



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101910211 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 08

(21) 申请号 200880122733. 5

C08F 10/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 12

(30) 优先权数据

11/965, 848 2007. 12. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/013641 2008. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/085124 EN 2009. 07. 09

(71) 申请人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 R · E · 默里 J · L · 马丁

K · C · 贾亚拉特纳 杨清

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51) Int. Cl.

C08F 4/6592 (2006. 01)

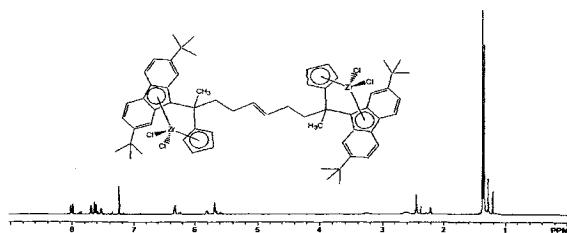
权利要求书 10 页 说明书 42 页 附图 10 页

(54) 发明名称

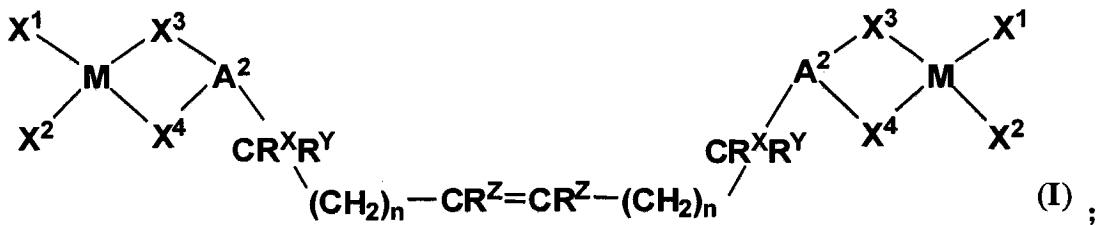
纳米级连接的茂金属催化剂组合物及其聚合物产品

(57) 摘要

本发明提供了采用新的双核茂金属化合物的聚合催化剂组合物。还提供了制备这些新的双核茂金属化合物的方法和使用催化组合物中这些化合物用于烯烃聚合和共聚合的方法。



1. 一种具有下式的化合物：



其中：

X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基， X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2-5 个碳原子的桥连链， A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

M 是 Zr、Hf 或 Ti；

R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；以及

n 是 0-12 范围内的整数，包含 0 和 12。

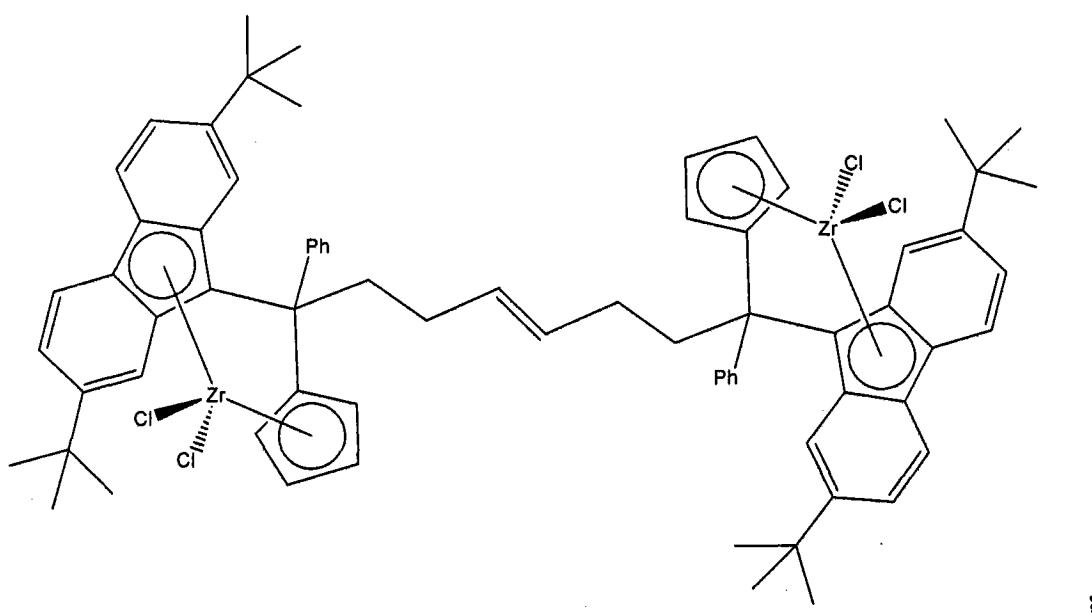
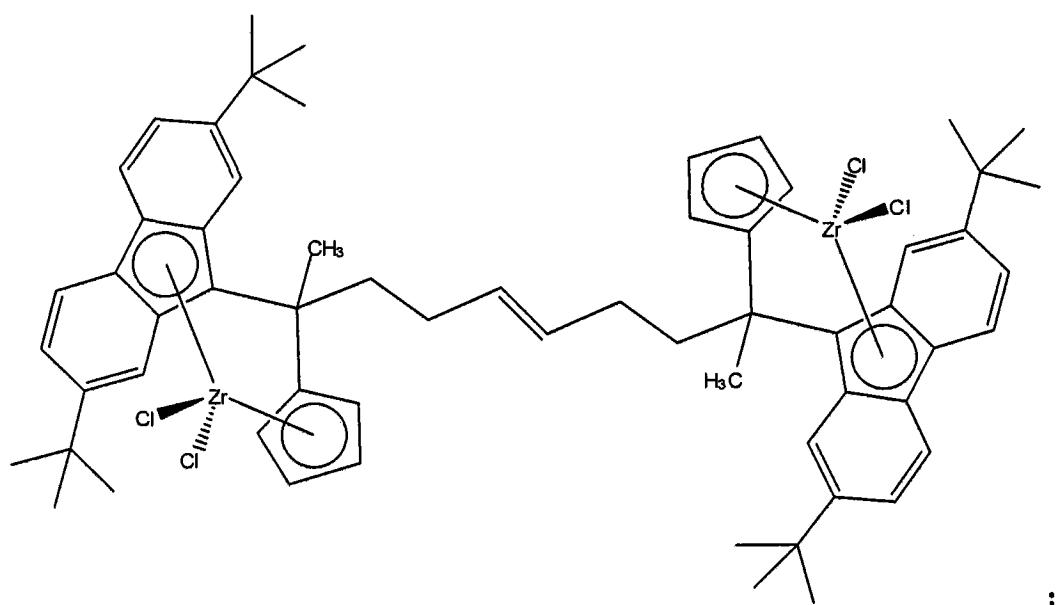
2. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 X^1 和 X^2 独立地是甲基、苯基或卤根。

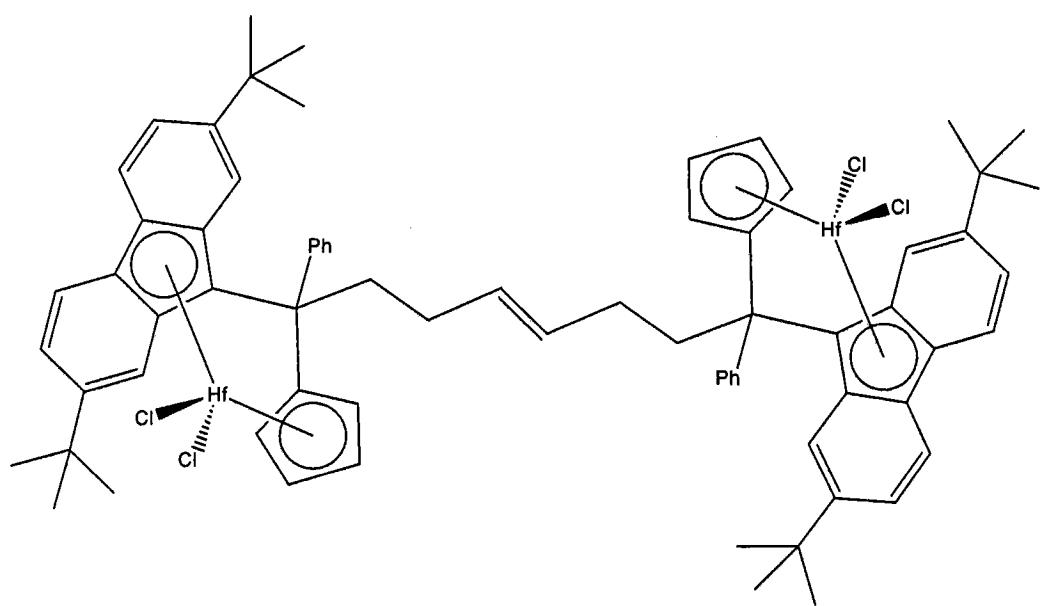
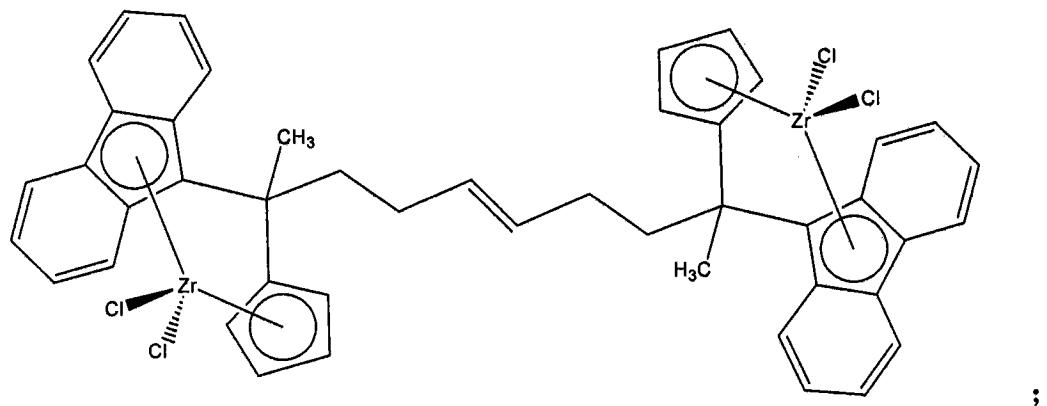
3. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 X^3 和 X^4 上除桥连基以外的各个取代基独立地选自氢原子、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基。

4. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 X^3 或 X^4 是取代的芴基。

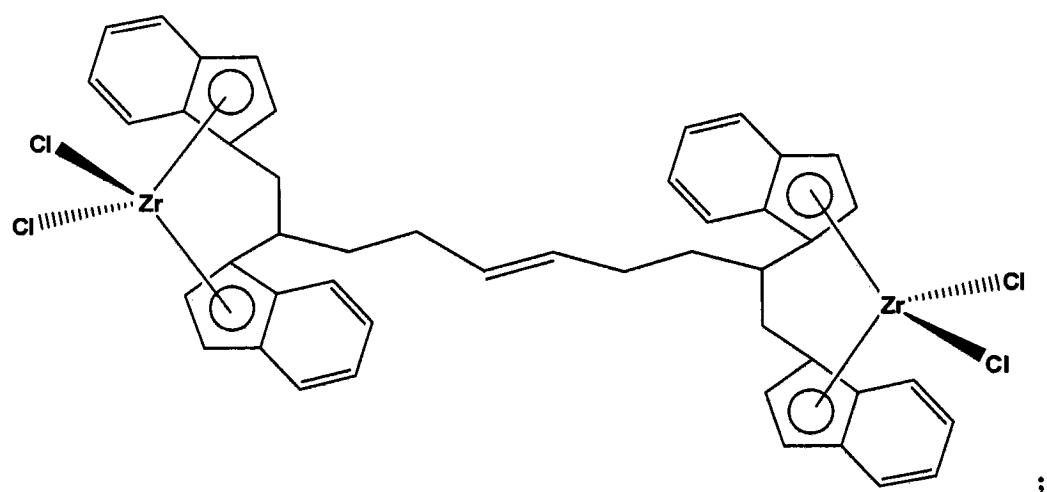
5. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 A^2 上除烯基连接基以外的各个取代基独立地选自氢原子、甲基、苯基、环己基苯基或萘基。

6. 如权利要求 1 所述的化合物，其中所述化合物选自：





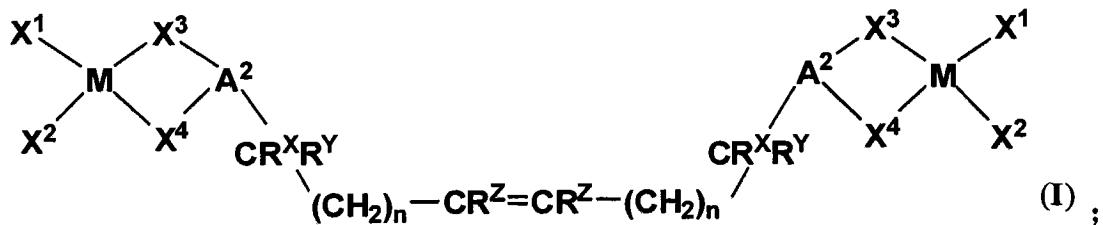
或



其中 Ph 是苯基的缩写。

7. 一种催化剂组合物, 其包括至少一种双核茂金属化合物和至少一种活化剂 - 载体的接触产物,

其中所述至少一种双核茂金属化合物具有下式：



其中：

X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基， X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2-5 个碳原子的桥连链， A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

M 是 Zr、Hf 或 Ti；

R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；以及

n 是 0-12 范围内的整数，包含 0 和 12。

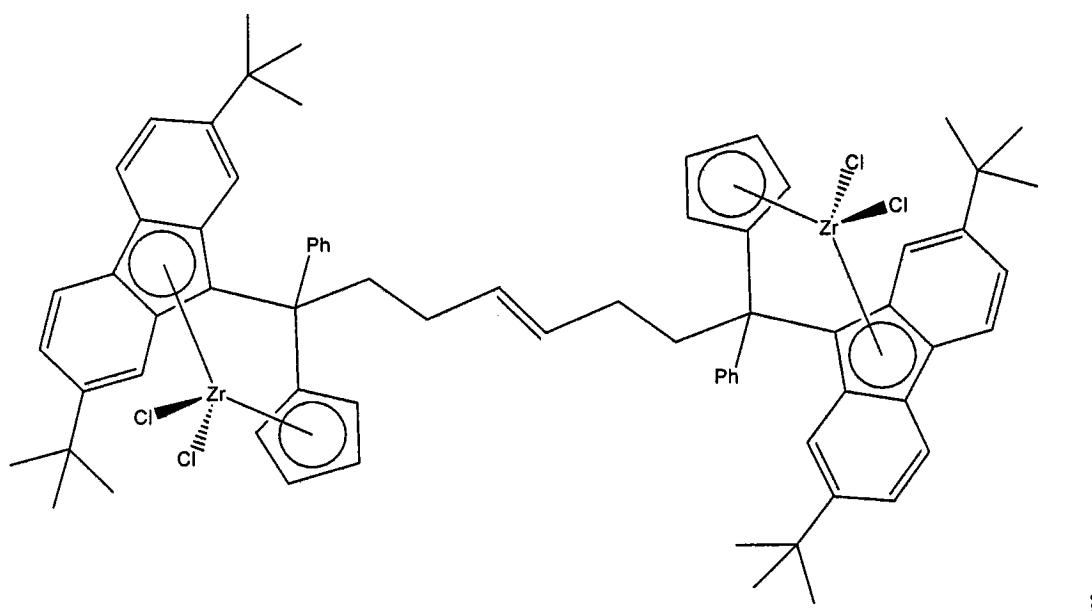
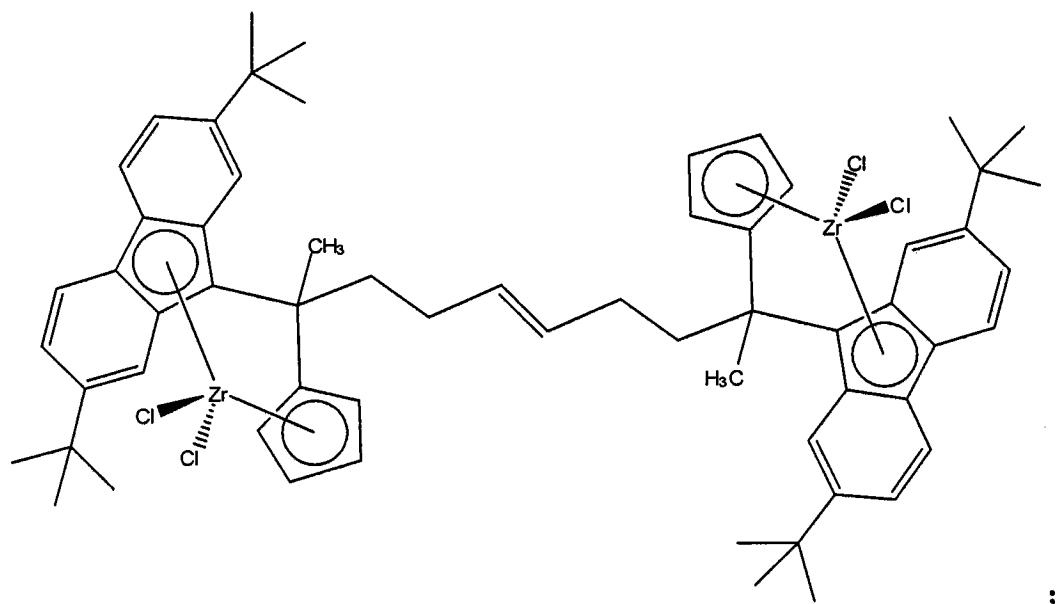
8. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物，其中 X^1 和 X^2 独立地是甲基、苯基或卤根。

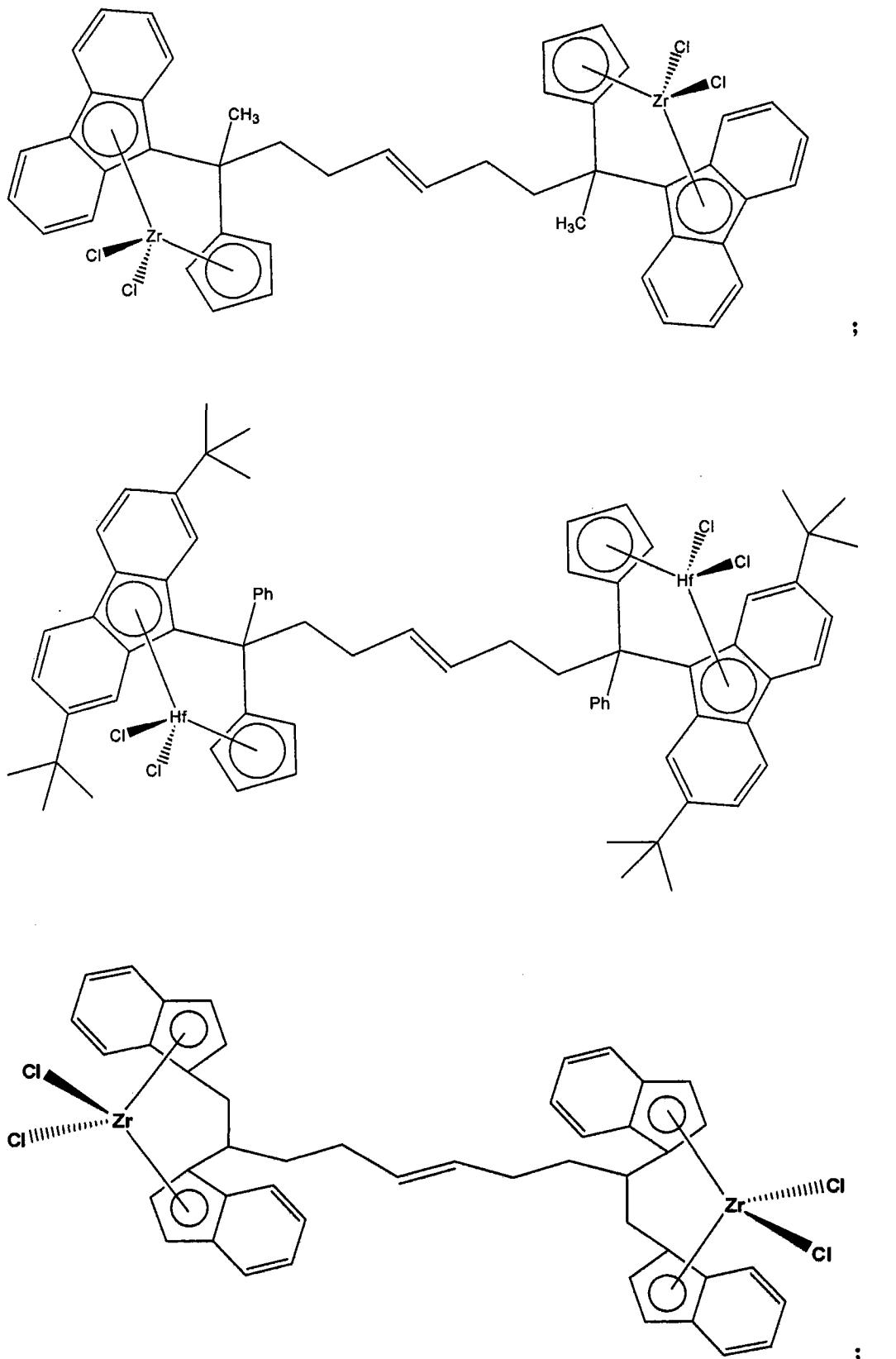
9. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物，其中 X^3 和 X^4 上除桥连基以外的各个取代基独立地选自氢原子、乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基。

10. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物，其中 X^3 或 X^4 是取代的芴基。

11. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物，其中 A^2 上除烯基连接基以外的各个取代基独立地选自氢原子、甲基、苯基、环己基苯基或萘基。

12. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物，其中所述至少一种双核茂金属化合物是：





或它们的组合；其中 Ph 是苯基的缩写。

13. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物，其中所述至少一种活化剂 - 载体是氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅 - 氧化铝、氯化二氧化硅 - 氧化铝、溴化二氧化硅 - 氧化铝、硫酸化二氧化硅 - 氧化铝、氟化二氧化硅 - 二氧化锆、氯化二氧化硅 - 二氧化锆、溴化二氧化硅 - 二氧化锆、硫酸化二氧化硅 - 二氧化锆或它们的任意组

合。

14. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物, 其中所述至少一种活化剂-载体包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物, 其中:

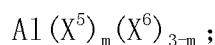
所述固体氧化物是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、杂多钨酸盐、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的任意混合的氧化物, 或它们的任意混合物; 以及

所述吸电子阴离子是氟根、氯根、溴根、磷酸根、三氟甲磺酸根、硫酸氢根、硫酸根或它们的任意组合。

15. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物, 其中所述至少一种活化剂-载体进一步包括金属或金属离子, 并且其中所述金属或金属离子是锌、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼或它们的任意组合。

16. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物, 其中所述至少一种活化剂-载体包括粘土矿物、柱撑粘土、片状粘土、胶凝至另一种氧化物基质中的片状粘土、层状硅酸盐矿物、非层状硅酸盐矿物、层状铝硅酸盐矿物、非层状铝硅酸盐矿物、或它们的任意组合。

17. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物, 进一步包括至少一种具有下式的有机铝化合物:



其中:

X^5 是烃基;

X^6 是烷氧基或芳氧基、卤根或氢负离子; 以及

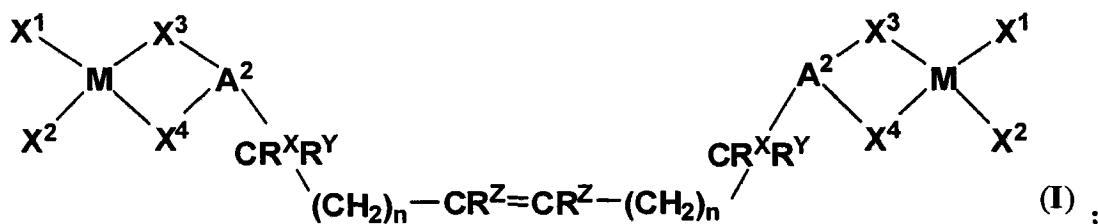
m 为 1-3, 包含 1 和 3。

18. 如权利要求 17 所述的催化剂组合物, 其中所述至少一种有机铝化合物是三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、二乙基乙醇铝、三正丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝或它们的任意组合。

19. 如权利要求 7 所述的催化剂组合物, 进一步包括至少一种任选的助催化剂, 其中所述至少一种任选的助催化剂是至少一种铝氧烷化合物、至少一种有机锌化合物、至少一种有机硼或有机硼酸盐化合物、至少一种电离化离子化合物, 或它们的任意组合。

20. 一种催化剂组合物, 其包括至少一种双核茂金属化合物和选自下列的至少一种化合物的接触产物: 至少一种铝氧烷化合物、至少一种有机锌化合物、至少一种有机硼或有机硼酸盐化合物、至少一种电离化离子化合物, 或它们的任意组合;

其中所述至少一种双核茂金属化合物具有下式:



其中:

X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合;

X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基, X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代

基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2-5 个碳原子的桥连链， A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

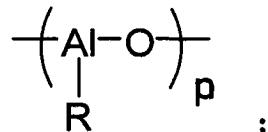
M 是 Zr、Hf 或 Ti；

R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；和

n 是 0-12 范围内的整数，包含 0 和 12。

21. 如权利要求 20 所述的催化剂组合物，其中所述至少一种铝氧烷化合物包括：

(a) 具有下式的环状铝氧烷：

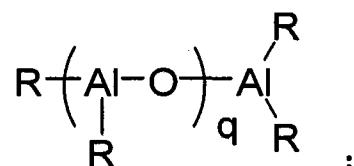


其中：

R 是具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基；以及

p 是 3-20 的整数；

(b) 具有下式的线型铝氧烷：



其中：

R 是具有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基；以及

q 是 1-50 的整数；

(c) 具有式 $\text{R}^t_{5r+a} \text{R}^b_{r-a} \text{Al}_{4r} \text{O}_{3r}$ 的笼形铝氧烷，

其中：

R^t 是具有 1-10 个碳原子的末端直链或支链烷基；

R^b 是具有 1-10 个碳原子的桥连直链或支链烷基；

r 是 3 或 4；以及

a 等于 $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ ，其中 $n_{\text{Al}(3)}$ 是 3 配位铝原子的数目， $n_{\text{O}(2)}$ 是 2 配位氧原子的数目，以及 $n_{\text{O}(4)}$ 是 4 配位氧原子的数目；或它们的任意组合。

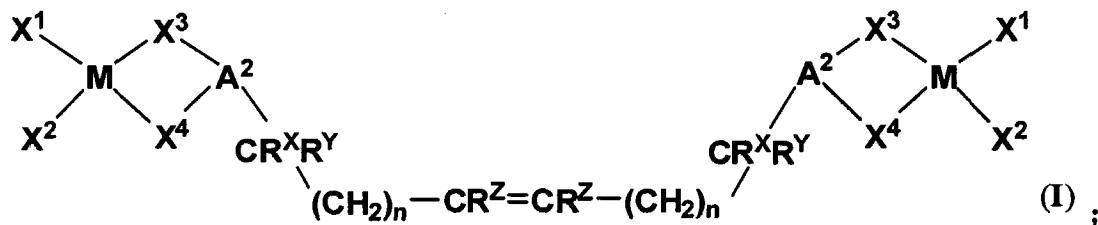
22. 根据权利要求 20 所述的催化剂组合物，其中所述至少一种有机硼或有机硼酸盐化合物是 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三(五氟苯基)硼、三[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼或它们的任意组合。

23. 根据权利要求 20 所述的催化剂组合物，其中所述至少一种电离化离子化合物是三(正丁基)铵四(对甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(间甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(2,4-二甲基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁

基)铵四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(对甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(间甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(对甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(间甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、草鎓四(对甲苯基)硼酸盐、草鎓四(间甲苯基)硼酸盐、草鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、草鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、草鎓四[3,5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐、草鎓四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、四苯基硼酸锂、四(对甲苯基)硼酸锂、四(间甲苯基)硼酸锂、四(2,4-二甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二甲基苯基)硼酸锂、四氟硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸钠、四苯基硼酸钠、四(对甲苯基)硼酸钠、四(间甲苯基)硼酸钠、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钠、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钠、四氟硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四苯基硼酸钾、四(对甲苯基)硼酸钾、四(间甲苯基)硼酸钾、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钾、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钾、四氟硼酸钾、四(五氟苯基)铝酸锂、四苯基铝酸锂、四(对甲苯基)铝酸锂、四(间甲苯基)铝酸锂、四(2,4-二甲基苯基)铝酸锂、四(3,5-二甲基苯基)铝酸锂、四氟铝酸锂、四(五氟苯基)铝酸钠、四苯基铝酸钠、四(对甲苯基)铝酸钠、四(间甲苯基)铝酸钠、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钠、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钠、四氟铝酸钠、四(五氟苯基)铝酸钾、四苯基铝酸钾、四(对甲苯基)铝酸钾、四(间甲苯基)铝酸钾、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钾、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钾、四氟铝酸钾，或它们的任意组合。

24. 一种在催化剂组合物的存在下聚合烯烃的方法，包括将所述催化剂组合物与至少一种烯烃单体并任选地与至少一种烯烃共聚单体在产生聚合物或共聚物的聚合条件下接触，其中所述催化剂组合物包括至少一种双核茂金属化合物和至少一种活化剂-载体的接触产物，

其中所述至少一种双核茂金属化合物具有下式：



其中：

X¹ 和 X² 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

X³ 和 X⁴ 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基，X³ 和 X⁴ 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

A² 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有2-5个碳原子的桥连链，A² 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

M 是 Zr, Hf 或 Ti ;

R^X、R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子, 或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合; 以及

n 是 0-12 范围内的整数, 包含 0 和 12。

25. 如权利要求 24 所述的方法, 其中所述至少一种活化剂-载体是氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅 - 氧化铝、氯化二氧化硅 - 氧化铝、溴化二氧化硅 - 氧化铝、硫酸化二氧化硅 - 氧化铝、氟化二氧化硅 - 二氧化锆、氯化二氧化硅 - 二氧化锆、溴化二氧化硅 - 二氧化锆、硫酸化二氧化硅 - 二氧化锆或它们的任意组合。

26. 如权利要求 24 所述的方法, 其中所述催化剂组合物进一步包括选自下列的至少一种有机铝化合物: 三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、二乙基乙醇铝、三正丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝或它们的任意组合。

27. 如权利要求 24 所述的方法, 其中所述催化剂组合物和所述至少一种烯烃单体和所述任选的至少一种烯烃共聚单体在气相反应器、回路反应器或搅拌釜反应器中接触。

28. 如权利要求 24 所述的方法, 其中至少一种烯烃单体包括乙烯、丙烯或苯乙烯。

29. 如权利要求 28 所述的方法, 其中所述至少一种烯烃共聚单体是 1- 丁烯、2- 丁烯、3- 甲基 -1- 丁烯、异丁烯、1- 戊烯、2- 戊烯、3- 甲基 -1- 戊烯、4- 甲基 -1- 戊烯、1- 己烯、2- 己烯、3- 乙基 -1- 己烯、1- 庚烯、2- 庚烯、3- 庚烯、1- 辛烯或苯乙烯。

纳米级连接的茂金属催化剂组合物及其聚合物产品

[0001] 发明背景

[0002] 本发明一般地涉及烯烃聚合催化、催化剂组合物、烯烃聚合和共聚方法以及聚烯烃的领域。更具体地，本发明涉及纳米级连接的双核茂金属化合物和使用该化合物的催化剂组合物。

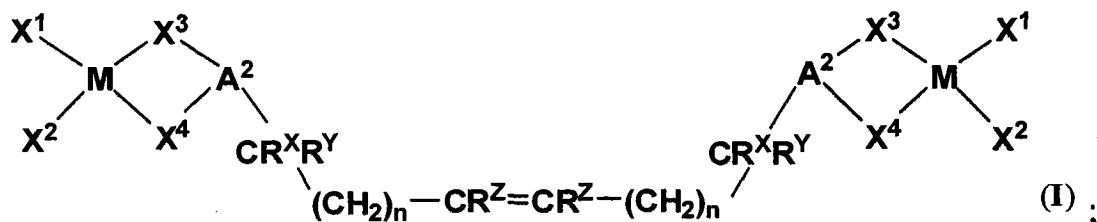
[0003] 可以经烯烃复分解反应 (olefin metathesis reaction) 生成双核茂金属化合物，例如，如 Chem. Eur. J., 2003, 9, pp. 3618–3622 中所示。烯烃复分解是在包含烯烃（例如链烯）部分的化合物之间的催化反应。常用在烯烃复分解反应中的催化剂包括金属如钌、钨、钼或镍。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明一般涉及新的催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用催化剂组合物聚合烯烃的方法、使用这种催化剂组合物产生的聚合物树脂以及使用这些聚合物树脂产生的制品。具体而言，本发明涉及纳米级连接的双核茂金属化合物以及应用这种化合物的催化剂组合物。含有本发明的纳米级连接的双核茂金属化合物的催化剂组合物可以用于生产，例如，乙烯系均聚物和共聚物。

[0006] 本发明公开了新型双核茂金属化合物，其具有通过链烯基连接的两个茂金属部分。根据本发明的一个方面，这些双核化合物具有式：

[0007]



[0008] 其中：

[0009] X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0010] X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基， X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

[0011] A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2–5 个碳原子的桥连链， A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0012] M 是 Zr 、 Hf 或 Ti ；

[0013] R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；以及

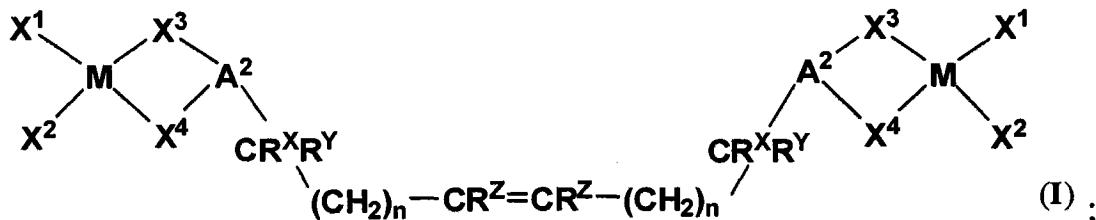
[0014] n 是 0–12 范围内的整数，包含 0 和 12。

[0015] 本发明也提供了包含这些纳米级连接的双核茂金属化合物的催化剂组合物。一方面，公开了包括至少一种双核茂金属化合物与至少一种化合物的接触产物的催化剂组合物，所述至少一种化合物选自至少一种铝氧烷化合物、至少一种有机锌化合物、至少一种有

机硼或有机硼酸盐化合物、至少一种电离化离子化合物或其任意组合。在该方面，双核化合物如上述式(I)中所定义。

[0016] 另一方面，提供包括至少一种双核茂金属化合物与至少一种活化剂-载体的接触产物的催化剂组合物。该催化剂组合物可以进一步包括至少一种有机铝化合物以及其它助催化剂。在这些和其它方面，所述至少一种双核茂金属化合物选自：

[0017]



[0018] 其中：

[0019] X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0020] X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基， X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

[0021] A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有2-5个碳原子的桥连链， A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0022] M 是 Zr、Hf 或 Ti；

[0023] R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；以及

[0024] n 是 0-12 范围内的整数，包含 0 和 12。

[0025] 本发明也考虑在催化剂组合物存在下聚合烯烃的方法，所述方法包括在聚合条件下使催化剂组合物与至少一种烯烃单体和任选地至少一种烯烃共聚单体接触以产生聚合物或共聚物。催化剂组合物可包括至少一种双核茂金属化合物和至少一种活化剂-载体的接触产物。其它助催化剂，包括有机铝化合物，可以在这种方法中应用。

[0026] 由得到均聚物或共聚物的烯烃聚合产生的聚合物可用于生产各种制品。

[0027] 附图简要说明

[0028] 图 1 显示实施例 2 的质谱图谱。

[0029] 图 2 显示实施例 2 的放大的质谱图谱。

[0030] 图 3 显示实施例 3 的 NMR 图谱。

[0031] 图 4 显示实施例 3 的反应物茂金属的 NMR 图谱。

[0032] 图 5 显示对于实施例 4-7 的聚合物，在 190°C 下测量的动态熔体粘度相对于频率变化的曲线。

[0033] 图 6 显示对于实施例 4-7 的聚合物，在 190°C 下测量的 δ 相对于复数模量变化的曲线。

[0034] 图 7 显示实施例 7 和 11 的聚合物的分子量分布曲线。

[0035] 图 8 显示实施例 6 和 10 的聚合物的分子量分布曲线。

[0036] 图 9 显示实施例 5 和 9 的聚合物的分子量分布曲线。

[0037] 图 10 显示实施例 4 和 8 的聚合物的分子量分布曲线。

[0038] 定义

[0039] 为了更清楚地定义本文所用的术语, 提供下面的定义。在由通过引用并入本文的任何文件所提供的任何定义或用法与本文所提供的定义或用法发生冲突方面来说, 遵循本文提供的定义或用法。

[0040] 术语“聚合物”在本文中用于指含有乙烯的均聚物和乙烯与共聚单体的共聚物。“聚合物”在本文中也用于指本文所公开的任何烯烃单体(例如, 丙烯)的均聚物和共聚物。

[0041] 术语“助催化剂”在本文中一般用于指可以构成催化剂组合物的一种组分的有机铝化合物。此外, “助催化剂”指催化剂组合物的其它组分, 其包括但不限于铝氧烷、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物, 如本文所公开。术语“助催化剂”在不考虑该化合物的真正功能或该化合物可能起作用的任何化学机制下使用。在本发明的一方面, 术语“助催化剂”被用于区别催化剂组合物的该组分与双核茂金属化合物。

[0042] 术语“氟有机硼化合物 (fluoroorgano boron compound)”以其普通意义在本文中使用, 是指 BY_3 形式的中性化合物。术语“氟有机硼酸盐化合物 (fluoroorgano borate compound)”也具有其通常意义, 是指 $[\text{阳离子}]^+[\text{BY}_4]^-$ 形式的氟有机硼化合物的单阴离子盐, 其中 Y 代表氟化有机基团。这些类型的材料通常称为并统称为“有机硼或有机硼酸盐化合物”。

[0043] 本文使用的术语“接触产物”描述了这样的组合物, 其中组分在一起以任何顺序、任何方式接触任意长的时间。例如, 组分可以通过掺合或混合进行接触。此外, 任何组分的接触可以在本文所述的组合物中任何其它组分存在或不存在下发生。结合另外的物质或组分可以通过任何合适的方法进行。另外, 术语“接触产物”包括混合物、掺合物、溶液、淤浆、反应产物等、或其组合。尽管“接触产物”可包括反应产物, 但并没有要求各组分相互发生反应。

[0044] 术语“预接触 (precontacted)”混合物在本文中用于描述接触第一段时间的催化剂组分的第一混合物, 然后所述第一混合物被用于形成接触第二段时间的催化剂组分的“后接触 (postcontacted)”混合物或者第二混合物。典型地, 预接触混合物描述了茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体和有机铝化合物(一种或多种)的混合物, 然后该混合物与活化剂-载体和任选的另外的有机铝化合物接触。因此, 预接触描述用于相互接触的组分, 但是该接触是在与第二、后接触混合物中的组分接触之前进行。因此, 本发明有时可以区分用于制备预接触混合物的组分和混合物已经被制备之后的该组分。例如, 根据本说明书, 对于预接触的有机铝化合物而言, 一旦其与茂金属和烯烃单体接触, 则可能已经反应形成与用于制备所述预接触混合物的不同有机铝化合物不同的至少一种化合物、化学式 (formulation) 或化学结构。在这种情况下, 预接触的有机铝化合物或组分被描述为包括用于制备预接触混合物的有机铝化合物。

[0045] 相似地, 术语“后接触 (postcontacted)”混合物在本文中用于描述接触第二段时间的催化剂组分的第二混合物, 并且其组成之一是接触第一段时间的催化剂组分的“预接触”或第一混合物。典型地, 术语“后接触”混合物在本文中用于描述茂金属化合物、烯烃单体、有机铝化合物和活化剂-载体(例如, 化学处理的固体氧化物)的混合物, 其是由使部分这些组分的预接触混合物与加入以组成后接触混合物的任何附加组分接触而形成的。一

般地,加入以组成后接触混合物的附加组分是化学处理的固体氧化物,并且,任选地,可以包括与用于制备预接触混合物的有机铝化合物相同或不同的有机铝化合物,如本文所述。因此,本发明有时也可以区别用于制备后接触混合物的组分和混合物已经被制备之后的该组分。

[0046] 如本文所用,术语“双核茂金属 (dinuclear metallocene)”描述包括由连接基团连接的两个茂金属部分的化合物。连接基团可以是由复分解反应产生的烯基或者由氢化或衍生产生的饱和基团。因此,本发明的双核茂金属包括四个 η^3 至 η^5 -环戊二烯基型部分,其中, η^3 至 η^5 -环链二烯基部分包括环戊二烯基配体、茚基配体、芴基配体和类似配体,其包括这些中任何一个的部分饱和的或取代的衍生物或类似物。这些配体上可能的取代基包括氢,因此本发明中的描述“其取代的衍生物 (substituted derivatives thereof)”包括部分饱和的配体,如四氢茚基、四氢芴基、八氢芴基、部分饱和的茚基、部分饱和的芴基、取代的部分饱和的茚基、取代的部分饱和的芴基,和类似基团。在一些情况中,双核茂金属被简单地称为“催化剂”,同样地,术语“助催化剂”在本文中用于指,例如,有机铝化合物。除非另有规定,下面的缩写被使用:Cp 为环戊二烯基;Ind 为茚基;和 Flu 为芴基。

[0047] 术语“催化剂组合物 (catalyst composition)”,“催化剂混合物 (catalyst mixture)”,“催化剂系统 (catalyst system)”等不依赖于由混合物组分的接触或反应所产生的实际产物、活性催化部位的性质或者在组合这些组分之后助催化剂、双核茂金属化合物、用于制备预接触混合物的任何烯烃单体、或活化剂-载体的历程。因此,术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”和类似物可以包括多相组合物 (heterogeneous compositions) 和均相组合物 (homogenous compositions)。

[0048] 术语“烃基 (hydrocarbyl)”在本文中用于说明烃基基团,其包括,但不限于芳基、烷基、环烷基、链烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、和类似基团,并且包括其所有的取代的、未取代的、支链的、直链的、杂原子取代的衍生物。

[0049] 术语“化学处理的固体氧化物 (chemically-treated solid oxide)”,“固体氧化物活化剂-载体 (solid oxide activator-support)”,“处理的固体氧化物化合物 (treated solid oxide compound)”和类似术语在本文中用于表示具有相对高孔隙率的固体、无机氧化物,其表现出路易斯酸性或布朗斯台德酸性性质,并且其已经用吸电子组分——典型地为阴离子——处理,和被煅烧。该吸电子组分典型地为吸电子阴离子源化合物。因此,化学处理的固体氧化物化合物包括至少一种固体氧化物化合物与至少一种吸电子阴离子源化合物的煅烧接触产物。典型地,化学处理的固体氧化物包括至少一种电离化酸性固体氧化物化合物。术语“载体 (support)”和“活化剂-载体 (activator-support)”不被用于暗示这些组分是惰性的,并且这些组分不应被解释为催化剂组合物的惰性组分。本发明的活化剂-载体可以是化学处理的固体氧化物。

[0050] 尽管类似或等同于在本文所述的那些的任何方法、设备和材料可以被用在本发明的实践或试验中,但一般的方法、设备和材料在本文被描述。

[0051] 在此所述的所有出版物和专利通过引用并入本文,目的是描述和公开例如在所述出版物中被描述的结构和方法学,其可以与现在描述的发明结合使用。上面讨论的和贯穿全文的出版物被提供,仅仅因为它们在本发明的申请日之前公开。此处没有什么可以被解释为承认:由于这些在先发明,发明人无权占先于这些公开。

[0052] 对于此所公开的任何具体化合物而言,所呈现的任何一般结构也包括所有的构象异构体、位置异构体 (regioisomers) 和立体异构体,它们可以产生自一组具体的取代基。所述一般结构也包括所有的对映体、非对映体和无论是处于对映体形式或外消旋形式的其它旋光异构体,以及立体异构体的混合物,如上下文所需要。例如,也考虑示于式 (I) 中的一般结构的异构化形式和氢化形式。

[0053] 在本发明中申请人公开了几种类型的范围。这些包括但不限于原子数的范围、整数的范围、重量比的范围、摩尔比的范围等等。当申请人公开或要求保护任一类型的范围时,申请人的意图是单独地公开或要求保护该范围可合理包括的每一个可能的数,其包括范围的端点以及任意子范围和其中包括的子范围的组合。例如,当申请人公开或要求保护具有一定数目碳原子的化学部分时,申请人的意图是单独地公开或要求保护该范围可包括的每一个可能的数,这与本文的公开内容相一致。例如,如本文所用,公开内容——部分是 C₁ 至 C₁₀ 直链或支链烷基基团或可选地表述为具有 1 至 10 个碳原子——是指可独立地选自具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子的烷基基团的部分,以及这些两个数之间的任何范围(例如,C₁ 至 C₆ 烷基基团),并且还包括这些两个数之间范围的任何组合(例如,C₂ 至 C₄ 和 C₆ 至 C₈ 烷基基团)。

[0054] 类似地,对于在本发明一方面所提供的催化剂组合物中有机铝与活化剂 - 载体的重量比来说,另一代表性实例如下。通过这样的公开内容——有机铝化合物与活化剂 - 载体的重量比在大约 10 : 1 至大约 1 : 1000 的范围内,申请人意图陈述:重量比可以是大约 10 : 1、大约 9 : 1、大约 8 : 1、大约 7 : 1、大约 6 : 1、大约 5 : 1、大约 4 : 1、大约 3 : 1、大约 2 : 1、大约 1 : 1、大约 1 : 5、大约 1 : 10、大约 1 : 25、大约 1 : 50、大约 1 : 75、大约 1 : 100、大约 1 : 150、大约 1 : 200、大约 1 : 250、大约 1 : 300、大约 1 : 350、大约 1 : 400、大约 1 : 450、大约 1 : 500、大约 1 : 550、大约 1 : 600、大约 1 : 650、大约 1 : 700、大约 1 : 750、大约 1 : 800、大约 1 : 850、大约 1 : 900、大约 1 : 950 或大约 1 : 1000。此外,重量比可以在从大约 10 : 1 至大约 1 : 1000 的任何范围内(例如,重量比在大约 3 : 1 至大约 1 : 100 的范围内),并且这也包括在大约 10 : 1 至大约 1 : 1000 之间的范围的任何组合。同样,本文所公开的所有其它范围应当以类似于这两个实例的方式进行解释。

[0055] 申请人保留将任何这种组中的任何单个成员,包括该组内的任何子范围或子范围的组合,限定在外或排除的权利,该权利可以按照一范围或以任何类似的方式进行主张,如果由于任何原因申请人选择主张小于公开内容的全部量以便例如解决申请人在提交该申请时可能没有注意到一篇参考文献的话。此外,申请人保留将任何单个取代基、类似物、化合物、配体、结构、或其组,或者所请求保护组中的任何成员限定在外或排除的权利,如果由于任何原因申请人选择主张小于公开内容的全部量以便例如解决申请人在提交该申请的时候可能没有注意到一篇参考文献的话。

[0056] 虽然组合物和方法被描述为“包括”多种组分或步骤,但是该组合物和方法也可以由多种组分或步骤“基本上组成”或“组成”。

[0057] 发明详述

[0058] 本发明一般涉及新型催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、使用该催化剂组合物聚合烯烃的方法、使用该催化剂组合物生产的聚合物树脂和使用这些聚合物树脂生产

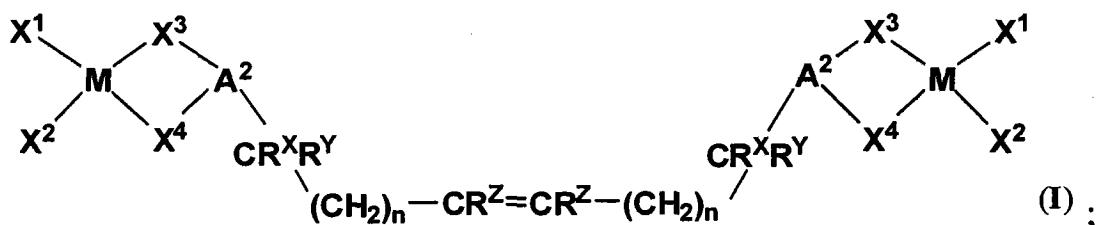
的制品。具体而言，本发明涉及纳米级连接的 (nano-linked) 双核茂金属化合物和使用该化合物的催化剂组合物。

[0059] 本发明的纳米级连接的茂金属是双核分子，其中茂金属部分通过链烯基连接基团或纳米级连接键 (nano-link) 连接。纳米级连接的茂金属可以被设计为在两个金属中心之间具有特定的埃距离，其中所述距离主要通过连接键或连接基团确定。连接基团的长度、立体化学和柔韧性或刚性可以被用于设计催化剂，所述催化剂能够进行，或不能够进行分子内金属 - 与 - 金属相互作用。例如，在纳米键 (例如，链烯基连接基团) 的限制下，纳米级连接的双核茂金属可以提供独特的助催化剂相互作用。

[0060] 双核茂金属化合物

[0061] 本发明公开了具有由链烯基连接的两个茂金属部分的新的化合物，以及制备这些新化合物的方法。这些化合物通常被称为双核化合物，或两核化合物，因为它们含有两个金属中心。因此，在本发明的一个方面，双核化合物具有下式：

[0062]



[0063] 其中：

[0064] X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0065] X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基， X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

[0066] A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2-5 个碳原子的桥连链， A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0067] M 是 Zr、Hf 或 Ti；

[0068] R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；以及

[0069] n 是 0-12 范围内的整数，包含 0 和 12。

[0070] 上述式 (I) 没有设计为显示不同部分的立体化学或异构放置 (例如，这些式不意图展示顺式或反式异构体，或 R 或 S 非对映异构体)，尽管这样的化合物被该式考虑并包括。

[0071] 在式 (I) 中，卤根包括氟、氯、溴和碘原子。如本文所用，脂族基团包括直链或支链烷基和链烯基基团。一般地，脂族基团包含 1 至 20 个碳原子。除非另外规定，本文所述的烷基和链烯基基团意图包括给定部分的所有结构异构体、直链或支链；例如，所有对映体和所有非对映异构体被包括在该定义中。作为实例，除非另外规定，术语丙基意图包括正丙基和异丙基，而术语丁基意图包括正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基等等。例如，辛基异构体的非限定性实例包括 2-乙基己基和新辛基。可用在本发明中的合适的烷基基团的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基等。本发明范围内的链烯基基团的实例包括但不限于，乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、

壬烯基、癸烯基及类似物。

[0072] 芳族基团及与脂族基团的组合包括芳基和芳烷基基团，并且这些包括但不限于，苯基、烷基取代的苯基、萘基、烷基取代的萘基、苯基取代的烷基、萘基取代的烷基及类似物。一般地，这样的基团及基团的组合包含小于 20 个碳原子。因此，可用于本发明中的该部分的非限定性实例包括苯基、甲苯基、苄基、二甲苯基、三甲苯基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、丙基-2-苯乙基及类似物。环状基团包括环烷基和环烯基部分，并且这样的部分包括但不限于，环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基及类似物。包括环状基团的一个实例是环己基苯基基团。除非另外规定，本文所用的任何取代的芳族或环状部分意图包括所有的位置异构体；例如，术语甲苯基意图包括任何可能的取代位置，即，邻位、间位或对位。

[0073] 在式 (I) 中，链烯基连接基团是键合或连接两个茂金属部分的链烯基基团。如上式图解，链烯基连接基团在桥连基处结合到茂金属部分。 A^2 代表式 (I) 中的桥连基。 A^2 可以具有一个或多个除了链烯基连接基团外的取代基。

[0074] 在本发明的一方面， X^1 和 X^2 独立地是具有 1 至 20 个碳原子的取代的或未取代的脂族基团。在另一方面， X^1 和 X^2 独立地是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基或三甲基甲硅烷基甲基等。仍在另一方面， X^1 和 X^2 独立地是乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基。在本发明的另一方面， X^1 和 X^2 独立地是例如具有多至 20 个碳原子的取代的或未取代的芳族基团。

[0075] 在不同的方面， X^1 和 X^2 都是氯原子。在本发明的其它方面， X^1 和 X^2 可以独立地选自苯基、萘基、甲苯基、苄基、二甲苯基、三甲苯基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、丙基-2-苯乙基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基或环己基苯基。仍在另一方面， X^1 和 X^2 独立地是甲基、苯基、苄基或卤根。此外，在本发明的另一方面， X^1 和 X^2 可以独立地是甲基、苯基、苄基或氯原子。

[0076] 在式 (I) 中， X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基，并且必需用桥连基 A^2 取代，如上面的式中所示。在本发明的一个方面， X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基或取代的芴基。在另一个方面， X^3 或 X^4 是取代的环戊二烯基，而另一个是取代的芴基。

[0077] X^3 和 X^4 上除桥连基外的任何取代基独立地是氢原子、或取代或未取代的烷基或链烷烯基。氢被包括，因此取代茚基和取代芴基的概念包括部分饱和的茚基和芴基，其包括但不限于四氢茚基、四氢芴基和八氢芴基。可以是 X^3 和 X^4 上的取代基的示例性烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基等。在一个方面，除了桥连基外， X^3 和 X^4 上的每个取代基可以独立地是氢原子、或乙基、丙基、正丁基、叔丁基或己基。在另一方面，除了桥连基外， X^3 和 X^4 上的取代基独立地选自氢原子、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基。

[0078] 在式 (I) 中， A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或连接 X^3 和 X^4 的具有 2-5 个碳原子的桥连链。在本发明的一个方面， A^2 是硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子或碳桥连原子。还在另一个方面， A^2 是具有 2-5 个碳原子的桥连链，诸如，例如，连接 X^3 和 X^4 的双碳桥连链。

[0079] 除链烯基连接基以外， A^2 上的任何取代基独立地选自氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合。在一个方面，例如， A^2 上的取代基可以是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、苯基、萘基、甲苯基、苄

基、环戊基、环己基或环己基苯基，或氢原子。还在另一个方面，桥连基上除链烯基连接基以外的各个取代基独立地选自氢原子、甲基、苯基、萘基或环己基苯基。

[0080] 在式(I)中，公开了取代的脂族基团、芳族基团或环状基团及其组合以及取代的烷基或链烯基。本文描述的这些基团意图包括在这些基团上的任何位置处发生符合化合价的一般规则的取代的取代类似物。因而，用一个或多于一个的取代基取代的基团被考虑。

[0081] 这样的取代基，当存在时，独立地选自氧基团、硫基团、氨基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锗基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团或其取代的衍生物，这些基团的任一个具有1至大约20个碳原子；卤根；或氢；只要这些基团不终止催化剂组合物的活性。这些取代基团的每一个的实例包括但不限于下述基团。

[0082] 卤根取代基的实例，在每一种情况下，包括氟根、氯根、溴根和碘根。

[0083] 在每一种情况下，氧基团是含氧的基团，其实例包括但不限于，烷氧基或芳氧基基团($-OR^A$)、 $-OSiR_3^A$ 、 $-OPR_2^A$ 、 $-OAlR_2^A$ 及类似物，包括其取代的衍生物，其中在每一种情况下 R^A 可以是具有1到20个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基。烷氧基或芳氧基($-OR^A$)基团的实例包括但不限于，甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、取代的苯氧基以及类似基团。

[0084] 在每一种情况下，硫基团是含硫的基团，其实例包括但不限于， $-SR^A$ 及类似基团，包括其取代衍生物，其中在每一种情况下 R^A 可以是具有1到20个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基。

[0085] 在每一种情况下，氨基团是含氮的基团，其包括但不限于 $-NH_2^A$ 、及类似基团，包括其取代衍生物，其中在每一种情况下 R^A 可以是具有1到20个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基。

[0086] 在每一种情况下，磷基团是含磷的基团，其包括但不限于 $-PR_2^A$ 、 $-P(OR^A)_2$ 及类似基团，包括其取代的衍生物，其中在每一种情况下 R^A 可以是具有1到20个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基。

[0087] 在每一种情况下，砷基团是含砷的基团，其包括但不限于 $-AsR_2^A$ 、 $-As(OR^A)_2$ 、及类似基团，包括其取代的衍生物，其中在每一种情况下 R^A 可选自具有1到20个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基。

[0088] 在每一种情况下，碳基团是含碳的基团，其包括但不限于，烷基卤基团——其包括具有1到20个碳原子的卤取代的烷基、具有1到20个碳原子的芳烷基基团、 $-C(NR^A)H$ 、 $-C(NR^A)R^A$ 、 $-C(NR^A)OR^A$ 及类似基团，包括其取代的衍生物，其中 R^A 在每一种情况下可以是具有1到20个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基。

[0089] 在每一种情况下，硅基团是含硅的基团，其包括但不限于甲硅烷基，如烷基甲硅烷基基团、芳基甲硅烷基基团、芳基烷基甲硅烷基基团、甲硅烷氧基基团及其类似基团，这些基团在每一种情况下具有1到20个碳原子。例如，硅基团取代基包括三甲基甲硅烷基和苯基辛基甲硅烷基基团。

[0090] 在每一种情况下，锗基团是含锗的基团，其包括但不限于甲锗烷基，如烷基甲锗烷基基团、芳基甲锗烷基基团、芳基烷基甲锗烷基基团、甲锗烷氧基基团(germyloxy groups)及类似基团，这些基团在每一种情况下具有1到20个碳原子。

[0091] 在每一种情况下，锡基团是含锡的基团，其包括但不限于甲锡烷基，如烷基甲锡烷基基团、芳基甲锡烷基基团、芳基烷基甲锡烷基基团、甲锡烷氧基 (stannoxy) (或者“甲锡烷氧基 (stannyloxy) ”) 基团及其类似基团，这些基团在每一种情况下具有 1 到 20 个碳原子。因此，锡基团包括但不限于甲锡烷氧基基团。

[0092] 在每一种情况下，铅基团是含铅基团，其包括但不限于烷基铅基团、芳基铅基团、芳基烷基铅基团及类似基团，这些基团在每一种情况下具有 1 到 20 个碳原子。

[0093] 在每一种情况下，硼基团是含硼的基团，其包括但不限于 $-BR^A_2$ 、 $-BX_2$ 、 $-BR^AX$ 及类似基团，其中 X 可以是单阴离子基团，如氢负离子、醇盐离子、烷基硫醇盐离子 (alkyl thiolate) 及类似物，并且其中 R^A 在每一种情况下可以是具有 1 到 20 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基。

[0094] 在每一种情况下，铝基团是含铝的基团，其包括但不限于 $-AlR^A$ 、 $-AlX_2$ 、 $-AlR^AX$ ，其中 X 可以是单阴离子基团，如氢负离子、醇盐离子、烷基硫醇盐离子及类似物，并且其中 R^A 在每一种情况下可以是具有 1 到 20 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基。

[0095] 在每一种情况下，可以用作取代基的无机基团的实例，包括但不限于 $-OAlX_2$ 、 $-OSiX_3$ 、 $-OPX_2$ 、 $-SX$ 、 $-AsX_2$ 、 $-PX_2$ 及类似基团，其中 X 是单阴离子基团，如氢负离子、酰胺离子、醇盐离子、烷基硫醇盐离子及类似物，并且其中在这些配体上的任何烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代的烷基、取代的芳基或取代的芳烷基具有 1 到 20 个碳原子。

[0096] 在每一种情况下，可以用作取代基的有机金属基团的实例，包括但不限于具有 1 到 20 个碳原子的有机硼基团、有机铝基团、有机镓基团、有机硅基团、有机锗基团、有机锡基团、有机铅基团、有机过渡金属基团及类似基团。

[0097] 上述式 (I) 图解本发明的双核化合物是同核的，因为每个通过链烯基连接基连接的茂金属部分都是相同的，并且包含相同的金属中心。在本发明中 M 选自 Zr、Hf 或 Ti。

[0098] 在链烯基连接基团中，E 是碳或硅。在链烯基连接基团中 R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地选自氢原子、或取代的或非取代的脂族基团、芳香族基团、或环状基团、或其组合。在本发明的一个方面， R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是具有 1 到 20 个碳原子的取代的或未取代的脂族基团。例如， R^X 、 R^Y 和 R^Z 可以独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基或三甲基甲硅烷基甲基。在另一方面， R^X 、 R^Y 和 R^Z 是氢原子。在本发明的还另一方面， R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是例如具有多至 20 碳原子的取代的或未取代的芳族基团。

[0099] 在本发明的其他方面， R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苯基、萘基、甲苯基、苄基、环戊基、环己基、或环己基苯基、或氢原子。进一步，在本发明的另一方面， R^X 、 R^Y 和 R^Z 可以独立地是甲基、苯基、苄基、或氢原子。

[0100] 式 (I) 中的整数 n 决定链烯基连接基团的长度，并且 n 在 0 至 12 的范围内，0 和 12 包括在内。在本发明的一个方面，n 等于 0、1、2、3、4、5、6、或 7。本发明的不同方面，n 可以是 1、2、3 或 4。

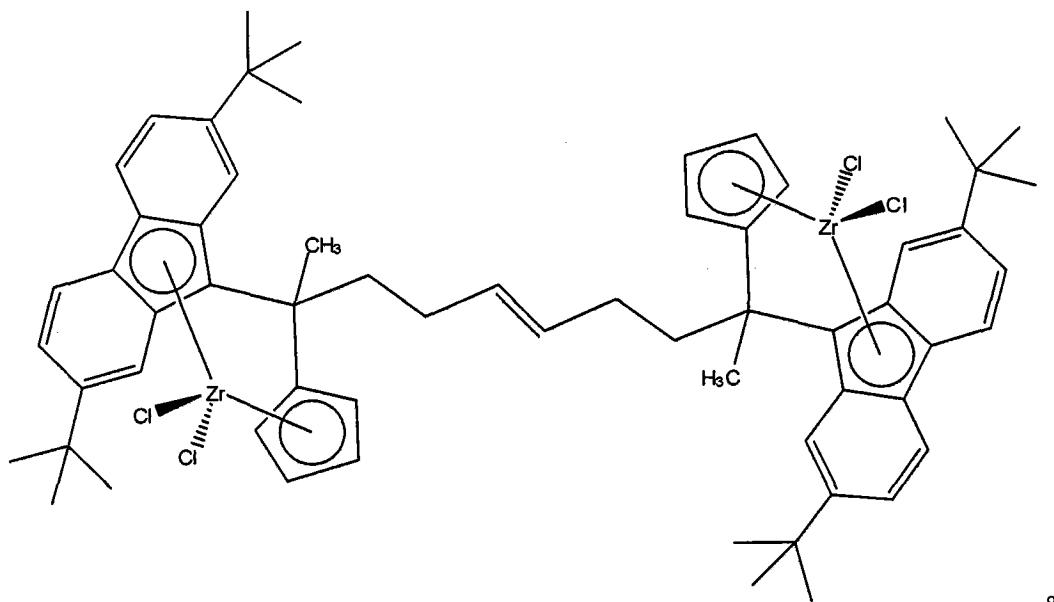
[0101] 还根据本发明的另一个方面， X^1 和 X^2 均是甲基、苯基、或氯原子。在此方面， X^3 或 X^4 是取代的环戊二烯基，并且另一个是取代的芴基。取代的环戊二烯基是用桥连基 A^2 取代的，并且任选地可以进一步被取代。在一个方面，取代的芴基是用两个丁基取代基取代的，例如，两个叔丁基取代基。在这些和其他方面，M 是 Zr 或 Hf； R^X 、 R^Y 和 R^Z 是氢原子；n 是 0、

1、2、3 或 4；并且 A^2 是具有甲基或苯基作为任选的取代基的碳原子。

[0102] 根据本发明的另一个方面，式 (I) 中的 X^1 和 X^2 均是氯原子。在此方面，n 的范围是 1-10，包含 1 和 10。

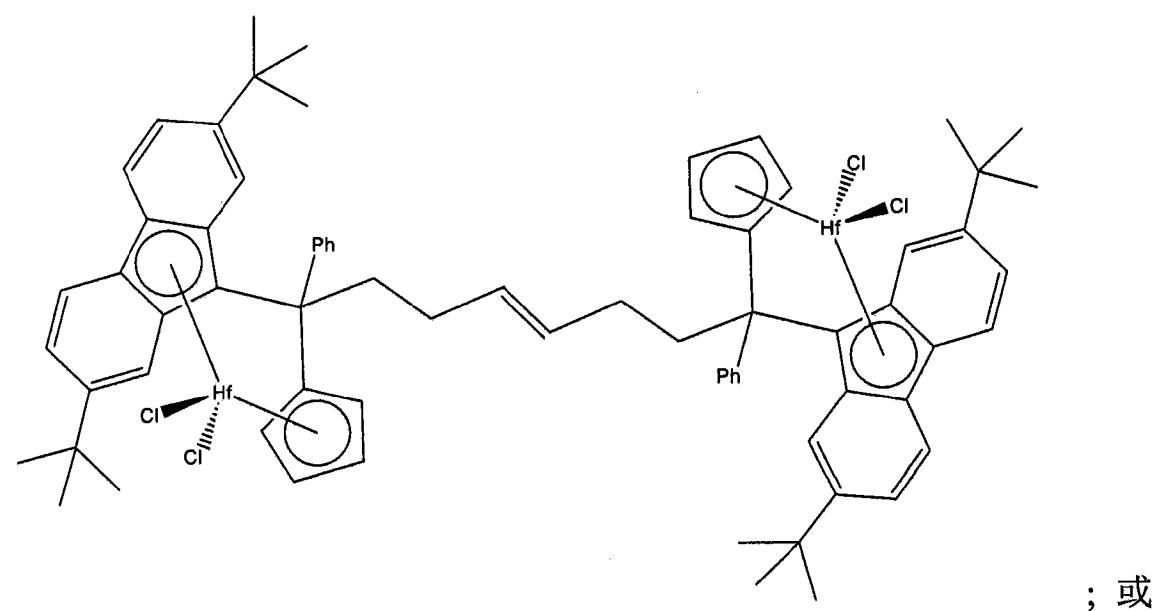
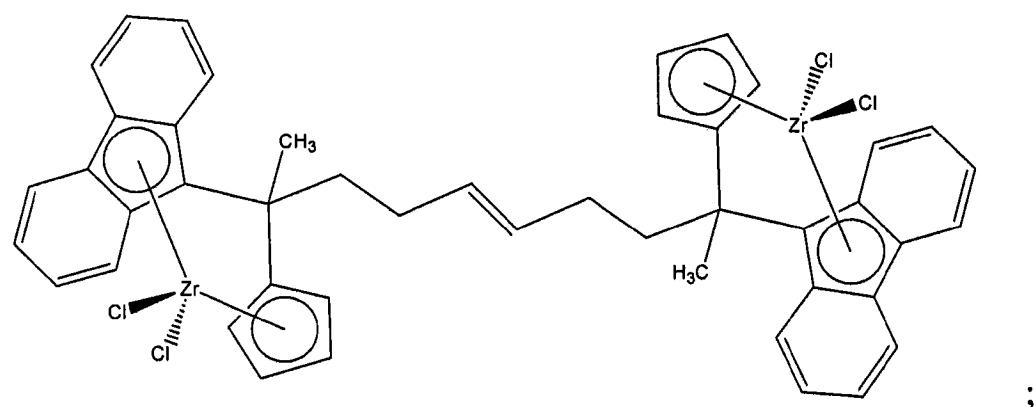
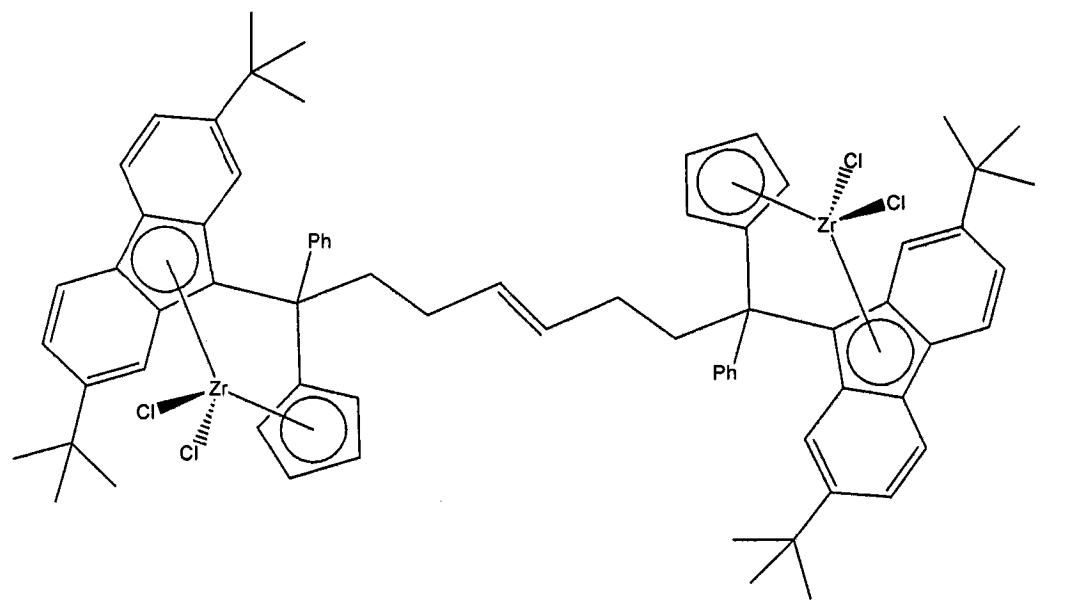
[0103] 根据本发明的双核化合物的实例是下面的化合物，其在整个本公开书中缩写为“DMET 1”：

[0104]

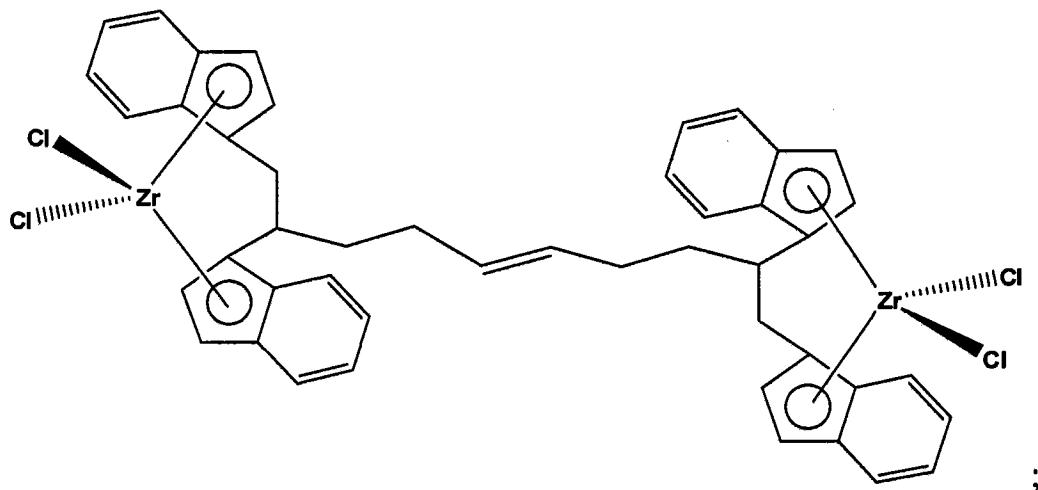


[0105] 本发明的双核化合物的其他说明性和非限制性实例包括下列的化合物：

[0106]



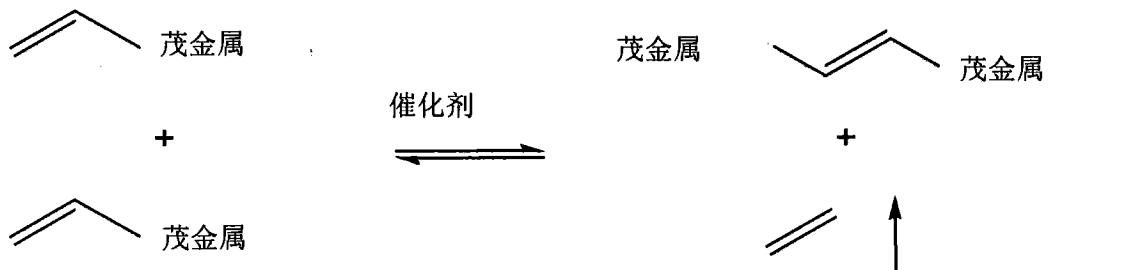
[0107]



[0108] 以及类似物。申请人使用缩写 Ph 代表苯基。

[0109] 也提供制备本发明的双核化合物的方法。一种用于合成双核茂金属化合物的这种方法在下面提供的总的反应方案中图解：

[0110]



[0111] 在合适的催化剂存在下，具有链烯基取代基的茂金属化合物通过烯烃复分解反应与其本身相连接。一般而言，链烯基取代基可以具有任意长度，并且可以例如是在桥连基上的取代基。在反应产物中，茂金属部分通过链烯基连接基团连接。在该反应中也产生乙烯气体。

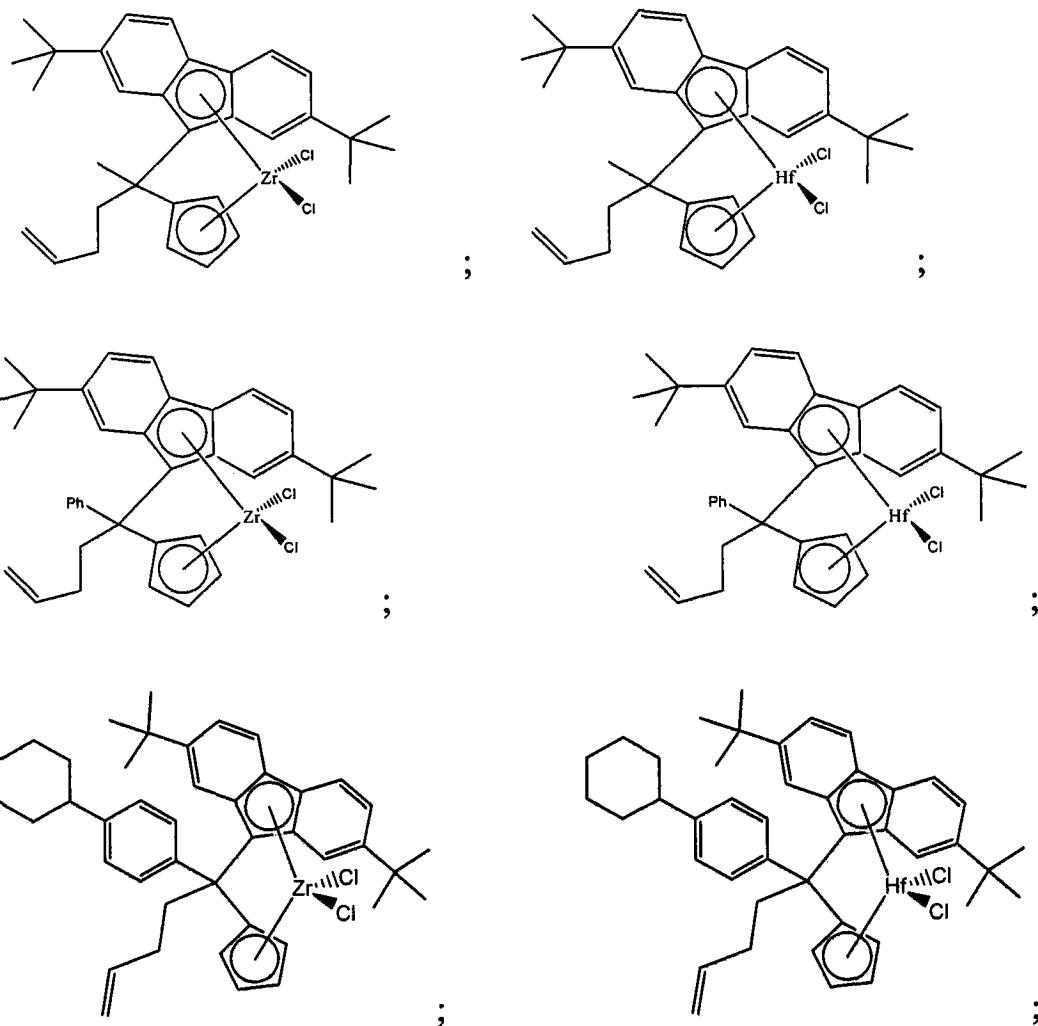
[0112] 各种基于金属的催化剂可以用于烯烃复分解反应。通常使用的金属包括钌、钨、钼和镍。在下列的实例中，使用了基于钌的格拉布斯第一代复分解催化剂 (Grubbs 1st Generation Metathesis Catalyst)，但是本发明不限于任何具体的复分解反应催化剂。

[0113] 复分解反应可以在溶剂诸如例如脂族、芳族或饱和酯溶剂的存在下进行。用于生产双核茂金属化合物的合适的溶剂包括但不限于苯、甲苯、庚烷、异丁烷、二氯甲烷和类似的溶剂。溶剂的选择可以取决于多种因素，例如，茂金属反应物或双核茂金属在具体溶剂中的期望反应温度和溶解度。

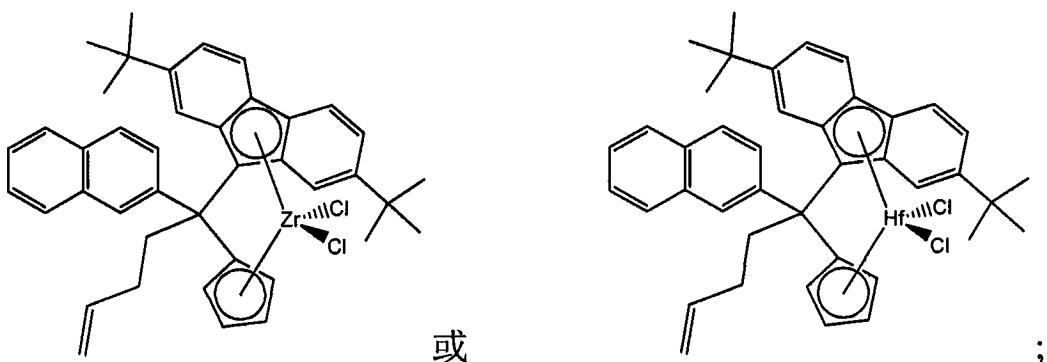
[0114] 产生本发明的双核茂金属化合物的合适的烯烃复分解反应温度一般在大约 -50°C 至大约 150°C 的范围内。例如，反应温度可以在大约 0°C 至大约 100°C 的范围内。所选择的反应温度通常是多个变量之间的折衷，所述变量诸如使用的溶剂、反应压力、反应时间、催化剂的量和类型、产物产量和选择性以及异构体的比例，如果期望的话。此外，如果从反应体系中除去或排出乙烯气体，复分解反应平衡可以被推向双核茂金属产物。

[0115] 一般而言，对于可被用于形成本发明的双核化合物的茂金属化合物的选择没有限制，只要在桥连基上存在链烯基取代基。可以用于通过以上烯烃复分解反应方案生成本发明的双核化合物的茂金属化合物的一些实例包括但不限于：

[0116]



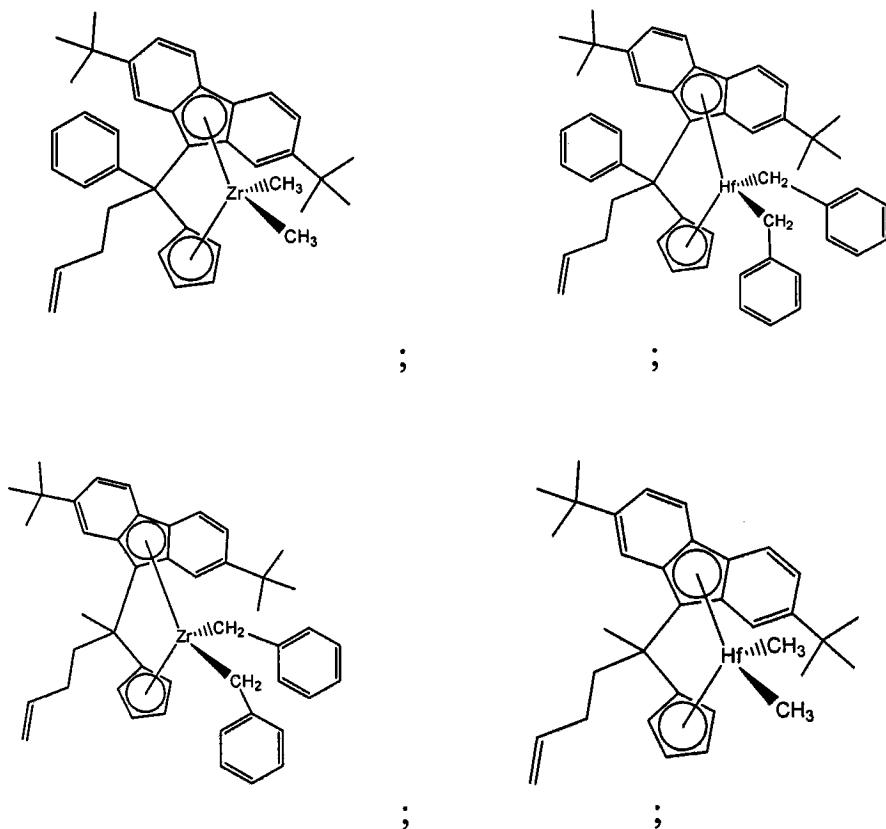
[0117]



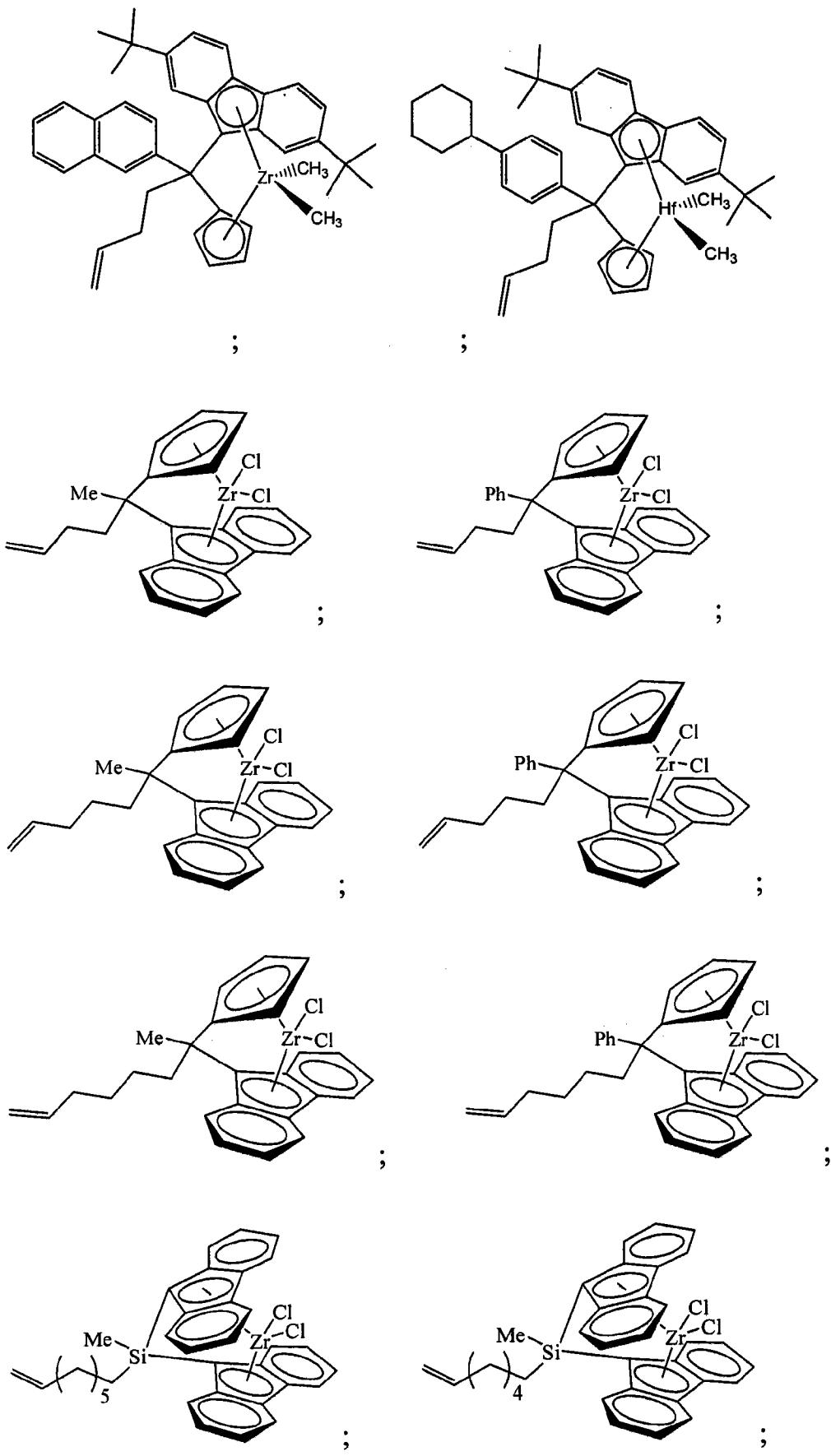
[0118] 和类似物。申请人使用缩写 Ph 代表苯基。

[0119] 考虑适合于用于产生本发明的双核化合物的茂金属化合物的其他实例。这些实例包括,但不限于:

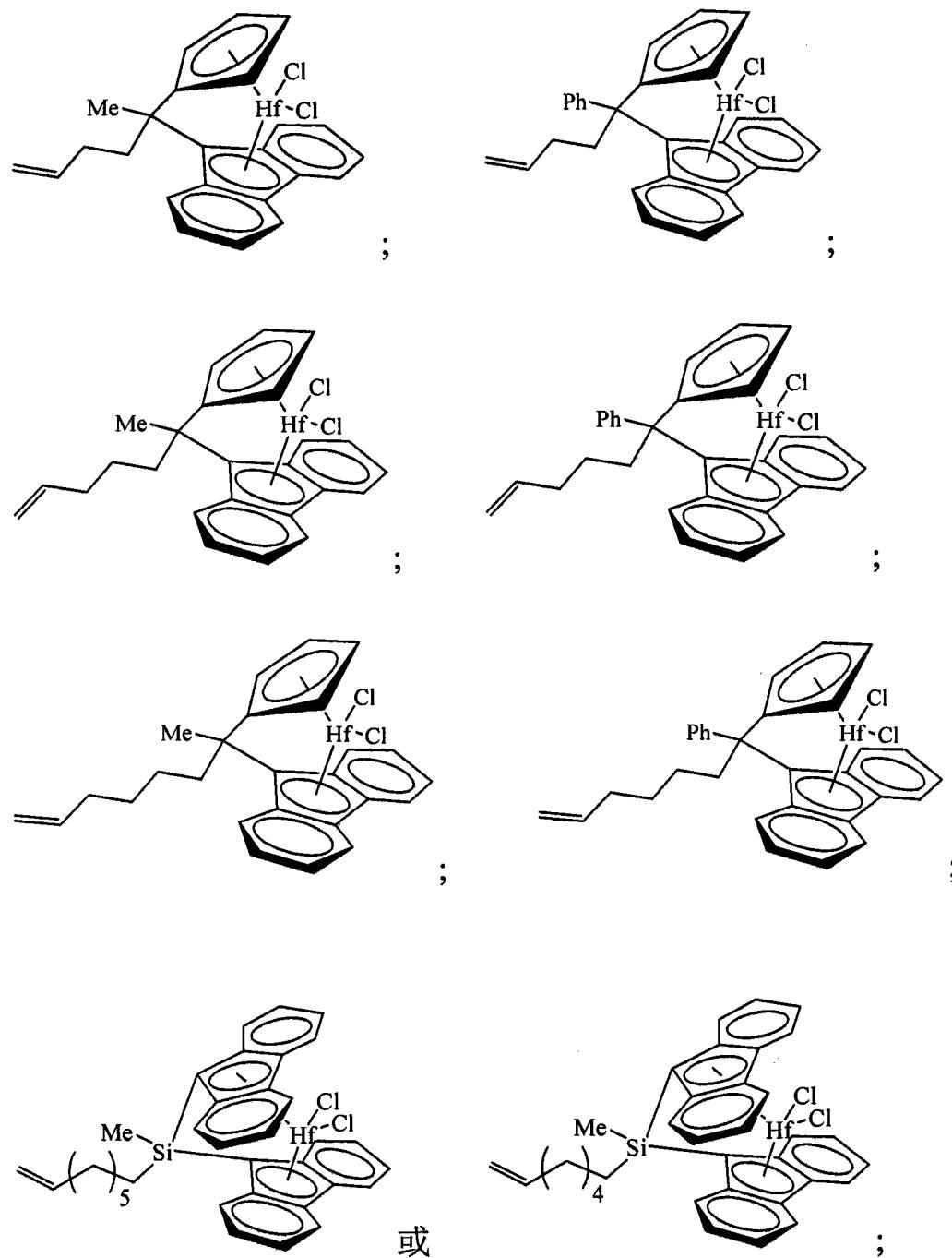
[0120]



[0121]



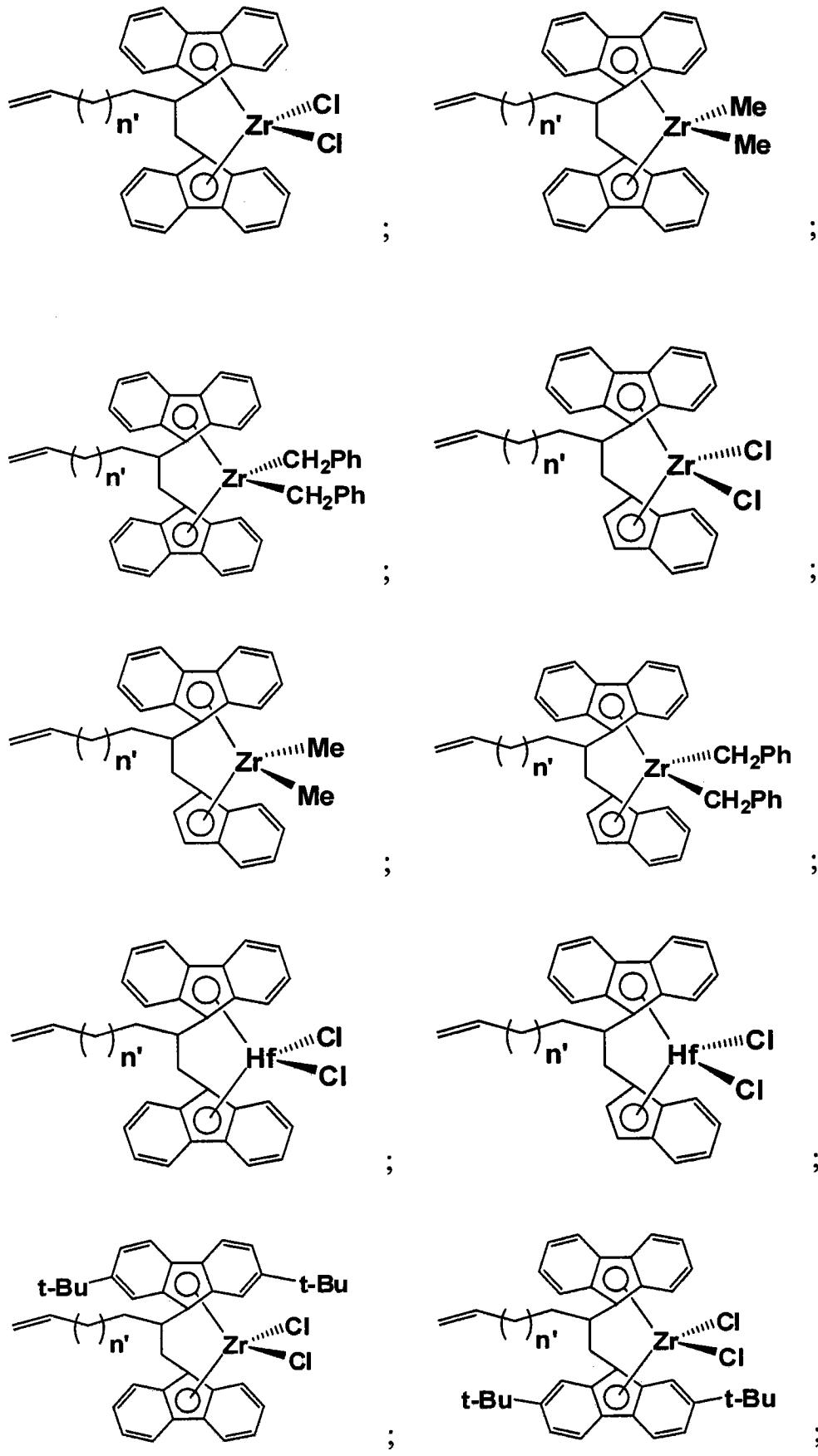
[0122]



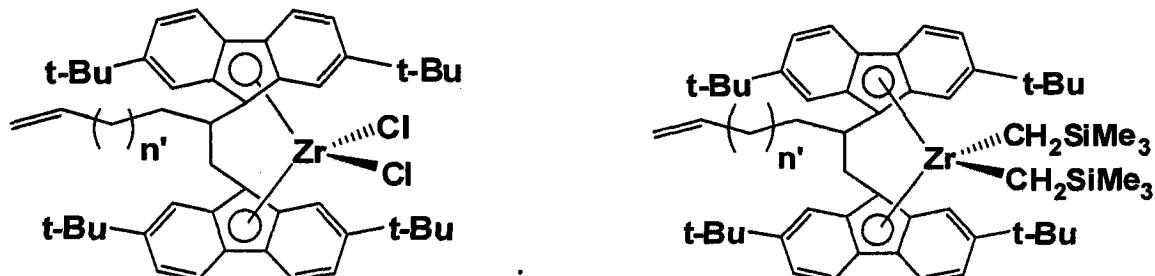
[0123] 和类似物。申请人使用缩写 Ph 代表苯基, Me 代表甲基。

[0124] 具有例如二碳桥连链的桥连茂金属化合物可用来产生本发明的双核化合物。代表性的二碳桥连茂金属化合物包括,但不限于:

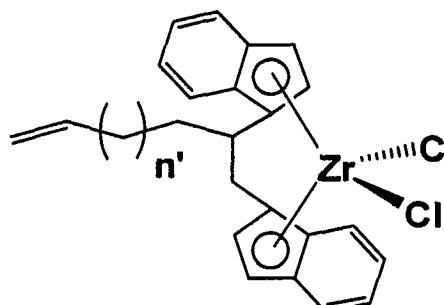
[0125]



[0126]



; 或



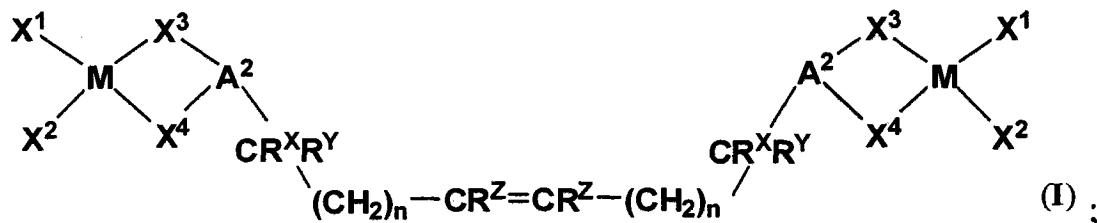
t-Bu 代表叔丁基。在这些茂金属化合物中的整数 n' 通常的范围是 0- 约 10, 包含 0 和 10。例如, n' 可以是 1、2、3、4、5、6、7 或 8。

[0127] 其他的桥连茂金属化合物可用来产生本发明的双核化合物。因此, 本发明的范围不限于上面提供的起始茂金属种类。

[0128] 催化剂组合物

[0129] 本发明也涉及使用双核茂金属化合物的催化剂组合物。根据本发明的一个方面, 提供催化剂组合物, 其包括至少一种双核茂金属化合物和至少一种活化剂 - 载体的接触产物。该催化剂组合物可进一步包括至少一种有机铝化合物。这些催化剂组合物可以被用于生产聚烯烃, 均聚物和共聚物, 用于各种最终用途应用。在这些催化剂组合物中的至少一种双核茂金属化合物具有下式 :

[0130]



[0131] 其中 :

[0132] X¹ 和 X² 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合 ;

[0133] X³ 和 X⁴ 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基, X³ 和 X⁴ 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基 ;

[0134] A² 是取代的桥连基, 包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2-5 个碳原子的桥连链, A² 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合 ;

[0135] M 是 Zr、Hf 或 Ti ;

[0136] R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子, 或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合; 以及

[0137] n 是 0-12 范围内的整数, 包含 0 和 12。

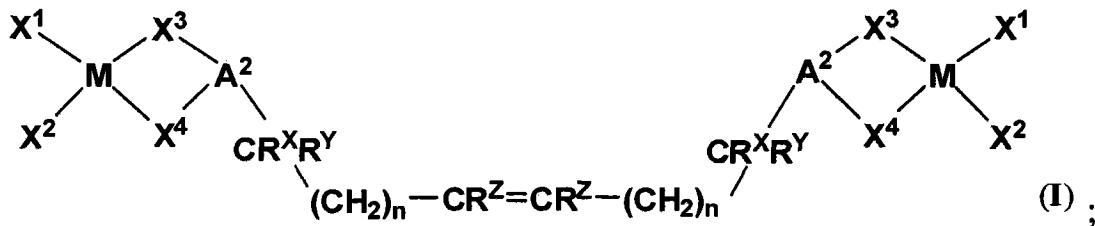
[0138] 根据本发明的该方面及其它方面, 考虑本文所公开的催化剂组合物可包含一种以上的双核茂金属化合物和 / 或一种以上的活化剂 - 载体。此外, 一种以上的有机铝化合物也被考虑。

[0139] 在本发明的另一方面, 提供催化剂组合物, 其包括至少一种双核茂金属化合物、至少一种活化剂 - 载体和至少一种有机铝化合物的接触产物, 其中该催化剂组合物基本上不含铝氧烷、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物。在该方面, 在这些附加的助催化剂不存在的情况下, 催化剂组合物具有以下将讨论的催化活性。

[0140] 然而, 在本发明的其它方面, 可以使用这些助催化剂。例如, 包括至少一种双核茂金属化合物和至少一种活化剂 - 载体的催化剂组合物可以进一步包括至少一种任选的助催化剂。在这方面, 合适的助催化剂包括但不限于铝氧烷化合物、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物等、或其任意组合。一种以上的助催化剂可以存在于催化剂组合物中。

[0141] 在不同的方面中, 提供了不需要活化剂 - 载体的催化剂组合物。这样的催化剂组合物包括至少一种双核茂金属化合物和至少一种选自以下的化合物的接触产物: 至少一种铝氧烷化合物、至少一种有机锌化合物、至少一种有机硼或有机硼酸盐化合物、至少一种电离化离子化合物或其组合。在该方面, 所述至少一种双核茂金属化合物选自:

[0142]



[0143] 其中:

[0144] X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合;

[0145] X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基, X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基;

[0146] A^2 是取代的桥连基, 包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2-5 个碳原子的桥连链, A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合;

[0147] M 是 Zr、Hf 或 Ti;

[0148] R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子, 或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团, 或它们的组合; 以及

[0149] n 是 0-12 范围内的整数, 包含 0 和 12。

[0150] 活化剂 - 载体

[0151] 本发明包含各种包括活化剂 - 载体的催化剂组合物。一方面, 活化剂 - 载体包括化学处理的固体氧化物。可选地, 活化剂 - 载体可以包括粘土矿物质、柱撑粘土、片状粘土、

胶凝入另一种氧化物基质中的片状粘土、层状硅酸盐矿物质、非层状硅酸盐矿物质、层状硅铝酸盐矿物质、非层状硅铝酸盐矿物质或它们的任何组合。

[0152] 当与相应的未处理的固体氧化物化合物相比时,化学处理的固体氧化物显示出增高的酸性。当与相应的未处理的固体氧化物化合物相比时,化学处理的固体氧化物也起到催化剂活化剂的作用。尽管在不存在助催化剂时化学处理的固体氧化物活化茂金属,但是从催化剂组合物中去除助催化剂不是必须的。当与含有相应的未处理的固体氧化物的催化剂组合物相比时,活化剂-载体的活化功能在作为整体的催化剂组合物的活性提高方面是明显的。但是,认为,甚至在不存在有机铝化合物、铝氧烷、有机硼化合物或电离化离子化合物等时,化学处理的固体氧化物也能够起到作为活化剂的功能。

[0153] 化学处理的固体氧化物可以包括至少一种用至少一种吸电子的阴离子处理的固体氧化物。尽管无意于被下面的陈述所限制,但是认为,用吸电子组分处理固体氧化物增加了或提高了氧化物的酸性。因此,活化剂-载体显示典型地比未处理的固体氧化物的路易斯或布路斯台德酸强度大的路易斯或布路斯台德酸性;或者活化剂-载体相比未处理的固体氧化物具有更多数量的酸性部位;或者两者都有。一种量化化学处理的和未处理的固体氧化物物质的酸度的方法是通过比较处理的和未处理的氧化物在酸催化的反应下的聚合活性。

[0154] 本发明的化学处理的固体氧化物一般由无机固体氧化物形成,该无机固体氧化物显示了路易斯酸或布路斯台德酸性性质并且具有相对高的孔隙率。用吸电子组分,典型地为吸电子阴离子,化学处理固体氧化物以形成活化剂-载体。

[0155] 根据本发明的一个方面,用于制备化学处理的固体氧化物的固体氧化物具有大约0.1cc/g以上的孔体积。根据本发明的另一方面,该固体氧化物具有大约0.5cc/g以上的孔体积。根据本发明的又一方面,该固体氧化物具有大约1.0cc/g以上的孔体积。

[0156] 另一方面,该固体氧化物具有大约100m²/g到大约1000m²/g的表面积。在又有另一方面,该固体氧化物具有大约200m²/g到大约800m²/g的表面积。仍根据本发明的另一方面,该固体氧化物具有大约250m²/g到大约600m²/g的表面积。

[0157] 化学处理的固体氧化物可以包括这样的固体无机氧化物,该固体无机氧化物包括氧和至少一种选自周期表的第2族、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、第14族、或第15族的元素,或者包括氧和至少一种选自镧系或锕系元素的元素。(参见:Hawley's Condensed Chemical Dictionary,第11版,John Wiley & Sons;1995;Cotton, F. A.;Wilkinson, G.;Murillo, C. A.;和Bochmann, M. Advanced Inorganic Chemistry,第6版,Wiley-Interscience,1999。)例如,无机氧化物可以包括氧和至少一种选自下列的元素:Al、B、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、La、Mn、Mo、Ni、Sb、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、W、P、Y、Zn或Zr。

[0158] 能够被用于形成化学处理的固体氧化物的固体氧化物物质或化合物的合适的实例包括但不限于:Al₂O₃、B₂O₃、BeO、Bi₂O₃、CdO、Co₃O₄、Cr₂O₃、CuO、Fe₂O₃、Ga₂O₃、La₂O₃、Mn₂O₃、MoO₃、NiO、P₂O₅、Sb₂O₅、SiO₂、SnO₂、SrO、ThO₂、TiO₂、V₂O₅、WO₃、Y₂O₃、ZnO、ZrO₂和类似物,包括其混合的氧化物及其组合物。例如,固体氧化物可以是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、其混合氧化物、或其任意组合。

[0159] 本发明的固体氧化物包括氧化物物质如氧化铝、其“混合氧化物”化合物如二氧化硅-氧化铝和其组合物与混合物。混合氧化物化合物如二氧化硅-氧化铝可以是单化学相或者可以是具有一种以上与氧结合而形成固体氧化物化合物的金属的多化学相。能够用于本发明的活化剂-载体中的混合氧化物的实例包括但不限于：二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、沸石、各种粘土矿物质、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、锌-铝酸盐和类似物。

[0160] 用于处理固体氧化物的吸电子组分可以是任何在处理后提高固体氧化物的路易斯或布路斯台德酸性的组分（与未用至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物相比）。根据本发明的一个方面，吸电子组分是吸电子阴离子，其源自盐、酸或其它化合物，如作为该阴离子来源或前驱体的挥发性有机化合物。吸电子阴离子的例子包括但不限于硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根和类似物，包括其混合物和组合物。此外，在本发明中，也可以使用作为这些吸电子阴离子来源的其它离子或非离子化合物。

[0161] 因此，例如，在本发明中使用的化学处理的固体氧化物可以是氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氯化二氧化硅-氧化铝、溴化二氧化硅-氧化铝、硫酸化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氯化二氧化硅-氧化锆、溴化二氧化硅-氧化锆、硫酸化二氧化硅-氧化锆等、或其组合。

[0162] 当吸电子组分包括吸电子阴离子的盐时，此盐中的抗衡离子或阳离子可以选自使该盐在煅烧过程中复原或分解恢复为酸的任何阳离子。决定具体盐可用作吸电子阴离子源的适宜性的因素包含，但不限于：盐在期望溶剂中的溶解度、阳离子不利反应的缺乏、阳离子和阴离子之间的离子配对效应、由阳离子赋予盐的吸湿性质以及类似因素、和阴离子的热稳定性。在吸电子阴离子的盐中的合适的阳离子的例子包括，但不限于铵、三烷基铵、四烷基铵、四烷基𬭸、 H^+ 、 $[H(OEt_2)_2]^+$ 以及类似物。

[0163] 进一步，可以使用不同比例的一种或多种不同吸电子阴离子的组合，使活化剂-载体的具体酸度适合于期望的水平。可以使吸电子组分的组合物同时地或单独地与氧化物物质接触，以及以提供期望的化学处理固体氧化物酸度的任何顺序接触。例如，本发明的一方面是在两个或多个单独的接触步骤中采用两种或多种吸电子阴离子源化合物。

[0164] 因此，制备化学处理的固体氧化物的此类方法的一个实例如下：使选择的固体氧化物化合物或氧化物化合物的组合与第一吸电子阴离子源化合物接触，以形成第一混合物；煅烧该第一混合物，并且然后使其与第二吸电子阴离子源化合物接触，以形成第二混合物；然后煅烧第二混合物，以形成处理的固体氧化物化合物。在此种方法中，第一和第二吸电子阴离子源化合物是相同的或不同的化合物。

[0165] 根据本发明的另一方面，化学处理的固体氧化物包括固体无机氧化物物质、混合氧化物物质或者无机氧化物物质的组合，其用吸电子组分化学处理，并且任选地用金属源处理，该金属源包括金属盐、金属离子或其它含金属的化合物。该金属或金属离子的非限制性实例包括锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼和类似物或其组合。含有金属或金属离子的化学处理的固体氧化物的例子包括，但不限于锌-浸渍的氯化氧化铝、钛-浸渍的氟化氧化铝、锌-浸渍的氟化氧化铝、锌-浸渍的氯化二氧化硅-氧化铝、锌-浸渍的氟化二氧化

硅-氧化铝、锌-浸渍的硫酸化氧化铝、氯化铝酸锌、氟化铝酸锌、硫酸化铝酸锌和类似物或其任何组合。

[0166] 可以使用用金属浸渍固体氧化物物质的任何方法。氧化物与金属源——典型地为盐或含金属的化合物——接触的方法可以包括,但不限于胶凝、共胶凝、一种化合物浸渍到另一种上及类似方法。如果期望,含金属化合物可以以溶液形式被加入或浸渍到固体氧化物中,并且随后煅烧时转化成在载体上的金属。因此,固体无机氧化物可以进一步包括选自锌、钛、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼等的金属或这些金属的组合。例如,常使用锌来浸渍固体氧化物,因为它可以提供低成本下增强的催化剂活性。

[0167] 固体氧化物可以在其用吸电子阴离子处理之前、之后或同时用金属盐或含金属化合物处理。在任何接触方法之后,通常煅烧氧化物化合物、吸电子阴离子和金属离子的接触混合物。可选地,同时接触和煅烧固体氧化物物质、吸电子阴离子源和金属盐或含金属化合物。

[0168] 使用各种方法形成在本发明中有用的化学处理的固体氧化物。化学处理的固体氧化物可以包括至少一种固体氧化物化合物和至少一种吸电子阴离子源的接触产物。不要求固体氧化物化合物在接触吸电子阴离子源之前被煅烧。通常在固体氧化物化合物与吸电子阴离子源接触的过程中或者之后煅烧接触产物。可以煅烧或不煅烧固体氧化物化合物。能够在本发明中采用的制备固体氧化物活化剂-载体的各种方法已经被报道。例如,这些方法在美国专利 6,107,230、6,165,929、6,294,494、6,300,271、6,316,553、6,355,594、6,376,415、6,388,017、6,391,816、6,395,666、6,524,987、6,548,441、6,548,442、6,576,583、6,613,712、6,632,894、6,667,274 和 6,750,302 中被描述,这些专利中的公开在此以其整体通过引用并入本文。

[0169] 根据本发明的一个方面,通过使固体氧化物物质与至少一种吸电子组分——典型地为吸电子阴离子源——接触来化学处理该固体氧化物物质。进一步,任选地使用金属离子化学处理固体氧化物物质,然后煅烧,以形成含金属或金属-浸渍的化学处理的固体氧化物。根据本发明的另一方面,同时接触和煅烧固体氧化物物质和吸电子阴离子源。

[0170] 氧化物与吸电子组分——典型地为吸电子阴离子的盐或酸——接触的方法可以包括,但不限于胶凝、共胶凝、一种化合物浸渍到另一种上以及类似方法。因此,在任何接触方法之后,固体氧化物、吸电子阴离子和任选的金属离子的接触混合物被煅烧。

[0171] 因此可以通过如下方法产生固体氧化物活化剂-载体(即,化学处理的固体氧化物),该方法包括:

[0172] 1) 使固体氧化物化合物与至少一种吸电子阴离子源化合物接触以形成第一混合物;和

[0173] 2) 煅烧该第一混合物以形成固体氧化物活化剂-载体。

[0174] 根据本发明的另一个方面,通过如下方法产生固体氧化物活化剂-载体(化学处理的固体氧化物),该方法包括:

[0175] 1) 使至少一种固体氧化物化合物与第一吸电子阴离子源化合物接触以形成第一混合物;

[0176] 2) 煅烧该第一混合物以产生煅烧的第一混合物;

[0177] 3) 使该煅烧的第一混合物与第二吸电子阴离子源化合物接触以形成第二混合物;

和

[0178] 4) 煅烧第二混合物以形成固体氧化物活化剂 - 载体。

[0179] 根据本发明的又另一方面,通过使固体氧化物与吸电子阴离子源化合物接触来产生或形成化学处理的固体氧化物,其中,在与吸电子阴离子源接触之前、过程中或之后煅烧固体氧化物化合物;并且其中,铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物基本不存在。

[0180] 对处理的固体氧化物的煅烧一般在环境气氛下进行,典型地在干燥的环境气氛中,在大约 200°C 到大约 900°C 的温度下,并且持续大约 1 分钟到大约 100 小时的时间。煅烧可以在大约 300°C 到大约 800°C 的温度下进行,或者可选地,在大约 400°C 到大约 700°C 的温度下。煅烧可以进行大约 1 小时到大约 50 小时,或进行大约 3 小时到大约 20 小时。因此,例如,煅烧可以在大约 350°C 到大约 550°C 的温度下进行大约 1 小时到大约 10 小时。在煅烧中可以使用任何合适的环境气氛。一般地,在氧化气氛如空气中进行煅烧。可选地,可以使用惰性气氛,如氮气或氩气,或还原气氛,如氢气或一氧化碳。

[0181] 根据本发明的一方面,固体氧化物物质用卤离子或硫酸根离子或阴离子组合的来源来处理,任选用金属离子来处理,然后煅烧以提供颗粒固体形式的化学处理的固体氧化物。例如,固体氧化物物质用硫酸根的来源(被称为硫酸化剂(sulfating agent))、氯离子的来源(被称为氯化剂(chloriding agent))、氟离子的来源(被称为氟化剂(fluoriding agent))或者它们的组合进行处理,并煅烧以提供固体氧化物活化剂。有用的酸性活化剂 - 载体包括但不限于:溴化氧化铝、氯化氧化铝、氟化氧化铝、硫酸化氧化铝、溴化二氧化硅 - 氧化铝、氯化二氧化硅 - 氧化铝、氟化二氧化硅 - 氧化铝、硫酸化二氧化硅 - 氧化铝、溴化二氧化硅 - 氧化锆、氯化二氧化硅 - 氧化锆、氟化二氧化硅 - 氧化锆、硫酸化二氧化硅 - 氧化锆;柱撑粘土(pillared clay),例如柱状蒙脱石,任选用氟化物、氯化物或硫酸盐处理;磷酸化氧化铝或者其它铝磷酸盐(almuminophosphate),任选用硫酸盐、氟化物或氯化物处理;或者上述物质的任何组合。此外,任何这些活化剂 - 载体可以任选用金属离子处理。

[0182] 化学处理的固体氧化物可以包括颗粒固体形式的氟化固体氧化物。该氟化固体氧化物可以通过使固体氧化物与氟化剂接触来形成。通过在合适的溶剂中形成氧化物的淤浆,可以将氟离子加入氧化物中,所述合适的溶剂例如醇或水,包括但不限于 1 至 3 个碳的醇,因为它们具有挥发性和低表面张力。适合的氟化剂的例子包括,但不限于氢氟酸(HF)、氟化铵(NH₄F)、氟化氢铵(NH₄HF₂)、四氟化硼铵(ammonium tetrafluoroborate)(NH₄BF₄)、氟硅酸铵(ammonium silicofluoride(六氟硅酸盐(hexafluorosilicate))((NH₄)₂SiF₆))、六氟磷酸铵(ammonium hexafluorophosphate)(NH₄PF₆)、其类似物及其组合物。例如,氟化氢铵 NH₄HF₂ 可以被用作氟化剂,原因在于其使用方便且可得到。

[0183] 如果期望,固体氧化物可以在煅烧步骤期间用氟化剂来处理。可以使用在煅烧步骤期间能够充分接触固体氧化物的任何氟化剂。例如,除了前面所述的那些氟化剂之外,可以使用挥发性有机氟化剂。在本发明的本方面中有用的挥发性有机氟化剂的例子包括但不限于氟利昂、全氟己烷(perfluorohexane)、全氟苯(perfluorobenzene)、氟代甲烷、三氟乙醇和类似物及其组合。如果在煅烧时氟化,也可以与固体氧化物一起使用气态氟化氢或氟本身。使固体氧化物与氟化剂接触的一种方便的方法是在煅烧期间使氟化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0184] 同样,在本发明的另一方面中,化学处理的固体氧化物包括处于颗粒固体形式的氯化固体氧化物。该氯化固体氧化物可以通过使固体氧化物与氯化剂接触来形成。通过在合适的溶剂中形成氧化物的淤浆,可以将氯离子加入氧化物中。固体氧化物可以在煅烧步骤期间用氯化剂来处理。在煅烧步骤期间能够用作氯化物来源且能够充分接触该氧化物的任何氯化剂都可以被使用。例如,可以使用挥发性有机氯化剂。适合的挥发性有机氯化剂的例子包括但不限于某些氟利昂、全氯苯 (perchloro benzene)、氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙醇和类似物或其任何组合物。在煅烧期间,气态氯化氢或氯本身也可以与固体氧化物一起使用。使氧化物与氯化剂接触的一种方便的方法是在煅烧期间使氯化剂蒸发到用于流化固体氧化物的气流中。

[0185] 在煅烧固体氧化物之前氟离子或氯离子存在的量通常是以重量计从大约 2% 到大约 50%,其中重量百分数基于固体氧化物例如二氧化硅 - 氧化铝在煅烧之前的重量。根据本发明的另一方面,在煅烧固体氧化物之前氟离子或氯离子存在的量是以重量计从大约 3% 到大约 25%,并且根据本发明的另一方面,是以重量计从大约 4% 到大约 20%。一旦用卤化物浸渍,卤化的氧化物可以通过任何合适的方法干燥,其包括但不限于抽气过滤 (suction filtration) 然后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥以及类似方法,尽管也有可能立即启动煅烧步骤,而不干燥浸渍过的固体氧化物。

[0186] 用于制备处理的二氧化硅 - 氧化铝的二氧化硅 - 氧化铝典型地具有大约 0.5cc/g 以上的孔体积。根据本发明的一个方面,孔体积可以是大约 0.8cc/g 以上,并且根据本发明的另一个方面,孔体积可以是大约 1.0cc/g 以上。此外,二氧化硅 - 氧化铝通常具有大约 100m²/g 以上的表面积。根据本发明的一个方面,表面积可以是大约 250m²/g 以上,并且在另一方面,表面积可以是大约 350m²/g 以上。

[0187] 用于本发明的二氧化硅 - 氧化铝典型地具有以重量计大约 5% 到大约 95% 的氧化铝含量。根据本发明的一个方面,二氧化硅 - 氧化铝中的氧化铝含量是以重量计从大约 5% 到大约 50%,或者是以重量计从大约 8% 到大约 30% 的氧化铝。根据本发明的另一方面,固体氧化物组分包含氧化铝而不含二氧化硅,而根据本发明的另一个方面,固体氧化物组分包含二氧化硅而不含氧化铝。

[0188] 硫酸化的固体氧化物包括硫酸盐和固体氧化物组分例如氧化铝或二氧化硅 - 氧化铝,以颗粒固体的形式。任选地,硫酸化氧化物进一步用金属离子处理,以使煅烧的硫酸化氧化物含有金属。根据本发明的一个方面,硫酸化固体氧化物包括硫酸盐和氧化铝。在一些情况下,硫酸化氧化铝是通过其中氧化铝用硫酸根源来处理的过程而形成的,例如,所述硫酸根源是硫酸或硫酸盐诸如硫酸铵。一般通过在合适的溶剂例如醇或水中形成氧化铝的淤浆进行该过程,在所述溶剂中,期望浓度的硫酸化剂已经被加入。合适的有机溶剂包括,但不限于 1 至 3 个碳的醇,原因在于它们具有挥发性和低表面张力。

[0189] 根据本发明的一个方面,在煅烧之前存在的硫酸根离子的量对于大约 100 重量份固体氧化物而言,是从大约 0.5 重量份到大约 100 重量份硫酸根离子。根据本发明的另一个方面,在煅烧之前存在的硫酸根离子的量对于大约 100 重量份固体氧化物而言,是从大约 1 重量份到大约 50 重量份硫酸根离子,并且,仍根据本发明的另一个方面,在煅烧之前存在的硫酸根离子的量对于大约 100 重量份固体氧化物而言,是从大约 5 重量份到大约 30 重量份硫酸根离子。这些重量比基于煅烧前固体氧化物的重量。一旦用硫酸盐浸渍,硫酸化

的氧化物可以通过任何合适的方法干燥,其包括但不限于抽气过滤然后蒸发、真空下干燥、喷雾干燥以及类似方法,尽管也可能立即启动煅烧步骤。

[0190] 根据本发明的另一方面,在制备本发明的催化剂组合物中使用的活化剂-载体包括可离子交换活化剂-载体,其包括但不限于具有层状或非层状结构的硅酸盐和硅铝酸盐化合物或矿物质,以及其组合。在本发明的另一方面,可离子交换的、层状硅铝酸盐如柱撑粘土用作活化剂-载体。当酸性活化剂-载体包括可离子交换活化剂-载体时,它可以任选地用至少一种如本文所公开的那些吸电子阴离子处理,尽管可离子交换活化剂-载体通常不用吸电子阴离子处理。

[0191] 根据本发明的另一个方面,本发明的活化剂-载体包括具有可交换阳离子和能够膨胀的层的粘土矿物质。典型的粘土矿物质活化剂-载体包括但不限于可离子交换的、层状硅铝酸盐如柱撑粘土。尽管使用术语“载体”,但其并不意味着被解释为催化剂组合物的惰性组分,而应当被认为是催化剂组合物的活性部分,原因在于它与双核茂金属组分的紧密结合。

[0192] 根据本发明的另一方面,本发明的粘土物质包括处于其天然状态中的物质,或者包括已经用各种离子通过湿润、离子交换或柱化(pillaring)进行处理的物质。典型地,本发明粘土物质活化剂-载体包括已经与大的阳离子进行离子交换的粘土,该大阳离子包括多核、高度带电金属配合物阳离子。但是本发明粘土物质活化剂-载体也包括已经与简单的盐进行离子交换的粘土,该盐包括但不限于Al(III)、Fe(II)、Fe(III)和Zn(II)与配体如卤根、乙酸根、硫酸根、硝酸根或亚硝酸根的盐。

[0193] 根据本发明的另一个方面,活化剂-载体包括柱撑粘土。术语“柱撑粘土”用于指已经与大的、典型是多核、高度带电金属配合物阳离子进行离子交换的粘土物质。这样的离子的例子包括,但不限于可以具有例如7+电荷的Keggin离子、各种多金属氧酸盐及其它大离子。因此,术语柱化(pillaring)指的是简单的交换反应,其中粘土物质的可交换阳离子被大的高度带电的离子如Keggin离子置换。然后,这些聚合阳离子被固定在粘土的夹层内,并且当煅烧时被转化为金属氧化物“柱”,作为柱状结构(column-like structures)有效地支撑粘土层。因此,一旦粘土被干燥并煅烧而产生粘土层之间的支撑柱,扩张的点阵结构得以保持,并且孔隙率得以提高。所形成的孔在形状和尺寸上可以作为柱化物质及所使用的母体粘土物质的函数而变化。柱化和柱撑粘土的例子在如下文献中找到:T. J. Pinnavaia, Science 220(4595), 365-371(1983);J. M. Thomas, Intercalation Chemistry, (S. Whittington 和 A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972);美国专利第4,452,910号;美国专利第5,376,611号;和美国专利第4,060,480号;它们中的每一个通过引用以整体并入本文。

[0194] 柱化方法利用具有可交换阳离子和能够扩张的层的粘土矿物质。可以使用在本发明的催化剂组合物中可增强烯烃聚合的任何柱撑粘土。因此,用于柱化的合适的粘土矿物质包括,但不限于:水铝石英;绿土,双八面体(Al)和三八面体(Mg)及其衍生物如蒙脱石(膨润土)、绿脱石、锂蒙脱石或硅酸镁锂(laponites);多水高岭土;蛭石;云母;氟化云母(fluoromicas);绿泥石;混合层粘土;纤维状粘土,包括但不限于海泡石、硅镁土和坡缕石(palygorskites);蛇纹石粘土(serpentine clay);伊利石;硅酸镁锂;滑石粉;和它们的任何组合物。在一个方面,柱撑粘土活化剂-载体包括膨润土或蒙脱石。膨润土的主要成

分是蒙脱石。

[0195] 如果需要可以预处理柱撑粘土。例如，柱撑膨润土可以通过在大约300°C下在惰性气氛典型地为干燥氮气中干燥大约3小时进行预处理，之后加入到聚合反应器中。尽管在本文中描述了示例性预处理，应当理解预热可以在许多其它温度和时间下进行，包括温度和时间步骤的任何组合，其全部包括在本发明之中。

[0196] 用于制备本发明催化剂组合物的活化剂-载体可以与其它无机载体物质结合，该物质包括但不限于：沸石、无机氧化物、磷酸化无机氧化物以及类似物。在一方面，可以使用的典型的载体物质包括但不限于：二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化钍、磷铝酸盐、磷酸铝、二氧化硅-二氧化钛、共沉淀的二氧化硅/二氧化钛、其混合物以及其任何组合。

[0197] 根据本发明的又一方面，一种或多种双核茂金属化合物可以与烯烃单体和有机铝化合物预接触第一段时间，之后使该混合物与活化剂-载体接触。一旦茂金属化合物（一种或多种）、烯烃单体和有机铝化合物的预接触混合物与活化剂-载体接触，进一步包含活化剂-载体的组合物被称做“后接触（postcontacted）”混合物。在被进料到进行聚合工艺的反应器中之前，该后接触混合物可以被允许保持进一步接触第二段时间。

[0198] 有机铝化合物

[0199] 一方面，可以用于本发明的有机铝化合物包括但不限于具有下式的化合物：

[0200] $(R^2)_3Al$ ；

[0201] 其中 R^2 是具有2到6个碳原子的脂族基团。例如， R^2 可以是乙基、丙基、丁基、己基或者异丁基。

[0202] 根据本发明可以被使用的其它有机铝化合物包括但不限于具有下式的化合物：

[0203] $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$ ；

[0204] 其中 X^5 是烃基； X^6 是烷氧基（alkoxide）或芳氧基（aryloxide）、卤根或氢负离子；并且 m 是从1到3的数，包括1和3在内。

[0205] 一方面， X^5 是具有1到大约20个碳原子的烷基。根据本发明的另一方面， X^5 是具有1到10个碳原子的烷基。例如，在本发明的另一方面中， X^5 可以是乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、或己基以及类似物。

[0206] 根据本发明的一方面， X^6 是其中每个都具有1到20个碳原子的烷氧基或芳氧基，卤根或氢负离子。根据本发明的另一方面， X^6 独立地选自氟或氯。仍在另一方面， X^6 是氯。

[0207] 在式 $Al(X^5)_m(X^6)_{3-m}$ 中， m 是从1到3的数，包括1和3在内，并且典型地， m 是3。 m 的值不限于整数；因此，该式包括倍半卤化物（sesquihalide）化合物或其它有机铝簇合物。

[0208] 根据本发明适合使用的有机铝化合物的实例包括但不限于：三烷基铝化合物、卤化二烷基铝化合物（dialkylaluminium halide compounds）、二烷基铝烷醇化合物（dialkylaluminum alkoxide compounds）、氢化二烷基铝化合物（dialkylaluminum hydride compounds）及它们的组合物。合适的有机铝化合物的具体的非限制性实例包括：三甲基铝（TMA）、三乙基铝（TEA）、三正丙基铝（TNPA）、三正丁基铝（TNBA）、三异丁基铝（TIBA）、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、二乙基乙醇铝（diethylaluminum ethoxide）、氯化二乙基铝及类似物、或其组合。

[0209] 本发明考虑使至少一种双核茂金属化合物与至少一种有机铝化合物和烯烃单体预接触,以形成预接触混合物,之后使该预接触混合物与活化剂-载体接触以形成催化剂组合物。当以这种方式制备催化剂组合物时,典型地,尽管不必要地,将一部分有机铝化合物加入到预接触混合物中,而将另一部分有机铝化合物加入到当该预接触混合物与固体氧化物活化剂-载体接触时制备的后接触混合物中。但是,可以在预接触步骤或者在后接触步骤中使用全部有机铝化合物制备催化剂组合物。可选地,所有的催化剂组分在一个步骤中接触。

[0210] 此外,可以在预接触或者后接触步骤中使用一种以上的有机铝化合物。当有机铝化合物在多个步骤中被加入时,本文中公开的有机铝化合物的量包括在预接触和后接触混合物中使用的有机铝化合物以及被加入到聚合反应器中的任何附加有机铝化合物的总量。因此,无论是使用单一有机铝化合物还是使用一种以上的有机铝化合物,有机铝化合物的总量被公开。

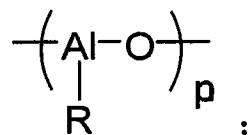
[0211] 铝氧烷化合物

[0212] 本发明进一步提供可以包括铝氧烷化合物的催化剂组合物。如本文所用,术语“铝氧烷(aluminoxane)”是指铝氧烷化合物、组合物、混合物或者分离的种类,而不管这种铝氧烷是如何被制备、被形成或以其他方式被提供的。例如,可以制备包括铝氧烷化合物的催化剂组合物,其中铝氧烷作为聚(烃基氧化铝)(poly(hydrocarbyl aluminum oxides))被提供,或者其中铝氧烷作为烷基铝化合物(aluminum alkyl compound)和活性质子源例如水的组合被提供。铝氧烷也被称为聚(烃基氧化铝)或有机铝氧烷。

[0213] 其它催化剂组分典型地在饱和烃化合物溶剂中与铝氧烷进行接触,尽管可以使用对反应物、中间体和活化步骤的产物基本上是惰性的任何溶剂。以这种方式形成的催化剂组合物可以通过合适的方法例如过滤来收集。可选地,催化剂组合物可以不经分离而被引入聚合反应器中。

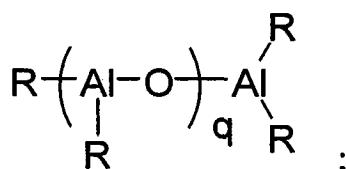
[0214] 本发明的铝氧烷化合物可以是低聚铝化合物,其包括线型结构、环状结构或笼形结构,或者所有这三种结构的混合物。具有下式的环状铝氧烷化合物被本发明包括:

[0215]



[0216] 其中,R是具有1到10个碳原子的直链或支链烷基,并且p是从3到20的整数。此处所示的AlRO部分也构成了线型铝氧烷中的重复单元。因此,具有下式的线型铝氧烷也被本发明包括:

[0217]



[0218] 其中,R是具有1到10个碳原子的直链或支链烷基,并且q是从1到50的整数。

[0219] 此外,铝氧烷可以具有式 $\text{R}^t\text{---}_{5r+a}\text{R}^b\text{---}_{r-a}\text{Al}_{4r}\text{---}_{3r}$ 的笼形结构,其中 R^t 是具有1到10个碳

原子的末端直链或支链烷基基团； R^b 是具有1到10个碳原子的桥连直链或支链烷基基团； r 是3或4；并且 $\alpha = n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$ ，其中 $n_{Al(3)}$ 是三配位铝原子的数目， $n_{O(2)}$ 是二配位氧原子的数目， $n_{O(4)}$ 是4配位氧原子的数目。

[0220] 因此，可以用于本发明的催化剂组合物中的铝氧烷一般由式诸如 $(R-Al-O)_p$ 、 $R(R-Al-O)_q AlR_2$ 及类似式表示。在这些式中，R基团一般为直链或支链C₁-C₆烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。根据本发明可应用的铝氧烷化合物的例子包括但不限于甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、仲丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、1-戊基铝氧烷、2-戊基铝氧烷、3-戊基铝氧烷、异戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷及类似物或它们的任何组合。甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷是分别从三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝制备，并且有时分别被称为聚（甲基氧化铝）、聚（乙基氧化铝）和聚（异丁基氧化铝）。与三烷基铝组合使用铝氧烷也在本发明的范围内，例如在美国专利号4,794,096中所公开的，其通过引用以其全部并入本文。

[0221] 本发明分别考虑在铝氧烷式子 $(R-Al-O)_p$ 和 $R(R-Al-O)_q AlR_2$ 中 p 和 q 的许多值。在一些方面中， p 和 q 至少为3。然而，取决于有机铝氧烷如何被制备、贮存和使用，在铝氧烷的单个样品中， p 和 q 的值可变，并且有机铝氧烷的这样的组合被本文考虑在内。

[0222] 在包含铝氧烷的催化剂组合物的制备中，组合物中铝氧烷（一种或多种）中的铝的总摩尔数与双核茂金属化合物（一种或多种）的总摩尔数的摩尔比通常在大约1：10和大约100,000：1之间。另一方面，该摩尔比在从大约5：1到大约15,000：1范围内。任选地，被加入到聚合区的铝氧烷在从大约0.01mg/L到大约1000mg/L，从大约0.1mg/L到大约100mg/L，或者从大约1mg/L到大约50mg/L的范围内。

[0223] 有机铝氧烷可以通过各种方法制备。有机铝氧烷制备的例子在美国专利3,242,099和4,808,561中被公开，它们中的每一个通过引用整体并入本文。例如，在惰性有机溶剂中的水可以与烷基铝化合物比如 $(R^2)_3 Al$ 反应，以形成期望的有机铝氧烷化合物。尽管并非意欲被该陈述所限制，但认为，该合成方法能够提供线型和环状R-Al-O铝氧烷种类的混合物，两种均被本发明包括。可选地，通过使烷基铝化合物比如 $(R^2)_3 Al$ 与水合物盐比如水合硫酸铜在惰性有机溶剂中反应，来制备有机铝氧烷。

[0224] 有机硼 / 有机硼酸盐化合物

[0225] 根据本发明的另一方面，提供了包含有机硼或有机硼酸盐化合物的催化剂组合物。这种化合物包括中性硼化合物、硼酸盐和类似物或者其组合。例如，考虑氟有机硼化合物和氟有机硼酸盐化合物。

[0226] 在本发明，可以使用任何氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物。可以被用在本发明中的氟有机硼酸盐化合物的例子包括但不限于，氟化芳基硼酸盐，例如N,N-二甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐、三苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸盐、四（五氟苯基）硼酸锂、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双（三氟甲基）苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双（三氟甲基）苯基]硼酸盐及类似物，或它们的混合物。可以被用作本发明中的助催化剂的氟有机硼化合物的例子包括但不限于三（五氟苯基）硼、三[3,5-双（三氟甲基）苯基]硼及类似物，或它们的混合物。尽管不期望束缚于下面的理论，但氟有机硼酸盐和氟有机硼化合物及相关化合物的这些例子被认为当与有机金属或茂金属化合物结合时形成了“弱配位”阴离子，如在美国专利号5,919,983中所公开的，其公开内容通过引用以其全部并入本文。申请人还

考虑了在化学结构中包含两个或更多个硼原子的二硼或双硼化合物或其它双官能化合物的使用,诸如在 J. Am. Chem. Soc. , 2005, 127, pp. 14756-14768 中公开的,它们的内容通过引用以其全部并入本文。

[0227] 一般而言,可以使用任何数量的有机硼化合物。根据本发明的一个方面,在催化剂组合物中有机硼或有机硼酸盐化合物(一种或多种)的总摩尔数与双核茂金属化合物(一种或多种)的总摩尔数的摩尔比在大约 0.1 : 1 到大约 15 : 1 的范围内。典型地,用作双核茂金属的助催化剂的氟有机硼或者氟有机硼酸盐化合物的量是每摩尔双核茂金属化合物大约 0.5 摩尔到大约 10 摩尔硼 / 硼酸盐化合物。根据本发明的另一方面,氟有机硼或者氟有机硼酸盐化合物的量是每摩尔双核茂金属化合物大约 0.8 摩尔到大约 5 摩尔硼 / 硼酸盐化合物。

[0228] 电离化离子化合物

[0229] 本发明进一步提供包括电离化离子化合物的催化剂组合物。电离化离子化合物是可以用作助催化剂以增强催化剂组合物活性的离子化合物。尽管不期望束缚于理论,但认为,电离化离子化合物能够与茂金属化合物反应并且将茂金属转化成一种或者多种阳离子茂金属化合物,或者初期 (incipient) 阳离子茂金属化合物。再次,尽管不期望束缚于理论,但认为,该电离化离子化合物能够通过完全地或者部分地从茂金属提取阴离子配体,起到电离化合物的作用,所述阴离子配体可能为非 η^5 -链二烯基配体,比如 X^1 或者 X^2 。然而,电离化离子化合物是活化剂,无论它是否电离双核茂金属,以形成离子对的方式夺取 X^1 或 X^2 配体,削弱双核茂金属中的金属 - X^1 或金属 - X^2 键,简单地与 X^1 或 X^2 配体配位,还是通过一些其它机理活化茂金属。

[0230] 此外,电离化离子化合物不必仅仅活化茂金属化合物。当与不包含电离化离子化合物的催化剂组合物相比时,电离化离子化合物的活化功能在增强作为整体的催化剂组合物的活性上是明显的。

[0231] 电离化离子化合物的实例包括但不限于下面的化合物:三(正丁基)铵四(对甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(间甲苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(对甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(间甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(对甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(间甲苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、草鎓四(对甲苯基)硼酸盐、草鎓四(间甲苯基)硼酸盐、草鎓四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、草鎓四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、草鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、草鎓四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、四(对甲苯基)硼酸锂、四(间甲苯基)硼酸锂、四(2,4-二甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二甲基苯基)硼酸锂、四氟硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸钠、四苯基硼酸钠、四(对甲苯基)硼酸钠、四(间甲苯基)硼酸钠、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钠、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钠、四氟硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四苯基硼酸钾、四(对甲

苯基)硼酸钾、四(间甲苯基)硼酸钾、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钾、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钾、四氟硼酸钾、四(五氟苯基)铝酸锂、四苯基铝酸锂、四(对甲苯基)铝酸锂、四(间甲苯基)铝酸锂、四(2,4-二甲基苯基)铝酸锂、四(3,5-二甲基苯基)铝酸锂、四氟铝酸锂、四(五氟苯基)铝酸钠、四苯基铝酸钠、四(对甲苯基)铝酸钠、四(间甲苯基)铝酸钠、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钠、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钠、四氟铝酸钠、四(五氟苯基)铝酸钾、四苯基铝酸钾、四(对甲苯基)铝酸钾、四(间甲苯基)铝酸钾、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钾、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钾和类似物、或其组合。在本发明中有用的电离化离子化合物并不限于这些；电离化离子化合物的其它例子公开在美国专利号 5,576,259 和 5,807,938 中，它们的公开内容通过引用以其全部并入本文。

[0232] 烯烃单体

[0233] 可以用于本发明的催化剂组合物和聚合过程的不饱和反应物一般包括烯烃化合物，其每分子具有约 2 至约 30 个碳原子，并且具有至少一个烯烃双键。本发明包括使用单一烯烃例如乙烯或丙烯的均聚反应过程，以及与至少一个不同的烯烃化合物的共聚合反应。所产生的共聚物通常包括较大量的乙烯(> 50 摩尔百分比)和较少量的共聚单体(< 50 摩尔百分比)，尽管这并非必要条件。可以与乙烯共聚合的共聚单体在其分子链中常具有 3 至 20 个碳原子。

[0234] 无环、环状、多环、末端(α)、中间、直链的、支链的、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的烯烃可以被用在本发明中。例如，可以用本发明的催化剂组合物聚合的典型的不饱和化合物包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四种正辛烯(the four normal octenes)、四种正壬烯(the four normal nonenes)、五种正癸烯(the five normal decenes)等等或这些化合物的两种或多种的混合物。环状和双环烯烃，包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯及类似物，也可以被如上所述聚合。苯乙烯也可以被用作单体。

[0235] 当期望共聚物时，单体可以是例如乙烯或丙烯，其与共聚单体共聚。烯烃共聚单体的实例包括但不限于：1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯等。根据本发明的一个方面，共聚单体可以选自 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或苯乙烯。

[0236] 通常，被引入到反应器区中以产生共聚物的共聚单体的量基于单体和共聚单体的总重量是大约 0.01 到大约 50 重量百分比的共聚单体。根据本发明的另一方面，被引入到反应器区的共聚单体的量基于单体和共聚单体的总重量是大约 0.01 到大约 40 重量百分比的共聚单体。仍然另一方面，被引入到反应器区的共聚单体的量基于单体和共聚单体的总重量是大约 0.1 到大约 35 重量百分比的共聚单体。还有，在另一方面，引入到反应器区的共聚单体的量基于单体和共聚单体的总重量是大约 0.5 到大约 20 重量百分比的共聚单体。

[0237] 尽管不期望束缚于该理论，但在支化、取代的或官能化烯烃被用作反应物的情况下，认为，位阻可以阻止和 / 或减慢聚合过程。因此，预期距离碳 - 碳双键一定程度的烯烃的支化和 / 或环状部分(一个或多个)将不会以处于更接近碳 - 碳双键的相同烯烃取代基可能会阻碍该反应的方式阻碍反应。根据本发明的一个方面，至少一种单体 / 反应物是乙

烯，因此聚合是仅包括乙烯的均聚反应或者与不同的无环、环状、末端、中间、直链的、支链的、取代的或未取代的烯烃的共聚反应。另外，本发明的催化剂组合物可以被用在二烯属化合物的聚合中，所述二烯属化合物包括但不限于 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯和 1,5-己二烯。

[0238] 催化剂组合物的制备

[0239] 一方面，本发明包括催化剂组合物，其包括双核茂金属化合物和活化剂-载体的接触产物。这一组合物可以进一步包括有机铝化合物。此外，该催化剂组合物可以进一步包括至少一种任选的助催化剂，其中所述至少一种任选的助催化剂为至少一种铝氧烷化合物、至少一种有机锌化合物、至少一种有机硼或有机硼酸盐化合物、至少一种电离化离子化合物或其任意组合物。另一方面，提供了包括至少一种双核茂金属化合物与至少一种化合物的接触产物的催化剂组合物，所述至少一种化合物选自至少一种铝氧烷化合物、至少一种有机锌化合物、至少一种有机硼或有机硼酸盐化合物、至少一种电离化离子化合物或其任意组合物。

[0240] 本发明进一步包括制备这些催化剂组合物的方法，诸如，例如，以任何顺序或次序接触的各催化剂组分。

[0241] 所述至少一种双核茂金属化合物可以与烯烃单体——如果需要，但不必是待聚合的烯烃单体——和有机铝助催化剂预接触第一段时间，然后该预接触混合物与活化剂-载体接触。茂金属化合物或多种茂金属化合物、烯烃单体和有机铝化合物之间的所述第一段接触时间，即预接触时间一般在约 0.1 小时至约 24 小时的时间段范围内，例如大约 0.1 至大约 1 小时。也可以使用约 10 分钟至约 30 分钟的预接触时间。

[0242] 可选地，预接触过程可以分多步骤进行，而非单个步骤，其中多种混合物得以制备，每一种包括不同组的催化剂组分。例如，可以使至少两种催化剂组分接触而形成第一混合物，之后使该第一混合物与至少一种其它催化剂组分接触而形成第二混合物，等等。

[0243] 多个预接触步骤可以在单个容器或者在多个容器中进行。此外，多个预接触步骤可以串行地（相继地）、平行地或以其组合方式进行。例如，两种催化剂组分的第一混合物可以在第一容器中形成，包括该第一混合物以及一种另外的催化剂组分的第二混合物可以在该第一容器或者在第二容器中形成，所述第二容器一般被置于第一容器的下游。

[0244] 在另一方面，一种或多种催化剂组分可以被分开且用在不同的预接触处理中。例如，部分催化剂组分被进料到第一预接触容器中，用于与至少一种另外的催化剂组分预接触，而该相同的催化剂组分的剩余部分被进料到第二预接触容器，用于与至少一种另外的催化剂组分预接触或者直接进料到反应器中，或者其组合。预接触可以在任何合适的设备中进行，诸如罐、搅拌的混合罐、各种静态混合设备、烧瓶、任何类型的容器或这些装置的组合。

[0245] 在本发明的另一方面，在聚合反应正在进行时，可以使各种催化剂组分（例如双核茂金属、活化剂-载体、有机铝助催化剂和任选不饱和烃）在聚合反应器中同时接触。可选地，可以使这些催化剂组分的任何两种或多种在它们进入反应区之前在容器中预接触。该预接触步骤可以是连续过程，其中预接触产物被连续进料到反应器中，或者其可以是分步或分批过程，其中一批预接触产物可以被加入以制备催化剂组合物。该预接触步骤可以在范围可在数秒至多达几天或更长的时间期间内进行。在本方面，所述连续预接触步骤一

般持续约 1 秒至约 1 小时。在另一方面，连续预接触步骤持续约 10 秒至约 45 分钟，或者持续约 1 分钟至约 30 分钟。

[0246] 一旦茂金属化合物、烯烃单体和有机铝助催化剂的预接触混合物与活化剂 - 载体接触，该组合物（加入了活化剂 - 载体）被称为“后接触混合物”。在开始聚合过程之前，任选地，可以使所述后接触混合物保持接触第二时间期间，即后接触时间。预接触混合物与活化剂 - 载体之间的后接触时间范围一般在约 0.1 小时至约 24 小时。在进一步的方面，后接触时间范围在约 0.1 小时至约 1 小时。与没有预接触或后接触而制备的相同催化剂组合物相比，预接触步骤、后接触步骤或二者可以增加聚合物的产率。然而，预接触步骤、后接触步骤都不是必需的。

[0247] 后接触混合物可以在一个温度下被加热，且时间期间足以使预接触混合物和活化剂 - 载体吸附、浸渍或相互作用，以使预接触混合物的一部分组分被固定、吸附或沉积在其上。当使用加热时，后接触混合物一般被加热到约 0° F 至约 150° F 之间，或约 40° F 至约 95° F 之间。

[0248] 根据本发明的一个方面，在催化剂组合物中双核茂金属化合物的摩尔数与有机铝化合物的摩尔数的摩尔比一般在大约 1 : 1 到大约 1 : 10,000 范围内。另一方面，摩尔比在大约 1 : 1 到大约 1 : 1,000 的范围内。又一方面，双核茂金属化合物的摩尔数与有机铝化合物的摩尔数的摩尔比在大约 1 : 1 到大约 1 : 100 范围内。如果使用预接触和 / 或后接触步骤，这些摩尔比反映了在组合的预接触混合物和后接触混合物中双核茂金属化合物（一种或多种）的总摩尔数与有机铝化合物（一种或多种）总量的比例。

[0249] 当使用预接触步骤时，在预接触混合物中烯烃单体与双核茂金属的总摩尔数的摩尔比通常在从约 1 : 10 到大约 100,000 : 1 的范围内。每个组分的总摩尔数被用于该比例中，以说明本发明的其中使用多于一种烯烃单体和 / 或多于一种双核茂金属的方面。进一步地，在本发明的另一方面，该摩尔比可以在从大约 10 : 1 到大约 1,000 : 1 的范围内。

[0250] 通常，有机铝化合物与活化剂 - 载体的重量比在大约 10 : 1 到大约 1 : 1000 范围内。如果多于一种有机铝化合物和 / 或多于一种活化剂 - 载体被使用，该比例基于每种各组分的总重。另一方面，有机铝化合物与活化剂 - 载体的重量比在大约 3 : 1 到大约 1 : 100 范围，或大约 1 : 1 到大约 1 : 50 范围。

[0251] 在本发明的一些方面，双核茂金属化合物与活化剂 - 载体的重量比在从大约 1 : 1 到大约 1 : 1,000,000 范围。如果多于一种双核茂金属和 / 或多于一种活化剂 - 载体被使用，该比例基于每种各组分的总重。另一方面，该重量比在大约 1 : 5 到大约 1 : 100,000 范围，或者大约 1 : 10 到大约 1 : 10,000。仍在另一方面，双核茂金属化合物与活化剂 - 载体的重量比在大约 1 : 20 到大约 1 : 1000 的范围。

[0252] 依据本发明的一些方面，铝氧烷化合物对于形成本发明的催化剂组合物不是必需的。因此，聚合在不存在铝氧烷时进行。因此，在铝氧烷不存在的情况下，本发明可以使用例如有机铝化合物和活化剂 - 载体。尽管不期望被理论限制，但认为，有机铝化合物有可能不以与有机铝氧烷化合物相同的方式活化茂金属催化剂。

[0253] 另外，在一些方面，对于形成本发明的催化剂组合物，不需要有机硼或有机硼酸盐化合物。但是，铝氧烷、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或者其组合可以使用在本发明考虑和包含的其它催化剂组合物中。因此，在存在或者不存在活

化剂 - 载体以及存在或者不存在有机铝化合物的情况下,助催化剂如铝氧烷、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或者其组合可以与双核茂金属化合物一起使用。

[0254] 本发明的催化剂组合物的催化剂活性一般是每小时每克活化剂 - 载体大于大约 100 克聚乙烯 (缩写成 gP/(gAS • hr))。另一方面,所述催化剂活性大于大约 150gP/(gAS • hr)、大于大约 200gP/(gAS • hr)、大于大约 250gP/(gAS • hr)。仍有另一方面,本发明的催化剂组合物以具有大于大约 500gP/(gAS • hr)、大于大约 1000gP/(gAS • hr)、大于大约 1500gP/(gAS • hr) 的活性为特征。仍有另一方面,所述催化剂活性大于大约 2000gP/(gAS • hr)。在使用异丁烷作为稀释剂的淤浆聚合条件下,在大约 90℃的聚合温度和大约 500psig 的乙烯压力测定该活性。

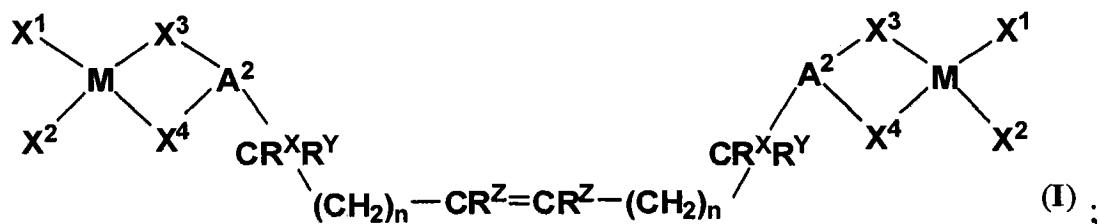
[0255] 本发明的其它方面不需要活化剂 - 载体。这些催化剂组合物包含至少一种双核茂金属化合物和至少一种化合物的接触产物,所述至少一种化合物选自至少一种铝氧烷化合物、至少一种有机锌化合物、至少一种有机硼或有机硼酸盐化合物、至少一种电离化离子化合物或其任意组合。本发明的该催化剂组合物的催化剂活性一般是每小时每克各自的铝氧烷化合物、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其任意组合大于大约 100 克聚乙烯。在另一方面,所述催化剂活性为每小时每克各自的铝氧烷化合物、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其任意组合物大于大约 250 克聚乙烯、或大于大约 500 克聚乙烯。仍有另一方面,所述催化活性每小时大于大约 1000 克或大于大约 2000 克聚乙烯。

[0256] 如上所述,在本发明的一些方面,可以预接触双核茂金属化合物、活化剂 - 载体、有机铝化合物和烯烃单体的任何组合。当与烯烃单体的任何预接触发生时,用在预接触步骤中的烯烃单体与待聚合的烯烃单体不必是相同的。此外,当催化剂组分的任何组合之间的预接触步骤被采用第一时间期间时,该预接触混合物可以用于催化剂组分的任何其它组合之间随后的后接触步骤中第二时间期间。例如,可以在预接触步骤中使用双核茂金属化合物、有机铝化合物和 1- 己烯第一时间期间,然后此预接触混合物可以与活化剂 - 载体接触以形成后接触混合物,该后接触混合物在开始聚合反应之前接触第二时间期间。例如,茂金属化合物、烯烃单体、活化剂 - 载体和有机铝化合物之间的所述第一接触时间期间,即预接触时间可以在约 0.1 小时至约 24 小时,约 0.1 小时至约 1 小时或者约 10 分钟至约 30 分钟。在开始聚合过程之前,任选地,可以使所述后接触混合物保持接触第二时间期间,即后接触时间。根据本发明的一方面,预接触混合物与任何剩余的催化剂组分之间的后接触时间是约 0.1 小时至约 24 小时,或约 0.1 小时至约 1 小时。

[0257] 聚合方法

[0258] 本发明的催化剂组合物可以被用于使烯烃聚合以形成均聚物或共聚物。在本发明的催化剂组合物存在下使烯烃聚合的一种这样的方法包括在聚合条件下使该催化剂组合物与至少一种烯烃单体及任选地至少一种烯烃共聚单体接触以生产聚合物或共聚物,其中催化剂组合物包括至少一种双核茂金属化合物和至少一种活化剂 - 载体的接触产物。所述至少一种双核茂金属化合物选自下式:

[0259]



[0260] 其中：

[0261] X^1 和 X^2 独立地是卤根或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0262] X^3 和 X^4 独立地是取代的环戊二烯基、茚基或芴基， X^3 和 X^4 上除桥连基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的烷基或烯基；

[0263] A^2 是取代的桥连基，包括硅桥连原子、锗桥连原子、锡桥连原子、碳桥连原子或具有 2–5 个碳原子的桥连链， A^2 上除烯基连接基以外的任何取代基独立地是氢原子或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；

[0264] M 是 Zr、Hf 或 Ti；

[0265] R^X 、 R^Y 和 R^Z 独立地是氢原子，或取代的或未取代的脂族、芳族或环状基团，或它们的组合；以及

[0266] n 是 0–12 范围内的整数，包含 0 和 12。

[0267] 本发明的催化剂组合物意欲用于使用各种类型的聚合反应器的任何烯烃聚合方法。如本文所用，“聚合反应器”包括能够聚合烯烃单体以产生均聚物或者共聚物的任何聚合反应器。这些均聚物和共聚物被称作树脂或聚合物。各种类型的反应器包括可以被称为间歇式反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管状反应器或高压釜反应器的那些反应器。气相反应器可以包括流化床反应器或者多级卧式反应器。淤浆反应器可以包括立式回路 (vertical loops) 或卧式回路 (horizontal loops)。高压反应器可以包括高压釜或管状反应器。反应器类型可以包括分批的或连续的过程。连续的过程可以使用间歇的或者连续的产品排放。过程也可以包括部分地或完全地直接再循环未反应的单体、未反应的共聚单体和 / 或稀释剂。

[0268] 本发明的聚合反应器体系可以包括一个体系内的一个类型的反应器或者相同类型或不同类型的多个反应器。在多个反应器中的聚合物的生产可以包括在至少两个独立的聚合反应器中的几个阶段，所述至少两个独立的聚合反应器通过转移设备而相互连接，这使得将由第一聚合反应器产生的聚合物转移至第二反应器是可能的。在一个反应器中的期望聚合条件可以不同于其它反应器的操作条件。可选地，在多个反应器中的聚合可以包括聚合物从一个反应器手动转移至随后的反应器，以进行连续的聚合。多反应器体系可以包括任何组合，其包括但不限于多个回路反应器、多个气相反应器、回路和气相反应器的组合、多个高压反应器或者高压反应器与回路和 / 或气相反应器的组合。多个反应器可以串联或并行操作。

[0269] 根据本发明的一个方面，聚合反应器体系可以包括至少一个回路淤浆反应器，该反应器包括立式或卧式回路。单体、稀释剂、催化剂和任选地任何共聚单体可以被连续进料至聚合发生的回路反应器中。通常，连续过程可以包括连续引入单体、催化剂和稀释剂至聚合反应器并从该反应器连续除去包含聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。反应器流出物可以被闪蒸，以从包含稀释剂、单体和 / 或共聚单体的液体中移走固体聚合物。各种技术可被用于

该分离步骤,其包括但不限于可包括加热和减压的任何组合的闪蒸;通过旋风分离器或旋液分离器中的旋风作用分离;或者通过离心分离。

[0270] 典型的淤浆聚合方法(也被称为粒形过程(particle form process))被公开在例如美国专利号3,248,179、4,501,885、5,565,175、5,575,979、6,239,235、6,262,191和6,833,415中,其每一个通过引用以其全部并入本文。

[0271] 用在淤浆聚合中的合适的稀释剂包括但不限于被聚合的单体和在反应条件下为液体的烃类。适合的稀释剂的实例包括但不限于烃类如丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一些回路聚合反应可以在不使用稀释剂的本体条件(bulk condition)下发生。一个实例是如在美国专利号5,455,314中公开的丙烯单体聚合,其通过引用以其全部并入本文。

[0272] 根据本发明的另一方面,聚合反应器可以包括至少一种气相反应器。此类体系可以使用连续的循环流,该循环流含有一种或多种单体,在催化剂存在下在聚合条件下连续地循环通过流化床。循环流可以从流化床中退出,并且再循环返回到反应器中。同时,聚合物产物可以从反应器中取出,并且新的或者新鲜的单体可以被加入以置换被聚合的单体。此类气相反应器可以包括烯烃的多步气相聚合的过程,其中烯烃在至少两个独立的气相聚合区中以气相被聚合,同时将在第一聚合区中所形成的含催化剂的聚合物送到第二聚合区中。一种类型的气相反应器被公开在美国专利号5,352,749、4,588,790和5,436,304中,它们的每一个通过引用以其全部并入本文。

[0273] 根据本发明的另一方面,高压聚合反应器可包括管状反应器或者高压釜反应器。管状反应器可以具有几个区,新鲜的单体、引发剂或催化剂被加入到那里。单体被携带在惰性气流中,并在反应器的一个区处引入。引发剂、催化剂和/或催化剂组分可以被携带在气流中,并在反应器的另一个区处被引入。气流被混合以进行聚合。可以适当地利用热和压力,以获得最佳的聚合反应条件。

[0274] 根据本发明的另一方面,聚合反应器可以包括溶液聚合反应器,其中通过合适的搅拌或其它方法,单体与催化剂组合物接触。可以使用包括惰性有机稀释剂或过量单体的载体。如果期望,在存在或缺乏液体物质的情况下,可以使单体以气相与催化反应产物接触。聚合区被保持在将导致在反应介质中形成聚合物溶液的温度和压力下。可以使用搅拌,以获得更好的温度控制,并且在整个聚合区维持均匀的聚合混合物。合适的方法被用于驱散聚合的放热。

[0275] 适合本发明的聚合反应器可以进一步包括至少一个原料进料系统、至少一个催化剂或催化剂组分的进料系统、和/或至少一个聚合物回收系统的任何组合。用于本发明的合适的反应器体系可以进一步包括用于原料纯化、催化剂贮存和制备、挤出(extrusion)、反应器冷却、聚合物回收、分级(fractionation)、再循环、贮存、输出(load out)、实验室分析和过程控制的体系。

[0276] 为了聚合效率和提供树脂性能所控制的条件包括温度、压力和各种反应物的浓度。聚合温度可影响催化剂产率、聚合物分子量和分子量分布。根据吉布斯自由能方程,适当的聚合温度可以是在解聚温度之下的任何温度。典型地,这包括从大约60℃至大约280℃,例如从大约70℃至大约110℃,这取决于聚合反应器的类型。

[0277] 根据反应器和聚合类型,适合的压力也将改变。回路反应器的液相聚合的压力典

型在 1000psig 以下。气相聚合的压力通常在大约 200 到 500psig。在管状或高压釜反应器中的高压聚合通常在大约 20,000 到 75,000psig 下运行。聚合反应器也可在通常更高温度和压力下发生的超临界区域操作。压力 / 温度图的临界点之上（超临界相）的操作可提供优点。

[0278] 各种反应物的浓度可被控制以产生具有特定物理和机械性能的树脂。通过树脂和形成该产物的方法形成的提议的最终应用的产物决定期望的树脂性质。机械性能包括拉伸、弯曲、撞击、蠕变 (creep)、应力松弛和硬度测试。物理性能包括密度、分子量、分子量分布、熔化温度、玻璃化转变温度、结晶熔化温度、密度、立体有规性、龟裂增长、长链文化和流变测量。

[0279] 单体、共聚单体、氢、助催化剂、改性剂和电子供体的浓度在产生这些树脂特性中是重要的。共聚单体被用来控制产物密度。氢被用来控制产物分子量。助催化剂可被用来烷基化、清除毒物和控制分子量。改性剂可被用来控制产物性能，电子供体影响立体有规性。另外，毒物的浓度被最小化，因为它们影响反应和产物性能。

[0280] 聚合物或树脂可被形成各种制品，其包括但不限于瓶、鼓、玩具、家用容器、器皿、膜产品、筒、燃料箱、管、土工膜 (geomembrane) 和衬垫。多种方法可被用来形成这些制品，其包括但不限于吹塑、挤压成形、旋转模塑、热成型、铸型 (cast molding) 等。聚合后，在制造期间，可将添加剂和改性剂加入到聚合物中以提供更好的处理并实现最终产品的期望性能。添加剂包括表面改性剂如增滑剂、防结块剂 (antiblocks)、粘合剂；抗氧化剂如主抗氧化剂和二次抗氧化剂；颜料；操作助剂 (processing aids) 如石蜡 / 油和含氟弹性体；和特殊添加剂如阻燃剂、抗静电剂、清除剂、吸收剂、气味增强剂 (odor enhancer) 和降解剂。

[0281] 依据本发明生产的乙烯均聚物和共聚物通常具有从大约 0.01 至大约 100g/10min 的熔体指数。例如，在本发明的一些方面考虑在大约 0.1 至大约 50g/10min 或大约 0.5 到大约 25g/10min 范围内的熔体指数。

[0282] 使用本发明的一种或多种双核茂金属化合物生成的乙烯基聚合物的密度通常落入大约 0.88 到大约 0.97g/cc 的范围内。在本发明的一个方面，聚合物密度在大约 0.90 到大约 0.95g/cc 的范围内。仍有另一方面，密度通常在大约 0.91 到大约 0.94g/cc 的范围内。

[0283] 如果依照本发明生成的合成聚合物是例如乙烯聚合物或共聚物，其可以被形成为各种各样的制品。这样的制品包括但不限于模压产品、家用容器、器具、薄膜或片材 (sheet) 产品、鼓、油箱、管、土工膜和衬垫等。各种方法可用于形成这些制品。这些方法的非限制性实例包括注塑、吹塑、薄膜挤出、片材挤出、型材挤塑等。此外，添加剂和改性剂常被加入到这些聚合物中，目的是提供有益的聚合物处理或最终产品的特性。

实施例

[0284] 本发明通过下面的实施例被进一步阐明，所述实施例不以任何方式被解释为对其范围加以限定。各种各样的其它方面、实施方式、修改和其等价物，在阅读本文的说明书之后，其可以使本领域普通技术人员在不背离本发明的精神或者所附权利要求书的范围的情况下想到它们。

[0285] 在 Varian Mercury Plus 300NMR 光谱仪上，在 300MHz 操作 ^1H NMR (CDCl_3 溶剂，参照 7.24ppm 处残余 CHCl_3 的质子峰) 或在 75MHz 操作 ^{13}C NMR (CDCl_3 溶剂，参照 77.00ppm 处

CHCl₃ 的中心线), 获得核磁共振 (NMR) 图谱。

[0286] 除 NMR 之外, 热脱附质谱方法 (直插式探针质谱 (direct insertion probe mass spectrometry) 或 DIPMS) 被用于表征和鉴定实施例中的双核茂金属化合物。质谱仪具有如下性能 :70ev 电子轰击电离, 35 到 1200amu 的质量范围, 最高温度达至少 650°C 的直接探针插入配件 (direct probe insertion accessory) 和能够对经典的探针运行的宽峰进行积分的软件 (software capable of integrating broad peaks typical of probe runs)。使用 Finnigan™ TSQ 7000™ 仪、35 至 1400(1 秒扫描时间) 的扫描范围、常规的薄线 (thin wire) (尖部有回路) 探针尖部、180°C 的源温、 2×10^{-6} 的歧管真空以及用于峰积分和仪器控制的 Finnigan™ Excalibur™ 软件来进行该方法。可以使用其它具有相当的质量范围和探针性能的仪器。

[0287] 在 DIPMS 方法中, 使用微量进样器 (micro syringe) 将样品放置在探针尖部。实际上, 能够被转移至探针的最小滴的样品通常给出最好的结果。将样品放置在探针上之后, 允许其保持 5-10 分钟以允许包含关注的化合物的大多数稀释剂 / 溶剂蒸发。在将探针插入仪器之前允许稀释剂 / 溶剂蒸发等等将减少插入过程期间液滴从尖部掉落的机会。插入探针之后, 温度程序和数据采集周期 (data acquisition cycles) 开始。所使用的温度程序是 50°C (保持 1 分钟), 30°C /min 的升温速率 (temperature ramp), 650°C 的最终温度 (保持 5 分钟)。该程序占用 26 分钟完成。灯丝开启 0.5 分钟进入运行并保持开启直至温度程序完成。在允许探针尖部冷却的几分钟之后, 从仪器上除去探针, 结束分析周期。

[0288] Finnigan™ 仪具有可移动的离子体积 (ion volumes); 在每两次运行之后其被改变和清除以最小化剩余物在透镜和其它源元件上的积累。结果通常输出为显示总离子电流对时间的图。

[0289] 根据 ASTM D1238, 在 190°C, 以 2,160 克重量, 测定熔体指数 (MI, g/10min)。

[0290] 根据 ASTM D1238, 在 190°C 下, 以 21,600 克重量, 测定高负荷熔体流动指数 (HLMI, g/10min)。

[0291] 依照 ASTM D1505 和 ASTM D1928, 方法 C, 以约 15°C / 小时冷却, 在室温下调节约 40 小时, 在压模塑样品上测定以克 / 立方厘米 (g/cc) 表示的聚合物密度。

[0292] 熔体流变学表征用本领域技术人员已知的方法测定。例如, 在 Rheometrics Scientific Inc. 的 ARES 流变仪上, 利用平行板几何学, 进行微小应变 (10%) 振荡剪切测量。所有的流变学测试在 190°C 进行。

[0293] 使用 PL 220SEC 高温色谱法装置 (Polymer Laboratories), 用三氯苯 (TCB) 作溶剂, 在 145°C 的温度下以 1mL/ 分钟的流速, 获得分子量和分子量分布。在 TCB 中使用浓度为 0.5g/L 的 BHT (2,6- 二 - 叔丁基 -4- 甲基苯酚) 作为稳定剂。采用 200 μL 的注入体积, 公称聚合物浓度为 1.5mg/mL。通过在 150°C 加热 5 小时, 有时进行温和搅拌, 进行样品在稳定的 TCB 中的溶解。使用的柱是三个 PLgel Mixed A LS 柱 (7.8 × 300mm), 并且用分子量已被确定的宽线性聚乙烯标准 (Chevron Phillips Chemical Marlex® BHB 5003) 校准该柱。

[0294] 分子量分布和文化图通过使用 FTIR 检测仪的尺寸排阻色谱法 (SEC) 获得。色谱条件是上面所描述的那些条件。然而, 样品注入体积是 500 微升。样品通过加热的输送线和流动池 (KBr 窗口, 1mm 光程, 以及约 70 μL 池体积) 被引入 FTIR 检测仪中。输送线和流动池的温度被分别保持在 143±1°C 和 140±1°C。在这些研究中使用了安装有窄带碲镉汞

(MCT) 检测仪的 Perkin Elmer FTIR 分光光度计 (PE 2000)。

[0295] 所有的光谱使用 Perkin Elmer Timebase 软件获得。在每次运行之前获得 TCB 溶剂的背景光谱。所有的红外 (IR) 光谱在 8cm^{-1} 分辨率 (16 次扫描) 下测量。色谱图使用 $3000\text{--}2700\text{cm}^{-1}$ 光谱范围内的均方根吸光度产生 (即,FTIR 作为浓度检测仪使用)。分子量计算如前面所描述通过使用宽分子量聚乙烯 (PE) 标准进行 (参见 Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB. Polymer 2000 ;41 : 7175)。随后利用化学计量技术, 对来自色谱图单个时间段的光谱进行共聚单体文化水平的分析。在远远超过优良信噪比所需的样品浓度 (即, 在检测器中 $> 0.08\text{mg/ml}$) 下, 采用所有的校准光谱。

[0296] 文化含量如下进行测定。窄分子量 (重均分子量与数均分子量之比 M_w/M_n 大约为 1.1 至 1.3), 乙烯 1-丁烯、乙烯 1-己烯、聚乙烯均聚物和低分子量烷烃的溶剂梯度部分被用在校准和验证研究中。这些样品的总甲基含量在每 1000 总碳 1.4 到 82.7 甲基的范围。样品甲基含量从 M_n 计算或者使用 C-13NMR 光谱测定。如前面所描述, 使用在 125°C 下运行的 500MHz Varian Unity 光谱仪, 在 TCB 中的 15wt. % 样品上获得 C-13 NMR 光谱 (见 Randall JC, Hsieh ET, NMR and Macromolecules ;Sequence, Dynamic, and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington DC, 1984)。通过乘以 ($\times 1000$) 总甲基信号与总信号强度之比, 获得通过 NMR 测定的每 1000 碳的甲基含量。

[0297] 偏最小二乘法 (PLS) 校准曲线使用 Pirouette 化学计量软件 (Infometrix) 产生, 以关联 25 个样品的 FTIR 吸收光谱的变化与计算的或者 NMR 测定的甲基 /1000 总碳值。在校准模型中使用的 FTIR 吸收光谱从全部样品中收集的共加和 (co-add) 光谱作出。为了最小化残留溶剂吸收的效应, 在校准步骤中仅使用一部分光谱区 (2996 和 2836cm^{-1})。光谱数据的预处理包括面积归一化, 其采用光谱的一阶导数和居中于所有数据的平均数。

[0298] 使用交叉确认方法 ($\text{RSQ} = 0.999$, $\text{SEV} = 0.7$) 计算和最优化四组分校准模型。校准模型使用 23 个附加样品被证实。确认数据的预测值对实际值显示出优良的相关性 ($\text{RSQ} = 0.987$), 并显示出等于每 1000 个总碳分子 $+/-0.4$ 甲基基团的预测均方根偏差。

[0299] 通过减去甲基链末端组成 (contribution) 计算短链文化水平。使用方程 $\text{Mece} = \text{C}(2-\text{Vce})/\text{Ms}$ 计算甲基链末端的数目, 其中 Mece 是每 1000 个总碳分子的甲基链末端数目, C 是等于 14000 的常数, Vce 是乙烯基封端的链末端数目 (例如, 对铬催化的树脂而言为 1), 以及 Ms 是针对分子量分布的特定片段计算的分子量。

[0300] 通过用硫酸根或硫酸氢根源化学处理氧化铝的方法形成硫酸化氧化铝。所述硫酸根或硫酸氢根源可以包括例如硫酸、硫酸铵或硫酸氢铵。在示例性方法中, 以 W. R. Grace Alumina A 销售的商业氧化铝通过用含 15-20% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 H_2SO_4 的水溶液浸渍而被硫酸化。将该硫酸化氧化铝在 550°C 在空气中 ($240^\circ\text{C}/\text{h}$ 缓升速率 (ramp rate)) 煅烧, 在该温度下具有 3h 保持期间 (hold period)。之后, 收集硫酸化氧化铝并贮存在干燥氮气下, 并且在未暴露于大气的情况下使用。

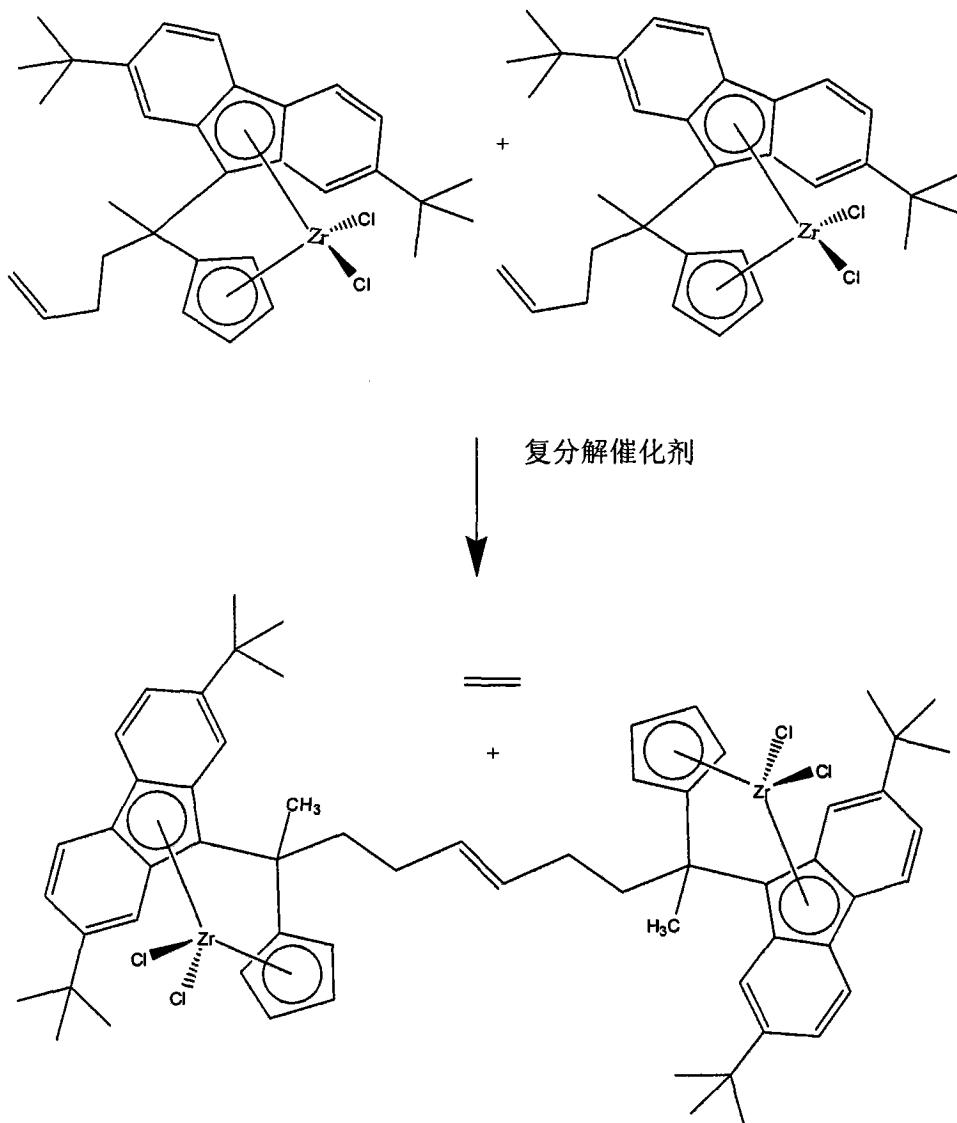
[0301] 实施例 1

[0302] 使用烯烃复分解合成 3-己烯基-1,6-二-[1-(甲基)-1-(环戊二烯基)-1-(2,7-二叔丁基芴-1-基)甲烷二氯化锆], $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{Zr}_2\text{Cl}_4$ (DMET 1)

[0303] DMET 1 是本发明的纳米级连接的双核化合物。其使用单一茂金属反应物产生,

并且因此是，同核化合物。用来产生 DMET 1 的反应物茂金属是 1-(甲基)-1-(3-丁烯基)-1-(环戊二烯基)-1-(2,7-二叔丁基芴-1-基)甲烷二氯化锆， $C_{32}H_{38}ZrCl_2$ （缩写为“MET 1”）。对于本发明的此实施例的反应路线图图示在下面：

[0304]



[0305] MET 1 茂金属起始物质可根据适当的方法制备。一种此类技术记载在美国专利 7,064,225 中，该专利的全部公开内容通过引用合并入本文中。

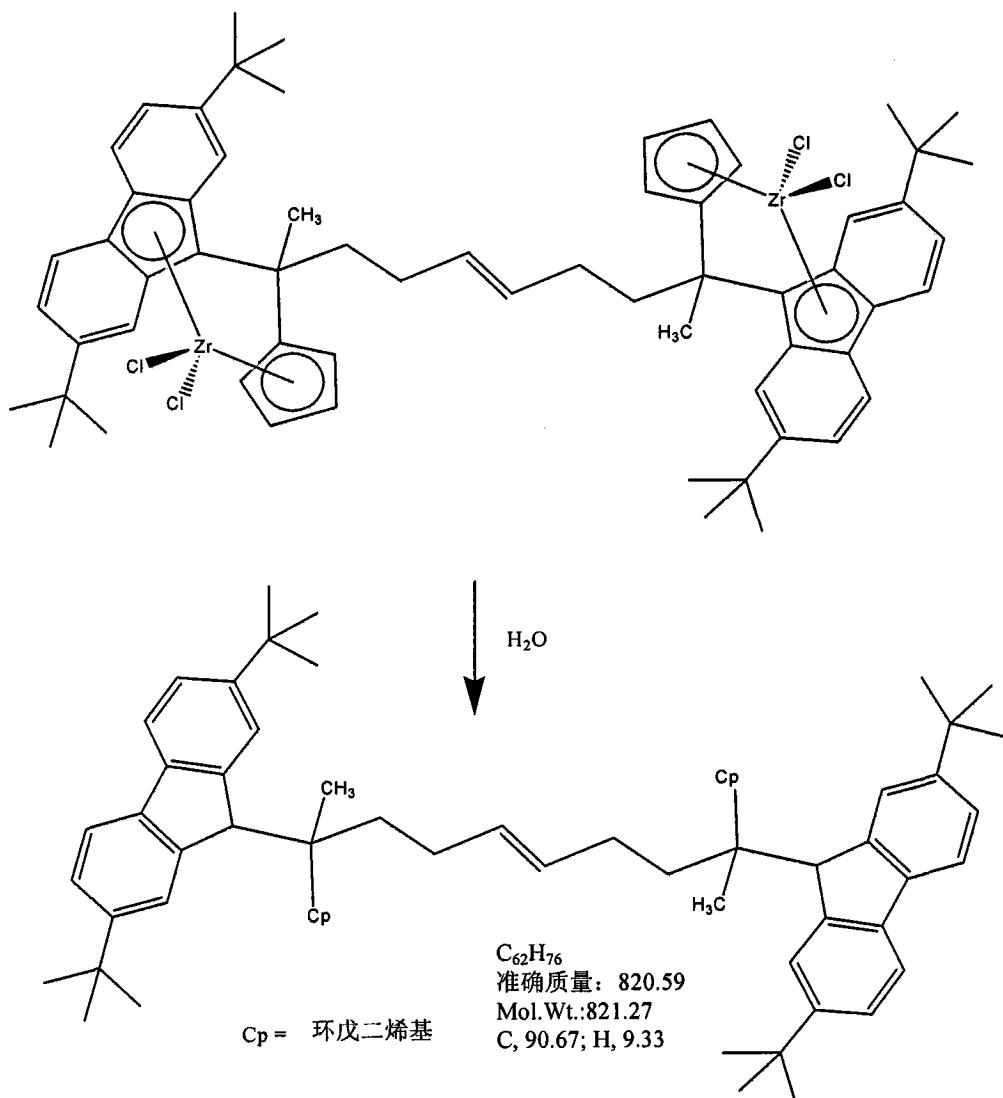
[0306] 将约 1mg 二(三环己基膦)亚苄基二氯化钌(IV)(格拉布斯第一代复分解催化剂)在惰性氮气气氛中装入反应器中。约 118mg MET 1 加入至反应器中后，经注射器加入约 2mL 苯-d6。使反应在环境温度下继续进行。初始生成橙色溶液，并从反应混合物中释放乙烯。随着反应继续进行，反应混合物变成混浊的橙色。大约 5 小时后，向反应混合物中加入约 2mL 苯-d6。4 天后，得到橙色悬浮液。14 天后，从反应器中取出几毫克生成的固体悬浮液。该反应产物溶解在 D- 氯仿中以形成稀释的样品，随后通过 1H-NMR 分析。尽管样品非常稀，但 NMR 确认了所需双核化合物 DMET 1 的存在。

[0307] 实施例 2

[0308] DMET 1, $C_{62}H_{72}Zr_2Cl_4$, 水解为游离配体 $C_{62}H_{76}$

[0309] 约 25mg 实施例 1 的固体 DMET 1 反应产物置于瓶中，并使用在约 0.5mL 甲苯中的约 10 微升水进行水解。如下面的反应路线图中所示，该金属被水解为游离配体 ($C_{62}H_{76}$)，随后该配体被表征。

[0310]



[0311] 使用上面概述的热脱附质谱法 DIPMS 分析游离配体 ($C_{62}H_{76}$) 样品。如图 1-2 中所示，观察到的明显的分子离子与游离配体 ($C_{62}H_{76}$) 的 820 道尔顿的预期分子量相符。

[0312] 实施例 3

[0313] 使用烯烃复分解大规模合成 DMET 1, $C_{62}H_{72}Zr_2Cl_4$

[0314] 此烯烃复分解反应使用实施例 1 中采用的相同的茂金属 MET 1 反应物。约 2.4g(约 5mmol)MET 1 装入至惰性气氛中的反应器中。约 100mL 甲苯加入至反应器中，生成清亮的鲜红色 - 橙色溶液。在瓶中通过将约 6mg 二 (三环己基膦) 亚苄基二氯化钌 (IV) (格拉布斯第一代复分解催化剂) 和约 6ml 甲苯混合而制备钌催化剂混合物。生成的紫色钌催化剂溶液在约 1 小时内以小部分分批地加入至反应器中的 MET 1 溶液中。约 2.5 小时后，反应混合物变混浊。24 小时后，将另外 10mg 所述钌催化剂加入至反应混合物中，该混合物随后变得非常混浊。在环境温度下 44 小时后，观察到不溶的红色复合物粘在反应器壁上，并且溶液变得更稠。将另外 8mg 所述钌催化剂加入至反应混合物中。继续搅拌 5 天后

(在环境温度下总计 8 天), 将得到的红色 - 橙色混合物封盖并使其沉降。经 11 天的沉降期后, 从固相中倒出上清液。继续 3 天后, 在约 8 小时通过一层玻璃料经过滤内去除残留的液体。残留的固体用 4 份 15-mL 戊烷在轻度真空下洗涤。真空干燥得到约 2.4g 红色 - 橙色粉末。

[0315] 一部分该反应产物溶解在 D- 氯仿中, 随后通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (见图 3)。NMR 分析确认 MET 1 转变成为同质异构的双核茂金属化合物 DMET 1。异构体衍生自链烯基双键的两种立体化学, 顺式或反式, 以及茂金属部分的桥连碳原子的 R 或 S 手性。

[0316] 图 4 显示了在 D- 氯仿中的 MET 1 反应物的 NMR 光谱。末端乙烯基质子位于约 5.0 至 5.5ppm 之间。在图 3 中这些质子共振的消失还证明 MET 1 转变和复分解为 DMET 1。

[0317] 实施例 4-11

[0318] 使用基于双核茂金属 DMET 1 和茂金属 MET 1 的催化剂系统聚合试验

[0319] 本发明的双核茂金属化合物被用作聚合烯烃的催化剂体系的一部分。所有的聚合都在 1 加仑不锈钢半间歇式反应器中进行。在所有的聚合试验中使用 2 升异丁烷和烷基铝助催化剂。典型的聚合方案如下进行: 烷基铝、活化剂 - 载体和茂金属通过进料口顺序地加入, 同时排出异丁烷蒸汽。关闭进料口并加入大约 2 升异丁烷。搅拌反应器的内含物并且加热至期望的试验温度, 然后与期望数量的己烯一起引入乙烯。乙烯根据需要被进料, 以保持特定长度的聚合试验的特定压力。在整个聚合中将反应器保持和控制在期望的试验温度。完成后, 停止乙烯流, 使反应器缓慢降压。打开反应器, 收集聚合物产物并在大约 50°C 的真空下干燥至少 2 小时。

[0320] 表 I 总结了实施例 4-11 中采用的催化剂系统和生成的聚合物的性质。在实施例 4-11 中, 实施例 1 的双核茂金属产物 (DMET 1) 和实施例 1 的反应物茂金属 (MET 1) 进行比较。采用的具体聚合条件为 30 分钟运行时间, 反应温度 80°C, 450psig 乙烯进料和 45g 1- 己烯, 每 100mg 硫酸化氧化铝含有 0.5mmol 三异丁基铝 (TIBA)。茂金属或双核茂金属 (MET 1 或 DMET 1) 的负载量从约 5 微摩尔 Zr/g 硫酸化氧化铝变化至约 40 微摩尔 Zr/g 硫酸化氧化铝。

[0321] 双核茂金属化合物 DMET 1 由含有在 20mL 甲苯中的 10mg DMET 1 的溶液供应。因此, 例如, 使用 100mg 硫酸化氧化铝上的 2.5mg DMET 1 负载量 (5mL DMET 1 的甲苯溶液), 以及 0.5mL 己烷中的 1.0M TIBA 进行实施例 4。

[0322] 表 I 中的结果表明在使用 DMET 1 和 MET 1 两者的催化剂系统之间聚烯烃共聚物产量 (产生的 g PE) 相似。然而, 在低 Zr 负载下的结果意味着 DMET 1 具有优于 MET 1 的生产率。

[0323] 如表 I 中的短链分支含量所示, 在全部的锆负载范围内, DMET 1 掺入的 1- 己烯的水平均高于 MET 1。当 Zr 负载减少时, DMET 1 还增强了共聚单体的掺入, 而 MET 1 对 Zr 负载具有相对平坦的响应。

[0324] 与 DMET 1 相比, MET 1 产生较高分子量的共聚物, 不管使用表 I 中的 M_w 或 M_n 进行比较。当 Zr 负载减小时, 对于两种催化剂 M_w 均下降, 但 DMET 1 的响应小一些。DMET 1 二阳离子的掺入增加, 似乎增加了链转移。因此, 对于 DMET 1, 当 Zr 负载减小时分子量的降低不太明显。

[0325] 图 5-6 图示了使用包含双核茂金属 DMET 1 的催化剂系统产生的实施例 4-7 的聚

合物的流变学曲线。在图 5 中在低剪切率下的较高粘度符合随茂金属负载的减小流变学宽度增加的模式。这些聚合物可用于需要较好的剪切响应的应用中, 诸如较容易地加工茂金属线性低密度聚乙烯。

[0326] 图 7-10 显示了对相同 Zr 负载下的比较绘制的实施例 4-11 的聚合物的分子量分布。使用尺寸排阻色谱法, 根据上面讨论的步骤生成此数据。使用 DMET 1 在高 Zr 负载下产生的聚合物的较宽分子量分布图示在图 9-10 中。

[0327] 表 I. 在不同的 Zr 负载下 DMET 1 与 MET 1 的比较

[0328]

实施例	催化剂	$\mu\text{ mol Zr/g}$	g PE	SCB	Mn/1000	Mw/1000	PDI	MI	HLMI
4	DMET 1	40	151	8.4	95.9	241.3	2.52	0.02	0.95
5	DMET 1	20	82	8.9	107.8	289.7	2.69	0	0.44
6	DMET 1	10	47	10.2	103.0	303.0	2.94	0	0.41
7	DMET 1	5	17	10.9	91.2	309.2	3.39	---	---
8	MET 1	40	181	6.7	116.4	253.7	2.18	0	0.72
9	MET 1	20	94	6.1	137.0	331.5	2.42	0	0.30
10	MET 1	10	27	7.6	111.2	413.8	3.72	0	0.12
11	MET 1	5	10	7.1	143.7	471.1	3.28	---	---

[0329] 表 I 中注释 :

[0330] - $\mu\text{ mol Zr/g}$ - 微摩尔 Zr/g 硫酸化氧化铝 .

[0331] - g PE- 产生的乙烯 / 己烯共聚物克数

[0332] - SCB- 每 1000 个碳原子的短链分支数目

[0333] - Mn- 数均分子量

[0334] - Mw- 重均分子量

[0335] - PDI- 多分散性指数, Mw/Mn

[0336] - MI 和 HLMI- 单位为 g/10min。

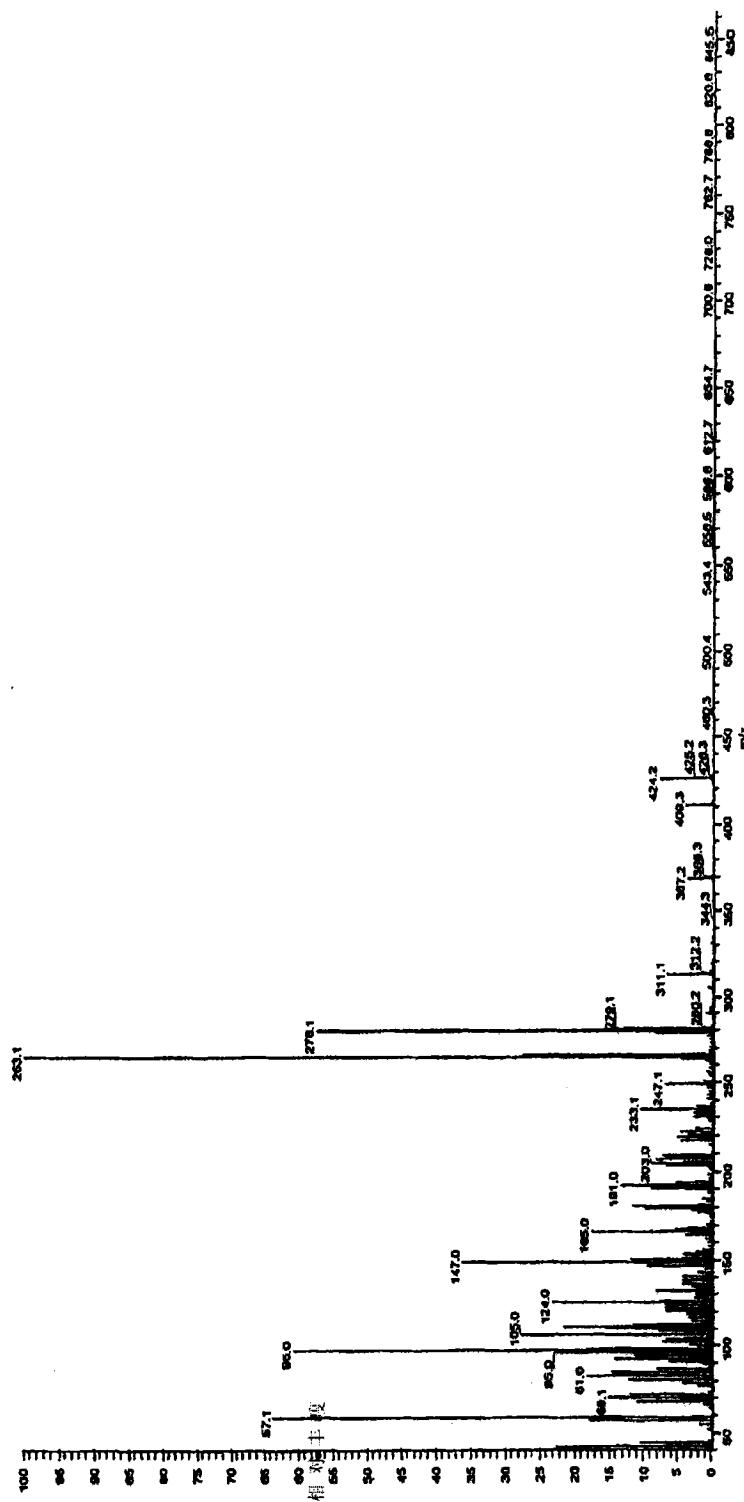


图 1

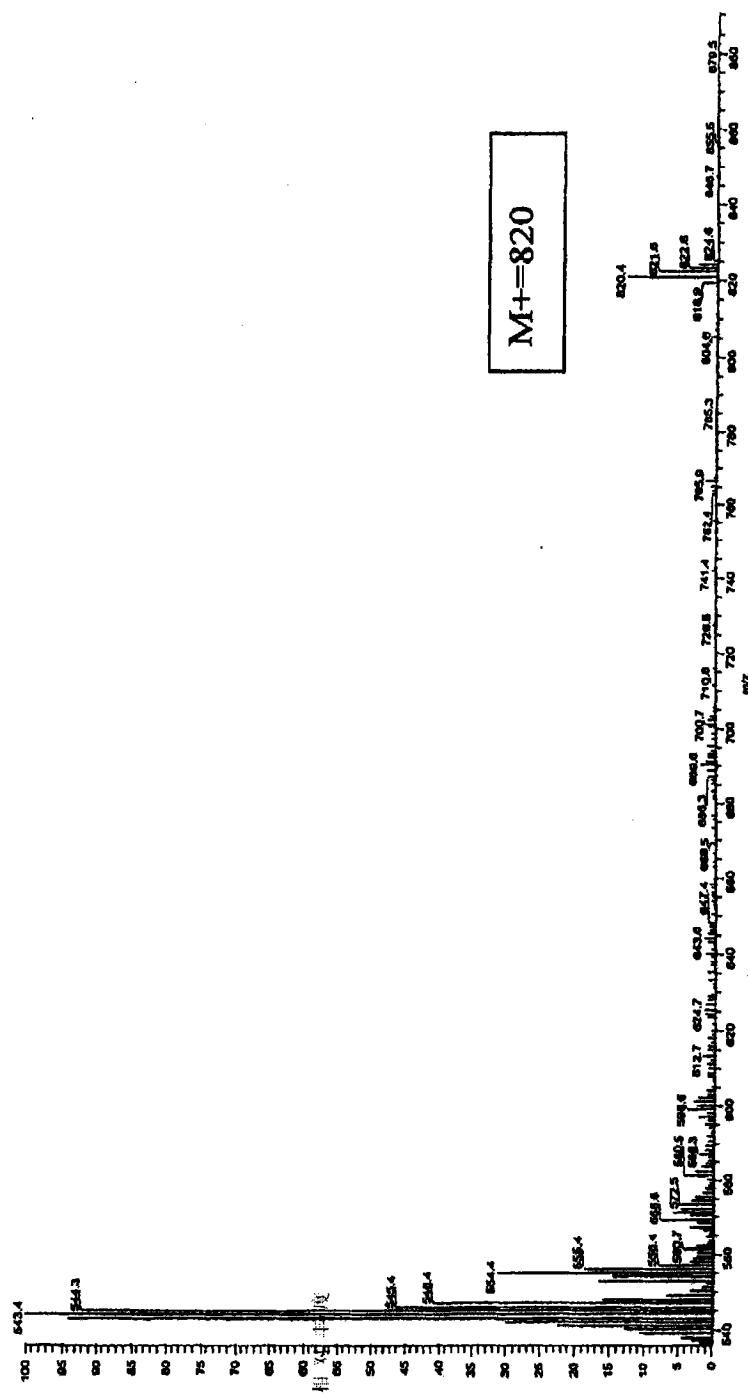


图 2

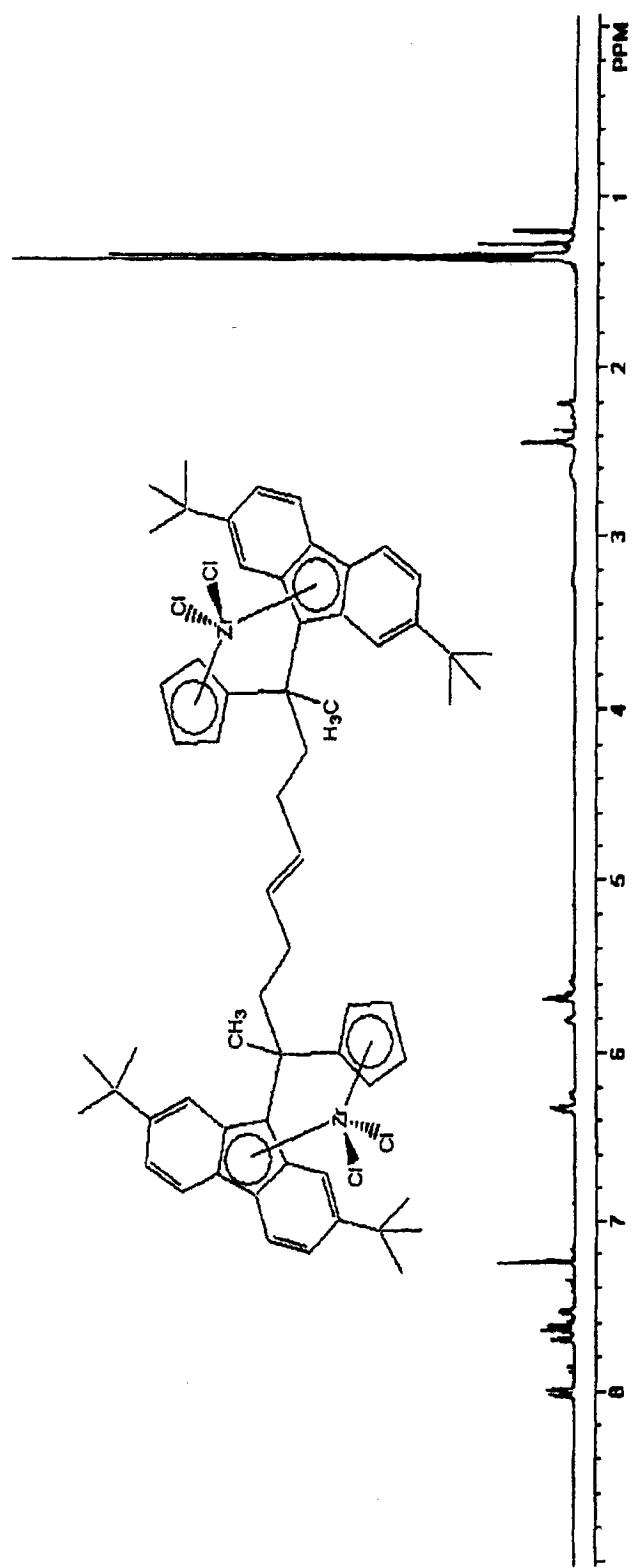


图 3

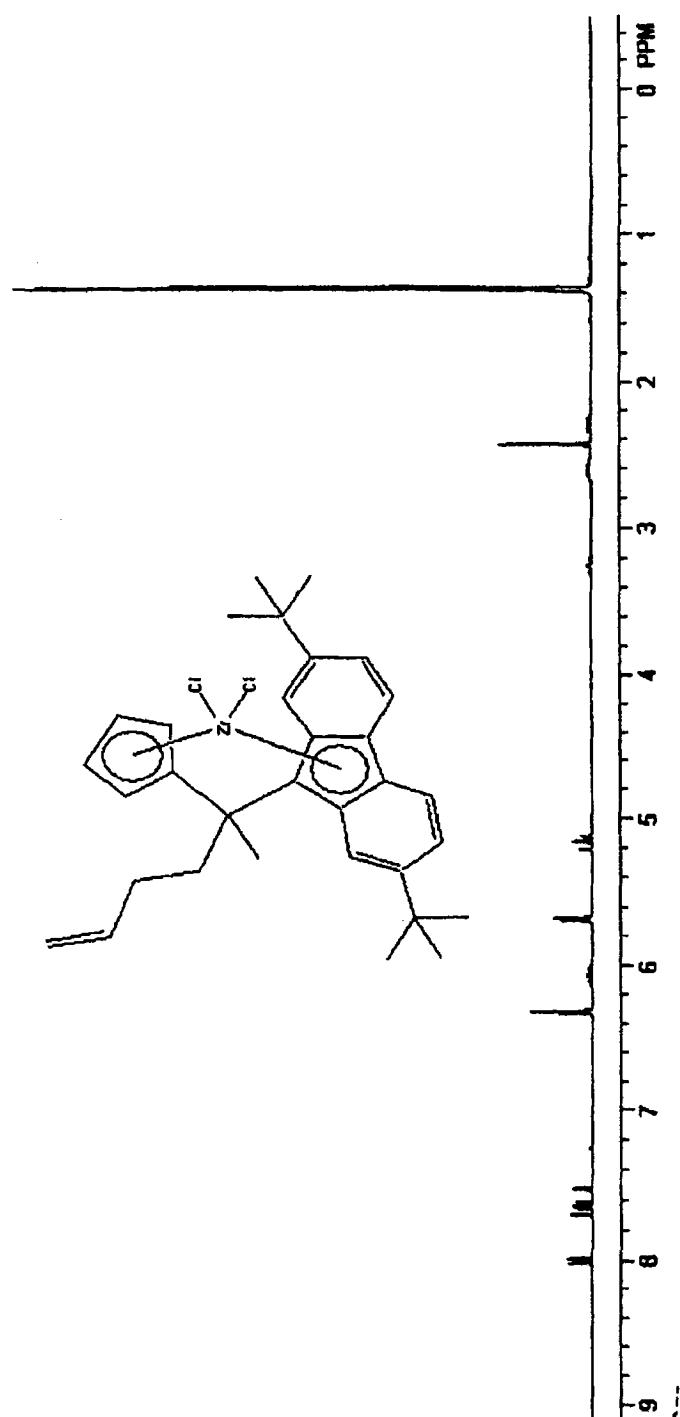


图 4

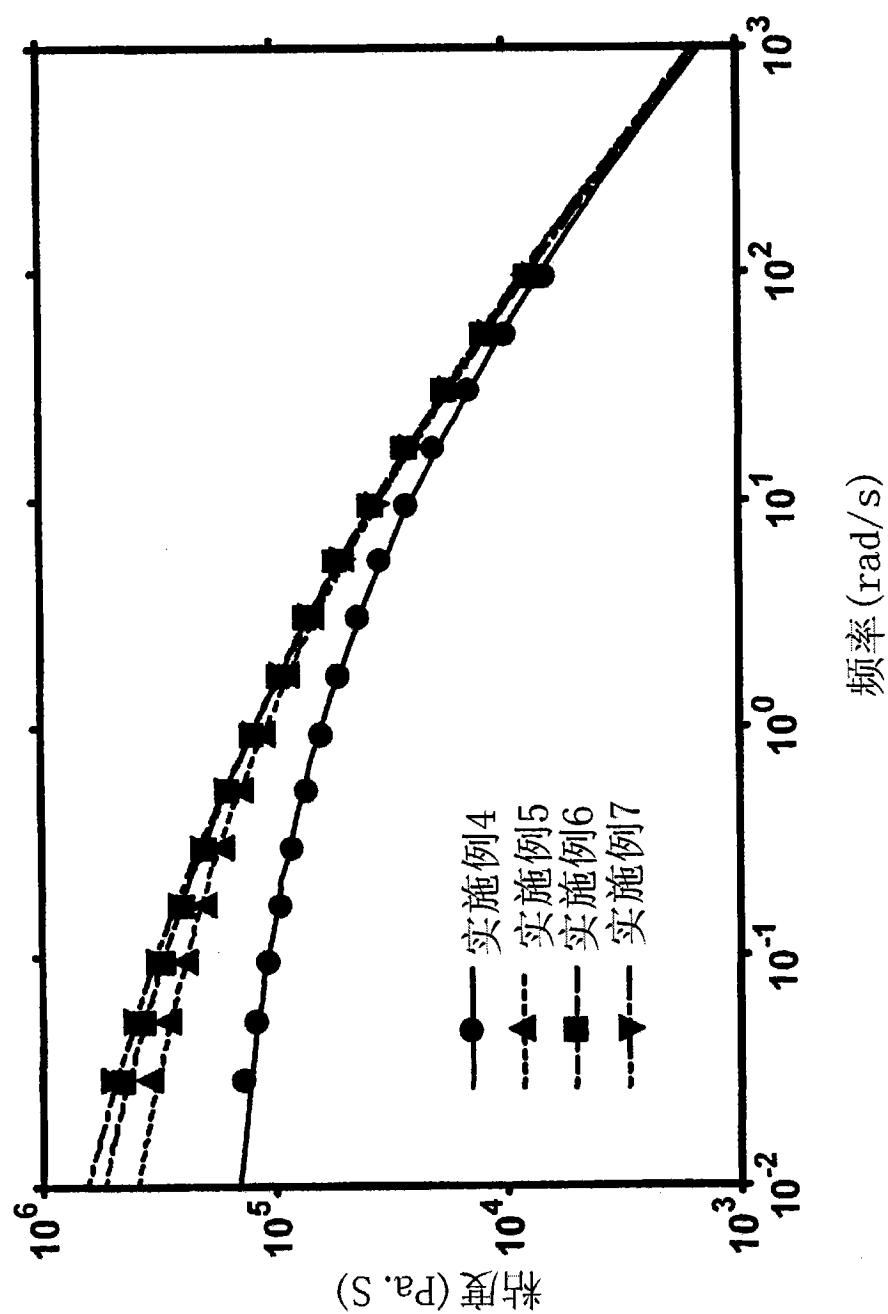


图 5

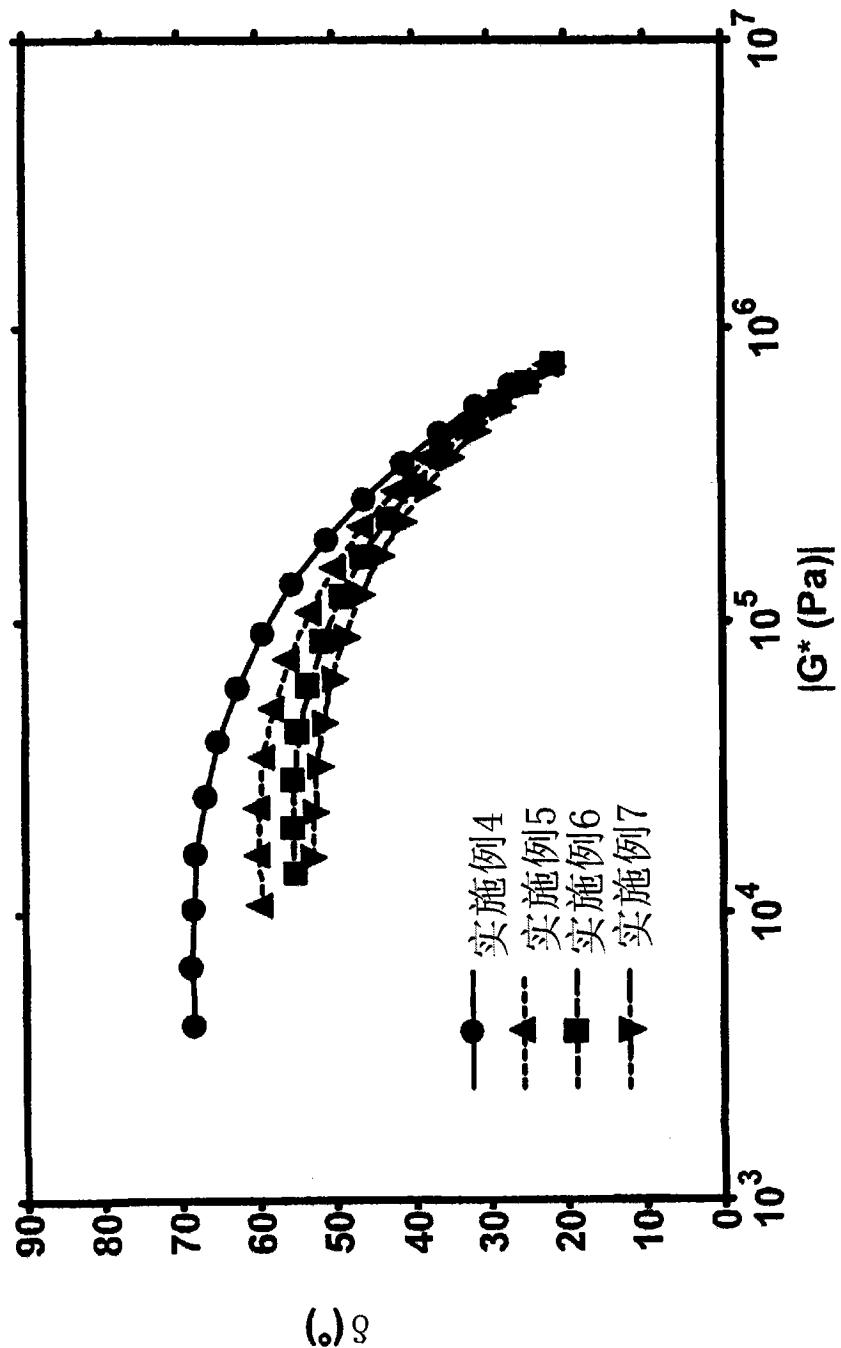


图 6

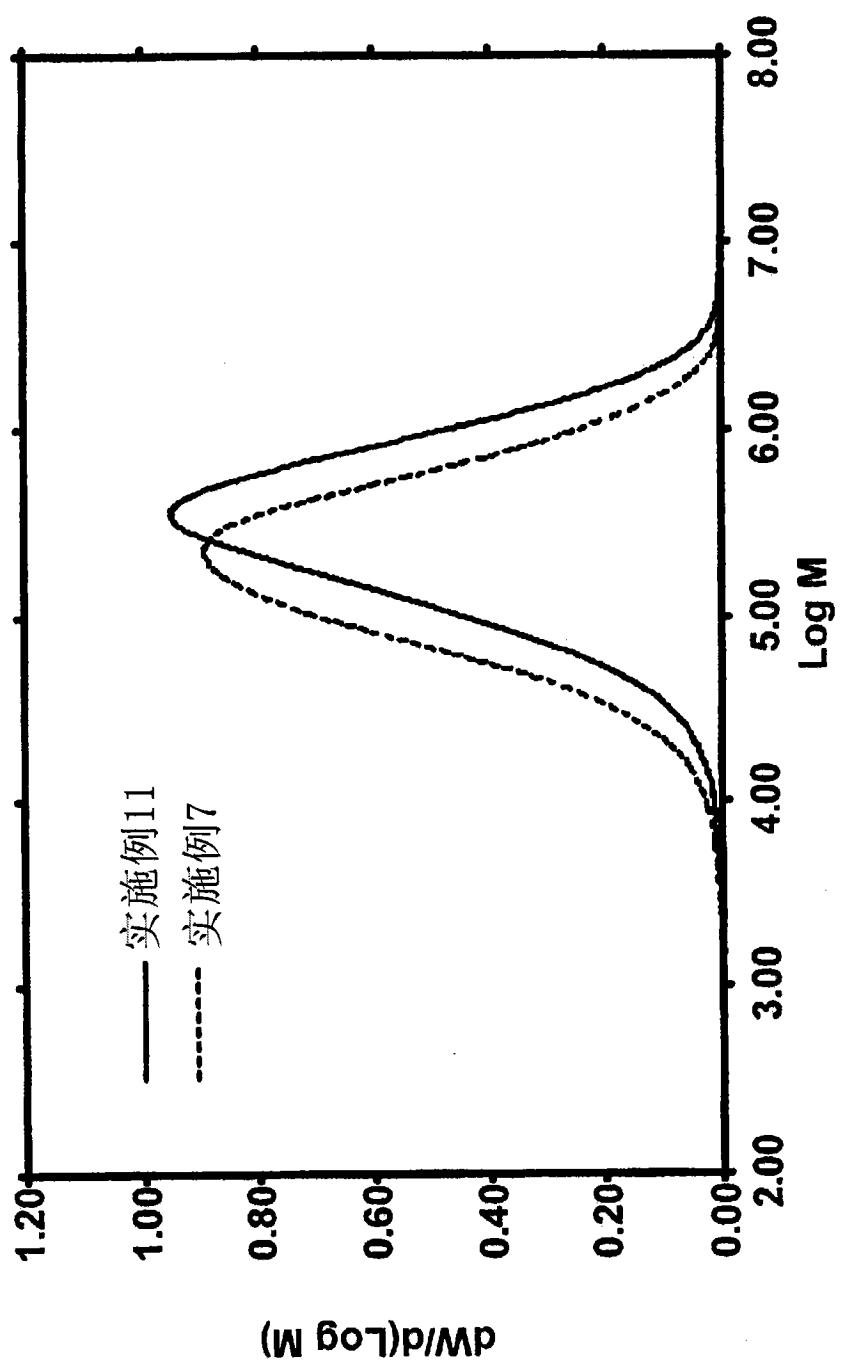


图 7

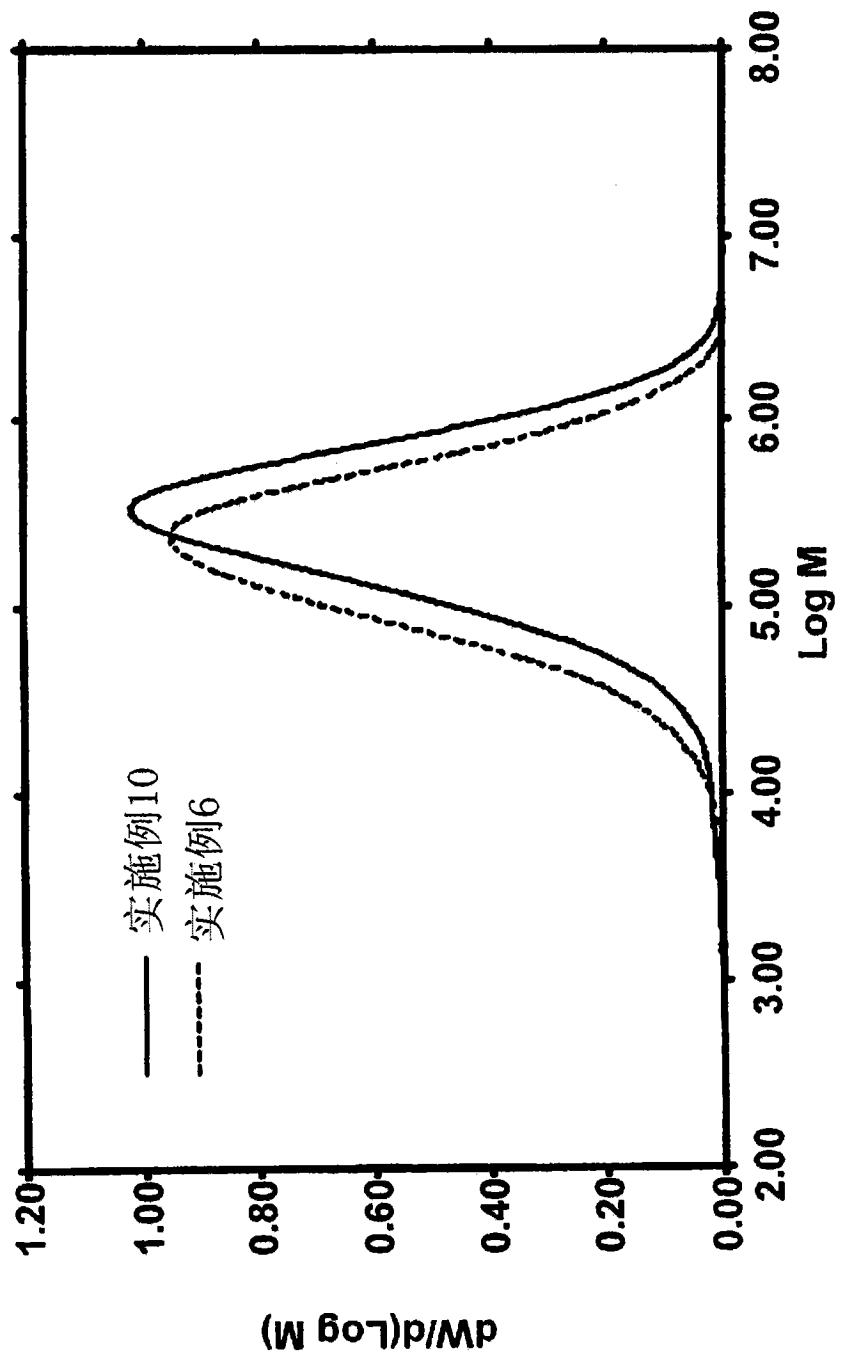


图 8

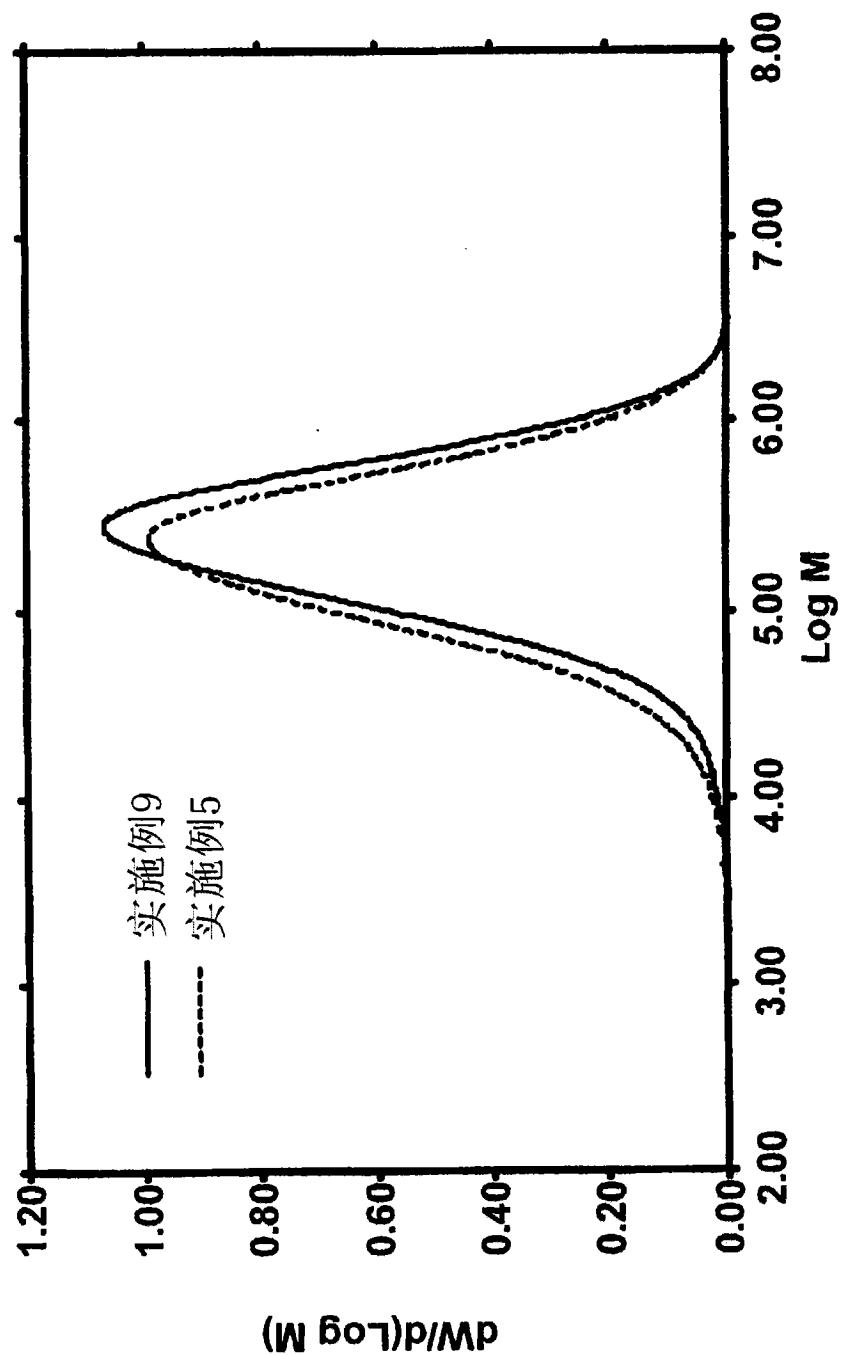


图 9

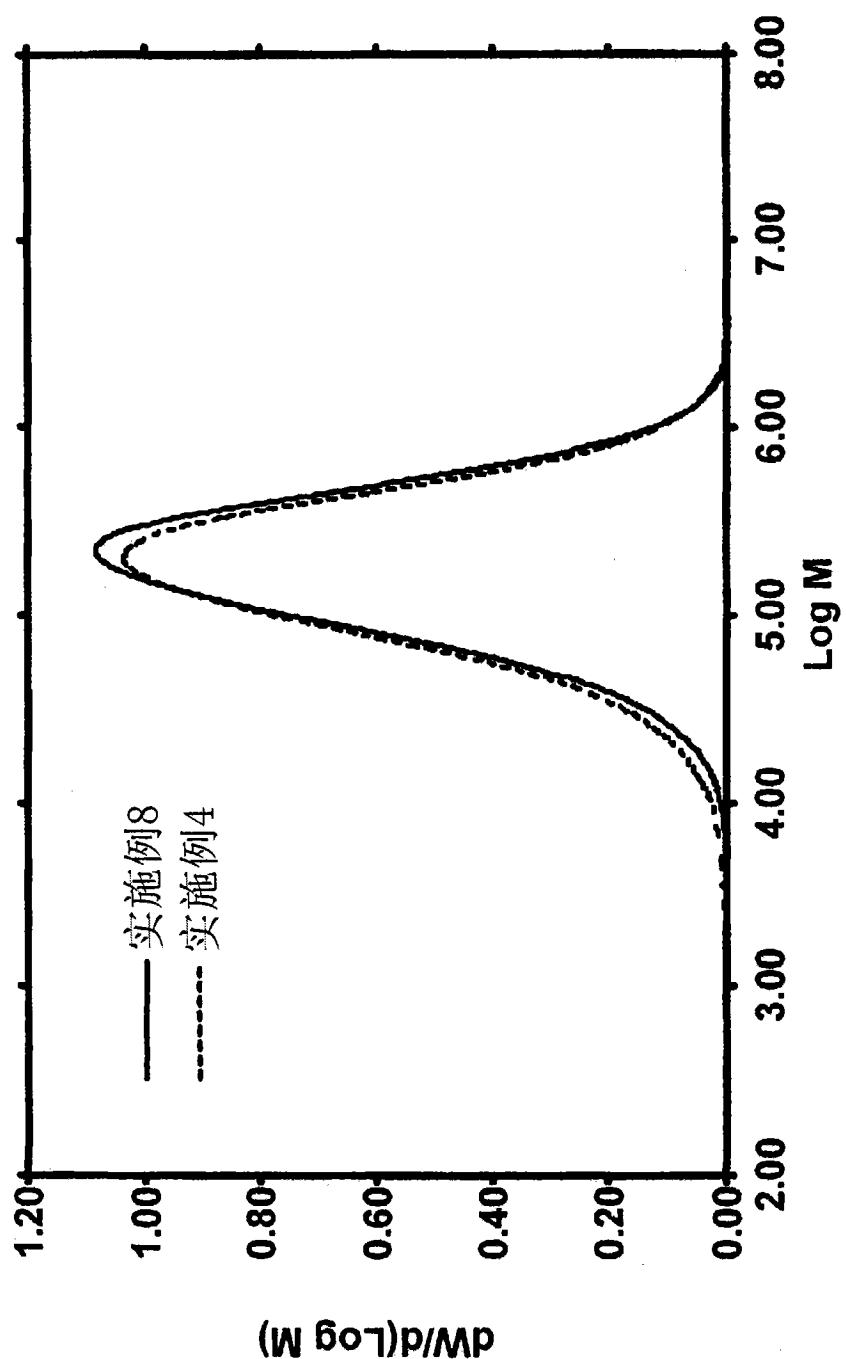


图 10