



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101842158 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 200880112554. 3

(22) 申请日 2008. 10. 09

(30) 优先权数据

60/999, 903 2007. 10. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 04. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/011607 2008. 10. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/054889 EN 2009. 04. 30

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 F·C·里克斯 李东明 吕清泰

郭继仪 M·G·古德

D·P·小基尔克 郭泰勋

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈宙

(51) Int. Cl.

B01J 31/22(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1610702 A, 2005. 04. 27, 实施例, 表 1-3, 说明书第 10 页-13 页第 1 段.

CN 1842544 A, 2006. 10. 04, 实施例 1, 说明书第 41 页 4-5 段, 第 54 页第 1 段, 第 38 页第 5 段, 第 41 页最后 1 段.

US 20040152851 A1, 2004. 08. 05, 第 45, 46, 108, 152-167 段.

US 20070208148 A1, 2007. 09. 06, 第 33-55 段.

审查员 李娇

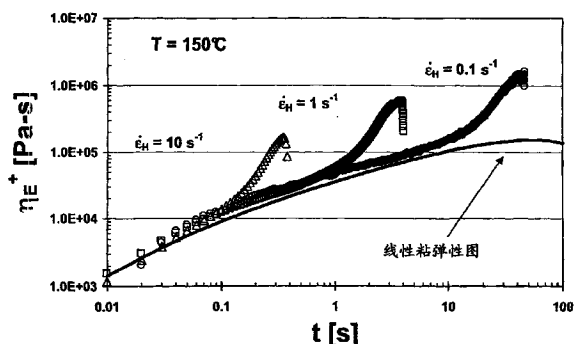
权利要求书2页 说明书28页 附图5页

(54) 发明名称

茂金属催化剂及其在聚合工艺中的用途

(57) 摘要

提供了使用环状桥连茂金属催化剂体系的聚合烯烃的工艺以生产具有改进性能的聚合物。所述催化剂体系可以包含由活化剂活化并由载体担载的环状桥连茂金属 $L^A(R'SiR')L^BZrQ_2$, 所述活化剂包括铝氧烷、改性铝氧烷或它们的混合物, 其中 L^A 和 L^B 独立地是与 Zr 键合并由式 $(C_5H_4-dR_d)$ 定义的未取代的或取代的环戊二烯基配体, 其中 R 为氢、烷基取代基、取代的烷基取代基或杂原子取代基, 其中 d 为 0、1、2、3 或 4; L^A 和 L^B 用环状硅桥 $R'SiR'$ 相互连接, 其中 R' 独立地是烷基取代基或取代的烷基取代基, 所述取代基彼此相连以形成硅杂环; 以及每一个 Q 是不稳定的烷基或取代的烷基配体。



1. 一种生产膜的方法,所述方法包括膜挤出和共挤出、吹塑、注塑和旋转模塑,和所述膜包括聚合物产物,所述聚合物产物在气相工艺中生产,所述气相工艺包括:

(a) 使烯烃在聚合条件下与催化剂体系接触,所述催化剂体系包含环状桥连茂金属,其中所述环状桥连茂金属是环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆;

(b) 活化剂,其中所述活化剂包括铝氧烷、改性铝氧烷、或它们的混合物,和其中所述催化剂体系由活化剂活化;以及

(c) 载体;

其中所述方法用于控制膜雾度,且其中所述聚合物产物具有 3.6-4.2 的分子量分布 M_w/M_n 。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述烯烃包括作为单体的乙烯、具有 3-8 个碳原子的烯烃单体、和任选地一种或多种具有 2-30 个碳原子的其它烯烃单体。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合物产物具有 0.910-0.945g/cc 的密度。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述载体包括第 2、3、4、5、13 或 14 族金属无机氧化物。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述载体包括二氧化硅、氧化铝、或二氧化硅-氧化铝。

6. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述活化剂包括甲基铝氧烷 MAO、改性甲基铝氧烷 MMAO、或它们的组合。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述活化剂包括甲基铝氧烷 MAO 和载体包括二氧化硅。

8. 权利要求 1 的方法,其中通过首先将活化剂与载体合并,然后向其中加入环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆,而形成所述催化剂体系。

9. 权利要求 7 的方法,其中通过首先将 MAO 与二氧化硅合并,然后向其中加入环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆,而形成所述催化剂体系。

10. 改善聚合物的膜雾度的方法,所述方法包括:

a) 在催化剂体系存在下通过将乙烯、具有 3-8 个碳原子的烯烃单体、和任选地一种或多种具有 2-30 个碳原子的其它烯烃单体聚合而形成聚合物,所述催化剂体系包含由活化剂活化的环状桥连茂金属,和载体,所述活化剂包括铝氧烷、改性铝氧烷、或它们的混合物,其中所述环状桥连茂金属是 $L^A(R'SiR')L^BZrQ_2$, 其中

L^A 和 L^B 独立地是与 Zr 键合并由式 $(C_5H_4-dR_d)$ 定义的未取代的或取代的环戊二烯基配体,其中 R 为氢、烷基取代基、取代的烷基取代基、或杂原子取代基,和其中 d 为 0、1、2、3 或 4;

L^A 和 L^B 用环状硅桥 $R'SiR'$ 相互连接,其中 R' 独立地是烷基取代基或取代的烷基取代基,所述取代基彼此相连以形成硅杂环;

每个 Q 为不稳定的烷基或取代的烷基配体;和

b) 将所述聚合物与另外的包含具有 2-30 个碳原子的烯烃单体的聚合物共混以形成聚合物共混物,其中共混物中步骤 a) 形成的聚合物的数量为 1-50wt%;和

其中所述方法用于控制膜雾度,且其中所述聚合物产物具有 3.6-4.2 的分子量分布 M_w/M_n 。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述环状桥连茂金属为环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆。

12. 权利要求 10 的方法,其中共混物中步骤 a) 形成的聚合物的数量为 5-20wt%。

13. 权利要求 10 的方法,其中所述环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆由活化剂活化并由载体担载,所述活化剂包括铝氧烷、改性铝氧烷、或它们的混合物。

14. 权利要求 10 的方法,其中所述载体包括第 2、3、4、5、13 或 14 族金属无机氧化物。

15. 权利要求 10 的方法,其中所述活化剂包括甲基铝氧烷 MAO 和所述载体包括二氧化硅。

16. 改善聚合物的膜雾度的方法,所述方法包括:

a) 在催化剂体系存在下通过将乙烯、具有 3-8 个碳原子的烯烃单体、和任选地一种或多种具有 2-30 个碳原子的其它烯烃单体聚合而形成聚合物,所述催化剂体系包含由活化剂活化的环状桥连茂金属和载体,所述活化剂包括铝氧烷、改性铝氧烷、或它们的混合物,其中所述环状桥连茂金属是 $L^A(R' SiR')L^B ZrQ_2$, 其中

L^A 和 L^B 独立地是与 Zr 键合并由式 $(C_5H_{4-d}R_d)$ 定义的未取代的或取代的环戊二烯基配体,其中 R 为氢、烷基取代基、取代的烷基取代基、或杂原子取代基,和其中 d 为 0、1、2、3 或 4;

L^A 和 L^B 用环状硅桥 $R' SiR'$ 相互连接,其中 R' 独立地是烷基取代基或取代的烷基取代基,所述取代基彼此相连以形成硅杂环;

每个 Q 为不稳定的烷基或取代的烷基配体;和

b) 将所述聚合物与另外的包含具有 2-30 个碳原子的烯烃单体的聚合物共混以形成聚合物共混物,其中共混物中步骤 a) 形成的聚合物的数量为 1-50wt%;和

其中所述方法用于控制膜雾度,且其中所述聚合物产物具有 3.6-4.2 的分子量分布 Mw/Mn。

17. 权利要求 16 的方法,其中所述环状桥连茂金属为环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆。

18. 权利要求 16 的方法,其中共混物中步骤 a) 形成的聚合物的数量为 5-20wt%。

19. 权利要求 16 的方法,其中所述环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆由活化剂活化并由载体担载,所述活化剂包括铝氧烷、改性铝氧烷、或它们的混合物。

20. 权利要求 16 的方法,其中所述载体包括第 2、3、4、5、13 或 14 族金属无机氧化物。

21. 权利要求 16 的方法,其中所述活化剂包括甲基铝氧烷 MAO 和所述载体包括二氧化硅。

茂金属催化剂及其在聚合工艺中的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 10 月 22 日提交的 60/999,903 的权益,其公开内容通过引用全部并入。

发明领域

[0003] 本发明涉及聚合烯烃以生产具有改进性能的聚合物的工艺。另外,本发明涉及茂金属催化剂化合物和催化剂体系,其用于聚合烯烃以生产具有改进性能的聚合物。具体地,本发明涉及环状桥连茂金属催化剂体系、其在聚合工艺中的用途、以及由此生产的产物。

[0004] 发明背景

[0005] 加工性能是经济地加工和均匀地形成聚合物的能力。加工性能涉及到一些要素例如聚合物流动的容易性、熔体强度和挤出物是否没有变形。与在高压聚合工艺中制备的低密度聚乙烯(LDPE)相比,典型的茂金属催化的聚乙烯(mPE)有点更难加工。通常,mPE需要更多的发动机功率并且产生更高的挤出机压力以匹配LDPE的挤出速率。典型的mPE还具有较低的熔体强度,这例如会不利地影响在吹塑膜挤出期间的气泡稳定性,并且它们商业剪切速率下容易发生熔体断裂。然而另一方面,与LDPE相比,mPE表现出优良的物理性能。

[0006] 在工业中将各种含量的LDPE加入mPE中以增加熔体强度,增加剪切敏感性,即增加商业剪切速率下的流动;和减小熔体断裂的倾向不是不常见的。然而,与纯的mPE相比,这些共混物通常具有差的机械性能。

[0007] 传统地,茂金属催化剂制得具有窄分子量分布的聚合物。窄分子量分布聚合物将更难以加工。聚合物分子量分布越宽,聚合物越容易加工。一种改进mPE的加工性能的技术是通过将两种或更多种具有显著不同分子量的mPE共混,或者通过改变为制得宽MWD聚合物的聚合催化剂或催化剂混合物来加宽产物的分子量分布(MWD)。

[0008] 在现有技术中,已经显示了制得更容易加工的聚合物的特定茂金属催化剂化合物特性。例如,U.S. 专利 No. 5,281,679 论述了其中配体用具有仲或叔碳原子的取代基取代以制得较宽分子量分布聚合物的茂金属催化剂化合物。U.S. 专利 No. 5,470,811 描述了茂金属催化剂混合物用于制备容易加工的聚合物的应用。U.S. 专利 No. 5,798,427 还提出了使用其中配体是特定取代的茛基配体的茂金属催化剂化合物制备具有增强的加工性能的聚合物。

[0009] U.S. 专利 No. 6,339,134(Crowther 等)和U.S. 专利 No. 6,388,115(Crowther 等)描述了由式 $L^A L^B MQ_n$ 表示的配体茂金属催化剂化合物,其中 MQ_n 尤其可以是二氯化锆,并且 L^A 和 L^B 尤其可以是打开的、无环的或稠合的环或环体系,例如未取代或取代的环戊二烯基配体或环戊二烯基型配体,杂原子取代和/或含杂原子的环戊二烯基型配体。Q配体包括具有1-20个碳原子的烃基。

[0010] 对于改善加工性能特别有用的配体茂金属包含连接配体 L^A 和 L^B 的环状桥。由这些茂金属制备的担载催化剂,如在美国专利 6,339,134(Crowther 等人)和美国专利

6,388,115(Crowther 等人)中报道的,在气相聚合中会遭受低生产率(最大生产率=1066g 聚合物/g 担载催化剂×h)。

[0011] 在 WO 03/064433、WO 03/064433 和美国专利申请公布 2005-049140 中,包含两个甲基离去基团并具有连接配体 L^A 和 L^B 的环状桥的茂金属担载于不同的载体/活化剂组合上。

[0012] PCT 公布 WO 03/064433(Holtcamp, M. W.) 涉及中性或离子型的聚合催化剂活化剂化合物,所述活化剂化合物包含与至少一个卤化或部分卤化的杂环配体键合的第 13 族原子、优选硼或铝。该公布声称上述活化剂化合物可以用于活化茂金属催化剂组合物。两种具有连接配体 L^A 和 L^B 的环状桥的茂金属分别与该活化剂在溶液中进行检验。这些是环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二甲基锆(“(C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂”)和环三亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二甲基锆(“(C₃H₆)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂”)。这些茂金属活化剂组合会遭受低活性(最大活性为 393g 聚合物/mmol 催化剂 h)。其中没有给出担载于载体上的这些茂金属的实例。

[0013] 美国专利公布 2005-049140(Holtcamp, M. W.) 涉及聚合催化剂活化剂担载体系,其采用与含有卤化芳基的硼烷和脱水二氧化硅组合的二铝氧烷。一种具有连接配体 L^A 和 L^B 的环状桥的茂金属与该活化剂在淤浆聚合中进行检验;环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二甲基锆(“(C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂”)。

[0014] PCT 公布 WO 03/064435(“Holtcamp”)涉及聚合催化剂活化剂化合物,其采用二醇与卤化芳基第 13 族金属化合物的组合。两种具有连接配体 L^A 和 L^B 的环状桥的茂金属分别与该活化剂在溶液中进行检验。这些是环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二甲基锆(“(C₄H₈)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂”)和环三亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二甲基锆(“(C₃H₆)Si(C₅Me₄)(C₉H₇)ZrMe₂”)。这些茂金属活化剂组合在溶液中进行检验并且遭受低活性(最大活性为 37.8g 聚合物/mmol 催化剂 h)。其中没有给出担载于载体上的这些茂金属的实例。

[0015] 假设的采用环状硅桥的双茚基二甲基二茂锆络合物在美国专利申请公布 2007-055028 A1(Casty, G. 等人)、美国专利申请公布 2004-220359 A1(Abhari, R 等人)、美国专利申请公布 2004-152851A1(Weng, W. 等人)、WO 2004/046214 A2(Jiang, P. 等人)、WO2004/026923 A2(Arjunan, P. 等人)、WO 2004/026921 A1(Brant, P. 等人)、WO 2002/002575 A1(Kuchta, M. 等人)中被提及。这些茂金属没有被制备。

[0016] 发明概述

[0017] 本发明一般地涉及将环状桥连茂金属催化剂用于生产具有改进性能的聚合物产物的聚合工艺。另外,本发明涉及具有环状桥的改进的桥连茂金属催化剂化合物、包含这些化合物的催化剂体系和使用这些化合物的聚合工艺。

[0018] 按照本发明一个方面,提供了烯烃聚合催化剂体系,其包含由活化剂活化并由载体担载的环状桥连茂金属 $L^A(R'SiR')L^BZrQ_2$,所述活化剂包括铝氧烷。

[0019] 所述环状桥连茂金属 $L^A(R'SiR')L^BZrQ_2$ 包含用环状硅桥 $R'SiR'$ 相互连接的 L^A 和 L^B ,其中每个 R' 独立地是烃基取代基或取代的烃基取代基,所述取代基彼此相连以形成硅杂环(silacycle ring)。每一个所述配体与锆原子键合。配体 L^A 和 L^B 是如同由式 $(C_5H_{4-d}R_d)$ 描述的未取代的或取代的环戊二烯基配体,其中 d 为选自 0、1、2、3 或 4 的整数, R 为氢、烃

基取代基、取代的烃基取代基或杂原子取代基。两个离去基团 Q 是不稳定的烃基或取代的烃基配体。

[0020] 术语“载体 (support)”或“载体 (carrier)”可互换使用并且是任何载体材料,优选多孔载体材料,例如滑石、无机氧化物和无机氯化物。其它载体包括树脂载体材料例如聚苯乙烯,官能化的或交联的有机载体、例如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合型化合物,沸石,粘土,或者任何其它有机或无机载体材料等,或者它们的混合物。

[0021] 可以通过首先将活化剂与载体合并,然后向其中加入 $L^A(R'SiR')$ L^BZrQ_2 ,而形成所述催化剂体系。

[0022] 这种聚合催化剂的一个优点是在淤浆或气相工艺中相对于其它环状桥连茂金属催化剂/活化剂/载体组合而言改善的生产率。

[0023] 所述催化剂体系可以用于制备包含作为单体的如下物质的聚合物:乙烯、具有 3-8 个碳原子的烯烃单体、和任选地一种或多种具有 2-30 个碳原子的其它烯烃单体,例如己烷或丁烯。所述用途可以用于控制产物熔体指数,用于控制分子量分布,或者用于控制膜雾度。聚合物产物可以具有 0.910-0.945g/cc 或 0.915-0.935g/cc 的密度。

[0024] 所述催化剂体系可以用于通过以受控方式改变共聚单体、三元共聚物、或聚合物比率,在单一反应器中生产具有分子量或熔体指数的宽或双峰分布并包含作为单体的如下物质的聚合物产物:乙烯、具有 3-8 个碳原子的烯烃单体、和任选地一种或多种具有 2-30 个碳原子的其它烯烃单体。所述催化剂体系可以用于以受控方式在单一反应器中生产具有密度的宽或双峰分布并包含作为单体的如下物质的聚合物产物:乙烯、具有 3-8 个碳原子的烯烃单体、和任选地一种或多种具有 2-30 个碳原子的其它烯烃单体。所述单体可以是乙烯和丁烯。所述单体可以是乙烯、丁烯和另外的具有 2-30 个碳原子的烯烃单体。

[0025] 所述聚合物产物可以具有不大于约 4.2、或者约 3.6-约 4.2 的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0026] 在另一方面,提供了次要量、1-约 50wt%、或者约 5-约 20wt%的采用 $L^A(R'SiR')$ L^BZrQ_2 作为催化剂制得的包含作为单体的如下物质的聚合物的用途:乙烯、具有 3-8 个碳原子的烯烃单体、和任选地一种或多种具有 2-30 个碳原子的其它烯烃单体,所述聚合物用于与另外的包含具有 2-30 个碳原子的烯烃单体的聚合物共混以改善膜雾度。

[0027] 在一个实施方案中,本发明涉及用于由乙烯和其它烯烃生产聚合物的高生产率的环状桥连茂金属担载催化剂的制备。在一个实施方案中,所述环状桥连茂金属催化剂包含 $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_4)Zr(CH_3)_2$ 、甲基铝氧烷和二氧化硅(平均粒度 40 μ , 平均表面积 300m²/g, 在 600°C 脱水)。这种催化剂体系对于在气相工艺中制备乙烯和丁烯的共聚物具有高生产率。在 70°C 和 170psi 的乙烯分压下至少 1786g 聚合物/(g 催化剂 h) 或更大的生产率大于就先前在淤浆或气相工艺中的担载环状桥连茂金属所了解到的任何生产率。甚至在比先前所述的体系更低的乙烯分压和温度的不利条件下存在这种较高的生产率。

[0028] 在阅读以下的本发明具体实施方案的说明之后,本发明的其它方面和特征对本领域技术人员而言将会变得明显。

[0029] 附图简述

[0030] 现在,只是为了举例,将参照附图说明本发明的实施方案,其中:

[0031] 图 1 和 2 分别包含 HP-LDPE ExxonMobil LD103.09 聚合物和使用 $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)$

(C₅H₄)ZrMe₂作为催化剂制得的聚合物的应变硬化图。

[0032] 图3是本发明实施方案的聚合物和对比聚合物的MFR v. MI图。

[0033] 图4是本发明实施方案的聚合物和对比聚合物的面积Retramat收缩率(area Retramat shrinkage)v. MD塑性张力图;以及

[0034] 图5是本发明实施方案的聚合物和对比聚合物的g' v. 分子量图。

[0035] 详述

[0036] 在披露和描述本发明化合物、组分、组合物和/或方法之前,应理解的是除非另外说明,本发明不限于具体的化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配体、茂金属结构等,因此除非另外描述,这些可以变化。还应理解的是本文中使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的,并且不意在限制。

[0037] 还必须注意的是,在说明书和附属的权利要求书中使用的单数形式“一”、“一个(一种)”和“所述(该)”包括复数对象,除非另外说明。因此例如在“用离去基团取代的”结构部分中提及的“离去基团”包括多于一个的离去基团,使得该结构部分可用两个或更多个所述基团取代。类似地,在“用卤原子取代的”结构部分中提及的“卤原子”包括多于一个的卤原子,使得该结构部分可用两个或更多个卤原子取代,提及的“取代基”包括一个或多个取代基,提及的“配体”包括一个或多个配体等。

[0038] 如本文中使用的,对元素周期表和其族的所有提及是HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY,第十三版,John Wiley & Sons, Inc.,(1997)出版的NEW NOTATION(由IUPAC允许复制)。

[0039] 环状桥连茂金属催化剂

[0040] 按照本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂由如式I所示的环状桥连茂金属、活化剂和载体组成。

[0041] $L^A(R' SiR')L^B ZrQ_2(I)$

[0042] 所述环状桥连茂金属示于式I。它们包含用环状硅桥R'SiR'相互连接的两个配体L^A和L^B。每一个配体与锆原子键合。在一个优选实施方案中,至少一个配体与金属原子η-键合,最优选地与金属原子η⁵-键合。两个离去基团Q与锆原子键合。

[0043] 在一个优选实施方案中,配体L^A和L^B是如同由式(C₅H_{4-d}R_d)描述的未取代的或取代的环戊二烯基配体,其中d为选自0、1、2、3或4的整数,R为氢、烷基取代基、取代的烷基取代基或杂原子取代基。至少两个R基团、优选两个相邻的R基团可以连接形成环状结构。另外,取代基R基团诸如1-丁基(1-butanyl)可以形成与锆的碳σ键。

[0044] 烷基取代基由1-100个碳原子、其余为氢构成。烷基取代基的非限制性实例包括线型或支化或环状的:烷基;烯基;炔基;环烷基;芳基;亚烷基;或它们的组合。非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基;包括乙烯基封端的配体(例如丁-3-烯基、丙-2-烯基、己-5-烯基等)的烯键式不饱和取代基,苄基或苯基等,包括它们所有的异构体,例如叔丁基、异丙基等。

[0045] 取代的烷基取代基由1-100个碳原子、其余为氢、氟、氯、溴、碘、氧、硫、氮、磷、硼、硅、锆或锡原子构成。取代的烷基取代基为碳基基团。取代的烷基取代基的非限制性实例包括三氟甲基、三甲基甲硅烷基、三甲基硅甲基(Me₃SiCH₂-)。

[0046] 杂原子取代基为基于氟、氯、溴、碘、氧、硫、氮、磷、硼、硅、锆或锡的基团。因此,杂

原子取代基包括有机准金属基团。杂原子取代基的非限制性实例包括甲氧基、二苯基氨基、硫代烷基、硫代烯基、甲基三甲基甲硅烷基、二甲基铝基团、三（全氟苯基）硼等。

[0047] 配体的非限制性实例包括环戊二烯基配体、茛基配体、苯并茛基配体、茛基配体、八氢茛基配体，包括它们的氢化形式，例如四氢茛基配体。在一个实施方案中， L^A 和 L^B 可以是能够与 $M\eta$ -键合、优选与 $M\eta^3$ -键合、最优选与 $M\eta^5$ -键合的任何其它配体结构。

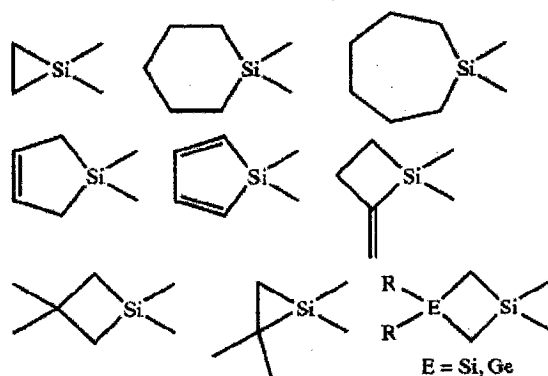
[0048] 在另一实施方案中， L^A 和 L^B 可以包含一个或多个与碳原子组合的杂原子，例如氮、硅、硼、锆、硫和磷，从而形成打开的、无环的、或者优选稠合的环或环体系，例如杂-环戊二烯基辅助配体。

[0049] 在一个实施方案中，所述环状桥连茂金属催化剂化合物为其中式(I)的配体 L^A 和 $L^B(C_5H_4-dR_d)$ 上的R取代基在每个配体上被相同或不同数目的取代基取代的那些。在另一实施方案中，式(I)的配体 L^A 和 $L^B(C_5H_4-dR_d)$ 彼此不同。

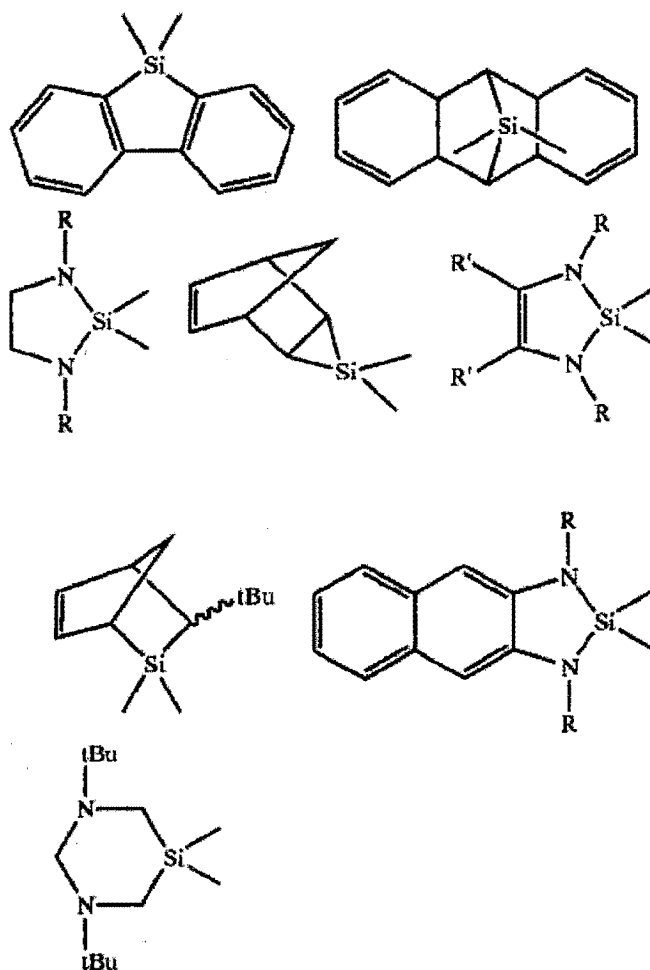
[0050] 在一个优选实施方案中，式(I)的茂金属催化剂化合物的配体被不对称地取代。在另一优选实施方案中，式(I)的配体 L^A 和 $L^B(C_5H_4-dR_d)$ 中的至少一个是未取代的。更优选地， L^A 为 C_5Me_4 ，其中Me为甲基， L^B 为 C_5H_4 。

[0051] 两个配体用环状桥连基团($R'SiR'$)连接，其中 R' 独立地是烃基取代基或取代的烃基取代基，所述取代基彼此相连以形成硅杂环。环状桥连基团的非限制性实例包括环三-或四-亚烷基甲硅烷基。环状桥连基团的非限制性实例由下列结构表示：

[0052]



[0053]



[0054] 优选地,所述硅杂环为3-5元环。更优选地所述硅杂环为4-5元环。更优选的环状桥连基团包括环三亚甲基甲硅烷基或环四亚甲基甲硅烷基。最优选环四亚甲基甲硅烷基。

[0055] 两个离去基团Q为不稳定的烃基或取代的烃基配体。Q也可以包括具有烯属或芳族不饱和的烃基,从而形成与Zr的 η^3 键。另外,两个Q可以是亚烷基,或者环金属化的烃基。另外,两个Q可以是配位的二烯或多烯,例如丁二烯或异戊二烯。优选地,Q来源于丁二烯或异戊二烯。更优选地,Q为烯丙基、苄基、三甲基甲硅烷基甲基、或甲基。最优选地,Q为甲基。

[0056] 在一个优选实施方案中,本发明的茂金属催化剂化合物包括环三亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆、环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆、环三亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(2-甲基茚基)二甲基锆、环三亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(3-甲基环戊二烯基)二甲基锆、环三亚甲基甲硅烷基双(2-甲基茚基)二甲基锆、环三亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(2,3,5-三甲基环戊二烯基)二甲基锆、和环三亚甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)二甲基锆。在最优选的实施方案中,所述茂金属催化剂化合物为环四亚甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二甲基锆。

[0057] 用于茂金属催化剂化合物的活化剂和活化方法

[0058] 上述环状桥连茂金属催化剂化合物可用包含铝氧烷或者铝氧烷和载体的制品的活化剂活化。该活化得到能够聚合烯烃的催化剂化合物。

[0059] 在本领域中公知铝氧烷含有广泛分布的由 R" 3Al 或 R" 3Al 的混合物与水反应形成的结构,其中 R"是氢或者相似或不同的烃基。这与具有特定结构的二铝氧烷相反。还公知的是铝氧烷可以含有由不完全的水解反应留下的铝烷 R" 3Al。

[0060] 存在众多制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法,其非限制性实例在以美国专利 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、欧洲公布 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586 和 EP-A-0 594218,以及 PCT 公布 WO 94/10180 中得到描述。

[0061] 活化也可以在与能够将环状桥连茂金属转化成烯烃聚合催化剂的其它活化剂串联或并行组合的铝氧烷存在下发生。

[0062] 非限制性的附加活化剂例如可以包括路易斯酸或非-配位的离子活化剂或电离性活化剂或者可以将中性茂金属催化剂化合物转化成催化活性的茂金属阳离子的任何其它化合物,包括路易斯碱、烷基铝、常规类型的助催化剂或活化剂-载体和其组合。在本发明范围内的是使用铝氧烷或改性铝氧烷作为活化剂,和/或还使用中性或离子型的电离性活化剂例如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼或者三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体,其将使得中性茂金属催化剂化合物电离。

[0063] 在一个实施方案中,另外设想使用不含活性质子但能够产生茂金属催化剂阳离子和非-配位阴离子的电离性离子化合物的附加活化方法,该方法在 EP-A-0 426 637、EP-A-0 573 403 和美国专利 5,387,568 中得到描述。

[0064] 附加电离性化合物可以含有活性质子,或者与电离性化合物的剩余离子缔合但不配位或者仅仅松散配位的一些其它阳离子。这类化合物和类似物在欧洲公布 EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495375、EP-A-500 944、EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004,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 中得到描述。

[0065] 其它附加活化剂包括 WO 98/07515 中所述的那些,例如三(2,2',2"-九氟联苯基)氟铝酸盐。本发明还设想活化剂的组合,例如铝氧烷与电离性活化剂组合,例如参见 WO 94/07928 和 WO 95/14044,以及美国专利 5,153,157 和 5,453,410。WO 98/09996 描述了用高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐(包括它们的水合物)活化茂金属催化剂化合物。WO98/30602 和 WO 98/30603 描述了使用(2,2'-二苯基-双三甲基硅酸)锂·4THF 作为用于茂金属催化剂化合物的活化剂。另外,出于使得中性茂金属催化剂化合物或前体成为能够聚合烯烃的茂金属类阳离子的目的,例如使用辐射(参见 EP-B1-0 615 981)、电化学氧化等的活化方法还被设想作为活化方法。

[0066] 另外设想其它催化剂可以与本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂化合物组合。例如,参见美国专利 4,937,299、4,935,474、5,281,679、5,359,015、5,470,811 和 5,719,241。

[0067] 在另一实施方案中,一种或多种茂金属催化剂化合物或催化剂体系可以与一种或多种常规类型的催化剂化合物或催化剂体系组合使用。混合的催化剂和催化剂体系的非限制性实例在美国专利 4,159,965、4,325,837、4,701,432、5,124,418、5,077,255、

5, 183, 867、5, 391, 660、5, 395, 810、5, 691, 264、5, 723, 399 和 5, 767, 031, 以及 WO 96/23010 中得到描述。

[0068] 担载方法

[0069] 可以使用本领域公知或如下所述的担载方法之一将上述环状茂金属催化剂化合物和催化剂体系与一种或多种载体材料或载体组合。在优选的实施方案中, 本发明实施方案的方法使用担载形式的聚合催化剂。例如, 在一个最优选的实施方案中, 茂金属催化剂化合物或催化剂体系呈担载形式, 例如沉积于载体上、与其键合、与其接触、或者引入其中、吸附或吸收在其中或其上。

[0070] 术语“载体 (support)”或“载体 (carrier)”可互换使用并且是任何载体材料, 优选多孔载体材料, 例如滑石、无机氧化物和无机氯化物。其它载体包括树脂载体材料例如聚苯乙烯, 官能化的或交联的有机载体、例如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合型化合物, 沸石, 粘土, 或者任何其它有机或无机载体材料等, 或者它们的混合物。

[0071] 优选的载体为包括第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物的无机氧化物。优选的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氯化镁、及其混合物。其它可用的载体包括氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱土 (EP-B1 0 511 665) 等。另外, 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。

[0072] 优选地所述载体、最优选无机氧化物具有约 10- 约 700 m²/g 的表面积, 约 0.1- 约 4.0 cc/g 的孔体积和约 5- 约 500 μm 的平均粒度。更优选地, 载体的表面积为约 50- 约 500 m²/g, 孔体积为约 0.5- 约 3.5 cc/g 以及平均粒度为约 10- 约 200 μm。最优选地载体的表面积为约 100- 约 400 m²/g, 孔体积为约 0.8- 约 3.0 cc/g 以及平均粒度为约 5- 约 100 μm。本发明实施方案的载体的平均孔径可以是约 10- **1000 Å**, 优选约 50- 约 **500 Å**, 最优选 75- 约 **350 Å**。

[0073] 担载本发明实施方案的茂金属催化剂体系的实例在美国专利 4, 701, 432、4, 808, 561、4, 912, 075、4, 925, 821、4, 937, 217、5, 008, 228、5, 238, 892、5, 240, 894、5, 332, 706、5, 346, 925、5, 422, 325、5, 466, 649、5, 466, 766、5, 468, 702、5, 529, 965、5, 554, 704、5, 629, 253、5, 639, 835、5, 625, 015、5, 643, 847、5, 665, 665、5, 698, 487、5, 714, 424、5, 723, 400、5, 723, 402、5, 731, 261、5, 759, 940、5, 767, 032、5, 770, 664、WO 95/32995、WO95/14044、WO 96/06187 和 WO 97/02297 中得到描述。

[0074] 在一个实施方案中, 本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂化合物可与活化剂一起沉积在相同或分开的载体上, 或者活化剂可以以未担载的形式使用, 或者可以沉积在与本发明实施方案的担载的茂金属催化剂化合物不同的载体上, 或前述任意组合。

[0075] 本领域中存在多种用于担载本发明实施方案的聚合催化剂化合物或催化剂体系的其它方法。例如, 本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂化合物可以含有聚合物连接的配体, 如 U. S. 专利 Nos. 5, 473, 202 和 5, 770, 755 中所述, 本发明实施方案的茂金属催化剂体系可以被喷雾干燥, 如 U. S. 专利 No. 5, 648, 310 中所述, 将与本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂体系一起使用的载体官能化, 如 EP-A-0 802 203 中所述, 或者选择至少一个取代基或离去基团, 如 U. S. 专利 No. 5, 688, 880 中所述。

[0076] 在一个优选实施方案中, 提供了一种担载的环状桥连茂金属催化剂体系, 所述体系包含抗静电剂或表面改性剂, 其被使用在担载的催化剂体系的制备中, 如 PCT 公布 WO

96/11960 中所述的。本发明实施方案的催化剂体系可以在烯烃例如己烯-1 的存在下制备。

[0077] 用于制备本发明实施方案的担载的环状桥连茂金属催化剂体系的一种优选方法在下文描述以及在 WO 96/00245 和 WO 96/00243 中得到描述。在该优选方法中,将所述环状桥连茂金属催化剂化合物在液体中成浆以形成茂金属溶液,以及形成单独的包含活化剂和液体的溶液。所述液体可以是任何相容的溶剂或者能够与本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂化合物和 / 或活化剂形成溶液或类似物的其它液体。在最优选的实施方案中,所述液体为环状的脂族烃或芳烃,最优选甲苯。将环状桥连茂金属催化剂化合物和活化剂溶液混合在一起并且加入到多孔载体中或者将多孔载体加入到所述溶液中,以使得茂金属催化剂化合物溶液和活化剂溶液的总体积或者茂金属催化剂化合物和活化剂溶液的总体积小于该多孔载体的孔体积的 4 倍,更优选小于其 3 倍,甚至更优选小于其 2 倍;优选范围是 1.1-3.5 倍,最优选 1.2-3 倍。另一优选方法是在烃稀释剂中使多孔载体与活化剂预先反应。随后加入环状桥连茂金属的烃溶液以完成催化剂制备。

[0078] 用于测量多孔载体的总孔体积的方法在本领域中是公知的。这些方法之一的细节在 Volume 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) 中(具体参见第 67-96 页)中得到论述。该优选方法包括使用传统的氮气吸收用 BET 装置。另一种本领域公知的方法在 Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (3 月, 1956) 中得到描述。

[0079] 所述活化剂组分的金属与担载的环状桥连茂金属催化剂化合物的金属的摩尔比为 0.3 : 1-1000 : 1, 优选 20 : 1-800 : 1, 最优选 50 : 1-500 : 1。在活化剂为电离性活化剂例如基于阴离子四(五氟苯基)硼的那些时,活化剂组分的金属与环状桥连茂金属催化剂的金属组分的摩尔比优选为 0.3 : 1-3 : 1。

[0080] 在一个优选实施方案中,所述催化剂体系包括如本文所述的由甲基铝氧烷(MAO)活化并由二氧化硅担载的催化剂。虽然常规地,将 MAO 与茂金属合并和然后将该组合沉积于二氧化硅上,但是如实施例所示,本文优选首先将活化剂(例如 MAO)与载体(例如二氧化硅)合并,然后向该组合中加入催化剂。也可以使用改性 MAO(MMAO)或者 MAO 与 MMAO 的组合。

[0081] 在本发明的一个实施方案中,在主聚合之前,将烯烃,优选 C_2-C_{30} 烯烃或 α -烯烃,优选乙烯或丙烯或其组合在本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂体系的存在下预聚合。可以间歇或连续地在气相、溶液相或淤浆相中,包括在升高的压力下,进行所述预聚合。该预聚合可以在任何烯烃单体或组合下和 / 或在任何分子量控制剂例如氢气的存在下进行。对于预聚合过程的实例,参见美国专利 4,748,221、4,789,359、4,923,833、4,921,825、5,283,278 和 5,705,578、欧洲公布 EP-B-0279 863 和 PCT 公布 WO 97/44371。

[0082] 在一个实施方案中,本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂可以与金属酯的羧酸盐、例如羧酸铝、诸如单-、二-和三-硬脂酸铝、铝辛酸盐、油酸盐和环己基丁酸盐组合,如美国专利 6,300,436 中所述。聚合工艺

[0083] 上述本发明实施方案的催化剂和催化剂体系适用于宽的温度和压力范围的气相或淤浆工艺。最优选的工艺是气相工艺。温度可以为 -60°C - 约 280°C , 优选 50°C - 约 200°C , 并且使用的压力可以为 1 大气压 - 约 500 大气压或更高。

[0084] 所述气相或淤浆相工艺可以彼此组合进行或者与高压或溶液工艺组合进行。特别优选一种或多种烯烃的气相或淤浆相聚合,其中至少一种烯烃是乙烯或丙烯。

[0085] 在一个实施方案中,本发明的工艺涉及一种或多种具有 2-30 个碳原子、优选 2-12 个碳原子、更优选 2-8 个碳原子的烯烃单体的淤浆或气相聚合工艺。本发明的一个实施方案特别适合于乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 和癸烯-1 中的两种或更多种烯烃单体的聚合。

[0086] 可用于本发明实施方案的工艺的其他单体包括烯属不饱和单体、具有 4-18 个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环烯烃。可用于本发明实施方案的非限定单体可以包括降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯类、烷基取代的苯乙烯、亚基降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。

[0087] 在本发明工艺的一个优选实施方案中,制备乙烯的共聚物,其中将具有至少一种具有 4-15 个碳原子、优选 4-12 个碳原子、最优选 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚单体与乙烯在气相工艺中聚合。在最优选实施方案中,制备乙烯和丁烯的共聚物。

[0088] 在本发明工艺的另一个实施方案中,将乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体聚合以形成三元共聚物,任选地其中一种共聚单体可以是二烯。在一个实施方案中,三元共聚物的三种单体中的两种是丁烯和乙烯。在一个实施方案中,共聚单体含量为 1.0-20.0wt%,或者 2.0-15.0wt%。如从下面实施例 5 中看出,在制备乙烯/丁烯共聚物中使用 $(C_4H_8)_2Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ 作为催化剂导致对共聚单体比例的敏锐响应。即是说,当调节共聚单体比例时熔体指数 (MI) 迅速并且急剧地变化。还观察到密度变化。这些变化可能与长链支化相关。因此,具有乙烯和丁烯作为所述单体中的两种的聚合物可用于控制产物熔体指数。另外,通过以受控方式改变共聚单体进料,可以使用在单个反应器中采用单一催化剂的具有宽或双峰分子量分布或熔体指数分布的产物,由此以单一反应器经济性制得具有常规设计的性能的聚乙烯产物。

[0089] 在一个实施方案中,本发明涉及用于单独聚合丙烯或聚合丙烯与一种或多种其它单体(包括乙烯、和/或其它具有 4-12 个碳原子的烯烃)的聚合工艺,特别是气相或淤浆相工艺。可以使用特别地桥连的茂金属催化剂制备聚丙烯聚合物,如 U.S. 专利 Nos. 5,296,434 和 5,278,264 中所述的。

[0090] 典型地在气相聚合工艺中,使用连续循环,其中在反应器系统的所述循环的一部分中,在反应器中通过聚合热加热循环气体料流(另外已知为再循环流或流化介质)。在所述循环的另一部分中通过反应器外部的冷却系统将该热从再循环组合物中除去。通常,在用于制备聚合物的气体流化床工艺中,在反应性条件下在催化剂存在下使包含一种或多种单体的气体料流连续循环通过流化床。将气体料流从流化床中排出并且再循环回到反应器。同时,将聚合物产物从反应器排出并且加入新鲜单体代替被聚合的单体。(参见例如 U.S. 专利 Nos. 4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,317,036、5,352,749、5,405,922、5,436,304、5,453,471、5,462,999、5,616,661 和 5,668,228)

[0091] 气相工艺中的反应器压力可以为约 100psig(690kPa)-约 500psig(3448kPa),优选约 200psig(1379kPa)-约 400psig(2759kPa),更优选约 250psig(1724kPa)-约 350psig(2414kPa)。

[0092] 气相工艺中的反应器温度可以为约 30°C-约 120°C,优选约 60°C-约 115°C,更优

选约 70℃ -110℃,最优选约 70℃ - 约 95℃。

[0093] 通过本发明实施方案的工艺预期的其它气相工艺包括描述于 U. S. 专利 Nos. 5, 627, 242、5, 665, 818 和 5, 677, 375, 以及欧洲公开 Nos. EP-A-0 794 200、EP-A-0 802 202 和 EP-B-634 421 中的那些。

[0094] 在一个优选实施方案中,用于本发明的反应器能够产生和本发明的工艺产生大于 500 磅聚合物 / 小时 (227Kg/hr) 至约 200, 000lbs/hr (90, 900Kg/hr) 或更高的聚合物,优选大于 1000lbs/hr (455Kg/hr), 更优选大于 10, 000lbs/hr (4540Kg/hr), 甚至更优选大于 25, 000lbs/hr (11, 300Kg/hr), 仍然更优选大于 35, 000lbs/hr (15, 900Kg/hr), 仍然甚至更优选大于 50, 000lbs/hr (22, 700Kg/hr), 最优选大于 65, 000lbs/hr (29, 000Kg/hr) 至大于 100, 000lbs/hr (45, 500Kg/hr)。

[0095] 淤浆聚合工艺通常使用约 1- 约 50 大气压、甚至更大的压力,和 0℃ - 约 120℃ 的温度。在淤浆聚合中,在乙烯和共聚单体以及常常氢气连同催化剂被加入其中的液体聚合稀释剂介质中形成固体粒状聚合物的悬浮体。将包括稀释剂的悬浮体间歇或连续地从反应器中移出,其中从聚合物中分离挥发性组分并且任选地在蒸馏后将其再循环到反应器。用于聚合介质中的液体稀释剂典型地是具有 3-7 个碳原子的烷烃,优选支化的烷烃。使用的介质应当在聚合条件下是液体并且是相对惰性的。当使用丙烷介质时,工艺必须在反应稀释剂临界温度和压力之上操作。优选使用己烯或异丁烯介质。

[0096] 本发明实施方案的优选聚合技术被称为颗粒状聚合 (particleform polymer),或者淤浆工艺,其中将温度保持在聚合物进入溶液的温度以下。该技术是本领域公知的,并且描述于例如 U. S. 专利 No. 3, 248, 179 中。其它淤浆工艺包括使用环管反应器的那些,和使用多个串联、平行或其组合的搅拌反应器的那些。淤浆工艺的非限定实例包括连续环管或搅拌釜工艺。另外,淤浆工艺的其它实例描述于 U. S. 专利 No. 4, 613, 484 中。

[0097] 在一个实施方案中,用于本发明的淤浆工艺中的反应器能够产生和本发明实施方案的工艺产生大于 2000 磅聚合物 / 小时 (907Kg/hr), 更优选大于 5000lbs/hr (2268Kg/hr), 最优选大于 10, 000lbs/hr (4540Kg/hr)。在另一个实施方案中,用于本发明实施方案的工艺中的淤浆反应器产生大于 15, 000 磅聚合物 / 小时 (6804Kg/hr), 优选大于 25, 000lbs/hr (11, 340Kg/hr) 至约 100, 000lbs/hr (45, 500Kg/hr)。

[0098] 溶液工艺的实例描述于 U. S. 专利 Nos. 4, 271, 060、5, 001, 205、5, 236, 998 和 5, 589, 555 中。

[0099] 本发明实施方案的一个优选工艺是其中工艺、优选淤浆或气相工艺在本发明实施方案的环状桥连茂金属催化剂体系存在下,并且在不存在或基本上不含任何清除剂例如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝和三正己基铝以及二乙基氯化铝、二丁基锌等的情况下操作。该优选的工艺描述于 WO 96/08520 以及 U. S. 专利 No. 5, 712, 352 和 5, 763, 543 中。在本发明工艺的另一个优选实施方案中,通过将苺基化合物引入反应器和 / 或在其引入反应器之前使苺基化合物与本发明实施方案的茂金属催化剂体系接触来操作所述工艺。

[0100] 本发明实施方案的聚合物产物

[0101] 通过表 1 中列出或本文中所述的测试方法测量聚合物的性能。

[0102] 表 1 :测试方法

[0103]

性能	单位	方法
熔体指数, 熔体流动比	dg/min	ASTM D-1238
密度	g/cc	ASTM D-1505
雾度	%	ASTM D-1003
光泽度 @45°	%	ASTM D-2457
拉伸 @ 屈服值	mPa	ASTM D-882
伸长 @ 屈服值	%	ASTM D-882
1%正切模量	mPa	ASTM D-882
落镖冲击强度	g/μm	ASTM D-1709(A)
Elmendorf 抗撕性能	g/μm	ASTM D-1922
熔体强度	cN	如说明书中所述

[0104] 用于整个样品的长链支化 (LCB) 指数 (即 g'_{avg}) 和分层长链支化 (SLCB) 指数 (即 g') 描述于美国专利 No. 6, 870, 010 中。

[0105] 如下面进一步论述, 本发明的聚合物可以具有增强的光学和收缩性能。

[0106] 通过本发明实施方案的工艺制备的聚合物可以用于广泛种类的制品和最终应用。制备的聚合物包括线型低密度聚乙烯、塑性体、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。聚合物可以至少部分由丁烯、乙烯和具有 2-20 个碳原子的其它烯烃单体制成。例如, 聚合物可以是丁烯和乙烯的共聚物, 或者丁烯、乙烯和其它烯烃单体的三元共聚物。

[0107] 聚合物、典型地基于乙烯的聚合物具有 0.90g/cc-0.97g/cc, 优选 0.90g/cc-0.965g/cc, 更优选 0.90g/cc-0.96g/cc, 甚至更优选 0.905g/cc-0.95g/cc, 仍然甚至更优选 0.910g/cc-0.945g/cc, 最优选大于 0.915g/cc 至约 0.935g/cc 的密度。

[0108] 使用本发明实施方案的催化剂制备的聚合物的熔体强度优选大于 4cN, 优选大于 5cN, 和优选小于 10cN。出于本专利申请和附属的权利要求书的目的, 熔体强度用毛细管流变仪 (RHEO-TESTER™ 1000, Goettfert, Rock Hill, SC) 联合 Goettfert Rheotens 熔体强度设备 (RHEOTENS™ 71.97) 测量。将从毛细管模具挤出的聚合物熔体束 (meltstrand) 夹在所述设备上两个逆向旋转的轮之间。在 12mm/sec² 的恒定加速度下增加卷取速度, 这通过由 Goettfert 提供的 WinRHEO™ 程序控制。在熔体束断裂或开始表现出拉伸共振 (draw resonance) 之前获得的最大拉力 (以 cN 为单位) 被确定作为熔体强度。流变仪的温度设置在 190℃。圆筒具有 12mm 直径。毛细管模具具有 30mm 长度和 2mm 直径。在 0.49mm/sec 的活塞速度下从模具挤出聚合物熔体。因此模具中熔体的表观剪切速率为 70sec⁻¹ 并且模具出口处的速度为 17.5mm/sec。模具出口与轮接触点之间的距离应为 125mm。

[0109] 本发明实施方案的聚合物具有特别高的用于挤出的剪切变稀、出色的膜光学性能和优异的收缩性能的组合。历史上,HD-LDPE是具有大多数这些特性的仅有的制品系列。然而,HP-LDPE的透明度远远不如本发明实施方案的聚合物。常规的ZN-LLDPE缺乏大多数这些特性。得自气相和/或淤浆工艺的一些容易加工(即非常宽的MWD)的制品典型地在光学性能方面非常差。这些常规制品的收缩性能对于收缩应用而言也有点不够。发现 $(C_4H_8)_2Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ 非常有效地降低了各种LLDPE的膜雾度(尤其是对于使用 $(1,3-Me, n-Bu-Cp)_2ZrCl_2$ 作为催化剂制备的聚合物和对于使用 $(C_5H_4-CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$ 制备的聚合物而言)。

[0110] 如图2中所示,与HP-LDPE类似,本发明实施方案的聚合物在瞬时单轴拉伸流动下表现出应变硬化性能。如表4中所示,本发明实施方案的聚合物具有宽的MFR(超过100),这是良好加工性能的标志。得自这些产物的膜具有与HP-LDPE相当或更好的TD收缩率,与HP-LDPE类似的光学性能。与高压乙烯聚合工艺相比,气相反应器还具有较低成本和通常较高容量的增加的优点。

[0111] 比较例A(ExxonMobil LD103.09,得自Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX)和实施例5在150℃下的应变硬化分别示于图1和2中。以下两篇参考文献论述了聚烯烃的应变硬化和用于测量其的试验:“Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow”, The Society of Rheology, Inc. J. Rheol. 47(3), 619-630(2003);和“Measuring the transient extensional rheology of polyethylene melts using the SER universal testing platform”, The Society of Rheology, Inc. J. Rheol. 49(3), 585-606(2005)。

[0112] RETRAMAT 收缩试验

[0113] 本文中使用的RETRAMAT收缩试验基于NFT 54-125和ASTM D2838-95, 规程A。方法DIN 53-369和ISO/DIS 14616仅仅覆盖了收缩力测量,但没有给出同时测量收缩百分比的指导。ASTM方法覆盖了塑性收缩张力的测量以及小于800 μm厚度的可热收缩膜的相关收缩特征-收缩力和解取向应力,尽管当其被加热时完全抑制样品收缩。NFT54-125方法覆盖了全部收缩过程,为塑性收缩过程和热收缩过程。

[0114] 本文中使用的的方法由以下组成:在给定的时间期间将两个膜样品暴露于给定的温度,并且将它们在室温下冷却,从而模拟收缩装置内部所发生的情况。对于每一测试样品,在样品切割机上对于MD和TD两者制备最少10个±150mm长度和15mm宽度的条带。将Retramat粘着剂(sticker)施涂于样品边缘,使得试验样品的收缩面积在长度上测量刚好100mm。烘箱温度为190℃并且闭合持续时间为45秒。在试验期间,将所述样品之一连接在力传感器上,同时将另一个连接在位移传感器上。热电偶使得能够追踪距离样品中间数毫米处的温度。3个参数(力-位移-温度)连续显示在Retramat上并且记录在实验室PC上。

[0115] 通过本发明实施方案的工艺制备的聚合物可以具有大于1.5至约15,特别地大于2至约10、更优选大于约2.5至小于约8、最优选3.0-8的分子量分布-重均分子量与数均分子量之比(M_w/M_n)。

[0116] 在一个实施方案中本发明的聚合物具有0.01dg/min-1000dg/min,更优选约0.01dg/min-约100dg/min,甚至更优选约0.01dg/min-约50dg/min,甚至更优选约

0.01dg/min-约10dg/min,最优选约0.05dg/min-约10dg/min的熔体指数(MI)或(I_2),如通过ASTM-D-1238-E测量的。

[0117] 在一个实施方案中,本发明的聚合物具有等于或大于 $49.011 \times MI^{(-0.4304)}$;更优选等于或大于 $57.18 \times MI^{(-0.4304)}$ 的熔体指数比(I_{21}/I_2)(I_2 通过ASTM-D-1238-F测量),如图3中所示。

[0118] 在某些实施方案中,如本文中所述的TREF实验中所获得的,本文中所述的聚合物可以具有特征在于T75-T25值低于25、优选低于20、更优选低于15、最优选低于10的窄组成分布,其中T25是获得25%的被洗脱聚合物的温度,和T75是获得75%的被洗脱聚合物的温度。本文中报导的TREF-LS数据使用具有以下尺寸的柱的分析尺寸TREF仪器(Polymerchar,Spain)测量:内径(ID)7.8mm和外径(OD)9.53mm以及150mm的柱长度。用钢珠填充柱。将0.5mL含有6g BHT/4L的于邻二氯苯(ODCB)中6.4%(w/v)的聚合物溶液装入柱中,并且在1.0°C/min的恒定冷却速率下从140°C冷却至25°C。随后,在1.0ml/min的流动速率下将ODCB泵送通过柱,并且在2°C/min的恒定加热速率下升高柱温度以洗脱聚合物。

[0119] 可以将本发明的聚合物与任何其它聚合物共混和/或共挤出。其它聚合物的非限定实例包括通过常规Ziegler-Natta和/或茂金属催化制备的线型低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高压低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯等。

[0120] 通过本发明实施方案的工艺制备的聚合物和其共混物可用于成型操作例如膜、片材和纤维挤出和共挤出,以及吹塑、注塑和旋转模塑。膜包括通过单层挤出、共挤出或通过层叠形成的吹塑或压延膜,其可用作收缩套标(shrink sleeve)、热缩塑料包(shrink wrap)、收缩包装(bundle shrink)、胶粘膜、拉伸膜、密封膜、取向膜、快餐包装、重型袋、食品杂货袋、烘焙和冷冻食品包装、医疗包装、工业衬里、隔膜等,如在食品接触和非-食品接触应用中。纤维包括以织物或非织物形式用于制备过滤器、尿布织物、医用服、土工织物等的熔体纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作。挤出制品包括医用管材、电线和电缆涂层、土工隔膜和池塘衬里(pondliner)。模制品包括瓶、罐、大中空制品、刚性食品容器和装饰品(toy)等形式的单层结构和多层结构。

[0121] 实施例

[0122] 应理解的是尽管已经结合其具体实施方案描述了本发明,但前面的描述意在说明并且不限制本发明的范围。对于本发明所属的领域中那些技术人员而言,其它方面、优点和改进将是明显的。

[0123] 因此,给出以下实施例以提供给本领域那些技术人员关于如何制备和使用本发明化合物的完整披露和描述,并且不意在限制发明人视为其发明的范围。

[0124] 在下面的所有实施例中,使用的甲基铝氧烷(MAO)是从Albemarle Corporation(Baton Rouge, LA)获得的于甲苯中30重量%的MAO溶液(通过NMR,典型地为13.5wt%铝和28.2wt%MAO)。使用脱水至600°C的Dayison 948二氧化硅(硅胶),并且可从W. R. Grace, Dayison Chemical Division(Baltimore, MD)获得。使用无水的不含氧的溶剂。 $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrClX$ 的合成描述于U. S. 专利No. 6, 388, 155中。

[0125] $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ 的制备。对比担载催化剂 $(1-Me, 3-BuCp)_2ZrCl_2$ 如美

国专利 6,680,276 中所述的那样制备。

[0126] 在 2L 烧瓶中,将 1.6M 的甲基锂和乙醚的溶液 (184mL,0.294mol) 缓慢加入 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ (60g,0.139mol) 和乙醚 (600mL) 的搅拌混合物中。在搅拌 4h 后,用 N_2 吹扫缓慢除去所述醚,然后用二氯甲烷萃取剩余的固体。除去溶剂,得到产物 (41g,0.105mol)。Snowtex™ 共混的硬脂酸铝的制备

[0127] 向 4L 烧杯中装入得自 Crompton Corporation (现在是 Chemtura Corporation, Middlebury, CT) 的硬脂酸铝 (200g)、得自 Nissan Chemical Industries Inc. (Houston, TX) 的 30wt% 于异丙醇中的 Snowtex™ IPA-ST-ZL 悬浮体 (164g) 和甲醇 (300mL)。将浆料在环境下搅拌 2 小时,然后用氮气吹扫干燥至泥浆。施加真空和热 (108°C) 2 天以除去残余溶剂。将固体粉碎并且通过 No. 25 目筛具筛分,得到作为细粉末的 20wt% Snowtex™ 流动助剂 (Nissan Chemical Industries Inc., Houston, TX)。

[0128] 催化剂 A 的制备

[0129] 将在 600°C 下脱水的 Crosfield ES757 二氧化硅 (741g) (INEOS Silicas Limited, Warrington, U.K.) 加入到搅拌的 (顶部机械锥形搅拌器) 甲苯 (2L) 和于甲苯中 30wt% 的甲基铝氧烷溶液 (874g,4.52mol) 的混合物。用甲苯 (200mL) 跟踪 (chase) 二氧化硅,然后将该混合物加热至 90°C 3h。之后,通过施加真空和温和热 (40°C) 过夜而除去挥发物,然后使固体冷却至室温。在 3h 内,向搅拌的这些固体和甲苯 (3L) 的浆料中缓慢加入 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (16.8g,43.0mmol) 和甲苯 (1L) 的溶液。在另外 3h 后,通过施加真空和温和热 (40°C) 过夜而除去挥发物,然后使固体冷却至室温。将该催化剂短暂地与 20wt% Snowtex™ 和 80wt% 硬脂酸铝的混合物 (7.5wt% 的总计添加剂) 干燥共混。

[0130] 催化剂 B 的制备

[0131] 将在 600°C 下脱水的 Crosfield ES70 二氧化硅 (741g) (INEOS Silicas Limited, Warrington, U.K.) 加入到搅拌的 (顶部机械锥形搅拌器) 甲苯 (2L) 和于甲苯中 30wt% 的甲基铝氧烷溶液 (874g,4.52mol) 的混合物。用甲苯 (200mL) 跟踪二氧化硅,然后将该混合物加热至 90°C 3h。之后,通过施加真空和温和热 (40°C) 过夜而除去挥发物,然后使固体冷却至室温。在 3h 内,向搅拌的这些固体和甲苯 (3L) 的浆料中缓慢加入 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (16.8g,43.0mmol) 和甲苯 (1L) 的溶液。在另外 3h 后,通过施加真空和温和热 (40°C) 过夜而除去挥发物,然后使固体冷却至室温。将该固体短暂地与 20wt% SnowTex 和 80wt% 硬脂酸铝的 82.48g 混合物干燥共混。

[0132] 担载在二氧化硅上的甲基铝氧烷 (SMAO) 的制备

[0133] 在典型的规程中,将在 600°C 下脱水的二氧化硅 (741g) 加入到搅拌的 (顶部机械锥形搅拌器) 甲苯 (2L) 和于甲苯中 30wt% 的甲基铝氧烷溶液 (874g,4.52mol) 的混合物。用甲苯 (200mL) 跟踪二氧化硅,然后将混合物加热至 90°C 3h。之后,通过施加真空和温和热 (40°C) 过夜除去挥发物,然后使固体冷却至室温。

[0134] 催化剂 C 的制备

[0135] 向用顶部搅拌器搅拌的 4.5mmol/g 担载在 600°C 下脱水的 Davison 948 二氧化硅上的甲基铝氧烷 (40g) 和戊烷 (300mL) 的浆料中缓慢加入 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (670mg,1.72mmol) 和甲苯的溶液。在搅拌 18h 后,将混合物过滤并且干燥。

[0136] 用催化剂 C 聚合

[0137] 在具有额定 14" 反应器直径、约 1900g 的平均床重量、约 1.6ft/s 的气体流速、约 500g/h 的产率的连续流化床气相反应器中试验这些催化剂。反应器在 300psig 压力下操作,其中乙烯为 35mol%。如表 2 中所示,余量的气体由氢气、1-己烯和氮气组成。

[0138] 表 2. 聚合条件

[0139]

催化剂	催化剂 C
H ₂ 浓度 (molppm)	945
己烯浓度 (mol%)	0.444
反应器温度 (°C)	79

[0140] 实施例 1 和 2

[0141] 使用催化剂 A 在中试规模连续气相流化床反应器中由乙烯和丁烯-1 单体制备实施例 1 和 2 的聚合物。反应器在 70°C 和 170psi 乙烯分压下工作。流化床由聚合物颗粒组成并且平均床层重量约为 100-170lbs。在反应期间,将二硬脂酸铝以基于树脂为 6-17ppmw(百万重量分之)的浓度作为于矿物油中 20wt%的浆料加入反应器。用于制备实施例 1 和 2 的聚合物的条件在表 3 中列出。

[0142] 表 3. 实施例 1 和 2 的聚合条件

[0143]

条件	用于聚合物实施例 1 的条件	用于聚合物实施例 2 的条件
反应器温度 (°C)	70	70
乙烯分压 (psi)	170	170
H ₂ /C ₂ 摩尔比	0.00289	0.00413
C ₄ /C ₂ 摩尔比	0.036	0.039

[0144] 在约 100lb/hr 的生产率下于装有混合销和水下造粒机的 2.5" Dayis 标准单螺杆挤出机上配混之前,将实施例 1 和 2 的反应器颗粒与添加剂干燥共混。然后在具有 6" 振动模具和得自 Future Design Inc. (Mississauga, Ontario, Canada) 的空气环的 2.5" Gloucester 生产线上将实施例 1 和 2 的配混的粒料膜挤出。生产率约为 150lb/hr(模具周围为 81lb/hr),并且模具间隙为 45 密耳。膜厚度为 1 密耳并且吹胀比 (BUR) 为 2.5-3.5。冰冻线高度 (FLH) 典型地为 20-24"。模具温度约为 199°C (390° F)。

[0145] 表 4 将实施例 1 和 2 的聚合物性能与以下参考聚合物的性能比较:Borealis Borstar FB2230(Borealis A/S, Vienna, Austria)、Dow DND7340(The Dow Chemical Company, Midland, MI)、Dow DYNH-1(The Dow Chemical Company, Midland, MI)、ExxonMobil LD103.09(得自 Exxon Mobil Chemical Company, Houston, TX)。在同一膜生产线上在类似的条件下制备参考膜。

[0146]

表 4: 实施例 1 和 2 的聚合物以及参考聚合物的性能

	单位	实施例 1	实施例 2	Borealis Borstar FB2230	Dow DND47340	Dow DYNH-1	ExxonMobil LD103.09	使用 Me ₂ Si (HfIn) ₂ ZrCl ₂ 作为 催化剂制备的聚合物	使用 Me ₂ Si (HfIn) ₂ ZrCl ₂ 作 为催化剂制备的聚合物
密度	g/cc	0.9215	0.9220	0.9232	0.9230	0.9195	0.9202	0.9194	0.927
I ₂ (Mn)	g/10min	0.21	0.79	0.24	0.57	2.04	1.06	0.94	0.59
I ₂ (FI)	g/10min	32.4	66.3	23.3	45.2	102.7	59.4	35.8	29.4
MFR	-	157	84	97	79	50	56	38	50
M _n	-	22301	20381	9460	10310	14750	17730	24563	30699
M _w	-	93130	73968	192800	89730	89840	116410	97355	107489
M _z	-	226153	166365		336880	268560	318880	208826	248888
MWD (PDI) M _w / M _n	-	4.2	3.6	20.4	8.7	6.1	6.6	4.0	3.5
LCB (g' vis. avg.)		0.6	0.70	~1.0	0.97	0.41	0.37	0.99	0.98
LCB (g' @ 100,000 MW)		0.9	0.90	-	0.96	0.48	0.46	1.00	1.00
LCB (g' @ 500,000 MW)		0.71	0.74	-	0.98	0.25	0.25	0.89	0.89
模具间隙	密耳	45, 45	45, 45		50	45, 45	45		30, 60
BUR	-	2.5, 3.2	2.5, 3.2		2.5	2.5, 3.5	2.5		3.5, 2.5
规格	密耳	2.12, 2.09	1.96, 2.09	-	1.95	1.97, 1.98	1.97		2.05, 2.08
雾度	%	11, 9.6	6.3, 6.7		29.7	8.1, 7.54	11.3		10.7, 13.5
内部雾度	%	1.20, 1.02	1.75, 1.94		2.23	1.09, 1.37	0.70		2.99, 3.27
标准化内部雾度	%/密耳	0.57, 0.49	0.89, 0.93		1.14	0.55, 0.69	0.36		1.46, 1.57
透明度	%	59, 62	74, 70		1	36, 54	31		67, 66

[0147]

MD Retromat 收缩率	%	64, 60	66, 60		75	75, 71	79		52, 64
TD Retromat 收缩率	%	5.0, 19.3	-7.5, 4.3		-10.8	-12.5, 3.3	2.8		4.5, -15.0
面积 Retromat 收缩率	%	65, 68	63, 62		72	72, 72	79		54, 59
MD 塑性收缩张力	MPa	0.080, 0.074	0.065, 0.046		0.155	0.095, 0.083	0.167		0.029, 0.046
MD 热收缩张力	MPa	0.548, 1.099	0.891, 1.074		断裂	0.697, 0.939	0.921		1.213, 1.216
TD 热收缩张力	MPa	0.952, 1.110	1.008, 0.984		0.000	0.500, 0.761	0.708		1.335, 0.246
熔体强度	cN	6.9	4.7	11.2	9.8	12.8	19.5		5.7
应变硬化	-	否	一些	否	否	是	是		
T75		83	81.6	95.1	90.3			81.6	88.2
T25		75.5	73.2	68.3	65.9			75.3	83.6
T75-T25		7.5	8.4	26.8	24.4			6.3	4.6

[0148] 实施例 3 : 催化剂 B

[0149] 如本实施例中所示, 本发明实施方案的聚合物当作为少量组分共混时可以改进其

它 LLDPE 聚合物的光学性能。在本实施例中,在 Battenfeld Gloucester (Gloucester, MA) 膜生产线上使用在线共混装置将本发明实施方案的聚合物以最终产物的 10% (以重量计) 共混。在该装置中,根据共混比例单独称量共混物组分并且加入到混合室中,其中在将它们排入挤出机上方的进料斗之前通过搅拌将组分混合。该生产线装有 2.5" 单螺杆挤出机、6" 振动模具和得自 FutureDesign Inc. (Mississauga, Ontario, Canada) 的空气环。生产率为 151 lbs/hr (模具周围为 8 lbs/hr), 并且模具间隙为 45 密耳。膜厚度为 1 密耳并且 BUR 保持恒定在 2.5。FLH 典型地为 20-24"。模具温度约为 390° F。表 5 示出了不同共混物的这些雾度改进。该聚合物具有 0.9220g/cc 的密度, 0.76g/10min 的 MI (I_2) 和 99.3 的 MFR。它用催化剂 B 在类似于实施例 1 和 2 的条件下制成。

[0150]

表 5: 其中加入 10wt.% $(C_4H_8)_2Si(C_3Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ 催化的产物的 LLDPE 的雾度改进

催化剂	平均规格 (密耳)	膜雾度 (%)	内部雾度 (%)	MD 撕裂 (g/mil)	TD 撕裂 (g/mil)	比输出 (lb/hp-hr)
100% (1, 3-Me, n-Bu-Cp) ₂ ZrCl ₂	0.97	19.6	1.54	244	355	11.26
90% (1, 3-Me, n-Bu-Cp) ₂ ZrCl ₂ / 10% $(C_4H_8)_2Si(C_3Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	0.97	3.4	0.97	238	482	12.11
100% LL3001.63	0.98	11.0	2.27	381	588	14.79
90% LL3001.63 / 10% $(C_4H_8)_2Si(C_3Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	0.99	9.7	1.94	274	650	14.17
100% $C_3H_4-CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$	0.97	25.1	2.46	248	389	14.63
90% $C_3H_4-CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$ / 10% $(C_4H_8)_2Si(C_3Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	1.00	7.2	1.92	239	489	15.05
100% $C_3H_4-CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$	0.98	11.5	2.24	304	425	12.62
90% $C_3H_4-CH_2CH_2CH_3)_2Hf(CH_3)_2$ / 10% $(C_4H_8)_2Si(C_3Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$	1.00	6.5	1.79	239	524	13.11
100% $(C_4H_8)_2Si(C_3Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ *	0.99	8.7	0.84	25	324	21.43

[0151] 当本发明实施方案的聚合物作为少量组分共混到其它 LLDPE 聚合物中时,除了增强基础聚合物的光学性能的优点之外,该聚合物还改进了它们的 TD 抗撕性能同时很大程度地保持它们的 MD 抗撕性能不变或者造成不明显或小的损失。与此对照,当将这些 LLDPE

与 HP-LDPE 共混以提高光学性能时,韧性损失是显著的。另外,如比输出 (lbs/hp-hr) 增加所示,共混该聚合物还提高了基础聚合物的挤出性能,使得挤出工艺更加能量有效。

[0152] 实施例 4

[0153] 使用 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (催化剂 A) 在中试规模连续气相流化床反应器中由乙烯 (C_2) 和丁烯-1 (C_4) 单体制备聚合物。反应器在 70℃ 和 85℃ 的温度以及 170 和 220psi 的乙烯分压下工作。流化床由聚合物颗粒组成并且平均床层重量约为 100-170lbs。在反应期间,将二硬脂酸铝以基于树脂为 6-24ppmw (百万重量分之) 的浓度作为于矿物油中 20wt% 的浆料加入反应器。改变反应器中的共聚单体浓度;记录其对产物的影响,并且其在下面示于表 7 和 8 中。

[0154] 出于比较目的,使用 $(1\text{-Me}, 3\text{-Bu Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 作为催化剂生成聚合物。反应器在 85℃ 和 220psi 乙烯分压下工作。将共聚单体丁烯-1 的浓度从约 1.4mol% 改变至约 4.6mol%,其它工艺参数保持恒定。产物的熔体流动速率 (MI 或 I_2) 从约 2.0 改变至 0.9g/10min。

[0155] 表 6. 使用 $(1, 3\text{-Me}, n\text{-Bu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 作为催化剂的 MI 变化 (对比)

[0156]

时间 (hr)	反应器温 度 (°C)	乙烯分压 (psi)	H ₂ /C ₂ 比例	乙烯 (Mol. %)	丁烯-1 (Mol. %)	C ₄ /C ₂ 比例	产物 I_2 (g/10min)	产物密度 (g/cc)
1	84.97	220.29	0.0003	65.51	1.40	0.0213	1.67	0.9230
2	84.99	221.24	0.0003	65.69	1.35	0.0206		
3	85.02	219.73	0.0003	65.34	1.33	0.0204		
4	84.98	218.62	0.0003	64.97	1.32	0.0204	1.93	0.9226
5	85.00	221.23	0.0003	65.64	1.32	0.0201		
6	84.99	221.28	0.0003	65.68	1.36	0.0206		
7	85.00	220.17	0.0003	65.51	1.41	0.0215	2.06	0.9330
8	85.03	219.94	0.0003	65.35	1.41	0.0215		
9	85.00	218.70	0.0003	65.04	1.40	0.0216		
10	84.98	218.86	0.0003	64.99	1.40	0.0216	1.90	0.9341
11	84.99	221.53	0.0003	65.75	1.41	0.0214		
12	85.01	221.14	0.0002	65.72	1.41	0.0215		
13	84.98	220.57	0.0002	65.60	1.41	0.0215	1.73	0.9347
14	85.06	219.04	0.0002	65.05	1.41	0.0217		

15	85.02	218.27	0.0002	64.89	1.41	0.0218		
16	85.01	218.05	0.0002	64.88	1.40	0.0216	1.54	0.9341
17	84.97	220.70	0.0002	65.39	1.42	0.0216		
18	85.04	220.92	0.0002	65.51	1.61	0.0245		
19	84.95	220.91	0.0002	65.46	1.26	0.0192	1.39	0.9333
20	85.08	218.27	0.0002	64.79	1.96	0.0301		
21	84.93	217.84	0.0002	64.77	2.30	0.0356		
22	84.84	224.06	0.0002	66.23	2.92	0.0439	1.31	0.9311
23	85.30	220.91	0.0002	65.44	3.42	0.0522		
24	84.91	218.60	0.0002	64.52	3.97	0.0610		
25	84.84	220.58	0.0002	65.72	4.47	0.0681	1.17	0.9255

[0157]

26	85.38	219.43	0.0002	65.24	4.55	0.0698		
27	84.85	216.03	0.0002	64.27	4.62	0.0720		
28	84.99	223.20	0.0002	66.08	4.53	0.0682	0.94	0.9195
29	84.99	221.31	0.0002	65.95	4.59	0.0696		
30	84.96	222.07	0.0002	65.90	4.58	0.0693		
31	85.07	219.31	0.0002	65.36	4.59	0.0704	0.85	0.9182
32	84.92	220.94	0.0002	65.73	4.55	0.0693		
33	85.01	220.87	0.0003	65.73	4.60	0.0699		
34	84.99	220.55	0.0003	65.54	4.58	0.0698	0.93	0.9180

[0158] 在中试规模连续气相流化床反应器中使用 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2$ (催化剂 A) 制备乙烯 (C_2) 和丁烯-1 (C_4) 共聚物。反应器温度为 70°C 并且反应器乙烯分压约为 150psi。将共聚单体丁烯-1 的浓度从约 1.3mol% 改变至约 0.7mol%，其它工艺参数保持恒定。结果示于表 7 中。产物的熔体指数 (MI 或 I_2) 显著地从约 5 改变至 20g/10min。

[0159] 表 7. 使用 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}_2$ (CAT A) 作为催化剂的 MI 变化

[0160]

时间 (hr)	反应器温度 (℃)	乙烯分压 (psi)	H ₂ /C ₂ 比例	乙烯 (Mol. %)	丁烯-1 (Mol. %)	C ₄ /C ₂ 比例	产物 I ₂ (g/10min)
1	66.89	149.11	0.0031	44.57	1.34	0.0301	
2	36.35	150.87	0.0030	45.07	1.33	0.0298	4.98
3	51.15	154.37	0.0029	45.52	1.31	0.0287	
4	70.12	146.13	0.0028	43.18	0.93	0.0214	
5	70.00	149.45	0.0027	44.24	0.52	0.0119	
6	69.98	154.75	0.0030	45.82	0.53	0.0115	
7	69.97	151.98	0.0029	45.12	0.55	0.0120	
8	69.96	151.65	0.0029	45.06	0.56	0.0124	3.33
9	70.02	151.81	0.0029	45.03	0.60	0.0132	
10	70.02	151.62	0.0029	45.00	0.61	0.0137	
11	70.01	149.30	0.0029	44.26	0.62	0.0141	
12	70.02	146.60	0.0030	43.60	0.63	0.0143	
13	69.99	147.00	0.0029	43.66	0.59	0.0136	
14	70.02	148.02	0.0029	43.90	0.57	0.0131	6.14
15	70.04	148.15	0.0029	43.95	0.58	0.0132	
16	70.04	147.77	0.0028	43.84	0.70	0.0160	
17	69.97	148.89	0.0028	44.00	0.70	0.0160	
18	70.00	149.86	0.0029	44.43	0.71	0.0159	
19	70.02	149.44	0.0029	44.29	0.71	0.0160	
20	70.00	149.48	0.0029	44.37	0.71	0.0159	16.41
21	70.01	150.06	0.0029	44.47	0.70	0.0158	
22	70.02	149.90	0.0029	44.52	0.71	0.0159	

23	70.04	150.04	0.0029	44.60	0.71	0.0159	19.70
24	69.99	149.73	0.0029	44.43	0.72	0.0161	
25	70.02	148.84	0.0028	44.18	0.76	0.0170	
26	70.01	149.56	0.0027	44.26	0.86	0.0193	19.98

[0161] 同样使用 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrMe}_2$ (催化剂 A) 作为催化剂再一次重复该实验, 但在稍微不同的反应器条件下。反应器温度同样在 70°C , 但反应器乙烯分压为 170psi 并且 H_2/C_2 比例约为 0.0040。在将共聚单体丁烯-1 的浓度从约 2.0mol% 改变至约 0.55mol%, 其它工艺参数保持恒定之前, 反应器长时间稳定地制备约 1.0(g/10min) 熔体指数的产物。结果示于表 8 中。产物的熔体指数 (MI 或 I_2) 急剧地从 1.0 变化至超过 100g/10min。该变化程度非常显著并且不能从比较例中给出的其它茂金属催化剂例如 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{In})_2\text{ZrCl}_2$ 预期。

[0162]

表 8. 在稍微不同的反应条件下使用 $(CH_2)_4Si(C_5Me_4)(C_5H_5)ZrMe_2$ (CAT A) 作为催化剂的 MI 变化

时间 (hr)	反应器温度 (°C)	乙烯分压 (psi)	H ₂ /C ₂ 比例	乙烯 (Mol. %)	丁 烯 -1 (Mol. %)	C ₄ /C ₂ 比例	产物 I ₂ (g/10min)	产物密度 (g/cc)
1	69.99	166.90	0.0043	49.63	1.97	0.0398	1.06	0.9217
2	69.96	169.27	0.0041	50.25	1.94	0.0387		
3	69.99	170.68	0.0042	50.58	1.92	0.0379		
4	70.02	171.23	0.0042	50.76	1.91	0.0375	0.89	0.9217
5	70.05	169.96	0.0042	50.42	1.88	0.0372		
6	70.04	168.85	0.0042	50.11	1.87	0.0372		
7	69.97	169.91	0.0042	50.23	1.88	0.0373	0.95	0.9217
8	70.02	169.44	0.0042	50.38	1.87	0.0372		
9	70.04	167.54	0.0042	49.88	1.85	0.0374		
10	70.00	169.18	0.0042	50.22	1.88	0.0374	0.95	0.9219
11	70.10	167.89	0.0042	49.95	1.95	0.0391		
12	69.97	168.13	0.0042	50.00	1.96	0.0392		
13	70.01	169.57	0.0041	50.31	1.96	0.0389	0.97	0.9221
14	69.96	170.48	0.0042	50.53	1.98	0.0391		

[0163]

15	70.02	170.09	0.0042	50.50	1.97	0.0390		
16	70.01	168.75	0.0042	50.22	1.96	0.0391	0.88	0.9216
17	69.99	170.69	0.0042	50.63	1.98	0.0390		
18	70.01	170.48	0.0042	50.60	1.98	0.0390		
19	69.99	170.17	0.0042	50.49	1.98	0.0390	0.83	0.9213
20	70.03	169.57	0.0042	50.39	1.97	0.0391		
21	70.01	168.50	0.0041	50.10	1.95	0.0389		
22	70.00	170.52	0.0041	50.56	1.97	0.0389	0.80	0.9209
23	69.97	169.99	0.0041	50.61	1.97	0.0391		
24	69.94	171.83	0.0041	51.08	1.99	0.0389		
25	69.99	172.83	0.0041	51.10	2.00	0.0389	0.78	0.9204
26	70.04	169.70	0.0042	50.63	1.98	0.0392		
27	69.98	170.21	0.0042	50.44	1.98	0.0391		
28	70.02	169.22	0.0042	50.27	1.96	0.0390	0.77	0.9208
29	70.01	169.60	0.0041	50.39	1.81	0.0361		
30	69.95	170.91	0.0040	50.78	0.91	0.0180		
31	69.99	171.78	0.0039	50.92	0.59	0.0116	0.91	0.9221
32	70.02	169.48	0.0039	50.38	0.57	0.0113		

[0164]

33	70.02	167.94	0.0038	50.05	0.57	0.0114		
34	70.09	168.98	0.0037	50.14	0.55	0.0110	2.56	0.9266
35	69.91	170.01	0.0037	50.81	0.54	0.0106		
36	70.01	172.03	0.0039	51.18	0.55	0.0108		
37	69.98	170.23	0.0040	50.80	0.54	0.0107	14.07	0.9359
38	70.03	169.92	0.0040	50.87	0.56	0.0110		
39	70.00	169.47	0.0040	50.55	0.55	0.0109		
40	70.00	170.20	0.0040	50.74	0.55	0.0108	51.41	0.9408
41	70.00	170.15	0.0040	50.75	0.56	0.0110		
42	70.01	169.70	0.0040	50.66	0.56	0.0111		
43	70.00	169.36	0.0040	50.56	0.56	0.0111	84.96	0.9432
44	69.95	171.02	0.0040	50.94	0.56	0.0109		
45	69.96	172.51	0.0041	51.32	0.57	0.0111		
46	69.98	172.44	0.0042	51.36	0.57	0.0112	129.30	0.9454

[0165] 实施例 5

[0166] 当进行单轴拉伸时,聚合物的拉伸粘度随着应变速率增加。如本领域那些技术人员已知的,可以预测线型聚合物的瞬时单轴拉伸粘度。当聚合物进行单轴拉伸时出现应变硬化,并且瞬时拉伸粘度增加超过由线性粘弹性理论预测的。

[0167] 图 1 和 2 示出了使用实验室规模气相反应器和催化剂 C 作为催化剂(实施例 5 和图 2)制备的本发明实施方案的乙烯/己烯共聚物在 150℃ 下的应变硬化。将其与 ExxonMobil LD103.09(得自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX)比较(图 1)。样品在 Haake PolyLab 系统(Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA)上配混并且在

Haake-Brabender 组合系统 (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA) 上吹制成膜。

[0168] 图 3 是本发明实施方案的聚合物 (使用 $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ 作为催化剂) 和比较聚合物的 MFR v. MI 的图。从该图中看出, 本发明实施方案的聚合物满足以下关系: $MFR > (49.011 \times MI^{(-0.4304)})$ 和 $MFR > (57.18 \times MI^{(0.4304)})$ 。

[0169] 图 4 是由本发明实施方案 (包括实施例 1 和 2) 的聚合物 (使用 $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ 作为催化剂) 制备的膜和比较膜的 Retramat 收缩率 v. MD 塑性力的图。从该图中看出, 本发明实施方案的膜通常具有大于 60% 的面积 Retromat 收缩率和小于约 0.08MPa 的 MD 塑性张力。

[0170] 图 5 是本发明实施方案的聚合物 (使用 $(C_4H_8)Si(C_5Me_4)(C_5H_4)ZrMe_2$ 作为催化剂) 和比较聚合物的 g' v. 分子量的图。从该图中看出, 本发明实施方案的聚合物满足以下关系: $0.5 \leq g'_{avg} \leq 0.9$ 和 $M_w/M_n \leq 4.6$ 。

[0171] 除非另外说明, 措词“基本上由... 组成”不排除其它步骤、要素或材料的存在, 无论是否在本说明书中特别提及, 只要这些步骤、要素或材料不影响本发明的基本和新颖的特征, 另外它们不排除通常与使用的要素和材料相关的杂质。

[0172] 为了简洁起见, 在本文中仅仅明确披露了某些范围。然而, 可以将来自任何下限的范围与任何上限组合以列举出未明确列出的范围, 同样可以将来自任何下限的范围与任何其它下限组合以列举出未明确列出的范围, 以相同的方式, 可以将来自任何上限的范围与任何其它上限组合以列举出未明确列出的范围。另外, 在一个范围内包括其端点之间的每一点或单个值, 尽管未明确列出。因此, 每一点或单个值可以充当其自身的下限或上限与任何其它的点或单个值或者任何其它的下限或上限组合, 以列举出未明确列出的范围。

[0173] 所有优先权文献全部通过引用并入本文以用于允许这些引入的所有权限, 并且引用的程度达到这些披露内容与本发明的描述一致的程度。另外, 本文中列出的所有文献和参考文献, 包括试验规程、公开物、专利、杂志论文等全部通过引用并入本文以用于允许这些引入的所有权限, 并且引用的程度达到这些披露内容与本发明的描述一致的程度。

[0174] 尽管已经相对于许多实施方案和实施例描述了本发明, 但本领域那些技术人员在阅读本披露内容后将意识到可以设计出不偏离本文中披露的本发明的范围 and 精神的其它实施方案。

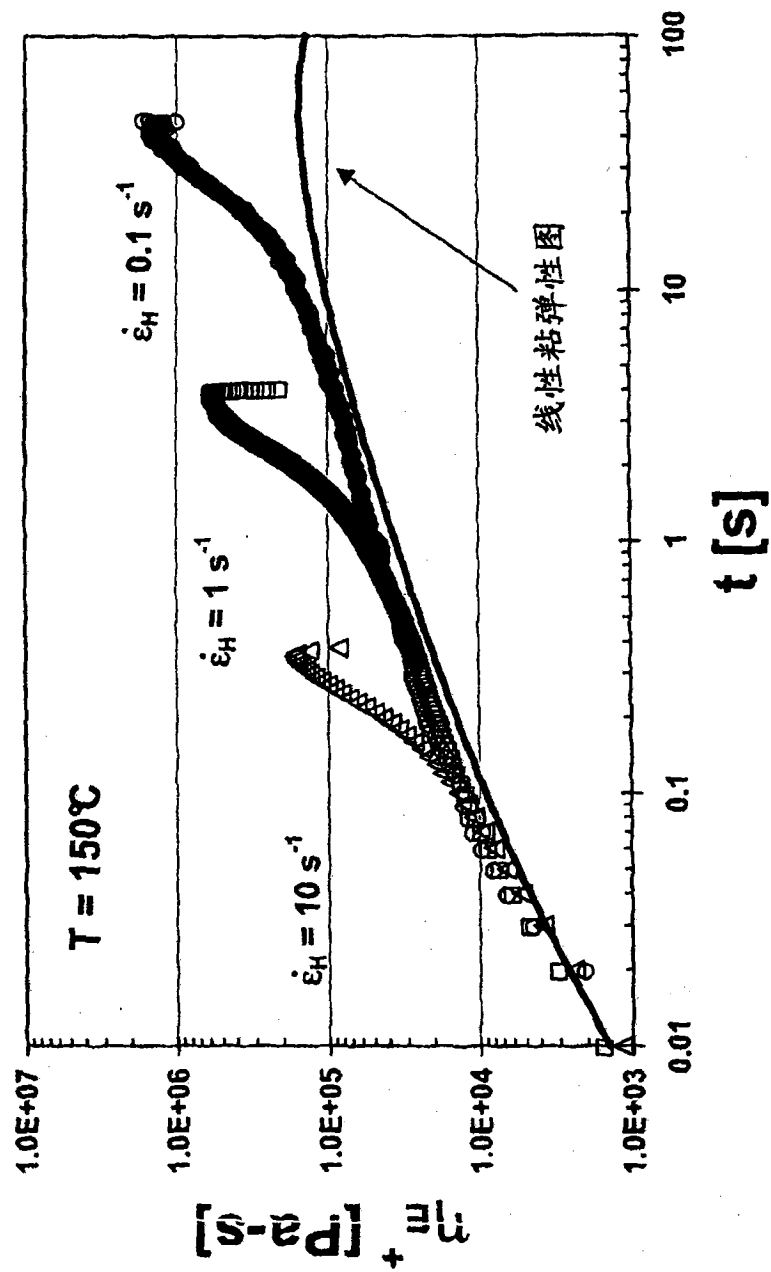


图 1

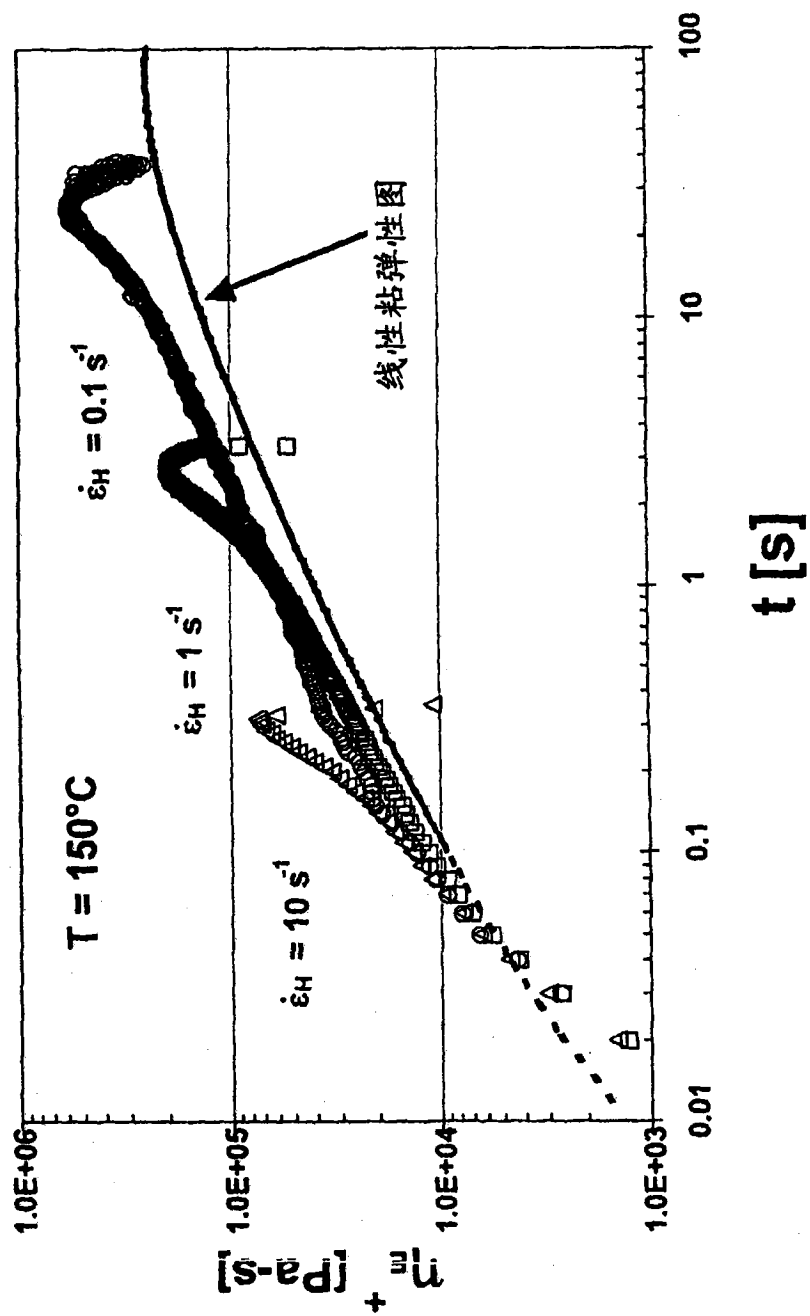


图 2

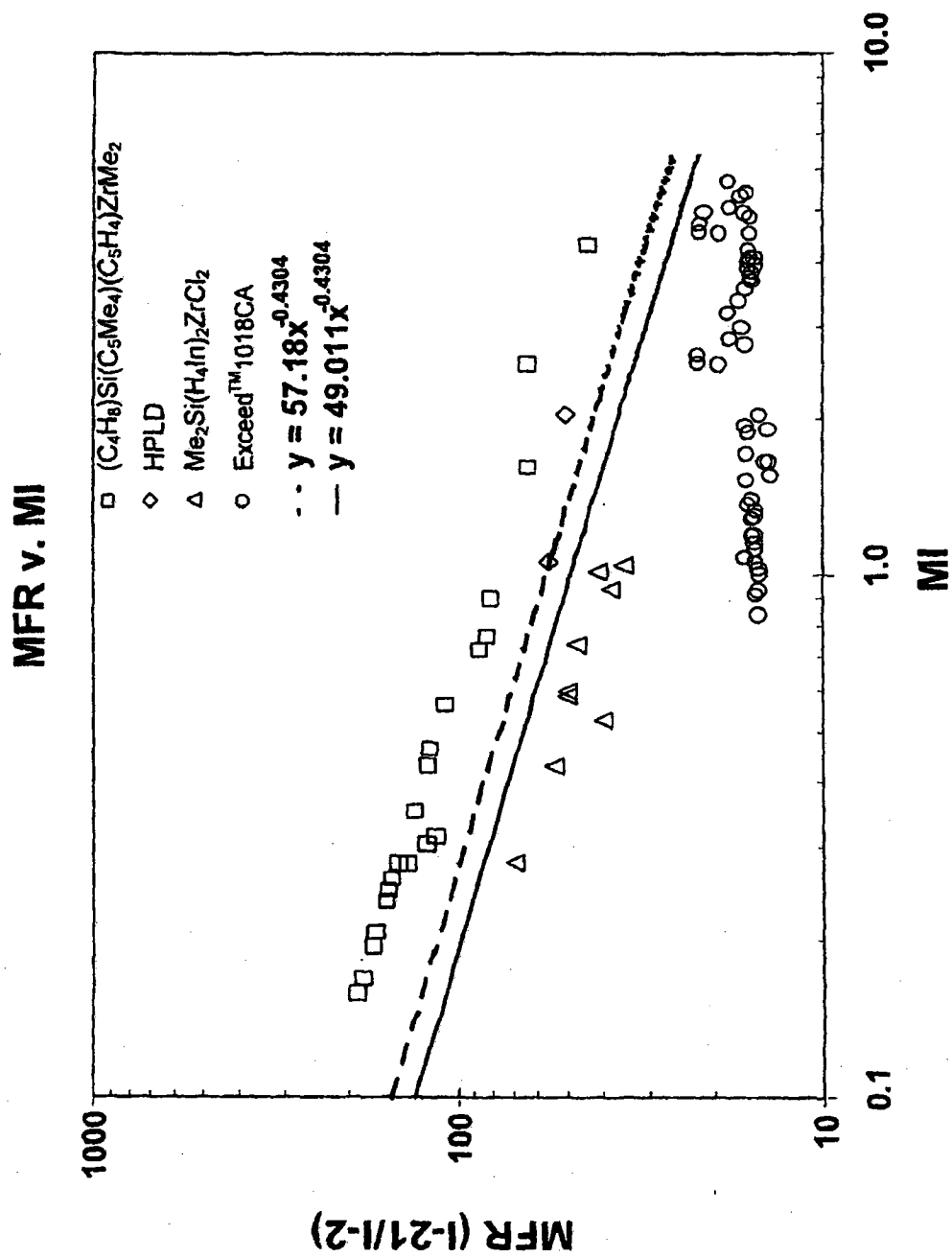


图 3

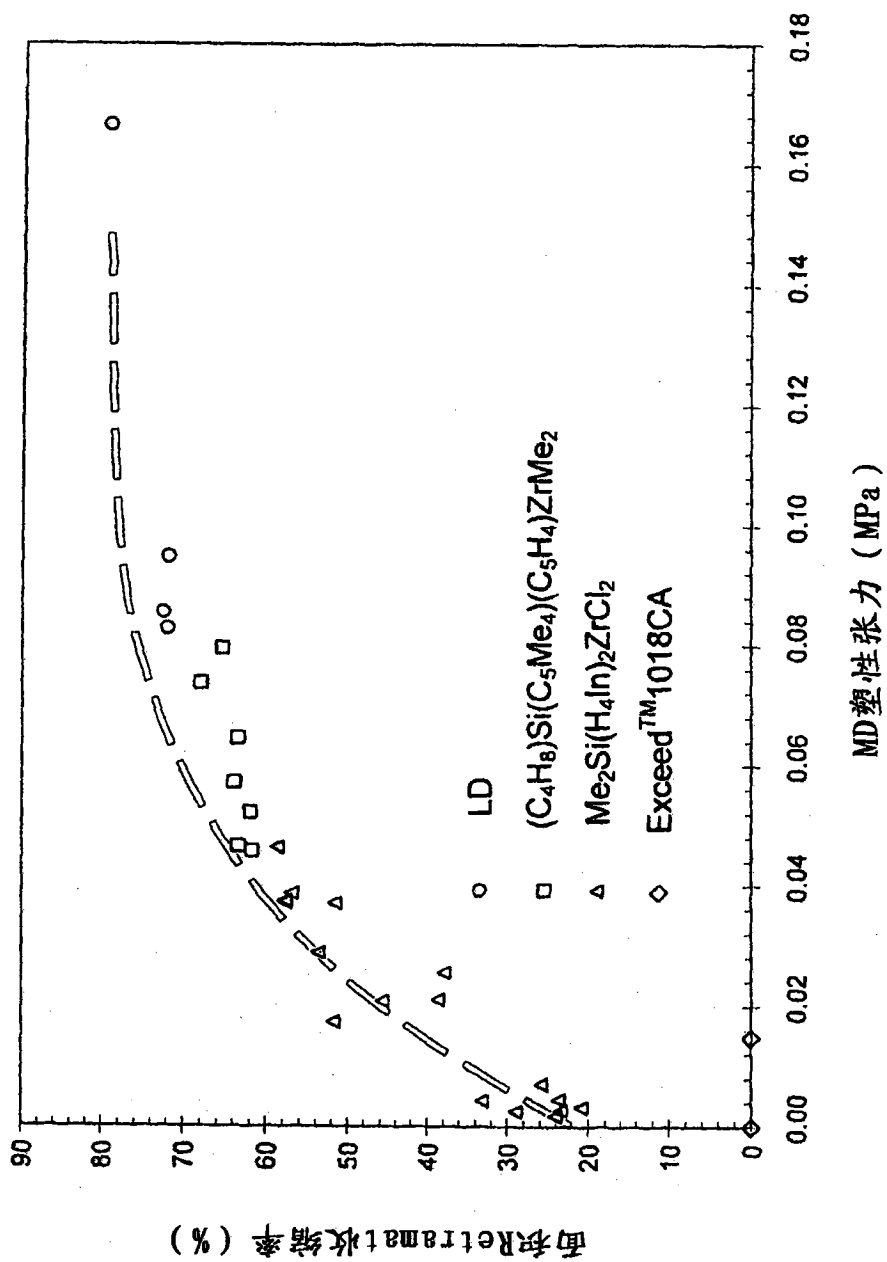


图 4

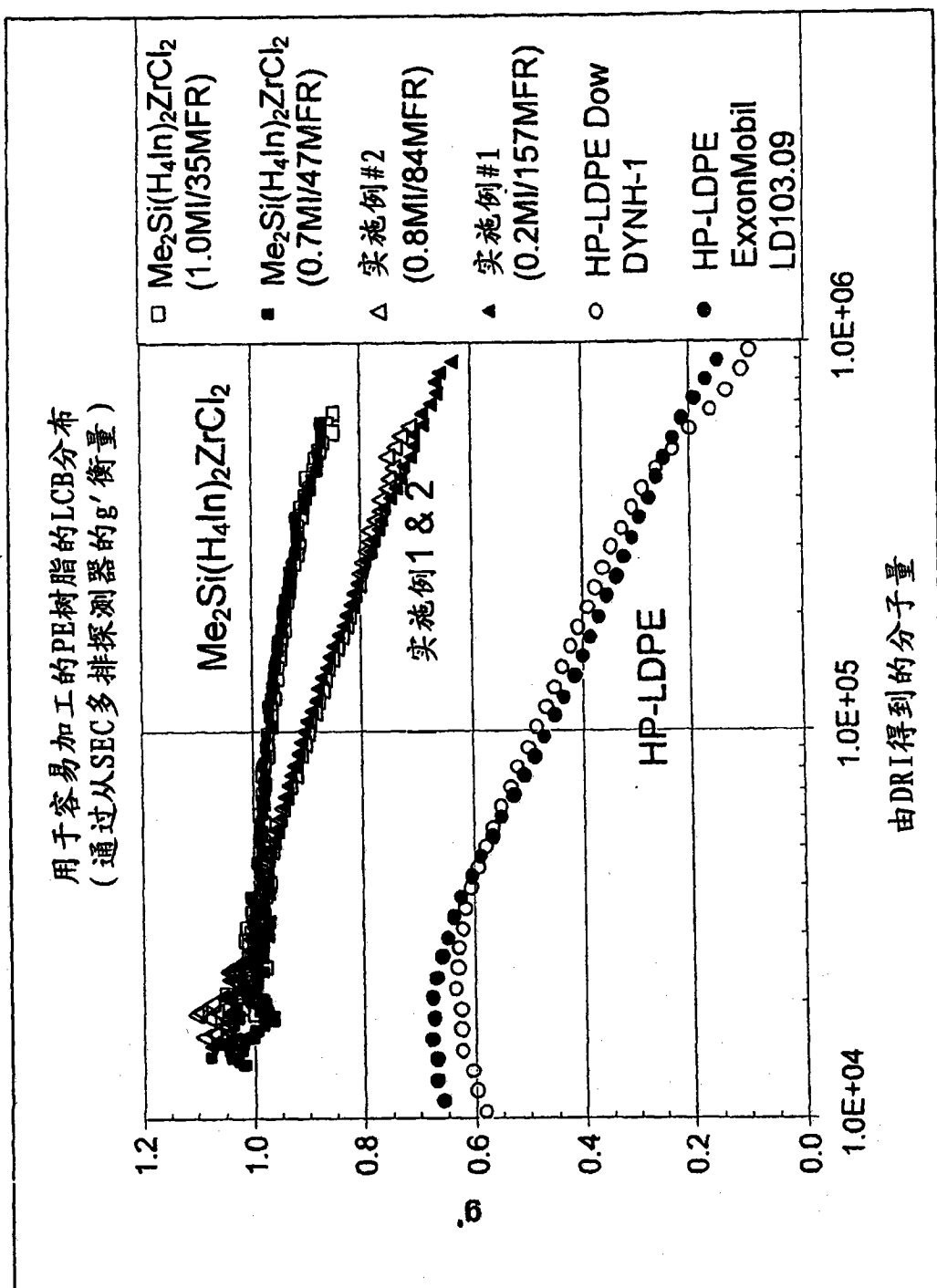


图 5