



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106795235 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201580055813.3

(22)申请日 2015.10.13

(30)优先权数据

14/517,158 2014.10.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/055327 2015.10.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/061100 EN 2016.04.21

(71)申请人 切弗朗菲利浦化学公司

地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 K·M·克拉克 Q·杨

G·L·格拉斯

(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 王永伟 赵蓉民

(51)Int.Cl.

C08F 10/00(2006.01)

C08F 10/02(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

C08F 210/16(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

用于制备基于固体茂金属的催化剂系统的方法

(57)摘要

本发明公开了用于制备含有活化剂-载体的基于茂金属的催化剂系统的方法。这些方法可包括使固体茂金属化合物、活化剂-载体和有机铝化合物接触,得到与利用茂金属化合物的溶液的催化剂系统相比较具有增加的催化活性的催化剂系统。

1. 一种产生催化剂组合物的方法,所述方法包括:

- (i) 使活化剂-载体和固体茂金属化合物接触第一时间段,以形成预接触的混合物;和
- (ii) 使所述预接触的混合物与有机铝化合物接触第二时间段,以产生催化剂组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(i)中,使第一稀释剂中的所述活化剂-载体的浆料与第二稀释剂中的所述固体茂金属化合物的浆料接触。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(i)中,所述活化剂-载体和所述固体茂金属化合物中的至少一种是干固体。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述活化剂-载体包含氟化的固体氧化物、硫酸化的固体氧化物、磷酸化的固体氧化物或其组合;和

所述固体茂金属化合物包含具有环戊二烯基和苄基的桥接的锆或铪基茂金属化合物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述第一时间段为至少约15秒;和

在相同聚合条件下,所述催化剂组合物的活性比通过使用茂金属化合物的溶液代替所述固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性大约5%至约100%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述有机铝化合物包含三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、乙氧基二乙基铝、氯化二乙基铝或其任何组合;和

所述活化剂-载体包含氟化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化的氧化铝或其组合。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述固体茂金属化合物与所述活化剂-载体的重量比在约1:10至约1:10,000的范围内;

所述活化剂-载体与所述有机铝化合物的重量比在约1:5至约1000:1的范围内;和

在相同的聚合条件下,所述催化剂组合物的活性大于通过使用茂金属化合物的溶液代替所述固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性。

8. 一种烯烃聚合方法,所述烯烃聚合方法包括在聚合条件下,在聚合反应器系统中,使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体接触,以产生烯烃聚合物,其中所述催化剂组合物通过根据权利要求1所述的方法产生。

9. 根据权利要求8所述的烯烃聚合方法,其中:

所述活化剂-载体包含氟化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化的氧化铝、磷酸化的氧化铝或其组合;

所述聚合反应器系统包括浆料反应器、气相反应器、溶液反应器或其组合;和

所述烯烃单体包括乙烯,并且所述烯烃共聚单体包括C₃-C₁₀α-烯烃。

10. 一种产生催化剂组合物的方法,所述方法包括使下述以任何次序接触:

- (a) 活化剂-载体;
- (b) 固体茂金属化合物;和
- (c) 有机铝化合物;

以产生所述催化剂组合物。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述方法包括使在第一稀释剂中的所述活化剂-载体的浆料、在第二稀释剂中的所述固体茂金属化合物的浆料和所述有机铝化合物接触。

12. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述方法包括使在第一稀释剂中的所述活化剂-载体的浆料、在第二稀释剂中的所述固体茂金属化合物的浆料和所述有机铝化合物的溶液接触。

13. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述活化剂-载体和所述固体茂金属化合物中的至少一种是干固体。

14. 根据权利要求10所述的方法, 其中:

所述固体茂金属化合物包含桥接的茂金属化合物;

所述活化剂-载体包含硫酸化的氧化铝; 和

在相同的聚合条件下, 所述催化剂组合物的活性大于通过使用茂金属化合物的溶液代替所述固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性。

15. 根据权利要求10所述的方法, 其中:

所述活化剂-载体包含氟化的固体氧化物、硫酸化的固体氧化物或其组合;

所述有机铝化合物包含三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝或其任何组合; 和

所述固体茂金属化合物包含含有两个环戊二烯基、两个茚基、或环戊二烯基和茚基的非桥接的锆或铪基茂金属化合物。

16. 根据权利要求10所述的方法, 其中在相同聚合条件下, 所述催化剂组合物的活性比通过使用茂金属化合物的溶液代替所述固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性大约5%至约100%。

17. 一种烯烃聚合方法, 所述烯烃聚合方法包括在聚合条件下, 在聚合反应器系统中, 使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体接触, 以产生烯烃聚合物, 其中所述催化剂组合物通过根据权利要求10所述的方法产生。

18. 根据权利要求17所述的烯烃聚合方法, 其中:

所述聚合反应器系统包括浆料反应器、气相反应器、溶液反应器或其组合; 和

所述催化剂组合物与乙烯和包含1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或其混合物的烯烃共聚单体接触。

19. 一种催化剂组合物, 其包含:

(i) 预接触的混合物, 其包含:

活化剂-载体, 和

固体茂金属化合物; 和

(ii) 有机铝化合物。

20. 根据权利要求19的组合物, 其中:

所述活化剂-载体包含氟化的固体氧化物、硫酸化的固体氧化物、磷酸化的氧化铝或其组合;

所述有机铝化合物包含三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝或其任何组合; 和

所述固体茂金属化合物包含具有环戊二烯基和茚基的桥接的锆或铪基茂金属化合物。

用于制备基于固体茂金属的催化剂系统的方法

背景技术

[0001] 存在用于制备含有活化剂-载体的茂金属催化剂系统的各种方法。这些催化剂系统可用于聚合烯烃以产生基于烯烃的聚合物,例如乙烯/ α -烯烃共聚物。对于催化剂系统的相同的初始组分,由于用于制备催化剂系统的方法,这些催化剂系统具有较高的催化剂活性将是有益的。相应地,本公开内容涉及此目的。

发明内容

[0002] 提供该概述以引入以简化形式的概念选择,所述概念还在下文详述中描述。该概述不预期鉴定请求保护主题的所需特点或基本特点。该概述也不预期用于限制请求保护主题的范围。

[0003] 本发明一般涉及新的催化剂组合物、用于制备催化剂组合物和方法、用于使用催化剂组合物聚合烯烃的方法、使用此类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物品。特别地,本发明涉及制备基于茂金属的催化剂组合物和方法,以及所得的催化剂组合物。本发明的催化剂组合物可用于产生例如基于乙烯的均聚物和共聚物。

[0004] 本文公开了与茂金属催化剂组合物制备有关的各种过程和方法。在一个方面,本发明提供了用于产生催化剂组合物和方法,并且在这方面,该方法可包括使下述以任何次序接触:(a) 活化剂-载体、(b) 固体茂金属化合物和 (c) 有机铝化合物,以产生催化剂组合物。在另一个方面,本发明提供了用于产生催化剂组合物和方法,并且在这方面,该方法可包括 (i) 使活化剂-载体和固体茂金属化合物接触第一时间段,以形成预接触的混合物;和 (ii) 使预接触的混合物与有机铝化合物接触第二时间段,以产生催化剂组合物。虽然不希望受理论束缚,但申请人认为,使用固体茂金属化合物如本文所述制备的基于茂金属的催化剂组合物可具有出乎意料的催化活性增加。

[0005] 催化剂组合物也由本发明涵盖。在一个方面,催化剂组合物可包含 (a) 活化剂-载体、(b) 固体茂金属化合物和 (c) 有机铝化合物。在另一个方面,催化剂组合物可包含 (i) 含有活化剂-载体和固体茂金属化合物的预接触的混合物、和 (ii) 有机铝化合物。

[0006] 本发明还考虑且涵盖了烯烃聚合方法。这样的方法可包括在聚合条件下,在聚合反应器系统中,使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体接触,以产生烯烃聚合物。一般地,所采用的催化剂组合物可包含本文公开的任何基于茂金属的催化剂系统,例如本文公开的任何固体茂金属化合物、任何活化剂-载体和任何有机铝化合物。

[0007] 由得到均聚物、共聚物、三元共聚物等的烯烃聚合产生的聚合物可用于产生各种制造物品。

[0008] 前述概述和下文详述两者均提供例子且仅为说明性的。相应地,前述概述和下文详述不应视为限制性的。此外,可提供除本文阐述那些之外的特点或变化。例如,某些方面和实施例可涉及详述中描述的各种特点组合和子组合。

[0009] 定义

[0010] 为了更明确的限定本文使用的术语,提供了下述定义。除非另有说明,否则下述定

义可应用于本公开内容。如果术语在本公开内容中使用但在本文中未具体限定,则可应用来自IUPAC Compendium of Chemical Terminology,第2版(1997)的定义,只要该定义与本文应用的任何其他公开内容或定义不冲突,或不致使该定义应用于其的任何主张不确定或不能实现即可。就经由以引用的方式并入本文的任何文件提供的任何定义或用法与本文提供的定义或用法冲突而言,以本文提供的定义或用法为准。

[0011] 虽然组合物和方法通常按照“包含/包括”各种组分或步骤进行描述,但组合物和方法还可“基本上由各种组分或步骤组成”或“由各种组分或步骤组成”,除非另有说明。

[0012] 术语“一个”、“一种”、“该/所述”预期包括复数替代物,例如至少一个/种。例如,“活化剂-载体”、“固体茂金属化合物”等的公开内容意欲涵盖一种活化剂-载体、固体茂金属化合物,或者超过一种活化剂-载体、固体茂金属化合物的混合物或组合等,除非另有说明。

[0013] 对于本文公开的任何特定化合物或基团,呈现的任何名称或结构(一般或特定的)预期涵盖可起于特定取代基集合的所有构象异构体、区域异构体、立体异构体及其混合物,除非另有说明。名称或结构(一般或特定的)还涵盖所有对映异构体、非对映异构体以及无论是对映还是消旋形式的其他光学异构体、以及立体异构体的混合物,如本领域技术人员将认识到的,除非另有说明。对戊烷的一般提及例如包括正戊烷、2-甲基丁烷和2,2-二甲基丙烷;并且对丁基的一般提及包括正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。

[0014] 另外,除非另有说明,否则对于其未指定碳原子数的任何含碳基团或化合物可具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、或20个碳原子,或这些值之间的任何范围或范围组合。例如,除非另有说明,否则任何含碳基团或化合物可具有1至20个碳原子、1至18个碳原子、1至12个碳原子、1至8个碳原子、2至20个碳原子、2至12个碳原子、2至8个碳原子、或2至6个碳原子等等。此外,其他标识符或限定术语可用于指示特定取代基、特定区域化学和/或立体化学的存在或不存在,或分支下面的结构或主链的存在或不存在。任何指定的含碳基团根据该特定基团的化学和结构要求受到限制,如普通技术人员所理解的。

[0015] 本文公开了其他数目范围。当申请人公开或请求保护任何类型的范围时,申请人的意图是个别公开或请求保护此类范围可合理地涵盖的每个可能的数目,包括范围的终点以及其中涵盖的任何子范围和子范围组合。作为代表性例子,在某些方面,申请人公开了第一茂金属化合物与第二茂金属化合物的重量比可在约1:10至约10:1的范围内。通过重量比可在约1:10至约10:1的范围内的公开内容,申请人预期叙述重量比可为在该范围内的任何重量比,并且例如可等于约1:10、约1:9、约1:8、约1:7、约1:6、约1:5、约1:4、约1:3、约1:2、约1:1、约2:1、约3:1、约4:1、约5:1、约6:1、约7:1、约8:1、约9:1、或约10:1。另外,重量比可在约1:10至约10:1的任何范围内(例如,重量比可在约1:2至约2:1的范围内),并且这还包括在1:10到10:1之间的任何组合范围。同样地,本文公开的所有其他范围均应以与这些例子相似的方式加以解释。

[0016] 申请人有权限制或排除任何此类组的任何个体成员,包括在该组内的任何子范围或子范围组合,其可根据范围或以任何相似方式请求保护,如果出于任何原因申请人选择请求保护小于公开内容的全部量度的话,例如以解释申请人在专利申请提交时可能不在意的参考文献。此外,申请人有权限制或排除任何个体取代基、类似物、化合物、配体、结构或

其组或请求保护组的任何成员,如果出于任何原因申请人选择请求保护小于公开内容的全部量度的话,例如以解释申请人在专利申请提交时可能不在意的参考文献。

[0017] 术语“聚合物”在本文中一般用于包括烯烃均聚物、共聚物、三元共聚物等等。共聚物可源自烯烃单体和一个烯烃共聚单体,而三元共聚物可源自烯烃单体和两个烯烃共聚单体。相应地,“聚合物”涵盖源自本文公开的任何烯烃单体和一个或多个共聚单体的共聚物、三元共聚物等。类似地,乙烯聚合物包括乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯三元共聚物等等。例如,烯烃共聚物例如乙烯共聚物可源自乙烯和共聚单体,例如1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。如果单体和共聚单体分别为乙烯和1-己烯,则所得到的聚合物可分类为乙烯/1-己烯共聚物。术语“聚合物”也意欲包括所有分子量的聚合物,并且包括低分子量聚合物或低聚物在内。申请人对于术语“聚合物”预期涵盖源自本文公开的任何烯烃单体(以及烯烃单体和一种烯烃共聚单体、烯烃单体和两种烯烃共聚单体等等)的低聚物。

[0018] 以相似方式,术语“聚合”的范围包括均聚、共聚、三元共聚等,以及也可称为低聚过程的过程。因此,共聚过程可涉及使烯烃单体(例如乙烯)和烯烃共聚单体(例如1-己烯)接触,以产生烯烃共聚物。

[0019] 术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”等等不依赖于来源于所公开或请求保护的催化剂组合物/混合物/系统的初始组分的接触或反应的实际产物或组合物,活性催化位点的性质,或在组合这些组分后有机铝化合物、茂金属化合物或活化剂-载体的命运。因此,术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”等等可涵盖组合物的初始起始组分,以及来源于接触这些初始起始组分的任何产物,并且这包括非均相和均相催化剂系统或组合物两者在内。术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”等等在本公开内容中自始至终可互换使用。

[0020] 术语“接触产物”、“接触”等等在本文中用于描述其中组分以任何次序、以任何方式和任何时间长度一起接触的方法和组合物,除非另有说明。例如,组分可通过共混或混合而接触。此外,除非另有说明,否则任何组分的接触均可在本文描述的方法和组合物的任何其他组分的存在或不存在下发生。组合另外的材料或组分可通过任何合适的方法完成。这些术语涵盖混合物、共混物、溶液、浆料、反应产物等等及其组合。

[0021] “预接触的混合物”描述了在与其他催化剂组分接触之前组合或接触一段时间的催化剂组分的混合物。根据该描述,一旦接触,预接触的混合物的组分就可能已反应,以形成与用于制备预接触的混合物的不同初始化合物或组分不同的至少一种化合物、制剂、种类或结构。

[0022] 尽管本文描述了通常方法和材料,但与本文描述的那些相似或等价的任何方法和材料均可用于本发明的实践或测试中。

[0023] 本文提及的所有出版物和专利均以引用的方式并入本文,用于描述且公开例如在出版物中描述的构建体和方法的目的,所述构建体和方法可与本文描述的本发明结合使用。正文自始至终讨论的出版物仅为了其在本专利申请提交日期之前的公开内容而提供。本文的任何内容不应被解释为承认本发明人由于在先发明而有权早于这种公开内容。

具体实施方式

[0024] 本文公开了用于制备含有固体茂金属化合物和活化剂-载体的基于茂金属的催化

剂组合物的方法。本发明还公开了利用这些催化剂组合物的聚合方法。

[0025] 用于制备催化剂组合物的方法

[0026] 本发明公开且描述了用于制备含有茂金属化合物(一种或多种)、活化剂-载体和有机铝化合物的催化剂组合物的各种方法。用于产生催化剂组合物的一种这样的方法可包括下述(或基本上由下述组成或由下述组成):

[0027] (i) 使活化剂-载体和固体茂金属化合物接触第一时间段,以形成预接触的混合物;和

[0028] (ii) 使预接触的混合物与有机铝化合物接触第二时间段,以产生催化剂组合物。

[0029] 一般地,本文独立地描述了本文公开的任何方法的特征(例如,尤其是活化剂-载体、有机铝化合物、固体茂金属化合物、第一时间段、第二时间段),并且这些特征可以任何组合进行组合,以进一步描述所公开的方法。此外,其他方法步骤可在所公开的方法中列出的任何步骤之前、期间和/或之后进行,除非另有说明。另外,根据所公开的方法产生的催化剂组合物在本公开内容的范围内,并且在本文中涵盖。

[0030] 该方法的步骤(i)通常可称为预接触步骤,并且在预接触步骤中,活化剂-载体可与固体茂金属化合物组合第一时间段,以形成预接触的混合物。预接触步骤可在各种温度和时间段下进行。例如,预接触步骤可在约0℃至约100℃;可替代地,约0℃至约75℃;可替代地,约10℃至约75℃;可替代地,约20℃至约60℃;可替代地,约20℃至约50℃;可替代地,约15℃至约45℃;或可替代地,约20℃至约40℃范围内的预接触温度下进行。在这些和其他方面,这些温度范围也意欲涵盖其中预接触步骤在一系列不同温度下代替在落入相应范围内的单一固定温度下进行的情况。

[0031] 预接触步骤的持续时间(第一时间段)并不限于任何特定的时间段。因此,第一时间段可例如在范围从少至1-10秒到长达24-48小时或更长的时间段内。合适的第一时间段可取决于例如预接触温度、预接触的混合物中活化剂-载体和固体茂金属化合物的量、预接触步骤中稀释剂的存在和混合程度等其他变量。然而,一般地,第一时间段可为至少约5秒、至少约10秒、至少约30秒、至少约1分钟、至少约5分钟、至少约10分钟等等。第一时间段的通常范围可包括但不限于约1秒至约48小时、约10秒至约48小时、约30秒至约24小时、约30秒至约6小时、约1分钟至约12小时、约5分钟至约24小时、或10分钟至约8小时等等。

[0032] 通常,活化剂-载体和固体茂金属化合物之一或两者可作为浆料存在。在一些方面,活化剂-载体可作为在第一稀释剂中的活化剂-载体浆料存在。另外或可替代地,固体茂金属化合物可作为在第二稀释剂中的固体茂金属化合物浆料存在。与本发明的方面一致,第一稀释剂和/或第二稀释剂可包含不溶解固体茂金属化合物的烃,并且此外,第一稀释剂和第二稀释剂可相同或不同。例如,第一稀释剂和/或第二稀释剂可包含任何合适的非极性烃,并且第一稀释剂和第二稀释剂可相同或不同。稀释剂的举例说明性和非限制性例子可包括但不限于丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷等等或其组合;或可替代地,异丁烷、异戊烷、新戊烷或其组合。

[0033] 因此,在一个方面,预接触步骤可通过下述来进行:将第一稀释剂中的活化剂-载体浆料与在相同或不同稀释剂(第二稀释剂)中的固体茂金属化合物浆料组合,并且混合以确保活化剂-载体和固体茂金属化合物的充分接触。在另一个方面,预接触步骤可通过下述来进行:将固体茂金属化合物(干)与在稀释剂中的活化剂-载体浆料组合,并且混合以确保

活化剂-载体和固体茂金属化合物的充分接触。在另外一个方面,预接触步骤可通过下述来进行:将活化剂-载体(干)与在稀释剂中的固体茂金属化合物浆料组合,并且混合以确保活化剂-载体和固体茂金属化合物的充分接触。在另外一个方面,预接触步骤可通过下述来进行:将干活化剂-载体与干固体茂金属化合物组合,并且混合以确保活化剂-载体和固体茂金属化合物的充分接触。相应地,可采用本领域技术人员已知的用于接触或组合活化剂-载体和固体茂金属化合物的任何合适程序。

[0034] 在该方法的步骤(ii)中,预接触的混合物(通常为浆料)可与有机铝化合物接触第二时间段,以形成催化剂组合物。步骤(ii)同样可在各种温度和时间段下进行。例如,步骤(ii)可在约0℃至约100℃;可替代地,约10℃至约75℃;可替代地,约20℃至约60℃;可替代地,约15℃至约45℃;或可替代地,约20℃至约40℃范围内的温度下进行。在这些和其他方面,这些温度范围也意欲涵盖其中步骤(ii)在一系列不同温度下代替在落入相应范围内的单一固定温度下进行的情况。作为一个例子,预接触的混合物和有机铝化合物可在升高的温度下接触,随后冷却到较低温度用于成品催化剂组合物的长期贮存。

[0035] 第二时间段并不限于任何特定的时间段。因此,第二时间段范围可从少至1-10秒到长达24-48小时或更长。合适的第二时间段可取决于例如温度、预接触的混合物和有机铝化合物的量、步骤(ii)中稀释剂的存在、混合程度和长期贮存的考虑等其他变量。然而,一般地,第二时间段可为至少约5秒、至少约10秒、至少约30秒、至少约1分钟、至少约5分钟、至少约10分钟等等。假设催化剂组合物不预期用于可延续数天或数周的长期贮存,第二时间段的通常范围可包括但不限于约1秒至约48小时、约10秒至约48小时、约30秒至约24小时、约30秒至约6小时、约1分钟至约6小时、约5分钟至约24小时、或约10分钟至约8小时。

[0036] 通常,步骤(ii)可通过下述来进行:将预接触的混合物(例如,干混合物、浆料)与存在于与预接触的混合物中的相同或不同稀释剂中的有机铝化合物溶液组合,并且混合以确保有机铝化合物和预接触的混合物(例如,先前与固体茂金属化合物组合的活化剂-载体)的足够接触。然而,如本文所述,可采用本领域技术人员已知的用于将有机铝化合物与其他催化剂系统组分充分接触或组合的任何合适程序。在一些方面,有机铝化合物可作为在任何合适的烃溶剂中的溶液存在,所述烃溶剂的非限制性例子可包括环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、己烷、庚烷等等及其组合。

[0037] 在与本发明一致的特定方面,用于产生催化剂组合物的方法可包括下述(或基本上由下述组成或由下述组成):(i)使活化剂-载体和固体茂金属化合物接触第一时间段,以形成预接触的混合物;和(ii)使预接触的混合物与有机铝化合物接触第二时间段,以产生催化剂组合物;并且其中固体茂金属化合物在催化剂制备过程期间不溶解于溶液中。

[0038] 在相关方面,与本发明一致的催化剂组合物可包含(i)含有活化剂-载体和固体茂金属化合物的预接触的混合物;和(ii)有机铝化合物。

[0039] 出乎意料的是,这些催化剂组合物及其制备方法可导致催化剂活性中的改善。例如,当在相同聚合条件下比较时,催化剂组合物的活性可大(例如,至少约1%、至少约5%、至少约10%、至少约25%、至少约35%等)于通过使用茂金属化合物的溶液(例如,在芳烃溶剂例如甲苯中)代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性。相同聚合条件指使用异丁烷作为稀释剂,并且具有90℃的聚合温度和420psig的反应器压力的浆料聚合条件。此外,用于制备催化剂系统的所有组分均保持不变(例如,相同量/类型的茂金属化合物、相同

量/类型的有机铝、相同量/类型的活化剂-载体,例如氟化二氧化硅涂覆的氧化铝或硫酸化的氧化铝等),并且所有聚合条件均保持不变(例如,相同的聚合温度、相同的压力等)。因此,唯一的区别在于在催化剂系统制备中使用固体茂金属化合物代替茂金属化合物的溶液,即作为固体组分的茂金属化合物相对于液相组分。

[0040] 在另一个方面,催化剂组合物的活性可比通过使用茂金属化合物的溶液代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性大约1%至约200%、大约1%至约100%、大约5%至约150%、大约5%至约75%、或大约5%至约50%等。再次,这种比较是在相同聚合条件下,使得唯一的区别在于在催化剂系统制备中使用固体茂金属化合物代替茂金属化合物的溶液,即作为固体组分的茂金属化合物相对于液相组分。

[0041] 在本发明的其他方面,用于制备含有茂金属化合物、活化剂-载体和有机铝化合物的催化剂组合物的方法可包括使下述以任何次序接触(基本上由使下述以任何次序接触组成,或由使下述以任何次序接触组成):

[0042] (a) 活化剂-载体;

[0043] (b) 固体茂金属化合物;和

[0044] (c) 有机铝化合物;

[0045] 以产生催化剂组合物。

[0046] 一般地,本文独立地描述了该方法的特征(例如,尤其是活化剂-载体、有机铝化合物、固体茂金属化合物、接触次序),并且这些特征可以任何组合进行组合,以进一步描述该方法。此外,其他方法步骤可在该方法中列出的任何步骤之前、期间和/或之后进行,除非另有说明。另外,根据该方法产生的催化剂组合物在本公开内容的范围内,并且在本文中涵盖。

[0047] 在该方法中,活化剂-载体、固体茂金属化合物和有机铝化合物可以任何次序并且在任何合适的条件下接触或组合,以形成催化剂组合物。因此,可采用各种温度和时间段。例如,催化剂组分可在约0℃至约100℃;可替代地,约0℃至约75℃;可替代地,约10℃至约75℃;可替代地,约20℃至约60℃;可替代地,约20℃至约50℃;可替代地,约15℃至约45℃;或可替代地,约20℃至约40℃范围内的温度下接触。在这些和其他方面,这些温度范围也意欲涵盖其中组分在一系列不同温度下代替在落入相应范围内的单一固定温度下接触的情况。作为一个例子,催化剂系统的组分的初始接触可在升高的温度下进行,随后冷却到较低温度用于成品催化剂组合物的长期贮存。

[0048] 组分接触以形成催化剂组合物的持续时间并不限于任何特定的时间段。因此,这段时间可为例如从少至1-10秒到长达24-48小时或更长。合适的时间段可取决于例如接触温度,要接触或组合的活化剂-载体、固体茂金属和有机铝化合物的相应量,稀释剂的存在,混合程度和长期贮存的考虑等其他变量。然而,一般地,接触时间段可为至少约5秒、至少约10秒、至少约30秒、至少约1分钟、至少约5分钟、至少约10分钟等等。假设催化剂组合物不预期用于可延续数天或数周的长期贮存,接触时间段的通常范围可包括但不限于约1秒至约48小时、约10秒至约48小时、约30秒至约24小时、约30秒至约6小时、约1分钟至约6小时、约5分钟至约24小时、或约10分钟至约8小时。

[0049] 通常,活化剂-载体和固体茂金属化合物之一或两者可作为浆料存在。在一些方面,活化剂-载体可作为在第一稀释剂中的活化剂-载体浆料存在。另外或可替代地,固体茂

金属化合物可作为在第二稀释剂中的固体茂金属化合物浆料存在。与本发明的方面一致，第一稀释剂和/或第二稀释剂可包含不溶解固体茂金属化合物的烃，并且此外，第一稀释剂和第二稀释剂可相同或不同。例如，第一稀释剂和/或第二稀释剂可包含任何合适的非极性烃，并且第一稀释剂和第二稀释剂可相同或不同。稀释剂的举例说明性和非限制性例子可包括但不限于丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷等等或其组合。通常，有机铝化合物可作为在任何合适的烃溶剂中的溶液存在，所述烃溶剂的非限制性例子可包括环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、己烷、庚烷等等及其组合；或可替代地，异丁烷、异戊烷、新戊烷或其组合。

[0050] 在一个方面，催化剂组合物可通过下述进行制备：首先使有机铝化合物和活化剂-载体接触，然后组合固体茂金属化合物，并且混合以确保所有组分的充分接触。在另一个方面，催化剂组合物可通过下述进行制备：首先使有机铝化合物和固体茂金属化合物接触，然后组合活化剂-载体，并且混合以确保所有组分的充分接触。在另外一个方面，催化剂组合物可通过下述进行制备：基本上同时组合有机铝化合物、活化剂-载体和固体茂金属化合物，并且混合以确保所有组分的充分接触。对于这些添加次序各自，活化剂-载体可作为在第一稀释剂中的浆料存在，或可替代地，活化剂-载体可作为干固体存在。同样地，固体茂金属化合物可作为在第二稀释剂（与第一稀释剂相同或不同）中的浆料存在，或可替代地，固体茂金属化合物可作为干固体存在。在这些和其他方面，有机铝化合物可作为在合适的烃溶剂中的溶液存在。

[0051] 因此，在一个方面，催化剂组合物可通过下述进行制备：将在第一稀释剂中的活化剂-载体浆料、在第二稀释剂中的固体茂金属化合物浆料和有机铝化合物的溶液组合，并且混合以确保所有组分的充分接触。在另一个方面，催化剂组合物可通过下述进行制备：将固体茂金属化合物（干）、在第一稀释剂中的活化剂-载体浆料和有机铝化合物的溶液组合，并且混合以确保所有组分的充分接触。在另外一个方面，催化剂组合物可通过下述进行制备：将活化剂-载体（干）、在第二稀释剂中的固体茂金属化合物浆料和有机铝化合物的溶液组合，并且混合以确保所有组分的充分接触。在另外一个方面，催化剂组合物可通过下述进行制备：将干活化剂-载体、干固体茂金属化合物和有机铝化合物的溶液组合，并且混合以确保所有组分的充分接触。如本文讨论的，活化剂-载体、有机铝化合物和固体茂金属化合物可以任何次序接触或组合。

[0052] 在与本发明一致的特定方面，用于产生催化剂组合物的方法可包括使下述以任何次序接触（基本上由使下述以任何次序接触组成，或由使下述以任何次序接触组成）：(a) 活化剂-载体、(b) 固体茂金属化合物和 (c) 有机铝化合物，以产生催化剂组合物；并且其中固体茂金属化合物在催化剂制备过程期间不溶解于溶液中。

[0053] 在相关方面，与本发明一致的催化剂组合物可包含 (a) 活化剂-载体、(b) 固体茂金属化合物和 (c) 有机铝化合物。

[0054] 出乎意料的是，这些催化剂组合物及其制备方法可导致催化剂活性中的改善。例如，当在相同聚合条件下比较时，催化剂组合物的活性可大（例如，至少约1%、至少约5%、至少约10%、至少约25%、至少约35%等）于通过使用茂金属化合物的溶液（例如，在芳烃溶剂例如甲苯中）代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性。相同聚合条件指使用异丁烷作为稀释剂，并且具有90℃的聚合温度和420psig的反应器压力的浆料聚合条件。此

外,用于制备催化剂系统的所有组分均保持不变(例如,相同量/类型的茂金属化合物、相同量/类型的有机铝、相同量/类型的活化剂-载体,例如氟化二氧化硅涂覆的氧化铝或硫酸化的氧化铝等),并且所有聚合条件均保持不变(例如,相同的聚合温度、相同的压力等)。因此,唯一的区别在于在催化剂系统制备中使用固体茂金属化合物代替茂金属化合物的溶液,即作为固体组分的茂金属化合物相对于液相组分。

[0055] 在另一个方面,催化剂组合物的活性可比通过使用茂金属化合物的溶液代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性大约1%至约200%、大约1%至约100%、大约5%至约150%、大约5%至约75%、或大约5%至约50%等。再次,这种比较是在相同聚合条件下,使得唯一的区别在于在催化剂系统制备中使用固体茂金属化合物代替茂金属化合物的溶液,即作为固体组分的茂金属化合物相对于液相组分。

[0056] 与本发明的某些方面一致,催化剂组合物和制备催化剂组合物的方法可包含超过一种茂金属化合物。在这种情况下,第一茂金属化合物与第二茂金属化合物的重量比可在约1:100至约100:1、约1:50至约50:1、约1:25至约25:1、约1:10至约10:1、或约1:5至约5:1的范围内。相应地,第一茂金属化合物与第二茂金属化合物的重量比的合适范围可包括但不限于约1:15至约15:1、约1:10至约10:1、约1:8至约8:1、约1:5至约5:1、约1:4至约4:1、约1:3至约3:1、约1:2至约2:1、约1:1.8至约1.8:1、约1:1.5至约1.5:1、约1:1.3至约1.3:1、约1:1.25至约1.25:1、约1:1.2至约1.2:1、约1:1.15至约1.15:1、约1:1.1至约1.1:1、或约1:1.05至约1.05:1等等。

[0057] 一般地,在本文公开的催化剂组合物及其制备方法中,活化剂-载体与有机铝化合物的重量比可在约1:10至约1000:1、或约1:5至约1000:1的范围内。如果使用超过一种有机铝化合物和/或超过一种活化剂-载体,则该比率基于每个相应组分的总重量。在一个方面,活化剂-载体与有机铝化合物的重量比可在约1:1至约500:1、约1:3至约200:1、或约1:1至约100:1的范围内。

[0058] 同样地,茂金属化合物与活化剂-载体的重量比可在约1:1至约1:1,000,000、或约1:5至约1:250,000的范围内。如果使用超过一种茂金属化合物和/或超过一种活化剂-载体,则该比率基于每个相应组分的总重量。在一个方面,茂金属化合物与活化剂-载体的重量比可在约1:10至约1:10,000、或约1:20至约1:1000的范围内。

[0059] 在一些方面,催化剂组合物及其制备方法基本上不含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物和/或其他类似材料;可替代地,基本上不含铝氧烷;可替代地,基本上不含有机硼或有机硼酸盐化合物;或可替代地,基本上不含电离化离子化合物。在这些方面,在不存在这些另外的材料的情况下,催化剂组合物具有如本文讨论的催化剂活性。例如,本发明的催化剂组合物可基本上由固体茂金属化合物、活化剂-载体和有机铝化合物组成,其中催化剂组合物中不存在其他材料,所述材料将使催化剂组合物的活性从不存在所述材料的情况下催化剂组合物的催化剂活性增加/减少超过约10%。

[0060] 茂金属化合物

[0061] 与本发明一致的基于茂金属的催化剂组合物可含有桥接的茂金属化合物或非桥接的茂金属化合物。茂金属化合物可包含例如来自元素周期表的第IIIB-VIIIB族的过渡金属(一种或超过一种)。在一个方面,茂金属化合物可包含第III、IV、V或VI族过渡金属,或者两种或更多种过渡金属的组合。在其他方面,茂金属化合物可包含铬、钛、锆、铪、钒或其组

合,或者可包含钛、锆、钪或其组合。相应地,茂金属化合物可单独或组合地包含钛、或锆、或钪。

[0062] 在本发明的某些方面,茂金属化合物可包含例如与钛、锆或钪桥接的茂金属化合物,例如具有茱基并且在桥接基团上不含芳基的桥接的锆或钪基茂金属化合物,或者具有环戊二烯基和茱基并且在桥接基团上不含芳基的桥接的锆或钪基茂金属化合物。在一些方面,这种桥接的茂金属可含有在桥接基团和/或环戊二烯基型基团(例如环戊二烯基、茱基等)上的烯基取代基(例如,末端烯基)。在另一个方面,茂金属化合物可包含具有茱基和在桥接基团上的芳基的桥接的锆或钪基茂金属化合物;可替代地,具有环戊二烯基和茱基以及在桥接基团上的芳基的桥接的锆或钪基茂金属化合物;可替代地,具有茱基和在桥接基团上的芳基的桥接的钪基茂金属化合物;或可替代地,具有茱基和在桥接基团上的芳基的桥接的钪基茂金属化合物。在这些和其他方面,桥接基团上的芳基可为苯基。任选地,这些桥接的茂金属可含有在桥接基团和/或环戊二烯基型基团上的烯基取代基(例如,末端烯基)。

[0063] 在一些方面,茂金属化合物可包含具有两个茱基的桥接的锆或钪基茂金属化合物(例如双茱基茂金属化合物)。因此,茂金属化合物可包含具有两个茱基的桥接的钪基茂金属化合物,或可替代地,具有两个茱基的桥接的钪基茂金属化合物。在一些方面,芳基可存在于桥接基团上,而在其他方面,在桥接基团上不存在芳基。任选地,这些桥接的茱基茂金属可含有在桥接基团和/或茱基基团(一个或两个茱基基团)上的烯基取代基(例如,末端烯基)。桥接基团的桥接原子可为例如碳原子或硅原子;可替代地,桥可含有两个碳原子的链、两个硅原子的链等等。

[0064] 可用于与本发明方面一致的催化剂系统中的桥接的茂金属化合物(例如,具有锆或钪)的举例说明性和非限制性例子在美国专利号7,026,494、7,041,617、7,226,886、7,312,283、7,517,939、和7,619,047中描述,所述专利的公开内容以引用的方式整体并入本文。

[0065] 在本发明的一些方面,茂金属化合物可包含非桥接的茂金属;可替代地,非桥接的锆或钪基茂金属化合物和/或非桥接的锆和/或钪基双核茂金属化合物;可替代地,含有两个环戊二烯基、两个茱基、或环戊二烯基和茱基的非桥接的锆或钪基茂金属化合物;可替代地,含有两个环戊二烯基、两个茱基、或环戊二烯基和茱基的非桥接的钪基茂金属化合物。可用于与本发明方面一致的催化剂系统中的非桥接的茂金属化合物(例如,具有锆或钪)的举例说明性和非限制性例子在美国专利号7,199,073、7,226,886、7,312,283、和7,619,047中描述,所述专利的公开内容以引用的方式整体并入本文。

[0066] 此外,茂金属化合物可包含非桥接的双核茂金属,例如美国专利号7,919,639和8,080,681中所述的那些,所述专利的公开内容以引用的方式整体并入本文。茂金属化合物可包含非桥接的锆和/或钪基双核茂金属化合物。例如,茂金属化合物可包含非桥接的钪基同双核茂金属化合物或非桥接的钪基同双核茂金属化合物,或非桥接的锆和/或钪基异双核茂金属化合物(即,具有两个钪、或两个锆、或一个锆和一个钪的双核化合物)。

[0067] 本发明的方面还涉及催化剂组合物,以及制备其中采用两种或更多种茂金属化合物的催化剂组合物,例如双茂金属催化剂组合物的方法。独立地,每种各自的茂金属化合物可为本文公开的任何桥接的茂金属化合物或本文公开的任何非桥接的茂金属化合物。

[0068] 活化剂-载体

[0069] 本发明涵盖含有活化剂-载体的各种催化剂组合物,以及使用活化剂-载体制备催化剂组合物的各种方法。在一个方面,活化剂-载体可包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物。可替代地,在另一个方面,活化剂-载体可包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物,所述固体氧化物含有路易斯酸性金属离子。合适的活化剂-载体的非限制性例子公开于例如美国专利号7,294,599、7,601,665、7,884,163、和8,309,485中,所述美国专利以引用的方式全文并入本文。

[0070] 固体氧化物可涵盖氧化物材料例如氧化铝,其“混合氧化物”例如二氧化硅-氧化铝、一种氧化物在另一种上的涂层、及其组合和混合物。混合氧化物例如二氧化硅-氧化铝可为单一或多重化学相,其中超过一种金属与氧组合以形成固体氧化物。可单独或组合用于形成活化剂-载体的混合氧化物的例子可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、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、铝酸锌、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆等等。本文使用的固体氧化物还可涵盖氧化物材料例如二氧化碳涂覆的氧化铝,如美国专利号7,884,163中所述。

[0071] 相应地,在一个方面,固体氧化物可包含二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、其任何混合氧化物、或其任何组合。在另一个方面,固体氧化物可包含氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化锆、氧化镁、氧化硼或氧化锌、以及其任何混合氧化物、或其任何混合物。在另一个方面,固体氧化物可包含二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、其任何混合氧化物、或其任何组合。在另外一个方面,固体氧化物可包含二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化硼、或其任何组合。在另外一个方面,固体氧化物可包含氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、或其任何混合物;可替代地,氧化铝;可替代地,二氧化硅-氧化铝;或可替代地,二氧化硅涂覆的氧化铝。

[0072] 可使用的二氧化硅-氧化铝或二氧化硅涂覆的氧化铝固体氧化物材料可具有按重量计约5至约95%的二氧化硅含量。在一个方面,这些固体氧化物的二氧化硅含量可为按重量计约10至约80%、或约20%至约70%二氧化硅。在另一个方面,此类材料可具有按重量计范围为约15%至约60%、或约25%至约50%的二氧化硅含量。本文考虑的固体氧化物可具有任何合适的表面积、孔体积和粒度,如本领域技术人员将认识到的。

[0073] 用于处理固体氧化物的吸电子组分可为在处理后的固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸度的任何组分(与未用至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物相比较)。根据一个方面,吸电子组分可为源自盐、酸或其他化合物例如挥发性有机化合物(其充当该阴离子的源或前体)的吸电子阴离子。吸电子阴离子的例子可包括但不限于硫酸根、硫酸氢根、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟代硫酸根、氟代硼酸根、磷酸根、氟代磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟代锆酸根、氟代钛酸根、磷-钨酸根、钨酸根、钼酸根等等,包括其混合物和组合。另外,还可采用充当这些吸电子阴离子的源的其他离子或非离子化合物。在本文提供的一些方面,考虑吸电子阴离子可为下述或可包含下述:氟离子、氯离子、溴离子、磷酸根、三氟甲磺酸根、硫酸氢根或硫酸根等等或其任何组合。在其他方面,吸电子阴离子可包

含硫酸根、硫酸氢根、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟代硫酸根、氟代硼酸根、磷酸根、氟代磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟代锆酸根、氟代钛酸根、等等或其组合。而且,在其他方面,吸电子阴离子可包含氟离子和/或硫酸根。

[0074] 基于活化剂-载体的重量,活化剂-载体一般可含有约1至约25重量%的吸电子阴离子。在本文提供的特定方面,基于活化剂-载体的总重量,活化剂-载体可含有约1至约20重量%、约2至约20重量%、约3至约20重量%、约2至约15重量%、约3至约15重量%、约3至约12重量%、或约4至约10重量%的吸电子阴离子。

[0075] 在一个方面,活化剂-载体可包含氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化的氧化铝、磷酸化的氧化铝、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、硫酸化的二氧化硅-氧化铝、磷酸化的二氧化硅-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、硫酸化的二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝等等,以及其任何混合物或组合。在另一个方面,在本文描述的方法和催化剂系统中采用的活化剂-载体可为氟化的固体氧化物和/或硫酸化的固体氧化物和/或磷酸化的固体氧化物,或可包含氟化的固体氧化物和/或硫酸化的固体氧化物和/或磷酸化的固体氧化物,所述氟化的固体氧化物和/或硫酸化的固体氧化物和/或磷酸化的固体氧化物的非限制性例子可包括氟化氧化铝、硫酸化的氧化铝、磷酸化的氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、硫酸化的二氧化硅-氧化铝、磷酸化的二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝等等,以及其组合。在另外一个方面,活化剂-载体可包含氟化氧化铝;可替代地,氯化氧化铝;可替代地,硫酸化的氧化铝;可替代地,磷酸化的氧化铝;可替代地,氟化二氧化硅-氧化铝;可替代地,硫酸化的二氧化硅-氧化铝;可替代地,磷酸化的二氧化硅-氧化铝;可替代地,氟化二氧化硅-氧化锆;可替代地,氯化二氧化硅-氧化锆;可替代地,硫酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝;可替代地,磷酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝;或可替代地,氟化二氧化硅涂覆的氧化铝。

[0076] 各种过程可用于形成可用于本发明的活化剂-载体。使固体氧化物与吸电子组分接触的方法、合适的吸电子组分和添加量、用金属或金属离子(例如锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼、锆等等或其组合)浸渍、以及各种煅烧程序和条件公开于例如美国专利号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、6,750,302、7,294,599、7,601,665、7,884,163和8,309,485中,所述美国专利以引用的方式全文并入本文。用于制备活化剂-载体(例如氟化的固体氧化物、硫酸化的固体氧化物、磷酸化的固体氧化物等)的其他合适过程和程序是本领域技术人员众所周知的。

[0077] 有机铝化合物

[0078] 本发明涵盖含有有机铝化合物的各种催化剂组合物,以及使用有机铝化合物制备催化剂组合物各种方法。可使用超过一种有机铝化合物。例如,可在本文公开的方法和催化剂系统中使用两种合适的有机铝化合物的混合物或组合。

[0079] 在一些方面,合适的有机铝化合物可具有式 $(R^Z)_3Al$, 其中每个 R^Z 独立地可为具有1

至10个碳原子的脂肪族基团。例如,每个 R^Z 独立地可为甲基、乙基、丙基、丁基、己基或异丁基。在其他方面,合适的有机铝化合物可具有式 $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$,其中每个 X^7 独立地可为烷基;每个 X^8 独立地可为烷氧基或芳氧基、卤化物基团或氢化物基团;并且 m 可为1至3,包括1和3在内。烷基在本文中用于指定烃原子团基团,并且包括例如芳基、烷基、环烷基、烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基和芳炔基。在一个方面,每个 X^7 独立地可为具有1至18个碳原子或1至8个碳原子的任何烷基,或者具有1至10个碳原子的烷基。例如,在本发明的某些方面,每个 X^7 独立地可为甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或己基等等。根据本发明的另一个方面,每个 X^8 独立地可为烷氧基或芳氧基(其中任何一个均具有1至18个碳原子)、卤化物基团或氢化物基团。在本发明的另外一个方面,每个 X^8 可独立地选自氟和氯。在该式 $Al(X^7)_m(X^8)_{3-m}$ 中, m 可为1至3(包括在内)的数目,并且通常, m 可为3。 m 的值并不限于整数。因此,该式可包括倍半卤化物化合物或其他有机铝簇合物。

[0080] 适合于根据本发明使用的有机铝化合物的例子可包括但不限于三烷基铝化合物、卤化二烷基铝化合物、二烷基铝醇盐化合物、氢化二烷基铝化合物及其组合。合适的有机铝化合物的具体非限制性例子可包括三甲基铝(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、乙氧基二乙基铝、氯化二乙基铝等等或其组合。在一个方面,本文公开的方法和催化剂系统中使用的有机铝化合物可包含三乙基铝(TEA)(或基本上由三乙基铝(TEA)组成,或由三乙基铝(TEA)组成),而在另一个方面,本文公开的方法和催化剂系统中使用的有机铝化合物可包含三异丁基铝(TIBA)(或基本上由三异丁基铝(TIBA)组成,或由三异丁基铝(TIBA)组成)。然而,在另一个方面,TEA和TIBA的混合物可用作本文公开的方法中的有机铝组分(或用作本文公开的催化剂系统中的有机铝组分)。

[0081] 烯烃单体和烯烃聚合物

[0082] 本文考虑的烯烃单体通常包括具有2至30个碳原子/分子且具有至少一个烯属双键的烯烃化合物。本发明涵盖了使用单一烯烃例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯等等的均聚方法,以及使用烯烃单体与至少一种不同的烯属化合物共聚、三元共聚等反应。例如,所得的乙烯共聚物、三元共聚物等一般可含有主要量的乙烯(>50摩尔百分比)和次要量的共聚单体(<50摩尔百分比),尽管这不是必要条件。可与乙烯共聚的共聚单体通常可在其分子链中具有3至20个碳原子、或3至10个碳原子。

[0083] 可采用无环、环状、多环、末端(α)、内部、线型、分支、取代的、未被取代的、官能化和非官能化的烯烃。例如,可聚合以产生烯烃聚合物的通常的不饱和化合物可包括但不限于乙烯、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、四正辛烯(例如1-辛烯)、四正壬烯、五正癸烯等等,或这些化合物中的两种或更多种的混合物。环状和二环烯烃包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯等等也可如本文描述的进行聚合。苯乙烯也可用作单体或共聚单体。在一个方面,烯烃单体可包含 C_2 - C_{20} 烯烃;可替代地, C_2 - $C_{20\alpha}$ -烯烃;可替代地, C_2 - C_{12} 烯烃;可替代地, C_2 - $C_{10\alpha}$ -烯烃;可替代地,乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯;可替代地,乙烯或丙烯;可替代地,乙烯;或可替代地,丙烯。

[0084] 当需要共聚物(或可替代地,三元共聚物)时,烯烃单体可为例如乙烯或丙烯,其与至少一种共聚单体(例如 C_2 - $C_{20\alpha}$ -烯烃、 C_3 - $C_{20\alpha}$ -烯烃等)共聚。根据一个方面,在聚合过程中

的烯烃单体可为乙烯。在这个方面,合适的烯烃共聚单体的例子可包括但不限于丙烯、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-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯等等或其组合。根据另一个方面,共聚单体可包含 α -烯烃(例如 C_3 - $C_{10}\alpha$ -烯烃);而在另外一个方面,共聚单体可包含1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯或其任何组合。例如,共聚单体可包含1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或其组合。

[0085] 一般地,引入聚合反应器系统内以产生共聚物的共聚单体量可为基于单体和共聚单体的总重量约0.01至约50重量百分比的共聚单体。根据另一个方面,引入聚合反应器内的共聚单体量可为基于单体和共聚单体的总重量约0.01至约40重量百分比的共聚单体。在另外一个方面,引入聚合反应器内的共聚单体量可为基于单体和共聚单体的总重量约0.1至约35重量百分比的共聚单体。而且,在另一个方面,引入聚合反应器内的共聚单体量可为基于单体和共聚单体的总重量约0.5至约20重量百分比的共聚单体。

[0086] 不预期受该理论束缚,当分支、取代的或官能化的烯烃用作反应物时,认为立体阻碍可妨碍和/或减慢聚合反应。因此,略微离开碳-碳双键的烯烃的分支和/或环状部分不预期以与位置更接近于碳-碳双键的相同的烯烃取代基可能的方式阻碍反应。

[0087] 根据一个方面,至少一种单体/反应物可为乙烯(或丙烯),因此聚合反应可为仅涉及乙烯(或丙烯)的均聚,或使用不同的无环、环状、末端、内部、线型、分支、取代的或未取代的烯烃的共聚。另外,本文公开的方法预期烯烃还涵盖二烯烃化合物,其包括但不限于1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯等等。

[0088] 本文涵盖的烯烃聚合物可包括由本文所述的任何烯烃单体(和任选的共聚单体)产生的任何聚合物(或低聚物)。例如,烯烃聚合物可包含乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯共聚物(例如乙烯/ α -烯烃、乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯等)、丙烯共聚物、乙烯三元共聚物、丙烯三元共聚物等等,包括其组合。在一个方面,烯烃聚合物可为(或可包含)乙烯均聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、或乙烯/1-辛烯共聚物;或可替代地,乙烯/1-己烯共聚物。在另一个方面,烯烃聚合物可为(或可包含)聚丙烯均聚物或基于丙烯的共聚物。在一些方面,烯烃聚合物可具有双峰分子量分布,而在其他方面,烯烃聚合物可具有多峰分子量分布。然而,在另外其他方面,烯烃聚合物可具有单峰分子量分布。

[0089] 聚合反应器系统和过程

[0090] 所公开的催化剂系统及其制备方法预期用于使用各种类型的聚合反应器、聚合反应器系统和聚合反应条件的任何烯烃聚合过程。如本文使用的,“聚合反应器”包括能够使烯烃单体和共聚单体(一种或超过一种共聚单体)聚合以产生均聚物、共聚物、三元共聚物等等的任何聚合反应器。各种类型的聚合反应器包括可被称为分批反应器、浆料反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管式反应器、高压釜反应器等等或其组合的那些。合适的聚合条件用于各种反应器类型。气相反应器可包括流化床反应器或分级卧式反应器。浆料反应器可包括垂直或水平环路。高压反应器可包括高压釜或管式反应器。反应器类型可包括分批或连续过程。连续过程可使用间断或连续产物排放。聚合反应器系统和方法还可包括未反应单体、未反应共聚单体和/或稀释剂的部分或完全直接再循环。

[0091] 聚合反应器系统可包括相同或不同类型的单一反应器或多重反应器(2个反应器、超过2个反应器等)。例如,聚合反应器系统可包括浆料反应器、气相反应器、溶液反应器、或

者这些反应器中的两个或更多的组合。在多重反应器中的聚合物生产可包括在通过转移装置互联的至少两个分开的聚合反应器中的几个阶段,所述转移装置使得能够将来源于第一聚合反应器的聚合物转移到第二反应器内。在反应器之一中的所需聚合条件可不同于其他反应器的操作条件。可替代地,在多重反应器中的聚合可包括聚合物从一个反应器到后续反应器的手动转移用于继续聚合。多重反应器系统可包括任何组合,包括但不限于多重环式反应器、多重气相反应器、环式和气相反应器的组合、多重高压反应器或高压与环式和/或气相反应器的组合。多重反应器可以串联、并联或两者操作。

[0092] 根据一个方面,聚合反应器系统可包括具有垂直或水平环路的至少一个环式浆料反应器。单体、稀释剂、催化剂和共聚单体可连续进料给聚合在其中发生的环式反应器。一般地,连续过程可包括单体/共聚单体、催化剂和稀释剂连续引入聚合反应器内,以及从该反应器中连续去除包含聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。可泄放反应器流出物以从液体中去除固体聚合物,所述液体包含稀释剂、单体和/或共聚单体。各种技术可用于该分离步骤,包括但不限于可包括热添加和压力降低的任何组合的泄放,通过在旋风分离器或水力旋流器中的气旋作用的分离,或通过离心的分离。

[0093] 通常的浆料聚合过程(也称为颗粒形成过程)公开于例如美国专利号3,248,179、4,501,885、5,565,175、5,575,979、6,239,235、6,262,191、和6,833,415中,所述美国专利各自以引用的方式全文并入本文。

[0094] 用于浆料聚合中的合适稀释剂包括但不限于被聚合的单体和在反应条件下是液体的烃。合适稀释剂的例子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。一些环式聚合反应可在其中不使用稀释剂的本体聚合条件下发生。例子是如美国专利号5,455,314中公开的丙烯单体的聚合,所述美国专利以引用的方式全文并入本文。

[0095] 根据另外一个方面,聚合反应器系统可包括至少一个气相反应器(例如,流化床反应器)。此类反应器系统可采用在聚合条件下,在催化剂的存在下,含有通过流化床连续循环的一种或多种单体的连续再循环流。再循环流可从流化床中抽出且再循环回到反应器内。同时,聚合物产物可从反应器中抽出,并且可加入新的或新鲜的单体以替换经聚合的单体。此类气相反应器可包括用于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(zone)中在气相中聚合,同时将在第一聚合区中形成的含催化剂聚合物进料给第二聚合区。一类气相反应器公开于美国专利号5,352,749、4,588,790和5,436,304中,所述美国专利各自以引用的方式全文并入本文。

[0096] 根据另外一个方面,聚合反应器系统可包括高压聚合反应器,例如可包括管式反应器或高压釜反应器。管式反应器可具有在其中加入新鲜单体、引发剂或催化剂的几个区。单体可夹带在惰性气体流中,并且在反应器的一个区处引入。引发剂、催化剂和/或催化剂组分可夹带在气体流中,并且在反应器的另一个区处引入。气流可混合用于聚合。热和压力可适当地使用以获得最佳聚合反应条件。

[0097] 根据另外一个方面,聚合反应器系统可包括溶液聚合反应器,其中单体/共聚单体通过合适的搅拌或其他手段与催化剂组合物接触。可采用包含惰性有机稀释剂或过量单体的载体。需要时,在液体材料的存在或不存在下,单体/共聚单体可在蒸汽相中与催化反应产物接触。聚合区维持在导致反应介质中的聚合物溶液形成的温度和压力下。搅动可用于

获得更佳的温度控制,且用于维持在聚合区各处均匀的聚合混合物。足够的手段用于耗散聚合的放热。

[0098] 聚合反应器系统还可包括下述的任何组合:至少一种原材料进料系统、用于催化剂或催化剂组分的至少一种进料系统、和/或至少一种聚合物回收系统。合适的反应器系统还可包括用于原料纯化、催化剂贮存和制备、挤出、反应器冷却、聚合物回收、分馏、再循环、贮存、装车、实验室分析和过程控制的系统。取决于烯烃聚合物的所需性质,氢可根据需要加入聚合反应器中(例如,连续的、脉冲的等)。

[0099] 可控制以得到效率且提供所需聚合物性质的聚合条件可包括温度、压力和各种反应物的浓度。聚合温度可影响催化剂的生产力、聚合物分子量和分子量分布。合适的聚合温度可为根据吉布斯自由能方程在解聚温度以下的任何温度。通常,取决于聚合反应器的类型,这包括例如约60℃至约280℃、或约60℃至约120℃。在一些反应器系统中,聚合温度一般可在约70℃至约110℃、或约75℃至约95℃的范围内。

[0100] 合适的压力还根据反应器和聚合类型而改变。用于环式反应器中的液相聚合的压力通常可小于1000psig。用于气相聚合的压力可在约200至500psig范围内。在管式或高压釜反应器中的高压聚合一般可在约20,000至75,000psig下进行。聚合反应器还可在一般更高的温度和压力下存在的超临界区中操作。在压力/温度图解的临界点(超临界相)以上的操作可提供优点。

[0101] 本文还涵盖了利用本文所述的任何催化剂组合物的烯烃聚合过程。一种这样的过程可包括在聚合条件下,在聚合反应器系统中,使催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体接触,以产生烯烃聚合物。一般地,聚合过程可利用本文公开的任何烯烃单体和任选的共聚单体,并且采用的催化剂组合物可为单(或双)茂金属催化剂系统,其利用例如本文公开的任何固体茂金属化合物、任何活化剂-载体和任何有机铝化合物,并且催化剂系统可通过本文公开的任何方法进行制备。

[0102] 在一个方面,基于茂金属的催化剂组合物可通过包括下述的方法产生:(i)使活化剂-载体和固体茂金属化合物接触第一时间段,以形成预接触的混合物;和(ii)使预接触的混合物与有机铝化合物接触第二时间段,以产生催化剂组合物。在另一个方面,基于茂金属的催化剂组合物可通过包括下述的方法产生:使下述以任何次序接触:(a)活化剂-载体、(b)固体茂金属化合物和(c)有机铝化合物,以产生催化剂组合物。

[0103] 与本发明一致的聚合方法可包括在聚合条件下,在聚合反应器系统中,使这种催化剂组合物(即,使用固体茂金属化合物制备的)与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体接触,以产生烯烃聚合物。在一个方面,并且出乎意料的是,在相同聚合条件下,这些催化剂组合物的催化剂活性大于(通过本文公开的任何量,例如,至少约1%、至少约10%、至少约25%等)通过使用茂金属化合物的溶液代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性。相同聚合条件指使用异丁烷作为稀释剂,并且具有90℃的聚合温度和420psig的反应器压力的浆料聚合条件。此外,用于制备催化剂系统的所有组分均保持不变(例如,相同量/类型的茂金属化合物、相同量/类型的有机铝、相同量/类型的活化剂-载体,例如氟化二氧化硅涂覆的氧化铝或硫酸化的氧化铝等),并且所有聚合条件均保持不变(例如,相同的聚合温度、相同的压力等)。因此,唯一的区别在于在催化剂系统制备中使用固体茂金属化合物代替茂金属化合物的溶液,即作为固体组分的茂金属化合物相对于液相组分。

[0104] 本发明还涉及并且涵盖了通过本文公开的任何聚合方法制备的聚合物。制造物品可由本发明的聚合物(例如乙烯共聚物)形成,和/或可包含本发明的聚合物(例如乙烯共聚物),并且相应地,在本文中涵盖。例如,可包含本发明的聚合物的制品可包括但不限于农用薄膜、汽车部件、瓶、鼓、纤维或织物、食品包装膜或容器、饮食业制品、燃料箱、土工膜、家用容器、内衬、成型产品、医疗装置或材料、管、片材或带、玩具等等。各种过程可用于形成这些物品。这些过程的非限制性例子包括注塑成型、吹塑成型、旋转成型、薄膜挤出、片材挤出、型材挤出、热成型等等。另外,通常将添加剂和改性剂加入这些聚合物中,以便提供有益的聚合物加工或最终用途产品属性。此类过程和材料在Modern Plastics Encyclopedia, Mid-November 1995 Issue, 第72卷, No.12; 和Film Extrusion Manual-Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992中得到描述; 所述参考文献的公开内容以引用的方式全文并入本文。

[0105] 申请人还考虑了用于形成或制备制造物品的方法, 所述制造物品包含通过本文公开的聚合过程中的任一种产生的聚合物。例如, 方法可包括(i) 在聚合反应器系统中, 在聚合条件下, 使本文公开的任何催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体接触, 以产生烯烃聚合物(催化剂组合物可根据本文公开的任何方法制备); 和(ii) 形成包含烯烃聚合物的制造物品。形成步骤可包括共混、熔融加工、挤出、成型或热成型等等, 包括其组合。

[0106] 实例

[0107] 本发明的方面和实施例还通过下述实例进行举例说明, 所述实例不以任何方式解释为对本文所述的本发明的范围强加限制。在阅读本文说明书后, 本领域普通技术人员可联想到各个其他方面、实施例、修饰及其等价物, 而不背离本发明的精神或所附权利要求的范围。

[0108] 硫酸化的氧化铝活化剂-载体如下制备。勃姆石在指名“氧化铝A”下得自W.R.Grace&Company, 并且具有约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 $1.3\text{mL}/\text{g}$ 的孔体积。该材料作为具有约100微米的平均粒度的粉末获得。将该材料用硫酸铵水溶液浸渍至等于约15%硫酸盐的初始湿度。然后将该混合物置于平盘中, 并且允许在大约 110°C 下在真空中干燥约16小时。为了煅烧所得的粉末状混合物, 将该材料在干空气流中在约 550°C 下流化约6小时。其后, 收集硫酸化的氧化铝(“SA”)且在干燥氮气下贮存, 并且不暴露于大气而使用。

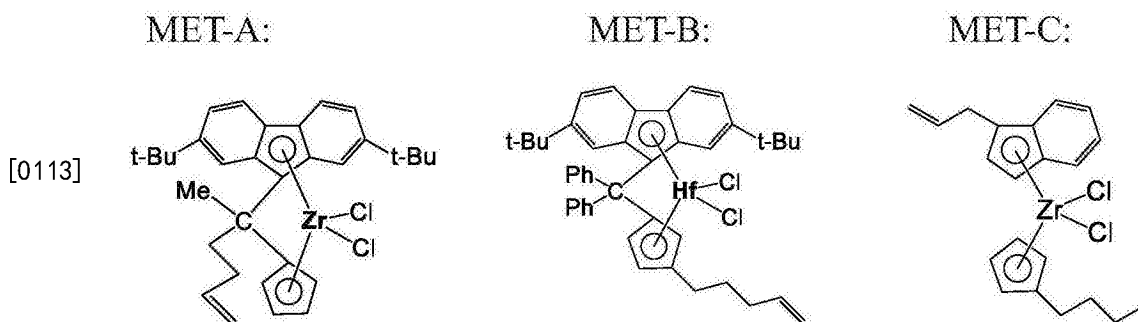
[0109] 氟化二氧化硅涂覆的氧化铝活化剂-载体如下制备。勃姆石在指名“氧化铝A”下得自W.R.Grace&Company, 并且具有约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、约 $1.3\text{mL}/\text{g}$ 的孔体积和约100微米的平均粒度。氧化铝首先在干空气中在约 600°C 下煅烧大约6小时, 冷却至环境温度, 并且随后与在异丙醇中的四乙基正硅酸盐接触以等于25重量% SiO_2 。在干燥后, 二氧化硅涂覆的氧化铝在 600°C 下煅烧3小时。通过用二氟化铵在甲醇中的溶液浸渍煅烧的二氧化硅涂覆的氧化铝, 并且随后在 600°C 下在干空气中煅烧3小时, 来制备氟化二氧化硅涂覆的氧化铝(7重量%F)。其后, 收集氟化二氧化硅涂覆的氧化铝(“FSCA”)且在干燥氮气下贮存, 并且不暴露于大气而使用。

[0110] 实例1-8

[0111] 在催化剂制备期间, 起因于使用固体茂金属化合物代替茂金属化合物的溶液的催化活性改善。

[0112] 实例1-8的聚合实验在具有1.8L异丁烷的一加仑(3.8-L)不锈钢反应器中进行。通

过将相应的茂金属溶解在甲苯中,制备标称2mg/mL的MET-A、MET-B和MET-C的茂金属溶液。茂金属化合物具有以下结构:



[0114] 聚合实验如下执行。在“溶液”催化剂制备程序中,向反应器中加入0.6mmol三异丁基铝(TIBA,0.6mL 1M在庚烷中的溶液),随后为100mg活化剂-载体(SA或FSCA),然后加入含有2mg分别的茂金属化合物的茂金属溶液,同时排出异丁烷蒸气。将装料口关闭,并且加入1.8L异丁烷。将反应器的内容物搅拌并加热至90℃的所需聚合反应温度,然后将乙烯引入反应器内。根据需要进料乙烯,以维持对于每个聚合实验30分钟长度的420psig压力的靶压力。在整个实验过程中,通过自动加热-冷却系统将反应器维持在所需的反应温度下。

[0115] 在“固体”催化剂制备方法中,将100mg的活化剂-载体(SA或FSCA)和2mg(干固体)分别的茂金属化合物混合几分钟,然后在排出异丁烷蒸气的同时将其装入反应器中。然后,向反应器中加入0.6mmol三异丁基铝(TIBA,0.6mL 1M在庚烷中的溶液)。将装料口关闭,并且加入1.8L异丁烷。将反应器的内容物搅拌并加热至90℃的所需聚合反应温度,然后将乙烯引入反应器内。根据需要进料乙烯,以维持对于每个聚合实验30分钟长度的420psig压力的靶压力。在整个实验过程中,通过自动加热-冷却系统将反应器维持在所需的反应温度下。

[0116] 表I概括了实例1-8的催化剂组分、在催化剂制备期间的茂金属相以及产生的聚合物量。表I中的最后一列列出了在催化剂制备期间经由使用固体茂金属代替茂金属化合物的溶液实现的催化剂活性中的改善百分比。出乎意料的是,使用固体茂金属化合物导致所有茂金属化合物:MET-A、MET-B和MET-C的催化剂活性中的显著改善。此外且非常令人惊奇的是,固体茂金属催化剂制剂导致含有桥接的茂金属化合物和硫酸化的氧化铝(SA)的催化剂系统的催化剂活性中的显著增加:活性增加为30-40%(参见实例1-2和实例5-6)。

[0117] 表I.实例1-8的概括。

[0118]

实例	活化剂-载体	茂金属化合物	茂金属重量	茂金属相	PE 得率 (克)	改善 (%)
1	SA	MET-A	2 mg	溶液	254.2	37.8
2	SA	MET-A	2 mg	固体	350.2	
3	FSCA	MET-A	2 mg	溶液	398.6	1.5
4	FSCA	MET-A	2 mg	固体	404.7	
5	SA	MET-B	2 mg	溶液	45.6	32.2
6	SA	MET-B	2 mg	固体	60.3	
7	SA	MET-C	2 mg	溶液	187.3	15.0
8	SA	MET-C	2 mg	固体	215.5	

[0119] 本发明就众多方面和实施例以及具体实例而言在上文进行描述。根据上述详述，本领域技术人员将联想到许多变化。所有此类明显变化均在所附权利要求的完全预期范围内。本发明的其他实施例可包括但不限于下述（实施例描述为“包括/包含”，但可替代地，可“基本上由……组成”或“由……组成”）：

[0120] 实施例1. 一种产生催化剂组合物的方法，该方法包括使下述以任何次序接触：

[0121] (a) 活化剂-载体；

[0122] (b) 固体茂金属化合物；和

[0123] (c) 有机铝化合物；

[0124] 以产生催化剂组合物。

[0125] 实施例2. 实施例1中限定的方法，其中使活化剂-载体、固体茂金属化合物和有机铝化合物接触足以形成催化剂组合物的任何时间段，例如约1秒至约48小时、约30秒至约6小时、至少约5秒、至少约1分钟等

[0126] 实施例3. 实施例1或2中限定的方法，其中所述活化剂-载体作为在第一稀释剂中的活化剂-载体浆料存在。

[0127] 实施例4. 实施例1-3任何一个中限定的方法，其中所述固体茂金属化合物作为在第二稀释剂中的固体茂金属化合物浆料存在。

[0128] 实施例5. 实施例3或4中限定的方法，其中所述第一稀释剂和/或所述第二稀释剂包含不溶解固体茂金属化合物的烃。

[0129] 实施例6. 实施例3-5任何一个中限定的方法，其中所述第一稀释剂和/或所述第二稀释剂包含任何合适的非极性烃，并且所述第一稀释剂和所述第二稀释剂相同或不同。

[0130] 实施例7. 实施例3-6任何一个中限定的方法，其中所述第一稀释剂和/或所述第二稀释剂包含丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷或其组合。

[0131] 实施例8. 实施例1-7任何一个中限定的方法，其中所述固体茂金属化合物在该方法期间不溶解于溶液中。

[0132] 实施例9. 实施例1-8任何一个中限定的方法，其中所述有机铝化合物作为在任何

合适的烃溶剂中的溶液存在。

[0133] 实施例10. 实施例9中限定的方法, 其中所述烃溶剂包含环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、己烷、庚烷或其组合。

[0134] 实施例11. 实施例1-10任何一个中限定的方法, 其中所述活化剂-载体和/或所述固体茂金属化合物作为干固体存在。

[0135] 实施例12. 通过实施例1-11任何一个中限定的方法产生的催化剂组合物。

[0136] 实施例13. 一种催化剂组合物, 其包含:

[0137] (a) 活化剂-载体;

[0138] (b) 固体茂金属化合物; 和

[0139] (c) 有机铝化合物。

[0140] 实施例14. 实施例1-13任何一个中限定的方法或组合物, 其中在相同聚合条件下, 所述催化剂组合物的活性大(通过本文公开的任何量, 例如至少约1%、至少约10%、至少约25%等)于通过使用茂金属化合物的溶液代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性。

[0141] 实施例15. 实施例1-14任何一个中限定的方法或组合物, 其中在相同的聚合条件下, 所述催化剂组合物的活性比通过使用茂金属化合物的溶液代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性大约1%至约100%、或大约5%至约50%等。

[0142] 实施例16. 一种产生催化剂组合物的方法, 该方法包括:

[0143] (i) 使活化剂-载体和固体茂金属化合物接触第一时间段, 以形成预接触的混合物; 和

[0144] (ii) 使所述预接触的混合物与有机铝化合物接触第二时间段, 以产生催化剂组合物。

[0145] 实施例17. 实施例16中限定的方法, 其中所述第一时间段是足以形成预接触的混合物的任何时间段, 例如约10秒至约48小时、约30秒至约6小时、至少约5秒、至少约1分钟等。

[0146] 实施例18. 实施例16或17中限定的方法, 其中第二时间段是足以形成催化剂组合物的任何时间段, 例如约1秒至约48小时、约1分钟至约6小时、至少约5分钟、至少约10分钟等。

[0147] 实施例19. 实施例16-18任何一个中限定的方法, 其中所述活化剂-载体作为在第一稀释剂中的活化剂-载体浆料存在。

[0148] 实施例20. 实施例16-19任何一个中限定的方法, 其中所述固体茂金属化合物作为在第二稀释剂中的固体茂金属化合物浆料存在。

[0149] 实施例21. 实施例19或20中限定的方法, 其中所述第一稀释剂和/或所述第二稀释剂包含不溶解固体茂金属化合物的烃。

[0150] 实施例22. 实施例19-21任何一个中限定的方法, 其中所述第一稀释剂和/或所述第二稀释剂包含任何合适的非极性烃, 并且所述第一稀释剂和所述第二稀释剂相同或不同。

[0151] 实施例23. 实施例19-22任何一个中限定的方法, 其中所述第一稀释剂和/或所述第二稀释剂包含丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷或其组合。

[0152] 实施例24. 实施例16-23任何一个中限定的方法, 其中所述固体茂金属化合物在该方法期间不溶解于溶液中。

[0153] 实施例25. 实施例16-24任何一个中限定的方法, 其中所述有机铝化合物作为在任何合适的烃溶剂中的溶液存在。

[0154] 实施例26. 实施例25中限定的方法, 其中所述烃溶剂包含环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、己烷、庚烷或其组合。

[0155] 实施例27. 实施例16-26任何一个中限定的方法, 其中所述活化剂-载体和/或所述固体茂金属化合物作为干固体存在。

[0156] 实施例28. 通过实施例16-27任何一个中限定的方法产生的催化剂组合物。

[0157] 实施例29. 一种催化剂组合物, 其包含:

[0158] (i) 预接触的混合物, 其包含:

[0159] 活化剂-载体, 和

[0160] 固体茂金属化合物; 和

[0161] (ii) 有机铝化合物。

[0162] 实施例30. 实施例16-29任何一个中限定的方法或组合物, 其中在相同聚合条件下, 所述催化剂组合物的活性大(通过本文公开的任何量, 例如至少约1%、至少约10%、至少约25%等)于通过使用茂金属化合物的溶液代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性。

[0163] 实施例31. 实施例16-30任何一个中限定的方法或组合物, 其中在相同的聚合条件下, 所述催化剂组合物的活性比通过使用茂金属化合物的溶液代替固体茂金属化合物而获得的催化剂系统的活性大约1%至约100%、或大约5%至约50%等。

[0164] 实施例32. 实施例1-31任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述活化剂-载体包含用吸电子阴离子处理的固体氧化物, 例如包含用本文公开的任何吸电子阴离子处理的任何固体氧化物。

[0165] 实施例33. 实施例32中限定的方法或组合物, 其中固体氧化物包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐(aluminophosphate)、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何混合物; 并且吸电子阴离子包含硫酸根、硫酸氢根、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氟代硫酸根、氟代硼酸根、磷酸根、氟代磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟代锆酸根、氟代钛酸根、磷-钨酸根或其任何组合。

[0166] 实施例34. 实施例1-32任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述活化剂-载体包含氟化的固体氧化物、硫酸化的固体氧化物、磷酸化的固体氧化物或其组合。

[0167] 实施例35. 实施例1-32任何一个中限定的方法或组合物, 其中活化剂-载体包括氟化氧化铝、氯化氧化铝、溴化氧化铝、硫酸化的氧化铝、磷酸化的氧化铝、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、硫酸化的二氧化硅-氧化铝、磷酸化的二氧化硅-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、硫酸化的二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、硫酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝或其任何组合。

[0168] 实施例36. 实施例1-32任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述活化剂-载体包

含氟化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝或其任何组合(例如氟化二氧化硅-氧化铝或氟化二氧化硅涂覆的氧化铝)。

[0169] 实施例37. 实施例1-32任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述活化剂-载体包含硫酸化的氧化铝、硫酸化的二氧化硅-氧化铝、硫酸化的二氧化硅涂覆的氧化铝或其任何组合(例如硫酸化的氧化铝)。

[0170] 实施例38. 实施例1-37任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述活化剂-载体还包含本文公开的任何金属或金属离子, 例如锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼、锆或其任何组合。

[0171] 实施例39. 实施例1-38任何一个中限定的方法或组合物, 其中有机铝化合物包含本文公开的任何有机铝化合物。

[0172] 实施例40. 实施例1-39任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述有机铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正丁基铝、三正辛基铝、氢化二异丁基铝、乙氧基二乙基铝、氯化二乙基铝或其任何组合。

[0173] 实施例41. 实施例39或40中限定的方法或组合物, 其中有机铝化合物包括三乙基铝。

[0174] 实施例42. 实施例39或40中限定的方法或组合物, 其中有机铝化合物包括三异丁基铝。

[0175] 实施例43. 实施例1-42任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述催化剂组合物基本上不含铝氧烷化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物或其组合。

[0176] 实施例44. 实施例1-43任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含桥接的茂金属化合物, 例如本文公开的任何桥接的茂金属化合物。

[0177] 实施例45. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有苄基并且在桥接基团上不含芳基的桥接的锆基茂金属化合物。

[0178] 实施例46. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有环戊二烯基和苄基并且在桥接基团上不含芳基的桥接的锆基茂金属化合物。

[0179] 实施例47. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有苄基以及在桥接基团上的芳基的桥接的锆或钪基茂金属化合物。

[0180] 实施例48. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有环戊二烯基和苄基以及在桥接基团上的芳基的桥接的锆或钪基茂金属化合物。

[0181] 实施例49. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有苄基以及在桥接基团上的芳基的桥接的锆基茂金属化合物。

[0182] 实施例50. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有苄基以及在桥接基团上的芳基的桥接的钪基茂金属化合物。

[0183] 实施例51. 实施例47-50任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述芳基是苯基。

[0184] 实施例52. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有环戊二烯基和苄基并且具有烯基取代基的桥接的锆或钪基茂金属化合物。

[0185] 实施例53. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含具有两个茚基的桥接的锆或钪基茂金属化合物。

[0186] 实施例54. 实施例1-44任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物

包含具有两个茚基的桥接的锆基茂金属化合物。

[0187] 实施例55. 实施例53-54任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述桥接基团含有硅原子。

[0188] 实施例56. 实施例1-43任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含非桥接的茂金属化合物, 例如本文公开的任何非桥接的茂金属化合物。

[0189] 实施例57. 实施例1-43任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含含有两个环戊二烯基、两个茚基、或环戊二烯基和茚基的非桥接的锆或钪基茂金属化合物。

[0190] 实施例58. 实施例1-43任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含含有两个环戊二烯基、两个茚基、或环戊二烯基和茚基的非桥接的锆基茂金属化合物。

[0191] 实施例59. 实施例1-43任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含非桥接的锆基同双核茂金属化合物。

[0192] 实施例60. 实施例1-43任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含非桥接的钪基同双核茂金属金属化合物。

[0193] 实施例61. 实施例1-43任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物包含非桥接的异双核茂金属化合物。

[0194] 实施例62. 实施例1-61任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述茂金属化合物与所述活化剂-载体的重量比在本文公开的任何重量比范围内, 例如约1:1至约1:1,000, 000、约1:10至约1:10,000、约1:20至约1:1000等。

[0195] 实施例63. 实施例1-62任何一个中限定的方法或组合物, 其中所述活化剂-载体与所述有机铝化合物的重量比在本文公开的任何重量比范围内, 例如约1:5至约1000:1、约1:3至约200:1、约1:1至约100:1等

[0196] 实施例64. 一种烯烃聚合方法, 该方法包括在聚合条件下, 在聚合反应器系统中, 使实施例1-63任何一个中限定的催化剂组合物与烯烃单体和任选的烯烃共聚单体接触, 以产生烯烃聚合物。

[0197] 实施例65. 实施例64中限定的方法, 其中所述烯烃单体包含本文公开的任何烯烃单体, 例如任何C₂-C₂₀烯烃。

[0198] 实施例66. 实施例64中限定的方法, 其中所述烯烃单体和任选的烯烃共聚单体独立地包含C₂-C_{20α}-烯烃。

[0199] 实施例67. 实施例64-66任何一个中限定的方法, 其中所述烯烃单体包括乙烯。

[0200] 实施例68. 实施例64-67任何一个中限定的方法, 其中所述催化剂组合物与乙烯和包含C₃-C_{10α}-烯烃的烯烃共聚单体接触。

[0201] 实施例69. 实施例64-68任何一个中限定的方法, 其中所述催化剂组合物与乙烯和包含1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或其混合物的烯烃共聚单体接触。

[0202] 实施例70. 实施例64-66任何一个中限定的方法, 其中所述烯烃单体包含丙烯。

[0203] 实施例71. 实施例64-70任何一个中限定的方法, 其中所述聚合反应器系统包括分批反应器、浆料反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管式反应器、高压釜反应器或其组合。

[0204] 实施例72. 实施例64-71任何一个中限定的方法, 其中所述聚合反应器系统包括浆

料反应器、气相反应器、溶液反应器或其组合。

[0205] 实施例73. 实施例64-72任何一个中限定的方法, 其中所述聚合反应器系统包括环式浆料反应器。

[0206] 实施例74. 实施例64-73任何一个中限定的方法, 其中所述聚合反应器系统包括单个反应器。

[0207] 实施例75. 实施例64-73任何一个中限定的方法, 其中所述聚合反应器系统包括2个反应器。

[0208] 实施例76. 实施例64-73任何一个中限定的方法, 其中所述聚合反应器系统包括超过2个反应器。

[0209] 实施例77. 实施例64-76任何一个中限定的方法, 其中所述烯烃聚合物包含本文公开的任何烯烃聚合物。

[0210] 实施例78. 实施例64-77任何一个中限定的方法, 其中所述烯烃聚合物是乙烯均聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、或乙烯/1-辛烯共聚物。

[0211] 实施例79. 实施例64-77任何一个中限定的方法, 其中所述烯烃聚合物是乙烯/1-己烯共聚物。

[0212] 实施例80. 实施例64-77任何一个中限定的方法, 其中所述烯烃聚合物是聚丙烯均聚物或基于丙烯的共聚物。

[0213] 实施例81. 一种烯烃聚合物, 其通过实施例64-80任何一个中限定的烯烃聚合方法产生。

[0214] 实施例82. 一种制品, 其包含实施例81中限定的烯烃聚合物。

[0215] 实施例83. 一种形成或制备包含烯烃聚合物的制造物品的方法, 该方法包括 (i) 执行实施例64-80任何一个中限定的烯烃聚合过程, 以产生烯烃聚合物, 和 (ii) 例如经由本文公开的任何技术, 形成包含所述烯烃聚合物的制造物品。

[0216] 实施例84. 实施例82或83中限定的制品, 其中所述制品是农用薄膜、汽车部件、瓶、鼓、纤维或织物、食品包装膜或容器、饮食业制品、燃料箱、土工膜、家用容器、内衬、成型产品、医疗装置或材料、管、片材或带、或玩具。