



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101472951 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 200780023101. 9

(22) 申请日 2007. 04. 24

(30) 优先权数据

60/801, 182 2006. 05. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 12. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/009845 2007. 04. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/136497 EN 2007. 11. 29

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 W·V·康茨 D·D·范德林德

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 2/04 (2006. 01)

C08F 4/64 (2006. 01)

C08F 10/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 93/14132 A1, 1993. 07. 22, 说明书第

8-12 页实施例 1-17, 表 1-4.

CN 1373144 A, 2002. 10. 09, 说明书第 33-41 页实施例 1-19, 表 I - III.

CN 1290267 A, 2001. 04. 04, 说明书第 44-47 页试验 1-30, 表 1-4.

US 6686490 B1, 2004. 02. 03, 说明书第 5 栏第 4 段至第 27 栏第 1 段.

WO 2006/020624 A1, 2006. 02. 23, 说明书第 27-31 页实施例 4-19, 表 2.

US 2005/0164872 A1, 2005. 07. 28, 说明书第 62-67 页 LL5-LL40, 表 1-6.

审查员 朱莹

权利要求书8页 说明书36页

(54) 发明名称

高温溶液聚合方法

(57) 摘要

本发明公开了一种催化剂组合物,其包括一种或者多种多官能路易斯碱配位体的金属配合物,所述多官能路易斯碱配位体含有庞大、平面型芳族-或取代芳族基团,以及利用该催化剂组合物的聚合方法,特别是一种或者多种 α -烯烃在高催化剂效率下的连续、溶液聚合。

1. 一种在连续、溶液聚合条件下聚合乙烯和任选的一种或多种 α -烯烃以制备高分子量聚合物的方法,所述方法包括在 170°C 至 250°C 的聚合温度 (T) 下,在包含过渡金属配合物和中性路易斯酸活化助催化剂以及链转移剂的催化剂组合物存在下,在使得乙烯转化率 (X) 为至少 85% 的条件下进行聚合,由此获得通过如下方程所确定的大于或者等于零的聚合指数 ψ 值:

$$\psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2,$$

其中,T 是以摄氏度的聚合温度,X 是在反应器中以摩尔百分比计的乙烯转化率,E 是以每微克金属配合物中的金属所得聚合物克数计的催化剂效率, ρ 是以克/毫升为单位的所得聚合物的密度, I_2 是以分克/分钟为单位的聚合物的熔体指数,方程常数 β_0 - β_5 是具有在如下表格中所定义的值而无单位数值:

方程常数	值	方程常数	值
β_0	-13796.073	β_3	62.5876298
β_1	111.445393	β_4	-18931.8878
β_2	137.437524	β_5	-108.320017

并且,以 1-200 的助催化剂:催化剂的摩尔比使用所述活化助催化剂,其中在反应器中存在的链转移剂的量足以使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的分子量相比降低至少 30%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所得聚合物的分子量分布 M_w/M_n 小于 3.0。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其存在量以乙烯计为 0.015 至 2.0 摩尔%。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{3-20} α -烯烃发生共聚。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{6-20} α -烯烃发生共聚。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法在 185 至 250°C 的温度下、在链转移剂的存在下进行,从而制得密度为 0.885 至 0.950 克/立方厘米,熔体指数 $I_2 < 2.0$,分子量分布 $M_w/M_n < 3.0$,且催化剂效率大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的聚合物。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中链转移剂的存在量使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的 M_w 相比降低 >30%。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其在反应器中的存在量以单体含量计为 0.015 至 2 摩尔%。

9. 根据权利要求 6 至 8 中任一项所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{3-20} α -烯烃发生共聚。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{6-20} α -烯烃发生共聚。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法在 170 至 250°C 的温度下、在链转移剂的存在下进行,从而制得密度为 0.885 至 0.950 克/立方厘米,熔体指数 $I_2 < 2.0$,分子量分布 $M_w/M_n < 3.0$,且催化剂效率大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的聚合物。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中链转移剂的存在量使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的 M_w 相比降低 $>30\%$ 。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其在反应器中的存在量以乙烯计为 0.015 至 2 摩尔 %。

14. 根据权利要求 11 至 13 中任一项所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{3-20} α -烯烃发生共聚。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{6-20} α -烯烃发生共聚。

16. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法在 170 至 250°C 的温度下,以 >85 摩尔 % 的乙烯转化率、在链转移剂的存在下进行,从而制得密度为 0.865 至 0.885 克 / 立方厘米,熔体指数 I_2 为 0.01 至 <2.0 ,分子量分布 $M_w/M_n < 3.0$,且催化剂效率大于 0.5 克_{聚合物} / 微克_{金属} 的聚合物,其中活化助催化剂为聚合的铝氧烷或者改性铝氧烷,其存在量使得 Al: 金属配合物的摩尔比为 20 至 200。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述聚合的铝氧烷或者改性铝氧烷的存在量使得 Al: 金属配合物的摩尔比为 30 至 150。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述聚合的铝氧烷或者改性铝氧烷的存在量使得 Al: 金属配合物的摩尔比为 40 至 80。

19. 根据权利要求 16 至 18 中任一项所述的方法,其中所述聚合的铝氧烷为低聚的铝氧烷。

20. 根据权利要求 16 至 18 中任一项所述的方法,其中所述聚合的铝氧烷或者改性铝氧烷选自甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷或者路易斯酸改性铝氧烷。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述聚合的铝氧烷为低聚的铝氧烷。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述路易斯酸改性铝氧烷为三烷基铝-,全卤化三(烷基)铝-,或者全卤化三(烷基)硼改性甲基铝氧烷。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述路易斯酸改性铝氧烷为三异丁基铝-改性甲基铝氧烷,三正辛基铝-改性甲基铝氧烷,或者三(五氟苯基)硼-改性甲基铝氧烷。

24. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述链转移剂的存在量使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的 M_w 相比降低 $>30\%$ 。

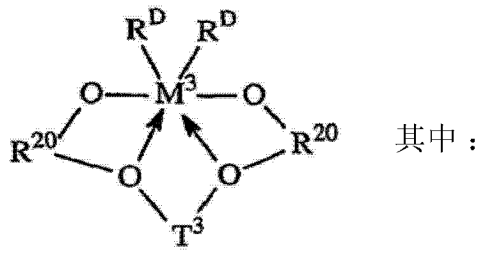
25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其在反应器中的存在量以乙烯计为 0.015 至 2 摩尔 %。

26. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,该方法在单一反应器中进行,且所述催化剂组合物包括至少两种金属配合物。

27. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,该方法在两个或更多个以串联或者并联连接的反应器中的至少一个反应器中进行。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述催化剂组合物包括至少两种金属配合物或者金属化合物。

29. 根据权利要求 1 所述的方法,其进一步包括在包含过渡金属配合物和活化助催化剂的催化剂组合物存在下进行聚合,其中所述过渡金属配合物对应于下式:



R²⁰ 是不算氢包含 5 至 20 个原子的芳族或者惰性取代的芳基,或者其多价衍生物;

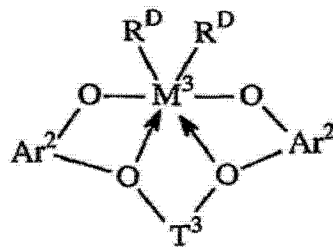
T³ 是不算氢包含 1 至 20 个原子的亚烷基或者硅烷基团,或者其惰性取代的衍生物;

M³ 是 Zr;

R^D 在每种情况下独立地为一价配位基团,或者两个 R^D 基团都为二价亚烷基或者烃二基;以及

键和电子给予作用分别由线和箭头表示。

30. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述过渡锆配合物对应于下式:



其中:

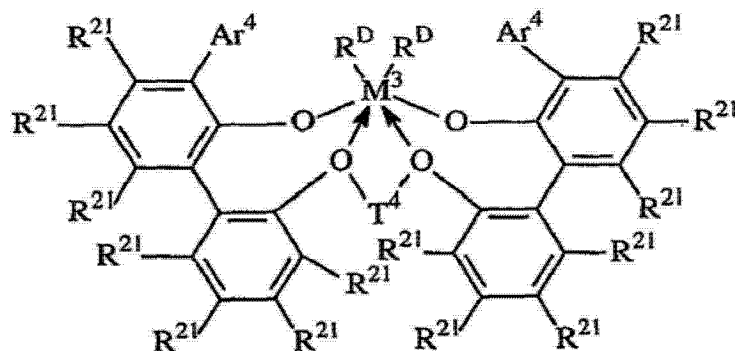
T³ 是不算氢包含 2 至 20 个原子的二价桥连基;

Ar² 在每种情况下独立地为不算氢且不算取代基包含 6 至 20 个原子的亚芳基或者烷基-,芳基-,烷氧基-或者氨基-取代的亚芳基;

M³ 是 Zr;

R^D 在每种情况下独立地为一价配位基团,或者两个 R^D 基团都为二价亚烷基或者烃二基;以及电子给予作用由箭头表示。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中所述过渡锆配合物对应于下式:



其中 M³ 是 Zr;

Ar⁴ 是 C₆₋₂₀ 芳基或者其惰性取代的衍生物;

T⁴ 在每种情况下独立地包含 C₃₋₆ 亚烷基, C₃₋₆ 环亚烷基,或者其惰性取代的衍生物;

R²¹ 在每种情况下独立地为氢, 卤, 不算氢至多含 50 个原子的烃基, 三烷基甲硅烷基, 三烷基甲硅烷基烃基, 烷氧基或者氨基; 以及

R^D 在每种情况下独立地为卤或者不算氢至多含 20 个原子的烃基或者三烷基甲硅烷基, 或者两个 R^D 基团都为二价亚烃基, 烃二基或者三烷基甲硅烷基。

32. 根据权利要求 31 所述的方法, 其中所述过渡锆配合物选自: A) 二((2-氧基-3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1, 2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1, 2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1, 2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1, 2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1, 1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1, 2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1, 1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1, 2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1, 2-二甲烯基-1, 2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1, 2-二甲烯基-1, 2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1, 2-二甲烯基-1, 2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1, 2-二甲烯基-1, 2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1, 1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1, 2-二甲烯基-1, 2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1, 1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1, 2-二甲烯基-1, 2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1, 3-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1, 3-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1, 3-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1, 3-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1, 1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1, 3-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

B) 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯

氧基)) - 反式 - 环己烷 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 八氢蒎 -5- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 反式 - 环己烷 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(二苯并 -1H- 吡咯 -1- 基) -5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 反式 - 环己烷 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(二苯并 -1H- 吡咯 -1- 基) -5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 反式 - 环己烷 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(1, 1- 二甲基乙基)苯 -1- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 反式 - 环己烷 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(1, 1- 二甲基乙基)苯 -1- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 反式 - 环己烷 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 八氢蒎 -5- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烷 -1, 3- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 八氢蒎 -5- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烷 -1, 3- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(二苯并 -1H- 吡咯 -1- 基) -5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烷 -1, 3- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(二苯并 -1H- 吡咯 -1- 基) -5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烷 -1, 3- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(1, 1- 二甲基乙基)苯 -1- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烷 -1, 3- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(1, 1- 二甲基乙基)苯 -1- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烷 -1, 3- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 八氢蒎 -5- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烯 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 八氢蒎 -5- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烯 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(二苯并 -1H- 吡咯 -1- 基) -5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烯 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(二苯并 -1H- 吡咯 -1- 基) -5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烯 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(1, 1- 二甲基乙基)苯 -1- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烯 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(1, 1- 二甲基乙基)苯 -1- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) - 顺式 - 环己烯 -1, 2- 二甲烯基 -1, 2- 二基锆(IV) 二氯化物,
二((2- 氧基 -3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 八氢蒎 -5- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) 丁烷 -1, 4- 二基锆(IV) 二甲基,
二((2- 氧基 -3-(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 八氢蒎 -5- 基)-5-(甲基)苯基)-(4- 甲基 -2- 苯氧基)) 丁烷 -1, 4- 二基锆(IV) 二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))
丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))
丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧
基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧
基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

C)二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲
基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲
基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲
基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲
基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲
基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲
基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙
烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,

二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙

烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,或
二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物。

高温溶液聚合方法

[0001] 交叉引用声明

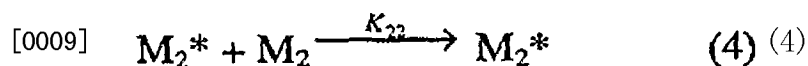
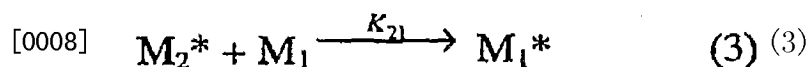
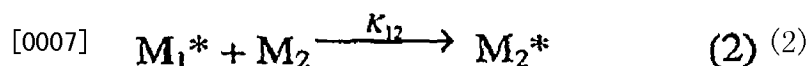
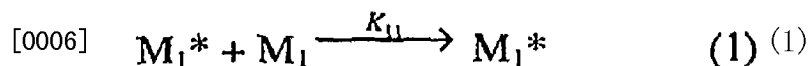
[0002] 本申请要求 2006 年 5 月 17 日提交的美国临时申请 60/801, 182 的权利。

背景技术

[0003] 用于烯烃聚合的较高温度溶液方法是非常需要的,其原因在于产量提高,脱挥发分所需能量降低以及这些较高温度所引起的污垢减少。虽然能够商业地在高温下操作齐格勒-纳塔催化剂体系,但是这些催化剂在升高的温度下经受较低效率和较差的共聚单体引入。另外,在升高的温度下由齐格勒-纳塔催化剂制得的聚合物分子量分布变宽,由此限制了它们在很多应用中使用的适用性。常规的齐格勒-纳塔催化剂通常由很多类型的催化种类组成,每种具有不同的金属氧化状态以及与配位体不同的配位环境。这样的非均相体系的例子是公知的,包括由有机金属助催化剂活化的金属卤化物,例如负载在由三烷基铝活化的氯化镁上的氯化钛。因为这些体系包含多于一种催化种类,因此它们拥有具有不同活性的聚合位点,且拥有可变的将共聚单体引入聚合物链中的能力。这样的多位点化学的结果是得到具有较差聚合物链结构控制的产物,并生成非均相组合物。而且,在单个催化位点上的区别使得在某些位点上生成高分子量的聚合物,而在其他位点上生成低分子量的聚合物,这致使聚合物具有宽的分子量分布。由于这些原因,聚合物的机械和其他性能经常比期望的低。

[0004] 最近,已经显示基于定义良好的金属配合物的催化剂组合物,特别是诸如限定几何构型催化剂 (CGC)、茂金属和后-茂金属的过渡金属配合物能得到具有较佳共聚单体引入和窄分子量分布的产物。但是,这些催化剂经常具有不良的高温稳定性,且在升高的聚合温度下效率较低。此外,由这些催化剂生成的聚合物的分子量经常随温度升高而急剧降低,特别是对于包含显著量共聚单体(较低密度)的聚合物。也就是说,大多数烯烃聚合催化剂在乙烯/ α -烯烃共聚物中引入较高 α -烯烃的能力随着聚合温度的升高而下降。换句话说,反应竞聚率 r_1 通常随聚合温度的升高而升高。

[0005] 催化剂的反应竞聚率可以通过已知的方法获得,例如通过在“Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization”, M. Fineman and S. D. Ross, J. Polymer Science. 5, 259 (1950) 或者“Copolymerization”, F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Rev., 46, 191 (1950) 中描述的技术。一个广泛使用的共聚合模型是基于下列方程:



[0010] 其中 M_i 是指任意标记为“i”的单体分子,其中 $i = 1, 2$; M_i^* 是指单体 i 最近所结

合的生长聚合物链。

[0011] k_{ij} 值是所示反应的速率常数。例如,在乙烯/丙烯共聚合反应中, k_{11} 表示乙烯单元插入生长聚合物链的速率,其中先前插入的单体单元也是乙烯。反应竞聚率如下: $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$, 其中, k_{11} 、 k_{12} 、 k_{22} 和 k_{21} 是乙烯(1)或者丙烯(2)加入催化剂位点的速率常数,其中最后聚合的单体是乙烯(k_{1x})或者丙烯(k_{2x})。

[0012] 因此,在寻找这样的烯烃聚合方法,其中能够以高的催化剂效率和高的单体转化率生成包含各种共聚单体含量的聚合物,且反应器温度非常高,所得聚合物的整体分子量不差。此外,在这样的方法中需要低分子量分布($M_w/M_n < 3.0$)。理想地,可以在升高的温度下进行这样的方法,且仍能制得具有高分子量和相对高共聚单体引入的聚合物。本领域公知的是易于通过使用诸如氢或者有机金属化合物的链转移剂控制聚合物的分子量。因此,本领域需要一种能够高水平引入共聚单体且生成具有低分子量分布的高分子量聚合物的高温聚合方法。进一步需要这样一种方法,其另外地包括链转移剂以生成较低分子量的聚合物或者引入支化的长链。

[0013] 在US 2005/0215737 A1中,公开了一种连续、溶液、烯烃聚合方法从而以高的乙烯转化率制备乙烯-丁烯和乙烯-丙烯共聚体。不利地,所得的聚合物主要是具有相对低分子量的塑性体。没有使用链转移剂,这说明所得聚合物的分子量相对较低,催化剂的效率也是低的,特别是在较高的反应温度下。

[0014] 在WO 99/45041中,公开了另一种连续的溶液烯烃聚合方法,该方法使用桥接二茂钪配合物和非配位的阴离子助催化剂。虽然所得的聚合物包含显著量的共聚单体,但是催化剂的效率相对较低,聚合物的分子量即使在没有链转移剂的情况下也比期望的低。

[0015] 在WO 03/102042中,公开了高温溶液烯烃聚合方法,其使用茚并吡啶基过渡金属配合物在高于大约130°C的温度下制备聚烯烃。在一个实施例中,在180°C下进行乙烯与1-己烯的共聚反应,致使以相对较低的催化剂效率形成了具有不良共聚单体引入的聚合物(密度=0.937克/立方厘米)。

[0016] 在USP 6,827,976中,公开了某些高活性的聚合催化剂,其包括含有二价路易斯碱螯合基团的桥接双-芳族配位体的第3至6族或者镧系元素金属配合物,优选第4族金属配合物。在包括乙烯和 α -烯烃(包括1-辛烯)混合物的烯烃的聚合反应中,将金属配合物与活化的助催化剂结合使用,从而在升高的温度下获得包含高共聚单体引入率的聚合物。

[0017] US2004/0010103 公开了某些过渡金属的芳族聚乙烯衍生物及其作为烯烃聚合的催化剂的用途。在其他参考文献中,US2003229188, W000/24793, Akimoto 等人, J. Mol. Cat. A:Chem. 156(1-2), 133-141(2000) 公开了利用现有技术组合物的典型的烯烃聚合反应。

[0018] 我们现已发现,如果观察到某些过程条件,则在溶液聚合方法中可以使用某些金属配合物以在不寻常的高温下,以高烯烃转化率制备包含相对较多的在其中引入了共聚单体的相对高分子量的乙烯共聚体。据此,现在提供一种以非常高的催化剂效率制备烯烃聚合物产品,特别是高分子量聚烯烃的方法。另外,我们发现采用相对低摩尔比的常规铝氧烷助催化剂,这些催化剂组合物保留其高催化活性。使用减少量的铝氧烷助催化剂(至多90%或远少于常规使用的)能够制备具有降低的金属含量,因而具有增加的透明度,改进的介电性质及其他物理性质的聚合物产品。另外,使用减少量的铝氧烷助催化剂致使聚合

物的制备成本下降。

发明内容

[0019] 根据本发明,现在提供一种利用包含过渡金属配合物,并能提供具有窄分子量分布、高分子量、包含高共聚单体的共聚物的催化剂组合物,在高温及溶液聚合条件下聚合乙烯和任选的一种或者多种 C_{3-20} α -烯烃的方法。

[0020] 虽然使用了极高的溶液聚合温度,但是所得的共聚体拥有相对高的分子量(相应地具有低熔体指数)和高水平的共聚单体引入(低密度)。我们已经发现,可以采用相对低摩尔比(100 或者更少)的中性路易斯酸活化剂(例如铝氧烷)活化前述金属配合物,且前述金属配合物在这些高温、高转化率条件下仍能以非常高的催化剂效率使用。

[0021] 本发明产生一种用于制备乙烯和一种或者多种 C_{3-20} α -烯烃的共聚体的高温溶液聚合方法,且特别有利于在连续溶液聚合条件下使用,其中将包含金属配合物、活化助催化剂、任选的链转移剂和至少一种 C_{2-20} α -烯烃的反应混合物连续加入到在溶液聚合条件下操作的反应器中,从中连续或者半连续地移出聚合物产物。在一个具体实施方案中,利用本发明制备乙烯和至少一种 C_{3-20} α -烯烃,优选地乙烯和至少一种 C_{6-20} α -烯烃的共聚物。在另一具体实施方案中,利用本发明制备 C_{3-20} α -烯烃均聚物,或者基本上由两种或多种 C_{3-20} α -烯烃组成的共聚物。另外,所述方法可以使用包含多于一种金属配合物或者化合物的催化剂组合物和/或使用或者采用多反应器。

[0022] 获得前述优点的关键在于使用溶液聚合条件,170°C 或者 185°C 或者甚至是 190°C 和至多 230°C,或者 240°C 或者甚至 250°C 的温度,高单体转化率,该单体转化率在包含乙烯的聚合情况下为至少 85%,以及低助催化剂浓度,优选以催化剂的过渡金属含量计铝氧烷的摩尔浓度为小于 200:1,优选地小于 100:1,更优选地小于 50:1。

具体实施方式

[0023] 在此所有参考的元素周期表是指由 CRC Press, Inc. 于 2003 年出版并拥有版权的元素周期表。而且,任何参考的族是指采用 IUPAC 体系对族进行编号,反映在元素周期表中的族。除非另有说明、由上下文暗示或者是本领域中的惯例,所有份数和百分数均以重量计。为了美国专利实践的目的,因此全文引入在此参考的任何专利、专利申请或出版物的内容作为参考(或者引入其等同的美国版本作为参考),特别是关于合成技术、定义(至与在此提供的任何定义一致的程度)和本领域公知常识的公开内容。

[0024] 术语“包括”及其派生词并不意在排除存在任何另外的组分、步骤或方法,无论其是否在此公开。为了避免任何疑问,在此通过使用术语“包括”要求保护的所有组合物可以包含任何另外的添加剂、辅助剂或化合物,而不论聚合与否,除非另有说明。相比之下,术语“基本上由……组成”从任何随后叙述的范围中排除了任何其他的组分、步骤或方法,但那些对操作性不重要的除外。术语“由……组成”排除了任何没有明确描述或列出的组分、步骤或方法。术语“或者”,除非另有说明,是指所列成分是单独地和以任何组合地。

[0025] 在此使用的化合物,除非另有特别说明,其单数词包括所有的异构形式,反之亦然(例如,“己烷”单个地或集合地包括所有己烷的异构体)。在此可互换地使用的术语“化合物”和“配合物”是指有机-、无机-和有机金属化合物。术语“原子”是指元素的最小组成,

且不考虑离子态,即无论其是否带电荷或部分电荷或者与另一原子键合。术语“杂原子”是指不同于碳或氢的原子。优选的杂原子包括:F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se和Ge。术语“非晶态”是指缺乏由示差扫描量热法(DSC)或者等同技术所确定的晶体熔点的聚合物。

[0026] 术语“烷基”是指只包含氢和碳原子的一价取代基,包括支化的或者非支化的,饱和的或者不饱和的,环状的,多环的或者非环状的种类。其例子包括烷基-,环烷基-,烯基-,链二烯基-,环烯基-,环二烯基-,芳基-和炔基-基团。“取代的烷基”是指由一种或者多种非烷基取代基取代的烷基。术语“包含杂原子的烷基”或者“杂烷基”是指至少一个不同于氢或者碳的原子与一个或者多个碳原子和一个或者多个氢原子一起的一价基团。术语“杂二价碳基”是指包含一个或者多个碳原子和一个或者多个杂原子且不含氢原子的基团。碳原子和任何杂原子之间的键以及任何两个杂原子之间的键可以是单或者多共价键或者配位或者其他给予键。因此,由杂环烷基-取代的烷基,芳基-取代的杂环烷基-,杂芳基,烷基-取代的杂芳基-,烷氧基-,芳氧基-,二烷基硼基-,二烷基磷基-,二烷基氨基-,三烷基甲硅烷基-,烷基硫代-,或者烷基硒基-基团都在术语杂烷基的范围内。合适的杂烷基基团的例子包括氰甲基-,苯甲酰甲基-, (2-吡啶基)甲基-和三氟甲基-基团。

[0027] 如文中所用,术语“芳族的”是指包含 $(4\delta + 2)\pi$ -电子的多原子,环状,共轭环体系,其中, δ 是指大于或者等于1的整数。对于包含两个或者多个多原子环状环的环体系,文中所用的术语“稠合的”是指对于其中的至少两个环,至少一对共轭原子包括在这两个环中。术语“芳基”是指一价芳族取代基,其可以是单芳环或者是稠合在一起,共价连接或者连接至共同基团(例如亚甲基或者亚乙基部分)的多芳环。芳环的例子包括苯基、萘基、蒽基和联苯等。

[0028] “取代的芳基”是指芳基基团,其中连接至任何碳的一个或者多个氢原子被如下的一个或者多个官能团取代:例如烷基,取代烷基,环烷基,取代环烷基,杂环烷基,取代杂环烷基,卤素,烷基卤(如 CF_3),羟基,氨基,磷基,烷氧基,氨基,硫代,硝基,以及稠合至芳环,共价连接或者连接至共同基团(例如亚甲基或者亚乙基部分)的饱和和不饱和环状烃。共同连接的基团还可以是如在二苯甲酮中的羰基或者如在二苯醚中的氧或者在二苯胺中的氮。

[0029] 本发明的具体实施方式提供了一种采用包含均相过渡金属配合物的催化剂组合物,在高温下,以高催化剂效率和高单体转化率制备烯烃聚合物的新型溶液方法,其中所制聚合物具有足够高的分子量从而仍能允许存在显著量的链转移剂(例如氢)以控制聚合物的分子量。非常需要的是,所制聚合物具有高分子量($I_2 < 2.0$)且具有可变的密度(由于引入可变量的共聚单体)。特别感兴趣的是,能够在这样的高温,高转化率条件下,以非常高的催化剂效率制备具有高分子量,包含高共聚单体的乙烯共聚体。这些聚合物令人期望地具有窄分子量分布($M_w/M_n < 3.0$),能够提供高水平的长链支化,优选 >3.0 的长链支化/10,000个碳,特别是当使用含锆金属配合物时。这样的聚合物适合用在需要改进的挤出性能的地方,例如用在电线和电缆绝缘树脂中。

[0030] 根据本发明,所用的独特的方法条件能够被汇总在考虑了反应温度和乙烯转化率以及在这样的温度和转化率下所得聚合物的密度、熔体指数和分子量性质的方程中。这些条件使得聚合物的聚合指数 ψ 的值根据下述方程大于或者等于零:

$$[\text{0031}] \quad \Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2$$

[\text{0032}] 其中, T 是以摄氏度的聚合温度, X 是在反应器中以摩尔%计的乙烯转化率, E 是以每单位时间送入反应器中的每克金属配合物中的金属所得聚合物克数计的催化剂效率, ρ 是以克/毫升为单位计的所得聚合物的密度, I_2 是以分克/分钟为单位计的聚合物的熔体指数, 方程常数 β_0 - β_5 是具有在如下表格中所定义的值而无单位数值。

[\text{0033}]

方程常数	值	方程常数	值
β_0	-13796.073	β_3	62.5876298
β_1	111.445393	β_4	-18931.8878
β_2	137.437524	β_5	-108.320017

[\text{0034}] 优选的聚合条件为稳态, 连续, 溶液聚合条件, 其中前述聚合指数为至少 0.05, 更优选为至少 0.1。虽然单位与在计算聚合指数时所用的各个参数相关, 但是只有所得和的无单位的值被用作指数。

[\text{0035}] 文中所用的术语“聚合物”是指通过聚合一种或者多种单体而制得的大分子化合物。聚合物指包含 5 个或更多个重复单元的均聚物, 共聚物, 三元共聚物, 共聚体等。包含小于 5 个重复单元的化合物是指低聚物。文中可与术语共聚物互换使用的术语“共聚体”是指以聚合形式引入至少两个可共聚单体的聚合物, 或者由于原位发生链终止/烯烃形成反应以及原位形成的烯烃的重新引入而引入长链支化的聚合物。据此, 共聚物可以在合适的操作条件下由单一单体聚合得到。在所得共聚物或者共聚体中最普遍的单体通常是指术语“共聚单体”。上述所得长支链的链长因而比由任何故意加入的共聚单体的聚合所得的碳的长度长, 特别是比 6 个碳长。还可以通过如 EP-A-608369 中以及别处所公开的聚合物的剪切敏感性的增加来确定长链支化的存在, 以及通过熔体指数比 (MIR) 来确定长链支化的存在, 所述熔体指数比是在不同负载下所测的聚合物熔体粘度的比, 特别是 I_{21}/I_2 。根据本发明优选的聚合物具有 30 至 80 的 MIR 值。

[\text{0036}] 可利用文中所述的方法制备任何烯烃聚合物, 特别是乙烯均聚物, 乙烯和一种或者多种 C_{3-20} 烯烃的共聚物, 乙烯与一种或者多种 C_{6-20} 烯烃的共聚物, 以及乙烯/丙烯, 乙烯/1-丁烯, 乙烯/1-己烯, 乙烯/4-甲基-1-戊烯, 乙烯/苯乙烯, 乙烯/丙烯/苯乙烯, 和乙烯/1-辛烯共聚物, 全同立构聚丙烯/1-丁烯, 全同立构聚丙烯/1-己烯, 全同立构聚丙烯/1-辛烯, 乙烯、丙烯和非共轭二烯的三元共聚物, 例如 EPDM 三元共聚物, 以及丙烯、丁烯或者苯乙烯的均聚物。

[\text{0037}] 聚合条件通常是指温度, 压力, 单体含量 (包括共聚单体浓度), 催化剂浓度, 助催化剂浓度, 单体转化率, 或者其他影响所得聚合物性质的条件。通过根据上述本发明的聚合条件的操作, 可以以高催化剂活性制得具有相对高共聚单体引入的高分子量聚合物。特别地, 活性 (以聚合物重量对过渡金属重量计) 有可能大于 0.5 克/微克, 优选大于 0.55 克/微克, 甚至大于 0.6 克/微克。

[\text{0038}] 通过凝胶渗透色谱法测定聚合物的重均分子量 (M_w), 凝胶渗透色谱法是一种如 USP 5, 272, 236 中所述的技术。可选择地, 可以采用例如根据 ASTM D-1238 测定的熔体指数 I_2 , I_{10} 或者 I_{21} 表示分子量。通常地, 熔体指数与聚合物的分子量成反比。分子量越高, 熔体指数越低, 虽然其关系并不是线性的。

[\text{0039}] 本发明的一个具体实施方案提供了一种方法, 该方法包括在高温溶液聚合过程中

接触一种或者多种烯烃。在聚合条件下使用本发明的方法是特别有利的,其中在溶液聚合条件下,任选地在另外地存在链转移剂下,向反应器中连续加入包含金属配合物,活化助催化剂,乙烯和任选的至少一种 C_{3-20} α -烯烃共聚物的反应混合物,并且从中连续地或者半连续地移出聚合产物。该方法由以下各步组成:

[0040] 1) 采用过渡金属配合物和活化助催化剂,特别是中性路易斯酸,更优选铝氧烷,在连续、溶液聚合条件下,在温度 185 至 250°C,优选 200 至 250°C 下,在高乙烯转化率条件 (>85%) 下聚合乙烯和任选的一种或者多种 C_{3-20} α -烯烃,从而生成具有 0.885 至 0.950 克/立方厘米的密度,低熔体指数 ($I_2 < 2.0$),窄分子量分布 ($M_w/M_n < 3.0$) 和大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的催化剂效率的聚合物。

[0041] 当采用链转移剂时,使用充足的量使得与没有使用链转移剂的对比聚合相比,分子量发生了很大的下降 (>30%)。当链转移剂为氢时,至少使用 0.015 摩尔% (以乙烯计),最多使用大约 2 摩尔%。另外,可以利用该方法制备包含显著量长支链的聚合物。

[0042] 2) 采用过渡金属配合物和活化助催化剂,特别是中性路易斯酸,更优选铝氧烷,在连续、溶液聚合条件下,在链转移剂的存在下,在温度 170 至 250°C,在高乙烯转化率条件 (>85%) 下聚合乙烯和一种或者多种 C_{3-20} α -烯烃,优选一种或者多种 C_{6-20} α -烯烃,从而生成具有 0.865 至 0.885 克/立方厘米的密度,低熔体指数 ($I_2 < 2.0$),窄分子量分布 ($M_w/M_n < 3.0$) 和大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的催化剂效率的聚合物。

[0043] 优选使用充足量的链转移剂使得与没有使用链转移剂的对比聚合相比,分子量发生了很大的下降 (>30%)。当链转移剂为氢时,至少使用 0.015 摩尔% (以单体含量计),最多使用大约 2 摩尔%。另外,可以利用该方法,优选通过使用包括含锆的金属配合物的催化剂制备包含显著量长支链的聚合物。

[0044] 3) 采用过渡金属配合物和活化助催化剂,特别是中性路易斯酸,更优选铝氧烷,在连续、溶液聚合条件下,在链转移剂的存在下,在温度 170 至 250°C 下聚合一种或者多种 C_{3-20} α -烯烃,从而生成具有低熔体指数 ($I_2 < 2.0$),窄分子量分布 ($M_w/M_n < 3.0$) 和大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的催化剂效率的聚合物。

[0045] 采用均相过渡金属催化剂和催化剂活化剂,在连续、溶液聚合条件下,在温度 170 至 250°C 下聚合一种或者多种 C_{3-20} α -烯烃,从而生成具有低熔体指数 (<2),窄分子量分布 (<3) 和大于 0.5 百万克_{聚合物}/微克_{金属}的催化剂效率的聚合物,并且使用了链转移剂以控制分子量。

[0046] 优选使用充足量的链转移剂使得与没有使用链转移剂的对比聚合相比,分子量发生了很大的下降 (>30%)。当链转移剂为氢时,至少使用 0.01 摩尔% (以总 α -烯烃含量计),最多使用大约 2 摩尔%。另外,可以利用该方法,优选采用包括含锆的金属配合物的催化剂制备包含显著量长支链的聚合物。

[0047] 合适的铝氧烷包括聚合或者低聚铝氧烷,特别是甲基铝氧烷 (MAO) 或者异丁基铝氧烷 (IBA) 以及路易斯酸改性的铝氧烷,例如三烷基铝-, 卤化三(烷基)铝- 或者卤化三(烷基)硼-改性的铝氧烷,其在每个烷基或者卤化烷基基团上具有 1 至 10 个碳。其例子包括三(异丁基)铝改性的甲基铝氧烷,三(正辛基)铝改性的甲基铝氧烷,和三(戊氟苯基)硼烷改性的铝氧烷。这样的活化助催化剂之前在 USP 的 6,214,760、6,160,146、6,140,521 和 6,696,379 及别处有所公开。

[0048] 另外的合适的中性路易斯酸活化助催化剂包括 C_{1-30} 烷基取代第 13 族化合物, 特别是三(烷基)铝-, 或者三(烷基)硼化合物以及卤化(包括全卤化)衍生物, 其在每个烷基或者卤化烷基基团上具有 1 至 30 个碳。另外, 可以使用二(烷基)锌, 二(烷基)卤化铝, 二(烷基)烷醇铝和二(烷基)酰胺化铝。

[0049] 优选地, 以 1 至 200, 优选 1 至 150, 最优选 1 至 100 的助催化剂: 催化剂的摩尔比使用路易斯酸活化剂。优选地, 以 20 至 200, 优选 30 至 150, 最优选 40 至 100 的 Al: 催化剂的摩尔比使用铝氧烷和路易斯酸改性铝氧烷助催化剂。优选的助催化剂为甲基铝氧烷, 三(异丁基)铝改性的甲基铝氧烷和三(正辛基)铝改性的甲基铝氧烷。

[0050] 由于本发明的金属配合物能够在相对低水平的铝氧烷或者路易斯酸改性铝氧烷助催化剂下被活化, 因此还优选将其用于其他聚合方法中, 例如气相, 高压或者淤浆聚烯烃方法中。在这些方法中, 金属配合物被负载在常规的载体上, 并且在不可用于配合物的需要非配位阴离子活化剂或者大量铝氧烷以获得合适活性的很多不同的条件下被活化。

[0051] 在本发明中适合使用多反应器聚合方法。其例子包括在如 USP3, 914, 342 等中所公开的体系。可以以串联或者并联操作多个反应器, 并在至少一个反应器中利用根据本发明的至少一种催化剂组合物。一个或者两个反应器也可以包含至少两种具有不同共聚单体引入能力和/或不同分子量能力的催化剂。在一个具体实施方案中, 形成了相对高分子量的产物 (M_w 为 100, 000 至超过 1, 000, 000, 更优选 200, 000 至 500, 000), 而在第二个反应器中形成了相对低分子量 (M_w 为 2, 000 至 300, 000) 的产物。这些反应器产物都具有相似或不同的密度。最终产物是两个反应器流出物的混合物, 其在脱挥发分前被结合在一起从而得到两种聚合物产物的均匀的混合物。在另一具体实施方案中, 获自两个反应器的产物的分子量几乎相同, 但是密度变化至如下的程度, 一个反应器得到密度为 0.865 至 0.895 的聚合物, 而另一反应器得到密度为 0.885 至 0.950 的聚合物。这样的双反应器/双催化剂方法能够制备具有定制性质的产物。在一个具体实施方案中, 反应器是串联连接, 即由第一个反应器出来的流出物流入第二个反应器中, 并且向第二个反应器中任选地加入新鲜的单体、溶剂和氢。调整反应器的条件使得在第一个反应器中得到的聚合物与在第二个反应器中得到的聚合物的重量比理想地为 20:80 至 80:20。另外, 第一个反应器或者第二个反应器或者两个反应器的温度可以在高温下和文中公开的高催化剂效率条件下, 优选在第二个反应器在更高温度和效率中运行。

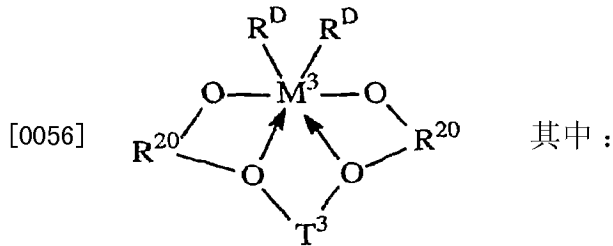
[0052] 在一个具体实施方案中, 在聚合方法中的一个反应器中, 包括以串联操作的两个反应器中的第一个反应器中, 含有本领域公知的非均相齐格勒-纳塔催化剂或者铬催化剂。齐格勒-纳塔催化剂的例子包括但不限于负载在 $MgCl_2$ 上的钛基催化剂, 另外地包括含有至少一个铝-烷基键的铝的化合物。合适的齐格勒-纳塔催化剂及其制备包括但不限于在 USP 的 4, 612, 300、4, 330, 646 和 5, 869, 575 中公开的那些。本发明特有的优点在于本发明的催化剂能够在尽管有显著量齐格勒/纳塔或者铬基非均相催化剂组合物或者由于使用其而生成的副产物的存在下操作。

[0053] 单一反应器, 多催化剂方法也可用于本发明。在一个具体实施方案中, 在文中公开的高温条件下, 将两种或者多种催化剂引入单一反应器中, 其中每种催化剂固有地制备不同聚烯烃共聚物。在一个具体实施方案中, 由一种催化剂形成了相对高分子量的产物 (M_w 为 100, 000 至超过 1, 000, 000, 更优选 200, 000 至 500, 000), 而由另一催化剂形成了相对低分

子量 (M_w 为 2,000 至 300,000) 的产物。这两种催化剂组合物都具有相似的或者不同的共聚单体引入能力。所得聚合物的性质取决于在单一反应器中所用的两种催化剂的比例。在 USP 6,924,342 中公开了为得到这样的产物, 聚合物分子量、共聚单体引入能力、方法和催化剂比例的合适组合。由于本发明催化剂组合物与其他烯烃聚合催化剂 (包括齐格勒/纳塔催化剂) 的独特的相容性, 第二种催化剂组合物可以包括文中公开的金属配合物, 包含茂金属或者其他 π -键合的配位基团的金属配合物 (包括限定几何构型的金属配合物), 或者包含多价杂原子配位基团的金属配合物, 特别是多价吡啶胺或者咪唑胺基配合物。

[0054] 金属配合物

[0055] 根据本发明使用的合适的金属配合物对应于如下通式:



[0057] R^{20} 是不算氢包含 5 至 20 个原子的脂族、芳族或者惰性取代的芳基, 或者其多价衍生物;

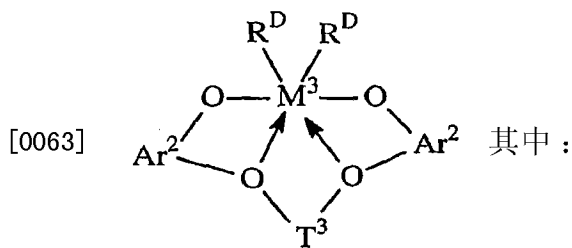
[0058] T^3 是不算氢包含 1 至 20 个原子的亚烷基或者硅烷基团, 或者其惰性取代的衍生物;

[0059] M^3 是第 4 族的金属, 优选地为锆或者钪, 最优选锆;

[0060] R^D 在每种情况下独立地为一价配位基团, 或者两个 R^D 基团都为二价亚烷基或者烃二基; 以及

[0061] 键和电子给予作用分别由线和箭头表示。

[0062] 优选地, 这样的配合物对应于如下的通式:



[0064] T^3 是不算氢包含 2 至 20 个原子的二价桥连基, 优选地为取代或者非取代的 C_{3-6} 亚烷基; 以及

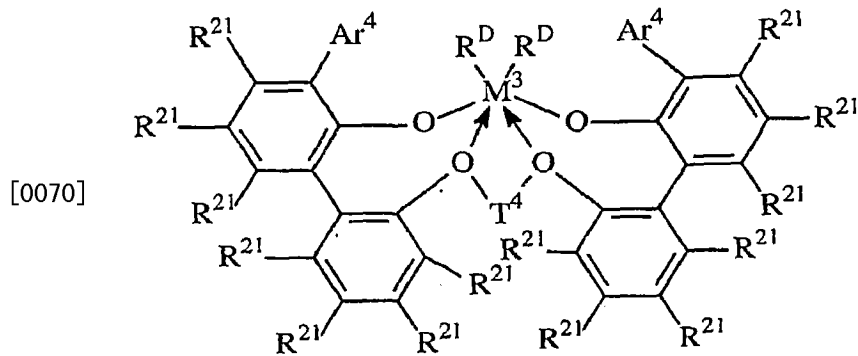
[0065] Ar^2 在每种情况下独立地为不算氢且不算取代基包含 6 至 20 个原子的亚芳基或者烷基-, 芳基-, 烷氧基- 或者氨基- 取代的亚芳基;

[0066] M^3 是第 4 族的金属, 优选地为钪或者锆, 最优选锆;

[0067] R^D 在每种情况下独立地为一价配位基团, 或者两个 R^D 基团都为二价亚烷基或者烃二基; 以及

[0068] 电子给予作用由箭头表示。

[0069] 更优选的具有前述通式的金属配合物的例子包括下述化合物:



其中：

[0071] M^3 是 Hf 或者 Zr, 优选 Zr ;

[0072] Ar^4 是 C_{6-20} 芳基或者其惰性取代的衍生物, 特别是 3,5-二(异丙基)苯基, 3,5-二(异丁基)苯基, 二苯并-1H-吡咯-1-基, 萘基, 蒽-5-基, 1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基, 以及

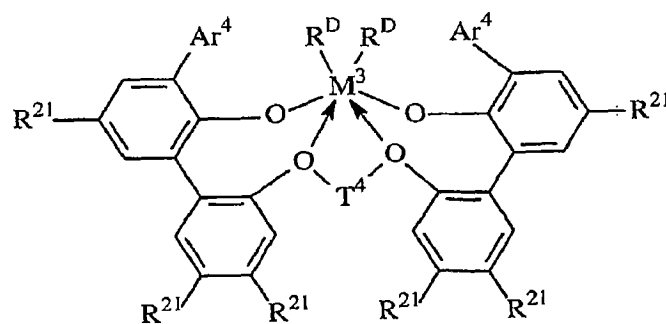
[0073] T^4 在每种情况下独立地包含 C_{3-6} 亚烷基, C_{3-6} 环亚烷基, 或者其惰性取代的衍生物 ;

[0074] R^{21} 在每种情况下独立地为氢, 卤, 不算氢至多含 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或者氨基 ; 以及

[0075] R^D 在每种情况下独立地为卤或者不算氢至多含 20 个原子的烃基或者三烷基甲硅烷基, 或者两个 R^D 基团都为二价亚烃基, 烃二基或者三烷基甲硅烷基。

[0076] 特别优选的金属配合物是具有下式的化合物 :

[0077]



[0078] 其中 M^3 是 Hf 或者 Zr, 特别是 Zr ;

[0079] Ar^4 是 3,5-二(异丙基)苯基, 3,5-二(异丁基)苯基, 二苯并-1H-吡咯-1-基, 或者蒽-5-基,

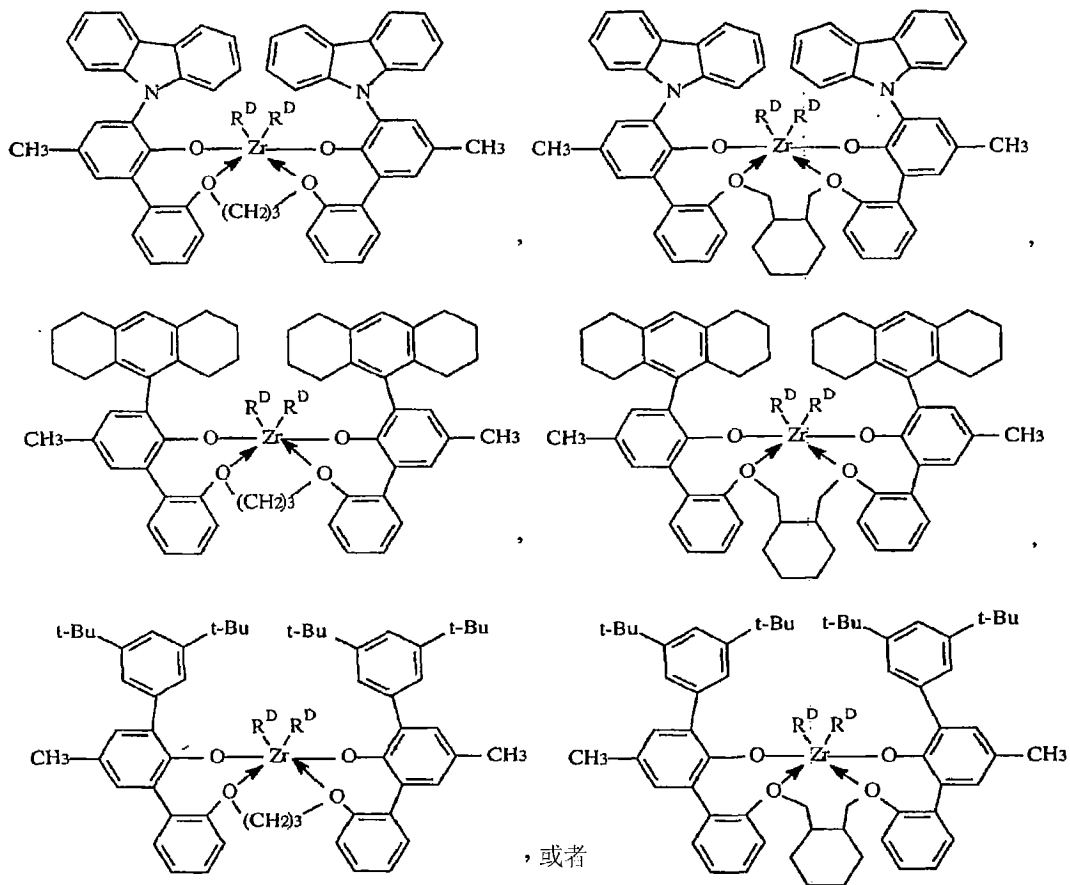
[0080] R^{21} 在每种情况下独立地为氢, 卤, 不算氢至多含 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或者氨基 ;

[0081] T^4 是丙-1,3-二基或者丁-1,4-二基, 环己烷二基或者环己烷二烷基基 (cyclohexanedialkyl) ; 以及

[0082] R^D 在每种情况下独立地为卤或者不算氢至多含 20 个原子的烃基或者三烷基甲硅烷基, 或者两个 R^D 基团都为二价亚烃基, 烃二基或者三烷基甲硅烷基。

[0083] 根据本发明, 最优选的金属配合物对应于如下通式 :

[0084]



[0085] 其中

[0086] R^D 在每种情况下独立地为氯, 甲基或者苄基, 以及

[0087] 醚基团和锆之间的电子给予作用由箭头表示。

[0088] 前述金属配合物的具体的例子为下列化合物:

[0089] A) 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0090] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0091] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0092] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0093] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0094] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0095] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0096] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

- [0097] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0098] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0099] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0100] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0101] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0102] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0103] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0104] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0105] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0106] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0107] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基(dimethylenyl)-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0108] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0109] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0110] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0111] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0112] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0113] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0114] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0115] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0116] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁

烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

[0117] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

[0118] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

[0119] B) 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0120] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0121] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0122] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0123] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0124] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0125] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0126] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0127] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0128] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0129] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0130] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0131] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,

[0132] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,

[0133] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,

[0134] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,

[0135] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,

- [0136] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0137] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0138] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0139] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0140] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0141] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0142] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0143] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0144] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0145] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0146] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0147] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0148] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0149] C) 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0150] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0151] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0152] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0153] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0154] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0155] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲

- 基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0156] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0157] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0158] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0159] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0160] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0161] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0162] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0163] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0164] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0165] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0166] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0167] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0168] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0169] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0170] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0171] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0172] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0173] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0174] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

[0175] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

[0176] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

[0177] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,以及

[0178] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物。

[0179] 前述金属配合物通常由包括过渡金属源和中性多官能配位体源的标准金属化和配位体交换方法制得。另外,还可以由相应的过渡金属四酰胺和诸如三甲基铝的烃基化剂通过酰胺消除和烃基化方法制得配合物。所用技术与在 USP 的 6,320,005、6,103,657、WO 02/38628、WO03/40195、US-A-2004/0220050 及别处公开的那些相同或者相似。

[0180] 活化金属配合物以形成活性催化剂组合物,并结合助催化剂,优选阳离子形成的助催化剂,特别是包含非配位阴离子或者中性路易斯酸,优选铝氧烷或者中性路易斯酸改性的铝氧烷或其组合的阳离子化合物。在向反应器中加入催化剂组合物之前进行活化,并且存在或者不存在反应混合物的其他组分,或者原位地通过分别向反应器中加入金属配合物和活化助催化剂进行活化。

[0181] 单体

[0182] 文中所用的合适的烯烃包括含有一种或多种烯属不饱和的 C_{2-30} 脂族-,环脂族-和芳族-化合物。其例子包括脂族-,环脂族-和芳族烯烃或者二烯烃。优选的烯烃单体包括但不限于乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和 1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、乙烯基环己烷、苯乙烯、环戊烯、环己烯、环辛烯、1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、4-乙烯基环己烯、二环戊二烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯及其混合物。

[0183] 本文所述的新方法很适合制备包含单亚乙烯基芳族单体的烯烃聚合物,所述单体包括苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、叔-丁基苯乙烯及其混合物。特别地,包含乙烯和苯乙烯的共聚体可以通过本文的下述教导有利地得以制备。任选地,可以制备包含乙烯、苯乙烯和/或 C_{3-20} α 烯烃(任选地包括共轭或者非共轭 C_{4-20} 二烯)的共聚物,其比现有技术中已知的那些具有改进的性能。

[0184] 合适的非共轭二烯包括含有 6 至 15 个碳原子的直链-、支链-或环状-烯二烯。合适的非共轭二烯的例子包括但不限于,直链非环二烯、例如 1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯,支链非环二烯,例如 5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯以及二氢月桂烯(dihydromyricene)和二氢罗勒烯(dihydroocinene)的混合异构体,单环脂环二烯,例如 1,3-环戊二烯;1,4-环己二烯;1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯,和多环脂环稠环和桥环二烯,例如四氢茚,甲基四氢茚,二环戊二烯,二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯;烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯,例如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB);5-丙烯基-2-降冰片烯,5-异亚丙基-2-降冰片烯,5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯,5-环亚己基-2-降冰片烯,5-乙烯基-2-降冰片烯和降

冰片二烯。在通常用于制备 EPDM 的二烯中,特别优选的二烯是 1,4-己二烯(HD),5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB),5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB),5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和 1,4-己二烯(HD)。

[0185] 助催化剂

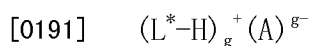
[0186] 合适的助催化剂包括之前在现有技术中已知的与第 4 族金属烯烃聚合配合物一起使用的那些化合物。合适的活化助催化剂的例子包括中性的路易斯酸,例如 C₁₋₃₀ 烷基取代的第 13 族化合物,特别是三(烷基)铝-或者三(烷基)硼化合物及其卤化(包括全卤化)衍生物,其在每个烷基或者卤化烷基基团中含有 1 至 10 个碳,更特别地是全氟化三(芳基)硼化合物,最特别地是三(五氟苯基)硼烷;非聚合,相容的,非配位,离子形成化合物(包括在氧化条件下使用这样的化合物),特别是使用相容的、非配位阴离子的铵-,磷鎓-,氧鎓-,碳鎓-,甲硅烷基鎓-或者铈-盐,或者相容的、非配位阴离子的二茂铁-,铅-或者银盐;和前述阳离子形成的助催化剂和技术的组合。之前在下述参考文献中已有关于烯烃聚合的不同金属配合物的前述活化助催化剂和活化技术的教导:EP-A-277,003、US-A-5,153,157、US-A-5,064,802、US-A-5,321,106、US-A-5,721,185、US-A-5,350,723、US-A-5,425,872、US-A-5,625,087、US-A-5,883,204、US-A-5,919,983、US-A-5,783,512、WO 99/15534 和 WO 99/42467。

[0187] 中性路易斯酸的组合,特别是在每个烷基上含 1 至 4 个碳的三烷基铝化合物与在每个烷基上含 1 至 20 个碳的卤化三(烷基)硼化合物,特别是三(五氟苯基)硼烷的组合,这样的中性路易斯酸混合物与聚合或者低聚铝氧烷的进一步组合,以及单一中性路易斯酸,特别是三(五氟苯基)硼烷与聚合或低聚铝氧烷的组合可以用作活化助催化剂。金属配合物:三(五氟苯基)硼烷:铝氧烷的优选的摩尔比为 1:1:1 至 1:5:20,更优选为 1:1:1.5 至 1:5:10。

[0188] 在本发明的一个具体实施方案中,可用作助催化剂的合适的阳离子形成化合物包括能够给予质子的布朗斯台德酸的阳离子和相容的,非配位阴离子 A⁻。如文中所用,术语“非配位”是指这样的阴离子或者物质,其不与包含第 4 族金属的前驱体配合物及由其衍生的催化衍生物配位,或者只与这样的配合物较弱地配位,因而保持着被中性路易斯碱替代的足够不稳定性。非配位阴离子具体地是指当在阳离子金属配合物中用作电荷平衡阴离子时不将阴离子取代基或其片段转移至所述阳离子因而形成中性配合物的阴离子。“相容阴离子”是当初次形成的配合物分解时不降级为中性且不干扰配合物的所需后续聚合或其他用途的阴离子。

[0189] 优选的阴离子是那些包括含有带电金属或非金属核的单个配位配合物的阴离子,其能够平衡当两个组分结合在一起而形成的活性催化剂种类(金属阳离子)的电荷。而且,所述阴离子应该足够不稳定,从而被烯烃,二烯烃和炔属不饱和化合物或其他诸如醚或腈的中性路易斯碱替代。合适的金属包括但不限于铝,金和铂。合适的非金属包括但不限于硼,磷和硅。包含阴离子的化合物包括含有单个金属或非金属原子的配位配合物,当然是公知的,且很多,特别是在阴离子部分包含单个硼原子的这样的化合物是可市购得到的。

[0190] 优选地,这样的助催化剂可以以如下的通式表示:



[0192] 其中:

[0193] L^* 是中性路易斯碱；

[0194] $(L^*-H)^+$ 是 L^* 的共轭布朗斯台德酸；

[0195] A^{g-} 是具有 $g-$ 电荷的非配位、相容阴离子，以及 g 是 1 至 3 的整数。

[0196] 更优选地， A^{g-} 对应于式子 $[M' Q_4]^-$ ；

[0197] 其中：

[0198] M' 是以 +3 氧化态形式的硼或者铝；以及

[0199] Q 在每种情况下独立地选自氢化物、二烷基酰胺、卤化物、烃基、烃基氧化物、卤素取代-烃基、卤素取代烃基氧或卤素-取代甲硅烷基烃基自由基（包括全卤化烃基-全卤化烃基氧-和全卤化甲硅烷基烃基自由基），所述 Q 具有至多 20 个碳，前提是在不超过一种情况下为 Q 卤化物。合适的烃基氧化物 Q 基团的例子公开在 US-A-5, 296, 433 中。

[0200] 在一个更优选的具体实施方案中， d 是 1，即抗衡离子具有单个负电荷，且为 A^- 。特别适用于本发明催化剂制备的含硼活化助催化剂可以以如下的通式表示：

[0201] $(L^*-H)^+(BQ_4)^-$ ；

[0202] 其中：

[0203] L^* 如前所定义；

[0204] B 是 3 价氧化态形式的硼；以及

[0205] Q 是含有至多 20 个非氢原子的烃基-，烃氧基-，氟化的烃基-，氟化的烃氧基-，或者氟化的甲硅烷基烃基-基团，前提是在不超过一种情况下为 Q 烃基。

[0206] 优选的路易斯碱盐是铵盐，更优选包含一个或多个 C_{12-40} 烷基基团的三烷基铵盐。最优选地， Q 在每种情况下为氟化的芳基基团，特别是五氟苯基基团。

[0207] 在本发明的改进的催化剂的制备中，可用作活化助催化剂的硼化合物的示例性，但不限于此的例子为三-取代铵盐，例如：

[0208] 三甲基铵四（五氟苯基）硼酸盐，三乙基铵四（五氟苯基）硼酸盐，三丙基铵四（五氟苯基）硼酸盐，三（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐，三（叔丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐， N,N -二甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐， N,N -二甲基苯胺正丁基三（五氟苯基）硼酸盐， N,N -二甲基苯胺苄基三（五氟苯基）硼酸盐， N,N -二甲基苯胺四（4-（叔丁基二甲基甲硅烷基）-2,3,5,6-四氟苯基）硼酸盐， N,N -二甲基苯胺四（4-（三异丙基甲硅烷基）-2,3,5,6-四氟苯基）硼酸盐， N,N -二甲基苯胺五氟苯氧基三（五氟苯基）硼酸盐， N,N -二乙基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐， N,N -二甲基-2,4,6-三甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐，二甲基十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐，甲基双十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐，

[0209] 二烷基铵盐，例如：

[0210] 二-（异丙基）铵四（五氟苯基）硼酸盐，甲基十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐，甲基十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐，和双十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐；

[0211] 三-取代磷鎓盐，例如：

[0212] 三苯基磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐，甲基双十八烷基磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐，和三（2,6-二甲基苯基）磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐；

[0213] 二-取代氧鎓盐，例如：

[0214] 二苯基氧鎓四（五氟苯基）硼酸盐，二（邻甲苯基）氧鎓四（五氟苯基）硼酸盐，

和二(十八烷基)氧鎢四(五氟苯基)硼酸盐;

[0215] 二-取代鎢盐,例如:

[0216] 二(邻甲苯基)鎢四(五氟苯基)硼酸盐,和甲基十八烷基鎢四(五氟苯基)硼酸盐。

[0217] 优选的(L*-H)⁺阳离子是甲基双十八烷基铵阳离子,二甲基十八烷基铵阳离子,和衍生自包含一个或2个C₁₄₋₁₈烷基基团的三烷基胺的混合物的铵阳离子。后者化合物的特别优选的例子基于可市购得到的长链胺,并且被称作:二-(氢化牛脂烷基)甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐。

[0218] 另一合适的离子形成、活化助催化剂包括由如下式子表示的阳离子氧化剂和非配位、相容阴离子的盐:

[0219] $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$

[0220] 其中:

[0221] Ox^{h+}是具有h+电荷的阳离子氧化剂;

[0222] h是1至3的整数;以及

[0223] A^{g-}和g如前所定义。

[0224] 阳离子氧化剂的例子包括:二茂铁(ferrocenium),烃基取代二茂铁,Ag⁺或者Pb⁺²。A^{g-}的优选的具体实施方案是那些在上文关于包含布朗斯台德酸的活化助催化剂,特别是四(五氟苯基)硼酸盐所定义的阴离子。

[0225] 另一合适的离子形成、活化助催化剂包括由如下式子表示的化合物,其为碳正离子和非配位、相容阴离子的盐:

[0226] $[C]^+A^-$

[0227] 其中:

[0228] [C]⁺是C₁₋₂₀碳正离子;以及

[0229] A⁻是具有-1电荷的非配位、相容阴离子。优选的碳正离子为三苯甲基阳离子,即三苯甲基。

[0230] 进一步合适的离子形成、活化助催化剂包括由如下式子表示的化合物,其为甲硅烷基鎢离子和非配位、相容阴离子的盐:

[0231] $(Q^1_3Si)^+A^-$

[0232] 其中:

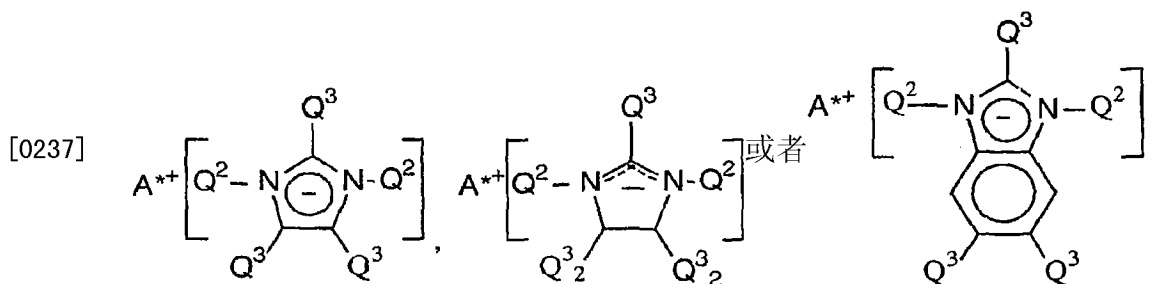
[0233] Q¹是C₁₋₁₀烃基,A⁻如前所述。

[0234] 优选的甲硅烷基鎢盐活化助催化剂为三甲基甲硅烷基鎢四五氟苯基硼酸盐,三乙基甲硅烷基鎢四五氟苯基硼酸盐及其醚取代加合物。之前在 J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384 以及 Lambert, J. B. 等人的 Organometallics, 1994, 13, 2430-2443 中大体公开了甲硅烷基鎢盐。在 US-A-5, 625, 087 中公开了上述甲硅烷基鎢盐用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的用途。

[0235] 根据本发明,乙醇、硫醇、硅醇和胍与三(五氟苯基)硼烷的某些配合物也是有效的催化剂活化剂,可以被采用。在 US-A-5, 296, 433 中公开了这样的助催化剂。

[0236] 一类通常被称为膨胀的阴离子的包含非-配位阴离子的助催化剂(其进一步公开在美国专利 6, 395, 671 中), 适合用作活化用于烯烃聚合的本发明的金属配合物。通常地,

这些助催化剂（以具有咪唑化物、取代咪唑化物、咪唑啉化物、取代咪唑啉化物、苯并咪唑化物或者取代苯并咪唑化物阴离子的那些举例说明）可以由下式表示：



[0238] 其中：

[0239] A^{2+} 是阳离子，特别是含质子的阳离子，优选为包含一个或者两个 C_{10-40} 烷基基团的三烷基铵阳离子，特别是甲基二（C_{14-20} 烷基）铵阳离子，

[0240] Q^3 在每种情况下独立地为氢或者卤，含有不算氢至多 30 个原子的烃基，卤化碳基，卤化烃基，甲硅烷基烃基或者甲硅烷基（包括单-，二-和三（烃基）甲硅烷基）基团，优选 C_{1-20} 烷基，以及

[0241] Q^2 是三（五氟苯基）硼烷或者三（五氟苯基）铝烷。

[0242] 这些催化剂活化剂的例子包括三烷基铵-盐，特别地为如下各项的甲基二（C_{14-20} 烷基）铵-盐：

[0243] 二（三（五氟苯基）硼烷）咪唑化物，

[0244] 二（三（五氟苯基）硼烷）-2-十一烷基咪唑化物，

[0245] 二（三（五氟苯基）硼烷）-2-十七烷基咪唑化物，

[0246] 二（三（五氟苯基）硼烷）-4,5-二（十一烷基）咪唑化物，

[0247] 二（三（五氟苯基）硼烷）-4,5-二（十七烷基）咪唑化物，

[0248] 二（三（五氟苯基）硼烷）咪唑啉化物，

[0249] 二（三（五氟苯基）硼烷）-2-十一烷基咪唑啉化物，

[0250] 二（三（五氟苯基）硼烷）-2-十七烷基咪唑啉化物，

[0251] 二（三（五氟苯基）硼烷）-4,5-二（十一烷基）咪唑啉化物，

[0252] 二（三（五氟苯基）硼烷）-4,5-二（十七烷基）咪唑啉化物，

[0253] 二（三（五氟苯基）硼烷）-5,6-二甲基苯并咪唑化物，

[0254] 二（三（五氟苯基）硼烷）-5,6-二（十一烷基）苯并咪唑化物，

[0255] 二（三（五氟苯基）铝烷）咪唑化物，

[0256] 二（三（五氟苯基）铝烷）-2-十一烷基咪唑化物，

[0257] 二（三（五氟苯基）铝烷）-2-十七烷基咪唑化物，

[0258] 二（三（五氟苯基）铝烷）-4,5-二（十一烷基）咪唑化物，

[0259] 二（三（五氟苯基）铝烷）-4,5-二（十七烷基）咪唑化物，

[0260] 二（三（五氟苯基）铝烷）咪唑啉化物，

[0261] 二（三（五氟苯基）铝烷）-2-十一烷基咪唑啉化物，

[0262] 二（三（五氟苯基）铝烷）-2-十七烷基咪唑啉化物，

[0263] 二（三（五氟苯基）铝烷）-4,5-二（十一烷基）咪唑啉化物，

[0264] 二（三（五氟苯基）铝烷）-4,5-二（十七烷基）咪唑啉化物，

[0265] 二(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-二甲基苯并咪唑化物,和

[0266] 二(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-二(十一烷基)苯并咪唑化物。

[0267] 其他活化剂包括在 PCT 公布 WO 98/07515 中描述的那些活化剂,例如三(2,2',2''-九氟二苯基)氟铝酸盐。本发明还包括活化剂的组合,例如铝氧烷和离子化活化剂的组合,参见例如 EP-A-0 573120, PCT 公布 WO 94/07928 和 WO 95/14044 以及美国专利 5,153,157 和 5,453,410。WO 98/09996 描述了含有全氯化物、高碘酸盐和碘酸盐(包括其水合物)的活化催化剂化合物。WO 99/18135 描述了有机硼铝活化剂的用途。WO 03/10171 公开了为布朗斯台德酸与路易斯酸的加合物的催化剂活化剂。其他活化剂或者用于活化催化剂化合物的方法公开在例如美国专利 5,849,852、5,859,653、5,869,723、EP-A-615981 和 PCT 公布 WO 98/32775 中。

[0268] 如前所述,在此所用的合适的活化助催化剂包括聚合或者低聚的铝氧烷,特别是甲基铝氧烷(MAO),三异丁基铝改性甲基铝氧烷(MMAO),或者三正辛基铝改性甲基铝氧烷(OMAO);路易斯酸改性铝氧烷,特别是全卤化三(烷基)铝-或者全卤化三(烷基)硼改性铝氧烷,其在每个烷基或者卤化烷基基团中具有 1 至 10 个碳,最特别地为三(五氟苯基)硼烷改性铝氧烷。这样的助催化剂之前公开在 USP 的 6,214,760、6,160,146、6,140,521 和 6,696,379 中。

[0269] 根据本发明,所有前述催化剂活化剂以及任何其他用于过渡金属配合物催化剂的已知的活化剂可以单独或者组合使用。

[0270] 所用催化剂/助催化剂的摩尔比优选为 1:10,000 至 100:1,更优选 1:5000 至 10:1,最优选 1:1000 至 1:1。铝氧烷,当自身用作活化助催化剂时,可以以低于主要的催化剂文献中的量(<100:1)使用,在主要的催化剂文献中的量通常为以摩尔计金属配合物量的至少 100 倍,更经常地为该量的大约 1000 倍。所用的三(五氟苯基)硼烷(用作活化助催化剂)与金属配合物的摩尔比为 0.5:1 至 10:1,更优选 1:1 至 6:1,最优选 1:1 至 5:1。剩余的活化助催化剂通常以与金属配合物大约等摩尔的量加以使用。

[0271] 方法

[0272] 通常地,可以在现有技术中公知的条件下进行烯烃溶液聚合反应的聚合。优选的聚合温度取决于所得聚合物的共聚单体含量。对于密度为 0.865 至 0.885 的聚合物,优选的温度为 170 至 250°C,更优选 180 至 220°C。对于密度为 0.885 至 0.940 的聚合物,优选的温度为 190 至 250°C,更优选 195 至 250°C。优选的聚合压力为从大气压至 3000 大气压(100 千帕至 300 兆帕),更优选从 1 兆帕至 10 兆帕。在多数聚合反应中,所用催化剂:可聚合化合物的摩尔比为 10^{-12} :1 至 10^{-1} :1,更优选 10^{-12} :1 至 10^{-5} :1。非常需要在连续、溶液聚合的条件,即其中将单体连续加入至在溶液聚合条件下操作的反应器中,且连续或者半连续地移出并回收聚合产物的条件下进行反应。

[0273] 所需地,聚合混合物包括脂族或者脂环族液体稀释剂。这样的脂族或者脂环族液体稀释剂的例子包括直链和支链烃,例如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其混合物;脂环族烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物;以及全氟化烃,例如全氟化 C_{4-10} 烷烃等。也可以包括少量的芳烃,例如甲苯、乙苯或者二甲苯,但是并不优选。前述的混合物也是适合的。优选的液体稀释剂为氢化低聚脂族烃混合物,其具有按照 ASTM D 86 蒸馏,118°C 的 IBP,按照 ASTM D 86 蒸馏,137°C 的干点,按照 ASTM D 1250,15.6°C 下

0.72 的比重,且以商品名 Isopar™ E 市售,可获自 ExxonMobilCorporation。

[0274] 在本发明方法中需要使用分子量控制剂或者链转移剂。这样的分子量控制剂的例子包括氢,三烷基铝化合物,或者其他已知的链转移剂。使用本发明的特别的益处在于能够(取决于反应条件)制得窄分子量分布的乙烯/ α -烯烃共聚体。优选的聚合物的 M_w/M_n 小于 2.5,优选小于 2.3。非常需要这样的窄分子量分布聚合物产物,这是由于它具有改进的拉伸强度性能以及降低水平的可提取性。

[0275] 进行本发明聚合方法的一个手段如下所述,但其不以任何方式限制本发明的范围。在一个搅拌槽反应器中,将待聚合单体与任何溶剂或者稀释剂连续地一起引入。反应器中包括与任何溶剂或稀释剂一起的基本上由单体组成的液相以及溶解的聚合物。连续地或者间歇地将催化剂和助催化剂以及任选的链转移剂引入反应器液相或其任何回收的部分中。可以通过调节溶剂/单体比例,催化剂加入速率,以及通过使用冷却或者加热旋管、夹套或者两者都使用来控制反应器的温度。通过催化剂的加入速率控制聚合速率。通过单体流动速率和挥发性组分的分压控制压力。聚合物产物的乙烯含量是由反应器中乙烯对共聚单体的比例来确定,所述比例通过操作这些组分各自向反应器中的进料速率加以控制。任选地,通过控制其他聚合变量,例如温度,单体浓度或者通过之前提及的链转移剂来控制聚合物产物分子量。当流出物从反应器中出来后,将其与诸如水、蒸气或者醇的催化剂消灭剂接触。任选地对聚合物溶液进行加热,在减压下通过闪蒸出气态单体以及剩余的溶剂或者稀释剂回收聚合物产物,并且如果需要,在诸如脱挥发分挤出机的设备中进行进一步脱挥发分。在连续法中,催化剂和聚合物在反应器中的平均停留时间通常为 5 分钟至 8 小时,优选为 10 分钟至 6 小时。

[0276] 可选择地,可以在连续环流反应器中进行前述聚合反应,存在或者不存在在反应器的不同区域之间建立的单体、共聚单体、催化剂或者助催化剂梯度,任选地伴有分别加入催化剂和/或链转移剂,且在绝热或者非绝热溶液聚合条件下或者前述反应器条件的组合下进行操作。合适的环流反应器及其使用的各种合适的操作条件的例子可以在 USP 的 5,977,251、6,319,989 和 6,683,149 中找到。

[0277] 在本发明,特别是在淤浆或者气相聚合反应中可以使用载体。合适的载体包括固体、颗粒、高表面积金属氧化物、贵金属氧化物或其混合物(文中可互换地将其称作无机氧化物)。其例子包括:滑石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、 Sn_2O_3 、硅铝酸盐、硅硼酸盐、粘土及其混合物。合适的载体优选具有采用 B. E. T. 方法通过氮气孔径分析而确定的 10 至 1000 平方米/克,优选 100 至 600 平方米/克的表面积。平均粒子大小通常为 0.1 至 500 微米,优选 1 至 200 微米,更优选 10 至 100 微米。

[0278] 在本发明的一个具体实施方案中,本发明的催化剂组合物和任选的载体可以被喷雾干燥或者以固体、颗粒形式回收,从而提供一种易于运输和处理的组合物。喷雾干燥含液体淤浆的合适方法是本领域公知的,在文中有效地加以使用。在 US-A ' s-5,648,310 和 5,672,669 中描述了文中所用喷雾干燥催化剂组合物的优选的技术。

[0279] 需要以连续聚合,优选连续溶液聚合进行聚合反应,其中向反应区连续提供催化剂组分、单体和任选的溶剂、辅助剂、清除剂和聚合助剂,并且从中连续移出聚合物产物。在上下文中所用的术语“连续的”和“连续地”的范围内的方法是指其中存在以小规则间隔或者不规则间隔间歇地加入反应物和移出产物,使得整个过程随时间是基本连续的。

[0280] 在高压,溶液,淤浆或者气相聚合方法中可以有利地使用催化剂组合物。对于溶液聚合方法,需要利用催化剂组分在液体稀释剂中的均相分散,其中聚合物在所用的聚合条件下是可溶的。在 US-A-5,783,512 中公开了一种利用极细二氧化硅或者相似分散剂以制得这样的均相催化剂分散(其中金属配合物或者助催化剂只是微溶的)的方法。通常在温度 100°C 至 400°C 和高于 500 巴(50 兆帕)的压力下进行高压法。淤浆法通常采用惰性烃稀释剂以及从 0°C 至仅低于所得聚合物在惰性聚合介质中变得基本可溶的温度。在淤浆聚合中优选的温度为从 30°C,优选从 60°C 至 115°C,优选至 100°C。压力通常为大气压(100 千帕)至 500psi(3.4 兆帕)。

[0281] 如前所述,可以通过在惰性无机或者有机颗粒固体上沉积或者化学键合必需的组分制备负载的催化剂组合物。在一个具体实施方案中,可以通过共沉淀金属配合物和由惰性无机化合物与包含活性氢的活化剂反应的产物(特别是由三(C₁₋₄烷基)铝化合物和羟基芳基三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐,例如(4-烷基-3,5-二叔芳丁基苯基)三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐反应的产物)来制备非均相催化剂。当以非均相或者负载形式进行制备时,可以在淤浆或者气相聚合中使用催化剂组合物。作为实践的限制,淤浆聚合发生在液体稀释剂中,其中聚合物产物基本上是不溶的。优选地,用于淤浆聚合的稀释剂是一种或多种含有少于 5 个碳原子的烃。如果需要,可以使用诸如乙烷、丙烷或者丁烷的饱和烃全部或者部分地作为稀释剂。

[0282] 优选地,对于用于气相聚合方法,载体材料和所得催化剂的中值粒子直径为 20 至 200 微米,更优选 30 微米至 150 微米,最优选 50 微米至 100 微米。优选地,对于用于淤浆聚合方法,载体的中值粒子直径为 1 微米至 200 微米,更优选 5 微米至 100 微米,最优选 10 微米至 80 微米。

[0283] 文中所用的合适的气相聚合方法与商业上大规模用于制造聚丙烯,乙烯/ α -烯烃共聚物和其他烯烃聚合物的已知的方法基本类似。所用的气相方法可以是例如一类使用机械搅拌床或者气体流化床作为聚合反应区的方法。优选这样的方法,其中在包含负载或悬浮在多孔板或流化栅格上的聚合物粒子的流化床的垂直圆柱形聚合反应器中,通过流化气体的流动进行聚合反应。

[0284] 流化该床所用的气体包括待聚合单体,并用作热交换介质以除去在床中反应的热量。热气体通常经平稳区(tranquilization zone)(又称作速度降低区),自反应器的顶部出来,所述平稳区具有比流化床宽的直径,其中在气体流中夹带的细粒有机会因重力作用返回床中。使用旋风分离器从热气流中除去超细粒子也是有利的。然后通常通过鼓风机或者压缩机和一个或多个热交换器将气体循环至床中从而除去气体聚合的热量。

[0285] 除了由冷却的循环气体提供冷却之外,床冷却的优选方法是向床中送入挥发性液体以提供蒸发冷却效果,其经常被称作在冷凝模式下操作。在这种情况下所用的挥发性液体可以是例如挥发性惰性液体,例如含 3 至 8 个,优选 4 至 6 个碳原子的饱和烃。在单体或共聚单体自身是挥发性液体或者能够被冷凝以提供这样的液体的情况下,可将挥发性液体合适地送入床中以提供蒸发冷却效果。挥发性液体在热流化床中蒸发以形成与流化气体混合的气体。如果挥发性液体包括单体或者共聚单体,其将在床中发生某些聚合反应。然后,蒸发的液体从反应器中出来作为部分热循环气体,并进入循环回路的压缩/热交换部分。在热交换器中冷却循环气体,并且如果冷却气体的温度低于露点,则液体将从气体中析出。

需要将液体连续循环至流化床中。有可能在循环气流中携带的液滴方式将析出的液体循环至床中。这种方法在例如 EP-89691 ;U. S. 4, 543, 399 ;W0-94/25495 和 U. S. 5, 352, 749 中有所描述。将液体循环至床中的特别优选的方法是从循环气流中分离液体,并将液体直接重新注入床中,并优选采用在床中生成液体细滴的方法。在 W0-94/28032 中描述了这种方法。

[0286] 根据本发明,通过连续或半连续加入催化剂组合物来催化在气体流化床中发生的聚合反应。可以通过例如在液体惰性稀释剂中聚合少量的烯烃单体对催化剂组合物采取预聚合步骤,从而提供包含嵌入烯烃聚合物粒子中的负载的催化剂粒子的催化剂复合材料。

[0287] 通过在床内的催化剂组合物、负载的催化剂组合物或者预聚合的催化剂组合物的流化粒子上的单体或者单体混合物的聚合而在流化床中直接制备聚合物。通过如下方法完成聚合反应的启动:使用预聚合物粒子(其优选与待生成的聚合物相似或者相同)的床,在引入催化剂组合物、单体和任何其他当在气相冷凝模式下操作时在循环气流中需要具有的气体(例如稀释气体,氢链转移剂或者惰性可冷凝气体)之前通过用惰性气体或者氮气干燥来调节床。按照需要,从流化床中连续或者半连续地排出所制的聚合物。

[0288] 最适合本发明实践的气相方法为连续方法,该方法向反应器的反应区连续提供反应物并由反应器的反应区除去产物,由此在反应器的反应区大规模地提供稳态的环境。根据已知的技术,通过暴露于降低的压力和任选地升高的温度(脱挥发分)易于对产物进行回收。通常地,在大于 50°C,优选 60°C 至 110°C,更优选 70°C 至 110°C 的温度下操作气相方法的流化床。在如下的美国专利中公开了适合用于本发明方法的气相方法的例子:4, 588, 790 ;4, 543, 399 ;5, 352, 749 ;5, 436, 304 ;5, 405, 922 ;5, 462, 999 ;5, 461, 123 ;5, 453, 471 ;5, 032, 562 ;5, 028, 670 ;5, 473, 028 ;5, 106, 804 ;5, 556, 238 ;5, 541, 270 ;5, 608, 019 ;和 5, 616, 661。

[0289] 特定的具体实施方案

[0290] 为了具体公开所附的权利要求提供如下的具体实施方案。

[0291] 1、一种在连续、溶液聚合条件下聚合乙烯和任选的一种或多种 α -烯烃以制备高分子量聚合物的方法,所述方法包括在包含过渡金属配合物和活化助催化剂的催化剂组合物存在下,在使得通过如下方程所确定的聚合指数 Ψ 值大于或者等于零的条件下进行聚合:

$$[0292] \quad \Psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 X + \beta_3 E + \beta_4 \rho + \beta_5 I_2,$$

[0293] 其中, T 是以摄氏度计的聚合温度, X 是在反应器中以摩尔百分比计的乙烯转化率, E 是以每单位时间送入反应器中的每克金属配合物中的金属所得聚合物克数计的催化剂效率, ρ 是以克/毫升为单位的所得聚合物的密度, I_2 是以分克/分钟为单位的聚合物的熔体指数,方程常数 β_0 - β_5 是具有在如下表格中所定义的值无单位数值。

[0294]

方程常数	值	方程常数	值
β_0	-13796.073	β_3	62.5876298
β_1	111.445393	β_4	-18931.8878
β_2	137.437524	β_5	-108.320017

[0295] 2、根据具体实施方案 1 所述的方法,其中所得聚合物的分子量分布 M_w/M_n 小于 3.0。

[0296] 3、根据具体实施方案 1 所述的方法,其中所述催化剂组合物另外包括链转移剂。

[0297] 4、根据具体实施方案 3 所述的方法,其中在反应器中存在的链转移剂的量足以使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的分子量相比降低至少 30%。

[0298] 5、根据具体实施方案 3 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其存在量为 0.015 至 2.0 摩尔% (以乙烯计)。

[0299] 6、根据具体实施方案 1 所述的方法,其中所述乙烯转化率为至少 85 摩尔%。

[0300] 7、根据具体实施方案 1 至 6 中任一项所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{3-20} α -烯烃发生共聚。

[0301] 8、根据具体实施方案 7 所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{6-20} α -烯烃发生共聚。

[0302] 9、根据具体实施方案 1 所述的方法,该方法在 185 至 250°C 的温度下、在链转移剂的存在下进行,从而制得密度为 0.885 至 0.950 克/立方厘米,熔体指数 $I_2 < 2.0$,分子量分布 $M_w/M_n < 3.0$,且催化剂效率大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的聚合物。

[0303] 10、根据具体实施方案 9 所述的方法,其中链转移剂的存在量使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的 M_w 相比降低 $>30\%$ 。

[0304] 11、根据具体实施方案 10 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其在反应器中的存在量以乙烯计为 0.015 至 2 摩尔%。

[0305] 12、根据具体实施方案 9 至 11 中任一项所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{3-20} α -烯烃发生共聚。

[0306] 13、根据具体实施方案 12 所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{6-20} α -烯烃发生共聚。

[0307] 14、根据具体实施方案 1 所述的方法,该方法在 170 至 250°C 的温度下、在链转移剂的存在下进行,从而制得密度为 0.885 至 0.950 克/立方厘米,熔体指数 $I_2 < 2.0$,分子量分布 $M_w/M_n < 3.0$,且催化剂效率大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的聚合物。

[0308] 15、根据具体实施方案 14 所述的方法,其中链转移剂的存在量使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的 M_w 相比降低 $>30\%$ 。

[0309] 16、根据具体实施方案 15 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其在反应器中的存在量以乙烯计为 0.015 至 2 摩尔%。

[0310] 17、根据具体实施方案 14 至 16 中任一项所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{3-20} α -烯烃发生共聚。

[0311] 18、根据具体实施方案 17 所述的方法,其中乙烯与一种或多种 C_{6-20} α -烯烃发生共聚。

[0312] 19、根据具体实施方案 1 所述的方法,该方法在 130 至 250°C 的温度下,以至少 80 摩尔%的乙烯转化率、在链转移剂的存在下进行,从而制得密度为 0.865 至 0.950 克/立方厘米,熔体指数 I_2 为 0.01 至 100,分子量分布 $M_w/M_n < 3.0$,且催化剂效率大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的聚合物,其中活化助催化剂为低聚或聚合的铝氧烷或者改性铝氧烷,其存在量使得 Al:金属配合物的摩尔比为 20 至 200。

[0313] 20、根据具体实施方案 19 所述的方法,其中所述低聚或聚合的铝氧烷或者改性铝氧烷的存在量使得 Al:金属配合物的摩尔比为 30 至 150。

[0314] 21、根据具体实施方案 20 所述的方法,其中所述低聚或聚合的铝氧烷或者改性铝

氧烷的存在量使得 A1 :金属配合物的摩尔比为 40 至 80。

[0315] 22、根据具体实施方案 19 至 21 中任一项所述的方法,其中所述低聚或聚合的铝氧烷或者改性铝氧烷选自甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷或者路易斯酸改性铝氧烷。

[0316] 23、根据具体实施方案 22 所述的方法,其中所述路易斯酸改性铝氧烷为三烷基铝-,全卤化三(烃基)铝-,或者全卤化三(烃基)硼改性甲基铝氧烷。

[0317] 24、根据具体实施方案 23 所述的方法,其中所述路易斯酸改性铝氧烷为三异丁基铝-改性甲基铝氧烷,三正辛基铝-改性甲基铝氧烷,或者三(五氟苯基)硼-改性甲基铝氧烷。

[0318] 25、根据具体实施方案 19 至 24 中任一项所述的方法,其中所述链转移剂的存在量使得所得聚合物的 M_w 与在不存在链转移剂下制得的聚合物的 M_w 相比降低 >30%。

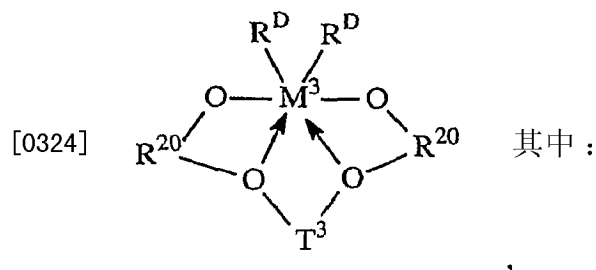
[0319] 26、根据具体实施方案 25 所述的方法,其中所述链转移剂为氢,其在反应器中的存在量以乙烯计为 0.015 至 2 摩尔%。

[0320] 27、根据具体实施方案 1 至 6 中任一项所述的方法,该方法在单一反应器中进行,且所述催化剂组合物包括至少两种金属配合物或者金属化合物。

[0321] 28、根据具体实施方案 1 至 6 中任一项所述的方法,该方法在两个或者两个以上以串联或者并联连接的反应器中的至少一个反应器中进行。

[0322] 29、根据具体实施方案 28 所述的方法,其中所述催化剂组合物包括至少两种金属配合物。

[0323] 30、一种聚合一种或多种能加成聚合的单体以制备高分子量聚合物的方法,所述方法包括在包含过渡金属配合物和活化助催化剂的催化剂组合物存在下进行聚合,其中所述金属配合物对应于下式:



[0325] R^{20} 是不算氢包含 5 至 20 个原子的脂族,芳族或者惰性取代的芳基,或者其多价衍生物;

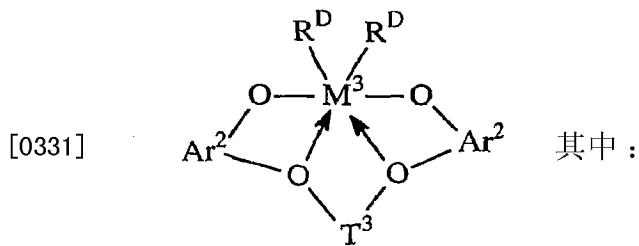
[0326] T^3 是不算氢包含 1 至 20 个原子的亚烃基或者硅烷基团,或者其惰性取代的衍生物;

[0327] M^3 是第 4 族金属,优选为锆或者铪;

[0328] R^D 在每种情况下独立地为一价配位基团,或者两个 R^D 基团都为二价亚烃基或者烃二基;以及

[0329] 键和电子给予作用分别由线和箭头表示。

[0330] 31、根据具体实施方案 30 所述的方法,其中所述金属配合物对应于下式:



[0332] T³ 是不算氢包含 2 至 20 个原子的二价桥连基, 优选为取代的或者未取代的 C₃₋₆ 亚烷基基团 ; 以及

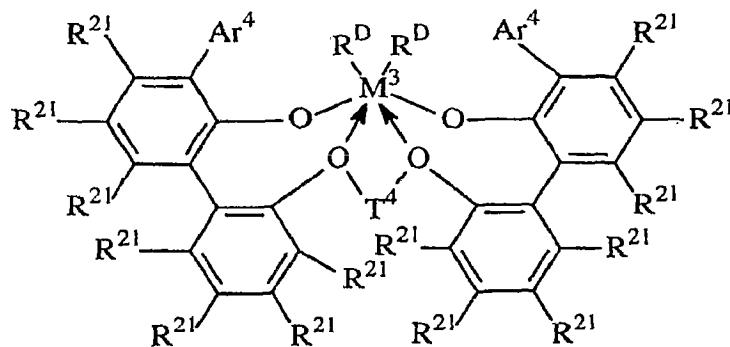
[0333] Ar² 在每种情况下独立地为不算氢且不算取代基包含 6 至 20 个原子的亚芳基或者烷基-, 芳基-, 烷氧基- 或者氨基- 取代的亚芳基 ;

[0334] M³ 是第 4 族金属, 优选为锆或者铪 ;

[0335] R^D 在每种情况下独立地为一价配位基团, 或者两个 R^D 基团都为二价亚烷基或者烃二基 ; 以及电子给予作用由箭头表示。

[0336] 32、根据具体实施方案 31 所述的方法, 其中所述金属配合物对应于下式 :

[0337]



[0338] 其中 M³ 是 Hf 或者 Zr ;

[0339] Ar⁴ 是 C₆₋₂₀ 芳基或者其惰性取代的衍生物, 特别是 3,5-二(异丙基)苯基, 3,5-二(异丁基)苯基, 二苯并-1H-吡咯-1-基, 萘基, 蒽-5-基, 1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基, 以及

[0340] T⁴ 在每种情况下独立地包含 C₃₋₆ 亚烷基, C₃₋₆ 环亚烷基, 或者其惰性取代的衍生物 ;

[0341] R²¹ 在每种情况下独立地为氢, 卤, 不算氢至多含 50 个原子的烃基, 三烷基甲硅烷基, 三烷基甲硅烷基烃基, 烷氧基或者氨基 ; 以及

[0342] R^D 在每种情况下独立地为卤或者不算氢至多含 20 个原子的烃基或者三烷基甲硅烷基, 或者两个 R^D 基团都为二价亚烷基, 烃二基或者三烷基甲硅烷基。

[0343] 33、根据具体实施方案 32 所述的方法, 其中 M³ 为 Zr。

[0344] 34、根据具体实施方案 33 所述的方法, 其中所述金属配合物选自 : A) 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0345] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

- [0346] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0347] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0348] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0349] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0350] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0351] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0352] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0353] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0354] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0355] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0356] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0357] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0358] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0359] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0360] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0361] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0362] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0363] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0364] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0365] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺

- 式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0366] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0367] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0368] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0369] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0370] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0371] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0372] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0373] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0374] B) 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0375] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0376] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0377] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0378] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0379] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0380] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0381] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0382] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0383] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0384] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

- [0385] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0386] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0387] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0388] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0389] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0390] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0391] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0392] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0393] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0394] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0395] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0396] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0397] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0398] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0399] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0400] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0401] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0402] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,
- [0403] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,
- [0404] C) 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯

- 基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0405] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0406] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0407] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0408] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0409] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丙烷-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0410] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0411] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0412] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0413] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0414] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0415] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,
- [0416] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0417] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0418] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0419] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0420] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基,
- [0421] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二氯化物,
- [0422] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,
- [0423] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0424] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0425] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0426] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二甲基,

[0427] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基-1,2-二基锆(IV)二氯化物,

[0428] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

[0429] 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

[0430] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,

[0431] 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物,

[0432] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基,或

[0433] 二((2-氧基-3-(1,1-二甲基乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)丁烷-1,4-二基锆(IV)二氯化物。

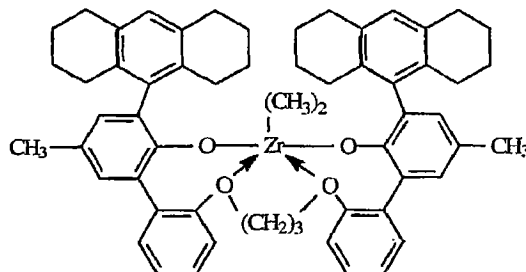
[0434] 应该理解的是,本发明在缺少未具体公开的任何组分的情况下都是可操作的,并且可以与任何其他在多步骤聚合体系设计中合适的反应或者方法相结合。提供以下实施例是为了进一步举例说明本发明,而不能认为是对本发明的限制。除另有说明外,所有的份数和百分数均以重量计。

[0435] 实施例 1 至 10

[0436] 制备金属配合物

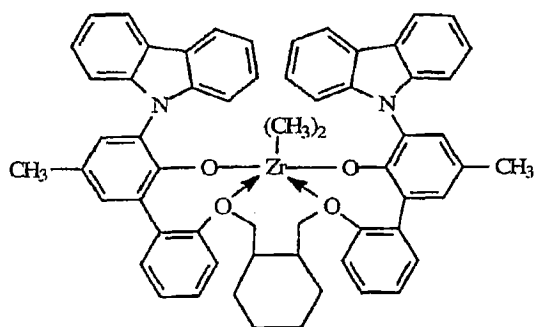
[0437] 基本上重复 US-A-2004/0010103 中的合成方法以制备金属配合物 A1-A10。

[0438]



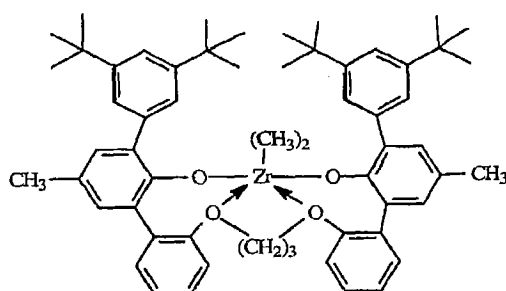
[0439] A1: 二((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,3-二基锆(IV)二甲基

[0440]



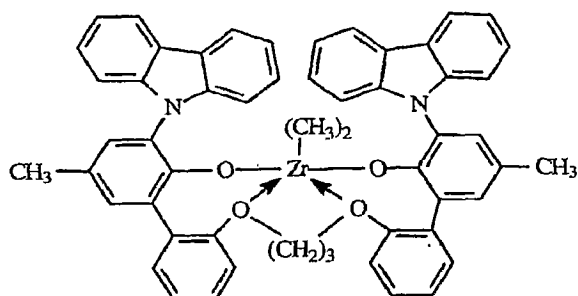
[0441] A2 : 二 ((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧甲基)-反式-环己烷-1,2-二甲烯基锆(IV)二甲基

[0442]



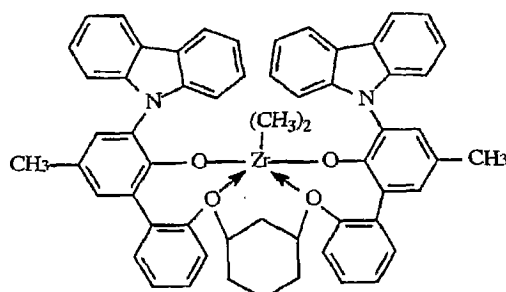
[0443] A3 : 二 ((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基-乙基)苯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)丙烷-1,3-二基锆(IV)二甲基

[0444]



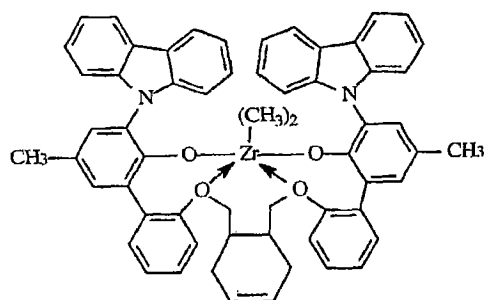
[0445] A4 : 二 ((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-丙烷-1,3-二基锆(IV)二甲基

[0446]



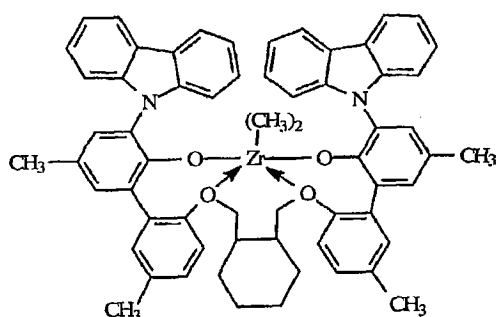
[0447] A5 : 二 ((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-环己烷-1,3-二基锆(IV)二甲基

[0448]



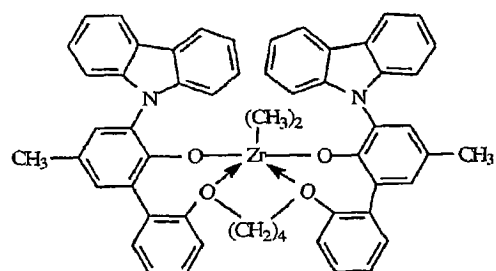
[0449] A6 : 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧甲基)-顺式-环己烯-1,2-二甲烯基锆(IV)二甲基

[0450]



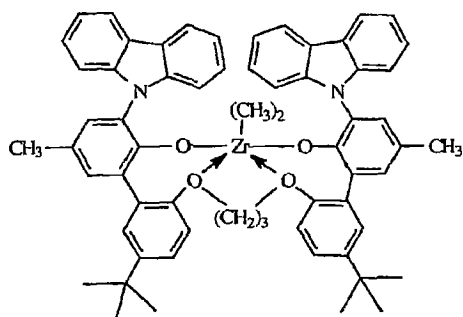
[0451] A7 : 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-反式-环己烷-1,2-二甲烯基锆(IV)二甲基

[0452]



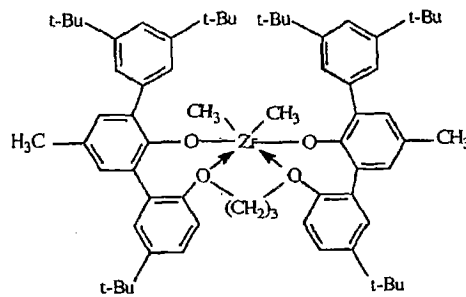
[0453] A8 : 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-丁烷-1,4-二基锆(IV)二甲基

[0454]



[0455] A9 : 二((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-(2-甲基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)丙烷-1,3-二基锆(IV)二甲基

[0456]



[0457] A10 : 二((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-(5-甲基)苯基)-(4-(1,1-二甲基乙基)-2-苯氧基)-丙烷-1,3-二基锆(IV)二甲基

[0458] 聚合-间歇式反应器

[0459] 向搅拌的一加仑(3.79升)高压釜反应器中加入大约两升的混合烷烃溶剂(Isopar™ E)和变化量的1-辛烯。将反应器加热至所需的温度,并加入指示量的氢,然后加入足够的乙烯以使总压力至450psig(3.1兆帕)。催化剂组合物的制备方法为:在惰性气氛下,在干燥箱中通过将催化剂、助催化剂(1.2当量的二-氢化牛脂烷基甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐和10当量三异丁基铝改性甲基铝氧烷(含有的异丁基/甲基基团的摩尔比为大约1/3)(MMAO)的混合物)以及另外的溶剂结合在一起以得到大约17毫升的总体积。将活化催化剂混合物注入反应器中超过约4分钟。

[0460] 通过在聚合过程中连续送入乙烯并根据需要冷却反应器来使得反应器的温度和压力保持恒定。10分钟后,切断乙烯,将热溶液转移至氮气吹扫的树脂釜中。加入含有磷稳定剂和酚抗氧化剂(在甲苯中重量比为2:1的Irgaphos 168和Irganox 1010)的另外的溶液以使聚合物中总的添加剂浓度为大约0.1%。通过在真空炉中彻底干燥来回收聚合物。在干燥后,称重样品以确定催化剂的效率。在聚合之间,用热混合的己烷彻底清洗反应器。结果示于表1。

[0461] 表1

[0462]	催化剂	溶剂	1-辛烯	H ₂	T	效率	密度	T _m
[0463]	运行 (μmole)	(g)	(g)	(μmol)	(°C)	gPE/μgZr	(g/cm ³)	M _w (°C)
[0464]	1 A1(0.5)	1350	252	22	145	3.2	nm	203,000 103.7
[0465]	2 A1(1.5)	1321	252	21	190	1.6	0.903	103,000 96.8
[0466]	3 A1(1.0)	1101	500	6	190	1.5	0.888	109,000 78.5
[0467]	4 A2(1.5)	1447	250	20	190	2.0	0.883	157,000 83.1
[0468]	5 A2(0.8)	1446	127	0	190	2.0	0.904	269,000 101.7
[0469]	6 A2(1.0)	1102	503	0	190	3.4	0.864	199,000 61.1
[0470]	7 A2(1.0)	1448	127	0	200	1.6	0.894	211,000 93.6
[0471]	8 A3(1.5)	1447	250	20	190	1.7	0.895	160,000 90.4

[0472] nm = 未测量

[0473] 聚合-连续溶液反应器

[0474] 在配备有内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器中进行连续溶液聚合。向配备有用于控制温度的夹套和内部热电偶的3.8升反应器中提供纯化的混合烷烃溶剂(可获自ExxonMobil, Inc.的Isopar™ E),乙烯,1-辛烯和氢。通过质量-流量控制器测量送入反应器中的溶剂。可变速速度隔膜泵控制至反应器中的溶剂流动速率和压力。在泵流量中,采

取侧流为催化剂和助催化剂注入线路和反应器搅拌器提供冲洗流。通过 Micro-Motion 质量流量计测量这些流,并通过控制阀或者通过手动调节针阀来控制这些流。将剩余的溶剂与 1-辛烯,乙烯和氢混合,并送入反应器中。根据需要,采用质量流量控制器将氢送至反应器中。在进入反应器之前,通过使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。该流进入反应器的底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液,使催化剂组分溶液与催化剂冲洗溶剂相结合,并引入反应器的底部。在 500psig(3.45 兆帕)下满液运行反应器,并伴有剧烈搅拌。通过在反应器顶部的出口线路移出产物。所有自反应器的出口线路均为蒸气伴热和绝缘的。通过向出口线路中加入少量的水以及任何稳定剂或者其他添加剂并使混合物经过静态混合器来停止聚合。接着在脱挥发分之前通过热交换器来加热产物流。利用脱挥发分挤出机和水冷却造粒机通过挤出来回收聚合物产物。过程的细节和结果示于表 2 和 3。

[0475] 表 2

[0476]	运行	催化剂 ¹	MI	密度 (g/cc)	溶剂 (kg/h)	C ₂ 流量 (kg/h)	C ₃ 流量 (kg/h)	H ₂ 流量 ² (scm)	转化率 ³ (%)	温度 (°C)	效率 ⁴
[0478]	9	A1	0.91	0.910	12.7	1.68	0.91	52.1	91.6	200	1.1
[0479]	10	A1	0.97	0.870	11.7	1.25	2.72	7.2	91.5	180	1.4
[0480]	11	A2	0.94	0.911	13.3	1.68	0.52	46.5	93.5	190	7.6
[0481]	12	A2	1.00	0.908	"	"	0.68	36.9	91.7	201	2.6
[0482]	13	A2	0.42	0.868	12.7	1.25	1.84	3.0	91.2	179	2.1
[0483]	14	A2	0.86	0.869	"	"	1.80	3.2	91.1	183	1.5
[0484]	15	A2	0.86	0.934	"	1.91	0.11	100.9	92.5	200	3.2
[0485]	16	A2	37.20	0.904	"	1.59	0.91	74.9	91.6	200	1.4
[0486]	17	A4	0.88	0.917	12.6	1.68	0.59	35.4	91.4	190	0.9
[0487]	18	A4	0.95	0.917	"	"	"	73.5	91.4	160	1.2
[0488]	19	A5	1.05	0.909	12.7	"	0.50	38.0	91.6	160	1.8
[0489]	20	A6	1.09	0.908	"	"	0.59	40.8	91.4	160	2.1
[0490]	21	A6	1.03	0.909	"	"	"	6.1	88.4	188	0.8
[0491]	22	A10	1.14	0.907	13.0	"	0.77	52	91.7	190	1.4

[0492] ¹ 将催化剂与 1.2 当量的硼酸盐活化剂:二-氢化牛脂烷基甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐以及 5 当量的三异丁基铝-改性铝氧烷(MMAO)共同送入

[0493] ² 标准立方厘米/分钟

[0494] ³ 在反应器中的摩尔%乙烯转化率(在反应器流出物上测量)

[0495] ⁴ 效率,克 PE/ 微克 Zr

[0496] 表 3 中的运行表示在高温下采用低水平铝氧烷作为单独的活化助催化剂进行的聚合。

[0497] 表 3

[0498]	运行	催化剂 ¹	比例	MI	溶剂 密度 (g/cc)	C ₂ 流量 (kg/h)	C ₃ 流量 (kg/h)	出口 ³ H ₂ 流量 ² (scm)	转化率 ³ (%)	温度 (°C)	效率 ⁴	
[0499]		A1										
[0500]	24	A2	97.8	0.96	0.919	12.3	1.81	0.36	93.5	92.1	190	3.1

[0502]	25	A7	50.2	0.98	0.910	126	1.68	0.59	530	91.7	190	22
[0503]	26	A7	50.4	1.00	0.909	“	“	“	622	90.5	160	40
[0504]	27	A8	50.4	0.86	0.910	“	“	“	346	89.7	190	0.6
[0505]	28	A8	50.3	1.59	0.911	“	“	“	743	90.3	160	1.0
[0506]	29	A9	50.4	0.87	0.911	“	“	“	249	92.5	190	1.8
[0507]	30	A9	49.2	1.06	0.910	“	“	“	46.7	89.9	160	5.5
[0508]	¹ 将催化剂与三异丁基铝 - 改性铝氧烷 (MMAO) 共同送入											
[0509]	² 标准立方厘米 / 分钟											
[0510]	³ 在反应器中的 % 乙烯转化率											
[0511]	⁴ 效率, 克 PE / 微克 Zr											