



(10) 授权公告号 CN 114174352 B

(45) 授权公告日 2023.12.12

(21) 申请号 202080053869.6

(22) 申请日 2020.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114174352 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(30) 优先权数据
19177307.6 2019.05.29 EP
19177308.4 2019.05.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/064194 2020.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/239602 EN 2020.12.03

(73) 专利权人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 L·M·C·雷斯科尼 W·托尔奇
V·维库嫩 K·卡利奥

S·卢斯蒂格 N·阿杰拉尔
M·穆斯托宁 A·列兹尼琴科

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 徐婕超

(51) Int.Cl.
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2018122134 A1, 2018.07.05
EP 3456776 A1, 2019.03.20
KR 20170073463 A, 2017.06.28
US 2003203809 A1, 2003.10.30
WO 2019179959 A1, 2019.09.26
WO 2019215122 A1, 2019.11.14

审查员 芦谅

权利要求书11页 说明书44页 附图4页

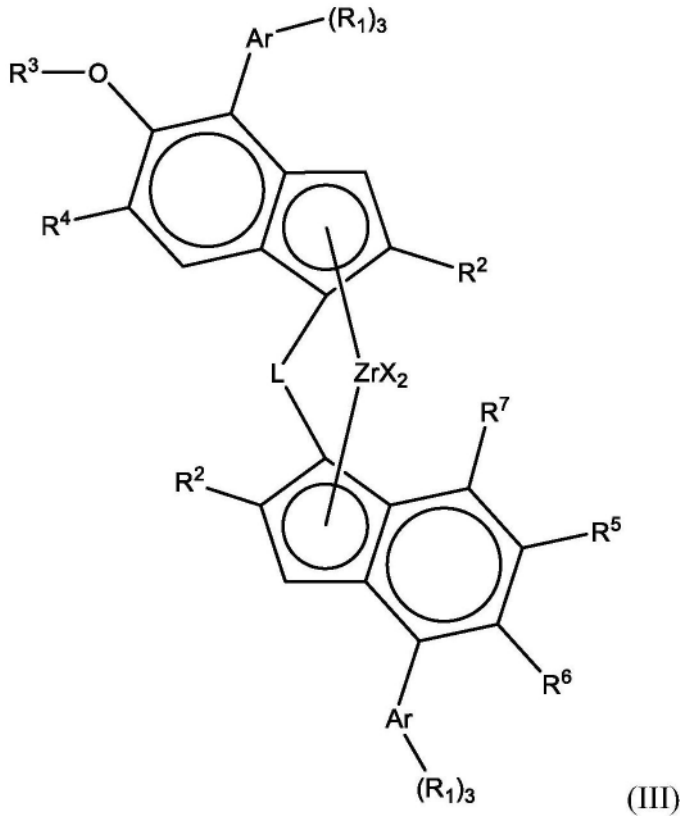
(54) 发明名称
催化剂体系

(57) 摘要

新型、改进的二氧化硅负载型催化剂体系，其包含特定类别的茂金属配合物与含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的组合；该催化剂体系用于生产丙烯均聚物、丙烯共聚物，尤其是与乙烯的共聚物以及多相丙烯共聚物，优选地用于包括气相聚合步骤的多步方法中。

1. 一种负载型催化剂体系包括：

(i) 式 (III) 的茂金属配合物：



每个X独立地为 σ -供体配体，

L是碳、硅或锆基二价桥，其中一个或两个主链原子连接所述配体；

每个Ar是具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基；

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团，其中Y是 C_{1-10} -烃基，并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的苯基碳的环的部分，

每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8 、 $-R^8$ 基团，其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基、 C_{3-8} -环烷基、 C_{6-10} -芳基，或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的杂芳基，且 R^8 为H或 C_{1-6} 烷基；

R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基；

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

R^5 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基；

R^6 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基；或

R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环，其任选地被n个基团 R^{10} 取代，n为0至4；

每个 R^{10} 相同或不同并且可以是 C_1-C_{20} -烃基，或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基；

R^7 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的芳

基或杂芳基,

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基;

(ii) 助催化剂体系,其包含含硼助催化剂和甲基铝氧烷助催化剂,

(iii) 无机多孔载体。

2. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系,其中所述无机多孔载体为二氧化硅载体。

3. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系,其中每个Ar和/或 R^7 为苯环或5元或6元杂芳基环。

4. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系,其中在所述茂金属配合物(i)的式(III)中,

每个X可以相同或不同,并且为氢原子、卤原子、直链或支链、环状或非环状 C_{1-20} -烷基或-烷氧基、 C_{6-20} -芳基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{7-20} -芳烷基;任选地包含一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子;

L为 $-R'_2Si-$ 、亚乙基或亚甲基,其中在式 $-R'_2Si-$ 中,每个 R' 独立地为 C_1-C_{20} -烃基;

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢,或直链或支链 C_1-C_6 -烷基;

两个 R^2 相同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-C_4 -烷基;

R^3 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基或 C_{6-20} -芳基;

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,每个 R^9 相同或不同,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_4 -烷基;

R^5 和 R^6 独立地相同或可以不同并且是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} 烃基,或

R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被n个基团 R^{10} 取代,n为0至4;

其中每个 R^{10} 可以相同或不同并且可以是 C_1-C_{20} -烃基,或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基;

R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有6至10个碳原子的芳基,其中每个 R^{11} 独立地相同或不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-4} -烃基。

5. 根据权利要求4所述的负载型催化剂体系,其满足以下条件中的一种或多种:

(1) 每个X独立地为氢原子、卤原子、直链或支链 C_{1-6} -烷基或 C_{1-6} -烷氧基、苯基或苄基;

(2) 每个 R^1 独立地为甲基或叔丁基;

(3) 两个 R^2 相同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-C_3 -烷基;

(4) R^3 为直链 C_1-C_4 烷基;

(5) R^9 相同并且是 C_1-C_2 -烷基;

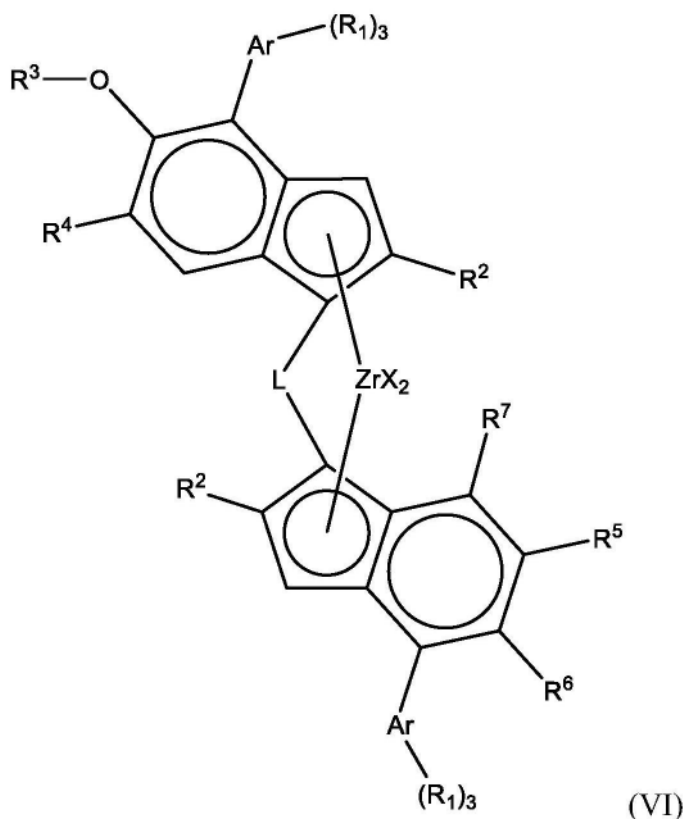
(6) 独立地相同或可以不同并且是氢或 C_1-C_{10} -烷氧基;或 R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被n个基团 R^{10} 取代,n为0或2;

(7) 每个 R^{10} 每个 R^{10} 可以相同或不同并且可以是直链或支链 C_1-C_6 -烷基

(8) R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基。

6. 根据权利要求5所述的负载型催化剂体系,其中,n为0。

7. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系,其中所述茂金属配合物具有式(VI):



每个X独立地为 σ -供体配体，

L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥；其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_5-6 -环烷基、 C_{1-10} -烷基-O- C_{1-10} 烷基或 C_6 -芳基；

每个Ar是苯基环或5元或6元杂芳基环；

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8 、 $-R^8$ 基团，其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基，且 R^8 是H或 C_{1-6} 烷基；

R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基；

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

R^5 是氢；

R^6 是氢；或

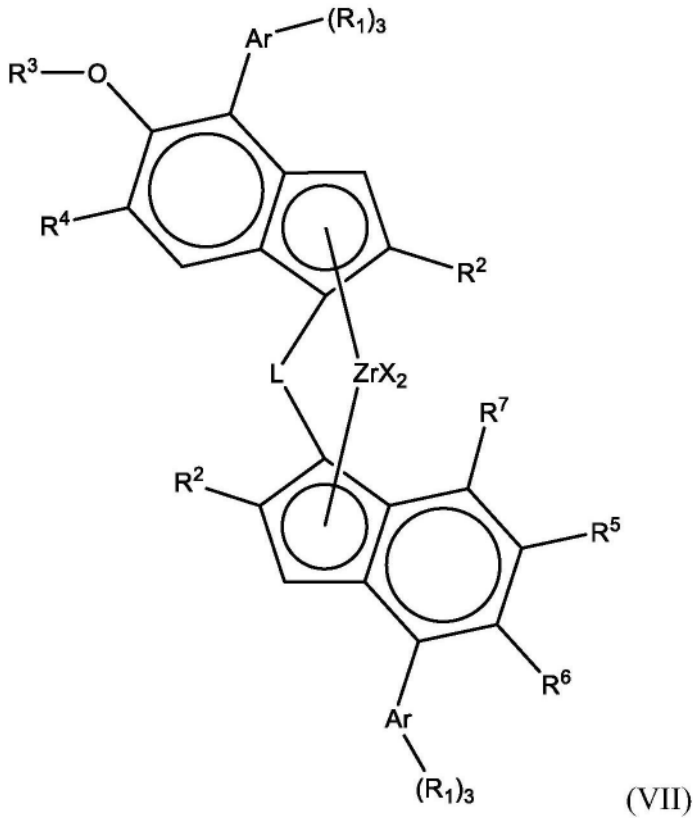
R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

R^7 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基；且

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

8. 根据权利要求7所述的负载型催化剂体系，其中 R^7 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环或5元或6元杂芳基环。

9. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系，其中所述茂金属配合物具有式(VII)：



每个X独立地为 σ -供体配体，

L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥；其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基-O- C_{1-10} 烷基或 C_6 -芳基；

每个Ar是苯基环或5元或6元杂芳基环；

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8 、 $-R^8$ 基团，其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基，且 R^8 是H或 C_{1-6} 烷基；

R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

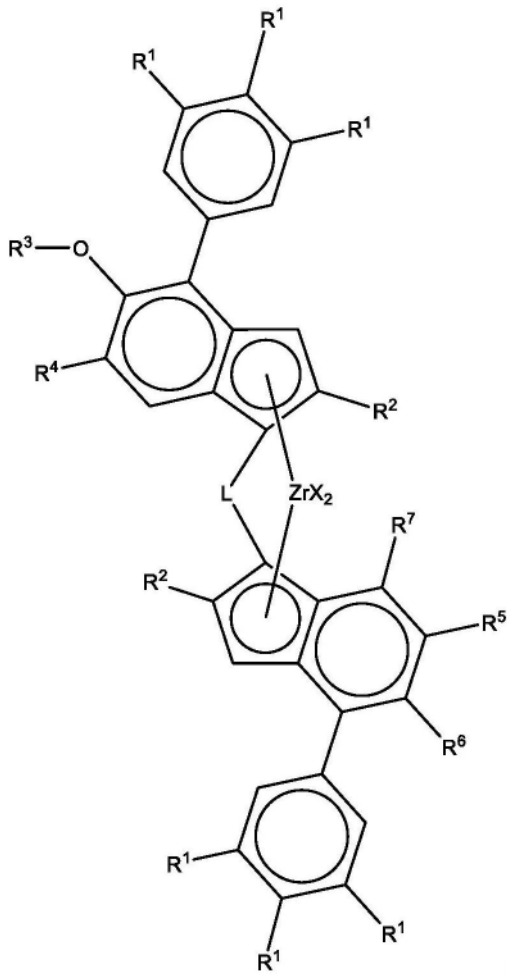
R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环或5元或6元杂芳基环；且

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

10. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系，其中所述茂金属配合物具有式(VIII)：



每个X独立地为卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基，
L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥；其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 C_6 -芳基；

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团，其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基，

R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^5 是氢；

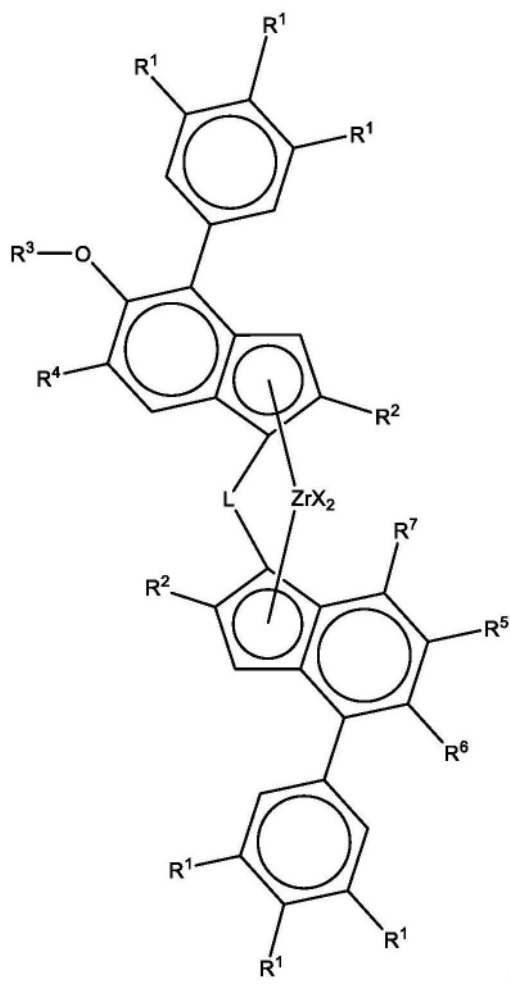
R^6 是氢；或

R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环，

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

11. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系，其中所述茂金属配合物具有式 (IX)：



每个X独立地为卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基，
L是 $-R'_2Si-$ ；其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 C_6 -芳基；

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

每个 R^2 是甲基；

R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^5 是氢；

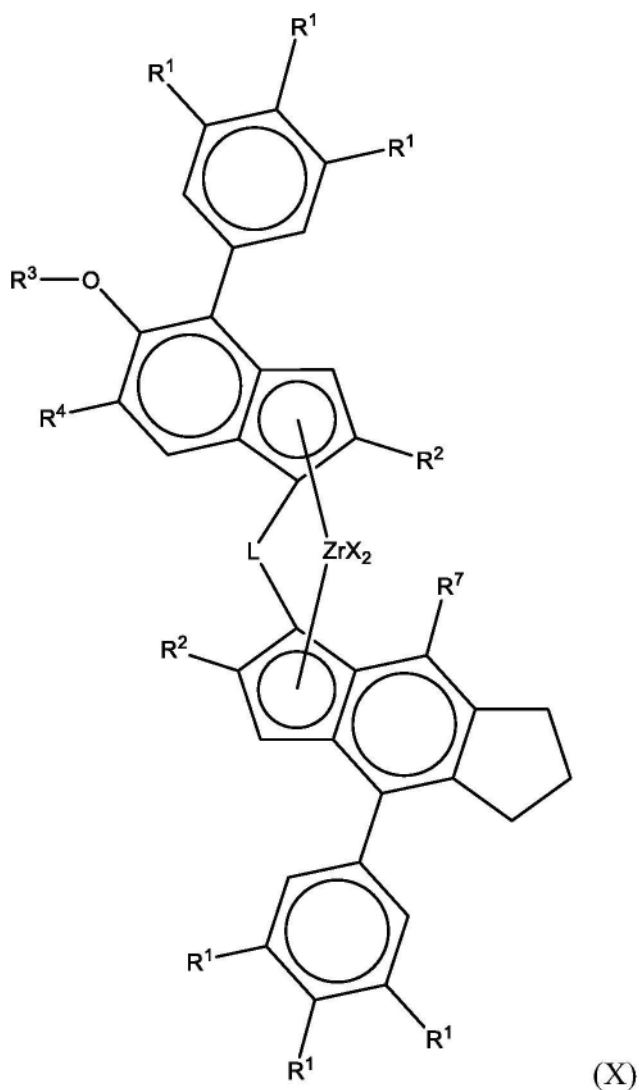
R^6 是氢；或

R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环，

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

12. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系，其中所述茂金属配合物具有式(X)：



每个X独立地为卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基,L是 $-R'_2Si-$ ；
其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ -烷基或 C_6 -芳基；

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基；

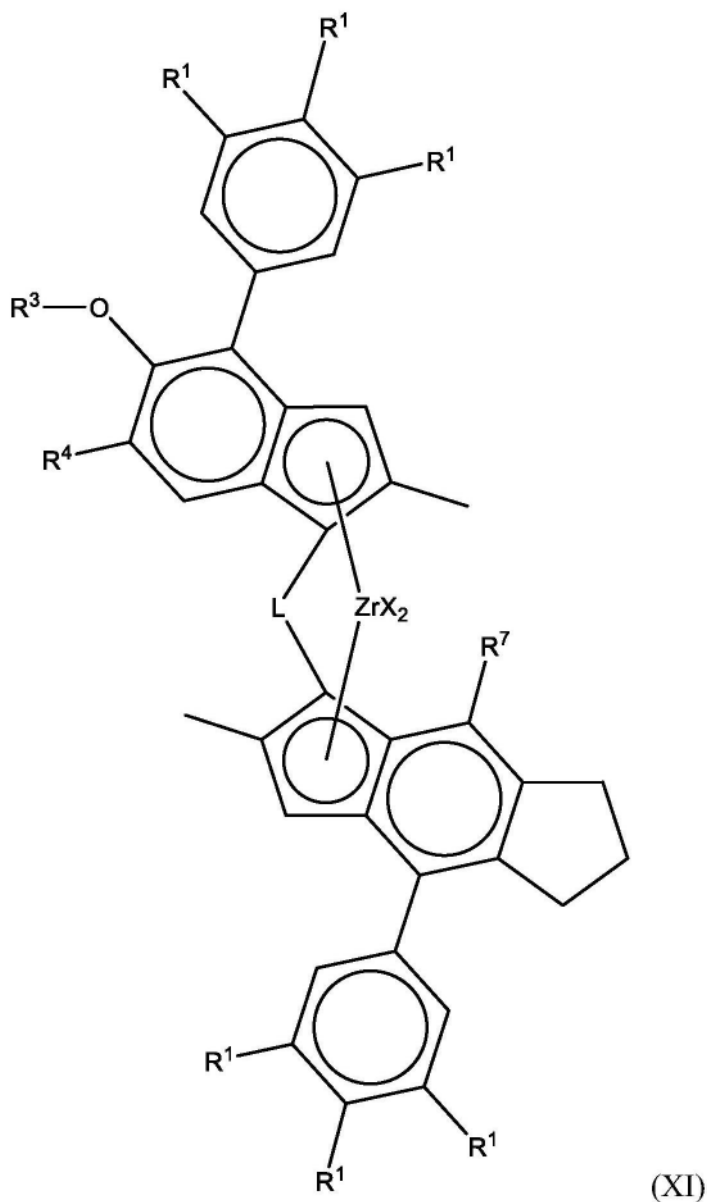
R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环,

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

13. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系,其中所述茂金属配合物具有式(XI):



每个X独立地为卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基，
L是 $-R'_2Si-$ ；其中每个 R' 独立地为 C_{1-6} -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 C_6 -芳基；

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

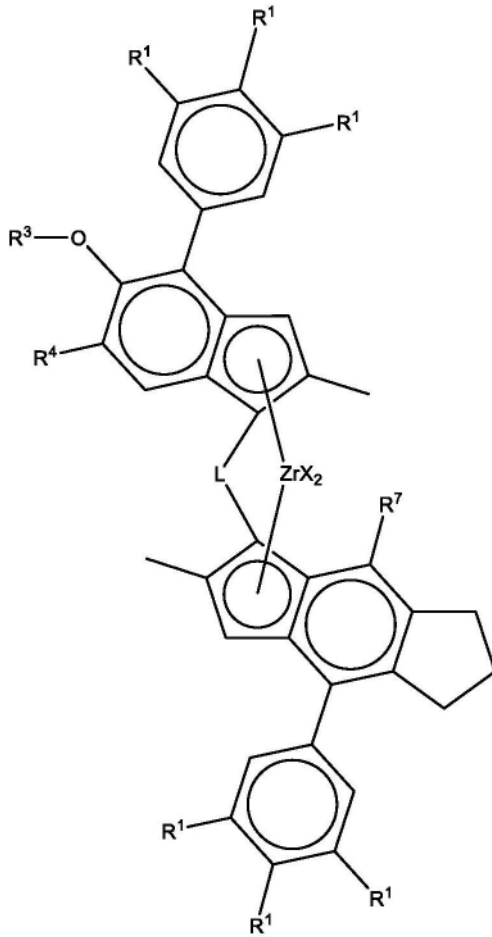
R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环，

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

14. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系，其中所述茂金属配合物具有式 (XII)：



每个X独立地为卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基，
L是 $-Me_2Si-$ ，

每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环，

每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

15. 根据权利要求1所述的负载型催化剂体系，其中所述茂金属配合物(i)选自：

外消旋-二甲基硅烷二基-双[2-甲基-4-(3',5'-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆，

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆，

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆，

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆，

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(4'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆，

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-

s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆或

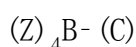
外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系,其中所述含硼助催化剂是式(B)的含硼助催化剂:



其中Y独立地相同或可以不同并且是氢原子、1至约20个碳原子的烷基、6至约15个碳原子的芳基、烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基,其各自在烷基中具有1至10个碳原子且在芳基中具有6至20个碳原子或具有氟,

或硼酸盐,其含有下式的阴离子:



其中Z是任选被取代的苯基衍生物,所述取代基是卤代-C1-6-烷基或卤素基团;和作为抗衡离子的质子化胺或苯胺衍生物。

17. 根据权利要求16所述的负载型催化剂体系,其中所述作为抗衡离子的质子化胺或苯胺衍生物为甲基铵、苯铵、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯铵、二苯基铵、N,N-二甲基苯铵、三甲基铵、三乙基铵、三正丁基铵、甲基二苯基铵、吡啶鎓、对溴-N,N-二甲基苯铵或对硝基-N,N-二甲基苯铵或三苯基碳鎓离子。

18. 根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系,其中所述含硼助催化剂是四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基环己基铵或四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄基铵。

19. 根据权利要求18所述的负载型催化剂体系,其中所述含硼助催化剂是四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓。

20. 根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系,其中所述含硼助催化剂中硼的进料量与式(III)配合物中的锆的摩尔比在0.1:1至10:1mol/mol的范围内,并且铝氧烷助催化剂中的铝与式(III)配合物中的锆的摩尔比在1:1至2000:1mol/mol的范围内。

21. 根据权利要求20所述的负载型催化剂体系,其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 所述含硼助催化剂中硼的进料量与式(III)配合物中的锆的摩尔比为0.3:1至7:1;

(2) 铝氧烷助催化剂中的铝与式(III)配合物中的锆的摩尔比为10:1至1000:1。

22. 根据权利要求21所述的负载型催化剂体系,其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 所述含硼助催化剂中硼的进料量与式(III)配合物中的锆的摩尔比为0.3:1至5:1mol/mol;

(2) 铝氧烷助催化剂中的铝与式(III)配合物中的锆的摩尔比为50:1至600:1mol/mol。

23. 根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系,其中所述载体的平均粒度为10至100 μm 。

24. 根据权利要求23所述的负载型催化剂体系,其中所述载体的平均粒度为15至80 μm 。

25. 根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系,其中所述载体的平均孔径可以在10至100nm的范围内,孔隙体积可以为1至3mL/g。

26. 根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系,其中所述催化剂体系可以每克载体包含10至100 μmol 锆且每克载体包含5至10 mmol Al。

27. 根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系,其中所述催化剂体系包含茂金属(i)、MAO和硼酸盐助催化剂和载体,并且与不使用硼酸盐助催化剂的相同催化剂体系相比在丙烯和乙烯的聚合中表现出根据以下不等式的更高生产率:

$$\Delta \text{生产率}[\text{kgPP/gcat}] > 10 \times \text{C2}[\text{重量}\%],$$

其中 Δ 生产率是在丙烯-乙烯共聚反应中,在单体进料中的给定乙烯浓度下,茂金属-MAO-硼酸盐催化剂的生产率与茂金属-MAO催化剂的生产率之间的差异。

28. 一种根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系的制法,所述制法包括以下步骤:

a) 在合适的烃溶剂中使载体与甲基铝氧烷助催化剂反应并任选地进行随后的干燥,以获得经铝氧烷助催化剂处理的载体,

b) 在合适的烃溶剂中使如权利要求1至15所述的茂金属配合物与甲基铝氧烷助催化剂反应,

c) 将硼酸盐助催化剂添加到步骤b)中获得的溶液中,得到式(III)的茂金属配合物、硼酸盐助催化剂和甲基铝氧烷助催化剂的溶液,其中所述硼酸盐助催化剂的添加量使得硼/锆的进料量达到0.1:1至10:1的摩尔比,

d) 将步骤c)中获得的溶液添加到步骤a)中获得的所述经甲基铝氧烷助催化剂处理的载体中,其中步骤a)中增加的甲基铝氧烷助催化剂的量为甲基铝氧烷助催化剂总量的75.0重量%至97.0重量%且步骤b)中增加的甲基铝氧烷助催化剂的量为甲基铝氧烷助催化剂总量的3.0重量%至25.0重量%;和

e) 干燥由此获得的负载型催化剂体系。

29. 根据权利要求28所述的制法,其中,所述烃溶剂为甲苯。

30. 一种根据权利要求1至15中任一项所述的负载型催化剂体系用于制备丙烯均聚物、丙烯无规共聚物和多相丙烯共聚物的用途。

31. 一种制备多相聚丙烯共聚物的方法,所述方法包括:

(I) 在如权利要求1至15所述的催化剂体系的存在下使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物基质;

(II) 在所述基质和所述催化剂体系的存在下,并且在气相中,使丙烯和乙烯聚合形成包含均聚物基质和乙烯丙烯橡胶的多相聚丙烯共聚物。

32. 一种制备多相聚丙烯共聚物的方法,所述方法包括:

(I) 在如权利要求1至15所述的催化剂的存在下使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物;

(II) 在所述均聚物和所述催化剂的存在下,并且在气相中,使丙烯聚合形成聚丙烯均聚物基质;

(III) 在所述基质和所述催化剂的存在下,并且在气相中,使丙烯和乙烯聚合形成包含均聚物基质和乙烯丙烯橡胶(EPR)的多相聚丙烯共聚物。

催化剂体系

[0001] 本发明涉及一种新型、改进的二氧化硅负载型催化剂体系,其包含特定类别的茂金属配合物与含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的组合。本发明还涉及该新型、改进的催化剂体系用于生产丙烯均聚物、丙烯共聚物,尤其是与乙烯的共聚物以及多相丙烯共聚物,优选地用于包括气相聚合步骤的多步方法中。该催化剂体系在丙烯乙烯共聚物的制造中特别有用,因它在此类聚合反应中表现出显著的催化剂活性。

背景技术

[0002] 茂金属催化剂已用于制造聚烯烃多年。无数学术和专利公布描述了这些催化剂在烯烃聚合中的应用。现在工业上使用茂金属,且特别是聚乙烯和聚丙烯,通常使用具有不同取代模式的环戊二烯基催化剂体系而生产。

[0003] 茂金属催化剂被用于丙烯聚合,以实现特定的聚合物特性。

[0004] 然而,在工业规模上使用茂金属催化剂存在一些问题,尤其是在多级聚合配置中。

[0005] 因此,存在改进该工艺和为了(达成)这类工艺的催化剂行为的空间。一些多级聚合利用一连串的两个或更多个反应器,其中第一反应器是在液态单体浆料中操作(也称为本体聚合)的反应器(通常是环管反应器),而第二反应器和随后的反应器是在气相中操作。通常聚合催化剂,特别是茂金属基催化剂的可能的局限性之一是,当催化剂在液态单体反应器(本体步骤)中具有高活性时,气相反应器中的活性通常太低而无法实现所生产材料的所需本体与气相比(所谓的本体/GP分配),尤其是当这种比率必须低于2时。

[0006] 为了适用于工业聚丙烯生产,茂金属催化剂必须在所有聚合条件下,特别是在聚合温度至少为60°C的条件下,以及在多级工艺的,包括液体(理想地是本体浆料)和气相反应器的所有实际聚合反应器中都具有良好的性能。

[0007] 有一个问题是,在丙烯和共聚单体(如乙烯)的共聚过程中,如乙烯,与丙烯均聚相比,发生了更快的催化剂衰减及MFR增加。

[0008] 特别是在三段聚合的多相共聚物的工业生产中,催化剂必须尤其具有足够长的寿命以在其中产生橡胶相的第三反应器中仍具有可接受的活性。这里有一个问题是,当催化剂在本体和第一气相(GPR1)反应器中具有高活性时,第二气相反应器(GPR2)中的活性通常低,而无法获得所生产材料的高GPR2与本体+GPR1比率(所谓的橡胶分配)。这意味着本体步骤中的强(初始)活性可导致催化剂更快失活,进而导致第二气相反应器中的催化剂活性变差。

[0009] 因此,需要找到提供稳定高活性,尤其是在丙烯与4至8个C原子的 α -烯烃和/或乙烯之间共聚形成丙烯共聚物情况下的催化剂体系。稳定的催化剂活性意味着催化剂活性随反应器中停留时间的衰减应受到限制,以确保高气相活性。多种现有技术参考文献针对这些特征中的一个或多个。

[0010] C2-对称性茂金属公开于例如W02007/116034中。该文献报告了尤其是茂金属外消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd)₂ZrCl₂的合成和表征,以及该茂金属在经MAO活化后作为聚合催化剂用于丙烯均聚合以及丙烯与乙烯和高级 α -烯烃在溶液聚合中的共聚。

[0011] WO 02/02576和WO 2014/096171尤其描述了外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 及其在制造高分子量和高熔点聚丙烯中的用途。

[0012] 用MAO或硼酸盐活化的WO 02/02576的茂金属催化剂负载在二氧化硅载体上。在60℃或70℃的聚合温度下,它们得到的iPP的 T_m 介于156℃和159℃之间,但催化剂活性非常差。

[0013] WO 2014/096171的茂金属催化剂是利用乳液/固化技术和随后催化剂的离线预聚合产生,其允许生产与WO 02/02576的茂金属催化剂相比具有更高 T_m 且同时具有更高活性的i-PP。

[0014] WO 06/097497尤其描述了负载在二氧化硅上的外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基})_2\text{ZrCl}_2$ 及其在丙烯均聚合和丙烯与乙烯的共聚合中的用途。

[0015] WO 2013/007650描述了在其中一个环的5-位置包含烷氧基的特定不对称催化剂,例如亚二甲基甲硅烷基(6-叔丁基-5-甲氧基-2-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)-(6-叔丁基-2-甲基-4-苯基-1H-茛-1-基)二氯化锆。尽管具有良好的性能,但基于本参考文献的催化剂在聚丙烯均聚物熔融温度 and 低MFR下的生产率方面受到限制。此外,催化剂的整体生产率仍有待提高。

[0016] WO 2015/158790尤其公开了配合物[二甲基硅烷二基[6-叔丁基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-2-甲基茛-1-基]-[4-(3,5-二叔丁基苯基)-2-甲基-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆],并且描述了该配合物在以溶液法形成乙烯/1-辛烯共聚物中的用途。

[0017] WO 2018/122134尤其描述了配合物外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆,其经MAO活化并负载在二氧化硅上。

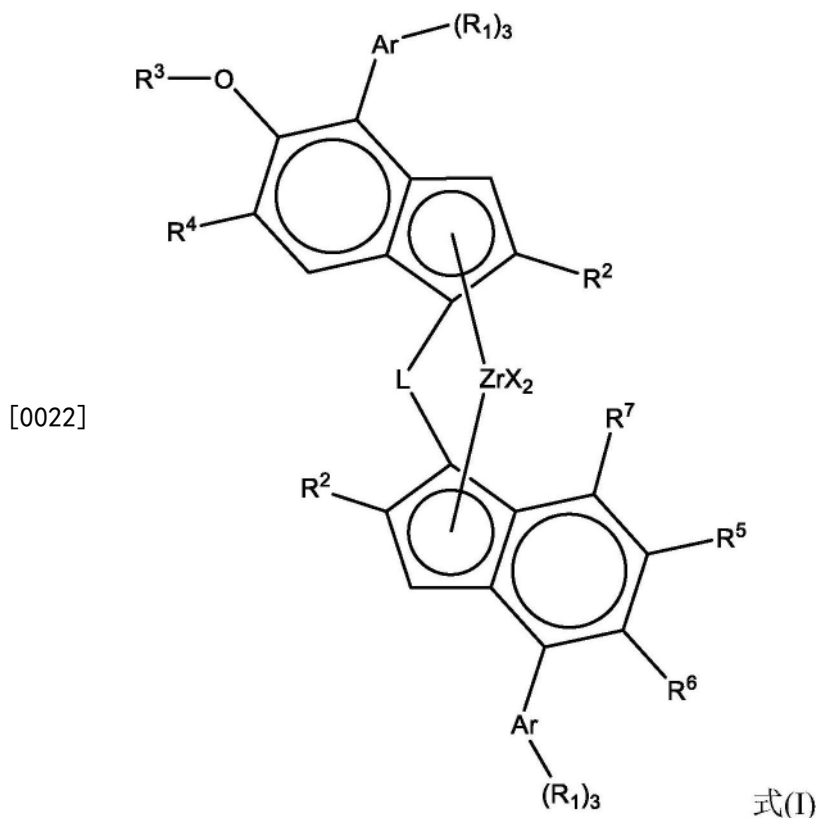
[0018] 尽管在茂金属催化剂领域已经做了大量工作,但仍然留有一些问题,主要与催化剂的生产率或活性有关,尤其是在多级聚合工艺中,因为已经发现生产率或活性相对较低,特别是在生产低熔融指数(MI)(即高分子量, M_w)的聚合物时。

[0019] 本发明人已鉴定出一种由特定类别的茂金属催化剂与含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的组合组成的负载型催化剂体系,该催化剂体系与本领域中已知的体系相比具有改进的聚合行为、更高的催化剂生产率、在丙烯均聚物、丙烯无规共聚物和多相丙烯共聚物的生产中改进的性能,使可生产高 M_w 的丙烯-乙烯共聚物,因而对于丙烯无规共聚物,尤其是丙烯-乙烯无规共聚物,以及合适地多相丙烯共聚物的生产来说是理想的。特定的催化剂体系在丙烯聚合物的设计中较现有技术的催化剂体系而提供更高的灵活性/自由度。

发明内容

[0020] 从一个方面来看,本发明提供了一种负载型催化剂体系,其包括

[0021] (i) 式(I)的茂金属配合物:



[0023] 其中

[0024] 每个X独立地为 σ -供体配体，

[0025] L是碳、硅或锆基二价桥，其中一个或两个主链原子连接所述配体；

[0026] 每个Ar是具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基，例如苯环或5元或6元杂芳基；

[0027] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团，其中Y是 C_{1-10} -烃基，并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的碳的环的部分，

[0028] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8 、 $-R^8$ 基团，其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基、 C_{3-8} -环烷基、 C_{6-10} -芳基，或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的杂芳基，且 R^8 为H或 C_{1-6} 烷基；

[0029] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基；

[0030] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

[0031] R^5 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基；

[0032] R^6 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基；或

[0033] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环，其任选地被n个基团 R^{10} 取代，n为0至4；

[0034] 每个 R^{10} 相同或不同并且可以是 C_1-C_{20} -烃基，或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基；

[0035] R^7 是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基，例如苯基环或5元或6元杂芳基；

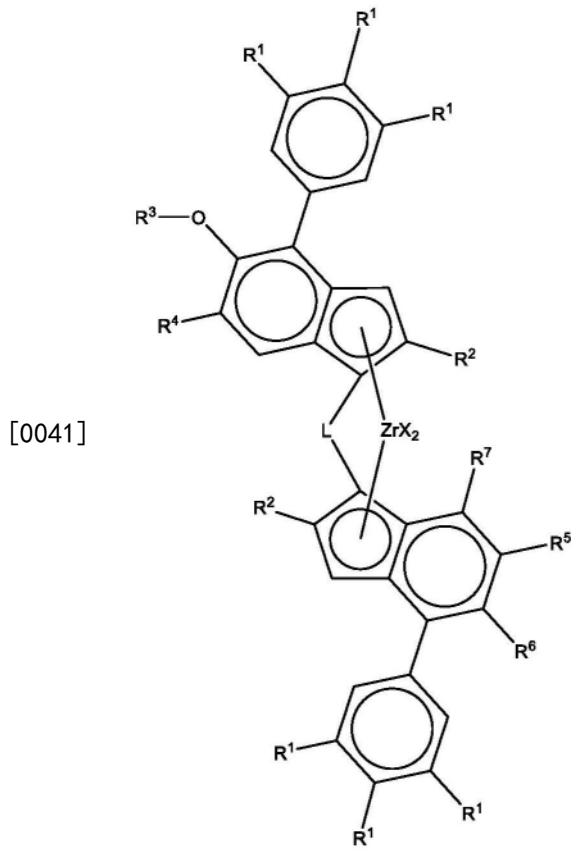
[0036] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基;

[0037] (ii) 助催化剂体系,其包含含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂,

[0038] (iii) 无机多孔载体。

[0039] 从一个方面来看,本发明提供了一种负载型催化剂体系,其包括

[0040] (i) 式(II)的茂金属配合物:



[0042] 其中每个X独立地为 σ -供体配体,

[0043] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个 R' 独立地为氢原子或任选地包含一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 C_1-C_{20} -烃基,或任选地两个 R' 基团结合在一起可以形成环,

[0044] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基,并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的苯基碳的环的部分,

[0045] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{3-8} -环烷基、 C_{6-10} -芳基,

[0046] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基,

[0047] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0048] R^5 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基;

[0049] R^6 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基;或

- [0050] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被 n 个基团 R^{10} 取代, n 为0至4;
- [0051] 每个 R^{10} 相同或不同并且可以是 C_1 - C_{20} -烷基,或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1 - C_{20} -烷基;
- [0052] R^7 是H或直链或支链 C_1 - C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有6至20个碳原子的芳基或杂芳基,每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1 - C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烷基,
- [0053] (ii) 助催化剂体系,其包含含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂;和
- [0054] (iii) 二氧化硅载体。
- [0055] 在另一方面,本发明涉及一种使用如前所定义的特定催化剂体系生产丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物的方法。
- [0056] 根据本发明的催化剂体系尤其适用于包括至少两个串联的反应器且包括至少一个气相聚合步骤的多级工艺。
- [0057] 从另一方面来看,本发明提供了如上文所定义的催化剂体系在烯烃聚合中用于形成丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物的用途,所述多相丙烯共聚物包含基质聚丙烯均聚物和分散在所述基质(M)中的无定形丙烯共聚物(A)。
- [0058] 通过使用本发明的催化剂体系,可以获得非常高的活性,例如在多级聚合方法中,尤其是在气相聚合步骤中,且甚至是在第二气相聚合步骤中(如果存在),其远高于具有不同取代模式的类似催化剂的活性。在第一气相和可选的第二气相中具有高活性的优点不仅在于工艺的总生产率更高,而且在于可实现范围的聚合物特性:例如,更高的气相分配允许生产具有更宽分子量分布的聚丙烯。在多相丙烯共聚物的情况下,气相分配的控制允许操控聚合物的二甲苯可溶物含量,即其物理和机械特性。
- [0059] 此外,与没有含硼助催化剂的催化剂体系相比,本发明的催化剂体系(尤其是含有MAO和硼酸盐作为助催化剂)显示出更高的生产率,尤其是在聚丙烯与乙烯的共聚物的生产中。这种效果出人意料地随着乙烯添加量的增加而增加,并且可以由不等式(I)表示:
- [0060] Δ 生产率 $[\text{kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{cat}}]>10 \times C_2$ [重量%]
- [0061] 其中 Δ 生产率是在严格相当的条件下的丙烯-乙烯共聚反应中,在单体进料中的给定乙烯浓度下,茂金属-MAO-硼酸盐催化剂的生产率与茂金属-MAO催化剂的生产率之间的差异。
- [0062] 定义
- [0063] 在整个描述中,使用以下定义。
- [0064] 术语“ C_{1-20} 烷基”包括 C_{1-20} -烷基、 C_{2-20} -烯基、 C_{2-20} -炔基、 C_{3-20} -环烷基、 C_{3-20} -环烯基、 C_{6-20} -芳基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{7-20} -芳烷基或这些基团的混合物,例如被烷基取代的环烷基。直链和支链烷基不能含有环状单元。脂族烷基不能含有芳基环。
- [0065] 除非另有说明,否则优选的 C_{1-20} 烷基为 C_{1-20} 烷基、 C_{4-20} 环烷基、 C_{5-20} 环烷基-烷基、 C_{7-20} 烷芳基、 C_{7-20} 芳烷基或 C_{6-20} 芳基,尤其是 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基或 C_{7-12} 芳烷基,例如 C_{1-8} 烷基。最特别优选的烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、 C_{5-6} -环烷基、环己基甲基、苯基或苄基。
- [0066] 当涉及复合的定义时,术语“卤代”包括氟、氯、溴和碘基团,尤其是氯或氟基团。
- [0067] 包括“一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子”的任何基团优选是指O、S

或N。N基团可作为-NH-或-NR”-存在,其中R”是C1-C10烷基。例如,可以有1至4个杂原子。包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的基团也可以是烷氧基,例如C1-C10-烷氧基。

[0068] 金属离子的氧化状态主要由所讨论的金属离子的性质和每个金属离子的个别氧化状态的稳定性决定。

[0069] 应当理解,在本发明的配合物中,金属离子M通过配体X配位以满足金属离子的化合价并填充其可用的配位位点。这些 σ -配体的性质可以有很大差异。

[0070] 术语杂芳基定义芳族单环或多环基团,其中一个或多个属于周期表第14-16族的杂原子存在于一个或多个环中。此类基团可包含3至20个碳原子和一个或多个选自O、S和N的杂原子。

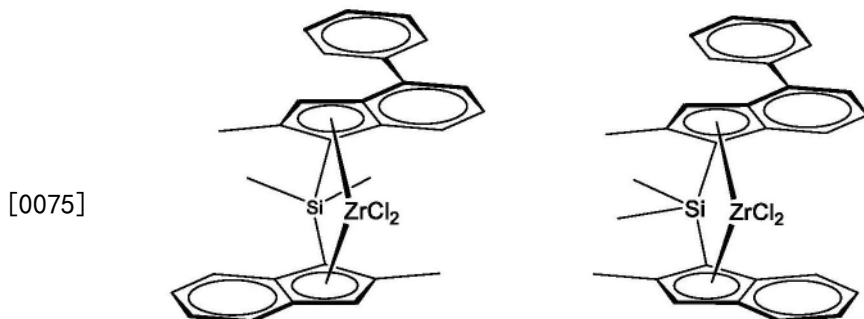
[0071] 催化剂活性在本申请中的定义为每小时每克催化剂产生的聚合物的量。催化剂茂金属活性在本文中的定义为每小时每克茂金属产生的聚合物的量。术语生产率有时也用于指示催化剂活性,尽管在本文中它表示每单位重量催化剂所产生的聚合物的量。

[0072] 除非另有说明,否则本文所用的术语“分子量”是指重均分子量Mw。

具体实施方式

[0073] 本发明涉及一种新型、改进的负载型催化剂体系,其包含特定类别的茂金属配合物以及含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂,且因此涉及用于丙烯聚合的理想催化剂体系。本发明的茂金属催化剂配合物是对称的或不对称的。不对称简单来说就是指配位到茂金属过渡金属中心的两个茚基配体不同,即每个配体具有一组化学上不同的取代基。就此而言,茚基配体的定义还包括引达省基。

[0074] 本发明的茂金属催化剂配合物可以是反式构型的手性、外消旋桥接双茚基茂金属。本发明的茂金属可以是C2-对称型或C1-对称型。当它们是C1对称型时,它们仍然保持伪C2对称,因为它们在金属中心附近保持C2对称,尽管不在配体外围。由于它们的化学性质,在配合物的合成过程中会形成内消旋形式和外消旋对映异构体对(在C2对称配合物的情况下)或反式和顺式对映异构体对(在C1对称配合物的情况下)。出于本发明的目的,外消旋-反式是指两个茚基配体在相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面的相反方向上取向,而外消旋-顺式是指两个茚基配体在相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面的相同方向上取向,如下所示。



外消旋反式

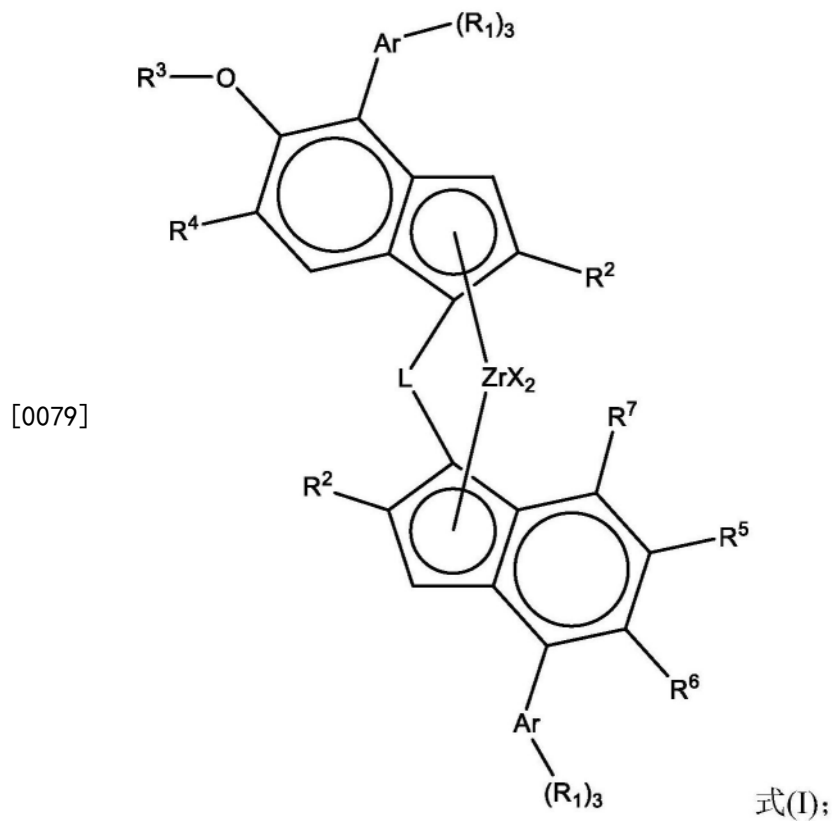
外消旋顺式

[0076] 式(I)和任何子式旨在涵盖顺构型和反构型。优选的茂金属催化剂配合物是反构

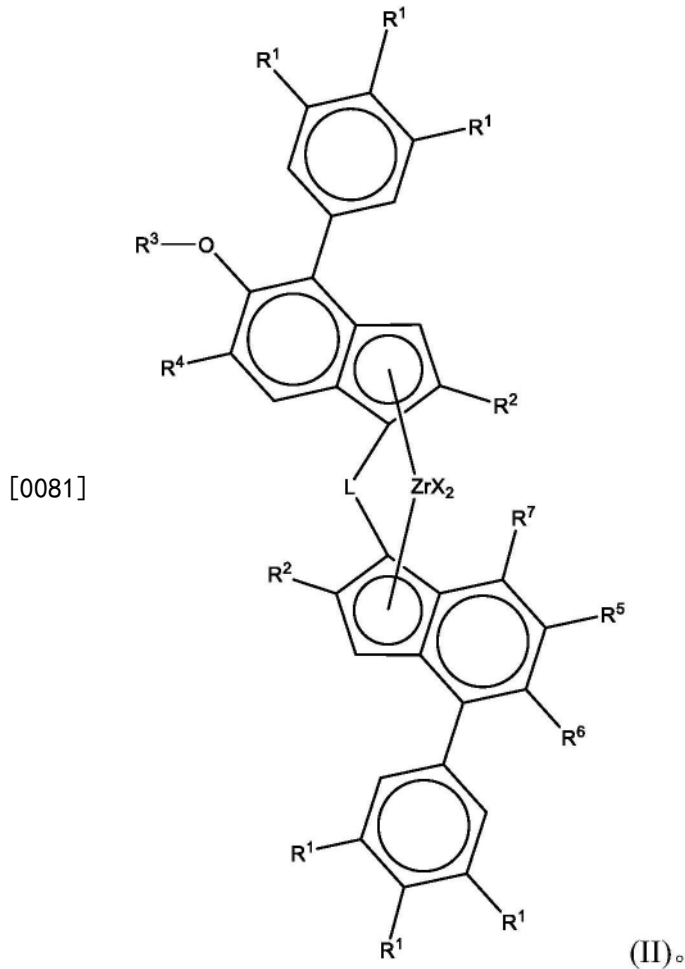
型的。

[0077] 本发明的茂金属催化剂配合物可用作外消旋-反式异构体。理想地,因此至少95摩尔%,例如至少98摩尔%,尤其是至少99摩尔%的茂金属催化剂配合物为外消旋-反式异构体形式。

[0078] 在本发明的茂金属催化剂配合物中,适用以下优选项。根据本发明的茂金属催化剂配合物为式(I)



[0080] 优选为式(II)



[0082] 在本发明的任何结构式中,适用以下优选特征。

[0083] 每个X独立地为 σ -供体配体。因此,每个X可以相同或不同,并且优选为氢原子、卤原子、直链或支链、环状或非环状 C_{1-20} -烷基或-烷氧基、 C_{6-20} -芳基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{7-20} -芳烷基;任选地包含一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子。

[0084] 术语卤素包括氟、氯、溴和碘基团,优选为氯基团。术语“属于元素周期表第14-16族的杂原子”包括例如Si、N、O或S。

[0085] 更优选地,每个X独立地为氢原子、卤原子、直链或支链 C_{1-6} -烷基或 C_{1-6} -烷氧基、苯基或苄基。

[0086] 还更优选地,每个X独立地为卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基。

[0087] 最优选地,每个X独立地为氯、苄基或甲基。

[0088] 优选地,两个X基团相同。

[0089] 两个X基团的最优选选项是两个氯离子、两个甲基或两个苄基。

[0090] L是基于碳、硅或锆的二价桥。在两个配体之间有一个或两个主链连接原子,例如,诸如配体-C-配体(一个主链原子)或配体-Si-Si-配体(两个主链原子)的结构。

[0091] 桥接原子可以携带其他基团。例如,合适的桥接配体L选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$,其中每个 R' 独立地为氢原子或任选地包含一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 C_1-C_{20} -烃基,或任选地两个 R' 基团结合在一起可

以形成环。在一个实施方案中, R' 可以是被具有1至10个碳原子的烷氧基取代的具有1至10个碳原子的烷基。

[0092] 术语“属于周期表第14-16族的杂原子”包括例如Si、N、O或S。

[0093] 优选地, L是 $-R'_2Si-$ 、亚乙基或亚甲基。

[0094] 在式 $-R'_2Si-$ 中, 每个R' 优选独立地为 C_1-C_{20} 烃基。术语 C_{1-20} “烃基”因此包括 C_{1-20} -烷基、 C_{2-20} -烯基、 C_{2-20} -炔基、 C_{3-20} -环烷基、 C_{3-20} -环烯基、 C_{6-20} -芳基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{7-20} -芳烷基或当然这些基团的混合物, 例如被烷基取代的环烷基。除非另有说明, 否则优选的 C_{1-20} -烃基是 C_{1-20} -烷基、 C_{4-20} -环烷基、 C_{5-20} -环烷基-烷基、 C_{7-20} -烷芳基、 C_{7-20} -芳烷基或 C_{6-20} -芳基。

[0095] 在一个实施方案中, 式 $-R'_2Si-$ 代表硅杂环烷二基, 例如硅杂环丁烷、硅杂环戊烷或9-硅杂芴。

[0096] 优选地, 两个R' 基团相同。如果R' 是 C_1-C_{10} -烃基或 C_6-C_{10} -芳基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、 C_{3-8} -环烷基、环己基甲基、苯基或苄基, 则是优选的, 更优选地, 两个R' 都是 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基或 C_6 -芳基, 且最优选地, 两个R' 都是甲基或一个是甲基, 另一个是环己基。最优选地, 桥是 $-Si(CH_3)_2-$ 。

[0097] Ar是具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基, 例如苯环或5元或6元杂芳基环。Ar优选为苯基或5元或6元杂芳基环, 例如呋喃基、噻吩基或吡啶基环。然而, 如果Ar基团是苯基, 则是优选的。

[0098] 优选地, 当Ar基团为苯基时, R_1 取代基位于环的3, 4, 5-位置(其中1-位置连接到茛基环)。

[0099] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 烷芳基或 C_{6-20} 芳基或OY基团, 其中Y是 C_{1-10} 烃基, 并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的苯基碳的环的部分。

[0100] 优选地, 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢, 或直链或支链 C_1-C_6 -烷基, 例如甲基或叔丁基。

[0101] 例如, 可能的是, Ar环(例如苯基环)是未被取代的(即所有3个 R^1 都是氢), 或仅在对位被取代, 如4'-叔丁基苯基, 或在3'和5'位置被二取代, 如3', 5'-二甲基苯基或3', 5'-二叔丁基苯基。

[0102] 此外, 可能的是, 两个苯基环具有相同的取代模式或两个苯基环具有不同的取代模式。

[0103] 因此, 优选的是一个或两个 R^1 基团是H。如果两个 R^1 基团是H, 则剩余的 R^1 基团优选在对位。如果一个 R^1 基团是H, 则剩余的 R^1 基团优选在间位。

[0104] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8-R^8 基团, 其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基、 C_{3-8} -环烷基、 C_{6-10} -芳基, 任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的杂芳基, 且 R^8 为H或 C_{1-6} 烷基。

[0105] 优选地, R^8 是H或甲基, 尤其是H。

[0106] 优选地, 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团, 其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基、 C_{3-8} -环烷基、 C_{6-10} -芳基。

[0107] 优选地, 两个 R^2 相同并且是 CH_2-R^8 基团, 其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-C_4 -烷基, 更优

选地,两个 R^2 相同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-C_3 -烷基。最优选地,两个 R^2 都是甲基。

[0108] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基。

[0109] R^3 优选为直链或支链 C_1-C_6 -烷基或 C_{6-20} -芳基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基,优选为直链 C_1-C_4 -烷基,更优选为 C_1-C_2 -烷基,最优选为甲基。

[0110] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0111] 优选地,每个 R^9 相同或不同,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_4 -烷基,更优选地, R^9 相同并且是 C_1-C_2 -烷基。最优选地, R^4 是叔丁基,且因此所有 R^9 基团都是甲基。

[0112] 在本发明的一个实施方案中, R^5 和 R^6 独立地相同或可以不同并且是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} 烃基,例如烷氧基,例如 C_1-C_{10} -烷氧基。

[0113] 优选地, R^5 和 R^6 独立地相同或可以不同并且是氢或直链或支链 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基。

[0114] 更优选地, R^5 和 R^6 独立地相同或可以不同并且是氢或直链或支链 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基。

[0115] 在另一个实施方案中, R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被 n 个基团 R^{10} 取代, n 为0至4,优选为0或2,更优选为0;其中每个 R^{10} 可以相同或不同,并且可以是 C_1-C_{20} -烃基,或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} 烃基;优选为直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0116] R^7 是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基。

[0117] 优选地, R^7 是H或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有6至10个碳原子的芳基,更优选地, R^7 是H或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基。

[0118] 如果 R^7 是任选地被取代的具有6至10个碳原子的芳基,例如苯基,则每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y为 C_{1-10} -烃基。如果 R^7 不是H,则是最优选的。

[0119] 如果 R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基,则是最优选的,更优选地, R^7 是被1至2个基团 R^{11} 取代的苯基。

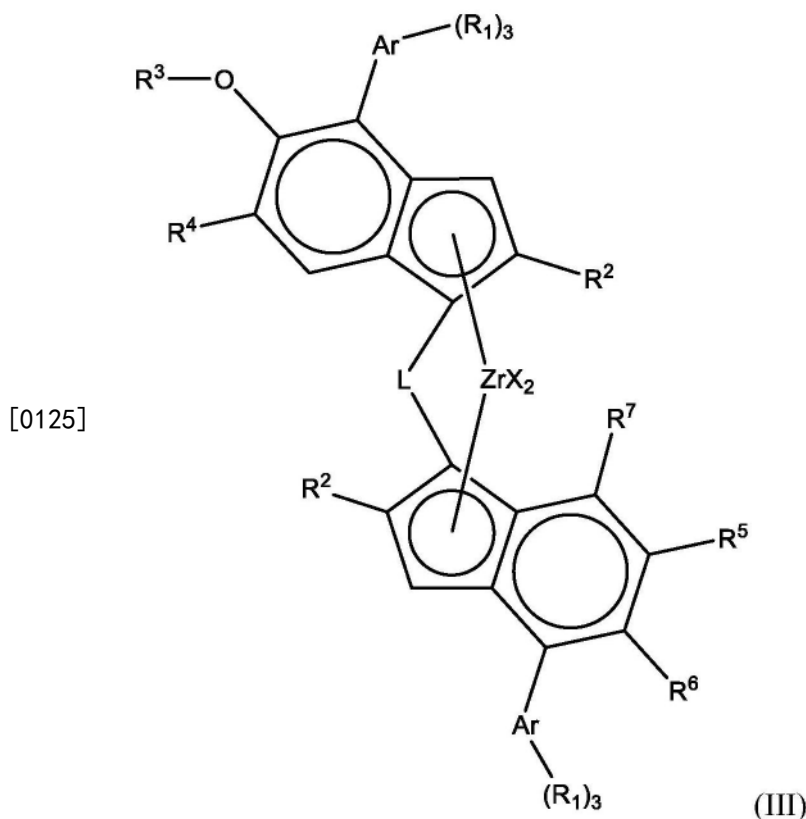
[0120] 当 R^7 不是H并且尤其当 R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基时,茂金属配合物是新的并且其本身形成本发明的另一方面。

[0121] 优选地,每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基或 C_{6-20} -芳基或OY-基团,其中Y是 C_{1-4} -烃基。更优选地,每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢或直链或支链 C_1-C_4 -烷基或OY-基团,其中Y是 C_{1-4} -烃基。甚至更优选地,每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基或甲氧基,尤其是氢、甲基或叔丁基。甚至更优选地,每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是甲基、乙基、异丙基、叔丁基或甲氧基,尤其是甲基或叔丁基。

[0122] 如果芳基(例如苯基)被取代,则其优选被1或2个 R^{11} 基团(例如非H的 R^{11} 基团)取代。

[0123] 如果配体上的4-位基团和配体上的 R^7 基团相同,则是最优选的。因此,如果 R^7 是3,5-二甲基苯基,则配体的位置4处的基团应该是3,5-二甲基苯基。当环是引达省基环时,尤其如此。

[0124] 在一个更优选的实施方案中,茂金属配合物可以是式(III)



[0126] 每个X独立地为 σ -供体配体,

[0127] L是碳、硅或锆基二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体;

[0128] 每个Ar是具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基,例如苯环或5元或6元杂芳基环;

[0129] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基,并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的碳的环的部分,

[0130] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8 、 $-R^8$ 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基、 C_{3-8} -环烷基、 C_{6-10} -芳基,或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的杂芳基,且 R^8 为H或 C_{1-6} 烷基;

[0131] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基;

[0132] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基;

[0133] R^5 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基;

[0134] R^6 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基;或

[0135] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被n个基团 R^{10} 取代,n为0至4;

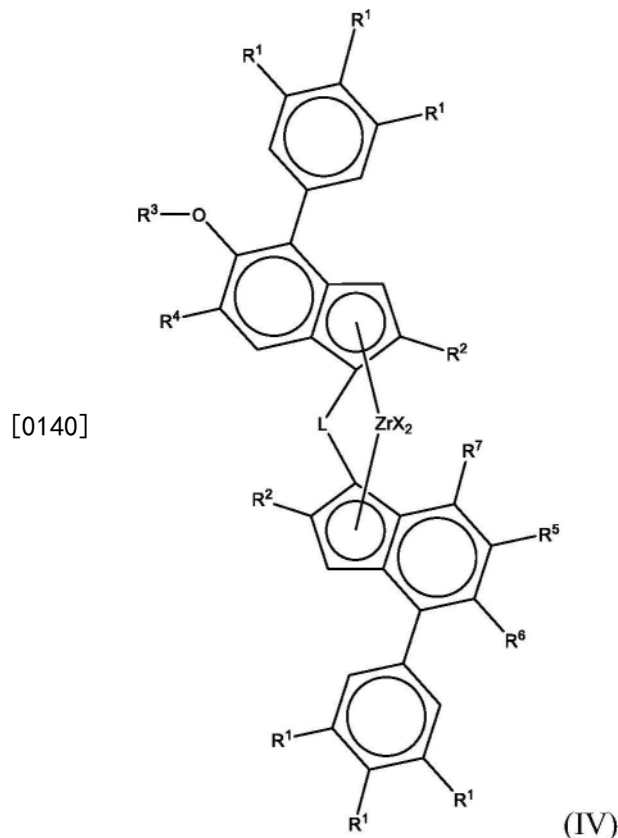
[0136] 每个 R^{10} 相同或不同并且可以是 C_1-C_{20} -烃基,或任选地包含一个或多个属于元素周

期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基；

[0137] R^7 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基,例如苯基环或5元或6元杂芳基环,

[0138] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基。

[0139] 在一个更优选的实施方案中,茂金属配合物可以是式(IV)



[0141] 每个X独立地为 σ -供体配体,

[0142] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个 R' 独立地为氢原子或任选地包含一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 C_1-C_{20} -烃基,或任选地两个 R' 基团结合在一起可以形成环,

[0143] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基,并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的苯基碳的环的部分,

[0144] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{3-8} -环烷基、 C_{6-10} -芳基,

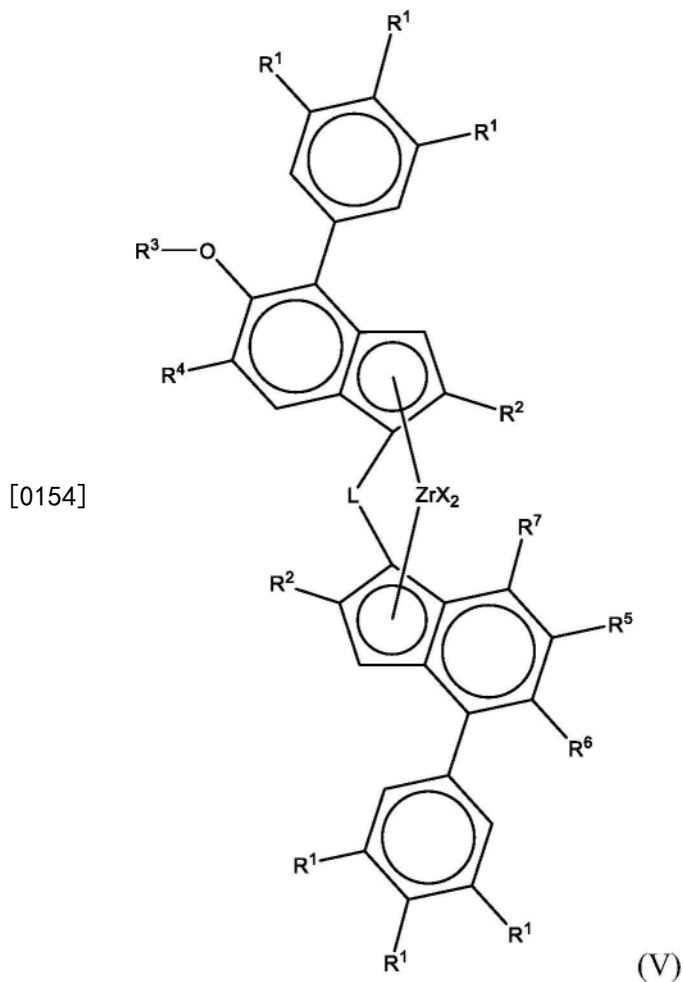
[0145] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基,

[0146] R^4 是C(R^9)₃基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0147] R^5 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基;

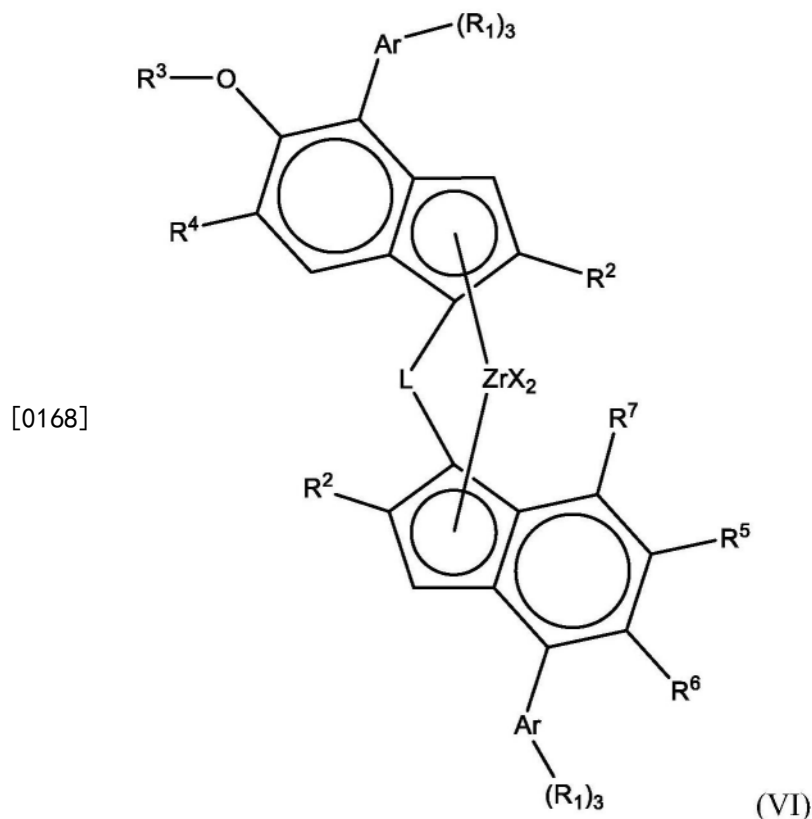
[0148] R^6 是氢或任选地包含来自元素周期表第14-16族的一个或多个杂原子的脂族 C_1-C_{20} -烃基;或

- [0149] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被 n 个基团 R^{10} 取代, n 为0至4;
- [0150] 每个 R^{10} 相同或不同并且可以是 C_1-C_{20} -烃基,或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基;
- [0151] R^7 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有6至20个碳原子的芳基或杂芳基,
- [0152] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基。
- [0153] 在一个更优选的实施方案中,茂金属配合物可以是式(V)



- [0155] 每个X独立地为 σ -供体配体,
- [0156] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥,其中每个 R' 独立地为氢原子或任选地包含一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 C_1-C_{20} -烃基,或任选地两个 R' 基团结合在一起可以形成环,
- [0157] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 烷芳基或 C_{6-20} 芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} 烃基,并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的苯基碳的环的部分,
- [0158] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{6-10} 芳基,
- [0159] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基,

- [0160] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,
 [0161] R^5 是氢;
 [0162] R^6 是氢;或
 [0163] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被 n 个基团 R^{10} 取代, n 为0至4;
 [0164] 每个 R^{10} 相同或不同并且可以是 C_1-C_{20} -烃基,或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基;
 [0165] R^7 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的芳基,
 [0166] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_{6-20} -芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} -烃基。
 [0167] 在一个更优选的实施方案中,茂金属配合物可以是式(VI)



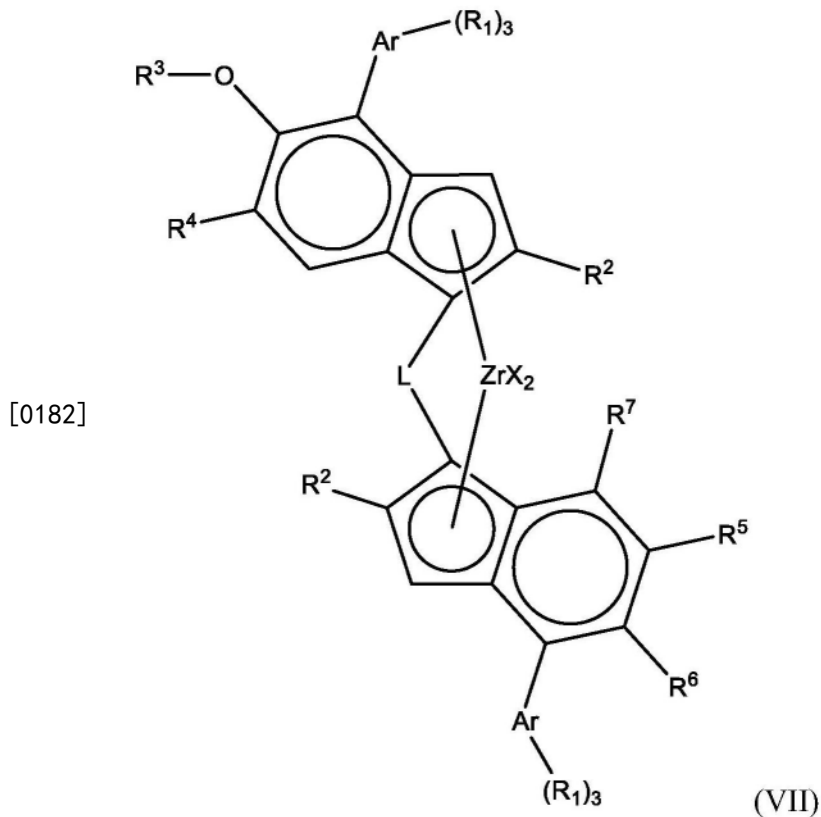
- [0169] 每个X独立地为 σ -供体配体,
 [0170] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥;其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基-O- C_{1-10} 烷基或 C_6 -芳基;
 [0171] 每个Ar是苯基环或5元或6元杂芳基环;
 [0172] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基,
 [0173] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8 、 $-R^8$ 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基,且 R^8 是H或 C_{1-6} -烷基;
 [0174] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} -芳烷基、 C_{7-20} -烷芳基或 C_6-C_{20} -芳基;
 [0175] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基;
 [0176] R^5 是氢;
 [0177] R^6 是氢;或

[0178] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

[0179] R^7 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基或任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的具有3至20个碳原子的芳基或杂芳基，例如任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环或5元或6元杂芳基环；且

[0180] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0181] 在一个更优选的实施方案中，茂金属配合物可以是式(VII)



[0183] 每个X独立地为 σ -供体配体，

[0184] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥；其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 $C_{5,6}$ -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 C_6 -芳基；

[0185] 每个Ar是苯基环或5元或6元杂芳基环；

[0186] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

[0187] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CHR^8 、 $-R^8$ 基团，其中 R^8 是H或直链或支链 C_{1-6} -烷基，且 R^8 是H或 C_{1-6} 烷基；

[0188] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

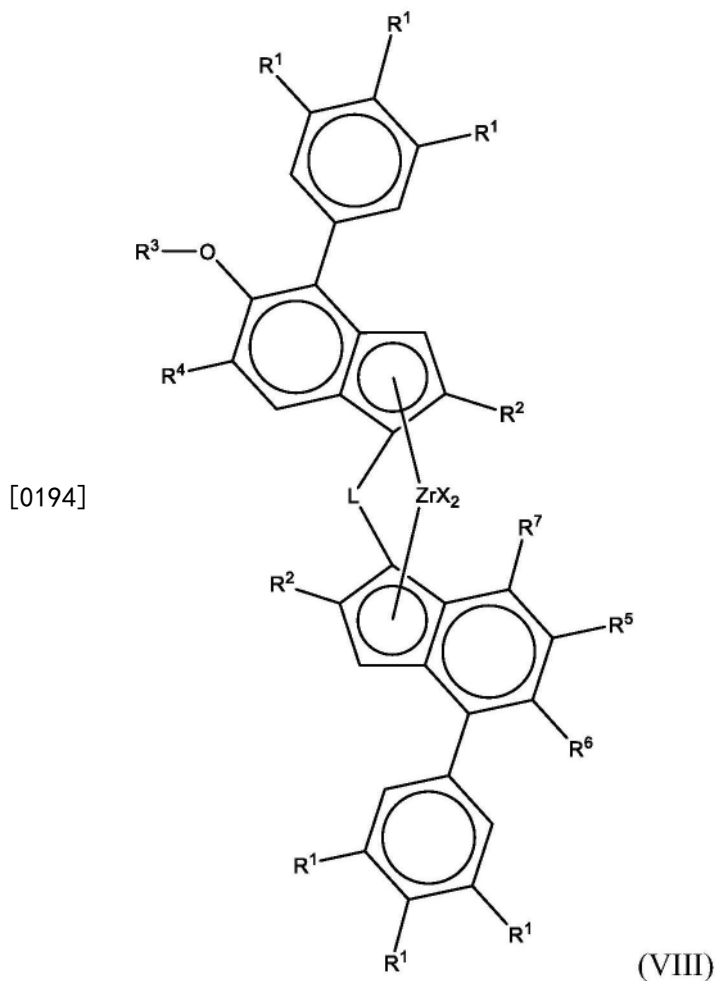
[0189] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

[0190] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

[0191] R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环或5元或6元杂芳基环；且

[0192] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0193] 在一个更优选的实施方案中，茂金属配合物可以是式(VIII)



[0195] 每个X独立地为 σ -供体配体，

[0196] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥；其中每个R'独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基-O- C_{1-10} 烷基或 C_6 -芳基；

[0197] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

[0198] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团，其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-6 -烷基，

[0199] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

[0200] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

[0201] R^5 是氢；

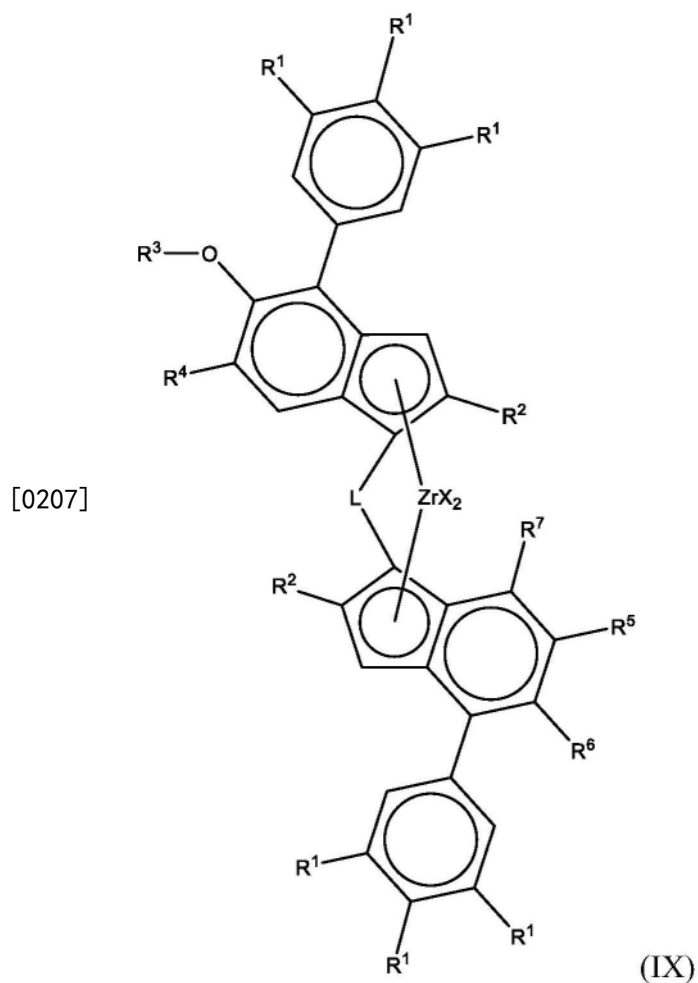
[0202] R^6 是氢；或

[0203] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

[0204] R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环，

[0205] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0206] 在一个更优选的实施方式中，茂金属配合物可以是式(IX)



[0208] 每个X独立地为 σ -供体配体，

[0209] L是 $-R'_2Si-$ ；其中每个R'独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 C_6 -芳基；

[0210] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基；

[0211] 每个 R^2 是甲基；

[0212] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

[0213] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基，

[0214] R^5 是氢；

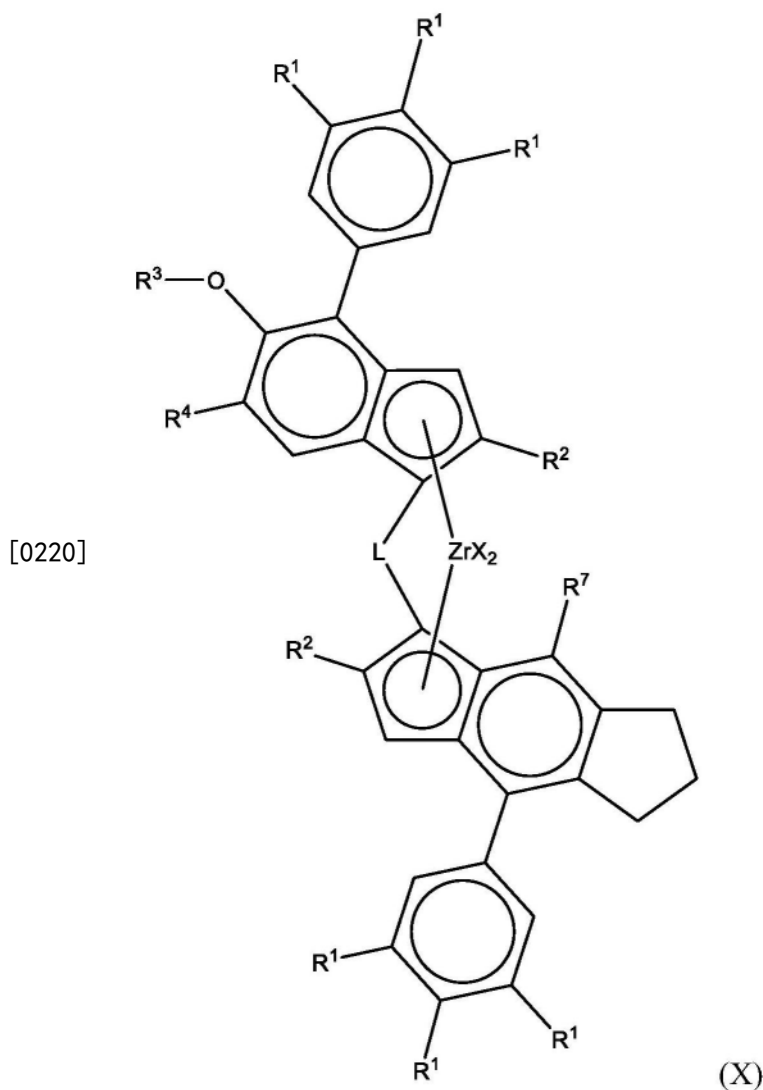
[0215] R^6 是氢；或

[0216] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环；

[0217] R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环，

[0218] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0219] 在一个更优选的实施方案中，茂金属配合物可以是式(X)



[0221] 每个X独立地为 σ -供体配体,

[0222] L是 $-R'_2Si-$;其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 C_6 -芳基;

[0223] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基;

[0224] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-6 -烷基;

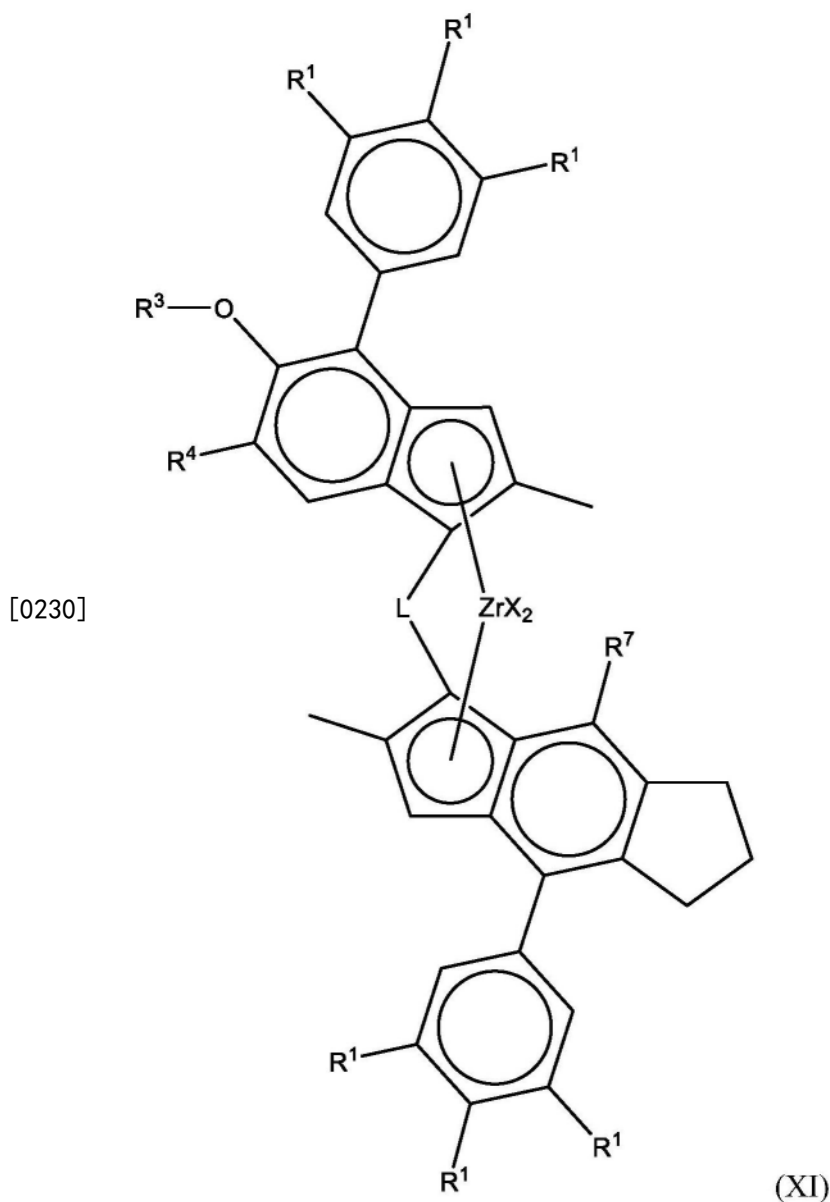
[0225] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0226] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0227] R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环,

[0228] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0229] 在一个更优选的实施方式中,茂金属配合物可以是式(XI)



[0231] 每个X独立地为 σ -供体配体,例如卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基,

[0232] L是 $-R'_2Si-$;其中每个 R' 独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_{5-6} -环烷基、 C_{1-10} -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 C_6 -芳基;

[0233] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基;

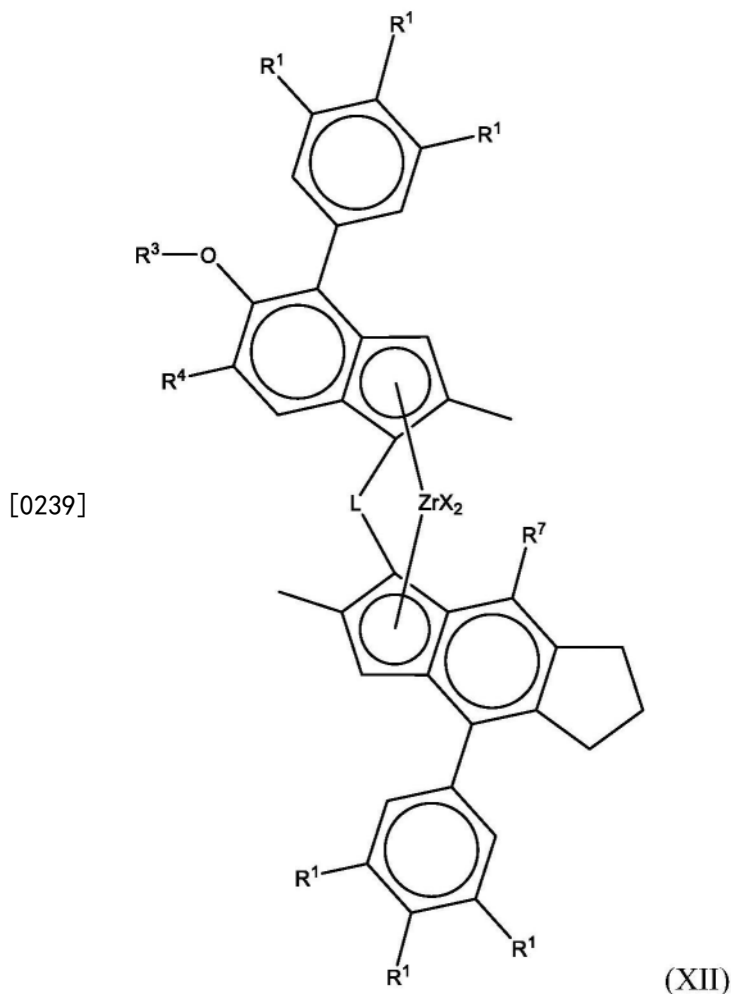
[0234] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0235] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0236] R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环,

[0237] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0238] 在一个更优选的实施方案中,茂金属配合物可以是式(XII)



[0240] 每个X独立地为 σ -供体配体,例如卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基,

[0241] L是 $-Me_2Si-$,

[0242] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基;

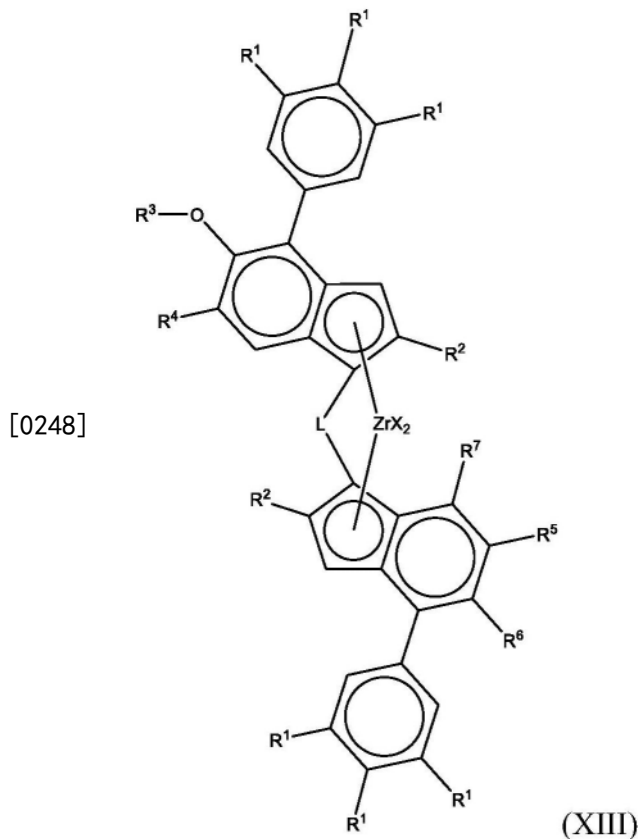
[0243] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0244] R^4 是 $C(R^9)$ 3基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0245] R^7 是任选地被1至3个基团 R^{11} 取代的苯基环,

[0246] 每个 R^{11} 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基。

[0247] 在一个实施方案中,茂金属配合物可以是式(XIII)



[0249] 每个X独立地为 σ -供体配体,

[0250] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个R'独立地为氢原子或任选地包含一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 C_1-C_{20} -烃基,或任选地两个R'基团结合在一起可以形成环,

[0251] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 烷芳基或 C_{6-20} 芳基或OY基团,其中Y是 C_{1-10} 烃基,并且任选地两个相邻的 R^1 基团可以是包括它们所键合的苯基碳的环的部分,

[0252] 每个 R^2 独立地相同或可以不同并且是 CH_2-R^8 基团,其中 R^8 是H或直链或支链 C_1-6 -烷基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{6-10} 芳基,

[0253] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 烷芳基或 C_6-C_{20} 芳基,

[0254] R^4 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0255] R^5 和 R^6 可以一起形成5元饱和碳环,其任选地被n个基团 R^{10} 取代,n为0至4;

[0256] 每个 R^{10} 相同或不同并且可以是 C_1-C_{20} -烃基,或任选地包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 C_1-C_{20} -烃基;且

[0257] R^7 是H;

[0258] 特别地其中

[0259] 每个X独立地为 σ -供体配体,例如卤原子、直链或支链 C_{1-4} -烷基或 C_{1-4} -烷氧基、苯基或苄基,

[0260] L是 $-Me_2Si-$,

[0261] 每个 R^1 独立地相同或可以不同并且是氢、直链或支链 C_1-C_6 -烷基;

[0262] R^3 是直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0263] R^4 是C(R^9) 3基团,其中 R^9 为直链或支链 C_1-C_6 -烷基,

[0264] R^7 是H。

[0265] 本发明的特定配合物包括:

[0266] 外消旋-二甲基硅烷二基双[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、

[0267] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛-1-基][2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、

[0268] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛-1-基][2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、

[0269] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、

[0270] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(4'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、

[0271] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆、

[0272] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆。

[0273] 为避免疑问,上文提供的取代基的任何狭义定义可与任何其他取代基的任何其他广义或狭义定义组合。

[0274] 在以上公开内容中,当给出取代基的狭义定义时,该狭义定义被视为与本申请中其他取代基的所有广义和狭义定义一起公开。

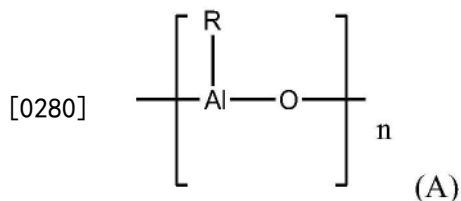
[0275] 形成配合物以及因此形成本发明的催化剂所需的配体可以通过任何方法合成,并且技术熟练的有机化学家将能够设计用于制造必要配体材料的各种合成方案。例如W02007/116034公开了必要的化学。合成方案通常也可以在W02002/02576、W02011/135004、W02012/084961、W02012/001052、W02011/076780、W02015/158790和W02018/122134中找到。实施例部分还为技术人员提供了足够的指导。

[0276] 助催化剂

[0277] 为了形成活性催化种类,通常需要使用本领域众所周知的助催化剂。

[0278] 根据本发明,包含含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的助催化剂体系与以上定义的茂金属催化剂配合物组合使用。

[0279] 铝氧烷助催化剂可以为式(A)的铝氧烷助催化剂



[0281] 其中n为6至20,并且R具有以下含义。

[0282] 铝氧烷是在有机铝化合物(例如式 AlR_3 、 AlR_2Y 和 $Al_2R_3Y_3$ 的有机铝化合物)的部分水解时形成,其中R可以是例如 C_1-C_{10} -烷基,优选为 C_1-C_5 -烷基,或 C_3-C_{10} -环烷基、 C_7-C_{12} -芳烷基或-烷芳基和/或苯基或萘基,且其中Y可以是氢、卤素,优选为氯或溴,或 C_1-C_{10} -烷氧基,优选为甲氧基或乙氧基。所得的含氧铝氧烷通常不是纯化合物,而是式(II)的低聚物的混合物。

[0283] 优选的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。由于根据本发明用作助催化剂的铝氧烷因其制备方式而非纯化合物,因此下文中铝氧烷溶液的摩尔浓度是基于它们的铝含量。

[0284] 根据本发明,含硼助催化剂也与铝氧烷助催化剂组合使用。

[0285] 受关注的含硼助催化剂包括式(B)的含硼助催化剂

[0286] BY_3 (B)

[0287] 其中Y相同或不同并且是氢原子、1至约20个碳原子的烷基、6至约15个碳原子的芳基、烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基,其各自在烷基中具有1至10个碳原子且在芳基中具有6至20个碳原子或具有氟。Y的优选实例是氟、三氟甲基、芳族氟化基团,例如对氟苯基、3,5-二氟苯基、五氟苯基、3,4,5-三氟苯基和3,5-二(三氟甲基)苯基。 BY_3 的优选选项是三氟硼烷、三(4-氟苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷、三(4-氟甲基苯基)硼烷、三(2,4,6-三氟苯基)硼烷、三(五氟苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷、三(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼烷和/或三(3,4,5-三氟苯基)硼烷。

[0288] 特别优选的是三(五氟苯基)硼烷。

[0289] 然而,优选使用硼酸盐。这些化合物通常含有式(C)的阴离子:

[0290] $(Z)_4B^-(C)$

[0291] 其中Z是任选被取代的苯基衍生物,所述取代基是卤代- C_{1-6} -烷基或卤代基团。优选的选项是氟代或三氟甲基。最优选地,苯基是全氟化的。

[0292] 这种离子助催化剂优选含有弱配位阴离子,例如四(五氟苯基)硼酸根或四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸根。

[0293] 合适的阳离子抗衡离子包括三苯基碳鎓离子和质子化胺或苯胺衍生物,例如甲基铵、苯铵、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯铵、二苯基铵、N,N-二甲基苯铵、三甲基铵、三乙基铵、三正丁基铵、甲基二苯基铵、吡啶鎓、对溴-N,N-二甲基苯铵或对硝基-N,N-二甲基苯铵。

[0294] 可根据本发明使用的优选离子化合物包括:四(五氟苯基)硼酸三丁基铵、四(三氟甲基苯基)硼酸三丁基铵、四(4-氟苯基)硼酸三丁基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基环己基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二(丙基)铵、四(五氟苯基)硼酸二(环己基)铵、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓或四(五氟苯基)硼酸二茂铁。优选的是四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基环己基铵或四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄基铵。

[0295] 令人惊讶地发现,某些含硼助催化剂是特别优选的。因此,用于本发明的优选硼酸盐包含三苯甲基(即三苯基碳鎓)离子。因此,特别优选使用 $Ph_3CB(PhF_5)_4$ 和其类似物。

[0296] 合适量的助催化剂将是技术人员熟知的。

[0297] 硼与茂金属的锆离子的进料量摩尔比可以在0.1:1至10:1mol/mol的范围内,优选

0.3:1至7:1,尤其是0.3:1至5:1mol/mol。甚至更优选地,硼与茂金属的锆离子的进料量摩尔比B/Zr为0.3:1至3:1。

[0298] 催化剂可包含10至100 μ mol锆/克二氧化硅/载体,和5至10mmol Al/克二氧化硅/载体。

[0299] 铝氧烷中的Al与茂金属的锆离子的摩尔比可以在1:1至2000:1mol/mol的范围内,优选10:1至1000:1,且更优选50:1至600:1mol/mol。

[0300] 催化剂体系

[0301] 如上所述的茂金属配合物与上述合适的助催化剂组合一起用作催化剂。

[0302] 本发明的催化剂体系以负载形式使用。所用的颗粒状载体材料是无机多孔载体,例如二氧化硅、氧化铝或混合氧化物如二氧化硅-氧化铝,特别是二氧化硅。

[0303] 优选使用二氧化硅载体。技术人员知道负载金属茂催化剂所需的程序。

[0304] 特别优选地,载体是多孔材料,以使得复合物可以装载到载体的孔隙中,例如使用与W094/14856、W095/12622、W02006/097497和EP1828266中描述的方法类似的方法。

[0305] 载体如二氧化硅载体的平均粒度通常可以为10至100 μ m。然而,已经证明,如果载体具有15-80 μ m,优选18-50 μ m的平均粒度,则可以获得特别的优势。

[0306] 载体例如二氧化硅载体的平均孔径可以在10至100nm的范围内并且孔隙体积为1至3mL/g。

[0307] 合适的载体材料的实例是例如由PQ Corporation生产和销售的ES757、由Grace生产和销售的Sylopol 948或由AGC Si-Tech Co.生产的SUNSPERA DM-L-303二氧化硅。

[0308] 载体可以在用于催化剂制备之前任选地经煅烧以达到最佳硅烷醇基团含量。这些载体的使用在本领域中是常规的。

[0309] 催化剂体系的制备

[0310] 有几种方法用于生产根据本发明的催化剂体系。在一个实施方案中,根据本发明的催化剂体系的制备包括以下步骤:

[0311] a) 在合适的烃溶剂如甲苯中使载体如二氧化硅载体与铝氧烷助催化剂反应并任选地进行随后的干燥,以获得经铝氧烷助催化剂处理的载体,

[0312] b) 在合适的烃溶剂如甲苯中使式(I)的茂金属配合物与铝氧烷助催化剂反应,

[0313] c) 将硼酸盐助催化剂添加到步骤b)中获得的溶液中,得到式(I)的茂金属配合物、硼酸盐助催化剂和铝氧烷助催化剂的溶液,其中所述硼酸盐助催化剂的添加量使得硼/锆的进料量达到0.1:1至10:1的摩尔比,

[0314] d) 将步骤c)中获得的溶液添加到步骤a)中获得的所述经铝氧烷助催化剂处理的载体中,其中步骤a)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的75.0重量%至97.0重量%且步骤b)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的3.0重量%至25.0重量%;和

[0315] e) 干燥由此获得的负载型催化剂体系。

[0316] 聚合反应

[0317] 在另一方面,本发明涉及一种使用如前所定义的特定催化剂体系生产丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物的方法。

[0318] 生产丙烯均聚物和丙烯无规共聚物的方法可以是单步聚合方法,例如本体聚合,

如在环管反应器中的聚合。丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物可以进一步在多级聚合方法中生产。优选地,尤其对于多相丙烯共聚物而言,该方法是包括气相聚合步骤的多级聚合方法。

[0319] 本发明方法中的聚合反应优选可以在至少一个液体浆料反应器中进行,或在至少两个或更多个(例如2、3或4个)聚合反应器中进行,其中至少一个反应器是气相反应器。该方法还可包括预聚合步骤。该预聚合步骤是聚合物合成中日常使用的常规步骤。

[0320] 在一个实施方案中,用于生产丙烯均聚物或丙烯无规共聚物的聚合方法采用与预聚合反应器组合的一个液体浆料反应器。

[0321] 在另一个实施方案中,尤其是对于生产多相丙烯共聚物以及丙烯无规共聚物而言,本发明的方法优选使用两个或三个主反应器,条件是至少一个反应器是气相反应器。理想地,本发明的多级方法采用在液体浆料中操作的第一反应器以及作为气相反应器的第二反应器和任选的第三反应器。该方法还可利用预聚合步骤。液体浆料反应可在环管反应器中进行。

[0322] 使用本发明催化剂体系的方法理想地适用于制备丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物,它们将如下更详细地定义。在多相丙烯共聚物中,均聚物或无规共聚物基质(M)与共聚无定形部分(即无定形丙烯-乙烯共聚物(A))组合形成本发明的多相共聚物。

[0323] 根据本发明,无定形丙烯-乙烯共聚物(A)是在气相反应器中形成。出于本发明的目的,无定形丙烯-乙烯共聚物(A)也称为乙烯-丙烯橡胶或EPR。

[0324] 在使用两个气相反应器的情况下,第一气相反应器可产生均聚物或共聚物组分,理想的是均聚物组分,由此来自该第一气相反应器的该聚合物组分形成聚合物的基质(M)的部分。

[0325] 对于液体浆料和气相共聚反应,所用的反应温度通常将在60至115°C(例如70至90°C)的范围内,对于气相反应,反应器压力通常将在10至25巴的范围内,而液体浆料聚合在更高的压力下(例如30至60巴)运行。停留时间通常将为0.25至8小时(例如0.5至4小时)。所用的气体将是单体,任选地与非反应性气体如氮气或丙烷混合。本发明的一个具体特征是聚合反应在至少60°C的温度下发生。出于本发明的目的,以液态单体形式进行的浆料聚合也称为本体步骤。

[0326] 通常,所用催化剂的量将取决于催化剂的性质、反应器类型和条件以及所需的聚合物产物特性。如本领域中众所周知的,氢可用于控制聚合物的分子量。

[0327] 不同反应器之间的生产分配可以发生变化。当使用两个反应器时,分配通常在30至70重量%对70至30重量%的本体对气相,优选为40至60重量%对60至40重量%。在使用三个反应器的情况下,优选地,每个反应器优选产生至少20重量%的聚合物,例如至少25重量%。在气相反应器中产生的聚合物的总和应该优选超过在本体步骤中产生的量。值在本体中可以为30至45重量%,且在气相反应器中可以为70至55重量%。

[0328] 本发明的茂金属催化剂体系具有优异的催化活性和良好的共聚单体响应。

[0329] 该催化剂体系还能够提供高重均分子量M_w的聚合物。

[0330] 此外,与不含硼酸盐助催化剂的催化剂体系相比,本发明的催化剂体系,尤其是含有MAO和硼酸盐助催化剂的催化剂体系,显示出更高的生产率,尤其是在聚丙烯与乙烯的共聚物的生产中。这种效果出人意料地随着乙烯添加量的增加而增加,并且可以由不等式(I)

表示:

[0331] Δ 生产率[kgPP/gcat] $>10 \times C_2$ [重量%]。

[0332] Δ 生产率是在严格相当(即相同)的条件下进行的丙烯-乙烯共聚反应中,在单体进料中的给定乙烯浓度下,茂金属-MAO-硼酸盐催化剂的生产率与茂金属-MAO催化剂的生产率之间的差异。 C_2 重量%是聚合物中乙烯的量。

[0333] 如果本发明的催化剂体系用于制造多相PP/EPR共混物,则是更优选的。这些反应器共混物可通过两个步骤(本体均聚丙烯(hPP)+气相乙烯丙烯橡胶)或三个步骤(本体hPP+气相hPP+气相EPR)生产。

[0334] 因此,从这方面来看,本发明提供了一种制备多相聚丙烯共聚物的方法,其包括:

[0335] (I) 在如本文所定义的催化剂体系的存在下使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物基质;

[0336] (II) 在所述基质和所述催化剂体系的存在下,并且在气相中,使丙烯和乙烯聚合形成包含均聚物基质和乙烯丙烯橡胶(另外称为无定形丙烯共聚物(A))的多相聚丙烯共聚物。

[0337] 从另一方面来看,本发明提供了一种制备多相聚丙烯共聚物的方法,其包括:

[0338] (I) 在如本文所定义的催化剂体系的存在下使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物;

[0339] (II) 在所述均聚物和所述催化剂体系的存在下,并且在气相中,使丙烯聚合形成聚丙烯均聚物基质;

[0340] (III) 在所述基质和所述催化剂体系的存在下,并且在气相中,使丙烯和乙烯聚合形成包含均聚物基质和乙烯丙烯橡胶(EPR)(另外称为无定形丙烯共聚物(A))的多相聚丙烯共聚物。

[0341] 聚合物

[0342] 本发明的一个特征是要保护保护的催化剂体系允许以更高的生产率形成丙烯无规共聚物。

[0343] 使用本发明的催化剂制备的无规聚合物的 M_w 可超过200,000,优选为至少220,000,例如至少240,000。也已实现超过320,000的值。在单个反应器中生产的共聚物的 M_w/M_n 值通常较低,例如小于4,例如小于3.5或甚至小于3.3。

[0344] 取决于共聚单体的量和/或用作MFR调节剂的氢的用量,由本发明的催化剂体系制备的丙烯无规共聚物可以被制造成具有0.1至100g/10min范围内的 MFR_2 值。(根据ISO1133测量,230°C/2.16kg负载测量 MFR_2)。鉴于本发明催化剂具有非常高的分子量能力,共聚物的 MFR_2 、 M_w 和 M_w/M_n 值可以通过使用多个反应器随意扩大,其中温度、压力和 H_2 浓度可以在工艺窗口中变化。

[0345] 本发明的另一个特征是要保护的催化剂体系允许形成具有高分子量橡胶相的多相共聚物。

[0346] 因此,从另一方面来看,本发明提供了如上文所定义的催化剂体系在烯烃聚合中用于形成多相丙烯共聚物的用途,所述多相丙烯共聚物包含基质聚丙烯均聚物和分散在所述基质(M)中的无定形丙烯共聚物(A)(又称为乙烯-丙烯橡胶),其中多相聚丙烯共聚物的特征在于:

[0347] (a1) 30.0至85.0重量%的结晶部分(CF)和

[0348] (a2) 15.0至70.0重量%的可溶部分(SF),其具有15.0至80.0重量%的乙烯含量和2.0至5.0dl/g的特性粘度(在135℃下的十氢化萘中),其中结晶部分(CF)和可溶部分(SF)是在1,2,4-三氯苯中在40℃下测定。

[0349] 此类多相丙烯共聚物(HECO)包含半结晶聚合物基质(M)(丙烯均聚物(hPP))或半结晶无规丙烯-乙烯或丙烯-丁烯共聚物(rPP)或两者的组合,其中大部分无定形共聚物(A)如丙烯-乙烯共聚物(EP)是分散的(橡胶相,或EPR)。

[0350] 因此,聚丙烯基质(M)包含不属于基质的一部分的(微细)分散的内含物并且所述内含物包含无定形共聚物(A)。

[0351] 本文使用的术语“多相聚丙烯共聚物”表示由基质树脂(聚丙烯均聚物或丙烯共聚物)和分散在所述基质树脂中的主要为无定形共聚物(A)组成的共聚物,如下文更详细地定义。

[0352] 在本发明中,术语“基质”应该按其普遍接受的含义来解释,即它指的是连续相(在本发明中为连续聚合物相),其中可以分散有分离的或离散的颗粒,例如橡胶颗粒。丙烯聚合物的存在量使得其形成可用作基质的连续相。

[0353] 此外,术语“无定形共聚物”、“分散相”、“主要为无定形的共聚物”和“橡胶相”表示相同的意思,即在本发明中可互换。无定形意指当共聚物作为纯组分(通过二甲苯萃取从基质中萃取后)通过DSC进行分析时,其熔化热小于20J/g。

[0354] 基质(M):

[0355] 特定多相聚丙烯共聚物的基质(M)是丙烯均聚物或半结晶丙烯-乙烯或丙烯-丁烯共聚物或两者的组合。术语“半结晶”表示共聚物具有明确定义的熔点和高于50J/g的熔化热。

[0356] 本发明中使用的表述均聚物涉及基本上由,即由至少97.0重量%,优选至少98.0重量%,更优选至少99.0重量%,还更优选至少99.8重量%的丙烯单元组成的聚丙烯。在一个优选的实施方案中,仅丙烯均聚物中的丙烯单元是可检测的。

[0357] 在一个实施方案中,基质(M)包含如上或如下所定义的丙烯均聚物,优选由如上或如下所定义的丙烯均聚物组成。

[0358] 聚丙烯均聚物可包含单一聚丙烯均聚物部分(=单峰)或由其组成,但也可包含不同聚丙烯均聚物部分的混合物。

[0359] 在聚丙烯均聚物包含不同部分的情况下,聚丙烯均聚物应被理解为双峰或多峰的。

[0360] 这些部分可具有不同的平均分子量或不同的分子量分布。

[0361] 优选地,聚丙烯均聚物就分子量或分子量分布而言可以是双峰或多峰的。

[0362] 另外优选地,聚丙烯均聚物就平均分子量和/或分子量分布而言可以是单峰的。

[0363] 因此,在一个实施方案或本发明中,基质(M)是单峰的,而在另一个实施方案中,基质(M)是双峰的并且由两个丙烯均聚物部分(hPP-1)和(hPP-2)组成。

[0364] 在另一个实施方案中,基质(M)是双峰的并且由一个均聚物部分和一个半结晶共聚物部分组成。

[0365] 无定形丙烯共聚物(A):

[0366] 特定多相聚丙烯共聚物的第二组分是丙烯共聚物(A),它是丙烯和乙烯的无定形共聚物。

[0367] 因此,第二组分是弹性体共聚物,分散在所述基质(M)中(即分散相)。

[0368] 如上所述,术语“无定形(丙烯-乙烯)共聚物”、“分散相”和“橡胶相”表示相同的意思,即就本发明而言可以互换。无定形丙烯-乙烯共聚物(A)在室温下完全溶于二甲苯中。

[0369] 与丙烯聚合物基质一样,分散相可以是单峰或多峰的,如双峰。

[0370] 在一个实施方案中,分散相是单峰的。更特别地,就特性粘度和/或共聚单体分布而言,分散相优选是单峰的。

[0371] 关于单峰和多峰(如双峰)的定义,参考上面的定义。

[0372] 优选地,单峰分散相是在单个反应阶段中制备,更优选在气相反应器中制备,并且包含一个丙烯-乙烯共聚物部分或由其组成。

[0373] 最终的多相丙烯共聚物

[0374] 如上所述,根据本发明的多相丙烯共聚物通过顺序聚合产生,其中在至少一个步骤中产生丙烯均聚物基质,并且在随后的步骤中,在丙烯均聚物的存在下产生无定形丙烯-乙烯共聚物(A)。

[0375] 为了对多相丙烯共聚物的基质相和无定形相进行表征,已知几种方法。

[0376] 一种方法是提取二甲苯冷可溶物(XCS)部分,从而将二甲苯冷可溶物(XCS)部分与二甲苯冷不溶物(XCI)部分分离。众所周知,多相丙烯共聚物的二甲苯冷可溶物(XCS)部分主要对应于无定形相。然而,它可能包含基质相的小部分,例如约1.0重量%。二甲苯萃取特别适用于具有高度结晶基质相如丙烯均聚物基质相的多相聚丙烯组合物。

[0377] 多相丙烯共聚物具有在15.0至70.0重量%范围内,优选在20.0至60.0重量%范围内的总二甲苯可溶物(XCS)部分(根据ISO 16152在25°C下测定)。

[0378] 另一种方法是通过CRYSTEX QC方法,使用1,2,4-三氯苯(TCB)作为溶剂分离结晶部分和可溶部分。该方法在下面的测量方法部分中加以描述。在该方法中,结晶部分(CF)和可溶部分(SF)彼此分离。结晶部分(CF)主要对应于基质相,并且仅包含一小部分弹性体相,而可溶部分(SF)主要对应于弹性体相,并且仅包含一小部分基质相。

[0379] 由于使用二甲苯萃取和1,2,4-三氯苯萃取的分离方法的差异,因此一方面XCS/XCI部分的性质和另一方面可溶/结晶(SF/CF)部分的性质并不完全相同,但相似。

[0380] 如上所述,根据本发明的多相丙烯共聚物的特征在于:基于多相丙烯共聚物的总重量计,在40°C的1,2,4-三氯苯中测定的可溶部分(SF)在15.0至70.0重量%的范围内,并且可溶部分(SF)具有15.0至80.0重量%的乙烯含量C2(SF)和2.0至5.0dl/g的特性粘度。

[0381] 优选地,多相丙烯共聚物的可溶部分(SF)的量为20.0重量%至50.0重量%。

[0382] 优选地,可溶部分(SF)的乙烯含量C2(SF)是在18.0至60重量%的范围内,更优选在20.0至50重量%的范围内。

[0383] 优选地,可溶部分(SF)具有2.0至4.0dl/g的特性粘度。

[0384] 多相聚丙烯组合物优选具有0.2至100g/10min的熔体流动速率MFR₂,更优选为1至40g/10min。

[0385] 根据本发明的丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物可包含常用的添加剂,这些添加剂是根据最终应用的需要来选择的,并且是本领域公知的。

[0386] 由本发明的催化剂制备的丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物可用于各种最终制品,例如管材、薄膜(流延、吹塑或BOPP薄膜)、纤维、模塑制品(例如注塑、吹塑、滚塑制品)、挤出涂层等。

[0387] 现在将参考以下非限制性实施例和附图来说明本发明。

[0388] 图1a是CRYSTEX QC仪器的示意图(如图1a所示)。图1b示出了示例性乙烯-丙烯共聚物样品的洗脱图以及在TREF色谱柱(填充有惰性材料例如玻璃珠的色谱柱)中获得的可溶和结晶部分。

[0389] 图2绘制了针对本文实施例的iV部分的XCS与气相中生产率的关系图。

[0390] 图3绘制了针对本发明实施例的XCS部分的乙烯含量与XCS部分的iV的关系图。

[0391] 图4绘制了针对本发明实施例的XCS部分的乙烯含量与XCS部分的iV的关系图。

[0392] 图5绘制了针对本发明实施例的聚合物的乙烯含量与生产率的关系图。

[0393] 图6绘制了针对本发明实施例的聚合物的乙烯含量与 Δ 生产率的关系图。

[0394] 图7绘制了针对本发明实施例的聚合物的乙烯含量与MFR的关系图。

[0395] 测量方法

[0396] (a) 熔体流动速率(MFR)

[0397] 根据ISO 1133 15(230°C, 2.16kg负载)测量聚丙烯的熔体流动速率MFR₂。MFR是聚合物流动性的指标,因此也是可加工性的指标,但也是聚合物Mw的量度。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低,因此其分子量也越低。

[0398] (b) 数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和多分散度(Mw/Mn)

[0399] 平均分子量(Mz、Mw和Mn)、分子量分布(MWD)及其宽度(由多分散度指数描述,PDI = Mw/Mn(其中Mn是数均分子量,且Mw是重均分子量))是根据ISO 16014-1:2003、ISO 16014-2:2003、ISO 16014-4:2003和ASTM D 6474-12通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用以下公式确定:

$$[0400] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$[0401] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$[0402] \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

[0403] 对于恒定的洗脱体积间隔 ΔV_i ,其中 A_i 和 M_i 是色谱峰切片面积和聚烯烃分子量(MW),它们分别与洗脱体积 V_i 相关,其中N等于从色谱图获得的积分极限之间的数据点的数量。

[0404] 使用配备有红外(IR)检测器(来自PolymerChar(Valencia, Spain)的IR4或IR5)、3个Agilent-PLgel Olexis色谱柱和1个Agilent-PLgel Olexis Guard色谱柱的高温GPC仪器。使用经250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定的1,2,4-三氯苯(TCB)作为溶剂和流动相。在160°C和1mL/min的恒定流速下操作色谱系统。每次分析注入200 μ L样品溶液。使用Agilent Cirrus软件3.3版本或PolymerChar GPC-IR控制软件进行数据收集。

[0405] 使用通用校准法(根据ISO 16014-2:2003),利用0.5kg/mol至11 500kg/mol范围内的19种窄MWD聚苯乙烯(PS)标准品校准色谱柱组。使PS标准品在室温下溶解数小时。通过

使用Mark Houwink等式和以下Mark Houwink常数完成聚苯乙烯峰值分子量到聚烯烃分子量的转化:

[0406] $K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PS} = 0.655$

[0407] $K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PE} = 0.725$

[0408] $K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0.725$

[0409] 使用三阶多项式拟合来拟合校准数据。

[0410] 所有样品均以0.5-1mg/ml范围内的浓度来制备,并在160°C下伴随连续轻轻振荡溶解2.5小时(对于PP)或3小时(对于PE)。

[0411] (c) DSC分析、峰值熔融温度(T_m)、熔化热(H_m)和峰值结晶温度(T_c)

[0412] 使用Mettler TA Instrument Q2000差示扫描量热法(DSC)对5至7mg样品测量DSC分析。根据ISO 11357/第3部分/方法C2,在-30°C至+225°C的温度范围内以具有10°C/分钟的扫描速率的加热/冷却/加热循环运行DSC。结晶温度(T_c)由冷却步骤确定,而峰值熔融温度(T_m)和熔化热(H_m)由第二加热步骤确定。

[0413] (d) 特性粘度

[0414] 特性粘度(η)已根据DIN ISO 1628/1,1999年10月(在135°C下的十氢化萘中)进行测量。

[0415] (e) 二甲苯冷可溶物部分

[0416] 根据ISO 16152;2005在25°C下测定二甲苯冷可溶物(XCS,重量%)。

[0417] (f) Al和Zr测定(ICP法)

[0418] 通过在干冰上冷却质量为M的固体样品来进行催化剂的元素分析。通过将样品溶解在硝酸(HNO_3 ,65%,5体积%)和新制去离子(DI)水(5体积%)中,将样品稀释至已知体积V。然后将溶液添加到氢氟酸(HF ,40%,3体积%)中,用DI水稀释至最终体积V,并使其稳定两小时。

[0419] 使用Thermo Elemental iCAP 6300电感耦合等离子体-光学发射光谱仪(ICP-OES)在室温下进行分析,该光谱仪使用空白物(5% HNO_3 、3% HF 的DI水溶液)和6个标准品(在5% HNO_3 、3% HF 的DI水溶液中的0.5ppm、1ppm、10ppm、50ppm、100ppm和300ppm的Al以及0.5ppm、1ppm、5ppm、20ppm、50ppm和100ppm的Hf和Zr)进行校准。

[0420] 在即将进行分析之前,使用空白物和100ppm Al、50ppm Hf、Zr标准品将校准“重置斜率”,并运行质量控制样品(在5% HNO_3 、3% HF 的DI水溶液中的20ppm Al、5ppm Hf、Zr)以确认重置斜率。QC样品也会在每5个样品之后和计划分析组结束时运行。

[0421] 使用282.022nm和339.980nm线监测铅含量,并使用339.198nm线监测锆含量。当ICP样品中的Al浓度在0-10ppm之间(仅校准至100ppm)时,通过167.079nm线监测铝含量,而当Al浓度高于10ppm时,通过396.152nm线监测铝含量。

[0422] 报告值是取自同一样品的三个连续等分试样的平均值,并通过将样品的原始质量和稀释体积输入软件中与原始催化剂逆向关联。

[0423] (g) Crystex分析

[0424] 结晶和可溶部分方法

[0425] 通过CRYSTEX QC, Polymer Char (Valencia, Spain) 分析聚丙烯(PP)组合物的结晶(CF)和可溶部分(SF)以及各个部分的共聚单体含量和特性粘度。

[0426] CRYSTEX QC仪器的示意图如图1a所示。通过如图1b所示的在160℃下溶解、在40℃下结晶和在160℃下再溶解于1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB)中的温度循环来分离结晶和无定形部分。通过红外检测器(IR4)和用于测定特性粘度(IV)的在线双毛细管粘度计进行SF和CF的定量以及乙烯含量(C2)的测定。

[0427] IR4检测器是一种检测两个不同波段(CH3和CH2)下的IR吸光度的多波长检测器,其用于测定乙烯-丙烯共聚物中的浓度和乙烯含量。使用8种EP共聚物系列校准IR4检测器,其中已知乙烯含量在2重量%至69重量%的范围内(通过¹³C-NMR测定),并且用于校准的每种所用的EP共聚物的多种浓度在2至13mg/ml之间。

[0428] 可溶部分(SF)和结晶部分(CF)的量通过XCS校准与根据ISO16152的标准重量法测定的“二甲苯冷可溶物”(XCS)量和二甲苯冷不溶物(XCI)部分相关联。通过测试XCS含量在2-31重量%范围内的各种EP共聚物来实现XCS校准。

[0429] 使用在线双毛细管粘度计测定母体EP共聚物及其可溶和结晶部分的特性粘度(IV),并与通过根据ISO 1628在十氢化萘中的标准方法测定的相应IV相关联。使用IV=2-4dL/g的各种EP PP共聚物实现校准。

[0430] 称量出浓度为10mg/ml至20mg/ml的待分析的PP组合物样品。用含有250mg/l的2,6-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)作为抗氧化剂的1,2,4-TCB自动填充小瓶后,在160℃下伴随800rpm的持续搅拌使样品溶解,直至完全溶解(通常历时60分钟)。

[0431] 如图1a和1b所示,将规定体积的样品溶液注入填充有惰性载体的色谱柱中,在此发生样品的结晶和可溶部分与结晶部分的分离。该过程重复进行两次。在第一次注入期间,在高温下测量整个样品,以确定PP组合物的IV[dL/g]和C2[重量%]。在第二次注入期间,测量伴随结晶循环的可溶部分(在低温下)和结晶部分(在高温下)(重量%SF、重量%C2、IV)。

[0432] EP是指乙烯丙烯共聚物。

[0433] PP是指聚丙烯。

[0434] 图1a示出了CRYSTEX QC仪器的示意图。

[0435] 图1b示出了示例性乙烯-丙烯共聚物样品以及在TREF色谱柱(填充有惰性材料例如玻璃珠的色谱柱)中获得的可溶和结晶部分的洗脱图(参见Del Hierro,P.;Ortin,A.;Monrabal,B.;‘Soluble Fraction Analysis in polypropylene,The Column Advanstar Publications,February 2014,第18-23页)。

[0436] (h) 通过NMR光谱法量化微观结构

[0437] 进一步使用定量核磁共振(NMR)光谱法来量化聚合物的共聚单体含量和共聚单体序列分布。使用针对¹H和¹³C分别在400.15和100.62MHz下操作的Bruker Advance III 400NMR光谱仪,以溶液态记录定量¹³C{¹H}NMR光谱。所有光谱均使用¹³C优化的10mm扩展温度探头在125℃下记录,对于所有气动装置均使用氮气。将约200mg材料与铬-(III)-乙酰丙酮化物(Cr(acac)₃)一起溶解在3ml的1,2-四氯乙烷-d₂(TCE-d₂)中,得到弛豫剂在溶剂中的65mM溶液(Singh,G.,Kothari,A.,Gupta,V.,Polymer Testing 28 5(2009),475)。为确保溶液均质,在加热块中进行初始样品制备后,将NMR管在旋转烘箱中进一步加热至少1小时。在插入磁铁中后,以10Hz旋转管子。选择此设置主要是为了高分辨率和在定量上满足准确的乙烯含量定量的要求。采用无NOE的标准单脉冲激发,采用优化的尖端角、1秒循环延迟和双电平WALTZ16解耦方案(Zhou,Z.,Kuemmerle,R.,Qiu,X.,Redwine,D.,Cong,R.,Taha,A.,

Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128)。每个光谱共采集6144(6k)个瞬态。

[0438] 使用专有计算机程序对定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR光谱进行处理、积分并根据积分确定相关定量特性。使用溶剂的化学位移,所有化学位移均间接参照30.00ppm下的乙烯嵌段(EEE)的中心亚甲基。即使不存在该结构单元,这种方法也允许进行可比较的参照。观察到与乙烯掺入相对应的特征信号(Cheng, H.N., Macromolecules 17(1984), 1950)。

[0439] 由于观察到与2,1-赤式区域缺陷相对应的特征信号(如L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100(4), 1253; Cheng, H.N., Macromolecules 1984, 17, 1950; 和W-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157中所述),需要校正区域缺陷对确定特性的影响。没有观察到对应于其他类型的区域缺陷的特征信号。

[0440] 使用Wang等人(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33(2000), 1157)的方法,通过在 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 光谱中的整个光谱区域上的多个信号的积分,对共聚单体部分进行定量。选择这种方法是因为在需要时它考虑到区域缺陷存在的稳健性质和能力。略微调整积分区域以提高在遇到的共聚单体含量的整个范围内的适用性。

[0441] 对于其中在PPEPP序列中仅观察到孤立乙烯的体系,修改了Wang等人的方法以减少已知不存在的位点的非零积分的影响。这种方法减少了对此类体系的乙烯含量的高估,并且通过减少用于确定绝对乙烯含量的位点的数量来实现:

$$[0442] \quad E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

[0443] 通过使用这组位点,相应的积分方程变成:

$$[0444] \quad E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$$

[0445] 该积分方程使用Wang等人的文章(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33(2000), 1157)中使用的相同符号。用于绝对丙烯含量的方程式未作修改。

[0446] 共聚单体掺入的摩尔百分比由摩尔分数计算:

$$[0447] \quad E[\text{摩尔}\%] = 100 * fE$$

[0448] 共聚单体掺入的重量百分比由摩尔分数计算:

$$[0449] \quad E[\text{重量}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1 - fE) * 42.08))$$

[0450] 通过IR光谱法测量共聚单体含量

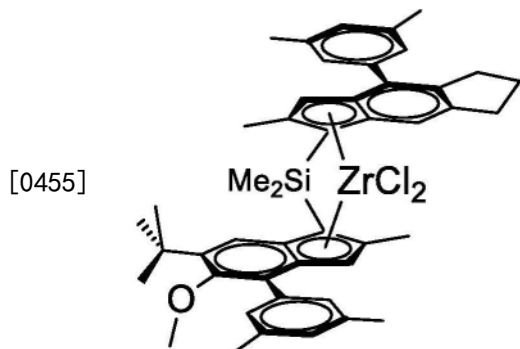
[0451] 使用定量红外(IR)光谱法,通过校准到主要方法来量化共聚物的乙烯含量。

[0452] 通过使用一组具有由定量 ^{13}C 溶液态核磁共振(NMR)光谱法测定的已知乙烯含量的内部非商业校准标准品来促进校准。以文献中详细记载的常规方式进行校准程序。校准组是由在各种条件下以试验规模或全规模生产的乙烯含量为0.2-75.0重量%的38个校准标准品组成。选择校准组以反映最终定量IR光谱方法遇到的典型共聚物种类。使用Bruker Vertex 70 FTIR光谱仪记录固态中的定量IR光谱。在300um厚的25x25mm方形膜上记录光谱,该膜通过在180-210°C和4-6mPa下压缩成型来制备。对于乙烯含量非常高(>50摩尔%)的样品,使用100um厚的膜。采用标准透射FTIR光谱法,该光谱法使用5000-500 cm^{-1} 的光谱范围、6mm孔径、2 cm^{-1} 的光谱分辨率、16次背景扫描、16次光谱扫描、干涉图零填充因子64和Blackmann-Harris三项切趾。使用对应于 $(\text{CH}_2)_2$ 结构单元的在730和720 cm^{-1} 处的 CH_2 摇摆变形的总面积(A_Q)进行定量分析(积分方法G,极限为762和694 cm^{-1})。定量谱带被归一化为对

应于CH结构单元的 4323cm^{-1} 处的CH谱带的面积(A_R) (积分方法G, 极限为 4650 、 4007cm^{-1})。然后使用二次校准曲线从归一化吸收(A_Q/A_R) 预测以重量百分比为单位的乙烯含量。校准曲线先前已通过在校准组上测量的归一化吸收和主要共聚单体含量的普通最小二乘法(OLS)回归进行构建。

[0453] 现在将通过实施例说明本发明。

[0454] 使用如下所示的配合物C1来制备比较例(CE1-CE4)和本发明实施例(IE1-IE4)的催化剂



[0456] 根据W02019/007655第49ff页中描述的程序来合成C1 (外消旋-反式-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)(2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基)二氯化锆)。

[0457] MAO-二氧化硅载体的制备

[0458] 在配备有机械搅拌器的玻璃反应器中装入来自AGC Si-Tech Co的在 600°C 下预煅烧的二氧化硅级DM-L-303(10.0g)。然后添加无水甲苯(50mL)。然后将混合物加热至 35°C 并在 35°C (40rpm)下搅拌15分钟。接着,在25分钟内通过套管添加来自Lanxess的MAO的30重量%甲苯(25mL)溶液,然后在 35°C 下再搅拌2小时。使固体沉降并虹吸和丢弃母液。添加甲苯(50mL)并将混合物加热至 80°C ,并在该温度下搅拌1小时。使固体沉降,并虹吸和丢弃液体。再重复两次甲苯洗涤,然后在 60°C 下进行庚烷(50mL)洗涤。然后将滤饼在 60°C 真空下干燥数小时,得到13.7g白色粉末状载体。

[0459] ICS 1(本发明催化剂体系1):催化剂制备

[0460] 在充氮手套箱中,将0.5mL MAO(30重量%甲苯溶液,AXION 1330 CA Lanxess)在无水甲苯(2mL)中的溶液添加到茂金属C1的等分试样(63.0mg, $78\mu\text{mol}$)中。在室温下搅拌60分钟后,添加72.0mg四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓。在室温下搅拌混合物60分钟。接着,将2.0g如上所述制备的经MAO处理的二氧化硅放入玻璃小瓶中。然后,在10分钟内,伴随轻轻混合将茂金属、MAO和硼酸盐在甲苯中的溶液缓慢地添加到载体中。将得到的混合物摇匀,并放置过夜。然后添加无水甲苯(10mL),并在 60°C 下将浆液充分混合30分钟。使固体沉降,并虹吸和丢弃液体。在室温下,用10mL甲苯重复洗涤两次,并用10mL庚烷洗涤一次。在 60°C 下,将得到的滤饼在Ar流中干燥3小时,生成2.3g呈粉色自由流动粉末状的催化剂。

[0461] ICS 2(本发明催化剂体系2):催化剂制备

[0462] 在充氮手套箱中,将0.5mL MAO(30重量%甲苯溶液,AXION 1330 CA Lanxess)在无水甲苯(2mL)中的溶液添加到茂金属C1的等分试样(63.0mg, $78\mu\text{mol}$)中。在室温下搅拌60分钟后,添加36.0mg四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓。在室温下搅拌混合物60分钟。接着,将

2.0g如上所述制备的经MAO处理的二氧化硅(载体B)放入玻璃小瓶中。然后,在10分钟内,伴随轻轻混合将茂金属、MAO和硼酸盐在甲苯中的溶液缓慢地添加到载体中。将得到的混合物摇匀,并放置过夜。然后添加无水甲苯(10mL),并在60℃下将浆液充分混合30分钟。使固体沉降,并虹吸和丢弃液体。在室温下,用10mL甲苯重复洗涤两次,并用10mL庚烷洗涤一次。在60℃下,将得到的滤饼在Ar流中干燥3小时,生成2.2g呈粉色自由流动粉末状的催化剂。

[0463] CCS 1(对比催化剂体系1):催化剂制备

[0464] 在充氮手套箱中,将0.25mL MAO(30重量%甲苯溶液,AXION 1330 CA Lanxess)在无水甲苯(1mL)中的溶液添加到茂金属C1的等分试样(31.5mg,38 μ mol)中。在室温下搅拌混合物60分钟。接着,将1.0g如上所述制备的经MAO处理的二氧化硅(载体B)放入玻璃小瓶中。然后,在5分钟内,伴随轻轻混合将茂金属和MAO在甲苯中的溶液缓慢地添加到载体中。将得到的混合物摇匀,并放置过夜。然后添加无水甲苯(5mL),并在60℃下将浆液充分混合30分钟。使固体沉降,并虹吸和丢弃液体。在室温下,用5mL甲苯重复洗涤两次,并用5mL庚烷洗涤一次。在60℃下,将得到的滤饼在Ar流中干燥3小时,生成1.0g呈粉色自由流动粉末状的催化剂。

[0465] CCS 2(对比催化剂体系2):催化剂制备

[0466] 在手套箱内,将86.8mg干燥和脱气的表面活性剂S2与2mL的MAO在隔垫瓶中混合,并使其反应过夜。第二天,在另一个隔垫瓶用4mL的MAO溶液溶解41.1mg的C1(0.051mmol,1当量),并在手套箱内搅拌。

[0467] 60分钟后,将1mL的表面活性剂溶液和4mL的MAO-茂金属溶液依次添加到包含-10℃的40mL PFC(全氟-1,3-二甲基环己烷)且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。红色乳液立即形成,并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后通过2/4特氟隆管将乳液转移到90℃下的100mL热PFC中,并以600rpm搅拌,直到转移完成,然后将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,移走油浴并关掉搅拌器。使催化剂沉降在PFC的顶部,并在35分钟后虹吸溶剂。在50℃下,使残余的红色催化剂在氩气流上干燥2小时。得到0.54g红色自由流动的粉末。(Al 36.9重量%,Zr 0.26重量%,Al/Zr(摩尔比)480)

[0468] S2:1H,1H-全氟(2-甲基-3-氧杂环己-1-醇)(CAS 26537-88-2),购自Unimatec,在活化分子筛上干燥(2次),并在使用前通过氩气鼓泡脱气。

[0469] 催化剂的预聚合步骤(离线预聚合)是在配备有气体进料管线和顶置式搅拌器的125mL压力反应器中进行。将干燥和脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷(15cm³)和所需量的待预聚合的催化剂装入手套箱内的反应器中,并将反应器密封。然后将反应器从手套箱中取出并放置于保持在25℃下的水冷浴中。连接顶置式搅拌器和进料管线,并将搅拌速度设置为450rpm。通过打开进入反应器内的丙烯进料开始实验。将反应器内的总压力升至约5barg并通过经由质量流量控制器的丙烯进料保持恒定,直到达到目标聚合度。通过闪蒸挥发性组分来停止反应。在手套箱内,打开反应器并将内容物倒入玻璃容器中。将全氟-1,3-二甲基环己烷蒸发至恒重,得到预聚合催化剂。

[0470] CC3(对比催化剂体系3):催化剂制备

[0471] 使用与CC2相同的催化剂配合物,但除了MAO以外,还添加硼酸盐助催化剂。

[0472] 在手套箱内,将234.3mg干燥和脱气的表面活性剂S2(在0.2mL甲苯中)逐滴添加到5mL MAO中。将溶液搅拌30分钟。然后,将95.6mg的C1添加到MAO/表面活性剂溶液中。搅拌60

分钟后,添加104.9mg四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓。

[0473] 搅拌60分钟后,将5mL表面活性剂-MAO-茂金属-硼酸盐溶液依次添加到包含-10°C的40mL PFC且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。红色乳液立即形成,并在-10°C/600rpm下搅拌15分钟。然后通过2/4特氟隆管将乳液转移到90°C下的100mL热PFC中,并以600rpm搅拌,直到转移完成,然后将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,移走油浴并关掉搅拌器。使催化剂沉降在PFC的顶部,并在35分钟后虹吸溶剂。使催化剂沉降在PFC的顶部,并在35分钟后虹吸溶剂。在50°C下,使残余催化剂在氩气流下干燥2小时。得到0.70g红色自由流动的粉末。(Al 31.9重量%, Zr 0.56重量%, Al/Zr (摩尔比) 193; B/Zr (摩尔比) 0.98)

[0474] 如上针对CC2所述使催化剂预聚合。

[0475] 表1. 催化剂^(*)

催化剂体系	聚合度	Al	Zr	Al/Zr	B/Zr	基于 Zr 重量%的 MC 含量
	g(PP)/g(催化剂)	重量%	重量%	摩尔比	摩尔比	重量%
[0476] CCS2	3.2	36.9	0.26	480	0	2.83
CCS3	5.5	31.9	0.56	193	1	6.77
ICS1	不适用	12.30	0.13	320	1	1.16
ICS2	不适用	12.00	0.15	280	0.5	1.30

[0477] *分析数据是指纯(非聚合)催化剂

[0478] n.a. 是指不适用

[0479] 聚合反应:

[0480] 两步骤本体(C3均聚)聚合+气相(C2/C3)聚合

[0481] 步骤1: 预聚合和本体均聚

[0482] 用~4400g丙烯填充含有0.4barg丙烯的高压釜。通过额外的x g丙烯将三乙基铝(0.80ml的0.62mol/l庚烷溶液)注入反应器中。将溶液在20°C和250rpm下搅拌至少20分钟。如下所述注入如上所制备的催化剂体系。将所需量的固体催化剂载入手套箱内的5ml不锈钢小瓶中,然后在手套箱的顶部添加另一个含有4ml正庚烷并用7巴氮气加压的5ml小瓶。将该双进料器系统安装在高压釜盖上的端口上。通过质量流量控制器直接跟踪所需H₂量的计量。然后打开两个小瓶之间的阀门,并且使固体催化剂在氮气压力下与庚烷接触2秒,然后与x g丙烯一起冲入反应器中。预聚合进行10分钟。在预聚合步骤结束时,使温度升至75°C并在整个聚合过程中保持恒定。当内部反应器温度达到比设定的聚合温度低2°C时,开始测量聚合时间。

[0483] 步骤2: 气相C3C2共聚合

[0484] 在本体步骤完成后,将搅拌器速度降低至50rpm,并通过排放单体将压力降低至0.3bar-g。将搅拌器速度设置为180rpm,并将反应器温度设置为70°C。然后通过馈送限定的C3/C2气体混合物将反应器压力增加到设定值(见表)。通过经由质量流量控制器馈送组成对应于目标聚合物组合物的C3/C2气体混合物并通过恒温器使压力和温度保持恒定,直到该步骤的设定时间结束。

[0485] 然后将反应器冷却(至约30°C)并闪蒸出挥发性组分。在用N2吹扫反应器3次和一个真空/N2循环后,取出产物并在通风橱内干燥过夜。向100g聚合物中添加0.5重量%的Irganox B225(丙酮溶液)并在通风橱中干燥过夜,然后在60°C的真空干燥箱中干燥2小时。

[0486]

表 2 聚合程序

实施例	催化剂体系	催化剂量 mg	在催化剂进料前馈送的 H2 NL	在20°C下预聚合10分钟				液体浆液步骤				转变至气相 EP							气相							
				时间 min	温度 °C	H2 NL	在温度上升后馈送的 H2 NL	压力快速下降至 barg	转变为 GP2 的时间 min	转变中的 C2 进料 g	转变中的 C3 进料 g	转变期间的进料 C2/C3 重量/ 重量	总压力平均值 barg	GP 中添加的 H2 NL	温度 °C	时间 min	GP2 中的 C2 进料 (MFC) g	GP2 中的 C3 进料 (MFC) g	进料 C2/C3 重量/ 重量	总压力平均值 barg	GP 中添加的 H2 NL	温度 °C	时间 min	GP2 中的 C2 进料 (MFC) g	GP2 中的 C3 进料 (MFC) g	进料 C2/C3 重量/ 重量
IE1	ICS1	61.0	0,31	1.7	75	40	0.3	0.3	15	238	344	0.692	20	0	70	90	196	599	0.3	20	0	70	90	196	599	0.3
IE2	ICS1	67.0	2,00	0.0	75	40	0.3	0.3	15	182	262	0.695	16	0	70	90	113	347	0.3	16	0	70	90	113	347	0.3
IE3	ICS2	65.0	2,01	0.0	75	40	0.3	0.3	14	237	333	0.712	20	0	70	90	188	570	0.3	20	0	70	90	188	570	0.3
IE4	ICS2	63.0	2,01	0.0	75	40	0.3	0.3	15	181	261	0.693	16	0	70	90	82	250	0.3	16	0	70	90	82	250	0.3
CE1	CCS1	90.0	2,01	0.0	75	40	0.3	0.3	16	234	339	0.690	20	0	70	90	80	250	0.3	20	0	70	90	80	250	0.3
CE2	CCS2	38.6	0,00	2.0	80	40	0.3	0.3	19	213	378	0.563	20	0	70	90	47	187	0.3	20	0	70	90	47	187	0.3
CE3	CCS3	15.3	2,01	0.0	75	40	0.3	0.3	17	236	337	0.700	20	0	70	90	256	775	0.3	20	0	70	90	256	775	0.3
CE4	CCS3	13.6	2,01	0.0	75	40	0.3	0.3	15	184	267	0.689	16	0	70	90	104	316	0.3	16	0	70	90	104	316	0.3

质量流量控制器

[0487]

表 3a)+3b)示出了聚合的结果

表 3a) 整体聚合物

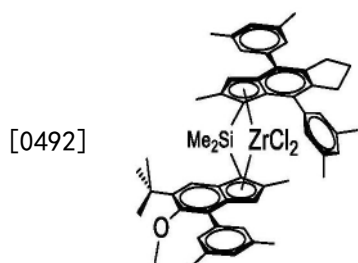
实施例	催化剂体系	总产量 g	总体 生产率 kg/g 催化剂	总体茂金属生产率 kg/gMC	MFR ₂ 粉料 g/10min	XCS 重量%	SF Crystex 重量%	Tm °C
IE1	ICS1	1406	23	1987	0.6	53	51	155
IE2	ICS1	1582	24	2036	1.1	29	30	157
IE3	ICS2	1953	30	2311	0.6	39	41	157
IE4	ICS2	1430	23	1746	1.4	24	23	157
CE1	CCS1	1273	14	未测定	0.6	25	25	153
CE2	CCS2	866	22	732	13.6	未测定	29	151
CE3	CCS3	2020	132	1852	1.1	51	53	157
CE4	CCS3	1335	98	1377	1.8	34	33	157

[0488] 表3b)可溶部分

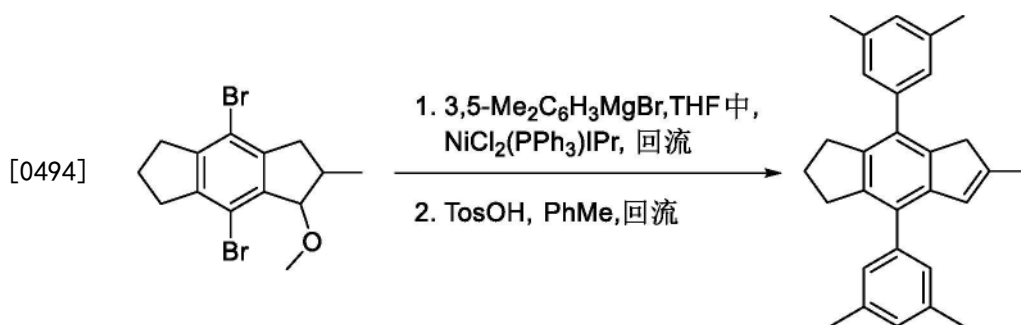
实施例	催化剂体系	iV (SF)	来自 IR(XCS)的 C2(XCS)	Mw	Mw/Mn
		(Crystex)			
		dl/g	%	g/mol	
IE1	ICS1	2.7	25.3	250500	3.0
IE2	ICS1	2.3	24.3	249000	2.6
IE3	ICS2	2.9	25.4	未测定	未测定
IE4	ICS2	2.5	24.5	未测定	未测定
CE1	CCS1	3.6	22.5	401500	2.6
CE2	CCS2	2.3	22.1	263000	2.9
CE3	CCS3	2.3	25.6	251500	3.2
CE4	CCS3	2.1	24.7	228000	2.8

[0490] 从图2至图4可以清楚地看出,通过将硼酸盐添加到二氧化硅/MAO/茂金属催化剂中,获得了具有更高气相活性的催化剂体系(图2),这进一步产生比用自负载催化剂(根据Borealis Sirius催化剂技术产生)生产的多相丙烯共聚物具有更高分子量的多相丙烯共聚物(图3和4)。

[0491] 使用如下所示的配合物C2制备比较例(CE5-CE9)和本发明实施例(IE5-IE9)的催化剂



[0493] 4,8-二(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省

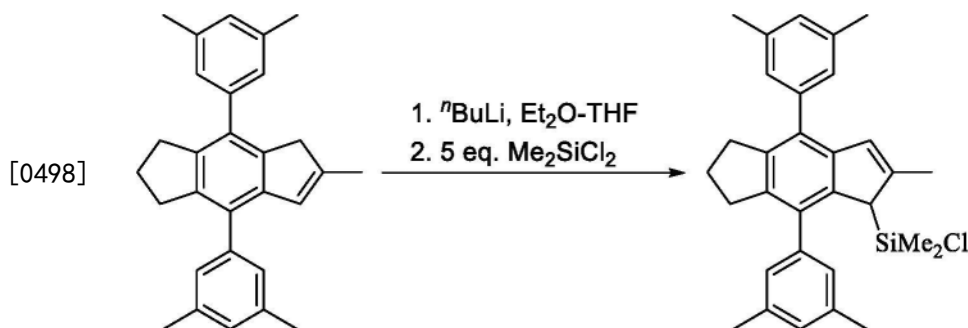


[0495] 向2.0g (2.56mmol) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ 和36.3g (100.8mmol) 4,8-二溴-1-甲氧基-2-甲基-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省的混合物中,以保持温和回流(保持约15分钟)的速率添加500ml (250mmol, 2.5当量) 溴化3,5-二甲基苯基镁的0.5M THF溶液。使所得溶液再回流1小时,然后冷却至室温,并添加1200ml的0.5M HCl和500ml二氯甲烷。分离有机层,在 K_2CO_3 上干

干燥,通过硅胶60短垫(40-63 μm ,约30ml),然后蒸发至干,得到呈褐色油状的4,8-二(3,5-二甲基苯基)-1-甲氧基-2-甲基-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省的非对映体的粗混合物。再进一步,将315mg TsOH添加到粗产物在420ml甲苯中的溶液中,并使用Dean-Stark头使所得混合物回流10分钟。然后,再添加一份220mg TsOH,并使所得混合物回流10分钟。最后,用50mg TsOH重复最后一次操作。在冷却至室温后,用200ml的10%K₂CO₃洗涤反应混合物。分离有机层,并另外用200ml二氯甲烷萃取水层。使合并的有机萃取物在无水K₂CO₃上干燥(在此阶段有机层变成深红色),通过硅胶60短垫(40-63 μm ,30ml),并将所得浅黄色溶液蒸发至约30ml,得到含有大量白色沉淀物的溶液。向该混合物中添加300ml正己烷。滤出(G3)沉淀的固体,用正己烷洗涤,并在真空中干燥。该程序产生29.33g(77.48mmol,76.9%)呈白色细晶固体状的4,8-二(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省。将母液蒸发至干,得到淡黄色固体块。用40ml温热的正己烷研磨该固体块,冷却至室温,并过滤(G3)。将所得固体用正己烷洗涤并真空干燥。该程序额外产生4.55g(12.02mmol,11.9%)呈白色粉末状的4,8-二(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省。因此,标题产物的总产量为33.88g(89.5mmol,88.8%)。

[0496] ¹H NMR(CDCl₃): δ 7.04(s,2H),7.03(s,2H),6.98(s,2H),6.43(m,1H),3.23(s,2H),2.89(t,J=7.3Hz,2H),2.83(t,J=7.3Hz,2H),2.38(s,6H),2.37(s,6H),2.04(s,3H),1.99(quint,J=7.3Hz,2H)。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃): δ 145.38,142.84,140.85,140.43,140.21,139.80,138.37,137.55,137.39,133.44,129.64,128.39,128.19,127.31,126.61,126.34,42.49,32.76,32.51,26.08,21.43,16.81。

[0497] [4,8-双(3,5-二甲基苯基)-2-甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]氯二甲基硅烷

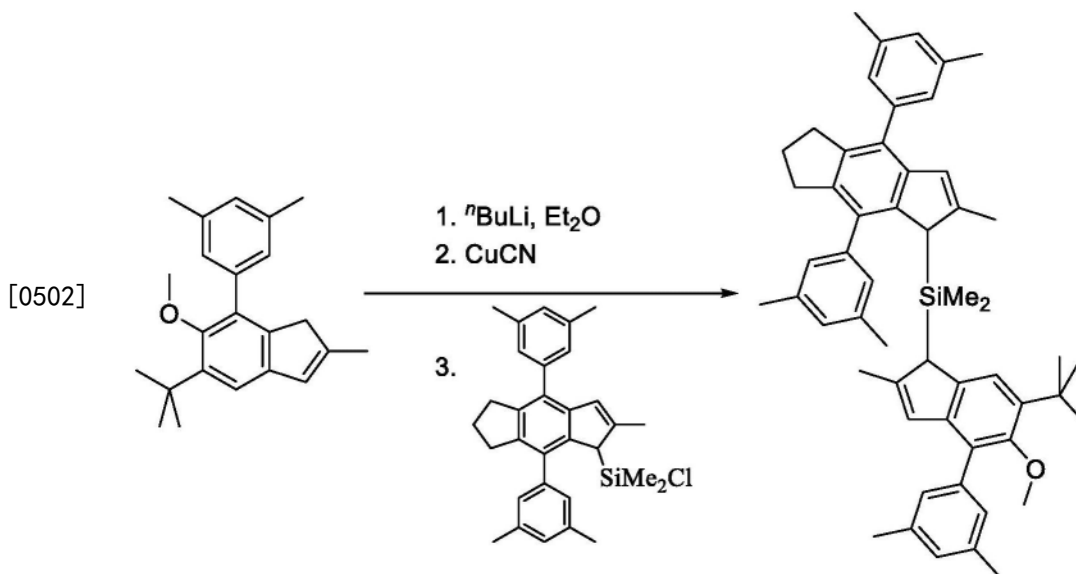


[0499] 向11.96g(31.59mmol)4,8-二(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省在250ml乙醚和40ml THF的混合物中的悬浮液(冷却至-30 $^{\circ}\text{C}$)中一次性添加13.0ml(31.59mmol)的2.43M ⁿBuLi己烷溶液。将所得混合物在室温下搅拌过夜,然后将由此得到的含有大量橙色沉淀物的浅橙色溶液冷却至-50 $^{\circ}\text{C}$,并一次性添加19.0ml(20.33g,157.5mmol,4.99当量)二氯二甲基硅烷。在室温下搅拌该混合物过夜,然后用玻璃料(G3)过滤,并用50ml甲苯冲洗烧瓶和滤饼。将滤液蒸发至干,得到14.9g(~100%)呈白色固体块状的标题化合物,其无需额外纯化即可进一步使用。

[0500] ¹H NMR(CDCl₃): δ 7.09(s,2H),7.02-6.94(m,4H),6.51(m,1H),4.07(s,1H),3.26-3.14(m,1H),2.95-2.79(m,2H),2.60(ddd,J=12.4Hz,J=8.4Hz,J=4.1Hz,1H),2.38和2.37(2s,sum 12H),2.24(s,3H),2.12-1.99(m,1H),1.95-1.80(m,1H),-0.16(s,3H),-0.20(s,3H)。¹³C{¹H}NMR(CDCl₃): δ 146.19,143.17,140.68,140.29,139.94,139.92,138.37,

137.59, 137.42, 132.60, 129.86, 128.52, 128.24, 127.85, 127.28, 126.32, 49.67, 33.33, 32.73, 26.15, 21.45, 21.42, 18.10, 3.92, -1.45。

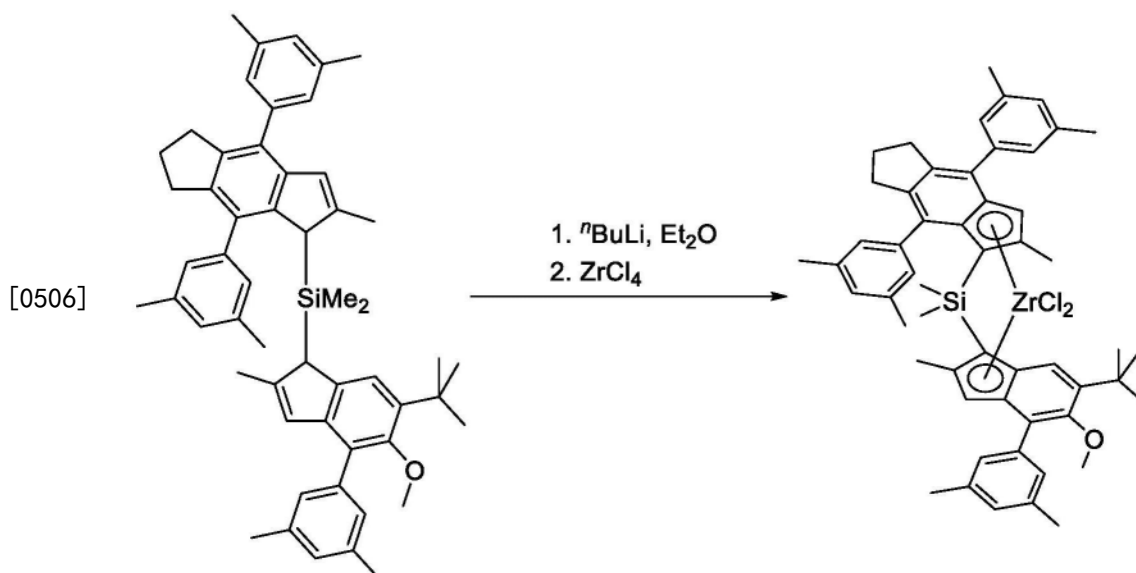
[0501] [4,8-双(3,5-二甲基苯基)-2-甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][6-叔丁基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-2-甲基-1H-茛-1-基]二甲基硅烷



[0503] 向10.13g (31.59mmol) 5-叔丁基-7-(3,5-二甲基苯基)-6-甲氧基-2-甲基-1H-茛(如上针对MC-1所述产生)在250ml乙醚中的溶液(冷却至 -30°C)中一次性添加13.0ml (31.59mmol)的2.43M $n\text{BuLi}$ 己烷溶液。将该混合物在室温下搅拌过夜,然后将所得的含有少量沉淀物的浅橙色溶液冷却至 -45°C ,并添加200mg CuCN 。在 25°C 下搅拌所得混合物0.5小时,然后一次性添加14.9g (31.59mmol) [4,8-双(3,5-二甲基苯基)-2-甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]氯二甲基硅烷(以上所制备)在200ml THF中的溶液。在室温下搅拌该混合物过夜,然后滤过硅胶60短垫(40-63 μm),再用2x50ml二氯甲烷洗涤。将合并的有机洗脱液蒸发至干,并在高温下真空干燥残余物,得到24.0g(约100%或约90%纯度)呈淡黄色固体泡沫状的标题产物(立体异构体的约55:45混合物),其无需额外纯化即可进一步使用。

[0504] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.27和7.25 (2s, sum 2H), 7.04 (s, 4H), 6.98, 6.95和6.93 (3s, sum 3H), 6.90和6.85 (2s, sum 1H), 6.46 (s, 1H), 6.23和6.20 (2s, sum 1H), 4.41和4.16 (2s, sum 1H), 3.30-2.62 (m, 1H), 3.22和3.20 (2s, sum 3H), 3.04-2.79 (m, 2H), 2.68-2.56 (m, 1H), 2.39 (s, 6H), 2.35 (s, 9H), 2.32 (s, 3H), 2.18-1.80 (6s和2m, sum 9H), 1.44和1.38 (2s, sum 9H), -0.52, -0.58, -0.62和-0.73 (4s, sum 6H)。

[0505] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-二(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]二氯化锆



[0507] 向23.06g (30.54mmol) [4,8-双(3,5-二甲基苯基)-2-甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][6-叔丁基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-2-甲基-1H-茛-1-基]二甲基硅烷在250ml乙醚中的轻微浑浊的淡黄色溶液(冷却至 -30°C)中一次性添加25.1ml (60.99mmol)的2.43M $n\text{BuLi}$ 己烷溶液。将该混合物在室温下搅拌5.5小时,然后将所得红色溶液冷却至 -50°C ,并添加7.12g (30.55mmol) ZrCl_4 。将反应混合物在室温下搅拌24小时,得到含有 LiCl 沉淀物的深红色溶液。根据NMR光谱来看,该溶液包含被一些其他杂质污染的反式二氯二茂锆和顺式二氯二茂锆的约85/15混合物。将该混合物蒸发至干(至红色泡沫状态),并用100ml温热甲苯处理残余物。所得悬浮液通过玻璃料(G4)过滤,滤饼用2x50ml温热甲苯洗涤。将滤液蒸发至干,并将残余物溶解在70ml热正己烷中。收集在室温下从该溶液沉降过夜的浅橙色沉淀物并真空干燥。该程序产生7.8g反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-二(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]氯化锆,每mol配合物含有约1.0mol正己烷,因此调整后的分离反式配合物的净重为7.13g (26%)。将母液蒸发至约60ml。收集在 -25°C 下从该溶液沉淀过夜的浅橙色粉末,并在真空中干燥。该程序产生8.6g反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-二(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]氯化锆,每mol配合物含有约0.75mol正己烷(或8.6g产物中含0.57g正己烷),因此调整后的分离反式配合物的净重为8.03g (29%)。反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-二(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茛-1-基]氯化锆x1.0正己烷

[0508] $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{OSiZr} \times \text{C}_6\text{H}_{14}$ 的分析计算值:C,71.96;H,7.45。实测值:C,72.30;H,7.69。

[0509] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.55-6.90 (极宽单峰,4H), 7.39 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 3.41 (s, 3H), 3.15-3.01 (m, 2H), 2.93 (ddd, $J=16.0\text{Hz}, 8.1\text{Hz}, 3.3\text{Hz}$, 1H), 2.51-2.41 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 12H), 2.30 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.07-1.95 (m, 1H), 1.85-1.68 (m, 1H), 1.35 (s, 9H), 1.14 (s, 3H), -0.13 (s, 3H)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 159.87, 144.73, 144.10, 143.25, 141.39, 138.39, 138.08, 137.81, 137.47, 136.90, 134.61, 134.39, 134.26, 132.05, 131.96, 131.74, 131.11, 128.96, 128.91, 128.82, 128.74, 127.74, 127.44, 127.01 (宽单峰),

126.76, 123.42, 123.12, 121.60, 121.08, 82.55, 81.91, 62.67, 35.68, 33.87, 32.39, 30.39, 26.04, 21.53, 21.47, 21.41, 21.24, 19.78, 18.60, 3.62, 1.70。

[0510] MAO-二氧化硅载体的制备

[0511] 用氮气冲洗配备有机械搅拌器和过滤网的钢制反应器,并将反应器温度设置为20℃。接着,从进料筒添加来自AGC Si-Tech Co的在600℃下预煅烧的二氧化硅级DM-L-303(5.0kg),然后使用手动阀小心加压并用氮气减压。然后添加甲苯(22kg)。将混合物搅拌15分钟。接着在70分钟内通过反应器顶部的进料管线添加来自Lanxess的MAO的30重量%甲苯溶液(9.0kg)。然后将反应混合物加热至90℃并在90℃下再搅拌两小时。使浆液沉降并滤出母液。在90℃下用甲苯(22kg)洗涤催化剂两次,然后沉降和过滤。将反应器冷却至60℃并用庚烷(22.2kg)洗涤固体。最后,将经MAO处理的SiO₂在氮气流和60℃下干燥2小时,然后在真空(-0.5barg)下伴随搅拌干燥5小时。收集呈自由流动的白色粉末状的经MAO处理的载体,且测得其含有12.2重量%的Al。

[0512] 本发明催化剂体系3(ICS3)催化剂制备

[0513] 在20℃下通过滴定管将30重量%的MAO的甲苯溶液(0.7kg)添加到钢制氮气覆层反应器中。然后在搅拌下添加甲苯(5.4kg)。从金属圆筒中加入茂金属C2(93g),然后用1kg甲苯冲洗。在20℃下搅拌混合物60分钟。然后从金属圆筒中加入四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓(91g),随后用1kg甲苯冲洗。在室温下搅拌混合物1小时。在1小时内将所得溶液添加到如上所述制备的MAO-二氧化硅载体的搅拌滤饼中。使滤饼静置12小时,然后在60℃和N₂气流下干燥2小时,并伴随搅拌在真空(-0.5barg)下再干燥5小时。

[0514] 对呈粉红色自由流动粉末状的干燥催化剂进行取样,其含有13.9%的Al和0.11%的Zr。

[0515] 对比催化剂体系4(CCS4)

[0516] 在20℃下通过滴定管将30重量%的MAO的甲苯溶液(0.7kg)添加到钢制氮气覆层反应器中。然后在搅拌下添加甲苯(6.4kg)。从金属圆筒中加入茂金属C2(93g),然后用1kg甲苯冲洗。在20℃下搅拌混合物60分钟。在1小时内将所得溶液添加到如上所述制备的MAO-二氧化硅载体的搅拌滤饼中。使滤饼静置12小时,然后在60℃和N₂气流下干燥2小时,并伴随搅拌在真空(-0.5barg)下再干燥5小时。

[0517] 对呈粉红色自由流动粉末状的干燥催化剂进行取样,其含有12.8%的Al和0.084%的Zr。

[0518] 聚合反应:

[0519] 预聚合和本体聚合

[0520] 用3950g丙烯填充含有0.4barg丙烯的21.2L高压釜。通过额外的240g丙烯将三乙基铝(0.80ml的0.62mol/l庚烷溶液)注入反应器中。将溶液在20℃和250rpm下搅拌至少20分钟。经由质量流量控制器将所需H₂量馈送至反应器中。如下所述注入催化剂。将所需量的固体催化剂载入手套箱内的5ml不锈钢小瓶中,然后手套箱的顶部添加另一个含有4ml正庚烷并用7巴氮气加压的5ml小瓶。将该双进料器系统安装在高压釜盖上的端口上。然后打开两个小瓶之间的阀门,并且使固体催化剂在氮气压力下与庚烷接触2秒,然后与240g丙烯一起冲入反应器中。预聚合进行10分钟。在预聚合步骤结束时,使温度升至75℃并在整个聚合过程中保持恒定。在乙烯-丙烯共聚实验的情况下,从55℃下开始添加乙烯。用量和进料速率见表4。当内部反应器温度达到比设定的聚合温度低2℃时,开始测量聚合时间。当所需

的聚合时间过去时,将5ml ETOH馈送至反应器中以停止聚合。然后将反应器冷却至约30°C并闪蒸出挥发性组分。在用N2吹扫反应器3次和一个真空/N2循环后,取出产物并在通风橱内干燥过夜。向100g聚合物中添加0.5重量%的Irganox B225 (丙酮溶液)并在通风橱中干燥过夜,然后在60°C的真空干燥箱中干燥2小时。

[0521] 催化剂、H2和C2的确切用量可以见表4:

[0522]

实施例	催化剂	催化剂量 mg	未预聚合催化剂 的MC含量 重量%	MC量 mg	丙烯 g	氢 NL	在20°C下预聚合10分钟					
							从预聚合转变至 本体的时间 min	乙烯 g	乙烯进料速率 g/min	添加乙烯时的温 度 °C	本体平均温度 °C	时间 min
IE5	ICS3	48.0	1.10	0.53	4463	2.01	17				75	40
IE6	ICS3	24.0	1.10	0.26	4460	2.01	18	20	5		55	40
IE7	ICS3	19.0	1.10	0.21	4460	2.01	18	50	10		55	40
IE8	ICS3	20.0	1.10	0.22	4479	2.00	18	109	25		55	40
IE9	ICS3	18.0	1.10	0.20	4460	2.01	17	168	35		56	40
CE5	CCS4	50.0	0.86	0.43	4455	2.00	16				75	40
CE6	CCS4	34.0	0.86	0.29	4463	2.00	17	20	5		55	40
CE7	CCS4	31.0	0.86	0.27	4463	2.00	17	50	10		55	40
CE8	CCS4	28.0	0.86	0.24	4480	2.00	17	109	25		55	40
CE9	CCS4	24.0	0.86	0.21	4480	2.00	17	168	35		55	40

表 4

[0523]

表 5 示出了聚合的结果

表 5

实施例	催化剂	催化剂生产率 kg/g 催化剂	茂金属生产率 kg/gMC	MFR2 粉料 g/10min	T _m °C	M _w g/mol	M _w /M _n	聚合物中的乙烯 (NMR) 重量%
IE5	ICS3	24,7	2242	4,7	156	278000	3,1	0,00
IE6	ICS3	32,5	2955	6,0	152	247000	3,0	0,3
IE7	ICS3	44,7	4062	5,7	146	246000	3,1	0,9
IE8	ICS3	52,5	4768	3,4	137	286500	2,9	2,2
IE9	ICS3	65,9	5995	1,2	127	344000	2,9	3,5
CE5	CCS4	13,7	1593	5,0	151	254000	3,2	0,0
CE6	CCS4	16,8	1949	7,0	148	254500	3,1	0,4
CE7	CCS4	18,3	2131	8,3	143	252000	3,1	0,9
CE8	CCS4	15,4	1786	5,0	135	284500	3,1	2,4
CE9	CCS4	11,9	1386	2,2	125	315500	3,4	3,6

[0524] 从图5和图6可以容易地看出,添加的乙烯越多,使用本发明的催化剂体系与不使用含硼助催化剂的催化剂体系相比的生产率差异就越大。

[0525] 与非硼酸盐催化剂相比,在任何给定的C2含量下,含有三苯甲基硼酸盐助活化剂的二氧化硅-MAO催化剂也具有稍好的MFR控制(在相同H₂浓度下的MFR较低)。这种效果见图7。

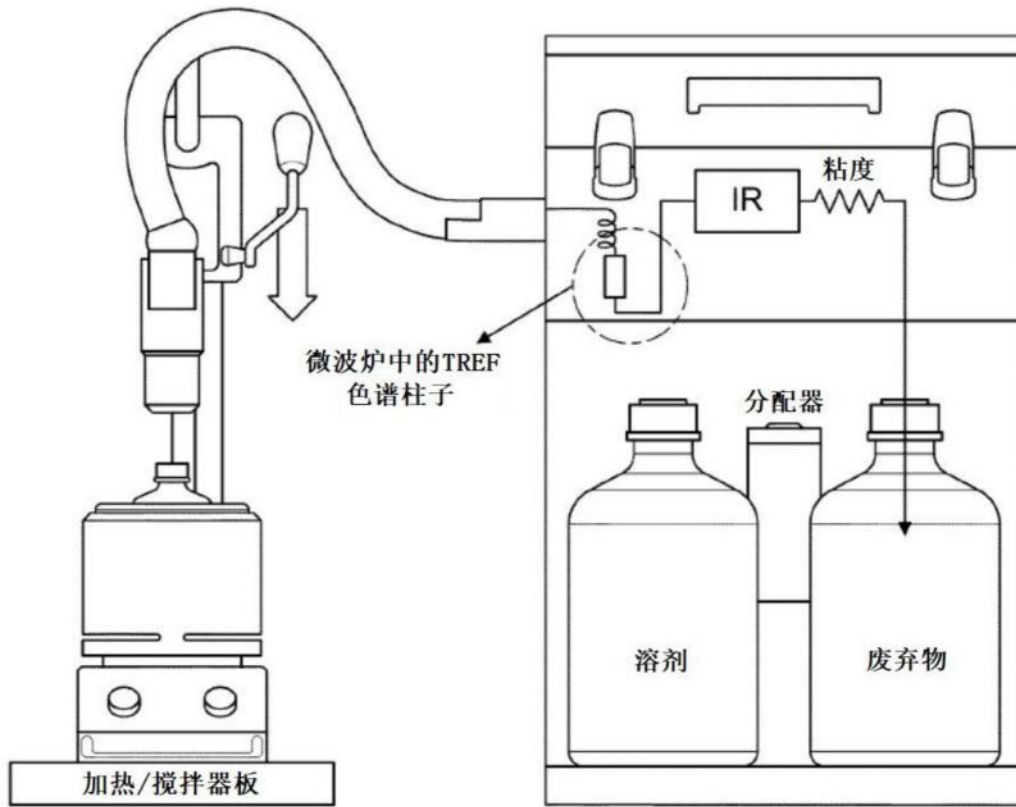


图1a

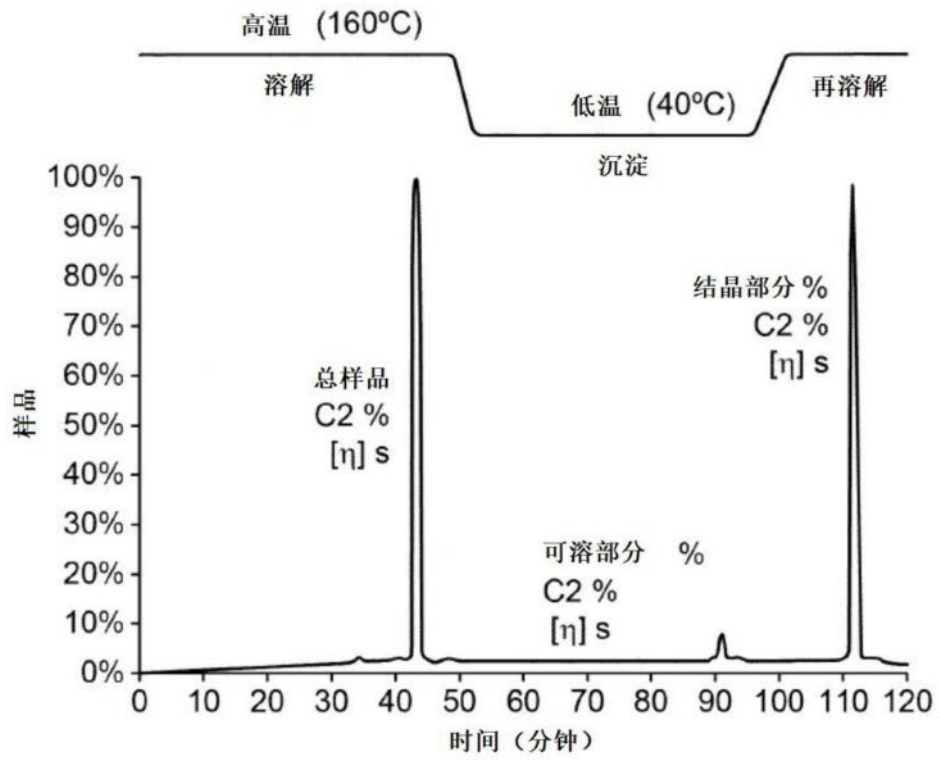


图1b

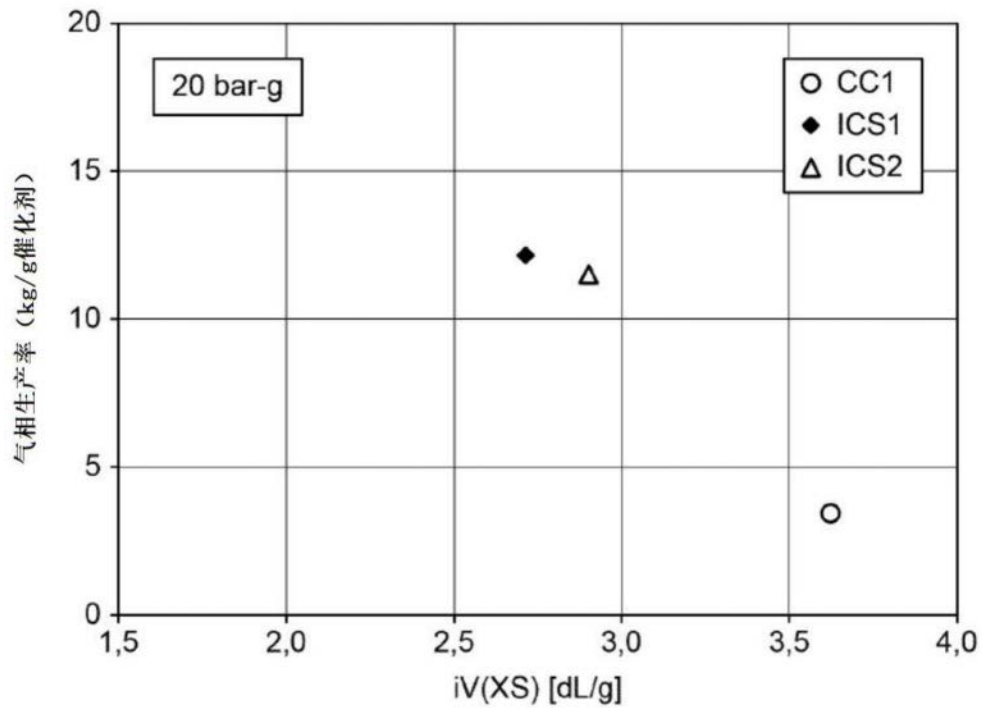


图2

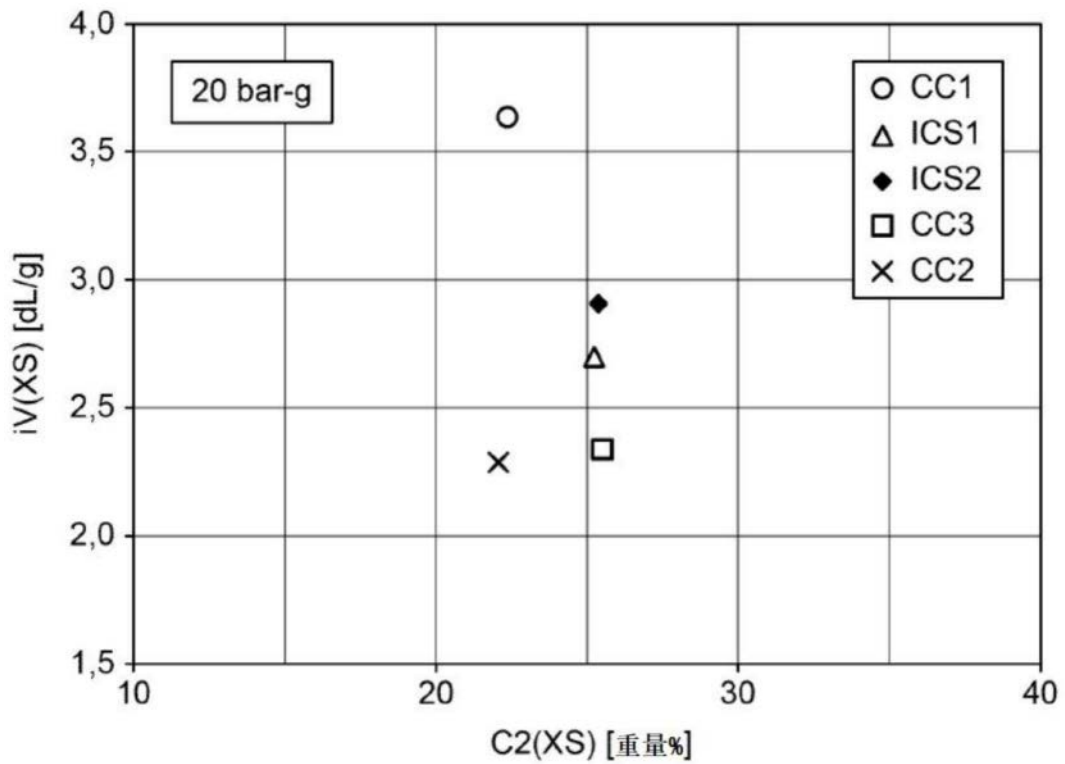


图3

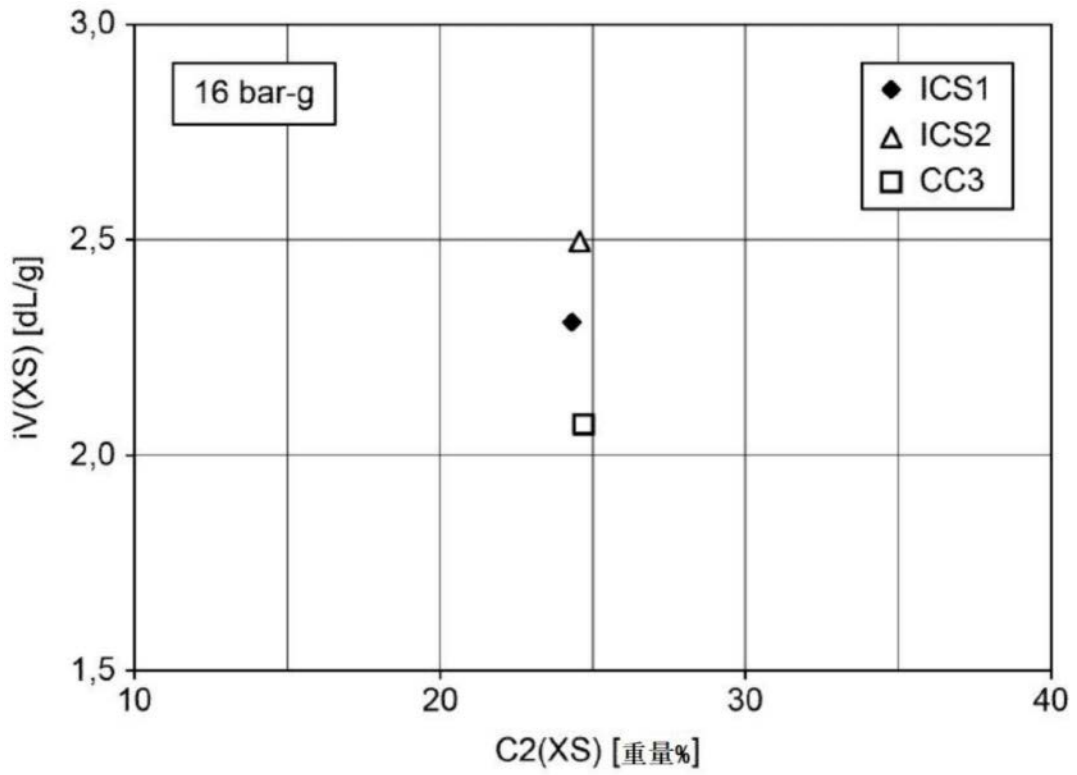


图4

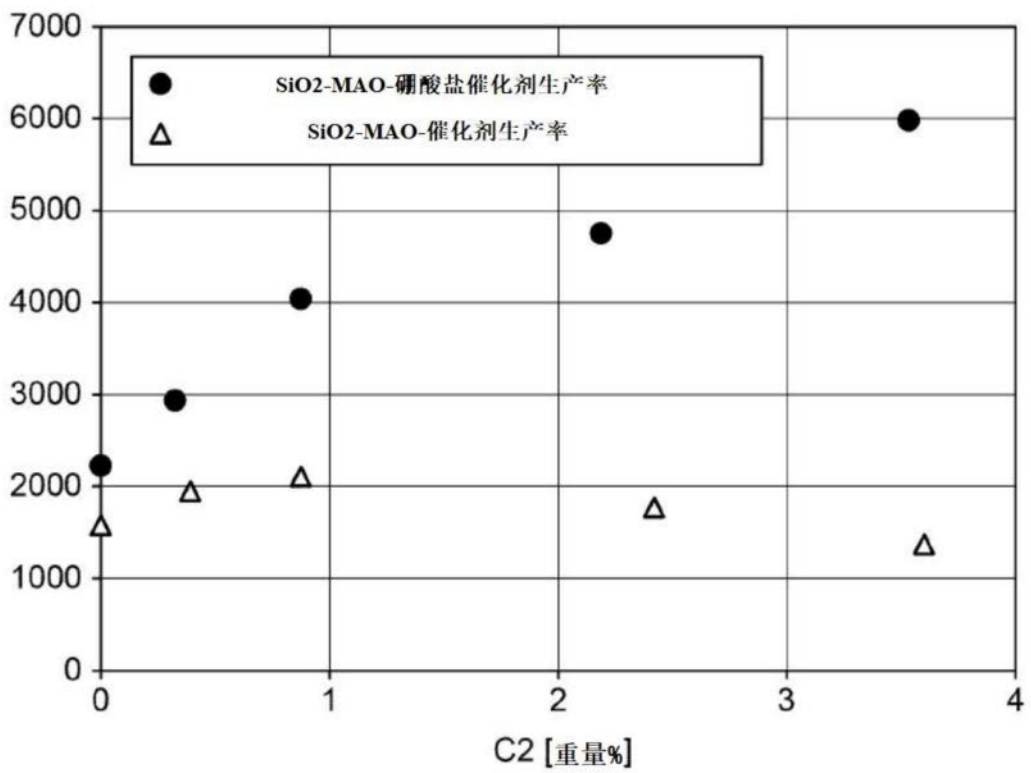


图5

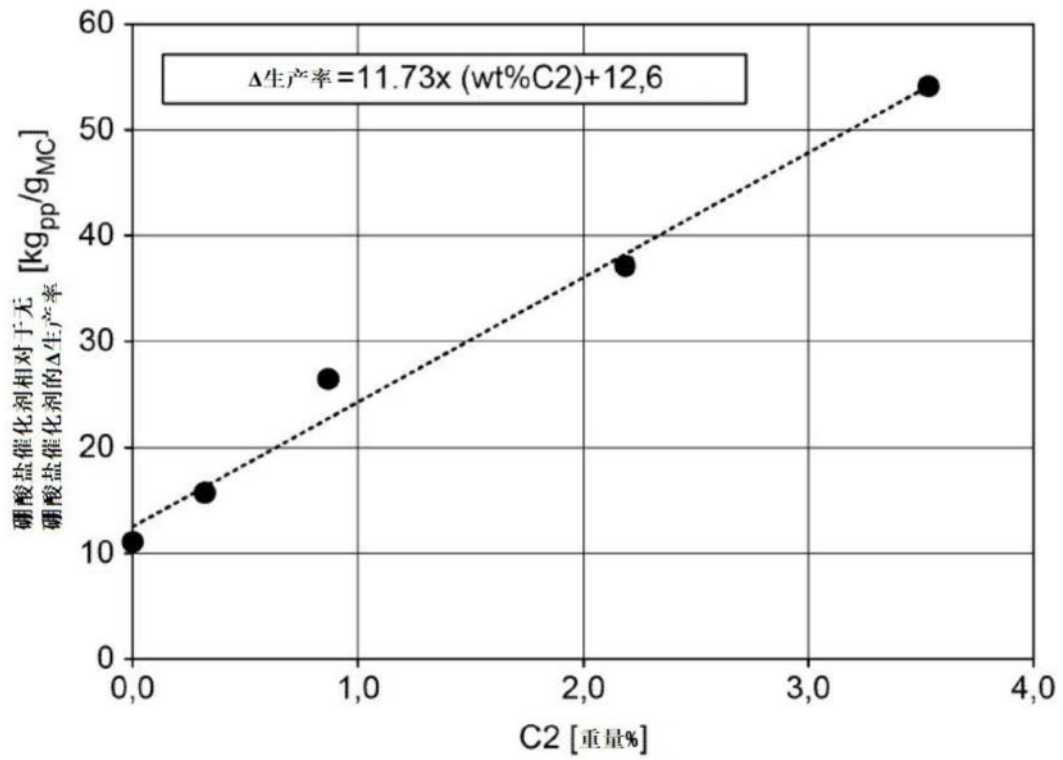


图6

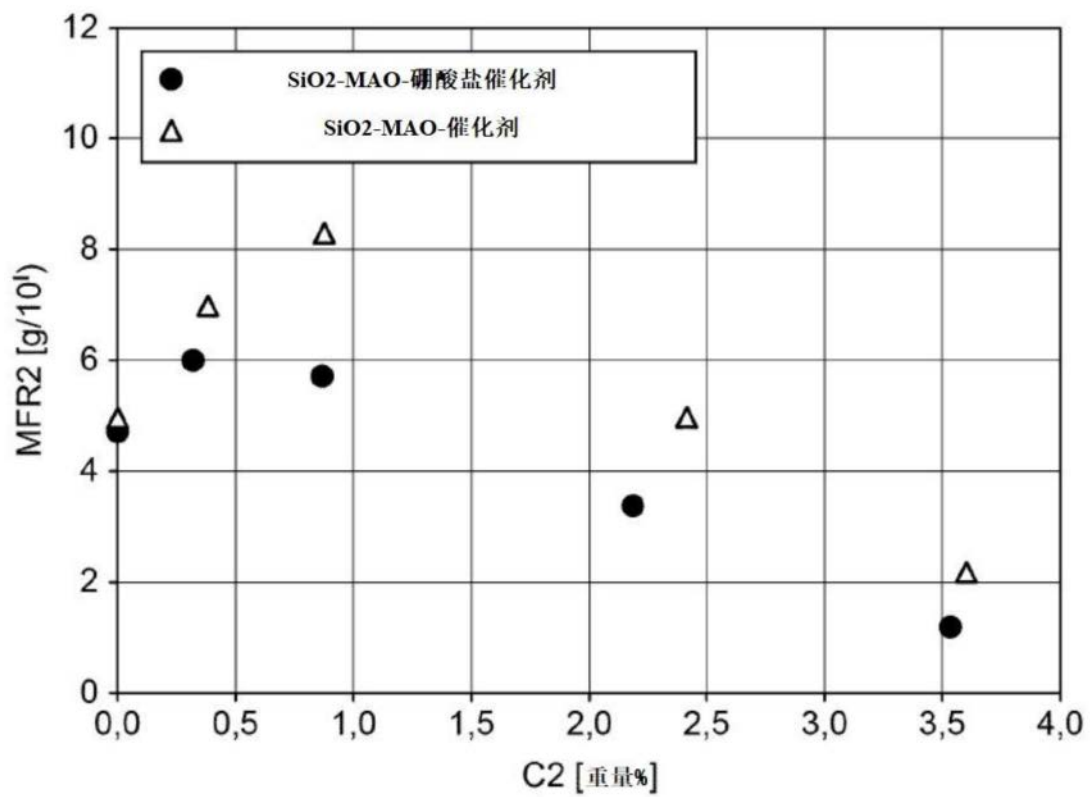


图7