



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102712720 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201180006584. 8

(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

(22) 申请日 2011. 01. 12

代理人 夏正东

(30) 优先权数据

61/297, 621 2010. 01. 22 US

61/368, 997 2010. 07. 29 US

(51) Int. Cl.

C08F 210/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/020993 2011. 01. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02011/090859 EN 2011. 07. 28

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 R·克尔布 D·J·克罗瑟尔

江培军

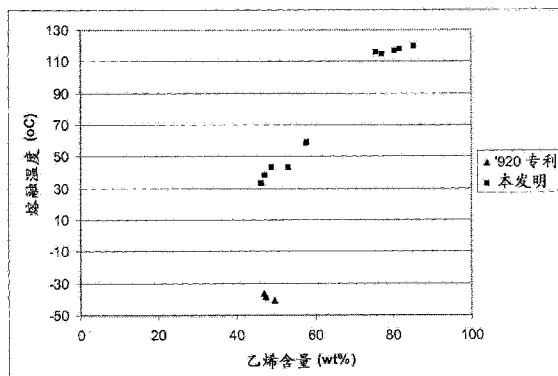
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

乙烯共聚物、其制备方法以及应用

(57) 摘要

乙烯共聚物, 具有 40wt.% 至 70wt.% 衍生自乙烯的单元以及至少 30wt.% 至少一种衍生自具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ - 烯烃的单元以及具有以下性能: (a) 重均分子量 (Mw), 通过 GPC 测量, 范围为 50, 000-200, 000g/mol; (b) 熔点 (Tm), 按 °C 计, 通过 DSC 测量, 其满足关系:  $T_m > 3.4 \times E - 180$ , 其中 E 是该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量%; (c) Mw/Mn 的比率为 1.8-2.5; (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm; 以及 (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。此外提供制备乙烯共聚物以及包含乙烯共聚物的组合物的方法。



1. 乙烯共聚物，其包含 40wt.% 至 70wt.% 衍生自乙烯的单元以及至少 30wt.% 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元，其中该共聚物具有以下性能：
  - (a) 重均分子量 (Mw)，通过 GPC 测量，范围为 50,000-200,000g/mol；
  - (b) 熔点 (Tm)，按 $^{\circ}\text{C}$ 计，通过 DSC 测量，其满足关系： $T_m > 3.4 \times E - 180$   
其中 E 是该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量 %；
  - (c) Mw/Mn 的比率为 1.8-2.5；
  - (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm；以及
  - (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。
2. 权利要求 1 的共聚物，包含 40wt.% 至 55wt.% 衍生自乙烯的单元。
3. 权利要求 2 的共聚物，包含 60wt.% 至 45wt.% 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元。
4. 前述权利要求中任一项的共聚物，其熔点 (Tm)，按 $^{\circ}\text{C}$ 计，通过 DSC 测量，满足关系： $T_m > 3.4 \times E - 170$ ，  
优选  $T_m > 3.4 \times E - 160$ ；  
更优选  $T_m > 3.4 \times E - 90$   
其中 E 是该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量 %。
5. 乙烯共聚物，包含 70wt.% 至 85wt.% 衍生自乙烯的单元以及至少 12wt.% 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元，其中该共聚物具有以下性能：
  - (a) 重均分子量 (Mw)，通过 GPC 测量，范围为 50,000-200,000g/mol；
  - (b) 熔点 (Tm)，通过 DSC 测量，至少为  $100^{\circ}\text{C}$ ；
  - (c) Mw/Mn 的比率为 1.8-2.5；
  - (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm；以及
  - (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。
6. 权利要求 5 的共聚物，其熔点 (Tm)，通过 DSC 测量，为至少  $110^{\circ}\text{C}$ 。
7. 前述权利要求中任一项的共聚物，其中所述至少一种  $\alpha$ -烯烃选自丙烯、丁烯、己烯以及辛烯，以及优选包含丙烯。
8. 前述权利要求中任一项的共聚物，包含不大于 25ppm 的 Zn。
9. 制备权利要求 1-4、7 和 8 中任一项共聚物的方法，该方法包括使单体混合物在聚合条件下与催化剂组合物接触，该单体混合物包含 40wt.% 至 70 重量 % 的乙烯以及至少 30 重量 % 的至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃，该催化剂组合物包含过渡金属的桥连双-茛基配合物。
10. 制备权利要求 5-8 中任一项共聚物的方法，该方法包括使单体混合物在聚合条件下与催化剂组合物接触，该单体混合物包含 70wt.% 至 85 重量 % 的乙烯以及至少 12 重量 % 的至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃，该催化剂组合物包含过渡金属的桥连双-茛基配合物。
11. 权利要求 9 或者权利要求 10 的方法，其中该过渡金属包含铪和 / 或锆。
12. 权利要求 9-11 中任一项的方法，其中该桥连双-茛基配合物包含二烷基甲硅烷基桥连基，以及优选包含二甲基·二甲基甲硅烷基双茛基合铪。

13. 权利要求 9-12 中任一项的方法, 其中该催化剂组合物包含氟代芳基硼酸盐活化剂, 并且优选包含全氟苯基硼酸盐活化剂。

14. 权利要求 9-13 中任一项的方法, 其中该催化剂组合物包含外消旋 - 二甲基 • 二甲基甲硅烷基双茛基合铈以及四 - 五氟苯基硼酸三甲基铵活化剂。

## 乙烯共聚物、其制备方法以及应用

[0001] 相关申请的相互引用

[0002] 本申请要求 2010 年 1 月 22 日提交的美国临时申请 61/297,621 (2010EM012) 的优先权以及权益以及 2010 年 7 月 29 日提交的美国临时申请 61/368,997 (2010EM200) 的优先权以及权益。本申请与 2010 年 4 月 16 日提交的美国专利申请 12/761,880 (2009EM079/2) ; 2010 年 4 月 16 日提交的美国专利申请 12/762,096 (2009EM082/2) ; 2009 年 9 月 29 日提交的美国专利申请 12/569,009 (2009EM210) ; 以及 2010 年 4 月 15 日提交的申请号为 PCT/US2010/031190 (2009EM210) 的 PCT 申请相关, 其中每一个依次要求 2009 年 4 月 28 日提交的申请号为 61/173,528 (2009EM079) 的临时申请以及 2009 年 4 月 28 日提交的申请号为 61/173,501 (2009EM082) 的临时申请的优先权, 它们的说明书整体引入作为参考。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及乙烯共聚物, 它们的制备以及它们的应用, 尤其作为润滑油的粘度改进剂。

### 背景技术

[0004] 乙烯共聚物, 尤其是乙烯与丙烯连同任选的非共轭二烯的共聚物, 广泛用作热塑性聚合物, 在硫化以及以及未硫化的两种组合物中、在掺混物中作为弹性体聚合物以及作为润滑油配方中的粘度改进剂。这些材料用作粘度改进剂的一个实例公开在美国专利 US 6,589,920 中。

[0005] 乙烯共聚物的弹性体性能基本上取决于该共聚物乙烯含量, 由于具有高乙烯含量材料具有较少量的缠结 (entanglement) 分子量。该溶液性能也基本上取决于乙烯含量; 低乙烯含量 EP 共聚物当其打算用作蜡质基本原料油的粘度改进剂时是合乎需要的因为这提供极好的低温性能同时保持优良增稠功效。此外, 对于许多用途而言, 需要低分子量 EP 共聚物, 比如当用于机油配方时为满足剪切稳定性规范。

[0006] 然而, EP 低乙烯含量共聚物, 例如, 40-55 重量 % (wt. %) 乙烯, 以及低分子量, 例如, 低于 100,000g/mol, 一般很难制备和处理, 尤其使用大多数茂金属催化剂体系时。由此, 这些材料倾向于是无定形的以及倾向于聚集或者冷流以及粘到加工设备上。

[0007] 高乙烯含量乙烯共聚物, 例如, 范围为 70wt. % 至 90wt. %, 因为它们结晶度低、模量低、以及高柔韧性而导致的突出的低温冲击强度, 所以也是需要的。此外, 乙烯含量范围为 70wt. % 至 90wt. % 的茂金属 - 基 EP 共聚物显示很好的感官性能, 即, 几乎无气味 / 味道 / 可萃取物, 由于它们的分子量分布相比齐格勒 / 纳塔基共聚物窄。然而, 此外, 由于使用大多数茂金属 - 基以及齐格勒 / 纳塔 - 基催化剂体系制备的无规共聚物固有的低熔点, 这些共聚物难以处理以及具有不可接受的低工作温度。

[0008] 因此对既具有低乙烯含量又具有低分子量的乙烯共聚物存在需要, 其可以在常规加工设备中处理而没有在加工、包装以及运输期间的附聚问题。此外, 对具有高乙烯含量与低分子量结合的乙烯共聚物存在需要以及其显示出熔点提高而无没有损失它们的低温

性能。

### 发明内容

[0009] 现发现通过使用特定的茂金属催化剂体系,可以制备出低分子量乙烯共聚物,其具有足够结晶度以减少在低乙烯含量下的附聚问题以及提高在高乙烯含量下的熔点,二者都不会对该共聚物低温性能有不利影响。

[0010] 一方面,提供乙烯共聚物,其包含 40wt.% 至 70wt.% 衍生自乙烯的单元以及至少 30wt.% 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元,其中该共聚物具有以下性能:

[0011] (a) 重均分子量 ( $M_w$ ),通过 GPC 测量,范围为 50,000-200,000g/mol;

[0012] (b) 熔点 ( $T_m$ ),按 $^{\circ}\text{C}$ 计,通过 DSC 测量,其满足关系:

[0013]  $T_m > 3.4 \times E - 180$

[0014] 其中 E 是该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量 %;

[0015] (c)  $M_w/M_n$  的比率为约 1.8- 约 2.5;

[0016] (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm;以及

[0017] (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。

[0018] 在一些实施方案中,所述共聚物包含 40wt.% 至 55wt.% 衍生自乙烯的单元以及 60wt.% 至 45wt.% 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元。

[0019] 在一些实施方案中,该共聚物的熔点 ( $T_m$ ) 按 $^{\circ}\text{C}$ 计,通过 DSC 测量,其满足关系: $T_m > 3.4 \times E - 170$ ,或者关系: $T_m > 3.4 \times E - 160$ ,或者关系: $T_m > 3.4 \times E - 90$ ,其中 E 的定义如上。

[0020] 再一方面,提供乙烯共聚物,其包含 70wt.% 至 85wt.% 衍生自乙烯的单元以及至少 12wt.% 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元,其中该共聚物具有以下性能:

[0021] (a) 重均分子量 ( $M_w$ ),通过 GPC 测量,范围为 50,000-200,000g/mol;

[0022] (b) 熔点 ( $T_m$ ),通过 DSC 测量,至少为  $100^{\circ}\text{C}$ ,如至少  $110^{\circ}\text{C}$

[0023] (c)  $M_w/M_n$  的比率为约 1.8- 约 2.5;

[0024] (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm;以及

[0025] (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。

[0026] 在一些实施方案中,所述至少一种  $\alpha$ -烯烃选自丙烯、丁烯、己烯以及辛烯、尤其是丙烯。

[0027] 在一些实施方案中,该共聚物包含不大于 25ppm 的 Zn。

[0028] 另一方面,提供制备乙烯共聚物的方法,该方法包括使单体混合物在聚合条件下与催化剂组合物接触,该单体混合物包含 40wt.% 至 70 重量 % 的乙烯以及至少 30 重量 % 的至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃,该催化剂组合物包含过渡金属的桥连双-茛基配合物,以制备具有以下性能的共聚物:

[0029] (a) 重均分子量 ( $M_w$ ),通过 GPC 测量,范围为约 50,000- 约 200,000g/mol;

[0030] (b) 熔点 ( $T_m$ ),按 $^{\circ}\text{C}$ 计,通过 DSC 测量,其满足关系: $T_m > 3.4 \times E - 180$

[0031] 其中 E 是该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量 %;

[0032] (c) Mw/Mn 的比率为约 1.8- 约 2.5 ;

[0033] (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm ;以及

[0034] (e) 第 4 族金属的 ppm/ 第 5 族金属的 ppm 的比率至少为 3。

[0035] 在另一方面中, 提供制备乙烯共聚物的方法, 该方法包括使单体混合物在聚合条件下与催化剂组合物接触, 该单体混合物包含 70wt. % 至 85 重量% 的乙烯以及至少 12 重量% 的至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ - 烯烃, 该催化剂组合物包含过渡金属的桥连双- 茚基配合物, 以制备具有以下性能的共聚物:

[0036] (a) 重均分子量 (Mw), 通过 GPC 测量, 范围为约 50, 000- 约 200, 000g/mol ;

[0037] (b) 熔点 (Tm), 通过 DSC 测量, 至少为 100°C, 比如至少 110°C ;

[0038] (c) Mw/Mn 的比率为约 1.8- 约 2.5 ;

[0039] (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm ;以及

[0040] (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。

[0041] 在一些实施方案中, 该桥连双茚基配合物包含二烷基甲硅烷基桥连基以及该过渡金属包含铈和 / 或锆。

[0042] 在一些实施方案中, 该催化剂组合物包含二甲基·二甲基甲硅烷基双- 茚基合铈。

[0043] 在一些实施方案中, 该催化剂组合物包含氟代芳基硼酸盐活化剂以及尤其五氟芳基硼酸盐活化剂。

[0044] 再一方面, 提供润滑油组合物, 其包含:(a) 润滑油基本组分; 以及 (b) 如本申请所述的乙烯共聚物。

#### 附图说明

[0045] 图 1 是对于本发明以及美国专利 US6, 589, 920 实施例 6-8 乙烯共聚物的峰值熔点对乙烯含量的图。

[0046] 发明详述

[0047] 本申请所述涉及含乙烯的共聚物, 其显示低结晶度水平, 同时在很宽的乙烯含量范围内出乎意料地具有异乎寻常高的熔点。此外所述的是使用茂金属基催化剂体系制备这些共聚物的方法以及该共聚物作为润滑油粘度改进剂的应用。

[0048] 乙烯共聚物

[0049] 如本文所用术语“共聚物”是由两种或更多种不同单体制备的任何聚合物。在本发明共聚物中, 所使用单体包含乙烯以及一种或多种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ - 烯烃。合适的  $\alpha$ - 烯烃共聚单体包括丙烯; 1- 丁烯; 3- 甲基-1- 丁烯; 3, 3- 二甲基 1- 丁烯; 1- 戊烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1- 戊烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1- 己烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1- 庚烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1- 辛烯; 具有一个或多个甲基、乙基或者丙基取代基的 1- 壬烯; 乙基、甲基或者二甲基取代的 1- 癸烯、和 1- 十二烯。通常, 该  $\alpha$ - 烯烃共聚单体选自丙烯、丁烯、己烯以及辛烯, 优选丙烯。

[0050] 本申请共聚物显示出以下性能的至少之一:

[0051] (i) 重均分子量 (Mw), 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量, 范围为约 25, 000 至约 500, 000, 或者约 40, 000 至约 300, 000 或者约 50, 000 至约 200, 000g/mol ;

[0052] (ii) 分子量分布 (MWD), 定义为重均分子量 ( $M_w$ ) 相对数均分子量 ( $M_n$ ) 的比率, 为约 1.5 至约 4.0 或者约 1.5 至约 3.5, 或者约 1.5 至约 3.0, 或者约 1.8 至约 3.0, 或者约 1.8 至约 2.8, 或者约 1.8 至约 2.5;

[0053] (iii) 由于本申请共聚物使用茂金属基催化剂体系, 而不是齐勒纳塔催化剂体系制备, 它们包含极少量第 4 族金属。优选, 该共聚物包括小于 0.5wt.% 第 4 族金属。更优选, 该共聚物实质上不含第 4 族金属。在一个或多个实施方案中, 该共聚物包括至多约 100ppm 或者至多约 50ppm 或者至多约 25ppm 或者至多约 15ppm 或者至多约 10ppm 或者至多约 5ppm 第 4 族金属;

[0054] (iv) 第 4 族金属 wt ppm/ 第 5 族金属 wt ppm 的比率为至少 1, 或者至少 2, 或者至少 3, 或者至少 4;

[0055] (v) 由于本申请共聚物制备不使用链穿梭 (chain shuttling) 聚合过程, 比如公开在公开号为 US2007/0167315 的美国专利中的, 该共聚物一般地包含不大于 100ppm, 或者不大于 50ppm, 或者不大于 25ppm, 或者不大于 10ppm, 或者不大于 5ppm 的 Zn; 以及

[0056] (vi) 上述 (i)-(v) 性能的组合。

[0057] 在该聚合物中存在第 4 族以及第 5 族金属和 / 或锌可以使用本领域通常已知的一种技术: 感应耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测量。就 ICP-AES 测量而言, 被测量样品首先灰化, 然后溶于合适的酸性溶液, 继之以合适的稀释剂以落入标准校正曲线内。合适的仪器是 IRISADVANTAGE DUAL VIEW 仪器, 产自 Thermo Electron Corporation (Now Thermo Fisher Scientific Inc., 81 Wyman Street Waltham, MA 02454)。

[0058] 在一个或多个实施方案中, 本申请共聚物包含 40wt.% 至 70wt.%, 更典型为 40wt.% 至 55wt.%, 衍生自乙烯的单元以及至少 30wt.%, 更典型为 60wt.% 至 45wt.%, 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元。即使上述乙烯含量相对低, 但是该共聚物熔点 ( $T_m$ ) 按  $^{\circ}\text{C}$  计, 通过差示扫描量热法 (DSC) 测量, 其满足该关系  $T_m > 3.4 \times E - 180$

[0059] 其中 E 是在该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量% 以致, 例如, 共聚物包含 55wt.% 乙烯, 该  $T_m$  大于  $7^{\circ}\text{C}$ 。在某些情况下, 第一实施方案的共聚物熔点 ( $T_m$ ) 按  $^{\circ}\text{C}$  计, 通过 DSC 测量, 其满足该关系:  $T_m > 3.4 \times E - 170$ , 或者关系:  $T_m > 3.4 \times E - 160$ , 或者关系:  $T_m > 3.4 \times E - 90$ , 其中 E 定义如上。

[0060] 在另一个实施方案中, 本申请共聚物包含 70-85wt.% 衍生自乙烯的单元以及至少 12wt.% 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元。在这种情况下, 该共聚物熔点 ( $T_m$ ), 通过 DSC 测量, 为至少  $100^{\circ}\text{C}$ , 更典型为至少  $110^{\circ}\text{C}$ 。

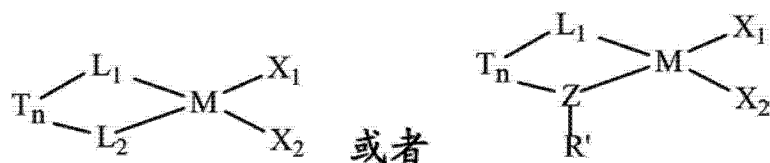
[0061] 茂金属催化剂体系

[0062] 用以制备本申请乙烯共聚物的茂金属催化剂体系包含: (i) 经常称为茂金属、茂金属催化剂前体、或者催化剂前体的过渡金属配合物; 以及 (ii) 活化剂。

[0063] 茂金属

[0064] 用于本申请的茂金属化合物通常是本领域已知的, 以及优选是钛、锆以及铪的环戊二烯基衍生物。有用的茂金属 (例如茂钛、茂锆以及茂铪) 可以表示为下式:

[0065]



[0066] 其中 M 是金属中心, 以及是第 4 族金属, 优选钛、锆或者铪, 当  $L_1$  以及  $L_2$  存在时优选为锆或者铪以及当 Z 存在时优选为钛; n 是 0 或者 1;

[0067] T 是任选的桥连基, 其如果存在的话, 在优选的实施方案中选自二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、二烷基甲基、亚乙基 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) 或者烃基亚乙基, 其中在亚乙基中的氢原子中一个、两个、三个或者四个由烃基取代, 其中烃基可以独立地是  $\text{C}_1-\text{C}_{16}$  烷基或者苯基, 甲苯基, 二甲苯基等, 以及当 T 存在时, 所示催化剂可以是外消旋或者内消旋型;

[0068]  $L_1$  以及  $L_2$  是相同或者不同的环戊二烯基、茛基、四氢化茛或者茛基环, 任选被取代, 其各自键连至 M, 或者  $L_1$  以及  $L_2$  是相同或者不同的环戊二烯基、茛基、四氢化茛或者茛基环, 其任选被取代, 其中在这些环上任何两个相邻的 R 基团任选连接形成取代的或者未被取代的, 使饱和, 部分不饱和的, 或者芳香族环的或者多环的取代基;

[0069] Z 是氮、氧或者磷 (优选氮);

[0070]  $R'$  是环族、直链、支链的  $\text{C}_1-\text{C}_{40}$  烷基或者取代烷基 (优选 Z- $R'$  形成环十二烷基酰氨 (cyclododecylamido) 基团); 以及

[0071]  $X_1$  以及  $X_2$  独立地是氢、卤素、氢化物基团、烃基、取代的烃基、卤碳基、取代的卤碳基、甲硅烷基羰基、取代的甲硅烷基羰基、甲锆烷基羰基、或者取代的甲锆烷基羰基; 或者两 X 相连以及与金属原子连接以形成包含约 3 至约 20 个碳原子的金属环; 或者二者一起可以是烯烃、二烯或者芳炔配位体。

[0072] 所用术语茂钪是指桥连或者未桥连的, 双或者单环戊二烯基 ( $\text{Cp}$ ) 钪配合物具有至少两个离去基团  $X_1$  以及  $X_2$ , 其定义直接如上以及其中该  $\text{Cp}$  基团可以是取代的或者未被取代的环戊二烯基、茛基或者茛基。所用术语茂锆意指桥连或者未桥连的、双或者单  $\text{Cp}$  锆配合物具有至少两个离去基团  $X_1$  以及  $X_2$ , 其定义直接如上以及其中该  $\text{Cp}$  基团可以是取代的或者未被取代的环戊二烯基、茛基或者茛基。所用术语茂钛意指桥连或者未桥连的、双或者单  $\text{Cp}$  钛配合物具有至少两个离去基团  $X_1$  以及  $X_2$ , 其定义直接如上以及其中该  $\text{Cp}$  基团可以是取代的或者未被取代的环戊二烯基、茛基或者茛基。

[0073] 在该茂金属化合物之中其可用于本发明是立体刚性的 (stereorigid)、手性的或者不对称的、桥连或者非桥连、或者所谓的“约束几何形状”茂金属。参见, 例如, 美国专利 US4, 892, 851; 美国专利 US5, 017, 714; 美国专利 US5, 132, 281; 美国专利 US5, 155, 080; 美国专利 US5, 296, 434; 美国专利 US5, 278, 264; 美国专利 US5, 318, 935; 美国专利 US5, 969, 070; 美国专利 US6, 376, 409; 美国专利 US6, 380, 120; 美国专利 US6, 376, 412; WO-A-(PCT/US92/10066); WO 99/07788; WO-A-93/19103; WO 01/48034; EP-A2-0577581; EP-A1-0578838; WO 99/29743 以及还有学术文献, 参见例如, “芳族取代基对桥接锆茂催化剂的聚合行为的影响”, Spaleck, W. 等人, Organometallics 1994, 第 13 卷, 第 954-963 页, 以及“具有稠合环配体的 ansa- 锆茂聚合催化剂 - 对催化活性和聚合物链长度的影响”, Brintzinger, H. 等人, Organometallics 1994, 第 13 卷, 第 964-970 页, 以及在其中所提及文献。该桥连茂金属公开在 WO 99/07788 中以及在美国专利 US5, 969, 070 中公开的



未桥连茂金属特别适合本发明。

[0074] 优选,该过渡金属化合物是二甲基甲硅烷基双(茛基)茂金属,其中该金属是第4族金属,具体为钛、锆、或者铪、和该茛基可以被一个或多个取代基取代,一个或多个取代基选自卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基, C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> 芳基, C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub> 芳基烷基,以及 C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub> 烷基芳基。更优选,该金属是锆或者铪, L<sub>1</sub> 以及 L<sub>2</sub> 是未被取代的或者取代的茛基, T 是二烷基硅烷二基以及 X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 两个都是卤素或者 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基。优选,这些化合物是外消旋-形式。

[0075] 优选的立体定向的茂金属化合物的例证性的、但非限制性实例是外消旋异构体的二甲基甲硅烷基双(茛基)金属二氯, -二乙基或者-二甲基,其中该金属是钛、锆或者铪,优选铪或者锆。特别优选的是该茛基基团不被任何另外的取代基取代。然而,在某些实施方案中该两个茛基也可相互独立地替换为通过 2-甲基-4-苯基茛基; 2-甲基茛基; 2-甲基, 4-[3', 5' -二-叔丁基苯基]茛基; 2-乙基-4-[3', 5' -二-叔丁基苯基]茛基; 2-正丙基-4-[3', 5' -二-叔丁基苯基]茛基; 2-异丙基-4-[3', 5' -二叔丁基苯基]茛基; 2-异丁基-4-[3', 5' -二-叔丁基苯基]茛基; 2-正丁基-4-[3', 5' -二-叔丁基苯基]茛基; 2-仲丁基-4-[3', 5' -二-叔丁基苯基]茛基; 2-甲基-4-[3', 5' -二-苯基苯基]茛基; 2-乙基-4-[3', 5' -二-苯基苯基]茛基; 2-正丙基-4-[3', 5' -二-苯基苯基]茛基; 2-异丙基-4-[3', 5' -二-苯基苯基]茛基; 2-正丁基-4-[3', 5' -二-苯基苯基]茛基; 2-仲丁基-4-[3', 5' -二-苯基苯基]茛基; 2-叔丁基-4-[3', 5' -二-苯基苯基]茛基; 等。优选的立体定向的茂金属化合物的另外的例证性的但非限制性的实例是外消旋异构体的 9-硅杂茛基双(茛基)金属二氯, -二乙基或者-二甲基,其中该金属是钛、锆或者铪,再次,未被取代的茛基基团是特别优选的。然而,在一些实施方案中,该两个茛基基团可以是相互独立地替换为以上列出的取代的茛基基团的任一个。

[0076] 作为本发明催化剂体系所用过渡金属化合物与以上式(1)或者(2)所定义活化剂一起用于烯烃聚合的特别优选的茂金属是外消旋-二甲基甲硅烷基双(茛基)茂铪或者-茂锆, 外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)茂铪或者-茂锆, 外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-茛基)茂铪或者-茂锆, 以及外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-萘基茛基)茂铪或者-茂锆,其中该铪以及锆金属由,除双(茛基)取代基之外,两个另外的取代基取代,该取代基是卤素、优选氯或者溴原子、或者烷基、优选甲基和/或乙基。优选,这些另外的取代基两个都是氯原子或者两个都是甲基。特别优选的过渡金属化合物是二甲基·二甲基甲硅烷基双(茛基)合铪,外消旋-二甲基·二甲基甲硅烷基双(茛基)合锆,外消旋-二甲基·亚乙基双(茛基)合铪,以及外消旋-二甲基·亚乙基双(茛基)合铪。

[0077] 例证性的、而非限制性的实例优选非立体定向的茂金属催化剂是:[二甲基硅烷二基(四甲基环戊二烯基)-(环十二烷基酰胺氨基)]金属二卤化物,[二甲基硅烷二基(四甲基环戊二烯基)(叔丁基酰胺氨基)]金属二卤化物,[二甲基硅烷二基(四甲基环戊二烯基)(外-2-降冰片基)]金属二卤化物,其中该金属是 Zr, Hf, 或者 Ti, 优选 Ti, 以及该卤化物优选为氯或者溴。

[0078] 在优选实施方案中,该过渡金属化合物是桥连或者非桥连的双(取代的或者未被取代的茛基)铪二烷基或者二卤化物。

[0079] 最后，在催化烯烃聚合反应中活性的非茂金属化合物在本发明的催化剂体系以及方法中也适合作为该过渡金属化合物。特别优选的非茂金属催化剂物质是吡啶基胺，其公开在例如 WO 03/040201 中。

[0080] 催化剂化合物的活化剂以及活化方法

[0081] 使该过渡金属化合物活化以产生催化活性，阳离子性的过渡金属化合物，该阳离子性的过渡金属化合物具有空的配位作用位置，单体会对此配位以及然后插入增长聚合物链中。在本发明所述烯烃聚合方法中，具有以下通式 (1) 或者 (2) 的活化剂用来活化该过渡金属化合物：

[0082] 式 (1) 是： $[R^1R^2R^3AH]^+[Y]^-$  (1)

[0083] 其中  $[Y]^-$  是非-配位阴离子 (NCA)，进一步说明如下，

[0084] A 是氮或者磷，

[0085]  $R^1$  以及  $R^2$  是烃基或者含杂原子烃基以及与 A 一起形成第一, 3- 至 10- 元非芳环，其中相邻的环单元的任何个数可以任选是至少一种第二, 两个或者更多个环中芳族或者脂肪族的环或者脂肪族的和 / 或芳环体系的元数，其中所述至少一种第二环或者环状体系是稠合至所述第一环，以及其中第一和 / 或至少一种第二环或者环状体系中的任何原子是碳原子或者杂原子以及可以独立地由一种或多种取代基取代，该取代基选自氢原子、卤素原子、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_5$ - $C_{15}$  芳基、 $C_6$ - $C_{25}$  芳基烷基、以及  $C_6$ - $C_{25}$  烷基芳基、以及  $R^3$  是氢原子或者  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、或者  $R^3$  是  $C_1$ - $C_{10}$  亚烷基其连接至所述第一环和 / 或至少一种第二环或者环状体系。

[0086] 式 (2) 是： $[R_nAH]^+[Y]^-$  (2)

[0087] 其中  $[Y]^-$  是非-配位阴离子 (NCA)，进一步说明如下，

[0088] A 是氮、磷或者氧，

[0089] n 是 3 如果 A 是氮或者磷，以及 n 是 2 如果 A 是氧，以及

[0090] 该基团 R 是相同的或者不同的以及是  $C_1$ - $C_3$  烷基。

[0091] 由此本发明具体涉及新的催化剂体系本身，其包含过渡金属化合物以及以上式 (1) 显示的活化剂，涉及将所述式 (1) 活化剂用于活化烯烃聚合催化剂体系中的过渡金属化合物，以及涉及烯烃聚合方法，该方法包括在聚合条件下使一种或多种烯烃与催化剂体系接触。该催化剂体系包含过渡金属化合物以及式 (1) 活化剂。

[0092] 本发明还涉及烯烃聚合方法，该方法包括在聚合条件下，使一种或多种烯烃与催化剂体系接触，该催化剂体系包含一种过渡金属化合物以及如上式 (2) 所示活化剂。在此方法中，在给定反应温度下随着单体转化率提高，所形成聚合物的  $M_w$  增加。

[0093] 式 (1) 和 (2) 的两阳离子部分及其阴离子部分，其是 NCA，进一步作以下解释。本申请公开的任何阳离子和 NCAs 的组合适用于本发明的方法以及由此被本申请包括。

[0094] 活化剂 - 阳离子

[0095] 上式 (1) 或者 (2) 的活化剂阳离子部分通常是质子化的路易斯碱其能够将诸如来自过渡金属化合物的烷基或者芳基之类的组成部分质子化。因此，中性的离去基团刚一释放（例如来自该活化剂阳离子性部分贡献的质子与过渡金属化合物的烷基取代基的化合而产生的链烷）就产生过渡金属阳离子，其是催化活性物质。

[0096] 在本发明的聚合过程中可以使用上式 (2) 表示的活化剂，其中该阳离子性部分具

有式  $[R_nAH]^+$ , 其中:

[0097] A 是氮、磷或者氧,

[0098] n 是 3 如果 A 是氮或者磷, 以及 n 是 2 如果 A 是氧,

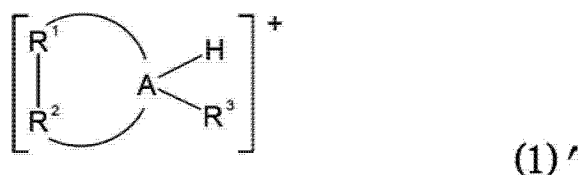
[0099] 以及基团 R 是相同的或者不同的以及是  $C_1-C_3$  烷基。 $[R_nAH]^+$  因此可以是铵, 磷或者氧鎓组成部分, 而 A 可以是氮、磷或者氧。

[0100] 在式  $[R_nAH]^+$  优选的实施方案中, A 是氮或者磷, 因而 n 是 3, 以及基团 R 是相同的。更优选, n 是 3, 以及基团 R 全部相同为甲基、乙基或者丙基, 更优选  $[R_nAH]^+$  是三甲基铵或者 - 磷, 三乙基铵或者 - 磷, 三 (异丙基) 铵或者 - 磷, 三 (正 - 丙基) 铵或者 - 磷。三甲基铵是特别优选的。如果  $[R_nAH]^+$  是氧鎓化合物 (n 是 2), 它优选为二甲醚、二乙醚、四氢呋喃以及二噁烷的氧鎓衍生物。

[0101] 在另一个实施方案中, 上式 (1) 表示的活化剂用于本发明的聚合过程中, 其阳离子性部分具有式  $[R^1R^2R^3AH]^+$ , 其中 A 是氮或者磷,  $R^1$  以及  $R^2$  是烃基或者含杂原子 - 烃基以及与 A 一起形成第一, 3- 至 10- 元非芳环, 其中相邻的环的元数的任意个数, 优选两个、三个、四个或者五个、更优选两个, 可以任选是至少一个第二芳香烃的或者脂肪族的环或者脂肪族的和 / 或具有两个或者更多个环的芳环体系的元数, 其中所述至少一种第二环或者环状体系稠合至所述第一环, 以及其中第一和 / 或至少一种第二环或者环状体系的任意原子是碳原子或者杂原子以及可以独立地被取代, 一种或多种取代基选自氢原子、卤素原子、 $C_1-C_{10}$  烷基, 优选  $C_1-C_5$  烷基,  $C_5-C_{15}$  芳基, 优选  $C_5-C_{10}$  芳基,  $C_6-C_{25}$  芳基烷基, 以及  $C_6-C_{25}$  烷基芳基, 以及  $R^3$  是氢原子或者  $C_1-C_{10}$  烷基或者  $C_1-C_{10}$  亚烷基其连接至所述第一环和 / 或所述至少第二环或者环状体系。由于  $R^1$  以及  $R^2$  还可以是含杂原子 (例如氮、磷或者氧) - 烃基, 它们和 A 形成的该 3- 至 10- 元环和 / 或至少一种第二环或者环状体系可包含一个或多个其它杂原子 (除 A 之外), 比如氮和 / 或氧。氮是优选的其它杂原子其可以在所述第一环和 / 或所述至少一种第二环或者环状体系中被包含一次或者多次。任意其它的杂原子, 优选氮, 可以优选独立地由氢原子, 或者  $C_1-C_5$  烷基取代。

[0102] 在式 (1) 中该阳离子的一个优选实施方案表示如下式 (1)' :

[0103]

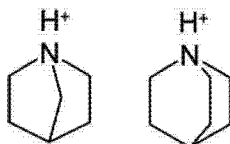


[0104] 在 (1)' 式中,  $R^1$  以及  $R^2$  一起是  $-(CH_2)_a-$  (即, 亚烷基) 基团以及 a 是 3, 4, 5 或者 6, 以及 A 优选为氮,  $R^3$  是氢原子或者  $C_1-C_{10}$  烷基, 或者  $R^3$  是  $C_1-C_{10}$  亚烷基其连接至由 A,  $R^1$ , 和  $R^2$  形成的环。在特定的实施方案中,  $R^3$  是亚烷基, 其具有 1, 2 或者 3 个碳原子, 其连接到由  $R^1$ ,  $R^2$  以及 A。  $R^1$ ,  $R^2$  和 / 或  $R^3$  形成的环还可以是氮杂或者氧杂亚烷基。  $R^1$  以及  $R^2$  优选与氮原子 A 形成 4-, 5-, 6- 或者 7- 元的非芳环。

[0105] 优选, 在式 (1) 或者 (1)' 中 A 是氮, 以及  $R^1$  和  $R^2$  一起是  $-(CH_2)_a-$  基团 (也称为 "亚烷基" 基团) 以及 a 是 3, 4, 5 或者 6, 或者  $R^1$  和  $R^2$  也可以是如上述的氮杂或者氧杂亚烷基。  $R^1$  和  $R^2$  优选与氮原子 A 形成 4-, 5-, 6- 或者 7- 元的非芳环。上述环的非限制性实例是哌啶鎓、吡咯鎓、哌嗪鎓、吡啶鎓、异吡啶鎓、咪唑啉鎓、吗啉鎓、二氢化吡啶鎓等。在 A,  $R^3$  的

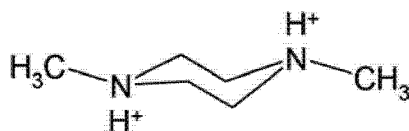
其它取代基,在任何这些情形中优选是  $C_1-C_5$  烷基,更优选  $C_1-C_4$  烷基,更加优选  $C_1-C_3$  烷基,以及更优选为甲基或者乙基。 $R_3$  也可以是  $C_1-C_5$  亚烷基,优选  $C_1-C_4$  亚烷基,更优选  $C_1-C_3$  亚烷基以及更优选  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_2$  或者  $-CH_2-$  基团,其接于第一环包含  $R^1$ ,  $R^2$  和 A 和 / 或至少一种第二环或者环状体系稠合至第一环。因此,  $[R^1R^2R^3AH]^+$  还可以形成三环的结构,举例来说但是不限于这些(其可以进一步在一个或多个位置由任意上述取代基取代以及可包含不饱和度,但优选不是芳香族的):

[0106]



[0107] 如果其它杂原子存在于第一环和 / 或至少一第二环或者环状体系,类似以下的结构,非限制实例(其再一次可以进一步由一个或多个上述取代基取代以及可包含不饱和度,但优选不是芳香族的)可以用作该阳离子:

[0108]

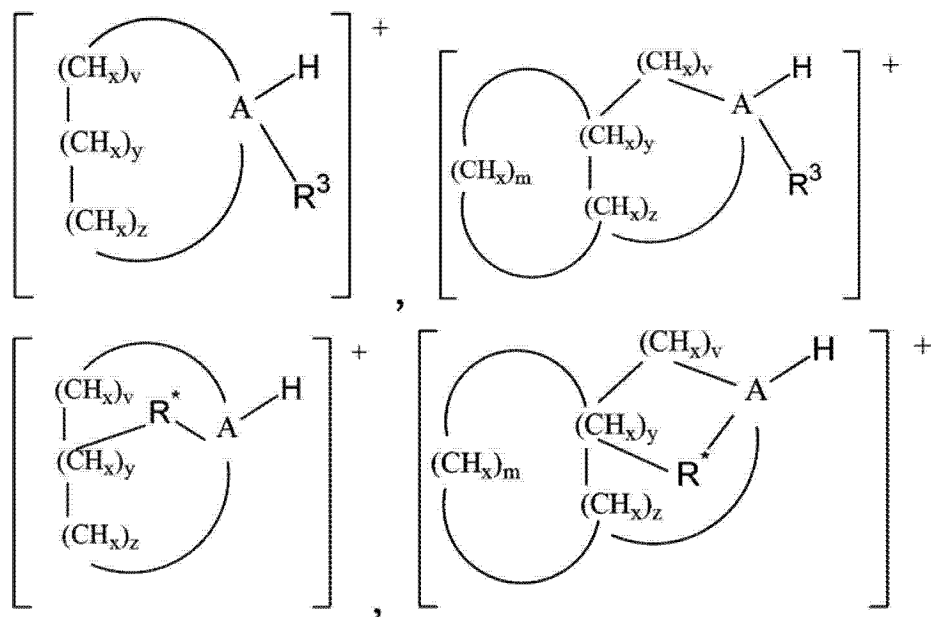


[0109] 在另一优选的实施方案中,由  $R^1$ ,  $R^2$  和 A 形成的环稠合至至少一其它的脂肪族或者芳族的环或者环状体系。例如,如果  $R^1$ ,  $R^2$  以及 A 与杂原子磷或者氮形成 5- 或者 6- 元脂肪族第一环,一个或多个 5- 或者 6- 元芳族的环或者环状体系可以经由第一环的相邻碳原子稠合至所述第一环。

[0110] 在优选实施方案中,  $[R^1R^2R^3AH]^+$  是 N- 甲基吡咯鎓, N- 甲基哌啶鎓, N- 甲基二氢吡啶鎓或者 N- 甲基二氢异吡啶鎓。

[0111] 在另一优选的实施方案中,在式 (1) 中阳离子表示为以下四式中的一种(其基于式 (1) 以及当式 (1) 与本申请有关时,式 (1) 包括其):

[0112]



[0113] 其中各  $x$  是 0, 1 或者 2,  $y$  是 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 或者 10, ( 优选 3, 4, 5, 或者 6),  $v$  是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 或者 7 ( 优选 0, 1, 2 或者 3),  $z$  是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 或者 7 ( 优选 0, 1, 2 或者 3), 以及  $v+y+z=3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 或者 10$  ( 优选  $v+y+z=3, 4, 5$  或者 6),  $m$  是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或者 10 ( 优选 1, 2, 3, 或者 4),  $A$  是氮或者磷 ( 优选氮),  $R^3$  是氢原子或者  $C_1-C_{10}$  烷基,  $R^*$  是  $C_1-C_{10}$  烷基, 其中任何  $(CH_x)$  基团可以独立地由一个或多个取代基取代, 该取代基选自卤素原子,  $C_1-C_{10}$  烷基,  $C_5-C_{15}$  芳基,  $C_6-C_{25}$  芳基烷基, 以及  $C_6-C_{25}$  烷基芳基。在另一个实施方案中,  $(CH_x)$  基团至少之一由杂原子替代, 优选氮。在优选实施方案中, 上式表示的环是饱和或者不饱和的, 但优选不是芳族的。可替换的是, 包含  $(CH_x)_v$ 、 $(CH_x)_y$ 、和  $(CH_x)_z$  的环不是芳族的, 而包含  $(CH_x)_m$  的环可以是或者可以不是芳族的。

[0114] 本申请方法中活化剂也可以是式 (1) 和 / 或 (2) 中至少两种不同活化剂的组合。举例来说, 两种不同的铵基组成部分可以同时与相同或者不同的 NCA 一起使用。使用依照式 (1) 和 / 或 (2) 中的活化剂中两种不同的阳离子性的化合物可以在所产生聚烯烃中产生变宽的 MWD 以及宽范围的熔点以及因此可以用于定制聚合物性能。举例来说,  $N$ - 甲基吡咯鎓以及三甲基铵基可以同样与如下所定义的 NCA 一起组合使用, 尤其是那些比如四 ( 五氟苯基 ) 硼酸盐以及四 ( 七氟代萘基 ) 硼酸盐。此外, 为了获得和阳离子性组分的混合物一样的效应, 可以使用带有阳离子性组分的活化剂, 同时可以加入第二路易斯碱作为游离碱。

[0115] 非配位阴离子 (NCA)

[0116] 在以上式 (1) 以及 (2) 活化剂中,  $[Y]^-$  是非 - 配位阴离子 (NCA)。该术语“非配位阴离子”意指不配位至该催化剂金属阳离子的或者那些配位至该金属阳离子、但仅是弱配位的阴离子。NCA 通常是较大的 ( 大体积 ) 以及能够稳定该活性的催化剂物质, 当该化合物以及该活化剂合并时形成该活性催化剂物质。所述阴离子还必须足够不稳定以至被不饱和和单体代替。此外, 该阴离子不会将阴离子取代基或者碎片向该过渡金属化合物的阳离子转移以至使它形成中性的过渡金属化合物以及来自该阴离子的中性副产物。由此, 适合的 NCA 是当最初形成的配合物分解时不降解至中性的那些。本申请所用两类兼容的 NCAs 已经公开在例如 EP-A-0277 003 和 EP-A-0277 004 中。它们包括 : 1) 阴离子配位配合物, 其包含多个亲油性基团, 共价键配位至并保护带有中心电荷金属或者非金属核心, 以及 2) 阴离子, 其包含多个硼原子比如碳硼烷、金属碳硼烷以及甲硼烷。

[0117] 该阴离子组成部分  $[Y]^-$  包括式为  $[M^{k+}Q_n]^{d-}$  的那些其中  $k$  是 1-3 的整数 ;  $n$  是 2-6 的整数 ;  $n-k=d$  ;  $M$  是选自元素周期表第 13 族的元素, 优选是硼或者铝, 以及  $Q$  独立地是氢化物、桥连或者非桥连的二烷基胺化物、卤化物、烃氧基化物、芳氧基化物、烃基、取代的烃基、卤碳基、取代的卤碳基、以及卤素取代的 - 烃基, 所述  $Q$  具有至多 20 个碳原子条件是至多一次  $Q$  是卤化物 ( 但是多于一个的  $Q$  可以是含卤基团)。优选, 各  $Q$  具有 1-20 个碳原子的氟化烃基, 更优选各  $Q$  为氟化芳基, 以及更优选各  $Q$  为全氟化芳基。适合的  $[Y]^-$  实例也包括二硼化合物, 如美国专利 US5, 447, 895 所公开。

[0118]  $[Y]^-$  优选为  $[B(R^4)_4]^-$ , 其中  $R^4$  是芳基或者取代的芳基, 其一个或多个取代基是相同的或者不同的以及选自烷基、芳基、卤素原子、卤化芳基、以及卤代烷基芳基。用于本发明  $[Y]^-$  优选实例是 : 四苯基硼酸盐, 四 ( 五氟苯基 ) 硼酸盐, 四 - ( 2, 3, 4, 6- 四氟苯基 ) 硼酸盐, 四 - ( 全氟萘基 ) 硼酸盐 ( 也称为四 ( 七氟代萘基 ) 硼酸盐, 四 ( 全氟联苯基 ) 硼酸盐,

以及四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐。尤其优选  $[Y]^-$  是四(五氟苯基)硼酸盐以及四(七氟代萘基)硼酸盐。

[0119] 本申请举例说明的任何 NCA 的  $[Y]^-$  可用于与任何如上文所定义的式 (1) 或者 (2) 活化剂的阳离子组成部分组合。由此,任何优选组成部分  $[Y]^-$  与优选组成部分  $[R^1R^2R^3AH]^+$  或者  $[R_nAH]^+$  的组合被认为公开以及适合于本发明方法。

[0120] 优选活化剂

[0121] 在本发明催化剂体系中以及用于本发明聚合方法优选的式 (1) 活化剂是那些,其中 A 是氮,  $R^1$  以及  $R^2$  一起是  $-(CH_2)_a-$  基团且 a 是 3,4,5,或者 6,以及  $R^3$  是  $C_1, C_2, C_3, C_4$  或者  $C_5$  烷基,以及  $[Y]^-$  是  $[B(R^4)_4]^-$ , 且  $R^4$  是芳基或者取代的芳基,其一个或多个取代基是相同的或者不同的以及选自烷基、芳基、卤素原子、卤化芳基、以及卤代烷基芳基,以及优选  $R^4$  是全卤化芳基,更优选是全氟化芳基,更优选是五氟苯基,七氟代萘基或者全氟联苯基。优选这些活化剂与过渡金属化合物(比如茂金属)结合以形成本发明催化剂体系。

[0122] 在用于本发明聚合方法的催化剂体系中,在式 (2) 催化剂体系中优选活化剂是那些,其中 A 是氮, n 是 3, 所有的基团 R 是相同的以及是甲基、乙基或者异丙基,以及  $[Y]^-$  是  $[B(R^4)_4]^-$ , 且  $R^4$  是芳基或者取代的芳基,其一个或多个取代基是相同的或者不同的以及选自以及选自烷基、芳基、卤素原子、卤化芳基、以及卤代烷基芳基,以及优选  $R^4$  全卤化芳基,更优选是全氟化芳基,更优选是五氟苯基,七氟代萘基或者全氟联苯基。优选,这些活化剂与过渡金属化合物(比如茂金属)结合以形成本发明催化剂体系。

[0123] 在本发明聚合方法中,除前述式 (1) 优选活化剂之外还有式 (2) 活化剂,其中 A 是氮以及所有的基团 R 同样是甲基或者乙基,以及其中在前段中所定义  $[Y]^-$  是优选使用的。再次,优选这些活化剂与茂金属金属化合物(例如本说明书以下所公开的)结合以形成本发明聚合方法所用的催化剂体系。

[0124] 优选催化剂体系

[0125] 在本发明所述烯烃聚合催化剂体系中过渡金属化合物和活化剂的优选组合包含以下组分:

[0126] - 茂金属化合物,优选二烷基甲硅烷基-桥连双(茚基)茂金属,其中该金属是第 4 族金属以及该茚基是未被取代的,或者如果取代的话,则由一个或多个取代基取代,取代基选自  $C_1-C_{10}$  烷基,  $C_5-C_{15}$  芳基,  $C_6-C_{25}$  芳基烷基,以及  $C_6-C_{25}$  烷基芳基;更优选二甲基甲硅烷基双(茚基)金属二氯化物或者-二甲基,亚乙基双(茚基)金属二氯化物或者-二甲基,二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)金属二氯化物或者-二甲基,二甲基甲硅烷基双(2-甲基-茚基)金属二氯化物或者-二甲基,以及二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-萘基茚基)金属二氯化物或者-二甲基,其中在任何情况下该金属可以是锆或者铪;

[0127] - 阳离子组成部分  $[R^1R^2R^3AH]^+$ , 其中优选 A 是氮,  $R^1$  以及  $R^2$  一起是  $-(CH_2)_a-$  基团,其中 a 是 3,4,5 或者 6 以及,与氮原子一起形成,4-,5-,6- 或者 7- 元非芳环经由相邻的环碳原子、任选一个或多个芳族或者杂芳族的环可以与其稠合, 以及  $R^3$  是  $C_1, C_2, C_3, C_4$  或者  $C_5$  烷基,更优选 N-甲基吡咯鎓或者 N-甲基哌啶鎓;或者阳离子性组成部分  $[R_nAH]^+$  其中优选 A 是氮, n 是 3 以及所有 R 是相同的以及是  $C_1-C_3$  烷基,更优选是三甲基铵或者三乙基铵; 以及

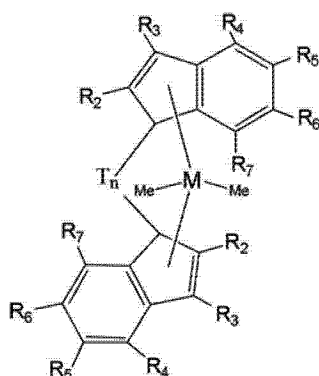
[0128] - 阴离子组成部分  $[Y]^-$  其是 NCA, 优选具有式  $[B(R^4)_4]^-$ , 且  $R^4$  是芳基或者取代的

芳基,其一个或多个取代基是相同的或者不同的以及选自以及选自烷基、芳基、卤素原子、卤化芳基、以及卤代烷基芳基,优选全卤化芳基,更优选全氟化芳基、以及更优选五氟苯基、七氟代萘基或者全氟联苯基。

[0129] 更优选,本发明所述任何聚合方法所用活化剂是三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐, N-甲基吡咯鎓四(五氟苯基)硼酸盐,三甲基铵四(七氟代萘基)硼酸盐,或者 N-甲基吡咯鎓四(七氟代萘基)硼酸盐。该茂金属优选为外消旋-二甲基甲硅烷基双(茚基)二氯化锆或者-二甲基合锆,外消旋-二甲基甲硅烷基双(茚基)二氯化铪或者-二甲基合铪,外消旋-亚乙基双(茚基)二氯化锆或者-二甲基合锆或者外消旋-亚乙基双(茚基)二氯化铪或者-二甲基合铪。

[0130] 在另一个实施方案中,优选的过渡金属化合物包含下式表示的双茚基化合物:

[0131]



[0132] 其中 M 是第 4 族金属,优选为锆, T 是桥连基团(比如亚烷基(亚甲基、亚乙基)或者二取代甲硅烷基或者甲锆烷基,(比如二甲基甲硅烷基)), n 是 0 或者 1,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , 以及  $R_7$  是氢、杂原子、取代的杂原子基团、取代的或者未被取代的烷基、以及取代的或者未被取代的芳基(优选取代的或者未被取代的烷基或者取代的或者未被取代的芳基)。在优选实施方案中,  $R_2$  是氢。在另一优选的实施方案中,  $R_2$  以及  $R_4$  是氢。在另一优选的实施方案中  $R_2$  是氢以及  $R_4$  是  $C_1$ - $C_{20}$  烷基(优选甲基)或者芳基(比如取代的或者未被取代的苯基)。在另一优选的实施方案中  $R_2$  以及  $R_4$  是甲基。在另一个实施方案中,  $R_2$  以及  $R_4$  不是甲基。在另一个实施方案中,  $R_2$  不是甲基。在另一优选的实施方案中,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , 以及  $R_7$  是氢以及  $R_2$  是取代的或者未被取代的烷基是取代的或者未被取代的芳基(优选为甲基)。在另一优选的实施方案中,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , 以及  $R_7$  是氢以及  $R_4$  是取代的或者未被取代的烷基是取代的或者未被取代的芳基(优选为甲基或者苯基)。

[0133] 由前述优选茂金属化合物、优选的活化剂阳离子性组成部分以及优选的活化剂阴离子组成部分任何组合产生的任何催化剂体系,应明确公开以及可以按照本发明所述用于一种或多种烯烃单体聚合中。此外,两种不同活化剂的组合可以使用同样的或者不同的茂金属(多种)。

[0134] 清除剂或者附加活化剂

[0135] 适合本发明所有方面的催化剂体系,除如上所述过渡金属化合物以及活化剂之外,可包含,另外的附加物(附加活化剂或者清除剂)如以下所述。

[0136] 共活化剂是能够烷基化该过渡金属配合物的化合物,因此如果与活化剂结合使用,则形成活化催化剂。共活化剂包括如以下提及的铝氧烷,以及如以下进一步所列的

烷基铝。铝氧烷优选是低聚物铝化合物,其表示为通式  $(R^x-Al-O)_n$ , 其是环状化合物,或者  $R^x (R^x-Al-O)_n AlR^x_2$ , 其是直链化合物。大多数普通铝氧烷是环状以及直链化合物的混合物。在铝氧烷通式中,  $R^x$  独立地是  $C_1-C_{20}$  烷基, 举例来说, 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、其异构体等, 以及 "n" 是 1-50 的整数。更优选,  $R^x$  是甲基以及 "n" 至少是 4。甲基铝氧烷 (MAO) 以及包含一些更高级烷基的改性 MAO, 本申请称为 MMAO, 以改善溶解度, 乙基铝氧烷, 异丁基铝氧烷等用于本申请。特别有用 MAO 可以按 10 重量 % 甲苯溶液购自 Albemarle。当该预催化剂不是二烷基或者二氢化物配合物时, 共活化剂一般仅与路易斯酸活化剂和离子活化剂组合使用。

[0137] 在一些实施方案中, 清除剂可以用以 "清洗" 毒物的反应否则那些毒物会与该催化剂起反应以及使它减活。用作清除剂的典型的铝或者烷基硼组分表示为通式  $R^x JZ_2$  其中 J 是铝或者硼,  $R^x$  是  $C_1-C_{20}$  烷基, 比如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、及其异构体, 以及各个 Z 独立地是  $R^x$  或者不同的单价的阴离子配位体, 比如卤素 (Cl, Br, I), 烃氧基 ( $OR^x$ ) 等。更优选的烷基铝包括三乙基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三正己基铝、三甲基铝及其组合。优选的烷基硼包括三乙基硼。清除化合物也可以是铝氧烷以及改性铝氧烷, 其包括甲基铝氧烷以及改性甲基铝氧烷在内。

[0138] 制备催化剂体系的方法

[0139] 本发明催化剂体系可以依照本领域已知的方法制备。为了获得如上文所定义的式 (1) 或者 (2) 活化剂的阳离子, 举例来说, 铵阳离子可以以盐来提供, 其可以由胺与酸反应合成, 其中酸的共轭碱保留作为该配对阴离子或者与其它阴离子互换。参见 "Organic Chemistry," Pine 等人, 第 4 版, McGraw-Hill, 1980。举例来说, 有用的合成是反应轻微过量的 HCl (作为  $Et_2O$  溶液) 与胺在己烷中产生直接沉淀的胺氢氯化物。该氯化物可以通过与根据本发明所述适合的 NCA 阴离子交换替代。参见参考文献 *Chemische Berichte*, 1955, 第 88 卷, 第 962 页, 或者美国专利 US5, 153, 157 以及作为本申请参考文献。磷化氢以及醚同样用酸质子化以及可以进行阴离子交换反应至所要求的磷盐, 比如参见德国专利 DE2116439。

[0140] 该催化剂体系也可包括支撑材料或者载体。通常该支撑物是多孔材料, 例如, 滑石、或者无机氧化物。其它的合适的支撑材料包括沸石、粘土、以及有机粘土。

[0141] 优选的支撑材料是无机氧化物, 包括第 2, 3, 4, 5, 13 或者 14 族金属氧化物。优选支撑物包括二氧化硅, 二氧化硅可以是或者可以不是脱水的, 煅制二氧化硅, 氧化铝 (WO 99/60033), 二氧化硅 - 氧化铝及其混合物。其它的有用的载体包括氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱石 (欧洲专利 EP-B1 0 511 665)、层状硅酸盐、沸石、滑石、粘土 (美国专利 US6, 034, 187) 等。此外, 可以组合使用这些支撑材料、例如二氧化硅 - 铬、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅 - 二氧化钛等。

[0142] 优选该支撑材料表面积范围为约 10 至约  $700m^2/g$ , 孔体积范围为约 0.1 至约 4.0cc/g 孔体积范围为约 5 至约  $500\mu m$ 。更优选, 该该支撑材料表面积范围为约 50 至约  $500m^2/g$ , 孔体积范围为约 0.5 至约 3.5cc/g 以及平均粒度为约 10 至约  $200\mu m$ 。更优选, 该该支撑材料表面积范围为约 100 至约  $400m^2/g$ , 孔体积为约 0.8 至约 3.0cc/g 以及平均粒度为约 5 至约  $100\mu m$ 。本发明所用载体平均孔径一般具有孔径范围为 10 到 **1000Å**, 优选



50 至约500Å,以及更优选 75 至约350Å。

#### [0143] 聚合方法

[0144] 可以使用任何已知的聚合方法制备本共聚物。聚合方法包括高压、淤浆、气相、本体、悬浮、超临界、液相及其组合。该催化剂可以是均匀溶液、支撑、或者其组合形式。聚合可以连续、半连续或者分批实施以及可以包括应用链转移剂、清除剂、或者其它上述添加剂,根据认为合适的。连续法意指存在连续加料至反应器体系,以及从反应器体系收回反应物以及产物。连续法可以按稳态操作,即,如果该流速的组成、温度/压力以及进料组成保持不变,则流出物组成随时间保持固定。例如连续法制备聚合物会是一种,其中反应物连续地被引入一个或多个反应器和连续地取出聚合物产物。

[0145] 本申请所述催化剂体系可以有利地在均相溶液方法中使用。通常这涉及在连续反应器中聚合,其中形成的聚合物以及供给的起始单体以及催化剂原料被搅拌以减小或者消除浓度梯度。一些有用方法在处于高压下聚合物的浊点之上操作。反应环境包括该情况,其中单体用作稀释剂或者溶剂以及该情况,其中液态烃用作稀释剂或者溶剂。优选的烃类液体既包括脂肪族的又包括芳族的流体,比如除硫直馏轻汽油馏分以及链烷、如丙烷、异丁烯、混合丁烷、己烷、戊烷、异戊烷、异己烷、环己烷、异辛烷,以及辛烷。

[0146] 一般通过用反应器夹套或者冷却盘管的反应器冷却抵消聚合热以冷却该反应器内容物、自动冷却、预冷冻进料、液体介质(稀释剂、单体或者溶剂)或者全部三者的组合实现在该反应器中的温度控制。也可以用预先冷却的给料的绝热反应器使用。该反应器温度也取决于使用的催化剂。通常,该反应器温度范围为约 30°C 至约 250°C,优选约 60°C 至约 200°C。压力范围通常是大气压力直至高压比如约 300MPa,约 200MPa 或者约 100MPa。此外较低压力至多约 50,约 40,约 30,约 20 或者约 15MPa 是合适的。压力范围下限可以是任何,从约 0.1MPa,比如 0.5MPa,约 1MPa 或者约 2.0MPa。在至少一具体实施方案中,该反应器压力小于 600 磅/平方英寸 (psi) (4.14MPa),或者小于 500psi (3.45MPa) 或者小于 400psi (2.76MPa),或者小于 300psi (2.1MPa),比如大气压力至约 400psi (2.76MPa)。在另一个实施方案中,反应器压力为约 400psi (2.76MPa) 至约 4000psi (27.6MPa),或者从约 1000psi (6.9MPa) 至 2000psi (13.8MPa),或者从约 1200psi (8.27MPa) 至 1800psi (12.4MPa)。

[0147] 在反应器中单体浓度(基于全部反应混合物)无论何处可以从非常稀的直至使用单体作为该溶剂。合适的单体浓度可以是,举例来说高达约 2mol/L,高达约 5mol/L,高达约 10mol/L,乃至更高,比如高达约 15mol/L。

#### [0148] 共聚物应用

[0149] 本申请所述乙烯-基共聚物,单独以及与其它的材料结合都适合于应用在上述制品如薄膜、纤维以及无纺织物、挤出以及模塑的制品中。薄膜实例包括吹塑或者流延薄膜,其制备是通过共挤出或者通过层压成型,其用作收缩薄膜、食品薄膜、拉伸薄膜、密封薄膜、定向膜、快餐包装、重负载袋、食品袋、烘焙以及冷冻食品包装、医疗包装、工业用衬里、膜片等在食品接触以及非食品接触应用中。纤维实例包括但是不局限于纺粘以及熔融吹制纤维操作用于纺织或者无纺形式以制备过滤器、尿布织物、卫生产品、医疗服装、土工织物等。挤出或者模塑的制品实例包括管材、医疗管材、或者电线与电缆涂层。

[0150] 其它合乎需要的制品可以由该共聚物制备和/或包括该该共聚物,该制品包括汽

车的部件和运动装备。更具体而言,汽车的部件包括比如缓冲器、栅网、密封面零件(trim parts)、仪表盘以及仪表板、外门以及防护罩部件、阻流板、挡风板、毂封端、反射镜外罩、主体面板、保护侧模制品、和其它汽车、卡车、船、和其它交通工具的内部和外部的部件。

[0151] 可以通过任意的挤出或者模塑技术形成的其它制品包括或者结合了医用液体贮藏容器比如用于存储以及 IV 血液或者溶液输液的袋、小包、和瓶子;通过辐照保存的食品包裹或者容纳的袋、小包、和瓶子,其它的卫生器材包括输液工具包、导管、和呼吸治疗器材,以及用于卫生器材和食品的包装材料,其可以通过  $\gamma$  或者紫外辐射辐照,其包括托盘,以及液体存储,尤其是水、奶、或者果汁,容器,其包括个体服务容器以及大容量存储容器。

[0152] 本申请所述乙烯-基共聚物,尤其在低乙烯含量下,还用作流变学改性剂以及尤其是润滑油组合物的粘度改进剂。可以使用本申请共聚物的润滑基础油实例包括矿物油以及合成油,比如聚  $\alpha$ -烯烃,多元醇酯,以及聚亚烷基二醇。优选使用矿物油或者矿物油与合成油掺混物。该矿物油通常在净化比如脱蜡后使用。虽然矿物油根据净化方法被分成几类,但是,合适的矿物油通常具有的蜡含量为 0.5wt.% 至约 10wt.%。而且,通常使用运动粘度为 10-200cSt 的矿物油。

[0153] 合适的基础油包括那些通常用作火花-点火以及压缩-点火内燃引擎的机油箱润滑油,比如汽车以及卡车发动机、船用和铁路用柴油发动机等。通过在通常用于和/或适合作功率传输流体比如自动传动液、牵引机流体、通用牵引机流体以及液压液、重负载液压液、动力转向流体等的基础油中使用该乙烯系共聚物,也实现了有益的结果。齿轮润滑剂、工业油剂、泵油剂及其它润滑油组合物也因加入本申请乙烯-基共聚物而受益。

[0154] 合适的基础油不但包括衍生自石油的烃油,而且包括合成的润滑油比如二元酸酯、由一价酸、聚二醇、二元酸以及醇酯化制造的复合酯、聚烯烃油等。因此,乙烯-基共聚物适宜结合进合成基础油之中比如二羧酸、聚二醇以及醇的烷基酯,聚  $\alpha$ -烯烃,聚丁烯,烷基苯,磷酸有机酯,聚硅酮油剂。

[0155] 上述油成分可以任选地包含其它的常规的添加剂,比如,例如降凝剂、抗磨剂、抗氧化剂、其他的粘度-指数改进剂、分散剂、腐蚀抑制剂、防泡沫剂、清洁剂、防锈剂、摩擦改性剂等。

[0156] 通常,本申请的乙烯-基共聚物加到润滑油组合物中以提高它的粘度的数量是所述润滑油组合物的约 0.01wt.% 至约 10wt.%, 比如约 0.2wt.% 至约 5wt.%。

[0157] 该乙烯-基共聚物也用作,诸如乙烯均聚物或者共聚物,或者丙烯均聚物或者共聚物,以及热塑性硫化产品("TPV")之类的常规的聚合物组合物的掺混组分。而且,上述的乙烯-基共聚物可以在模塑制品、挤出物、薄膜、例如、吹塑薄膜等、纺织以及无纺织物、粘合剂、和常规的弹性体应用中用作添加剂或者基本组分。

[0158] 尤其当由溶液聚合制备时,本申请共聚物会提供自由流动的粒料,其熔体流动速率(MFR)范围为约 0.5 至约 10 克/10 分钟(于 230°C 以及 2.16 公斤下测量)。应理解上述粒料,在该除尘器本身中,以及在从除尘器到打包机的传送装置中不倾向粘在一起以及聚集以及去该除尘器途中粘附至处理设备,与没有结晶度或者熔点低于加工设备工作温度(约 30°C)的聚合物相比较。另外,常规的聚合物,其具有的 MFR 高于 2 克/10 分钟其是无定形的或者熔点低于加工设备工作温度(约 30°C),没有结构完整性以及是一般包装在包中。本共聚物可以袋装包装,其效率更高以及更经济。

[0159] 现参照实施例以及附图更具体公开本发明。

[0160] 在实施例中,重均以及数均分子量通过 GPC 测定使用 Waters Alliance 2000 凝胶渗透色谱仪,其配备 Waters 差示折光计,其测量溶剂与包含分级聚合物溶剂之间的折射指数差。该体系在 145°C 使用以及 1,2,4-三氯苯 (TCB) 作为该流动相用 ~ 250ppm 6-叔丁基对甲酚 (BHT) 稳定。所用流速是 1.0 毫升 / 分钟。使用三根 (聚合物实验室) PLgel Mixed-B 柱。此技术在 "Macromolecules", 第 34 卷, 第 19 期, 第 6812-6820 页, 以及 "Macromolecules", 第 37 卷, 第 11 期, 第 4304-4312 页中讨论, 其中两者都引入本文作为参考。

[0161] 柱组的分离效率使用系列窄分子量分布聚苯乙烯标准物校准,其反映样品的预期分子量范围以及柱组排阻极限。至少 10 个单独的聚苯乙烯标准物, 范围从  $M_p \sim 580$  至 10,000,000, 用来产生该校正曲线。该聚苯乙烯标准物从 Polymer Laboratories (Amherst, MA) 或者同等来源获得。为确保内部一致性,在针对各聚苯乙烯标准物测定保留体积之前,该流速分别针对每一校准物试验校正以对流速标记器产生共同峰值位置 (形成正的注入峰)。由此分配的流动标记器峰值位置当分析样品也用于校正流速;因此,它是该校准程序的基本部分。通过按针对各个 PS 标准物的 DRI 信号记录在峰值处的保留体积,以及拟合此数据集至平方多项式产生校正曲线 ( $\log M_p$  对应保留体积)。使用 Viscotec 3.0 软件对聚苯乙烯标准物作曲线。使用 WaveMetrics, Inc. Igor Pro 以及 Viscotec 3.0 软件使用更新的校准常数分析样品。

[0162] 峰值熔点 ( $T_m$ ) 以及峰值结晶温度 ( $T_c$ ), 玻璃化转变温度 ( $T_g$ ), 以及熔化热 ( $\Delta H$ ) 依照 ASTM D3418-03 使用以下方法测定。差示扫描量热 (DSC) 数据使用 Perkin Elmer Pyris 1 机器获得。样品称重大约 5-10mg 密封在铝密封样品盘中。该 DSC 数据首先记录以 10°C / 分钟的速率。逐渐加热样品至 200°C 该样品在第二冷却-加热周期应用之前在 200°C 下保持 5 分钟然后以 10°C / 分钟的速率冷却降至 -100°C。记录第一以及第二两者的循环过程。测量在第 2 熔融曲线吸热峰下面积以及用于测定熔化热。本申请报告的熔融以及结晶温度在第二加热 / 冷却循环期间获得。

[0163] 乙烯 / 丙烯共聚物的乙烯含量根据以下方法使用 FTIR 测定。聚合物的薄均匀薄膜, 在约 150°C 温度下压片, 安装在 Perkin Elmer Spectrum 2000 红外分光光度计上。该样品全波谱  $600\text{cm}^{-1}$  至  $4000\text{cm}^{-1}$  被记录以及计算在该光谱中在  $\sim 1165\text{cm}^{-1}$  下的丙烯谱带下面积以及在  $\sim 732\text{cm}^{-1}$  下乙烯谱带面积。该亚甲基振动波段的基线积分范围名义上是从  $695\text{cm}^{-1}$  至在 745 和  $775\text{cm}^{-1}$  之间的最小值。该聚丙烯波段的基线积分范围名义上是从  $1195$  至  $1126\text{cm}^{-1}$ 。根据以下等式计算乙烯含量重量 %:

[0164] 乙烯含量 (wt. %) =  $72.698 - 86.495X + 13.696X^2$

[0165] 其中  $X = AR / (AR + 1)$  以及 AR 是在  $\sim 1165\text{cm}^{-1}$  处峰面积相对在  $\sim 732\text{cm}^{-1}$  处峰面积的比率。

[0166] 其他的特定的实施方案

[0167] 还提供以下其它的实施方案:

[0168] A. 乙烯共聚物, 其包含 40wt. % 至 70wt. % 衍生自乙烯的单元以及至少 30wt. % 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子  $\alpha$ -烯烃的单元, 其中该共聚物具有以下性能:

[0169] (a) 重均分子量 ( $M_w$ ), 通过 GPC 测量, 范围为 50,000-200,000g/mol;

- [0170] (b) 熔点 ( $T_m$ ), 按 $^{\circ}\text{C}$ 计, 通过 DSC 测量, 其满足关系:
- [0171]  $T_m > 3.4 \times E - 180$
- [0172] 其中 E 是该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量 %;
- [0173] (c)  $M_w/M_n$  的比率为 1.8-2.5;
- [0174] (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm; 以及
- [0175] (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。
- [0176] B. 实施方案 A 的共聚物, 包含 40wt. % 至 55wt. % 衍生自乙烯的单元。
- [0177] C. 实施方案 B 的共聚物, 包含 60wt. % 至 45wt. % 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的单元。
- [0178] D. 前述实施方案中任一共聚物, 熔点 ( $T_m$ ), 按 $^{\circ}\text{C}$ 计, 通过 DSC 测量, 满足关系:
- [0179]  $T_m > 3.4 \times E - 170$ ,
- [0180] 优选  $T_m > 3.4 \times E - 160$ ;
- [0181] 更优选  $T_m > 3.4 \times E - 90$
- [0182] 其中 E 是该共聚物中衍生自乙烯的单元的重量 %。
- [0183] E. 乙烯共聚物, 包含 70wt. % 至 85wt. % 衍生自乙烯的单元以及至少 12wt. % 衍生自至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单元, 其中该共聚物具有以下性能:
- [0184] (a) 重均分子量 ( $M_w$ ), 通过 GPC 测量, 范围为 50,000-200,000g/mol;
- [0185] (b) 熔点 ( $T_m$ ), 通过 DSC 测量, 至少为  $100^{\circ}\text{C}$
- [0186] (c)  $M_w/M_n$  比率为 1.8-2.5;
- [0187] (d) 第 4 族金属含量不大于 5ppm; 以及
- [0188] (e) 第 4 族金属的 wt ppm/ 第 5 族金属的 wt ppm 的比率至少为 3。
- [0189] F. 实施方案 E 的共聚物, 其熔点 ( $T_m$ ), 通过 DSC 测量, 为至少  $110^{\circ}\text{C}$ 。
- [0190] G. 前述实施方案中任一共聚物, 其中所述至少一种  $\alpha$ -烯烃选自丙烯、丁烯、己烯以及辛烯, 以及优选包含丙烯。
- [0191] H. 前述实施方案中任一共聚物, 包含不大于 25ppm 的 Zn。
- [0192] I. 制备实施方案 A-D、G 和 H 中任一共聚物的方法, 该方法包括使单体混合物在聚合条件下与催化剂组合物接触, 该单体混合物包含 40wt. % 至 70 重量 % 的乙烯以及至少 30 重量 % 的至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃, 该催化剂组合物包含过渡金属的桥连双-茛基配合物。
- [0193] J. 制备实施方案 E-H 中任一共聚物的方法, 该方法包括使单体混合物在聚合条件下与催化剂组合物接触, 该单体混合物包含 70wt. % 至 85 重量 % 的乙烯以及至少 12 重量 % 的至少一种具有 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃, 该催化剂组合物包含过渡金属的桥连双-茛基配合物。
- [0194] K. 实施方案 I 或者实施方案 J 的方法, 其中该过渡金属包含铪和 / 或锆。
- [0195] L. 实施方案 I-K 中任一项的方法, 其中该桥连双-茛基配合物包含二烷基甲硅烷基桥连基, 以及优选包含二甲基·二甲基甲硅烷基双茛基合铪。
- [0196] M. 实施方案 I-L 中任一项的方法, 其中该催化剂组合物包含氟代芳基硼酸盐活化剂, 并且优选包含全氟苯基硼酸盐活化剂。
- [0197] N. 实施方案 I-M 中任一项的方法, 其中该催化剂、组合物包含外消旋-二甲基·二

甲基甲硅烷基双茛基合铈以及四 - 五氟苯基硼酸三甲基铵活化剂。

[0198] 0. 润滑油组合物,其包含 (a) 基础润滑油以及 (b) 实施方案 A-D 任一项的乙烯共聚物。

[0199] 实施例 1-3

[0200] 实施例 1 和 2 的聚合物组合物在连续搅拌釜式反应器中合成。该聚合在溶液中实施、使用异己烷作为溶剂。在该反应器中,实施聚合的总压力为 290psi (2MPa)。乙烯以及丙烯进料速度,以及反应器温度列在表 1 中。

[0201] 该催化剂是外消旋 - 二甲基 · 二甲基甲硅烷基双 (茛基) 合铈 (茂金属) 其用在甲苯溶液中的三甲基铵四 (五氟苯基) 硼酸盐 (活化剂) 预活化,该活化剂注入该反应器。茂金属相对活化剂摩尔比为约 1:1.03。在甲苯中茂金属浓度是  $1.74 \times 10^{-4}$  摩尔 / 升以及该活化剂浓度是  $1.68 \times 10^{-4}$  摩尔 / 升。该催化剂溶液的进料速度列在表 1 中。三正辛基铝 (TNOA) 以 25wt% 溶于异己烷以及注入该反应器作为清除剂。该清除剂溶液的进料速度列在表 1 中。

[0202] 在该方法中,用温度控制来获得所要求分子量。从该反应器出来的共聚物溶液通过添加水阻止进一步聚合然后使用通常已知的脱挥发分方法比如闪蒸或者液相分离除去挥发成份,首先通过除去大部分异己烷以提供浓缩溶液,然后通过在水条件下使用脱挥发器或者双螺杆脱挥发成份挤出机汽提残余溶剂以致最后得到熔融聚合物组合物,其包含少于 0.5 重量 % 溶剂及其它挥发物。该熔融聚合物冷却直到成为固体。

[0203] 表 1

[0204]

实施例	1	2	3
最终聚合物重量 (g)	297.2	398	387
产物中乙烯 %	46.27	47.09	48.77
催化剂进料速度 (g/h)	0.00516	0.00516	0.00516
TNOA 进料速度 (mol/h)	$3.35 \times 10^{-4}$	$3.35 \times 10^{-4}$	$3.35 \times 10^{-4}$
C2 进料速度 (g/h)	330	358.7	358.7
C3 进料速度 (g/h)	761.4	762.17	764.32
C6 进料速度 (g/h)	3564	3564	3564
反应温度 . (°C)	65	70	80
生产速率 (g/h)	324.6	426.6	402.7

[0205] 所生成共聚物的性能归纳于表 2 以及在图 1 中,其也显示依照美国专利 US6,589,920 ('920 专利')。实施例 6-8 制备的共聚物的性能。

[0206] 表 2

[0207]

	MFR(克/10分钟)	乙烯(wt%)	DSC 熔点(°C)
实施例 1	0.94	46.27	33.36
实施例 2	1.15	47.09	37.87
实施例 3	1.4	48.77	43.21
'920 专利实施例 6		47.2	-38.5
'920 专利实施例 7		46.8	-36.2
'920 专利实施例 8		49.6	-40.8

[0208] 看到本申请实施例 1-3 的共聚物熔点实质上高出 920 专利所制备的聚合物约 60°C, 表明本申请聚合物结构上不同于 920 专利聚合物。

[0209] 实施例 4-6

[0210] 用于实施例 4-6 的聚合方法与实施例 1 所述的相同, 除归纳于表 3 的反应参数之外。

[0211] 表 3

[0212]

实施例	4	5	6
最终聚合物重量(g)	39.5	27.3	103
产物中乙烯%	57.89	57.75	53.21
催化剂进料速度(g/h)	0.00516	0.00516	0.00516
TNOA 进料速度(mol/h)	0.12	0.12	0.12
C2 进料速度(g/h)	785.5	765.7	765.7
C3 进料速度(g/h)	250.9	320.9	320.9
C6 进料速度(g/h)	3564	3564	3564
反应温度(°C)	100	120	100
生产速率(g/h)	101.1	81.1	76.7

[0213] 所生成共聚物的性能是归纳于表 4 以及图 1 中。

[0214] 表 4

[0215]

实施例	4	5	6
MFR	3.085	3.04*	6.89
C2	57.89	57.75	53.21
Mn	45066	33931	45917
Mw	110543	71202	98766
Mz	221631	138163	181746
Mw(LS)	118601	71296	110109
DSC	59.19	58.52	43
Mw/Mn	2.45	2.10	2.15
Mz/Mw	2.00	1.94	1.84
Tm DSC	59.19	58.52	43

[0216]

[0217] \* 第二次测量是 14.5g/10min

[0218] 实施例 7-11

[0219] 用于实施例 7-11 的聚合方法与实施例 1 所述的相同除归纳于以下表 5 的反应参数之外。所生成共聚物的性能是归纳于表 6 以及图 1 中。

[0220] 表 5

[0221]

实施例	7	8	9	10	11
产物中乙烯%	77.1	81.9	75.6	80.8	85.4
催化剂进料速度 (mol/min)	$1.12 \times 10^{-7}$	$1.12 \times 10^{-7}$	$1.12 \times 10^{-7}$	$1.12 \times 10^{-7}$	$1.12 \times 10^{-7}$
TNOA 进料速度(g/h)					
C2 进料速度(g/h)	6	8	6	8	10
C3 进料速度(g/h)	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09
C6 进料速度(ml/min)	80	80	80	80	80
反应温度(°C)	130	130	120	120	120
生产速率(g/min)	4.4	5.4	4.7	6.4	7

[0222] 表 6

[0223]

实施例	wt%C2	T <sub>m</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>
7	77.1	114.4	8617	52572	113630	6.10	2.16
8	81.9	117.83	14223	58027	127331	4.08	2.19
9	75.6	115.57	21517	75976	150445	3.53	1.98
10	80.4	117.05	20775	61843	123078	2.976799	1.990169
11	85.4	119.46	25840	98553	224636	3.813971	2.279342

[0224] 虽然本发明已经参考特定的实施方案加以公开和举例说明，本领域的技术人员将会理解本发明会为本身提供不一定在本文中举例说明的改变。因而，由于这个缘故，为了确定本发明的真实范围，应完全参考所附的权利要求书。



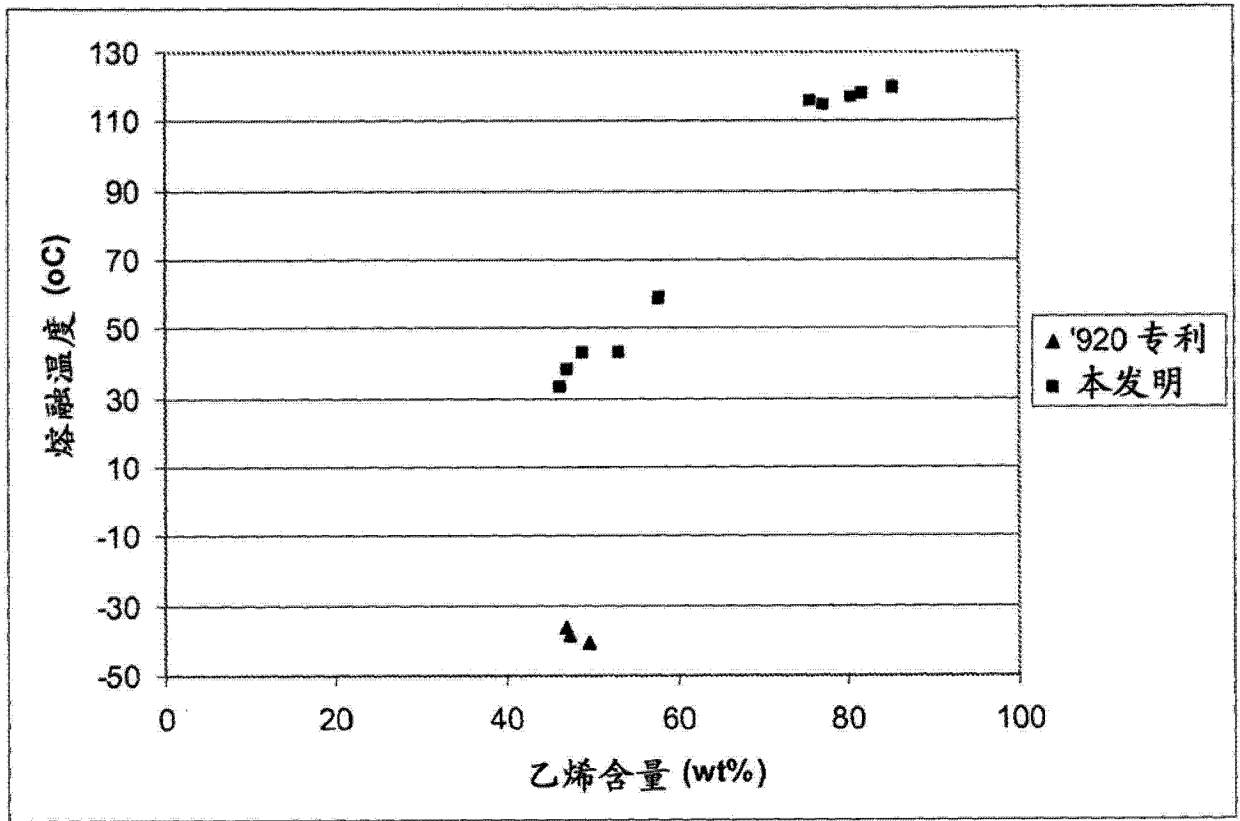


图 1