



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102617759 B

(45) 授权公告日 2016.08.24

(21) 申请号 201210019739.8

(22) 申请日 2012.01.20

(30) 优先权数据

13/013,106 2011.01.25 US

(73) 专利权人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 E·丁 J·L·马丁 A·P·马斯诺

杨清 Y·于

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民

Shana J. et al..

Monocyclopentadienyltitanium Aryloxide Complexes: Preparation, Characterization, and Application in Cyclization Reactions.

《Organometallics》.2002, 第21卷(第4期),

Shana J. et al..

Monocyclopentadienyltitanium Aryloxide Complexes: Preparation, Characterization, and Application in Cyclization Reactions.

《Organometallics》.2002, 第21卷(第4期),

审查员 赵飞飞

(51) Int. Cl.

C08F 4/6592(2006.01)

C08F 4/02(2006.01)

C08F 10/02(2006.01)

C08F 10/06(2006.01)

C08F 12/08(2006.01)

C08F 210/02(2006.01)

C07F 17/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101628243 A, 2010.01.20,

CN 101628243 A, 2010.01.20,

CN 1266858 A, 2000.09.20,

权利要求书5页 说明书42页 附图8页

(54) 发明名称

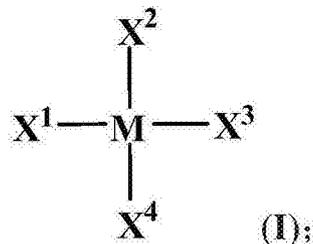
单茂金属化合物和催化剂组合物

(57) 摘要

本发明提供了使用单茂金属化合物的聚合催化剂组合物,所述单茂金属化合物具有结合到过渡金属上的含杂原子的配体。还提供了制备这些杂化茂金属化合物以及在用于聚合烯烃的催化剂组合物中使用这类化合物的方法。

1. 催化剂组合物,其包括杂化茂金属化合物和活化剂-载体,所述活化剂-载体包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物;

其中所述杂化茂金属化合物具有下式:



其中:

M是Zr、Hf或Ti;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>独立地是卤基或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合;

X<sup>3</sup>是取代的或未取代的环戊二烯基、茛基或茛基,其中X<sup>3</sup>上任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合;

X<sup>4</sup>是-O-R<sup>A</sup>、-O-Si-R<sup>B</sup><sub>3</sub>或-O-C-R<sup>B</sup><sub>3</sub>;

其中:

R<sup>A</sup>是用第一烷氧基和选自烷基、环烷基或第二烷氧基的第二取代基取代的芳基,其中R<sup>A</sup>上任何另外的取代基独立地是氢原子或烷基、环烷基或烷氧基;和

每个R<sup>B</sup>独立地是取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中:

X<sup>4</sup>是-O-R<sup>A</sup>;并且

R<sup>A</sup>是2,6-二取代的芳基。

3. 根据权利要求2所述的催化剂组合物,其中:

R<sup>A</sup>上所述第一烷氧基是甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基;并且

R<sup>A</sup>上所述第二取代基是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。

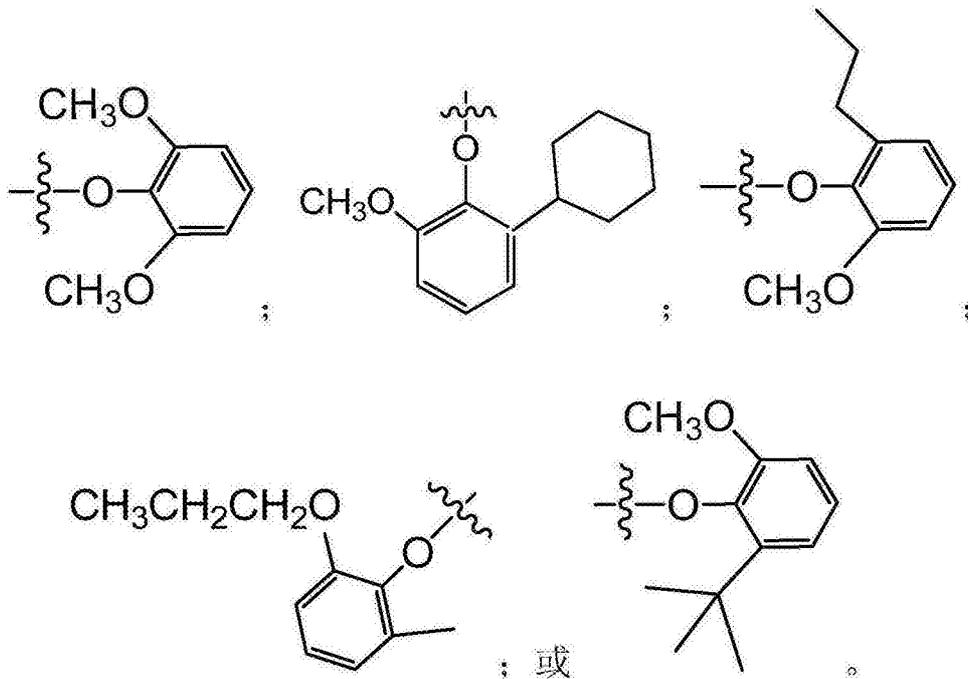
4. 根据权利要求2所述的催化剂组合物,其中:

M是Ti;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>独立地是甲基、苯基、苄基或卤基;并且

X<sup>3</sup>是取代的或未取代的环戊二烯基。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中X<sup>4</sup>是:

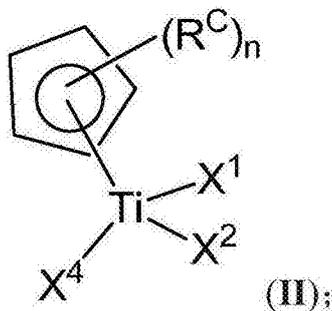


6. 根据权利要求1所述的催化剂组合物, 其中:

$X^4$ 是 $-O-Si-R^B_3$ 或 $-O-C-R^B_3$ ; 并且

每个 $R^B$ 独立地是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。

7. 根据权利要求1所述的催化剂组合物, 其中所述杂化茂金属化合物具有下式:



其中式(II)中:

$X^1$ 和 $X^2$ 独立地是甲基、苯基、苄基或卤基;

每个 $R^C$ 独立地是氢原子、甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基;

$n$ 是从0至5的整数, 包括0和5在内;

$X^4$ 是 $-O-R^A$ 、 $-O-Si-R^B_3$ 或 $-O-C-R^B_3$ ;

其中:

$R^A$ 是2,6-二取代的芳基, 其中在2位的取代基是甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基, 并且在6位的取代基是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基; 并且

每个 $R^B$ 独立地是苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。

8. 根据权利要求1所述的催化剂组合物, 其中:

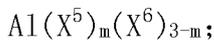
所述固体氧化物包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂布的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的混合氧化物、或它们的任何混合物；并且

吸电子阴离子包括硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、磷钨酸根，或它们的任何组合。

9. 根据权利要求1所述的催化剂组合物，其中所述活化剂-载体包括氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-氧化钛、氟化二氧化硅涂布的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂布的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂布的氧化铝，或它们的任何组合。

10. 根据权利要求9所述的催化剂组合物，其中所述活化剂-载体包括硫酸化氧化铝。

11. 根据权利要求1所述的催化剂组合物，进一步包括具有下式的有机铝化合物：



其中：

$\text{X}^5$ 是烷基；

$\text{X}^6$ 是烷氧基或芳氧基、卤基或氢负离子；并且

$m$ 从1至3，包括1和3在内。

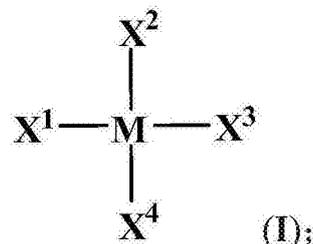
12. 根据权利要求1所述的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物进一步包括有机铝化合物，并且其中所述有机铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、二异丁基氢化铝、二乙基乙醇铝、二乙基氯化铝，或它们的任何组合。

13. 一种烯烃聚合方法，所述方法包括：

使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合条件下接触以产生烯烃聚合物，其中所述催化剂组合物包括：

(i) 活化剂-载体，其包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物；和

(ii) 具有式(I)的杂化茂金属化合物：



其中：

M是Zr、Hf或Ti；

$\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 独立地是卤基或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团，或它们的组合；

$\text{X}^3$ 是取代的或未取代的环戊二烯基、茛基或茛基，其中 $\text{X}^3$ 上任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团，或它们的组合；

$X^4$ 是 $-O-R^A$ 、 $-O-Si-R^B_3$ 或 $-O-C-R^B_3$ ;

其中:

$R^A$ 是用第一烷氧基和选自烷基、环烷基或第二烷氧基的第二取代基取代的芳基,其中 $R^A$ 上任何另外的取代基独立地是氢原子或烷基、环烷基或烷氧基;并且

每个 $R^B$ 独立地是取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述方法在分批反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管式反应器,或它们的组合中进行。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述方法在高压釜反应器中进行。

16. 根据权利要求13所述的方法,其中所述烯烃单体是乙烯、丙烯或苯乙烯。

17. 根据权利要求13所述的方法,其中所述烯烃单体是乙烯,并且所述烯烃共聚单体包括丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯,或它们的混合物。

18. 根据权利要求13所述的方法,其中:

所述烯烃聚合物具有每1000个总碳原子小于0.002的长链分支;

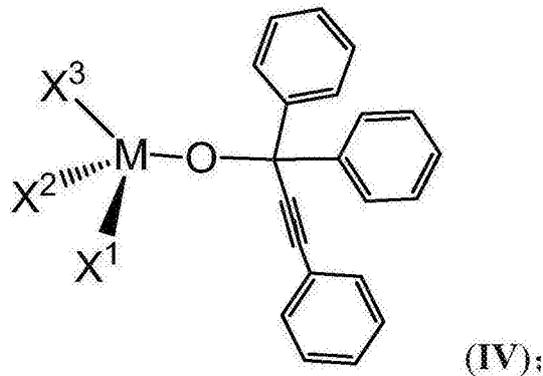
所述烯烃聚合物具有范围在3至20的 $M_w/M_n$ 比;

所述烯烃聚合物具有范围在0.4至0.9的乙烯基末端基团与饱和末端基团的比例;或它们的任何组合。

19. 由权利要求13所述方法产生的烯烃聚合物。

20. 包含权利要求19所述烯烃聚合物的制品。

21. 具有下式的化合物:



其中:

每个M独立地是Zr或Hf;

每个 $X^1$ 和 $X^2$ 独立地是卤基或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合;

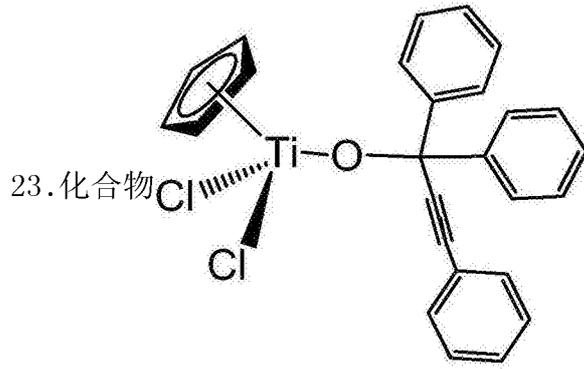
每个 $X^3$ 独立地是取代的或未取代的环戊二烯基、茚基或芘基,其中 $X^3$ 上任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合。

22. 根据权利要求21所述的化合物,其中:

M是Zr或Hf;

每个 $X^1$ 和 $X^2$ 独立地是甲基、苯基、苄基或卤基;并且

每个 $X^3$ 是取代的或未取代的环戊二烯基。



24. 催化剂组合物,其包括权利要求21所述的化合物和活化剂,其中所述活化剂包括活化剂-载体、铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或它们的任何组合。

## 单茂金属化合物和催化剂组合物

[0001] 发明背景

[0002] 本发明一般涉及下列领域：烯烃聚合催化、催化剂组合物、用于烯烃聚合的方法和聚烯烃。更具体而言，本发明涉及单茂金属(half-茂金属)化合物，其中含杂原子的配体被结合到过渡金属上，以及利用这种杂化化合物的催化剂组合物。

[0003] 聚烯烃诸如高密度聚乙烯(HDPE)均聚物和线性低密度聚乙烯(LLDPE)共聚物可以利用催化剂系统和聚合方法的各种组合进行生产。可用于生产这种聚烯烃的一种方法使用了铬基催化剂系统。利用铬基催化剂系统生产的HDPE和LLDPE树脂通常具有宽的分子量分布。例如，多分散指数(PDI或Mw/Mn)大于6的树脂并不是不寻常的。利用铬催化剂产生的聚烯烃树脂也可以具有低水平的长链支化。特性的这种组合难以用其他商业可得的催化剂系统进行重复。例如，茂金属催化剂通常可产生这样的聚烯烃，其具有窄得多的分子量分布并且具有要么太少要么太多的长链支化。另外，齐格勒型催化剂系统可产生这样的聚烯烃树脂，其分子量分布一般窄得多并且基本上没有长链支化。利用巴拉德(ballard)型催化剂产生的聚烯烃树脂一般地可能分子量过高、分子量分布太宽并且包含太多的长链支化。

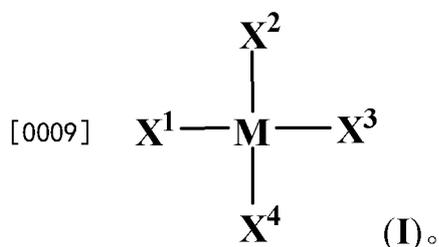
[0004] 具有非铬催化剂系统将是有益的，所述非铬催化剂系统能产生这样的烯烃聚合物，其具有相对宽的分子量分布和相对低水平的长链支化的期望组合。因此，这是本发明所涉及的目标。

[0005] 发明概述

[0006] 提供该概述以便以简化形式对下面在详细描述中将进一步描述的一些概念进行介绍。该概述不意图确定所要求保护主题的需要或必要的特征。该概述也不意图用于限制所要求保护主题的范围。

[0007] 本发明一般涉及新的催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、利用催化剂组合物使烯烃聚合的方法、利用这种催化剂组合物产生的聚合物树脂和利用这些聚合物树脂产生的制品。具体地，本发明涉及单茂金属化合物，其中含杂原子的配体被结合到过渡金属上，以及利用这种杂化化合物的催化剂组合物。本发明的催化剂组合物——其包含这些杂化茂金属化合物——可用于生产例如基于乙烯的均聚物和共聚物。

[0008] 本文公开和描述了新的杂化茂金属化合物，其具有茂金属部分和包含杂原子的配体。根据本发明的一个方面，这些未桥接的杂化茂金属化合物可具有下式：

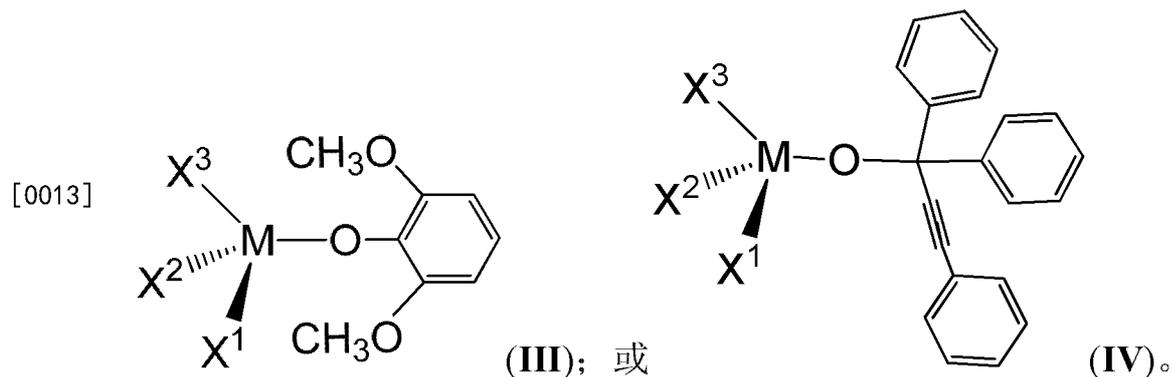


[0010] 在式(I)中，M可以是Zr、Hf或Ti；X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>可独立地是卤基或者取代或未取代的脂肪族、芳族或环状基团，或者其组合；X<sup>3</sup>可以是取代的或未取代的环戊二烯基、茛基或苈基，其中在X<sup>3</sup>上的任何取代基独立地是氢原子或者取代或未取代的脂肪族、芳族或环状基团，或它们的组合；和X<sup>4</sup>可以是-O-R<sup>A</sup>、-NH-R<sup>A</sup>、-PH-R<sup>A</sup>、-S-R<sup>A</sup>、-O-Si-R<sup>B</sup><sub>3</sub>、或-O-C-R<sup>B</sup><sub>3</sub>。R<sup>A</sup>可以用第

一烷氧基和选自烷基、环烷基或第二烷氧基的第二取代基取代的芳基,其中在 $R^A$ 上任何另外的取代基独立地是氢原子或烷基、环烷基或烷氧基。每个 $R^B$ 可独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合。

[0011] 本发明还提供了包含这些未桥连的杂化茂金属化合物的催化剂组合物。在一个方面,公开了催化剂组合物,其包括杂化茂金属化合物和活化剂。该催化剂组合物可进一步包括有机铝化合物。在一些方面,活化剂可包括活化剂-载体,而在其他方面,活化剂可包括铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物,或它们的组合。

[0012] 根据本发明的某些方面,公开并描述了新型杂化茂金属化合物和包括这些杂化茂金属化合物和活化剂的催化剂组合物。例如,这些杂化茂金属化合物可具有下式的一种:



[0014] 在式(III)和式(IV)中,每个M可独立地是Zr、Hf或Ti;每个 $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是卤基或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合;和每个 $X^3$ 可独立地是取代的或未取代的环戊二烯基、茛基或茛基,其中在 $X^3$ 上的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合。

[0015] 包含具有式(III)或式(IV)杂化茂金属化合物的催化剂组合物可进一步包括有机铝化合物,活化剂可包括活化剂-载体、铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物,或它们的组合。

[0016] 本发明还考虑烯烃聚合方法。这种方法可包括将催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合条件下接触以产生烯烃聚合物。一般来说,使用的催化剂组合物可包括本文公开的任何杂化茂金属化合物和本文公开的任何活化剂。此外,有机铝化合物也可用在聚合方法中。

[0017] 由烯烃聚合产生的聚合物——得到均聚物、共聚物、三元共聚物等——可被用于生产各种制品。

## 附图说明

[0018] 图1显示本文讨论的某些杂化茂金属或单茂金属化合物的结构和缩写。

[0019] 图2显示实施例2的MET-H产物的 $^1H$ -NMR图。

[0020] 图3显示实施例4的MET-J产物的 $^1H$ -NMR图。

[0021] 图4显示实施例5的MET-K产物的 $^1H$ -NMR图。

[0022] 图5显示实施例14的聚合物和使用标准茂金属催化剂系统产生的比较聚合物的分子量分布图。

[0023] 图6显示实施例20和22聚合物的分子量分布图。

[0024] 图7显示实施例47聚合物的分子量分布图。

[0025] 图8显示直链标准和实施例34和56聚合物的回转半径与分子量对数的图。

[0026] 定义

[0027] 为了更清楚地定义本文所用的术语,提供了下面的定义。至于通过引用并入本文的任何文件提供的任何定义或用法和本文提供的定义或用法相冲突的情况,以本文提供的定义或用法为准。

[0028] 本文使用的术语“聚合物”一般包括烯烃均聚物、共聚物、三元共聚物等。共聚物源自烯烃单体和一种烯烃共聚单体,而三元共聚物源自烯烃单体和两种烯烃共聚单体。因此,“聚合物”包括源自本文公开的任何烯烃单体和一种或多种共聚单体的共聚物、三元共聚物等。类似地,乙烯聚合物可包括乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯三元共聚物和类似物。例如,烯烃共聚物,如乙烯共聚物,可源自乙烯和共聚单体,如1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。如果该单体和共聚单体分别是乙烯和1-己烯,所得聚合物可归类为乙烯/1-己烯共聚物。

[0029] 以相似的方式,术语“聚合”的范围包括均聚、共聚、三聚等。因此,共聚方法包括将一种烯烃单体(例如,乙烯)和一种烯烃共聚单体(例如,1-己烯)接触以产生共聚物。

[0030] 术语“助催化剂”在本文中一般用于指可以构成催化剂组合物的一种组分的有机铝化合物。此外,当除了活化剂-载体还使用时,“助催化剂”指催化剂组合物的其他组分,其包括但不限于铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物,和电离化离子化合物,如本文所公开。术语“助催化剂”在不考虑该化合物的真正功能或该化合物可能起作用的任何化学机制下使用。在本发明的一方面,术语“助催化剂”可用于区别催化剂组合物的该组分与一种或多种杂化茂金属化合物。

[0031] 术语“化学处理的固体氧化物”、“活化剂-载体”、“处理的固体氧化物化合物”和类似物,在本文用于指具有相对高孔隙率的固体无机氧化物,其可展示路易斯酸或布路斯台德酸性质,且其已经用吸电子组分,典型地为阴离子处理并煅烧。吸电子组分典型地为吸电子阴离子源化合物。因此,化学处理的固体氧化物可包括至少一种固体氧化物与至少一种吸电子阴离子源化合物的煅烧接触产物。典型地,化学处理的固体氧化物包括至少一种酸性固体氧化物化合物。术语“载体”和“活化剂-载体”不用于暗示这些组分是惰性的,且这些组分不应解释为催化剂组合物的惰性组分。本发明的活化剂-载体可以是化学处理的固体氧化物。术语“活化剂”,如本文所使用,一般指这样的物质,其能够将茂金属组分转化成可聚合烯烃的催化剂,或将茂金属组分与为该茂金属提供可活化配体(例如,烷基、氢负离子)的组分——当该茂金属化合物已经不包含该配体时——的接触产物转化成可聚合烯烃的催化剂。使用该术语不考虑实际活化机制。示例性活化剂包括活化剂-载体、铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物和类似物。如果在不存在活化剂-载体的催化剂组合物中使用,铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物一般被称为活化剂。如果催化剂组合物包含活化剂-载体,那么铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐和电离化离子化材料典型地被称为助催化剂。

[0032] 术语“氟有机硼化合物”以其普通意义在本文中使用,是指BY<sub>3</sub>形式的中性化合物。术语“氟有机硼酸盐化合物”也具有其通常意义,是指[阳离子]<sup>+</sup>[BY<sub>4</sub>]<sup>-</sup>形式的氟有机硼化合物的单阴离子盐,其中Y代表氟化有机基团。这些类型的材料通常统称为“有机硼或有机硼酸盐化合物”。

[0033] 如本文使用的术语“杂化茂金属”，描述了未桥连的单茂金属化合物，其含杂原子的配体被结合到过度金属上。本发明的杂化茂金属包含一个 $\eta^3$ 至 $\eta^5$ -环戊二烯基-型部分，其中 $\eta^3$ 至 $\eta^5$ -环戊二烯基部分包括环戊二烯基配体、茚基配体、芘基配体和类似物，其包括这些任何一种的部分饱和的或取代的衍生物或类似物。这些配体上可能的取代基包括氢，因此本发明中描述“其取代的衍生物”包括部分饱和的配体如四氢茚基、四氢芘基、八氢芘基、部分饱和的茚基、部分饱和的芘基、取代的部分饱和的茚基、取代的部分饱和的芘基和类似物。在一些背景下，杂化茂金属可被简称为“催化剂”，以相同的方式，术语“助催化剂”在本文可用于指例如有机铝化合物。

[0034] 术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”和类似物，不取决于从所要求保护催化剂组合物/混合物/系统的初始组分的接触或反应得到的实际产物或组成；活性催化位的性质；或者在组合用于制备预接触混合物的助催化剂、杂化茂金属化合物、任何烯烃单体、或者活化剂-载体这些组分之后它们的历程。因此，术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”和类似物，包括该组合物的初始起始组分以及可从这些初始起始组分的接触产生的任何产物，且这包括多相(heterogeneous)催化剂系统或组合物和均相(homogenous)催化剂系统或组合物。

[0035] 术语“接触产物”在本文用于描述其中组分以任何顺序、任何方式一起接触并接触任何时间长度的组合物。例如，组分可通过掺和或混合接触。此外，可在存在或缺乏本文描述的组合物任何其他组分时进行接触任何组分。可通过任何合适的方法进行结合另外的材料或组分。此外，术语“接触产物”包括混合物、混合品、溶液、淤浆、反应产物和类似物，或它们的组合。尽管“接触产物”可包括反应产物，但是不要求各组分相互反应。类似地，术语“接触”在本文用于指可被掺和、混合、淤浆化、溶解、反应、处理、或以一些其他方式接触的材料。

[0036] 术语“预接触(precontacted)”混合物在本文中用于描述接触第一段时间的催化剂组分的第一混合物，然后所述第一混合物被用于形成接触第二段时间的催化剂组分的“后接触(postcontacted)”混合物或者第二混合物。典型地，预接触混合物可以描述茂金属化合物(一种或一种以上)、烯烃单体(或多种单体)和有机铝化合物(或多种有机铝化合物)的混合物，然后该混合物与一种或多种活化剂-载体和任选的另外的有机铝化合物接触。因此，预接触描述用于相互接触的组分，但是该接触是在与第二、后接触混合物中的组分接触之前进行。因此，本发明有时可以区分用于制备预接触混合物的组分和混合物已经被制备之后的该组分。例如，根据本说明书，对于预接触的有机铝化合物而言，一旦其与茂金属化合物和烯烃单体接触，则可能已经反应，形成与用于制备所述预接触混合物的不同有机铝化合物不同的至少一种不同的化合物、形成物(formulation)或化学结构。在这种情况下，预接触的有机铝化合物或组分被描述为包括用于制备预接触混合物的有机铝化合物。

[0037] 此外，预接触混合物可描述茂金属化合物(一种或多种)和有机铝化合物(一种或多种)的混合物，然后将该混合物与活化剂-载体(一种或多种)接触。该预接触混合物还可描述茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体(一种或多种)和活化剂-载体(一种或多种)的混合物，然后该混合物与有机铝助催化剂化合物或多种有机铝助催化剂化合物接触。

[0038] 类似地，术语“后接触(postcontacted)”混合物在本文中用于描述接触第二段时间的催化剂组分的第二混合物，并且其组成之一是接触第一段时间的催化剂组分的“预接

触”或第一混合物。典型地,术语“后接触”混合物本文用于描述茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体(一种或多种)、有机铝化合物(一种或多种)和活化剂-载体(一种或多种)的混合物,其是由使部分这些组分的预接触混合物与加入以组成后接触混合物的任何附加组分接触而形成的。通常,活化剂-载体可包括化学处理的固体氧化物。例如,加入以组成后接触混合物的附加组分是化学处理的固体氧化物(一种或一种以上),并且,任选地,可包括与用于制备预接触混合物的有机铝化合物相同或不同的有机铝化合物,如本文所述。因此,本发明有时也可以区别用于制备后接触混合物的组分和混合物已经被制备之后的该组分。

[0039] 尽管在本发明的实施或测试中可以使用任何与本文所描述的那些相似或等同的方法、设备和材料,但是本文描述了典型的方法、设备和材料。

[0040] 本文提及的所有出版物和专利在此通过引用并入本文,用于描述和公开例如在出版物中描述的可能用于本描述发明的构造和方法。仅因为它们公开在本申请的申请日之前,提供遍及本文讨论的出版物。在本文中决不应解释为承认本发明人无权占先于在先发明的这类公开。

[0041] 对于任何在此公开的具体化合物来说,除非另有说明,所提供的任何一般性结构或具体结构也包含可由一组具体的取代基产生的所有构象异构体、位置异构体和立体异构体。类似地,除非另有说明,一般性结构或具体结构也包含所有对映体、非对映体和不管是对映体还是消旋体形式的其他光学异构体,以及立体异构体的混合物,如技术人员所意识到的。

[0042] 术语“烃基”在本文用于指烃基团,其包括但不限于芳基、烷基、环烷基、烯基、环烯基、环戊二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基和类似物,并包括其所有取代的、未取代的、分支、直链、杂原子取代的衍生物。

[0043] 申请人在本发明中公开了数种范围。这些包括但不限于原子数目的范围、整数的范围、重量比例范围、摩尔比范围、分子量范围、温度范围等。当申请人公开或要求保护任何类型范围时,申请人的意图是单个地公开或要求保护该范围可合理包括的每个可能的数值,其包括范围的末端以及其包含的任何子范围和子范围的组合。例如,当申请人公开或要求保护具有某一碳原子数目的化学部分时,申请人的意图是单个地公开或要求保护该范围可包含的、与本文公开一致的每个可能数值。例如,部分是 $C_1$ 至 $C_{18}$ 烃基,或另一种表述为具有最多18个碳原子的烃基的公开,如本文中所示,指可独立地选自具有下列碳原子的烃基的部分:1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17或18个碳原子,以及这两个数值之间的任何范围(例如, $C_1$ 到 $C_8$ 烃基),并还包括这两个数值之间范围的任何组合(例如, $C_2$ 到 $C_4$ 和 $C_{12}$ 到 $C_{16}$ 烃基)。

[0044] 类似地,下面是另一个代表性例子,其针对在本发明的一个方面提供的 $M_w/M_n$ 比。通过公开 $M_w/M_n$ 比可在从约3至约20的范围,申请人旨在陈述 $M_w/M_n$ 可以是约3、约4、约5、约6、约7、约8、约9、约10、约11、约12、约13、约14、约15、约16、约17、约18、约19或约20。此外, $M_w/M_n$ 比可在从约3至约20的任何范围内(例如,从约5至约15),且这还包括在约3至约20之间任何范围的组合(例如, $M_w/M_n$ 可在从约4至约6或从约8至约13的范围)。同样地,本文公开的所有其他范围应当以与这两个例子相似的方式解释。

[0045] 申请人保留将任何这种组中的任何单个成员包括该组内的任何子范围或子范围的组合限定在外或排除的权利,该权利可以按照一范围或以任何类似的方式进行主张,如

果由于任何原因申请人选择主张小于公开内容的全部量以便例如解决申请人在提交该申请的时候可能没有注意到一篇参考文献的话。此外,申请人保留将任何单个取代基、类似物、化合物、配体、结构、或其组,或者所请求保护组中的任何成员限定在外或排除的权利,如果由于任何原因申请人选择主张小于公开内容的全部量以便例如解决申请人在提交该申请的时候可能没有注意到一篇参考文献的话。

[0046] 术语“一个(a)”、“一个(an)”和“所述(the)”意图包括多个选项,例如至少一个,除非另外详细指明。例如,“活化剂-载体”或“杂化茂金属化合物”的公开分别意味着包括一种活化剂-载体或杂化茂金属化合物、或一种以上活化剂-载体或杂化茂金属化合物的混合物或组合。

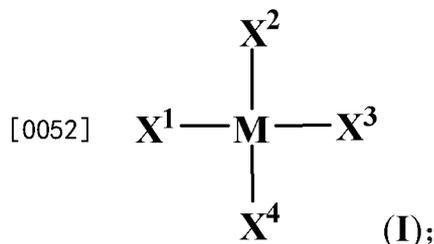
[0047] 尽管组合物和方法描述为“包括”多种组分或步骤,但是组合物和方法还可“基本上由”或“由”多种组分或步骤组成。例如,本发明的催化剂组合物可包括;可选地,可基本上由;或可选地,可由;(i)杂化茂金属化合物和(ii)活化剂组成。

[0048] 发明详述

[0049] 本发明一般涉及新的催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用催化剂组合物使烯烃聚合的方法、使用这种催化剂组合物产生的聚合物树脂和使用这些聚合物树脂产生的制品。具体地,本发明涉及单茂金属化合物,其中含杂原子配体被结合到过渡金属上,以及使用这种杂化化合物的催化剂组合物。

[0050] 杂化茂金属化合物

[0051] 本发明公开了新的杂化茂金属化合物,其具有茂金属部分和含杂原子配体,以及制备这些化合物的方法。为方便起见,这些化合物在本文将被称为杂化茂金属化合物。在本发明的一个方面,未桥连杂化茂金属化合物可具有下式:



[0053] 其中:

[0054] M可以是Zr、Hf或Ti;

[0055]  $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 可独立地是卤基或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合;

[0056]  $\text{X}^3$ 可以是取代的或未取代的环戊二烯基、茛基或茛基,其中在 $\text{X}^3$ 上的任何取代基可独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合;

[0057]  $\text{X}^4$ 可以是 $-\text{O}-\text{R}^A$ 、 $-\text{NH}-\text{R}^A$ 、 $-\text{PH}-\text{R}^A$ 、 $-\text{S}-\text{R}^A$ 、 $-\text{O}-\text{Si}-\text{R}^B_3$ 或 $-\text{O}-\text{C}-\text{R}^B_3$ ;

[0058] 其中:

[0059]  $\text{R}^A$ 可以用第一烷氧基和选自烷基、环烷基或第二烷氧基的第二取代基取代的芳基,其中在 $\text{R}^A$ 上的任何另外的取代基可独立地是氢原子或烷基、环烷基或烷氧基;并且

[0060] 每个 $\text{R}^B$ 可独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合。

[0061] 除非另外规定,上面的式(I)、本文公开的任何其他结构式和本文公开的任何杂化

茂金属种类或化合物未意图显示不同部分的立体化学或同分异构布置(例如,这些式不意图显示顺式或反式异构体,或R或S非对映异构体),尽管这些式和/或结构考虑并包括这些化合物。

[0062] 式(I)中的金属M可以是Zr、Hf或Ti。在本发明的一个方面,M可以是Zr或Ti,而在另一方面,M可以是Ti。

[0063] 在式(I)中, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是卤基,诸如氟、氯、溴或碘原子。如本文所用,脂肪族基团包括直链或支链烷基和链烯基。一般地,脂肪族基团可包含1至20个碳原子。除非另外规定,本文所述的烷基和链烯基意图包括给定部分的所有结构同分异构体——直链或支链的;例如,所有对映体和所有非对映异构体被包括在该定义中。作为例子,除非另外规定,术语丙基意图包括正丙基和异丙基,而术语丁基意图包括正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基等等。例如,辛基同分异构体的非限定性实例可包括2-乙基己基和新辛基。可用在本发明中的合适的烷基的实例可包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基及类似物。本发明范围内的链烯基的实例可包括但不限于乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基及类似物。

[0064] 芳族基团及与脂肪族基团的组合可包括芳基和芳烷基,并且这些包括但不限于苯基、烷基取代的苯基、萘基、烷基取代的萘基、苯基取代的烷基、萘基取代的烷基及类似物。一般地,这样的基团及基团的组合可包含小于20个碳原子。因此,可用于本发明中的这种部分的非限定性实例可包括苯基、甲苯基、苄基、二甲苯基、三甲苯基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、丙基-2-苯乙基及类似物。环状基团可包括环烷基和环烯基部分,并且这样的部分可包括但不限于环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基及类似物。包括环状基团的组合的一个实例是环己基苯基。除非另外规定,本文所用的任何取代芳族或环状部分意图包括所有的位置异构体,例如,术语甲苯基意图包括任何可能的取代位置,也就是说,邻、间或对。

[0065] 在本发明的一个方面, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是取代或未取代的脂肪族基团,其具有1至20个碳原子。在另一个方面, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。在还有另一方面中, $X^1$ 或 $X^2$ 或者两者可以是三甲基甲硅烷基甲基。在还有另一方面中, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基。在本发明的另一方面中, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是取代或未取代的芳族基团,例如具有高达20个碳原子。

[0066] 在不同的方面, $X^1$ 和 $X^2$ 都可以是氯原子。在本发明的其他方面中, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是苯基、萘基、甲苯基、苄基、二甲苯基、三甲苯基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、丙基-2-苯乙基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基或环己基苯基。但是,在另一个方面, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是甲基、苯基、苄基或卤基。此外,在本发明的另一方面, $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是甲基、苯基、苄基或氯原子。

[0067] 在式(I)中, $X^3$ 可以是取代或未取代的环戊二烯基、茛基或茛基。在本发明的一个方面中, $X^3$ 可以是取代或未取代的环戊二烯基。在另一个方面, $X^3$ 可以是取代或未取代的茛基。

[0068]  $X^3$ 可以是未取代的环戊二烯基、茛基或茛基。可选地, $X^3$ 可具有一个或多个取代基。 $X^3$ 上的任何取代基可独立地是氢原子或者取代或未取代的脂肪族、芳族或环状基团、或它们的组合。氢被包括,因此取代茛基和取代茛基的概念可包括部分饱和的茛基和茛基,其包

括但不限于四氢茛基、四氢茛基和八氢茛基。可用在本发明中的示例性脂肪族可包括烷基和链烯基,其实例可包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基及类似物。如上所讨论,例证性芳族基团及其与脂肪族基团的组合可包括苯基、甲苯基、苄基及类似物。环状取代基也被考虑,并且非限定性实例也在上面被提供,其包括诸如环戊基和环己基的部分。

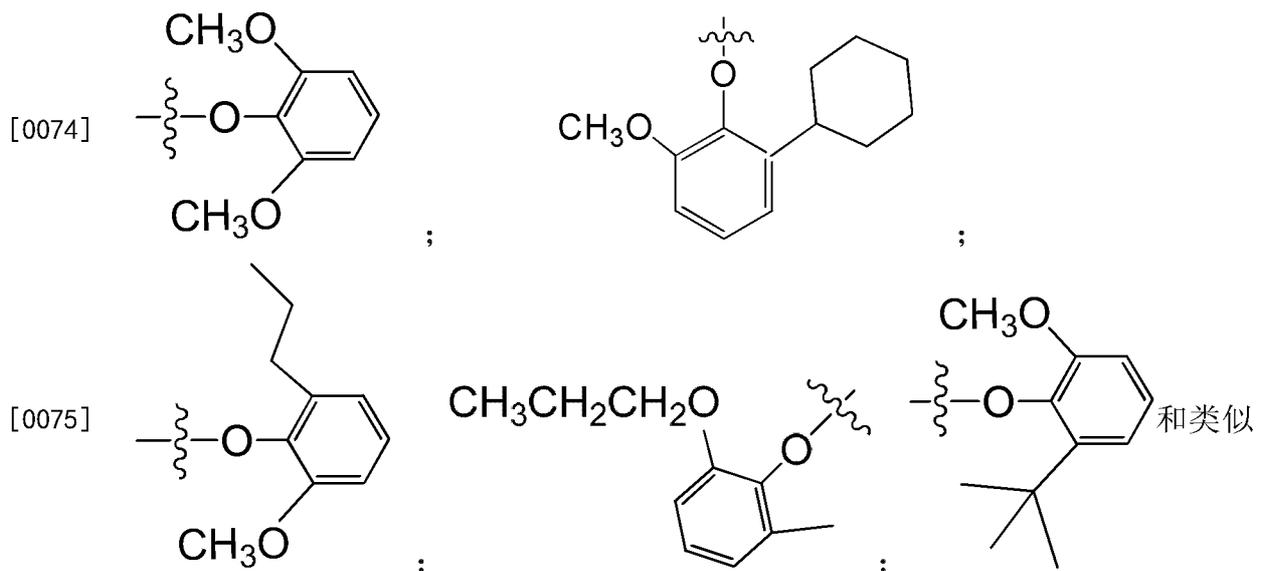
[0069] 在本发明的一个方面中, $X^3$ 上的每个取代基可独立地是氢原子或者甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基。在另一个方面, $X^3$ 上的取代基可独立地是乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基或氢原子。

[0070] 式(I)中的 $X^4$ 可以是 $-O-R^A$ 、 $-NH-R^A$ 、 $-PH-R^A$ 、 $-S-R^A$ 、 $-O-Si-R^B_3$ 或 $-O-C-R^B_3$ 。根据本发明的一个方面, $X^4$ 可以是 $-O-R^A$ 。根据另一方面, $X^4$ 可以是 $-NH-R^A$ 。根据又另一方面, $X^4$ 可以是 $-PH-R^A$ ,或,可选地, $-S-R^A$ 。在 $-O-R^A$ 、 $-NH-R^A$ 、 $-PH-R^A$ 和 $-S-R^A$ 部分中, $R^A$ 可以用第一烷氧基和选自烷基、环烷基或第二烷氧基的第二取代基取代的芳基。 $R^A$ 可以用第一烷氧基取代的芳基,且第一烷氧基可具有从1至20个碳原子,从1至12个碳原子,或从1至8个碳原子。代表性的烷氧基可包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基和类似的烷氧基。因此,例如,在 $R^A$ 上第一烷氧基可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。

[0071]  $R^A$ 可以用选自烷基、环烷基的第二取代基或第二烷氧基取代。烷基、环烷基和第二烷氧基可以是本文公开的任何烷基、环烷基和烷氧基。在一个方面, $R^A$ 上第二取代基可以是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基;可选地,甲基、乙基、丙基、正丁基或叔丁基;可选地,环戊基或环己基;或可选地,甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。

[0072] 在本发明一个方面, $R^A$ 可以是二取代的芳基,和在另一方面, $R^A$ 可以是2,6-二取代的芳基。在其他方面, $R^A$ 可以进一步用另外的取代基取代;一般来说,这种另外的取代基可独立地是氢原子或烷基、环烷基或烷氧基。

[0073] 在某些方面, $X^4$ 可以是 $-O-R^A$ 。在本发明的这些方面, $X^4$ 的非限制性例子可包括但不限于下面的部分:



物。

[0076] 根据本发明的其他方面,在式(I)中 $X^4$ 可以是 $-O-Si-R^B_3$ 或 $-O-C-R^B_3$ ;可选地, $X^4$ 可以是 $-O-Si-R^B_3$ ;或可选地, $X^4$ 可以是 $-O-C-R^B_3$ 。每个 $R^B$ 可独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合。因此,每个 $R^B$ 可以相同或不同。可用作 $R^B$ 的示例性脂肪族、芳族或环状基团,或它们的组合,可独立地包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基、1-乙炔基-2-苯基、环戊基、环己基和类似物。

[0077] 一方面,式(I)中 $X^4$ 可以是 $-O-Si-R^B_3$ 或 $-O-C-R^B_3$ 且每个 $R^B$ 可独立地是氢原子、甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。另一方面,每个 $R^B$ 可独立地是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。更另一方面,每个 $R^B$ 可独立地是苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。此外,在本发明的具体方面,式(I)中 $X^4$ 可以是 $-O-Si-R^B_3$ 或 $-O-C-R^B_3$ 且每个 $R^B$ 可独立地是苯基、苄基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。

[0078] 式(I)中,公开了取代的脂肪族、芳族或环状基团和其组合。本文所述的这类基团意图包括在这些基团上任何位置具有取代基、符合化学价通常规则的取代类似物。因此,考虑被一个或一个以上取代基取代的基团。

[0079] 当存在时这类取代基可独立地选自氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团或其取代的衍生物,其任何一个具有1至约20个碳原子;卤基;或氢;只要这些基团没有使催化剂组合物的活性终止。这些取代基中每一个的实例可包括但不限于下列基团。

[0080] 在每个情况中,卤基取代基的实例可包括氟基、氯基、溴基和碘基。

[0081] 在每个情况中,氧基团是含有氧的基团,其实例可包括但不限于烷氧基,或者芳氧基( $-OR^X$ )、 $-OSiR^X_3$ 、 $-OPR^X_2$ 、 $-OAlR^X_2$ 及类似物,包括其取代的衍生物,其中在每个情况中 $R^X$ 可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,其具有1至20个碳原子。烷氧基或芳氧基( $-OR^X$ )基团的实例可包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、取代的苯氧基,及类似物。

[0082] 在每个情况中,硫基团是含硫的基团,其实例可包括但不限于 $-SR^X$ 及类似物,包括其取代的衍生物,其中在每个情况中 $R^X$ 可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,其具有1至20个碳原子。

[0083] 在每个情况中,氮基团是含氮的基团,其可包括但不限于 $-NR^X_2$ 及类似物,包括其取代的衍生物,其中在每个情况中 $R^X$ 可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,其具有1至20个碳原子。

[0084] 在每个情况中,磷基团是含磷的基团,其可包括但不限于 $-PR^X_2$ 、 $-P(OR^X)_2$ 及类似物,包括其取代的衍生物,其中在每个情况中 $R^X$ 可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,其具有1至20个碳原子。

[0085] 在每个情况中,砷基团是含砷的基团,其可包括但不限于 $-AsR^X_2$ 、 $-As(OR^X)_2$ 及类似物,包括其取代的衍生物,其中在每个情况中 $R^X$ 可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,其具有1至20个碳原子。

[0086] 在每个情况中,碳基团是含碳的基团,其可包括但不限于烷卤基,其包括具有1至20个碳原子的卤基取代的烷基、具有1至20个碳原子的芳烷基、 $-C(NR^X)H$ 、 $-C(NR^X)R^X$ 、 $-C(NR^X)OR^X$ 及类似物,包括其取代的衍生物,其中在每个情况中 $R^X$ 可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,具有1至20个碳原子。

[0087] 在每个情况中,硅基团是含硅的基团,其可包括但不限于甲硅烷基,诸如烷基甲硅烷基、芳基甲硅烷基、芳烷基甲硅烷基、甲硅烷氧基及类似物,其在每个情况中可具有1至20个碳原子。例如,硅基取代基可包括三甲基甲硅烷基和苯辛基甲硅烷基。

[0088] 在每个情况中,锆基团是含锆的基团,其可包括但不限于甲锆烷基诸如烷基甲锆烷基、芳基甲锆烷基、芳烷基甲锆烷基、甲锆烷氧基及类似物,其在每个情况中可具有1至20个碳原子。

[0089] 在每个情况中,锡基团是含锡的基团,其可包括但不限于甲锡烷基诸如烷基甲锡烷基、芳基甲锡烷基、芳烷基甲锡烷基、甲锡烷氧基(stannoxy)(或“甲锡烷氧基(stannyloxy)”)基团及类似物,其在每个情况中可具有1至20个碳原子。因此,锡基团可包括但不限于甲锡烷氧基。

[0090] 在每个情况中,铅基团是含铅的基团,其可包括但不限于烷基铅基团、芳基铅基团、芳烷基铅基团及类似物,其在每个情况中可具有1至20个碳原子。

[0091] 在每个情况中,硼基团是含硼的基团,其可包括但不限于 $-BR^X_2$ 、 $-BX_2$ 、 $-BR^X X$ 及类似物,其中X可以是单阴离子基团诸如氢负离子、醇根(alkoxide)、烷基硫醇根(alkylthiolate)及类似物,并且其中 $R^X$ 在每个情况中可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,其具有1至20个碳原子。

[0092] 在每个情况中,铝基团是含铝的基团,其可包括但不限于 $-AlR^X$ 、 $-AlX_2$ 、 $-AlR^X X$ ,其中X可以是单阴离子基团诸如氢负离子、醇根、烷基硫醇根及类似物,并且其中 $R^X$ 在每个情况中可以是烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基,其具有1至20个碳原子。

[0093] 可被用作取代基的无机基团的实例在每个情况中可包括但不限于 $-OAlX_2$ 、 $-OSiX_3$ 、 $-OPX_2$ 、 $-SX$ 、 $-AsX_2$ 、 $-PX_2$ 及类似物,其中X可以是单阴离子基团诸如氢负离子、酰胺、醇根、烷基硫醇根及类似物,并且其中任何烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基或者在这些配体上的取代基可具有1至20个碳原子。

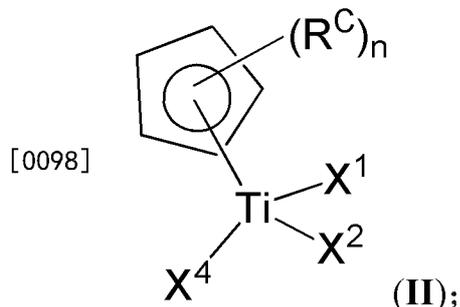
[0094] 可被用作取代基的有机金属基团的实例在每个情况中可包括但不限于有机硼基团、有机铝基团、有机镓基团、有机硅基团、有机锆基团、有机锡基团、有机铅基团、有机过渡金属基团及类似物,其具有1至20个碳原子。

[0095] 根据本发明的一个方面,在(I)式中M可以是Zr或Ti,并且 $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是甲基、苯基、苄基或卤基。在这方面中, $X^3$ 可以是取代的或未取代的环戊二烯基,并且 $X^4$ 可以是 $-OR^A$ 。在这些及其他方面, $R^A$ 可以是二取代芳基(例如,2,6-二取代芳基),其一个取代基可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基且其其他取代基可以是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。

[0096] 根据另一方面,式(I)中M可以是Zr或Ti,且 $X^1$ 和 $X^2$ 可独立地是甲基、苯基、苄基或卤基。在这方面, $X^3$ 可以是取代的或未取代的环戊二烯基,且 $X^4$ 可以是 $-OSi-R^B_3$ 或 $-OC-R^B_3$ 。在这些和其他方面,每个 $R^B$ 可独立地为甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、苯基、苄基、甲基、

二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基；可选地，每个R<sup>B</sup>可独立地是苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。

[0097] 根据另一方面，本文公开的杂化茂金属化合物可具有下式：



[0099] 其中：

[0100] X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>可独立地是甲基、苯基、苄基或卤基；

[0101] 每个R<sup>C</sup>可独立地是氢原子、甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基；

[0102] n可以是0至5的整数，包括0和5在内；

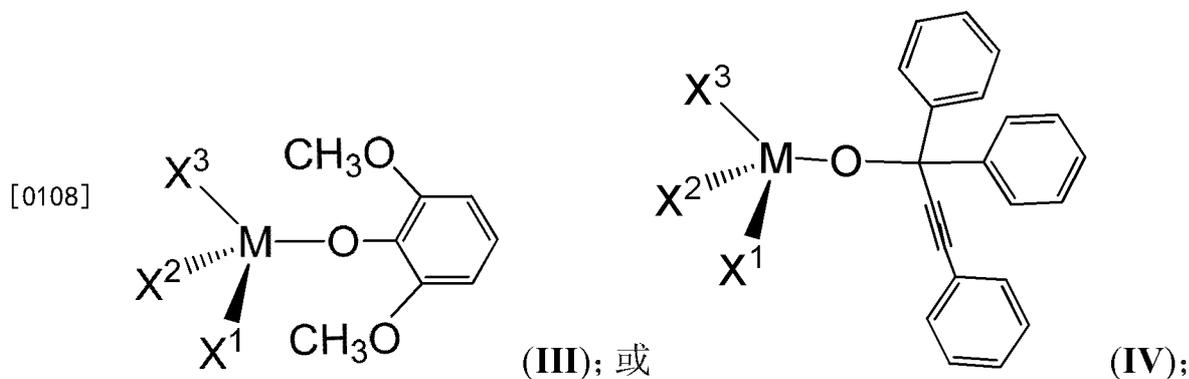
[0103] X<sup>4</sup>可以是-O-R<sup>A</sup>、-O-Si-R<sup>B</sup><sub>3</sub>或-O-C-R<sup>B</sup><sub>3</sub>；

[0104] 其中：

[0105] R<sup>A</sup>可以是2,6-二取代的芳基，其中在2-位的取代基可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基，并且在6-位的取代基可以是甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；且

[0106] 每个R<sup>B</sup>可独立地是苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、甲基苄基、1-乙烯基-2-苯基或1-乙炔基-2-苯基。

[0107] 更根据另一方面，本文公开的杂化茂金属化合物可具有下式：



[0109] 其中：

[0110] 每个M可独立地是Zr、Hf或Ti；

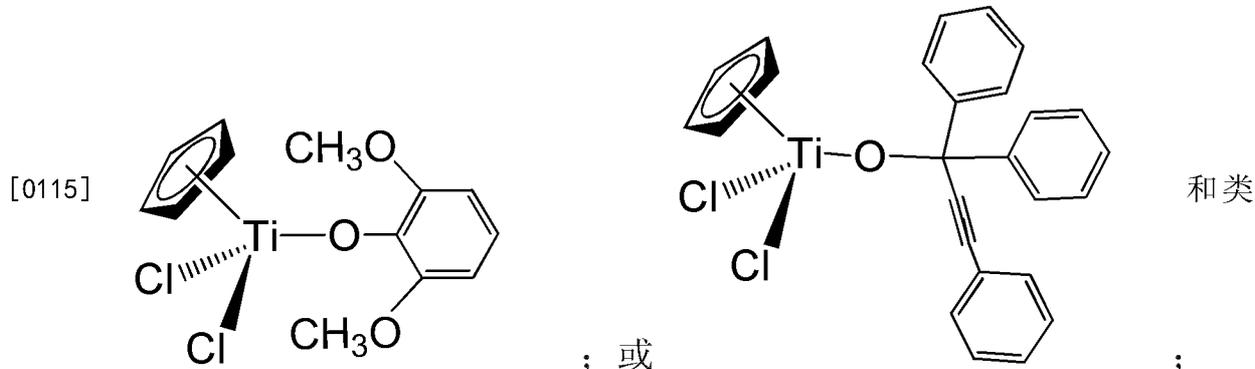
[0111] 每个X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>可独立地是卤基或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0112] 每个X<sup>3</sup>可独立地是取代的或未取代的环戊二烯基、茚基或芴基，其中X<sup>3</sup>上任何取代基可独立地是氢原子或取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团，或它们的组合。

[0113] 在本文考虑的具体方面中，式(III)和(IV)中的M可以是Zr或Ti，或可选地，M可以是Ti。每个X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>可独立地是本文公开的任何卤基或任何取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团，或这些基团的组合。例如，每个X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>可独立地是甲基、苯基、苄基或卤基。此外，

每个 $X^3$ 可独立地是取代的或未取代的茚基,或可选地,每个 $X^3$ 可独立地是取代的或未取代的环戊二烯基。在一些方面, $X^3$ 可以是未取代的(例如,未取代的环戊二烯基),而在其他方面, $X^3$ 可具有一个或多个取代基。 $X^3$ 上任何取代基可独立地是本文公开的氢原子或任何取代的或未取代的脂肪族、芳族或环状基团,或这些基团的组合。例如,每个 $X^3$ 上每个取代基可独立地是氢原子或甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基。

[0114] 本发明杂化茂金属化合物的说明性和非限制性例子可包括下面化合物:



似物。

[0116] 考虑其他杂化茂金属化合物适合在本发明中使用,因此,本发明的范围不限于上面提供的杂化茂金属种类。

[0117] 还提供了制备本发明杂化茂金属化合物的方法。除了在下面实施例中采用的方法外,适合的方法可包括在Scholz等,Journal of Organometallic Chemistry(1993),443(1),93-9;Thorn等,Journal of the Chemical Society,Dalton Transactions(2002),17,3398-3405和美国专利公开号2010-0010174中公开的那些;它们的公开内容通过引用以它们整体并入本文。

[0118] 活化剂-载体

[0119] 本发明包括包含活化剂的各种催化剂组合物,该活化剂可以是活化剂-载体。在一个方面,活化剂-载体可包括化学处理的固体氧化物。可选地,活化剂-载体可包括粘土矿物、柱撑粘土、片状粘土、凝胶进入另一氧化物基体的片状粘土、层状硅酸盐矿物、非层状硅酸盐矿物、层状铝硅酸盐矿物、非层状铝硅酸盐矿物,或它们的组合。

[0120] 一般来说,当与相应的未处理的固体氧化物化合物相比较时,化学处理的固体氧化物表现出增强的酸性。当与相应的未处理的固体氧化物相比较时,化学处理的固体氧化物还可起到催化剂活化剂的作用。尽管化学处理的固体氧化物在缺乏助催化剂下可活化杂化茂金属,但从催化剂组合物中去除助催化剂是不必要的。与含有相应的未处理固体氧化物的催化剂组合物相比,活化剂-载体的活化功能总体上在增强催化剂组合物的活性上可以是明显的。然而,相信,化学处理的固体氧化物可以起着活化剂的功能,甚至在不存在有机铝化合物、铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物及类似物的情况下。

[0121] 化学处理的固体氧化物可包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物。尽管不想受到下述说法的束缚,但相信,用吸电子组分对固体氧化物的处理增加或增强了氧化物的酸性。因此,活化剂-载体表现出路易斯酸性或布朗斯台德酸性,其通常大于未处理固体氧化物的路易斯酸强度或布朗斯台德酸强度,或者活化剂-载体比未处理的固体氧化物具有数量更多的酸位,或两者兼有。量化化学处理的和未处理的固体氧化物材料的酸性的一种方法可

通过在酸催化反应下比较处理的和未处理的氧化物的聚合活性。

[0122] 本发明的化学处理的固体氧化物一般可通过无机固体氧化物形成,该无机固体氧化物表现出路易斯酸性或布朗斯台德酸性行为并且具有相对高的孔隙率。固体氧化物可用吸电子组分,一般为吸电子阴离子进行化学处理,以形成活化剂-载体。

[0123] 根据本发明的一个方面,用于制备化学处理固体氧化物的固体氧化物可具有大于约0.1cc/g的孔体积。根据本发明的另一方面,所述固体氧化物可具有大于约0.5cc/g的孔体积。根据本发明的又一个方面,所述固体氧化物可具有大于约1.0cc/g的孔体积。

[0124] 根据本发明的另一个方面,所述固体氧化物可具有从约100至约1000m<sup>2</sup>/g的表面积。根据本发明的另一个方面,所述固体氧化物可具有从约200至约800m<sup>2</sup>/g的表面积。根据本发明的又一个方面,所述固体氧化物可具有从约250至约600m<sup>2</sup>/g的表面积。

[0125] 化学处理的固体氧化物可包括这样的固体无机氧化物,其包括氧和选自元素周期表的第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15族的一种或多种元素,或者包括氧和选自镧系元素或锕系元素的一种或多种元素(参见:Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11<sup>th</sup>Ed., John Wiley&Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G.; Murillo, C.A., 和Bochmann, M. Advanced Inorganic Chemistry, 6<sup>th</sup> Ed., Wiley-Interscience, 1999)。例如,无机氧化物可包括氧和选自Al、B、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、La、Mn、Mo、Ni、Sb、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、W、P、Y、Zn和Zr的元素或多种元素。

[0126] 可用于形成化学处理的固体氧化物的固体氧化物材料或化合物的合适实例可包括但不限于,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BeO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、NiO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、SrO、ThO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub>及其类似物,包括其混合氧化物,及其组合。例如,所述固体氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、涂布二氧化硅的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐(aluminophosphate)、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的混合氧化物、或它们的任何组合。

[0127] 本发明的固体氧化物包括氧化物材料,例如氧化铝、其“混合氧化物(mixed oxide)”化合物如二氧化硅-氧化铝、及其组合、和其混合物。混合氧化物化合物,例如二氧化硅-氧化铝,可以是单化学相或者可以是具有一种以上与氧结合而形成固体氧化物化合物的金属的多化学相。可以单独或组合地用在本发明活化剂-载体中的混合氧化物的实例可包括但不限于二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、沸石、多种粘土矿物质、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、锌-铝酸盐、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、氧化钛-氧化锆及类似物。本发明的固体氧化物还包括诸如涂布二氧化硅的氧化铝的氧化物材料,如在美国专利公开号2010-0076167中所描述的,其内容通过引用以其整体并入本文。

[0128] 用于处理固体氧化物的吸电子组分可以是在处理之后增加固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸性的任何组分(相比于未用至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物)。根据本发明的一个方面,所述吸电子组分可以是吸电子阴离子,其来源于作为该阴离子的来源或前体的盐、酸或其它化合物,例如挥发性有机化合物。吸电子阴离子的实例可包括但不限于硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、磷钨酸根及类似物,包括它们的混合物和组合。另外,作为这些吸电子阴离子的来源的其它离子或非离子化合物也可以被用在本发

明中。在本发明的一些方面,考虑吸电子阴离子可以是,或可包括氟根、氯根、溴根、磷酸根、三氟甲磺酸根、硫酸氢根或硫酸根和类似物,或它们的任何组合。在其他方面,吸电子阴离子可包括硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根和类似物,或它们的组合。

[0129] 因此,例如,用于本发明催化剂组合物中的活化剂(如,化学处理的固体氧化物)可以是,或可包括氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-氧化钛、氟化二氧化硅涂布的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂布的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂布的氧化铝和类似物或者它们的任何组合。在一个方面,活化剂-载体可以是或可包括氟化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅涂布的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂布的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂布的氧化铝和类似物,或它们的任何组合。另一方面,活化剂-载体可包括氟化氧化铝;可选地,氯化氧化铝;可选地,硫酸化氧化铝;可选地,氟化二氧化硅-氧化铝;可选地,硫酸化二氧化硅-氧化铝;可选地,氟化二氧化硅-氧化锆;可选地,氯化二氧化硅-氧化锆;或可选地,氟化二氧化硅涂布的氧化铝。

[0130] 当吸电子组分包括吸电子阴离子的盐时,该盐的抗衡离子或阳离子可以选自允许该盐在煅烧过程中回复或分解回酸的任何阳离子。决定用作吸电子阴离子源的特定盐的适宜性的因素可包括但不限于,盐在期望溶剂中的溶解性、阳离子不利反应性的缺乏、阳离子和阴离子之间的离子配对效果、由阳离子赋予盐的吸湿特性及类似特性,以及阴离子的热稳定性。吸电子阴离子的盐中合适阳离子的实例可包括但不限于,铵、三烷基铵、四烷基铵、四烷基磷、 $H^+$ 、 $[H(OEt_2)_2]^+$ 及其类似物。

[0131] 此外,一种或多种不同吸电子阴离子以不同比例的组合可以被用于将活化剂-载体的具体酸度调节至期望的水平。吸电子组分的组合可以与氧化物物质同时或单独地接触,并且以提供期望的化学处理固体氧化物酸性的任何顺序接触。例如,本发明的一个方面是可在两个或多个单独的接触步骤中使用两种或多种吸电子阴离子源化合物。

[0132] 因此,可制备化学处理的固体氧化物的方法如下:可使选择的固体氧化物或氧化物的组合与第一吸电子阴离子源化合物接触,以形成第一混合物;可煅烧该第一混合物,然后与第二吸电子阴离子源化合物接触,以形成第二混合物;之后可煅烧所述第二混合物,以形成处理的固体氧化物。在这样的方法中,所述第一和第二吸电子阴离子源化合物可以是不同的化合物,或可以是相同的化合物。

[0133] 根据本发明的另一个方面,化学处理的固体氧化物可包括固体无机氧化物材料、混合氧化物材料、或无机氧化物材料的组合,其用吸电子组分化学处理,并任选地用金属源处理,所述金属源包括金属盐、金属离子或其它含金属的化合物。金属或金属离子的非限定性实例可包括锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼、锆及类似物或它们的任何组合。包含金属或金属离子的化学处理的固体氧化物的实例可包括但不限于氯化的锌浸渍的氧化铝、氟化的钛浸渍的氧化铝、氟化的锌浸渍的氧化铝、氯化的锌浸渍的二氧化硅-氧化铝、氟化的锌浸渍的二氧化硅-氧化铝、硫酸化的锌浸渍的氧化铝、氯化铝酸锌、氟化铝酸锌、硫酸化铝酸锌、用六氟钛酸处理的二氧化硅涂布的氧化铝、用锌处理接着氟化的二氧化硅涂布的氧化

铝和类似物,或它们的任何组合。

[0134] 用金属浸渍固体氧化物物质的任何方法可以被采用。氧化物与金属源——通常是盐或含金属的化合物——接触的方法可包括但不限于凝胶法、共凝胶法、一种化合物浸渍到另一种化合物中及类似方法。如果需要,含金属的化合物以溶液形式可被加入到或浸渍到固体氧化物中,随后经煅烧转化为负载金属。因此,固体无机氧化物可以进一步包括金属,其选自锌、钛、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼及类似金属或这些金属的组合。例如,由于可以在低成本下提供良好的催化剂活性,锌通常可被用于浸渍固体氧化物。

[0135] 在固体氧化物用吸电子阴离子进行处理之前、之后或同时,可以用金属盐或含金属的化合物对固体氧化物进行处理。在任何接触方法之后,固体化合物、吸电子阴离子及金属离子的接触混合物可被煅烧。可选地,固体氧化物材料、吸电子阴离子源以及金属盐或含金属的化合物可被同时接触和煅烧。

[0136] 各种方法可用于形成用在本发明中的化学处理的固体氧化物。化学处理的固体氧化物可包括一种或多种固体氧化物和一种或多种吸电子阴离子源的接触产物。并不要求在与吸电子阴离子源接触前煅烧固体氧化物。一般地,接触产物可在固体氧化物与吸电子阴离子源接触过程中或者接触之后被煅烧。固体氧化物可以被煅烧或者不被煅烧。制备可以被用在本发明中的固体氧化物活化剂-载体的各种方法已经被报道。例如,美国专利第6,107,230、6,165,929、6,294,494、6,300,271、6,316,553、6,355,594、6,376,415、6,391,816、6,395,666、6,524,987和6,548,441号描述了此类方法,其公开内容通过引用以其整体并入本文。

[0137] 根据本发明的一个方面,固体氧化物材料可通过将其与吸电子组分接触而进行化学处理,这种吸电子组分通常是吸电子阴离子源。此外,固体氧化物材料任选地可用金属离子进行化学处理,然后煅烧,以形成含金属或金属浸渍的化学处理的固体氧化物。根据本发明的另一方面,固体氧化物材料和吸电子阴离子源可被同时接触和煅烧。

[0138] 氧化物与吸电子组分,通常是吸电子阴离子的盐或酸接触的方法,可包括但不限于,凝胶法、共凝胶法、一种化合物浸渍到另一种化合物及类似方法。因此,在任何接触方法之后,可对固体氧化物、吸电子阴离子以及任选的金属离子的接触混合物进行煅烧。

[0139] 固体氧化物活化剂-载体(即化学处理的固体氧化物)因此可以通过下述的方法产生,该方法包括:

[0140] 1)使固体氧化物(或多种固体氧化物)与吸电子阴离子源化合物(或多种吸电子阴离子源化合物)接触而形成第一混合物;和

[0141] 2)煅烧所述第一混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。

[0142] 根据本发明的另一方面,固体氧化物活化剂-载体(化学处理的固体氧化物)可通过下述的方法产生,包括:

[0143] 1)使固体氧化物(或多种固体氧化物)与第一吸电子阴离子源化合物接触而形成第一混合物;

[0144] 2)煅烧所述第一混合物而产生煅烧的第一混合物;

[0145] 3)使所述煅烧的第一混合物与第二吸电子阴离子源化合物接触而形成第二混合物;和

[0146] 4)煅烧所述第二混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。

[0147] 根据本发明的又一方面,可通过使固体氧化物与吸电子阴离子源化合物接触而产生或形成化学处理的固体氧化物,其中所述固体氧化物化合物在接触吸电子阴离子源之前、期间或之后被煅烧,并且其中基本不存在铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物。

[0148] 处理的固体氧化物的煅烧一般可在环境气氛下,典型在干燥的环境气氛下进行,温度为约200℃至约900℃,进行约1分钟至约100小时。煅烧可以在约300℃至约800℃的温度下进行,或可选地在约400℃至约700℃的温度下进行。煅烧可进行约30分钟至约50小时,例如进行约1小时至约15小时。因此,例如,煅烧可以在约350℃至约550℃的温度下进行约1至约10小时。在煅烧期间,可以使用任何合适的环境气氛。一般而言,煅烧可在氧化气氛下进行的,例如空气。可选地,可以使用惰性气氛,例如氮或氩,或者还原气氛,例如氢或一氧化碳。

[0149] 根据本发明的一个方面,固体氧化物材料可用卤离子、硫酸根离子或阴离子的组合的来源来处理,以及任选用金属离子来处理,然后煅烧以提供颗粒固体形式的化学处理的固体氧化物。例如,固体氧化物物质可用硫酸根的来源(称为“硫酸化剂(sulfating agent)”)、氯离子的来源(称为“氯化剂(chloriding agent)”)、氟离子的来源(称为“氟化剂(fluoriding agent)”)或者它们的组合进行处理,并煅烧以提供固体氧化物活化剂。有用的酸性活化剂-载体可包括但不限于:溴化氧化铝;氯化氧化铝;氟化氧化铝;硫酸化氧化铝;溴化二氧化硅-氧化铝;氯化二氧化硅-氧化铝;氟化二氧化硅-氧化铝;硫酸化二氧化硅-氧化铝;溴化二氧化硅-氧化锆;氯化二氧化硅-氧化锆;氟化二氧化硅-氧化锆;硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-氧化钛,六氟钛酸处理的氧化铝、六氟钛酸处理的二氧化硅涂布的氧化铝、六氟锆酸处理的二氧化硅-氧化铝、三氟乙酸处理的二氧化硅-氧化铝、氟化氧化硼-氧化铝、四氟硼酸处理的二氧化硅、四氟硼酸处理的氧化铝、六氟磷酸处理的氧化铝、柱撑粘土,例如柱撑蒙脱石,任选用氟化物、氯化物或硫酸盐处理;磷酸化氧化铝或者其它铝磷酸盐,任选用硫酸盐、氟化物或氯化物处理;或者上述的任何组合。此外,任何一种活化剂-载体可以任选用金属离子处理或浸渍。

[0150] 化学处理的固体氧化物可包括颗粒固体形式的氟化固体氧化物。通过使固体氧化物与氟化剂接触,可形成氟化固体氧化物。通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液,可以将氟离子加入氧化物中,所述溶剂例如醇或水,包括但不限于1至3个碳的醇,因为它们具有挥发性和低表面张力。合适的氟化剂的例子可包括但不限于氢氟酸(HF)、氟化铵(NH<sub>4</sub>F)、氟化氢铵(NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>)、四氟硼铵(NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>)、氟硅酸铵(六氟硅酸盐)((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)、六氟磷酸铵(NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>)、六氟钛酸(H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>)、六氟钛酸铵(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>)、六氟锆酸(H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>)、AlF<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>AlF<sub>4</sub>,其类似物,和其组合。还可使用三氟甲磺酸和三氟甲磺酸铵。例如,氟化氢铵(NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>)可以被用作氟化剂,原因在于其使用方便且容易得到。

[0151] 如果期望,固体氧化物可以在煅烧步骤期间用氟化剂来处理。可以使用在煅烧步骤期间能够充分接触固体氧化物的任何氟化剂。例如,除了前面所述的那些氟化剂之外,可以使用挥发性有机氟化剂。在本发明的本方面中有用的挥发性有机氟化剂的例子可包括但不限于氟利昂、全氟己烷(perfluorohexane)、全氟苯(perfluorobenzene)、氟代甲烷、三氟乙醇和类似物及它们的组合。煅烧温度一般必须足够高以分解化合物并释放氟根。如果在煅烧同时氟化,气态氟化氢(HF)或氟(F<sub>2</sub>)本身也可以与固体氧化物一起使用。还可使用

四氟化硅( $\text{SiF}_4$ )和含四氟硼酸根( $\text{BF}_4^-$ )的化合物。使固体氧化物与氟化剂接触的一种方便的方法可以是在煅烧期间使氟化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0152] 同样,在本发明的另一方面中,化学处理的固体氧化物可以包括处于固体颗粒形式的氯化固体氧化物。通过使固体氧化物与氯化剂接触,可形成氯化固体氧化物。通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液,可以将氯离子加入氧化物中。固体氧化物可以在煅烧步骤期间用氯化剂来处理。在煅烧步骤期间能够用作氯化物来源且能够充分接触氧化物的任何氯化剂可以被使用,如 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 和类似物,包括其混合物。可以使用挥发性有机氯化剂。合适的挥发性有机氯化剂的例子可包括但不限于某些氟利昂、全氯苯、氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙醇和类似物或它们的任何组合物。在煅烧期间,气态氯化氢或氯本身也可以与固体氧化物一起使用。使氧化物与氯化剂接触的一种方便的方法可以是在煅烧期间使氯化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0153] 在煅烧固体氧化物之前存在的氟离子或氯离子的量通常可以为按重量计从约1%至约50%,其中重量百分比是基于煅烧之前的固体氧化物如二氧化硅-氧化铝的重量。根据本发明的另一方面,在煅烧固体氧化物之前存在的氟离子或氯离子的量可以是按重量计约1%至约25%,而根据本发明的另一方面,按重量计约2%至约20%。根据本发明的另一方面,煅烧固体氧化物之前,存在的氟离子或氯离子的量按重量计可从约4%至约10%。一旦用卤化物浸渍,卤化氧化物可以由任何合适的方法来干燥,包括但不限于抽气过滤之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法,尽管不干燥浸渍的固体氧化物而立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0154] 用于制备处理的二氧化硅-氧化铝的二氧化硅-氧化铝通常可具有大于约0.5cc/g的孔体积。根据本发明的一方面,所述孔体积可大于约0.8cc/g,而根据本发明的另一方面,所述孔体积可为大于约1.0cc/g。此外,所述二氧化硅-氧化铝可具有大于约100 $\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。根据本发明的一方面,表面积可大于约250 $\text{m}^2/\text{g}$ 。而根据本发明的另一方面,表面积可大于约350 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0155] 用于本发明的二氧化硅-氧化铝通常可具有按重量计从约5%至约95%的氧化铝含量。根据本发明的一方面,二氧化硅-氧化铝的氧化铝含量按重量计可从约5%至约50%,或者从约8%至约30%的氧化铝。在另一方面,可以使用高氧化铝含量的二氧化硅-氧化铝化合物,其中这些二氧化硅-氧化铝化合物的氧化铝含量按重量计通常在从约60%至约90%或者从约65%至约80%的范围内。根据本发明的又一方面,固体氧化物组分可包含氧化铝而不包含二氧化硅,而根据本发明的另一方面,固体氧化物组分可包含二氧化硅而不包含氧化铝。

[0156] 硫酸化的固体氧化物可包括硫酸盐和固体氧化物组分例如氧化铝或二氧化硅-氧化铝,呈颗粒固体的形式。任选地,硫酸化氧化物可进一步用金属离子处理,以使煅烧的硫酸化氧化物含有金属。根据本发明的一方面,硫酸化固体氧化物可包括硫酸盐和氧化铝。在一些情况下,硫酸化氧化铝可通过其中氧化铝用硫酸盐源例如硫酸或硫酸盐诸如硫酸铵来处理的方法而形成的。通常可以通过形成氧化铝在合适的溶剂例如醇或水中的浆液,进行该过程,在所述溶剂中期望浓度的硫酸化剂已被加入。合适的有机溶剂可包括但不限于1至3个碳的醇,原因在于它们的挥发性和低表面张力。

[0157] 根据本发明的一方面,在煅烧前存在的硫酸根离子的量对于按重量计100份的固

体氧化物,可以为按重量计约0.5份至约100份的硫酸根离子。根据本发明的另一方面,在煅烧前存在的硫酸根离子的量对于按重量计100份的固体氧化物,可以为按重量计约1份至约50份的硫酸根离子,而根据本发明的仍另一方面,对于按重量计100份的固体氧化物,为按重量计约5份至约30份的硫酸根离子。这些重量比是基于煅烧之前的固体氧化物的重量。一旦用硫酸盐浸渍,硫酸化氧化物可以由任何合适的方法来干燥,包括但不限于抽气过滤之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法,尽管立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0158] 根据本发明的另一方面,用于制备本发明的催化剂组合物的活化剂-载体可包括可离子交换的活化剂-载体,其包括但不限于具有层状或非层状结构的硅酸盐和铝硅酸盐化合物或矿物,及其组合。在本发明的另一个方面,可离子交换的、层状铝硅酸盐诸如柱撑粘土可被用作活化剂-载体。当酸性活化剂-载体包括可离子交换的活化剂-载体时,它可任选地用至少一种吸电子阴离子诸如本文所公开的那些进行处理,虽然一般地可离子交换的活化剂-载体不用吸电子阴离子进行处理。

[0159] 根据本发明的另一方面,本发明的活化剂-载体可包括具有可交换阳离子和能够扩张的层的粘土矿物。典型的粘土矿物活化剂-载体可包括但不限于可离子交换的、层状铝硅酸盐诸如柱撑粘土。尽管术语“载体(support)”被使用,但是它没有意图解释为催化剂组合物的惰性成分,而是可被认为是催化剂组合物的活性部分,由于其最终与杂化茂金属成分缔合。

[0160] 根据本发明的另一方面,本发明的粘土材料可包括这样的材料,其在它们的自然状态下或者已经通过弄湿、离子交换或者柱化(pillaring)用各种离子进行处理。一般地,本发明的粘土材料活化剂-载体可包括这样的粘土,其已经用大阳离子进行离子交换,包括多核、高电荷的金属配合物阳离子。然而,本发明的粘土材料活化剂-载体也包括这样的粘土,其已经用简单的盐进行离子交换,所述盐可包括但不限于与配体诸如卤根、醋酸根、硫酸根、硝酸根或亚硝酸根的Al(III)、Fe(II)、Fe(III)和Zn(II)盐。

[0161] 根据本发明的另一方面,活化剂-载体可包括柱撑粘土。术语“柱撑粘土”用于指已经与大的、典型是多核的高电荷金属配合物阳离子进行离子交换的粘土物质。这样的离子的例子可包括但不限于可以具有例如7+电荷的Keggin离子、各种多金属氧酸盐及其它大离子。因此,术语柱化(pillaring)可指简单的交换反应,其中粘土物质的可交换阳离子被大的高电荷离子如Keggin离子置换。然后,这些聚合阳离子可被固定在粘土的夹层内,并且当煅烧时被转化为金属氧化物“柱”,有效地作为柱撑结构(column-like structures)支撑粘土层。因此,粘土被干燥并煅烧而产生粘土层之间的支撑柱后,扩张的(expanded)点阵结构可得以保持,并且孔隙率可得以提高。所形成的孔在形状和尺寸上可以作为柱化物质及所使用的母粘土物质的函数而变化。柱化和柱撑粘土的例子在如下文献中找到:T.J.Pinnavaia, *Science* 220(4595), 365-371(1983); J.M.Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S.Whittington和A.Jacobson编辑)Ch.3, pp.55-99, Academic Press, Inc., (1972); 美国专利第4,452,910号; 美国专利第5,376,611号; 和美国专利第4,060,480号,其公开内容通过引用以其整体并入本文。

[0162] 柱化方法可利用具有可交换阳离子和能够扩张的层的粘土矿物。可以使用在本发明的催化剂组合中可增强烯烃聚合的任何柱撑粘土。因此,用于柱化的合适的粘土矿物可包括但不限于水铝石英; 绿土, 双八面体(Al)和三八面体(Mg)及其衍生物如蒙脱石(膨润

土)、绿脱石、锂蒙脱石或硅酸镁锂(laponites);多水高岭土;蛭石;云母;氟化云母;绿泥石;混合层粘土;纤维状粘土,可包括但不限于海泡石、硅镁土和坡缕石(palygorskites);蛇纹石粘土(serpentine clay);伊利石;硅酸镁锂;滑石粉;和它们的任何组合物。在一个方面,柱撑粘土活化剂-载体可包括膨润土或蒙脱石。膨润土的主要成分是蒙脱石。

[0163] 如果需要,柱撑粘土可以被预处理。例如,在加入聚合反应器之前,柱撑膨润土可通过在惰性气氛,典型为干燥氮气下于约300℃下干燥约3小时进行预处理。尽管在此描述了示例性的预处理,但应当理解,预处理可以在许多其它温度和时间下进行,包括温度和时间步骤的任何组合,所有这些都包括在本发明中。

[0164] 用于制备本发明催化剂组合物的活化剂-载体可以结合其它无机载体物质,可包括但不限于沸石、无机氧化物、磷酸化无机氧化物及类似物。在一个方面,可以被使用的典型的载体物质包括但不限于二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化钽、磷铝酸盐、磷酸铝、二氧化硅-二氧化钛、共沉淀二氧化硅/二氧化钛、其混合物或它们的任何组合。

[0165] 根据本发明的另一方面,一种或更多种杂化茂金属化合物可以与烯烃单体和有机铝化合物预接触第一段时间,然后使该混合物与活化剂-载体接触。一旦茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体和有机铝化合物的预接触混合物与活化剂-载体接触之后,进一步包含活化剂-载体的组合物被称为“后接触”混合物。在被加入到将在其中进行聚合过程的反应器之前,可以允许该后接触混合物保持进一步接触第二段时间。

[0166] 根据本发明的又一方面,一种或更多种杂化茂金属化合物可以与烯烃单体和活化剂-载体预接触第一段时间,然后使该混合物与有机铝化合物接触。一旦茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体和活化剂-载体的预接触混合物与有机铝化合物接触之后,进一步包含有机铝化合物的组合物被称为“后接触”混合物。在引入到聚合反应器之前,可以允许该后接触混合物保持进一步接触第二段时间。

[0167] 有机铝化合物

[0168] 一些方面,本发明的催化剂组合物可包括一种或多种有机铝化合物。这种化合物可包括但不限于具有下式的化合物:

[0169]  $(R^1)_3Al$ ;

[0170] 其中 $R^1$ 可以是具有从1至10个碳原子的脂肪族基团。例如, $R^1$ 可以是甲基、乙基、丙基、丁基、己基或异丁基。

[0171] 可在本文公开的催化剂组合物中使用的有机铝化合物可包括但不限于具有下式的化合物:

[0172]  $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$ ,

[0173] 其中 $X^5$ 可以是烃基; $X^6$ 可以是烷氧基(alkoxide)或芳氧基(aryloxide)、卤基或氢负离子;并且 $m$ 可从1至3,包括1和3在内。本文使用烃基指烃基团并包括但不限于芳基、烷基、环烷基、链烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基和类似物,并包括其所有取代的、未取代的、分支的、直链和/或杂原子取代的衍生物。

[0174] 在一个方面, $X^5$ 可以是具有从1至约18个碳原子的烃基。在本发明的另一个方面, $X^5$ 可以是具有从1至10个碳原子的烷基。例如,在本发明的另一个方面中, $X^5$ 可以是甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或己基和类似物。

[0175] 根据本发明的一个方面,  $X^6$  可以是烷氧基或芳氧基——其任何一个具有从1至18个碳原子、卤基或氢负离子。本发明的另一个方面,  $X^6$  可以是独立地选自氟和氯。更在另一方面,  $X^6$  可以是氯。

[0176] 在式  $Al(X^5)_n(X^6)_{3-m}$  中,  $m$  可以是1到3的数字, 包括1和3在内, 通常,  $m$  可以是3。 $m$  的值不限制为整数, 因此该式包括半卤化物化合物或者其它有机铝簇合物。

[0177] 根据本发明适合使用的有机铝化合物的例子可包括但不限于三烷基铝化合物、卤化二烷基铝化合物(dialkylaluminium halide compounds)、二烷基铝烷醇化合物(dialkylaluminum alkoxide compounds)、氢化二烷基铝化合物(dialkylaluminum hydride compounds)及它们的组合物。合适的有机铝化合物的具体例子可包括但不限于: 三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEA)、三正丙基铝(TNPA)、三正丁基铝(TNBA)、三异丁基铝(TIBA)、三正己基铝、三正辛基铝、二异丁基氢化铝、二乙基乙醇铝、二乙基氯化铝和类似物, 或它们的组合。

[0178] 本发明考虑了一种方法, 所述方法使杂化茂金属化合物与有机铝化合物和烯烃单体预接触, 以形成预接触的混合物, 然后使该预接触的混合物与活化剂-载体接触而形成催化剂组合物。当催化剂组合物以此种方式被制备时, 一般地, 尽管不是必要地, 一部分有机铝化合物可被加入预接触的混合物中, 而另一部分有机铝化合物可被加入到当该预接触的混合物与固体氧化物活化剂-载体接触时而制备的后接触混合物中。然而, 全部有机铝化合物可以被用于制备催化剂组合物, 不是在预接触步骤中就是在后接触步骤中。可选地, 所有催化剂组分可以在一个步骤中被接触。

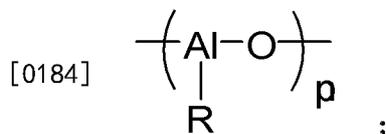
[0179] 此外, 在预接触或后接触步骤中, 可以使用一种以上的有机铝化合物。当有机铝化合物在多个步骤中被加入时, 在此所公开的有机铝化合物的量包括用在预接触和后接触混合物中的有机铝化合物以及被加入聚合反应器中的任何另外的有机铝化合物的总量。因此, 有机铝化合物的总量被公开而不管是否使用单一有机铝化合物还是使用一种以上的有机铝化合物。

[0180] 铝氧烷化合物

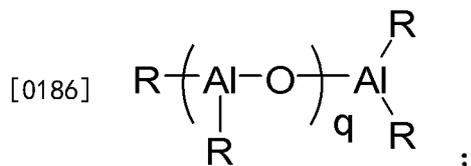
[0181] 本发明还提供可包括铝氧烷化合物的催化剂组合物。如此处所使用, 术语“铝氧烷”是指铝氧烷化合物、组合物、混合物或分离的种类, 而不考虑这类铝氧烷被如何制备、形成或另外提供。例如, 含有铝氧烷化合物的催化剂组合物可以被制备, 其中铝氧烷被提供为聚(烷基氧化铝), 或者其中铝氧烷被提供为烷基铝化合物和活性质子源例如水的组合。铝氧烷也可被称为聚(烷基氧化铝)或有机铝氧烷。

[0182] 一般地, 可使其它催化剂组分与铝氧烷在饱和的烃类化合物溶剂中接触, 尽管可以使用对反应物、中间体和活化步骤的产物基本惰性的任何溶剂。以此种方式所形成的催化剂组合物可以通过任何合适的方法例如通过过滤来收集。可选地, 催化剂组合物可以不经分离而被引入聚合反应器中。

[0183] 本发明的铝氧烷化合物可以是低聚铝化合物, 其包括线性结构、环状或笼形结构, 或者所有这三种结构的混合物。具有下式的环状铝氧烷化合物被本发明包括:



[0185] 其中在该式中R可以是具有从1至10个碳原子的直链或支化烷基,并且在该式中p可以从3至20的整数。这里显示的AlRO部分也可组成线型铝氧烷中的重复单元。因此,具有下式的线型铝氧烷也被本发明包括:



[0187] 其中在该式中R可以是具有从1至10个碳原子的直链或支化烷基,并且在该式中q可以从1至50的整数。

[0188] 此外,铝氧烷也可以具有式 $R^t_{5r+a}R^b_{r-a}Al_{4r}O_{3r}$ 的笼形结构,其中 $R^t$ 可以是具有1至10个碳原子的末端直链或支化烷基基团; $R^b$ 可以是具有1至10个碳原子的桥连直链或支化烷基基团; $r$ 可以是3或4;并且 $a$ 可以等于 $n_{Al(3)}-n_{O(2)}+n_{O(4)}$ ,其中 $n_{Al(3)}$ 是三配位铝原子的数目, $n_{O(2)}$ 是二配位氧原子的数目,并且 $n_{O(4)}$ 是4配位氧原子的数目。

[0189] 因此,可以在本发明的催化剂组合物中使用的铝氧烷一般可由式诸如 $(R-Al-O)_p$ 、 $R(R-Al-O)_qAlR_2$ 及类似式子表示。在这些式中,R基团一般可为直链或支化 $C_1-C_6$ 烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。根据本发明可应用的铝氧烷化合物的例子可包括但不限于甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、仲丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、1-戊基铝氧烷、2-戊基铝氧烷、3-戊基铝氧烷、异戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷及类似物或它们的任何组合。甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷可分别从三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝制备,并且有时分别被称为聚(甲基氧化铝)、聚(乙基氧化铝)和聚(异丁基氧化铝)。与三烷基铝组合使用铝氧烷也在本发明的范围内,例如公开在美国专利号4,794,096中的,通过引用以其整体并入本文。

[0190] 本发明考虑分别在铝氧烷式子 $(R-Al-O)_p$ 和 $R(R-Al-O)_qAlR_2$ 中 $p$ 和 $q$ 的许多值。在一些方面中, $p$ 和 $q$ 可至少为3。然而,取决于有机铝氧烷如何被制备、贮存和使用,在铝氧烷的单个样品中, $p$ 和 $q$ 的值可变,并且有机铝氧烷的这样的组合被本文考虑在内。

[0191] 在制备包括铝氧烷的催化剂组合物中,在铝氧烷(或多种铝氧烷)中的铝与组合物中的茂金属化合物(一种或多种)的摩尔比通常为在约1:10至约100,000:1之间。在另一方面,摩尔比在约5:1至约15,000:1的范围内。任选地,可以下述范围将铝氧烷加入聚合区中:约0.01mg/L至约1000mg/L、约0.1mg/L至约100mg/L或约1mg/L至约50mg/L。

[0192] 可以通过多种方法制备有机铝氧烷。有机铝氧烷制备的例子被公开在美国专利号3,242,099和4,808,561中,其公开内容通过引用以它们整体并入本文。例如,在惰性有机溶剂中的水可以与烷基铝化合物例如 $(R^1)_3Al$ 反应而形成期望的有机铝氧烷化合物。尽管不期望束缚于该陈述,但据认为,此种合成方法可以提供线型和环状 $R-Al-O$ 铝氧烷种类的混合物,这两种铝氧烷都被本发明包括。可选地,通过使烷基铝化合物例如 $(R^1)_3Al$ 与水合盐例如水合硫酸铜在惰性有机溶剂中反应,可以制备有机铝氧烷。

[0193] 有机硼/有机硼酸盐化合物

[0194] 根据本发明的另一方面,催化剂组合物可包括有机硼或有机硼酸盐化合物。这种化合物可包括中性硼化合物、硼酸盐和类似物,或它们的组合。例如,考虑了氟有机硼化合物和氟有机硼酸盐化合物。

[0195] 在本发明,可以使用任何氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物。可以被用在本发明中的氟有机硼酸盐化合物的例子可包括但不限于氟化芳基硼酸盐,例如N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳镧四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳镧四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐及类似物,或它们的混合物。可以被用作本发明中的助催化剂或活化剂的氟有机硼化合物的例子可包括但不限于三(五氟苯基)硼、三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼及类似物,或它们的混合物。尽管不期望束缚于下面的理论,氟有机硼酸盐和氟有机硼化合物及相关化合物的这些例子被认为当与杂化茂金属化合物结合时形成了“弱配位”阴离子,如在美国专利号5,919,983中公开,其公开内容通过引用以其整体并入本文。申请人还考虑了在化学结构中包含两个或多个硼原子的二硼或双硼化合物或其它双官能化合物的使用,诸如公开在J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 14756-14768,其内容通过引用以其整体并入本文。

[0196] 一般而言,任何数量的有机硼化合物可以被使用。根据本发明的一个方面,催化剂组合物中有机硼或有机硼酸盐化合物(一种或多种)的总摩尔数与杂化茂金属化合物(一种或多种)的总摩尔数的摩尔比范围可为约0.1:1至约15:1。一般地,使用的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量可以从每摩尔杂化茂金属化合物(一种或多种)约0.5摩尔至约10摩尔硼/硼酸盐化合物。根据本发明的另一个方面,氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量可以从每摩尔杂化茂金属化合物(一种或多种)约0.8摩尔至约5摩尔硼/硼酸盐化合物。

[0197] 电离化离子化合物

[0198] 本发明进一步提供可包括电离化离子化合物的催化剂组合物。电离化离子化合物是可以作为活化剂或助催化剂以增强催化剂组合物活性的离子化合物。尽管不意图束缚于理论,据认为,所述电离化离子化合物能够与杂化茂金属化合物反应并且将茂金属转化为一种或多种阳离子茂金属化合物,或初期阳离子茂金属化合物(*incipient cationic metallocene compound*)。同样,尽管不期望束缚于理论,据认为,该电离化离子化合物通过完全或部分地从茂金属提取阴离子配体,可以起着电离化化合物的作用,所述阴离子配体可能是非链二烯基配体,例如 $X^1$ 或 $X^2$ 。然而,电离化离子化合物可以是活化剂或助催化剂,无论它是电离杂化茂金属,以形成离子对的方式夺取 $X^1$ 或 $X^2$ 配体,削弱杂化茂金属中的金属- $X^1$ 或金属- $X^2$ 键,简单地与 $X^1$ 或 $X^2$ 配体配位,还是通过某些其它机理活化杂化茂金属化合物。

[0199] 此外,电离化离子化合物不必仅仅活化杂化茂金属化合物。与不包含电离化离子化合物的催化剂组合物相比,电离化离子化合物的活化功能总体上在增强催化剂组合物的活性上是明显的。

[0200] 电离化离子化合物的例子可以包括但不限于下面的化合物:三(正丁基)铵四(对甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(间甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(对甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(间甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳镧四(对甲苯基)硼酸盐、三苯基碳镧四(间甲苯基)硼酸盐、三苯基碳镧四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳镧四(3,5-二甲

基苯基)硼酸盐、三苯基碳铰四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳铰四(五氟苯基)硼酸盐、萘铰四(对甲苯基)硼酸盐、萘铰四(间甲苯基)硼酸盐、萘铰四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、萘铰四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、萘铰四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、萘铰四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、四(苯基)硼酸锂、四(对甲苯基)硼酸锂、四(间甲苯基)硼酸锂、四(2,4-二甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二甲基苯基)硼酸锂、四氟硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸钠、四苯基硼酸钠、四(对甲苯基)硼酸钠、四(间甲苯基)硼酸钠、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钠、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钠、四氟硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四苯基硼酸钾、四(对甲苯基)硼酸钾、四(间甲苯基)硼酸钾、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钾、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钾、四氟硼酸钾、四(五氟苯基)铝酸锂、四苯基铝酸锂、四(对甲苯基)铝酸锂、四(间甲苯基)铝酸锂、四(2,4-二甲基苯基)铝酸锂、四(3,5-二甲基苯基)铝酸锂、四氟铝酸锂、四(五氟苯基)铝酸钠、四(苯基)铝酸钠、四(对甲苯基)铝酸钠、四(间甲苯基)铝酸钠、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钠、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钠、四氟铝酸钠、四(五氟苯基)铝酸钾、四苯基铝酸钾、四(对甲苯基)铝酸钾、四(间甲苯基)铝酸钾、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钾、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钾、四氟铝酸钾和类似物、或它们的组合。在本发明中有用的电离化离子化合物并不限于这些;电离化离子化合物的其它例子公开在美国专利号5,576,259和5,807,938中,其公开内容通过引用以其整体并入本文。

#### [0201] 烯烃单体

[0202] 可用于本发明的催化剂组合物和聚合过程的不饱和反应物通常可包括烯烃化合物,其每分子具有2至30个碳原子,以及具有至少一个烯烃双键。本发明包括使用单一烯烃例如乙烯或丙烯的均聚反应过程,以及与使用烯烃单体与至少一种不同的烯烃化合物的共聚、三聚等反应。例如,得到的乙烯共聚物、三聚物等一般可包括主要量的乙烯(>50摩尔百分比)和次要量的共聚单体(<50摩尔百分比),尽管这并非必要条件。可以与乙烯共聚合的共聚单体在它们的分子链中通常可具有3至20个碳原子。

[0203] 无环、环状、多环、末端( $\alpha$ )、中间、直链、支化的、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的烯烃可以被用在本发明中。例如,可以用本发明的催化剂组合物聚合的典型的饱和化合物可包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四种正辛烯(例如,1-辛烯)、四种正壬烯、五种正癸烯及类似物,或者这些化合物中两种或多种的混合物。环状和双环烯烃包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯及类似物也可以被聚合,如上所述。苯乙烯也可在本发明中被用作单体。一方面,烯烃单体可以是 $C_2$ - $C_{10}$ 烯烃;可选地,烯烃单体可以是乙烯;或可选地,烯烃单体可以是丙烯。

[0204] 当期望共聚物(或可选地,三元共聚物)时,烯烃单体可以包括例如乙烯或丙烯,其与至少一种共聚单体共聚合。根据本发明的一方面,共聚过程中烯烃单体可包括乙烯。在该方面,合适的烯烃共聚单体的例子可包括但不限于丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯和类似物,或者其组合。根据本发明的一个方面,共聚单体可包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯或其任意组合。

[0205] 一般地,基于单体和共聚单体的总重,引入反应区中以产生共聚物的共聚单体的

量可为从约0.01至约50重量百分比的共聚单体。根据本发明的另一个方面,基于单体和共聚单体的总重,引入到反应器区中的共聚单体的量可为从约0.01至约40重量百分比的共聚单体。在仍是另一方面中,基于单体和共聚单体的总重,引入到反应器区中的共聚单体的量可为从约0.1至约35重量百分比的共聚单体。还有,在另一方面,基于单体和共聚单体的总重,引入到反应器区中的共聚单体的量可为从约0.5至约20重量百分比的共聚单体。

[0206] 尽管不期望束缚于该理论,但在支化、取代的或官能化烯烃被用作反应物的情况下,据认为,位阻可以阻止和/或减慢聚合过程。因此,预期距离碳碳双键一定程度的烯烃的支化和/或环状部分(一个或多个)将不会以处于更接近碳碳双键的相同烯烃取代基可能会阻碍该反应的方式阻碍反应。根据本发明的一个方面,至少一种单体/反应物可以是乙烯,因此聚合是仅涉及乙烯的均聚反应或者与不同的无环、环状、末端、中间、直链的、支化的、取代的或未取代的烯烃的共聚反应。另外,本发明的催化剂组合物可以被用在二烯属化合物的聚合中,所述二烯属化合物包括但不限于1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯和1,5-己二烯。

[0207] 催化剂组合物

[0208] 在一些方面,本发明使用包含杂化茂金属和活化剂的催化剂组合物,所述杂化茂金属具有含杂原子的配体,而在其他方面中,本发明使用包含杂化茂金属和活化剂-载体的催化剂组合物,所述杂化茂金属具有含杂原子的配体。可利用这些催化剂组合物,以产生聚烯烃——均聚物、共聚物和类似物,用于多种终端使用应用。

[0209] 上面讨论了具有式(I)、(II)、(III)和(IV)的杂化茂金属化合物。在本发明的方面中,考虑催化剂组合物可包含一种以上杂化茂金属化合物。此外,除了具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的那些之外的其他茂金属化合物可在催化剂组合物和/或聚合方法中使用,条件是其他茂金属化合物(一种或多种)不损害本文公开的优点。此外,也可以使用一种以上的活化剂和/或一种以上的活化剂-载体。

[0210] 一般来说,本发明的催化剂组合物可包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物和活化剂。在本发明的方面中,活化剂可包括活化剂-载体。上面公开了在本发明中有用的活化剂-载体。这种催化剂组合物可进一步包括一种或一种以上的有机铝化合物或多种有机铝化合物(上面还讨论了适合的有机铝化合物)。因此,本发明的催化剂组合物可包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物、活化剂-载体和有机铝化合物。例如,活化剂-载体可包括下列(或基本上由下列组成、或由下列组成):氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-氧化钛、氟化二氧化硅涂布的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂布的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂布的氧化铝和类似物,或它们的组合。此外,有机铝化合物可包括下列(或基本上由下列组成、或由下列组成):三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、二异丁基氢化铝、二乙基乙醇铝、二乙基氯化铝和类似物,或它们的组合。因此,与本发明一致的催化剂组合物可包括下列(或基本上由下列组成、或由下列组成):具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物、硫酸化氧化铝(或氟化二氧化硅-氧化铝)和三乙基铝(或三异丁基铝)。

[0211] 本发明的另一个方面,提供了催化剂组合物,其包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物、活化剂-载体和有机铝化合物,其中该催化剂组合物基本上不含铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物和/或其他类似材料;可选地,基本上不含铝氧烷;可选地,基本上不含有有机硼或有机硼酸盐化合物;或可选地,基本上不含电离化离子化合物。在这些方面中,下面将讨论在缺少这些附加材料时,催化剂组合物具有催化剂活性。例如,本发明的催化剂组合物可基本上由具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的茂金属化合物、活化剂-载体和有机铝化合物组成,其中在催化剂组合物中不存在从缺乏所述材料的催化剂组合物的催化剂活性增加/降低催化剂组合物的活性大于约10%的其他材料。

[0212] 但是,在本发明的其他方面中,可使用这些活化剂/助催化剂。例如,包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物和活化剂-载体的催化剂组合物可进一步包括任选的助催化剂。合适的助催化剂在这方面包括但不限于铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物和类似物,或它们的任何组合。在催化剂组合物中可存在一种以上的助催化剂。

[0213] 在不同的方面中,提供了不需要活化剂-载体的催化剂组合物。这种催化剂组合物可包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物和活化剂,其中活化剂包括铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物,或它们的组合。

[0214] 本发明进一步包括制备这些催化剂组合物的方法,诸如,例如,将各催化剂组分以任何顺序或次序接触。

[0215] 具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物可与烯烃单体——如果期望,不必是要聚合的烯烃单体——和有机铝化合物预接触第一段时间,然后将该预接触混合物与活化剂-载体接触。茂金属化合物、烯烃单体和有机铝化合物之间的第一段接触时间即预接触时间的通常范围在约1分钟至约24小时之间的时间段,例如从约3分钟至约1小时。也采用从约10分钟至约30分钟的预接触时间。可选地,以多个步骤,而不是在单个步骤中进行预接触过程,其中制备多种混合物,每种包括不同的催化剂组分组。例如,至少接触两种催化剂组分,形成第一混合物,然后通过将第一混合物与至少一种其他催化剂组分接触,形成第二混合物,等等。

[0216] 多个预接触步骤可以在单个容器或者在多个容器中进行。此外,多个预接触步骤可以串行地(相继地)、平行地或以其组合方式进行。例如,两种催化剂组分的第一混合物可以在第一容器中形成,包括该第一混合物以及一种另外的催化剂组分的第二混合物可以在该第一容器或者在第二容器中形成,所述第二容器一般被置于第一容器的下游。

[0217] 在另一个方面,一种或多种催化剂组分可以被分开且用在不同的预接触处理中。例如,部分催化剂组分被进料到第一预接触容器中与至少一种其他催化剂组分预接触,而该相同的催化剂组分的剩余部分被进料到第二预接触容器以与至少一种其他催化剂组分预接触或者直接进料到反应器中,或者其组合。预接触可以在任何合适的设备中进行,诸如罐、搅拌的混合罐、各种静态混合设备、烧瓶、任何类型的容器或这些设备的组合。

[0218] 本发明的另一个方面,各种催化剂组分(例如,具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物、活化剂-载体、有机铝助催化剂和任选地不饱和的烃)可在进行聚合反应的同时在聚合反应器中接触。可选地,这些催化剂组分中任何两种或多种可以在容器

中预接触,然后进入反应区。该预接触步骤可以是连续的,其中预接触产物被连续进料到反应器中;或者它可以是阶梯式或分批过程,其中一批预接触产物被加入以制备催化剂组合物。预接触步骤可以进行一段时间,可从几秒至几天那么多或者更长。在这方面,连续的预接触步骤一般地持续约1秒至约1小时。在另一个方面,连续的预接触步骤持续约10秒至约45分钟,或者约1分钟至约30分钟。

[0219] 一旦具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的茂金属化合物、烯烃单体和有机铝助催化剂的预接触混合物与活化剂-载体接触,该组合物(其中加入了活化剂-载体)被称为“后接触混合物”。在开始聚合过程之前,任选地,可以使所述后接触混合物保持接触第二段时间,即后接触时间。在预接触混合物和活化剂-载体之间的后接触时间范围一般在约1分钟至约24小时。在另外的方面,预接触时间范围为从约3分钟至约1小时。与没有预接触或后接触而制备的相同催化剂组合物相比,预接触步骤、后接触步骤或二者可以增加聚合物的产率。然而,预接触步骤、后接触步骤都不是必需的。

[0220] 后接触混合物可以在足以使预接触混合物和活化剂-载体进行吸附、浸渍或相互作用的温度下和时间期间进行加热,从而预接触混合物的一部分组分被固定、吸附或沉积在其上。当采用加热时,后接触混合物一般被加热至约-15°C至约70°C或约0°C至约40°C之间的温度。

[0221] 当使用预接触步骤时,烯烃单体总摩尔数与预接触混合物中茂金属(一种或多种)总摩尔数的摩尔比的范围可典型地在从约1:10至约100,000:1。以这种比值采用各个组分的总摩尔数是考虑了本发明的这样的方面,其中在预接触步骤中使用一种以上的烯烃单体和/或一种以上的茂金属化合物。此外,在本发明的另一个方面中,该摩尔比的范围可以为从约10:1至约1,000:1。

[0222] 一般地,有机铝化合物与活化剂-载体的重量比可在约10:1至约1:1000的范围。如果采用一种以上的有机铝化合物和/或一种以上的活化剂-载体,该比值是基于各个单独组分的总重量。在另一个方面,有机铝化合物与活化剂-载体的重量比可在约3:1至约1:100或者约1:1至约1:50的范围。

[0223] 在本发明的一些方面,茂金属化合物(一种或多种)与活化剂-载体的重量比可在约1:1至1:1,000,000的范围。如果采用一种以上活化剂-载体,该比值是基于活化剂-载体的总重量。在另一个方面,该重量比可在约1:5至约1:100,000或者约1:10至约1:10,000的范围。还有,在另一个方面,茂金属化合物(一种或多种)与活化剂-载体的重量比可在约1:20至约1:1000的范围。

[0224] 本发明催化剂组合物的催化剂活性一般大于约100克聚乙烯(根据上下文为均聚物、共聚物等)/活化剂-载体克数/小时(缩写为g/g/hr)。在另一个方面,催化剂活性可大于约150、大于约250或大于约500g/g/hr。在仍另一个方面,本发明的催化剂组合物可以具有大于约550、大于约650或大于750g/g/hr的催化剂活性为特征。还有在另一个方面,催化剂活性可大于约1000g/g/hr。该活性是在淤浆聚合条件下,使用异丁烷作为稀释剂,在90°C的聚合温度下,以及约400psig(2.75MPa)的反应器压力下测量的。

[0225] 根据本发明的另一方面,本文公开的催化剂组合物可具有催化剂活性大于约500千克聚乙烯(根据上下文为均聚物、共聚物等)/摩尔茂金属/小时(缩写为kg/mol/hr)。在另一方面,催化剂组合物的催化剂活性可大于约1000、大于约2000或大于约3000kg/mol/hr。

在仍另一方面,本发明的催化剂组合物的特征可以是具有催化剂活性大于约5000、大于约8000或大于约10,000kg/mol/hr。在另一方面,催化剂活性可大于约15,000kg/mol/hr。该活性是在淤浆聚合条件下,使用异丁烷作为稀释剂,在90℃的聚合温度下,以及400psig (2.75MPa)的反应器压力下测量的。

[0226] 如上所讨论,在本发明的一些方面,具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的茂金属化合物、活化剂-载体、有机铝化合物和烯烃单体的任何组合可预接触。当与烯烃单体发生任何预接触时,用在预接触步骤中的烯烃单体不必与待聚合的烯烃单体相同。此外,当在催化剂组分的任何组合之间的预接触步骤被进行第一段时间时,该预接触混合物可以被用在随后的后接触步骤中第二段时间,所述后接触步骤是在催化剂组分的任何其它组合之间进行的。例如,茂金属化合物、有机铝化合物和1-己烯可以被用在预接触步骤中第一段时间,然后此预接触混合物可以与活化剂-载体接触而形成后接触混合物,后接触混合物在开始聚合反应之前接触第二段时间。例如,在茂金属化合物、烯烃单体、活化剂-载体和有机铝化合物的任何组合之间的第一段接触时间,即预接触时间,可以为从约1分钟至约24小时,从约3分钟至约1小时,或者从约10分钟至约30分钟。在开始聚合过程之前,可以任选使所述后接触混合物保持接触第二段时间,即后接触时间。根据本发明的一个方面,在预接触混合物与任何剩余的催化剂组分之间的后接触时间为从约1分钟至24小时,或者从约5分钟至约1小时。

#### [0227] 聚合方法

[0228] 本发明的催化剂组合物可用于聚合烯烃以形成均聚物、共聚物、三元共聚物和类似物。用于在本发明的催化剂组合物存在下聚合烯烃的一种这样的方法可包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体(一种或多种)在聚合条件下接触以产生烯烃聚合物,其中催化剂组合物可包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的茂金属化合物和活化剂。上面讨论了具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的茂金属化合物。

[0229] 根据本发明的一个方面,聚合方法可使用包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物和活化剂的催化剂组合物,其中活化剂包括活化剂-载体。上面讨论了在本发明聚合方法中有用的活化剂-载体。催化剂组合物可进一步包括一种或一种以上有机铝化合物(上面也讨论了有机铝化合物)。因此,在存在催化剂组合物时聚合烯烃的方法可使用包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物、活化剂-载体和有机铝化合物的催化剂组合物。在一些方面,活化剂-载体可包括下列(或基本上由下列组成,或由下列组成):氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-氧化钛、氟化二氧化硅涂布的氧化铝、硫酸化二氧化硅涂布的氧化铝、磷酸化二氧化硅涂布的氧化铝和类似物,或它们的组合。在一些方面,有机铝化合物可包括下列(或基本上由下列组成,或由下列组成):三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、二异丁基氢化铝、二乙基乙醇铝、二乙基氯化铝和类似物,或它们的组合。

[0230] 根据本发明的另一方面,聚合方法可使用包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的杂化茂金属化合物和活化剂的催化剂组合物,其中所述活化剂包括铝氧烷化合物、有机

硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物,或它们的组合。

[0231] 本发明的催化剂组合物意图针对利用各种类型的聚合反应器的任何烯烃聚合方法。如本文所用,“聚合反应器”包括任何聚合反应器,其能使烯烃单体和共聚单体(一种或一种以上共聚单体)聚合以产生均聚物、共聚物、三元共聚物和类似物。各种类型的反应器包括可被称为分批反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管式反应器、高压釜反应器的那些和类似物,或它们的组合。本领域技术人员熟知各种反应器类型的聚合条件。气相反应器可包括流化床反应器或分阶段卧式反应器。淤浆反应器可包括立式或卧式回路。高压反应器可包括高压釜或管式反应器。反应器类型可包括分批或连续过程。连续过程可采用间歇或连续产品出料。过程还可包括未反应单体、未反应共聚体和/或稀释剂的部分或全部直接循环。

[0232] 本发明的聚合反应器系统可包括在一种系统中的一种类型的反应器或者相同或不同类型的多个反应器。在多个反应器中聚合物的生产可包括在通过转移设备连通的至少两个单独的聚合反应器中的几个阶段,所述转移设备使得有可能将从第一聚合反应器中所得的聚合物转移到第二反应器中。在一个反应器中的期望聚合条件可以与其它反应器的操作条件不同。可选地,在多个反应器中的聚合可包括将来自一个反应器的聚合物手工转移到随后的反应器中以继续聚合。多个反应器系统可包括任何组合,其包括但不限于多个回路反应器、多个气相反应器、回路和气相反应器的组合、多个高压反应器、或者高压与回路和/或气相反应器的组合。多个反应器可以串联、并联操作或二者都有。

[0233] 根据本发明的一个方面,聚合反应器系统可包括至少一个回路淤浆反应器,其包括立式或卧式回路。单体、稀释剂、催化剂和共聚单体可被连续进料到发生聚合的回路反应器中。一般地,连续过程可包括将单体/共聚单体、催化剂和稀释剂连续地引入到聚合反应器中以及从该反应器中连续地去除包括聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。反应器流出液可以被闪蒸以从包括稀释剂、单体和/或共聚单体的液体中去掉固体聚合物。各种技术可被用于该分离步骤,其包括但不限于闪蒸,其可包括加热和降压的任何组合;借助气旋分离器或水力旋流器中的气旋动作的分离;或者借助离心作用的分离。

[0234] 典型的淤浆聚合方法(也被称为颗粒形成过程(*particle form process*))被公开在例如美国专利号3,248,179、4,501,885、5,565,175、5,575,979、6,239,235、6,262,191和6,833,415中,其每个通过引用以其整体并入本文。

[0235] 用在淤浆聚合中的合适稀释剂包括但不限于正在聚合的单体以及在反应条件下为液体的烃。合适稀释剂的实例包括但不限于烃,诸如丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一些回路聚合反应可以在没有使用稀释剂的本体条件下发生。一个例子是丙烯单体的聚合,如在美国专利号5,455,314中所公开,其通过引用以其整体并入本文。

[0236] 根据本发明的又一个方面,聚合反应器可以包括至少一种气相反应器。此类体系可以使用连续的循环流,该循环流含有一种或多种单体,在催化剂存在下在聚合条件下连续地循环通过流化床。循环流可以从流化床中退出,并且再循环返回到反应器中。同时,聚合物产物可以从反应器中取出,并且新的或者新鲜的单体可以被加入以置换被聚合的单体。此类气相反应器可以包括烯烃的多步气相聚合的过程,其中烯烃在至少两个独立的气相聚合区中以气相被聚合,同时将在第一聚合区中所形成的含催化剂的聚合物送到第二聚

合区中。一种类型的气相反应器被公开在美国专利号5,352,749、4,588,790和5,436,304中,其每篇通过引用以其整体并入本文。

[0237] 根据本发明的又一个方面,高压聚合反应器可包括管状反应器或者高压釜反应器。管状反应器可以具有几个区,新鲜的单体、引发剂或催化剂被加入到那里。单体被携带在惰性气流中,并在反应器的一个区处引入。引发剂、催化剂和/或催化剂组分可以被携带在气流中,并在反应器的另一个区处被引入。气流被混合以进行聚合。可以适当地利用热和压力,以获得最佳的聚合反应条件。

[0238] 根据本发明的又一个方面,聚合反应器可以包括溶液聚合反应器,其中通过合适的搅拌或其它方法,单体/共聚单体与催化剂组合物接触。可以使用包括惰性有机稀释剂或过量单体的载体。如果需要的话,在存在或缺乏液体物质的情况下,可以使单体/共聚单体以气相与催化反应产物接触。聚合区被保持在将导致在反应介质中形成聚合物溶液的温度和压力下。可以使用搅拌,以在整个聚合区获得更好的温度控制以及维持均匀的聚合混合物。合适的方法被用于驱散聚合的放热。

[0239] 适合本发明的聚合反应器可进一步包括至少一个原料供给系统、至少一个催化剂或催化剂组分供给系统和/或至少一个聚合物回收系统的任何组合。本发明的合适的反应器系统可进一步包括用于下列的系统:原料净化、催化剂存储和制备、挤出、反应器冷却、聚合物回收、分馏、循环、存储、装载、实验室分析和工艺控制。

[0240] 为了效率而进行控制并提供期望聚合物性质的聚合条件可包括温度、压力和各种反应物的浓度。聚合温度可影响催化剂生产率、聚合物分子量和分子量分布。合适的聚合温度可以是根据吉布斯自由能方程(Gibbs Free energy equation)低于解聚温度的温度。典型地,根据聚合反应器的类型,这包括约60°C至约280°C,例如,或约60°C至约110°C。在一些反应器系统中,聚合温度一般在约70°C至约90°C或约75°C至约85°C的范围内。

[0241] 合适的压力也可根据反应器和聚合类型而改变。在回路反应器中液相聚合的压力典型地小于1000psig(6.9MPa)。气相聚合的压力通常在约200至500psig(1.4MPa至3.4MPa)。在管式或高压釜反应器中高压聚合一般在约20,000至75,000psig(138MPa至517MPa)下进行。聚合反应器还可在超临界区域下操作,所述超临界区域一般在更高的温度和压力下发生。高于压力/温度图的临界点(超临界相)的操作可提供优势。

[0242] 本发明的一些方面涉及烯烃聚合方法,包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合条件下接触以产生烯烃聚合物。通过该方法产生的烯烃聚合物可具有每1000个总碳原子小于约0.002的长链分支,和/或 $M_w/M_n$ 的比例范围在从约3至约20,和/或乙烯基末端基团与饱和末端基团的比例范围在从约0.4至约0.9。另外,或可选地,烯烃聚合物可具有小于2.5的熔体指数,和/或 $M_n$ 范围在从约15,000至约50,000,和/或 $M_w$ 范围在约100,000至约300,000,和/或 $M_z$ 范围在约750,000至约3,500,000,和/或 $M_w/M_n$ 范围在约5至约15,和/或每1000个总碳原子小于约0.001的长链分支。

[0243] 本发明的一些方面还涉及在缺乏添加的氢时进行的烯烃聚合方法。在该公开中,“添加的氢”可表示为进入反应器的氢和烯烃单体(单位为ppm)的进料比。本发明的烯烃聚合方法可包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合条件下接触以产生烯烃聚合物,其中催化剂组合物包含杂化茂金属化合物和活化剂,其中聚合方法在缺乏添加的氢时进行。如上面所公开,杂化茂金属可具有式(I)、式(II)、式(III)和/或式(IV)。

如本领域普通技术人员会意识到,在各种烯烃聚合方法中通过茂金属催化剂组合物可在原位产生氢,并且产生的量根据可使用的具体催化剂组合物和茂金属化合物(一种或多种)、使用的聚合方法类型、利用的聚合反应条件等变化。

[0244] 在其他方面,可期望在存在一定量的添加的氢下进行聚合方法。因此,本发明的烯烃聚合方法可包括使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体在聚合条件下接触,以产生烯烃聚合物,其中催化剂组合物包含杂化茂金属化合物和活化剂,其中在存在添加的氢下进行聚合方法。例如,在聚合方法中可控制氢和烯烃单体的比例,通常通过进入反应器的氢和烯烃单体的比例控制。在该方法中添加的氢和烯烃单体的比例可被控制在落入以下范围内的重量比例下:约25ppm至约1500ppm、约50至约1000ppm或约100ppm至约750ppm。

[0245] 在本发明的一些方面,对于特定的聚合物等级,氢和烯烃单体的进料或反应物比例在聚合运行期间可基本上保持恒定。即,氢:烯烃单体比例可选自特定的比例,其范围在约5ppm至约1000ppm左右,并且在聚合运行期间保持在该比例至约 $\pm 25\%$ 之内。例如,如果目标比例是100ppm,那么保持氢:烯烃单体比例基本上恒定将必须保持进料比例在约75ppm和约125ppm之间。此外,对于特定聚合物等级,在聚合运行期间,共聚单体(或多种共聚单体)的添加可以是并且一般是基本上恒定的。

[0246] 但是,在其他方面,考虑单体、共聚单体(或多种共聚单体)和/或氢可周期性地脉冲冲到反应器,例如,以与在美国专利号5,739,220和美国专利公开号2004/0059070所使用的相似方式,其公开通过引用以其整体并入本文。

[0247] 进入聚合反应器的反应物的浓度可被控制以产生具有某些物理和化学性质的树脂。通过聚合物树脂形成的建议的最终用途产物和形成该产物的方法最终可决定期望聚合物的性质和品质。机械性质包括拉伸、弯曲、撞击、蠕变、应力松弛和硬度测试。物理性质包括密度、分子量、分子量分布、熔化温度、玻璃化转变温度、结晶温度、密度、立体规整性、裂纹生长、长链支化和流变学测量。

[0248] 本发明还涉及并包括由本文公开的任何聚合方法产生的聚合物。制品可由根据本发明产生的聚合物形成和/或可包括根据本发明产生的聚合物。

[0249] 聚合物和制品

[0250] 如果根据本发明产生的所得聚合物是例如乙烯的聚合物或共聚物,它的性质可用在聚烯烃工业上已知并使用的各种分析技术表征。制品可由本发明的乙烯聚合物形成,和/或可包括本发明的乙烯聚合物,所述乙烯聚合物的典型性质提供在下面。

[0251] 根据本发明产生的乙烯聚合物(共聚物、三元共聚物等)一般可具有从0至约100g/10min的熔体指数。在本发明的一些方面,考虑熔体指数的范围在从0至约75g/10min、从0至约50g/10min或从0至约30g/10min。例如,本发明的聚合物可具有范围在从0至约25、从0至约10、从0至约5、从0至约2或从0至约1g/10min的熔体指数(MI)。

[0252] 根据本发明产生的乙烯聚合物可具有大于约25,例如,大于约30、大于约40或大于约50的HLMI/MI比。考虑的HLMI/MI范围包括但不限于从约50至约5000、从约50至约4000、从约50至约3000、从约75至约3000或从约75至约2750。

[0253] 使用本发明一种或多种杂化茂金属化合物产生的基于乙烯的聚合物的密度典型地可落在从约0.88至约0.97g/cc的范围内。在本发明的一个方面,聚合物密度范围可在从约0.90至约0.97g/cc。而在另一方面,密度的范围一般地可在从约0.91至约0.96g/cc。

[0254] 在本发明范围内的乙烯聚合物,如共聚物和三元共聚物,一般地可具有范围在约3至约20的多分散指数——重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比例。本文公开的一些方面,Mw/Mn的比例范围可在从约3.5至约20、从约4至约20、从约4至约18、从约5至约18、从约5至约16、从约5至约14、从约6至约14或从约6至约13。

[0255] 本发明聚合物的Mz/Mw比例可通常在约3至约20的范围。Mz是z-均分子量。根据一方面,本发明乙烯聚合物的Mz/Mw范围可在从约3.5至约20、从约4至约20、从约6至约20、从约6至约18或从约6至约16。

[0256] 一般来说,本发明的烯烃聚合物具有低的长链支化水平,典型地每1000个总碳原子小于0.01的长链分支(LCB)。在一些方面,每1000个总碳原子LCB的数量可小于约0.008或小于约0.005。而且,在本发明的其他方面中,本发明的烯烃聚合物(例如,乙烯聚合物)可具有每1000个总碳原子小于约0.004、小于约0.003、小于约0.002或小于约0.001的LCB。

[0257] 乙烯聚合物的乙烯基末端基团与饱和末端基团的比例可一般地落在从约0.4至约0.9的范围内。在一些方面,乙烯基末端基团与饱和末端基团的该比例的范围可在从约0.5至约0.9、从约0.6至约0.9或从约0.65至约0.85。

[0258] 本文公开的乙烯聚合物可具有每1000个总碳原子小于约0.002的长链分支,和/或Mw/Mn比例范围在从约3至约20,和/或乙烯基末端基团与饱和末端基团的比例范围在从约0.4(或约0.6)至约0.9,和/或熔体指数小于2.5,和/或Mn范围在从约15,000至约50,000,和/或Mw范围在从约100,000至约300,000,和/或Mz范围在从约750,000至约3,500,000。此外,某些聚合物的Mw/Mn范围可在从约5至约15,和/或每1000个总碳原子小于约0.001的长链分支。

[0259] 乙烯聚合物,无论均聚物、共聚物、三元共聚物等,可形成各种制品。可包括本发明聚合物的制品包括但不限于农业薄膜、汽车部件、瓶子、鼓、纤维或织品、食品包装薄膜或容器、食品供应制品、燃料罐、土工膜、家用容器、衬垫、模塑产品、医用设备或材料、管道、片材或带子、玩具和类似物。可使用各种方法形成这些制品。这些方法的非限制性例子包括注塑、吹塑、旋转模塑、薄膜挤出、片材挤出、型材挤出、热成型及类似方法。另外,添加剂和改性剂通常被加入到这些聚合物中,目的是提供有利的聚合物加工或最终用途产品属性。这些方法和材料描述在Modern Plastics Encyclopedia, Mid-November 1995 Issue, Vol. 72, No. 12; 和Film Extrusion Manual—Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992; 其公开内容通过引用以其整体并入本文。

[0260] 申请人还考虑包括由本文公开的任何聚合方法产生的聚合物的制品的形成或制备方法。例如,方法可包括(i)使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体(一种或多种)在聚合条件下接触以产生烯烃聚合物,其中催化剂组合物可包括具有式(I)、(II)、(III)和/或(IV)的茂金属化合物和活化剂(例如,活化剂-载体);和(ii)形成包括该烯烃聚合物的制品。该形成步骤可包括混合、熔化处理、挤出、模塑、或热成型和类似方法,包括其组合。

## 实施例

[0261] 本发明通过下面的实施例被进一步阐明,所述实施例不以任何方式被解释为对本发明的范围加以限定。在不背离本发明精神或所附权利要求范围的情况下,本领域普通技

术人员阅读本文说明书后,可以想到各种其他方面、实施方式、改变和其等同物。

[0262] 图1显示在下面实施例中所讨论的杂化茂金属化合物的结构和相应的缩写。在净化氮气氛围下,使用标准Schlenk线或手套箱(glovebox)技术,进行杂化茂金属化合物的合成。从钾中蒸馏出溶剂THF,同时无水二乙醚、二氯甲烷、戊烷和甲苯(Fisher Scientific公司)存储在活化的氧化铝中。所有溶剂被脱气并在氮气下存储。MET-A( $\eta^5$ -环戊二烯基三氯化钛)、MET-B( $\eta^5$ -五甲基环戊二烯基三氯化钛)和所有有机配体购自Aldrich Chemical公司。通过 $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 参照在7.15ppm处的残留 $\text{C}_6\text{D}_6$ 峰)分析产物。

[0263] 使用三种通用合成方法。在通用方法1中,在室温(约22-25 $^\circ\text{C}$ )下,在手套箱中以一份添加一当量的 $\text{LiOR}^A$ 到 $\text{CpTiCl}_3$ (或 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ )的甲苯溶液中。在50 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应混合物过夜(约12-16hr)。通过离心或通过过滤除去白色固体( $\text{LiCl}$ )之后,在真空下除去溶剂,得到红色或橙色固体。该固体在庚烷和甲苯的溶剂混合物中再结晶以产生各自的杂化钛化合物晶体。在通用方法2中,在THF(或二乙醚)中的稍微过量的 $\text{NEt}_3$ 被逐滴添加到 $\text{CpTiCl}_3$ (或 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ )和一当量的 $\text{HOR}^A$ 的THF(或二乙醚)溶液中。在室温下搅拌所得悬浮液过夜。通过离心或通过过滤去除白色固体( $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ )之后,在真空下除去溶剂,得到红色或橙色固体。该固体在庚烷和甲苯的溶剂混合物中再结晶以产生各自的杂化钛化合物晶体。在通用方法3中,在手套箱中,在室温下在甲苯中的一当量 $\text{HOR}^A$ 被添加到 $\text{CpTiCl}_3$ 的甲苯溶液中。在90 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应混合物过夜。在真空下除去溶剂,得到橙色固体。该固体在庚烷和甲苯的溶剂混合物中再结晶以产生各自的杂化钛化合物晶体。可以使用与这三种通用方法相似的合成方案以产生杂化锆或杂化铪化合物(例如,使用 $\text{CpZrCl}_3$ 或 $\text{CpHfCl}_3$ )。

[0264] 根据这些通用合成方法的一种,产生MET-D、MET-E和MET-F。在下面实施例中更详细描述了MET-C、MET-H、MET-I、MET-J和MET-K的合成方法。以与MET-H相似的方法制备MET-G,但是使用三苯基硅烷醇代替1,1,3-三苯基-2-丙炔-1-醇。

[0265] 一般地如下进行聚合实验。在包含两升作为稀释剂的异丁烷和从325-cc辅助容器添加的氢的一加仑(3.785L)不锈钢高压釜反应器中进行聚合1小时。氢的 $\Delta P$ 指在该辅助容器中从最初的600psig(4.1MPa)起始压力的压降。通过溶解20mg各自的茂金属在20mL甲苯中,制备杂化茂金属溶液(1mg/mL)。在异丁烷吹洗下,将三异丁基铝(TIBA)溶液(在庚烷中25%)加入到冷反应器中,然后加入杂化茂金属溶液和在甲苯中的硫酸化氧化铝。关闭反应器,并添加2L的异丁烷。加热反应器至目标运行温度的约5度内,并打开乙烯进料。按需供给乙烯,以保持目标反应器压力。通过自动加热-冷却系统,在整个运行期间,反应器保持在期望的运行温度。接着在聚合过程期间将氢引入反应器。对于共聚反应,1-己烯与初始乙烯装料一起进入。1小时结束时,从反应器中排出异丁烷和乙烯,打开反应器并收集和干燥聚合物产物。

[0266] 按照ASTM D1238条件F,在190 $^\circ\text{C}$ 下,用2,160克重量,测定熔体指数(MI, g/10min)。

[0267] 按照ASTM D1238条件E,在190 $^\circ\text{C}$ 下,用21,600克重量,测定高负荷熔体指数(HLMI, g/10min)。

[0268] 按照ASTM D1505和ASTM D1928,方法C,在压缩模塑样品上以克/立方厘米(g/cc)测定聚合物密度,该样品以每小时约15 $^\circ\text{C}$ 冷却并在室温下调节约40小时。

[0269] 使用PL 220 SEC高温色谱装置(Polymer Laboratories)获得分子量和分子量分布,其中三氯苯(TCB)作为溶剂,流速为1mL/分钟,温度为145 $^\circ\text{C}$ 。在TCB中,以0.5g/L浓度的

BHT(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)用作稳定剂。采用200 $\mu$ L的注入体积,公称聚合物浓度为1.5mg/mL。通过在150 $^{\circ}$ C下加热5小时,有时进行温和搅拌,进行样品在稳定的TCB中的溶解。所用的柱子为三根PLgel Mixed A LS柱(7.8 $\times$ 300mm),并用分子量已被测定的宽直链聚乙烯标准(PhillipsMarlex<sup>®</sup>BHB 5003)进行校准。在下面实施例中,Mn是数均分子量;Mw是重均分子量;和Mz是z-均分子量。

[0270] SEC-MALS结合尺寸排阻色谱法(SEC)和多角度光散射(multi-angle light scattering)(MALS)检测方法。DAWN EOS 18-角度光散射光度计(Wyatt Technology,Santa Barbara,CA)通过热转移管与PL-210 SEC系统(Polymer Labs,UK)或Waters 150 CV Plus系统(Milford,MA)相连,所述热转移管被热控制在与SEC柱和它的示差折光(DRI)检测器相同的温度(145 $^{\circ}$ C)。流动相1,2,4-三氯苯(TCB)以0.7mL/min的流速设定值经过三根7.5mm $\times$ 300mm、20 $\mu$ m的Mixed A-LS柱(Polymer Labs)洗脱。取决于样品,在150 $^{\circ}$ C下制备 $\sim$ 1.2mg/mL浓度的聚乙烯(PE)溶液4h,然后转移到SEC注射小瓶,所述小瓶位于在145 $^{\circ}$ C下加热的旋转式传送带上。对于更高分子量的聚合物,需要更长的加热时间以获得真正均匀的溶液。除了获得浓度色谱之外,对于每次注射,还使用Wyatt'sAstra<sup>®</sup>软件,获得17个在不同角度的光散射色谱。在每个色谱片段,分别从Debye图的截距和斜率获得绝对分子量(M)和均方根(RMS)半径,也称为回转半径(Rg)。该方法详细描述在Wyatt,P.J.,Anal.Chim.Acta,272,1(1993)中,通过引用以其整体并入本文。

[0271] Zimm-Stockmayer方法用于测定LCB的量。因为SEC-MALS同时测量每个色谱片段的M和Rg,因此可在每个片段直接通过在相同的M下测定支化分子的均方Rg与直连分子的均方Rg的比例,测定作为M的函数的支化系数 $g_M$ ,如在下列方程中所示(下角br和lin分别表示支化聚合物和直链聚合物)。

$$[0272] \quad g_M = \frac{\langle R_g \rangle_{br}^2}{\langle R_g \rangle_{lin}^2} \quad \circ$$

[0273] 在给定 $g_M$ ,使用以下面方程显示的Zimm-Stockmayer方程,计算每分子LCB的重量平均数( $B_{3w}$ ),其中分支假定为三函数的或Y形的。

$$[0274] \quad g_M = \frac{6}{B_{3w}} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{2 + B_{3w}}{B_{3w}} \right)^{1/2} \ln \left[ \frac{(2 + B_{3w})^{1/2} + (B_{3w})^{1/2}}{(2 + B_{3w})^{1/2} - (B_{3w})^{1/2}} \right] - 1 \right\} \quad \circ$$

[0275] 然后使用下面的方程直接计算第i片段的LCB频率(LCB $_{Mi}$ )、每1000个C的LCB数( $M_i$ 是第i片段的MW):

$$[0276] \quad LCB_{Mi} = 1000 * 14 * B_{3w} / M_i \quad \circ$$

[0277] 因此为整个聚合物确立了贯穿分子量分布(MWD)的LCB分布(LCBD)。

[0278] 实施例1

[0279] 合成 $\eta^5$ -环戊二烯基(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)二氯化钛,MET-C

[0280] 如下制备MET-C。大约50mL甲苯( $\sim$ 35 $^{\circ}$ C)添加至具有0.97克(4.42mmol) $\eta^5$ -环戊二烯基三氯化钛(MET-A)和1克(4.42mmol)2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚锂盐的混合物的烧瓶中。在室温下搅拌混合物1-3天。通过离心除去固体LiCl并且在真空下除去甲苯之后,在甲苯和庚烷的溶剂混合物中再结晶所得产物。产生大约1.39g MET-C;产率是75%。

[0281] 实施例2

[0282] 合成 $\eta^5$ -环戊二烯基(1,1,3-三苯基-2-丙炔氧基)二氯化钛, MET-H

[0283] 如下制备MET-H。大约1.1g(5mmol) $\eta^5$ -环戊二烯基三氯化钛(MET-A)溶解在30mL二乙醚中并且溶液从-30冷却至-70°C。1.42克(5mmol)1,1,3-三苯基-2-丙炔-1-醇和在30mL二乙醚中的0.8mL无水Et<sub>3</sub>N的混合物在30min内加入。在室温下搅拌反应混合物过夜。通过离心除去白色固体。在真空下除去二乙醚之后获得浅橙色固体。在甲苯中再结晶所得产物。产生大约1.75g MET-H;产率是80%。图2图解了MET-H产物的<sup>1</sup>H-NMR分析。

[0284] 实施例3

[0285] 合成 $\eta^5$ -环戊二烯基(2,6-二甲氧基苯氧基)二氯化钛, MET-I

[0286] 如下制备MET-I。大约0.5克(2.28mmol) $\eta^5$ -环戊二烯基三氯化钛(MET-A)和0.35克(2.28mmol)2,6-二甲氧基苯酚混合入冷的甲苯溶剂(~0°C)中。在室温下搅拌反应混合物30分钟之后,升高温度至90°C并搅拌过夜。在真空下除去甲苯之后获得暗红色固体。在甲苯中再结晶产物。产生大约0.67g MET-I;产率是91%。

[0287] 实施例4

[0288] 合成 $\eta^5$ -环戊二烯基(6-烯丙基-2-甲氧基苯氧基)二氯化钛, MET-J

[0289] 如下制备MET-J。在室温下缓慢添加在甲苯中的1.5g(9.1mmol)2-烯丙基-6-甲氧基苯酚溶液至在甲苯中的2g(9.1mmol) $\eta^5$ -环戊二烯基三氯化钛(MET-A)溶液中。在室温下搅拌反应混合物1hr之后,升高温度至90°C并搅拌过夜。在真空下除去甲苯之后获得橙色固体。在甲苯中再结晶产物。产生大约2.84g MET-J;产率是90%。图3图解了MET-J产物的<sup>1</sup>H-NMR分析。

[0290] 实施例5

[0291] 合成 $\eta^5$ -五甲基环戊二烯基(2-烯丙基-6-甲基苯氧基)二氯化钛, MET-K

[0292] 如下制备MET-K。在室温下缓慢添加在甲苯中的1g(6.9mmol)2-烯丙基-6-甲基苯酚溶液至在甲苯中的2g(6.9mmol) $\eta^5$ -五甲基环戊二烯基三氯化钛(MET-B)溶液中。在室温下搅拌反应混合物1hr之后,升高温度至90°C并搅拌过夜。在真空下除去甲苯后获得红色固体。在庚烷中再结晶产物。产生大约2.2g MET-K;产率是80%。图4图解了MET-K产物的<sup>1</sup>H-NMR分析。

[0293] 实施例6

[0294] 制备硫酸化氧化铝活化剂-载体

[0295] 如下制备硫酸化氧化铝活化剂-载体。从W.R.Grace公司获得薄水铝石(Bohemite),标签为“氧化铝”,具有表面积约300m<sup>2</sup>/g和孔体积约1.3mL/g。以具有约100微米的平均颗粒大小的粉末获得该材料。用等于约15%硫酸盐的硫酸铵水溶液,将该材料浸入至初始湿润。该混合物接着放置在平底锅上并在大约110°C下在真空下干燥约16小时。

[0296] 来自W.R.Grace公司的氧化铝A被浸入每mL水0.08g硫酸铵的水溶液至初始湿润。氧化铝具有约330m<sup>2</sup>/g的表面积和约1.3mL/克的孔体积。使用的硫酸铵的量按重量计等于20%的起始氧化铝。在120°C下,在真空炉中过夜干燥所得混合物,并接着过筛通过35目筛。为了煅烧所得粉末状混合物,在550°C下,在干燥空气流中氟化该材料6小时。然后,收集并在干燥氮气下存储硫酸化氧化铝,并不暴露于大气下使用。该硫酸化氧化铝在实施例7-61中用作活化剂-载体。

[0297] 实施例7-61

[0298] 使用杂化茂金属和硫酸化氧化铝的聚合实验

[0299] 表1总结了实施例7-61的某些聚合反应条件和聚合物性质。所列催化剂活性以千克聚合物/摩尔杂化茂金属/小时(kg聚合物/mol Ti/hr)计。

[0300] 如下进行典型的用MET-D和硫酸化氧化铝的聚合。在氮气下,在玻璃管中混合在2mL甲苯中的大约2mg MET-D和在2mL甲苯中的300mg硫酸化氧化铝。约1分钟后,在40℃以下添加该淤浆至反应器。密封反应器并添加2L异丁烷,并以700rpm搅拌内容物。当反应器温度达到85℃时,开始添加乙烯,并迅速达到设定点90℃。反应器在90℃保持60分钟。产率是23,363kg聚合物/mol Ti/hr。见表1中实施例10。

[0301] 如下进行典型的用MET-E和硫酸化氧化铝的聚合。在氮气下,在玻璃管中混合在2mL甲苯中的大约2mg MET-E和在2mL甲苯中的300mg硫酸化氧化铝。约1分钟之后,在40℃以下添加淤浆至反应器。密封反应器并添加2L异丁烷并以700rpm搅拌内容物。当反应器温度达到85℃时,开始添加乙烯,并迅速达到设定点90℃。反应器在90℃保持60分钟。产率是27,776kg聚合物/mol Ti/hr。见表1中实施例14。

[0302] 如下进行典型的用MET-I和硫酸化氧化铝的聚合。在氮气下,在玻璃管中混合2mL甲苯中大约2mg MET-I和2mL甲苯中300mg硫酸化氧化铝。约1分钟之后,在40℃以下添加淤浆至反应器。密封反应器并添加2L异丁烷并以700rpm搅拌内容物。当反应器温度达到85℃时,开始添加乙烯,并迅速达到设定点90℃。反应器在90℃保持60分钟。产率是8,315kg聚合物/mol Ti/hr。见表1中实施例26。

[0303] 如下进行典型的用MET-J和硫酸化氧化铝的聚合。在氮气下,在玻璃管中混合2mL甲苯中大约2mg MET-J和2mL甲苯中300mg硫酸化氧化铝。约1分钟之后,在40℃以下添加淤浆至反应器。密封反应器并添加2L异丁烷并以700rpm搅拌内容物。当反应器温度达到85℃时,开始添加乙烯,并迅速达到设定点90℃。反应器在90℃保持60分钟。产率是22,994kg聚合物/mol Ti/hr。见表1中实施例27。

[0304] 如下进行典型的用MET-J、硫酸化氧化铝和氢的共聚反应。在氮气下,在玻璃管中混合2mL甲苯中大约2mg MET-J和2mL甲苯中300mg硫酸化氧化铝。约1分钟之后,在40℃以下添加淤浆至反应器。密封反应器并添加2L异丁烷并以700rpm搅拌内容物。当反应器温度达到85℃时,添加25g 1-己烯,以及乙烯和氢( $\Delta$  45psi或0.31MPa),并迅速获得设定点90℃。反应器在90℃保持60分钟。产率是18,794kg聚合物/molTi/小时。见表1实施例52。

[0305] 如下进行典型的用MET-K和硫酸化氧化铝的聚合。在氮气下,在玻璃管中混合2mL甲苯中大约2mg MET-K和2mL甲苯中300mg硫酸化氧化铝。约1分钟之后,在40℃以下添加淤浆至反应器。密封反应器并添加2L异丁烷并以700rpm搅拌内容物。当反应器温度达到85℃时,开始添加乙烯,并迅速达到设定点90℃。反应器在90℃保持60分钟。产率是27,623kg聚合物/mol Ti/hr。见表1实施例28。

[0306] 使用<sup>1</sup>H-NMR分析,测定产生的某些聚合物的乙烯基末端基团与饱和末端基团的比例,并在表1中缩写为V/S。对于这些聚合物,乙烯基末端基团与饱和末端基团的比例范围在0.6至0.9。

[0307] 图5比较了使用杂化茂金属MET-E产生的实施例14聚合物的分子量分布与使用标准茂金属催化剂系统产生的常规聚合物的分子量分布。实施例14的分子量分布宽得多。

[0308] 图6比较了实施例20和22聚合物的分子量分布,而图7图解了实施例47聚合物的分子量分布。这些聚合物的每一个都具有相对宽的分子量分布。

[0309] 图8图解了直链标准和实施例34和56聚合物的回转半径对分子量的对数,其中数据来自SEC-MALS。图8表明了这些聚合物基本上是具有最小量LCB(长链分支)的直链聚合物。

[0310]

表1. 实施例7-61的聚合条件和聚合物性质

实施例	催化剂类型	催化剂重量 (mg)	TIBA (mL)	硫酸氧化铝 (g)	1-己烯 (g)	H <sub>2</sub> ΔP (MPa)	乙烯 (MPa)	温度 (°C)	时间 (min)
7	A	2	0.5	0.3			2.8	90	60
8	B	2	0.5	0.3			2.8	90	60
9	C	2	0.5	0.3			2.8	90	60
10	D	2	0.5	0.3			2.8	90	60
11	D	2	0.5	0.01		2.5	2.8	90	60
12	E	2	0.5	0.1			2.8	90	60
13	E	2	0.5	0.2			2.8	90	60
14	E	2	0.5	0.3			2.8	90	60
15	E	2	0.5	0.4			2.8	90	60
16	E	2	0.5	0.5			2.8	90	60
17	E	2	0	0.3			2.8	90	60
18	E	2	1	0.3			2.8	90	60
19	E	2	2	0.3			2.8	90	60
20	E	8	0.5	0.3		0.8	2.9	80	60
21	F	2	0.5	0.3			2.8	90	60
22	G	2	0.5	0.3			2.8	90	60
23	G	2	0.5	0.3		0.22	2.8	90	60
24	H	2	0.5	0.2		0.12	2.8	90	60
25	H	2	0.5	0.2		0.22	2.8	90	60

[0311]

表1. 实施例7-61的聚合条件和聚合物性质(续)

实施例	催化剂类型	催化剂重量 (mg)	TIBA (mL)	硫酸氧化铝 (g)	1-己烯 (g)	H <sub>2</sub> ΔP (MPa)	乙烯 (MPa)	温度 (°C)	时间 (min)
26	I	2	0.5	0.3			2.8	90	60
27	J	2	0.5	0.3			2.8	90	60
28	K	2	0.5	0.3			2.8	90	60
29	K	2	0.5	0.3			2.4	80	60
30	K	2	0.5	0.3			3.4	105	60
31	K	2	0.5	0.2		0.12	2.8	90	60
32	K	2	0.5	0.2		0.22	2.8	90	60
33	C	2	0.5	0.3	34		2.0	80	60
34	D	2	0.5	0.3	25		2.8	90	60
35	D	2	0.5	0.3	25	0.12	2.8	90	60
36	D	2	0.5	0.3	25	0.22	2.8	90	60
37	D	2	0.5	0.3	25	0.31	2.8	90	60
38	D	2	0.5	0.3	25	0.41	2.8	90	60
39	D	2	0.5	0.3	25	0.50	2.9	90	60
40	D	2	0.5	0.3	57	0.46	2.8	90	60
41	D	2	0.5	0.3	87	0.46	2.8	90	60
42	D	2	0.5	0.3	118	0.46	2.8	90	60
43	D	2	0.5	0.3	150	0.46	2.7	90	60

[0312]

表1. 实施例7-61的聚合条件和聚合物性质(续)

实施例	催化剂类型	催化剂重量 (mg)	TIBA (mL)	硫酸氧化铝 (g)	1-己烯 (g)	H <sub>2</sub> ΔP (MPa)	乙烯 (MPa)	温度 (°C)	时间 (min)
44	E	8	0.5	0.3	25	0.80	2.9	80	60
45	G	2	0.5	0.3	34		2.0	80	60
46	G	2	0.5	0.3	70		2.0	80	60
47	G	2	0.5	0.3	106		2.0	80	60
48	H	2	0.5	0.2	57		2.8	90	60
49	H	2	0.5	0.2	118		2.8	90	60
50	J	2	0.5	0.3	25		2.8	90	60
51	J	2	0.5	0.3	25	0.12	2.8	90	60
52	J	2	0.5	0.3	25	0.31	2.8	90	60
53	J	2	0.5	0.3	25	0.50	2.9	90	60
54	J	2	0.5	0.3	25	0.92	2.9	90	60
55	J	2	0.5	0.3	57	0.46	2.8	90	60
56	J	2	0.5	0.3	87	0.46	2.8	90	60
57	J	2	0.5	0.3	118	0.46	2.8	90	60
58	J	2	0.5	0.3	150	0.46	2.7	90	60
59	K	2	0.5	0.3	57		2.4	80	60
60	K	2	0.5	0.3	118		2.4	80	60
61	K	2	0.5	0.3	150		2.4	80	60

[0313]

表1. 实施例7-61的聚合条件和聚合物性质(续)

实施例	催化剂类型	催化剂活性	MI (g/10 min)	HLM1 (g/10 min)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	密度 (g/cc)	V/S
7	A	10474	0.032	8.9						
8	B	13359	0.003	8.2						
9	C	24524								
10	D	23363		70.5	23.66	220.5	1690.1	9.32		
11	D	23793	0.025	3.9	43.40	235.7	843.7	5.43		
12	E	12597	0.05	18.0						
13	E	16752	0.095	26.4						
14	E	27776	0.16	115.9	21.75	157.7	1399.8	7.25		
15	E	19350	0.149	72.4						
16	E	20211	0.12	34.9						
17	E	N/A								
18	E	8541	0.336	75.1						
19	E	14269	0.45	66.3						
20	E	6269	0.025	13.6	32.74	245.8	2059.8	7.51	0.9631	
21	F	2777								
22	G	21448	0.195	572.8	21.52	197.5	2059.2	9.18	0.9669	
23	G	12033	0.094	298.3						
24	H	1729								
25	H	1145								

[0314]

表1. 实施例7-61的聚合条件和聚合物性质(续)

实施例	催化剂类型	催化剂活性	MI (g/10 min)	HLM I (g/10 min)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	密度 (g/cc)	V/S
26	I	8315		8.7						
27	J	22994	0.02	15.3	25.59	216.0	1682.1	8.44		0.85
28	K	27623	0.024	9.1	22.42	290.6	3162.9	12.96		
29	K	11334	太低	1.6						
30	K	18636	0.64	45.0	22.12	276.6	2610.8	12.5		
31	K	9228								
32	K	7121								
33	C	6687								
34	D	17960	0.47	39.6	24.62	171.9	1471.9	6.98	0.9536	
35	D	12219	0.038	38.4	22.33	205.2	2084.5	9.19	0.9516	
36	D	9425	0.474	120.1					0.9502	
37	D	10745	0.367	107.6						0.67
38	D	9210	0.39	79.9						
39	D	9885	0.35	168.7						
40	D	8811	1.04	151.6	17.21	185.0	2239.3	10.75		
41	D	11513	2.465	129.7	16.11	158.8	2333.6	9.86		
42	D	9041	2.1	185.2						
43	D	9763	1.57	138.9						

[0315]

表1. 实施例7-61的聚合条件和聚合物性质(续)

实施例	催化剂 类型	催化剂 活性	MI (g/10 min)	HLCMI (g/10 min)	Mn/1000	Mw/1000	Mz/1000	Mw/Mn	密度 (g/cc)	V/S
44	E	7883	0.169	25.3	30.94	255.6	2438.4	8.26	0.9582	
45	G	9186			22.07	182.8	2301.9	8.28	0.9583	
46	G	14008	1.37	156.3	18.85	144.5	2008.7	7.67	0.9523	
47	G	10747	2.06	224.9	17.72	131.5	2027.8	7.42	0.9501	
48	H	1075								
49	H	2360								
50	J	21640	0.69	38.9	21.07	165.9	1531.9	7.88		
51	J	16747	0.597	49.2						
52	J	18794	1.008	95.9	19.21	171.1	2051.8	8.91		
53	J	16347	1.46	126.2						
54	J	9631	1.59	155.5						
55	J	13276	1.47	123.3						
56	J	9284	1.31	125.8	17.61	165.8	1929.9	9.41	0.9563	
57	J	6994	0.92	104.6					0.9547	
58	J	10100	5.29	250.9					0.9516	0.66
59	K	14965	0.09	10.1						
60	K	17092	0.25	18.3						
61	K	12899	0.24	31.8						

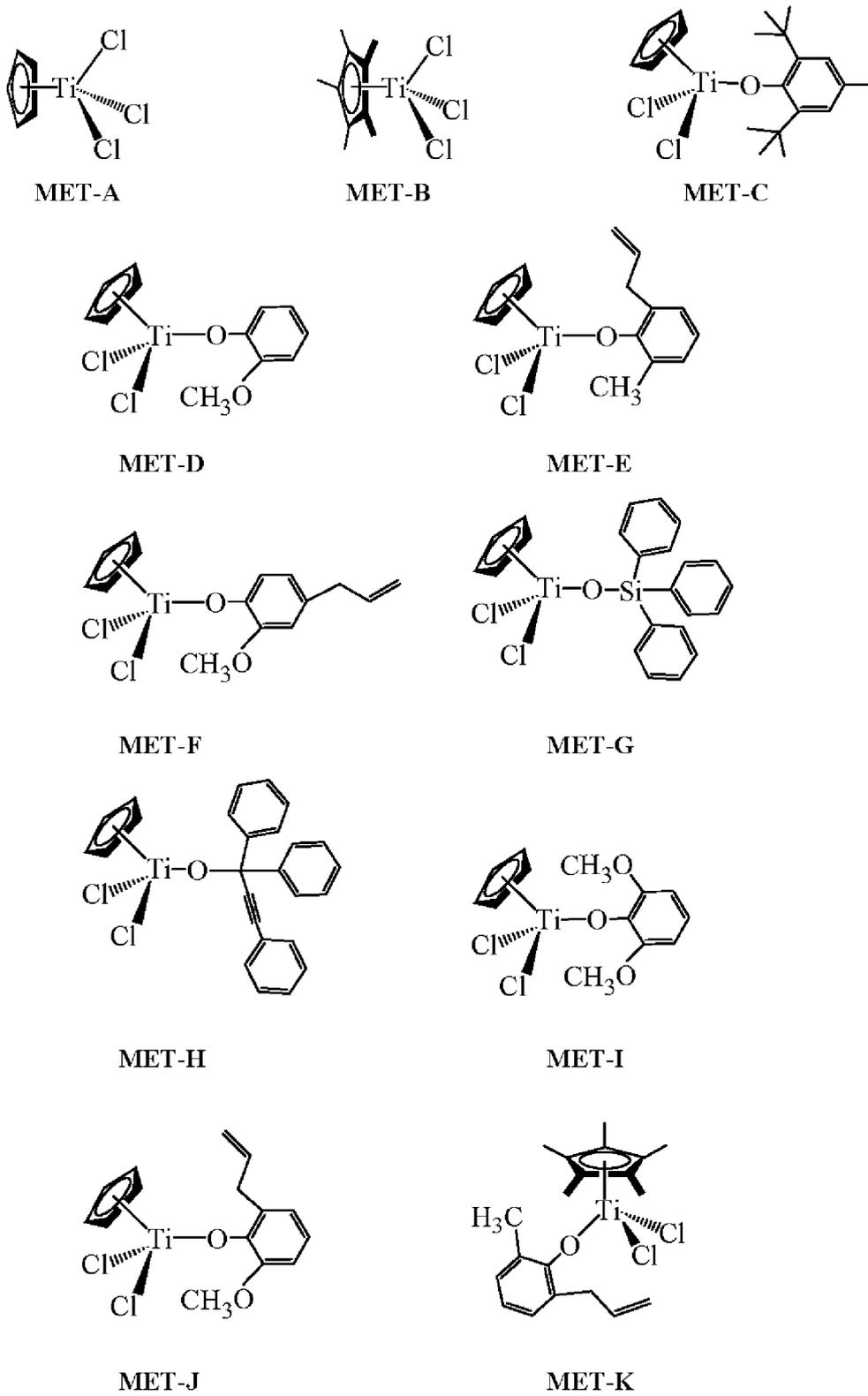


图1

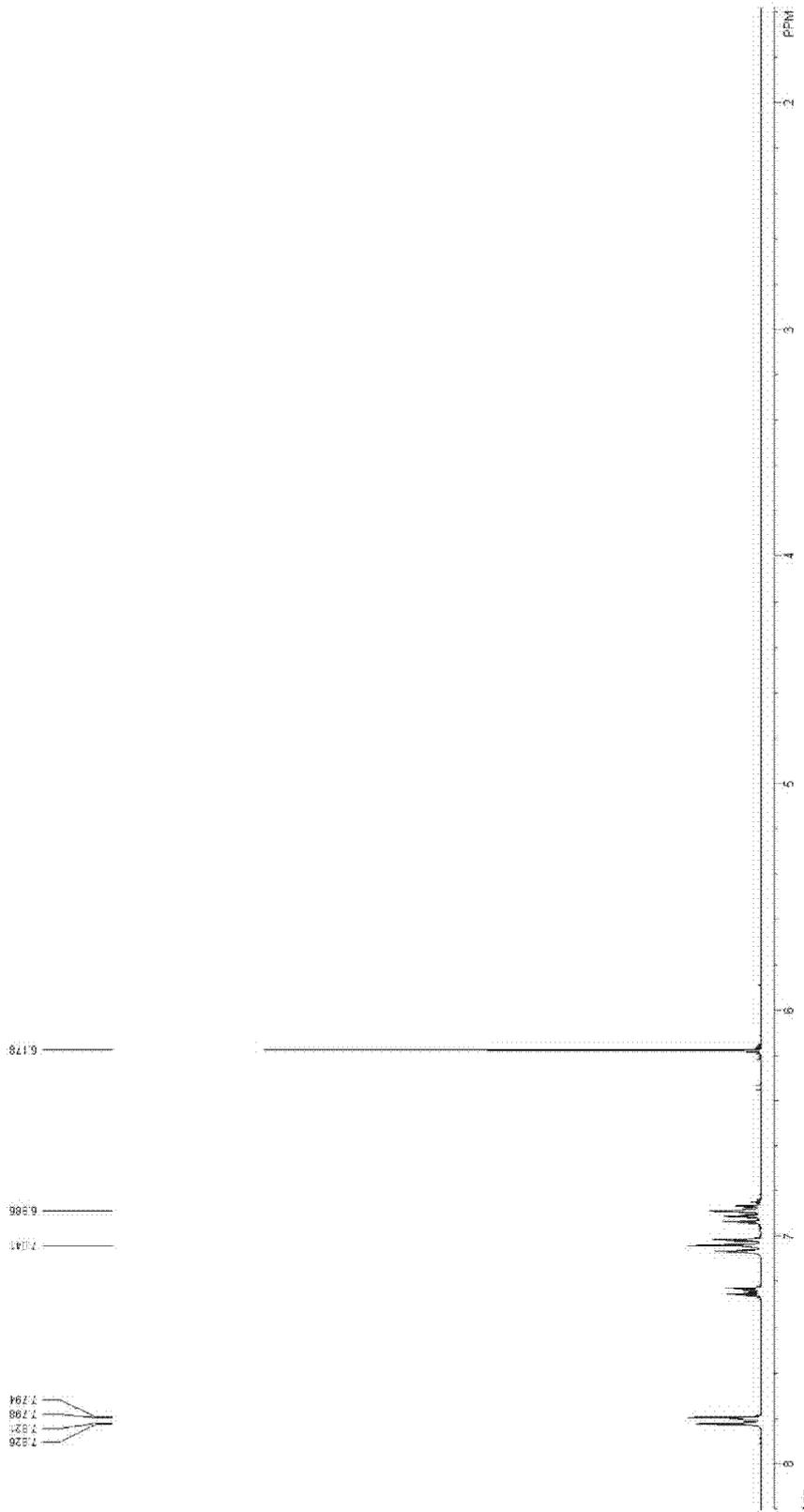


图2

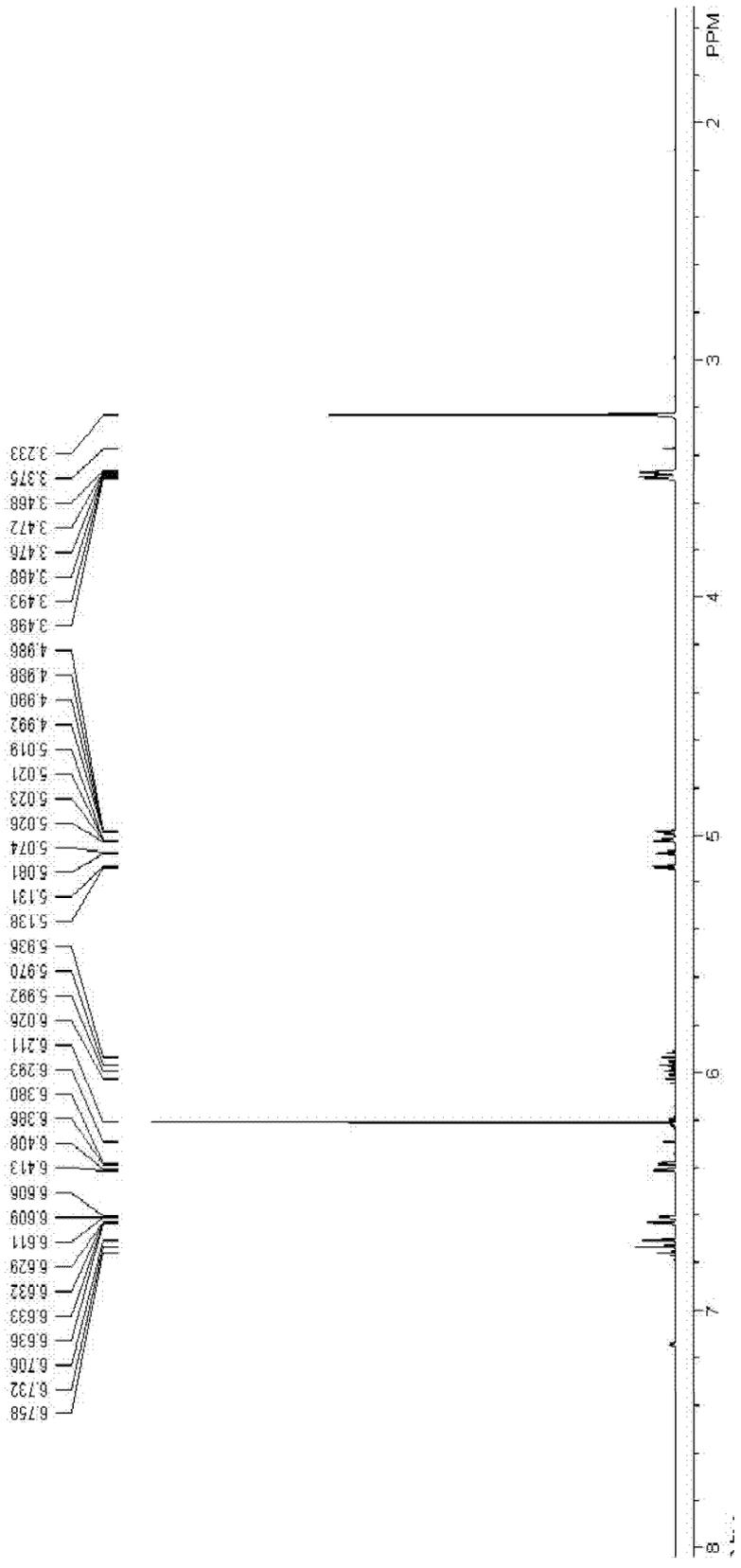


图3

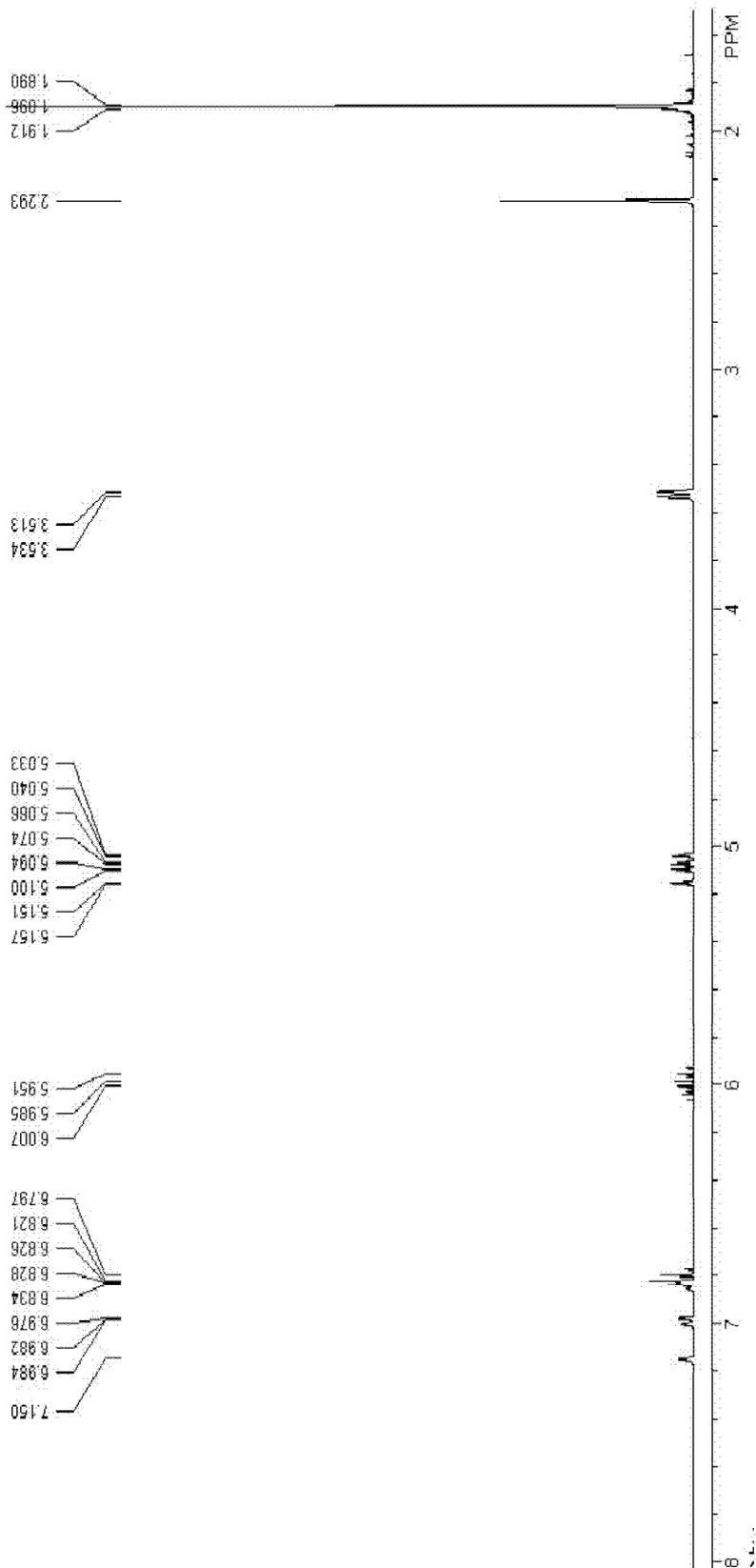


图4

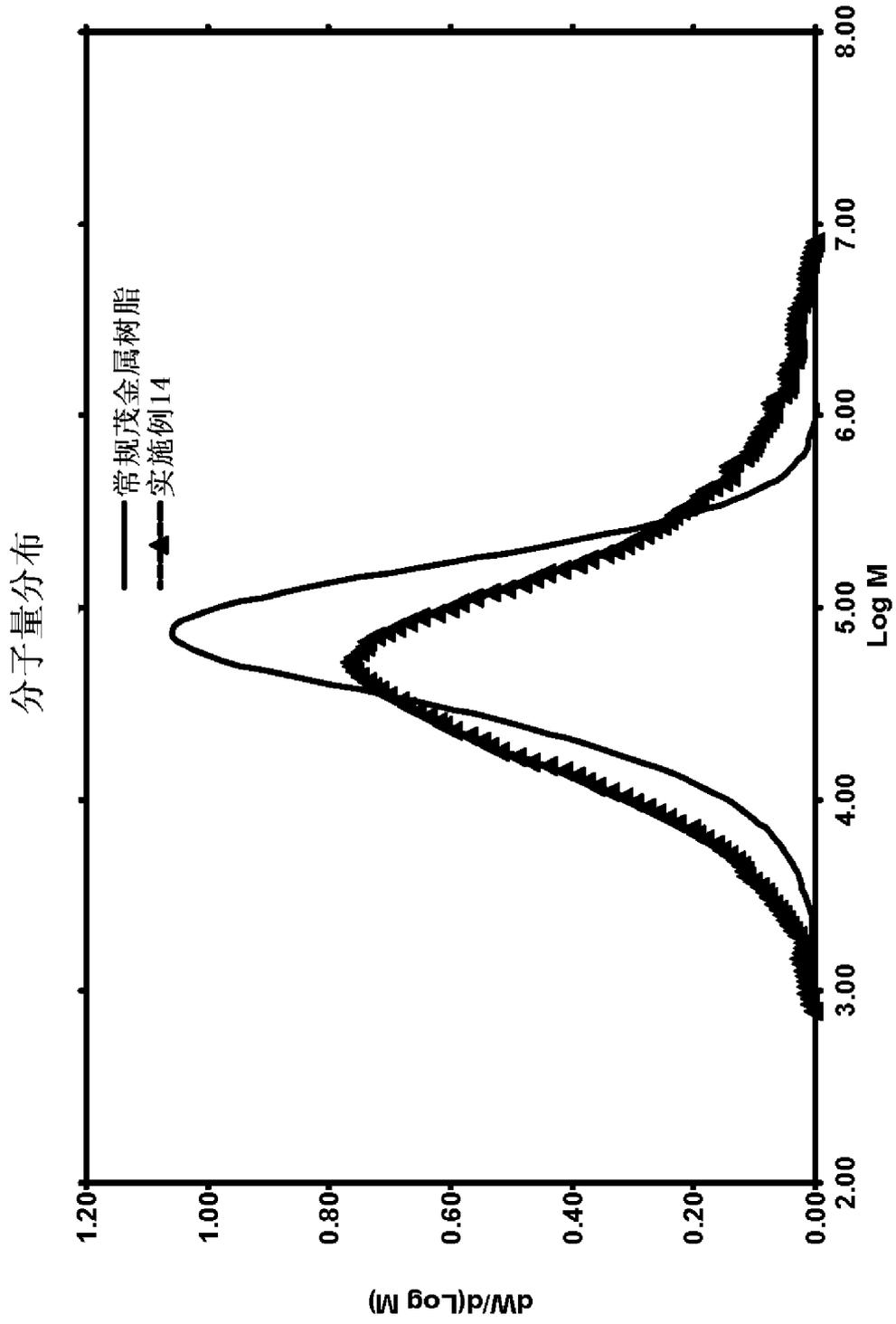


图5

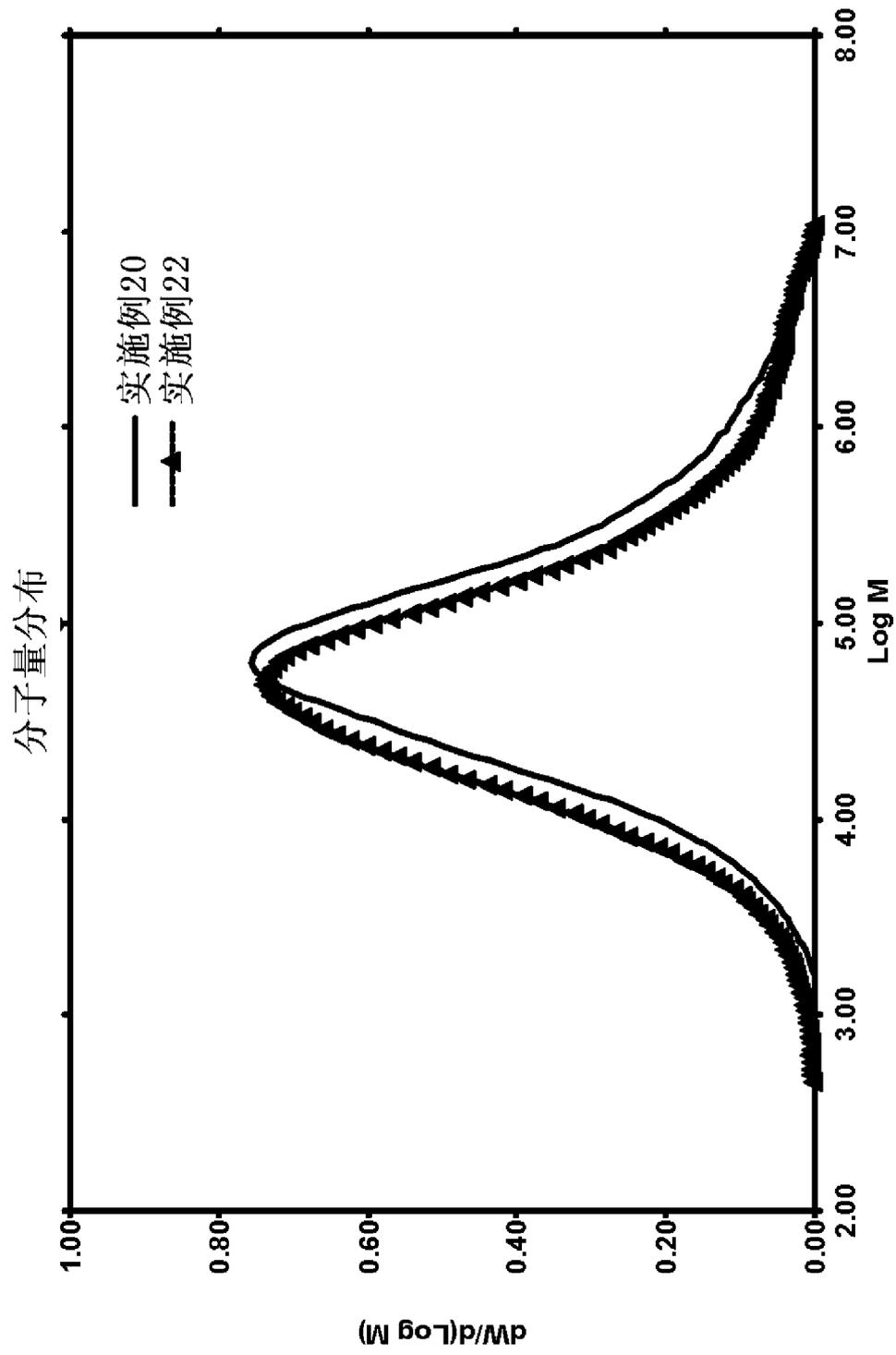


图6

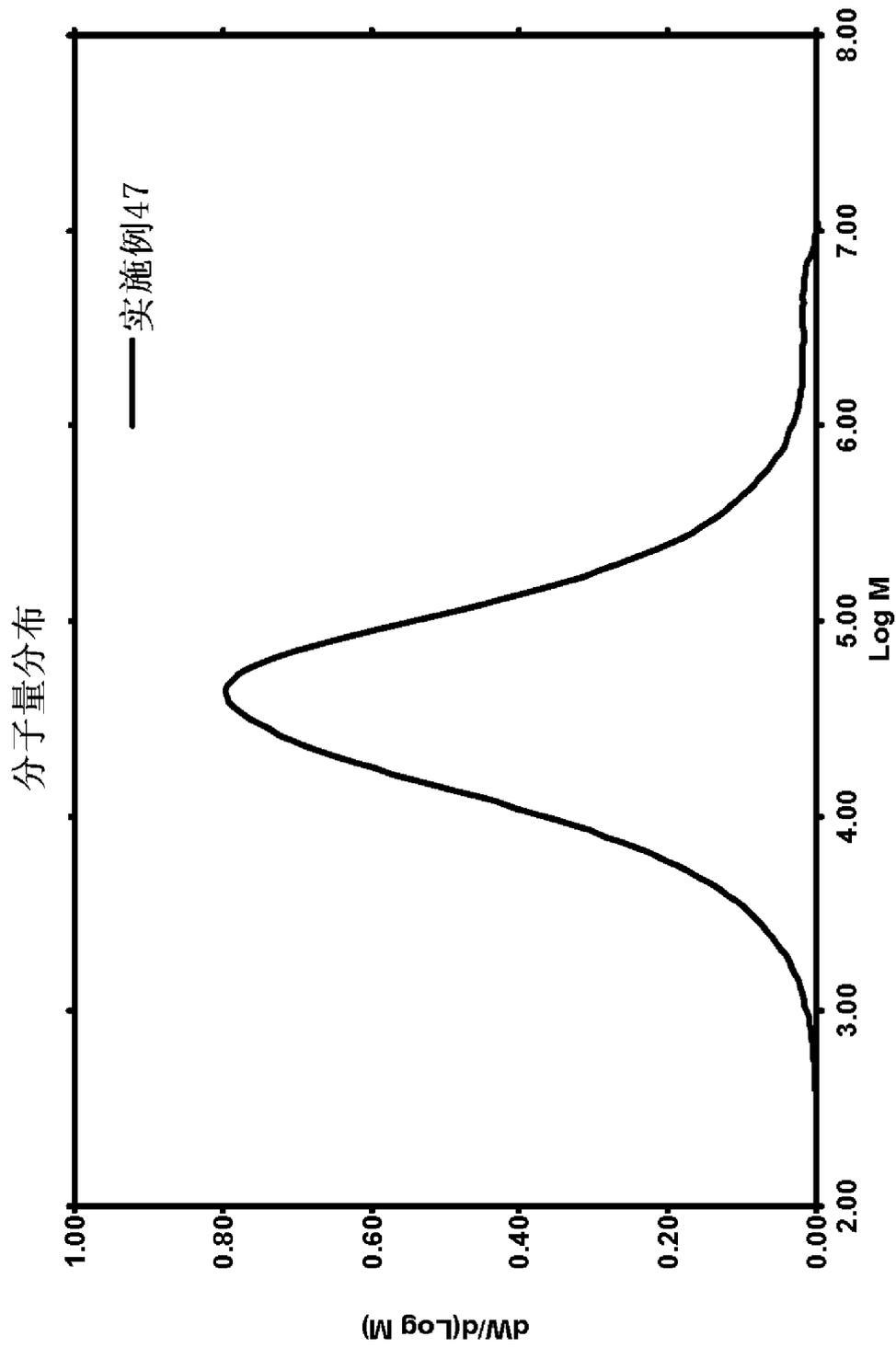


图7

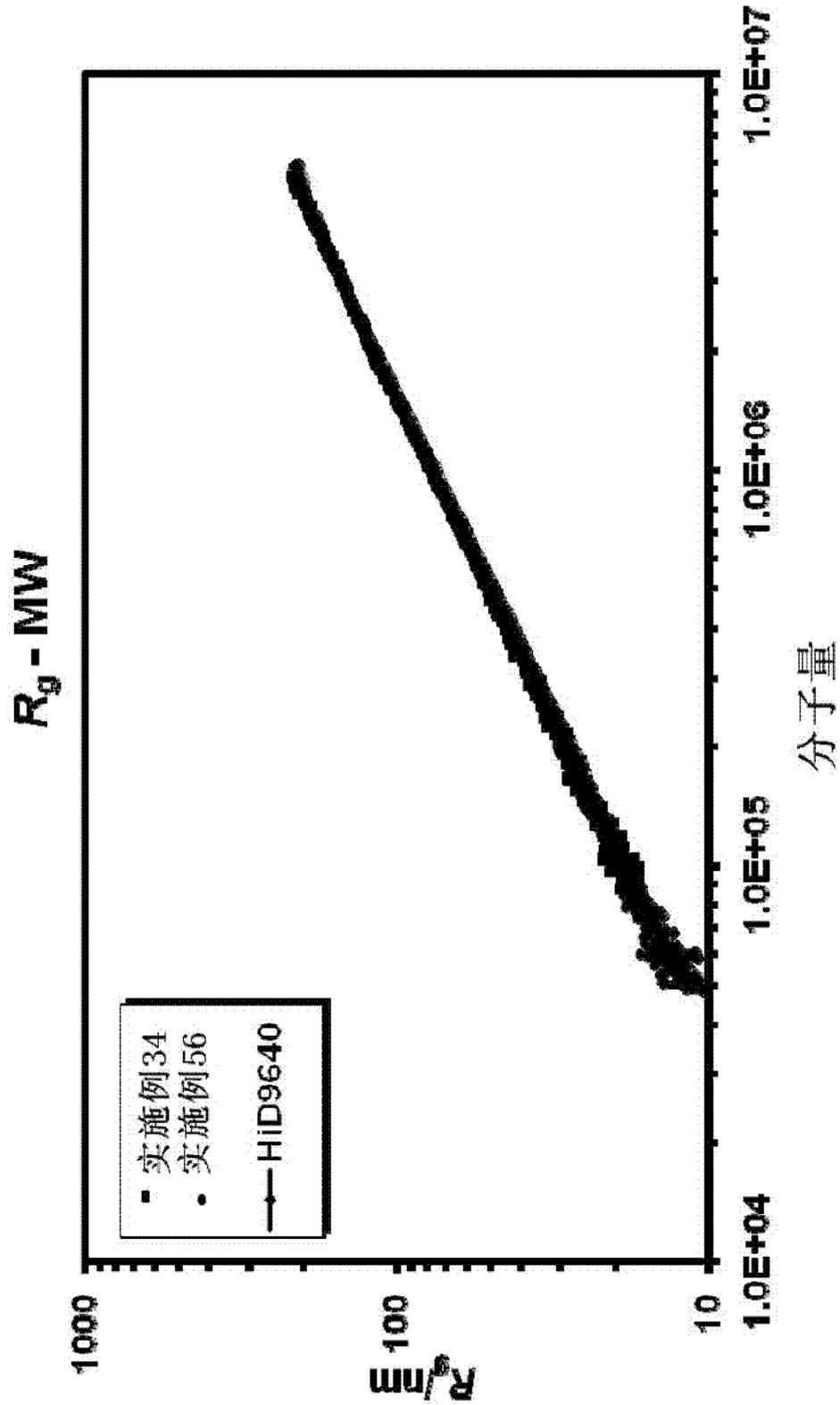


图8