通过等式1中的截距以及斜率进行调节。在图7A中,显而易见的是,bPDI随着 H_2/C_2 比率增加而下降,产生多分散性和基础聚合物差异极小的聚合物。这种催化剂组合不会对产物提供更多地控制,并且通常显示避免组合。图7B中所呈现的情形更有利。然而,类似的截距表明,bPDI在要求较高分子量的应用(例如吹塑膜应用)中是较低的,而在要求较低分子量的应用(例如注射成型)中是较高的。对于行业中的一般实践来说,这是一种相反的趋势(例如注射成型优选较低PDI并且吹塑膜优选较高PDI)。图7C显示有利的催化剂组合。在此组合中,对较高分子量聚合物和较低分子量聚合物均存在实质性控制,如跨越 H_2/C_2 比率范围的高均一值所指示。

[0331] 图8是利用bPDI图谱来帮助形成聚合物的方法800的工艺流程图。所述方法始于方框802,其中利用bPDI图谱选择催化剂掺合物。如相对于图6以及图7所提及,良好的催化剂选择具有催化剂之间大体上平行的氢气响应(例如在图6C中),以及高度一致的 h_{mw}/l_{mw} 值,如表7以及表8中针对最大bPDI设计能力所示。在方框802,选择催化剂对后,可以利用催化剂掺合物形成聚合物。这可以包括任意数目个的在此所述的其他行动,例如使用微调系统以及氢气添加来控制所得聚合物的特性。

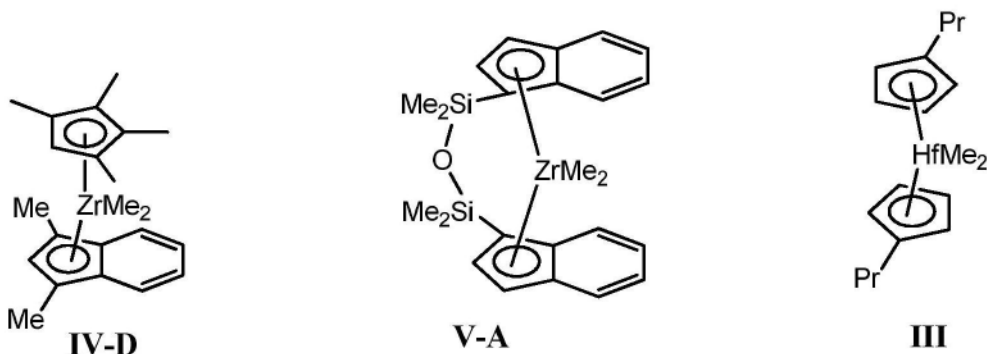
[0332] 图9是选择催化剂掺合物(例如在图8的方框802)的方法900的工艺流程图。所述方法始于方框902,其中根据至少两种催化剂产生多种聚合物。每一种聚合物是按不同的氢气/乙烯比率产生。催化剂中的至少一种产生较高分子量聚合物,而另一种催化剂产生较低分子量聚合物。在方框904,测量每一种聚合物的分子量。在方框906,测定通过每一种催化剂所产生的聚合物的分子量与氢气/乙烯比率之间的关系。这可以例如通过针对等式1所述的方法以及通过产生图5和图6中所示的图来进行。在方框906,产生聚合物的一组bPDI曲线,所述聚合物是使用多种催化剂掺混比率、根据多种氢气/乙烯比率中的每一种制得。这可以使用针对等式3以及针对图7中所示的图所述的方法进行。在方框908,可以选择至少两种催化剂的催化剂掺混比率,从而产生bPDI符合聚合物制造工艺的聚合物。掺合物的操作可以通过按多种 H_2/C_2 比率中的每一种产生聚合物并且将bPDI以及MI值与预测值进行比较来确认。

[0333] 用于形成催化剂组分的通用程序

[0334] 催化剂



[0335]



[0336] 实验

[0337] 所有操控均在 N_2 净化的手套箱中或使用标准希莱克技术 (Schlenk technique) 来进行。所有无水溶剂均购自西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich), 并且在使用之前经过脱气并且经过煅烧 Al_2O_3 珠粒或分子筛干燥。用 Al_2O_3 珠粒对用于催化剂制备的甲苯进行预干燥, 接着在使用之前经过SMAO 757干燥。氘化溶剂购自剑桥同位素实验室 (Cambridge Isotope Laboratories), 并且在使用之前经过脱气并且经过氧化铝珠粒或分子筛干燥。除购自Strem Chemicals的 $ZrCl_4$ 99+%和购自Boulder Scientific Lot#BSC3220-8-0002的双(正丙基-环戊二烯基) 铪二甲基 ($HfPMe_2$) 之外, 所用试剂购自西格玛-奥德里奇公司。 1H NMR测量记录在250Mz Bruker和500Mz Bruker谱仪上。

[0338] 合成外消旋-内消旋-双(1-乙基-茚基) 锆二甲基 (1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ (IV-A/IV-B)

[0339] 茚基锂. 将新鲜蒸馏的茚 (50.43g, 434.1mmol) 溶解于1L戊烷中。历经 5分钟跨度向透明搅拌溶液中添加 Et_2O (25mL), 接着添加正丁基锂于己烷中的1.6M溶液 (268.5mL, 429.6mmol)。白色固体沉淀, 并且上清液出现淡黄色。在搅拌过夜之后, 过滤悬浮液, 接着在真空中干燥, 得到白色固体 (46.51 g, 381.0mmol, 88.7%)。 1H NMR (THF- d_6): δ 5.91 (d, 2H), 6.44 (m, 2H), 6.51 (t, 1H), 7.31 (m, 2H)。

[0340] 1-乙基茚. 将46.51g (380.95mmol) 茚基锂溶解于250mL Et_2O 中, 并且由含95.94g (615.12mmol) 碘乙烷的400mL Et_2O 制成单独溶液。使用干冰/ 丙酮浴使碘乙烷溶液冷却到 $-30^\circ C$, 并且使茚基锂溶液冷却到 $0^\circ C - 10^\circ C$ 。通过导管转移将茚基锂添加到碘乙烷的透明搅拌溶液中。在添加茚基锂溶液后, 溶液变成淡黄色到黄色。使反应物搅拌过夜并且缓慢升温到室温。在搅拌过夜之后, 将烧瓶放入箱中, 并且在真空中浓缩 Et_2O 。一旦LiI开始沉淀, 添加300mL 戊烷, 并且过滤白色悬浮液, 得到淡橙色溶液。蒸发戊烷, 其中更多LiI沉淀, 并且获得淡橙色油状液体。在减压下使用旋转真空泵蒸馏粗产物, 得到微黄色透明液体。 1H NMR展示约90% 1-乙基茚和约10% 3-乙基茚。因为在粗物质 1H NMR谱中没有异构化存在, 所

以可能的异构化可能是由于蒸馏期间存在的少量酸而发生。分离出44.27g (306.96mmol) 产物,产率80.6%。¹H NMR (CD₂Cl₂): δ0.96 (3H, t), 1.59 (1H, q), 1.99 (1H, q), 3.41 (1H, m), 6.58 (1H, d), 6.59 (1H, d), 7.24 (2H, m), 7.41 (2H, dd)。

[0341] 1-乙基茛基锂. 将44.27g (306.98mmol) 含有约10%3-乙基茛的1-乙基茛溶解于500mL戊烷和大约3mL Et₂O中。历经10分钟向透明搅拌溶液中添加 188.28mL (301.25mmol) 正丁基锂于己烷中的1.6M溶液。片状白色沉淀立即形成,并且使搅拌停止。手动搅拌混合物以确保恰当并入试剂,并且使悬浮液静置过夜。过滤悬浮液,并且使白色固体在真空中干燥。获得43.27g (288.18 mmol) 产物,产率95.7%。¹H NMR (THF-d₈): δ1.26 (3H, 三重峰), 2.86 (2H, 四重峰), 5.72 (双重峰, 1H), 6.38 (dd 1H), 6.43 (2H, m), 7.26 (1H, t), 7.30 (1H, m)。

[0342] 外消旋-内消旋-双(1-乙基-茛基) 锆二甲基 (1-EtInd)₂ZrMe₂ (IV-A/B)

[0343] 将7.00g (46.65mmol) 1-乙基-茛基锂溶解于74mL 1,2-二甲氧基乙烷 (DME) 中,并且用含5.43g (23.30mmol) ZrCl₄的75mL DME制成单独溶液。历经十五分钟时段通过滴管向透明ZrCl₄溶液中添加1-乙基-茛基锂鲜黄色溶液。在开始添加后,溶液出现黄色,并且在添加5分钟之后,沉淀形成并且接着出现橙黄色。在添加10分钟时,上清液变成具有黄色沉淀的橙色,并且一旦添加所有1-乙基-茛基锂溶液,混合物变回黄色。使反应物搅拌过夜。浆液的粗物质¹H NMR谱展示外消旋/内消旋比率为约1.1:1;然而,因为外消旋异构体比内消旋异构体更可溶于DME中,这可能具有误导性。不论异构体比率如何,历经十分钟以1mL逐份添加15.61mL (46.83mmol) CH₃MgBr于Et₂O 中的3.0M溶液。在第十次添加之后,黄色混合物变成微橙色。在最终添加格林纳试剂 (Grignard reagent) 后,混合物变成棕色,并且使反应物搅拌过夜。粗混合物的¹H NMR谱揭露1.1:1内消旋/外消旋比率。蒸发DME,并且用3× 20mL甲苯加额外10mL萃取棕色固体。用10mL戊烷洗涤在去除溶剂之后所获得的淡棕色固体,并且在真空中干燥。获得8.26g (20.26mmol) 灰白色固体,产率87%。

[0344] 二氯化物谱数据:¹H NMR (CD₂Cl₂): δ1.16 (6.34H, t, 外消旋), 1.24 (6H, t, 内消旋), 2.73-2.97 (8H, 重叠q), 5.69 (1.82H, dd, 内消旋), 5.94 (1.92H, dd, 外消旋), 6.06 (1.99H, d, 外消旋), 6.35 (1.84H, d, 内消旋), 7.22-7.65 (16H, m)。

[0345] 二甲基谱数据:¹H NMR (C₆D₆): δ-1.40 (3.33H, s, 内消旋), -0.895 (6H, s, 外消旋), -0.323 (3.34H, s, 内消旋), 1.07 (13H, 重叠t), 2.47 (4H, 重叠q), 2.72 (4H, q), 5.45-5.52 (8H, m), 6.91 (8H, m), 7.06-7.13 (4H, m), 7.30 (4H, m)。

[0346] 合成外消旋-内消旋-双(1-乙基-茛基) 锆二甲基 (1-EtInd)₂ZrMe₂ (IV-A/B)

[0347] 历经15分钟向ZrCl₄ (20.8g; 89.3mmol) 于1,2-二甲氧基乙烷 (DME) (大约100mL) 中的溶液中以约5mL逐份添加1-乙基-茛基锂 (26.8g; 178 mmol) 溶解于1,2-二甲氧基乙烷 (DME) (大约200mL) 中的溶液。视需要添加额外的DME以避免使反应物变得过厚而无法搅拌。在添加结束时的总体积是约425mL。在添加1-乙基-茛基锂溶液之前立即和添加约半途,向反应混合物中添加戊烷 (大约10mL) 并且在真空下去除以便降低温度。在于室温下搅拌约4小时之后,移出浆液的等分试样并且使之脱水。在CD₂Cl₂中取得因此获得的固体的¹H NMR, 并且其展示外消旋/内消旋比率为0.7:1。

[0348] 从反应物蒸发大致100mL溶剂,并且历经约一小时逐份 (大约20mL) 添加甲基锂溶液 (于乙醚中1.6M; 111mL; 178mmol)。在搅拌过夜之后,外消旋/内消旋比率是0.7:1.0。添加额外MeLi溶液 (于乙醚中1.6M; 7.0mL; 11.2mmol), 并且将反应物在室温下搅拌3天。如由¹H

NMR所测定,外消旋/内消旋比率是0.9:1。在真空下去除溶剂,并且用温己烷(大约300mL; 60℃)萃取残余物,过滤,并且浓缩到约100mL总体积,接着冷却到-20℃持续过夜。通过过滤分离固体,用冷戊烷(2×50mL)洗涤,并且在真空下干燥,得到29.2g固体,其外消旋/内消旋比率为0.94:1。用温己烷(大约150mL)萃取经过分离的固体,过滤出少量粉色固体。将体积浓缩到约125mL,并且用三甲基氯硅烷(2.0mL)处理溶液。过滤溶液,浓缩到约100mL,加热以使沉淀产物再溶解,并且使其缓慢冷却。在静置过夜之后,使烧瓶冷却到-20℃,其使一些粉色固体沉淀。使烧瓶升温到55℃,添加额外己烷(大约75mL)以及三甲基氯硅烷(5.0mL)。将其保持在55℃下两小时,过滤反应物,得到黄色溶液。过滤溶液,浓缩到约100mL,加热以使沉淀产物再溶解,并且使其缓慢冷却。通过过滤分离所沉淀的固体,用冷戊烷(2×30mL)洗涤,在真空下在55℃下干燥。产量是21.1g,其外消旋/内消旋比率为1.19/1。

[0349] 合成内消旋-(1-EtInd)₂ZrCl₂

[0350] 将1-乙基茛基锂(1.0g;6.7mmol)溶解于二甲氧基乙烷(DME)(7.7mL)中,并且冷却到-20℃。历经5分钟逐份添加固体ZrCl₄(0.781g;3.35mmol),并且继续反应过夜。在去除挥发物之后,用CH₂Cl₂萃取因此获得的黄色固体,直到无黄色留下为止。在真空下去除CH₂Cl₂,留下黄色固体。产量=1.14g,其内消旋/外消旋比率为19:1。

[0351] 内消旋-(1-EtInd)₂ZrCl₂转化成内消旋-(1-EtInd)₂ZrMe₂

[0352] 将内消旋-(1-EtInd)₂ZrCl₂(1:19外消旋/内消旋;307mg;0.68mmol)在Et₂O(大约10mL)中制成浆液,并且添加MeMgBr(于Et₂O中3.0M;0.47mL;1.41mmol)。使反应物干燥,并且用温己烷(大约18mL,在60℃下)萃取,过滤,并且干燥成淡黄色固体(240mg)。C₆D₆中的¹H NMR展示外消旋/内消旋比率1:19得到保留。

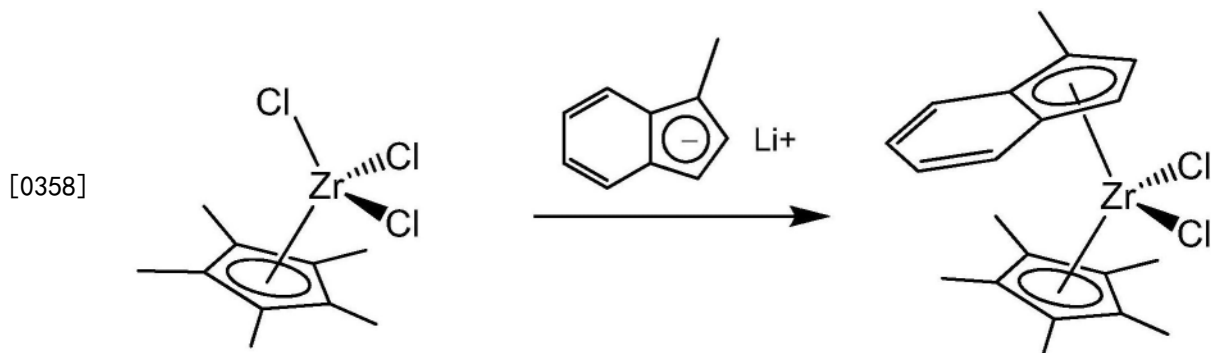
[0353] 将1:1外消旋/内消旋-(1-EtInd)₂ZrCl₂转化成1:1外消旋/内消旋-(1-EtInd)₂ZrMe₂

[0354] 将(1-EtInd)₂ZrCl₂(1:1外消旋/内消旋;12.2g;27.2mmol)在Et₂O(大约80mL)中制成浆液,并且添加MeMgBr(于Et₂O中2.6M;23.2mL;60.3mmol)。搅拌反应物过夜,使反应物干燥并且用温己烷(大约300mL)萃取,过滤,并且干燥约1mL溶液,并且C₆D₆中的¹H NMR展示极洁净的内消旋/外消旋比率1:1的(1-EtInd)₂ZrMe₂。

[0355] 将富含内消旋的(1-EtInd)₂ZrCl₂转化成接近1:1外消旋/内消旋(1-EtInd)₂ZrMe₂

[0356] 将内消旋-(1-EtInd)₂ZrCl₂(1:5外消旋/内消旋;244mg;0.54mmol)在Et₂O(大约5mL)中制成浆液,并且添加MeLi(于Et₂O中1.6M;0.69mL;1.10mmol)。搅拌反应物过夜,过滤,并且干燥所过滤反应混合物的等分试样。C₆D₆中的¹H NMR展示1:1.24外消旋/内消旋比率。

[0357] 合成(1-甲基茛基)(五甲基环戊二烯基)锆(IV)二甲基(IV-C)



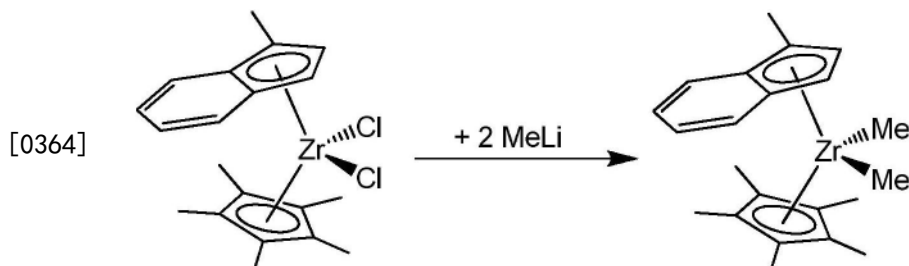
[0359] (1-甲基茛基)(五甲基环戊二烯基)二氯化锆(IV)

[0360] 在干燥箱中,将1-甲基-1H-茛油状物(1.85g,14.2mmol)称到250ml圆底烧瓶中,并且溶解于25ml无水乙醚中。由20ml针头/注射器逐滴添加正丁基锂(于己烷中1.6M,12.0ml,19.2mmol)以形成黄色溶液。在室温下搅拌 60分钟。

[0361] 向(1-甲基)茛基锂的黄橙色溶液中一次性快速添加呈黄色结晶固体形式的 Cp^*ZrCl_3 (4.51g,13.5mmol,按来自奥德里奇-475181的原样使用)。在室温下搅拌黄橙色浆液过夜。

[0362] 将混合物静置30分钟。使深棕色溶液与浅黄色固体倾析分离,在玻璃料上用100ml无水乙醚冲洗固体。在玻璃料上用100ml二氯甲烷萃取固体,得到黄色悬浮液。在玻璃料上通过硅藻土塞过滤,并且蒸发挥发物,得到黄色固体。从乙醚/戊烷再结晶,得到2.70g(47%)。由母液获得额外材料:1.19g(20%)

[0363] 1H NMR (C_6D_6 ,500MHz,35 $^{\circ}C$): δ 1.70(15H,s, Cp^*),2.30(3H,s,茛基 CH_3),5.56(2H,ABq,茛基CH,CH),7.05(1H,dd,茛基CH),7.10(1H,dd,茛基 CH),7.24(1H,dt,茛基CH),7.56(1H,dq,茛基CH)。

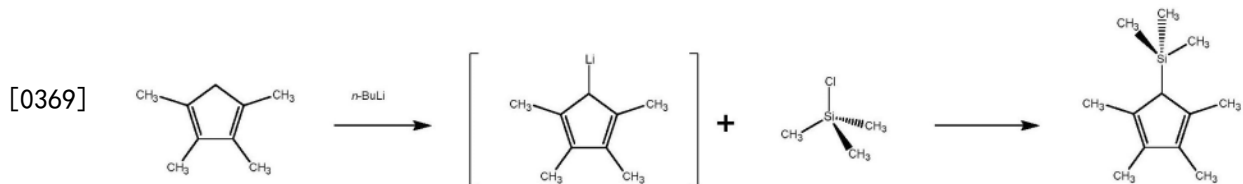


[0365] (1-甲基茛基)(五甲基环戊二烯基)锆(IV)二甲基(IV-C)

[0366] 将(1-甲基茛基)(五甲基环戊二烯基)二氯化锆(4.92g,11.5mmol)在50mL 乙醚中制成浆液,并且冷却到-50 $^{\circ}C$ 。向其中通过注射器缓慢添加MeLi溶液(14.8mL于乙醚中的1.71M溶液,25.4mmol)。混合物保持搅拌,并且缓慢升温到室温,得到粉色浆液。在16小时之后,在真空下去除溶剂,并且用甲苯萃取残余物。通过经过内衬硅藻土的玻璃料过滤来去除不溶物,并且去除溶剂,得到橙色油状固体。用戊烷洗涤固体,并且在真空下干燥(3.89g,产率 88%)。 1H NMR δ (C_6D_6):7.53(d,1H,8-IndH),7.13-6.99(m,3H,5,6,7-IndH),5.21(d,1H,2-IndH),5.11(d,1H,3-IndH),2.20(s,3H,1-MeInd),1.69(s,15H, $CpMe_5$),-0.51(s,3H,ZrMe),-1.45(s,3H,ZrMe)。

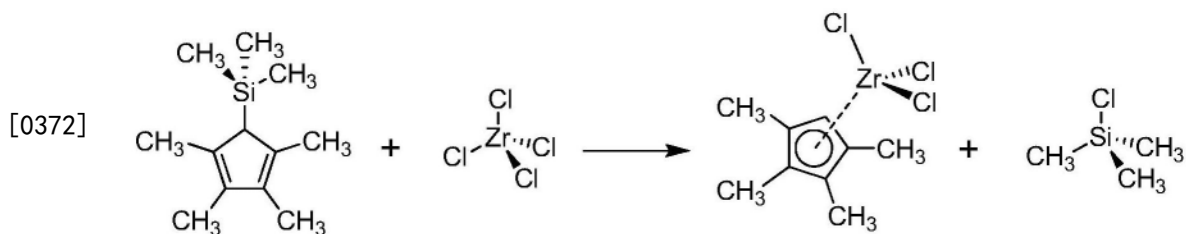
[0367] 合成(1,3-二甲基茛基)(四甲基环戊二烯基)锆二甲基 [(1,3- Me_2 Ind)($CpMe_4$)] $ZrMe_2$ (IV-D)

[0368] 2,3,4,5-四甲基-1-三甲基硅烷基-环戊-2,4-二烯:



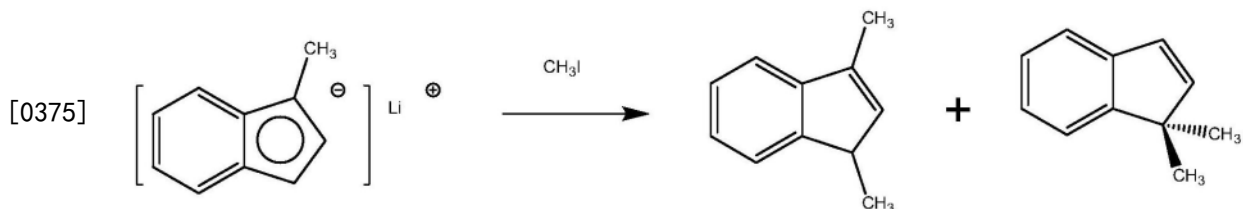
[0370] 在2升锥形瓶中,将四甲基环戊二烯(50g,409mmol,从Boulder Scientific 获得)黄色油状物溶解于1升无水THF中。在室温下搅拌,同时通过60ml 塑料注射器用调控逐滴流速的20口径针头添加正丁基锂(175ml,437mmol)。观察到浅黄色沉淀形成。在完全添加锂试剂后,反应物是黄色浆液。在室温下搅拌1小时,接着在剧烈搅拌下添加氯三甲基硅烷(60ml,470mmol),并且使反应物在室温下搅拌过夜。在于室温下搅拌15小时之后,混合物是黄色溶液。在 N_2 流下去除THF溶剂,得到油状残余物,接着用1升无水戊烷进行萃取,并且在粗玻璃料上通过硅藻土垫过滤。在真空下去除挥发物,得到呈黄色油状的产物:62.9g,79%。 1H NMR (C_6D_6 ,250MHz): δ -0.04 (s, $Si(CH_3)_3$), δ 1.81, (s, CH_3), δ 1.90 (s, CH_3), δ 2.67 (s,CH)。

[0371] 合成(四甲基环戊二烯基)锆三氯化物



[0373] 在干燥箱中,向具有磁性搅拌子的450ml Chemglass压力容器中装入固体 $ZrCl_4$ (30.0g,129mmol),悬浮于100ml无水甲苯中。施配呈黄色油状的2,3,4,5-四甲基-1-三甲基硅烷基-环戊-2,4-二烯(27.5g,142mmol),并且用额外100ml 无水甲苯向下冲洗。用具有Viton密封胶圈的螺纹盖密封压力容器,并且在适配的铝加热套上加热到110 $^{\circ}C$,持续90分钟。溶液随时间变深,并且在反应期间存在不溶物。使容器搅拌过夜,并且冷却到室温。打开容器,并且在 N_2 流下浓缩溶剂体积,得到厚红色淤渣。用2 \times 50ml无水戊烷,接着用100ml无水乙醚萃取。去除红色溶液,回收呈浅红色固体状的产物:35.4g,85%。 1H NMR (C_6D_6 ,250MHz): δ 1.89 (br s, CH_3), δ 2.05 (br s, CH_3), δ 5.78 (br s,CH)。

[0374] 合成1,3-二甲基茚

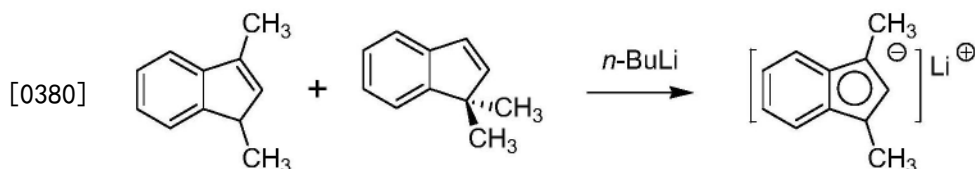


[0376] 1-甲基-茚基锂:将新鲜蒸馏3-甲基茚(33.75g,259.24mmol)溶解于戊烷(1L)中。向透明搅拌溶液中添加 Et_2O (10ml),接着添加正丁基锂于己烷中的1.6M溶液(107mL,171.2mmol)和正丁基锂与己烷(34.2mL,85.5mmol)中的2.5M溶液。片状白色固体立即沉淀。在搅拌过夜之后,过滤悬浮液,使白色固体在真空中干燥(33.88g,248.90mmol,97%)。 1H NMR (THF-d8): δ 2.41 (s,3H),5.68 (d,1H),6.31 (d,1H),6.41 (m,2H),7.22 (m,2H)。

[0377] 在干燥箱中,在具有磁性搅拌子的250ml圆底烧瓶中将碘甲烷(2.0ml, 32.1mmol)溶解于80ml无水乙醚中。将烧瓶放在宽口杜瓦瓶(dewar)的异己烷冷却浴(-25℃)中。在单独100ml锥形瓶中,制备1-甲基茛基锂(3.50g, 25.7mmol)于50ml无水乙醚中的室温溶液,得到黄色溶液。历经15分钟进行茛基锂溶液向碘甲烷冷搅拌溶液中的缓慢逐滴添加。在低温下继续搅拌30分钟,接着去除冷却浴,并且使反应物升温到室温持续过夜。在于室温下搅拌15小时之后,溶液是浑浊白色。在氮气流下浓缩溶液体积,接着在高真空下蒸发挥发物。用2×80ml异己烷萃取固体,并且在粗玻璃料上通过硅藻土垫过滤。在高真空下蒸发挥发物,得到棕色油状物。溶解于5ml二氯甲烷中并且通过移液管加载到硅胶柱(Biotage SNAP 100g)上,用二氯甲烷:异己烷(梯度,2%-20%)洗脱。合并洗脱份并且蒸发,得到透明油状物。Collected 2.54g, 68%.

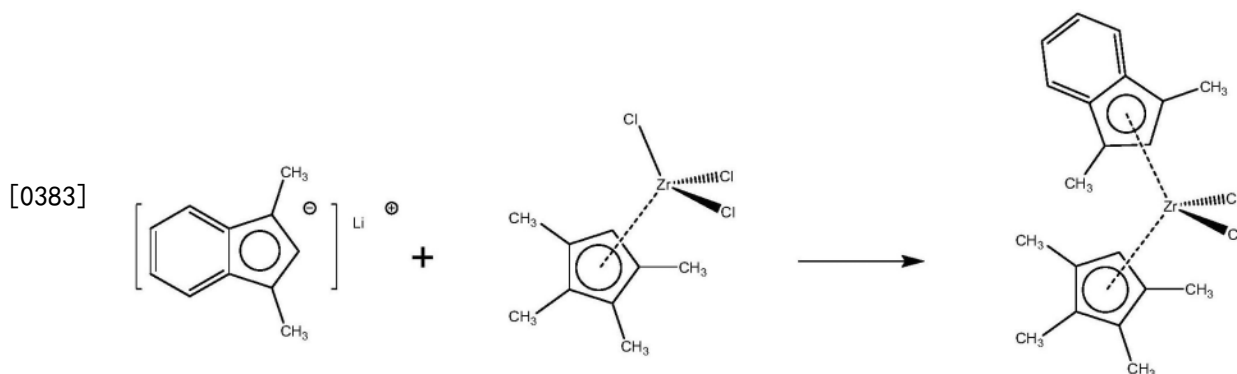
[0378] $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500MHz): δ 1.11 (d, $J=7.5\text{Hz}$, $-\text{CHCH}_3$), δ 1.96 (s, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), δ 3.22 (m, CHCH_3), δ 5.91 (m, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), δ 7.15-7.27 (芳香族CH)。混合物与所需产物1:10的比率含有次要异构体3,3-二甲基茛。 δ 1.17 (s, CH_3), δ 6.14 (d, $J=5.5\text{Hz}$, CHH), δ 6.51 (d, $J=5.5\text{Hz}$, CHH)。

[0379] 合成1,3-二甲基茛基锂



[0381] 将2.54g (17.6mmol)透明油状物(1,3-二甲基茛和3,3-二甲基茛的10:1混合物)溶解于35ml无水戊烷中。在室温下搅拌,同时缓慢逐滴添加6.2ml正丁基锂的2.5M己烷溶液(15.5mmol)。立即形成白色沉淀。在室温下搅拌45分钟,接着用过导管过滤上清液。将残余物悬浮在30ml无水戊烷中,并且在干燥箱冰箱(-27℃)中冷却60分钟。过滤上清液,并且在真空中干燥得到白色粉末,2.34g (88%),并且不经表征即按原样用于后续反应步骤。

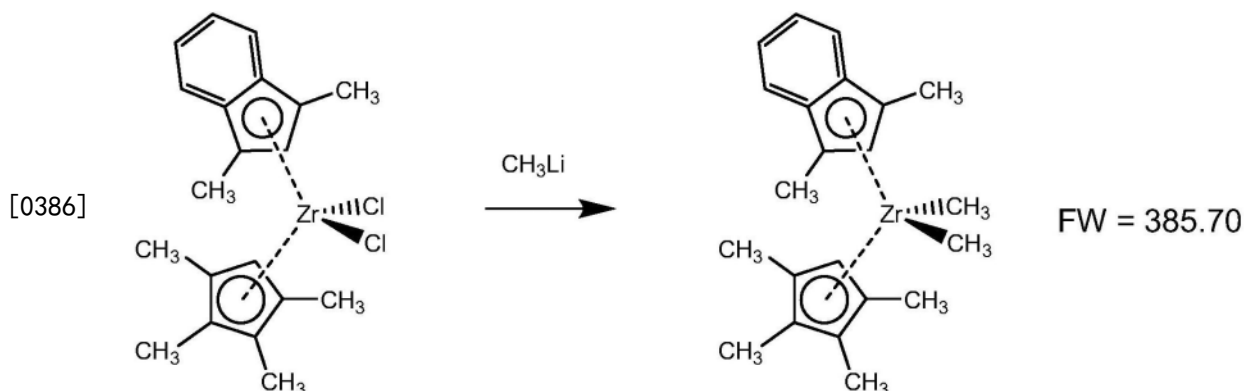
[0382] 合成[(1,3-二甲基茛基)(四甲基环戊二烯基)]二氯化锆:



[0384] 将3.50g (10.98mmol) (四甲基环戊二烯基) 锆三氯化物茶色粉末称到具有磁性搅拌子的100ml平底玻璃瓶中。悬浮于80ml无水乙醚中。搅拌,同时历经若干分钟添加呈粉末形式的1,3-二甲基茛基锂(1.65g, 10.99mmol)。用额外20ml乙醚向下冲洗。给瓶子加盖,并且在室温下搅拌过夜。在于室温下搅拌15小时之后,混合物是黄色浆液。在高真空下蒸发挥发物,接着用2×80ml二氯甲烷萃取残余物。在粗玻璃料上通过硅藻土垫过滤。在真空中浓缩,并且再次在粗玻璃料上通过新鲜硅藻土过滤。在真空中干燥以使黄色粉末自由流动,

3.6g (77%)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ 1.89 (s, $\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 的 CH_3) , δ 1.90 (s, $\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 的 CH_3) , δ 2.40 (s, C_9 片段的 CH_3) , δ 5.67 (s, $\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 的CH) , δ 6.33 (s, C_9 片段的CH) , δ 7.24 (AA'BB', C_9 片段的芳香族CH) , δ 7.52 (AA'BB', C_9 片段的芳香族 CH) 。含有大约15%乙醚。

[0385] 合成[(1,3-二甲基茛基)(四甲基环戊二烯基)]锆二甲基(IV-D)



[0387] 在干燥箱中,在具有磁性搅拌子的100ml琥珀玻璃平底瓶中将(1,3- Me_2Ind)(CpMe_4) ZrCl_2 (3.6g, 8.4mmol) 鲜黄色粉末悬浮于75ml无水乙醚中。将瓶子在异己烷浴中冷却到 -10°C , 搅拌, 同时通过注射器逐份($4 \times 3\text{ml}$, 19.2mmol) 递送甲基锂溶液(于乙醚中1.6M)。用隔膜对瓶子加盖, 并且搅拌过夜, 使冷却浴缓慢升温到室温。在高真空下将浆液蒸发到干燥。用 $3 \times 50\text{ml}$ 二氯甲烷萃取, 并且在粗玻璃料上通过硅藻土过滤。在氮气流下浓缩, 接着添加戊烷。搅拌15分钟, 接着蒸发挥发物。用冷戊烷洗涤固体, 在真空中干燥。以茶色粉末形式收集, 1.67g; 从滤液回收第二批, 0.52g。合并收率 2.19g, 67%。 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500MHz) : δ -1.22 (s, ZrCH_3) , 1.78 (s, $\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 片段的 CH_3) , 1.87 (s, $\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 片段的 CH_3) , 2.25 (s, C_9 片段的 CH_3) , 4.92 (s, $\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 片段的 CH) , 5.60 (s, C_9 片段的CH) , 7.14 (AA'BB', C_9 片段的芳香族CH) , 7.44 (AA'BB', C_9 片段的芳香族CH)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 125MHz) : δ 11.64 ($\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 片段的 CH_3) , 12.91 (C_9 片段的 CH_3) , 13.25 ($\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 片段的 CH_3) , 37.23 (ZrCH_3) , 106.34 ($\text{Cp}^{\text{Me}4}$ 片段的CH) , 115.55 (C_9 片段的CH) ; 四级 ^{13}C 共振 107.36, 117.51, 122.69, 125.06。

[0388] 合成内消旋-0(1-SiMe₂茛基)2锆二甲基(V-A)

[0389] 在室温下向内消旋-0-(SiMe₂茛基)₂ZrCl₂ (购自Süd-Chemie Catalytica; 40.0 g; 83.2mmol) 于约300mL乙醚中的浆液中添加54.0mL MeMgBr (3.0M/乙醚; 162mmol)。在搅拌浆液1.5小时之后, 去除挥发物; 向所得固体中添加庚烷(约300mL), 并且加热到 80°C 持续30分钟。过滤浆液, 并且使上清液冷却到 -30°C , 导致形成结晶固体, 其通过过滤加以分离, 用戊烷洗涤, 并且在真空下干燥。产率是26.0g。 ^1H NMR δ (C_6D_6) : 7.57 (m, 2H) , 7.42 (m, 2H) , 7.02 (m, 2H) , 6.94 (m, 2H) , 6.31 (d, 2H) , 5.82 (d, 2H) , 0.44 (s, 6H) , 0.34 (s, 6H) , 0.00 (s, 3H) , -2.07 (s, 3H)。

[0390] 催化剂制备

[0391] 在 610°C 下使二氧化硅脱水

[0392] 向配备有3区加热器的脱水器(6英尺长度, 6.25直径)中装入Ineos ES757 二氧化硅(3969g), 接着用无水 N_2 气体以 $0.12\text{ft}^3/\text{s}$ 的流动速率流体化。之后, 在2小时时段内将温度升高到 200°C 。在于 200°C 下保持2小时之后, 在6小时时段内使温度升高到 610°C 。在于 610°C 下保持4小时之后, 历经12小时时段使温度冷却到环境温度。在 N_2 下将二氧化硅转移到

APC,可以接着储存在 N_2 压力(20psig)下。

[0393] 制备负载在二氧化硅上的甲基铝氧烷(SMAO)

[0394] 在典型程序中,向甲苯(2L)和甲基铝氧烷于甲苯中的30wt%溶液(874 g, 4.52mol)的搅拌(塔顶机械圆锥形搅拌器)混合物中添加在610°C下脱水的Ineos ES757二氧化硅(741g)。对二氧化硅追加甲苯(200mL),接着将混合物加热到90°C持续3小时。之后,通过施加真空和轻微热量(40°C)过夜来去除挥发物,接着使固体冷却到室温。

[0395] 用于实验室盐床反应器的典型小比规模催化剂制备

[0396] 在 N_2 净化的干燥箱中,将3.00克SMAO(4.5mmol MAO/g SMAO)转移到125ml Cel-Stir混合器中。添加戊烷(50mL)以产生浆液。在环境温度下搅拌浆液。将茂金属(0.11mmol)溶解于最少量的甲苯(约2mL)中。接着将这个溶液添加到搅拌浆液中。使混合物搅拌一小时。在所分配的时间之后,将混合物过滤到玻璃料上,并且用新鲜戊烷(2×10 mL)洗涤,接着干燥至少一小时。

[0397] 实验室盐床反应器的描述

[0398] 在 N_2 氛围下,向2L高压釜中装入无水盐(200g)和SMAO(3g)。在2 psig N_2 压力下,用注射器向反应器中添加脱气的无水1-己烯(参见表10和表 11)。密封反应器,在搅拌床的同时将其加热到80°C,接着装入 N_2 达到20psig 压力。接着,在220psig压力下将固体催化剂与乙烯一起注入到反应器中;在整个操作时程内允许乙烯流动使温度升高到85°C。将己烯与乙烯流按一定比率(0.08g/g)进料到反应器中。按表10中的描述将氢气以与乙烯流的一定比率进料到反应器中。通过线上GC分析测量氢气与乙烯比率。在1小时之后通过对反应器排气来使聚合中断,将其冷却到室温,接着暴露于空气中。通过将粗产物在水中搅拌来去除盐。通过过滤获得聚合物,接着在真空烘箱中干燥。

[0399] 大规模催化剂制备用于24英寸直径气相中试工厂测试

[0400] 向5L 3颈摩尔顿烧瓶(Morton flask)中装入戊烷(4L),接着用机械搅拌器搅拌(140rpm),同时装入SMAO(375g)。在一小时过程中用加料漏斗添加含有(1-EtInd) $_2$ ZrMe $_2$ (IV-A/B)、HfPMe $_2$ (III)和甲苯的溶液。浆液呈现绿色并且再搅拌一小时。接着过滤混合物并且真空干燥总共8小时。结果在表 12中示出。

[0401] 表10:实验室盐床反应器实验的进料条件

	SMAO-茂 金属	起始装料 C6 (mL)	起始装料 H2 (sccm)	进料比率 C6/C2 (g/g)	进料比率 H2/C2 (mg/g)	所用催化剂的 量 (mg)
	IV-A/B	2	0	0.08	0	18.3
	IV-A/B	2	17	0.08	0	41.5
	IV-A/B	2	100	0.08	3	43.5
	IV-C	2	0	0.08	0	18.3
[0402]	IV-C	3	10.5	0.08	0	40.3
	IV-C	4.9	10.5	0.08	0	38.9
	IV-C	3	45	0.08	3	43.5
	IV-C	3	400	0.08	3	43.5
	IV-D	2	51	0.08	0	30.4
	IV-D	2	51	0.08	0	30.7
	III	2	261	0.08	1	50.8
	III	2	300	0.08	1	30.4
[0403]	III	2	0	0.08	0	41.7
	III	2	100	0.08	3	40.1

[0404] 表11:实验室盐床反应器实验的聚合结果

SMAO-茂金属	生产率 (g/g)	平均 H2/C2 (ppm/mol)	Mn /1000	Mw /1000	Mz /1000	Mw/Mn	SCB 含量 Me/1000C (Corr)
IV-A/B	1530	0.5	39	131	278	3.4	6.1
IV-A/B	1525	0.5	40	126	264	3.2	6.0
IV-A/B	993	4.2	11	47	116	4.3	5.3
IV-C	1350	0.2	57	204	471	3.5	3.4
IV-C	1953	0.2	57	187	371	3.3	4.9
[0405] IV-C	1900	0.5	34	145	312	4.2	6.2
IV-C	777	4.3	13	60	134	4.6	3.8
IV-C	805	6.3	9	48	118	5.6	3.4
IV-D	1751	0.3	39	168	427	4.3	6.1
IV-D	641	4.3	19	73	142	3.8	3.8
III	3510	2.0	69	193	432	2.8	12.5
III	4846	4.2	43	114	220	2.7	9.5
III	4825	4.8	47	133	269	2.8	12.1
III	4677	10.2	21	63	128	3.0	10.3

[0406] 表12: 掺合物组合

(1EtInd) ₂ ZrMe ₂ (IV-A/B)		(CpPr) ₂ HfMe ₂ (III)		(1EtInd) ₂ ZrMe ₂
质量 (g)	mmol	质量 (g)	mmol	摩尔分率
2.89	7.09	8.86	20.95	0.25
2.87	7.04	8.94	21.14	0.25
5.75	14.10	5.97	14.12	0.50
5.75	14.10	5.97	14.12	0.50

[0408] 第二批75% HfPMe₂/25% (1-EtInd)₂ZrMe₂ 催化剂制备第二批75/25催化剂采用与上文所描述类似的程序。使用SMAO的混合物,其包含204.15g来自UT-331-142、176.17g来自UT-331-101、209.49g来自UT-331-124和160.19 g来自UT-331-143。对于第二批,首先向摩尔顿烧瓶中添加4L戊烷,接着添加SMAO,因此不出现结块。用含2.87g (7.09mmol) (1-EtInd)₂ZrMe₂和8.94 g (20.95mmol) HfPMe₂的20mL甲苯制得两种单独。

[0409] 第1和2批50% HfPMe₂/50% (1-EtInd)₂ZrMe₂ 催化剂制备

[0410] 两组50/50催化剂使用用于制备第二批75/25催化剂的相同程序。第1批使用来自UT-331-143的SMAO、5.75g (14.10mmol) (1-EtInd)₂ZrMe₂和5.97g (14.11mmol) HfPMe₂。第2批使用来自UT-331-144的SMAO、5.75g (14.09 mmol) (1-EtInd)₂ZrMe₂和5.97g (14.11mmol) HfPMe₂。

[0411] 催化剂的混合

[0412] 在4L Nalgene瓶中组合两批75/25,并且通过旋转和振荡瓶子来手动混合。两批50/50也以相同方式混合。

[0413] 喷雾干燥的催化剂制备

[0414] 喷雾干燥HfP低(SD-(III)).原材料浆液通过以下来制备:首先向10加仑进料槽中添加10wt%MAO(24.71b)、甲苯(35.81b)和Cabosil TS-610(3.4 1b)。在室温下搅拌混合物过夜。添加HfP(III)(28.75g,0.06798mol),接着将所得浆液在约38°C-40°C下再混合一小时,然后喷雾。以931b/h的浆液进料速率、90%雾化器速度和80°C出口温度对催化剂进行喷雾干燥。产量是2289g(85%)。分析数据报告于表13中。

[0415] 表13:负载型HfP(III)分析数据

[0416]	催化剂	wt% Al	wt%Hf	Al mmol/g 实际	Hf mmol/g	Al/Hf 实际
	SD-(III)	16.0	0.73	5.9	41	145

[0417] 24英寸直径气相反应器的描述

[0418] 在连续气相流体化床反应器中进行聚合,所述反应器具有直径为24英寸(61cm)并且长度为大致11.75英尺(3.6m)的笔直区段和长度为10.2英尺(3.1m)并且最大宽度处直径为4.2英尺(1.3m)的扩展区段。流体化床由聚合物颗粒组成,将乙烯和氢气的气态进料流与液体1-己烯一起在混合T形布置中混合在一起,并且在反应器床下方引入再循环气体管线中。控制乙烯、氢气和1-己烯的个别流动速率以维持固定组成目标。控制乙烯浓度以维持恒定乙烯分压。控制氢气以维持恒定氢气与乙烯摩尔比。通过线上气相色谱测量所有气体的浓度以确保再循环气流中的相对恒定组成。

[0419] 使用经过纯化的氮气作为载剂将固体催化剂直接注入到流体化床中。调节其注入速率以维持聚合物的恒定生产速率。通过使补充进料和再循环气体以表观气速1-3ft/sec(0.3到0.9m/sec)连续地流动通过反应区将生长中的聚合物粒子的反应床维持在流体化状态中。在300psig(2068kPa表压)的总压力下操作反应器。为了维持恒定反应器温度,连续地上调或下调再循环气体的温度以适应归因于聚合的产热速率的任何变化。

[0420] 使用异戊烷和氮气的混合物将抗静电剂于己烷中的溶液(20wt%的1:1硬脂酸铝:N-壬基二乙醇胺)以在流体化床中维持大约30ppm抗静电剂的速率进料到反应器中。

[0421] 通过以等于粒状产物形成速率的速率抽取流体化床的一部分来将所述床维持在恒定高度。通过一系列阀半连续地将产物移出到固定体积的腔室中,所述阀同时排气返回反应器以允许高度高效移出产物,同时将未反应的大部分气体再循环回反应器,净化这种产物以去除夹带的烃,并且用较小的潮湿氮气流处理使任何痕量的残余催化剂和共催化剂钝化。

[0422] 操作概述

[0423] 聚合操作条件的实例展示于表14中。

[0424] 表14:24英寸直径气相反应器中的聚合操作条件

	聚合实例			
[0425]	MCN	(III)	3:1 (III):(IV-A/B)	3:1 (III):(IV-A/B)
	催化剂密度 gm/cc	0.34	0.40	0.40
	所产生总聚合物	4853	11386	4452
	床周转 (整个部分)	6.98	16.42	6.41
	滞留时间	4.21	4.26	4.48
	C2 浓度 (摩尔%)	69.9	70.1	70.0
	C2 分压 (psia)	220	220	220
	H2 浓度 (ppm)	293	315	296
	H2/C2 分析器比率 (ppm/摩尔%)	4.19	4.50	4.23
	己烯浓度 (摩尔%)	1.20	1.90	1.47
	C6/C2 分析器比率	0.0172	0.0271	0.0210
	C2 进料 (lb/hr)	187	199	189
	H2/C2 流动比率 (Mlb/lb)	0.059	0.166	0.149
	C6/C2 流动比率	0.0988	0.1335	0.0991
	IC5 (摩尔%)	2.5	2.2	2.4
	N2 浓度 (摩尔%)	26.39	25.77	26.08
[0426]	反应器排放速率 (lb/hr)	16.67	17.57	7.08
	反应器压力 (psia)	314.5	314.5	314.2
	床温度 (摄氏度)	78.8	78.8	78.7
	交换器 dp (psi)	0.409	0.380	0.400
	板 dp ("H2O)	91.97	92.24	90.62
	气体速度 (ft/sec)	2.25	2.25	2.25
	床重量 (lbs)	695.4	693.4	694.1
	床高 (ft)	14.2	13.4	13.1
	流体化床密度 (lb/ft ³)	17.80	18.95	19.08
	实验区段差压 (英寸 H2O)	6.35	4.96	4.59
	催化剂进料速率 (秒)	21.00	15.00	16.00
	催化剂进料速率 (g/hr)	9.07	12.43	11.55
	催化剂进料器效率 (%)	1.10	0.93	0.92
	具有连续性添加剂的 N2 吹扫 lb/hr	1.3	1.3	1.3

[0427]	具有连续性添加剂的 IC5 冲洗 lb/hr	4.1	4.0	4.1	4.0
	具有催化剂的环形 N2 流 lb/hr	3.0	3.2	3.2	3.2
	具有催化剂的 N2 流 lb/hr	3.0	3.0	3.0	3.0
	生产速率 (lb/hr) 下降	165.0	162.8	155.0	152.8
	催化剂活性材料平衡 (gm/gm) 下降	8264	5944	6092	6005
	熔融指数 (I2)	0.93	1.06	1.23	0.72
	HLMI (I21)	27.23	61.67	67.01	38.17
	MFR (I21/I2)	29.28	58.18	54.48	53.09
	密度 (gm/cc)	0.9196	0.9210	0.9263	0.9253

[0428] 表14(续):24英寸直径气相反应器中的聚合操作条件

[0429]	聚合实例			
	催化剂实例			
	MCN	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)	1:1 (III):(IV-A/B)
	催化剂密度 gm/cc	0.38	0.38	0.38
	所产生总聚合物	4338	3624	2359
	床周转 (整个部分)	6.26	5.22	3.43
	滞留时间	5.19	4.86	5.58
	C2 浓度 (摩尔%)	69.8	70.0	69.0
	C2 分压 (psia)	220	220	200
	H2 浓度 (ppm)	294	321	192
	H2/C2 分析器比率 (ppm/摩尔%)	4.21	4.59	2.78
	己烯浓度 (摩尔%)	1.74	2.14	2.41
	C6/C2 分析器比率	0.0249	0.0305	0.0350
	C2 进料 (lb/hr)	172	174	89

	H2/C2 流动比率 (Mlb/lb)	0.185	0.197	0.106
	C6/C2 流动比率	0.0988	0.1330	0.1347
	IC5 (摩尔%)	2.4	2.2	2.3
	N2 浓度 (摩尔%)	26.00	25.60	26.30
	反应器排放速率 (lb/hr)	11.90	19.82	45.33
	反应器压力 (psia)	314.4	314.6	289.9
	床温度 (摄氏度)	78.9	78.8	78.2
	交换器 dp (psi)	0.373	0.385	0.433
	板 dp ("H2O)	92.07	92.45	96.76
	气体速度 (ft/sec)	2.25	2.25	2.24
	床重量 (lbs)	693.5	694.6	688.4
	床高 (ft)	13.3	13.7	12.6
	流体化床密度 (lb/ft ³)	18.96	18.51	19.88
	实验区段差压 (英寸 H2O)	4.98	5.91	4.08
[0430]	催化剂进料速率 (秒)	17.00	17.00	16.00
	催化剂进料速率 (g/hr)	10.63	10.63	11.30
	催化剂进料器效率 (%)	0.94	0.94	0.94
	具有连续性添加剂的 N2 吹扫 lb/hr	1.3	1.3	1.3
	具有连续性添加剂的 IC5 冲洗 lb/hr	4.0	4.0	3.6
	具有催化剂的环形 N2 流 lb/hr	3.2	3.2	3.2
	具有催化剂的 N2 流 lb/hr	3.0	3.0	3.0
	生产速率 (lb/hr) 下降	133.5	143.0	123.3
	催化剂活性材料平衡 (gm/gm) 下降	5700	6106	4955
	熔融指数 (I2)	4.86	6.17	2.20
	HLMI (I21)	239.08	319.27	99.04
	MFR (I21/I2)	49.19	51.75	45.02
[0431]	密度 (gm/cc)	0.9319	0.9257	0.9254

[0432] 13.25英寸直径气相反应器的描述

[0433] 内径为0.35米并且床高为2.3米的气相流体化床反应器用于聚合,其结果展示于表15中。流体化床由聚合物颗粒组成,并且将乙烯和氢气的气态进料流与液体1-己烯一起在反应器床下方引入再循环气体管线中。控制乙烯、氢气和1-己烯的个别流动速率以维持

固定组成目标。控制乙烯浓度以维持恒定乙烯分压。控制氢气以维持恒定氢气与乙烯摩尔比。通过线上气相色谱测量所有气体的浓度以确保再循环气流中的相对恒定组成。通过使补充进料和再循环气体连续流动通过反应区来将生长中聚合物粒子的反应床维持在流体化状态下。0.6-0.9米/秒的表观气速用于实现这一目的。通过以等于粒状产物形成速率的速率抽取流体化床的一部分来将所述床维持在恒定高度。聚合物生产速率在 15-25千克/小时范围内。通过一系列阀门将产物半连续地移出到固定体积的腔室中。净化这种产物以去除夹带的烃,并且用较小的潮湿氮气流处理以使任何痕量的残余催化剂钝化。

[0434] 将固体催化剂分散于经过脱气和干燥的矿物油中成为标称18wt%浆液,并且使其与微调催化剂溶液接触几秒到几分钟,随后使用经过纯化的氮气和异戊烷作为载剂以在液体和喷雾中产生氮气冒泡而辅助分散催化剂的方式直接注入到流体化床中。最初以溶液形式提供微调催化剂,并且基本上用异戊烷稀释到约0.015wt%浓度,随后在管线内与浆液催化剂组分以连续方式混合,接着注入到反应器中。控制浆液催化剂与微调催化剂的相对进料以实现其活性聚合金属的目标进料比率,并且在某种程度上基于聚合物流动指数MFR和密度对整体聚合物生产速率和由每一种催化剂产生的聚合物相对量相应地调节进料,同时也操控反应器中的反应温度和气体组成。通过使补充进料和再循环气体以介于约2.0到2.2ft/sec (0.61到0.67m/sec) 范围内的表观气速连续地流动通过反应区将生长中的聚合物粒子的反应床维持在流体化状态中。在约350 psig (2413kPa表压) 的总压力下操作反应器。为了维持反应器中的恒定流体化床温度,通过使再循环气体穿过壳管式热交换器(其在壳侧具有冷却水)的管道来连续地上调或下调再循环气体的温度以适应归因于聚合的产热速率的任何变化。

[0435] 使用异戊烷和氮气的混合物将抗静电剂于经过脱气和干燥的矿物油中的浆液混合物(20wt%浓度的1:1硬脂酸铝:N-壬基二乙醇胺)以在流体化床中实现浓度介于38与123ppmw之间抗静电剂的速率进料到反应器中。(第128行) 任选地采用异戊烷和/或氮气来辅助将抗静电剂的浆液混合物通过从反应器侧壁延伸几英寸进入床中的1/8英寸到3/16英寸OD注入管道采样器(thief) 输送和分散到反应器流体化床中。

[0436] 通过以等于粒状产物形成速率的速率抽取流体化床的一部分来将所述床维持在恒定高度。通过一系列阀门将产物半连续地移出到固定体积的排出腔室中。净化这种产物以去除夹带的烃,并且在排出到接受fiberpak筒中时立即用较小的潮湿氮气流处理以使任何痕量的残余催化剂和共催化剂钝化。

[0437] 所有数值均是“约”或“大致”指定值,并且考虑所属领域的技术人员将预期的实验误差和变化。此外,上文已定义多种术语。在权利要求书中所用术语并未如上文所定义的情况下,应给出如至少一种印刷出版物或授予的专利中所反映的相关技术的人员已针对所述术语给出的最广泛定义。本申请中引用的所有专利、测试程序和其它文件全部以引用的方式并入,并入的程度就像此类公开内容不会与本申请不一致并且允许此类并入的所有权限。

[0438] 表15:13.25英寸直径气相反应器中的聚合实验

[0439]

聚合实例	1	2	3A	3B
微调茂金属	无	无	IV-A/B	IV-A/B
基本催化剂	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
部分床周转平均数据	1.81	1.80	1.74	2.22
部分 BTO	17.22	5.40	6.95	5.18
生产速率 (lbs/hr)	26.5	26.3	24.9	20.8
滞留时间 (hr)	3.31	3.33	3.45	4.06
C2 分压 (psia)	220.2	220.5	220.3	220.0
C2 分压 (巴)	14.99	15.01	14.99	14.98
H2/C2 浓度比率 (ppm/m%)	4.61	3.84	3.74	3.74
C6/C2 浓度比率 (m/m)	0.01527	0.01539	0.01835	0.01729
乙烯 (摩尔%)	61.03	61.05	61.34	61.26

	异戊烷 (摩尔%)	12.06	12.16	12.35	12.35
	氮气 (摩尔%)	26.75	26.56	26.47	26.58
	异戊烷进料 (lb/hr)	12.01	12.01	12.01	12.01
	RX 压力 (psig)	349.07	349.06	349.19	349.18
	Rxn 温度 (°C)	85.00	84.99	85.00	85.00
	床重量 (lbs)	87.6	87.8	85.9	84.2
	床高 (ft)	6.43	6.23	7.41	8.19
	连续性添加剂浓度 (所产生 ppmw)	54.4	73.4	75.3	90.3
	微调溶液流速 (g/hr)			120.0	79.7
	微调催化剂流速 (g/hr)			0.0180	0.0119
	浆液催化剂流动速率	9.50	10.00	7.00	7.00
	浆液催化剂内部管道 IC5 流速 (lb/hr)	3.01	3.00	3.00	3.00
[0440]	浆液催化剂内部管道 N2 流速 (lb/hr)	5.00	5.00	5.00	5.00
	浆液催化剂外部管道 IC5 流速 (lb/hr)	12.01	12.01	12.01	12.01
	浆液催化剂外部管道 N2 流速 (lb/hr)	5.02	5.01	5.02	5.00
	充气增压流速 (lb/hr)	62.01	62.56	58.42	56.40
	熔融指数 (dg/min)	0.73	0.49	1.68	1.01
	MI-5 (dg/min)	2.12	1.38	5.75	3.10
	高负荷熔融指数 (dg/min)	18.2	11.7	83.2	37.0
	MFR (HLMI/MI)	25.0	23.9	49.4	36.6
	MFR I21/I5	8.6	8.4	14.5	11.9
	密度 (g/cc)	0.9201	0.9194	0.9340	0.9281
	容积密度 (lb/ft ³)	24.00	24.50	32.40	31.43
	倾倒容积密度 (g/cc)	0.3846	0.3926	0.5192	0.5037
	催化剂生产率 (材料平衡)	7,801	7,373	9,956	8,300

[0441] 表15(续):13.25英寸直径气相反应器中的聚合实验

[0442]	聚合实例	4B	4A	5B	5A
	微调茂金属	IV-C	IV-C	IV-D	IV-D

[0443]

基本催化剂	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
部分床周转平均数据	2.13	3.00	2.12	2.63
部分 BTO	5.68	6.00	5.65	5.26
生产速率 (lbs/hr)	20.6	21.9	20.7	19.2
滞留时间 (hr)	4.22	4.00	4.25	4.56
C2 分压 (psia)	220.0	220.0	220.0	220.2
C2 分压 (巴)	14.98	14.97	14.98	14.99
H2/C2 浓度比率 (ppm/m%)	3.78	3.78	3.80	3.74
C6/C2 浓度比率 (m/m)	0.01742	0.01823	0.01614	0.01709
乙烯 (摩尔%)	60.95	60.79	60.97	61.29
异戊烷 (摩尔%)	12.30	12.31	12.26	12.42
氮气 (摩尔%)	26.46	26.31	26.58	26.49
异戊烷进料 (lb/hr)	12.01	12.01	12.01	12.01
RX 压力 (psig)	349.19	349.15	349.16	349.16
Rxn 温度 (°C)	85.00	85.00	85.00	85.00
床重量 (lbs)	86.9	87.6	87.8	87.6
床高 (ft)	7.55	6.96	6.56	6.74
连续性添加剂浓度 (所产生 ppmw)	91.0	85.5	90.7	97.6
微调溶液流速 (g/hr)	80.0	120.0	80.0	119.8
微调催化剂流速 (g/hr)	0.0120	0.0180	0.0120	0.0180
浆液催化剂流动速率	7.00	7.00	7.00	7.00
浆液催化剂内部管道 IC5 流速 (lb/hr)	3.00	3.00	3.00	3.00
浆液催化剂内部管道 N2 流速 (lb/hr)	5.00	5.00	5.00	5.00
浆液催化剂外部管道 IC5 流速 (lb/hr)	12.01	12.01	12.01	12.01
浆液催化剂外部管道 N2 流速 (lb/hr)	5.04	5.02	5.02	5.03
充气增压流速 (lb/hr)	55.29	56.68	58.46	58.70
熔融指数 (dg/min)	1.23	1.72	0.914	1.090
MI-5 (dg/min)	3.59	5.22	2.528	3.101
高负荷熔融指数 (dg/min)	35.9	57.0	21.3	27.8

[0444]	MFR (HLMI/MI)	29.1	33.1	23.3	25.5
	MFR I21/I5	10.0	10.9	8.4	9.0
	密度 (g/cc)	0.9274	0.9315	0.9221	0.9238
	容积密度 (lb/ft ³)	30.03	30.93	30.33	31.42
	倾倒容积密度 (g/cc)	0.4813	0.4956	0.4861	0.5036
	催化剂生产率 (材料平衡)	8,233	8,767	8,267	7,680

[0445] 表15(续):13.25英寸直径气相反应器中的聚合实验

[0446]	聚合实例	6B	6A	3C-1	3C-2
	微调茂金属	V-A	V-A	IV-A/B	IV-A/B
	基本催化剂	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)	SD-(III)
	部分床周转平均数据	1.40	1.88	1.02	1.38
	部分 BTO	4.19	5.02	3.07	3.46
	生产速率 (lbs/hr)	20.4	18.1	29.7	20.0
	滞留时间 (hr)	4.30	4.78	2.93	4.34
	C2 分压 (psia)	219.7	220.0	221.2	220.0
	C2 分压 (巴)	14.96	14.98	15.06	14.98
	H2/C2 浓度比率 (ppm/m%)	3.76	3.75	3.55	3.77
	C6/C2 浓度比率 (m/m)	0.01595	0.01724	0.01692	0.01953
	乙烯 (摩尔%)	61.02	61.03	61.47	60.84
	异戊烷 (摩尔%)	12.29	12.43	12.21	12.09
	氮气 (摩尔%)	26.72	26.35	26.32	26.47
	异戊烷进料 (lb/hr)	12.02	12.01	12.02	12.02
	RX 压力 (psig)	349.15	349.12	349.18	349.17
	Rxn 温度 (°C)	85.00	85.00	84.99	85.00
	床重量 (lbs)	87.9	86.5	87.1	86.8
	床高 (ft)	6.71	7.01	6.81	7.15
	连续性添加剂浓度 (所产生 ppmw)	91.7	103.6	63.2	93.7
	微调溶液流速 (g/hr)	100.0	150.0	80.0	80.0

	微调催化剂流速 (g/hr)	0.0150	0.0225	0.0120	0.0120
	浆液催化剂流动速率	7.00	7.00	7.50	5.00
	浆液催化剂内部管道 IC5 流速 (lb/hr)	3.00	3.00	3.01	3.00
	浆液催化剂内部管道 N2 流速 (lb/hr)	5.00	5.00	5.00	5.00
	浆液催化剂外部管道 IC5 流速 (lb/hr)	12.02	12.01	12.02	12.02
	浆液催化剂外部管道 N2 流速 (lb/hr)	5.02	5.03	4.99	5.03
	充气增压流速 (lb/hr)	59.81	59.74	66.36	65.32
[0447]	熔融指数 (dg/min)	0.602	0.702	0.401	0.287
	MI-5 (dg/min)	1.640	1.994	1.183	0.851
	高负荷熔融指数 (dg/min)	14.6	19.0	13.4	10.8
	MFR (HLMI/MI)	24.3	27.1	33.5	37.8
	聚合实例	8.9	9.5	11.4	12.7
	微调茂金属	0.9201	0.9234	0.9232	0.9206
	基本催化剂	30.25	30.77	30.80	32.40
	部分床周转平均数据	0.4848	0.4930	0.4936	0.5192
	部分 BTO	8,178	7,233	11,076	11,200

[0448] 虽然前述内容是针对本发明的实施例,但可设计出本发明的其它和另外实施例而这些实施例不会偏离本发明的基本范围,并且本发明范围是由随附的权利要求书确定。

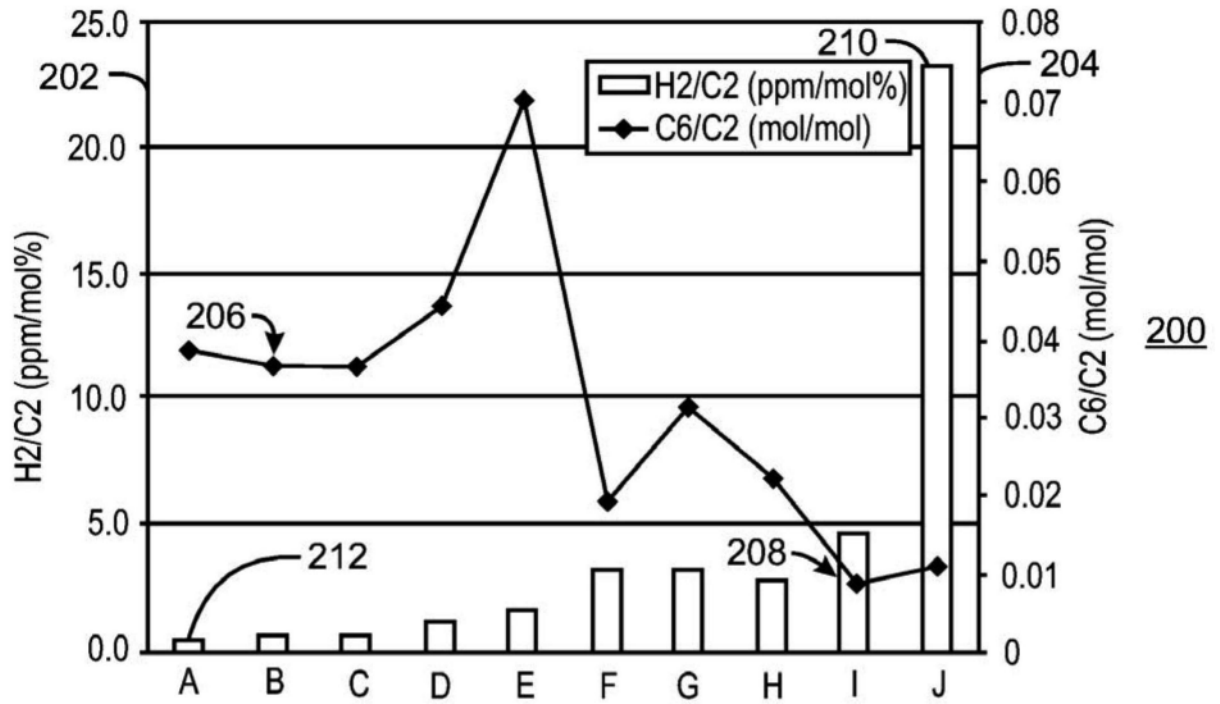


图2

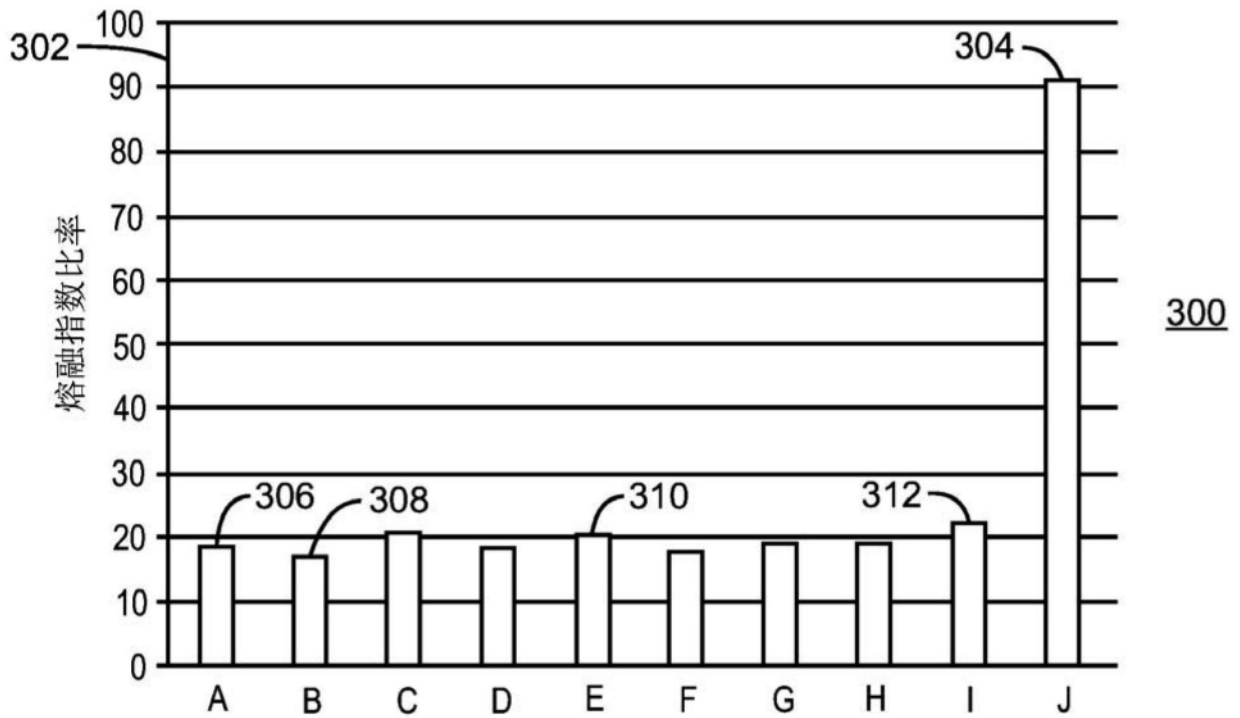


图3

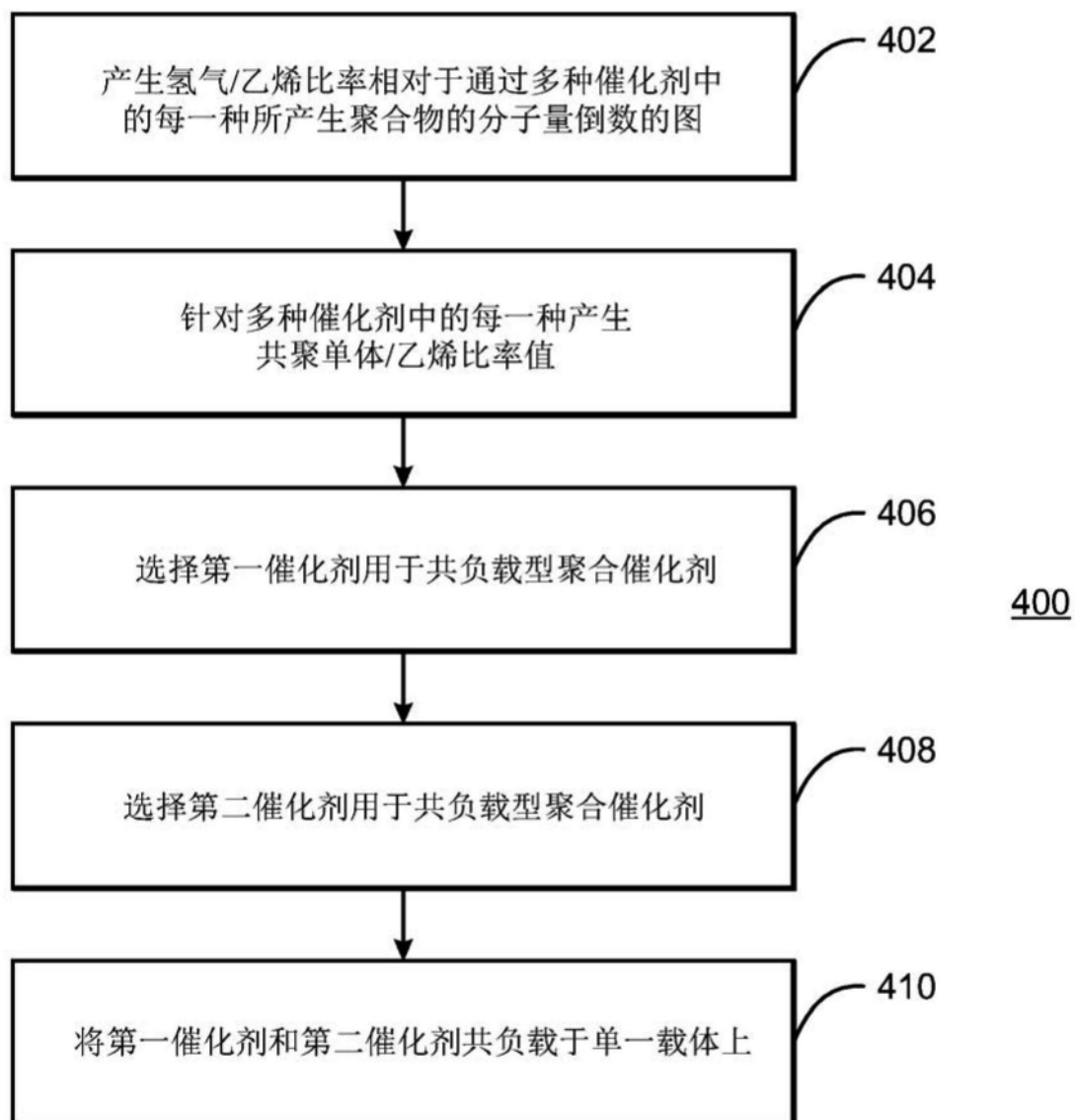


图4

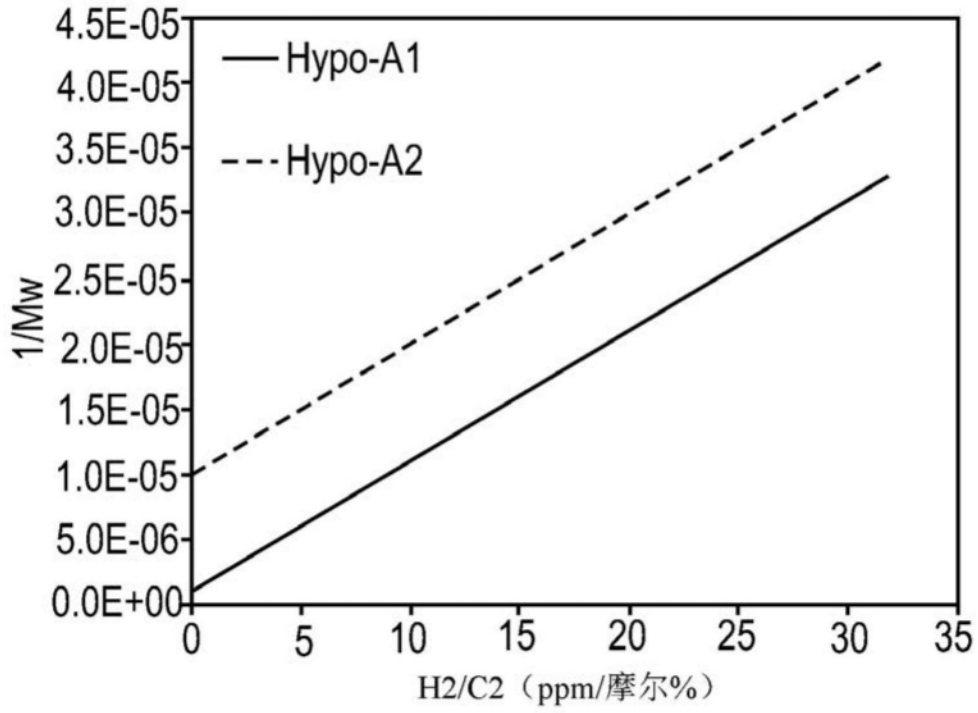


图5A

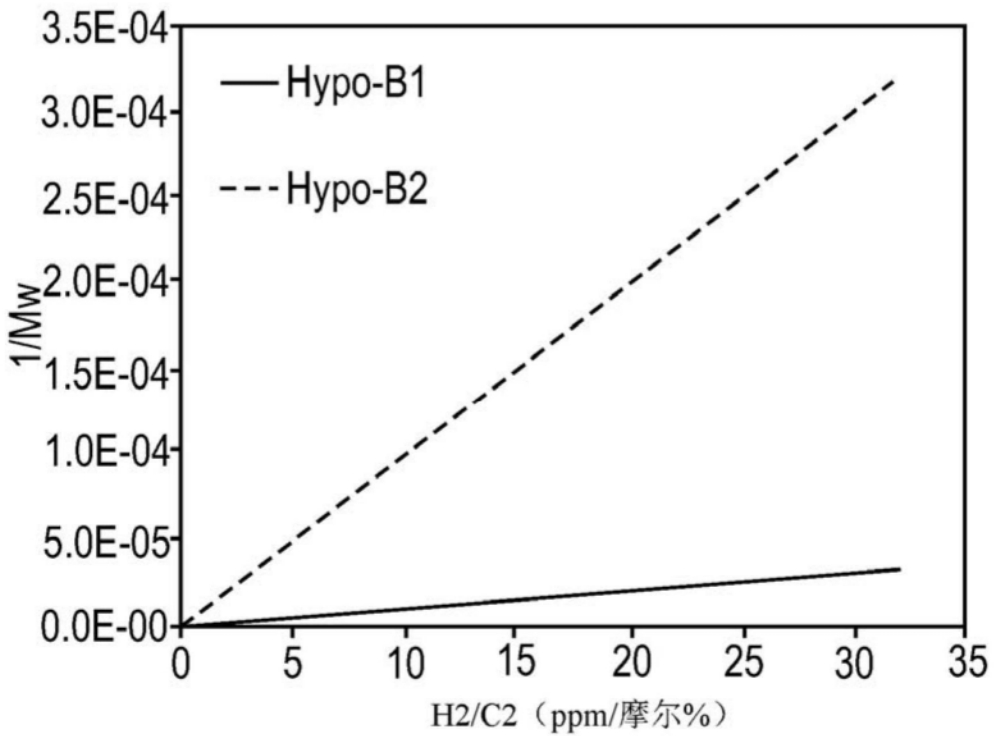


图5B

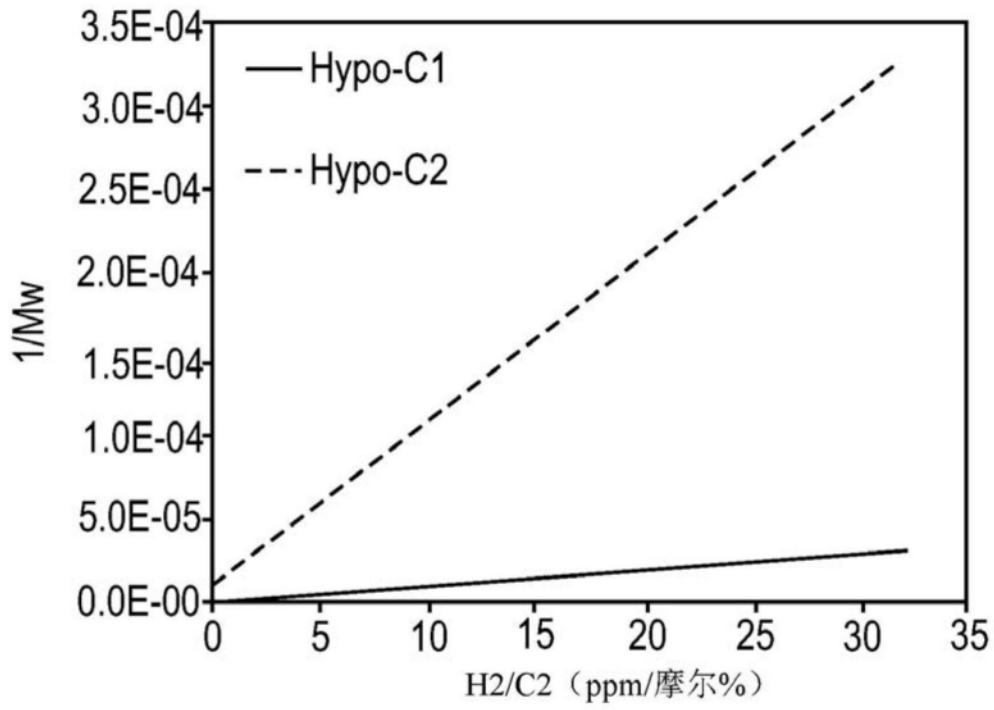


图5C

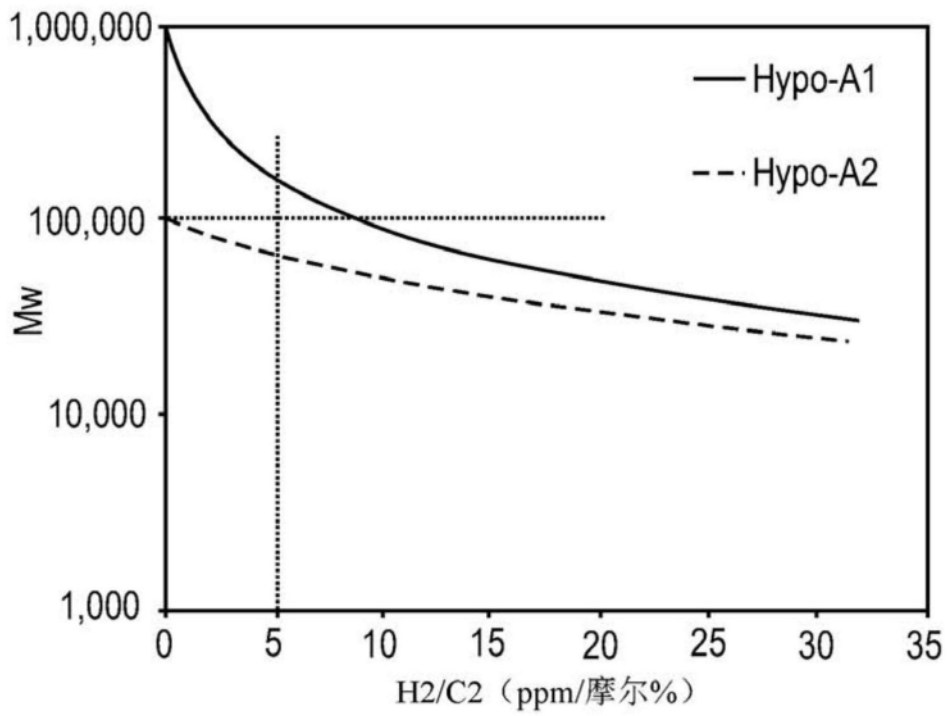


图6A

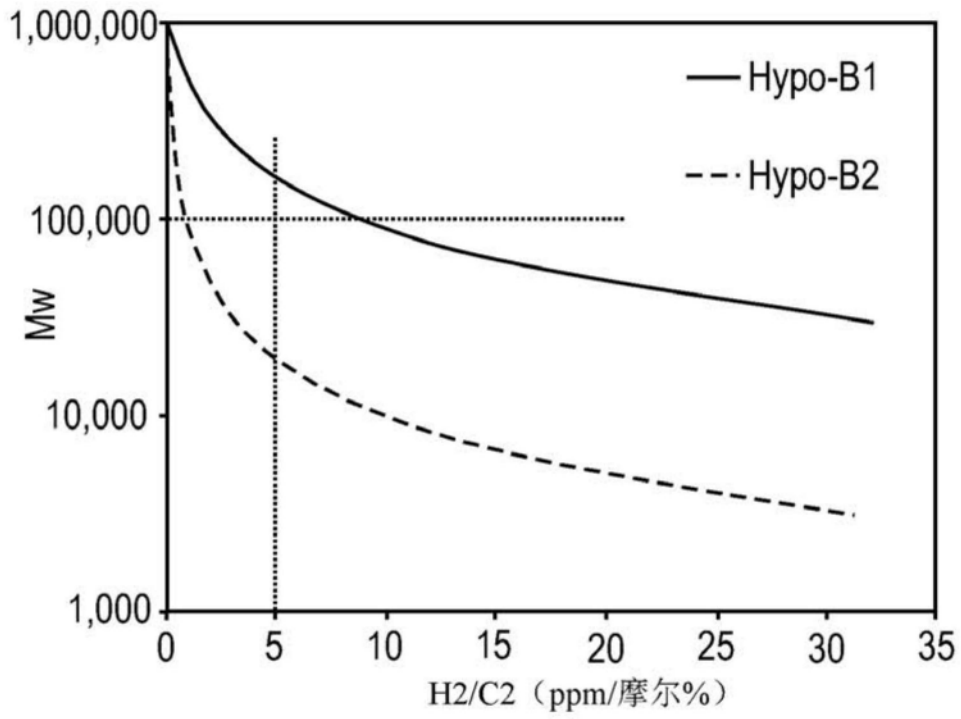


图6B

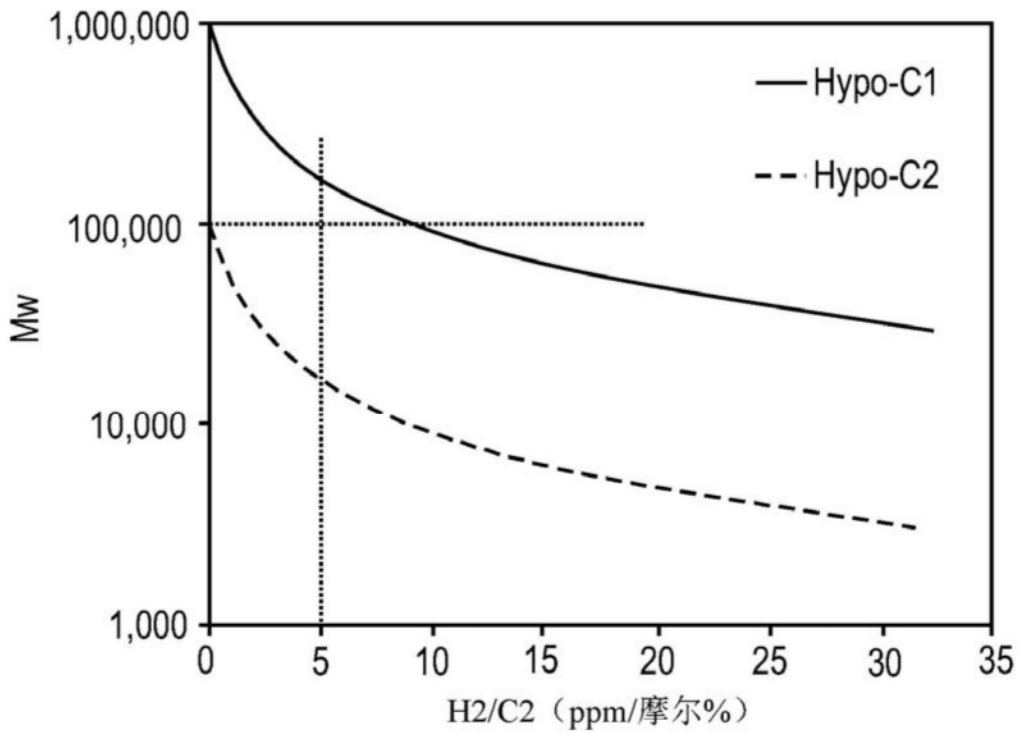


图6C

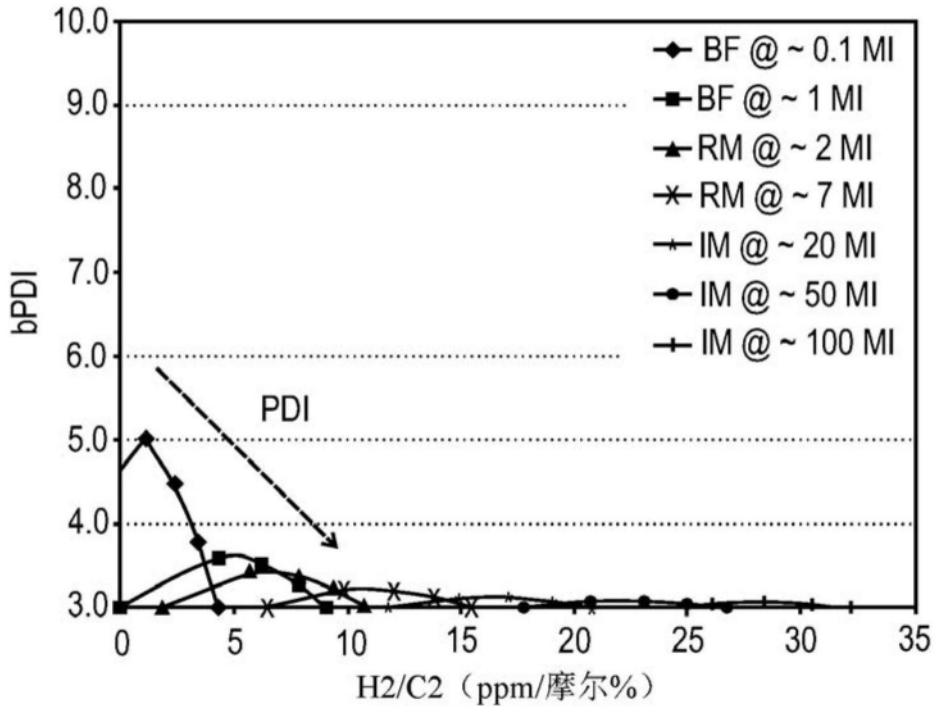


图7A

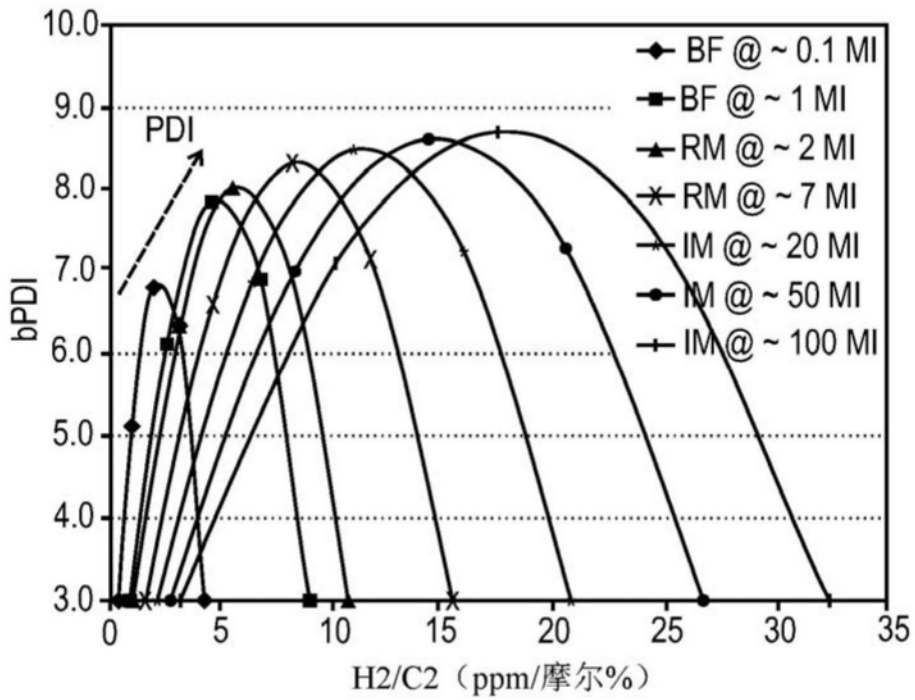


图7B

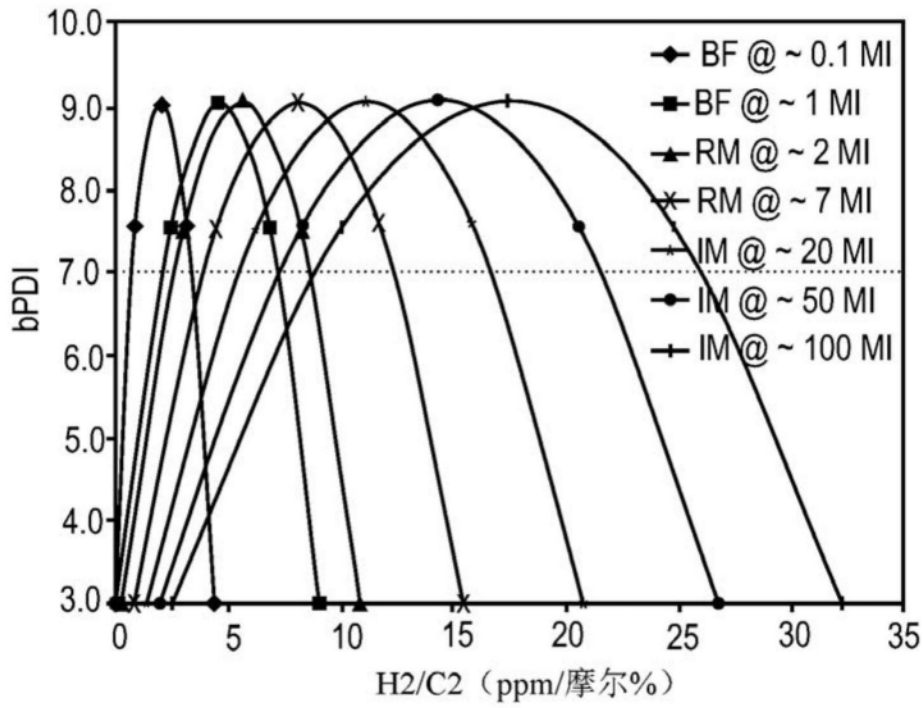


图7C

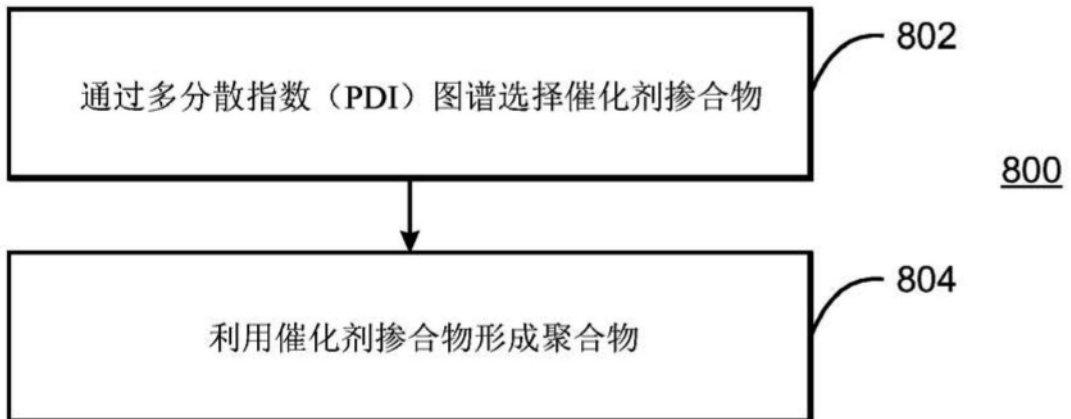


图8

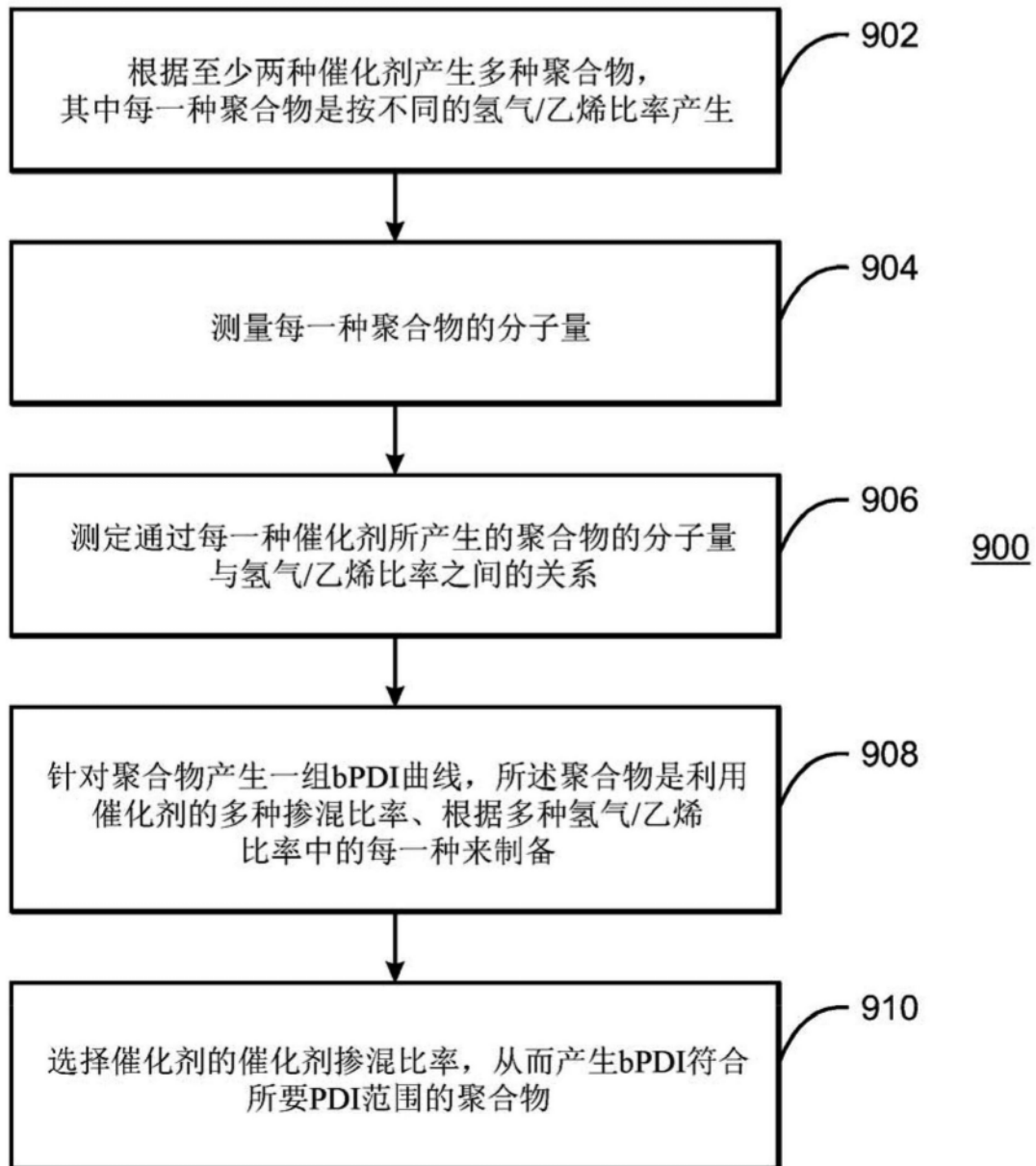


图9