[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680031936.4

[43] 公开日 2008 年 8 月 27 日

[11] 公开号 CN 101253203A

[22] 申请日 2006.8.14
[21] 申请号 200680031936.4
[30] 优先权
[32] 2005.9.2 [33] US [31] 11/218,888
[86] 国际申请 PCT/US2006/031656 2006.8.14
[87] 国际公布 WO2007/030278 英 2007.3.15
[85] 进入国家阶段日期 2008.2.29
[71] 申请人 伊奎斯塔化学有限公司
地址 美国得克萨斯
[72] 发明人 V·钱德拉谢卡 M·P·麦克
C·H·小盖茨 C·S·霍兰
N·纳吉 S·M·纳吉
E·S·瓦尔加斯
J·A·梅里克-麦克
[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
代理人 任宗华
权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

多峰聚乙烯的制备

[57] 摘要

公开了一种聚乙烯组合物。组合物包括单中心多峰树脂 A 和单中心多峰树脂 B，其中树脂 A 的分子量、单体组成、密度、长链分枝浓度或分布或其组合与树脂 B 不同。还公开了一种制备制备聚乙烯组合物的方法。该方法包括在两种或多种单中心催化剂存在下聚合乙烯或其与 C_3-C_{10} α-烯烃的混合物形成第一多峰树脂，并在相同的催化剂存在下，但是在不同的氢浓度、不同的单体组成或不同的温度下继续聚合形成第二多峰树脂。

1. 一种多步方法，包括:

（a）在两种或多种单中心催化剂的存在下通过聚合乙烯或乙烯和C_3-C_{10}α-烯烃的混合物制备第一多峰树脂；以及

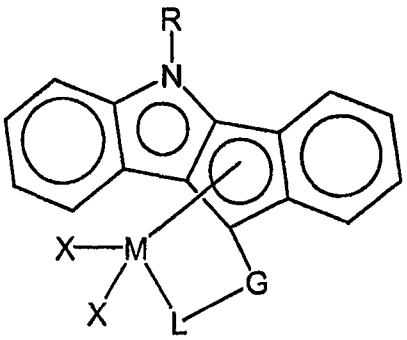
（b）在相同的催化剂存在下，但是在不同的单体组成、不同的氢浓度或不同的温度下通过继续聚合制备第二多峰树脂。

2. 权利要求 1 的方法，其中单中心催化剂包括茚并吲哚基催化剂。

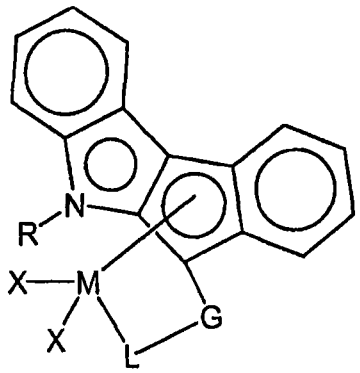
3. 权利要求 1 的方法，其中单中心催化剂包括非桥联茚并吲哚基催化剂和桥联茚并吲哚基催化剂。

4. 权利要求 3 的方法，其中非桥联和桥联催化剂混合并一起被载负。

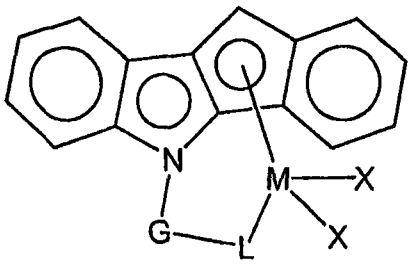
5. 权利要求 3 的方法，其中桥联催化剂具有Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ或Ⅳ的通式结构，和非桥联催化剂具有Ⅴ或Ⅵ的通式结构:



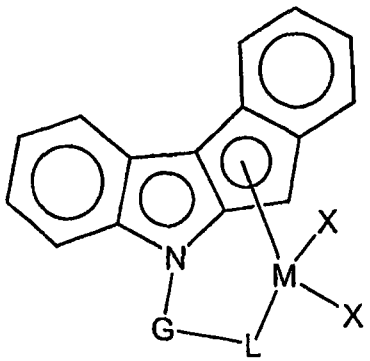
(I)



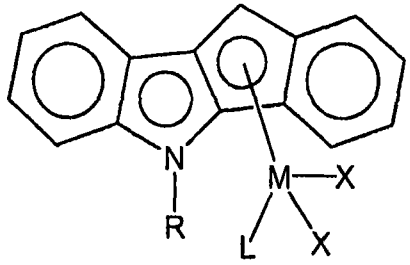
(II)



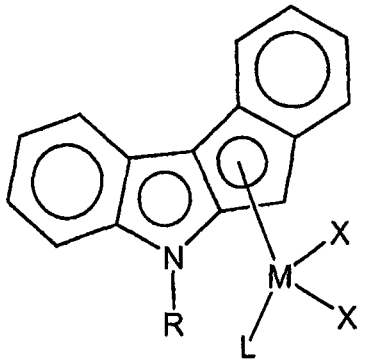
(III)



(IV)



(V)



(VI)

其中 M 为 4 族过渡金属；R 选自烷基、芳基、芳烷基、甲硼烷基和甲硅烷基；X 选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤化物、二烷基氨基和甲硅烷氧基；L 选自环戊二烯基、茚基、芴基、硼杂芳基、吡咯基、azaborolinyls、喹啉基、茚并吲哚基和膦亚胺；G 是选自二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基、异亚丙基和二苯基亚甲基的桥联基团；并且一个或多个其余的环原子任选各自由烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、甲硅烷基、卤素、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、硝基、二烷基氨基或二芳基氨基取代。

6. 权利要求 5 的方法，其中 M 为 Zr；R 为甲基；X 为氯；L 为环戊二烯基；并且 G 为二甲基甲硅烷基或亚甲基。

7. 权利要求 1 的方法，其中催化剂与选自铝氧烷、烷基铝、烷基铝卤化物、硼或铝的阴离子化合物、三烷基硼烷、三芳基硼烷化合物及其混合物的活化剂一起使用。

8. 权利要求 7 的方法，其中活化剂选自甲基铝氧烷（MAO）和聚合铝氧烷。

9. 一种多步方法，包括:

（a） 在两种或多种单中心催化剂存在下，以约 0.0001/1 至约 10/1 范围内的氢/单体摩尔比率聚合乙烯或乙烯与 C_3-C_{10} α-烯烃的混合物制备第一多峰树脂；以及

（b） 在与步骤（a）相同的催化剂存在下，以减低的氢/单体比率继续聚合制备第二多峰树脂。

10. 权利要求 9 的方法，其中步骤（b）在增加的 α-烯烃/乙烯比率下进行。

11. 权利要求 9 的方法，其中单中心催化剂包括茚并吲哚基催化剂。

12. 权利要求 9 的方法，其中单中心催化剂包括非桥联茚并吲哚基催化剂和桥联茚并吲哚基催化剂。

13. 权利要求 12 的方法，其中非桥联和桥联催化剂混合并承载于一起被载负。

14. 一种多步方法，包括:

（a）在两种单中心催化剂存在下，以小于 1/1 的氢/单体摩尔比率聚合乙烯或乙烯和 C_3-C_{10} α-烯烃的混合物制备第一多峰树脂；以及

（b）在与步骤（a）相同的催化剂存在下，以增加的氢/单体摩尔比率继续聚合制备第二多峰树脂。

15. 权利要求 14 的方法，其中单中心催化剂包括茚并吲哚基催化剂。

16. 权利要求 14 的方法，其中单中心催化剂包括非桥联茚并吲哚基催化剂和桥联茚并吲哚基催化剂。

17. 权利要求 16 的方法，其中非桥联和桥联催化剂混合并一起被载负。

18. 一种聚乙烯组合物，包括单中心多峰树脂 A 和单中心多峰树脂 B，其中树脂 A 的分子量、单体组成、密度、长链分枝浓度或长链分枝分布与树脂 B 不同。

19. 权利要求 18 的组合物，其中树脂 A 的分子量较高的峰与树脂 B 的分子量较低的峰相叠加。

20. 权利要求 18 的组合物，其中树脂 A 是高密度聚乙烯或中密度聚乙烯，树脂 B 是线型低密度聚乙烯或超低密度聚乙烯。

21. 权利要求 18 的组合物，其中树脂 A 和树脂 B 都具有集中于其较高分子量峰上的长链分枝。

22. 权利要求 18 的组合物，其中树脂 A 和树脂 B 的每个峰具有小于或等于 3.5 的分子量分布（Mw/Mn）。

23. 一种制品，包括权利要求 18 的组合物。

多峰聚乙烯的制备

技术领域

发明涉及多峰聚乙烯的制备。更具体地，本发明涉及具有超过两个峰的多峰聚乙烯。

背景技术

单中心聚乙烯具有窄的分子量分布及均匀的组成分布（即共聚单体重复单元沿着聚合物链均匀分布）。窄的分子量分布与均匀的组成分布结合起来使单中心聚乙烯有别于使用齐格勒（Ziegler）或铬催化剂制得的常规聚乙烯。与齐格勒聚乙烯相比，单中心聚乙烯具有改善的抗冲击性、抗拉强度和光学性质。

然而，分子量分布的均匀性导致单中心聚乙烯的热加工性能降低。在通常使用齐格勒聚乙烯的条件下难以处理单中心聚乙烯。由于加工条件的改变需要大规模的资金投资，因而降低的加工性能限制了单中心聚乙烯的开发。因此，非常需要制备具有单中心催化剂所提供的改善的物理性质并显示出与常规聚乙烯相似加工特性的聚乙烯。

实现该目的的一种方法是使用混合催化剂体系。例如，美国专利US5,747,594 讲授了两步聚合方法。在第一步，使用单中心催化剂使乙烯与高级α－烯烃聚合。在第二步使用齐格勒催化剂继续进行聚合。因此，产物为单中心聚乙烯和齐格勒聚乙烯的混合物。两种聚合物在分子量和组成上的差异赋予产物改善的热加工性能。

另一种选择是在使用不同活化剂操作的两个聚合反应器中使用单中心催化剂。例如，在一个反应器中使用铝氧烷，在另一个中使用离子活化剂。不同活化剂的使用导致在不同反应器中制得的聚乙烯具有不同的分子量，从而混合的聚乙烯具有宽的分子量分布和改善的加工性能。见美国专利US6,372,864。

然而，混合催化剂或活化剂的使用通常伴随着操作性问题。两种

不同的催化剂或活化剂会互相干扰，例如，通常用于齐格勒催化剂的有机铝化合物会使单中心催化剂中毒。因此，当使用两种不相容的催化剂体系时通常发生催化剂失活。催化剂失活使成本增加和更多复杂化。见美国专利 US5,371,053 和 US5,442,019。此外，在混合单中心聚乙烯与齐格勒聚乙烯可改善加工性能的同时，其也降低了单中心聚乙烯的性能特征。

多峰聚乙烯可由只使用单中心催化剂的双重方法制得。例如，共同待审的申请 10/462,493 讲授了双重烯烃聚合方法。该方法使用含有桥联茚并吲哚基配位体的 4 族过渡金属络合物和活化剂。其在多步或多反应器中进行。在所有步骤或反应器中使用相同的络合物和相同的活化剂。通过改变单体组成、氢的浓度或二者都改变可在不同的步骤或反应器中制得不同的聚乙烯。双重方法通常可以方便地制备双峰分布树脂。已知每个峰具有相对窄的分子量分布，然而双峰分布树脂缺乏优化的加工性能。

总而言之，需要新的制备单中心聚乙烯的方法。理想地，该方法使用两种或多种单中心催化剂并制得具有超过两个峰的聚乙烯。

发明内容

本发明涉及制备多峰聚乙烯树脂的方法。该方法包括两步或更多步。在第一步骤，乙烯或乙烯和 C_3-C_{10} α-烯烃的混合物在两种单中心催化剂的存在下聚合。在第二步，在相同催化剂存在下但是以不同的单体组成、不同的氢浓度或不同的温度继续进行聚合以制得第二多峰树脂。

本发明包括聚乙烯组合物。该组合物包括多峰树脂 A 和多峰树脂 B。树脂 A 与树脂 B 在分子量、单体组成、密度、长链分枝浓度或长链分枝分布方面不同。

本发明提供一种制备具有超过两个峰的单中心多峰聚乙烯的方法。本发明的聚乙烯不仅具有改善的加工性能，而且保留有单中心树脂的性能特征。

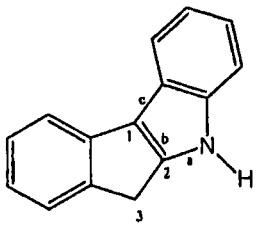
具体实施方式

本发明的方法包括两步或更多步。在第一步，乙烯或乙烯和 C_3-C_{10} α-烯烃的混合物在两种或更多种单中心催化剂的存在下聚合制得第一多峰聚乙烯树脂。在第二步，在相同催化剂存在下但是以不同的单体组成、不同的氢浓度或不同的温度继续进行聚合。

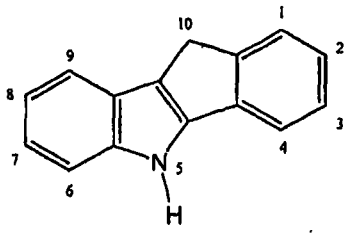
适合的 C_3-C_{10} α-烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、类似的物质及其混合物。当乙烯聚合时，形成均聚物。当乙烯和 C_3-C_{10} α-烯烃的混合物聚合时，形成共聚物。引入 C_3-C_{10} α-烯烃使树脂的密度降低。优选地，第一多峰树脂的密度大于第二多峰树脂。也就是说，进行第一步时的乙烯/C_3-C_{10} α-烯烃之比大于第二步。优选地，第一步形成多峰高密度聚乙烯（HDPE，密度为 0.941 克/立方厘米或更高）或中密度聚乙烯（MDPE，密度为 0.926-0.940 克/立方厘米），而第二步形成多峰线型低密度聚乙烯（LLDPE，密度为 0.910-0.925 克/立方厘米），或超低密度聚乙烯（ULDPE，密度低于 0.910 克/立方厘米）。

适合的单中心催化剂包括那些当其中的两种一起使用时可制备出多峰聚乙烯树脂的催化剂。换句话说，两种单中心催化剂制备出实质上分子量、单体组成、密度、长链分枝浓度、长链分枝位置或其组合不同的聚合物。

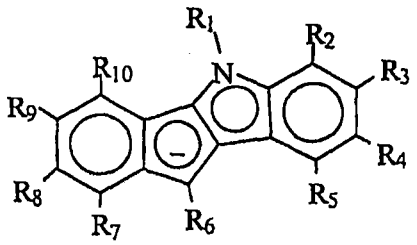
优选地，第一步中存在的至少一种单中心催化剂为茚并吲哚基单中心催化剂，即含有茚并吲哚配位体的 4 族过渡金属络合物。优选的 4 族过渡金属为锆和钛。特别优选锆。茚并吲哚基配位体可以通过使用有效的基质使茚并吲哚化合物去质子化产生。“茚并吲哚化合物”是指具有吲哚和茚环的有机化合物。每个五元环相互稠合，即其共享两个碳原子。优选地，环相互稠合从而吲哚氮和茚基环上的唯一 sp^3-杂化碳彼此“连通”。下面是茚并[1,2-b]环体系的例子：



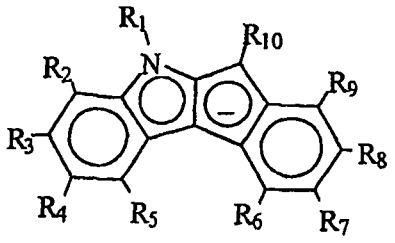
适合的环体系还包括那些吲哚氮和茚上的 sp^3-杂化碳彼此相互为β-位，即它们在分子的相同一侧。以下是茚并[2,1-b]吲哚环体系：



环的原子可以被取代。适合的茚并吲哚基配位体包括那些由下式



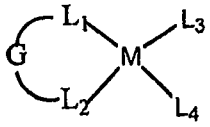
和

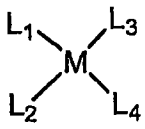


表示的物质，其中 R_1 选自烷基、芳基、芳烷基和甲硅烷基团；R_2 至 R_{10} 为相同的或不同的并选自氢、烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、甲硅烷基、卤素、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、硝基、二烷基氨基和二芳基氨基。

制备茚并吲哚化合物的方法是已知的。适合的方法和化合物在例如美国专利 US6,232,260 中公开。

优选地，存在于第一步中的催化剂包括桥联茚并吲哚基催化剂和非桥联茚并吲哚基催化剂。“桥联茚并吲哚基催化剂”是指茚并吲哚基配位体桥联于另一个配位体，并且二者配位连接于过渡金属。优选地，桥联和非桥联催化剂分别具有下述通式结构：





M 为 4 族过渡金属；G 为桥联基团；L_1 为茚并吲哚基配位体；L_2 为选自环戊二烯基、茚基、芴基、硼杂芳基、吡咯基、azaborolinyls、喹啉基、茚并吲哚基和膦亚胺的配位体。优选地，L_2 为环戊二烯基配位体。

L_3和 L_4为相同的或不同的并各自选自氢、卤素、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、烷基氨基和芳基氨基。优选地，L_3或 L_4中的至少一种为卤素。更优选地，L_3和 L_4都为卤素。最优选地，L_3和 L_4都是氯。

桥联基团 G 共价联结于茚并吲哚基配位体和另一个配位体。适合的桥联基团包括 CR_2、C_2R_4、SiR_2、Si_2R_4、GeR_2、Ge_2R_4、R_2SiCR_2、NR 和 PR。优选地，G 选自二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、四烷基二甲硅烷基、亚乙基、异亚丙基、亚甲基、二亚甲基、1,2-二苯撑、1,4-二苯撑等等。特别优选为亚甲基、二亚甲基、异亚丙基和二甲基甲硅烷基。

已经发现例如 Me_2Si（茚并[1,2-b]吲哚基)(Cp) $ZrCl_2$的茚并吲哚基催化剂与其非桥接对应物 Me_2Si（茚并[1,2-b]吲哚基)(Cp) $ZrCl_2$相比可制备出分子量和共聚单体结合量显著更高的聚乙烯。因此，当两种催化剂存在于聚合过程中时，桥联催化剂与非桥联催化剂相比可制备出平均分子量显著更高、分枝显著更多的聚乙烯。从而形成双峰或多峰树脂。

优选地，所使用的催化剂中桥联/非桥联的摩尔比为 1/10-10/1；更优选为 1/5-5/1；并且最优选为 1/3-3/1。

优选地，催化剂固定于载体之上。优选地，催化剂混合并固定于相同的载体上。载体优选为例如无机氧化物和氯化物等以及有机聚合

物树脂等的多孔材料。优选的无机氧化物包括 2，3，4，5，13 或 14 族元素的氧化物。优选的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氯化镁和交联聚苯乙烯。二氧化硅为最优选的。

优选地，载体具有在约 2 至约 700 平方米/克范围内的表面积，优选约 100 至约 600 平方米/克，在约 0.1 至约 4.0 毫升/克范围内的孔体积，在约 10 至约 500 微米范围内的平均粒度以及在约 10 至约 1000 埃范围内的平均孔径。优选通过热处理、化学改性或二者同时使用对其进行改性。对于热处理，载体优选在约 50℃至约 800℃的温度下加热。更优选地，温度为约 50℃至约 300℃。

适合的化学的改性剂包括有机铝、有机硅、有机镁以及有机硼化合物。优选例如六甲基-二硅氮烷和三乙基硼烷等的有机硅和有机硼化合物。适合的载负单中心催化剂的技术是已知的。例如，美国专利 US6,211,311 讨论了载负含有杂原子配位体的单中心催化剂。有载体的催化剂适用于气相、溶液和浆液聚合。

催化剂与活化剂一起使用。适合的活化剂包括铝氧烷、烷基铝、烷基铝卤化物、硼或铝的阴离子化合物、三烷基硼烷、三芳基硼烷化合物、类似物及其混合物。实例包括甲基铝氧烷（MAO）、聚合甲基铝氧烷（PMAO）、乙基铝氧烷、二异丁基铝氧烷、三乙基铝、二乙基氯化铝、三甲基铝、三异丁基铝、四（五氟苯基）硼酸锂、四（五氟苯基）铝酸锂、四（五氟苯基）硼酸二甲基苯铵、三苯甲基四（五氟苯基）硼酸盐、三（五氟苯基）甲硼烷、三苯基甲硼烷、三正辛基甲硼烷、类似物及其混合物。优选 MAO、PMAO 和三（五氟苯基）甲硼烷。

活化剂可以与催化剂结合并且混合物随后固定于载体上。或者，催化剂和活化剂可以分别加入到聚合反应器中。相对于每摩尔催化剂，活化剂的摩尔用量通常在约 0.01 至约 100,000 的范围内，优选为约 0.1 至约 1,000 并且最优选为约 0.5 至约 300。

步骤 1 中的单中心催化剂被送到步骤 2 中。在步骤 2 中可提供额外量的催化剂或活化剂。如果需要在步骤 2 中还可加入第三单中心催

化剂或活化剂。适合的第三催化剂或活化剂为上文所讨论的催化剂或活化剂。

步骤 1 和步骤 2 可以在相同或不同的温度下进行。优选地，温度在约 40℃至约 400℃的范围内。更优选地，温度在约 50℃至约 150℃的范围内。优选地，步骤 1 和步骤 2 之间的温差大于或等于 20℃。更优选地，步骤 1 和步骤 2 的温差大于或等于 50℃。优选每一步骤的反应温度保持基本恒定。优选地，步骤 2 的反应温度高于步骤 1。改变温度可以改变催化剂活性以及共聚单体反应速率，并从而改变聚合物组成和性能。

氢用于在方法中控制分子量。通常，在聚合中较多的氢导致聚乙烯分子量较低。因此，通过在每一步骤中改变氢浓度可以制备出具有不同分子量的多峰聚乙烯树脂。

本发明方法的一个实例是步骤 1 在相对高的氢/单体比率（0.001/1 至约 10/1）下进行，而步骤 2 在减低的氢/单体比率下进行。步骤 1 中的氢可以在步骤 2 之前部分或全部去除。通过该方法，第一多峰树脂的总平均分子量低于第二多峰树脂。

或者，步骤 1 在不存在氢或在相对低的氢/单体比率（小于或等于 1/1）下进行，而步骤 2 在增加的氢/单体比率下进行。通过该方法，第一多峰树脂的总平均分子量高于第二多峰树脂。

在每个步骤内，优选单体浓度、乙烯/共聚单体比率以及氢/单体比率基本保持恒定。

方法的各步骤可以在单一或多个反应器中进行。以两步法为例，在单一反应器方法中，催化剂、氢以及溶剂（如果使用）装填于反应器中。通过加热反应器中物质至所需温度并在反应器中加入所需量的单体开始步骤 1。步骤 1 完成后，去除氢（或者，加入更多的氢），通过在反应器中加入与在步骤 1 中所用相同或不同的单体开始步骤 2。

在两反应器方法中，反应器可以平行或连续设置。例如，在平行两反应器方法中，步骤 1 和步骤 2 在两个反应器中同时进行；在其中制得的多峰树脂随后在反应器中之一中或第三反应器或混合器中混

合。

在连续两反应器方法中，第一步骤在第一反应器中进行以制得第一多峰树脂。第一多峰树脂随后转入第二反应器中，在其中进行第二步骤以制得第二多峰树脂。第二多峰树脂与第一多峰树脂在原位混合。

本发明方法产生新的多峰聚乙烯组合物。“多峰”是指树脂具有两个或多个峰（即组分）；每个峰的特征在于不同的分子量、单体组成、密度、长链分枝浓度、长链分枝分布或其组合。例如，双峰树脂是指树脂具有两个分子量、单体组成、密度、长链分枝浓度或长链分枝分布互不相同的峰。

本发明的多峰聚乙烯组合物包括多峰树脂 A 和多峰树脂 B。树脂 A 与树脂 B 分子量、单体组成、密度、长链分枝浓度、长链分枝分布或其组合互不相同。优选地，树脂 A 与树脂 B 具有不同的分子量。更优选地，树脂 A 的较高分子量峰与树脂 B 的较低分子量峰相叠加。

优选地，树脂 A 和树脂 B 的每个峰具有小于或等于 5.5 的 Mw/Mn。更优选地，树脂 A 和树脂 B 的每个峰具有小于或等于 4.5 的 Mw/Mn。最优选地，树脂 A 和树脂 B 的每个峰具有小于或等于 3.5 的 Mw/Mn。

优选地，树脂 A 与树脂 B 密度不同。优选地，树脂 A 具有高于树脂 B 的密度。更优选地，树脂 A 为高密度聚乙烯（HDPE）或中密度聚乙烯（MDPE）并且树脂 B 为线型低密度聚乙烯（LLDPE）或超低密度聚乙烯（ULDPE）。

优选地，在树脂 A 和树脂 B 中，较高分子量峰与较低分子量峰相比含有更多的共聚单体重复单元。

优选地，发明的多峰聚乙烯组合物具有 10/90 至 90/10 的树脂 A/树脂 B 重量比。更优选地，聚乙烯组合物具有 20/80 至 80/20 的树脂 A/树脂 B 重量比。最优选地，聚乙烯组合物具有 30/70 至 70/30 的树脂 A/树脂 B 重量比。

优选地，树脂 A 和树脂 B 具有集中于其较高分子量峰上的长链分枝。发明的独特性在于聚合中存在至少两个单中心催化剂并且一种催化剂比另一种可更有利于形成长链分枝。因此，不仅长链分枝的浓度

而且其位置都可以控制。

长链分枝可以利用核磁共振（NMR），3D-凝胶渗透色谱（3D-GPC）(参见聚合物（Polymer），第 42 卷，第 8947-8958 页 （2001)）以及流变学测量。当核磁共振直接测量分枝的数目时，其无法区分六个碳原子或更长的分枝。关于特性粘度的 3D-凝胶渗透色谱和光散射探测可以计数出在给定的回转半径下实质上增加质量的所有分枝。流变学尤其适于探测低含量的长链分枝。

长链分枝的浓度可以通过长链分枝指数（LCBI）测量。LCBI 是用以表征低含量长链分枝的流变学指数。LCBI 定义如下:

$$LCBI = \frac{\eta_0^{0.179}}{4.8 \bullet [\eta]} - 1$$

其中 η_0 为 190℃下极限、零剪切粘度（泊），[η]为 135℃下在三氯苯中的特性粘度（分升/克（dL/g））。LCBI 基于如下观测，低含量长链分枝在其它的线型聚合物中导致熔体粘度 η_0 较大的增加，而特性粘度[η]没有变化。参见 R.N. Shroff 和 H. Mavridis "基本线型聚乙烯的长链支化指数（Long-Chain-Branching Index for Essentially Linear Polyethylenes）",大分子（Macromolecules），第 32(25)卷，第 8454 – 8464 页 （1999)。较高的 LCBI 意味着单位聚合物链上较大数量的长链分枝。

优选地，树脂 A 和树脂 B 的较高分子量峰具有大于或等于 0.1 的 LCBI。向聚乙烯组合物中引入长链分枝可以改善聚乙烯的加工性能。

优选地，多峰聚乙烯组合物具有在约 5,000 至约 500,000 范围内的总数均分子量（Mn）。优选地，聚乙烯组合物具有在约 30,000 至约 1,000,000 范围内的总重均分子量（Mw）。优选地，聚乙烯组合物具有在约 3 至约 20 范围内的总 Mw/Mn，更优选为约 4 至约 18，最优选为约 5 至约 17。

或者，熔体指数可以指代分子量以及分子量分布。熔体指数（MI_2）通常用于测量分子量，熔体流动率（MFR）用于测量分子量分布。较大的 MI_2 指代较低的分子量。较大的 MFR 指代较宽的分子量分布。MFR 是

高载荷熔体指数（HLMI）与 MI_2 的比率。可以依据美国材料试验学会（ASTM）D-1238 的方法测量 MI_2 和 HLMI。MI_2 在 190℃、2.16 千克的压力下测量。HLMI 在 190℃、21. 6 千克的压力下测量。优选地，聚乙烯组合物具有约 0.01 至约 150 分克/分钟的 MI_2。优选地，聚乙烯组合物具有约 15 至约 300 的 MFR。

下述实施例仅仅说明了本发明。本领域技术人员可以确认在发明的主旨内和权利要求的范围内的许多变化。

实施例 1

桥联茚并吲哚基催化剂的制备：二甲基甲硅烷基－桥联茚并[1,2-B]吲哚基环戊二烯基二氯化锆

（a）茚并[1,2-b]吲哚的制备

1-茚酮（30.6 克，232 毫摩尔）和对-甲苯肼氢氯化物（37.0 克，233 毫摩尔）的混合物在乙醇（EtOH）（350 毫升）和含水 HCL（12N，18 毫升）中加热分馏 90 分钟。冷却并过滤混合物，固体用 EtOH（600mL）、随后用 20％含水 EtOH（400mL）、最后用己烷（200 毫升）进行洗涤。灰白色固体在真空中进行干燥（36.5 克，72％）。

（b）N-甲基化

产物（a）（36.5g，166mmol）、含水 NaOH 溶液（112mL，20M，2.2mol）、$C_{16}H_{33}NMe_3Br$（0.65g，1.78mmol）和甲苯（112mL）的混合物在室温下强力搅拌。滴加 MeI（17.0mL，273mmol）在甲苯（15mL）中的溶液，混合物在室温下搅拌 4 小时并分馏 3 小时。通过冷却形成结晶固体并进行过滤以及使用冷（-78℃）EtOH（300mL）随后使用己烷（100mL）进行洗涤。层相互分离，含水部分使用甲苯（2×100mL）洗涤。有机物结合，使用 Na_2SO_4 干燥并进行过滤。挥发物在真空中去除，沉淀物进行干燥并与结晶产物（总产量 25.7g，66％）结合。

（c）阴离子产生

正丁基锂（n-Buli）（120mL，2.5M，1.6mol）滴加到产物（b）（43.9g，188mmol）在甲苯（560mL）中的溶液中。一小时后形成沉淀物。混合物保持静止 48 小时并进行过滤。固体使用甲苯（500mL）随

后使用己烷（500mL）进行洗涤，并且真空下进行干燥（40.3g，90％）。

（d）与二氯二甲基硅烷反应

产物（c）（23.3g，97.4mmol）在甲苯（240mL）中的溶液与乙醚（Et_2O）（160mL）加入到 $SiCl_2Me_2$（60.0mL，495mmol）在 Et_2O（170mL）中的溶液中。混合物变得混浊，搅拌 48 小时并使用钙铁石（Celite）进行过滤。在真空中移除挥发物形成灰色固体（24.8g，78％）。

（e）双阴离子产生

环戊二烯并二烯钠（Sodium cyclopenta-dienide）（16.0mL，2M，32.0mmol）加入到步骤（d）的产物（9.62 克，29.5 毫摩尔）在 Et_2O（240mL）中的溶液中。固体迅速形成，混合物在室温下保持过夜。使用水（100mL）洗涤粗混合物。利用 Na_2SO_4 干燥有机相并过滤。蒸干得到油。油溶解于 Et_2O（250mL）中并冷却至-78℃。滴加正丁基锂（28.0mL，2.5M，70.0mmol），混合物缓慢温热至室温。持续搅拌 24 小时。形成黄色固体；过滤混合物；并在真空下干燥固体（12.3g，99％）。

（f）锆络合物的制备

步骤（e）的双阴离子（7.94g，21.6mmol）作为固体形式加入到 $ZrCl_4$（5.03g，21.6mmol）在甲苯（250mL）和 Et_2O（50mL）中的溶液中。混合物变为橙色并在室温下保持 48 小时，然后进行过滤。使用甲苯（200mL）、随后使用己烷（50mL）进行洗涤，并在真空下干燥（4.0g，36％）得到催化剂。

实施例 2

非桥联茚并吲哚基催化剂的制备：茚并[1,2-B]吲哚基环戊二烯基二氯化锆

在氮气下的手套箱中，将如实施例 1 所述制备的 N-甲基化茚并[1,2-b]吲哚（14.2g，60.9mmol）溶于甲苯（175mL）中。在室温下通过强力搅拌将正丁基锂（38.0mL，2.5M 在己烷中的溶液，95mmol）小心加入得到红色溶液。一小时后形成沉淀。混合物在室温下保持整夜，然后进行过滤，并使用甲苯（100mL）随后使用庚烷（200mL）进行洗

涤。粘性产物在手套箱中氮气下进行干燥，收集并在真空下干燥。

上述制得的茚并[1,2-b]吲哚基锂盐样品（10g，42mmol）溶于甲苯（95mL）中制得橙色浆液。缓慢加入二乙醚（35mL）得到橙色溶液。通过搅拌在室温下在 15 分钟内将溶液加入到环戊二烯基三氯化锆（11g，42mmol）在甲苯（190mL）和二乙醚（190mL）的浆液中。混合物变为深红色并在室温下保持整夜。过滤浆液复原为红色固体，使用甲苯（200mL）对其洗涤并在真空下干燥得到催化剂（16.5g，78％）。

实施例 3

二氧化硅载负的、桥联和非桥联混合茚并吲哚基催化剂

二氧化硅（Fuji G-3）在 200℃煅烧 16 小时。甲基铝氧烷（2.4mL，1.4M MAO 在甲苯中的溶液，Albemarle 的产品）加入到 12g 50mL 甲苯中的煅烧二氧化硅样品中，混合物在环境温度下搅拌 1 小时，然后在 100℃下搅拌 2 小时。混合实施例 1 中的桥联催化剂（0.27g）、实施例 2 中的非桥联催化剂（0.27g）和 MAO 溶液（14mL）。混合物溶于甲苯（30mL）中。溶液加入到预处理二氧化硅中。去除挥发物得到用于聚合步骤的自由流动性粉末。

实施例 4

两步乙烯聚合，使用二氧化硅载负的桥联和非桥联混合茚并吲哚基催化剂

步骤 1：第一多峰树脂的制备

己烷（每小时 193 份）、乙烯（每小时 30 份）、1-丁烯（每小时 0.04 份）、氢（每小时 0.0007 份）和实施例 3 中的载负催化剂（每小时 0.0027 份）持续加入到第一反应器中。反应器温度控制在 72℃，得到第一双峰树脂。第一双峰树脂具有一个分子量较低的峰和一个分子量较高的峰。预计分子量较低的峰具有 15 分克/分钟的 MI_2，0.95 克/立方厘米的密度，并且基本没有可测的长链分枝。预计分子量较高的峰具有 0.07 分克/分钟的 MI_2，0.94 克/立方厘米的密度和 0.1 的 LCBI。分子量较高的峰与分子量较低的峰的重量比为 48/52。

基于由每种在相似的反应条件下分别起作用的催化剂制得的聚合

物评价每个峰的性质。该评价也用于下述实施例。

步骤 2：第二多峰树脂的制备

第一双峰树脂转入闪蒸器中，在其中将氢和其它挥发性物质去除。随后将其转入到第二反应器中。己烷（每小时 42.9 份）、1-丁烯（每小时 1.33 份）和乙烯（每小时 16.7 份）持续加入到第二反应器中。反应器温度保持在 72℃得到在原处与第一双峰树脂混合的第二双峰树脂。第二双峰树脂具有一个分子量较低的峰，预计其具有 0.6 分克/分钟的 MI_2，0.94 克/立方厘米的密度，并且基本没有长链分枝，以及一个分子量较高的峰，预计其具有 0.01 分克/分钟的 MI_2，0.92 克/立方厘米的密度以及 0.25 的 LCBI。分子量较高的峰与分子量较低的峰的重量比为 63/37。第一双峰树脂与第二双峰树脂的重量比为 70/30。

实施例 5

两步乙烯聚合，使用二氧化硅载负的桥联和非桥联混合茚并吲哚基催化剂

步骤 1：第一多峰树脂的制备

2L 不锈钢高压釜装入利用乙烯在 70℃增压至 220 磅/平方英寸的异丁烷（1 升），随后加入 20 毫克实施例 3 中的有载体的催化剂。向反应器中加入乙烯以满足制备 25 克第一双峰树脂的需要。第一双峰树脂具有一分子量较低的峰和一分子量较高的峰。预计分子量较低的峰具有 240,000 的重均分子量，0.95 克/立方厘米的密度并且无可测长链分枝。预计分子量较高的峰具有 420,000 的重均分子量，0.94 的密度和 0.3 的 LCBI。分子量较高的峰与分子量较低的峰的重量比为 45/55。

步骤 2：第二多峰树脂的制备

与步骤 1 相似，步骤 2 在 2 升不锈钢高压釜中进行。反应器中装入实施例 3 中的有载体的催化剂（20 毫克），异丁烷（1 升）和 1-丁烯（10 毫升）并利用乙烯在 60℃增压至 300 磅/平方英寸。反应器中加入乙烯以满足制备 25 克第二双峰树脂的需要。第二双峰树脂具有一分子量较低的峰和一分子量较高的峰。预计分子量较低的峰具有

180,000 的重均分子量，0.94 的密度并且无可测长链分枝。预计分子量较高的峰具有 220,000 的重均分子量，0.92 的密度和 0.3 的 LCBI。分子量较高的峰与分子量较低的峰的重量比为 40/60。步骤 1 和步骤 2 中的树脂充分混合。