



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107889472 A

(43)申请公布日 2018.04.06

(21)申请号 201680041028.7

(22)申请日 2016.05.09

(30)优先权数据

62/159555 2015.05.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/031464 2016.05.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/183006 EN 2016.11.17

(71)申请人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72)发明人 M.D.詹森 J.R.麦考利

A.G.辛格尔顿 D.米乔斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51)Int.Cl.

B01J 29/04(2006.01)

B01J 31/00(2006.01)

C08F 4/06(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

权利要求书8页 说明书43页

(54)发明名称

制备改性粘土负载的茂金属聚合催化剂的方法、所制备的催化剂及其用途

(57)摘要

本发明公开了用于烯烃聚合催化剂的催化剂载体-活化剂,以及用于制备包含插层、改性且煅烧的绿土粘土的载体-活化剂的方法,该绿土粘土包含(a)支柱,所述支柱包含铝和任选的:(i)至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii)至少一种稀土金属或镧系金属和镓;以及(b)至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、钡、铍、钙、钪、铯、铜、铬、钒、镓、锆、铈、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钼、钾、镉、铷、钐、银、硒、钠、锶、碲、铊、铊、钽、锡、钛、铀、镱、钇、锌和锆。该柱撑粘土表现出以下层面间距 d_{100} :(A)9埃至18埃;或者(B)等于或大于约18.5埃。优选地在基本上不存在铝氧烷或含硼化合物的情况下,使用具有茂金属催化剂前体组分的改性粘土提供活化烯烃聚合催化剂的用途。

1. 一种在不存在或基本上不存在铝氧烷或硼酸盐活化剂的情况下用于烯烃聚合催化剂组合物的催化剂载体-活化剂,所述载体-活化剂包含具有支柱的插层绿土粘土,所述支柱包含铝和任选的:(i)至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii)至少一种稀土金属或镧系金属和镓;所述粘土包含至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、钡、钙、铈、铉、铜、铬、钆、镓、锆、钪、铁(II和III)、镧、铈、铉、铊、钾、镨、铷、铈、钐、银、硒、钠、铈、碲、铀、铊、铋、铟、铪、铌、铍和锆。

2. 一种用于制备适用于烯烃聚合催化剂组合物的催化剂载体-活化剂的方法,包括以下步骤:

(A) 使包含绿土粘土的含水浆料与含水柱化剂接触,以形成含固体相和含水相,所述含水柱化剂包含铝和任选的:(i)至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii)至少一种稀土金属或镧系金属和镓;

(B) 将(A)中形成的所述含固体相与所述含水相分离;

(C) 使(B)中获得的经分离的固体与含水 Met_mX_n 组合物接触至少一次,以形成包含含固体相和含水相的混合物,所述含水 Met_mX_n 组合物包含至少一种 Met_mX_n ,其中 Met_m 是至少一种选自以下的金属离子:铝、钡、钙、铈、铉、铜、铬、钆、镓、锆、钪、铁(II和III)、镧、铈、铉、铊、钾、镨、铷、铈、钐、银、硒、钠、铈、碲、铀、铊、铋、铟、铪、铌、铍和锆,并且 X_n 包括至少一种阴离子物类;并且 m 和 n 一起满足 Met_m 和 X_n 的组合所需的化合价的数字;

(D) 将(C)中形成的所述含水相分离,从而形成新的含固体相;

(E) 将来自(D)的经分离的含固体相干燥,从而获得干燥固体,并且将所述干燥固体减小为干燥的颗粒形式;以及

(F) 对来自(E)的所述干燥的颗粒进行煅烧,以形成呈颗粒形式的干燥柱撑固体催化剂载体-活化剂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中 X_n 包括至少一种独立地选自以下的阴离子物类:卤离子,选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子;溴酸根;氯酸根;高氯酸根;硫酸根;氨基磺酸根;碳酸根;碳酸氢根;氨基甲酸根;亚硝酸根;硝酸根;草酸根;磷酸根;硒酸根;氨基磺酸根;叠氮化物基团;醇盐基团;氨化物基团,包括 NR_2 或 $R[CON(R)]_a$,其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $a=1-4$;以及羧酸根,包括 $R[CO_2]_b$,其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $b=1-4$ 。

4. 根据权利要求2至3中任一项所述的方法,其中 $MetX_n$ 选自 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $LiCl$ 、 $Mg(OAc)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $CsCl$ 、 $ZnSO_4$ 、 KCl 、 $CaCl_2$ 、 $RbCl$ 、 $LiCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $CoCl_2$ 、以及它们的混合物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中 Met_mX_n 为 $MgCl_2$ 或 $ZnCl_2$ 或 $MgCl_2$ 与 $ZnCl_2$ 的混合物。

6. 根据权利要求2至5中任一项所述的方法,其中在(B)中将所述含固体相分离之后,用水提取所述含固体相至少一次。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中重复水提取,直至在与所述固体分离时,经分离的水不含或基本上不含:(i)初始存在于所述含水柱化剂中的残余阴离子;或者(ii)未消耗的柱化剂或其副产物;或者(iii)(i)和(ii)两者。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中不含或基本上不含由小于 $20,000\mu S/cm$ 的电导值或阴性 $AgNO_3$ 测试结果或这两者确认。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中与 Met_mX_n 接触进行2次至约10次,并且其中在多于一个接触步骤中使用的 Met_mX_n 与在前一接触步骤中使用的 Met_mX_n 相同或不同,并且在一个或多个接触步骤之间包括如(D)中的分离步骤。

10. 根据权利要求2至9中任一项所述的方法,其中所述柱化剂选自碱式铝配合物、碱式锆配合物、碱式铬配合物以及它们的混合物。

11. 根据权利要求2至10中任一项所述的方法,其中步骤(A)中的所述粘土和含水柱化剂的浓度足以导致支柱形成。

12. 根据权利要求2至11中任一项所述的方法,其中 Met_mX_n 的浓度为0.0001摩尔至10摩尔。

13. 根据权利要求2至12中任一项所述的方法,其中所述含水柱化剂以约0.1重量%至约30重量% Al_2O_3 的浓度包含铝。

14. 根据权利要求2至13中任一项所述的方法,其中在(D)中将所述含固体相分离之后,用水提取所述新的含固体相至少一次。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中重复水提取,直至在与所述固体分离时,经分离的水不含或基本上不含:(i)初始存在于所述 Met_mX_n 组合物中的残余阴离子;或者(ii)未消耗的 Met_mX_n 组合物或其副产物;或者(iii)(i)和(ii)两者。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中不含或基本上不含由小于20,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导值或阴性 AgNO_3 测试结果或这两者确认。

17. 根据权利要求2至16中任一项所述的方法,其中煅烧在约110 $^\circ\text{C}$ 至约800 $^\circ\text{C}$ 范围内的温度下进行约1小时至约10小时。

18. 一种由根据权利要求2至17中任一项所述的方法制得的催化剂载体-活化剂。

19. 一种烯烃聚合、低聚或氢化催化剂组合物,包含:

以下项的接触产物:

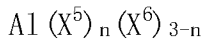
- (1) 至少一种前催化剂化合物;和
- (2) 至少一种有机铝化合物;以及
- (3) 至少一种催化剂载体-活化剂;

在不存在或基本上不存在有机硼酸盐和铝氧烷的情况下,所述催化剂组合物对至少一种烯烃单体的聚合具有催化活性;

其中:

所述前催化剂化合物在被铝氧烷或硼酸盐活化剂活化时能够使至少一种烯烃聚合;

其中所述有机铝化合物具有通式:



其中:

(X^5)是负氢离子(hydride)或具有1至约20个碳原子的烷基;

(X^6)是独立地选自以下的阴离子物类:卤离子,选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子;溴酸根;氯酸根;高氯酸根;硫酸根;氨基磺酸根;碳酸根;碳酸氢根;氨基甲酸根;亚硝酸根;硝酸根;草酸根;磷酸根;硒酸根;氨基磺酸根;叠氮化物基团;醇盐基团;氨化物基团,包括 NR_2 或 $\text{R}[\text{CON}(\text{R})]_a$,其中R独立地为H或 C_1 - C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $a=1-4$;以及羧酸根,包括 $\text{R}[\text{CO}_2]_b$,其中R独立地为H或 C_1 - C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $b=1-4$;并且

基团、氮基团、硅、磷、硼、或锆；

(X¹) 上的至少一个取代基可为连接 (X¹) 与 (X²) 的桥连基团；

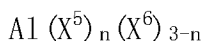
(X³) 和 (X⁴) 独立地选自卤素、脂族基团、取代的脂族基团、环状基团、取代的环状基团、脂族基团和环状基团的组合、取代的脂族基团和环状基团的组合、脂族基团和取代的环状基团的组合、取代的脂族基团和取代的环状基团的组合、酰氨基基团、取代的酰氨基基团、磷化物基团、取代的磷化物基团、烷基醚基团、取代的烷基醚基团、芳基醚基团、取代的芳基醚基团、有机金属基团、和取代的有机金属基团；并且 (X³) 和 (X⁴) 可一起形成二烯或多烯部分或金属环，或者可连接以形成环；

(X²) 选自环戊二烯基、茚基、茱基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的茱基、卤素、脂族基团、取代的脂族基团、环状基团、取代的环状基团、脂族基团和环状基团的组合、取代的脂族基团和环状基团的组合、脂族基团和取代的环状基团的组合、取代的脂族基团和取代的环状基团的组合、酰氨基基团、取代的酰氨基基团、磷化物基团、取代的磷化物基团、烷基醚基团、取代的烷基醚基团、芳基醚基团、取代的芳基醚基团、有机金属基团、和取代的有机金属基团；

(X²) 上的取代基选自脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、甲硅烷基基团、卤代烷基基团、卤素、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅、磷、硼、和锆；

(X²) 上的至少一个取代基可为连接 (X¹) 与 (X²) 的桥连基团；

其中所述有机铝化合物具有通式：



其中：

(X⁵) 是负氢离子或具有1至约20个碳原子的烷基；

(X⁶) 是独立地选自以下的阴离子物类：卤离子，选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子；溴酸根；氯酸根；高氯酸根；硫酸根；氨基磺酸根；碳酸根；碳酸氢根；氨基甲酸根；亚硝酸根；硝酸根；草酸根；磷酸根；硒酸根；氨基磺酸根；叠氮化物基团；醇盐基团；氨化物基团，包括 NR₂ 或 R[CON(R)]_a，其中 R 独立地为 H 或 C₁-C₂₀ 未取代或取代的烷基基团，并且 a = 1-4；以及羧酸根，包括 R[CO₂]_b，其中 R 独立地为 H 或 C₁-C₂₀ 未取代或取代的烷基基团，并且 b = 1-4；并且

n 为 1 至 3 的数，包括端值在内；并且

其中所述催化剂载体-活化剂通过包括以下步骤的方法制得：

(A) 使包含绿土粘土的含水浆料与含水柱化剂接触，以形成含固体相和含水相，所述含水柱化剂包含铝和任选的：(i) 至少一种稀土金属或镧系金属；或者 (ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓；

(B) 将 (A) 中形成的所述含固体相与所述含水相分离；

(C) 使 (B) 中获得的固体与含水 Me_tmX_n 组合物接触至少一次，从而形成包含含固体相和含水相的混合物，其中 Me_tm 是至少一种选自以下的金属离子：铝、钡、钙、铈、铉、铜、铬、钷、镓、锆、钆、铈、铁 (II 和 III)、镧、锂、镁、锰、钆、钾、锶、铷、铈、银、硒、钠、铉、碲、铀、钒、锡、钛、铍、铋、钇、铟和铅，并且 X_n 包括至少一种阴离子物类；并且 m 和 n = 一起满足 Me_tm 和 X_n 的组合所需的化合价的数字；

(D) 将 (C) 中形成的所述含水相分离，从而形成新的含固体相；

(E) 将来自 (D) 的经分离的含固体相干燥，从而获得干燥固体，并且将所述干燥固体减

小为干燥的颗粒形式;以及

(F) 煅烧来自 (E) 的干燥颗粒,并且任选地去除夹带空气,以形成呈颗粒形式的干燥固体催化剂载体-活化剂。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中 X_n 包括至少一种独立地选自以下的阴离子物类: 卤离子,选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子;溴酸根;氯酸根;高氯酸根;硫酸根;氨基磺酸根;碳酸根;碳酸氢根;氨基甲酸根;亚硝酸根;硝酸根;草酸根;磷酸根;硒酸根;氨基磺酸根;叠氮化物基团;醇盐基团;氮化物基团,包括 NR_2 或 $R[CON(R)]_a$,其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $a=1-4$;以及羧酸根,包括 $R[CO_2]_b$,其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $b=1-4$ 。

26. 根据权利要求24或25所述的方法,其中 Met_mX_n 选自 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $LiCl$ 、 $Mg(OAc)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $CsCl$ 、 $ZnSO_4$ 、 KCl 、 $CaCl_2$ 、 $RbCl$ 、 $LiCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、和 $CoCl_2$ 。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中 Met_mX_n 为 $MgCl_2$ 或 $ZnCl_2$ 或 $MgCl_2$ 与 $ZnCl_2$ 的混合物。

28. 根据权利要求24至27中任一项所述的方法,其中在 (B) 中将所述含固体相分离之后,用水提取所述含固体相至少一次。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中重复水提取,直至在与所述固体分离时,经分离的水不含或基本上不含:(i) 初始存在于所述含水柱化剂中的残余阴离子;或者(ii) 未消耗的柱化剂或其副产物;或者(iii) (i) 和(ii) 两者。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中不含或基本上不含由小于 $20,000\mu S/cm$ 的电导值或阴性 $AgNO_3$ 测试结果或这两者确认。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中与 Met_mX_n 接触进行2次至约10次,并且其中在多于一个接触步骤中使用的 Met_mX_n 与在前一接触步骤中使用的 Met_mX_n 相同或不同,并且在一个或多个接触步骤之间包括如 (D) 中的分离步骤。

32. 根据权利要求24至31中任一项所述的方法,其中所述柱化剂选自碱式铝配合物、碱式锆配合物、碱式铬配合物以及它们的混合物。

33. 根据权利要求24至32中任一项所述的方法,其中步骤 (A) 中的所述粘土和含水柱化剂的浓度足以导致支柱形成。

34. 根据权利要求24至33中任一项所述的方法,其中 Met_mX_n 的浓度为0.0001摩尔至10摩尔。

35. 根据权利要求24至34中任一项所述的方法,其中所述含水柱化剂以约0.1重量%至约30重量% Al_2O_3 的浓度包含铝。

36. 根据权利要求24至35中任一项所述的方法,其中在 (D) 中将所述含固体相分离之后,用水提取所述新的含固体相至少一次。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中重复水提取,直至在与所述固体分离时,经分离的水不含或基本上不含:(i) 初始存在于所述 Met_mX_n 组合物中的残余阴离子;或者(ii) 未消耗的 Met_mX_n 组合物或其副产物;或者(iii) (i) 和(ii) 两者。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中不含或基本上不含由小于 $20,000\mu S/cm$ 的电导值或阴性 $AgNO_3$ 测试结果或这两者确认。

39. 根据权利要求2至38中任一项所述的方法,其中煅烧在约 $110^\circ C$ 至约 $800^\circ C$ 范围内的温度下进行约1小时至约10小时。

40. 根据权利要求24至39所述的方法,其中将在步骤(E)中添加 Me_tX_n 重复 z 次,其中 z 是1至10的整数。

41. 一种烯烃聚合催化剂组合物,包含有机金属化合物或前催化剂化合物、有机铝化合物和催化剂载体-活化剂,所述催化剂载体-活化剂包含具有支柱的插层煅烧绿土粘土,所述支柱包含铝和任选的:(i)至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii)至少一种稀土金属或镧系金属和镓;所述粘土包含至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、钡、钙、铈、铉、铜、铬、钷、镱、镱、铈、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钕、钾、镨、铷、钐、银、硒、钠、锶、碲、铊、铊、铊、锡、钛、铀、镱、钇、铟和锆;所述催化剂组合物中不存在或基本上不存在铝氧烷或硼酸盐活化剂。

42. 根据权利要求41所述的催化剂组合物,其包含有机金属化合物。

43. 根据权利要求41或权利要求42所述的催化剂组合物,其中所述催化剂载体-活化剂的特征在于层面间距等于或大于约9埃且等于或小于约18埃。

44. 根据权利要求41或权利要求42所述的催化剂组合物,其中所述催化剂载体-活化剂包含(i)或(ii)并且特征在于层面间距等于或大于约18.5埃。

45. 一种聚合方法,包括使至少一种烯烃单体与根据权利要求41或权利要求42所述的催化剂组合物在聚合条件下接触,以产生聚合物。

46. 根据权利要求45所述的聚合方法,其中所述聚合物是均聚物或共聚物;

所述均聚物包含每分子具有2至约20个碳原子的单体残基,所述至少一种单体选自乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、以及它们的混合物;并且

所述共聚物包含每分子具有约2至约20个碳原子的单体即至少一种均聚物残基和至少一种共聚单体残基,所述共聚单体残基选自每分子具有3至20个碳原子的脂族1-烯烃、共轭或非共轭二烯烃以及它们的混合物。

47. 根据权利要求24所述的聚合方法,其中所述共聚单体选自:丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、以及其它烯烃和共轭或非共轭二烯烃,诸如1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,7-己二烯、以及它们的混合物。

48. (a) 根据权利要求1所述的催化剂载体-活化剂;或者(b) 根据权利要求2所述的用于制备催化剂载体-活化剂的方法;或者(c) 根据权利要求19或20所述的烯烃聚合催化剂组合物;或者(d) 根据权利要求24所述的制备烯烃聚合催化剂组合物;或者(e) 根据权利要求41或权利要求42所述的烯烃聚合催化剂组合物;或者(f) 根据权利要求45所述的聚合方法;或者(g) 根据权利要求45所述的方法制备的烯烃聚合物;

其中在(a)-(g)中的每一项中,所述插层绿土粘土包括支柱,所述支柱包含铝和任选的:

(i) 至少一种稀土金属或镧系金属;或者

(ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓;

所述粘土的特征在于:

(1) 以埃计的层面间距 d_{001} 等于选自以下的值:(A) 9.0埃、9.5埃、10埃、11埃、12埃、13埃、14埃、15埃、16埃、17埃、和18埃;或者(B) 18.5埃、19埃、20埃、21埃、22埃、23埃、24埃、25

埃、26埃、27埃、28埃、29埃、30埃、31埃、32埃、33埃、34埃、35埃、36埃、37埃、38埃、39埃、40埃,以及依次以1埃递增至约100埃的值依次大于40埃的值;或者

(2) 层面间距 d_{001} 在选自以下表示的组的范围内:独立地在刚述及的(A)系列中或独立地在刚述及的(B)系列中的任何更小和更大的值。

49. 一种制备烯烃聚合催化剂组合物的方法,所述方法包括使以下项接触:

- (1) 双(1-丁基-3-甲基环戊二烯基)二氯化锆,和
- (2) 三乙基铝,以及
- (3) 催化剂载体-活化剂,

在不存在或基本上不存在有机硼酸盐和铝氧烷的情况下,所述催化剂组合物对乙烯的聚合具有催化活性,

其中:

所述催化剂载体-活化剂通过包括以下步骤的方法制得:

(A) 使包含绿土粘土的含水浆料与包含氯化羟铝(aluminum chlorhydrol)和氯化铯(III)的含水柱化剂接触,以形成含固体相和含水相;

(B) 将(A)中形成的所述含固体相与所述含水相分离,并且用水对所述含固体相进行重复地提取并将水与所述固体分离,直至所述水不含或基本上不含:(i) 初始存在于所述含水柱化剂中的氯离子;或者(ii) 未消耗的柱化剂或其副产物;或者(iii) (i)和(ii)两者;

(C) 使(B)中获得的所述固体与 $MgCl_2$ 或 $ZnCl_2$ 盐水溶液接触至少一次,从而形成包含含固体相和含水相的混合物;

(D) 将(C)中形成的所述含水相分离,从而形成新的含固体相,并且使所述新的含固体相与新的所述金属盐水溶液的部分接触并混合,并且混合并分离所得的包含含固体相和含水相的混合物;

(E) 将步骤(D)再重复至少一次,其中在与金属盐组合物最后混合和接触之后,通过将蒸馏水或去离子水引入经分离的含固体相进行水洗,以形成含固体的柱撑且离子交换的组合物,混合所述组合物并将其分离为含固体相和含水相;

(F) 将步骤(E)的水洗进行重复,直至经分离的含水相不含或基本上不含氯阴离子,如由含水相的小于 $20,000\mu S/cm$ 的电导值或阴性 $AgNO_3$ 测试结果或这两者所确认,从而获得经洗涤的含固体相;

(G) 将来自(F)的经洗涤的含固体相干燥,从而获得干燥固体,并且将所述干燥固体减小为干燥的颗粒形式;以及

(H) 在 $300^\circ C$ 下煅烧来自(G)的干燥颗粒,并且去除夹带空气,以形成呈颗粒形式的干燥固体催化剂载体-活化剂。

制备改性粘土负载的茂金属聚合催化剂的方法、所制备的催化剂及其用途

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求提交于2015年5月11日的名称为“PROCESS TO PRODUCE MODIFIED CLAY, SUPPORTED METALLOCENE POLYMERIZATION CATALYST, CATALYST PRODUCED AND USE THEREOF” (制备改性粘土负载的茂金属聚合催化剂的方法、所制备的催化剂及其用途) 的专利申请序列号62/159,555的权益, 该专利申请的公开内容据此以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 聚合物, 包括均聚物和互聚物或共聚物在世界范围内以极大的量生产。具体地, 烯烃聚合物构成此类世界范围内生产的一个显著部分。催化剂技术为生产此类聚合物所需, 并且寻求此类催化剂的改进在持续研究当中。

[0004] 烯烃聚合领域中的一类主要催化剂称为茂金属, 并且包括许多个体成员。在提供所需的聚合物特性时, 通常将非均相茂金属催化剂与诸如铝氧烷或硼酸盐的活化剂组合使用, 从而获得活性更大的茂金属催化剂或催化剂体系。然而, 铝氧烷和硼酸盐活化剂都很昂贵并且特别是在商业环境中难以处理, 因此仍然需要改善的活化剂。

[0005] 非均相茂金属催化剂通常负载于基质上; 一种此类基质或载体包括各种形式的粘土。用于载体的一种粘土形式被称为插层或柱撑粘土。通过将载体 (诸如柱撑粘土) 的特性与活化剂的特性组合, 非均相茂金属催化剂可得到进一步改善。

[0006] 本文的发明人提供催化剂载体和制备此类涉及柱撑和进一步改性的粘土的载体的方法上的进步, 这有助于解决特别是非均相聚合物催化和非均相茂金属催化剂领域中的问题和持续需要。

发明内容

[0007] 在本发明的一个实施方案中, 提供了一种在不存在或基本上不存在铝氧烷或硼酸盐活化剂的情况下用于烯烃聚合催化剂组合物的催化剂载体-活化剂, 所述载体-活化剂包含具有支柱的插层绿土粘土, 所述支柱包含铝和任选的: (i) 至少一种稀土金属或镧系金属; 或者 (ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓; 所述粘土包含至少一种选自以下的离子交换的金属离子: 铝、钡、钙、铈、铉、铜、铬、钆、镱、镨、钐、铈、铁 (II 和 III)、镧、锂、镁、锰、钕、钾、镧、铷、钕、银、硒、钠、铈、碲、铽、铈、钍、锡、钛、铀、镱、钇、铈和锆。

[0008] 在本发明的另一个实施方案中, 提供了一种用于制备适用于烯烃聚合催化剂组合物的催化剂载体-活化剂的方法, 包括以下步骤: (A) 使包含绿土粘土的含水浆料与含水柱撑活化剂接触, 以形成含固体相和含水相, 所述含水柱撑活化剂包含铝和任选的: (i) 至少一种稀土金属或镧系金属; 或者 (ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓; (B) 将 (A) 中形成的所述含固体相与所述含水相分离; (C) 使 (B) 中获得的经分离的固体与含水 Met_mX_n 组合物接触至少一次, 以形成包含含固体相和含水相的混合物, 所述含水 Met_mX_n 组合物包含至少一种 Met_mX_n , 其中 Met_m 是至少一种选自以下的金属离子: 铝、钡、钙、铈、铉、铜、铬、钆、镱、镨、钐、铈、铁 (II 和 III)、镧、锂、镁、锰、钕、钾、镧、铷、钕、银、硒、钠、铈、碲、铽、铈、钍、锡、钛、铀、镱、钇、铈和锆。

这些层之间插入无机氧化物材料的“支柱”来制备,以在天然粘土层之间提供较大间距。

[0025] 本发明提供用于制备具有较宽层间距的柱撑粘土的方法,并且其通过与金属盐进行离子交换而得到进一步改性,从而提供即使在不存在或基本上不存在铝氧烷或硼酸盐活化剂的情况下也展示出显著的聚合活性的茂金属催化剂载体。此类载体有时也被称为活化剂-载体或载体-活化剂。

[0026] 本发明的产物是包含层状胶态粘土的稳定微孔催化剂组分,该层状胶态粘土所具有的膨胀分子层具有多个插置在粘土分子层之间的支柱,并且该粘土用离子交换的金属诸如锌或镁(但如将公开的那样,其它离子交换金属也是合适的)进一步改性。支柱和/或插入层本身通常包含铝、至少一种稀土金属或镧系元素或金属、离子交换的金属和氧。所得产物具有相对较大的孔并且具有相当大的内部孔隙度体积。本发明的插层煅烧粘土提供用于制备茂金属聚合催化剂的优异载体。在插层时,使材料干燥并经受热处理以使膨胀层稳定。膨胀粘土的开放多孔网络通过粘土夹层之间的插层铝-稀土金属或镧系元素-氧结构来稳定。柱撑粘土与例如锌或镁盐发生进一步离子交换。三维柱撑粘土包括以下项的稳定无机结构:(i) 铝或其它柱撑金属,(ii) 稀土元素或镧系元素,(iii) 氧以及(iv) 至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、铈、砷、钡、铍、钙、铈、铯、铬、钴、铜、铬、钷、锆、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钼、镍、钨、钾、锶、铷、钐、银、硒、钠、铟、碲、铀、钽、锡、钛、铀、镱、钇、铟和锆;在一个优选的实施方案中,离子交换的金属是锌或镁。

[0027] 术语“插层”是指示在粘土基质的层之间插入材料的技术术语。U.S. 5,202,295的J.R. McCauley(以所允许的程度引用并入本文)是以本文所使用和理解的相同方式使用术语的参考示例。

[0028] 另外定义

[0029] 为了更清晰地定义本文所用的术语和短语,提供以下定义。当在本文中被引入作为参考的任何文件所提供的任何定义或用法与此处所提供的定义或用法相冲突时,遵循此处所提供的定义或用法。

[0030] 术语“约”当用作变量、特性或条件的修饰语或者与变量、特性或条件一起使用时,旨在说明在此公开的数值、范围、特性和条件是灵活的,并且本领域技术人员使用在所述范围之外或者不同于单一所述值的温度、速率、时间、浓度、量、含量、特征诸如层面间距、尺寸(包括孔尺寸、孔体积、表面积等)来实施本发明时,将实现如本申请所述的一个或多个期望结果,即具有限定特征的多孔催化剂载体颗粒的制备及其在制备活化烯烃聚合催化剂中的用途以及使用此类催化剂的烯烃聚合方法。

[0031] 除非另外指明,术语“一个”、“一种”、“所述”等旨在包括多种另选的替代方案,例如,至少一种。例如,公开的“催化剂载体-活化剂”、“有机铝化合物”或“茂金属化合物”分别意在涵盖多于一种催化剂载体-活化剂、有机铝化合物、或茂金属化合物中的一种、或混合物或组合。

[0032] 短语“层面间距”或“层面间距 d_{001} ”在用于绿土粘土诸如蒙脱土的上下文时,是指通常以埃或纳米表示的粘土结构中的相邻层的类似面之间的距离。因此,例如,在包括蒙脱土在内的绿土粘土的2:1家族中,层面距是从一个四面体片的顶部到下一个相邻四面体片的顶部的距离,并且包括居间的八面体片(在进行或不进行改性或柱撑的情况下)。层面间距值用 d_{001} 平面的X-射线衍射分析(XRD)进行测量。如例如在膨润土中所发现,天然蒙脱土

的一般文献公开了约 12\AA 至约 15\AA 的层面间距范围。(参见例如,粘土和粘土矿物第五次国家会议,美国国家科学院,国家研究委员会,Publication 566,1958:会议论文集:“Heterogeneity In Montmorillonite”,J.L.McAtee,Jr.,279-88,第282页,表1(Fifth National Conference on Clays and Clay Minerals,National Academy of Sciences,National Research Council,Publication 566,1958:Proceedings of the Conference:“Heterogeneity In Montmorillonite”,J.L.McAtee,Jr.,279-88,p.282,Table 1))。如使用X-射线衍射所测量,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提供合适的层面间距的定义:

[0033] “层面间距:在去除溶剂之后,例如 120°C 下在空气或 N_2 (或Ar或He)中加热以去除水之后的粉末XRD图谱。XRD图谱必须清楚示出 d_{001} 线,但不需要合理的 d_{001} 谱线系。”(Pillared Clays and Pillared Layered Solids,R.A.Schoonheydt等人,Pure Appl.Chem.,第71卷,第12期,第2367-2371,2369页(1999))

[0034] 用于测定层面间距的XRD测试方法描述于例如美国5,202,295(McCauley)第27栏,第22-43行。

[0035] “包括”或“包含”:在包括权利要求书在内的整个说明书中,单词“包括”和该单词的变型形式,诸如“包含”和“含有”以及“具有”、“带有”、“包括...在内”以及它们的变型形式意指所提及的步骤、元素、组分或材料是必需的,但可以增加其它步骤、元素、组分或材料,并且仍然构成权利要求书或本公开的范围内的构造。当在描述本发明和权利要求书中引述时,它表示本发明和权利要求所要求保护的被认为是以下并且有可能包括更多。这些术语,特别是在用于权利要求书时,是包括性或开放式的,并且不排除其它未提到的元素、组分或方法步骤。

[0036] “(一个或多个)族”:任何提及的元素周期表的一个或多个族优选地指使用IUPAC系统对元素的族进行编号,反映在该元素周期表中的一个或多个族,如1-18族。然而,在例如根据如“Hawley’s Condensed Chemical Dictionary”(2001) (“CAS”系统)中所公布的元素周期表由罗马数字标识族的情况下,其将进一步标识该族的一个或多个元素,从而避免混淆并提供对IUPAC数字标识符的交叉引用。

[0037] 术语“烃基”用于指定烃基团,包括但不限于芳基、烷基、环烷基、烯基、环烯基、环二烯、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基等,并且包括它们所有取代的、未取代的、支链的、直链的、杂原子取代的衍生物。

[0038] 术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂体系”等并不依赖于由受权利要求书保护的催化剂组合物/混合物/体系的初始组分接触或反应而产生的实际产物或组合物、活性催化位点的性质、或在将这些组分混合之后助催化剂、茂金属化合物、或活化剂(例如载体-活化剂)的命运。因此,术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂体系”等涵盖组合物的初始起始组分,以及可由这些初始起始组分接触而产生的无论哪种产物,并且这包括异相和均相催化剂体系或组合物两者。术语“催化剂”和“催化剂体系”或催化剂组合物有时可在本文互换使用,其使用可在本公开上下文中显而易见。

[0039] 本文通常使用的术语“助催化剂”是指可构成催化剂组合物的一种组分的有机铝化合物,但是也指催化剂组合物中的任选组分,包括但不限于如本文所公开的铝氧烷、有机硼化合物、或离子化化合物。在一个方面,助催化剂可为式 $\text{Al}(\text{X}^5)_n(\text{X}^6)_{3-n}$ 的有机铝化合物,其中 (X^5) 是负氢离子或具有1至约20个碳原子的烃基; (X^6) 是独立地选自以下的阴离子物

类:卤离子,选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子;溴酸根;氯酸根;高氯酸根;硫酸根;氨基磺酸根;碳酸根;碳酸氢根;氨基甲酸根;亚硝酸根;硝酸根;草酸根;磷酸根;硒酸根;氨基磺酸根;叠氮化物基团;醇盐基团;氮化物基团,包括 NR_2 或 $\text{R}[\text{CON}(\text{R})]_a$,其中R独立地为H或 C_1 - C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $a=1-4$;以及羧酸根,包括 $\text{R}[\text{CO}_2]_b$,其中R独立地为H或 C_1 - C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $b=1-4$;并且 n 为1至3的数,包括端值在内。无论化合物的实际功能或化合物可起作用的任何化学机理如何,可以使用术语助催化剂。

[0040] 如本文所用,术语“茂金属”描述包括至少一个 η^3 至 η^5 -环二烯基-型部分的化合物,其中 η^3 至 η^5 -环二烯基部分包括环戊二烯基配体、茚基配体、芴基配体等,包括它们中的任何一种的部分饱和或取代的衍生物或类似物。这些配体上的可能取代基可包括H(氢原子),因此本发明包括部分饱和的配体,诸如四氢茚基、四氢芴基、八氢芴基、部分饱和的茚基、部分饱和的芴基、取代的部分饱和的茚基、取代的部分饱和的芴基等等。在一些上下文中,茂金属简单地称为“催化剂”,以大致相同的方式,本文使用的术语“助催化剂”是指例如有机铝化合物。

[0041] 如本文所用,术语“活化剂”通常是指这样的物质,其能够使茂金属组分转化为可使烯烃聚合的催化剂,或者使茂金属组分与为茂金属提供可活化配体(例如烷基、负氢离子)的组分(当茂金属化合物已经不包含此类配体时)的接触产物转化为可使烯烃聚合的催化剂。该术语的使用与实际活化机制无关。示例性的活化剂包括载体-活化剂、铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、离子化化合物等。如果在其中存在载体-活化剂但用一种或多种铝氧烷、有机硼、有机硼酸盐或离子化化合物作补充的催化剂组合物中使用,铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物和离子化化合物可称为活化剂。当催化剂组合物包含载体-活化剂时,则铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐和离子化材料通常称为助催化剂。

[0042] 术语“活性”或“催化剂组合物活性”是指包含本文所公开的柱撑、离子交换且干燥/煅烧的粘土的催化剂组合物的聚合活性,其通常表示为每小时聚合反应中每重量催化剂粘土载体-活化剂(不存在含金属的催化剂组分,诸如茂金属和有机铝化合物)所聚合的聚合物的重量。换言之,每小时所产生聚合物的重量除以柱撑、离子交换且干燥/煅烧的粘土的重量,即 g/g/h 。参考或比较催化剂组合物的活性是指没有经过柱撑和离子交换的催化剂组合物。根据本文所公开的方法和组合物产生的催化剂的活性大于如下催化剂组合物:其使用相同的有机金属或茂金属化合物以及相同的有机铝化合物,并且使用柱撑粘土,任选地包含稀土金属或镧系金属,但没有如本文所公开的那样进行离子交换。此外,本文所公开的“增大或改善的活性”意指包含如本文所教导的柱撑、离子交换且干燥/煅烧的粘土的催化剂组合物的活性等于或大于每小时约300克聚乙烯聚合物/克柱撑、离子交换、煅烧的粘土(g/g/h) (使用如在后文示例中所述的标准乙烯均聚条件设置)。此类条件包括以下:配备有通常设定为500rpm的船用型叶轮的2L不锈钢反应器,浆料聚合条件包括:1L经纯化的异丁烷稀释剂,90°C聚合温度,450psi总乙烯压力,60分钟运转周期(典型),包含(1-Bu-3-MeCp) $_2$ ZrCl $_2$ 与三异丁基铝(TIBAL)助催化剂的茂金属催化剂组合物,优选地使用包含TIBAL的茂金属原液,其以一定量装入以提供约 7×10^{-5} mol茂金属/mg煅烧粘土的茂金属与粘土比率。

[0043] 本文所用的术语“接触产物”用于描述如下组合物:除非本公开的上下文指出或暗示特定次序,否则以任何次序任何方式将组分接触在一起任何时长。例如,组分可通过共混

或混合进行接触。此外,除非本公开的上下文另行指出或暗示,任何组分的接触可在存在或不存在本文所述组合物的任何其它组分的情况下发生。混合附加材料或组分可通过任何合适的方法进行。此外,术语“接触产物”包括混合物、共混物、溶液、浆料、反应产物等、或它们的组合。虽然“接触产物”可包括反应产物,但相应的组分并非必须彼此反应。相似地,本文所用的术语“接触”是指可共混、混合、浆化、溶解、反应、处理、或以某些其它方式接触的材料。

[0044] “中值孔径”(MPD)可例如基于体积、表面积或者基于孔尺寸分布数据来计算。由体积计算的中值孔径意指这样的孔径:存在总孔体积的一半超过该孔径;由表面积计算的中值孔径意指这样的孔径:存在总孔表面积的一半超过该孔径。并且基于孔尺寸分布计算的中值孔径意指根据如本文其它地方所述的那样(例如使用压汞法)测定的孔尺寸分布,一半的孔超过该孔径,具有更大的直径。

[0045] 如本文所用,“微孔”意指根据本发明方法制得的催化剂或催化剂载体中存在的直径小于 200\AA 的孔。

[0046] 如本文所用,“中孔”意指根据本发明方法制得的催化剂或催化剂载体中存在的直径为 200\AA 至小于 1000\AA 的孔。

[0047] 如本文所用,“大孔”意指根据本发明方法制得的催化剂或催化剂载体中存在的直径等于或大于 1000\AA 的孔。

[0048] 以上定义微孔、中孔和大孔中的每一者被认为是不同的,由此使得不存在重叠并且在对任何给定样品的孔尺寸分布的百分比或值求和时不对孔进行两次计数。

[0049] “d50”意指如由压汞法所测的中值孔径。因此,这对应于基于孔尺寸分布计算的中值孔径,并且一半的孔超过该孔径,具有更大的直径。本文所报道的d50值基于氮解吸使用由E.P.Barrett,L.G.Joyner和P.P.Halenda(“BJH”),“The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.I.Computations from Nitrogen Isotherms,”J.Am.Chem.Soc.,1951,73(1),第373-380页所描述的公知计算方法。

[0050] 如本文所用,“总孔体积”意指可由氮解吸或压汞(也称为压汞(孔隙度测定法)法)分辨的所有孔的累积体积(以cc/g计)。对于催化剂载体或载体颗粒并且特别对于氧化铝粉末,孔径分布和孔体积可参照氮解吸等温线(假定是圆柱形孔)通过B.E.T.(或BET)技术来计算,如由S.Brunauer,P.Emmett和E.Teller,载于Journal of American Chemical Society,60,第209-31.9页(1939)所描述;还可参见ASTM D 3037,其标识出使用氮气BET方法测定表面积的过程。

[0051] ASTM D4284-07“*A Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry*”是用于测定催化剂和催化剂载体或载体颗粒中的孔的体积分布相对于孔入口的表观直径的可接受测试。如上所讨论,通常催化剂中的孔的尺寸和体积两者均影响其性能。因此,孔体积分布可用于理解催化剂性能,并且可为可预期以期望方式实现的对催化剂特定的特征之一。孔体积(包括总孔体积或总侵入体积)的值,以及孔体积分布的各种属性,诸如各种尺寸范围内的孔百分比以及孔模式基于压汞法。

[0052] 孔径分布可通过下式计算:

$$[0053] \quad \text{孔径 (以埃计)} = \frac{150,000}{\text{绝对汞柱压力 (以巴计)}}$$

[0054] 并且根据汞渗入法(如由H.L.Ritter和L.C.Drake,载于Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition 17,787(1945)所述),使用1-2000巴的汞柱压力。汞柱渗透是当 $<60\text{\AA}$ 的直径的孔量小至例如团聚体的情况时的技术选择。

[0055] 样品的总 N_2 孔体积是如由上述的氮气解吸方法所测的氮气孔体积的总和。相似地,样品的总汞柱孔体积是使用例如 130° 的接触角、485达因/cm的表面张力和 13.5335gm/cc 的Hg密度,如由上述汞柱渗透方法所测定的汞柱孔体积的总和。

[0056] 本文的“表面积”是指无论是粉末还是团聚体形式,使用如上所述的BET技术通过氮气吸附测定的此表面积。

[0057] 涉及重量,诸如孔体积、PV(cc/g)或表面积(SA)(m^2/g)的所有形态学性质都可根据本领域公知的过程归一化为无金属基础。然而,本文报道的形态学性质基于“如所测的”而无需对金属含量进行校正。

[0058] “元素周期表”:本文元素周期表的所有引用是指如下元素周期表:由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)公布,在线以http://old.iupac.org/reports/periodic_table/公布;日期为2010年2月19日的版本。

[0059] 本文的术语“聚合物”通常用于包括烯烃均聚物、共聚物、三元共聚物等。共聚物来源于一个烯烃单体和一个烯烃共聚单体,而三元共聚物则来源于一个烯烃单体和两个烯烃共聚单体。因此,“聚合物”涵盖衍生自本文所公开的任何烯烃单体和共聚单体的共聚物、三元共聚物等。因此,乙烯聚合物将包括乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯三元共聚物等。例如,烯烃共聚物(诸如乙烯共聚物)可衍生自乙烯和共聚单体,诸如丙烯、1-丁烯、1-戊烯或1-辛烯。如果单体和共聚单体分别为乙烯和1-戊烯,所得的聚合物将归类为乙烯/1-戊烯共聚物。另外,本文使用术语“聚合物”来应用于涉及改性粘土中支柱的制备和形成的无机组合物。例如,已知支柱基于使用聚合物阳离子羟基金属配合物,诸如羟基氯化铝配合物(也称为“氯化羟铝”)在绿土粘土中形成。还公开了包含此类配合物的共聚物。(参见例如,US4176090和US4248739,D.E.W.Vaughan等人)此外,除非另外明确说明,否则术语聚合物并不受限于分子量并因此涵盖较低分子量的聚合物(有时称为低聚物)以及较高分子量的聚合物两者。相对的术语“较低”和“较高”或“低”和“高”通常是本领域技术人员和术语所应用的上下文中所理解的。

[0060] 以类似的方式,术语“聚合”的范围包括均聚、共聚、三元聚合等。因此,共聚过程将包括使一种烯烃单体(例如乙烯)与一种烯烃共聚单体(例如1-戊烯)接触以产生共聚物。

[0061] 如本文所用,术语“前催化剂”意指当被铝氧烷、硼烷、硼酸盐或其它酸性活化剂(即,路易斯酸或布朗斯台德酸)活化时,或者当被如本文所公开的载体-活化剂活化时,能够使烯烃聚合、低聚或氢化的化合物,此类化合物进一步根据下式定义: $\text{M}(\text{G})_n$;其中M是元素周期表第3-10族的过渡金属,G可相同或不同并且为氢或者通过元素周期表第13-17族中的至少一种原子而与M结合的原子或官能团,并且 $n=1$ 至20。

[0062] “稀土”元素:稀土元素应理解为由两系元素组成,即镧系(series或group)和铈系(series或group)。就本发明的目的而言,提及到稀土元素仅意指镧系(series或group)的那些元素,因此本公开中提及到稀土元素将理解为意指镧系(series或group)的元素并且

反之亦然,具体地为以下元素中的一种或多种:镧、铈、镨、钆、铀、钷、钇、镱、钕、钆、铈、铪、钽、钿、铟、铊、铋和铷。

[0063] “基本上”:除非对特定特性、特征或变量另有定义,否则如用于任何判据(诸如特性、特征或变量)的术语“基本上”意指所提及的判据以使得本领域技术人员将理解益处得到实现,或条件或所期望的特性值得到满足的方式测量而满足。例如,参见下文,使用的术语“基本上”与基本上不存在铝氧烷或硼酸盐活化剂时的茂金属催化剂或催化剂体系的描述相关。另选地,关于例如铝氧烷或硼酸盐活化剂的短语“基本上不含”用于传达相同概念、条件或结果。换言之,术语“基本上”用于适当地描述主题,以使得其范围将被技术领域的技术人员所理解,并且区分开要求保护的主体与现有技术。

[0064] 如果由于任何理由申请人选择对不超过本公开的完全测量主张权利,例如,考虑到申请人可能并未意识到在提交本申请时引用,申请人保留附带出或排除任何此类组中任何单独成员(包括可根据一定范围或以任何类似方式受权利要求书保护的任何子范围或该组之内子范围的组合)的权利。此外,如果由于任何理由申请人选择对不超过本公开的完全测量主张权利,例如,考虑到申请人可能并未意识到在提交本申请时引用,申请人保留附带出或排除任何单独取代基、类似物、化合物、配体、结构、或其组、或受权利要求书保护的组的任何成员。

[0065] 申请人在本发明中公开了几类范围。这些包括但不限于原子数范围、层面间距范围、重量比范围、摩尔比范围、温度范围等。当申请人公开或要求保护任何类型的范围时,申请人期望单独地公开或要求保护此类范围可适当地涵盖的各个可能的数量,包括范围的端点以及任何子范围和其中所涵盖的子范围的组合。例如,当申请人公开或要求保护具有特定碳原子数的化学结构部分时,申请人期望单独地公开或要求保护此类范围可涵盖、符合本文公开的每个可能的数目。例如,如本文所用,结构部分为 C_1 至 C_{12} 烷基基团(或换句话说讲具有1至12个碳原子)的公开是指这样的结构部分:其可独立地选自具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或12个碳原子,以及这两个数字之间的任意范围(例如, C_1 至 C_6 烷基基团),并且还包包括这两个数字之间范围的任意组合(例如, C_2 至 C_4 和 C_6 至 C_8 烷基基团)。

[0066] 除非另行指出,对于本文所公开的任何特定化合物,所呈现的任何通式结构或特定结构也涵盖可来自于特定取代基的集合的所有构象异构体、区域异构体和立体异构体。相似地,除非另行指出,如将由技术人员所认识,通式结构或特定结构也涵盖所有对映体、非对应异构体和其它光学异构体(无论是对映体还是外消旋形式),以及立体异构体的混合物。

[0067] 柱撑或插层粘土的制备

[0068] 本发明基于通过具有源于三价稀土盐的低聚分子和水解的多价阳离子(诸如 Al^{+3})的层间可膨胀胶态粘土矿物来制备多孔材料。本发明的各种实施方案中使用的合适的柱撑或插层粘土的制备全面详述于美国5,202,295(J.R.McCauley,本文的发明人之一),其引入全文或根据法律所允许的程度引入。另外如其中和下文进一步所述,可使用其它制备方法、具有其它氧化态的其它柱撑金属和稀土盐。使插层粘土进行离子交换,以获得与例如茂金属或其它合适的前催化剂或助催化剂(如下文进一步所述)一起使用的合适的活性载体或基质,从而特别是在与合适的含铝助催化剂结合使用时形成聚合-活性催化剂或催化剂体系。

土。在不考虑晶格取代的情况下,简化公式是 $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 n 通常为整数。然而,实际上,在晶格之内存在同型取代,例如,用镁或铁取代铝,并且特别是用铝取代硅。这导致绿土层上的净负电荷,该净负电荷由位于单元层之间的可交换阳离子补偿。

[0076] 在另一个实施方案中,插层粘土可包含掺入其层间隙内部的不同催化剂组合和/或铁。或者换句话说讲,催化活性可通过如下方式提供于此类层间隙中:将由不同的催化活性金属、金属化合物或它们的衍生物或组合,诸如茂金属和含铝茂金属助催化剂以及其它金属(如将在下文描述)组成的基本组分引入此类层间隙中。此类催化剂具有令人惊奇地高烯烃聚合活性,特别是因为在不存在铝氧烷或硼酸盐化合物时观察到此类活性。通过在制备插层粘土中改变低聚物和粘土的量,柱撑粘土的侧向孔尺寸的范围通常可为约11至约35。

[0077] 在一个实施方案中,稳定的插层粘土是通过如下方式制备的:使2:1层状粘土与低聚物反应,该低聚物通过使可溶性稀土盐与铝阳离子金属配合物共聚而制得。优选的2:1层状粘土具有约0.5至1的层电荷 x 。相此之下,蛭石具有约1至1.5的层电荷 x 。另外,蛭石不为胶态粘土。优选地,将粘土添加到低聚物的溶液中。在另一个实施方案中,将ACH与绿土粘土结合使用来制备柱撑粘土。

[0078] 虽然不希望受到理论的限制,但据信例如如果铈阳离子与羟基氯化铝(ACH),或者更广义地与已水解的Al阳离子络合或反应,则铈将被掺入到低聚物的结构之中。据信这具有稳定效应,可能是通过栓塞防止阳离子迁移。

[0079] 在所得的低聚物或聚合物的制备中,根据本发明实施方案形成的柱撑粘土利用聚合物阳离子羟基无机金属配合物、聚合物或共聚物,换言之,优选地或另选地与一种或多种可溶性稀土盐结合使用。优选的聚合物阳离子羟基无机金属配合物是铝盐水解形成的碱性铝配合物、锆盐水解形成的碱性锆配合物、以及铬盐水解形成的碱性铬配合物。最优选的聚合物阳离子羟基无机金属配合物是碱性铝配合物,并且最优选的碱性铝配合物是氯化羟铝,有时简单地称为碱式氯化铝或ACH。

[0080] 在实施本发明中所用的氯化羟铝溶液可购自商业来源并且通常由式 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 表示。氯化羟铝溶液也通常在本领域称为聚合物阳离子羟基铝配合物或羟基氯化铝,即由通式 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (其中 $n=0$ 至10)表示的单体前体形成的聚合物。氯化羟铝溶液的制备公开于美国专利2,196,016和4,176,090。通常,氯化羟铝的制备涉及使铝金属与盐酸以产生具有以上所述的式的组合物的量进行反应。此外,氯化羟铝可使用各种来源的铝诸如氧化铝(Al_2O_3)、粘土和/或氧化铝和/或粘土与铝金属的混合物获得。通常,用于实施本发明的氯化羟铝水溶液具有约15重量%至30重量% Al_2O_3 的含量,但是特别是如果适当地调节包括时间和温度在内的其它反应条件,可适当地使用显著更加稀释的浓度。可选的浓度(以重量% Al_2O_3 表示)包括例如,0.1至30;0.5至30;1.0至29;2至28;3至27;4至26;5至25;并且包括在介于0.1重量%至30重量%之间以十分之几表示的各个独立的浓度,并且由较低和较高值(以十分之几计)组成的选自0.1至30的范围的各个范围,诸如10.1至26.5。

[0081] 在用于制备柱撑粘土的优选方法中,使氯化羟铝24% Al_2O_3 (商业获得)与氯化镧混合或接触,使得Al/La=25。另选地,在其它优选的实施方案中,使用氯化铈(III)或硝酸铈。然后,可将该溶液置于例如升高的温度(例如130°C)下的特氟隆帕尔高压容器中延长的时间段,通常一天或更多天,例如4天。该过程的变型形式包括调节溶液的pH或添加其它离子物类以产生不同类型的低聚物。

[0082] 所期望的包含氧化铝的稀土低聚物可在介于90℃至150℃的温度之间(在压力下104℃以上)保持1天至40天形成,其中在130℃下保持4天是一个优选的条件。当使用稀土盐时,氧化铝与稀土的摩尔比通常介于1和100之间,其中25是优选的。反应物的浓度可在介于24%(饱和)至2.4%Al₂O₃之间变化,其中24%是优选的。

[0083] 用于形成低聚物的稀土类型可对所得的粘土和/或支柱结构具有显著的影响。低聚物的结晶度(参见US 5202295的图23-26)从镧(结晶性最大)下降至钕(结晶性最小)。

[0084] 此外,阳离子(例如,铁、镍、硅和镁)可对铝进行同型取代,由此改变低聚物的特性。取代程度由平衡确定。然而,具有类似尺寸和电荷的元素在热力学上有利于铝的取代。其它阳离子诸如锂也可改变结构,这取决于它们的浓度。另外,阴离子(诸如磷酸根、氟离子、氢氧根和碳酸根)可从低聚物的结构取代氯离子,从而改变其结构。由改变的低聚物得到的柱撑粘土可表现出与包含未改变的低聚物的柱撑粘土不同的化学和物理特性。低聚物中的小量氟离子(A1/F=1000)可导致具有不同酸性和结合特性的柱撑粘土。

[0085] 在一个另选的实施方案中,反应物溶液的铝部分可全部或部分被锆、铬和钛取代,因为还已知这些元素形成较大的聚合物物类。

[0086] 理论上讲因为铝阳离子物类因pH、浓度和温度的作用而彼此平衡,可预期尚未发现存在这种结构。在ACH或氧化铝-稀土低聚物的浓度和pH范围下存在并且能够对铝进行同型取代的任何阳离子均可共聚合并引入该低聚物的结构中。优选的低聚物的组合物包含铝、稀土、氧和/或卤素。

[0087] 铝、锆和铬配合物可单独或组合使用。另外,可在形成低聚物的盐(例如铝、锆或铬盐)的浓度和pH下存在的任何阳离子、阴离子或胶态材料均可共聚合并引入到该低聚物的结构中。不受理论的束缚,据信形成了稳定体系,提供物类栓塞或抑制阳离子迁移。

[0088] 一类合适的无机铝配合物或聚合物是由通式Al_{2+n}(OH)_{3n}X₆表示的那些,其中n具有约4至12的值,并且X通常为Cl、Br和/或NO₃。通常认为这些无机金属聚合物具有接近约2000和更大的平均分子量。优选的无机铝配合物为羟基氯化铝。

[0089] 一类合适的用于制备柱撑夹层粘土(pillared,interlayered clay)产物的锆配合物具有以下通式:[Zr₄(OH)₁₂(H₂O)₁₂]⁺⁴。氧氯化锆(ZrOCl₂)水溶液包含[Zr₄(OH)_{16-n8}]ⁿ⁺类型的四聚羟配合物,每个Zr原子的电荷为n/4。

[0090] 铝、锆和铬配合物和聚合物的制备通常对本领域内的技术人员是已知的,并且公开于例如US 5202295中。

[0091] 在本文插层粘土的制备中,优选地将粘土添加到低聚物的溶液之中。也可使用粘土的浆料、悬浮液、分散体等。

[0092] 对于铝聚合物而言,水解-聚合可在使反应混合物的pH改变为优选2.9至4.0的pH范围的碱或酸的存在下进行。起始溶液的pH达到3.1;其可起始于pH 4,并且变至3.1;低于3.1的起始pH也变至3.1,但pH变化耗时更久。起始pH离3.1越远,形成低聚物所需的时间就越久。将碱(诸如氢氧化铵和氢氧化钠)或形成碱的反应物(诸如镁金属)以约0.5至3当量的碱/当量配合物范围内的量加入到受热的金属配合物溶液中。在碱存在下进行水解聚合反应的情况下,通常使溶液在约50℃至100℃的温度下反应约0.1小时至24小时的时间段。

[0093] 在另一个实施方案中,高分子量聚合物可通过使铝、锆、铬或其它柱撑金属配合物与如下共聚物反应物进行共聚来制备:诸如SiO₃⁻²、ZrO₂⁺²或BO₃⁺³,可作为例如硅酸钠、

ZrOCl₂、MgCl₂、氯化锆、硼酸或硼酸钠包括在反应混合物之中。反应在包含多达50重量%固体的水性溶液中进行,并且在接近80℃至190℃的温度下进行1小时至100小时的时间段。所用的温度是时间依赖性的,因此应当使用对于合适时间平衡的有效温度。所得的插层粘土的表面积依赖于反应溶液中的固含量。例如:约250m²/g的表面积由40重量%的固含量得到;约300m²/g的表面积由35重量%的固含量得到;并且约400m²/g的表面积由25重量%的固含量得到。

[0094] 如进一步所公开,上述制备铝、锆、铬及其它金属配合物的方法可被改进成包括在其中使用至少一种稀土盐,并且然后根据下文所述的离子交换步骤进一步改进。

[0095] 可使用任何合适的可溶性稀土盐,但水溶性稀土盐是优选的。优选的水溶性稀土盐是LaCl₃。一类优选的水溶性稀土盐是水溶性铈盐;另一种优选的类别是水溶性镧盐。最优选的可溶性稀土盐是LaCl₃,并且CeCl₃是次优选的。但是必须注意,在自然界中,稀土通常以混合形式存在(并且Ce在此类混合物中最丰富,且La次丰富)并且分离起来较昂贵,因此在商业环境中,将最可能使用稀土盐的混合物并且这将是合适的。因此,从商业角度来看,稀土盐的混合物是特别优选的。

[0096] 稀土是稀土元素的金属氧化物(或稀土金属)。稀土元素包括镧系,即原子数为57至71的元素。(稀土元素主要为三价。)镧系包括La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu。

[0097] 优选的稀土盐是稀土原子呈三价的那些(即+3氧化态)。具有其它氧化态的稀土元素的稀土盐也是可用的。

[0098] 合适的可溶性稀土硝酸盐的示例包括La(NO₃)₃、Ce(NO₃)₃、Nd(NO₃)₃、Sm(NO₃)₃、Eu(NO₃)₃、Gd(NO₃)₃、Tb(NO₃)₃、Dy(NO₃)₃、Er(NO₃)₃、Tm(NO₃)₃、Yb(NO₃)₃、Y(NO₃)₃、Sc(NO₃)₃、Y(NO₃)₃和Sc(NO₃)₃。合适的可溶性稀土卤化物的示例包括氯化物、溴化物、碘化物和氟化物,诸如LaBr₃、LaCl₃、LaI₃、CeBr₃、CeCl₃、CeF₃、PrCl₃、PrI₃、NdBr₃、NdCl₃、NdI₃、SmCl₃、EuBr₃、EuI₃、GdBr₃、GdCl₃、GdI₃、TbBr₃、TbCl₃、TbI₃、TbI₃、DyI₃、DyCl₃、DyBr₃、HoI₃、HoCl₃、ErI₃、ErCl₃、ErBr₃、TmI₃、TmCl₃、TmBr₃、YbBr₃、YbCl₃、YbI₃、LuBr₃、LuI₃、LuCl₃、YCl₃、YI₃、YBr₃和ScCl₃。合适的可溶性稀土硫酸盐的示例包括La₂(SO₄)₃、Ce₂(SO₄)₃、Pr₂(SO₄)₃、Nd₂(SO₄)₃、Sm₂(SO₄)₃、Eu(SO₄)₃、Gd₂(SO₄)₃、Tb₂(SO₄)₃、Dy₂(SO₄)₃、Er₂(SO₄)₃、Yb₂(SO₄)₃、Y₂(SO₄)₃、Tb₂(SO₄)₃、Dy₂(SO₄)₃。合适的可溶性稀土硒酸盐的示例包括Ce₂(SeO₄)₃、Pr₂(SeO₄)₃、Gd₂(SeO₄)₃和Dy₂(SeO₄)₃。合适的可溶性稀土盐的示例包括草酸铈、乙酸铈(III)、乙酸镧、乙酸铈、乙酸钆、溴酸钆、溴酸镧、乙酸镧、乙酸钆、溴酸钆和乙酸铈。稀土硝酸盐和氯化物是优选的,因为它们是水中最可溶的稀土盐。稀土盐优选地至少具有溶解度常数K_{sp},这使稀土盐溶于溶液中,从而足以允许低聚物快速形成。

[0099] 在另选的实施方案中,水合形式的Me_tmX_n盐和化合物就它们可利用的程度而言也是可用的。

[0100] 为了提供产生适用于制备此类催化剂的包括大孔的负载型催化剂的方法,使支柱稳定化免于热降解是优选的,并且将稀土引入到无机聚合物或低聚物的结构中可提供支柱的稳定化而免于热降解。

[0101] 低聚物的合成优选地在水中进行。另选地,合成可在非水性有机或无机溶剂中进行。可用的非水性溶剂的示例为丙酮(优选)、苯、甲苯、环己烷、六甲基硅氧烷、乙醚、醇(诸

如甲醇、乙醇、丙醇和苜醇)、酮、有机酸、其酸酐或酯、酮、甲苯、硝基苯、吡啶、乙二醇、二甲醚、四氢呋喃、乙腈和甲基异丁基酮。优选地,非水性溶剂是强极性溶剂。溶剂应当是惰性的。可使用溶剂的混合物,其中,一种溶剂可用于稀土盐并且另一种溶剂用于金属配合物—当使用不同的溶剂时,两种溶剂应当相容或可混溶。

[0102] 本发明的支柱形成方面使用与至少一种稀土结合的至少一种柱撑金属,提供水热稳定性和至少 19.6\AA ,优选至少 25\AA 并更优选至少 30\AA 的 d_{001} 值。这意指柱撑金属形成了较大的聚合物阳离子羟基无机金属配合物。铝是优选的,因为其提供此类具有多达13个铝原子的较大配合物。铬和锆也提供合适但相对较小的配合物。Ti、Mg、As、Sb、Co、Mn和/或Zn可例如与Al、Cr和Zr和/或其它柱撑金属结合使用。柱撑金属必须形成金属部分,该金属部分水解并形成配合物。羟基氯化铝和可溶性稀土盐可提供例如 27.4\AA 的 d_{001} 值,其相相比于单独使用羟基氯化铝显著增大了孔开口或支柱高度。观察到柱撑粘土是特别稳定的,使得当使用铝配合物时,即使在 1400°F 下蒸汽处理(100%)5小时之后仍留下约 $400\text{m}^2/\text{cm}$ 表面积,并且观察到 27.4\AA 孔尺寸表现出独特的强度。

[0103] 观察温度对 d_{001} 间距的影响是研究夹层粘土的热稳定性和水热稳定性的便利方式。如应用于柱撑粘土的布拉格方程(或定律)是:

$$[0104] \quad n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

[0105] 其中 n 是重复数, λ 是 1.5418 , d 是 d_{001} 并且 θ 是入射角。

[0106] 如上所指出的阳离子低聚物在约3.1的pH下形成。共聚和水解可在多达约8的pH下发生。这些pH值适用于铝-稀土元素-氧低聚物。

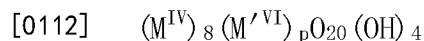
[0107] 一般来讲,期望低聚物中Cl的水平较低,并因此Cl通常通过洗涤去除至尽可能低或实际上较低的水平;换言之,基本上不存在氯离子。

[0108] 可用作制备柱撑粘土的起始物的粘土或层状材料是能够溶胀的那些胶态晶格粘土矿物及其胶态合成类似物。合适的天然可溶胀粘土是蒙脱土;合适的合成可溶胀粘土是某些氟锂皂石或含氟锂蒙脱土(均在本文称为氟锂皂石)。合适的粘土包括可膨胀绿土及其合成形式,诸如减小电荷的蒙脱土。制备合成粘土的方法在本领域中是公知的。可使用天然或合成的可溶胀粘土。

[0109] 粘土优选地具有等于或小于2微米的颗粒尺寸。

[0110] 本发明中可用的粘土为结晶可膨胀胶态粘土或粘土矿物。粘土应当为三层类型,即由两个二氧化硅四面体层和一个中心双八面体或三八面体层构成的片结构。该类粘土包括等尺寸膨胀性晶格形式(例如,蒙脱土类,诸如蒙脱土和滑石粉)和伸长膨胀性晶格形式(例如,蒙脱土类,诸如囊脱石、滑石粉和锂蒙脱石)。据信蛭石不可用于本发明。如上所述,可用的粘土可为天然或合成形式。

[0111] 绿土为2:1层状粘土矿物,其带有晶格电荷并且当用水和醇,最显著地用乙二醇和甘油溶剂化时特征性地膨胀,并且通常由下式表示:



[0113] 其中 p 对带有+3电荷的阳离子而言等于4,对带有+2电荷的阳离子而言等于6,IV指示配位于四个其它离子的离子,并且VI指示配位于六个其它离子的离子。M通常为 Si^{4+} ,任选地部分被其它离子诸如 Al^{3+} 和/或 Fe^{3+} 以及若干其它四配位离子诸如 P^{5+} 、 B^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Be^{2+}

等所取代。 M' 通常为 Al^{3+} 或 Mg^{2+} ,但是也可部分地被六配位离子诸如 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Li^+ 等所取代。由各种置换到这些四和六配位阳离子位置中所产生的电荷缺失通过位于结构单元之间的一个或几个阳离子进行平衡。水也可配位于这些结构单元,结合于结构本身或作为水化壳结合于阳离子。当脱水时,以上结构单元具有约 9\AA 至 12\AA 的重复距离或层间间距,如由X-射线衍射所测量。合适的绿土的示例包括蒙脱土、膨润土、贝得石、锂蒙脱石、滑石粉、锌蒙脱石、囊脱石、绿泥石以及它们的类似物。可使用双八面体和三八面体绿土两者。

[0114] 粘土通常呈碱金属形式,诸如钠蒙脱石,并且钠形式是优选的。粘土可呈其它金属形式,诸如Ca、其它碱土金属、Ce、Ni、Fe、Cr、Be、Ti、B等。例如,所用蒙脱土优选地具有较高的Na浓度而非Ca,原因是前者提供更容易的离子交换和更好的层膨胀。

[0115] 溶胀剂(即极性分子,诸如水、乙二醇和胺)显著增大粘土层间的层之间的距离,这通过吸收进入层间空间并在该种情况下推开片状层的溶胀剂来实现。

[0116] 优选的绿土粘土具有约0.5至1的层电荷 x 。

[0117] 当使用稀土金属盐时,稀土金属的摩尔比,例如在预聚合溶液中作为 $CeO_2:Al_2O_3$ 计量的铈与铝的摩尔比的范围通常为1:52至1:1而不对产物有任何明显的影响。这是因为仅1:52在最终支柱中(在洗涤期间过量的铈损失)。如果摩尔比过高(例如1:78),则对低聚物形成存在负面效应,原因在于仅由Al组成且无稀土金属的较小支柱、或者 $Al^{(3+)}$ 单体本身可与所期望的含稀土的支柱竞争,从而得到较低的层面间距。约24重量%固体的氯化羟铝溶液的反应温度优选地在介于 145°C 和具有令人满意的结果的回流温度(在约 106°C 下回流是最优选的)之间。上限温度和下限温度的范围通常为约 5°C 至约 200°C 。在此类温度范围之内,可在24小时内观察到结果。在100小时之后,结果已被报道为与超过1000小时的反应时间的结果相同。在插入粘土之后,其时效可多至10天或更久而无结构的任何降解。然而,如果使低聚物冷却至室温,则其应当与粘土在一天之内反应以确保良好的产物(即,在低聚物分解之前)。低聚物与粘土的比率可以变化,从而导致不同的材料,即部分或完全插层的粘土,具有使用约3毫摩尔Al/克粘土所报道的最佳稳定性。

[0118] 一般来讲,在制备插层粘土中,首先制备低聚物的溶液。可使用制备低聚物产生的溶液。可将粘土添加到低聚物溶液中。水或其它惰性液体稀释剂可用于制备低聚物溶液。优选地将粘土添加到低聚物溶液中。应当采用充分混合。用于形成支柱的粘土悬浮液和低聚物溶液的混合物的浓度应当高到足以导致支柱形成。以上所公开的用于形成低聚物的溶剂可用作液体介质以制备粘土溶液、悬浮液或浆料,但水是优选的。

[0119] 最终混合物(也就是说,在混合低聚物溶液和初始粘土悬浮液之后)中的粘土浓度应当高到足以避免处理较大体积的混合物,但不应过高,因为混合物中过高的粘土浓度将使混合物难以处理。最终混合物中的粘土浓度的范围例如优选地为1重量%至20重量%。

[0120] 在插层粘土的制备中,用导致粘土层之间的三维支撑结构(支柱)的低聚物反应物对2:1层状粘土基质进行浸渍。可影响稳固均一支柱的因素包括反应时间、反应温度、粘土纯度和粘土颗粒尺寸;这些对各低聚物/粘土系统而言可容易地确定。当用低聚物反应物处理粘土时,低聚物在粘土层之间扩散并且通过离子键结合至层,诸如通过与粘土中的天然金属离子进行离子交换,或者通过(例如,范德瓦尔斯类型或氢键结合的)物理吸附结合至层。支柱用于在去除水时撑开粘土层并且形成贯穿夹层的内部互连的微孔结构。

[0121] 据信用柱化剂浸渍粘土时的温度并不关键。优选地,温度为约106℃,但报道包含柱化剂的溶液的凝固点至沸点的范围的温度是令人满意的。

[0122] 使粘土基质与足以给出插层结构的量的柱化剂接触、交换或反应。层之内的插层材料的量应当为至少足以维持膨胀粘土的间距的量,而不为较大的量以致于妨碍微孔系统形成。

[0123] 包含柱化剂的溶液的pH可能必须进行调节,以提供最佳插入,例如形成时间,这容易地确定。

[0124] 将插层粘土浆料优选地在室温下陈化至少10天,但经济性可为一项重要因素,如是否陈化和陈化多久。升高的温度(例如150°F)减小陈化时间段。可以且优选地对插层粘土浆料进行洗涤以去除有害的组分例如Cl⁻等,换句话讲,可妨碍或灭活催化剂组分的化合物或离子随后负载于改性粘土上。

[0125] 另选地,使用稀释浓度的柱撑组合物的用途可避免需要采用多个洗涤步骤或需要在此时一起洗涤。换言之,残余的未反应的或副产物组分或组合物或阴离子的水平可足够低,使得插层粘土浆料可被视为“基本上不含”不期望的组分或者可妨碍负载于柱撑粘土上的沉积负载型催化剂或催化剂组分的可接受功能的组分。

[0126] 应当优选地洗涤柱撑粘土,将包含固体的湿柱撑粘土相重新分散在新鲜蒸馏水或优选去离子水中并对其进行洗涤。将该过程重复足够的次数,从而提供不含或基本上不含残余阴离子或未消耗的未掺入或残余的反应物的柱撑粘土。可如下确定令人满意的条件:例如通过测量上清液液体或水相的电导率,或者当氯离子作为不期望或有害的组分存在时,通过测试水相直至获得阴性AgNO₃结果。

[0127] 当使用上清液液体或水相的电导率来确定柱撑的经洗涤粘土不含或基本上不含不期望或有害的阴离子时,上清液的电导率小于20,000μS/cm,其使用例如市售的电导测量计(诸如由Radiometer Analytical提供)并且根据与测试仪器一起提供的说明书手册和参考进行测试。优选地,上清液的电导率为10,000μS/cm至0.1μS/cm;更优选1,000μS/cm至1μS/cm;最优选500μS/cm至5μS/cm;诸如小于500μS/cm或小于100μS/cm或小于50μS/cm或小于25μS/cm,各自至1μS/cm或0.1μS/cm。另选地,来自适当柱撑、经洗涤粘土的上清液液体可表现出以0.1递增的介于10,000μS/cm和0.1μS/cm之间的任何单一电导率值。

[0128] 柱撑夹层粘土可然后通过常规手段,诸如通过离心、空气干燥、喷雾干燥、冷冻干燥或过滤与反应介质分离。

[0129] 加热和/或煅烧步骤用于去除溶剂并固定膨胀层或柱撑态粘土的结构。此类加热或煅烧使水解的金属配合物分解为稳定无机氧化物的支柱。

[0130] 通常,可使用至少110℃,例如200℃至800℃或更高的煅烧温度。

[0131] 在煅烧时,夹层金属配合物分解或脱羟基,从而在膨胀粘土层之间形成“无机氧化物支柱”。所得的柱撑夹层粘土产物具有独特的互连内部微孔结构。在升高的温度下于空气或蒸汽中煅烧也去除了粘土中的有机部分。稳定化温度依赖于粘土类型。各种类型粘土的脱羟基温度可以不同。

[0132] 在煅烧之后,支柱可被定义为离散非连续的无机氧化物颗粒。

[0133] US 5202295公开的制备插层粘土的代表性方法如下:使5重量份的50%羟基氯化铝与1份的60%Ce(NO₃)₃混合。然后将该溶液在130℃的特氟隆帕尔高压容器中放置100小

时。然后,将内容物倾注到1000份的H₂O中,并在高速度搅拌下添加7.5份数的膨润土。接着,通常对材料进行过滤,用水再重新分散一次或多次,并且最终干燥,在例如800℃下煅烧16小时。可使用任何适宜且可用的处理和纯化步骤。所得的插层粘土是水热稳定的。

[0134] 绿土型粘土能够使层膨胀而形成孔。支柱维持粘土中膨胀的层状态,并且在绿土粘土中留下由支柱和膨胀层构架的多孔性。所得的孔具有矩形类型的开口,原因是这由支柱和粘土层所构架。因此,所述孔具有不同于其它天然无机氧化物的形状,例如更接近圆形形状的沸石。

[0135] 插层粘土优选地具有约300m²/cm至600m²/cm的氮气BET表面积,但较低表面积可通过使用相比于低聚物相对较多的粘土产生。

[0136] 柱撑粘土的离子交换

[0137] 使柱撑夹层粘土离子交换并且可进一步与茂金属化合物和含铝化合物接触,从而制备聚合催化剂。在优选的实施方案中,例如用氯化镁或氯化锌的水溶液进行离子交换。不受理论的束缚,据信交换的金属离子进入支柱之中或之上或者与支柱相关联或进入粘土的层上。

[0138] 柱撑粘土的离子交换可如下进行。制备金属盐诸如氯化锌或氯化镁的水溶液,并且优选地在搅拌下,使柱撑粘土与该溶液接触或添加到该溶液中。将组合物在适度升高的温度下混合或搅拌延长一段时间,例如在30℃至95℃下进行15分钟至24小时;例如,在70℃下进行4小时。如果需要,可对起始金属盐溶液的pH进行调节。可通过过滤收集离子交换的柱撑粘土产物并用水、蒸馏水或优选去离子水洗涤数次,以去除氯离子,例如直至用硝酸银获得阴性氯离子测试。离子交换过程可进行一次或者其可重复数次,例如,2次至20次,或2次至15次,或2次至10次,诸如2次、3次、4次、5次、6次、7次、8次、9次、10次或更多次,或者包括由刚述及的次数中的任何单个低次数和任何单个高次数所表示的范围的次数。此外,在离子交换步骤进行多于一次时使用的Me_mX_n化合物可在每个离子交换步骤中相同或不同;优选地,使用相同的化合物。在进行期望次数的离子交换步骤之后,在不存在用金属盐溶液进行附加离子交换的情况下,可将柱撑的离子交换的粘土任选地用去离子水洗涤。可将单独的洗涤步骤进行数次,例如一次至多达20次,或1次至15次,或1次至10次或2-10次或从1次至20次的任何次数。已观察到当将改性粘土用作茂金属催化剂载体时,金属盐离子交换之后的单独洗涤步骤可对改性粘土具有有利影响。离子交换和/或单独洗涤的此类组合可如上所述进行多次。在离子交换和洗涤步骤结束时,对所得的产物进行干燥并优选地煅烧,如下文进一步所描述。可将煅烧产物用作催化剂载体,或者粉碎并用作催化剂载体。

[0139] 合适的离子交换条件包括:金属盐水溶液,通常具有约0.0001摩尔或约0.001摩尔(M)至约10摩尔(M),优选约0.01M至约10M,更优选约0.1M至约1M,最优选约0.1M至约0.5M的浓度;在约0℃至约200℃,优选约20℃至约100℃,更优选约25℃至约50℃的温度下;约10分钟至约100小时,优选约30分钟至约50小时,更优选约1小时至约1天,最优选约2小时至约8小时的搅拌的含金属离子的盐溶液与柱撑粘土的接触时间;离子交换之后的干燥温度被选择成使得提供粉末或者可易于研磨形成粉末的固体,诸如约25℃至约200℃,优选约50℃至约100℃,更优选约60℃至约80℃;另选地,可对离子交换的组合物进行空气干燥(或者在惰性气氛中干燥)、喷雾干燥或冷冻干燥。

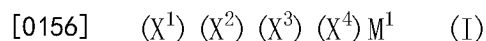
[0140] 如上所述,使已改性成使得包含支柱(诸如ACH支柱)或优选地进一步包含至少一

体相重新分散于新鲜的去离子(优选地)或蒸馏水中几次,直至上清液液体相不含或基本上不含金属盐的阴离子,例如 Cl^- 离子,如根据标准 AgNO_3 测试或根据电导测试所测,而且如上文详述并依据获得令人满意的电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)结果(根据如上所述的范围和值)。

[0153] 可优选地使用相同的 MetX_n 盐如上所述对离子交换的柱撑粘土重复地进行离子交换,并且重复地洗涤以去除残余的 X_n 。显著地,对柱撑和离子交换的粘土进行空气干燥和/或煅烧;优选地进行煅烧。一般来讲,煅烧在环境气氛(优选干燥环境气氛)中在至少 110°C (例如约 200°C 至约 800°C)范围内的温度下进行约1分钟至约100小时范围内的时间。优选地,在约 225°C 至约 700°C 的温度和约1小时至约10小时范围内的时间,最优选约 250°C 至约 500°C 的温度和约1小时至约10小时范围内的时间下,对离子交换的柱撑粘土进行煅烧。另选地,煅烧在空气中于 200°C 至 750°C ;或 225°C 至 700°C ;或 250°C 至 650°C ;或 225°C 至 600°C ;或 250°C 至 500°C ;或者 225°C 至 450°C ;诸如 200°C 至 400°C 的温度下实现。如所指出的那样,可使用的煅烧温度选自在 110°C 至 800°C 的范围内的任何单一温度或被至少 10°C 隔开的两个温度间的范围。

[0154] 就引入一种或多种合适的聚合催化剂前体、有机金属化合物和/或有机铝化合物或催化剂组分的目的而言,改性煅烧粘土可用作基质或催化剂载体-活化剂,从而制备聚合催化剂组合物。改性煅烧粘土在与例如可用于使单体(特别是烯烃单体)聚合的茂金属或单一位点或配位催化剂组分结合使用时,表现出催化剂活化特征。载体-活化剂的特别有利之处在于,当将其用作与有机铝化合物结合的有机金属化合物的载体时,所得的组合物在不存在或基本上不存在铝氧烷和有机硼酸盐时表现出催化聚合活性,后两者化合物通常被认为是必要的,从而用茂金属或单一位点或配位催化剂体系实现聚合催化活性。

[0155] 前催化剂或有机金属化合物可用于本文,其中有有机金属化合物由以下通式(I)表示:



[0157] 在式(I)中, M^1 选自钛、锆、钪以及它们的混合物;优选的是 M^1 为锆。此外,在式(I)中, (X^1) 独立地选自(下文“OMC-I组”)环戊二烯基、茚基、芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基(诸如例如四氢茚基)和取代的芴基(诸如例如八氢芴基)。

[0158] (X^1) 的取代的环戊二烯基、取代的茚基和取代的芴基上的取代基可独立地选自脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、甲硅烷基基团、卤代烷基基团、卤素、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅、磷、硼、锆、氢以及它们的混合物,前提条件是这些基团没有显著且不利地影响催化剂组合物的聚合活性。

[0159] 脂族基团的合适示例为例如烷基基团,诸如链烷烃和烯烃。环状基团的合适示例为环烷烃、环烯烃、环炔烃和芳烃。取代的甲硅烷基基团包括但不限于各个烷基基团含有1至约12个碳原子的烷基甲硅烷基基团、芳基甲硅烷基基团和芳基烷基甲硅烷基基团。合适的卤代烷基基团具有含1至约12个碳原子的烷基基团。合适的有机金属基团包括但不限于取代的甲硅烷基衍生物、取代的锡基团、取代的锆基团以及取代的硼基团。

[0160] 此类取代基的合适示例为甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、2-乙基己基、戊烯基、丁烯基、苯基、氯、溴、碘、三甲基甲硅烷基、以及苯基辛基甲硅烷基。

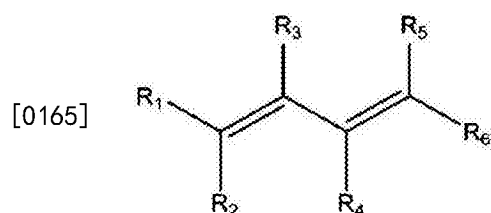
[0161] 在式(I)中, (X^3) 和 (X^4) 独立地选自(下文“OMC-II组”)卤素、脂族基团、取代的脂族

基团、环状基团、取代的环状基团、脂族基团和环状基团的组合、取代的脂族基团和环状基团的组合、脂族基团和取代的环状基团的组合、取代的脂族基团和取代的环状基团的组合、酰氨基基团、取代的酰氨基基团、磷化物基团、取代的磷化物基团、烷基醚基团、取代的烷基醚基团、芳基醚基团、取代的芳基醚基团、有机金属基团和取代的有机金属基团,前提条件是这些基团没有实质且不利地影响催化剂组合物的聚合活性。另选地, (X^3) 和 (X^4) 可一起形成二烯或多烯部分或金属环,或者可连接以形成环;

[0162] 脂族基团的合适示例为例如烃基基团,诸如链烷烃和烯烃。环状基团的合适示例为环烷烃、环烯烃、环炔烃和芳烃。优选的是 (X^3) 和 (X^4) 选自卤素和烃基,其中此类烃基具有1至约10个碳原子。更优选的是 (X^3) 和 (X^4) 选自氟、氯和甲基。

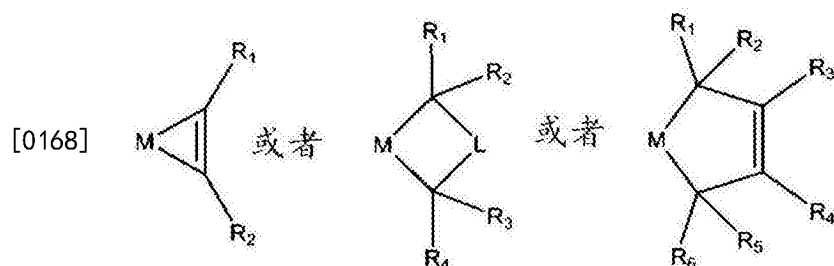
[0163] 二烯、多烯或金属环部分的合适示例包括:

[0164] 对于二烯和多烯:



[0166] 其中 R_1 - R_6 为氢、具有1至约20个碳原子的未取代或取代的烃基,并且包括但不限于芳基、烷基、环烷基、烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基;并且

[0167] 对于金属环:



[0169] 其中 M =过渡金属, L =具有1-6个原子的连接基,并且 R_1 - R_6 为氢、具有1至约20个碳原子的未取代或取代的烃基,并且包括但不限于芳基、烷基、环烷基、烯基、环烯基、环二烯基、炔基、芳烷基、芳烯基、芳炔基。

[0170] 在式(I)中, (X^2) 可选自OMC-I组或OMC-II组。

[0171] (X^1) 或 (X^2) 上的至少一个取代基可为连接 (X^1) 和 (X^2) 的桥连基团,前提条件是桥连基团没有实质且不利地影响催化剂组合物的活性。合适的桥连基团包括但不限于脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、磷基团、氮基团、有机金属基团、硅、磷、硼和锆。

[0172] 脂族基团的合适示例为例如烃基基团,诸如链烷烃和烯烃。环状基团的合适示例为环烷烃、环烯烃、环炔烃和芳烃。合适的有机金属基团包括但不限于取代的甲硅烷基衍生物、取代的锡基团、取代的锆基团以及取代的硼基团。

[0173] 此类取代基的合适示例为甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、2-乙基己基、戊烯基、丁烯基、苯基、氯、溴、碘、三甲基甲硅烷基、以及苯基辛基甲硅烷基。

[0174] 已知制备这些有机金属化合物的各种方法。参见例如美国专利4,939,217;5,210,

352;5,436,305;5,401,817;5,631,335,5,571,880;5,191,132;5,480,848;5,399,636;5,565,592;5,347,026;5,594,078;5,498,581;5,496,781;5,563,284;5,554,795;5,420,320;5,451,649;5,541,272;5,705,478;5,631,203;5,654,454;5,705,579;和5,668,230;其全部公开内容在此以法律许可的限度按引用方式并入。

[0175] 此类有机金属化合物的具体示例如下:

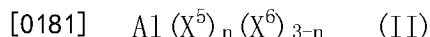
[0176] 双(环戊二烯基)二氯化锆;双(环戊二烯基)二氯化铪;1,2-乙二基双(η^5 -1-茚基)二-正丁氧基锆;1,2-乙二基双(η^5 -1-茚基)二甲基锆;3,3-戊二基双(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆;甲基苯基甲硅烷基双(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化铪;双(正丁基环戊二烯基)双(二-叔丁基氨基)锆;双(正丁基环戊二烯基)二氯化铪;二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化铪;辛基苯基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化铪;二甲基甲硅烷基双(η^5 -4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化铪;二甲基甲硅烷基双(2-甲基-1-茚基)二氯化铪;1,2-乙二基双(9-芴基)二氯化铪;茚基二乙氧基氯化钛(IV);(异丙基酰氨基二甲基甲硅烷基)环戊二烯基二氯化钛;双(五甲基环戊二烯基)二氯化铪;双(茚基)二氯化铪;甲基辛基甲硅烷基双(9-芴基)二氯化铪;双-[1-(N,N-二异丙基氨基)硼杂苯]氢化铪三氟甲基磺酸盐;以及它们的混合物。

[0177] 其它合适的有机金属化合物选自:双(1-丁基-3-甲基环戊二烯基)二氯化铪;双(1-丁基环戊二烯基)二氯化铪;[N-(叔丁基)-1,1-二甲基-1-(四甲基环戊二烯基)silaninato]二氯化钛;[1-Pr-2-C₆F₅Cp][(tBu)₃PN]TiCl₂;[1-C₆F₅CH₂-Ind][t-Bu₃PN]TiCl₂; (正丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)二氯化铪;外消旋-乙烯-双(四氢茚基)二氯化铪;(5-环戊二烯-1-亚基([5-(2,7-二叔丁基芴-9-亚基)己-1-烯]二氯化铪);(正丁基环戊二烯基)(1-烯丙基茚基)二氯化铪;[1-(3-正丁基环戊二烯-1-基)-1-(2,7-二叔丁基芴-9-基)-1,1-二苯甲烷]二氯化铪;[4-[4-(1,1-二甲基)苯基]-2-(1-甲基乙基)-1H-茚-1-基][4-[4-(1,1-二甲基乙基)苯基]-2-甲基-1H-茚-1-基]二甲基甲硅烷基二氯化铪;联芳基酰氨基二苄基铪;以及它们的混合物。

[0178] 优选地,有机金属化合物选自:双(正丁基环戊二烯基)二氯化铪;双(茚基)二氯化铪;二甲基甲硅烷基双(1-茚基)二氯化铪;甲基辛基甲硅烷基双(9-芴基)二氯化铪;以及它们的混合物。

[0179] 有机铝化合物

[0180] 可用于本文的有机铝化合物由以下通式(II)表示:



[0182] 在式(II)中,(X⁵)是负氢离子或具有1至约20个碳原子的烃基。优选地,(X⁵)是具有1至约10个碳原子的烷基。然而,最优选地,(X⁵)选自甲基、乙基、丙基、丁基和异丁基。

[0183] 在式(II)中,(X⁶)是独立地选自以下的阴离子物类:卤离子,选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子;溴酸根;氯酸根;高氯酸根;硫酸根;氨基磺酸根;碳酸根;碳酸氢根;氨基甲酸根;亚硝酸根;硝酸根;草酸根;磷酸根;硒酸根;氨基磺酸根;叠氮化物基团;醇盐基团;氮化物基团,包括NR₂或R[CON(R)]_a,其中R独立地为H或C₁-C₂₀未取代或取代的烃基基团,并且a=1-4;以及羧酸根,包括R[CO₂]_b,其中R独立地为H或C₁-C₂₀未取代或取代的烃基基团,并且b=1-4。优选地,(X⁶)独立地选自氟离子和氯离子。然而,最优选地,(X⁶)为氯离子。

[0184] 在式(II)中,n为1至3的数,包括端值在内;优选地,“n”为3。

[0185] 符合式(II)的合适化合物的示例包括:

[0186] 三甲基铝;三乙基铝(TEA);三丙基铝;乙氧基二乙基铝三丁基铝;负氢三异丁基铝;三异丁基铝(TIBAL);氯化二乙基铝;以及它们的混合物。

[0187] TEA和TIBAL是优选的有机铝化合物。

[0188] 催化剂组合物的制备

[0189] 催化剂组合物可通过使有机金属化合物、柱撑和离子交换的粘土、以及有机铝化合物接触来制备。接触可以多种方式进行,诸如例如共混。此外,可将各个组分或化合物单独地进料到反应器中,或者可使组分或化合物的各种组合彼此接触,然后在反应器中与剩余的化合物或组分进一步接触,或者可使全部三种组分或化合物一起接触,然后引入反应器中。

[0190] 一个方法是首先使有机金属化合物与柱撑离子交换的煅烧粘土一起接触约1分钟至约24小时;优选地,1分钟至1小时;在约10°C至约200°C,优选15°C至80°C下的温度;以形成第一混合物,然后使该第一混合物与有机铝化合物接触,以形成催化剂组合物。

[0191] 优选地,使有机金属化合物、有机铝化合物和柱撑离子交换的煅烧粘土预接触,然后引入或注入到反应器中约1分钟至约24小时,优选1分钟至1小时;在约10°C至约200°C,优选20°C至80°C的温度下;从而提供合适的活性催化剂。

[0192] 催化剂组合物中的有机铝化合物与柱撑离子交换的煅烧粘土的重量比的范围为约5:1至约1:1000,优选约3:1至约1:100,并且最优选1:1至1:50。

[0193] 催化剂组合物中的柱撑离子交换的煅烧粘土与有机金属化合物的重量比的范围为约10,000:1至约1:1,优选约1000:1至约10:1,并且最优选约250:1至20:1。这些比率基于被混合成给出催化剂组合物的组分的量。

[0194] 在接触之后,催化剂组合物包含接触后的有机金属化合物、接触后的有机铝化合物和接触后的柱撑离子交换的煅烧粘土组分。接触后的柱撑离子交换的煅烧粘土按重量计占催化剂组合物的大部分。在催化剂技术领域并不少见的是催化剂组合物的具体组分并未确切知道,因此,出于本发明的目的,催化剂组合物也被描述为包含接触后的化合物或组分。

[0195] 催化剂组合物表现出活性,换句话说讲,以每重量催化剂载体或载体(不存在含金属的催化剂组分的情况下)所聚合的聚合物的重量表示的聚合活性。出于本发明的目的并且如在实施例中所报道,活性表示为每小时所产生聚合物的重量除以柱撑、离子交换且干燥/煅烧的粘土的重量,即g/g/h。根据本文所公开的方法和组合物制备的催化剂的活性大于如下催化剂组合物:使用相同的有机金属化合物以及相同的有机铝化合物,但使用包含稀土金属或镧系金属的柱撑粘土,但没有如上文所公开和下文的比较例或对照实施例所示的那样进行离子交换。实施例中所公开的活性值在浆料聚合条件下使用异丁烷作为稀释剂,并采用约50°C至约150°C(例如90°C)的聚合温度,以及约300psi至约800psi的总乙烯压力(例如,总计450psi的组成的乙烯和异丁烷)进行测量。当此较活性时,聚合应当在相同或基本上相同的聚合条件下进行。

[0196] 优选地,活性大于每小时每克柱撑离子交换的煅烧粘土约500克的聚乙烯聚合物(g/g/h),更优选地大于约750,甚至更优选大于1,000,并且最优选大于1,500。还更优选地,改善的活性使用本文所公开的活化剂载体观察,实现600g/g/h、700g/g/h、800g/g/h、900g/h

g/h、1000g/g/h、1100g/g/h、1200g/g/h、1300g/g/h、1400g/g/h、1500g/g/h、1600g/g/h、1700g/g/h、1800g/g/h或更大的活性水平。活性水平可在500g/g/h-1800g/g/h以及中间值和范围,或525g/g/h-1700g/g/h、或500g/g/h-1400g/g/h的范围内获得。另选地,通过应用本文的教导,可实现的活性水平在以上刚述及的两个值之间的范围内并表达为g/g/h。如在实施例中所公开,活性通常如下测量:在浆料均聚条件下,使用异丁烷作为稀释剂,并且聚合温度为90℃,组合的乙烯和异丁烷压力为总计450psi,并使用(1-Bu-3-MeCp)₂ZrCl₂和三乙基铝催化剂组合物。

[0197] 本发明的一个重要方面在于为了形成催化剂组合物,不需要使用铝氧烷。铝氧烷是使聚合物的制备成本极大增加的昂贵化合物。这也意指不需要水来帮助形成此类铝氧烷。这是有利的,因为水可有时灭活聚合过程。另外,应当指出的是,不需要使用有机硼化合物或离子化合物,诸如硼酸盐化合物,以便形成活性催化剂组合物。概括地说,这意指异质并且可用于使单体或单体和一种或多种共聚单体聚合的催化剂组合物可因不存在任何铝氧烷化合物、硼化合物或硼酸盐化合物而容易且廉价地制备。虽然在优选的实施方案中并不需要铝氧烷、硼或硼酸盐化合物,但这些化合物可在本发明的其它实施方案中以减小量或典型量使用。

[0198] 任选的铝氧烷助催化剂

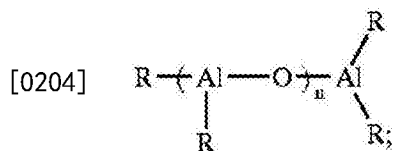
[0199] 在一个方面,本发明提供包含如本文所公开的茂金属化合物、载体-活化剂和有机铝化合物的催化剂组合物。在另一方面,本发明提供包含除这些其它组分之外任选的铝氧烷助催化剂的催化剂组合物。

[0200] 铝氧烷也称为聚(烷基氧化铝)或有机铝氧烷。通常使其它催化剂组分与铝氧烷在饱和烃化合物溶剂中接触,但是可使用对反应物、中间体和活化步骤的产物基本上呈惰性的任何溶剂。以该方式形成的催化剂组合物可通过本领域的技术人员已知的方法收集,包括但不限于过滤,或者可将催化剂组合物引入到聚合反应器而无需分离。

[0201] 本发明的铝氧烷化合物是低聚铝化合物,其中铝氧烷化合物可包括直链结构、环状、或笼形结构,或所有这三种的典型混合物。环状铝氧烷化合物具有下式:



[0203] 其中R是具有1至10个碳原子的直链或支链的烷基,并且n是3至约10的整数(包括在本发明范围内)。本文所示的(AlRO)_n部分也构成了直链铝氧烷中的重复单元。因此,直链铝氧烷具有式:



[0205] 其中R是具有1至10个碳原子的直链或支链的烷基,并且n是1至约50的整数(也包括在本发明范围内)。

[0206] 此外,铝氧烷也可具有式R^t_{5m+a}R^b_{m-a}Al_{4m}O_{3m}的笼形结构,其中m为3或4,并且a为=nAl(3)-nO(2)+nO(4);其中nAl(3)为三配位铝原子的数目,nO(2)为两配位氧原子的数目,nO(4)为4配位氧原子的数目,R^t表示末端烷基基团,并且R^b表示桥连烷基基团;其中R为具有1至10个碳

原子的直链或支链的烷基。

[0207] 因此,可在本发明中充当任选的助催化剂的铝氧烷通常由式诸如 $(R-Al-O)_n$ 、 $R(R-Al-O)_nAlR_2$ 等表示,其中R基团通常为直链或支链 C_1-C_6 烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基,其中n通常表示1至约50的整数。一个在实施方案中,本发明的铝氧烷化合物包括但不限于甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基-铝氧烷、正丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、仲丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、1-戊基铝氧烷、2-戊基铝氧烷、3-戊基-铝氧烷、异戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、或它们的组合。

[0208] 当本发明涵盖具有不同类型R基团的有机铝氧烷时,甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷或异丁基铝氧烷为本发明催化剂组合物中使用的典型任选的助催化剂。这些铝氧烷分别由三甲基铝、三乙基铝、或三异丁基铝制备,并且有时分别称为聚(甲基氧化铝)、聚(乙基氧化铝)和聚(异丁基氧化铝)。将铝氧烷与三烷基铝结合使用也在本发明的范围之内,诸如公开于美国专利4,794,096,该专利全文引入本文以供参考。

[0209] 本发明设想铝氧烷式 $(R-Al-O)_n$ 和 $R(R-Al-O)_nAlR_2$ 中的多种n值,并且通常n为至少约3。然而,根据如何制备、储存和使用有机铝氧烷,n的值可在铝氧烷的单个样品内改变,并且此类有机铝氧烷的组合包含在本发明的方法和组合物之内。

[0210] 在制备包含任选的铝氧烷的本发明催化剂组合物中,铝氧烷中存在的铝与组合物中一种或多种茂金属化合物的摩尔比可低于在不存在本发明的载体-活化剂时所用的典型量。此类先前的典型量为约1:10至约100,000:1。在另一方面,铝氧烷中的铝与组合物中的茂金属的先前摩尔比通常为约5:1至约15,000:1,但当使用载体-活化剂时可减小。另选地表述,添加到聚合区的任选的铝氧烷的量可小于在约0.01mg/L至约1000mg/L、约0.1mg/L至约100mg/L、或约1mg/L至约50mg/L的范围之内的先前典型量。

[0211] 另选地,为了获得此类组合的另外优点,铝氧烷可以现有技术中通常使用的量来使用,但额外的使用本发明的载体-活化剂。因此,利用本发明优势的催化剂组合物可基本上不含铝氧烷或不含铝氧烷,或者可包含减小量的铝氧烷或者其量等同于现有技术中通常与茂金属或与优选量的铝氧烷联合使用的特定茂金属一起使用的那些。

[0212] 有机铝氧烷可通过本领域中公知的各种规程制备。有机铝氧烷制备的示例公开于美国专利3,242,099和4,808,561,其全文各自以引用方式并入本文。铝氧烷可如何制备的一个示例如下。可使溶解于惰性有机溶剂中的水与烷基铝化合物诸如 AlR_3 反应,以形成期望的有机铝氧烷化合物。通常认为该合成方法可提供直链和环状 $(R-Al-O)_n$ 铝氧烷物类两者的混合物,其均涵盖于本发明之内。另选地,有机铝氧烷可通过使烷基铝化合物诸如 AlR_3 与水合盐诸如水合硫酸铜在惰性有机溶剂中反应来制备。

[0213] 任选的有机硼助催化剂

[0214] 在一个方面,本发明提供包含如本文所公开的茂金属化合物、载体-活化剂和有机铝化合物的催化剂组合物。在另一方面,本发明提供包含除这些其它组分之外任选的有机硼助催化剂的催化剂组合物。

[0215] 在一个方面,有机硼化合物包括中性硼化合物、硼酸盐或它们的组合。例如,本发明的有机硼化合物可包括氟有机硼化合物、氟有机硼酸盐化合物或它们的组合。可利用本领域已知的任何氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物。术语氟有机硼化合物所具有的通常含义是指 BY_3 形式的中性化合物。术语氟有机硼酸盐化合物也具有其通常含义,指的是 $[阳离子]^+$

[BY₄]⁻形式的氟有机硼化合物的单阴离子盐,其中Y表示氟化有机基团。为方便起见,氟有机硼和氟有机硼酸盐化合物通常统称为有机硼化合物,或者根据上下文需要而称为任一名称。

[0216] 可在本发明中用作助催化剂的氟有机硼酸盐化合物的示例包括但不限于氟化芳基硼酸盐,诸如N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳四(五氟苯基)硼酸盐、四-(五氟苯基)硼酸锂、N,N-二甲基苯铵四[3,5-双(三氟-甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳四[3,5-双(三氟甲基)-苯基]硼酸盐等,包括它们的混合物。可在本发明中用作助催化剂的氟有机硼化合物的示例包括但不限于三(五氟苯基)硼、三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼等,包括它们的混合物。

[0217] 虽然并不旨在受以下理论束缚,但认为氟有机硼酸盐和氟有机硼化合物的这些示例和相关化合物在与有机金属化合物结合时形成“弱配位”阴离子,如公开于美国专利5,919,983,该专利全文引入本文以供参考。

[0218] 一般来讲,任何量的有机硼化合物都可用于本发明。在一个方面,组合物中有机硼化合物与茂金属化合物的摩尔比为约0.1:1至约10:1,但应当理解,该量可相此于在不存在载体-活化剂时所需的量有所减小。通常,用作茂金属的助催化剂的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量的范围为约0.5摩尔至约10摩尔硼化合物/摩尔茂金属化合物。在一个方面,用作茂金属的助催化剂的氟有机硼或氟有机硼酸盐化合物的量的范围为约0.8摩尔至约5摩尔硼化合物/摩尔茂金属化合物。同样,可在存在载体-活化剂时下调这些量。

[0219] 任选的离子化化合物助催化剂

[0220] 在一个方面,本发明提供包含如本文所公开的茂金属化合物、载体-活化剂和有机铝化合物的催化剂组合物。在另一方面,本发明提供包含除这些其它组分之外任选的离子化化合物助催化剂的催化剂组合物。离子化化合物的示例公开于美国专利5,576,259和5,807,938,其全文各自以引用方式并入本文。

[0221] 离子化化合物是可用于增强催化剂组合物的活性的离子化合物。尽管并非旨在受理论束缚,据信离子化化合物可能能够与茂金属化合物反应并使茂金属转化为阳离子茂金属化合物。同样,尽管并非旨在受理论束缚,据信离子化化合物可通过完全或部分从茂金属中吸取阴离子配体(可能为非- η^5 -链二烯基配体,诸如(X³)或(X⁴))而起到离子化化合物的作用。然而,离子化化合物是活化剂,而不考虑其是否使茂金属离子化、以形成离子对的方式吸取(X³)或(X⁴)配体、弱化茂金属中的金属-(X³)或金属-(X⁴)键、简单配位于(X³)或(X⁴)配体、或可发生活化的任何其它机制。另外,离子化化合物不一定仅活化茂金属。相比于包括不包含任何离子化离子化合物的催化剂组合物在内的催化剂组合物,离子化化合物的活化功能显然总体上增强催化剂组合物的活性。

[0222] 离子化化合物的示例包括但不限于以下化合物:四(对甲苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(间甲苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(2,4-二甲基)硼酸三(正丁基)铵、四(3,5-二甲基苯基)硼酸三(正丁基)铵、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、N,N-二甲基苯铵四(对甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(间甲苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(2,4-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳四(对甲苯基)硼酸盐、三苯基碳四(间甲苯基)硼酸盐、三苯基碳四(2,

4-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳四(3,5-二甲基苯基)硼酸盐、三苯基碳四[3,5-双(三氟-甲基)苯基]硼酸盐、三苯基碳四(五氟苯基)硼酸盐、四(对甲苯基)硼酸卓鎊、四(间甲苯基)硼酸卓鎊、四(2,4-二甲基苯基)硼酸卓鎊、四(3,5-二甲基苯基)硼酸卓鎊、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸卓鎊、四(五氟苯基)硼酸卓鎊、四(五氟苯基)硼酸锂、四(苯基)硼酸锂、四(对甲苯基)硼酸锂、四(间甲苯基)硼酸锂、四(2,4-二甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二甲基苯基)硼酸锂、四氟硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸钠、四(苯基)硼酸钠、四(对甲苯基)硼酸钠、四(间甲苯基)硼酸钠、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钠、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钠、四氟硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四(苯基)硼酸钾、四(对甲苯基)硼酸钾、四(间甲苯基)硼酸钾、四(2,4-二甲基苯基)硼酸钾、四(3,5-二甲基苯基)硼酸钾、四氟硼酸钾、四(对甲苯基)铝酸三(正丁基)铵、四(间甲苯基)铝酸三(正丁基)铵、四(2,4-二甲基)铝酸三(正丁基)铵、四(3,5-二甲基苯基)铝酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)铝酸三(正丁基)铵、四(对甲苯基)铝酸N,N-二甲基苯铵、四(间甲苯基)铝酸N,N-二甲基苯铵、四(2,4-二甲基苯基)铝酸N,N-二甲基苯铵、四(3,5-二甲基-苯基)铝酸N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)铝酸N,N-二甲基苯铵、三苯基碳四(对甲苯基)铝酸盐、三苯基碳四(间甲苯基)铝酸盐、三苯基碳四(2,4-二甲基苯基)铝酸盐、三苯基碳四(3,5-二甲基苯基)铝酸盐、三苯基碳四-(五氟苯基)铝酸盐、四(对甲苯基)铝酸卓鎊、四(间甲苯基)铝酸卓鎊、四(2,4-二甲基苯基)铝酸卓鎊、四(3,5-二甲基苯基)铝酸卓鎊、四(五氟苯基)铝酸卓鎊、四(五氟苯基)铝酸锂、四(苯基)铝酸锂、四(对甲苯基)铝酸锂、四(间甲苯基)铝酸锂、四(2,4-二甲基苯基)铝酸锂、四(3,5-二甲基苯基)铝酸锂、四氟铝酸锂、四(五氟苯基)铝酸钠、四(苯基)铝酸钠、四(对甲苯基)铝酸钠、四(间甲苯基)铝酸钠、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钠、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钠、四氟铝酸钠、四(五氟苯基)铝酸钾、四(苯基)铝酸钾、四(对甲苯基)铝酸钾、四(间甲苯基)铝酸钾、四(2,4-二甲基苯基)铝酸钾、四(3,5-二甲基苯基)铝酸钾、四氟铝酸钾,然而,离子化化合物不限于本发明中的以上枚举列表。

[0223] 在本发明的另一个实施方案中,提供了包括使至少一种单体与催化剂组合物接触以产生至少一种聚合物的方法。如本公开中所用,术语“聚合物”包括均聚物和共聚物。催化剂组合物可用于使至少一种单体聚合,以产生均聚物或共聚物。通常,均聚物由每分子具有2至约20个碳原子,优选每分子2至约10个碳原子的单体残基构成。目前,当至少一种烯烃单体选自乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、以及它们的混合物时是优选的。

[0224] 当期望均聚物时,最优选使乙烯或丙烯聚合。当期望共聚物时,共聚物包含每分子各自具有约2至约20个碳原子的单体残基(优选如上的烯烃单体残基)以及一种或多种共聚单体残基。合适的共聚单体包括但不限于例如每分子具有3至20个碳原子的脂族1-烯烃,诸如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯以及其它烯烃和共轭二烯烃或非共轭二烯烃,诸如1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,7-己二烯、以及其它此类二烯以及它们的混合物。当期望共聚物时,优选使乙烯与至少一种选自以下的共聚单体聚合:1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯。引入反应器区以产生共聚物的共聚单体的量通常为基于单体和共聚单体的总重量计约0.01重量%至约10重量%、优选约0.01重量%至约5重量%、并最优选0.1重量%至4重量%。另选地,可使用在所产生的共聚物中足以给出上述浓度的量(按重量计)。

[0225] 可使至少一种单体聚合以产生聚合物的方法在本领域中是已知的,诸如例如,浆料聚合法、气相聚合法和溶液聚合法。优选在回路反应区中进行浆料聚合。浆料聚合中使用的适宜稀释剂在本领域中是公知的,并且包括在反应条件下呈液态的烃类。如本公开中所用,术语“稀释剂”并不必意指惰性材料;可能的是稀释剂可有助于聚合。合适的烃包括但不限于环己烷、异丁烷、正丁烷、丙烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。此外,最优选的是在浆料聚合中将异丁烷用作稀释剂。此类技术的示例可见于美国专利4,424,341;4,501,885;4,613,484;4,737,280;和5,597,892;其全部公开内容在此以引用方式并入。

[0226] 聚合方法中载体-活化剂和催化剂的用途

[0227] 用本发明的催化剂聚合可按本领域已知的任何方式进行。此类聚合方法包括但不限于浆料聚合法、气相聚合法、溶液聚合法等,包括它们的多反应器组合。因此,可利用本领域已知用于产生含 α -烯烃的聚合物的任何聚合区,包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯- α -烯烃共聚物,以及更一般地为取代的烯烃,诸如降冰片烯。例如,搅拌反应器可用于间歇方法,或者反应可连续地在回路反应器中或连续搅拌的反应器中进行。

[0228] 在催化剂活化之后,催化剂组合物用于使乙烯均聚,或使乙烯与共聚单体共聚。在一个方面,典型的聚合方法是浆料聚合法(也称为颗粒型聚合法(*particle form process*)),这在本领域中是公知的并且公开于例如美国专利3,248,179中,其全文以引用方式并入本文。用于浆料方法的发明的其它聚合方法是采用美国专利3,248,179中所公开类型的回路反应器的那些,以及在串联、并联或它们的组合的多个搅拌反应器中使用的那些,其中反应条件在不同的反应器中有所不同,该专利全文以引用方式并入本文。

[0229] 在一个方面,本发明的聚合温度可在约60°C至约280°C的范围内,并且在另一方面,聚合反应温度的范围可为约70°C至约110°C。

[0230] 聚合反应通常在惰性气氛中发生,也就是说,在基本上不含氧气的气氛中和基本无水的条件下;因此,随着反应开始,不存在水。因此,通常在聚合反应器中使用干燥惰性气氛(例如,干燥氮气或干燥氩气)。

[0231] 聚合反应压力可为不终止聚合反应的任何压力,并且通常在高于预处理压力的压力下进行。在一个方面,聚合压力可为约气氛压力至约1000psig。在另一方面,聚合压力可为约50psig至约800psig。此外,氢气可用于本发明的聚合方法以控制聚合物分子量。

[0232] 使用本发明的催化剂聚合可按本领域已知的任何方式进行。此类可使单体聚合为聚合物的方法包括但不限于浆料聚合法、气相聚合法、溶液聚合法、以及它们的多反应器组合。因此,可利用本领域已知用于产生含烯烃的聚合物的任何聚合区。例如,搅拌反应器可用于间歇方法,或者反应可连续地在回路反应器中或连续搅拌的反应器中进行。通常,本文所公开的聚合在回路反应区中使用浆料聚合方法进行。浆料聚合中使用的适宜稀释剂在本领域中是公知的,并且包括在反应条件下呈液态的烃类。如本公开中所用,术语“稀释剂”并不必意指惰性材料,因为该术语并不意在包括可能有助于聚合方法的化合物和组合物。可用作稀释剂的烃的示例包括但不限于环己烷、异丁烷、正丁烷、丙烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。通常,异丁烷在浆料聚合中用作稀释剂。该技术的示例见于美国专利4,424,341;4,501,885;4,613,484;4,737,280;和5,597,892;这些专利全文各自以引用方式并入本文。

[0233] 出于本发明的目的,术语聚合反应器包括能够使烯烃单体聚合以产生本发明的均

聚物或共聚物的本领域已知的任何聚合反应器或聚合反应器系统。此类反应器可包括浆料反应器、气相反应器、溶液反应器、或它们的任何组合。气相反应器可包括流化床反应器或管式反应器。浆料反应器可包括立式回路或卧式回路。溶液反应器可包括搅拌槽或高压釜反应器。

[0234] 适用于本发明的聚合反应器可包括至少一个原材料进料系统、用于催化剂或催化剂组分的至少一个进料系统、至少一种反应器系统、至少一个聚合物回收系统或它们的任何合适的组合。适用于本发明的反应器可进一步包括催化剂存储系统、挤出系统、冷却系统、稀释剂循环系统或控制系统中的任一种或它们的组合。此类反应器可包括催化剂、稀释剂和聚合物的连续取料和直接循环利用。一般来讲,连续方法可包括将单体、催化剂和稀释剂连续引入聚合反应器中,并且从该反应器中连续去除包含聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。

[0235] 本发明的聚合反应器系统可包括:每个系统一种类型的反应器;或者多反应器系统,包括以并联或串联操作的两种或更多种类型的反应器。多反应器系统可包括连接在一起以进行聚合的反应器,或者不连接的反应器。可使聚合物在一组条件下在一个反应器中聚合,然后可将聚合物转移到第二反应器中以在一组不同的条件下进行聚合。

[0236] 在本发明的一个方面,聚合反应器系统可包括至少一种回路浆料反应器。此类反应器在本领域中是已知的并且可包括立式回路或卧式回路。此类回路可包括单回路或系列回路。多回路反应器可包括立式回路和卧式回路两者。浆料聚合可在可使催化剂和聚合物分散的有机溶剂中进行。合适溶剂的示例包括丁烷、己烷、环己烷、辛烷和异丁烷。将单体、溶剂、催化剂和任何共聚单体连续进料到发生聚合的回路反应器中。聚合可在较低的温度和压力下进行。反应器流出物可以被闪蒸,以去除固体树脂。

[0237] 在本发明的另一个方面,聚合反应器可包括至少一种气相反应器。此类系统可在催化剂存在下在聚合条件下采用连续的再循环流,该循环流含有通过流化床连续循环的一种或多种单体。再循环流可从流化床抽出,并再循环回到反应器中。同时,聚合物产物可从反应器抽出,并且可添加新的或新鲜的单体来替换聚合单体。此类气相反应器可包括用于烯烃的多步气相聚合的方法,其中烯烃在至少两个独立的气相聚合区中以气相聚合,同时将第一聚合区中形成的包含催化剂的聚合物进料到第二聚合区中。

[0238] 在本发明的另一个方面,聚合反应器可包括管式反应器。管式反应器可通过自由基引发,或者通过使用一般被用于配位聚合的催化剂来制备聚合物。管式反应器可具有添加新鲜单体、引发剂、或催化剂的几个区。单体可夹带在惰性气态料流中并且在反应器的一个区处引入。引发剂、催化剂和/或催化剂组分可夹带在气态料流中并且在反应器的另一个区处引入。使气体流混合以进行聚合。可适当地采用热和压力以获得最佳聚合反应条件。

[0239] 在本发明的另一个方面,聚合反应器可包括溶液聚合反应器。在溶液聚合期间,通过合适的搅拌或其它方式使单体与催化剂组合物接触。可采用包含惰性有机稀释剂或过量单体的载体。如果需要,在存在或不存在液体材料的情况下,可使单体以蒸气相与催化剂反应产物接触。使聚合区维持在这样的温度和压力下:将导致在反应介质中形成聚合物的溶液。可在聚合期间采用搅拌,以获得更好的温度控制并在整个聚合区维持均一的聚合混合物。合适的方法被用于驱散聚合的放热。可以以分批的方式或者以连续的方式实现聚合。反应器可以包括一系列的至少一个分离器,其使用高压和低压来分离期望的聚合物。

[0240] 在本发明的另一个方面,聚合反应器体系可包括两个或更多个反应器的组合。在多个反应器中聚合物的产生可包括在至少两个独立的聚合反应器中的几个阶段,该至少两个独立的聚合反应器通过转移装置而相互连接,这使得将由第一聚合反应器产生的聚合物转移至第二反应器成为可能。在反应器之一中的期望聚合条件可不同于其它反应器的操作条件。另选地,多个反应器中的聚合可包括将来自一个反应器的聚合物手动转移至随后的反应器,以进行连续聚合。此类反应器可以包括任何组合,包括但不限于多回路反应器、多气体反应器、回路反应器和气体反应器的组合、高压釜反应器或溶液反应器与气体反应器或回路反应器的组合、多溶液反应器、或多高压釜反应器。

[0241] 该方法中所用的催化剂组合物产生良好质量的聚合物颗粒而基本不使反应器结垢。当催化剂组合物在浆料聚合条件下用于回路反应器时,优选的是包含金属盐离子交换的稀土的PILC化合物的颗粒尺寸在约10微米至约1000微米,优选约25微米至约500微米,更优选50微米至200微米,并且最优选约30微米至约100微米的范围内,以便在聚合期间最佳控制。

[0242] 用催化剂组合物产生的聚合物可成型为各种制品,诸如例如家用容器和器具、膜产品、鼓、燃料罐、管、土工膜和衬里。各种方法可形成这些制品。通常,可将添加剂和改性剂添加到聚合物中,从而提供期望的效果,包括物理、结构和流动特性的组合。据信通过使用本文所述的本发明,制品可以较低的成本生产,同时维持了通常对用本文公开类型的催化剂(特别包括茂金属催化剂组合物)产生的聚合物所观察的大部分(如果非全部)的聚合物特性。

[0243] 在本发明的更具体的实施方案中,提供了产生催化剂组合物的方法,该方法包括(任选地,“基本上由...组成”或“由...组成”):

[0244] (1) 使合适的绿土粘土与包含稀土金属或镧系金属的柱化剂接触以产生柱撑粘土,并且使柱撑粘土进行离子交换以获得改性的柱撑粘土;

[0245] (2) 在150°C至400°C范围内的温度下,对改性柱撑粘土进行煅烧,以产生表现出等于或大于约20Å,或等于或大于约20Å至约60Å的层面间距的煅烧粘土组合物;

[0246] (3) 在15°C至80°C范围内的温度下,将(2)中的经煅烧的组合物与例如双(1-丁基-3-甲基环戊二烯基)二氯化锆混合,以产生混合物;以及

[0247] (4) 在1分钟至1小时之后,使(3)中的混合物与三异丁基铝混合,以产生催化剂组合物。

[0248] 氢气可用于本发明的聚合方法,以控制聚合物分子量。

[0249] 在一个实施方案中,在离心管中,将用如本文所述的Ce-Al柱撑溶液处理过的去离子水中约19重量%固体的粘土与例如25mL的0.1摩尔MetX_n(诸如Met=Mg或Zn,并且X=Cl;n=2)溶液混合。将管置于翻滚振荡器上数小时,从而产生悬浮液或浆料,然后将混合物以5000rpm离心诸如例如约1小时。丢弃上清液,并且用新鲜的0.1M MetX_n去离子水溶液(相同金属盐)替代,并且利用例如刮刀和一些方法步骤(即摇动、离心法、滗析以及添加新鲜溶液)使固体重新悬浮,重复数次(至少2次且多达3次至6次或更多次,例如多达7次、8次、9次或10次或更多次)。在滗出最后一次离心的包含所添加的MetX_n的浆料之后,添加去离子水而非MetX_n溶液。如前所述,例如使用刮刀、摇动,来使粘土再次重悬,然后离心。优选地重复用去离子水洗涤,直至当用几滴1摩尔AgNO₃(水溶液)处理时,等分试样的经离心样品的上

清液提供很少乃至没有沉淀,这指示样品不含或基本上不含氯离子。另选地,如上所述,根据电导率测试获得令人满意的结果。

[0250] X-射线衍射(XRD)测试方法

[0251] 应用于本文所公开的粘土和改性粘土以测定层面间距的XRD测试方法描述于例如U.S 5,202,295 (McCaulley) 第27栏,第22-43行:

[0252] 反应产物的X-射线图谱使用标准X-射线粉末衍射技术通过X-射线分析获得。辐射源是在50Kv和40ma下操作的高强度铜靶X-射线管。来自铜K- α 辐射和石墨单色仪的衍射图适当地通过X-射线光度计闪烁计数管、脉冲振幅分析仪和长条纸记录器来记录。将平板压实的粉末样品用两个第二时间常数以2(2 θ)/分钟扫描。以埃单位计的晶面间距(d)获得于以2r表示的衍射峰的位置,其中r为如长条纸上所观察的布拉格角。强度由减去背景之后的衍射峰高度来确定,“I₀”为最强线或峰的强度,并且“I”为各个其它峰的强度。另选地,X-射线图谱可通过使用基于计算机的技术,利用铜K- α 辐射、Siemens型K-805X-射线源和Siemens D-500X-射线粉末衍射仪(购自Siemens Corporation,Cherry Hill,N.J)获得。

[0253] 实施例

[0254] 改性粘土的制备

[0255] (a) 柱化剂合成过程:将1,293.7g的氯化羟铝(23.66%Al₂O₃和7.9%Cl)和69.46g的Ce(NO₃)₃溶液(28.58%CeO₂)在一升Nalgene[®]瓶中混合并置入100°C的烘箱中21天。

[0256] (b) 粘土-支柱浆料过程:将如在(a)中制备的1,227g的柱化剂添加到已加入1.8kg的HPM-20粘土(Volclay[®] HPM-20,American Colloid Co.,Hoffman Estates,Ill)的60kg的水中,并且将混合物置于高剪切下。使所得浆料沉降并滗出上清液。添加一定量的去离子水以产生初始体积,并且搅拌浆料并允许再次沉降。重复该过程,直至上清液液体不含或基本上不含:(i)初始存在于含水柱化剂中的残余阴离子;或者(ii)未消耗的柱化剂或其副产物;或者(iii)(i)和(ii)两者,如例如由对氯离子呈阴性的硝酸银测试所测定,或者当上清液的电导率小于20,000 μ S/cm(如上所公开)时,使用例如市售的电导测量计(诸如由Radiometer Analytical提供)并且根据与测试仪器一起提供的说明书手册和参考进行测试。

[0257] (c) 柱撑粘土浆料的阳离子交换过程:

[0258] 将50mL离心管装入20mL的如以上(b)中所述制备的改性粘土(换言之,用如上所述的Ce-Al柱撑溶液处理过的去离子水中约19重量%固体的粘土),连同25mL的0.1摩尔MetX_n溶液(诸如Met=Mg或Zn,并且X=Cl;n=2)。将管置于翻滚振荡器上数小时,从而产生悬浮液或浆料,然后将其以5000rpm离心约1小时。丢弃上清液,并且用新鲜的0.1M MetX_n去离子水溶液(相同金属盐)替代,并且利用例如刮刀和一些方法步骤(即摇动、离心法、滗析以及添加新鲜溶液)使固体重新悬浮,重复数次(优选地至少2次,更优选地3次至4次或多达3次至6次或更多次,例如多达7次、8次、9次或10次或更多次)。在滗出最后一次离心的包含所添加的MetX_n的浆料之后,添加去离子水而非MetX_n溶液。如前所述,例如使用刮刀、摇动来使粘土再次重悬,然后离心。优选地重复用去离子水洗涤,直至当用几滴1摩尔AgNO₃(水溶液)处理时,等分试样的经离心样品的上清液提供很少乃至没有沉淀,这指示样品不含或基本上不含氯离子。

[0259] 当根据实验室方法描述以上阳离子交换过程时,按此例扩大到工业规模是易于实施的。

[0260] 在用去离子水最终洗涤并离心之后,丢弃上清液,并且将离子交换的柱撑粘土样品在约60°C的真空炉(-30 in.Hg)中干燥到足够的干燥度,以使得容易地例如用研钵和研杵进行研磨。将所得的细粉置入烘箱中并在约250°C至约500°C的温度下煅烧4-6小时,然后在高真空下冷却至室温(约20°C-25°C)。通过如下过程从样品去除空气:使样品在干燥和冷却期间和/或之后经受高真空,并且用氩气替换气氛数个真空循环,然后将该样品转移到包含惰性气氛(诸如氩气)的手套箱中以便进一步使用。

[0261] (d) 茂金属-三烷基铝溶液的制备:

[0262] 将商业制备的三异丁基铝(25重量%于甲苯中)以及纯净三异丁基铝(TIBAL)(Sigma Aldrich Chemical Co.LLC)和商业制备的双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆、(n-BuCp)₂ZrCl₂(Boulder Scientific Co.)用于以下制备。

[0263] 制备茂金属的标准原液以沉积在如上所述制备的柱撑和MetX_n交换的粘土上(或者,在此较例中,不存在改性时的粘土)。在实施例中的一些中,使茂金属溶解于纯净TIBAL中。例如,将0.1530gm的(n-BuCp)₂ZrCl₂直接称取到4打兰小瓶中,然后添加7.75mL的纯净TIBAL。又如,使0.170g的(1-Bu-3-MeCp)₂ZrCl₂溶解于150mL的干燥脱气庚烷中。又如,使0.1674g外消旋-EBTHI-ZrCl₂[EBTHI=1,2-乙烯-1,1'-双(η⁵-四氢茚基)]溶解于150mL甲苯中。

[0264] (e) 催化剂的制备:

[0265] 通常,使用以下过程,在手套箱中在氩气的惰性气氛下制备催化剂。

[0266] 将如上制备的煅烧、柱撑且交换的粘土装入烘干的小瓶中。将包含三烷基铝的茂金属原液以一定量装入,以提供约 7×10^{-5} mmol茂金属/mg煅烧粘土(优选本发明的实施例中的柱撑且离子交换的粘土)的茂金属与粘土比率。另选地,使用不包含三烷基铝的茂金属原液,首先将三烷基铝溶液,通常为三异丁基铝(约25重量%于烃溶剂中)添加到改性粘土中,然后添加如上所述的茂金属原液。所添加三烷基铝的总量通常为0.033mg Al/mg粘土(另选地,可使用较低或较高比率)。将包含改性粘土、茂金属和三烷基铝的混合物诸如通过手动涡旋几秒而轻轻地混合,并且允许混合物例如通过在不进一步混合的情况下保留于小瓶中不小于1小时而“陈化或成熟”,然后转移到不锈钢加料容器中。可添加附加的无水脱气庚烷,以助于将固体转移到催化剂加料容器中。

[0267] 更具体地,以下过程用于催化剂制备:

[0268] 催化剂制备通常在手套箱中在干燥氩气氛下进行。用于给定实验的量可以变化。在一个实施方案中,将约100毫克的离子交换的柱撑粘土(IEPC)(或粘土、或改性粘土)直接称取到20mL玻璃小瓶中。经由注射器向小瓶装入2.1mL的含1.6M三乙基铝的己烷。将小瓶涡旋两次以混合内容物。将茂金属原液(含茂金属的庚烷)注射到小瓶中,以提供 8×10^{-5} mmol茂金属:mg IEPC的比率。将小瓶加盖,并使其静置陈化1小时,然后装入不锈钢加料容器中。

[0269] 为了装入到不锈钢加料容器中,首先虹吸出来自上文的催化剂浆料的上清液并将其置入独立的干净小瓶中。然后,使用3mL移液管,从第二小瓶抽出约1mL的上清液并用于使催化剂固体再浆化。在固体有机会沉降之前,用相同的移液管抽出催化剂浆料的一部分并转移到催化剂加料容器中。重复该过程,直至所有的催化剂固体已经转移。在上清液的量不

足以转移所有固体的情况下,使用足够的无水庚烷将所有固体完全转移到加料容器中。从手套箱中去除加料容器并拿取到聚合反应器中以供测试。

[0270] (f) 烯烃聚合

[0271] 使用1L异丁烷稀释剂,在干燥的2L不锈钢“Zipper-clave”反应器中进行乙烯的均聚。反应器中所选的压力(例如总计450psi)和温度(例如90°C)以电子方式通过乙烯质量流量控制器和带夹套蒸汽-冷却剂-装备的温度控制桶来维持。

[0272] 当使用氢气时,经纯化氢气和乙烯的预混气体进料槽用于维持期望的总反应器压力,并且在进料槽中的压力高到足以不显著改变反应器的进料中的乙烯:氢气的比率。氢气的添加可影响用给定催化剂获得的聚合物的熔体指数。

[0273] 首先通过在氩气流下将反应器预热到至少115°C并保持至少15分钟,从反应器内部去除水分。搅拌由船用型叶轮和Magnadrive™提供。将催化剂加料容器内容物通过用1L异丁烷对其进行冲洗而装入反应器。反应器叶轮以例如500rpm的设定值开启。开启反应器温度控制系统并允许达到温度设定值(通常需要约7分钟)。通过打开乙烯的手动进料阀而使反应器达到运行压力。当达到运行压力时,通过质量流量控制器来控制反应器压力。对乙烯的消耗和温度进行电子监控。在聚合过程中,除了在运行的前几分钟期间初始装入催化剂之外,将反应器温度维持在设定值温度±1°C。在60分钟之后,或者在指定的运行时间之后,聚合通过关掉乙烯入口阀并排放异丁烷而停止。反应器恢复到环境温度。然后,从反应器中去除聚合物并干燥,并且聚合物质量用于计算具体的聚合活性。根据ASTM过程D618-05和D1238-04C用丁基化羟基甲苯(BHT)对聚合物稳定化之后,获得聚合物熔体指数,即熔体指数(MI)和高负荷熔体指数(HLMI)。聚合物密度根据ASTM D1505-03测量。

[0274] 共聚以与上述均聚类似的方式进行,通常仅采用总计350psi和80°C的设定值,使用经由添加至紧连接在反应器之前的催化剂不锈钢加料容器而加入的无水且脱气的 α -烯烃,诸如1-戊烯。

[0275] 共聚实施例根据以上条件,使用1-戊烯和Ce-ACH柱撑HPM粘土、MgCl₂离子交换盐(交换并用去离子水洗涤5次)和(1-Bu-3-MeCp)₂ZrCl₂茂金属,以及TIBAL和TEAL清除剂进行。催化剂活性为1814g/g·小时并且产生的共聚物表现出0.5704的熔体指数,9.07的HLMI和15.90的HLMI/MI比率。

[0276] 比较例1

[0277] 使用如上所述的相同的聚合过程,从而提供的比较例使用相同的茂金属催化剂和含铝助催化剂,不同的是含铈的柱撑粘土载体不与金属盐进行离子交换。使用如上所述的相同过程来制备柱撑载体,并且负载型催化剂根据如上的相同过程来制备。

[0278] 根据上述过程获得的实施例和结果汇总于下表中。

[0279] 表1

[0280] 使用Ce/ACH柱撑和离子交换的蒙脱土、以及(1-Bu-3-MeCp)₂ZrCl₂茂金属、三乙基铝催化剂组合物,多次0.1M Me_tCl₂离子交换和去离子水洗涤(“X”前面的数表明次数)对催化剂活性的影响;活性值为粗斜体;下标指示煅烧温度(°C)

[0281]

离子交换 (IE) 和水洗 (如所指出)				Ce/ACH 柱撑 <i>173₂₀₀</i> <i>300₃₀₀</i>	离子交换 (IE) 和水洗 (如所指出)			
MgCl ₂ (9.5 pH) 3X 离子交换					ZnCl ₂ (6.2 pH) 3X 离子交换			
(1)	(2)	(3)	(4)		(1)	(2)	(3)	(4)

[0282]

5.0 pH				4.86 pH			
4X H ₂ O 4.25pH	1X IE 4.99pH	2X IE 4.98pH	3X IE 4.95pH	4X H ₂ O 4.25pH	1X IE 4.91pH	2X IE 5.01pH	3X IE 5.09pH
<i>1082₂₀₀</i> <i>1357₃₀₀</i>	-	-	-	<i>1436₂₀₀</i> <i>1275₃₀₀</i>	-	-	-
6X H ₂ O 4.3pH	6X H ₂ O 4.22pH	6X H ₂ O 4.2pH	4X H ₂ O 4.21pH	6X H ₂ O 4.24pH	6X H ₂ O 4.24pH	6X H ₂ O 4.35pH	4X H ₂ O 4.96pH
<i>1181₂₀₀</i> <i>1710₃₀₀</i>	<i>530₂₀₀</i> <i>1053₃₀₀</i>	<i>495₂₀₀</i> <i>932₃₀₀</i>	<i>1196₂₀₀</i> <i>1077₃₀₀</i>	<i>823₂₀₀</i> <i>1543₃₀₀</i>	<i>1320₂₀₀</i> <i>971₃₀₀</i>	<i>441₂₀₀</i> <i>742₃₀₀</i>	<i>1002₂₀₀</i> <i>580₃₀₀</i>
-	-	3X H ₂ O 4.32pH	4X H ₂ O 4.28pH	-	-	3X H ₂ O 4.41pH	2X H ₂ O 4.65pH
-	-	<i>731₂₀₀</i> <i>1835₃₀₀</i>	<i>624₂₀₀</i> <i>1195₃₀₀</i>	-	-	<i>837₂₀₀</i> <i>1402₃₀₀</i>	<i>423₂₀₀</i> <i>921₃₀₀</i>
-	-	-	-	-	-	-	2X H ₂ O 4.53pH
-	-	-	-	-	-	-	<i>384₂₀₀</i> <i>1388₃₀₀</i>

[0283] 为了使用根据上文所公开的过程制备的负载型催化剂测定氢气对乙烯聚合的影响,进行一系列的聚合运行。聚合条件和获得的结果汇总于表2中。这些数据确认,甚至在不存在铝氧烷时,本发明的负载型催化剂如对采用的茂金属所期待的那样表现。

[0284] 表2-氢气对熔体流动特性的影响

[0285]

运行 No.	催化剂载 体*	MCN ⁺	加入到混 合槽的 H ₂ (psi)	总混合槽 (H ₂ +C ₂) (psi)	聚合物收 率 (gm)	催化剂活 性 g/g·h	MI	HLMI	HMLI/MI
1	HPM-20 MgCl ₂ -4	A	1.1	700	117	2334	0.0851	1.56	18.3
2	"	A	4.3	690	94	1878	3.5	57.24	16.4
3	"	A	6.9	660	40	776	30.62	-	0.0
4	"	A	2.4	750	144	2872	0.23	3.73	16.2
5	"	A	0.5	740	45	916	0.04	0.67	16.0
6	"	A	0.5	740	110	2028	-	0.46	-
7	"	B	1	740	58	1192	0.19	3.96	20.8
8	"	B	4	740	57	1167	1.04	22.03	21.2
9	"	B	7	760	61	1156	2.61	50.86	19.5
10	"	B	10	750	73	1421	3.32	67.05	20.2
11	"	B	0	450	48	924	0.103	1.93	18.8
12	"	B	0	450	52	1028	0.073	1.56	21.4

[0286] 脚注:

[0287] 所有聚合运行的条件:成品催化剂装入约50mg,对于运行1-6, 3.94×10^{-3} mmol,对于运行7-12, 3.96×10^{-3} mmol;乙烯(C₂)压力设定值=450(psi);温度=90°C;持续时间=60分钟;煅烧温度=300°C;添加的R₃Al(mmol);1.65(运行1-6);1.64(运行7-12);添加的TIBAL,运行1-6,1.65mL;添加的TEAL,运行7-12,0.9mL;添加的MCN:运行1-6, 3.94×10^{-3} mmol;运行7-12, 3.96×10^{-3} mmol

[0288] *HPM-20=Volclay品牌蒙脱土(American Colloid Company,Hoffman Estates,I11);包含Ce的ACH支柱;用MgCl₂进行离子交换4次

[0289] +茂金属(MCN):A=(n-BuCp)₂HfCl₂;B=(1-丁基-3-甲基Cp)₂ZrCl₂

[0290] 以下列举的段落示出本发明的各种和另选的实施方式:

[0291] 1.一种在不存在或基本上不存在铝氧烷或硼酸盐活化剂的情况下用于烯烃聚合催化剂组合物的催化剂载体-活化剂,所述载体-活化剂包含具有支柱的插层绿土粘土,所述支柱包含铝和任选的:(i)至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii)至少一种稀土金属或镧系金属和镓;所述粘土包含至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、钡、钙、铈、铉、铜、铬、钼、镓、锗、铈、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钆、钾、镨、铷、钐、银、硒、钠、铊、碲、铍、铟、铊、铋、铀、镱、铈、铈和铅。

[0292] 2.一种用于制备适用于烯烃聚合催化剂组合物的催化剂载体-活化剂的方法,包括以下步骤:

[0293] (A)使包含绿土粘土的含水浆料与含水柱化剂接触,以形成含固体相和含水相,所述含水柱化剂包含铝和任选的:(i)至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii)至少一种稀土金属或镧系金属和镓;

[0294] (B)将(A)中形成的所述含固体相与所述含水相分离;

[0295] (C)使(B)中获得的经分离的固体与含水Met_mX_n组合物接触至少一次,以形成包含含固体相和含水相的混合物,所述含水Met_mX_n组合物包含至少一种Met_mX_n,其中Met_m是至少

一种选自以下的金属离子：铝、钡、钙、铈、铉、铈、铬、钴、铜、铬、钆、镓、锗、铟、铁(II和III)、镧、铈、镁、锰、钆、镍、钾、镉、铷、钇、银、硒、钠、锶、碲、铊、铈、钍、锡、钛、铀、镱、钷、铟、铟和铟，并且 X_n 包括至少一种阴离子物类；并且 m 和 n = 一起满足 $Me_t X_n$ 和 X_n 的组合所需的化合价的数字；

[0296] (D) 将(C)中形成的所述含水相分离，从而形成新的含固体相；

[0297] (E) 将来自(D)的经分离的含固体相干燥，从而获得干燥固体，并且将所述干燥固体减小为干燥的颗粒形式；以及

[0298] (F) 对来自(E)的所述干燥的颗粒进行煅烧，以形成呈颗粒形式的干燥柱撑固体催化剂载体-活化剂。

[0299] 3. 根据段落2所述的方法，其中 X_n 包括至少一种独立地选自以下的阴离子物类：卤离子，选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子；溴酸根；氯酸根；高氯酸根；硫酸根；氨基磺酸根；碳酸根；碳酸氢根；氨基甲酸根；亚硝酸根；硝酸根；草酸根；磷酸根；硒酸根；氨基磺酸根；叠氮化物基团；醇盐基团；氮化物基团，包括 NR_2 或 $R[CON(R)]_a$ ，其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团，并且 $a=1-4$ ；以及羧酸根，包括 $R[CO_2]_b$ ，其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团，并且 $b=1-4$ 。

[0300] 4. 根据段落2至3中任一项所述的方法，其中 $Me_t X_n$ 选自 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $LiCl$ 、 $Mg(OAc)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $CsCl$ 、 $ZnSO_4$ 、 KCl 、 $CaCl_2$ 、 $RbCl$ 、 $LiCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $CoCl_2$ 、以及它们的混合物。

[0301] 5. 根据段落4所述的方法，其中 $Me_t X_n$ 为 $MgCl_2$ 或 $ZnCl_2$ 或 $MgCl_2$ 与 $ZnCl_2$ 的混合物。

[0302] 6. 根据段落2至5中任一项所述的方法，其中在(B)中将所述含固体相分离之后，用水提取所述含固体相至少一次。

[0303] 7. 根据段落6所述的方法，其中重复水提取，直至在与所述固体分离时，经分离的水不含或基本上不含：(i) 初始存在于所述含水柱化剂中的残余阴离子；或者(ii) 未消耗的柱化剂或其副产物；或者(iii) (i) 和(ii) 两者。

[0304] 8. 根据段落7所述的方法，其中不含或基本上不含由小于 $20,000\mu S/cm$ 的电导值或阴性 $AgNO_3$ 测试结果或这两者确认。

[0305] 9. 根据段落8所述的方法，其中与 $Me_t X_n$ 接触进行2次至约10次，并且其中在多于一个接触步骤中使用的 $Me_t X_n$ 与在前一接触步骤中使用的 $Me_t X_n$ 相同或不同，并且在一个或多个接触步骤之间包括如(D)中的分离步骤。

[0306] 10. 根据段落2至9中任一项所述的方法，其中所述柱化剂选自碱式铝配合物、碱式锆配合物、碱式铬配合物以及它们的混合物。

[0307] 11. 根据段落2至10中任一项所述的方法，其中步骤(A)中的所述粘土和含水柱化剂的浓度足以导致支柱形成。

[0308] 12. 根据段落2至11中任一项所述的方法，其中 $Me_t X_n$ 的浓度为 0.0001 摩尔至 10 摩尔。

[0309] 13. 根据段落2至12中任一项所述的方法，其中所述含水柱化剂以约 0.1 重量%至约 30 重量% Al_2O_3 的浓度包含铝。

[0310] 14. 根据段落2至13中任一项所述的方法，其中在(D)中将所述含固体相分离之后，用水提取所述新的含固体相至少一次。

[0311] 15. 根据段落14所述的方法,其中重复水提取,直至在与所述固体分离时,经分离的水不含或基本上不含:(i) 初始存在于所述 Met_mX_n 组合物中的残余阴离子;或者(ii) 未消耗的 Met_mX_n 组合物或其副产物;或者(iii) (i) 和(ii)两者。

[0312] 16. 根据段落15所述的方法,其中不含或基本上不含由小于20,000 μ S/cm的电导值或阴性 $AgNO_3$ 测试结果或这两者确认。

[0313] 17. 根据段落2至16中任一项所述的方法,其中煅烧在约110 $^{\circ}$ C至约800 $^{\circ}$ C范围内的温度下进行约1小时至约10小时。

[0314] 18. 一种由根据段落2至17中任一项所述的方法制得的催化剂载体-活化剂。

[0315] 19. 一种烯烃聚合、低聚或氢化催化剂组合物,其包含:

[0316] 以下项的接触产物:

[0317] (1) 至少一种前催化剂化合物;和

[0318] (2) 至少一种有机铝化合物;以及

[0319] (3) 至少一种催化剂载体-活化剂;

[0320] 在不存在或基本上不存在有机硼酸盐和铝氧烷的情况下,所述催化剂组合物对至少一种烯烃单体的聚合具有催化活性;

[0321] 其中:

[0322] 所述前催化剂化合物在被铝氧烷或硼酸盐活化剂活化时能够使至少一种烯烃聚合;

[0323] 其中所述有机铝化合物具有通式:

[0324] $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$

[0325] 其中:

[0326] (X^5) 是负氢离子或具有1至约20个碳原子的烷基;

[0327] (X^6) 是独立地选自以下的阴离子物类:卤离子,选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子;溴酸根;氯酸根;高氯酸根;硫酸根;氨基磺酸根;碳酸根;碳酸氢根;氨基甲酸根;亚硝酸根;硝酸根;草酸根;磷酸根;硒酸根;氨基磺酸根;叠氮化物基团;醇盐基团;氨化物基团,包括 NR_2 或 $R[CON(R)]_a$,其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烷基基团,并且 $a=1-4$;以及羧酸根,包括 $R[CO_2]_b$,其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烷基基团,并且 $b=1-4$;并且

[0328] n 为1至3的数,包括端值在内;并且

[0329] 其中所述催化剂载体-活化剂包含具有以下项的插层煅烧绿土粘土:

[0330] (a) 支柱,所述支柱包含铝和任选的:

[0331] (i) 至少一种稀土金属或镧系金属;或者

[0332] (ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓;以及

[0333] (b) 至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、钡、钙、铈、铯、铜、铬、钷、镓、锗、铟、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钼、钾、镉、铷、铈、铉、银、硒、钠、锶、碲、铊、铌、钽、铀、铈、钇、铟、铊、铋和铅。

[0334] 20. 一种烯烃聚合催化剂组合物,包含:

[0335] 以下项的接触产物:

[0336] (1) 至少一种有机金属化合物;和

[0337] (2) 至少一种有机铝化合物;以及

[0338] (3) 至少一种催化剂载体-活化剂;

[0339] 在不存在或基本上不存在有机硼酸盐和铝氧烷的情况下,所述催化剂组合物具有催化活性;

[0340] 其中:所述有机金属化合物具有以下通式:

[0341] $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$

[0342] 其中:

[0343] M^1 选自钛、锆、或钪;

[0344] (X^1) 独立地选自环戊二烯基、茛基、苄基、取代的环戊二烯基、取代的茛基和取代的苄基;

[0345] (X^1) 的取代的环戊二烯基、取代的茛基和取代的苄基上的取代基选自脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、甲硅烷基基团、卤代烷基基团、卤素、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅、磷、硼、或锆;

[0346] (X^1) 上的至少一个取代基可为连接 (X^1) 与 (X^2) 的桥连基团;

[0347] (X^3) 和 (X^4) 独立地选自卤素、脂族基团、取代的脂族基团、环状基团、取代的环状基团、脂族基团和环状基团的组合、取代的脂族基团和环状基团的组合、脂族基团和取代的环状基团的组合、取代的脂族基团和取代的环状基团的组合、酰氨基基团、取代的酰氨基基团、磷化物基团、取代的磷化物基团、烷基醚基团、取代的烷基醚基团、芳基醚基团、取代的芳基醚基团、有机金属基团和取代的有机金属基团;并且 (X^3) 和 (X^4) 可一起形成二烯或多烯部分或金属环,或者可连接以形成环;

[0348] (X^2) 选自环戊二烯基、茛基、苄基、取代的环戊二烯基、取代的茛基、取代的苄基、卤素、脂族基团、取代的脂族基团、环状基团、取代的环状基团、脂族基团和环状基团的组合、取代的脂族基团和环状基团的组合、脂族基团和取代的环状基团的组合、取代的脂族基团和取代的环状基团的组合、酰氨基基团、取代的酰氨基基团、磷化物基团、取代的磷化物基团、烷基醚基团、取代的烷基醚基团、芳基醚基团、取代的芳基醚基团、有机金属基团和取代的有机金属基团;

[0349] (X^2) 上的取代基选自脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、甲硅烷基基团、卤代烷基基团、卤素、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅、磷、硼和锆;

[0350] (X^2) 上的至少一个取代基可为连接 (X^1) 与 (X^2) 的桥连基团;

[0351] 其中所述有机铝化合物具有通式:

[0352] $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$

[0353] 其中:

[0354] (X^5) 是负氢离子或具有1至约20个碳原子的烃基;

[0355] (X^6) 是独立地选自以下的阴离子物类:卤离子,选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子;溴酸根;氯酸根;高氯酸根;硫酸根;氨基磺酸根;碳酸根;碳酸氢根;氨基甲酸根;亚硝酸根;硝酸根;草酸根;磷酸根;硒酸根;氨基磺酸根;叠氮化物基团;醇盐基团;氨化物基团,包括 NR_2 或 $R[CON(R)]_a$, 其中 R 独立地为 H 或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $a=1-4$;以及羧酸根,包括 $R[CO_2]_b$, 其中 R 独立地为 H 或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团,并且 $b=1-4$;并且

- [0356] n为1至3的数,包括端值在内;并且
- [0357] 其中所述催化剂载体-活化剂包含具有以下项的插层煅烧绿土粘土:
- [0358] (a) 支柱,所述支柱包含铝和任选的:
- [0359] (i) 至少一种稀土金属或镧系金属;或者
- [0360] (ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓;以及
- [0361] (b) 至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、钡、钙、铈、铯、铜、铬、钷、镓、锆、铈、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钕、钾、镨、铷、钐、银、硒、钠、铊、碲、铍、铈、钽、钼、铀、镱、钇、铟和锆。
- [0362] 21. 根据段落20所述的烯烃催化剂组合物,其中所述催化剂载体-活化剂的特征在于层面间距等于或大于约18.5埃。
- [0363] 22. 根据段落20或21所述的烯烃催化剂组合物,其特征在于层面间距等于或大于约18.5埃且等于或小于约100埃。
- [0364] 23. 根据段落20所述的烯烃催化剂组合物,其特征在于层面间距等于或大于约9埃且等于或小于约18埃。
- [0365] 24. 一种制备烯烃聚合催化剂组合物的方法,所述方法包括使以下项接触:
- [0366] (1) 至少一种有机金属化合物,和
- [0367] (2) 至少一种有机铝化合物,以及
- [0368] (3) 至少一种催化剂载体-活化剂,
- [0369] 在不存在或基本上不存在有机硼酸盐和铝氧烷的情况下,所述催化剂组合物对至少一种烯烃的聚合具有催化活性;
- [0370] 其中:
- [0371] 所述有机金属化合物具有以下通式:
- [0372] $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$
- [0373] 其中:
- [0374] M^1 选自钛、锆、或钪;
- [0375] (X^1) 独立地选自环戊二烯基、茛基、苄基、取代的环戊二烯基、取代的茛基和取代的苄基;
- [0376] (X^1) 的取代的环戊二烯基、取代的茛基和取代的苄基上的取代基选自脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、甲硅烷基基团、卤代烷基基团、卤素、有机金属基团、磷基团、氨基团、硅、磷、硼、或锆;
- [0377] (X^1) 上的至少一个取代基可为连接 (X^1) 与 (X^2) 的桥连基团;
- [0378] (X^3) 和 (X^4) 独立地选自卤素、脂族基团、取代的脂族基团、环状基团、取代的环状基团、脂族基团和环状基团的组合、取代的脂族基团和环状基团的组合、脂族基团和取代的环状基团的组合、取代的脂族基团和取代的环状基团的组合、酰氨基基团、取代的酰氨基基团、磷化物基团、取代的磷化物基团、烷基醚基团、取代的烷基醚基团、芳基醚基团、取代的芳基醚基团、有机金属基团和取代的有机金属基团;并且 (X^3) 和 (X^4) 可一起形成二烯或多烯部分或金属环,或者可连接以形成环;
- [0379] (X^2) 选自环戊二烯基、茛基、苄基、取代的环戊二烯基、取代的茛基、取代的苄基、卤素、脂族基团、取代的脂族基团、环状基团、取代的环状基团、脂族基团和环状基团的组

合、取代的脂族基团和环状基团的组合、脂族基团和取代的环状基团的组合、取代的脂族基团和取代的环状基团的组合、酰氨基基团、取代的酰氨基基团、磷化物基团、取代的磷化物基团、烷基醚基团、取代的烷基醚基团、芳基醚基团、取代的芳基醚基团、有机金属基团和取代的有机金属基团；

[0380] (X^2) 上的取代基选自脂族基团、环状基团、脂族基团和环状基团的组合、甲硅烷基基团、卤代烷基基团、卤素、有机金属基团、磷基团、氮基团、硅、磷、硼和锗；

[0381] (X^2) 上的至少一个取代基可为连接 (X^1) 与 (X^2) 的桥连基团；

[0382] 其中所述有机铝化合物具有通式：

[0383] $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$

[0384] 其中：

[0385] (X^5) 是负氢离子或具有1至约20个碳原子的烃基；

[0386] (X^6) 是独立地选自以下的阴离子物类：卤离子，选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子；溴酸根；氯酸根；高氯酸根；硫酸根；氨基磺酸根；碳酸根；碳酸氢根；氨基甲酸根；亚硝酸根；硝酸根；草酸根；磷酸根；硒酸根；氨基磺酸根；叠氮化物基团；醇盐基团；氨化物基团，包括 NR_2 或 $R[CON(R)]_a$ ，其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团，并且 $a=1-4$ ；以及羧酸根，包括 $R[CO_2]_b$ ，其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团，并且 $b=1-4$ ；并且

[0387] n 为1至3的数，包括端值在内；并且

[0388] 其中所述催化剂载体-活化剂通过包括以下步骤的方法制得：

[0389] (A) 使包含绿土粘土的含水浆料与含水柱化剂接触，以形成含固体相和含水相，所述含水柱化剂包含铝和任选的：(i) 至少一种稀土金属或镧系金属；或者 (ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓；

[0390] (B) 将(A)中形成的所述含固体相与所述含水相分离；

[0391] (C) 使(B)中获得的固体与含水 Met_mX_n 组合物接触至少一次，从而形成包含含固体相和含水相的混合物，其中 Met_m 是至少一种选自以下的金属离子：铝、钡、钙、铈、铯、铜、铬、钷、镓、锗、铈、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钆、钾、镨、铷、钐、银、硒、钠、锶、碲、铽、铈、钒、锡、钛、铀、镱、钇、铟和铪，并且 X_n 包括至少一种阴离子物类；并且 m 和 n 一起满足 Met_m 和 X_n 的组合所需的化合价的数字；

[0392] (D) 将(C)中形成的所述含水相分离，从而形成新的含固体相；

[0393] (E) 将来自(D)的经分离的含固体相干燥，从而获得干燥固体，并且将所述干燥固体减小为干燥的颗粒形式；以及

[0394] (F) 煅烧来自(E)的干燥颗粒，并且任选地去除夹带空气，以形成呈颗粒形式的干燥固体催化剂载体-活化剂。

[0395] 25. 根据段落24所述的方法，其中 X_n 包括至少一种独立地选自以下的阴离子物类：卤离子，选自氯离子、碘离子、氟离子和溴离子；溴酸根；氯酸根；高氯酸根；硫酸根；氨基磺酸根；碳酸根；碳酸氢根；氨基甲酸根；亚硝酸根；硝酸根；草酸根；磷酸根；硒酸根；氨基磺酸根；叠氮化物基团；醇盐基团；氨化物基团，包括 NR_2 或 $R[CON(R)]_a$ ，其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团，并且 $a=1-4$ ；以及羧酸根，包括 $R[CO_2]_b$ ，其中R独立地为H或 C_1-C_{20} 未取代或取代的烃基基团，并且 $b=1-4$ 。

[0396] 26. 根据段落24或25所述的方法,其中 Me_mX_n 选自 MgF_2 、 MgCl_2 、 LiCl 、 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 NaCl 、 CsCl 、 ZnSO_4 、 KCl 、 CaCl_2 、 RbCl 、 LiCl 、 CuCl_2 、 CuSO_4 、 FeCl_3 和 CoCl_2 。

[0397] 27. 根据段落26所述的方法,其中 Me_mX_n 为 MgCl_2 或 ZnCl_2 或 MgCl_2 与 ZnCl_2 的混合物。

[0398] 28. 根据段落24至27中任一项所述的方法,其中在(B)中将所述含固体相分离之后,用水提取所述含固体相至少一次。

[0399] 29. 根据段落28所述的方法,其中重复水提取,直至在与所述固体分离时,经分离的水不含或基本上不含:(i)初始存在于所述含水柱化剂中的残余阴离子;或者(ii)未消耗的柱化剂或其副产物;或者(iii)(i)和(ii)两者。

[0400] 30. 根据段落29所述的方法,其中不含或基本上不含由小于 $20,000\mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导值或阴性 AgNO_3 测试结果或这两者确认。

[0401] 31. 根据段落30所述的方法,其中与 Me_mX_n 接触进行2至约10次,并且其中在多于一个接触步骤中使用的 Me_mX_n 与在上一接触步骤中使用的 Me_mX_n 相同或不同,并且在一个或多个接触步骤之间包括如(D)中的分离步骤。

[0402] 32. 根据段落24至31中任一项所述的方法,其中所述柱化剂选自碱式铝配合物、碱式镧配合物、碱式铬配合物以及它们的混合物。

[0403] 33. 根据段落24至32中任一项所述的方法,其中步骤(A)中的所述粘土和含水柱化剂的浓度足以导致支柱形成。

[0404] 34. 根据段落24至33中任一项所述的方法,其中 Me_mX_n 的浓度为0.0001摩尔至10摩尔。

[0405] 35. 根据段落24至34中任一项所述的方法,其中所述含水柱化剂以约0.1重量%至约30重量% Al_2O_3 的浓度包含铝。

[0406] 36. 根据段落24至35中任一项所述的方法,其中在(D)中将所述含固体相分离之后,用水提取所述新的含固体相至少一次。

[0407] 37. 根据段落36所述的方法,其中重复水提取,直至在与所述固体分离时,经分离的水不含或基本上不含:(i)初始存在于所述 Me_mX_n 组合物中的残余阴离子;或者(ii)未消耗的 Me_mX_n 组合物或其副产物;或者(iii)(i)和(ii)两者。

[0408] 38. 根据段落37所述的方法,其中不含或基本上不含由小于 $20,000\mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导值或阴性 AgNO_3 测试结果或这两者确认。

[0409] 39. 根据段落2至38中任一项所述的方法,其中煅烧在约 110°C 至约 800°C 范围内的温度下进行约1小时至约10小时。

[0410] 40. 根据段落24至39所述的方法,其中将在步骤(E)中添加 Me_mX_n 重复 z 次,其中 z 是1至10的整数。

[0411] 41. 一种烯烃聚合催化剂组合物,包含有机金属化合物或前催化剂化合物、有机铝化合物和催化剂载体-活化剂,所述催化剂载体-活化剂包含具有支柱的插层煅烧绿土粘土,所述支柱包含铝和任选的:(i)至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii)至少一种稀土金属或镧系金属和镓;所述粘土包含至少一种选自以下的离子交换的金属离子:铝、钡、钙、钪、铯、铜、铬、钆、镓、锆、钪、钽、铁(II和III)、镧、锂、镁、锰、钕、钾、锆、铷、钇、银、硒、钠、锶、碲、铽、铊、铈、锡、钛、铀、镱、钇、铟和铅;所述催化剂组合物中不存在或基本上不存在铝氧烷或硼酸盐活化剂。

[0412] 42. 根据段落41所述的催化剂组合物,其包含有机金属化合物。

[0413] 43. 根据段落41或段落42所述的催化剂组合物,其中所述催化剂载体-活化剂的特征在于层面间距等于或大于约9埃且等于或小于约18埃。

[0414] 44. 根据段落41或段落42所述的催化剂组合物,其中所述催化剂载体-活化剂包含(i)或(ii)并且特征在于层面间距等于或大于约18.5埃。

[0415] 45. 一种聚合方法,包括使至少一种烯烃单体与根据段落41或段落42所述的催化剂组合物在聚合条件下接触,以产生聚合物。

[0416] 46. 根据段落45所述的聚合方法,其中所述聚合物是均聚物或共聚物;

[0417] 所述均聚物包含每分子具有2至约20个碳原子的单体残基,所述至少一种单体选自乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、以及它们的混合物;并且

[0418] 所述共聚物包含每分子具有约2至约20个碳原子的单体即至少一种均聚物残基和至少一种共聚单体残基,所述共聚单体残基选自每分子具有3至20个碳原子的脂族1-烯烃、共轭或非共轭二烯烃以及它们的混合物。

[0419] 47. 根据段落24所述的聚合方法,其中所述共聚单体选自:丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯以及其它烯烃和共轭或非共轭二烯烃,诸如1,3-丁二烯、异戊二烯、戊间二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,7-己二烯、以及它们的混合物。

[0420] 48. (a) 根据段落1所述的催化剂载体-活化剂;或者(b) 根据段落2所述的用于制备催化剂载体-活化剂的方法;或者(c) 根据段落19或20所述的烯烃聚合催化剂组合物;或者(d) 根据段落24所述的制备烯烃聚合催化剂组合物的方法;或者(e) 根据段落41或段落42所述的烯烃聚合催化剂组合物;或者(f) 根据段落45所述的聚合方法;或者(g) 根据段落45所述的方法制备的烯烃聚合物;其中在(a)-(g)中的每一项中,所述插层绿土粘土包括支柱,所述支柱包含铝和任选的:(i) 至少一种稀土金属或镧系金属;或者(ii) 至少一种稀土金属或镧系金属和镓,所述粘土的特征在于以埃计的层面间距 d_{001} 等于选自以下的值:(A) 9.0埃、9.5埃、10埃、11埃、12埃、13埃、14埃、15埃、16埃、17埃和18埃;或者(B) 18.5埃、19埃、20埃、21埃、22埃、23埃、24埃、25埃、26埃、27埃、28埃、29埃、30埃、31埃、32埃、33埃、34埃、35埃、36埃、37埃、38埃、39埃、40埃,以及依次以1埃递增至约100埃的值依次大于40埃的值;或者层面间距 d_{001} 在选自由以下表示的组的范围内:独立地在刚述及的(A)系列中或独立地在刚述及的(B)系列中的任何更小和更大的值。

[0421] 虽然本文参照特定实施方案对本发明进行了描述,但应当理解这些实施方案只是说明本发明的原理和应用。因此应当理解,在不脱离如所附权利要求所限定的本发明的实质和范围的前提下,可以对示例性实施方案做出多种修改,并且可以构想出其它布置方式。

[0422] 另外,说明书或权利要求书中所述的任何数值范围诸如表示性质、测量单位、条件、物理状态或百分比的具体集合的数值范围旨在通过引用或其它方式在本文中明确按字面意义包括落在这类范围内的任何数值,包括在所述任何范围内的任何数值的子集。例如,每当公开具有下限 R_L 和上限 R_U 的数值范围时,都具体公开了落入该范围内的任何数值 R 。具体地讲,具体公开了该范围内的下列数值 R :

[0423] $R = R_L + k(R_U - R_L)$,

[0424] 其中 k 为1%至100%范围内的变量,增量为1%,例如 k 为1%、2%、3%、4%、

5%；...50%、51%、52%；...95%、96%、97%、98%、99%或100%。此外，还具体公开了如上文所计算的用任两个R值表示的任何数值范围。