



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102958959 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180031659. 8

(22) 申请日 2011. 07. 01

(30) 优先权数据

61/361, 703 2010. 07. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2011/002283 2011. 07. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/004680 EN 2012. 01. 12

(73) 专利权人 提克纳有限公司

地址 德国苏尔茨巴赫(陶努斯)

(72) 发明人 D·罗伯特 J·哈芬 K·鲁德克

B·林克 J·埃勒斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C08F 110/02(2006. 01)

C08F 4/64(2006. 01)

C08F 4/659(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1965020 A, 2007. 05. 16, 说明书第 4 页倒
数第 3 段至第 13 页实施例 1, 表 1-2.

WO 2005108406 A1, 2005. 11. 17, 说明书第
17-19 段, 第 150-151 段, 第 165-166 段, .

审查员 李燕芳

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

产生高分子量聚乙烯的方法

(57) 摘要

在用于产生高分子量聚乙烯的方法中, 在聚合条件下, 将乙烯与包含酚盐醚配体的 4 族金属配合物的催化剂组合物的浆料接触, 所述条件包括约 20℃至小于 90℃的温度和约 4 巴至约 40 巴的压力。

1. 用于产生高分子量聚乙烯均聚物的方法,所述方法包括:在聚合条件下将乙烯与包含酚盐醚配体的 4 族金属配合物的催化剂组合物的浆料接触,其中所述聚合条件包括 50℃ 至 85℃ 的温度和 4 巴至 40 巴的压力。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合条件包括 4 巴至 20 巴的压力。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述 4 族金属配合物布置在粒状载体上。

4. 权利要求 3 的方法,其中粒状载体具有小于 58 微米的平均颗粒尺寸 d₅₀。

5. 权利要求 3 的方法,其中粒状载体具有小于 50 微米的平均颗粒尺寸 d₅₀。

6. 权利要求 3 的方法,其中粒状载体具有小于 30 微米的平均颗粒尺寸 d₅₀。

7. 权利要求 3 的方法,其中粒状载体具有 4 至 20 微米的平均颗粒尺寸 d₅₀。

8. 权利要求 3 的方法,其中所述粒状载体具有小于 0.6 的 $\log_{10}(d_{90}/d_{10})$ 跨度。

9. 权利要求 3 的方法,其中所述粒状载体包含无机氧化物。

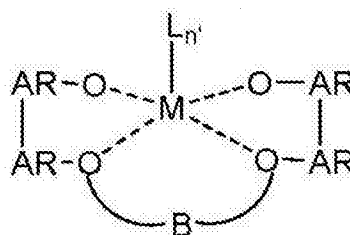
10. 权利要求 3 的方法,其中所述粒状载体包含二氧化硅。

11. 权利要求 3 的方法,其中所述载体的颗粒是基本上球形的。

12. 权利要求 3 的方法,其中用有机铝化合物处理所述载体的颗粒,随后将所述 4 族金属配合物沉积在所述载体上。

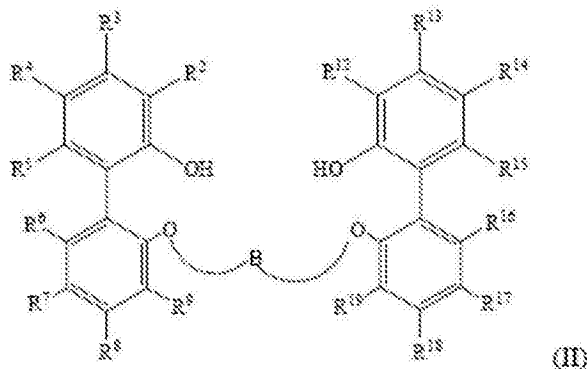
13. 权利要求 1 的方法,其中所述 4 族金属配合物是二(酚盐)醚配体的配合物。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述 4 族金属配合物具有下述通式:



其中从氧(O)至M的键中至少2个是共价的,而其它键是配位的;AR是可以相同或不同于其它AR基团的芳族基团,其中各AR独立地选自任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基;B是不计氢原子具有3至50个原子的桥连基团并且选自任选经取代的二价烃基和任选经取代的二价含杂原子的烃基;M是选自Hf和Zr的金属;各L独立地是与M形成共价、配位或离子键的部分;而n'是1、2、3或4。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述酚盐醚配体具有下述通式:

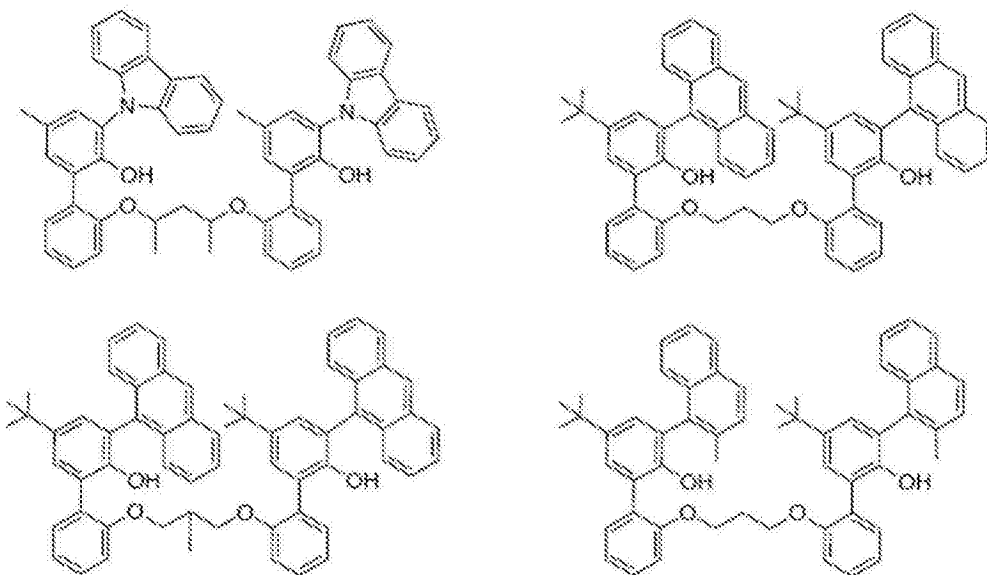


其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自氢, 卤素, 和任选经取代的烃基, 含杂原子的烃基, 膦基, 氨基, 硝基, 及其组合; 任选地两个或更多

个 R 基团能够一起组合为单环或多环结构,其中不计氢原子所述环结构具有 3 至 12 个环中的原子;而 B 是不计氢原子具有 3 至 50 个原子的桥连基团并且选自任选经取代的二价烃基和任选经取代的二价含杂原子的烃基。

16. 权利要求 15 的方法,其中含杂原子的烃基选自烷氧基,芳氧基,甲硅烷基,甲硼烷基,烷硫基和芳硫基。

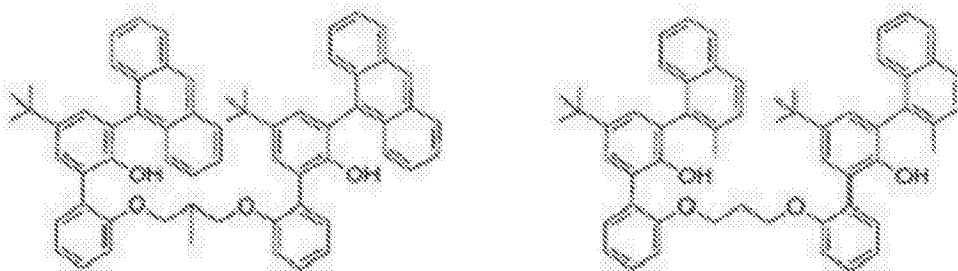
17. 权利要求 1 的方法,其中所述酚盐醚配体选自:



18. 权利要求 1 的方法,其中所述 4 族金属是锆。

19. 前述权利要求中任一项的方法所产生的高分子量聚乙烯均聚物粉末。

20. 具有下式之一的物质的组合物:



21. 4 族金属化合物与包含权利要求 20 的物质的组合物的配体的配合物。

22. 权利要求 21 的配合物,其中 4 族金属化合物选自锆化合物或铪化合物。

产生高分子量聚乙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于产生高分子量聚乙烯的方法。

背景技术

[0002] 术语“高分子量聚乙烯”一般地用来定义具有经 ASTM 4020 测定至少 3×10^5 g/mol 分子量的聚乙烯,并且如本文所用期望包括很高分子量聚乙烯或 VHMWPE (一般地表征为具有经 ASTM 4020 测定至少 1×10^6 g/mol 且小于 3×10^6 g/mol 分子量的聚乙烯)和超高分子量聚乙烯或 UHMWPE (一般地表征为具有经 ASTM 4020 测定至少 3×10^6 g/mol 分子量的聚乙烯)。

[0003] 高分子量聚乙烯是有价值的工程塑料,其具有耐磨性、表面润滑性、耐化学性和冲击强度的独特组合。因此,固体压模形式的这些物质用于例如机械零件、衬垫、护板和矫形植入物。它们以烧结多孔形式用于例如过滤器、曝气装置和钢笔尖。

[0004] 目前,高分子量聚乙烯一般用齐格勒-纳塔催化剂来产生,参见例如 EP186995, DE3833445, EP575840 和美国专利号 6,559,249。然而,这些催化剂具有可产生的聚合物的分子量和分子量分布方面的某些局限。因此,存在研发产生高分子量聚乙烯的备择催化剂系统的显著兴趣。

[0005] 用于烯烃聚合的其它已知催化剂是单位点催化剂。根据现有技术,仅在罕见情况且在经济上无盈利的条件下才用这些催化剂制备高分子量聚乙烯。因此,采用几何受限型多相催化剂仅产生具有中等活性和增加的长链支化的高分子量聚乙烯,这能够导致降低的硬度和耐磨特性。采用所谓的苯氧基-亚胺催化剂,仅以低活性和经济上不利的温度水平获得高分子量聚乙烯。这些和其它金属茂催化剂的实例描述于 W09719959, W00155231, Adv. Synth. Catal 2002, 344, 477-493, EP0798306 和 EP0643078 中。

[0006] 用于产生 UHMWPE 的一种其它潜在有用催化剂系统包括二(酚盐)醚配体的 4 族金属配合物比如公开于国际公开号 WO 2003/091262 和 WO 2005/108406,通过援引将其全部并入本文。然而,研究已显示尽管该系统为用齐格勒-纳塔催化剂所无法实现的分子量的 UHMWPE 的浆料相聚合提供有效催化剂,令人满意的催化剂活性的实现令人惊讶地取决于将该方法的压力和温度保持在狭窄的经定义范围内。

[0007] 美国专利申请公开号 2008/0051537 公开负载型多相催化剂组合物,包含:1) 包含固体、粒状、高表面积且表面改性的无机氧化物化合物的基底,2) 二(酚盐)醚配体的 4 族金属配合物;和任选地 3) 用于金属配合物的活化助催化剂。该催化剂组合物据说可用于丙烯,2-甲基-4-丁烯,和乙烯与一种或多种 C3-8 α -烯烃特别是丙烯、1-丁烯、1-己烯、2-甲基-4-丁烯或 1-辛烯的混合物的聚合。

发明概要

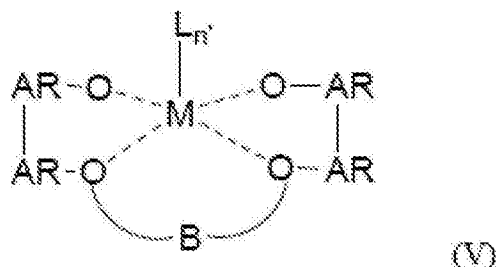
[0008] 在一方面,本发明在于用于产生高分子量聚乙烯的方法,该方法包括:在聚合条件下,将乙烯与包含酚盐醚配体的 4 族金属配合物的催化剂组合物的浆料接触,其中所述聚合条件包括约 20°C 至小于 90°C 的温度和约 4 巴至约 40 巴的压力。

[0009] 方便地, 聚合条件包括约 50°C 至约 85°C 的温度和约 4 巴至约 20 巴的压力。

[0010] 方便地, 将 4 族金属配合物沉积在粒状载体上。一般地, 粒状载体具有小于 58 微米, 比如小于 50 微米, 例如约 4 至约 20 微米的平均颗粒尺寸 d50。在一种实施方式中, 粒状载体包含无机氧化物比如二氧化硅。

[0011] 方便地, 4 族金属配合物是二(酚盐)醚配体的配合物, 比如遵循下式的配体:

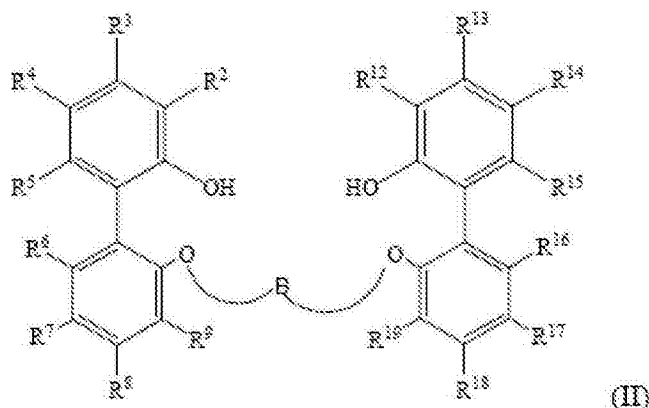
[0012]



[0013] 其中从氧(O)至M的键中至少2个是共价的, 而其它键是配位的; AR是可以相同或不同于其它AR基团的芳族基团, 其中各AR独立地选自任选经取代的芳基和任选经取代的杂芳基; B是不计氢原子具有3至50个原子的桥连基团并且选自任选经取代的二价烃基和任选经取代的二价含杂原子的烃基; M是选自Hf和Zr的金属; 各L独立地是与M形成共价、配位或离子键的部分; 而n'是1、2、3或4。

[0014] 在一种实施方式中, 二(酚盐)醚配体遵循下式:

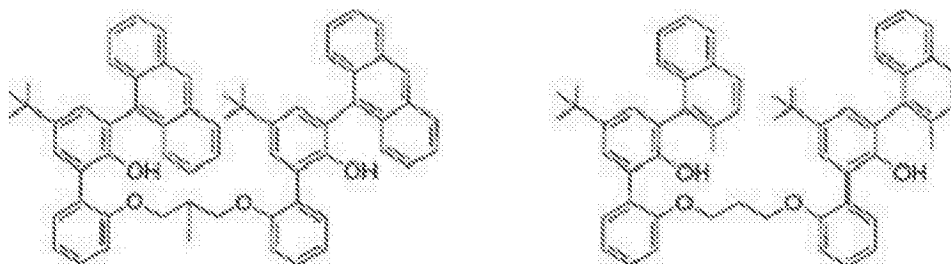
[0015]



[0016] 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自氢, 卤素, 和任选经取代的烃基, 含杂原子的烃基, 烷氧基, 芳氧基, 甲硅烷基, 甲硼烷基, 膦基, 氨基, 烷硫基, 芳硫基, 硝基, 及其组合; 任选地两个或更多个R基团能够一起组合为环结构(例如, 单环或多环结构), 其中所述环结构具有3至12个环中的原子(不计氢原子); 而B是不计氢原子具有3至50个原子的桥连基团并且选自任选经取代的二价烃基和任选经取代的二价含杂原子的烃基。

[0017] 在另一方面, 本发明在于具有下式之一的物质组合物:

[0018]



[0019] 以及它作为配体在产生用于聚合烯烃特别是乙烯的催化剂组合物的 4 族金属配合物中的用途。

[0020] 发明详述

[0021] 本文描述的是,用于在催化剂组合物存在下产生经 ASTM 4020 测定具有至少 $3 \times 10^5 \text{g/mol}$ 的分子量聚乙烯的浆料聚合方法,所述催化剂组合物包含作为活性组分的酚盐醚配体的 4 族金属配合物。在本发明方法中,控制方法的温度和压力从而使得催化剂活性最大化,同时还产生简易处理所需的自由流动粉末形式的聚合产品。

[0022] 定义

[0023] 如本文所用,短语“由下式表示”并非意在限制而是以与通常使用“包含”相同的方式使用。术语“独立地选自”在本文中用于指出有关基团——例如, R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 ——能够是相同或不同的(例如, R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 可以全部是取代的烷基,或 R^1 和 R^2 可以是取代的烷基而 R^3 可以是芳基等)。单数的使用包括复数的使用并且反之亦然(例如己烷溶剂包括各种己烷)。命名的 R 基团一般具有本领域所承认的对应具有该命名的 R 基团的结构。术语“化合物”和“配合物”一般可在本说明书中互换使用,但是本领域技术人员可以认识到某些化合物是配合物并且反之亦然。出于示例意图,本文定义代表性的某些基团。这些定义期望补充和说明但并不排除本领域技术人员已知的定义。

[0024] “任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或环境可以发生或可以不发生,并且所述描述包括所述事件或环境发生的情况以及所述事件或环境不发生的情况。例如,短语“任选经取代的烃基”意指烃基部分可以或可以不被取代并且该描述包括未经取代的烃基和其中存在取代的烃基。

[0025] 术语“烷基”如本文所用是指支化的或未支化的饱和烃基团,其一般地但不一定地含有 1 至约 50 个碳原子,比如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,辛基,癸基等,以及环烷基比如环戊基,环己基等。一般地,尽管还是不一定地,本文烷基可以含有 1 至约 20 个碳原子。“取代的烷基”是指用一个或多个取代基取代的烷基(例如苄基或氯甲基),而术语“含杂原子的烷基”和“杂烷基”是指烷基,其中至少一个碳原子用杂原子替换(例如, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 是杂烷基的实例)。

[0026] 术语“烯基”如本文所用是指支化的或未支化的烃基团,其一般地但不一定地含有 2 至约 50 个碳原子和至少一个双键,比如乙烯基,正丙烯基,异丙烯基,正丁烯基,异丁烯基,辛烯基,癸烯基等。一般地,尽管还是不一定地,本文烯基含有 2 至约 20 个碳原子。“取代的烯基”是指用一个或多个取代基取代的烯基,而术语“含杂原子的烯基”和“杂烯基”是指烯基,其中至少一个碳原子用杂原子替换。

[0027] 术语“炔基”如本文所用是指支化的或未支化的烃基团,其一般地但不一定地含有 2 至约 50 个碳原子和至少一个三键,比如乙炔基,正丙炔基,异丙炔基,正丁炔基,异丁炔

基, 辛炔基, 癸炔基等。一般地, 尽管还是不一定地, 本文炔基可以具有 2 至约 20 个碳原子。“取代的炔基”是指用一个或多个取代基取代的炔基, 而术语“含杂原子的炔基”和“杂炔基”是指炔基, 其中至少一个碳原子用杂原子替换。

[0028] 术语“芳族”以其通常含义使用, 包括基本上在环周围数个键上离域的不饱和键。术语“芳基”如本文所用是指含有芳族环的基团。本文芳基包括这样的基团, 其含有单芳族环或多芳族环, 所述多芳族环是稠合在一起的、共价连接的或连接至共同基团比如亚甲基或亚乙基部分。更特定的芳基含有 1 个芳族环或 2 或 3 个稠合或连接的芳族环, 例如苯基、萘基、联苯基、蒽基或菲基。在特别的实施方式中, 芳基取代基包括 1 至约 200 个不是氢的原子, 一般地 1 至约 50 个不是氢的原子, 且特别地 1 至约 20 个不是氢的原子。在本文的某些实施方式中, 多环部分是取代基, 并且在所述实施方式中所述多环部分能够于适当原子处连接。例如, “萘基”能够是 1-萘基或 2-萘基; “蒽基”能够是 1-蒽基, 2-蒽基或 9-蒽基; 而“菲基”能够是 1-菲基, 2-菲基, 3-菲基, 4-菲基或 9-菲基。

[0029] 术语“烷氧基”如本文所用意指通过单个末端醚连接结合的烷基; 也即, “烷氧基”基团可以表示为 -O-烷基, 其中烷基如前文所定义。术语“芳氧基”以相似方式使用, 并且可以表示为 -O-芳基, 芳基如下文所定义。术语“羟基”是指 -OH。

[0030] 类似地, 术语“烷硫基”如本文所用意指通过单个末端硫醚连接结合的烷基; 也即, “烷硫基”基团可以表示为 -S-烷基, 其中烷基如前文所定义。术语“芳硫基”以类似方式使用, 并且可以表示为 -S-芳基, 其中芳基如下文所定义。术语“巯基”是指 -SH。

[0031] 术语“丙二烯基”在本文中以常规含义使用, 其指具有结构 $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ 的分子片段。“丙二烯基”基团可以是未经取代的或用一个或多个非氢取代基取代的。

[0032] 术语“芳基”如本文所用, 除非另有指定, 是指含有单芳族环或多芳族环的芳族取代基, 所述多芳族环是稠合的、共价连接的或连接至共同基团比如亚甲基或亚乙基部分。更特定的芳基含有 1 个芳族环或 2 或 3 个稠合或连接的芳族环, 例如苯基、萘基、联苯基、蒽基、菲基等。在特别的实施方式中, 芳基取代基具有 1 至约 200 个碳原子, 一般地 1 至约 50 个碳原子, 特别地 1 至约 20 个碳原子。“取代的芳基”是指用一个或多个取代基取代的芳基部分, (例如甲苯基、均三甲苯基和全氟苯基), 而术语“含杂原子的芳基”和“杂芳基”是指芳基, 其中至少一个碳原子用杂原子替换 (术语“杂芳基”包括例如各种环, 比如噁吩、吡啶、吡嗪、异噁唑、吡唑、吡咯、呋喃、噻唑、噁唑、咪唑、异噻唑、噁二唑、三唑等或这些环的苯并稠合类似物, 比如吡啶、吡嗪、苯并呋喃、苯并噻吩等)。在某些实施方式中本文, 多环部分是取代基并且在所述实施方式中多环部分能够于适当原子处连接。例如, “萘基”能够是 1-萘基或 2-萘基; “蒽基”能够是 1-蒽基, 2-蒽基或 9-蒽基; 而“菲基”能够是 1-菲基, 2-菲基, 3-菲基, 4-菲基或 9-菲基。

[0033] 术语“卤代”和“卤素”以常规含义使用, 其指氯、溴、氟或碘取代基。

[0034] 术语“杂环”和“杂环的”是指环状残基, 其包括环稠合系统, 所述环稠合系统包括如下文所定义的杂芳基, 其中环中的一个或多个碳原子用杂原子替换 - 也即, 不是碳的原子, 比如氮、氧、硫、磷、硼或硅。杂环和杂环基团包括饱和的和不饱和的部分, 包括如下文所定义的杂芳基。杂环的特定实例包括吡咯烷, 吡咯啉, 呋喃, 四氢呋喃, 噻吩, 咪唑, 噁唑, 噻唑, 吡啶等, 包括它们的任意异构体。额外的杂环描述于例如 Alan R. Katritzky, Handbook of Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, 1985, 以及 Comprehensive

Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky 等人编著, Elsevier, 2d. ed., 1996 中。术语“金属环化物”是指杂环, 其中一个或多个环中的杂原子中的一个或多个是金属。

[0035] 术语“杂芳基”是指芳基残基, 芳族环中包括一个或多个杂原子。特定的杂芳基包括含有杂芳族环的基团, 所述杂芳族环是比如噻吩、吡啶、吡嗪、异噻唑、吡唑、吡咯、呋喃、噻唑、噁唑、咪唑、异噻唑、噁二唑、三唑, 和这些环的苯并稠合类似物比如吡啶、呋喃、苯并呋喃、苯并噻吩等。

[0036] 更一般地, 修饰语“杂”或“含杂原子的”以及“杂烷基”或“含杂原子的烃基”是指分子或分子片段, 其中一个或多个碳原子用杂原子替换。因此, 比如说, 术语“杂烷基”是指含杂原子的烷基取代基。在术语“含杂原子的”引入一系列可能含杂原子的基团的情况下, 期望该术语应用于所述基团的每一个成员。也即, 短语“含杂原子的烷基、烯基和炔基”应理解为“含杂原子的烷基, 含杂原子的烯基和含杂原子的炔基”。

[0037] “烃基”是指烃基残基, 其含有 1 至约 50 个碳原子, 特别是 1 至约 24 个碳原子, 最特别是 1 至约 16 个碳原子, 包括支化的或未支化的、饱和的或不饱和的种类, 比如烷基、烯基、芳基等。术语“低级烃基”意指 1 至 6 个碳原子, 特别是 1 至 4 个碳原子的烃基。

[0038] 如前述定义中的某些所暗指, 在“取代的烃基”、“取代的芳基”、“取代的烷基”等中的“取代的”是指在所述烃基、烷基、芳基或其它部分中, 至少一个结合至碳原子的氢原子用一个或多个取代基替换, 所述取代基是比如羟基、烷氧基、烷硫基、膦基、氨基、卤代、甲硅烷基等。在术语“取代的”出现在一系列可能取代的基团之前的情况下, 期望该术语应用于所述基团的每一个成员。也即, 短语“取代的烷基、烯基和炔基”应理解为“取代的烷基、取代的烯基和取代的炔基”。类似地, “任选经取代的烷基、烯基和炔基”应理解为“任选经取代的烷基、任选经取代的烯基和任选经取代的炔基”。

[0039] 术语“饱和的”是指在残基各原子之间不存在双键和三键, 比如乙基、环己基、吡咯烷基等。术语“不饱和的”是指在残基各原子之间存在一个或多个双键和三键, 比如乙烯基、烯丙基、炔化物、噻唑啉基、环己烯基、乙酰基等, 特别是包括烯基和炔基, 以及其中双键离域的基团, 如下文所定义的芳基和杂芳基。

[0040] “二价烃基”、“二价烷基”、“二价芳基”等中的“二价”是指所述烃基、烷基、芳基或其它部分在两个点键合至原子、分子或部分, 其中两个成键点是共价键。

[0041] 如本文所用术语“甲硅烷基”是指 $-\text{Si}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ 残基, 其中 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自独立地选自氢和任选经取代的烷基, 烯基, 炔基, 含杂原子的烷基, 含杂原子的烯基, 含杂原子的炔基, 芳基, 杂芳基, 烷氧基, 芳氧基, 氨基, 甲硅烷基及其组合。

[0042] 如本文所用术语“甲硼烷基”是指 $-\text{BZ}^1\text{Z}^2$ 基团, 其中 Z^1 和 Z^2 各自如前文所定义。如本文所用, 术语“膦基”是指基团 $-\text{PZ}^1\text{Z}^2$, 其中 Z^1 和 Z^2 各自如前文所定义。如本文所用, 术语“膦”是指基团 $-\text{PZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$, 其中 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自如前文所定义。术语“氨基”在本文中用于指基团 $-\text{NZ}^1\text{Z}^2$, 其中 Z^1 和 Z^2 各自如前文所定义。术语“胺”在本文中用于指基团 $-\text{NZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$, 其中 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自如前文所定义。

[0043] 本文所用的其它缩写包括: “iPr”是指异丙基; “tBu”是指叔丁基; “Me”是指甲基; “Et”是指乙基; “Ph”是指苯基; “Mes”是指均三甲苯基 (2, 4, 6-三甲基苯基); “TFA”是指三氟乙酸盐; “THF”是指四氢呋喃; “Np”是指萘基; “Cbz”是指苄氧基; “Ant”是指蒽基; 和 “H8-Ant”是指 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢蒽基; “Bn”是指苄基; “Ac”是指 CH_3CO ; “EA”

是指乙酸乙酯；“Ts”是指甲苯磺酰基或同义的对甲苯磺酰基；“THP”是指四氢吡喃；“dppf”是指 1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁；“MOM”是指甲氧基甲基。

[0044] “聚乙烯”意指 90% 乙烯衍生单元,或 95% 乙烯衍生单元,或 100% 乙烯衍生单元构成的聚合物。从而,聚乙烯可以是均聚物或具有其它单体单元的共聚物,包括三聚物。比如说,本文描述的聚乙烯能够包括至少一种或多种其它烯烃和 / 或共聚单体。例如,在一种实施方式中,烯烃能够含有 3 至 16 个碳原子;在又一实施方式中含有 3 至 12 个碳原子;在又一实施方式中含有 4 至 10 个碳原子;而在又一实施方式中含有 4 至 8 个碳原子。示例性共聚单体包括,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,1-十二碳烯,1-十六烯等。本文还可以使用多烯烃共聚单体比如 1,3-己二烯,1,4-己二烯,环戊二烯,双环戊二烯,4-乙烯基环己-1-烯,1,5-环辛二烯,5-亚乙烯基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯。其它实施方式可以包括乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0045] “高分子量聚乙烯”是指重均分子量至少约 3×10^5 g/mol 的聚乙烯组合物,并且如本文所用,期望包括很高分子量聚乙烯和超高分子量聚乙烯。出于本说明书的意图,本文所提及的分子量按照 Margolies 公式来确定(“Margolies 分子量”)。

[0046] “很高分子量聚乙烯”是指重均分子量小于约 3×10^6 g/mol 且大于约 1×10^6 g/mol 的聚乙烯组合物。在某些实施方式中,很高分子量聚乙烯组合物的分子量为约 2×10^6 g/mol 至小于约 3×10^6 g/mol。

[0047] “超高分子量聚乙烯”是指重均分子量至少约 3×10^6 g/mol 的聚乙烯组合物。在某些实施方式中,超高分子量聚乙烯组合物的分子量为约 3×10^6 g/mol 至约 30×10^6 g/mol,或约 3×10^6 g/mol 至约 20×10^6 g/mol, 或约 3×10^6 g/mol 至约 10×10^6 g/mol,或约 3×10^6 g/mol 至约 6×10^6 g/mol。

[0048] 术语“双峰”是指聚合物或聚合物组合物例如聚乙烯具有“双峰分子量分布。”“双峰”组合物能够包括具有至少一种可鉴定的较高分子量的聚乙烯组分和具有至少一种可鉴定的较低分子量的聚乙烯组分,例如 SEC 曲线上的两个不同的峰(GPC 色谱图)。具有超过 2 种不同的分子量分布峰的物质将被认为是所用术语“双峰组合物”,但是该物质还可以称为“多峰”组合物,例如三峰组合物或甚至四峰组合物等。

[0049] “宽分子量分布”中的术语“宽”包括这样的情况,其中聚乙烯组合物包含较高和较低分子量组分的掺合物,但是其中在 SEC 曲线上不存在 2 个明显的峰(GPC 色谱图),而是比单独的组分峰更宽的单峰。

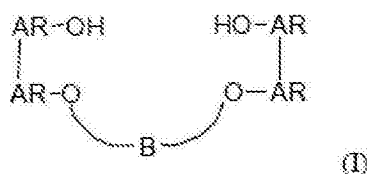
[0050] “超高分子量聚乙烯组分”是指双峰(或多峰)组合物中具有至少约 3×10^6 g/mol 的重均分子量的聚乙烯组分。在某些实施方式中,超高分子量聚乙烯组分具有约 3×10^6 g/mol 至约 20×10^6 g/mol,或约 3×10^6 g/mol 至约 15×10^6 g/mol,或约 3×10^6 g/mol 至约 10×10^6 g/mol,或约 3×10^6 g/mol 至约 6×10^6 g/mol 的重均分子量。在组合物包括大于 2 种组分的情况下,例如三峰组合物,该多峰组合物可以具有大于 1 种超高分子量组分。

[0051] “很高分子量聚乙烯组分”是指双峰(或多峰)组合物中的聚乙烯组分,其重均分子量小于约 3×10^6 g/mol(例如,小于约 2.75×10^6 g/mol,约 2.5×10^6 g/mol,约 2.25×10^6 g/mol,或甚至约 2×10^6 g/mol)且大于约 1×10^6 g/mol(例如,大于约 1.5×10^6 g/mol,或约 2×10^6 g/mol)。

[0052] 配体

[0053] 本发明方法中所用催化剂中采用的配体能够一般地定义为酚盐醚配体,更特别地为二(酚盐)醚配体。例如,适用于本发明方法中的配体可以通过下述通式表征:

[0054]



[0055] 其中各配体具有至少两个氢原子,其能够在与金属原子或金属前体或碱的成键反应中除去;AR是可以相同或不同于其它AR基团的芳族基团,其中一般地各AR独立地选自任选经取代的芳基或任选经取代的杂芳基;而B是具有3至50个原子(不计氢原子)的桥连基团。在一种优选的实施方式中,B是约3个至约20个碳原子(不包括氢原子)的桥。

[0056] 一般地,“上芳族环”是羟基键合至的环或是其一部分的环。类似地,“下芳族环”是氧键合至的环或是其一部分的环。在某些实施方式中,AR-AR(也即,1个上芳族环及其相应下芳族环形成的结构)是双芳基种类,更特别是联苯基。

[0057] 在某些实施方式中,桥连基团B选自二价烃基和二价含杂原子的烃基(包括例如约3至约20个碳原子),其可以任选经取代。在更特别的实施方式中,B选自任选经取代的二价烷基,烯基,炔基,杂烷基,杂烯基,杂炔基,芳基,杂芳基和甲硅烷基。在这些实施方式中的任意中,桥连基团能够用一个或多个下述基团取代:任选经取代的烃基或任选经取代的含杂原子的烃基,比如任选经取代的烷基,烯基,炔基,杂烷基,杂烯基,杂炔基,芳基或杂芳基。应注意,上述取代不包括在式I桥连基团B与氧原子之间的键。烃基或含杂原子的烃基中的两个或更多个能够联接形成环结构,环结构中具有3至50个原子(不计氢原子)。在桥连基团包括一个或多个环结构的某些实施方式中,可能辨识出多于一个的扩展自氧原子的桥原子链,而在所述情况下能够方便将所述“桥”定义为氧原子之间的最短连接路径,而将“取代基”定义为键合于桥中原子的基团。在存在2种备择同样短的连接路径的情况下,所述桥能够定义为沿着任一路径。

[0058] 在其它实施方式中,B能够由通式 $-(Q''R^{40}_{z'z''})_{z'}$ 代表,其中各 Q'' 独立地是碳或硅,并且其中各 R^{40} 独立地选自氢和任选经取代的烃基或任选经取代的含杂原子的烃基。两个或更多个 R^{40} 基团可以联接形成环结构,该环结构中具有3至50个原子(不计氢原子)。在这些实施方式中, z' 是1至10的整数,更特别1至5的整数,甚至更特别2-5的整数,而 z'' 是0、1或2。例如,在 z'' 是2时,不存在 Q'' 连接的 R^{40} 基团,这允许其中一个 Q'' 多重键合至第二个 Q'' 的那些情况。在更特定的实施方式中, R^{40} 选自氢,卤素,和任选经取代的烷基,烯基,炔基,杂烷基,杂烯基,杂炔基,芳基,杂芳基,烷氧基,芳氧基,甲硅烷基,甲硼烷基,膦基,氨基,烷硫基,芳硫基,及其组合,其中B中至少一个 R^{40} 基团不是氢。在上文提及的实施方式中的任意中,B基团能够包括一个或多个手性中心。因此,例如,B能够由式 $-\text{CHR}^{50}-(\text{CH}_2)_m-\text{CHR}^{51}-$ 代表,其中 R^{50} 和 R^{51} 独立地选自任选经取代的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基, R^{50} 和 R^{51} 能够排列为任意相对构型(例如顺式/反式、苏式/赤式等),并且其中该配体能够作为外消旋混合物或以对映体纯形式产生。

[0059] 在特别的实施方式中,桥连基团B包括扩展自氧原子的一个或多个桥原子的链,

并且相邻地位于氧原子中的一个或两者的所述桥原子中的一个或多个键合至一个或多个取代基（不计如上所述的连接至氧原子中的一个或两者或者沿链的邻接桥原子的键），其中所述取代基独立地选自任选经取代的烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。在更特别的实施方式中，桥连基团 B 用多个取代基取代，所述取代基独立地选自任选经取代的烷基、杂烷基、芳基和杂芳基，从而使得与氧原子中的一个或两者相邻的各桥原子键合至至少一个取代基，还是不计连接至氧原子或邻接桥原子的键。在所述实施方式中，取代基中的两个或更多个能够联接形成环结构，环结构中具有 3 至 50 个原子（不计氢原子）。

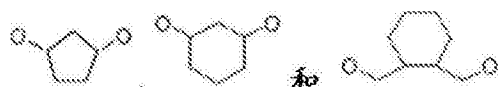
[0060] 因此，在某些实施方式中，O—B—O 片段能够通过下式之一表征：

[0061]



[0062] 其中各 Q 独立地选自碳和硅，各 R^{60} 独立地选自氢和任选经取代的烃基和含杂原子的烃基，条件是至少一个 R^{60} 取代基不是氢，其中所述 R^{60} 取代基任选地联接形成环结构，环结构中不计氢原子具有 3 至 50 个原子，而 m' 是 0、1、2 或 3。在这些实施方式中的特定的 O—B—O 片段包括例如 O—(CH₂)₃—O，O—(CH₂)₄—O，O—CH(CH₃)—CH(CH₃)—O，O—CH₂—CH(CH₃)—CH₂—O，O—CH₂—C(CH₃)₂—CH₂—O，O—CH₂—CH(CHMe₂)—CH₂—O，O—CH₂—CH(C₆H₅)—CH₂—O，O—CH(CH₃)—CH₂—CH(CH₃)—O，O—CH(C₂H₅)—CH₂—CH(C₂H₅)—O，O—CH(CH₃)CH₂CH₂CH(CH₃)—O，O—CH(C₆H₅)CH₂CH(C₆H₅)—O，

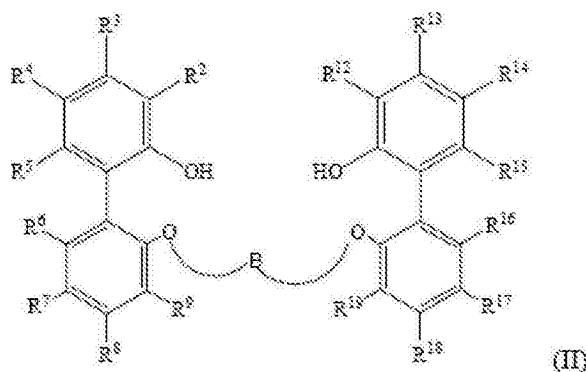
[0063]



[0064] 其它特定的桥连部分描述于本文的实施例配体和配合物中。

[0065] 在特别的实施方式中，配体能够通过下式表征：

[0066]



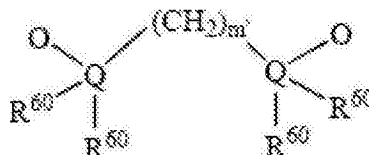
[0067] 其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自氢，卤素，和任选经取代的烃基，含杂原子的烃基，烷氧基，芳氧基，甲硅烷基，甲硼烷基，膦基，氨基，烷硫基，芳硫基，硝基，及其组合；任选地两个或更多个 R 基团能够一起组合为环结构（例如单环或多环结构），所述环结构具有 3 至 12 个环中的原子（不计氢原子）；而 B 是如前文所定义的桥连基团。

[0068] 在更特定的实施方式中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和

R^{19} 独立地选自氢, 卤素, 和任选经取代的烷基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 烷氧基, 芳氧基, 甲硅烷基, 氨基, 烷硫基和芳硫基。在某些实施方式中, R^2 和 R^{12} 中至少一个不是氢, 而在其它实施方式中, R^2 和 R^{12} 均不是氢。

[0069] 在更特定的实施方式中, R^2 和 R^{12} 选自芳基和杂芳基(例如苯基、取代的苯基、蒽基、呋喃基、均三甲苯基、3,5-(叔-Bu)₂-苯基等); R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 如上文所定义; 而 B 是:

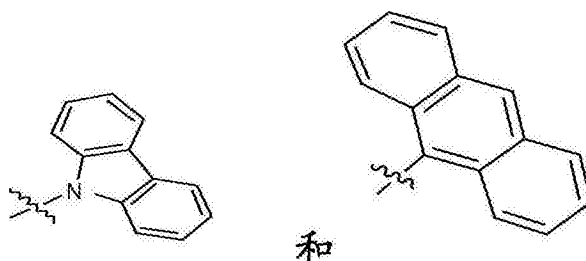
[0070]



[0071] 其中 Q、 R^{60} 和 m' 如前文所定义。

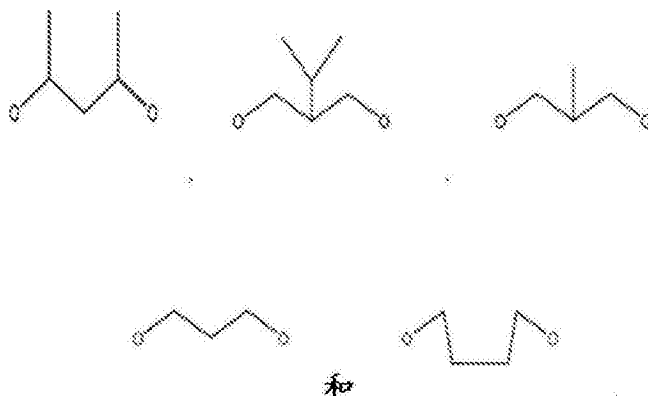
[0072] 在又一特定的实施方式中, R^2 和 R^{12} 独立地选自下列通式的取代的或未经取代的部分:

[0073]



[0074] 其中标记的断开键是至分子其余部分的连接点; R^4 和 R^{14} 各自是烷基; R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 是氢, 而 B 选自:

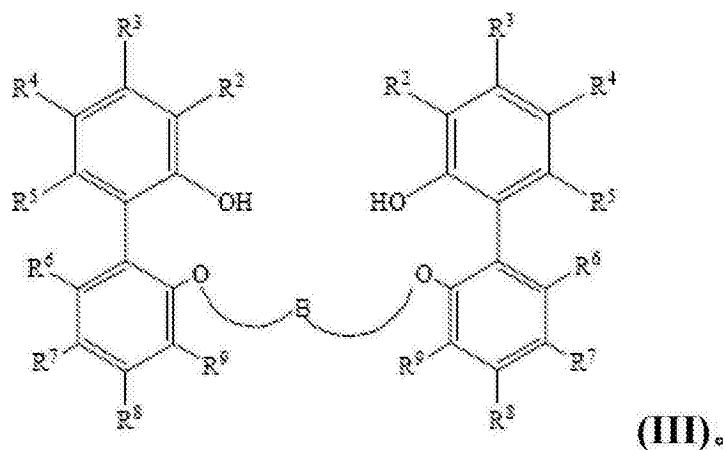
[0075]



[0076] 示例结构仅出于示范目的提供, 不应视为具有限制性含义。例如, 环中的一个或多个可以用一个或多个选自例如 Me、iPr、Ph、Bn、tBu 等的取代基取代。

[0077] 在更特定的实施方式中, 配体能够通过下式表征:

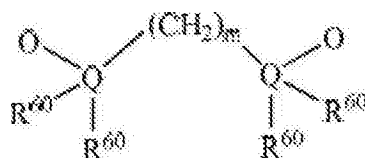
[0078]



[0079] 在式 III 中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地选自氢, 卤素, 和任选经取代的烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 杂烯基, 杂炔基, 芳基, 杂芳基, 烷氧基, 芳氧基, 甲硅烷基, 甲硼烷基, 膦基, 氨基, 巯基, 烷硫基和芳硫基, 硝基, 及其组合。剩余的取代基 B 如上文所定义。

[0080] 在更特定的实施方式中, R^2 选自芳基和杂芳基; R^4 是烷基; R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 是氢; 而 B 是:

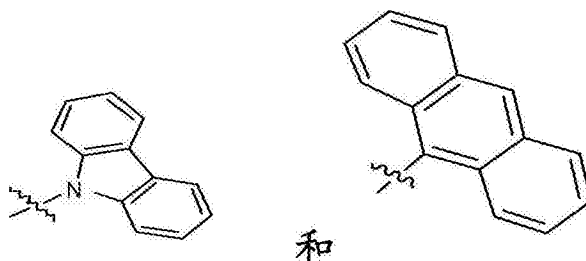
[0081]



[0082] 其中 Q、 R^{60} 和 m' 如前文所定义。

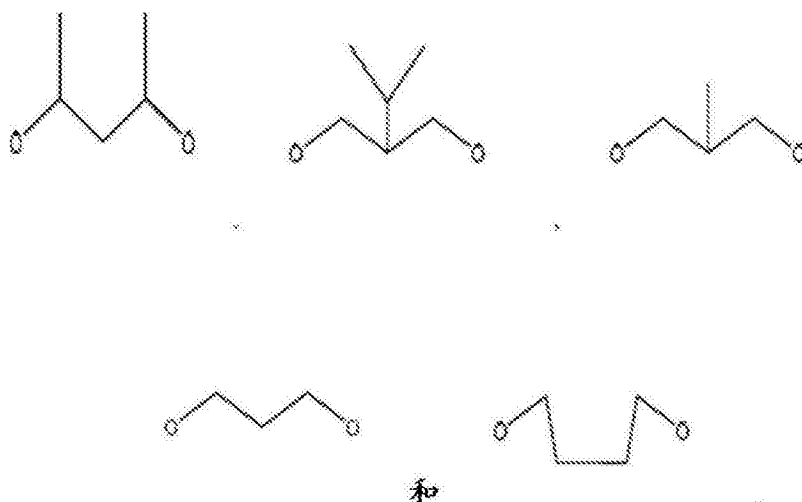
[0083] 在又一特别的实施方式中, R^2 选自下列通式的取代的或未经取代的部分:

[0084]



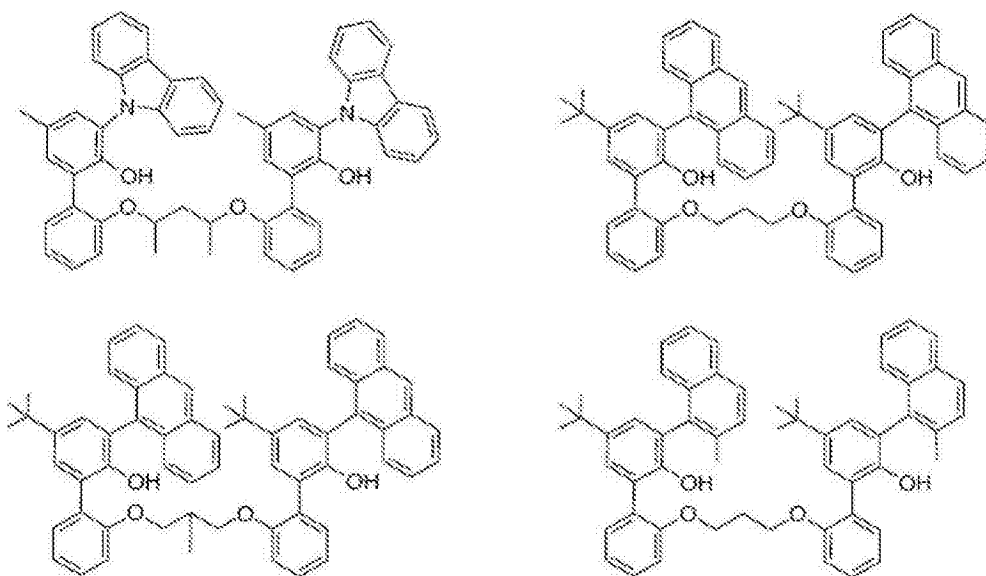
[0085] R^4 是烷基; R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 如上文所定义; 而 B 选自:

[0086]



[0087] 在一种实施方式中,配体选自下述结构:

[0088]



[0089] 配体制备

[0090] 一般来说,本文公开的配体用已知程序来制备,比如那些描述于例如 March, Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York 1992 (4th Ed.). 更特别地,本发明配体能够用各种合成路线制备,其取决于希望的配体变型。通常,各配体以会集式途径制备:制备构造单元,然后直接或用桥连基团将其连接在一起。可将 R 基团取代基的变化引入构造单元的合成中。可用桥连基团的合成引入桥的变化。制备适宜的配体也已详细描述于例如 WO 03/091262, WO 2005/0084106, US 7,060,848, US 7,091,292, US 7,126,031, US 7,241,714, US 7,241,715, 和美国专利公开号 2008/0269470; 通过援引将其全部内容并入本文。

[0091] 金属前体化合物

[0092] 一旦形成所希望的配体,可以将其与金属原子、离子、化合物或其它金属前体化合物相组合。例如,在某些实施方式中,金属前体是活化的金属前体,这是指金属前体(描述如下)在与辅助配体组合或与其反应之前已与活化剂(描述如下)组合或与其反应。在某些应用中,将配体与金属化合物或前体相组合,而如果形成产品则所述组合的产品是不确定的。例如,可以同时地将配体与金属或金属前体化合物以及反应物、活化剂、捕获剂等加

入反应容器。另外,在加入金属前体之前或在加入金属前体之后,可以例如通过脱质子化反应或某些其它改性方法来改性配体。

[0093] 通常,金属前体化合物可以通过通式 $M(L)_n$ 表征,其中 M 是选自元素周期表 4 族的金属,更特别地选自 Hf 和 Zr,特别是 Zr。L 各自是独立地选自下述的配体:氢,卤素,任选经取代的烷基,杂烷基,烯丙基,二烯,烯基,杂烯基,炔基,杂炔基,芳基,杂芳基,烷氧基,芳氧基,甲硼烷基,甲硅烷基,氨基,膦基,醚,硫醚,膦,胺,羧酸盐,烷硫基,芳硫基,1,3-丙二酮化物(1,3-dionate),草酸盐,碳酸盐,硝酸盐,硫酸盐,及其组合。任选地,两个或更多个 L 基团联接形成环结构。配体 L 中的一种或多种还可以离子键合至金属 M,并且例如, L 可以是非配位的或松散配位的或弱配位的阴离子(例如, L 可以选自与活化剂结合描述如下那些阴离子);而任选地两个或更多个 L 基团可以在环结构中连接在一起。(参见例如 Marks 等人, Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434, 其中详述讨论了这些弱相互作用。)下标 n 是 1、2、3、4、5 或 6。金属前体可以是单体、二聚体或其更高的多聚体。

[0094] 适宜的铪和锆前体的特定实例包括但不限于: $HfCl_4$, $Hf(CH_2Ph)_4$, $Hf(CH_2CMe_3)_4$, $Hf(CH_2SiMe_3)_4$, $Hf(CH_2Ph)_3Cl$, $Hf(CH_2CMe_3)_3Cl$, $Hf(CH_2SiMe_3)_3Cl$, $Hf(CH_2Ph)_2Cl_2$, $Hf(CH_2CMe_3)_2Cl_2$, $Hf(CH_2SiMe_3)_2Cl_2$, $Hf(NMe_2)_4$, $Hf(NEt_2)_4$, $Hf(N(SiMe_3)_2)_2Cl_2$, $Hf(N(SiMe_3)CH_2CH_2CH_2N(SiMe_3))Cl_2$, 和 $Hf(N(Ph)CH_2CH_2CH_2N(Ph))Cl_2$, 以及 $ZrCl_4$, $Zr(CH_2Ph)_4$, $Zr(CH_2CMe_3)_4$, $Zr(CH_2SiMe_3)_4$, $Zr(CH_2Ph)_3Cl$, $Zr(CH_2CMe_3)_3Cl$, $Zr(CH_2SiMe_3)_3Cl$, $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2$, $Zr(CH_2CMe_3)_2Cl_2$, $Zr(CH_2SiMe_3)_2Cl_2$, $Zr(NMe_2)_4$, $Zr(NEt_2)_4$, $Zr(NMe_2)_2Cl_2$, $Zr(NEt_2)_2Cl_2$, $Zr(N(SiMe_3)_2)_2Cl_2$, $Zr(N(SiMe_3)CH_2ZrCH_2CH_2N(SiMe_3))Cl_2$, 和 $Zr(N(Ph)CH_2CH_2CH_2N(Ph))Cl_2$ 。这些实例的路易斯碱加合物也适于用作金属前体,例如醚、胺、硫醚、膦等适于用作路易斯碱。特定实例包括 $MCl_4(THF)_2$, $MCl_4(SMe_2)_2$ 和 $M(CH_2Ph)_2Cl_2(OEt_2)$, 其中 M=Zr 或 Hf。活化的金属前体可以是离子或两性离子化合物,比如 $[M(CH_2Ph)_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 或 $[M(CH_2Ph)_3]^+[PhCH_2B(C_6F_5)_3]^-$, 其中 M 是 Zr 或 Hf。活化的金属前体或所述离子的化合物能够以示于 Pellecchia 等人, Organometallics, 1994, 13, 298-302; Pellecchia 等人, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 1160-1162; Pellecchia 等人, Organometallics, 1993, 13, 3773-3775 和 Bochmann 等人, Organometallics, 1993, 12, 633-640 中的方式制备,通过援引将其各自并入本文。

[0095] 配体与金属前体化合物的比率一般是约 0.1:1 至约 10:1, 或约 0.5:1 至约 5:1, 或约 0.75:1 至约 2.5:1, 更特别地约 1:1。

[0096] 如上文所指,本发明又一方面涉及金属-配体配合物。一般地,在将混合物与反应物(例如单体)接触之前或同时地,将配体(或任选地如上文所讨论的经修饰的配体)与适宜的金属前体(和任选地其它组分比如活化剂)混合。在将配体与金属前体化合物混合的情况下,可以形成金属-配体配合物,其可以用适当活化剂负载以形成适于按照本发明使用的负载型催化剂(或者共负载型催化剂)。

[0097] 金属-配体配合物

[0098] 通常,可以用活化剂负载以形成本发明催化剂的根据本发明的金属-配体配合物能够以许多重叠或备择的方式来描述。从而,金属-配体配合物能够描述为具有二阴离子螯合配体的配合物,所述二阴离子螯合配体可以占据金属原子的多至 4 个配位位点。金属配体配合物还能够描述为具有二阴离子配体,该配体与金属原子(将金属原子计为七元环

的成员之一)形成2个七元金属环化物。另外,在某些实施方式中,金属-配体配合物能够描述为具有二阴离子螯合配体,所述二阴离子螯合配体用氧作为连接至金属原子的结合原子。

[0099] 另外,在某些实施方式中,金属-配体配合物能够描述为具有这样的配体,其能够以至少2种近似 C_2 对称的配合物异构体方式配位。近似 C_2 对称是指配体与金属配位,从而各配体部分占据金属中心周围的4个象限,以近似 C_2 对称的方式向配体L延伸;并且近似是指由于影响对称的数种因素可以不存在真正的对称,所述因素包括例如桥的影响。在这些实施方式中,金属周围的配体构象能够描述为 λ 或 δ 。能够形成至少2种异构配合物,其可以相互为对映或非对映。对于含有一个或多个手性中心的配体(例如,具有手性中心的取代的桥),能够形成非对映的金属配体配合物。通过特别的配体-金属前体组合形成的非对映的配合物能够作为非对映体的混合物使用,或者能够得以分离并用作非对映体纯的配合物。

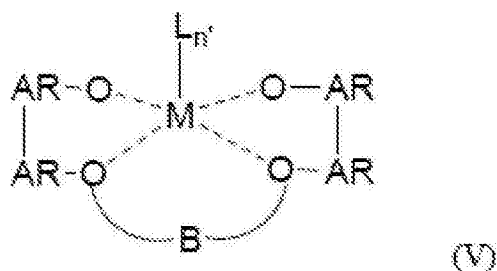
[0100] 可以分开地形成这些异构结构:采用含有适当取代的配体(比如描述如下螯合型二酰胺、二苯酚或二烯配体)的适宜的金属前体,其可以强烈影响配合反应的立体化学。已知的是,含有螯合配体的4族金属配合物能够在与桥连二环戊二烯基配体的配合反应中用作金属前体,以便控制所得桥连金属茂配合物的立体化学,如Zhang等人, J. Am. Chem. Soc., 2000; 122, 8093-8094, LoCoco等人, Organometallics, 2003, 22, 5498-5503, 和Chen等人, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 42-43的描述。将类似的含有适当取代的螯合配体的4族金属前体用于与本文描述的桥连二(二芳基)配体的配合反应中可以提供影响所得手性的大致 C_2 对称的金属-配体配合物的立体化学的机理。使用类似的含有具一个或多个手性中心的适当取代的螯合配体的手性4族金属前体可以提供影响所得手性的大致 C_2 对称的金属-配体配合物的绝对立体化学的机理。使用含有具一个或多个手性中心的适当取代的螯合配体的基本上对映体纯的4族金属前体可以提供制备本发明的基本上对映体或非对映体纯的大致 C_2 对称的金属-配体配合物的机理。

[0101] 在某些情况下,还可以通过用手性试剂进行非对映体/对映体拆分来分离对映体或非对映体的混合物。参见例如Ringwald等人, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, pp. 1524-1527。

[0102] 在用作聚合催化剂时,各种非对映体的配合物可以具有不同的聚合效能,例如导致形成具有双峰分子量和/或组成分布的聚合物产品。

[0103] 在一种实施方式中,本发明催化剂中所用的金属-配体配合物可以通过下式表征:

[0104]



[0105] 其中AR、M、L、B和 n' 各自如前文所定义;而虚线指出至金属原子的可能结合,条

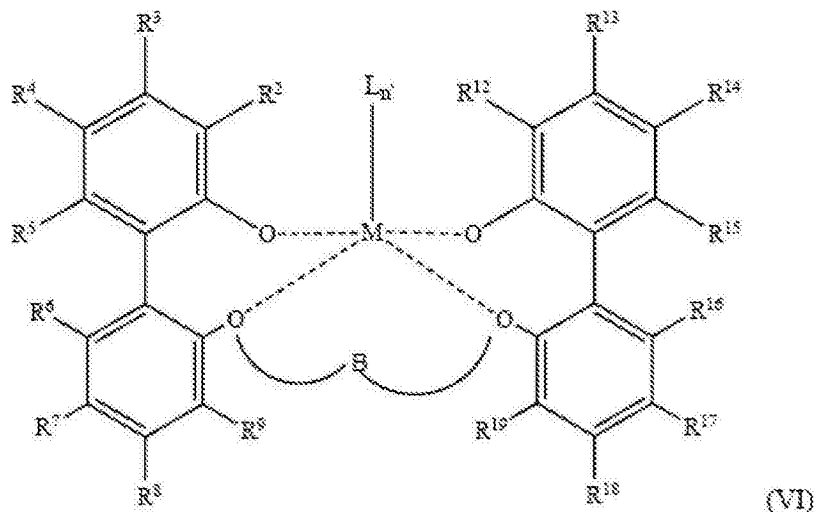
件是虚线中至少两个是共价键。

[0106] 在这方面,应注意 $L_{n'}$ 指金属 M 键合至数量 n' 的如前文所定义的 L 基团。

[0107] 还应注意,在一种优选的实施方式中,B 是约 3 至约 50 个碳原子(不包括氢原子)的桥,更优选是约 3 至约 20 个碳原子的桥。

[0108] 更特别地,本文所用的金属-配体配合物能够通过下式表征:

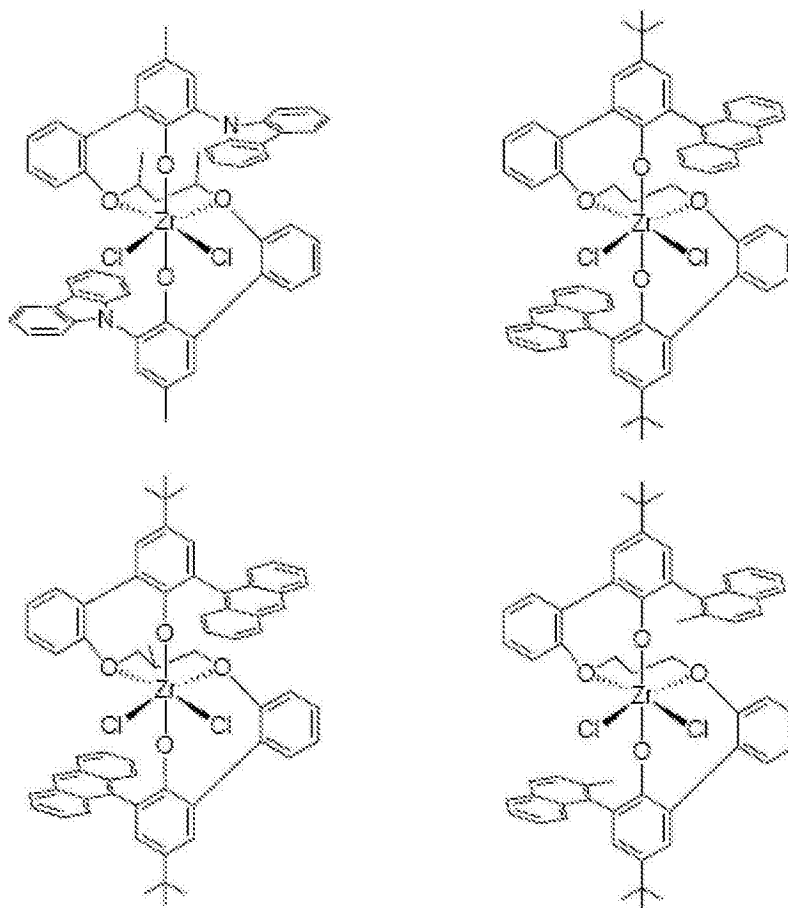
[0109]



[0110] 其中 $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ 和 R^{19} 各自如前文对结构 (II) 所定义,而 M、 $L_{n'}$ 、B 如前文所定义并且如针对结构 (V) 的进一步解释。虚线指出至金属原子的可能结合,条件是虚线中至少 2 个是共价键。

[0111] 适宜的金属-配体配合物的特定实例包括:

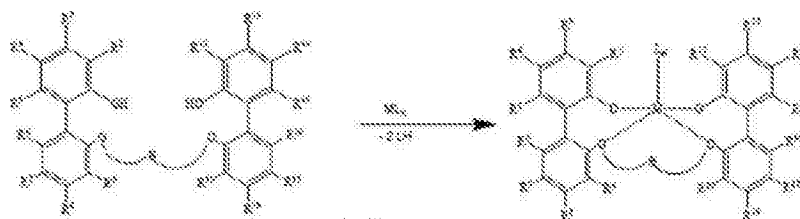
[0112]



[0113] 金属-配体配合物的制备

[0114] 金属-配体配合物能够通过本领域技术人员已知的技术形成,比如在提供配合的条件下将金属前体和配体组合。例如,本发明配合物能够根据下文所示的一般方案制备:

[0115]



方案13

[0116] 如方案 13 中所示,在导致除去至少 2 个离去基团配体 L 的条件下,将根据式 II 的配体与金属前体 $M(L)_n$ 相组合,所述条件在所述方案中示为与氢 (H) 组合。能够使用采用其它已知配合途径的其它方案,其中将离去基团配体与其它部分(例如 Li、Na 等)组合,所述方案包括例如其中将配体 L 与其它部分反应的反应(例如其中使用配体的碱金属盐并且通过盐消除进行配合反应)。

[0117] 催化剂载体

[0118] 将上述的金属-配体配合物负载于粒状载体上以获得本发明方法中所用的负载型催化剂。适宜的载体包括二氧化硅,氧化铝,粘土,沸石,氯化镁,聚苯乙烯,取代的聚苯乙烯等。通常优选无机氧化物载体,特别是二氧化硅载体。

[0119] 常常希望保证的是载体的 d_{50} 平均颗粒尺寸小于 58 微米且一般小于 50 微米,例如小于 30 微米,比如约 4 至约 20 微米。从而,一般发现通过将载体的颗粒尺寸控制在上述

范围内,则催化剂活性得到改善。载体的颗粒尺寸和形式也影响用给定载体所产生的聚合物颗粒的尺寸和形式。

[0120] 此外,在某些情况下希望载体颗粒具有 $\log_{10}(d_{90}/d_{10})$ 小于 0.6 的跨度。

[0121] 在加载金属-配体配合物之前,一般将载体用活化剂(比如下述活化剂中的一种或多种),特别用有机铝化合物比如铝氧烷例如甲基铝氧烷(MAO),进行处理。在某些情况下,优选使用PMAO-IP来处理载体。所述处理能够包括在适宜温度比如约500℃至约900℃,例如约600℃,优选在非氧化环境例如氮环境中,煅烧载体。然后,可将煅烧产品与适宜稀释剂例如液体烃比如庚烷制浆,向其加入活化物质来源,并加热至约50℃。在除去稀释剂并干燥之后,获得适于接受金属配体配合物的经处理的载体。

[0122] 将金属配体配合物负载于经处理的载体上一般这样实现:将载体于适宜液体烃中制浆,在无水惰性气体例如氮或氩的保护性气氛下,随适宜的搅动例如涡流搅拌下加入适宜溶剂中的金属配合物,持续约1至约3小时。

[0123] 在一种实施方式中,金属-配体配合物沉积在载体上的载量是约1 μmol /克负载型催化剂至约100 μmol /克负载型催化剂。在又一实施方式中,载量是约2 μmol /克负载型催化剂至约100 μmol /克负载型催化剂,在又一实施方式中,载量是约4 μmol /克负载型催化剂至约100 μmol /克负载型催化剂。在又一实施方式中,金属-配体配合物沉积在载体上的载量是约1 μmol /克负载型催化剂至约50 μmol /克负载型催化剂。在又一实施方式中,载量是约2 μmol /克负载型催化剂至约50 μmol /克负载型催化剂,在又一实施方式中,载量是约4 μmol /克负载型催化剂至约50 μmol /克负载型催化剂。在其它实施方式中,金属-配体配合物沉积在载体上的载量是约1 μmol /克负载型催化剂至约25 μmol /克负载型催化剂,约2 μmol /克负载型催化剂至约25 μmol /克负载型催化剂,或者约4 μmol /克负载型催化剂至约25 μmol /克负载型催化剂。在其它实施方式中,金属配体配合物沉积在载体上的载量是约1 μmol /克负载型催化剂至约20 μmol /克负载型催化剂,约2 μmol /克负载型催化剂至约20 μmol /克负载型催化剂,或者约4 μmol /克负载型催化剂至约20 μmol /克负载型催化剂。在又一实施方式中,金属-配体配合物沉积在载体上的载量是约1 μmol /克负载型催化剂至约15 μmol /克负载型催化剂,约2 μmol /克负载型催化剂至约15 μmol /克负载型催化剂,或者约4 μmol /克负载型催化剂至约15 μmol /克负载型催化剂。在额外的实施方式中,金属配体配合物沉积在载体上的载量是约1 μmol /克负载型催化剂至约10 μmol /克负载型催化剂,约2 μmol /克负载型催化剂至约10 μmol /克负载型催化剂,或者甚至约3 μmol /克负载型催化剂至约10 μmol /克负载型催化剂。在其它实施方式中,金属-配体配合物沉积在载体上的载量是约1 μmol /克负载型催化剂,约2 μmol /克负载型催化剂,约4 μmol /克负载型催化剂,约10 μmol /克负载型催化剂,约20 μmol /克负载型催化剂,约30 μmol /克负载型催化剂,约40 μmol /克负载型催化剂,约50 μmol /克负载型催化剂或甚至约100 μmol /克负载型催化剂。

[0124] 2种不同的金属-配体配合物可以沉积在有机或无机载体上以形成2组分共负载型催化剂。所述2组分催化剂特别地用于制备双峰超高分子量聚乙烯。在一种实施方式中,2种金属-配体配合物沉积在载体上的总载量是约1 μmol /克负载型催化剂至约100 μmol /克负载型催化剂。在又一实施方式中,金属-配体配合物沉积在载体上的总载量是约2 μmol /克负载型催化剂至约100 μmol /克负载型催化剂;在又一实施方式中,是

约 $4 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $100 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂。在一种实施方式中, 2 种金属-配体配合物沉积在载体上的总载量是约 $1 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $50 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂。在又一实施方式中, 金属-配体配合物沉积在载体上的总载量是约 $2 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $50 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂; 在又一实施方式中, 是约 $4 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $50 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂。在又一实施方式中, 金属配体配合物沉积在载体上的载量是约 $1 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $25 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $2 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $25 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 或者约 $4 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $25 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂。在其它实施方式中, 金属配体配合物沉积在载体上的载量是约 $1 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $20 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $2 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $20 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 或者约 $4 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $20 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂。在额外的实施方式中, 金属配体配合物沉积在载体上的载量是约 $1 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $10 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $2 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $10 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 或者甚至约 $4 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂至约 $10 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂。在其它实施方式中, 金属-配体配合物沉积在载体上的载量是约 $1 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $2 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $4 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $10 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $20 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $30 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $40 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂, 约 $50 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂或甚至约 $100 \mu\text{mol/克}$ 负载型催化剂。

[0125] 在 2 种金属-配体配合物沉积在载体上的情况下, 第一配合物与第二配合物的摩尔比可以是约 1:1, 或者另选地, 负载的 2 组分配合物可以包括一种配合物相对另一种的摩尔过量。例如, 第一配合物与第二配合物的比率可以是约 1:2; 约 1:3; 约 1:5; 约 1:10; 约 1:20 或更多。在一种实施方式中, 沉积在载体上的第一金属-配体配合物与第二金属-配体配合物的比率是约 1:1 和 1:10; 而在又一实施方式中该比率是约 1:1 至约 1:5。此外, 比率可以随需要调节, 并且可以由实验来确定以获得双峰组合物, 其具有在高分子量组分与低分子量聚乙烯组分之间的目标分裂。

[0126] 用于金属-配体配合物的活化剂

[0127] 在与一种或多种适宜活化剂相组合时, 上述金属-配体配合物是活性的聚合催化剂。宽泛地, 活化剂可以包含铝氧烷、路易斯酸、质子酸、相容的非干扰性活化剂和前述的组合。下述参考文献中已教导将这些类型的活化剂与不同的组合物或金属配合物一起使用, 此处通过援引将其全部并入: US 5,599,761, US 5,616,664, US 5,453,410, US 5,153,157, US 5,064,802, EP-A-277,004 和 Marks 等人, Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434。在某些实施方式中, 优选离子型或成离子型活化剂。在其它实施方式中, 优选铝氧烷活化剂。

[0128] 在一种实施方式中用作活化剂的适宜成离子化合物包含阳离子, 其是能供给质子的质子酸, 以及惰性、相容、非干扰性的阴离子, A^- 。适宜的阴离子包括但不限于, 构成单配位配合物的那些, 所述配合物包含带电金属或准金属核心。从机理上讲, 阴离子应对烯式、二烯烃和不饱和化合物或其它中性路易斯碱比如醚或腈的替代充分地不稳定。适宜的金属包括但不限于铝、金和铂。适宜的准金属包括但不限于硼、磷和硅。当然, 含有构成配位配合物的阴离子的化合物是熟知且众多的, 所述配位配合物含单个金属或准金属原子; 特别是, 阴离子部分中含有单个硼原子的所述化合物是可商购的。

[0129] 特别地, 所述活化剂可以由下述通式代表:

[0130] $(L^*-H)_d^+(A^d)$

[0131] 其中 L^* 是中性路易斯碱； $(L^*-H)^+$ 是质子酸； A^d 是非干扰性的、相容的具有电荷 d^- 的阴离子，而 d 是 1 至 3 的整数。更特别地， A^d 对应式： $(M'^{3+}Q_h)^d$ ，其中 h 是 4 至 6 的整数； $h-3=d$ ； M' 是选自元素周期表 13 族的元素；而 Q 独立地选自氢，二烷基酰胺基，卤素，烷氧基，芳氧基，烃基，和取代的烃基残基（包括卤素取代的烃基，比如全卤化的烃基残基），所述 Q 具有多至 20 个碳。在更特定的实施方式中， d 是 1，也即平衡离子具有单个负电荷且相应于式 A^- 。

[0132] 包含硼或铝的活化剂能够由下述通式代表：

[0133] $(L^*-H)^+(JQ_4)$

[0134] 其中： L^* 如前文所定义； J 是硼或铝；而 Q 是氟化的 C1-20 烃基。最特别地， Q 独立地选自氟化的芳基，比如五氟苯基（也即 C_6F_5 基团）或 3,5-二（ CF_3 ） C_6H_3 基团。示例性，但非限制性地，可以在制备本发明的经改善的催化剂中用作活化助催化剂的硼化合物的实例是三取代的铵盐比如：四苯基硼酸三甲基铵，四苯基硼酸三乙基铵，四苯基硼酸三丙基铵，四苯基硼酸三（正丁基）铵，四苯基硼酸三（叔丁基）铵，N,N-二甲基苯胺阳离子四苯基硼酸盐，N,N-二乙基苯胺阳离子四苯基硼酸盐，N,N-二甲基苯胺阳离子四（3,5-二（三氟甲基）苯基）硼酸盐，N,N-二甲基-（2,4,6-三甲基苯胺阳离子）四苯基硼酸盐，四（五氟苯基）硼酸三甲基铵，四（五氟苯基）硼酸三乙基铵，四（五氟苯基）硼酸三丙基铵，四（五氟苯基）硼酸三（正丁基）铵，四（五氟苯基）硼酸三（仲丁基）铵，N,N-二甲基苯胺阳离子四（五氟苯基）硼酸盐，N,N-二乙基苯胺阳离子四（五氟苯基）硼酸盐，N,N-二甲基-（2,4,6-三甲基苯胺阳离子）四（五氟苯基）硼酸盐，四-（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸三甲基铵和 N,N-二甲基苯胺阳离子四-（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸盐；二烷基铵盐比如：四（五氟苯基）硼酸二（异丙基）铵，和四（五氟苯基）硼酸二环己基铵；和三取代的磷盐比如：四（五氟苯基）硼酸三苯基磷，四（五氟苯基）硼酸三（邻甲苯基）磷，和四（五氟苯基）硼酸三（2,6-二甲苯基）磷；N,N-二甲基苯胺阳离子四（3,5-二（三氟甲基）苯基）硼酸盐； $HNMe_2(C_{18}H_{37})_2^+B(C_6F_5)_4$ ； $HNPh(C_{18}H_{37})_2^+B(C_6F_5)_4$ 和 $((4-nBu-Ph)NH(正己基)_2)^+B(C_6F_5)_4$ 和 $((4-nBu-Ph)NH(正癸基)_2)^+B(C_6F_5)_4$ 。特定的 $(L^*-H)^+$ 阳离子是 N,N-二烷基苯胺阳离子，比如 $HNMe_2Ph^+$ ，取代的 N,N-二烷基苯胺阳离子，比如 $(4-nBu-C_6H_4)NH(正-C_6H_{13})_2^+$ 和 $(4-nBu-C_6H_4)NH(正-C_{10}H_{21})_2^+$ 和 $HNMe_2(C_{18}H_{37})_2^+$ 。阴离子的特定实例是四（3,5-二（三氟甲基）苯基）硼酸盐和四（五氟苯基）硼酸盐。在某些实施方式中，特定的活化剂是 $PhNMe_2H^+B(C_6F_5)_4$ 。

[0135] 其它适宜的成离子型活化剂包含下式代表的阳离子氧化剂和非干扰性的、相容的阴离子的盐：

[0136] $(Ox^{e+})_d(A^d)$ 。

[0137] 其中： Ox^{e+} 是具有电荷 e^+ 的阳离子氧化剂； e 是 1 至 3 的整数；而 A^d 和 d 如前文所定义。阳离子氧化剂的实例包括：二茂铁阳离子，烃基-取代的二茂铁阳离子， Ag^+ ，或 Pb^{2+} 。 A^d 的特定实施方式是关于含质子酸的活化助催化剂所预先定义的那些阴离子，特别是四（五氟苯基）硼酸盐。

[0138] 又一适宜的成离子型活化助催化剂包含化合物，其是下式代表的碳正离子或甲硅烷基阳离子与非干扰性的、相容的阴离子的盐：

[0139]



[0140] 其中：

[0141] C^+ 是 C1-100 碳正离子或甲硅烷基阳离子；而 A 如前文所定义。优选的碳正离子是三苯甲基阳离子，也即三苯基碳正离子。甲硅烷基阳离子可以通过式 $\text{Z}^4\text{Z}^5\text{Z}^6\text{Si}^+$ 阳离子表征，其中 Z^4 、 Z^5 和 Z^6 各自独立地选自氢，卤素，和任选经取代的烷基，烯基，炔基，杂烷基，杂烯基，杂炔基，芳基，杂芳基，烷氧基，芳氧基，甲硅烷基，甲硼烷基，膦基，氨基，巯基，烷硫基，芳硫基，及其组合。在某些实施方式中，指定的活化剂是 $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。

[0142] 其它适宜的活化助催化剂包含化合物，其是式 $(\text{A}^{*+a})_b(\text{Z}^*\text{J}^*_j)^{-c}_d$ 代表的盐，其中 A^* 是电荷 +a 的阳离子； Z^* 是 1 至 50，特别 1 至 30 个原子（不计氢原子）的阴离子基团，还含有两个或更多个路易斯碱位点； J^* 各自独立地是与 Z^* 的至少一个路易斯碱位点配位的路易斯酸，并且任选地两个或更多个所述 J^* 基团可以在具有多个路易斯酸官能度的部分中联接在一起；j 是 2 至 12 的数；而 a、b、c 和 d 是 1 至 3 的整数，条件是 $a \times b$ 等于 $c \times d$ 。参见 WO 99/42467，将其通过援引并入本文。在其它实施方式中，这些活化助催化剂的阴离子部分可以通过下式表征 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{M}''\text{---LN---M}''(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ，其中 M'' 是硼或铝而 LN 是联接基团，其特别选自氰化物、叠氮化物、二氰胺和咪唑阴离子。阳离子部分特别地是季胺。参见例如，LaPointe, 等人, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9560-9561，将其通过援引并入本文。

[0143] 此外，适宜的活化剂包括路易斯酸，比如选自三（芳基）硼烷，三（取代的芳基）硼烷，三（芳基）铝烷，三（取代的芳基）铝烷的那些，包括活化剂比如三（五氟苯基）硼烷。其它有用成离子型路易斯酸包括具有两个或更多个路易斯酸位点的那些，比如描述于 WO 99/06413 或 Piers, 等人 "New Bifunctional Perfluoroaryl Boranes: Synthesis and Reactivity of the ortho-Phenylene-Bridged Diboranes 1,2-(B(C₆F₅)₂)₂C₆H₄ (X=H, F)", J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3244-3245 的那些，将其均通过援引并入本文。其它有用路易斯酸是本领域技术人员清楚的。通常，路易斯酸活化剂组属于成离子型活化剂组内（尽管能够发现该一般规则的例外），并且该组倾向于排除下文所列的 13 族试剂。可以使用成离子型活化剂的组合。

[0144] 可以使用用于聚合反应的其它一般活化剂或化合物。这些化合物可以某些情况下的活化剂，但是还可以在聚合系统中发挥其它功能，比如烷基化金属中心或捕获杂质。这些化合物属于“活化剂”定义，但是本文中并不认为是成离子型活化剂。这些化合物包括可以通过下式表征的 13 族试剂： $\text{G}^{13}\text{R}^{50}_3\text{D}_p$ ，其中 G^{13} 选自 B、Al、Ga、In 及其组合，p 是 0、1 或 2， R^{50} 各自独立地选自氢，卤素，和任选经取代的烷基，烯基，炔基，杂烷基，杂烯基，杂炔基，芳基，杂芳基，及其组合；而 D 各自独立地选自卤素，氢，烷氧基，芳氧基，氨基，巯基，烷硫基，芳硫基，膦基及其组合。在其它实施方式中，13 族活化剂是低聚或高聚的铝氧烷化合物，比如甲基铝氧烷及其已知修饰物。参见例如，Barron, "Alkylaluminum oxanes, Synthesis, Structure and Reactivity", 33-67 页, "Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology", J. Schiers 和 W. Kaminsky 编著, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2000, 及其中所引的参考文献。在其它实施方式中，可以使用下述通式定义的二价金属试剂： $\text{M}'\text{R}^{50}_2\text{D}_{p'}$ ，其中在该实施方式中 p' 是 0 或 1 而 R^{50} 和 D 如前文所定义。 M' 是金属且选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd 及其组合。在其它实施方式中，可以使用通式 $\text{M}''\text{R}^{50}$ 定义的碱金属试剂，而在该实施方式中 R^{50} 如前文所定义。 M''

是碱金属且选自 Li、Na、K、Rb、Cs 及其组合。额外地,在催化组合物中可以使用氢和 / 或硅烷或将其加入聚合系统。硅烷可以通过式 $\text{SiR}^{50}_4\text{D}_q$ 表征,其中 R^{50} 如上文所定义,q 是 1、2、3 或 4 而 D 如前文所定义,条件是至少一个 D 是氢。

[0145] 活化剂或活化剂的组合可以负载于有机或无机载体上。适宜的载体包括二氧化硅,氧化铝,粘土,沸石,氯化镁,聚苯乙烯,取代的聚苯乙烯。活化剂可以与金属-配体配合物共同负载。适宜的载体更完整地描述于题为“催化剂载体”的上述部分。

[0146] 特别采用的金属:活化剂的摩尔比(组合物或配合物用作催化剂)是 1:10,000 至 100:1,更特别是 1:5000 至 10:1,最特别 1:10 至 1:1。在本发明的一种实施方式中,使用上述化合物的混合物,特别是 13 族试剂和成离子型活化剂的组合。13 族试剂与成离子型活化剂的摩尔比特别是 1:10,000 至 1000:1,更特别是 1:5000 至 100:1,最特别是 1:100 至 100:1。在又一实施方式中,成离子型活化剂与 13 族试剂相组合。又一实施方式是上述化合物和 5-30 当量的 13 族试剂的组合,所述化合物具有约 1 当量的任选经取代的 N,N-二烷基苯胺阳离子四(五氟苯基)硼酸盐。在某些实施方式中,可以使用约 30 至 2000 当量的低聚或高聚铝氧烷活化剂,比如经修饰的铝氧烷(例如烷基铝氧烷)。

[0147] 浆料相乙烯聚合

[0148] 在与上述活化剂相组合的情况下,本文描述的负载型金属-配体配合物催化剂特别良好地适用于乙烯的浆料相聚合中,所述聚合产生非常高和超高分子量聚乙烯或者包含至少一种 VHMWPE 和 UHMWPE 组分的双峰聚合物组合物。

[0149] 为了引起聚合,最初将负载型催化剂和活化剂在适宜溶剂中制浆,所述适宜溶剂一般是具有约 4 至约 14 个碳原子,比如约 8 至约 12 个碳原子的液态烃。此外,将有效增加烃溶剂电导率的化合物以约 5 至小于 40ppm 溶剂体积,比如约 20 至约 30ppm 溶剂体积的量加入浆料。一般地,该抗静电剂包含聚砜共聚物、聚合多元胺和油可溶的磺酸中的至少一种。适宜的抗静电剂是 **Octastat®** 2000, 2500, 3000, 5000, 或 **Statsafe®** 2500, 3000, 5000, 6000 或 6633, 或者 **Atmer®** 163。进一步地,浆料可以含有捕获剂,比如烷基镁化合物,其量一般为约 0.05mmol 至约 16mmol,比如约 0.5mmol 至约 16mmol/升烃溶剂。

[0150] 然后,在聚合条件下将所得催化剂浆料与乙烯接触,所述聚合条件一般包括约 20°C 至小于 90°C,比如约 50°C 至约 85°C,例如约 65°C 至约 85°C 的温度,和约 4 巴至约 40 巴,比如约 4 巴至约 20 巴,例如约 4 巴至约 10 巴的压力,持续约 15 分钟至约 600 分钟,例如约 15 分钟至约 300 分钟的时间。

[0151] 一般以约 0% 和约 10% 乙烯进料体积的氢的量加入氢来控制所产生的聚乙烯的分子量。

[0152] 聚乙烯产品

[0153] 上述浆料聚合过程的产品是聚乙烯粉末,其具有经 ASTM 4020 测定的 $3 \times 10^5 \text{g/mol}$, 比如约 $3 \times 10^5 \text{g/mol}$ 至约 $30 \times 10^6 \text{g/mol}$, 或约 $1 \times 10^6 \text{g/mol}$ 至约 $20 \times 10^6 \text{g/mol}$, 或约 $3 \times 10^6 \text{g/mol}$ 至约 $20 \times 10^6 \text{g/mol}$, 或约 $3 \times 10^6 \text{g/mol}$ 至约 $10 \times 10^6 \text{g/mol}$, 或约 $3 \times 10^6 \text{g/mol}$ 至约 $6 \times 10^6 \text{g/mol}$ 的分子量。粉末可以具有单峰分子量分布或双峰分子量分布,在后一情况中具有约 $3 \times 10^6 \text{g/mol}$ 至约 $30 \times 10^6 \text{g/mol}$ 的分子量的第一部分粉末以及具有约 $0.3 \times 10^6 \text{g/mol}$ 至约 $10 \times 10^6 \text{g/mol}$ 的分子量的第二部分粉末。一般地,第二较低分子量级分的量为 0 至 40%。

[0154] 此外,本发明的聚乙烯粉末一般地具有约 10 至约 1500 μm , 一般约 50 至约

1000 μm , 常常约 60 至约 700 μm 的 d50 平均颗粒尺寸。在这方面, 本文提及的聚乙烯粉末颗粒尺寸测量通过根据 ISO 13320 的激光衍射方法进行。

[0155] 本发明聚乙烯粉末的堆密度一般是约 0.13 至约 0.5g/ml, 一般是约 0.2 至约 0.5g/ml, 特别是约 0.25 至约 0.5g/ml。本文提及的聚乙烯粉末堆密度测量通过 DIN 53466 进行。

[0156] 此外, 聚乙烯粉末一般地具有约 60 至约 85% 的结晶度和约 2 至约 30 的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0157] 聚乙烯产品的用途

[0158] 本发明过程所产生的聚乙烯粉末能够用于目前对常规形式的 VHMWPE 和 UHMWPE 所预期的全部应用。从而, 粉末能够模压或柱塞式挤出为用于例如机械零件、衬垫、护板和矫形植入物中的成形制品。另选地, 粉末能够在铸模中于约 140°C 和约 300°C 的温度烧结直至单独聚合物颗粒的表面在它们的接触点融合形成多孔结构。

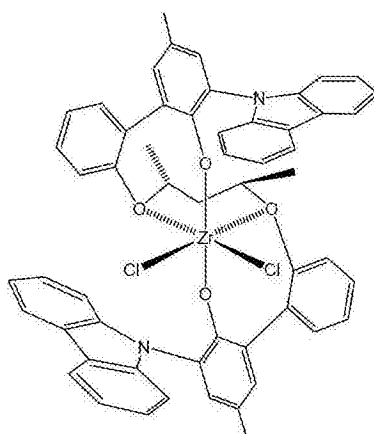
[0159] 本发明现用下述非限制性实施例进行更特别的描述。

[0160] 在各实施例中, 在包含二氧化硅负载型 ZrCl_2 二(酚盐)醚配合物的催化剂和三异丙基铝 (TIBA) 助催化剂存在下, 通过乙烯的浆料相聚合产生 UHMWPE。二氧化硅负载型配合物根据下述程序产生。

[0161] 将已预先在真空下在 600°C 煅烧 5 小时的二氧化硅 (500mg) 置于 8ml 闪烁小瓶中。将二氧化硅在甲苯 (3.5mL) 中制浆, 将 PMAO-IP (Azko-Nobel) (2.333mL 的 1.5M 甲苯溶液) 加入涡流搅拌中的二氧化硅 / 甲苯浆料。在室温下, 将反应混合物制浆 30 分钟, 然后加热至 50°C。然后, 连续涡流搅拌并在 50°C 加热, 通过氮气流除去甲苯。在 2.5 小时之后获得无水物质。在不同的 8mL 小瓶, 将上述制备重复 3 次。在真空下在 50°C 将物质进一步干燥额外的 1 小时, 得到 2.94g 的 PMAO-IP / 二氧化硅负载活化剂。所得负载型催化剂具有的 Al 载量为 4.98mmol Al 每克 PMAO-IP / 二氧化硅。

[0162] 然后, 将经 PMAO-IP 处理的二氧化硅载体与具有下式的 ZrCl_2 二(酚盐)醚配合物的甲苯溶液制浆:

[0163]



[0164] 二(酚盐)醚配体按 WO 2005/108406 的描述合成, 并且在 80-100°C 在甲苯中与 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{EtO})$ 配合, 持续 1-3 小时。浓缩反应混合物, 冷却至 -30°C 过夜。在冷却之前, 将戊烷加入浓缩的甲苯反应混合物。获得配合物, 是结晶物质, 将其溶于甲苯得到浓度 4.0mM 的配合物溶液。在 8ml 小瓶中于涡流搅拌下, 将所得溶液 (3.0ml, 12.0 μmol) 加入

PMAO-IP/ 二氧化硅 (4.98mmol Al/g) (300mg) 在庚烷 (3.0ml) 中的浆料。将浆料充分振摇,在室温下涡流搅拌 2 小时,然后在室温下用针穿透隔膜通小 N₂ 流进行干燥。这花费约 1.5 小时。在真空下干燥该黄色 (稍带橙色) 物质。所得负载型催化剂具有的 Al 载量为 4.98mmol Al 每克 PMAO-IP/ 二氧化硅且过渡金属载量为 40 μ mol 每克最终催化剂。

[0165] 实施例 1

[0166] 在 3 升的反应器中进行乙烯聚合,所述反应器首先用氩冲洗,然后用烃溶剂 (C₈至 C₁₂脂族烃的混合物) (1.5 升) 和烷基铝 (TEA 200mmol/l) 的混合物调理。在 15 至 30 分钟的调理时间之后,排空液体。然后,将反应器充满 2 升的烃溶剂和适当量的达到 30ppm 浓度水平的 **Octastat®** 2000,在搅拌下 (750rpm) 加热至 20℃。在氮气流下,将 2mL 的 100 重量 % 的三异丁基铝溶液 (TIBA ;8mmol) 加入反应器,在 7 巴的乙烯压力加压反应器。

[0167] 在手套箱中,将上述 100mg 的负载型配合物 (相当于 4 μ mol 金属) 称量入滴液漏斗并悬浮于 30mL 烃溶剂。然后,在氩气流下将滴液漏斗的内容物转移入金属筒,将筒密封并在 9 巴氩气加压。将催化剂悬浮液注射入反应器中,同时监测参数比如温度、乙烯流量、乙烯压力。在注射之后,将筒用 40mL 烃溶剂冲洗。在 50 分钟之后必须终止反应。

[0168] 实施例 2

[0169] 使用与实施例 1 相同的聚合条件,但聚合温度是 40℃。在 58 分钟之后,反应必须终止。

[0170] 实施例 3

[0171] 使用与实施例 1 相同的聚合条件,但聚合温度是 70℃。在 280 分钟反应时间之后,关闭乙烯进料,反应器冷却至室温,通气,用氮冲洗 1 小时,将聚合物浆料收集入桶中。然后过滤聚合物,用异丙醇洗涤,在 80℃干燥过夜。获得收率的 314g 自由流动粉末,等于 3,140g/g 的催化剂活性 (参见表 1)。

[0172] 实施例 4

[0173] 使用与实施例 1 相同的聚合条件,但聚合温度是 80℃。在 156 分钟反应时间之后,关闭乙烯进料,反应器冷却至室温,通气,用氮冲洗 1 小时,将聚合物浆料收集入桶中。然后过滤聚合物,用异丙醇洗涤,在 80℃干燥过夜。获得收率的 200g 自由流动粉末,等于 4,000g/g 的催化剂活性 (参见表 1)。

[0174] 实施例 5

[0175] 使用与实施例 1 相同的聚合条件,但加入 9.2mL 20 重量 % 的丁基辛基镁 (BOM ; 8mmol) 庚烷溶液而不是 TIBA。温度是 80℃。在 210 分钟反应时间之后,关闭乙烯进料,反应器冷却至室温,通气,用氮冲洗 1 小时,将聚合物浆料收集入桶中。然后过滤聚合物,用异丙醇洗涤,在 80℃干燥过夜。获得收率的 289g 自由流动粉末,等于 5,780g/g 的催化剂活性 (参见表 1)。

[0176] 实施例 6

[0177] 使用与实施例 1 相同的聚合条件,但加入 9.2mL 20 重量 % 的丁基辛基镁 (BOM ; 8mmol) 庚烷溶液而不是 TIBA。温度是 80℃而压力是 9 巴。在 170 分钟的反应时间之后,关闭乙烯进料,将反应器冷却至室温,通气,用氮冲洗 1 小时,将聚合物浆料收集入桶中。然后过滤聚合物,用异丙醇洗涤,在 80℃干燥过夜。获得收率的 438g 自由流动粉末,等于 8,760g/g 的催化剂活性 (参见表 1)。

[0178] 表 1

[0179]

实施例	P _{Z端} (巴)	T(℃)	反应时间 (分)	生产能力 (kg/g)
1	7	20	50	—
2	7	40	58	—
3	7	70	280	3140
4	7	80	156	4000
5	7	80	210	5780
6	9	80	170	8760