



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107636028 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(21)申请号 201680028584.0

J·A·M·卡尼奇 D·F·森德斯

(22)申请日 2016.03.10

M·E·蒂东尼

(30)优先权数据

15173732.7 2015.06.25 EP

62/149,814 2015.04.20 US

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.17

(51)Int.Cl.

C08F 210/16(2006.01)

C08F 210/14(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/021751 2016.03.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/171808 EN 2016.10.27

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 叶璇 M·W·赫尔特卡姆

L·G·麦卡洛 G·S·戴

权利要求书3页 说明书31页 附图5页

(54)发明名称

包含氟化物化的载体的催化剂组合物及其
使用方法

(57)摘要

本发明涉及包括氟化物化的二氧化硅、烷基
铝氧烷活化剂和桥接的单环戊二烯基第4族过渡
金属化合物的催化剂体系,其中所述氟化物化的
载体没有在400℃或更高的温度被煅烧,和该催
化剂体系优选地使用湿混方法、特别是含水方法
制备。

1. 催化剂体系,其包含氟化物化的二氧化硅载体、烷基铝氧烷活化剂和桥接的单环戊二烯基第4族过渡金属化合物的反应产物,其中所述氟化物化的二氧化硅载体没有在400℃或更高的温度下被煅烧。

2. 权利要求1所述的催化剂体系,其中所述过渡金属化合物由下式表示:



其中每个Cp独立地表示可被取代或未取代的环戊二烯基基团,M为第4族过渡金属,G为式JR*_z表示的杂原子基团,其中J为N、P、O或S,和R*为C₁-C₂₀烃基基团,z为1或2,T为桥接基团,和y为1,X为离去基团,和m=1,n=1,2或3,q=1,2或3,和m+n+q之和等于过渡金属的氧化态。

3. 权利要求2所述的催化剂体系,其中M为Ti。

4. 权利要求2或权利要求3所述的催化剂体系,其中每个Cp为可被取代或未取代的环戊二烯,茛或茛,M为钛,和每个X独立地表示卤素基团,氢基团,烷基基团,烯基基团或芳基烷基基团。

5. 前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中所述活化剂进一步包含非配位阴离子活化剂。

6. 前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中所述活化剂包括甲基铝氧烷。

7. 前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中G为式NR*表示的杂原子基团,其中R*为甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,环辛基,环十二烷基,癸基,十一烷基,十二烷基,金刚烷基或其异构体。

8. 前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中所述桥接的单环戊二烯基过渡金属化合物包含以下的一种或多种:

二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷基氨基)二甲基钛,

二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷基氨基)二氯化钛,

二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(叔丁基氨基)二甲基钛,

二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(叔丁基氨基)二氯化钛,

$\mu-(CH_3)_2Si$ (环戊二烯基)(1-金刚烷基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2Si$ (3-叔丁基环戊二烯基)(1-金刚烷基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2$ (四甲基环戊二烯基)(1-金刚烷基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2Si$ (四甲基环戊二烯基)(1-金刚烷基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2C$ (四甲基环戊二烯基)(1-金刚烷基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2Si$ (四甲基环戊二烯基)(1-叔丁基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2Si$ (茛基)(1-叔丁基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2Si$ (四甲基环戊二烯基)(1-环十二烷基氨基)M(R)₂;

$\mu-(C_6H_5)_2C$ (四甲基环戊二烯基)(1-环十二烷基氨基)M(R)₂;

$\mu-(CH_3)_2Si$ (η^5 -2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)(叔丁基氨基)M(R)₂;

其中M选自Ti,Zr,和Hf,以及R选自卤素或C₁-C₅烷基。

9. 前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中m+n+q之和等于2、3或4。

10. 前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中J为N或O,和R*选自甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基或其异构体。

11. 前述权利要求中任一项所述的催化剂体系,其中所述氟化物化的载体在100至低于400℃的温度被煅烧。

12. 生产乙烯聚合物的方法,包括:i) 在气相或淤浆相中使乙烯以及任选地C₃-C₂₀共聚单体与包含氟化物化的二氧化硅载体、烷基铝氧烷活化剂和桥接的单环戊二烯基第4族过渡金属化合物的催化剂体系接触,其中所述氟化物化的载体没有在400℃或更高的温度下被煅烧,和ii) 获得包含至少50mol%乙烯的乙烯聚合物。

13. 权利要求12所述的方法,其中所述乙烯聚合物包含乙烯和至少一种C₃-C₂₀共聚单体并具有双峰组成分布。

14. 权利要求12或权利要求13所述的方法,其中所述乙烯聚合物具有通过凝胶渗透色谱法测定的多峰分子量分布。

15. 权利要求12-14中任一项所述的方法,其中所述催化剂体系通过包括以下的方法制备:将氟化物化合物与极性溶剂合并,然后与非极性溶剂和二氧化硅载体的淤浆合并,除去所述非极性溶剂,之后将所述煅烧载体与可与所述非极性溶剂相同或不同的第二溶剂、桥接的单环戊二烯基第4族过渡金属化合物和活化剂合并,其中在与所述活化剂和/或催化剂化合物合并之前或之后所述氟化物化的载体在100至低于400℃的温度被煅烧。

16. 权利要求15所述的方法,其中所述极性溶剂为水,并且水与非极性溶剂的比例(按重量计)为1:10-1:1,000。

17. 权利要求15或权利要求16所述的方法,其中所述非极性溶剂为甲苯,戊烷,己烷,苯或氯仿。

18. 权利要求12-17中任一项所述的方法,其中所述氟化物化合物为以下中的一种或多种: NH₄BF₄, (NH₄)₂SiF₆, NH₄PF₆, NH₄F, (NH₄)₂TaF₇, NH₄NbF₄, (NH₄)₂GeF₆, (NH₄)₂SmF₆, (NH₄)₂TiF₆, (NH₄)₂ZrF₆, MoF₆, ReF₆, GaF₃, SO₂ClF, F₂, SiF₄, SF₆, ClF₃, ClF₅, BrF₅, IF₇, NF₃, HF, BF₃, NHF₂和NH₄HF₂。

19. 权利要求12-18中任一项所述的方法,其中所述催化剂体系包含一种催化剂化合物。

20. 权利要求12-19中任一项所述的方法,其中所述活化剂包含甲基铝氧烷。

21. 权利要求12-20中任一项所述的方法,其中所述活化剂进一步包含非配位阴离子活化剂。

22. 权利要求12-21中任一项所述的方法,其中所述方法在约0℃-约300℃的温度,在范围在约0.35MPa-约10MPa的压力,和以至多300分钟的时间进行。

23. 权利要求12-22中任一项所述的方法,其中存在所述共聚单体,并且其选自丙烯,丁烯,戊烯,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十一碳烯,十二碳烯或其混合物。

24. 权利要求12-23中任一项所述的方法,其中所述氟化负载的催化剂体系通过包括以下的方法制备:将氟化物化合物与水合并,然后与非极性溶剂和载体的淤浆合并,除去所述非极性溶剂,之后将所述煅烧载体与可与所述非极性溶剂相同或不同的第二溶剂、两种催化剂化合物和活化剂合并,其中在与所述活化剂和/或催化剂化合物合并之前或之后所述氟化物化的载体被在100至低于400℃的温度煅烧。

25. 权利要求24所述的方法,其中水与非极性溶剂之比(按重量计)为1:10-1:1000;所述非极性溶剂为甲苯,戊烷,己烷,苯或氯仿;和所述氟化物化合物为以下中的一种或多种:

NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4PF_6 , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, NH_4NbF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SmF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, MoF_6 , ReF_6 , GaF_3 , SO_2ClF , F_2 , SiF_4 , SF_6 , ClF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_7 , NF_3 , HF , BF_3 , NHF_2 和 NH_4HF_2 。

包含氟化物化的载体的催化剂组合物及其使用方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求2015年4月20日提交的美国临时申请序列号62/149,814和2015年6月25日提交的欧洲申请号15173732.7的优先权,两者的公开内容通过引用全部并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及包含单环戊二烯基过渡金属化合物、氟化物化的载体和任选的活化剂的新型催化剂组合物及其用途。

[0004] 发明背景

[0005] 烯烃聚合催化剂在工业上有巨大的用途。因此,有兴趣找到新的催化剂体系,其提高催化剂的商业可用性,并允许生产具有改善性能的聚合物。用于烯烃聚合的催化剂通常基于环戊二烯基过渡金属化合物作为催化剂前体,它们用铝氧烷或含有非配位阴离子的活化剂活化。

[0006] 典型的茂金属催化剂体系包括茂金属催化剂,载体和活化剂。负载的催化剂体系用于许多聚合工艺,经常用于淤浆或气相聚合工艺。例如,US 6,846,770和US 6,664,348披露了催化剂组合物,其含有至少一种茂金属,和至少一种活化剂,以及使用含氟化合物氟化物化的载体。还参见,WO 05/075525;US 2002/007023;WO 2003/025027;US 2005/0288461;和US 2014/0031504。

[0007] 茂金属经常与其它催化剂,或甚至其它茂金属结合,从而尝试改性聚合物性能。参见例如,US 8,088,867。类似地,US 5,516,848披露了使用用铝氧烷或非配位阴离子活化的基于两种不同的环戊二烯基的过渡金属化合物。具体来说,该实例披露了催化剂化合物与比如用活化剂活化的 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$ 和 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_2$,或 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{N-c-C}_{12}\text{H}_{23})\text{TiCl}_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{HfMe}_2$, (Ind=茚基),所述活化剂比如甲基铝氧烷或N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,从而产生具有双峰分子量分布(M_w/M_n),不同量的全同立构规整度(在实施例2、3和4中的产物中为12至52重量%的全同立构聚丙烯),重均分子量超过100,000以及一些甚至高达120万的聚丙烯用作热塑性塑料。还参见,US 4,701,432;US 5,077,255;US 7,141,632;US 6,207,606;US 8,598,061;Hong等人在Immobilized $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N-t-Bu})\text{TiCl}_2/(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ Hybrid Metallocene Catalyst System for the Production of Poly(ethylene-co-己烯) with Psuedo-bimodal Molecular重量and Inverse Co单体Distribution, (Polymer Engineering and Science-2007, DOI 10.1002/pen, 第131-139页,在Wiley InterScience上在线出版(www.interscience.wiley.com) 2007 Society of Plastics Engineers);US 2012/0130032;US 7,192,902;US 8,110,518;US 7,355,058;US 5,382,630;US 5,382,631;US 8,575,284;US 6,069,213;Kim, J.D. 等人, J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem., 38, 1427 (2000); Iedema, P.D. 等人, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 36 (2004);US 6,656,866;US 8,815,357;US 2004/259722;US 2014/0031504;US 5,135,526;US 7,385,015;WO 2007/080365;WO 2012/006272;WO 2014/0242314;WO 00/12565;WO 02/060957;WO 2004/046214;WO 2009/146167;和EP 2 374 822

A。

[0008] 本领域仍存在用于烯烃聚合的新的和改进的催化剂体系的需求,从而实现提高的活性或特定的聚合物性能,比如高熔点、高分子量,以提高转化率或共聚单体纳入,或改变共聚单体分布但不破坏所得聚合物的性能。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及催化剂体系,其包含氟化物化的二氧化硅,烷基铝氧烷活化剂和桥接的单环戊二烯基第4族过渡金属化合物,其中所述氟化物化的载体没有在400℃或更高的温度下被煅烧。

[0011] 本发明还涉及生产乙烯聚合物的方法,包括:i)在气相或淤浆相中使乙烯和C₃-C₂₀共聚单体与包含氟化物化的载体、烷基铝氧烷活化剂和桥接的单环戊二烯基第4族过渡金属化合物的催化剂体系接触,其中所述氟化物化的载体没有在400℃或更高的温度下被煅烧,和ii)获得包含至少50mol%乙烯的聚合物。

[0012] 本发明还涉及催化剂体系,其包含氟化物化的载体,烷基铝氧烷活化剂,和一种茂金属催化剂化合物,其中所述茂金属由下式表示:



[0014] 其中每个Cp独立地表示可被取代或未取代的环戊二烯基基团(比如环戊二烯,茚,或芴),M为第4族过渡金属,例如,钛,锆,铪,G为键接到M的含杂原子的基团,以及任选地,T由式JR_z*表示,其中J为N、P、O或S,和R*为C₁-C₂₀烃基基团,z为1或2,T为桥接基团,和y为0或1,X为离去基团(比如卤素基团,氢基团,烷基基团,烯基基团或烷基芳基基团),和m=1,n=1、2或3,q=1、2或3,和m+n+q之和等于过渡金属的氧化态;其中优选地,m=1,n=1,和y=1。

[0015] 附图简述

[0016] 图1用实施例2中负载的催化剂A生产的LLDPE的GPC。

[0017] 图2用实施例2中负载的催化剂B生产的LLDPE的GPC。

[0018] 图3用实施例2中负载的催化剂C生产的LLDPE的GPC。

[0019] 图4用实施例2中负载的催化剂B生产的LLDPE的TREF。

[0020] 图5用实施例2中负载的催化剂C生产的LLDPE的TREF。

[0021] 发明详述

[0022] 为了本发明及其权利要求的目的,使用如Chemical and Engineering News,63(5),pg.27,(1985)中所述的元素周期表的新编号方案,例如,“第4族金属”为该周期表第4族的元素,例如,Hf、Ti或Zr。

[0023] “烯烃”或被称为“alkene”为碳和氢的具有至少一个双键的直链、支化或环状化合物。为了本说明书及其所附权利要求的目的,当聚合物或共聚物被称为包含烯烃时,存在于该聚合物或共聚物中的烯烃为烯烃的聚合的形式。例如,当共聚物被描述为“乙烯”含量为35重量%至55重量%时,应理解,共聚物中的聚合单元来自聚合反应中的乙烯,所述衍生单元以35重量%至55重量%存在,基于共聚物的重量。“聚合物”具有两种或更多种相同或不同的聚合单元。“均聚物”为具有相同聚合单元的聚合物。“共聚物”为具有两种或更多种彼此不同的聚合单元的聚合物。“三元聚合物”为具有三种彼此不同的聚合单元的聚合物。用于描绘聚合单元的“不同的”是指,聚合单元彼此有至少一个原子不同或是异构不同的。因此,这里使用的共聚物的定义包括三元聚合物等。“乙烯聚合物”或“乙烯共聚物”为包含至

少50mol%乙烯衍生的单元的聚合物或共聚物,“丙烯聚合物”或“丙烯共聚物”为包含至少50mol%丙烯衍生的单元的聚合物或共聚物,以此类推。

[0024] 为了本发明的目的,乙烯应被视为 α -烯烃。

[0025] 为了本发明及其权利要求的目的,术语“取代的”是指,氢基团被杂原子或含杂原子的基团替换。例如,“取代的烷基”为由碳和氢组成的其中至少一个碳被杂原子替换或至少一个氢被含杂原子的基团替换的基,其中每个杂原子独立地选自第13-16族,但排除碳,并优选地选自B、Al、Si、Ge、N、P、O、S和Se。

[0026] 这里使用的 M_n 为数均分子量, M_w 为重均分子量,和 M_z 为 z 均分子量,wt%为重量百分比,和mol%为摩尔百分比。分子量分布(MWD),也被称为多分散度,被定义为 M_w 除以 M_n 。除非另有说明,所有分子量单位(例如 M_w , M_n , M_z)为g/mol。以下缩写可用于本文:Me是甲基,Et是乙基,Pr是丙基,cPr是环丙基,nPr是正丙基,iPr是异丙基,Bu是丁基,nBu是正丁基,iBu是异丁基,sBu是仲丁基,tBu是叔丁基,Oct为辛基,Ph为苯基,Bn为苄基,Cp为环戊二烯基,Cp*为五甲基环戊二烯基,Ind为环基,Flu为苄基,MAO为甲基铝氧烷。

[0027] 为了本发明及其权利要求的目的,“催化剂体系”为至少一种催化剂化合物,至少一种活化剂,任选的助活化剂,和氟化物化的载体材料的组合。为了本发明及其权利要求的目的,当催化剂体系被描述为包含组分的中性稳定形式时,本领域技术人员将理解,组分的离子形式是与单体反应以生产聚合物的形式。

[0028] 在这里的说明中,茂金属催化剂可被描述为催化剂前体,前催化剂化合物,茂金属催化剂化合物或过渡金属化合物,这些术语可互换使用。

[0029] 茂金属催化剂被定义为有机金属过渡金属化合物,其具有结合到过渡金属的至少一个 π -结合中环戊二烯基部分(或取代的环戊二烯基部分)。

[0030] 为了本发明及其权利要求的与茂金属催化剂化合物相关的目的,术语“取代的”是指,氢基团被烷基基团、卤代烷基基团、卤素或含杂原子的基团替换。例如,甲基环戊二烯(Cp)为被甲基基团取代的Cp基团。

[0031] 为了本发明及其权利要求的目的,“烷氧化物”包括其中烷基基团为C₁-C₁₀烷基的那些。该烷基基团可为直链、支化或环状。该烷基基团可为饱和的或不饱和的。在一些实施方案中,该烷基基团可包含至少一个芳族基团。

[0032] 本发明涉及包含氟化物化的载体,烷基铝氧烷活化剂,和至少一种茂金属催化剂化合物的催化剂体系,其中所述茂金属为桥接的单环戊二烯基第4族过渡金属化合物,优选地,该茂金属由下式表示:

[0033] $T_yCp_mMG_nX_q$

[0034] 其中Cp为环戊二烯基基团(比如环戊二烯,茚或茚)可被取代或未取代的,M为第4族过渡金属,例如钛,锆,钪,G为式JR*_z表示的杂原子基团,其中J为N、P、O或S,和R*为C₁-C₂₀烷基基团,和 z 为1或2,T为桥接基团,和 y 为0或1,X为离去基团(比如卤素基团,氢基团,烷基基团,烯基基团或烷基芳基基团),和 $m=1$, $n=1,2$ 或3, $q=1,2$ 或3,和 $m+n+q$ 之和等于过渡金属的氧化态(比如2,3,4,优选地,4);其中优选地, $m=1$, $n=1$ 以及 $y=1$ 。

[0035] 催化剂化合物以1-100 μ mol/g负载的催化剂,优选地,20-60 μ mol/g负载的催化剂存在于载体上。

[0036] 本发明还涉及茂金属催化剂组合物,其包含至少三种组分的反应产物:(1)一种或

多种具有一个环戊二烯基基团的桥接的茂金属；(2) 一种或多种烷基铝氧烷活化剂；和(3) 一种或多种氟化物化的载体组合物，其中所述氟化物化的载体组合物没有在400℃或更高被煅烧，优选地，该氟化物化的载体组合物在100℃-395℃，或者125℃-350℃，或者150℃-300℃的温度被煅烧。

[0037] 典型地，本文所述的氟化物化的载体通过以下方式制备：将极性溶剂(比如水)和氟化剂(比如 SiF_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)的溶液与载体淤浆(比如二氧化硅的甲苯淤浆)合并，然后干燥直至其自由流动，并任选地煅烧(典型地在超过100℃的温度至少1小时)。然后将载体与活化剂和催化剂化合物合并(分开地或一起)。

[0038] 氟化物化的载体

[0039] 这里使用的，短语“氟化物化的载体”和“氟化物化的载体组合物”是指这样的载体，期望地为粒状和多孔的，其被至少一种无机含氟化合物处理过。例如，氟化物化的载体组合物可以为二氧化硅载体，其中一部分二氧化硅羟基基团被氟或含氟化合物替换。类似地，术语“载体组合物”是指这样的载体，期望地为粒状和多孔的，其被至少一种含氟化合物处理过。合适的含氟化合物包括，但不限于，无机含氟化合物和/或有机含氟化合物。

[0040] 适用于本发明的载体通常为多孔材料并且可以包括有机材料，无机材料和无机氧化物。期望地，载体适用于本发明包括滑石，粘土，二氧化硅，氧化铝，氧化镁，氧化锆，铁氧化物，氧化硼，氧化锌，氧化钡，氧化钽，磷酸铝凝胶，聚氯乙烯和取代的聚苯乙烯及它们的混合物。其他有用的载体材料包括沸石，粘土，有机粘土或任何其它有机或无机载体材料等或它们的混合物。

[0041] 优选地，载体材料为细分形式的无机氧化物。用于本文所述的催化剂体系的合适的无机氧化物材料包括第2、4、13和14族金属氧化物，比如二氧化硅、氧化铝和它们的混合物。可以单独使用或与二氧化硅或氧化铝组合使用的其它无机氧化物为氧化镁，二氧化钛，氧化锆等。然而，还可以使用其它合适的载体材料，例如，细分的功能化聚烯烃，比如细分的聚乙烯。特别有用的载体包括氧化镁，二氧化钛，氧化锆，蒙脱石，页硅酸盐，沸石，滑石，粘土等。另外，可以使用这些载体材料的组合，例如，二氧化硅-铬，二氧化硅-氧化铝，二氧化硅-二氧化钛等。优选的载体材料包括 Al_2O_3 ， ZrO_2 ， SiO_2 ，和它们的组合，更优选地， SiO_2 ， Al_2O_3 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在本发明优选的实施方案中，载体为二氧化硅。

[0042] 优选的是，载体材料，优选地无机氧化物，优选地二氧化硅，其表面积范围在约10-约800 m^2/g (或者约10-约700 m^2/g)，孔体积范围在约0.1-约4.0 cc/g 且平均粒度范围在约5-约500 μm 。更优选地，载体材料的表面积范围在约50-约500 m^2/g ，孔体积在约0.5-约3.5 cc/g 以及平均粒度在约10-约200 μm 。最优选地，载体材料的表面积范围在约100-约400 m^2/g ，孔体积约0.8-约3.0 cc/g 以及平均粒度约5-约100 μm 。可用于本发明的载体材料的平均孔尺寸范围在10-1000 Å，优选地，50-约500 Å，和最优选地，75-约350 Å。在一些实施方案中，载体材料为高表面积、无定形二氧化硅(表面积=300 m^2/gm ；孔体积为1.65 cm^3/gm)。有用的二氧化硅以商品名DAVISON™952，DAVISON™948或DAVISON™955由W.R.Grace and Company的Davison Chemical Division销售。总表面积，也被称为“表面积”和总孔体积，也被称为“孔体积”，和平均孔直径通过利用氮的吸收和解吸(液氮温度，77K)的Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法用Micromeritics Tristar II 3020仪器在对粉末350℃脱气四小时后进行在。关于该方法的更多信息可以参见例如“Characterization of Porous

Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”, S. Lowell等人, Springer, 2004。平均粒度, 也被称为“粒度”或“颗粒直径”使用可获自英国Worcestershire的Malvern Instruments, Ltd.的Mastersizer™3000 (范围在1-3500 μm)测定。

[0043] 在特别有用的实施方案中, 载体为二氧化硅, 是期望地多孔的并具有的表面积范围在约10-约800 m^2/g , 总孔体积范围在约0.1-约4.0 cc/g 以及平均粒径范围在约10-约500 μm 。更期望地, 该表面积范围在约50-约500 m^2/g , 该孔体积范围在约0.5-约3.5 cc/g 以及平均粒径范围在约15-约150 μm 。最期望地, 该表面积范围在约100-约400 m^2/g , 该孔体积范围在约0.8-约3.0 cc/g 以及该平均粒径范围在约20-约100 μm 。典型的多孔二氧化硅载体材料的平均孔直径范围在约10-约1,000 Å。期望地, 载体材料的平均孔直径为约50-约500 Å, 和最期望地约75-约350 Å。

[0044] 适于为载体提供氟的氟化合物可为有机或无机氟化合物并且期望地为无机含氟化合物。这样的无机含氟化合物可为任何含有氟原子的化合物, 只要其不含碳原子。特别期望的是, 无机含氟化合物选自 NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4PF_6 , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$, NH_4NbF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SmF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, MoF_6 , ReF_6 , GaF_3 , SO_2ClF , F_2 , SiF_4 , SF_6 , ClF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_7 , NF_3 , HF , BF_3 , NHF_2 和 NH_4HF_2 。在这些中, 六氟硅酸铵、 SiF_4 和四氟硼酸铵是特别有用的。还可使用两种或更多种无机含氟化合物的组合。

[0045] 六氟硅酸铵和四氟硼酸铵氟化合物典型地为如二氧化硅载体那样的固体微粒。用氟化合物处理载体的有用的方法为以0.01-10.0毫摩F/g载体, 期望地范围在0.05-6.0毫摩F/g载体, 和最期望地范围在0.1-3.0毫摩F/g载体的浓度简单地共混来干混该两种组分。氟化合物可以在加入容器以脱水或煅烧载体之前或之后与载体干混。因此, 存在于载体上的氟浓度优选地范围在0.1-25wt%, 或者0.19-19wt%, 或者0.6-3.5wt%, 基于载体的重量计。

[0046] 用氟化合物处理载体的另一方法是将氟化合物溶于溶剂, 比如水中, 然后使载体(干的或与水或烃溶剂合并的)与含有氟化合物的溶液接触。当使用水并且二氧化硅为载体时, 期望使用低于载体总孔体积的量的水。

[0047] 典型的干混方法的缺点在于, 氟化剂(比如六氟硅酸铵-密度约2.1 g/cm^3)与二氧化硅(例如, 比如Davison™948-密度约0.7 g/cm^3)之间的密度差使得难以将氟化剂均匀地/均一地分布在二氧化硅载体中。密度差还导致使六氟硅酸铵沉淀在由干混方法衍生的氟化物化的二氧化硅中。在两周的时间内, 观察储存在瓶子中的氟化物化的二氧化硅(通过干混方法制备)中六氟硅酸铵浓度。这样的沉淀可以导致商业规模上的操作问题。

[0048] 为了克服这些问题, 已开发了替代方法(湿混)。湿混方法采用最少量的极性溶剂(例如, 水或甲醇, 乙醇, 异丙醇, 能够溶解氟化物化合物(比如六氟硅酸铵)的任何溶剂以溶解氟化剂(例如, 六氟硅酸铵)。然后将氟化物化合物溶液(比如六氟硅酸铵溶液)加入在非极性溶剂(例如, 甲苯或苯, 氯仿等)中的二氧化硅淤浆, 然后剧烈搅拌所得混合物。氟化物化合物(比如六氟硅酸铵)的极性/亲水性质导致其吸附在亲水性二氧化硅表面上。当非极性溶剂被除去(通过过滤)时, 得到具有均匀分布氟化剂(比如六氟硅酸铵)的并准备好用于随后的干燥和煅烧步骤的二氧化硅。湿混方法(特别是湿方法的含水形式)也提供了简化的后处理和快速干燥。煅烧可以基于使用的少量水或其它极性溶剂而以更短的时间进行。

[0049] 该方法减少或消除与其它方法相关的二氧化硅中氟化剂的非均匀分布。另外,通过湿式方法制备的氟化物化的二氧化硅具有优异的可操作性,而通过干混法方法制备的氟化物化的二氧化硅经常由于催化剂进料管线的频繁堵塞而导致差的可操作性。

[0050] 二氧化硅的脱水或煅烧不必要在与氟化合物的反应之前进行,但如果需要也可以进行。期望地,二氧化硅与氟化合物之间的反应在约100℃-约400℃,和更期望约约150℃-约350℃约的温度进行二至八小时。

[0051] 在一种实施方案中,氟化物化的载体组合物可大体由下式表示:Sup-F,其中“Sup”为载体,“F”为结合到该载体的氟原子。氟原子可以直接或间接地、化学地或物理地结合到载体。化学或物理键接的实例分别为共价和离子键接。

[0052] 在另一实施方案中,氟化物化的载体组合物由下式表示:Sup-LF_n,其中“Sup”为载体,优选地其选自滑石,粘土,二氧化硅,氧化铝,氧化镁,氧化锆,铁氧化物,氧化硼,氧化钙,氧化锌,氧化钡,氧化钪,磷酸铝凝胶,聚氯乙烯和取代的聚苯乙烯;“L”为第一成员,其选自(i)足以将F结合到Sup的键接;(ii)结合到Sup和结合到F的B,Ta,Nb,Ge,Ga,Sn,Si,P,Ti,Mo,Re,Al或Zr;和(iii)O,其结合到Sup并结合到选自B,Ta,Nb,Ge,Ga,Sn,Si,P,Ti,Mo,Re,Al或Zr的第二成员,该第二成员结合到F;“F”为氟原子;和“n”为1-7的数。

[0053] 足以将F结合到Sup的键接的实例为化学或物理键接,比如,例如,共价和离子键接。

[0054] 然后典型地将氟化物化的载体材料在非极性溶剂中淤浆化,并使所得淤浆与茂金属化合物和活化剂的溶液接触。在一些实施方案中,氟化物化的载体材料的淤浆首先与活化剂接触范围在约0.5小时至约24小时,约1小时-约16小时或从约2小时至约8小时的一段时间。然后将茂金属化合物的溶液与分离的氟化物化的载体/活化剂接触。在一些实施方案中,负载的催化剂体系在原位产生。在备选实施方案中,氟化物化的载体材料的淤浆首先与催化剂化合物接触范围在约0.5小时至约24小时,约1小时(或2小时)-约16小时或从约2小时(或4小时)-约8小时的一段时间。然后将负载的茂金属化合物的淤浆与活化剂溶液接触。

[0055] 茂金属、活化剂和氟化物化的载体的混合物可以加热到约0℃-约70℃,优选地,约23℃-约60℃,优选地在室温加热。接触时间典型地范围在约0.5小时-约24小时,约2小时-约16小时或约4小时-约8小时。

[0056] 在本发明的优选的实施方案中,氟化物化的载体材料在非极性溶剂中淤浆化,所得淤浆与甲基铝氧烷的溶液(典型地30重量%MAO在甲苯中)接触。然后将氟化物化的载体/MAO混合物加热到升高的温度(30℃-120℃,优选地80-100℃)并剧烈搅拌一段时间(0.1-24小时,优选地,1-3小时)。将载体/活化剂通过过滤分离,用非极性溶剂(例如,甲苯,戊烷,己烷等)漂洗,并干燥。然后将分离的载体/活化剂在非极性溶剂(例如,甲苯)中淤浆化,然后将金属化合物/化合物的溶液与载体/活化剂淤浆接触。然后可施加剧烈搅拌。

[0057] 在本发明的优选的实施方案中,将氟化物化的载体材料以固体形式在剧烈搅拌下缓慢加入到非极性溶剂(例如甲苯)中的MAO的溶液中(典型地在室温下)。这种添加顺序,即缓慢并逐步加入氟化物的二氧化硅至MAO溶液,被称为“反向添加”。氟化物化的二氧化硅添加完毕后,随后将氟化物化的载体/MAO混合物在剧烈搅拌一段时间(0.1-24小时,优选地1-3小时)下加热到升高的温(30℃-120℃,优选地,80-100℃)。载体/活化剂通过过滤分离,用非极性溶剂(例如,甲苯、戊烷、己烷等)漂洗,并干燥。然后将分离的载体/活化剂在非极性

溶剂(例如,甲苯)中淤浆化,然后使一种或多种茂金属化合物与载体/活化剂淤浆接触。可施加剧烈搅拌。

[0058] 在其它都相同的条件下,与其中MAO溶液加入氟化物化的二氧化硅在非极性溶剂中的淤浆的“传统添加”方法相比,用“反向添加”方法将MAO固定化在氟化物化的二氧化硅表面上对许多催化剂提供更高的聚合活性。

[0059] 合适的非极性溶剂是这里使用的所有反应物即活化剂和茂金属化合物在其中至少部分地可溶并且在反应温度下为液体的物质。优选的非极性溶剂是烷烃,比如异戊烷,己烷,正庚烷,辛烷,壬烷和癸烷,但各种其它材料包括环烷烃,比如环己烷,芳烃,比如苯,甲苯和乙苯也可使用。

[0060] 在本发明的优选的实施方案中,本文描述的氟化物化的载体通过以下方式制备:将极性溶剂和氟化剂(比如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)的溶液与载体的淤浆(比如二氧化硅的甲苯淤浆)合并,干燥直至自由流动,任选地,煅烧(典型地在 100°C - 400°C 的温度至少1小时),然后将活化剂和催化剂化合物合并(活化剂和催化剂化合物可分开地或一起加入载体)。

[0061] 在本发明的另一实施方案中,水与溶剂之比(按重量计)为1:10-1:1000,优选地为1:20-1:50。

[0062] 在本发明的另一实施方案中,氟化物化的二氧化硅载体能够固定大于 5.0mmol “Al”每克二氧化硅,和优选地,大于 6.0mmol “Al”/克二氧化硅。可以固定在1克氟化物化的二氧化硅上的“Al”(来自烷基铝氧烷,比如MAO)通过铝滴定实验测定。滴定在 100°C 在环境压力下进行,使铝氧烷(15mmol Al)和1克氟化物化的二氧化硅反应3小时。之后,二氧化硅用甲苯洗涤(10ml,3次),然后用戊烷洗涤(10ml,3次)。然后收集固体,并真空干燥8小时,直到溶剂除去。然后将样品称重,并将重量差除以铝化合物的Mw(Mw如Chemical and Engineering News,63(5),27页,(1985)中所报告的)。甲基铝氧烷被限定为 Me-Al-O 。以下实施例中的“二氧化硅-1”的“Al”吸收量为约 5.5mmol Al/克,而二氧化硅-2的“Al”吸收量为约 6.8mmol /克。较高的Al吸收量(或加载量)经常是期望的,是期望的,因为认为这提供较高的聚合活性,条件是二氧化硅和催化剂前体保持不变。在本发明的有用的实施方案中,包含氟化物化的二氧化硅载体的催化剂体系固定大于 5.0mmol “Al”每克二氧化硅,和优选地,大于 6.0mmol “Al”每克二氧化硅。

[0063] 或者,氟化物化的二氧化硅载体优选地含有低于 0.05mmol /克氟化剂(比如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$),优选地,低于 0.02mmol /克氟化剂,通过 ^1H NMR测得。

[0064] 或者,氟化物化的二氧化硅载体的表面积大于 $200\text{m}^2/\text{g}$,优选地,大于 $250\text{m}^2/\text{g}$,通过BET测定。或者,合并的氟化物化的二氧化硅载体和活化剂(比如MAO)的表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$,优选地大于 $350\text{m}^2/\text{g}$,通过BET测定。

[0065] 在其中 SiF_4 和/或 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 为氟化物化剂的实施方案中,在烷基铝氧烷与氟化物化的载体合并后立即,该合并物优选地含有低于 0.04mmol 每克二氧化硅(优选地,低于 0.02mmol ,优选地,低于 0.01mmol)的四烷基硅烷每克载体,如通过 ^1H NMR测定(其中烷基衍生自烷基铝氧烷)。

[0066] 在有用的实施方案中,氟化物化的载体中每克二氧化硅的氟 mmol 之比为0.1-1.5,优选地0.2-1.2,优选地0.4-1.0。

[0067] 对于使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 制备的氟化物化的二氧化硅,二氧化硅中残余 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的量

应等于或低于 $0.04\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6/\text{g}$ 二氧化硅,优选地,等于或低于 $0.02\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6/\text{g}$ 二氧化硅,更优选地,等于或低于 $0.01\text{mmol}(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6/\text{g}$ 二氧化硅。

[0068] 催化剂化合物

[0069] 有用的催化剂包括下式表示的化合物:

[0070] $\text{TyCp}_m\text{MG}_n\text{X}_q$

[0071] 其中Cp为可被取代或未取代的环戊二烯基基团(比如环戊二烯、茚或茱),M为第4族过渡金属,例如钛,锆,钪,G为式 JR^*_z 表示的杂原子基团,其中J为第15或16族元素,优选地,N、P、O或S,和R*为直链,支化或环状烃基基团具有1-20个碳原子,z为1或2,T为桥接基团,和y为0或1,每个X独立地表示离去基团,或两个X连接并结合到金属原子以形成金属环状环或两个X连接以形成螯合配体,二烯配体或亚烷基配体;和 $m=1$, $n=1,2$ 或3, $q=1,2$ 或3,和 $m+n+q$ 之和等于过渡金属的氧化态(优选地,2、3或4,优选地,4)。

[0072] 在本发明的优选的实施方案中,M为第4族过渡金属(优选地,Hf,Ti,和/或Zr,优选地,Ti)。

[0073] 在优选的实施方案中,M为1,n为1,y为1,每个X独立地为单价阴离子配体,q为2,以及过渡金属处于加4氧化态。

[0074] 典型地,每个G独立地表示式 JR^*_z 表示的杂原子基团,其中J为第15或16族元素,优选地,N、P、O或S(优选地,N或O,优选地,N),和R*为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基基团并且z为1或2。

[0075] 在本发明的一种实施方案中,R*为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基基团(比如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基或其异构体,包括直链,支化或 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环状异构体,以及它们的组合,比如叔丁基,新戊基,环十二烷基,环癸基,环辛基,环己基,环己基甲基等)。

[0076] 在本发明的一种实施方案中,R*为包含多环状环结构的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基基团(比如双环[2.2.1]庚基(降冰片基),双环[2.2.2]辛基,螺[4.5]癸基,八氢并环戊二烯基,金刚烷基等)。

[0077] 在一种实施方案中,当M为1时,n优选地为1,并且G为式 JR^*_z 表示的杂原子基团,其中J为第15或16族元素,优选地,N、P、O或S(优选地,N或O,优选地,N),和R*为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基基团,以及z为1或2,优选地, JR^*_z 为环十二烷基氨基,叔丁基氨基,和/或金刚烷-1-基氨基。

[0078] 在一种实施方案中,每个X可独立地为卤素基团,氢基团,烷基基团,烯基基团或芳基烷基基团。

[0079] 或者,每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基,芳基,氢基,氨基,烷氧化物,硫基,磷基,卤素基,二烯,胺,膦,醚和它们的组合,(两个X可形成稠合环或环体系的一部分),优选地,每个X独立地选自卤素基团,芳基,烷基芳基(比如苄基)和 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基基团,优选地,每个X为苄基,甲基,乙基,丙基,丁基,戊基或氯基团。

[0080] 典型地,每个Cp基团独立地表示取代的或未取代的环戊二烯,取代的或未取代的茚或取代的或未取代的茱。

[0081] 独立地为每个Cp基团可被取代基基团R的组合取代,其中每个R独立地为R基团,比如氢或烃基或取代的烃基。取代基基团R的非限制性实例包括选自下的一种或多种:氢或直链、支化烷基基,或烯基基,炔基基,环烷基基或芳基基,酰基,烷氧基,芳氧基,烷硫基,二烷基氨基,烷氧基羰基,芳基氧羰基,氨基甲酰基,烷基氨基甲酰基或二烷基氨基甲酰基,酰氧

基,酰氨基,芳酰基氨基,直链、支化或环状亚烷基基或它们的组合。在优选的实施方案中,取代基基团R具有至多50个非氢原子,优选地1-30个碳原子,它们也能够被卤素或杂原子等取代。取代基R的非限制性实例包括甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,环戊基,环己基,苄基或苯基基团等,包括它们的全部异构体,例如叔丁基,异丙基等。其它基可用作R的包括氟甲基,氟乙基,二氟乙基,碘丙基,溴己基,氯苄基,和烃基取代的有机类金属基,包括三甲基甲硅烷基,三甲基甲基,甲基二乙基甲硅烷基等;可用作R的进一步基包括:1) 卤代碳基取代的有机类金属基包括三(三氟甲基)-甲硅烷基,甲基双(二氟甲基)甲硅烷基,溴甲基二甲基甲基烷基等;2) 二取代的硼基,包括例如二甲基硼;3) 二取代的氮族基,包括二甲基胺,二甲基膦,二苯基胺,甲基苯基膦,4) 硫属基,包括甲氧基,乙氧基,丙氧基,苯氧基,甲基硫醚和乙基硫醚。此外,至少两个R基团,优选地,两个相同的R基团可连接形成具有3-20个选自碳,氮,氧,磷,硅,锗,铝,硼或它们的组合的非氢原子的环结构。

[0082] 在Cp基团的一种实施方案中,取代基R独立地为烃基基团,卤代碳基基团,卤素,或含杂原子的基团,比如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基或其异构体,N,O,S,P或被N,O,S和/或P杂原子或含有杂原子的基团(典型地具有至多12个原子,包括该N,O,S,和P杂原子)取代的C₁-C₂₀烃基。

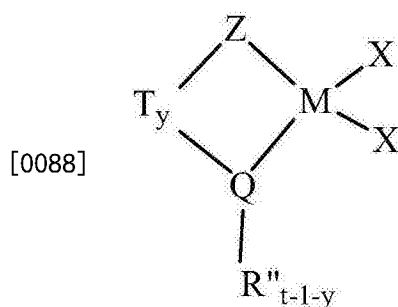
[0083] Cp基团的非限制性实例包括环戊二烯基配体,环五菲配体,茚基配体,引达省基(indacenyl)配体,苯并茚基配体,茈基配体,八氢茈基配体,环辛四烯基配体,环五亚环十二碳烯配体,萘基配体,甘菊环配体,并环戊二烯配体,磷酰配体,膦酰胺配体(WO 99/40125),吡咯配体,吡唑基配体,咪唑配体,硼苯配体等,包括它们的氢化形式,例如,四氢茈基配体。在另一实施方案中,每个Cp可独立地包含一个或多个杂原子,例如,氮,硅,硼,锗,硫和磷,与碳原子结合形成开放形式,环状,或优选地形成稠合环或环体系,例如,杂环戊二烯基辅助配体。其它Cp配体包括,但不限于,卟啉,酞菁,咕啉和其它多氮杂大环。特别有用的Cp基团包括环戊二烯,茈,茈,和它们的取代形式。

[0084] 优选地,T存在并且为含有至少一种第13,14,15或16族元素,具体来说硼或第14,15或16族元素的桥接基团。合适的桥接基团的实例包括P(=S)R', P(=Se)R', P(=O)R', R'₂C, R'₂Si, R'₂Ge, R'₂CCR', R'₂CCR'CR', R'₂CCR'CR'CR', R'C=CR', R'C=CR'CR', R'₂CCR'=CR'CR', R'C=CR'CR'=CR', R'C=CR'CR'CR', R'₂CSiR', R'₂SiSiR', R'₂SiOSiR', R'₂CSiR'CR', R'₂SiCR'SiR', R'C=CR'SiR', R'₂CGeR', R'₂GeGeR', R'₂CGeR'CR', R'₂GeCR'GeR', R'₂SiGeR', R'C=CR'GeR', R'B, R'₂C-BR', R'₂C-BR'-CR', R'₂C-O-CR', R'₂CR'₂C-O-CR'CR', R'₂C-O-CR'CR', R'₂C-O-CR'=CR', R'₂C-S-CR', R'₂CR'₂C-S-CR'CR', R'₂C-S-CR'CR', R'₂C-S-CR'=CR', R'₂C-Se-CR', R'₂CR'₂C-Se-CR'CR', R'₂C-Se-CR'CR', R'₂C-Se-CR'=CR', R'₂C-N=CR', R'₂C-NR'-CR', R'₂C-NR'-CR'CR', R'₂C-NR'-CR'=CR', R'₂CR'₂C-NR'-CR'CR', R'₂C-P=CR', R'₂C-PR'-CR', O, S, Se, Te, NR', PR', AsR', SbR', O-O, S-S, R'N-NR', R'P-PR', O-S, O-NR', O-PR', S-NR', S-PR', 和R'N-PR', 其中R'为氢或C₁-C₂₀烃基,取代的烃基,卤代碳基,取代的卤代碳基,甲硅烷基碳基或甲锗烷基碳基取代基,并且任选地,两个或更多个相邻R'可连接以形成取代的或未取代的,饱和的,部分地不饱和的或芳族,环状或多环状取代基。桥接基团T的优选的实例包括CH₂, CH₂CH₂, SiMe₂, SiPh₂, SiMePh, Si(CH₂)₃, Si(CH₂)₄, O, S, NPh, PPh, NMe, PMe, NEt, NPr, NBu, PEt, PPr和PBu。

[0085] 在本发明的优选的实施方案中,在本文所述的任何式的任何实施方案中,T由下式 Ra_2J 或 $(Ra_2J)_2$ 表示,其中J为C,Si或Ge,和每个Ra独立地为氢,卤素,C₁-C₂₀烃基(比如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一或十二烷基)或C₁-C₂₀取代的烃基,和两个Ra能够形成环状结构,包括芳族,部分地饱和的或饱和的环状或稠合环体系。

[0086] 优选地,T为包含碳或二氧化硅的桥接基团,比如二烷基甲硅烷基,优选地,T选自 CH_2 , CH_2CH_2 , $C(CH_3)_2$, $SiMe_2$, $SiPh_2$, $SiMePh$, 甲硅烷基环丁基 $(Si(CH_2)_3)$, $(Ph)_2C$, $(p-(Et)_3SiPh)_2C$, 和环五甲硅亚烷基 $(Si(CH_2)_4)$ 。

[0087] 有用的桥接的茂金属化合物具有一个环戊二烯基环包括由下式表示的那些:



[0089] 其中

[0090] M为钛,锆或钪,优选地,钛;

[0091] Z为取代的或未取代的Cp基团(有用的Z基团是下式表示的: $(C_5H_{4-d}S^*_d)$, 其中d为1, 2, 3或4, S^* 为烃基基团,杂原子,含杂原子的基团,比如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基或其异构体,N,O,S,P,或被N,O,S,和/或P杂原子或含有杂原子的基团(典型地具有至多12个原子,包括N,O,S,和P杂原子)取代的C₁-C₂₀烃基,两个 S^* 可形成环状或多环状基团,优选地,Z为四甲基环戊二烯基;

[0092] T为如上所述的桥接基团,其键接到Z和Q,y为1;

[0093] Q为配位数为3的元素周期表第15族的杂原子或配位数为2的第16族的杂原子,比如N,O,S或P,优选地,Q为氮;

[0094] R''选自C₃-C₁₀₀取代的或未取代的单环状或多环状环结构取代基,其为部分地不饱和的,不饱和的或芳族的;或C₂-C₁₀₀取代的或未取代的,不饱和的或部分地不饱和的,直链或支化脂环烃基取代基;或C₁-C₁₀₀取代的或未取代的饱和的烃基(优选地,R''选自甲基,乙基,全部丙基异构体,全部丁基异构体,苯基,苄基,苯乙基,1-金刚烷基,环十二烷基,环己基和降冰片基);

[0095] t为杂原子Q的配位数,其中“t-1-y”表示键接到Q的R''取代基数量;以及

[0096] 每个X独立地表示离去基团(比如单价阴离子配体)或两个X连接并结合到金属原子以形成金属环状环或两个X连接以形成螯合配体,二烯配体或亚烷基配体。

[0097] 说明性的,非限制性的,用于本发明的混合的催化剂组合物的优选的单环戊二烯基茂金属的实例包括:

[0098] 二甲基甲硅亚烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷基氨基)二甲基钛,

[0099] 二甲基甲硅亚烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷基氨基)二氯化钛,

[0100] 二甲基甲硅亚烷基(四甲基环戊二烯基)(叔丁基氨基)二甲基钛,

[0101] 二甲基甲硅亚烷基(四甲基环戊二烯基)(叔丁基氨基)二氯化钛,

- [0102] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (环戊二烯基) (金刚烷-1-基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0103] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (3-叔丁基环戊二烯基) (金刚烷-1-基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0104] $\mu-(\text{CH}_3)_2$ (四甲基环戊二烯基) (金刚烷-1-基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0105] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (四甲基环戊二烯基) (金刚烷-1-基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0106] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{C}$ (四甲基环戊二烯基) (金刚烷-1-基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0107] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (四甲基环戊二烯基) (叔丁基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0108] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (茛基) (1-叔丁基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0109] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (四甲基环戊二烯基) (1-环十二烷基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0110] $\mu-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$ (四甲基环戊二烯基) (1-环十二烷基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;
- [0111] $\mu-(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (η^5 -2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基) (叔丁基氨基) $\text{M}(\text{R})_2$;

[0112] 其中M选自Ti, Zr, 和Hf, 以及R选自卤素或 C_1 - C_5 烷基, 优选地, R为甲基基团。在优选的实施方案中, M为Ti, 以及R为Cl, Br或Me。

[0113] 在备选实施方案中, 两种或更多种不同的单环戊二烯基化合物可用于这里。为了本发明的目的, 一种茂金属催化剂化合物被视为不同于另一种, 如果它们有至少一种原子的差别。例如, “双茛基二氯化锆”不同于(茛基) (2-甲基茛基) 二氯化锆, 后者不同于“(茛基) (2-甲基茛基) 二氯化铪”。为了本发明的目的, 催化剂化合物仅是异构体不同, 则被视为相同的, 例如, rac-二甲基甲硅烷基双(2-甲基4-苯基) 二甲基铪被视为与meso-二甲基甲硅烷基双(2-甲基4-苯基) 二甲基铪相同。

[0114] 在优选的实施方案中, 一种单环戊二烯基化合物被用于催化剂体系。

[0115] 单环戊二烯基配合物的合成是本领域已知的, 并且例如披露于WO 93/19103, US 5,096,867和US 5,264,405。

[0116] 活化剂

[0117] 术语“助催化剂”和“活化剂”在本文中可互换地使用并被限定为能够通过将中性催化剂化合物转化为催化活性的阳离子化合物来活化以上所述的任一催化剂化合物的任何化合物。非限制性的活化剂, 例如, 包括铝氧烷, 烷基铝, 离子化活化剂(其可以是中性或离子的), 和常规类型助催化剂。优选的活化剂典型地包括铝氧烷化合物, 改性的铝氧烷化合物, 和吸引反应性的 σ -键合的金属配体来制备金属配合物阳离子并提供电荷平衡的非配位或弱配位阴离子的离子化阴离子前体化合物。

[0118] 铝氧烷活化剂

[0119] 铝氧烷活化剂在本文所述的催化剂体系中用作活化剂。铝氧烷通常是含有 $-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-$ 亚单元的低聚化合物, 其中 R^1 为烷基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO), 改性的甲基铝氧烷(MMAO), 乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性的铝氧烷适用作催化剂活化剂, 特别是当能吸引的配体为烷基、卤素、烷醇或氨基时。也可以使用不同的铝氧烷和改性的铝氧烷的混合物。可优选使用目视澄清的甲基铝氧烷。可过滤混浊或凝胶的铝氧烷以产生澄清的溶液或可从混浊的溶液中倾析出澄清的铝氧烷。可用的铝氧烷为3A型改性的甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂(可以商品名3A型改性甲基铝氧烷商购自Akzo Chemicals, Inc., 其受US 5,041,584保护)。

[0120] 非配位阴离子活化剂

[0121] 在备选实施方案中,烷基铝氧烷可以与非配位阴离子活化剂组合使用。术语“非配位阴离子”(NCA)是指未与阳离子配位或仅与阳离子弱配位从而保持足够易分解从而被中性路易斯碱置换的阴离子。“相容”非配位阴离子是当初始形成的配合物分解时不会降解成中性的那些。此外,该阴离子不会将阴离子取代基或片段转移给阳离子从而使其形成中性过渡金属化合物和由该阴离子形成中性副产物。可依照本发明使用的非配位阴离子是相容的,平衡其离子电荷在+1的意义上稳定化过渡金属阳离子,并仍保持足够易分解性以允许聚合期间置换的那些。

[0122] 使用离子化或化学计量的活化剂(中性或离子的)是在本发明的范围内的,比如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,三全氟苯基硼类金属前体或三全氟萘基硼类金属前体,多卤化杂硼烷阴离子(WO 98/43983),硼酸(US 5,942,459),与铝氧烷或改性的铝氧烷活化剂组合。使用中性或离子活化剂与铝氧烷或改性的铝氧烷活化剂组合也在本发明的范围内。

[0123] 优选的活化剂包括N,N-二甲基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(全氟联苯)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(全氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)-苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟联苯)硼酸盐,三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)-苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐, $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$, $[\text{Me}_3\text{NH}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$;1-(4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟苯基)-吡咯烷鎓;和四(五氟苯基)硼酸盐,4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟吡啶。

[0124] 在优选的实施方案中,活化剂包括三芳基碳鎓(比如三苯基碳鎓四苯基硼酸盐,三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟联苯)硼酸盐,三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐)。

[0125] 在另一实施方案中,活化剂包括一种或多种三烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二烷基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(五氟苯基)硼酸盐,三烷基-铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,N,N-二烷基苯铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三烷基铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二烷基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,三烷基铵四(全氟-联苯)硼酸盐,N,N-二烷基苯铵四(全氟联苯)硼酸盐,三烷基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,N,N-二烷基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,N,N-二烷基-(2,4,6-三甲基苯铵)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,(其中烷基为甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基)。

[0126] 任选的清除剂或助活化剂

[0127] 除了活化剂化合物,还可使用清除剂、链转移剂或助活化剂。可用作清除剂或助活化剂的烷基铝或有机铝化合物包括,例如,三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,三正辛基铝和二乙基锌。

[0128] 也可用于这里的有用的链转移剂典型地为式 AlR_3 表示的化合物, ZnR_2 (其中每个R独立地表示 C_1 - C_8 脂族基,优选地,甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,辛基或其异构体)或它们的组合,比如二乙基锌,三甲基铝,三异丁基铝,三辛基铝或它们的组合。

[0129] 负载的催化剂的制备

[0130] 在一种实施方案中,本发明描述了氟化物化的载体(比如二氧化硅)通过将极性溶

剂(比如水)和氟化合物(比如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)的溶液添加到载体淤浆(比如二氧化硅甲苯淤浆)的制备。这样的制备方法有助于氟化物化合物(比如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)在载体表面(比如二氧化硅表面)上的均匀分布,这与如在US 2002/0123582 A1中描述的当固体盐与固体二氧化硅合并时观察到的较不均一分布形成了对比。来自这样的制备的负载在氟化物化的载体上的茂金属与通过固体/固体混合制造的氟化物化的载体上负载的茂金属相比表现出相当的或更高的活性。

[0131] 在一种实施方案中,将氟化剂(比如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)的含水溶液加入载体淤浆(比如二氧化硅的甲苯淤浆)。将混合物剧烈搅拌,使溶解的氟化合物(在水中)均匀地吸收到亲水性载体表面上。过滤后,使湿载体在空气中干燥,直到其自由流动,然后可将其煅烧(典型地在超过 100°C 的温度至少1小时)。

[0132] 在一种实施方案中,将极性溶剂和氟化剂(比如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)的溶液加入载体淤浆(比如二氧化硅的甲苯淤浆)。将混合物剧烈搅拌,使溶解的氟化合物(在水中)均匀地吸收到亲水性载体表面上。过滤后,使湿载体在空气中干燥,直到其自由流动,然后可将其煅烧(典型地在超过 100°C 的温度至少1小时)。

[0133] 聚合工艺

[0134] 在这里的实施方案中,本发明涉及聚合方法,其中使单体(比如乙烯),和任选的共聚单体(比如己烯),与催化剂体系接触,该催化剂体系包含上述活化剂、氟化物化的载体和茂金属化合物的组合的结果。催化剂化合物、载体和活化剂可以任何顺序合并,并且典型地在与单体接触前合并。

[0135] 这里有用的单体包括取代的或未取代的 $\text{C}_2\text{--C}_{40}\alpha$ 烯烃,优选地, $\text{C}_2\text{--C}_{20}\alpha$ 烯烃,优选地, $\text{C}_2\text{--C}_{12}\alpha$ 烯烃,优选地,乙烯,丙烯,丁烯,戊烯,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十一碳烯,十二碳烯及其异构体。在本发明的优选的实施方案中,单体包括乙烯,以及任选的共聚单体包括一种或多种 $\text{C}_3\text{--C}_{40}$ 烯烃,优选地, $\text{C}_4\text{--C}_{20}$ 烯烃,或优选地, $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 烯烃。 $\text{C}_3\text{--C}_{40}$ 烯烃单体可为直链、支化或环状的。 $\text{C}_3\text{--C}_{40}$ 环状烯烃可紧张的(strained)或不紧张的,单环或多环的,并且可任选地包括杂原子和/或一个或多个官能基团。

[0136] 示例的 $\text{C}_3\text{--C}_{40}$ 共聚单体包括丙烯,丁烯,戊烯,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十一碳烯,十二碳烯,降冰片烯,降冰片二烯,二环戊二烯,环戊烯,环庚烯,环辛烯,环辛二烯,环十二碳烯,7-氧杂降冰片烯,7-氧杂降冰片二烯,其取代的衍生物和其异构体,优选地,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十二碳烯,环辛烯,1,5-环辛二烯,1-羟基-4-环辛烯,1-乙酰氧基-4-环辛烯,5-甲基环戊烯,环戊烯,二环戊二烯,降冰片烯,降冰片二烯和它们各自的同系物和衍生物。

[0137] 在优选的实施方案中,存在于这里产生的聚合物中一种或多种二烯为至多10wt%,优选地为0.00001-1.0wt%,优选地,0.002-0.5wt%,甚至更优选地,0.003-0.2wt%,基于组合物的总重量计。在一些实施方案中,500ppm或更少的二烯加入聚合,优选地,400ppm或更少的,优选地或300ppm或更少的。在其它实施方案中,至少50ppm的二烯加入聚合,或100ppm或更多或150ppm或更多。

[0138] 可用于本发明的优选的二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构,优选 $\text{C}_4\text{--C}_{30}$,其中不饱和键中的至少两个易于通过立体特异性或非立体特异性催化剂结合到聚合物中。进一步优选的是,二烯烃单体选自 α, ω -二烯单体(即二乙烯基单体)。更优选地,

二烯烃单体为线性二乙烯基单体,最优选含4-30个碳原子的那些。优选的二烯的实例包括丁二烯,戊二烯,己二烯,庚二烯,辛二烯,壬二烯,癸二烯,十一碳二烯,十二碳二烯,十三碳二烯,十四碳二烯,十五碳二烯,十六碳二烯,十七碳二烯,十八碳二烯,十九碳二烯,二十碳二烯,二十一碳二烯,二十二碳二烯,二十三碳二烯,二十四碳二烯,二十五碳二烯,二十六碳二烯,二十七碳二烯,二十八碳二烯,二十九碳二烯,三十碳二烯,特别优选的二烯包括1,6-庚二烯,1,7-辛二烯,1,8-壬二烯,1,9-癸二烯,1,10-十一碳二烯,1,11-十二碳二烯,1,12-十三碳二烯,1,13-十四碳二烯,和低分子量聚丁二烯(Mw低于1000g/mol)。优选的环状二烯包括环戊二烯,乙烯基降冰片烯,降冰片二烯,乙叉基降冰片烯,二乙烯基苯,二环戊二烯,或含更多环戊二烯基的二烯烃,其在各环位置具有或不具有取代基。

[0139] 在特别优选的实施方案中,本发明的方法涉及乙烯和至少一种具有3-8个碳原子,优选地4-8个碳原子的共聚单体的聚合。具体来说,共聚单体为丙烯,丁烯-1,4-甲基-戊烯-1,3-甲基-戊烯-1,己烯-1和辛烯-1,最优选的是己烯-1,丁烯-1和辛烯-1。

[0140] 本发明的聚合方法可以以本领域已知的任何方式进行。可以使用本领域已知的任何悬液、均相、本体、溶液、淤浆或气相聚合方法。这样的方法可以以间歇、半间歇或连续模式运行。气相聚合方法和淤浆方法是优选的。(均相聚合方法定义为其中至少90wt%的产物可溶在反应介质中的方法。)本体均相方法是特别优选的。(本体方法定义为其中至反应器的所有进料中的单体浓度为70vol%或更高的方法。)或者,没有溶剂或稀释剂存在于或加入反应介质中,(除了少量用作催化剂体系或其它添加剂的载体,或典型地存在于单体中的量;例如,在丙烯中的丙烷)。在另一实施方案中,所述方法为淤浆方法。这里使用的术语“淤浆聚合方法”是指其中采用负载的催化剂并且单体在负载的催化剂颗粒上聚合的聚合方法。衍生自负载的催化剂的聚合物产物的至少95wt%处于粒状形式,作为固体颗粒(不溶于稀释剂中)。

[0141] 用聚合的合适的稀释剂/溶剂包括非配位、惰性液体。实例包括直链和支化链烃,比如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二烷,和它们的混合物;环状和脂环烃,比如环己烷,环庚烷,甲基环己烷,甲基环庚烷,和它们的混合物,比如可以商购(Isopar™);全卤化烃,比如全氟C₄₋₁₀烷烃,氯苯,和芳族化合物和烷基取代的芳族化合物,比如苯,甲苯,均三甲苯,和二甲苯。合适的溶剂还包括可用作单体或共聚单体的液体烯烃,包括乙烯,丙烯,1-丁烯,1-己烯,1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-癸烯,和它们的混合物。在优选的实施方案中,脂族烃溶剂用作溶剂,比如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二烷,和它们的混合物;环状和脂环烃,比如环己烷,环庚烷,甲基环己烷,甲基环庚烷,和它们的混合物。在另一实施方案中,溶剂不是芳族的,优选地,芳族以低于1wt%,优选地,低于0.5wt%,优选地,低于0wt%存在于溶剂中,基于溶剂的重量计。

[0142] 在优选的实施方案中,用于聚合的单体和共聚单体的进料浓度为60vol%溶剂或更少,优选地,40vol%或更少,或优选地,20vol%或更少,基于进料的总体积计。优选地,聚合以本体方法运行。

[0143] 优选的聚合可以适于获得期望的聚合物的任何温度和/或压力下进行。典型的温度和/或压力包括温度范围在约0℃-约300℃,优选地,约20℃-约200℃,优选地,约35℃-约150℃,优选地,约40℃-约120℃,优选地,约45℃-约80℃;和在范围在约0.35MPa-约10MPa

的压力,优选地,约0.45MPa-约6MPa,或优选地,约0.5MPa-约4MPa。

[0144] 在典型的聚合中,反应的运行时间为至多300分钟,优选地,范围在约5-250分钟,或优选地,约10-120分钟。

[0145] 在一些实施方案中,氢气以0.001-50psig (0.007-345kPa),优选地0.01-25psig (0.07-172kPa),更优选地0.1-10psig (0.7-70kPa)的分压存在于聚合反应器中。

[0146] 在备选实施方案中,催化剂的活性为至少800g聚合物/g负载的催化剂/小时,优选地,1,000或更高g聚合物/g负载的催化剂/小时,优选地,100或更高g聚合物/g负载的催化剂/小时,优选地,1,600或更高g聚合物/g负载的催化剂/小时。

[0147] 在优选的实施方案中,很少或没有清除剂用于所述方法来生产乙烯聚合物。优选地,清除剂(比如三烷基铝)以0mol%存在,或者清除剂以清除剂金属与过渡金属的摩尔比低于100:1,优选地,低于50:1,优选地,低于15:1,优选地,低于10:1存在。

[0148] 在优选的实施方案中,聚合:1)在0-300℃的温度(优选地,25-150℃,优选地,40-120℃,优选地,45-80℃)进行;2)在大气压力至10MPa(优选地,0.35-10MPa,优选地,0.45-6MPa,优选地,0.5-4MPa)的压力进行;3)在脂族烃溶剂(比如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二烷,和它们的混合物;环状和脂环烃,比如环己烷,环庚烷,甲基环己烷,甲基环庚烷,和它们的混合物;优选地,其中芳族优选地在溶剂以低于1wt%,优选地,低于0.5wt%,优选地以0wt%存在,基于溶剂的重量计)中进行;4)聚合优选地在在一个反应区中进行;和5)任选地,氢气以0.001-50psig (0.007-345kPa)(优选地,0.01-25psig (0.07-172kPa),更优选地,0.1-10psig (0.7-70kPa))的分压存在于聚合反应器中。

[0149] “反应区”也被称为“聚合区”,为其中发生聚合的容器,例如,间歇反应器。当多个反应器以串联或并联配置使用时,每个反应器被视为单独的聚合区。对于在在间歇反应器和连续反应器中的多级聚合来说,每个聚合阶段被视为单独的聚合区。在优选的实施方案中,聚合在一个反应区中进行。室温为23℃,除非另有说明。

[0150] 气相聚合

[0151] 通常,在用于生产聚合物的流化气体床方法中,在反应条件下,在催化剂存在下,使含有一种或多种单体的气流连续地循环通过流化床。将气态料流从流化床取出并再循环回到反应器。同时,将聚合物产物从反应器取出,并加入新鲜单体以替换聚合的单体。(参见例如US专利4,543,399;4,588,790;5,028,670;5,317,036;5,352,749;5,405,922;5,436,304;5,453,471;5,462,999;5,616,661;和5,668,228;所有这些通过引用全部并入本文。)

[0152] 淤浆相聚合

[0153] 淤浆聚合方法通常在1-约50个大气压力范围(15psi至735psi,103kPa至5068kPa)或者甚至更大和范围在0℃-约120℃的温度操作。在淤浆聚合中,在单体和共聚单体与催化剂一起加入到其中的液体聚合稀释剂介质中形成固体颗粒状聚合物的悬浮液。从反应器间歇地或连续地除去悬浮液,在反应器中将挥发性组分与聚合物分离,并任选在蒸馏后循环到反应器。聚合介质中使用的液体稀释剂典型地为具有3-7个碳原子的烷烃,优选地,支化烷烃。使用的介质在聚合条件下应是液体并且相对惰性。当使用丙烷介质时,方法必须在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。优选地,使用己烷或异丁烷介质。

[0154] 在一种实施方案中,可用于本发明的优选的聚合技术被称为颗粒形式聚合或淤浆方法,其中将温度保持在低于聚合物进入溶液时的温度。这种技术在本领域中是众所周知

的,例如在US 3,248,179中描述,其全部内容通过引用并入本文。颗粒形式方法中的优选的温度范围在约85℃-约110℃。用于淤浆方法的两种优选的聚合方法为采用环管反应器的和采用多个串联、并联或它们的组合的搅拌反应器的。淤浆方法的非限制性实例包括连续环管或搅拌罐工艺。此外,其它的实例淤浆方法描述于US 4,613,484,其全部内容通过引用并入本文。

[0155] 在另一实施方案中,淤浆方法在环管反应器中连续进行。作为在异丁烷中的淤浆或干燥自由流动粉末的催化剂被定期注入反应器环管中,该反应器环管本身充满了在含有单体和共聚单体的异丁烷稀释剂中的生长的聚合物颗粒的循环淤浆。氢气,任选地,可作为分子量控制加入。(在一种实施方案中,500ppm或更少的氢气加入,或400ppm或更少或300ppm或更少。在其它实施方案中,至少50ppm的氢气加入,或100ppm或更高或150ppm或更高,)

[0156] 根据期望的聚合物熔融特性,反应器可以保持在3620kPa到4309kPa的压力和范围在约60℃-约104℃的温度。因为反应器的大部分都是双层套管形式,所以反应热通过环管壁去除。使淤浆以规则的间隔或连续地离开反应器,依次至加热的低压闪蒸容器,旋转干燥器和氮气吹扫柱,以除去异丁烷稀释剂和所有未反应的单体和共聚单体。然后给将不含烃的粉末配混以用于各种应用。

[0157] 其它添加剂也可根据需要进行聚合,比如一种或多种清除剂,促进剂,改性剂,链转移剂(如二乙基锌),还原剂,氧化剂,氢,烷基铝或硅烷。

[0158] 有用的链转移剂典型地为烷基铝氧烷,式 AlR_3 表示的化合物, ZnR_2 (其中每个R独立地表示 C_1-C_8 脂族基,优选地,甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,辛基或其异构体)或它们的组合,比如二乙基锌,甲基铝氧烷,三甲基铝,三异丁基铝,三辛基铝或它们的组合。

[0159] 聚烯烃产物

[0160] 本发明还涉及通过本文所述的方法生产的物质的组合物。

[0161] 在优选的实施方案中,本文所述的方法生产乙烯均聚物或乙烯共聚物,比如乙烯- α 烯烃(优选地, C_3-C_{20})共聚物(比如乙烯-丁烯共聚物,乙烯-己烯和/或乙烯-辛烯共聚物),其具有: M_w/M_n 大于1-4(优选地,大于1-3)。

[0162] 类似地,本发明的方法生产乙烯共聚物。在优选的实施方案中,这里生产的共聚物具有0-25mol%(或者0.5-20mol%,或者1-15mol%,优选地,3-10mol%)的一种或多种 C_3-C_{20} 烯烃共聚单体(优选地, $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃,优选地,丙烯,丁烯,己烯,辛烯,癸烯,十二碳烯,优选地,丙烯,丁烯,己烯,辛烯)。

[0163] 在优选的实施方案中,单体为乙烯,以及共聚单体为己烯,优选地1-15mol%己烯,或者1-10mol%。

[0164] 典型地,这里生产的聚合物的 M_w 为5,000-1,000,000g/mol(优选地,25,000-750,000g/mol,优选地,50,000-500,000g/mol),和/或 M_w/M_n 大于1-40(或者1.2-20,或者1.3-10,或者1.4-5,1.5-4,或者1.5-3)。

[0165] 在优选的实施方案中,这里生产的聚合物具有通过凝胶渗透色谱法测定的单峰或多峰分子量分布(GPC)。“单峰”是指GPC轨迹具有一个峰或拐点。“多峰”是指GPC轨迹具有至少两个峰或拐点。拐点为其中曲线的二阶导数的符号变化(例如,从负辨正或反之亦然)的点。

[0166] 除非另有说明,Mw、Mn、MWD通过以下实验部分中所述的GPC测定。

[0167] 在优选的实施方案中,这里生产的聚合物的组成分布宽度指数(CDBI)为50%或更高,优选地,60%或更高,优选地,70%或更高。CDBI为聚合物链内单体组成分布的量度,其通过描述在1993年2月18日公开的PCT公布WO 93/03093中,具体来说第7和8栏,以及在Wild等人,J.Poly.Sci.,Poly.Phys.Ed.,Vol.20,p.441(1982),和US 5,008,204中所述的工序测量,包括,当测定CDBI时,忽略重均分子量(Mw)低于15,000的级分。

[0168] 在另一实施方案中,这里生产的聚合物在TREF测量中具有两个峰(见以下)。用于本说明书和所附权利要求中的TREF测量中的两个峰是指使用下面的TREF方法时,在归一化的ELS响应(竖轴或y轴)对洗脱温度(横轴或x轴,温度从左向右增加)的图形中存在两个不同的归一化ELS(蒸发质量光散射)响应峰值。在这样的上下文中,“峰”是指随着温度的上升,图形的总体斜率由正变为负的地方。两个峰之间为局部最小值,其中图形的总体斜率随着温度的增加而从负变正。图形的“总体趋势”旨在排除能够以2℃或更少的间隔出现的多个局部最小值和最大值。优选地,两个不同的峰分开至少3℃,更优选地,分开至少4℃,甚至更优选地分开至少5℃。另外,两个不同的峰出现在图形上高于20℃并低于120℃的温度,其中洗脱温度运行至0℃或更低。这种限制避免了与材料由于在最低的洗脱温度下仍可溶导致的在低温下形成的表观峰相混淆。在这样的图形上的两个峰表示双峰组成分布(CD)。双峰CD也可通过本领域技术人员已知的其它方法测定。如果以上方法没有显示出两个峰,则可以使用一种用于TREF测量的备选方法,其披露于B.Monrabal,“Crystallization Analysis Fractionation:A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins,”Journal of Applied Polymer Science,第52卷,491-499,(1994)。

[0169] TREF方法

[0170] 升温洗脱分级(TREF)分析使用西班牙瓦伦西亚的Polymer Char,S.A.的CRYSTAF-TREF 200+仪器进行。TREF分析的原理和所使用的特定设备的一般描述在下文中给出:Monrabal,B.;del Hierro,P.Anal.Bioanal.Chem.2011,399,1557。该文的图3是所使用的特定装置的适当的示意图;然而,与图3所示的六通阀的连接不同于所使用的装置之处在于:连接到十一点钟端口的管线连接到9点钟端口,连接到9点钟端口的管线连接到11点钟端口。所用设备的分析方法和特征的相关细节如下。

[0171] 用约380ppm的2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚(丁基化羟基甲苯)稳定的1,2-二氯苯(ODCB)溶剂用于制备样品溶液和洗脱。将待分析的样品(约25mg但低至约10mg)通过在150℃下搅拌60分钟溶解在ODCB(在环境温度下计量25ml)中。将少量(0.5ml)溶液引入装有惰性载体(不锈钢球)的150℃的柱(15cm长×3/8”外径),并将柱温度稳定在140℃45分钟。然后,通过以1℃/min的冷却速度将温度降低至30℃,允许样品体积在柱中结晶。将柱保持在30℃15分钟,然后将ODCB流(1ml/min)注入该柱10分钟以洗脱,并测量没有结晶的聚合物(可溶级分)。使用的红外检测器(Polymer Char IR4)产生与洗脱液中聚合物的浓度成正比的吸光度信号。然后,通过以2℃/min的速率将柱温度从30℃升高到140℃,同时保持ODCB流量为1毫升/分钟以洗脱并测量溶解的聚合物,来产生完整的TREF曲线。

[0172] 共混物

[0173] 在另一实施方案中,这里生产的聚合物(优选地,乙烯-己烯共聚物)与一种或多种

另外的聚合物合并,然后成型为膜、模制部件或其它制品。其它有用的聚合物包括聚乙烯,等规聚丙烯,高等规聚丙烯,间规聚丙烯,丙烯与乙烯和/或丁烯和/或己烯的无规共聚物,聚丁烯,乙烯乙酸乙烯酯,LDPE,LLDPE,HDPE,乙烯乙酸乙烯酯,乙烯丙烯酸甲酯,丙烯酸的共聚物,聚甲基丙烯酸甲酯,或任何能通过高压自由基方法聚合的其它聚合物,聚氯乙烯,聚丁烯-1,等规聚丁烯,ABS树脂,乙烯-丙烯橡胶(EPR),硫化EPR,EPDM,嵌段共聚物,苯乙烯嵌段共聚物,聚氨基,聚碳酸酯,PET树脂,交联聚乙烯,乙烯和乙烯醇共聚物(EVOH),芳族单体的聚合物例如聚苯乙烯,聚-1酯,聚缩醛,聚偏二氟乙烯,聚乙二醇,和/或聚异丁烯。

[0174] 在优选的实施方案中,聚合物(优选地,这里生产的聚乙烯)以10-99wt%存在于以上共混物中,基于共混物中聚合物的重量计,优选地,20-95wt%,甚至更优选地,至少30-90wt%,甚至更优选地,至少40-90wt%,甚至更优选地,至少50-90wt%,甚至更优选地,至少60-90wt%,甚至更优选地,至少70-90wt%。

[0175] 上述共混物可通过以下方式生产:将本发明的聚合物与一种或多种聚合物(如上所述)混合,通过将反应器串联连接在一起以制备反应器共混物,或通过在相同反应器中使用多于一种催化剂以生产多种聚合物。可以将聚合物混合在一起,然后送入挤出机或可在挤出机中混合。

[0176] 共混物可以用常规的设备和方法形成,比如通过干燥共混各个组分,然后在混合机中熔融混合,或者通过直接在混合机中将组分混合在一起,所述混合机比如,例如Banbury混合机,Haake混合机,Brabender内部混合机,或单螺杆或双螺杆挤出机,可包括在聚合工艺下游直接使用的配混挤出机和侧臂挤出机,这可包括在膜挤出机的料斗上共混树脂粉末或颗粒。另外,根据需要,添加剂可包含于共混物中,于共混物的一种或多种组分中,和/或于由共混物形成的产品(比如膜)中。这种添加剂在本领域是公知的,可以包括,例如:填料;抗氧化剂(例如,受阻酚类,比如IRGANOX™ 1010或IRGANOX™ 1076,可获自Ciba-Geigy);亚磷酸酯(例如,IRGAFOS™ 168,可获自Ciba-Geigy);抗粘附添加剂;增粘剂,如聚丁烯,萘烯树脂,脂族和芳族烃树脂,碱金属和硬脂酸甘油酯,和氢化松香;UV稳定剂;热稳定剂;防粘剂;脱模剂;抗静电剂;颜料;着色剂;染料;蜡;二氧化硅;填料;滑石等。

[0177] 膜

[0178] 具体来说,任何前述聚合物,比如前述乙烯共聚物或其共混物,可用于各种最终用途应用。这些应用包括,例如单层或多层吹塑、挤出和/或收缩膜。这些膜可以由许多众所周知的挤出或共挤出技术形成,如吹泡膜加工技术,其中所述组合物可以在熔融状态下通过环形口模挤出,然后膨胀成单轴或双轴取向熔体,然后冷却形成管状吹塑膜,然后能够将该膜轴向切开并展开形成平膜。膜可以随后不取向、单轴取向或双轴取向到相同或不同的程度。膜的一个或多个层可以横向和/或纵向取向为相同或不同的程度。单轴取向可以使用典型的冷拉或热拉方法完成。双轴定向可以使用拉幅机框架设备或双泡工艺完成,可以在各个层聚在一起之前或之后进行。例如,聚乙烯层可以被挤出涂覆或层压到取向聚丙烯层上,或者聚乙烯和聚丙烯可以一起共挤出成膜然后取向。类似地,取向聚丙烯可层压到取向聚乙烯,或取向聚乙烯可涂覆到聚丙烯上,然后,任选地,可将该组合甚至进一步取向。典型地,膜的取向在机器方向(MD)的比例为至多15,优选地5至7,并且在横向(TD)上的比例为至多15,优选地7至9。然而,在另一实施方案中,膜在MD方向和TD方向上的取向程度相同。

[0179] 膜的厚度根据预期的应用而变化;然而,厚度为1-50μm的膜通常是合适的。用于包

装的膜通常为10-50 μm 厚。密封层的厚度为典型地0.2至50 μm 。在膜的内表面和外表面上都可以有密封层,或者密封层可以仅存在于内表面或外表面上。

[0180] 在另一实施方案中,一个或多个层可通过电晕处理,电子束照射, γ 照射,火焰处理或微波改性。在优选的实施方案中,表面层之一或二者通过电晕处理改性。

[0181] 实验

[0182] 室温为23 $^{\circ}\text{C}$,除非另有说明。

[0183] MAO为甲基铝氧烷(30wt%,在甲苯中),获自Albemarle。

[0184] 具有三种检测器的凝胶渗透色谱法(GPC-3D)

[0185] M_w 、 M_n 和 M_w/M_n 采用高温凝胶色谱法(Agilent PL-220)测定,其配有三个在线检测器,差示折光率检测器(DRI),光散射(LS)检测器和粘度计。实验细节(包括检测器校正)描述在:T.Sun,P.Brant,R.R.Chance和W.W.Graessley,Macromolecules,第34卷第19期,第6812-6820页,(2001)和其中的参考文献。使用了三个Agilent PLgel 10 μm 混合B LS柱。标称流速是0.5mL/min,和标称注射体积是300 μL 。各种传输线路、柱、粘度计和差示折射计(DRI检测器)置于保持在145 $^{\circ}\text{C}$ 的炉子中。用于该实验的溶剂是通过将作为抗氧化剂的6g的丁基化的羟基甲苯溶解在4L的Aldrich试剂级1,2,4三氯苯(TCB)来制备的。然后将该TCB混合物通过0.1 μm 特氟龙过滤器过滤。然后将该TCB用在线脱气机进行脱气,再进入GPC-3D。聚合物溶液是如下来制备的:将干燥聚合物置于玻璃容器中,加入期望量的TCB,然后将该混合物在160 $^{\circ}\text{C}$ 和连续摇动下加热约2小时。全部的量是通过重量分析来测量的。用于以质量/体积单位表示的聚合物浓度的TCB密度在室温是1.463g/mL和在145 $^{\circ}\text{C}$ 是1.284g/mL。注入浓度是0.5-2.0mg/mL,并且较低的浓度用于较高的分子量样品。在运行每个样品之前,净化DRI检测器和粘度计。然后将设备中的流速增加到0.5mL/min,并且在注入第一个样品之前将DRI稳定8小时。在运行样品之前将LS激光器打开至少1-1.5小时。在色谱图中每个点处的浓度 c 是由基线减去的DRI信号 I_{DRI} ,使用下面的等式来计算的:

[0186] $c = K_{\text{DRI}} I_{\text{DRI}} / (dn/dc)$

[0187] 其中 K_{DRI} 是通过校正DRI所测定的常数, (dn/dc) 是体系的折射率增量。在145 $^{\circ}\text{C}$ 和 $\lambda = 690\text{nm}$ 时TCB的折射率 $n = 1.500$ 。在对GPC-3D方法的这样的说明中所用的参数单位为:浓度以g/cm³表示,分子量以g/mol表示,特性粘度以dL/g表示。

[0188] LS检测器是Wyatt Technology高温DAWN HELEOS。在色谱图的每个点处的分子量 M 是通过分析LS输出,使用用于静态光散射的Zimm模型(M.B.Huglin,Light Scattering from Polymer solutions,Academic Press,1971)来测定的:

[0189]
$$\frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0190] 其中, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 所测量的过量的瑞利散射强度, c 是由DRI分析所测定的聚合物浓度, A_2 是第二维里系数, $P(\theta)$ 是用于单分散性无规线圈的波形因数, K_o 是系统的光学常量:

[0191]
$$K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0192] 其中 N_A 是阿佛加德罗常数, (dn/dc) 是体系的折射率增量,其取与获自DRI方法的值相同的值。在145 $^{\circ}\text{C}$ 和 $\lambda = 657\text{nm}$ 的TCB折射率 $n = 1.500$ 。

[0193] 高温Viscotek Corporation粘度计(其具有以惠斯登电桥配置排列的四个毛细管和两个压力传感器)被用于测定比粘度。一个传感器测量沿着检测器的总压降,另一个传感器位于所述桥的两侧之间并测量压力差。流过粘度计的溶液的比粘度 η_s 是从它们的输出来计算的。在色谱图的每个点处的特性粘度 $[\eta]$ 是由下面的等式来计算的:

$$[0194] \quad \eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

[0195] 其中 c 是浓度并且是由DRI输出来测定的。

[0196] 支化指数 g'_{vis} ,也被简称为 g' ,是使用GPC-DRI-LS-VIS方法的输出如下来计算的。样品的平均特性粘度 $[\eta]_{avg}$ 是通过下式计算的:

$$[0197] \quad [\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0198] 其中求和是在积分极限之间的色谱段 i 上的。

[0199] 支化指数 g'_{vis} 定义为:

$$[0200] \quad g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^\alpha}$$

[0201] M_v 为基于通过LS分析测定的分子量的粘度平均分子量。 Z 均支化指数(g'_{Zave})使用在聚合物峰的切片 i 乘以切片质量 M_i^2 中的 C_i =聚合物浓度来计算的。

[0202] 所有分子量为重量平均的,除非另有说明。所有分子量以g/mol报告,除非另有说明。

[0203] 通过聚合物Char GPC-IR确定分子量和共聚单体组成

[0204] 分子量($M_w, M_n, M_w/M_n$ 等)和共聚单体含量(C_2, C_3, C_6 等)的分布和时刻用高温凝胶渗透色谱(PolymerChar GPC-IR)测定,该高温凝胶渗透色谱配有多信道带通滤波器为基础的红外探测器集合IR5,其中一个宽带通道用于测量聚合物浓度,而两个窄带通道用于表征组合物。使用三根安捷伦PLgel 10 μ m混合-B LS色谱柱进行聚合物分离。使用含有300ppm抗氧化剂丁基化羟基甲苯(BHT)的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)作为移动相。将TCB混合物通过0.1 μ m聚四氟乙烯过滤器过滤,并在进入GPC仪器之前用在线脱气器脱气。标称流速为1.0mL/min,标称注射量为200 μ L。包括传输线路、柱、检测器的整个体系置于保持在145 $^{\circ}$ C的烘箱中。称重给定量的聚合物样品并密封在加入了10 μ L流动标记物(庚烷)的标准小瓶中。将小瓶加载在自动取样器中后,聚合物自动溶解在加入8mL TCB溶剂的仪器中。聚合物在连续振荡下在160 $^{\circ}$ C下溶解,对于大多数PE样品为约1小时或对于PP样品为2小时。用于浓度计算的TCB密度为在室温1.463g/mL和在145 $^{\circ}$ C 1.284g/mL。样品溶液浓度为0.2-2.0mg/mL,其中较低浓度用于较高分子量样品。

[0205] 在色谱图的每个点处的浓度 c 是使用以下公式从减去基线的IR5宽带信号 I 计算的:

$$[0206] \quad c = \alpha I$$

[0207] 其中 α 是用PE或PP标准确定的质量常数。质量回收是由浓度色谱在洗脱体积上的积分面积和等于预定浓度乘注入回路体积的注入质量之比来计算的。

[0208] 通过将通用校正关系与以一系列单分散聚苯乙烯(PS)标准进行的柱校正组合来测定分子量。根据以下等式对每个洗脱体积计算MW。

$$[0209] \quad \log M_X = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X+1} + \frac{a_{PS}+1}{a_X+1} \log M_{PS}$$

[0210] 其中下标“X”的变量表示测试样品,而下标“PS”的变量表示PS。在该方法中, $a_{PS}=0.67$, $K_{PS}=0.000175$,而 a_X 和 K_X 获自出版文献。具体来说,对于PE来说, $a/K=0.695/0.000579$,对于PP来说为 $0.705/0.0002288$ 。

[0211] 共聚单体组成由相应于 CH_2 和 CH_3 通道的IR检测器强度之比来确定,所述 CH_2 通道和 CH_3 通道用一系列PE和PP均聚物/共聚物标准校准,其标称值通过NMR或FTIR预确定。

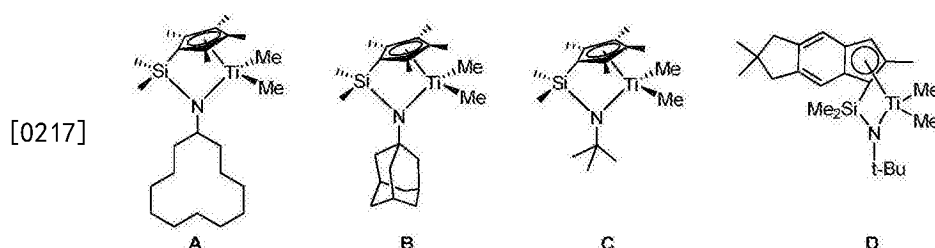
[0212] CRC按照以下程序进行:使用CFC-2仪器进行交叉分级色谱(CFC)分析,该仪器来自西班牙巴伦西亚的PolymerChar,S.A.。CFC分析的原理和所用特定装置的一般描述在以下文章中:Ortin,A.;Monrabal,B.;Sancho-Tello,J.Macromol.Symp.2007,257,13。该文章的图1为使用的特定装置的适当示意图。分析方法的细节和使用的装置的特征如下。

[0213] 使用大约380ppm的2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚(丁基化羟基甲基苯)稳定的1,2-二氯苯(ODCB)溶剂用于制备样品溶液和洗脱。通过在150℃下搅拌(200rpm)75分钟,将待分析样品(约50mg)溶解于ODCB(在环境温度下计量25ml)。将少量(0.5ml)溶液在150℃引入TREF柱(不锈钢;外径3/8";长度15cm;填充有无孔不锈钢微球)中,柱温度在温度(120-125℃)稳定30分钟,该温度高于包括在最终双变量分布中获得的GPC分析的最高温度级分约20℃。然后,通过以0.2℃/分钟的冷却速度将温度降低至30℃,使这样的样品量在柱中结晶。该低温保持10分钟,然后将溶剂流(1ml/min)注入TREF柱以将可溶级分(SF)洗脱至GPC柱(3x PLgel 10μm混合-B 300x7.5mm,Varian,Inc.);将GPC柱温箱保持在高温(140℃)。将SF从TREF柱洗脱5分钟,然后将注射阀置于“加载”位置40分钟,以通过GPC柱(标准GPC注射)完全洗去所有的SF。所有随后的更高温度级分使用重叠的GPC注射分析,其中在每个温度步骤使聚合物溶解至少16分钟,然后从TREF柱注入GPC柱3分钟。使用IR4(Polymer Char)红外检测器产生吸光度信号,其与洗脱液中聚合物的浓度成比例。

[0214] 通用校正方法用于确定分子量分布(MWD)和分子量平均(M_n , M_w 等)洗脱聚合物级分。使用13个在1.5-8200kg/mol的范围内的窄分子量分布聚苯乙烯标准品(从英国Polymer Labs获得)产生通用校准曲线。Mark-Houwink参数获自Mori,S.;Barth,H.G.Size Exclusion Chromatography;Springer,1999的附件I。采用:对于聚苯乙烯 $K=1.38 \times 10^{-4} \text{dl/g}$ 和 $\alpha=0.7$;和对于聚乙烯 $K=5.05 \times 10^{-4} \text{dl/g}$ 和 $\alpha=0.693$ 。对于在重量比例(wt%回收率)低于0.5%的温度步骤洗脱的聚合物级分,不计算MWD和分子量平均;另外,这样的聚合物级分不包括在级分累计的计算MWD和分子量平均中。

[0215] 实施例1

[0216] 桥接的单环戊二烯基钛过渡金属化合物的合成。

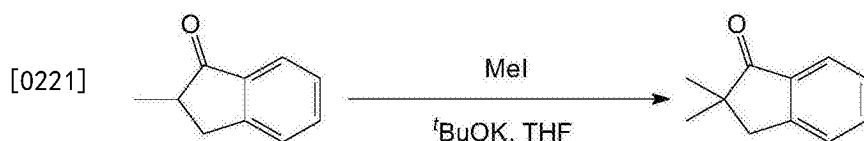


[0218] 配合物A可以按照US RE 37,788中所述制备。配合物B可以按照US 5,955,625中所述制备。配合物C可以从Austin Chemical Company Inc.,Buffalo Grove,IL购买,或者可

以通过已知文献路线制备。配合物D如下制备:

[0219] 2-溴-2-甲基丙酰溴 (Aldrich), AlCl_3 (Merck), NaBH_4 (Aldrich), TsOH (Aldrich), 二氯二甲基硅烷 (Merck), 叔丁基胺 (Merck), 2.5M $n\text{BuLi}$ 在己烷中 (Chemetall GmbH), MeMgBr 在醚中 (Aldrich), $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (Aldrich), 2-甲基茚满-1-酮 (Aldrich), 溴甲烷 (Acros), K_2CO_3 (Merck), Na_2SO_4 (Akzo Nobel), 水合肼 (Merck), 乙二醇 (Merck), KOH (Merck), 37% 盐酸 (Merck), 叔丁醇钾 (Acros), 甲醇 (Merck), 二氯甲烷 (Merck), 己烷 (Merck), 甲苯 (Merck), 二氧化硅凝胶60 (40–63 μm ; Merck), 和 CDCl_3 (Deutero GmbH) 按原样使用。由羰基苯甲酮新鲜蒸馏出的 THF (Merck) 和二乙醚 (Merck; 醚) 用于有机金属合成和催化。

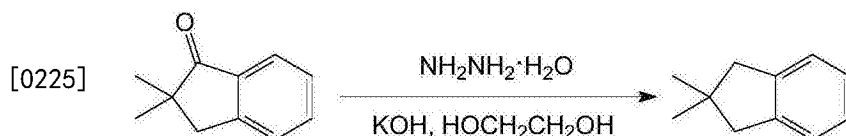
[0220] 前催化剂D的合成



[0222] 向冷却到0℃的176g (1.21mol) 2-甲基茚满-1-酮和205g (1.44mol, 1.2eq.) MeI 在200ml THF中的溶液, 滴加176g (1.57mol, 1.3eq.) $t\text{BuOK}$ 在1200ml THF中的溶液4小时。将反应混合物在室温下搅拌过夜, 然后倒入2升水中。粗产物用300ml 己烷萃取, 然后用2×300ml 二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物用 K_2CO_3 干燥, 通过二氧化硅凝胶60 (40–63 μm) 的短垫, 和将洗脱液蒸发干燥, 得到红色油状物。然后将该油状物真空蒸馏, 得到作为淡黄色油状物的185g (96%) 2,2-二甲基-1-酮, 在室温结晶, 沸点76–78℃/5mm Hg。

[0223] 对 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ 的分析计算: C, 82.46; H, 7.55。实测: C, 82.24; H, 7.61。

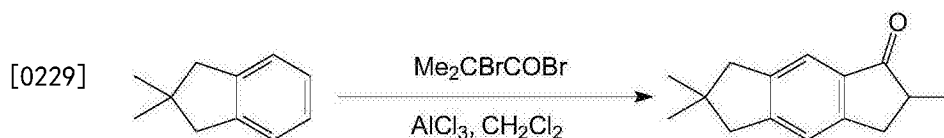
[0224] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.76 (d, 1H, $J=7.6\text{Hz}$), 7.59 (dt, 1H, $J=7.6, 1.2\text{Hz}$), 7.44–7.35 (m, 2H), 3.00 (s, 2H), 1.24 (s, 6H)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 211.38, 152.18, 135.30, 134.77, 127.37, 126.59, 124.40, 45.43, 42.81, 25.22。



[0226] 将129g (约2.3mol) KOH , 182.5g (1.14mol) 2,2-二甲基茚满-1-酮和144ml 水合肼的混合物在850ml 乙二醇中回流5小时。然后, 用带有冷凝器的Claisen蒸馏头代替回流冷凝器, 并将 H_2O , NH_2NH_2 , 产物和乙二醇的混合物蒸除, 直到蒸馏温度达到195℃。然后将残余物冷却至室温, 加入300ml 乙二醇, 第二部分的2,2-二甲基茚满-1-酮 (182.5g, 1.139mol) 和水合肼 (144ml), 和如上所述重复还原程序。合并的馏出物的上层 (来自两次连续的还原) 被分离, 并将含水相用1,000ml 水稀释。粗产物用3×300ml 二氯甲烷萃取。合并的有机萃取物用1M HCl 洗涤, 用 K_2CO_3 干燥, 通过二氧化硅凝胶60短垫 (40–63 μm), 和将洗脱液蒸发干燥。将残余物真空蒸馏, 得到290g (87%) 的2,2-二甲基基满无色液体, 沸点73.5℃/20mm Hg。

[0227] 对 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ 的分析计算: C, 90.35; H, 9.65。实测: C, 90.50; H, 9.73。

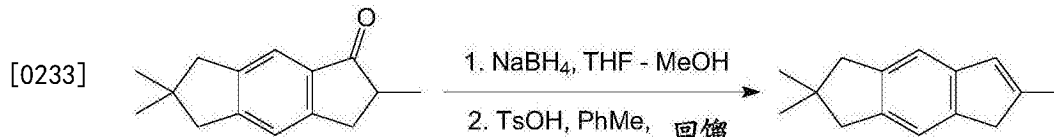
[0228] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.19–7.08 (m, 4H, Ar-H), 2.72 (s, 4H, 2x CH_2 在茚基中), 1.15 (s, 6H, 2x CH_3 在茚满基中)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 143.51, 125.93, 124.70, 47.70, 40.05, 28.77。



[0230] 向冷却到 -40°C 的420g (3.15mol, 2.66eq.) AlCl_3 在400ml二氯甲烷中的悬液, 后续加入273g (1.19mol) 2-溴-2-甲基丙酰溴和173.5g (1.19mol) 2,2-二甲基茚满在300ml二氯甲烷中的溶液30分钟。然后除去冷却浴, 并将溶液在室温下搅拌过夜。将反应混合物倒入2kg碎冰中, 分离有机相, 并用 $3 \times 500\text{ml}$ 二氯甲烷萃取水相。将合并的有机萃取物用含水 K_2CO_3 洗涤, 用干燥无水 K_2CO_3 , 通过二氧化硅凝胶60短垫 (40–63 μm), 并将洗脱物蒸发干燥得到黄色油状物。该油状物在真空中蒸馏得到245g (96%) 2,6,6-三甲基-3,5,6,7-四氢-s-引达省-1(2H)-酮 (基于NMR光谱法的证据, 该油状物包括大约85–90%的期望产物) 作为淡黄色油状物, 其在室温下迅速结晶, 沸点 $153\text{--}165^\circ\text{C}/1\text{mm Hg}$ 。然后将该粗产物从700ml热己烷中再结晶。收集在该溶液中沉淀出的晶体在 $+5^\circ\text{C}$ 下持续一周, 并在真空中干燥。这样的工序得到191g (75%) 纯2,6,6-三甲基-3,5,6,7-四氢-s-引达省-1(2H)-酮作为白色结晶固体。将母液蒸发干燥得到52.4g大约1:1的异构体直链和角度茚满酮的混合物。

[0231] 对 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ 的分析计算: C, 84.07; H, 8.47。实测: C, 84.42; H, 8.60。

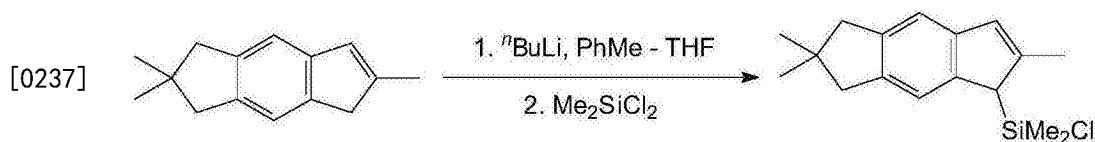
[0232] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.52 (s, 1H, Ar-H), 7.21 (s, 1H, Ar-H), 3.32 (dd, 1H, $J=16.5\text{Hz}$, $J=7.1\text{Hz}$, 3-H在茚满-1-酮), 2.75, 2.73 (2xs, 4H, $2 \times \text{CH}_2$ 在茚满基中), 2.77–2.58 (m, 2H, 2, 3'-H在茚满-1-酮), 1.29 (d, 3H, $J=7.3\text{Hz}$, 2-Me在茚满-1-酮), 1.15 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ 在茚满基中)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 208.99, 152.64, 152.40, 143.51, 135.08, 122.43, 119.65, 47.78, 46.77, 42.28, 40.65, 34.74, 28.44, 16.44。



[0234] 向冷却到 5°C 的99.1g (463mmol) 2,6,6-三甲基-3,5,6,7-四氢-s-引达省-1(2H)-酮在450ml THF中的溶液, 加入26.3g (695mmol) NaBH_4 。之后, 在 5°C 在剧烈搅拌下滴加225ml甲醇大约5h。将得到的混合物在室温下搅拌3小时, 然后蒸干。将残余物在500ml二氯甲烷和500ml 2M HCl之间分层。分离有机层, 用100ml二氯甲烷萃取含水层。将合并的有机萃取物蒸发干燥得到无色油状物。向该油状物在1000ml甲苯中的溶液加入1g TsOH, 并将混合物与Dean-Stark头回流20分钟, 然后使用水浴冷却至室温。溶液用10%含水 Na_2CO_3 洗涤。分离有机层, 用 $2 \times 100\text{ml}$ 二氯甲烷萃取含水层。将合并的有机萃取物用 K_2CO_3 干燥, 然后通过二氧化硅凝胶60短垫 (40–63 μm)。二氧化硅凝胶垫另外用100ml二氯甲烷洗涤。将合并的有机洗脱物蒸发干燥得到微黄色液体。将该粗产物在真空蒸馏得到77.7g (85%) 2,2,6-三甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省作为微黄色油状物, 其在室温迅速结晶, 沸点 $144\text{--}148^\circ\text{C}/10\text{mm Hg}$ 。

[0235] 对 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ 的分析计算: C, 90.85; H, 9.15。实测: C, 90.60; H, 9.04。

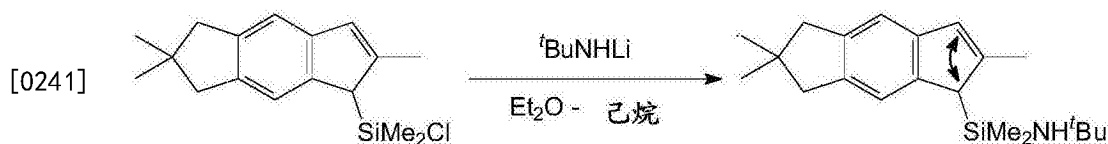
[0236] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.14 (s, 1H, Ar-H), 7.03 (s, 1H, Ar-H), 6.41 (bs, 1H, 乙烯基的Cp-H在茚基中), 3.21 (s, 2H, 苄基 CH_2 在茚基中), 2.70 (s, 4H, $2 \times \text{CH}_2$ 在茚满基中), 2.11 (s, 3H, 2-Me在茚基中), 1.14 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ 在茚满基中)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 144.83, 144.22, 141.58, 141.35, 138.85, 127.08, 119.94, 116.08, 47.58, 47.53, 42.22, 40.25, 28.88, 16.79。



[0238] 在室温向9.92g (50.0mmol) 2,2,6-三甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省在200ml甲苯的溶液,加入在己烷中的20.0ml (50.0mmol) 2.5M $n\text{BuLi}$ 。将粘稠溶液搅拌3小时,和然后加入20ml THF。在60℃将悬液搅拌1小时,然后冷却到-30℃,和一次性加入20ml (21.4g, 166mmol, 3.3eq.) 二氯二甲基硅烷。将形成的溶液回流1小时,然后通过玻璃筛板(G3)过滤。将沉淀物另外用50ml甲苯洗涤。将合并的滤液蒸发干燥得到14.7g (约100%) 氯(二甲基)(2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)硅烷作为粘稠的微黄色油状物,将其进一步使用而没有另外的提纯。

[0239] 对 $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ClSi}$ 的分析计算:C,70.19;H,7.97。实测:C,70.44;H,8.20。

[0240] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.25 (s, 1H, Ar-H), 7.12 (s, 1H, Ar-H), 6.56 (s, 1H, 乙烯基的Cp-H在茛基中), 3.49 (s, 1H, 苄基Cp-H在茛基中), 2.85-2.65 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 2.26 (s, 3H, 2-Me), 1.19, 1.14 (2xs, 2x3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 0.40, 0.15 (2xs, 2x3H, SiMe_2Cl)。 ^{13}C [^1H] NMR (CDCl_3): δ 144.41, 143.72, 141.26, 140.71, 138.70, 127.40, 119.94, 116.26, 49.33, 47.64, 47.55, 40.40, 28.85, 17.57, 1.07, -0.62。



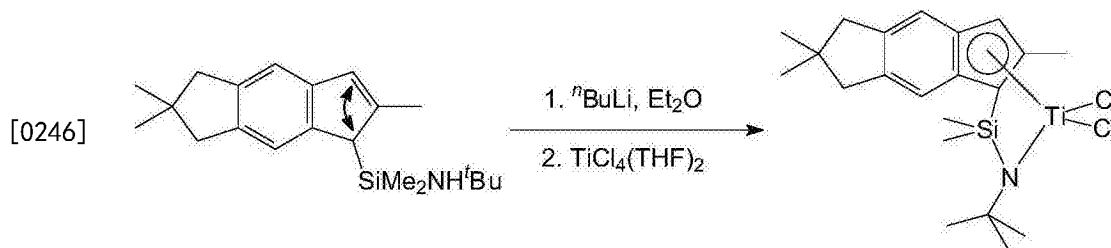
[0242] 向冷却到-50℃的6.30ml (4.39g, 60mmol, 1.2eq.) 叔丁基胺在150ml醚中的溶液,加入在己烷中的20ml (50mmol) 2.5M $n\text{BuLi}$ 。反应混合物在室温搅拌4小时,和冷却到-78℃的形成的悬液,加入14.7g (50mmol) 氯(二甲基)(2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)硅烷在150ml醚中的溶液。将混合物温热到室温并搅拌过夜。然后,将其蒸发干燥,和将残余物溶于250ml甲苯中。将该溶液通过玻璃筛板(G3)过滤,并将沉淀物另外用50ml甲苯洗涤。滤液在真空下浓缩得到粘稠微黄色油状物(15.6g, 95%)。基于NMR光谱法的证明,该油状物由两种异构体化合物组成,即N-(叔丁基)-1,1-二甲基-1-(2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)硅烷胺(烯丙基异构体,大约70%)和N-(叔丁基)-1,1-二甲基-1-(2,6,6-三甲基-3,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)硅烷胺(乙烯基异构体,大约30%)。

[0243] 对 $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NSi}$ 的分析计算:C,77.00;H,10.15;N,4.28。实测:C,77.29;H,10.40;N,4.01。

[0244] N-(叔丁基)-1,1-二甲基-1-(2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)硅烷胺(烯丙基异构体): ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.32 (s, 1H, Ar-H), 7.19 (s, 1H, Ar-H), 6.58 (s, 1H, 乙烯基的Cp-H在茛基中), 3.39 (s, 1H, 苄基的Cp-H在茛基中), 2.95-2.75 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 2.35 (s, 3H, 2-Me), 1.35-1.21 (m, 15H, $^t\text{Bu} + \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 0.68 (bs, 1H, NH), 0.24, 0.04 (2xs, 2x3H, SiMe_2)。

[0245] N-(叔丁基)-1,1-二甲基-1-(2,6,6-三甲基-3,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)硅烷胺(乙烯基异构体): ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.54 (s, 1H, Ar-H), 7.27 (s, 1H, Ar-H), 3.40 (s, 2H, 苄基的Cp-H在茛基中), 2.95-2.75 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 2.36 (s, 3H, 2-Me), 1.35-1.21 (m, 15H, $^t\text{Bu} +$

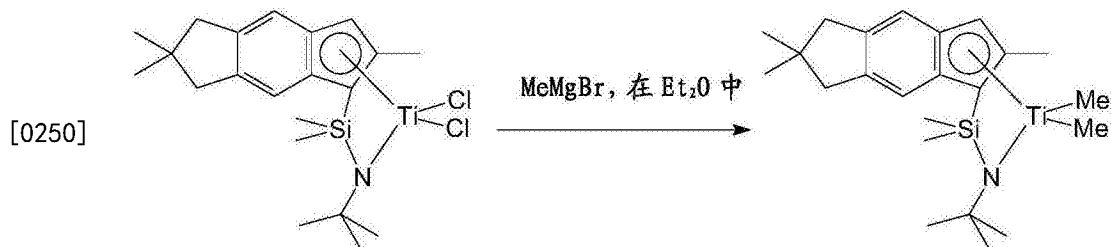
$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 0.89 (bs, 1H, NH), 0.54 (s, 6H, SiMe₂)。



[0247] 向15.6g (47.6mmol) N-(叔丁基)-1,1-二甲基-1-(2,6,6-三甲基-四氢-s-引达省-1-基)硅烷胺(按如上制备)在200ml醚中的溶液,在-78℃一次性加入在己烷中的40.0ml (100mmol) 2.5M ⁿBuLi。将该混合物在室温搅拌4小时,将微红色溶液冷却到-78℃,一次性加入16.7g (50.0mmol) TiCl₄(THF)₂。将形成的混合物在室温搅拌24小时,然后蒸干。残余物用200ml温甲苯萃取,并通过玻璃筛板(G3)过滤形成的热悬浮液。将沉淀物另外用2x50ml热甲苯洗涤。将合并的滤液蒸发干燥,和残余物用4x100ml温己烷萃取。合并的有机萃取物蒸发至约250ml。收集在室温从该溶液过夜沉淀出的晶体,用10ml己烷洗涤,并在真空中干燥。这样的工序得到8.39g (40%) Me₂Si(η⁵-2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)(η¹-N^tBu)TiCl₂。将母液浓缩至大约100ml。再次收集在室温从该溶液过夜沉淀出的晶体,用10ml己烷洗涤,并在真空中干燥。这样的工序得到2.71g (13%) 目标配合物。因此,Me₂Si(η⁵-2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)(η¹-N^tBu)TiCl₂的总收率为53%。

[0248] 对C₂₁H₃₁Cl₂NSiTi的分析计算:C,56.76;H,7.03;N,3.15。实测:C,56.90;H,7.18;N,2.97。

[0249] ¹H NMR(CDCl₃): δ7.46 (s, 1H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.02 (s, 1H, Cp-H在茚基中), 2.85-2.67 (m, 4H, C₅H₄Me₂), 2.34 (s, 3H, 2-Me), 1.38 (s, 9H, ^tBu), 1.145, 1.138 (2xs, 2x3H, C₅H₄Me₂), 0.90, 0.76 (2xs, 2x3H, SiMe₂)。



[0251] 向冷却到-30℃的8.39g (35.9mmol) Me₂Si(η⁵-2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)(η¹-N^tBu)TiCl₂在150ml醚中的悬液,一次性加入在醚中的28ml (59.1mmol, 3.1eq.) 2.11M MeMgBr。将反应混合物在室温搅拌过夜,然后蒸干。将剩余物用4x50ml温己烷萃取。将合并的萃取物蒸发至大约30ml,然后通过玻璃筛板(G3)过滤,收集在-30℃下从该滤液中沉淀过夜的晶体,用2x10ml冷(-30℃)己烷洗涤,并在真空中干燥。这样的工序得到4.53g (11.2mmol, 60%) Me₂Si(η⁵-2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)(η¹-N^tBu)TiMe₂。将母液浓缩至大约10ml。收集在-30℃下从该滤液中沉淀过夜的晶体,用10ml冷(-30℃)己烷洗涤,并在真空中干燥。这样的工序得到1.45g (19%) 目标配合物。因此,Me₂Si(η⁵-2,6,6-三甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)(η¹-N^tBu)TiMe₂的总收率为79%。

[0252] 对C₂₃H₃₇NSiTi的分析计算:C,68.46;H,9.24;N,3.47。实测:C,68.19;H,9.36;N,3.41。

[0253] ^1H NMR (CDCl_3) : δ 7.42 (s, 1H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 6.94 (s, 1H, Cp-H在茚基中), 2.75 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 2.69 (d, 1H, $J=15.47$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 2.625 (d, 1H, $J=15.47$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 2.13 (s, 3H, 2-Me), 1.50 (s, 9H, ^tBu), 1.13, 1.11 (2xs, 2x3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}_2$), 0.65, 0.56 (2xs, 2x3H, SiMe_2), 0.5, -0.52 (2xs, 2x3H, TiMe_2)。

[0254] 氟化物化的二氧化硅的制备。

[0255] a) 通过干混的氟化物化的二氧化硅-1的制备。

[0256] 50g的Grace Davison D948TM二氧化硅和2.3g $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (12.9mmol, 1.55mmol F/g二氧化硅) 在塑料瓶中合并。混合物一起翻滚1小时。将固体混合物转移到管式炉中, 并在恒定氮气流下加热至200℃ (温度程序: 25℃/hr升温至150℃; 保持在150℃4小时; 50℃/hr升温至200℃; 保持在200℃4小时; 冷却至室温)。煅烧后收集47g的氟化物化的二氧化硅-1。

[0257] b) 通过湿混的氟化物化的二氧化硅-2的制备。

[0258] 在20ml玻璃小瓶中将2.41g $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (13.5mmol, 1.62mmol F/g二氧化硅) 溶解在14.7g水中。50g的Grace Davison D948TM二氧化硅和200g的甲苯在250ml Wheaton CELSTIRTM中合并。在剧烈搅拌下, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的含水原料溶液通过注射器加入二氧化硅的甲苯淤浆。将混合物在室温搅拌16小时。将淤浆通过250ml OptichemTM一次性聚乙烯筛板过滤, 用150ml戊烷冲洗2次, 然后在空气中干燥过夜得到白色、自由流动的固体。将固体转移到管式炉中, 并在恒定氮气流下加热 (温度程序: 25℃/hr升温至150℃; 保持在150℃4小时; 50℃/hr升温至200℃; 保持在200℃4小时; 冷却至室温)。煅烧后收集47.2g的氟化物化的二氧化硅-2。

[0259] c) 通过湿混的氟化物化的二氧化硅-3的制备。

[0260] 在20ml玻璃小瓶中将1.18g $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (6.6mmol, 0.79mmol F/g二氧化硅) 溶解在7.00g水中。将50g的Grace Davison D948TM二氧化硅 ("D948") 和200g的甲苯在250ml Wheaton CELSTIRTM中合并。在剧烈搅拌下, 将 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的含水原料溶液通过注射器加入二氧化硅的甲苯淤浆。将混合物在室温搅拌16小时。将淤浆通过110ml OptichemTM一次性聚乙烯筛板过滤, 用200g戊烷洗涤三次, 然后在空气中干燥过夜, 得到白色、自由流动的固体。将固体转移到管式炉中, 并在恒定氮气流下加热 (温度程序: 25℃/hr升温至150℃; 保持在150℃4小时; 50℃/hr升温至200℃; 保持在200℃4小时; 冷却至室温)。煅烧后收集46g的氟化物化的二氧化硅-2。

[0261] d) 通过湿混的氟化物化的二氧化硅-4的制备。

[0262] 在20ml玻璃小瓶中将1.18g $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (6.6mmol, 0.79mmol F/g二氧化硅) 溶解在7.00g水中。将50g的Grace Davison D948TM二氧化硅和200g的甲苯在250ml Wheaton CELSTIRTM中合并。在剧烈搅拌下, 将 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的含水原料溶液通过注射器加入二氧化硅的甲苯淤浆。将混合物在室温搅拌16小时。将淤浆通过110ml OptichemTM一次性聚乙烯筛板过滤, 用200g戊烷洗涤三次, 然后在空气中干燥过夜, 得到白色、自由流动的固体。将固体转移到管式炉中, 并在恒定氮气流下加热 (温度程序: 100℃/hr升温至200℃; 保持在200℃2小时; 100℃/hr升温至600℃; 保持在600℃6小时; 冷却至室温)。

[0263] e) 通过湿混的氟化物化的二氧化硅-5的制备。

[0264] 在20ml玻璃小瓶中将0.59g $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (3.3mmol, 0.40mmol F/g二氧化硅) 溶解在3.5g水中。将50g的Grace Davison D948TM二氧化硅和200g的甲苯在250ml Wheaton

CELSTIR™中合并。在剧烈搅拌下,将 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的含水原料溶液通过注射器加入二氧化硅的甲苯淤浆。将混合物在室温搅拌16小时。将淤浆通过110ml Optichem™一次性聚乙烯筛板过滤,用200g戊烷洗涤三次,然后在空气中干燥过夜,得到白色、自由流动的固体。将固体转移到管式炉中,并在恒定氮气流下加热(温度程序:25℃/hr升温至150℃;保持在150℃4小时;50℃/hr升温至200℃;保持在200℃4小时;冷却至室温)。

[0265] 在二氧化硅上负载的MAO (sMAO) 的制备。

[0266] a) 二氧化硅-1的sMAO。

[0267] 在手套箱中,将36g MAO甲苯溶液 (Albermarle, 13.6wt%Al) 和68g的无水甲苯在125ml Wheaton CELSTIR™中合并。搅拌速率设定为450rpm。每5分钟,将5g的二氧化硅-1缓慢加入CELSTIR™。将总量26g的二氧化硅-1在30分钟期间加入。将淤浆在室温搅拌15分钟。然后将CELSTIR™置于加热到100℃的沙浴中。将淤浆在100℃加热另外3小时,搅拌速率为215rpm。将最终淤浆通过110ml Optichem™一次性聚乙烯筛板过滤。将筛板中收集的固体首先用30g甲苯漂洗2次,然后用30g戊烷3次。将固体真空干燥3小时,获得34.9g的sMAO-二氧化硅-1。

[0268] b) 二氧化硅-2的sMAO

[0269] 在手套箱中,将10.6g MAO甲苯溶液 (Albermarle, 13.6wt%Al) 和40g的无水甲苯在100ml Wheaton CELSTIR™中合并。搅拌速率设定为450rpm。将10.0g的二氧化硅-2缓慢加入CELSTIR™。将淤浆在室温搅拌15分钟。然后将CELSTIR™置于加热到100℃的沙浴中。将淤浆在100℃加热另外3小时,搅拌速率为250rpm。将最终淤浆通过110ml Optichem™一次性聚乙烯筛板过滤。将筛板中收集的固体首先用40g甲苯漂洗3次,然后用40g戊烷3次。将固体真空干燥16小时,获得12.9g的sMAO二氧化硅-2。

[0270] c) 二氧化硅-3的sMAO

[0271] 在手套箱中,将45.1g MAO甲苯溶液 (Albermarle, 13.6wt%Al) 和120g的无水甲苯在250ml Wheaton CELSTIR™中合并。搅拌速率设定为500rpm。将36.0g的二氧化硅-3以5g递增缓慢加入CELSTIR™。将淤浆在室温搅拌15分钟。然后将CELSTIR™置于加热到100℃的沙浴中。将淤浆在100℃加热另外3小时,搅拌速率为200rpm。将最终淤浆通过110ml Optichem™一次性聚乙烯筛板过滤。将筛板中收集的固体首先用120g甲苯漂洗,然后用80g戊烷2次。将固体真空干燥16小时。获得49.7g的sMAO-二氧化硅-3。

[0272] d) 二氧化硅-4的sMAO

[0273] 在手套箱中,将2.0g二氧化硅-4和8.0g的无水甲苯在25ml Wheaton CELSTIR™中合并。搅拌速率设定为500rpm。将2.4g MAO甲苯溶液 (Albermarle, 13.6wt%Al) 缓慢加入CELSTIR™。将淤浆在室温搅拌15分钟。然后将CELSTIR™置于加热到80℃的沙浴中。将淤浆在80℃加热另外1小时,搅拌速率为300rpm。将最终淤浆通过25ml Optichem™一次性聚乙烯筛板过滤。将筛板中收集的固体首先用6g甲苯漂洗3次,然后用6g戊烷3次。将固体真空干燥45mins。获得2.56g的sMAO-二氧化硅-4。

[0274] e) 二氧化硅-5的sMAO

[0275] 在手套箱中,将2.8g MAO甲苯溶液 (Albermarle, 13.6wt%Al) 和8.5g的无水甲苯在25ml Wheaton CELSTIR™中合并。搅拌速率设定为450rpm。将1.98g的二氧化硅-5缓慢加入CELSTIR™。将淤浆在室温搅拌5分钟。然后将CELSTIR™置于加热到100℃的沙浴中。将淤

浆在100℃加热另外1小时,搅拌速率为285rpm。将最终淤浆通过25ml Optichem一次性聚乙烯筛板过滤。将筛板中收集的固体首先用6g甲苯漂洗2次,然后用4.5g戊烷3次。将固体真空干燥2小时。获得2.80g的sMAO-二氧化硅-5。

[0276] f) 比较实施例1:在200℃煅烧的D948二氧化硅的sMAO-D948-200

[0277] 在25ml Wheaton CELSTIR™中将200℃煅烧的D948二氧化硅(1.01g)在6g的甲苯淤浆化。将CELSTIR™然后在沙浴中加热到100℃,然后将3.0g MAO甲苯溶液(Albermarle, 13.6wt%Al)缓慢加入淤浆。将淤浆在100℃搅拌1小时。将淤浆过滤,用6g的甲苯洗涤3次,6g的戊烷2次。将固体在真空下干燥45分钟。得到1.46g量的自由流动的白色固体"sMAO-D948-200"。

[0278] g) 比较实施例2:在600℃煅烧的D948二氧化硅的sMAO。

[0279] 将在600℃煅烧的948二氧化硅(40.7g)在200ml甲苯中淤浆化。将MAO(71.4g的30wt%甲苯溶液,351.1mmol的Al)缓慢加入淤浆。将淤浆然后加热到80℃并搅拌1小时。将淤浆过滤,用70ml甲苯洗涤三次,并用戊烷洗涤一次。将固体在真空下干燥过夜,得到60.7g量的自由流动的白色固体"sMAO-D948-600"。

[0280] 负载的桥接的单环戊二烯基钛化合物的制备。

[0281] 用于高产出实验的负载的催化剂的小规模制备

[0282] 代表性工序:(载体:sMAO-二氧化硅-3;催化剂A)

[0283] 在干燥箱中在20毫升玻璃小瓶合并的20毫克催化剂A和2.28克甲苯。将混合物涡旋10分钟以产生原料溶液。在另一个20毫升玻璃小瓶中,称重0.492克sMAO-二氧化硅-3。向小瓶中加入2.0g甲苯,然后加入1.00g催化剂A/甲苯原料溶液。小瓶用Teflon衬里的盖子密封并在室温下涡旋90分钟。淤浆通过25ml Optichem一次性聚乙烯筛板过滤。收集的固体用3g的甲苯洗3次,再用2g的戊烷洗3次,然后真空干燥。获得0.466g在sMAO-二氧化硅-3上的负载的催化剂A。

[0284] 负载的催化剂的50克规模的制备

[0285] 代表性工序:(载体:sMAO-二氧化硅-2;催化剂A)

[0286] 在手套箱中,将44.6g MAO甲苯溶液(Albermarle, 13.6wt%Al)和140g的无水甲苯在250ml Wheaton CELSTIR™中合并。搅拌速率设定为500rpm。将34.66g的sMAO-二氧化硅-2以5g逐步缓慢加入CELSTIR™。将淤浆在室温搅拌15分钟。然后将CELSTIR™置于加热到100℃的沙浴中。将淤浆在100℃加热另外3小时,搅拌速率为200rpm。最终淤浆通过250ml Optichem一次性聚乙烯筛板过滤。将筛板中收集的固体转移回250ml Wheaton CELSTIR™并在130g甲苯中淤浆化。将0.767g的催化剂A(1.75mmol)加入CELSTIR™并将混合物在室温搅拌90分钟。然后将淤浆过滤,并用120g的甲苯洗涤三次和80g戊烷洗涤两次。将固体在真空下干燥16小时,得到47.59g的浅黄色自由流动粉末。

[0287] 实施例1:乙烯/1-己烯共聚。

[0288] 高产出淤浆相乙烯/己烯共聚实验。

[0289] 用于高产出运行的催化剂淤浆的制备:在干燥箱中,将45mg的负载的催化剂称重加入20ml玻璃小瓶。将15ml甲苯加入小瓶中以制得含有3mg负载的催化剂/ml淤浆的淤浆。在注射之前,将混合物涡旋。

[0290] 起始材料准备:溶剂,聚合级甲苯和异己烷由ExxonMobil Chemical Company提供

并在使用前彻底干燥和脱气。使用聚合级乙烯,并通过一系列的柱子进行一步纯化:来自 Labclear (Oakland, CA) 的 500cc Oxyclear 圆柱体,随后是填充有购自 Aldrich Chemical Company 的干燥的 3Å 分子筛的 500cc 柱和填充有购自 Aldrich Chemical Company 的干燥 5Å 分子筛的 500cc 柱。TnOAl (三正辛基铝,纯) 作为在甲苯中 2mmol/L 的溶液使用。

[0291] 反应器说明和准备:在惰性气氛 (N_2) 干燥箱中进行聚合,使用配有用于温度控制的外部加热器,玻璃嵌入物(反应器的内部体积=22.5mL),隔板入口,经调节的氮气、乙烯和己烯供应,并配有一次性 PEEK 机械搅拌器 (800RPM) 的高压釜。使用前用干燥氮气吹扫来准备高压釜。

[0292] 乙烯/1-己烯共聚:将反应器按如上所述准备,然后用乙烯吹扫。将异己烷、1-己烯和 TnOAl 通过注射器在室温和大气压力下加入。然后使反应器达到工艺温度 (85°C) 并加入乙烯至工艺压力 (130psig=896kPa), 同时在 800RPM 搅拌。将过渡金属化合物 (100μL 的 3mg/mL 甲苯淤浆,除非另有说明) 在工艺条件下经由注射器加入反应器。TnOAl 作为 200μL 的在异己烷中 20mmol/L 溶液使用。上面未指出的试剂的量在表 1 中给出。不使用其它试剂。使乙烯在聚合期间进入(通过使用计算机控制的电磁阀) 高压釜,以保持反应器表压 (+/-2psig)。监控反应器温度,典型地维持在 +/-1°C。通过将约 50psi O_2/Ar (5 摩尔% O_2) 气体混合物添加到高压釜中约 30 秒来停止聚合。在预定累积量的乙烯被添加或最多 45 分钟聚合时间后,将聚合猝灭。除了每次运行的猝灭时间。将反应器冷却并放空。将溶剂在真空除去后分离聚合物。报告的产出包括聚合物和残余催化剂的总重量。催化剂活性以每千克聚合物每 mmol 过渡金属化合物每小时反应时间 (kg/mmol · hr) 来报告。(数据在表 1 中)。

[0293] 表 1:淤浆乙烯/1-己烯聚合中负载的催化剂 A-D 的 HTPT 评价:活性, Mw, PDI 和 1-己烯结合能力。运行条件:异己烷作为溶剂, 85°C, 130psi 乙烯压力, 30μl (6mol% 在进料中) 1-己烯, 为加入氢气。

[0294]

催化剂	载体	催化剂 A 加载量 (μmol/g sMAO)	平均活性 (kg/mol·h)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	wt% C6
A	sMAO-D948-200	40	2416	2416	4.0	7.8
	sMAO-D948-600	40	5555	3039	2.8	7.4
	sMAO-二氧化硅-5	40	5554	2580	3.6	5.2
	sMAO-二氧化硅-3	41	7914	2633	2.5	3.8
	sMAO-二氧化硅-4	39	2697	2824	2.8	7.0
	sMAO-二氧化硅-2	40	5493			
	sMAO-二氧化硅-1	40	7664	3147	2.6	5.7
B	sMAO-D948-600	43	11012	2263	2.6	5.0
	sMAO-二氧化硅-3	44	14321	2034	2.5	4.8
	sMAO-二氧化硅-2	38	7885	1937	2.3	5.1
C	sMAO-D948-600	40	15389	1910	2.8	4.1
	sMAO-二氧化硅-3	30	21816	1984	2.7	4.4
	sMAO-二氧化硅-2	43	17424	1992	2.0	4.7
D	sMAO-二氧化硅-3	37	7480	2637	2.4	4.4

[0295] 表 1 显示,负载在 sMAO-二氧化硅-3 上的桥接的单环戊二烯基钛化合物 A-D 具有良好到优异的活性。生成的 PE 树脂具有超高 Mw, 略拓宽的 Mw/Mn, 和高共聚单体结合。

[0296] 实施例2:用负载的桥接的单环戊二烯基钛化合物A-C的气相聚合。

[0297] 聚合在具有6”主体和10”扩展段的气相流化床反应器中进行。循环和进料气体通过多孔分布板送入反应器主体,反应器控制在300psi和70摩尔%乙烯。通过加热循环气体来维持反应器温度。负载的催化作为在来自Sonneborn (Parsippany, NJ) 的SonoJell[®] 中的10wt%淤浆供应。将淤浆稀释并通过在催化剂探针中的氮气和异戊烷进料输送到反应器。根据需从反应器中收集产物以保持所需的床重。表3列出了平均工艺条件。

[0298] 表3.在气相聚合中负载的催化剂A-C的平均工艺条件。

[0299]

催化剂	A	B	C
载体	sMAO-二氧化硅-2	sMAO-二氧化硅-2	sMAO-二氧化硅-2
温度(°C)	85	85	85
压力(psi)	300	300	300
乙烯(mol%)	70.0	70.0	70.0
氢气(ppm)	1931	1200	1487
己烯(mol%)			
床重(g)	1424	1951	1373
停留时间(hr)	6.1	3.4	2.7
循环气体速度(ft/s)	1.47	1.56	1.50
生产速度(g/hr)	233	572	516
活性(g聚合物/g负载的催化剂)	777	2772	1568
催化剂淤浆进料(cc/hr)	3.4	2.3	3.7
MI I2.1(g/10min)	0.38	1.50	2.55
HLMI I21(g/10min)	12.66	39.73	64.87
MIR(I21/I2.1)	33.40	26.48	25.44
密度(g/cm ³)	0.9257	0.9242	0.9304
堆密度(g/cc)	0.4260	0.4279	0.4433
PE的Mw(g/mol) GPC	145387	98711	85427
Mw/Mn	4.37	5.67	5.38
C6的Wt% (SCB) GPC	5.24	6.72	5.24
g'vis(LCB) GPC	0.942	0.963	0.942

[0300] 以g/10min记录的熔体指数(MI)也被称为I2,根据ASTM 1238,在190°C,2.16kg载荷测定。

[0301] 以g/10min记录的高负荷熔体指数(HLMI)也被称为I21,根据ASTM 1238,在190°C,21.6kg载荷测定。

[0302] 熔体指数之比(MIR)为通过ASTM 1238测定的MI除以HLMI。

[0303] 密度根据ASTM D 1505测定。

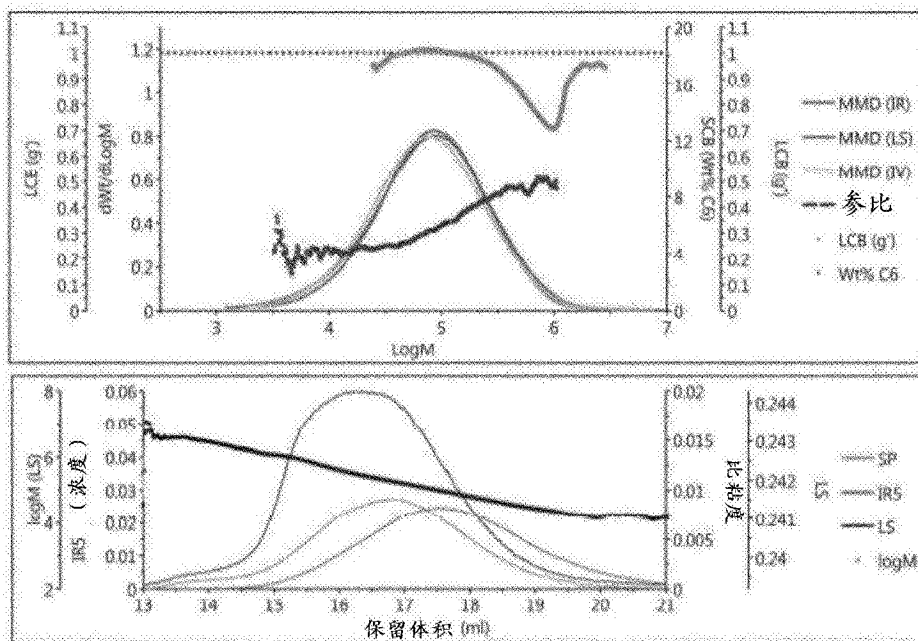
[0304] 堆密度根据ASTM D1895测量。

[0305] 表格中的MI、HLMI、MIR和密度数据为基于几次测量的平均数。

[0306] 本文所述的所有文件通过引用并入本文,包括与本文不矛盾的任何优先权文件

和/或测试程序。从前面的一般描述和特定的实施方案中可以看出,虽然已经说明和描述了本发明的形式,但是在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种修改。因此,这并不意味着本发明受其限制。类似地,术语“包含”被认为与术语“包括”是同义的。类似地,不论何时当组合物、一个要素或一组要素在前面带有过渡性短语“包含”时,应理解,也想到了过渡性短语“基本上由...组成”,“由...组成”,“选自由...组成的组”,或“是”在该组合物、一个或多个要素之间,反之亦然。类似地,术语“包含”,“基本上由...组成”还包括在术语之后列出的要素的组合的产物。

用实施例2的负载的催化剂A制备的LLDPE的GPC



作为EH分析

结果

质量回收 98 %

SCB: Wt% (C6) 5.96 %

LCB: g⁺ (Vis Avg) 0.926

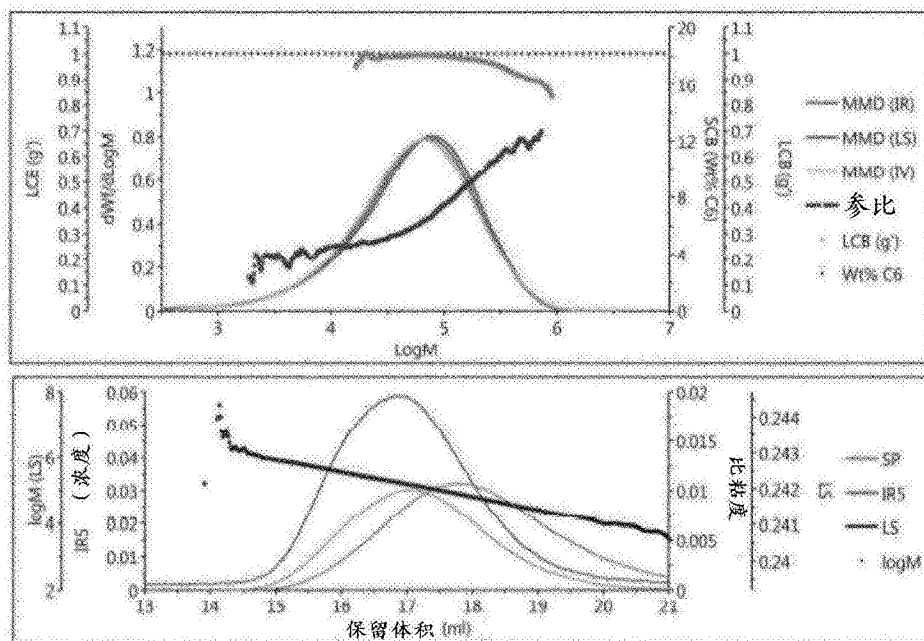
Mn (IR): 33236 g/mol
 Mw (IR): 145387 g/mol
 Mz (IR): 507096 g/mol
 Mw/Mn (IR): 4.37

Mn (LS): 42927 g/mol
 Mw (LS): 165712 g/mol
 Mz (LS): 668932 g/mol

Mn (Vis): 35847 g/mol
 Mw (Vis): 143898 g/mol
 Mz (Vis): 526350 g/mol
 IV 总体: 1.88 dL/g

图1

用实施例2的负载的催化剂B制备的LLDPE的GPC



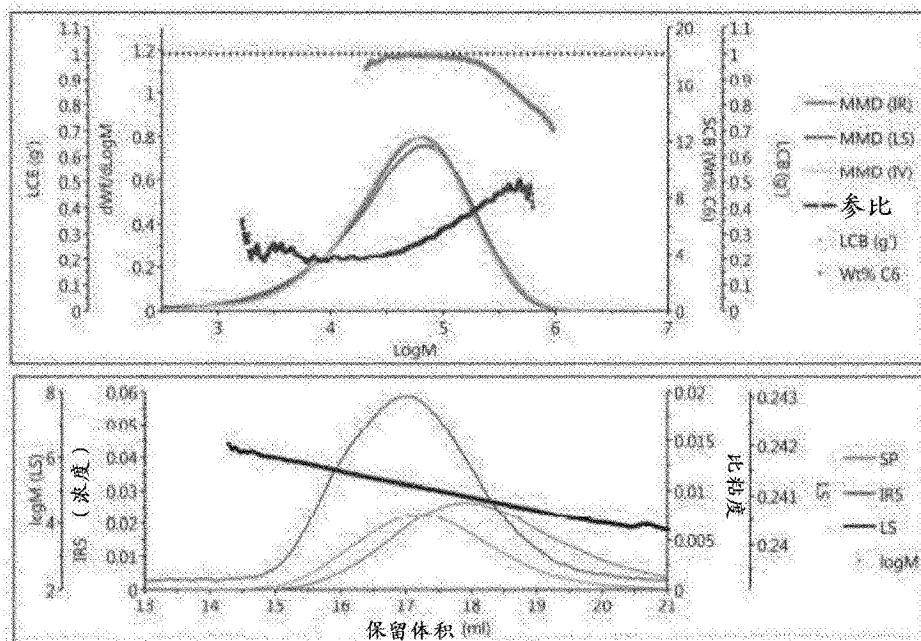
作为IR分析

结果

质量回收	101 %	SCB: Wt% (C6)	6.72 %	LCB: g ⁺ (Vis Avg)	0.983
Mn (IR)	17422 g/mol	Mn (LS)	17588 g/mol	Mn (Vis)	19473 g/mol
Mw (IR)	98711 g/mol	Mw (LS)	102998 g/mol	Mw (Vis)	99923 g/mol
Mz (IR)	251710 g/mol	Mz (LS)	238536 g/mol	Mz (Vis)	286536 g/mol
Mw/Mn (IR)	5.67			IV 总体	1.43 dL/g

图2

用实施例2的负载的催化剂C制备的LLDPE的GPC



作为IR分析

结果

质量回收 102 %

SCB: Wt% (C6) 5.24 %

LCB: g (Vis Avg) 0.942

Mn (IR) 15687 g/mol

Mn (LS) 11724 g/mol

Mn (VIS) 15687 g/mol

Mw (IR) 85427 g/mol

Mw (LS) 88525 g/mol

Mw (VIS) 85727 g/mol

Mz (IR) 215974 g/mol

Mz (LS) 225976 g/mol

Mz (VIS) 227274 g/mol

Mw/Mn (IR) 5.38

IV 总体 1.28 dL/g

图3

用实施例2中负载的催化剂B制备的LLDPE的TREF

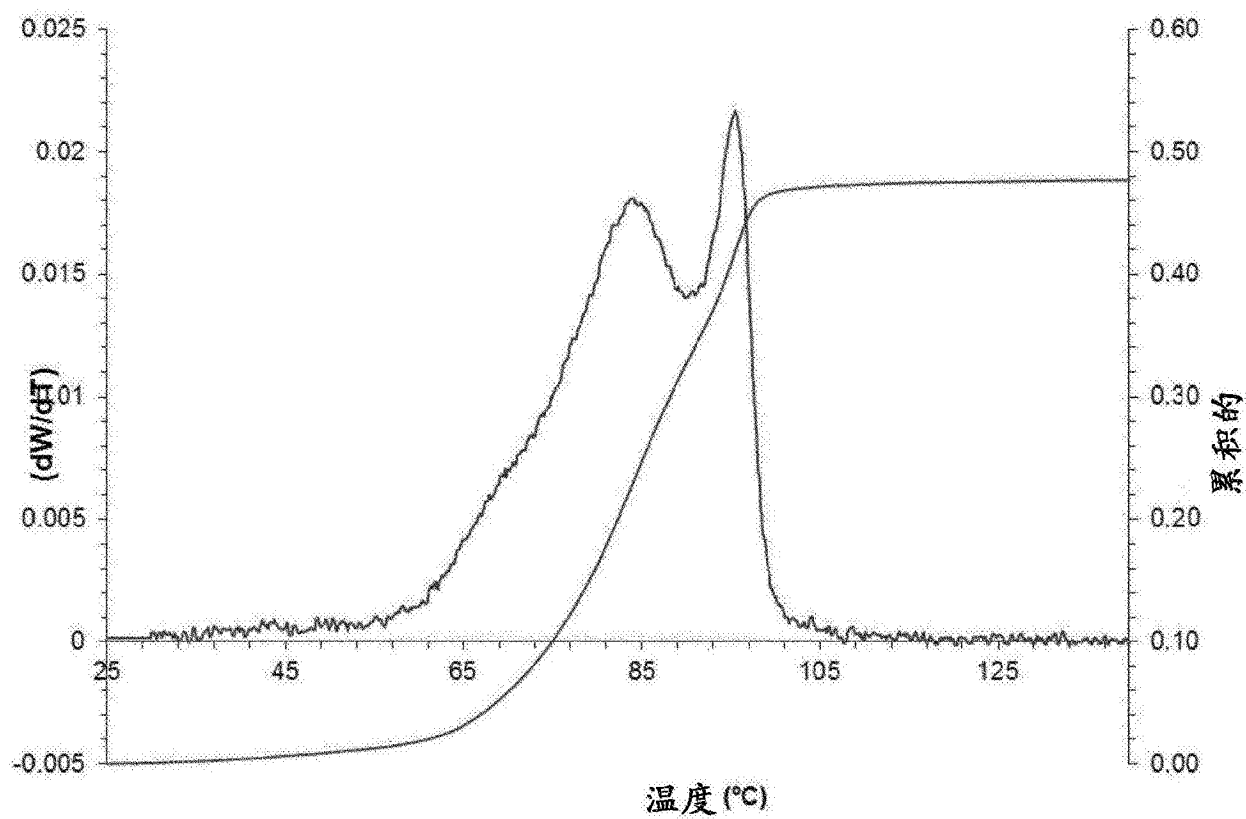


图4

用实施例2中负载的催化剂C制备的LLDPE的TREF

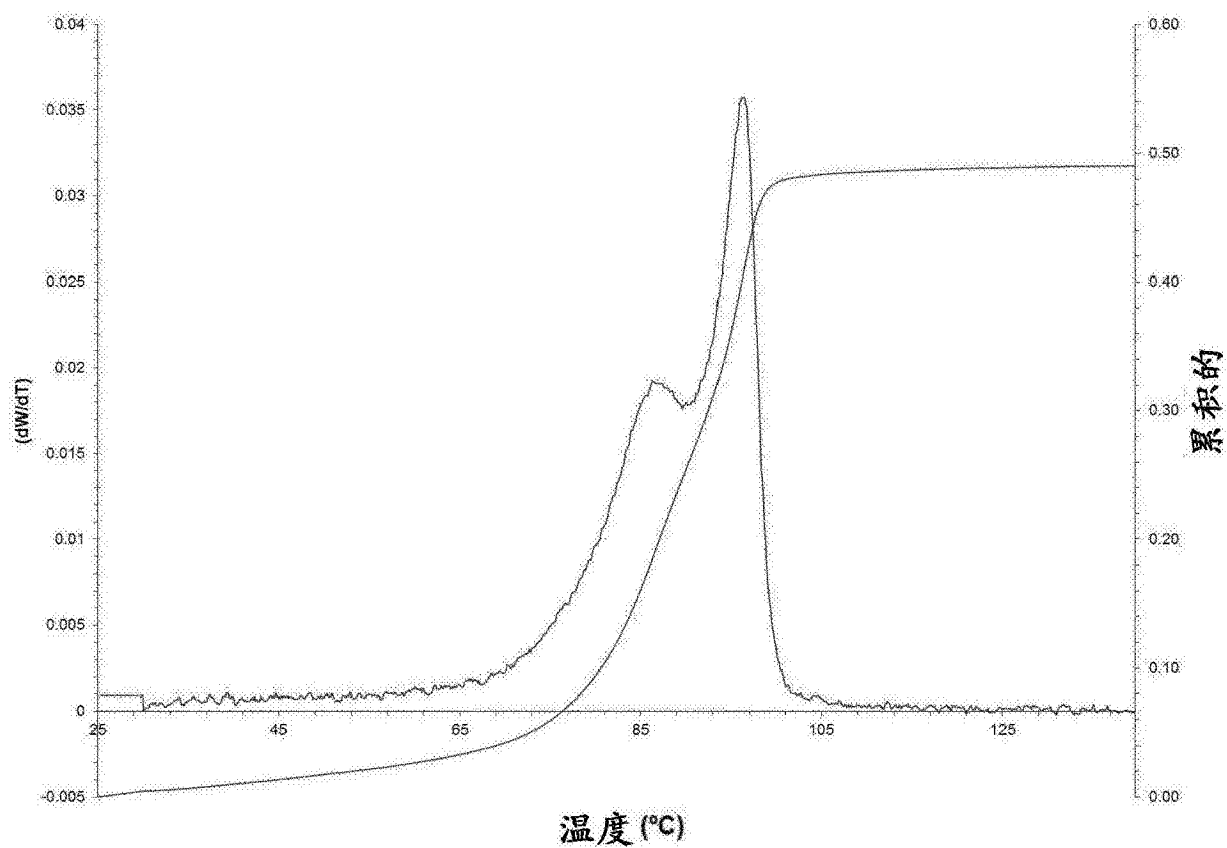


图5