

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/02

C08F 4/643



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99803569.6

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1133660C

[22] 申请日 1999.3.3 [21] 申请号 99803569.6

[30] 优先权

[32] 1998.3.4 [33] US [31] 60/076,712

[32] 1998.3.4 [33] US [31] 60/076,841

[32] 1998.6.1 [33] US [31] 60/087,445

[32] 1998.6.1 [33] US [31] 60/087,446

[32] 1998.6.1 [33] US [31] 60/087,447

[86] 国际申请 PCT/US99/04750 1999.3.3

[87] 国际公布 WO99/45041 英 1999.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.1

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 D·J·克罗瑟 B·J·弗里

J·F·小沃尔泽 R·S·施菲诺

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 烯烃的高温聚合方法

[57] 摘要

本发明涉及使用含高度取代的非配位阴离子的桥接二茂钪催化剂络合物的烯烃聚合方法，该络合物在烯烃的高温聚合方法中出奇的稳定，从而可制备具有相当数量的引入共聚单体的高分子量烯烃共聚物。更特别的是，本发明涉及适用于熔融指数约为 0.87 至 0.930 的乙烯共聚物的聚合方法，该方法包括在反应温度为 140℃ 或 140℃ 以上至 225℃ 的均相聚合条件下，将乙烯和一种或多种能进行插入聚合的共聚单体与桥接二茂钪催化剂络合物接触，该络合物来源于 A) 双(环戊二烯基)钪有机金属化合物，它含有 i) 至少一个未取代的环戊二烯基配位体或芳香族稠环取代的环戊二烯基配位体；ii) 一个芳香族稠环取代的环戊二烯基配位体，和 iii) 连接两个环戊二烯基配位体的共价桥键，所述桥键包含单个碳原子或硅原子；和 (B) 一种包含卤化四芳基取代的 13 族阴离子的活化助催化剂前体离子化合

物，其中每个芳基取代基至少含有两个环状芳香环。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种用于制备密度为 0.87 至 0.930 的乙烯共聚物的聚合方法，包括在反应温度为 140℃ 或 140℃ 以上至 220℃ 的均相聚合条件下，将乙烯和一种或多种能进行插入聚合的共聚单体与二茂钪催化剂络合物接触，该二茂钪催化剂络合物来源于：

A) 双(环戊二烯基)钪有机金属化合物，它含有：

i) 至少一个未取代的环戊二烯基配位体或芳香族稠环取代的环戊二烯基配位体，

ii) 一个芳香族稠环取代的环戊二烯基配位体，

和 iii) 连接两个环戊二烯基配位体的共价桥键，所述桥键包含单个碳原子或硅原子；和

B) 一种包含卤化四芳基-取代的 13 族阴离子的活化助催化剂前体离子化合物，其中每个芳基取代基含有至少两个环状芳香环。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述钪化合物含有至少一个取代或未取代的茚基配位体。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述钪化合物通过取代的或未取代的碳原子在双(环戊二烯基)配位体间共价桥接。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述碳原子至少被一个芳基取代。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述钪化合物选自二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-茚基)二甲基钪、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2, 7-二甲基-9-茚基)二甲基钪和二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2, 7-二叔丁基-9-茚基)二甲基钪。

6. 权利要求 2 的方法，其中所述钪化合物通过取代的硅原子在双(环戊二烯基)配位体间共价桥接。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述取代的硅原子被含有一个至二十个碳原子的烃基取代基所取代，或所述取代基共价键接形成环状取代基。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述卤化四芳基 13 族阴离子的芳基

包含至少一个稠合多环芳香环。

9. 权利要求 8 的方法，其中稠合多环芳香环包含以使环碳原子上至少三个氢原子已被氟原子取代。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述卤化四芳基 13 族阴离子是[四(全氟-萘基)硼酸根]。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述卤化四芳基 13 族阴离子的芳基包含至少一个位于苯基配位体 4 位的芳香环侧基。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述卤化四芳基 13 族阴离子是[四(全氟-4-联苯基)硼酸根]。

13. 权利要求 8 的方法，其中所述助催化剂前体化合物包含选自苯胺、铵、碳正离子或甲硅烷基铕阳离子络合物的基本阳离子络合物。

14. 权利要求 10 的方法，其中所述助催化剂前体化合物包含选自苯胺、铵、碳正离子或甲硅烷基铕阳离子络合物的基本阳离子络合物。

15. 权利要求 11 的方法，其中所述助催化剂前体化合物包含选自苯胺、铵、碳正离子或甲硅烷基铕阳离子络合物的基本阳离子络合物。

16. 权利要求 12 的方法，其中所述助催化剂前体化合物包含选自苯胺、铵、碳正离子或甲硅烷基铕阳离子络合物的基本阳离子络合物。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述均相聚合条件在连续聚合过程中绝热进行。

18. 权利要求 17 的方法，其中反应温度在 160℃ 至 200℃ 范围内。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述均相聚合条件在至少 500 巴的压力下在连续方法中进行。

20. 权利要求 17 的方法，其中所述一种或多种能进行插入聚合的共聚单体选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

21. 权利要求 19 的方法，其中所述一种或多种能进行插入聚合的共聚单体选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

烯烃的高温聚合方法

技术领域:

本发明涉及应用含非配位阴离子的二茂钪催化剂化合物的烯烃高温聚合方法。

发明背景

包含乙烯和至少一种或多种 α -烯烃和任选一种或多种二烯烃的烯烃聚合物组成了聚烯烃类聚合物的一大部分,在此为方便起见将其称为“乙烯共聚物”。这些聚合物的范围从结晶性聚乙烯共聚物到大部分为无定形的弹性体,其间包括半结晶“塑性体”这一新领域。尤其是乙烯共聚物塑性体正成为一类公认的很好的工业化聚合物,这些工业化聚合物因其独特的性能,如弹性和其热氧化稳定性,而具有多种用途。塑性体的应用包括通用热塑性烯烃、薄膜、电线和电缆涂料、聚合物改性(通过引入与其它聚烯烃的共混物中)、注射成型、泡沫塑料、鞋类、片材、功能化高分子(如通过极性单体的自由基接枝加成)和胶粘剂及密封胶化合物中的成分。

工业制备的乙烯共聚物通常是以钒基或钛基为主的催化剂体系通过齐格勒-纳塔聚合反应而制得的。新近的金属茂催化剂化合物由于其易于插入较大的单体和提高聚合活性的潜在能力而引起关注。美国专利 5,324,800 描述了适于制备高分子量烯烃聚合物的含已取代和未取代的环戊二烯基配位体的金属茂,这些烯烃聚合物包括乙烯与少量 α -烯烃的线型低密度共聚物。

已经知道作为此类金属茂的催化剂成分的非配位阴离子。术语“非配位阴离子”现已认可为烯烃聚合领域的术语,包括通过配位或插入聚合和碳阳离子聚合。非配位阴离子用作具有烯烃聚合活性的阳离子金属茂的电子稳定助催化剂或反离子。此处和参考文献中所用的术语

“非配位阴离子”适用于非配位阴离子和弱配位阴离子，这种弱配位阴离子与阳离子络合物的配位作用不强，从而在插入点易于被烯类或炔类不饱和单体取代。美国专利 5, 198, 401 描述了优选的非配位阴离子四（全氟苯基）硼， $[B(pfp)_4]^-$ 或 $[B(C_6F_5)_4]^-$ ，其中硼原子上的全氟化苯基配位体使反离子不稳定，并对与金属阳离子络合物发生的潜在不利反应稳定。除苯基之外，据称其它芳基也适用，如萘基和蒽基。在相关的欧洲专利申请 EP 0 277 004 中，据称被提供催化剂前体组分的阴离子所活化的二茂钪优选用于高分子量产品和增加在乙烯上烯烃和二烯烃共聚单体的引入量。

美国专利 5, 296, 433 说明了包含三（五氟苯基）硼烷和特定络合化合物的硼烷络合物的用途。据称在烯烃聚合中将这些络合物与金属茂联用，可增加络合物在单体或单体溶液中的溶解性，从而制得高分子量聚合物。特别是，据称在金属茂上的茚基配位体特别适用于高分子量的橡胶态聚烯烃，如表 1 中聚（1-己烯）在 $[(茚基)_2ZrMe]^+[C_{18}H_{37}O.B(C_6F_5)_3]^-$ 下的聚合度所示。WO 97/29845 描述了有机-路易斯酸全氟联苯基硼烷的制备及其在制备和稳定活泼的烯烃聚合催化剂方面的用途。所描述的这些助催化剂的配位性弱于三（全氟苯基）硼， $B(C_6F_5)_3$ ，从而能提供更高的催化活性。根据用途对适当助催化剂的一般描述包括式 $BR'R''$ 的那些，其中 B 代表硼原子， R' 代表氟化联苯基， R'' 代表至少一个氟化苯基、联苯基或其它多环基团，例如萘基、蒽基或茚基。据称苯基配位体上的这些环状基团在邻位、间位或对位的任一位置上均合适，但在实施例中只例示了邻位。

在美国专利 5, 408, 017, EP 0 612 768, WO 96/33227 和 WO 97/22635 中描述了金属茂基离子催化剂在烯烃的高温聚合中的应用。这些专利都说明了适用于烯烃的高温共聚过程的金属茂催化剂。EP 0 612 768 的目标是制备高分子量乙烯/ α -烯烃共聚物，其催化剂体系基于双（环戊二烯基/茚基/茚基）二茂钪，这种二茂钪与烷基铝化合物和提供非配位阴离子的电离离子化合物相结合。

如上所述，在高温聚合，尤其是寻求在乙烯共聚物中引入相当含

量的共聚单体时公认的一个问题是分子量的降低,或熔融指数的升高。迫切需要寻求一种在经济上优选的高聚合反应温度和聚合物高产率下操作的同时能保持低密度乙烯共聚物(共聚单体含量高)的高分子量或低 M.I.的方法。

发明公开

因此,本发明涉及包含非配位阴离子的桥接二茂钪催化剂络合物,该络合物在烯烃的高温聚合过程中出奇的稳定,从而可制备具有相当数量的引入单体且分子量出人意料地高的烯烃聚合物。更特别的是,本发明涉及适用于密度约为 0.87 至 0.930 的乙烯共聚物的聚合方法,该方法包括在反应温度为 140℃ 或 140℃ 以上至 220℃ 的均相聚合条件下,将乙烯和一种或多种能进行插入聚合的共聚单体与二茂钪催化剂络合物接触,该络合物来源于 A) 双(环戊二烯基)钪有机金属化合物,它含有 i) 至少一个未取代的环戊二烯基配位体或芳香族稠环取代的环戊二烯基配位体; ii) 一个芳香族稠环取代的环戊二烯基配位体和 iii) 连接两个环戊二烯基配位体的共价桥键,所述桥键包含单个碳原子或硅原子;和 B) 一种包含卤化四芳基取代的 13 族阴离子的活化助催化剂前体离子化合物,其中每个芳基取代基至少含有两个环状芳香环。

本发明的最佳方案和实施例

本发明的桥接钪化合物包括含有用于桥接钪金属中心的两个环戊二烯基(Cp)配位体的一个取代或未取代的碳原子或取代的硅原子的那些,芳香族稠环取代的环戊二烯基配位体任选含有选自 C₁-C₂₀ 烷基或烷基甲硅烷基取代基的位于非环戊二烯基芳香环上的取代基。典型的取代基包括一个或多个选自线型、支化、环状、脂族、芳香族或组合基团的 C₁-C₃₀ 烷基或烷基甲硅烷基,其可为稠环或侧链构型。实例包括甲基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基和苄基。在本申请中,术语“烃”或“烷基”意指那些具有基本烃

类特征，但任选含有不多于大约 10mol%极性的非碳原子，如氧、硫、氮和磷的化合物或基团。“烃基甲硅烷基”的例子如三甲基甲硅烷基，但不局限于此。相似地，本申请说明书中考虑将含有杂原子的环戊二烯基环或稠环归为术语“环戊二烯基”、“茛基”和“茛基”的范围内，其中一个非碳的 14 或 15 族原子取代了 Cp 环或稠环上的一个环碳原子。

特定的桥接铪催化剂包括源于如下的那些：(1) 基于茛基的络合物，如二甲基甲硅烷基双(茛基)二甲基铪、二甲基甲硅烷基双(2-甲基-茛基)二甲基铪、二甲基甲硅烷基双(2-丙基-茛基)二甲基铪、二甲基甲硅烷基双(4-甲基, 2-苯基-茛基)二甲基铪或亚甲基(茛基)(2, 7-二叔丁基茛基)二甲基铪和二苯基亚甲基(茛基)(2, 7-二叔丁基茛基)二苯基铪的内消旋或外消旋异构体或混合物；和(2) 基于茛基的络合物，如二丁基甲硅烷基(茛基)(环戊二烯基)二甲基铪、二甲基甲硅烷基(茛基)(茛基)二氢化铪、异丙基(环戊二烯基)(茛基)二甲基铪、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二甲基铪、二苯基亚甲基(2, 7-二叔丁基, 5-甲基茛基)(环戊二烯基)二甲基铪、二苯基亚甲基(2, 7-二-对-正丁基茛基)(环戊二烯基)二甲基铪、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2, 7-二甲基茛基)二甲基铪、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2, 7-二-叔丁基茛基)二甲基铪、亚甲基(2, 7-二-叔丁基茛基)(茛基)二甲基铪、二苯基亚甲基(2, 7-二-叔丁基茛基)(茛基)二甲基铪、亚甲基双(茛基)二甲基铪或甲基苯基亚甲基双(茛基)二甲基铪。已发现如上所列的不对称桥接化合物在本发明中特别适用。

尤其对桥接铪化合物来说，增加芳香族稠环取代的配位体上的取代程度有利于提高分子量，正如在环戊二烯基配位体间使用含有取代或未取代的碳原子(-CH₂-, 或-CHR-, 或-CR₂-)或取代亚甲硅基(-SiR₂-)桥接单元的共价桥键那样，其中每个 R 可为相同或不同的 C₁-C₂₀ 烃基取代基，或两个 R' 可共价连接形成环状结构。铪化合物中茛基、茛基或甘菊环基上的取代基一般优选包含在上述定义的六元

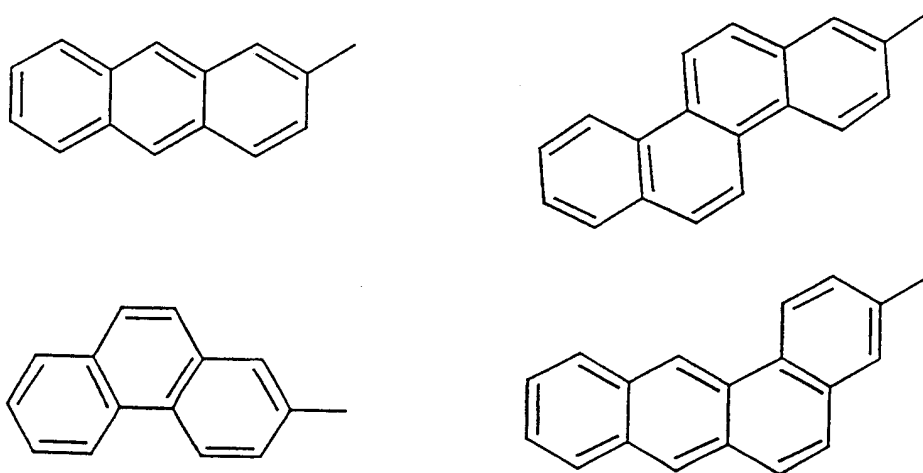
稠环上的两个或多个 C_1-C_{30} 烃类取代基。

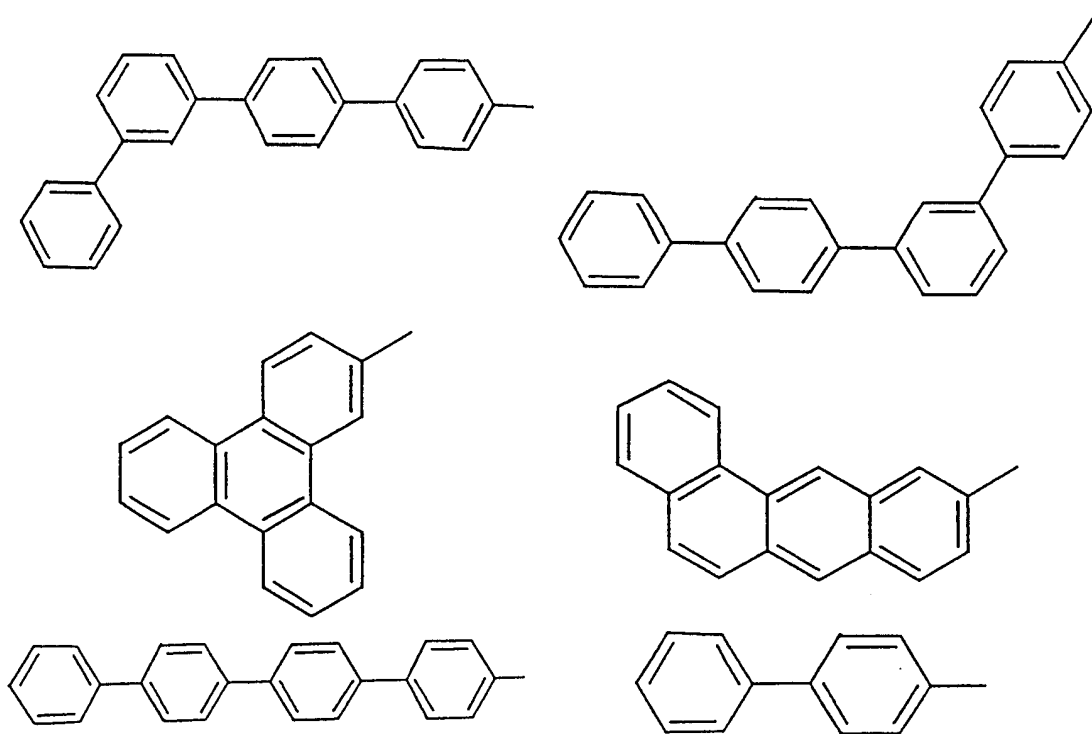
术语“环戊二烯基”指在环内存在离域键的五元环，典型的是通过 η^5 键与 M 键接，且在五元位置上大部分为碳原子的五元环。

另外，WO 96/33227，WO 97/22635 和 EP 0 612 768 中描述的桥接二茂铪也是合适的，根据美国专利实践，这些文件的描述与实施例引入本文以供参考。

本发明的活化助催化剂前体离子化合物包含 13 族元素的阴离子络合物，这些络合物含有四个卤化芳香族配位体，其体积典型地大于所述现有技术中例示的取代四苯基硼化合物。本发明的这些芳香族配位体由多环芳香烃和两个或多个环（或稠环体系）直接互相连接或连在一起的芳香环组合体组成。这些可能相同或不同的配位体与金属/非金属中心直接共价键接。在优选实施方案中，所述的卤化四芳基 13 族元素阴离子络合物的芳基包含至少一个稠合多环芳香烃或侧芳香环。例如茚基、萘基、蒽基、庚搭烯基和联苯基配位体。只要环的接点和特别是选为与 13 族元素中心连接点的原子允许形成基本的四面体结构，稠合芳香环的数目就不重要。因此，例如，适合的配位体如下所列，其开放键与 13 族原子相连。也请参考文献中的多环化合物实例中其它配位体的选择，如《有机化合物的命名》，Chs.4-5(ACS, 1974)。

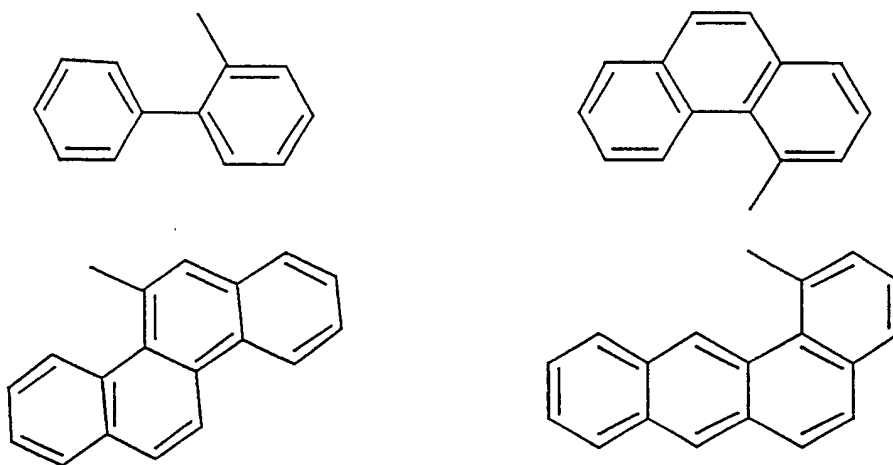
I





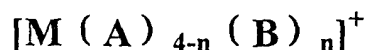
配位体连接点的选择特别重要。位于配位体连接点邻位的取代基或环接点的立体体积太大，以致基本四面体几何结构的选择受到了很大阻碍。不期望的连接点实例如下所示。

II



合适的混合配位体的 13 族络合物可包含带邻位取代基或环接点的稠环或环组合体，只要此类配位体的数目不超过两个。因此，带一个或两个受阻稠环芳香物和三个或两个未受阻配位体的 13 族阴离子特别合适，其中受阻芳香物指带有邻位取代基或环接点（示意式 II）的那些，未受阻的配位体指无邻位取代基或环接点（示意式 I）的那

些。三(全氟苯基)(全氟苄基)硼酸盐为示例络合物。在此络合物中,苄基配位体是带邻位取代基的受阻稠环,但它与三个未受阻的苯基配位体一起使用允许此络合物采取四面体结构。因此,一般来说,本发明中有用的 13 族络合物典型地符合下式:



其中 M 是 13 族元素, A 是上述的未受阻配位体, B 是上述的受阻配位体, 且 $n=1, 2$ 。

对稠合芳香环和芳香环组合体特别优选卤化, 从而增加电荷分散, 电荷分散与空间位阻作为独立的特性, 都有助于减少在催化剂活化中形成的强路易斯酸性金属茂阳离子夺取配位体的可能性。另外, 卤化反应阻止了铪阳离子与任何剩余的芳香环上碳-氢键的反应, 而且全卤化反应阻止了此类不期望的潜在反应的进行。这样, 优选芳基配位体的碳原子上至少三分之一的氢原子能被卤原子取代, 更优选全卤化芳基配位体。其中氟是最优选的卤原子。

已经知道包含铪化合物的催化活性阳离子和适当非配位阴离子的离子催化剂体系的传统制备方法, 请参考美国专利 5, 198, 401、WO 92/00333 和 WO 97/22639。此方法典型地包括从商业产品得到或合成含有可提取配位体如氢化物、烷基或甲硅烷基的特定过渡金属化合物, 并将这些过渡金属化合物于适当溶剂中与非配位阴离子源或前体化合物接触。阴离子前体化合物夺取一价氢化物、烷基或甲硅烷基配位体以满足优选铪金属茂化合物的价键需要。此夺取反应使二茂铪处于阳离子状态, 此阳离子状态由本发明中稳定、相容和庞大的非配位阴离子来平衡。

优选将非配位阴离子以具有基本阳离子络合物的离子化合物引入催化剂的制备过程中, 这种阳离子络合物夺取过渡金属化合物的非环戊二烯基的不稳定配位体, 此过渡金属化合物在非环戊二烯基配位体的夺取反应后留下非配位阴离子部分作为副产物。本发明中离子催化剂体系特别优选在金属中心上含有不稳定氢化物、烷基或甲硅烷基配位体的铪化合物, 这是由于已知原位烷基化反应可能导致竞争性反应

和相互作用的发生，这将干扰本发明优选实施方案中高温条件下的总聚合效率。

适于能提供本发明助催化剂的非配位阴离子的前体化合物的阳离子包括本领域已知的阳离子。它们包括如美国专利 5, 198, 401 和 WO 97/35893 中的含氮阳离子，美国专利 5, 387, 568 中的碳鎓、氧鎓或铈阳离子，例如 Ag^+ 的金属阳离子，WO 96/08519 中的甲硅烷基鎓阳离子 (silylium cation) 和 WO 97/22635 中的 1 族或 2 族金属阳离子的水合盐。根据美国专利实践，本段中每个文件均引入本文以供参考。

能进行本发明的金属茂化合物的离子阳离子化反应，并随后用所得非配位阴离子来稳定的优选非配位阴离子的前体盐的例子包括三烷基取代的铵盐，如四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三乙铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三丙铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三正丁基铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三甲基铵，四四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三甲基铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三丁基铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）三丙铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三丁基铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三丁基铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三丁基铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三正丁基铵等等；N, N-二烷基苯胺盐，如四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼 N, N-二甲基苯胺，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼 N, N-二乙基苯胺，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼 N, N-2, 4, 6-五甲基苯胺等；二烷基铵盐，如四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼二（异丙基）铵，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼二环己基铵等；和三芳基磷盐，如四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三苯基磷，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三（甲基苯基）磷，四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）硼三（二甲基苯基）磷等。

合适的阴离子前体的其他例子包括那些含有稳定碳鎓离子和相容性非配位阴离子的前体。这些包括四全氟萘基或四（全氟-4-联苯基）

硼酸盐草铕 (tropillium), 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐三苯甲铕, 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐重氮苯, 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐草铕, 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐三苯甲铕, 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐重氮苯, 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐草铕, 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐三苯甲铕, 四全氟萘基或四 (全氟-4-联苯基) 硼酸盐重氮苯。相似地, 基本结构等同的甲硅烷基铕硼酸盐或铝酸盐也是适用的。

本申请中应用的术语“清除剂”在其技术意义上指具有足够的路易斯酸性以与在聚合进料或反应介质中偶然出现的极性污染物和杂质进行配位。这类杂质可随任何聚合反应组分偶然引入, 特别是随溶剂、单体和催化剂进料, 对催化剂的活性和稳定性有不利的影 响。特别是对于使用未转化单体的循环流的再加工过程, 由于必须使用极性化合物作为催化剂的失活剂, 或“终止剂”, 如水或低级醇, 这就必须使用清除剂, 正如在单体进料中自然出现极性杂质时所做的那样。这可导致催化活性的降低或甚至完全消除, 特别是当催化剂体系为金属茂阳离子-非配位阴离子对时。极性杂质或催化剂毒物包括水、氧气、金属杂质等。优选在这些杂质进入反应器前采取措施, 例如在不同组分的合成或制备期间或之后进行化学处理或细致的分离, 但在聚合过程本身中通常仍将需要一些少量的清除化合物。

典型的清除化合物是有机金属化合物, 如美国专利 5, 241, 025、EP-A-0 426 638 中的 13 族有机金属化合物和 WO 97/22635 中的有机金属化合物。例示的化合物包括三乙基铝, 三乙基硼烷, 三异丁基铝, 甲基铝氧烷, 三丁基铝氧烷, 三正己基铝和三正辛基铝, 优选那些含有与金属或非金属中心共价键接的庞大取代基的化合物, 以使与活泼催化剂的不利相互作用降低到最小程度。加入过量的清除剂将降低产率、分子量和共聚单体的引入量。因此, 铝与铕的摩尔比 (Al: Hf) 应小于约 100: 1, 优选小于大约 75: 1, 更优选小于约 50: 1, 最优选小于大约 30: 1。已观察到小于 20: 1 和小于 15: 1 的摩尔比足够

用于本申请中描述的连续过程。

优选的清除剂是长链线型三烷基铝化合物，而且较长的链优于较短链。进一步的讨论请参考 WO 97/22635，根据美国专利实践，此文件引入本文以供参考。有效的含长链线型三烷基配位体的清除剂的非限制性实例包括那些式 $M' R' R'' R'''$ 定义的化合物，其中 M' 代表 Al，并且每个 R 基团独立地是 C_4 或高于 C_4 的线型、支化或环状烷基，优选 C_6 或高于 C_6 ，最优选 C_8 或高于 C_8 。已观察到每个烷基取代基的长度为 C_8 或高于 C_8 ，优选 C_9 或高于 C_9 的长链线型烷基铝表现出最理想的性能，其定义为当以超过下段中描述的最佳水平的水平使用时，有害效应最少。特别包括：三正辛基铝，三正癸基铝，三-正十二烷基铝，三正十六烷基铝，和更多碳数的等价物，例如 $(C_{20})_3Al$ ，也包括混合配位 (ligation) 的那些和混合清除剂化合物。另外，这些含烷基配位体的有机铝化合物的水解衍生物也适用。显而易见，那些包含长链线型和庞大的配位体或混合线型配位体的清除化合物也适用，其中每个配位体如上所述，但可能由于更复杂或更昂贵的合成使其适用性较差。

设计或实施优选的聚合方法以使助催化剂成分，即过渡金属化合物和阴离子前体化合物分别保存直至恰好在聚合之前或聚合期间将其加入所选反应器中。一个例子是采用双注射将每种催化剂组分直接加入反应器，或恰好于注射进反应器前应用 T-或多接口混合室。当将清除剂化合物独立于催化剂体系或化合物引入反应器时，优选在用阴离子前体助催化剂活化二茂钪之后进行，可获得另外的最优化状态。

本发明的方法可用于高压均相聚合，优选使用小于 30wt% 的溶剂，该聚合基本为绝热过程，且通过反应器内容物的温升来调节聚合热，而不是通过内部或外部冷却。在这种情况下，内容物主要由未反应的单体组成。此方法可在单相或两相均相条件下实施，压力为 250 至 3000 巴，优选 500 至 2500 巴，含有或不含不反应的稀释剂或溶剂，反应温度一般高于所制备的聚合物的熔点。此方法在工业上已知，而且可包括清除剂化合物的使用和催化剂失活或终止步骤，请参考美国专利 5，

408, 017, WO 95/07941 和 WO 92/14766。根据美国专利实践, 每份文件及其相应的美国申请引入本文以供参考。优选的催化剂失活剂, 或终止剂, 包括高分子量的不可回用性化合物, 如聚乙烯醇, 其表现出与催化剂络合的功能, 以在不形成挥发性极性副产物或剩余未反应化合物的同时使催化剂失活。

本发明的方法也特别适用于基本绝热的均相溶液聚合反应, 也就是说, 通过聚合反应器内容物, 这里主要是溶剂的温升来调节聚合热。此绝热过程通常无内部冷却, 适当地也无外部冷却。反应器的出口料流从反应器中转移了聚合热。可于入口溶剂和/或单体料流引入反应器之前将其冷却, 以允许更大的聚合放热量, 从而提高此绝热过程的产率。因此, 本申请中公开的催化剂、助催化剂和清除剂的选择可有利地应用于连续的溶液生产过程, 其操作温度为于 140℃ 或高于 140℃, 高于 150℃ 或高于 160℃, 上至大约 225℃。此方法典型地在惰性烃类溶剂中进行, 如线型、环状或支化的脂族或芳香族烃类, 压力为 20 至 200 巴。

这些催化剂在高温下提供商业所需的聚合物的能力有助于更大的放热量, 低粘度导致的反应器内容物中聚合物的高含量和在蒸发和回用溶剂中降低的能耗, 以及较高的单体和共聚单体的转化率。

在制备乙烯共聚物或聚乙烯共聚物中合适的 α -烯烃优选 C_3 至 C_{20} 的 α -烯烃, 但可包括更多碳原子的烯烃, 如含有高达 500 个或更多碳原子的可聚合大单体。这类 α -烯烃的非限定性实例为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯中的一种或多种。为有效描述共聚的单体, 术语 α -烯烃中包括受限环的环状单烯烃, 如环丁烯、环戊烯、降冰片烯、烷基取代的降冰片烯、烯基取代的降冰片烯, 和本领域已知的含更多碳原子的环烯烃, 请参考美国专利 5, 635, 573, 根据美国专利实践将该专利引入本文以供参考。这些共聚物可在半结晶至基本无定形的范围内; 并且典型地具有至少乙烯和 α -烯烃单体的基本无规排列。

乙烯共聚物塑性体将优选具有半结晶特征, 例如熔点在约 85℃ 至

115℃之间。本发明的塑性体的分子量（数均分子量）大约在 10,000 至 60,000 之间，优选约 20,000 至 50,000 之间。乙烯共聚物塑性体的分子量可更典型地通过其聚乙烯熔融指数(MI)（在 ASTM 1238, Cond.E 中定义）来表达，其熔融指数典型地在 0.01 至 10.0 之间，优选 0.02 至 6.0 之间，更优选 0.03 至小于 4.0 之间。

就聚合物密度而言，能根据本发明制备的聚合物的密度可在大约 0.870 至 0.920 之间，优选在 0.888 至 0.915 之间，0.889 至 0.910 之间更佳。本发明的塑性体将包含大约 60 至 80 重量%的乙烯，优选含大约 60 至 75 重量%的乙烯。

实施例

以下的实施例用以说明上述讨论。若无另外说明，所有份数、比例和百分比均以重量计算。虽然这些实施例可指本发明中的特定实施方案，但是它们并未在任何特定方面限制本发明。在表 1 和表 2 中，“MCN”是金属茂的缩写，特别是本发明的二茂钪，“CC”是助催化剂的缩写。

I. 高温半间歇聚合

实施例 1：乙烯/1-辛烯的共聚反应在搅拌良好的半间歇反应器（0.5L）中进行，以在惰性烃类（己烷）溶剂中于 350psig 的压力和高达 150℃ 的温度下进行配位聚合。在气-液（VL）聚合体系中，聚合在液相中进行，而向反应器连续供给乙烯以在聚合中保持气相塔顶压力恒定为 265psig。在这些实验中，通过调节加于反应器罩的蒸汽量和调节由泵向反应器供给催化剂的进料量以将反应器的温度保持恒定在 140℃。典型地，在反应器中加入 250 毫升干燥的正己烷、18 毫升或 36 毫升干燥的 1-辛烯和 200 微升的三-正辛基铝（TOA），其为毒物清除剂，然后升温至 140℃。然后通过进料乙烯将反应器内容物加压至 265psig，并在整个聚合过程中保持恒定的乙烯压力。通过在 30 分钟内连续加入预活化的催化剂甲苯溶液开始聚合反应。停止催化剂的进

料，将反应器解压，使其冷却至室温。然后将从溶液中沉淀出来的产品在烘箱中于 100℃ 干燥 8 小时。此处列出的所有数据是在同样条件下两个或多个实验的平均值。

下表 1 和表 2 的标识

催化剂

(“MCN”)

- A 二苯基亚甲基（环戊二烯基）（苄基）二甲基钪
 B 二甲基甲硅烷基双（茚基）二甲基钪
 C 苯基亚甲基双（苄基）二甲基钪

助催化剂

13 族化合物

(“CC”)

- I [N, N-二甲基苯胺][四（七氟苯基）硼]
 II [四（全氟-4-联苯基）硼酸[N, N-二甲基苯胺]盐
 III（对比） [N, N-二甲基苯胺][四（全氟苯基）硼]
 IV（对比） 三（全氟苯基）硼烷

表 1

EX I MCN/CC	产量 (克)	MCN (毫克)	CE (克/克)	Wt% C ₈ (H-NMR)	Mw GPC-DRI	Mn GPC-DRI	PDI GPC-DRI
1) A/I	8	13	615	28.4	154, 188	68, 343	2.25
2) A/II	22.1	20	1107	24.6	155, 658	61, 280	2.58
3) A/III(c)	5.1	13	392	29.2	155, 658	53, 747	2.15
4) B/II	23	4.8	4802	21.2	90, 934	38, 741	2.34
5) B/III(c)	11.9	17.6	676	25	64, 163	31, 365	2.06
6) C/I	7.5	20	nm	36.3	80, 605	38, 172	2.11
7) C/III(c)	6.6	15.0	nm	42.2	57, 933	31, 822	1.83

注：nm 指“未测”

II. 连续高温溶液方法:

以下的聚合反应在搅拌下充满液体的 2L 带夹套的钢反应器中进行, 以在惰性 C_6 烃类 (石脑油) 溶剂存在下于高达 120 巴的压力和高达 240°C 的温度下进行连续的插入聚合。在聚合期间, 反应器的典型搅拌速度为 1000 转/分。在反应体系中配备了热电偶和压力传感器, 以连续监控温度和压力的变化, 并且装有连续供应纯化的乙烯、1-辛烯和溶剂的装置。在此体系中, 溶于烃类溶剂的乙烯, 1-辛烯、用作清除剂的三-正辛基铝 (TOA), 和任选的 H_2 , 经分别泵入、混合, 并以单股料流供入反应器, 用冷却剂液体 NH_3 冷却至 -40°C 。过渡金属组分 (TMC) 溶于溶剂/甲苯的混合物 (9/1 体积/体积) 中, 而非配位阴离子 (NCA) 活化剂溶于甲苯中或在烃类溶剂中淤浆化。两种组分都分别泵入, 在室温下混合, 并在进入反应器前将其冷却至 -1°C 。通过调节作为流过反应器壁夹套油的储存库的油浴温度设定反应器的温度。接着通过催化剂流速调节反应器中乙烯的转化率 ($\%C_2$) 来独立控制聚合物的分子量 (MW) 或 MI。最后, 通过调节进料中乙烯/1-辛烯的重量比来控制聚合物的密度。

表 2

Ex II #	MCN	CC	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\%C_2$ 转化率	千克 聚乙烯 /克-MCN	密度 克/毫升	MIR $I_{21.6}/I_2$	PDI M_w/M_n	MI dg/分钟
1	B	I	151	86.4%	675	0.899	46.8	2.3	0.49
2	B	II	150	87.3%	552	0.899	43.0	2.3	0.85
3 (c)	B	III	150	85.0%	450	0.903	33.0	nm	3.0
4 (c)	B	IV	150	85.0%	300	0.900	nm	nm	3.0
6	A	I	171	84.8%	281	0.899	53.3	2.4	0.29
7	A	II	172	85.5%	245	0.897	34.1	2.4	2.0
8 (c)	A	III	171	86.9%	135	0.901	31.0	2.2	3.6

注: C-对比; nm-未测

在上述反应器中采用两种不同的过渡金属化合物 (A 和 B) 和五种离子化活化剂进行的八个聚合实验的结果列于表 2。例如, 实施例

II 中在 151.2℃ 和 57.2 巴下用被四(七氟萘基)硼酸二甲基苯胺盐活化的化合物 B 进行第 1# 的聚合反应。此时, 在进料中 1-辛烯/乙烯的重量比为 0.36 重量/重量。两种催化剂组分都连续供入反应器中, 导致乙烯转化率为 86.4% 和 1-辛烯的转化率为 60.1%。当反应器停留时间为 8 分钟时, 在这些条件下, 聚合物产率为 1.4g 千克/小时。通过以 0.08 毫摩尔/小时的速率在进料中加入 TOA, 催化剂效率 (CE) 大约为 348 千克 聚乙烯/克 A。这一实验得到了含 18.8 重量% 的共聚单体 (通过 FTIR) 和具有表 2 中所列特征的乙烯/1-辛烯共聚物。

表 1 和表 2 中概括的数据表明由助催化剂 I 和 II 活化的二茂钨化合物 A、B 和 C 与由传统的基于五氟苯基的活化剂 III 和 IV 活化的二茂钨化合物相比, 对在高温溶液方法中乙烯和 1-辛烯的聚合表现出更优越的分子量和活性。例如, 在 170℃ 和 85% 的乙烯转化率时, 当用 I 代替 III 来活化催化剂 A 时, MI 在密度 (0.900 克/毫升) 相当下由 1.6 降至 0.2dg/分钟, 而催化剂的活性从 150 千克 聚乙烯/克 升至 350 千克 聚乙烯/克。

相似地, 催化剂 B 表现出更好的分子量 (Mn), 且用 II 活化时表现出高于用基于五氟苯基的活化剂 III-IV 活化时的活性。