

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380109629.X

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355793C

[22] 申请日 2003.12.3

[21] 申请号 200380109629.X

[30] 优先权

[32] 2002.12.17 [33] EP [31] 02358031.9

[86] 国际申请 PCT/GB2003/005206 2003.12.3

[87] 国际公布 WO2004/055061 英 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.9

[73] 专利权人 英尼奥斯欧洲有限公司

地址 英国米德尔塞克斯郡

[72] 发明人 G·B·雅各布森 B·S·金伯利

S·马斯特罗伊安尼

[56] 参考文献

CN1268519A 2000.10.4

CN 1225101A 1999.8.4

CN1278833A 2001.1.3

CN1278272A 2000.12.27

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

烯烃聚合载体催化剂

[57] 摘要

载体催化剂体系, 它包括: (a) 脱水载体材料, (b) 过渡金属化合物, 和 (c) 活化剂, 特征在于该载体材料在与过渡金属化合物或活化剂的任何一种或两种接触之前已经用至少两种不同有机铝化合物预处理。优选的过渡金属化合物是茂金属, 载体催化剂体系适合于制备具有宽分子量分布和改进熔体强度的聚合物。

1. 载体催化剂体系，它包含：

- (a) 脱水载体材料，
- (b) 过渡金属化合物，和
- (c) 活化剂

特征在于，所述载体材料在与过渡金属化合物或活化剂的任何一种或两种接触之前已经用至少两种不同有机铝化合物预处理。

2. 根据权利要求 1 的载体催化剂体系，其中所述载体是颗粒固体材料。

3. 根据权利要求 2 的载体催化剂体系，其中所述载体是硅石。

4. 根据前述权利要求的任一项的载体催化剂体系，其中有机铝化合物是三烷基铝化合物。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的载体催化剂体系，其中有机铝化合物顺序地与载体材料接触。

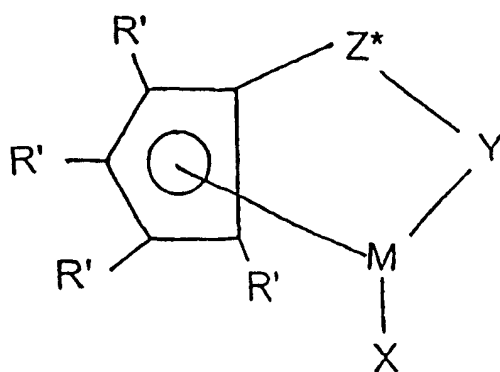
6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的载体催化剂体系，其中过渡金属化合物是茂金属。

7. 根据权利要求 6 的载体催化剂体系，其中茂金属具有下列通式：



其中 Cp 是单环戊二烯基或取代环戊二烯基，任选通过取代基以共价键连接于 M，M 是以 η^5 成键方式键合于环戊二烯基或取代环戊二烯基的 VIA 族金属，X 在所有情况下是氢负离子基团或选自卤素，具有至多 20 个非氢原子的烷基、芳基、芳氧基、烷氧基、烷氧基烷基、氨基烷基、甲硅烷氧基烷基和具有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体的结构部分，或任选一个 X 与 Cp 一起与 M 形成金属环化物，以及 n 取决于金属的化合价。

8. 根据权利要求 6 的载体催化剂体系，其中茂金属用以下通式表示：



其中：

R'在所有情况下独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤素、氰基、和它们的组合，所述 R'具有至多 20 个非氢原子，任选两个 R'基团，其中 R'不是氢、卤素或氰基，一起形成连接于环戊二烯基环的相邻位置的它们的二价衍生物，从而形成稠环结构；

X 是具有至多 30 个非氢原子的中性 η^4 键合的二烯基团，它与 M 形成了 π -配合物；

Y 是 -O-, -S-, -NR*-, 或 -PR*-，

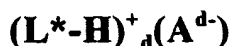
M 是 +2 形式氧化态的钛或锆，

Z* 是 SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, 或 GeR^*_2 , 其中：

R*在所有情况下独立地是氢，或选自烃基、甲硅烷基、卤化烷基、卤化芳基和它们的结合物中的一种，所述 R*具有至多 10 个非氢原子，以及任选地，当 R*不是氢时 Z*的两个 R*基团，或 Z*的 R*基团和 Y 的 R*基团形成环体系。

9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的载体催化剂体系，其中活化剂是铝氧烷或硼烷。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的载体催化剂体系，其中活化剂具有下列通式：



其中

L*是中性路易斯碱

$(\text{L}^*-\text{H})^+_d$ 是布朗斯台德酸，

A^{d-} 是具有 d 电荷的非配位相容性阴离子，和

d 是 1-3 的整数。

11. 根据权利要求 10 的载体催化剂体系，其中阴离子包含硼金

属。

12. 根据权利要求 10 的载体催化剂体系，其中活化剂包含阳离子和阴离子，其中阴离子具有至少一个包含具有活性氢的结构部分的取代基。

13. 载体催化剂体系，它包含：

(a) 脱水载体材料，

(b) 过渡金属化合物，和

(c) 包含(i) 有机铝化合物和(ii) 有机硼化合物的活化剂，

特征在于所述载体材料在与过渡金属化合物或活化剂的任何一种或两种接触之前已经用至少两种不同有机铝化合物预处理。

14. 根据权利要求 13 的载体催化剂体系，其中活化剂包含三烷基铝化合物和三芳基硼化合物。

15. 烯烃单体的聚合方法，所述单体选自(a) 乙烯，(b) 丙烯，(c) 乙烯和丙烯的混合物以及(d) (a)、(b)或(c)与一种或多种其它 α -烯烃的混合物，所述聚合方法在聚合条件下在如前述权利要求的任一项中所要求的载体催化剂体系的存在下进行。

16. 根据权利要求 15 的方法，其是乙烯聚合或乙烯和具有 3 - 10 个碳原子的 α -烯烃的共聚的方法。

17. 根据权利要求 15 或 16 的方法，其中 α -烯烃是 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或 1-辛烯。

18. 根据权利要求 15 或 16 的方法，所述方法在溶液、淤浆或气相中进行。

19. 根据权利要求 15 或 16 的方法，所述方法在流化床气相反应器中进行。

20. 制备乙烯和 α -烯烃的共聚物的方法，所述共聚物具有：

(a) 16Mpa 挤出压力下 3 - 12cN 范围的熔体强度，和

(b) 多分散性 $M_w/M_n > 2$ ，

所述方法包括让乙烯和一种或多种 α -烯烃在如权利要求 1 - 14 的任一项所要求的载体金属催化剂体系的存在下接触。

21. 脱水催化剂载体材料，特征在于所述载体材料在加入其它催化组分之前已经用至少两种不同的有机铝化合物处理。

烯烃聚合载体催化剂

本发明涉及适于烯烃聚合的载体催化剂，尤其适于制备具有宽分子量分布和改进的熔体强度的聚合物的载体催化剂。

近年来，由于引入了过渡金属化合物，尤其茂金属催化剂，烯烃共聚物的生产取得了很大进展。茂金属催化剂提供了通常高于传统齐格勒催化剂的活性的优点，并且通常被描述为单中心性质的催化剂。因为单中心性质，用茂金属催化剂生产的聚烯烃共聚物常常在分子结构上是十分均匀的。例如，与传统齐格勒催化剂生产的材料相比，它们分子量分布（MWD）窄，且支链分布（SCBD）均匀。与齐格勒生产的材料相比，虽然茂金属产物的某些性能通过窄 MWD 来提高，但在将这些材料加工成有用的制品和薄膜时常常遇到困难。另外，茂金属生产的材料的 SCBD 的均匀性不容易获得某些结构。

现在，这些金属配合物型烯烃聚合催化剂的使用是非常成熟的技术。通常，茂金属配合物包括双（环戊二烯基）合锆配合物，例如二氯·双（环戊二烯基）合锆或二氯·双（四甲基环戊二烯基）合锆。此类配合物的实例可以在 EP 129368，EP 206794 和 EP 260130 中找到。

在这些催化剂体系中，金属配合物在适合的活化剂的存在下使用。最适宜与这些茂金属配合物一起使用的活化剂是铝氧烷，最适合的是甲基铝氧烷（MAO）。其它适合的活化剂是硼化合物，尤其全氟化硼化合物。

最近，已经开发了具有单环戊二烯基环的配合物。此类配合物被称为“限制几何结构”配合物，这些配合物的实例可以在 EP 416815 或 EP 420436 中找到。在这些配合物中，金属原子例如锆或钛处于最高氧化态。

然而，最近开发了其它配合物，其中金属原子可以处于低价氧化态。双（环戊二烯基）和单（环戊二烯基）配合物的实例分别已经描述在 WO 96/04290 和 WO 95/00526 中。

以上单环戊二烯基茂金属配合物用于在助催化剂或活化剂的存在下的聚合。通常，活化剂是铝氧烷，尤其甲基铝氧烷或基于硼化合物

的化合物。后者的例子是硼烷，例如三（五氟苯基）硼烷，或硼酸盐比如四苯基或四氟苯基硼酸三烷基取代的铵。引入了此类硼酸盐活化剂的催化剂体系在 EP 561479, EP 418044 和 EP 551277 中有述。

当用于烯烃的气相聚合时，茂金属配合物通常可以负载于无机氧化物比如硅石上。此类载体通常可以通过在使用前焙烧来脱水或者可以用有机铝化合物预处理，从而钝化硅石的表面。

EP 495849 描述了通过让三异丁基铝和三甲基铝的混合物与未脱水载体中含有的水反应所生产的硅石负载的催化剂体系。

US 5834393 概括地描述了载体材料用有机镁，有机锌，有机硼或有机铝化合物（包括它们的混合物）进行的处理。该参考文献一般描述了脱水和含水载体的用途。

WO 91/05810 描述了未脱水硅石用三甲基铝和三异丁基铝的混合物处理来生产硅石-铝氧烷产品，随后用 IVB 族和/或 VB 族茂金属处理的方法。

WO 97/43323 在实施例 7 中描述了在硼酸盐活化剂的存在下将三乙基铝加入到焙烧硅石中。所得硅石然后进一步用三己基铝处理。

我们现已惊奇地发现，当脱水载体（即，基本上不含水）在与任何其它催化剂或助催化剂/活化剂组分接触之前用一种以上的有机铝化合物预处理时，所得载体催化剂可以用来制备具有宽分子量分布和改进熔体强度的聚合物。

因此，根据本发明，提供了载体催化剂体系，它包含：

- (a) 脱水载体材料，
- (b) 过渡金属化合物，和
- (c) 活化剂

特征在于所述载体材料在与过渡金属化合物或活化剂的任何一种或两种接触之前已经用至少两种不同有机铝化合物预处理。

所谓脱水载体材料是指载体材料基本上不含水。

优选用于本发明的载体材料是颗粒固体载体材料。

该载体材料可以是任何有机或无机惰性固体。然而，尤其多孔载体比如滑石，无机氧化物和树脂载体材料比如聚烯烃是优选的，它们在催化中具有众所周知的优点。可以使用的适合无机氧化物材料包括 2、13、14 或 15 族金属氧化物比如硅石，氧化铝，硅石-氧化铝和它

们的混合物。

可以单独或与硅石、氧化铝或硅石-氧化铝结合使用的其它无机氧化物是氧化镁，二氧化钛或氧化锆。可以使用其它适合的载体材料比如微粒聚烯烃比如聚乙烯。

载体的适合体积平均粒度是 $1 - 1000\mu\text{m}$ ，优选 $10 - 100\mu\text{m}$ 。

最优选用于本发明载体催化剂的载体材料是硅石。

适合的硅石包括 Ineos ES70 和 Davidson 948 硅石。

载体材料例如可以进行热处理，以便减少载体材料的水含量或羟基含量。例如，在其使用之前，载体材料可以在 $100 - 1000^\circ\text{C}$ ，优选 $200 - 850^\circ\text{C}$ 下在惰性气氛中在减压下处理例如 5 小时。

最优选的是，载体材料与有机铝化合物在室温下在适合溶剂，例如己烷中接触。

优选的有机铝化合物是在各烷基中含有 1 - 20 个碳原子的三烷基铝化合物。优选的三烷基铝化合物是三甲基铝，三乙基铝，三异丙基铝和三异丁基铝。

在本发明的优选实施方案中，载体材料按序与有机铝化合物接触。

过渡金属化合物可以是元素周期表 (IUPAC 版) 的 IIIA-IIIB 族的化合物。此类过渡金属化合物的实例是本领域公知的传统齐格勒-纳塔催化剂，钒和菲力普类 (Phillips-type) 催化剂。

传统齐格勒-纳塔催化剂包括 IVA-VIA 族过渡金属化合物，尤其基于通式 MR_x 的钛化合物的催化剂，其中 M 是钛，R 是卤素或烷基，x 是金属的氧化态。此类普通型催化剂包括 TiCl_4 ， TiBr_4 ， $\text{Ti}(\text{OEt})_3\text{Cl}$ ， $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Br}_2$ 和类似物。传统齐格勒-纳塔催化剂更详细描述于 J. Boor, “齐格勒-纳塔催化剂与聚合” (Ziegler-Natta Catalysts and Polymerisation), Academic Press, New York, 1979 中。

钒型催化剂包括卤化钒例如 VCl_4 ，以及卤化氧钒，烷氧基卤化氧钒，和氧钒的醇盐 (vanadyl alkoxides)，比如 VOCl_3 ， $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$ ， $\text{VCl}_3(\text{OBu})$ 和类似物。

称为菲力普类催化剂的普通铬催化剂化合物包括 CrO_3 ，二茂铬，甲硅烷基铬酸酯和类似物，并且在 US 4124532，US4302565 中有述。

其它普通过渡金属化合物是例如在 US 4302565 中描述的基于镁/

钛给电子体配合物的那些。

其它适合的过渡金属化合物是那些基于 VIII 族的后过渡金属 (LTM), 例如含有铁、镍、锰、钨、钴或钨金属的化合物。此类化合物的例子描述在 WO 98/27124 和 WO 99/12981 中, 可以列举[2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺二氯合铁), 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺二氯合铁和[2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺二氯合钴)]。

其它过渡金属化合物包括+2, +3 或+4 形式氧化态的 IIIA 族, IVA 族或镧系金属的衍生物。优选的化合物包括含有 1-3 个阴离子或中性配体的金属配合物, 所述配体可以是环状或非环状离域 π 键合的阴离子配体。此类 π 键合的阴离子配体的实例是共轭或非共轭, 环状或非环状二烯基团, 烯丙基, 硼杂苯基团, 磷杂环戊烯和芳炔基团。所谓术语“ π 键合”是指该配体通过共用部分离域 π 键的电子而键接于金属。

离域 π 键合基团中的各原子可以独立地被选自氢, 卤素, 烷基, 卤烷基, 取代准金属基团中的基团取代, 其中准金属选自周期表的 IVB 族。属于术语“烷基”之列的是 C1-C20 直链、支化和环状烷基, C6-C20 芳族基团等。另外, 两个或多个此类基团可以一起形成稠环体系或它们可以与金属形成金属环化物。

适合的阴离子离域 π 键合基团的实例包括环戊二烯基, 茛基, 茛基, 四氢茛基, 四氢茛基, 八氢茛基等, 以及磷杂环戊烯和硼杂苯基团。

磷杂环戊烯是类似于环戊二烯基的含磷类似物的阴离子配体。它们在本领域中是已知的, 并在 WO 98/50392 中有述。

硼杂苯是含硼的类似苯的阴离子配体。它们在本领域中是已知的, 并且在金属有机化合物 (Organometallics), 14, 1, 471-480(1995) 中有述。

本发明的优选聚合催化剂是庞大配体化合物, 也称为含有至少一个上述离域 π 键合基团, 尤其环戊二烯基配体的茂金属配合物。此类茂金属配合物是基于 IVA 族金属例如钛、锆和铪的那些。

茂金属配合物可以用以下通式来表示:



其中 L 是环戊二烯基配体, M 是 IVA 族金属, Q 是离去基团以及 x 和 n 取决于金属的氧化态。

通常, IVA 族金属是钛, 锆或铪, x 是 1 或 2, 典型的离去基团包括卤素或烃基。环戊二烯基配体可以被例如烷基或链烯基取代, 或者可以包括稠环体系比如茚基或茱基。

适合的茂金属配合物的实例公开在 EP 129368 和 EP 206794 中。此类配合物可以是未桥连的, 例如二氯·双(环戊二烯基)合锆, 二氯·双(五甲基)环戊二烯基合锆, 或者可以是桥连的, 例如二氯·亚乙基双(茚基)合锆或二氯·二甲基甲硅烷基(茚基)合锆。

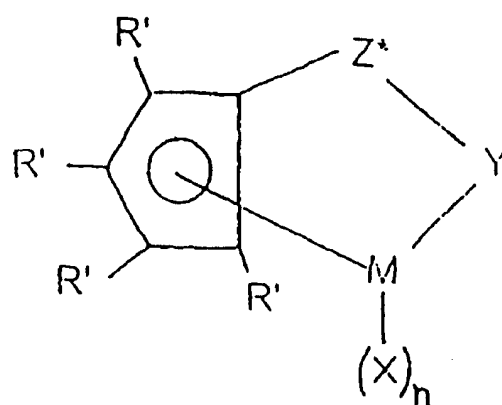
其它适合的双(环戊二烯基)茂金属配合物是在 WO 96/04290 中所述的那些双(环戊二烯基)二烯配合物。此类配合物的实例是双(环戊二烯基)(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)合锆和亚乙基双(茚基)·1,4-二苯基丁二烯合锆。

适用于本发明的单环戊二烯基或取代单环戊二烯基配合物的实例描述在 EP 416815, EP 418044, EP 420436 和 EP 551277 中。适合的配合物可以用以下通式来表示:



其中 Cp 是单环戊二烯基或取代的环戊二烯基, 任选通过取代基以共价键连接于 M, M 是以 η^5 成键方式键合于环戊二烯基或取代环戊二烯基的 VIA 族金属, X 在所有情况下是氢负离子基团或选自卤素, 具有至多 20 个非氢原子的烷基, 芳基, 芳氧基, 烷氧基, 烷氧基烷基, 氨基烷基, 甲硅烷氧基烷基等和具有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体中的结构部分, 或任选一个 X 与 Cp 一起与 M 形成金属环化物, 以及 n 取决于金属的化合价。

尤其优选的单环戊二烯基配合物具有下列通式:



其中:

R' 在所有情况下独立地选自氢、烷基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤素、氰基、和它们的结合物, 所述 R' 具有至多 20 个非氢原子, 任选两个 R' 基团 (其中 R' 不是氢, 卤素或氰基) 一起形成连接于环戊二烯基环的相邻位置的它们的二价衍生物, 从而形成稠环结构;

X 是氢负离子基团或选自卤素, 具有至多 20 个非氢原子的烷基, 芳基, 芳氧基, 烷氧基, 烷氧基烷基, 氨基烷基, 甲硅烷氧基烷基等和具有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体中的结构部分,

Y 是 $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$,

M 是铪, 钛或锆,

Z^* 是 SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, 或 GeR^*_2 , 其中:

R^* 在所有情况下独立地是氢, 或选自烷基, 甲硅烷基, 卤化烷基, 卤化芳基和它们的结合物中的一种, 所述 R^* 具有至多 10 个非氢原子, 以及任选地, Z^* 的两个 R^* 基团 (当 R^* 不是氢), 或 Z^* 的一个 R^* 基团和 Y 的一个 R^* 基团形成环体系,

以及 n 是 1 或 2, 取决于 M 的化合价。

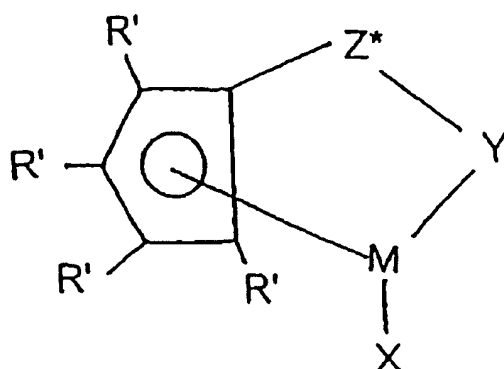
适合的单环戊二烯基配合物的实例是二氯·(叔丁基氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷合钛和二氯·(2-甲氧基苯基氨基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷合钛。

其它适合的单环戊二烯基配合物是在 WO 99/40125, WO 00/05237, WO 00/05238 和 WO 00/32653 中所述的包含膦亚胺配体的那些。此类配合物的典型实例是二氯·环戊二烯基[三(叔丁基)膦亚胺]

合钛。

适用于本发明的另一类聚合催化剂是包含杂烯丙基结构部分的单环戊二烯基配合物比如在 US 5527752 和 WO 99/61486 中所述的（环戊二烯基）三（氨基甲酸二乙酯）合锆。

尤其优选用于制备本发明的载体催化剂的茂金属配合物可以用以下通式来表示：



其中：

R' 在所有情况下独立地选自氢，烷基，甲硅烷基，甲锗烷基，卤素，氰基，和它们的结合物，所述 R' 具有至多 20 个非氢原子，和任选两个 R' 基团（其中 R' 不是氢，卤素或氰基）一起形成连接于环戊二烯基环的相邻位置的它们的二价衍生物，从而形成稠环结构；

X 是具有至多 30 个非氢原子的中性 η^4 键合的二烯基团，它与 M 形成了 π -配合物；

Y 是 $-O-$ ， $-S-$ ， $-NR^*-$ ， $-PR^*-$ ，

M 是 +2 形式氧化态的钛或锆，

Z^* 是 SiR^*_2 ， CR^*_2 ， $SIR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2$ ， $CR^*=CR^*$ ， $CR^*_2SIR^*_2$ ，或 GeR^*_2 ，其中：

R^* 在所有情况下独立地是氢，或选自烷基，甲硅烷基，卤化烷基，卤化芳基和它们的结合物中的一种，所述 R^* 具有至多 10 个非氢原子，以及任选地， Z^* 的两个 R^* 基团（当 R^* 不是氢），或 Z^* 的 R^* 基团和 Y 的 R^* 基团形成环体系。

适合的 X 基团的实例包括 s -反式- η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯， s -反式- η^4 -3-甲基-1,3-戊二烯； s -反式- η^4 -2,4-己二烯； s -反式- η^4 -1,3-戊二烯； s -反式- η^4 -1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯； s -反式- η^4 -1,4-双(三甲基甲硅烷

基)-1,3-丁二烯; s-顺式- η^4 -3-甲基-1,3-戊二烯; s-顺式- η^4 -1,4-二苄基-1,3-丁二烯; s-顺式- η^4 -1,3-戊二烯; s-顺式- η^4 -1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯; 所述 s-顺式二烯基团与该金属形成如本文定义的 π -配合物。

最优选 R'是氢, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 苄基, 或苯基, 或 2 个 R'基团(非氢)连在一起, 从而整个 $C_5R'_4$ 基团是例如茚基, 四氢茚基, 茑基, 四氢茑基或八氢茑基。

高度优选的 Y 基团是含氮或磷的基团, 对应于式-N(R'')-或-P(R'')-, 其中 R''是 C_{1-10} 烷基。

最优选的配合物是氨基硅烷-或氨基亚烷基(amidoalkanediyl)配合物。

最优选的配合物是其中 M 是钛的那些配合物。

适用于制备本发明的载体催化剂的具体配合物是在 WO 95/00526 中公开的那些, 该专利引入本文供参考。

特别优选用于制备本发明的载体催化剂的配合物是 η^4 -1,3-戊二烯·(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷合钛。

适合与本发明的载体一起使用的活化剂包括铝氧烷和有机硼化合物例如硼烷类。

铝氧烷众所周知作为茂金属配合物的活化剂。适合用于本发明的铝氧烷包括聚合或低聚铝氧烷, 尤其甲基铝氧烷(MAO)。

适用于本发明的铝氧烷可以是市售材料, 或者可以是在用于制备载体催化剂组合物之前在真空下干燥的这种市购材料。

优选的有机硼化合物是三芳基硼化合物, 尤其全氟化三芳基硼化合物。

最优选的有机硼化合物是三(五氟苯基)硼烷(FAB)。

尤其优选的活化剂组分包括有机硼化合物和有机铝化合物。

有机铝化合物如上所述。优选的有机铝化合物是三乙基铝或三异丁基铝。

因此, 根据本发明的另一个方面, 提供了载体催化剂体系, 它包括:

- (a) 脱水载体材料,
- (b) 过渡金属化合物, 和
- (c) 包含(i) 有机铝化合物和(ii) 有机硼化合物的活化剂,

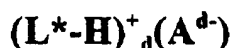
特征在于所述载体材料在与过渡金属化合物或活化剂的任何一种或两种接触之前已经用至少两种不同的有机铝化合物预处理。

对于本发明的特定方面，三芳基硼化合物例如三（全氟苯基）硼烷和三烷基铝化合物例如三乙基铝的混合物优选作为活化剂。

在本发明的这方面，硼/过渡金属的比例一般是 0.1 - 10，最优选 1 - 4。

适合作为活化剂的其它化合物是包含阳离子和阴离子的化合物。该阳离子一般是能够给予质子的布朗斯台德酸和阴离子通常是能够稳定该阳离子的相容性非配位庞大物质。

此类活化剂可以用下式来表示：



其中

L^* 是中性的路易斯碱

$(L^*-H)^+_d$ 是布朗斯台德酸，

A^{d-} 是具有 d -电荷的非配位相容性阴离子，和

d 是 1 - 3 的整数。

离子化合物的阳离子可以选自酸性阳离子，碳鎓阳离子，甲硅烷鎓阳离子，氧鎓阳离子，有机金属阳离子和阳离子氧化剂。

适当优选的阳离子包括三烷基取代的铵阳离子，例如三乙基铵，三丙基铵，三（正丁基）铵及相似物。还适合的是 N,N -二烷基苯胺鎓阳离子比如 N,N -二甲基苯胺鎓阳离子。

优选用作活化剂的离子化合物是其中阳离子包含烷基取代的铵盐和阴离子包含芳基取代的硼酸根的那些离子化合物。

适合作为离子化合物的典型硼酸盐包括：

四苯基硼酸 三乙基铵，

四苯基硼酸 三丙基铵，

四苯基硼酸 三（正丁基）铵，

四苯基硼酸 三（叔丁基）铵，

四苯基硼酸 N,N -二甲基苯胺鎓，

四苯基硼酸 N,N -二乙基苯胺鎓，

四（五氟苯基）硼酸 三甲基铵，

四(五氟苯基)硼酸 三乙基铵,
四(五氟苯基)硼酸 三丙基铵,
四(五氟苯基)硼酸 三(正丁基)铵,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺鎓,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯胺鎓。

最优选的这类活化剂是其中阴离子包括硼原子的那些活化剂。

适合与本发明的茂金属配合物一起使用的一类优选的活化剂包括含有阳离子和阴离子的离子化合物,其中该阴离子具有至少一个包含具有活性氢的结构部分的取代基。

适合的这类活化剂描述在 WO 98/27119 中,它的相关部分引入本文供参考。

这类阴离子的实例包括:

三苯基(羟苯基)硼酸根,
三(对甲苯基)(羟苯基)硼酸根,
三(五氟苯基)(羟苯基)硼酸根,
三(五氟苯基)(4-羟苯基)硼酸根。

适用于这类活化剂的阳离子的实例包括三乙基铵,三异丙基铵,二乙基甲基铵,二丁基乙基铵及类似物。

特别适合的是具有较长烷基链的那些阳离子比如二己基癸基甲基铵,双十八烷基甲基铵,双十四烷基甲基铵,双(氢化牛油烷基)甲基铵及类似物。

尤其优选的这类活化剂是三(五氟苯基)4-(羟苯基)硼酸 烷基铵。特别优选的活化剂是三(五氟苯基)(4-羟苯基)硼酸 双(氢化牛油烷基)甲基铵。

关于这类活化剂,优选的化合物是三(五氟苯基)-4-(羟苯基)硼酸 烷基铵和有机金属化合物,例如三乙基铝的反应产物。

本发明的载体催化剂体系最适于在通常使用负载型聚合催化剂的方法中运用。

本发明的载体催化剂可以适合于烯烃单体的聚合,所述单体选自(a) 乙烯, (b) 丙烯, (c) 乙烯和丙烯的混合物和(d) (a)、(b)或(c) 与一种或多种其它 α -烯烃的混合物。

因此,根据本发明的另一个方面,提供了烯烃单体的聚合方法,

所述单体选自(a) 乙烯, (b) 丙烯, (c) 乙烯和丙烯的混合物以及(d) (a)、(b)或(c)与一种或多种其它 α -烯烃的混合物, 所述方法在如上文所述的载体催化剂体系的存在下进行。

本发明的载体催化剂体系然而最适合用于淤浆聚合或气相聚合方法。

淤浆聚合工艺一般使用惰性烃溶剂聚合温度为大约 0℃到刚好低于所得聚合物在惰性聚合介质中基本上可溶的温度。适合的溶剂包括甲苯或链烷烃比如己烷, 丙烷或异丁烷, 优选的温度是大约 30℃到大约 200℃, 但优选大约 60℃到 100℃。环管反应器广泛用于淤浆聚合方法。

用于烯烃聚合, 尤其乙烯和 α -烯烃例如 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯的均聚和共聚的气相聚合方法在本领域中是公知的。

气相聚合方法的典型操作条件是 20-100℃, 最优选 40-85℃, 压力是低于 1 个大气压力 (subatmospheric) 到 100 巴。

尤其优选的气相聚合方法是在流化床中操作的那些聚合方法。此类聚合方法的实例描述在 EP 89691 和 EP 699213 中, 后者是尤其优选使用本发明的载体催化剂的聚合方法。

尤其优选的聚合方法是包括乙烯的聚合或乙烯和具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃的共聚的那些方法。

因此, 根据本发明的另一个方面, 提供了用于乙烯的聚合或乙烯和具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃的共聚的方法, 所述聚合方法在聚合条件下在如上文所述的载体催化剂体系的存在下进行。

优选的 α -烯烃是 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。

根据本发明制备的载体催化剂还可以适合于制备其它聚合物例如聚丙烯, 聚苯乙烯等。

已经令人惊奇地发现, 本文所述的载体催化剂体系可以用来制备具有宽分子量分布以及改进熔体强度的共聚物。

可以制备多分散性 $M_w/M_n > 2$, 优选 $M_w/M_n > 3$ 的共聚物。

这些共聚物还显示了在 3-12cN 范围内和优选在 3-9cN 范围内的熔体强度值 (16Mpa)。

这些共聚物优选通过使用如上文所述的载体茂金属催化剂体系来制备。

因此, 根据本发明的另一个方面, 提供了制备乙烯和 α -烯烃的共聚物的方法, 所述共聚物具有:

- (a) 3 - 12cN 范围的熔体强度, 和
- (b) $M_w/M_n > 2$.

所述方法包括让乙烯和一种或多种 α -烯烃在如上文所述的载体茂金属催化剂体系的存在下接触。

用于本发明的这方面的优选载体催化剂体系是其中过渡金属化合物是如上文所述的单环戊二烯基茂金属配合物的体系。

制备此类共聚物的优选方法是气相方法。

本发明还包括了脱水催化剂载体材料, 特征在于该载体材料在加入其它催化组分之前已经用至少两种不同的有机铝化合物处理。

以下参照实施例来详细描述本发明。

实施例

所用缩写:

FAB 三(五氟苯基)硼烷

TEA 三乙基铝

TiBA 三异丁基铝

离子活化剂 A $[N(H)Me(C_{18}H_{37})_2][B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$

配合物 A η^4 -1,3-戊二烯·(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷合钛

所有催化剂制备步骤在惰性气氛填充的手套箱内使用标准许林克管 (Schlenk) 和套管技术进行。

实施例 1

向 5g 的 Ineos ES 70 硅石 (预先在氮气下 500℃ 焙烧 5 小时, 孔体积 1.55ml/g) 加入 2.04ml 0.98mol/l 三乙基铝 (TEA) 的己烷溶液 (0.4mmol Al/g 硅石), 随后加入 1.58ml 0.95mol/l TiBA 的己烷溶液 (0.3mmol Al/g 硅石)。让该混合物反应 2 小时, 然后真空干燥。

向 0.77g 的三五氟苯基硼烷 (1.5mmol) 加入 5ml 的甲苯。然后加入 1.53ml 1mol/l 三乙基铝的己烷溶液, 将溶液搅拌 30 分钟。

将以上三五氟苯基铝烷加入到 TEA-TiBA 处理的硅石中 (按孔体

积), 然后在 85℃ 下加热 2 小时, 随后在相同温度下干燥。

然后缓慢加入 (15 分钟) 1.4ml 配合物 A 的庚烷溶液 (9.17wt%), 手工搅拌, 直到不见块状物为止。在保持 1 小时之后, 催化剂在真空下干燥。

[Ti]=66 μmol 每克最终催化剂; [Al]=0.908mmol 每克最终催化剂。

聚合数据

在 70℃ 下用氮气将 2.5L 双夹套恒温不锈钢高压釜吹扫至少 1 小时。加入在真空和 80℃ 下预先干燥 12 小时的 PE 粒料, 然后用氮气吹扫反应釜 3 次 (7 巴到大气压)。在压力下加入 ~0.13g 的 TEA 处理的硅石 (1.5mmol TEA/g), 并在搅拌下清除杂质至少 15 分钟。然后加入乙烯, 1-己烯和氢形成气相, 并注入载体催化剂 (~0.1g) 和硅石/TEA (~0.1g) 的混合物。在操作期间保持恒定的乙烯压力和恒定的乙烯/共聚单体的压力比。通过排空反应器和然后用氮气吹扫反应器 3 次来终止试验。通过简单筛分将在操作期间生产的 PE 粉末与 PE 种子床分离。

典型条件如下:

200g 的 PE 粒料作为种子床

T = 70℃

PC2 = 6.5 巴

PC6/PC2=0.0048

浸渍的 SiO₂/TEA 用作杂质清除剂

在气相形成期间加入的 H₂: 150ml

催化剂量: 200mg

聚合时间 = 60 分钟

在聚合反应结束时, 通过简单筛分与聚合物床分离所生产的聚合物具有下列性能:

活性: 24g/ghb

熔融指数 (MI) (2.16kg): 0.81g/10min

密度: 0.926g/ml

Mn 19300g/mol

Mw 114125g/mol

Mw/Mn 5.9

熔体强度 (16Mpa) 7.6(cN)

实施例 2

向 10g 的 Grace 948 硅石 (预先在氮气气氛下于 250℃ 焙烧 5 小时) 加入 7.8ml 三乙基铝 (TEA) 的己烷溶液 1.027mol/l (0.8mmol Al/g 硅石), 随后加入 8.4ml 三异丁基铝 (TiBA) 的己烷溶液 0.952mol/l (0.8mmol Al/g 硅石). 让该混合物反应 2 小时, 然后离心析出硅石, 洗涤三次并在真空下干燥.

[Al]=1.35mmol/g(ICP 测量)

让 1.48ml 的离子活化剂 A 的溶液 (11.1wt% 甲苯溶液) 与 0.25ml TEA 甲苯溶液 (0.25mol/l) 反应 (摩尔比 Al/B = 0.5). 将 4g 上述钝化硅石用离子活化剂溶液缓慢 (15 分钟) 浸渍, 手工搅拌, 直到不见块状物为止, 随后保持 30 分钟.

然后缓慢 (15 分钟) 加入 70ml 的配合物 A 的庚烷溶液 (9.17wt%), 手工搅拌, 直到不见块状物为止, 随后保持 30 分钟. 加入 10ml 的己烷, 将该悬浮液搅拌 15 分钟. 催化剂用 20ml 的精油洗涤 3 次, 然后在真空下干燥.

[Ti]=31 μmol/g; [Al]=1.28mmol/g

聚合数据

采用如以上实施例 1 所述的相同步骤.

试验条件:

116g 的 PE 粒料作为种子床

T = 70℃

PC2 = 6.5 巴

vol% C6/PC2=0.74

浸渍的 SiO₂/TEA 用作杂质清除剂

在气相形成期间加入的 H₂: 50ml

催化剂量: 103mg

聚合时间 = 90 分钟

在聚合反应结束时, 通过简单筛分与聚合物床分离的所生产的聚合物 (77g) 具有下列性能:

活性: 88g/ghb
MI (2.16kg): 1.02g/10min
MI (21.6kg): 25.02
MFR 25
密度: 0.917g/ml
Mn 37000g/mol
Mw 114000g/mol
Mw/Mn 3.1
熔体强度 (16Mpa) 3.6(cN)

使用下列分析程序测定产物特性:

熔体流动速率 (2.16kg)

按照标准 ISO 1133(1991)和 BS 2782:PART 720A:1979 测定聚合物的熔体流动速率 (MFR). 记录在 190℃和在 2.16kg 的标准载荷下, 在 600 秒期间通过 2.095mm 直径的标准口模挤出的聚合物的重量.

分子结构表征

已经开发了多种技术 (例如 ^{13}C NMR, GPC/LALLS, GPC/特性粘度, GPC/在线粘度测定和粘流活化能等) 来指示长链支化在聚合物中的存在与否.

分子量分布 (Mw/Mn)

使用 Waters GPCV 2000 通过凝胶渗透色谱法来测定分子量分布和相关平均值. 由 Waters 提供的 Millennium 版 3.05.01 软件用于数据处理. 所用溶剂是用 0.05% BHT 稳定的 150℃的 1,2,4-三氯苯. 标称流速是 1ml/min. 用电热板于 150℃ 2 小时来制备浓度大约 0.1%w/w 的溶液, 将标称注射体积设定为 217.5ml. 使用具有通常 28,000 的塔板数 (半高) 的 2 根 Shodex AT 806M/S 柱子和 1 根 Waters HT2 柱子. 系统使用由聚合物实验室 (Polymer Laboratories) 提供的 12 种聚苯乙烯标样校准.

单独使用示差折光检测器来测定表观分子量分布和相关平均值（未校正长链支化）。使用 Mark Houwink 参数 $K_{ps}=1.75 \times 10^{-4}$ dl/g, $[\eta]_s=0.67$, $K_{pe}=4.1 \times 10^{-4}$ dl/g, $[\eta]_e=0.706$ 将 PS 标样的分子量转化为聚乙烯的分子量[聚合物手册 (Polymer Handbook), J. Bandrup 和 E.H. Immergut, 第三版]。

该校准已经用 NIST 检定的聚乙烯 SRM 1475 进行检验, 所得 Mw 的值是 54,100g/mol, Mn 是 17,300g/mol。

熔体强度

联合使用 Göttfert Rheotens 拉伸流变仪与 Rosand RH 7 毛细管流变仪于 190℃ 测定聚合物的熔体强度。这可以通过在恒定的压力 (P) 下用 90 度进入角度经由 1.5mm 直径和 30mm 长度的模头挤出聚合物来获得。一旦选择既定挤出压力, 毛细管流变仪的活塞以足以保持压力恒定的速度通过它的 15mm 直径机筒行进。然后可以使用流变仪的恒定压力比系统在选择压力下计算聚合物的既定挤出压力的标称壁剪切速率 ($\dot{\gamma}$)。

在加速度 (V) 下用一对齿轮拉伸挤出物。取决于进行试验的聚合物的流动性能, 加速度范围是 $0.12 - 1.2 \text{ cm/s}^2$ 。用换能器测量挤出物所经受的拉力 (F), 与拉伸速度一起用图表记录仪记录。断裂时的最大拉力被定义为在恒定挤出压力 (P) 下或在其相应挤出速率 ($\dot{\gamma}$) 下的熔体强度 (MS)。对于各聚合物依据其流动性能一般选择 3 个或 4 个挤出压力 (6, 8, 12, 16Mpa)。对于各挤出压力, 进行最少 3 次 MS 测量, 然后得到 MS 平均值。

由 MS 平均值对压力的曲线的斜率 (通过最小平方线拟合) 计算各聚合物的挤出压力依赖的熔体强度的微分函数 $\delta(\text{MS})/\delta(P)$ 。由该曲线可以计算在 16Mpa 的挤出压力下的平均熔体强度 MS (16Mpa)。