



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102786619 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201210266123. 0 第 33 栏 .
(22) 申请日 2007. 04. 24 US 20050164872 A1, 2005. 07. 28, 第 5, 118, 238 段, 实施例 .
(30) 优先权数据 WO 2006020624 A1, 2006. 02. 23, 说明书第 5 页 .
60/801, 182 2006. 05. 17 US
(62) 分案原申请数据 审查员 郑新艺
200780023316. 0 2007. 04. 24
(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72) 发明人 H·W·布恩 C·N·艾弗森
W·V·康策 D·D·范德伦德
(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
代理人 程伟
(51) Int. Cl.
C08F 210/16 (2006. 01)
C08F 210/18 (2006. 01)
C08F 4/659 (2006. 01)
C08F 2/04 (2006. 01)
(56) 对比文件
US 6686490 B1, 2004. 02. 03, 说明书第 5 栏,

权利要求书7页 说明书29页

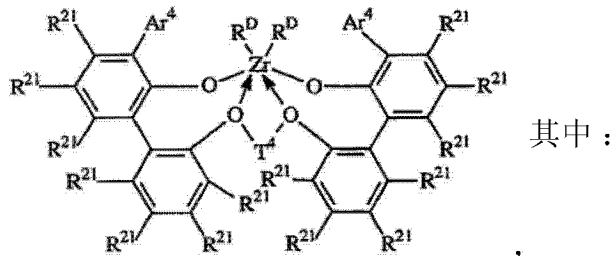
(54) 发明名称

乙烯 / α - 烯烃 / 二烯溶液聚合法

(57) 摘要

本发明涉及乙烯 / α - 烯烃 / 二烯溶液聚合法。具体而言, 本发明公开了包含多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物, 及其在乙烯、一种或多种 C₃₋₃₀ 烯烃, 和共轭或非共轭二烯的连续溶液聚合以制备具有改进的加工性能的共聚体中的用途。

1. 一种将乙烯、一种或多种 C₃₋₃₀ α-烯烃和一种或多种共轭或非共轭二烯在连续溶液聚合条件下聚合以制备高分子量共聚体的方法,所述方法包括在 80 至 250℃ 的温度和 100 千帕至 300 兆帕的压力下,在包含对应于如下化学式的多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物和活化助催化剂的存在下进行聚合:



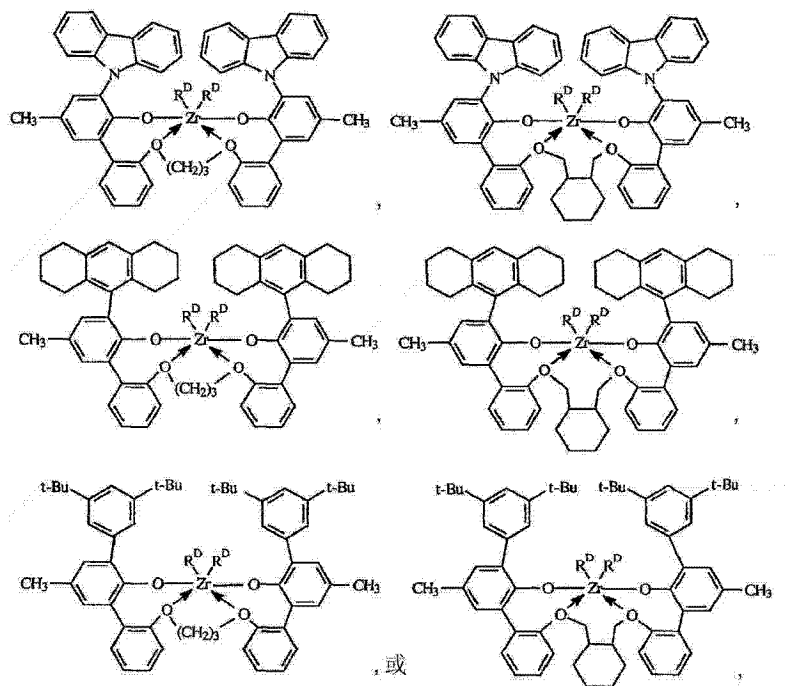
Ar⁴ 在每种情况下独立地为 C₆₋₂₀ 芳基或其惰性取代衍生物;

T⁴ 在每种情况下独立地为丙烷-1,3-二基、环己烷-1,2-二基、双(亚烷基)环己烷-1,2-二基、环己烯-4,5-二基,或其惰性取代衍生物;

R²¹ 在每种情况下独立地为氢、卤素、不算氢具有最多 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或氨基;且

R^D 在每种情况下独立地为卤素或不算氢具有最多 20 个原子的烃基或三烷基甲硅烷基,或两个 R^D 基团一起为不算氢具有最多 40 个原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基甲硅烷基;其中所得聚合物具有 10 至 135 的门尼粘度 ML1+4@100℃。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述锆络合物对应于如下化学式:



其中, R^D 在每种情况下独立地为氯、甲基或苄基。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述锆络合物选自:

A) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

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

基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

B) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

C) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁

基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物,和

双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基。

乙烯 / α - 烯烃 / 二烯溶液聚合法

[0001] 本申请是申请号为 200780023316.0, 申请日为 2007 年 4 月 24 日, 发明名称为“乙烯 / α - 烯烃 / 二烯溶液聚合法”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 交叉引用声明

[0003] 本申请要求 2006 年 5 月 17 日提交的美国临时申请 60/801, 182 的权益。

技术领域

[0004] 本发明涉及乙烯 / α - 烯烃 / 二烯溶液聚合法及聚合物。具体而言, 本发明公开了包含多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物, 及其在乙烯、一种或多种 C₃-30 烯烃, 和共轭或非共轭二烯的连续溶液聚合以制备具有良好挠性和加工性能的共聚体中的用途。

背景技术

[0005] 基于定义明确的含给电子配体的金属络合物的催化剂组合物 (被称作后金属茂络合物) 已经表明产生具有更好的共聚单体掺入和窄分子量分布的产品。但是, 这些催化剂常常具有差的高温稳定性并遭受低的催化效率, 尤其是在升高的聚合温度下。当用于制备含有乙烯、 α - 烯烃和二烯的聚合物, 尤其是含有乙烯、丙烯和亚乙基降冰片烯 (ENB) 的聚合物时, 所得聚合物分子量和共聚单体掺入率经常不足。

[0006] 一类前述后金属茂催化剂的实例公开在 USP6, 827, 976 中, 其中公开了含有二价路易斯碱螯合基团的桥连二价芳族配体的第 3-6 族或镧系金属络合物, 优选第 4 族金属络合物。

[0007] 对乙烯 / α - 烯烃 / 二烯聚合而言, 特别需要较高的溶液反应温度以改进操作效率。但是, 采用较高的反应温度常常导致差的 α - 烯烃和二烯转化率。因此, 非常需要选择能够在升高的反应温度下掺入增加量的 α - 烯烃和二烯共聚单体的催化剂组合物。

[0008] 我们现在发现可以在溶液聚合法中利用某些金属络合物以制备含有相对较大的 α - 烯烃与二烯含量的高分子量含乙烯共聚体。所得聚合物产物具有合意的性质, 如提高的拉伸性能、降低的密度 (更大的共聚单体掺入) 和改进的高温性能。此外, 我们已经发现使用相对较低摩尔比的传统铝氧烷助催化剂时, 这些催化剂组合物保持它们的高催化活性。使用降低量的铝氧烷助催化剂 (与传统方法中使用的量相比降低多达 90% 或更多) 能够制备具有降低的金属含量并由此具有增加的透明度、改进的介电性质和其他提高的物理性质的聚合物产物。此外, 使用降低量的铝氧烷助催化剂导致聚合物生产成本的降低。

发明内容

[0009] 本发明现在提供在溶液聚合条件下用包含多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物聚合乙烯、一种或多种 C₃₋₂₀ α - 烯烃和共轭或非共轭二烯的方法, 该方法与传统催化剂的使用相比提供具有高 α - 烯烃和二烯含量的共聚体。

[0010] 另外, 本发明可能制造具有相对较高分子量 (具有相应的低熔体指数) 和高共聚单体掺入量 (低密度)、具有相对较好的耐高温性的共聚体。也可以使用低摩尔比 (以锆计

200 或更低, 优选 100 或更低, 更优选 80 或更低) 的烷基铝氧烷助催化剂或三烷基铝-改性铝氧烷助催化剂得到聚合物性质的这种独特组合。所述聚合物可以在高温、高转化率条件下以高催化剂效率制备。

[0011] 本发明特别有利于在连续溶液聚合法条件下使用, 其中将包含金属络合物、活化助催化剂或助催化剂混合物、任选的链转移剂、乙烯、 C_{3-30} α -烯烃 (尤其是丙烯) 和至少一种 C_{4-20} 共轭或非共轭二烯的反应混合物连续添加到在溶液聚合条件下运行的反应器中, 并从中连续或半连续地移出聚合物产物。在一个具体实施方案中, 本发明用于制备具有增加的聚合的丙烯与二烯单体含量的乙烯、丙烯和 5-亚乙基-2-降冰片烯的共聚物。

[0012] 本发明特别适于制造在具有改进的高温使用性能的粘合剂、薄膜 (包括用于屋顶与建筑应用的膜) 和模制或挤出制品的制备 (进行或不进行随后的固化或交联) 中使用的树脂。

具体实施方式

[0013] 本文中所有提到的元素周期表应该是指 CRC Press, Inc., 2003 年出版并拥有版权的元素周期表。同样地, 任何提到的“族”应该是使用 IUPAC 族编号系统在该元素周期表中反映的族。除非作出相反的说明、从上下文暗指或是本领域中的惯例, 所有的份数和百分比均以重量计, 且所有试验方法均为本文提交日时的现有方法。为了美国专利实践, 文中引用的任何专利、专利申请或公开文献的内容均全文经此引用并入本文 (或其等同的 US 版本经此引用并入本文), 尤其是关于合成技术、定义 (在与本文提供的任何定义不相抵触的程度内) 和本领域常识的公开。

[0014] 术语“包含”及其派生词不意图排除任何附加的组分、步骤或程序的存在, 无论本文中是否公开。为避免任何疑问, 除非做出相反的说明, 本文通过使用术语“包含”所提出的所有组合物可以包括任何附加的添加剂、辅助剂或化合物, 无论是否是聚合的。相反, 术语“基本由……构成”排除了其后列举的范围以外的任何其他组分、步骤或程序, 除非它们对可操作性而言不是基本的。术语“由……构成”排除了没有具体描述或列举的任何组分、步骤或程序。除非另行指明, 术语“或”是指单独以及任意组合的所列成员。

[0015] 除非明确地另行指出, 本文对于化合物所用的单数包括所有异构形式, 反之亦然 (例如, “己烷”独立地或共同地包括己烷的所有异构体)。术语“化合物”和“络合物”在本文中可互换使用以表示有机-、无机-和有机金属化合物。术语“原子”是指不管离子态如何, 元素的最小组成部分, 也就是说, 无论其是否含有电荷或部分电荷或是键合至另一原子。术语“杂原子”是指碳或氢以外的原子。优选的杂原子包括: F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se 和 Ge。术语“无定形”是指不具有由差示扫描量热法 (DSC) 或同等技术测定的结晶熔点的聚合物。

[0016] 术语“烃基”是指只含氢和碳原子的一价取代基, 包括支化或未支化的、饱和或不饱和的、环状、多环或无环的物种。实例包括烷基、环烷基、链烯基、链二烯基、环烯基、环二烯基、芳基和炔基。“取代烃基”是指被一个或多个非烃基取代基取代的烃基。术语“含杂原子的烃基”或“杂烃基”是指其中至少一个除氢或碳外的原子与一个或多个碳原子和一个或多个氢原子一起存在的一价基团。术语“杂碳基”是指含有一个或多个碳原子和一个或多个杂原子但不含氢原子的基团。碳原子与任何杂原子之间的键, 以及任何两个杂原子之

间的键,可以是单或多重共价键或者配位键或者其他给体键。因此,由杂环烷基、芳基取代杂环烷基、杂芳基、烷基取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基硼烷基、二烷基磷基、二烷基氨基、三烷基甲硅烷基、烃基硫基或烃基硒基取代的烷基在术语杂烷基的范围内。特定的杂烷基的实例包括氰基甲基、苯甲酰基甲基、(2-吡啶基)甲基和三氟甲基。

[0017] 本文所用的术语“芳族”是指含有 $(4\delta + 2)$ 个 π -电子的多原子环状共轭环体系,其中 δ 是大于或等于 1 的整数。本文对于含有两个或两个以上多原子环状环的环体系所用的术语“稠合”是指,对于该体系的至少两个环,至少一对相邻原子都包含在这两个环中。术语“芳基”是指单价芳族取代基,其可以是单芳环或稠合在一起、共价连接或连接至共有基团(如亚甲基或亚乙基部分)的多芳环。芳环的实例尤其包括苯基、萘基、蒽基和联苯基。

[0018] “取代芳基”是指其中键合至任何碳的一个或多个氢原子被一个或多个官能团替代的芳基,所述官能团如烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、卤素、烷基卤素(例如 CF_3)、羟基、氨基、磷桥、烷氧基、氨基、硫基、硝基,以及稠合至芳环、共价连接或连接至共有基团(如亚甲基或亚乙基部分)的饱和和不饱和环烃。共有连接基团也可以是如二苯甲酮中的羰基、或如二苯醚中的氧、或如二苯胺中的氮。

[0019] 本发明的具体实施方案提供了使用包含过渡金属络合物的催化剂组合物在高温、高催化剂效率和高单体转化率下制造乙烯/ α -烯烃/二烯共聚体的新型溶液法。高度合意地,制成的聚合物具有高分子量 ($I_2 < 5.0$)。这种聚合物适用于需要改进的高温性能的场所,如模塑和挤出级聚合物,尤其用于挤出薄膜和型材或模制部件应用。

[0020] 本文所用的术语“聚合物”是指通过聚合一种或多种单体制成的大分子化合物。聚合物是指均聚物、共聚物、三元共聚物、共聚体等。在本文术语“共聚体”与术语共聚物可互换地用于指以聚合形式掺入至少两种可共聚单体的聚合物,或由于原位链终止/烯烃形成反应和原位形成的烯烃的再掺入而掺入长链支化的聚合物。相应地,共聚物可源自单一单体在恰当操作条件下的聚合。通常由术语“共聚单体”指所得共聚体中最少见的单体。上文提到的所得长链分支的链长因此长于由任何有意添加的共聚单体的聚合所产生的碳长,且特别对于乙烯/1-辛烯共聚物而言长于 6 个碳。长链支化的存在也可以通过增加的聚合物剪切敏感性检测,如 EP-A-608,369 和其他地方所公开,或通过熔体指数比率 (MIR) (在不同载荷下测得的聚合物熔体粘度比率,尤其是 I_{21}/I_2) 测定。

[0021] 本文所述的方法可用于制备任何烯烃共聚体,尤其是乙烯、一种或多种 C_{3-20} 烯烃和一种或多种 C_{4-20} 二烯烃的共聚物,尤其是乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯 (EPDM) 共聚体。

[0022] 聚合条件通常是指温度、压力、单体含量(包括共聚单体浓度)、催化剂浓度、助催化剂浓度、单体转化率或影响所得聚合物性质的其他条件。通过根据本发明规定的聚合条件操作,可以以高催化剂活性、低助催化剂用量和高分子量制备具有相对较高的共聚单体掺入的高分子量聚合物。特别地,高于 0.5 克/微克,优选高于 0.55 克/微克,甚至高于 0.6 克/微克的活性(以聚合物重量对过渡金属重量计)是可能的。

[0023] 通过凝胶渗透色谱法 (USP5, 272, 236 中所述的一种技术) 测量聚合物重均分子量 (M_w)。或者例如根据 ASTM D-1238 测得的熔体指数 I_2 、 I_{10} 或 I_{21} 可用作分子量的指标。通常,熔体指数与聚合物分子量成反比。分子量越高,熔体指数越低,尽管该关系无需是线性的。或者,可以使用门尼粘度 (ML1+4@100°C) 作为分子量的量度。合适的聚合物是门尼粘

度为 10 至 135,更优选 25 至 100,最优选 30 至 80 的那些。

[0024] 本发明的一个具体实施方案必需方法包含在溶液聚合法中使乙烯、一种或多种 C_{3-30} α -烯烃(尤其是丙烯)和共轭或非共轭二烯(尤其是 5-亚乙基-2-降冰片烯)接触。本发明的方法特别有利于在如下聚合条件下使用:将包含金属络合物、活化助催化剂、乙烯和至少一种 C_{3-30} α -烯烃共聚单体(或其单独组分)的反应混合物连续或间歇地添加至在溶液聚合条件下运行的反应器(任选另外存在链转移剂),并从中连续或半连续地移出聚合产物。

[0025] 在一般意义上,本方法包含在 120 至 250°C,优选 130 至 250°C 的温度下的连续溶液聚合条件下,在高乙烯转化率条件(>85%,优选 >90%)下使用锆络合物和每摩尔锆 10 至 200 摩尔铝氧烷聚合乙烯、一种或多种 C_{3-30} α -烯烃和二烯以制备包含 0 至 99%,优选 50 至 90% 乙烯、9.5 至 99.5%,优选 10 至 50% α -烯烃和 0.1 至 50%,优选 0.1 至 20%,更优选 0.1 至 15% 二烯的聚合物。

[0026] 令人惊讶地,本金属络合物能够在各种聚合条件和大于 0.5 克_{聚合物}/微克_{金属}的催化剂效率下由具有极高分子量的二烯单体制造聚合物,从而允许使用链转移剂以控制分子量而不会牺牲分子量分布、 α -烯烃含量或二烯含量。优选使用足够量的链转移剂以使得与不使用链转移剂的对比聚合相比的分子量的显著降低(>30%)发生。当链转移剂是氢时,使用至少 0.01 摩尔%(以乙烯计),并使用最多大约 2 摩尔%。尤其令人惊讶的是下述事实,即可以在高的链转移剂用量下制备高共聚单体含量聚合物,而使用低用量的铝氧烷活化剂仍然提供窄分子量分布聚合物。通常,与传统催化剂一起使用高用量的链转移剂和高用量的共聚单体会导致产生具有增宽的分子量分布的聚合物。

[0027] 以各种方式活化金属络合物以生成具有会配位、插入和聚合可加聚单体(尤其是烯烃)的空配位点的催化剂化合物。为了本专利说明书和所附权利要求,术语“活化剂”或“助催化剂”定义为能以前述方式活化金属络合物的任何化合物或组分或方法。合适的活化剂的非限制性实例包括路易斯酸、非配位离子活化剂、离子化活化剂、有机金属化合物、和能够将中性金属络合物转化成催化活性物种的前述物质的组合。

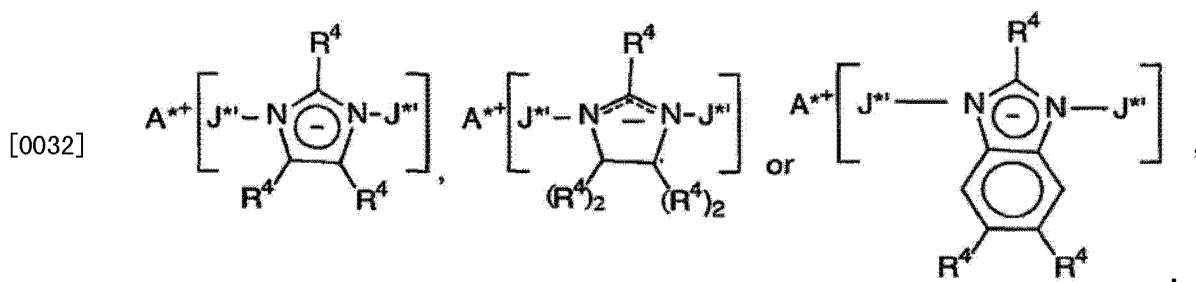
[0028] 相信但不希望受到下述理论的限制:在本发明的一个具体实施方案中,催化剂活化可能涉及通过质子转移、氧化或其他合适的活化法形成阳离子型、部分阳离子型或两性物种。应理解无论在活化法(在本文中也可互换地称作“离子化”法或“离子活化法”)过程中是否实际产生这种可识别的阳离子型、部分阳离子型或两性物种,本发明都可操作且完全可行。

[0029] 离子化助催化剂可以含有活性质子、或与离子化化合物的阴离子缔合但未与其配位或仅与其不牢固配位的一些其他阳离子。此类化合物描述在欧洲公开 EP-A-570982、EP-A-520732、EP-A-495375、EP-A-500944、EP-A-277003 和 EP-A-277004、以及美国专利 5,153,157、5,198,401、5,066,741、5,206,197、5,241,025、5,384,299 和 5,502,124 中。前述活化剂中优选的是含有铵阳离子的盐,尤其是含有含一个或两个 C_{10-40} 烷基的三烷基取代铵阳离子,尤其是甲基双(十八烷基)铵-和甲基双(十四烷基)铵-阳离子,和非配位阴离子,尤其是四(全氟)芳基硼酸根阴离子,尤其是四(五氟苯基)硼酸根的那些。应进一步理解所述阳离子可以包含不同长度的羟基的混合物。例如,衍生自包含两个 C_{14} 、 C_{16} 或 C_{18} 烷基和一个甲基的混合物的市售长链胺的质子化铵阳离子。此类胺可以以商品名

Kemamine™T9701 获自 Chemtura Corp., 以及以商品名 Armeen™M2HT 获自 Akzo-Nobel。最优选的铵盐活化剂是四(五氟苯基)硼酸-甲基二(C₁₄₋₂₀烷基)铵。

[0030] 使用不含活性质子但能形成活性催化剂组合物的离子化离子化合物(如前述非配位阴离子的二茂铁盐)的活化法也打算用于本文,并描述在 EP-A-426637、EP-A-573403 和美国专利 5,387,568 中。还包括使用强路易斯酸,尤其是三(全氟)芳基硼烷化合物,如三(五氟苯基)硼烷,所述强路易斯酸能够夺取配体基团,尤其是烃基配体,由此形成金属络合物的阳离子衍生物的非配位抗衡阴离子。

[0031] US6,395,671 中进一步公开的包含统称为膨胀阴离子的非配位阴离子的一类助催化剂可能适用于活化本发明的用于烯烃聚合的金属络合物。通常,这些助催化剂(例如具有咪唑阴离子、取代咪唑阴离子、咪唑啉阴离子、取代咪唑啉阴离子、苯并咪唑阴离子或取代苯并咪唑阴离子的那些)可以如下所示:



[0033] 其中:

[0034] A*⁺ 是阳离子,尤其是含质子的阳离子,优选为含有一个或两个 C₁₀₋₄₀ 烷基的三烷基铵阳离子,尤其是甲基二(C₁₄₋₂₀烷基)铵阳离子,

[0035] R⁴ 在每种情况下独立地为氢或卤素、烃基、卤代二价碳基、卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲硅烷基(包括单-、二-和三(烃基)甲硅烷基),其不算氢最多含有 30 个原子,优选为 C₁₋₂₀ 烷基,且

[0036] J*['] 为三(五氟苯基)硼烷或三(五氟苯基)铝烷。

[0037] 这些催化剂活化剂的实例包括三烷基铵盐,尤其是下列的甲基二(C₁₄₋₂₀烷基)铵盐:

[0038] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑盐、

[0039] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑盐、

[0040] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑盐、

[0041] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑盐、

[0042] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑盐、

[0043] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑啉盐、

[0044] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑啉盐、

[0045] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑啉盐、

[0046] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉盐、

[0047] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉盐、

[0048] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二甲基苯并咪唑盐、

[0049] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑盐、

- [0050] 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑盐、
[0051] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十一烷基咪唑盐、
[0052] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十七烷基咪唑盐、
[0053] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑盐、
[0054] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑盐、
[0055] 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑啉盐、
[0056] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十一烷基咪唑啉盐、
[0057] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十七烷基咪唑啉盐、
[0058] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉盐、
[0059] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉盐、
[0060] 双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-二甲基苯并咪唑盐、以及
[0061] 双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑盐。

[0062] 其他活化剂包括 PCT 公开 W098/07515 中描述的那些,例如三(2,2',2''-九氟联苯基)氟铝酸盐。本发明还考虑了活化剂的组合,例如铝氧烷与离子化活化剂的组合,参见例如 EP-A-0573120、PCT 公开 W094/07928 和 W095/14044 和美国专利 5,153,157 和 5,453,410。W098/09996 描述了用高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐(包括它们的水合物)活化催化剂化合物。W099/18135 描述了有机硼铝活化剂的使用。EP-A-781299 描述了使用与非配位相容阴离子结合的甲硅烷鎓盐。在例如美国专利 5,849,852、5,859,653、5,869,723、EP-A-615981 和 PCT 公开 W098/32775 中描述了活化催化剂化合物的其他活化剂或方法。

[0063] 另一类合适的有机金属活化剂或助催化剂是铝氧烷,也称为烷基铝氧烷。铝氧烷是与金属茂型催化剂化合物一起使用以制备加聚催化剂的公知活化剂。有多种制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法,其非限制性实例描述在美国专利 4,665,208、4,952,540、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,308,815、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031、5,391,793、5,391,529、5,693,838、5,731,253、5,731,451、5,744,656; 欧洲公开 EP-A-561476、EP-A-279586 和 EP-A-594218; 以及 PCT 公开 W094/10180 中。优选的铝氧烷是路易斯酸改性的铝氧烷,尤其是三(C₃₋₆)烷基铝改性的甲基铝氧烷,包括可购自 Akzo Nobel, Inc 的以 MMAO-3A 为名的三(异丁基)铝改性的甲基铝氧烷或以 MMAO-12 为名的三(正辛基)铝改性的甲基铝氧烷。

[0064] 在本发明的方法中使用铝氧烷或改性铝氧烷作为活化剂或作为第三组分在本发明的范围内。也就是说,所述化合物可以单独使用,或与中性或离子的其他活化剂(如四(五氟苯基)硼酸三(烷基)铵化合物、三全氟芳基化合物、如 W098/43983 中公开的多卤代杂硼烷阴离子及上述的组合)结合使用。当用作第三组分时,所用铝氧烷的量通常低于单独使用时有效活化金属络合物所需的量。在该具体实施方案中,相信但不希望受到下述理论的限制:铝氧烷不会明显有助于实际催化剂活化。尽管如此,应理解无需排除铝氧烷在活化法中有一些参与。

[0065] 合适的铝氧烷包括聚合或低聚的铝氧烷,尤其是甲基铝氧烷(MAO)以及路易斯酸改性铝氧烷,尤其是在各个烃基或卤代烃基中具有 1 至 10 个碳的三烷基铝-、卤代三(烷基)铝-或卤代三(烷基)硼-改性的铝氧烷。此类活化助催化剂在前公开在 USP6,214,760、6,160,146、6,140,521 和 6,696,379 及其他中。优选的路易斯酸改性铝氧

烷化合物是分别含有 10 至 30 摩尔%，优选 15 至 25 摩尔%异丁基含量和 10 至 20 摩尔%，优选 12 至 18 摩尔%正辛基含量的三（异丁基）铝改性甲基铝氧烷和三（正辛基）铝改性甲基铝氧烷，所述摩尔百分比以总烷基配体含量计。优选以 20-200，更优选 20-150，最优选 20-80 的助催化剂：催化剂摩尔比使用所述铝氧烷或路易斯酸改性铝氧烷活化剂。

[0066] 由于本发明的锆络合物能够在保持高催化剂效率的同时在相对较低的铝氧烷或路易斯酸改性铝氧烷助催化剂用量下被活化，本发明的锆络合物可以实现所得聚合物中降低的助催化剂副产物含量，以及在所得聚合物中长链分支的形成。这又允许所述聚合物在高要求应用以及其他应用中使用而同时保持良好挠性和加工性能，所述高要求应用在之前不适合乙烯/ α -烯烃共聚体，例如电线和电缆的电绝缘，和型材、管材的挤出成型法。

[0067] 多反应器聚合法可以合适地用在本发明中。实例包括如 USP3,914,342 中所公开的系统。多反应器可以串联或并联运行，其中在至少一个反应器中使用至少一种本发明的催化剂组合物。两个反应器之一或两者也可以含有至少两种具有不同的共聚单体掺入能力和/或不同的分子量能力的催化剂。在一个具体实施方案中，形成相对较高分子量产物 (M_w 为 100,000 至超过 1,000,000，更优选 200,000 至 500,000)，同时在第二反应器中形成相对较低分子量产物 (M_w 为 2,000 至 300,000)。这两个反应器的产物能具有类似或不同的密度和/或弹性体含量。最终产物是两个反应器流出液的混合物，所述流出液在脱挥发之前合并以导致两种或两种以上聚合物产物的均匀混合。在另一具体实施方案中，可以使用一个反应器制备任选含有二烯的高乙烯含量共聚物，同时使用第二反应器制备乙烯或 α -烯烃的均聚物或乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物。这种双反应器法能够制备具有特制性能的产品。在一个具体实施方案中，反应器串联，也就是说，将第一反应器的流出液装入第二反应器，并任选将新鲜单体、溶剂和氢添加到第二反应器中。调节反应器条件以使第一反应器中产生的聚合物与第二反应器中产生的聚合物的重量比理想地为 5:95 至 95:5。熟练技术人员会认识到前述双反应器法能够制造具有增宽的分子量分布或多分散指数 (PDI) 的聚合物。以前述方式制成的优选的聚合物具有 2.8 至 10.0，更优选 3.0 至 7.0 的 PDI。此外，在合意的具体实施方案中，相比于低分子量组分，高分子量组分含有更高量的 α -烯烃共聚单体（更低密度）。

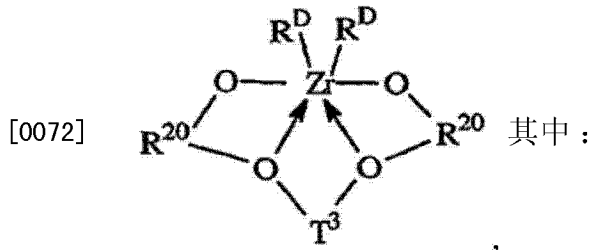
[0068] 在一个具体实施方案中，聚合法中的反应器之一，包括串联运行的两个反应器的第一反应器，含有多相齐格勒-纳塔催化剂或含铬催化剂，例如本领域中已知的许多这类催化剂之一。齐格勒-纳塔催化剂的实例包括但不限于负载在 $MgCl_2$ 上的钛基催化剂，并另外包含含有至少一个铝-烷基键的铝化合物。合适的齐格勒-纳塔催化剂及其制备包括但不限于 USP4,612,300、4,330,646 和 5,869,575 中公开的那些。合适的铬基催化剂是 USP4,981,927、4,835,219、4,564,660、4,173,548、3,953,413 和其他地方公开的那些。

[0069] 单反应器、多催化剂法也可用在本发明中。在一个具体实施方案中，将两种或两种以上催化剂在本文公开的高单体转化率条件下引入单反应器，其中各个催化剂固有地产生不同的共聚体产物。在一个具体实施方案中，由一种催化剂形成相对较高分子量产物 (M_w 为 100,000 至超过 1,000,000，更优选 200,000 至 500,000)，同时由另一催化剂形成相对较低分子量产物 (M_w 为 2,000 至 300,000)。这两种催化剂组合物可以具有类似或不同的共聚单体掺入能力，其中至少一种包含如本文所述的金属络合物。所得聚合物具有取决于单反应器中所用的两种催化剂的比率的性质。聚合物分子量、共聚单体掺入能力、方法和用

于这种产物的催化剂比率的合适组合公开在 USP6,924,342 中。由于本催化剂组合物与包括齐格勒 / 纳塔催化剂的其他烯烃聚合催化剂的独特的相容性,第二催化剂组合物可以包含本文公开的金属络合物、含金属茂或其他 π -键合配体基团的金属络合物(包括限制几何构型金属络合物)、或含多价杂原子配体基团的金属络合物,尤其是多价吡啶胺或咪唑胺(imidizolylamine)基络合物,和四齿氧配位联苯酚基第 4 族金属络合物。

[0070] 金属络合物

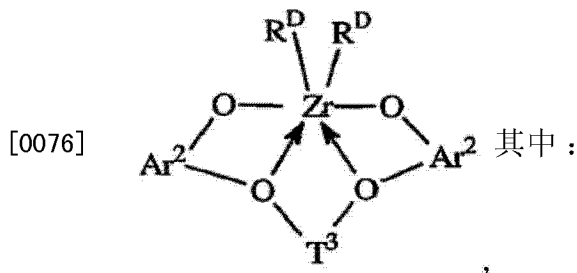
[0071] 用于本发明的合适的金属络合物包括对应于如下化学式的化合物:



[0073] R^{20} 在每种情况下独立地为不算氢含有 5 至 20 个原子的二价芳族或惰性取代的芳族基团;

[0074] T^3 为不算氢具有 1 至 20 个原子的二价烃或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;且 R^D 在每种情况下独立地为不算氢具有 1 至 20 个原子的一价配体基团,或两个 R^D 基团一起为不算氢具有 1 至 20 个原子的二价配体基团。

[0075] 此类络合物优选对应于如下化学式:

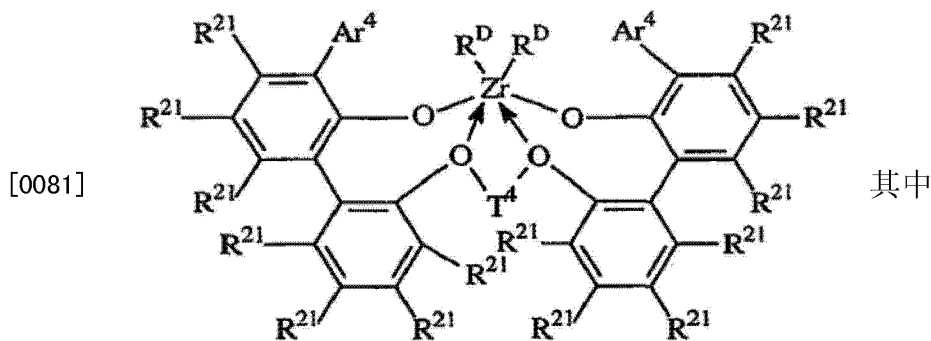


[0077] Ar^2 在每种情况下独立地为不算氢或任何取代基的任何原子具有 6 至 20 个原子的亚芳基或者烷基-、芳基-、烷氧基-或氨基-取代的亚芳基;

[0078] T^3 为不算氢具有 2 至 20 个原子的二价烃桥连基,优选为二价的取代或未取代的 C_{3-6} 脂族、脂环族、或双(亚烷基)-取代的脂环族基团;且

[0079] R^D 在每种情况下独立地为不算氢具有 1 至 20 个原子的一价配体基团,或两个 R^D 基团一起为不算氢具有 1 至 40 个原子的二价配体基团。

[0080] 适用于本文的金属络合物的更优选实例包括具有如下化学式的化合物:



[0082] Ar⁴ 在每种情况下独立地为 C₆₋₂₀ 芳基或其惰性取代衍生物, 尤其是 3, 5-二(异丙基)苯基、3, 5-二(异丁基)苯基、3, 5-二(叔丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢蒽-5-基;

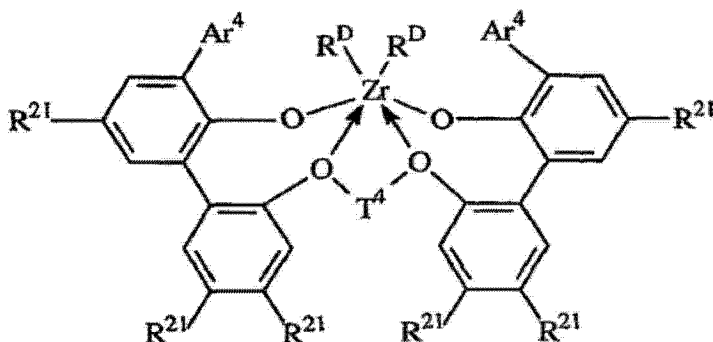
[0083] T⁴ 在每种情况下独立地为丙烯-1, 3-二基、环己烷-1, 2-二基、双(亚烷基)环己烷-1, 2-二基、环己烯-4, 5-二基, 或其惰性取代衍生物;

[0084] R²¹ 在每种情况下独立地为氢、卤素、不算氢具有最多 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或氨基; 且

[0085] R^D 在每种情况下独立地为卤素或不算氢具有最多 20 个原子的烃基或三烷基甲硅烷基, 或两个 R^D 基团一起为不算氢具有最多 40 个原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基甲硅烷基。

[0086] 尤其优选的金属络合物是具有如下化学式的化合物:

[0087]



[0088] 其中, Ar⁴ 在每种情况下独立地为 3, 5-二(异丙基)苯基、3, 5-二(异丁基)苯基、3, 5-二(叔丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基;

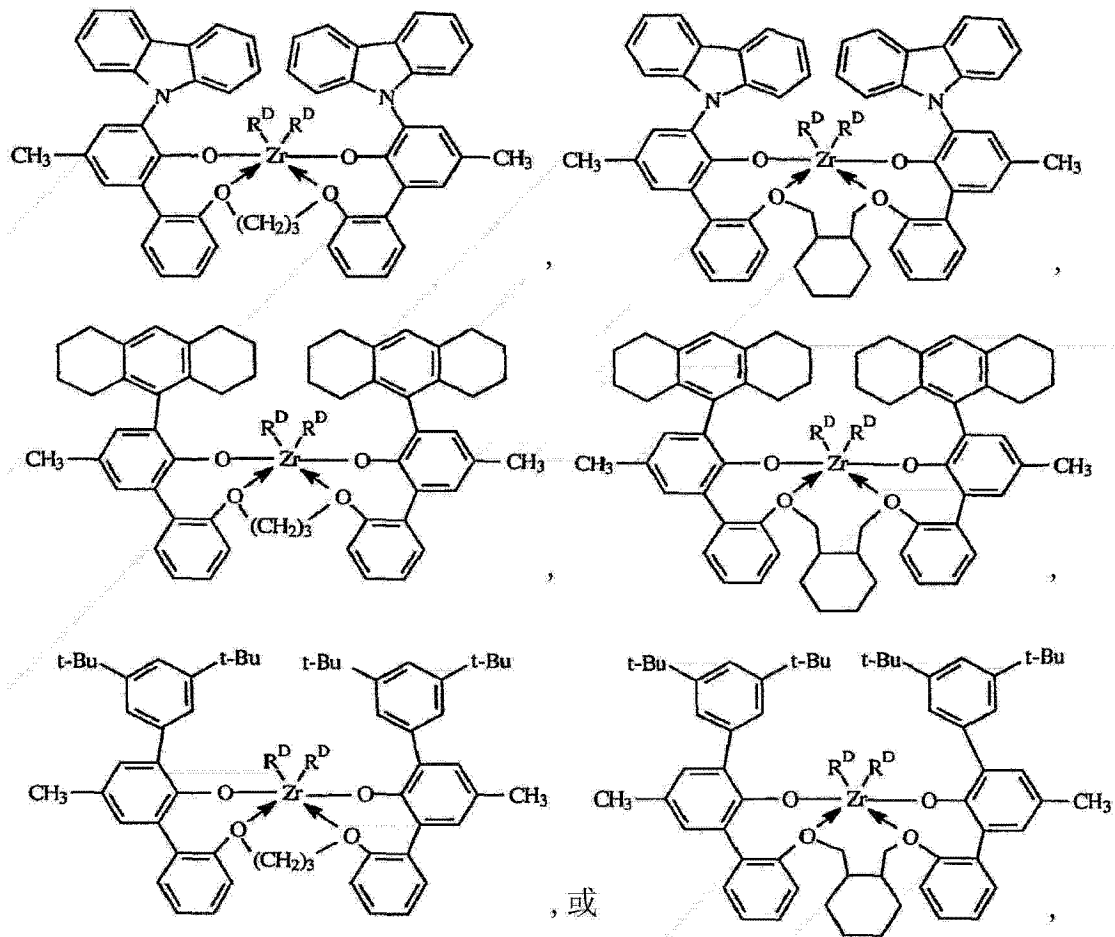
[0089] R²¹ 在每种情况下独立地为氢、卤素、不算氢具有最多 50 个原子的烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、烷氧基或氨基;

[0090] T⁴ 是丙烷-1, 3-二基、环己烷二基、环己烯-4, 5-二基或双(亚甲基)环己烷-1, 2-二基; 且

[0091] R^D 在每种情况下独立地为卤素或不算氢具有最多 20 个原子的烃基或三烷基甲硅烷基, 或两个 R^D 基团一起为不算氢具有最多 40 个原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

[0092] 与包含 1, 4-丁二基 T⁴ 基团的金属络合物相比, 前述络合物表现出改进的催化剂效率, 尤其是在升高的聚合温度下。最优选的本发明的金属络合物对应于如下化学式:

[0093]



[0094] 其中, R^D 在每种情况下独立地为氯、甲基或苄基。

[0095] 合适的金属络合物的具体实例是下列化合物:

[0096] A) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

[0097] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

[0098] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

[0099] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

[0100] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

[0101] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

[0102] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

[0103] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

[0104] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

- 基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0105] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0106] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0107] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0108] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0109] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0110] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0111] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0112] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0113] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0114] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0115] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0116] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0117] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0118] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0119] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0120] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0121] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0122] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0123] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

- [0124] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0125] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0126] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0127] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0128] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0129] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0130] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0131] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0132] B) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0133] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0134] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0135] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0136] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0137] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0138] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0139] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0140] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0141] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0142] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0143] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲

- 基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0144] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0145] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0146] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0147] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0148] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0149] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0150] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0151] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0152] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0153] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0154] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0155] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0156] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0157] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0158] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0159] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0160] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0161] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0162] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

- [0163] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0164] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0165] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0166] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0167] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0168] C) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0169] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0170] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0171] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0172] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0173] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0174] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0175] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0176] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0177] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0178] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0179] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0180] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0181] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0182] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯

氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

[0183] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、

[0184] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、

[0185] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、

[0186] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

[0187] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

[0188] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

[0189] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

[0190] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

[0191] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

[0192] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

[0193] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

[0194] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

[0195] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

[0196] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

[0197] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

[0198] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

[0199] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

[0200] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

[0201] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

[0202] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物,和

[0203] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基。

[0204] 前述金属络合物可以方便地通过标准金属化和配体交换程序制备,所述程序涉及过渡金属源与中性多官能配体源。此外,所述络合物也可以通过起始于相应的过渡金属四酰胺化物和烷基化剂(如三甲基铝)的酰胺消除和烃基化法制备。所用技术与USP6,320,005、6,103,657、W002/38628、W003/40195、US-A-2004/0220050及其他地方公开的那些相同或类似。

[0205] 通过与助催化剂结合,将所述金属络合物活化以形成活性催化剂组合物。活化可以在将催化剂组合物添加到存在或不存在的反应混合物的其他组分的反应器中之前发生,或通过将金属络合物与活化助催化剂分别添加到反应器中原位发生。

[0206] 单体

[0207] 本文中适用的烯烃混合物包括乙烯、一种或多种 C_{3-30} α -烯烃和一种或多种共轭或非共轭二烯的混合物。合适的 α -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯和乙烯基环己烷。

[0208] 本文中适用的二烯包括具有6至15个碳原子的直链、支链、环状和多环二烯。合适的非共轭二烯的实例包括但不限于直链无环二烯(如1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯),支链无环二烯(如5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯和二氢月桂烯与二氢罗勒烯的混合异构体),单环脂环族二烯(如1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和1,5-环十二烷二烯),以及多环脂环族稠合和桥连二烯(如四氢化茛、甲基四氢化茛、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯),链烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯(如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-1-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯)。在常用于制备EPDMs的二烯中,特别优选的二烯是1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和二环戊二烯(DCPD)。最尤其优选的二烯是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0209] 通常,聚合可以在现有技术中公知用于烯烃溶液聚合反应的条件下实现。优选聚合温度是80至250°C,更优选100-200°C。优选聚合压力是大气压至3000大气压(100千帕至300兆帕),更优选1兆帕至10兆帕。在多数聚合反应中,所用催化剂:可聚合化合物的摩尔比为 10^{-12} :1至 10^{-1} :1,更优选为 10^{-11} :1至 10^{-5} :1。高度合意地,该所述反应在连续溶液聚合条件(即其中将单体连续添加到在溶液聚合条件下运行的反应器中并将聚合物连续或半连续地移出和回收或送往第二反应器的条件)下进行。

[0210] 合意地,聚合混合物包含脂族或脂环族液体稀释剂。此类脂族或脂环族液体稀释剂的实例包括直链和支链烃(如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其混合物),脂环族烃(如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物),和全氟化烃(如全氟化 C_{4-10}

链烷)等。也可包括少量芳烃,如甲苯、乙苯或二甲苯,但并不优选。前述的混合物也是合适的。优选的液体稀释剂是可以以商品名 Isopar™E 购自 ExxonMobil Corporation 的氢化低聚脂族烃混合物,该混合物具有 118°C 的蒸馏,ASTM D86, IBP、137°C 的蒸馏,ASTM D86,干点,和 0.72 的比重 15.6°C, ASTM D1250。

[0211] 本方法中需要使用分子量控制剂或链转移剂。这类分子量控制剂的实例包括氢、三烷基铝化合物,或其他已知的链转移剂。氢是最优选的分子量控制剂或链转移剂。本发明的用途的特别益处是能够(取决于反应条件)制造窄分子量分布的乙烯/ α -烯烃共聚体。优选的聚合物具有小于 3.0,更优选小于 2.6 的 M_w/M_n 。这类窄分子量分布的聚合物产物由于改进的拉伸强度性能以及降低的可萃取物含量和金属值而是高度合意的。

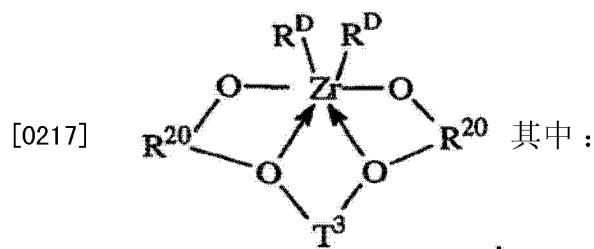
[0212] 不以任何方式限制本发明的范围,进行本聚合法的一种方式如下。在搅拌釜反应器中,将要聚合的单体与任何溶剂或稀释剂一起连续引入。反应器含有基本由单体以及任何溶剂或稀释剂和溶解的聚合物构成的液相。将催化剂与助催化剂和任选的链转移剂一起连续或间歇引入反应器液相或其任何再循环部分中。可以通过调节溶剂/单体比率、催化剂添加速率、以及通过使用冷却或加热线圈、夹套或两者来控制反应器温度。通过催化剂添加速率控制聚合速率。通过单体流速和挥发性组分的分压控制压力。聚合物产物的乙烯含量由反应器中乙烯与共聚单体的比率确定,所述比率通过操控这些组分进入反应器的各自的进料速率来控制。任选通过控制如温度、单体浓度的其他聚合变量,或通过前述链转移剂的流速来控制聚合物产物分子量。在离开反应器时,使流出液与如水、蒸汽或醇的催化剂杀灭剂接触。任选加热聚合物溶液,并通过在减压下闪蒸掉气态单体以及残留溶剂或稀释剂,和如果需要,在如脱挥发挤出机的设备中进行进一步脱挥发来回收聚合物产物。在连续法中,反应器中催化剂和聚合物的平均停留时间通常为 5 分钟至 8 小时,优选 10 分钟至 6 小时。

[0213] 或者,前述聚合可以在连续环管反应器中进行,在其不同区域之间建立或不建立单体、共聚单体、催化剂或助催化剂梯度,任选伴随着催化剂和/或链转移剂的分别添加,并在绝热或非绝热溶液聚合条件或前述反应器条件的组合下运行。合适的环管反应器和与其一起使用的各种合适操作条件的实例可见于 USP5,977,251、6,319,989 和 6,683,149。

[0214] 具体实施方案

[0215] 为了具体公开所附权利要求,提供下列具体实施方案。

[0216] 1. 乙烯、一种或多种 C_{3-30} α -烯烃和一种或多种共轭或非共轭二烯在连续溶液聚合条件下聚合以制备高分子量共聚体的方法,所述方法包括在 80 至 250°C 的温度和 100 千帕至 300 兆帕的压力下,在包含对应于如下化学式的多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物和活化助催化剂的存在下进行聚合:



[0218] R^{20} 在每种情况下独立地为不算氢含有 5 至 20 个原子的二价芳族或惰性取代的芳

族基团；

[0219] T^3 为不算氢具有 1 至 20 个原子的二价烃或硅烷基团，或其惰性取代衍生物；

[0220] R^D 在每种情况下独立地为不算氢具有 1 至 20 个原子的一价配体基团，或两个 R^D 基团一起为不算氢具有 1 至 40 个原子的二价配体基团。

[0221] 2. 具体实施方案 1 所述的方法，其中所得聚合物具有小于 3.0 的分子量分布 M_w/M_n 。

[0222] 3. 具体实施方案 1 所述的方法，其中所述催化剂组合物另外包含链转移剂。

[0223] 4. 具体实施方案 3 所述的方法，其中反应器中存在的链转移剂的量足以使所得聚合物的 M_w 与不存在链转移剂时制成的所得聚合物的分子量相比降低至少 30%。

[0224] 5. 具体实施方案 3 所述的方法，其中链转移剂是以 0.015 至 2.0 摩尔%（以乙烯计）的量存在的氢。

[0225] 6. 具体实施方案 1 所述的方法，其中乙烯转化率为至少 85 摩尔%。

[0226] 7. 具体实施方案 1-6 的任一项所述的方法，其中使基本由乙烯、丙烯和选自 1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯或二环戊二烯的二烯构成的单体混合物聚合。

[0227] 8. 具体实施方案 7 所述的方法，其中使基本由乙烯、丙烯和 5-亚乙基-2-降冰片烯构成的单体混合物聚合。

[0228] 9. 具体实施方案 1 所述的方法，该方法在链转移剂存在下在 100 至 200°C 的温度下进行以制备熔体指数 $I_2 < 5.0$ 、分子量分布 $M_w/M_n < 3.0$ 且催化剂效率高于 0.5 克_{聚合物}/毫克_{金属}的聚合物。

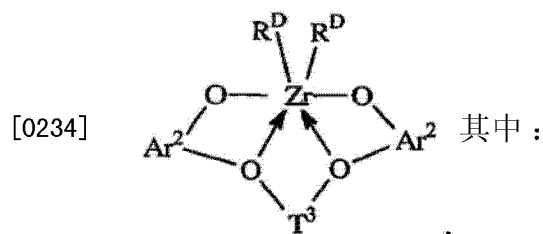
[0229] 10. 具体实施方案 9 所述的方法，其中所述链转移剂的存在量使所得聚合物的 M_w 与不存在链转移剂时制成的所得聚合物的 M_w 相比降低 >30%。

[0230] 11. 具体实施方案 10 所述的方法，其中所述链转移剂是以乙烯的 0.015 至 2 摩尔%的量存在于反应器中的氢。

[0231] 12. 具体实施方案 1 所述的方法，其中所述助催化剂是以提供 20:1 至 150:1 的与 Zr 的摩尔比的量存在的铝氧烷。

[0232] 13. 具体实施方案 12 所述的方法，其中所述铝氧烷是三（异丁基）铝改性的甲基铝氧烷或三（正辛基）铝改性的甲基铝氧烷。

[0233] 14. 根据具体实施方案 1-6 任一项所述的方法，其中所述金属络合物对应于如下化学式：

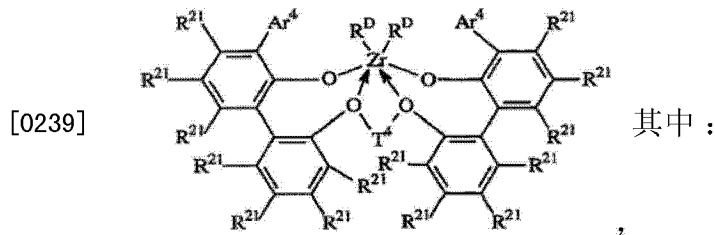


[0235] Ar^2 在每种情况下独立地为不算氢或任何取代基的任何原子具有 6 至 20 个原子的亚芳基或者烷基-、芳基-、烷氧基-或氨基-取代的亚芳基；

[0236] T^3 为不算氢具有 2 至 20 个原子的二价烃桥连基，优选为二价的取代或未取代的 C_{3-6} 脂族、脂环族、或双（亚烷基）-取代的脂环族基团；且

[0237] R^D 在每种情况下独立地为不算氢具有 1 至 20 个原子的一价配体基团, 或两个 R^D 基团一起为不算氢具有 1 至 40 个原子的二价配体基团。

[0238] 15. 具体实施方案 14 所述的方法, 其中所述金属络合物对应于如下化学式:



[0240] Ar^4 在每种情况下独立地为 C_{6-20} 芳基或其惰性取代衍生物, 尤其是 3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基;

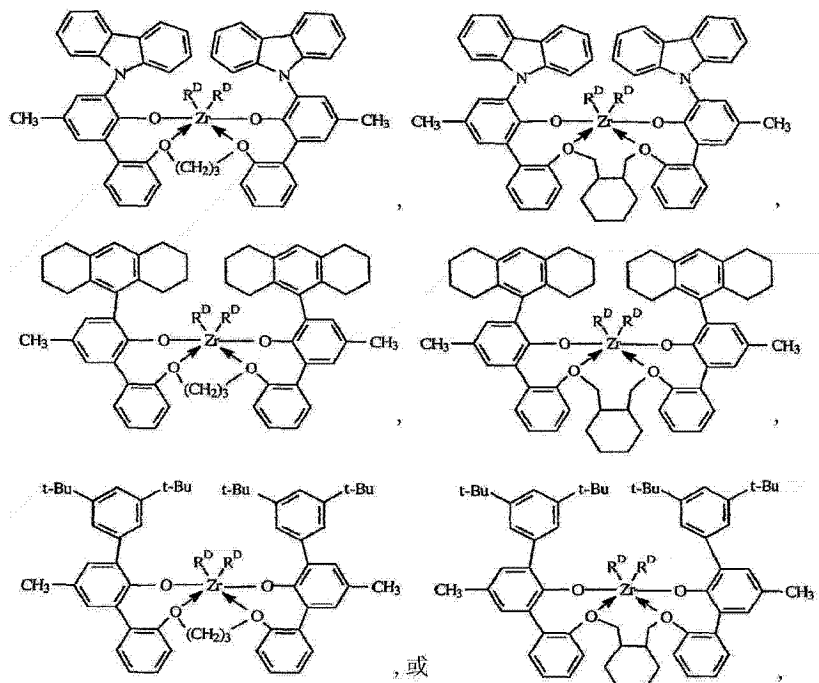
[0241] T^4 在每种情况下独立地为丙烯-1,3-二基、环己烷-1,2-二基、双(亚烷基)环己烷-1,2-二基、环己烯-4,5-二基, 或其惰性取代衍生物;

[0242] R^{21} 在每种情况下独立地为氢、卤素、不算氢具有最多 50 个原子的烃基、三烷基甲基硅烷基、三烷基甲基硅烷基烃基、烷氧基或氨基; 且

[0243] R^D 在每种情况下独立地为卤素或不算氢具有最多 20 个原子的烃基或三烷基甲基硅烷基, 或两个 R^D 基团一起为不算氢具有最多 40 个原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基甲基硅烷基。

[0244] 16. 具体实施方案 14 所述的方法, 其中所述金属络合物对应于如下化学式:

[0245]



[0246] 其中, R^D 在每种情况下独立地为氯、甲基或苄基。

[0247] 17. 具体实施方案 14 所述的方法, 其中所述金属络合物选自:

[0248] A) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

- [0249] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0250] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0251] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0252] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0253] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0254] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0255] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0256] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0257] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0258] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0259] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0260] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0261] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0262] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0263] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0264] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0265] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0266] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0267] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0268] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)

基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

[0269] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

[0270] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

[0271] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

[0272] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、

[0273] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、

[0274] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、

[0275] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

[0276] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

[0277] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

[0278] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

[0279] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

[0280] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

[0281] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、

[0282] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、

[0283] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、

[0284] B) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

[0285] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、

[0286] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、

[0287] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

- [0288] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0289] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0290] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0291] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0292] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0293] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0294] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0295] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0296] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0297] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0298] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0299] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0300] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0301] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0302] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0303] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0304] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0305] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0306] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0307] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯

- 氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0308] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0309] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0310] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0311] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0312] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0313] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0314] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0315] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0316] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0317] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0318] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0319] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0320] C) 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0321] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0322] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0323] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、
- [0324] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0325] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0326] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-1,3-丙二基锆(IV)二甲基、

- [0327] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物、
- [0328] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二苄基、
- [0329] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0330] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0331] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0332] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0333] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0334] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0335] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0336] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0337] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0338] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0339] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0340] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0341] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0342] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0343] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0344] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基、
- [0345] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二氯化物、
- [0346] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔

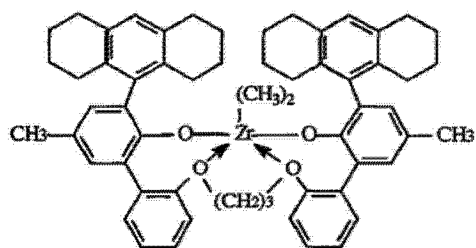
- 丁基-2-苯氧基))-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二苄基、
- [0347] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0348] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0349] 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0350] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0351] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物、
- [0352] 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基、
- [0353] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基、
- [0354] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二氯化物,和
- [0355] 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(4-叔丁基-2-苯氧基))-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二苄基。
- [0356] 应理解本发明可以在未具体公开的任何组分不存在的情况下进行,并且可以在多步聚合体系设计与任何其他合适的反应或方法结合。提供下列实施例以进一步例证本发明且不被解释为限制。除非做出相反的说明,所有份数和百分比均表述为以重量计。

[0357] 实施例

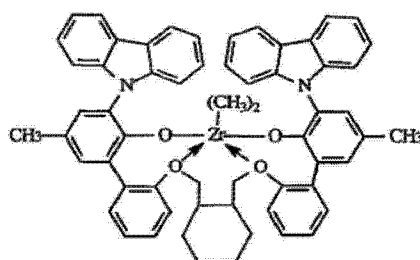
[0358] 金属络合物的制备

[0359] 基本重复 US-A-2004/0010103 的合成程序以制备金属络合物 A1 和 A11 和 Comp。

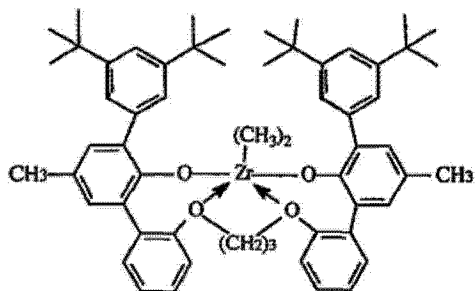
[0360]



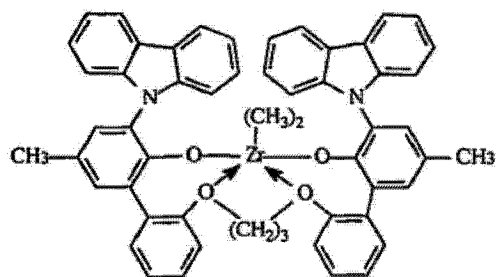
A1: 双((2-氧基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基



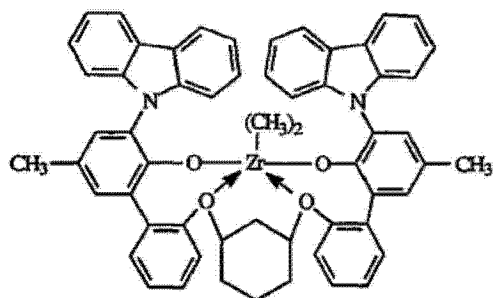
A2: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基锆(IV)二甲基



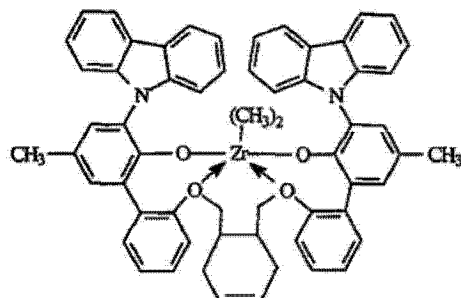
A3: 双((2-氧基-3-(3,5-二-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基



A4: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基

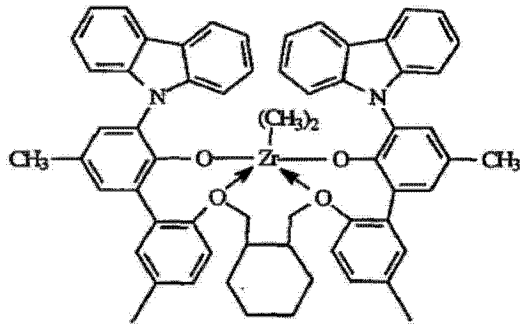


A5: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-顺式-1,3-环己二基锆(IV)二甲基

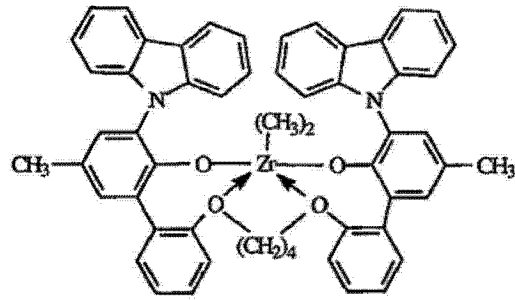


A6: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-顺式-4,5-环己烯二基锆(IV)二甲基

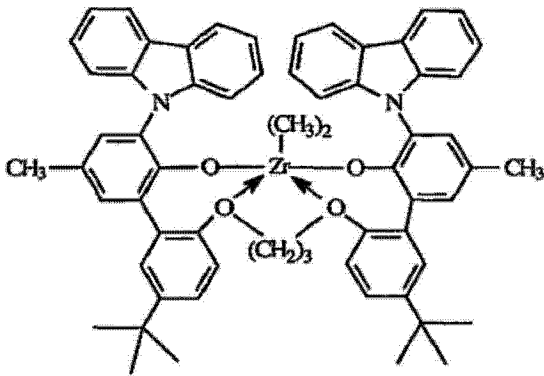
[0361]



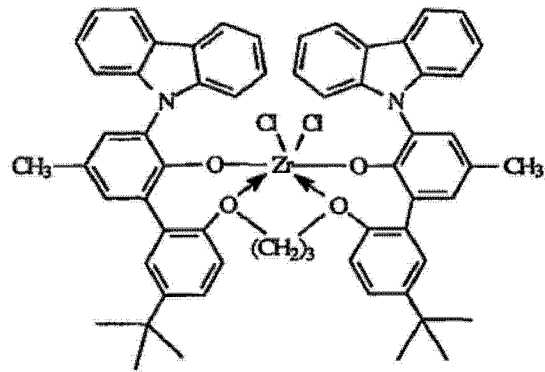
A7: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(4-甲基-2-苯氧基甲基))-反式-1,2-环己烷锆(IV)二甲基



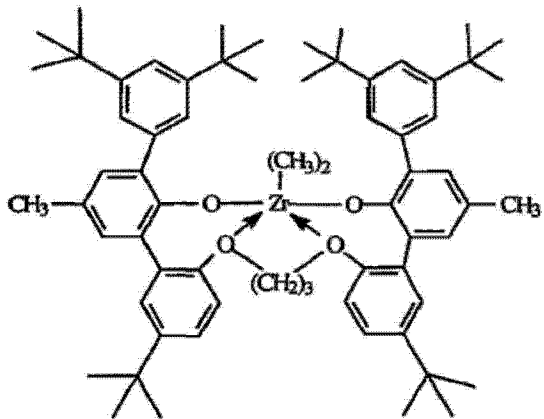
A8: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,4-丁二基锆(IV)二甲基



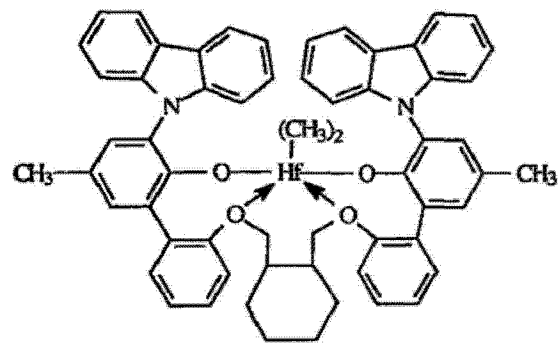
A9: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基



A10: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二氯化物



A11: 双((2-氧基-3-(3,5-双-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(5-(2-甲基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基



Comp: 双((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-反式-1,2-环己二基铪(IV)二甲基

[0362] 连续聚合条件

[0363] 连续溶液聚合在计算机控制的装配有内部搅拌器的高压釜反应器中进行。将纯化的混合链烷溶剂(可获自 ExxonMobil, Inc. 的 Isopar™E)、乙烯、丙烯、5-亚乙基-2-降冰

片烯和氢连续供入装配有用于温度控制的夹套和内部热电偶的 3.8 升反应器中。通过质流控制器测量进料入反应器的溶剂。变速隔膜泵控制进入反应器的溶剂流速和压力。在泵的出口处,提取侧流以为催化剂和助催化剂注射管线和反应器搅拌器提供吹扫流。这些流通过质流计测量并通过控制阀或通过针阀的手工调节进行控制。将剩余溶剂与单体和氢合并,并送入反应器。使用质流控制器将氢按需要输送到反应器中。在进入反应器之前使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。所述流进入反应器底部。

[0364] 催化剂和助催化剂组分溶液使用泵和质流计计量并与催化剂吹扫溶剂合并,并引入反应器底部。试验 1-12 中所用的助催化剂是与第三组分,三(异丁基)铝改性的甲基铝氧烷(MMAO)(其含有大约 1/3 的异丁基/甲基摩尔比)合并的化学计量学大致等于四(五氟苯基)硼酸甲基二(十八烷基)铵(MDB)的长链烷基铵硼酸盐,所述长链烷基铵硼酸盐与第三组分的摩尔比以过渡金属计为 5/1。对于试验 13-17,助催化剂是单独的 MAO,其与 Zr 的摩尔比为 50:1。反应器在剧烈搅拌下在 500psig(3.45 兆帕)下满液体运行。通过反应器顶部的出口管线移出产物。反应器的所有出口管线都是蒸汽伴热并隔热的。通过将少量水与任何稳定剂或其他添加剂一起添加到出口管线中并使该混合物通过静态混合器来终止聚合。然后在脱挥发之前通过将产物流穿过热交换器进行加热。使用脱挥发挤出机和水冷成丸机通过挤出回收聚合物产物。

[0365] 更多工艺细节和结果包含在表 1 中。在表 2 中提供产物性质。使用动态机械分光计,如来自 Rheometrics Corporation 的 RMS-800™ 或 ARES™,在氮气氛下,在 190℃ 下,在 0.1 和 100 弧度/秒的剪切速率下测量聚合物粘度。在 0.1 弧度/秒和 100 弧度/秒下的粘度可以分别表示为 V0.1 和 V100,这两者的比率被称作 RR 并表述为 V0.1/V100。

[0366] 表 1

[0367]

试验	催化剂	Al:Zr	B:Zr	T °C	C ₂ H ₄ 流 (kg/h)	C ₃ H ₆ 流 (kg/h)	ENB 流 (kg/h)	溶剂 流 (kg/h)	H ₂ 流 ¹ (sccm)	C ₂ H ₄ ² 转化率	效率 ³
1	Al	30	1.5	133	0.49	0.33	0.07	8.35	13.0	87.6	0.54
2	"	20	"	125	"	0.31	0.06	"	17.7	87.8	0.83
3*	Comp	25	"	127	"	0.32	0.07	"	54.1	87.5	0.28
4	Al	75	0	124	0.47	0.20	0.01	7.26	23.5	88.9	1.98
5	"	15	1.5	101	0.33	0.40	0.43	8.35	1.7	90.5	0.51
6	"	10	"	"	"	0.41	0.55	"	1.3	91.0	0.31
7	"	25	"	115	0.15	0.73	0.27	"	0	90.7	0.47
8	"	"	"	114	"	0.72	0.39	"	0	90.0	0.38
9*	Comp	"	"	115	0.14	0.83	0.06	"	7.7	87.9	0.12
10	Al	75	"	101	"	0.84	0.13	"	0	88.1	0.78
11	"	"	"	"	0.11	0.92	0.09	"	0	85.9	0.69
12	"	20	"	103	0.12	1.00	0.03	"	0	87.9	0.95

[0368] * 对比,非本发明的实施例

[0369] ¹ 标准立方厘米/分钟

[0370] ² 反应器中的乙烯转化百分率

[0371] ³ 效率,克聚合物/微克金属。

[0372] 表 2

[0373]

试验	门尼 ¹	百分比 C ₂	百分比 C ₃	百分比 ENB	RR
1	44.02	71.27	28.25	0.48	61
2	41.11	70.36	29.19	0.44	44
3*	43.04	67.19	32.30	0.51	10
4	13.9	73.79	25.20	1.01	-
5	59.35	51.81	44.51	3.68	68
6	54.48	50.50	44.60	4.90	88
7	17.88	22.60	74.10	3.30	-
8	14.98	22.00	75.60	2.40	-
9*	19.53	20.19	79.40	0.41	-
10	17.27	17.22	80.80	1.98	44
11	17.81	16.92	81.40	1.68	-
12	16.90	16.21	82.75	1.04	-

[0374] * 对比, 非本发明的实施例

[0375] ¹ 门尼粘度 (ML1+4@100°C)。

[0376] 表 3

[0377]

试验	催化剂	温度 (°C)	C ₂ H ₄ 流 (kg/hr)	C ₃ H ₆ 流 (kg/hr)	ENB 流 (kg/hr)	溶剂 流 (kg/hr)	H ₂ (摩尔%)	C ₂ H ₄ 转化率 (%) ¹	催化剂 效率 ²
13	A1	153	1.08	0.71	0.03	10.4	0.013	88.2	2.29
14	A7	150	"	"	"	10.5	0.070	88.1	2.01
15	A5	120	"	0.77	0.02	11.1	0.001	87.5	2.00
16	A11	150	"	0.94	0.03	10.5	0.009	88.2	1.72
17	A9	120	"	0.91	"	10.1	0.003	87.7	0.86

[0378] ¹ 反应器中的乙烯转化百分率

[0379] ² 效率, 克 PE/ 微克 Zr。

[0380] 表 4

[0381]

试验	门尼 ¹	百分比 C ₂	百分比 C ₃	百分比 ENB	RR
13	43	71.0	28.1	0.9	123.6
14	46	71.8	27.2	1.0	122.9
15	40	71.5	27.4	1.0	40.3
16	44	71.7	27.3	0.9	52.9
17	10	72.6	26.4	1.0	6.7

[0382] ¹ 门尼粘度 (ML1+4@100°C)。