

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 2/42 C08L 23/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00807404.6

[43] 公开日 2002 年 5 月 22 日

[11] 公开号 CN 1350552A

[22] 申请日 2000.3.6 [21] 申请号 00807404.6

[30] 优先权

[32] 1999.3.9 [33] EP [31] 99200698.1

[86] 国际申请 PCT/EP00/01924 2000.3.6

[87] 国际公布 WO00/53646 英 2000.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.9

[71] 申请人 巴塞尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

共同申请人 纳幕尔杜邦公司

[72] 发明人 G·科利纳 E·B·库林 G·切钦

G·巴鲁兹

A·费特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

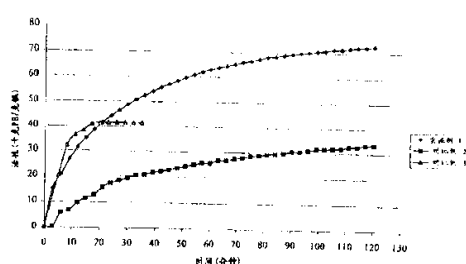
代理人 卢新华 郭广迅

权利要求书 10 页 说明书 40 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 烯烃(共)聚合的多阶段方法

[57] 摘要

烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 聚合的多阶段方法, 其中 R 是氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 烷基, 环烷基或芳基基团, 所述方法包括: (I) 在催化剂存在下进行的第一聚合反应阶段, 该催化剂含有烷基铝化合物和一种固体组分之间的反应产物, 所述固体组分含至少一种不含有 $\text{M}^I - \pi$ 键的过渡金属 M^I 的化合物, 由此得到一种多孔性聚合物; (II) 处理阶段, 其中所述多孔性聚合物与一种能够去活化阶段(I)中所用催化剂的化合物及一种后过渡金属络合物接触; 和(III)第二聚合反应阶段, 其在获自处理阶段(II)的产物的存在下完成。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种烯烃聚合反应的多阶段方法，其包括：

(I) 第一聚合反应阶段，其中，式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的一种或多种烯烃，其中 R 是氢，或线型的或支化的，饱和的或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，环烷基或芳基，在含有烷基铝化合物与固体组分之间的反应产物的催化
5 剂存在下在一个或多个反应器内聚合，所述固体组分含有至少一种选自钛和钒之间、不含有 $\text{M}^{\text{I}}-\pi$ 键的过渡金属 M^{I} 的化合物以及镁的卤化物，旨在产生具有孔隙率的烯烃聚合物，该孔隙率以空隙百分比表示，大于 5%；

10 (II) 处理阶段，其中获自所述第一聚合反应阶段(I)的产物，以任一顺序进行下述步骤：

(a) 任选与能够去活化阶段(I)中所用催化剂的化合物相接触；和

15 (b) 任选在适用活化剂的存在下，再与后过渡金属络合物接触；和

(III) 第二聚合反应阶段，其中一种或多种烯烃单体在获自段(II)的产物存在下在一个或多个反应器内聚合。

2. 根据权利要求 1 的多阶段方法，其中在阶段(I)内，所述烷基铝化合物是三烷基铝、烷基铝卤化物或烷基倍半氯化铝，所述镁卤
20 化物是 MgCl_2 和所述过渡金属 M^{I} 的化合物选自钛的卤化物、钛的卤化醇盐、 VC1_3 、 VC1_4 、 VOCl_3 和钒的卤化醇盐。

3. 根据权利要求 2 的多阶段方法，其中所述过渡金属 M^{I} 化合物选自 TiCl_4 、 TiCl_3 和式 $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{I}})_m\text{X}_n$ 的卤化醇盐，其中 R^{I} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基基团或 $-\text{COR}^{\text{I}}$ 基团，X 是卤素和 $(m+n)$ 与钛的氧化态一致。

25 4. 根据权利要求 1 的多阶段方法，其中在阶段(I)中，所述固体组分是平均直径为 $10\ \mu\text{m}$ 至 $150\ \mu\text{m}$ 的球状颗粒。

5. 根据权利要求 1 的多阶段方法，其中阶段(I)所用的催化剂包括铝-烷基化合物、给电子化合物(外给体)与固体组分之间反应的产物，所述固体组分包括至少一种选自钛和钒之间并不含有 $\text{M}^{\text{I}}-\pi$ 键
30 的过渡金属 M^{I} 的化合物，镁卤化物和给电子化合物(内给体)。

6. 根据权利要求 1 的多阶段方法，其中在第一聚合反应阶段(I)中所获得的烯烃聚合物的孔隙率大于 10%。

7. 根据权利要求 6 的多阶段方法, 其中所述孔隙率的 40% 以上应归于直径大于 10,000Å 的孔。

8. 根据权利要求 1 的多阶段方法, 其中在处理阶段 (II) (a) 中, 所述能够去活化阶段 (I) 中所用催化剂的化合物具有式 $R^{IV}_{y-1}XH$, 其中 R^{IV} 是氢或 C_1-C_{10} 烷基基团, X 是氧、氮或硫, 和 y 与 X 的化合价一致。

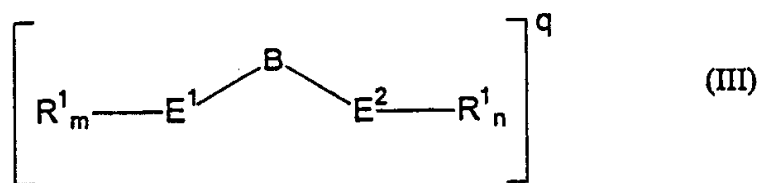
9. 根据权利要求 8 的多阶段方法, 其中能够去活化阶段 (I) 中所用催化剂的所述化合物选自 H_2O 、 NH_3 、 H_2S 、 CO 、 COS 、 CS_2 、 CO_2 和 O_2 。

10. 根据权利要求 1 的多阶段方法, 其中所述在处理阶段 (II) (b) 中, 后过渡金属络合物具有式 (I) 或 (II):



其中 M 是属于周期表第 8, 9, 10 或 11 族的金属;

L 是式 (III) 的二齿或三齿配位体:



其中:

B 是连接 E^1 和 E^2 的 C_1-C_{50} 桥联基团, 任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子;

E^1 和 E^2 彼此相同或不同, 是属于周期表第 15 或 16 族的元素并且键合于所述金属 M 上;

取代基 R^1 , 彼此相同或不同, 选自氢, 线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 亚烷基, C_3-C_{20} 环烷基, C_6-C_{20} 芳基, C_7-C_{20} 烷基芳基和 C_7-C_{20} 芳基烷基基团, 任选含有一种或多种属于元素周期表第 13-17 族的原子 (比如硼、铝、硅、锗、氮、磷、氧、硫、氟和氯原子); 或两个键接在同一原子 E^1 或 E^2 的取代基 R^1 , 形成了饱和的、不饱和的或芳族的 C_4-C_8 环, 其具有 4 至 20 个碳原子;

m 和 n 独立地是 0, 1 或 2, 取决于 E^1 和 E^2 的化合价, 以满足 E^1

和 E^2 的化合价数; q 是二齿或三齿配位体的电荷, 以便满足 $MX_pX'_s$ 或 MA 的氧化态, 化合物 (I) 或 (II) 整体是中性的;

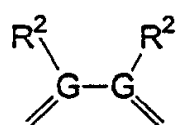
X , 彼此相同或不同, 是选自氢、卤素、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-OSO_2CF_3$ 、 $-OCOR$ 、 $-SR$ 、 $-NR_2$ 和 $-PR_2$ 基团的单阴离子 σ 配位体, 其中 R 取代基是线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_{20} 环烷基, C_6-C_{20} 芳基, C_7-C_{20} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基基团, 任选含有一种或多种属于元素周期表 (国际纯化学与应用化学联合会新版) 第 13-17 族的原子, 如硼、氮、磷、铝、硅、锗、氧、硫和氟原子; 或两个 X 基团形成含有 3 到 20 个碳原子的环金属环; 取代基 X 优选是相同的;

X' 是选自单烯烃和中性路易斯碱的配位体, 其中配位原子是氮、磷、氧或硫;

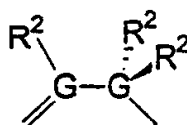
p 是一个范围为 0 至 3 的整数, 以使最终化合物 (I) 或 (II) 整体呈现中性;

s 的范围是 0 至 3; 和 A 是 π -烯丙基或 π -苄基基团。

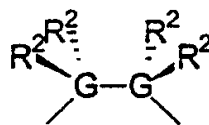
11. 根据权利要求 10 的多阶段方法, 其中所述桥联基团 B 选自下列结构式:



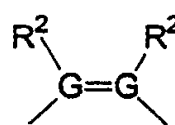
B-1



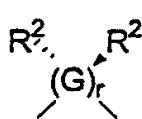
B-2



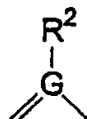
B-3



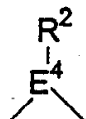
B-4



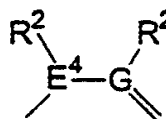
B-5



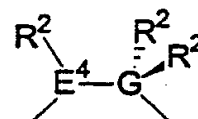
B-6



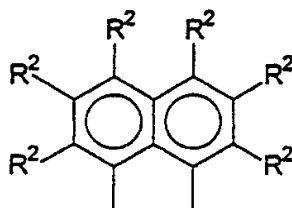
B-7



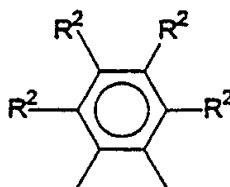
B-8



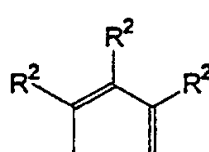
B-9



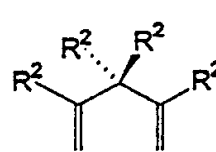
B-10



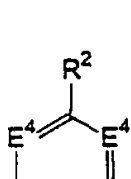
B-11



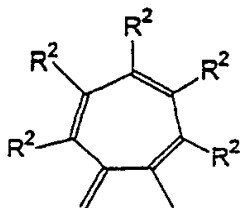
B-12



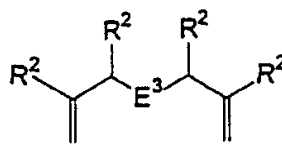
B-13



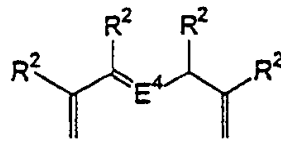
B-14



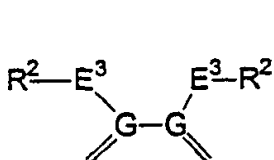
B-15



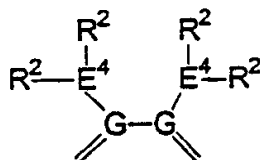
B-16



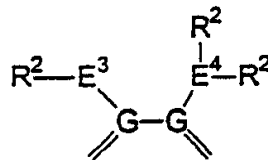
B-17



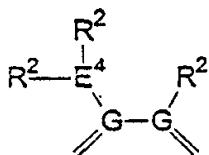
B-18



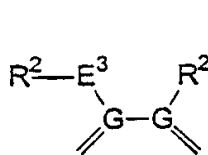
B-19



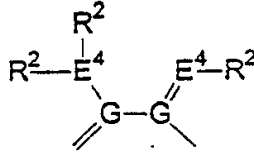
B-20



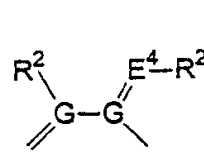
B-21



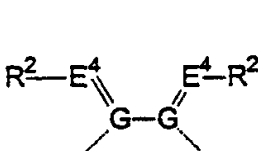
B-22



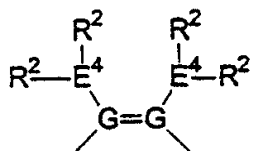
B-23



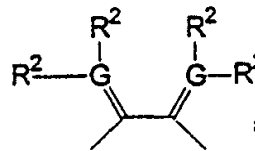
B-24



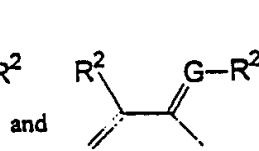
B-25



B-26



B-27



B-28

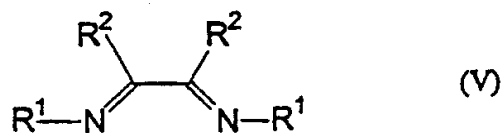
- 其中 G 是属于周期表第 14 族的元素；r 是一个 1 至 5 的整数；E³ 是属于第 16 族的元素；E⁴ 是属于周期表第 13 或第 15 族的元素；取代基 R² 彼此相同或不同，均选自氢，线型的或支化的，饱和的或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷基芳基和 C₇-C₂₀ 芳基烷基基团，任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子；或两个 R² 取代基形成一个的饱和的、不饱和的或芳族的 C₄-C₈ 环，其具有 4 至 20 个碳原子，或它们形成多核环体系，任选含有一种或多种第 13-16 族的元素；取代基 R¹ 和取代基 R² 可以形成取代的或未被取代的、饱和的、不饱和的或芳族的 C₄-C₈ 环，其具有 4 至 20 个碳原子，任选地含有一种或多种第 13-16 族元素。

12. 根据权利要求 10 的多阶段方法，其中 E¹ 和 E² 选自氮、磷、

氧和硫。

13. 根据权利要求 10 的多阶段方法, 其中取代基 R^1 是 C_6-C_{20} 芳基基团; 取代基 X 选自氢、甲基、苯基、氯、溴和碘; p 是 1, 2 或 3。

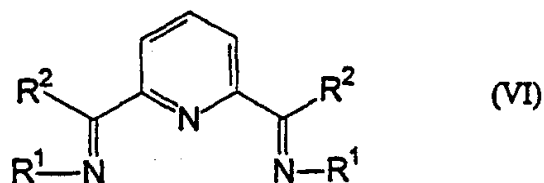
14. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法, 其中所述配位体 L 符合结构式 (V):



其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义; M 属于周期表第 10 族; X 是氢、甲基、氯、溴或碘; p 是 2 或 3; 和 s 是 0。

15. 根据权利要求 14 的多阶段方法, 其中取代基 R^1 是 C_6-C_{20} 芳基基团, 任选是以含有 1 到 20 碳原子和/或卤族基团在 2 和 6 位置取代的; 取代基 R^2 选自氢、甲基、乙基、正-丙基、异-丙基和苄基, 或两个取代基 R^2 一起形成二氢萘醌基团。

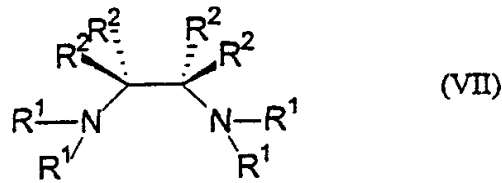
16. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法, 其中所述配位体 L 符合结构式 (VI):



其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义; 金属 M 是铁或钴; X 优选地是氢、甲基、氯、溴或碘; p 是 2 或 3; 和 s 是 0。

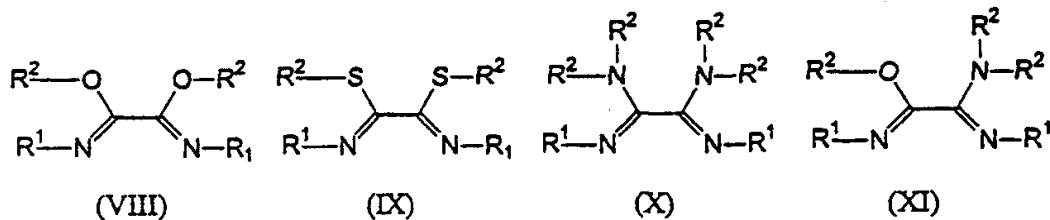
17. 根据权利要求 16 的多阶段方法, 其中取代基 R^2 是氢或甲基, 和取代基 R^1 是芳环。

18. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法, 其中所述配位体 L 符合结构式 (VII):



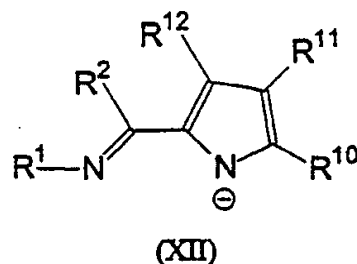
其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义；M 属于周期表第 10 族；X 基团是氢、甲基、氯、溴或碘；p 是 2 或 3；和 s 是 0。

- 5 19. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法，其中所述配位体 L 符合结构式 (VIII) - (XI) 中的一个：



- 10 其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义；M 属于周期表第 10 族；X 基团是氢、甲基、氯、溴或碘；p 是 2 或 3；和 s 是 0。

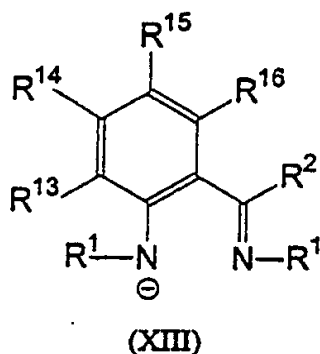
20. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法，其中所述配位体 L 符合结构式 (XII)：



- 15 其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义； R^{10} - R^{12} 彼此相同或不同，选自氢，线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基基团，任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子；或两个相邻取代基 R^{10} - R^{12} 形成一个饱和的、不饱和的或芳族的 C_4 - C_8 环，其具有

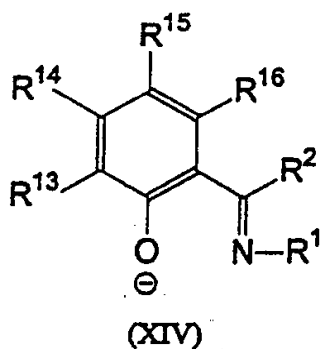
4 到 40 个碳原子；金属 M 优选是铁、钴、镍或钯；X 基团是氢、甲基、氯、溴或碘；p 是 2 或 3；和 s 是 0。

21. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法，其中所述配位体 L 符合式 (XIII)：



其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义； R^{14} 和 R^{16} ，彼此相同或不同，选自氢，线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基基团，任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子；取代基 R^{13} 和 R^{15} ，彼此相同或不同，具有相同于取代基 R^{14} 和 R^{16} 的含义，任选与一个相邻的取代基 R^{14} 或 R^{16} 形成一个饱和的、不饱和的或芳族的 C_4 - C_8 环，或它们是吸电子基团；金属 M 是铁、钴、镍或钯；X 基团是氢、甲基、氯、溴或碘；p 是 2 或 3；和 s 是 0。

22. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法，其中所述配位体 L 符合结构式 (XIV)：

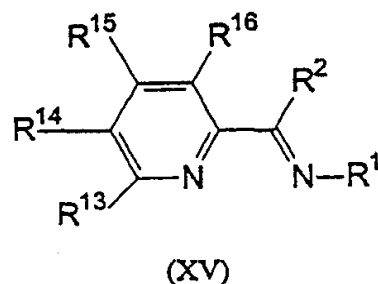


其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义； R^{14} 和 R^{16} ，

彼此相同或不同，选自氢，线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷基芳基和 C_7-C_{20} 芳基烷基基团，任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子；取代基 R^{13} 和 R^{15} ，彼此相同或不同，具有相同于 R^{14} 和 R^{16} 的含义，任选与一个相邻的 R^{14} 或 R^{16} 形成一个饱和的、不饱和的或芳族的 C_4-C_8 环，或它们是吸电子基团；金属 M 属于周期表第 10 族，X 基团是氢、甲基、烯丙基、氯、溴或碘，A 是一种 C_3-C_5 的线型烯丙基，p 是 1 和 s 是 1。

23. 根据权利要求 22 的多阶段方法，其中在所述式 (XIV) 的配位体中， R^1 是芳基，是以选自卤素和线型的或支化的 C_1-C_{20} 烷基基团的取代基在 2, 6 和/或 4 位置上取代的，或是叔 C_3-C_6 烷基； R^2 是氢或甲基； R^{14} 和 R^{16} 是氢、甲基或甲氧基； R^{13} 选自以支化的 C_3-C_{30} 烷基在 2 和 6 位置上取代的芳基、叔 C_3-C_6 烷基、 $-NO_2$ 和卤素；和 R^{15} 选自芳基、叔 C_3-C_6 烷基、 $-NO_2$ 、卤素、 $-CF_3$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_2R$ 和 $-COO^-$ 。

24. 根据权利要求 10 和 11 的多阶段方法，其中所述配位体 L 符合结构式 (XV)：



其中 R^1 和 R^2 具有权利要求 10 和 11 中所叙述的含义；取代基 R^{14} 和 R^{16} ，彼此相同或不同，选自氢，线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷基芳基和 C_7-C_{20} 芳基烷基基团，任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子；取代基 R^{13} 和 R^{15} ，彼此相同或不同，具有相同于取代基 R^{14} 和 R^{16} 的含义，任选与一个相邻的取代基 R^{14} 或 R^{16} 形成一个饱和的、不饱和的或芳族的 C_4-C_8 环，或它们是吸电子基团；金属 M 属于周期表第 10 族；X 基团是氢、甲基、氯、溴或碘，p 是 2 或 3，和 s 是 0。

25. 根据权利要求 1 的多阶段方法, 其中在处理阶段 (II) (b) 中, 所述活化剂是铝氧烷和/或能够形成烷基金属阳离子的化合物。

26. 根据权利要求 1 的多阶段方法, 其中在处理阶段 (II) 中, 在第一聚合反应阶段 (I) 中获得的产物, 按以下顺序进行处理:

5 (a) 首先与能够去活化阶段 (I) 中所用催化剂的所述化合物接触; 和

(b) 然后任选在适用活化剂的存在下, 再与所述后过渡金属络合物接触。

10 27. 根据权利要求 26 的多阶段方法, 其中, 在步骤 (b) 之前, 要除去过量的能够去活化阶段 (I) 中所用催化剂的所述化合物。

28. 根据权利要求 1 的多阶段方法, 其中聚合反应阶段 (I) 在液相中进行, 所述液相由烃溶剂或一种或多种烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 组成, 和聚合反应阶段 (III) 在气相中进行, 在至少一个具有流化床或机械搅拌床的反应器内进行。

15 29. 根据权利要求 1 的多阶段方法, 其中聚合反应阶段 (I) 和 (III) 两者均在具有流化床或机械搅拌床的反应器的气相中进行。

30. 一种用于烯烃聚合反应的一种催化剂组分, 其包含负载于具有孔隙率的聚合型多孔性载体的后过渡金属络合物, 该孔隙率以空隙百分比表示, 大于 5%。

20 31. 一种用于烯烃聚合反应的催化剂组分, 其包含负载于具有孔隙率的聚合型多孔性载体的后过渡金属络合物, 该孔隙率以空隙百分比表示, 大于 5%, 所述催化剂组分是由下述方法获得的, 其包括:

25 (I) 聚合反应阶段, 其中式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的一种或多种烯烃, 其中 R 是氢, 或线型的或支化的, 饱和的或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基, 环烷基或芳基, 在包含一种或多种烷基铝化合物与固体组分之间的反应产物的催化剂的存在下进行聚合, 所述固体组分包括至少选自钛和钒之间、不含有 $\text{M}^{\text{I}}-\pi$ 键的过渡金属 M^{I} 化合物以及镁的卤化物;

(II) 处理阶段, 其中获自第一聚合反应阶段 (I) 的产物, 以任一顺序进行下述步骤:

30 (a) 任选与一种或多种能够去活化步骤 (I) 中所用催化剂的化合物相接触; 和

(b) 任选在适用的活化剂存在下, 与一种或多种后过渡金属络

合物接触。

32. 根据权利要求 30 或 31 的催化剂组分, 其中所述后过渡金属络合物的负载量是 $1 \cdot 10^{-7}$ 到 $1 \cdot 10^{-1}$ 毫摩尔每克聚合型多孔性载体。

5 33. 根据权利要求 30 或 31 的催化剂组分, 其中所述聚合型多孔性载体具有大于 10% 的孔隙率。

34. 根据权利要求 33 的催化剂组分, 其中孔隙率的 40% 以上应归于直径大于 10,000 Å 的孔。

35. 一种用权利要求 1 的方法可以获得的聚合物组合物, 其特征在于:

10 - 在所述第一聚合反应阶段中, 获得了丙烯的均聚或共聚物, 其丙烯单元的含量大于 80 wt% 且冷二甲苯可溶级分低于 40 wt%, 所述丙烯均聚或共聚物构成 10-90 wt% 的聚合物总量; 和

15 - 在所述第二聚合反应阶段产生了无定形的聚乙烯, 其具有大于 50 支化点/1000 碳的总支化数, 密度范围为 0.830 至 0.880 克/立方厘米, 和低于 -30°C 的玻璃化转变温度 T_g 值。

36. 一种用权利要求 1 的方法可以获得的聚合物组合物, 其特征在于:

- 在所述第一聚合反应阶段中, 产生了聚乙烯、聚丙烯或丙烯/乙烯共聚物, 其构成 10-90 wt% 的聚合物总量; 和

20 - 在所述第二聚合反应阶段中, 产生嵌段聚乙烯, 其具有从 100 到 130°C 的熔点和低于 -30°C 的玻璃化转变温度 T_g 值。

37. 一种用权利要求 1 的方法可以获得的聚合物组合物, 其特征在于:

25 - 在所述第一聚合反应阶段中, 获得了乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物 (线型低密度聚乙烯), 其具有 80-99 wt% 的乙烯单元含量, 所述乙烯共聚物构成 10-90 wt% 的聚合物总量;

- 在第二聚合反应阶段中, 产生了聚乙烯, 其具有大于 5 支化点/1000 碳的总支化数和大于 0.880 克/立方厘米的密度。

说明书

烯烃(共)聚合的多阶段方法

发明领域

- 5 本发明涉及一种烯烃单体均聚或共聚的多阶段方法，其包括(I)在钛或钒催化剂存在下的第一聚合反应阶段，由此获得具有特定孔隙率值的聚合物；(II)处理阶段，其中钛或钒催化剂任选被去活化且将后过渡金属催化剂负载于所述多孔聚合物上，任选在适用的共催化剂存在下进行；和(III)最终聚合阶段，如此在反应器中直接获得
10 新型聚合物组合物。

发明背景

- 用于烯烃聚合反应的前过渡金属催化剂在现有技术中是众所周知的，包括基于周期表(IUPAC新版)第4和5族元素的传统齐格勒-纳塔催化剂和基于第4-6族金属的较新金属茂催化剂。这些催化剂体系已经广泛地用于烯烃聚合反应的单阶段法以及多阶段方法，与前一方法比较，后一方法提供了更多的控制最终产品组成与性能的灵活性。
15

- 多阶段方法采用通常在不同的阶段/反应器中相同催化剂采用串联操作的串列式反应器而进行：将在一个反应器内获得的产物排出并直接输送至下一阶段/反应器而没有改变催化剂的性质。例如，宽峰或多峰分子量分布(MWD)的聚乙烯通常采用下列方法制备，其中乙烯在含有相同催化剂但存在不同浓度的分子量调节剂的各种反应器内聚合。
20

- 多阶段方法也用于高抗冲丙烯共聚物的制备，采用丙烯和丙烯与乙烯混合物序列聚合。例如，美国专利4,521,566叙述了采用多阶段方法制备高冲击强度的聚丙烯组合物，其包括至少一个丙烯均聚和至少一个乙烯/丙烯混合物的聚合阶段，在这两个阶段中，聚合是在一种含有负载于卤化镁上的钛化合物的催化剂存在下完成的。
25

- 国际专利申请W0 96/02583叙述了一种多阶段方法，其中在不同阶段使用不同的催化剂体系，以能够得到各种烯烃聚合物组合物。更具体地说，在第一段中，聚合反应在齐格勒-纳塔催化剂体系存在下进行，在第二段聚合反应中，使用了金属茂/铝氧烷催化剂体系，其
30

含有选自钛、钒、锆和铪的含有至少一个 M- π 键的过渡金属 M 的化合物，和烷基铝化合物。

国际专利申请 W0 96/11218 叙述了一种类似的方法，其差别在于：有一个中间段后继于第一聚合反应阶段，在所得聚合物与第二聚合反应阶段的金属茂/铝氧烷体系接触之前，在中间段的第一阶段中使用的催化剂被去活化。

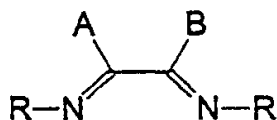
近几年来，在本技术领域已经开发了一族新的基于后过渡金属的烯烃聚合反应催化剂；这些新催化剂含有属于元素周期表（IUPAC 新版）第 8-11 族的金属络合物，当用于烯烃聚合反应时显示出不同于过渡金属金属茂催化剂或传统的齐格勒-纳塔催化剂的特性。

L. K. Johnson 等人 (J. Am. Chem. Soc., 117: 6414-6415 页, 1995 和 J. Am. Chem. Soc., 118: 267-268 页, 1996) 叙述了采用具有二齿 α -二亚胺配位体的镍和钯络合物用作乙烯、丙烯或 1-己烯聚合反应的催化剂组分；所述络合物是用 $H^+(OEt)_2[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$ 、甲基铝氧烷 (MAO) 或 Et_2AlCl 活化的。这些体系有能力从乙烯生产高支化的聚合物和进行乙烯与极性单体的共聚合。

在 W0 96/23010 中公开了一类二齿 α -二亚胺或 β -二亚胺配位体的后过渡金属络合物；用卤素-烷基铝衍生物、MAO 或烷基硼酸衍生物活化的所述络合物用于 α -烯烃，尤其是乙烯的低聚和聚合反应以及乙烯与极性单体的共聚合反应。

二齿配位体可用于制备在乙烯、降冰片烯和苯乙烯聚合反应中有活性的镍络合物，已叙述于国际专利申请 W0 97/02298 中；相应的络合物与式为 HX 的非配位单阴离子的酸一起使用，其中阴离子 X 优选是 BF_4^- 、 PF_6^- 、BAF（即四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐或 SbF_6^- ）。

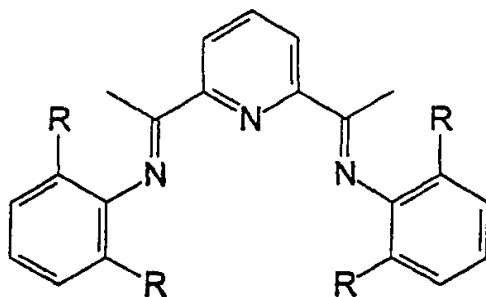
W0 98/40374 叙述了含有第 8-10 族金属和具有下列结构式的二齿配位体的烯烃聚合催化剂：



其中取代基 R 可以是烷基，取代的烷基或甲硅烷基；A 和 B 是连接单价基团的杂原子，其中所述连接杂原子选自第 15 或 16 族元素，

和 A 和 B 可以由桥联基团连接；这些催化剂任选含有布朗斯台德或路易斯酸作为助催化剂。

最近, Brooke L. Small (J. Am. Chem. Soc. 120: 4049-4050, 1998) 等人公开了铁(II)和钴(II)的催化剂体系, 其采用了下列通式结构的三齿吡啶二亚胺配位体:



其中 R 是氢、甲基或异-丙基。通过添加 MAO 而产生的这种活性催化剂能够将乙烯转成线型高密度聚乙烯；增加邻位芳基取代基的空间体积可以增加分子量。

WO 98/27124 和 WO 98/30612 叙述了采用吡啶二亚胺, 更具体地说是 2,6-吡啶羧醛双(亚胺)和 2,6-二酰基吡啶双(亚胺)的上述络合物的乙烯与丙烯的聚合反应, 其中上述催化剂是用 MAO、硼化合物和烷基铝化合物活化的。

以上所述的后过渡金属催化剂体系 also 与传统的齐格勒-纳塔催化剂一起使用。国际专利申请 WO 97/38024 叙述了聚合催化剂体系, 其包含 (a) 第 4 族过渡金属环戊二烯基衍生物或包含镁、钛和卤素的催化剂；和 (b) 第 8-10 族过渡金属化合物与二齿配位体的络合物；配以适用的助催化剂。通过同时采用两种不同催化剂的混合物, 获得了具有宽分子量分布和卓越可成形性的烯烃聚合物。

此外, WO 97/48735 涉及混合的烯烃聚合催化剂体系, 其包括:

一种由第 9-11 族金属络合物组成的后过渡金属催化剂体系, 该金属络合物是由二齿配位体稳定化的；和

至少一种不同的催化剂体系, 其选自第 4 族金属茂催化剂体系和齐格勒-纳塔催化剂体系。

因为后过渡金属催化剂对反应器条件的响应可能不同于金属茂

或者传统的齐格勒-纳塔催化剂，通过选择适当的反应器条件，具有预定分子量分布和组成分布的聚合物共混物是可以得到的。而且，在这种情况下，两种催化体系在单一反应器内一起使用。

最后，上述后过渡金属催化剂也可以负载于无机载体上，如二氧化硅和三氧化二铝，所得的负载体系已用于烯烃聚合反应。例如 W0 97/48736 叙述了后过渡金属催化剂体系，其包含固定在固体金属或非金属氧化物，特别是二氧化硅颗粒载体上的第 9-11 族金属络合物，及其在非均相聚合工艺中的应用。

JP 09-278821 和 JP 09-278822 也叙述了基于后过渡金属络合物的催化剂，其负载于由无机氧化物，如三氧化二铝和二氧化硅组成的细颗粒载体上，将该催化剂用于悬浮和气相聚合工艺中，获得了具有窄组成分布和优良颗粒性能的聚合物。

然而，与均相聚合反应比较，后过渡金属催化剂负载于二氧化硅和氧化铝上导致催化活性降低；此外，这种负载使这些催化剂的分支化的趋向大幅度减少（支化点/1000 碳原子），因此产生了熔点较高和加工性能较差的聚合物；在上述 W0 97/48736 中，这种支化点的减少被估计为 10-15% 左右。

因此，人们认为，相对于使用二氧化硅或氧化铝催化剂在均相聚合和非均相体系中所发挥的活性，需要增加后过渡金属络合物的催化活性，同时，还要保存这些催化剂的支化趋向。

发明概述

本申请人现已发现，后过渡金属催化剂可以有利地用于多阶段方法，所述方法包括第一聚合反应阶段，其采用齐格勒-纳塔钛或钒催化剂来制备具有特定孔隙率值的烯烃聚合物；和第二聚合反应阶段，在负载于所获多孔聚合物上的后过渡金属催化剂的存在下完成。借助于上述方法，后过渡金属体系产生了出人意料的增强的催化活性，并且所获得的聚合物显示出增加的总支化数。更具体地说，本发明的多阶段方法包括：

(I) 第一聚合反应阶段，其中，式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的一种或多种烯烃，其中 R 是氢，或线型的或支化的，饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，环烷基或芳基，在一种包含烷基铝化合物与一种固体组分之间反应产物的催化剂存在下在一个或多个反应器内聚合，所述固体组分包含至少一种

选自钛和钒之间、不含有 $M^I-\pi$ 键的过渡金属 M^I 的化合物和镁的卤化物，旨在产生具有孔隙率的烯烃聚合物，该孔隙率以空隙百分比表示，大于 5%；

5 (II) 处理阶段，其中获自第一聚合反应阶段(I)的产物，以任一顺序进行下述步骤：

(a) 任选与能够去活化阶段(I)中所用催化剂的化合物相接触；
和

(b) 任选在适用的活化剂存在下，与后过渡金属络合物接触；
和

10 (III) 第二聚合反应阶段，其中一种或多种烯烃单体在获自阶段(II)的产物存在下在一个或多个反应器内聚合。

本发明的另一目的是含有负载于具有孔隙率的聚合型多孔性载体上的后过渡金属络合物的催化剂组分，该孔隙率以空隙百分比表示，大于 5%；所述催化剂组分可以适当地由下述方法获得，其包括：

15 (I) 聚合反应阶段，其中式为 $CH_2=CHR$ 的一种或多种烯烃，其中 R 是氢，或线型的或支化的，饱和的或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、环烷基或芳基，在包含一种或多种烷基铝化合物与固体组分之间反应产物的催化剂存在下聚合，所述固体组分包含至少一种选自钛和钒之间、不含有 $M^I-\pi$ 键的过渡金属 M^I 的化合物和镁的卤化物；

20 (II) 处理阶段，其中获自所述聚合反应阶段(I)的产物，以任一顺序进行下述步骤：

(a) 任选与一种或多种能够去活化步骤(I)中所用催化剂的化合物相接触；和

25 (b) 任选在适用活化剂的存在下，与一种或多种后过渡金属络合物接触。

发明详述

在下面的详细说明中，将对本发明的烯烃单体聚合多阶段方法与负载催化剂组分作出描述。

30 图 1 显示三条曲线，其中分别绘出用于本发明的多阶段方法，以无载体方式用于现有技术已知方法的均相聚合及用于负载至二氧化硅上时，后过渡金属催化剂聚合活性对聚合时间的曲线。

在本发明多阶段方法的第一聚合反应阶段(I)中，式为 $CH_2=CHR$

的一种或多种烯烃，其中 R 是氢，或线型的或支化的，饱和的或不饱和的 C₁-C₁₀ 烷基、环烷基或芳基，在齐格勒-纳塔催化剂存在下均聚或共聚，由此获得具有特定孔隙率值的聚合物。

5 在第一聚合反应阶段中所用的催化剂包括下述化合物之间的反应产物：

(A) 包括选自钛和钒之间、不含 M^I-π键且负载于镁卤化物上的过渡金属 M^I 的化合物的固体组分。所述固体组分还可以包括给电子化合物(内给体)。通常，当所述固体组分用于丙烯、1-丁烯和类似的 α-烯烃的立构专一聚合催化剂时，可使用内给体，此时，为了获得等规指数大于 90 的聚合物，有必要增加立构专一性；

(B) 烷基铝化合物和任选的给电子化合物(外给体)。

在第一聚合反应阶段(I)生产有规立构聚合物时，例如生产具有高等规指数的丙烯聚合物时，使用一种或多种外给体以使所述催化剂具有必要的高立构专一性。然而，当采用专利 EP-A-361493 或

15 EP-A-728769 中叙述那类二醚作为内给体时，所述催化剂的立构专一性已足够高且不再需要使用外给体。

所述催化剂必须能够产生孔隙率大于 5% 的聚合物。

镁卤化物，优选二氯化镁和更优选活性形式的二氯化镁，可用作齐格勒-纳塔催化剂的载体，这可从专利文献得知。例如，美国专利

20 4,298,718 和 4,495,338 叙述了这些化合物在齐格勒-纳塔催化作用中的应用。

本领域技术人员知道，活性形式的卤化镁通常用作烯烃聚合反应催化剂组分的载体或共载体，这种形式的卤化镁可由 X 射线谱进行表征，其中出现在非活性卤化物谱线中最强衍射线的强度被减弱且该最强衍射线被与那些更强的谱线相比其最大强度移向低角度端的卤素所取代。

25

所述过渡金属化合物 M^I 优选选自钛的卤化物、钛的卤化醇盐、VC₁₃、VC₁₄、VOCl₃ 和钒的卤化醇盐。

在钛的化合物中，优选 TiCl₄，TiCl₃ 和式为 Ti(OR^I)_mX_n 的那些卤化醇盐，其中 R^I 是 C₁-C₁₂ 烷基，α-COR^I 基团，X 是卤素和 (m+n) 与钛的氧化态相符。

30

所述催化组分(A)可以有利地以平均直径为大约 10 到 150 μm

的球状颗粒形式来使用。EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806 和 W098/44009 中均陈述了制备所述组分的适用方法。

适用的内给电子化合物(内给体)包括醚、酯(特别是多元羧酸酯)、胺、酮和 1,3-二醚,如在 EP-A-361493, EP-A-361494, EP-A-362705, EP-A-451645 和 EP-A-728769 中所描述。

“烷基铝化合物”是指至少一个烷基与铝原子键合的任何一种化合物;所述烷基铝化合物(B)优选三烷基铝,更优选选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝。也有可能使用三烷基铝与烷基铝卤化物或烷基倍半氯化铝的混合物,如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 的混合物。

所述外给体可以相同于或不同于内给体。如果所述内给体是多元羧酸酯,尤其是邻苯二甲酸酯,外给体优选式为 $\text{R}^{\text{II}}\text{R}^{\text{III}}\text{Si}(\text{OR})_2$ 的硅化合物,其中 R^{II} 和 R^{III} 是线型的或支化的,饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、环烷基或芳基。这种硅烷的实例是甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基-叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和叔己基-三甲氧基-硅烷。

第一聚合反应阶段(I)可以在液相或气相中完成,在一个或多个反应器内操作。所述液相可以由惰性烃溶剂组成(悬浮液法),或一种或多种烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 组成(液体单体法)。可以采用已知的流化床技术或在机械搅拌床的条件下操作来完成气相聚合。

所述烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$, 其中 R 具有以上陈述的含义,优选选自乙烯、丙烯、1-丁烯,1-戊烯、4-甲基戊烯、1-己烯、1-辛烯及其混合物。

根据本发明的一种优选实施方案,获自第一聚合反应阶段(I)的多孔均聚物或共聚物具有一定孔隙率,以空隙百分比表示,大于 5%,优选大于 10%。35-40%或更大的孔隙率值是特别有利的。

更优选的是第一聚合反应阶段(I)产生的聚合物具有大孔隙率。一般说来,所述聚合物的孔隙率的 40%以上应归于直径大于 $10,000 \text{ \AA}$ 的孔。在第一聚合反应阶段(I)中产生的聚合物的孔隙率大于 15% 的情况下,孔半径的分布优选为所述孔隙率的 90%以上应归于直径大于 $10000 \text{ \AA}$ 的孔。以空隙百分比表示的孔隙率和孔半径分布是由后面将要介绍的压汞法测定的。

第一聚合反应阶段(I)中产生的聚合物量大于 0.5 克/克所述固

体组分 (A)，优选大于 1000 克/克所述固体组分 (A)，更优选大于 3000 克/克所述固体组分 (A)。

相对于阶段 (I) 和 (III) 中产生的聚合物总量，第一聚合反应阶段 (I) 产生的聚合物量优选在 10 和 90 重量%之间，更优选在 20 和 80 重量%之间。

在第一聚合反应阶段 (I) 之前优选有一个预聚合段，其中丙烯或其与一种或多种式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃的混合物在 (I) 中所述催化剂的存在下聚合，其量在 5 和 500 克/克催化剂之间。预聚合优选在液体丙烯或在惰性烃溶剂，例如丙烷中完成。

第一聚合反应阶段 (I) 优选在一个或多个流化床反应器的气相中完成的，优选产生的预聚合物连续加入所述流化床反应器，循环单体和任选的分子量调节剂、惰性气体和烷基铝化合物被输送至第一聚合反应阶段 (I)。

根据本发明方法的一个实施方案，第一聚合反应步骤 (I) 可以包括一个或多个步骤，例如，步骤 (i) 形成结晶聚合物组分和步骤 (ii) 形成低结晶度、非结晶的或弹性聚合物组分，所述步骤 (i) 和 (ii) 以任意顺序完成，以形成嵌段共聚物产物。

在处理阶段 (II) 中，获自第一聚合反应阶段 (I) 的产物，以任何顺序进行下述过程：

(a) 任选与能够去活化阶段 (I) 中所用催化剂的化合物相接触；和
(b) 任选在适用活化剂的存在下，与后过渡金属络合物接触。

在步骤 (a) 中，第一聚合反应阶段 (I) 产生的多孔聚合物优选与能够去活化在所述阶段 (I) 中所用催化剂的化合物相接触。可用的去活化用化合物具有结构式 $\text{R}^{\text{IV}}_{y-1}\text{XH}$ ，其中 R^{IV} 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，X 是氧、氮或硫，y 与 X 的化合价相符。所述去活化用化合物的非限定实例是醇、硫醇、单烷基胺和二烷基胺。优选的去活化用化合物是那些符合上述式的化合物，其中 X=氧。

根据本发明方法的一个优选实施方案，所述去活化用化合物选自 H_2O 、 NH_3 、 H_2S 、 CO 、 COS 、 CS_2 、 CO_2 和 O_2 ；更优选所述去活化剂是 H_2O 。

所述去活化用化合物与过渡金属 M^{I} 化合物的摩尔比必须确保阶段 (I) 中所用的催化剂基本上被去活化。所述比值优选大于 50，更优选大于 150，更进一步优选为 250 至 1000。

去活化处理步骤 (a)，其中去活化用化合物与获自第一聚合反应阶段 (I) 聚合物的接触可以多种方式完成。例如，可以以溶液、悬浮液或分散体的形式，用含有所述去活化用化合物的烃溶剂接触所述聚合物，时间可从 1 分钟到几小时。去活化用化合物在烃溶剂中的分散体实例可由增湿的己烷或丙烷来代表。

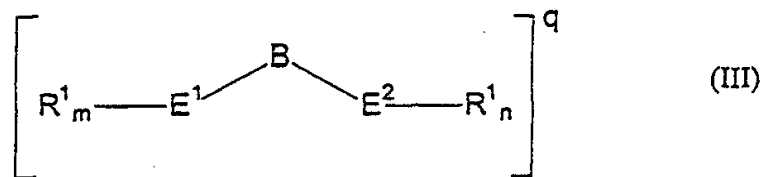
在处理步骤 (b) 中，获自第一聚合反应阶段 (I) 且任选根据步骤 (a) 处理过的产物，与一种或多种后过渡金属络合物相接触，任选在适用活化剂的存在下进行。

所述过渡金属络合物优选地符合式 (I) 或 (II)：



其中 M 是属于元素周期表 (国际纯化学与应用化学联合会新版) 第 8、9、10 或 11 族的金属；

L 是式为 (III) 的二齿或三齿配位体：



其中：

B 是连接 E^1 和 E^2 的 C_1 - C_{50} 桥联基团，任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子；

E^1 和 E^2 彼此相同或不同，是周期表第 15 或 16 族的元素并且键合于所述金属 M；

取代基 R^1 ，彼此相同或不同，选自氢，线型的或支化的，饱和的或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基， C_1 - C_{20} 亚烷基， C_3 - C_{20} 环烷基， C_6 - C_{20} 芳基， C_7 - C_{20} 烷基芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基基团，任选含有一种或多种属于元素周期表第 13-17 族的原子 (如硼、铝、硅、锗、氮、磷、氧、硫、氟和氯原子)；或两个连接于同一原子 E^1 或 E^2 的取代基 R^1 ，形成了饱和的、不饱和的或芳族的 C_4 - C_8 环，其具有 4 至 20 碳原子；

m 和 n 各自独立地是 0、1 或 2，取决于 E^1 和 E^2 的化合价，以满足 E^1 和 E^2 的化合价数；q 是二齿或三齿配位体的电荷，以便满足 $\text{MX}_p\text{X}'_s$ 。

或 MA 的氧化态, 化合物 (I) 或 (II) 整体是中性的;

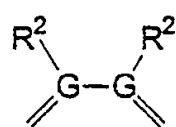
X, 彼此相同或不同, 是选自氢、卤素、-R、-OR、-OSO₂CF₃、-OCOR、-SR、-NR₂ 和 -PR₂ 基团的单阴离子 σ 配位体, 其中 R 取代基是线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基, C₃-C₂₀ 环烷基, C₆-C₂₀ 芳基, C₇-C₂₀ 烷基芳基或 C₇-C₂₀ 芳基烷基基团, 任选含有一种或多种属于元素周期表 (国际纯化学与应用化学联合会新版) 第 13-17 族的原子, 如硼、氮、磷、铝、硅、锗、氧、硫和氟原子; 或两个 X 基团形成含有 3 到 20 个碳原子的环金属环 (metallacycle ring); 取代基 X 优选是相同的;

10 X' 是选自单烯烃和中性路易斯碱的配位体, 其中配位原子是氮、磷、氧或硫。

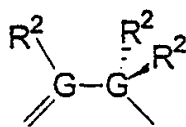
p 是一个范围为 0 至 3 的整数, 以使最终化合物 (I) 或 (II) 整体呈中性;

s 的范围是 0 至 3; 和 A 是 π -烯丙基或 π -苄基。

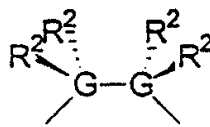
15 根据本发明的一个优选实施方案, 桥联基团 B 符合选自下列的一种结构式:



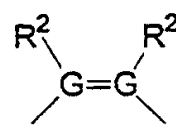
B-1



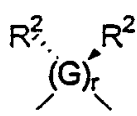
B-2



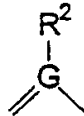
B-3



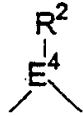
B-4



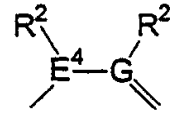
B-5



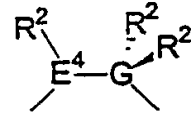
B-6



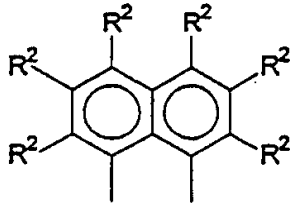
B-7



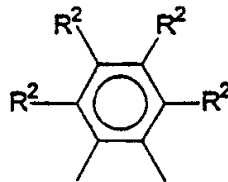
B-8



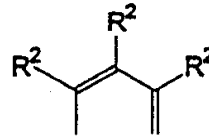
B-9



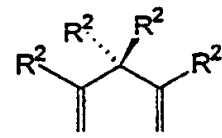
B-10



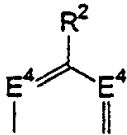
B-11



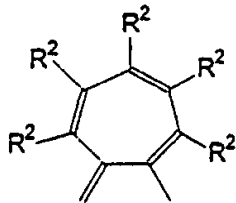
B-12



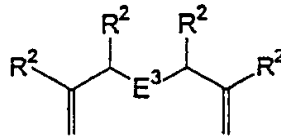
B-13



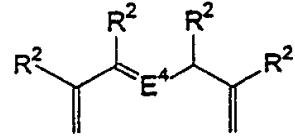
B-14



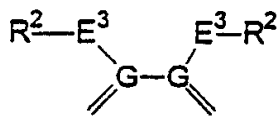
B-15



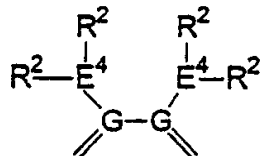
B-16



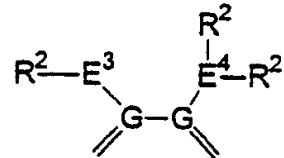
B-17



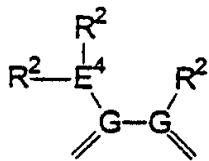
B-18



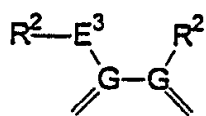
B-19



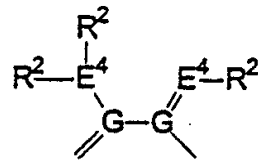
B-20



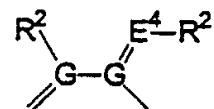
B-21



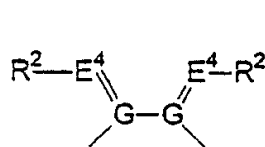
B-22



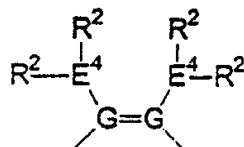
B-23



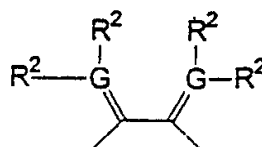
B-24



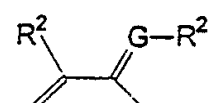
B-25



B-26



B-27



B-28

其中 G 是属于周期表第 14 族的一种元素, 优选是碳、硅或锗; r 是从 1 至 5 的整数; E³ 是属于第 16 族的元素; E⁴ 是属于周期表第 13 或第 15 族的元素;

取代基 R² 彼此相同或不同, 选自氢, 线型的或支化的, 饱和的或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷基芳基和 C₇-C₂₀ 芳基烷基基团, 任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子 (如硼、铝、硅、锗、氮、磷、氧、硫、氟和氯原子); 或两个 R² 取代基形成一个饱和的、不饱和的或芳族的 C₄-C₈ 环, 其具有 4 至 20 碳原子, 或它们形成多核环体系, 任选含有一种或多种第 13-16 族的元素; 取代基 R¹ 和取代基 R² 可以形成取代的或未被取代的、饱和的、不饱和的或芳族的 C₄-C₈ 环, 其具有 4 至 20 个碳原子, 任选含有一种或多种第 13-16 族元素。

在式为 (III) 的二齿或三齿配位体 L 中, E¹ 和 E² 属于周期表第 15 或 16 族, 和优选选自氮、磷、氧和硫。

在式为 (I) 或 (II) 的后过渡金属化合物中, 取代基 R¹, 彼此相同或不同, 优选是大基团; 更优选地, 它们是 C₆-C₂₀ 芳基基团, 更进一步优选是以 C₁-C₁₀ 烷基在 2 和 6 位置上取代的芳基基团。

取代基 X 优选是氢、甲基、苯基、氯、溴或碘; p 优选是 1, 2 或 3。

当 X' 是中性路易斯碱时, 其中配位原子是氮、磷、氧或硫, 优选选自膦、胺、吡啶、腈、硫化物和醚; 更进一步优选选自三苯基膦、三 (C₁-C₆ 烷基) 膦、三环烷基膦、二苯基烷基膦、二烷基苯基膦、三苯氧基膦、吡啶, 二 (C₁-C₃ 烷基) 醚、四氢呋喃和腈, 尤其是乙腈。

当 X' 是单烯烃时, 它是具有一个碳-碳双键的烃基基团, 具有 2 至 20 个碳原子; 优选是取代的或未被取代的 C₂-C₆ 链烯。

变量 s 优选是 0 或 1。

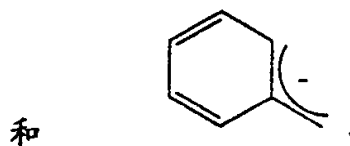
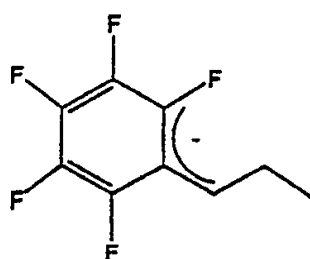
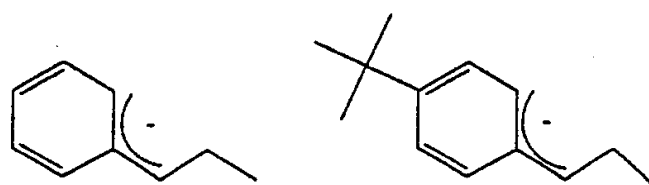
A 是 π -烯丙基或 π -苄基。

π -烯丙基是指具有三个相邻 sp² 碳原子以 η^3 方式键合至金属中心的单阴离子配位体。三个 sp² 碳原子可以用其他烃基基团或官能团取代。典型的 π -烯丙基包括:

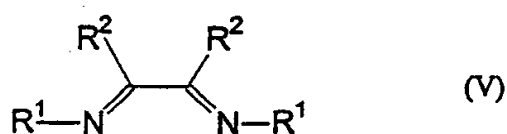


其中 R 是烃基。

5 π -苺基是指其中两个 sp^2 碳原子为芳环的一部分的 π -烯丙基配位体。典型的 π -苺基包括：



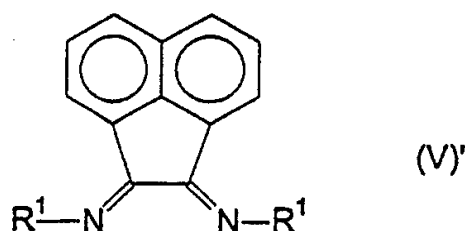
根据本发明的一个优选实施方案，式为 (III) 的配位体是二齿的：桥联基团 B 符合结构式 B-1，其 G 是碳， E^1 和 E^2 是氮，m 和 n 是 1，
10 q 是 0；所述中性二齿配位体具有式 (V)：



其中 R^1 和 R^2 具有上述所陈述的含义。

5 在结构式 (V) 中, 取代基 R^2 优选是相同的且选自氢、甲基、乙基、正-丙基、异-丙基和苄基, 或两个取代基 R^2 一起形成单或多核环体系。

根据本发明的一个特别优选实施方案, 在式 (V) 中, 两个取代基 R^2 形成二氢萘醌基团, 由此产生式为 (V)' 的配位体:



10

其中 R^1 具有上述所陈述的含义。

在式 (V) 中, 取代基 R^1 优选是 C_6 - C_{20} 芳基基团, 任选用 C_1 - C_{10} 烷基在 2 和 6 位置上取代; 根据本发明的优选实施方案, R^1 选自苯基, 2, 6-二甲基-苯基, 2, 6-二异丙基-苯基和 2, 4, 6-三甲基-苯基。

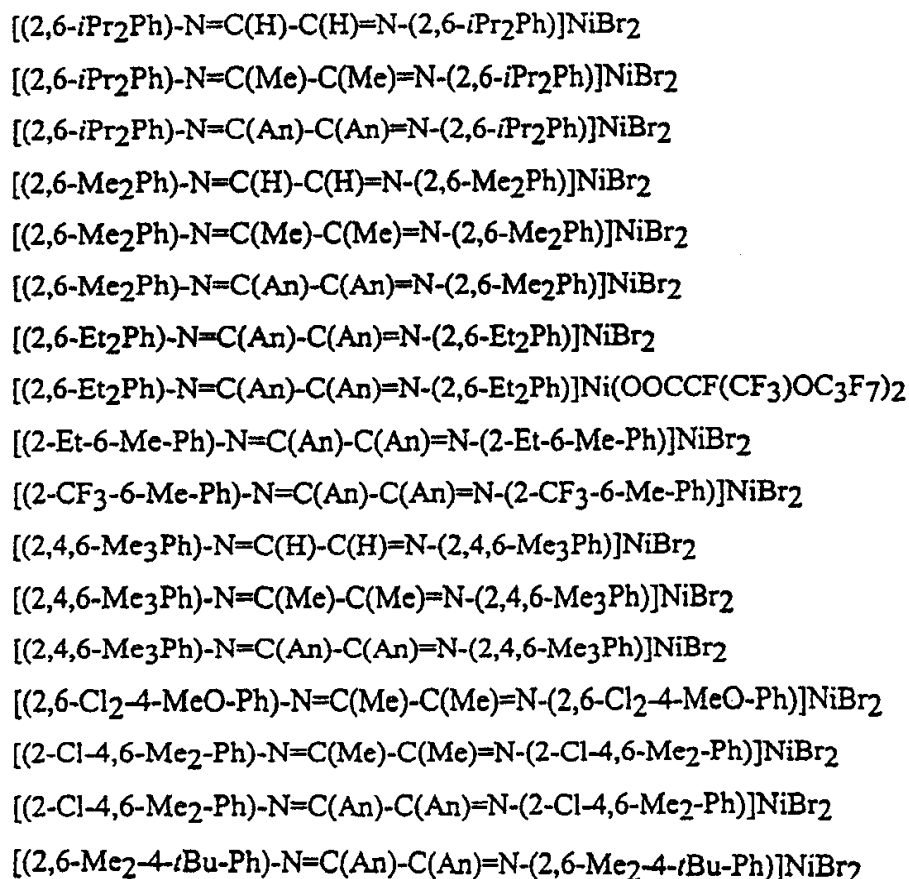
15 当包含 (V) 的过渡金属络合物的催化剂体系用于生产高分子量聚合物时, 优选的 R^1 是在 2 和 6 位置上取代的芳基, 和任选在 4 位置上。有用的取代基包括含有 1 至 20 个碳原子的烷基, 和卤素如氯取代基。所产生的聚合物的分子量可以通过取代的性质在某种程度上进行调节, 如果有取代的话, 可在 2 和/或 6 位置上取代。

20 当配位体 L 符合式 (V) 时, M 优选地属于周期表的第 10 族, 更进一步优选是镍或钯; 如果过渡金属化合物具有式 (I), 则 X 基团优选是氢、甲基、氯、溴或碘; p 优选是 2 或 3; s 优选是 0。

根据现有技术中的已知方法, 可以制备式为 (V) 的配位体和相应的具有后过渡金属络合物, 例如, 在国际专利申请 WO 96/23010 内

所描述。

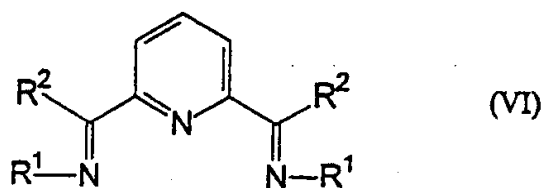
为了说明性目的，下面陈述了优选的式为 (I) 的后过渡金属化合物，其中二齿配位体 L 符合结构式 (V)：



- 5 或相应的 LNiCl_2 、 LNiMe_2 、 LNiBrCl 或 LNiBrMe 络合物，L 是上述陈述过的配位体之一，其中 An=二氢萘醌，Me=甲基，iPr=异丙基，tBu=叔丁基和 Ph=苯基。

根据本发明的另一优选实施方案，式为 (III) 的配位体是三齿的：B 符合式 B-17，其中 E^4 是氮， E^1 和 E^2 是氮，m 和 n 是 1，和 q 是

10 0；所述中性三齿配位体具有结构式 (VI)：



其中 R^1 和 R^2 基团，彼此相同或不同，具有以上所陈述的含义。

根据本发明一个特别优选的实施方案，在式为 (VI) 的三齿配位体中，取代基 R^2 是氢或甲基和取代基 R^1 是芳环。

当包含 (VI) 的过渡金属络合物的催化剂体系用于生产高分子量聚合物时， R^1 优选是在 2 和 6 位置上取代的芳基，任选在 4 位置上。有用的取代基包括含有 1 至 20 个碳原子的烷基，和卤素如氯取代基。所产生的聚合物的分子量可以通过取代的性质在某种程度上进行调节，如果有取代的话，取代发生在 2 和/或 6 位置上。

当三齿配位体符合式 (VI) 时，金属 M 优选地属于周期表的第 8 或 9 族，更进一步优选是铁或钴；如果过渡金属化合物具有结构式 (I)，则 X 基团，彼此相同或不同，优选是氢、甲基、氯，溴或碘；p 优选是 2 或 3；s 优选是 0。

根据现有技术中已知的方法，可以制备式为 (VI) 的配位体和相应的具有后过渡金属络合物，例如，在国际专利申请 WO 98/27124 和 WO 98/30612 内所描述。

为了说明性目的，下面陈述了优选的式为 (I) 的后过渡金属化合物，其中配位体 L 符合式 (VI)：

{2, 6-[(2, 6-iPr₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}FeBr₂

{2, 6-[(2, 6-Me₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}FeBr₂

{2, 6-[(2, 4, 6-Me₃Ph)-N=C(Me)]吡啶基}FeBr₂

{2, 6-[(2, 6-iPr₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}CoBr₂

{2, 6-[(2, 6-Me₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}CoBr₂

{2, 6-[(2, 4, 6-Me₃Ph)-N=C(Me)]吡啶基}CoBr₂

{2, 6-[(2, 6-iPr₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}FeBr₃

{2, 6-[(2, 6-Me₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}FeBr₃

{2, 6-[(2, 4, 6-Me₃Ph)-N=C(Me)]吡啶基}FeBr₃

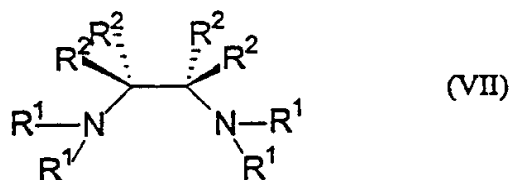
{2, 6-[(2, 6-iPr₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}CoBr₃

{2, 6-[(2, 6-Me₂Ph)-N=C(Me)]吡啶基}CoBr₃

{2, 6-[(2, 4, 6-Me₃Ph)-N=C(Me)]吡啶基}CoBr₃

或者相应的氯化络合物 (LFeCl₂, LCoCl₂, LFeCl₃ 或者 LCoCl₃, L 是上述陈述过的配位体之一) 或者甲基络合物，其中 Me=甲基，iPr=异丙基和 Ph=苯基。

根据本发明的另一实施方案，式为 (III) 的配位体是二齿的：桥联基团 B 符合结构式 B-3, G 是碳, E¹ 和 E² 是氮, m 和 n 是 2, q 是 0; 所述中性二齿配位体具有式 (VII):



5

其中 R¹ 和 R² 具有上述所陈述的含义。

至少一个与各个氮原子相连的取代基 R¹ 优选是芳环, 更优选在 2 和 6 位置上取代的芳环; 根据本发明的优选实施方案, 至少一个与各个氮原子相连的 R¹ 选自苯基、2, 6-二甲基-苯基、2, 6-二异丙基-苯基和 2, 4, 6-三甲基-苯基。其余的与氮相连的 R¹ 优选是氢、甲基或乙基。

10

取代基 R² 优选是相同的且选自氢、甲基和苯基, 或者两个 R² 取代基一起形成单或多核环体系, 任选含有一种或多种第 13-16 族的元素。

15

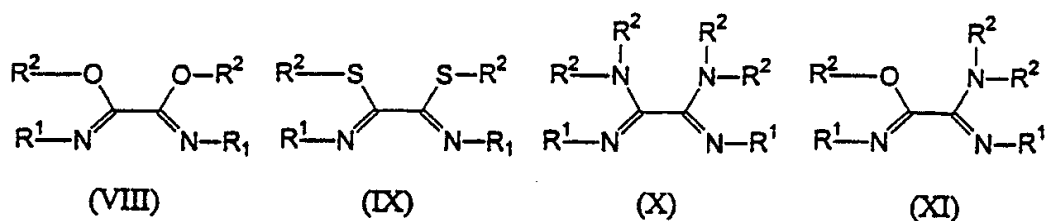
当二齿配位体符合式 (VII) 时, M 优选是第 10 族的, 更进一步优选是镍或钯; 如果过渡金属化合物具有式 (I), 则 X 基团优选是氢、甲基、氯、溴或碘; p 优选是 2 或 3; s 优选是 0。

根据现有技术的已知方法, 可以制备式为 (VII) 的配位体和相应的具有后过渡金属络合物, 例如, 在国际专利申请 WO 97/02298 中所描述的。

20

根据本发明的另一实施方案, 式为 (III) 的配位体是二齿的: 桥联基团 B 符合结构式 B-18, B-19 或 B-20, 其中 G 是碳, E¹ 和 E² 是氮, m 和 n 是 1, q 是 0; 所述中性二齿配位体具有结构式 (VIII) - (XI):

25



其中 R^1 和 R^2 具有上述所陈述的含义。

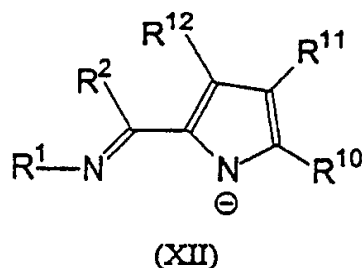
取代基 R^1 优选是芳基基团，更优选是在 2 和 6 位置上取代的芳基；根据本发明的优选实施方案， R^1 选自苯基、2,6-二甲基-苯基、2,6-二异丙基-苯基和 2,4,6-三甲基-苯基。

取代基 R^2 优选是相同的且选自氢、甲基和苯基；或者两个 R^2 取代基一起形成单或多核环体系，任选含有一种或多种第 13-16 族的元素；或者取代基 R^1 和取代基 R^2 一起形成单或多核环体系，任选含有一种或多种第 13-16 族的元素。

当二齿配位体符合式 (VIII) - (XI) 中的一种时，M 优选是第 10 族的，更进一步优选是镍 (II) 或钯 (II)；如果过渡金属化合物具有式 (I)，则 X 基团优选是氢、甲基、氯、溴或碘；p 优选是 2 或 3；s 优选是 0。

根据现有技术的已知方法，可以制备式 (VIII) - (XI) 的配位体和相应的具有后过渡金属络合物，例如，在国际专利申请 WO 98/40374 内所描述。

根据本发明的另一优选实施方案，式为 (III) 的配位体是二齿的，B 符合结构 B-28，其中 G 是碳， E^1 和 E^2 是氮，取代基 R^1 和取代基 R^2 形成取代的环，m 和 n 是 1，q 是 -1；所述阴离子二齿配位体具有式 (XII)：



其中 R^1 和 R^2 具有以上所陈述的含义, R^{10} - R^{12} 彼此相同或不同, 选自氢, 线型的或支化的, 饱和的或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基基团, 任选含有一种或多种属于周期表第 13-17 族的原子 (如硼、铝、硅、锗、氮、磷、氧、硫、氟和氯原子); 或两个相邻取代基 R^{10} - R^{12} 形成饱和的、不饱和的或芳族的 C_4 - C_8 环, 其具有 4 至 40 个碳原子。

根据本发明的一个特别优选实施方案, 在式为 (XII) 的二齿配位体中, 取代基 R^2 是氢或甲基; 取代基 R^1 和 R^{10} 是空间庞大的基团, 优选是芳环 (更优选是以支化的 C_3 - C_{30} 烷基基团在 2 和 6 位置上取代的芳环) 或叔 C_3 - C_6 烷基基团, 取代基 R^{11} 和 R^{12} 优选是氢或甲基。

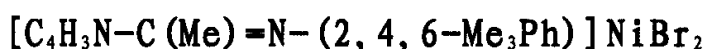
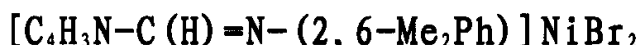
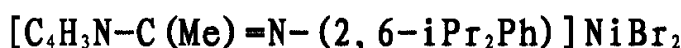
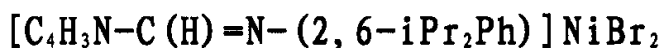
当本发明的催化剂体系用于生产具有低支化度的高分子量聚合物时, R^1 和 R^{10} 优选是以支化的 C_3 - C_{10} 烷基在 2 和 6 位置上取代的芳环, 所述烷基具有键合至苯基基团的仲或叔碳原子。

当本发明的催化剂体系用于生产较低分子量的聚合物或低聚物时, R^1 和 R^{10} 优选是线型的或支化的 C_1 - C_{10} 烷基基团在 2 和 6 位置上取代的芳环, 所述烷基具有键合至苯基基团的伯碳原子。

当二齿配位体符合式 (XII) 时, 金属 M 优选是铁、钴、镍、钌或钯; 如果过渡金属化合物具有式 (I), 则 X 基团, 彼此相同或不同, 优选是氢、甲基、氯、溴或碘; p 优选是 2 或 3; s 优选是 0。

根据现有技术的已知方法, 可以制备式为 (XII) 的配位体和相应的具有后过渡金属络合物, 例如, 在国际专利申请 WO 98/42665 中所描述的。

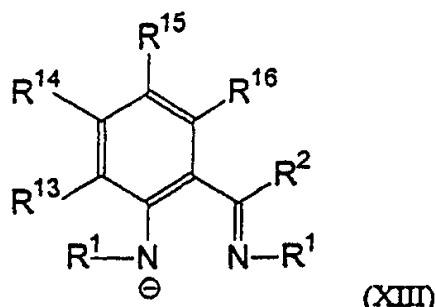
为了说明性目的, 下面陈述了优选的式为 (I) 的后过渡金属化合物, 其中配位体 L 符合结构式 (XII):



或相应的二氯化物、二甲基、一氯化物或单甲基络合物, 其中 Me=甲基, iPr=异丙基和 Ph=苯基。

根据发明的另一优选实施方案, 式为 (III) 的配位体是二齿的,

B符合结构 B-12, 其中两个相邻的取代基 R^2 形成了芳环, E^1 和 E^2 是氮, m 和 n 是 1, 和 q 是 -1; 所述阴离子二齿配位体具有式 (XIII):



其中 R^1 和 R^2 具有以上陈述的含义；取代基 R^{14} 和 R^{16} ，彼此相同或不同，选自氢，线型的或支化的，饱和的或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基基团，任选含有一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的原子（如硼、铝、硅、锗、氮、磷、氧、硫、氟和氯原子）；

取代基 R^{13} 和 R^{15} ，彼此相同或不同，具有相同于取代基 R^{14} 和 R^{16} 的含义，任选与一个相邻取代基 R^{14} 或 R^{16} 形成饱和的、不饱和的或芳族的 C_4-C_8 环，或它们是吸电子基团。

根据本发明的一个特别优选实施方案，在式为 (XIII) 的二齿配位体中，取代基 R^1 是空间庞大的基团，优选是芳环（更优选是以支化的 C_3 - C_{30} 烷基在 2 和 6 位置上取代的芳环）或叔 C_3 - C_6 烷基基团；取代基 R^2 是氢或甲基；取代基 R^{14} 和 R^{16} 是氢或甲基；取代基 R^{13} 是空间庞大的基团，优选是芳环（更优选是以支化的 C_3 - C_{30} 烷基在 2 和 6 位置上取代的芳环）或叔 C_3 - C_6 烷基基团，或 $-NO_2$ 、氯或溴；和 R^{15} 是选自 $-NO_2$ 、氯、溴、碘、 $-CF_3$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2R$ 和 $-COO^-$ 的吸电子基团。

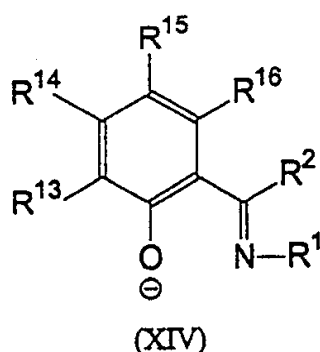
当本发明的催化剂体系用于生产高分子量聚合物时，取代基 R^1 优选是以支化的 C_3-C_{30} 烷基基团在 2 和 6 位置上取代的芳基基团，更优选具有键合至苯基基团的仲或叔碳原子基团。

当二齿配位体符合式 (XIII) 时, 金属 M 优选是铁、钴、镍或钯; 如果过渡金属化合物具有结构式 (I), 则 X 基团, 彼此相同或不同, 优选是氢、甲基、氯、溴或碘; p 优选是 2 或 3; s 优选是 0。

根据现有技术的已知方法, 可以制备式为 (XIII) 的配位体和相

应的具有后过渡金属络合物，例如，在国际专利申请 WO 98/42664 中所描述的。

根据发明的另一优选实施方案，结构式为 (III) 的配位体是二齿的，桥联基团 B 符合结构式 B-12，其中两个相邻的取代基 R^2 形成芳环， E^1 是氧和 E^2 是氮， $m=0$ ， $n=1$ ， q 是 -1；所述阴离子二齿配位体具有式 (XIV)：



取代基 R^1 是空间庞大的基团，优选是芳基（更优选是用选自卤素和线型的或支化的 C_1 - C_{20} 烷基的取代基在 2 和 6 和/或 4 位置上取代的芳基）或叔 C_3 - C_6 烷基基团；取代基 R^2 是氢或甲基；取代基 R^{14} 和 R^{16} 是氢、甲基或甲氧基；取代基 R^{13} 是空间庞大的基团，优选是芳环（更优选是用支化的 C_3 - C_{30} 烷基基团在 2 和 6 位置上取代的芳环）或叔 C_3 - C_6 烷基基团、 $-NO_2$ 或卤素（优选氯、溴或碘）；和 R^{15} 是空间庞大的基团（优选是取代的芳基或叔 C_3 - C_6 烷基基团）或选自 $-NO_2$ 、卤素（氯、溴和碘）、 $-CF_3$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2R$ 和 $-COO^-$ 的吸电子基团。

当本发明的催化剂体系用于生产高分子聚合物时， R^1 优选是以支化的 C_3 - C_{20} 烷基基团在 2 和 6 位置上取代的芳基基团，更优选是具有键合至苯基基团的仲或叔碳原子基团。

当二齿配位体符合结构式 (XIV) 时，金属 M 优选属于周期表第 10 族，更进一步优选是镍；如果过渡金属化合物具有式 (I)，则 X 基团，彼此相同或者不同，优选是氢、甲基、烯丙基、氯、溴或碘， p 优选是 1，和 s 优选是 1；如果过渡金属化合物具有式 (II)，A 优选是线型的或支化的 C_3 - C_5 烯丙基，更优选是烯丙基 (C_3) 本身。

根据现有技术的已知方法，可以制备结构式 (XIV) 的配位体和

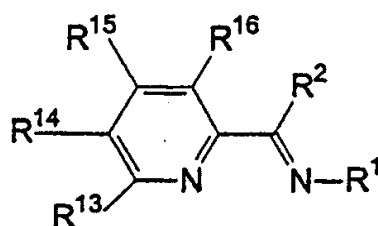
具有后过渡金属络合物, 例如, 在国际专利申请 WO 98/30609 和 WO 98/42664 中所描述的。

为了说明性目的, 下面陈述了优选的式为 (I) 的后过渡金属化合物, 其中配位体 L 符合结构式 (XIV):

- 5 [{2-0-3-Ph-C₆H₃} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 [{2-0-3-(9-蒎基) C₆H₃} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 [{2-0-3, 5-tBu₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 [{2-0-3, 5-(NO₂)₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 [{2-0-3-Ph-C₆H₃} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)
 10 [{2-0-3-(9-蒎基) C₆H₃} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)
 [{2-0-3, 5-tBu₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)
 [{2-0-3, 5-(NO₂)₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-iPr₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)
 [{2-0-3-Ph-C₆H₃} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 [{2-0-3-(9-蒎基) C₆H₃} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 15 [{2-0-3, 5-tBu₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 [{2-0-3, 5-(NO₂)₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] NiPh (PPh₃)
 [{2-0-3-Ph-C₆H₃} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)
 [{2-0-3-(9-蒎基) C₆H₃} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)
 [{2-0-3, 5-tBu₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)
 20 [{2-0-3, 5-(NO₂)₂-C₆H₂} -CH=N-(2, 6-Me₂-C₆H₃)] Ni (C₃H₅)

其中 Me=甲基, iPr=异丙基, tBu=叔丁基和 Ph=苯基。

根据本发明的另一优选实施方案, 式为 (III) 的配位体是二齿的, 桥联基团 B 符合结构式 B-1, 取代基 R¹ 和取代基 R² 形成了芳环, E¹ 和 E² 是氮, m 和 n 是 1, q 是 0; 所述中性的二齿配位体具有式 (XV):



(XV)

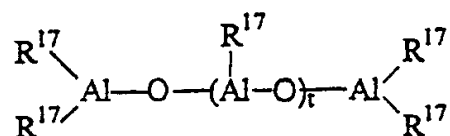
其中 R^1 、 R^2 和 R^{13} - R^{16} 具有以上关于式 (XIII) 的所陈述的含义。

当二齿配位体符合结构式 (XV) 时, 金属 M 优选属于周期表的第 10 族, 更进一步优选是镍或钯; 如果过渡金属化合物具有式 (I), 则 X 基团, 彼此相同或不同, 优选是氢、甲基、氯、溴或碘; p 优选是 2 或 3; 和 s 优选是 0。

根据现有技术的已知方法, 可以制备式为 (XV) 的配位体和相应的具有后过渡金属络合物, 例如, 在国际专利申请 WO 98/49208 内所述。

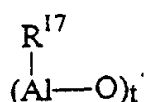
在本发明方法的处理步骤 (b) 中, 获自第一聚合反应阶段 (I) 的产物与一种或多种后过渡金属络合物任选在适用活化剂的存在下相接触。

所述活化剂优选是铝氧烷和/或能够形成烷基金属阳离子的化合物。适用的活化剂是具有下述结构式的线型铝氧烷:



其中取代基 R^{17} , 彼此相同或不同, 选自氢, 线型的或支化的、饱和的或不饱和的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基和 C_7 - C_{20} -芳基烷基基团, 任选含有硅或锆原子; 和 t 是一个从 0 到 40 整数, R^{17} 具有以上所陈述的含义;

活化剂或是具有下述结构式的环状铝氧烷:



其中 t 是一个从 2 到 40 的整数和 R^{17} 具有以上所陈述的含义。

在本发明的催化剂体系中, 适合用作活化助催化剂的铝氧烷实例是甲基铝氧烷 (MAO)、2, 4, 4-三甲基-戊基铝氧烷 (TIOAO)、2-甲基戊基铝氧烷和 2, 3-二甲基-丁基铝氧烷。也可使用不同铝氧烷的混合物。

在本发明的催化剂中，适合用作组分 (B) 的活化助催化剂也是水和有机金属铝化合物之间的反应产物；特别适用的是在欧洲专利申请 EP 0575875 (式 (I1))、WO 99/21899 (式 (II))、国际专利申请 WO 96/02580 (式 (I1)) 和欧洲专利申请 99203110.4 (式 (II))

5 中叙述的有机金属铝化合物。有机金属铝化合物的非限定实例是：

三 (甲基) 铝、三 (异丁基铝)、三 (2, 4, 4-三甲基-戊基) 铝、双 (异丁基) 铝氢化物、双 (2, 4, 4-三甲基戊基) 铝氢化物、异丁基-双 (2, 4, 4-三甲基-戊基) 铝、三 (2, 3-二甲基-己基) 铝、三 (2, 3, 3-三甲基-丁基) 铝、三 (2, 3-二甲基-丁基) 铝、三 (2, 3-二甲基-戊基) 铝、三 (2-甲基-3-乙基-戊基) 铝、三 (2-乙基-3-甲基-丁基) 铝、三 (2-乙基-3-甲基-戊基) 铝、三 (2-异丙基-3-甲基-丁基) 铝、三 (2, 4-二甲基-庚基) 铝、三 (2-苯基-丙基) 铝、三 [2- (4-氟-苯基)-丙基] 铝、三 [2- (4-氟-苯基)-丙基] 铝、三 [2- (3-异丙基-苯基)-丙基] 铝、三 (2-苯基-丁基) 铝、三 (3 甲基-2-苯基-丁基) 铝、三 (2-苯基-戊基) 铝、三 [2- (五氟苯基)-丙基] 铝、三 [2, 2-二苯基-乙基] 铝和三 [2-苯基-2-甲基-丙基] 铝。

10
15

也可以使用不同有机金属铝化合物的混合物和/或铝氧烷的混合物。

铝与桥联金属茂化合物的金属 M 的摩尔比优选在 10:1 至 50,000:1 的范围内，更优选是在 100:1 至 4,000:1 之间。

20

在本发明的方法中，适合用作活化剂的其他铝氧烷是烷基卤代铝氧烷，如美国临时申请 60/104181 中所述，并尤其是 1, 3-二氯-1, 3-二乙基二铝氧烷 $[\text{EtAlCl}]_2\text{O}$ 和 1, 3-二氯-1, 3-二异丁基铝氧烷 $[\text{iBuAlCl}]_2\text{O}$ 。

25 本发明的催化剂体系的活化助催化剂可为能够形成烷基金属茂阳离子的化合物；优选所述化合物具有式 Y^+Z^- ，其中 Y^+ 是一种布朗斯台德酸，其能够给予一个质子且可与式为 (I) 的金属茂化合物的取代基 X 发生不可逆反应， Z^- 是匹配的非配位阴离子，其能够稳定源于这两个化合物反应的活性催化物种，而且它还是足够活泼的，可由烯烃底物替换掉。优选阴离子 Z^- 由一个或多个硼原子组成。更优选阴离子 Z^- 是式为 BAr_4 ($^-$) 的阴离子，其中取代基 Ar，彼此相同或不同，是芳基如苯基、五氟苯基或双 (三氟-甲基) 苯基。特别优选四五氟苯

30

基硼酸盐。其他有用的非配位阴离子 Z^- 可以是 SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , 三氟甲烷磺酸酯和对甲苯磺酸酯。

此外, 中性的路易斯酸如 BAr_3 , SbF_5 和 BF_3 也可方便地使用。

根据本发明多阶段方法的一种优选实施方案, 在处理阶段 (II) 中, 获自第一聚合反应阶段 (I) 的产物, 按以下顺序进行处理:

(a) 首先与能够去活化阶段 (I) 中所用催化剂的化合物接触; 和

(b) 然后再任选在适用活化剂的存在下, 与后过渡金属络合物接触。

10 优选在步骤 (b) 之前, 要根据现有技术的已知方法除去任何过量的去活化用化合物。

步骤 (b) 可以接下面过程有利地完成: 将第一聚合反应阶段 (I) 产生的聚合物, 可任选根据步骤 (a) 加以去活化, 与溶剂中的一种或多种后过渡金属化合物的溶液接触, 烃溶剂优选选自苯、甲苯、庚烷、己烷、丙烷及其混合物; 在所述溶液中, 可以溶解适用的如上陈

15 述的活化剂。

处理步骤 (b) 可通过下述步骤完成: 获自阶段 (I) 的聚合物将悬浮在包含已溶解的后过渡金属化合物和任选一种适用活化剂的烃溶剂中, 处理步骤 (b) 任选可在去活化处理步骤 (a) 之后进行, 通常

20 常在 0 和 100°C 之间的温度下操作, 优选在 10 和 60°C 之间, 在处理结束时除去溶剂。

或者, 获自阶段 (I) 的聚合物与含有所述后过渡金属络合物的溶液进行接触, 干燥, 该溶液含溶解所述化合物并浸润聚合物所需的最小可能量的溶剂。

25 如果去活化处理 (a) 是在处理 (b) 之后进行, 去活化剂必须选择性地活化第一聚合反应阶段 (I) 中所用的催化剂, 而不影响第二聚合反应阶段 (III) 所用的后过渡金属催化剂的催化活性。

阶段 (b) 也可在环管反应器的气相中进行, 其中第一聚合反应阶段产生的聚合物通过惰性气体物流进行循环。去活化用化合物和后过渡金属络合物的溶液可以连续进料, 例如, 采用喷洒器输送至环管

30 反应器的气相中, 在处理结束时获得自由流动的产物。

本发明的一个目的是用于烯烃聚合的催化剂组分, 其含有负载于

第二聚合反应阶段 (III) 优选在一个或多个流化床反应器的气相中进行的, 来自阶段 (II) 的产物被送入所述流化床反应器, 优选连续加入; 将循环单体、惰性气体和任选分子量调节剂送至此聚合反应阶段。

- 5 聚合反应温度优选在 -20°C 到 150°C 之间, 更优选在 10°C 到 100°C 之间, 更进一步优选在 40°C 到 90°C 之间。

聚合反应压力优选在 100 至 10,000 kPa 之间, 更优选在 200 至 8,000 kPa 之间, 更进一步优选在 500 至 3,000 kPa 之间。

- 10 10 分钟到 2 小时的反应时间被认为是适合的, 这取决于催化剂体系的活性和反应条件。

- 可在第二聚合反应阶段 (III) 聚合的烯烃单体选自乙烯、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 偕-取代的烯烃、 $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ 芳族取代的 α -烯烃、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 环状烯烃、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 非共轭二烯, 和 $\text{C}_{20}\text{-C}_{1000}$ 乙烯基和亚乙烯基封端的大分子单体。此外, 考虑到后过渡金属催化剂对于极性单体的承受性, 在第二聚合反应阶段内还可以另外聚合或共聚合烯键式不饱和极性单体。所述优选的极性单体包括含有官能团的 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 烯烃, 这些官能团例如是酯、羧酸酯、腈、胺、酰胺、醇、卤化物、羧酸类等等; 所述极性单体优选是乙烯基酯、卤化物或腈。采用所有上述后过渡金属络合物, 并非所有这些烯烃都会发生聚合。

- 20 从以上引用的具体参考中可以发现单体与络合物的哪一种组合物会是活性聚合催化剂。

- 25 借助于本发明的方法, 后过渡金属体系的催化剂活性相对于现有技术体系而言出人意料地得到了增强, 其中所述催化剂在均相聚合反应中可以溶液形式使用, 或者是负载于无机载体上, 如同在下面将要说明的那样。

此外, 采用本发明的多阶段方法获得的聚合物出人意料地证明了后过渡金属催化剂的支化趋向得到全部保留, 因而显示了流变性与物理-机械性能的优良结合。

本发明的方法可以用于制备各种烯烃聚合物的组合物。

- 30 在本发明多段方法的第一聚合反应阶段 (I) 中, 优选聚合的烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯; 在第二聚合反应步骤 (III) 中, 优选聚合的 α -烯烃选自乙烯、

丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯，更优选获得是乙烯均聚和共聚物，更进一步优选的是乙烯塑性体和弹性体。

根据本发明多阶段方法的一种优选实施方案，丙烯和乙烯聚合物组合物可以这样制备：在第一聚合反应阶段，得到丙烯的均聚或共聚物，具有大于 80 wt% 的丙烯单元含量和少于 40 wt% 冷二甲苯可溶级分，所述丙烯的均聚或共聚物构成了聚合物总量的 10-90 wt%。在第二聚合反应阶段，产生的是非结晶聚乙烯，具有大于 50 支化点/1000 碳的总支化数，优选大于 100 支化点/1000 碳，0.830 至 0.880 克/立方厘米的密度，和低于 -30℃ 的玻璃化转变温度 (T_g) 值，优选低于 -50℃。

由于在第二聚合反应阶段可获得甚低的玻璃化转变温度 T_g , 根据本发明的多阶段方法, 所述聚合物组合物在刚性与耐低温冲击性之间显示出改善的平衡。

根据本发明的另一优选实施方案，可以制备聚合物组合物，其中在第一聚合反应阶段产生的是聚乙烯、聚丙烯或丙烯/乙烯共聚物，构成了聚合物总量的 10-90 %wt，而在第二聚合反应阶段中，产生的是嵌段聚乙烯（具有晶态和非晶态嵌段），其具有 100 至 130℃ 的熔点和低于 -30℃ 的玻璃化转变温度 T_g 值。

这些聚合物组合物显示了刚性、弹性体性能和低温回弹性之间的更好平衡，因此在各种应用领域均可采用这些材料。

根据本发明方法另一优选实施方案，可以制备聚合物组合物，其中在第一聚合反应阶段，得到的是乙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物（线型低密度聚乙烯），具有 80-99 wt% 的乙烯单元含量，所述乙烯共聚物构成了聚合物总量的 10-90 wt%；在第二聚合反应阶段中，产生的是具有低支化度的聚乙烯，其特征在于大于 5 支化点/1000 碳的总支化数，优选大于 10 支化点/1000 碳，和大于 0.880 克/立方厘米的密度。

由此获得的聚合物组合物显示了更好的可加工性, 相对于现有技术中已知的线型低密度聚乙烯/低密度聚乙烯共混物, 其具有业已改进的光学性质。

根据本发明方法的另一实施方案，第一聚合反应步骤(I)包括

(i) 丙烯均聚或丙烯与另一种 α -烯烃共聚以形成结晶聚丙烯组分的

步骤和任选在二烯存在下，(ii) 乙烯与一种或多种 α -烯烃共聚合反应以形成低结晶度或非晶态乙烯/ α -烯烃共聚物组分的步骤，所述步骤(i)和(ii)可以任一种顺序完成，以形成丙烯嵌段共聚物产物，例如，在意大利专利申请 MI98-A-001906 中所叙述。在第二聚合反应阶段(III)中，产生的是非晶态聚乙烯或含有非晶态和结晶聚乙烯段的嵌段聚乙烯，或者是线型低密度聚乙烯。

以下实例是为了说明性的而非限定性的目的。

所陈述的这些性能采用以下方法测定：

熔点： T_m 值是采用差示扫描量热法分析测量的，使用了 Mettler 公司产的仪器。样品密封在铝罐内，首先以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率将其加热到 200°C 并在此温度下保持 5 分钟。在以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率冷却到 0°C 后，将样品放置在 0°C 下 5 分钟，最后，再以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热到 200°C 。在第二次加热操作中，峰值温度被认定为熔点 (T_m)。

特性粘度 (I.V.)：在聚合反应阶段(I)中产生的聚合物的特性粘度是在 135°C 下的四氢化萘 (THN) 中测定的。聚合物分子量是根据粘度值测定的。

在聚合反应阶段(III)中产生的聚合物的特性粘度根据聚合反应阶段(I)中产生的母料的特性粘度、最终产品的特性粘度和阶段(II)产生的聚合物量计算。

熔体指数 L (MIL)：根据 ASTM-D 1238 方法 L 测定。

共聚单体含量：共聚单体的重量百分数根据红外光谱测定；红外光谱分析在 Nicolet 20 型仪器上进行，样品的厚度为 0.1 毫米。

聚合物支化点：支化点的存在由碳-13 核磁共振分析测定，用布鲁克 (Bruker) DPX 400 兆赫仪器在 120°C 下的四氯二氟乙烷中进行。

孔隙率：以空隙百分比表示的孔隙率用压汞吸附法测定。被吸附的汞体积与孔体积一致。在此测定中，将一标定过的膨胀计 (直径 3 毫米) CD3 (Carlo Erba 公司) 连接到一个储汞罐上而且还使用高真空泵 (1.10^{-2} mba)。将称量过的样品 (大约 0.5 克) 置于膨胀计内。然后将该仪器置于高真空之下 (< 0.1 毫米汞柱) 并且在这些条件下维持 10 分钟。然后将膨胀计连接到储汞罐，将汞缓慢地流入储罐直至达到膨胀计上 10 厘米高度处标出的液位面。关闭连接膨胀计到真空泵的阀，用氮气 (2.5 千克/平方厘米) 给该仪器加压。在压力的作用

下，汞渗入孔内，汞液位面则根据材料的孔隙率而下降。

当在膨胀计上测量出达到稳定时的汞液位值，孔体积就可根据等式 $V=R^2\pi\Delta H$ 计算出来，其中 R 是膨胀计的半径， ΔH 是汞在膨胀计中的初始和最终液位值之差，以厘米计。通过称量膨胀计、膨胀计+汞和膨胀计+汞+样品，汞渗入孔之前的样品表观孔体积 V_1 是可以计算出的。样品的孔体积值由下式求出：

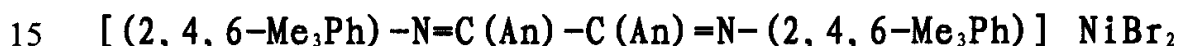
$$V_1=[P_1-(P_2-P)]/D$$

这里，P 是以克计的样品重量， P^1 是以克计的膨胀计+汞的重量， P^2 是膨胀计+汞+样品的重量，D 是汞的密度（在 25℃ 下等于 13.546 克/立方厘米）。由关系式 $X=(100 V)/V_1$ 得出百分孔隙率。

催化剂组分



该催化剂根据现有技术中的已知方法合成，如国际专利申请 W0 96/23010 中所述。



该催化剂按照国际专利申请 W096/23010 的实施例 253 中所叙述的方法制备。

MAO（甲基铝氧烷）

商购（购自 Witco 公司）的 MAO [1.7M] 的 10% w/w 甲苯溶液原样使用。

M-MAO（改性的甲基铝氧烷）

改性的甲基铝氧烷 MMAO-3A，其包含 7 wt% 在庚烷中的铝，购自 Akzo Nobel 公司。

TIOA（三（2,4,4-三甲基-戊基）铝）

TIOA 以纯化合物购自威特考（Witco）公司，在庚烷中稀释以制取 1M 的溶液。

TIOAO（三（2,4,4-三甲基-戊基）铝氧烷）

如上获得的 TIOA 在庚烷中稀释成 1M 的溶液。在室温下，将 3.45 毫升所述溶液加入到事先脱氧并用三异丁基铝蒸馏过的 5 毫升甲苯中。然后用注射器在室温下加入 0.031 毫升 H_2O ，将产生的溶液在室温下搅拌 10 分钟。

$[\text{iBuAlCl}]_2\text{O}$ （1,3-二氯-1,3-二异丁基铝氧烷）

1, 3-二氯-1, 3-二异丁基铝氧烷 (甲苯中 0.34M 铝) 由 Aldrich 公司提供。

实施例 1

丙烯均聚物的制备[阶段 (I)]

5 在一个预先在 90℃ 下的氮气中处理 3 小时的 100 立方厘米玻璃烧瓶内, 将 0.0098 克含钛固体组分, 其是根据专利 EP-A-395083 实施例 3 的方法制备的, 0.76 克三乙基铝 (TEAL) 和 0.313 环己基甲基二甲氧基硅烷 (CMMS) 事先在 10 立方厘米的己烷中接触 5 分钟。然后将混合物注入预先在 90℃ 下的氮气处理 3 小时的 4 公升钢制高压反应釜内。进料在 30℃ 下的丙烯气氛下进行。然后引入 1000 立方厘米的 H_2 和 1.2 千克的丙烯, 将高压反应釜加热到 70℃。聚合反应进行 2 个小时, 随后在 70℃ 下的氮气流中脱气 1 小时。获得 238 克具有以下特性的球形聚合物: MIL=3.5; 孔隙率 (空隙%) = 24%。

采用去活化剂处理均聚物[阶段 (II) (a)]

15 在丙烯脱气之后, 将用 0.513 克水增湿的 1000 毫升己烷加入同一反应器。在 50℃, 氮气气氛下将其与聚合物保持接触 30 分钟。通过虹吸排出液体, 在室温下通过抽真空/氮气循环进行若干次洗涤。

采用 $M-MAO(2, 6-Et_2Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2, 6-Et_2Ph)]NiBr_2$ 混合物) 处理去活化过的均聚物[阶段 (II) (b)] 和乙烯聚合反应[阶段 (III)]

20 将如上述所得的 100 克多孔去活化聚丙烯送入 2.6 升不锈钢反应器。引入 500 毫升液化丙烷至反应器内, 在 10.4 bar 的总压力下维持在 25℃。

同时, 将 4.5 毫克 (6.78 微摩尔) 的催化剂 $[(2, 6-Et_2Ph)-N=C(An)-(An)=N(2, 6-Et_2Ph)]NiBr_2$ 溶于 10 毫升的溶剂混合物, 该混合物由 95 vol% 甲苯和 5 vol% 庚烷组成, 向此溶液加入 M-MAO, 由此获得 167 的铝/镍摩尔比 (催化剂浓度是 2.6 (微摩尔/升)); 所获得的预接触混合物在室温下维持搅拌 2 分钟。然后用氮气过压将获得的催化混合物输送入反应器内, 搅拌 2-3 分钟。在数分钟之内闪蒸出丙烷, 同时将温度维持在 20-30℃。

然后一次性加入乙烯使之达到 2,960 kPa (29.6 bar) 的总压力; 乙烯浓度是 1.17 摩尔/升。聚合反应在 55℃ 下进行 2 小时, 保持压力

恒定。

通过放空乙烯而停止聚合反应之后，将反应器冷却到室温，获得 94 克聚合物组合物，其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 30.9 wt.% 的乙烯聚合物。

- 5 在第二聚合反应阶段 (III) 中，产生了 29 克乙烯聚合物（活性为 72.8 千克聚乙烯/克镍），其熔点 T_m 等于 123.4℃（实验值）和特性粘度等于 5.4（计算值）。

此外，由核磁共振法测定出支化的聚乙烯显示存在 30.2 $\text{CH}_3/1000$ 碳。

10 比较例 1

用无载体催化剂在液相中进行聚合反应

在室温和乙烯气氛下将 1 升庚烷装入一个吹扫过的 2.6 升不锈钢反应器内。将温度提高到 50℃，一次性加入全部乙烯以获得 1,430 kPa 的总压力 (14.3 bar)。

- 15 同时，将 7.42 微摩尔的催化剂 $[(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{An})\text{-C}(\text{An})=\text{N}-(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})]$ NiBr_2 溶于 6 毫升甲苯并加入 0.54 毫摩尔 M-MAO，由此获得等于 60 的铝/镍摩尔比；在室温下将此混合物维持搅拌若干分钟。

- 20 用乙烯过压将所获得的催化溶液与另外的 0.54 毫摩尔 M-MAO 一起注入反应器内，以在反应器内得到等于 120 的铝/镍总摩尔比（催化剂的浓度是 7.42 微摩尔/升）。

在 50℃ 下 30 分钟之后，通过放空乙烯停止聚合反应；将反应器冷却到室温，由此收集到 22 克支化的乙烯聚合物，其特性粘度为 3.31 分升/克且熔点 T_m 为 94.7℃（活性=41.4 千克聚乙烯/克镍）。

- 25 由核磁共振法测定出所获得的乙烯聚合物显示出存在 27.7 $\text{CH}_3/1000$ 碳。

比较例 2

用二氧化硅负载的催化剂在液相中进行聚合反应

- 30 采用了球形的二氧化硅 (PQ MS 3040, 购自 P. Q. 公司)，其平均直径为 95 微米，表面积为 197 平方米/克，平均孔径为 131 Å；在 250℃ 下加热所述二氧化硅 2 小时，随后在 500℃ 下加热 3 小时。

将 13.56 克前述二氧化硅悬浮于含有 15.5 毫升 M-MAO（在庚烷

中为 6.78 wt.%, 1.58 克 M-MAO) 的 100 毫升甲苯中, 在室温下将此混合物维持搅拌 2 小时。然后过滤固体, 洗涤并在真空下干燥; 固定的铝量是 3.3 wt%。

5 在室温下, 将二氧化硅颗粒悬浮于溶于 100 毫升甲苯的 0.2 毫摩尔催化剂 $[(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{An})\text{C}(\text{An})=\text{N}-(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})]\text{NiBr}_2$ 的溶液中 2 小时, 由此获得等于 138 的铝/镍摩尔比。

在室温和乙烯气氛下将 1 升己烷装入一个吹扫过的 2.6 升不锈钢反应器内。

10 将温度提高到 55℃, 一次性全部加入乙烯以达到 1, 100 kPa (11 bar) 的总压力。

采用乙烯过压将如上所述的催化悬浮液加入至反应器内并用 4 毫升己烷洗涤进料桶; 最后, 加入另外 0.2 毫摩尔的 M-MAO, 以在反应器内获得等于 175 的铝/镍总摩尔比 (催化剂浓度是 4.4 微摩尔/升) 和 1.17 摩尔/升的乙烯浓度。

15 在 55℃ 下 2 小时之后, 通过放空乙烯停止聚合反应, 将反应器冷却到室温, 由此收集 10 克支化的乙烯聚合物, 其特性粘度为 4.25 分升/克和熔点 T_m 等于 120℃ (活性等于 33.4 千克聚乙烯/克镍)。

由核磁共振法测定出所获得的乙烯聚合物显示出存在 17.8 $\text{CH}_3/1000$ 碳。

20 上述结果表明, 相同的催化剂当负载于二氧化硅之上时, 所测试的后过渡金属催化剂的聚合活性降低, 即使该载体赋予催化剂以随时间的稳定性时也如此。出人意料地, 通过将后过渡金属催化剂负载于根据本发明多阶段方法的聚合型多孔性载体上, 在完全相同的聚合反应条件下催化剂的活性得以显著地提高。

25 在图 1 中, 绘制出后过渡金属催化剂的聚合活性对时间的曲线, 曲线基于三种情况: 所述后过渡金属催化剂本发明用于实施例 1 第二聚合反应阶段, 另外在均相聚合中以无载体状态使用 (对比例 1) 和负载于二氧化硅上使用 (对比例 2)。该图清楚地表明, 在完全相同的聚合反应条件下, 当后过渡金属催化剂根据本发明的多阶段方法使用
30 时, 其在烯烃聚合反应中的活性要比根据现有技术的无载体或负载于二氧化硅的方法时高很多。

此外, 如国际专利申请 W0 97/48736 中所陈述的, 与通过均相聚

合法可获得的产物相比较，后过渡金属催化剂在二氧化硅上的固定导致了聚合物特性的相应改变；尤其是，二氧化硅作载体造成支化度（支化点/1000 碳原子）的下降，致使聚合物的总支化数低很多。

5 与此相反，本申请人已经意外地发现根据本发明的多阶段方法能够获得高聚合反应活性，比用均相的和二氧化硅作载体的催化剂可以获得的活性高出很多，同时又没有影响后过渡金属催化剂的支化趋向。

实施例 2

10 重复实施例 1 中叙述的方法，唯一的不同之处是在阶段 (II) (b) 中，在玻璃容器内将催化剂 $[(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{An})\text{-C}(\text{An})=\text{N}-(2,6\text{-Et}_2\text{Ph})]\text{NiBr}_2$ 溶于 10 毫升含 55 vol% 甲苯、23 vol% 二氯甲烷和 22 vol% 庚烷的溶剂混合物中，向此溶液加入 M-MAO 以及 0.136 毫摩尔 1-己烯，由此达到等于 710 的铝/镍摩尔比。将预接触混合物注入反应器，如实施例 1 中所述。然后，在 60℃ 和 2,500 kPa (25 bar) 15 的总压下，聚合反应阶段 (III) 进行 2 小时，由此获得 175 克聚合物组合物，其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 42.9 wt.% 的乙烯聚合物。

20 以 188 千克聚乙烯/克镍的活性在第二聚合反应阶段 (III) 产生的乙烯聚合物，具有等于 119℃ 的熔点 T_m (实验值)，等于 103.7℃ 的 T_c (实验值) 和等于 4.2 分升/克的特性粘度 (计算值)。

实施例 3

25 重复实施例 2 中叙述的方法，唯一的不同之处是，在阶段 (II) (b) 中，预接触溶液的制备包括，将 2.16 毫克 (3.39 微摩尔) 催化剂 $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})\text{-N}=\text{C}(\text{An})\text{-C}(\text{An})=\text{N}-(2,4,6\text{-Me}_3\text{Ph})]\text{NiBr}_2$ 溶于 10 毫升含有甲苯 (55 vol%)、二氯甲烷 (23 vol%) 和庚烷 (22 vol%) 的溶剂混合物中，并且加入 M-MAO 以获得等于 710 的铝/镍摩尔比。对预接触混合物进行处理并将其注入反应器内，如实施例 1 中所述。然后，在 60℃ 和 2,500 kPa (25 bar) 的总压下，聚合反应阶段 (III) 进行 2 小时，由此获得 159 克聚合物组合物，其为具有良 30 好流动性的球形颗粒且含有 37.1 wt.% 的乙烯聚合物。

以 296.2 千克聚乙烯/克镍的活性在第二聚合反应阶段 (III) 产生的乙烯聚合物，具有等于 126.3℃ 的熔点 T_m (实验值)，等于 111

℃的 T_c (实验值) 和等于 3.8 分升/克特性粘度 (计算值)。

实施例 4

重复实施例 3 中叙述的方法, 唯一的不同之处是, 在段 (II) (b) 中, 预接触溶液的制备包括, 将催化剂 $[(2, 4, 6-\text{Me}_3\text{Ph})-\text{N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-(2, 4, 6-\text{Me}_3\text{Ph})]\text{NiBr}_3$ 溶于 10 毫升含有甲苯 (55 vol%)、二氯甲烷 (23 vol%)、己烷 (10.5 vol%) 和庚烷 (11.5 vol%) 的溶剂混合物中, 并且加入 0.17 毫摩尔 1-己烯和 M-MAO, 由此获得等于 710 的铝/镍摩尔比。

获得的聚合物组合物 (150 克), 其具有良好流动性的球形颗粒且含有 30.7 wt.% 的乙烯聚合物。

以 231 千克聚乙烯/克镍的活性在第二聚合反应阶段 (III) 产生的乙烯聚合物, 具有等于 126.1℃ 的熔点 (实验值)、等于 111.4℃ 的 T_c (实验值)、等于 0.947 克/立方厘米的密度 (计算值) 和等于 2.4 分升/克特性粘度 (计算值)。

15 实施例 5

重复实施例 1 中叙述的方法, 唯一不同之处是在阶段 (II) (b) 和在乙烯聚合反应 [阶段 (III)] 中, 使用 MAO 和 TIOA 的混合物代替 M-MAO, 和用 $[(2, 4, 6-\text{Me}_3\text{Ph})-\text{N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-(2, 4, 6-\text{Me}_3\text{Ph})]\text{NiBr}_2$ 作催化剂。

更具体地说, 预接触溶液的制备包括, 将 2.16 毫克 (3.39 微摩尔) 催化剂 $[(2, 4, 6-\text{Me}_3\text{Ph})-\text{N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-(2, 4, 6-\text{Me}_3\text{Ph})]\text{NiBr}_2$ 溶于 12 毫升含有甲苯 (40 vol%) 和庚烷 (60 vol%) 的溶剂混合物中, 并向所得的混合物加入 0.17 毫摩尔 1-己烯和 MAO 与 TIOA 的混合物, MAO/TIOA 的摩尔比等于 4, 由此获得等于 873 的铝/镍摩尔比。对预接触混合物进行处理并将其注入反应器内, 如实施例 1 中所述。然后, 在 60℃ 和 2,500 kPa (25 bar) 的总压下, 聚合反应阶段 (III) 进行 2 小时, 由此获得 144 克聚合物组合物, 其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 29.1 wt.% 的乙烯聚合物。

以 211 千克聚乙烯/克镍的活性在第二聚合反应阶段 (III) 产生的乙烯聚合物, 其具有等于 127℃ 的熔点 T_m (实验值)、等于 112℃ 的 T_c (实验值) 和等于 3.3 分升/克特性粘度 (计算值)。

实施例 6

重复实施例 5 中叙述的方法，唯一的不同之处是，在乙烯聚合反应[阶段(III)]中，使用了 MAO 和 TIOAO 的混合物代替 MAO 和 TIOA 的混合物，MAO/TIOAO 的摩尔比等于 4，由此获得等于 873 的铝/镍摩尔比。

- 5 获得的聚合物组合物(126 克)，其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 19 wt% 的乙烯聚合物。

以 120.5 千克聚乙烯/克镍的活性在第二聚合反应阶段(III)产生的乙烯聚合物具有等于 126.6℃ 的熔点 T_m (实验值) 和等于 113℃ 的 T_c (实验值)。

10 实施例 7

重复实施例 5 中叙述的方法，唯一的不同之处是，在乙烯聚合反应[阶段(III)]中，使用 MAO 和 TIBA 的混合物代替 MAO 和 TIOA 的混合物，MAO/TIBA 的摩尔比等于 5，由此获得等于 852 的铝/镍摩尔比。

- 15 获得的聚合物组合物(143.5 克)，其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 30.3 wt.% 的乙烯聚合物。

以 218.5 千克聚乙烯/克镍的活性在第二聚合反应阶段(III)产生的乙烯聚合物，具有等于 126.5℃ 的熔点 T_m (实验值)、等于 112℃ 的 T_c (实验值) 和等于 2.5 分升/克的特性粘度(计算值)。

20

实施例 8

重复实施例 2 中叙述的方法，唯一的不同之处是，在乙烯聚合反应[阶段(III)]中，将 $[(2,4,6-\text{Me}_3\text{Ph})-\text{N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-(2,4,6-\text{Me}_3\text{Ph})]$ NiBr_2 用作催化剂，且还加入了抗静电剂。

- 25 更具体地说，预接触溶液的制备包括，将 2.16 毫克(3.39 微摩尔)催化剂 $[(2,4,6-\text{Me}_3\text{Ph})-\text{N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}-(2,4,6-\text{Me}_3\text{Ph})]$ NiBr_2 溶于 14 毫升含有甲苯(63 vol%)、二氯甲烷(27 vol%) 和庚烷(10 vol%) 的溶剂混合物中，并向所得的混合物加入 0.17 毫摩尔 1-己烯和 M-MAO，由此获得等于 900 的铝/镍摩尔比。对预接触混合物进行处理并将其注入反应器内，如实施例 1 中所述。在聚合反应阶段(III)开始时，抗静电剂 ATMER-163 (购自 ICI; 基于第一聚合反应阶段产生的聚丙烯其用量为 100 ppm) 作为己烷溶液(2 毫升)连
- 30

同单体一起加入，在 60℃ 和 2,500 kPa (25 bar) 总压下，聚合反应进行 2 小时，由此获得 140 克聚合物组合物，其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 28.6 wt% 的乙烯聚合物。在第二聚合反应阶段 (III)，观察到 201 千克聚乙烯/克镍的活性。

- 5 上述试验表明，基于作为母料而加入的聚烯烃，掺入 100 ppm 的抗静电剂足以提高成品聚合物的流动性且可避免形成静电电荷，这些静电电荷有可能发生在大型反应器内并对催化剂产率产生负面影响。

实施例 9

- 10 重复实施例 8 中叙述的方法，唯一的不同之处是，聚合反应阶段 (III) 在 M-MAO 存在下且铝/镍摩尔比等于 1200 的条件下进行。

获得一种聚合物组合物 (153 克)，其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 34.6 wt% 的乙烯聚合物；在第二聚合反应阶段 (III) 中观察到 266.3 千克聚乙烯/克镍的活性。

- 15 实施例 10

乙烯/1-丁烯共聚物 (线型低密度聚乙烯) 的制备 [阶段 (I)]

线型低密度聚乙烯的合成采用按照 EP-A-553806 的实施例 2 所述方法制备的催化剂进行，在 25℃ 下，将 20.1 毫克所述催化剂与 5 毫摩尔 TEA 反应 5 分钟，然后在丙烷气氛下将其注入 4.2 升反应器。

- 20 在 25℃ 下将 930 克丙烷加入反应器之后，在数分钟之内将 178 克 1-丁烯和 100 克乙烯加入反应器。同时将温度升至高达 75℃ 并且缓慢加入 6.5 标准公升氢。

聚合反应进行 2 小时，通过以恒定比加入这两种单体来保持压力恒定。

- 25 获得 439 克线型低密度聚乙烯，其具有等于 2.07 的特性粘度和由红外分析测定的 9.1 wt% 的 1-丁烯。

采用去活化剂处理共聚物 (阶段 (II) (a))

- 30 在对用于阶段 (I) 的反应器脱气之后，将用 0.513 克水增湿的 1000 毫升己烷加入同一反应器内。在 50℃ 下的氮保护气氛下其与聚合物保持接触 30 分钟。通过虹吸排出液体，在室温下通过抽真空/氮气循环进行若干次洗涤。

采用 M-MAO [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)]NiBr₂

混合物)处理去活化过的共聚物[阶段(II)(b)]和乙烯聚合反应[阶段(III)]

将 58 克上述获得的多孔的去活化乙烯/1-丁烯共聚物输入 2.6 升不锈钢反应器内。引入 500 毫升液化丙烷至反应器内，在 10.4 bar 的总压力下维持在 25℃。

同时，在玻璃容器内将 2.16 毫克 (3.39 微摩尔) 催化剂 [(2,4,6-Me₃Ph)-N=C(An)-C(An)=N-(2,4,6-Me₃Ph)] NiBr₂ 溶于 14 毫升含有甲苯(63 vol%)、二氯甲烷(27 vol%)和庚烷(10 vol%)的溶剂混合物中，并向所得的混合物加入 0.17 毫摩尔 1-己烯和 M-MAO，由此获得等于 900 的铝/镍摩尔比。

在室温下，将获得的预接触混合物维持搅拌 2 分钟，然后采用氮气过压将其输送至反应器内并搅拌 2-3 分钟。在数分钟之内闪蒸出丙烷，同时将温度维持在 20-30℃。

然后，将乙烯一次性全部加入以达到 2,500 kPa (25 bar) 的总压力，且将 100 ppm 的抗静电剂 ATMER-163 (购自 ICI) 作为己烷溶液 (2 毫升) 连同单体一起加入。聚合反应在 60℃ 下进行 1 小时，保持压力恒定。

通过放空乙烯而停止聚合反应后，将反应器冷却到室温，获得 100 克聚合物组合物，其为具有良好流动性的球形颗粒且含有 42 wt% 在第二聚合段 (III) 产生的乙烯聚合物 (活性为 211 千克聚乙烯/克镍)。

实施例 11

丙烯/乙烯共聚物的制备[段(I)]

在一个预先在 90℃ 下的氮气中处理 3 小时的 100 立方厘米玻璃烧瓶内，将 21 毫克含钛固体组分，其是根据专利 EP-A-395083 的实施例 3 的方法制备的，1.14 克 (10 毫摩尔) 三乙基铝 (TEAL) 和 114 毫克 (0.5 毫摩尔) 二环戊基二甲氧基硅烷事先在 10 立方厘米的己烷中接触 5 分钟。然后将该混合物注入预先在 90℃ 下的氮气中处理 3 小时的 4 公升钢制高压反应釜内。进料在 30℃ 下的丙烯气氛中完成。然后引入 2900 立方厘米氢气，1280 克丙烯和 8.5 克乙烯，并将高压反应釜加热至 70℃。在 31.2 barg 压力和 70℃ 恒温下完成聚合反应，通过加入 30 克乙烯将压力保持恒定。在聚合反应 30 分钟之后，在 70℃ 下用氮气流将高压反应釜脱气 1 小时。获得 225 克具有以下特性的

(b)中将 250 克丙烷和在 2 毫升庚烷中稀释的 $[\text{iBuAlCl}]_2\text{O}$ 引入反应器，来代替 M-MAO。

此外，在预接触溶液中，使用了在 5.0 毫升甲苯中稀释的 0.87 毫升 $[\text{iBuAlCl}]_2\text{O}$ (0.34 M) 来代替 M-MAO，由此获得等于 200 的铝/镍摩尔比。

按实施例 11 中所述，处理预接触混合物并将其注入反应器内，由此获得等于 1100 的铝/镍摩尔比；按实施例 11 进行聚合反应阶段 (III)，由此获得 116.5 克聚合物组合物，其为具有良好流动性的球状颗粒且含有 39.9 wt% 的乙烯聚合物。

在第二聚合反应阶段 (III) 中，产生了 46.5 克乙烯聚合物 (活性为 234 千克聚乙烯/克镍)，其熔点 T_m 为 124°C (实验值) 和特性粘度为 1.83 分升/克 (计算值)。

实施例 13

重复实施例 11 中叙述的方法，其不同之处在于，在阶段 (II) (b) 中将 250 克丙烷和在 5.3 毫升庚烷中稀释的 M-MAO 引入反应器。

此外，在预接触溶液中，使用在 4.4 毫升甲苯中稀释的 0.43 毫升 $[\text{iBuAlCl}]_2\text{O}$ (0.34 M) 来代替 M-MAO，由此获得等于 100 的铝/镍摩尔比。

按实施例 11 中所述，处理预接触混合物并将其注入反应器内，由此获得等于 1100 的铝/镍摩尔比；按实施例 11 进行聚合反应阶段 (III)，由此获得 155.7 克聚合物组合物，其为具有良好流动性的球状颗粒且含有 53.7wt% 的乙烯聚合物。

在第二聚合反应阶段 (III) 中，产生了 85.7 克乙烯聚合物 (活性为 431 千克聚乙烯/克镍)，其熔点 T_m 为 129°C (实验值) 和特性粘度为 1.95 分升/克 (计算值)。

说明书附图

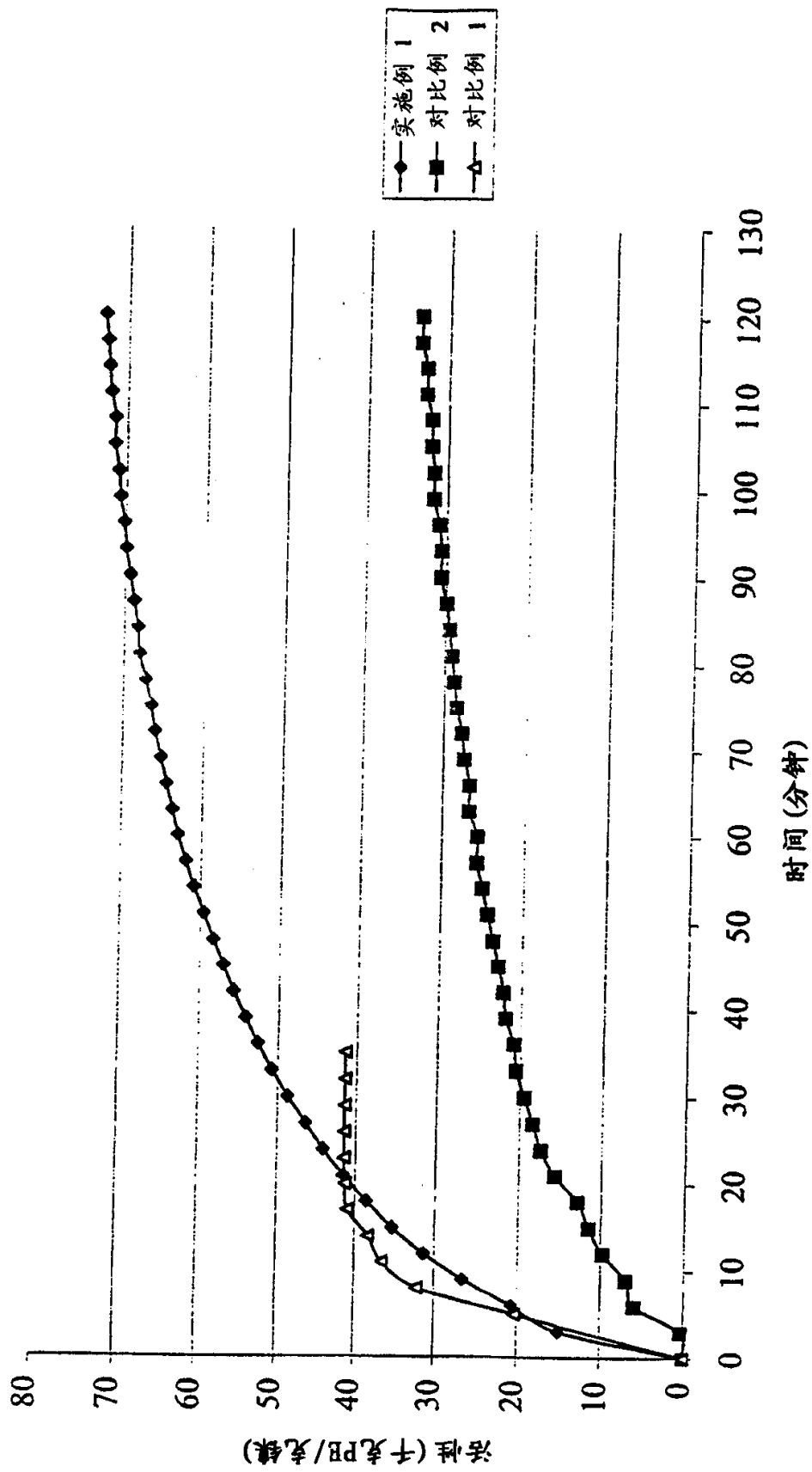


图 1