



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115850552 B

(45) 授权公告日 2024.08.06

(21) 申请号 202211640790.0

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

(22) 申请日 2018.11.30

有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 张博媛

申请公布号 CN 115850552 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2023.03.28

C08F 210/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 210/14 (2006.01)

62/593,694 2017.12.01 US

C08F 4/619 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C08F 4/659 (2006.01)

201880077621.6 2018.11.30

C08F 4/653 (2006.01)

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

C08F 4/6592 (2006.01)

地址 美国得克萨斯

C08F 4/70 (2006.01)

(72) 发明人 M·W·赫尔特卡普

C08L 23/08 (2006.01)

K·A·史蒂文斯 L·G·麦卡洛

(56) 对比文件

D·F·森德斯 S·库普斯瓦米

CN 111094366 A, 2020.05.01

M·S·贝多雅

WO 2016172099 A1, 2016.10.27

审查员 程洁

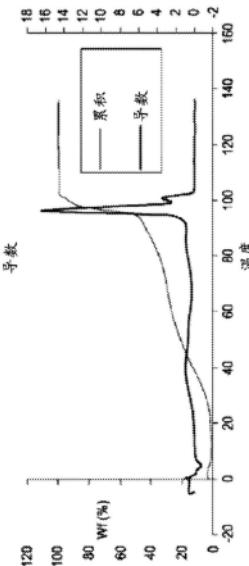
权利要求书3页 说明书56页 附图6页

(54) 发明名称

催化剂体系和使用其的聚合方法

(57) 摘要

本发明涉及催化剂体系和使用其的聚合方法。提供了催化剂体系，其包括非桥连的第4族茂金属化合物和2,6-双(亚氨基)吡啶基铁络合物的组合的产物。还提供了聚合单体(例如烯烃单体)的方法和由其生产的聚合物。



1. 乙烯共聚物组合物,其包含90wt %或更多的乙烯衍生单元和6wt % - 10wt %的C₃-C₁₂α-烯烃衍生单元,基于所述乙烯共聚物组合物的总重量;

其中所述乙烯共聚物组合物的密度是0.930g/cm³-0.940g/cm³和重均分子量与数均分子量之比(M_w/M_n)大于3;其中所述乙烯共聚物组合物包含的内部和端部不饱和度的组合是0.9或更多个不饱和度/1000个碳原子;和

进一步其中所述乙烯共聚物组合物具有以下性能中的一种或多种:

摩尔基础反转共聚单体指数(RCI,m)是150-500;

共聚单体分布比(CDR-2,m)是1-4;和

组成分布宽度,通过TREF测量的T₇₅-T₂₅值,是15-50℃。

2. 根据权利要求1所述的乙烯共聚物组合物,其中C₃-C₁₂α-烯烃衍生单元选自1-丁烯、1-己烯、1-辛烯及其组合。

3. 根据权利要求1所述的乙烯共聚物组合物,其具有:通过TREF测量的T₇₅-T₂₅值大于30℃。

4. 根据权利要求1所述的乙烯共聚物组合物,其具有以下两者:(1)RCI,m是150-500;和(2)CDR-2,m是1-4。

5. 根据权利要求1所述的乙烯共聚物组合物,其进一步具有以下性能中的一种或多种:

(a) 重均分子量(M_w)是75,000-200,000g/mol;

(b) z均分子量与重均分子量之比(M_z/M_w)是1-10;和

(c) g'_{vis}大于0.9。

6. 根据权利要求5所述的乙烯共聚物组合物,其具有全部性能(a)-(c)。

7. 根据权利要求1所述的乙烯共聚物组合物,其具有以下性能:

RCI,m是300-450;和

CDR-2,m是1.5-3.5。

8. 根据权利要求7所述的乙烯共聚物组合物,其进一步具有:M_w/M_n值是5-12。

9. 根据权利要求1所述的乙烯共聚物组合物,其在TREF测量中具有两个峰;

其中两个峰间隔至少3℃;和

进一步其中两个峰均出现在高于20℃且低于120℃的温度。

10. 根据权利要求1所述的乙烯共聚物组合物,其具有以下中的任一种:

(1) 熔体指数比(I₂₁/I₂,190℃)是90或更大并且熔体指数(I₂,190℃)是0.5g/10min或更大;或

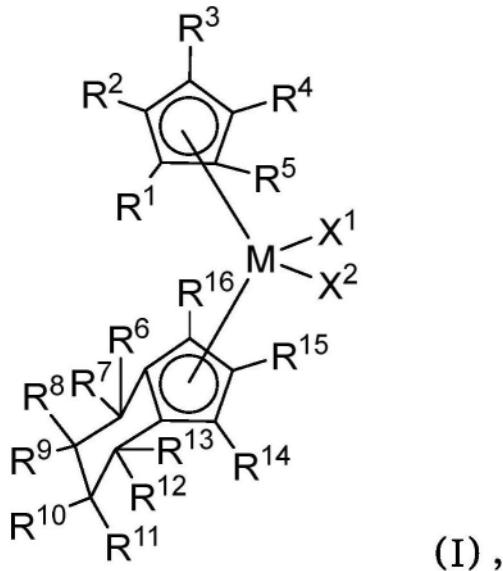
(2) 熔体指数比(I₂₁/I₂,190℃)是50或更小并且熔体指数(I₂,190℃)是1.5g/10min或更小。

11. 乙烯共聚物组合物,其包含90wt %或更多的乙烯衍生单元和6wt % - 10wt %的C₃-C₁₂α-烯烃衍生单元,基于所述乙烯共聚物组合物的总重量;

其中所述乙烯共聚物组合物的密度是0.930g/cm³-0.940g/cm³和重均分子量与数均分子量之比(M_w/M_n)大于3;其中所述乙烯共聚物组合物包含的内部和端部不饱和度的组合是0.9或更多个不饱和度/1000个碳原子;和

进一步其中所述乙烯共聚物组合物通过在催化剂体系的存在下使乙烯和C₃-C₁₂共聚单体聚合来生产,所述催化剂体系包含下面物质的组合的产物:

式(I)所示的第4族茂金属催化剂:



其中:

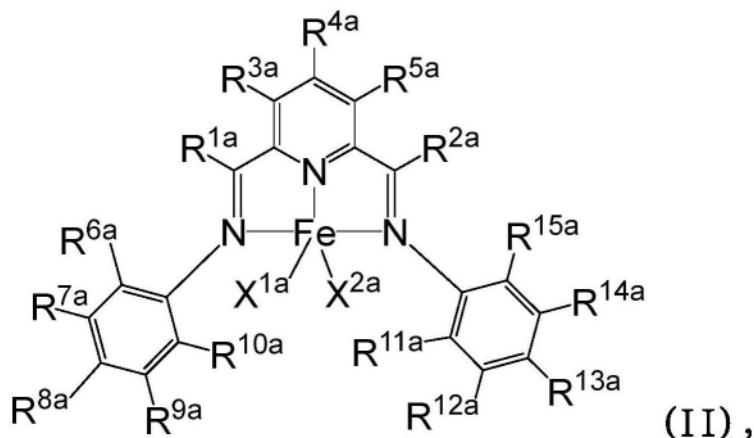
M是第4族金属,

X¹和X²独立地选自卤基、芳基和C₁-C₅烷基,和进一步其中:

R¹、R²、R³和R⁴每个是氢和R⁵是-R[”]-SiR₃,其中每个R'独立地是C₁-C₂₀取代或未取代的烃基和R”是C₁-C₄烃基;

R⁶至R¹⁶中的每个是氢;和

式(II)所示的铁催化剂:



其中:

R^{6a}和R^{15a}独立地是卤素、-CF₃、氢或者C₁-C₂₂-烷基或者-OR', R^{1a}和R^{2a}中的每个独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基,其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基,或者五-、六-或者七-元杂环基,其包含选自N、P、O和S的至少一个原子,其中R^{1a}和R^{2a}中的每个任选地用卤素、-NR₂、-OR'或者-SiR₃取代,其中R^{1a}任选地与R^{3a}结合,和R^{2a}任选地与R^{5a}结合,在每种情况下独立地形成五-、六-或者七-元环,

R^{3a}、R^{4a}、R^{5a}、R^{7a}、R^{8a}、R^{9a}、R^{10a}、R^{11a}、R^{12a}、R^{13a}和R^{14a}中的每个独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基,其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基,-NR₂、-OR'、卤素、-SiR₃或者五-、六-或者七-元杂环基,其包含选自N、P、O和S的至少一个原

子；

其中R^{3a}、R^{4a}、R^{5a}、R^{7a}、R^{8a}、R^{9a}、R^{10a}、R^{11a}、R^{12a}、R^{13a}和R^{14a}中的每个独立地任选用卤素、-NR^{’2}、-OR[’]或者-SiR^{’3}取代，

X^{1a}和X^{2a}独立地是卤素、氢、C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₁₀-烯基、C₆-C₂₀-芳基、其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基，-NR^{’2}、-OR[’]、-SR[’]、-SO₃R[’]、-OC(O)R[’]、-CN、-SCN、β-二酮、-CO、-BF₄⁻、-PF₆⁻或者大体积非配位阴离子，或者X^{1a}和X^{2a}任选地结合来形成五-或者六-元环，

每个R[’]独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基、其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基，或者-SiR^{’3}，其中R[’]任选地用卤素或者含氮-或者氧-的基团取代，或者两个R[’]基团任选地结合来形成五-或者六-元环，

每个R[”]独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基、其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基，其中每个R[”]任选地用卤素或者含氮-或者氧-的基团取代，或者两个R[”]基团任选地结合来形成五-或者六-元环。

12. 根据权利要求11所述的乙烯共聚物组合物，其中所述乙烯共聚物组合物具有双峰分子量分布。

13. 根据权利要求11所述的乙烯共聚物组合物，其具有以下性能中的一种或多种：

- (a) 摩尔基础反转共聚单体指数 (RCI_m) 是150-500；
- (b) 共聚单体分布比 (CDR-2, m) 是1-4；和
- (c) 组成分布宽度，通过TREF测量的T₇₅-T₂₅值，是15-50℃。

14. 根据权利要求13所述的乙烯共聚物组合物，其具有全部性能 (a) - (c)。

15. 根据权利要求11所述的乙烯共聚物组合物，其具有以下中的任一种：

(1) 熔体指数比 (I₂₁/I₂, 190℃) 是90或更大并且熔体指数 (I₂, 190℃) 是0.5g/10min或更大；或

(2) 熔体指数比 (I₂₁/I₂, 190℃) 是50或更小并且熔体指数 (I₂, 190℃) 是1.5g/10min或更小。

16. 根据权利要求11所述的乙烯共聚物组合物，其进一步具有以下性能中的一种或多种：

重均分子量 (M_w) 是75,000-200,000g/mol；
z均分子量与重均分子量之比 (M_z/M_w) 是1-10；和
g_{vis}’ 大于0.9。

17. 根据权利要求11所述的乙烯共聚物组合物，其在TREF测量中具有两个峰；

其中两个峰间隔至少3℃；和

进一步其中两个峰均出现在高于20℃且低于120℃的温度。

催化剂体系和使用其的聚合方法

[0001] 本申请是申请号为201880077621.6、申请日为2018年11月30日、发明名称为“催化剂体系和使用其的聚合方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及催化剂体系,其包括非桥连的第4族茚基茂金属催化剂和2,6-双(亚氨基)吡啶基铁络合物的组合的产物。催化剂体系可以用于烯烃聚合方法。

背景技术

[0003] 聚合物例如聚烯烃聚合物是商业上广泛使用的,这归因于它们稳健物理性能。例如,各种类型的聚乙烯聚合物,包括高密度、低密度和线性低密度聚乙烯聚合物,是一些商业上最有用的。低密度聚乙烯通常是在高压下使用自由基引发剂制备的。低密度聚乙烯通常的密度是大约0.912-0.930g/cm³。使用自由基引发剂所生产的通常的低密度聚乙烯在工业上被称作“LDPE”。LDPE还被称作“支化的”或者“非均匀支化的”聚乙烯,这归因于从主聚合物主链延伸的相对大量的长链分支。不包含长链分支的具有类似密度的聚乙烯被称作“线性低密度聚乙烯”(“LLDPE”),并且通常是用常规的齐格勒-纳塔催化剂或者用茂金属催化剂生产的。“线性”表示聚乙烯具有很少(如果有的话)的长链分支和通常的g'vis值是0.97或者更高,例如0.98或者更高。具有再更大的密度的聚乙烯是高密度聚乙烯(“HDPE”),例如,密度大于0.940g/cm³的聚乙烯,并且通常用齐格勒-纳塔或者铬催化剂制备。非常低密度聚乙烯(“VLDPE”)可以通过若干不同的方法生产,这产生了通常密度是0.890-0.915g/cm³的聚乙烯。密度为0.910g/cm³-0.935g/cm³的聚乙烯也可以称作具有中密度。

[0004] 聚烯烃的共聚物例如聚乙烯共聚物具有并入到聚乙烯主链中的共聚单体例如己烯。这些共聚物提供了不同于单独的聚乙烯的物理性能,并且通常是在低压反应器中,使用例如溶液、淤浆或者气相聚合方法生产的。聚合可以在催化剂体系例如使用齐格勒-纳塔催化剂,基于铬的催化剂或者茂金属催化剂的那些存在下进行。

[0005] 这些共聚物具有一定的组成分布,其指的是共聚单体在共聚物中,通常在共聚物主链中的分布。当共聚单体的量在共聚物分子之间变化时,组合物被称作具有“宽”组成分布。当共聚单体的量/1000个碳在不同链长的共聚物分子之间类似时,组成分布被称作是“窄的”。

[0006] 组成分布影响共聚物组合物的性能例如劲度、韧性、耐环境应力开裂性、光学性能和热密封。聚烯烃组合物的组成分布可以通过例如升温淋洗分级(TREF)或者结晶分析分级(CRYSTAF)来容易地测量。

[0007] 共聚物组合物的组成分布受到用于形成组合物的聚烯烃的催化剂的特性的影响。齐格勒-纳塔催化剂和基于铬的催化剂生产了具有宽的组成分布的组合物,而茂金属催化剂通常生产了具有窄的组成分布的组合物。

[0008] 此外,具有高分子量的聚烯烃例如聚乙烯通常与它们的低分子量对应物相比具有令人期望的机械性能。然而,高分子量聚烯烃会难以加工和会是生产昂贵的。具有双峰分子

量分布的聚烯烃组合物是令人期望的,因为它们可以将组合物的高分子量部分的有利的机械性能与组合物的低分子量部分的改进的加工性能相组合。如本文所用的,“高分子量”定义为重均分子量 (M_w) 值是100000g/mol或者更大。“低分子量”定义为 M_w 值小于100000g/mol。

[0009] 有用的双峰聚烯烃组合物包括第一聚烯烃,其具有低分子量和一定的共聚单体含量(即,并入到聚烯烃主链中的共聚单体),而第二聚烯烃具有高分子量和与所述第一聚烯烃的共聚单体含量不同的共聚单体含量。

[0010] 例如,聚烯烃组合物可以具有宽组成分布,其包括具有低分子量和低共聚单体含量的第一聚烯烃,而第二聚烯烃具有高分子量和高共聚单体含量。具有这种宽正交组成分布(BOCD)的组合物(其中共聚单体主要并入高分子量链中)可以提供改进的物理性能,例如韧性和耐环境应力开裂性(ESCR)。如本文所用的,“低共聚单体含量”定义为具有6wt%或者更少的共聚单体的聚烯烃,基于聚烯烃的总重量。如本文所用的,“高共聚单体含量”定义为具有大于6wt%的共聚单体的聚烯烃,基于聚烯烃的总重量。

[0011] 也像共聚单体含量那样,共聚物组合物的组成分布取决于用于形成组合物的聚烯烃的催化剂的特性。齐格勒-纳塔催化剂和基于铬的催化剂生产了具有宽的组成分布(BCD)的组合物,而茂金属催化剂通常生产了具有窄的组成分布(NCD)的组合物。

[0012] 用于烯烃聚合的有用的催化剂经常基于环戊二烯基过渡金属催化剂化合物(茂金属)作为催化剂前体,其与活化剂(通常是铝氧烷)或者与含有非配位阴离子的活化剂组合。通常的茂金属催化剂体系包括茂金属催化剂、活化剂和任选的载体。负载的催化剂体系用于许多聚合方法中,经常用于淤浆相和/或气相聚合方法。例如,美国专利No. 7829495公开了 Me_2Si (芴基) (3-nPr-Cp) $ZrCl_2$, 和美国专利No. 7179876公开了负载的 $(nPrCp)_2HfMe_2$ 。此外,J. Stadelhofer等人公开了制备环戊二烯合钾(J. Organomet. Chem. 1975, 84, C1-C4)。同样, $Me_2C(Cp)$ (Me_3SiCH_2 -Ind) $MC1_2$ 和 $Me_2C(Cp)$ (Me, Me_3SiCH_2 -Ind) $MC1_2$ (其中M是Zr或者Hf) 已经合成和筛选来用于丙烯的间规立构聚合。(R. Leino等人, Macromolecules 2001, 34, 2072-2082)。然而,这些催化剂没有产生具有高共聚单体含量的中密度聚乙烯。具有高共聚单体含量的中密度聚乙烯将是具有例如高劲度、高韧性和良好的加工性的聚合物。

[0013] 此外,茂金属经常与其他催化剂或者甚至其他茂金属组合,来尝试改变聚合物性能,例如产生双峰或者宽的分子量分布的聚烯烃。参见例如美国专利No. 8088867和5516848(其公开了使用两种不同的基于环戊二烯基的过渡金属化合物,其是用铝氧烷或者非配位阴离子活化的)。还参见2016年3月10日提交的PCT/US2016/021748,其公开了用于制备乙烯共聚物的两种茂金属。

[0014] 其他背景参考文献包括:Hong等人, Polymer Engineering and Science-2007, DOI 10.1002/pen, 第131-139页, 由Wiley InterScience在线出版(www.interscience.wiley.com) 2007 Society of Plastics Engineers; J. Kim等人, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2000, 38, 1427; P. D., Iedema等人, Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 36; 美国专利No. 4701432; 5032562; 5077255; 5135526;

[0015] 5183867; 5382630; 5382631; 5525678; 6069213; 6207606; 6656866;

[0016] 6828394; 6964937; 6956094; 6964937; 6995109; 7041617; 7119153;

[0017] 7129302; 7141632; 7172987; 7179876; 7192902; 7199072; 7199073;

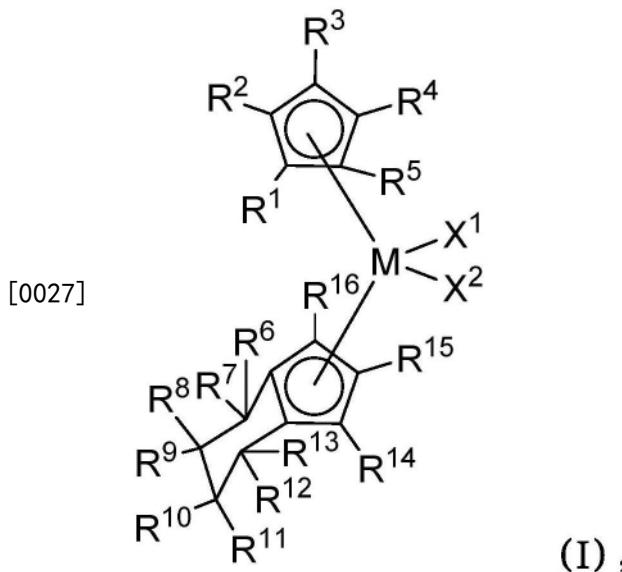
[0018] 7226886;7285608;7312283;7355058;7385015;7396888;7595364;
[0019] 7619047;7662894;7829495;7855253;8110518;8138113;8268944;
[0020] 8288487;8329834;8378029;8575284;8598061;8680218;8785551;
[0021] 8815357;8940842;8957168;9079993;9163098;9181370;9303099;美国公开
No.2017/0114167;2004/259722;2006/275571;2007/043176;2010/331505;2012/0130032;
2014/0031504;2014/0127427;2015/299352;2016/0032027;2016/075803;PCT公开
No.W097/35891;
[0022] W098/49209;W000/12565;W02001/09200;W002/060957;
[0023] W02004/046214;W02006/080817;W02007/067259;W02007/080365;W02009/
146167;W02012/006272;W02012/158260;W02014/0242314;W02015/123168;W02016/
172099;PCT申请No.PCT/US 2016/021757,2016年3月10日提交;EP2374822;EP2003166;
EP0729387;EP0676418;EP0705851;KR20150058020;KR101132180;Sheu,S.,2006,
“Enhanced bimodal PE makes the impossible possible”,<http://www.tappi.org/content/06asiaplace/pdfs-english/enhanced.pdf>;Chen等人,Industrial&Engineering
Chemical Research,2014,53,第19905-19915页;US2015/0322184;A.Calhoun等人
“Polymer Chemistry”,第5章,第77-87页。

[0024] 此外,在混合催化剂体系中形成双峰聚烯烃组合物将包括第一催化剂在与第二催化剂基本上类似条件下催化例如乙烯的聚合,但是不干扰第二催化剂的聚合的催化。例如,在聚合方法中,共聚单体并入能力的程度经常是使用用于实现一定聚合物密度的聚合物主链中的共聚单体的wt %来表示。在气相聚合方法中,共聚单体并入程度受到气相中共聚单体和单体的浓度的影响。在淤浆相聚合方法中,这将受到液体稀释剂相中共聚单体和单体的浓度的影响。在均相溶液相聚合方法中,这将受到溶液相中共聚单体和单体的浓度的影响。对于具有两种茂金属催化剂的混合催化剂体系来说,催化剂可能干扰彼此的聚合催化,这导致降低的催化活性,降低分子量的聚烯烃,和降低的共聚单体并入。

[0025] 因此,存在对于这样的催化剂体系的需要,其提供了具有例如共聚单体含量分数、分子量和密度的新组合的聚烯烃组合物。进一步存在对于这样的催化剂体系的需要,其中混合催化剂体系中第一催化剂不对第二催化剂的聚合催化产生不利影响,反之亦然。还存在对于聚合烯烃(例如乙烯)来提供具有高劲度、高韧性、良好的光学性能和良好加工性中的两种或更多种性能的独特组合的聚烯烃的方法的需要。

发明内容

[0026] 本发明提供了催化剂体系,其包含以下物质的组合的产物:式(I)所示的第4族茂金属催化剂:



[0028] 其中：

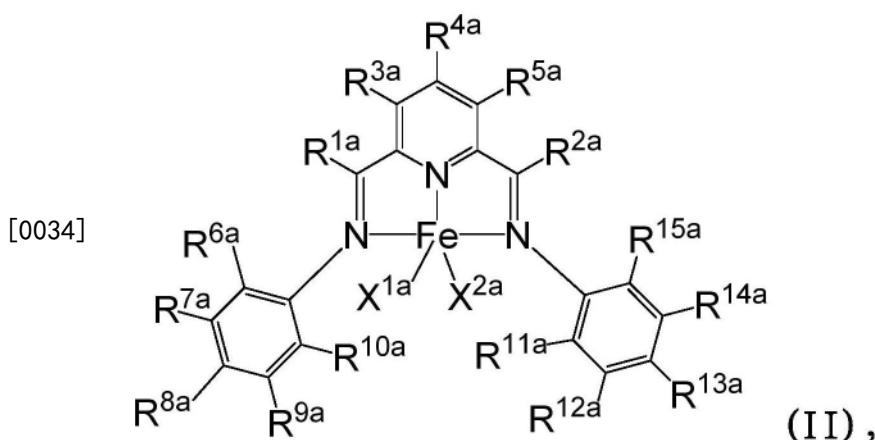
[0029] M是第4族金属，

[0030] X¹和X²独立地是单价阴离子配体，二烯配体，烷叉基配体，或者X¹和X²接合来形成金属环状的环，

[0031] R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹³, R¹⁴, R¹⁵和R¹⁶中的每个独立地选自氢, 卤素, C₁-C₄₀烃基, 取代的C₁-C₄₀烃基, -NR'₂, -SR', -OR', -OSiR'₃或者-PR'₂, 其中每个R'独立地是氢, 卤素, C₁-C₁₀烷基或者C₆-C₁₀芳基, 或者R¹和R², R²和R³, R³和R⁴, R⁴和R⁵, R¹和R⁵, R¹⁴和R¹⁵, 以及R¹⁵和R¹⁶中的一者或者接合来形成饱和环, 不饱和环, 取代的饱和环或者取代的不饱和环,

[0032] R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹和R¹²中的每个独立地选自氢, 卤素, C₁-C₄₀烃基, 取代的C₁-C₄₀烃基, 芳基, 取代的芳基, -NR'₂, -SR', -OR', -OSiR'₃或者-PR'₂, 其中每个R'独立地是氢, 卤素, C₁-C₁₀烷基或者C₆-C₁₀芳基, 或者R⁷和R⁸, R⁸和R¹⁰, 以及R¹⁰和R¹²中的一者或者接合来形成饱和环, 不饱和环, 取代的饱和环或者取代的不饱和环; 和

[0033] 式 (II) 所示的铁催化剂：



[0035] 其中：

[0036] R^{6a}和R^{15a}独立地是卤素, -CF₃, 氢或者C₁-C₂₂-烷基, 或者-OR'，

[0037] R^{1a}和R^{2a}中的每个独立地是氢, C₁-C₂₂-烷基, C₂-C₂₂-烯基, C₆-C₂₂-芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, 或者五-, 六-或者七-元杂环基, 其

包含选自N,P,O和S的至少一个原子,其中R^{1a}和R^{2a}中的每个任选地用卤素,-NR'₂,-OR'或者-SiR'₃取代,其中R^{1a}任选地与R^{3a}结合,和R^{2a}任选地与R^{5a}结合,在每种情况中独立地形成五-,六-或者七-元环,

[0038] R^{3a},R^{4a},R^{5a},R^{7a},R^{8a},R^{9a},R^{10a},R^{11a},R^{12a},R^{13a}和R^{14a}中的每个独立地是氢,C₁-C₂₂-烷基,C₂-C₂₂-烯基,C₆-C₂₂-芳基,其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基,-NR'₂,-OR',卤素,-SiR'₃或者五-,六-或者七-元杂环基,其包含选自N,P,O和S的至少一个原子;

[0039] 其中R^{3a},R^{4a},R^{5a},R^{7a},R^{8a},R^{9a},R^{10a},R^{11a},R^{12a},R^{13a}和R^{14a}中的每个独立地任选用卤素,-NR'₂,-OR'或者-SiR'₃取代,

[0040] X^{1a}和X^{2a}独立地是卤素,氢,C₁-C₂₀-烷基,C₂-C₁₀-烯基,C₆-C₂₀-芳基,其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基,-NR'₂,-OR',-SR',-SO₃R',-OC(O)R',-CN,-SCN,β-二酮(β-diketonate),-CO,-BF₄⁻,-PF₆⁻或者大体积非配位阴离子,或者X^{1a}和X^{2a}任选地结合来形成五-或者六-元环,

[0041] 每个R'独立地是氢,C₁-C₂₂-烷基,C₂-C₂₂-烯基,C₆-C₂₂-芳基,其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基,或者-SiR'₃,其中R'任选地用卤素或者含氮-或者氧-的基团取代,或者两个R'基团任选地结合来形成五-或者六-元环,

[0042] 每个R"独立地是氢,C₁-C₂₂-烷基,C₂-C₂₂-烯基,C₆-C₂₂-芳基,其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基,其中每个R"任选地用卤素或者含氮-或者氧-的基团取代,或者两个R"基任选地结合来形成五-或者六-元环。

[0043] 本发明进一步提供了聚合单体(例如烯烃单体)的方法,其包括将一种或多种单体与上述催化剂体系接触。

[0044] 本发明进一步提供了生产乙烯聚合物组合物的方法,其包括:i)在单一反应区中,在气相和/或淤浆相中,将乙烯和C₃-C₂₀共聚单体与包含载体、活化剂和上述催化剂体系的催化剂体系接触,和ii)获得乙烯聚合物组合物,其具有至少50mol%的乙烯和密度是0.890g/cc或者更大,供选择地0.93g/cc或者更大。

[0045] 本发明进一步提供了生产乙烯聚合物组合物的方法,其包括:i)在一个或多个反应区中,在气相和/或淤浆相中,将乙烯和C₃-C₂₀共聚单体与包含载体、活化剂和上述催化剂体系的催化剂体系接触,和获得乙烯聚合物,其具有:a)熔体指数是0.2-10g/10min或者更大,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是90或者更大,和共聚单体含量(己烯)是7wt%或者更大;或者b)熔体指数是0.2-10g/10min或者更小,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是50或者更小,和共聚单体含量(己烯)是7wt%或者更大。

附图说明

[0046] 图1是显示了根据一种实施方案的混合催化剂体系在聚合条件下的升温淋洗分级曲线的图。

[0047] 图2是显示了根据一种实施方案的混合催化剂体系在聚合条件下的升温淋洗分级曲线的图。

[0048] 图3A是显示了根据一种实施方案的MIR和C6/C2比率相对于时间(小时)的图。

[0049] 图3B是显示了根据一种实施方案的C6/C2比率和密度相对于时间(小时)的图。

[0050] 图4是根据一种实施方案,通过催化剂体系在聚合条件下形成的乙烯己烯共聚物的凝胶渗透色谱法谱图。

[0051] 图5是根据一种实施方案,通过催化剂体系在聚合条件下形成的乙烯己烯共聚物的凝胶渗透色谱法谱图。

[0052] 发明详述

[0053] 本发明提供了催化剂体系及其使用方法。催化剂体系包括非桥连的第4族茚基茂金属催化剂和2,6-双(亚氨基)吡啶基铁络合物。本发明的催化剂体系可以用于烯烃聚合方法和可以提供增强的聚合物性能。例如,本发明的催化剂体系和方法可以提供这样的乙烯聚合物,其具有高劲度、高韧性、良好的光学性能和良好的加工性中的一种或多种的独特的性能。

[0054] 在一类实施方案中,本发明的催化剂体系可以是对于聚合过程中存在的共聚单体的量(例如聚合方法过程中的共聚单体响应)敏感的。例如,己烯可以用于烯烃聚合中来控制聚烯烃的物理性能。归因于催化剂体系中的催化剂组分的共聚单体响应,所形成的聚合物的一些性能,例如熔体指数比是可以控制的。当使用这样的两种催化剂组分的组合时,反应器中共聚单体浓度的改变可以影响所形成的聚烯烃的熔体指数比和其他性能。因此,本发明进一步提供了多峰聚烯烃组合物,其获自使用本发明的催化剂体系的聚合。

[0055] 在至少一种实施方案中,式(I)所示的催化剂是不良共聚单体(例如己烯)并入剂(incorporator)和产生这样的聚乙烯,其分子量低于式(II)所示的催化剂(其在类似条件下产生的分子量和共聚单体含量均高于式(I)所示的催化剂)。当式(I)所示催化剂和式(II)所示催化剂在一种载体上组合时,产生了聚乙烯的反应器内共混物,具有低和高密度树脂的混合物,其中较高密度的树脂(较高熔点)与较低密度的较高分子量树脂组合。

[0056] 本发明进一步提供了生产乙烯聚合物组合物的方法,其包括:i)在单一反应区中,在气相或者淤浆相中,将乙烯和C₃-C₂₀共聚单体与包含载体、活化剂和上述催化剂体系的催化剂体系接触,和获得乙烯聚合物,其具有:a)熔体指数是0.2-10g/10min,例如1.5g/10min或者更大,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是90或者更大,和共聚单体含量(己烯)是7wt%或者更大;或者b)熔体指数是0.2-10g/10min,例如1.5g/10min或者更小,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是50或者更小,和共聚单体含量(己烯)是7wt%或者更大。

[0057] 就本发明的目的而言,“催化剂体系”是至少两种催化剂化合物,任选的活化剂和任选的载体材料的组合。所述催化剂体系可以进一步包含一种或多种另外的催化剂化合物。术语“混合的催化剂体系”,“双催化剂体系”,“混合的催化剂”和“负载的催化剂体系”在本文中可以与“催化剂体系”互换使用。就本发明的目的而言,当催化剂体系被描述为包含组分的中性稳定形式时,本领域技术人员公知的是组分的离子形式是与单体反应来生产聚合物的形式。

[0058] 如本文所用的,术语“茂金属化合物”包括这样的化合物,其具有结合到至少一个Zr或者Hf金属原子上的两个或者三个Cp配体(环戊二烯基和与环戊二烯基等瓣(isolobal)的配体,例如茚基或者氢化茚基),和结合到至少一个金属原子上的一个或多个离去基团。

[0059] 就本发明的目的而言,关于全部催化剂化合物,术语“取代的”表示氢基团已经被烃基,杂原子或者含杂原子的基团替代。例如,甲基环戊二烯(Cp)是甲基取代的Cp基团。

[0060] 就本发明的目的而言,“烃氧基(alkoxide)”包括其中烃基(alkyl)是C₁-C₁₀烃基的

那些。烃基可以是直链,支化或者环状的。烃基可以是饱和或者不饱和的。在一些实施方案中,烃基可以包含至少一个芳基。

[0061] 术语“络合物”用于描述其中辅助配体配位到中心过渡金属原子的分子。所述配体是大体积的,并且稳定结合到过渡金属来保持它在催化剂使用过程中例如聚合中的影响。所述配体可以通过共价键和/或给电子配位或者中间键配位到过渡金属。过渡金属络合物通常使用活化剂进行活化来发挥它们的聚合功能,活化剂据信作为从过渡金属除去阴离子基团(经常称作离去基团)的结果而产生了阳离子。如本文所用的,“络合物”也经常称作“催化剂前体”,“前催化剂”,“催化剂”,“催化剂化合物”,“金属化合物”,“金属催化剂化合物”,“过渡金属化合物”或者“过渡金属络合物”。这些措词是可互换使用的。“活化剂”和“助催化剂”也可互换使用。

[0062] 术语“烃基基团(hydrocarbyl radical)”,“烃基(hydrocarbyl)”,“烃基(alkyl)”和“烃基基团(hydrocarbyl group)”在本文整个中可互换使用。同样,术语“基团”,“基”和“取代基”在本文中也可以互换使用。在本发明中,“烃基团”定义为是C₁-C₁₀₀基团,其可以是线性,支化或者成环的,和当成环时,是芳族或者非芳族的。

[0063] 就本发明的目的而言,除非另有指示,否则术语“取代的”表示氢基团已经被杂原子或者含杂原子的基团替代。例如,取代的烃基是这样的基团,其中烃基的至少一个氢原子已经被至少一个官能团例如Cl,Br,F,I,NR*,OR*,SeR*,TeR*,PR*,AsR*,SbR*,SR*,BR*,SiR*,GeR*,SnR*,PbR*等取代(其中R*是H或者C₁-C₂₀烃基),或者其中至少一个杂原子已经嵌入烃基环中。

[0064] 术语“环原子”表示为环状的环结构的一部分的原子。通过这个定义,苄基具有六个环原子和四氢呋喃具有5个环原子。

[0065] “环碳原子”是为环状的环结构的一部分的碳原子。通过这个定义中,苄基具有六个环碳原子和对甲基苯乙烯也具有六个环碳原子。

[0066] 提及烷基,烯基,烷氧基或者芳基而没有指定具体异构体(例如丁基)时明确公开了全部异构体(例如正丁基,异丁基,仲丁基和叔丁基),除非另有指示。

[0067] 术语“芳基”或者“芳基基团”表示六个碳芳环及其取代的变体,包括但不限于苯基,2-甲基-苯基,二甲苯基,4-溴-二甲苯基。同样,杂芳基表示这样的芳基,其中环碳原子(或者两个或者三个环碳原子)已经被杂原子,优选N,O或者S替代。

[0068] 术语“芳基烷基”是芳基取代的烷基,并且可以与术语“芳烷基”互换使用。芳烷基的实例包括苄基,二苯基甲基,三苯基甲基,苯基乙基和二苯基乙基。

[0069] 术语“烯基”表示具有一个或多个碳-碳双键的直链、支链或者环状的烃基。这些烯基可以是取代的。合适的烯基的实例可以包括乙烯基,丙烯基,烯丙基,1,4-丁二烯基环丙烯基,环丁烯基,环戊烯基,环己烯基,环辛烯基等,包括它们取代的类似物。

[0070] “杂环的环”是在环结构中具有杂原子的环,其与杂原子取代的环相反,在杂原子取代的环中环原子上的氢被杂原子替代。例如,四氢呋喃是杂环的环,和4-N,N-二甲基氨基-苯基是杂原子取代的环。

[0071] 如本文所用的,术语“芳族”也指的是假芳族杂环,其是杂环的取代基,其具有与芳族杂环的配体类似性能和结构(接近于平面),但是通过定义不是芳族的;同样,术语芳族还指的是取代的芳族化合物。

[0072] 在本文的描述中,催化剂可以描述为催化剂前体,前催化剂化合物,茂金属催化剂化合物或者过渡金属化合物,和这些术语是可互换使用的。聚合催化剂体系是可以将单体聚合成聚合物的催化剂体系。“阴离子配体”是将一对或多对电子供给金属离子的带负电的配体。“中性给体配体”是将一对或多对电子供给金属离子的电中性的配体。

[0073] 术语“连续的”表示没有间断或者停止地操作一段时间的体系,优选其中反应物连续供入反应区中,并且产物连续或者定期抽出,而不停止反应区中的反应。例如,生产聚合物的连续方法将是这样的方法,其中反应物连续引入一个或多个反应器中,并且聚合物产物连续抽出。

[0074] “溶液聚合”表示这样的聚合方法,其中聚合是在液体聚合介质中,例如惰性溶剂或者单体(一种或多种)或者它们的共混物中进行的。溶液聚合通常是均相的。均相聚合是这样的聚合,其中聚合物产物溶解在聚合介质中。这样的体系优选不是混浊的,如J.Vladimir Oliveira,C.Dariva和J.C.Pinto,Ind.Eng.Chem.Res.,2000,29,4627中所述。

[0075] 本体聚合表示这样的聚合方法,其中要聚合的单体和/或共聚单体用作溶剂或者稀释剂,使用了很少或者没有惰性溶剂或者稀释剂。小部分的惰性溶剂可以用作催化剂和清除剂的载体。本体聚合体系包含小于大约25wt %的惰性溶剂或者稀释剂,例如小于大约10wt %,例如小于大约1wt %,例如0wt %。

[0076] 如本文所用的,周期表族的编号方案是如Chemical and Engineering News,63(5),27(1985)中所述新记号法,除非另有规定。

[0077] “催化剂生产率”是使用包含Wg的催化剂(cat)的聚合物催化剂,在T小时的时间段内生产了多少克聚合物(P)的度量;并且可以用下式来表示: $P/(T \times W)$,并且以单位 $gPgcat^{-1}hr^{-1}$ 来表示。“转化率”是转化成聚合物产物的单体的量,并且是作为mol %来报告的,并且是基于聚合物收率和供入反应器的单体的量来计算的。“催化剂活性”是催化剂活性水平的度量,并且是作为所生产的产物聚合物(P)的质量/所用催化剂(cat)的摩尔数(或者mmol)(kgP/molcat或者gP/mmolCat)来报告的,和催化剂活性也可以以每单位时间表示的,例如每小时(h)。

[0078] “烯烃”是具有至少一个双键的线性、支化的或者环状的碳和氢的化合物。就本说明书及其所附的权利要求书的目的而言,当聚合物或者共聚物被称作包含烯烃时,在这样的聚合物或者共聚物中存在的烯烃是烯烃的聚合形式。例如,当共聚物据称“乙烯”含量是35wt % - 55wt %时,应当理解共聚物中的单体单元衍生自聚合反应中的乙烯,并且所述的衍生单元是以35wt % - 55wt %存在的,基于共聚物的重量。“聚合物”具有两个或者更多个相同或者不同的单体单元。“均聚物”是具有相同单体单元的聚合物。“共聚物”是具有两种或者更多种彼此不同的单体单元的聚合物。用于提及单体单元的“不同的”表示单体单元彼此相差至少一个原子或者是异构不同的。因此,如本文所用的,共聚物的定义包括三元共聚物等。“乙烯聚合物”或者“乙烯共聚物”是包含至少50mol %的乙烯衍生单元的聚合物或共聚物,“丙烯聚合物”或者“丙烯共聚物”是包含至少50mol %的丙烯衍生单元的聚合物或共聚物等。

[0079] 密度是根据ASTM D 1505使用密度梯度柱在压塑试样上来测量的,所述试样已经缓慢冷却到室温(即,在10分钟或者更长的时间段内),并且使进行老化足够的时间,以使得密度恒定在+/-0.001g/cm³内。

[0080] “线性”聚乙烯表示聚乙烯不具有长链支化,通常称作支化指数(g'_{vis})是0.97或者更高,优选0.98或者更高。支化指数 g'_{vis} 是通过GPC-4D如下所述测量的。

[0081] 就本发明的目的而言,乙烯应当被认为是 α -烯烃。

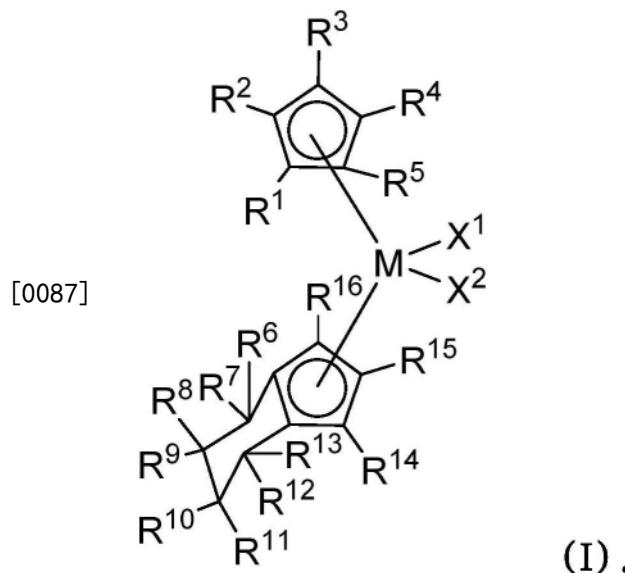
[0082] 如本文所用的, M_n 是数均分子量, M_w 是重均分子量,和 M_z 是z均分子量,wt %是重量百分比,和mol %是摩尔百分比。除非另有指示,否则全部平均分子量(例如 M_w , M_n , M_z)是以单位g/mol来报告的。分子量分布(MWD),也称作多分散性指数(PDI),定义为 M_w 除以 M_n 。

[0083] 下面的缩写可以用于本文中:Me是甲基,Et是乙基, t -Bu和 t Bu是叔丁基, i Pr和 i Pr是异丙基,Cy是环己基,THF(也称作thf)是四氢呋喃,Bn是苄基,Ph是苯基,Cp是环戊二烯基,Cp*是五甲基环戊二烯基,Ind是茚基,Flu是芴基,和MAO是甲基铝氧烷。

[0084] 就本发明的目的而言,如果一种催化剂化合物与另一种相差至少一个原子,则一种催化剂化合物被认为是与另一种不同的。例如,“双茚基二氯化锆”不同于“(茚基)(2-甲基茚基)二氯化锆”,其不同于“(茚基)(2-甲基茚基)二氯化铪”。就本发明的目的而言,仅仅异构体不同的催化剂化合物被认为是相同的,例如外消旋-双(1-甲基茚基)二甲基铪被认为是与内消旋-双(1-甲基-茚基)二甲基铪相同的。因此,如本文所用的,具有外消旋和/或内消旋异构体的单一催化剂组分本身不构成两种不同的催化剂组分。

[0085] 茂金属催化剂

[0086] 在本发明的方面,所述催化剂体系包含式(I)所示的第4族茂金属催化剂:



[0088] M是第4族金属例如铪(Hf)或者锆(Zr),在至少一种实施方案中M是铪。

[0089] X^1 和 X^2 独立地是单价阴离子配体,二烯配体,烷叉基配体,或者 X^1 和 X^2 接合来形成金属环状的环。 X^1 和 X^2 可以独立地是卤基,氨基,烷基,烯基或者芳基烷基。在至少一种实施方案中, X^1 和 X^2 独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,芳基,氨基,氨基,烷氧基,硫基,磷基,卤基,二烯,胺,膦,醚及其组合,(X^1 和 X^2 可以形成稠环或者环体系的一部分),优选 X^1 和 X^2 独立地选自卤基,芳基和 C_1-C_5 烷基,优选 X^1 和 X^2 独立地是苯基,甲基,乙基,丙基,丁基,戊基或者氯基基团。在至少一种实施方案中, X^1 和 X^2 是氯基。

[0090] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{13} , R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 中的每个独立地选自氢,卤素, C_1-C_{40} 烃基,取代的 C_1-C_{40} 烃基,- NR'_2 , $-SR'_2$, $-OR'_2$, $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$,其中每个 R' 独立地是氢,卤素, C_1-C_{10} 烷基或者 C_6-C_{10} 芳基,或者 R^1 和 R^2 , R^2 和 R^3 , R^3 和 R^4 , R^4 和 R^5 , R^1 和 R^5 , R^{14} 和 R^{15} ,以及 R^{15} 和 R^{16} 中的一

者或者接合来形成饱和环,不饱和环,取代的饱和环或者取代的不饱和环。在至少一种实施方案中, R^6 和 R^{13} 中的每个是氢。在至少一种实施方案中, R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 中的一个或多个是 $-CH_2-Si-(CH_3)_3$ 。在至少一种实施方案中, R^1, R^2, R^3 和 R^4 每个是氢和 R^5 是 $-CH_2-Si-(CH_3)_3$ 。在至少一种实施方案中, R^{14}, R^{15} 和 R^{16} 中的每个是氢。

[0091] $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 和 R^{12} 中的每个独立地选自氢, 卤素, C_1-C_{40} 烃基, 取代的 C_1-C_{40} 烃基, 芳基, 取代的芳基, $-NR'_2, -SR'_2, -OR'_2, -OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$, 其中每个 R' 独立地是氢, 卤素, C_1-C_{10} 烃基或者 C_6-C_{10} 芳基, 或者 R^7 和 R^8, R^8 和 R^{10} , 以及 R^{10} 和 R^{12} 中的一者或者接合来形成饱和环, 不饱和环, 取代的饱和环或者取代的不饱和环。在至少一种实施方案中, $R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ 和 R^{13} 中的每个是氢。

[0092] 在至少一种实施方案中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 和 R^{16} 中的每个独立地是氢, 卤基, 烷氧基或者 C_1-C_{40} 取代或者未取代的烃基(例如 C_1-C_{12} 取代或者未取代的烃基), 或者 $-R''-SiR'_3$ 或者 $-R''-CR'_3$, 其中 R'' 是 C_1-C_4 烃基(例如 $-CH_2-; -CH_2CH_2-; -(Me)CHCH_2-;$ 或者 $-(Me)CH-$), 和每个 R' 独立地是 C_1-C_{20} 取代或未取代的烃基和至少一个 R' 是 C_1-C_{20} 取代或未取代的烃基。在至少一种实施方案中, 每个 R' 独立地选自甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 苯基, 联苯基或者其异构体, R' 是 C_1-C_{20} 烃基或者芳基, 例如甲基, 甲基苯基, 苯基, 联苯基, 五甲基苯基, 四甲基苯基, 或者二叔丁基苯基, 前提是至少一个 R' 不是 H, 供选择地2个 R' 不是 H, 供选择地3个 R' 不是 H。

[0093] 在至少一种实施方案中, C_1-C_{40} 烃基, C_1-C_{20} 烃基或者 C_1-C_{12} 烃基选自甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 正戊基, 异戊基, 仲戊基, 正己基, 异己基, 仲己基, 正庚基, 异庚基, 仲庚基, 正辛基, 异辛基, 仲辛基, 正壬基, 异壬基, 仲壬基, 正癸基, 异癸基或者仲癸基。

[0094] 在至少一种实施方案中, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 和 R^{16} 中的每个独立地是氢, $-CH_2-SiMe_3, -CH_2-SiEt_3, -CH_2-SiPr_3, -CH_2-SiBu_3, -CH_2-SiCy_3, -CH_2-(CH_3)_3, -CH_2-CH(CH_3)_2, -CH_2CPh_3, -CH_2(C_6Me_5), -CH_2-C(CH_3)_2Ph, -CH_2-C(Cy)Ph_2, -CH_2SiPh_3, -CH_2-Si(CH_3)_2Ph, -CH_2-Si(CH_3)_2Ph, -CH_2-Si(Et)_2Ph, -CH_2-Si(Et)Ph_2, -CH_2-Si(Cy)Ph_2$ 或者 $-CH_2-Si(Cy)_2Ph$ 。

[0095] 在至少一种实施方案中, $R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ 和 R^{13} 中的每个是氢和 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^{14}, R^{15}$ 和 R^{16} 中的每个独立地是氢, $-CH_2-SiMe_3, -CH_2-SiEt_3, -CH_2-SiPr_3, -CH_2-SiBu_3, -CH_2-SiCy_3, -CH_2-C(CH_3)_3, -CH_2-CH(CH_3)_2, -CH_2CPh_3, -CH_2(C_6Me_5), -CH_2-C(CH_3)_2Ph, -CH_2-C(Cy)Ph_2, -CH_2SiPh_3, -CH_2-Si(CH_3)_2Ph, -CH_2-Si(CH_3)_2Ph, -CH_2-Si(CH_3)Ph_2, -CH_2-Si(Et)_2Ph, -CH_2-Si(Et)Ph_2, -CH_2-Si(Cy)Ph_2$ 或者 $-CH_2-Si(Cy)_2Ph$ 。

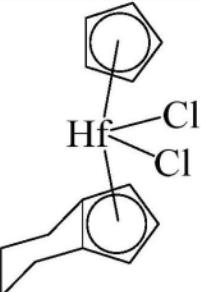
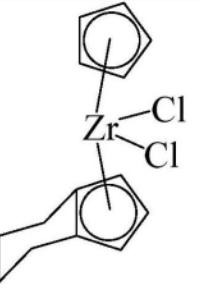
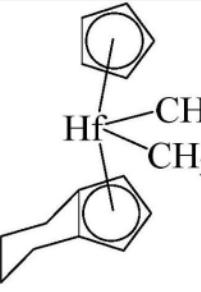
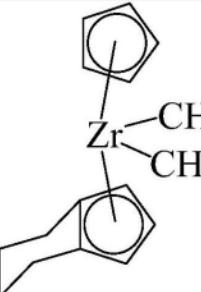
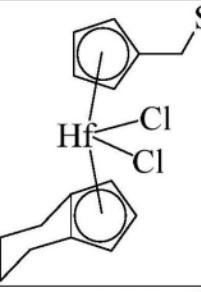
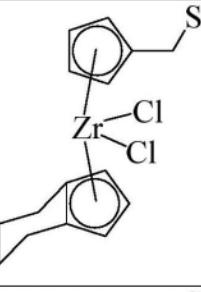
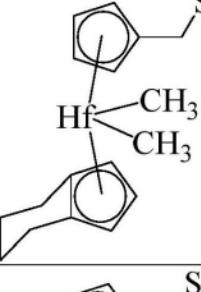
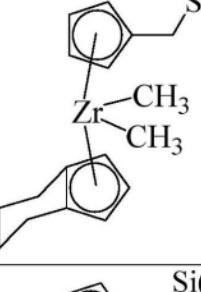
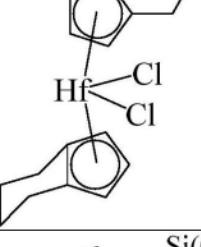
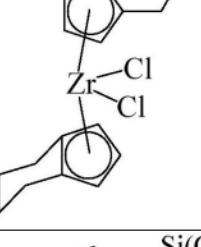
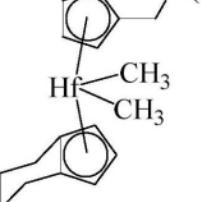
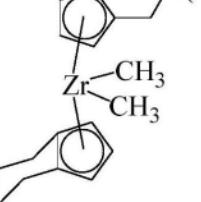
[0096] 在至少一种实施方案中, $R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 和 R^{16} 中的每个是氢和 R^1, R^2, R^3, R^4 和 R^5 中的每个独立地是氢, $-CH_2-SiMe_3, -CH_2-SiEt_3, -CH_2-SiPr_3, -CH_2-SiBu_3, -CH_2-SiCy_3, -CH_2-C(CH_3)_3, -CH_2-CH(CH_3)_2, -CH_2CPh_3, -CH_2(C_6Me_5), -CH_2-C(CH_3)_2Ph, -CH_2-C(Cy)Ph_2, -CH_2SiPh_3, -CH_2-Si(CH_3)_2Ph, -CH_2-Si(CH_3)_2Ph, -CH_2-Si(CH_3)Ph_2, -CH_2-Si(Et)_2Ph, -CH_2-Si(Et)Ph_2, -CH_2-Si(Cy)Ph_2$ 或者 $-CH_2-Si(Cy)_2Ph$ 。

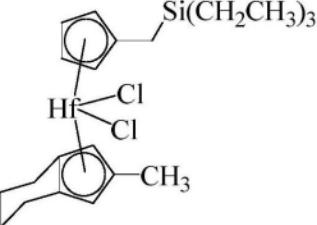
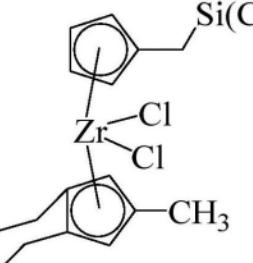
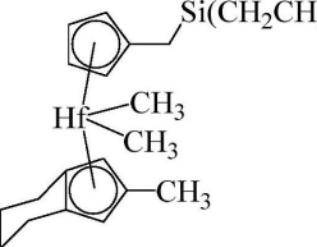
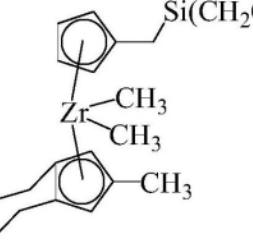
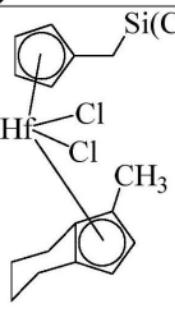
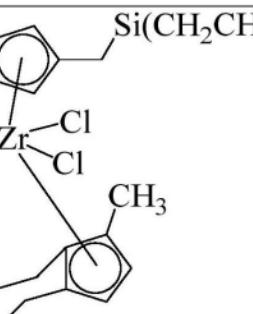
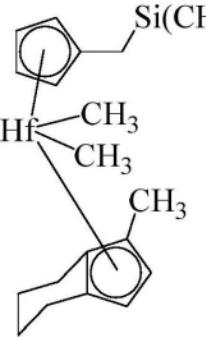
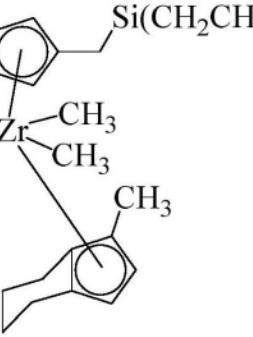
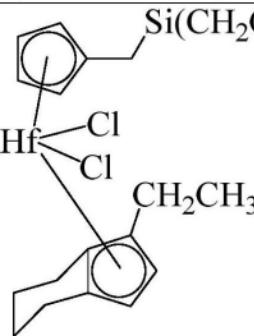
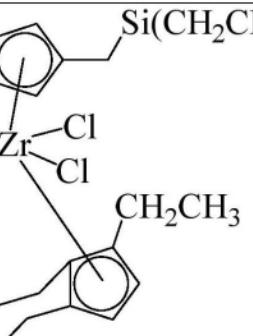
[0097] 式(I)所示的催化剂可以是非对称催化剂。有用的非对称催化剂优选是使得通过金属中心不能够绘制镜面, 并且桥连到金属中心的环戊二烯基部分是结构不同的。

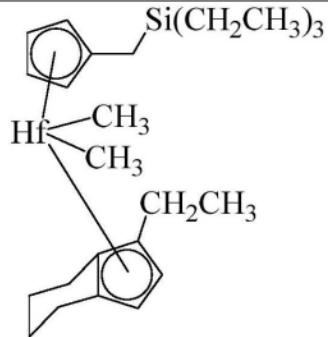
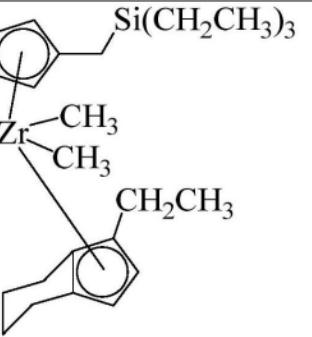
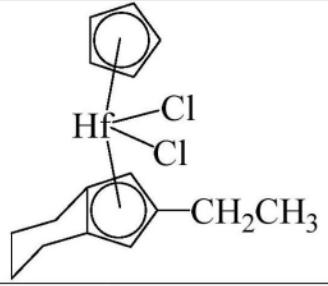
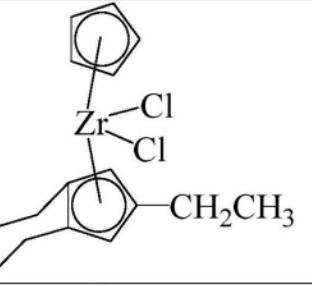
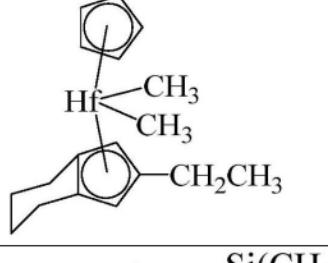
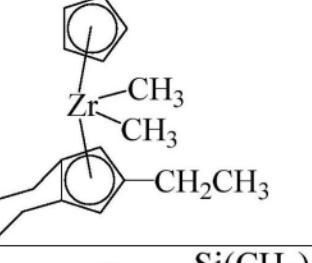
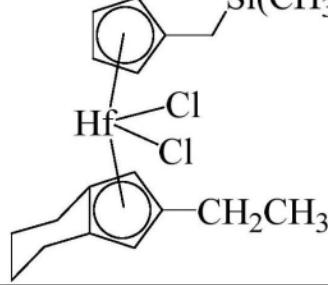
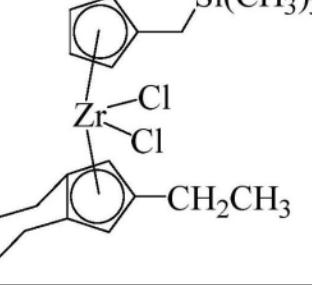
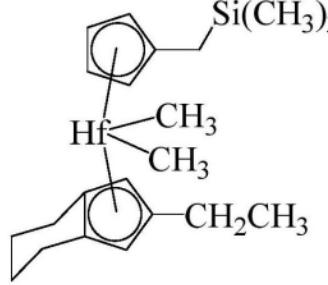
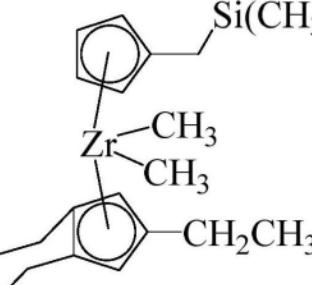
[0098] 在至少一种实施方案中, 式(I)所示的第4族茂金属催化剂是下面中的一种或多

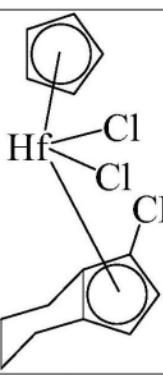
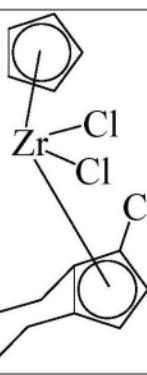
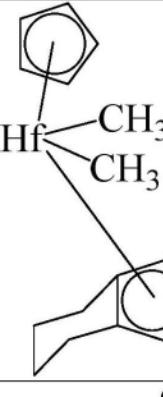
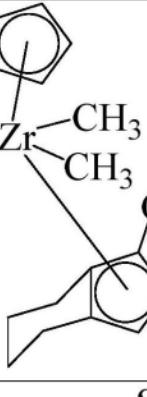
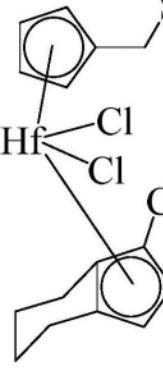
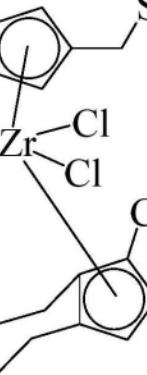
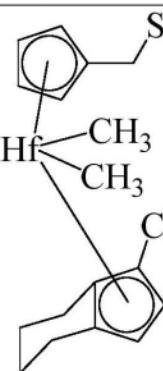
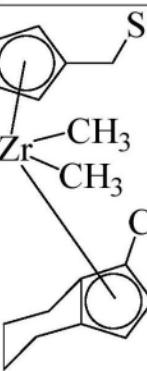
种：

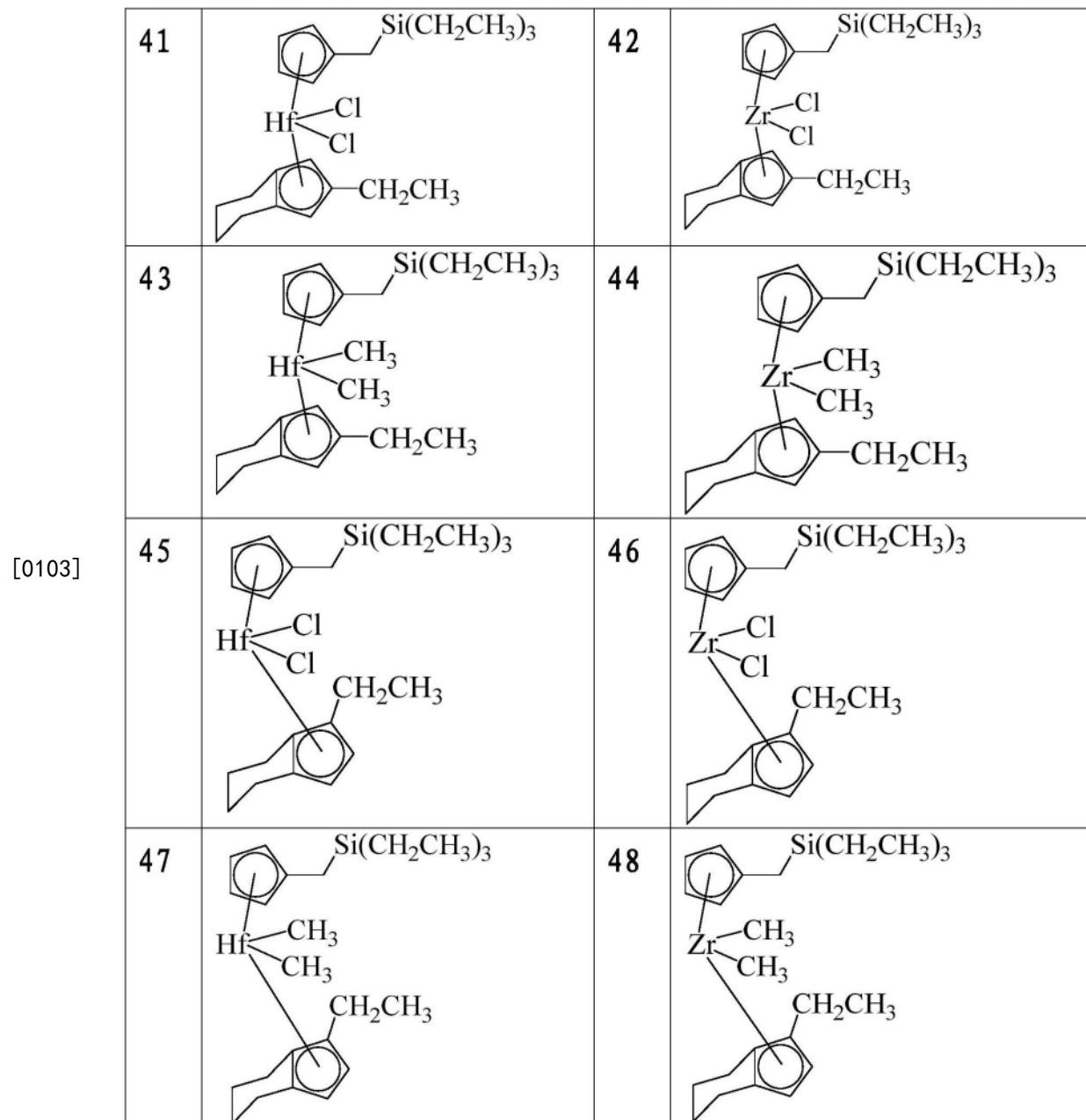
[0099]

1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	

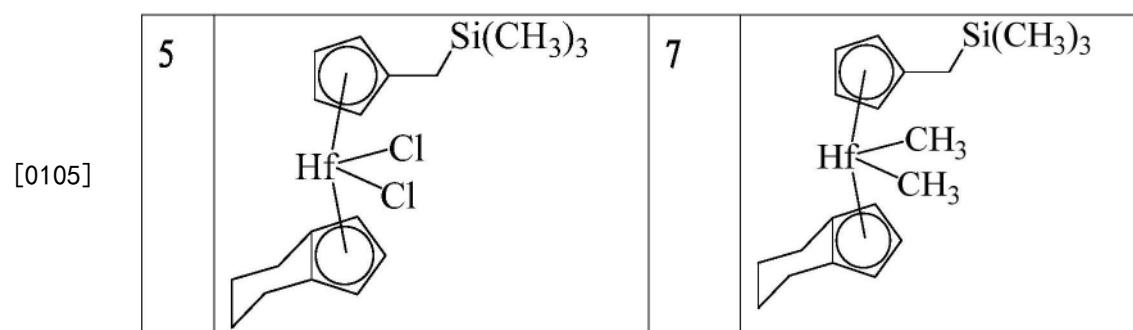
13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	

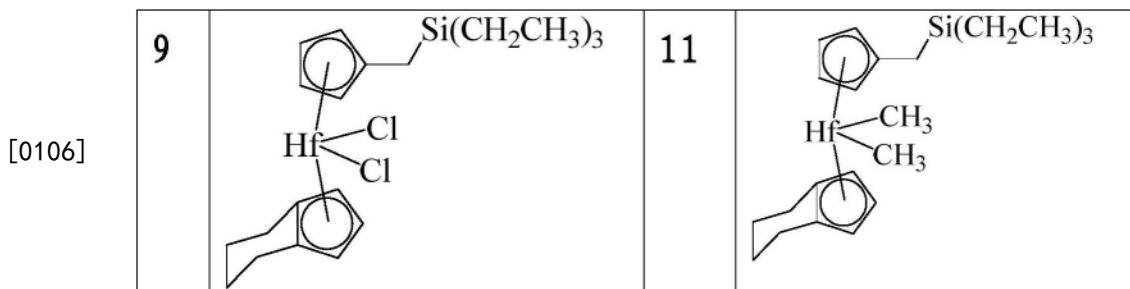
23		24	
25		26	
27		28	
29		30	
31		32	

33		34	
35		36	
[0102]		38	
39		40	



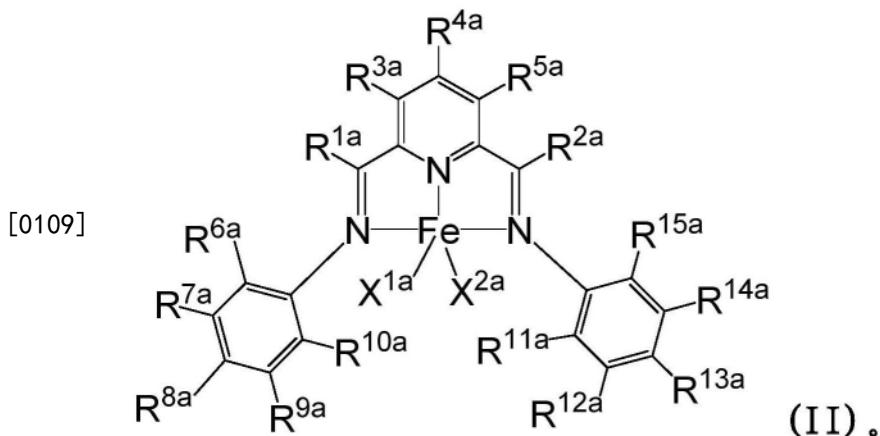
[0104] 在至少一种实施方案中,式(I)所示的第4族茂金属催化剂是下面中的一种或多种:





[0106] [0107] 铁催化剂

[0108] 第二催化剂可以是式 (II) 所示的铁络合物:



[0110] R^{6a} 和 R^{15a} 独立地是卤素, $-CF_3$, 氢或者 C_1-C_{22} -烷基, 或者 $-OR'$ 。在至少一种实施方案中, R^{6a} 和 R^{15a} 独立地是氟, 氯, 溴或者碘。在至少一种实施方案中, R^{6a} 和 R^{15a} 是氯。

[0111] R^{1a} 和 R^{2a} 中的每个独立地是氢, C_1-C_{22} -烷基, C_2-C_{22} -烯基, C_6-C_{22} -芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, 或者五-, 六-或者七-元杂环基, 其包含选自N, P, O和S的至少一个原子, 其中 R^{1a} 和 R^{2a} 中的每个任选用卤素, $-NR'_2$, $-OR'$ 或者 $-SiR''_3$ 取代, 其中 R^{1a} 任选地与 R^{3a} 结合, 和 R^{2a} 任选地与 R^{5a} 结合, 在每种情况中独立地形成五-, 六-或者七-元环。在至少一种实施方案中, R^{1a} 和 R^{2a} 独立地是 C_1-C_{22} -烷基, 取代的 C_1-C_{22} -烷基, 未取代的苯基或者取代的苯基。在至少一种实施方案中, R^{1a} 和 R^{2a} 中的每个独立地选自甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 仲戊基, 叔戊基, 正己基, 异己基, 仲己基, 叔己基, 正庚基, 异庚基, 仲庚基, 叔庚基, 正辛基, 异辛基, 仲辛基, 叔辛基, 正壬基, 异壬基, 仲壬基, 叔壬基, 正癸基, 异癸基, 仲癸基和叔癸基。

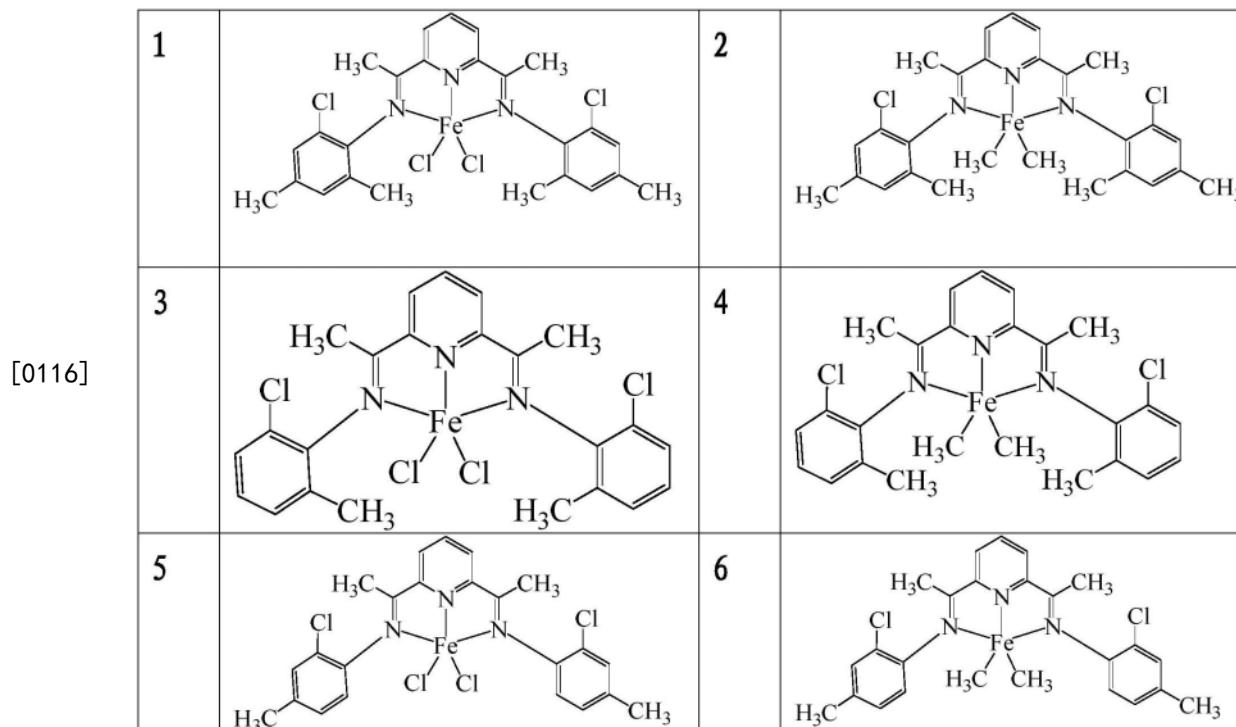
[0112] R^{3a} , R^{4a} , R^{5a} , R^{7a} , R^{8a} , R^{9a} , R^{10a} , R^{11a} , R^{12a} , R^{13a} 和 R^{14a} 中的每个独立地是氢, C_1-C_{22} -烷基, C_2-C_{22} -烯基, C_6-C_{22} -芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, $-NR'_2$, $-OR'$, 卤素, $-SiR''_3$ 或者五-, 六-或者七-元杂环基, 其包含选自N, P, O和S的至少一个原子。 R^{3a} , R^{4a} , R^{5a} , R^{7a} , R^{8a} , R^{9a} , R^{10a} , R^{11a} , R^{12a} , R^{13a} 和 R^{14a} 中的每个独立地任选用卤素, $-NR'_2$, $-OR'$ 或者 $-SiR''_3$ 取代。在至少一种实施方案中, R^{8a} , R^{10a} , R^{11a} 和 R^{13a} 中的每个独立地选自 C_1-C_{22} -烷基, 其中 R^{8a} , R^{10a} , R^{11a} 和 R^{13a} 中的每个独立地任选用卤素, $-NR'_2$, $-OR'$ 或者 $-SiR''_3$ 取代。在至少一种实施方案中, R^{7a} , R^{9a} , R^{12a} 和 R^{14a} 是氢。在至少一种实施方案中, R^{3a} , R^{4a} 和 R^{5a} 中的每个是氢。

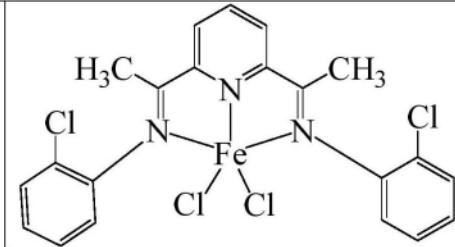
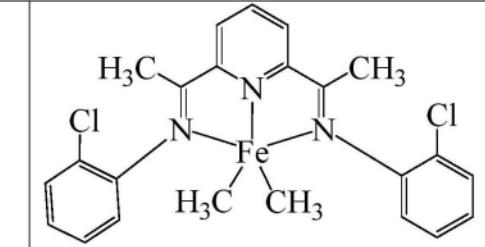
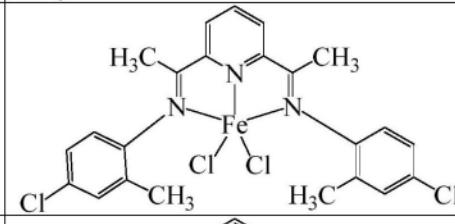
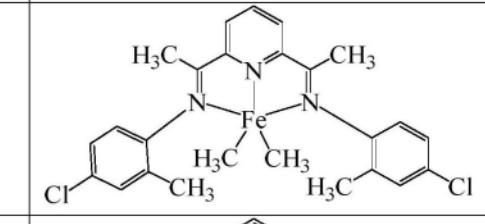
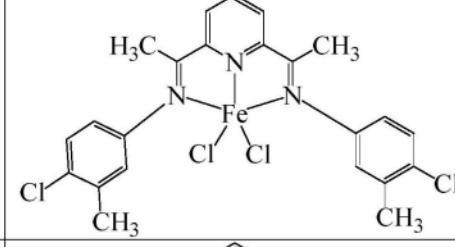
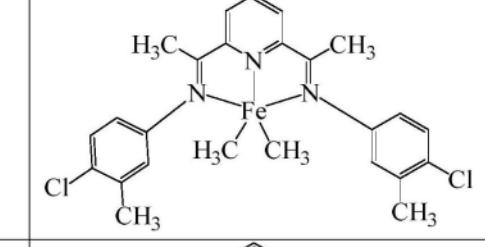
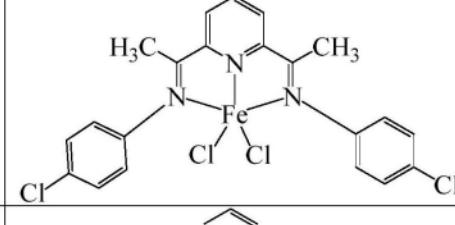
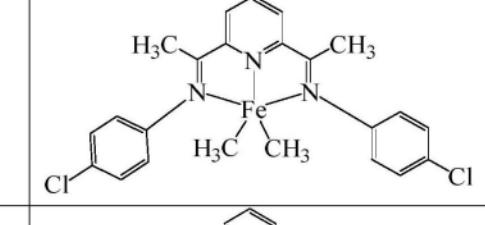
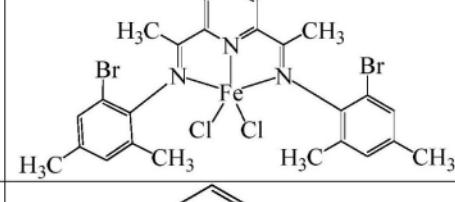
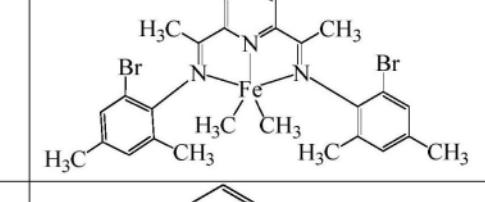
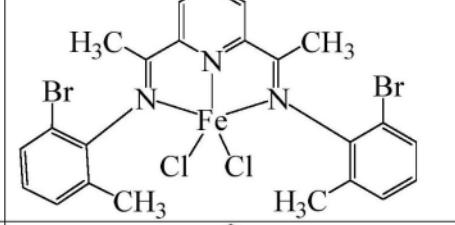
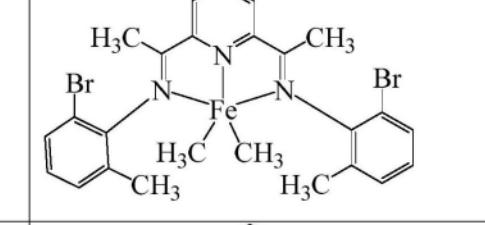
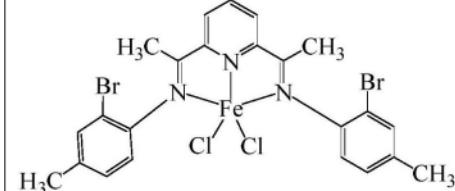
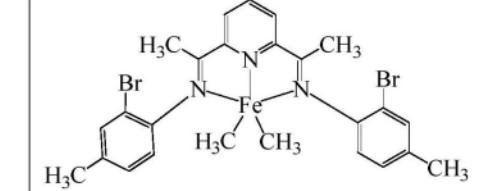
[0113] X^{1a} 和 X^{2a} 独立地是卤素, 氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{10} -烯基, C_6-C_{20} -芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, $-NR'_2$, $-OR'$, $-SR'$, $-SO_3R'$, $-OC(O)R'$, $-$

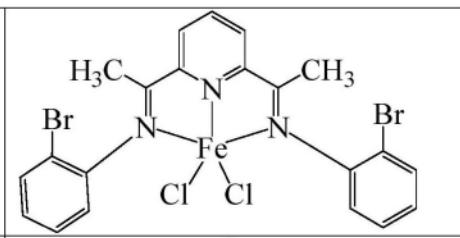
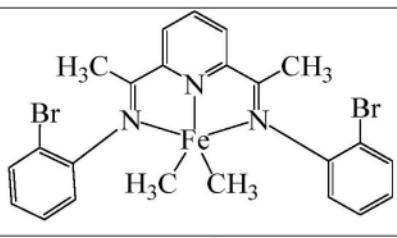
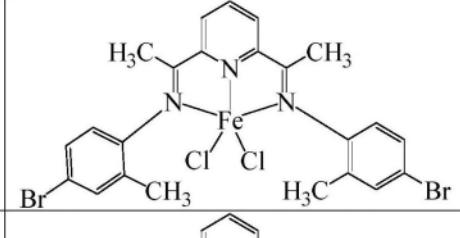
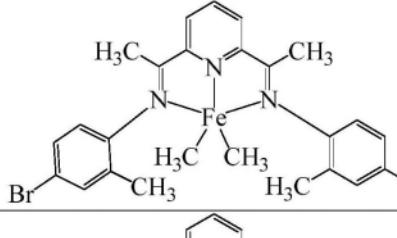
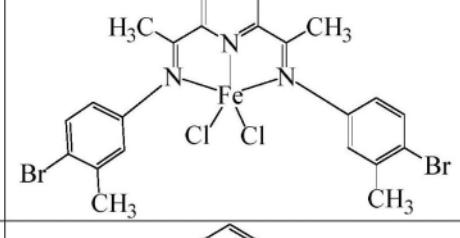
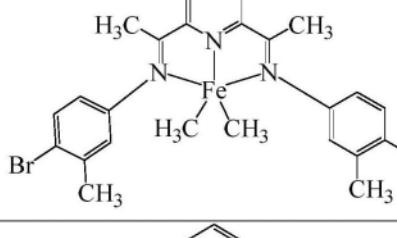
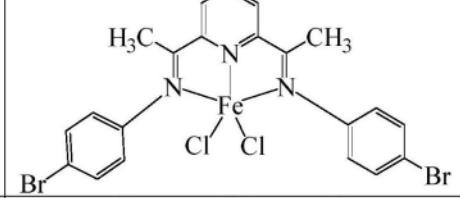
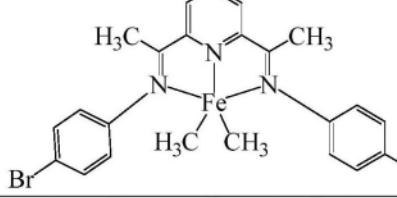
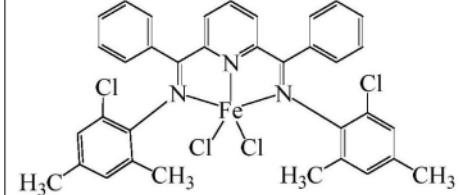
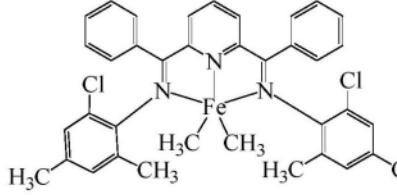
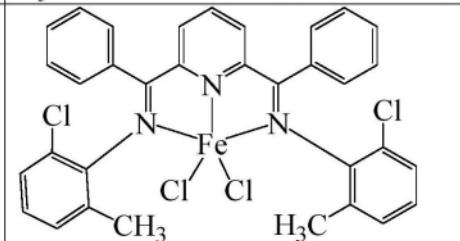
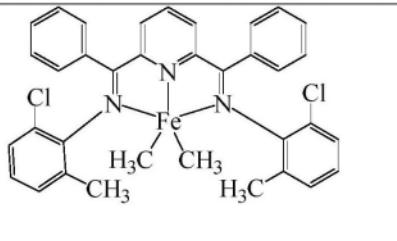
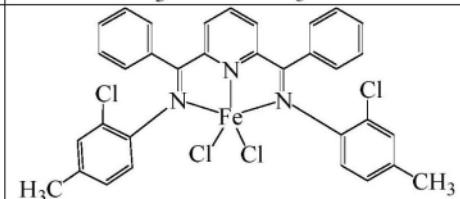
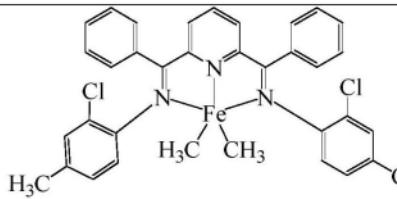
CN, -SCN, β -二酮, -CO, -BF₄⁻, -PF₆⁻或者大体积非配位阴离子, 或者X^{1a}和X^{2a}任选地结合来形成五-或者六-元环。每个R' 独立地是氢, C₁-C₂₂-烷基, C₂-C₂₂-烯基, C₆-C₂₂-芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, 或者-SiR³, 其中R' 任选用卤素或者含氮-或者氧-的基团取代, 或者两个R' 基任选地结合来形成五-或者六-元环。每个R" 独立地是氢, C₁-C₂₂-烷基, C₂-C₂₂-烯基, C₆-C₂₂-芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, 其中每个R" 任选用卤素或者含氮-或者氧-的基团取代, 或者两个R" 基团任选地结合来形成五-或者六-元环。在至少一种实施方案中, X^{1a}和X^{2a}是氯。

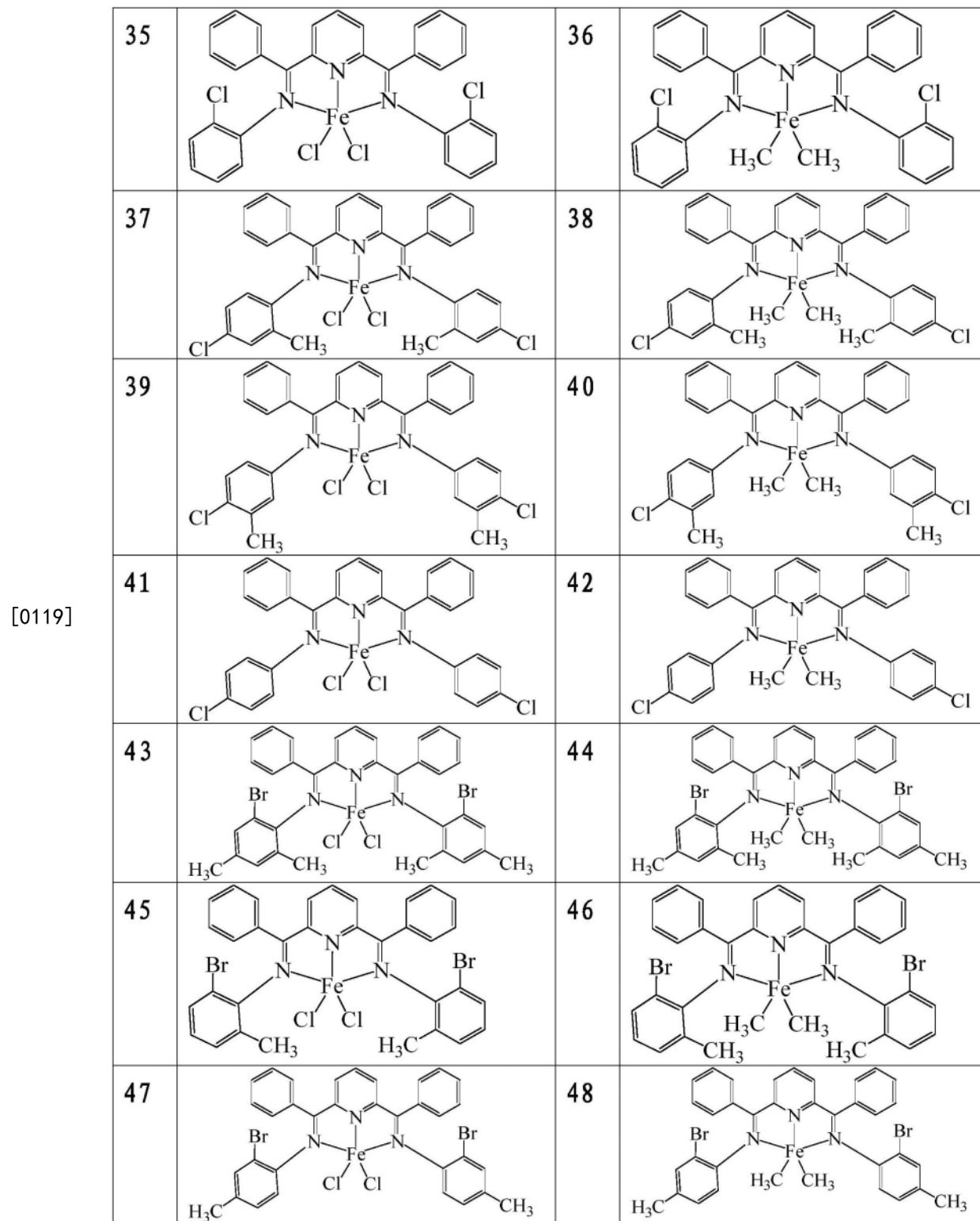
[0114] 在至少一种实施方案中, R^{6a}和R^{15a}中的每个是氯; R^{1a}和R^{2a}中的每个是C₁-C₂₀烃基; R^{3a}, R^{4a}和R^{5a}中的每个是氢; R^{8a}, R^{10a}, R^{11a}和R^{13a}中的每个是C₁-C₂₀烃基; R^{7a}, R^{9a}, R^{12a}和R^{14a}中的每个独立地是氢, C₁-C₂₂-烷基, C₂-C₂₂-烯基, C₆-C₂₂-芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, -NR², -OR', 卤素, -SiR³或者五-, 六-或者七-元杂环基, 其包含选自N, P, O和S的至少一个原子; R^{1a}, R^{2a}, R^{3a}, R^{4a}, R^{5a}, R^{7a}, R^{8a}, R^{9a}, R^{10a}, R^{11a}, R^{12a}和R^{13a}任选用卤素, -NR², -OR' 或者-SiR³取代; 每个R' 独立地是氢, C₁-C₂₂-烷基, C₂-C₂₂-烯基, C₆-C₂₂-芳基, 其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, 或者-SiR³, 其中R' 任选用卤素取代, 或者两个R' 基任选地结合来形成五-或者六-元环; 每个R" 独立地是氢, C₁-C₂₂-烷基, C₂-C₂₂-烯基, C₆-C₂₂-芳基或者其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基, 或者两个R" 基任选地结合来形成五-或者六-元环。

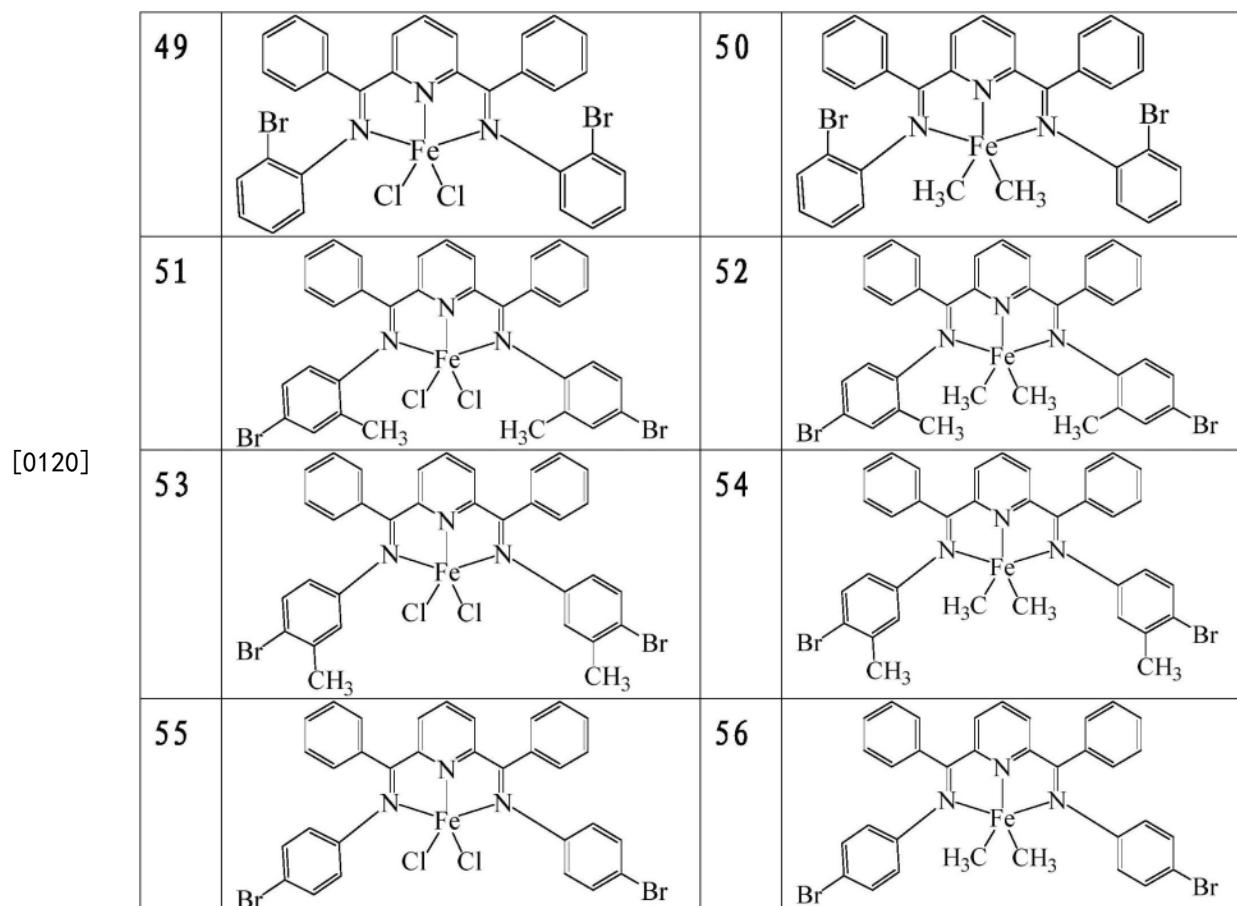
[0115] 在至少一种实施方案中, 式(II)所示的铁催化剂是下面中的一种或多种:



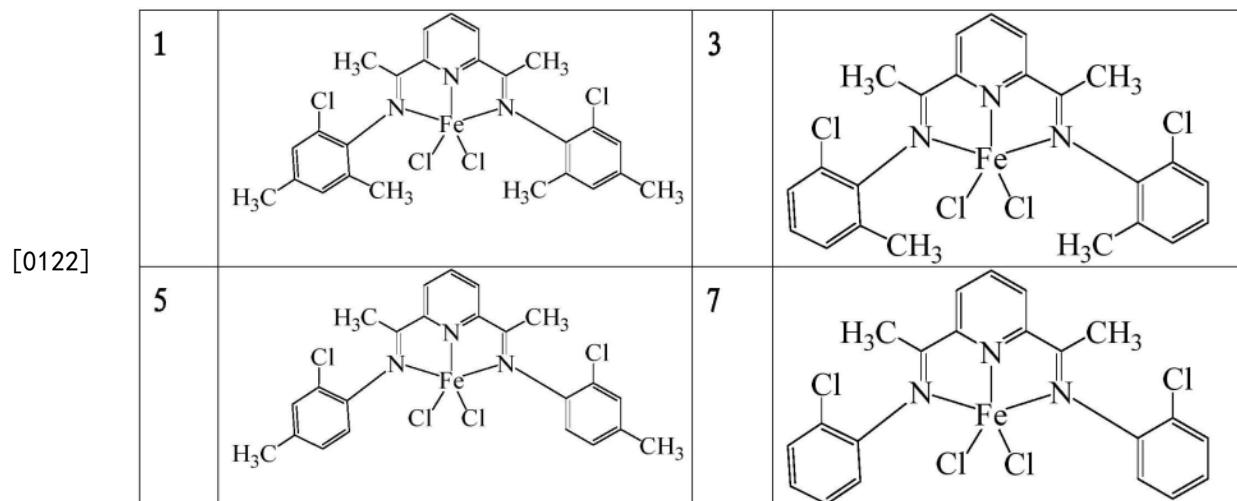
7		8	
9		10	
11		12	
[0117]		14	
15		16	
17		18	
19		20	

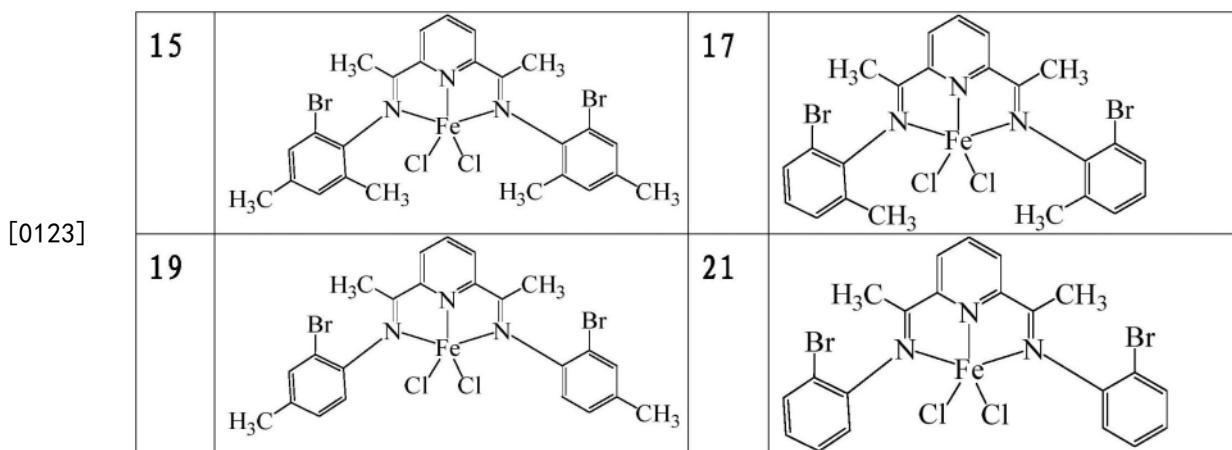
21		22	
23		24	
25		26	
[0118]		28	
		30	
29		32	
31		34	





[0121] 在至少一种实施方案中,式(II)所示的铁催化剂是下面中的一种或多种:





[0124] 载体材料

[0125] 在本发明的实施方案中,所述催化剂体系包含一种或多种载体材料的组合的产物。优选地,载体材料是多孔载体材料,例如滑石和无机氧化物。其他载体材料包括沸石,粘土,有机粘土或者任何其他有机或者无机载体材料,或者其混合物。如本文所用的,“载体”和“载体材料”是可互换使用的。

[0126] 优选地,载体材料是细分形式的无机氧化物。用于本文的负载的催化剂体系的合适的无机氧化物材料包括第2,4,13和14族金属氧化物例如二氧化硅,氧化铝及其混合物。可以单独使用或者与二氧化硅或者氧化铝组合使用的其他无机氧化物是氧化镁,二氧化钛,氧化锆等。然而,可以使用其他合适的载体材料,例如细分的官能化聚烯烃例如细分的聚乙烯。特别有用的载体包括氧化镁,二氧化钛,氧化锆,蒙脱石,页硅酸盐,沸石,滑石,粘土等。此外,可以使用这些载体材料的组合,例如二氧化硅-铬,二氧化硅-氧化铝,二氧化硅-二氧化钛等。优选的载体材料包括 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 及其组合,更优选 SiO_2 , Al_2O_3 或者 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0127] 优选的是载体材料(最优选无机氧化物)的表面积是大约 $10\text{m}^2/\text{g}$ -大约 $700\text{m}^2/\text{g}$,孔体积是大约 0.1cc/g -大约 4.0cc/g ,和平均粒度是大约 $5\mu\text{m}$ -大约 $500\mu\text{m}$ 。更优选地,载体材料的表面积是大约 $50\text{m}^2/\text{g}$ -大约 $500\text{m}^2/\text{g}$,孔体积是大约 0.5cc/g -大约 3.5cc/g ,和平均粒度是大约 $10\mu\text{m}$ -大约 $200\mu\text{m}$ 。最优选地,载体材料的表面积是大约 $100\text{m}^2/\text{g}$ -大约 $400\text{m}^2/\text{g}$,孔体积是大约 0.8cc/g -大约 3.0cc/g ,和平均粒度是大约 $5\mu\text{m}$ -大约 $100\mu\text{m}$ 。可用于本发明的至少一种实施方案中的载体材料的平均孔尺寸是**10-1000Å**,优选50-大约**500Å**和最优选75-大约**350Å**。在一些实施方案中,载体材料是高表面积、无定形二氧化硅(表面积 $\geq 300\text{m}^2/\text{gm}$,孔体积 $\geq 1.65\text{cm}^3/\text{gm}$),并且是以商品名DAVISON 952或者DAVISON 955由Davidson Chemical Division of W.R.Grace and Company出售的,其是特别有用的。在其他实施方案中使用DAVIDSON 948。

[0128] 在本发明的至少一种实施方案中,载体材料可以是干燥的,即,没有吸收的水。载体材料的干燥可以通过在大约 100°C -大约 1000°C ,优选至少大约 600°C 加热或者煅烧来实现。当载体材料是二氧化硅时,通常将其加热到至少 200°C ,优选大约 200°C -大约 850°C ,和最优选大约 600°C ;并且持续大约1分钟-大约100小时,大约12小时-大约72小时,或者大约24小时-大约60小时的时间。煅烧的载体材料优选具有至少一些反应性羟基(OH)。

[0129] 在几类实施方案中,本文所述的上面两种催化剂(I和II所示)通常以10-100微摩尔金属/克固体载体;供选择地20-80微摩尔金属/克固体载体;或者40-60微摩尔金属/克载体的负载水平沉积在载体材料上。但是可以使用更大或者更小的值,前提是固体络合物的总量不超过载体的孔体积。

[0130] 活化剂

[0131] 催化剂体系(其可以负载于一种或多种载体材料上)可以包括活化剂,并且以本领域已知的任何方式组合。活化剂定义为任何这样的化合物,其可以通过将中性金属催化剂化合物转化成催化活性金属催化剂化合物阳离子来活化上述催化剂化合物中的任何一种。非限制性的活化剂例如包括铝氧烷,烷基铝,离子化活化剂,其可以是中性或者离子的,和常规类型的助催化剂。优选的活化剂通常包括铝氧烷化合物,改性的铝氧烷化合物,和离子化阴离子前体化合物,其夺取反应性的、 σ -键合的金属配体,使得金属催化剂化合物成为阳离子,并且提供了电荷平衡性非配位或者弱配位的阴离子。

[0132] 铝氧烷活化剂

[0133] 铝氧烷活化剂可以用作本文所述的催化剂体系中的活化剂。铝氧烷通常是低聚物化合物,其含有-A1(R¹)-O-子单元,其中R¹是烷基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO),改性的甲基铝氧烷(MMAO),乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性的烷基铝氧烷适于作为催化剂活化剂,特别是当可夺取的配体是烷基,卤基,烷氧基或者氨基时。也可以使用不同的铝氧烷和改性铝氧烷的混合物。可以优选使用目视澄清的甲基铝氧烷。浑浊的或者凝胶化的铝氧烷可以经过滤来产生澄清的溶液或者可以从混浊的溶液中滗析澄清的铝氧烷。有用的铝氧烷是改性的甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂3A型(可以商品名Modified Methylalumoxane 3A型商购获自Akzo Chemicals, Inc., 其涵盖于美国专利No. 5041584中)。另一有用的铝氧烷是固体聚甲基铝氧烷,如美国专利No. 9340630;8404880;和8975209中所述。烷基铝可以作为烃溶液获自商业来源。甲基铝氧烷("MAO")可以作为30wt %甲苯溶液获自Albemarle。

[0134] 当活化剂是铝氧烷(改性或者未改性)时,一些实施方案选择最大量的活化剂,其通常为相对于催化剂化合物(每个金属催化中心)至多5000倍摩尔过量Al/M。最小的活化剂与催化剂化合物的摩尔比是1:1。供选择的优选的范围包括1:1-500:1,供选择地1:1-200:1,供选择地1:1-100:1,或者供选择地1:1-50:1。

[0135] 在一种供选择的实施方案中,很少或者没有铝氧烷用于本文所述的聚合方法中。优选地,铝氧烷是以0mol %存在的,供选择地铝氧烷是以铝与催化剂化合物过渡金属摩尔比小于500:1,优选小于300:1,优选小于100:1,优选小于1:1存在的。

[0136] 非配位阴离子活化剂

[0137] 非配位阴离子(NCA)是这样的阴离子,其没有配位到催化剂金属阳离子,或者其配位到金属阳离子上,但是仅仅是弱配位的。术语NCA还定义为包括含多组分NCA的活化剂,例如N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,其包含酸性阳离子基团和非配位阴离子。术语NCA还定义为包括中性路易斯酸,例如三(五氟苯基)硼,其可以与催化剂反应,通过夺取阴离子基团而形成活化的物质。NCA是足够弱配位的,以使得中性路易斯碱例如烯属或者炔属不饱和单体可以从催化剂中心置换它。可以形成相容的弱配位络合物的任何金属或者准金属可以用于或者包含于非配位阴离子中。合适的金属可以包括铝,金和铂。合适的准金属可以包

括硼,铝,磷和硅。

[0138] “相容的”非配位阴离子是当初始形成的络合物分解时不降解到中性的那些。此外,阴离子不会将阴离子取代基或者片段转移到阳离子来使得它由阴离子形成中性过渡金属化合物和中性副产物。根据本发明有用的非配位阴离子是那些,其是与过渡金属阳离子相容的,并且在以+1平衡它的离子电荷的含义上稳定了后者,并且仍然保持了足够的不稳定性来允许在聚合过程中置换。

[0139] 活化可以使用例如EP277003A1和EP277004A1中所述类型的非配位阴离子(NCA)来进行。NCA可以以离子对形式,使用例如[DMAH]+[NCA]-加入,其中N,N-二甲基苯铵(DMAH)阳离子与过渡金属络合物上的碱性离去基团反应来形成过渡金属络合物阳离子和[NCA]-。前体中的阳离子可以供选择地是三苯甲基($(Ph)_3C^+$)。供选择地,过渡金属络合物可以与中性NCA前体例如 $B(C_6F_5)_3$ 反应,其从所述络合物夺取阴离子基团来形成活化物质。有用的活化剂包括N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐(即, $[PhNMe_2H]B(C_6F_5)_4$)和N,N-二甲基苯铵四(七氟苯基)硼酸盐,其中Ph是苯基,和Me是甲基。

[0140] 任选的清除剂或者助活化剂

[0141] 除了活化剂之外,还可以使用清除剂、链转移剂或者助活化剂。可以用作助活化剂的烷基铝或者有机铝化合物包括例如三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,三正辛基铝,二乙基锌,三正丁基铝,氢化二异丁基铝或者其组合。

[0142] 在一些实施方案中,所述催化剂体系将另外包含一种或多种清除化合物。这里,术语“清除剂”表示从反应环境中除去极性杂质的化合物。这些杂质不利地影响催化剂活性和稳定性。通常,清除化合物将是有机金属化合物例如美国专利No. 5153157;5241025;和W091/09882;W094/03506;W093/14132;和W095/07941的第13族有机金属化合物。示例性的化合物包括三乙基铝,三乙基硼烷,三异丁基铝,甲基铝氧烷,异丁基铝氧烷和三正辛基铝。具有连接到金属或者准金属中心上的大体积或者 C_6-C_{20} 线性烃基取代基的那些清除化合物通常使得与活性催化剂的不利相互作用最小化。实例包括三乙基铝,但是更优选大体积化合物例如三异丁基铝,三异丁基异戊基铝(tri-iso-prenyl aluminum),和长链线性烷基取代的铝化合物,例如三正己基铝,三正辛基铝或者三正十二烷基铝。当铝氧烷用作活化剂时,超过活化所需的任何过量将清除杂质,并且另外的清除化合物可以是不必要的。铝氧烷也可以以清除量来与其他活化剂一起加入,例如甲基铝氧烷, $[Me_2HNPh]+[B(pfp)_4]^-$ 或者 $B(pfp)_3$ (全氟苯基=pfp= C_6F_5)。

[0143] 优选的铝清除剂包括其中存在氧的那些。即,材料本身或者用作清除剂的铝化合物,包括铝/氧物质,例如铝氧烷或者烷基铝氧化物,例如二烷基铝氧化物,例如双(二异丁基铝)氧化物。在一方面,含铝清除剂可以由式 $(R_z-Al-)_yO^-)_x$ 表示,其中z是1-2,y是1-2,x是1-100,和R是 C_1-C_{12} 烃基。在另一方面,清除剂的氧与铝(0/Al)摩尔比是大约0.25-大约1.5,更特别地是大约0.5-大约1。

[0144] 制备混合的催化剂体系

[0145] 上述两种催化剂类型可以合并来形成混合的催化剂体系。当合并,与活化剂接触或者与载体材料或者负载的活化剂接触时,两种或者更多种金属催化剂可以以期望的比率一起加入。金属催化剂化合物可以依次或者同时加入混合物中。式(I)所示的催化剂与式(II)所示的催化剂的摩尔比可以根据期望的聚合物的加工性与物理特性的平衡来变化。例

如,摩尔比 (I) : (II) 可以是20:1-1:1,例如1:1-20:1,例如1:1-3:1,例如0.6:0.4-0.8:0.2,例如0.7:0.3。

[0146] 用于合并催化剂的更复杂的程序是可行的,例如将第一金属催化剂化合物加入包括载体或者负载的活化剂混合物的淤浆中持续规定的反应时间,随后加入第二金属催化剂化合物溶液,混合另一规定时间,其后可以回收混合物来用于聚合反应器,例如通过喷雾干燥来回收。最后,在加入第一金属催化剂化合物之前,另外的添加剂例如大约10vol%的1-己烯可以存在于混合物中。

[0147] 第一金属催化剂化合物可以经由与载体材料接触一定的反应时间来负载。所形成的负载的催化剂组合物然后可以与矿物油混合来形成淤浆,其可以包括或者可以不包括活化剂。淤浆然后可以在将所形成的混合催化剂体系引入聚合反应器之前,与第二金属催化剂化合物混合。第二金属催化剂化合物可以在在引入反应器之前的任何点混合,例如在聚合供料容器中或者在催化剂传递体系中在线混合。

[0148] 混合的催化剂体系可以如下来形成:将第一金属催化剂化合物(例如可用于产生第一聚合物属性,例如高分子量聚合物部分的金属催化剂化合物)与载体和活化剂合并,期望地在第一稀释剂例如烷烃或者甲苯中合并,来产生负载的活化的催化剂化合物。负载的活化的催化剂化合物(其从第一稀释剂中分离或者不分离)然后在一种实施方案中与高粘度稀释剂例如矿物油或者硅油,或者包含5-99wt%的矿物油或者硅油的烷烃稀释剂合并,来形成负载的金属催化剂化合物的淤浆,随后或者同时与处于稀释剂中或者作为干燥固体化合物的第二金属催化剂化合物(例如可用于产生第二聚合物属性,例如低分子量聚合物部分或者低共聚单体含量的金属催化剂化合物)合并,来形成负载的活化的混合催化剂体系(“混合的催化剂体系”)。由此产生的混合的催化剂体系可以是处于淤浆中的负载的和活化的第一金属催化剂化合物,所述淤浆包含矿物油或者硅油,并且第二金属催化剂化合物是未负载的和没有与另外的活化剂合并,其中第二金属催化剂化合物可以是或者可以不是部分地或者完全地溶于淤浆中。在一种实施方案中,稀释剂由矿物油组成。

[0149] 如本文所用的,矿物油或者“高粘度稀释剂”指的是石油烃和烃混合物,其可以包括脂肪族,芳族和/或链烷烃组分,其在23°C以上的温度下是液体,并且通常的分子量是至少300amu-500amu或者更大,和40°C的粘度是40-300cSt或者更大,或者在一种具体实施方案中是50-200cSt。术语“矿物油”包括合成油或者液体聚合物,聚丁烯,精制的环烷烃和精制的链烷烃,其是本领域已知的,例如公开在BLUE BOOK 2001, MATERIALS, COMPOUNDING INGREDIENTS, MACHINERY AND SERVICES FOR RUBBER 189 247 (J.H.Lippincott, D.R.Smith, K.Kish&B.Gordon编者, Lippincott&Peto Inc. 2001)。优选的矿物油和硅油是不包括与茂金属催化剂有反应性的部分(其实例包括羟基和羧基)的那些。

[0150] 稀释剂可以包含矿物油,硅油和/或和选自下面的烃的共混物: C_1-C_{10} 烷烃, C_6-C_{20} 芳烃, C_7-C_{21} 烷基取代的烃及其混合物。当稀释剂是包含矿物油的共混物时,稀释剂可以包含5-99wt%的矿物油。在一些实施方案中,稀释剂可以基本上由矿物油组成。

[0151] 在一种实施方案中,第一金属催化剂化合物与活化剂和第一稀释剂合并来形成催化剂淤浆,其然后与载体材料合并。直到进行这样的接触时,载体颗粒优选未经先活化。第一金属催化剂化合物可以处于任何期望的形式例如干粉,在稀释剂中的悬浮液,在稀释剂中的溶液,液体等。催化剂淤浆和载体颗粒然后充分混合,在一种实施方案中在升高的温

度下充分混合,以使得第一金属催化剂化合物和活化剂二者都沉积在载体颗粒上来形成载体淤浆。

[0152] 在第一金属催化剂化合物和活化剂沉积在载体上之后,第二金属催化剂化合物然后可以与负载的第一金属催化剂化合物合并,其中在第二金属催化剂化合物与负载的第一金属催化剂化合物接触之前、同时或者之后,第二金属催化剂化合物与包含矿物油或者硅油的稀释剂以任何合适的手段合并。在一种实施方案中,在与第二金属催化剂化合物合并之前,将第一金属催化剂化合物从第一稀释剂中分离成干燥态。优选地,在与负载的第一金属催化剂化合物合并之前,第二金属催化剂化合物是未活化的,即,未与任何活化剂合并。所形成的固体淤浆(包括负载的第一和第二金属催化剂化合物二者)然后优选在升高的温度下充分混合。

[0153] 可以在制备混合催化剂体系的各个阶段使用宽范围的混合温度。例如,在一种具体实施方案中,当第一金属催化剂化合物和至少一种活化剂例如甲基铝氧烷与第一稀释剂合并来形成混合物时,混合物优选被加热到25°C-150°C,优选50°C-125°C,更优选75°C-100°C,最优选80°C-100°C的第一温度和搅拌30秒-12小时,优选1分钟-6小时,更优选10分钟-4小时和最优选30分钟-3小时的时间。

[0154] 接着,混合物与载体材料合并来提供第一载体淤浆。载体材料在合并之前可以被加热或者脱水(如果需要的话)。在一种或多种实施方案中,第一载体淤浆是在大于50°C,优选大于70°C,更优选大于80°C和最优选大于85°C的温度混合30秒-12小时,优选1分钟-6小时,更优选10分钟-4小时和最优选30分钟-3小时的时间段。优选地,载体淤浆的混合时间足以提供具有沉积在其上的第一金属催化剂化合物的活化的载体颗粒的集合。第一稀释剂然后可以从第一载体淤浆中除去来提供干燥的负载的第一催化剂化合物。例如,第一稀释剂可以在真空下或者通过氮气吹扫来除去。

[0155] 接着,在一种实施方案中,第二金属催化剂化合物与活化的第一金属催化剂化合物在包含矿物油或者硅油的稀释剂存在下合并。优选地,第二金属催化剂化合物以与第一金属催化剂化合物的摩尔比为20:1-1:1,例如1:1-20:1,例如1:1-3:1,例如0.6:0.4-0.8:0.2,例如0.7:0.3加入。最优选地,所述摩尔比是大约1:1。所形成的淤浆(或者第一载体淤浆)优选被加热到25°C-150°C,优选50°C-125°C,更优选75°C-100°C,最优选80°C-100°C的第一温度和搅拌30秒-12小时,优选1分钟-6小时,更优选10分钟-4小时和最优选30分钟-3小时的时间段。

[0156] 第一稀释剂是芳族化合物或者烷烃,优选沸点小于200°C的烃稀释剂例如甲苯,二甲苯,己烷等,其可以在真空下或者通过氮气吹扫来从负载的第一金属催化剂化合物中除去,从而提供负载的混合催化剂体系。甚至在加入油和/或第二(或者其他)催化剂化合物之后,可以期望的是处理淤浆来进一步除去任何剩余的溶剂例如甲苯。这可以通过例如N₂吹扫或者真空来完成。取决于矿物油的加入水平,所形成的混合催化剂体系可以仍然是淤浆或者可以是自由流动粉末,其包含一定量的矿物油。因此,虽然在一种实施方案中处于矿物油中的固体的淤浆形式,但是混合的催化剂体系可以采取任何物理形式例如自由流动的固体。例如,在一种实施方案中,混合的催化剂体系可以是1-99wt %固体含量,基于混合的催化剂体系(矿物油、载体、全部催化剂化合物和活化剂(一种或多种))的重量。催化剂化合物可以是第一或者第二化合物,通常是第二化合物。

[0157] 聚合方法

[0158] 在本文的实施方案中,本发明提供了聚合方法,其中将单体(例如乙烯)和任选的共聚单体(例如己烯)与如上所述的催化剂体系接触,所述催化剂体系包含式(I)所示的催化剂化合物,式(II)所示的催化剂化合物,活化剂和任选的载体材料。

[0159] 已经发现在聚合方法例如气相聚合过程中,使用本发明的催化剂体系所形成的聚合物的熔体指数比(MIR)可以通过所用的共聚单体(mol%)的量来控制。例如,与使用较少的共聚单体的聚合方法相比,MIR可以通过增加共聚单体例如己烯的mol%而增加。在至少一种实施方案中,通过本发明的聚合方法所形成的聚合物的熔体指数比是25-125,例如25-50,例如80-110。

[0160] 熔体指数比(MIR)是熔体指数(MI)除以高载荷熔体指数(HLMI),其是通过ASTM D1238测定的。熔体指数(MI)(也称作I2,以g/10min报告)是根据ASTM D1238,190°C,2.16kg载荷测定的。高载荷熔体指数(HLMI)(也称作I21,以g/10min报告)是根据ASTM D1238,190°C,21.6kg载荷测定的。

[0161] 还已经发现可以控制MIR,同时增加式(I)所示的氢茚基茂金属的活性,而不明显改变在聚合条件下所形成的聚合物的共聚单体含量。这有利地提供了具有例如0.92-0.94g/cm³的密度和高共聚单体含量,例如6wt%-10wt%的聚烯烃。这种密度范围为聚合物提供了劲度,同时保持了有利的共聚单体含量,其增加了韧性。

[0162] 本文有用的单体包括取代或者未取代的C₂-C₄₀α烯烃,优选C₂-C₂₀α烯烃,优选C₂-C₁₂α烯烃,优选乙烯,丙烯,丁烯,戊烯,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十一碳烯,十二碳烯及其异构体。在本发明的一种优选的实施方案中,单体包含乙烯和任选的共聚单体,其包含一种或多种C₃-C₄₀烯烃,优选C₄-C₂₀烯烃,或者优选C₆-C₁₂烯烃。C₃-C₄₀烯烃单体可以是线性的、支化的或者环状的。C₃-C₄₀环状的烯烃可以是张紧(strained)或者未张紧的(unstrained),单环的或者多环的,和可以任选的包含杂原子和/或一个或多个官能团。

[0163] 示例性的C₃-C₄₀共聚单体包括丙烯,丁烯,戊烯,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十一碳烯,十二碳烯,降冰片烯,降冰片二烯,二环戊二烯,环戊烯,环庚烯,环辛烯,环辛二烯,环十二碳烯,7-氧杂降冰片烯,7-氧杂降冰片二烯,其取代的衍生物及其异构体,优选己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十二碳烯,环辛烯,1,5-环辛二烯,1-羟基-4-环辛烯,1-乙酰氧基-4-环辛烯,5-甲基环戊烯,环戊烯,二环戊二烯,降冰片烯,降冰片二烯和它们各自的同系物和衍生物。

[0164] 在至少一种实施方案中,一种或多种二烯在本文生产的聚合物中的存在量为至多10wt%,优选0.00001-1.0wt%,优选0.002-0.5wt%,甚至更优选0.003-0.2wt%,基于组合物的总重量。在一些实施方案中500ppm或者更少的二烯加入聚合中,优选400ppm或者更少,优选300ppm或者更少。在其他实施方案中,至少50ppm的二烯加入聚合中,或者100ppm或者更多,或者150ppm或者更多。

[0165] 在至少一种实施方案中,二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构,优选C₄-C₃₀,其中不饱和键中的至少两个通过立体定向或者非立体定向催化剂(一种或多种)而容易地并入聚合物中。进一步优选的是二烯烃单体选自α,ω-二烯单体(即,二乙烯基单体)。更优选地,二烯烃单体是线性二乙烯基单体,最优选含有4-30个碳原子的那些。优选的二烯的实例包括丁二烯,戊二烯,己二烯,庚二烯,辛二烯,壬二烯,癸二烯,十一碳二烯,

十二碳二烯,十三碳二烯,十四碳二烯,十五碳二烯,十六碳二烯,十七碳二烯,十八碳二烯,十九碳二烯,二十碳二烯,二十一碳二烯,二十二碳二烯,二十三碳二烯,二十四碳二烯,二十五碳二烯,二十六碳二烯,二十七碳二烯,二十八碳二烯,二十九碳二烯,三十碳二烯,特别优选的二烯包括1,6-庚二烯,1,7-辛二烯,1,8-壬二烯,1,9-癸二烯,1,10-十一碳二烯,1,11-十二碳二烯,1,12-十三碳二烯,1,13-十四碳二烯,和低分子量聚丁二烯(M_w 小于1000g/mol)。优选的环状的二烯包括环戊二烯,乙烯基降冰片烯,降冰片二烯,乙叉基降冰片烯,二乙烯基苯,二环戊二烯或者含有更高级环的二烯烃,其在各种环位置具有或者不具有取代基。

[0166] 在一种特别优选的实施方案中,方法提供了乙烯和至少一种具有3-8个碳原子,优选4-8个碳原子的共聚单体的聚合。具体地,共聚单体是丙烯,1-丁烯,4-甲基-1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,1-己烯和1-辛烯,最优选的是1-己烯,1-丁烯和1-辛烯。

[0167] 在一种特别优选的实施方案中,方法提供了选自下面的一种或多种单体的聚合:丙烯,1-丁烯,1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-己烯,1-辛烯,1-癸烯及其组合。

[0168] 本发明的聚合方法可以以本领域已知的任何方式来进行。可以使用本领域已知的任何悬浮、均相、本体、溶液、淤浆和/或气相聚合方法。这样的方法可以以间歇、半间歇或者连续模式来运行。气相聚合方法和淤浆方法是优选的。(均相聚合方法定义为这样的方法,其中至少90wt %的产物在反应介质中是可溶的)。本体均相方法是特别优选的。(本体方法优选是这样的方法,其中到反应器的全部供料中单体浓度是70vol %或者更大)。供选择地,反应介质中不存在或者不加入溶剂或者稀释剂(除了少量用作催化剂体系或者其他添加剂的载体,或者通常与单体一起发现的量;例如丙烯中的丙烷)。

[0169] 在另一实施方案中,所述方法是淤浆方法。如本文所用的,术语“淤浆聚合方法”包括这样的聚合方法,其中使用负载的催化剂,并且单体在负载的催化剂颗粒上聚合。至少95wt %的衍生自负载的催化剂的聚合物产物处于丸粒形式如固体颗粒(没有溶解在稀释剂中)。

[0170] 用于聚合的合适的稀释剂/溶剂包括非配位的惰性液体。实例包括直链和支链烃例如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二烷及其混合物;环状的和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,例如可以商购获得的(IsoparTM);全卤化烃例如全氟化C₄₋₁₀烷烃,氯苯,和芳族和烷基取代的芳族化合物例如苯,甲苯,均三甲苯和二甲苯。合适的溶剂还包括液体烯烃,其可以充当单体或者共聚单体,包括乙烯,丙烯,1-丁烯,1-己烯,1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-癸烯及其混合物。在一种优选的实施方案中,脂肪族烃溶剂用作溶剂,例如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二烷及其混合物;环状的和脂环族烃,例如环己烷,环庚烷,甲基环己烷,甲基环庚烷及其混合物。在另一实施方案中,所述溶剂不是芳族的,优选芳族化合物在溶剂中的存在量小于1wt %,优选小于0.5wt %,优选小于0wt %,基于溶剂的重量。

[0171] 气相聚合

[0172] 通常,在用于生产聚合物的流化气体床方法中,含有一种或多种单体的气态料流在催化剂存在下在反应性条件下连续循环穿过流化床。将气态料流从流化床抽出和再循环回到反应器中。同时,将聚合物产物从反应器抽出,并且加入新鲜单体来代替聚合的单体。

(参见例如美国专利No. 4543399; 4588790; 5028670; 5317036; 5352749; 5405922; 5436304; 5453471; 5462999; 5616661; 和5668228; 其全部通过引用完全并入本文。)

[0173] 淤浆相聚合

[0174] 淤浆聚合方法通常在1-大约50个大气压范围(15psi-735psi, 103kPa-5068kPa)或者甚至更高和0°C-大约120°C的温度下操作。在淤浆聚合中, 在液体稀释剂介质(向其中加入了单体和共聚单体以及催化剂)中形成了固体颗粒状的聚合物的悬浮液。将包括稀释剂的悬浮液从反应器中间歇地或者连续地除去, 其中将挥发性组分与聚合物分离和再循环(任选地在蒸馏后)到反应器。聚合介质中所用的液体稀释剂通常是具有3-7个碳原子的烷烃, 优选支化的烷烃。所用介质在聚合条件下应当是液体和相对惰性的。当使用丙烷介质时, 所述方法必须高于反应稀释剂临界温度和压力操作。优选地, 使用己烷或者异丁烷介质。

[0175] 在至少一种实施方案中, 优选的聚合方法被称作颗粒形成聚合(particle form polymerization), 或者淤浆方法, 其中温度保持低于聚合物进入溶液时的温度。这样的技术是本领域公知的, 并且描述在例如美国专利No. 3248179中, 其通过引用完全并入本文。颗粒形成方法中优选的温度是大约85°C-大约110°C。用于淤浆方法的两种优选的聚合方法是使用环路反应器的那些和使用多个串联、并列或者其组合的搅拌反应器的那些。淤浆方法的非限制性实例包括连续环路或者搅拌槽方法。此外, 淤浆方法的其他实例描述在美国专利No. 4613484中, 其通过引用完全并入本文。

[0176] 在另一实施方案中, 淤浆方法是在环路反应器中连续进行的。催化剂(作为在异己烷中的淤浆或者作为自由流动的干粉)定期注入反应器环路中, 所述反应器环路本身填充有在含有单体和共聚单体的异己烷稀释剂中增长的聚合物颗粒的循环淤浆。氢气任选地可以作为分子量控制剂来加入。(在一种实施方案中氢气以50ppm-500ppm, 例如100ppm-400ppm, 例如150ppm-300ppm加入)。

[0177] 反应器可以保持在2000kPa-5000kPa, 例如3620kPa-4309kPa的压力, 和大约60°C-大约120°C的温度, 这取决于期望的聚合物熔融特性。反应热通过环路壁除去, 因为大部分反应器处于双夹套管的形式。使淤浆以规律的间隔或者连续地离开反应器, 依次到达加热的低压闪蒸容器, 旋转干燥器和氮气吹扫塔, 来除去异己烷稀释剂和全部未反应的单体和共聚单体。所形成的烃自由粉末然后经配混来用于各种应用。

[0178] 溶液聚合

[0179] 溶液聚合是这样的聚合方法, 其中聚合物溶解在液体聚合介质例如惰性溶剂或者单体(一种或多种)或者它们的共混物中。溶液聚合通常是均相的。均相聚合是这样的聚合, 其中聚合物产物溶解在聚合介质中。这样的体系优选不是浑浊的, 如J. Vladimir Oliveira等人, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 29, 4627中所述。通常溶液聚合包括在连续反应器中聚合, 其中搅拌所形成的聚合物和所供给的起始单体和催化剂材料来降低或者避免浓度梯度, 和其中单体充当稀释剂或者溶剂, 或者其中烃用作稀释剂或者溶剂。合适的方法通常在大约0°C-大约250°C, 优选大约10°C-大约150°C, 更优选大约40°C-大约140°C, 更优选大约50°C-大约120°C的温度和大约0.1MPa或者更大, 优选2MPa或者更大的压力下操作。压力上限不是严格约束的, 但是通常可以是大约200MPa或者更小, 优选120MPa或者更小。反应器中的温度控制通常可以通过平衡聚合热和反应器冷却来获得, 反应器冷却是通过反应器夹套或者冷

却盘管来冷却反应器内容物,自动制冷,预冷却供料,液体介质(稀释剂、单体或者溶剂)的挥发或者全部三种的组合来进行的。还可以使用具有预冷却供料的绝热反应器。可以优化溶剂的纯度、类型和量来使得特定类型的聚合的催化剂生产率最大化。溶剂也可以作为催化剂载体引入。溶剂可以作为气相或者液相引入,这取决于压力和温度。有利地,溶剂可以保持在液相中和作为液体引入。溶剂可以在供料中引入聚合反应器。

[0180] 聚烯烃产物

[0181] 本发明进一步提供了可以通过本发明的方法生产的组合物。在一种优选的实施方案中,本文所述方法生产了乙烯均聚物或者乙烯共聚物,例如乙烯- α -烯烃(优选C₃-C₂₀)共聚物(例如乙烯-丁烯共聚物,乙烯-己烯和/或乙烯-辛烯共聚物)。

[0182] 同样,本发明的方法可以提供乙烯共聚物。在一种优选的实施方案中,本文所生产的共聚物具有0-25mol% (供选择地0.5-20mol%,供选择地1-15mol%,优选3-10mol%) 的一种或多种C₃-C₂₀烯烃共聚单体,例如C₃-C₂₀ α -烯烃(优选C₃-C₁₂ α -烯烃,优选丙烯,丁烯,己烯,辛烯,癸烯,十二碳烯,优选丙烯,丁烯,己烯,辛烯)。

[0183] 在一种优选的实施方案中,乙烯 α -烯烃共聚物的共聚单体含量是1wt%-15wt%共聚单体(例如己烯),例如7wt%或者更大,例如1wt%-10wt%,例如6wt%-10wt%。

[0184] 在至少一种实施方案中,乙烯 α -烯烃共聚物的密度是0.880g/cc-1g/cc,例如0.910g/cc-0.960g/cc,例如0.920g/cc-0.940g/cc,例如大约0.930g/cc。在至少一种实施方案中,乙烯 α -烯烃共聚物的熔体指数是0.5-5,例如1-2。在至少一种实施方案中,乙烯 α -烯烃共聚物的熔体指数比是25-125,例如25-50,例如80-110。

[0185] 在一种优选的实施方案中,乙烯 α -烯烃共聚物具有:1)至少50mol%的乙烯;和2)密度是0.910g/cc或者更大,优选0.935g/cc或者更大(ASTM 1505)。优选共聚物的树脂的较高分子量(M_w)组分中的共聚单体(例如己烯)含量高于较低分子量(M_w)组分,其是通过GPC-4D测定的。

[0186] 本文所生产的共聚物通过TREF测量的通常的组成分布宽度T₇₅-T₂₅大于20°C,优选大于30°C,优选大于40°C。T₇₅-T₂₅值表示通过升温淋洗分级所测定的组成分布的均匀性。如下所述产生TREF曲线。然后从25%的聚合物被淋洗时的温度减去75%的聚合物被淋洗时的温度,其是通过TREF曲线下的面积的积分来测定的。T₇₅-T₂₅值表示差值。这些温度相互越靠近,组成分布越窄。

[0187] 通常,本文所生产的聚合物的M_w是5000-1000000g/mol(优选25000-750000g/mol,例如50000-500000g/mol,例如75000-200000),和/或M_w/M_n大于1-40(例如1.2-20,例如2-15,例如5-12,例如7-11,例如8-10),其是通过GPC-4D测定的。此外,还可以计算其他平均分子量的比率,来突出如何影响分子量分布。例如,聚合物产物中痕量的非常高分子量物质可以使M_z比M_w升高得多,和因此产生了明显更高的M_z/M_w比率。已经发现对MWD的影响的这样的差异通过在制备方法过程中的分子取向,对于膜韧性例如撕裂性能具有显著的影响。本发明的聚合物的M_z/M_w值可以是1-10,例如2-6,例如3-5。本发明的聚合物的M_z/M_n可以是大约1-10,例如2-6,例如3-5。

[0188] 在一种优选的实施方案中,本文所生产的聚合物具有单峰或者多峰分子量分布,如通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的。用“单峰”表示GPC迹线具有一个峰或者两个拐点。用“多峰”表示GPC迹线具有至少两个峰或者大于2个拐点。拐点是曲线的二阶导数符号变化

(例如从负到正或者反之亦然)的点。

[0189] 在本发明的至少一种实施方案中,当:

[0190] 1) 式(I)所示的化合物在与本文所述的负载的两种催化剂组合物相同的聚合条件下运行,除了不存在式(II)所示的化合物,产生了共聚单体含量(己烯)是6.1wt%和密度是0.92g/cc的聚合物,和2)式(II)所示化合物在与步骤1)相同的聚合条件下运行,除了不存在式(II)所示的化合物之外,产生了共聚单体含量(己烯)是大约0wt%的聚合物。

[0191] 在本发明的至少一种实施方案中,可以通过使用本文所述的催化剂体系(例如具有活化剂和式(I)和式(II)所示的两种催化剂,其负载于同一载体上)来生产线性低密度聚乙烯,其中LDPE具有:a)熔体指数是0.5或者更大,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是90或者更大,和共聚单体含量(己烯)是7wt%或者更大;或者b)熔体指数是1.5或者更小,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是50或者更小,和共聚单体含量(己烯)是7wt%或者更大。

[0192] 在一种优选的实施方案中,本文所生产的聚合物具有双峰分子量分布,如通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的。用“双峰”表示GPC迹线具有两个峰或者3或者4个拐点(这取决于峰分开的程度)。

[0193] 在另一实施方案中,本文所生产的聚合物在TREF测量中具有两个峰(参见下面)。TREF测量中的两个峰表示使用下面的TREF方法,在归一化的IR响应(垂直轴或者y轴)相对于淋洗温度(水平轴或者x轴,并且温度从左到右是增加的)的图中,存在着两个不同的归一化的IR响应峰。“峰”在本文上下文中表示随着温度增加图的总斜率从正变成负的位置。在两个峰之间是局部最小值,其中图的总斜率随着温度增加从负变成正。图的“总斜率”意在排除多个局部最小值和最大值,其可以发生在2°C或者更小的间隔中。优选地,两个不同的峰间隔至少3°C,更优选间隔至少4°C,甚至更优选间隔至少5°C。此外,两个不同峰都出现在图上高于20°C和低于120°C的温度。其中淋洗温度运行到0°C或者更低。这种限制避免了与图上低温处由于在最低淋洗温度保持可溶的材料引起的明显峰的混淆。这样的图上的两个峰指示了双峰组成分布。如果下述方法没有显示出两个峰,则可以使用用于TREF测量的替代方法,即,参见B.Monrabal,“Crystallization Analysis Fractionation: A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins”,Journal of Applied Polymer Science,第52卷,491-499(1994)中。

[0194] TREF方法

[0195] 升温淋洗分级(TREF)分析是使用来自于西班牙巴伦西亚的Polymer Char,S.A.的结晶淋洗分级(CEF)仪器来进行的。CEF分析的原理和所用的特定装置的一般性描述在文章Monrabal,B.;del Hierro,P.Anal.Bioanal.Chem.2011,399,1557中给出。文章的图3是要使用的特定装置的合适的图示;然而,图3所示的6端口阀的连接是与要用的装置不同在于连接到11点钟端口上的管被连接到了9点钟端口上,和连接到9点钟端口上的管被连接到了11点钟端口上。分析方法的相关细节和所用装置的特征如下。

[0196] 用于制备样品溶液和用于淋洗的溶剂是1,2-二氯苯(ODCB),其是通过将1.6g的2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚(丁基化羟基甲苯)在环境温度下溶解在4L瓶的新鲜溶剂中来稳定的。稳定的溶剂然后使用0.1μm特氟龙过滤器(Millipore)来过滤。将要分析的样品(6-10mg)通过在150°C搅拌(中等设定)90min来溶解在环境温度计量加入的8mL的ODCB

中。将小体积聚合物溶液首先通过在线过滤器(不锈钢,10 μm)过滤,该过滤器在每次过滤后反冲洗。然后使用滤液来完全填充200 μl 喷射阀回路。所述回路中的体积然后在140°C引入CEF柱(15cm长不锈钢管,3/8"外径,7.8mm内径,其填充有惰性载体(不锈钢球))中心附近,并且所述柱温度在125°C稳定了20min。然后通过以1°C/min的冷却速率降温到0°C,使得样品体积在柱中结晶。将该柱在0°C保持10min,然后注入ODCB流(1ml/min)到该柱中10min来淋洗和测量没有结晶的聚合物(可溶部分)。所用红外检测器(Polymer Char IR5)的宽带通道产生了吸光度信号,其是与淋洗流中的聚合物浓度成比例的。然后如下来产生完整的TREF曲线:将柱温以2°C/min的速率从0°C升高到140°C,同时将ODCB流保持在1ml/min来淋洗和测量溶解聚合物的浓度。

[0197] GPC 4D程序:通过连接有多个检测器的GPC-IR测定分子量、共聚单体组成和长链支化

[0198] 除非另有指示,否则分子量的矩(moment)和分布($M_w, M_n, M_w/M_n$ 等),共聚单体含量(C_2, C_3, C_6 等)和支化指数(g'_{vis})是用高温凝胶渗透色谱法测定的(Polymer Char GPC-IR),其装备有基于多通道带通滤波器的红外检测器IR5,18-角度光散射检测器和粘度计。使用三个Agilent PLgel 10 μm 混合-B LS柱来提供聚合物分离。将含有300ppm抗氧化剂丁基化羟基甲苯(BHT)的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)用作流动相。将TCB混合物通过0.1 μm 特氟龙过滤器过滤,并且用在线脱气机脱气,然后进入GPC仪器。标称流速是1.0mL/min和标称注射体积是200 μL 。整个系统包括转移管线、柱和检测器包含于保持在145°C的烘箱中。称重聚合物样品,并且密封在常规小瓶中,小瓶中加入了80 μL 流动标记剂(庚烷)。在将该小瓶装入自动进样器后,聚合物自动溶解在加入8mL的TCB溶剂的仪器中。将聚合物在160°C下溶解,对于大部分PE样品连续振荡大约1小时,或者对于PP样品连续振荡2小时。浓度计算中所用的TCB密度在室温是1.463g/ml和在145°C是1.284g/ml。样品溶液浓度是0.2-2.0mg/ml,并且较低的浓度用于较高的分子量样品。在色谱图每个点的浓度(c)是由减去基线的IR5宽带信号强度(I),使用下面的等式来计算的: $c = \beta I$,其中 β 是质量常数。质量回收率是由浓度色谱法在淋洗体积内的积分面积与注射质量(其等于预定浓度乘以注射回路体积)之比来计算。常规分子量(IR MW)是通过将通用校正关系与体积校正相组合来测定的,柱校正是用700-10Mg/mol的单分散的聚苯乙烯(PS)标准物来进行的。在每个淋洗体积的MW是用下面的等式计算的:

$$[0199] \log M = \frac{\log(K_{PS}/K)}{a+1} + \frac{a_{PS}+1}{a+1} \log M_{PS}$$

[0200] 其中带有下标“PS”的变量表示聚苯乙烯,而没有下标的那些表示测试样品。在这种方法中, $\alpha_{PS} = 0.67$ 和 $K_{PS} = 0.000175$,而其他材料的 α 和 K 是如文献(Sun, T. 等人 Macromolecules, 2001, 34, 6812)计算和公开的,除了就本发明的目的而言,对于线性乙烯聚合物来说 $\alpha = 0.695$ 和 $K = 0.000579$,对于线性丙烯聚合物来说 $\alpha = 0.705$ 和 $K = 0.0002288$,对于线性丁烯聚合物来说 $\alpha = 0.695$ 和 $K = 0.000181$,对于乙烯-丁烯共聚物来说 α 是0.695和 K 是 $0.000579 * (1 - 0.0087 * w_{2b} + 0.000018 * (w_{2b})^2)$,其中 w_{2b} 是丁烯共聚单体的本体重量百分比,对于乙烯-己烯共聚物来说 α 是0.695和 K 是 $0.000579 * (1 - 0.0075 * w_{2b})$,其中 w_{2b} 是己烯共聚单体的本体重量百分比,和对于乙烯-辛烯共聚物来说 α 是0.695和 K 是 $0.000579 * (1 - 0.0077 * w_{2b})$,其中 w_{2b} 是辛烯共聚单体的本体重量百分比。浓度是以 g/cm^3 表示的,分子量

是以g/mol表示的,和特性粘度(因此Mark-Houwink等式中的K)是以dL/g表示的,除非另有指示。

[0201] 共聚单体组成是通过对应于CH₂和CH₃通道(其是用一系列PE和PP均聚物/共聚物标准物校正的,标准物的标称值是通过NMR或者FTIR预先确定的)的IR5检测器强度比来确定的。具体地,这提供了作为分子量的函数的甲基/1000个总碳(CH₃/1000TC)。短链分支(SCB)含量/1000TC(SCB/1000TC)然后是作为分子量的函数,通过施加链端校正到CH₃/1000TC函数来计算的,假定每个链是线性的,并且通过甲基在每个端部封端。重量%共聚单体然后获自下面的表达式,其中对于C₃,C₄,C₆,C₈等共聚单体,f分别是0.3,0.4,0.6,0.8等:

[0202] w2=f*SCB/1000TC。

[0203] 来自于GPC-IR和GPC-4D分析的聚合物的本体组成是通过考虑浓度色谱图的积分限之间的CH₃和CH₂通道的整个信号来获得的。首先,获得下面的比率:

$$[0204] \text{本体 IR 比} = \frac{\text{积分限内 } \text{CH}_3 \text{ 信号的面积}}{\text{积分限内 } \text{CH}_2 \text{ 信号的面积}}$$

[0205] 然后施加如前面在获得作为分子量的函数的CH₃/1000TC中所述进行CH₃和CH₂信号比相同的校正,来获得本体CH₃/1000TC。本体甲基链端/1000TC(本体CH₃端/1000TC)通过在分子量范围内重量平均所述链端校正来获得。则

[0206] w2b=f*本体CH3/1000TC

[0207] 本体SCB/1000TC=本体CH3/1000TC-本体CH3端/1000TC

[0208] 并且本体SCB/1000TC以与上述相同方式转换成本体w2。

[0209] LS检测器是18-角度Wyatt Technology High Temperature DAWN HELEOSII。在色谱图每个点处的LS分子量(M)是通过使用用于静态光散射的Zimm模型分析LS输出来确定的(Light Scattering from Polymer Solutions; Huglin, M.B. 编者; Academic Press, 1972.):

$$[0210] \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c .$$

[0211] 这里, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 所测量的过量的瑞利散射强度, c 是从IR5分析所确定的聚合物浓度, A_2 是第二维里系数, $P(\theta)$ 是单分散无规线圈的形状因子, 和 K_o 是系统的光学常数:

$$[0212] K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0213] 其中 N_A 是阿佛加德罗常数, 和 (dn/dc) 是系统的折射率增量。对于TCB在145°C 和 $\lambda = 665\text{nm}$ 时折射率 $n = 1.500$ 。对于分析聚乙烯均聚物, 乙烯-己烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物, $dn/dc = 0.1048\text{mL/mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$; 对于分析乙烯-丁烯共聚物, $dn/dc = 0.1048 * (1 - 0.00126 * w2)\text{mL/mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$, 其中 $w2$ 是丁烯共聚单体的重量百分比。

[0214] 高温Agilent(或者Viscotek Corporation)粘度计(其具有以惠斯通电桥结构布置的四个毛细管, 以及两个压力传感器)用于测定比粘度。一个传感器测量横跨检测器的总压降, 和另一个(其位于桥的两侧之间)测量压差。流过粘度计的溶液的比粘度 η_s 是由它们的输出来计算的。在色谱图每个点的特性粘度 $[\eta]$ 是由下面的等式来计算的: $[\eta] = \eta_s/c$, 其

中c是浓度,并且是由IR5宽带通道输出确定的。在每个点处的粘度MW是作为 $M = K_{ps} M^{\alpha_{ps}+1} / [\eta]$ 计算的,其中 α_{ps} 是0.67和 K_{ps} 是0.000175。

[0215] 支化指数(g'_{vis})是使用GPC-IR5-LS-VIS方法输出如下来计算的。样品的平均特性粘度 $[\eta]_{avg}$ 是通过下式计算的:

$$[0216] \quad [\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0217] 其中总和取自积分限之间的所有色谱切片i。支化指数 g'_{vis} 定义为 $g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{KM^\alpha}$,

其中 M_v 是基于通过LS分析所测定的分子量的粘均分子量,并且K和 α 是针对参考线性聚合物,其就本发明的目的而言,对于线性乙烯聚合物来说 $\alpha=0.695$ 和 $K=0.000579$,对于线性丙烯聚合物来说 $\alpha=0.705$ 和 $K=0.0002288$,对于线性丁烯聚合物来说 $\alpha=0.695$ 和 $K=0.000181$,对于乙烯-丁烯共聚物来说 α 是0.695和K是 $0.000579 * (1 - 0.0087 * w2b + 0.000018 * (w2b)^2)$,其中 $w2b$ 是丁烯共聚单体的本体重量百分比,对于乙烯-己烯共聚物来说 α 是0.695和K是 $0.000579 * (1 - 0.0075 * w2b)$,其中 $w2b$ 是己烯共聚单体的本体重量百分比,而对于乙烯-辛烯共聚物来说 α 是0.695和K是 $0.000579 * (1 - 0.0077 * w2b)$,其中 $w2b$ 是辛烯共聚单体的本体重量百分比。浓度是以 g/cm^3 表示的,分子量是以 g/mol 表示的,和特性粘度(因此Mark-Houwink等式中的K)是以 dL/g 表示的,除非另有指示。 $w2b$ 值的计算是如上所述的。

[0218] 反转共聚单体指数(reversed-co-monomer index, RCI, m)是由作为分子量函数的 $x2$ (mol%共聚单体 C_3, C_4, C_6, C_8 等)来计算的,其中 $x2$ 获自下面的表达式,其中n是共聚单体中的碳原子数(对于 C_3 是3,对于 C_4 是4,对于 C_6 是6等):

$$[0219] \quad x2 = -\frac{200 w2}{-100 n - 2 w2 + n w2}.$$

[0220] 然后将分子量分布 $W(z)$ (其中 $z = \log_{10} M$)通过将W中小于W的最大值的5%的点设定为0来改变为 $W'(z)$;这有效除去了组成信号中的S/N低的点。此外,将分子量低于2000gm/mol的 W' 的点设定为0。

[0221] 然后重新校正 W' ,以使得

$$[0222] \quad 1 = \int_{-\infty}^{\infty} W' dz$$

[0223] 并且在有效减小的分子量范围内如下来计算改变的重均分子量(M'_w):

$$[0224] \quad M'_w = \int_{-\infty}^{\infty} 10^z * W' dz.$$

[0225] RCI, m然后计算为:

$$[0226] \quad RCI, m = \int_{-\infty}^{\infty} x2 (10^z - M'_w) W' dz.$$

[0227] 反转共聚单体指数(RCI, w)也是基于重量分数共聚单体信号($w2/100$)来定义的,并且是如下计算的:

$$[0228] \quad RCI, w = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w2}{100} (10^z - M'_w) W' dz.$$

[0229] 要注意的是在上面的定积分中,为了普遍性,积分限是尽可能最宽的;但是,实际上函数仅仅在获取的数据的有限范围内积分,其将其余的未获取的数据的范围中的函数认

为是0。此外。通过获得W'的方式,可能的是W'是不连续函数,并且上述积分需要分段进行。

[0230] 三个共聚单体分布比(表示为CDR-1,w,CDR-2,w,和CDR-3,w)也是基于%重量(w2)共聚单体信号如下来定义的:

$$[0231] \quad CDR-1,w = \frac{w2(Mz)}{w2(Mw)}$$

$$[0232] \quad CDR-2,w = \frac{w2(Mz)}{w2\left(\frac{Mw + Mn}{2}\right)}$$

$$[0233] \quad CDR-3,w = \frac{w2\left(\frac{Mz + Mw}{2}\right)}{w2\left(\frac{Mw + Mn}{2}\right)}$$

[0234] 其中w2(Mw)是对应于分子量Mw的%重量共聚单体信号,w2(Mz)是对应于分子量Mz的%重量共聚单体信号,w2[(Mw+Mn)/2]是对应于分子量(Mw+Mn)/2的%重量共聚单体信号,和w2[(Mz+Mw)/2]是对应于分子量Mz+Mw/2的%重量共聚单体信号,其中Mw是重均分子量,Mn是数均分子量,和Mz是z均分子量。

[0235] 因此,共聚单体分布比(CDR-1,m,CDR-2,m,CDR-3,m)也可以使用%mol共聚单体信号如下来定义:

$$[0236] \quad CDR-1,m = \frac{x2(Mz)}{x2(Mw)}$$

$$[0237] \quad CDR-2,m = \frac{x2(Mz)}{x2\left(\frac{Mw + Mn}{2}\right)}$$

$$[0238] \quad CDR-3,m = \frac{x2\left(\frac{Mz + Mw}{2}\right)}{x2\left(\frac{Mw + Mn}{2}\right)}$$

[0239] 其中x2(Mw)是对应于分子量Mw的%mol共聚单体信号,x2(Mz)是对应于分子量Mz的%mol共聚单体信号,x2[(Mw+Mn)/2]是对应于分子量(Mw+Mn)/2的%mol共聚单体信号,和x2[(Mz+Mw)/2]是对应于分子量Mz+Mw/2的%mol共聚单体信号,其中Mw是重均分子量,Mn是数均分子量,和Mz是z均分子量。

[0240] “原位聚合物组合物”(也称作“原位共混物”或者“反应器共混物”)是这样的组合物,其是在本文所述的同一反应器中使用两种催化剂化合物的聚合的产物。不希望受限于理论,据认为所述两种催化剂化合物产生了在同一反应器(或者反应区)中使用两种催化剂制造的两种(或者更多种)组分的反应器共混物(即,互穿网络)。这些种类的组合物可以称作反应器共混物,虽然该术语可能不是严格精确的,因为可以存在这样的聚合物物质,其包含由每种催化剂化合物产生的组分,其技术上不是共混物。

[0241] “非原位共混物”是这样的共混物,其是独立合成并然后随后通常使用熔融混合方法(例如挤出机)共混在一起的两种或者更多种聚合物的物理共混物。非原位共混物具有以下特征,即,所述聚合物组分在它们离开各自的合成方法之后以固体形式收集,然后合并来形成共混物;而对于原位聚合物组合物来说,所述聚合物组分是在共通的合成方法中制备的,并且仅仅所述组合物是以固体形式收集的。

[0242] 在至少一种实施方案中,所生产的聚合物组合物是原位聚合物组合物。

[0243] 在至少一种实施方案中,所生产的聚合物是原位聚合物组合物,其乙烯含量是

70wt %或者更多,优选80wt %或者更多,优选90wt %或者更多和/或密度是0.910或者更大,供选择地0.93g/cc或者更大;供选择地0.935g/cc或者更大,供选择地0.938g/cc或者更大。
[0244] 在本发明的至少一种实施方案中,所生产的聚合物是原位聚合物组合物,其密度是0.910g/cc或者更大,供选择地0.935-0.960g/cc。

[0245] 在本发明的至少一种实施方案中,本文生产的聚合物包含乙烯和一种或多种共聚单体,并且所述聚合物具有:RCI, m 是大于30(例如150-500,例如300-450,例如400-500,例如150-250),CDR-2, m 是1-4(例如1.5-3.5), M_w/M_n 大于3,和任选的 $T_{75}-T_{25}$ 是15-50°C(例如25-45°C)。

[0246] 在至少一种实施方案中,本发明的聚合物的PDI是1-大约15,例如4-12,优选8-11。

[0247] 在至少一种实施方案中,本发明的聚合物具有低的内部不饱和度。在至少一种实施方案中,聚合物的内部不饱和度为小于总不饱和度的50%,例如小于40%,优选小于30%。内部不饱和度可以通过增加本发明催化剂体系中的式(I)所示催化剂的量(与式(II)所示催化剂的量相比)而降低。具有高的内部不饱和度的聚合物可以提供低的长链支化含量,例如 g'_{vis} 是0.95或者更大。内部不饱和度可以破坏乙烯链的结晶和有利于PE树脂的无定形相,其可以有利于膜中更强的机械性能。

[0248] 本发明的聚合物还可以具有高的端部不饱和度,例如插烯(vinylogous)端基。在至少一种实施方案中,聚合物的端部不饱和度是总不饱和度的50%或者更大,优选60%或者更大,优选70%或者更大,供选择地50-90%,60-85%,60-80%。端部不饱和度可以通过增加本发明的催化剂体系中式(II)所示的催化剂的量(与式(I)所示催化剂的量相比)来促进。端部不饱和度可以提供用于官能化的聚合物的反应性端基。

[0249] 在至少一种实施方案中,本发明的聚合物的内部和端部不饱和度的组合是0.7不饱和度/1000个碳原子或者更大,例如0.8或者更大,优选0.9或者更大。

[0250] 在至少一种实施方案中,本发明的聚合物的端部不饱和度与内部不饱和度的比率是1:5-20:1,例如5:1-20:1,例如8:1-12:1,优选大约9:1。

[0251] 聚合物中的不饱和度(内部和端部)可以通过 1H NMR,参考Macromolecules 2014,47,3782和Macromolecules 2005,38,6988来测定,但是在矛盾的情况下,应当以Macromolecules 2014,47,3782为准。峰指认是参考在5.98ppm的溶剂四氯乙烷-1,2d₂确定的。具体地,内部不饱和度百分比是通过加和 $V_{Y1}+V_{Y2}+三取代的烯烃$,然后除以总不饱和度来确定的。

[0252] 在至少一种实施方案中,本发明聚合物的 g'_{vis} 大于0.9,例如大于0.92,优选大于0.95。

[0253] 在至少一种实施方案中,本发明聚合物的RCI, m 大于50,例如大于55,优选大于60。

[0254] 共混物

[0255] 本文生产的聚合物组合物可以进一步与另外的乙烯聚合物和/或丙烯聚合物(称作“第二乙烯聚合物”或者“第二乙烯共聚物”)共混和用于膜、模塑零件和其他通常的聚乙烯应用中。

[0256] 在本发明的一方面,第二乙烯聚合物选自乙烯均聚物、乙烯共聚物及其共混物。有用的第二乙烯共聚物可以除了乙烯之外还包含一种或多种共聚单体,并且可以是无规共聚物、统计共聚物、嵌段共聚物和/或其共混物。制备第二乙烯聚合物的方法不是关键的,因为

它可以通过淤浆、溶液、气相、高压或者其他合适的方法，并且通过使用适于聚合聚乙烯的催化剂体系，例如齐格勒-纳塔类型催化剂，铬催化剂，茂金属类型催化剂，其他适当的催化剂体系或者其组合，或者通过自由基聚合来制备。在一种优选的实施方案中，第二乙烯聚合物通过美国专利No.6342566;6384142;5741563;PCT公开No.WO 03/040201;和WO 97/19991中所述的催化剂、活化剂和方法来制备。这样的催化剂是本领域公知的，并且描述在例如 $Z_{IEGLER} C_{CATALYSTS}$ (Gerhard Fink, Rolf Mülhaupt 和 Hans H. Brintzinger, 编者, Springer-Verlag 1995); Resconi 等人; 和 I, II $M_{ETALLOCENE-BASED} P_{OLYOLEFINS}$ (Wiley&Sons 2000) 中。另外的有用的第二乙烯聚合物和共聚物描述在2016年4月19日提交的PCT/US2016/028271第30-34页第[00118]-[00126]段中。

[0257] 最终用途

[0258] 通过本文公开的方法生产的多峰聚烯烃及其共混物可以用于诸如膜、片材和纤维挤出和共挤出以及吹塑、注塑和旋转模塑之类的成形操作中。膜包括通过共挤出或者通过层合所形成的吹塑膜或者流延膜，其可以用作收缩膜，保险膜，拉伸膜，密封膜，取向膜，快餐包装，重载袋，杂货袋，焙烤和冷冻食品包装，医用包装，工业衬里，隔膜等，用于食品接触和非食品接触应用。纤维包括熔融纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作，用于织造或者非织造形式来制造过滤器，尿布织物，医用外套，土工布等。挤出的制品包括医用管，线缆涂层，管，土工膜和池塘衬里。模塑制品包括瓶、罐、大的中空制品、硬质食品容器和玩具等形式的单层和多层构造。

[0259] 具体地，任何前述聚合物例如前述的乙烯共聚物或者其共混物可以用于单层或者多层吹塑、挤出和/或收缩膜中。这些膜可以通过任何数目的公知的挤出或者共挤出技术来形成，例如吹泡膜(blown bubble film)加工技术，其中可以将组合物在熔融态通过环形模口挤出，然后膨胀来形成单轴或者双轴取向熔体，然后冷却来形成管状吹塑膜，然后可以将其轴向切开和展开来形成平膜。膜可以随后未经取向，经单轴取向或者双轴取向到相同或者不同的程度。

具体实施方式

[0260] 实施例

[0261] 1H NMR

[0262] 除非另有指示，否则 1H NMR数据在120°C使用10mm冷冻探针用Bruker波谱仪(获自英国Bruker Corporation)在400MHz 1H 频率收集。使用最大脉冲宽度45°，脉冲间隔5秒和平均512个瞬态的瞬态来记录数据。通过将80mg样品溶解在3mL的在140°C加热的溶剂中来制备样品。峰指认是参考在5.98ppm的溶剂四氯乙烷-1,2d₂确定的。

[0263] 全部分子量是重量平均的(M_w)，除非另有指示。全部分子量是以g/mol报告的，除非另有指示。熔体指数(MI)(也称作 I_2 ，以g/10min报告)是根据ASTM D1238, 190°C, 2.16kg载荷测定的。高载荷熔体指数(HLMI)(也称作 I_{21} ，以g/10min报告)是根据ASTM D1238, 190°C, 21.6kg载荷测定。熔体指数比(MIR)是MI除以HLMI，其是通过ASTM D1238测定的。

[0264] 实施例

[0265] 表1

催化剂 编号	结构	名称
5 [0266]		(四氢茚基)(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)二氯化铪
1		2, 6-双-[1-(2-氯, 4, 6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁

[0267] 全部无水溶剂购自Fisher Chemical, 并且在使用之前脱气和在分子筛上干燥。氘化溶剂购自Cambridge Isotope Laboratories, 并且在使用前在分子筛上干燥。2-氯-4,6-二甲基苯胺, 2,6-二乙酰基吡啶, 氯化铁和甲酸(95-97%)购自Sigma-Aldrich和原样使用。¹H NMR测量是在400MHz Bruker波谱仪上记录的。

[0268] 合成2,6-双-[1-(2-氯,4,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶

[0269] 将2,6-二乙酰基吡啶(5.0g, 31mmol)溶解在甲醇(100mL)中, 并且向其中加入2-氯-4,6-二甲基苯胺(9.537g, 62mmol)和甲酸(0.5mL)。将所形成的混合物室温搅拌48小时, 在反应过程中无色固体沉淀出来。将无色结晶固体过滤出和用冷甲醇洗涤。粗产物的¹H NMR光谱显示了1:1比率的标题前体化合物和起始材料2-氯-4,6-二甲基苯胺。将标题化合物通过柱色谱法使用己烷/乙酸乙酯(8:2比率)混合物作为淋洗剂纯化, 并且除去溶剂产生无色结晶的标题固体化合物(2,6-双-[1-(2-氯,4,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶), 收率2.5g(18.6%)。¹H NMR(400MHz, CD₂C₁₂): δ2.06(6H, s, CH₃), 2.29(6H, s, CH₃), 2.31(6H, s, CH₃), 6.99(2H, s, Ar-CH), 7.11(2H, s, Ar-CH), 7.95(1H, t, Ar-CH), 8.47(2H, d, Ar-CH) ppm。

[0270] 合成2,6-双-[1-(2-氯,4,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁

[0271] 将2,6-双-[1-(2-氯,4,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶溶解在四氢化呋喃(40mL)中, 并且冷却到-25℃。向该溶液中加入氯化铁。将所形成的混合物室温搅拌过夜。混合物的颜色在反应过程中从棕色变成蓝色, 并且所预期的铁络合物作为蓝色固体沉淀。将蓝色固体过滤和用己烷洗涤。将固体重新溶解在二氯甲烷中来除去在反应过程中形成的任何不溶性含铁杂质和离子化合物, 其无法通过¹H NMR测试来鉴别, 这归因于它们在NMR时间尺度上的较快的松弛速率(顺磁性)。减压下除去溶剂提供了标题的铁化合物(2,6-双-[1-(2-氯,4,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁)的蓝色结晶固体, 收率1.89g(81.9%)。¹H NMR(400MHz, CD₂C₁₂): δ-23.2, -21.0, 3.7, 9.1, 12.2, 15.3, 18.4, 19.3, 22.0, 22.2, 32.9, 33.9, 81.9, 84.2(bs) ppm。

[0272] 制备(四氢茚基)(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)二氯化铪, (H₄Ind)(Me₃SiCH₂Cp)HfCl₂

[0273] 向茚基(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)二氯化铪(1.50g, 2.91mmol)在二氯甲

烷(30mL)中的淡黄色溶液中加入氧化铂(0.04g,0.18mmol,2.7wt%)来产生棕色混合物。将100psi氢气加入混合物和将反应剧烈搅拌1小时。将反应排气和过滤来产生无色溶液和黑色固体。将溶液在真空下蒸发,留下白色固体标题化合物(四氢茚基)(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)二氯化铪, $(\text{H}_4\text{Ind})(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cp})\text{HfCl}_2$ 。收率1.43g(95%)。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2):\delta$ 6.23(t,1H),6.15(t,2H),5.88(t,2H),5.67(d,2H),2.85-2.92(m,2H),2.59-2.66(m,2H),2.09(s,2H),1.77-1.80(m,2H),1.60-1.63(m,2H),-0.02(s,9H)。

[0274] 制备茚基(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)二氯化铪,Ind($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cp}$) HfCl_2

[0275] 向(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)三氯化铪(1,2-二甲氧基乙烷)(2.50g,4.75mmol,1.00当量)在醚(30mL)中的白色悬浮液中加入茚合锂(0.57g,4.75mmol,1.00当量)来产生浅色混合物。将混合物搅拌21小时,然后在真空下蒸发,留下固体。将固体用二氯甲烷(25mL,然后是3x5mL)萃取,并且将萃取物过滤来产生浅黄色溶液和白色固体。将溶液在真空下蒸发,留下浅黄色固体。将固体用戊烷(10mL)洗涤和真空下干燥来提供标题化合物(茚基(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)二氯化铪,Ind($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cp}$) HfCl_2)。收率2.27g(93%)浅黄色粉末。 $^1\text{HNMR}(\text{CD}_2\text{C}_12):\delta$ 7.65(m,2H),7.26(m,2H),6.87(t,1H),6.37(d,2H),5.77(t,2H),5.65(t,2H),1.99(s,2H),-0.06(s,9H)。

[0276] 制备(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)三氯化铪(1,2-二甲氧基乙烷)(($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cp}$) HfCl_3 (dme))

[0277] 在-35°C向四氯化铪(11.65g,36.4mmol,1.00当量)在二氯甲烷(120mL)中的白色悬浮液中加入二甲硫醚(6.80g,109mmol,3.01当量)来产生浑浊的淡黄色溶液。将三丁基(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)锡烷(16.85g,38.2mmol,1.05当量)逐滴加入溶液来产生浑浊的琥珀色溶液。将混合物温热到室温和搅拌3小时。然后将1,2-二甲氧基乙烷(10.00g,109mmol,2.99当量)加入反应和将混合物过滤来产生琥珀色溶液和少量白色固体。将溶液在真空下蒸发,留下潮湿的白色固体。将固体用戊烷(100mL,然后3x40mL)洗涤和在真空下干燥来提供标题化合物($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cp}$) HfCl_3 (dme))。收率18.15g(95%)白色粉末。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2):\delta$ 6.29(t,2H),4.13(br s,4H),3.91(3,6H),2.33(s,2H),-0.01(s,9H)。

[0278] 制备三丁基(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)锡烷, $\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cp})$

[0279] 向氯三丁基锡烷(12.55g,38.6mmol,1.00当量)在醚(60mL)中的无色溶液中加入(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯合)锂(6.10g,38.5mmol,1.00当量)来产生浑浊的浅色混合物。将反应搅拌4小时,然后在真空下干燥,留下混合物。将混合物用戊烷(50mL,然后2x20mL)萃取,和将萃取物过滤来产生黄色溶液和固体。将溶液在真空下蒸发,留下黄色液体标题化合物($\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cp})$)。收率16.88g(99%)。 $^1\text{HNMR}(\text{C}_6\text{D}_6):\delta$ 6.08(m,2H),5.56(m,4H),1.99(s,2H),1.51(m,6H),1.33(m,6H),0.92(t,9H),0.83(m,6H),0.09(s,9H)。

[0280] 负载的催化剂合成

[0281] SMA0是负载于已经在875°C煅烧的二氧化硅ES-70上的甲基铝氧烷(PQ Corporation,Conshohocken,宾夕法尼亚州),并且如下制备:

[0282] 在干燥箱中在Celestir容器中加入55g甲基铝氧烷(MAO)(30wt%甲苯溶液)以及100mL甲苯。然后将已经在875°C煅烧的ES-70二氧化硅(44.0g)加入所述容器和搅拌2小时。

[0283] 然后将(四氢茚基)(三甲基甲硅烷基甲基环戊二烯基)二氯化铪(0.805g,1.68mmol)和2,6-双[1-(2-氯-4,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁(II)(0.407g,

0.72mmol) 溶解在甲苯(20mL) 中, 然后加入所述Celestir容器和搅拌3小时。然后过滤淤浆, 用甲苯(1x20mL) 洗涤, 然后用己烷(2x30mL) 洗涤。然后将负载的催化剂在真空下干燥18小时, 其后获得了60.5g的浅黄色负载的催化剂。

[0284] 聚合方法

[0285] 聚合在连续运行的气相反应器(R125) 中进行, 其是7英尺高的气相流化床反应器, 具有4英尺高的6" 直径主体和3英尺高的10" 直径膨胀段。通过穿孔的分配板将循环和供料气供入反应器主体中, 和将反应器控制在300psi和70mol% 乙烯。通过加热循环气将反应器温度保持在185°F。共同负载的催化剂作为在来自于Sonneborn (Parsippany, NJ) 的SonoJe11 ® 中的10wt% 淤浆供给。将淤浆通过氮气和异戊烷供料在1/8" 直径催化剂探针中传递到反应器。根据需要从反应器收集聚合物来保持期望的床重量。将氢气供入反应器来保持目标气相浓度, 并且以与乙烯一定的质量流量比供给共聚单体(1-己烯)。

[0286] 表2

运行条件编号	运行 1	运行 2
催化剂编号	催化剂 5: 催化剂 1(70: 30)	催化剂 5: 催化剂 1(70: 30)
方法数据		
H2 浓度 (mol ppm)	148	230
C6/C2 比率 (mol% / mol%)	0.03425	0.01977
共聚单体浓度 (mol%)	2.40	1.39
C2 浓度 (mol%)	70.0	70.2
共聚单体/C2 流量比	0.110	0.059
H2/C2 比率 (ppm/mol%)	2.1	3.3
反应器压力设定点 (psig)	300	300
反应器温度 SP (F)	185	185
平均床重量 (g)	2382	2364
停留时间 (h)	7.2	5.1
催化剂淤浆供料 (cc/h)	1.56	1.48
催化剂活性 (g 聚合物/g 催化剂)	3300	3551
产物数据		
熔体指数 (MI)	1.57	1.29
HLMI	159.36	46.43
HLMI/MI 比	101.81	35.99
梯度密度	0.9343	0.9316
堆积密度	0.3227	0.3930
Mw (g/mol)	108457	112618

[0287]

[0288]

Mn (g/mol)	9145	12794
Mz (g/mol)	910226	322710
Mz/Mn	99.5	25.2
Mw/Mn	11.9	8.8
Mz/Mw	8.4	2.9
己烯 wt%	7.55	7.50
g' (vis)	0.872	0.992
RCI, m (kg/mol)	430.9	180.5
CDR2, m	3.21	1.69
T₇₅-T₂₅ (C)	40.8	29.6

[0289] 图1是显示了具有催化剂5和催化剂1的混合催化剂体系在运行1条件下的升温淋洗分级曲线的图。(图左侧的Y轴对应于累积,和图右侧的Y轴对应于导数)。图2是显示了具有催化剂5和催化剂1的混合催化剂体系在运行2条件下的升温淋洗分级曲线的图。(图左侧的Y轴对应于累积,和图右侧的Y轴对应于导数)。数据显示了催化剂5:催化剂1的混合催化剂体系提供了双峰聚乙烯组合物。此外,在运行1条件下,MI值是高的(1.5和趋势向上)和聚合物密度是0.9343g/cm³。在运行2条件下(其具有增加的己烯浓度),与在运行1条件下形成的聚合物相比,观察到聚合物密度可忽略的改变。然而,增加己烯(运行2)提供了与在运行1条件下形成的聚合物的MIR值36相比增加的MIR值102。与图1的TREF谱图相比减小的MIR值36与高和低密度组分之间减少的分配(split)相关联(如图2所示)。

[0290] 图3A是显示了MIR和C6/C2比率相对于时间(小时)的图。(MIR是圆形所示的,和C6/C2比率是实线所示的)。图3B是显示了C6/C2比率和密度相对于时间(小时)的图。(密度是正方形所示的,和C6/C2比率是实线所示的)。图3A和图3B显示了己烯对于MIR的影响和它对于密度有限的影响。在常规聚合中,C6/C2流量比的增加可以导致较低的聚合物密度,这不同于根据本发明一些实施方案的聚合。

[0291] 图4是通过催化剂体系在运行2条件下形成的乙烯己烯共聚物的凝胶渗透色谱法谱图。图5是通过催化剂体系在运行1条件下形成的乙烯己烯共聚物的凝胶渗透色谱法谱图。如图4和图5所示,聚合物组合物的PDI (Mw/Mn) 值从运行1到运行2条件而增加,但是整体共聚单体含量(己烯wt %)受到可忽略的影响(7.46wt % - 7.58wt %)。此外,本预期如果增加己烯的量(例如在运行2条件下),则密度会明显降低,发生的确不是这样的。对比地,单独的催化剂5(即,没有催化剂1的催化剂体系)当在与运行1和运行2相同的条件下运行时产生了己烯含量是6.1wt %和密度是0.920g/cm³的聚合物。

[0292] 此外,催化剂5在运行2条件下的活性远高于运行1条件,这归因于增加的聚合的己烯量,如在运行2条件下低分子量聚合物的分数增加所证明的。此外,与在运行1条件下所产生的聚合物(g' vis是0.98)相比,在运行2条件下所产生的聚合物具有降低的线性(g' vis是0.871),这表明了在运行2条件下的长链支化。此外,在运行1和运行2条件下所生产的聚合物具有宽的正交组成分布。

[0293] 不饱和度数据

[0294] ¹H NMR数据是在393K在10mm探针中使用Bruker波谱仪(获自Agilent

Technologies, Santa Clara, CA) 在至少400MHz的¹H频率收集的。使用最大脉冲宽度45°, 脉冲间隔5秒和平均512个瞬态的信号来记录数据。将波谱信号积分和通过将不同的基团乘以1000和将所述结果除以总碳数来计算不饱和度类型数目/1000个碳。数均分子量 (M_n) 是通过将不饱和物质总数除以14000来计算的, 并且单位是g/mol。

[0295] 双峰聚乙烯的核磁共振测量显示了一些不饱和度, 如表3所汇总的。标记“Vy1”, “Vy2”和“Vy5”指的是归因于聚合物主链内双键上的质子的质子共振。

[0296] 表3. 本发明聚乙烯的不饱和度水平 (内部(I) 和端部(T))

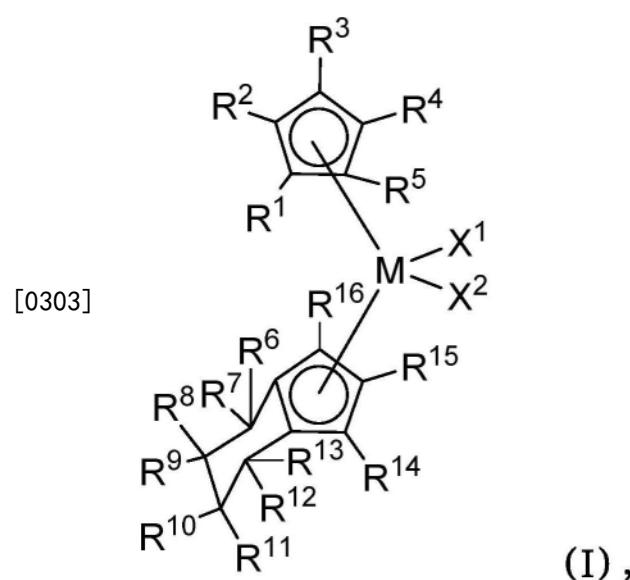
	不饱和度/1000 个碳	运行 1 的聚合物	运行 2 的聚合物
[0297]	Vy1 和 Vy2 (I)	0. 02	0. 02
	Vy5 (T)	0. 02	0. 01
	三取代的烯烃 (I)	0. 03	0. 02
[0298]	乙烯基 (T)	1. 39	0. 93
	乙烯叉基 (T)	0. 00	0. 01
	总内部不饱和度	0. 05	0. 04
	总不饱和度	1. 46	0. 99
	% 乙烯基	95. 2	93. 9

[0299] 总之, 本发明的催化剂体系和方法可以提供具有中等密度和共聚单体含量的乙烯聚合物。密度可以提供高劲度的聚合物(像高密度材料), 但是其归因于共聚单体含量而更韧。本发明的催化剂体系和方法可以提供具有高劲度、高韧性和良好的加工性的独特性能的乙烯聚合物。

[0300] 本发明还涉及以下实施方案:

[0301] 1. 催化剂体系, 其包含下面物质的组合的产物:

[0302] 式(I)所示的第4族茂金属催化剂:



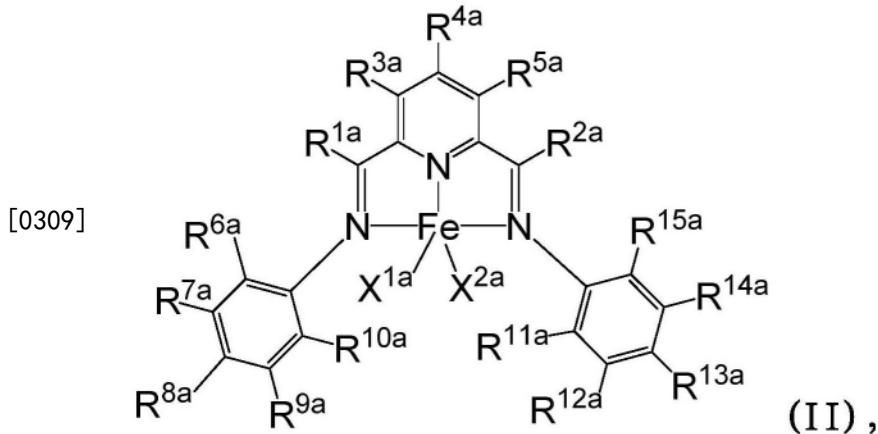
[0304] 其中:

[0305] M是第4族金属，

[0306] X¹和X²独立地是单价阴离子配体、二烯配体、烷叉基配体，或者X¹和X²接合来形成金属环状的环，和R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的每个独立地选自氢、卤素、C₁-C₄₀烃基、取代的C₁-C₄₀烃基、-NR¹₂、-SR¹、-OR¹、-OSiR¹₃或者-PR¹₂，其中每个R¹独立地是氢、卤素、C₁-C₁₀烷基或者C₆-C₁₀芳基，或者R¹和R²、R²和R³、R³和R⁴、R⁴和R⁵、R¹和R⁵、R¹⁴和R¹⁵，以及R¹⁵和R¹⁶中的一者或者接合来形成饱和环、不饱和环、取代的饱和环或者取代的不饱和环；

[0307] R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹和R¹²中的每个独立地选自氢、卤素、C₁-C₄₀烃基、取代的C₁-C₄₀烃基、芳基、取代的芳基、-NR¹₂、-SR¹、-OR¹、-OSiR¹₃或者-PR¹₂，其中每个R¹独立地是氢、卤素、C₁-C₁₀烷基或者C₆-C₁₀芳基，或者R⁷和R⁸、R⁸和R¹⁰，以及R¹⁰和R¹²中的一者或者接合来形成饱和环、不饱和环、取代的饱和环或者取代的不饱和环；和

[0308] 式(II)所示的铁催化剂：



[0310] 其中：

[0311] R^{6a}和R^{15a}独立地是卤素、-CF₃、氢或者C₁-C₂₂-烷基或者-OR¹，R^{1a}和R^{2a}中的每个独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基，其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基，或者五-、六-或者七-元杂环基，其包含选自N、P、O和S的至少一个原子，其中R^{1a}和R^{2a}中的每个任选地用卤素、-NR¹₂、-OR¹或者-SiR¹₃取代，其中R^{1a}任选地与R^{3a}结合，和R^{2a}任选地与R^{5a}结合，在每种情况中独立地形成五-、六-或者七-元环，

[0312] R^{3a}、R^{4a}、R^{5a}、R^{7a}、R^{8a}、R^{9a}、R^{10a}、R^{11a}、R^{12a}、R^{13a}和R^{14a}中的每个独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基，其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基，-NR¹₂、-OR¹、卤素、-SiR¹₃或者五-、六-或者七-元杂环基，其包含选自N、P、O和S的至少一个原子；

[0313] 其中R^{3a}、R^{4a}、R^{5a}、R^{7a}、R^{8a}、R^{9a}、R^{10a}、R^{11a}、R^{12a}、R^{13a}和R^{14a}中的每个独立地任选用卤素、-NR¹₂、-OR¹或者-SiR¹₃取代，

[0314] X^{1a}和X^{2a}独立地是卤素、氢、C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₁₀-烯基、C₆-C₂₀-芳基，其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基，-NR¹₂、-OR¹、-SR¹、-SO₃R¹、-OC(O)R¹、-CN、-SCN、β-二酮、-CO、-BF₄⁻、-PF₆⁻或者大体积非配位阴离子，或者X^{1a}和X^{2a}任选地结合来形成五-或者六-元环，

[0315] 每个R¹独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基，其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基，或者-SiR¹₃，其中R¹任选地用卤素或者含氮-

或者氧-的基团取代,或者两个R'基团任选地结合来形成五-或者六-元环,

[0316] 每个R"独立地是氢、C₁-C₂₂-烷基、C₂-C₂₂-烯基、C₆-C₂₂-芳基、其中烷基具有1-10个碳原子和芳基具有6-20个碳原子的芳基烷基,其中每个R"任选地用卤素或者含氮-或者氧-的基团取代,或者两个R"基任选地结合来形成五-或者六-元环。

[0317] 2.实施方案1的催化剂体系,其中第4族茂金属催化剂与铁催化剂的摩尔比是1:1-20:1。

[0318] 3.实施方案1或者2的催化剂体系,其中M是铪。

[0319] 4.实施方案1-3任一项的催化剂体系,其中R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²和R¹³中的每个是氢。

[0320] 5.实施方案1-4任一项的催化剂体系,其中R¹、R²、R³、R⁴和R⁵中的一个或多个是-CH₂-Si-(CH₃)₃。

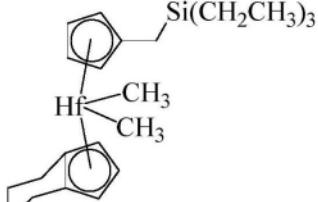
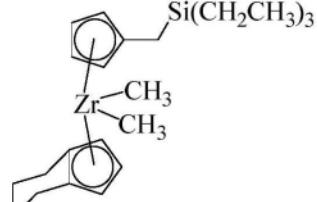
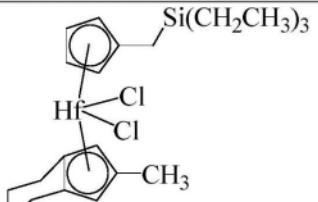
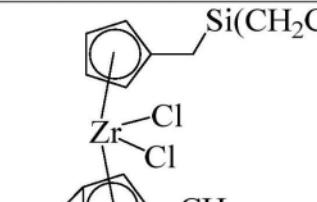
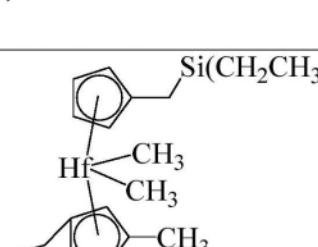
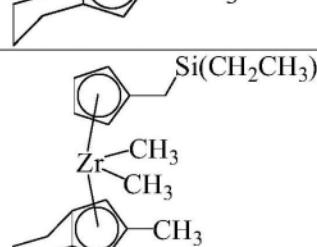
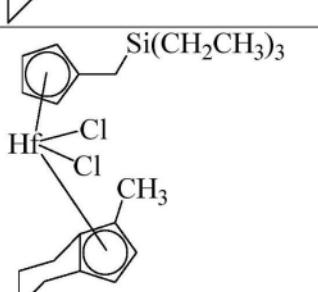
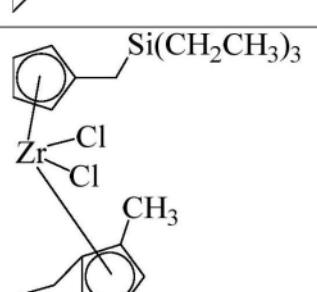
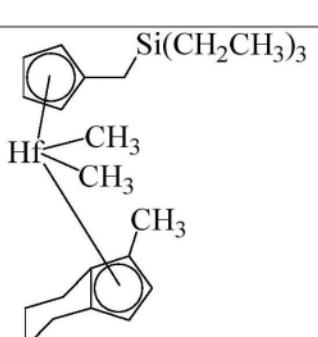
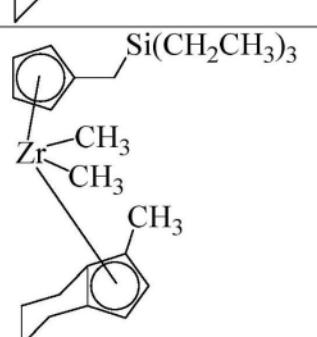
[0321] 6.实施方案5的催化剂体系,其中R¹、R²、R³和R⁴每个是氢和R⁵是-CH₂-Si-(CH₃)₃。

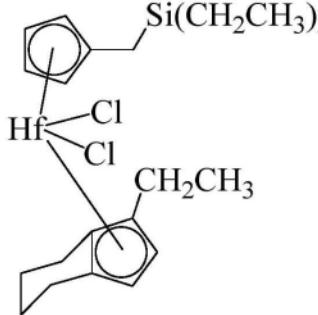
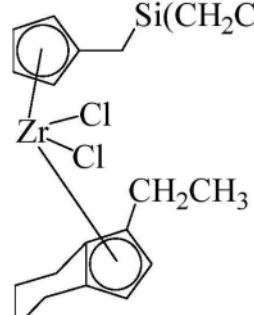
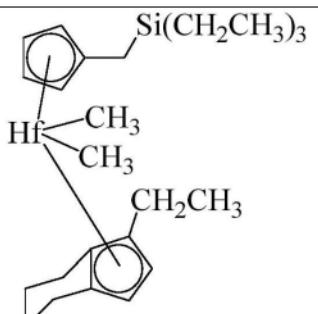
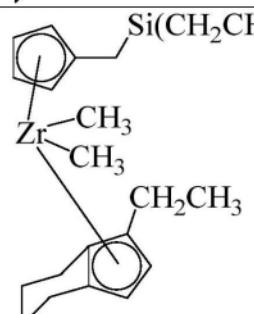
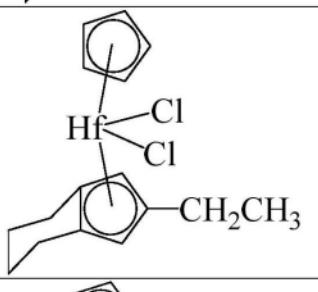
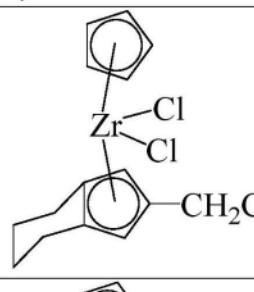
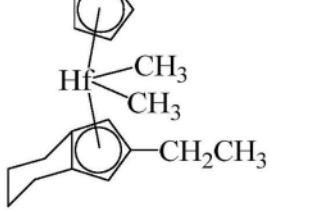
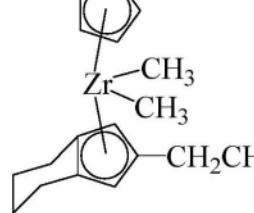
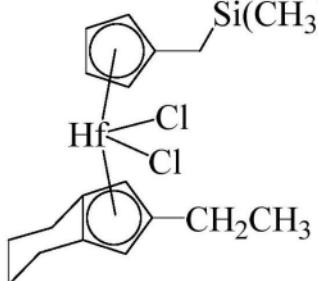
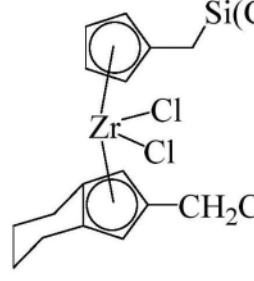
[0322] 7.实施方案1-6任一项的催化剂体系,其中R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的每个是氢。

[0323] 8.实施方案1-7任一项的催化剂体系,其中X¹和X²是氯基。

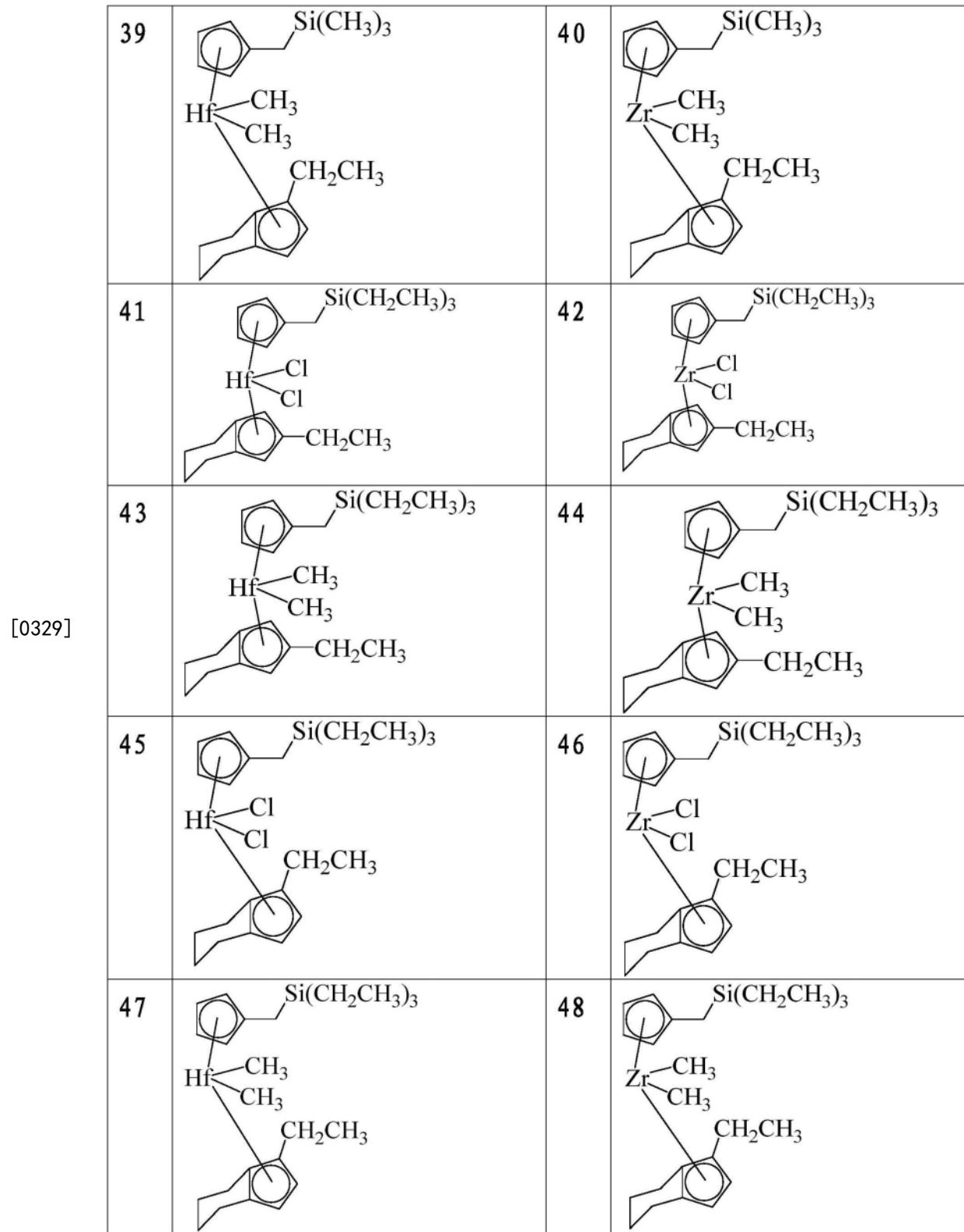
[0324] 9.实施方案1的催化剂体系,其中第4族茂金属催化剂是下面中的一种或多种:

1		2	
3		4	
5 [0325]		6	
7		8	
9		10	

11		12	
13		14	
15		16	
[0326]			
17		18	
19		20	

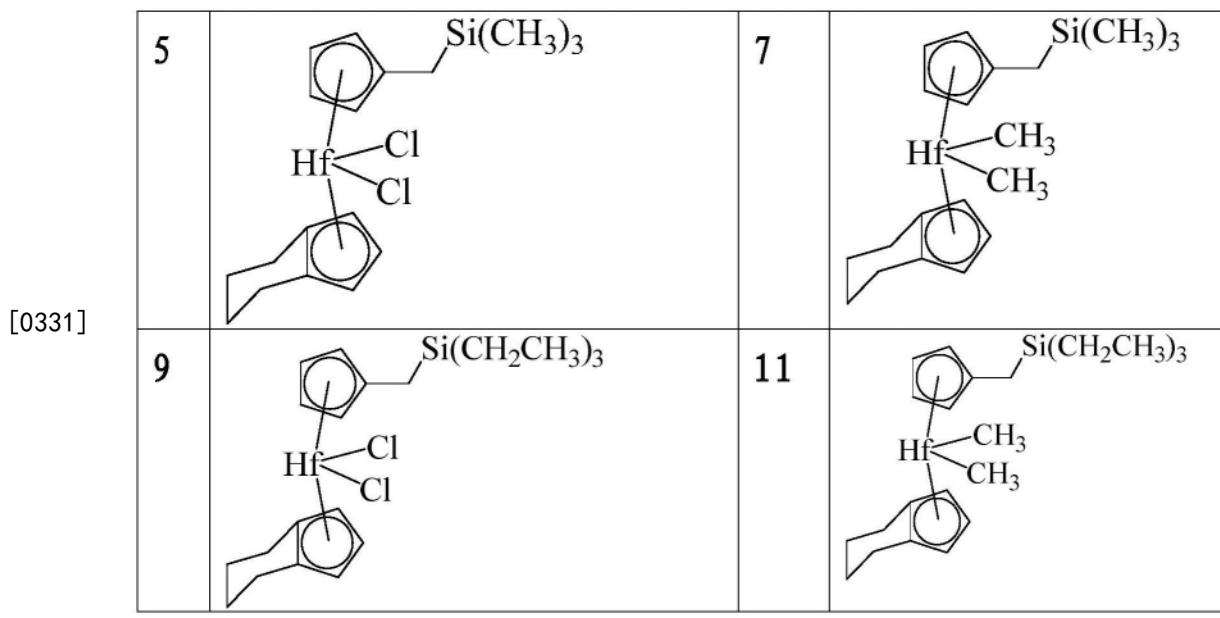
21		22	
23		24	
25 [0327]		26	
27		28	
29		30	

31		32	
33		34	
[0328]		36	
37		38	

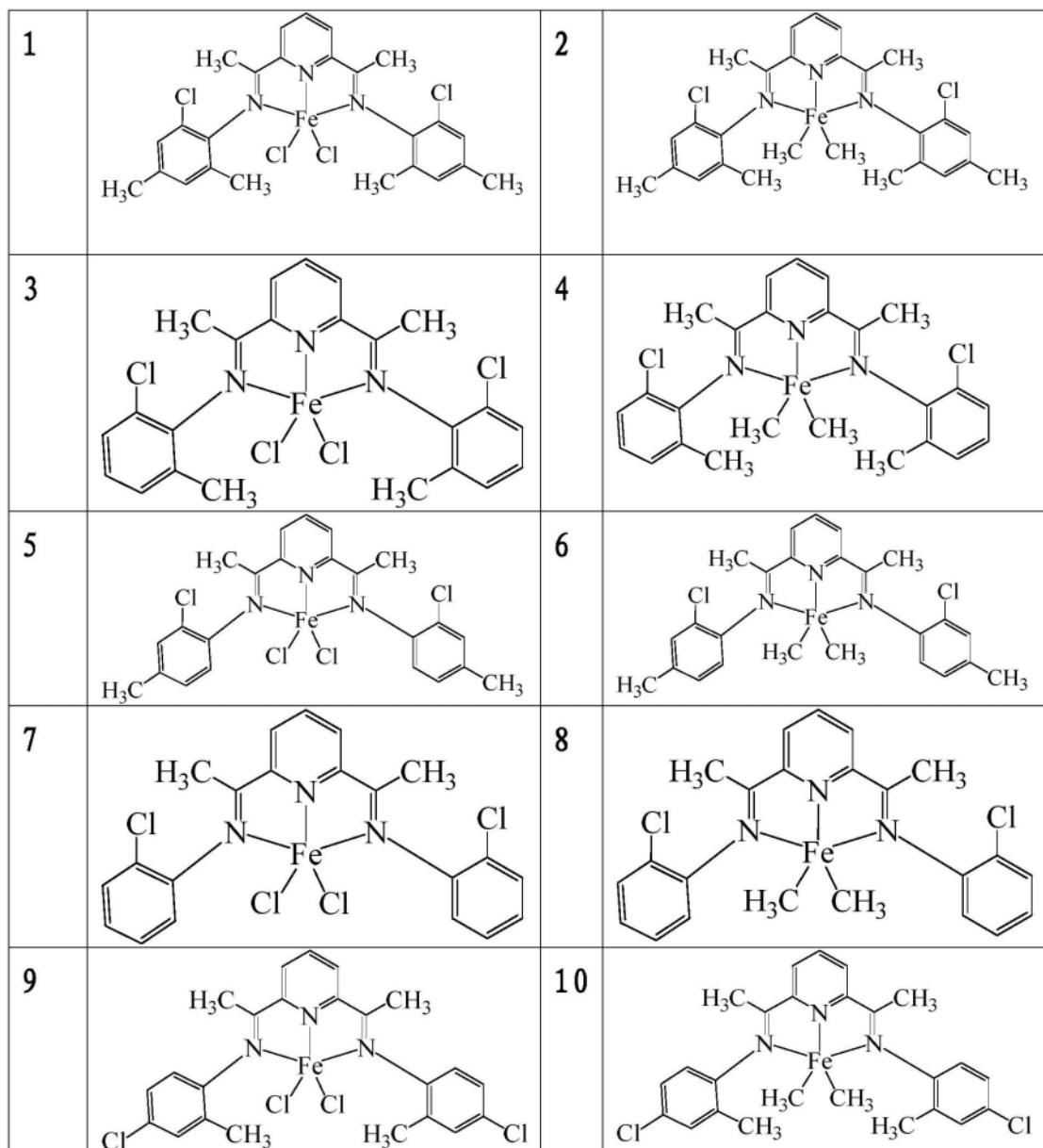


[0329]

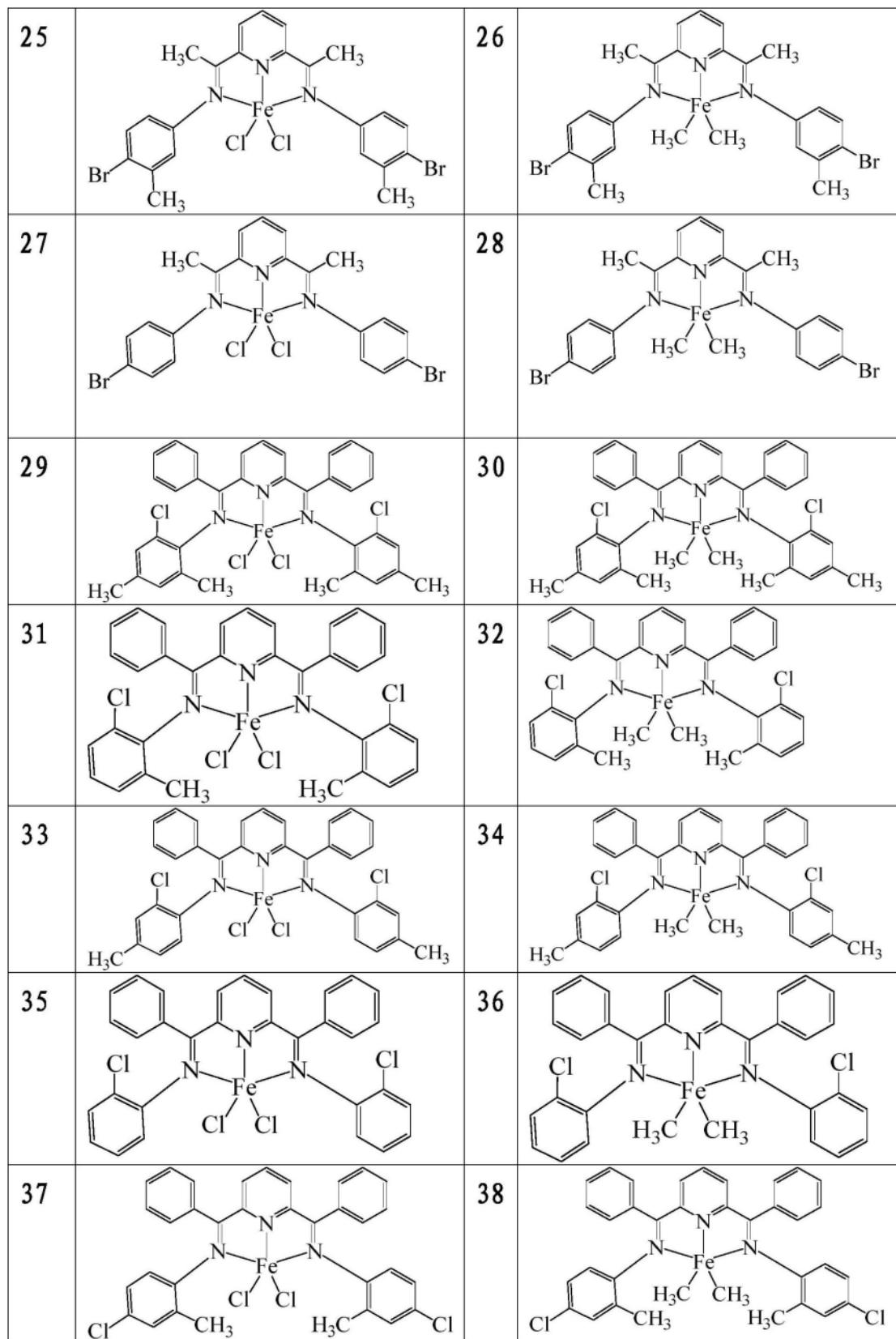
[0330] 10. 实施方案9的催化剂体系,其中第4族茂金属催化剂是下面中的一种或多种:

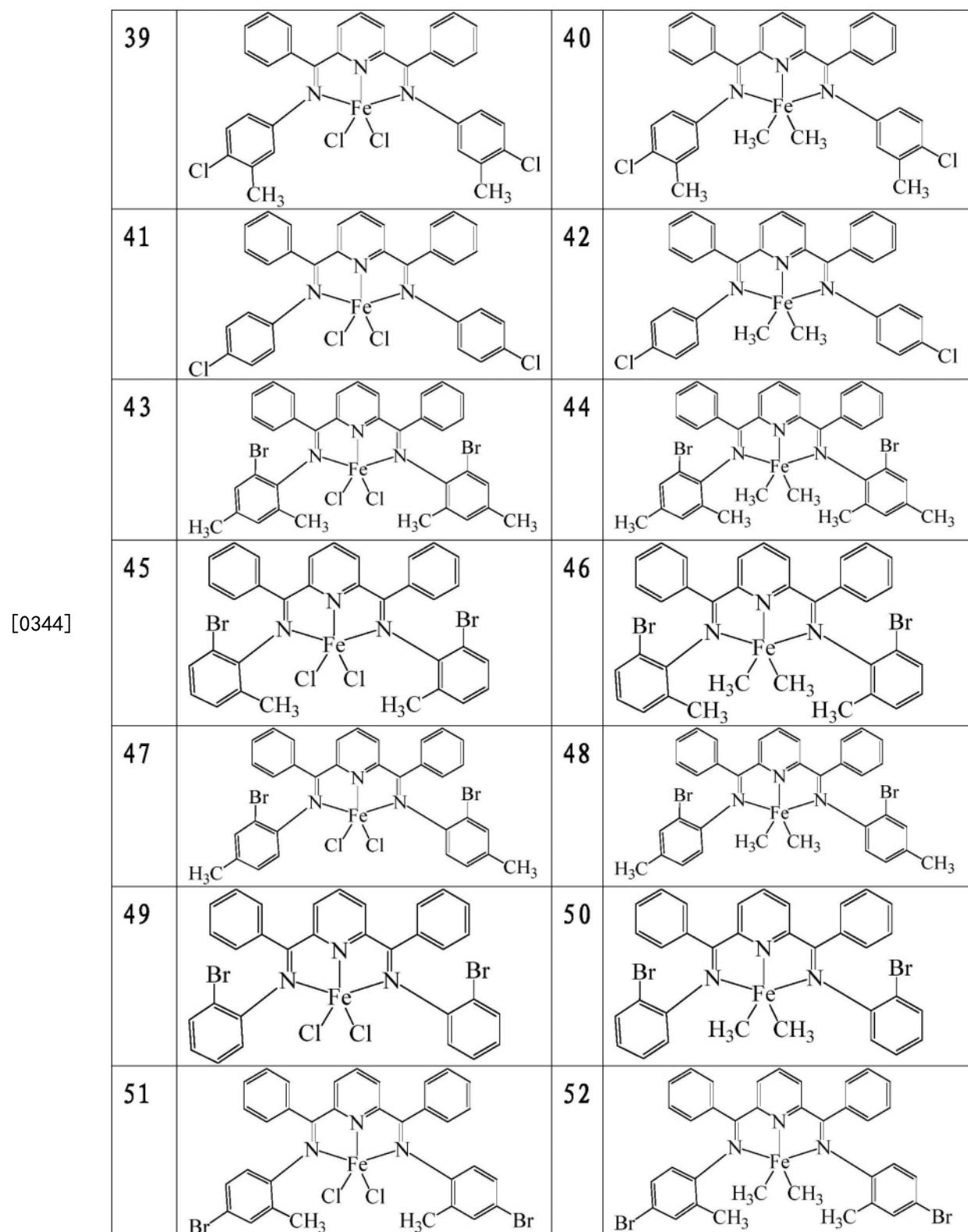


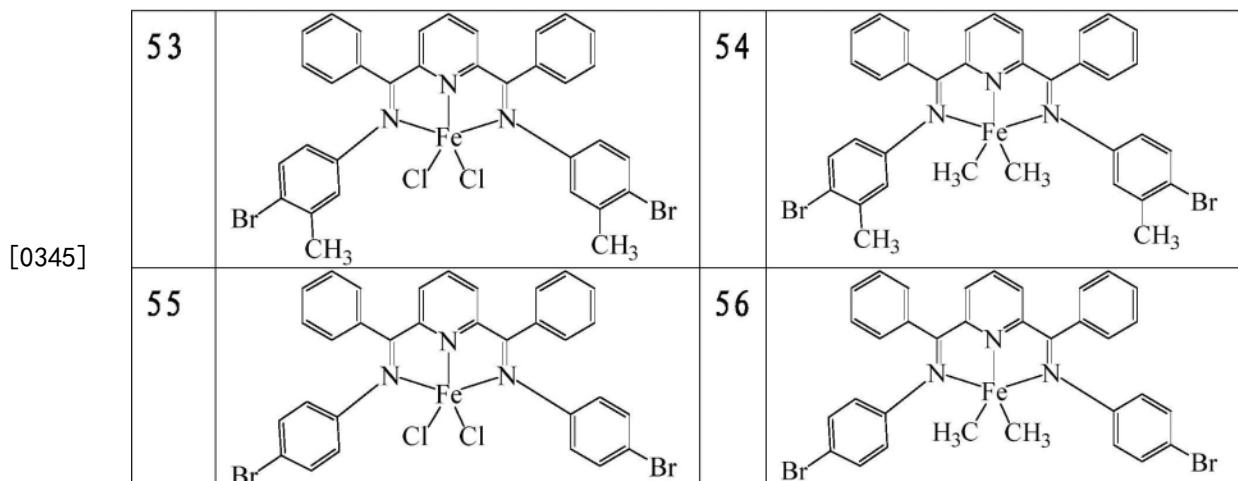
- [0332] 11. 实施方案1-10任一项的催化剂体系,其中R^{6a}和R^{15a}独立地是氟、氯、溴或者碘。
- [0333] 12. 实施方案11的催化剂体系,其中R^{6a}和R^{15a}是氯。
- [0334] 13. 实施方案1-12任一项的催化剂体系,其中R^{1a}和R^{2a}独立地是C₁-C₂₂-烷基、取代的C₁-C₂₂-烷基、未取代的苯基或者取代的苯基。
- [0335] 14. 实施方案13的催化剂体系,其中R^{1a}和R^{2a}中的每个独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、正庚基、异庚基、仲庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、正壬基、异壬基、仲壬基、叔壬基、正癸基、异癸基、仲癸基和叔癸基。
- [0336] 15. 实施方案1-14任一项的催化剂体系,其中R^{8a}、R^{10a}、R^{11a}和R^{13a}中的每个独立地选自C₁-C₂₂-烷基,其中R^{8a}、R^{10a}、R^{11a}和R^{13a}中的每个独立地任选地用卤素、-NR'₂、-OR'或者-SiR'₃取代。
- [0337] 16. 实施方案1-15任一项的催化剂体系,其中R^{7a}、R^{9a}、R^{12a}和R^{14a}中的每个是氢。
- [0338] 17. 实施方案1-16任一项的催化剂体系,其中R^{3a}、R^{4a}和R^{5a}中的每个是氢。
- [0339] 18. 实施方案1-17任一项的催化剂体系,其中X^{1a}和X^{2a}是氯。
- [0340] 19. 实施方案1的催化剂体系,其中铁催化剂是下面中的一种或多种:



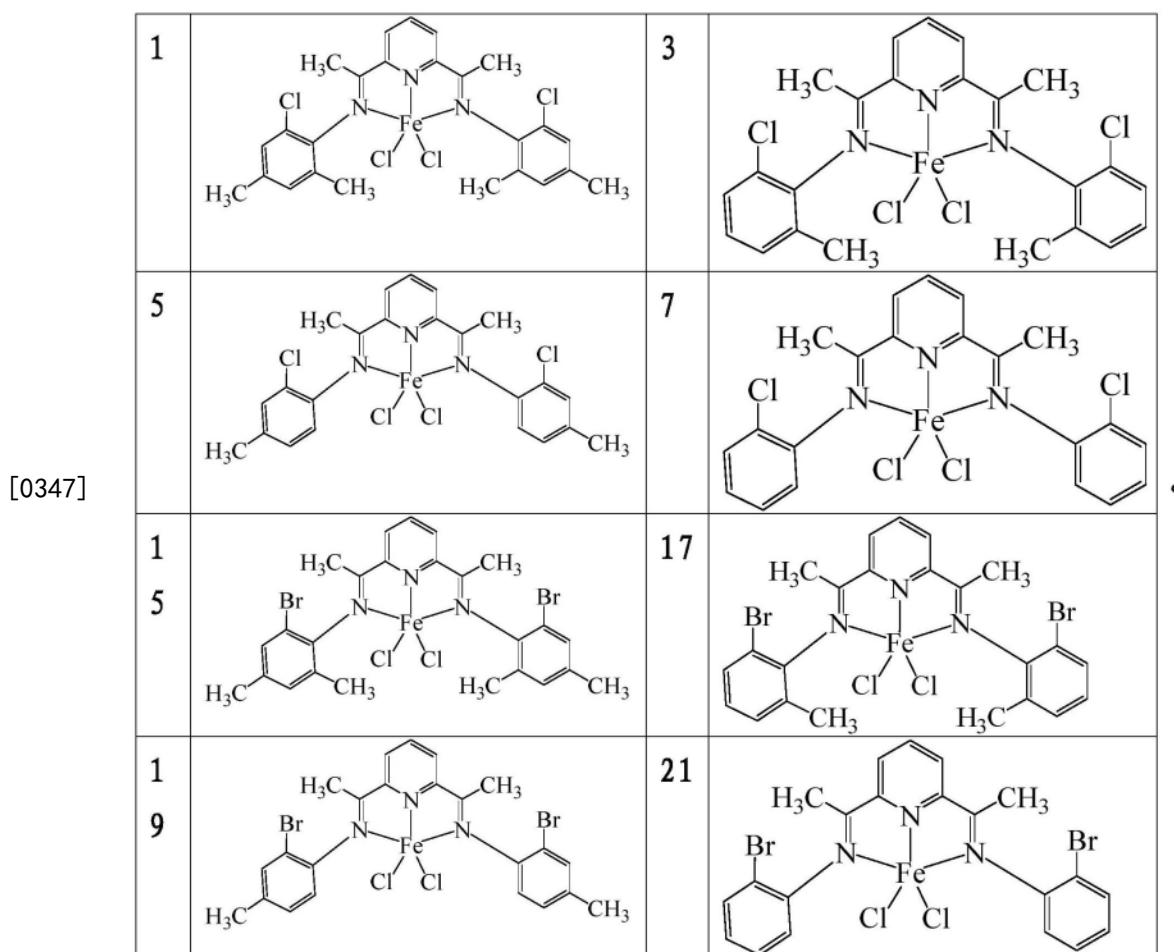
11		12	
13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	
23		24	







[0346] 20. 实施方案19的催化剂体系,其中铁催化剂是下面中的一种或多种:



[0348] 21. 实施方案1-20任一项的催化剂体系,其进一步包含活化剂。

[0349] 22. 实施方案1-22任一项的催化剂体系,其进一步包含载体材料。

[0350] 23. 聚合烯烃单体的方法,其包括:

[0351] 将一种或多种单体与实施方案1-22任一项的催化剂体系接触;和

[0352] 获得聚烯烃组合物。

[0353] 24. 实施方案23的方法,其中:

[0354] 所述接触包括在一个或多个反应区中,在气相和/或淤浆相中,将乙烯和一种或多

种C₃-C₂₀共聚单体与实施方案1-22任一项的催化剂体系接触;和

[0355] 获得聚烯烃组合物,其熔体指数是0.2-10g/10min,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是90或者更大,和共聚单体含量是7wt %或者更大;或者b)熔体指数是0.2-10g/10min,密度是0.92g/cm³或者更大,熔体指数比是50或者更小,和共聚单体含量是7wt %或者更大。

[0356] 25.实施方案24的方法,其中所述聚烯烃组合物的熔体指数比是80-110。

[0357] 26.实施方案24的方法,其中所述聚烯烃组合物的熔体指数比是25-50。

[0358] 27.实施方案23-26任一项的方法,其中所述聚烯烃组合物的密度是0.920g/cm³-0.940g/cm³。

[0359] 28.乙烯组合物,其包含6wt % -10wt %的己烯衍生单元;

[0360] 其中所述乙烯组合物的密度是0.92g/cm³-0.94g/cm³,RCI,m是150-500,CDR-2,m是1-4,Mw/Mn大于3,和任选地T₇₅-T₂₅是15-50℃。

[0361] 29.实施方案28的乙烯组合物,其中所述组合物包含的内部和端部不饱和度的组合是0.9或更多个不饱和度/1000个碳原子,并且端部不饱和度与内部不饱和度之比是5:1-20:1。

[0362] 本文所述的全部文件通过引用并入本文,包括任何优先权文件和

[0363] /或测试程序,只要它们不与本文相矛盾。如从前述一般描述和具体实施方案中显然的,虽然已经阐述和描述了本发明的实施方案,但是在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种改变。因此,不意在由此限制本发明。同样,术语“包含”被认为与术语“包括”是同义的。同样无论何时当组成、要素或者要素的组前面带有连接词“包含”时,应理解我们还设想了在所述组成、一种或多种要素的记载前面带有连接词“基本上由……组成”、“由……组成”、“选自由……组成的组”或者“是”的相同的组成和要素的组,反之亦然,例如,术语“包含”、“基本上由……组成”、“由……组成”还包括在该术语后列举的要素的组合的产物。

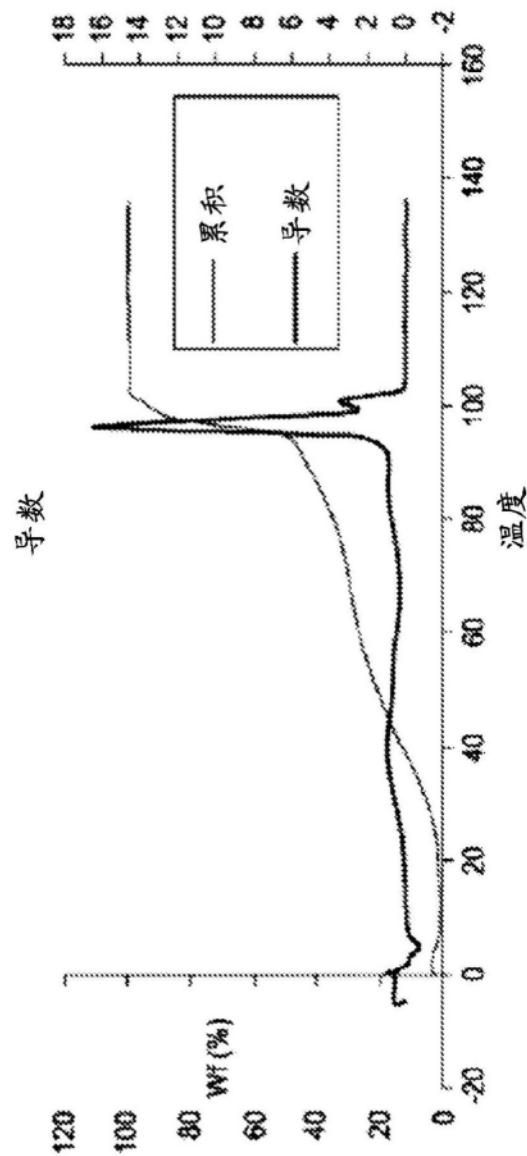


图1

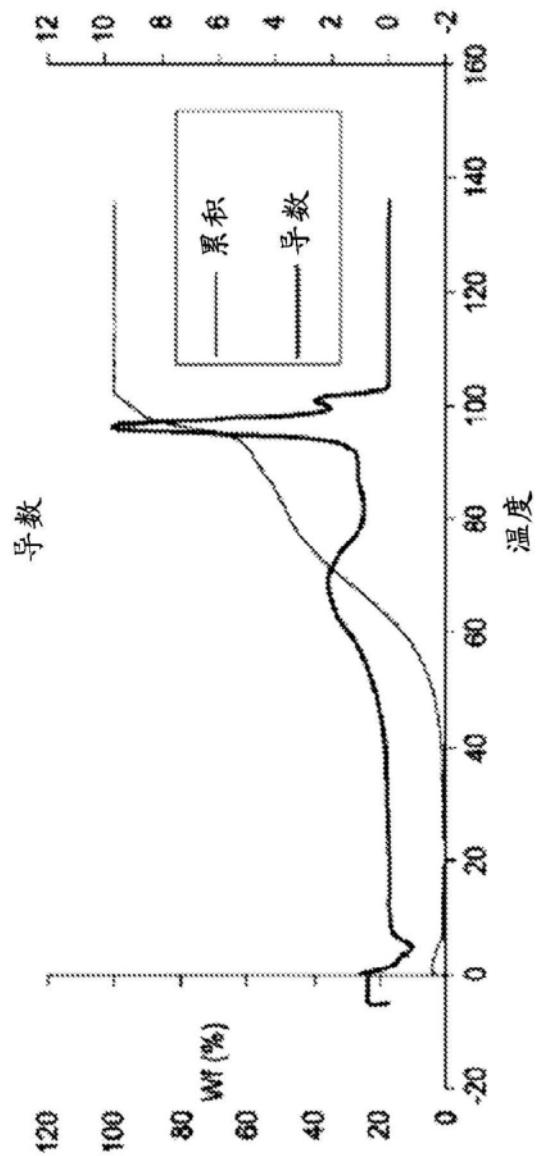


图2

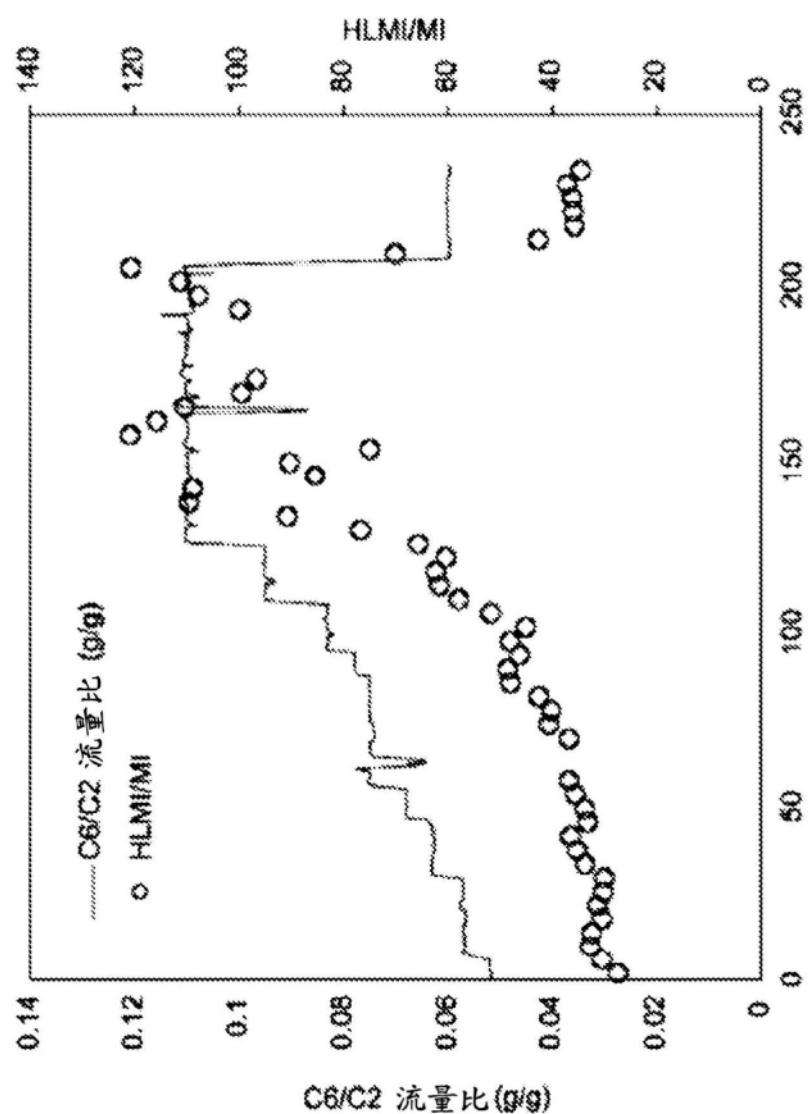


图3A

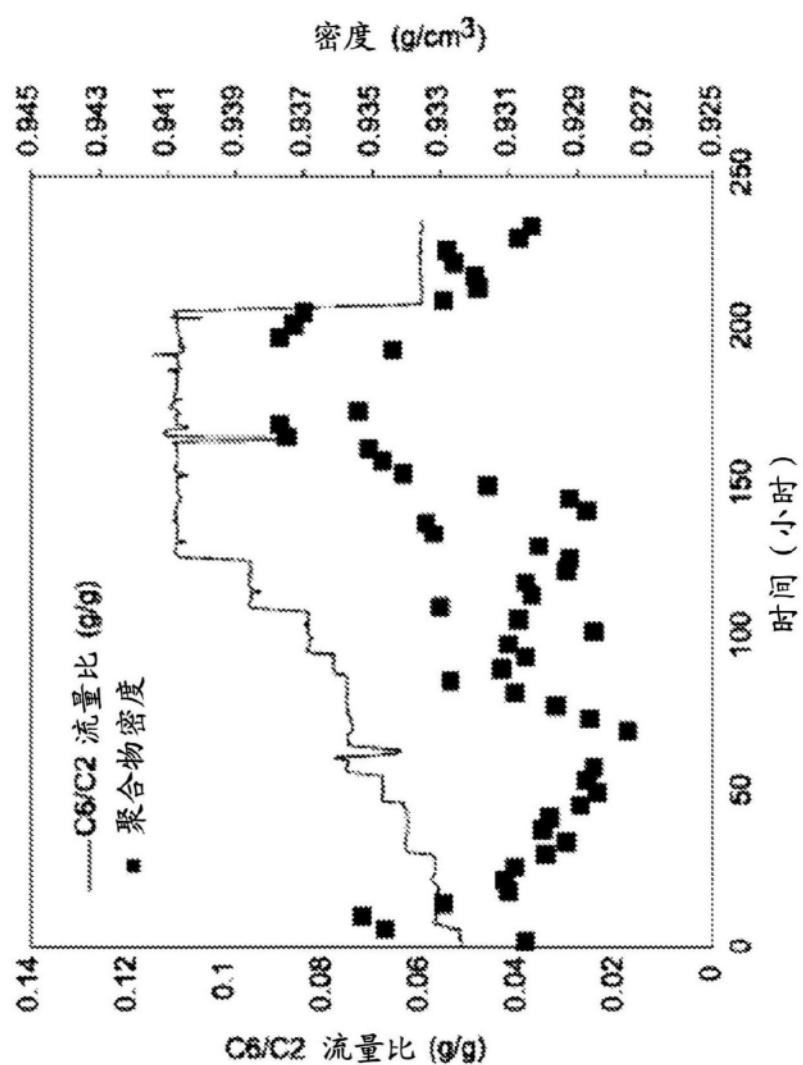


图3B

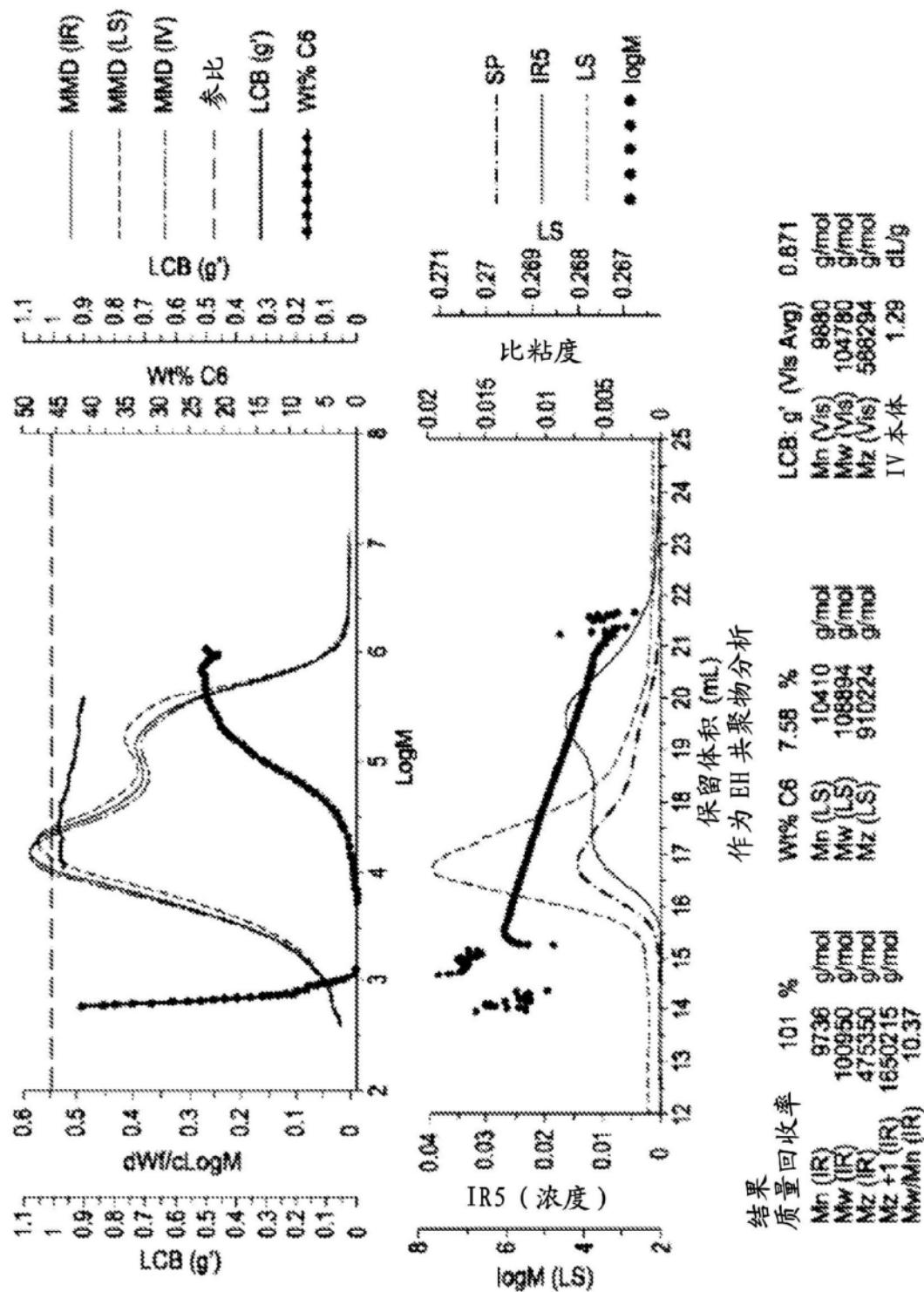


图4

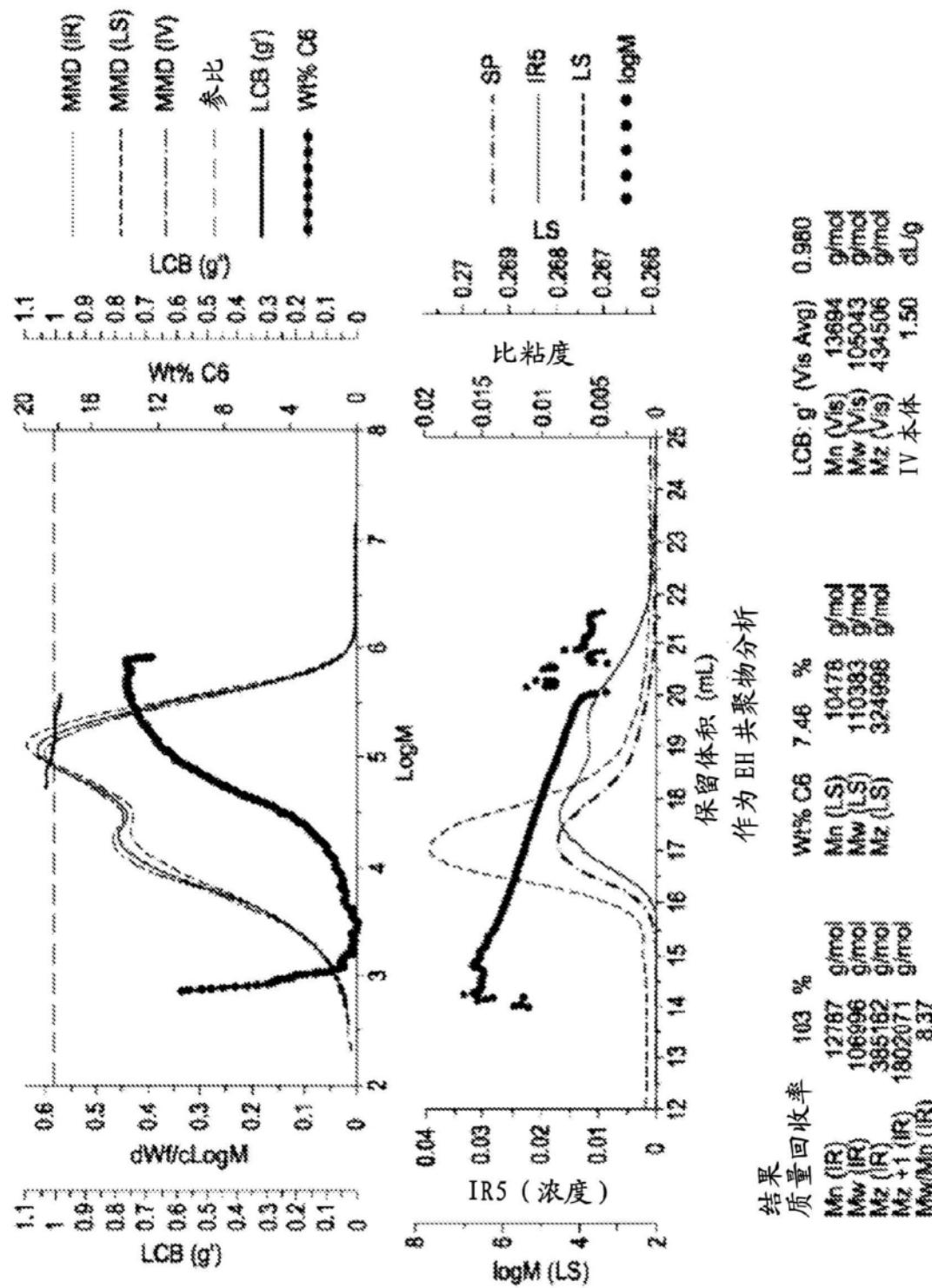


图5