



(21)申請案號：104142163

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : *C08F4/6592 (2006.01)*
*C08F210/16 (2006.01)**C08F4/02 (2006.01)*

(30)優先權：2014/12/15 加拿大 2,874,344

(71)申請人：努發化工（國際）公司 (瑞士) NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S. A.
(CH)
瑞士(72)發明人：王 勤彥 WANG, QINYAN(CA)；空大吉 莎維尼 優達瑞 速杜維莉 KONDAGE,
SAVINI UDARA SUDUWELI (CA)；放克 布來德莉 偉德 FUNK, BRADLEY
WADE (CA)；克萊格 泰勒 CRAIG, TYLER (CA)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：8 共 65 頁

(54)名稱

用於烯烴聚合反應之球狀催化劑

SPHEROIDAL CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(57)摘要

本發明係關於一種固體球狀聚合反應催化劑，其具有小於 3.0 之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈，該催化劑包含膾亞胺催化劑、輔催化劑及氯化鎂載體。本發明係關於一種藉由固體球狀聚合反應催化劑催化之乙烯與一或多種 α 烯烴之聚合反應的方法，該催化劑具有小於 3.0 之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈，該催化劑包含膾亞胺催化劑、輔催化劑及氯化鎂載體。

A solid, spheroidal polymerization catalyst having a particle size distribution characterized by a D_m^*/D_n of less than 3.0, the catalyst comprising a phosphinimine catalyst, a cocatalyst and a magnesium chloride support. A process for the polymerization of ethylene with one or more alpha olefin catalyzed by a solid, spheroidal polymerization catalyst having a particle size distribution characterized by a D_m^*/D_n of less than 3.0, the catalyst comprising a phosphinimine catalyst, a cocatalyst and a magnesium chloride support.

指定代表圖：

催化劑1A之粒子

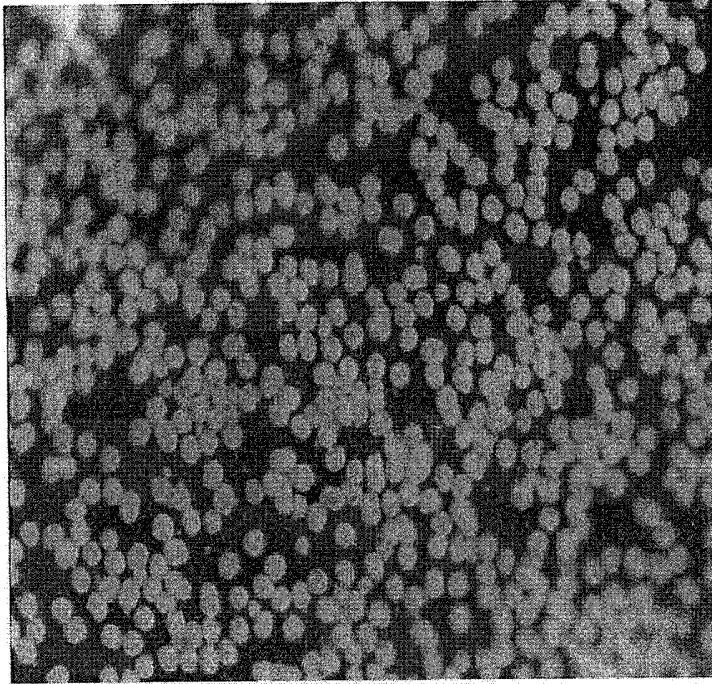


圖3A

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於烯烴聚合反應之球狀催化劑

SPHEROIDAL CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

【技術領域】

本發明係針對固體球狀烯烴聚合反應催化劑之用途，其係用於乙烯與至少一種 α -烯烴共聚單體之聚合反應。固體球狀烯烴聚合反應催化劑包含球狀 $MgCl_2$ 載體、膦亞胺催化劑及輔催化劑。

【先前技術】

固體球狀催化劑用於乙烯之非均質聚合反應之用途為熟知的。先前技術催化劑通常基於茂金屬催化劑或齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)催化劑且負載於球狀氯化鎂載體上。製備此類催化劑之方法包括依賴於乳化、噴霧乾燥及受控沈澱技術之方法。此等催化劑可提供改良之產物形態及容積密度。

美國專利第5,106,804號及第5,439,995號描述負載於球狀氯化鎂粒子上之基於二茂銻單一位點催化劑之球狀催化劑的用途。預聚合反應，隨後使用此等催化劑進行聚合反應得到具有良好形態之聚合物。球狀氯化鎂載體粒子在存在諸如非質子醚化合物之非反應性電子供體化合物下製得。為進一步描述球狀氯化鎂粒子及其作為載體之用途，參見加拿大專利第1,189,053號；第2,036,767號及第2,092,769號。

【發明內容】

已發現當實質上移除非反應性電子供體時氯化鎂粒子之形態基本上不變，且此類粒子可用以製造基於膦亞胺催化劑之固體球狀催化劑。基於固體球狀膦亞胺之催化劑甚至在不存在預聚合步驟下仍得到

具有良好形態之聚乙烯聚合物。

提供一種具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈的球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該催化劑包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體，其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 Dm 、小於3.0之藉由 Dm/Dn 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之電子供體化合物。

提供一種製造具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈之球狀烯烴聚合反應催化劑之方法，其中該方法包含：i)組合二烷基鎂化合物與非質子醚，ii)組合步驟i)之產物與氯陰離子來源，iii)處理步驟ii)之產物以實質上移除非質子醚，iv)組合步驟iii)之產物與膦亞胺催化劑及輔催化劑。

提供一種聚合乙烯與至少一種 α -烯烴以製造乙烯共聚物之方法，該方法包含使球狀烯烴聚合反應催化劑與乙烯及至少一種 α -烯烴於聚合反應器中接觸，其中該球狀烯烴聚合反應催化劑具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈且包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體；其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 Dm 、小於3.0之藉由 Dm/Dn 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之電子供體化合物。

提供一種球狀乙烯共聚物，其包含至少75重量%之乙烯單元，其餘為 α -烯烴單元，該聚乙烯具有0.910 g/cm^3 至0.936 g/cm^3 之密度及小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈；其中該聚乙烯由在有球狀烯烴聚合反應催化劑下使乙烯與至少一種 α -烯烴聚合製得，該催化劑具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈且包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體；其中氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 Dm 、小於3.0之藉由 Dm/Dn 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之電子供體化合物。

【圖式簡單說明】

圖1展示 MgCl_2 載體粒子之SEM顯微照片。

圖2展示熱處理之後 MgCl_2 載體粒子之立體顯微鏡圖像。

圖3A展示根據本發明製得之烯烴聚合反應催化劑粒子之立體顯微鏡圖像。

圖3B展示根據本發明製得之烯烴聚合反應催化劑粒子之立體顯微鏡圖像。

圖4A展示根據本發明製得之烯烴聚合反應催化劑粒子之立體顯微鏡圖像。

圖4B展示根據本發明製得之烯烴聚合反應催化劑粒子之立體顯微鏡圖像。

圖5A展示根據本發明製得之乙烯共聚物粒子之立體顯微鏡圖像。

圖5B展示根據本發明製得之乙烯共聚物粒子之立體顯微鏡圖像。

圖6A展示根據本發明製得之乙烯共聚物粒子之立體顯微鏡圖像。

圖6B展示根據本發明製得之乙烯共聚物粒子之立體顯微鏡圖像。

圖7展示根據比較實例製得之乙烯共聚物粒子之立體顯微鏡圖像。

圖8展示根據比較實例製得之乙烯共聚物粒子之立體顯微鏡圖像。

【實施方式】

本發明提供負載於氯化鎂基質上之基於膦亞胺催化劑之固體球狀催化劑。催化劑使乙烯視情況與一或多種 α -烯烴聚合，得到具有改

良之形態及容積密度之乙烯(共)聚合物。

術語「球狀」意謂粒子將具有藉由粒子之長軸D除以粒子之短軸d為 ≤ 1.5 或 ≤ 1.3 之事實界定之球狀形狀，或當在立體顯微鏡下觀察時具有一般球形形狀或當用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察時具有一般球形形狀。

本發明之固體球狀催化劑包含膦亞胺催化劑、輔催化劑及氯化鎂載體。

固體催化劑包含具有 ≤ 3.0 之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈的球狀(類球形)粒子，其中 D_m^* 為催化劑粒子之「相對」質量平均直徑且 D_n 為催化劑粒子之數量平均直徑。

在本發明之一實施例中，球狀催化劑粒子具有2.5或小於之 D_m^*/D_n 。在本發明之一實施例中，球狀催化劑粒子具有2.0或小於之 D_m^*/D_n 。在本發明之一實施例中，球狀催化劑粒子具有1.5或小於之 D_m^*/D_n 。在本發明之其他實施例中，球狀催化劑粒子具有1.0至3.0、或1.0至2.75、或1.0至2.5、或1.0至2.0、或1.0至1.5之 D_m^*/D_n 。

在本發明之一實施例中，固體球狀催化劑粒子具有5至100微米(μm)或此範圍內之任何更窄之範圍的質量平均直徑 D_m 。在本發明之一實施例中，球狀催化劑粒子具有5至75 μm 之 D_m 。在本發明之另一實施例中，球狀催化劑粒子具有5至50 μm 之 D_m 。在本發明之其他實施例中，球狀催化劑粒子具有5至40 μm 、或5至30 μm 、或5至25 μm 、或10至50 μm 、或10至40 μm 、或10至30 μm 之 D_m 。

本發明中所用之載體基本上由氯化鎂組成，其中氯化鎂呈球狀粒子形式，該球狀粒子具有10與100 μm 之間的質量平均直徑 D_m 及界定為質量平均直徑 D_m 相對於數量平均直徑 $D_n \leq 3.0$ 之粒度分佈。此類球狀氯化鎂載體以及其製備為此項技術中所熟知，如加拿大專利第1,189,053號及美國專利第5,106,804號中所揭示。氯化鎂載體亦可含

有少量含鋁氯化物化合物，諸如三氯化鋁，及格林納部分，諸如Mg-碳鍵或具有Mg-碳鍵之化合物。

在本發明之一實施例中，氯化鎂載體將實質上不含Mg-碳鍵。

球狀氯化鎂(MgCl₂)載體一般藉由在存在適合供電子化合物下使二有機鎂化合物與有機氯化物化合物反應來製備。因此，在氯化鎂載體形成期間，必須存在電子供體化合物以誘發球狀氯化鎂載體形成。電子供體化合物較佳選自具有不與二有機鎂化合物之Mg-碳鍵反應之部分或官能基之電子供體化合物。因此，較佳避免諸如水、醇及苯酚之電子供體化合物。

不希望受理論束縛，咸信電子供體化合物會充當錯合劑且不充當反應物，且有助於MgCl₂粒子以高度球狀且均勻之形狀形成。

二有機鎂化合物可為二烷基鎂，諸如二烷基鎂或二芳基鎂。

在本發明之一實施例中，二有機鎂化合物具有通式MgR^aR^b，其中R^a及R^b各自獨立地選自C₁至C₂₀烷基。在本發明之另一實施例中，二有機鎂化合物具有通式MgR^aR^b，其中R^a及R^b各自獨立地選自C₁至C₈烷基。

適合二烷基鎂化合物包括二丁基鎂(例如二正丁基鎂)、二異丙基鎂、二己基鎂(例如二正己基鎂)、二乙基鎂、丙基丁基鎂(例如正丙基-正丁基鎂)、丁基乙基鎂(例如正丁基乙基鎂)及具有通式MgR^aR^b之其他化合物，其中R^a及R^b各自獨立地選自C₁至C₈直鏈或分支鏈烷基。

二芳基鎂化合物包括例如二苯基鎂及二甲苯基鎂。

具有烷芳基之二有機鎂化合物亦意欲適用於本發明且包括例如二苯甲基鎂。

在二有機鎂化合物不易溶於選擇用於催化劑製備之稀釋劑之情況下，可能需要在之前添加增溶化合物，諸如有機鋁或有機鋅化合物。此類化合物論述於例如美國專利第4,127,507號及第4,250,288₅

號中。或者，在二有機鎂化合物提供在所選稀釋劑中過度黏稠之溶液之情況下，諸如有機鋁化合物或有機鋅化合物之增溶劑可用於降低溶液之黏度。

在本發明之一實施例中，二有機鎂化合物用增溶劑(或黏度改良劑)處理且用適合烴溶劑調配為溶液。此類溶液可購自諸如 Albermarle、Akzo Nobel等供應商。舉例而言，可於烴溶液中獲得之二有機鎂化合物包括已用有機鋁化合物處理以改良溶解度及/或降低溶液黏度之丁基乙基鎂或二丁基鎂之溶液。

有機氯化物化合物並未特定界定且可為任何適合之有機氯化物化合物，其能夠為與有機鎂鍵反應提供活性(亦即反應性)氯離子。氯來源較佳自發且完全與二有機鎂化合物反應，但需要諸如美國專利第 No. 6,031,056號中所述之轉移劑之氯來源亦意欲適用於本發明。

在本發明之一實施例中，有機氯化物化合物將為具有式 R^cCl 之烷基氯化物，其中 R^c 為 C_3 至 C_{12} 第二或第三烷基。

在本發明之一實施例中，在球狀氯化鎂載體製備期間所用之有機氯化物化合物與二有機鎂化合物之莫耳比為1.5至2.5。

在本發明之實施例中，電子供體化合物選自酯、硫醚、酯、礬、亞礬、二級醯胺、三級胺、三級磷及磷醯胺。

在本發明之一實施例中，電子供體化合物為有機電子供體化合物(亦稱為路易斯鹼性化合物)且較佳不含反應性氫(亦即「非質子(non-protic或aprotic)」)。

在本發明之一實施例中，電子供體化合物為非質子有機電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，電子供體化合物為非質子醚化合物。

在本發明之一實施例中，電子供體化合物具有低錯合力，諸如環狀或非環狀醚化合物。

在本發明之一實施例中，電子供體化合物為非質子有機醚化合物。

在本發明之一實施例中，電子供體化合物為具有式 $R^{10}OR^{11}$ 之非質子(亦即非質子)非質子有機醚化合物，其中 R^{10} 及 R^{11} 為相同或不同之具有1至12個碳原子之烷基。

在本發明之一實施例中，在球狀氯化鎂載體製備期間所用之電子供體化合物與二有機鎂化合物之莫耳比為0.01至2。在本發明之其他實施例中，在球狀氯化鎂載體製備期間所用之電子供體化合物與二有機鎂化合物之莫耳比為0.01至1.5、或0.1至1.5、或0.1至1.2、或0.2至0.8。

在本發明之一實施例中，在 0°C 至 100°C 下、或在 5°C 至 80°C 下形成球狀氯化鎂載體。

在存在電子供體化合物下進行之二有機鎂化合物與有機氯化物化合物之間的反應在所得氯化鎂載體不可溶之惰性液體中進行。因此，反應為沈澱反應。適合惰性液體為液體烴。

在本發明之一實施例中，球狀氯化鎂(亦即 MgCl_2)載體粒子具有5至100微米(μm)或此範圍內之任何更窄之範圍的質量平均直徑 D_m 。在本發明之一實施例中，球狀氯化鎂載體粒子具有5至75 μm 之 D_m 。在本發明之另一實施例中，球狀氯化鎂載體粒子具有5至50 μm 之 D_m 。在本發明之其他實施例中，球狀氯化鎂載體粒子具有5至40 μm 、或5至30 μm 、或5至25 μm 、或10至50 μm 、或10至40 μm 、或10至30 μm 之 D_m 。

在本發明之一實施例中，球狀 MgCl_2 載體粒子具有 ≤ 3.0 之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈，其中 D_m^* 為催化劑粒子之「相對」質量平均直徑且 D_n 為催化劑粒子之數量平均直徑。

在本發明之一實施例中，球狀 MgCl_2 載體粒子具有2.5或小於2.5

之 D_m^*/D_n 。在本發明之一實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有2.0或小於2.0之 D_m^*/D_n 。在本發明之一實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有1.5或小於1.5之 D_m^*/D_n 。在本發明之其他實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有1.0至3.0、或1.0至2.75、或1.0至2.5、或1.0至2.0、或1.0至1.5之 D_m^*/D_n 。

在本發明之一實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有 ≤ 3.0 之藉由 D_m/D_n 表徵之粒度分佈，其中 D_m 為催化劑粒子之質量平均直徑且 D_n 為催化劑粒子之數量平均直徑。

在本發明之一實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有2.5或小於2.5之 D_m/D_n 。在本發明之一實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有2.0或小於2.0之 D_m/D_n 。在本發明之一實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有1.5或小於1.5之 D_m/D_n 。在本發明之其他實施例中，球狀 $MgCl_2$ 載體粒子具有1.0至3.0、或1.0至2.75、或1.0至2.5、或1.0至2.0、或1.0至1.5之 D_m/D_n 。

本發明中所用之氯化鎂載體為較佳實質上不含電子供體化合物之球狀氯化鎂載體。「實質上不含」或「實質上移除」意謂 $MgCl_2$ 載體將含有小於約2.5重量百分比之電子供體化合物。實際上，有機電子供體化合物之存在可導致膦亞胺催化劑失活或使得膦亞胺催化劑難以裝載於 $MgCl_2$ 載體上。因此，儘管如上文所述形成球狀氯化鎂載體有需要，但在本發明中在將膦亞胺催化劑添加至載體之前較佳使電子供體降至足夠低之量(例如電子供體之量降至小於氯化鎂載體之約2.5重量百分比之量)。

在本發明中可使用在球狀氯化鎂載體之形態無明顯改變之情況下自球狀氯化鎂載體中移除電子供體化合物或降低球狀氯化鎂載體中之電子供體化合物之量的任何方法。

在本發明之一實施例中，可在球狀氯化鎂載體之形態無明顯改

變之情況下視情況下真空壓力下藉由用熱處理載體移除有機供體化合物。藉由真空壓力，意謂壓力降至低於大氣壓力。

在本發明之實施例中，球狀 MgCl_2 載體將包含小於2.5重量%、或小於2.0重量%、或小於1.5重量%、或小於1.0重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，在球狀 MgCl_2 載體經歷熱處理之後，球狀 MgCl_2 載體將包含小於2.5重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，在球狀 MgCl_2 載體經歷熱處理之後，球狀 MgCl_2 載體將包含小於2.0重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，在球狀 MgCl_2 載體經歷熱處理之後，球狀 MgCl_2 載體將包含小於1.5重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，在球狀 MgCl_2 載體經歷熱處理之後，球狀 MgCl_2 載體將包含小於1.0重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，可在球狀氯化鎂載體之形態無明顯改變下藉由用有機鋁化合物(例如烷基或芳基或烷基芳基連接至鋁之鋁化合物)、或鹵化有機鋁化合物(例如烷基或芳基或烷基芳基與鹵化物連接至鋁之鋁化合物)或有機烴氧基鋁化合物(例如烷基或芳基或烷基芳基與烷氧基或芳氧基或烷基芳氧基連接至鋁之鋁化合物)處理載體移除有機供體化合物。有機鋁化合物之適合非限制性實例包括三異丁基鋁、三乙基鋁、三甲基鋁或其他三烷基鋁化合物。鹵化有機鋁化合物之適合非限制性實例包括氯化二乙基鋁或其他氯化二烷基鋁化合物。

在本發明之一實施例中，在用有機鋁化合物或鹵化有機鋁化合物或有機烴氧基鋁化合物處理球狀 MgCl_2 載體之後，球狀 MgCl_2 載體將包含小於2.5重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，在用有機鋁化合物或鹵化有機鋁化合物或有機烴氧基鋁化合物處理球狀 MgCl_2 載體之後，球狀 MgCl_2 載體

將包含小於2.0重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，在用有機鋁化合物或氯化有機鋁化合物或有機烴氧基鋁化合物處理球狀 MgCl_2 載體之後，球狀 MgCl_2 載體將包含小於1.5重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，球狀烯烴聚合反應催化劑具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈，其中該催化劑包含膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體，其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 Dm 、小於3.0之藉由 Dm/Dn 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，球狀烯烴聚合反應催化劑具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈，其中該催化劑包含膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體，其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 Dm 、小於3.0之藉由 Dm/Dn 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之有機電子供體化合物。

在本發明之一實施例中，球狀烯烴聚合反應催化劑具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈，其中該催化劑包含膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體，其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 Dm 、小於3.0之藉由 Dm/Dn 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之非質子醚。

在本發明之一實施例中，具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈之球狀烯烴聚合反應催化劑藉由實施以下步驟製得：

- i)組合二烷基鎂化合物與非質子醚，
- ii)組合步驟i)之產物與氯陰離子來源，
- iii)處理步驟ii)之產物以移除該非質子醚，
- iv)組合步驟iii)之產物與膦亞胺催化劑及輔催化劑。

在本發明之一實施例中，具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度

分佈之球狀烯烴聚合反應催化劑藉由實施以下步驟製得：

- i)組合二烷基鎂化合物與非質子醚，
- ii)組合步驟i)之產物與氯陰離子來源，
- iii)加熱步驟ii)之產物以移除該非質子醚，
- iv)組合步驟iii)之產物與膦亞胺催化劑及輔催化劑。

在本發明之一實施例中，具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈之球狀烯烴聚合反應催化劑藉由實施以下步驟製得：

- i)組合二烷基鎂化合物與非質子醚，
- ii)組合步驟i)之產物與氯陰離子來源，
- iii)用氯化烷基鋁化合物處理步驟ii)之產物以移除該非質子醚，
- iv)組合步驟iii)之產物與膦亞胺催化劑及輔催化劑。

本發明不限於將膦亞胺催化劑或輔催化劑組分負載於氯化鎂載體上之任何特定程序。將此類催化劑(例如膦亞胺催化劑)以及輔催化劑(例如MMO)沈積於載體上之方法為此項技術中所熟知(對於催化劑負載方法之一些非限制性實例，參見James H. Clark及Duncan J. Macquarrie之「Supported Catalysts」，2002年11月15日線上出版於Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001, John Wiley & Sons, Inc.；對於負載有機過渡金屬催化劑之一些非限制性方法，參見美國專利第5,965,677號)。舉例而言，可藉由與載體材料共沈澱將膦亞胺催化劑添加至載體中。可在膦亞胺催化劑之前及/或之後或連同膦亞胺催化劑一起將輔催化劑添加至載體中。視情況可將輔催化劑就地添加至所負載之膦亞胺催化劑中，或可將膦亞胺催化劑就地添加至載體中，或可將膦亞胺催化劑就地添加至所負載之活化劑中。膦亞胺催化劑及/或輔催化劑可成漿液或溶解於適合稀釋劑或溶劑中，且接著添加至載體中。適合溶劑或稀釋劑包括(但不限於)烴及礦物油。舉例而言，可將膦亞胺催化劑以固體、溶液或漿液形式添加

至固體載體中，隨後呈固體形式或呈溶液或漿液形式之添加輔催化劑。膦亞胺催化劑、輔催化劑及載體可在存在或不存在溶劑之情況下混合於一起。

在本發明之一實施例中，將膦亞胺催化劑及輔催化劑組合於惰性溶劑或稀釋劑中且將組合添加至 MgCl_2 載體中。

膦亞胺催化劑之一些非限制性實例可見於美國專利第6,342,463號；第6,235,672號；第6,372,864號；第6,984,695號；第6,063,879號；第6,777,509號及第6,277,931號中，所有文獻以引用的方式併入本文中。

膦亞胺催化劑較佳基於來自第4族之金屬，其包括鈦、鈐及鋇。最佳膦亞胺催化劑為第4族金屬錯合物，呈其最高氧化態形式。

本文所述之膦亞胺催化劑通常需要藉由一或多種輔催化或活化劑物質活化以自烯烴提供聚合物。

膦亞胺催化劑為基於第3、4或5族金屬且特徵為具有至少一個膦亞胺配位體之化合物(通常為有機金屬化合物)。具有膦亞胺配位體且顯示乙烯(共)聚合反應之催化活性之任何化合物/錯合物可稱為「膦亞胺催化劑」。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑藉由下式定義： $(\text{L})_n(\text{PI})_m\text{MX}_p$ ，其中M為選自Ti、Hf、Zr之過渡金屬；PI為膦亞胺配位體；L為環戊二烯基型配位體；X為可活化配位體；m為1或2；n為0或1；且p藉由金屬M之價數確定。較佳地，m為1，n為1且p為2。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑藉由下式定義： $(\text{L})(\text{PI})\text{MX}_2$ ，其中M為選自Ti、Hf、Zr之過渡金屬；PI為膦亞胺配位體；L為環戊二烯基型配位體；且X為可活化配位體。

膦亞胺配位體藉由下式定義： $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-$ ，其中N鍵結至金屬，且其中各R獨立地選自由以下組成之群：氫原子；鹵素原子；未經取代或

進一步經一或多個鹵素原子及/或 C_{1-20} 烷基取代之 C_{1-20} 烴基； C_{1-8} 烷氧基； C_{6-10} 芳基或芳氧基(該芳基或芳氧基視情況未經取代或進一步經一或多種鹵素原子及/或 C_{1-20} 烷基取代)；醯胺基；下式之矽烷基： $-SiR'_3$ ，其中各 R' 獨立地選自由以下組成之群：氫、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基；及下式之鍺烷基： $-GeR'_3$ ，其中 R' 如上文所定義。

在本發明之一實施例中，選擇膦亞胺配位體以使得各 R 為烴基。在本發明之一特定實施例中，膦亞胺配位體為三(第三丁基)膦亞胺(亦即其中各 R 為第三丁基或簡稱為「t-Bu」)。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑為第4族化合物/錯合物，其含有一個膦亞胺配位體(如上文所述)及一個為環戊二烯基型配位體或雜原子配位體之配位體 L 。

如本文所用，術語「環戊二烯基型」配位體意謂包括含有至少一個經由 η -5(或在一些情況下 η -3)鍵結而鍵結至金屬之五碳環之配位體。因此，術語「環戊二烯基型」包括例如未經取代之環戊二烯基、經單次或多次取代之環戊二烯基、未經取代之茛基、經單次或多次取代之茛基、未經取代之萘基及經單次或多次取代之萘基。茛基及萘基配位體之氫化形式亦意欲用於本發明，只要經由 η -5(或在一些情況下 η -3)鍵結而鍵結至金屬之五碳環保持完整即可。環戊二烯基配位體、茛基配位體(或其氫化形式)及萘基配位體(或其氫化形式)之取代基可選自由以下組成之群： C_{1-30} 烴基(該烴基可未經取代或進一步經例如鹵化物及/或烴基取代；例如經適當取代之 C_{1-30} 烴基為五氟苯甲基，諸如 $-CH_2C_6F_5$)；鹵素原子； C_{1-8} 烷氧基； C_{6-10} 芳基或芳氧基(其中之每一者可進一步經例如鹵化物及/或烴基取代；例如適合 C_{6-10} 芳基為全氟芳基，諸如 $-C_6F_5$)；未經取代或經至多兩個 C_{1-8} 烷基取代之醯胺基；未經取代或經至多兩個 C_{1-8} 烷基取代之磷基；式 $-Si(R')_3$ 之矽烷₅

基，其中各R'獨立地選自由以下組成之群：氫、C₁₋₈烷基或烷氧基、C₆₋₁₀芳基或芳氧基；及式-Ge(R')₃之鍺烷基，其中R'如上所即刻定義。

如本文所用，術語「雜原子配位體」係指含有至少一個選自由以下組成之群的雜原子之配位體：硼、氮、氧、矽、磷或硫。雜原子配位體可 δ 或 π 鍵結至金屬。例示性雜原子配位體包括(但不限於)「含矽」配位體、「醯胺基」配位體、「烷氧基」配位體、「硼雜環」配位體及「磷唑」配位體。

含矽配位體藉由下式定義： $-(\mu)\text{SiR}^x\text{R}^y\text{R}^z$ ，其中「-」表示連至過渡金屬之鍵且 μ 為硫或氧。需要Si原子上之取代基，亦即R^x、R^y及R^z以滿足Si原子之鍵結軌域。任何特定取代基R^x、R^y或R^z之使用並不尤其重要。在本發明之一實施例中，R^x、R^y及R^z中之每一者簡單地為C₁₋₂烴基(亦即甲基或乙基)，因為此類物質容易由市售之物質合成。

術語「醯胺基」意謂表達其寬泛的習知含義。因此，此等配位體之特徵為(a)金屬-氮鍵及(b)氮原子上存在兩個取代基(其為通常的簡單烷基或矽烷基)。

術語「烷氧基」亦意欲表達其習知含義。因此，此等配位體之特徵為(a)金屬氧鍵及(b)存在鍵結至氧原子之烴基。烴基可為環結構且可視情況經取代(例如2,6-二第三丁基苯氧基)。

「硼雜環」配位體之特徵為閉環配位體中存在硼原子。此定義包括環中亦含有氮原子之雜環配位體。此等配位體為熟習烯烴聚合反應之技術者所熟知且全部描述於文獻中(參見例如美國專利第5,637,659號及第5,554,775號及其中所引用之參考文獻)。

術語「磷唑」亦意謂表達其習知含義。「磷唑」為閉環中具有四個碳原子及一個磷原子之環狀二烯基結構。最簡單之磷唑為C₄PH₄(其類似於環中之一個碳經磷置換之環戊二烯)。磷唑配位體可經例如

C₁₋₂₀烴基(其可視情況含有鹵素取代基)；磷基；醯胺基；矽烷基或烷氧基取代。磷唑配位體亦為熟習烯烴聚合反應之技術者所熟知且按原樣描述於美國專利第5,434,116號中。

術語「可活化配位體」係指可藉由輔催化劑(亦稱為「活化劑」)活化以有助於烯烴聚合反應之配位體。可活化配位體X可分別經由質子分解反應自金屬中心M裂解或藉由適合酸性或親電子性催化劑活化化合物(亦稱為「助催化劑」化合物)自金屬中心M提取，下文所述其實例。可活化配位體X亦可轉化至自金屬中心M裂解或提取之另一配位體中(例如鹵化物可轉化為烷基)。不希望受任何單一理論束縛，質子分解或提取反應會產生可使烯烴聚合之活性「陽離子」金屬中心。在本發明之實施例中，可活化配位體X獨立地選自由以下組成之群：氫原子；鹵素原子；C₁₋₁₀烴基；C₁₋₁₀烷氧基；C₆₋₁₀芳氧基，該等烴基、烷氧基及芳氧基中之每一者可未經取代或進一步經鹵素原子、C₁₋₈烷基、C₁₋₈烷氧基、C₆₋₁₀芳基或芳氧基取代；未經取代或經至多兩個C₁₋₈烷基取代之醯胺基；及未經取代或經至多兩個C₁₋₈烷基取代之磷基。兩個可活化X配位體亦可彼此接合且形成例如經取代或未經取代之二烯配位體(亦即1,3-二烯)；或含有非定域雜原子之基團，諸如乙酸酯基。

可活化配位體之數目視金屬之價數及可活化配位體之價數而定。較佳膦亞胺催化劑係基於第4族金屬，呈其最高氧化態形式(亦即4⁺)。尤其適合之可活化配位體為單陰離子的，諸如鹵化物(例如氯化物)或烴基(例如甲基、苯甲基)。

在一些情況下，膦亞胺催化劑之金屬可不呈最高氧化態形式。舉例而言，鈦(III)組分將含有僅一個可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式(L)(PI)MX₂，其中M為Ti、Zr或Hf；PI為具有式R₃P=N-之膦亞胺配位體，其中R獨立地

選自由以下組成之群：氫、鹵素及 C_1-C_{20} 烴基；L為選自由以下組成之群的配位體：環戊二烯基、經取代之環戊二烯基、茛基、經取代之茛基、萸基及經取代之萸基；且X一種可活化配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑具有式： $(L)((t-Bu)_3P=N)TiX_2$ ，其中L為選自由以下組成之群的配位體：環戊二烯基、經取代之環戊二烯基、茛基或經取代之茛基；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑具有式： $(L)((t-Bu)_3P=N)TiX_2$ ，其中L為選自由以下組成之群的配位體：經取代之環戊二烯基及經取代之茛基；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑含有磷亞胺配位體、環戊二烯基配位體(簡稱為「Cp」)及鍵結至第4族金屬之兩個氯或兩個甲基配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑含有磷亞胺配位體、經單次或多次取代之環戊二烯基配位體及鍵結至第4族金屬之兩個氯或兩個甲基配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑含有磷亞胺配位體、經全氟芳基取代之環戊二烯基配位體及鍵結至第4族金屬之兩個氯或兩個甲基配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑含有磷亞胺配位體、經全氟苯基取代之環戊二烯基配位體(亦即Cp- C_6F_5)及鍵結至第4族金屬之兩個氯或兩個甲基配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑含有經1,2取代之環戊二烯基配位體及經三個第三丁基取代基取代之磷亞胺配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑含有經1,2取代之環戊二烯基配位體(例如1,2- $(R^*)(Ar-F)Cp$)，其中取代基分別係選自 R^* 烴基，

及Ar-F全氟化芳基、經2,6 (亦即鄰)氟取代之苯基、經2,4,6 (亦即鄰/對)氟取代之苯基或經2,3,5,6 (亦即鄰/間)氟取代之苯基。

在本發明中，經1,2取代之環戊二烯基配位體，諸如1,2-(R*)(Ar-F)Cp配位體可含有作為雜質之經1,3取代之類似物，諸如1,3-(R*)(Ar-F)Cp配位體。因此，具有經1,2取代之Cp配位體之膦亞胺催化劑可含有作為雜質之具有經1,3取代之Cp配位體之膦亞胺催化劑。或者，本發明涵蓋使用經1,3取代之Cp配位體以及使用不同量之經1,2及1,3取代之Cp配位體之混合物，得到具有經1,3取代之Cp配位體之膦亞胺催化劑或具有經1,2及1,3取代之Cp配位體之混合膦亞胺催化劑。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1,2-(R^*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中R*為烴基；Ar-F為全氟化芳基、經2,6 (亦即鄰)氟取代之苯基、經2,4,6 (亦即鄰/對)氟取代之苯基或經2,3,5,6 (亦即鄰/間)氟取代之苯基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1,2-(R^*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中R*為烷基；Ar-F為全氟化芳基、經2,6 (亦即鄰)氟取代之苯基、經2,4,6 (亦即鄰/對)氟取代之苯基或經2,3,5,6 (亦即鄰/間)氟取代之苯基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1,2-(R^*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中R*為具有1至20個碳之烴基；Ar-F為全氟化芳基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1,2-(R^*)(Ar-F)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中R*為直鏈烷基；Ar-F為全氟化芳基、經2,6 (亦即鄰)氟取代之苯基、經2,4,6 (亦即鄰/對)氟取代之苯基或經2,3,5,6 (亦即鄰/間)氟取代之苯基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1,2-(n-R^*)(Ar-F)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中R*為直鏈烷基；Ar-F為全氟化芳基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可s

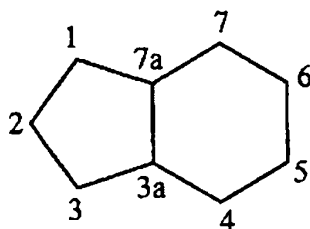
活化配位體。在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑具有式： $(R^*)(C_6F_5)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中 R^* 為具有1至20個碳原子之烴基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑具有式： $(1,2-(n-R^*)(C_6F_5)Cp)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中 R^* 為直鏈烷基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。在其他實施例中，M為Ti且 R^* 為甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基及正辛基中之任一者。在其他實施例中，X為氯或甲基。

術語「全氟化芳基」意謂如在此項技術中所充分理解芳基中連接至碳原子之各氫原子已經氟原子置換(例如全氟化苯基或取代基具有式 $-C_6F_5$)。在本發明之實施例中，Ar-F係選自包含以下之群：全氟化苯基或全氟化萘基。

一些可用於本發明之磷亞胺催化劑包括： $((C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$ ； $(1,2-(正丙基)(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$ 、 $(1,2-(正丁基)(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$ 及 $(1,2-(正己基)(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$ 。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑將具有經單次或多次取代之茚基配位體及經三個第三丁基取代基取代之磷亞胺配位體。

如在本發明中所定義之茚基配位體(或簡稱為「Ind」)將具有編號流程如下所提供之構架碳原子，因此可容易鑑別取代基之位置。



在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑將具有經單次取代之茚基配位體及經三個第三丁基取代基取代之磷亞胺配位體。

在本發明之一實施例中，磷亞胺催化劑將具有經單次或多次取

代之茛基配位體，其中取代基係選自由以下組成之群：經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基及經取代或未經取代之苯甲基(例如 $C_6H_5CH_2-$)。適用於烷基、芳基或苯甲基之取代基可選自由以下組成之群：烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷芳基(例如苯甲基)、芳烷基及鹵化物基。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑將具有經單次取代之茛基配位體 $R^{\#}$ -茛基，其中 $R^{\#}$ 取代基為經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基或經取代或未經取代之苯甲基。適用於 $R^{\#}$ 烷基、 $R^{\#}$ 芳基或 $R^{\#}$ 苯甲基之取代基可選自由以下組成之群：烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷芳基(例如苯甲基)、芳烷基及鹵化物基。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑將具有有至少一個1位取代基之茛基配位體($1-R^{\#}$)，其中取代基 $R^{\#}$ 為經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基或經取代或未經取代之苯甲基。適用於 $R^{\#}$ 烷基、 $R^{\#}$ 芳基或 $R^{\#}$ 苯甲基之取代基可選自由以下組成之群：烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷芳基(例如苯甲基)、芳烷基及鹵化物基。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑將具有經單次取代之茛基配位體 $1-R^{\#}$ -茛基，其中取代基 $R^{\#}$ 位於茛基配位體之1位且為經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基或經取代或未經取代之苯甲基。適用於 $R^{\#}$ 烷基、 $R^{\#}$ 芳基或 $R^{\#}$ 苯甲基之取代基可選自由以下組成之群：烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷芳基(例如苯甲基)、芳烷基及鹵化物基。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑將具有經單次取代之茛基配位體 $1-R^{\#}$ -茛基，其中取代基 $R^{\#}$ 為(部分/全部)經鹵化物取代之烷基、(部分/全部)經鹵化物取代之苯甲基或(部分/全部)經鹵化物取代之芳基。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑將具有經單次取代之茛₅

基配位體 $1-R^{\#}$ -茚基，其中取代基 $R^{\#}$ 為(部分/全部)經鹵化物取代之苯甲基。

若茚基配位體上存在，則苯甲基可部分或全部經鹵原子，較佳氟原子取代。苯甲基之芳基可分別為全氟化芳基、經2,6 (亦即鄰)氟取代之苯基、經2,4,6 (亦即鄰/對)氟取代之苯基或經2,3,5,6 (亦即鄰/間)氟取代之苯基。在本發明之一實施例中，苯甲基位於茚基配位體之1位。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑將具有經單次取代之茚基配位體 $1-R^{\#}$ -茚基，其中取代基 $R^{\#}$ 為五氟苯甲基($C_6F_5CH_2-$)。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1-R^{\#}-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中 $R^{\#}$ 為經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基或經取代或未經取代之苯甲基，其中烷基、芳基或苯甲基之取代基係選自由以下組成之群：烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷芳基、芳基烷基及鹵化物取代基；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1-R^{\#}-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中 $R^{\#}$ 為烷基、芳基或苯甲基且其中烷基、芳基及苯甲基中之每一者可未經取代或經至少一個氟原子取代；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1-R^{\#}-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中 $R^{\#}$ 為烷基、芳基或苯甲基，且其中烷基、芳基及苯甲基中之每一者可未經取代或經至少一個鹵原子取代；M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1-R^{\#}-(Ind))Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中 $R^{\#}$ 為烷基、芳基或苯甲基且其中烷基、芳基及苯甲基中之每一者可未經取代或經至少一個氟原子取代；且X

為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1-C_6F_5CH_2-Ind)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中M為Ti、Zr或Hf；且X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ ，其中X為可活化配位體。

在本發明之一實施例中，膦亞胺催化劑具有式： $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$ 。

在本發明中，膦亞胺催化劑與至少一種活化劑(「輔催化劑」)組合使用以形成用於烯烴聚合反應之活性聚合反應催化劑系統。活化劑(亦即輔催化劑)包括離子型活化劑輔催化劑及烴基鋁氧烷輔催化劑。

用以活化膦亞胺催化劑之活化劑可為任何適合之活化劑，包括一或多種選自由烴基鋁氧烷及離子型活化劑組成之群的活化劑，視情況連同烴基化劑一起。

烴基鋁氧烷為下式之錯合鋁化合物： $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$ ，其中各 R^3 獨立地選自由 C_{1-20} 烴基組成之群且m為3至50。可將視情況位阻酚添加至烴基鋁氧烷中以在存在位阻酚時提供莫耳比為2:1至5:1之 Al^1 :位阻酚。

在本發明之一實施例中，烴基鋁氧烷之 R^3 為甲基且m為10至40。

烴基鋁氧烷之用量通常與膦亞胺催化劑中第4族過渡金屬之量相比莫耳濃度顯著過量。 Al^1 :第4族過渡金屬莫耳比為10:1至10,000:1，較佳為約30:1至500:1。

在本發明之一個實施例中，催化劑活化劑為甲基鋁氧烷(MAO)。

在本發明之一實施例中，催化劑活化劑為經改質甲基鋁氧烷(MMAO)。

在此項技術中熟知烴基鋁氧烷可充當烴基化劑與活化劑之雙重作用。因此，烴基鋁氧烷活化劑通常與諸如鹵素之可活化配位體組合

使用。

或者，本發明之活化劑可為烷基化劑(其亦可充當清除劑)與能夠使膾亞胺催化劑之第4族金屬離子化之活化劑(亦即離子型活化劑)之組合。在此情形下，活化劑可選自一或多種烷基鋁氧烷及/或離子型活化劑。

若存在，烷基化劑可選自由以下組成之群： $(R^4)_pMgX^{2-p}$ ，其中 X^2 為鹵化物且各 R^4 獨立地選自由 C_{1-10} 烷基組成之群且 p 為1或2； R^4Li ，其中 R^4 如上文所定義， $(R^4)_qZnX^{2-q}$ ，其中 R^4 如上文所定義， X^2 為鹵素且 q 為1或2； $(R^4)_sAlX^{3-s}$ ，其中 R^4 如上文所定義， X^2 為鹵素且 s 為1至3之整數。在以上化合物中 R^4 較佳為 C_{1-4} 烷基且 X^2 為氯。市售之化合物包括三乙基鋁(TEAL)、氯化二乙基鋁(DEAC)、二丁基鎂 $((Bu)_2Mg)$ 且丁基乙基鎂(BuEtMg或BuMgEt)。

離子型活化劑可選自由以下組成之群：(i)式 $[R^5]^+[B(R^6)_4]^-$ 之化合物，其中 B 為硼原子， R^5 為環狀 C_{5-7} 芳族陽離子或三苯基甲基陽離子且各 R^6 獨立地選自由未經取代或經3至5個選自由以下組成之群的取代基取代之苯基組成之群：氟原子、未經取代或經氟原子取代之 C_{1-4} 烷基或烷氧基；及式 $--Si--(R^7)_3$ 矽烷基；其中各 R^7 獨立地選自由氫原子及 C_{1-4} 烷基組成之群；及(ii)式 $[(R^8)_tZH]^+[B(R^6)_4]^-$ 之化合物，其中 B 為硼原子， H 為氫原子， Z 為氮原子或磷原子， t 為2或3且 R^8 係選自由以下組成之群： C_{1-8} 烷基、未經取代或經至多三個 C_{1-4} 烷基取代之苯基，或一個 R^8 與氮原子一起可形成苯銨基且 R^6 如上文所定義；及(iii)式 $B(R^6)_3$ 之化合物，其中 R^6 如上文所定義。

在以上化合物中， R^6 較佳為五氟苯基，且 R^5 為三苯甲基陽離子， Z 為氮原子且 R^8 為 C_{1-4} 烷基或一個 R^8 與氮原子一起形成苯銨基(例如 $PhR^8_2NH^+$ ，其經兩個 R^8 基，諸如兩個 C_{1-4} 烷基取代)。

能夠使膾亞胺催化劑離子化化合物之實例包括以下化合物：四

(苯基)硼三乙銨、四(苯基)硼三丙銨、四(苯基)硼三(正丁基)銨、四(對甲苯基)硼三甲基銨、四(鄰甲苯基)硼三甲基銨、四(五氟苯基)硼三丁銨、四(鄰,對二甲基苯基)硼三丙銨、四(間,間二甲基苯基)硼三丁銨、四(對三氟甲基苯基)硼三丁銨、四(五氟苯基)硼三丁銨、四(鄰甲苯基)硼三(正丁基)銨、四(苯基)硼N,N-二甲基苯銨、四(苯基)硼N,N-二乙基苯銨、四(苯基)正丁基硼N,N-二乙基苯銨、四(苯基)硼N,N-2,4,6-五甲基苯銨、四(五氟苯基)硼二(異丙基)銨、四(苯基)硼二環己基銨、四(苯基)硼三苯基鎂、四(苯基)硼三(甲基苯基)鎂、四(苯基)硼三(二甲基苯基)鎂、肆(五氟苯基)硼酸鋁、肆(五氟苯基)硼酸三苯甲鎂、肆(五氟苯基)硼酸苯(重氮鎂)、苯基參五氟苯基硼酸鋁、苯基-參五氟苯基硼酸三苯甲鎂、苯基參五氟苯基硼酸苯(重氮鎂)、肆(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸鋁、肆(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸三苯甲鎂、肆(3,4,5-三氟苯基)硼酸苯(重氮鎂)、肆(3,4,5-三氟苯基)硼酸鋁、肆(3,4,5-三氟苯基)硼酸苯(重氮鎂)、肆(1,2,2-三氟乙基)硼酸鋁、肆(1,2,2-三氟乙基)硼酸三苯甲鎂、肆(1,2,2-三氟乙基)硼酸苯(重氮鎂)肆、肆(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸鋁、(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸三苯甲鎂及肆(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸苯(重氮鎂)。

能夠使膾亞胺催化劑之第4族金屬離子化之市售之活化劑包括：

肆五氟苯基硼酸N,N-二甲基苯銨(「 $[\text{Me}_2\text{NHPh}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 」)；肆(五氟苯基)硼酸三苯甲鎂(「 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 」)；及參五氟苯基硼及MAO(甲基鋁氧烷)及MMAO(經改質甲基鋁氧烷)。

離子型活化劑化合物之用量可為第4族過渡金屬與硼之莫耳比為1:1至1:6。

視情況，烷基鋁氧烷與離子型活化劑之混合物可用作聚合反應催化劑中之活化劑。

與本發明相容之烯烴聚合反應方法包括氣相、漿液相及溶液相₅

聚合反應方法。

在本發明之一實施例中，乙烯與 α -烯烴共聚以氣相於例如流體化床反應器中進行。

在本發明之一實施例中，乙烯與 α -烯烴共聚以漿液相於例如漿液相環路或連續攪拌反應器中進行。

漿液聚合反應方法之詳細描述廣泛報導於專利文獻中。舉例而言，美國專利第3,248,179號中描述粒子形式聚合反應或漿液方法，其中溫度保持在聚合物變成溶液的溫度以下。漿液方法包括利用環路反應器之方法及利用單一攪拌反應器或呈串聯、平行或其組合形式之多個攪拌反應器之方法。漿液方法之非限制性實例包括連續環路或攪拌槽方法。漿液方法之其他實例描述於美國專利第4,613,484號中。

漿液方法在存在諸如烷烴(包括異烷烴)、芳族物或環烷之烴稀釋劑下實施。稀釋劑亦可為用於共聚合之 α 烯烴共聚單體。烷烴稀釋劑包括丙烷、丁烷(亦即正丁烷及/或異丁烷)、戊烷、己烷、庚烷及辛烷。單體可溶於稀釋劑(或與其可互溶)，但聚合物不可(在聚合反應條件下)。聚合反應溫度較佳為約5°C至約200°C，最佳小於約120°C，通常為約10°C至100°C。選擇反應溫度以使得製造呈固體粒子形式之乙烯共聚物。反應壓力受稀釋劑及反應溫度之選擇影響。舉例而言，壓力可為在使用異丁烷作為稀釋劑時為15至45個大氣壓(約220至660 psi或約1500至約4600 kPa)之範圍內(參見例如美國專利第4,325,849號)至在使用丙烷時為大致兩倍(亦即30至90大氣壓，約440至1300 psi或約3000-9100 kPa) (參見美國專利第5,684,097號)必須保持漿液方法中之壓力足夠高以使至少一部分乙烯單體保持液相。反應通常在具有內部攪拌棒(例如葉輪)及至少一個沈降支腿之夾套閉合環路反應器中進行。將催化劑、單體及稀釋劑以液體或懸浮液形式饋入反應器中。漿液循環通過反應器且使用夾套以控制反應器之溫度。經由一系列排出

閥門，漿液進入沈降支腿且接著在壓力下排出以閃蒸稀釋劑及未反應單體且一般用旋風分離器回收聚合物。回收稀釋劑及未反應單體且收回至反應器中。

氣相方法通常在流體化床反應器中進行。此類氣相方法廣泛描述於文獻中(參見例如美國專利第4,543,399號；第4,588,790號；第5,028,670號；第5,317,036號；第5,352,749號；第5,405,922號；第5,436,304號；第5,453,471號；第5,462,999號；第5,616,661號及第5,668,228號)。一般而言，流體化床氣相聚合反應器採用藉由單體及至少部分氣態之其他視情況選用之組分流體化之聚合物及催化劑之「床」。流經床之單體(及視情況選用之共聚單體)聚合反應聚合反應焓產生熱量。未反應單體及其他視情況選用之氣態組分離開流體化床且與冷卻系統接觸以移除此熱量。接著使冷卻之氣流，包括單體及視情況選用之其他組分(諸如可凝結液體)連同「補充」單體一起再循環通過聚合區以替代先前傳送中聚合之單體。同時，自反應器抽取聚合物產物。如熟習此項技術者將瞭解，聚合反應床之「流體化」性質有助於使反應之熱量均勻分佈/混合，且因此使局部溫度梯度之形成減至最少。

氣相方法中反應器壓力可由約大氣壓變至約600 Psig。在另一實施例中，壓力可在約100 psig (690 kPa)至約500 psig (3448 kPa)之範圍內。在又一實施例中，壓力可在約200 psig (1379 kPa)至約400 psig (2759 kPa)之範圍內。在另一實施例中，壓力可在約250 psig (1724 kPa)至約350 psig (2414 kPa)之範圍內。

氣相方法中之反應器溫度可根據如上文所述聚合反應之熱量改變。在一特定實施例中，反應器溫度可為約30℃至約130℃。在另一特定實施例中，反應器溫度可為約60℃至約120℃。在又一特定實施例中，反應器溫度可為約70℃至約110℃。在又一特定實施例中，氣

相方法之溫度可為約70°C至約100°C。

上述流體化床方法充分適用於製備聚乙烯及聚乙烯共聚物。因此，單體及共聚單體包括乙烯及未經取代或經至多兩個C₁₋₆烴基取代之C₃₋₁₂ α烯烴；未經取代或經至多兩個選自由C₁₋₄烴基組成之群的取代基取代之C₈₋₁₂乙烯基芳族烯烴；及未經取代或經C₁₋₄烴基取代之C₄₋₁₂直鏈或環狀二烯烴。可與乙烯共聚合之α-烯烴之說明性非限制性實例包括以下中之一或多者：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯及1-癸烯、苯乙烯、α甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯及限制性環型環狀烯烴，諸如環丁烯、環戊烯、二環戊二烯降冰片烯、經烴基取代之降冰片烯、經烯基取代之降冰片烯及其類似物(例如5-亞甲基-2-降冰片烯及5-亞乙基-2-降冰片烯、雙環-(2,2,1)-庚-2,5-二烯)。

在一實施例中，本發明係針對一種涉及單體及共聚單體中之一或多者之聚合反應的聚合反應方法，單體及共聚單體中之一或多者包括單獨乙烯或與一或多種具有3至30個碳原子，較佳3至12個碳原子，更佳4至8個碳原子之直鏈或分支鏈共聚單體之組合。該方法尤其較佳適合於涉及乙烯以及例如以下之共聚單體中之一或多者之聚合反應的共聚反應：α-烯烴：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯及環狀及多環烯烴，諸如環戊烯、降冰片烯及環己烯或其組合。其他適用於乙烯之共聚單體可包括極性乙烯基單體；二烯烴，諸如1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、降冰片二烯；及其他不飽和單體，包括乙炔及醛單體。亦可使用高碳α-烯烴及多烯或大分子單體。共聚單體較佳為具有3至15個碳原子，較佳4至12個碳原子且最佳4至10個碳原子之α-烯烴。

在本發明之一實施例中，乙烯與具有3至10個碳原子之α烯烴共聚合且乙烯佔進入反應器中之總烯烴進料之至少75重量%。

在本發明之一實施例中，乙烯與具有3至10個碳原子之 α 烯烴共聚合且乙烯佔進入反應器中之總烯烴進料之至少85重量%。

在本發明之實施例中，乙烯與丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯共聚合。

在本發明之一實施例中，乙烯與1-丁烯共聚合且乙烯佔進入反應器中之總烯烴進料之至少75重量%(亦即wt%)。

在本發明之一實施例中，乙烯與1-己烯共聚合且乙烯佔進入反應器中之總烯烴進料之至少75重量%。

在本發明之一實施例中，乙烯與1-己烯共聚合且乙烯佔進入反應器中之總烯烴進料之至少85重量%。

氣相流體化床聚合反應方法可在開始聚合反應方法之前在反應器中採用聚合物晶種床。本發明涵蓋使用用催化劑改質劑或視情況選用之清除劑(參見下文)處理之聚合物晶種床。另外，藉由使用本發明之催化劑及方法獲得之聚合物產物本身可用作聚合物晶種床物質。

在本發明之一實施例中，使乙烯與視情況選用之至少一種 α -烯烴聚合以製造乙烯聚合物或共聚物之方法包含使球狀烯烴聚合反應催化劑與乙烯及視情況選用之至少一種 α -烯烴在聚合反應反應器中接觸，其中該球狀烯烴聚合反應催化劑具有小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈且包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體；其中氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑、小於3.0之藉由 D_m/D_n 表徵之粒度分佈之粒子且包含小於2重量%之電子供體化合物。

視情況將清除劑添加至聚合反應方法中。本發明可在存在一或多種任何適合之清除劑下進行。清除劑為此項技術中所熟知。

在本發明之一實施例中，清除劑為具有下式之有機鋁化合物： $\text{Al}^3(\text{X}^3)_n(\text{X}^4)_{3-n}$ ，其中 (X^3) 為具有1至約20個碳原子之烴基； (X^4) 選自烷醇基或芳氧基，其中任一者具有1至約20個碳原子；鹵化物；或氫化

物；且 n 為包括 1 至包括 3 之數目；或具有下式之烷基鋁氧烷：
 $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$ ，其中各 R^3 獨立地選自由 C_{1-20} 烴基組成之群
 且 m 為 3 至 50。適用於本發明之一些非限制性較佳清除劑包括三異丁
 基鋁、三乙基鋁、三甲基鋁或其他三烷基鋁化合物。

清除劑可以任何適合之量加以使用，但僅作為非限制性實例，
 其含量可使 $Al:M$ (其中 M 為有機金屬化合物之金屬) 之莫耳比為約 20 至
 約 2000、或約 50 至約 1000、或約 100 至約 500。一般而言，在催化劑之
 前且在不存在額外毒物下將清除劑添加至反應器中，且隨時間推移降
 低至 0，或連續添加。

清除劑視情況可獨立負載。舉例而言，可將已用有機鋁化合物
 或烷基鋁氧烷處理之無機氧化物添加至聚合反應反應器中。將有機鋁
 或烷基鋁氧烷化合物添加至載體中之方法並未特定界定且藉由此項技
 術中熟知之程序進行。

「催化劑改質劑」為添加至聚合反應催化劑系統中或在存在適當
 量下使用時可減輕、防止或減緩以下中之至少一者的化合物：聚合反
 應反應器中之物質積垢、成片、溫度偏移及靜電水準；可改變催化劑
 動力學；及/或可改變聚合反應方法中所獲得之共聚物產物之特性。

可將長鏈胺型催化劑改質劑個別自聚合反應催化劑系統、作為
 聚合反應催化劑系統之一部分或以該兩種方式添加至反應器區(或相
 關製程設備)中，如中同在申請中之加拿大專利申請第 2,742,461 號所
 述。長鏈胺可為長鏈經取代之單烷醇胺或長鏈經取代之二烷醇胺，如
 同在申請中之拿大專利申請第 2,742,461 號中所述，該文獻以全文引用
 的方式併入本文中。

在本發明之一實施例中，所用催化劑改質劑包含至少一種由下
 式表示之長鏈胺化合物： $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)_y$ ，其中 R^9 為具有 5 至 30 個
 碳原子之烴基， R^{10} 為氫或具有 1 至 30 個碳原子之烴基， x 為 1 或 0，當 x

為1時y為1，當x為0時y為2，當y為2時各n獨立地為1至30之整數，且當y為1時n為1至30之整數。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之單烷醇胺： $R^9R^{10}N((CH_2)_nOH)$ ，其中 R^9 為具有5至30中任何數目碳原子之烴基， R^{10} 為氫或具有1至30中任何數目碳原子之烴基，且n為1至20之整數。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $R^9N((CH_2)_nOH)((CH_2)_mOH)$ ，其中 R^9 為具有5至30中任何數目碳原子之烴基，且n及m為1至20之整數。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $R^9N((CH_2)_xOH)_2$ ，其中 R^9 為具有6至30中任何數目碳原子之烴基，且x為1至20之整數。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $R^9N((CH_2)_xOH)_2$ ，其中 R^9 為具有6至30中任何數目碳原子之烴基，且x為2或3。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $R^9N((CH_2)_xOH)_2$ ，其中 R^9 為具有6至30中任何數目碳原子之直鏈烴基，且x為2或3。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$ ，其中 R^9 為具有6至30中任何數目碳原子之直鏈烴基。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$ ，其中 R^9 為具有6至30中任何數目碳原子之直鏈飽和烷基。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含至少一種由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$ ，其中 R^9 為具有8至22

中任何數目碳原子之烴基。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$ 。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺： $C_{13}H_{27}N(CH_2CH_2OH)_2$ 及 $C_{15}H_{31}N(CH_2CH_2OH)_2$ 。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑包含由下式表示之長鏈經取代之二烷醇胺之混合物： $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$ ，其中 R^9 為具有8至18中任何數目碳原子之烴基。

可用於本發明之催化劑調節劑之非限制性實例為Kemamine AS-990™、Kemamine AS-650™、Armostat-1800™、雙烴基-椰油胺、2,2'-十八烷基-胺基-雙乙醇及Atmer-163™。

添加至反應器(或其他相關製程設備)中之催化劑改質劑之量在本文中宜表示為基於所製造之共聚物之重量之催化劑改質劑之百萬分率(ppm)。

包括於聚合反應催化劑系統中之催化劑改質劑之量在本文中宜表示為以聚合反應催化劑系統之總重量(例如過渡金屬催化劑、惰性載體、輔催化劑及催化劑改質劑之組合重量)計催化劑改質劑之重量百分比(wt%)。

可以多種方式將催化劑改質劑添加至聚合反應反應器中。催化劑改質劑可自聚合反應催化劑系統個別添加至反應器系統中或其可在將組合饋入至反應器系統中之前與聚合反應催化劑系統組合。

若將催化劑改質劑在添加至反應器中之前添加至聚合反應催化劑系統中，則催化劑改質劑可在聚合反應催化劑系統製備期間之任何點添加。因此，一種過渡金屬催化劑、至少一種活化劑、至少一種惰性載體及至少一種催化劑改質劑可以任何次序組合以形成適用於本發明之聚合反應催化劑系統。在本發明之特定實施例中：可在已添加過

渡金屬催化劑與輔催化劑之後，將催化劑改質劑添加至載體中；可在添加過渡金屬催化劑或輔催化劑之前，將催化劑改質劑添加至載體中；可在添加過渡金屬催化劑之後但在輔催化劑之前，將催化劑改質劑添加至載體中；可在添加輔催化劑之後但在過渡金屬催化劑之前，將催化劑改質劑添加至載體中。此外，催化劑改質劑可在製備聚合反應催化劑系統之任何階段期間以數份添加。

催化劑改質劑可以任何適合之方式包括於聚合反應催化劑系統中(或適當時添加至一或多種可包含一種過渡金屬催化劑、惰性載體及輔催化劑之聚合反應催化劑系統組分中)。作為非限制性實例，催化劑改質劑可與聚合反應催化劑系統(或聚合反應催化劑系統組分)乾式摻合(若其為固體)，或其可無溶劑添加(若催化劑改質劑為液體)，或其可以分別於適合烴溶劑或稀釋劑中之溶液或漿液形式添加。同樣可分別使用適合溶劑或稀釋劑使聚合反應催化劑系統(或聚合反應催化劑系統組分)置於溶液中或製成漿液，隨後添加催化劑改質劑(以無溶劑固體或液體形式或以於適合溶劑或稀釋劑中之溶液或漿液形式)或反之亦然。或者，催化劑改質劑可沈積於個別載體上且所得載體催化劑改質劑以乾式或以漿液形式與聚合反應催化劑系統(或聚合反應催化劑系統組分)摻合。

在本發明之一實施例中，將催化劑改質劑添加至已包含單一過渡金屬催化劑、惰性載體及輔催化劑之聚合反應催化劑系統中。催化劑改質劑可脫機且在將聚合反應催化劑系統添加至聚合區之前添加至聚合反應催化劑系統中，或可將催化劑改質劑添加至聚合反應催化劑系統中或在到達聚合反應反應器之途中添加至組分中。

可使用熟習此項技術者已知之任何適當方法將催化劑改質劑饋入至反應器系統中。舉例而言，可將催化劑改質劑以分別於適合溶劑或稀釋劑中之溶液或漿液形式饋入至反應器系統中。適合溶劑或稀釋

劑為熟習此項技術者熟知之惰性烴且一般包括芳族物、烷烴及環烷烴，諸如苯、甲苯、二甲苯、環己烷、燃料油、異丁烷、礦物油、煤油及其類似物。其他特定實例包括(但不限於)己烷、庚烷、異戊烷及其混合物。或者，可將催化劑改質劑添加至惰性載體物質中且接著以乾燥進料或漿液進料饋入至聚合反應反應器中。催化劑改質劑可饋入至反應器系統中之多個位置。當考慮例如流體化床方法時，可將催化劑改質劑直接饋入至反應區之區域中(例如當以溶液形式添加時)，或夾帶區之任何區域，或其可饋入至回收環路內之任何區域，其中發現此類區域為饋入催化劑改質劑之有效位點。

當以分別與溶劑或稀釋劑之溶液或混合物形式添加時，催化劑改質劑可佔溶液或混合物之例如0.1至30重量%、或0.1至20重量%、或0.1至10重量%、或0.1至5重量%、或0.1至2.5重量%、或0.2至2.0重量%，但熟習此項技術者將認識到亦可使用其他可能較寬之範圍，且因此本發明應不限於此。

催化劑改質劑可與單體或循環氣體中之一或多者之全部或一部分一起添加至反應器中。

催化劑改質劑可經由專用饋入線添加至反應器中或添加至包括乙烯進料流、共聚單體進料流、催化劑饋入線或回收線之任何適宜進料流中。

可將催化劑改質劑以連續或間歇方式饋入至流體化床系統中之一位置。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑向反應器中之添加速率將使用所量測之反應器靜電水準(或其他前導指示，諸如反應器溫度)作為程式化輸入來程式化，以便在聚合反應反應器中保持恆定或預先確定水準之靜電(或例如溫度)。

催化劑改質劑可在聚合反應開始之前、之後或期間同時添加至

反應器中。

可將催化劑改質劑添加至聚合反應催化劑系統中或在到達反應區之途中添加至一或多種聚合反應催化劑系統組分(例如膦亞胺催化劑、惰性載體或輔催化劑)中。

在本發明之一實施例中，將催化劑改質劑自聚合反應催化劑系統個別直接添加至反應區中。最通常，其因此藉由將催化劑改質劑之溶液或混合物直接噴塗至反應區中來添加。

在本發明之一實施例中，在將組合直接添加至反應區中之前，使聚合反應催化劑系統包括(組合)催化劑改質劑。

在本發明之一實施例中，在藉由引入催化劑起始聚合反應之前，將催化劑改質劑添加至反應器中所存在之聚合物晶種床中。

在本發明之一實施例中，將催化劑改質劑自聚合反應催化劑系統個別直接添加至反應區中，且催化劑改質劑以與惰性烴之混合物形式進行添加。

在本發明之一實施例中，催化劑改質劑自聚合反應催化劑系統個別直接添加至反應區中，且催化劑改質劑以與惰性烴之混合物形式進行添加，且在聚合反應期間進行添加。

可饋入至反應器中及/或包括於聚合反應催化劑系統中之催化劑改質劑之總量不未加以特定限定，但其應不超過使基於有機過渡金屬之聚合反應催化劑系統活性降低至低於商業上可接受之活性的量。

就此而言，饋入至反應器中之催化劑改質劑之量一般不超過約150 ppm、或100 ppm、或75 ppm、或50 ppm、或25 ppm (以所製造之(共)聚合物之重量計的百萬分率)，而聚合反應催化劑系統中所包括之催化劑改質劑之量一般不超過約10重量% (以包括催化劑改質劑之聚合反應催化劑系統之總重量計)。

在本發明之實施例中，饋入至反應器中之催化劑改質劑將為150₅

至 0 ppm，且包括此範圍內更窄之範圍，諸如(但不限於)150至1 ppm、或150至5 ppm、或100至0 ppm、或100至1 ppm、或100至5 ppm、或75至0 ppm、或75至1 ppm、或75至5 ppm、或50至0 ppm、或50至1 ppm、或50至5 ppm、或25至0 ppm、或25至1 ppm、或25至5百萬分率(以製造之聚合物之重量計的百萬分率)。

在本發明之實施例中，聚合反應催化劑系統中所包括之催化劑改質劑之量將為0至10重量%，且包括此範圍內更窄之範圍，諸如(但不限於)0至6.0重量%、或0.25至6.0重量%、或0至5.0重量%、或0.25至5.0重量%、或0至4.5重量%、或0.5至4.5重量%、或1.0至4.5重量%、或0.75至4.0重量%、或0至4.0重量%、或0.5至4.0重量%、或1.0至4.0重量%、或0至3.75重量%、或0.25至3.75重量%、或0.5至3.5重量%、或1.25至3.75重量%、或1.0至3.5重量%、或1.5至3.5重量%、或0.75至3.75重量%、或1.0至3.75重量% (重量%為以聚合反應催化劑系統之總重量計催化劑改質劑之重量%；例如有機過渡金屬催化劑、惰性載體、催化劑活化劑及催化劑改質劑之組合重量)。

其他催化劑調節劑可用於本發明中且包括化合物，諸如甲酸金屬鹽(參見例如美國專利第7,354,880號；第6,300,436號；第6,306,984號；第6,391,819號；第6,472,342號及第6,608,153號)、聚砒、聚合多元胺及磺酸(參見例如美國專利第6,562,924號；第6,022,935號及第5,283,278號)。亦可使用例如歐洲專利申請第107,127號中所述之聚氧乙烯烷基胺。其他催化劑調節劑包括硬脂酸鋁及油酸鋁。催化劑調節劑以商標OCTASTAT™及STADIS™市售。催化劑改質劑STADIS描述於美國專利第7,476,715號；第6,562,924號及第5,026,795號中且可購自Octel Starreon。STADIS一般包含聚砒共聚物、聚合胺及油可溶性磺酸。

市售催化劑調節劑有時含有用於聚合反應催化劑而言不可接受

之量的水。相應地，催化劑改質劑可用移除水(例如藉由與其反應以形成惰性產物、或吸附或吸收方法)之物質，諸如烷基金屬清除劑或分子篩處理。參見例如美國專利申請公開案第2011/0184124號，使用清除劑化合物自金屬羧酸鹽抗靜電劑移除水。或者且較佳地，可將催化劑改質劑在減壓及高溫下乾燥以減少所存在之水量(參見以下示例部分)。舉例而言，催化劑改質劑可用高溫(例如至少高於室溫或環境溫度10°C)減壓(例如低於大氣壓力)下處理以蒸餾出水，可如使用動態真空泵所實現。

在本發明中，術語「乙烯共聚物」可與術語「共聚物」或「聚乙烯共聚物」及其類似術語互換使用，且均意謂由聚合乙烯單元及至少一種類型之聚合 α 烯烴組成之聚合物。

在一實施例中，聚合物為乙烯與至少一種 α -烯烴之共聚物。

在一實施例中，聚乙烯聚合物為乙烯與至少一種選自丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯之 α -烯烴之共聚物。

在實施例中，聚乙烯共聚物組合物將包含以乙烯共聚物組合物之重量計至少75重量%之乙烯單元、或至少80重量%之乙烯單元、或至少85重量%之乙烯單元，其餘為 α -烯烴單元。

在本發明之一實施例中，乙烯共聚物將具有0.910 g/cm³至0.936 g/cm³之密度。在本發明之一實施例中，乙烯共聚物將具有0.910 g/cm³至0.930 g/cm³之密度。在一個實施例中，乙烯共聚物具有0.913 g/cm³至0.930 g/cm³之密度。在其他實施例中，乙烯共聚物將具有0.915 g/cm³至0.930 g/cm³、或0.916 g/cm³至0.930 g/cm³、或0.916 g/cm³至0.925 g/cm³、或0.916 g/cm³至0.920 g/cm³、或0.917 g/cm³至0.927 g/cm³、或0.917 g/cm³至0.920 g/cm³、或0.917 g/cm³至0.919 g/cm³之密度。

在實施例中，乙烯共聚物具有0.1至5 g/10 min之熔融指數。

在本發明之實施例中，乙烯共聚物將具有0.3至5 g/10min、或0.3至3 g/10min、或0.5至2 g/10min之熔融指數。

在本發明之實施例中，乙烯共聚物將具有0.1至5.0 g/10min、或0.25至5.0 g/10min、或0.25至4.5 g/10min、或0.25至4.0 g/10min、或0.25至3.5 g/10min、或0.25至3.0 g/10min、或0.75至5.0 g/10min、或0.75至4.5 g/10min、或0.75至4.0 g/10min、或0.75至3.5 g/10min、或0.25至3 g/10min、或0.25至2.5 g/10min、或0.5至2.0 g/10min、或0.75至1.5 g/10min之熔融指數。

在替代實施例中，聚乙烯共聚物具有0.01至3.0 g/10min、或0.1至2.5 g/10min、或0.1至2.0 g/10min、或0.25至2.0 g/10min、或0.01至1.0 g/10min、或0.1至1.0 g/10min、或小於1.0 g/10min、或0.1至小於1.0 g/10min、或0.25至1.0 g/10min、或0.25至0.9 g/10min、或0.25至0.80 g/10min、或0.2至0.9 g/10min、或0.20至0.85 g/10min、或0.25至0.85 g/10min之熔融指數(I_2)。

在實施例中，聚乙烯共聚物將具有小於20、或小於18、或小於17、或小於16.5之熔融指數比率(I_{21}/I_2)。在其他實施例中，聚乙烯共聚物將具有10至19.5、或11至19、或14至19、或13至17、或14至16.5、或14至16.0之 I_{21}/I_2 。

在替代實施例中，乙烯共聚物將具有大於20、或大於24、或大於26、或大於28之熔融指數比率(I_{21}/I_2)。在其他實施例中，聚乙烯共聚物將具有28至60、或30至60、或32至60、或30至55、或30至50、或30至45、或32至50、或35至55、或36至50、或36至48、或36至46、或35至50、或大於35至小於50、或大於35至50之熔融指數比率。

在本發明之實施例中，如由凝膠滲透層析法(GPC)所確定，乙烯共聚物將呈現30,000至250,000，包括此範圍內更窄之範圍，諸如50,000至200,000、或50,000至175,000、或75,000至150,000、或80,000

至130,000之重量平均分子量(M_w)。

在本發明之實施例中，如由凝膠滲透層析法(GPC)所確定，乙烯共聚物將呈現5,000至100,000，包括此範圍內更窄之範圍，諸如7,500至100,000、或7,500至75,000、或7,500至50,000、或10,000至100,000、或10,000至75,000、或10,000至50,000之數量平均分子量(M_n)。

在本發明之實施例中，如由凝膠滲透層析法(GPC)所確定，乙烯共聚物將呈現50,000至2,000,000，包括此範圍內更窄之範圍，諸如50,000至1,750,000、或50,000至1,500,000、或50.0至1,000,000、或75,000至750,000、或100,000至500,000、或100.0至400,000、或125,000至375,000、或150,000至350,000、或175.0至375,000、或175,000至400,000、或200,000至400,000、或225.0至375,000之Z-平均分子量(M_z)。

在實施例中，如由凝膠滲透層析法(GPC)所確定，乙烯共聚物將具有1.6至2.6、或1.7至2.5、或1.7至2.4、或1.7至2.3、或1.7至2.2、或1.8至2.4、或1.8至2.3、或1.8至2.2之分子量分佈(M_w/M_n)。

在本發明之又一實施例中，乙烯共聚物將具有 ≤ 2.5 分子量分佈(M_w/M_n)。在本發明之又一實施例中，乙烯共聚物將具有 ≤ 2.4 分子量分佈(M_w/M_n)。在本發明之又一實施例中，乙烯共聚物將具有 ≤ 2.3 分子量分佈(M_w/M_n)。在本發明之又一實施例中，乙烯共聚物將具有 ≤ 2.2 、或 ≤ 2.1 、或 ≤ 2.0 之分子量分佈(M_w/M_n)。

在替代實施例中，如由凝膠滲透層析法(GPC)所確定，聚乙烯共聚物將具有3.5至7.0，包括此範圍內更窄之範圍，諸如3.5至6.5、或3.6至6.5、或3.6至6.0、或3.5至5.5、或3.6至5.5、或3.5至5.0、或4.5至6.0、或4.0至6.0、或4.0至5.5之分子量分佈(M_w/M_n)。

在一實施例中，如使用凝膠滲透層析與傅里葉變換紅外偵測₅

(GPC-FTIR)所量測，聚乙烯共聚物將具有平緩共聚單體合併概況。在一實施例中，如使GPC-FTIR所量測，聚乙烯共聚物將具有負(亦即「正常」)共聚單體合併概況。在一實施例中，如使GPC-FTIR所量測，聚乙烯共聚物將具有逆向(亦即「反向」)或部分逆向共聚單體合併概況。若如使GPC-FTIR所量測，共聚單體合併隨分子量減少，則分佈所述為「正常」或「負」。若如使用GPC-FTIR所量測，共聚單體合併隨分子量而大致恆定，則共聚單體分佈所述為「平緩」或「均勻」。術語「反向共聚單體分佈」及「部分反向共聚單體分佈」意謂在針對共聚物獲得之GPC-FTIR資料中，與一或多個低分子量片段相比存在一或多個具有較高共聚單體合併之較高分子量組分。術語「反向共聚單體分佈」本文中用以意謂在整個乙烯共聚物之分子量範圍中，多個聚合物部分之共聚單體含量實質上不均勻且其較高分子量部分按比例具有較高共聚單體含量(亦即若共聚單體合併隨分子量而升高，則分佈描述為「反向」或「逆向」)。在共聚單體合併隨分子量增加而升高且接著降低之情況下，共聚單體分佈仍視為「反向」，但亦可描述為「部分反向」。

與二氧化矽負載之膦亞胺催化劑相比，本文所述之球狀氯化鎂負載之膦亞胺催化劑一般提供具有較大均質性之聚乙烯聚合物。

在本發明之實施例中，如由溫度溶離分離(TREF)所確定，乙烯共聚物將具有至少40重量%(wt%)、或至少50重量%、或至少60重量%、或至少65重量%、或至少70重量%、或至少75重量%之共聚單體分佈寬度指數(CDBI₅₀)。在本發明之其他實施例中，如由溫度溶離分離(TREF)所確定，乙烯共聚物將具有40 wt%至85 wt%、或45 wt%至85 wt%、或50 wt%至85 wt%、或55 wt%至80 wt%、或60 wt%至80 wt%、或60 wt%至75 wt%、或65 wt%至75 wt%之共聚單體分佈寬度指數(CDBI₅₀)。

在本發明之實施例中，具有小於20之熔融指數比率(I_{21}/I_2)之聚乙烯共聚物將具有大於55重量%、或大於60重量%、或大於65重量%、或大於70重量%、或大於75重量%之共聚單體分佈寬度指數(CDBI₅₀)。

在本發明之替代實施例中，具有大於20之熔融指數比率(I_{21}/I_2)之聚乙烯共聚物將具有大於50重量%、或大於55重量%、或大於60重量%、或大於65重量%之共聚單體分佈寬度指數(CDBI₅₀)。

在本發明之實施例中，具有小於20之熔融指數比率(I_{21}/I_2)之聚乙烯共聚物將具有小於20重量%、或小於15重量%、或小於10重量%、或小於5重量%之TREF概況中在90℃至105℃之溫度範圍內表示之聚乙烯。

在本發明之替代實施例中，具有大於20之熔融指數比率(I_{21}/I_2)之聚乙烯共聚物將具有小於20重量%、或小於15重量%、或小於10重量%、或小於5重量%之TREF概況中90℃至105℃之溫度範圍內表示之聚乙烯。

在本發明之一實施例中，包含至少75重量%乙烯單元且其餘為 α -烯烴單元之聚乙烯共聚物將具有0.910 g/cm³至0.936 g/cm³之密度、球狀粒子形狀及小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈。

在本發明之一實施例中，包含至少75重量%之乙烯單元且其餘為 α -烯烴單元之聚乙烯共聚物將具有0.910 g/cm³至0.936 g/cm³之密度、球狀粒子形狀及小於2.5之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈。

在本發明之一實施例中，包含至少75重量%乙烯單元且其餘為 α -烯烴單元之聚乙烯共聚物將具有0.910 g/cm³至0.936 g/cm³之密度、球狀粒子形狀及小於2.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈。

在本發明之一實施例中，包含至少75重量%乙烯單元且其餘為 α -烯烴單元之聚乙烯共聚物將具有0.910 g/cm³至0.936 g/cm³之密度、球

狀粒子形狀及小於1.5之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈。

在本發明之一實施例中，包含至少75重量%乙烯單元且其餘為 α -烯烴單元之聚乙烯共聚物將具有 0.910 g/cm^3 至 0.936 g/cm^3 之密度、球狀粒子形狀及小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈；其中聚乙烯由球狀烯烴聚合反應催化劑製得，該催化劑具有小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈且包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體；其中氯化鎂載體包含具有5至 $100\text{ }\mu\text{m}$ 之質量平均直徑 D_m 之粒子、小於3.0之藉由 D_m/D_n 表徵之粒度分佈且包含小於2重量%之電子供體化合物。

現將藉由以下非限制性實例進一步說明本發明。

實例

試劑

氯化二乙基鋁(97%)購自Sigma Aldrich且在使用之前儲存於可燃箱中。將其放入手套箱中且在使用之前立即轉移至海波瓶(hypovial)中。按原樣使用。

二丁基鎂以1M庚烷溶液之形式購自Sigma Aldrich。在到達時，將瓶子轉移至手套箱中，在其中將其在氮氣氛圍下儲存於冷凍器中(在 -30°C 下)。其以原樣使用。

二異戊基醚購自Sigma Aldrich且到達時轉移至手套箱中。接著在使用之前將其儲存於 -30°C 下之冷凍器中。

乾燥試劑(Drierite™)購自Sigma Aldrich。乾燥試劑在使用之前藉由設定為 260°C 之馬弗爐中將其焙烤16小時之時段進行調節。乾燥試劑不含指示劑。

2-氯-2-甲基丙烷(第三丁基氯或tBuCl)購自Sigma Aldrich。將tBuCl以每100 mL tBuCl 30 g乾燥試劑之比率置放於預先乾燥之乾燥試劑上在惰性環境下大致16小時來乾燥。含有tBuCl之燒瓶用箔遮蓋

在此過程期間使其蔽光以使異丁烯之形成降至最低。乾燥tBuCl藉由真空轉移進一步純化。tBuCl水分含量為12 ppm或小於12 ppm且在純化之後純度高於97%。此程序中所用之全部玻璃器皿均於130°C烘箱中乾燥隔夜。

庚烷購自Sigma Aldrich且使用氧化鋁及molsieve管柱進一步純化。在手套箱中將其儲存於含有13x分子篩之Nalgene瓶子中以乾燥(純度99.9%)。

甲基鋁氧烷(MAO)以於甲苯中之30% MAO溶液(13.1 wt% Al)形式或10% MAO溶液(4.5 wt% Al)形式加以使用，購自Albemarle。

用於比較實例之二氧化矽載體為Sylopol®2408，購自Grace Davidson。二氧化矽之粒度為12至76 μm 且孔隙體積為約1.52 cc/gm。

分析量測

掃描電子顯微鏡：對於 MgCl_2 粒子之研究，為獲得質量平均直徑(D_m)及數量平均直徑(D_n)，藉由電子顯微術經由自動二元臨限粒子識別分析量測數量加權之粒度分佈。此分析用經由配備有能量色散光譜儀(EDS，製造商Oxford Instruments，「X-sight 450」)之掃描電子顯微鏡(SEM，製造商Hitachi，「S-3400N II」)獲得之後向散射式電子偵測影像進行。Oxford Instruments「INCA」軟體能夠經由臨限粒子獲取進行自動粒子分析，其係基於針對背景基質識別粒子或『特徵』之原理，從而形成二元影像，其中粒子經由所選臨限信號位準進行識別。在指定區域上獲取過程為自動的，在該區域中已將粒子塗覆於適合基質(碳膠帶)以使得粒子間接觸降至最低，以使得粒子識別主要針對基質背景包圍之離散粒子。在獲取期間，同時獲取EDS光譜與粒子形態資料，記錄各識別粒子之基本組成與粒子形態。用於量測之條件如下：20kV，孔口1，10 mm工作距離，探針電流設定50-70，700倍放大倍數之視場，後向散射電子偵測器，偵測最少700個粒子。

在後獲取期間，應用形態及組成過濾藉由以下準則以移除異常資料(非 MgCl_2 粒子)：粒子區域 $150 \leq x \leq 825 \mu\text{m}$ ，縱橫比 $1 \leq x \leq 2.25$ ，排除偵測為Fe、Ni、Cr之粒子。通過此等過濾準則之粒子用於分析。

立體顯微鏡：經調適具有攝影相機之型號為47 50 03-9901之Carl Zeiss立體顯微鏡用於展示 MgCl_2 載體粒子、聚合反應催化劑粒子以及產物乙烯共聚物粒子之球狀形狀。全部聚合反應催化劑及聚合粒子球狀形狀及均一性均由取自此儀器之圖片確定。

確定粒度分佈：載體、烯烴聚合反應催化劑及聚合物粒子之質量平均直徑(D_m) (或「相對質量平均直徑(D_m^*)」)及數量平均直徑(D_n)基於顯微觀察結果進行確定。接著可藉由 D_m/D_n 表徵粒度分佈。確定 D_m 、 D_n 及因此 D_m/D_n 之方式，參見加拿大專利第1,189,053號及美國專利第5,106,804號。粒度分佈亦可藉由如下所定義之 D_m^*/D_n 表徵。

藉由諸如氯化鎂粒子群體之粒子群體的光學顯微法獲得，獲得展示屬於各*i*類直徑之粒子數量 n_i 之絕對頻率的表，其中各*i*類藉由各類別之界限之間的中間直徑 d_i 表徵。接著使用以下等式確定 D_m 及 D_n ：質量平均直徑， $D_m = \sum n_i (d_i)^3 d_i / \sum n_i (d_i)^3$ ；數量平均直徑， $D_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$ 。比率 D_m/D_n 定義粒度分佈，且有時稱為「粒度分佈之寬度」。粒度分佈可為藉由獲取定義為 D_m^* 之相對於數量平均直徑 D_n 之無單位「相對質量平均直徑」來表徵，其中 D_m^* 藉由不同相對直徑之粒度之視覺研究及計數各粒徑組或類中之粒子數目獲得。由此允許熟習此項技術者使用並不提供質量平均直徑 D_m^* 之絕對值(例如以微米計)的光學設備表徵粒度分佈。

當在惰性氛圍(UHP氬氣)中加熱樣品時，將熱重分析和傅里葉變換紅外光譜測定聯合以提供重量損失概況及析出氣體之定性鑑別。所

用分析儀器為TA Instruments SDT2960熱分析儀及Bruker Tensor 27 FTIR光譜儀。使用以下溫度程式進行熱分析：以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 勻變至 115°C 且保持於 115°C 15分鐘；以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 勻變至 200°C 且保持於 200°C 30分鐘。勻變至 115°C 及 115°C 保持時間期間之重量損失通常可歸因於聚合反應催化劑或 MgCl_2 載體製備過程中所用之溶劑的損失。所用典型溶劑之實例為甲苯、異戊基醚、庚烷及THF。勻變至 200°C 及 200°C 保持時間期間之重量損失可歸因於其他溶劑損失。此部分程式期間析出之氣體中缺乏溶劑指示所有溶劑已在程式之第一部分期間析出。

熔融指數 I_2 (以 $\text{g}/10\text{ min}$ 計)經Tinius Olsen Plastomer (MP993型)根據ASTM D1238條件F在 190°C 下在2.16公斤重量下確定。熔融指數 I_{10} 根據ASTM D1238條件F在 190°C 下在10公斤重量下確定。高裝載熔融指數 I_{21} (以 $\text{g}/10\text{ min}$ 計)根據ASTM D1238條件E在 190°C 下在21.6公斤重量下確定。

以公克/立方公分(g/cc)計之聚合物密度根據ASTM D792確定。

分子量信息(M_w 、 M_n 及 M_z ，以 g/mol 計)及分子量分佈(M_w/M_n)及 z 平均分子量分佈(M_z/M_w)藉由凝膠滲透層析法(GPC)使用以商標名「Waters 150c」銷售之儀器在 140°C 下用1,2,4-三氯苯作為移動相來分析。樣品藉由將聚合物溶解於此溶劑中來製備且不加過濾即可進行操作。分子量表示為聚乙烯當量，其中對於數量平均分子量(「 M_n 」)相對標準差為2.9%，且對於重量平均分子量(「 M_w 」)為5.0%。聚合物樣品溶液(1至2 mg/mL)藉由加熱於1,2,4-三氯苯(TCB)中之聚合物且於烘箱中在 150°C 下於轉盤上旋轉4小時來製備。將抗氧化劑2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚(BHT)添加至混合物中以使聚合物對於氧化降解穩定。BHT濃度為250 ppm。在 140°C 下於配備有四個Shodex管柱(HT803、HT804、HT805及HT806)之PL 220高溫層析單元上使用流動速率為 $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 之TCB作為移動相用不同折射率(DRI)作為濃度偵測。

器對樣品溶液進行層析。將濃度為250 ppm之BHT添加至移動相中以保護管柱免於氧化降解。樣品注射體積為200 μ L。用Cirrus GPC軟體處理原始資料。用狹窄分佈之聚苯乙烯標準物校準管柱。如ASTM標準測試法D6474中所述，聚苯乙烯分子量使用Mark-Houwink等式轉化為聚乙烯分子量。

聚合物之峰值熔點(T_m)及結晶度百分比藉由使用TA Instrument DSC Q1000熱分析儀在10°C/min下確定。在DSC量測中，對聚合物施用室溫至200°C之加熱-冷卻-加熱循環或反之亦然以使與其相關之熱機械歷程減至最短。熔點及結晶度百分比藉由分別來自第二加熱資料之第一峰值溫度及DSC曲線下總面積來確定。當兩個峰呈現雙峰DSC概況時(通常亦具有最大峰值高度)，峰值熔融溫度 T_m 為較高溫度峰值。

聚乙烯聚合物樣品之分支頻率(亦即每1000個碳之短鏈分支SCB)及 C_6 共聚單體含量(以重量%計)藉由傅里葉變換紅外光譜分析(FTIR)根據ASTM D6645-01法確定。使用配備有OMNIC 7.2a版軟體之Thermo-Nicolet 750 Magna-IR分光光度計進行量測。

隨分子量(且因此共聚單體分佈概況)而變之分支頻率之確定對溶劑使用高溫凝膠滲透層析法(GPC)及FT-IR進行。使用具有已知分支鏈含量之聚乙烯標準物、具有已知分子量之聚苯乙烯及烴進行校準。

為確定 $CDBI_{50}$ ，首先產生共聚物之溶解度分佈曲線。此舉使用自TREF技術獲取之資料實現。此溶解度分佈曲線為隨溫度而溶解之共聚物之重量分數曲線。此轉化為重量分數相對於共聚單體含量之累積分佈曲線，由此藉由確立中值之各側上共聚單體含量在中值共聚單體含量之50%內之共聚物樣品之重量百分比來確定 $CDBI_{50}$ 。較高密度溶溶離份之重量百分比(亦即自90-105°C溶離者之重量%)藉由計算90至105°C之溶離溫度下之TREF曲線下面來確定。可類似地確定低於40°C

下溶離之共聚物之重量%。出於簡化組成與溶離溫度相關性之目的，假定所有溶離份具有 $M_n \geq 15,000$ ，其中 M_n 為溶離份之數量平均分子量。任何所存在之低分子量溶離份一般表示聚合物之不重要的部分。本說明書之其餘部分維持此約定，亦即假定在 $CDBI_{50}$ 量測中所有溶離份具有 $M_n \geq 15,000$ 。

升溫溶離分離(TREF)法. 將聚合物樣品(50至150 mg)引入至結晶-TREF單元(PolymerChAR™)之反應器容器中。反應器容器填充有20至40 ml 1,2,4-三氯苯(TCB)，且加熱至所需溶解溫度(例如150°C)維持1至3小時。接著將溶液(0.5至1.5 ml)裝載至填充有不鏽鋼珠粒之TREF管柱中。在既定穩定狀態溫度(例如110°C)下平衡30至45分鐘之後，使聚合物溶液隨由穩定狀態溫度至30°C之溫度降低(0.1或0.2°C/min)而結晶。在30°C下平衡30分鐘之後，在溫度由30°C勻變至穩定狀態溫度(0.25或1.0°C/min)下用TCB (0.5或0.75 mL/min)溶離結晶樣品。在溶解溫度下30分鐘之操作結束時清潔TREF管柱。使用Polymer ChAR軟體、Excel試算表及內部研發之TREF軟體處理資料。

上述TREF程序為熟習此項技術者所熟知且可用以確定：總體TREF概況、 $CDBI_{50}$ 、90°C至105°C下表示之聚乙烯聚合物重量%。

製備膦亞胺催化劑

所有涉及空氣及或水分敏感性化合物之反應均在氮氣下使用標準Schlenk及插管技術或於手套箱中實施。反應物溶劑使用Pangborn等人，*Organometallics* 1996, 第15卷, 第1518頁中所述之系統純化或在儲存於活化4Å分子篩上之後直接使用。所用鋁氧烷為Albemarle提供之於甲苯中之10% MAO溶液，其以原樣使用。膦亞胺催化劑化合物(1,2-(正丙基)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂以與美國專利第7,531,602號(參見實例2)中給出之程序類似之方式製得。如下製得膦亞胺化合物(1-C₆F₅CH₂-茛基)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂。在室溫下向於庚烷(200 mL)中之₅

蒸餾茚(15.0 g, 129 mmol)中添加BuLi (82 mL, 131 mmol, 1.6 M己烷溶液)。攪拌所得反應混合物隔夜。過濾混合物且用庚烷(3×30 mL)洗滌濾餅，得到茚基鋰(15.62 g, 產率99%)。在室溫下經5分鐘將呈固體形式之茚基鋰(6.387 g, 52.4 mmol)添加至C₆F₅CH₂-Br(13.65 g, 52.3 mmol)於甲苯(100 mL)中之攪拌溶液中。將反應混合物加熱至50℃且攪拌4小時。過濾產物混合物且用甲苯(3×20 mL)洗滌。將合併之濾液蒸發至乾燥，得到1-C₆F₅CH₂-茚(13.58 g, 88%)。在室溫下向TiCl₄·2THF (1.72 g, 5.15 mmol)於甲苯(15 mL)中之攪拌漿液中添加固體(t-Bu)₃P=N-Li (1.12 g, 5 mmol)。在100℃下加熱所得反應混合物30 min且接著冷卻至室溫。含有((t-Bu)₃P=N)TiCl₂ (1.85 g, 5 mmol)之此混合物用於下一反應中。經10分鐘向在-78℃下冷卻之1-C₆F₅CH₂-茚(1.48 g, 5 mmol)之THF溶液(10 mL)中添加正丁基鋰(3.28 mL, 5 mmol, 1.6 M己烷溶液)。攪拌所得暗橙色溶液20分鐘且接著經由雙頭針轉移至((t-Bu)₃P=N)TiCl₃ (1.85 g, 5 mmol)之甲苯漿液中。自反應混合物移除冷卻，再攪拌反應混合物30分鐘。蒸發溶劑，得到黃色糊狀殘餘物。在80℃下將固體再溶解於甲苯(70 mL)中且趁熱過濾。蒸發甲苯，得到純(1-C₆F₅CH₂-茚基)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂ (2.35 g, 74%)。

製備球狀MgCl₂載體

使用小規模反應器製備MgCl₂：使用2 L攪拌之Parr小規模反應器。反應器配備有能夠攪拌至1200 rpm之機械攪拌物。夾套反應器具有溫度控制系統以使反應器溫度保持在30至100℃之間。反應器配備有三刀片金屬攪拌棒、擋板且加壓至5 psi氮氣。

接著反應器中裝入1M二丁基鎂之庚烷溶液(417.5 mL, 417.5 mmol)、二異戊醚(31.9 g, 201.2 mmol)及無水庚烷(275 mL)。在1191 rpm下開始攪拌。接下來，經7小時經由注射泵以恆定速率添加於無水庚烷(125 mL)中之2-甲基-2-氯丙烷(115.7 g, 1250 mmol)。在添加完

成之後，在1191 rpm下攪拌混合物隔夜。白色混合物自反應器轉移至玻璃容器中，在其中傾析母液且用戊烷洗滌剩餘白色固體六次且經由真空乾燥至300毫托。產率=50.465 g。圖1中提供鎂載體之掃描電子顯微照片(SEM)。圖1展示氯化鎂載體粒子具有球狀形狀。氯化鎂載體粒子具有20 μm 至30 μm 範圍內之平均直徑及1.07之 D_m/D_n 值，其中 $D_m = 28.4 \mu\text{m}$ 且 $D_n = 26.6$ 。

對於 MgCl_2 載體粒子，獲得質量平均直徑 D_m (藉由SEM)與「相對」質量平均直徑 D_m^* (藉由立體顯微鏡)以提供各方法之比較。基於SEM，計數347個粒子。由15至50微米以5微米間隔將其分成7個不同類別。基於以下表1A中之資料計算 D_m 及 D_n 。

表1A

直徑，以微米 (μm)計	下限，以微米 (μm)計	上限，以微米 (μm)計	計數
17.5	15	20	18
22.5	20	25	89
27.5	25	30	189
32.5	30	35	42
37.5	35	40	8
42.5	40	45	1
47.5	45	50	0

$D_m = 28.4$ 微米且 $D_n = 26.6$ 微米。 $D_m/D_n = 1.07$

將展示緻密及球狀粒子之由立體顯微鏡獲得之圖像放大以容易計數，因此 D_m^* 之單位為任意單位且不具有實際含義； D_m^* 為相對質量平均直徑。然而，藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈顯示與表徵為 D_m/D_n 之粒度分佈類似之結果且藉由SEM確定。在立體顯微鏡下，計數總計166個粒子且 $D_m^*/D_n = 1.5$ 。表1B中之粒度類別表示所計數之粒子之不同尺寸類別。

表1B

粒度類別	總計	尺寸(mm)
1類	132	10
2類	24	8
3類	2	6
4類	4	12
5類	4	15

熱重分析(TGA)顯示球狀 MgCl_2 載體含有9.9重量%之二異戊醚化合物。

醚移除方法A) 為自氯化鎂載體移除二異戊醚，在氮氣下在 120°C 下於Schlenk燒瓶加熱載體3小時且直至最終真空讀數為200毫托之真空。在熱處理之後 MgCl_2 載體中剩餘之醚量(基於載體之重量，以重量%計)藉由熱重分析(TGA)計算且示於表2中。鎂載體粒子之圖像展示在醚移除步驟之後充分維持良好球狀形態(參見圖2)。

醚移除方法B) 或者，醚可藉由用氯化二乙基鋁(Et_2AlCl 或「DEAC」)處理球狀 MgCl_2 載體移除。當使用Al:醚之莫耳比為5:1時，醚可降至低於1.5重量%。為處理 MgCl_2 ，將氯化二乙基鋁之溶液添加至固體載體中且攪動混合物12小時。在 Et_2AlCl 之後 MgCl_2 載體中剩餘之醚量(基於載體之重量，以重量%計)藉由熱重分析(TGA)計算且示於表2中。發現氯化二乙基鋁與在類似處理條件下三乙基鋁(TEAL)相比對於降低 MgCl_2 載體中存在之醚量更有效。比較催化劑3，其中2重量%之二異戊醚保留於 MgCl_2 載體中，本發明催化劑1B，其中1.2重量%之二異戊醚保留於 MgCl_2 載體中(參見表2)。

製備聚合反應催化劑(膾亞胺催化劑及輔催化劑負載於 MgCl_2 上)

以每公克催化劑具有0.03 mmol鈦之最終調配物，Al (來自MAO):鈦之莫耳比為45:1 (催化劑3除外，其中目標為Al/Ti=15 :1)且鎂:鈦之莫耳比為約350:1為目標製備各催化劑。使用立體顯微鏡研究聚合反應催化劑粒子。

催化劑1A) 於海波瓶中使9.11 mg 膦亞胺催化劑化合物(1,2-(正丙基)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂與0.402 g 10重量% MAO溶液組合。添加攪拌棒且攪拌混合物30分鐘。接著將膦亞胺催化劑/MAO溶液添加至如上製備之0.498 g MgCl₂載體中且使用方法A移除醚(且該MgCl₂於甲苯中成漿液)。振盪海波瓶隔夜且經玻璃料過濾器過濾內含物，且用甲苯洗滌兩次且用戊烷洗滌三次，且接著乾燥至<500毫托。所得催化劑具有Dm^{*} = 9.06、Dn = 8.81及Dm^{*}/Dn = 1.03。由立體顯微術獲得之擴展影像圖3A確定聚合反應催化劑包含具有球狀形狀之粒子。

催化劑1B) 此催化劑與催化劑1A類似來製備，但其中改用方法B自MgCl₂載體移除乙醚。所得催化劑具有Dm^{*} = 7.19、Dn = 7.08及Dm^{*}/Dn = 1.02。由立體顯微術獲得之擴展影像圖3B確定聚合反應催化劑包含具有球狀形狀之粒子。

催化劑2A) 於海波瓶中使9.42 mg 膦亞胺催化劑化合物(1-C₆F₅CH₂-茛基)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂與0.404 g 10重量% MAO溶液組合。添加攪拌棒且攪拌混合物30分鐘。接著將膦亞胺催化劑/MAO溶液添加至如上製備之0.502 g MgCl₂載體中且使用方法A移除醚(且該MgCl₂於甲苯中成漿液)。振盪海波瓶隔夜且經玻璃料過濾器過濾內含物，且用甲苯洗滌兩次且用戊烷洗滌三次，且接著乾燥至<500毫托。所得催化劑具有Dm^{*} = 9.29、Dn = 8.81及Dm^{*}/Dn = 1.06。由立體顯微術獲得之擴展影像圖4A確定聚合反應催化劑包含具有球狀形狀之粒子。

催化劑2B) 此催化劑與催化劑2A類似來製備，但其中改用方法B自MgCl₂載體移除乙醚。所得催化劑具有Dm^{*} = 9.036、Dn = 8.81及Dm^{*}/Dn = 1.03。由立體顯微術獲得之擴展影像圖4B確定聚合反應催化劑包含具有球狀形狀之粒子。

催化劑3) 此催化劑與催化劑1B類似來製備，但其中改用三乙基鋁(TEAL)替代氯化二乙基鋁(DEAC)以自MgCl₂載體移除醚。

烯烴聚合反應催化劑之一些細節提供於表2中。應注意，如由佔最終催化劑之鈦重量%所示，小於約2重量%之醚存在之 MgCl_2 載體使裝載於載體上之催化劑改良。醚低於約2重量%，留存於載體上之膦亞胺催化劑之重量百分比始終高於約50重量%。因此，球狀鎂載一旦形成，自其減少或移除醚化合物似乎對於實現將膦亞胺型催化劑化合物大量裝載於球狀 MgCl_2 載體上十分重要。

表2

催化劑組成

膦亞胺催化劑分子	MgCl ₂ 載體		最終催化劑組合物		
	醚移除方法	處理後存在之醚的重量百分比(藉由TGA)	每公克催化劑之Ti的毫莫耳數	總Ti (佔總催化劑之重量%)	(載體上膦亞胺催化劑之最終重量%)
1A, (1,2-(正丙基)(C ₆ F ₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu) ₃)Cl ₂	加熱	0.075	0.017	0.083	56
1B, (1,2-(正丙基)(C ₆ F ₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu) ₃)Cl ₂	Et ₂ AlCl	1.2	0.021	0.102	71
2A, (1-C ₆ F ₅ CH ₂ -茛基)((t-Bu) ₃ P=N)TiCl ₂	加熱	0.075	0.024	0.113	77
2B, C ₆ F ₅ CH ₂ -茛基)((t-Bu) ₃ P=N)TiCl ₂	Et ₂ AlCl	1.2	0.021	0.115	80
3, (1,2-(正丙基)(C ₆ F ₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu) ₃)Cl ₂	TEAL	2.0	0.013	0.064	44

出於比較之目的，用以製造本發明之催化劑1A或1B及2A或2B之膦亞胺催化劑分子亦負載於二氧化矽上。對於基於膦亞胺催化劑化合物(1,2-(正丙基)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂之二氧化矽負載之比較催化劑4之通用製備，參見美國專利申請公開案第2013/0345377號。對於基於膦亞胺催化劑化合物(1-C₆F₅CH₂-茛基)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂之二氧化矽負載之比較催化劑5之通用製備，參見美國專利申請公開案第2013/0345377號。

聚合反應

小規模反應器(BSR)為在88℃下在300 psig總操作壓力下以氣相操作之2公升高壓釜半分批處理反應器。在引入乙烯之前，使用1.0 mL 25重量%之三異丁基鋁(TIBAL)於庚烷中溶液作為雜質清除劑。催化劑遞送及聚合物移除為分批處理模式，且所有進料物遞送均為連續的。反應器配備有在525 rpm下旋轉之葉輪攪拌器以使反應器混合。BSR配備有連續量測反應器頂部空間組成之過程氣相層析。注射泵將1-己烯遞送至反應器中且經由物質流動指示控制器遞送所有其他進料流。進料流響應於閉合環路控制系統中主控制器之輸入以維持反應設定點。進料流控制將串聯比例-積分-微分(亦即PID)環路用於各反應器試劑(乙烯、1-己烯、氫氣及氮氣)。操作員使目標莫耳百分比之各試劑進入人機介面。此等值為第一或主環路用作過程設定點目標之值且此為單元經由來自過程GC分析之反饋監測之結果。串聯(從)環路將來自主環路之輸出理解為試劑濃度除以乙烯濃度之莫耳比。在反應期間此試劑莫耳比根據主環路中之GC分析輸出濃度而變化且因此主環路中之維持試劑設定點。反應器之壓力控制藉由使用單一PID環路進行，在該環路中環路之輸入呈觀察到之反應器壓力形式。環路輸出會控制僅乙烯向反應器之流動以維持設定壓力。如上文所述，所有其他反應組分以與乙烯之一定比率饋入且因此限制壓力控制。

通用條件：在100℃下加熱反應器1小時且用氮氣充分淨化。在惰性氛圍手套箱中將聚合反應催化劑(如上製備)加載至催化劑注射管中。將催化劑注射管連接至反應器，且用乙烯淨化反應器一次且用氮氣淨化四次。在反應器中使乙烯分壓維持於50 mol%。使1-己烯分壓於0.8 mol%。將氫氣流調整為乙烯流，以使得分壓維持於大致0.025 mol%且反應器混合物之其餘部分(大致49 mol%)為氮氣。持續操作60分鐘，之後停止乙烯流。打開冷卻水且自反應器緩慢排出乙烯。接著用氮氣淨化反應器。接著打開反應器以使得可觀察到反應器內含物、s

反應器外觀及聚合物。移除聚合物且接著稱重。聚合物資料提供於表3及圖5A、5B、6A、6B、7及8中。

表3

聚合物特性

聚合反應操作編號	1	2	3	4	5	6
催化劑	1A	1B	2A	2B	化合物4	化合物5
聚合物形態	球狀，圖5A	球狀，圖5B	球狀，圖6A	球狀，圖6B	不規則，圖7	不規則，圖8
Dm [*] /Dn	-	1.05	1.03	-	-	-
密度 (g/cc)	0.9111	0.9107	0.9166	0.9238	0.9152	0.9182
I ₂ (g/10 min)	1.01	1.06	0.44	0.37	1.44	0.66
I ₂₁	17.3	23.2	16	21.4	24.7	22.8
I ₂₁ /I ₂	17.2	22	36.2	59	17.1	35.9
CDBI ₅₀ (wt%)	75.2	71.2	67.6	54.5	70	63
TREF (90-105°C，wt%)	2.3	6.9	4.7	19.9	5.8	11.1
Mn	52889	51517	47091	35979	46138	35691
Mw	100059	117526	102959	186200	87748	89012
Mz	169597	635217	199260	1629317	144899	181182
Mw/Mn	1.89	2.29	2.18	5.18	1.9	2.49
C6之莫耳百分比	8.2	9.3	7.3	5.8	7.1	6.8
C6之重量百分比	2.9	3.3	2	2	2.5	2.4
共聚單體	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯	1-己烯
共聚單體概況 (GPC-FTIR)	正常	正常	正常	部分逆向	正常	逆向
峰值熔融溫度(°C)	109.2	99.4	115.1	121.8	113.7	118.4
% 結晶度	37.4	35.5	41.5	48.9	41.2	44.1

如圖5A及5B所示，球狀催化劑1A及1B分別產生球狀聚合粒子形態。如圖6A中所示，球狀催化劑2A亦產生高度球狀且均勻的聚合物粒子，而催化劑2B，儘管提供具有良好形態之聚合物粒子，但仍會得到球狀形態略差之聚合粒子(參見圖6B)。

與比較催化劑4或5中之任一者相比，所有本發明之催化劑1A、1B、2A及2B均會得到更為均勻且更具球狀形態之聚合物粒子：比較及對比圖5A-6B與圖7及8。

因此與使用比較催化劑4及5製造之聚合物粒子(其負載於二氧化矽上)相比，使用根據本發明製得之膦亞胺催化劑(催化劑1A、1B及

2A、2B，其負載於不存在大量電子供體化合物之球狀氯化鎂上)製造之聚合物粒子更具球狀形態且因此具有更佳之形態。此外，儘管不存在預先聚合反應步驟下，在本發明中製造之聚合物粒子仍為球狀的且具有良好形態及均一性。此情況指示優於其他需要最初預先聚合反應步驟以獲得良好聚合物形態之催化劑系統之改良。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：104142163

※ 申請日：104.12.15

※IPC 分類：
C08F4/6592(2006.01)
C08F4/02(2006.01)
C08F210/16(2006.01)

【發明名稱】

用於烯烴聚合反應之球狀催化劑

SPHEROIDAL CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

【中文】

本發明係關於一種固體球狀聚合反應催化劑，其具有小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈，該催化劑包含膦亞胺催化劑、輔催化劑及氯化鎂載體。本發明係關於一種藉由固體球狀聚合反應催化劑催化之乙烯與一或多種 α 烯烴之聚合反應的方法，該催化劑具有小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈，該催化劑包含膦亞胺催化劑、輔催化劑及氯化鎂載體。

【英文】

A solid, spheroidal polymerization catalyst having a particle size distribution characterized by a D_m^*/D_n of less than 3.0, the catalyst comprising a phosphinimine catalyst, a cocatalyst and a magnesium chloride support. A process for the polymerization of ethylene with one or more alpha olefin catalyzed by a solid, spheroidal polymerization catalyst having a particle size distribution characterized by a D_m^*/D_n of less than 3.0, the catalyst comprising a phosphinimine catalyst, a cocatalyst and a magnesium chloride support.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（3A）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

申請專利範圍

1. 一種球狀烯烴聚合反應催化劑，其具有小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈，其中該催化劑包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體，其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 D_m 、小於3.0之藉由 D_m/D_n 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之電子供體化合物。
2. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該電子供體化合物為非質子醚。
3. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該氯化鎂載體包含具有5至50 μm 之質量平均直徑之粒子。
4. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該氯化鎂載體包含小於1.5重量%之電子供體化合物。
5. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其具有小於2.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈。
6. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其具有小於1.5之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈。
7. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該氯化鎂載體包含具有小於2.0之藉由 D_m/D_n 表徵之粒度分佈之粒子。
8. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)(PI)MX_2$ ，其中M為Ti、Zr或Hf；PI為具有式 $R_3P=N-$ 之膦亞胺配位體，其中R獨立地選自由以下組成之群：氫、鹵素及 C_1 - C_{20} 烴基；L為選自由以下組成之群的配位體：環戊二烯基、經取代之環戊二烯基、茛基、經取代之茛基、萘基及經取代之萘基；且X為可活化配位體。
9. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該膦亞胺催化劑具

有式： $(L)((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiX}_2$ ，其中L為環戊二烯基配位體、經取代之環戊二烯基配位體、茛基配位體或經取代之茛基配位體；且X為可活化配位體。

10. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiX}_2$ ，其中L為經取代之環戊二烯基配位體或經取代之茛基配位體；且X為可活化配位體。
11. 如請求項1之球狀烯烴聚合反應催化劑，其中該輔催化劑係選自由以下組成之群：離子型活化劑、烷基鋁氧烷及其混合物。
12. 一種製造球狀烯烴聚合反應催化劑之方法，該催化劑具有小於3.0之藉由 Dm^*/Dn 表徵之粒度分佈，其中該方法包含：
 - i)組合二烷基鎂化合物與非質子醚，
 - ii)組合步驟i)之產物與氯陰離子來源，
 - iii)處理步驟ii)之產物以實質上移除該非質子醚，
 - iv)組合步驟iii)之產物與膦亞胺催化劑及輔催化劑。
13. 如請求項12之方法，其中處理該步驟ii)之產物以移除該非質子醚包含加熱該步驟ii)之產物。
14. 如請求項12之方法，其中處理該步驟ii)之產物以移除該非質子醚包含添加烷基氯化鋁化合物。
15. 如請求項12之方法，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)(\text{PI})\text{MX}_2$ ，其中M為Ti、Zr或Hf；PI為具有式 $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-$ 之膦亞胺配位體，其中R獨立地選自由以下組成之群：氫、鹵素及 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烴基；L為選自由以下組成之群的配位體：環戊二烯基、經取代之環戊二烯基、茛基、經取代之茛基、萘基及經取代之萘基；且X為可活化配位體。
16. 如請求項12之方法，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiX}_2$ ，其中L為環戊二烯基配位體、經取代之環戊二烯

基配位體、茛基配位體或經取代之茛基配位體；且X為可活化配位體。

17. 如請求項12之方法，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiX}_2$ ，其中L為經取代之環戊二烯基配位體或經取代之茛基配位體；且X為可活化配位體。
18. 如請求項12之方法，其中該輔催化劑係選自由以下組成之群：離子型活化劑、烷基鋁氧烷及其混合物。
19. 一種用於聚合乙烯與至少一種 α -烯烴以製造乙烯共聚物之方法，該方法包含使球狀烯烴聚合反應催化劑與乙烯及至少一種 α -烯烴於聚合反應器中接觸，其中該球狀烯烴聚合反應催化劑具有小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈且包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體；其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 D_m 、小於3.0之藉由 D_m/D_n 表徵之粒度分佈之粒子且包含小於2重量%之電子供體化合物。
20. 如請求項19之方法，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)(\text{PI})\text{MX}_2$ ，其中M為Ti、Zr或Hf；PI為具有式 $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-$ 之膦亞胺配位體，其中R獨立地選自由以下組成之群：氫、鹵素及 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烴基；L為選自由以下組成之群的配位體：環戊二烯基、經取代之環戊二烯基、茛基、經取代之茛基、萘基及經取代之萘基；且X為可活化配位體。
21. 如請求項19之方法，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiX}_2$ ，其中L為環戊二烯基配位體、經取代之環戊二烯基配位體、茛基配位體或經取代之茛基配位體；且X為可活化配位體。
22. 如請求項19之方法，其中該膦亞胺催化劑具有式： $(L)((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiX}_2$ ，其中L為經取代之環戊二烯基配位體或經取代之 C_5

茛基配位體；且X為可活化配位體。

23. 如請求項19之方法，其中該輔催化劑係選自由以下組成之群：
離子型活化劑、烷基鋁氧烷及其混合物。
24. 一種球狀乙烯共聚物，其包含至少75重量%之乙烯單元，其餘為 α -烯烴單元，該聚乙烯具有 0.910 g/cm^3 至 0.936 g/cm^3 之密度及小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈；其中該聚乙烯由在有球狀烯烴聚合反應催化劑下使乙烯與至少一種 α -烯烴聚合製得，該催化劑具有小於3.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈且包含：膦亞胺催化劑、輔催化劑及球狀氯化鎂載體；其中該氯化鎂載體包含具有5至100 μm 之質量平均直徑 D_m 、小於3.0之藉由 D_m/D_n 表徵之粒度分佈之粒子，且包含小於2重量%之電子供體化合物。
25. 如請求項24之球狀乙烯共聚物，其具有小於2.0之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈。
26. 如請求項24之球狀乙烯共聚物，其具有小於1.5之藉由 D_m^*/D_n 表徵之粒度分佈。

