

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01819398.6

[51] Int. Cl.

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247618C

[22] 申请日 2001.9.27 [21] 申请号 01819398.6

[30] 优先权

[32] 2000.10.13 [33] US [31] 09/687,734

[86] 国际申请 PCT/US2001/030275 2001.9.27

[87] 国际公布 WO2002/032968 英 2002.4.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.23

[71] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 高珊爵

审查员 朱 颖

[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 邓 毅

权利要求书 2 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

催化剂体系的制备方法和它在聚合方法中的
用途

[57] 摘要

本发明涉及负载的催化剂组合物和制备负载组合物的方法及它在聚合烯烃方法中的用途。特别地，本发明涉及通过接触负载的活化剂与大体积配体和金属化合物制备负载催化剂组合物的方法。

1. 一种负载催化剂组合物的制备方法，包括如下步骤：

(a) 形成负载的活化剂，其中负载的活化剂在矿物油中；

(b) 在所述矿物油中，使负载的活化剂与配体和金属化合物接触，条件是配体和金属化合物是单独的组分且不等同于预形成的配体金属茂-类型化合物；

其中所述配体选自环戊二烯基配体、茚基配体、苯并茚基配体、芴基配体、八氢芴基配体、环戊烯环十二碳烯配体、并环戊二烯配体、及其氢化变体；

所述活化剂是铝氧烷；和

所述金属化合物由如下通式表示：



其中 M 是元素周期表第 4 族金属，L 是卤素；和 “x” 是依赖于金属价态的整数。

2. 权利要求 1 的方法，其中在与负载的活化剂接触之前，配体和金属化合物在液体中结合。

3. 权利要求 1 的方法，其中负载的活化剂包括载体材料和所述铝氧烷。

4. 权利要求 2 的方法，其中液体是脂族烃。

5. 权利要求 1 的方法，其中负载的活化剂是包括表面羟基的载体材料和所述铝氧烷的反应产物。

6. 一种在负载催化剂体系存在下聚合烯烃的方法，其中该负载催化剂体系通过使负载的活化剂、配体、金属化合物在矿物油中接触而制备，条件是配体和金属化合物是单独的组分且不等同于预形成的配体金属茂-类型化合物；且

其中所述配体选自环戊二烯基配体、茚基配体、苯并茚基配体、芴基配体、八氢芴基配体、环戊烯环十二碳烯配体、并环戊二烯配体、及其氢化变体；

所述活化剂是铝氧烷；和

所述金属化合物由如下通式表示：



其中 M 是元素周期表第 4 族金属，L 是卤素；和 “x” 是依赖于金属价态的整数。

7. 权利要求 6 的方法，其中该方法是气相方法。

8. 权利要求 6 的方法，其中负载的活化剂包括载体材料和所述铝氧烷。

9. 权利要求 6 的方法，其中负载催化剂体系处于淤浆状态。

10. 一种活化烯烃聚合的负载催化剂体系，包括在矿物油中结合的配体、金属化合物、和负载的活化剂，条件是配体和金属化合物是单独的组分且不等同于预形成的配体金属茂-类型化合物；

其中所述配体选自环戊二烯基配体、茚基配体、苯并茚基配体、芴基配体、八氢芴基配体、环戊烯环十二碳烯配体、并环戊二烯配体、及其氢化变体；

所述活化剂是铝氧烷；和

所述金属化合物由如下通式表示：



其中 M 是元素周期表第 4 族金属，L 是卤素；和 “x” 是依赖于金属价态的整数。

11. 权利要求 10 的负载催化剂体系，其中负载的活化剂包括载体材料和所述铝氧烷。

12. 权利要求 10 的负载催化剂体系，其中负载的活化剂对配体和金属化合物的重量百分数是 99.6-80。

催化剂体系的制备方法和它 在聚合方法中的用途

本发明涉及制备催化剂体系的方法和它在聚合烯烃方法中的用途。特别地，本发明涉及制备负载活化剂和金属化合物及大体积配体的催化剂组合物的方法。

聚合和催化的进步导致了生产具有改进物理和化学性能的许多新聚合物的能力，该聚合物用于各种优异的产品和应用。随着新催化剂的开发，极大地扩展了对用于生产特定聚合物的聚合类型(溶液、淤浆、高压或气相)的选择。同样，聚合技术的进步提供了更有效，高产和经济增强的方法。这些进步特别说明的是采用大体积配体金属茂催化剂体系的技术开发。特别地，在其中典型地使用负载催化剂体系的淤浆或气相方法中，在本领域中描述了用于负载大体积配体金属茂催化剂体系的各种不同方法。

生产负载大体积配体金属茂催化剂体系的说明性方法包括：U.S. 专利 Nos. 5,332,706 和 5,473,028 已经采取通过初始浸渍形成催化剂的特定技术；U.S. 专利 Nos. 5,427,991 和 5,643,847 描述了非配位阴离子活化剂对载体的化学键合；U.S. 专利 No. 5,492,975 讨论了聚合物结合的金属茂催化剂体系；1997年2月20日公开的 PCT 公开 W097/06186 教导了在金属茂催化剂自身形成之后除去无机和有机杂质；1997年5月1日公开的 PCT 公开 W097/15602 讨论了容易负载的金属配合物；U.S. 专利 No. 4,937,217 一般性地描述了加入到未脱水二氧化硅中的三甲基铝和三乙基铝混合物，然后加入金属茂催化剂；EP-B1-0 308 177 一般性地描述了向包含金属茂，三烷基铝和未脱水二氧化硅的反应器中加入潮湿单体；U.S. 专利 Nos. 4,912,075、4,935,397 和 4,937,301 一般性地涉及加入三甲基铝到未脱水的二氧化硅中和然后加入金属茂以形成干燥的负载催化剂；U.S. 专利

No. 4, 914, 253 描述了加入三甲基铝到未脱水二氧化硅中, 加入金属茂和然后采用一定数量的氢气干燥催化剂以生产聚乙烯蜡; U. S. 专利 Nos. 5, 008, 228、5, 086, 025 和 5, 147, 949 一般性地描述了通过向水浸渍的二氧化硅中加入三甲基铝以原位形成铝氧烷和然后加入金属茂, 形成干燥的负载催化剂; U. S. 专利 Nos. 4, 808, 561、4, 897, 455 和 4, 701, 432 描述了用于形成负载催化剂的技术, 其中将惰性载体, 典型地二氧化硅, 煅烧和与金属茂和活化剂/助催化剂组分接触; U. S. 专利 No. 5, 238, 892 描述了通过混合金属茂与烷基铝然后加入未脱水的二氧化硅, 形成干燥的负载催化剂; 和 U. S. 专利 No. 5, 240, 894 一般性地涉及通过形成金属茂/铝氧烷反应溶液, 加入多孔载体, 和蒸发获得的淤浆以从载体除去残余溶剂, 形成负载的金属茂/铝氧烷催化剂体系。

有许多关于用于制备负载活化剂的技术和它在聚合烯烃的催化剂体系中的用途的讨论。讨论负载活化剂的专利公开的如下非限制性例子包括: U. S. 专利 No. 5, 728, 855 涉及在水解之前通过采用二氧化碳处理三烷基铝, 形成负载的低聚物烷基铝氧烷; U. S. 专利 No. 5, 831, 109 和 5, 777, 143 讨论使用非水解工艺制备的负载甲基铝氧烷; U. S. 专利 No. 5, 731, 451 涉及通过采用三烷基甲硅烷氧基部分的氧合制备负载铝氧烷的方法; U. S. 专利 No. 5, 856, 255 讨论了在升高的温度和压力下形成负载的辅助催化剂(铝氧烷或有机硼化合物); U. S. 专利 No. 5, 739, 368 讨论了热处理铝氧烷和将它放置在载体上的方法; EP-A-0 545 152 涉及加入金属茂到负载的铝氧烷中以及加入更多的甲基铝氧烷; U. S. 专利 Nos. 5, 756, 416 和 6, 028, 151 讨论了铝氧烷浸渍的载体和金属茂和大体积烷基铝和甲基铝氧烷的催化剂组合物; EP-B1-0 662 979 讨论了含有与铝氧烷反应的二氧化硅的催化剂载体的金属茂的用途; PCT W096/16092 涉及采用铝氧烷处理的受热载体和洗涤以除去未固定的铝氧烷; U. S. 专利 Nos. 4, 912, 075、4, 937, 301、5, 008, 228、5, 086, 025、5, 147, 949、4, 871, 705、5, 229, 478、4, 935, 397、4, 937, 217、5, 057, 475 和 PCT W094/26793

都涉及加入金属茂到负载的活化剂中；U.S. 专利 No. 5, 902, 766 涉及在二氧化硅粒子上具有特定铝氧烷分布的负载活化剂；U.S. 专利 No. 5, 468, 702 涉及老化负载的活化剂和加入金属茂；U.S. 专利 No. 5, 968, 864 讨论了采用铝氧烷处理固体和引入金属茂；EP 0 747 430A1 涉及在负载的甲基铝氧烷和三甲基铝上使用金属茂的方法；EP0 969 019A1 讨论了金属茂和负载活化剂的用途；EP-B2-0 170 059 涉及使用金属茂和有机铝化合物的聚合方法，通过反应三烷基铝与含水载体形成有机铝化合物；U.S. 专利 No. 5, 212, 232 讨论了负载的铝氧烷的用途和用于生产苯乙烯类聚合物的金属茂；U.S. 专利 No. 5, 026, 797 讨论了使用锆化合物固体组分和采用铝氧烷初步处理的水不溶性多孔无机氧化物的聚合方法；U.S. 专利 No. 5, 910, 463 涉及通过结合脱水的载体材料，铝氧烷和多官能有机交联剂制备催化剂载体的方法；U.S. 专利 Nos. 5, 332, 706、5, 473, 028、5, 602, 067 和 5, 420, 220 讨论了制备负载活化剂的方法，其中铝氧烷溶液的体积小于载体材料的孔体积；W098/02246 讨论了采用包含铝来源和金属茂的溶液处理的二氧化硅；W099/03580 涉及负载的铝氧烷和金属茂的用途；EP-A1-0 953 581 公开了负载的铝氧烷和金属茂的多相催化体系；U.S. 专利 No. 5, 015, 749 讨论了使用多孔有机或无机吸收材料制备多烷基铝氧烷的方法；U.S. 专利 Nos. 5, 446, 001 和 5, 534, 474 涉及固定在固体、粒状惰性载体上的一种或多种烷基铝氧烷的制备方法；和 EP-A1-0 819 706 涉及采用铝氧烷处理的固体二氧化硅的制备方法。同样，目的在于公开有用的负载活化剂和它们的制备方法的如下文献包括：W.Kaminsky 等人，“采用负载的半夹心配合物的苯乙烯聚合”，Journal of Polymer Science, 37 卷, 2959-2968(1999)描述了吸附甲基铝氧烷到载体上随后进行金属茂吸附的方法；Junting Xu 等人，“采用负载在甲基铝氧烷预处理的二氧化硅上的二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化锆制备的等规聚丙烯的表征，”European Polymer Journal 35(1999)1289-1294, 讨论了采用甲基铝氧烷和金属茂处理的二氧化硅的用途；Stephen O'Brien 等人，“在中孔硅酸

酯 MCM-41 中引入的手性烯烃聚合催化剂的 EXAFS 分析 ”
Chem. Commun. 1905-1906 (1997) 公开了在改性中孔二氧化硅上的固定
铝氧烷; 和 F. Bonini 等人, “通过负载的金属茂/MAO 催化剂的丙烯
聚合: 动力学分析和模型化 ” Journal of Polymer Science, 33
卷, 2393-2402 (1995) 讨论了使用甲基铝氧烷负载的二氧化硅与金属
茂。

尽管在本领域中已经描述了所有这些方法, 但发现需要制备负载
的大体积配体金属茂催化剂的改进方法。

本发明提供制备新的和改进的负载大体积配体金属茂催化剂体系
的方法和它在聚合方法中的用途。

在一个实施方案中, 本发明涉及一种负载催化剂体系的制备方法,
包括如下步骤: (a) 形成负载的活化剂; (b) 引入大体积配体; 和
引入金属化合物。

在另一方面, 本发明涉及一种负载催化剂体系的制备方法, 包括
如下步骤: (a) 结合载体材料与活化剂; (b) 加入大体积配体; 和 (c)
加入金属化合物。在此实施方案中, 优选在步骤 (b) 和 (c) 之前完成步
骤 (a) 以形成负载的活化剂。

在另一个实施方案中, 本发明涉及采用由上述方法制备的负载催
化剂体系, 特别是在气相或淤浆相工艺中聚合烯烃的方法。

在一个实施方案中, 本发明涉及在催化剂体系存在下聚合烯烃的
方法, 该催化剂体系包括负载的活化剂, 大体积配体, 和金属化合物的
结合物。在此实施方案中, 优选在将它们引入聚合反应器之前, 将
负载的活化剂与大体积配体和金属化合物结合。

在仍然另一个实施方案中, 本发明涉及在反应器中, 在催化剂体
系存在下聚合烯烃的方法, 催化剂体系包括活化剂, 载体材料, 大体
积配体和金属化合物。优选在此实施方案中, 首先结合活化剂和载体
材料以形成负载的活化剂。

本发明涉及制备和使用负载的催化剂体系的方法。令人惊奇地发
现接触负载的活化剂与大体积配体和金属化合物导致了活性聚合催化

剂。尽管不希望受任何特定理论的约束，相信在负载的活化剂的存在下，大体积配体和金属化合物，配合，或“自装配”成活性烯烃聚合催化剂。然而，对于本专利说明书和所附权利要求的目的，大体积配体和金属化合物是单独的组分且不等同于预形成的大体积配体金属茂-类型化合物。本发明的方法提供生产负载的催化剂体系而不需要合成，例如，大体积配体金属茂催化剂化合物的简单途径。此外，本发明提供容易改变大体积配体而不需要合成另一种大体积配体金属类型催化剂化合物的灵活性。此能力具有许多优点，包括混合的催化剂技术，特别是其中采用两种或多种大体积配体金属茂-类型催化剂。

本发明的大体积配体一般由一种或多种开放，无环，或稠环或环体系或其结合表示。优选合适大体积配体的环或环体系典型地由选自如下的原子组成：元素周期表第 13-16 族原子，和更优选选自碳、氮、氧、硅、硫、磷、锗、硼和铝或其结合的原子。最优选环或环体系由碳原子组成，但不限于能够形成大体积配体的那些环链二烯或其它相似官能前体如环戊二烯基配体或环戊二烯基类型配体结构或其它特定相似的官能配体结构如戊二烯、环戊二烯、茚、五甲基环戊二烯、氟、富烯、环辛四烯基或亚氨配体 (imide ligand)。

金属原子优选选自元素周期表第 3-15 族和镧系或锕系元素。

大体积配体是开放，无环，或稠环或环体系如未取代或取代的环戊二烯基配体或环戊二烯基类型配体、杂原子取代的或含杂原子的环戊二烯基类型配体(或两者)。大体积配体的非限制性例子包括环戊二烯基配体、环戊菲基配体、茚基配体、苯并茚基配体、芴基配体、八氢芴基配体、环辛四烯基配体、环戊环十二碳烯配体、氮烯基、萘配体、并环戊二烯配体、磷酸基配体、吡咯基配体、吡唑基配体、咪唑基配体、和硼苯配体，包括其氢化变体，例如四氢茚基配体。

在一个实施方案中，大体积配体是能优选与下述金属化合物的金属 η -结合，优选 η^3 -结合和最优选 η^5 -结合的任何配体结构。

在仍然另一个实施方案中，大体积配体的原子分子量(MW)超过 60a. m. u.，优选大于 65a. m. u.。

在另一个实施方案中，大体积配体可包括与碳原子结合的一个或多个杂原子，例如，氮、硅、硼、锆、硫和磷以形成开放，无环，或优选稠环或环体系，例如，杂环戊二烯基辅助配体。其它大体积配体包括但不限于大体积酰胺、磷化物、醇盐、芳醚、酰亚胺、carbolides、borollides、卟啉、酞菁、咕啉和其它多偶氮大环物质。

在一个实施方案中，采用两个或多个大体积配体。在此实施方案中，大体积配体可以相同或不同。

每个大体积配体可以未取代或由取代基 R 的结合取代。取代基 R 的非限制性例子包括一种或多种选自如下的基团：氢、或线性，支化烷基、或链烯基、炔基、环烷基或芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、芳基硫代、二烷基氨基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基或二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、直链，支化或环状亚烷基、或其结合。在优选的实施方案中，取代基 R 含有至多 50 个非氢原子，优选 1-30 个碳，它也可由氢或杂原子取代。烷基取代基 R 的非限制性例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苄基或苯基，包括所有它们的异构体，例如叔丁基和异丙基。其它烃基包括氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氟苄基和烃基取代的有机准金属基团，包括三甲基甲硅烷基、三甲基甲锆烷基、和甲基二乙基甲硅烷基；和卤代二价碳基（halocarbyl）取代的有机准金属基团，包括三(三氟甲基)甲基硅烷、甲基双(二氟甲基)甲硅烷基、和溴甲基二甲基甲锆烷基；和二取代的硼基团，例如包括二甲基硼；和二取代的磷属元素基团，包括二甲基胺、二甲基膦、二苯基胺、甲基苯基膦，硫属元素基团，包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、甲基硫化物和乙基硫化物。非氢取代基 R 包括原子碳、硅、硼、铝、氮、磷、氧、锡、硫、和锆，包括烯烃如但不限于烯属不饱和取代基，包括乙烯基封端的配体，例如丁-3-烯基、丙-2-烯基、和己-5-烯基。同样，至少两个 R 基团，优选两个相邻的 R 基团，结合以形成含有 3-30 个选自如下的原子的环

结构：碳、氮、氧、磷、硅、锗、铝、硼或其结合。同样，取代基 R 基团如 1-丁基可对金属 M 形成碳 σ 键。

在另一个实施方案中，两个或多个大体积配体可以通过桥接基团彼此桥接。桥接基团的非限制性例子包括含至少一个第 13-16 族原子的桥接基团，通常称为二价部分如但不限于如下的至少一个：碳、氧、氮、硅、硼、锗和锡原子或其结合。优选桥接基团包含碳、硅或锗原子，最优选至少一个硅原子或至少一个碳原子。桥接基团也可包含如上定义的包括卤素的取代基 R。桥接基团的非限制性例子可以由 R'_2C 、 R'_2Si 、 $R'_2SiR'_2Si$ 、 R'_2Ge 、 R'_2P 表示，其中 R' 独立地是，如下的基团：氢、烷基、取代烷基、卤代二价碳基、取代的卤代二价碳基、烷基取代的有机准金属、卤代二价碳基取代的有机准金属、二取代的硼、二取代的磷属元素、取代的硫属元素、或卤素。

本发明的金属化合物优选是过渡金属化合物，其中金属选自第 4-12 族，优选第 4, 5 和 6 族，更优选过渡金属来自第 4 族，最优选钛、锆或钪。在另一个实施方案中，本发明的金属化合物是过渡金属化合物，其中金属选自锆、钛、钪、铬和钒。

其它配体可以键合到金属上，例如，单阴离子配体，其 σ 键合到金属上。键合或配合到金属上的配体的非限制性例子包括弱碱如胺、膦、醚、羧酸酯、二烯烃、含有 1-50 个碳原子的烷基，氢或卤素或其结合。在另一个实施方案中，键合到金属上的两个或多个这些配体形成稠环或环体系的一部分。键合到金属上的配体的其它例子包括对于 R 如上定义的那些取代基且包括环丁基、环己基、庚基、甲基、三氟甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲基 (methylidene)、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、双 (N-甲基-酰苯胺)、二甲基酰胺、和二甲基磷化物基团。

其它大体积配体和金属化合物描述于 U.S. 专利 Nos. 5,064,802、5,145,819、5,149,819、5,243,001、5,239,022、5,276,208、5,296,434、5,321,106、5,329,031、5,304,614、5,677,401、5,723,398、5,753,578、5,854,363、5,856,547、5,858,903、

5,859,158 和 5,900,517 和 PCT 公开 W093/08221、W093/08199、W095/07140、W098/11144、W098/41530、W098/41529、W098/46650、W099/02540、W099/14221、W000/35973 和 W000/35928 和欧洲公开 EP-A-0 578 838、EP-A-0 638 595、EP-B-0 513 380、EP-A1-0 816 372、EP-A2-0 839 834、EP-B1-0 632 819、EP-B1-0 748 821 和 EP-B1-0 757 996。

同样大体积配体和金属化合物进一步讨论于 PCT 公开 W092/00333、W094/07928、W091/04257、W094/03506、W096/00244、W097/15602、W096/33202、W096/34021、W097/17379、W098/22486、W099/20637 和 W000/11006(准金属盐催化剂)和 U.S. 专利 Nos. 5,057,475、5,096,867、5,055,438、5,198,401、5,227,440、5,637,660、5,539,124、5,554,775、5,756,611、5,233,049、5,744,417、5,856,258、5,264,405、6,066,704、6,069,237(开放戊二烯基配体)、6,072,067(由杂原子取代的大体积配体)、6,087,515 和 6,090,739 和欧洲公开 EP-A-0 420 436 和 EP-A1-0 874 005。

在另一个实施方案中,大体积配体包括含有吡啶或喹啉部分的那些双齿配体,如在 1998 年 6 月 23 日提交的 U.S. 申请 No. 09/103,620(现发布为 US 专利 No. 6,103,657)中描述的那些,或在 PCT 公开 W099/01481 和 W098/42664 中描述的那些大体积配体。

在本发明范围内的是,在一个实施方案中,大体积配体和金属化合物包括在如下文献中描述的 Ni^{2+} 和 Pd^{2+} 的那些配合物: 文章 Johnson 等人,“用于乙烯和 α -烯烃聚合的新 Pd(II)-和 Ni(II)基催化剂”,*J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414-6415 和 Johnson 等人,“由 Pd(II) 催化剂的乙烯和丙烯与官能化乙烯基单体的共聚”,*J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 267-268, 和 1996 年 8 月 1 日公开的 W096/23010、W099/02472, U.S. 专利 Nos. 5,852,145、5,866,663 和 5,880,241。

同样包括为大体积配体的是在如下文献中公开的第 8-10 族金属

化合物的那些二亚胺类配体: PCT 公开 W096/23010、W097/48735 和 W098/40374 和 Gibson 等人, Chem. Comm., 849-850 页 (1998)。

其它大体积配体和金属化合物描述于 EP-A2-0 816 384 和 U.S. 专利 No. 5, 851, 945。此外, 大体积配体包括由 D.H. McConville 等人在 Organometallics 1195, 14, 5478-5480 页中描述的桥接双(芳基酰氨基)配体和和 U.S. 专利 No. 5, 852, 146 中描述的双(羟基芳族氮配体)。

在一个实施方案中, 本发明的金属化合物由如下通式表示: ML_x ,

其中 M 是元素周期表第 3-12 族, 优选第 4-10 族, 更优选第 4-6 族, 和最优选第 4 族金属, 和特别是锆、钛或钪; L 相同或不同且选自氢、卤素、烃基、醇盐、芳醚、羧酸盐、碳二酸盐(carbodionate)、酰胺、氨基甲酸盐和磷化物; 和“x”是依赖于金属价态的整数, 优选使得金属化合物是中性化合物, 其中“x”等于金属的价态。

非限制性优选的金属化合物包括: $ZrCl_4$ 、 $ZrBr_4$ 、 ZrI_4 、 $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ 、 $Zr[CH_2C(CH_3)_2C_6H_5]_4$ 、 $Zr[CH_2Si(CH_3)_3]_4$ 、 $Zr(\text{乙酰丙酮})_4$ 、 $Zr(2, 2, 6, 6\text{-四甲基-}3, 5\text{-庚烷二酸})_4$ 、 $Zr(F)_3(\text{乙酰丙酮})$ 、 $Zr(\text{乙醇})_4$ 、 $Zr(\text{叔丁醇})_4$ 、 $Zr(\text{苯酚})_4$ 、 $Zr(NMe_2)_4$ (Me 是甲基)、 $Zr(NEt_2)_4$ (Et 是乙基)、 $Zr(\text{二乙基氨基甲酸})_4$ 、 $Zr(\text{二甲基氨基甲酸})_4$ 、 $Zr(\text{新戊酸})_4$ 、 $Zr(\text{苯甲酸})_4$ 。

对于此专利说明书和所附权利要求的目的, 术语“活化剂”定义为任何化合物或组分或方法, 它可活化用于烯烃聚合的本发明的任何大体积配体和金属化合物结合物。

非限制性活化剂, 例如包括路易斯酸或非配位离子活化剂或离子化活化剂或任何其它化合物, 包括路易斯碱、烷基铝、常规类型助催化剂及其结合物。在本发明范围内使用铝氧烷或改性铝氧烷作为活化剂, 或使用中性或离子的离子化活化剂, 如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤化杂硼烷阴离子(W098/43983)或其结合物(或使用铝氧烷或改性铝

氧烷和离子化活化剂两者)。

存在制备铝氧烷和改性铝氧烷的各种方法，它们的例子描述于 U.S. 专利 Nos. 4,665,208、4,952,540、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,308,815、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031、5,391,793、5,391,529、5,693,838、5,731,253、5,731,451、5,744,656、5,847,177、5,854,166、5,856,256 和欧洲公开 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594 218 和 EP-B1-0 586 665、和 PCT 公开 W094/10180。其它铝氧烷包括在 EP-B1-0 621 279 和 U.S. 专利 No. 6,060,418 中描述的甲硅烷氧基铝氧烷，和在 W000/09578 中描述的化学官能化羧酸酯铝氧烷。

作为活化剂的有机铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、和三正辛基铝。

离子化化合物可包含活性质子，或与离子化化合物的剩余离子缔合但不配位或仅松弛地配位到离子化化合物的剩余离子上的一些其它阳离子。这样的化合物描述于欧洲公开 EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004、和 U.S. 专利 Nos. 5,153,157、5,198,401、5,066,741、5,206,197、5,241,025、5,384,299、5,502,124、和 6,078,460 以及 1994 年 8 月 3 日提交的 U.S. 专利申请 No. 08/285,380(便于 1995 年 6 月 7 日提交的部分继续申请号 08/474,948 放弃，现公开为 US 专利 No. 5,643,847)。

其它活化剂包括在 PCT 公开 W098/07515 中描述的那些如三(2,2',2''-九氟联苯)氟铝酸酯。活化剂的结合物也由本发明设想，例如，结合的铝氧烷和离子化活化剂，参见例如，EP-B1-0 573 120、PCT 公开 W094/07928 和 W095/14044 和 U.S. 专利 Nos. 5,153,157 和 5,453,410。W098/09996 描述了采用高氟酸盐、高碘酸盐和碘酸盐，包括它们的水合物活化金属化合物。W098/30602 和 W098/30603 描述了锂(2,2'-双苯基-双三甲基硅酸酯)•4THF 作为活化剂的用途。EP-

A2-0 103 675 描述了氟化有机化合物活化剂。W099/18135 描述了有机硼-铝活化剂的用途。EP-B1-0 781 299 描述了使用与非配位相容阴离子结合的甲硅烷基鎓盐。其它活化剂描述于例如, U.S. 专利 Nos. 5, 849, 852、5, 859, 653、5, 869, 723 和 6, 030, 917(镓类阴离子活化剂)和 PCT W098/32775、W000/09513(三种配位铝活化剂)以及 W000/20115。

任何常规载体材料可用于本发明。优选载体材料是多孔载体材料, 例如, 滑石、无机氧化物和无机氯化物。其它载体材料包括树脂载体材料如聚苯乙烯、官能化或交联有机载体, 如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合物复合物、沸石、粘土、或任何其它有机或无机载体材料及其混合物。

优选的载体材料是无机氧化物, 它包括那些第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物。优选的载体材料包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氯化镁、及其混合物。其它有用的载体材料包括氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱石(EP-B1 0 511 665)和水滑石。同样, 可以使用这些载体材料的结合物, 例如, 二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-二氧化钛。

优选载体材料, 最优选无机氧化物的表面积为约 10-约 700m²/g, 孔体积为约 0.1-约 4.0cc/g 和平均孔径为约 5-约 500μm。更优选, 载体材料的表面积为约 50-约 500m²/g, 孔体积为约 0.5-约 3.5cc/g 和平均孔径为约 10-约 200μm。最优选载体材料的表面积为约 100-约 400m²/g, 孔体积为约 0.8-约 3.0cc/g 和平均孔径为约 5-约 100μm。本发明载体的平均孔径典型地具有如下范围的孔径: 10-1000 埃, 优选 50-约 500 埃, 和最优选 75-约 350 埃。

载体材料可以化学处理, 例如在 W000/12565 中所述采用氟化物化合物处理。

可以使用本领域公知的一种或多种负载方法, 将上述活化剂与同样上述的一种或多种载体材料结合。例如, 在最优选的实施方案中, 将活化剂沉积到载体材料上, 与载体材料接触, 或引入载体材料中,

蒸发到载体材料上，与载体材料反应，在载体材料中或在载体材料上吸附或吸收。

其它负载的活化剂描述于例如 W000/13792，它提及包含固体酸配合物的负载硼。

在形成负载活化剂的优选方法中，其中存在活化剂的液体数量是如下数量：小于载体材料孔体积的四倍，更优选小于三倍，甚至更优选小于两倍；优选的范围是 1.1 倍-3.5 倍范围和最优选为 1.2-3 倍范围。在另外的实施方案中，其中存在活化剂的液体数量是 1-小于 1 倍的用于形成负载活化剂的载体材料孔体积。

测量多孔载体的总孔体积的程序在本领域是公知的。这些程序的一种详细情况讨论于卷 1, 催化研究中的试验方法 (Academic Press, 1968) (特别参见 67-96 页)。此优选的程序包括使用用于氮吸收的经典 BET 设备。本领域公知的另一种方法描述于 Innes, 由液体滴定的流体催化剂的总孔隙率和粒子密度, 28 卷, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (1956 年 3 月)。

在一个实施方案中，负载的活化剂是处于干燥状态的固体。在另一个实施方案中，负载的活化剂处于基本干燥状态或淤浆，优选处于矿物油淤浆中。

在另一个实施方案中，使用两种或多种单独的负载活化剂，或者，使用在单一载体上的两种或多种不同活化剂，与大体积配体和金属化合物结合。

本发明的负载催化剂体系一般包括上述负载的活化剂，大体积配体和金属化合物以任何顺序的结合，接触，蒸发，共混，粘合或混合(或其任何结合)。

在本发明方法的一个实施方案中，将负载的活化剂在加入到金属化合物中之前，与大体积配体结合。在另一个实施方案中，将大体积配体和金属化合物首先接触，且然后与负载的活化剂结合。在另外的实施方案中，将活化剂与大体积配体或金属化合物(或两者)结合以形成混合物，且然后将混合物加入到载体材料中。

在一个实施方案中，将负载的活化剂与两种或多种大体积配体及一种或多种金属化合物接触。在一个实施方案中，两种大体积配体相同且使用一种类型的金属化合物。在另一个实施方案中，与一种金属化合物，或两种不同的金属化合物结合使用两种类型不同或含有不同取代基的大体积配体。

在另一个实施方案中，负载的活化剂对大体积配体和金属化合物的结合数量（重量百分数）是 99.9wt%-50wt%，优选约 99.8wt%-约 60wt%，更优选约 99.7wt%-约 70wt%，和最优选约 99.6wt%-约 80wt%。

在仍然另一个实施方案中，金属化合物对大体积配体的摩尔比是 0.01-100，优选 0.02-50，更优选 0.05-20，最优选 0.1-10。

在仍然另一个实施方案中，活化剂的金属对金属化合物的金属的摩尔比为 5000-1，优选约 2000-2，更优选约 1000-约 5，和最优选约 500-约 10。

当活化剂包含铝，优选铝氧烷时，活化剂组分的金属对金属化合物的金属的摩尔比为 0.3:1-1000:1，优选 20:1-800:1，和最优选 50:1-500:1。

当活化剂是离子化活化剂如基于阴离子四(五氟苯基)硼的那些时，活化剂组分的金属对大体积配体金属茂催化剂的金属组分的摩尔比优选为 0.3:1-3:1。

在本发明的其它实施方案中，当与大体积配体和金属化合物接触时，负载的活化剂处于干燥或基本干燥的状态，或在溶液中。将获得的负载催化剂体系以干燥或基本干燥状态，或作为淤浆，优选在矿物油中使用。同样，可以在它引入聚合反应器中之前，将本发明的干燥负载催化剂体系在液体如矿物油、甲苯、或任何烃中再淤浆化。

此外，设想负载的活化剂，大体积配体，和金属化合物可用于相同的溶剂或不同溶剂中。例如，大体积配体可以在甲苯中，金属化合物在异戊烷中和负载的活化剂在矿物油，或任何溶剂的结合中。

在一个实施方案中，在与负载的活化剂接触之前，大体积配体和金属化合物在液体中结合。优选地，该液体是脂族烃。

优选结合负载的活化剂，大体积配体和金属化合物的接触温度为

0℃-约 100℃，更优选 15℃-约 75℃，最优选在约环境温度和压力下。

优选，将负载的活化剂与大体积配体和金属化合物接触大于 1 秒，优选约 1 分钟-约 48 小时，更优选约 10 分钟-约 10 小时，和最优选约 30 分钟-约 6 小时的时间。接触时间仅表示混合时间。在一个实施方案中，负载的活化剂是包括表面羟基的载体材料和有机铝化合物的反应产物。

抗静电剂或表面改性剂可用于与本发明的负载活化剂，大体积配体和金属化合物结合。参见例如在 PCT 公开 W096/11960 中描述的那些试剂和改性剂。同样，如在 1998 年 7 月 10 日提交的 U.S. 申请系列 No. 09/113,216 中描述的金属酯的羧酸盐，例如羧酸铝如单，二和三硬脂酸铝，辛酸铝，油酸铝和环己基丁酸铝可用于与负载的活化剂，大体积配体和金属化合物结合。

在本发明的一个实施方案中，在主聚合之前在负载的活化剂，大体积配体和金属化合物结合物存在下，预聚烯烃，优选 C₂-C₃₀ 烯烃或 α-烯烃，优选乙烯或丙烯或其结合物。可以在气相、溶液或淤浆相中，包括在高压下间歇或连续进行预聚。预聚可以采用任何烯烃单体或结合物或在任何分子量控制剂如氢气存在下进行。对于预聚程序的例子，参见 U.S. 专利 Nos. 4,748,221、4,789,359、4,923,833、4,921,825、5,283,278 和 5,705,578 和欧洲公开 EP-B1-0 279 863 和 PCT 公开 W097/44371。

上述本发明的负载催化剂体系或组合物在宽范围温度和压力下适用于任何聚合方法。温度可以为-60℃~约 280℃，优选 50℃-约 200℃，和采用的压力可以为 1 大气压-约 500 大气压或更高。

聚合方法包括溶液、气相、淤浆相和高压方法或其结合。特别优选是一种或多种烯烃的气相或淤浆相聚合，烯烃的至少一种是乙烯或丙烯。

在一个实施方案中，本发明的方法涉及如下物质的溶液、高压、淤浆或气相聚合方法：含有 2-30 个碳原子，优选 2-12 个碳原子，和更优选 2-8 个碳原子的一种或多种烯烃单体。本发明特别适用于如下两种或多种烯烃单体的聚合：乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲

基-戊烯-1、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1 和癸烯-1。

用于本发明方法的其它单体包括烯属不饱和单体、含有 4-18 个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环烯烃。用于本发明的非限制性例子可包括降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。

在本发明方法的最优选实施方案中，生产乙烯的共聚物，其中在气相工艺中聚合与乙烯一起的如下物质：含有至少一种具有 4-15 个碳原子，优选 4-12 个碳原子，和最优选 4-8 个碳原子的 α -烯烃的共聚单体。

在本发明方法的另一个实施方案中，将乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体聚合，非必要地一种共聚单体可以是二烯烃，以形成三元共聚物。

在一个实施方案中，本发明涉及聚合单独的丙烯或丙烯与如下物质的聚合方法，特别是气相或淤浆相方法：包括乙烯的一种或多种其它单体，或含有 4-12 个碳原子的其它烯烃(或两者)。可以使用如在 U.S. 专利 Nos. 5,296,434 和 5,278,264 描述的特定桥接大体积配体和金属化合物生产聚丙烯聚合物。

典型地在气相聚合方法中，采用连续循环，其中在反应器系统循环的一个部分中，将循环气体流，另外称为循环流或流化介质，在反应器中由聚合热加热。由反应器外部的冷却系统在循环的另一部分中从循环组合物中除去此热量。一般情况下，在生产聚合物的气体流化床工艺中，在催化剂存在下在反应条件下将包含一种或多种单体的气体流通过流化床连续循环。将气体流从流化床抽出和循环回反应器。同时，将聚合物产物从反应器抽出和将新鲜单体加入以替换聚合的单体。参见例如 U.S. 专利 Nos. 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。

气相方法中的反应器压力可以在如下范围变化：约

100psig(690kPa)-约 500psig(3448kPa), 优选约 200psig(1379kPa)-约 400psig(2759kPa), 更优选约 250psig(1724kPa)-约 350psig(2414kPa)。

气相方法中的反应器温度可以在如下范围变化: 约 30℃-约 120℃, 优选约 60℃-约 115℃, 更优选约 70℃-约 110℃, 和最优选约 70℃-约 95℃。

由本发明方法设想的其它气相方法包括串联或多阶段聚合方法。同样由本发明设想的气相方法包括在如下文献中描述的那些: U.S. 专利 Nos. 5,627,242、5,665,818 和 5,677,375, 和欧洲公开 EP-A-0 794 200、EP-B1-0 649 992、EP-A-0 802 202 和 EP-B-0 634 421。

在优选的实施方案中, 在本发明中采用的反应器是有能力的且本发明的方法生产大于 500 磅聚合物每小时(227Kg/hr)-约 200,000 磅/hr(90,900Kg/hr) 或更高的聚合物, 优选大于 1000 磅/hr(455Kg/hr), 更优选大于 10,000 磅/hr(4540Kg/hr), 甚至更优选大于 25,000 磅/hr(11,300Kg/hr), 仍然更优选大于 35,000 磅/hr(15,900Kg/hr), 仍然甚至更优选大于 50,000 磅/hr(22,700Kg/hr) 和最优选大于 65,000 磅/hr(29,000Kg/hr)-大于 100,000 磅/hr(45,500Kg/hr)。

淤浆聚合方法一般使用约 1-约 50 大气压和甚至更大的压力和 0℃-约 120℃ 的温度。在淤浆聚合中, 在液体聚合稀释剂介质中形成固体、粒状聚合物的悬浮液, 向其中加入乙烯和共聚单体和通常与催化剂一起的氢气。将包括稀释剂的悬浮液间歇或连续地从反应器除去, 其中将挥发性组分从聚合物分离, 且非必要地在蒸馏之后, 循环到反应器。在聚合介质中采用的液体稀释剂典型地是含有 3-7 个碳原子的烷烃, 优选支化烷烃。采用的介质在聚合条件下应当是液体和相对惰性的。当使用丙烷介质时, 工艺必须在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。优选, 采用己烷或异丁烷介质。

本发明的优选聚合技术称为粒子形式聚合, 或淤浆方法, 其中将温度保持在聚合物进入溶液的温度以下。这样的技术在本领域是公知

的, 且例如描述于 U. S. 专利 No. 3, 248, 179。其它淤浆方法包括采用环管反应器的那些和以串联、并联、或其结合采用多个搅拌反应器的那些。淤浆方法的非限制性例子包括连续环管或搅拌罐方法。同样, 淤浆方法的其它例子描述于 U. S. 专利 No. 4, 613, 484。

在实施方案中, 在本发明淤浆方法中使用的反应器是有能力的且本发明的方法生产大于 2000 磅聚合物每小时(907Kg/hr), 更优选大于 5000 磅/hr(2268Kg/hr), 和最优选大于 10,000 磅/hr(4540Kg/hr)。在另一个实施方案中, 在本发明方法中使用的淤浆反应器生产大于 15,000 磅聚合物每小时(6804Kg/hr), 优选大于 25,000 磅/hr(11,340Kg/hr)-约 100,000 磅/hr(45,500Kg/hr)。

溶液方法的例子描述于 U. S. 专利 Nos. 4, 271, 060、5, 001, 205、5, 236, 998 和 5, 589, 555。

本发明的优选方法是其中方法, 优选淤浆或气相方法在本发明大体积配体金属茂催化剂体系存在下和在不存在或基本没有任何清除剂, 如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝、三正己基铝、氯化二乙基铝、和二丁基锌的情况下操作。此优选方法描述于 PCT 公开 W096/08520 和 U. S. 专利 No. 5, 712, 352 和 5, 763, 543。

由本发明方法生产的聚合物可用于很多种产物和最终用途应用。由本发明方法生产的聚合物包括线性低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。

聚合物, 典型地乙烯类聚合物的密度为 0.86g/cc-0.97g/cc, 优选 0.88g/cc-0.965g/cc, 更优选 0.900g/cc-0.96g/cc, 甚至更优选 0.905g/cc-0.95g/cc, 仍然甚至更优选 0.910g/cc-0.940g/cc, 和最优选大于 0.915g/cc, 优选大于 0.920g/cc, 和最优选大于 0.925g/cc。根据 ASTM D1505 和 D2839 测量密度。

由本发明方法生产的聚合物的分子量分布, 重均分子量对数均分子量(M_w/M_n)典型地为大于 1.5-约 15, 特别地大于 2-约 10, 更优选大于约 2.2-小于约 8, 和最优选 2.5-8。

同样, 本发明的聚合物典型地具有由组成分布宽度指数(CDBI)测

量的窄组成分布。确定共聚物 CDBI 的进一步详细情况对本领域技术人员是已知的。参见，例如，1993 年 2 月 18 日公开的 PCT 专利申请 W093/03093。

本发明大体积配体金属茂催化的聚合物在一个实施方案中的 CDBI 一般为大于 50%-100%，优选 99%，优选 55%-85%，和更优选 60%-80%，甚至更优选大于 60%，仍然甚至更优选大于 65%。

在另一个实施方案中，使用本发明大体积配体金属茂催化剂体系生产的聚合物的 CDBI 小于 50%，更优选小于 40%，和最优选小于 30%。

本发明的聚合物在一个实施方案中由 ASTM-D-1238-E 测量的熔融指数(MI)或(I_2)为 0.01dg/min-1000dg/min，更优选约 0.01dg/min-约 100dg/min，甚至更优选约 0.1dg/min-约 50dg/min，和最优选约 0.1dg/min-约 10dg/min。

本发明的聚合物在实施方案中的熔融指数比(I_{21}/I_2)(I_{21} 由 ASTM-D-1238-F 测量)为 10-小于 25，更优选约 15-小于 25。

本发明的聚合物在优选实施方案中的熔融指数比(I_{21}/I_2)(I_{21} 由 ASTM-D-1238-F 测量)优选为大于 25，更优选大于 30，甚至更优选大于 40，仍然甚至更优选大于 50 和最优选大于 65。在实施方案中，本发明的聚合物可具有窄分子量分布和宽组成分布或反之亦然，和可以由在 U. S. 专利 No. 5, 798, 427 中描述的那些聚合物。

在仍然另一个实施方案中，在本发明方法中生产丙烯类聚合物。这些聚合物包括无规聚丙烯、等规聚丙烯、半等规和间规聚丙烯。其它丙烯聚合物包括丙烯嵌段或冲击共聚物。这些类型的丙烯聚合物在本领域是公知的。参见，例如，U. S. 专利 Nos. 4, 794, 096、3, 248, 455、4, 376, 851、5, 036, 034、和 5, 459, 117。

可以将本发明的聚合物与任何其它聚合物共混或共挤出(或两者)。其它聚合物的非限制性例子包括通过常规 Ziegler-Natta 或大体积配体金属茂催化(或两者)生产的线性低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高压低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、和聚丙烯。

由本发明方法生产的聚合物及其共混物可用于如膜、片、和纤维挤出和共挤出的成形操作以及吹塑、注塑和旋转模塑。膜包括由共挤出或由层压形成的吹制或流延膜，其在食品接触和非食品接触应用中用作收缩膜、粘着膜、拉伸膜、密封膜、取向膜、快餐包装、重负荷袋、杂货袋、烘制和炸制食品包装、医疗包装、工业衬里、膜等。纤维包括用于织造或非织造形式的熔体纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作以制备过滤器、尿布织物、医用服装、地用纺织品 (geotextile) 等。挤出制品包括医用管、电线和电缆涂层、地用膜、和池塘衬里。模塑制品包括形式为瓶子、罐子、大中空制品、刚性食品容器和玩具等的单和多层构造物。

实施例

为提供包括其代表性优点的本发明的更好理解，给出以下实施例。

活性数值是根据催化剂中每 mmol 过渡金属每小时每 100psi (690kPa) 乙烯聚合压力生产的聚合物克数归一化的数值。MI 是熔融指数，且报导为按照 ASTM D-1238，条件 E 的每 10 分钟克数。FI 是流动指数，且在用于以上熔融指数中使用 10 倍重量下按照 ASTM D-1238，条件 F 测量。MFR 是熔体流动比，且是 FI:MI 的比例。

MAO 是甲苯中的甲基铝氧烷 (30wt%)，购自 Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana。

Kaydol，白色矿物油，购自 Witco Corporation, Memphis, Tennessee，且由首先采用氮气脱气 1 小时，然后由在 80℃ 下在真空下加热 10 小时而精制。

四苕基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$) 和双(苕基)二氯化锆购自 Boulder Scientific Company。

苕和五甲基环戊二烯购自 Aldrich Chemical Company。

实施例 1

负载 MAO (SMAO) 的制备

通过在 2.7 升干燥、脱气的甲苯中混合 960g 的 30wt%MAO(MAO 购自 Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana) 制备甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液。将此溶液在环境温度下搅拌同时加入 850g 硅胶(Davison 955, 在 600 °C 下脱水, 购自 W.R. Grace, Davison Division, Baltimore, Maryland)。将获得的淤浆在环境温度下搅拌 1 小时且将溶剂在减压下采用氮气流在 85 °C 下除去。继续干燥直到材料温度已经恒定 2 小时。获得的自由流动白色粉末具有每克固体 4.1mmol Al 的铝加载量。

实施例 2

负载四苺基锆(TBZ)(组合物 A)的制备

在干燥箱内, 向装配有磁力搅拌棒的 60ml 瓶子中加入 0.050g 四苺基锆(0.110mmol)和 19.1g 干燥、脱气的 Kaydol 油。将获得的黄色淤浆在环境温度下搅拌 2 小时, 然后加入 3.43g 实施例 1 的上述 SMAO。然后将此混合物在用于聚合之前在环境温度下搅拌 12 小时。

实施例 3

本发明负载茛(IN)和四苺基锆(TBZ)混合物(组合物 B)的制备

在干燥箱内, 向装配有磁力搅拌棒的 60ml 瓶子中加入 0.100g 四苺基锆(0.220mmol), 0.110g 茛(0.948mmol), 和 38.0g 干燥、脱气的 Kaydol 油。将获得的淡橙色混合物在环境温度下搅拌 2 小时, 然后加入 6.70g 实施例 1 的上述 SMAO。然后将获得的淤浆在用于聚合之前在环境温度下搅拌 12 小时。

实施例 4

本发明采用茛的负载 TBZ 的处理(组合物 C)

在干燥箱内, 将实施例 2 的 Kaydol 油中的二氧化硅负载的 TBZ 在环境温度下搅拌同时加入 0.043g(0.371mmol)纯茛。将获得的橙色淤浆在用于聚合之前在环境温度下搅拌 12 小时。

实施例 5

本发明负载五甲基环戊二烯(Cp*)和四苺基锆(TBZ)混合物(组合物 D)的制备

在干燥箱内，向装配有磁力搅拌棒的 60ml 瓶子中加入 0.049g 四苺基锆 (0.108mmol)，0.061g 五甲基环戊二烯 (0.449mmol)，和 18.1g 干燥、脱气的 Kaydol 油。将此混合物在环境温度下搅拌 2 小时，然后加入 3.19g 实施例 1 的上述 SMAO。然后将获得的橙色淤浆在用于聚合之前在环境温度下搅拌 12 小时。

实施例 6

本发明二氧化硅负载的五甲基环戊二烯(Cp*)和四苺基锆(TBZ)混合物(组合物 E)的制备

按照实施例 5 的相同程序，区别在于使用 0.028g 五甲基环戊二烯 (0.206mmol)。

对比例 7

二氧化硅负载的双(茚基)二氯化锆(INZ)的制备

在干燥箱内，向装配有磁力搅拌棒的 60ml 瓶子中加入 0.046g 的 INZ 和 20.42g 干燥、脱气的 Kaydol 油。将获得的红色淤浆在环境温度下搅拌 2 小时，然后加入 3.0g 实施例 1 的上述 SMAO。然后将此混合物在用于聚合之前在环境温度下搅拌 12 小时。

实施例 8

二新戊酸双(五甲基环戊二烯基)锆的制备

在 40℃ 下，采用搅拌向双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆 (0.865g, 2.001mmol) 和新戊酸 (0.685g, 6.710mmol) 在甲苯 (30ml) 的溶液中加入三乙胺 (0.726g, 7.174mmol)。立即形成白色沉淀物，通过过滤除去该沉淀物。通过在真空下在 65℃ 下蒸发溶剂和过量新戊酸，将标题化合物分离为灰白色粉末 (以 90%)。根据 NMR 结果，如所述制备的标题化合物显示大于 98% 的纯度。¹H NMR (甲苯 d₈) (s, 30H), 1.30 (s, 18H)。

对比例 9

负载二新戊酸双(五甲基环戊二烯基)锆的制备

在干燥箱内，向装配有磁力搅拌棒的 60ml 瓶子中加入 0.062g 二新戊酸双(五甲基环戊二烯基)锆 (0.110mmol) 和 15.0g 干燥、脱气的

Kaydol 油。将此混合物在环境温度下搅拌 2 小时，然后加入 2.890g 实施例 1 的上述 SMAO。然后将获得的淤浆在用于聚合之前在环境温度下搅拌 12 小时。

聚合方法

实施例 10-16

在实施例 10-16 每一个中，在淤浆反应器中使用下表 1 规定的催化剂组合物生产聚乙烯。

对于实施例 10-16 每一个，制备本发明或对比例催化剂组合物之一的 Kaydol 油淤浆。将此淤浆混合物的等分试样加入到包含 100ml 己烷的 8 盎司 (250ml) 瓶子中。然后将己烯-1 (20ml) 加入到预混合的催化剂组合物中。保持无水条件。实施例 10-16 的聚合时间是 30 分钟。

淤浆反应器是装配有机械搅拌器的 1 升，不锈钢高压釜。首先通过在 96℃ 下在干燥氮气流下加热 40 分钟而干燥反应器。在冷却反应器到 50℃ 之后，将 500ml 己烷加入到反应器中，随后加入 0.25ml 在己烷中的三异丁基铝 (TIBA) (0.86 摩尔，用作杂质清除剂)，且将反应器组分在温和氮气流下搅拌。然后在氮气流下将预混合的催化剂组合物转移到反应器中并密封反应器。将反应器的温度逐渐升高到 75℃ 且将反应器采用乙烯加压到 150psi (1034kPa)。继续加热直到达到 85℃ 的聚合温度。除非另外说明，继续聚合 30 分钟，在该时间内将乙烯连续加入到反应器中以保持恒定的压力。在 30 分钟结束时，将反应器排气和打开。

表 1 给出实施例 10-16 的活性，MI，FI，和 MFR。如表 1 所示，本发明的催化剂组合物 (实施例 11, 12, 13 和 14) 显示与对比例 (实施例 15 和 16) 相似的活性。

表 1

实施例	使用的组合物	Zr 加载量 (mmol)	活性	MI	FI	MFR
10	A	0.001	5714			
11	B	0.001	91726	1.4	25.5	19
12	C	0.001	66496	1.2	22	18
13	D	0.001	14586		0.9	
14	E	0.001	9624		1.4	
15	对比例 7	0.001	74211	1	20	20
16	对比例 9	0.001	14977		2	

尽管已经参考特定的实施方案描述和说明了本发明，本领域技术人员会理解本发明导引它自身到不必须在此说明的变化。例如，设想负载的活化剂，大体积配体和金属化合物可以与一种或多种大体积配体金属茂催化剂，或传统 Ziegler-Natta 或 Phillips 类型催化剂一起使用。