

發明專利說明書 200422301

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92124494

※申請日期：92年09月04日

※IPC分類：C08F10/00

壹、發明名稱：

(中) 產製雙峰聚烯烴的方法以及由彼製成的膜

(外) Bimodal polyolefin production process and films therefrom

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 優尼維宣工業技術公司

(英) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

代表人：(中) 1. 羅歐 蒙特斯

(英) 1. MONTES, RAUL R.

地址：(中) 美國德州休士頓聖菲利普路五五五五號一九五〇室

(英) 5555 San Felipe Road, Suite 1950, Houston, TX 77056, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 8 人)

1. 姓名：(中) 郭繼儀

(英) KUO, CHI-I

地址：(中) 美國德州漢堡橡樹叢道一九四一〇號

(英) 19410 Cluster Oaks Drive, Humble, Texas 77346, U.S.A.

2. 姓名：(中) 雷夫林 麥庫羅夫

(英) MCCULLOUGH, LAUGHLIN G.

地址：(中) 美國德州聯合城水晶礦大道一一四號

(英) 114 Crystal Reef Drive, League City, TX 77573, U.S.A.

3. 姓名：(中) 派瑞迪普 賽洛達

(英) SHIRODKAR, PRADEEP P.

地址：(中) 美國德州京場威洛森林小路三一八號

(英) 3118 Willow Wood Trail, Kingwood, TX 77345, USA

4. 姓名：(中) 佛瑞德 艾爾曼

(英) EHRMAN, FRED D.

地址：(中) 美國德州休士頓山脊湖廣場一四二二六號

(英) 14226 Ridgewood Lake Ct., Houston TX 77062, U. S. A.

5. 姓名: (中) 波特 雪儂

(英) SHANNON, PORTER

地 址: (中) 美國德州夕布魯克凱利吉廣場一一二九號

(英) 1129 Carriage Court, Seabrook, TX 77586, U.S.A.

6. 姓名: (中) 羅伯特 聖塔納

(英) SANTANA, ROBERT L.

地 址: (中) 美國德州貝鎮西貝克路 # 1 3 2 6 二一〇〇號

(英) 2100 W. Baker Road#1326, Baytown, TX 77521, U.S.A.

7. 姓名: (中) 史蒂芬 艾克曼

(英) ACKERMAN, STEVEN KENT

地 址: (中) 美國德州海灣鎮西亞曲路一一七號

(英) 117 West Archer Road, Baytown, TX 77521, U.S.A.

8. 姓名: (中) 丹尼爾 歐尼爾

(英) ONEIL, DANIEL G.

地 址: (中) 美國新澤西州美土辰蘿絲街二〇九號

(英) 209 Rose Street, Metuchen, NJ 08840, U.S.A.

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權:

【格式請依: 受理國家(地區); 申請日; 申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/02/18 ; 10/368,818 ☒ 有主張優先權

2. 美國 ; 2002/09/04 ; 60/408,430 ☒ 有主張優先權

(英) 14226 Ridgewood Lake Ct., Houston TX 77062, U. S. A.

5. 姓名：(中) 波特 雪儂

(英) SHANNON, PORTER

地 址：(中) 美國德州夕布魯克凱利吉廣場一一二九號

(英) 1129 Carriage Court, Seabrook, TX 77586, U.S.A.

6. 姓名：(中) 羅伯特 聖塔納

(英) SANTANA, ROBERT L.

地 址：(中) 美國德州貝鎮西貝克路 # 1 3 2 6 二一〇〇號

(英) 2100 W. Baker Road#1326, Baytown, TX 77521, U.S.A.

7. 姓名：(中) 史蒂芬 艾克曼

(英) ACKERMAN, STEVEN KENT

地 址：(中) 美國德州海灣鎮西亞曲路一一七號

(英) 117 West Archer Road, Baytown, TX 77521, U.S.A.

8. 姓名：(中) 丹尼爾 歐尼爾

(英) ONEIL, DANIEL G.

地 址：(中) 美國新澤西州美土辰蘿絲街二〇九號

(英) 209 Rose Street, Metuchen, NJ 08840, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/02/18 ; 10/368,818 ☒ 有主張優先權

2. 美國 ; 2002/09/04 ; 60/408,430 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係有關雙峰聚烯烴製備，且更特定言之，有關在製備薄膜中之雙峰聚烯烴，在一所要的具體實施例中其中雙峰聚烯烴在單一反應器中使用雙金屬觸媒製備。

【先前技術】

使用二或更多不同的觸媒類型-雙金屬觸媒-所製備之雙峰聚合物為愈來愈感興趣者，尤其在製備聚乙烯和其他的聚烯烴。參見，例如，US 5,525,678。然而，使用這些雙金屬觸媒，尤其是在氣相，存在問題。一個問題為觸媒活性，其應儘可能的高以便有效地利用方法，當觸媒成本是顯著的。

一種改良氣相方法中的觸媒效率之方法為改良使用在方法中的觸媒。一種商業使用上有希望的類別之單一-位置觸媒包括該等其中金屬中心具有至少一個可摘取的氟(或氟“離去基”)。該等觸媒的揭示包括 US 20020032287；WO 97/07141；DE 43 32 009 A1；EP-A2 0 200 351；EP-A1 0 705 849；E.F.Murphy，等人，Synthesis and spectroscopic characterization of a series of substituted cyclopentadienyl Group 4 fluorides; crystal structure of the acetylacetonato complex $[(acac)_2(\eta^5-C_5Me_5)Zr(\mu-F)SnMe_3Cl]$ ，道爾頓，1983(1996)；A.Herzog，等人， $(\eta^5-C_5Me_5)ZrF_3$ ， $(\eta^5-C_5Me_4Et)ZrF_3$ ， $(\eta^5-C_5Me_4)ZrF_2$ ， $(\eta$

(2)

$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)Hf F}_3$ ，和 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)TaF}_4$ 與 Al_3Me_3 的反應，
 Structure of the First Hafnium-Aluminum-Carbon Cluster
 ，15 有機金屬 909-917(1996)；F.Garbassi，等人，分子
 觸媒作用期刊 A：化學 101 199-209(1995)；和
 W.Kaminsky，等人，Fluorinated Half-Sandwich
 Complexes as Catalysts in Syndiospecific Styrene
 Polymerization, 30(25) MACROMOLECULES 7647-7650
 (1997)。該等單一位置觸媒成分在烯烴聚合系統中，尤其
 是在氣相聚乙烯聚合作用中之使用是令人想要的。將希望
 進一步改良這個系統，尤其是雙峰氣相聚合方法。本發明
 係有關解決此及其他問題。

【發明內容】

概述

本發明提供一種產製雙峰聚烯烴的方法，較佳使用雙金屬觸媒，和從雙峰聚烯烴組成物製造之聚烯烴薄膜。至少一個本發明的具體實施例係有關一種產製雙峰聚烯烴組成物的方法，其包括使單體與受載雙金屬觸媒組成物接觸足以形成雙峰聚烯烴組成物的時間；其中受載雙金屬觸媒包括第一觸媒成分和包括一種具有至少一個氟化物或含氟之離去基的二茂金屬觸媒化合物之第二觸媒成分。

本發明另一特定具體實施例係有關一種製備雙峰聚烯烴組成物的方法，其包含使單體與受載雙金屬觸媒組成物接觸足以形成包括高分子量聚烯烴成分和低分子量聚烯烴

(3)

成分之雙峰聚烯烴組成物的時間；其中受載雙金屬觸媒包括第一觸媒成分，其包括以式 Cp_2MF_2 表示的氟化二茂金屬，其中 Cp 為取代或未經取代之環戊二烯基環或其衍生物， M 為第 4、5、或 6 族過渡金屬和一種包含於 800°C 或以上的溫度脫水之矽石的載體材料。

然而本發明另一特定具體實施例係有關一種製備雙峰聚烯烴組成物的方法，包括提供一種包含矽石的粒子載體材料；於 800°C 或以上的溫度加熱粒子載體材料經足以形成一種包括脫水矽石之脫水載體材料；合併脫水載體材料與非極性烴以提供載體漿料；提供一種非二茂金屬觸媒的第一觸媒成分；提供一種第二觸媒成分，其包括一種具有至少一個氟化物或含氟離去基之二茂金屬觸媒化合物；合併載體漿料與第一和第二觸媒成分以形成受載雙金屬觸媒組成物；和使單體與雙金屬觸媒組成物接觸足以形成一種具有從 0.86 g/cm^3 到 0.97 g/cm^3 的密度、從 5 到 80 的分子量分佈，從 0.01 dg/min 到 50 dg/min 的 I_2 ，和從 40 到 500 的熔化指數比之雙峰聚烯烴組成物的時間。

在某些觀點中，從一或多種本文所揭示的雙峰聚烯烴組成物製造之薄膜具有在 25.4 微米薄膜上之至少 100[g] 和在 12.5 微米薄膜上之 75[g] 的落鏢衝擊 F50 值。

在某些觀點中，從一或多種本文所揭示的雙峰聚烯烴組成物製造之薄膜具有在 25.4 微米薄膜上的至少 0.4 g/微米 和在 12.5 微米薄膜上的至少 0.2 g/微米 之 MD 撕裂值。

在某些觀點中，從一或多種本文所揭示的雙峰聚烯烴

(4)

組成物製造之薄膜具有在24.5微米薄膜上的至少1.5 g/微米和在12.5微米薄膜上的1.0 g/微米之TD撕裂值。

在一特定具體實施例中，可使用在本發明方法中的載體材料已被強化，因其包括在800℃或以上的溫度脫水之矽石。在一更特定具體實施例中，載體材料包括於30℃或以上的溫度脫水之矽石。在另一更特定具體實施例中，載體材料包括於875℃或以上的溫度脫水之矽石。

詳細說明

一般定義

如使用在本文中，關於元素的週期表“族”，週期表族的“新”編號分類表可使用如化學和物理學的CRC手冊(大衛 R.Lide ed., CRC Press 81版，2000)中者。

如使用在本文中，片語“觸媒系統”包括至少一種“觸媒組成物”和至少一種“活化劑”，其兩者進一步描述在本文中。觸媒系統也可包括其他成分，例如載體等，且不限制於單獨或組合之觸媒組成物及/或活化劑。觸媒系統可包括本文所述之任何數目觸媒成分的任何組合，以及如本文所述之任何活化劑的任何組合。

如使用在本文中，片語“觸媒化合物”包括任何化合物，其一旦適當地活化，能夠催化烯烴的聚合作用或寡聚合作用，包含至少一個第3至12族原子，和任意地至少一個鍵結至其上之離去基的觸媒化合物。

如使用在本文中，片語“離去基”係指一或多種的鍵結

(5)

至觸媒成分的金屬中心之化學部分，其可藉由活化劑從觸媒成分摘取，因此產生有助於烯烴聚合作用或寡聚作用的活性種類。活化劑進一步描述於下。

如使用在本文中，術語“氟化 (fluorinated) 觸媒成分”或“氟化 (fluoried) 觸媒成分”表示一種具有至少一個氟化物或含氟離去基之觸媒化合物，較佳具有至少一個氟化物或含氟離去基之二茂金屬或二茂金屬-類型觸媒化合物。

如使用在本文中，“烴基”包括缺少一個氫之包含氫和碳之脂族、環、烯烴、炔和芳族基（也就是，烴基）。“伸烴基”缺少二個氫。

如使用在本文中，“烷基”包括缺少一個氫的直鏈、支鏈和環石蠟基。因此，例如， $-\text{CH}_3$ 基（“甲基”）和 CH_3H_2- 基（“乙基”）為烷基的例子。

如使用在本文中，“烯基”包括缺少一個氫的直鏈、支鏈和環烯烴基；炔基包括缺少一個氫的直鏈、支鏈和環乙炔基。

如使用在本文中，“芳基”基團包括苯基，萘基，吡啶基和其分子具有苯、萘、菲、蒽等的環結構特性的基。例如， C_6H_5- 芳香族的結構為“苯基”， $\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ 芳香族的結構為“伸苯基”。“芳烷基”基團為一種具有芳基側鏈之烷基；“烷芳基”為一種具有一或多個烷基側鏈的芳基。

如使用在本文中，“伸烷基”包括缺少二個氫的直鏈、支鏈和環烴基。因此， $-\text{CH}_2-$ （“亞甲基”）和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ （“伸乙基”）為伸烷基的例子。缺少二個氫的其他基團包括“伸芳

(6)

香基”和“伸烯基”。

如使用在本文中，片語“雜原子”包括除了碳和氫之外的任何鍵結到碳的原子，和在一具體實施例中係選自 B、Al、Si、Ge、N、P、O 和 S。“含雜原子基”為一種包含雜原子和可包含一或多個相同或不同的雜原子，和在一特定具體實施例中從 1 到 3 個雜原子之烴基。含雜原子基的非限制例子包括亞胺、胺、氧化物、磷、醚、酮、oxoazolines 雜環、噁唑啉、硫醚和相似物之基。

如使用在本文中，“烷基羧酸根”，“芳基羧酸根”，和“烷芳基羧酸根”分別為在任何位置具有羧基之烷基、芳基和烷芳基。例子包括 $C_6H_5CH_2C(O)O^-$ 、 $CH_3C(O)O^-$ 等。

如使用在本文中，術語“經取代”表示下列基，其術語具有在任何位置至少一個部分置換一或多個氫，該等部分係選自該等如鹵素基（特別是，Cl、F、Br）、羥基、羰基、羧基、胺基、膦基、烷氧基、苯基、萘基、 C_1 到 C_{10} 烷基、 C_2 到 C_{10} 烯基，和其組合之基團。經取代之烷基和芳基的例子包括（但不限制於）醯基、烷胺基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺甲醯基、烷基-和二烷基-胺甲醯基、醯氧基、醯胺基、芳胺基和其組合。

如使用在本文中，所採用之結構式如普遍在化學技藝中所了解者；線（“—”）用以表示在金屬原子（“M”，第 3 族至第 12 族原子）和配位體或配位體原子（例如，環戊二烯基、氮、氧、鹵素離子、烷基等）之間的結合，以及片語“結

(7)

合”、“鍵結到”和“鍵結”，不限制於表示某一類型之化學鍵，而該等線和片語意謂表示“化學鍵”；“化學鍵”定義為原子之間的吸引力，其足夠的強而允許組合的聚集體作為一單位，或“化合物”。

所給予之結構或結構的部份之某立體化學不應被暗示除非使用普遍使用的鍵結符號例如虛線及/或實線說明所給予的結構或外觀。

除非另有說明，否則沒有本發明的具體實施例在本文中將金屬原子“M”的氧化態限制如下列個別說明和接著的例子。金屬原子“M”的配位為致使本文所述之化合物為中性，除非另有指示。

如使用在本文中，術語“雙峰”，當用於描述聚合物或聚合物組成物(例如聚烯烴例如聚丙烯或聚乙烯，或其他的均聚物，共聚物或三元共聚物)時，表示“雙峰分子量分佈”，其被了解為具有在相關技藝者已給予之反映在印刷公告及頒予之專利中的術語之最寬廣的定義。例如，包括具有至少一個可以確認的高分子量分佈之聚烯烴和具有至少一個可以確認的低分子量分佈之聚烯烴的單一組成物被考慮為“雙峰”聚烯烴，如在本文中所使用術語。在一特定具體實施例中，除了具有不同分子量之外，高分子量聚烯烴和低分子量聚烯烴基本上是相同類型的聚合物，例如，聚丙烯或聚乙烯。

如使用在本文中，術語“生產率”表示每一重量使用使用於聚合方法中之觸媒所產生之聚合物的重量(例如，克

(8)

聚合物 / 克 觸 媒)。

如使用在本文中，術語“脫水”應了解為具有在相關技藝者已給予之反映在印刷公告及頒予之專利中的描述觸媒載體材料(例如矽石)之術語的最寬廣定義。且包括任何材料，例如，載體粒子，已從其除去大部分之包含/吸附的水。

使用包含氟化二茂金屬觸媒成分之雙金屬觸媒的氣相聚合作用

本發明提供一種製備雙峰聚烯烴組成物的方法，其包含：使烯烴單體與雙金屬觸媒組成物接觸以形成雙峰聚烯烴組成物；其中雙金屬觸媒組成物包含：第一觸媒成分；和具有至少一個氟化物或含氟離去基之二茂金屬觸媒化合物。在一特定具體實施例中，雙金屬觸媒在載體上。雙金屬觸媒，其每一成分，和聚合方法更詳細描述在下文中。

在本發明一觀點中，製造雙峰聚合物的方法特徵在單體與雙金屬觸媒在單一反應器容器中接觸且在相同反應器容器中形成雙峰聚烯烴組成物。

本發明也提一種供雙峰薄膜組成物，其包含一種具有從 0.86 g/cm^3 至 0.97 g/cm^3 的密度、從 5 到 80 的分子量分佈、從 0.01 dg/min 到 50 dg/min 的熔化指數，和從 40 到 500 的熔化指數比之聚烯烴。薄膜組成物，或薄膜，係從本發明的雙金屬觸媒形成，且具有某些進一步說明於下之令人想要的特徵。

(9)

雙金屬觸媒

如使用在本文中，術語“雙金屬觸媒”或“雙金屬觸媒系統”係指與至少一種活化劑和任意之可使用於聚合烯烴之載體材料組合使用的二或多種的觸媒成分。“受載雙金屬觸媒”或“受載雙金屬觸媒組成物”係指與載體材料組合使用的雙金屬觸媒系統，其中一或多種組成雙金屬觸媒系統的成分鍵結至載體。在一特定具體實施例中，本發明的雙金屬觸媒包括二種觸媒成分。在一更特定的具體實施例中，雙金屬觸媒組成物包括“第一觸媒成分”和“第二觸媒成分”。

如使用在本文中，術語“第一觸媒成分”係指除了第二觸媒成分之外的任何觸媒成分。較佳，第一觸媒成分為非二茂金屬觸媒成分，其例子包括如本文進一步描述的以鈦或釩為主之戚格勒-納他(Ziegler-Natta)觸媒化合物。

如使用在本文中，術語“非二茂金屬化合物”係指不是二茂金屬也不是任何一個定義於下之二茂金屬-類型觸媒化合物。

如使用在本文中，術語“第二觸媒成分”係指任何不同於第一觸媒成分的觸媒，在一特定具體實施例中係指二茂金屬觸媒成分。在一特定具體實施例中，第二觸媒成分包括一種氟化二茂金屬成分，其包含至少一個氟離子離去基或含氟基。

某些本發明的具體實施例包括使單體與雙金屬觸媒成分接觸。在一特定具體實施例中，每個包含雙金屬觸媒之

(10)

不同的觸媒化合物存在於，或受載於單一類型之載體上致使平均每個載體材料的粒子包括第一和第二觸媒成分二者。在另一具體實施例中，第一觸媒成分與第二觸媒成分分開地受載以使平均任何所給予的載體材料粒子只包含第一或第二觸媒成分。在此後一具體實施例中，每個受載觸媒可以任何次序順序地、部分交替地或同時地引進聚合反應器內。

在一特定具體實施例中，第一觸媒成分包括鈦非二茂金屬觸媒成分，從其可製備高分子量樹脂（例如， $> \text{約 } 100,000 \text{ amu}$ ）。在一特定具體實施例中，第二觸媒成分包括二茂金屬成分，從其可製備低分子量樹脂（例如， $< \text{約 } 100,000 \text{ amu}$ ）。因此，在第一和第二觸媒成分存在下之聚合作用提供一種包括低分子量成分和高分子量成分的雙峰聚烯烴組成物。在一特定具體實施例中二種觸媒成分存在於單一載體粒子上，且他們可以各種方式固定在載體上。

在一具體實施例中，一“強化矽石”係如本文所述製備且構成載體；第一觸媒成分為一種非二茂金屬化合物，其首先與強化矽石合併，以提供一種受載非二茂金屬組成物；受載非二茂金屬組成物與第二觸媒成分，例如，氟化二茂金屬（具有至少一個氟離子離去基之二茂金屬）合併，產生一種當用於製備雙峰聚烯烴組成物時具有提高生產率之氟化雙金屬觸媒組成物。

可使用各種將二種不同觸媒成分固定在載體成分（雖然不同的觸媒組合）的方法。一般，一製備受載雙金屬觸

(11)

媒的步驟可包括提供一種受載第一觸媒成分，使一種包括第一觸媒成分在非極性烴中的漿料與一種包括第二觸媒成分的溶液(其也可包括一種活化劑)接觸，及乾燥所得之包括第一和第二觸媒成分的產物，及回收雙金屬觸媒組成物。

第一觸媒成分

如上所示，雙金屬觸媒組成物包括第一觸媒成分，其為(或包括)一種非二茂金屬化合物。然而，意欲對於某些應用，或者第一觸媒可為一種二茂金屬化合物，或甚至下述定義之二茂金屬-類型觸媒化合物之一，其結構不同於如本文所述之第二觸媒成分。在一特定具體實施例中，第一觸媒成分為戚格勒-納他觸媒化合物。戚格勒-納他觸媒成分在該技藝為已知且描述於例如戚格勒觸媒 363-386(G.Fink, R.Mulhaupt 和 H.H.Brintzinger, 編輯, Spinger-Verlag 1995)。該等觸媒的例子包括該等包含 TiCl_4 及其他該等過渡金屬氧化物和氯化物者。

在一具體實施例中，第一觸媒成分係與一種載體材料組合，有或沒有第二觸媒成分。第一觸媒成分可以多種方式與載體組合，放置在或附於載體上。在該等方式之一中，載體在適當的非極性烴稀釋劑中的漿料與有機鎂化合物接觸，其然後溶解在漿料的非極性烴稀釋劑中以形成一種溶液，然後有機鎂化合物從其沈積在載體上。有機鎂化合物可以式 RMgR' 表示，其中 R' 及 R 為相同或不同的 C_2 -

(12)

C₁₂烷基，或 C₄-C₁₀烷基，或 C₄-C₈烷基。在至少一個特定具體實施例中，有機鎂化合物為二丁基鎂。在一具體實施例中，包含在矽石漿料中的有機鎂化合物的量將僅為其(物理地或化學地)沈積在載體上之量，例如，為鍵結至在載體上之羥基，且不多於該量，因為任何過量有機鎂化合物可能引起不想要的副反應。例行實驗可用來決定有機鎂化合物的最適宜量。例如，有機鎂化合物可加至漿料同時攪拌漿料，直到在載體溶劑檢測到有機鎂化合物。或者，有機鎂化合物可以超過沈積在載體上的量加入，其中任何的未沈積之過量數量可藉由過濾和洗滌除去。在一具體實施例中，根據脫水矽石(克)的量之有機鎂化合物的數量(莫耳)通常在從 0.2 mmol/g 到 2 mmol /g 之範圍。

任意地，有機鎂化合物-處理之漿料與電子予體接觸，例如四乙基原矽烷(TEOS)或有機醇 R"OH，其中 R"為 C₁-C₁₂烷基，或 C₁到 C₈烷基，或 C₂到 C₄烷基。在一特定具體實施例中，R"OH 為正-丁醇。醇的量使用於有效量以提供從 0.2到 1.5，或從 0.4到 1.2，或從 0.6到 1.1，或從 0.9到 1.0之 R"OH：Mg mol/mol 比。

有機鎂和醇-處理之漿料與非二茂金屬過渡金屬化合物接觸。適當的非二茂金屬過渡金屬化合物為第4及5族金屬的化合物，其溶解在用以形成矽石漿料之非極性烴中。適當的非二茂金屬過渡金屬化合物包括，例如，鈦和釩鹵化物、氧鹵化物或烷氧基鹵化物，例如四氯化鈦(TiCl₄)、四氯化釩(VC₄)和三氯氧化釩(VOCl₃)，和鈦和釩醇鹽，

(13)

醇鹽部分具有1到20個碳原子，較佳1到6個碳原子之支鏈或直鏈烷基。也可使用該等過渡金屬化合物的混合物。所使用之非二茂金屬過渡金屬化合物的量為足以產生從0.3到1.5，或從0.5到0.8之過渡金屬對鎂 mol/mol 比。然後稀釋劑可以習知方式(例如藉由蒸發或過濾)除去，獲得乾燥之受載第一觸媒成分。

第一和第二觸媒成分可以任何次序與載體接觸。在本發明的一特定具體實施例中，第一觸媒成分如上所述首先與載體反應，接著接觸此受載第一觸媒成分與第二觸媒成分。

製造氟化觸媒化合物之方法

本發明的具體實施例包括一種製備氟化觸媒化合物且特別是氟化二茂金屬觸媒成分的方法。氟化二茂金屬本身更詳細地描述在下文中。氟化二茂金屬觸媒成分可為(或包括)任何的氟化二茂金屬觸媒成分，但是較佳為一種氟化二茂金屬觸媒成分。氟化二茂金屬觸媒成分可為，例如，更詳細描述於下文之任何一種觸媒，或雙峰觸媒之“第二觸媒成分”。氟化觸媒化合物較佳為一種具有通式 $(Cp(R)_p)_mMX_nF_r$ 之二茂金屬類型化合物(其可包括，例如，部份氟化之二茂金屬)，其中 Cp 為環戊二烯基配位體或與環戊二烯基等瓣之配位體(如下進一步所述)，其可在任何位置被如下所述之 R 基取代，在一特定具體實施例中，M 為第4、5或6族過渡金屬，X 為陰離子配位體例如鹵素

(14)

、羧酸根、乙醯丙酮根、醇離子、氫氧離子、或氧化物離子； p 為從 0 到 10 之整數， m 為從 1 到 3 之整數， n 為從 0 到 3 之整數，和 r 為從 1 到 3 之整數。

方法包括使二茂金屬觸媒化合物與氟化劑接觸，和更特而言之，氟化無機鹽，經足以形成氟化二茂金屬觸媒化合物之時間。二茂金屬觸媒化合物較佳具有與所要氟化二茂金屬化合物相同的通式，與除了一或多個離去基 X 為非氟之陰離子配位體(例如，氯或溴)。與氟化劑接觸的二茂金屬化合物可為市售商品，或可藉由熟習該技藝者已知的方法製備。

二茂金屬化合物可包括一種經取代或未經取代之環戊二烯基配位體或與 Cp 等瓣之配位體。在 Cp 上的取代量可影響氟化二茂金屬化合物的產率。因此，在一具體實施例中至少一個二茂金屬的 Cp 被取代，及另一具體實施例中二個 Cp 被取代，其中二茂金屬為如下所述之夾心二茂金屬。在一特定具體實施例中，取代基(R)不為芳基例如苯基、茚基或萘基。在至少某些具體實施例中，已發現苯取代基對應減少產物產率。例如，當 R 為茚基時，產物產率可低如零。較佳，該等取代基包括烴基。在一較佳具體實施例中，烷基取代產生令人驚訝地高產率，例如，95% 或更多。

在一具體實施例中，氟化劑為一種以通式(a)描述之氟化無機鹽或鹽的組合：

(15)



其中 α 為一種選自第 1 和 2 族陽離子之陽離子種類；苯銨 (anilinium) 和其經取代之變體；及 NH_4^+ 、 NH_3R 、 NH_2R_2 和 NHR_3^+ ，其中 R 係選自氫化物、鹵化物、 C_1 到 C_{10} 烷基和 C_6 至 C_{12} 芳基；

β 為一種陰離子種類，其係選自氟離子及包含氟和一個或多個選自氫、矽、碳、磷、氧、鋁和硼的元素之化合物；及

a 和 b 為從 1 到 10 之整數。

在一特定具體實施例中，氟化無機鹽為一種其特徵在當與水或其他質子稀釋劑接觸時能夠產生氟離子的化合物。氟化無機鹽之非限制例子包括 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 、 NH_4HF_2 、 NaF 、 KF 、 NH_4F 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 和其組合。

氟化無機鹽化合物可包括一種氟化無機鹽混合物。氟化無機鹽化合物較佳溶解或部份溶解在稀釋劑中。因此，混合物可包括氟化無機鹽和稀釋劑，即，氟化無機鹽可在與二茂金屬觸媒化合物接觸之前溶解在稀釋劑中。稀釋劑可包括有機稀釋劑。在一特定具體實施例中，稀釋劑為水或水與一些其他與水相溶之極性稀釋劑(例如，醚、酮、醛等)組合物。在另一具體實施例中，稀釋劑為任何想要的質子介質。在一特定具體實施例中，氟化無機鹽與至少 50 重量 % 水，和在另一具體實施例中至少 60 重量 % 水，和在另一具體實施例中至少 70 重量 % 水，和在另一具體實施

(16)

例中至少 80 重量 % 水，和在一特定具體實施例中至少 90 重量 % 水，和在一更特定具體實施例中至少 99 重量 % 水的稀釋劑組合。

與氟化劑接觸的二茂金屬化合物可最初進料至惰性或非質子稀釋劑中。惰性稀釋劑可包括脂族和芳香烴類或鹵化溶劑之一，或混合物。適當的烴包括經取代和未經取代之脂族烴和經取代和未經取代之芳香烴類。在一特定具體實施例中，惰性稀釋劑係選自 C_3 到 C_{30} 烴和 C_1 到 C_{10} 鹵化烴和在一特定具體實施例中其混合物。適當惰性稀釋劑的非限制例子包括己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿和 1-氯丁烷。

在本文中所述之氟化二茂金屬的方法之一特定具體實施例中，與質子稀釋劑合併的氟化無機鹽與和惰性稀釋劑合併之二茂金屬反應。在一更特定具體實施例中，在至少 50 % 水中之氟化無機鹽係與欲溶解 / 懸浮在烴或鹵化烴稀釋劑之欲氟化的二茂金屬合併。合併的反應物可形成彼此接觸的二或多相。氟化反應然後在所要的混合和溫度條件下發生。

在一其中氟化劑與稀釋劑不相溶或僅部份相溶之氟化步驟的具體實施例中，其在本發明範圍內使用將有助於氟化劑運送至烷基化觸媒成分或其中存在烷基化觸媒成分的稀釋劑相，或有助於氟化劑和烷基化觸媒成分之間的反應之試劑。該等試劑 - 相 - 轉移觸媒 - 在該技藝中為已知且使用在反應中，其中例如水性或極性稀釋劑相與非極或烴稀

(17)

釋劑相接觸，且反應物如此分開。該等相-轉移觸媒的非限制例子包括季銨鹽(例如，硫酸氫季銨)，冠狀醚，和其他的通用於該技藝者。

視所要的取代度而定，(氟化劑之)氟對合併至反應之二茂金屬的比在一具體實施例中為從1當量到20當量，和在另一具體實施例中為從2到10當量，和在另一具體實施例中為從2到8當量，和在另一具體實施例中為從2到5當量，其中想要的範圍包含任何上限與任何下限的任何組合。當過量氟化無機鹽不是有害的時，反應物的莫耳比較佳由二茂金屬化合物中欲取代之陰離子配位體的數目，即，欲被氟或氟化物原子取代之陰離子配位體的數目決定。在一特定具體實施例中，欲取代之陰離子配位體的數目為2。

換言之，所要之氟化劑的量，根據氟化劑中的氟當量，其與二茂金屬觸媒化合物合併，為從1或2，或3，或4，或5到6，或7，或8，或10，或12，或14或15或18或20之範圍，其中想要的範圍包含本文所述之任何上限與任何下限的任何組合。在另一具體實施例中，所要之氟化劑的量，整體上而言根據氟化劑的當量，為從1，或2，或3，或4到5或6，或7，或8，或9，或10之範圍，其中想要的範圍包含本文所述之任何上限與任何下限的任何組合。

氟化無機鹽可藉由激烈攪拌該等化合物而與二茂金屬化合物反應。反應可在任何提供所要的單-，二-或三氟化二茂金屬的溫度發生，在一具體實施例中包括從-80℃到120℃，和在一更特定具體實施例中從0到100℃，和在另

(18)

一更特定具體實施例中從 10 到 60℃，和在另一更特定具體實施例中從 15 到 40℃ 的溫度。在該等溫度下，0.05 小時到 8 小時的反應時間足以形成氟化二茂金屬化合物，但是需要例行實驗以到達最適宜的溫度。通常，反應時間視所反應之反應物的量而定。在一具體實施例中，反應時間為從 0.1 小時到 3 小時。

稀釋劑，連同反應副產物，可在習知方法中從混合物除去，例如藉由蒸發或過濾，以獲得乾燥之氟化二茂金屬化合物。例如，氟化二茂金屬可在硫酸鎂存在下乾燥。濾液，其包含高純度和產率的氟化二茂金屬化合物，可沒有進一步的處理而直接地使用於在烯烴的聚合作用中，如果溶劑為一種烴。

接觸二茂金屬化合物與氟化無機鹽，水性氟化無機鹽，在一特定具體實施例中產生 50% 或更多的產物產率。在另一更特定具體實施例中產物產率為 80% 或更多。在另一更特定具體實施例中產物產率為 90% 或更多。料想不到地，接觸二茂金屬化合物與氟化無機鹽水溶液產生具有高生產率之氟化二茂金屬化合物。

氟化二茂金屬觸媒成分

可使用於本發明的雙金屬觸媒系統包括如本文所述之第二觸媒成分，其包含至少一種氟化二茂金屬觸媒成分。二茂金屬觸媒化合物通常描述在例如，以 1 & 2 二茂金屬為主的聚烯烴 (John Scheirs & W.Kaminsky 編輯，約

(19)

翰維斯 & 兒子公司 2000) ; G.G.Hiatky 在 181 COORDINATION CHEM.REV.243-296(1999)和特別地，用於，在以 1 二茂金屬爲主的聚烯烴中 261-377(2000)之聚乙烯的合成中的整篇中。如本文所述之二茂金屬觸媒化合物包括具有一或多個鍵結到至少一個第 3 族至第 12 族金屬原子之 Cp 配位體(環戊二烯基或與環戊二烯基等瓣之配位體)，和一或多個鍵結到至少一金屬原子之離去基的“半夾心”和“全夾心”化合物。以下，這些化合物將稱爲“二茂金屬”或“二茂金屬觸媒成分”。該等氟化二茂金屬成分爲該等其中至少一個鍵結到至 M 之離去基爲氟離子或含氟基者。在一特定具體實施例中二茂金屬觸媒成分受載於載體材料上，如下進一步所述，且可與或不與第一觸媒成分一起受載，在一特定具體實施例中與第一觸媒成分一起受載。

該等 Cp 配位體典型地爲 π 鍵結及 / 或稠合之環或環系。環或環系典型地包含選自第 13 到 16 族原子的原子，且更特定言之，組成 Cp 配位體的原子係選自碳、氮、氧、矽、硫、磷、鎢、硼和鋁及其組合，其中碳組成至少 50% 之環員。甚至更特定言之，Cp 配位體係選自經取代和未經取代之環戊二烯基配位體或與環戊二烯基等瓣之配位體，其非限制例子包括環戊二烯基、茛基、萘基和其他的結構。該等配位體的進一步非限制例子包括環戊二烯基、環戊並萘、茛基、苯並茛基、萘基、八氫萘基、環辛四烯基、環戊並十二烯、phenanthrindeny1、3,4-苯並萘基、9-苯基萘基、8-H-環戊並[a]芴烯萘基、7H-二苯並萘基、印並,2-

(20)

9] 蒽烯、傥吩並蒽基、傥吩並萘基、其氫化變體(例如，4,5,6,7-四氫蒽基，或“H₄Ind”)，其經取代之變體，和其雜環變體。在一特定具體實施例中，可使用於本發明之二茂金屬係選自從該等包括一或二個，在一更特定具體實施例中為二個，之相同或不同的 Cp 環，其係選自環戊二烯基、蒽基、萘基、四氫蒽基和其經取代之變體。

二茂金屬觸媒化合物之金屬原子“M”，如整篇說明書和申請專利範圍中所述，在一具體實施例可選自第3至12族原子和鑷系原子；和在一更特定具體實施例中係選自第3至10族原子，和在另一更特定具體實施例中係選自 Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir 和 Ni；和在另一更特定具體實施例中係選自第4、5和6族原子，和在另一更特定具體實施例中係選自 Ti、Zr、Hf 原子和在另一更特定具體實施例中為 Zr。金屬原子“M”的氧化態範圍在一個具體實施例可從0到+7；和在一更特定具體實施例中，為+1、+2、+3、+4或+5；和在另一更特定具體實施例中為+2、+3或+4。鍵結金屬的原子“M”的基團為致使在下述化合物之式子及結構中為中性，除非另有指示。Cp 配位體與金屬原子 M 形成至少一個化學鍵以形成“二茂金屬觸媒化合物”。該等 Cp 配位體與鍵結至觸媒化合物的離去基不同在他們對取代/摘取反應不是非常敏感。

在本發明一觀點中，一或多個本發明的二茂金屬觸媒成分以式(I)表示：

(21)



其中 M 如上所述；X 各自化學鍵結至 M；Cp 基各自化學鍵結至 M；和 n 從 0 到 4 之整數，和在一特定具體實施例中為 1 或 2。

在式 (I) 中以 Cp^{A} 和 Cp^{B} 表示的配位體可為相同或不同的環戊二烯基配位體或與環戊二烯基等瓣之配位體，其之一或兩者可包含雜原子和其之一或兩者可被 R 基取代。在一具體實施例中， Cp^{A} 和 Cp^{B} 各自獨立選自環戊二烯基、茛基、四氫茛基、萸基和每個經取代之變體。

獨立地，式 (I) 的 Cp^{A} 和 Cp^{B} 各自可為未經取代或被取代基 R 任何之一或其組合取代。如使用在結構 (I) 中之取代基 R 以及在結構 (Va-d) 之環取代基的非限制例子包括選自氫基、烷基、烯基、炔基、環烷基、芳基、醯基、芳醯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基類、烷醯胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺甲醯基、烷基-和二烷基-胺甲醯基、醯氧基、醯胺基、芳醯胺基和其組合之基團。

與式 (I) 至 (V) 結合之烷基取代基 R 之更特殊的非限制例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基、環己基、苯甲基、苯基、甲苯基和第三丁苯基和相似物，包括他們所有的異構物，例如第三丁基，異丙基，和相似物。其他可能的基包括經取代之烷基和芳基例如，例如，包括氟甲基，氟乙基，二氟乙基，碘丙基，溴己基，氯

(22)

苯甲基和烴基取代之有機類金屬基，包括三甲基甲矽烷基，三甲基甲鍺烷基，甲基二乙基甲矽烷基和相似物；和鹵二價碳基(halocarbyl)-取代之有機類金屬基包括，參(三氟甲基)甲矽烷基，甲基雙(二氟甲基)甲矽烷基，溴甲基二甲基甲鍺烷基和相似物；和二取代硼基例如包括二甲基硼；和二取代之第15族基，包括二甲胺，二甲基磷，二苯胺，甲基苯基磷，第15族基，包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、二甲硫和二乙硫。其他的取代基 R 包括烯烴例如但不限制於烯鍵式不飽和取代基，包括乙烷基-端基，例如3-丁烯基、2-丙烯基、5-己烯基和相似物。在一具體實施例中，至少二個 R 基，在一具體實施例中二個相鄰的 R 基，連接形成一種具有3到30個選自碳、氮、氧、磷、矽、鍺、鋁、硼和其組合的原子之環結構。也，取代基 R 基例如1-丁基可形成至元素 M 的鍵結結合。

上式(I)中和下式/結構(II)至(V)之至少一個 X 獨立選自氟離子、氟化 C₆到 C₂₄芳基、C₇到 C₂₅烷芳基和氟化 C₁至 C₁₂烷基，其中“氟化”表示至少一個，和至高100%的氫原子，和在一特定具體實施例中從50到100%的氫原子被氟原子置換；在另一更特定具體實施例中獨立選自氟離子、甲基、乙基、丙基、苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲基苯基、氟甲基(單-、二-和三氟甲基)和氟苯基(單-、二-、三-、四-和五氟苯基)；和在另一更特定具體實施例中為氟離子。在一特定具體實施例中，二茂金屬上的所有的 X 基為氟或如所述之含氟基當做描述，和在另一更特定具體

(23)

實施例中，在可使用本發明的二茂金屬上的所有 X 基為氟離子。

其他 X 基的非限制例子包括具有從 1 到 20 個碳原子之烷基、胺、膦、醚、羧酸根、二烯、烴基；氟化烴基（例如， $-\text{C}_6\text{F}_5$ （五氟苯基）），氟化烷基羧酸根（例如， $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ）、氫化物 and 鹵素離子和其組合。其他 X 配位體的例子包括烷基例如環丁基、環己基、甲基、庚基、甲基、三氟甲基、四亞甲基、五亞甲基、亞甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、雙（N-甲基苯胺）、二甲基醯胺、二甲基磷化物基和相似物。在一具體實施例中，二或多個的 X 形成稠合環或環系的一部份。

在本發明另一觀點中，二茂金屬觸媒成分包括該等式 (I) 之觸媒成分，其中 Cp^{A} 和 Cp^{B} 藉由至少一個橋聯基，(A)，彼此橋聯，以使結構以式 (II) 表示：



該等以式 (II) 表示的橋聯化合物已知為“橋聯二茂金屬”。結構 (II) 中的 Cp^{A} 、 Cp^{B} 、M、X 和 n 如上述式 (I) 所定義；和其中 Cp 配位體各自化學鍵結至 M，和 (A) 化學鍵結至各 Cp。橋聯基 (A) 的非限制例子包括二價烴基，其包含至少一個第 13 到 16 族原子，例如但不限制於至少一個碳、氧、氮、矽、鋁、硼、鍺和錫原子和其組合；其中雜原子也可被 C_1 到 C_{12} 烷基或芳基取代以符合中性價。橋聯基

(24)

(A)也可包含如上述(式(I))所定義之取代基 R)，包括鹵素基和鐵。橋聯基(A)的更特殊非限制例子以 C₁至 C₆伸烷基、經取代之 C₁到 C₆伸烷基、氧、硫、R'₂C = R'₂Si = 、 - Si(R')₂Si(R'₂)- 、 R'₂Ge = 、 R'P = (其中 "=" 表示二個化學鍵)，其中 R'獨立選自氫化物、烴基、經取代之烴基、鹵二價碳基、經取代之鹵二價碳基、烴基-經取代之有機類金屬、鹵二價碳基-取代之有機類金屬、二取代硼、二取代之第15族原子、經取代之第16族原子和鹵素基；和其中二或多個的 R'可連接以形成環或環系。在一具體實施例中，式(II)之橋聯二茂金屬觸媒成分具有二或多個的橋聯基(A)。

橋聯基(A)的其他非限制例子包括亞甲基、伸乙基、亞乙基、亞丙基、亞異丙基、二苯基亞甲基、1,2-二甲基伸乙基、1,2-二苯基伸乙基、1,1,2,2-四甲基伸乙基、二甲基甲矽烷基、二乙基甲矽烷基、甲基-乙基甲矽烷基、三氟甲基丁基甲矽烷基、雙(三氟甲基)甲矽烷基、二(正-丁基)甲矽烷基、二(正-丙基)甲矽烷基、二(i-丙基)甲矽烷基、二(正-己基)甲矽烷基、二環己基甲矽烷基、二苯基甲矽烷基、環己基苯基甲矽烷基、第三丁基環己基甲矽烷基、二(第三丁基)甲矽烷基、二(p-甲苯基)甲矽烷基和其中 Si 原子被 Ge 或 C 原子置換之對應部分；二甲基甲矽烷基、二乙基甲矽烷基、二甲基甲鎢烷基和二乙基甲鎢烷基。

在另一具體實施例中，橋聯基(A)也可為包含例如4到10環員，在一更特定具體實施例中5到7環員之環狀。該等

(25)

環員係選自上述元素，在一特定具體實施例中係選自一或多個之 B、C、Si、Ge、N 和 O。可存在作為橋聯部份或其部分之環結構的非限制例子為亞環丁基、亞環戊基、亞環己基、亞環庚基、亞環辛基和該等其中一或二個碳原子被至少一個 Si、Ge、N 和 O，特別是 Si 和 Ge 置換之對應環。環和 Cp 基之間的鍵結排列可為順式-、反式-、或組合。

該等環橋聯基(A)可為飽和或不飽和及/或具有一或多個取代基及/或稠合至一或多其他的環結構。如果存在，在一具體實施例中一或多個的取代基選自烴基(例如，烷基例如甲基)和鹵素(例如，F、Cl)。一或多個在環橋聯部分之上可任意地稠合的 Cp 基可為飽和或不飽和且具有4到10，更特而言之5、6或7環員(在一特定具體實施例中選自C、N、O 和 S)例如，例如，戊烷基、環己基和苯基。而且，這些環結構本身可稠合例如，例如，在萘基的情況。而且，這些(任意地地稠合)環結構可具有一或多個取代基。這些取代基的說明非限制例子為烴基(特別是烷基)和鹵素原子。

式(I)和(II)的配位體 Cp^A 和 Cp^B 在一具體實施例中彼此不同，和在另一具體實施例中為相同。

在本發明另一觀點中，二茂金屬觸媒成分包括橋聯單-配位體二茂金屬化合物(例如，單環戊二烯基觸媒成分)。在這個具體實施例中，至少一個二茂金屬觸媒成分為一種以式(III)表示橋聯之”半夾心”二茂金屬：

(26)



其中 Cp^{A} 如上述定義且鍵結到 M ； (A) 為一種鍵結至 Q 和 Cp^{A} 的橋聯基；和其中一個來自 Q 基之原子鍵結至 M ；和 n 為 0，1 或 2 之整數。在上式 (III) 中， Cp^{A} ， (A) 和 Q 可形成一種稠合環系。式 (III) 的 X 基和 n 如在上述在式 (I) 和 (II) 之定義。在一具體實施例中， Cp^{A} 係選自環戊二烯基，茛基，四氫茛基，莰基，其經取代之變體，和其組合。

在式 (III) 中， Q 為含雜原子之配位體，其中在一具體實施例中鍵結原子 (與金屬 M 鍵結的原子) 係選自第 15 族原子和第 16 族原子，和在一特定具體實施例中係選自氮、磷、氧或硫原子，及在一特定具體實施例中選自氮和氧。 Q 基之非限制例子包括烷基胺類、芳基胺類、氫硫基化合物、乙氧基化合物、羧酸酯 (例如、特戊酸酯)、胺基甲酸酯、氮烯基 (azeryl)、萸、茂⁺⁺、phosphoyl、磷亞胺、吡咯基、吡唑基、呋唑基、硼苯 (borabenzene)、其他包含能夠與 M 鍵結之第 15 和 16 族原子的化合物。

在本發明另一觀點中，至少一種二茂金屬觸媒成分為以式 (IVa) 表示的橋聯之“半夾心”二茂金屬：

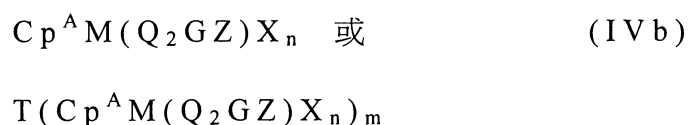


(27)

其中 Cp^A 如 (I) 中之 Cp 基所定義且為鍵結至 M 的配位體； Q 各自獨立地鍵結至 M ； X 為如上述 (I) 中之離去基； n 在從 0 到 3 之範圍，和在一具體實施例中為 0 或 3； q 從 0 到 3 之範圍，和在一具體實施例中為 0 或 3。在一具體實施例中， Cp^A 係選自環戊二烯基、茚基、四氫茚基、萘基、其經取代之變體，和其組合。

在式 (IVa) 中， Q 係選自 ROO^- 、 RO^- 、 $R(O)^-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_2$ 、 $-CR_3$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$ 、 $-H$ 和經取代和未經取代之芳基，其中 R 係選自 C_1 到 C_6 烷基、 C_6 到 C_{12} 芳基、 C_1 到 C_6 烷基胺、 C_6 到 C_{12} 烷芳基胺、 C_1 到 C_6 烷氧基、 C_6 到 C_{12} 芳氧基和相似物。 Q 的非限制例子包括 C_1 到 C_{12} 胺基甲酸酯， C_1 到 C_{12} 羧酸酯 (例如，特戊酸酯)， C_2 到 C_{20} 烯丙基，和 C_2 到 C_{20} 雜烯丙基部分。

以另一方法描述，上述“半夾心”二茂金屬可如式 (IVb) 中所述，例如描述在例如 US 6,069,213 中：



其中 M ， Cp^A ， X 和 n 如上述定義；

$Q_2 G Z$ 形成多配位基配位體單位 (例如，特戊酸酯)，其中至少一個 Q 基與 M 形成一鍵，且定義為致使 Q 各自獨立地選自 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$ 和 $-S-$ ； G 為碳或矽；和 Z 選自 R 、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-CR_3$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$ 和氫化物，其先決條件為當 Q 為 $-NR-$ 時，則 Z 選自 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$ ；和其先決條件為 Q 之中性價符合 Z ；

(28)

和其中 R 各自獨立地選自 C_1 至 C_{10} 含雜原子基、 C_1 到 C_{10} 烷基、 C_6 到 C_{12} 芳基、 C_6 到 C_{12} 烷芳基、 C_1 到 C_{10} 烷氧基，和 C_6 到 C_{12} 芳氧基；

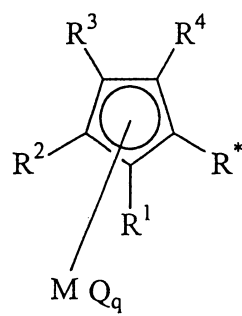
n 為 1 或 2，在一特定具體實施例中；和

T 為橋聯基，其係選自 C_1 到 C_{10} 伸烷基， C_6 到 C_{12} 伸芳基和 C_1 到 C_{10} 含雜原子基，和 C_6 到 C_{12} 雜環基；其中 T 基各自橋聯相鄰的 " $Cp^A M(Q_2 G Z) X_n$ " 基，和化學鍵結至 Cp^A 基。

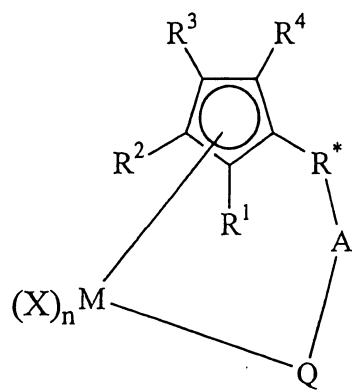
m 為從 1 到 7 之整數；在一更特定的具體實施例中，m 為從 2 到 6 之整數。

在本發明另一觀點中，至少一個氟化二茂金屬觸媒成分可更特別以結構 (Va)、(Vb)、(Vc) 和 (Vd) 描述：

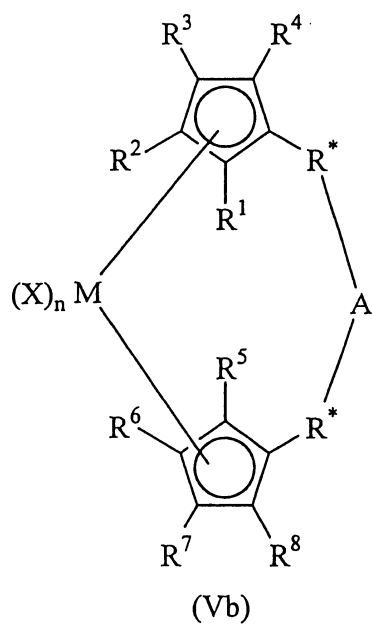
(29)



(Va-i)

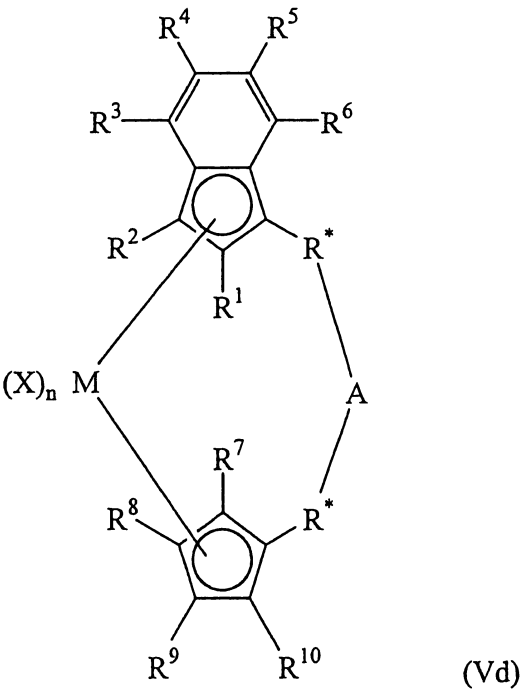
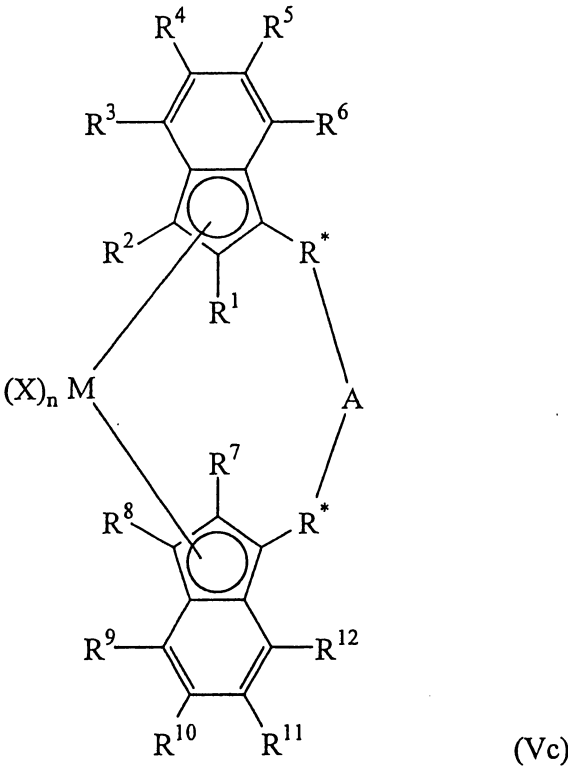


(Va-ii)



(Vb)

(30)



其中在結構(Va)到(Vd)中，M係選自第3族至第12族原子，和在一特定具體實施例中係選自第3族至第10族原子，及在一更特定具體實施例中係選自第3族至第6族原子

(31)

，和在一特定具體實施例中係選自第4族原子，和在一特定具體實施例中係選自 Zr 和 Hf；和在一特定具體實施例中為 Zr；

其中 Q 在 (Va-i) 和 (Va-ii) 中係選自鹵素原子、烷基、伸烷基、芳基、伸芳基、烷氧基、芳氧基、胺類、烷基胺類、膦類、烷基膦類、經取代之烷基、經取代之芳基、經取代之烷氧基、經取代之芳氧基、經取代之胺類、經取代之烷基胺類、經取代之膦類、經取代之烷基膦類、胺基甲酸酯類、雜烯丙基、羧酸酯類(適當的胺基甲酸酯和羧酸酯的非限制例子包括三甲基乙酸酯、三甲基乙二酸酯、甲基乙二酸酯、p-甲苯酸酯、苯甲酸鹽、二乙基胺基甲酸酯和二甲基胺基甲酸酯)、氟化烷基、氟化芳基和氟化烷基羧酸酯類；

q 為在從 1 到 3 範圍之整數；

其中 R* 各自獨立：在一具體實施例中係選自烴基和含雜原子的烴基；和在另一具體實施例中係選自伸烷基、經取代之伸烷基和含雜原子的烴基；和在一更特定具體實施例中係選自 C₁ 到 C₁₂ 的伸烷基、C₁ 到 C₁₂ 經取代之伸烷基和 C₁ 到 C₁₂ 含雜原子之烴類；和在一更特定具體實施例中係選自從 C₁ 到 C₄ 伸烷基；和在另一具體實施例中，在結構 (Vb-d) 其中兩 R* 基團體為相同；

A 如上述結構 (II) 中之 (A)，和更特言定之，在一具體實施例中係選自 -O-、-S-、-SO₂-、-NR-、=SiR₂、=GeR₂、=SnR₂、-R₂SiSiR₂-、RP=、C₁ 到 C₁₂ 伸烷基、經取代

(32)

之 C_1 到 C_{12} 伸烷基、二價 C_4 到 C_{12} 環烴類和經取代和未經取代之芳基；和在一更特定具體實施例中係選自 C_5 到 C_8 環烴類、 $-CH_2CH_2-$ 、 $=CR_2$ 和 $=SiR_2$ ；其中和在一具體實施例中 R 係選自烷基、環烷基、芳基、烷氧基、氟烷基和含雜原子之烴類；和在一更特定具體實施例中 R 係選自 C_1 到 C_6 烷基、經取代之苯基、苯基和 C_1 到 C_6 烷氧基；和在另一更特定具體實施例中 R 係選自甲氧基、甲基、苯氧基和苯基；

其中在另一具體實施例中 A 可不存在，其中 R^* 各自如 R^1 - R^{12} 定義；

X 各自如上述 (I) 中所述；

n 為從 0 到 4，和在另一具體實施例中為從 1 到 3 和在另一具體實施例中為 1 或 2 之整數；及

R^1 至 R^{12} 獨立：在一具體實施例中係選自氫基、鹵素基、 C_1 到 C_{12} 烷基、 C_2 到 C_{12} 烯基、 C_6 到 C_{12} 芳基、 C_7 到 C_{20} 烷芳基、 C_1 到 C_{12} 烷氧基、 C_1 到 C_{12} 氟烷基、 C_6 到 C_{12} 氟芳基和 C_1 到 C_{12} 含雜原子之烴類及其經取代之變體；在一更特定具體實施例中係選自氫基、氟基、氯基、溴基、 C_1 到 C_6 烷基、 C_2 到 C_6 烯基、 C_7 到 C_{18} 烷芳基、 C_1 到 C_6 氟烷基、 C_2 到 C_6 氟烯基、 C_7 到 C_{18} 氟烷芳基；和在另一更特定具體實施例中係選自氫基、氟基、氯基、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、己基、苯基、2,6-二-甲基苯基和 4-第三丁基苯基；其中相鄰的 R 基也可形成環，飽和，部份飽和或完全飽和。

(33)

以 (Va) 表示之二茂金屬觸媒成分的結構可為許多形式
例如，揭示於例如，US 5,026,798，US 5,703,187，和 US
5,747,406，包括例如，揭示於例如，US 5,026,798 和 US
6,069,213 中之二聚物或低聚合物結構。

在相當於 (Vd) 之二茂金屬的一特定具體實施例中， R^1
和 R^2 形成一種可為經取代或不為經取代之共軛 6-員碳環
系。

與本文所述一致的二茂金屬觸媒成分之非限制例子包
括：

環戊二烯基鋯 X_n 、

茚基鋯 X_n 、

(1-甲基茚基)鋯 X_n 、

(2-甲基茚基)鋯 X_n 、

(1-丙基茚基)鋯 X_n 、

(2-丙基茚基)鋯 X_n 、

(1-丁基茚基)鋯 X_n 、

(2-丁基茚基)鋯 X_n 、

(甲基環戊二烯基)鋯 X_n 、

四氫茚基鋯 X_n 、

(五甲基環戊二烯基)鋯 X_n 、

環戊二烯基鋯 X_n 、

五甲基環戊二烯基鈦 X_n 、

四甲基環戊基鈦 X_n 、

1,2,4-三甲基環戊二烯基鋯 X_n 、

(34)

二甲基甲矽烷基 (1,2,3,4-四甲基環戊二烯基)(環戊二烯基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (1,2,3,4-四甲基環戊二烯基)(1,2,3-三甲基-環戊二烯基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (1,2,3,4-四甲基環戊二烯基)(1,2-二甲基-環戊二烯基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (1,2,3,4-四甲基-環戊二烯基)(2-甲基環戊二烯基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基(環戊二烯基)(茚基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基(2-甲基茚基)(萘基)鋅 X_n 、

二苯基甲矽烷基 (1,2,3,4-四甲基-環戊二烯基)(3-丙基環戊二烯基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (1,2,3,4-四甲基環戊二烯基)(3-t-丁基環戊二烯基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (1,2-二甲基環戊二烯基)(3-異丙基環戊二烯基)鋅 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (1,2,3,4-四甲基-環戊二烯基)(3-甲基環戊二烯基)鋅 X_n 、

二苯基亞甲基(環戊二烯基)(9-萘基)鋅 X_n 、

二苯基亞甲基(環戊二烯基)(茚基)鋅 X_n 、

亞異丙基雙(環戊二烯基)鋅 X_n 、

亞異丙基(環戊二烯基)(9-萘基)鋅 X_n 、

亞異丙基(3-甲基環戊二烯基)(9-萘基)鋅 X_n 、

伸乙基雙(9-萘基)鋅 X_n 、

(35)

內消旋伸乙基 (meso-ethylene) 伸雙 (1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (2-甲基-1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (2-甲基-4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (2-丙基-4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (2-異丙基-4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (2-丁基-4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (2-異丁基-4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

二苯基 (4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

伸乙基雙 (4,5,6,7-四氫-1-茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (環戊二烯基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (9-蒽基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (1-茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (2-甲基茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (2-丙基茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (2-丁基茛基) 鋇 X_n 、

二苯基甲矽烷基雙 (2-甲基茛基) 鋇 X_n 、

二苯基甲矽烷基雙 (2-丙基茛基) 鋇 X_n 、

二苯基甲矽烷基雙 (2-丁基茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (2-甲基茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (四氫茛基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基雙 (四甲基環戊二烯基) 鋇 X_n 、

二甲基甲矽烷基 (環戊二烯基) (9-蒽基) 鋇 X_n 、

(36)

二苯基甲矽烷基(環戊二烯基)(9-芴基)鋯 X_n 、

二苯基甲矽烷基雙(茚基)鋯 X_n 、

環三亞甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環戊二烯基)鋯 X_n 、

環四亞甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環戊二烯基)鋯 X_n 、

環三亞甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(2-甲基茚基)鋯 X_n 、

環三亞甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(3-甲基環戊二烯基)鋯 X_n 、

環三亞甲基甲矽烷基雙(2-甲基茚基)鋯 X_n 、

環三亞甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(2,3,5-三甲基環戊二烯基)鋯 X_n 、

環三亞甲基甲矽烷基雙(四甲基環戊二烯基)鋯 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(N-第三丁醯胺基)鈦 X_n 、

雙(環戊二烯基)鉻 X_n 、

雙(環戊二烯基)鋯 X_n 、

雙(n-丁基環戊二烯基)鋯 X_n 、

雙(n-十二基環戊二烯基)鋯 X_n 、

雙(乙基環戊二烯基)鋯 X_n 、

雙(異-丁基環戊二烯基)鋯 X_n 、

雙(異-丙基環戊二烯基)鋯 X_n 、

雙(甲基環戊二烯基)鋯 X_n 、

(37)

雙 (n-oxytyl 環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (n-戊基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (n-丙基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (三甲基甲矽烷基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1,3-雙 (二甲基甲矽烷基)環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1-乙基-2-甲基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1-乙基-3-甲基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (五甲基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (五甲基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1-丙基-3-甲基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1-n-丁基-3-甲基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1-異丁基-3-甲基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1-丙基-3-丁基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (1,3-n-丁基環戊二烯基) 鋅 X_n 、雙 (4,7-二甲基莖基) 鋅 X_n 、雙 (莖基) 鋅 X_n 、雙 (2-甲基莖基) 鋅 X_n 、環戊二烯基莖基鋅 X_n 、雙 (n-丙基環戊二烯基) 鉛 X_n 、雙 (n-丁基環戊二烯基) 鉛 X_n 、雙 (n-戊基環戊二烯基) 鉛 X_n 、(n-丙基環戊二烯基)(n-丁基環戊二烯基) 鉛 X_n 、雙 [(2-三甲基甲矽烷基乙基)環戊二烯基] 鉛 X_n 、雙 (三甲基甲矽烷基環戊二烯基) 鉛 X_n 、

(38)

雙(2-n-丙基茛基)鉛 X_n 、雙(2-n-丁基茛基)鉛 X_n 、二甲基甲矽烷基雙(n-丙基環戊二烯基)鉛 X_n 、二甲基甲矽烷基雙(n-丁基環戊二烯基)鉛 X_n 、雙(9-n-丙基茛基)鉛 X_n 、雙(9-n-丁基茛基)鉛 X_n 、(9-n-丙基茛基)(2-n-丙基茛基)鉛 X_n 、雙(1-n-丙基-2-甲基環戊二烯基)鉛 X_n 、

(n-丙基環戊二烯基)(1-n-丙基-3-n-丁基環戊二烯基)
鉛 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環丙醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環丁醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環戊醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環己醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環庚醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環辛醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環壬醯胺基)鈦
 X_n 、

(39)

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環癸醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環十一烷醯胺
基)鈦 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環十二烷醯胺
基)鈦 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(二級-丁醯胺基)
鈦 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-辛醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-癸醯胺基)鈦
 X_n 、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-十八碳醯胺基
)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環丙醯胺基)
鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環丁醯胺基)
鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環戊醯胺基)
鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲環戊二烯基)(環己醯胺基)鈦
 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環庚醯胺基)
鈦 X_n 、

(40)

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環辛醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環壬醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環癸醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環十一烷醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環十二烷醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(二級-丁醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-辛醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-癸醯胺基)鈦 X_n 、

甲基苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-十八烷醯胺基)鈦 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環丙醯胺基)鈦 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環丁醯胺基)鈦 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環戊醯胺基)鈦 X_n 、

(41)

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環己醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環庚醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環辛醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環壬醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環癸醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環十一烷醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(環十二烷醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(二級-丁醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-辛醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-癸醯胺基)鈦
 X_n 、

二苯基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(n-十八烷醯胺基)
)鈦 X_n 、及其衍生物。

其中 n 之值為 1、2 或 3，及至少一個 X 為氟離子。“其衍生物”，在一具體實施例中其意為任何如上述結構 (Va-

(42)

d)所述之取代或環形成；及特而言之，以一選自 Cr、Zr、Hf 和 Ti 之原子置換金屬“M”(Cr、Zr、Ti 或 Hf)；及以任何 C₁至 C₅烷基、C₆芳基、C₆至 C₁₀烷芳基、氟、氯或溴置換“X”基。在一特定具體實施例中，上述二茂金屬各自為氟化二茂金屬，其中一或多個 X 基為氟化物；及在一更特殊之具體實施例中所有的 X 基為氟化物。

更特而言之，使用於本發明方法中之氟化觸媒成分之非限制例子如下：

雙(甲基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(乙基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(丙基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(異丙基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(丁基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(異丁基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(新戊基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(環戊基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(環己基甲基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(烯丙基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙((3-丁烯基)環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(三甲基甲矽烷基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(三甲基甲鍺烷基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(三甲基甲矽烷基甲基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(1,2-二甲基環戊二烯基)鋯二氟化物、
 雙(1,3-二甲基環戊二烯基)鋯二氟化物、

(43)

雙(1,2,3-三甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(1,2,4-三甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(四甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(1,3-甲基乙基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(1,3-甲基丙基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(1,3-甲基丁基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(苯基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(1,3-甲基苯基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(苯甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(1,3-甲基苯甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙(苯乙基環戊二烯基)鋁二氟化物、
雙((3-苯基丙基)環戊二烯基)鋁二氟化物、
(四甲基戊二烯基)(丙基環戊二烯基)鋁二氟化物、
(五甲基環戊二烯基)(丙基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(丙基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(丁基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(環戊基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(四氫茚基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(1,3-甲基丁基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(四甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(丙基四甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(丁基四甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(環戊基四甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、
環戊二烯基(茚基)鋁二氟化物、

(44)

環戊二烯基(1-甲基茚基)鋁二氟化物、

環戊二烯基(萘基)鋁二氟化物、

環戊二烯基(四氫萘基)鋁二氟化物、

環戊二烯基(八氫萘基)鋁二氟化物、

雙(四氫茚基)鋁二氟化物、

雙(三氫茂^{††}蒽基)鋁二氟化物、

雙(五氫萵基)鋁二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(四氫茚基)鋁二氟化物、

伸乙基雙(四氫茚基)鋁二氟化物、

雙(茚基)鋁二氟化物、

雙(1-甲基茚基)鋁二氟化物、

雙(2-甲基茚基)鋁二氟化物、

雙(4,7-二甲基茚基)鋁二氟化物、

雙(5,6-二甲基茚基)鋁二氟化物、

雙(1-苯基茚基)鋁二氟化物、

雙(2-苯基茚基)鋁二氟化物、

雙(萘基)鋁二氟化物、

雙(1-甲基萘基)鋁二氟化物、

雙(2,7-二-t-丁基萘基)鋁二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(3-甲基環戊二烯基)鋁二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(3-丙基環戊二烯基)鋁二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(2,4-二甲基環戊二烯基)鋁二氟化
物、

二甲基甲矽烷基雙(2,3,5-三甲基環戊二烯基)鋁二氟

(45)

化物、

二甲基甲矽烷基雙(四甲基環戊二烯基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(茚基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(2-甲基茚基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(2-甲基-4-苯基茚基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(2-甲基-4-(3,5-二-t-丁基)苯基茚基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(2-甲基-4-萘基茚基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基(環戊二烯基)(茚基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基(四甲基環戊二烯基)(茚基)鋯二氟化物、

矽環丁基(四甲基環戊二烯基)(茚基)鋯二氟化物、

矽環戊基(四甲基環戊二烯基)(茚基)鋯二氟化物、

伸乙基雙(茚基)鋯二氟化物、

伸乙基雙(2-甲基茚基)鋯二氟化物、

亞異丙基(環戊二烯基)(萘基)鋯二氟化物、

二苯基亞甲基(環戊二烯基)(萘基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基(環戊二烯基)(萘基)鋯二氟化物、

二苯基甲矽烷基(環戊二烯基)(萘基)鋯二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(萘基)鋯二氟化物、

伸乙基雙(萘基)鋯二氟化物、

雙(甲基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(乙基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(丙基環戊二烯基)鉛二氟化物、

(46)

雙(丁基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(異丁基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(新戊基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(環戊基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(烯丙基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙((3-丁烯基)環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(環己基甲基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(三甲基甲矽烷基甲基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙((3-苯基丙基)環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(1,3-甲基丁基環戊二烯基)鉛二氟化物、

雙(1,3-甲基丙基環戊二烯基)鉛二氟化物、

伸乙基雙(茚基)鉛二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(3-丙基環戊二烯基)鉛二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(2,4-甲基丙基環戊二烯基)鉛二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(四甲基環戊二烯基)鉛二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(茚基)鉛二氟化物、

二苯基甲矽烷基雙(茚基)鉛二氟化物、

雙(環戊二烯基)鈦二氟化物、

雙(甲基環戊二烯基)鈦二氟化物、

雙(乙基環戊二烯基)鈦二氟化物、

雙(丙基環戊二烯基)鈦二氟化物、

雙(丁基環戊二烯基)鈦二氟化物、

雙(異丁基環戊二烯基)鈦二氟化物、

(47)

雙(新戊基環戊二烯基)鈦二氟化物、

雙(環戊基環戊二烯基)鈦二氟化物、

伸乙基雙(茚基)鈦二氟化物、

二甲基甲矽烷基雙(茚基)鈦二氟化物、

二苯基甲矽烷基(環戊二烯基)(茚基)鈦二氟化物、(環戊二烯基)鋁三氟化物、

(茚基)鋁三氟化物、

(1-甲基茚基)鋁三氟化物、

(2-甲基茚基)鋁三氟化物、

(1-丙基茚基)鋁三氟化物、

(2-丙基茚基)鋁三氟化物、

(1-丁基茚基)鋁三氟化物、

(2-丁基茚基)鋁三氟化物、

(甲基環戊二烯基)鋁三氟化物、

(四氫茚基)鋁三氟化物、

(五甲基環戊二烯基)鋁三氟化物、

(環戊二烯基)鋁三氟化物、

五甲基環戊二烯基鈦三氟化物、

四甲基環戊二烯基鈦三氟化物、

1,2,4-三甲基環戊二烯基鋁三氟化物及其混合物。

意欲上述該等二茂金屬觸媒成分包括他們的結構或光學或鏡像異構物異構物(消旋混合物)，且在一具體實施例中可為純對映異構物。

如使用在本文中，具有消旋及/或內消旋異構物之單

(48)

一、橋聯、不對稱取代之二茂金屬觸媒成分，本身，不構成至少二種不同的橋聯之二茂金屬觸媒成分。

可使用於本發明之“二茂金屬觸媒成分”可包含任何本文所述的“具體實施例”之任何組合。

當組合以形成雙金屬觸媒成分時，來自第一觸媒成分對來自第二觸媒成分的金屬之莫耳比(例如，Ti：Zr 的莫耳比)在一個具體實施例為從 0.1 到 20；和在另一具體實施例中為從 1 到 18，和在另一具體實施例中為從 2 到 15，和在另一具體實施例中為從 3 到 12；和在另一具體實施例中為從 4 到 10，和在另一具體實施例中為從 4 到 8 的值；其中想要的的第一觸媒成分金屬：第二觸媒成分金屬之莫耳比為本文所述之任何上限與任何下限的任何組合。

活化劑

如使用在本文中，術語“活化劑”被定義為任何的化合物或化合物之組合，受載或未受載，其可例如藉由從觸媒成分產生陽離子種類活化觸媒化合物(例如，戚格勒-納他、二茂金屬、含第 15 族之觸媒等)。典型地，此包括從觸媒成分的金屬中心摘取至少一個離去基(在上述式/結構中之 X 基)。本發明的觸媒成分因此活化而有助於使用該等活化劑之烯烴聚合作用。該等活化劑的具體實施例包括路易斯酸例如環狀或寡聚聚(烴基鋁氧化物)、烷基鋁化合物和所謂的非配位離子活化劑(“NCA”)(或者，“離子化活化劑”或“化學計量活化劑”)，或任何可將中性二茂金屬觸媒

(49)

成分轉化成具有關於烯聚合作用活性的二茂金屬陽離子之其他化合物。

更特而言之，在本發明的範圍內為使用路易斯酸例如鋁氧烷(alumoxane)(例如，“MAO”)，改性之鋁氧烷(例如，“TIBAO”)，和烷基鋁化合物作為活化劑，及/或離子化活化劑(中性或離子性)例如三(正-丁基)鋁肆(五氟苯基)硼及/或參全氟苯基硼類金屬先質以活化所要的本文所述之二茂金屬。MAO和其他以鋁為主的活化劑在該技藝為已知。離子化活化劑在該技藝為已知且描述於，例如，Eugene Ypu-Xian Cheng & Tobin J.Marks，用於金屬-催化之烯聚合作用的輔觸媒：活化劑，活化方法，和結構-活性關係100(4)化學綜述 1391-1434(2000)。該等活化劑可結合或鍵結至載體，或與觸媒成分(例如，二茂金屬)結合或與觸媒成分分開，例如由Gregory G.Hlatky描述之用於烯聚合作用之非均勻單一位置觸媒100(4)化學綜述1347-1374(2000)。

可利用作為用於本發明方法中的觸媒前身化合物之活化劑的鋁烷基化合物之非限制例子包括三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三-正-己基鋁、三-正-辛基鋁和相似物。

中性離子化活化劑的例子包括第13族三取代之化合物，特別是，三取代之硼、碲、鋁、鎵和銦化合物，和其混合物。三個取代基各自獨立地選自烷基、烯基、鹵素、經取代之烷基、芳基、芳基鹵化物、烷氧基和鹵化物。在一

(50)

具體實施例中，三個基係獨立地選自鹵素、(包括鹵素取代之)單或多環芳基、烷基和烯基化合物和其混合物。在另一具體實施例中，三個基係選自具有1到20個碳原子的烯基、具有1到20個碳原子的烷基、具有1到20個碳原子的烷氧基和具有3到20個碳原子的芳基(包括經取代之芳基)，和其組合。在另一具體實施例中，三個基係選自具有1到4個碳的烷基、苯基、萘基和其混合物。在另一具體實施例中，三個基從係選自具有1到4碳的高鹵化烷基、高鹵化苯基和高鹵化萘基和其混合物。“高鹵化”，一般意謂至少50%之氫被選自氟，氯和溴之鹵素基置換。在另一具體實施例中，中性化學計量之活化劑為包含高氟化芳基之三取代之第13族化合物，該等基團為高氟化苯基和高氟化萘基。

在另一具體實施例中，中性三取代之第13族化合物為硼化合物例如三全氟苯基硼、三全氟萘基硼、參(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼、參(二-第三丁基甲基甲矽烷基)全氟苯基硼和其他的高氟化參芳基硼化合物和其組合物，和他們的鋁同等物。其他適當中性離子化活化劑描述在 US 6,399,532 B1，US 6,268,445 B1，和 19有機金屬 3332-3337(2000)中，和描述在 17有機金屬 3996-4003(1998)中。

離子性離子化活化劑的說明非限制例子包括三烷基-取代之銨鹽例如三乙基銨四(苯基)硼、三丙基銨四(苯基)硼、三(正-丁基)銨四(苯基)硼、三甲基銨四(p-甲苯基)硼

(51)

、三甲基鉍四(o-甲苯基)硼、三丁基鉍四(五氟苯基)硼、三丙基鉍四(o,p-二甲苯基)硼、三丁基鉍四(m,m-二甲苯基)硼、三丁基鉍四(p-三-氟甲基苯基)硼、三丁基鉍四(五氟苯基)硼、三(正-丁基)鉍四(o-甲苯基)硼和相似物；N,N-二烷基苯鉍鹽例如 N,N-二甲基苯鉍四(苯基)硼、N,N-二乙基苯鉍四(苯基)硼、N,N-2,4,6-五甲基苯鉍四(苯基)硼和相似物；二烷基鉍鹽例如二-(異丙基)鉍四(五氟苯基)硼、二環己基鉍四(苯基)硼和相似物；和三芳基磷鹽例如三苯基磷四(苯基)硼、三(甲苯基)磷四(苯基)硼、三(二甲苯基)磷四(苯基)硼和相似物及他們的鋁同等物。

在本發明活化劑之另一具體實施例中，烷基鋁可與雜環化合物一起使用。雜環化合物的環可包括至少一個氮、氧及/或硫原子，且在一具體實施例中包括至少一個氮原子。在一具體實施例中，雜環化合物包括4或多個的環員，和在另一具體實施例中5或多個環員。

與烷基鋁作為活化劑使用的雜環化合物可為未經取代或被取代基之一或組合取代。適當取代基的例子包括鹵素、烷基、烯基或炔基、環烷基、芳基、芳基取代之烷基、醯基、芳醯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基胺基、烷氧羰基、芳氧羰基、胺甲醯基、烷基-或二烷基-胺甲醯基、醯氧基、醯胺基、芳醯胺基、直鏈、支鏈或環伸烷基，或其任何組合。該等取代基也可被鹵素，特別是氟或溴，或雜原子或相似物取代。

烴取代基的非限制例子包括甲基、乙基、丙基、丁基

(52)

、戊基、己基、環戊基、環己基、苯甲基或苯基和相似物，包括他們所有的異構物，例如第三丁基、異丙基和相似物。其他取代基的例子包括氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基或氯苯甲基。

在一具體實施例中，雜環化合物未經取代。在另一具體實施例中雜環化合物上的一或多個位置被鹵素原子或含鹵素原子的基，例如鹵化芳基取代。在一具體實施例中鹵素選自氯、溴和氟，和另一具體實施例中係選自氟和溴，和在另一具體實施例中鹵素為氟。

利用在本發明中的活化劑之雜環化合物的非限制例子包括經取代和未經取代之吡咯、咪唑、吡唑、吡咯啉、吡咯啟、嘌呤、呋唑和吡啶、苯基吡啶、2,5,-二甲基吡咯、3-五氟苯基吡咯、4,5,6,7-四氟吡啶或3,4-二氟吡咯。

在一具體實施例中，上述雜環化合物與烷基鋁或鋁氧烷合併以產生活化劑化合物，其一旦與觸媒成分反應，例如二茂金屬，產生活性聚合觸媒。烷基鋁的非限制例子包括三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三-正-己基鋁、三-正-辛基鋁、三-異辛基鋁、三苯基鋁和其組合。

其他的活化劑包括該等描述在 WO 98/07515 中者例如參(2,2',2''-九氟聯苯基)氟鋁酸鹽。活化劑的組合也預期在本發明內，例如，鋁氧烷和離子化活化劑的組合。其他活化劑包括鋁/硼複合物、過氯酸鹽、過碘酸鹽和碘酸鹽，包括他們的水合物；鋰(2,2'-聯苯基-二三甲基矽酸鹽).4THF；與非配位可相容的陰離子之組合的矽鎂鹽。亦，

(53)

爲了提供一種能夠聚合烯烴的二茂金屬-類型陽離子給中性二茂金屬-類型觸媒化合物或先質，活化方法例如使用輻射、電-化學氧化作用，和相似物預期作爲活化方法。其他活化二茂金屬-類型觸媒化合物的活化劑或方法描述在例如，US 5,849,852，5,859,653和5,869,723和WO 98/32775中。

一般，活化劑和觸媒成分係合併於在一具體實施例中從1000：1到0.1：1，和在一更特定具體實施例中從300：1到1：1，和在另一更特定具體實施例中從150：1到1：1，和在另一更特定具體實施例中從50：1到1：1，和在另一更特定具體實施例中從10：1到0.5：1，和在另一更特定具體實施例中從3：1到0.3：1之活化劑對觸媒成分的莫耳比，其中想要的範圍可包括本文所述之任何上限莫耳比與任何下限莫耳比的任何組合。當活化劑爲環狀或寡聚聚(烴基鋁氧化物)(例如，“MAO”)時，活化劑對觸媒成分的莫耳比範圍在一個具體實施例爲從2：1到100,000：1，和在另一具體實施例中爲從10：1到10,000：1，和在一更特定具體實施例中爲從50：1到2,000：1。當活化劑爲中性或離子性離子化活化劑例如硼烷基和硼烷基的離子鹽時，活化劑對觸媒成分的莫耳比範圍在一具體實施例中爲從0.5：1到10：1，和在另一更特定具體實施例中爲從1：1到5：1。

更特而言之，Al/二茂金屬-金屬(來自MAO的Al)的莫耳比範圍在一個具體實施例範圍爲從40到500；和在另

(54)

一具體實施例中範圍為從50到400；和在另一具體實施例中範圍為從60到300，和在另一具體實施例中範圍為從70到200；和在另一具體實施例中範圍為從80到175；和在另一具體實施例中範圍為從90到125，其中想要的 Al(MAO) 對二茂金屬-金屬“M”的莫耳比可為本文所述之任何上限與任何下限的任何組合。

載體

載體也可存在作為本發明的雙金屬觸媒系統的部份。用於單一位置觸媒例如二茂金屬的載體、受載、改性和活化載體之方法討論於，例如，1以二茂金屬為主的聚烯烴 173-218(J.Scheirs & W.Kaminsky 編輯，約翰維斯 & 兒子公司 2000)。該等術語“載體 (support)”或“載體 (carrier)”，如使用在本文中，可交換地使用且係指任何的載體材料，在一具體實施例中為多孔載體材料，包括無機或有機載體材料。載體材料之非限制例子包括無機氧化物和無機氯化物，和特別是該等材料例如滑石、白土、矽石、鋁氧、鎂氧、氧化鋯、氧化鐵、氧化硼 (boria)、氧化鈣、氧化鋅、氧化鋇、氧化鈦、磷酸鋁凝膠、玻璃粉和聚合物例如聚氯乙烯和經取代之聚苯乙烯、官能化或交聯之有機載體例如聚苯乙烯二乙烯苯聚烯烴或聚合物，和其混合物，及石墨，在其任何各種形式。

載體可以幾種方式與觸媒系統的另一成分接觸。在一具體實施例中，載體與活化劑接觸以在活化劑和載體之間

(55)

形成結合，或“鍵結活化劑”。在另一具體實施例中，觸媒成分可與載體接觸以形成一“鍵結觸媒成分”。在另一具體實施例中，載體可以任何次序與活化劑和觸媒成分接觸，或部份與每個接觸。該等成分可藉由任何適當的方法以溶液、漿料或固體形式，或其一些組合接觸，和可加熱到任何想要的溫度以產生想要的化學/物理轉變。

想要的載體為無機氧化物，其一個具體實施例中包括第2、3、4、5、13和14族氧化物和氯化物，和更特而言之，第13和14族原子之無機氧化物和氯化物。更特而言之，載體材料包括矽石、鋁氧、矽石-鋁氧、氯化鎂、石墨和其混合物。其他可使用的載體包括鎂氧，氧化鈦，氧化鋇，蒙脫石(EP 0511 665 B1)，頁矽酸鹽，和相似物。也，可使用這些載體材料之組合，例如，矽石-鉻、矽石-鋁氧、矽石-氧化鈦和相似物。額外載體材料可包括該等描述在 EP 0 767 184 B1 中的多孔丙烯酸聚合物。

在可使用於本發明的載體之一觀點中，載體具有從10到700 m²/g 範圍內的表面積，從0.1到4.0 cm³/g 範圍的孔體積和從5到500 μm 範圍內的平均粒子大小。在另一具體實施例中，載體之表面積為從50到500 m²/g 的範圍，從0.5到3.5 cm³/g 之孔體積和從10到200 μm 之平均粒子大小。在另一具體實施例中，載體之表面積為在從100到400 m²/g 之範圍，從0.8到3.0 cm³/g 的孔體積體積和從5到100 μm 的平均粒子大小。本發明載體的平均孔大小典型地具有在從10到1000 Å 在另一具體實施例中為從50到500

(56)

Å，和在另一具體實施例中從75到350 Å的範圍，之孔大小。

在一載體的具體實施例中，使用石墨作為載體。在一具體實施例中石墨為粉末。在另一具體實施例中，石墨為薄片石墨。在另一具體實施例中，石墨具有從1到500微米，在另一具體實施例中從1到400微米，和在另一具體實施例中從1到200，和在另一具體實施例中從1到100微米之粒子大小。

可或也可進行載體的脫水作用或煅燒。在一具體實施例中，載體在與氟或其他的載體-改性之化合物反應之前煅燒。在另一具體實施例中，載體被煅燒和使用而沒有進一步的改性，或煅燒，接著與一或多種活化劑及/或觸媒成分接觸。適當的煅燒溫度範圍在一具體實施例為從100℃到1500℃，和在另一具體實施例中從200℃到1200℃，和在另一具體實施例中從300℃到1000℃，和在另一具體實施例中從350℃到900℃，和在另一更特定具體實施例中從400℃到850℃，和在另一更特定具體實施例中從800℃到900℃，和在另一更特定具體實施例中從810℃到890℃，其中想要的範圍包含任何上限溫度與任何下限溫度的任何組合。煅燒可在氧和水分不存在下藉由使用(例如)無水氮氣壓發生。

載體，尤其是無機載體或石墨載體，可例如藉由一種鹵化方法或其他適當方法預處理，例如，經由化學鍵結、離子交互作用或其他物理或化學交互作用結合化學種類與

(57)

載體。在一具體實施例中，載體被氟化。適合於提供氟給載體之氟化合物希望為無機含氟化合物。該等無機含氟化合物可為任何包含氟原子的化合物，只要其不包含碳原子。特別想要的是選自 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 之無機含氟化合物。

一種想要之以氟化合物處理載體的方法為藉由摻合在一具體實施例中為從 0.01 到 10.0 毫莫耳 F/g 的濃度之載體，和在另一具體實施例中為在 0.05 到 6.0 毫莫耳 F/g 範圍的載體，和在另一具體實施例中為在從 0.1 到 3.0 毫莫耳 F/g 範圍的載體來乾式混合二個成分。氟化合物可在進料至容器將載體脫水或煅燒之前或之後和載體乾式混合。因此，存在於載體上之氟濃度在一具體實施例中為載體之從 0.2 到 5 個重量%，和另在一具體實施例中從 0.6 到 3.5 重量% 的範圍。

以氟化合物處理載體的另一方法為將氟溶解於溶劑(例如水)中，然後使載體與含氟溶液接觸。當使用水及矽石為載體時，希望使用少於載體之總孔體積的水量。希望地，載體和，例如，氟化合物以任何適當的方法接觸，例如在一具體實施例中藉由在從 100°C 到 1000°C ，和在另一具體實施例中於從 200°C 到 800°C ，和在另一具體實施例中從 300°C 到 600°C 的溫度，乾式混合或漿料混合。無論如何

(58)

接觸發生二到八個小時之間。

在本發明範圍內為共接觸(或”共固定”)一種以上之觸媒成分與載體。觸媒成分的共固定的非限制例子包括二或多種相同或不同的二茂金屬觸媒成分、一或多種的二茂金屬與戚格勒-納他類型觸媒、一或多種的二茂金屬與鉻或“Phillips”類型觸媒，一或多種之二茂金屬與含第15族之觸媒和任何這些組合與一或多種的活化劑。更特而言之，共受載之組合包括二茂金屬 A/二茂金屬 A；二茂金屬 A/二茂金屬 B；二茂金屬/戚格勒納他；二茂金屬/含第15族之觸媒；二茂金屬/鉻觸媒；二茂金屬/戚格勒納他/含第15族之觸媒；二茂金屬/鉻觸媒/含第15族之觸媒，任何這些與活化劑和其組合。

進一步地，本發明的觸媒系統可包括任何活化劑和觸媒成分的組合，受載或非受載，以幾種方式。例如，觸媒成分可包括二茂金屬及/或含第15族之觸媒成分(例如，US 6,265,505；US 5,707,913；EP 0 893 454；和 WO 99/01460)之任何之一或兩者且可包括活化劑之任何組合，其任何之一可受載於本文所述幾種載體上。可使用於本發明的觸媒系統組合的非限制例子包括 MN+NCA；MN：S+NCA；NCA：S+MN；MN：NCA：S；MN+AlA；MN：S+AlA；AlA：S+MN；MN：AlA：S；AlA：S+NCA+MN；NCA：S+MN+AlA；G15+NCA；G15：S+NCA；NCA：S+G15；G15：NCA：S；G15+AlA；G15：S+AlA；AlA：S+G15；G15：AlA：S；AlA：S+NCA+G15；NCA：

(59)

$S+G15+A1A$; $MN+NCA+G15$; $MN : S+NCA+G15$; $NCA :$
 $S+MN+G15$; $MN : NCA : S+G15$; $MN+G15+A1A$; $MN :$
 $S+A1A+G15$; $A1A : S+MN+G15$; $MN : A1A : S+G15$; $A1A$
 $: S+NCA+MN+G15$; $NCA : S+MN+A1A+G15$; $MN+NCA :$
 $G15 : MN : S+NCA$; $G15 : NCA : S+MN$; $G15 : MN : NCA$
 $: S$; $G15 : MN : S+A1A$; $G15 : MN : S+A1A$; $G15 : A1A$
 $: S+MN$; $G15 : MN : A1A : S$; $G15 : A1A : S+NCA+MN$
 $; G15 : NCA : S+MN+A1A$; $MN+ZN+NCA$; $MN :$
 $S+ZN+NCA$; $NCA : S+ZN+MN$; $ZN : MN : NCA : S$;
 $MN+ZN+A1A$; $MN : ZN : S+A1A$; $A1A : S+ZN+MN$; $MN :$
 $A1A : ZN : S$; $A1A : ZN : S+NCA+MN$; $MN : A1A : S+ZN$
 ; 其中“MN”爲二茂金屬成分，“ZN”戚格勒-納他觸媒成分
 ，例如上述第一觸媒成分，“NCA”爲一種包括如上所述之
 以離子性及中性硼和以鋁爲主的化合物之非配位活化劑，
 “A1A”爲以鋁烷基及/或鋁氧烷爲基之活化劑，“G15”爲如
 上所述之含第15族之觸媒成分，和“S”爲載體；及其中“：
 ”與“S”的使用表示當藉由預處理和在該技藝已知的其他技
 術，緊鄰冒號之基團與(“受載”)載體結合，和“+”號表示
 額外成分不直接鍵結至載體而與載體和鍵結至載體之種類
 一起存在，例如存在於漿料、溶液、氣相、或另一方式，
 但不意謂限制於與載體及/或受載之種類沒有物理-化學交
 互作用之種類。因此，例如，具體實施例“MN : NCA :
 $S+G15$ ”表示二茂金屬和 NCA 活化劑鍵結至載體，和存在
 於，例如，與含第15族之觸媒成分的氣相聚合作用中。

(60)

在一特定具體實施例中，觸媒系統係選自 MN : ZN : NCA : S ; MN : ZN : AlA : S ; MN : AlA : S+ZN ; ZN : AlA : S+MN ; MN : NCA : S+ZN ; 和 ZN : MN : AlA : NCA : S 。該等成分可以任何想要的次序組合以達成最高聚合活性。在一具體實施例中，ZN 觸媒在固定二茂金屬之前固定；在另一具體實施例中，先固定二茂金屬，和在另一具體實施例中，先固定活化劑，接著二茂金屬及/或 ZN 觸媒。在另一具體實施例中，MN 和 ZN 觸媒成分兩者同時都固定在載體上，在一具體實施例中載體以活化劑預處理，和在另一具體實施例中在觸媒成分處理之後處理。

一可使用於本發明之載體的具體實施例為所謂的“強化載體”，其係藉由在至少 800°C 或以上，和另一具體實施例中在 800°C 和 1000°C 之間的脫水溫度加熱載體粒子，產生具有改性之化學結構的強化載體。在一特定具體實施例中，載體的加熱在惰性(例如，N₂或 Ar)大氣，和在沒有水存在下發生。在較佳具體實施例中，當強化載體與另一部分之本文討論的雙金屬觸媒組合時，以形成受載雙金屬觸媒，其然後在聚合作用期間與單體接觸而產生雙峰聚烯烴組成物，達成增加之生產率。

在一或多個更特殊的具體實施例中，首先製備強化載體，較佳在如下所述的方法中；然後處理強化載體(例如，與形成第一觸媒之成分組合)以提供一種包括第一觸媒成分的受載觸媒。在一特定具體實施例中，然後在第二觸媒成分存在下處理受載之第一觸媒以提供一種受載雙金屬

(61)

觸媒。

強化載體係藉由任何適當的方法製備，和更特而言之，藉由任何其中從載體除去水的方法，例如藉由加熱，曝露於低壓，化學處理，或其組合。至少 800°C ，和在一特定具體實施例中於 800°C 和 1000°C 之間在脫水溫度加熱載體，提供強化載體，例如，強化矽石，其令人驚訝地提供優於在低溫，即，在 800°C 以下，甚至稍微更低溫度，例如， 760°C 脫水的載體之改良結果。而增強步驟本身不是立刻顯然易知的，意欲熱處理造成載體結構本身之實際的化學及/或物理變化，當與本文所述之第一和第二觸媒成分組合時，其只顯示有益的結構，且放置在實際聚合作用的範圍中。例如，當強化矽石與第一觸媒成分和第二觸媒成分組合形成受載雙金屬觸媒組成物時，受載雙金屬觸媒組成物，包括強化矽石，當使用於在單一反應器中製造雙峰聚烯烴之聚合方法時，已經發現具有所要的高生產率。例如，可達成至少 3000 克聚合物/克觸媒之生產率。更佳地，包括強化載體的雙金屬觸媒具有至少 3500 克聚合物/克觸媒之生產率。仍然甚至更較佳地，具有強化載體的雙金屬觸媒具有至少 4000 克聚合物/克觸媒之生產率。本發明其他特定具體實施例包括具有 4500 克聚合物/克觸媒和以上，5000 克聚合物/克觸媒和以上，或甚至 6000 克聚合物/克觸媒和以上的生產率之雙金屬觸媒。

在一特定具體實施例中，可使用於本發明之載體為具有 0.8 到 $3\text{ cm}^2/\text{g}$ 範圍的孔體積和從 100 到 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 的表面

(62)

積之第13或14族無機氧化物載體。在一具體實施例中希望此載體如本文所述脫水。較佳載體為無定形高表面積矽石，例如 Davison 952或 Sylopol® 955，由 W.R.Grace 和公司的 Davison 化學部販賣。該等矽石為球形式，藉由噴霧乾燥方法製備，具 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面積和 $1.65\text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔體積。於 600°C 脫水矽石的步驟描述於 US 5,525,678中。

強化載體然後與非極性烴稀釋劑組合以形成載體漿料，其在混合期間攪拌和任意地加熱。

各種非極性烴稀釋劑可用以形成載體漿料，但任何所選擇的非極性烴應該在所有相關的反應溫度下保持於液態形式，及該等用於形成第一觸媒成分之成分應該至少部份溶解在非極性烴中。因此，非極性烴稀釋劑在本文中被考慮為“溶劑”，即使在某些具體實施例中該等成分只是部份溶解在烴中。

適當的非極性烴例子包括 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 直鏈或支鏈烷類、環烷類和芳香族。更特而言之，非極性烷類可為異戊烷、己烷、異己烷、正-庚烷、辛烷、壬烷、或癸烷；非極性環烷例如環己烷；或芳香族例如苯、甲苯、或乙苯。也可使用不同的非極性烴混合物。

載體漿料可在混合載體粒子與非極性烴溶劑期間和之後皆加熱，但在觸媒之一或兩個與載體漿料組合之點，漿料的溫度應足夠低以使觸媒兩者都不會被不適合地去活化。因此，載體漿料(例如，矽石漿料)的溫度較佳維持在 90°C 以下之溫度，例如，從 25 到 70°C ，或在另一具體實施例

(63)

中從 40 到 60℃。

氣相聚合方法

該等雙金屬觸媒，且更特言之，受載雙金屬觸媒組成物，本文所述之較佳用於製造雙峰聚烯烴組成物，即，具有雙峰分子量分佈之組成物；在一特定具體實施例中，該等本文所述之雙金屬觸媒使用於單一聚合反應器以製造雙峰聚烯烴組成物。一旦製備受載雙金屬觸媒組成物，如上所述，多種方法可使用該組成物進行。在可使用之改變的方法中包括 US 5,525,678 中所述之步驟，其中該等方法可根據本文申請之發明修正，例如，包括如本文所述之高流體化鬆密度。設備，方法條件，反應物，添加劑和其他材料當然將所給予的方法中改變，視所要之組成物和所形成的聚合物之性質而定。例如，可使用在任何下列專利中所討論的方法：US 6,420,580；6,388,115；6,380,328；6,359,072；6,346,586；6,340,730；6,339,134；6,300,436；6,274,684；6,271,323；6,248,845；6,245,868；6,245,705；6,242,545；6,211,105；6,207,606；6,180,735；和 6,147,173。

更特而言之，本發明的方法係有關一或多種的具有 2 到 30 個碳原子，在一更特定具體實施例中從 2 到 12 個碳原子，和在另一更特定具體實施例中從 2 到 8 個碳原子之烯烴單體的氣相聚合方法。本發明特別適合於二或多種乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬

(64)

烯、4-甲基-1-戊烯、1-異丁烯、1-異丁烯及1-癸烯之烯烴單體的聚合作用。

可使用在本發明方法的其他單體包括烯鍵式不飽和單體，具有4到18個碳原子之二烯類、共軛或非共軛二烯烴、多烯烴、乙烯基單體和環烯烴。可使用在本發明的非限制單體可包括降冰片烯、降冰片二烯、異丁烯、異戊二烯、乙烯基苯並環丁烷、苯乙烯、烷基取代之苯乙烯、亞乙基降冰片烯、二環戊二烯和環戊烯。

在本發明方法的最佳具體實施例中，製備一種乙烯的共聚物，其中與乙烯，具有至少一個具有從4到15個碳原子，在另一更特定具體實施例中從4到12個碳原子，和在另一更特定具體實施例中從4到8個碳原子的 α -烯烴之共聚單體，在氣相方法中被聚合。

在本發明方法之另一具體實施例中，乙烯或丙烯與至少二種不同的共聚單體聚合，其中任意一個為二烯，以形成三元共聚物。

在氣相聚合方法中典型地使用連續循環，其中在反應器系統循環的一部份中，循環氣體流，已知作為循環流或流體化介質，在反應器中藉由聚合作用的熱加熱。在另一部分循環中藉由反應器外部的冷卻系統從循環組成物移除此熱。通常，在製備聚合物之氣體流體化床方法中，包含一或多種單體的氣體流在觸媒存在及反應條件下不斷地循環經過流體化床。氣體流從流體化床排出和循環回到反應器。同時地，從反應器排出聚合物產物及加入新鮮單體

(65)

以替換聚合的單體。(例如參見 US 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)。

在氣相方法中的反應器壓力在一具體實施例中可從 100 psig(690 kPa)變化到 500 psig(3448 kPa)，在一更特定具體實施例中從 200 psig(1379 kPa)變化到 400 psig(2759 kPa)，和在另一更特定具體實施例中從 250 psig(1724 kPa)變化到 350 psig(2414 kPa)。

在氣相方法中的反應器溫度可在一具體實施例中從 30℃ 變化到 120℃，在一更特定具體實施例中從 60℃ 變化到 115℃，在另一更特定具體實施例中從 70℃ 變化到 110℃，和在另一更特定具體實施例中從 70℃ 變化到 95℃，或如進一步描述於下。

在本發明的一具體實施例中，方法係藉由將羧酸金屬鹽例如硬脂酸鋁或其他金屬-脂肪酸化合物引進反應器內及/或在其引進反應器內之前羧酸使金屬鹽與本發明的觸媒系統接觸。

可使用於本發明氣相聚合方法中的“觸媒系統”包括第一和第二觸媒成分(組成雙金屬觸媒)和一或多種的活化劑。雙金屬觸媒係藉由任何該技藝已知的適當方法，在引進聚合反應器內之前或就地活化。在一特定具體實施例中受載雙金屬觸媒於乾(沒有稀釋劑)狀態進料到反應器中。在另一具體實施例中，雙金屬觸媒懸浮在包括從 5 重量% 到

(66)

100重量%之礦物油或矽油的稀釋劑(例如， C_5 到 C_{15} 烴)中且進料至反應器內。

本發明的氣相方法包括在所要組態的反應器容器中接觸觸媒系統(包括觸媒成分和活化劑，和任意地載體)與單體以形成聚烯烴。在一具體實施例中，接觸可在第一反應器容器中發生，接著將所形成的聚合物轉移至另外第二、第三及其他反應器容器內以允許進一步聚合作用，任意地藉由加入相同或不同的單體和任意地藉由加入相同或不同的觸媒成分、活化劑等。在本發明一特定具體實施例中，雙金屬觸媒系統在單一反應器容器(或“反應器”)中與單體接觸，接著最後聚烯烴樹脂的單離。

例如，本文所請之氣相聚合方法可包括連續循環的使用，其中循環氣體流(也就是，循環流或流體化介質)在反應器中藉由聚合作用的熱加熱。在另一部分循環中藉由反應器外部的冷卻系統從循環流移除此熱。通常，在製備聚合物之氣體流體化床方法中，包含一或多種單體的氣體流在觸媒存在及反應條件下不斷地循環經過流體化床。氣體流從流體化床排出和循環回到反應器。從反應器排出聚合物產物及加入新鮮單體以替換聚合的單體。(例如參見 US 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)。

在氣相方法中的反應器壓力在一具體實施例中可從100 psig(690 kPa)變化到500 psig(3448 kPa)，在一更特定

(67)

具體實施例中從 200 psig(1379 kPa)變化到 400 psig(2759 kPa)，和在另一更特定具體實施例中從 250 psig(1724 kPa)變化到 350 psig(2414 kPa)。

在本發明一觀點中，希望控制氣相反應器的空隙度。在一具體實施例中，本發明的聚合方法之特徵為一種使用雙金屬觸媒之聚合方法，其中流體化床氣相反應器的空隙度維持在小於 40%。此可藉由任何適當的方法完成例如藉由，例如，調節在反應器或反應器等的氫含量。反應器的空隙度可在下列 (A) 方程式描述：

$$\text{空隙度} = \frac{SBD - FBD}{SBD - \text{氣體密度}} \quad (A)$$

其中 SBD 為在反應器中所形成的樹脂顆粒之“沈降鬆密度”；FBD 為“流體化鬆密度”，其為在反應器中樹脂顆粒之密度；和“氣體密度”簡單為在反應器中氣體之密度。FBD 為向上越過反應器的中心固定部分之測量壓力降對固定部分的高度之比。如其中所示，FBD 是平均值，其可大於或小於在固定反應器部分中任何點的定域化鬆密度。因為氣體密度愈來愈小，所以方程所述之空隙度可簡單化到下列 (B)：

$$\text{空隙度} = 1 - \frac{FBD}{SBD} \quad (B)$$

本發明之某些特定具體實施例有利地有關一種具有高

(68)

於其他雙峰聚烯烴聚合方法之流體化鬆密度(FBD)的方法。高 FBD(或低空隙度)可在氣相聚合方法中具有利益，因為較高 FBD 通常表示方法較高觸媒生產率，由於在該類反應器中可允許較高的滯留時間。當氣相聚循環被外來的因素打斷時，高 FBD 也提供重新開始工業規模反應器的優點。例如，在重新開始方法期間低 FBD 對應於過度床擴大，且有時甚至可使重新開始方法不成功。

如使用在本文中，術語“流體化鬆密度”(FBD)給予與 US 5,436,304 中相同術語相同的意義，其中術語定義為向上越過反應器的中心固定部分之測量壓力降對固定部分的高度之比，例如，“壓力計接口垂直分離”。如在其中所示，FBD 為平均值，其可大於或小於在固定反應器部分中任何點的定域化鬆密度。

所有的 FBD 值(其為流體化鬆密度的絕對值)以 lbs/ft^3 的單位表示。本發明的 FBD 值在一具體實施例中從 5 到 50 lbs/ft^3 ，在一更特定具體實施例中從 7 到 40 lbs/ft^3 ，和在另一更特定具體實施例中從 8 到 30 lbs/ft^3 ，和在另一具體實施例中從 10 到 25 lbs/ft^3 之範圍，其中想要的 FBD 範圍可為任何上限與任何下限的任何組合。

所有的 SBD 值以 lbs/ft^3 的單位表示。本發明之 SBD 值在一具體實施例中從 10 到 60 lbs/ft^3 ，和在一更特定具體實施例中從 12 到 50 lbs/ft^3 ，和在另一具體實施例中從 14 到 40 lbs/ft^3 ，和在另一具體實施例中從 15 到 35 lbs/ft^3 之範圍，其中想要的 SBD 範圍可為任何上限與任何下限的任

(69)

何組合。

在一具體實施例中，反應器的空隙度少於50%（以如上述百分比值表示），和在一更特定具體實施例中少於45%，和在另一更特定具體實施例中少於40%，和在一特定具體實施例中少於35%，和在一更特定具體實施例中少於30%，和在一更特定具體實施例中少於20%；和在一具體實施例中至少5%，和在一更特定具體實施例中至少10%，想要的空隙度值範圍可包括本文所述之任何上限空隙度與任何下限空隙度的任何組合。換言之，FBD/SBD比在一具體實施例中可具有從大於0.40（或40%，當乘以100時，如數據表中），和在一更特定具體實施例中大於45%，和在另一更特定具體實施例中大於50%，和在另一更特定具體實施例中大於60%，和在另一更特定具體實施例中大於65%；和在一具體實施例中少於95%，和在另一具體實施例中少於90%，和在另一更特定具體實施例中少於85%之值，其中想要的FBD/SBD值之範圍可包括本文所述之任何上限FBD/SBD與任何下限FBD/SBD的任何組合。

已發現，當使用包含至少一種二茂金屬之雙金屬觸媒系統時，藉由調節聚合反應器中的氫含量，可將空隙度調節到想要的程度。反應器中的氫含量可藉由調節引進反應器內的氣體流中的氫含量來調節，或換言之，調節氫和乙烯的比。

在某些特定具體實施例中，聚合反應器溫度維持在某程度以將空隙度進一步最佳化於在所要的程度。如使用在

(70)

本文中，術語“反應器溫度”可指一種在用來進行氣相聚合作用的流體化床反應器之反應區中的流體化床之實際測量溫度(也就是，在點及時測量)；和也可指一種等於數個實際測量溫度(在一時段間內歇地測量)的平均之計算數值，例如，四小時期間十次測量溫度的平均。在一特定具體實施例中，聚合反應器溫度從 100°C ，或 99°C ，或 98°C ，或 97°C ，或 96°C ，或 95°C ，或 94°C ，或 93°C ，或 92°C ，或 91°C ，或 90°C ，到 40°C ， 50°C ， 60°C ， 70°C ，或 80°C ，或 82°C ，或 84°C ，或 86°C ，或 88°C ，或 90°C 之範圍，其中反應器溫度可在本文所述之任何上限溫度與任何下限溫度之任何組合的範圍內。因此，例如，在一具體實施例中本發明的連續氣相聚合循環期間可利用至少一，二，三，四-小時或以上期間之平均 97°C 的反應器溫度。

在一具體實施例中，可藉由調節在聚合方法中的氫含量來控制空隙度(或 FBD)。氫含量(也稱為氫量)在本文中有時以 H_2 對 C_2 (亦 H_2/C_2 或 $\text{H}_2:\text{C}_2$) 的莫耳比表示，其中 H_2 係指分子氫，和 C_2 係指乙烯。或者，本文所討論之氫含量可指莫耳 H_2 對使用於聚合作用之單體(例如，乙烯、丙烯及丁烯)的莫耳之比。然而，較佳本文所指氫含量為氫氣體對乙烯單體的莫耳比。如同反應器溫度之情況一樣，本文和在申請專利範圍中所指氫含量包括實際即時測量氫含量，例如，氫氣對乙烯的莫耳比，或平均氫含量，根據一時段之間歇取得之測量氫含量。

在一具體實施例中氫對乙烯的比具有 0.015，和在另

(71)

一具體實施例中具有0.01之上限，在另一具體實施例中具有0.009，和在一更特定具體實施例中具有0.008，和在另一更特定具體實施例中具有0.007，和在另一更特定具體實施例中具有0.006，和在另一更特定具體實施例中0.005，和在另一更特定具體實施例中具有0.004之上限。因此，例如，在一具體實施例中，於連續氣相聚合循環期間，在四小時期間分子氫對乙烯的平均比為0.009或以下。在另一具體實施例中氫對乙烯的比可具有0.0005，在另一更特定具體實施例中具有0.001，和在另一更特定具體實施例中具有0.002，和在另一更特定具體實施例中具有0.003，和在另一更特定具體實施例中具有0.004，和在另一更特定具體實施例中具有0.005之下限。氫含量(H_2/C_2 的莫耳比)的範圍可包含在本文中所述任何上限比與任何下限比之任何組合。例如，在一特定具體實施例中，氣體流中之氫氣對氣體流中之乙烯的莫耳比為從0.003到0.009。

在一具體實施例中，烷基鋁化合物，或化合物的混合物，例如三甲基鋁或三乙基鋁以從10重量 ppm 到500重量 ppm(比較於乙烯進料速率之每百萬重量份烷基鋁進料速率)，和在一更特定具體實施例中從50重量 ppm 到400重量 ppm，和從60重量 ppm 到300重量 ppm，在另一更特定具體實施例中，和從80重量 ppm 到250重量 ppm，在另一更特定具體實施例中，和在另一具體實施例中從75重量 ppm 到150重量 ppm 的速率進料至反應器內，其中想要的範圍可包含任何上限與任何下限之任何組合。烷基鋁可以通式

(72)

AlR_3 表示，其中各 R 為相同或不同且獨立地選自 C_1 到 C_{10} 烷基和烷氧基。

亦，在另一具體實施例中水也可以從 0.01 重量 ppm 到 200 重量 ppm (比較於乙烯進料速率之每百萬重量份水進料速率)，和另一具體實施例中從 0.1 重量 ppm 到 150 重量 ppm，和在另一具體實施例中從 0.5 重量 ppm 到 100 重量 ppm，和在另一具體實施例中從 1 重量 ppm 到 60 重量 ppm，和在另一更特定具體實施例中從 5 重量 ppm 到 40 重量 ppm 的速率進料至反應器內，其中想要的範圍可包含在本文中所述任何上限與任何下限之任何組合。

雙峰聚合物產物和從其製造之薄膜

藉由本文所述之方法，利用本文所述之雙金屬觸媒製備之聚合物，其較佳為雙峰，可使用於廣泛多樣的產物和最終用途應用例如薄膜、管和管材、線纜塗料和其他應用。藉由本發明方法製備之聚合物包括線性低密度聚乙烯、彈性體、塑性體、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯類、聚丙烯和聚丙烯共聚物。

使用所述方法可製備之聚合物可具有各種組分、特性和性質。雙金屬觸媒的至少一個優點為利用之方法可適合於形成一種具有所要之性質組的聚合物組成物。例如，預期可形成具有與 US 5,525,678 中之雙峰聚合物組成物相同的性質之聚合物。因此，US 5,525,678。也，本文中所述的雙金屬觸媒可用於聚合方法中以形成具有與下列專利之

(73)

聚合物相同的性質之聚合物：US 6,420,580；6,388,115；6,380,328；6,359,072；6,346,586；6,340,730；6,339,134；6,300,436；6,274,684；6,271,323；6,248,845；6,245,868；6,245,705；6,242,545；6,211,105；6,207,606；6,180,735；和6,147,173。

聚合物，典型地以乙烯為主之聚合物，具有在一具體實施例中在從0.860 g/cm³到0.970 g/cm³，在一更特定具體實施例中0.880 g/cm³到0.965 g/cm³，在另一更特定具體實施例中從0.900 g/cm³到0.960 g/cm³，在另一更特定具體實施例中從0.905 g/cm³到0.955 g/cm³，在另一更特定具體實施例中從0.910 g/cm³到0.955 g/cm³，在另一更特定具體實施例中大於0.915 g/cm³，在另一更特定具體實施例中大於0.920 g/cm³，和在另一更特定具體實施例中大於0.925 g/cm³範圍之密度。

得自本發明的雙峰觸媒和方法的聚合物具有在一具體實施例中從0.400到0.900 g/cm³，和另一具體實施例中具有從0.420到0.800 g/cm³，和在另一具體實施例中具有從0.430到0.500 g/cm³，和在另一具體實施例中具有從0.440到0.60 g/cm³的鬆密度，其中想要的範圍可包含本文所述之任何上限鬆密度與任何下限鬆密度限度。

聚合物具有一分子量分佈，在一具體實施例中從5到80，在一更特定具體實施例中從10到60，在另一更特定具體實施例中從15到55，和在另一更特定具體實施例中從20到50的重量平均分子量對數目平均分子量(Mw/Mn)。

(74)

藉由所述方法製造之聚合物具有在一具體實施例中從 0.01 dg/min 到 100 dg/min，在一更特定具體實施例中具有從 0.01 dg/min 到 50 dg/min，在另一更特定具體實施例中具有從 0.02 dg/min 到 20 dg/min，和在另一更特定具體實施例中具有從 0.03 dg/min 到 2 dg/min，和在另一更特定具體實施例中具有從 0.002 dg/min 到 1 dg/min 範圍之熔化指數 (MI)(I_2 ，如以 ASTM D-1238，190/2.16 測量)，其中想要的範圍可包含任何上限 I_2 與任何下限 I_2 的任何組合。

藉由本發明方法製造之聚合物具有 HLMI(I_{21} ， I_{21} 係藉由 ASTM-D-1238，190/21.6 測量) 值，其範圍在一具體實施例中從 0.01 到 50 dg/min，和在另一具體實施例中從 0.1 到 30，和在另一更特定具體實施例中從 0.5 到 20，和在另一更特定具體實施例中從 1 到 10，其中想要的範圍可包含任何上限 I_{21} 與任何下限 I_{21} 的任何組合。

藉由所述方法製造之聚合物在一具體實施例中具有從 20 到 500，在一更特定具體實施例中具有從 30 到 300，和在另一更特定具體實施例中具有從 60 到 200 之熔化指數比 (MIR，或 I_{21}/I_2)。不同地表示，藉由所述方法製造之聚合物在一具體實施例中具有大於 40，在一更特定具體實施例中具有大於 50，在另一更特定具體實施例中具有大於 60，在另一更特定具體實施例中具有大於 65，和在另一更特定具體實施例中具有大於 70 之熔化指數比。

藉由本發明所產生的雙峰聚合物可具有某些平均粒子大小，或 APS，範圍在一具體實施例中從大於 150 微米，

(75)

和在一更特定具體實施例中從150到2000微米，和在另一具體實施例中從150到1000微米，和在另一更特定具體實施例中從300到800微米。此係藉由使用標準篩測定。細粉(小於 $125\ \mu\text{m}$ 的粒子)典型地存在於小於5重量%，或小於4重量%，或小於3重量%。

在某些具體實施例中，以丙烯為主的聚合物可使用本文所述之方法製備。該等聚合物包括無規聚丙烯、等規聚丙烯、半等規和間規聚丙烯。其他的丙烯聚合物包括丙烯嵌段或衝擊共聚物。這些類型的丙烯聚合物在該技藝為已知例如參見 US 4,794,096，3,248,455，4,376,851，5,036,034 和 5,459,117。

本發明的聚合物可與任何其他聚合物摻混及/或共擠製。其他聚合物的非限制例子包括經由習知戚格勒-納他及/或二茂金屬-類型觸媒作用所製備之線性低密度聚乙烯、彈性體、塑性體、高壓低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯和相似物。

藉由本發明方法所產生的聚合物和其摻合物可使用於該等成形操作中如薄膜，板，管和纖維擠製和共擠製以及吹塑，注射成形和旋轉模製中。薄膜包括藉由共擠製或層合形成的吹塑或延流薄膜，可使用在接觸食物和非接觸食物之應用中作為收縮膜、黏緊膜、拉伸膜、密封膜、定向膜、點心包裝、重載袋、購物袋、烘烤和冷凍食品包裝、電纜和線纜外皮、醫用包裝、工業襯墊、膜等。纖維包括用在織物或非織物形式之熔融紡絲、溶液紡絲和熔融吹塑

(76)

的纖維操作以製造過濾器、尿布織物、醫用服、geotextiles等。擠製物件包括醫用管材，電線和電纜塗料，geomembranes，和池塘襯墊。成形物件包括瓶、槽、大中空物件、硬食物容器和玩具等的形式之單層及多層結構。

更特而言之，藉由本發明方法製造的聚合物可用於製造薄膜。該等薄膜可為任何所要的厚度或組成，在一具體實施例中從1到100微米，和在一更特定具體實施例中從2到50微米，和在另一更特定具體實施例中從10到30微米；及包含在一個具體實施例乙烯與C₃到C₁₀烯烴，在一特定具體實施例中乙烯與C₃到C₈ α -烯烴，和在另一更特定具體實施例中乙烯與C₄到C₆ α -烯烴的共聚物。該等用以製造薄膜之樹脂可與其他的添加劑例如顏料、抗氧化劑、填充劑等摻合，如該技藝已知的，只要他們不干擾所要的薄膜性質。

在一具體實施例中，從一或多種本文所揭示的雙峰聚烯烴組成物製造之薄膜具有在25.4微米薄膜上之至少100[g]和在12.5微米薄膜上之50[g]的落鏢衝擊F50值；和在一更特定具體實施例中，該等雙峰組成物具有在25.4微米薄膜上之至少100[g]和在12.5微米薄膜上之75[g]的落鏢衝擊F50值；和在另一更特定具體實施例中，該等雙峰組成物具有在25.4微米薄膜上之至少200[g]和在12.5微米薄膜上之100[g]的落鏢衝擊F50值。

在一具體實施例中，從一或多種本文所揭示的雙峰聚

(77)

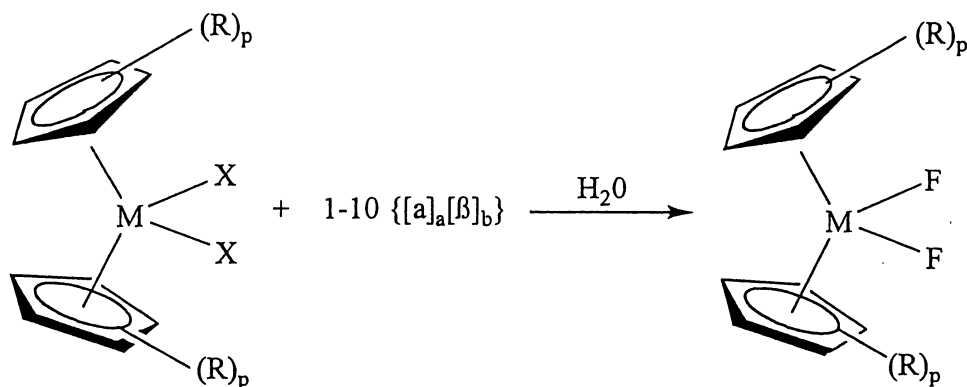
烯烴組成物製造之薄膜具有在一具體實施例中在25.4微米薄膜上之至少0.8 g/微米；在一更特定具體實施例中在25.4微米薄膜上的至少0.6g/微米；和在另一更特定具體實施例中在25.4微米薄膜上至少0.4 g/微米；和在另一更特定具體實施例中在25.4微米薄膜上的少於5克/微克；和在另一更特定具體實施例中比在25.4微米薄膜上的少於5g/微米；和一具體實施例中在12.5微米薄膜上的至少0.2g/微米；在一更特定具體實施例中12.5微米薄膜上的至少0.4g/微米；和在另一更特定具體實施例中在12.5微米薄膜之上的至少0.8g/微米；和在一具體實施例中在12.5微米薄膜上的少於10g/微米；和在一更特定具體實施例中在12.5微米薄膜上的少於5g/微米的MD撕裂值；其中想要的MD撕裂值範圍可包含本文所述之任何上限(相當於所給定的標準)與任何下限。

在一具體實施例中，從一或多種本文所揭示的雙峰聚烯烴組成物製造之薄膜具有在一具體實施例中在24.5微米薄膜上的至少1.5g/微米；在一更特定具體實施例中具有24.5微米薄膜上的至少3 g/微米；和在另一更特定具體實施例中具有在24.5微米薄膜上的至少5 g/微米；和在一具體實施例中具有在24.5微米薄膜上的至少9 g/微米；和在另一更特定具體實施例中具有在24.5微米薄膜上的少於40 g/微米，和在另一更特定具體實施例中具有在24.5微米薄膜上的少於20 g/微米；和在另一具體實施例中具有在12.5微米薄膜上的1.0 g/微米；在另一更特定具體實施例中具

(78)

有在 12.5 微米薄膜上的 2.0 g/微米；在另一更特定具體實施例中具有在 12.5 微米薄膜上的 3.0 g/微米；和在另一更特定具體實施例中具有在 12.5 微米薄膜上的少於 20 g/微米；和在另一更特定具體實施例中具有在 12.5 微米薄膜上的少於 15 g/微米之 TD 撕裂值；其中想要的 TD 撕裂值範圍可包含本文所述之任何上限(相當於所給定的標準)與任何下限。

本發明因此可藉由上述各種具體實施例中之任何組合描述。例如，製備氟化二茂金屬觸媒成分之方法可藉由流程(VI)描述：



(VI)

其中 M 在一具體實施例中為第 4，5 或 6 族金屬；和在一特定具體實施例中為銦或鉛；

X 在一具體實施例中各自獨立選自氫離子、溴離子、 C_1 到 C_{20} 羧酸根， C_2 到 C_{20} 乙醯丙酮根，氫氧離子和 C_1 到 C_{10} 醇根，和更特而言之選自氫離子、溴離子、 C_1 到 C_{20} 羧

(79)

酸根， C_2 到 C_{20} 乙醯丙酮根；

R 為可置換 C_p 環上的氫化物且獨立選自如上述定義之基；和在一特定具體實施例中，選自 C_1 到 C_6 烷基；

p 為在一具體實施例中從 0到 5，和在一特定具體實施例中從 1到 5之整數；其中當任何給予的 C_p 環上之 p 為 2時，相鄰的 R 基可形成環系；

$[a]_a[\beta]_b$ 如上述定義；和

反應條件在一具體實施例中如上述定義，和更特而言之，包含二相系統，其中一相為一種包含至少 50重量 % 水，在一特定具體實施例中至少 80 % 水之水相；和另一相包含烴或鹵化烴稀釋劑。

本發明也包括雙金屬觸媒組成物，其包含至少一種如本文所述之氟化二茂金屬觸媒成分，一種非二茂金屬觸媒成分，和一種活化劑，該等受載於無機氧化物上的觸媒成分和活化劑在大於 800°C 之溫度下脫水。非二茂金屬成分，或“第一觸媒成分”希望為戚格勒-納他觸媒成分。在一具體實施例中組成物係藉由首先合成如上所述之氟化二茂金屬，接者以任何次序與非二茂金屬觸媒成分、活化劑和載體合併而形成。在一具體實施例中，非二茂金屬成分先與載體接著活化劑合併，然後接著與以本文所述之方法產生的氟化二茂金屬觸媒合併。

本發明也包括一種製備雙峰聚烯烴組成物之方法，其包含該等步驟：(a)使二茂金屬觸媒化合物與氟化無機鹽接觸足以形成氟化二茂金屬觸媒化合物之時間；接著，

(80)

(b)單離氟化二茂金屬觸媒化合物；接著(c)在從50℃到120℃下合併氟化二茂金屬觸媒化合物與活化劑和乙烯烴單體及任意地載體；和(d)單離聚乙烯。觸媒可與其他單體如1-丁烯、1-己烯等合併。

在一具體實施例中，氟化二茂金屬、活化劑和載體也與包含鹵化鈦之戚格勒-納他觸媒組成合併。此可以任何想要的次序進行以產生雙金屬觸媒。在一特定具體實施例中，氟化二茂金屬、活化劑和載體在與乙烯烴單體合併之前先合併及單離。在另一具體實施例中，合併的氟化二茂金屬、活化劑和載體懸浮在包含從5重量%到100重量%礦物油或矽油之稀釋劑中。在一特定具體實施例中，氟化無機鹽之特徵在當與至少50重量%水的稀釋劑接觸時，其產生氟離子。

【實施方式】

本發明的具體實施例以下列實例說明。

實例

實例 1

在下列實例中，製備五個受載雙金屬觸媒的樣品。每個樣品主要不同在是否使用氟化或氯化二茂金屬和矽石載體之脫水溫度。詳而言之，樣品1和4具有相同的脫水溫度(760℃)，但不同之處為是否使用氟化或氯化二茂金屬，證明在該溫度(760℃)聚合物生產率稍微增加，由於使

(81)

用氟化物離去基而非氯化物離去基。樣品 3 和 5 証明包括在 800℃ 以上的溫度脫水的矽石之氟化二茂金屬樣品令人驚訝地提供高於具有在相似之溫度脫水的矽石之氯化二茂金屬樣品(樣品 3)或具有在較低溫度脫水的矽石之氟化二茂金屬樣品的觸媒生產率。樣品之特性顯示在表 1 中。

觸媒製備。在所有的樣品中，使用 Davidson Sylopol® 955 矽石。樣品 1 和 4 於 760℃ 的溫度脫水；樣品 2 於 830℃ 脫水；和樣品 3 和 5 於 875℃ 脫水。然後，對於每個樣品，合併非二茂金屬觸媒與脫水矽石。也就是，對於每個樣品，500 克各個脫水矽石加到封在 N₂ 手套箱中之 5-升 3-頸圓底瓶內。然後無水己烷(2500 毫升)加進燒瓶內，製造矽石/己烷漿料。漿料加熱到 54℃ 的溫度同時在固定攪拌下，和 380 克的丁基鎂之 15 重量 % 溶液經 20 分鐘期間加至漿料。然後使漿料靜置額外 30 分鐘。丁醇(27.4 克)在 125 毫升量瓶以己烷稀釋到體積。整個 125 毫升之稀釋丁醇溶液逐滴加進包含漿料的燒瓶內，然後漿料於 54℃ 的溫度固定 30 分同時固定攪拌。四氯化鈦(41.0 克)在 125 毫升量瓶以己烷稀釋到該體積。整個 125 毫升之稀釋四氯化鈦溶液逐滴加進包含漿料的燒瓶內。在加入溶液之後，使漿料於 54℃ 的溫度靜置 30 分鐘。然後使漿料冷卻到室溫以形成“ZN”受載觸媒。

個別二茂金屬觸媒化合物然後從上述漿料加至每個樣品。首先，673 克的甲基鋁氧烷(MAO)在甲苯中的 30 重量 % 溶液加至在 N₂ 手套箱中的新燒瓶內。對於樣品 1，2，

(82)

和二茂金屬雙-正-丁基-環戊二烯基鋯二氯化物(13.72克)加進 MAO 溶液內並攪拌混合物直到所有的固體被溶解。對於樣品 4 和 5，13.72 克的二茂金屬雙-正-丁基-環戊二烯基鋯二氯化物加進 MAO 溶液內，且攪拌混合物直到所有的固體被溶解。然後，經一小時期間 MAO/二茂金屬混合物慢慢地加進包含先前製備的鈦反應漿料之燒瓶內。使用甲苯(50 毫升)洗滌殘留在燒瓶內的 MAO/二茂金屬混合物進入包含反應漿料之燒瓶。每個包括個別雙金屬觸媒樣品的所得混合物然後固定在室溫 1 小時期間。然後，每個混合物使用旋轉汽化器乾燥，接著於 52℃ 的溫度使用 21 毫米汞柱的真空壓力除去大部份己烷。後來於 70℃ 的溫度使用 28 毫米汞柱的真空壓力除去高沸點甲苯。最後乾燥的雙金屬觸媒顯現棕色為一自由流動的固體。每個“ZN/MN”受載觸媒的樣品使用於在氣相反應器中操作之分開聚合作用，在表 1 所界定之條件下，以形成聚乙烯聚合物組成物。

流體化床聚合作用。該等聚合作用在連續氣相流體化床反應器中進行。流體化床由聚合物顆粒組成。乙烯和氫的氣進體料與液態共聚單體一起在混合 T 配置中混合和在反應器床下引進循環氣體管內。使用 1-己烯的單體作為共聚單體。控制乙烯、氫和共聚單體的個別流速以維持固定的組成物目標。控制乙烯濃度以維持固定的乙烯分壓。控制氫以維持固定的氫對乙烯莫耳比。所有氣體的濃度藉由線上氣體色層分析儀測量以確定在循環氣體流中之相對固定組成物。

(83)

固體觸媒直接被射入使用純氮作為載體的流體化床內。加入三甲基鋁(TMA)作為 ZN 觸媒之輔觸媒。調節其速率以維持固定製造速率。生長聚合物粒子之反應床藉由組成進料及循環氣體連續流經反應區來維持於流體化狀態。1-3 ft/sec 之表面氣體速度用來達成此目的。反應器在 300 psig 的總壓力下操作。為了維持固定反應器溫度，循環氣體之溫度不斷地向上或向下調節，以適應任何由於聚合作用之熱產生的速率之變化。

流體化床藉由以等於粒子產物的形成速率之速率排出一部分的床以維持固定高度。產物經由一連串的閥半連續地離開進入固定體積室內，其同時放空回到反應器。此允許產物的高效率的移除，而同時將大部分的未反應氣體再循環回到反應器。沖洗此產物以移除夾帶之烴及使用小量潮濕氮之蒸氣處理以將任何痕量之剩餘觸媒去活化。

樹脂性質。聚合物的性質藉由下列測試方法測定：

1. 熔化指數：ASTMD-1238-條件 E，
2. 密度：ASTMD-105，
3. 鬆密度：樹脂經由 7/8 吋直徑漏斗倒進 400 cc 的固定體積圓筒內。鬆密度以樹脂的重量除以 400 cc 而產生 g/cc 值測量，
4. 粒子大小：粒子大小係藉由測定在一連串的美國標準篩上收集的材料重量和根據使用的篩子系列測定重量平均粒子大小來測定。

(84)

細度定義為通過120網目標準篩的總分佈的百分比。此具有120微米的粒子大小同等物。細度很重要，因為高水平可導致反應循環氣體系統的層疊及結垢。此造成需要反應器停工清掃的熱交換器分配盤結垢。

每個運轉操作24個小時的週期，如表1和3所示。每次運轉使用相同的連續氣相流體化床反應器進行。反應器的流體化床由聚合物顆粒組成。在每次運轉期間，乙烯和氫的氣體進料流在反應器床之下引進循環氣體管內。己烯共聚單體在反應器床之下引進。控制乙烯、氫和己烯共聚單體之個別流以維持固定的組成物目標，界定在表1和3中。氣體的濃度藉由線上層析儀測量。

實例 2

在 ZSK-30 混合器上混合從實例1的觸媒製備之樹脂與 1500 ppm Irganox 1010、1500 ppm Irgafos 168 和 1500 ppm 硬脂酸鋅的添加劑包裝。混合操作在氮氣覆蓋下進行，及調節條件以維持在 230℃ 以下的熔化溫度。為了評估定聚合物性質形成從該等聚合物製造的薄膜。下列實例描述薄膜製造方法之製造條件。薄膜在 Alpine 吹塑薄膜線上使用單一 50mm 凹槽擠製機製造。模頭為 100mm 直徑及具有 1mm 模縫。擠製在 45.4 公斤/小時的速率進行，同時維持在擠製機上之 201/204℃ 的溫度分佈和模頭上的 210℃ 之平面溫度分佈。薄膜在 4:1 吹塑比 (BUR) 吹塑，具有 25 微米的最初標準和 90cm 霜線高度，使用冷卻空氣而沒有

(85)

使用內氣泡安定器棒或內氣泡冷卻。繞線速度逐漸地增加直到達到繞線機最大的繞線速度，或注意到氣泡不安定的開始。物理性質，報告在表2中係使用標準ASTM技術之標準25和12微米的穩定氣泡上測量。艾爾門多夫(Elmendorf)撕裂強度值係依照ASTM D1 922-00在MD和TD方向測量。落鏢衝擊F50值係使用ASTMD 1709-00中的步驟測量。

本發明提供許多超越先前技術的優點。一個優點為觸媒系統提供改良之聚乙烯製造的觸媒生產率。更特而言之，矽石受載之以鈦為主的威格勒納他/氟化二茂金屬觸媒在一具體實施例中具有從大於4500 g/g的活性，和一更特定具體實施例中大於5000 g/g，和在另一更特定具體實施例中大於5400 g/g，在一具體實施例中於從90到100℃，和在一更特定具體實施例中從93到98℃的聚合溫度。這活性高於對應氯化物二茂金屬(樣品1-3)和甚至具有強化矽石載體之氯化二茂金屬(樣品2-3)。

本發明的觸媒和方法也提供製備在一具體實施例中具有0.420到0.500克/毫升範圍，及另一具體實施例中具有從0.440到0.490克/毫升範圍，和在另一更特定具體實施例中具有從0.450到0.480克/毫升範圍的鬆密度之聚乙烯聚合物的優點；和特別地在一特定具體實施例中當使用在從830℃或以上脫水之矽石載體時。

該等結果係使用如本文所述之氫對乙烯的莫耳比完成，和更特而言之在一具體實施例中從0.001到0.015，和在

(86)

另一具體實施例中從 0.002 到 0.010，和在另一具體實施例中從 0.003 到 0.009，和在另一具體實施例中從 0.004 到 0.008 的莫耳比完成，其中想要的範圍可包含本文所述之任何上限莫耳比與任何下限莫耳比的任何組合。

而本發明已參考特別具體實施例描述及說明，該技藝平常技術人士將了解本發明本身不排除許多在本文中未舉例說明的不同變化。爲了這些理由，則，爲了決定本發明範圍的目的，應單獨參考附加的申請專利範圍。進一步地，本發明的某些特徵以一組數字上限和一組數字的下限描述。應了解這些限制之任何組合所形成之範圍在本發明範圍內，除非另有指示。

除非另有指示，否則所有的數目表示之成分的量，性質，反應條件等等，使用於說明書和申請專利範圍中，應是了解基爲近似值，根據本發明欲獲得的尋找之所要性質，和測量等的錯誤，和應該至少被解釋在所報告之重要數字的數目之觀點和藉由應用平常的捨入 (rounding) 技術。雖然陳述本發明之寬廣範圍的數字之範圍和值明爲近似值，但儘可能精確地報告該等所述數字的值。

所有的優先權文件以引用之方式完全合併在本文中，爲了支配權，其中該等合併是被允許的。進一步地，所有本文所引用的文件，包括測試步驟，以引用之方式完全合併在本文中，爲了支配權，其中該等合併是被允許的。

表 1

參數	1	2	3	4	5
觸媒說明	ZN/MN-二氯化物	ZN/MN-二氯化物	ZN/MN-二氯化物	ZN/MN-二氯化物	ZN/MN-二氯化物
觸媒脫水溫度(℃)	760	830	875	760	875
滯留時間(hrs)	3.9	3.1	2.8	3.3	3.3
C ₂ 分壓(psia)	157.1	157.1	157.3	156.5	155.7
H ₂ /C ₂ anz 比(ppm/%)	110.5	108.0	110.0	112.2	107.3
C ₆ /C ₂ anz 比(%/%)	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010
床溫(℃)	95	95	95	95	95
生產速率(lb/hr)	55.8	69.4	75.7	69.8	70.2
觸媒生產率(g/g)	2594	3603	4000	2881	5564
TMA/C ₂ 流動比 (wt ppm)	121.4	122.0	124.7	124.9	124.9
H ₂ O/C ₂ 流動比(wt ppm)	20.1	24.7	27.0	13.0	23.6
樹脂性質					
I ₂ [g/10min]	0.051	0.061	0.055	0.064	0.061
I ₂₁ [g/10min]	5.58	5.32	5.58	7.73	6.92
I ₂₁ /I ₂	110.0	87.2	97.5	120.7	118.4
密度(g/cm ³)	0.9507	0.9518	0.9538	0.9528	0.9506
鬆密度(g/cm ³)	0.4005	0.4168	0.4533	0.4160	0.4715
APS [微米]	630	653	609	579	661
細度(<125 μ m) (%)	3.1	2.0	1.9	3.8	3.3

表 2

性質	單位	1		2		3		4		5	
		59.4		60.1		59.9		59.9		60.4	
	amps										
壓力	Mpa	50.2		49.5		50.8		46.6		46.4	
最大牽伸	m/min	54.9		51.8		57.9		51.8		51.8	
標準	微米	25.4	12.7	25.4	12.7	25.4	12.7	25.4	12.7	25.4	13
落鏢衝擊 F50	G	344	344	335	296	317	266	287	269	341	326
MD 撕裂	g/微米	1.01	0.97	1.18	0.76	1.38	1.02	0.92	0.84	1.05	1.00
TD 撕裂	g/微米	9.40	1.91	9.38	2.91	7.66	2.49	10.69	3.64	11.97	3.80

伍、中文發明摘要

發明之名稱：產製雙峰聚烯烴的方法以及由彼製成的膜

揭述一種產製雙峰聚烯烴組成物的方法，在一具體實施例中其包括使單體與受載雙金屬觸媒組成物接觸足以形成包括高分子量聚烯烴成分和低分子量聚烯烴成分之雙峰聚烯烴組成物的時間；其中受載雙金屬觸媒包括第一觸媒成分(其較佳為非二茂金屬)，和包括一種具有至少一個氟化物或含氟之離去基的二茂金屬觸媒化合物之第二觸媒成分，在一具體實施例中其中雙金屬觸媒受載於在800℃或以上的溫度脫水之強化矽石上。

陸、英文發明摘要

發明之名稱： **BIMODAL POLYOLEFIN PRODUCTION PROCESS
AND FILMS THEREFROM**

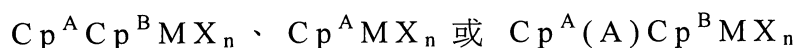
A process of producing a bimodal polyolefin composition is described, which includes in one embodiment contacting monomers with a supported bimetallic catalyst composition for a time sufficient to form a bimodal polyolefin composition that includes a high molecular weight polyolefin component and a low molecular weight polyolefin component; wherein the supported bimetallic catalyst includes a first catalyst component that is preferably non-metallocene, and a second catalyst component that includes a metallocene catalyst compound having at least one fluoride or fluorine containing leaving group, wherein the bimetallic catalyst is supported by an enhanced silica, dehydrated at a temperature of 800 °C or more in one embodiment.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種雙金屬觸媒組成物，其包含一種氟化二茂金屬觸媒成分、一種非二茂金屬觸媒成分及一種活化劑，該觸媒成分和活化劑受載於在大於 800℃ 的溫度脫水之無機氧化劑上。

2. 如申請專利範圍第 1 項的雙金屬觸媒組成物，其中二茂金屬化合物以下式描述：



其中 M 為第 4、5 或 6 族原子；

Cp^{A} 和 Cp^{B} 各自為鍵結至 M 且獨立選自環戊二烯基配位體、經取代之環戊二烯基配位體、

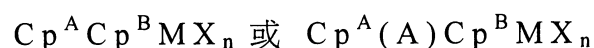
與環戊二烯基等瓣之配位體及經取代之與環戊二烯基等瓣之配位體；

(A) 為一種鍵結至 Cp^{A} 和 Cp^{B} 二者之二價橋聯基，其係選自二價 C_1 至 C_{20} 烴基及 C_1 至 C_{20} 含雜原子之烴基；其中含雜原子之烴基包含從一到三個雜原子；

至少一個 X 為氟離子；和

n 為從 1 到 3 之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 項的雙金屬觸媒組成物，其中二茂金屬化合物以下式描述：



(2)

其中 M 為銦或鉛；

Cp^A 和 Cp^B 各自為鍵結至 M 且獨立選自經取代之環戊二烯基配位體、經取代之茚基配位體、經取代之四氫茚基配位體、經取代之萘基配位體及各個之雜原子衍生物；其中取代基係選自 C_1 至 C_{10} 烷基及鹵素；

(A) 為一種鍵結至 Cp^A 和 Cp^B 二者之二價橋聯基，其係選自二價 C_1 至 C_{20} 烴基及 C_1 至 C_{20} 含雜原子之烴基；其中含雜原子之烴基包含從一到三個雜原子；

至少一個 X 為氟離子；和

n 為從 1 到 3 之整數。

4. 如申請專利範圍第 1 項的雙金屬觸媒組成物，其中至少一個 Cp 被取代。

5. 如申請專利範圍第 1 項的雙金屬觸媒組成物，其中至少一個 Cp 被二取代。

6. 如申請專利範圍第 1 項的雙金屬觸媒組成物，其中至少一個 Cp 具有從 2 到 5 取代。

7. 如申請專利範圍第 1 項的雙金屬觸媒組成物，其中取代基係選自甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基。

8. 如申請專利範圍第 1 項的雙金屬觸媒組成物，其中雙金屬觸媒也包括威格勒-納他 (Ziegler-Natta) 觸媒成分。

9. 如申請專利範圍第 8 項的雙金屬觸媒組成物，其中威格勒-納他觸媒成分包含一種選自第 4 和 5 族鹵化物、氧

(3)

化物、氧鹵化物、醇鹽和其混合物之化合物。

10.如申請專利範圍第1項的雙金屬觸媒組成物，其中無機氧化物在大於830℃之溫度脫水。

11.如申請專利範圍第1項的雙金屬觸媒組成物，其中載體材料包含在870℃或以上的溫度脫水之矽石。

12.如申請專利範圍第1項的雙金屬觸媒組成物，其中無機氧化物為矽石。

13.一種產製雙峰聚烯烴組成物的方法，其包含：使氫和乙烯單體與如申請專利範圍第1項之受載雙金屬觸媒組成物接觸以形成一種雙峰聚烯烴組成物。

14.如申請專利範圍第13項的方法，其中雙金屬觸媒具有至少3000克聚合物/克觸媒之生產率。

15.如申請專利範圍第13項的方法，其中雙金屬觸媒具有至少3500克聚合物/克觸媒之生產率。

16.如申請專利範圍第13項的方法，其中從0.01重量ppm到200重量ppm之水也被接觸。

17.如申請專利範圍第13項的方法，其中第一觸媒成分為戚格勒-納他觸媒。

18.如申請專利範圍第17項的方法，其中戚格勒-納他觸媒成分包含一種選自第4和5族鹵化物、氧化物、氧鹵化物、醇鹽和其混合物之化合物。

19.如申請專利範圍第13項的方法，其中受載雙金屬觸媒組成物包括一種包含在從800℃到1000℃的溫度脫水之第13或14族無機氧化物的受載雙金屬。

(4)

20.如申請專利範圍第13項的方法，其中 Cp^A 和 Cp^B 係選自環戊二烯基、茚基、四氫茚基和其經取代之變體。

21.如申請專利範圍第13項的方法，其中 Cp^A 和 Cp^B 係選自環戊二烯基、茚基、四氫茚基和其經取代之變體；其特徵在至少一個 Cp^A 或 Cp^B 具有至少一個選自從 C_1 到 C_{10} 烷基之 R 基。

22.如申請專利範圍第13項的方法，進一步包含合併一種選自從 C_3 到 C_{12} 烯烴之共聚單體。

23.如申請專利範圍第13項的方法，進一步包含合併一種選自從1-丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯之共聚單體。

24.如申請專利範圍第13項的方法，其中單體在單一反應器容器與受載雙金屬觸媒接觸且在相同反應器容器中形成雙峰聚烯烴組成物。

25.如申請專利範圍第13項的方法，其中雙金屬觸媒組成物進一步包含鋁氧烷。

26.如申請專利範圍第13項的方法，其中氫對乙烯的莫耳比範圍在從0.001到0.015。

27.如申請專利範圍第13項的方法，其中進一步包含該等步驟：

(a) 提供一種包含矽石之粒子載體材料；

(b) 加熱粒子載體材料到 800°C 或以上的溫度經足以形成包含脫水矽石之脫水粒子載體材料；

(c) 合併脫水載體材料與非極性烴以提供載體漿料；

(5)

(d) 提供一種包括非二茂金屬觸媒的第一觸媒成分；

(e) 提供一種第二觸媒成分，其包括一種具有至少一個氟化物或含氟離去基之二茂金屬觸媒化合物；

(f) 合併載體漿料與第一和第二觸媒成分以形成一種受載雙金屬觸媒組成物；

(g) 使單體與雙金屬觸媒組成物接觸足以形成雙峰聚烯烴組成物之時間；

其中雙峰聚烯烴組成物具有 0.86 g/cm^3 到 0.97 g/cm^3 之密度，從 5 到 80 的分子量分佈，從 0.01 dg/min 到 50 dg/min 的 I_2 ，和從 40 到 500 的 I_{21}/I_2 。

28. 如申請專利範圍第 27 項的方法，其中雙峰聚烯烴組成物具有從 0.86 g/cm^3 到 0.97 g/cm^3 的密度，從 5 到 80 的分子量分佈，從 0.01 dg/min 到 50 dg/min 的 I_2 ，和從 40 到 500 的 I_{21}/I_2 。

29. 一種用申請專利範圍第 28 項的方法製造之薄膜，其中薄膜具有在 25.4 微米薄膜上之至少 100[g] 和在 12.5 微米薄膜上之 75[g] 的落鏢衝擊 F50 值。

30. 如申請專利範圍第 29 項的薄膜，其中薄膜具有在 25.4 微米薄膜上的至少 0.4 g/微米 和在 12.5 微米薄膜上的至少 0.2 g/微米 之 MD 撕裂值。

31. 如申請專利範圍第 29 項的薄膜，其中薄膜具有在 25.4 微米薄膜上的至少 1.5 g/微米 和在 12.5 微米薄膜上的 1.0 g/微米 之 TD 撕裂值。

32. 如申請專利範圍第 29 項的薄膜，其中聚烯烴包含

(6)

乙烯衍生之單元。

33.如申請專利範圍第29項的薄膜，其中聚烯烴包含乙烯衍生之單元和衍生自C₃到C₁₀烯烴單元。

34.如申請專利範圍第29項的薄膜，其中聚烯烴包含乙烯衍生之單元和衍生自C₄到C₈ α -烯烴之單元。

35.如申請專利範圍第29項的薄膜，其中聚烯烴具有從10到60的分子量分佈。

36.如申請專利範圍第29項的薄膜，其中聚烯烴具有從0.002到2 dg/min之I₂。

37.如申請專利範圍第29項的薄膜，其中聚烯烴具有從1到10 dg/min之I₂₁。

38.如申請專利範圍第29項的薄膜，其中聚烯烴具有從0.420到0.600 g/cm³的鬆密度。

39.一種製備雙峰聚烯烴組成物的方法，包含該等步驟：

(a) 接觸如申請專利範圍第1項的觸媒組成物，藉由使二茂金屬觸媒化合物與氟化無機鹽接觸足以形成氟化二茂金屬觸媒化合物製備之氟化二茂金屬觸媒化合物；

(b) 單離氟化二茂金屬觸媒化合物；

(c) 於50℃至120℃下合併氟化二茂金屬觸媒化合物與活化劑和乙烯單體及任意地一種載體；及

(d) 單離聚乙烯。

40.如申請專利範圍第39項的方法，其中氟化二茂金屬、活化劑和載體也與包含鹵化鈦之戚格勒-納他觸媒組

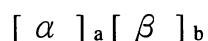
(7)

成合併。

41.如申請專利範圍第39項的方法，其中氟化二茂金屬、活化劑和載體在與乙烯烴單體合併之前先合併及單離。

42.如申請專利範圍第39項的方法，其中氟化無機鹽之特徵在當與至少50重量%水的稀釋劑接觸時，其產生氟離子。

43.如申請專利範圍第39項的方法，其中氟化無機鹽以下列通式描述：



其中 α 為一種選自第1和2族陽離子之陽離子種類；苯銨(anilinium)和其經取代之變體，及 NH_4^+ 、 NH_3R 、 NH_2R_2 和 NHR_3^+ ，其中 R 係選自氫化物、鹵化物、 C_1 到 C_{10} 烷基和 C_6 至 C_{12} 芳基；

β 為一種陰離子種類，其係選自氟離子及包含氟和一個或多個選自氫、矽、碳、磷、氧、鋁和硼的元素之部分；及

a 和 b 為從1到10之整數。

44.如申請專利範圍第39項的方法，其中無機鹽係選自 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 、 NH_4HF_2 、 NaF 、 KF 、 NH_4F 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 和其組合。

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無