



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109415461 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201780039915.5

邓肯·弗雷泽

(22)申请日 2017.06.29

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(30)优先权数据

1611295.5 2016.06.29 GB

代理人 李新红 王旭

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.26

(51)Int.Cl.

C08F 210/16(2006.01)

C08F 2/00(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2017/051892 2017.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/002617 EN 2018.01.04

(71)申请人 诺纳维丹蒂股份公司

地址 挪威斯塔特赫勒

(72)发明人 托列·德伦 莫滕·伦德奎斯特

贾莫·林德鲁斯 德莫特·奥黑尔

简-查尔斯·巴菲特 佐伊·特纳

权利要求书6页 说明书43页 附图3页

(54)发明名称

用于管道的聚乙烯

(57)摘要

本发明提供用于制备多峰聚乙烯的方法,所述多峰聚乙烯优选具有二峰或三峰分子量分布,所述方法包括:(i)在第一聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一乙烯聚合物;和(ii)在第二聚合阶段中,在所述第一乙烯聚合物的存在下使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合,其中所述第一和第二聚合阶段在无载体的金属茂催化剂的存在下进行,所述金属茂催化剂是具有至少两个配体的第4至10族金属的配合物,其中所述配体中的至少一个是全取代的并且包含离域的 π 电子体系,每个聚合阶段产生至少5重量%的所述多峰聚乙烯,并且所述多峰聚乙烯具有多峰分子量分布、至少50,000g/mol的分子量和至少250g/dm³的堆积密度。

1. 一种用于制备多峰聚乙烯的方法,所述多峰聚乙烯优选具有二峰或三峰分子量分布,所述方法包括:

(i) 在第一聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一乙烯聚合物;
和

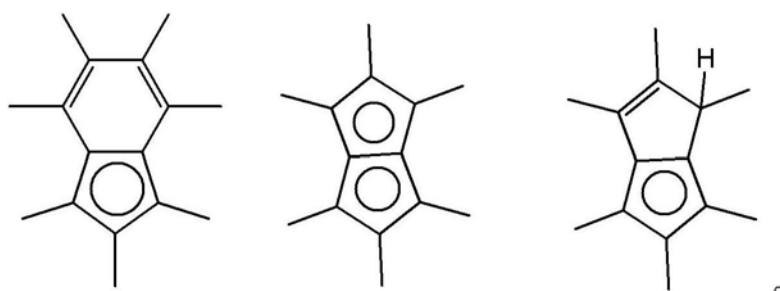
(ii) 在第二聚合阶段中,在所述第一乙烯聚合物的存在下使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合,

其中所述第一和第二聚合阶段在无载体的金属茂催化剂的存在下进行,所述金属茂催化剂是具有至少两个配体的第4至10族金属的配合物,其中所述配体中的至少一个是全取代的并且包含离域的 π 电子体系,

每个聚合阶段产生至少5重量%的所述多峰聚乙烯,并且所述多峰聚乙烯具有多峰分子量分布、至少50,000g/mol的分子量和至少250g/dm³的堆积密度。

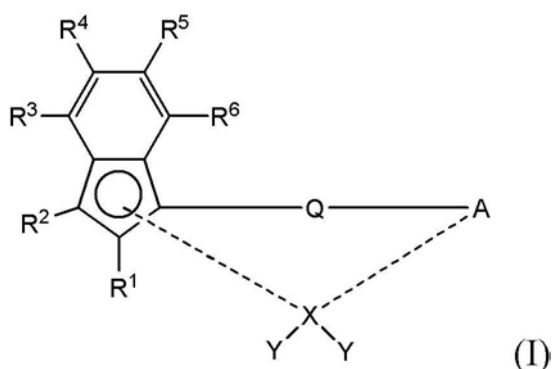
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述金属茂催化剂中的所述配体中的至少一个选自全取代环戊二烯基、全取代茚基、全取代并环戊二烯基、全取代氢化并环戊二烯基或全取代芴基,并且优选选自全取代茚基、全取代并环戊二烯基和全取代氢化并环戊二烯基。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述配体中的至少一个选自以下所示的配体:



4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述金属茂催化剂是由选自Zr、Hf或Ti的金属形成的金属离子的配合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述金属茂具有式(I):



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自取代或未取代的烃基、碳环基或杂环基,优选未取代的烃基、碳环基或杂环基,并且优选各自独立地选自取代或未取代的烃基或碳环基,优选未取代的烃基或碳环基;

Q是桥连基团;

X选自Zr、Ti或Hf,并且优选选自Zr或Ti;

每个Y选自卤素,氢化物,膦酸根、磺酸根或硼酸根阴离子,或取代或未取代的(1-6C)烷基、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基、芳基、芳基(1-4C)烷基或芳氧基,或者两个Y基团都是(1-3C)亚烷基,所述(1-3C)亚烷基在它们的各自末端与基团Q连接以使得当与X和Q一起时两个Y基团形成4、5或6元环,并且每个Y优选氯、溴或甲基;并且

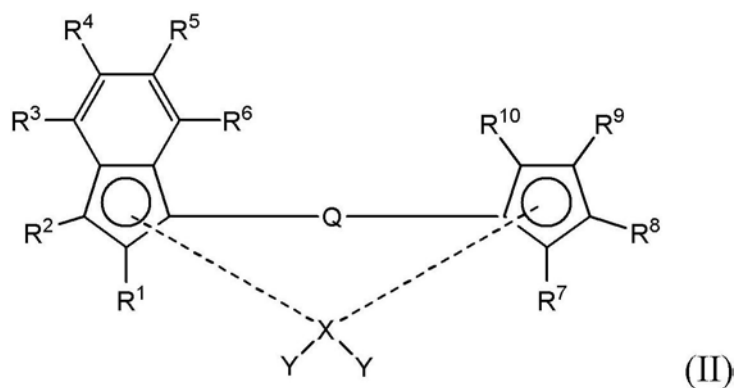
A是NR',其中R'是(1-6烷基)、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基、芳基、芳基(1-4C)烷基或芳氧基,或是Cp,其中Cp是具有离域的 π 电子体系的环状基团。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中R²是甲基或乙基,优选甲基,并且R¹、R³、R⁴、R⁵和R⁶中的每一个是甲基。

7. 根据权利要求5或权利要求6所述的方法,其中Q是具有式-[Si(R_e)(R_f)]-的桥连基团,其中R_e和R_f各自独立地选自甲基、乙基、丙基、烯丙基或苯基,更优选甲基、乙基、丙基和烯丙基。

8. 根据权利要求5或权利要求6所述的方法,其中Q是具有式-[C(R_aR_b)]_n-的桥连基团,其中n是2或3并且R_a和R_b各自独立地是氢、(1-6C)烷基或(1-6C)烷氧基。

9. 根据权利要求5至8中任一项所述的方法,其中所述金属茂具有式(II):

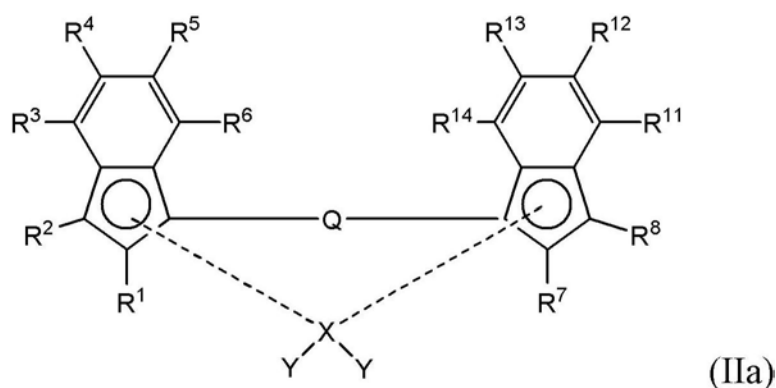


其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶、Q、X和Y是如关于式(I)所定义的;

R⁷和R⁸各自独立地是H,取代或未取代的烃基、碳环基或杂环基,优选未取代的烃基、碳环基或杂环基,或者R⁷和R⁸连接以使得当与它们所连接的原子结合在一起时,它们形成取代或未取代的6元稠合芳族环;

R⁹和R¹⁰各自独立地是H,取代或未取代的烃基、碳环基或杂环基,优选未取代的烃基、碳环基或杂环基,或者R⁹和R¹⁰连接以使得当与它们所连接的原子结合在一起时,它们形成取代或未取代的6元稠合芳族环。

10. 根据权利要求5至9中任一项所述的方法,其中所述金属茂具有式(IIa):



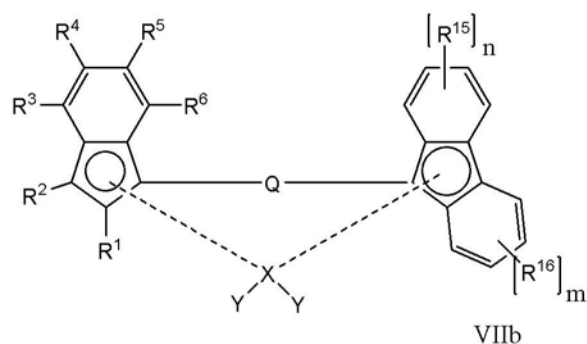
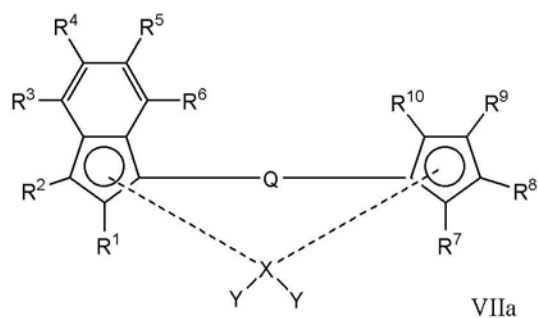
其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 、 Q 、 X 和 Y 是如关于式(I)所定义的；

R^7 和 R^8 各自独立地选自H,取代或未取代的烃基、碳环基或杂环基,优选未取代的烃基、碳环基或杂环基；

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地选自H,取代或未取代的烃基、碳环基或杂环基,优选未取代的烃基、碳环基或杂环基。

11. 根据权利要求5至9中任一项所述的方法,其中所述金属茂具有式(VIIa)和(VIIb)：



其中

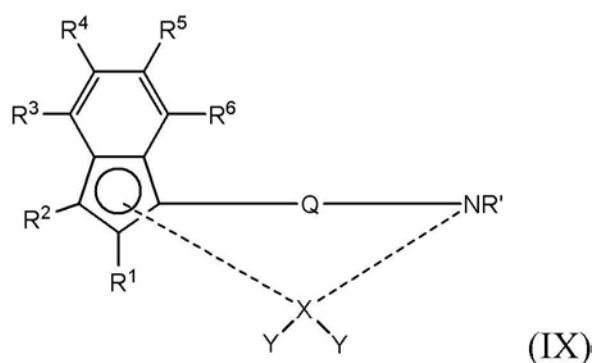
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 和 Y 是如关于式(I)所定义的；

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地是H,取代或未取代的烃基、碳环基或杂环基,优选未取代的烃基、碳环基或杂环基；

R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基,其中所述烷基和苯基被选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷氧基、卤素、氨基和硝基中的一种或多种基团任选取代；并且

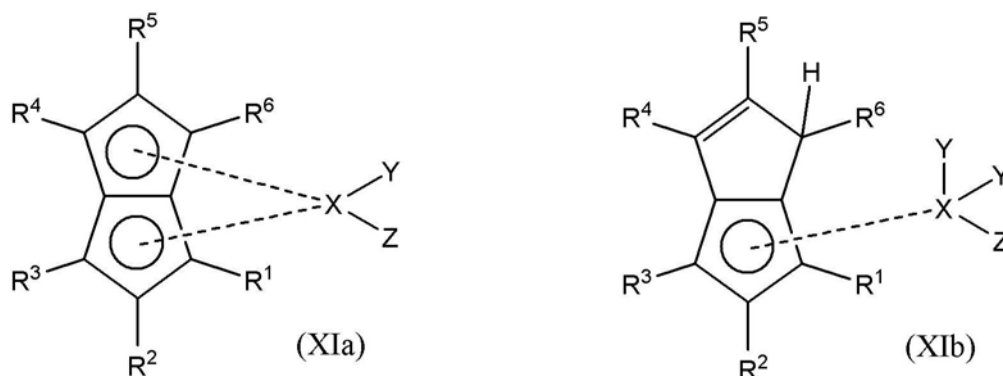
n 和 m 中的每一个独立地是0、1或2。

12. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述金属茂具有式(IX)：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 和 Y 是如关于式(I)所定义的；并且 R' 是(1-6烷基)。

13. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法，其中所述金属茂具有式(XIa)和(XIb)：



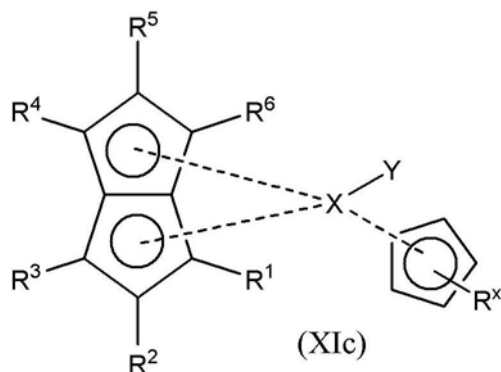
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自取代或未取代的烃基、碳环基或杂环基，优选未取代的烃基、碳环基或杂环基；

X 选自选自Zr、Ti或Hf；

每个 Y 选自卤素，氢化物，膦酸根、磺酸根或硼酸根阴离子，或取代或未取代的(1-6C)烷基、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基、芳基、芳基(1-4C)烷基或芳氧基，或者当存在时，两个 Y 基团都是(1-3C)亚烷基，所述(1-3C)亚烷基在它们的各自末端与基团 Q 连接以使得当与 X 和 Q 结合在一起时两个 Y 基团形成4、5或6元环；并且

Z 是 Y 或Cp，其中Cp是具有离域的 π 电子体系的环状基团。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中所述金属茂具有式(XIc)：

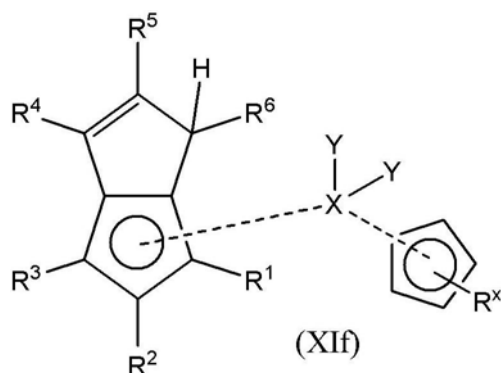


其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X 和 Y 中的每一个是如关于式(XIa)所定义的；并且

R^x 选自(1-6烷基)。

15. 根据权利要求13所述的方法，其中所述金属茂具有式(XIf)：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X和Y中的每一个是如关于式(XIb)所定义的；并且 R^x 选自(1-6烷基)。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的方法，其中使用铝氧烷助催化剂，优选使用在 C_{4-10} 饱和烷烃或甲苯中稀释的铝氧烷助催化剂和金属茂的混合物。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的方法，其中所述第一聚合阶段和/或所述第二聚合阶段处于淤浆条件，优选处于在脂族烃稀释剂中的淤浆条件。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的方法，其中所述第一聚合阶段和/或所述第二聚合阶段在氢的存在下进行。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的方法，其中所述方法由第一聚合阶段和第二聚合阶段组成，所述第一聚合阶段优选产生1至65重量%的所述多峰聚乙烯，并且所述第二聚合阶段优选产生35至99重量%的所述多峰聚乙烯。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的方法，其中所述方法由第一聚合阶段、第二聚合阶段和第三聚合阶段组成，其中所述第三聚合优选在淤浆条件下进行。

21. 根据权利要求20所述的方法，所述方法包括连续步骤(a) - (c)：

(a) 在第一聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生较低分子量聚乙烯(LMW)聚合物；

(b) 在第二聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一较高分子量乙烯聚合物(HMW1)；和

(c) 在第三聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第二较高分子量乙烯聚合物(HMW2)。

22. 根据权利要求20所述的方法，所述方法包括连续步骤(a) - (c)：

(a) 在第一聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生较低分子量乙烯聚合物(LMW)；

(b) 在第二聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第二较高分子量乙烯聚合物(HMW2)；和

(c) 在第三聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一较高分子量乙烯聚合物(HMW1)。

23. 根据权利要求1至22中任一项所述的方法，其中在所述第一和/或第二聚合阶段和/或如果存在的第三聚合阶段中不存在反应器结垢。

24. 根据权利要求1至23中任一项所述的方法，其中所述多峰聚乙烯具有100,000至250,000g/mol的 M_w 。

25. 根据权利要求1至24中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯具有5,000至40,000g/mol的Mn。

26. 根据权利要求1至25中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯具有1至25的MWD。

27. 根据权利要求1至26中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯具有0.005至3g/10min并且更优选0.005至0.2g/10min的MFR₂。

28. 根据权利要求1至27中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯具有0.05至10g/10min并且更优选0.05至1g/10min的MFR₅。

29. 根据权利要求1至28中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯包含0.5至10重量%的共聚单体。

30. 根据权利要求1至29中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯具有920至980kg/dm³的密度。

31. 根据权利要求1至30中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯具有250至400g/dm³的堆积密度。

32. 根据权利要求1至31中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯具有0至800wt ppm的灰分含量。

33. 根据权利要求1至32中任一项所述的方法, 其中所述多峰聚乙烯是粒子形式的。

34. 根据权利要求1至33中任一项所述的方法, 其中所述第一乙烯聚合物具有130至300g/10min的MFR₂。

35. 一种可通过根据权利要求1至34中任一项所述的方法获得或通过所述方法获得的多峰聚乙烯。

36. 一种金属茂多峰聚乙烯, 所述金属茂多峰聚乙烯包含:

i) 多峰分子量分布;

ii) 至少50,000g/mol的分子量;

iii) 小于3g/10分钟, 更优选小于0.2g/10min的MFR₂;

iv) 小于10g/10分钟, 更优选小于1g/10min的MFR₅;

v) 至少250g/dm³的堆积密度; 和

vi) 小于800ppm wt的灰分含量。

37. 一种用于制备管道的方法, 所述方法包括:

i) 通过根据权利要求1至34中任一项所述的方法制备多峰聚乙烯; 和

ii) 将所述多峰聚乙烯挤出以制造管道。

38. 一种可通过根据权利要求37所述的方法获得或通过所述方法获得的管道。

39. 一种包含根据权利要求35或权利要求36所述的金属茂多峰聚乙烯的管道。

用于管道的聚乙烯

[0001] 引言

[0002] 本发明涉及用于制备多峰 (multimodal) 聚乙烯的多阶段聚合方法, 其中至少第一和第二聚合阶段在无载体的金属茂催化剂的存在下进行。本发明还涉及通过该方法产生的多峰聚乙烯, 其具有多峰分子量分布、至少 50,000g/mol 的分子量和至少 250g/dm³ 的堆积密度。

[0003] 背景

[0004] 聚乙烯 (PE), 并且尤其是高密度聚乙烯 (HDPE), 是用于管道制造的最常用的材料。用于制造 HDPE 管道的聚乙烯需要满足某些机械标准, 如抗冲击性、韧性和耐划伤性、以及化学要求, 例如耐腐蚀性。管道经常在高内压下使用并且经历外部机械力。尽管总体压力通常远低于聚合物的屈服应力, 但是机械故障几乎总是在聚合物化学降解之前发生。通常接受的是, 这是由于聚乙烯管道中存在微米尺寸的局部不均匀, 导致在该缺陷周围的超过屈服应力的强的局部应力分布。这样的应力集中引起由银纹原纤维 (craze fibril) 的裂开导致的银纹的形成和生长。就此而言, 使用具有尽可能低的局部不均匀的 PE 是非常重要的。通常, 在使用二氧化硅或其他相关无机载体的情况下, 尤其是当涉及金属茂催化剂时, 这些不均匀来源于负载的催化剂。

[0005] 由于聚乙烯管道的柔韧性、可变形性和在长的长度方面的可得性, 它们特别适用于非常规的管道安装。现代换衬 (relining) 技术的广泛使用和快速管道安装实践需要高的材料要求和性能保证, 尤其是针对这些技术固有的并且促进慢速裂纹生长 (slow crack growth, SCG) 的刮擦、凹口、缺口和碰撞的影响的性能。当通过现代的非开挖或无沟槽安装方法 (例如, 管道爆裂、水平方向钻孔) 安装管道时, 将管道水平拖曳经过场地。尽管通常非常有利的是不需要干扰场地 (例如道路和其他设备) 的表面并且显著降低了安装成本, 但是另一方面, 非开挖方法带来了突出的石头、岩石等在纵向方向上刮擦管道外表面的高的倾向的缺点。此外, 当在管道内部施加压力时, 在这样的纵向刮擦的底部, 将会存在非常高的局部切向应力。因此, 不幸地, 这样的刮擦是非常有害的, 因为它们经常引发决不应被引发的经由壁蔓延的裂纹。

[0006] 这些对管道的性能水平的要求进而意味着用于它们的制造的聚乙烯必须满足某些要求。通常, 用于管道制造的聚乙烯具有以下性质:

[0007]

性质	单位	适合的范围
分子量 (Mw)	g/mol	100,000-500,000
MFR ₅	g/10min	0,2-1,4 (EN12201)
密度	g/cm ³	935-960

[0008] 用于管道制造的可商购获得的聚乙烯通常通过使用铬或齐格勒纳塔 (Ziegler Natta) 催化剂制备。就苛刻的压力管道应用而言, 在单一反应器中用铬 (Phillips) 催化剂制备的单峰 HDPE 提供较差的性质概况。使用齐格勒纳塔催化剂制造的 HDPE 管道通常使用两个串联运行的反应器制备; 一个反应器制造较低分子量均聚物并且一个反应器制造含有共

聚单体的较高分子量聚合物,这提供与单峰铬HDPE相比更好的性质概况。齐格勒纳塔催化剂使得能够制备高分子量、高密度聚乙烯,这为聚乙烯提供了其所需的机械性能。然而,使用齐格勒纳塔催化剂的缺点是聚乙烯倾向于具有不均匀的共聚单体结合。

[0009] 金属茂催化剂在聚乙烯管道制造中使用是有吸引力的,因为它们实现了与齐格勒纳塔和铬催化剂相比在聚合物中更加均匀的共聚单体结合。在这里,均匀的共聚单体结合意指共聚单体以相似的量结合至在整个分子量范围内的聚合物链中。与齐格勒纳塔催化剂相比,共聚单体通常仅在具有某些分子量的聚合物链中结合。借助金属茂得到改善的共聚单体结合性质将会显著改善例如聚合物的慢速裂纹生长和快速裂纹蔓延行为,这对管道性质具有关键影响。

[0010] 目前,商业上以比齐格勒纳塔催化剂低得多的程度利用金属茂催化剂用于制备管道制造用的聚乙烯。当在商业规模的工程中采用金属茂催化剂时,它们倾向于在外部载体(carrier)或支持物(support)上使用。使用支持物避免了在使用无载体的金属茂的情况下通常遇到的反应器结垢(fouling)、差的聚合物形态和低的聚合物堆积密度的问题。然而,负载的金属茂催化剂具有较低的活性并且总是得到较低分子量的聚乙烯,这意味着它们不适用于管道制造。由于低的聚合和/或催化剂活性,因此负载的金属茂催化剂还得到具有高灰分含量和高凝胶含量的聚乙烯。如上所述,由于在聚合物结构中的局部不均匀,高灰分含量和高凝胶含量经常导致管道中的机械故障,即裂纹和破裂。由于在内表面和外表面引入粗糙度,它们还经常影响管道外观和性能,这对例如液体的流动性有影响。此外,高灰分含量对聚合物的电性能有影响,导致较高的导电性。

[0011] 通常使用二氧化硅作为在负载的金属茂催化剂中的载体并且经常存在于最终聚合物中。二氧化硅是硬质材料并且刮擦钢。在聚合物生产设备中以及在当聚合物沿着金属表面流动时形成为制品的后续熔体中,在数百巴的熔体压力下,在聚合物中存在的二氧化硅粒子将会刮擦聚合物熔体处理设备例如挤出机和模具的金属表面。随时间的连续刮擦导致聚合物熔体处理设备最终损坏。

[0012] 此外,在制备的聚合物中的杂质例如二氧化硅粒子的水平是极其重要的,因为在聚合物内部的例如催化剂残留物的量在确定聚合物可以使用的方面具有重要作用。例如,电子设备、光学介质和药用包装都需要在聚合物中残留物处于某一最低水平。

[0013] W098/58001公开了用于制备管道制造的聚乙烯的方法,其中进行使用金属茂催化剂的多阶段聚合。氢存在于聚合的第一阶段中但是在其中完全消耗,从而第二阶段聚合在不存在氢的情况下进行。第一阶段聚合产生较低分子量聚合物并且第二阶段聚合产生较高分子量聚合物。

[0014] W098/58001关注负载的金属茂催化剂的使用。其教导了,特别理想的是将金属茂配合物负载在固体底物上以用于聚合。优选的底物是多孔颗粒如无机氧化物,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化锆,无机卤化物或多孔聚合物粒子。在W098/58001中的全部实施例均采用了负载的金属茂催化剂。

[0015] W098/58001教导,其方法得到具有0.01至100g/10min的MFR₂、30,000至500,000g/mol的重均分子量、100-165℃的熔点和20至70%的结晶度的聚乙烯。W098/58001的实施例说明了许多聚乙烯的制备。制备的聚合物的MFR₂值总是大于1g/10min(相比于以上该范围的0.01g/10min的最小值)并且在许多情况下明显更大,并且一些实施例制备具有43和32g/

10min的MFR₂值的聚合物。在W098/58001的实施例中制备的聚乙烯均不具有作为对于聚乙烯管道制造来说理想值的 $<0.1\text{g}/10\text{min}$ 的MFR₂ (对于压力管道来说MFR₅ $=0.2-0.5\text{g}/10\text{min}$)。如在稍后的实施例部分中所示,这与申请人的发现一致,即,不能使用W098/58001中所示的负载的催化剂制备适用于管道制造的聚乙烯(即高分子量和低MFR₂)。

[0016] US2011/0091674公开了乙烯的多峰共聚物以及它们在金属茂催化剂的存在下进行的多阶段聚合方法中的制备。催化剂以在颗粒支持物如二氧化硅上、在固化铝氧烷上、或作为使用乳液固化技术制备的固体粒子的固体形式使用。

[0017] W02013/113797公开了用于使用三阶段聚合方法制备多峰聚乙烯的方法。W02013/113797关注用于聚合方法的齐格勒纳塔催化剂体系的使用。

[0018] W02013/091837公开了桥连的双(茛基)配体、用于它们的制备的方法、和它们在可以在乙烯聚合中使用的金属茂配合物的制备中的用途。

[0019] 需要开发一种金属茂系聚乙烯聚合方法,以便以低反应器结垢和高活性进行并且产生适用于管道制造的聚乙烯。聚乙烯必须具有高分子量、低MFR₅、高堆积密度(表示良好的粒子形态)和理想的低灰分和凝胶含量。

[0020] 发明概述

[0021] 从第一方面来看,本发明提供一种用于制备多峰聚乙烯的方法,所述方法包括:

[0022] (i) 在第一聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一乙烯聚合物;和

[0023] (ii) 在第二聚合阶段中在所述第一乙烯聚合物的存在下使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合,

[0024] 其中所述第一和第二聚合阶段在无载体的金属茂催化剂的存在下进行,所述金属茂催化剂是具有至少两个配体的第4至10族金属的配合物,其中所述配体中的至少一个是全取代的并且包含离域的 π 电子体系,

[0025] 并且每个聚合阶段产生至少5重量%的所述多峰聚乙烯,并且

[0026] 所述多峰聚乙烯具有多峰分子量分布、至少50,000g/mol的分子量和至少250g/dm³的堆积密度。

[0027] 从另一个方面来看,本发明提供一种可通过如上文限定的方法获得的多峰聚乙烯。

[0028] 从另一个方面来看,本发明提供一种通过如上文限定的方法获得的多峰聚乙烯。

[0029] 从另一个方面来看,本发明提供一种金属茂多峰聚乙烯,所述金属茂多峰聚乙烯包含:

[0030] i) 多峰分子量分布;

[0031] ii) 至少50,000g/mol的分子量;

[0032] iii) 小于0.2g/10min的MFR₂;

[0033] iv) 小于1g/10min的MFR₅;

[0034] v) 至少250g/dm³的堆积密度;和

[0035] vi) 小于800ppm wt的灰分含量。

[0036] 从另一个方面来看,本发明提供一种用于制备管道的方法,所述方法包括:

[0037] i) 通过如上文限定的方法制备多峰聚乙烯;和

[0038] ii) 将所述多峰聚乙烯挤出以制造管道。

[0039] 从另一个方面来看,本发明提供一种可通过如上文限定的方法获得的管道。

[0040] 从另一个方面来看,本发明提供一种通过如上文限定的方法获得的管道。

[0041] 从另一个方面来看,本发明提供一种包含如上文限定的金属茂多峰聚乙烯的管道。

[0042] 定义

[0043] 如在本文中所使用的,术语“聚乙烯”是指包含至少50重量%,再更优选至少75重量%,再更优选至少85重量%并且再更优选至少90重量%的衍生自乙烯的单元的聚合物。

[0044] 如在本文中所使用的,术语“乙烯均聚物”是指基本上由衍生自乙烯的重复单元组成的聚合物。例如,均聚物可以包含至少99重量%,优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%并且再更优选至少99.95重量%,例如100重量%的衍生自乙烯的重复单元。

[0045] 如在本文中所使用的,术语“乙烯共聚物”是指包含来自乙烯和至少一种其他单体的重复单元的聚合物。在典型的共聚物中,至少0.05重量%,更优选至少0.1重量%并且再更优选至少0.4重量%的衍生自至少一种除乙烯外的单体的重复单元。通常,乙烯共聚物将不会包含大于15重量%的衍生自除乙烯外的单体的重复单元。

[0046] 如在本文中所使用的,重量%表示相对于聚乙烯的重量,除非另外指定。

[0047] 如在本文中所使用的,术语“较低”和“较高”相对地使用。因此,较低分子量乙烯聚合物相比于较高分子量聚合物具有更小的分子量。

[0048] 如在本文中所使用的,术语LMW聚合物是指较低分子量乙烯聚合物。

[0049] 如在本文中所使用的,术语HMW1是指第一较高分子量乙烯共聚物。如在本文中所使用的,术语HMW2是指第二较高分子量乙烯聚合物。HMW1和HMW2各自具有比LMW聚合物高的分子量。HMW1或HMW2中的任一个均可以具有最高的分子量或者它们可以具有相同的分子量。

[0050] 无论何时使用术语“分子量”,均意指重均分子量(Mw),除非另外指定。

[0051] 如在本文中所使用的,术语“多峰”是指包含多种组分或级分的聚合物,这些组分或级分在得到组分的不同的重均分子量和分子量分布和/或得到不同共聚单体含量的多阶段聚合条件下产生。前缀“多”是指在聚合物中存在的不同组分的数量。因此,例如,仅由两种组分组成的聚合物被称为“二峰”并且仅由三种组分组成的聚合物被称为“三峰”。

[0052] 如在本文中所使用的,术语“多峰分子量分布”是指分子量分布曲线的形式,即聚合物重量分数作为其分子量的函数的图表的外貌。具有多峰分子量分布的聚乙烯可以显示出两个以上最大值或者至少与各个组分的曲线相比明显变宽。另外,多峰性(multimodality)可以显示为组分的熔融或结晶温度曲线的差异。相比之下,包含在恒定聚合条件下产生的一种组分的聚合物在本文中被称作单峰的。

[0053] 如在本文中所使用的,术语“多峰组合物”是指包含在组成上各自不同的多种组分或级分的组合物。优选地,组分或级分各自具有不同的构成组成。因此,例如,包含乙烯均聚物、含有0.1重量%共聚单体的乙烯共聚物的组合物是多峰组合物,具体为二峰组合物。

[0054] 如在本文中所使用的,术语“多阶段聚合”是指在两个以上阶段中进行的聚合。通常,每个阶段在单独的反应器中进行。术语多阶段聚合可与多步聚合互换使用。

[0055] 如在本文中所使用的,术语“聚合阶段”是指其中所产生的聚乙烯的量占最终多峰

聚乙烯的至少1重量%并且优选至少5重量%的聚合步骤。一些聚合包括其中用较少量的单体使聚合催化剂聚合的预聚合阶段。预聚合通常不会产生最终聚乙烯的至少1重量%并且当然不会产生至少5重量%，并且在本文中不认为是聚合阶段。

[0056] 如在本文中所使用的，术语“催化剂体系”是指催化聚合反应的全部活性实体。通常，催化剂体系是包含过渡金属化合物(活性位点前体)和能够活化过渡金属化合物的活化剂(有时被称为助催化剂)的配位催化剂体系。

[0057] 如在本文中所使用的，术语“金属茂催化剂”是指具有至少两个配体的第4-10族金属的配合物，其中这些配体中的每一个均包含离域的 π 电子体系。

[0058] 如在本文中所使用的，术语“无载体的”是指不存在外部载体。换句话说，金属茂未负载或加载在另一种外部载体上。支持物的典型实例是二氧化硅和氧化铝。

[0059] 如在本文中所使用的，术语“淤浆聚合(slurry polymerisation)”是指其中聚合物在液体中作为固体形成的聚合。液体可以是聚合物的单体。在后一种情况下，聚合有时被称为本体聚合。术语淤浆聚合包括在本领域中有时被称为超临界聚合的那些，即其中聚合物是悬浮在相对接近其临界点(或者如果液体是混合物，则为其假临界点)液体中的固体的聚合。如果其压缩因数小于其临界压缩因数(或者在混合物的情况下，为其假临界压缩因数)的两倍，则可以认为液体相对接近其临界点。

[0060] 如在本文中所使用的，术语“烷基”涵盖仅包含碳和氢的任何基团。这样的基团的实例是脂族部分。烷基可以例如包含1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12个碳原子。烷基的实例包括 C_{1-6} 烷基(例如 C_1 、 C_2 、 C_3 或 C_4 烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基)；烯基(例如2-丁烯基)；和炔基(例如2-丁炔基)。

[0061] 如在本文中所使用的，术语“碳环基”是指具有3、4、5、6、7、8、9或10个环碳原子的饱和的(例如环烷基)或不饱和的(例如芳基)环部分。尤其是，碳环基包括3至10元环或环体系，并且尤其是6元环，其可以是饱和或不饱和的。碳环基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、降冰片基、双环[2.2.2]辛基、苯基和萘基。

[0062] 如在本文中所使用的，术语“杂环基”是指具有3、4、5、6、7、8、9或10个环原子并且其中至少一个选自氮、氧、磷、硅和硫的饱和的(例如杂环烷基)或不饱和的(例如杂芳基)杂环部分。优选地，杂环基包括3至10元环或环体系，并且更尤其是5-或6-元环，其可以是饱和或不饱和的。

[0063] 杂环基的实例包括氧杂环丙烷基、氮丙啶基(aziriny)、1,2-氧杂四氢噻吩、咪唑基、噻吩基、呋喃基、四氢呋喃基、吡喃基、噻喃基、噻蒎基、异苯并呋喃基、苯并呋喃基、色烯基、2-吡咯基、吡咯基、吡咯啉基、吡咯烷基、咪唑基、咪唑烷基、苯并咪唑基、吡唑基、吡嗪基、吡唑烷基、噻唑基、异噻唑基、二噻唑基、噁唑基、异噁唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哌啶基、哌嗪基、哒嗪基、吗啉基、硫代吗啉基，尤其是硫代吗啉代、吡啶基、异吡啶基、3-吡啶基、吡啶基、苯并咪唑基、香豆酰基(coumaryl)、吡啶基、三唑基、四唑基、嘌呤基、4H-喹啉基、异喹啉基、喹啉基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基、十氢喹啉基、八氢异喹啉基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、酞嗪、茶啉、喹噁啉基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、咪唑基、 β -咪唑基、菲啶基、吡啶基、呋喃基、菲咯啉基、呋喃基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、色烯基、异色满基和色满基。

[0064] 如在本文中所使用的，术语“卤素”包括选自由下列各项组成的组中的原子：F、Cl、

Br和I。

[0065] 如在本文中所使用的,术语“烷基”是指饱和的、直链、支链或环状的基团。烷基可以是取代或未取代的。优选地,烷基具有1、2、3、4、5或6个碳原子,并且更优选1、2、3或4个碳原子。该术语包括比如甲基、乙基、丙基(正丙基或异丙基)、丁基(正丁基、仲丁基或叔丁基)、戊基、己基之类的基团。

[0066] 如在本文中所使用的,术语“烯基”是指包含双键的直链、支链或环状的基团。烯基可以是取代或未取代的。

[0067] 如在本文中所使用的,术语“炔基”是指包含三键的直链、支链或环状的基团。炔基可以是取代或未取代的。

[0068] 如在本文中所使用的,术语“环烷基”是指含有3至10个碳原子的饱和的或部分饱和的单环或双环烷基环体系。环烷基可以是取代或未取代的。优选环烷基具有3、4、5、6、7或8个碳原子。基团可以是桥连的或多环的环体系。优选的环烷基是单环的。环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、降冰片基和双环[2.2.2]辛基。

[0069] 如在本文中所使用的,术语“烷氧基”是指O-烷基,其中烷基是如以上限定的。烷氧基可以包括1、2、3、4、5或6个碳原子,并且更优选1、2、3或4个碳原子。该术语包括比如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、戊氧基和己氧基之类的基团。

[0070] 如在本文中所使用的,术语“卤代烷基”是指其中一个或多个氢原子被卤素原子例如F或Cl、尤其是F代替的饱和的直链、支链或环状的基团。

[0071] 如在本文中所使用的,术语“芳基”是指包含至少一个芳族环的基团。术语芳基包括杂芳基以及其中一个或多个芳族环稠合为环烷基环的稠合环体系。芳基可以是取代或未取代的。优选的芳基包含6、7、8、9或10个环碳原子。优选地,芳基是苯基。

[0072] 如在本文中所使用的,术语“芳基烷基”或“芳烷基”是指被如上文限定的芳基取代的如上文限定的烷基。

[0073] 如在本文中所使用的,术语“芳基烯基”是指被如上文限定的芳基取代的如上文描述的烯基。

[0074] 如在本文中所使用的,术语“芳氧基”是指O-芳基,其中芳基是如以上限定的。

[0075] 如在本文中所使用的,术语“芳基烷氧基”是指O-芳基烷基,其中芳基烷基是如以上限定的。

[0076] 如在本文中所使用的,术语“杂芳基”是指包含其中一个或多个环碳原子被至少一个杂原子如-O-、-N-或-S-代替的至少一个芳族环的基团。优选的杂芳基包含5、6、7、8、9或10个环原子,其中至少一个选自氮、氧和硫。基团可以是具有两个以上环的多环的环体系,其中至少一个是芳族环,但是更优选是单环的。杂芳基的实例包括嘧啶基、呋喃基、苯并[b]噻吩基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡咯烷基、吡啶基、苯并[b]呋喃基、吡嗪基、嘌呤基、吡啶基、苯并咪唑基、喹啉基、吩噻嗪基、三嗪基、酞嗪、2H-色烯基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异吡啶基、吡啶基、嘌呤基、异喹啉基、喹啉基和蝶啶基。

[0077] 如在本文中所使用的,术语“取代的”是指其中基团中的氢原子中的一个或多个、尤其是多至6个、更尤其是1、2、3、4、5或6个彼此独立地被相应数量的所描述的取代基替代的基团。如在本文中所使用的术语“任选取代”意指取代或未取代的。

[0078] 如在本文中所使用的,术语“全取代”是指其中基团中的全部氢原子彼此独立地被

相应数量的所描述的取代基例如烷基替代的基团。全取代的优选形式是全烷基化。

[0079] 可以在烷基、环烷基、烯基和炔基以及芳基烷基或芳基烯基的烷基或烯基部分上存在的任选的取代基分别包括：氨基、硝基、氰基、(1-16C) 烷基氨基、[(1-16C) 烷基]₂氨基、-S(O)_r(1-16C) 烷基(其中r是0、1或2)、其中一个或多个不相邻的C原子可以被O、S、N、C=O和-COO-代替的C₁₋₁₆烷基或C₁₋₁₆环烷基、取代或未取代的C₅₋₁₄芳基、取代或未取代的C₅₋₁₄杂芳基、C₁₋₁₆烷氧基、C₁₋₁₆烷基硫基、卤素例如氟和氯、氰基和芳基烷基。例如在R¹-R¹⁶基团上存在的优选取代基是卤素、氨基、硝基、氰基、(1-6C) 烷基、(1-6C) 烷氧基、(1-6C) 烷基氨基、[(1-6C) 烷基]₂氨基或-S(O)_r(1-6C) 烷基(其中r是0、1或2)。

[0080] 本发明的一些金属茂可以作为内消旋或外消旋异构体存在，并且本发明包括这样的两种异构形式。本领域技术人员将会理解，本发明的化合物的异构体的混合物可以用于催化应用，或者可以将异构体分离并且单独使用(使用在本领域内公知的技术，如，例如分级结晶(fractional crystallization))。如果式(I)的化合物的结构使得外消旋和内消旋异构体确实存在，则化合物可以仅以外消旋形式或仅以内消旋形式存在。

[0081] 发明详述

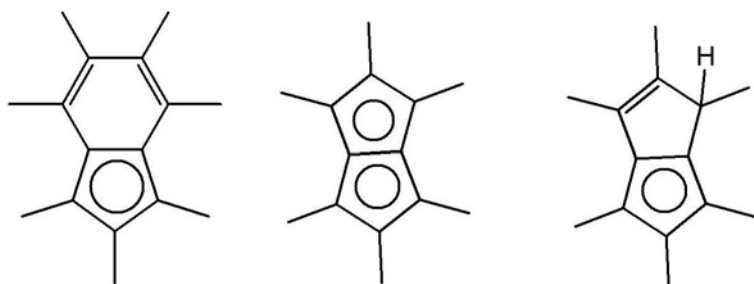
[0082] 本发明的方法是一种多阶段聚合方法，其中在第一聚合阶段使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一乙烯聚合物，并且之后在第一乙烯聚合物的存在下，进行与乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体的第二聚合阶段。第一和第二聚合阶段二者均使用无载体的金属茂催化剂进行。有利地，没有反应器结垢发生，无载体的催化剂的活性高并且聚合的总体活性高。通过本发明的方法获得的多峰聚乙烯具有多峰分子量分布、至少50,000g/mol的出人意料地高的分子量(Mw)和至少250g/dm³的反映良好粒子形态的堆积密度。多峰聚乙烯因此适用于挤出以形成管道。

[0083] 金属茂催化剂

[0084] 本发明的方法采用无载体的金属茂催化剂。因此，本发明的金属茂催化剂不包含载体如二氧化硅或氧化铝。没有支持物带来了许多优点，包括与负载的催化剂相比较高的每摩尔金属的催化活性和更高的催化生产率。与在相同条件下的相应负载的金属茂催化剂相比，在本发明的方法中采用的无载体的金属茂催化剂意外地产生具有低灰分含量和低凝胶的多峰聚乙烯。在本发明的方法中采用的无载体的金属茂催化剂还产生了较高分子量、高MFR_{2/5}和高堆积密度的多峰聚乙烯。有利地，在该方法中获得的多峰聚乙烯适用于管道制造。

[0085] 金属茂催化剂是具有至少两个配体的第4至10族金属的配合物，其中配体中的至少一个是全取代的并且包含离域的 π 电子体系。优选地，全取代的配体包含环戊二烯基。例如，配体可以是全取代环戊二烯基、全取代茚基、全取代并环戊二烯基、全取代氢化并环戊二烯基(persubstituted hydropentalenyl)或全取代茈基。再更优选地，全取代配体选自以下所示的配体：

[0086]



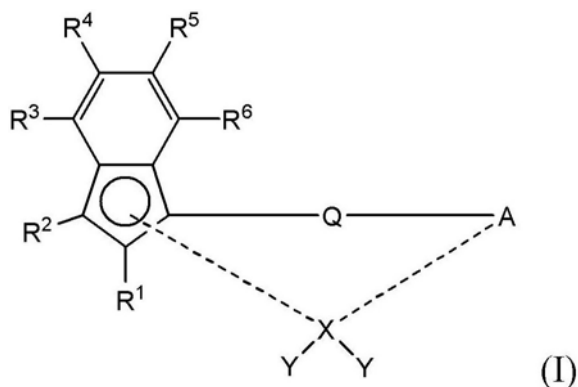
[0087] 包含全取代茚基和/或全取代并环戊二烯基和/或全取代氢化并环戊二烯基的金属茂是特别优选的。

[0088] 在用于本发明的方法的优选的金属茂中,存在两个配体,他们任选通过桥连基团连接。在两个配体上的取代形式可以是相同的或不同的。本发明中采用的金属茂可以是对称的或非对称的。

[0089] 金属茂优选包含第4至10族,更优选第4至6族并且再更优选第4族的至少一种金属离子。金属离子与配体的 π 电子 η 键合。优选的金属离子由选自Zr、Hf或Ti,更优选Zr或Hf并且再更优选Zr的金属形成。

[0090] 优选的金属茂具有式(I):

[0091]



[0092] 其中

[0093] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自取代或未取代的(优选未取代)的烃基、碳环基或杂环基;

[0094] Q是桥连基团;

[0095] X选自选自Zr、Ti或Hf;

[0096] 每个Y选自卤素,氢化物,膦酸根、磺酸根或硼酸根阴离子,或取代或未取代的(1-6C)烷基、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基、芳基、芳基(1-4C)烷基或芳氧基,或者两个Y基团都是(1-3C)亚烷基并且所述(1-3C)亚烷基在它们的各自末端与基团Q连接,以使得当与X和Q在一起时两个Y基团形成4、5或6元环;并且

[0097] A是 NR' ,其中 R' 是(1-6烷基)、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基、芳基、芳基(1-4C)烷基或芳氧基,或是Cp,其中Cp是具有离域的 π 电子体系的环状基团。

[0098] 在一些优选的式(I)的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自烃基或碳环基,并且优选选自烃基或芳基。更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自(1-6C)烷基或苯基。再更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是(1-6C)烷基。

[0099] 在进一步优选的式(I)的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地是(1-

6C) 烷基,更优选 (1-4C) 烷基,并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (I) 的金属茂中, R^1 和 R^2 中的每一个独立地是 (1-4C) 烷基并且 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。在尤其优选的式 (I) 的金属茂中, R^2 是甲基或乙基并且 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。

[0100] 在优选的式 (I) 的金属茂中,Q是包含1、2或3个选自C、N、O、S、Ge、Sn、P、B或Si、或它们的组合中的原子的桥连基团。在一些优选的式 (I) 的金属茂中,Q是包含1、2或3个选自C、B、或Si、或它们的组合的原子的桥连基团,并且再更优选地,Q是包含1或2个选自C和Si的原子的桥连基团。任选地,桥连基团被一个或多个选自羟基、(1-6C) 烷基、(2-6C) 烯基、(2-6C) 炔基、(1-6C) 烷氧基和芳基的基团取代。

[0101] 在进一步优选的式 (I) 的金属茂中,Q是选自 $-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c)(\text{R}_d)-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团,其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基、(1-6C) 烷基、(2-6C) 烯基、(2-6C) 炔基、(1-6C) 烷氧基和芳基。优选地, R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 各自为氢。优选地, R_e 和 R_f 各自独立地是 (1-6C) 烷基、(2-6C) 烯基或苯基。再更优选地, R_e 和 R_f 各自独立地是 (1-4C) 烷基、(2-4C) 烯基或苯基。

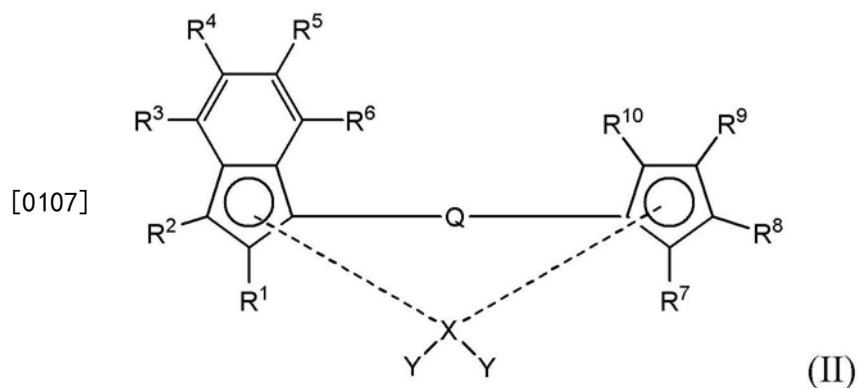
[0102] 在进一步优选的式 (I) 的金属茂中,Q是具有式 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团,其中 R_e 和 R_f 各自独立地选自甲基、乙基、丙基、烯丙基或苯基,更优选甲基、乙基、丙基和烯丙基,并且再更优选地, R_e 和 R_f 各自为甲基。

[0103] 在进一步优选的式 (I) 的金属茂中,Q是具有式 $-\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)_n-$ 的桥连基团,其中n是2或3并且 R_a 和 R_b 各自独立地是氢、(1-6C) 烷基或 (1-6C) 烷氧基。更优选地,Q是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,并且再更优选 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0104] 在进一步优选的式 (I) 的金属茂中,X选自Zr、Ti、Hf,并且更优选Zr或Ti。在一些优选的式 (I) 的金属茂中,X是Zr。在其他优选的式 (I) 的金属茂中,X是Ti。

[0105] 在进一步优选的式 (I) 的金属茂中,每个Y基团是相同的。优选地,Y选自卤素(例如Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基,并且更优选卤素(例如Cl、Br、F)或(1-6C) 烷基。任选地,(1-6C) 烷基或苯基被卤素(例如Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{烷基}]_3$ 取代。在进一步优选的式 (I) 的金属茂中,每个Y选自氯、溴或甲基,并且更优选氯或溴。特别优选地,每个Y是氯。

[0106] 在进一步优选的式 (I) 的金属茂中,A是Cp,其中Cp是具有离域的 π 电子体系的环状基团。Cp优选为包含至少一个环戊二烯基的未取代或取代的配体。优选的金属茂具有式 (II):



[0108] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 、Q、X和Y是如关于式 (I) 所定义的;

[0109] R^7 和 R^8 各自独立地是H,取代或未取代的、优选未取代的烃基、碳环基或杂环基,或

者 R^7 和 R^8 连接以使得当与它们所连接的原子结合在一起时,它们形成取代或未取代的6元稠合芳族环;

[0110] R^9 和 R^{10} 各自独立地是H,取代或未取代的(优选未取代的)烃基、碳环基或杂环基,或者 R^9 和 R^{10} 连接以使得当与它们所连接的原子结合在一起时,它们形成取代或未取代的6元稠合芳族环。

[0111] 在优选的式(II)的金属茂中,优选的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、Q、X和Y与以上关于式(I)所给出的那些相同。

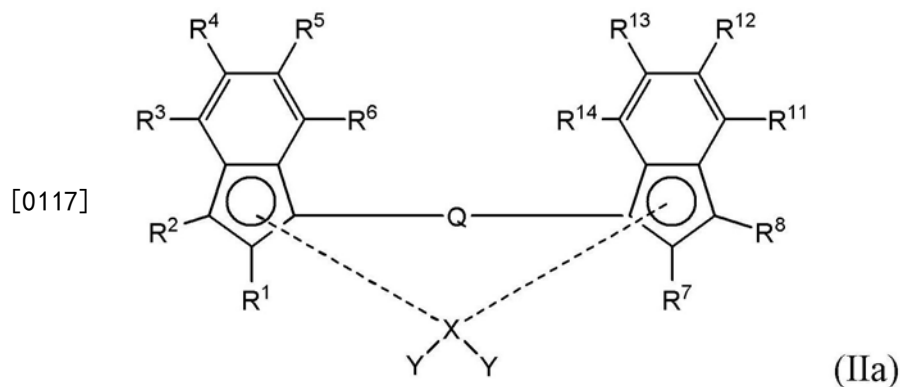
[0112] 在优选的式(II)的金属茂中, R^7 和 R^8 是H,取代或未取代的(优选未取代)的烃基、碳环基或杂环基。在进一步优选的式(II)的金属茂中, R^7 和 R^8 中的每一个独立地选自H、烃基或碳环基,并且优选选自H、烃基或芳基。更优选地, R^7 和 R^8 中的每一个独立地选自H、(1-6C)烷基或苯基。再更优选地, R^7 和 R^8 中的每一个是H或(1-6C)烷基。

[0113] 在进一步优选的式(II)的金属茂中, R^7 和 R^8 中的每一个独立地是H或(1-6C)烷基,更优选(1-4C)烷基,并且再更优选(1-2C)烷基。在特别优选的式(II)的金属茂中, R^7 和 R^8 中的每一个是H或(1-4C)烷基。

[0114] 在尤其优选的式(II)的金属茂中, R^8 是甲基或乙基并且 R^7 是甲基或反之亦然, R^8 是甲基并且 R^7 是H或反之亦然,或者 R^7 和 R^8 二者均为H。

[0115] 在特别优选的式(II)的金属茂中, R^7 与 R^1 相同。在其他特别优选的式(II)的金属茂中, R^8 与 R^2 相同。尤其优选地, R^7 与 R^1 相同,并且 R^8 与 R^2 相同。

[0116] 在一组优选的式(II)的金属茂中, R^9 和 R^{10} 连接以使得当与它们所连接的原子结合在一起时,它们形成取代或未取代的6元稠合芳族环。这些金属茂具有对称核心结构。优选的金属茂具有式(IIa):



[0118] 其中

[0119] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 、Q、X和Y是如关于式(I)所定义的;

[0120] R^7 和 R^8 各自独立地选自H,取代或未取代的(优选未取代的)烃基、碳环基或杂环基;

[0121] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地选自H,取代或未取代的(优选未取代的)烃基、碳环基或杂环基。

[0122] 在优选的式(IIa)的金属茂中,优选的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、Q、X和Y与以上关于式(I)所给出的那些相同。

[0123] 在优选的式(IIa)的金属茂中,优选的 R^7 和 R^8 与以上关于式(II)所给出的那些相同。

[0124] 在优选的式(IIa)的金属茂中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 是取代或未取代的(优选未取代的)

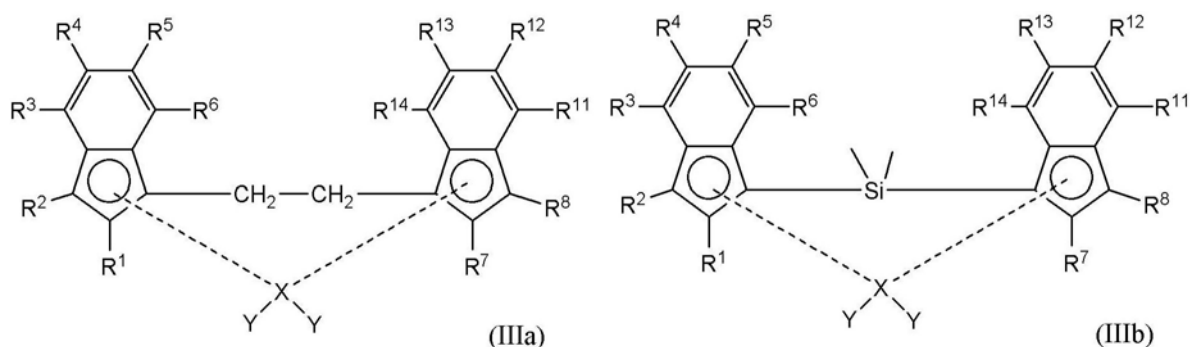
烃基、碳环基或杂环基。在优选的式 (IIa) 的金属茂中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个独立地选自烃基或碳环基, 并且优选选自烃基或芳基。更优选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个独立地选自 (1-6C) 烷基或苯基。再更优选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个是 (1-6C) 烷基。

[0125] 在进一步优选的式 (IIa) 的金属茂中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个独立地是 (1-6C) 烷基, 更优选 (1-4C) 烷基, 并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (IIa) 的金属茂中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个独立地是甲基。

[0126] 在特别优选的式 (IIa) 的金属茂中, R^{11} 与 R^3 相同。在其他特别优选的式 (IIa) 的金属茂中, R^{12} 与 R^4 相同。在其他特别优选的式 (IIa) 的金属茂中, R^{13} 与 R^5 相同。在其他特别优选的式 (IIa) 的金属茂中, R^{14} 与 R^6 相同。尤其优选地, R^3 – R^6 和 R^{11} – R^{14} 相同。再更优选地, R^1 – R^{14} 中的每一个都是甲基。

[0127] 再进一步优选的金属茂是式 (IIIa) 和 (IIIb) 的那些:

[0128]



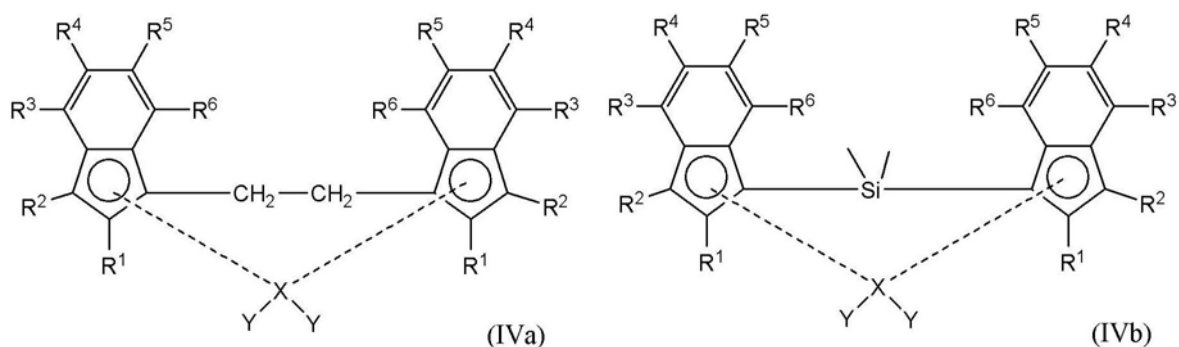
[0129] 其中

[0130] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X 和 Y 是如关于式 (I) 所定义的; 并且

[0131] R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 是如关于式 (IIa) 所定义的。

[0132] 再进一步优选的金属茂是式 (IVa) 和 (IVb) 的那些:

[0133]



[0134] 其中

[0135] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X 和 Y 是如关于式 (I) 所定义的。

[0136] 在特别优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自烃基或碳环基, 并且优选选自烃基或芳基。更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自 (1-6C) 烷基或苯基。再更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地是 (1-6C) 烷基。

[0137] 在进一步优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6

中的每一个独立地是 (1-6C) 烷基, 更优选 (1-4C) 烷基, 并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, R^1 和 R^2 中的每一个是 (1-4C) 烷基并且 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。在尤其优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, R^2 是甲基或乙基并且 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。

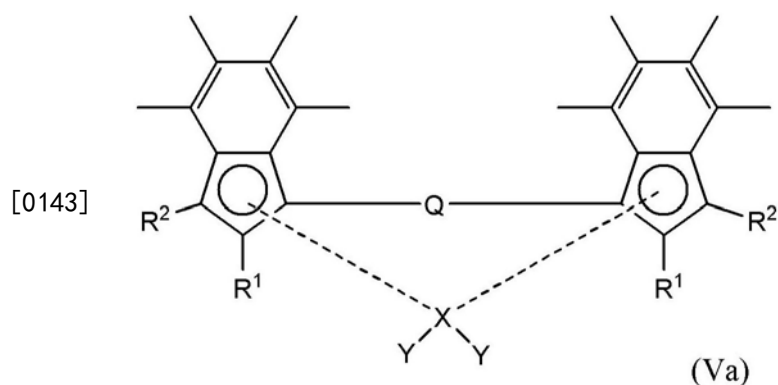
[0138] 在特别优选的式 (IIIa) 和 (IIIb) 的金属茂中, R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个独立地选自烷基或碳环基, 并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个独立地选自 (1-6C) 烷基或苯基。再更优选地, R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个是 (1-6C) 烷基。

[0139] 在进一步优选的式 (IIIa) 和 (IIIb) 的金属茂中, R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个独立地是 (1-6C) 烷基, 更优选 (1-4C) 烷基, 并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (IIIa) 和 (IIIb) 的金属茂中, R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个都是 (1-4C) 烷基, 并且优选甲基。

[0140] 在特别优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, X 优选选自 Zr、Ti、Hf, 并且更优选 Zr 或 Ti。在一些优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, X 是 Zr。

[0141] 在特别优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, 每个 Y 基团是相同的。优选地, Y 选自卤素 (例如 Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基, 并且更优选卤素 (例如 Cl、Br、F) 或 (1-6C) 烷基。任选地, (1-6C) 烷基或苯基被卤素 (例如 Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或 $\text{Si}[(1-4C) \text{ 烷基}]_3$ 取代。在进一步优选的式 (IIIa)、(IIIb)、(IVa) 和 (IVb) 的金属茂中, 每个 Y 选自氯、溴或甲基, 并且更优选氯或溴。特别优选地, 每个 Y 是氯。

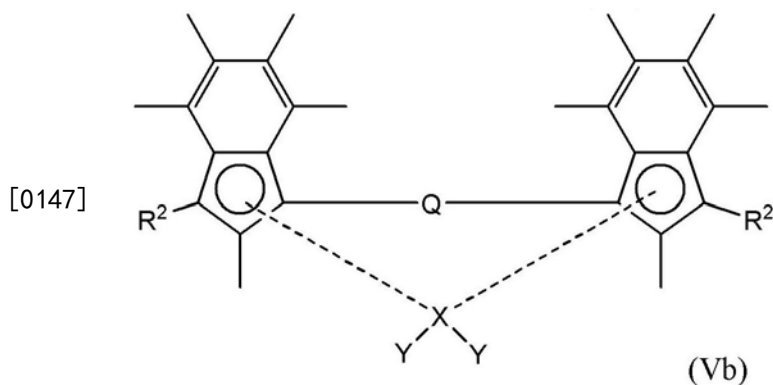
[0142] 进一步优选的金属茂是式 (Va) 的那些:



[0144] 其中

[0145] R^1 、 R^2 、Q、X 和 Y 是如关于式 (I) 所定义的。

[0146] 又进一步优选的金属茂是式 (Vb) 的那些:



[0148] 其中

[0149] R^2 、Q、X和Y是如关于式(I)所定义的。

[0150] 在特别优选的式(Va)的金属茂中, R^1 独立地选自烷基或碳环基,并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R^1 独立地选自(1-6C)烷基或苯基。再更优选地, R^1 是(1-6C)烷基。

[0151] 在进一步优选的式(Va)的金属茂中, R^1 独立地是(1-6C)烷基,更优选(1-4C)烷基,并且再更优选(1-2C)烷基。在特别优选的式(Va)的金属茂中, R^1 是(1-4C)烷基。在尤其优选的式(Va)的金属茂中, R^1 是甲基或乙基,并且尤其是甲基。

[0152] 在特别优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中, R^2 独立地选自烷基或碳环基,并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R^2 独立地选自(1-6C)烷基或苯基。再更优选地, R^2 是(1-6C)烷基。

[0153] 在进一步优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中, R^2 独立地是(1-6C)烷基,更优选(1-4C)烷基,并且再更优选(1-2C)烷基。在特别优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中, R^2 是(1-4C)烷基。在尤其优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中, R^2 是甲基或乙基,并且尤其是甲基。

[0154] 在进一步优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中,Q是选自 $-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c)(\text{R}_d)-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团,其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基、(1-6C)烷基、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基和芳基。优选地, R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 各自为氢。优选地, R_e 和 R_f 各自独立地是(1-6C)烷基、(2-6C)烯基或苯基。再更优选地, R_e 和 R_f 各自独立地是(1-4C)烷基、(2-4C)烯基或苯基。

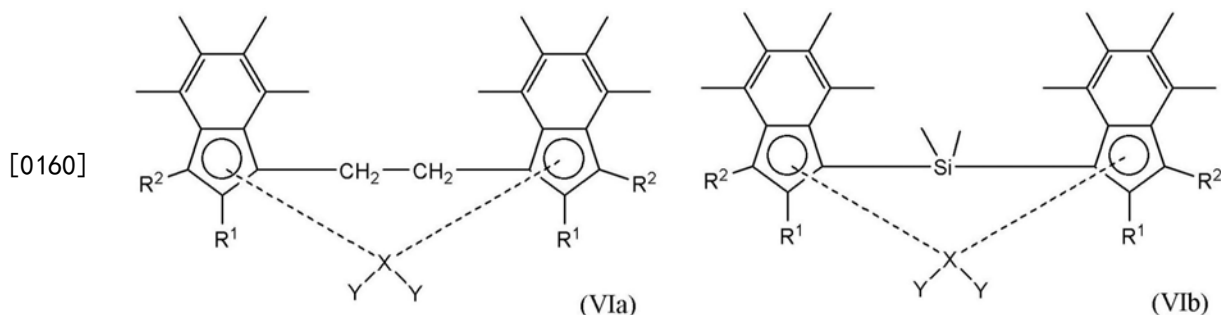
[0155] 在进一步优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中,Q是具有式 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团,其中 R_e 和 R_f 各自独立地选自甲基、乙基、丙基、烯丙基或苯基,更优选甲基、乙基、丙基和烯丙基,并且再更优选地, R_e 和 R_f 各自为甲基。

[0156] 在其他优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中,Q是具有式 $-\text{C}(\text{R}_a\text{R}_b)_n-$ 的桥连基团,其中n是2或3并且 R_a 和 R_b 各自独立地是氢、(1-6C)烷基或(1-6C)烷氧基。更优选地,Q是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,并且再更优选 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0157] 在特别优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中,X优选选自Zr、Ti、Hf,并且更优选Zr或Ti。在一些优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中,X是Zr。

[0158] 在特别优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中,每个Y基团是相同的。优选地,Y选自卤素(例如Cl、Br、F)、(1-6C)烷基或苯基,并且更优选卤素(例如Cl、Br、F)或(1-6C)烷基。任选地,(1-6C)烷基或苯基被卤素(例如Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C)烷氧基、芳氧基、或 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{烷基}]_3$ 取代。在进一步优选的式(Va)和(Vb)的金属茂中,每个Y选自氯、溴或甲基,并且更优选氯或溴。特别优选地,每个Y是氯。

[0159] 再进一步优选的金属茂是式 (VIa) 和 (VIb) 的那些:



[0161] 其中

[0162] R^1 、 R^2 、X和Y是如关于式 (I) 所定义的。

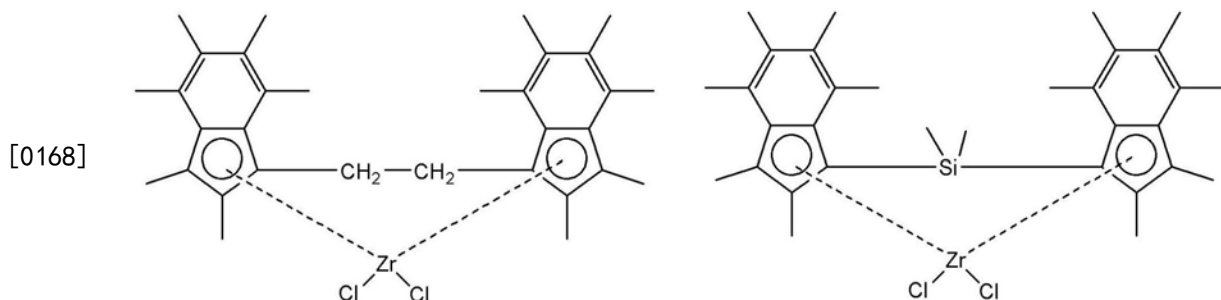
[0163] 在特别优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, R^1 和 R^2 独立地选自烷基或碳环基, 并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R^1 和 R^2 独立地选自 (1-6C) 烷基或苯基。再更优选地, R^1 和 R^2 独立地是 (1-6C) 烷基。

[0164] 在进一步优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, R^1 和 R^2 独立地是 (1-6C) 烷基, 更优选 (1-4C) 烷基, 并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, R^1 和 R^2 是 (1-4C) 烷基。在尤其优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, R^1 和 R^2 是甲基或乙基, 并且尤其是甲基。

[0165] 在特别优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, X优选选自Zr、Ti、Hf, 并且更优选Zr或Ti。在一些优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, X是Zr。

[0166] 在特别优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, 每个Y基团是相同的。优选地, Y选自卤素 (例如Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基, 并且更优选卤素 (例如Cl、Br、F) 或 (1-6C) 烷基。任选地, (1-6C) 烷基或苯基被卤素 (例如Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或Si[(1-4C) 烷基]₃取代。在进一步优选的式 (VIa) 和 (VIb) 的金属茂中, 每个Y选自氯、溴或甲基, 并且更优选氯或溴。特别优选地, 每个Y是氯。

[0167] 以下示出了两种特别优选的金属茂:

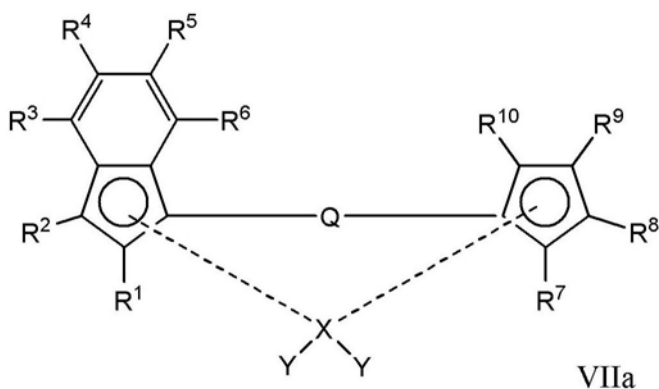


[0169] 另一组优选的式 (II) 的金属茂是这样的金属茂, 其中:

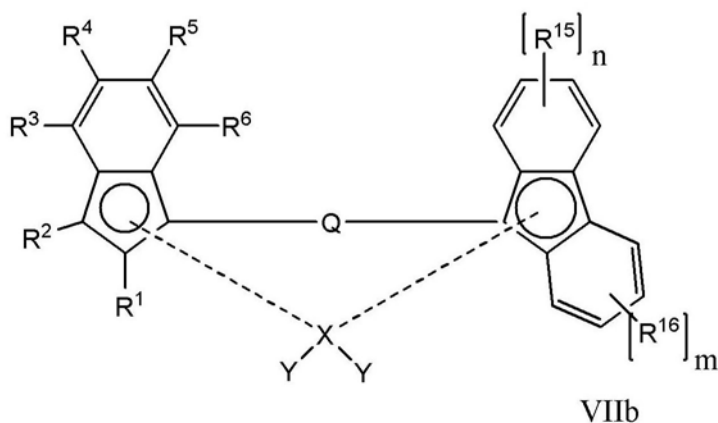
[0170] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地是H, 取代或未取代的 (优选未取代的) 烷基、碳环基或杂环基; 或

[0171] R^7 和 R^8 以及 R^9 和 R^{10} 各自独立地连接以使得当与它们所连接的原子结合在一起时, 它们各自形成取代或未取代的6元稠合芳族环。

[0172] 进一步优选的金属茂是式 (VIIa) 和 (VIIb) 的那些:



[0173]



[0174] 其中

[0175] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、Q、X和Y是如关于式(I)所定义的；[0176] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地是H,取代或未取代的(优选未取代的)烃基、碳环基或杂环基；[0177] R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基,其中所述烷基和苯基被选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷氧基、卤素、氨基和硝基中的一种或多种基团任选取代;并且

[0178] n和m中的每一个独立地是0、1或2。

[0179] 在优选的式(VIIa)和(VIIb)的金属茂中,优选的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、Q、X和Y与以上关于式(I)所给出的那些相同。[0180] 在优选的式(VIIa)的金属茂中,优选的 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 是H,取代或未取代的(优选未取代的)烃基、碳环基或杂环基。在进一步优选的式(VIIa)的金属茂中, R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一个独立地选自H、烃基或碳环基,并且优选选自H、烃基或芳基。更优选地,每个 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立地选自H、(1-6C)烷基或苯基。再更优选地, R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一个是H或(1-6C)烷基。[0181] 在进一步优选的式(VIIa)的金属茂中, R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一个独立地是H、(1-6C)烷基,更优选H、或(1-4C)烷基,并且再更优选H或(1-2C)烷基。在特别优选的式(IIa)的金属茂中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的每一个是甲基或H,并且更优选H。[0182] 在进一步优选的式(VIIb)的金属茂中,每个 R^{15} 和 R^{16} 独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基,其中烷基或苯基被一个或多个选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷

氧基、卤素、氨基和硝基中的基团任选取代。再更优选地,每个 R^{15} 和 R^{16} 独立地选自氢、甲基、正丁基、叔丁基和未取代的苯基。

[0183] 优选的式(VIIa)和(VIIb)的金属茂是这样的金属茂,其中:

[0184] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自(1-2C)烷基;

[0185] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一个独立地选自氢或(1-4C)烷基;

[0186] R^{15} 和 R^{16} 中的每一个独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基,其中烷基和苯基被一个或多个选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷氧基、卤素、氨基和硝基的基团任选取代;

[0187] n 和 m 各自独立地是1或2;

[0188] Q 是选自 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 和 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ 的桥连基团,其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基、(1-6C)烷基、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基和芳基;

[0189] 每个 Y 独立地选自卤素或(1-2C)烷基,所述(1-2C)烷基被卤素、苯基、或 $Si[(1-4C)烷基]_3$ 任选取代;并且

[0190] X 是锆或铪。

[0191] 进一步优选的式(VIIa)和(VIIb)的金属茂是这样的金属茂,其中:

[0192] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自(1-2C)烷基;

[0193] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一个独立地选自氢或(1-4C)烷基;

[0194] R^{15} 和 R^{16} 中的每一个独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基,其中所述烷基和苯基被一个或多个选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷氧基、卤素、氨基和硝基的基团任选取代;

[0195] n 和 m 各自独立地是1或2;

[0196] Q 是桥连基团 $-[Si(R_e)(R_f)]-$,其中 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基和(1-6C)烷基;

[0197] 每个 Y 独立地选自卤素或(1-2C)烷基,所述(1-2C)烷基被一个或多个选自(1-4C)烷基、卤素、苯基、或 $Si[(1-4C)烷基]_3$ 的取代基任选取代;并且

[0198] X 是锆或铪。

[0199] 进一步优选的式(VIIa)和(VIIb)的金属茂是这样的金属茂,其中:

[0200] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自甲基或乙基,优选甲基;

[0201] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一个独立地选自氢或(1-4C)烷基;

[0202] R^{15} 和 R^{16} 中的每一个独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基,其中所述烷基和苯基被一个或多个选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷氧基、卤素、氨基和硝基的基团任选取代;

[0203] n 和 m 各自独立地是1或2;

[0204] Q 是桥连基团 $-[Si(R_e)(R_f)]-$,其中 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基和(1-6C)烷基;

[0205] 每个 Y 独立地选自卤素和(1-2C)烷基,所述(1-2C)烷基被一个或多个选自(1-4C)烷基、卤素、苯基、或 $Si[(1-4C)烷基]_3$ 的取代基任选取代;并且

[0206] X 是锆或铪。

[0207] 进一步优选的式(VIIa)和(VIIb)的金属茂是这样的金属茂,其中:

[0208] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自甲基或乙基,优选甲基;

[0209] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 中的每一个独立地选自氢或(1-4C)烷基；

[0210] R^{15} 和 R^{16} 中的每一个独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基，其中烷基和苯基被一个或多个选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷氧基、卤素、氨基和硝基的基团任选取代；

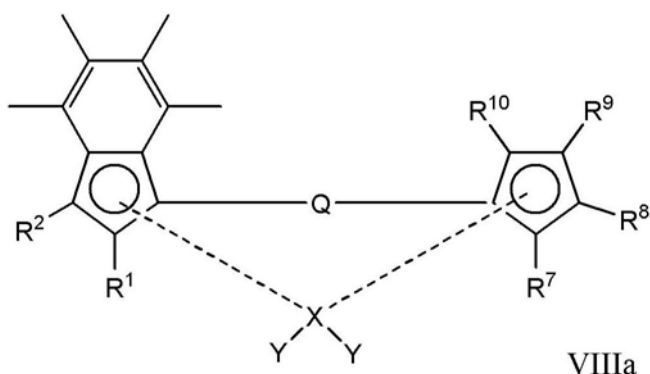
[0211] n 和 m 各自独立地是1或2；

[0212] Q 是桥连基团 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ ，其中 R_e 和 R_f 独立地选自(1-6C)烷基；

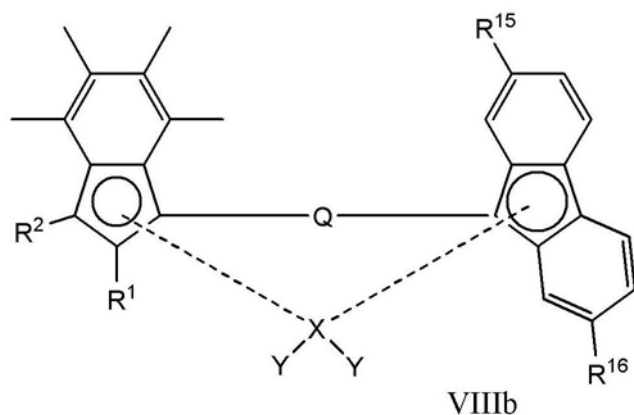
[0213] 每个 Y 独立地选自卤素、(1-2C)烷基，所述(1-2C)烷基被一个或多个选自(1-4C)烷基、卤素、苯基、或 $\text{Si}[(1-4C)\text{烷基}]_3$ 的取代基任选取代；并且

[0214] X 是锆或铪。

[0215] 进一步优选的金属茂是式(VIIIa)和(VIIIb)的那些：



[0216]



[0217] 其中

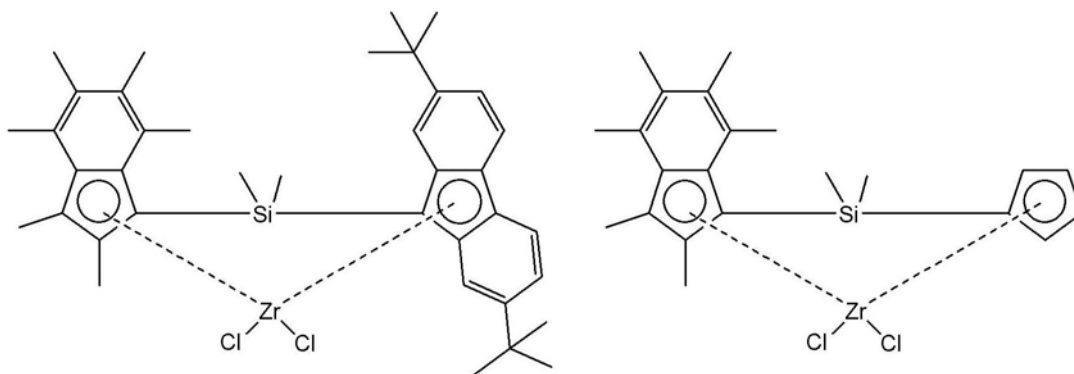
[0218] R^1 、 R^2 、 Q 、 X 和 Y 是如关于式(I)所定义的；

[0219] R^{15} 和 R^{16} 独立地选自氢、(1-4C)烷基和苯基，其中烷基和苯基被一个或多个选自(1-4C)烷基、(2-4C)烯基、(2-4C)炔基、(1-4C)烷氧基、卤素、氨基和硝基的基团任选取代。优选地，每个 R^{15} 和 R^{16} 独立地选自氢、甲基、正丁基、叔丁基和未取代的苯基。

[0220] 在进一步优选的式(VIIIa)和(VIIIb)的金属茂中， Q 是选自 $-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c)(\text{R}_d)-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团，其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基、(1-6C)烷基、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基和芳基。更优选地， Q 是桥连基团 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ ，其中 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基和(1-6C)烷基。再更优选地， Q 是桥连基团 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ ，其中 R_e 和 R_f 独立地选自(1-6C)烷基(例如甲基、乙基、丙基或烯丙基)。

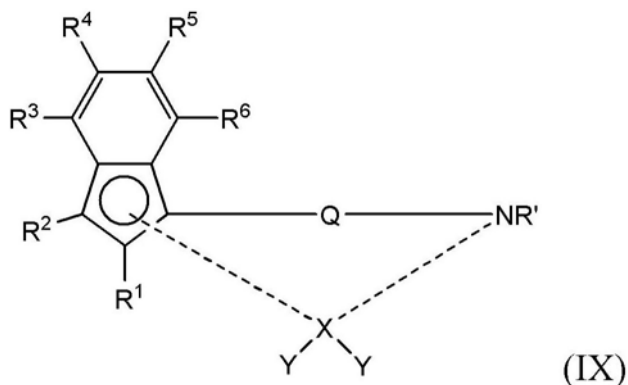
- [0221] 在进一步优选的式 (VIIIa) 和 (VIIIb) 的金属茂中, R^1 是甲基并且 R^2 是甲基或乙基。
- [0222] 再进一步优选的 (VIIIa) 和 (VIIIb) 的金属茂是这样的金属茂, 其中:
- [0223] R^1 和 R^2 各自独立地是 (1-2C) 烷基;
- [0224] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地选自氢或 (1-4C) 烷基;
- [0225] R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、(1-4C) 烷基和苯基, 其中所述烷基和苯基被一个或多个选自 (1-4C) 烷基、(2-4C) 烯基、(2-4C) 炔基、(1-4C) 烷氧基、卤素、氨基和硝基的基团任取代;
- [0226] Q 是选自 $-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c)(\text{R}_d)-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团, 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基、(1-6C) 烷基、(2-6C) 烯基、(2-6C) 炔基、(1-6C) 烷氧基和芳基;
- [0227] 每个 Y 独立地选自卤素或 (1-2C) 烷基, 所述 (1-2C) 烷基被卤素、苯基、或 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{烷基}]_3$ 任取代; 并且
- [0228] X 是锆或铪。
- [0229] 再进一步优选的 (VIIIa) 和 (VIIIb) 的金属茂是这样的金属茂, 其中:
- [0230] R^1 和 R^2 各自独立地选自 (1-2C) 烷基;
- [0231] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地选自氢或 (1-4C) 烷基;
- [0232] R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、甲基、正丁基、叔丁基和未取代的苯基;
- [0233] Q 是选自 $-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c)(\text{R}_d)-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团, 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 各自为氢, 并且 R_e 和 R_f 各自独立地是 (1-6C) 烷基、(2-6C) 烯基或苯基;
- [0234] 每个 Y 独立地选自卤素或 (1-2C) 烷基, 所述 (1-2C) 烷基被卤素、苯基、或 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{烷基}]_3$ 任取代; 并且
- [0235] X 是锆或铪。
- [0236] 再进一步优选的 (VIIIa) 和 (VIIIb) 的金属茂是这样的金属茂, 其中:
- [0237] R^1 和 R^2 各自独立地选自 (1-2C) 烷基;
- [0238] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地选自氢或 (1-4C) 烷基;
- [0239] R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、甲基、正丁基、叔丁基和未取代的苯基;
- [0240] Q 是桥连基团 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$, 其中 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基和 (1-6C) 烷基;
- [0241] 每个 Y 独立地选自卤素、(1-2C) 烷基, 所述 (1-2C) 烷基被一个或多个选自 (1-4C) 烷基、卤素、苯基、或 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{烷基}]_3$ 的取代基任取代; 并且
- [0242] X 是锆或铪。
- [0243] 再进一步优选的 (VIIIa) 和 (VIIIb) 的金属茂是这样的金属茂, 其中:
- [0244] R^1 和 R^2 各自独立地选自乙基或甲基, 优选甲基;
- [0245] R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地选自氢或 (1-4C) 烷基;
- [0246] R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、甲基、正丁基、叔丁基和未取代的苯基;
- [0247] Q 是桥连基团 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$, 其中 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基和 (1-6C) 烷基;
- [0248] 每个 Y 独立地选自卤素、(1-2C) 烷基、或芳氧基, 所述芳氧基被一个或多个选自 (1-4C) 烷基、卤素、苯基、或 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{烷基}]_3$ 的取代基任取代; 并且
- [0249] X 是锆或铪。
- [0250] 以下示出了两种特别优选的金属茂:

[0251]



[0252] 在进一步优选的式 (I) 的金属茂中, A 是 NR' 。这样的金属茂是式 (IX) 的那些:

[0253]



[0254] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、Q、X 和 Y 是关于式 (I) 所定义的;

[0255] R' 是 (1-6 烷基)。

[0256] 在优选的式 (IX) 的金属茂中, R' 是 (1-4 烷基)。烷基可以是直链的或支链的。适合的烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。特别优选地, R' 是叔丁基。

[0257] 在优选的式 (IX) 的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自烷基或碳环基, 并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自 (1-6C) 烷基或苯基。再更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是 (1-6C) 烷基。

[0258] 在进一步优选的式 (IX) 的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地是 (1-6C) 烷基, 更优选 (1-4C) 烷基, 并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (IX) 的金属茂中, R^1 和 R^2 中的每一个是 (1-4C) 烷基并且 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。在尤其优选的式 (IX) 的金属茂中, R^2 是甲基或乙基并且 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。

[0259] 在特别优选的式 (IX) 的金属茂中, X 优选选自 Zr、Ti、Hf, 并且更优选 Zr 或 Ti。在一些优选的式 (IX) 的金属茂中, X 是 Ti。

[0260] 在特别优选的式 (IX) 的金属茂中, 每个 Y 基团是相同的。优选地, Y 选自卤素 (例如 Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基, 并且更优选卤素 (例如 Cl、Br、F) 或 (1-6C) 烷基。任选地, (1-6C) 烷基或苯基被卤素 (例如 Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或 $\text{Si}[(1-4\text{C})\text{烷基}]_3$ 取代。在进一步优选的式 (IX) 的金属茂中, 每个 Y 选自氯、溴或甲基, 并且更优选氯或溴。特别优选地, 每个 Y 是氯。

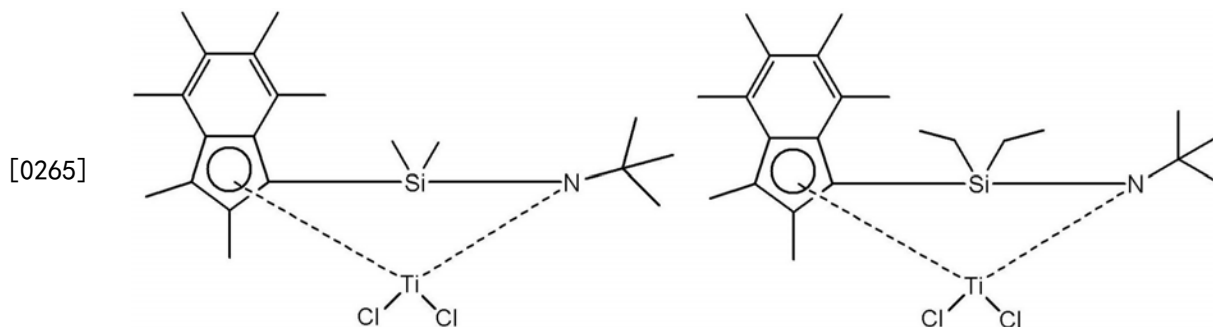
[0261] 在进一步优选的式 (IX) 的金属茂中, Q 是选自 $-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-\text{C}(\text{R}_c)(\text{R}_d)-$ 和 $-\text{Si}(\text{R}_e)(\text{R}_f)-$ 的桥连基团, 其中 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 和 R_f 独立地选自氢、羟基、(1-6C) 烷基、(2-6C) 烯基、(2-6C) 炔基、(1-6C) 烷氧基和芳基。优选地, R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 各自为氢。优选地, R_e 和 R_f 各自独立

地是(1-6C)烷基、(2-6C)烯基或苯基。再更优选地, R_e 和 R_f 各自独立地是(1-4C)烷基、(2-4C)烯基或苯基。

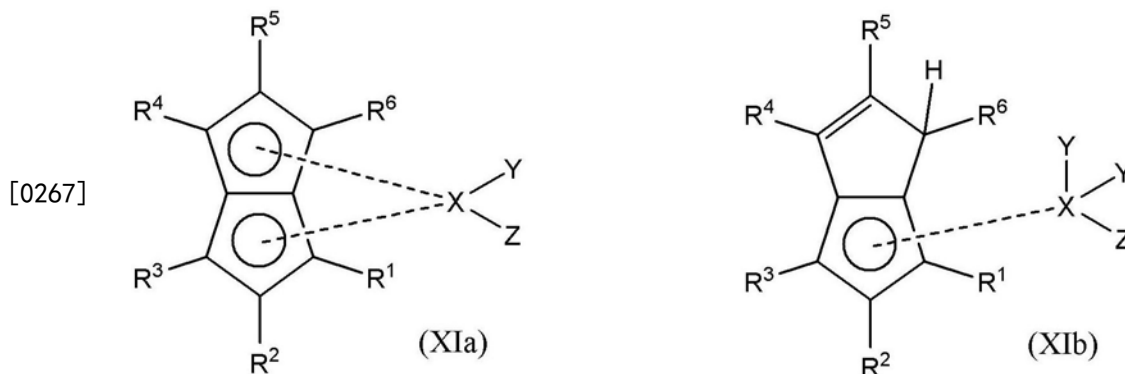
[0262] 在其他优选的式(IX)的金属茂中,Q是具有式 $-[C(R_aR_b)]_n-$ 的桥连基团,其中n是2或3并且 R_a 和 R_b 各自独立地是氢、(1-6C)烷基或(1-6C)烷氧基。更优选地,Q是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,并且再更优选 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0263] 在再进一步优选的式(IX)的金属茂中,Q是具有式 $-\text{Si}(R_e)(R_f)-$ 的桥连基团,其中 R_e 和 R_f 各自独立地选自甲基、乙基、丙基、烯丙基或苯基,更优选甲基、乙基、丙基和烯丙基,并且再更优选地, R_e 和 R_f 各自为甲基。

[0264] 以下示出了两种特别优选的金属茂:



[0266] 另一组优选的金属茂是式(XIa)和(XIb)的那些:



[0268] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自取代或未取代的(优选未取代的)烃基、碳环基或杂环基;

[0269] X选自选自Zr、Ti或Hf;

[0270] 每个Y选自卤素、氢化物、膦酸根、磺酸酯或硼酸根阴离子,或取代或未取代的(1-6C)烷基、(2-6C)烯基、(2-6C)炔基、(1-6C)烷氧基、芳基、芳基(1-4C)烷基或芳氧基;并且

[0271] Z是Y或Cp,其中Cp是具有离域的 π 电子体系的环状基团。

[0272] 在一些优选的式(XIa)和(XIb)的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自烷基或碳环基,并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地选自(1-6C)烷基或苯基。再更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是(1-6C)烷基。

[0273] 在进一步优选的式(XIa)和(XIb)的金属茂中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个独立地是(1-6C)烷基,更优选(1-4C)烷基,并且再更优选(1-2C)烷基。在特别优选的式(XIa)和(XIb)的金属茂中, R^1 和 R^2 中的每一个独立地是(1-4C)烷基并且 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。在尤其优选的式(XIa)和(XIb)的金属茂中, R^2 是甲基或乙基并且 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是甲基。再更优选地, R^1 至 R^6 中的每一个是甲基。

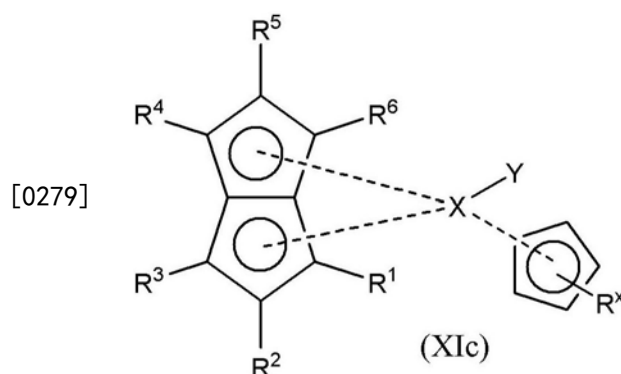
[0274] 在一些优选的式 (XIa) 和 (XIb) 的金属茂中, X选自 Zr、Ti、Hf, 并且更优选 Zr 或 Ti。在特别优选的式 (XIa) 和 (XIb) 的金属茂中, X 是 Zr。

[0275] 在优选的式 (XIa) 和 (XIb) 的金属茂中, 每个 Y 基团是相同的。优选地, Y 选自卤素 (例如 Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基, 并且更优选卤素 (例如 Cl、Br、F) 或 (1-6C) 烷基。任选地, (1-6C) 烷基或苯基被卤素 (例如 Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或 Si[(1-4C) 烷基]₃ 取代。在进一步优选的式 (XIa) 和 (XIb) 的金属茂中, 每个 Y 选自氯、溴或甲基, 并且更优选氯或溴。特别优选地, 每个 Y 是氯。

[0276] 在一些优选的式 (XIa) 和 (XIb) 的金属茂中, Z 是 Y。当 Z 是 Y 时, 优选的 Y 基团与以上关于式 (XI) 所给出的那些相同。因此最优选地, Y 选自氯、溴或甲基, 并且再更优选氯。

[0277] 在其他优选的式 (XIa) 和 (XIb) 的金属茂中, Z 是 Cp。Cp 优选为包含至少一个环戊二烯基的未取代或取代的配体。更优选地, Cp 是未取代的或取代的环戊二烯基。

[0278] 优选的一组式 (XIa) 的金属茂是式 (XIc) 的那些:



[0280] 其中

[0281] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X 和 Y 中的每一个是如关于式 (XIa) 所定义的; 并且

[0282] R^x 选自 (1-6 烷基)。

[0283] 在优选的式 (XIc) 的金属茂中, R^x 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。特别优选地, R^x 是直链烷基, 并且尤其是直链 (1-2C 烷基)。尤其优选地, R^x 是甲基。

[0284] 在一些优选的式 (XIc) 的金属茂中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个独立地选自烷基或碳环基, 并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个独立地选自 (1-6C) 烷基或苯基。再更优选地, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个是 (1-6C) 烷基。

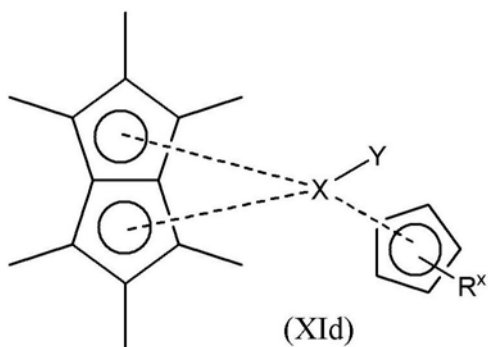
[0285] 在进一步优选的式 (XIc) 的金属茂中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个独立地是 (1-6C) 烷基, 更优选 (1-4C) 烷基, 并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (XIc) 的金属茂中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个是甲基。

[0286] 在一些优选的式 (XIc) 的金属茂中, X 选自 Zr、Ti、Hf, 并且更优选 Zr 或 Ti。在特别优选的式 (XIc) 的金属茂中, X 是 Zr。

[0287] 在优选的式 (XIc) 的金属茂中, 每个 Y 基团是相同的。优选地, Y 选自卤素 (例如 Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基, 并且更优选卤素 (例如 Cl、Br、F) 或 (1-6C) 烷基。任选地, (1-6C) 烷基或苯基被卤素 (例如 Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或 Si[(1-4C) 烷基]₃ 取代。在进一步优选的式 (XIc) 的金属茂中, 每个 Y 选自氯、溴或甲基, 并且更优选氯或溴。特别优选地, 每个 Y 是氯。

[0288] 进一步优选的一组式 (XIa) 的金属茂是式 (XIId) 的那些:

[0289]



[0290] 其中

[0291] X和Y中的每一个是如关于式 (XIa) 所定义的;并且

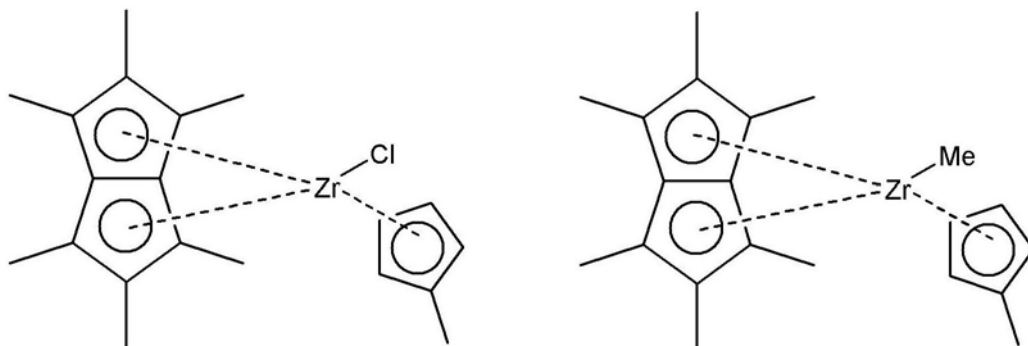
[0292] R^x 选自(1-6烷基)。[0293] 在优选的式 (XId) 的金属茂中, R^x 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。特别优选地, R^x 是直链烷基,并且尤其是直链(1-2烷基)。尤其优选地, R^x 是甲基。

[0294] 在一些优选的式 (XId) 的金属茂中,X选自Zr、Ti、Hf,并且更优选Zr或Ti。在特别优选的式 (XId) 的金属茂中,X是Zr。

[0295] 在优选的式 (XId) 的金属茂中,每个Y基团是相同的。优选地,Y选自卤素(例如Cl、Br、F)、(1-6C)烷基或苯基,并且更优选卤素(例如Cl、Br、F)或(1-6C)烷基。任选地,(1-6C)烷基或苯基被卤素(例如Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C)烷氧基、芳氧基、或Si[(1-4C)烷基]₃取代。在进一步优选的式 (XId) 的金属茂中,每个Y选自氯、溴或甲基,并且更优选氯或溴。特别优选地,每个Y是氯。

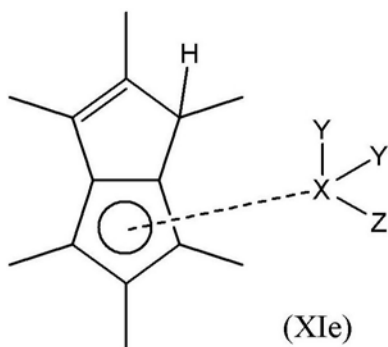
[0296] 以下示出了两种特别优选的金属茂:

[0297]



[0298] 优选的一组式 (XIb) 的金属茂是式 (XIe) 的那些:

[0299]



[0300] 其中

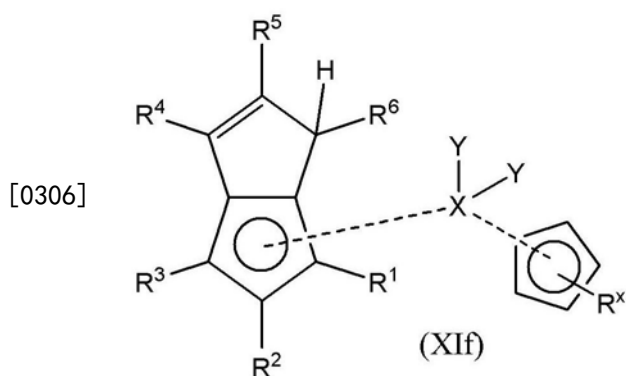
[0301] X、Y和Z是如关于式 (XIa) 所定义的。

[0302] 在一些优选的式 (XIe) 的金属茂中, X 选自 Zr、Ti、Hf, 并且更优选 Zr 或 Ti。在特别优选的式 (XIe) 的金属茂中, X 是 Zr。

[0303] 在优选的式 (XIe) 的金属茂中, 每个 Y 基团是相同的。优选地, Y 选自卤素 (例如 Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基, 并且更优选卤素 (例如 Cl、Br、F) 或 (1-6C) 烷基。任选地, (1-6C) 烷基或苯基被卤素 (例如 Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或 Si [(1-4C) 烷基]₃ 取代。在进一步优选的式 (IX) 的金属茂中, 每个 Y 选自氯、溴或甲基, 并且更优选氯或溴。特别优选地, 每个 Y 是氯。

[0304] 在一些优选的金属茂中, Z 是 Y。优选的 Y 基团是如以上关于式 (XIb) 所给出的。特别优选地, Z 是氯。

[0305] 在其他优选的金属茂中, Z 是 Cp, 其中 Cp 优选为包含至少一个环戊二烯基的未取代或取代的配体。更优选地, Cp 是未取代的或取代的环戊二烯基。这样的金属茂是式 (XI f) 的那些:



[0307] 其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X 和 Y 中的每一个是如关于式 (XIb) 所定义的; 并且

[0308] R^x 选自 (1-6 烷基)。

[0309] 在优选的式 (XI f) 的金属茂中, R^x 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。特别优选地, R^x 是直链烷基, 并且尤其是直链 (1-2C 烷基)。尤其优选地, R^x 是甲基。

[0310] 在一些优选的式 (XI f) 的金属茂中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个独立地选自烷基或碳环基, 并且优选选自烷基或芳基。更优选地, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个独立地选自 (1-6C) 烷基或苯基。再更优选地, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个是 (1-6C) 烷基。

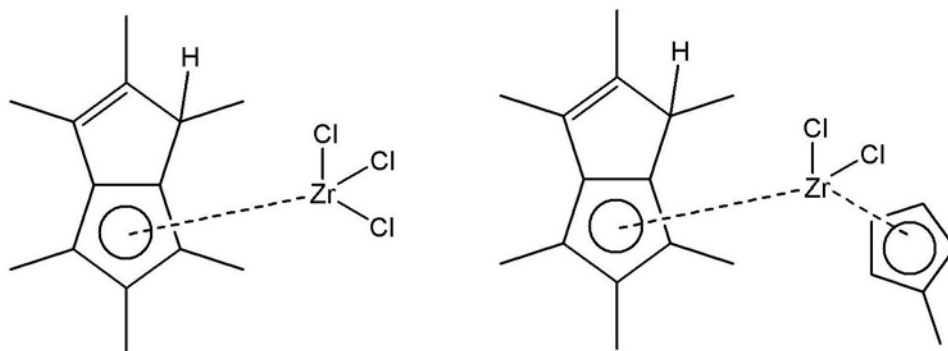
[0311] 在进一步优选的式 (XI f) 的金属茂中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个独立地是 (1-6C) 烷基, 更优选 (1-4C) 烷基, 并且再更优选 (1-2C) 烷基。在特别优选的式 (XI f) 的金属茂中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 中的每一个是甲基。

[0312] 在一些优选的式 (XI f) 的金属茂中, X 选自 Zr、Ti、Hf, 并且更优选 Zr 或 Ti。在特别优选的式 (XI f) 的金属茂中, X 是 Zr。

[0313] 在优选的式 (XI f) 的金属茂中, 每个 Y 基团是相同的。优选地, Y 选自卤素 (例如 Cl、Br、F)、(1-6C) 烷基或苯基, 并且更优选卤素 (例如 Cl、Br、F) 或 (1-6C) 烷基。任选地, (1-6C) 烷基或苯基被卤素 (例如 Cl、Br、F)、硝基、氨基、苯基、苄基、(1-6C) 烷氧基、芳氧基、或 Si [(1-4C) 烷基]₃ 取代。在进一步优选的式 (XI f) 的金属茂中, 每个 Y 选自氯、溴或甲基, 并且更优选氯或溴。特别优选地, 每个 Y 是氯。

[0314] 以下示出了两种特别优选的金属茂:

[0315]



[0316] 以下列出了一些特别优选的用于本发明的方法的金属茂：

[0317] $\text{EB}(\text{I}^*)_2\text{ZrCl}_2$ [0318] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{I}^*)_2\text{ZrCl}_2$ [0319] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ [0320] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ [0321] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{tBuN}, \text{I}^*)\text{TiCl}_2$ [0322] $\text{Et}_2\text{SB}(\text{tBuN}, \text{I}^*)\text{TiCl}_2$ [0323] $\text{EBI}^*\text{ZrCl}_2$ [0324] $\text{EBI}^*\text{HfCl}_2$ [0325] $\text{EBI}^*\text{TiCl}_2$ [0326] $\text{EBI}^*\text{ZrMe}_2$ [0327] $\text{EBI}^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ [0328] $\text{EBI}^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{tBu})_2$ [0329] $\text{EBI}^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [0330] $\text{EBI}^*\text{HfMe}_2$ [0331] $\text{EBI}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ [0332] $\text{EBI}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{tBu})_2$ [0333] $\text{EBI}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ [0334] $\text{Et}_2\text{SB}(\text{tBu}_2\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ [0335] $\text{Me, PropSB}(\text{tBu}_2\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ [0336] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{tBu}_2\text{Flu}, \text{I}^*, \text{3-乙基})\text{ZrCl}_2$ [0337] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$ [0338] $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}$ [0339] $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Me}$ [0340] $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCl}_3$ [0341] $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}_2$

[0342] 其中 I^* 是 C_9Me_7 (六甲基茛基), Cp 是 C_5H_5 (环戊二烯基), Flu 是 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ (茱基), Pn^* 是 C_8Me_6 (全甲基并环戊二烯基), $\text{Pn}^*(\text{H})$ 是 $\text{C}_8\text{Me}_6\text{H}$ (全甲基氢化并环戊二烯基), EB 是亚乙基桥并且 R_2SB 是 SiR_2 桥。

[0343] 以下列出了尤其优选的用于本发明的方法的金属茂：

[0344] $\text{EB}(\text{I}^*)_2\text{ZrCl}_2$

[0345] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{I}^*)_2\text{ZrCl}_2$

[0346] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$

[0347] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$

[0348] $\text{Me}_2\text{SB}(\text{t}^{\text{Bu}}\text{N}, \text{I}^*)\text{TiCl}_2$

[0349] $\text{Et}_2\text{SB}(\text{t}^{\text{Bu}}\text{N}, \text{I}^*)\text{TiCl}_2$

[0350] $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}$

[0351] $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Me}$

[0352] $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCl}_3$

[0353] $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}_2$

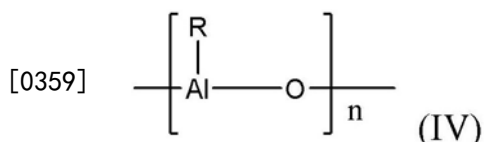
[0354] 其中 I^* 是 C_9Me_7 (六甲基茛基), Cp 是 C_5H_5 (环戊二烯基), Flu 是 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ (茱基), Pn^* 是 C_8Me_6 (全甲基并环戊二烯基), $\text{Pn}^*(\text{H})$ 是 $\text{C}_8\text{Me}_6\text{H}$ (全甲基氢化并环戊二烯基), EB 是亚乙基桥并且 R_2SB 是 SiR_2 桥。

[0355] 金属茂的制备可以根据或类似于根据文献已知的方法进行并且在本领域技术人员的能力范围内。形成本发明的金属茂所需的配体可以通过任何方法合成别并且熟练的有机化学家将能够设计用于制造所需配体的各种合成方案。

[0356] 助催化剂

[0357] 在本发明的方法中,助催化剂优选连同金属茂催化剂一起使用。例如,助催化剂可以是铝氧烷、硼烷或硼酸盐。优选地,助催化剂是铝氧烷助催化剂。优选地,将铝氧烷在 C_{4-10} 饱和烷烃或甲苯中稀释。优选地,将铝氧烷和金属茂的混合物在 C_{4-10} 饱和烷烃或甲苯中稀释并且供给至反应器。

[0358] 铝氧烷助催化剂优选为低聚物。优选地,铝氧烷助催化剂具有式 (IV):



[0360] 其中

[0361] n 是 1 至 20, 更优选 3 至 20 并且再更优选 6 至 20; 并且

[0362] R 是 C_{1-10} 烷基 (优选 C_{1-5} 烷基)、 C_{3-10} 环烷基、 C_{7-12} 芳烷基、 C_{7-12} 烷芳基、苯基或萘基。

[0363] 在有机铝化合物,例如式 AlR_3 、 AlR_2Y 和 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ 的有机铝化合物部分水解时,形成铝氧烷,这些式中 R 可以是例如 C_{1-10} 烷基,优选 C_{1-5} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{7-12} 芳烷基、 C_{7-12} 烷芳基、苯基或萘基,其中 Y 是氢、卤素 (优选氯或溴)、或 C_{1-10} 烷氧基 (优选甲氧基或乙氧基)。所得的含氧铝氧烷通常不是纯的化合物而是式 (IV) 的低聚物的混合物。

[0364] 再更优选地,铝氧烷是笼状 (例如多环) 分子,例如具有近似式 $(\text{Al}_{1.4}\text{R}_{0.8}\text{O})_n$, 其中 n 是 10-60 并且 R 是烷基,例如 C_{1-20} 烷基。在优选的铝氧烷中, R 是 C_{1-8} 烷基,例如甲基。

[0365] 甲基铝氧烷 (MAO) 是具有分子量分布 (优选平均分子量为 700 至 1500) 的低聚物的混合物。MAO 是用于催化剂体系的优选的铝氧烷。因为作为助催化剂在本发明的方法中使用的铝氧烷由于它们的制备方式而不是纯的化合物,在下文中的铝氧烷溶液的摩尔浓度是基于它们的铝含量。在铝氧烷中的 Al 与金属茂的金属离子的比率优选在 20:1 至 1000:1 mol/mol, 优选 50:1 至 500:1, 尤其是 100:1 至 200:1 mol/mol 的范围内。

[0366] 可以使用烷基铝或烷氧基铝化合物对铝氧烷进行改性。尤其优选的改性化合物是

烷基铝,尤其是三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝。三甲基铝是特别优选的。本发明的优选的金属茂和助催化剂不使用有机铝化合物进行改性。

[0367] 适用于制备本文描述的催化剂体系的铝氧烷如MAO是可商购获得的,例如来自Albemarle和Chemtura。还可以原位生成活化剂,例如通过三甲基铝在载体的孔内部的缓慢水解。该方法是在本领域内公知的。

[0368] 一般多阶段聚合方法

[0369] 本发明的方法是多阶段聚合方法。优选地,该方法包括两个或三个阶段或步骤,并且再更优选两个阶段或步骤。优选地,多阶段方法的每个阶段或步骤在不同的反应器中进行。优选地,该方法是半连续的或连续的。

[0370] 在本发明的方法中,每个聚合阶段均可以在淤浆(slurry)、超临界或气相条件下进行。然而,在本发明的优选的方法中,至少第一聚合阶段在淤浆条件下进行。在本发明的更优选的方法中,第二聚合阶段在淤浆、超临界或气相条件下并且更优选在淤浆条件下进行。在本发明的再更优选的方法中,第三聚合阶段(当存在时)在淤浆、超临界或气相条件下并且更优选在淤浆条件下进行。

[0371] 适合的聚合方法包括,例如,LyondellBasell的用于聚乙烯的Hostalen分级(其中催化剂体系和聚合物依次通过逐个反应器)槽式淤浆反应器方法、用于聚乙烯的LyondellBasell-Maruzen分级槽式淤浆反应器方法、Mitsui的用于聚乙烯的Mitsui分级槽式淤浆反应器方法、Chevron Phillips的CPC回路淤浆聚乙烯方法、Ineos的Innovene分级回路淤浆方法、Borealis的用于聚乙烯的Borstar分级淤浆回路和气相反应器方法以及LyondellBasell的Spheripol聚丙烯分级淤浆(本体)回路和气相方法。

[0372] 用于进行淤浆聚合的条件是在本领域中广泛接受的。聚合优选在常规的循环回路或搅拌槽式反应器中进行,优选在搅拌槽式反应器中进行。

[0373] 反应温度优选在30至120℃,例如50至100℃的范围内。反应压力将优选在1至100巴,例如5至70巴或2至50巴的范围内。在反应器中的总停留时间优选在0.2至6小时,例如0.5至1.5小时的范围内。

[0374] 用于淤浆聚合的稀释剂通常将会是具有在-70至100℃的范围内的沸点的脂族烃。稀释剂优选为3-10个碳原子的烃。优选地,其为正己烷或异丁烷。最优选地,其为正己烷。

[0375] 用于进行气相聚合的条件是在本领域中广泛接受的。优选在常规的气相反应器如通过气体进料流化的床中或在机械搅拌床中、或在循环床工艺中进行聚合。

[0376] 气相反应温度优选在30至120℃,例如50至100℃的范围内。总计示压力优选在1至100巴,例如10至40巴的范围内。总单体分压优选在2至20巴,例如3至10巴的范围内。在每个气相反应器中的停留时间优选在0.3至7小时,更优选0.5至4小时,再更优选0.7至3小时,例如0.9至2小时的范围内。

[0377] 还优选将氢供给至气相反应器中以起分子量调节剂的作用。优选地,还将氮供给至气相反应器中。其起冲洗气体的作用。

[0378] 优选地,还将C₃₋₈饱和烃供给至气相反应器中。特别优选地,将C₃₋₆烷烃(例如丙烷、正丁烷)供给至反应器中。其起增加热传递效率的作用,从而更高效率地将热量从反应器中移除。

[0379] 不考虑聚合条件,当存在时, α -烯烃共聚单体优选为3-10个碳原子的 α 烯烃。优选

地,其为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-戊烯-1、正己烯或正辛烯。在淤浆聚合中,如果稀释剂是正己烷,则优选地,共聚单体是丙烯、1-丁烯、1-戊烯或4-甲基-戊烯-1。更优选地,共聚单体是1-丁烯或1-戊烯,并且最优选地,其为1-丁烯。

[0380] 优选将氢供给至反应器中的至少一个并且,优选供给至全部反应器中,以起分子量调节剂的作用。优选地,在氢的存在下并且特别优选在高水平的氢的存在下进行第一聚合阶段。在第一反应器中的氢和乙烯的比率优选为0.1-10mol/kmol并且更优选0.2至4mol/kmol。可以在不存在或存在氢的情况下进行第二聚合阶段。可以在不存在或存在氢的情况下进行任何额外的(例如第三)聚合阶段。当在第二或额外(例如第三)聚合阶段中使用时,氢优选以比在第一聚合阶段中低的水平存在。当在第二或额外(例如第三)聚合阶段中使用时,氢和乙烯的比率优选为0至0.1:1mol/kmol并且更优选0至0.2:1mol/kmol。

[0381] 在本发明的优选的方法中,首先制备金属茂和任选助催化剂(例如铝氧烷)在溶剂中的溶液。优选地,制备助催化剂(例如铝氧烷)在溶剂中的单独溶液。优选地,用于两种溶液的溶剂是芳族烃。优选地,溶剂选自甲苯、苯、乙苯、丙苯、丁苯和二甲苯。甲苯是优选的溶剂。溶液可以各自包含一种或多种溶剂。优选地,对于两种溶液采用相同的溶剂。

[0382] 在本发明的优选的方法中,首先用稀释剂和氢填充第一反应器。之后将上述溶液(即分别为金属茂和任选的助催化剂和助催化剂)、乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体供给至反应器中。优选地,聚合物在其形成时从溶液中沉淀。

[0383] 优选地,聚合反应作为连续的或半连续的过程进行。因此,优选将单体、稀释剂和氢连续地或半连续地进料至反应器中。另外,可以将来自任何之前反应器的淤浆连续地或半连续地进料。优选地,当需要直接进料时,还将催化剂体系连续地或半连续地进料至反应器中。再更优选地,将聚合物淤浆从反应器中连续地或半连续地移除。半连续地意指加入和/或移除是受控的,因此对于聚合持续时间的至少75%(例如100%)来说,它们以与在反应器中的聚合物停留时间相比较短的时间间隔进行,例如在20秒至2分钟之间的时间间隔。

[0384] 优选地,在聚合期间在反应器中存在的聚合物的浓度基于全部(例如淤浆)在15至55重量%的范围内,更优选基于全部(例如淤浆)在25至50重量%的范围内。通过控制单体加入的速率、稀释剂和催化剂体系加入的速率以及在某种程度上聚合物例如聚合物淤浆从例如淤浆反应器中移除的速率,可以维持这样的浓度。

[0385] 在本发明的方法中采用的催化剂是无载体的并且具有高活性。优选地,催化剂活性大于20,000kg PE/(mol金属*h),更优选大于40,000kg PE/(mol金属*h)并且再更优选大于60,000kg PE/(mol金属*h)。在不希望受理论约束的情况下,认为这归因于催化剂的活性位点对乙烯和共聚单体的较高的利用,这得到了在催化剂的活性位点中较高浓度的单体。在经济上,这些优点相对于使用负载的催化剂是明显的。

[0386] 在本发明的方法中采用的未负载的催化剂还具有高生产率。优选地,催化剂生产率大于19,000kg PE/(mol金属),更优选大于30,000kgPE/(mol金属)并且再更优选大于50,000kg PE/(mol金属)。

[0387] 优选地,在本发明的方法中不发生反应器结垢。许多聚合方法的一个缺点是反应器变得结垢的倾向。在本文中所使用的结垢表示在淤浆或气相中的聚合产物的粒子或固体催化剂的粒子沉积在反应器壁上的现象。粒子在反应器壁上的累积引起各种问题,包括降低的热传递。通常,在淤浆聚合中,使用配备有搅拌器的槽式或回路反应器。当结垢发生时,

反应器的壁表面的光滑度丧失并且用于搅拌的功率显著增加;同时,通过反应器壁的热传递降低。结果是温度控制失败,并且在最差的情况下,反应可能会失控。一旦发生结垢,在连续操作期间移除沉积物是非常困难的,并且在许多情况下,反应器不能恢复其正常状态,除非在拆解之后进行清洗。

[0388] 优选地,在第一聚合阶段中不存在反应器结垢。优选地,这表现为产生具有100至200g/dm³的堆积密度的第一乙烯聚合物。优选地,来自第一聚合阶段的乙烯聚合物是自由流动粒子的形式。优选地,在第二或稍后的聚合阶段中不存在反应器结垢。这表现为产生具有至少250g/dm³,例如250-400g/cm³的堆积密度的多峰聚乙烯。这是非常有益的,因为具有良好形态的多峰聚乙烯粒子容易在管道制造中通过挤出进行处理并且加工。然而,这还是非常意外的,因为在使用无载体的金属茂催化剂的情况下,归因于较差的聚合物形态,反应器结垢是平常的。在不希望受理论约束的情况下,认为不存在反应器结垢归因于在第一聚合阶段中的均聚物的优选的产生和氢的受控使用。在第一阶段反应器中的与乙烯共聚物相比具有较高熔点的均聚物的产生和在受控分子量范围内的低分子量聚乙烯的产生被认为还是在稍后阶段中能够避免结垢的关键因素。

[0389] 优选地,第一聚合阶段产生较低分子量乙烯(LMW)聚合物。优选地,第一聚合阶段产生均聚物。优选地,第二聚合阶段产生较高分子量乙烯(HMW)聚合物。优选地,第二聚合阶段产生共聚物。

[0390] 第一优选方法

[0391] 本发明的优选的方法由第一聚合阶段和第二聚合阶段组成。在这样的方法中,第一聚合阶段优选产生1至65重量%,更优选10至60重量%并且再更优选30至55重量%的多峰聚乙烯。在这样的方法中,第二聚合阶段优选产生35至99重量%,更优选40至85重量%并且再更优选45至70重量%的多峰聚乙烯。

[0392] 在优选的方法中,优选为第一反应器供给催化剂、乙烯、任选的 α -烯烃和氢。还供给稀释剂。优选地,基本上将用于全部反应器的催化剂供给至第一反应器中。

[0393] 用于聚合的条件,并且尤其是在反应器中的氢和共聚单体水平,取决于所使用的金属茂催化剂类型。技术人员将能够进行任何所需的修改。然而,优选地,用于在第一反应器中进行聚合的条件通常如下:

[0394] 温度:50至270°C,更优选60至120°C,再更优选50至100°C,还更优选70至90°C

[0395] 压力:1至220巴,优选1至60巴,更优选1至35巴,再更优选5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0396] 乙烯的分压:1-200巴,优选1-15巴,更优选1-10巴,再更优选2-10巴

[0397] 停留时间:1分钟至6小时,优选10分钟至4小时,更优选15分钟-1小时

[0398] 稀释剂/溶剂:C₄₋₁₀饱和烷烃,优选己烷或异丁烷作为稀释剂

[0399] 反应器中的氢(H₂:乙烯, mol/kmol):0.1:1至10:1,优选0.2:1至4:1

[0400] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol):0至50:1,优选0至10:1,更优选0。

[0401] 优选地,任选的共聚单体是1-丁烯或1-己烯。

[0402] 来自第一反应器的物流被引导至第二反应器。优选将大多数挥发性组分从第一反应器的输出物流中移除,从而在该物流进入第二反应器之前将大于80%的氢,更优选至少

90%的氢并且更优选基本上全部氢移除。

[0403] 对第二反应器供给乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体。氢优选以比在第一反应器中低的水平存在或不存在。优选地,用于在第二反应器中进行聚合的条件如下:

[0404] 温度:50至290°C,优选50至100°C,更优选60至100°C,再更优选70至90°C

[0405] 压力:1至200巴,优选1至60巴,更优选1至15巴,再更优选2至15巴,还更优选2至10巴,例如5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0406] 乙烯的分压:0.2-200巴,优选0.5至15巴,更优选0.5-10巴,例如0.7至8巴

[0407] 停留时间:1分钟至4小时,优选10分钟至4小时,更优选15分钟至2小时,还更优选15分钟-1小时

[0408] 稀释剂/溶剂: C_4 - C_{10} 饱和烷烃,优选己烷或异丁烷作为稀释剂。

[0409] 反应器中的氢(H_2 :乙烯, mol/kmol):0至1:1,优选0至0.2:1

[0410] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol):0.1:1至200:1,优选2:1至50:1

[0411] 优选地,任选的共聚单体是1-丁烯或1-己烯。优选地, H_2 不存在。

[0412] 第二优选方法

[0413] 本发明的更优选的方法由第一聚合阶段、第二聚合阶段和第三聚合阶段组成。优选地,第三聚合在淤浆条件下进行。优选地,第一聚合产生均聚物。优选地,第二和/或第三聚合产生共聚物。优选地,第二和第三聚合在比第一聚合阶段低的氢的量的存在下或在不存在氢的情况下进行。优选地,在第二和/或第三聚合阶段中不存在反应器结垢。

[0414] 一个优选的三阶段聚合包括连续步骤(a)-(c):

[0415] (a)在第一聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生较低分子量乙烯(LMW)聚合物;

[0416] (b)在第二聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一较高分子量乙烯聚合物(HMW1);和

[0417] (c)在第三聚合阶段中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第二较高分子量乙烯共聚物(HMW2)。

[0418] 在本发明的一个优选的方法中,通过以从最低分子量到最高分子量的顺序制备其乙烯聚合物组分,即组分的分子量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的顺序增加,来制备多峰聚乙烯。在本发明的更优选的方法中,通过以从最低共聚单体含量到最高共聚单体含量的顺序制备其乙烯聚合物组分,即组分的共聚单体含量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的顺序增加,来制备多峰聚乙烯。在这个后一种情况下,LMW聚合物通常将会也是最低分子量聚合物,但是HMW1或HMW2中的任一个可以是最高分子量聚合物。优选地,HMW2具有最高共聚单体含量和最高分子量。

[0419] 在优选的方法中,在产生第一较高分子量乙烯聚合物的聚合期间,在第二反应器中存在至少一些较低分子量乙烯聚合物。在更优选的方法中,在第二反应器中存在仅一部分的较低分子量乙烯聚合物。优选地,较低分子量乙烯聚合物的其他部分被直接转移至在第三反应器中的第二较高分子量乙烯聚合物的聚合。在特别优选的方法中,在产生第二较高分子量乙烯聚合物的聚合期间,在第三反应器中存在较低分子量乙烯聚合物和第一较高分子量乙烯聚合物。

[0420] 在这个优选的方法中,优选将基本上在反应器中使用的催化剂全部供给至第一(LMW)反应器。还优选为第一反应器供给乙烯、任选的 α -烯烃和氢。还供给稀释剂。优选地,

用于在第一反应器中进行聚合的条件如下:

[0421] 温度:50至270℃,更优选60至120℃,再更优选50至100℃,还更优选70至90℃

[0422] 压力:1至220巴,优选1至60巴,更优选1至35巴,再更优选5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0423] 乙烯的分压:1-200巴,优选1-15巴,更优选1-10巴,再更优选2-10巴

[0424] 停留时间:1分钟至6小时,优选10分钟至4小时,更优选15分钟-1小时

[0425] 稀释剂/溶剂:C₄₋₁₀饱和烷烃,优选己烷或异丁烷作为稀释剂

[0426] 反应器中的氢(H₂:乙烯, mol/kmol):0.1:1至10:1,优选0.2:1至4:1。

[0427] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol):0至50:1,优选0至10:1,更优选0。

[0428] 优选地,任选的共聚单体是1-丁烯或1-己烯。

[0429] 在第一反应器中的聚合优选产生全部多峰聚乙烯的30-70重量%,更优选35-65重量%,再更优选40-60重量%并且最优选45-55重量%。

[0430] 来自第一(LMW)反应器的物流优选被引导至第二反应器。优选地,100%的物流前往第二反应器。优选将大多数挥发性组分从第一反应器的输出物流中移除,从而在该物流进入第二反应器之前将大于80%的氢,更优选至少90%的氢并且再更优选100%的氢移除。

[0431] 为第二反应器供给乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体。任选将氢供给至第二反应器中。还优选将稀释剂供给至第二反应器中。优选地,用于在第二反应器中进行聚合的条件如下:

[0432] 温度:50至290℃,优选50至100℃,更优选60至100℃,再更优选70至90℃

[0433] 压力:1至200巴,优选1至60巴,更优选1至15巴,再更优选2至15巴,还更优选2至10巴,例如5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0434] 乙烯的分压:0.2-200巴,优选0.5至15巴,更优选0.5-10巴,例如0.7至8巴

[0435] 停留时间:1分钟至4小时,优选10分钟至4小时,更优选15分钟至2小时,还更优选15分钟-1小时

[0436] 稀释剂/溶剂:C₄₋₁₀饱和烷烃,优选己烷或异丁烷作为稀释剂。

[0437] 反应器中的氢(H₂:乙烯, mol/kmol):0至1:1,优选0至0.2:1

[0438] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol):0.1:1至200:1,优选1:1至20:1

[0439] 优选地,任选的共聚单体是1-丁烯或1-己烯。

[0440] 在第二反应器中,优选制备全部多峰聚乙烯的30-70重量%,更优选35-65重量%,再更优选40-60重量%并且最优选40-50重量%。

[0441] 优选将来自第二反应器的基本上全部的物流供给至第三反应器中。优选将任何氢移除。向第三反应器供给乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体。还任选将氢供给至第三反应器。另外优选将稀释剂供给至第三反应器。优选地,用于在第三反应器中进行聚合的条件如下:

[0442] 温度:50至320℃,更优选50至100℃,再更优选60至100℃,还更优选70至90℃

[0443] 压力:0.5至220巴,更优选1至60巴,再更优选1至10巴,优选1.5至7巴,再更优选5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0444] 乙烯的分压:0.2至200巴,更优选0.25至10巴,再更优选0.3-4巴

[0445] 停留时间:0.2分钟至2小时,优选2分钟至1小时,更优选5至30分钟

- [0446] 稀释剂/溶剂： C_{4-10} 饱和烷烃，优选己烷或异丁烷作为稀释剂
- [0447] 反应器中的氢(H_2 :乙烯, mol/kmol): 0至1:1, 优选0至0.2:1
- [0448] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol): 0.1:1至200:1, 优选10:1至50:1
- [0449] 优选地, 任选的共聚单体是1-丁烯或1-己烯。
- [0450] 在第三反应器中的 α -烯烃共聚单体和乙烯之间的摩尔比优选是在第二反应器中的共聚单体和乙烯之间的摩尔比的1.5-20倍高, 更优选2-15倍高, 并且再更优选3-10倍高。
- [0451] 在第三反应器中, 优选制备全部多峰聚乙烯的0.5-30重量%。优选地, 在第三反应器中制备全部多峰聚乙烯的至少1.0重量%, 例如1.2重量%或1.5重量%。优选地, 在第三反应器中制备全部多峰聚乙烯的小于30重量%, 例如27重量%或25重量%。特别优选地, 制备全部多峰聚乙烯的1至25重量%, 更优选1.5-15重量%并且最优选1.5-9重量%。
- [0452] 在第三反应器中的聚合之后, 优选通过离心或闪蒸获得多峰聚乙烯。
- [0453] 任选地, 第二和第三反应器的聚合可以作为在单一反应器壳内具有不同聚合条件的不同区域中的聚合进行。然而, 这不是优选的。
- [0454] 第三优选方法
- [0455] 在本发明的另一个优选的方法中, 通过以较低分子量乙烯聚合物、第二较高分子量乙烯共聚物和之后的第一较高分子量乙烯共聚物的序列制备其乙烯聚合物组分, 从而制备出多峰聚乙烯。
- [0456] 这个优选的方法包括连续步骤(a)-(c):
- [0457] (a) 在第一反应器中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生较低分子量乙烯聚合物(LMW);
- [0458] (b) 在第二反应器中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第二较高分子量乙烯共聚物(HMW2); 和
- [0459] (c) 在第三反应器中使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体聚合以产生第一较高分子量乙烯共聚物(HMW1)。
- [0460] 在本发明的这个优选的方法中, 优选通过以最低分子量、最高分子量和之后的第二最高分子量(LMW/HMW2/HMW1)的顺序制备其乙烯聚合物组分, 即组分的分子量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的顺序增加, 来制备多峰聚乙烯。在本发明的另外的优选方法中, 通过以最低共聚单体含量、最高共聚单体含量和之后的第二最高共聚单体含量的顺序制备其乙烯聚合物组分, 即组分的共聚单体含量以 $LMW < HMW1 < HMW2$ 的顺序增加, 来制备多峰聚乙烯。在这个后一种情况下, LMW聚合物通常将会也是最低分子量聚合物, 但是HMW1或HMW2中的任一个可以是最高分子量聚合物。优选地, HMW2具有最高共聚单体含量和最高分子量。
- [0461] 这个优选的方法在以下更详细地讨论的图1中示出。
- [0462] 在优选的方法中, 在产生第二较高分子量乙烯聚合物的聚合期间, 在第二反应器中存在较低分子量乙烯聚合物中的至少一些。在更优选的方法中, 在第二反应器中存在仅一部分的较低分子量乙烯聚合物。优选地, 较低分子量乙烯聚合物的其他部分被直接转移至在第三反应器中的第一较高分子量乙烯聚合物的聚合。在更优选的方法中, 在产生第一较高分子量乙烯聚合物的聚合期间, 在第三反应器中存在较低分子量乙烯聚合物和第二较高分子量乙烯聚合物。

[0463] 在这个优选的方法中,优选将在反应器中使用的催化剂的基本上全部供给至第一反应器。还优选向第一反应器供给乙烯、氢和任选的 α -烯烃共聚单体。还优选将稀释剂供给至第一反应器。优选地,用于在第一反应器中进行聚合的条件如下:

[0464] 温度:50至270℃,更优选50至120℃,更优选50至100℃,再更优选70至90℃

[0465] 压力:1至220巴,优选1至70巴,更优选3至20巴,再更优选5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0466] 乙烯的分压:0.2至200巴,更优选0.5至15巴,再更优选1-10巴,例如2-10巴

[0467] 停留时间:1分钟至6小时,优选10分钟至4小时,更优选15分钟-2小时

[0468] 稀释剂/溶剂: C_{4-10} 饱和烷烃,优选己烷或异丁烷作为稀释剂

[0469] 反应器中的氢(H_2 :乙烯, mol/kmol):0.1:1至10:1,优选0.2:1至4:1。

[0470] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol):0至50:1,优选0至10:1,更优选0。

[0471] 优选地,任选的共聚单体是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯并且更优选1-丁烯或1-己烯。

[0472] 在第一反应器中的聚合优选产生全部多峰聚乙烯的30-70重量%,更优选35-65重量%,再更优选40-60重量%并且最优选45-55重量%。

[0473] 优选将氢从来自第一反应器的物流中移除。例如在将氢移除之后,可以将来自第一反应器的物流全部转移至第二反应器。然而,更优选地,其在直接前往第三反应器和经过第二反应器之间分流。优选地,5-100%的物流经过第二反应器,更优选10-70%,最优选15-50%,例如20-40%。任选地,将不需要的化合物从物流中移除。优选将大多数挥发性组分从第一反应器的输出物流中移除,例如从而在该物流进入第二反应器之前将大于96%的氢移除并且在该物流直接进入第三反应器之前将大于80%的氢移除。进入第二反应器的物流和直接进入第三反应器的物流因此主要包含聚乙烯和稀释剂。优选地,在物流分流之前将基本上全部(例如全部)氢移除。利用通过例如淤浆的质量流测量进行控制,和/或利用定体积进料器或以短的时序(sequences)在第二和第三反应器之间切换物流,可以实现任选的分流。

[0474] 向第二反应器供给乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体。还任选将氢供给至第二反应器。共聚单体进料的显著量级分优选为来自第三反应器的未纯化的再循环流。优选将稀释剂供给至第二反应器。优选地,用于在第二反应器中进行聚合的条件如下:

[0475] 温度:50至290℃,优选55至120℃,更优选50至100℃,例如60至100℃,还更优选70至90℃

[0476] 压力:0.5至220巴,优选0.75至70巴,更优选1至50巴,再更优选1至16巴,例如5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0477] 乙烯的分压:0.2至200巴,优选0.3至10巴,更优选0.3-4巴

[0478] 停留时间:0.2分钟至1小时,优选1分钟至1小时,优选2至20分钟

[0479] 稀释剂:不存在(对于气相来说)或 C_{4-10} 饱和烷烃,更优选己烷或异丁烷作为稀释剂,并且再更优选己烷作为稀释剂

[0480] 反应器中的氢(H_2 :乙烯, mol/kmol):0至1:1,优选0至0.2:1

[0481] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol):0.1:1至200:1,优选10:1至50:

1

[0482] 优选地,任选的共聚单体是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯并且最优选1-丁烯或1-己烯。

[0483] 在第二反应器中,优选制备全部多峰聚合物的0.5-30重量%。优选地,在第二反应器中制备全部多峰聚乙烯的至少1.0重量%,例如1.2重量%或1.5重量%。优选地,在第二反应器中制备全部多峰聚乙烯的小于30重量%,例如27重量%或25重量%。特别优选地,制备全部多峰聚乙烯的1至25重量%,更优选1.5-15重量%并且最优选1.5-9重量%。

[0484] 优选将来自第二反应器的基本上全部聚合物物流供给至第三反应器中。该物流主要包含聚乙烯和稀释剂。任选地,在物流进入第三反应器之前将挥发物从物流中部分移除,例如可以将挥发性共聚单体(例如1-丁烯)从物流中移除。还优选将不进入第二反应器的来自第一反应器的任何聚合物物流供给至第三反应器。

[0485] 向第三反应器供给乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体。任选地,将氢供给至第三反应器。任选将稀释剂或溶剂供给至第三反应器。优选地,共聚单体进料的主要量与聚合物一起来自第二反应器。优选地,用于在第三反应器中进行聚合的条件如下:

[0486] 温度:50至320°C,优选50至120°C,更优选50至100°C并且再更优选70至90°C

[0487] 压力:1至220巴,优选1至70巴,更优选1至50巴,再更优选1至15巴,并且再更优选2至10巴,例如5至15巴(如果使用己烷)和15至35巴(如果使用异丁烷)

[0488] 乙烯的分压:0.4-200巴,更优选0.5至15巴,再更优选0.5-6巴

[0489] 停留时间:1分钟至4小时,优选0.5至4小时,更优选1-2小时

[0490] 稀释剂:不存在(对于气相来说)或是C₄₋₁₀饱和烷烃,更优选己烷或异丁烷作为稀释剂,再更优选己烷作为稀释剂

[0491] 反应器中的氢(H₂:乙烯, mol/kmol):0至1:1,优选0至0.2:1

[0492] 反应器中的共聚单体(共聚单体:乙烯, mol/kmol):0.1:1至200:1,优选1:1至20:1

[0493] 优选地,任选的共聚单体是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或1-辛烯并且再更优选1-丁烯或1-己烯

[0494] 共聚单体/乙烯的摩尔比优选为在第二反应器中的该摩尔比的5-90%,更优选在第二反应器中的该摩尔比的10-40%。

[0495] 在第三反应器中,优选制备全部多峰聚合物的30-70重量%,更优选35-65重量%,再更优选40-60重量%并且最优选40-50重量%。

[0496] 任选地,将离开第三反应器的物流的一部分再循环至第二反应器。

[0497] 在第三反应器中的聚合之后,优选通过离心或闪蒸获得聚乙烯。

[0498] 多峰聚乙烯

[0499] 用于加工为制品如管道和膜(例如吹塑膜)的最终的多峰聚乙烯通常将会含有如下描述的添加剂如炭黑和着色剂,它们通常在聚乙烯合成完成之后混合至作为浓缩母料的聚乙烯中。以下与聚乙烯相关的详情涉及聚乙烯本身并且不包括任何另外的添加剂,除非明确说明。

[0500] 多峰聚乙烯优选具有二峰或三峰分子量分布。更优选地,多峰聚乙烯具有二峰分子量分布。聚乙烯的多峰性和宽分子量分布确保可以实现聚合物性质的有吸引力的平衡。尤其是,其确保得到高分子量聚合物并且因此使得聚乙烯适用于管道制造。认为这是因为

以下原因而得到的：无载体的催化剂使得乙烯容易利用催化剂的活性位点，这意味着可以得到在活性位点的高浓度的乙烯。优选地，多峰聚乙烯具有多峰（例如二峰或三峰）组合物。

[0501] 在多峰聚乙烯中存在的乙烯单体的总量优选为50-99.9重量%，更优选50-99.5重量%，再更优选75-99.0重量%，例如85至98重量%。特别优选地，在多峰聚乙烯中的乙烯单体的总量是92-99.8重量%并且更优选98至99.9重量%。

[0502] 本发明的多峰聚乙烯的全部共聚单体含量优选为0.1-10重量%，再更优选0.2-5重量%并且再更优选0.3-3重量%。当在本文中说明在聚合物中存在的给定单体的量是某个量时，应该理解的是，单体以重复单元的形式存在于聚合物中。技术人员可以方便地确定，对于任何给定单体，什么是重复单元。共聚单体优选为一种或多种（例如一种） α -烯烃。特别优选地，共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯以及它们的混合物。然而，优选地， α -烯烃是1-丁烯。

[0503] 在具体用于制造聚乙烯管道的共聚合中使用金属茂催化剂的显著优点是，与齐格勒纳塔和铬催化剂相比，获得了在聚合物中的均相的共聚单体结合。借助金属茂的改善的共聚单体结合性显著增强了例如对聚乙烯管道性质具有关键影响的聚合物的慢速裂纹生长和快速裂纹蔓延行为。

[0504] 本发明的多峰聚乙烯的重均分子量 (M_w) 优选为至少50,000g/mol，更优选100,000-250,000g/mol（例如110,000至115,000g/mol），再更优选130,000-225,000g/mol并且再更优选140,000-200,000g/mol。多峰聚乙烯的 M_n （数均分子量）优选为5,000-40,000g/mol（例如7,000至11,000g/mol），更优选18,000-40,000g/mol，再更优选20,000-35,000g/mol并且再更优选20,000-30,000g/mol。多峰聚乙烯的分子量分布 (MWD) 优选为1至25，更优选2至15并且再更优选5至10。这些有利的性质实现了根据本发明的多峰聚乙烯管道的制造。

[0505] 多峰聚乙烯优选具有小于3g/10min并且更优选小于0.2g/10min的 MFR_2 。再更优选地，多峰聚乙烯具有0.005-0.2，更优选0.0075-0.2，再更优选0.01至0.1并且再更优选0.015至0.05g/10min的 MFR_2 。多峰聚乙烯优选具有小于10g/10min并且更优选小于1g/10min的 MFR_5 。再更优选地，多峰聚乙烯具有0.05至1，更优选0.01至0.9，再更优选0.1至0.8并且再更优选0.3至0.75g/10min的 MFR_5 。这是管道制造的可接受的范围，即其确保可以将聚乙烯挤出成型。

[0506] 多峰聚乙烯优选具有120-135℃，再更优选125-133℃并且再更优选127-132℃的熔化温度。

[0507] 多峰聚乙烯优选具有920至980kg/dm³的密度。更优选地，多峰聚乙烯是高密度聚乙烯 (HDPE)。HDPE的优点为具有较低固有重量、但高的机械强度、耐腐蚀性和耐化学性以及长期稳定性。优选地，多峰聚乙烯具有920-970kg/m³，更优选935-963kg/m³，再更优选940-960kg/m³并且再更优选945-955kg/m³的密度。优选粉末形式的多峰聚乙烯优选具有250至400g/dm³，更优选250至350g/dm³并且再更优选250至300g/dm³的堆积密度。

[0508] 本发明的多峰聚乙烯优选具有0至800wt ppm，更优选0至600wt ppm，再更优选0至400wt ppm的灰分含量。灰分通常是来源于催化剂、助催化剂和聚合物添加剂的金属氧化物。通常，在使用负载的金属茂催化剂时，使用二氧化硅或其他相关的无机载体。此外，负载的金属茂催化剂通常遭遇低的聚合活性。与低聚合活性组合的载体的使用导致聚合物中的

高灰分含量和高局部不均匀。当使用在本申请中描述的无载体的催化剂时,获得在聚合物中明显较低的灰分含量和局部不均匀。

[0509] 灰分由于将包含催化剂、助催化剂和催化剂添加剂的残余物的聚合物加热至高温而产生。因此,例如,通过在催化剂使用载体明显增加了灰分水平。不幸地,所形成的灰分可能会影响聚合物的性质。增加的灰分水平使得在聚合物结构中的经常导致管道中的机械故障、即裂纹和破裂的局部不均匀增加,这尤其使管道的慢速裂纹生长性质劣化。由于在内表面和外表面引入粗糙度,它们还影响管道外观和性能,这对例如液体的流动性有影响。此外,高灰分含量对聚合物的电性能有影响,导致较高的导电性。

[0510] 在第一聚合阶段(全部聚合方法)中产生的第一乙烯聚合物

[0511] 第一乙烯聚合物是金属茂聚合物,即其通过金属茂催化的聚合来制备。

[0512] 在多峰聚乙烯中存在的第一乙烯聚合物可以是乙烯均聚物或乙烯共聚物。优选的共聚物包含一种或多种(例如一种) α -烯烃共聚单体。优选的 α -烯烃共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯以及它们的混合物。优选地, α -烯烃是1-丁烯。然而,优选地,第一乙烯聚合物是乙烯均聚物。

[0513] 优选地,与第二和第三(如果存在的话)乙烯聚合物相比,第一乙烯聚合物是较低分子量聚合物。

[0514] 第一乙烯聚合物的重均分子量(M_w)优选为10,000–80,000g/mol,再更优选15,000–60,000g/mol并且再更优选20,000–45,000g/mol,例如25,000–40,000g/mol。第一乙烯聚合物的 M_n 优选为5,000–40,000g/mol,再更优选7,000–20,000g/mol并且再更优选8,000–15,000g/mol,例如10,000g/mol。第一乙烯聚合物的MWD(M_w/M_n)优选为1.8–5.0,再更优选2.0–4.0并且再更优选2.3–3.5。

[0515] 优选地,第一乙烯聚合物具有10–1000g/10min,再更优选50–600g/10min,还更优选150–500g/10min并且再更优选250–350g/10min的MFR₂。

[0516] 优选地,第一乙烯聚合物具有960–975kg/m³,更优选965–974kg/m³并且再更优选969–972kg/m³的密度。

[0517] 第一乙烯聚合物优选具有128–135℃,再更优选130–134.5℃并且再更优选132–134℃的熔化温度。

[0518] 在多峰聚乙烯中存在的第一乙烯聚合物的量优选为1–65重量%,更优选10–60重量%,再更优选30–55重量%并且再更优选40–50重量%,其中重量%基于聚乙烯的重量。

[0519] 在第二聚合阶段(二阶段聚合方法)中产生的第二乙烯聚合物

[0520] 第二乙烯聚合物是金属茂聚合物,即其通过金属茂催化的聚合来制备。

[0521] 在多峰聚乙烯中存在的第二乙烯聚合物可以是乙烯均聚物或乙烯共聚物,但是优选为乙烯共聚物。优选的共聚物包含一种或多种(例如一种) α -烯烃共聚单体。优选的 α -烯烃共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯以及它们的混合物。优选地, α -烯烃是1-丁烯。优选地, α -烯烃共聚单体的量是0.3至8重量%。

[0522] 第二乙烯聚合物的重均分子量(M_w)优选为150,000–700,000g/mol,再更优选200,000–600,000g/mol并且再更优选300,000–500,000g/mol。第二乙烯聚合物的 M_n 优选为20,000–350,000g/mol,再更优选50,000–200,000g/mol并且再更优选80,000–150,000g/mol。第二乙烯聚合物的MWD(M_w/M_n)优选为2–8并且再更优选2.5–5。

[0523] 优选地,第二乙烯聚合物具有0.3-4g/10min,再更优选0.5-3.5g/10min并且再更优选1至2.5g/10min的MFR₂₁。优选地,第二乙烯聚合物具有0.02-0.04g/10min并且再更优选0.025至0.035g/10min的MFR₅。

[0524] 优选地,第二乙烯聚合物具有890-940kg/m³,更优选900-935kg/m³并且再更优选910-930kg/m³的密度。

[0525] 在多峰聚乙烯中存在的第二乙烯聚合物的量优选为35-99重量%,更优选40-85重量%,再更优选45-70重量%并且再更优选50-60重量%,其中重量%基于聚乙烯的重量。

[0526] 在三阶段聚合方法中产生的HMW1聚合物

[0527] HMW1聚合物是金属茂聚合物,即其通过金属茂催化的聚合来制备。

[0528] 在多峰聚乙烯中存在的HMW1聚合物可以是乙烯均聚物或乙烯共聚物,但是优选为乙烯共聚物。优选的共聚物包含一种或多种(例如一种) α -烯烃共聚单体。优选的 α -烯烃共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯以及它们的混合物。优选地, α -烯烃是1-丁烯。优选地, α -烯烃共聚单体的量是0.3至2.5重量%。

[0529] HMW1聚合物的重均分子量(Mw)优选为200,000-700,000g/mol,再更优选250,000-600,000g/mol并且再更优选300,000-500,000g/mol。HMW1聚合物的Mn优选为25,000-350,000g/mol,再更优选50,000-200,000g/mol并且再更优选80,000-150,000g/mol。HMW1聚合物的MWD(Mw/Mn)优选为2-8并且再更优选2.5-5。

[0530] 优选地,HMW1聚合物具有0.3-4g/10min,再更优选0.5-3.5g/10min并且再更优选1至2.5g/10min的MFR₂₁。优选地,HMW1聚合物具有0.02-0.04g/10min并且再更优选0.025至0.035g/10min的MFR₅。

[0531] 优选地,HMW1聚合物具有890-930kg/m³,更优选900-925kg/m³并且再更优选910-920kg/m³的密度。

[0532] 在多峰聚乙烯中存在的HMW1聚合物的量优选为30-70重量%,更优选35-65重量%,再更优选40-60重量%并且再更优选40-50重量%,其中重量%基于聚乙烯的重量。

[0533] 在三阶段聚合方法中产生的HMW2聚合物

[0534] HMW2聚合物是金属茂聚合物,即其通过金属茂催化的聚合来制备。

[0535] 在多峰聚乙烯中存在的HMW2聚合物可以是乙烯均聚物或乙烯共聚物,但是优选为乙烯共聚物。优选的共聚物包含一种或多种(例如一种) α -烯烃共聚单体。优选的 α -烯烃共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯以及它们的混合物。优选地, α -烯烃是1-丁烯。优选地, α -烯烃共聚单体的量是2至10重量%。

[0536] HMW2聚合物的重均分子量(Mw)优选为300,000-1,000,000g/mol,再更优选400,000-800,000g/mol并且再更优选500,000-750,000g/mol。HMW2聚合物的Mn优选为40,000-500,000g/mol,再更优选50,000-300,000g/mol并且再更优选70,000-250,000g/mol。HMW2聚合物的MWD(Mw/Mn)优选为2-8并且再更优选2.5-5。

[0537] 优选地,HMW2聚合物具有0.0075-1g/10min的MFR₂₁。

[0538] 优选地,HMW2聚合物具有890-925kg/m³,更优选900-920kg/m³并且再更优选905-915kg/m³的密度。

[0539] 在多峰聚乙烯中存在的HMW2聚合物的量优选为0.5-30重量%,更优选1.0-25重量%,再更优选1.5-15重量%并且再更优选1.5-9重量%,其中重量%基于聚乙烯的重量。

[0540] 下游加工

[0541] 当从淤浆反应器中获得最终多峰聚乙烯时,将聚合物从其中移除并且优选通过闪蒸或过滤将稀释剂与其分离。优选将稀释剂的主要部分和任何未转化的共聚单体再循环回到一个或多个聚合反应器。优选地,之后将聚合物干燥(例如用于移除来自反应器的液体和气体的残留物)。任选地,使聚合物经历脱灰分步骤,即用醇(任选与烃液体混合)或水洗涤。优选地,不存在脱灰分步骤。

[0542] 为了可以在聚合过程中和下游没有难度地处理聚乙烯,优选凭借具有较大的高堆积密度的粒子,来自反应器的聚乙烯优选处于自由流动状态。

[0543] 优选将聚乙烯挤出并且粒化为粒料。优选地,从聚合直到造粒挤出机出口的过程在惰性(例如N₂)气体气氛下进行。

[0544] 优选将抗氧化剂(工艺稳定剂和长期抗氧化剂)加入至多峰聚乙烯中。作为抗氧化剂,可以使用已知用于这种目的的所有类型的化合物,如位阻酚或半受阻酚、芳族胺、脂族位阻胺、有机磷酸酯和含硫化合物(例如硫醚)。可以任选向聚合物中加入其他添加剂(防结块剂、色母料、抗静电剂、滑爽剂、填料、UV吸收剂、润滑剂、酸中和剂和含氟弹性体以及其他聚合物加工剂)。

[0545] 如果将多峰聚乙烯用于制造管道,优选在挤出之前加入颜料(例如炭黑)。颜料优选以母料的形式加入。

[0546] 可以在多峰聚乙烯的造粒之后加入另外的添加剂(例如聚合物加工剂或防结块剂)。在这种情况下,优选在例如成型为制品如管道之前将添加剂用作母料和与其混合的粒料。

[0547] 应用

[0548] 可通过(例如通过)如上文限定的方法获得的多峰聚乙烯构成本发明的另一个方面。多峰聚乙烯的优选性质如以上关于聚合方法所给出的。

[0549] 金属茂多峰聚乙烯包括:

[0550] i) 多峰分子量分布;

[0551] ii) 至少100,000g/mol的分子量;

[0552] iii) 小于3,更优选小于0.2g/10min的MFR₂;

[0553] iv) 小于10,更优选小于1g/10min的MFR₅;

[0554] v) 至少250g/dm³的堆积密度;和

[0555] vi) 小于800ppm wt的灰分含量。

[0556] 优选地,多峰聚乙烯具有100,000-250,000g/mol(例如110,000至115,000g/mol),再更优选130,000-225,000g/mol并且再更优选140,000-200,000g/mol的M_w。

[0557] 优选地,多峰聚乙烯具有5000至40,000g/mol(例如7,000至11,000g/mol),更优选18,000至40,000g/mol,再更优选20,000至35,000g/mol,并且又更优选20,000至30,000g/mol的M_n。

[0558] 优选地,多峰聚乙烯具有1至25,优选2至15并且再更优选5至10的MWD。

[0559] 优选地,多峰聚乙烯具有0.005-0.2,更优选0.0075-0.2,再更优选0.01至0.1并且再更优选0.015至0.05g/10min的MFR₂。

[0560] 优选地,多峰聚乙烯具有0.05至1,更优选0.01至0.9,再更优选0.1至0.8并且再更

优选0.3至0.75g/10min的MFR₅。

[0561] 优选地,多峰聚乙烯具有920-970kg/m³,更优选935-963kg/m³,再更优选940-960kg/m³并且再更优选945-955kg/m³的密度。

[0562] 优选地,优选粉末形式的多峰聚乙烯具有250至400g/dm³,更优选250至350g/dm³并且再更优选250至300g/dm³的堆积密度。

[0563] 优选地,多峰聚乙烯具有0至800wt ppm,更优选0至600wt ppm并且再更优选0至400wt ppm的灰分含量。

[0564] 多峰聚乙烯优选用于挤出并且更优选用于管道挤出。用于制备管道的方法包括:

[0565] i) 通过如上文限定的方法制备多峰聚乙烯;和

[0566] ii) 将所述多峰聚乙烯挤出以制造管道。

[0567] 本发明的多峰聚乙烯可以用于挤出或成型(例如吹塑成型或注塑成型)。多峰聚乙烯因此可以用于制造大范围的制品,包括管道、膜和容器。

[0568] 优选地,多峰聚乙烯用于管道应用。优选地,其例如根据PE80或PE100标准而用于HDPE管道。管道可以用于例如水和气体分配、下水道、废水、农业用途、浆料、化学品等。

[0569] 现在将参照以下非限制性实施例和附图描述本发明,其中:

[0570] 图1是本发明的方法的示意图;

[0571] 图2示出了来自E1-RII(上)和E2-RII(下)的压制薄膜样品的光学显微镜图片;并且

[0572] 图3示出了来自C1-RII的压制薄膜样品的光学显微镜图片。

实施例

[0573] 聚合物的测定方法

[0574] 除非另外说明,如在以下表中指出的,对聚合物样品测量以下参数。

[0575] 根据ISO 1133分别以2.16和5.0kg的负荷测量熔体指数(MFR₂和MFR₅)。测量在190℃进行。

[0576] 分子量和分子量分布、M_n,M_w和MWD通过凝胶渗透色谱(GPC)根据以下方法测量:通过基于ISO 16014-4:2003的方法测量重均分子量M_w和分子量分布(MWD=M_w/M_n,其中M_n是数均分子量并且M_w是重均分子量)。在160℃下并且在1ml/min的恒定流量下,将配备有折射率检测器和在线粘度计的Waters Alliance GPCV2000仪器与1PLgel GUARD+3PLgel MIXED-B和作为溶剂的1,2,4-三氯苯(TCB,用250mg/l的2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定的)一起使用。每次分析注入206μl的样品溶液。使用普适标定(universal calibration)(根据ISO 16014-2:2003)用在0.58kg/mol至7500kg/mol的范围内的15个窄分子量分布的聚苯乙烯(PS)标准品将柱组校准。这些标准品来自Polymer Labs并且具有1.02至1.10的M_w/M_n。将Mark Houwink常数用于聚苯乙烯和聚乙烯(对于PS来说,K:0.19x 10⁻⁵d¹/g并且a:0.655,并且对于PE来说,K:3.9x10⁻⁴d¹/g并且a:0.725)。通过将0.5-3.5mg的聚合物溶解在4ml(在140℃下)的稳定的TCB(与流动相相同)中并且在取样至GPC仪器中之前在偶尔振荡的情况下在140℃保持3小时并且在160℃保持另外1小时,以制备出所有样品。

[0577] 根据ISO 1183:1987(E)、方法D,以异丙醇-水作为梯度液体,测量材料的密度。当将样品结晶时,斑块的冷却速率是15℃/min。调节时间是16小时。

[0578] 根据ISO 6721-10,使用具有平行板几何形状、25mm直径板和1.2mm间隙的Rheometrics RDAII动态流变计,通过在190℃在氮气气氛下的频率扫描来测定聚合物的流变性。测量得到储存模量(G')、损耗模量(G'')和复数模量(G^*)以及复数粘度(η^*),全部为频率(ω)的函数。这些参数具有如下关系:对于任何频率 ω 来说:复数模量: $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ 。复数粘度: $\eta^* = G^* / \omega$ 。用于模量的单位是Pa(或kPa)并且用于粘度的单位是Pa·s并且用于频率的单位是(1/s)。 $\eta^*_{0.05}$ 是在 0.05s^{-1} 的频率下的复数粘度,并且 η^*_{200} 是在 200s^{-1} 下的复数粘度。根据经验Cox-Merz规则,对于给定的聚合物和温度,通过这种动态方法测量的作为频率的函数的复数粘度与作为稳态物流的剪切速率的函数的粘度(例如毛细管粘度)相同。多分散性指数(PI)是在 $G' = G''$ 的情况下的交叉点。

[0579] 基于在反应器中的聚合物收率、金属茂配合物的摩尔水平和停留时间,计算在每个聚合阶段中的聚合活性(kg PE/mol金属·h)。

[0580] 基于金属茂配合物的聚合物收率和摩尔水平,在每个聚合阶段中计算聚合生产率(kg PE/mol金属)。

[0581] 总活性和总生产率基于在每个反应器中的聚合物收率和停留时间,还考虑了在不同阶段之间从反应器中取出的聚合物样品。

[0582] 如在本文中所使用的,对聚合物粉末测量堆积密度。粉末的堆积密度(松散堆积密度)是未夯实的粉末样品的质量与其体积的比率(g/dm^3)。通过测量大约100g的粉末样品并且使其经由漏斗自由流动至具有审定体积的100ml筒中并且测量粉末重量,来确定聚合物粉末的堆积密度。

[0583] 通过使用Malvern Mastersizer 2000根据干燥粉末分析聚合物的粒度。

[0584] 对于粒度分布来说,中位数被称为d50。将d50定义为其中总数的一半位于该值以下的直径。类似地,分布的90%位于d90以下,并且总数的10%位于d10以下。

[0585] 通过根据ISO 3451-1在20分钟期间内在微波炉中在650℃将聚合物加热来测量聚合物样品的灰分含量。

[0586] 使用光学显微镜(Leica MZ16a;对比度模式:透射光/暗视野)对压制薄膜样品分析聚合物样品的杂质粒子含量。通过将一克的聚合物粉末熔融并且将其热压为在两个Mylar片材之间的具有近似200 μm 的厚度的膜来制备样品。杂质粒子的量化通过对压制薄膜样品(3.3 x 2.5mm)的图像分析完成。

[0587] Al/Me是在铝氧烷中的铝与金属茂的金属离子(例如Zr)在聚合中的比率(mol/mol)。由MAO计算铝水平并且由金属茂配合物计算金属水平。

[0588] 实验和结果

[0589] 实验

[0590] 在聚合中使用以下无载体的单位点催化剂:

[0591] 二甲基硅(环戊二烯基六甲基茛基)二氯化锆, $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ ($\text{Mw} = 483\text{g/mol}$);

[0592] 甲基环戊二烯基全甲基并环戊二烯基氯化锆, $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}$ ($\text{Mw} = 392\text{g/mol}$)。

[0593] 作为参比,使用两种负载的单位点催化剂。所述催化剂是:

[0594] • 比较催化剂1:负载的二甲基硅(环戊二烯基六甲基茛基)二氯化锆金属茂配合物。这种催化剂根据在W093/023439中描述的方法合成。

[0595] • 比较催化剂2: 负载的甲基环戊二烯基全甲基并环戊二烯基氯化锆金属茂配合物。这种催化剂根据在W093/023439中描述的方法合成。

[0596] 聚合在装配有搅拌器和温度控制系统的3.5升反应器中进行。将相同的共聚单体进料系统用于所有操作。所述过程包括如下步骤:

[0597] 较低分子量乙烯聚合物的聚合:

[0598] 将反应器用氮吹扫并且加热至110℃。之后将1200ml的液体稀释剂加入至反应器中并且以270rpm开始搅拌。反应器温度是80℃。之后将无载体的单位点催化剂和甲基铝氧烷(MAO)预接触5min并且加载至具有300ml的稀释剂的反应器中。之后供给乙烯和氢以达到已确定的总压力。之后连续供给乙烯和氢。当制备出足够量的粉末时,停止聚合并且将己烷蒸发。

[0599] 较高分子量乙烯聚合物的聚合:

[0600] 之后将1500ml的液体稀释剂加入至反应器中并且以270rpm开始搅拌。反应器温度是80℃。之后供给乙烯、氢和1-丁烯以达到已确定的总压力。之后连续供给乙烯、氢和1-丁烯。当制备出足够量的粉末时,停止聚合并且将己烷蒸发。

[0601] 还进行了两个比较二峰聚合。以与上述相同的方式进行第一比较聚合(C1),不同之处在于使用具有二甲基硅(环戊二烯基六甲基茛基)二氯化锆金属茂配合物的负载的催化剂代替使用无载体的金属茂催化剂和MAO。以与上述相同的方式进行第二比较聚合(C2),不同之处在于使用负载的催化剂代替使用无载体的金属茂催化剂和MAO。

[0602] 聚合过程的进一步详情和所得聚乙烯聚合物的详情总结在以下表1中,其中RI是指在第一反应器中的聚合和第一反应器中的产物,RII是指在第一反应器中的聚合以及第一和第二反应器一起的产物,其为最终聚乙烯产物。

[0603] 结果

[0604] 在实施例1(E1)和比较例1(C1)中进行的聚合是在近似相同条件下的并且使用相同的催化剂,不同之处在于在实施例1中,催化剂是无载体的,而不是如在比较例1中的负载的。在第二阶段中在不使用氢的情况下进行聚合,从而产生高MW的二峰聚合物。

[0605] 在表1中对于实施例1和比较例1的结果的比较显示出以下各项:

[0606] • 在其他相同条件下,在二峰聚合中使用无载体的催化剂产生了具有比使用负载形式的相同催化剂的聚合明显更低的灰分含量(750相比于6930wt ppm)的聚乙烯。

[0607] • 在其他相同条件下,在二峰聚合中使用无载体的催化剂产生了具有比使用负载形式的相同催化剂的聚合明显更低的凝胶的聚乙烯。

[0608] • 在其他相同条件下,在二峰聚合中使用无载体的催化剂得到了比使用负载形式的相同催化剂的聚合高的总催化剂生产率(69,552相比于42,900kg PE/mol金属)。

[0609] • 在二峰聚合中使用无载体的催化剂出人意料地不导致任何反应器结垢。

[0610] 在实施例2(E2)和比较例2(C2)中进行的聚合是在近似相同条件下的并且使用相同的催化剂,不同之处在于在实施例1中,催化剂是无载体的,而不是如在比较例1中的负载的。在第二阶段中在不使用氢的情况下进行聚合,从而产生高MW的二峰聚合物。

[0611] 在表2中对于实施例1和比较例2的结果的比较显示出以下各项:

[0612] • 在其他相同条件下,在二峰聚合中使用无载体的催化剂产生了具有比使用负载形式的相同催化剂的聚合明显更低的灰分含量(800相比于12,200wt ppm)的聚乙烯。

[0613] • 在其他相同条件下,在二峰聚合中使用无载体的催化剂产生了具有比使用负载形式的相同催化剂的聚合明显更低的凝胶的聚乙烯。

[0614] • 在其他相同条件下,在二峰聚合中使用无载体的催化剂得到了比使用负载形式的相同催化剂的聚合高的总催化剂生产率(38,329相比于30,500kg PE/mol金属)。

[0615] • 在二峰聚合中使用无载体的催化剂出人意料地不导致任何反应器结垢。

[0616] 图2示出了来自实施例1E1-RII(上)和实施例2E2-RII(下)的压制薄膜样品的光学显微镜图片。根据这些附图清楚的是,所制备的膜具有非常高的均一性水平。

[0617] 图3示出了来自比较例C1-RII的压制薄膜样品的光学显微镜图片。根据该附图清楚的是,所制备的膜具有差的均一性。

[0618] 结果的比较因此显示,当使用无载体的单位点催化剂时,在样品板上未发现杂质粒子。当在其他相同条件下使用负载形式的相同催化剂时,利用光学显微镜在样品板上发现大量杂质粒子(二氧化硅)。

[0619]

实施例/运行编号	E1-RI	E1-R1I	E1-R1I	E2-RI	E2-R1I	E2-R1I	C1-RI	C1-R1I	C2-RI	C2-R1I
催化剂类型	无载体的催化剂					负载的催化剂	负载的催化剂			
配合物类型	SB(Cp ₁ I*)ZrCl ₂					Pr*ZrCpMeCl	SB(Cp ₁ I*)ZrCl ₂			
配合物的 Mw	483	483	483	392	392	392	483	483	392	392
AlMe	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
配合物量(mg)	2,5	2,5	2,5	4,5	4,5	4,5				
配合物量(mmol)	0,005	0,005	0,005	0,011	0,011	0,011	0,0037	0,0037	0,0046	0,0046
MAO 量(克)	1,025	1,025	1,025	2,272	2,272	2,272				
MAO 量(ml)	1,14	1,14	1,14	2,52	2,52	2,52				
固体催化剂量							1800	1800	1800	1800
聚合	均聚物					共聚物	均聚物	共聚物	均聚物	共聚物
温度	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
总压力	7,8	8,8	8,8	7,8	7,8	8,8	7,8	7,8	7,8	8,8
溶剂	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷	己烷
溶剂的分压	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
溶剂的量	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
搅拌速度	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
乙烯分压	5	6	6	5	5	6	5	5	5	6
氢(在 C2 中)	2350	0	0	4000	0	0	2280	0	3720	0
共聚单体类型	-	1-丁烯	1-丁烯	-	1-丁烯	1-丁烯	-	1-丁烯	-	1-己烯
总共聚单体	0	36	36	0	0	56	0	28	0	25
运行时间	22	29	29	15	15	26	15	14	15	40
反应器分流	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
收率	180	180	180	220	220	220	80	80	70	70
活性(mol* ^h)	94844	71950	71950	76658	76658	44226	85900	92000	61000	22900
总活性(mol* ^h)		81826	81826			56091		88800		33300
生产率(kg PE/mol Me)	34776	34776	34776	19164	19164	19164	21500	21500	15200	15200
总生产率(kg PE/mol Me)		69552	69552			38329		42900		30500

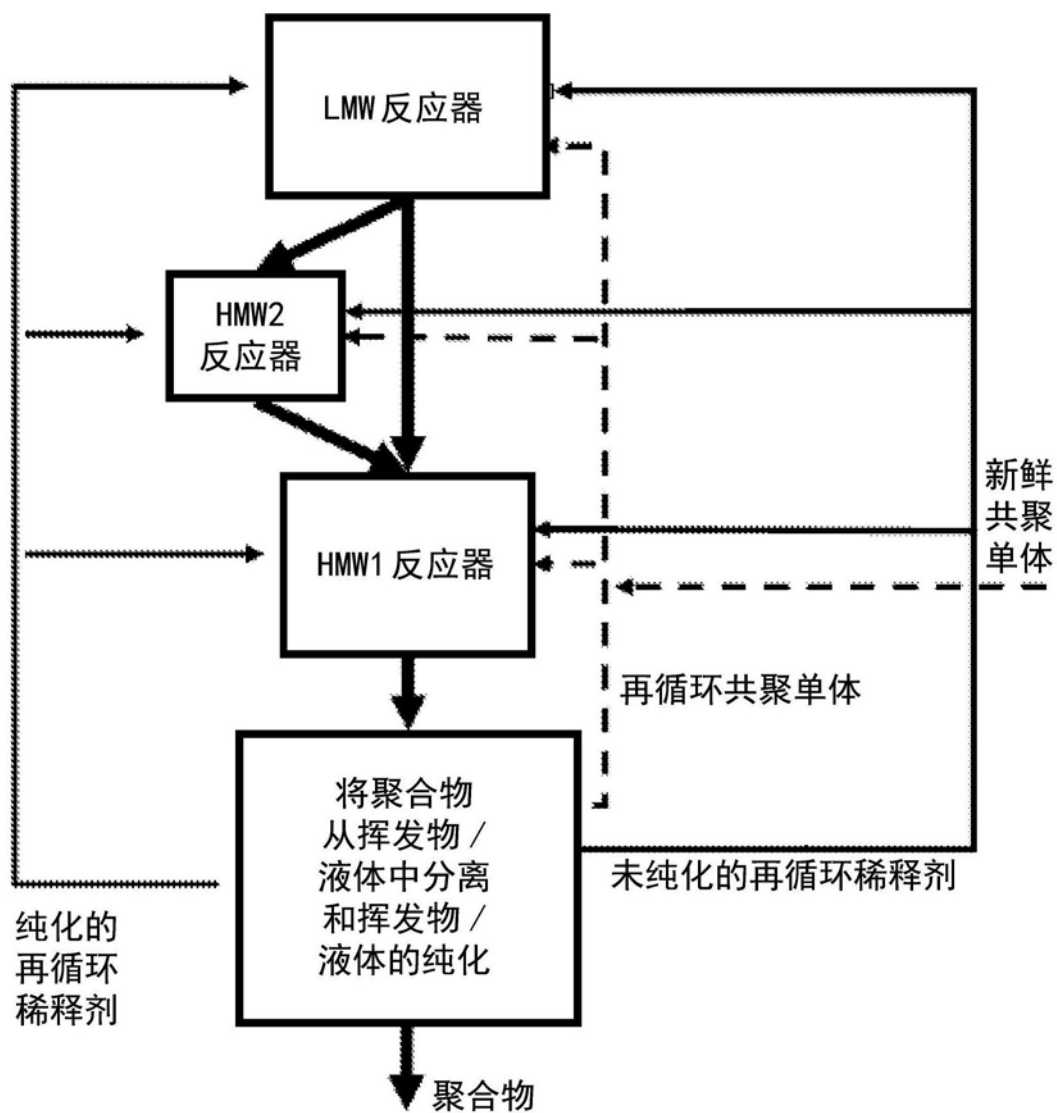


图1

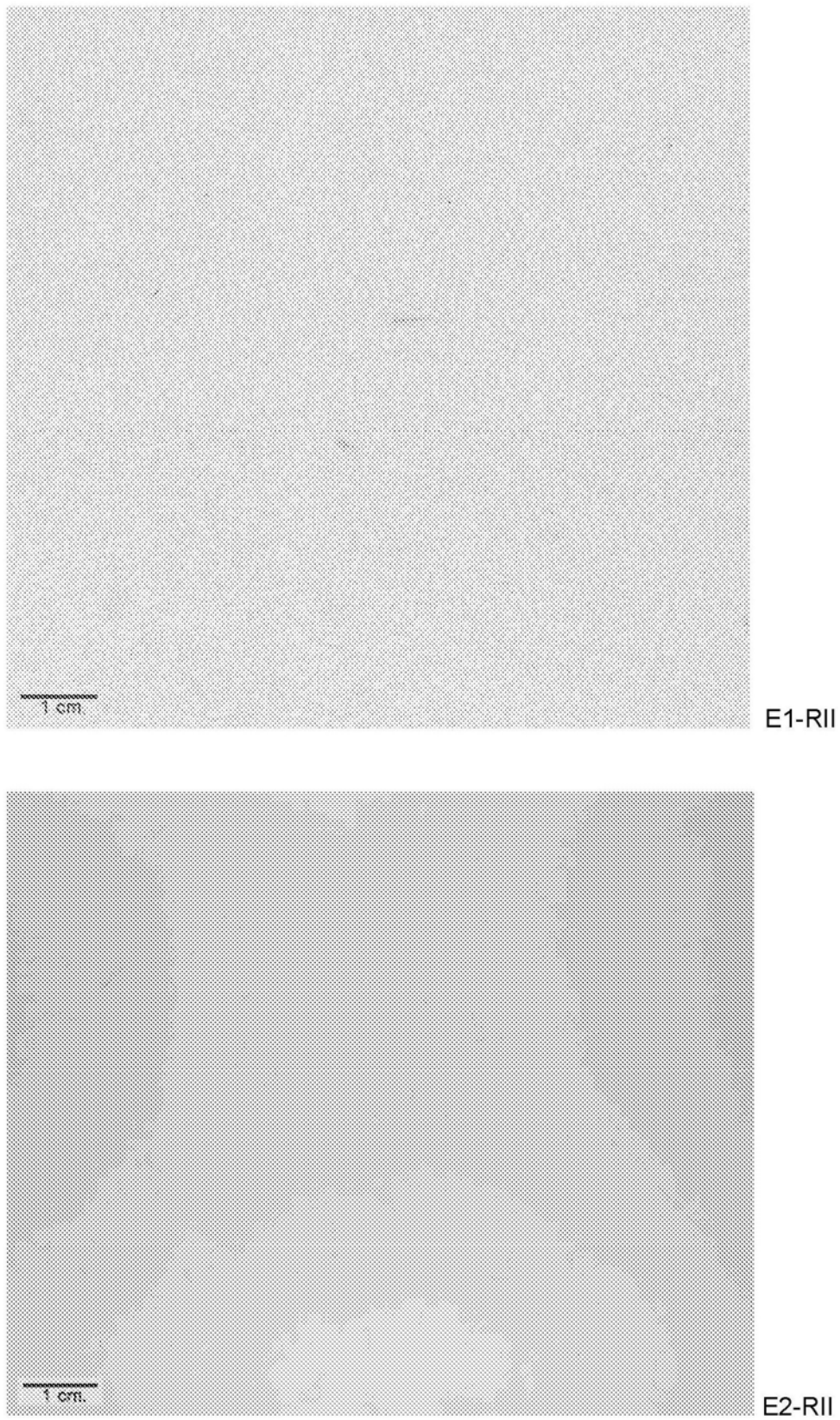


图2

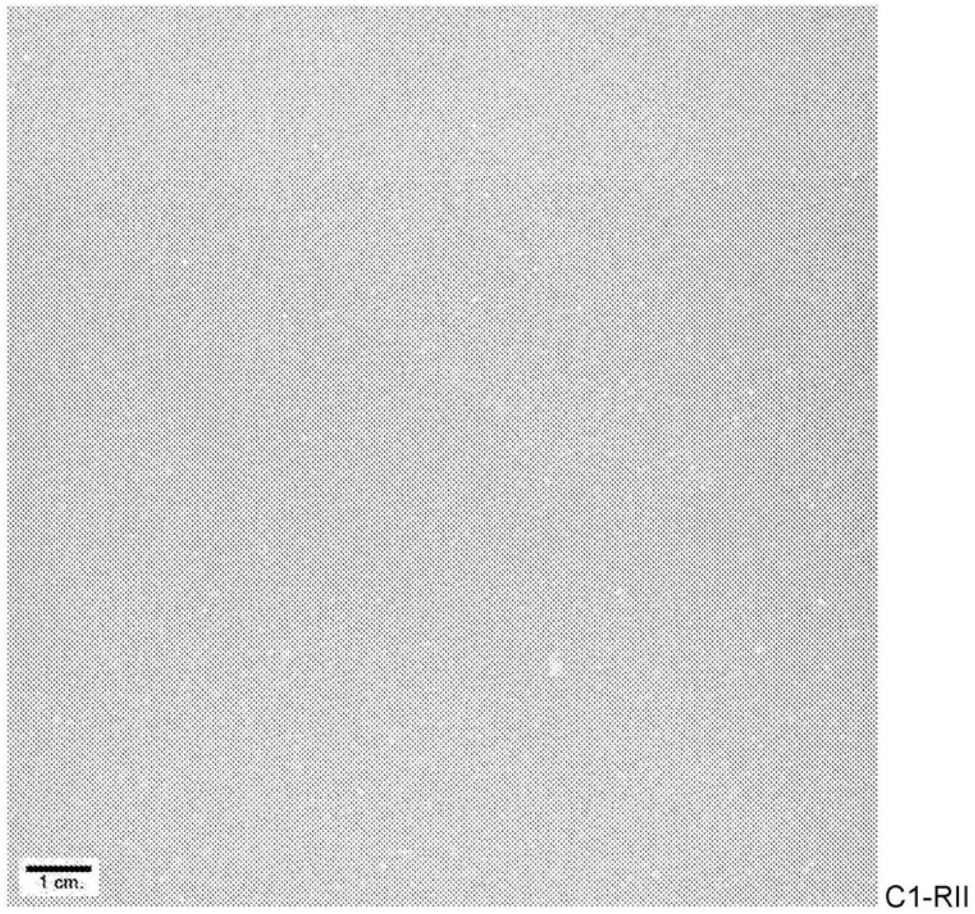


图3