

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610142325.9

[51] Int. Cl.

C08F 4/602 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 4 月 4 日

[11] 公开号 CN 1939934A

[22] 申请日 2000.9.28

[21] 申请号 200610142325.9

分案原申请号 00813383.2

[30] 优先权

[32] 1999.9.29 [33] US [31] 60/156,588

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 L·王 M·斯皮努

J·D·西特伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘 玥

权利要求书 10 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

聚乙烯的制备

[57] 摘要

通过使乙烯与形成 α -烯烃的低聚催化剂和两种聚合催化剂反应来制备两种或多种聚乙烯的共混物,其中所述两种聚合催化剂中的一种可在工艺条件下共聚乙烯和 α -烯烃,而另一种在所述工艺条件下不容易共聚乙烯和 α -烯烃。所述共混物可具有改进的物理性能和/或加工特性。

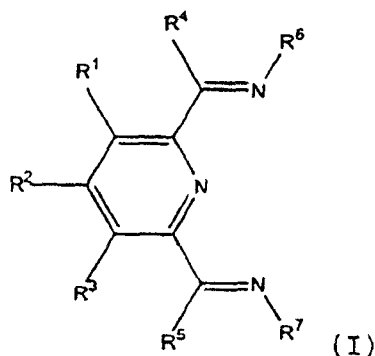
1. 一种聚合催化剂组分, 所述聚合催化剂组分包括:

(a) 低聚催化剂, 所述低聚催化剂使乙烯发生低聚反应形成一种或多种式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{18}$ 的 α -烯烃, 式中 R^{18} 为含有偶数个碳原子的烷基; 和

(b) 第一聚合催化剂, 所述催化剂能使乙烯和一种或多种式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{18}$ 的 α -烯烃发生共聚;

(c) 第二聚合催化剂, 所述催化剂与所述第一活性聚合催化剂的化学性能不同, 可聚合乙烯但不能容易地使乙烯和 α -烯烃发生共聚。

2. 权利要求 1 的聚合催化剂组分, 其特征在于所述乙烯低聚催化剂为具有通式(I)的配体的 Fe 络合物:



其中:

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团, 条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环;

R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团;

R^6 和 R^7 各自独立为芳基或取代的芳基, 其中第一个环原子键合到亚氨基的氮上, 条件是:

在 R^6 中, 与所述第一个环原子相邻的第二个环原子与卤素、伯碳基团、仲碳基团或叔碳基团键合; 进一步的条件是:

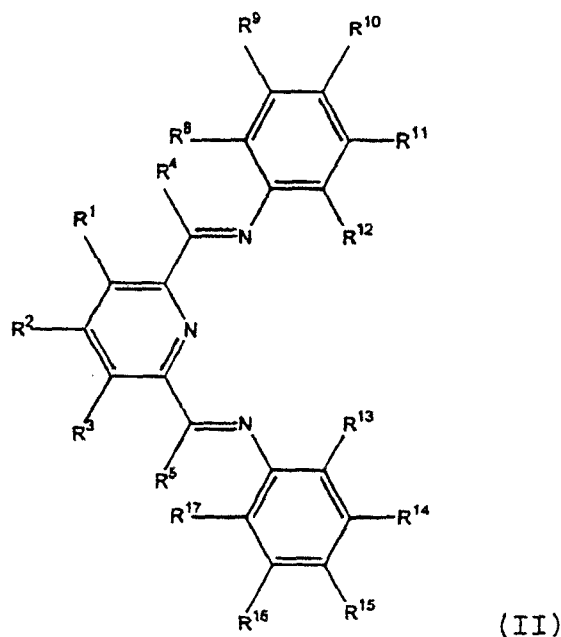
在 R^6 中, 当所述第二个环原子键合到卤素或伯碳基团上时, 在 R^6 和 R^7 中没有、具有一个或两个与所述第一个环原子相邻的其它环

原子键合到卤素或伯碳基团上，同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上；或者

在 R^6 中，当所述第二个环原子键合到仲碳基团上时，在 R^6 和 R^7 中没有、具有一个或两个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到卤素、伯碳基团或仲碳基团上，同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上；或者

在 R^6 中，当所述第二个环原子键合到叔碳基团上时，在 R^6 和 R^7 中没有或具有一个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到叔碳基团上，同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上。

3. 权利要求 2 的聚合催化剂组分，其中所述乙烯低聚催化剂为具有通式(II)的配体的 Fe 络合物：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立选自氢、烃基、取代烃基和惰性官能团；并且

R^8 为伯碳基团、仲碳基团或叔碳基团；

条件是：

当 R^8 为伯碳基团时, R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中没有、具有一个或两个基团独立为伯碳基团、惰性官能团或三卤代叔碳基团, 并且 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中剩余的基团为氢;

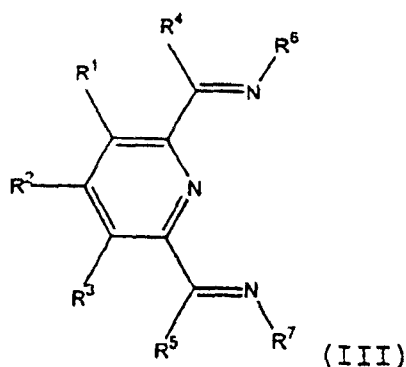
当 R^8 为仲碳基团时, R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中没有或具有一个基团为伯碳基团、仲碳基团、三卤代叔碳基团或惰性官能团, 并且 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中剩余的基团为氢;

当 R^8 为叔碳基团时, R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中所有的基团为氢;

R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环; 并且

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环。

4. 权利要求 1 的聚合催化剂组分, 其特征在于所述第二活性聚合催化剂为具有通式(III)的配体的 Fe 络合物:



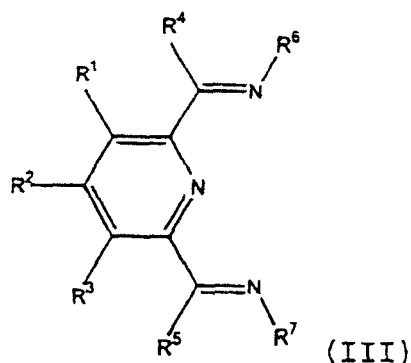
其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团, 条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环; 并且

R^6 和 R^7 为芳基或取代芳基。

5. 权利要求 1 的聚合催化剂组分, 其特征在于所述第一聚合催化剂为茂金属型催化剂。

6. 权利要求 1 的聚合催化剂组分, 其特征在于所述第一聚合催化剂为茂金属型催化剂, 并且所述第二活性聚合催化剂为具有通式(III)的配体的 Fe 络合物:



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团，条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环；并且

R^6 和 R^7 为芳基或取代芳基。

7. 权利要求 1-6 中任一项的聚合催化剂组分，其特征在于所述聚合催化剂组分还包含(d)一种或多种装载了(a)、(b)和/或(c)中的一种或多种的催化剂载体。

8. 一种用于制备两种或多种聚乙烯共混物的方法，其特征在于所述方法包括使以下(1)、(2)、(3)和(4)接触的步骤：

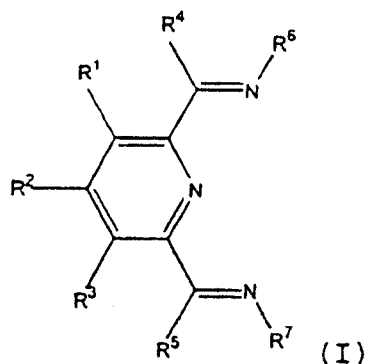
(1) 乙烯；

(2) 活性乙烯低聚催化剂，所述催化剂在反应条件下能使至少一部分乙烯发生低聚反应形成一种或多种符合通式 $R^{18}CH=CH_2$ 的 α -烯烃，式中 R^{18} 为含有偶数个碳原子的烷基；

(3) 第一活性聚合催化剂，所述催化剂在反应条件下能使乙烯和由所述活性乙烯低聚催化剂产生的 α -烯烃发生共聚；和

(4) 第二活性聚合催化剂，所述催化剂在反应条件下聚合乙烯，但易于使乙烯和 α -烯烃发生共聚。

9. 权利要求 8 的方法，其特征在于所述活性乙烯低聚催化剂为具有通式(I)的配体的 Fe 络合物：



其中：

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团，条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环；

R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团；

R^6 和 R^7 各自独立为芳基或取代的芳基，其中第一个环原子键合到亚氨基的氮上，条件是：

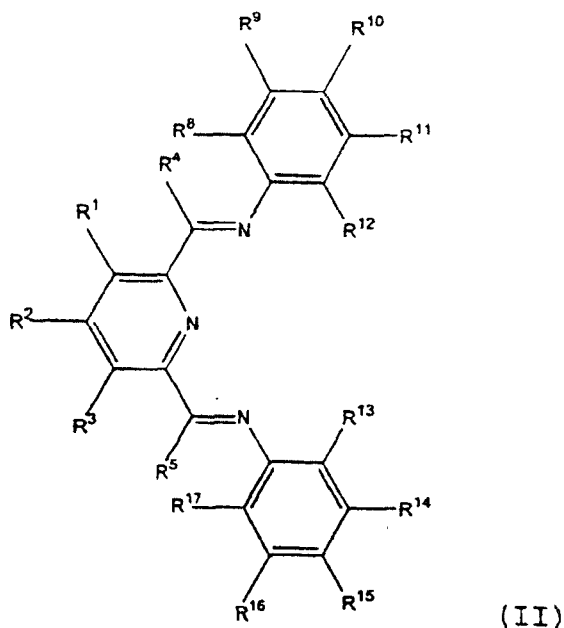
在 R^6 中，与所述第一个环原子相邻的第二个环原子与卤素、伯碳基团、仲碳基团或叔碳基团键合；进一步的条件是：

在 R^6 中，当所述第二个环原子键合到卤素或伯碳基团上时，在 R^6 和 R^7 中没有、具有一个或两个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到卤素或伯碳基团上，同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上；或者

在 R^6 中，当所述第二个环原子键合到仲碳基团上时，在 R^6 和 R^7 中没有、具有一个或两个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到卤素、伯碳基团或仲碳基团上，同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上；或者

在 R^6 中，当所述第二个环原子键合到叔碳基团上时，在 R^6 和 R^7 中没有或具有一个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到叔碳基团上，同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上。

10. 权利要求 9 的方法，其特征在于所述活性乙烯低聚催化剂为具有通式(II)的配体的 Fe 络合物：



其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立选自氢、烷基、取代烷基和惰性官能团; 并且

R^8 为伯碳基团、仲碳基团或叔碳基团;

条件是:

当 R^8 为伯碳基团时, R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中没有、具有一个或两个基团独立为伯碳基团、惰性官能团或三卤代叔碳基团, 并且 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中剩余的基团为氢;

当 R^8 为仲碳基团时, R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中没有或具有一个基团为伯碳基团、仲碳基团、三卤代叔碳基团或惰性官能团, 并且 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中剩余的基团为氢;

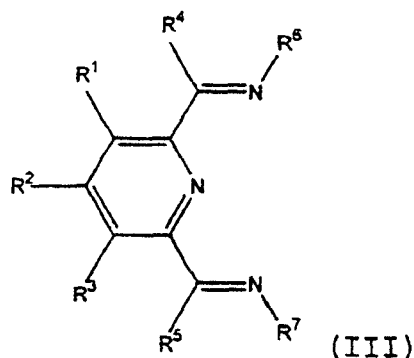
当 R^8 为叔碳基团时, R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中所有的基团为氢;

R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环; 并且

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环。

11. 权利要求8的方法, 其特征在于所述第二活性聚合催化剂在化学性能上与所述第一活性聚合催化剂不同, 并且几乎没有或没有共聚乙烯和 α -烯烃的倾向。

12. 权利要求 8 的方法，其特征在于所述第二活性聚合催化剂为具有通式(III)的配体的 Fe 络合物：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团，条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环；并且

R^6 和 R^7 为芳基或取代芳基。

13. 权利要求 8 的方法，其特征在于所述第一聚合催化剂为茂金属型催化剂。

14. 权利要求 8 的方法，其特征在于所述低聚催化剂、第一聚合催化剂和第二聚合催化剂为载体上的催化剂。

15. 权利要求 14 的方法，所述方法在气相中实施。

16. 权利要求 8 的方法，其特征在于使用权利要求 1-6 中任一项的聚合催化剂组分。

17. 权利要求 8-15 中任一项的方法，其特征在于所述聚乙烯为均聚乙烯。

18. 权利要求 16 的方法，其特征在于所述聚乙烯为均聚乙烯。

19. 一种聚合物共混物，所述聚合物共混物包括：

(a) 第一种聚乙烯，所述聚乙烯至少具有三种式 $-(CH_2CH_2)_nH$ 的不同支链，其中 n 为 1 或更大的整数，和

(b) 第二种聚乙烯，所述聚乙烯与所述第一种聚乙烯不同，

所述第一种和第二种聚乙烯的重量比为大约 1:4 到大约 4:1，条

件是所述第二种聚乙烯的熔点至少比所述第一种聚乙烯的高 20℃，或者所述第二种聚乙烯的熔融热至少比所述第一种聚乙烯的大 50J/g，或者上述两个条件都满足。

20. 权利要求 19 的聚合物共混物，其特征在于所述第一和第二种聚乙烯为均聚乙烯。

21. 一种聚合物共混物，所述聚合物共混物包括：

(a) 第三种聚乙烯，所述聚乙烯的密度小于 0.93g/mL，每 1000 个亚甲基包含至少 2 条乙基支链、至少 2 条己基或更长的支链以及至少一条丁基支链，条件是所述第三种聚乙烯中每 1000 个亚甲基包含少于 5 条甲基支链；和

(b) 第四种聚乙烯，所述聚乙烯的密度为 0.93g/mL 或更大。

22. 权利要求 21 的聚合物共混物，其特征在于所述第三和第四种聚乙烯为均聚乙烯。

23. 一种聚合物共混物，所述聚合物共混物包括：

(a) 第五种聚乙烯，所述聚乙烯中每 1000 个亚甲基包括大约 20 到大约 150 条式-(CH₂CH₂)_nH 的支链，其中 n 为 1 到 100 的整数，条件是所述第五种聚乙烯中每 1000 个亚甲基包含少于大约 20 条甲基支链；和

(b) 第六种聚乙烯，所述聚乙烯与第五种聚乙烯不同，并且具有大约 0.93g/mL 或更大的密度。

24. 权利要求 23 的聚合物共混物，其特征在于所述第五和第六种聚乙烯为均聚乙烯。

25. 权利要求 19-24 中任一项的聚合物共混物，所述聚合物共混物可通过权利要求 8 的方法得到。

26. 一种制备两种或多种聚乙烯共混物的方法，所述方法包括使以下(1)、(2)、(3)和(4)接触的步骤：

(1) 乙烯；

(2) 一种或多种符合通式 R¹⁸CH=CH₂ 的 α-烯烃，式中 R¹⁸ 为烷基，

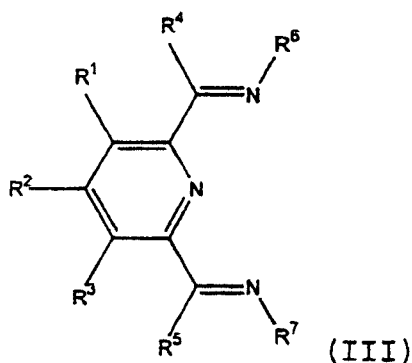
其中 R^{18} 具有偶数个碳原子;

(3) 第一活性聚合催化剂, 所述催化剂在反应条件下能使乙烯和由所述活性乙烯低聚催化剂产生的 α -烯烃发生共聚; 和

(4) 第二活性聚合催化剂, 所述催化剂在反应条件下聚合乙烯, 但不易于使乙烯和 α -烯烃发生共聚。

27. 权利要求 26 的方法, 其中存在一系列的符合通式 $R^{18}CH=CH_2$ 的 α -烯烃。

28. 权利要求 26 的方法, 其中第二活性聚合催化剂为具有通式 (III) 的配体的 Fe 络合物:



其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团, 条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环; 并且

R^6 和 R^7 为芳基或取代芳基。

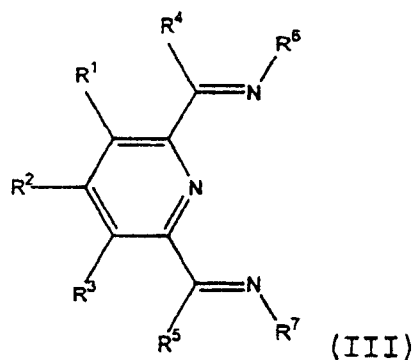
29. 权利要求 26 的方法, 其中第一聚合催化剂为茂金属型催化剂。

30. 权利要求 26 的方法, 其中第一聚合催化剂和第二聚合催化剂为载体上的催化剂。

31. 权利要求 30 的方法, 所述方法在气相中实施。

32. 权利要求 26 或 31 的方法, 其中所述第二活性聚合催化剂在化学性能上与所述第一活性聚合催化剂不同, 并且几乎没有或没有共聚乙烯和 α -烯烃的倾向。

33. 权利要求 32 的方法, 其中第一聚合催化剂为茂金属型催化剂, 第二活性聚合催化剂为具有通式(III)的配体的 Fe 络合物:



其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团, 条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环; 并且

R^6 和 R^7 为芳基或取代芳基。

34. 权利要求 26、30 或 32 的方法, 其中第一和第二聚合催化剂都是茂金属。

35. 权利要求 26 的方法, 其中还存在至少一种 α -烯烃, 其中 R^{18} 包含奇数个碳原子。

聚乙烯的制备

本申请是申请日为 2000 年 9 月 28 日, 申请号为 00813383.2, 发明名称为“聚乙烯的制备”的发明专利申请的分案申请。

发明领域

可通过使用各种能或不能使 α -烯烃和乙烯共聚的乙烯聚合催化剂的组合与制备 α -烯烃的乙烯低聚催化剂来制备聚乙烯的共混物。

技术背景

聚乙烯是重要的商品, 其生产量大于任何其它的聚合物。所生产的这类聚合物具有许多不同等级, 这些不同的等级具有许多不同的性能, 包括成本。有关聚乙烯的综述可参见 B.Elvers 等编辑的 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, A21 卷, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992 年, 第 488-518 页; 和 H. Mark 等编辑的 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 6 卷, John Wiley & Sons, New York, 1986 年, 第 383-489 页。

除了成本外, 大部分用户(聚合物加工者)关心的是两个主要的性能, 即最终聚合物的物理性能, 也就是所述聚合物是否具有适合最终用途的物理性能, 以及将所述聚合物加工成最终制品的难易, 通常称为加工性能。某些具有适合性能的聚乙烯组合物是通过将两种或多种聚烯烃, 其中至少一种为聚乙烯共混在一起而得到。这些共混物可通过熔融混合独立的共混聚合物, 或者通过在单一聚合体系中形成两种或多种共混聚合物(这些可以是序列聚合或同时聚合)来形成。通常优选后者, 因为这种共混物一般更均匀, 并且省去了独立混合步骤的成本。

可形成共混物以改进物理性能和/或加工性能。例如, 有时高密度聚乙烯的韧性不符合要求, 因此可用极少量的结晶聚合物增韧所得的产物, 所述结晶聚合物如乙烯与 α -烯烃的低级熔融(甚至为弹性)

共聚物。因此通过制备聚乙烯聚合物的共混物的改进方法是令人感兴趣的。

在文献中出现了各种通过乙烯的“同时”低聚反应和聚合反应以形成(在大多数情况下)支化聚乙烯的报导,例如参见 WO90/15085、WO99/50318、US5753785、US5856610、US5686542、US5137994 和 US5071927; C. Denger 等, Markromol. Chem. Rapid Commun., 第 12 卷, 第 697-701 页(1991)和 E. A. Benham 等, Polymer Engineering and Science, 第 28 卷, 第 1469-1472 页(1988)。为了各种目的将上述所有文献通过引用结合到本文中来,就如进行了完全的阐述。

这些参考文献没有一个具体说明了本发明的任何方法或支化的均聚乙烯。

发明概述

本发明涉及制备两种或多种聚乙烯的共混物的方法,其特征在于所述方法包括使以下物质接触的步骤:

(1) 乙烯;

(2) 活性乙烯低聚催化剂,所述催化剂在反应条件下能使至少一部分乙烯发生低聚反应形成一种或多种符合通式 $R^{18}CH=CH_2$ 的 α -烯烃,式中 R^{18} 为含有偶数个碳原子的烷基;

(3) 第一活性聚合催化剂,所述催化剂在反应条件下能使乙烯和由所述活性乙烯低聚催化剂生成的 α -烯烃发生共聚合反应;和

(4) 第二活性聚合催化剂,所述催化剂在反应条件下聚合乙烯,但易于使乙烯和 α -烯烃发生共聚。

本发明还涉及聚合催化剂组分,所述催化剂组分包括以下物质:

(a) 低聚催化剂,所述低聚催化剂使乙烯发生低聚反应形成一种或多种式 $H_2C=CHR^{18}$ 的 α -烯烃,式中 R^{18} 为含有偶数个碳原子的烷基;和

(b) 第一聚合催化剂,所述催化剂能使乙烯和一种或多种式

$H_2C=CHR^{18}$ 的 α -烯烃发生共聚;

(c) 第二聚合催化剂, 所述催化剂与所述第一活性聚合催化剂的化学性能不同, 可聚合乙烯但不能容易地使乙烯和 α -烯烃聚合;

(d) 任选一种或多种催化剂载体, 在所述催化剂载体上装载了(a)、(b)和/或(c)中的一种或多种催化剂; 和

(e) 任选一种或多种用于(a)、(b)和/或(c)的催化剂活化剂。

本发明还涉及包括以下(a)和(b)的第一种聚合物共混物:

(a) 第一种聚乙烯, 所述第一种聚乙烯至少具有三种式- $(CH_2CH_2)_nH$ 的不同支链, 其中 n 为 1 或更大的整数, 和

(b) 第二种聚乙烯, 所述第二种聚乙烯与第一聚乙烯不同,

第一种和第二种聚乙烯的重量比为大约 1:4 到大约 4:1, 条件是所述第二种聚乙烯的熔点至少比所述第一种聚乙烯的高 $20^\circ C$, 或者所述第二种聚乙烯的熔融热至少比所述第一种聚乙烯的大 $50J/g$, 或者上述两个条件都满足。

本文还描述了包含以下(a)和(b)的第二种聚合物共混物:

(a) 第三种聚乙烯, 所述聚乙烯的密度小于 $0.93g/mL$, 每 1000 个亚甲基包含至少 2 条乙基支链、至少 2 条己基或更长的支链以及至少一条丁基支链, 条件是所述第三种聚乙烯中每 1000 个亚甲基包含少于 5 条甲基支链; 和

(b) 第四种聚乙烯, 所述聚乙烯的密度为 $0.93g/mL$ 或更大。

本发明还包括包含以下(a)和(b)的第三种聚合物共混物:

(a) 第五种聚乙烯, 所述聚乙烯中每 1000 个亚甲基包括大约 20 到大约 150 条式- $(CH_2CH_2)_nH$ 的支链, 其中 n 为 1 到 100 的整数, 条件是所述第五种聚乙烯中每 1000 个亚甲基包含少于大约 20 条的甲基支链; 和

(b) 第六种聚乙烯, 所述聚乙烯与第五种聚乙烯不同, 并且具有大约 $0.93g/mL$ 或更大的密度。

优选的实施方案的详细描述

下面定义了本文使用的某些术语。

“烃基”是指仅含有碳和氢的单价基团。可提及的烃基的例子有未取代的烷基、环烷基和芳基。如果没有另外声明，优选此处的烃基包括 1 到 30 个碳原子，并且更优选 1 到 20 个碳原子。

此处的“取代烃基”是指包括一个或多个“惰性官能团”的烃基，其中在加工含有这些基团的化合物的条件下，所述官能团是惰性的。所述惰性官能团也基本上不妨碍所述低聚反应/聚合反应的过程。例如，在所述惰性官能团可能靠近配位的铁原子的情况下，如式(I)中的 R^4 或 R^5 (以下显示)，或者如 R^4 、 R^5 、 R^6 或 R^7 上的取代基，所述惰性官能团与铁原子的配位不应比式(I)中所示的三个 N 基强，所述 N 基为所需的配位基团-也就是，所述官能团不应置换出一个或多个所需的配位 N 基。所述烃基可为完全取代的烃基，例如三氟甲基。如果没有另外声明，优选此处的取代烃基包括 1 到大约 30 个碳原子。“取代的”还包括杂环。

惰性官能团的例子包括卤基(氟基、氯基、溴基和碘基)、酯、酮基(氧代)、氨基、亚氨基、羧基、亚磷酸根、亚膦酸根(phosphonite)、膦、亚膦酸根(phosphinite)、硫醚、酰胺、腈和醚。优选的惰性官能团为卤基、酯、氨基、亚氨基、羧基、亚磷酸根、亚膦酸根、膦、亚膦酸根、硫醚和酰胺。至于基于下述配体(I)和(II)的催化剂，其中惰性官能团是有用的，则低聚反应/聚合反应在某些情况下可通过参考 US5955555、US6103946 和 WO98/30612 来确定，为了各种目的将所有这些通过引用结合到本文中来，就如进行了完全的阐述。

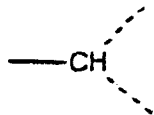
低聚反应或聚合反应的“催化剂活化剂”是指与过渡金属化合物反应形成活化的催化剂物种的化合物。优选的催化剂活化剂为烷基铝化合物，也就是具有至少一个与铝原子结合的烷基的化合物。

“相对非配位”(relatively noncoordinating)(或“弱配位”)阴离子通常指本领域的那些阴离子，这些阴离子的配位能力已为人熟知并在文献中进行了论述。例如，参见 W. Beck 等，Chem. Rev.，第 88 卷，

1405-1421 页(1988), 和 S. H. Strauss, Chem. Rev., 第 93 卷, 927-942 页(1993), 通过引用将上述两篇文献结合到本文中。这些阴离子由铝化合物(如在前述段落描述的那些化合物)和 X^- (将在下面作进一步详细讨论的阴离子)形成, 包括 $(R^{29})_3AlX^-$ 、 $(R^{29})_2AlClX^-$ 、 $R^{29}AlCl_2X^-$ 和 $R^{29}AlOX^-$, 其中 R^{29} 为烷基。其它有效的非配位阴离子包括 BAF^- {BAF=四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根}、 SbF_6^- 、 PF_6^- 和 BF_4^- , 三氟甲烷磺酸根、对甲苯磺酸根、 $(R_fSO_2)_2N^-$ 和 $(C_6F_5)_4B^-$ 。

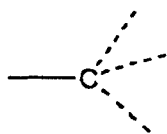
此处的“伯碳基团”是指式 $-CH_2---$ 的基团, 其中自由价 $---$ 指向任何其它原子, 实线代表的键指向与所述伯碳基团相连的芳基或取代芳基的环原子。因此所述自由价 $---$ 可与氢原子、卤素原子、碳原子、氧原子、硫原子等键合。换句话说, 所述自由价 $---$ 可为氢、烷基、取代烷基或官能团。伯碳基团的例子包括 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2C_6H_5$ 、 $-OCH_3$ 和 $-CH_2OCH_3$ 。

“仲碳基团”指下面的基团,



其中由实线代表的键指向与所述仲碳基团相连的芳基或取代芳基的环原子, 由虚线代表的两个自由键均与某个原子或非氢原子相连。这些原子或基团可以相同或不同。换句话说, 由虚线代表的自由价可为烷基、取代的烷基或惰性官能团。仲碳基团的例子包括 $-CH_2(CH_3)_2$ 、 $-CHCl_2$ 、 $-CH(C_6H_5)_2$ 、环己基、 $-CH(CH_3)OCH_3$ 和 $-CH=CCH_3$ 。

“叔碳基团”指下面的基团,



其中由实线代表的键指向与所述叔碳基团相连的芳基或取代芳基的

环原子，由虚线代表的三个自由键指向某个原子或非氢原子。换句话说，由虚线代表的自由价可为烃基、取代的烃基或惰性官能团。叔碳基团的例子包括 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、芳基和取代芳基如苯基和1-金刚烷基(1-adamantyl)。

“芳基”是指单价芳基，其中所述自由价指向芳环的碳原子。芳基可具有一个或多个芳环，它们可发生稠合、通过单键或其它基团连接。

“取代芳基”与上文定义的“取代烃基”一样，指取代的单价芳基。与芳基类似，取代芳基可具有一个或多个芳环，它们可稠合、通过单键或其它基团连接；但是，当取代芳基含有杂芳环时，所述取代芳基中的自由价可指向所述杂芳环的杂原子(例如氮)，而不是碳。

此处制备了一种或多种聚乙烯。“聚乙烯”是指至少 50%摩尔，优选至少 70%摩尔，更优选至少 80%摩尔的重复单元衍生自聚合过程中的乙烯的聚合物。此处的“均聚乙烯”是指基本上所有的重复单元都衍生自聚合过程中的乙烯的聚合物。“衍生自乙烯”包括任何由乙烯原位生成(或者同时或者依次由实际的聚合反应生成)的共聚单体，例如，通过乙烯低聚催化剂形成的那些乙烯低聚物。

所述共聚单体，无论是原位生成或独立加到所述聚合反应中，都是式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{18}$ 的一系列 α -烯烃，其中 R^{18} 为包含偶数个碳原子的烷基。可任选存在其它 α -烯烃，例如那些其中的 R^{18} 包含奇数个碳原子的 α -烯烃。优选 α -烯烃系列包括单独的 α -烯烃，其中 R^{18} 包含 2、4、6、8、10、12、14、16 和任选更多的碳原子。还优选 α -烯烃系列包括 5%摩尔或更多，更优选 10%摩尔或更多，并且特别优选 15%摩尔或更多的 α -烯烃，其中 R^{18} 包含 10 或更多个碳原子，所述百分比基于 α -烯烃系列的总摩尔数计算。优选低聚催化剂制备出平均低聚合度(每个分子包含的平均乙烯单元数目)为 30 或更低，更优选 15 或更低的 α -烯烃混合物。

如果将一系列烯烃加入到所述聚合反应中(即,所述烯烃不是均聚乙烯)或者首先进行聚合反应依次制备所述烯烃,则可进行取样,通过如气相色谱法分析使用的烯烃系列,观察所述烯烃系列是否符合上述任何组成范围。如果所述烯烃系列是在聚合反应的同时原位产生,则不能得到所述烯烃系列的代表性样品。通常通过乙烯低聚催化剂(可将乙烯形成所需的烯烃)原位生成所述烯烃系列,并且在不含第一和第二聚合催化剂(见下文)时是活泼的。在这种情况下,可在不含所述聚合催化剂以及在适当地模拟结合低聚反应/聚合反应条件下实施低聚反应,以只产生烯烃系列。随后,分析由此得到的一系列烯烃(通过气相色谱法)以确定是否符合适当的范围。可在先前结合到本文的 US6103946 中找到这种烯烃系列的典型分析方法。此处假设引入到支化聚乙烯中的 α -烯烃与它们在聚合过程中的相对量成正比。在某些情况下,这一点不可能完全正确,例如在聚合反应中,一部分挥发性烯烃如 1-丁烯“损失”了。

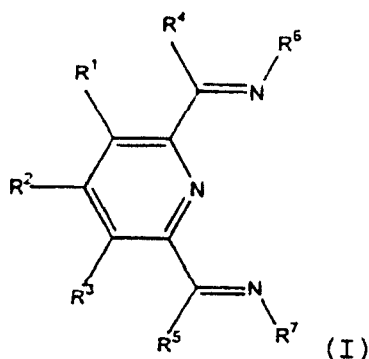
时常地,当由乙烯制备这种烯烃系列时,得到的所述烯烃的分子量度量值为 Schulz-Flory 理论的因子 K(例如,参见 B. Elvers 等编辑, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A13 卷, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989 年,第 243-247 和 275-276 页)。定义如下:

$$K = n(C_{n+2} \text{ 烯烃}) / n(C_n \text{ 烯烃})$$

其中 $n(C_n \text{ 烯烃})$ 为包含 n 个碳原子的烯烃的摩尔数, $n(C_{n+2} \text{ 烯烃})$ 为包含 $n+2$ 个碳原子的烯烃的摩尔数,或者换句话说 C_{n+2} 烯烃为与 C_n 烯烃相邻的更高级的低聚物。从这个定义可确定所得的低聚反应产物混合物中各种烯烃的重量(质量)分数。优选所述 K 因子为大约 0.55 到大约 0.90,更优选 0.65 到大约 0.80。所述 K 因子也可通过改变低聚反应的条件和/或低聚催化剂来变更,例如参见先前结合的 US6103946。尽管可能出错,通过分析制备的聚合物的支化模式,也可概略地推算低聚反应生成的 α -烯烃的 K 因子(见下文)。

在一个优选的实施方案中，制备的聚合物为均聚乙烯，和/或采用所述聚合反应同时制备出烯烃系列。

在先前结合的 US6103946 中描述了用于制备所述烯烃的优选的低聚催化剂。更优选所述低聚催化剂为具有式(I)的配体的 Fe 络合物 (Fe[II]或 Fe[III]):



其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团，条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环；并且

R^6 和 R^7 为芳基或取代芳基。

更具体地说，优选的低聚催化剂为具有式(I)的配体的 Fe 络合物 (Fe[II]或 Fe[III])，其中:

R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团，条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环；

R^4 和 R^5 各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团；

R^6 和 R^7 各自独立为芳基或取代芳基，其中第一个环原子与亚氨基的氮键合，条件是:

在 R^6 中，与所述第一个环原子相邻的第二个环原子与卤素、伯碳基团、仲碳基团或叔碳基团键合；进一步的条件是:

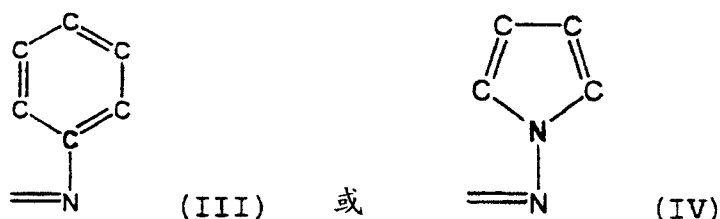
在 R^6 中，当所述第二个环原子键合到卤素或伯碳基团上时，在

R^6 和 R^7 中没有、具有一个或两个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到卤素或伯碳基团上, 同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上; 或者

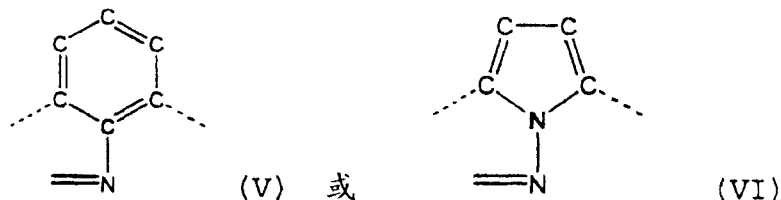
在 R^6 中, 当所述第二个环原子键合到仲碳基团上时, 在 R^6 和 R^7 中没有、具有一个或两个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到卤素、伯碳基团或仲碳基团上, 同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上; 或者

在 R^6 中, 当所述第二个环原子键合到叔碳基团上时, 在 R^6 和 R^7 中没有或具有一个与所述第一个环原子相邻的其它环原子键合到叔碳基团上, 同时与所述第一个环原子相邻的剩余环原子键合到氢原子上。

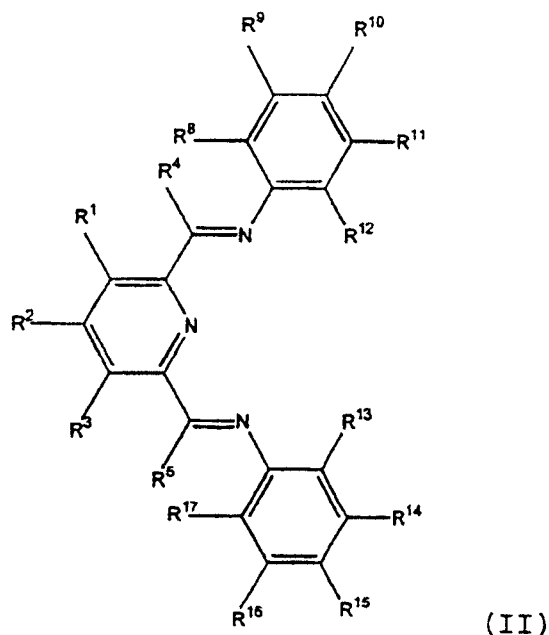
“在 R^6 和 R^7 中第一个环原子键合到亚氨基的氮原子上”是指如在 (I) 中所示的这些基团中的环原子与亚氨基的氮键合。



在 (III) 和 (IV) 中的环上 1 位所示的原子为与亚氨基的碳原子键合的第一个环原子(没有显示其它可以在所述芳基上取代的基团)。如在 (V) 和 (VI) 中显示了与第一个环原子相邻的环原子, 由虚线表示这些相邻原子的开价(open valencies)((V) 中的 2,6 位和 (VI) 中的 2,5 位)。



特别优选为式 (II) 的配体:



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立选自氢、烃基、取代烃基和惰性官能团；并且

R^8 为卤素、伯碳基团、仲碳基团或叔碳基团；

条件是：

当 R^8 为卤素或伯碳基团时， R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中没有、具有一个或两个基团独立为伯碳基团、惰性官能团或三卤代叔碳基团，并且 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中剩余的基团为氢；

当 R^8 为仲碳基团时， R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中没有或具有一个基团为伯碳基团、仲碳基团、三卤代叔碳基团或惰性官能团，并且 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中剩余的基团为氢；

当 R^8 为叔碳基团时， R^{12} 、 R^{13} 和 R^{17} 中所有的基团为氢；

R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团结合形成环；并且

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环。

在配体(II)的一个优选的实施方案中， R^4 和 R^5 为甲基或氢；和/或 R^1 、 R^2 和 R^3 都为氢；和/或 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 都为氢；和/或 R^{17} 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、卤基和三卤代甲基；和/

或 R^{12} 选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、卤基和三卤代甲基。在某些更优选的实施方案中， R^{12} 和 R^{17} 都为甲基或乙基。在所有的这些情况下， R^8 为伯碳基团，并且 R^{13} 为氢。

在配体(II)的一个特别优选的实施方案中：

R^4 和 R^5 为甲基； R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 都为氢； R^{12} 为氢或甲基； R^{17} 为甲基；并且 R^8 为伯碳基团；或者

R^4 和 R^5 为甲基； R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 都为氢； R^{12} 为氢或乙基； R^{17} 为乙基；并且 R^8 为伯碳基团；或者

R^4 和 R^5 为甲基； R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 都为氢； R^{12} 为氢或异丙基； R^{17} 为异丙基；并且 R^8 为伯碳基团；或者

R^4 和 R^5 为甲基； R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 都为氢； R^{12} 为氢或正丙基； R^{17} 为正丙基；并且 R^8 为伯碳基团；或者

R^4 和 R^5 为甲基； R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 都为氢； R^{12} 为氢或氯基； R^{17} 为氯基；并且 R^8 为伯碳基团；或者

R^4 和 R^5 为甲基； R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 都为氢； R^{12} 为氢或三氟甲基； R^{17} 为三氟甲基；并且 R^8 为伯碳基团。

在配体(II)的另一个优选的实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 的定义与上面的相同，并且如果 R^8 为伯碳基团，则 R^{12} 和 R^{17} 为氢，并且 R^{13} 为伯碳基团；或者如果 R^8 为仲碳基团，那么 R^{12} 和 R^{17} 为氢，并且 R^{13} 为伯碳基团或仲碳基团。

此外还优选当 R^8 为伯碳基团时，优选其选自甲基、乙基、丙基和丁基。

在此处的方法中使用了两种类型的聚合催化剂，第一聚合催化剂和第二聚合催化剂。虽然这些催化剂的化学性能通常不同，但是也可以是它们具有相同的化学性能而在不同的物理和/或工艺条件下对一种聚合类型比对另一种有利。术语对一种聚合类型比对另一种“有利”是在本质上比较而言，并且指在所述工艺条件下由各种催化剂得到的实际结果(聚合物)。

例如,如果所述方法是以连续气相聚合的方式进行,则通常将所述低聚催化剂和所述聚合催化剂装载在细固体颗粒上(例如二氧化硅、氧化铝、另一种有机聚合物、氯化镁、氯化钠等)。可将第一聚合催化剂与所述低聚催化剂吸附在相同的载体颗粒上,同时将第二聚合催化剂装载在不同的载体颗粒上(各种催化剂使用的载体颗粒可为相同或不同的物质)。在这种情况下,可将每个载体颗粒看作微反应器,也就是,已由载体上的催化剂催化发生反应的气态或其它反应剂,如果它们(也就是 α -烯烃)仍具有反应活性,那么可继续反应。由此,含有所述低聚催化剂和第一聚合催化剂的颗粒对于形成 α -烯烃具有活性,然后所形成的 α -烯烃可通过第一聚合催化剂与乙烯共聚。虽然所述第二聚合催化剂可将乙烯与 α -烯烃共聚,但是仅仅制备出均聚乙烯,所述均聚乙烯至多含有较少量的由于结合了 α -烯烃而产生的支链,这是由于原位生成的 α -烯烃不易于由所述第二催化剂引发共聚。这一点通过实施例进行说明(见下文)。在实施例 2 中,所述第一和第二聚合催化剂为相同的可将乙烯与 α -烯烃共聚的茂金属。然而,部分产物为半结晶的聚乙烯。这种半结晶聚乙烯的熔点表明由于结合了一些 α -烯烃,因此它可能有一些支链,但是它没有通过所述低聚催化剂和第一聚合催化剂的组合(存在于相同的载体颗粒上)制备的聚乙烯的支链多。对第二聚合催化剂来说, α -烯烃的“漏失(leakage)”可能归因于低分子量 α -烯烃(如 1-丁烯)蒸发到所存在的乙烯气体中,随后通过所述第二聚合催化剂发生共聚。

因此,如果需要通过这个方法制备熔点较高并且无支化的聚乙烯接近或非常接近几乎没有或没有支化(结合了 α -烯烃)的高密度聚乙烯(HDPE),优选使用没有或具有减弱使乙烯与 α -烯烃共聚的倾向的物质作为第二聚合催化剂。在实施例 3 中使用了这种第二聚合催化剂,并且可知道虽然在总的聚合物产物中每 1000 个 CH_2 基团包含 25 条支链,但是总的聚合物的熔点表明其中包括的相对无支化的聚合物(由第二聚合催化剂制备)基本上为 HDPE。

用于共聚乙烯与所述烯烃系列的第一聚合催化剂应为可共聚乙烯与 α -烯烃的催化剂，因此这两种类型单体的共聚相对速率相似。这种催化剂包括齐格勒-纳塔型催化剂和茂金属催化剂。在聚烯烃领域中，这些类型的催化剂是众所周知的，例如参见 Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 第 34 卷，第 1143-1170 页(1995)、EP-A-0416815 和 US5198401 中关于茂金属型催化剂的内容；和 J. Boor Jr., Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, Academic Press, New York, 1979 中关于齐格勒-纳塔型催化剂的内容，为了各种目的将这些文献通过引用结合到本文中来，就如进行了全面的描述。某些后过渡金属催化剂也符合要求，例如参见 US5880241、US5955555 和 US5714556 中的催化剂，这些专利通过引用结合到本文中来，就如进行了全面的描述。

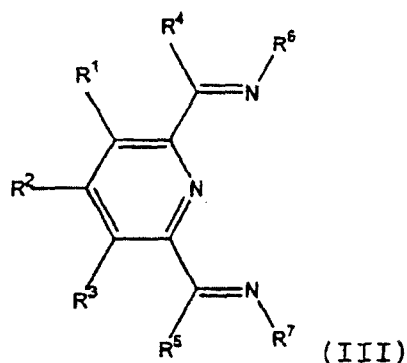
许多用于这些类型的催化剂的聚合条件和低聚催化剂的完全相同，因此易于获得聚合的条件。所述共聚催化剂需要“助催化剂”或“活化剂”，就象所述低聚催化剂有时需要 W 一样(如下所述)。在许多情况下，出于这些目的，可使用相同化合物(例如烷基铝化合物)作为两种类型的催化剂。

适合用作共聚催化剂的催化剂包括茂金属型催化剂，如在 US5324800 和 EP-A-0129368 中描述的例子；特别有利的是桥连双-茚基茂金属，例如在 US5145819 和 EP-A-0485823 中描述的例子。另一类适合的催化剂包括众所周知的形状受限催化剂，如在 EP-A-0416815、EP-A-0420436、EP-A-0671404、EP-A-0643066、WO91/04257 中描述的例子。也可以使用在如 WO98/30609、US5880241、US6060569 和 US5714556 中描述的过渡金属络合物的类型。也可以使用如在 WO00/12568 中描述的双(carboximidatonates)过渡金属络合物。为了各种目的将上述文献通过引用结合到本文中来，就如在此进行了全部描述。在上述催化剂中，优选茂金属型催化剂。

如上所述，所述第二聚合催化剂可与所述第一聚合催化剂相同或不同，因此所述第二聚合催化剂包括所有那些用作第一聚合催化

剂的物质。也是如上所述，但是第二聚合催化剂也可为不易于将乙烯和 α -烯烃共聚的乙烯聚合催化剂，并且这些聚合催化剂为优选的第二聚合催化剂。“不易”是指所述第二聚合催化剂不能象所述第一聚合催化剂一样将 α -烯烃与乙烯结合形成共聚物并且优选几乎没有或没有这样的倾向，但是它可将一些 α -烯烃结合到由其制备的聚乙烯中。优选所述第二聚合催化剂可结合小于 5% 摩尔，更优选小于 1% 摩尔，并且特别优选小于 0.2% 摩尔的 α -烯烃(基于所有的重复单元计算)。可通过 ^{13}C NMR 测定这种结合，特别是通过 TREF 分离所述聚合物后进行测量(参见下文)。

优选的第二聚合催化剂为具有式(III)的化合物的铁络合物：

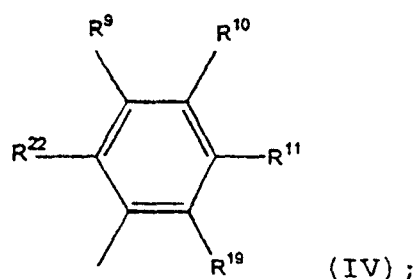


其中：

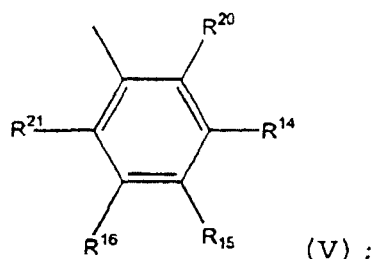
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团，条件是 R^1 、 R^2 和 R^3 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环；并且

R^6 和 R^7 为芳基或取代芳基。

在(III)中优选 R^6 为：



和 R^7 为



其中:

R^{20} 和 R^{22} 各自独立为烃基、取代烃基或惰性官能团;

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 如上定义;

R^{19} 和 R^{21} 各自独立为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团;

并且条件是 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中任何两个彼此相邻的基团可结合形成环。

在总的描述中, 可注意到(I)和(II)为(III)的子集, 因此当选择(III)(或其铁络合物)时, 不应选择低聚催化剂做为所述第二聚合催化剂。在如先前结合的 US5955555, 以及 WO99/12981、WO99/46302、WO99/46303、WO99/46304、WO99/46308、WO99/62963、WO00/15646、WO00/24788、WO00/32641, 以及为了进一步详细描述而在这些文献中所附加的参考文献中描述了有用和优选的体系(为了各种目的将这些文献通过引用结合到本文中, 就如进行了全面的描述)。

所述方法可以任何方式实施, 其中三种(或更多, 如果存在)催化剂对于它们的预期用途都具有活性。例如, 如果所述各种催化剂为金属卤化物(或其它阴离子 X^- , 例如羧酸根或乙酰丙酮根等)络合物, 可在大约 -100°C 到大约 $+200^\circ\text{C}$, 更优选大约 0°C 到大约 100°C 下实施所述方法。

“纯的”式(I)、(II)和(III)的铁络合物可通过式(I) FeX_n 、(II) FeX_n 和 (III) FeX_n 举例说明, 其中每个 X 为阴离子, n 为 1、2 或 3, 因此 X

基团上的总负电荷数等于纯铁络合物中铁的氧化态。优选每个 X 为单价阴离子,更优选选自卤素负离子和羧酸根,并且特别优选为卤素负离子例如氯离子或溴离子。

各种络合物(例如所述纯的铁络合物)可在其中具有活性催化剂以及其本身为活性催化剂,或者在各种方法中,它们可被活化(或变得更活泼),优选通过它们与催化剂活化剂接触原位制备而活化。发现最活泼的催化剂通常为那些与催化剂活化剂接触的催化剂。

各种络合物可通过与第一化合物 W 的接触来活化,其中 W 为能夺取 X 以形成 WX 的中性 Lewis 酸,条件是形成的阴离子为弱配位阴离子;或者为其抗衡离子为弱配位阴离子的阳离子路易斯酸或布朗斯台德酸。

在那些其中(I)、(II)和(III)的铁络合物中不包括烷基、氢负离子、或其它可被已键合到所述金属上的亚乙基置换的基团(也就是, X 不是烷基或氢负离子)的例子中,中性路易斯酸或阳离子路易斯酸或布朗斯台德酸也可烷基化或将氢负离子加到所述金属上,也就是导致烷基或氢负离子与所述金属原子键合,或加入独立的化合物以加入所述烷基或氢负离子。

优选可以将所述金属烷基化的中性路易斯酸选自烷基铝化合物,例如 R^{30}_3Al 、 R^{30}_3AlCl 、 $R^{30}AlCl_2$ 以及“ $R^{30}AlO$ ”(烷基铝氧烷),其中 R^{30} 为包括 1 到 25 个碳原子,优选 1 到 4 个碳原子的烷基。适合的烷基铝化合物包括甲基铝氧烷(式 $[MeAlO]_n$ 的低聚物)、 $(C_2H_5)AlCl$ 、 $(C_2H_5)AlCl_2$ 和 $[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$ 。可使用如 $NaBH_4$ 的金属氢化物将氢负离子键合到所述金属 M 上。

在本发明的方法中至少制备了两种聚合物,并且可将两种都看作均聚乙烯(假设在本发明方法中没有引入并共聚其它的烯烃)。还可任选将其它烯烃(如丙烯或 1-丁烯)加到本发明方法中并且可将其共聚到较低密度的聚乙烯中,但是不应将这些其它烯烃大量地共聚到相对较高密度(包含极少支链)的聚乙烯中。

然而，应理解(至少)一种制备的聚合物，相对较低密度和/或更高支化的聚乙烯，不是通过乙烯的直接聚合制备，而是通过乙烯和一种或多种可为并且优选通过原位制备的 α -烯烃的共聚制备。这种聚合物(此处的第一种、第三种和可适用的第五种聚乙烯)一般只包括(假设没有其它烯烃加到本发明方法中)式 $-(CH_2CH_2)_nH$ 的支链(不包括端基)，其中 n 为每 1000 个亚甲基原子中包括 1 或更多条，优选 1 到 100 条，更优选 1 到 30 条接枝。通常所述聚合物中具有“ n ”条支链。优选在所述聚合物中的这些支链的量(通过所有甲基来计算)为在所述聚合物中每 1000 个亚甲基包括大约 2 到大约 200 条，特别优选大约 5 到大约 175 条，更优选大约 10 到大约 150 条，非常优选大约 20 到大约 150 条，并且特别优选 25 到 100 条支链。至于测量(^{13}C NMR)和计算方法，可参见先前结合的 US5880241。这些支链的另一个优选的范围是每 1000 个亚甲基碳原子中包括大约 50 到大约 200 个甲基。也优选(单独或与上述其它优选特性结合)在第一、第三和第五种聚乙烯中，每 1000 个亚甲基中至少有 2 条分别为乙基和正己基或更长的支链以及至少一个正丁基，更优选每 1000 个亚甲基中至少有 4 条分别为乙基和正己基或更长的支链以及至少 2 条正丁基支链，并且特别优选每 1000 个亚甲基中至少有 10 条分别为乙基和正己基或更长的支链以及至少 5 条正丁基支链。也优选乙基支链多于丁基支链。在另一个优选的第一、第三或第五种聚乙烯(单独或与上述其它优选特性结合)中每 1000 个亚甲基包括少于 20 条甲基支链，更优选少于 2 条甲基支链，并且特别优选少于 2 条甲基支链(所有数据已除去了端基的数目)。

优选其它制备的聚合物，较高密度和/或较低支链含量的第二、第四或第六种聚乙烯为相对无支化的聚合物，更优选每 1000 个 CH_2 具有少于 15 条支链(通过计算所有甲基的数目得到，已除去端基的数目)，更优选少于 5 条支链/1000 个 CH_2 。还优选这种聚合物的熔点为大约 $115^{\circ}C$ 或更高，更优选大约 $125^{\circ}C$ 或更高，和/或具有大约 $0.93g/mL$

或更大的密度，更优选具有大约 0.94g/mL 或更大的密度，和/或所述更多支化(第一、第三或第五)聚乙烯具有小于 0.93g/mL 的密度，更优选具有小于 0.92g/mL 的密度。

上述优选的对任何聚乙烯作出的任何限制可与任何其它限制结合，只要这些限制不相互矛盾或与对此处描述的共混物的限制相互矛盾就可以。也应理解包括偶数个碳原子的支链也可存在于这些通过将包括偶数个碳原子的烯烃加到所述聚合反应中而得到的聚乙烯中。这些聚乙烯不是均聚乙烯，但也可包括在本文中。如果存在，优选小于大约 5%摩尔，更优选小于大约 2%摩尔，并且特别优选小于大约 1%摩尔的共聚烯烃为具有偶数个碳原子的烯烃。

在此处的第一种聚合物共混物中，优选所述第一和第二种聚乙烯的重量比为大约 1:4 到大约 2:1，更优选大约 1:4 到大约 1:1，基于第一和第二种聚乙烯的总重量计算；和/或所述第二种聚乙烯的熔点至少为大约 30℃，更优选比所述第一种聚乙烯的熔点高 50℃；和/或所述第二种聚乙烯的熔融热比所述第一种聚乙烯的大至少大约 100J/g。

在此处的第一到第六种聚乙烯中，优选它们为均聚乙烯。此外，在此处的聚合方法和在此处的第一、第二和第三种聚合物共混物的制备中，也优选乙烯的低聚反应和通过第一和第二聚合催化剂实施的聚合反应基本上同时在同一反应器中实施。

在一个优选的方法中，所述低聚催化剂和所述第一聚合催化剂装载在相同的载体颗粒上，并且所述第二聚合催化剂装载在另一种载体颗粒上，每“批”载体颗粒为相同或不同的物质。使用这个方法时，特别优选在气相中实施。

在另一个优选的方法中，所述低聚催化剂、第一聚合催化剂和第二聚合催化剂都装载在相同的催化剂颗粒上。虽然还是优选气相聚合法，但是这个方法也可在溶液或淤浆聚合中实施。优选所述第二聚合催化剂几乎没有或没有共聚乙烯与 α -烯烃的倾向。

在另一个优选的方法中，本发明方法在溶液或淤浆中，采用一种或多种催化剂实施，优选所有的催化剂没有装载在载体上。还是优选所述第二聚合催化剂几乎没有或没有共聚乙烯与 α -烯烃的倾向。

在所有的的方法中，优选所述第二聚合催化剂没有或没有共聚乙烯与 α -烯烃的倾向。

优选一种或多种催化剂以与适当的过渡金属的络合物形式存在，并且所述过渡金属的阴离子为单价阴离子，例如卤素负离子，特别是氯离子或溴离子、羧酸根、乙酰丙酮根等。在这种情况下，如上所述，通常需要助催化剂或活化剂，例如烷基铝化合物。如果使用了载体，所述烷基铝化合物也可存在(装载)在所述载体上。也可存在其它通常存在于催化乙烯聚合的过渡金属络合物中的物质，例如用于调节形成的聚合物分子量的氢。

所述聚合催化剂组分包含低聚催化剂和两种聚合催化剂(它们可为化学性能近似但制备出不同的聚合物)。这种组分可为“单一的”物质，也就是，装载了所有三种催化剂(加上任选的一种或多种助催化剂)的载体颗粒；或者可为两种物质的混合物，例如装载了低聚催化剂和所述第一聚合催化剂的载体颗粒，其它装载了所述第二聚合催化剂的载体颗粒，以及装载了任选的一种或多种助催化剂的一组或两组颗粒的混合物。所述组分可为所有三种催化剂的溶液或淤浆。在这些催化剂组分中(以及在所述聚合/低聚方法中)，优选的助催化剂为烷基铝化合物，并且特别优选甲基铝氧烷。

在一些情况下，为了测定此处实际上制备的聚合物共混物的熔点、熔融热、支化度和/或支化分布，首先需要将聚合物从所述共混物中分离出来。这一点可方便地通过 TREF 做到，即升温洗脱分级法(Temperature Rising Elution Fractionation)，该方法是根据熔点(结晶度)将聚合物进行基本分离的。各级分可通过各种检测器定量，并且检测和分析这些级分，例如测定密度，并且通过 DSC、NMR 和 GPC

测试。如果在一次 TREF 循环中不能收集到足够的聚合物, 可以循环几次以收集足够用于各种需要的分析的聚合物。可将用于测定在所述共混物中各聚合物的量的级分按级集合在一起, 例如可将给出双峰分布的两种聚合物各自作为几个级分收集, 但这些级分可以按级集合在一起以确定如其中含有多少较高熔点的和较低熔点的聚合物。可以利用 TREF 曲线的形状, 并且可使用数学模型以确定重叠的 TREF 峰中各级分的量。关于 TREF 的描述可参见: L. Wild, Adv. Polym. Sci., 第 98 卷、第 1-47 页(1990); G. Glockner, J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp., 第 45 卷、第 1 页及以下等等(1990); L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 第 45 卷、第 25 页及以下等等,(1990); I Mingozi 等, J. Polym. Anal. Charact., 第 3 卷、第 293 页及以下等等,(1997); 以及 R. A. Petrick 等编辑的 Modern Techniques for Polymer Characterization 的前面 2 章, John Wiley & Sons, Chichester, 1999。

根据经过如下改变的 ASTM 方法 D1928、方法 C 来测定密度。使用涂布了聚四氟乙烯的铝箔做分隔片(parting sheet), 不需使用支持板(backing plate), 并且在 180℃ 下加热所述样品 1.5min。将铝箔和 Telfon® FER 含氟聚合物槽(chase)的夹心层直接放置在热压机的压盘下。使用 ASTM D1505 方法测定密度。使用 ASTM D3417-97 方法测定聚合物的熔点和熔融热, 在以 10℃/min 的加热速率进行第二次加热时, 将最大熔融吸热峰做为熔点。

可用每 1000 个亚甲基(CH₂)中甲基的总数来确定聚乙烯中支链的数目, 其中甲基的总数已扣除了端基的数目(换句话说, 总数中不包括端基的数目)。可通过 ¹³C NMR 测定支链的分布并对端基进行校正(虽然本文没有给出校正的结果)。可在先前结合的 US5880241 中找到这两种 NMR 的测量方法。

可使用凝胶渗透色谱法和使用适当的标准物来测定分子量。

在实施例 1 中, 所有的压力为表压。使用了下面的缩写:

ΔH_f - 熔融热

DSC – 差示扫描量热法

GC – 气相色谱法

GPC – 凝胶渗透色谱法

MAO – 甲基铝氧烷

Me – 甲基

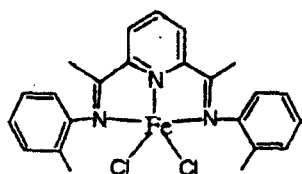
Mw- 重均分子量

PE – 聚乙烯

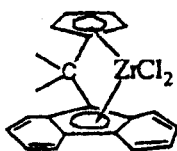
PDI -重均分子量/数均分子量

RT- 室温

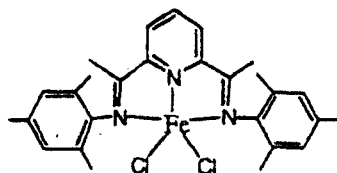
TCE – 三氯乙烯



A



B



C

在实施例中，使用了下面的化合物：

实施例 1

制备二氧化硅装载的催化剂的通用方法：

在干箱中，将 A(0.1%重量的联苯溶液，表 1 中的重量为溶液的重量)、B 和/或 C，以及装载在二氧化硅上的甲基铝氧烷(0.35g，铝的含量为 18%重量，Albamarle)与 15mL 甲苯在 20mL 管瓶中混合。在 RT 下摇动所述管瓶 30min。将固体过滤、用 3×5mL 甲苯洗涤并在真空中干燥 1h。然后将其放在存放于干箱中的冷藏箱中并在同一天内使用。在表 1 中详细列出了催化剂组分。

实施例 2-5 和对照实施例 A-C

在干箱中，称量载体上的催化剂(总重量为 5.0mg)并放在 GC 管

瓶中。将它们放入多管式单元反应器(block reactor)中(一次可进行多于一个的聚合反应)。将所述反应器从干箱中取出并充入 1.21MPa 的乙烯。然后在填充有 1.21MPa 的乙烯的情况下将所述反应器放在 90 °C 的油浴中 1h。将聚合物分离、称重, 然后不经纯化而采用 ^1H NMR($\text{TCE-}d_2$, 120 °C)、GPC 和 DSC 分析。表 2 中给出了各种聚合试验的结果。

表 1

催化剂	化合物和用量	A 的用量 (0.1%重量的 联苯溶液)	装载在二氧化硅上的 MAO(18%重量)	甲苯 (mL)	Al:M:A 的比例 M=Zr、Fe
I	B, 1.0mg	0	0.35g	15	1000:1:0
II	C, 1.2 mg	0	0.35g	15	1000:1:0
III	B, 1.0mg	27.3mg	0.35g	15	1000:1:0.025
IV	B, 1.0mg	109.2mg	0.35g	15	1000:1:0.1
V	B, 1.0mg C, 1.2 mg	54.6mg	0.35g	15	1000:1 Zr, 1 Fe:0.05

表 2

实施 例	催化剂 和用量	PE 产量(g)	TON*	#Me/ 1000CH ₂	Mw/PDI	熔点 [°C/ ΔH_f (J/g)]
2	I, 2.5mg IV, 2.5mg	0.175	180,000	21	198,985/5.1	116/106.0
3	II, 2.5mg IV, 2.5mg	0.340	350,000	25	124,009/5.2	132/101.8
4	III, 2.5mg IV, 2.5mg	0.389	400,000	26	183,845/5.2	119**/100.4
5	V, 5mg	0.417	440,000	23	169,050/7.3	116**/98.6
A	II, 5mg	0.243	270,000	2	147,758/7.9	133/212.5
B	III, 5mg	0.351	370,000	14	222,394/4.4	117/105.7
C	IV, 5mg	0.125	120,000	59	50,342/26.2	124/17.2

*乙烯的摩尔数/催化剂的摩尔数.小时

**大肩峰(large shoulder)