



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154048 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 29

- (21) 申请号 201180045712. X *C07F 17/00*(2006. 01)
- (22) 申请日 2011. 09. 20 *C08J 5/18*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C08F 4/69*(2006. 01)
12/890, 455 2010. 09. 24 US *C08F 4/78*(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2013. 03. 22 US 5418200 A, 1995. 05. 23,
CN 1989158 A, 2007. 06. 27,
EP 0620830 B1, 1997. 04. 23,
- (86) PCT国际申请的申请数据 审查员 祝鹏
PCT/US2011/052266 2011. 09. 20
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02012/040147 EN 2012. 03. 29
- (73) 专利权人 切弗朗菲利浦化学公司
地址 美国德克萨斯州
- (72) 发明人 E·丁 A·P·马西诺 J·L·马丁
Y·于
- (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 张全信
- (51) Int. Cl.
C08F 10/02(2006. 01)
B01D 71/26(2006. 01)
B01J 31/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书30页 附图3页

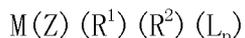
(54) 发明名称

催化剂系统和具有改进抗渗性的聚合物树脂

(57) 摘要

催化剂系统,其包括半夹心铬络合物、活化剂载体和任选的助催化剂。式 $Cp'Cr(Cl)_2(L_n)$ 的化合物,其中 Cp' 是 $\eta^5-C_5H_4CH_2CH_2CH=CH_2$ 和 L_n 是吡啶、THF 或乙醚。式 $Cp''Cr(Cl)_2(L_n)$ 的化合物,其中 Cp'' 是 $\eta^5-C_5H_4C(Me)_2CH_2CH_2CH=CH_2$ 和 L_n 是吡啶、THF 或乙醚。

1. 催化剂系统,其包括半夹心铬络合物、活化剂载体和任选的助催化剂,其中所述半夹心铬络合物特征在于通式:



其中 M 是铬;Z 包括 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; R^1 和 R^2 独立地为卤根、或烃基; L_n 包括中性电子供体基团;和 $n = 0, 1$ 或 2 。

2. 权利要求 1 所述的催化剂系统,其中 L_n 是四氢呋喃 (THF)、乙腈、吡啶、乙醚或联吡啶。

3. 权利要求 1 所述的催化剂系统,其中所述半夹心铬络合物包括 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ 或 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ 。

4. 权利要求 1 所述的催化剂系统,其中所述活化剂载体包括化学处理的无机固体氧化物。

5. 权利要求 4 所述的催化剂系统,其中所述化学处理的无机固体氧化物包括溴化的氧化铝、氯化的氧化铝、氟化的氧化铝、硫酸化的氧化铝、溴化的二氧化硅-氧化铝、氯化的二氧化硅-氧化铝、氟化的二氧化硅-氧化铝、硫酸化的二氧化硅-氧化铝、溴化的二氧化硅-氧化锆、氯化的二氧化硅-氧化锆、氟化的二氧化硅-氧化锆、硫酸化的二氧化硅-氧化锆、柱撑粘土、铝磷酸盐或其任何组合。

6. 权利要求 4 所述的催化剂系统,其中所述无机固体氧化物包括二氧化硅-氧化铝,氧化铝含量为按重量计 5% 至 95%。

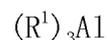
7. 权利要求 1 所述的催化剂系统,其中所述活化剂载体包括硫酸化的氧化铝。

8. 权利要求 1 所述的催化剂系统,进一步包括铝氧烷、有机硼化合物或其组合。

9. 权利要求 8 所述的催化剂系统,其中所述有机硼化合物是有机硼酸盐化合物。

10. 权利要求 1 所述的催化剂系统,其中所述助催化剂包括有机铝化合物。

11. 权利要求 10 所述的催化剂系统,其中所述有机铝化合物具有通式:



其中 R^1 是具有 2 至 10 个碳原子的脂族基团。

12. 权利要求 1 所述的催化剂系统,其催化剂活性的范围为 10,000g(PE)/g Cr/h 至 5,000,000g(PE)/g Cr/h。

13. 权利要求 1 所述的催化剂系统,其催化剂活性不依赖范围从 70°C 至 105°C 的反应温度。

14. 式 $\text{Cp}'\text{-Cr}(\text{Cl})_2(\text{L}_n)$ 的化合物,其中 Cp' 是 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 L_n 是吡啶、THF 或乙醚。

15. 式 $\text{Cp}''\text{-Cr}(\text{Cl})_2(\text{L}_n)$ 的化合物,其中 Cp'' 是 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 L_n 是吡啶、THF 或乙醚。

16. 催化剂系统,其包括权利要求 14 所述的化合物、活化剂载体和任选的助催化剂。

17. 催化剂系统,其包括权利要求 15 所述的化合物、活化剂载体和任选的助催化剂。

催化剂系统和具有改进抗渗性的聚合物树脂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主题涉及与本文同时提交的并且题目为“新型催化剂系统和具有改进抗渗性的聚合物树脂”的美国专利申请号 12/890, 448 [律师案卷号 211311US00 (4081-14400)], 为了所有的目的通过引用以其整体并入本文。

背景技术

[0003] 本公开一般涉及催化剂系统和使用其制备的聚合物树脂。更具体地本公开涉及包括半夹心 (half-sandwich) 铬化合物的催化剂系统用于制备展示改进抗渗性的聚合物树脂。

技术领域

[0004] 由于聚烯烃刚度、韧性、抗渗性、抗热性、光学特性、可用性和低成本的组合, 它们是世界上用于制造各种有价值产物的塑料材料。最有价值的产品之一是塑料薄膜。尤其, PE 是世界上消耗的最大量聚合物之一。其是多功能聚合物, 提供相对于其他聚合物和替代材料比如玻璃、金属或纸的高性能。塑料薄膜比如 PE 薄膜主要用于包装应用, 但是它们也用于农业、医学和工程领域。

[0005] PE 薄膜制造为通常由聚合物密度区分的各种级别, 例如, 低密度聚乙烯 (LDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE), 其中每个密度范围具有独特的性质组合, 使得其适合于特定的应用。

[0006] 尽管 PE 许多积极的性质, 但薄膜产品仍对湿气 (例如, 水) 和 / 或气体比如氧气和二氧化碳可渗透。因此, 期望开发展示改进抗渗性的 PE 薄膜产品。进一步感兴趣的是开发能够产生可形成展示前述期望性质的薄膜的聚合物树脂的催化剂系统。

[0007] 发明简述

[0008] 本文公开了包括半夹心铬络合物、活化剂载体和任选的助催化剂的催化剂系统。

[0009] 进一步本文公开了式 $Cp' - Cr(Cl)_2(L_n)$ 的化合物, 其中 Cp' 是 $\eta^5-C_5H_4CH_2CH_2CH=CH_2$ 和 L_n 是吡啶、THF 或乙醚。

[0010] 本文也公开了式 $Cp'' - Cr(Cl)_2(L_n)$ 的化合物, 其中 Cp'' 是 $\eta^5-C_5H_4C(Me)_2CH_2CH_2CH=CH_2$ 和 L_n 是吡啶、THF 或乙醚。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 是实施例 1 的聚合物样品的分子量分布的图。

[0013] 图 2 是回转半径作为实施例 1 样品分子量的函数的图。

[0014] 图 3 和 4 是实施例 2 的聚合物样品的分子量分布的图。

[0015] 图 5 是湿气渗透率作为实施例 2 样品的零剪切粘度的函数的图。

[0016] 发明详述

[0017] 本文公开了催化剂组合物以及制造和使用所述催化剂组合物的方法。在一种实施方式中, 催化剂系统包括过渡金属络合物、活化剂载体、任选的另外的活化剂和任选的助

催化剂。这种催化剂系统可用于制备聚合物树脂比如聚烯烃。在一种实施方式中,聚合物树脂包括聚乙烯,可选地高密度聚乙烯。本文所述类型的聚合物树脂可形成展示抗渗性改性并且因此可尤其用于食品包装应用的薄膜。下文这种聚合物树脂称为抗渗性改进的聚合物(BIP)组合物。在一种实施方式中,BIP组合物是聚乙烯均聚物(例如,单峰聚乙烯均聚物),其具有本文更详细描述的物理性质和特征。

[0018] 在一种实施方式中,制备BIP组合物的方法包括在适合形成本文期望类型聚合物的条件下,使 α 烯烃单体与催化剂系统接触。可使用与具有本文公开的特征的聚合物相容并且能够生产它们的任何催化剂系统。在一种实施方式中,催化剂系统包括过渡金属络合物、活化剂载体和任选的助催化剂。

[0019] 术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”等,不依赖于在组分结合之后获得自混合物组分的接触或反应的实际产物、催化活性位的性质、或助催化剂的安排(fate)、过渡金属络合物、用于制备预接触混合物的任何烯烃单体、或活化剂载体。所以,术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”等可包括多相组合物和均相组合物。

[0020] 就本文所定义的化学基团而言,一方面,化学“基团”可根据该基团如何形式上源自参考化合物或“母体”化合物,例如,通过形式上从母体化合物去除以产生基团的氢原子量定义或描述,即使该基团文字上不是以该方式合成。这些基团可用作取代基或配位或结合至金属原子。举例而言,“烷基”形式上可源自从烷烃去除一个氢原子;“烯基”源自从烯烃去除一个氢原子,或炔基源自从炔烃去除一个氢原子,而“亚烷基”、“亚烯基”或“亚炔基”形式上可分别源自从烷烃、烯烃或炔烃去除两个氢原子。而且,更上位的术语可用于包括其形式上源自从母体化合物去除任何数量的(“一个或多个”)氢原子的多种基团,其在该例子中可描述为“烷烃基团”并且其包括“烷基”、“亚烷基”并且材料根据情况需要具有三个或更多个氢原子从烷烃去除。遍及各处,取代基、配体或其他化学部分可构成具体“基团”的公开意味着当如所描述采用基团时,遵循熟知的化学结构和键合规则。当描述基团为“源于”、“源自”、“通过……形成”或“由……形成”时,该类术语以形式意义上使用而不打算反映任何具体的合成方法或程序,除非另外指出或上下文另外需要。

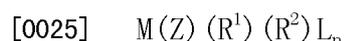
[0021] 本文根据 IUPAC 指定的定义使用术语“有机基团”:无论官能团类型,在碳原子具有一个自由价的有机取代基。类似地,“亚有机基团”指无论官能团的类型源自从有机化合物去除两个氢原子或者从一个碳原子去除两个氢原子或从两个不同碳原子的每一个去除一个氢原子的有机的基团。“有机的基团”指通过从有机化合物的碳原子去除一个或多个氢原子形成的概括性基团。因此,“有机基团”、“亚有机基团”和“有机的基团”可包含除碳和氢之外的有机官能团(一个或多个)和/或原子(一个或多个),即,可包括官能团和/或除碳和氢外还有原子的有机的基团。例如,除碳和氢之外的原子的非限制性例子包括卤素、氧、氮、磷等。官能团的非限制性例子包括醚、醛、酮、酯、硫化物、胺等。一方面,被去除以形成“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”的氢原子(一个或多个)可连接至属于官能团的碳原子,官能团例如酰基($-\text{C}(\text{O})\text{R}$)、甲酰基($-\text{C}(\text{O})\text{H}$)、羧基($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$)、烃氧基羰基(hydrocarboxycarbonyl group)($-\text{C}(\text{O})\text{OR}$)、氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$)、氨基甲酰基($-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$)、N-烃基氨基甲酰基($-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$)或N,N'-二烃基氨基甲酰基($-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$)以及其他可能的基团。另一方面,被去除以形成“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”的氢原子(一个或多个)可连接至不属于官能团和远离官能团的碳原子,所述官能团例如 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ 、

等等。“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”可以是包括环状或非环状的脂族的或者是芳香族的。“有机基团”、“亚有机基团”和“有机的基团”也包括含有杂原子的环、含有杂原子的环系统、杂芳香环和杂芳香环系统。“有机基团”、“亚有机基团”和“有机的基团”可以是直连的或者分支的,除非另外指出。最后,需要说明的是,“有机基团”、“亚有机基团”或“有机的基团”定义分别包括“烃基”、“亚烃基”、“烃基团”,以及分别包括“烷基”、“亚烷基”和“烷烃基团”作为成员。

[0022] 根据 IUPAC 规定的定义:从烃去除一个氢原子形成的单价基团(即,仅含碳和氢的基团),在本文使用术语“烃基”。烃基的非限制性实例包括乙基、苯基、甲苯基、丙烯基等。类似地,“亚烃基”指从烃去除两个氢原子形成的基团——从一个碳原子中去除两个氢原子或从两个不同碳原子的每一个去除一个氢原子。因此,根据本文使用的术语,“烃基”指从烃去除一个或多个氢原子(根据特定基团的需要)形成的概括性基团。“烃基”、“亚烃基”和“烃基团”可以是非环状的或环状基团,和/或直链的或分支的。“烃基”、“亚烃基”和“烃基团”可以包括环、环系统、芳香族环和芳香族环系统,其仅含碳和氢。例如,“烃基”、“亚烃基”和“烃基团”分别包括芳基、亚芳基、芳烃基团、烷基、亚烷基、烷烃基团、环烷基、亚环烷基、环烷烃基团、芳烷基、亚芳烷基和芳烷烃基团等作为成员。

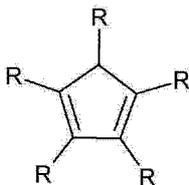
[0023] 根据 IUPAC 规定的定义:从烷烃去除一个氢原子形成的单价基团,在本文使用术语“烷基”。类似地,“亚烷基”指从烷烃去除两个氢原子形成的基团(从一个碳原子中去除两个氢原子或从两个不同碳原子去除一个氢原子)。“烷烃基团”是指通过从烷烃去除一个或多个氢原子(根据特定基团的需要)形成的基团的上位术语。“烷基”、“亚烷基”和“烷烃基团”可以是非环状的或环状的,和/或可以是直链的或分支的,除非另有指出。伯、仲和叔烷基分别通过从烷烃的伯、仲、叔碳原子去除氢原子获得。通过从直链烷烃的末端碳原子去除氢原子获得正烷基。基团 RCH_2 ($R \neq H$)、 R_2CH ($R \neq H$) 和 R_3C ($R \neq H$) 分别是伯、仲和叔烷基。

[0024] 在一种实施方式中,制备 BIP 的催化剂系统包括过渡金属络合物、活化剂载体和任选的助催化剂的接触产物。过渡金属络合物可由下述通式表示



[0026] 其中 M 是过渡金属,可选地铬,并且 Z、 R^1 和 R^2 是与 M 配位的配体,和 L_n 是中性供体基团,其中 n 是 0、1 或 2。在另一实施方式中, L_n 可为 THF、乙腈、吡啶、乙醚或联吡啶。在一种实施方式中,Z 包括 η^3 至 η^5 -环戊二烯基部分。适合用于本公开的 η^3 至 η^5 -环戊二烯基部分的非限制性例子包括环戊二烯基配体、茛基配体、芴基配体等,包括这些任一部分饱和的或取代的衍生物或类似物。这些配体上可能的取代基包括氢,因此本公开中的描述“其取代的衍生物”包括部分饱和的配体比如四氢茛基、四氢芴基、八氢芴基、部分饱和的茛基、部分饱和的芴基、取代的部分饱和的茛基、取代的部分饱和的芴基等。在一种实施方式中,Z 包括环戊二烯基部分并且过渡金属络合物被称为“半夹心络合物”。环戊二烯基部分可由下面通式结构表征:

[0027]



[0028] 在一种实施方式中,环戊二烯基部分的每个R可以不同。在一些实施方式中,每个R可以相同。在一种实施方式中,每个R可独立地选自氢、有机基团;或可选地,氢和烃基。在实施方式中,每个R可独立地为H或C₁至C₂₀有机基团;或可选地,H或C₁至C₁₀有机基团;或可选地,H或C₁至C₅有机基团。在其他实施方式中,每个R可独立地为H或C₁至C₂₀烃基;或可选地,H或C₁至C₁₀烃基;或可选地,H或C₁至C₅烃基或可选地H。在一种实施方式中,R可为C₁至C₆₀亚有机基团;或可选地,C₁至C₅₀亚有机基团;或可选地,C₁至C₄₀亚有机基团;或可选地,C₁至C₃₀亚有机基团;或可选地,C₁至C₂₀亚有机基团。在其他实施方式中,每个R可独立地为C₁至C₆₀亚烃基;或可选地,C₁至C₅₀亚烃基;或可选地,C₁至C₄₀亚烃基;或可选地,C₁至C₃₀亚烃基;或可选地,C₁至C₂₀亚烃基。

[0029] 在一些实施方式中,每个非氢R基团可独立地为烷基。在一种实施方式中,可用作非氢R基团的烷基可为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、或十九基;或可选地,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基,或癸基。在一些实施方式中,可用作非氢R基团的烷基可为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、或新戊基;或可选地,甲基、乙基、异丙基、叔丁基,或新戊基;或可选地,甲基;或可选地,乙基;或可选地,正丙基;或可选地,异丙基;或可选地,叔丁基;或可选地,新戊基。

[0030] 在一种实施方式中,每个R可独立地为亚烷基,或可选地,亚烯基。例如,每个R可独立地为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一基、亚十二基、亚十三基、亚十四基、亚十五基、亚十六基、亚十七基、亚十八基、或亚十九基;或可选地,亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基。在一些实施方式中,每个R可独立地为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、或亚戊基。在其他实施方式中,每个R可独立地为亚甲基;或可选地,亚乙基;或可选地,亚丙基;或可选地,亚丁基;或可选地,亚戊基;或可选地,亚己基;或可选地,亚庚基;或可选地,亚辛基;或可选地,亚壬基;或可选地,亚癸基;或可选地,亚十一基;或可选地,亚十二基;或可选地,亚十三基;或可选地,亚十四基;或可选地,亚十五基;或可选地,亚十六基;或可选地,亚十七基;或可选地,亚十八基;或可选地,亚十九基。在一些实施方式中,每个R可独立地为亚乙-1,2-基、亚丙-1,3-基、亚丁-1,4-基、亚丁-2,3-基、亚戊-1,5-基、2,2-二甲基亚丙-1,3-基、亚己-1,6-基、或2,3-二甲基亚丁-2,3-基;或可选地,亚乙-1,2-基、亚丙-1,3-基、亚丁-1,4-基、亚戊-1,5-基、或亚己-1,6-基;或可选地,亚乙-1,2-基;或可选地,亚丙-1,3-基;或可选地,亚丁-1,4-基;或可选地,亚丁-2,3-基;或可选地,亚戊-1,5-基;或可选地,2,2-二甲基亚丙-1,3-基;或可选地,亚己-1,6-基;或可选地,2,3-二甲基亚丁-2,3-基。

[0031] 在一种实施方式中,每个R可独立地为亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、亚戊烯基、亚己烯基、亚庚烯基、亚辛烯基、亚壬烯基、亚癸烯基、亚十一烯基、亚十二烯基、亚十三烯基、亚十四烯基、亚十五烯基、亚十六烯基、亚十七烯基、亚十八烯基、或亚十九烯基;或可选地,亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、亚戊烯基、亚己烯基、亚庚烯基、亚辛烯基、亚壬烯基、亚

癸烯基。在一些实施方式中,每个R可独立地为亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、或亚戊烯基。在其他实施方式中,每个R可独立地为亚乙烯基;可选地,亚丙烯基;可选地,亚丁烯基;可选地,亚戊烯基;可选地,亚己烯基;可选地,亚庚烯基;可选地,亚辛烯基;可选地,亚壬烯基;可选地,亚癸烯基;可选地,亚十一烯基;可选地,亚十二烯基;可选地,亚十三烯基;可选地,亚十四烯基;可选地,亚十五烯基;可选地,亚十六烯基;可选地,亚十七烯基;可选地,亚十八烯基;或可选地,亚十九烯基。一般而言,本文公开的任何亚烯基的碳-碳双键(一个或多个)可位于亚烯基内的任何位置。在一种实施方式中,亚烯基包含末端碳-碳双键。

[0032] 在一种实施方式中,环戊二烯基的每个R包括烷基,可选地,甲基。在一种实施方式中,Z包括五甲基环戊二烯基,下文称为Cp*。在另一实施方式中,环戊二烯基的至少一个R包括亚有机基团,可选地亚烃基。在一种实施方式中,环戊二烯基包括包含 $-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH=CH_2$ 的一个R基团,并且其余R基团包括氢,下文称为Cp'。可选地环戊二烯基包括包含 $-CH_2CH_2CH=CH_2$ 的一个R基团,并且其余R基团包括氢并且下文称为Cp''。Cp'和Cp''可使用任何适当的方法制备。例如,适当的制备方法在Brieger等,J. Org. Chem. 36(1971)p243;Bochmann等,J. Organomet. Chem. 592(1999);Theopold等,J. Am. Chem. Soc. 111(1989)p9127;和Fendrick等,Inorg. Synth., 29(1992)p193中描述,其每一篇通过引用以其整体并入本文。

[0033] 在一种实施方式中R¹和R²可以不同。在其他实施方式中,R¹和R²可相同。在一种实施方式中,R¹和R²的每一个可独立地选自卤根、有机基团或烃基。在实施方式中,R¹和R²的每一个可独立地为卤根、C₁至C₂₀有机基团;可选地,C₁至C₁₀有机基团;或可选地,C₁至C₅有机基团。在其他实施方式中,R¹和R²的每一个可独立地为卤根、C₁至C₂₀烃基;可选地,C₁至C₁₀烃基;或可选地C₁至C₅烃基。

[0034] 在一些实施方式中,R¹和R²的每一个可独立地选自卤根、烷基、环烷基、取代的环烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基和取代的杂芳基。在其他实施方式中,R¹和R²的每一个可独立地为卤根、烷基、环烷基、取代的环烷基、芳基或取代的芳基;可选地,卤根;可选地烷基;可选地,环烷基或取代的环烷基;可选地,芳基或取代的芳基;或可选地,杂芳基或取代的杂芳基。在仍其他实施方式中,R¹和R²的每一个可独立地为卤根,可选地,烷基;可选地,环烷基;可选地,取代的环烷基;可选地,芳基;可选地,取代的芳基;可选地,杂芳基;或可选地,取代的杂芳基。

[0035] 在一种实施方式中,R¹和R²的每一个可独立地为氟根、氯根、溴根或碘根;可选地,氟根或氯根;可选地,氯根。在一些实施方式中,R¹和R²的至少两个为卤根;可选地,R¹和/或R²为氯根。

[0036] 在一种实施方式中,可用作R¹和/或R²基团的烷基可为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、或十九基;或可选地,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、或癸基。在一些实施方式中,可用作R¹和/或R²基团的烷基可为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、或新戊基;可选地,甲基、乙基、异丙基、叔丁基、或新戊基;可选地,甲基;可选地,乙基;可选地,正丙基;可选地,异丙基;可选地,叔丁基;或可选地,新戊基。

[0037] 在一种实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的环烷基可为环丁基、取代的环丁基、环戊基、取代的环戊基、环己基、取代的环己基、环庚基、取代的环庚基、环辛基或取代的环辛基。在一些实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的环烷基可为环戊基、取代的环戊基、环己基或取代的环己基。在其他实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的环烷基可为环丁基或取代的环丁基;可选地,环戊基或取代的环戊基;可选地,环己基或取代的环己基;可选地,环庚基或取代的环庚基;或可选地,环辛基,或取代的环辛基。在进一步实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的环烷基可为环戊基;可选地,取代的环戊基;环己基;或可选地,取代的环己基。本文独立地公开了取代的环烷基的取代基并且可被无限制地用于进一步描述可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的取代的环烷基。

[0038] 在一个方面中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的芳基(一个或多个)可为苯基、取代的苯基、萘基或取代的萘基。在一种实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的芳基(一个或多个)可为苯基或取代的苯基;可选地,萘基或取代的萘基;可选地,苯基或萘基;或可选地,取代的苯基或取代的萘基。

[0039] 在一种实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的取代的苯基可为 2- 取代的苯基、3- 取代的苯基、4- 取代的苯基、2, 4- 二取代的苯基、2, 6- 二取代的苯基、3, 5- 二取代的苯基、或 2, 4, 6- 三取代的苯基。在其他实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的取代的苯基可为 2- 取代的苯基、4- 取代的苯基、2, 4- 二取代的苯基、或 2, 6- 二取代的苯基;可选地,3- 取代的苯基或 3, 5- 二取代的苯基;可选地,2- 取代的苯基或 4- 取代的苯基;可选地,2, 4- 二取代的苯基或 2, 6- 二取代的苯基;可选地,2- 取代的苯基;可选地,3- 取代的苯基;可选地,4- 取代的苯基;可选地,2, 4- 二取代的苯基;可选地,2, 6- 二取代的苯基;可选地,3, 5- 二取代的苯基;或可选地,2, 4, 6- 三取代的苯基。

[0040] 在一种实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的取代的环烷基、取代的芳基或取代的杂芳基的每个非氢取代基(一个或多个)可独立地选自卤根、 C_1 至 C_{10} 烃基或 C_1 至 C_{10} 烃氧基;可选地,卤根或 C_1 至 C_{10} 烃基;可选地,卤根或 C_1 至 C_{10} 烃氧基;可选地, C_1 至 C_{10} 烃基或 C_1 至 C_{10} 烃氧基;可选地,卤根;可选地, C_1 至 C_{10} 烃基;或可选地, C_1 至 C_{10} 烃氧基。在一些实施方式中,可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的取代的环烷基、取代的芳基或取代的杂芳基的每个非氢取代基(一个或多个)可独立地选自卤根、 C_1 至 C_5 烃基或 C_1 至 C_5 烃氧基;可选地,卤根或 C_1 至 C_5 烃基;可选地,卤根或 C_1 至 C_5 烃氧基;可选地, C_1 至 C_5 烃基或 C_1 至 C_5 烃氧基;可选地,卤根;可选地, C_1 至 C_5 烃基;或可选地, C_1 至 C_5 烃氧基。本文独立地公开了具体的取代基卤根、烃基和烃氧基并且可被无限制地用于进一步描述可用作 R^1 和 / 或 R^2 基团的取代的环烷基、取代的芳基或取代的杂芳基的取代基。

[0041] 在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何卤根取代基可为氟根、氯根、溴根或碘根;可选地,氟根或氯根。在一些实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何卤根取代基可为氟根;可选地,氯根;可选地,溴根;或可选地,碘根。

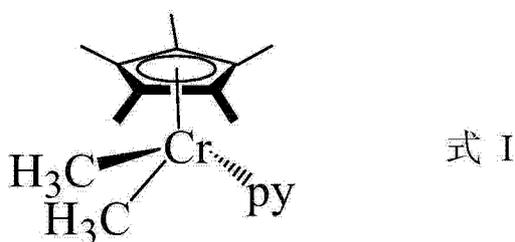
[0042] 在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)或取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何烃基取代基可为烷基、芳基或芳烷基;可选地,烷基;可选地,芳基,或芳烷基。一般而言,烷基、芳基和芳烷基取代基可具有与本

文公开的烃基取代基相同的碳原子数。在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何烷基取代基可为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、叔戊基、3-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、或新戊基;可选地,甲基、乙基、异丙基、叔丁基、或新戊基;可选地,甲基;可选地,乙基;可选地,异丙基;可选地,叔丁基;或可选地,新戊基。在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何芳基取代基可为苯基、甲苯基、二甲苯基或2,4,6-三甲基苯基;可选地,苯基;可选地,甲苯基,可选地,二甲苯基;或可选地,2,4,6-三甲基苯基。在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何芳烷基取代基为苯甲基。

[0043] 在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何烃氧基取代基可为烷氧基、芳氧基或芳烷氧基;可选地,烷氧基;可选地,芳氧基,或芳烷氧基。一般而言,烷氧基、芳氧基和芳烷氧基取代基可具有与本文公开的烃氧基取代基相同的碳原子数。在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何烷氧基取代基可为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2-甲基-1-丁氧基、叔戊氧基、3-甲基-1-丁氧基、3-甲基-2-丁氧基、或新戊氧基;可选地,甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、或新戊氧基;可选地,甲氧基;可选地,乙氧基;可选地,异丙氧基;可选地,叔丁氧基;或可选地,新戊氧基。在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何芳氧基取代基可为苯氧基、甲苯氧基、二甲苯氧基、或2,4,6-三甲基苯氧基;可选地,苯氧基;可选地,甲苯氧基,可选地,二甲苯氧基;或可选地,2,4,6-三甲基苯氧基。在一种实施方式中,取代的环烷基(一般的或具体的)、取代的芳基(一般的或具体的)、取代的杂芳基(一般的或具体的)的任何芳烷氧基取代基可为苯甲酰氧基。

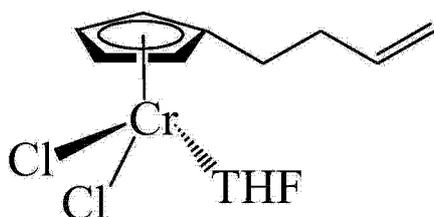
[0044] 在一种实施方式中,适合用于本公开的过渡金属络合物包括如式 I 表示的 $Cp^*Cr(CH_3)_2(py)$ 。

[0045]



[0046] 在一种实施方式中,适合用于本公开的过渡金属络合物包括如式 II 表示的 $Cp'Cr(Cl)_2(THF)$ 。

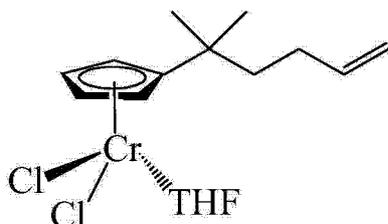
[0047]



式 II

[0048] 在一种实施方式中, 适合用于本公开的过渡金属络合物包括如式 III 表示的 Cp”Cr(Cl)₂(THF)。

[0049]



式 III

[0050] 可选地, 催化剂系统包括不止一种过渡金属络合物。

[0051] 制备 BIP 的催化剂系统可进一步包括活化剂载体。本公开包括含有可为活化剂载体的活化剂的各种催化剂组合物。一方面, 活化剂载体包括化学处理的固体氧化物。可选地, 活化剂载体可包括粘土矿物、柱撑粘土、剥离的粘土、凝胶至另一氧化物基体中的剥离的粘土、分层的硅酸盐矿物、非分层的硅酸盐矿物、分层的硅酸铝矿物、非分层的硅酸铝矿物或其任意组合。

[0052] 一般而言, 与相应的未处理固体氧化物化合物相比, 化学处理的固体氧化物展示增强的酸性。与相应的未处理固体氧化物化合物相比, 化学处理的固体氧化物也用作催化剂活化剂。尽管在不存在助催化剂的情况下化学处理的固体氧化物活化茂金属(一种或多种), 但是没有必要从催化剂组合物去除助催化剂。与包含相应的未处理固体氧化物的催化剂组合物相比, 总体上活化剂载体的活化功能在催化剂组合物的活性增强方面是明显的。但是, 相信即使在缺少有机铝化合物、铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物等的情况下, 化学处理的固体氧化物也可用作活化剂。

[0053] 化学处理的固体氧化物可包括用吸电子阴离子处理的固体氧化物。尽管不打算被下列陈述限制, 相信用吸电子组分处理的固体氧化物增加或增强氧化物的酸性。因此, 活化剂载体展示通常大于未处理的固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸强度的路易斯或布朗斯台德酸性, 或活化剂载体比未处理的固体氧化物具有更多数量的酸性部位, 或两者都有。一种量化化学处理的和未处理的固体氧化物物质的酸性的方法是通过比较处理的和未处理的氧化物在酸催化的反应下的聚合活性。

[0054] 本公开的化学处理的固体氧化物一般由展示路易斯酸性或布朗斯台德酸性行为并且具有相对高孔隙率的无机固体氧化物形成。固体氧化物用吸电子组分, 典型地吸电子阴离子化学处理, 以形成活化剂载体。

[0055] 根据本公开的一方面, 用于制备化学处理的固体氧化物的固体氧化物具有孔体积大于约 0.1cc/g。根据本公开的另一方面, 固体氧化物的孔体积大于约 0.5cc/g。根据本公开的仍另一方面, 固体氧化物的孔体积大于约 1.0cc/g。

[0056] 另一方面,固体氧化物的表面积为从约 100 至约 1000m²/g。仍另一方面,固体氧化物的表面积为从约 200 至约 800m²/g。在本公开的仍另一方面中,固体氧化物的表面积为从约 250 至约 600m²/g。

[0057] 化学处理的固体氧化物可包括固体无机氧化物,其包括氧和选自周期表第 2 族、第 3 族、第 4 族、第 5 族、第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 12 族、第 13 族、第 14 族、或第 15 族的一种或多种元素;或其包括氧和选自镧系或锕系的一种或多种元素(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)。例如,无机氧化物可包括氧和选自 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 和 Zr 的一种或多种元素。

[0058] 可用于形成化学处理的固体氧化物的固体氧化物材料或化合物的适当例子包括但不限于 Al₂O₃、B₂O₃、BeO、Bi₂O₃、CdO、Co₃O₄、Cr₂O₃、CuO、Fe₂O₃、Ga₂O₃、La₂O₃、Mn₂O₃、MoO₃、NiO、P₂O₅、Sb₂O₅、SiO₂、SnO₂、SrO、ThO₂、TiO₂、V₂O₅、WO₃、Y₂O₃、ZnO、ZrO₂等,包括其混合的氧化物,和其组合。例如,固体氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、涂布二氧化硅的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、其混合的氧化物,或其任意组合。

[0059] 本公开的固体氧化物包括氧化物材料,比如氧化铝,其“混合的氧化物”化合物,比如二氧化硅-氧化铝,和其组合和混合物。混合的氧化物化合物,比如二氧化硅-氧化铝,可为单个或多个化学相,其中多于一种金属与氧结合形成固体氧化物化合物。可用于本公开活化剂载体的混合的氧化物的例子包括但不限于二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化钛、二氧化硅-氧化锆、沸石、各种粘土矿物、氧化铝-氧化钛、氧化铝-氧化锆、锌-铝酸盐、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、氧化钛-氧化锆等。本公开的固体氧化物也包括氧化物材料,比如涂布二氧化硅的氧化铝,如美国专利申请号 2010-0076167 中所描述,其内容通过引用以其整体并入本文。

[0060] 用于处理固体氧化物的吸电子组分可为处理后增加固体氧化物的路易斯或布朗斯台德酸性(与未用至少一种吸电子阴离子处理的固体氧化物相比)的任何组分。根据本公开的一方面,吸电子组分是源自用作该阴离子来源或前体的盐、酸或其他化合物比如挥发性有机化合物的吸电子阴离子。吸电子阴离子的例子包括但不限于硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟乙酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根、磷钨酸根等,包括其混合物和组合。另外,本公开也可采用用作这些吸电子阴离子来源的其他离子或非离子化合物。在本公开的一些方面中,考虑吸电子阴离子可以是,或可包括,氟根、氯根、溴根、磷酸根、三氟甲磺酸根、硫酸氢根、或硫酸根等,或其任意组合。在其他方面中,吸电子阴离子可包括硫酸根、硫酸氢根、氟根、氯根、溴根、碘根、氟硫酸根、氟硼酸根、磷酸根、氟磷酸根、三氟醋酸根、三氟甲磺酸根、氟锆酸根、氟钛酸根等,或其任意组合。

[0061] 因此,例如,用于本公开活化剂组合物(例如, BIP)的活化剂载体(例如,化学处理的固体氧化物)可为,或可包括氟化的氧化铝、氯化的氧化铝、溴化的氧化铝、硫酸化的氧化铝、氟化的二氧化硅-氧化铝、氯化的二氧化硅-氧化铝、溴化的二氧化硅-氧化铝、硫

酸化的二氧化硅-氧化铝、氟化的二氧化硅-氧化锆、氯化的二氧化硅-氧化锆、溴化的二氧化硅-氧化锆、硫酸化的二氧化硅-氧化锆、氟化的二氧化硅-氧化钛、氟化的涂布二氧化硅的氧化铝、硫酸化的涂布二氧化硅的氧化铝、磷酸化的涂布二氧化硅的氧化铝等,或其组合。一方面,活化剂载体可为,或可包括,氟化的氧化铝、硫酸化的氧化铝、氟化的二氧化硅-氧化铝、硫酸化的二氧化硅-氧化铝、氟化的涂布二氧化硅的氧化铝、硫酸化的涂布二氧化硅的氧化铝、磷酸化的涂布二氧化硅的氧化铝等、或其任意组合。另一方面,活化剂载体包括氟化的氧化铝;可选地,包括氯化的氧化铝;可选地,包括硫酸化的氧化铝;可选地,包括氟化的二氧化硅-氧化铝;可选地,包括硫酸化的二氧化硅-氧化铝;可选地,包括氟化的二氧化硅-氧化锆;可选地,包括氯化的二氧化硅-氧化锆;或可选地,包括氟化的涂布二氧化硅的氧化铝。

[0062] 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选自使得该盐在煅烧期间复原或分解恢复为酸的任何阳离子。决定具体盐用作吸电子阴离子源的适宜性的因素包含,但不限于:盐在期望溶剂中的溶解度、阳离子不利反应性的缺乏、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等和阴离子的热稳定性。吸电子阴离子的盐中适当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^+ 、 $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ 等。

[0063] 进一步,可以使用不同比例的一种或多种不同的吸电子阴离子的组合,以调整活化剂载体的具体酸性至期望的水平。可以使吸电子组分的组合同时地或各个地以及以提供期望的化学处理固体氧化物酸性的任何顺序与氧化物物质接触。例如,本公开的一方面是在两个或更多个单独的接触步骤中采用两种或更多种吸电子阴离子源化合物。

[0064] 因此,制备化学处理的固体氧化物的这种方法的例子如下:将选择的固体氧化物或固体氧化物的组合与第一吸电子阴离子源化合物接触以形成第一混合物;煅烧该第一混合物并且接着与第二吸电子阴离子源化合物接触以形成第二混合物;接着煅烧第二混合物以形成处理的固体氧化物。在这种方法中,第一和第二吸电子阴离子源化合物可以是相同或不同的化合物。

[0065] 根据本公开的另一方面,化学处理的固体氧化物包括固体无机氧化物材料、混合的氧化物材料或无机氧化物材料的组合,其用吸电子组分化学处理,和任选地用金属源包括金属盐、金属离子或其他含金属化合物处理。金属或金属离子的非限制性例子包括锌、镍、钒、钛、银、铜、镓、锡、钨、钼、锆等,或其组合。包含金属或金属离子的化学处理的固体氧化物的例子包括但不限于氯化的浸渍锌的氧化铝、氟化的浸渍钛的氧化铝、氟化的浸渍锌的氧化铝、氯化的浸渍锌的二氧化硅-氧化铝、氟化的浸渍锌的二氧化硅-氧化铝、硫酸化的浸渍锌的氧化铝、氯化的铝酸锌、氟化的铝酸锌、硫酸化的铝酸锌、用六氟钛酸处理的涂布二氧化硅的氧化铝、用锌处理并且接着氟化的涂布二氧化硅的氧化铝等,或其任意组合。

[0066] 可使用用金属浸渍固体氧化物材料的任何方法。氧化物与金属源,典型地盐或含金属化合物接触的方法可包括,但不限于胶凝、共胶凝、一种化合物浸渍在另一种上等。如果期望,含金属化合物以溶液形式添加至或浸渍入固体氧化物,并且随后当煅烧后转化成负载的金属。所以,固体无机氧化物可进一步包括选自下述的金属:锌、钛、镍、钒、银、铜、镓、锡、钨、钼等,或这些金属的组合。例如,锌通常用于浸渍固体氧化物,因为其可以以低成本提供改进的催化剂活性。

[0067] 在固体氧化物用吸电子阴离子处理之前、之后或同时固体氧化物可用金属盐或含金属化合物处理。在任何接触方法之后，典型地煅烧固体化合物、吸电子阴离子和金属离子的接触的混合物。可选地，固体氧化物材料、吸电子阴离子源和金属盐或含金属化合物同时接触和煅烧。

[0068] 各种方法用于形成用于本公开的化学处理的固体氧化物。化学处理的固体氧化物可包括一种或多种固体氧化物与一种或多种吸电子阴离子源的接触产物。固体氧化物不需要在与吸电子阴离子源接触之前煅烧。接触产物典型地在固体氧化物与吸电子阴离子源接触期间或之后煅烧。固体氧化物可以是煅烧的或未煅烧的。已经报道了制备可用于本公开的固体氧化物活化剂载体的各种方法。例如，这种方法描述在美国专利号 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, 226, 886 ; 7, 294, 599 ; 7, 601, 655 ; 和 7, 732, 542 中，其内容通过引用以其整体并入本文。

[0069] 根据本公开的一方面，通过与吸电子组分，典型地吸电子阴离子源接触，化学处理固体氧化物材料。进一步，固体氧化物材料任选地用金属离子化学处理，并且接着煅烧以形成含金属的或浸渍金属的化学处理的固体氧化物。根据本公开的另一方面，固体氧化物材料和吸电子阴离子源同时接触和煅烧。

[0070] 氧化物与吸电子组分，典型地吸电子阴离子的盐或酸接触的方法，可包括，但不限于胶凝、共胶凝、一种化合物浸渍在另一种上等。因此，任何接触方法之后，煅烧固体氧化物、吸电子阴离子和任选的金属离子的接触混合物。

[0071] 固体氧化物活化剂载体（即，化学处理的固体氧化物）因此可由包括下述的方法生产：

[0072] 1) 使固体氧化物（或多种固体氧化物）与吸电子阴离子源化合物（或多种化合物）接触以形成第一混合物；和

[0073] 2) 煅烧第一混合物以形成固体氧化物活化剂载体。

[0074] 根据本公开的另一方面，固体氧化物活化剂载体（化学处理的固体氧化物）通过包括下述的方法生产：

[0075] 1) 使固体氧化物（或多种固体氧化物）与第一吸电子阴离子源化合物接触以形成第一混合物；

[0076] 2) 煅烧第一混合物生产煅烧的第一混合物；

[0077] 3) 使煅烧的第一混合物与第二吸电子阴离子源化合物接触以形成第二混合物；和

[0078] 4) 煅烧第二混合物以形成固体氧化物活化剂载体。

[0079] 根据本公开的仍另一方面，化学处理的固体氧化物通过使固体氧化物与吸电子阴离子源化合物接触产生或形成，其中固体氧化物化合物在接触吸电子阴离子源之前、期间或之后煅烧，并且其中基本上不存在铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和电离化离子化合物。

[0080] 煅烧处理的固体氧化物通常在环境氛围下，典型地在干燥度环境氛围下，在约 200°C 至约 900°C 的温度下进行约 1 分钟至约 100 小时的时间。煅烧可在约 300°C 至约 800°C

的温度,或可选地,在约 400°C 至约 700°C 的温度下进行。煅烧可进行约 30 分钟至约 50 小时,或约 1 小时至约 15 小时。因此,例如,煅烧可在约 350°C 至约 550°C 温度下进行约 1 至约 10 小时。在煅烧期间可采用任何适当的环境温度。一般而言,煅烧在氧化环境下比如空气中进行。可选地,可使用惰性气氛,比如氮气或氩气,或还原气氛,比如氢或一氧化碳。

[0081] 根据本公开的一方面,固体氧化物材料用卤离子、硫酸根离子或阴离子组合的源处理,任选地用金属离子处理,并且接着煅烧以提供颗粒固体形式的化学处理的固体氧化物。例如,固体氧化物材料可用硫酸根源(称为“硫酸化剂”)、氯离子源(称为“氯化剂”)、氟离子源(称为“氟化剂”)或其组合处理,并且煅烧以提供固体氧化物活化剂。有用的酸性活化剂载体包括但不限于溴化的氧化铝、氯化的氧化铝、氟化的氧化铝、硫酸化的氧化铝、溴化的二氧化硅-氧化铝、氯化的二氧化硅-氧化铝、氟化的二氧化硅-氧化铝、硫酸化的二氧化硅-氧化铝、溴化的二氧化硅-氧化锆、氯化的二氧化硅-氧化锆、氟化的二氧化硅-氧化锆、硫酸化的二氧化硅-氧化锆、氟化的二氧化硅-氧化钛、六氟钛酸处理的氧化铝、六氟钛酸处理的涂布二氧化硅的氧化铝、六氟锆酸处理的二氧化硅-氧化铝、三氟乙酸处理的二氧化硅-氧化铝、氟化的氧化硼-氧化铝、四氟硼酸处理的二氧化硅、四氟硼酸处理的氧化铝、六氟磷酸处理的氧化铝,柱撑粘土,比如柱状蒙脱石,其任选地用氟化物、氯化物或硫酸盐处理;磷酸化的氧化铝或其他铝磷酸盐,其任选地用硫酸盐、氟化物或氯化物处理;或上面的任何组合。进一步,这些活化剂载体的任何一种任选地可用金属离子处理。

[0082] 化学处理的固体氧化物可包括颗粒固体形式的氟化的固体氧化物。氟化的固体氧化物可通过固体氧化物与氟化剂接触形成。氟离子可通过在适当的溶剂比如包括但不限于一个至三个碳的乙醇——因为它们的挥发性和低表面张力——的乙醇或水中形成氧化物的淤浆,添加至氧化物。适当的氟化剂的例子包括但不限于氢氟酸(HF)、氟化铵(NH_4F)、氟化氢铵(NH_4HF_2)、四氟硼酸铵(NH_4BF_4)、氟硅酸铵(六氟硅酸盐)($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)、六氟磷酸铵(NH_4PF_6)、六氟钛酸(H_2TiF_6)、六氟钛酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$)、六氟锆酸(H_2ZrF_6)、 AlF_3 、 NH_4AlF_4 , 其类似物,和其组合。也可使用三氟甲磺酸和三氟甲磺酸铵。例如,氟化氢铵(NH_4HF_2)可用作氟化剂,由于其易用性和可用性。

[0083] 如果期望,固体氧化物在煅烧步骤期间用氟化剂处理。可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,除了之前描述的那些氟化剂,可使用挥发性有机氟化剂。用于本公开该方面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、全氟苯、氟代甲烷、三氟乙醇等和其组合。煅烧温度通常必须足够高以分解化合物和释放氟。如果煅烧的同时氟化,气态氟化氢(HF)或氟(F_2)本身也可与固体氧化物一起使用。也可使用四氟化硅(SiF_4)和包含四氟硼酸根(BF_4^-)的化合物。一种使固体氧化物与氟化剂接触的方便的方法是使氟化剂蒸发进入用于在煅烧期间使固体氧化物物流化的气流中。

[0084] 类似地,在本公开的另一方面,化学处理的固体氧化物包括颗粒固体形式的氯化的固体氧化物。氯化的固体氧化物通过使固体氧化物与氯化剂接触形成。氯离子可通过在适当的溶剂中形成氧化物的淤浆添加至氧化物。固体氧化物可在煅烧步骤期间用氯化剂处理。可使用能够用作氯根来源并且在煅烧步骤期间充分接触氧化物的任何氯化剂,比如 SiCl_4 、 SiMe_2Cl_2 、 TiCl_4 、 BCl_3 等,包括其混合物。可使用挥发性有机氯化剂。适当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、氯代甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙醇等或其任意组合。气态氯化氢或氯本身也可在煅烧期间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使氯化剂蒸发进入用于在煅烧期间使固体氧化物流化的气流中。

[0085] 在煅烧固体氧化物之前存在的氟离子或氯离子的量通常为按重量计约 1% 至约 50%，其中重量百分数基于煅烧之前固体氧化物例如二氧化硅 - 氧化铝的重量。根据本公开的另一方面，在煅烧固体氧化物之前存在的氟离子或氯离子的量按重量计约 1% 至约 25%，和根据本公开的另一方面，按重量计约 2 至约 20%。根据本公开的仍另一方面，在煅烧固体氧化物之前存在的氟离子或氯离子的量按重量计约 4% 至约 10%。一旦用卤化物浸渍，卤化氧化物可以通过任何适当的方法干燥，包括但不限于抽气过滤然后蒸发、真空下干燥、喷雾干燥等，但也可能立即开始煅烧步骤而不干燥浸渍的固体氧化物。

[0086] 用于制备处理的二氧化硅 - 氧化铝的二氧化硅 - 氧化铝典型地具有孔体积大于约 0.5cc/g。根据本公开的一方面，孔体积大于约 0.8cc/g，和根据本公开的另一方面，大于约 1.0cc/g。进一步，二氧化硅 - 氧化铝通常具有表面积大于约 100m²/g。根据本公开的另一方面，表面积大于约 250m²/g。又，另一方面，表面积大于约 350m²/g。

[0087] 本公开中使用的二氧化硅 - 氧化铝典型地具有按重量计约 5% 至约 95% 的氧化铝含量。根据本公开的一方面，二氧化硅 - 氧化铝的氧化铝含量为按重量计约 5% 至约 50%，或约 8% 至约 30% 的氧化铝。另一方面，可使用高氧化铝含量的二氧化硅 - 氧化铝化合物，其中这些二氧化硅 - 氧化铝化合物的氧化铝含量典型地范围为按重量计约 60% 至约 90%，或约 65% 至约 80% 的氧化铝。根据本公开的仍另一方面，固体氧化物组分包括氧化铝而没有二氧化硅，和根据本公开的另一方面，固体氧化物组分包括二氧化硅而没有氧化铝。

[0088] 硫酸化的固体氧化物包括硫酸盐和颗粒固体形式的固体氧化物组分，比如氧化铝或二氧化硅 - 氧化铝。任选地，硫酸化的氧化物进一步用金属离子处理，从而煅烧的硫酸化的氧化物包括金属。根据本公开的一方面，硫酸化的固体氧化物包括硫酸盐和氧化铝。在一些情况，硫酸化的氧化铝通过其中氧化铝用硫酸根源例如硫酸或硫酸盐比如硫酸铵处理的方法形成。该方法通常通过在已经添加期望浓度的硫酸化剂的适当溶剂比如乙醇或水中形成氧化铝的淤浆进行。适当的有机溶剂包括但不限于一个至三个碳的乙醇，因为它们的挥发性和低表面张力。

[0089] 根据本公开的一方面，在煅烧之前存在的硫酸根离子的量对于按重量计约 100 份固体氧化物是按重量计约 0.5 至约 100 份硫酸根离子。根据本公开的另一方面，在煅烧之前存在的硫酸根离子的量对于按重量计约 100 份固体氧化物是按重量计约 1 至约 50 份硫酸根离子，和根据本公开的仍另一方面，对于按重量计约 100 份固体氧化物是按重量计约 5 至约 30 份的硫酸根离子。这些重量比基于煅烧之前固体氧化物的重量。一旦用硫酸盐浸渍，硫酸化的氧化物可用任何适当的方法干燥，包括但不限于抽气过滤然后蒸发、真空下干燥、喷雾干燥等，但是也可能立即开始煅烧步骤。

[0090] 根据本公开的另一方面，用于制备本公开催化剂组合物的活化剂载体包括具有分层或非分层结构的可离子交换的活化剂载体，其包括但不限于硅酸盐和铝硅酸盐化合物或矿物，或其组合。在本公开的另一方面，可离子交换的分层的铝硅酸盐比如柱撑粘土用作活化剂载体。当酸性活化剂载体包括可离子交换的活化剂载体时，其可任选地用至少一种吸电子阴离子比如本文公开的那些处理，尽管典型地可离子交换的活化剂载体不用吸电子阴离子处理。

[0091] 根据本公开的另一面,本公开的活化剂载体包括粘土矿物,其具有可交换的阳离子和能够膨胀的层。典型的粘土矿物活化剂载体包括但不限于可离子交换的分层的铝硅酸盐比如柱撑粘土。尽管使用术语“载体”,但是并不意味着解释作为催化剂组合物的惰性组分,而是解释为催化剂组合物的活性部分,因为其其与茂金属组分密切相关。

[0092] 根据本公开的另一面,本公开的粘土材料包括以它们自然状态的或已经通过湿润、离子交换或柱撑化用各种离子处理的材料。典型地,本公开的粘土材料活化剂载体包括已经用大的阳离子,包括多核的高电荷金属络合物阳离子离子交换的粘土。但是,本公开的粘土材料活化剂载体也包括已经与简单的盐包括但不限于 Al(III)、Fe(II)、Fe(III) 和 Zn(II) 与配体比如卤根、醋酸根、硫酸根、硝酸根或亚硝酸根的盐进行离子交换的粘土。

[0093] 根据本公开的另一面,活化剂载体包括柱撑粘土。使用术语“柱撑粘土”指已经与大的、典型地多核的高电荷金属络合物阳离子进行离子交换的粘土材料。这种离子的例子包括但不限于电荷可为比如 7+ 的 Keggin 离子、各种多金属氧酸盐和其他大离子。因此,术语柱撑化指简单的交换反应,其中粘土材料的可交换阳离子被大的、高电荷离子比如 Keggin 离子替换。这些聚阳离子接着在粘土的中间层固定并且当煅烧时转化成金属氧化物“柱”,有效支撑粘土层为柱状结构。因此,一旦粘土被干燥并且煅烧以产生粘土层之间的支撑柱,膨胀的晶格结构得以维持并且增大了孔隙率。所得孔的形状和尺寸可作为使用的柱撑材料和母体粘土材料的函数改变。柱撑和柱撑粘土的例子见:T. J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J. M. Thomas, Intercalation Chemistry, (S. Whittington 和 A. Jacobson, eds.) 第 3 章, 55-99 页, Academic Press, Inc., (1972); 美国专利号 4, 452, 910 ;5, 376, 611 ;和 4, 060, 480 ;其内容通过引用以其整体并入本文。

[0094] 柱撑方法使用具有可交换阳离子和能够膨胀的层的粘土矿物。可使用在本公开催化剂组合中可增强烯烃聚合的任何柱撑粘土。所以,用于柱撑的适当粘土矿物包括但不限于水铝英石;绿土,双八面体 (Al) 和三八面体 (Mg) 和其衍生物,比如蒙脱石(膨润土),绿脱石,锂蒙脱石,或锂藻土(laponites);多水高岭土;蛭石;云母;氟化云母;绿泥石;混合层粘土;纤维状粘土包括但不限于海泡石,硅镁土和坡缕石(palygorskites);蛇纹石粘土(serpentine clay);伊利石;锂藻土;皂石;和其任意组合。一方面,柱撑粘土活化剂载体包括膨润土或蒙脱石。膨润土的主要组分是蒙脱石。

[0095] 如果需要可预先处理柱撑粘土。例如,柱状斑脱土通过在惰性气氛下在约 300°C 下干燥进行预处理,典型地在干燥氮气下,处理约 3 小时,然后添加至聚合反应器。尽管本文描述了示例性预处理,但是应当理解预加热可在许多其他温度和时间下进行,包括温度和时间步骤的任何组合,其所有包括在本公开中。

[0096] 用于制备本公开催化剂组合物的活化剂载体可与其他无机载体材料结合,包括但不限于沸石、无机氧化物、磷酸化的无机氧化物等。一方面,使用的典型的载体材料包括但不限于二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化钽、铝磷酸盐、磷酸铝、二氧化硅-氧化钛、共沉淀的二氧化硅/氧化钛、其混合物、或其任意组合。

[0097] 根据本公开的另一面,一种或多种茂金属化合物可与烯烃单体和有机铝化合物预接触第一时间段,然后使该混合物与活化剂载体接触。一旦茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体和有机铝化合物的预接触混合物与活化剂载体接触,进一步包括活化剂载体的组合物称为“后接触”混合物。后接触混合物可允许保持进一步接触第二段时间,然后装

入将在其中进行聚合过程的反应器。

[0098] 根据本公开的仍另一方面,一种或多种茂金属化合物可与烯烃单体和活化剂载体预接触第一时间段,然后使该混合物与有机铝化合物接触。一旦茂金属化合物(一种或多种)、烯烃单体和活化剂载体的预接触混合物与有机铝化合物接触,进一步包括有机铝的组合物称为“后接触”混合物。后接触混合物可允许保持进一步接触第二时间段,然后引入聚合反应器。

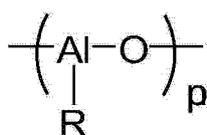
[0099] 在一种实施方式中,活化剂或活化剂载体在催化剂系统(即,BIP)中基于催化剂的总重量以下述量存在:约 1wt. %至约 90wt. %,可选地约 5wt. %至约 90wt. %,可选地约 10wt. %至约 90wt. %。在一种实施方式中,茂金属化合物(一种或多种)与活化剂载体的重量比范围为从约 1:1 至约 1:1,000,000。如果使用多于一种活化剂载体,该比例基于活化剂载体的总重量。在另一实施方式中,该重量比的范围为从约 1:5 至约 1:100,000,或从约 1:10 至约 1:10,000。又另一方面,茂金属化合物(一种或多种)与活化剂载体的重量比范围为从约 1:20 至约 1:1000。

[0100] 在一种实施方式中,本文公开类型的催化剂系统包括活化剂载体(或活化剂),其包括化学处理的固体氧化物(例如,硫酸化的氧化铝)。包括化学处理的固体氧化物的催化剂系统可在缺少任何另外的活化剂的情况下如本文所述起作用。在一种实施方式中,本文所述类型的催化剂系统包括作为活化剂的化学处理的固体氧化物并且不含另外的活化剂。在可选的实施方式中,本文所述类型的催化剂系统包括作为活化剂的化学处理的固体氧化物和至少一种另外的活化剂。

[0101] 在一种实施方式中,另外的活化剂包括铝氧烷化合物。如本文所使用,术语“铝氧烷”指铝氧烷化合物、组合物、混合物或单个种类(discrete species),无论铝氧烷如何制备、形成或以其他方式提供。铝氧烷也称为聚(烷基氧化铝)或有机铝氧烷。

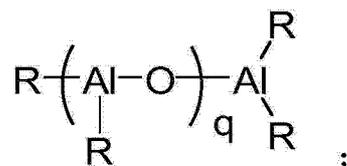
[0102] 本公开的铝氧烷化合物可为低聚铝化合物,其包括线性结构、环状结构或笼状结构,或三者的混合物。本公开考虑具有下式的环状铝氧烷化合物:

[0103]



[0104] 其中 R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基,和 p 是 3 至 20 的整数。这里显示的 AlRO 部分也构成线状铝氧烷中的重复单元。因此,本公开也考虑具有下式的线状铝氧烷:

[0105]



[0106] 其中 R 是具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基,和 q 是 1 至 50 的整数。进一步,适合用于本公开的铝氧烷可具有式 $\text{R}^a_{5r+a} \text{R}^b_{r-a} \text{Al}_{4r} \text{O}_{3r}$ 的笼状结构,其中 R^a 是具有 1 至 10 个碳原子的末端直链或支链烷基; R^b 是具有 1 至 10 个碳原子的桥连直链或支链烷基;r 是

3 或 4 ;和 α 等于 $n_{Al(3)} - n_{O(2)} + n_{O(4)}$, 其中 $n_{Al(3)}$ 是三配位铝原子的数量, $n_{O(2)}$ 是二配位氧原子的数量, 和 $n_{O(4)}$ 是 4 配位氧原子的数量。

[0107] 在一种实施方式中, 可用作本公开催化剂组合物中的另外活化剂的铝氧烷通常由式比如 $(R-Al-O)_p$ 、 $R(R-Al-O)_qAlR_2$ 等表示。在这些式中, R 基团典型地为直链或支链 C_1-C_6 烷基, 比如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、或己基。根据本公开可使用的铝氧烷化合物的例子包括但不限于甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、仲丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、1-戊基铝氧烷、2-戊基铝氧烷、3-戊基铝氧烷、异戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷等、或其任意组合。甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷分别由三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝制备, 并且有时分别称为聚(甲基氧化铝)、聚(乙基氧化铝)和聚(异丁基氧化铝)。结合三烷基铝使用铝氧烷也在本公开的范围之内, 比如美国专利号 4, 794, 096 中所公开, 通过引用以其整体并入本文。

[0108] 本公开考虑分别在铝氧烷式 $(R-Al-O)_p$ 和 $R(R-Al-O)_qAlR_2$ 中 p 和 q 的许多数值。在一些方面中, p 和 q 至少为 3。但是, 取决于有机铝氧烷如何制备、贮存和使用, p 和 q 的数值可在铝氧烷的单个样品中改变, 并且本文考虑有机铝氧烷的这种组合。

[0109] 在制备含铝氧烷的催化剂组合物中, 铝氧烷(或多种铝氧烷)的铝的总摩尔与组合物中过渡金属络合物总摩尔的摩尔比通常在约 1:10 和约 100,000:1 之间; 可选地, 范围为从约 5:1 至约 15,000:1。任选地, 铝氧烷可以从约 0.01mg/L 至约 1000mg/L、从约 0.1mg/L 至约 100mg/L 或从约 1mg/L 至约 50mg/L 的范围添加至聚合区域。

[0110] 在一种实施方式中, 另外的活化剂包括有机硼化合物或有机硼酸盐化合物。有机硼或有机硼酸盐化合物包括中性硼化合物、硼酸盐等, 或其组合。例如, 考虑氟有机硼化合物和氟有机硼酸盐化合物。

[0111] 任何氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物可与本公开一起使用。可用于本公开的氟有机硼酸盐化合物的例子包括但不限于氟化的芳基硼酸盐, 比如 N, N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳硼烷四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸锂、N, N-二甲基苯胺四[3, 5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳硼烷四[3, 5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐等, 或其混合物。可在本公开中使用的氟有机硼化合物的例子包括但不限于三(五氟苯基)硼、三[3, 5-双(三氟甲基)苯基]硼等, 或其混合物。尽管不打算被下述理论限制, 但认为氟有机硼酸盐和氟有机硼化合物的这些例子和相关化合物当与金属化合物结合时形成“弱配位”阴离子, 如美国专利号 5, 919, 983 中所公开, 其内容通过引用以其整体并入本文。申请人也考虑使用化学结构中包含两个或多个硼原子的二硼或双硼化合物或其他双官能化合物, 比如 J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 14756-14768 中所公开, 其内容通过引用以其整体并入本文。

[0112] 一般而言, 可使用任何数量的有机硼化合物。根据本公开的一方面, 有机硼或有机硼酸盐化合物(或多种化合物)的总摩尔与催化剂组合物中茂金属化合物(或多种化合物)的总摩尔的摩尔比范围为从约 0.1:1 至约 15:1。典型地, 使用的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量为每摩尔的过渡金属络合物化合物约 0.5 摩尔至约 10 摩尔的硼/硼酸盐化合物。根据本公开的另一方面, 氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量为每摩尔的过渡金属络合物约 0.8 摩尔至约 5 摩尔的硼/硼酸盐化合物。

[0113] 制备 BIP 的催化剂系统可进一步包括助催化剂。在一种实施方式中,助催化剂包括有机铝化合物。这种化合物包括但不限于具有下式的化合物:

[0114] $(R^1)_3Al$;

[0115] 其中 R^1 是具有 2 至 10 个碳原子的脂族基团。例如, R^1 可以是乙基、丙基、丁基、己基或异丁基。

[0116] 可用于本文公开的催化剂组合物的其他有机铝化合物可包括但不限于具有下式的化合物:

[0117] $Al(X^1)_m(X^2)_{3-m}$,

[0118] 其中 X^1 是烃基; X^2 是烷氧基或芳氧基、卤根或氢负离子; 并且 m 为从 1 至 3, 包括 1 和 3。在一种实施方式中, X^1 是具有 1 至约 20 个碳原子; 可选地 1 至 10 个碳原子的烃基。本文前面已经描述了这种烃基的非限制性例子。在一种实施方式中, X^2 是烷氧基或芳氧基——其任何一个具有 1 至 20 个碳原子, 卤根或氢负离子。在一种实施方式中, X^2 独立地选自氟或氯, 可选地, X^2 是氯。在式 $Al(X^1)_m(X^2)_{3-m}$ 中, m 可为 1 至 3 的数值, 包括 1 和 3, 可选地, m 是 3。 m 的值不限于整数; 所以, 该式包括倍半卤化物化合物或其他有机铝簇合物化合物。

[0119] 根据本公开适合使用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、二烷基铝烷氧基化合物、氢化二烷基铝化合物, 和其组合。适当的有机铝化合物具体的非限制性例子包括三甲基铝 (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、乙醇二乙基铝、氯化二乙基铝等, 或其组合。

[0120] 一般而言, 有机铝化合物与活化剂载体的重量比范围为从约 10:1 至约 1:1000。如果使用多于一种有机铝化合物和 / 或多于一种活化剂载体, 该比例基于每种各自组分的总重量。在另一实施方式中, 有机铝化合物与活化剂载体的重量比范围为从约 3:1 至约 1:100, 或从约 1:1 至约 1:50。

[0121] 在一种实施方式中, 制备本文描述类型的 BIP 的催化剂系统包括 $Cp^*Cr(CH_3)_2(py)$ 、硫酸化的氧化铝活化剂载体、任选的活化剂——其包括铝氧烷和任选的助催化剂——其包括有机铝化合物。在一种实施方式中, 制备本文描述类型 BIP 的催化剂系统包括 $Cp^*Cr(Cl)_2(THF)$; 硫酸化的氧化铝活化剂载体, 任选的活化剂——其包括铝氧烷和任选的助催化剂——其包括有机铝化合物。在一种实施方式中, 制备本文描述类型的 BIP 的催化剂系统包括 $Cp^*Cr(Cl)_2(THF)$ 、硫酸化的氧化铝活化剂载体、任选的活化剂——其包括铝氧烷和任选的助催化剂——其包括有机铝化合物。

[0122] 本文公开的催化剂和催化剂系统旨在用于可使用各种类型聚合反应器进行的任何烯烃聚合方法。如本文所使用, “聚合反应器” 包括能够聚合烯烃单体以产生均聚物或共聚物的任何聚合反应器。这种均聚物和共聚物称为树脂或聚合物。

[0123] 各种类型的反应器包括可称为批式、淤浆、气相、溶液、高压、管状或高压釜反应器的那些。气相反应器可包括流化床反应器或分级式水平反应器。淤浆反应器可包括竖直的或水平的回路。高压反应器可包括高压釜或管状反应器。反应器类型可包括批式或连续过程。连续过程可使用间歇的或连续的产物排放。方法可也包括未反应的单体、未反应的共聚单体和 / 或稀释剂的部分或全部的直接循环。

[0124] 本公开的聚合反应器系统可包括系统中一种类型的反应器、或相同或不同类型的多反应器。多反应器中聚合物的产生可包括在由转移装置相互连接的至少两个分离的聚合反应器中的几个阶段,该转移装置使得有可能将从第一聚合反应器得到的聚合物转移到第二反应器中。反应器之一中期望的聚合反应条件可不同于另一反应器的操作条件。可选地,多反应器中的聚合可包括将聚合物从一个反应器手工转移至随后反应器以便进行连续聚合。多反应器系统可包括任何组合,包括但不限于多环管反应器、多气相反应器、环管反应器和气相反应器的组合、多高压反应器或高压反应器与环管反应器和 / 或气相反应器的组合。多反应器可以串联或并联操作。

[0125] 根据本公开的一个方面,聚合反应器系统可包括至少一个环管淤浆反应器,其包括竖直的或水平的环管。单体、稀释剂、催化剂和任选地任何共聚单体可连续进料至其中发生聚合的环管反应器。一般而言,连续方法可包括将单体、催化剂和稀释剂连续引入聚合反应器并且从该反应器连续去除包括聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。反应器流出物可被闪蒸以从包括稀释剂、单体和 / 或共聚单体的液体中去除固体聚合物。各种技术可用于该分离步骤,包括但不限于闪蒸,其可包括加热和减压的任何组合;通过气旋分离器或水力旋流器中的气旋动作分离;或通过离心分离。

[0126] 典型的淤浆聚合方法(也称为颗粒形成方法)公开在例如,美国专利号 3, 248, 179 ;4, 501, 885 ;5, 565, 175 ;5, 575, 979 ;6, 239, 235 ;6, 262, 191 ;和 6, 833, 415 中,其每一篇通过引用以其整体并入本文。

[0127] 在淤浆聚合中使用的适当的稀释剂包括但不限于被聚合的单体和在反应条件下为液体的烃。适当的稀释剂的例子包括但不限于烃,比如丙烷、环己烷、异丙烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一些环管聚合反应可在不使用稀释剂的本体条件下发生。一个例子是丙烯单体的聚合,如美国专利号 5, 455, 314 中所描述,其通过引用以其整体并入本文。

[0128] 根据本公开的仍另一方面,聚合反应器可包括至少一个气相反应器。这种系统可使用包含一种或多种单体的连续的循环流,其在催化剂存在的情况下在聚合条件下连续循环通过流化床。循环流可从流化床中撤出并且循环回到反应器。同时,聚合物产物可从反应器撤出并且新的或新鲜的单体可被添加以替换聚合的单体。这种气相反应器可包括用于烯烃的多步气相聚合的过程,其中烯烃以气相在至少两个独立的气相聚合区域中聚合,同时使在第一聚合区域中形成的含催化剂的聚合物进料至第二聚合区域。一种类型的气相反应器描述在美国专利号 5, 352, 749 ;4, 588, 790 ;和 5, 436, 304 中,其每一篇通过引用以其整体并入本文。

[0129] 根据本公开的仍另一方面,高压聚合反应器可包括管状反应器或高压釜反应器。管状反应器可具有在其中添加新鲜的单体、引发剂或催化剂的数个区域。单体可夹带在惰性气流中并且在反应器的一个区域引入。引发剂、催化剂和 / 或催化剂组分可夹带在气流中并且在反应器的另一区域引入。气流可相互混合用于聚合。可适当使用热和压力以获得最佳的聚合反应条件。

[0130] 根据本公开的仍另一方面,聚合反应器可包括溶液聚合反应器,其中通过适当的搅拌或以其他方式使单体与催化剂组合物接触。可使用包括惰性有机稀释剂或过量单体的运载体。如果期望,在存在或不存在液体物质的情况下,可使单体以蒸汽相与催化反应产物接

触。聚合区域保持在导致反应介质中聚合物溶液形成的温度和压力下。可采用搅动以获得较好的温度控制并且在整个聚合区域保持均匀的聚合混合物。适当的方式用于驱散聚合的放热。

[0131] 适合本公开的聚合反应器可进一步包括至少一个原料进料系统、至少一个催化剂或催化剂组分的进料系统和 / 或至少一个聚合物回收系统的任何组合。用于本公开的适当反应器系统可进一步包括用于原料纯化、催化剂存储和制备、挤出、反应器冷却、聚合物回收、分馏、回收、存储、装填、实验室分析和过程控制的系统。

[0132] 为了聚合效率以及提供树脂性质而控制的条件包括温度、压力和各种反应物的浓度。聚合温度可影响催化剂生产力、聚合物分子量和分子量分布。适当的聚合温度可为根据吉布斯自由能方程低于解聚温度的任何温度。典型地,取决于聚合反应器类型,这包括例如从约 60°C 至约 280°C 和从约 70°C 至约 110°C。

[0133] 适当的压力也将根据反应器和聚合类型改变。环管反应器中液相聚合的压力典型地小于 1000 磅力每平方英寸表压 (psig)。气相聚合的压力通常在约 200 至约 500psig。管状或高压釜反应器中高压聚合通常在约 20,000 至约 75,000psig 下进行。聚合反应器也可在通常在较高温度和压力下发生的超临界区域中操作。在压力 / 温度图上临界点以上 (超临界相) 的操作可提供优势。

[0134] 各种反应物的浓度可被控制以生产具有某些物理和机械性质的树脂。将由树脂形成的提议的终端产物和形成该产物的方法决定了树脂性质。机械性质包括拉张、挠性、冲击、蠕变、应力松弛和硬度测试。物理性质包括密度、分子量、分子量分布、熔化温度、玻璃化转变温度、结晶化熔化温度、密度、立构规整性、裂纹生长、长链支化和流变学测量。

[0135] 单体、氢气、改性剂和电子供体的浓度在生产这些树脂性质中是重要的。氢气可用于控制产物分子量。改性剂可用于控制产物性质和电子供体影响立体规整性。另外,毒物的浓度被最小化,因为毒物影响反应和产物性质。在一种实施方式中,在聚合期间将氢气添加至反应器。可选地,在聚合期间不将氢气添加至反应器。

[0136] 聚合物或树脂可形成各种制品,包括但不限于瓶子、鼓、玩具、家用容器、器具、薄膜产品、桶、燃料罐、管道、地膜和衬里。各种方法可用于形成这些制品,包括但不限于吹塑、挤塑、旋转模塑、注塑、纤维纺丝、热成型、注塑成型等。聚合之后,在制造期间并且为了终端产品期望的性质,可将添加剂和改性剂添加至聚合物以提供较好的处理。添加剂包括表面改性剂比如滑爽剂、抗结块剂 (antiblocks)、增粘剂;抗氧化剂比如初级和次级抗氧化剂;颜料;加工助剂比如蜡 / 油和氟弹性体;和专用添加剂比如阻燃剂、抗静电剂、净化剂、吸收剂、气味增强剂和降解剂。

[0137] 根据本公开制备的催化剂和催化剂系统可用于烯烃例如 α 烯烃的聚合。在一种实施方式中,本文所述类型的催化剂或催化剂系统与反应区中烯烃在适当的反应条件 (例如,温度、压力等) 下接触以使烯烃聚合。具有 2 至 30 个碳原子的直链或支链 α 烯烃可用作烯烃原料。 α 烯烃具体的例子可包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等。这种 α 烯烃可单独使用以产生均聚物。在一种实施方式中,本文所述的催化剂系统用于生产聚乙烯,例如,聚乙烯均聚物或共聚物。

[0138] 聚合之后,可将添加剂和改性剂添加至聚合物以在制造期间以及为了终端产品的期望性质提供较好的处理。添加剂包括表面改性剂比如滑爽剂、抗结块剂、增粘剂;抗氧化

剂比如初级和次级抗氧化剂；颜料；加工助剂比如蜡/油和氟弹性体；和专用添加剂比如阻燃剂、抗静电剂、净化剂、吸收剂、气味增强剂和降解剂。

[0139] 在一种实施方式中，当用作聚合催化剂时，本文所述类型的催化剂系统可展示催化剂活性范围为从约 10,000g(PE)/g(Cr)/h 至约 5,000,000g(PE)/g(Cr)/h；可选地，从约 20,000g(PE)/g(Cr)/h 至约 4,000,000；可选地，从约 30,000g(PE)/g(Cr)/h 至约 3,000,000g(PE)/g(Cr)/h。以每克铬催化剂每小时生产的聚乙烯的克数 (g(PE)/g Cr/h) 描述催化剂活性。在一种实施方式中，催化剂活性不依赖于范围为从约 60°C 至约 120°C；可选地从约 70°C 至约 115°C；可选地从约 80°C 至约 110°C 的反应温度。本文“不依赖于反应温度”指在公开的范围中催化剂活性变化小于约 20%，可选地小于约 15%；可选地小于约 10%。

[0140] 在一种实施方式中，本文所述类型的 BIP 是单峰树脂。本文，聚合物树脂的“模态”指其分子量分布曲线的形式，即，作为其分子量的函数的聚合物重量分数图的外观。聚合物重量分数指给定尺寸分子的重量分数。显示单个峰的分子量分布曲线的聚合物可称为单峰聚合物，具有显示两个不同峰的曲线的聚合物可称为双峰聚合物，具有显示 3 个不同峰的曲线的聚合物可称为三峰聚合物，等等。两个或多个峰可称为多峰。

[0141] 在一种实施方式中，BIP 的重均分子量 (M_w) 为约 10,000g/mol 至约 2,500,000g/mol，可选地约 50,000g/mol 至约 2,000,000g/mol；或可选地约 100,000g/mol 至约 1,500,000g/mol；或可选地，约 140,000g/mol 至约 160,000g/mol 并且数均分子量 (M_n) 为约 3,000g/mol 至约 150,000g/mol，可选地，约 4,000g/mol 至约 125,000g/mol，可选地，约 5,000g/mol 至约 100,000g/mol；或可选地，约 8,000g/mol 至约 18,000g/mol。重均分子量描述聚合物组合物的分子量分布并且根据方程式 1 计算：

$$[0142] \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

[0143] 其中 N_i 是分子量 M_i 的分子的数量。所有的分子量平均数表示为克每摩尔 (g/mol)。数均分子量是通过测量 n 个聚合物分子的分子量，求重量的和，并且被 n 相除计算的单个聚合物的分子量的通常平均数。

$$[0144] \quad \bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

[0145] BIP 的分子量分布 (MWD) 是重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比，其也称为多分散指数 (PDI) 或更简单地称为多分散性。BIP 组合物的特征可为宽的分子量分布 (MWD)。更具体而言，BIP 组合物可具有 PDI 为约 2 至约 120，可选地约 3 至约 100，可选地约 4 至约 80。

[0146] BIP 的特征可为组合物中存在的支化的程度。已知短链支化 (SCB) 对聚合物性质比如刚度、拉张性质、耐热性、硬度、抗渗性、收缩性、抗蠕变性、透明度、耐应力开裂性、柔性、冲击强度和半结晶聚合物如聚乙烯的固态性质有影响，而长链支化 (LCB) 对聚合物流变学发挥作用。BIP 组合物可包含等于或小于每约 10,000 个总碳原子约一个长链分枝 (LCB) (约 1/10,000)，可选地，等于或小于每约 100,000 个总碳原子约一个

LCB(约 1/100,000),或可选地,等于或小于每约 1,000,000 个总碳原子约一个 LCB(约 1/1,000,000)。一方面,BIP 中的 LCB 可使用任何适当的方法比如例如通过用过氧化物处理而增加。一方面,处理 BIP 使 LCB 增加至从大于约 0 至约 0.5,可选地,从大于约 0 至约 0.25,可选地,从大于约 0 至约 0.15,或可选地,从约 0.01 至约 0.08。

[0147] 在一种实施方式中,本文所述类型的 BIP 的特征为密度约 0.946g/ml 至约 0.97g/ml,可选地,约 0.948g/ml 至约 0.968g/ml,可选地,约 0.95g/ml 至约 0.966g/ml,或可选地,约 0.96g/ml 至约 0.966g/ml,如根据 ASTM D1505 所测量。例如,BIP 可为密度大于约 0.945g/ml,可选地,大于约 0.955g/ml,可选地,大于约 0.958g/ml 的高密度聚乙烯。

[0148] 在一种实施方式中,使用本文所述类型的催化剂生产的 BIP 具有的熔体指数 MI 范围为从约 0.01dg/min. 至约 5.0dg/min.,可选地,从约 0.05dg/min. 至约 4.0dg/min.,可选地,从约 0.1dg/min. 至约 3.0dg/min,或可选地,从约 0.8dg/min. 至约 1.8dg/min。熔体指数 (MI) 指当在 190°C 下 10 分钟内经受 2160 克力时可强制通过 0.0825 英寸直径的挤出流变仪孔的聚合物量,如根据 ASTM D 1238 所测量。

[0149] 在一种实施方式中,本文所述类型的 BIP 具有 Carreau Yasuda ‘a’ 参数范围为从约 0.1 至约 0.3,可选地,从约 0.5 至约 0.6,可选地,从约 0.51 至约 0.59,可选地,从约 0.54 至约 0.57。Carreau Yasuda ‘a’ 参数 (CY-a) 定义为流变学宽度参数。流变学宽度指聚合物的牛顿和幂律型剪切速率之间的过渡区域或聚合物粘度的频率依赖性。流变学宽度是聚合物树脂松弛时间分布的函数,而松弛时间分布又是树脂分子结构或体系结构的函数。CY-a 参数可通过假设 Cox-Merz 规则获得并且通过用修改的 Carreau-Yasuda (CY) 模型拟合在线性粘弹性动态振荡频率扫描试验中产生的曲线计算,所述 Carreau-Yasuda (CY) 模型由方程式 (3) 表示:

$$[0150] \quad E = E_0 \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (3)$$

[0151] 其中

[0152] E = 粘度 (Pa · s)

[0153]

$\dot{\gamma}$ = 剪切速率 (1/s)

[0154] a = 流变学宽度参数

[0155] T_ξ = 松弛时间 (一个或多个) [描述在过渡区域的时间中的位置]

[0156] E_0 = 零剪切粘度 (Pa · s) [定义牛顿平台]

[0157] n = 幂律常数 [定义高剪切速率区域的最终斜率]。

[0158] 为便于模型拟合,将幂律常数 n 保持为恒定值。CY 模型以及衍生参数的意义和解释的细节可见:C. A. Hieber 和 H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321(1989); C. A. Hieber 和 H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931(1992); 和 R. B. Bird, R. C. Armstrong 和 O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics, 第二版, John Wiley&Sons(1987),其每一篇通过引用以其整体并入本文。

[0159] 在一种实施方式中,本文所述类型的 BIP 具有由方程式 (3) 定义的零剪切粘度 (E_0) 范围为从约 3.5×10^3 Pa·s 至约 7×10^4 Pa·s,可选地从约 1×10^4 Pa·s 至约 6×10^4 Pa·s,

可选地从约 $1.5 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $6 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。零剪切粘度指聚合组合物在剪切速率时的粘度并且指示材料分子结构。进一步,对于聚合物熔体,零剪切粘度通常是加工属性比如吹塑和泡沫技术中的熔体强度以及薄膜吹塑中的膜泡稳定性的有用指示。例如,零剪切粘度越高,熔体强度或膜泡稳定性越好。

[0160] 在一种实施方式中,本文所述类型的 BIP 具有由方程式 (3) 定义的松弛时间 (τ) 范围为从约 0.01s 至约 0.10s,可选地,从约 0.01s 至约 0.03s,可选地,从约 0.012s 至约 0.08s,可选地,从约 0.015s 至约 0.05s。松弛速率指聚合物的粘性松弛时间并且指示与分子量的宽分布相关的松弛时间分布。

[0161] 在一种实施方式中,本文所述类型的 BIP 具有定义为指示挤出期间排出压力 (head pressure) 的粘度的 100sec^{-1} 时剪切粘度 (E_{100}) 范围为从约 $8 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $6 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$,可选地,从约 $8 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $2 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$,可选地,从约 $8 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $1.2 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$,可选地,从约 $8.5 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $1.9 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$,可选地,从约 $9 \times 10^2 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $1.8 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$,或可选地,从约 $1 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 至约 $6 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。该特征与薄膜制造期间的挤出容易性相关,并且是由聚合物在挤出机中的熔体挤出产生的排出压力的间接比较性量度。一般而言,较低的排出压力利于较高的输出速度,即,每小时的挤出产生更多磅的材料。

[0162] 使用本领域已知的技术比如挤出、吹塑、注塑、纤维纺丝、热成型和铸造,如本文公开生产的聚合物树脂可被形成制造制品或终端使用制品。例如,聚合物树脂可被挤成片,然后热成型为终端使用制品,比如容器、杯子、盘、托盘、玩具或另一产品的组件。在一种实施方式中,如本文所述生产的聚合物树脂(例如,聚乙烯)可形成可用于食品包装的薄膜。

[0163] 在一种实施方式中,本公开的聚合物树脂被制成薄膜。本公开的薄膜可通过任何适当的方法并且在用于生产薄膜的任何适当条件下生产。在一种实施方式中,聚合物树脂通过流延薄膜方法形成薄膜。在流延薄膜方法中,塑料熔体通过狭缝模具被挤出在冷却的、抛光的辊上以使薄膜冷却。辊的速度控制预拉伸比和薄膜规格 (gauge)。薄膜向前朝着第二缠绕辊移动,在其中完成冷却。由本公开的聚合物树脂(例如,聚乙烯)形成的薄膜可具有使用者期望的任何厚度。可选地,本公开的聚合物树脂可形成薄膜的厚度为从约 0.3 密耳 (7 微米) 至约 3 密耳 (76 微米),可选地,从约 0.5 密耳 (12 微米) 至约 2 密耳 (50 微米),可选地,从约 0.8 密耳 (20 微米) 至约 1.6 密耳 (40 微米)。

[0164] 使用如本文所述制备的聚合树脂可利于生产本文所述类型的薄膜。例如,本文所述类型的聚合树脂(即,BIP)当经历薄膜生产过程时可展示改进的加工特征。在一种实施方式中,当与用不同的催化剂系统制备的类似熔体指数的聚合物树脂比较时,本文所述类型的聚合物树脂可以以类似的挤出压力挤出。这种不同的催化剂可为常规的催化剂系统,比如齐格勒纳塔 (Ziegler Natta) 催化剂。

[0165] 当与使用不同的催化剂系统产生的树脂比较时,加工中另外的观察可包括在用本公开树脂的制造工艺中使用的类似的排出压力和发动机载荷。本文排出压力指在挤出机末端的排料压力,而发动机载荷指挤出机牵引马力。

[0166] 在一种实施方式中,BIP 包括聚乙烯均聚物,其形成展示增强抗渗性的薄膜。例如,所述薄膜可展示降低的湿气渗透率 (MVTR)。

[0167] 在一种实施方式中,由本公开的聚合物树脂(即,BIP)生产的标称 1.6-1.8mil 厚的吹塑薄膜具有规格标准化的 MVTR 范围为从约 0.30g. 密耳每 100 平方英寸每天 (g. 密

耳 /100in²/ 天) 至约 0.85g. 密耳 /100in²/ 天, 可选地, 从约 0.3g. 密耳 /100in²/ 天至约 0.6g. 密耳 /100in²/ 天, 或可选地, 从约 0.3g. 密耳 /100in²/ 天至约 0.5g. 密耳 /100in²/ 天, 如根据 ASTM F 1249 测量。MVTR 测量气态 H₂O 穿过屏障。MVTR 也可称为水蒸气透过率 (WVTR)。典型地, MVTR 在由基底 / 屏障材料垂直分隔的专用腔中测量。一个腔为干燥气氛, 而另一个腔为潮湿气氛。进行 24 小时测试, 在可指定“湿”腔中温度和湿度的 5 种组合的任何一种的条件下, 看有多少湿度从“湿”腔穿过基底 / 屏障至“干”腔。

实施例

[0168] 已经一般性描述了主题, 给出下列实施例作为本公开的具体实施方式并且说明其实践和优点。应当理解, 实施例是通过说明的方式给出而不打算限制以任何方式限制权利要求的说明。在下列实施例中, 根据 ASTM F-1249 测量 MVTR。在树脂挤出成为薄膜之后, 使用 Mocon Permatran 机器 (W 3/31 型) 测试系统或类似机器进行 MVTR 的实际测量。用于测量水渗透性的 Mocon 仪器由 Modern Controls, Inc. 开发。为完成 MVTR 测量, 从薄膜的随机区域切割 10×10cm 样品。样品接着安放在样品测试槽中并且放入 Mocon Permatran W3/31 单元。在该单元中, 将测试薄膜暴露于在薄膜一侧 (排出侧) 的恒定连续干燥氮气流和在另一侧 (运载侧) 的湿度受控氮气恒定流。水蒸气从测试槽的潮湿氮气侧穿过薄膜并且进入测试槽的干燥氮气侧。在测试槽排出侧的调制的红外光探测系统测量由已经穿过薄膜的水蒸气造成的红外能量吸收的变化。通过比较从安装在测试槽上的红外光探测系统获得的输出信号的振幅与来自包含具有已知渗透率的薄膜的相同仪器中参照槽的信号振幅, 确定测试薄膜的渗透率。按照惯例, 从 MVTR 获得的数值表达为每一密耳 (千分之一英寸) 厚度每 100 平方英寸 24 小时时间内穿过的水的克数 (或, 在公制中, 24 小时时间内每毫米厚度每平方米穿过的水的克数)。

[0169] 实施例 1

[0170] 制备包括半夹心铬过渡金属络合物、硫酸化的氧化铝载体和任选的 TIBA 助催化剂的本文描述类型的催化剂系统。所有的操作在纯化的氮气气氛下使用标准的希莱克技术 (Schlenk line) 或手套箱技术进行。从钾蒸馏溶剂 THF, 而无水乙醚、庚烷、吡啶和甲苯 (Fisher Scientific Company) 贮存在有活化的氧化铝上。对所有的溶剂脱气并且贮存在氮气下。三氯化铬 (III) 和所有的有机配体购买自 Aldrich Chemical Company。Li(η^5 -C₅H₄CH₂CH=CH₂) 通过 Brieger 等 J. Org. Chem. 36(1971)p243 中描述的方法制备, 和 Li(η^5 -C₅H₄C(Me)₂CH₂CH=CH₂) 根据 Bochmann 等在 J. Organomet. Chem. 592(1999) 中使用的方法制备。络合物 (I), Cp*Cr(CH₃)₂(py), 通过在 Theopold 等 J. Am. Chem. Soc. 111(1989)p9127 中描述的方法制备。

[0171] 为 Cp' Cr(Cl)₂(THF) (Cp' = η^5 -C₅H₄CH₂CH=CH₂) 的络合物 (II) 通过包括在 0°C 下添加 THF 中 1 当量的 Li(η^5 -C₅H₄CH₂CH=CH₂) (0.5 克, 4.0mmol) 至 CrCl₃·3THF (1.5 克, 4.0mmol) 的 THF 溶液的方法制备。将混合物在室温下搅拌 5 小时。在真空下去除 THF 之后, 在 -35°C 下在甲苯和庚烷的混合物溶剂中获得蓝色结晶 (0.3 克, 产率: 31%)。为 Cp'' Cr(Cl)₂(THF) (Cp'' = η^5 -C₅H₄C(Me)₂CH₂CH=CH₂) 的络合物 (III) 通过包括在 0°C 下添加 THF 中 1 当量的 Li(η^5 -C₅H₄C(Me)₂CH₂CH=CH₂) (0.678 克, 4.0mmol) 至 CrCl₃·3THF (1.5 克, 4.0mmol) 的 THF 溶液的方法制备。将混合物在室温下搅拌 5 小时。在

真空下去除 THF 之后,在 -35°C 下庚烷的混合溶剂中获得蓝色结晶 (0.32 克,产率:28%)。

[0172] 使用来自 W. R. Grace Company 的氧化铝 A,用硫酸铵水溶液浸渍为初始湿润,制备硫酸化的固体氧化物活化剂载体 (SSA)。典型地,该氧化铝的表面积为约 $330\text{m}^2/\text{克}$ 和孔体积为约 $1.3\text{cc}/\text{克}$ 。使用的硫酸铵的量等于初始氧化铝的 20%。从初始样品的总孔体积计算用于溶解硫酸铵的水体积 (即每克待处理的氧化铝未 2.6mL 水)。因此,使用每毫升水约 0.08 克硫酸铵的溶液。所得湿润的砂状物在真空炉 120°C 下过夜干燥,并且接着过筛 35 目筛网。最后,将材料在干燥空气的流化流中在 550°C 活化 6 小时。然后样品贮存在氮气下。

[0173] 包括络合物 (I)、(II) 或 (III)、SSA 和助催化剂的催化剂系统用于乙烯的聚合。一般而言,所有的聚合在一加仑 (3.785 升) 不锈钢高压釜反应器中进行,反应器中包含两升异丙烷作为稀释剂以及从 325cc 辅助容器中添加的氢气。氢气的 ΔP 指该容器中从 600psig 初始压力的压降。通常通过将 20mg 的催化剂前体溶解在 20ml 的甲苯中制备基于铬的半夹心溶液 (1mg/mL)。通过自动加热-冷却系统在整个操作中使反应器保持在期望的操作温度。

[0174] 聚合方法可使用两种常规方案之一进行。使用方案 I,在异丙烷吹扫下,将 TIBA 溶液 (庚烷中 25%) 装入冷的反应器中,随后是半夹心铬络合物和硫酸化 SSA 在甲苯中的混合物。封闭反应器并且添加 2 升的异丙烷。将反应器迅速加热至操作温度的 5 度之内并且打开乙烯进料,根据要求进料乙烯,以保持反应器压力。然后在聚合过程期间将氢气引入反应器。对于共聚合,1-己烯与初始的乙烯进料一起放入。在一小时结束时,点燃 (flare) 反应器内容物;用氮气吹扫反应器,接着打开。将聚合物粉末在 60°C 下在真空下干燥过夜。使用方案 II,在异丙烷吹扫下,将 TIBA 溶液 (庚烷中 25%) 和 SSA 的混合物装入冷的反应器,然后是甲苯中的半夹心铬化合物。封闭反应器并且添加 2 升异丙烷。将反应器迅速加热至操作温度的 5 度之内并且打开乙烯进料,根据要求进料乙烯,以保持反应器压力。然后在聚合过程期间,将氢气引入反应器。对于共聚合,1-己烯与初始的乙烯进料一起放入。在一小时结束时,点燃反应器内容物;用氮气吹扫反应器,并且接着打开。将聚合物粉末在 60°C 下在真空下干燥过夜。

[0175] 对于使用络合物 (I) 和硫酸化 SSA 活化剂载体制备的样品,聚合方法包括使 0.2mL 的 TIBA 与 0.15 克的硫酸化 SSA 在玻璃管中在氮气下混合。在约 1 分钟之后,在小于 40°C 下,将淤浆添加至反应器。在 1mL 甲苯中的 0.001 克 $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{py})$ 也添加至反应器。密封反应器并且添加 2L 异丙烷以及在 700rpm 下开始搅拌。随着反应器温度接近 100°C ,开始添加 H_2 (366psi) 和乙烯 (555psi) 并且迅速获得 105°C 的设定点。将反应器保持在 105°C 下 60 分钟并且接着将挥发物排放至火炬系统。该方法将聚乙烯固体留在反应器中。其产生 221.4 克的聚乙烯 (活性, 1,262,069g(PE)/g(Cr)/h)。

[0176] 对于使用络合物 (II) 和硫酸化 SSA 活化剂载体制备的样品,聚合方法包括分别在 40°C 下添加 0.2mL 的 TIBA、0.3 克的硫酸化 SSA 和在 1mL 甲苯中的 0.002 克 $\text{Cp}'\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{THF})$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 至反应器。密封反应器并且添加 2L 异丙烷以及在 700rpm 下开始搅拌。随着反应器温度接近 75°C ,开始添加乙烯 (550psi) 并且迅速获得 80°C 的设定点。将反应器保持在 80°C 下 60 分钟并且接着将挥发物排放至火炬系统。该方法将聚乙烯固体留在反应器中。其产生 358.6 克的聚乙烯 (活性, 1,083,455g(PE)/g(Cr)/h)。

[0177] 对于使用络合物 (III) 和硫酸化 SSA 活化剂载体制备的样品, 聚合方法包括分别在 40 °C 下添加 0.2mL 的 TIBA、0.3 克硫酸化 SSA 和在 1mL 甲苯中的 0.002 克 $Cp'' Cr(Cl)_2(THF)$ ($Cp'' = \eta^5-C_5H_4C(Me)_2CH_2CH_2CH=CH_2$) 至反应器。密封反应器并且添加 2L 的异丙烷以及在 700rpm 下开始搅拌。随着反应器温度接近 85 °C, 开始添加乙烯 (402psi) 并且迅速获得 90 °C 的设定点。将反应器保持在 90 °C 下 60 分钟并且接着将挥发物排放至火炬系统。该方法将聚乙烯固体留在反应器中。其产生 108.1 克的聚乙烯 (活性, 366, 163g(PE)/g(Cr)/h)。

[0178] 制备了总共 48 个样品并且在每个样品中使用的条件、组分和组分量以及催化剂活性总结在表 1 中。

[0179] 表 1

[0180]

样品号	催化剂 (克)	TIBA (mL)	SSA (克)	共聚单体 C6(克)	ΔP (psi)	H_2 (psi)	温度 (°C)	时间 (min)	活性 kgPE/mol/h	活性 gPE/gCr/h
1	I(0.002)	0.2	0.3	0	0	402	90	54	80027	1539099
2	I(0.002)	0.2	0.3	0	330	461	90	58	72454	1393453
3	I(0.001)	0.2	0.15	0	461	486	90	60	43808	842519
4	I(0.001)	0.2	0.15	0	0	490	105	60	70039	1347005
5	I(0.001)	0.2	0.15	0	463	490	105	60	55723	1071675
6	I(0.001)	0.2	0.15	0	263	536	105	60	40666	782095
7	I(0.001)	0.2	0.15	0	366	555	105	60	44578	857340
8	I(0.001)	0.2	0.15	0	366	555	105	60	65623	1262069
9	I(0.001)	0.2	0.15	0	469	574	105	60	60050	1154901
10	I(0.001)	0.2	0.15	0	520	584	105	60	50417	969638
11	I(0.001)	0.2	0.15	18	462	484	90	60	33226	639015
12	I(0.001)	0.2	0.15	38	463	484	90	60	33315	640725
13	I(0.001)	0.2	0.15	57	463	482	90	60	34175	657256
14	II(0.002)	0	0.3	0	0	402	90	30	0	0
15	II(0.002)	0.1	0.3	0	0	402	90	60	14861	285820
16	II(0.002)	0.2	0.3	0	0	402	90	60	31200	600040
17	II(0.002)	0.3	0.3	0	0	402	90	60	22999	442325
18	II(0.002)	0.5	0.3	0	0	402	90	60	4619	88828
19	II(0.002)	1	0.3	0	0	402	90	60	24036	462266
20	II(0.002)	2	0.3	0	0	402	90	60	21475	413018
21	II(0.001)	0.15	0	0	0	402	90	60	0	0
22	II(0.002)	0.5	0.1	0	0	402	90	60	13715	263764
23	II(0.002)	0.5	0.2	0	0	402	90	60	15521	298509
24	II(0.002)	0.5	0.3	0	0	402	90	60	24554	472237
25	II(0.002)	0.5	0.4	0	0	402	90	60	24193	465288
26	II(0.002)	0.5	0.2(M)	0	0	402	90	30	1650	31724
27	II(0.002)	0.5	0.3	0	0	298	70	60	23643	454713
28	II(0.002)	0.5	0.3	0	0	348	80	60	25136	483416
29	II(0.002)	0.5	0.3	0	0	460	100	60	25686	493990
30	II(0.002)	0.2	0.3	0	0	550	80	60	56335	1083455
31	II(0.002)	0.2	0.3	0	18	406	90	60	26235	504565
32	II(0.002)	0.2	0.3	0	32	407	90	60	24774	476467
33	II(0.002)	0.2	0.3	0	59	409	90	70	27115	521485
34	II(0.002)	0.2	0.3	0	100	419	90	60	24617	473445
35	II(0.002)	0.2	0.3	0	200	437	90	60	22811	438700
36	II(0.002)	0.2	0.3	0	330	461	90	60	19889	382503
37	II(0.002)	0.2	0.3	10	200	437	90	60	21978	422687
38	II(0.002)	0.2	0.3	20	200	437	90	60	17721	340808
39	II(0.002)	0.2	0.3	30	200	437	90	60	18349	352893
40	II(0.002)	0.2	0.3	50	200	437	90	60	15726	302437
41	II(0.002)	0.2	0.3	100	200	437	90	60	13935	267994
42	II(0.002)	0.2	0.3	0	0	490	105	60	19135	368000
43	II(0.002)	0.2	0.3	0	263	536	105	60	12961	249261
44	II(0.002)	0.2	0.3	0	366	555	105	60	16165	310897
45	II(0.002)	0.2	0.3	0	366	555	105	60	18993	365281

[0181]

样品号	催化剂 (克)	TIBA (mL)	SSA (克)	共聚单体 C6(克)	ΔP (psi)	H_2 (psi)	乙烯 (psi)	温度 (°C)	时间 (min)	活性 kgPE/mol/h	活性 gPE/gCr/h
46	II(0.002)	0.2	0.3	0	469		574	105	60	13369	257117
47	II(0.002)	0.2	0.3	0	469		574	105	60	17092	328723
48	III(0.002)	0.2	0.3	0	0		402	90	60	19039	366163

[0182] 然后对聚合物样品进行另外的表征。根据 ASTM D1238 条件 F 在 190°C 下用 2,160 克重量测量熔体指数 (MI, g/10min)。根据 ASTM D1238 条件 E 在 190°C 下用 21,600 克重量测量高负荷熔体指数 (HLMI, g/10min)。根据 ASTM D1505 和 ASTM D1928, 方法 C, 在压塑样品上——以每小时约 15°C 冷却并且在室温下调节约 40 小时, 以克每立方厘米 (g/cc) 测量聚合物密度。使用 PL 220SEC 高温色谱装置 (Polymer Laboratories), 以三氯苯 (TCB) 为溶剂, 流速为 1mL/ 分钟, 在 145°C 的温度下, 获得分子量和分子量分布。以 0.5g/L 浓度的 BHT (2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚) 用作 TCB 中的稳定剂。对于 1.5mg/mL 的标称聚合物浓度, 使用 200 μ L 的注射体积。通过在 150°C 下加热 5 小时, 偶尔轻轻搅拌, 进行样品在稳定 TCB 中的溶解。使用的柱为 3 个 PLgel Mixed A LS 柱 (7.8 \times 300mm) 并且用已经测量分子量的宽线性聚乙烯标准 (Chevron Phillips Marlex® BHB 5003) 校准。这些表征的结果总结在表 2 中。

[0183] 表 2

[0184]

样品号	催化剂 (克)	MI dg/min	HLMI	$M_w/1000$ (kg/mol)	$M_n/1000$ (kg/mol)	$M_z/1000$ (kg/mol)	M_w/M_n	密度 (克/cc)
1	I	<0.01	<0.01					
2	I	<0.01	<0.01					
3	I	0.11		24.14	220.4	935.4	9.13	0.9605
5	I	<0.01	0.66	69.47	1382	3075	19.89	
6	I	0.06	5.38	25.29	245.3	1212	9.7	0.9586
7	I	0.28	19.3	19.81	190.1	1094	9.6	0.9619
8	I	0.10	9.363	21.19	271.9	2103	12.83	0.9608
9	I	0.40	21.16	18.39	170.9	1209	9.29	0.9628
10	I	0.95	41.52	9.39	180.5	1898	19.22	0.9648
11	I	0.20		18.96	217.6	1256	11.48	0.9604
12	I	0.24		12.28	201.5	1386	16.41	0.9592
13	I	0.17	63.8	20.78	214.9	1102	10.34	0.9578
20	II	<0.01	<0.01	40.19	1146	3175	28.51	
36	II	<0.01	0.03	20.81	680.1	2305	32.68	
41	II	<0.01	<0.01	11.42	616.3	2408	53.96	
43	II	0.21	15.00					
44	II	0.43	24.95	9.59	217.8	2082	22.71	0.9610
45	II	0.47	27.17	14.36	225.9	2396	15.73	0.9606

[0185]

46	II	0.82	44.91	11.76	207.2	2350	17.62	0.9633
47	II	0.84	50.03	10.23	186.8	2111	18.25	0.9628
48	III	<0.01	<0.01					

[0186] 使用本文公开的不同催化剂系统制备的 MWD 样品呈现在图 1 中, 而图 2 提供回转半径作为 MW 的函数的图。

[0187] 实施例 2

[0188] 获得使用本文所述类型的催化剂系统产生的树脂并且测试它们的薄膜性能。具体地,制备包括聚乙烯的两组 BIP 样品并且称为样品 49-52。样品 49 和 50 制备为第一组 BIP 样品而样品 51 和 52 是在稍后制备的第二组 BIP 样品。使用不同的催化剂系统制备包括聚乙烯树脂的样品 53-59。具体地,样品 53 是使用齐格勒-纳塔催化剂制备的商业树脂并且熔体指数为 1;样品 54 是使用常规的铬催化剂系统制备的商业树脂并且熔体指数为 1;样品 55 是使用齐格勒纳塔催化剂系统制备的商业单峰树脂并且熔体指数为 2;样品 56 和 57 是使用改性的铬催化剂系统制备的商业树脂并且熔体指数分别为 2 和 1;样品 58 是多峰树脂,MI 为 2.81 并且包括 60%的 MW = 26kg/mol 的低分子量 (LMW) 组分和 40%的 MW = 220kg/mol 的高分子量 (HMW) 组分;并且样品 59 为多峰树脂,MI 为 1.2 并且包括 40%的 MW = 20kg/mol 的 LMW 组分和 60%的 MW = 220kg/mol 的 HMW 组分,其已经用过氧化物处理以产生 0.05LCB/10,000 碳原子的 LCB 值。GPC 在样品 49-52 上进行并且这些结果的图描绘在图 3 和 4 中。结果表明,本文公开类型的为单峰组合物的 BIP 实施方式具有宽 MWD。测试的 11 个样品的 GPC 分析的另外结果呈现在表 3 中。

[0189] 表 3

[0190]

样品号	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	M_z/M_w
	kg/mol	kg/mol	kg/mol	kg/mol	
49	13	148	1357	11.4	9.2
50	15	154	1346	10.1	8.7
51	14	148	1482	10.7	10.0
52	11	154	1680	13.6	10.9
53	22	140	704	6.2	5.0
54	18	144	1083	8.0	7.5
55	18	115	437	6.3	3.8
56	15	135	1439	8.8	10.6
57	16	153	1470	9.5	9.6
58	15	107	345	7.2	3.2
59	11	114	294	10.0	2.6

[0191] 结果表明样品 49 至 52 具有用商业铬催化剂(样品 54、56 和 58)获得的那些范围内的分子量分布,意味着挤出容易性与这些商业产品的类似。

[0192] 也评估样品 49-59 的流变学行为并且那些结果呈现在表 4 中。

[0193] 表 4

[0194]

样品号	E_0	τ_0	a_0	$E@_{100}$	计算的 LCB/10000C
	Pa•s	s		Pa•s	
49	1.9E+04	0.020	0.2154	1.0E+03	0.029
50	1.9E+04	0.025	0.2368	1.2E+03	0.021
51	2.2E+04	0.017	0.1992	1.0E+03	0.032
52	5.1E+04	0.017	0.1541	1.0E+03	0.055
53	3.8E+04	0.182	0.2548	1.0E+03	0.066
54	9.5E+04	0.147	0.1649	9.0E+02	0.127
55	1.1E+04	0.030	0.2977	9.6E+02	0.053
56	3.5E+04	0.047	0.1769	7.1E+02	0.070
57	7.0E+04	0.110	0.1707	8.5E+02	0.069
58	3.3E+03	0.022	0.5442	8.1E+02	0.016
59	8.9E+03	0.023	0.4196	1.7E+03	0.0474

[0195] 结果表明本文所述类型的 BIP 实施方式（即，样品 49-52）相对于那些典型的双峰树脂比如样品 58 和 59，具有较高零剪切粘度而没有过多影响挤出粘度 ($E_{\eta@100}$)，表示较好吹塑薄膜膜泡而不影响输出速度。

[0196] 也评估样品的抗渗性并且这些结果呈现在表 5 中。

[0197] 表 5

[0198]

样品号	MI dg/min	密度 g/cc	MVTR g.密耳/100 in ² /天
			1 密耳
49	1.2	0.965	0.5
50	1.0	0.964	0.56
51	1.2	0.965	0.38
52	1.1	0.965	0.38

[0199]

53	0.99	0.956	0.60
54	1.1	0.965	0.75
55	1.9	0.959	0.40
56	2.1	0.965	0.48
57	1.3	0.964	0.58
58	2.8	0.965	0.40
59	1.2	0.963	0.45

[0200] 结果表明，均聚物样品 51 和 52 对于类似膜规格以商业应用典型的熔体指数获得

了最低的 MVTR 数量。进一步, MVTR 作为零剪切粘度的函数的图, 图 5, 表示样品将具有与一些商业树脂类似的吹塑薄膜膜泡稳定性同时保持 MVTR 优势。

[0201] 尽管已经显示和描述了本发明的实施方式, 但是本领域技术人员可对其作出修改而不背离本发明的精神和教导。本文所述的实施方式仅仅是示例性的, 并不打算限制性的。本文公开发明的许多改变和修改是可能的并且在本发明的范围内。在清楚地陈述数值范围或限值的情况, 这种表达范围或限值应当理解为包括落在该清楚陈述的范围或限值内的相同程度的迭代范围或限值 (例如, 从约 1 至约 10 包括 2、3、4 等; 大于 0.10 包括 0.11、0.12、0.13 等)。例如, 当任何时候公开具有下限 R_l 和上限 R_u 的数值范围, 具体公开了落在该范围内的任何数值。具体而言, 具体公开了落在下列范围内的数值: $R = R_l + k * (R_u - R_l)$, 其中 k 是 1% 至 100% 以 1% 递增的变量, 即, k 是 1%、2%、3%、4%、5%、... 50%、51%、52%、... 95%、96%、97%、98%、99% 或 100%。而且, 也具体公开了由上述限定两个 R 数值限定的任何数值范围。就权利要求任何要素而言, 术语“任选地”的使用旨在表示所述要素是必要的, 或可选地不是必要的。两种选择都意欲在权利要求的范围内。更宽术语比如包括、包含、具有等的使用应当理解为给更窄术语比如由...组成、基本由...组成、基本由...构成等提供支持。

[0202] 因此, 保护范围不限于上面阐释的描述, 而是仅仅由权利要求限制, 该范围包括权利要求主题的所有等价物。将每个和所有的权利要求作为本发明的实施方式并入说明书。因此, 权利要求是进一步的说明以及本发明另外的实施方式。本文的讨论不是承认其是本发明的现有技术, 尤其是可能具有在本申请优先权日之后的公开日的任何参考文献。本文引用的所有专利、专利申请和出版物的公开内容通过引用并入本文, 程度是它们对本文所阐释的那些内容提供示例性、程序性或其他细节补充。

分子量分布

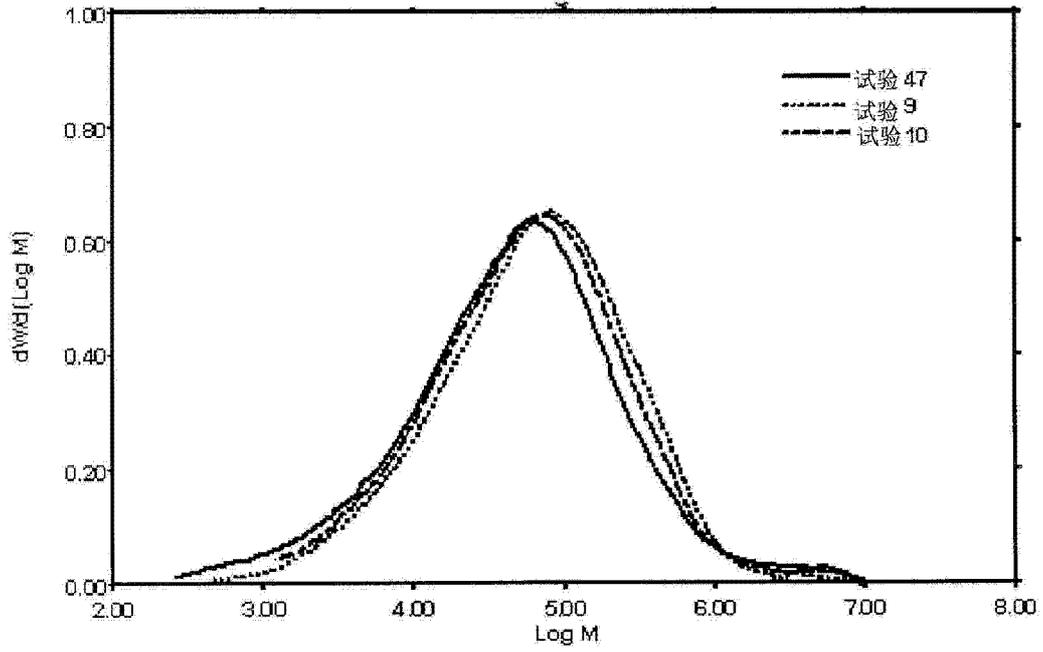


图 1

R_g - MW

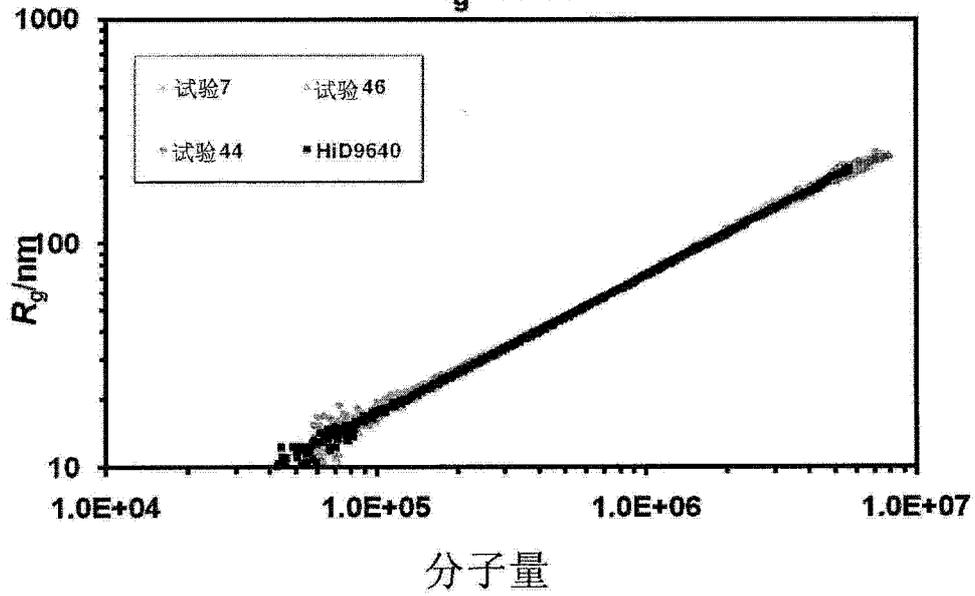


图 2

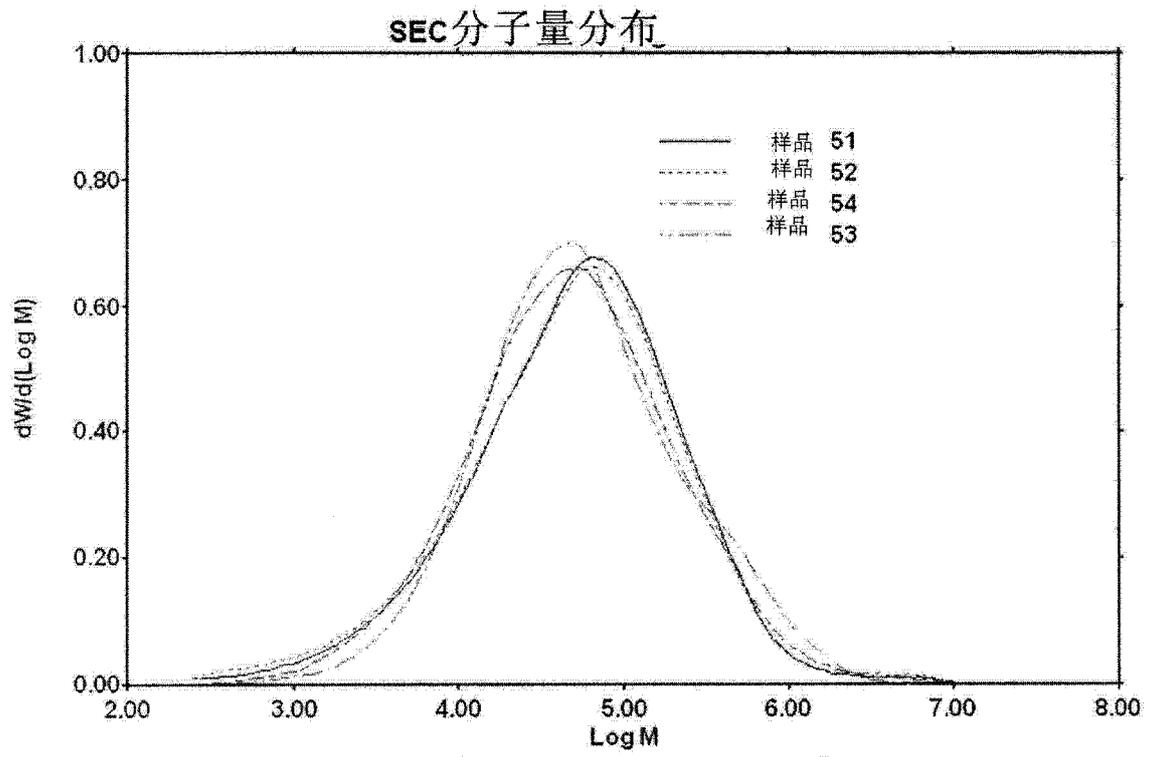


图 3

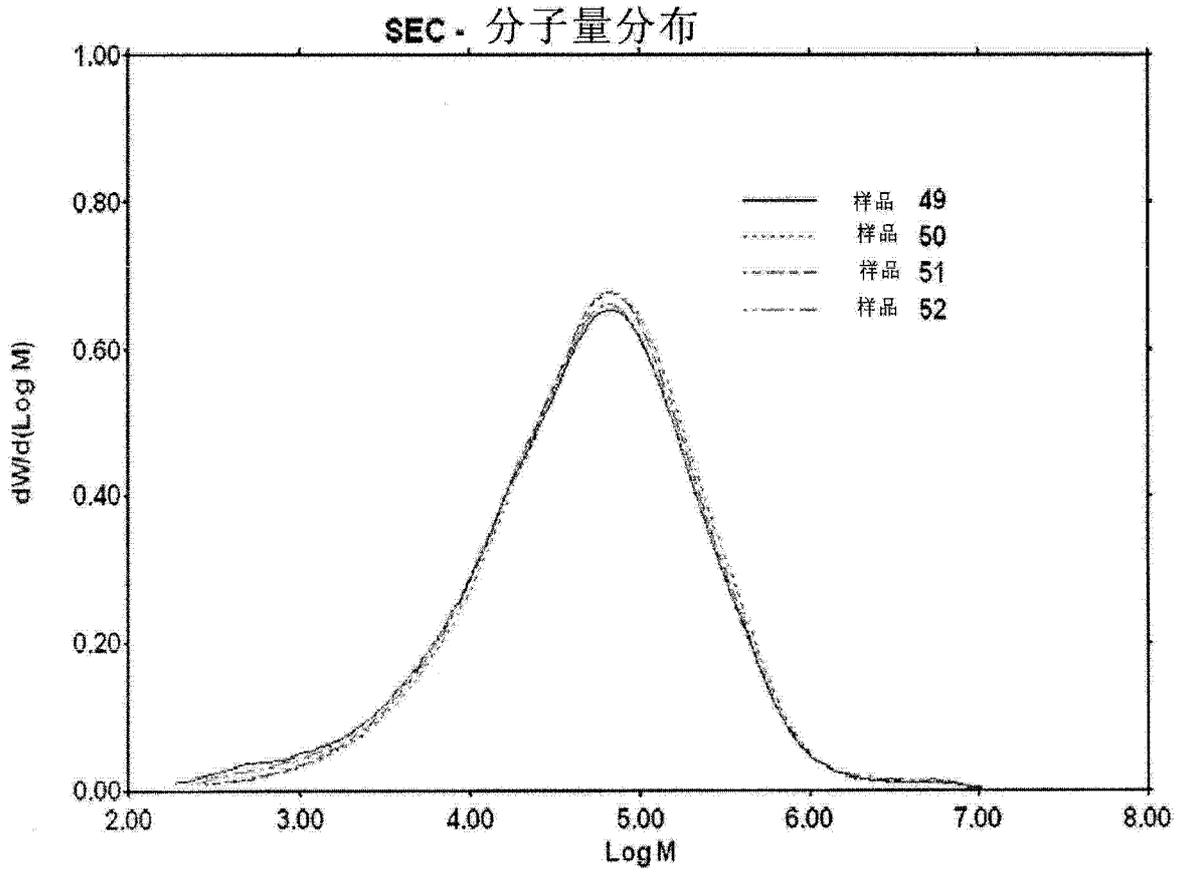


图 4

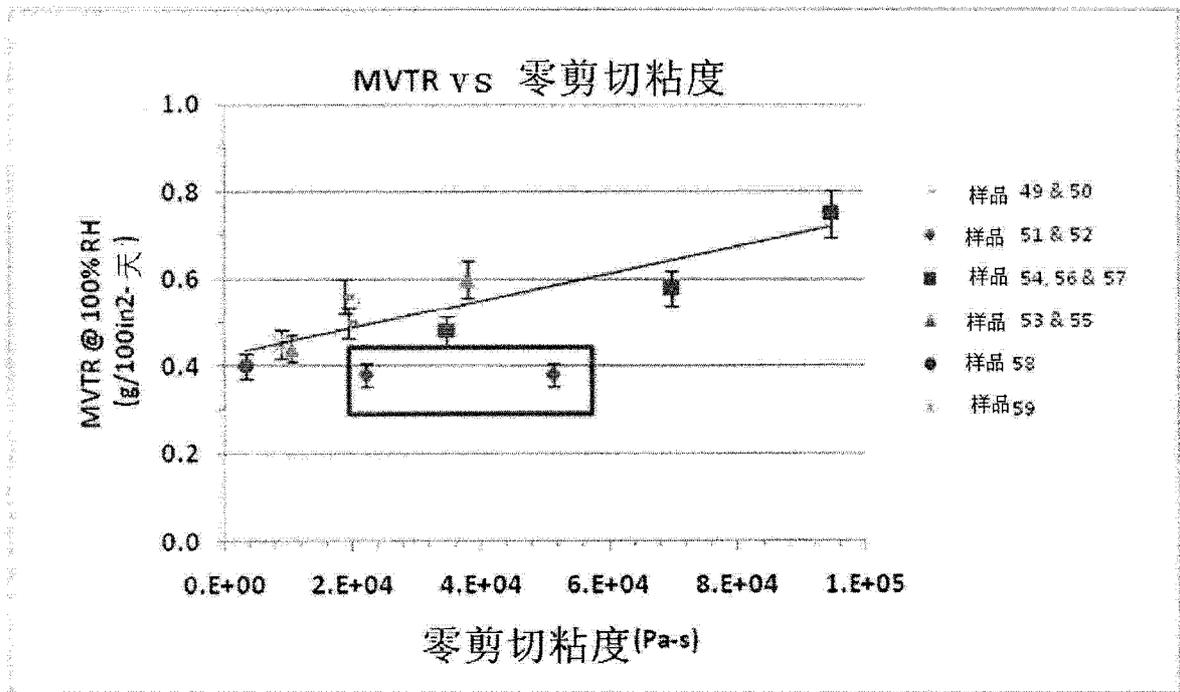


图 5