



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103429557 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201180062103. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 28

C07C 2/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2718455 2010. 10. 22 CA

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 06. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2011/001086 2011. 09. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02012/051698 EN 2012. 04. 26

(71) 申请人 诺瓦化学品(国际)股份有限公司

地址 瑞士弗莱博格

(72) 发明人 C. A. G. 卡特 P. S. 奇泽姆

S. J. 布朗 I. 贾伯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李连涛 梁谋

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

乙烯低聚反应

(57) 摘要

当用铝氧烷活化时,使用具有桥连二膦配体的铬催化剂的乙烯低聚反应可以产生选择性的产物分布(主要为己烯或主要为辛烯/己烯)。该低聚反应还可以产生聚合物副产物——特别是当该铝氧烷在非芳族溶剂中提供时。通过非芳族溶剂中的稀释(0.5-3wt%)三甲基铝与水的部分水解经由该铝氧烷活化剂的原位制备,本发明减轻了该问题。

1. 低聚乙烯的方法,所述方法包括:
 - A) 第一步骤,其中通过烷基铝的溶液与水的部分水解制备活化剂;
 - B) 第二步骤,包括使以下物质接触:
 - a) 所述活化剂;
 - b) 包含铬源和由式 $(R^1)(R^2)-P^1-$ 桥 $-P^2(R^3)(R^4)$ 定义的配体的催化剂,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自烃基和杂烃基,和该桥是键合到两个磷原子上的二价部分;和
 - c) 乙烯,其中所述 a)、b) 和 c) 在低聚反应反应器中在低聚反应条件下接触,前提条件是:
 - 1) 所述第一步骤在所述烷基铝的非芳族溶剂中进行;
 - 2) 所述烷基铝基本由三甲基铝组成;
 - 3) 所述铝在所述第一步骤中的用量为所述铝与所述非芳族溶剂的总重量的 0.5 至 3 重量%;和
 - 4) 所述活化剂在制备所述活化剂起 7 天内用于所述第二步骤。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述第二步骤在液体介质中进行。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述液体介质是与所述非芳族溶剂相同的材料。
4. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述非芳族溶剂选自 C_6 至 C_{20} 脂族烃; C_6 至 C_{20} 烯烃及其混合物。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其中所述非芳族溶剂是己烯和辛烯的混合物。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述部分水解通过将液体水与所述三甲基铝接触来进行。
7. 如权利要求 6 所述的方法,其中进一步包括所述水的助溶剂,并且其中所述助溶剂对所述水的重量比为 1/10 至 10/1。
8. 如权利要求 7 所述的方法,其中所述水解通过将所述三甲基铝与和固体颗粒载体缔合的水源接触来进行。
9. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述固体颗粒载体选自金属盐和金属氧化物。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述低聚反应在连续流条件下进行。
11. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述低聚反应条件的特征在于 20 至 70°C 的运行温度和 10 至 50 个大气压的乙烯压力。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述部分水解的特征进一步在于使用 0.3/1 至 1/1 的水 / 铝摩尔比。
13. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述铬和所述配体以 1/1 至 1/2 的摩尔比提供。
14. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述桥由式 $-N(R^5)-$ 定义且 R^5 是异丙基。

乙烯低聚反应

技术领域

[0001] 本发明涉及使用铬 / 二膦催化剂和甲基铝氧烷活化剂的乙烯的低聚反应。

[0002] 发明背景

铝氧烷用作烯烃聚合催化剂用活化剂的市售产品。甲基铝氧烷(或“MAO”)是常用的,因为其通常提供高催化剂活性。

[0003] MAO 可以采用本领域技术人员公知的多种方法通过三甲基铝(“TMA”)的部分水解制备。文献记录了与 MAO 的合成、储存和运输有关的几种困难。最特别地,MAO 在烃溶剂中的溶液已知在制备和储存后会“胶凝”和 / 或形成固体沉淀物。

[0004] 专利文献描述了两种减轻这些问题的一般方法。一种改善 MAO 溶液溶解度的方法是在铝氧烷合成中包括更长链的烷基铝(或者在合成 MAO 后加入更长链的烷基铝)。美国专利 5,066,631 例示了为此目的使用三正辛基铝。所得产物称为“改性”MAO(或“MMAO”)以描述存在较长链烷基基团。改性 MAO 可溶于脂族溶剂如己烷、辛烯和环己烷。MMAO 在脂族溶剂中销售(如由 Akzo Nobel 以商品名 MMAO-3 销售的产品)。

[0005] 减少溶解度 / 凝胶问题的另一方法是使用芳族溶剂,因为“纯”MAO 通常在芳族溶剂中比在脂族溶剂中更可溶。“纯”MAO(即不含更高级烷基基团的 MAO)可以以甲苯溶液形式购自 Akzo Nobel。但是,如 US 5,066,631 中所述,脂族化合物是“优选的催化剂溶剂”,因为它们的毒性比芳族烃低。

[0006] 市售 MMAO 和 MAO 均是对用于乙烯聚合反应的催化剂的优良活化剂。

[0007] 近来,已经提出了使用铝氧烷作为催化剂用活化剂以选择性低聚合乙烯。特别的一类选择性低聚反应催化剂通过将铬与桥连(bridged)二膦配体接触来制备。我们已经观察到当使用这些低聚反应催化剂时在市售 MMAO 与 MAO 之间的差异。特别地,MMAO(在脂族溶剂中)已经观察到产生大量的副产物聚合物,而普通的 MAO(在甲苯中)观察到产生较少的聚合物。现在还不知道生成的副产物的量是否受以下因素的影响:溶剂类型(芳族对非芳族)、用于制备铝氧烷的烷基铝的类型、上述两种的一些组合或两者皆无。

[0008] 但是,使用芳族溶剂对铝氧烷来说可能是不合意的——从潜在的毒理学问题的观点以及从需要从最终产物中分离芳族溶剂的观点而言。

[0009] 我们已经发现,可以通过 TMA 在非芳族溶剂中的部分水解制备可用于乙烯低聚反应的活化剂。

[0010] 发明公开

本发明提供低聚乙烯的方法,所述方法包括:

A) 第一步骤,其中通过烷基铝的溶液与水的部分水解制备活化剂;

B) 第二步骤,包括使以下物质接触:

a) 所述活化剂;

b) 包含铬源和式 $(R^1)(R^2)-P^1-桥-P^2(R^3)(R^4)$ 定义的配体的催化剂,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地选自烷基和杂烷基,和该桥是键合到两个磷原子上的二价部分(moiety);和

c) 乙烯,

其中所述 a)、b) 和 c) 在低聚反应反应器中在低聚反应条件下接触,前提条件是:

1) 所述第一步骤在所述烷基铝的非芳族溶剂中进行;

2) 所述烷基铝基本由三甲基铝组成;

3) 所述铝在所述第一步骤中的用量为所述铝与所述非芳族溶剂的总重量的 0.5 至 3 重量%;和

4) 所述活化剂在制备所述活化剂起 7 天内用于所述第二步骤。

[0011] 实施本发明的最佳方式

部分 A 催化剂体系

本发明的方法中使用的催化剂体系必须包含三种基本组分,即:

(i) 铬源;

(ii) 定义的二膦配体;和

(iii) 活化剂。

[0012] 下面讨论各组分的优选形式,从活化剂(iii)开始。

[0013] 活化剂(iii)

用于本发明的方法的活化剂通过多个特征表征,包括:

1) 其使用三甲基铝作为唯一的烷基铝制备(即不是更高级的烷基铝或烷基铝混合物);

2) 其通过部分水解制备;

3) 该部分水解在稀释条件下进行;

4) 该部分水解在非芳族溶剂中进行;和

5) 该活化剂在制备的 7 天内使用。

[0014] 这些特征的进一步讨论如下。

[0015] 首先,该烷基铝“基本由”三甲基铝“组成”。术语“基本上由……组成”意在传达其正常的含义——即排除使用其它烷基铝。如实施例所示,使用由三甲基铝和更高级烷基铝(如三丁基铝或三辛基铝)制备的市售铝氧烷导致不合意的高含量的聚合物副产物。

[0016] 该活化剂通过 TMA 与水的部分水解制备。本文中所述的术语“部分水解”指的是提供的水量小于与 TMA 中所含所有甲基反应所需的最小量(在化学计量基础上)。为清楚起见,一摩尔 H_2O 理论上与两摩尔甲基反应。由此,TMA 的(理论)“完全水解”所需最小水量为 1.5 摩尔水 / 每摩尔 TMA。优选的水 / TMA 摩尔比为 0.3/1 至 1/1。

[0017] 水可以以液体水形式(其优选已经蒸馏和去离子)或以与固体颗粒载体缔合的水的形式提供。具有缔合水的固体颗粒载体的实例包括具有水合水的金属盐(如硫酸铜或 $CuSO_4 \cdot xH_2O$) 和金属氧化物,如具有物理缔合水的二氧化硅。在制备铝氧烷时使用此类固体颗粒载体是本领域技术人员公知的。

[0018] 在一种实施方案中,水直接加入到 TMA 的溶液中。

[0019] 在另一种实施方案中,首先制备水在非芳族溶剂中的溶液,随后将该溶液加入到 TMA 的溶液中。本领域技术人员将认识到,水在非芳族烃中的溶解度极低。设想使用助溶剂减轻这一问题——其中术语“助溶剂”指的是可溶于非芳族溶剂的液体,进一步要求是水在助溶剂中比在非芳族溶剂中更可溶解。实例包括醇类和醚类,如甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇和甲基叔丁基醚。

[0020] 为清楚起见,本发明不包括仅通过热解制备的铝氧烷。采用热解法制备铝氧烷广

泛公开在专利文献中。

[0021] 该活化剂必须在非芳族溶剂中制备。本领域技术人员将认识到,芳族溶剂(如苯、甲苯和二甲苯)是优异的 MAO 的溶剂,并通常可用于制备高活性 MAO 溶液。但是,出于前面所指出的原因,本发明不包括使用芳族溶剂。

[0022] 优选的溶剂包括 C₆ 至 C₂₀ 脂族烃;C₆ 至 C₂₀ 烯烃及其混合物。优选的脂族烃的实例包括己烷、庚烷和辛烷。这些烃可以是直链、支化或环状的(如环己烷)。C₆ 至 C₂₀ 烯烃的实例包括己烯、庚烯、辛烯等。同样,这些辛烯可以是直链或支化的,该不饱和部分(unsaturation)可以位于 α 位置或内部位置。己烯和辛烯的混合物(可以通过本方法制备)是特别优选的非芳族溶剂。

[0023] 当水与 TMA 溶液接触时应当小心,因为 TMA 的水解会是爆发性强烈的。

[0024] 本发明的方法要求 TMA 的部分水解在稀释条件下进行——具体为铝浓度小于铝重量加非芳族溶剂重量的 3 重量%。为避免疑问,如下计算铝的浓度:

$$\text{重量\% Al} = \frac{\text{Al 重量}}{\text{Al 重量} + \text{溶剂重量}} \times 100\%$$

该部分水解可以在室温下进行。或者,水与 TMA 的初始接触可以在低温下发生(如实施例中所示)。通常优选的是在搅拌反应器中进行该部分水解。

[0025] 对于本发明的目的,该活化剂在水与 TMA 溶液初始接触起五分钟后定义为“制备的”(尽管为了避免疑问,还要注意的,水与 TMA 之间的反应在 5 分钟内可以并不完全)。“制备的”活化剂随后必须在 7 天内用于随后的低聚反应。超过 7 天的活化剂会形成沉淀,使其不适用于本发明。实施例例示了以间歇法制备该活化剂。由本发明也可设想采用半间歇法或连续法。连续法可以通过将三甲基铝、溶剂和水的流导入连续运行的反应器并使用本领域技术人员公知的技术调节流速以匹配活化剂的所需反应/制备时间来进行。文献提供了建议 MAO 生成的最佳反应时间为在几小时范围内的教导(与上面作为“制备”的活化剂的时间的 5 分钟的定义不同——5 分钟是任意的)。

[0026] 本发明的低聚反应步骤通过将上述活化剂与包含铬源和桥连二膦配体的催化剂接触来进行,在下文中进一步详细描述这些组分。

[0027] 铬源(“组分(i)”)

可以使用允许本发明的低聚过程进行的任何铬源。优选的铬源包括三氯化铬;2-乙基己酸铬(III);乙酰丙酮铬(III)和羧基铬(chromium carboxyl)络合物,如六羧基铬。

[0028] 用于低聚过程的配体(“组分(ii)”)

通常,用于本发明的低聚过程的配体通过式 (R¹)(R²)-P¹-桥-P²(R³)(R⁴) 定义,其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 独立地选自烃基和杂烃基,该桥是键合到两个磷原子上的二价部分。

[0029] 本文中所述的术语烃基意在传达其常规含义——即仅含有碳和氢原子的部分。该烃基部分可以是直链的;其可以是支化的(本领域技术人员将认识到,支化基团有时被称为“取代的”);其可以是饱和的或含有不饱和部分,并且其可以是环状的。优选的烃基含有 1 至 20 个碳原子。芳族基团——尤其是苯基——是尤其优选的。苯基可以是未取代的(即简单的 C₆H₅ 部分)或含有取代基,特别是在邻(或“o”)位上。

[0030] 类似地,本文所用的术语杂烃基意在传达其常规含义——更特别地,含有碳、氢和杂原子(如 O、N、R 和 S)的部分。该杂烃基可以是直链、支化或环状结构。它们可以是饱和

的或含有不饱和部分。优选的杂烃基含有总计 2 至 20 个碳原子 + 杂原子(为清楚起见,含有 2 个碳原子和一个氮原子的假想基团具有总计 3 个碳 + 杂原子)。

[0031] 优选的是各 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是苯基(在一个或多个苯基上在邻位具有任选的取代基)。

[0032] 高度优选的配体是其中 R^1 至 R^4 独立地选自苯基、*o*-甲基苯基(即邻甲基苯基)、*o*-乙基苯基、*o*-异丙基苯基和 *o*-氟苯基的那些。尤其优选的是 R^1 至 R^4 在邻位均不含有极性取代基。所得配体可用于乙烯至辛烯-1 的选择性四聚体化和也制得的某些副产物己烯。本文所用的术语“桥”在配体方面指的是键合到配体中两个磷原子上的二价部分——换言之,“桥”构成了 P^1 与 P^2 之间的连接。适于该桥的基团包括烃基和无机部分,选自 $N(CH_3)-N(CH_3)-$ 、 $-B(R^6)-$ 、 $-Si(R^6)_2-$ 、 $-P(R^6)-$ 或 $-N(R^6)-$, 其中 R^6 选自氢、烃基和卤素。

[0033] 尤其优选的是,桥是 $-N(R^5)-$, 其中 R^5 选自氢、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳氧基、取代芳氧基、卤素、烷氧基羰基、羰氧基、烷氧基、氨基羰基、羰基氨基、二烷基氨基、甲基烷基或其衍生物和被任意这些取代基取代的芳基。高度优选的桥是氨基异丙基(即当 R^5 是异丙基)。

[0034] 部分 B 工艺条件

该铬(组分 (i)) 和配体(组分 (ii)) 可以以产生低聚物的任意摩尔比存在, 优选 100:1 至 1:100, 最优选 10:1 至 1:10, 特别是 3:1 至 1:3。通常 (i) 和 (ii) 的量大致相等, 特别是 1/1 和 1/2。

[0035] 本发明中使用的催化剂体系的组分 (i) - (iii) 可以同时一起加入或以任何次序依次加入, 并且在任何合适的溶剂中在存在或不存在乙烯的情况下, 由此产生活性催化剂。例如, 组分 (i)、(ii) 和 (iii) 以及乙烯可以同时一起接触, 或组分 (i)、(ii) 和 (iii) 可以同时一起加入或以任何次序依次加入并随后与乙烯接触, 或者组分 (i) 和 (ii) 可以一起加入以形成可分离的金属-配体络合物并随后加入到组分 (iii) 中并与乙烯接触, 或者组分 (i)、(ii) 和 (iii) 可以一起加入以形成可分离的金属-配体络合物并随后与乙烯接触。该低聚反应中使用的溶剂优选是用于制备活化剂的相同的非芳族溶剂(尤其是己烯、辛烯或二者的混合物)。

[0036] 本发明中使用的催化剂组分 (i)、(ii) 和 (iii) 可以是未负载的或负载在载体材料, 例如二氧化硅、氧化铝、 $MgCl_2$ 或氧化锆上, 或负载在聚合物, 例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(氨基苯乙烯)上。优选的是使用未负载形式的催化剂。如果需要的话, 该催化剂可以在载体材料的存在下原位生成, 或载体材料可以同时或依次用一种或多种催化剂组分预浸渍或与预混合。所用载体材料的量可以变化很大, 例如由 100,000 至 1 克/每克存在于过渡金属化合物中的金属。

[0037] 该低聚反应可以在溶液相、淤浆相、气相或本体相条件下进行。合适的温度为 $10^\circ C$ 至 $+300^\circ C$, 优选 $10^\circ C$ 至 $100^\circ C$, 尤其是 20 至 $70^\circ C$ 。合适的压力为大气压至 800 大气压(表压), 优选 5 大气压至 100 大气压, 尤其是 10 至 50 大气压。

[0038] 不论使用的工艺条件如何, 该低聚反应通常在基本排除氧、水和其它充当催化剂毒物的材料的条件下进行。同样, 低聚反应可以在添加剂的存在下进行以控制选择性, 提高活性和降低低聚反应过程中生成的聚合物的量。潜在合适的添加剂包括但不限于氢或卤化物源——尤其优选的是使用氢。

[0039] 对低聚反应器存在多种选择,包括间歇、半间歇和连续操作。本发明的反应可以在对本领域技术人员显而易见的工艺条件范围下进行:作为在存在或不存在的惰性烃稀释剂如混合庚烷的情况下的均相液相反应;作为两相液/液反应;作为淤浆法,其中催化剂为几乎不表现出或不表现出溶解度的形式;作为本体法,其中基本纯的反应物和/或产物烯烃充当主要介质;作为气相法,其中至少一部分反应物或产物烯烃经气体状态向负载形式催化剂转移或自负载形式催化剂转移。来自一种或多种单体或惰性挥发性液体的蒸发冷却仅仅是可用于实现从反应中除去热的一种方法。该反应可以在已知类型的气相反应器如循环床、垂直或水平搅动床、固定床或流化床反应器,液相反应器如活塞流、连续搅拌槽或环管反应器,或其组合中进行。多种实现产物、反应物和催化剂的分离和/或提纯的方法是本领域技术人员已知并可采用的:蒸馏、过滤、液-液分离、淤浆沉降、萃取等。这些方法的一种或多种可以独立于该低聚反应进行,或者有利的是至少一部分与该反应集成;其非限制性实例是采用催化(或反应性)蒸馏的方法。同样有利的是包括超过一个反应器、在反应器之间或在最终反应器之后的催化剂杀灭系统(catalyst kill system)或集成的反应器/分离器/提纯器的方法。虽然所有催化剂组分、反应物、惰性物和产物可以一次性(once-through basis)用于本发明,但是,通常在经济上有利的是循环这些材料的一种或多种;在该催化剂体系的情况下,可以要求重构一种或多种催化剂组分以获得该活性催化剂体系。在本发明范围内的是,低聚反应产物还可以充当溶剂或稀释剂。也可以使用惰性稀释剂或溶剂的混合物。优选的稀释剂或溶剂是脂族且烯属的烃和卤代烃,如异丁烷、戊烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、1-己烯、1-辛烯、氯苯、二氯苯等,以及混合物如 Isopar™。

[0040] 改变来自低聚反应的产物分布的技术包括控制工艺条件(例如组分(i)-(iii)的浓度、反应温度、压力、停留时间)和适当地选择工艺设计,并且是本领域技术人员公知的。

[0041] 用于该低聚反应的乙烯原料可以是基本纯的或可以含有其它烯属杂质和/或乙烷。本发明的方法的一种实施方案包括来自其它化学过程的含乙烯废物流或来自裂化装置的粗乙烯/乙烷混合物的低聚反应。

[0042] 在本发明的高度优选的实施方案中,将由本发明制得的低聚反应产物加入到来自另外的 α 烯烃制造过程的产品流以便分离成不同的 α 烯烃。如前所述,“常规 α 烯烃设备”(其中该术语包括 i) 通过链增长法使用烷基铝催化剂制造 α 烯烃的那些方法, ii) 前述“SHOP”法和 iii) 使用所谓 Lurgi 法从合成气生产烯烃) 具有一系列蒸馏塔以便将“粗 α 产物”(即 α 烯烃混合物) 分离成 α 烯烃(如丁烯-1、己烯-1 和辛烯-1)。根据本发明制得的混合低聚物产物高度适合于与来自现有 α 烯烃设备的粗 α 烯烃产物(或来自此类设备的“馏分”或分馏物(fraction of the product)) 添加/混合,因为根据本发明制得的混合己烯-辛烯产物可以具有极低水平的内烯烃。由此,本发明的低聚物产物可以在现有的 α 烯烃设备的蒸馏塔中容易地分离(而不会对这些蒸馏塔的运行造成大的负担——如果本己烯-辛烯产物流含有大量内烯烃的话将存在这个问题)。本文中所述的术语“液体产物”指的是具有 4 至(大约) 20 个碳原子的通过本发明的方法制得的低聚物。

[0043] 来自本发明的低聚法的液体产物优选由 20 至 80 重量%(尤其是 35 至 75 重量%) 的辛烯和 15 至 50 重量%(尤其是 20 至 40 重量%) 的己烯组成(其中所有重量%基于该液体产物为 100% 计算)。当使用其中 R^1 至 R^4 各自为具有邻位氟取代基的苯基且桥为具有异丙基取代基的氮原子的配体(如实施例所示) 时制备这种产物。

[0044] 本发明的一种实施方案包括与一种或多种类型的烯烃聚合催化剂体系(iv)结合使用组分(i)、(ii)和(iii)以三聚化乙烯并随后将一部分三聚产物引入更高级聚合物中。

[0045] 组分(iv)可以是一种或多种合适的聚合催化剂体系,其实例包括但不限于常规的齐格勒纳塔催化剂、金属茂催化剂、单环戊二烯基或“受限几何形状”催化剂、膦亚胺催化剂、热活化负载型氧化铬催化剂(例如Phillips型催化剂)、后过渡金属聚合催化剂(例如二亚胺、二膦和水杨醛亚胺(salicylaldimine)镍/钨催化剂、铁和钴吡啶基二亚胺催化剂等等)和其它所谓“单位点催化剂”(SSC)。

[0046] 齐格勒纳塔催化剂通常由两种主要组分组成。一种组分是第 I 至 III 族金属的烷基化物或氢化物,最通常为 $Al(Et)_3$ 或 $Al(iBu)_3$ 或 $Al(Et)_2Cl$,但是也包括格氏试剂、正丁基锂或二烷基锌化合物。第二组分是第 IV 至 VIII 过渡金属的盐,最通常为钛或钒的卤化物,如 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、 VCl_4 或 $VOCl_3$ 。该催化剂组分当混合时(通常在烃溶剂中)可以形成均相或杂相产物。此类催化剂如果需要的话可以通过本领域技术人员已知的手段浸渍在载体上并由此用于任何已知用于聚烯烃的配位催化的主要方法,如溶液、淤浆和气相法。除了上述两种主要组分之外,可以加入一定量的其它化合物(通常为电子给体)以进一步改变聚合行为或催化剂活性。

[0047] 金属茂催化剂通常由过渡金属络合物组成,更通常基于第 IV 族金属,与环戊二烯基(Cp)型基团连接。此类催化剂的多种结构是已知的,包括具有取代的、连接的和/或含杂原子的 Cp 基团、稠合到其它环体系上的 Cp 基团等等的那些。常常使用附加活化剂如硼烷或铝氧烷,并且该催化剂如果需要的话是负载型的。

[0048] 单环戊二烯基或“受限几何形状”催化剂通常由过渡金属络合物组成,其最通常基于第 IV 族金属,与一个环戊二烯基(Cp)类型基团连接,通常连接到附加的给体基团上。这种类型的催化剂的多种结构是已知的,包括具有取代的、连接的和/或含杂原子的 Cp 基团、稠合到其它环体系上的 Cp 基团和多种连接和非连接的附加给体基团(如酰胺、胺和醇盐)的那些。常常使用附加活化剂如硼烷或铝氧烷,并且该催化剂如果需要的话是负载型的。

[0049] 典型的热活化氧化铬(Phillips)型催化剂使用首先向其中加入含铬材料(其中至少部分铬通过在分子氧存在下加热为六价态)的载体材料的组合。该载体通常包含(composed of)大约 80 至 100 重量%的二氧化硅,其余部分(如果有的话)选自难熔金属氧化物,如铝、氧化硼(boria)、氧化镁、氧化钪、氧化锆、氧化钛和这些难熔金属氧化物的两种或更多种的混合物。载体还可以包含氧化铝、磷酸铝、磷酸硼及其彼此的混合物或与二氧化硅的混合物。该铬化合物通常以铬(iii)化合物如乙酸盐或乙酰丙酮化物形式加入到载体中以避免铬(VI)的毒性。原始催化剂随后在空气中在 250 至 1000°C 下煅烧几秒至几小时的时间。这将至少部分铬转化为六价态。Cr(VI)至其活性形式的还原通常发生在聚合反应中,但是可以在煅烧周期结束时用 CO 在大约 350°C 下实现。附加化合物,如氟、铝和/或钛可以添加到原始 Phillips 催化剂中以将其改性。

[0050] 后过渡金属和单位点催化剂覆盖了基于过渡金属系列的金属的多种催化剂结构。

[0051] 组分(iv)还可以包含一种或多种聚合催化剂或催化剂体系与一种或多种附加的低聚反应催化剂或催化剂体系。合适的低聚反应催化剂包括但不限于二聚化(例如,镍膦二聚催化剂)或三聚化烯烃的那些或另外将烯烃低聚为例如更宽分布的 1- 烯烃的那些(例如铁和钴吡啶基二亚胺低聚反应催化剂)。

[0052] 组分(iv)可以独立地为负载或非负载的。其中组分(i)和(ii)以及任选的(iii)是负载的,(iv)可以是以任何顺序依次共负载的或同时共负载在相同载体上,或可以在单独的载体上。对某些组合而言,该组分(i)、(iii)可以是组分(iv)的一部分或全部。例如,如果组分(iv)是热活化的氧化铬催化剂,那么其可以是(i),铬源,如果组分(iv)含有铝氧烷活化剂,那么其还可以是任选的活化剂(iii)。

[0053] 组分(i)、(ii)、(iii)和(iv)可以是产生聚合物产物的基本上任何摩尔比。所需准确比例取决于组分的相对反应活性,还取决于该产物或催化剂体系的所需性质。

[0054] “串联”法可以通过首先进行低聚反应,随后将低聚产物转入聚合反应来进行。在“串联”法的情况下,对低聚产物的各种提纯、分析和控制步骤可以潜在地在三聚化和随后的反应阶段之间并入。在串联配置的反应器之间的再循环也是可能的。此类方法的一个实例将是在具有包含组分(i)-(iii)的催化剂的单一反应器中的乙烯低聚反应,接着低聚反应产物与乙烯在单独的、连通的反应器中共聚合以获得支化聚乙烯。另一实例是来自聚乙烯法的含乙烯废物流的低聚反应,接着将低聚反应产物引入回到聚乙烯法中作为生产支化聚乙烯的共聚单体。

[0055] “原位”法的一个实例是通过组分(i)-(iv)催化的支化聚乙烯的生产,所述组分(i)-(iv)以使得衍生自组分(i)-(iii)的活性催化物类在某些时候与组分(iv)一起存在于反应器中的任何顺序加入。

[0056] “串联”和“原位”方法可以是对包括组分(iv)的工艺阶段的现有的聚合技术的修改。所有主要的烯烃现有聚合法,包括多反应器法,被认为可以适用于该方法。一种修改是将低聚反应催化剂床并入气相聚合过程的循环回路中,这可以作为主要流化循环回路中或脱气回收和再循环系统中的侧流或再循环流。

[0057] 存在组分(iv)时的聚合条件可以是例如溶液相、淤浆相、气相或本体相,温度为-100°C至+300°C并在大气压或更高压力下,特别是1.5至50个大气压下。反应条件通常会对制得的聚合物性质(例如密度、熔体指数、产率)具有显著的影响,并且可能对聚合物的要求将决定许多反应变量。反应温度,特别是在其中重要的是在低于聚合物烧结温度下运行的方法中,通常且优选地首要选择以优化该聚合反应条件。同样,聚合或共聚合可以在添加剂的存在下进行以控制聚合物或共聚物的分子量。使用氢气作为控制聚合物或共聚物的平均分子量的手段通常适用于本发明的聚合法。

[0058] 淤浆相聚合条件或气相聚合条件特别可用于制造高密度或低密度等级的聚乙烯和聚丙烯。在这些方法中,聚合条件可以是间歇、连续或半连续的。此外,可以使用一个或多个反应器,例如串联的两个至五个反应器。在不同的反应器中可以使用不同的反应条件,如不同的温度或氢气浓度。

[0059] 一旦聚合物产物从反应器中排出,通过例如压力降低或利用新鲜或再循环蒸汽、氮气或轻质烃(如乙烯)进行气体吹扫从聚合物中基本除去任何缔合和吸附的烃或脱气。回收的气体或液体烃可以再循环到提纯系统或聚合区域。

[0060] 在淤浆相聚合法中,聚合稀释剂与聚合物和催化剂相容,并可以是烷烃,如己烷、庚烷、异丁烷或烃类的混合物或链烷烃。聚合区域可以是例如高压釜或类似反应容器,或连续的液体全环管反应器,例如在通过Phillips法制造聚乙烯领域公知的类型。当本发明的聚合法在淤浆条件下进行时,该聚合反应优选在高于0°C、最优选高于15°C的温度下进

行。在淤浆条件下,聚合反应温度优选保持低于聚合物开始软化或在聚合稀释剂的存在下烧结的温度。如果令温度高于后一温度,会发生反应器结垢。在规定温度范围内调节聚合反应可以提供控制制得的聚合物的平均分子量的可用手段。进一步可用的控制分子量的手段是在充当链转移剂的氢气的存在下进行聚合。通常,所用的氢气的浓度越高,制得的聚合物的平均分子量越低。

[0061] 在本体聚合法中,液体单体如丙烯用作聚合介质。

[0062] 运行气相聚合法的方法在本领域是公知的。此类方法通常包括搅动(例如通过搅拌、振动或流化)催化剂的床或含有催化剂的目标聚合物(即具有与想要在该聚合法中制造的聚合物相同或类似物理性质的聚合物)的床,并向其中进料单体料流(在使得至少一部分单体聚合的条件下)与床中的催化剂接触。该床通常通过加入冷的气体(例如再循环的气体单体)和/或挥发性液体(例如挥发性惰性烃或已经冷凝形成液体的气体单体)来冷却。在气相法中制得并从中分离的聚合物在聚合区域中直接形成固体,并且不含或基本不含液体。如本领域技术人员公知的那样,如果允许任何液体进入气相聚合法的聚合区域,聚合区域中液体的量相对于存在的聚合物的量较少。这不同于其中聚合物以溶解在溶剂中的形式生成的“溶液相”法和其中聚合物以液体稀释剂中的悬浮液形式生成的“淤浆相”法。

[0063] 该气相法可以在间歇、半间歇或所谓“连续”条件下运行。优选在一定条件下运行,所述条件使得单体连续再循环至含有聚合催化剂的搅动的聚合物区域,提供补充单体以取代聚合的单体,并连续或间歇地从聚合区域中以与聚合物生成速率相当的速率抽出制得的聚合物,向该聚合区域中加入新鲜的催化剂以取代与制得的聚合物一起从聚合区域中抽出的催化剂。

[0064] 运行制造聚乙烯、乙烯共聚物和聚丙烯的气相流化床法的方法在本领域是公知的。该方法例如可以在垂直圆柱形反应器中运行,该反应器装有打孔的分布板以负载该床并分配进入的流化气流穿过该床。循环穿过该床的流化气体用于从该床上除去聚合反应热,并在床中供应用于聚合的单体。由此,流化气体通常包含单体以及某些惰性气体(例如氮气或惰性烃,如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷或己烷)和任选作为分子量调节剂的氢气。从床顶排出的热流化气体任选穿过减速区(其可以是具有较宽直径的反应器的圆柱形部分)和(如果需要的话)旋风分离器和/或过滤器以便从该气流中去除细的固体颗粒。该热气随后可以导入热交换器以除去至少部分聚合反应热。催化剂优选连续地或以规则间隔进料到床中。在该过程开始时,该床包含优选类似于目标聚合物的可流化聚合物。通过单体的聚合反应在该床中连续生产聚合物。优选提供装置以便连续或以规则间隔从床中排出聚合物以保持流化床在所需高度。该过程通常在相对低的压力下,例如在 10 至 50 个大气压和在例如 50 至 135°C 的温度下进行。保持床的温度低于流化的聚合物的烧结温度以避免聚结的问题。

[0065] 在用于烯烃聚合的气相流化床法中,放热聚合反应放出的热通常通过如上所述的流化气流从聚合区域(即流化床)中去除。从床的顶部排出的热反应器气体穿过一个或多个热交换器,在热交换器中该气体被冷却。冷却的反应器气体与其它补充气体一起随后再循环到该床的底部。在本发明的气相流化床聚合法中,合意的是在使得液体在床中蒸发并由此通过“蒸发潜热”效应从床中吸收附加的聚合热的条件下,向该床中进料挥发性液体以提供对床的附加冷却(并由此改善该方法的时空产率)。当来自床的热循环气体进入热交换

器时,该挥发性液体可以冷凝出来。在本发明的一种实施方案中,将该挥发性液体与循环气体分离并单独地再引入到床中。由此,例如,该挥发性液体可以分离并喷入该床中。在本发明的另一实施方案中,该挥发性液体与循环气体一起循环到床中。由此,该挥发性液体可以从反应器排放的流化气流中冷凝,并与循环气体一起再循环到该床中,或者可以与循环气体分离并随后返回到该床中。

[0066] 当在集成方法中使用本发明的催化剂以制备更高级的聚合物时,即当存在组分(iv)时,可以设想大量的过程选择。这些选择包括其中低聚反应与随后的聚合在单独但连通的反应器中进行的“串联”法和其中反应步骤均在同一反应器中进行的“原位”法。

[0067] 在气相“原位”聚合法的情况下,组分(iv)可以例如以液体形式,例如以在基本惰性的液体稀释剂中的溶液形式引入到聚合反应区域中。组分(i)-(iv)可以同时或或依次地一起或分别地独立加入至该聚合反应器的任何部分。在这些情况下优选将含有该组分的液体以细液滴形式喷雾到该聚合区域中。该液滴直径优选为1至1000微米。

[0068] 尽管并非经常需要,在聚合或共聚合完成时,或当需要终止聚合或共聚合或至少临时令本发明的催化剂或催化剂组分失活时,可以以本领域技术人员已知的方式令该催化剂与水、醇、丙酮或其它合适的催化剂失活剂接触。

[0069] 多种聚乙烯聚合物被认为是可实现的,包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯和弹性体材料。特别重要的是密度为0.91至0.93克/立方厘米(g/cc)的聚合物,在本领域中通常称为线型低密度聚乙烯。此类聚合物和共聚物广泛用于制造挠性吹塑或流延膜。

[0070] 取决于聚合物产品的用途,通常将少量添加剂并入该聚合物配制剂中,如除酸剂、抗氧化剂、稳定剂等。通常,这些添加剂以该聚合物的大约25至2000重量ppm、通常大约50至大约1000ppm和更通常400至1000ppm的含量混入。在使用时,将粉末形式的根据本发明制得的聚合物或共聚物方便地混炼成丸粒。根据本发明制得的聚合物组合物的用途的实例包括用于形成纤维、挤塑膜、带材、纺粘网幅、模塑或热成形产品等。该聚合物可以吹塑或流延成膜,或可用于制造多种模塑或挤塑制品,如管道和容器,如瓶或筒。可以如本领域已知那样对各种用途选择具体的添加剂包装。补充添加剂的实例包括滑爽剂、防粘连剂、抗静电剂、脱模剂、主抗氧化剂和辅助抗氧化剂、澄清剂、成核剂、紫外稳定剂等。添加剂的类别在本领域是公知的,并包括亚磷酸盐抗氧化剂、羟胺(如N,N-二烷基羟胺)和氧化胺(如二烷基甲基氧化胺(dialkyl methyl amine oxide))抗氧化剂、受阻胺光(UV)稳定剂、酚类稳定剂、苯并呋喃酮稳定剂等。

[0071] 如本领域已知的那样,可以向聚合物组合物中加入填料如二氧化硅、玻璃纤维、滑石等、成核剂和着色剂。

[0072] 通过下列非限制性实施例更详细地描述本发明。

实施例

[0073] 对比例

实施例的对比试验使用购买的铝氧烷进行。

[0074] 纯“MAO”(即,据报道含有TMA作为仅有的烷基铝)的溶液购自Akzo Nobel。该MAO据报道在甲苯中含有大约10重量%的甲基铝氧烷。

[0075] “改性”MAO 或“MMAO”（据报道含有大约 70 摩尔 % 的甲基和 30 摩尔 % 的异丁基）在脂族溶剂中的溶液以商品名 MMAO-3 购自 Akzo Nobel。

[0076] 这些铝氧烷用于在连续低聚反应器中进行的多种低聚反应。下面描述了一种典型的操作条件。

[0077] 将装有搅拌器(1000 rpm)的 1 升反应器用氮气吹扫 3 次,同时在 80°C 下加热。随后向该反应器中充以铝氧烷溶液(64 毫摩尔 / 升,以 2.50 毫升 / 分钟的进料速率)和 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 与 N,N-双-[二(2-氟苯基)膦]异丙基胺的 1-辛烯溶液(0.213 毫摩尔 / 升,进料速率为 2.50 毫升 / 分钟),同时保持 8 MPa 的压力。一旦反应器充满,加入乙烯(以 3 克 / 分钟进料)和氢(以 50 sccm 进料)在 1-辛烯中的溶液以形成至反应器的 33.3 毫升 / 分钟的总流速。打开反应器的出口阀,令产物混合物连续流出反应器。此产物流用异丙醇在线猝冷,并以 30 分钟间隔收集液体样品用于 GC-FID 分析。通过结束反应物至反应器的流动终止试验,向反应器中加入异丙醇以立即猝冷内容物并用溶剂冲洗反应器。随后将反应器减压并打开。记录回收的任何固体的重量。在这些条件下,当使用 MMAO-3 时生成的聚合物的量据观察超过(消耗乙烯的) 10 重量 %,且用 MAO 形成的聚合物的量小于 1 重量 %。

[0078] 生成的聚合物的“绝对”量可以通过除去氢气流来提高。

[0079] 生成的聚合物的“绝对量”据观察通过保持良好的温度控制而降低。

[0080] 但是,当用 MMAO-3 取代 MAO 时在大量条件下观察到相对更大量的聚合物生成。

[0081] 第 II 部分——发明

一般实验

所有反应使用标准 Schlenk 技术在氮气下或在惰性气氛手套箱中进行。使用已知技术提纯 1-辛烯并随后经活化分子筛储存在惰性气氛手套箱中。三甲基铝购自 Aldrich 并原样使用。

[0082] 活化剂 1 (MAO-1)

向搅拌的 TMA (0.60 克,0.8 毫升,8.3 毫摩尔)在 1-辛烯(20 毫升)中的溶液中在室温下经 30 分钟加入水(0.15 毫升,8.3 毫摩尔)。加入第一滴水时立即生成白色沉淀物。在添加完成后,反应混合物搅拌 2 小时。

[0083] 活化剂 2 (MAO-2)

向搅拌的 TMA (0.60 克,0.8 毫升,8.3 毫摩尔)在 1-辛烯(20 毫升)中的冷却至 -65°C 的溶液中经 15 分钟加入水(0.15 毫升,8.3 毫摩尔)。加入第一滴水时立即生成白色沉淀物。反应混合物在该温度下进一步搅拌 2 小时,随后移去冷却,令混合物升温至室温并搅拌附加的 2 小时。

[0084] 低聚反应试验

在制备 MAO-1 (如上所述)后的第二天完成低聚反应实施例 1 和 2 (下文)。

[0085] 实施例 1

装有搅拌器(1700 rpm)的 600 毫升反应器用氩气吹扫 3 次,同时在 80°C 下加热。反应器随后冷却至 30°C 并通过不锈钢套管将 64.30 克 1-辛烯中的原位 MAO [MAO-1](4.40 克,3.26 重量 % MAO)的溶液并随后将 59.8 克 1-辛烯转移到反应器中。该反应器随后用乙烯加压(40 巴),将温度调节至 60°C。将 N,N-双-[二(2-氟苯基)膦]异丙胺(4.22 毫克,0.00824 毫摩尔)和乙酰丙酮铬(2.88 毫克,0.00824 毫摩尔)的 1-辛烯溶液(14.3 克)在

乙烯下转移到加压反应器。随后立即加入附加的乙烯以便将反应器压力提高至 45 巴。通过停止至反应器的乙烯流终止反应,并将内容物冷却至 30°C,此时从反应器中缓慢释放过量的乙烯,将内容物冷却至 7°C。产物混合物转移到预先称重的烧瓶。液体产物样品通过 GC-FID 分析。将固体产物收集、称重并在环境温度下干燥。用乙醇将反应器内容物加入烧瓶之前和之后重量的差值取作制得的产物的质量。

[0086] 实施例 2

装有搅拌器(1700 rpm)的 600 毫升反应器用氩气吹扫 3 次,同时在 80°C 下加热。反应器随后冷却至 30°C 并通过不锈钢套管将 64.4 克 1-辛烯中的原位 MAO [MAO-1] (4.40 克, 3.26 重量 % MAO) 的溶液并随后将 59.5 克 1-辛烯转移到反应器中。该反应器随后用乙烯加压(40 巴),并将温度调节至 60°C。将 N,N-双-[二(2-氟苯基)膦]异丙基胺(4.22 毫克, 0.00824 毫摩尔)和乙酰丙酮铬(2.88 毫克, 0.00824 毫摩尔)的 1-辛烯溶液(14.2 克)在乙烯下转移到加压反应器中。随后立即加入附加的乙烯以便将反应器压力提高至 45 巴。通过停止至反应器的乙烯流终止反应,并将内容物冷却至 30°C,此时从反应器中缓慢释放过量的乙烯,将内容物冷却至 7°C。产物混合物转移到预先称重的烧瓶重。液体产物样品通过 GC-FID 分析。将固体产物收集、称重并在环境温度下干燥。用乙醇将反应器内容物加入烧瓶之前和之后重量的差值取作制得的产物的质量。

[0087] 工业实用性

提供了新的磷-氮-磷(“P-N-P”)配体。与 i) 铬源和 ii) 活化剂如甲基铝氧烷结合,使用该配体以便将乙烯低聚合为主要含有直链辛烯和己烯(的混合物。该直链辛烯和己烯适于多种最终用途,尤其是用作制造乙烯- α 烯烃共聚物的共聚单体。

表 1

运行#	量 Cr(acac) ₃ 毫摩尔	配体:Cr	Al:Cr	Rx 时间 (分钟)	活性 (克产物/克 Cr/小时)	产物 总重 量(克)	Wt% PE	液体产物分布/wt%						
								C6's		C8's			C10+	
								总 C6's	1-C6 选择性	总 C8's	1-C8	1-C8 选 择性	总 C10+	1-C10 选择性
1	8.24	1:1	300:1	20	265,937	38	4.05	26.71	26.70	99.94	56.53	55.48	98.14	16.76
2	8.24	1:1	300:1	20	162,361	23.2	8.74	27.42	27.42	100.00	56.00	54.96	98.14	16.58

一般条件: 溶剂=含有 7 重量%环己烷的 1-辛烯; 压力=45 巴; 温度=60 °C; 搅拌速度=1700 rpm; iPr₂N(P(2-F-C6H4)2)&Cr(acac)₃=8.24 μmol 并加入到用乙烯加压的反应器中; 反应用反应器外部的乙醇猝冷。