[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 4/70
C08F 10/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196825.X

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113900C

[22] 申请日 1997.6.17 [21] 申请号 97196825.X

[30] 优先权

[32] 1996.6.17 [33] US [31] 60/019,626

[86] 国际申请 PCT/US97/10457 1997.6.17

[87] 国际公布 WO97/48735 英 1997.12.24

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.27

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·A·M·卡尼奇

G·A·瓦格翰

P·T·马特苏纳加

D·E·吉恩德尔伯格

T·D·沙佛 K·R·斯奎里

[56] 参考文献

CN1091999A 1994.09.14 B01J31/22

EP0,454,231A2 1991.10.30 C08F4/70,C08F10/00

WO94/01471A1 1994.01.20 C08F4/74,C07F17/00

审查员 郑 君

[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

代理人 黄淑辉

权利要求书 4 页 说明书 50 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于烯烃聚合的混合过渡金属催化剂体系及用其聚合烯属不饱和单体的方法

[57] 摘要

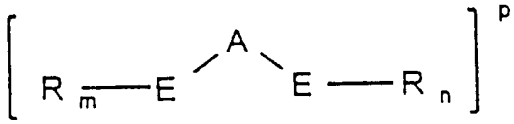
本发明涉及一种混合的、适用于烯烃单体聚合的过渡金属烯烃聚合催化剂体系，该体系包括一种周期表中靠后的过渡金属催化剂体系和至少一种不同的、选自由过渡金属催化剂体系、过渡金属金属茂催化剂体系或 Ziegler Natta 催化剂体系组成的组的催化剂体系。优选的实施方案包括至少一种由一种 9、10 或 11 族金属配合物(该配合物被一种双齿配位体结构所稳定)组成的周期表中靠后的过渡金属催化剂体系和至少一种由一种 4 族金属配合物(该配合物被至少一种辅助环戊二烯基配体)组成的过渡金属金属茂催化剂体系。由于烯烃单体的聚合方法包括将一种或多种烯烃与这些催化剂体系在聚合条件下相接触。

ISSN1008-4274

1. 一种混合的、适用于烯烃单体聚合的过渡金属烯烃聚合催化剂体系，包括至少一种选自第9、10或11族金属的过渡金属催化剂体系和至少一种不同的、选自第9、10或11族金属的过渡金属催化剂体系、过渡金属金属茂催化剂体系或Ziegler Natta催化剂体系的催化剂体系，选自第9、10或11族金属的过渡金属化合物具有以下通式：

$$LMX_r$$

其中M是9、10或11族的金属；L是由下式定义的二齿配位体：



其中A是含第13-15族元素的桥基；各E独立为键合到M上的第15或16族元素；各R独立为含有基或双基的C_1-C_{30}，所述基或双基为烃基、取代的烃基、卤化碳基、取代的卤化碳基、烃基取代的有机准金属、卤化碳基取代的有机准金属，m和n独立为1或2，这取决于E的化合价；和p是二齿配位体的电荷，该电荷满足了MX_r的氧化态，各X独立地为氢化物基、烃基、取代的烃基、卤化碳基、取代的卤化碳基和烃基取代的有机准金属基或卤化碳基取代的有机准金属基；或者两个X连接并键合到金属原子上以形成有3至20个碳原子的金属环；有供体配位体的中性烃基；卤素、烷氧化物基、芳氧化物基、酰胺基、磷化物基或其它单价阴离子配体；或两个X连接形成阴离子螯合配体；或含供体配体的中性非烃基；并且r =0，1，2，或3；

过渡金属金属茂催化剂体系是4、5、6、9或10族的过渡金属化合物，该化合物含有单或双取代的环戊二烯基配体；和

Ziegler-Natta过渡金属催化剂体系包括4、5或6族的过渡金属卤化物或氧卤化物，经Ziegler助催化剂活化后用于烯烃聚合。

2. 根据权利要求1的混合过渡金属催化剂体系，其中至少一种不同的

催化剂体系包括9、10或11族的金属配合物，该配合物被双齿配位体结构所稳定，并且经活化后适于烯烃聚合反应。

3. 根据权利要求2的活化的混合过渡金属催化剂体系，其中全部过渡金属与活化剂的摩尔比率为1:1000至1:1。

4. 根据权利要求3的混合过渡金属催化剂体系，其中活化剂为铝氧烷。

5. 根据权利要求3的混合过渡金属催化剂体系，其中活化剂为Ziegler助催化剂。

6. 根据权利要求3的混合过渡金属催化剂体系，其中活化剂为离子化的、阴离子前体化合物，该化合物能提供相容的非配位阴离子。

7. 根据权利要求6的混合过渡金属催化剂体系，其中非配位阴离子为四（全氟苯基）硼。

8. 根据权利要求6的混合过渡金属催化剂体系，其中离子化的、阴离子前体化合物是13-16族金属或准金属的卤盐。

9. 根据权利要求1的混合过渡金属催化剂体系，其中至少一种不同的催化剂体系包括过渡金属金属茂催化剂体系。

10. 根据权利要求9的混合过渡金属催化剂体系，其中过渡金属金属茂催化剂体系包括4族金属配合物，该配合物由至少一种辅助环戊二烯配体所稳定，经活化后适用于烯烃聚合。

11. 根据权利要求9的活化的混合过渡金属催化剂体系，其中全部过渡金属与活化剂的摩尔比率为1:1000至1:1。

12. 根据权利要求11的混合过渡金属催化剂体系，其中活化剂为铝氧烷。

13. 根据权利要求11的混合过渡金属催化剂体系，其中活化剂为离子化的、阴离子前体化合物，该化合物能提供相容的非配位阴离子。

14. 根据权利要求13的混合过渡金属催化剂体系，其中非配位阴离子为四（全氟苯基）硼。

15. 根据权利要求1的混合过渡金属聚合催化剂体系，其中至少一种不同的催化剂体系包括传统的Ziegler Natta过渡金属催化剂体系。

16. 根据权利要求15的混合过渡金属催化剂体系，其中传统的Ziegler Natta过渡金属催化剂体系包括4、5或6族金属卤化物或金属卤氧化物，该配合物经Ziegler助催化剂活化后适用于烯烃聚合。

17. 根据权利要求16的混合过渡金属催化剂体系，其中全部过渡金属与助催化剂的摩尔比率为1:1000至1:1。

18. 根据权利要求1的混合过渡金属催化剂体系，另外还含有固体载体。

19. 根据权利要求18的活化的混合过渡金属催化剂体系，其中全部过渡金属与活化剂的摩尔比率为1:120至1:1。

20. 一种用于聚合烯属不饱和单体的聚合方法，该方法包括将乙烯、C3-C20 α-烯烃、C4-C20偕取代烯烃、C8-C20芳香基取代的α-烯烃、C4-C20环烯烃、C4-C20非共轭双烯或C20-C1000乙烯基和亚乙烯基封端的大分子中的一种或多种与权利要求1中的催化剂体系相接触以生产聚合物。

21. 根据权利要求20的聚合方法，其中存在链转移剂。

22. 根据权利要求21的聚合方法，其中链转移剂是氢。

23. 根据权利要求21的聚合方法，其中链转移剂是硅烷。

24. 根据权利要求20的聚合方法，所述的接触另外还包括使用清除性化合物。

25. 根据权利要求24的聚合方法，其中清除性化合物是13族的有机金属化合物。

26. 根据权利要求20的聚合方法，包括在气相聚合条件下进行所述的接触。

27. 根据权利要求26的聚合方法，其中反应器温度为-100℃至150℃，压力不超过7000 kPa。

28. 根据权利要求20的聚合方法，包括在淤浆聚合条件下进行所述的接触。

29. 根据权利要求28的聚合方法，其中反应器温度为0℃至120℃，压力为0.76 MPa至4.8MPa。

30. 根据权利要求20的聚合方法，包括在溶液、本体或超临界聚合条件下进行所述的接触。

31. 根据权利要求30的聚合方法，其中反应器温度为-20℃至220℃，压力为0.13kPa至2.5×10^5kPa(1 mm Hg至2500 bar)。

32. 根据权利要求20的聚合方法，反应在串联反应器中进行。

用于烯烃聚合的混合过渡金属催化剂体系及用其聚合烯属不饱和单体的方法

技术领域

本发明涉及混合过渡金属催化剂体系和利用该催化体系进行烯烃聚合，该催化体系包括周期表中靠后的（即第9、10或11族金属）过渡金属催化剂化合物和金属茂化合物。

背景技术

用于配位聚合的烯烃聚合物的元素周期表中靠前的过渡金属催化剂是公知的，典型的是那些传统的基于周期表第4和5族的Ziegler型催化剂（IUPAC新的命名法）和较新的基于第4-6族金属的金属茂催化剂。然而，适用于烯烃聚合的元素周期表中位置靠后的具体的过渡金属催化剂在这些催化剂体系的开发过程中尚未提供相同水平的活性或者烯烃聚合分子量能力，而且谈到该缺点的其它工作已有公开。

约翰逊（Johnson）、奇兰（Killian）和布鲁克哈特（Brookhart）在J. Am. Chem. Soc.，1995，117，6414中描述了Ni和Pd的配合物用于乙烯、丙烯和1-己烯的溶液均聚。催化剂前体是结合有取代的二齿二亚胺配位体的方形平面形的、M^{2+}、d^8、16电子配合物。活性的配位点由甲基或溴化物配位体占据。用$H^+(OEt_2)_2[B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$活化甲基配位体配合物，并且用甲基铝氧烷（MAO）或氯化二乙基铝作为助催化剂活化溴化物配位体配合物。

欧洲专利公开EP-A2-0 454 231中描述了VIIIb族金属催化剂，据说其适用于乙烯、α-烯烃、二烯烃、官能化的烯烃和炔的聚合。所述的催化剂前体是VIIIb族（8、9、10族，IUPAC新的命名法）金属化合物，这些化合物接着被包括分立的硼酸盐阴离子在内的化合物活化。并描述了

乙烯在由氯甲烷、甲苯和乙醚组成的溶液中的均聚反应。

由于新的周期表中靠后的过渡金属催化剂当用于烯烃聚合时表现出不同于过渡金属金属茂或传统的Ziegler-Natta催化剂的特性，因此将这些催化剂混合用于确定有用的效果就非常有意义。

发明内容

本发明包括适用于烯烃单体聚合的混合的过渡金属烯烃聚合催化剂体系，该体系包含一种元素周期表中位置靠后的过渡金属催化剂体系和至少一种不同的选自元素周期表中靠后的过渡金属催化剂体系、过渡金属金属茂催化剂体系或传统的Ziegler-Natta催化剂体系的催化体系。优选的实施方案包括以下的混合物：至少两种周期表中靠后的、包含9、10或11族金属配合物的并由两齿配位体结构所稳定的过渡金属催化剂体系和至少一种所述的周期表中位置靠后的过渡金属催化体系和至少一种包含4族金属配合物的并由至少一种辅助环戊二烯基配位体所稳定的过渡金属金属茂催化剂体系或至少一种所述的周期表中位置靠后的过渡金属催化体系和至少一种选自均相钒催化剂和非均相$TiCl_3/MgCl_2$供体催化剂体系的Ziegler-Natta催化体系。烯烃单体的聚合方法包括将一种或多种烯烃与催化剂体系在聚合条件下相接触。

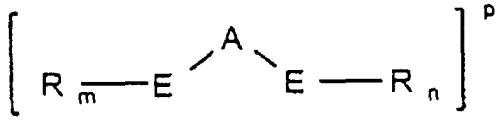
本发明的周期表中位置靠后的过渡金属催化剂体系可以由下式表示的元素周期表中位置靠后的过渡金属化合物得到：

$$LMX_r$$

其中M是第9、10或11族的金属，优选是d^6、d^8或d^{10}金属，最优选d^8；L是二齿配位体，它稳定方形平面几何形状并电荷平衡MX_r的氧化状态；各X独立地为氢化物基、烃基、取代的烃基、卤化碳基、取代的卤化碳基和烃基以及卤化碳基取代的有机准金属基；或者两个X

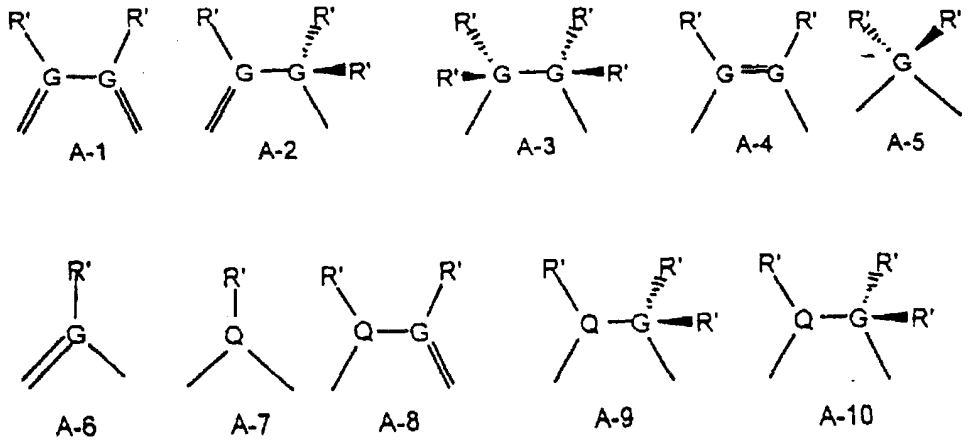
连接并键合到金属原子上以形成有约 3 至约 20 个碳原子的金属环；或者一个或多个 X 可以是有中性烃基的供体配位体，如，烯烃、二烯烃或脱氢芳烃配位体；并且 r =0，1，2，或 3．当使用如上所述的能够供给过渡金属组分以 X 配位体的路易斯酸活化剂，如甲基铝氧烷、烷基铝或烷基铝卤化物时，或者当离子活化剂能够夺取 X 时，一个或多个 X 可以另外独立选自卤素、烷氧化物基、芳氧化物基、酰胺基、磷化物基或其它一价的阴离子配位体；两个这样的 X 连接形成一个阴离子螯合配位体；或者有一个或多个中性的非烃基原子的供体配位体，如磷化氢、胺、腈或 CO 配位体。

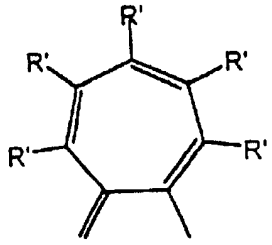
在本发明的一个优选的实施方案中，由下式定义二齿配位体 L：



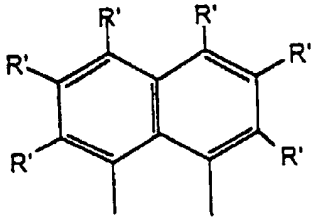
其中 A 是含第 13-15 族元素的桥基；各 E 独立为键合到 M 上的第 15 或 16 族元素；各 R 独立为含有基或双基的 C_1-C_{30}，所述基或双基为烃基、取代的烃基、卤化碳基、取代的卤化碳基、烃基取代的有机准金属、卤化碳基取代的有机准金属，m 和 n 独立为 1 或 2，这取决于 E 的化合价；和 p 是二齿配位体的电荷，该电荷满足了 MXr 的氧化态。

在本发明的最优选的实施方案中，由下列式定义桥基 A：

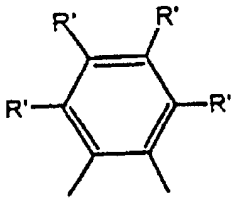




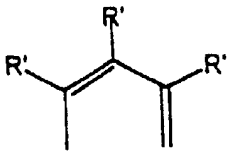
A-11



A-12



A-13



A-14

其中 G 是第 14 族元素，特别是 C 、 Si 和 Ge； Q 是第 13 族的元素，特别是 B 和 Al ； 和 R'独立为氢化物基、 C_1-C_{30} 烃基、取代的烃基、卤化碳基、取代的卤化碳基和烃基及卤化碳基取代的有机准金属基，而且非必须地两个或多个相邻的 R'可以形成一个或多个 C_4-C_{40} 环以得到饱和的或不饱和的环或多核环。

在本发明的最优选的实施方案中，各 R 独立地为庞大的有基团的 C_1-C_{30} ，所述基团为烃基、取代的烃基、卤化碳基、取代的卤化碳基、取代的有机准金属、烃基取代的有机准金属或卤化碳基取代的有机准金属。庞大的基团包括苯基、取代的苯基、烷基、和取代的烷基，所述基团通过有叔碳原子、脂环族的和多脂环族的烃基键合到 E 上，特别是通过叔碳原子等键合到 E 上的那些。

在上述定义中，术语“取代的”定义为或是指含有基团的 C_1-C_{30} ，所述基团主要为烃基，但可以包括取代一个或多个碳原子的一个或多个非烃基原子（如 Si 、 Ge 、 O 、 S 、 N 、 P 、卤素等）。

在本发明的最优选的实施例中， M 是第 10 族的金属， E 是第 15 族的元素，特别是氮， m 和 n 为 1 ，且 p 为 0 ，桥如 A-1 中所示，且 R 为取代的苯基，优选用 R'基在至少 2 和 6 位取代。对于高分子量聚合物来说，在 2 和 6 位的 R'优选为 C_3-C_{30} 烃基，优选带有键合到苯基上的仲或叔碳原子。对于低分子量的聚合物来说，2 和 6 位上的 R 优选为 C1-C2 的烃基或带有键合到苯基上的伯碳原子的 C3-C10 烃基。对于大分子的制备，2 和 6 位上的 R 是氢化物。

根据本发明，包括一种被至少一种辅助环戊二烯基配体稳定的、 4 族金属配合物的过渡金属金属茂催化剂体系是那些本领域已知的金属茂催化剂。该术语包括那些含有一个环戊二烯基配体或一个取代的其衍生物的

化合物（“单环戊二烯基金属茂”）和那些含有两个环戊二烯基配体或取代的或非取代的其衍生物的化合物（“双环戊二烯基金属茂”）。每种可以是非桥连的或桥连的，例如在相同的过渡金属中心上的两个环戊二烯基配体间或在一个环戊二烯基配体和一个杂原子配体间。前体化合物和催化剂体系本身都是本领域熟知的。

金属茂化合物的其它描述出现在专利文献中，例如美国专利4,871,705、4,937,299、5,324,800、EP-A-0418044、EP-A-0591765、WO-A-92/00333 和 WO-A-94/01471。本发明的金属茂化合物是那些被描述为单或双取代的 4、5、6、9 或 10 族中的过渡金属化合物，其中环戊二烯取代基本身可以被一个或多个基团取代或可以互相桥连，或通过一个杂原子桥连到过渡金属上。对于高分子聚合物组分，优选地，双环戊二烯基环（或取代的双环戊二烯基，如茚基或取代茚基）是桥连的，和是在 2 位上被低级烷基（C1-C6）取代的，和另外包括烷基、环烷基、芳基、烷基芳基和/或芳烷基取代基，后者是稠化的或具有包括多环结构的侧环结构，例如在美国专利 5,278,264 和 5,304,614 中描述的那些。这样的取代基必须具有烃基特性，并且通常包含直到 30 个碳原子，但是可以含有不超过 1-3 个非氢/碳原子，例如 N、S、O、P、Si 或 Ge 的杂原子。

适于制备线性聚乙烯或含有乙烯的共聚物（这里共聚物指的是包括至少两种不同单体的聚合物）的金属茂化合物基本上是任何本领域熟知的那些金属茂化合物，参考 WO-A-92/00333 和美国专利 5,001,205、5,057,475、5,198,401、5,304,614、5,308,816 和 5,324,800 中具体列出的那些。用于制备同规立构或间同立构聚丙烯共混物的金属茂化合物的选择及其合成是本领域所熟知的，具体参考专利文献和学术文献，参考例如有机金属化学杂志 369, 359-370（1989）。这些催化剂典型地是立构刚性非对称的、手性或桥连手性金属茂。参考例如美国专利 4,892,851、5,017,714、5,296,434、5,278,264、WO-A-（PCT/US92/10066）、WO-A-93/19103、EP-A2-0577581、EP-A1-0578838 和学术文献“芳香取代基对桥连锆茂催化剂的聚合行为的影响”，Spaleck,W.,等人著，有机金属学 1994,13,954-963，和“带有增环的环配体的柄形-锆茂聚合催化剂

及其对催化活性和聚合物链长的影响", Brinzinger,H., 等人著, 有机金属学 1994, 13, 964-970, 这里引入作为参考.

优选地, 单环戊二烯基金属茂催化剂组分是那些另外包括一种 15 或 16 族杂原子的、同时共价键合到 4 族过渡金属中心和通过桥基键合到含环戊二烯的配体的环上碳原子上的金属茂催化剂. 这样的催化剂为本领域所熟知, 参考例如美国专利 5,055,438、5,096,867、5,264,505、5,408,017、5,504,169 和 WO 92/00333. 也可参考美国专利 5,374,696、5,470,993 和 5,494,874; 和参考国际公开 WO-93/19104 和 EP 0514828A. 对于含环状烯烃的共聚物, 参考 WO-94/17113、共同待审 U.S.Ser.No. 08/412,507, 申请日为 1995 年 3 月 29 日, 和共同待审申请 U.S.Ser.No.08/487,255, 申请日为 6/7/95, 作为 WO 96/002444 公开. 另外, 根据本发明, 共同待审美国专利申请 08/545,973 (申请日为 9/25/95) 中描述的非桥连的单环戊二烯基、含杂原子的 4 族过渡金属催化剂组分也是合适的. 根据美国专利实践的目的, 每种上述的文献都引入作为参考.

非限制性的作为代表的金属茂化合物包括: 单环戊二烯基化合物, 例如五甲基环戊二烯基三(异丙氧化)钛、五甲基环戊二烯基三苯甲基钛、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基叔丁基酰氨基二氯化钛、五甲基环戊二烯基三甲基钛、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基叔丁基酰氨基二甲基锆、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基环十二烷基酰氨基二氢化铪、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基十二烷基酰氨基二甲基钛; 和非桥连的双环戊二烯基化合物, 如双(1,3-丁基, 甲基环戊二烯基)二甲基锆、五甲基环戊二烯基-环戊二烯基二甲基锆; 和桥连的双环戊二烯基化合物, 如二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)二氯化锆、二甲基甲硅烷基双茚基二氯化锆、二甲基甲硅烷基双茚基二甲基铪、二甲基甲硅烷基双(二甲基苯并茚基)二氯化锆、二甲基甲硅烷基双(二甲基苯并茚基)二甲基锆; 和其它单、双和三环戊二烯基化合物, 如那些在美国专利 5,324,800 和 EP-A-0591756 中所列和描述的那些化合物.

传统的 Ziegler-Natta 过渡金属催化剂体系("Z-N"体系)典型地包括一种 4、5 或 6 族的过渡金属卤化物或氧卤化物、一种 Ziegler 助催

化剂和非必选的供体分子。这些催化剂体系是熟知的，并且可根据本发明来使用。在美国专利 4,701,432 和 4,987,200 中的描述包括可在本发明中使用的催化剂化合物的合适的描述。根据美国专利实践的目的，两篇文献均引入作为参考。尤其是，参考 4,701,432 中第 5 栏的第 27 行至第 6 栏的第 5 行和 4,987,200 中第 27 栏的第 22 行至第 28 栏的第 17 行。根据本发明，适于制备弹性聚合物的优选催化剂是在 4,987,200 中列的那些催化剂。对于聚乙烯和同规立构聚丙烯来说，无论均聚物还是共聚物，根据本发明，传统已知的适用的催化剂体系都是适合的。

需要认识到的是，对于那些本领域的技术人员，其它的催化剂体系也是可以作为本发明的混合催化剂体系的一个组分而使用。这样的实例包括 U.S.5,079,205 、 5,318,935 和 5,504,049 中所指出的那些，根据美国专利实践的目的，每篇文献都引入作为参考。

虽然从理论上讲，任何比例的催化剂体系都可以使用，但基于过渡金属的优选的摩尔比例为 200:1 至 1:1 。这里过渡金属指的是本发明的催化剂中的两个不同组分。当使用多于两种的催化剂体系时，在任何两种间的优选比例为上述的比例。在设定比例时，本领域的技术人员熟知：根据所选的催化剂体系在所选的条件下的聚合活性的差异来选择比例是很重要的。例如，α-烯烃的出现会降低周期表中靠后的过渡金属催化剂体系相对于金属茂体系的催化活性。因此，如果只希望一少部分的一种聚合物组分，大于 200:1 的比例可能是优选的。

为了本发明说明书的目的，术语“助催化剂或活化剂”可互换使用，它们被定义为可以活化周期表中靠后的过渡金属化合物、金属茂化合物和 Z-N 催化剂的任何化合物或组分，或者单独活化任何需要单独活化的物质。

根据本发明，周期表中靠后的过渡金属化合物、金属茂化合物和 Z-N 催化剂可以任何方式经活化为聚合催化剂用于配体聚合反应。例如，当其含有一种可被夺取的配体并且另一个配体具有能由烯不饱和单体插入时，或者类似地可被夺取而被一种可以插入的配体代替时，可获得这种活化过程。传统的金属茂聚合活化剂是合适的活化剂：那些典型地包括路易斯

酸如铝氧烷化合物和离子化的阴离子前体化合物，这些前体化合物可夺取一个配体以离子化过渡金属中心为阳离子并提供一个平衡的、相容的非配体阴离子。另外，传统的有机金属化合物 Ziegler 助催化剂可用于周期表中靠后的过渡金属催化剂和用于传统的 Ziegler 催化剂本身。

当使用混合催化剂体系时，催化剂活化剂的选择依赖于所使用的过渡金属化合物的结合。周期表中靠后的过渡金属化合物可被铝氧烷、Ziegler 助催化剂、“非配体阴离子”前体化合物和 13-16 族金属的卤盐活化，这些活化剂在下文中更详细的描述。过渡金属金属茂化合物优选由铝氧烷或“非配体阴离子”前体化合物活化。尽管大多数 Ziegler 助催化剂可被大多数过渡金属金属茂化合物所承受，但它们通常是较差的活化剂。13-16 族金属的卤盐不能与过渡金属金属茂化合物使用。传统的 Ziegler-Natta 催化剂优选由 Ziegler 助催化剂活化。使用铝氧烷或“非配体阴离子”前体化合物不会带来任何问题，但不推荐使用使用 13-16 族金属的卤盐。在本发明的大多数优选的实施方案中，当混合的催化剂体系包括两种或多种不同的周期表中靠后的过渡金属化合物时，任何上述的活化剂组合都可以使用。当混合的催化剂体系包括一种或多种周期表中靠后的过渡金属化合物和一种或多种过渡金属金属茂化合物时，优选的活化剂体系可以是“非配体阴离子”前体化合物、或铝氧烷、或其结合，铝氧烷是更优选的。当混合催化剂体系包括一种或多种周期表中靠后的过渡金属化合物和一种或多种传统的 Ziegler-Natta 催化剂时，最优选的活化剂是 Ziegler 助催化剂。

Ziegler 助催化剂通常为元素周期表的第 1、2、12 或 13 族的金属的有机金属化合物。优选的是选自烷基铝、烷基铝卤化物和铝的卤化物的有机铝化合物。这些可以用下列式表示：

$Al(R^1)_sX'_{3-S}$，其中 R^1 独立地为氢化物或 C_1 至 C_{10} 烃基，包括脂族的、脂环族的或芳族的烃基，X'为卤素且 s 为 0-3 的整数；和

$Al_2R_3^1X'_3$ 它为烃基铝倍半卤化物。

实例包括三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝，$Al_2Et_3Cl_3$ 和 $Al_2(i\text{-}Bu)_3Cl_3$。如在现有技术中所通常认识到的那样，这些 Ziegler 助催

化剂化合物不能有效地活化金属茂化合物。

在非承载的催化剂体系中，当活化剂是Ziegler助催化剂时,周期表中靠后的过渡金属化合物与Ziegler助催化剂（通常测量为铝的摩尔数）的摩尔比优选为约1:1000至1:1，更优选为约1:200至1:1，最优选约1:100至1:1，虽然高一点或低一点的比例也可以使用。Ziegler-Natta催化剂（基于过渡金属原子的摩尔数）与Ziegler助催化剂（通常测量为铝的摩尔数)的摩尔比优选为约1:10000至1:10，更优选为约1:5000至1:10，最优选为约1:2000至1:10，虽然高一点或低一点的比例也可以使用。全部过渡金属化合物与Ziegler助催化剂的摩尔比优选为约1:10000至1:1，更优选为约1:5000至1:1，最优选为约1:2000至1:1，虽然高一点或低一点的比例也可以使用。全部过渡金属化合物测量为出现在混合催化剂体系中的过渡金属原子的总摩尔数。

烷基铝氧烷和改性的烷基铝氧烷是本发明所有类型的催化剂体系的适合的催化剂活化剂。用作催化剂活化剂的铝氧烷成分通常为一种以通式$(R^2\text{-Al-O})_n$表示的低聚的铝化合物，该化合物是一种环状化合物，或以通式$R^2(R^2\text{-Al-O})_nAlR^2_2$表示的低聚铝化合物，该化合物是一种直链化合物。在铝氧烷通式中R^2独立为C_1-C_{10}的烃基，例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基，而且“n”为1至约100的整数。R^2也可以单独是卤素，包括氟、氯和碘，和其它的非烃基一价配体，如酰胺、烷氧化物等，只要不超过25mol%的R^2为所述的非烃基。最优选的是，R^2为甲基和“n”为至少4。可以用本领域中已知的各种方法制备铝氧烷。例如，可以用溶于惰性有机溶剂中的水处理烷基铝，或者它可以与悬浮在惰性有机溶剂中的水合盐如水合硫酸铜接触，得到铝氧烷。然而，一般来说，烷基铝与有限量的水反应得到一种直链的和环状的铝氧烷的混合物。优选甲基铝氧烷（MAO）和改性的甲基铝氧烷。进一步的描述请参见U.S.专利4665208、4952540、5041584、5091352、5206199、5204419、4874734、4924018、4908463、4968827、5329032、5248801、5235081、5157137、5103031和EP0561476A1、EP0279586131，EP0516476A，EP0594218A1和WO94/10180，各文献结合在此作为参

考。

在非承载的催化剂体系中，当活化剂是铝氧烷时,全部过渡金属化合物与活化剂的摩尔比优选为 1:10000 至 10:1，更优选为约 1:5000 至 10:1，尤其更优选为约 1:1000 至 1:1 .

用于离子化的、阴离子前体化合物（“非配位的阴离子前体”）的术语“非配位的阴离子”是指这样一种阴离子，它不能配位到所述过渡金属阳离子上或者只弱配位到所述阳离子上以保持足够容易地被中性的路易斯碱置换。“相容的”非配位的阴离子为这样的阴离子，在周期表中位置靠后的过渡金属催化剂化合物和离子化的、阴离子前体化合物之间初始形成的配合物分解时，这些阴离子并不降解成中性。另外，阴离子将不会转移阴离子取代基或片段到阳离子上以使它由阴离子形成中性的四配位金属化合物和中性的副产物。本发明中所用的非配位阴离子是相容的那些，在平衡其离子电荷的意义上来说稳定周期表中位置靠后的过渡金属阳离子或过渡金属金属茂催化剂，并保持足够的不稳定性以允许烯不饱和单体在聚合过程中置换。另外，本发明中所用的阴离子会有足够的分子尺寸以部分抑制或帮助防止周期表中位置靠后的过渡金属阳离子被路易斯碱而不是可在聚合过程中存在的可聚合的单体中和.

在早期的文献 U.S.5064802 、 5132380 、 5198401 、 5278119 、 5321106 、 5347024 、 5408017 、 WO92/00333 和 WO9314132 中描述了适用于配位聚合的含有过渡金属阳离子和非配位的阴离子的那些离子催化剂。这些文献教导了一种优选的制备方法，其中，金属茂被阴离子前体质子化，使得烷基/氢化物基从过渡金属中夺取出来使其成为阳离子并由非配位的阴离子电荷平衡。这些教导适于本领域的技术人员用于本发明的元素周期表中位置靠后的过渡金属催化剂。

不含有活性质子但能产生活性金属阳离子和非配位的阴离子的电离的离子化合物的使用也是公知的。参见 EP-A-0426637 、 EP-A-0573403 和 U.S.5387568 。除了布朗斯台德酸以外的活性的阳离子包括二茂铁、银、卓鎓、三苯基碳鎓、三乙基硅鎓、或碱金属或碱土金属阳离子如钠、镁或锂阳离子。另一类适用于本发明的非配位阴离子前体是水合盐，所述

盐包括碱金属或碱土金属阳离子和上述的非配位阴离子。水合盐可以通过金属阳离子-非配位阴离子盐与水反应来制备，例如通过可购得的或易合成的 LiB（pfp）$_4$ 的水解制备，LiB（pfp）$_4$ 生成[Li · $_x$H$_2$O][B（pfp）$_4$]，其中（pfp）为五氟苯基或全氟苯基。

能形成配位配合物的任何金属或准金属可被用于或包含于阴离子中，所述配合物优选耐水（或其它布朗斯台德或路易斯酸）的降解。适用的金属包括但不限于铝、金、铂等。适用的准金属包括但不限于硼、磷、硅等。前面段落中所提到的文献描述了非配位的阴离子和其前体，为实施起见结合在此作为参考。

制造离子催化剂的另外的方法使用非配位的阴离子前体，所述前体初始为中性的路易斯酸但在与元素周期表中位置靠后的过渡金属化合物或过渡金属金属茂催化剂化合物离子化反应后生成阳离子和阴离子，例如，三（五氟苯基）硼用于夺取烃基、氢化物或甲硅烷基配位体以产生周期表中位置靠后的过渡金属阳离子和稳定的非配位阴离子；参见 EP-A-0427697 和 EP-A-0520732，这些文献涉及金属茂催化剂体系。用于配位聚合的离子催化剂也可以通过过渡金属化合物的金属中心被含有金属氧化基的阴离子前体和阴离子基一起氧化来制备，参见 EP-A-0495375。这些文献对于非配位的阴离子和前体的描述同样结合在此作为参考。

当离子非配位阴离子前体共催化剂的阳离子部分是一种布朗斯台德酸如质子或质子化的路易斯碱，或者一种可还原的路易斯酸如二茂铁或银阳离子，或者碱金属或碱土金属阳离子如钠、镁或锂阳离子时，过渡金属与活化剂的摩尔比可以为任何比值，但优选为约 10:1 至 1:10；更优选为约 5:1 至 1:5；进一步优选为约 2:1 至 1:2；并且最优选为约 1.2:1 至 1:1.2，约 1:1 的比值是最优选的。对于其它的非配位阴离子前体化合物可以使用类似的比值。

本发明的元素周期表中位置靠后的的过渡金属催化剂化合物还可以用离子化的阴离子前体活化，所述前体包括第 13-16 族金属或准金属的卤化物盐，优选氟化物和氧氟化物盐，例如能提供下列阴离子的那些：BF_4^-、PF_6^-、SBF_6^-、$TeOF_6^-$和 AsF_6^-。但是，如果混合催化剂体系现场

一同被活化，由于金属茂化合物对不足够体积大以提供相容性的阴离子很敏感，所以优选避免使用这样的活化剂。

当第 13-16 族的金属或准金属的卤化物盐被用作活化剂时，优选的全部过渡金属化合物与活化剂的摩尔比优选为 10:1 至 1:10，更优选为约 5:1 至 1:5；进一步优选为 2:1 至 1:2；并且更进一步优选为 1.2:1 至 1:1.2，1:1 的比值是最优选的。还可以使用更高或更低的比值。

本发明的周期表中位置靠后的过渡金属催化剂体系组分还可以通过以任意顺序混合带有适合的周期表中位置靠后的过渡金属配位体的二齿配位体 L，或它的已知的前体和活化剂化合物来制备。例如，二齿配位体 L 前体（2,6-i-$Pr_2C_6H_3N$=CH）$_2$ 可以被加入在一种溶剂，如其中溶有活化剂化合物甲基铝氧烷的甲苯，中的周期表中位置靠后的过渡金属配合物 $NiBr_2MeOCH_2CH_2OMe$ 中。非必须地，可以另外使用氧化剂或还原剂以得到优选的 d^6、d^8 或 d^{10} 金属化合物。所有反应物都可以按任意顺序添加，甚至可以基本上同时添加。活化的催化剂然后与另外分别活化的金属茂配合物结合，或与下一步进行活化的金属茂化合物结合。

当在混合催化剂体系中，使用含有金属茂阳离子和非配位的阴离子的离子催化剂时，整个催化剂体系可以另外含有一种或多种清除化合物。术语“清除化合物”是指包括从反应环境中有效地除去极性杂质的那些化合物。杂质会不可避免地与任何聚合反应成分特别是溶剂、单体和催化剂进料一起被引入，并且对催化剂的活性和稳定有不利影响。杂质可以导致降低、改变或甚至消除催化活性。极性杂质或催化剂毒物包括水、氧、金属杂质等。虽然本发明的元素周期表中位置靠后的的过渡金属催化剂可以比金属茂催化剂体系对杂质更不敏感，但是减少或清除毒物仍是所需的目标，尤其是当使用这些混合催化剂时。优选地，采取措施以避免向反应器中加入这些杂质，例如在合成或制备各种成分过程中或之后进行化学处理或分离；一般还可以在聚合过程本身使用少量的清除化合物，但使用量应控制在最小以避免降低金属茂组分的活性。

典型的清除化合物为一种有机金属化合物，如 U.S.5153157、5241025 和 WO-A-91/09882、WO-A-94/03506、WO-A-93/14132 和

WO95/07941 所述的第 13 族有机金属化合物。例举的化合物包括三乙基铝、三乙基甲硼烷、三异丁基铝、甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷和正辛基铝。那些有共价键合到金属或准金属中心的庞大的或 C_8-C_{20} 直链烃基取代基的清除化合物是优选的，以使与活性催化剂的副反应最少。当铝氧烷或齐格勒助催化剂被用作活化剂时，任何过量于过渡金属化合物的会用作清除化合物并且不再需要另外的清除化合物。与过渡金属阳离子-非配位阴离子对一起使用的清除剂的量在聚合反应过程中被减至最少至能有效地增强活性的量。

链转移剂或改性剂组分也可加入到混合催化剂体系中。适于降低由过渡金属金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂体系制备的聚合物的分子量的链转移剂包括诸如氢和如式 $H_{4-x}SiR^*_x$ 所示的硅烷，其中 x 是 1 、 2 或 3，R 独立地为 C1 至 C20 的烃基或烃氧基，例如，但不以此为限，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、壬基、癸基、十二烷基、苯基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基等。当铝氧烷或 Ziegler 助催化剂作为活化剂组分时，如乙醇、丙醇或苯酚的醇类和如儿茶酚硼烷的硼烷可以作为链转移剂。描述的链转移剂不会有效地降低由周期表中靠后的过渡金属催化剂体系制备的聚合物的分子量。

本发明的固定化的催化剂体系在非均相聚合方法中很有用，如在本体聚合、淤浆聚合和气相聚合方法。可以通过任何有效的承载其它配位催化剂体系的方法来制备固定化的催化剂，“有效的”指的是这样制备的催化剂可以在选定的非均相聚合方法中用于制备制备聚合物。优选的方法包括在共同待审美国临时申请 60/020095（申请日为 1996 年 6 月 17 日）、共同待审美国申请 08/466547（申请日为 1995 年 6 月 6 日）和其同族专利 WO 96/00245，和共同待审美国申请序列号 08/474948（申请日为 6/7/95），公开为 WO 96/04319 中所描述的那些方法。活化的催化剂也可以根据 WO 91/0882 和 WO 94/03506 来进行承载，尤其是当使用提供电子稳定化非配体阴离子的离子化活化剂时。根据美国专利实践的目的，所有文献都引入作为参考。

其它的方法出现在下列的用于金属茂催化剂的描述中，这些方法也

适用于本发明的催化剂体系. 美国专利 4,937,217 描述了一种混合物，它是通过将三甲基铝和三乙基铝加入到未脱水的氧化硅中，然后加入金属茂催化剂组分来制备的。 EP-308177-B1 描述向含有金属茂、三烷基铝和未脱水氧化硅的反应器内加入湿的单体. 美国专利 4,912,075 、 4,935,397 和 4,937,301 中描述先将三甲基铝加入到未脱水的氧化硅中，然后加入金属茂以形成干的承载的催化剂体系. 美国专利 4,914,253 描述先将三甲基铝加入到未脱水的氧化硅中，接着加入金属茂，然后用一定量的氢气干燥所得的承载的催化剂体系，以生产聚乙烯蜡. 美国专利 5,008,228 、 5,086,025 和 5,147,949 中描述，通过将三甲基铝加入到浸水的氧化硅中以就地形成铝氧烷，然后加入金属茂来制备干燥的承载的催化剂体系。美国专利 4,808,561 、 4,897,455 和 4,701,432 描述了一种先将惰性载体（典型的是氧化硅）煅烧，然后与金属茂和活化剂/共催化剂组分接触来制备承载的催化剂的技术。美国专利 5,238,892 描述了制备干燥的承载的催化剂体系的方法，即先将金属茂和烷基铝混合，然后加入未脱水的氧化硅。美国专利 5,240,894 描述了制备承载的金属茂/铝氧烷催化剂体系的方法，即先形成金属茂/铝氧烷反应溶液，加入多孔载体，蒸发所得淤浆以基本上除去载体中全部残存的溶剂. 根据美国专利实践的目的，所有文献都引入作为参考。

根据本发明聚合物载体也是适用的，参考例如 WO 95/15815 和美国专利 5,427,991 中的描述。如在这些文件中指出的金属茂催化剂，本发明的催化剂配合物既可以吸附也可以吸收到聚合物载体上，尤其是由多孔颗粒构成的聚合物载体上，也可以通过官能基团共价键合到聚合物链上。

对于本发明的固定化的催化剂体系，当活化剂是铝氧烷时，全部过渡金属化合物与活化剂的摩尔比优选为约 1:500 至 10:1，更优选为约 1:200 至 10:1，尤其更优选为约 1:120 至 1:1 。

合适的固体颗粒载体通常包括聚合物材料或耐火氧化物材料，无论哪种都优选多孔的。任何载体材料，优选多孔载体材料，例如滑石、无机氧化物如硅石、矾土、无机氯化物例如氯化镁，以及树脂载体材料，如聚

苯乙烯聚烯烃或聚合型化合物或任何其它的有机载体材料等，其平均粒径优选大于10微米。优选的载体材料为无机氧化物，包括那些元素周期表中2、3、4、5、13或14族中的金属或准金属氧化物。在一优选的实施方案中，催化剂载体材料包括氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝及其混合物。其它的可以单独使用或与氧化硅、氧化铝或氧化硅-氧化铝结合使用的无机氧化物有氧化镁、氧化钛、氧化锆等。

在本发明方法的优选实施方案中，在液相（溶液、淤浆、悬浮液、本体或其结合）、高压液相或超临界液相或气相聚合方法中使用混合催化剂体系。每种这类方法可以在单个、并联或串联的反应器中应用。液相方法包括将烯不饱和单体和上述的催化剂体系在合适的稀释剂或溶剂中接触，使所述单体进行足够长时间的反应以生产本发明的共聚物。烃类溶剂是适合的，脂肪族和芳族，如己烷和甲苯是优选的。本体和淤浆聚合方法通常是将催化剂与烯不饱和单体在液态单体或惰性稀释剂中进行接触来实现的，催化剂体系一般是承载的。气相反应过程一样应用承载的催化剂，并且在适于通过配位聚合来制备乙烯均聚物或共聚物的任何已知方式下进行。可以在美国专利4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,352,749、5,382,638、5,405,922、5,422,999、5,436,304、5,453,471和5,463,999，以及国际申请WO 94/28032、WO 95/07942和WO 96/00245中找到说明性的实施例。根据美国专利实践，每篇文献都引入本文作为参考。通常，聚合过程是在约-100℃至约150℃、优选约40℃至约120℃的温度条件下，高至约7000 kPa的压力、通常为约690 kPa至2415 kPa的压力条件下进行。使用流化床以及循环流作为流化介质的连续聚合过程是优选的。

可以使用本发明的固定化催化剂体系的淤浆聚合方法，该方法通常被描述为那些方法，其中聚合介质可以是液态单体,如丙烯，或是烃溶剂或稀释剂，有益地是脂肪族链烷烃，如丙烷、异丁烷、己烷、庚烷、环己烷等，或是芳香烃如甲苯。聚合温度可以较低，例如低于50℃，优选为0-30℃，聚合温度也可以较高，例如可高至约120℃，优选为50℃至约80℃，或是在任何指出的端点温度之间。反应压力可在约100至约700 psia（0.76-4.8 MPa）之间变化。在美国专利5,274,056、4,182,810和WO

94/21962 中给出了另外的描述，根据美国专利实践，这些文献引入本文作为参考。

总的来说，溶液聚合、本体聚合或超临界聚合方法中聚合反应温度可以在约-50 ℃至约 250 ℃的范围内变化。反应温度条件优选地为-20 ℃至 220 ℃，更优选为低于 200 ℃。反应压力可以在约 1 mm Hg（ 0.1333 kPa ）至 2500 bar（ 2.5 × 10^5 kPa ）的范围内变化，优选为 0.1 bar 至 1600 bar，最优选为 1.0 bar 至 500 bar。如果需要低分子量的共聚物时，如 Mn ≤ 10,000，在温度高于 0 ℃和压力低于 500 bar 条件下进行反应过程是合适的。

对本领域技术人员是显然的，本发明的催化剂化合物和组分可以在串联或并联反应器中使用，使用一种或多种这样的催化剂体系或组分来制备聚合物共混物，该聚合物共混物包括一种或多种本发明共聚物或其与其它聚合物或共聚物的共混物，这些其它的聚合物或共聚物具有与这些共混物相联系的性质，例如加宽的多分散性，用于加工改进的聚合物组合物和抗冲强度改进的聚合物共混物组合物。

在上述方法中，使用本申请中所述的本发明的催化剂，不饱和单体，即烯属的不饱和单体可以被聚合以生成有约 500 至约 $3x10^6$ 的分子量（重量平均或 Mw ）的聚合产物。最典型的是，聚合产物有约 1000 至约 $1.0x10^6$ 的 Mw。适合的不饱和单体包括乙烯、C_3-C_{20} α-烯烃、C_4-C_{20} 偕取代的烯烃、C_8-C_{20} 芳族取代α-烯烃、C_4-C_{20} 环烯烃、C_4-C_{20} 非共轭二烯或 C_{20}-C_{1000} 和上述的、乙烯基和亚乙烯基封端的大分子。优选的聚合产物会是任何聚乙烯均聚物、乙烯共聚物，特别是聚乙烯塑性体和高弹体。而且，考虑到催化剂对极性单体的公知的容许度，烯属不饱和极性单体还应是可聚合的或可共聚的。优选的极性单体包括含有官能团的 C_4-C_{20} 烯烃，如酯、羧酸盐、腈、胺、酰胺、醇、卤化物、羧酸等。更优选的是乙烯酯、卤化物和腈。另外 U.S.4,987,200 中所述的被掩蔽的单体也是适用的。

本发明聚合物的另一个重要的特征在于其组成分布（ CD ）。组成分布的量度是“组成分布宽度指数”（ “ CDBI ” ）。 CDBI 定义为：具有共单体含量在总摩尔共单体含量的中值的 50 %（即每端 25%）范围内的

共聚物分子的重量百分比。共聚物的 CDBI 值可以使用已知的用于分离共聚物样品的各个级分的技术来容易地测量。升温洗脱分级（ TREF ）就是一种这样的技术，该技术描述在 Wild 等人的 J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., vol. 20, p. 441(1982)和 U.S. 5,008,204 中，这些文献引入本文作为参考。

为确定 CDBI，首先需测定共聚物的溶解度分布曲线。这可以通过使用由上述的 TREF 技术获得的数据来得到。溶解度分布曲线是溶解的共聚物的重量级分与温度的函数曲线。这被转化为重量级分与组成分布的曲线。为了简化组合物与洗脱温度的关系，重量级分被假设具有 Mn ≥ 15,000，其中 Mn 是数均分子量。低重量级分代表本发明共聚物的不重要的部分。在本文的其它部分和所附的权利要求中保持了这个约定，即在 CDBI 的测量中假设所有的重量级分具有 Mn ≥ 15,000 .

从重量级分对组成分布曲线，通过建立样品的多少重量百分数具有共单体含量在共单体含量的中值的每端 25%范围内可以确定 CDBI 值。确定共聚物的 CDBI 值的详细描述是本领域的技术人员所熟知的。可参考，例如，PCT 专利申请 WO 93/03093，公开于 1993 年 2 月 18 日.

在一个实施方案中的本发明的聚合物的 CDBI 值通常为 50%至 99%，优选为 50%至 85%，更优选为 55%至 80%，尤其优选大于 60%，尤其更加优选为大于 65%。显然，通过使用其它的催化剂体系，改变所使用方法的操作条件可以得到更高或更低的 CDBI 值。

除非另有说明，所有的分子量都是重均分子量。除非另有说明，分子量（ 重均分子量(Mw ）和数均分子量(Mn))是用凝胶渗透色谱测定的，使用配备有示差折射率检测器（ DRI ）的 Waters 150 凝胶渗透色谱，用聚苯乙烯标准校准。样品在 1,2,4-三氯苯（ 145 ℃ ）中进行测定，使用三个串联 Shodex GPC AT-80 M/S 柱。这个技术描述在“聚合物和有关物质的液相色谱 III ”中，J. Cazes 编辑，Marcel Decker, 1981, P207，根据美国专利实践，引入本文作为参考。未对柱的扩展做任何修正，但是根据通常接受的标准，例如 National Bureau of Standards Polyethylene 1475，从洗脱时间计算 Mw/Mn，数据的精确度为 0.1 个单位。使用 Waters 公司

的 Expert Ease 软件进行数据分析. GPC-VIS 测定的 Mw 是用配备有 Viscotek 150R 检测器的 Waters 150 凝胶渗透色谱，用聚苯乙烯标准校准。样品在 1,2,4-三氯苯（135℃）中进行测定，使用四个串联的 Shodex AT-802, 803,804 和 805 柱。这个技术描述在 R.U. Lew, P.Cheung, S.T.Balke 和 T.H.Moruy 所著的"应用聚合物科学期刊"中，1993, 47, 1685 和 1701，根据美国专利实践，引入本文作为参考。使用五十烷作为标准对柱扩展进行修正。

支化指数 g'定义如下:

$$g' = [\eta]_b / [\eta]_l$$

其中 $[\eta]_b$ 是支化聚合物的特征粘度，$[\eta]_l$ 是与支化聚合物相同分子量的线性聚合物的特征粘度。上述定义对单分散聚合物是清楚的。当应用于多分散的整体聚合物时，考虑到不同的多分散性，应该对具有相同粘均分子量的支化和线性的物质进行比较。在 GPC-VIS 方法中，这个复杂情况可以避免，因为特征粘度和分子量是在各自的洗脱柱进行测量的，其有根据地含有窄分散的聚合物。

因子 g' 可用下式与另一个支化指数 g 关联:

$$g' = g^{k}$$

（g 是具有相同分子量的支化和线性聚合物的均方回旋半径的比率。）取决于物质中出现的支化结构的类型，指数 k 在 0.5 和 1.5 之间变化。在 LDPE 的文献中最近使用 k=0.7 。这个值也在模型共聚物中使用。在许多作者的文献中使用了不同的 k 值.

Zimm-Stockmayer 理论提供了一种关联 g 因子和和长链支化量 Nw 的方法:

$$g = \frac{6}{N_W}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{2+N_W}{N_W}\right)^{1/2} ln\left(\frac{(2+N_W)^{1/2}+N_W^{1/2}}{(2+N_W)^{1/2}-N_W^{1/2}}\right)-1\right]$$

最后，长链支化频率用下式定义:

$$\text{支化频率} = \frac{N_W}{M}(14{,}000)$$

其中 M 是分子量.

上述计算是基于三个主要的控制假设:

●忽略短链支化存在（例如丁基、己基支化），该假设导致高估了长链支化的量和频率.该假设对计算准确性的影响依赖于出现在物质中的短链支化的量.

●精确地知道所考虑物质的指数 k, 并且 k 在整个分子量分布范围内不变. 很明显, k 的选择对长链支化的量和频率的最终估算的准确性有很大的影响.

●Zimm-Stockmayer 关系, 虽然用于所谓的θ溶剂中的聚合物, 但可用于在 GPC-VIS 方法中使用的不是θ溶剂的溶剂中的相同聚合物.

由于对所考虑的聚合物并未对上述假设进行验证, 所以本文所报道的长链支化的量和频率-下文称为支化-是估计值, 并不是真值的直接和准确的规定. 但是, 该值可有益地用于排列不同的物质的相对关系.

本发明混合催化剂的主要优点在于共混可以在一个反应器内进行, 而不需要当聚合物在反应器中制备后再增加物理共混步骤, 减少了由此产生的困难和费用. 根据文献已知, 将多种高分子量聚合物和多种粘度相差较大的聚合物机械共混是很困难的. 在使用混合催化剂的聚合方法中, 如果聚合物链在分子水平上混合, 这些问题就可以避免.

由于周期表中靠后的过渡金属催化剂对反应器条件的响应不同于金属茂或传统的 Ziegler-Natta 催化剂, 本发明的混合催化剂为控制聚合物共混物的分子量分布和组成分布提供了新的机会.为选择合适的反应器条件就要求明确和了解周期表中靠后的过渡金属催化剂在其它过渡金属催化剂存在的条件下的行为. 在这一点上, 我们发现在本发明催化剂混合物的各催化组分之间存在着惊人的协同效应, 它导致了对催化剂反应器条件的意想不到的响应, 导致了新的、有用的聚合物产品产生.

在改变反应器条件时催化剂如何响应这方面来说, 我们发现在周期表中靠后的过渡金属催化剂和金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂之间存在明显的不同. 例如, 当反应器温度发生变化时, 周期表中靠后的过渡金属催化剂对所生成的聚合物的支化含量上有显著的变化（见实施例 P1-3 至

P1-5）。与此不同的是，当反应器温度发生变化时，金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂对所生成的聚合物的支化含量的改变要小得多（因为支化量依赖共单体的加入）。与此类似，与由过渡金属金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂相比，由周期表中靠后的过渡金属催化剂制备的聚合物的支化量更加依赖于乙烯的压力或浓度（见实施例 P4-1 至 P5-5）。另外，我们也证明，与由过渡金属金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂相比，共单体的出现对周期表中靠后的过渡金属催化剂制备的聚合物的支化量的影响要小得多（见共同待审美国申请序列号: ,申请日为 1997 年 6 月 17 日（代理卷号为 96B035）实施例 P3-1 与 P3-3, P3-2 与 P3-4）。

我们也发现，周期表中靠后的过渡金属催化剂意想不到地对链转移试剂如 H_2、硅烷、异丙醇等不敏感（见实施例 P1-1、P1-2、P1-3、PC-8、P6-1 至 P6-3、P6-4、P8-2 和 P7-3）。另一方面，从文献中已知，传统的 Ziegler-Natta 和金属茂催化剂则对这些链转移试剂非常敏感。事实上，在工业反应器中 H_2 通常被用于控制聚合产物的分子量。对于那些使用醇类如异丙醇作为链转移试剂的催化剂体系，铝氧烷或其它有机铝活化剂必须作为其中的组分。由于催化剂对 H_2 和其它的链转移试剂的响应不同，对于本发明的混合催化剂，可能建立一种控制分子量分布的新方法。对于周期表中靠后的过渡金属催化剂，可以选择反应器条件以获得理想的分子量，而且使用链转移试剂来调节金属茂和通常的 Ziegler-Natta 催化剂所制备聚合物的分子量。

通常，聚合物共混物的分子量和组成的分布是惊人的。用 TREF 法测定的批式聚合实施例的共单体组成分布曲线见表 VIA，该表列出了它们的特性数据。在所有列于图 1 和 2 的情况中，对应于周期表中靠后的过渡金属催化剂或金属茂催化剂的峰是清楚地分开的，图 1 和 2 各自对应实施例 P2-2 和 P2-3。对比实施例 PC-1 和 PC-2 表明，金属茂催化剂产生 2% 的高支化（非结晶）聚合物。可清楚地看到，左边的峰（低温洗脱）对应于周期表中靠后的过渡金属催化剂（见 PC-3），右边的峰对应于金属茂催化剂的高温洗脱聚合物。实施例 P2-1 和 P2-2 表示混合催化剂的不可预见的行为。单组分催化剂 PC-3 的数据使人认为有 22 % 的从混合催化剂

S-6 与乙烯接触（例 P2-1，无己烯）产生的聚合物将来自 TM-4(29mol% 的活性过渡金属化合物)，因为 3.14mmol Ni × 0.65g PE/mmol Ni=2.0g 或所观测到的 9.2g 或产率的 22 %.但是，TREF 显示仅有 6 %.另外，催化剂 S-7 使用不同的 TM-4 与 TM-5（94%TM-4）的比率和小得多的 Ni 产生的聚合物的计算与观测的结果（46%对 29%）的比率. 实施例 P2-4 和 P2-6 表明类似的不可预见性，当使用 TM-4 与 TM-6 的不同比率时（S-8, S-9）. 对于不同的催化剂对，当比较乙烯/己烯共聚与乙烯均聚时，也可看到聚合物组分的比率有很大不同(见P2-2与P2-3、P2-4与P2-5、P2-6 与 P2-7）. 数据也表明，不能从单个组分的行为来简单预见混合催化剂所产生聚合物的组成.

在实施例 M1 中，将金属茂与产生低 Mw/低聚物的 Ni 催化剂混合，所产生的聚合产物在 GPC 上只有一个峰，Mw=121,000. 在对比实施例 C1 中，只用相同的金属茂时，其 Mw=57,000. Ni催化剂的出现不仅显著地增加了金属茂所产生的聚合物的 Mw，而且在聚合产物中乙基支化的出现也说明 Ni 催化剂产生的低聚物被金属茂所结合. 为了加强这个协同效应，也可选择其它在周期表中靠后的低 Mw 的过渡金属催化剂(例如至少 1 个 E 上的 R 是苯基或间和/或对位取代的苯基）.

实施例 M2 和 M3 证明，对于乙烯基或亚乙烯基封端的、由周期表中靠后的过渡金属催化剂制备的大分子，这个作用也会发生. 在对比实施例 C1 中，由纯的金属茂 TM-8 生产的聚合物的特性在于每个分子中含有 0.24 个长链支化，相对于纯的线性聚乙烯的 g' 值为 0.96. 在实施例 M2 和 M3 中，将相同的金属茂与 Ni 催化剂 TM-7 按两种不同比例进行催化反应。与由金属茂 TM-8 单独生产的聚合物相比，混合催化剂体系所生产的共混物具有增加的长链支化（每个分子中含有 0.65 和 0.72 个长链支化），和减小的 g' 值(相对于纯的线性聚乙烯的 g' 值为 0.89 和 0.88 ）. 这些聚合物和共混物的增加的长链支化，将提供改进了的加工和流变特性.

实施例 M9 表明，由混合催化剂导致的加强的 Mw 能力是通过将两种不同的周期表中靠后的过渡金属催化剂混合而来（制备低 Mw/低聚物的

催化剂 TM-7 和高 Mw 的催化剂 M-11），以及这种作用也适用于丙烯聚合。由单独的 TM-11 生产的聚合物的 Mw=162,000（在对比实施例 C9 中测得），与此相比,由混合催化剂生产的单峰态聚合产物的 Mw=504,000。 在实施例 M7 中，周期表中靠后的过渡金属催化剂 TM-2 与传统的 Ziegler-Natta 催化剂混合.由这两个催化剂体系单独制备的聚合物的特性在对比实施例 C7 和 C8 中确定. 混合催化剂制备的聚合产物在其 GPC 数据中具有双 Mw 峰，它们对应于 10,700（与实施例 C7 中的 13,000 相比）和 191,000（与实施例 C8 中的 86,000 相比）. 令人惊讶的是，在混合物中，一种催化剂制备的聚合物的 Mw 下降，而另一种催化剂制备的聚合物的 Mw 却上升。

根据本发明的混合催化剂制备的聚合物共混物具有很多超过单独聚合物组分的有益的性质. 例如美国专利 5,382,630 和 5,382,631 指出，一种高分子量、高共单体含量乙烯/α-烯烃共聚物与一种低分子量、低共单体含量乙烯/α-烯烃共聚物的共混物在许多性质上优于单组分乙烯/α-烯烃共聚物，后者的分子量和共单体含量等于共混物的平均值。使用混合的周期表中靠后的过渡金属催化剂和金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂，我们可以仅在一个反应器内获得聚合物链的这种分布. 可以选择催化剂和条件，使金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂制备出只含少量支化的低分子量链，而周期表中靠后的过渡金属催化剂制备高分子量支化的共聚物，这种聚合物的行为就象它们有高的共单体浓度一样.

在上述方法模式的各种变化中，通过选择过渡金属催化剂组分和反应器条件，可以获得具有相近分子量但不同组成的聚合产物的共混物. 优选地，金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂会制备出几乎不含共单体的链，而周期表中靠后的过渡金属催化剂会制备出支化的链. 在这种情况下，分子量分布会很窄，而组成分布会很宽.这种类型的聚合产物可通过 S-8 和 S-9 的催化剂混合物在实施例 P2-4 至 P2-7 中制备. 在所有的四个实施例中，最终聚合物的分子量分布相当窄（ 2.31-4.19 ），而组成分布则明显较宽。

在本发明的另一实施方案中，美国专利 5,281,679 和 5,359,015 表明，可以看到加宽的分子量分布的聚合物共混物的改进的熔体加工和流动特

性，该共混物是在反应器中通过使用可制备一系列聚合物分子量的催化剂混合物制备的。实施例 M2 至 M5 制备了这种类型的共混物。 TM-7 是一种周期表中靠后的过渡金属催化剂，它可制备具有相当低分子量的聚合物。在这些实施例中，将 TM-7 与金属茂或另外的周期表中靠后的过渡金属催化剂混合，它们独立地具有制备一系列分子量的能力。最终分子量的分布是很宽的： 35.3, 12.2, 103 和 25.3 。

类似地，对于丙烯和α-烯烃进料可以用混合催化剂体系聚合成高度理想的聚合物共混物。例如，可以选择混合催化剂体系，通过α-烯烃的一次反应器聚合就会制备出具有高 Mw 、有规立构的聚烯烃的混合物，例如全同立构的聚丙烯（由金属茂或 Ziegler-Natta 催化剂组分得到）和无规立构的聚合物（由周期表中靠后的过渡金属催化剂组分得到），其类似于一种乙烯/α-烯烃的共聚物。根据由每种催化剂组分得到的产物的相对量，产物可以是一种热塑性的烯烃（ TPO:6-13 mol%的由周期表中靠后的过渡金属催化剂组分得到的聚合物），一种抗冲击共聚物（ ICP:13-30 mol%的由周期表中靠后的过渡金属催化剂组分得到的聚合物）或一种热塑性弹性体（ TPE:30-60 mol%由周期表中靠后的过渡金属催化剂组分得到的聚合物）。在实施例 M7 和 M8 中，利用 Toho Ziegler-Natta 催化剂（ S-12 ）和金属茂催化剂（ TM-8 ）各自制备了全同立构的聚丙烯，而周期表中靠后的过渡金属催化剂（ TM-2 ）则制备了类似于乙烯/丙烯共聚物的聚合物，其分别具有 36 和 65 mol%的当量乙烯浓度。

使用混合催化剂体系制备了具有加宽分子量分布的聚合产物，该催化剂体系包含周期表中靠后的过渡金属催化剂体系和过渡金属金属茂催化剂体系或不同的周期表中靠后的过渡金属催化剂体系。使用本发明的混合过渡金属催化剂体系制备的具有加宽分子量分布的聚合产物优选地具有，由周期表中靠后的过渡金属催化剂体系制备的聚合物级分的重均分子量比由不同催化剂体系制备的聚合物级分的重均分子量大约 0.5 至 2.2 倍，更优选大约 0.5 至 2 倍，最优选大约 0.5 至 1.75 倍。

包含周期表中靠后的过渡金属催化剂体系和过渡金属金属茂催化剂体系或不同的周期表中靠后的过渡金属催化剂体系的混合催化剂体系制

备了双峰态的聚合产物。由本发明的混合过渡金属催化剂体系制备的双峰态的聚合产物优选地具有，由周期表中靠后的过渡金属催化剂体系制备的聚合物级分的重均分子量比由不同催化剂体系制备的聚合物级分的重均分子量大约 1.5 至 25 倍，更优选大约 1.5 至 15 倍，最优选大约 1.5 至 10 倍。

通过使用包含由周期表中靠后的过渡金属催化剂体系和 Ziegler-Natta 催化剂体系的混合催化剂体系；或使用包含周期表中靠后的过渡金属催化剂体系和一种以上的不同催化剂的混合物的混合催化剂体系；或使用包含周期表中靠后的过渡金属催化剂体系和过渡金属金属茂催化剂体系或其它的周期表中靠后的过渡金属催化剂体系的混合催化剂体系，通过改变反应器条件（例如改变温度、乙烯浓度、链转移浓度等）或使用系列反应器，或上述的结合，可以制备出多峰态分子量分布的聚合物。

由混合过渡金属催化剂体系制备的聚合物级分的摩尔比率也是可以变化的。由周期表中靠后的过渡金属催化剂体系制备的聚合物级分与由不同的催化剂体系制备的聚合物级分的摩尔比率优选为约 99:1 至 1:99，更优选为约 90:10 至 1:99，尤其优选为约 25:75 至 1:99，最优选为约 10:90 至 1:99。当进料的单体是丙烯而且第二种催化剂组分能制备结晶聚丙烯时，由周期表中靠后的过渡金属催化剂体系制备的聚合物级分与由不同的催化剂体系制备的聚合物级分的最优选的摩尔比率优选为，对于热塑性烯烃的形成，约 3:97 至 18:82，更优选为 6:94 至 13:87；对于抗冲击聚合物的形成，优选为约 10:90 至 35:65，更优选为约 13:87 至 30:70；对于热塑性弹性体的形成，优选为约 25:75 至 65:35，更优选为约 30:70 至 60:40。

在本发明的一个实施方案中，当聚合物产物分子量分布是加宽的或双峰态时，聚合物的组成分布宽度指数可以是窄的，优选的组成分布宽度指数为约 70%至 100%，更优选为约 80%至 100%，最优选为约 85%至 100%之间，大于 80%是最优选的。

在本发明的另一实施方案中，当聚合物产物分子量分布是加宽的或双峰态时，聚合物的组成分布宽度指数可以是正交宽的，即高分子量的聚

合物级分具有较高的支化成分，低分子量的聚合物具有较低的支化成分。这些聚合物优选的组成分布宽度指数为约25%至85%，更优选为约40%至85%，最优选为约50%至85%之间。

在本发明的另一实施方案中，由混合催化剂体系制备的聚合物的分子量分布是窄的，而组成分布宽度指数是宽的。优选的分子量分布为约1.5至4.5，更优选为约2.0至3.5，最优选为约2.0至3.0。优选的聚合物组成宽度指数为约25%至85%，优选为约40%至85%，最优选为约50%至85%。

当选择周期表中靠后的过渡金属催化剂体系来制备α-烯烃，并且不同的催化剂组分是一种过渡金属金属茂催化剂体系或Ziegler-Natta催化剂体系时，优选的烯烃组成为约C4至C30，更优选为约C4至C20，最优选为约C4至C10。根据所使用的两种催化剂体系的比例，共单体结合的量可以为约90 mole%至1 mole%，优选为约 50 mole%至1mole%，最优选为约30 mole%至1 mole%。

当选择周期表中靠后的过渡金属催化剂体系来制备乙烯基和亚乙烯基封端的大分子，并且不同的催化剂组分是一种过渡金属金属茂催化剂体系、Ziegler-Natta 催化剂体系或一种周期表中靠后的过渡金属催化剂体系时，优选的大分子的烯烃组成为约C30至C1000，更优选为约C50至C800，最优选为约C100至C500。根据所使用的两种催化剂体系的比例，大分子结合的量可以为约100个支化/1000C至0.005个支化/1000C，更优选为约10个支化/1000C至0.01个支化/1000C，最优选为约3个支化/1000C至0.01个支化/1000C。另外，对于线性聚乙烯，所制备的聚合物的g'最优选为0.95或更小。

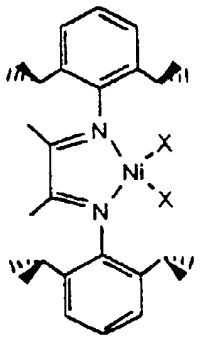
附图说明

图1-2分别为聚合物样品P2-2和P2-3通过升温洗脱分级法("TREF")测定的组成分布（CD）图，该方法描述在美国专利5,008,204中。

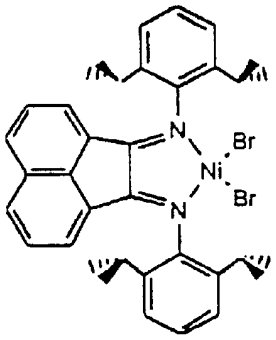
具体实施方式

下列实施例是使用表Ⅰ中所列的配合物制备的催化剂体系来进行聚合方法1-8的。

表 I. 过渡金属前体结构



TM-1, X = Cl
TM-2, X = Br
TM-3, X = Me



TM-4

$(C_5Me_5)_2$-
$ZrCl_2$

TM-5

$(C_5H_5)_2$-
$ZrCl_2$

TM-6

以下实施例说明采用本发明的催化体系的非均相和均相聚合。描述了制备在非均相方法中承载的催化剂的方法。并列出了气相聚合、淤浆聚合和溶液聚合的实施例。

通常的承载方法

一种铝氧烷，如甲基铝氧烷或改性的铝氧烷，或其它合适的活化剂如 $Al(CH_3)_3$、$Al(CH_2CH_3)_2Cl$、$B(C_6F_5)_3$、$[C_6H_5NMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$、$[(C_6H_5)_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$、$[H]^+[BF_4]^-$、$[H]^+[PF_6]^-$、$[Ag]^+[BF_4]^-$、$[Ag]^+[PF_6]^-$或$[Ag]^+[B(C_6F_5)_4]^-$，与一种或多种过渡金属配合物在合适的溶剂中结合以形成前体溶液。一种合适的载体，优选多孔载体，加入到一容器内，然后边搅拌边加入前体溶液。混合物可用手持刮铲来搅拌，或用带有金属线环的旋转搅拌器如 Kitchen Aid 生面团混合器来搅拌，或用高速旋转的金属刮刀来搅拌如在 Wehring 搅拌器内，或用螺旋带混合器混合，或通过震荡、翻滚、流化床混合，或用装在旋转轴上的桨式或推进式叶片来搅拌，或用其它合适的方式来搅拌。用于形成前体悬浮液或溶液的溶剂的总量可以小于载体的总孔体积，如浸渍到刚湿为止；也可以大于载体的总孔体积，如形成淤浆；溶剂量也可以在上述两者之间，使加入溶液后的载体混合物

既不能自由流动也不能形成淤浆。根据合适的混合方法，可以将溶液加入到载体中，或反过来将载体加入到溶液中。如果需要，液体可以用惰性气体吹扫或通过真空除去。

承载方法

将一种铝氧烷或适合的活化剂与过渡金属配合物在甲苯中混合以形成前体溶液。将溶液加入到容器中，然后同时加入全部的多孔载体，接下来用手持刮铲搅拌混合物。前体溶液的总体积大于载体的孔体积，但不足以达到凝胶点或形成淤浆，前体溶液的体积约为100%-200%的孔体积。真空（压力<200毫毛）除去溶剂，在环境温度下过夜约12-16小时。

表II. 承载催化剂的制备数据

实施例	方法	所用的TM	TM mg	MAO g	甲苯 g	SiO_2 g	P.V. 溶液*
S-1	1	TM-1	88	3.9	1.8	3.0	1.3
S-2	1	TM-2	106	3.9	1.8	3.0	1.3
S-3	1	TM-4	118	3.9	1.8	3.0	1.3
S-4	1	TM-4	1200	38.1	38.9	30.0	1.7
S-5	1	TM-4	1200	38.1	38.9	30.0	1.7
S-6	1	TM-4/TM-5	100/150	3.9	1.8	3.0	1.3
S-7	1	TM-4/TM-5	128/5	3.9	3.6	3.0	1.7
S-8	1	TM-4/TM-6	125/9	3.9	3.6	3.0	1.7
S-9	1	TM-4/TM-6	72/20	3.9	3.6	3.0	1.7
S-10	1	TM-6	480	37.3	40.0	30.0	1.7
S-11	1	TM-5	129	6.05	2.8	5.1	1.2

*P.V. = 孔体积

使用的铝氧烷是含30 wt%的甲基铝氧烷的甲苯溶液，从Albemarle公司获得。氧化硅为MS948（1.6 cc/g P.V.(P.V.=孔体积），Davison Chemical公司获得），预先在氮气环境下在600℃加热3小时。甲苯是不含空气和水分的，从Exxon Chemical公司获得。

方法 1: 连续流化床气相聚合

根据描述在共同待审美国申请 08/466,547（申请日为 1995 年 6 月 6 日）和 WO 96/00245 中的反应条件，使用连续循环流化床气相聚合反应器来进行乙烯聚合研究，研究结果列于表 III 和表 IV。从分布器盘以上到分离头以下的反应器段的大致尺寸为:直径=4 英寸（ 10.2 cm ），长度=24 英寸（ 61 cm ）。总操作压力为 314.7 psia （ 2170 kPa ）（气体组成列于表 III，其余的气体为 N_2），经过几次床产出后收集聚合物样品。详细的工艺条件列于表 III，产物特性数据列于表 IV。

方法 2: 半批式淤浆聚合

聚合样品的条件列于表 V。在充满氮气的 1 升的装有外部温度控制夹套的 Zipperclave 反应器（ Autoclave Engineers 产品）中，聚合反应在 400 ml 的干燥己烷中进行。在手套箱内，将一批承载的催化剂，通常为 50-200 mg，加入到位于两个球阀间的 SS 管的很短的长度内，辅以一个含有 20 ml 干己烷的小药包。在氮气吹扫条件下，将该装置附加到反应器中。除非另有说明，共催化剂（ 0.200 ml 25 wt%的三乙基铝的庚烷溶液）和共单体一起注射进反应器内；如果有说明，混合物边搅拌边被加热到操作温度。停止搅拌，将催化剂用辅以乙烯或氮气压力的己烷加入到反应器中。当反应器达到其根据溶剂蒸汽压而调节的操作压力时,立即再启动搅拌。

经过足够长反应后，将反应器通气，将产物缓慢地倒入一个装有在空气中搅拌的 1 升丙酮的烧杯中，然后过滤。或者，在真空下或通入氮气流可以除去溶剂。然后，在真空干燥器内，在约 50 ℃条件下将分离出的聚合物样品干燥过夜。

图 1 和图 2 是在表 V 的实施例 P2-2 和 P2-3 中制备的单组分聚合物的 CD 扫描图，P2-1 至 P2-7 为使用混合催化剂的聚合方法。聚合物的 CD 扫描图清楚地表明，生产出了两个不同的聚合物组分，高温洗脱组分对应于金属茂制备的聚合物，低温峰对应于周期表中靠后的过渡金属催化剂制备的聚合物，如图 1 和图 2 中所示。增加共单体的数量降低了金属茂产

生的峰的洗脱温度，该峰与增加的支化量相一致。另外，高温峰的面积的增加体现了金属茂相对于周期表中靠后的过渡金属配合物的活性的增加．在相同条件下，减少金属茂的相对承载量会导致分布更平均。

方法 3: 在己烷中的半批式溶液/悬浮液聚合

除下述改变外，按照方法 2 进行聚合反应。 不使用三乙基铝。而将购自 Witco 公司的 10 wt%的甲基铝氧烷的甲苯溶液加入反应器，既作为清除剂又作为活化剂。过渡金属化合物以甲苯溶液的形式加入反应器，虽然其它溶剂如三氟苯和二氯甲烷也可以使用。

方法 4: 在甲苯中的半批式溶液/悬浮液聚合

除了用甲苯作为聚合溶剂外，与方法 3 的方法相同．当使用的周期表中靠后的过渡金属配合物是 TM-2 时，用 1,2-二氟苯作为溶剂来制备催化剂溶液。

方法 5: Brookhart 的半批式溶液/悬浮液聚合

这是公开在 Brookhart 等人文献中的对比实施例的方法．列于表 VII 和 VIII 中的 Brookhart 的聚合数据指出，聚合物的分子量和产率与乙烯的压力无关。但是，实施例 P4-1 至 P4-5 表明，对于不同的压力，产率和分子量有明显的差别。

方法 6: 在加有聚合改性剂的甲苯中的、MAO 活化的半批式溶液/悬浮液聚合

聚合实施例的条件列于表 IX．除下述改变外，按照方法 3 进行聚合反应：在添加催化剂前，将标明微摩尔数的聚合改性剂如异丙醇加入反应器。

表 III、IV、IX 和 X 中的实施例表明，用本发明催化剂制备的聚合物的 Mw 不受硅烷或氢气存在的影响．减小传统的配位聚合催化剂聚合中的分子量的方法是已知的（参考，例如，Marks, JACS 1995, 117, 10747, 在此引入作为参考），因此就可能控制后面的聚合物组分的分子量，该控制与周期表中靠后的过渡金属催化剂组分无关。

方法 7: 在加有聚合改性剂的甲苯中的、非配位阴离子活化的半批式溶液/悬浮液聚合

聚合实施例的条件列于表 XI。除了配位阴离子外，按照方法 6 进行聚合反应，在此情况下，$[PhNMe_2H^+][B(C_6F_5)_4^-]$而不是甲基铝氧烷被用来活化周期表中靠后的过渡金属配合物，活化过程在该配合物加入反应器前进行。这些反应是在位于一个 500 ml 的高压釜中的 200 ml 甲苯中进行。

含有一种能终止聚合反应的试剂是很有用的，特别是当操作一个工业规模的工厂时。我们的研究表明，儿茶酚硼烷能有效地抑制聚合活性。三甲氧基硅烷大大阻止了聚合活性。参考表 IX。

方法 8: 在加有聚合改性剂和清除剂的甲苯中的、非配位阴离子（ NCA ）活化的半批式溶液/悬浮液聚合

聚合实施例的条件列于表 XI。除另外向反应器中加入 10 微升 25 wt%的三异丁基铝的庚烷溶液外，按照方法 7 进行聚合反应。

三甲氧基硅烷和异丙醇的出现降低了最终聚合物的分子量，另外异丙醇并不降低聚合活性。而且，加入三异丁基铝可大大增加聚合物的产率。参见表 XI 和 XII。

表 III. 聚合方法 1 的工艺条件

实施例	催化剂	C_2 mol%	H_2/C_2[1]	°C	床产出[2]次数	g PE/g Cat
P1-1	S-4	60.4	0.1	39.2	2.7	228
P1-2	''	62.1	1.4	41.6	5.0	344
P1-3	S-5	69.4	14.6	43.5	2.8	343
P1-4	''	70.2	14.8	54.5	4.1	367
P1-5	''	70.4	19.8	63.0	3.1	296

[1] mol ppm H_2/mol%$C_2^=$（假定乙烯具有理想气体行为）

[2] 起始聚合物床置换的次数

[3] 基于进入反应器的催化剂和移走聚合物的物料平衡的产率

表 IV. 聚合方法 1 的产物数据

实施例	催化剂	密度	熔融指数[1]	MP °C	支化 ^{1}H NMR[2]	M_w[3] 10^3	MWD
P1-1	S-4	0.9107	不流动	117.2	18.4	564	2.77
P1-2	''	0.9105	不流动	nm	20.4	665	2.70
P1-3	S-5	0.9103	不流动	118.86	19.6	590	2.80
P1-4	''	0.9061	不流动	115.9	26.5	525	2.86
P1-5	''	0.9013	不流动	91.0	33.6	525	2.68

[1] 在标准 ASTM 熔体指数仪条件下无显著流动

[2] 每 1000 个碳原子的甲基数

[3] 在 GPC 分析中显示出质量损失的样品

nm=没测量

表 V 批式淤浆聚合工艺数据（方法 2）

实施例	催化剂	方法	$C_2^=$ psi	°C	min	Cat mg[1]	TM-A μmol	TM-B μmol	activ. μmol	activ. TM1[2]	activ TM2[2]	产率 g	g PE g cat.[3]	$C_6^=$ mL
PC-1	S-11	2	60	75	30	50	2.13	0.00	223	104	-	9.7	194	45
PC-2	S-10	2	60	75	30	200	7.88	0.00	902	115	-	13.2	66	45
PC-3	S-4	2	60	75	60	200	7.64	0.00	920	120	-	5.6	28	0
PC-4	S-5	2	60	75	30	200	7.83	0.00	902	115	-	5.1	26	0
P2-1	S-6	2	60	75	30	100	3.24	0.81	460	142	569	9.2	92	0
P2-2	S-7	2	60	75	30	200	8.07	0.54	917	114	1708	11.6	58	0
P2-3	S-7	2	60	75	30	200	8.07	0.54	917	114	1708	7.4	37	45
P2-4	S-8	2	60	75	30	200	8.07	1.43	916	114	641	10.2	51	0
P2-5	S-8	2	60	75	30	200	8.07	1.43	916	114	641	1.9	10	45
P2-6	S-9	2	60	75	30	200	4.68	3.68	924	197	251	8.8	44	0
P2-7	S-9	2	60	75	30	200	4.68	3.68	924	197	251	5.3	27	45

PC-X=聚合对比例 X； TM=过渡金属； PE=聚乙烯；

$C_2^=$ =乙烯； $C_6^=$ = 己烯； activ. = 活化剂

[1]加入反应器中的承载催化剂的量

[2]除非另有说明，活化剂为 MAO 和活化剂/TM 为 Al 与 TM 之比，基于 MAO 的 Al 分析

[3]每克承载的催化剂或每克过渡金属配合物的聚乙烯克数

表 VI 批式淤浆聚合特征数据（方法 2）

实施例	催化剂	方法	MW x10-^{3}	MWD	^{1}H NMR[1]	^{13}C NMR[2]	FTIR[3]	己烯 mL
PC-1	S-11	2	494	5.46			0.1	45
PC-2	S-10	2	94	2.95			14.0	45
PC-3	S-4	2	96	2.30		88.8		0
PC-4	S-5	2	76	1.94	80.1			0
P2-1	S-6	2	357	2.90		1.2		0
P2-2	S-7	2	365	2.60	29.6			0
P2-3	S-7	2						45
P2-4	S-8	2	243	2.31	65.8			0
P2-5	S-8	2	199	4.19	30.0			45
P2-6	S-9	2	226	3.03	17.3			0
P2-7	S-9	2	123	4.11	18.5			45

C-X=聚合对比例 X； TM=过渡金属；

PE=聚乙烯；

$C_2^=$ = 乙烯；$C_6^=$ = 己烯；activ. = 活化剂

[1]每 1000 个碳的甲基数

[2]每 1000 个碳的支化数

[3]每 1000 个碳的支化数

表 VIA 批式 TREF 数据和分析

			第一峰		第二峰						预测的			Ni 产生的 PE%			
实施例	催化剂	TM	% 面积[1]	T of max[2] °C	% 面积[1]	T of max[2] °C	形状[3]	产率 PE g	μmol Ni	μmol MCN	g PE / μmol Ni Obs.	PE from Ni g	PE from MCN[4] g	g PE / μmol MCN[5]	计算值[6]	观测值 TREF	%TM as Ni[7]	$\bar{C}_6$ mL
PC-1	S-11	5	0%	—	99%	85.4	n	9.7	0.00	2.13	4.55							45
PC-2	S-10	6	2%	0.0	98%	71.0	br	13.2	0.00	7.88	1.68							45
PC-3	S-3	4	96%	0.0	0%	—	—	5.6	7.65	0.00								0
PC-4	S-4	4	—	—	—	—		5.1	7.83	0.00	0.65							0
P2-1	S-6	4/5	6%	0.0	91%	92.5	m	9.2	3.14	7.84		2.0	7.2	0.91	22%	6%	29%	0
P2-2	S-7	4/5	29%	0.0	71%	96.1	m	11.6	8.24	0.54		5.4	6.2	11.5	46%	29%	94%	0
P2-3	S-7	4/5	26%	0.0	73%	92.5	n	7.4	8.24	0.54						26%	94%	45
P2-4	S-8	4/6	71%	0.0	27%	92.5	m	10.2	8.19	1.43		5.3	4.9	3.40	52%	71%	85%	0
P2-5	S-8	4/6	47%	0.0	53%	88.9	br	1.9	8.19	1.43						47%	85%	45
P2-6	S-9	4/6	15%	0.0	83%	92.5	m	8.8	4.68	3.68		3.0	5.8	1.56	35%	15%	56%	0
P2-7	S-9	4/6	9%	0.0	91%	74.6	br	5.3	4.68	3.68						9%	56%	45

MCN=金属茂化合物

[1]总的信号面积的百分数；[2]峰中最大的信号强度的洗脱温度

[3]n=窄，br=宽，m=多极值点。

[4]MCN 产生的预测的 PE 量=PE 产率-Ni 产生的预测的 PE 量

[5]g PE/μmol MCN=MCN 产生的预测的 PE 量除以加入催化剂中的 MCN μmol 量

[6]计算的 Ni 产生的% PE=Ni 产生的预测的 PE 量/（Ni 产生的预测 PE 量 -MCN 产生的预测 PE 量）

[7]来自催化剂制备数据

表 VII 批式溶液聚合工艺实施例

实施例	催化剂	方法	$C_2^=$ psi	°C	min	Cat mg[1]	TM1 μmol	activ. μmol	activ. TM1[2]	产率 g	比率: g PE / g cat.[3]
PC-5	TM-4	5	14.7	0	30	-	0.83	1532	1837	2.2	3667
PC-6	TM-4	5	58.8	0	30	-	0.83	1532	1837	2.1	3500
PC-7	TM-4	5	14.7	25	30	-	0.83	1532	1837	1.8	3000
P4-1	TM-2	4	40	60	30	-	1.00	1532	1532	3	4839
P4-2	TM-2	4	80	60	30	-	1.00	1532	1532	6.6	10645
P4-3	TM-2	4	120	60	30	-	1.00	1532	1532	9.4	15161
P4-4	TM-2	4	200	60	30	-	1.00	1532	1532	11.5	18548
P5-5	TM-2	4	280	60	30	-	1.00	1532	1532	12.5	20161

PC-X=聚合对比例 X； TM=过渡金属； PE=聚乙烯；

$C_2^=$ =乙烯； $C_6^=$ = 己烯； activ. = 活化剂

[1]加入至反应器中的承载的催化剂的量

[2]除非另有说明，活化剂为 MAO 和活化剂/TM 为 Al 与 TM 之比，基于 MAO 的 Al 分析

[3]每克承载的催化剂或每克过渡金属配合物的聚乙烯克数

表 VIII 批式聚合工艺实施例－特征数据

实施例	催化剂	方法	MW $x10^{-3}$	MWD	^{1}H NMR[1]	^{13}C NMR [2]	mp
PC-5	TM-4	5	1600	2.4	24.0		112
PC-6	TM-4	5	1400	2.3	5.0		122
PC-7	TM-4	5	410	2.2	71.0		39
P4-1	TM-2	4	397	3.3	92.7		
P4-2	TM-2	4	353	2.3	79.7		
P4-3	TM-2	4	543	2.5	71.4		
P4-4	TM-2	4	553	2.6	59.6		
P5-5	TM-2	4	557	2.7	55.1		

PC-X=聚合对比例 X； TM=过渡金属； PE=聚乙烯；

$C_2^=$ =乙烯； $C_6^=$ =己烯； activ.=活化剂

[1]每 1000 个碳的甲基数

[2]每 1000 个碳的支化数

[3]每 1000 个碳的支化数

表 IX 批式溶液/悬浮聚合反应改性剂

实施例	催化剂	方法	改性剂	$C_2^=$ psi	°C	min	TM μmol	activ. μmol	activ TM[2]	Mod. μmol	Mod. TM	Yield g	比率 g PE / g cat.[3]
PC-8	TM-4	6	无	75	60	30	0.99	1532	1543	0	0	19.5	27300
P6-1	TM-4	6	Et_3SiH	75	60	30	1.11	1532	1378	9	8	21.3	26625
P6-2	TM-4	6	Et_3SiH	75	60	30	1.11	1532	1378	86	77	23.4	29250
P6-3	TM-4	6	Et_3SiH	75	60	30	1.11	1532	1378	860	773	21.1	26375
PC-9	TM-4	6	无	75	60	30	2.78	1532	551	0	0	17.0	8500
P6-4	TM-4	6	Et_3SiH	75	60	30	2.78	1532	551	894	322	17.4	8700
P6-5	TM-4	6	$(MeO)_3SiH$	75	60	30	2.78	1532	551	900	324	0.0	0
P6-6	TM-4	6	$(MeO)_3SiH$	75	60	30	2.78	1532	551	900	324	2.7	1350
P6-7	TM-4	6	儿茶酚硼烷	75	60	30	2.78	1532	551	901	324	0.0	0
P6-8	TM-4	6	儿茶酚硼烷	75	60	30	2.78	1532	551	901	324	0.0	0
P6-9	TM-4	6	异丙醇	75	60	30	2.78	1532	551	90	32	18.9	9450

C-X=聚合对比例 X； TM=过渡金属； PE=聚乙烯；

Mod. = 改性剂；$C_2^=$ =乙烯； $C_6^=$ = 己烯； activ. = 活化剂

[2]除非另有说明，活化剂为 MAO 和活化剂/TM 为 Al 与 TM 之比，基于 MAO 的 Al 分析

[3]每克承载的催化剂或每克过渡金属配合物的聚乙烯克数

表 X 批式溶液/悬浮聚合特征数据

实施例	催化剂	方法	改性剂	MW x10-^{3}	MWD	^{1}H NMR [1]
PC-8	TM-4	6	无	213	3.9	nm
P6-1	TM-4	6	Et_3SiH	219	2.4	nm
P6-2	TM-4	6	Et_3SiH	214	2.6	nm
P6-3	TM-4	6	Et_3SiH	222	2.5	nm
PC-9	TM-4	6	无	260	2.1	75.2
P6-4	TM-4	6	Et_3SiH	301	2.2	74.2
P6-5	TM-4	6	$(MeO)_3SiH$	na	na	na
P6-6	TM-4	6	$(MeO)_3SiH$	192	2.1	38.9
P6-7	TM-4	6	儿茶酚硼烷	na	na	na
P6-8	TM-4	6	儿茶酚硼烷	na	na	na
P6-9	TM-4	6	异丙醇	219	2.4	75.9

PC-X=聚合对比例 X； TM=过渡金属； PE=聚乙烯；

$C_2^=$ =乙烯； activ. = 活化剂

[1]每 1000 个碳的甲基数

表 XI 采用 NCA 的批式溶液/悬浮聚合反应改性剂

实施例	催化剂	方法	改性剂	$C_2^=$ psi	°C	min	TM μmol	activ. μmol	activ / TM	Mod. μmol	Mod. TM	产率 g	g PE / g cat.[1]
P7-1	TM-3	7	无	75	60		10.1	15.0	1.49	-	-		
P8-1	TM-3	8	无	75	60		10.1	15.0	1.49	-	-		
P8-2	TM-3	8	异丙醇	75	60		10.1	15.0	1.49	1664	165		
P7-2	TM-3	7	无	75	60		30.4	44.9	1.48	-	-		
P7-3	TM-3	7	异丙醇	75	60		30.4	44.9	1.48	1664	55		

C-X=聚合对比例 X； TM=过渡金属； PE=聚乙烯；

Mod = 改性剂

$C_2^=$ =乙烯； $C_6^=$ = 己烯； activ. = 活化剂

[1] 每克承载的催化剂或每克过渡金属配合物的聚乙烯克数

表 XII. 批式溶液/悬浮液聚合特性数据

实施例	催化剂	方法	改性剂	MW x10-3	MWD	1H NMR[1]
P7-1	TM-3	7	无	nm	nm	nm
P8-1	TM-3	8	无	nm	nm	nm
P8-2	TM-3	8	异丙醇	nm	nm	nm
P7-2	TM-3	7	无	343	2.6	nm
P7-3	TM-3	7	异丙醇	325	2.1	nm

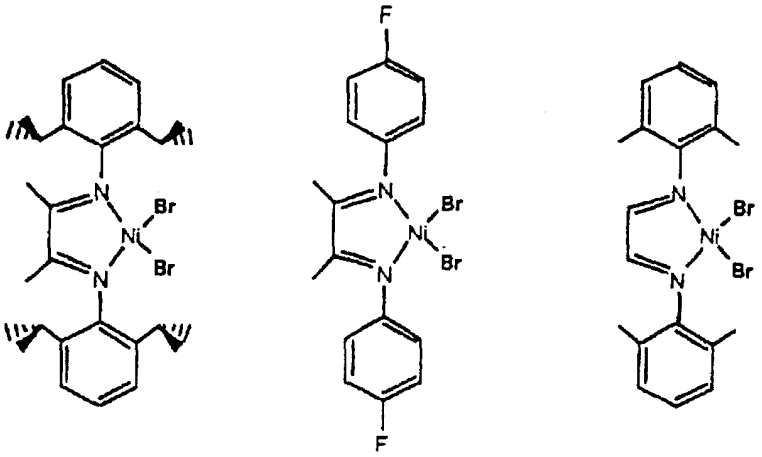
C-X=聚合对比例 X; TM=过渡金属; PE=聚乙烯

$C_2^=$=乙烯; $C6^=$=己烯; activ.=活化剂

[1] 每 1000 碳原子的 Me 基团

混合催化剂实施例

聚合反应在一个 1 升的高压釜反应器中进行，该反应器配备一个桨式搅拌器、一个用于控制温度的外水夹套、一个干燥氮气和乙烯的调节供给装置，除了丙烯、1-丁烯和己烷的直接进料外，还有一个隔片进口用于加入其它的溶剂或共单体、过渡金属化合物和活化剂/助催化剂。在使用前，将反应器完全干燥和除气。所用的活化剂包括购自 Albemarle 的 10 wt% 甲基铝氧烷（A-1）、购自 Texas Alkyl 的 15 wt%铝的倍半氯化物的己烷溶液（A-2），或购自 Akzo 的 25 wt%三乙基铝（TEAL）的庚烷溶液（A-3）。使用的过渡金属化合物包括三氯化钒氧化物（TM-10）、Toho 133、与作为外部供体的环己基甲基二甲氧基硅烷一起使用的一种传统的 Ziegler -Natta 聚丙烯催化剂（S-12）、二甲基甲硅烷基-双（四氢茚基）二氯化锆（TM-8）、二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（环十二烷基氨基）二氯化钛（TM-9）和下列组 10 的催化剂:



TM-2 TM-7 TM-11

典型的混合催化剂实验还包括加入 400 ml 溶剂或本体单体，然后加入活化剂和将反应器补偿到设定温度。然后加入过渡金属化合物。非承载的金属茂化合物以甲苯溶液的形式加入。组 10 化合物一般以二氯甲烷溶液的形式加入。通过一个催化剂添加管用高压氮气和/或约 10 ml 己烷将承载的催化剂压入反应器。如果使用乙烯，在不同的指定压力下将其连续加入。聚合反应限于指定的次数。通过快速冷却和放空系统来终止反应。在一些情况下，在聚合物样品中也加入异丙醇。用氮气流将聚合物中的溶剂蒸发掉，如果需要的话，在一个 100 ℃的真空釜内完成干燥。聚合反应和聚合物分析的数据记录于表 XIII、XIV、XV 和 XVI，辅助信息列于表下。实施例 M1 至 M6 和 C1 至 C5 是用乙烯作为唯一的进料单体的聚合反应。实施例 M7 至 M9 和 C6 至 C9 是用丙烯作为唯一的进料单体的聚合反应。

混合催化剂-实施例 M1

本实施例是使用生产低分子量聚合物/低聚物的组 10 的催化剂（TM-7）和生产高分子量聚合物的金属茂催化剂（TM-8）。标准聚合条件包括使用 400 ml 甲苯作为溶剂、10 wt%的铝氧烷作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。由于所用的 TM-7 的量少，制备的聚合物的分子量分布相当窄，出现低分子量的峰尾。通过 ^{13}C NMR，只检测出少量的乙基支化（0.2 mol%）。

混合催化剂-实施例 M2

本实施例是使用生产低分子量聚合物/低聚物的组 10 的催化剂

（ TM-7 ）和生产高分子量聚合物的金属茂催化剂（ TM-8 ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 甲苯作为溶剂、 10 wt%的铝氧烷作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的产物具有双峰态的分子量分布。 GPC 粘度测定法表明，在高分子量级分中长链支化水平为 0.2 个支化/1000C 或 0.65 个支化/分子。关于线性聚乙烯的平均 g' 值经计算为 0.89 。 ^{13}C NMR 数据表明有各种长度的短链支化，主要的支化是甲基。全部的短链支化经测量为 43.7 SCB/1000C 。

混合催化剂-实施例 M3

本实施例是使用生产低分子量聚合物/低聚物的组 10 的催化剂（ TM-7 ）和生产高分子量聚合物的金属茂催化剂（ TM-8 ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 甲苯作为溶剂、 10 wt%的铝氧烷作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的产物具有双峰态的分子量分布。 GPC 粘度测定法表明，在高分子量级分中长链支化水平为 0.25 个支化/1000C 或 0.72 个支化/分子。关于线性聚乙烯的平均 g' 值经计算为 0.88 。 ^{13}C NMR 数据表明有各种长度的短链支化，主要的支化是甲基。全部的短链支化经测量为 39.5 SCB/1000C 。

混合催化剂-实施例 M4

本实施例是使用生产低分子量聚合物/低聚物的组 10 的催化剂（ TM-7 ）和生产高分子量聚合物的金属茂催化剂（ TM-9 ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 已烷作为溶剂、 10 wt%的铝氧烷作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的产物具有双峰态的分子量分布。 ^{13}C NMR 数据表明有各种长度的短链支化。全部的短链支化经测量为 18.2 SCB/1000C 。

混合催化剂-实施例 M5

本实施例是使用生产低分子量聚合物/低聚物的组 10 的催化剂

（ TM-7 ）和生产高分子量聚合物的组 10 催化剂（ TM-2 ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 已烷作为溶剂、 10 wt%的铝氧烷作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的产物具有双峰态的分子量分布。 ^{13}C NMR 数据表明有各种长度的短链支化，主要的支化是甲基。全部的短链支化经测量为 102 SCB/1000C 。

混合催化剂-实施例 M6

本实施例是使用生产高分子量聚合物的催化剂（ TM-2)和也是生产高分子量聚合物的组 5 的催化剂（ TM-10 ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 已烷作为溶剂、 15wt%的倍半氯化铝的己烷溶液作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的聚合物的分子量分布窄，并且经 ^{13}C NMR 测量没有短链支化。没有双峰性和支化可能是由于与 TM-10 相比只使用了少量的 TM-2 。

实施例 C1

本实施例是一对比实施例，只使用金属茂催化剂（ TM-8 ）。这种金属茂曾应用于前面的实施例 M1 、 M2 和 M3，但是后两种的反应温度不同。标准的聚合条件包括使用 400 ml 甲苯作为溶剂、 10wt%的铝氧烷作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的聚合物的分子量分布相对窄，并且经 ^{13}C NMR 测量，没有短链支化。 GPC 粘度测定法表明,长链支化水平为 0.05 个支化/1000C 或 0.235 个支化/分子。关于线性聚乙烯的平均 g’ 值经计算为 0.96 。

实施例 C2

本实施例是一对比实施例，只使用金属茂催化剂（ TM-9 ）。这种金属茂曾应用于前面的实施例 M4 。标准的聚合条件包括使用 400 ml 甲苯作为溶剂、 10wt%的铝氧烷作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的聚合物的分子量分布相对窄，并且经 ^{13}C NMR 测量，没有短链支化。

实施例 C3

本实施例是一对比实施例，只使用组 10 的催化剂（ TM-2 ）。这种组 10 的化合物曾应用于前面的实施例 M5 和 M6，但是只有 M6 使用与本实施例相同的活化剂。标准的聚合条件包括使用 400 ml 己烷作为溶剂、15wt%的倍半氯化铝作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。

实施例 C4

本实施例是一对比实施例，只使用组 5 的催化剂（ TM-10 ）。这种组 5 的化合物曾应用于前面的实施例 M6 . 标准的聚合条件包括使用 400 ml 己烷作为溶剂、 15wt%的倍半氯化铝作为活化剂和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中制备的聚合物的分子量分布相对窄，并且经 ^{13}C NMR 测量表明有各种长度的短链支化，主要的支化为甲基。全部短链支化水平为 82.7 SCB/1000C .

实施例 C5

本实施例是一对比实施例，只使用组 10 的催化剂(TM-7). 这种组 10 的化合物曾应用于前面的实施例 M1 至 M5 . 本实施例使用 100 ml 反应器,使用 40 ml 甲苯作为溶剂、 170 mg 固体 MAO（由购自 Albemarle 的 30 wt%的 MAO，经干燥为固体制备）和将 65 psid 的乙烯连续加入反应器。本实施例中分离出的产物是一种油状液体，经 ^{1}H NMR 测量表明是乙烯基、亚乙烯基和三取代的末端基的混合物。

混合催化剂-实施例 M7

本实施例是使用生产高分子量无定型的基于丙烯的聚合物的组 10 的催化剂（ TM-2 ）和生产高分子量全同立构聚丙烯聚合物的传统 Ziegler Natta 聚丙烯催化剂，该催化剂以环己基甲基二甲氧基硅烷作为外供体（ S-X ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 的丙烯作为单体和溶剂、 25 wt% 的 TEAL 的己烷溶液作为活化剂和 28 mg 的环己基甲基二甲氧基硅烷作

为外供体。不使用乙烯。本实施例中制备的产物不是完全均一的。外观为结晶聚合物与无定形聚合物的混合物。在进行分析前，该聚合物经物理捏合在一起。产生的聚合物混合物具有双峰态分子量分布。^{13}C NMR 光谱学分析表明聚合物含有 36 mol%的当量乙烯（实验中未使用乙烯）。主要的$(CH_2)n$ 序列是 n=1（ 83%）。

混合催化剂-M8

本实施例是使用生产高分子量无定型的基于丙烯的聚合物的组 10 的催化剂（ TM-2 ）和生产高分子量全同立构聚丙烯聚合物的金属茂催化剂（ TM-8 ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 的丙烯作为单体和溶剂、 10 wt%的 MAO 活化剂。不使用乙烯。本实施例中制备的产物具有窄的分子量分布。^{13}C NMR 光谱学分析表明聚合物含有 65 mol%的乙烯当量（实验中未使用乙烯）。主要的(CH2)n 序列是 n=1（ 29%），其次为 n=2（ 22%）。^{13}C NMR 数据表明存在各种长度的短链支化，主要的支化为甲基。全部短链支化经测量为 157.5 SCB/1000C（ 149.1%甲基、 2.5%乙基、 0%丙基、 2.1%丁基、 1.5%戊基和 2.4%的长度大于 6 个碳的支化）。

混合催化剂-实施例 M9

本实施例是使用生产低分子量的聚合物/低聚物的组 10 的催化剂（ TM-7 ）和生产中等分子量的基于丙烯的无定型聚合物的组 10 催化剂（ TM-11 ）。标准聚合条件包括使用 400 ml 的丙烯作为单体和溶剂、 10 wt%的 MAO 为活化剂。不使用乙烯。本实施例中制备的产物基本类似于对比实施例 C9 中制备的、仅使用生产高分子量的基于丙烯的无定型聚合物催化剂所制备的聚合物，但是本实施例中聚合物分子量有很大增加。

实施例 C6

本实施例是一对比实施例，只使用组 10 的催化剂（ TM-2 ）。这种组 10 的化合物曾应用于前面的实施例 M8。标准的聚合条件包括使用 400

ml 丙烯作为单体和溶剂、 10wt%的 MAO 作为活化剂。不使用乙烯。本实施例中制备的聚合物的分子量分布窄。 ^{13}C NMR 光谱学分析表明聚合物含有 42 mol%的乙烯当量(在本实施例中没使用乙烯)。主要的$(CH_2)n$序列为 n=1 (65%)。

实施例 C7

本实施例是一对比实施例, 只使用组 10 的催化剂(TM-2)。这种组 10 的化合物曾应用于前面的实施例 M7。标准的聚合条件包括使用 400 ml 丙烯作为单体和溶剂、 25 wt%的 TEAL 的庚烷溶液作为活化剂。不使用乙烯。本实施例中制备的聚合物的分子量分布窄。 ^{13}C NMR 光谱学分析表明聚合物含有 59 mol%的乙烯当量(在本实施例中没使用乙烯)。主要的$(CH_2)n$序列为 n=1 (57%)。

实施例 C8

本实施例是一对比实施例, 使用生产高分子量全同立构的聚丙烯聚合物的、传统的 Ziegler Natta 丙烯催化剂, 以环己基甲基二甲氧基硅烷作为外供体(S-X)。标准的聚合条件包括使用 400 ml 丙烯作为单体和溶剂、 25wt%的 TEAL 的庚烷溶液作为活化剂和 28 mg 的环己基甲基二甲氧基硅烷作为外供体。不使用乙烯。经 ^{13}C NMR 测定的立构规正度为 85% m dyads。所制备的聚合物的分子量分布较宽, 但并未寓到象实施例 M7 中那样出现双峰态。

实施例 C9

本实施例是一对比实施例, 只使用组 10 的催化剂(TM-11)。这种组 10 的化合物曾应用于前面的实施例 M9。标准的聚合条件包括使用 400 ml 丙烯作为单体和溶剂、 10wt%的 MAO 作为活化剂。不使用乙烯。本实施例中制备的聚合物的分子量分布窄。 ^{13}C NMR 光谱学分析表明聚合物含有 27 mol%的乙烯当量(在本实施例中没使用乙烯)。主要的$(CH_2)n$序列为 n=1 (65%), n=5 和 5 以上的序列未观测到。

表 XIII 乙烯聚合的聚合数据

实施例	TMC1	TMC2	μmol TMC1	μmol TMC2	活化剂	mmol Al[a]	Al/TMC1[b]	Al/TMC2[b]	Al/M[b]	T (C)	时间 (hr)	P (g)[c]	kgP/mol TMC·atm·hr[d]
M1	TM-7	TM-8	4.1	0.6	A-1	4.5	1104	8027	971	80	0.5	33.6	3,280
M2	TM-7	TM-8	12.2	2.8	A-1	0.5	41	178	33	30	0.5	2.0	60
M3	TM-7	TM-8	12.2	0.3	A-1	0.5	41	1784	40	30	0.5	6.1	221
M4	TM-7	TM-9	12.2	5.6	A-1	0.5	41	89	28	80	0.5	10.0	254
M5	TM-7	TM-2	12.2	24.1	A-1	0.5	41	21	14	80	0.5	10.8	135
M6	TM-2	TM-10	1.6	115.4	A-2	0.4	265	4	4	30	0.08	9.6	223
C1	TM-8	-	0.6	0.0	A-1	4.5	8027	0	8027	80	0.17	12.6	30,509
C2	TM-9	-	5.6	0.0	A-1	4.5	803	0	803	80	0.5	5.6	452
C3	TM-2	-	1.6	0.0	A-2	1.7	1059	0	1059	30	0.25	1.8	1,015
C4	TM-10	-	98.1	0.0	A-2	1.7	17	0	17	30	0.08	10.2	282
C5	TM-7	-	16.0	0.0	A-1	2.9	181	0	181	0	0.5	-	-

a 基于活化剂中铝原子的总摩尔数的铝量

b 铝与过渡金属的摩尔比

c 产生的聚合物的克数

d 基于每摩尔 TMC·乙烯气压·小时的聚合物千克数的催化剂特性

表 XIV 丙烯聚合的聚合数据

实施例	TMC1	TMC2	μmol TMC1	μmol TMC2	活化剂	mmol Al[a]	Al/TMC1[b]	Al/TMC2[b]	Al/M[b]	T (C)	时间 (hr)	P (g)[c]	kgP/mol TMC·hr[d]
M7	TM-2	S-12	96.3	1.1	A-3	3.1	32	2955	32	30	1.0	3.7	38
M8	TM-2	TM-8	109.1	2.2	A-1	7.5	69	3425	67	30	1.0	3.6	32
M9	TM-11	TM-7	66.3	12.2	A-1	4.5	68	368	57	30	1.0	8.3	106
C6	TM-2	-	96.3	0.0	A-1	7.5	78	0	78	25	1.0	4.0	42
C7	TM-2	-	96.3	0.0	A-3	7.8	81	0	81	30	1.0	4.8	50
C8	S-12	-	1.1	0.0	A-3	3.1	2943	0	2943	30	1.0	3.8	3,585
C9	TM-11	-	66.3	0.0	A-1	4.5	68	0	68	30	1.0	6.8	103

a 基于活化剂中铝原子的总摩尔数的铝量

b 铝与过渡金属的摩尔比

c 产生的聚合数的克数

d 基于千克聚合物/mol TMC • hr 的催化剂活性

表 XV 乙烯聚合实验生成的聚合数的数据

实例	MW[a]	MWD	MW[b]	MWD	MW[c]	MWD	mol%[d]	SCB/1000C[e]						
			pk1	pk1	pk2	pk2		Me	Et	Pr	Bu	C5	C6+	total
M1	121	2.6	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	0
M2	28	35.3	51	3.6	0.47	1.3	9.14	32.6	4.3	0	2.5	0	4.3	43.7
M3	15	12.2	19	2.9	0.33	1.2	8.2	26.3	3.6	0.7	2.2	0	6.7	39.5
M4	89	103	132	1.9	0.31	1.1	3.7	4.3	2.2	0	1	0	10.7	18.2
M5	222	25.3	232	2.2	0.43	1.2	21.7	68.2	6.8	5.1	3.8	3.6	14.4	102
M6	152	2.4	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
C1	57	2.8	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
C2	119	2.6	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
C3	258	1.9	-	-	-	-	18	63.8	3.2	3.5	2.4	1.8	8	82.7
C4	164	2.5	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0

a 全程DRI重均分子量 × 10^{-3}，MWD=MW/Mn其中Mn为数均分子量

b 具有双峰态分子量分布的产物的高分子量峰的DRI重均分子量 × 10^{-3}

c 具有双峰态分子量的产物的低分子量峰的DRI重均分子量 × 10^{-3}

d 假设所有支化都为甲基的聚合物的丙烯当量摩尔%

e ^{13}C NMR 测得的聚合物链上每 1000 个碳的短链支化数； Me=甲基支化数， Et=乙基支化数， Pr=丙基支化数， Bu=丁基支化数，C_5=戊基支化数， C_{6+}=碳数为 6 或更高的支化数； total=每 1000 个碳的总的短链支化数

表XVI 丙烯聚合实验生成的聚合物的数据

实例	MW[a]	MWD	MW[b]	MWD	MW[c]	MWD	mol%[d]	%（CH_2）$_n$序列分布[e]						
			pk1	pk1	pk2	pk2		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6+	L_{M6+}
M7	95	10.6	191	1.7	10.7	2.1	36	83	4	3	3	1	6	9.8
M8	320	1.8	-	-	-	-	65	29	22	14	10	7	19	8.7
M9	504	1.9	-	-	-	-	na	-	-	-	-	-	-	-
C6	236	1.8	-	-	-	-	42	65	10	4	7	5	8	8.7
C7	13	2.6	-	-	-	-	59	57	9	6	9	3	16	9.7
C8	86	8.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	162	2.2	-	-	-	-	27	68	14	9	9	0	0	-

a 全程DRI重均分子量 $\times 10^{-3}$，MWD=MW/Mn其中Mn为数均分子量

b 具有双峰态分子量分布的产物的高分子量峰的DRI重均分子量 $\times 10^{-3}$

c 具有双峰态分子量的产物的低分子量峰的DRI重均分子量 $\times 10^{-3}$

d 聚合物中的乙烯的当量摩尔%

e 由^{13}CNMR测得；L_{M6+}为链长为6个碳或更高的亚甲基序列的平均长度

na- 没有获得

图 1

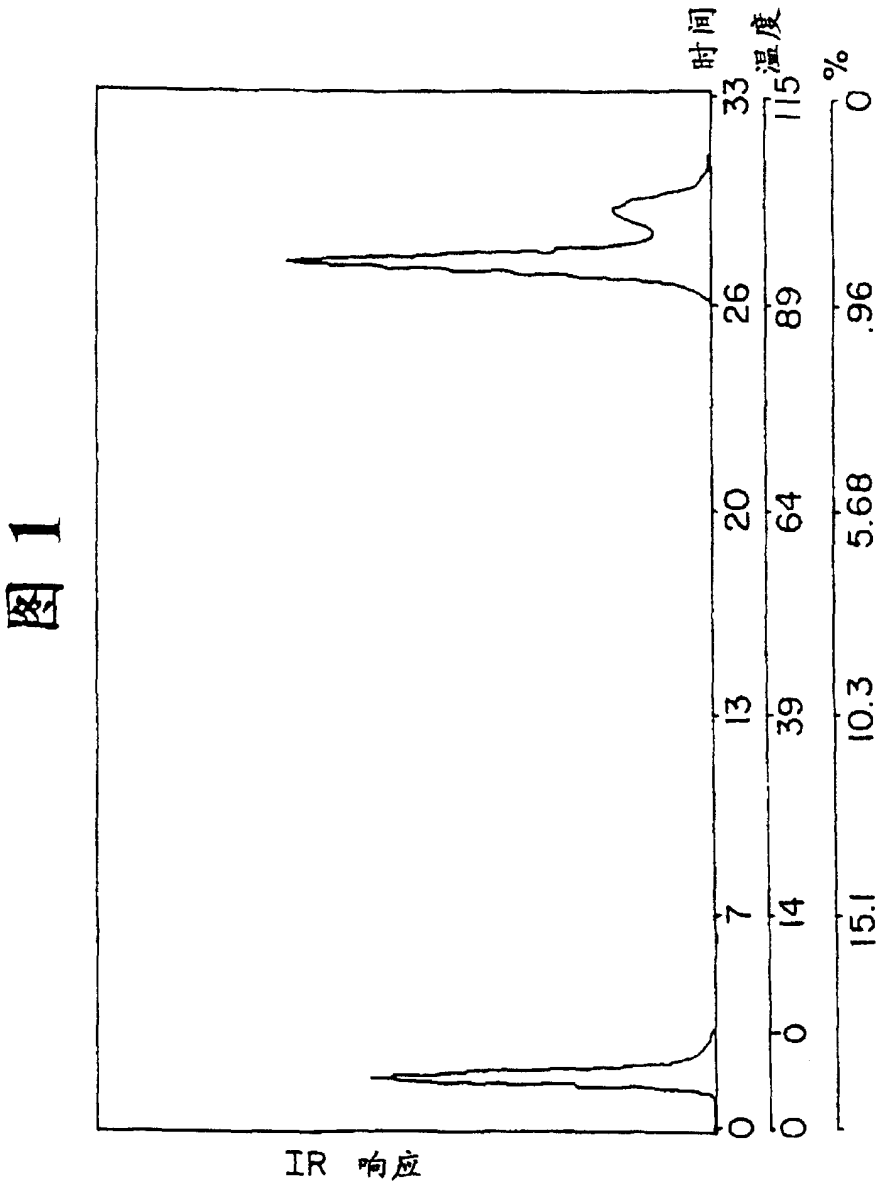


图 2

