



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1993389 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200580025926. 5

B01J 21/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 06. 24

B01J 31/16 (2006. 01)

C07F 17/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10/877, 039 2004. 06. 25 US

(56) 对比文件

CN 1376167 A, 2002. 10. 23,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 01. 30

审查员 曹敏芳

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/022540 2005. 06. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/012321 EN 2006. 02. 02

(73) 专利权人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 M·詹森 M·P·麦克丹尼尔

J·L·马丁 杨清 G·R·霍利

T·克雷恩 E·贝纳姆

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 路小龙

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006. 01)

权利要求书6页 说明书44页

(54) 发明名称

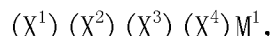
用于烯烃聚合的改善的酸性活化剂-载体和
催化剂

(57) 摘要

本发明涉及烯烃聚合催化剂组合物、以及烯烃聚合和共聚方法的领域, 通常使用被承载的催化剂组合物。在一方面, 本发明包括使茂金属与烯烃或炔烃单体和有机铝化合物接触, 这发生在使该混合物与酸性活化剂-载体接触之前。

1. 催化剂组合物,包括:至少一种预接触茂金属;至少一种预接触有机铝化合物;至少一种预接触烯烃或炔烃;和后接触酸性活化剂-载体,

其中所述预接触茂金属中的茂金属是具有下式的化合物:



其中 M^1 是钛、锆或钪;

其中 (X^1) 独立为环戊二烯基、茚基、芴基、硼苯、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、或取代的硼苯;

其中在 (X^1) 的取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、或取代的硼苯上的每一取代基独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、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、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;卤化物;或氢;

其中在 (X^1) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基;

其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、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、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;或卤化物;

其中 (X^2) 独立为环戊二烯基基团、茚基基团、芴基基团、硼苯基团、脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、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、有机金属基团或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;或卤化物;

其中在取代的 (X^2) 上的每一取代基独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、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、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;卤化物;或氢;和

其中在 (X^2) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基;

其中所述后接触酸性活化剂-载体是氟化二氧化硅-氧化铝;

其中所述至少一种茂金属、至少一种有机铝化合物、以及至少一种烯烃或炔烃的接触持续 1 分钟至 9 天的第一段时间以形成预接触混合物;和

接触所述预接触混合物和所述氟化二氧化硅-氧化铝持续 1 分钟至 24 小时的第二段时间以形成后接触混合物。

2. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述氟化二氧化硅-氧化铝包括基于干燥后煅烧前的所述氟化二氧化硅-氧化铝的重量为按重量计 5%至 95%的氧化铝和按重量计 2%至 50%的氟化物离子。

3. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述氟化二氧化硅-氧化铝中的二氧化硅-氧化铝是孔体积为 0.5cc/g 以上且表面积为 100m²/g 以上的二氧化硅-氧化铝。

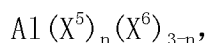
4. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述预接触茂金属中的茂金属是包括下列化合物的茂金属化合物:

双(环戊二烯基)二氯化钪;

双(环戊二烯基)二氯化锆;

1,2- 乙二基双 (η^5 -1- 茚基) 二正丁氧基锆;
 1,2- 乙二基双 (η^5 -1- 茚基) 二甲基锆;
 3,3- 戊二基双 (η^5 -4,5,6,7- 四氢 -1- 茚基) 二氯化锆;
 甲基苯基甲硅烷基双 (η^5 -4,5,6,7- 四氢 -1- 茚基) 二氯化锆;
 双 (正丁基环戊二烯基) 双 (叔丁氨基) 锆;
 双 (1- 正丁基 -3- 甲基 - 环戊二烯基) 二氯化锆;
 双 (正丁基环戊二烯基) 二氯化锆;
 二甲基甲硅烷基双 (1- 茚基) 二氯化锆;
 辛基 (苯基) 甲硅烷基双 (1- 茚基) 二氯化锆;
 二甲基甲硅烷基双 (η^5 -4,5,6,7- 四氢 -1- 茚基) 二氯化锆;
 二甲基甲硅烷基双 (2- 甲基 -1- 茚基) 二氯化锆;
 1,2- 乙二基双 (9- 芴基) 二氯化锆;
 茚基二乙氧基氯化钛 (IV);
 (异丙氨基二甲基甲硅烷基) 环戊二烯基二氯化钛;
 双 (五甲基环戊二烯基) 二氯化锆;
 双 (茚基) 二氯化锆;
 甲基 (辛基) 甲硅烷基双 (9- 芴基) 二氯化锆;
 双 (2,7- 二叔丁基芴基) - 乙 -1,2- 二基二氯化锆 (IV);
 双 -[1-(N,N- 二异丙氨基) 硼苯] 氢化三氟甲基磺酸锆;
 甲基 -3- 丁烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -9- 芴基) 二氯化锆;
 甲基 -3- 丁烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -2,7- 二 - 叔丁基 -9- 芴基) 二氯化
 锆;
 甲基 -4- 戊烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -9- 芴基) 二氯化锆;
 甲基 -4- 戊烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -2,7- 二 - 叔丁基 -9- 芴基) 二氯化
 锆;
 苯基 -3- 丁烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -9- 芴基) 二氯化锆;
 苯基 -3- 丁烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -2,7- 二 - 叔丁基 -9- 芴基) 二氯化
 锆;
 苯基 -4- 戊烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -9- 芴基) 二氯化锆; 或
 苯基 -4- 戊烯基亚甲基 (η^5 - 环戊二烯基) (η^5 -2,7- 二 - 叔丁基 -9- 芴基) 二氯化
 锆。

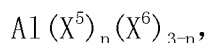
5. 权利要求 1 的所述催化剂组合物, 其中所述预接触有机铝化合物中的有机铝是具有下式的有机铝化合物:



其中 (X^5) 是具有 2 至 20 个碳原子的烃基; (X^6) 是其任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物; 和 n 是 1 至 3 的数, 1 和 3 也包括在内。

6. 权利要求 1 的所述催化剂组合物, 其中所述预接触有机铝化合物中的有机铝是三乙基铝 (TEA)、三丙基铝、二乙基铝乙醇盐、三丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝或它们的组合。

7. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,还包括至少一种具有下式的后接触有机铝化合物:



其中 (X^5) 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基, (X^6) 是任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物;和 n 是 1 至 3 的数,1 和 3 也包括在内。

8. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述预接触烯烃或炔烃中的烯烃或炔烃是每分子具有 2 至 30 个碳原子并具有至少一个碳-碳双键或至少一个碳-碳三键的化合物。

9. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述预接触茂金属中的茂金属是双(茚基)二氯化锆、双(环戊二烯基)二氯化锆或双(2,7-二叔丁基茚基)-乙-1,2-二基二氯化锆(IV);所述预接触有机铝化合物包括三乙基铝;所述预接触烯烃包括 1-己烯;以及所述后接触酸性活化剂-载体包括氟化二氧化硅-氧化铝。

10. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述预接触有机铝化合物中的有机铝是铝环戊烷、铝环戊二烯或铝环戊烯。

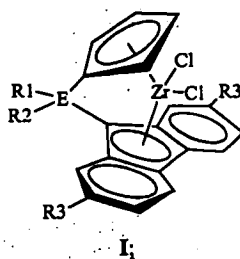
11. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述茂金属与所述有机铝化合物的摩尔比为 1 : 1 至 1 : 10,000。

12. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中在所述预接触混合物中所述烯烃或炔烃与所述茂金属的摩尔比为 1 : 10 至 100,000 : 1。

13. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述茂金属与所述氟化二氧化硅-氧化铝的重量比为 1 : 1 至 1 : 1,000,000。

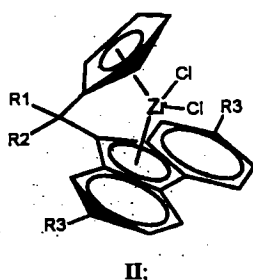
14. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述氟化二氧化硅-氧化铝与所述有机铝化合物的重量比为 1 : 5 至 1000 : 1。

15. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述预接触茂金属中的茂金属是具有式 I 的化合物:



其中 E 是 C、Si、Ge 或 Sn;R1 是 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烃基基团;R2 是具有 3 至 12 个碳原子的链烯基基团;和 R3 是 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烃基基团。

16. 权利要求 1 的所述催化剂组合物,其中所述预接触茂金属中的茂金属是具有式 II 的化合物:



其中 R1 是甲基或苯基 ;R2 是 3- 丁烯基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 或 4- 戊烯基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ;和 R3 是 H 或叔丁基。

17. 生产催化剂组合物的方法,包括:

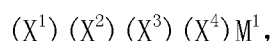
使至少一种茂金属、至少一种有机铝化合物、以及至少一种烯烃或炔烃接触第一段时间,以形成包括至少一种预接触茂金属、至少一种预接触有机铝化合物以及至少一种预接触烯烃或炔烃的预接触混合物 ;和

使所述预接触混合物与酸性活化剂 - 载体接触第二段时间,以形成包括至少一种后接触茂金属、至少一种后接触有机铝化合物、至少一种后接触烯烃或炔烃以及至少一种后接触酸性活化剂 - 载体的后接触混合物 ;其中所述酸性活化剂 - 载体是氟化二氧化硅 - 氧化铝。

18. 权利要求 17 的所述方法,其中所述茂金属、所述有机铝化合物、以及所述烯烃或炔烃在所述预接触混合物中被预接触 1 分钟至 9 天的第一段时间。

19. 权利要求 17 的所述方法,其中所述预接触混合物和所述氟化二氧化硅 - 氧化铝在所述后接触混合物中被接触 1 分钟至 24 小时的第二段时间。

20. 权利要求 17 的所述方法,其中所述预接触茂金属中的茂金属是具有下式的茂金属化合物:



其中 M^1 是钛、锆或钪;

其中 (X^1) 独立为环戊二烯基、茚基、芴基、硼苯、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、或取代的硼苯;

其中在 (X^1) 的取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、或取代的硼苯上的每一取代基独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;卤化物 ;或氢 ;

其中在 (X^1) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基;

其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;或卤化物 ;

其中 (X^2) 独立为环戊二烯基基团、茚基基团、芴基基团、硼苯基团、脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;或卤化物 ;

其中在取代的 (X^2) 上的每一取代基独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;卤化物 ;或氢 ;和

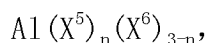
其中在 (X^2) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基。

21. 权利要求 17 的所述方法,其中所述预接触茂金属中的茂金属是包括下列化合物的

茂金属化合物：

双（环戊二烯基）二氯化锆；
 双（环戊二烯基）二氯化锆；
 1,2-乙二基双（ η^5 -1-茚基）二正丁氧基锆；
 1,2-乙二基双（ η^5 -1-茚基）二甲基锆；
 3,3-戊二基双（ η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基）二氯化锆；
 甲基苯基甲硅烷基双（ η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基）二氯化锆；
 双（正丁基环戊二烯基）双（叔丁氨基）锆；
 双（1-正丁基-3-甲基-环戊二烯基）二氯化锆；
 双（正丁基环戊二烯基）二氯化锆；
 二甲基甲硅烷基双（1-茚基）二氯化锆；
 辛基（苯基）甲硅烷基双（1-茚基）二氯化锆；
 二甲基甲硅烷基双（ η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基）二氯化锆；
 二甲基甲硅烷基双（2-甲基-1-茚基）二氯化锆；
 1,2-乙二基双（9-芴基）二氯化锆；
 茚基二乙氧基氯化钛（IV）；
 （异丙氨基二甲基甲硅烷基）环戊二烯基二氯化钛；
 双（五甲基环戊二烯基）二氯化锆；
 双（茚基）二氯化锆；
 甲基（辛基）甲硅烷基双（9-芴基）二氯化锆；
 双（2,7-二叔丁基芴基）-乙-1,2-二基二氯化锆（IV）；
 双-[1-(N,N-二异丙氨基)硼苯]氢化三氟甲基磺酸锆；
 甲基-3-丁烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -9-芴基）二氯化锆；
 甲基-3-丁烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基）二氯化
 锆；
 甲基-4-戊烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -9-芴基）二氯化锆；
 甲基-4-戊烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基）二氯化
 锆；
 苯基-3-丁烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -9-芴基）二氯化锆；
 苯基-3-丁烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基）二氯化
 锆；
 苯基-4-戊烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -9-芴基）二氯化锆；或
 苯基-4-戊烯基亚甲基（ η^5 -环戊二烯基）（ η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基）二氯化
 锆。

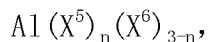
22. 权利要求 17 的所述方法，其中所述预接触有机铝化合物中的有机铝是具有下式的有机铝化合物：



其中（ X^5 ）是具有 2 至 20 个碳原子的烃基；（ X^6 ）是其任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物；和 n 是 1 至 3 的数，1 和 3 也包括在内。

23. 权利要求 17 的所述方法,其中所述预接触有机铝化合物中的有机铝是三乙基铝(TEA)、三丙基铝、二乙基铝乙醇盐、三丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝或它们的组合。

24. 权利要求 17 的所述方法,还包括使所述预接触混合物和所述酸性活化剂-载体与至少一种具有下式的后接触有机铝化合物:



其中 (X^5) 是具有 1 至 20 个碳原子的烷基, (X^6) 是任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物;和 n 是 1 至 3 的数,1 和 3 也包括在内,接触第二段时间,以形成包括至少一种后接触茂金属、至少一种后接触有机铝化合物、至少一种后接触烯烃或炔烃以及氟化二氧化硅-氧化铝的后接触混合物。

25. 权利要求 17 的所述方法,其中所述预接触烯烃或炔烃中的烯烃或炔烃包括每分子具有 2 至 30 个碳原子并具有至少一个碳-碳双键或至少一个碳-碳三键的化合物。

26. 权利要求 17 的所述方法,其中所述氟化二氧化硅-氧化铝包括基于干燥后煅烧前的所述氟化二氧化硅-氧化铝的重量为按重量计 5%至 95%的氧化铝和按重量计 2%至 50%的氟化物离子。

27. 权利要求 17 的所述方法,其中所述氟化二氧化硅-氧化铝中的二氧化硅-氧化铝是孔体积为 0.5cc/g 以上且表面积为 100m²/g 以上的二氧化硅-氧化铝。

28. 权利要求 17 的所述方法,其中所述预接触茂金属中的茂金属是双(茚基)二氯化锆、双(环戊二烯基)二氯化锆或双(2,7-二叔丁基茚基)-乙-1,2-二基二氯化锆(IV);所述预接触有机铝化合物包括三乙基铝;所述预接触烯烃包括 1-己烯;以及所述后接触酸性活化剂-载体是氟化二氧化硅-氧化铝。

29. 权利要求 17 的所述方法,其中所述预接触有机铝化合物中的有机铝是铝环戊烷、铝环戊二烯、铝环戊烯或它们的任意组合。

30. 催化剂组合物,包括:至少一种预接触茂金属;至少一种预接触烯烃或炔烃;后接触酸性活化剂-载体;和至少一种铝环戊烷;其中所述酸性活化剂-载体是氟化二氧化硅-氧化铝;

其中所述至少一种茂金属和至少一种烯烃或炔烃的接触持续 1 分钟至 9 天的第一段时间以形成预接触混合物;和

接触所述预接触混合物和所述氟化二氧化硅-氧化铝持续 1 分钟至 24 小时的第二段时间以形成后接触混合物;和

其中所述至少一种铝环戊烷在预接触茂金属化合物、有机铝化合物和烯烃之后形成。

31. 催化剂组合物,包括:至少一种预接触茂金属;至少一种预接触烯烃或炔烃;后接触酸性活化剂-载体;和至少一种茂金属的金属环戊烷;其中所述酸性活化剂-载体是氟化二氧化硅-氧化铝;

其中所述至少一种茂金属和至少一种烯烃或炔烃的接触持续 1 分钟至 9 天的第一段时间以形成预接触混合物;和

接触所述预接触混合物和所述氟化二氧化硅-氧化铝持续 1 分钟至 24 小时的第二段时间以形成后接触混合物;和

其中所述至少一种铝环戊烷在预接触茂金属化合物、有机铝化合物和烯烃之后形成。

用于烯烃聚合的改善的酸性活化剂 - 载体和催化剂

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求了名称为“Improved Acidic Activator-Supports and Catalysts for Olefin Polymerization”的美国专利申请序列第 10/877,039 号的优先权,其在 2004 年 6 月 25 日被提交,并在此作为参考被全部引入。

技术领域

[0003] 本发明涉及烯烃聚合催化剂组合物、烯烃聚合的方法以及烯烃聚合物的领域。

背景技术

[0004] 包括乙烯在内的单-1-烯烃(α -烯烃)可以用催化剂组合物并通常在助催化剂存在下聚合,所述催化剂组合物使用钛、锆、钒、铬或其它金属,这些金属浸渍在各种载体材料上。这些催化剂组合物可用于乙烯均聚以及乙烯与共聚单体如丙烯、1-丁烯、1-己烯或其它高级 α -烯烃共聚合。因此,对开发新型烯烃聚合催化剂、催化剂活化方法以及制备和使用催化剂的方法存在不断的追求,它们将提供增强的催化活性和适合特定最终用途的高分子材料。

[0005] 一种类型的催化剂体系包括有机金属化合物,尤其是茂金属化合物。已知,在适宜的条件下将水与三甲基铝接触形成甲基铝氧烷(methyl aluminoxane),并随后将甲基铝氧烷与茂金属化合物接触形成茂金属聚合催化剂。然而,为获得期望的高聚合活性,大量甲基铝氧烷是必需的,从而大量昂贵的三甲基铝是必需的,以形成活性茂金属催化剂。该特点已经成为茂金属催化剂体系商业化的障碍,因此,需要在催化剂组合物以及制备该催化剂的方法上进行改进,以提供期望的高聚合活性。

[0006] 所需要的是新型催化剂组合物以及制备该催化剂组合物的方法,它们提供高聚合活性,并将允许聚合物性质保持在期望的规定范围内。达到该目标的一个方法是开发新型聚合方法,该方法商业可行地提供和利用具有足够高活性的催化剂。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明包括催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、和使用该催化剂组合物聚合烯烃和乙炔的方法。在研究茂金属烯烃聚合催化剂的过程中发现,通过将茂金属化合物与烯烃或炔烃单体和有机铝助催化剂预接触一段时间,可以获得提高的茂金属催化剂组合物活性,所述预接触在使该混合物与酸性活化剂-载体接触之前。

[0009] 至少一种茂金属、烯烃或炔烃单体、和有机铝助催化剂化合物的混合物,在其与活化剂-载体接触之前,被称为“预接触”混合物(precontacted mixture)。使预接触混合物与酸性活化剂-载体接触而形成的茂金属、单体、有机铝助催化剂和活化剂-载体的混合物,被称为“后接触”混合物(postcontacted mixture)。无论在混合物的成分之间发生何种类型的反应,都使用该命名法。例如,根据本描述,一旦预接触有机铝化合物与茂金属或多种茂金属和烯烃或炔烃单体混合,该预接触有机铝化合物可能具有与用于制备该预接触混合物的独特有机铝化合物不同的化学表示和结构。因此,根据在制备预接触或后接触混

合物中用于与其它成分接触的相应茂金属、有机铝化合物、烯烃或炔烃和酸性活化剂-载体,描述或预接触或后接触的茂金属、有机铝化合物、烯烃或炔烃和酸性活化剂-载体。

[0010] 因此,在一个方面,本发明的催化剂组合物包括:至少一种预接触茂金属;至少一种预接触有机铝化合物;至少一种预接触烯烃或炔烃;和至少一种后接触酸性活化剂-载体。

[0011] 在另一个方面,预接触茂金属包括具有下式的化合物:

[0012] $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$,

[0013] 其中 M^1 包括钛、锆或铪;

[0014] 其中 (X^1) 独立地包括环戊二烯基、茛基、茛基、硼苯(boratabenzene)、取代的环戊二烯基、取代的茛基、取代的茛基、或取代的硼苯;

[0015] 其中在属于 (X^1) 的所述取代的环戊二烯基、取代的茛基、取代的茛基、或取代的硼苯上的每一取代基独立地包括脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物,这些中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;卤化物;或氢;

[0016] 其中在 (X^1) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基;

[0017] 其中 (X^3) 和 (X^4) 独立地为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物,这些中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;或卤化物;

[0018] 其中 (X^2) 独立地为环戊二烯基基团、茛基基团、茛基基团、硼苯基团、脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团或它们的取代衍生物,这些中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;或卤化物;

[0019] 其中在取代的 (X^2) 上的每一取代基独立地为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物,这些中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;卤化物;或氢;和

[0020] 其中在 (X^2) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基。

[0021] 在本发明的另一方面,预接触有机铝化合物包括具有下式的有机铝化合物:

[0022] $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$,

[0023] 其中 (X^5) 是具有 2 至 20 个碳原子的烃基; (X^6) 是其任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚(aryloxide)、卤化物或氢化物;和 n 是 1 至 3 的数,1 和 3 也包括在内。

[0024] 仍然在本发明的另一方面,预接触烯烃或炔烃包括每分子具有 2 至 30 个碳原子并具有至少一个碳-碳双键或至少一个碳-碳三键的化合物。

[0025] 本发明的又一方面包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物的后接触酸性活化剂-载体,其中:

[0026] 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(heteropolytungstates)、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的混合氧化物

或者它们的混合物；和

[0027] 所述吸电子阴离子是氟化物、氯化物、溴化物、磷酸盐、三氟甲磺酸盐 (triflate)、硫酸氢盐、硫酸盐或其任何组合。

[0028] 在本发明的一个方面中，茂金属化合物包括茂锆例如双(茚基)二氯化锆($\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$)或双(环戊二烯基)二氯化锆(Cp_2ZrCl_2)，其与三乙基铝助催化剂和氟化处理的二氧化硅-氧化铝酸性活化剂-载体一起被使用。本发明的活化剂-载体，其中氟化的二氧化硅-氧化铝是一个例子，相比于相应的未处理的固体氧化物化合物表现出增强的酸性。相比于相应的未处理的固体氧化物，活化剂-载体还作为催化剂活化剂起作用。因此，酸性活化剂-载体作为“活化剂”起作用，这是因为它不仅仅是催化剂组合物中的惰性载体成分，而且涉及影响观测催化化学(observed catalytic chemistry)。

[0029] 在本发明的另一方面，例如，预接触茂金属化合物与1-己烯和三乙基铝通常至少10分钟，这发生在使该混合物与酸性活化剂-载体例如氟化二氧化硅-氧化铝接触之前，相比于使用相同成分但无预接触步骤的催化剂组合物，随后的烯烃聚合的产率提高几倍。本发明的活性增强催化剂组合物可用于 α -烯烃单体的均聚合、用于 α -烯烃和共聚单体的共聚合，以及还用于炔烃的聚合。

[0030] 本发明还包括制备催化剂组合物的方法，该方法利用至少一种茂金属催化剂、至少一种用作助催化剂的有机铝化合物、以及酸性活化剂-载体。本发明的方法包括使茂金属催化剂和有机铝助催化剂与烯烃或炔烃化合物预接触，这在使该预接触混合物与酸性活化剂-载体接触之前，所述烯烃或炔烃化合物通常但不必须为将被聚合或共聚的单体。除了别的以外，此类方法允许获得高聚合活性和产率。

[0031] 因此，在一方面，本发明提供了产生催化剂组合物的方法，包括：

[0032] 使至少一种茂金属、至少一种有机铝化合物、以及至少一种烯烃或炔烃接触第一段时间，以形成包括至少一种预接触茂金属、至少一种预接触有机铝化合物以及至少一种预接触烯烃或炔烃的预接触混合物；和

[0033] 使该预接触混合物与至少一种酸性活化剂-载体接触第二段时间，以形成包括至少一种后接触的茂金属、至少一种后接触有机铝化合物、至少一种后接触烯烃或炔烃以及至少一种后接触酸性活化剂-载体的后接触混合物。

[0034] 进一步地，本发明包括催化剂组合物，其包括环状有机铝化合物，尤其是铝环戊烷(aluminacyclopentane)，其得自有机铝助催化剂与不饱和化合物的预接触。本发明还包括制备催化剂组合物的方法，所述方法从有机铝助催化剂与不饱和化合物的预接触中产生环状有机铝化合物。

[0035] 本发明进一步包括新型催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法、以及导致提高的产率的烯烃或炔烃聚合方法，不需要使用大量额外浓度的昂贵有机铝助催化剂。

[0036] 另外，本发明涉及包括在聚合条件下接触至少一种单体和催化剂组合物以产生聚合物的方法。因此，本发明包括使用如本文中所描述而制备的催化剂组合物聚合烯烃和炔烃的方法。

[0037] 本发明还包括制品，该制品包含用本发明的催化剂组合物生产的聚合物。

[0038] 在阅读了下面的本公开的特征的详细描述之后，本发明的这些和其它特征、方面、实施方式和优势将变得显而易见。

[0039] 与本申请同期提交的下面的专利申请被完整地引入作为参考：美国专利申请第 10/876,930 号；美国专利申请第 10/876,891 号；美国专利申请第 10/876,948 号；和美国专利申请第 10/877,021 号。

[0040] 本发明提供了新型催化剂组合物、制备催化剂组合物的方法以及使用该催化剂组合物聚合烯烃和炔烃的方法。在一方面，本发明的催化剂组合物包括：至少一种预接触的茂金属；至少一种预接触的有机铝化合物；至少一种预接触的烯烃或炔烃；以及至少一种后接触的酸性活化剂-载体。

[0041] 再在另一方面，本发明提供：除预接触的茂金属、预接触的有机铝化合物、预接触的烯烃或炔烃和后接触的酸性活化剂-载体之外，包括任选的助催化剂的催化剂组合物。在一方面，该任选的助催化剂可以是至少一种铝氧烷、至少一种有机硼化合物、至少一种离子化离子化合物、或它们的任意组合。在另一方面，该任选的助催化剂可以被用在预接触步骤中、后接触步骤中或两个步骤中。进一步地，助催化剂的任意组合可以被用在任一步骤中或两个步骤中。

[0042] 仍然在另一方面，本发明提供产生催化剂组合物的方法，包括：使茂金属、有机铝化合物、以及烯烃或炔烃接触第一段时间，以形成包括预接触茂金属、预接触有机铝化合物以及预接触烯烃或乙烯的预接触混合物；和使预接触混合物与酸性活化剂-载体接触第二段时间，以形成包括后接触茂金属、后接触有机铝化合物、后接触烯烃或炔烃以及后接触酸性活化剂-载体的后接触混合物。

[0043] 催化剂组合物和成分

[0044] 茂金属化合物

[0045] 本发明提供包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铝化合物、至少一种烯烃或炔烃以及至少一种酸性活化剂-载体的催化剂组合物。在一方面，使茂金属化合物和有机铝化合物与烯烃或炔烃预接触以形成预接触混合物，这在使该预接触混合物与酸性活化剂-载体接触之前。茂金属化合物可以包括钛、锆和铪的茂金属化合物。

[0046] 在一方面，茂金属化合物被用于制备预接触混合物，茂金属化合物 (metallocene compound) 包括具有下式的化合物：

[0047] $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ ，其中

[0048] 其中 M^1 是钛、锆或铪；

[0049] 其中 (X^1) 独立地是环戊二烯基、茚基、芴基、硼苯、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、或取代的硼苯；

[0050] 其中位于 (X^1) 中的所述取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的芴基、或取代的硼苯上的每一取代基独立为：脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物，它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子；卤化物；或氢；

[0051] 其中在 (X^1) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基；

[0052] 其中 (X^3) 和 (X^4) 独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物，它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原

子 ;或卤化物 ;

[0053] 其中 (X^2) 独立为环戊二烯基基团、茛基基团、茛基基团、硼苯基团、脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、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、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;或卤化物 ;

[0054] 其中在取代的 (X^2) 上的每一取代基独立为脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、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、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;卤化物 ;或氢 ;和

[0055] 其中在 (X^2) 上的至少一个取代基任选地为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基。

[0056] 在一方面,下面的基团可以被独立地选作 (X^1) 和 (X^2) 上的取代基,或可以独立地选作 (X^2)、(X^3) 或 (X^4) 配体本身 :脂族基、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、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、或其取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;或卤化物 ;只要这些基团不终止催化剂组合物的活性。本清单包括由这些种类的一个以上表征的取代基,例如苄基。进一步地,氢可以被选作 (X^1) 和 (X^2) 上的取代基,只要这些基团不终止催化剂组合物的活性,因此取代的茛基和取代的茛基的概念包括部分饱和的茛基和茛基,包括但不限于四氢茛基、四氢茛基和八氢茛基。

[0057] 这些基团的每一个的例子包括但不限于下面的基团。在下面描述的每一个例子中,除非另外说明, R 独立为 :脂族基 ;芳基 ;环状基团 ;或它们的任意组合 ;或它们的任意取代衍生物,包括但不限于它们的卤化物 -、醇盐 -(alkoxide-) 或酰胺 - 取代衍生物 ;它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子 ;或氢。这些基团中还包括它们的任意未取代的、支链或直链类似物。

[0058] 在每个情况下,脂族基 (aliphatic groups) 的例子包括但不限于烷基基团、环烷基基团、链烯基基团、环烯基基团、炔基基团、链二烯基基团、环状脂族基团和类似基团,并且包括它们的所有取代的、未取代的、支链和直链类似物或衍生物,在每一情况下都具有 1 至 20 个碳原子。因此,脂族基团包括但不限于烃基例如烷属烃和链烯基。例如,本文中所使用的脂族基团包括甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、2- 乙基己基、戊烯基、丁烯基以及类似基团。

[0059] 在每一情况下,芳基基团 (aromatic groups) 的例子包括但不限于苯基、萘基、蒽基 (anthracenyl) 及类似物,包括它们的取代衍生物,在每一种情况下,其具有 6 至 25 个碳原子。芳香化合物的取代衍生物包括但不限于甲苯基、二甲苯基、2,4,6- 三甲苯基 (mesityl) 及类似物,包括它们的任何杂原子取代衍生物。

[0060] 在每一种情况下,环状基团 (cyclic groups) 的例子包括但不限于环烷、环烯、环炔 (cycloalkynes)、芳基如苯基、双环基团及类似物,包括它们的取代衍生物,在每一种情况下,其具有 3 至 20 个碳原子。因此,杂原子取代的环状基团如呋喃基在此被包括在内。环状烃基基团例如芳基、环烷基、环烯基、环二烯基、芳烷基、芳烯基、芳炔基和类似基团也被包括在内。

[0061] 在每一种情况下,脂族环状基团 (aliphatic and cyclic groups) 是具有 脂族部

分和环状部分的基团,其例子包括,但不限于基团如: $-(CH_2)_m C_6H_q R_{5-q}$, 其中 m 是从 1 至 10 的整数, q 是从 1 至 5 的整数, 1 和 10 及 1 和 5 包括在内; $-(CH_2)_m C_6H_q R_{10-q}$, 其中 m 是 1 至 10 的整数, q 是 1 至 10 的整数, 1 和 10 都包括在内; 和 $-(CH_2)_m C_5H_q R_{9-q}$, 其中 m 是从 1 至 10 的整数, q 是从 1 至 9 的整数, 1 和 10 及 1 和 9 包括在内。在每一种情况中以及如上所定义, R 独立为: 脂族基; 芳基; 环状基团; 它们的任何组合; 它们的任何取代衍生物, 包括但不限于其卤化物-、醇盐-或酰胺取代的衍生物; 它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子; 或氢。在一个方面中, 脂族环状基团包括但不限于: $-CH_2C_6H_5$; $-CH_2C_6H_4F$; $-CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2C_6H_4I$; $-CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2C_6H_4NEt_2$; $-CH_2CH_2C_6H_5$; $-CH_2CH_2C_6H_4F$; $-CH_2CH_2C_6H_4Cl$; $-CH_2CH_2C_6H_4Br$; $-CH_2CH_2C_6H_4I$; $-CH_2CH_2C_6H_4OMe$; $-CH_2CH_2C_6H_4OEt$; $-CH_2CH_2C_6H_4NH_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NMe_2$; $-CH_2CH_2C_6H_4NEt_2$; 它们的任何位置异构体 (regioisomer), 以及它们的任何取代的衍生物。

[0062] 在每一种情况下, 卤化物 (halides) 的例子包括氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。

[0063] 在每一种情况下, 氧基团 (oxygen groups) 是含氧基团 (oxygen-containing groups), 其例子包括但不限于烷氧基或芳氧基基团 ($-OR$)、 $-OC(O)R$ 、 $-OC(O)H$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-OPR_2$ 、 $-OAlR_2$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至 20 个碳原子。烷氧基或芳氧基 ($-OR$) 基团的例子包括, 但不限于甲氧基、乙氧基、苯氧基、丁氧基、苯氧基、取代苯氧基及类似物。

[0064] 在每一种情况下, 硫基团 (sulfur groups) 是含硫基团 (sulfur-containing groups), 其例子包括, 但不限于 $-SR$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-OSO_2OR$ 、 $-SCN$ 、 $-SO_2R$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至 20 个碳原子。

[0065] 在每一种情况下, 氮基团 (nitrogen groups) 是含氮基团 (nitrogen-containing groups), 其包括但不限于 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-N_3$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至 20 个碳原子。

[0066] 在每一种情况下, 磷基团 (phosphorus groups) 是含磷基团 (phosphorus-containing groups), 其包括但不限于 $-PH_2$ 、 $-PHR$ 、 $-PR_2$ 、 $-P(O)R_2$ 、 $-P(OR)_2$ 、 $-P(O)(OR)_2$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至 20 个碳原子。

[0067] 在每一种情况下, 砷基团 (arsenic groups) 是含砷基团 (arsenic-containing groups), 其包括但不限于 $-AsHR$ 、 $-AsR_2$ 、 $-As(O)R_2$ 、 $-As(OR)_2$ 、 $-As(O)(OR)_2$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基, 它们具有 1 至 20 个碳原子。

[0068] 在每一种情况下, 碳基团 (carbon groups) 是含碳基团 (carbon-containing groups), 其包括但不限于烷基卤基团, 其包括卤化物取代的具有 1 至 20 个碳原子的烷基基团、具有 1 至 20 个碳原子的芳烷基基团、 $-C(O)H$ 、 $-C(O)R$ 、 $-C(O)OR$ 、氰基、 $-C(NR)H$ 、 $-C(NR)R$ 、 $-C(NR)OR$ 及类似物, 包括它们的取代衍生物, 其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳

基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基,它们具有 1 至 20 个碳原子。

[0069] 在每一种情况下,硅基团 (silicon groups) 是含硅基团 (silicon-containing groups),其包括但不限于甲硅烷基基团,例如烷基甲硅烷基基团、芳基甲硅烷基基团、芳烷基甲硅烷基基团、甲硅烷氧基基团及类似物,其在每一种情况下具有 1 至 20 个碳原子。例如,硅基团包括三甲基甲硅烷基和苯基辛基甲硅烷基基团。

[0070] 在每一种情况下,锗基团 (germanium groups) 是含锗基团 (germanium-containing groups),其包括但不限于甲锗烷基,例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) 及类似物,其在每一种情况下具有 1 至 20 个碳原子。

[0071] 在每一种情况下,锡基团 (tin groups) 是含锡基团 (tin-containing groups),其包括但不限于甲锡烷基,例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、甲锡烷氧基基团 (stannoxy groups) (或“甲锡烷氧基 (stannyloxy)”) 及类似物,其在每一种情况下具有 1 至 20 个碳原子。因此,锡基团包括但不限于甲锡烷氧基基团。

[0072] 在每一种情况下,铅基团 (lead groups) 是含铅基团 (lead-containing groups),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物,其在每一种情况下具有 1 至 20 个碳原子。

[0073] 在每一种情况下,硼基团 (boron groups) 是含硼基团 (boron-containing groups),其包括但不限于 $-BR_2$ 、 $-BX_2$ 、 $-BRX$,其中 X 是单阴离子基团,例如卤化物、氢化物、醇盐、烷基硫醇酯 (alkyl thiolate) 及类似物,和其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基,它们具有 1 至 20 个碳原子。

[0074] 在每一种情况下,铝基团 (aluminum groups) 是含铝的基团 (aluminum-containing groups),其包括但不限于 $-AlR_2$ 、 $-AlX_2$ 、 $-AlRX$,其中 X 是单阴离子基团,例如卤化物、氢化物、醇盐、烷基硫醇酯及类似物,和其中 R 在每一种情况下为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基,它们具有 1 至 20 个碳原子。

[0075] 在每一种情况下,可以被用作取代环戊二烯基、取代茛基、取代芴基 和取代硼苯的取代基的无机基团 (inorganic groups) 的例子包括但不限于 $-SO_2X$ 、 $-OAlX_2$ 、 $-OSiX_3$ 、 $-OPX_2$ 、 $-SX$ 、 $-OSO_2X$ 、 $-AsX_2$ 、 $-As(O)X_2$ 、 $-PX_2$ 及类似物,其中 X 是单阴离子基团,例如卤化物、氢化物、酰胺、醇盐、烷基硫醇酯及类似物,和其中在这些配体上的任何烷基、环烷基、芳基、芳烷基、取代烷基、取代芳基或取代芳烷基或取代基具有 1 至 20 个碳原子。

[0076] 在每一种情况下,可以被用作取代环戊二烯基、取代茛基和取代芴基的取代基的有机金属基团 (organometallic groups) 的例子包括,但不限于有机硼基团、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物,其具有 1 至 20 个碳原子。

[0077] 在本发明的一方面, (X^3) 和 (X^4) 为卤化物或具有 1 至 10 个碳原子的烃基。更典型地, (X^3) 和 (X^4) 是氟、氯或甲基。

[0078] 在另一方面,由于 (X^1) 和 (X^2) 的可能选择,本发明的茂金属可以包括单环 (环戊二烯基) 化合物 (monokis(cyclopenta-dienyl) compound)、双 (环戊二烯基) 化合物、单环 (茛基) 化合物、双 (茛基) 化合物、单环 (芴基) 化合物、双 (芴基) 化合物、(环戊二烯

基)(茛基)化合物、(环戊二烯基)-(茛基)化合物、(茛基)(茛基)化合物、它们的取代类似物、它们的桥连类似物、和类似物。因此,在(X^2)上的至少一个取代基任选为连接(X^1)和(X^2)的桥连基。

[0079] 在本发明的一个方面, (X^1) 独立为环戊二烯基、茛基、茛基、硼苯、取代环戊二烯基、取代茛基、取代茛基、取代硼苯;和(X^2) 独立为环戊二烯基基团、茛基基团、茛基基团、硼苯基团、脂族基团、芳族基团、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团、或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;或卤化物;只要这些基团不终止催化剂组合物的活性。

[0080] 在(X^1) 或(X^2) 上的至少一个取代基可以任选地是连接或桥连(X^1) 和(X^2) 配体的桥连基,只要这些桥连基不终止催化剂组合物的活性。连接(X^1) 和(X^2) 的键,即桥连部分的最短连接,可以是选自碳、硅、锆或锡原子的单个原子。在一个方面,桥连原子是碳或硅原子,在该情况下,桥包括取代的亚甲基(或亚甲基(methyldene))基团或取代的亚甲基硅基团。在另一方面,连接(X^1) 和(X^2) 的键,即桥连部分的最短连接,可以是 2 至 4 个原子。仍然在另一方面,连接(X^1) 和(X^2) 的键,即桥连部分的最短连接,可以包含 2 至 4 个碳原子。

[0081] 在另一方面,桥连基的例子包括但不限于脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、磷基团、氮基团、有机金属基团、硅、磷、硼、锆、和类似物。可以作为(X^1) 和(X^2) 之间的桥的脂族基团的例子包括但不限于烃基,例如烷属烃和烯烃。可以作为(X^1) 和(X^2) 之间的桥的环状基团的例子包括但不限于环烷烃、环烯烃、环炔烃、芳烃和类似物。可以作为(X^1) 和(X^2) 之间的桥的有机金属基团的例子包括但不限于取代甲硅烷基衍生物、取代锡基团、取代锆基团、取代硼基团和类似物。

[0082] 在另一方面,任选的桥连基可以被至少一种取代基取代,其中所述取代基独立为脂族基团、芳基、环状基团、脂族基和环状基团的组合、氧基团、硫基团、氮基团、磷基团、砷基团、碳基团、硅基团、锆基团、锡基团、铅基团、硼基团、铝基团、无机基团、有机金属基团或它们的取代衍生物,它们中的任何一个具有 1 至 20 个碳原子;卤化物;或氢。

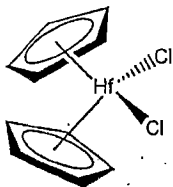
[0083] 制备可以被用在本发明中的有机金属化合物尤其是茂金属的很多方法已经被报告。例如美国专利第 4,939,217、5,210,352、5,436,305、5,401,817、5,631,335、5,571,880、5,191,132、5,399,636、5,565,592、5,347,026、5,594,078、5,498,581、5,496,781、5,563,284、5,554,795、5,420,320、5,451,649、5,541,272、5,705,578、5,631,203、5,654,454、5,705,579 和 5,668,230 号描述了此类方法,它们每一个在此被全部引入作为参考。制备可以被用在本发明中的茂金属的其它方法已经被报告在下述参考文献中,诸如:K. O. ppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001,165,23;Kajigaeshi, S.;Kadowaki, T.;Nishida, A.;Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986,59,97;Alt, H. G.;Jung, M.;Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998,562,153-181;和 Alt, H. G.;Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998,568,87-112;它们每一个在此被全部引入作为参考。进一步地,制备可以用在本发明中的茂金属化合物的另外的方法也被报告于 Journal of Organometallic Chemistry, 1996,522,39-54,其被全部引入作为参考。下面的论文也描述了此类方法:Wailles, P. C.;Coutts, R. S. P.;Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium,

Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974. ; Cardin, D. J. ; Lappert, M. F. ; and Raston, C. L. ; Chemistry of Organo-Zirconium and-Hafnium Compounds ; Halstead Press ; New York, 1986, 它们每一个在此被全部引入作为参考。

[0084] 在本发明的一个方面, 本发明的茂金属化合物包括, 但不限于下面的化合物:

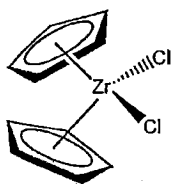
[0085] 双(环戊二烯基)二氯化铪,

[0086]



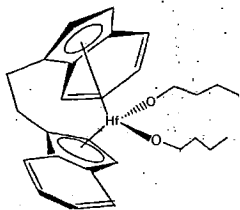
[0087] 双(环戊二烯基)二氯化锆,

[0088]



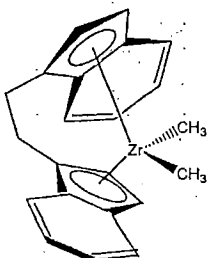
[0089] 1,2-乙二基双(η^5 -1-茚基)二正丁氧基铪(1, 2-ethanediylbis(η^5 -1-indenyl)di-n-butoxyhafnium),

[0090]



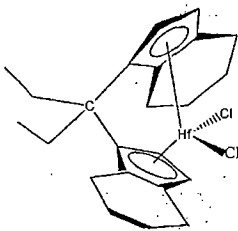
[0091] 1,2-乙二基双(η^5 -1-茚基)二甲基锆,

[0092]

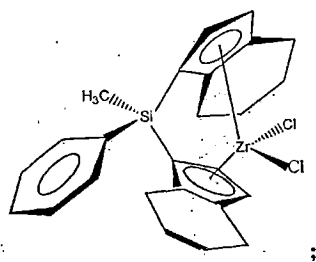


[0093] 3,3-戊二基双(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化铪,

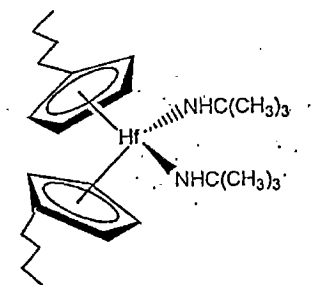
[0094]



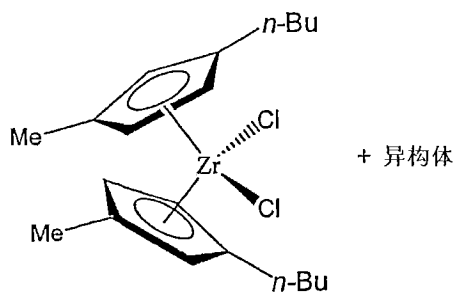
[0095] 甲基苯基甲硅烷基双(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆,
[0096]



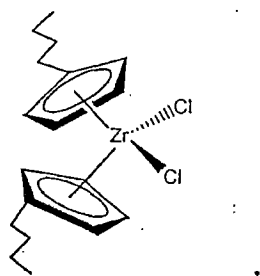
[0097] 双(正丁基环戊二烯基)双(叔丁氨基)铪,
[0098]



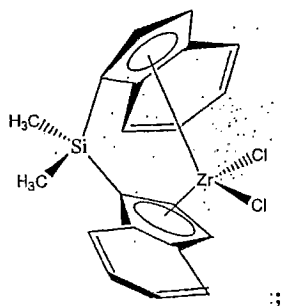
[0099] 双(1-正丁基-3-甲基-环戊二烯基)二氯化锆,
[0100]



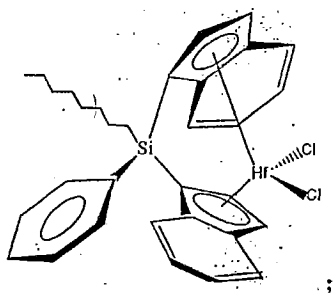
[0101] 双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆,
[0102]



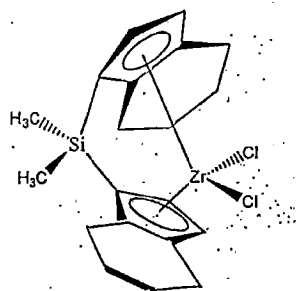
[0103] 二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆,
[0104]



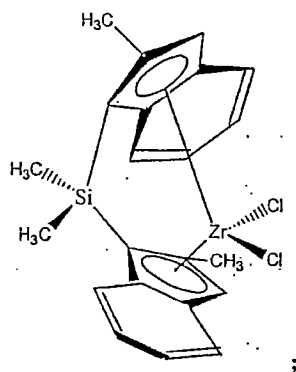
[0105] 辛基(苯基)甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆,
[0106]



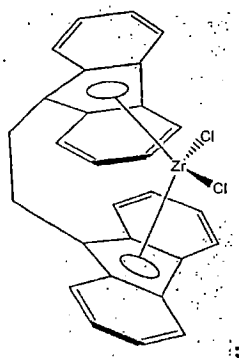
[0107] 二甲基甲硅烷基双(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆,
[0108]



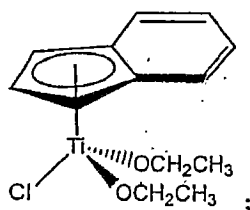
[0109] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-1-茚基)二氯化锆,
[0110]



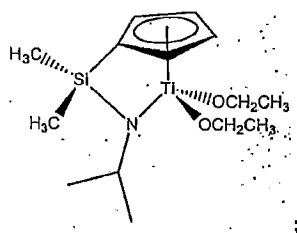
[0111] 1,2-乙二基双(9-苄基)二氯化锆,
[0112]



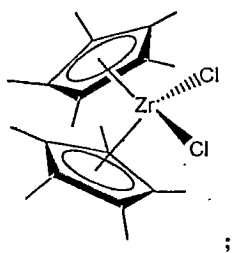
[0113] 茛基二乙氧基氯化钛 (IV),
[0114]



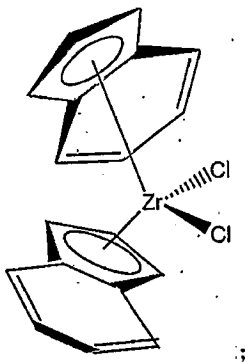
[0115] (异丙氨基二甲基甲硅烷基)环戊二烯基二氯化钛,
[0116]



[0117] 双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆,
[0118]

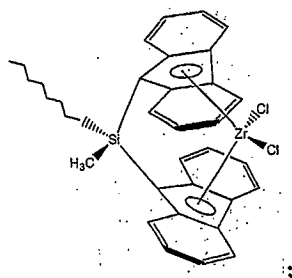


[0119] 双(茛基)二氯化锆,
[0120]



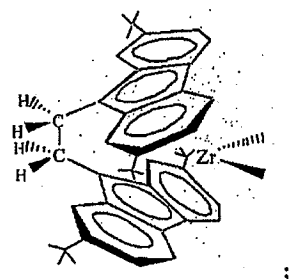
[0121] 甲基(辛基)甲硅烷基双(9-茛基)二氯化锆,

[0122]



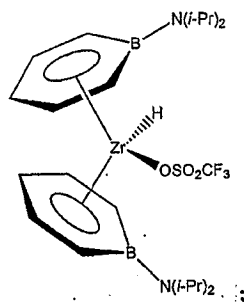
[0123] 双 (2,7-二叔丁基芴基)-乙-1,2-二基二氯化锆 (IV),

[0124]



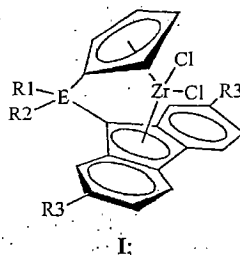
[0125] 双-[1-(N,N-二异丙氨基)硼苯]氢化三氟甲基磺酸锆,

[0126]

[0127] 甲基-3-丁烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;[0128] 甲基-3-丁烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$;[0129] 甲基-4-戊烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;[0130] 甲基-4-戊烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$;[0131] 苯基-3-丁烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;[0132] 苯基-3-丁烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$;[0133] 苯基-4-戊烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$;[0134] 苯基-4-戊烯基亚甲基 (η^5 -环戊二烯基) (η^5 -2,7-二-叔丁基-9-芴基) 二氯化锆, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_7\text{-2,7-}^t\text{Bu}_2)]\text{ZrCl}_2$; 和类似物。

[0135] 仍然在本发明的另一方面,在本发明的催化剂组合物中有用的茂金属的例子包括具有式 I 的化合物:

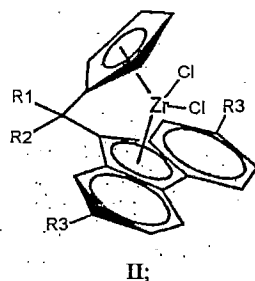
[0136]



[0137] 其中 E 是 C、Si、Ge 或 Sn;R1 是 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烃基基团;R2 是具有 3 至 12 个碳原子的链烯基基团;和 R3 是 H 或具有 1 至 12 个碳原子的烃基基团。

[0138] 在另一方面,本发明的催化剂组合物包括结构式 II 描述如下的茂金属化合物:

[0139]



[0140] 其中 R1 是甲基或苯基;R2 是 3-丁烯基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 或 4-戊烯基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$);和 R3 是 H 或叔丁基。

[0141] 典型地,有机金属化合物 (organometal compound) 包括双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆;双(茚基)二氯化锆;二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆;甲基辛基甲硅烷基双(9-茚基)二氯化锆;或双(2,7-二-叔丁基茚基)-乙-1,2-二基二氯化锆 (IV)。

[0142] 有机铝化合物 (organoaluminum compound)

[0143] 在一方面,本发明提供催化剂组合物,其包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铝化合物、至少一种烯烃或炔烃、以及至少一种酸性活化剂-载体。在另一方面,茂金属化合物和有机铝化合物与烯烃或炔烃预接触以形成预接触混合物,这在使该预接触混合物与酸性活化剂-载体接触之前进行。典型地,一部分有机铝化合物被加入到该预接触混合物中,而另一部分有机铝化合物被加入到后接触混合物中,尽管所有有机铝化合物都可以在预接触步骤中被用于制备催化剂。

[0144] 在本发明的另一方面,除了至少一种茂金属和烯烃或乙炔单体,预接触混合物可以包括第一有机铝化合物,并且后接触混合物可以在除了预接触混合物和酸性活化剂-载体之外还包括第二有机铝化合物。第二有机铝化合物可以与第一有机铝化合物相同或不同。具体而言,任何可能的第一有机铝化合物还可以被用作第二有机铝化合物的选择,然而,并非所有可能的第二有机铝化合物作为用在预接触混合物中的第一有机铝化合物都工作良好。

[0145] 仍然在另一方面,在本发明中可以与茂金属化合物和烯烃或炔烃单体一起被用在预接触混合物中的第一有机铝化合物包括但不限于具有下面通式的化合物:

[0146]
$$\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n},$$

[0147] 其中 (X^5) 是具有 2 至 20 个碳原子的烃基, 而 (X^6) 是任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物; 和 n 是 1 至 3 的数, 1 和 3 也包括在内。在一个方面中, (X^5) 是具有 2 至 10 个碳原子的烷基。在另一方面, (X^5) 是乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、己基以及类似物。

[0148] 在第一有机铝化合物的该式中的取代基 (X^6) 是任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物。在一方面, (X^6) 独立地为氟或氯, 和在另一方面, (X^6) 是氯。

[0149] 在第一有机铝化合物的式 $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$ 中, n 是包括 1 和 3 在内的 1 至 3 的数, 并且典型地, n 为 3。 n 的值并不限定为整数, 因此该式包括倍半卤化物 (sesquihalide) 化合物。

[0150] 仍然在另一方面, 可以用在后接触混合物中即可以用在预接触成分与额外的有机铝化合物和活化剂-载体的随后接触中的第二有机铝化合物包括但不限于具有下面通式的化合物:

[0151]
$$\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n},$$

[0152] 其中 (X^5) 是具有 1 至 20 个碳原子的烃基, 而 (X^6) 是任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物; 和 n 是 1 至 3 的数, 1 和 3 也包括在内。在一个方面中, (X^5) 是具有 1 至 10 个碳原子的烷基, 而在另一方面, (X^5) 是甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、己基以及类似基团。

[0153] 在第二有机铝化合物的式中的取代基 (X^6) 是任何一个具有 1 至 20 个碳原子的醇盐或芳醚、卤化物或氢化物。在一方面, (X^6) 独立地为氟或氯, 和在另一方面, (X^6) 是氯。

[0154] 在第二有机铝化合物式 $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$ 中, n 是包括 1 和 3 在内的 1 至 3 的数, 并且典型地, n 为 3。 n 的值并不限定为整数, 因此该式包括倍半卤化物化合物。

[0155] 一般而言, 可以被用在本发明中的有机铝化合物的例子包括, 但不限于三烷基铝化合物、卤化二烷基铝化合物 (dialkylaluminium halide compounds)、二卤化烷基铝化合物、半卤化烷基铝化合物 (alkylaluminium sesquihalide compounds) 及它们的组合。在本发明中可以与有机金属化合物和烯烃或炔烃单体一起被用在预接触混合物中的有机铝化合物的具体例子包括但不限于: 三乙基铝 (TEA)、三丙基铝、二乙基铝乙醇盐 (diethylaluminium ethoxide)、三丁基铝、氢化二异丁基铝、三异丁基铝以及氯化二乙基铝。

[0156] 当预接触混合物包括第一有机铝化合物并且后接触混合物包括第二有机铝化合物时, 任何可能的第一有机铝化合物还可以被用作第二有机铝化合物的选择。然而, 并非所有可能的第二有机铝化合物用在预接触混合物中都工作良好。例如, 三乙基铝 (TEA) 在预接触和后接触混合物中都工作良好, 然而, 三甲基铝 (TMA) 仅在后接触混合物中工作良好, 而在预接触混合物中工作不良。在这个例子中, 可以作为第二有机铝化合物在后接触混合物中使用的有机铝化合物包括, 但不限于可以被用在预接触混合物中的所有化合物, 并进一步包括三甲基铝 (TMA)。

[0157] 在本文中公开的有机铝化合物的量包括用在预接触和后接触混合物中的有机铝化合物以及被加入聚合反应器中的任何另外的有机铝化合物的总量。因此, 公开有机铝化合物的总量, 不考虑使用单一的有机铝化合物或使用一种以上的有机铝化合物。当仅使用

单一有机铝化合物时,三乙基铝 (TEA) 是用于本发明的这个方面中的典型化合物。

[0158] 烯烃或乙炔单体

[0159] 在本发明中,为了提供活性聚合催化剂,至少一种有机铝化合物、至少一种茂金属化合物以及至少一种烯烃或炔烃单体被预接触,这发生在使该混合物与固体酸性活化剂-载体接触之前。

[0160] 在预接触步骤中和用本发明的催化剂组合物的聚合过程中有用的不饱和反应物包括烯烃化合物,其每分子具有 2 至 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的均聚反应过程,以及与至少一种不同的烯烃化合物的共聚反应。通常,乙烯的共聚物包括主要量的乙烯 (> 50 摩尔百分比) 和次要量的共聚单体 (< 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它们的分子链中应当具有 3 至 20 个碳原子。

[0161] 无环、环状、多环、末端 (α)、中间、直链、支链、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的烯烃可以被用于本发明中。例如,可以用本发明的催化剂聚合的典型的不饱和化合物包括但不限于丙烯、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) 及它们的任何两种或更多种的混合物。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,也可以被聚合,如上所述。

[0162] 乙炔也可以根据本发明被聚合。无环、环状、末端 (α)、中间、直链、支链、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的炔烃可以被用于本发明中。可以被聚合的炔烃的例子包括但不限于二苯乙炔、2-丁炔、2-己炔、3-己炔、2-庚炔、3-庚炔、2-辛炔、3-辛炔、4-辛炔和类似物。

[0163] 在一个方面中,当期望共聚物时,单体乙烯可以与共聚单体共聚合。在另一个方面中,共聚单体的例子包括但不限于丙烯、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、四种正壬烯或五种正癸烯。在另一个方面中,共聚单体可以是 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或苯乙炔。

[0164] 在一个方面中,引入反应器区中的以生产共聚物的共聚单体的量一般基于单体和共聚单体的总重为 0.01 至 10 重量百分比。在另一个方面中,引入到反应器区中的共聚单体的量为 0.01 至 5 重量百分比的共聚单体,而在又一个方面,基于单体和共聚单体的总重,为 0.1 至 4 重量百分比。可选地,可以使用足以在所产生的共聚物中产生上述重量浓度的量。

[0165] 尽管不期望束缚于该理论,但在支链、取代的或官能化烯烃被用作反应物的情况下,据认为,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链和 / 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的烯烃取代基可能会阻碍该反应的方式阻碍反应。在一个方面中,本发明的催化剂组合物的至少一种反应物是乙烯,因此聚合是均聚反应或者与不同的无环、环状、末端、中间、直链、支链、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。

[0166] 固体酸性活化剂-载体

[0167] 本发明提供催化剂组合物,其包括至少一种茂金属化合物、至少一种有机铝化合物、至少一种烯烃或炔烃以及至少一种酸性活化剂-载体。在一方面,使茂金属化合物和有机铝化合物与烯烃或炔烃预接触,以形成预接触混合物,这发生在使该预接触混合物与酸性活化剂-载体接触之前。

[0168] 本发明涉及包括酸性活化剂-载体的催化剂组合物、制备包括酸性活化剂-载体的催化剂组合物的方法以及使用这些催化剂组合物聚合烯烃和乙炔的方法。在本发明中,茂金属化合物可以与烯烃或乙炔单体以及有机铝化合物接触第一段时间,这发生在使该混合物与酸性活化剂-载体接触之前。一旦使茂金属、不饱和单体以及有机铝化合物的预接触混合物与酸性活化剂-载体接触,该组合物进一步包括酸性活化剂-载体,被称为“后接触”混合物。在一方面,该后接触混合物可以在进料到反应器——在该反应器中进行聚合过程——之前进一步被允许保持接触第二段时间。在另一方面,后接触混合物可以在被制备之后即刻被进料到反应器中,或可以直接在反应器中制备,并且在制备之后即刻引发聚合反应。在该方面,在其期间后接触混合物被允许保持接触的第二段时间是制备后接触混合物并引发聚合过程所需的最小量的时间。

[0169] 在一个方面,本发明包括包含作为酸性活化剂-载体的化学处理的固体氧化物的催化剂组合物,并且其一般结合有机铝化合物一起使用。在另一方面,所述活化剂-载体包括至少一种用至少一种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(heteropolytungstates)、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的混合氧化物或者它们的混合物;以及其中吸电子阴离子是氟化物、氯化物、溴化物、磷酸盐、三氟甲磺酸盐(triflate)、硫酸氢盐、硫酸盐或其任何组合。

[0170] 活化剂-载体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。在一个方面中,该固体氧化物化合物包括无机氧化物。在接触吸电子阴离子源之前,不要求煅烧该固体氧化物化合物。在固体氧化物化合物与吸电子阴离子源接触过程中或者之后,接触产物也可以被煅烧。在该方面,固体氧化物化合物可以被煅烧或可以不被煅烧。在另一方面中,活化剂-载体可以包括至少一种煅烧的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。

[0171] 与相应的未处理固体氧化物化合物相比,活化剂-载体表现出增强的酸性。与相应的未处理固体氧化物相比,活化剂-载体也起着催化剂活化剂的作用。尽管不期望束缚于理论,据认为,活化剂-载体可以通过从茂金属完全或部分提取(extract)阴离子配体而起着电离化固体氧化物化合物的作用。然而,活化剂-载体是活化剂,而不管它是否电离化茂金属,夺取阴离子配体而形成离子对,削弱茂金属中的金属-配体键,当其与活化剂-载体接触时简单地与阴离子配体配位,还是活化可以进行的任何其它机理。尽管活化剂-载体在缺乏助催化剂下活化茂金属,但从催化剂组合物中消除助催化剂并非必需的。与含有未处理固体氧化物的催化剂组合物相比,活化剂-载体的活化功能总体上在增强催化剂组合物的活性上是明显的。然而,据认为,活化剂-载体可以起着活化剂的功能,甚至在缺乏

有机铝化合物、铝氧烷、有机硼化合物或电离化离子化合物的情况下。

[0172] 在一个方面,本发明的活化剂-载体包括固体无机氧化物物质、混合氧化物物质或无机氧化物物质的组合,其用吸电子组分进行化学处理,并任选地用金属处理。因此,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-氧化铝以及其组合和混合物。具有一种以上金属的混合氧化物化合物如二氧化硅-氧化铝单化学相与氧结合而形成固体氧化物化合物,并且被本发明包括。

[0173] 在本发明的一个方面,活化剂-载体还包括金属或金属离子,其选自锌、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼或它们的任何组合。还包括金属或金属离子的活化剂-载体的例子包括,但不限于锌浸渍的氯化氧化铝 (zinc-impregnated chlorided alumina)、锌浸渍的氟化氧化铝 (zinc-impregnated fluorided alumina)、锌浸渍的氯化二氧化硅-氧化铝 (zinc-impregnated chlorided silica-alumina)、锌浸渍的氟化二氧化硅-氧化铝 (zinc-impregnated fluorided silica-alumina)、锌浸渍的硫酸化氧化铝 (zinc-impregnated sulfated alumina) 或它们的任何组合。

[0174] 在另一方面,本发明的活化剂-载体包括相对高孔隙率的固体氧化物,其表现路易斯酸性或布朗斯台德酸性行为。所述固体氧化物用吸电子组分——一般为吸电子阴离子或吸电子阴离子源——进行化学处理,以形成活化剂-载体。尽管不期望束缚于下面的陈述,但据认为,用吸电子组分处理无机氧化物增加或提高了氧化物的酸性。因此,活化剂-载体表现出一般比未处理固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸性大的路易斯或布朗斯台德酸性。定量化学处理和未处理固体氧化物物质的酸度的一种方法是通过比较处理和未处理氧化物在酸催化反应下的聚合活性。通常,据观察,活化剂-载体的吸电子能力或路易斯酸性越强,其聚合活性越强。

[0175] 在一个方面,化学处理固体氧化物包括固体无机氧化物,固体无机氧化物含有氧和至少一种选自周期表 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 族的元素,或者含有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, 11th Ed., John Wiley & Sons; 1995; Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo; C. A.; 和 Bochmann; M. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999。)通常,无机氧化物含有氧和至少一种选自 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 的元素。

[0176] 可以被用在本发明的化学处理固体氧化物中的固体氧化物物质或化合物的合适例子包括,但不限于 Al_2O_3 、 B_2O_3 、BeO、 Bi_2O_3 、CdO、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、CuO、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 La_2O_3 、 Mn_2O_3 、 MoO_3 、NiO、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、SrO、 ThO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、ZnO、 ZrO_2 及类似物,包括它们的混合氧化物和它们的组合物。可以被用在本发明活化剂-载体中的混合氧化物的例子包括,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、很多粘土矿物质、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆及类似物。

[0177] 在本发明的一个方面,固体氧化物物质是通过使其与至少一种吸电子阴离子接触而进行化学处理的,所述吸电子阴离子可以源自任何吸电子组分或吸电子阴离子源。此外,固体氧化物物质任选用金属离子化学处理,然后煅烧而形成含金属或金属浸渍的化学处理的固体氧化物。可选地,固体氧化物物质和吸电子阴离子源同时进行接触和煅烧。氧化物与吸电子组分,一般为吸电子阴离子的盐或酸接触的方法,包括但不限于胶凝方法、共

胶凝方法、一种化合物浸渍到另一种上和类似方法。一般地,在任何接触方法之后,氧化物化合物、吸电子阴离子和任选金属离子的接触混合物被煅烧。

[0178] 用于处理氧化物的吸电子组分是在处理之后增加固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸性的任何组分。在一个方面中,所述吸电子组分是吸电子阴离子源化合物,其衍生自盐、酸或其它化合物,例如可以作为该阴离子的来源或母体的挥发性有机化合物。吸电子阴离子和吸电子阴离子源的例子包括但不限于硫酸盐、硫酸氢盐、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氟硫酸盐、氟硼酸盐、磷酸盐、氟磷酸盐、三氟乙酸盐、三氟甲磺酸盐、氟锆酸盐、氟钛酸盐、三氟乙酸盐、三氟甲磺酸盐及类似物,包括它们的混合物和组合物。另外,作为这些吸电子阴离子的来源的其它离子或非离子化合物也可以被用在本发明中。

[0179] 当吸电子组分包括吸电子阴离子的盐时,该盐的抗衡离子或阳离子可以是任何阳离子,其使盐在煅烧过程中回复或分解恢复为酸。指示可作为吸电子阴离子来源的具体盐的适宜性的因素包括,但不限于盐在期望溶剂中的溶解度、阳离子不利反应性的缺乏、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及类似因素,以及阴离子的热稳定性。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、四烷基磷、 H^+ 、 $[H(OEt)_2]^+$ 及类似物。

[0180] 进一步地,一种或多种不同吸电子阴离子以不同比例的组合可以被用于使活化剂-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与氧化物物质同时或单独地接触,和以提供期望的活化剂-载体酸性的任何顺序接触。例如,本发明的一个方面是在两个或更多个单独的接触步骤中使用两种或更多种吸电子阴离子源化合物。因此,制备活化剂-载体的这样方法的一个例子如下: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,然后煅烧该第一混合物,然后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,之后煅烧所述第二混合物,以形成处理的固体氧化物化合物。在这样的过程中,所述第一和第二吸电子阴离子源化合物一般是不同的化合物,尽管它们可以是相同的化合物。

[0181] 在本发明的一个方面中,固体氧化物活化剂-载体通过下述的方法产生,包括:

[0182] 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而形成第一混合物;和

[0183] 2) 煅烧所述第一混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。

[0184] 在本发明的另一方面中,固体氧化物活化剂-载体通过下述的方法产生,包括:

[0185] 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而形成第一混合物;和

[0186] 2) 煅烧所述第一混合物而产生煅烧的第一混合物;

[0187] 3) 使所述煅烧的第一混合物与第二吸电子阴离子源化合物接触而形成第二混合物;和

[0188] 4) 煅烧所述第二混合物而形成固体氧化物活化剂-载体。因此,所述固体氧化物活化剂-载体有时简单地被称为处理的固体氧化物或化学处理的固体氧化物。

[0189] 本发明的另一方面是通过使至少一种固体氧化物与至少一种吸电子阴离子源化合物接触而产生或形成固体氧化物活化剂-载体,其中所述至少一种固体氧化物化合物在接触吸电子阴离子源之前、期间或之后被煅烧,并且其中基本不存在铝氧烷和有机硼化合

物。

[0190] 在本发明的一个方面中,一旦固体氧化物已经被处理和干燥,它可以随后被煅烧。处理的固体氧化物的煅烧一般在环境气氛下,典型在干燥的环境气氛下进行,温度为 200° 至 900℃,以及进行 1 分钟至 100 小时的时间。在另一方面中,煅烧是在 300℃ 至 800℃ 的温度下进行,而在另一方面中,煅烧是在 400℃ 至 700℃ 的温度下进行。在又一个方面中,煅烧进行了 1 小时至 50 小时,而在另一方面中煅烧进行了 3 小时至 20 小时。在又一个方面中,煅烧在 350℃ 至 550℃ 的温度下进行 1 至 10 小时。

[0191] 此外,在煅烧期间,可以使用任何类型的合适的环境。一般而言,煅烧是在氧化气氛下进行的,例如空气。可选地,可以使用惰性气氛,例如氮或氩,或者还原气氛,例如氢或一氧化碳。

[0192] 在本发明的另一方面中,用于制备化学处理固体氧化物的固体氧化物组分具有 0.01cc/g 以上的孔体积。在另一方面中,所述固体氧化物组分具有 0.1cc/g 以上的孔体积,而在又一个方面中,为 1.0cc/g 以上。在又一个方面中,所述固体氧化物组分具有 1 至 1000m²/g 的表面积。在另一方面中,固体氧化物组分具有从 100 至 800m²/g 的表面积,而在又一个方面中,从 250 至 600m²/g。

[0193] 固体氧化物物质可以用卤化物离子或硫酸根离子来源或阴离子的组合来处理,以及任选用金属离子来处理,然后煅烧以提供颗粒固体形式的活化剂-载体。在一个方面中,固体氧化物物质用硫酸盐的来源——被称为硫酸化剂(sulfating agent)、氯化物离子的来源——被称为氯化剂(chloriding agent)、氟化物离子的来源——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。在另一方面中,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;硫酸氢盐处理的氧化铝;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;氟化二氧化硅-二氧化钛;氟化-氯化氧化铝;硫酸化二氧化硅-氧化锆;氯化铝酸锌;氯化铝酸钨;氟化二氧化硅-氧化硼;氟硼酸盐处理的二氧化硅;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;磷酸化氧化铝或其它铝磷酸盐(aluminophosphates),任选用硫酸盐、氟化物或氯化物处理;或者它们的任何组合。此外,任何一种活化剂-载体可以任选用金属离子处理。

[0194] 在本发明的一个方面中,处理的氧化物活化剂-载体包括颗粒固体形式的氟化固体氧化物,因此通过用氟化剂进行处理,氟化物离子源被加入氧化物中。在又一个方面中,通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液,可以将氟化物离子加入氧化物中,所述溶剂例如醇或水,包括但不限于 1 至 3 个碳原子的醇,因为它们具有挥发性和低表面张力。可以被用在本发明中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)、四氟硼酸铵(ammoniumtetrafluoroborate)(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容易得到。

[0195] 在本发明的另一方面中,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、三氟乙醇及它们的组合。当在煅烧期间固体氧化物被氟化时,也可以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。

[0196] 同样,在本发明的另一方面中,化学处理的固体氧化物包括颗粒固体形式的氯化固体氧化物,因此通过用氯化剂进行处理,氯化物离子来源被加入氧化物中。通过在合适的溶剂中形成氧化物的浆液,可以将氯化物离子加入氧化物中。在本发明的另一方面中,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氧化物的任何氯化剂可以被使用。例如,可以使用挥发性有机氯化剂。在本发明的本方面中有用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(perchlorobenzene)、氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙醇或它们的任何组合物。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。

[0197] 在一个方面中,在煅烧固体氧化物之前存在的氟化物或氯化物离子的量一般为按重量计从 2 至 50%,其中重量百分比是基于煅烧之前的固体氧化物如二氧化硅-氧化铝的重量。在另一方面中,在煅烧固体氧化物之前存在的氟化物或氯化物离子的量按重量计为 3 至 25%,而在另一方面中,按重量计为 4 至 20%。如果氟化物或氯化物离子是在煅烧过程中被加入的,例如当在 CCl_4 存在下煅烧时,煅烧前在固体氧化物中一般没有氟化物或氯化物离子。一旦用卤化物浸渍,卤化氧化物可以由本领域中任何已知方法来干燥,包括但不限于抽气过滤(suctionfiltration)之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法,尽管不干燥浸渍的固体氧化物而立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0198] 用于制备处理的二氧化硅-氧化铝的二氧化硅-氧化铝可以具有 0.5cc/g 以上的孔体积。在一个方面中,孔体积可以是 0.8cc/g 以上,而在另一方面中,孔体积可以是 1.0cc/g 以上。此外,二氧化硅-氧化铝可以具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上的表面积。在一个方面中,表面积为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以上,而在另一方面中,表面积可以是 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以上。一般而言,本发明的二氧化硅-氧化铝具有从 5 至 95% 的氧化铝含量。在一个方面中,二氧化硅-氧化铝的氧化铝含量可以从 5 至 50%,而在另一方面中,二氧化硅-氧化铝的氧化铝含量可以是按重量计从 8% 至 30%。

[0199] 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,呈颗粒固体的形式。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。在一个方面中,硫酸化固体氧化物包括硫酸盐和氧化铝。在本发明的一个方面中,硫酸化氧化铝是通过其中氧化铝用硫酸盐源来处理的方法而形成的,所述硫酸盐源例如但不限于硫酸或硫酸盐诸如硫酸铵。在一个方面中,通过在合适的溶剂例如醇或水中形成氧化铝的浆液,可以进行该过程,在所述溶剂中,期望浓度的硫酸化剂(sulfating agent)已被加入。合适的有机溶剂包括,但不限于 1 至 3 个碳原子的醇,原因在于它们的挥发性和低表面张力。

[0200] 在煅烧前存在的硫酸根离子的量一般为按重量计从 1% 至 50%、通常按重量计从 5% 至 30%,以及更通常按重量计从 10% 至 25%,其中重量百分比是基于煅烧之前的固体

氧化物的重量。一旦用硫酸盐浸渍之后,硫酸化氧化物可以由本领域中任何已知方法来干燥,包括但不限于抽气过滤(suction filtration)之后蒸发、在真空下干燥、喷雾干燥及类似方法,尽管立刻开始煅烧步骤也是可能的。

[0201] 除了用吸电子组分例如卤化物或硫酸根离子进行处理之外,本发明的固体无机氧化物可以任选用金属源进行处理,包括金属盐或含金属化合物。在本发明的一个方面中,这些化合物可以被加入或以溶液形式浸渍到固体氧化物上,并且在煅烧之后随后转化为被承载的金属(supported metal)。因此,固体无机氧化物还可以含有金属,选自锌、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼或它们的任何组合。例如锌可以被用于浸渍固体氧化物,因为它提供良好的催化剂活性和低成本。在用吸电子阴离子处理固体氧化物之前、之后或者同时,固体氧化物可以用金属盐或含金属化合物处理。

[0202] 此外,可以使用用金属浸渍固体氧化物物质的任何方法。通过该方法使氧化物与金属源接触,金属源一般为盐或含金属化合物,所述方法包括但不限于胶凝方法、共胶凝方法、一种化合物浸渍到另一种上及类似方法。在任何接触方法之后,氧化物化合物、吸电子阴离子和金属离子的接触混合物一般被煅烧。可选地,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被同时接触和煅烧。

[0203] 在另一方面中,茂金属化合物可以与烯烃单体和有机铝助催化剂预接触第一段时间,然后使该混合物与酸性活化剂-载体接触。一旦茂金属、单体、有机铝助催化剂的预接触混合物与酸性活化剂-载体接触之后,还包括酸性活化剂-载体的组合物被称为“后接触”混合物。在被加入到将进行聚合过程的反应器之前,可以使该后接触混合物保持进一步接触第二段时间。

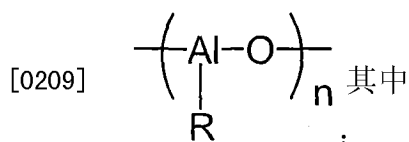
[0204] 制备可以被用在本发明中的固体氧化物活化剂-载体的各种方法已经被报告。例如,美国专利第 6,107,230、6,165,929、6,294,494、6,300,271、6,316,553、6,355,594、6,376,415、6,391,816、6,395,666、6,524,987 和 6,548,441 号描述了此类方法,它们每一个在此被全部引入作为参考。

[0205] 任选的铝氧烷助催化剂

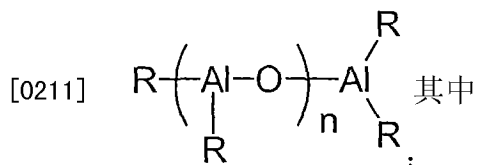
[0206] 在一个方面中,本发明提供了催化剂组合物,其包括至少一种茂金属、至少一种有机铝化合物、至少一种烯烃或乙炔单体、以及至少一种酸性活化剂-载体,以及还包括任选的助催化剂。在一方面,任选的助催化剂可以是至少一种铝氧烷、至少一种有机硼化合物、至少一种电离化离子化合物或它们的任意组合。在另一方面,该任选的助催化剂可以被用在预接触步骤中、后接触步骤中或两个步骤中。此外,助催化剂的任意组合可以被用在任一步骤中或两个步骤中。

[0207] 铝氧烷也被称为聚(烃基氧化铝)(poly(hydrocarbyl aluminum oxides))或简单称为有机铝氧烷。一般地,使其它催化剂组分与铝氧烷在饱和烃类化合物溶剂中接触,尽管可以使用对反应物、中间体和活化步骤的产物基本惰性的任何溶剂。以此种方式所形成的催化剂组合物可以通过本领域普通技术人员已知的方法来收集,包括但不限于过滤,或者催化剂组合物可以不经分离而被引入聚合反应器中。

[0208] 本发明的铝氧烷化合物是低聚铝化合物,其中所述铝氧烷化合物可以包括线型结构、环状或笼形结构,或者一般地,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:



[0210] R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基, n 是 3 至 10 的整数。显示在此的 $(\text{AlRO})_n$ 部分也组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:



[0212] R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基, n 是 1 至 50 的整数。

[0213] 此外, 铝氧烷也具有式 $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$ 的笼形结构, 其中 m 是 3 或 4, 以及 $\alpha = n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$; 其中 $n_{\text{Al}(3)}$ 是三配位铝原子的数目, $n_{\text{O}(2)}$ 是二配位氧原子的数目, $n_{\text{O}(4)}$ 是 4 配位氧原子的数目, R^t 代表末端烷基基团, R^b 代表桥连烷基基团; 其中 R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基。

[0214] 因此, 可以作为本发明中的任选助催化剂的铝氧烷一般由式诸如 $(\text{R-Al-O})_n$ 、 $\text{R}(\text{R-Al-O})_n \text{AlR}_2$ 及类似式表示, 其中 R 基团一般为直链或支链 C_1 - C_6 烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基, 其中 n 一般表示从 1 至 50 的整数。在一个实施方案中, 本发明的铝氧烷化合物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、新戊基铝氧烷或它们的组合物。

[0215] 尽管具有不同类型的 R 基团的有机铝氧烷可以被本发明包括, 但甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷或异丁基铝氧烷是用于本发明的催化剂组合物中的典型任选的助催化剂。这些铝氧烷是分别从三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝制备的, 并且有时分别被称为聚(甲基氧化铝)(poly(methyl aluminum oxide))、聚(乙基氧化铝)(poly(ethyl aluminum oxide))和聚(异丁基氧化铝)(poly(isobutyl aluminumoxide))。和三烷基铝一起使用铝氧烷也在本发明的范围内, 例如公开在美国专利第 4, 794, 096 号中, 其在此被全部引入作为参考。

[0216] 本发明考虑在铝氧烷式 $(\text{R-Al-O})_n$ 和 $\text{R}(\text{R-Al-O})_n \text{AlR}_2$ 中的 n 的很多值, 并且优选地, n 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, n 的值可以是可变的, 并且有机铝氧烷的这样的组合被包括在本发明的方法和组合物中。

[0217] 在制备包括任选的铝氧烷的本发明催化剂组合物时, 在铝氧烷中的铝与组合物中的茂金属的摩尔比通常为 1 : 10 至 100, 000 : 1。在一个方面中, 在铝氧烷中的铝与组合物中的茂金属的摩尔比通常为 5 : 1 至 15, 000 : 1。加入聚合反应区中的任选的铝氧烷的数量是位于 0.01mg/L 至 1000mg/L、0.1mg/L 至 100mg/L 或 1mg/L 至约 50mg/L 范围内的量。

[0218] 通过本领域中熟知的各种方法可以制备有机铝氧烷。有机铝氧烷制备的例子被公开在美国专利第 3, 242, 099 和 4, 808, 561 号中, 其在此被全部引入作为参考。铝氧烷如何被制备的一个例子如下。溶解在惰性有机溶剂中的水可以与烷基铝化合物例如 AlR_3 反应

而形成期望的有机铝氧烷化合物。尽管不期望束缚于该陈述,但据认为,此种合成方法可以提供线型和环状 $(R-Al-O)_n$ 铝氧烷种类的混合物,这两种铝氧烷被本发明包括。可选地,通过使烷基铝化合物例如 AlR_3 与水合盐例如水合硫酸铜在惰性有机溶剂中反应,可以制备有机铝氧烷。

[0219] 任选的有机硼助催化剂

[0220] 在一个方面中,本发明提供了催化剂组合物,其包括至少一种茂金属、至少一种有机铝化合物、至少一种烯烃或乙炔单体、以及至少一种酸性活化剂-载体,以及还包括任选的助催化剂。在一方面,任选的助催化剂可以是至少一种铝氧烷、至少一种有机硼化合物、至少一种电离化离子化合物或它们的任意组合。在另一方面,该任选的助催化剂可以被用在预接触步骤中、后接触步骤中或两个步骤中。此外,助催化剂的任意组合可以被用在任一步骤中或两个步骤中。

[0221] 在一个方面中,有机硼化合物包括中性硼化合物、硼酸盐或它们的组合。例如,本发明的有机硼化合物可以包括氟有机硼 (fluoroorgano boron) 化合物、氟有机硼酸盐 (fluoroorgano borate) 化合物或它们的组合。可以使用本领域中已知的任何氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物。术语氟有机硼化合物具有其通常的意义,指的是形式为 BY_3 的中性化合物。术语氟有机硼酸盐化合物也具有其通常的意义,指的是形式为 $[阳离子]^+[BY_4]^-$ 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。为方便起见,氟有机硼和氟有机硼酸盐化合物一般被总称为有机硼化合物,或者根据上下文需要被称为任一个名称。

[0222] 可以被用作本发明中的助催化剂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 (fluorinated aryl borates),例如 N, N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐 (N, N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐 (triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、四(五氟苯基)硼酸锂 (lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、N, N-二甲基苯胺四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐 (N, N-dimethylanilinium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate)、三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐 (triphenylcarbeniumtetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate) 及类似物,包括它们的混合物。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 (tris(pentafluorophenyl)boron)、三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼 (tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]boron) 及类似物,包括它们的混合物。

[0223] 尽管不期望束缚于下面的理论,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化合物结合时形成了“弱配位 (weakly-coordinating)”阴离子,如在美国专利 5,919,983 中公开,其在此被全部引入作为参考。

[0224] 一般而言,任何数量的有机硼化合物可以被用在本发明中。在一个方面中,有机硼化合物与组合物中的茂金属化合物的摩尔比是 0.1 : 1 至 10 : 1。一般地,用作茂金属的助催化剂的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量在每摩尔茂金属化合物为 0.5 摩尔至 10 摩尔硼化合物的范围内。在一个方面中,用作茂金属的助催化剂的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量在每摩尔茂金属化合物为 0.8 摩尔至 5 摩尔硼化合物的范围内。

[0225] 任选的电离化离子化合物助催化剂

[0226] 在一个方面中,本发明提供了催化剂组合物,其包括至少一种茂金属、至少一种有

机铝化合物、至少一种烯烃或乙炔单体、以及至少一种酸性活化剂-载体,以及还包括任选的助催化剂。在一方面,任选的助催化剂可以是至少一种铝氧烷、至少一种有机硼化合物、至少一种电离化离子化合物或它们的任意组合。在另一方面,该任选的助催化剂可以被用在预接触步骤中、后接触步骤中或两个步骤中。此外,助催化剂的任意组合可以被用在任一步骤中或两个步骤中。电离化离子化合物的例子公开在美国专利第 5,576,259 和 5,807,938 号中,它们的每一篇在此被全部引入作为参考。

[0227] 电离化离子化合物是可以起增强催化剂组合物活性的作用的离子化合物。尽管不束缚于理论,据认为,所述电离化离子化合物可以能够与茂金属化合物反应并且将茂金属转化为阳离子茂金属化合物。同样,尽管不期望束缚于理论,据认为,该电离化离子化合物通过完全或部分地从茂金属提取阴离子配体,可以起着电离化合物的作用,所述阴离子配体可能是非- η^5 -链二烯基配体,例如 (X^3) 或 (X^4)。然而,电离化离子化合物是活化剂,无论它是电离茂金属,以形成离子对的方式夺取 (X^3) 或 (X^4) 配体,削弱茂金属中的金属-(X^3) 或金属-(X^4) 键,简单地与 (X^3) 或 (X^4) 配体配位,还是任何其它进行活化的机理。此外,电离化离子化合物不必仅活化茂金属。与含有不包括任何电离化离子化合物的催化剂组合物的催化剂组合物相比,电离化离子化合物的活化功能总体上在增强催化剂组合物的活性上是明显的。

[0228] 电离化离子化合物的例子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)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(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、三(正丁基)铵四(对甲苯基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(间甲苯基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(2,4-二甲基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-二甲基苯基)铝酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(对甲苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(间甲苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(2,4-二甲基苯基)铝酸盐、N,N-二甲基苯胺四(3,5-二甲基苯基)铝酸盐、N,N-二

甲基苯胺四（五氟苯基）铝酸盐、三苯基碳镱四（对甲苯基）铝酸盐、三苯基碳镱四（间甲苯基）铝酸盐、三苯基碳镱四（2,4-二甲基苯基）铝酸盐、三苯基碳镱四（3,5-二甲基苯基）铝酸盐、三苯基碳镱四（五氟苯基）铝酸盐、草镱四（对甲苯基）铝酸盐、草镱四（间甲苯基）铝酸盐、草镱四（2,4-二甲基苯基）铝酸盐、草镱四（3,5-二甲基苯基）铝酸盐、草镱四（五氟苯基）铝酸盐、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。然而，在本发明中电离化离子化合物并不限于这些。

[0229] 催化剂组合物的制备

[0230] 根据本发明，可以通过这样的方法制备催化剂组合物，所述方法包括使有机铝助催化剂化合物与烯烃或炔烃和有机金属化合物预接触一段有效时间，然后使该混合物与活化剂-载体接触一段有效时间。在一方面，制备本发明的催化剂的方法可以在惰性气氛和基本无水条件下进行。因此，当反应开始时，气氛基本无氧且基本上无水，以防止催化剂失活。在本发明的一个方面，例如，1-己烯、三乙基铝和茂锆例如双（茚基）二氯化锆或双（环戊二烯基）二氯化锆被预接触至少 30 分钟，这发生在使该混合物与氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体接触之前。一旦该预接触混合物与活化剂-载体接触，该后接触混合物被允许保持接触 1 分钟至 24 小时，通常为 5 分钟至 5 小时，更通常为 10 分钟至 1 小时，然后在聚合过程中使用该混合物。

[0231] 通常，茂金属、烯烃或炔烃单体以及有机铝化合物的混合物，在其与活化剂-载体接触之前，被称为“预接触”混合物。因此，预接触混合物的组分被称为预接触茂金属、预接触烯烃或炔烃单体以及预接触有机铝化合物。预接触混合物和酸性活化剂-载体的混合物，即茂金属、烯烃或炔烃单体、有机铝化合物以及酸性活化剂-载体的混合物，被称为“后接触”混合物。因此，后接触混合物的组分被称为后接触茂金属、后接触烯烃或炔烃单体、后接触有机铝化合物以及后接触酸性活化剂-载体。

[0232] 在本发明的一方面，当预接触混合物除茂金属、烯烃或炔烃单体以及有机铝化合物之外包括多种组分时，可以获得增强的催化活性。在这方面，预接触混合物和后接触混合物的组分变化，使得可以使得到的催化剂组合物达到期望活性，或提供特定的聚合过程。

[0233] 可以以多种方式进行预接触步骤，包括但不限于掺混。而且，有机金属、单体和有机铝助催化剂化合物的每一种可以被单独进料到反应器中，或者这些化合物的不同组合可以在反应器中进一步接触之前互相接触。可选地，所有三种化合物可以在被引入反应器之前一起接触。通常，茂金属、烯烃或炔烃以及有机铝化合物的混合物可以在单独的反应器中被预接触数分钟至数小时，这发生在使该混合物与活化剂-载体接触而形成后接触混合物之前。该预接触步骤通常在惰性气氛下进行。此外，预接触步骤可以伴随搅拌、搅动、加热、冷却、声波振荡、摇动、压力下、室温下、在惰性溶剂（通常为烃）及类似条件而进行。然而，由于预接触步骤可以仅通过使组分维持基本未受扰动而被进行，此类条件是非必须的。

[0234] 在本发明的另一方面,首先通过使有机铝化合物、烯烃或乙炔以及有机金属(通常为茂金属)化合物在注入反应器之前接触而制备预接触混合物,通常接触1分钟至9天,更通常1分钟至24小时。预接触混合物的组分一般在10℃至200℃的温度下接触,通常从15℃至80℃。然后,使该预接触混合物与酸性活化剂-载体接触放置,所述酸性活化剂-载体通常为如本文所公开的氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体,以形成后接触混合物。

[0235] 通过在使得后接触混合物组分之间的完全接触和反应的任意温度和压力下接触和混合酸性活化剂-载体与预接触混合物任意长时间而制备后接触混合物。例如,通常使该后接触混合物保持接触1分钟至24小时,通常为5分钟至5小时,以及更通常为10分钟至1小时,然后在聚合过程中使用该混合物。一旦酸性活化剂-载体和预接触混合物接触一段时间后,该组合物包括后接触有机金属化合物(通常,茂金属)、后接触有机铝化合物、后接触烯烃或炔烃以及后接触酸性活化剂-载体(通常为氟化二氧化硅-氧化铝)。一般地,后接触酸性活化剂-载体按重量计占组合物的多数。经常,如本文中描述所制备的催化剂的最终组分的具体性质是未知的,因此本发明的催化剂组合物被描述成包括后接触化合物和组分。此外,因为接触的确切顺序可以变化,所以据认为,该术语最适合描述组合物的组分。

[0236] 在一方面,其中预接触混合物与酸性活化剂-载体接触放置的后接触步骤通常在惰性气氛中进行。酸性活化剂-载体和预接触混合物之间的接触时间通常在0.1小时至24小时的范围内,并且0.1至1小时是更通常的。该混合物可以被加热至在0°F(-17.7℃)至150°F(65.56℃)之间的温度。如果混合物被完全加热,则40°F(4.44℃)至95°F(35℃)之间的温度是典型的。尽管不期望束缚于理论,这些条件被认为有助于催化有效量的催化剂在酸性活化剂-载体上的沉积。

[0237] 通常,在一个温度下进行加热一段时间,该持续时间足以使得预接触混合物和酸性活化剂-载体能够吸附、浸渍或相互作用,使得预接触组分的一部分被固定、吸附或沉积于其上。例如,在一方面,通过使1-己烯、三乙基铝和茂锆例如双(茚基)二氯化锆或双(环戊二烯基)二氯化锆预接触至少30分钟,之后使该预接触混合物与氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体接触至少10分钟至可达1小时以形成活性催化剂而制备本发明的催化剂组合物。

[0238] 一种以上的茂金属可以被用在本发明的催化剂组合物和方法中。当催化剂组合物包括一种以上茂金属,茂金属化合物被用在一种或多种预接触混合物中。因此,这些多种茂金属可以被用在相同的预接触混合物中,然后用在相同的后接触混合物中,它们可以被用在不同的预接触混合物中,然后所述预接触混合物被用于制备相同的后接触混合物,或者它们可以被用在不同的预接触混合物中和不同的后接触混合物中,然后所述后接触混合物被引入到聚合反应器中。

[0239] 在一方面,有机金属或茂金属化合物与有机铝化合物的摩尔比为1:1至1:10,000,通常为1:1至1:1,000,并且更通常为1:1至1:100。这些摩尔比反映了茂金属化合物与在预接触混合物和后接触混合物中的有机铝化合物总量的摩尔比。

[0240] 一般而言,在预接触混合物中烯烃或炔烃单体与有机金属或茂金属化合物的摩尔比为1:10至100,000:1,通常为10:1至1,000:1。

[0241] 在本发明的另一方面中,酸性活化剂-载体与有机铝化合物的重量比通常在1:5

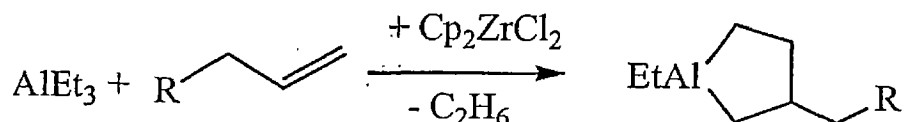
至 1,000 : 1 的范围内,典型地为 1 : 3 至 100 : 1,更典型地为 1 : 1 至 50 : 1。在本发明的又一方面中,茂金属与酸性活化剂-载体的重量比通常为 1 : 1 至 1 : 10,000,000,更通常从 1 : 10 至 1 : 100,00,甚至更通常从 1 : 20 至 1 : 1000。这些涉及酸性活化剂-载体的比率是基于已经被加入以组成后接触混合物而提供催化剂组合物的组分的量。

[0242] 本发明的一个方面是铝氧烷不是形成在此所公开的催化剂组合物所必需的,其特征是允许较低的聚合物生产成本。因此,本发明仅使用 AlR_3 型有机铝化合物,其不以与有机铝氧烷相同的方式活化茂金属催化剂。另外,昂贵的硼酸盐化合物或 MgCl_2 对形成本发明的催化剂组合物并非必需的,尽管铝氧烷、硼酸盐化合物、 MgCl_2 或它们的组合可以任选被用在本发明的一些方面中。然而,本发明的另一方面是任选的助催化剂的使用,包括但不限于至少一种铝氧烷、至少一种有机硼化合物、至少一种电离化离子化合物或它们的任意组合。

[0243] 据认为,从预接触一些催化剂组分所观察到的催化活性意想不到的增强可能与有机铝金属环状化合物 (organoaluminum metallacyclic compound) 的形成有关,该形成基于已报告的根据下面反应方案方案 1 的铝环戊烷 (aluminacyclo-pentanes, ACPs) 的合成,图解 1,使用 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ 、 C_5H_{11} 或 C_8H_{17}),其中 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5 = \text{Cp}$ 。

[0244] 方案 1

[0245]

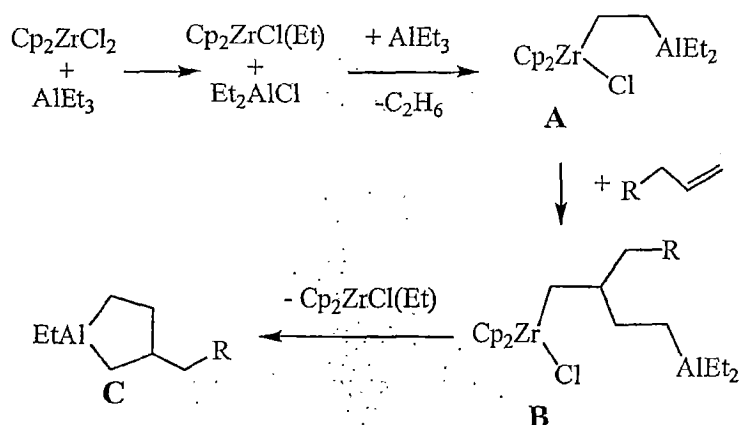


[0246] 一个生产 ACPs 的反应方案被描述在 U. M. Dzhemilev 和 A. G. Ibragimov, Journal of Organometallic Chemistry, 1994, 466, 1-4 中,其与在其中所参考的参考资料和引用一起,每一个被全部引入作为参考。其它生产 ACPs 的反应方案被描述在 Khalikov, L. M. ; Parfenova, L. V. ; Rusakov, S. V. ; Ibragimov, A. G. ; Dzhemilev, U. M. Russian Chemical Bulletin, International Addition 2000, 49, (12), 2051-2058 中。还参见 : Negishi, E. ; Kondakov, Denis, Y. ; Choueiry, D. ; Kasai, K. ; Takahashi, T. Journal of the American Chemical Society 1996, 118, 9577-9588, 每一个被全部引入于此做为参考。根据方案 1,当有机金属 (通常为茂金属) 化合物和有机铝化合物与烯烃预接触时,铝环戊烷可以形成。尽管不期望束缚于本陈述,根据该反应方案以及在 Dzhemilev, U. M. ; Ibragimov, A. G. Russian Chemical Reviews 2000, 69, (2) 121-135 中描述的类似方案,当有机金属 (通常为茂金属) 化合物和有机铝化合物与炔烃预接触时,铝环戊烯 (aluminacyclopentene) 可以形成。期望在预接触混合物中的烯烃和炔烃混合物以相似的方式形成铝环戊烷和铝环戊烯。

[0247] 根据 Khalikov, L. M. ; Parfenova, L. V. ; Rusakov, S. V. ; Ibragimov, A. G. ; Dzhemilev, U. M. Russian Chemical Bulletin, International Addition 2000, 49, (12), 2051-2058, 以及其中参考的参考资料和引用,存在几个方案 1 可以起作用的可能机理,其中之一被描述在方案 2 中。注意到仅中间体 B 的一个位置异构体 (regioisomer) 被示出,导致示出的铝环戊烷 (ACP) 位置异构体 C。

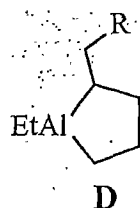
[0248] 方案 2

[0249]



[0250] 然而,该方案也被期望提供一些 α -取代的铝环戊烷,结构 D,示于此处:

[0251]



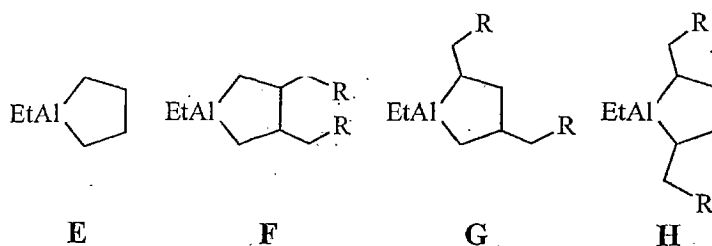
[0252] 因此,对于此处所公开的任何具体化合物,所呈现的任何一般结构式也包括所有异构体,包含可以源自特定取代基组的或特定反应方案的所有位置异构体,如上下文所要求。

[0253] 本发明的另一方面是催化剂组合物,其包括铝环戊烷或茂金属的金属环戊烷 (metallacyclopentane),例如锆环戊烷 (zirconacyclopentane)。因此,本发明包括包含预接触茂金属、预接触烯烃或炔烃、后接触酸性活化剂-载体、和铝环戊烷的催化剂组合物。本发明也包括包含预接触茂金属、预接触烯烃或炔烃、后接触酸性活化剂-载体、和茂金属的金属环戊烷或金属环戊烯 (metallacyclopentene) 的催化剂组合物。

[0254] 同样,尽管不期望束缚于理论说明,上面的反应方案也可以解释三乙基铝 (TEA) 对形成预接触溶液工作良好而三甲基铝 (TMA) 工作不良的原因。如方案 2 所示,如果用在预接触混合物中的烷基铝化合物包含 β -氢原子,当配位于有机金属化合物时这些烷基基团可以参与所示出的 β -H 消除过程,从而形成锆-铝化合物以及得到的锆环戊烷和 ACP。TEA 的乙基基团具有 β -氢原子,而 TMA 的甲基基团不具有 β -氢原子。

[0255] 尽管不期望束缚于理论,据认为,当在溶液中存在两种烯烃时,可以产生不同的铝环戊烷 (ACPs)。例如,如果在溶液中既存在 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{R}$ 又存在 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$,类似于 C 和 D 的另外的铝环戊烷被认为在含有 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{R}$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 的预接触溶液中是可及的 (accessible) (无论乙烯是被引入或是源自 AlEt_3),其还可以产生下面的铝环戊烷 E-H,源自单一金属部位上相同的两个烯烃的同偶联 (homocoupling):

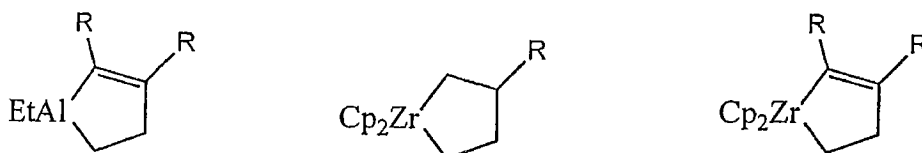
[0256]



[0257] 如方案 2 所说明, 这些不同铝环戊烷将产生自类似的锆环戊烷。

[0258] 在另一方面, 本发明包括催化剂组合物, 其包括预接触茂金属、预接触烯烃或炔烃、后接触酸性活化剂-载体、以及铝环戊烷。因此, 本发明的催化剂组合物可以包括铝环戊烷 (E、F、G、H) 或铝环戊烯 (I), 不管它们是由本文所公开的反应方案产生, 还是独立制备。相似地, 本发明还包括催化剂组合物, 其包括预接触茂金属、预接触烯烃或炔烃、后接触酸性活化剂-载体、以及锆环 (zirconacyclic) 种类。如方案 2 和上述引用的参考资料所示, 该环状有机金属种类可以是本发明使用的任何茂金属的锆环戊烷 (J) 或锆环戊烯 (zirconacyclopentene) (K), 不管它们是由上面公开的反应方案产生, 还是独立制备。

[0259]



[0260] 通过铝环戊烷水解产物的气相色谱, 以及当 TEA 被用作有机铝化合物时通过气体 (乙烷) 放出, 检测本发明中在使茂金属化合物、有机铝化合物和烯烃预接触后铝环戊烷的形成。因此, 本发明的一方面包括制备有机铝金属环状化合物, 基于在 U. M. Dzhemilev 和 A. G. Ibragimov, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1994, 466, 1-4 中报告的铝环戊烷的合成, 以及根据本反应使用包含铝环戊烷的反应混合物代替预接触混合物。

[0261] 在本发明的另一方面, 预接触混合物和后接触混合物的组分变化, 使得所得到的催化剂组合物适合于期望的活性, 或者制备催化剂组合物的方法可以提供期望的聚合过程。例如, 在一方面, 本发明的催化剂组合物包括预接触茂金属、预接触有机铝化合物、后接触烯烃或炔烃以及后接触酸性活化剂-载体。在另一方面, 本发明的催化剂组合物包括预接触茂金属、后接触有机铝化合物、预接触烯烃或炔烃以及后接触酸性活化剂-载体。在又一方面, 本发明的催化剂组合物包括预接触茂金属、后接触有机铝化合物、预接触烯烃或炔烃以及预接触酸性活化剂-载体。仍在另一方面, 本发明的催化剂组合物包括预接触茂金属、预接触烯烃或炔烃、后接触酸性活化剂-载体以及铝环戊烷或铝环戊烯。在这些方面的每一个中, 其中预接触或后接触混合物的组分变化, 在预接触或后接触混合物中每一组分的相对量通常在与包含预接触茂金属、预接触有机铝化合物、预接触烯烃或炔烃以及后接触酸性活化剂-载体的催化剂组合物在本文所公开的那些范围相同的范围之内。

[0262] 催化剂组合物在聚合过程中的应用

[0263] 在一方面, 本发明的催化剂组合物可以具有比使用相同的组分但不包括预接触有机金属化合物、有机铝化合物和烯烃或炔烃单体的催化剂组合物更高的活性。

[0264] 使用本发明的催化剂的聚合可以以本领域已知的任何方式来进行。此类聚合过程包括但不限于淤浆聚合、气相聚合、溶液聚合及类似方法, 包括它们的多反应器组合。因

此,可以使用本领域中已知的、生产含乙烯的聚合物的任何聚合反应区 (polymerization zone)。例如,搅拌的反应器可以被用于分批法 (batchprocess),或者反应可以在回路反应器中或连续搅拌反应器中被连续地进行。

[0265] 在催化剂活化之后,催化剂组合物被用于均聚乙烯或者共聚聚乙烯和共聚单体。在一个方面中,典型的聚合方法是淤浆聚合方法 (也被称为颗粒状方法 (particle form process)),其在本领域中是熟知的,且被公开在例如美国专利号 3,248,179 中,该专利在此被全部引入作为参考。关于淤浆法 (slurry processes) 的本发明的其它聚合方法是那些使用公开在美国专利号 3,248,179 中的回路反应器类型,以及那些在串连、平行或其组合的众多反应器中使用的方法,其中在不同的反应器中反应条件是不同的,其在此也被全部引入作为参考。

[0266] 在一个方面中,本发明的聚合温度可以在 60℃ 至 280℃,而在另一个方面中,聚合反应温度可以在 70℃ 至 110℃。

[0267] 在另一方面,聚合反应一般发生在惰性气氛中,即,在基本没有氧的气氛中和在基本无水的环境下,因此,在不存在水的情况下,反应开始。因此,干燥的惰性气氛例如干燥的氮或干燥的氩一般被用在聚合反应器中。

[0268] 仍在另一方面,预处理压力可以是不终止该预处理步骤的任何压力,并且一般是经预接触茂金属、有机铝化合物和烯烃后适合于有机铝金属环状化合物例如铝环戊烷 (ACPs) 的形成的压力。预处理压力通常但不必须低于聚合反应压力,并一般在大气压至 100psig(791 千帕斯卡 (kPa)) 的范围内。在一方面,预处理压力从大气压至 50psig(446kPa)。

[0269] 仍在另一方面,聚合反应压力可以是不终止该聚合反应的任何压力,并且一般在高于预处理压力的压力下进行。在一个方面中,聚合压力可以从大气压至 1000psig(7000kPa)。在另一个方面中,聚合压力可以从 50psig(446kPa) 至 800psig(5620kPa)。此外,氢可以被用在本发明的聚合过程中,以控制聚合物分子量。

[0270] 当根据本发明制备乙烯的共聚物时,以足够产生期望的聚合物组成的量将共聚单体引入反应区。典型的共聚物组成基于单体和共聚单体的总重量通常为 0.01 至 10 重量百分比的共聚单体,然而,取决于共聚物规格和期望的组成,该共聚物组成在该范围之外变化。因此,可以使用任何量的共聚物,该量足以在所产生的共聚物中提供所述的聚合物组成。

[0271] 使用本发明的催化剂的聚合可以以本领域已知的任何方式来进行。可以将单体聚合为聚合物的此类方法包括但不限于淤浆聚合、气相聚合、溶液聚合及它们的多反应器组合。因此,可以使用本领域中已知的、生产含烯烃的聚合物的任何聚合反应区。在一方面,例如,搅拌反应器可以被用于分批法,或者反应可以在回路反应器中或连续搅拌反应器中被连续地进行。在另一方面,例如,使用淤浆聚合方法在回路反应区中进行在此所公开的聚合。用在淤浆聚合中的合适的稀释剂在本领域中是熟知的,并且包括在反应条件下为液体的烃类。用在本公开中的术语“稀释剂 (diluent)”不一定指惰性物质,因为该术语意欲包括可以有助于聚合过程的化合物和组合物。可以被用作稀释剂的烃类的例子包括但不限于环己烷、异丁烷、正丁烷、丙烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一般地,异丁烷被用作淤浆聚合过程中的稀释剂。该技术的例子在美国专利号 4,424,341 ;4,501,885 ;4,613,484 ;

4, 737, 280 ;和 5, 597, 892 中找到, 其中的每一篇在此被全部引入作为参考。

[0272] 为本发明之目的, 术语聚合反应器包括本领域已知的任何聚合反应器或聚合反应器系统, 其能够聚合烯烃单体而产生本发明的均聚物或共聚物。此类反应器可以包括淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器或它们的任何组合。气相反应器可以包括流化床反应器或管状反应器。淤浆反应器可以包括立式回路 (vertical loops) 或卧式回路 (horizontal loops)。溶液反应器可以包括搅拌釜或高压釜反应器 (autoclave reactors)。

[0273] 适合本发明的聚合反应器可以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、至少一个反应器体系、至少一个聚合物回收系统或它们的任何合适的组合。用于本发明的合适的反应器可以进一步包括催化剂贮存系统、挤出系统 (extrusion system)、冷却系统、稀释剂再循环系统 (diluent recycling system) 或控制系统之任何一种或组合。此类反应器可以包括催化剂、稀释剂和聚合物的连续输出 (take-off) 和直接再循环。一般而言, 连续的过程可以包括连续将单体、催化剂和稀释剂引入聚合反应器中和连续从该反应器中移走含有聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。

[0274] 本发明的聚合反应器体系可以包括一系统一种类型的反应器或包括多反应器体系, 其包括平行或串联操作的两种或更多种类型的反应器。多反应器体系可以包括连接在一起进行聚合的反应器, 或者未连接的反应器。聚合物可以在一组条件下在一个反应器中聚合, 然后聚合物可以被转移至第二反应器中在不同的一组条件下进行聚合。

[0275] 在本发明的一个方面中, 聚合反应器体系可以包括至少一个回路淤浆反应器 (loop slurry reactor)。此类反应器在本领域中是已知的, 并且可以包括立式或卧式回路。此类回路可以包括单回路或系列回路。多回路反应器可以包括立式和卧式回路。淤浆聚合可以在有机溶剂中进行, 所述有机溶剂可以分散催化剂和聚合物。合适的溶剂的例子包括丁烷、己烷、环己烷、辛烷和异丁烷。单体、溶剂、催化剂和任何共聚单体被连续送入回路反应器中, 在那里发生聚合。聚合可以发生在低温和低压下。反应器流出物可以被闪蒸, 以去除固体树脂。

[0276] 在本发明的又一个方面中, 聚合反应器可以包括至少一种气相反应器。此类体系在催化剂存在下在聚合条件下可以使用连续的循环流, 该循环流含有一种或多种单体, 连续地循环通过流化床。该循环流可以从流化床中收回, 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, 而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加到第二聚合区中。

[0277] 在本发明的又一个方面中, 聚合反应器可以包括管状反应器 (tubular reactor)。管状反应器可以通过自由基引发或通过使用一般被用于配位聚合的催化剂制备聚合物。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被引入。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。

[0278] 在本发明的另一个方面中, 聚合反应器可以包括溶液聚合反应器。在溶液聚合的过程中, 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。如果需要的话,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聚合物的溶液在反应介质中形成的温度和压力下。在聚合期间可以使用搅拌,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。可以以分批的方式或者以连续的方式实现聚合。反应器可以包括一系列的至少一个分离器,其使用高压和低压来分离期望的聚合物。

[0279] 在本发明的另外的方面,聚合反应器体系可以包括两个或多个反应器的组合。在多反应器中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。在反应器之一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。这样的反应器可以包括任何组合,其包括但不限于多回路反应器、多气相反应器、回路和气相反应器的组合、高压釜反应器 (autoclave reactors) 或溶液反应器与气相或回路反应器的组合、多溶液反应器或多高压釜反应器。

[0280] 在本发明的另一方面,催化剂可以以多种方法制备,包括但不限于,连续将催化剂组分直接给料至聚合反应器中,包括一个任选的一些或全部催化剂组分的预接触步骤,该步骤发生在将它们引入反应器之前。在这方面,每一任选的预接触步骤可以包括预接触不同的时间。在这方面,本发明包括在引发聚合反应之前的多个持续时间的多、任选的预接触步骤。此外,这些多、任选的预接触步骤可以在至少一个预接触容器中在将预接触组分引入反应器中之前发生,它们可以发生在聚合反应器本身中,或它们的任意组合,包括使用包含不同催化剂组分的多预接触容器。因此,在本方面,任何预接触步骤可以包括预接触催化剂组分的任何组合,包括任何任选的催化剂组分。同样在这方面,该多、任选的预接触步骤可以包括不同的预接触持续时间。

[0281] 在本发明的另一方面,可以通过将催化剂组分连续送入任何数量的任选的预接触容器中并随后将该组分连续引入反应器中而制备催化剂。在一方面,例如,本发明提供产生催化剂组合物的方法,包括:

[0282] 使至少一种茂金属、至少一种有机铝化合物、以及至少一种烯烃或炔烃接触第一段的时间,以形成包括至少一种预接触茂金属、至少一种预接触有机铝化合物以及至少一种预接触烯烃或炔烃的预接触混合物;和

[0283] 使预接触混合物与至少一种酸性活化剂-载体接触第二段的时间,以形成包括至少一种后接触茂金属、至少一种后接触有机铝化合物、至少一种后接触烯烃或炔烃以及至少一种后接触酸性活化剂-载体的后接触混合物。

[0284] 在另一方面,例如,本发明提供产生催化剂组合物的方法,包括:

[0285] 使至少两种包括至少一种茂金属的催化剂组分、至少一种有机铝化合物、至少一种烯烃或炔烃、或至少一种酸性活化剂-载体接触第一段的时间,以形成含有预接触催化剂组分的预接触混合物;和

[0286] 使该预接触混合物与任何未用于形成该预接触混合物的催化剂组分接触,并任选地使该预接触混合物与含有至少一种茂金属的另外的催化剂组分、至少一种有机铝化合物、至少一种烯烃或炔烃、或至少一种酸性活化剂-载体接触第二段的时间,以形成后接触混

合物,其包括至少一种后接触茂金属、至少一种后接触有机铝化合物、至少一种后接触烯烃或炔烃以及至少一种后接触酸性活化剂-载体。

[0287] 在另一方面,每一成分可被送入反应器,或直接被送入,或通过至少一个预接触容器,使用已知的进料、测量和控制设备例如泵、质量和体积流量计和控制器以及类似物而被送入。反馈信号和控制回路(control loops)可以连同该连续催化剂形成和引入一起被使用。质量流量计可以是科里奥利型计,其适于测量多种流动类型例如来自具有3个压头的正置换型泵(positive displacement pump with three heads)的流动。其它类型的泵、仪表以及相似类型设备的组合可以被用作给料和控制的方法,以测量和控制催化剂组分的给料速率。根据组分的类型、组分的化学相容性以及组分的期望的量和流速,给料和控制的方法的多种组合也可以用于每一个分别的组分,并如本领域普通技术人员所熟知。例如,用于给料和控制方法的合适仪表可以是,但不限于,热质量流量计(thermal mass flow meter)、体积流量计例如孔式(orifice-type)、膜式(diaphragm-type)、水位式(level-type)计,或类似物。

[0288] 在另一方面,在被引入聚合反应器前,催化剂组分可以以多种或不同的次序和组合被结合。在一方面,例如,使茂金属与烷基铝和烯烃在第一预接触容器中预接触第一段预接触时间,例如可达7-10天,以形成第一预接触溶液。然后,将该第一预接触溶液与处理的固体氧化物组分以及任选的更多的烷基铝一起送入第二预接触容器中,持续第二段预接触时间。在这方面,例如,第二预接触时间可以更短、更长或与第一预接触时间相同。例如,第二预接触时间可以是0.5小时,之后“后接触”混合物可以从第二预接触容器直接被送入反应器本身。在本发明的另一方面,在被直接引入反应器之前,所有的催化剂组分可以被一起带入预接触容器中,持续第一段时间。

[0289] 在另一方面,每一催化剂组分的一部分可以被直接送入反应器中,同时剩下的部分被送入预接触容器中。在这方面,例如,有时期望限制茂金属或处理的固体氧化物暴露于烷基铝,在该情况下,仅少量的烷基铝被引入预接触容器中,或者单独引入,或者从也包含烯烃和茂金属的溶液中引入,而烷基铝的剩余部分可以被直接引入反应器。同样地,作为催化剂制备物的部分而给料的烯烃的量可以从多来源给料。例如,可以在第一接触步骤中将1-己烯加入茂金属溶液中,以形成第一预接触溶液,在第二预接触步骤中将更多的1-己烯单独加入该茂金属溶液,以形成第二预接触溶液,并且仍将更多的1-己烯直接加入反应器。同样地,任何其它催化剂组分也可以在多步骤中被加入整个反应器体系。

[0290] 在聚合物产生之后,它们可以被形成为各种各样的制品,包括但不限于家用容器、器具、膜产品、鼓、油箱、管、土工膜(geomembranes)和衬里(liners)。各种方法可以形成这些制品。在一个方面中,添加剂和改性剂可以被加入到聚合物中,目的是提供特别期望的效果。

[0291] 定义

[0292] 为了更清楚地定义在本文中所用的术语,提供了下面的定义。当在本文中被引入作为参考的任何文件所提供的定义或用法与此处所提供的定义或用法相冲突时,遵循此处所提供的定义或用法。

[0293] 术语聚合物(polymer)在此被用于指含有乙烯的均聚物、乙烯与另一烯烃共聚单体的共聚物、或它们的任意组合。术语聚合物在此也用于指乙炔的均聚物和共聚物。

[0294] 术语助催化剂 (cocatalyst) 在此用于指组成催化剂混合物组分的至少一种有机铝化合物。典型的助催化剂是三烷基铝化合物、二烷基铝卤化物化合物以及烷基铝二卤化物化合物。可以使用术语助催化剂,而不管化合物的真正功能 或化合物可以起作用的任何化学机理。

[0295] 术语惰性气氛 (inert atmosphere) 在此用于指对于特定的反应、过程或环境气氛所包围或覆盖的物质基本为非反应性的任何类型的环境气氛。因此,该术语通常被用于指当反应或过程的任何母体、组分、中间体或产物对于特定气体或水分敏感时基本无氧和无水分的覆盖气体的使用,包括但不限于,干燥的氩、干燥的氮、干燥的氦或它们的混合物。另外,惰性气体也用于指当反应或过程的任何母体、组分、中间体或产物仅对于水分敏感而对氧不敏感时干燥空气作为覆盖气氛的使用。然而,如本文所用的惰性气氛将通常排除 CO₂ 或 CO,因为这些气体被预期对于特定的反应、过程或它们将包围或覆盖的物质具有反应性,尽管它们偶尔在其它过程中被用作惰性覆盖气体。

[0296] 术语预接触混合物 (precontacted mixture) 在此被用于描述催化剂组分的第一混合物,在所述第一混合物被用于形成催化剂组分的后接触混合物或第二混合物之前,该第一混合物被接触第一段时间,所述催化剂组分的后接触混合物或第二混合物被预接触第二段时间。在本发明的一方面,预接触混合物描述了茂金属、烯烃或炔烃单体和有机铝化合物的混合物,然后该混合物与酸性活化剂-载体和任选地与有机铝化合物接触。因此,预接触描述了被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的。因此,本发明可以有时区分用于制备预接触混合物的组分和该混合物已被制备后的该组分。例如,根据本说明书,一旦预接触的有机铝化合物与茂金属和烯烃或炔烃单体混合之后,它可能反应而形成与被用于制备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、组合物 (formulation) 或结构。在这种情况下,预接触有机铝化合物或组分被描述为包括被用于制备预接触混合物的有机铝化合物。

[0297] 同样,术语后接触混合物 (postcontacted mixture) 在此被用于描述催化剂组分的第二混合物,所述催化剂组分被接触第二段时间,并且,其组成之一是被接触第一段时间的催化剂组分的预接触混合物或第一混合物。通常,术语后接触混合物在此被用于描述茂金属、烯烃或炔烃单体、有机铝化合物和酸性活化剂-载体的混合物,其是通过使部分这些组分的预接触混合物与被加入来组成后接触混合物的任何另外的组分接触而形成的。一般而言,被加入而组成后接触混合物的另外的组分是酸性活化剂-载体,并且任选地可以包括有机铝化合物,其与被用于制备预接触混合物的有机铝化合物相同或者不同,如在此所述。因此,本发明有时也可以区分被用于制备后接触混合物的组分与混合物已经被制备之后的该组分。

[0298] 术语茂金属在此被用于指含有至少一个 η^5 -链二烯基配体的茂金属和茂金属类似化合物,在一方面,用于指含有至少一个 η^5 -环二烯基配体的茂金属和茂金属类似化合物,以及在另一方面用于指含有至少一个 η^5 -环戊二烯基配体,或其类似物或衍生物的茂金属和茂金属类似化合物。因此,本发明的茂金属通常包括至少一个环戊二烯基、茚基、芴基、或硼苯配体或它们的取代衍生物。在这些配体上的可能的取代基包括氢,因此,表述“它们的取代衍生物 (substituted derivatives thereof)”在本发明中包括部分饱和的配体,例如四氢茚基、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

茛基、取代的部分饱和的茛基及类似物。在一些上下文中，茂金属被简单地称为“催化剂”，如同术语“助催化剂 (cocatalyst)”在此被用于指有机铝化合物。

[0299] 术语催化剂组合物 (catalyst composition)、催化剂混合物 (catalyst mixture) 及类似术语在此被用于或者指预接触混合物或者指后接触混合物，如上下文所要求。这些术语的使用不取决于在组合这些组分之后混合物组分反应的实际产物、活性催化部位的性质、或者用于制备预接触混合物的铝助催化剂、茂金属化合物、烯烃或炔烃单体的历程、或者酸性活化剂-载体的具体反应。因此，术语催化剂组合物、催化剂混合物及类似术语包括多相组合物 (heterogeneous compositions) 和均相组合物 (homogenous compositions)。

[0300] 术语烃基 (hydrocarbyl) 在此被用于指烃自由基，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 (aralkenyl)、芳炔基 (aralkynyl) 及类似物，并且包括其所有取代的、未取代的、支链、直链、杂原子取代的衍生物。

[0301] 术语固体酸性活化剂-载体、酸性活化剂-载体、或仅仅是活化剂-载体及类似物在此被用于表示相对高孔隙率的处理的固体无机氧化物，其表现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一般为阴离子处理，且其被煅烧。吸电子组分一般为吸电子阴离子源化合物。因此，在一方面，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。在另一方面，活化剂-载体或“处理的固体氧化物化合物”包括至少一种电离化酸性固体氧化物化合物。术语载体或活化剂-载体不被用于暗示这些组分是惰性的，并且该组分不应当被认为是催化剂组合物的惰性组分。

[0302] 尽管类似或等价于在此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、设备和材料在此被描述。

[0303] 在此所述的所有出版物和专利在此被引入作为参考，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，其可能结合目前所述的发明被使用。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文献。

[0304] 对于在此所公开的任何具体化合物而言，所呈现的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，它们可以产生自具体取代基组。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。

[0305] 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。相反，应当清楚地理解，可以凭借各种各样的其它方面、实施方案、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。

[0306] 在下面实施例中，除非另有规定，在此所述的合成和制备在惰性气氛如氮或氩下进行。溶剂购自商业来源，并且一般在使用前经活性氧化铝干燥。除非另有规定，试剂从商业来源获得。

[0307]

实施例 1

[0308] 氟化二氧化硅-氧化铝酸性活化剂-载体的制备

[0309] 用于制备本实施例中的氟化二氧化硅-氧化铝酸性活化剂-载体的二氧化硅-氧

化铝从 W. R. Grace 以 Grade MS13-110 获得,其含有 13%氧化铝,具有 1.2cc/g 的孔体积和 400m²/g 的表面积。该物质通过用含氟化氢铵的溶液浸渍为初步湿润而被氟化,所述溶液的量足以等于二氧化硅-氧化铝重量的 10wt%。然后将该浸渍物质在真空烘箱中于 100℃ 下干燥 8 小时。然后将以该种方式获得的氟化二氧化硅-氧化铝样品如下进行煅烧。将 10 克氧化铝放置在 1.75 英寸在底部装备有烧结石英盘的石英管中。当二氧化硅被支托在盘上时,干燥的空气以 1.6 至 1.8 标准立方英尺 / 小时的线速率向上吹过盘。在石英管周围的电炉被用于以 400℃ / 小时的速率将管的温度增至 450℃ 的最终温度。在该温度下,使二氧化硅-氧化铝在干燥空气中氟化三个小时。之后,收集二氧化硅-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。

[0310]

实施例 2

[0311] 预接触 / 后接触催化剂组合物的制备以及其聚合活性与标准催化剂组合物的比较

[0312] 在具有和不具有茂金属、TEA 和 1-己烯的预接触步骤的催化剂组合物的比较研究中测试本发明,所属催化剂组合物包括双(环戊二烯基)二氯化锆催化剂、三乙基铝(TEA)、单体(乙烯)和共聚单体(1-己烯)、以及酸性活化剂-载体(氟化二氧化硅-氧化铝)。在本研究中所得到的数据被提供在表 1 中,使用氟化二氧化硅-氧化铝的酸性活化剂-载体。

[0313] 制备在 45mL 干燥的、脱气甲苯中的 45mg 双(环戊二烯基)二氯化锆储存液,用于表 1 的试验。表 1 的对照实施例 2A 表示从几乎同时使 5mL 双(环戊二烯基)二氯化锆储存液、200mg 氟化二氧化硅氧化铝、1mL 于庚烷中的 15wt% 的三乙基铝(TEA)、20g 共聚单体(1-己烯)和单体(乙烯)接触而得到的聚合反应数据,其不存在任何催化剂组分的延伸的预接触(extended precontacting)。

[0314] 在 1 加仑(3.785 L)高压釜中如下进行聚合反应。在异丁烷吹扫(purge)下将 5mL 双(环戊二烯基)二氯化锆储存液进料到高压釜,之后即刻进料 200mg 载体-活化剂。密封高压釜,加入 2 升异丁烷连同 20g 1-己烯和 1mL 于庚烷中的 15wt% 的三乙基铝(TEA)。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 90℃ 时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 550psig(3890kPa)。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 550psig(3890kPa)。1 小时后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。表 1 的实施例 2A 中提供的活性值提供了用于比较的催化剂和活化剂活性的基线。

[0315] 表 1 的实施例 2B 证实,在进料到高压釜之前使双(环戊二烯基)二氯化锆与 1-己烯和 TEA 预接触得到具有比实施例 2A 的催化剂更高活性的催化剂。因此,用 2mL 1-己烯和 1mL 于庚烷中的 15wt% 的三乙基铝处理 5mL 茂金属储存液。在进料到高压釜之前该溶液被搅拌 30 分钟。然后,该预接触溶液被进料到 1 加仑(3.785L)高压釜,之后即刻进料 200mg 活化剂-载体。然后,密封高压釜并将 2L 异丁烷以及 20g 1-己烯迅速加入反应器中。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 90℃ 时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 550psig(3890kPa)。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 550psig(3890kPa)。53 分钟后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。反应器基本没有任何壁垢(wall scale)、涂覆层或其它形式的污垢的迹象。

[0316]

表 1 与 Cp_2ZrCl_2 与 TEA 和 1-己烯的预接触时间相关的聚合反应数据							
实施例	预接触 时间 (分钟)	活化剂- 载体重 量(mg)	催化剂 重量 (mg)	运行 时间 (分钟)	固体 聚合物 (g)	催化剂 活性 (g/g/hr)	活化剂- 载体活性 (g/g/hr)
2A	0	200	5	60	328.1	65618	1640

表 1 与 Cp_2ZrCl_2 与 TEA 和 1-己烯的预接触时间相关的聚合反应数据							
实施例	预接触 时间 (分钟)	活化剂- 载体重 量(mg)	催化剂 重量 (mg)	运行 时间 (分钟)	固体 聚合物 (g)	催化剂 活性 (g/g/hr)	活化剂- 载体活性 (g/g/hr)
2B	30	200	5	53	517.9	117260	2932

[0317]

实施例 3

[0318] 通过改变被预接触和后接触的组分而制备的催化剂组合物的聚合活性比较

[0319] 在表 2 中描述的实施例 3A-3D 中,以多种组合,用 1mL 15wt. % 的三乙基铝、2mL 1-己烯和 200mg 氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体任选处理 1mL 1 mg/1mL 双(环戊二烯基)二氯化锆的甲苯储存液 30 分钟,然后将该混合物引入聚合高压锅。在氮气氛下通过在 45mL 干燥的甲苯中溶解 45mg 双(环戊二烯基)二氯化锆而制备所述储存液。在异丁烷中于 90℃、550psig(3890kPa) 的乙烯下用 20 克 1-己烯进行聚合反应 60 分钟。表 2 中的“是”或“否”分别表示这些反应物在引入高压釜前 30 分钟的时间期间内在预接触混合物中的存在或不存在。

[0320] 在实施例 3A 中,在氮气氛下用 1mL 在庚烷中的 15wt. % 的三烷基铝和 2mL 1-己烯处理 1mL 1mg/1mL 双(环戊二烯基)二氯化锆的甲苯储存液。在被进料到高压釜之前该含有这三种反应物的预接触混合物组合物被搅拌 30 分钟。然后,该预接触溶液被加料到 1 加仑 (3.785L) 高压釜,之后即刻进料 200mg 活化剂-载体。然后,密封高压釜并将 2L 异丁烷以及 20g 1-己烯迅速加入反应器中。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 90℃时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 550psig(3890kPa)。因此,含有预接触溶液和载体活化剂的后接触溶液被允许在引入乙烯之前保持接触 2 分钟的时间期间。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 550psig(3890kPa)。60 分钟后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。反应器基本没有任何壁垢 (wall scale)、涂覆层或其它形式的污垢的迹象。

[0321] 在实施例 3B 中,在预接触混合物中仅用 1mL 15wt. % 的三乙基铝处理 1mL 1mg/1mL 双(环戊二烯基)二氯化锆的甲苯储存液。在被进料到高压釜之前该含有这两种反应物的预接触混合物组合物被搅拌 30 分钟。然后,该预接触溶液被加料到 1 加仑 (3.785L) 高压釜,之后即刻进料 200mg 活化剂-载体。然后,密封高压釜并将 2L 异丁烷以及 20g 1-己烯迅速加入反应器中。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 90℃时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 550psig(3890kPa)。因此,含有预接触溶液和载体活化剂的后

接触溶液被允许在引入乙烯之前保持接触 2 分钟的时间期间。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 550psig(3890kPa)。60 分钟后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。反应器基本没有任何壁垢 (wallscale)、涂覆层或其它形式的污垢的迹象。本实施例得到比实施例 3A 更低的活性。

[0322] 在实施例 3C 中,在预接触混合物中仅用 2mL 1-己烯处理 1mL 1mg/1mL 双(环戊二烯基)二氯化锆的甲苯储存液。在被进料到高压釜之前该含有这两种反应物的预接触混合物组合物被搅拌 30 分钟。然后,该预接触溶液被加料到 1 加仑 (3.785L) 高压釜,之后即刻进料 200mg 活化剂-载体。然后,密封高压釜并将 2L 异丁烷连同 20g 1-己烯和 1mL 15wt. % 的三乙基铝迅速加入反应器中。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 90℃ 时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 550psig(3890kPa)。因此,含有预接触溶液和载体活化剂的后接触溶液被允许在引入乙烯之前保持接触 2 分钟的时间期间。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 550psig(3890kPa)。60 分钟后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。反应器基本没有任何壁垢 (wall scale)、涂覆层或其它形式的污垢的迹象。本实施例得到比实施例 3A 更低的活性。

[0323] 在实施例 3D 中,在预接触混合物中用 2mL 1-己烯和 200mg 活化剂-载体处理 1mL 1mg/1mL 双(环戊二烯基)二氯化锆的甲苯储存液。在被进料到高压釜之前该含有这三种反应物的预接触混合物组合物被搅拌 30 分钟。然后,该预接触浆液被加料到 1 加仑 (3.785L) 高压釜,之后即刻进料 200mg 活化剂-载体。然后,密封高压釜并将 2L 异丁烷连同 20g 1-己烯和 1mL 15wt. % 的三乙基铝迅速加入反应器中。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 90℃ 时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 550psig(3890kPa)。因此,含有预接触溶液和载体活化剂的后接触溶液被允许在引入乙烯之前保持接触 2 分钟的时间期间。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 550psig(3890kPa)。60 分钟后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。反应器基本没有任何壁垢 (wall scale)、涂覆层或其它形式的污垢的迹象。本实施例得到比实施例 3A 更低的活性。

表 2 与存在于含 Cp_2ZrCl_2 的预接触混合物中的组分相关的聚合反应数据						
实施例	预接触混合物组合物			固体 PE (g)	催化剂 活性 (g/g/hr)	活化剂- 载体活性 (g/g/hr)
	TEA	1-己烯	活化剂- 载体			
3A	是	是	否	309.3	309300	1547
3B	是	否	否	235.9	235900	1180
3C	否	是	否	177.6	177600	888
3D	否	是	是	115.6	115600	578

[0324] 这些试验证实了在不存在活化剂-载体的情况下预接触茂金属与 1-己烯和 TEA 具有较高的活性。

[0325]

实施例 4

[0326] 源自不同预接触和后接触催化剂组合物的催化剂的活性以及在预接触催化剂组合物中存在活化剂-载体的研究

[0327] 表 3 中描述的试验 4A 和 4B 提供了含有茂金属催化剂、双(2,7-二叔丁基茱基)-乙-1,2-二基二氯化锆(IV)、三乙基铝(TEA)、单体(乙烯)和共聚单体(1-己烯)以及氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体的催化剂组合物的比较。根据表 3 中的数据,在被引入聚合反应高压釜之前,用 1mL 15wt. % 的三乙基铝、2mL 1-己烯和 200 mg 氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体任选处理 1mg 茂金属/1mL 甲苯储存液(6mL)45 分钟。因此,表 3 中的“是”或“否”条目表示在与茂金属的 45 分钟预接触步骤中在将预接触混合物引入高压釜前这些反应物的存在。在异丁烷中于 80℃、450psig(3200kPa) 的乙烯下用 20 克 1-己烯进行聚合反应 60 分钟。

[0328] 在实施例 4A 中,在氮气氛下用 1mL 于庚烷中的 15wt. % 的三烷基铝和 2mL 1-己烯处理 6mL 1mg/1mL 双(2,7-二叔丁基茱基)-乙-1,2-二基二氯化锆(IV) 的甲苯储存液。在被进料到高压釜之前该含有这三种反应物的预接触混合物组合物被搅拌 45 分钟。然后,该预接触溶液被加料到 1 加仑(3.785L) 高压釜,之后即刻进料 200mg 活化剂-载体。然后,密封高压釜并将 2 L 异丁烷以及 20g 1-己烯迅速加入反应器中。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 80℃时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 450psig(3200kPa)。因此,含有预接触溶液和载体活化剂的后接触溶液被允许在引入乙烯之前保持接触 2 分钟的时间期间。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 450psig(3200kPa)。60 分钟后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。

表 3 与组分和条件相关的聚合反应数据						
实施例	预接触混合物组合物			固体 PE (g)	催化剂 活性 (g/g/hr)	活化剂- 载体活性 (g/g/hr)
	TEA	1-己烯	活化剂- 载体			
4A	是	是	否	74.3	12383	743
4B	是	是	是	31.8	5300	318

[0329] 在比较实施例 4B 中,氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体与双(2,7-二叔丁基茱基)-乙-1,2-二基二氯化锆(IV) 茂金属催化剂、三乙基铝(TEA) 和己烷共聚单体一起存在于预接触混合物中。因此,用 1mL 于庚烷中的 15wt. % 的三烷基铝、2mL 1-己烯和 200mg 活化剂-载体浆化 6mL 1mg/1mL 茂金属的甲苯储存液。在被进料到高压釜之前该含有所有四种催化剂组分的预接触混合物组合物被搅拌 45 分钟。然后,密封高压釜并将 2 L 异丁烷以及 20g 1-己烯迅速加入反应器中。当在 2 分钟的时间期间将反应器加热到 80℃时,开始搅拌并保持在 700rpm。用乙烯使总压力达到 450psig(3200kPa)。在需要时将乙烯送入反应器中,以将压力保持在 450psig(3200kPa)。60 分钟后,然后停止搅拌器和加热并使反应器快速降压。然后,打开高压釜并物理取出固体聚乙烯。如表 3 所示,实施例 4B 催化剂表现出比实施例 4A 催化剂更低的催化剂活性。

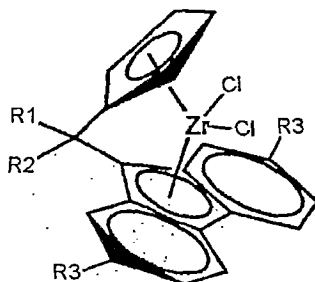
[0330]

实施例 5

[0331] 多种预接触和后接触催化剂组合物的制备以及它们的聚合活性的比较

[0332] 呈现在表 4 中的试验提供了催化剂组合物的比较,所述催化剂组合物包括茂金属催化剂 [η^5 -环戊二烯基- η^5 -(9-苄基)己-1-烯] 二氯化锆 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、三乙基铝 (TEA)、单体 (乙烯) 和共聚单体 (1-己烯) 以及氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体,其具有或没有茂金属、TEA 和 1-己烯的预接触步骤。在本实施例中的茂金属催化剂 [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)-(\eta^5\text{-9-C}_{13}\text{H}_9)]\text{ZrCl}_2$ 具有下面的结构:

[0333]



[0334] 其中 R1 是甲基, R2 是丁烯基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 而 R3 是 H。

[0335] 实施例 5A 代表标准催化试验,其如下得到。在氮气氛下,将 2mL 1-己烯、由在甲苯 (2mg/mL) 中的 [η^5 -环戊二烯基- η^5 -(9-苄基)己-1-烯] 二氯化锆 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 制备的催化剂溶液的 2mL 溶液、以及 1mL 在庚烷溶液中的 15wt. % 三乙基铝加入 Diels-Alder 管中。将该溶液立刻加入 250mg 活化剂-载体中。因此,表 4 的实施例 5A 代表从几乎同时接触的 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、TEA、1-己烯和氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体而得到的聚合反应数据,而没有使柄型-茂金属、三乙基铝 (TEA) 和 1-己烯预接触,并因此提供了用于与实施例 5B 和 5C 进行比较的基线。

[0336] 实施例 5B 代表按照与实施例 5A 的标准试验相同的方式而得到的催化试验,只是实施例 5B 包括 0.25 小时的茂金属 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、TEA 和 1-己烯的预接触步骤,之后使该混合物与氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体接触。

[0337] 实施例 5C 代表按照与实施例 5A 的标准试验相同的方式而得到的催化试验,只是实施例 5C 不包括茂金属、TEA 和 1-己烯的预接触,而改为包括 0.50 小时的“后接触”步骤 (根据本文的定义),在该后接触步骤中,所有组分,即茂金属 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、TEA、1-己烯以及氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体在将该后接触混合物加入反应器之前进行接触。该实施例证明,通过预接触茂金属、TEA 和 1-己烯获得了活性的增加,而当在开始聚合之前接触所有反应物,观察到活性的降低。

[0338] 实施例 5D 如下制备。将茂金属催化剂 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (24mg) 置于 Diels-Alder 管中,并通过用铝箔覆盖该管而保持在黑暗状态。加入 12-mL 干燥庚烷的样品 (但是无己烯),并搅拌该混合物,同时加入 2mL 于庚烷中的 15wt. % 三乙基铝。将该浆液在室温下黑暗中搅拌 17 小时,以提供浅黄色溶液。将该样品保持在黑暗中,直到使用。实施例 5D 包括 0.25 小时的 2mL 该预接触溶液、1mL 15wt. % TEA 和氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体的“后接触”步骤,之后其被加入反应器中。实施例 5D 提供了比较实施例 5E 和 5F 的基线。

[0339] 实施例 5E 如下制备。将茂金属催化剂 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (24mg) 置于 Diels-Alder 管中,并通过用铝箔覆盖该管而保持在黑暗状态。加入

12-mL 1-己烯样品,并搅拌该混合物,同时加入 2mL 在庚烷中的 15wt. % 三乙基铝。将该浆液在室温下于黑暗中搅拌 17 小时,以提供暗黄色溶液,其中所有催化剂已经溶解。将该样品保持在黑暗中,直到使用。该实施例包括 0.25 小时的 2mL 该溶液、1mL 15wt. % TEA 和氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体的“后接触”步骤,之后其被加入反应器中。

[0340] 实施例 5F 如下制备。将 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 茂金属催化剂 (10mg) 置于 Diels-Alder 管中,向其中加入 20mL 1-己烯和 2mL 在庚烷中的 15wt. % 三乙基铝。该混合物被保持在黑暗中,并将 Diels-Alder 管放在超声浴中,且声波振荡 10 分钟。得到暗黄色溶液,其中所有催化剂已经溶解。将该样品保持在黑暗中,直到使用。该实施例包括 0.25 小时的 4mL 该溶液、1mL 15wt. % TEA 和氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体的“后接触”步骤,之后其被加入反应器中。实施例 5E 和 5F 显示,与其中不包括 1-己烯的实施例 5D 相比,通过使茂金属、TEA 及 1-己烯预接触,活性得到大大提高。

[0341] 聚合反应被如下进行。在特定样品的任何预接触和后接触步骤之后,将催化剂浆液(包括茂金属、有机铝、烯烃和活化剂-载体)在异丁烷吹扫下加入 1 加仑 (3.785L) 高压釜中。密封高压釜,加入 2 升异丁烷,开始搅拌并维持在 700rpm 下。将反应器在 2 分钟的期间内迅速加热至 80℃。将 25-g 1-己烯样品推入反应器中,用乙烯使总压力达到 450psig (3200kPa)。将乙烯在需要时送入反应器中,以使压力维持在 450psig (3200kPa) 1 小时。然后停止搅拌器和加热,并使反应器迅速降压。然后打开高压釜,并物理移走固体聚乙

表 4 与组分和条件有关的聚合反应数据

烯。

实施例	预接触时间 (小时) ¹	后接触时间 (小时) ²	试验时间 (min)	催化剂重量 (g)	固体聚合物 (g)	产率 (g/g)	催化剂活性 (g/g/hr)	活化剂-载体活性 (g/g/hr)
5A	0	0	65	0.004	96.6	24150	22292	357
5B	0.25	0	49 ³	0.004	94.5	23625	28929	463
5C	0	0.5	64	0.004	46.6	11650	10922	175
5D	17 ⁴	0.25 ⁴	60	0.0034	80.6	23706	23706	322
5E	17 ⁵	0.25	60	0.0034	319.7	94029	94029	1279
5F	0.17 ⁶	0.25	65	0.0018	294.7	151128	151128	1088

[0342] ¹ 预接触时间被定义为茂金属 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、三乙基铝 (TEA) 及 1-己烯的接触时间,它们形成预接触混合物。

[0343] ² 后接触时间被定义为所有四个组分之间的接触时间,即茂金属 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、三乙基铝 (TEA)、1-己烯及氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体。这也代表预接触混合物与氟化二氧化硅-氧化铝活化剂-载体之间的接触时间。

[0344] ³ 因为聚合速度在 49 分钟试验的末尾减小,所以外推至每小时基线的活性 (g/g/hr) 形成对活性的过高估计。

[0345] ⁴ 预接触和后接触混合物都不含任何烯烃单体。因此,预接触混合物含有茂金属 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、三乙基铝 (TEA) 和庚烷,但不含 1-己烯。后接触混合物含有预接触混合物、另外的三乙基铝 (TEA) 及氟化二氧化硅-氧化铝。

[0346] ⁵ 保持在黑暗中的预接触混合物。

[0347] ⁶ 声波振荡而同时保持在黑暗中的预接触混合物。

[0348] 在表 4 中,产率 (Productivity) 是在该试验过程中生产的聚合物克数 / 催化剂克数,催化剂活性是聚合物克数 / 催化剂克数 / 单位时间,并且是试验之间的较好比较,而活化剂 - 载体活性是聚合物克数 / 活化剂 - 载体克数 / 单位时间。

[0349] 实施例 6

[0350] 使用预接触 / 后接触催化剂组合物大规模生产聚乙烯树脂

[0351] 在本实施例中,本发明的预处理茂金属催化剂被用在 0.931 密度 (规格范围为 0.930 至 0.933) 的聚乙烯树脂的试验性生产中,以证明该催化剂体系以较大规模生产产生聚乙烯聚合物的能力。

[0352] 在连续颗粒状方法 (也称为淤浆法) 中通过使催化剂与单体以及任选一种或更多种 α - 烯烃共聚单体例如 1- 己烯接触而制备乙烯聚合物。因此选择介质和温度,使得共聚物作为固体颗粒产生并以该形式回收。已经经活性铝土和 / 或分子筛干燥的乙烯被用作单体。已通过分级脱气并经氧化铝和 / 或分子筛干燥的异丁烷被用作稀释剂。

[0353] 反应器是充满液体的 22.5- 英寸内径管回路,具有 27,000 加仑 (102206.124L) 的体积。液体异丁烷被用作稀释剂,并且反应器压力为 600psig (4240kPa)。回路反应器装配有连续输出 (continuous take-off, CTO) 和沉降架产物输出 (PTO) (settling leg product take-off),其可以被组合操作。来自反应器的聚合物和异丁烷连同未反应的乙烯和 1- 己烯的浆液出料通过已加热的闪蒸线 (flashline) 进入低压闪蒸罐并通过吹扫塔 (purge column) 以除去残留的烃。为防止反应器中的静电堆积,加入小量 (< 稀释剂的 5ppm) 的以 Stadis 450 出售的商业抗静电剂。

[0354] 催化剂体系包括下面的组分。在第一预混合罐中使茂金属双 (茚基) 二氯化锆 ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$)₂ZrCl₂、1- 己烯稀释剂和三乙基铝 (TEA) 预接触 9 天,这发生在被引入第二“预混合”容器之前。在该时间之后,组成一进料的茂金属 - 烯烃 - TEA 混合物、组成第二进料的在异丁烷中浆化的活化剂 - 载体以及组成第三进料的在异丁烷中的另外的三乙基铝 (TEA) 被引入第二“预混合”容器,以形成后接触混合物,根据本发明,这发生在引入回路反应器之前。一旦被引入第二预混合容器而形成后接触混合物,该混合物在被引入回路反应器之前被搅拌约 28 分钟的停留时间。

[0355] 茂金属双 (茚基) 二氯化锆浓度大约为每百万份反应器浓度之 1 份。加入的总 TEA 大约为每百万份反应器浓度之 10 份。在 950 °F (510°C) 至 1000 °F (537.8°C) 下在流化床中使固体活化剂 - 载体脱水,然后进料到用于铬催化剂的常规催化剂计量容器并通过 35 或 49-cc 的进料器计量而进入第二预混合容器。

[0356] 本试验的典型和近似的反应器条件为:190 °F (87.78°C) 的反应器温度、在低压闪蒸室尾气中通过在线气相色谱测量的 5.5 至 7.0 重量百分比的乙烯、在低压闪蒸室尾气中通过在线气相色谱测量的 3.5 至 4.5 重量百分比的 1- 己烯、无氢、并且反应器固体可达 38 重量百分比。

[0357] 操作反应器,以具有 45 分钟至 1.5 小时的停留时间。在稳态条件下,异丁烷进料速度为每小时 30,000 磅 (13607.77kg) 至 36,000 磅 (16329.33kg),乙烯进料速度为每小时 30,000 磅 (13607.77kg) 至 34,000 磅 (15422.14kg),而 1- 己烯进料速度变化,以控制聚合

物产物的密度。在稀释剂中的乙烯浓度为 5 至 7 重量百分比。在反应器中的催化剂浓度可以使催化剂体系含量基于反应器内容物的重量为 0.001 至 1 重量百分比的范围内。聚合物以每小时 33,000 磅 (14968.55kg) 至 37,000 磅 (16782.9kg) 的速率从反应器中移出并在闪蒸室内回收。