



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109790246 A

(43)申请公布日 2019.05.21

(21)申请号 201780059693.3

(22)申请日 2017.09.21

(30)优先权数据

62/401,362 2016.09.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/052603 2017.09.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/063900 EN 2018.04.05

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 陈林枫 M·黛米洛斯

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

C08F 10/00(2006.01)

C08F 4/654(2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

聚合烯烃的方法

(57)摘要

在同一反应器中同时使用齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂的组合聚合烯烃以得到聚烯烃产物的方法,以及通过该方法制备的聚烯烃产物。此外,制备(前)催化剂的组合的方法。

1. 一种在同一反应器中同时使用齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂聚合烯烃的方法,所述方法包括在有效条件下在饱和或芳烃液体中使反应器中的至少一种可聚合烯烃与齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂同时接触,得到聚烯烃产物,该聚烯烃产物包括由齐格勒-纳塔催化剂催化的第一聚合反应制备的第一聚烯烃和由无载体分子催化剂催化的第二聚合反应制备的第二聚烯烃的混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述齐格勒-纳塔催化剂是增强的齐格勒-纳塔催化剂,其基本上由(A)烷基铝氧烷和(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的第一活化反应的产物组成;或所述齐格勒-纳塔催化剂是卤化镁负载的钛催化剂,其中所述卤化镁负载的钛催化剂是(B)卤化镁负载的钛前催化剂与三烷基铝化合物的第二活化反应的产物;其中所述(B)卤化镁负载的钛前催化剂通过在所述(C)饱和或芳烃液体中使(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒与(E)四氯化钛接触以得到(B)卤化镁负载的钛前催化剂来制备;以及其中所述无载体分子催化剂基本上由无载体分子配体-金属络合物前催化剂与(A)烷基铝氧烷的第三活化反应的产物组成。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述接触包括:(i)将所述齐格勒-纳塔催化剂的第一进料和所述无载体分子催化剂的第二进料加入到所述反应器中,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中所述第一进料和第二进料不同;(ii)将齐格勒-纳塔催化剂的第一进料加入反应器中并在反应器中原位制备无载体分子催化剂,其中通过加入含有无载体分子配体-金属络合物前催化剂的第三进料和含有(A)烷基铝氧烷的第四进料到反应器中在反应器中原位制备无载体分子催化剂,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中第一和第三进料相同或不同,并且其中第一和第四进料相同或不同,条件是第三和第四进料不同;(iii)将无载体分子催化剂的第二进料加入反应器中并在反应器中原位制备齐格勒-纳塔催化剂,其中齐格勒-纳塔催化剂通过加入含有(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液并且不含(缺少)三烷基铝的第五进料和含有(A)烷基铝氧烷并含有三烷基铝的第六进料到反应器中,在反应器中原位制备,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中第二和第五进料相同或不同,并且其中第二和第六进料相同或不同,条件是第五和第六进料不同;或(iv)将(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体和所述无载体分子配体-金属络合物前催化剂中的悬浮液的第七进料和(A)烷基铝氧烷或(A)烷基铝氧烷和三烷基铝的混合物的第八进料加入反应器中,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中第七和第八进料不同。

4. 根据权利要求2或3所述的方法,其中第一或第二活化反应还包括使(B)卤化镁负载的钛前催化剂中的至少一种与(G)有机硼酸盐或(H)有机硼接触;和/或第三活化反应还包括使所述无载体分子配体-金属络合物前催化剂与(G)有机硼酸盐或(H)有机硼接触。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中:(i)所述至少一种可聚合烯烃是乙烯,并且所述聚烯烃产物包含聚乙烯;(ii)所述至少一种可聚合烯烃是至少一种(C₃-C₄₀) α -烯烃,并且所述聚烯烃产物包含聚((C₃-C₄₀) α -烯烃);或(iii)所述至少一种可聚合烯烃包含乙烯和至少一种(C₃-C₄₀) α -烯烃的组合,并且所述聚烯烃产物包含聚(乙烯-共-(C₃-C₄₀) α -烯烃)共聚物。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中:(i)(B)卤化镁负载的钛前催化剂不含Al(Al/Mg摩尔比=0);(ii)(B)卤化镁负载的钛前催化剂的摩尔比Al/Mg为>0至<0.05;

(iii) (B) 卤化镁负载的钛前催化剂的卤化镁是氯化镁; (iv) (B) 卤化镁负载的钛前催化剂的卤化镁是溴化镁; (v) (i) 和 (iii) 两者; (vi) (i) 和 (iv) 两者; (vii) (ii) 和 (iii) 两者; (viii) (ii) 和 (iv) 两者。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中: (i) 所述 (D) 基本上由卤化镁组成的固体颗粒的布鲁诺尔-埃米特-特勒 (Brunauer, Emmett, Teller, BET) 表面积为 ≥ 200 平方米/克 (m^2/g), 如通过 BET 表面积法测量; 或 (ii) 所述 (D) 基本上由卤化镁组成的固体颗粒是通过以下制备的: 使溶于所述 (C) 饱和或芳烃液体中的 (F) 二烷基镁化合物的溶液与 1.95 至 2.05 摩尔当量的卤化氢接触以得到所述 (D) 基本上由卤化镁组成的固体颗粒在所述 (C) 饱和或芳烃液体中的悬浮液; 或 (iii) (i) 和 (ii) 两者。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法, 其中 (C) 饱和或芳族烃液体是: (i) 饱和烃液体; 或 (ii) 芳烃液体; 或 (iii) 饱和烃和芳烃液体的混合物。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法, 其中 (A) 烷基铝氧烷是烷基铝氧烷、聚甲基铝氧烷、芳基铝氧烷、芳烷基铝氧烷, 或其任何两种或更多种的组合。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法, 其中所述无载体分子配体-金属络合物前催化剂包含无载体形式的: (i) 环戊二烯基配体-金属络合物前催化剂; (ii) 不含环戊二烯基的配体-金属络合物前催化剂; 或 (iii) (i) 和 (ii) 两者。

11. 一种聚烯烃产物, 其通过根据权利要求1至10中任一项所述的聚合方法制备。

12. 一种在同一反应器中在溶液相方法中同时使用增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体或负载的分子催化剂聚合烯烃的聚合方法, 其中增强的齐格勒-纳塔催化剂基本上由 (A) 烷基铝氧烷和 (B) 卤化镁负载的钛前催化剂在 (C) 饱和或芳烃液体中的第一活化反应的产物组成; 其中 (B) 卤化镁负载的钛前催化剂通过在 (C) 饱和或芳烃液体中使 (D) 基本上由卤化镁组成的固体颗粒与 (E) 四氯化钛接触以得到 (B) 卤化镁负载的钛前催化剂来制备; 以及其中无载体或负载的分子催化剂基本上由无载体或负载的分子配体-金属络合物前催化剂与 (A) 烷基铝氧烷和/或 (G) 有机硼酸盐或 (H) 有机硼的第三活化反应的产物组成; 所述方法包括在有效条件下使反应器中溶液相中的至少一种可聚合烯烃与增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体或负载的分子催化剂在饱和或芳烃液体中同时接触, 得到聚烯烃产物, 所述聚烯烃产物包括由齐格勒-纳塔催化剂催化的第三聚合反应制得的第三聚烯烃和由无载体或负载的分子催化剂催化的第四聚合反应制得的第四聚烯烃的混合物。

13. 一种催化剂体系, 其包括权利要求12中所述的增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体或负载的分子催化剂。

聚合烯烃的方法

技术领域

[0001] 本领域包括聚合烯烃的方法、由此制备的聚烯烃以及齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 和分子(前)催化剂。

背景技术

[0002] 烯烃可以以气相、淤浆相或溶液相聚合方法聚合,所述方法包含由分子催化剂或齐格勒-纳塔催化剂催化的反应。通过使分子前催化剂与铝氧烷(如甲基铝氧烷)或基于硼的活化剂(如(全)氟苯基硼化合物)接触来制备分子催化剂。

[0003] 齐格勒-纳塔催化剂通过使包含卤化钛的齐格勒-纳塔前催化剂在氯化镁载体上与烷基铝活化剂如三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)、二乙基氯化铝(DEAC)、二乙基乙醇铝(DEAE)或乙基二氯化铝(EADC)接触而制备。

[0004] W.M.Coleman, III的US 4,612,300提到了一种用于生产相对窄分子量分布的烯烃聚合物的新型催化剂。用含有钛和钒的齐格勒-纳塔卤化镁负载催化剂。该催化剂必须含有足量的烷基铝、卤化铝或其组合。

[0005] T.E.Nowlin等人的WO 95/11264 A1 (NOWLIN)提到了双峰分子量分布的聚烯烃混合物。

[0006] J.A.DeGroot等人的WO 96/12762 A1 (DEGROOT)提到了表现出耐热性、低己烷萃取物和控制模量的聚烯烃组合物。

[0007] J.V.Estrada等人的美国专利6,723,677 B1 (ESTRADA)提到用于高分子量聚烯烃的高活性齐格勒-纳塔催化剂。通过控制混合用于溶液聚合的铝、钛和镁基催化剂组分的滞留时间、浓度和温度,可以制备具有高活性的催化剂,其制备高分子量聚烯烃。通常,催化剂失去活性并在较高温度下产生较低分子量的聚合物。[ESTRADA]的催化剂通过提高催化剂制备期间所用组分的浓度,允许在较高反应温度下产生具有较高催化剂活性的可比聚合物。

[0008] G.Morini等人的US7,592,286 B2提到了制备催化剂组分的方法及由其获得的组分。催化剂组分包括Mg化合物、Ti化合物和选自醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷和脂肪族醚的电子给体化合物(ED)作为基本化合物,包含涉及单独或以其中其构成主要组分的混合物形式使用所述基本化合物中的至少一种作为新鲜反应物的两个或更多个反应步骤,所述方法的特征在于以下事实,在所述一个或多个反应步骤的最后一个中,用作新鲜反应物的基本化合物是ED化合物。

[0009] L.Richter-Lukesova等人的US 2014/0088275 A1 (LUKESOVA)提到了制备用于乙烯与C1-C12 α -烯烃共聚的混合催化剂体系的方法。

[0010] S.Desjardins等人的US 9,255,160 B2提到了多金属齐格勒-纳塔前催化剂和用于烯烃聚合的由其制备的催化剂。当用于烯烃,特别是线性低密度聚乙烯(LLDPE)聚合时,包含三种或更多种过渡金属的催化剂组合物提高了催化剂效率,降低了多分散性,并提高了分子量分布的均匀性。所得聚合物可用于形成可表现出改进的光学和机械性能的膜。

发明内容

[0011] 合成同时在单个反应器中使用以用于气相和淤浆相聚合过程的包含齐格勒-纳塔催化剂和负载型分子催化剂的混杂催化剂的先前尝试已经发现必须将分子催化剂负载在齐格勒-纳塔催化剂上。这是因为催化剂颗粒的形态控制对于气相和淤浆相聚合工艺是关键性的,以确保工艺连续性。但是这类现有的预先形成的混杂催化剂具有缺点。在混杂催化剂中不能容易地调节齐格勒-纳塔催化剂和负载型分子催化剂的相对贡献。而且,合成混杂催化剂的现有方法复杂且冗长。典型的合成包含用甲基铝氧烷活化未负载的分子前催化剂以得到未负载的分子催化剂,将至少一些未负载的分子催化剂负载到齐格勒-纳塔催化剂上以得到混杂催化剂,并从混杂催化剂中除去任何剩余的未负载的分子催化剂以得到由在齐格勒-纳塔催化剂上且不含未负载的分子催化剂的负载型分子催化剂构成的混杂催化剂。用于制备这类混杂催化剂的齐格勒-纳塔催化剂主要限于二氧化硅负载的齐格勒-纳塔催化剂。

[0012] 我们(本发明人)已经构思了基于具有低活性卤化物含量的新的卤化镁负载的钛前催化剂的该问题的技术方案。本发明的前催化剂可以在一锅合成中制备。本发明的前催化剂可用于制备新的卤化镁负载的钛催化剂,其具有高催化活性并适用于催化聚合,所述聚合产生具有宽分子量分布(MWD)的聚烯烃聚合物。如果通过使本发明的前催化剂与作为烷基铝氧烷的活化剂(代替三烷基铝或卤化铝活化剂,其需要活化先前的齐格勒-纳塔前催化剂)来制备本发明的催化剂,则本发明催化剂的催化活性是可增强的。该技术方案能够实现在同一反应器中同时使用齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂的组合聚合烯烃的方法,以使聚烯烃产品具有聚烯烃密度、聚烯烃分子量、共聚单体分布、或短链支化分布。还提供了聚烯烃产品。与用标准含卤化物的齐格勒-纳塔催化剂制备的聚烯烃相比,通过使至少一种烯烃单体与本发明催化剂聚合制备的聚烯烃有利地具有较低的活性卤化物残余含量。还提供了制备(前)催化剂组合的方法。

具体实施方式

[0013] 发明内容和摘要通过引用并入本文。实施方案的实施例包括以下编号的方面。

[0014] 方面1.一种在同一反应器中同时使用齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂聚合烯烃的方法,该方法包括在有效条件下在饱和或芳烃液体中使反应器中的至少一种可聚合烯烃与齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂同时接触,得到聚烯烃产物,该聚烯烃产物包括由齐格勒-纳塔催化剂催化的第一聚合反应制备的第一聚烯烃和由无载体分子催化剂催化的第二聚合反应制备的第二聚烯烃的混合物。

[0015] 方面2.方面1的方法,其中齐格勒-纳塔催化剂是增强的齐格勒-纳塔催化剂,其基本上由(A)烷基铝氧烷和(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的第一活化反应的产物组成;或齐格勒-纳塔催化剂是卤化镁负载的钛催化剂,其中卤化镁负载的钛催化剂是(B)卤化镁负载的钛前催化剂与三烷基铝化合物的第二活化反应的产物;其中(B)卤化镁负载的钛前催化剂通过在(C)饱和或芳烃液体中使(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒与(E)四氯化钛接触以得到(B)卤化镁负载的钛前催化剂来制备;以及其中无载体分子催化剂基本上由无载体分子配体-金属络合物前催化剂与(A)烷基铝氧烷的第三活化反应的产物组成。

[0016] 方面3.方面1或2的方法,其中所述接触包括:(i)将所述齐格勒-纳塔催化剂的第一进料和所述无载体分子催化剂的第二进料加入到所述反应器中,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中所述第一进料和第二进料不同;(ii)将齐格勒-纳塔催化剂的第一进料加入反应器中并在反应器中原位制备无载体分子催化剂,其中通过加入含有无载体分子配体-金属络合物前催化剂的第三进料和含有(A)烷基铝氧烷的第四进料到反应器中在反应器中原位制备无载体分子催化剂,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中第一和第三进料相同或不同,并且其中第一和第四进料相同或不同,条件是第三和第四进料不同;(iii)将无载体分子催化剂的第二进料加入反应器中并在反应器中原位制备齐格勒-纳塔催化剂,其中齐格勒-纳塔催化剂通过加入含有(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液并且不含(缺少)三烷基铝的第五进料和含有(A)烷基铝氧烷并含有三烷基铝的第六进料到反应器中,在反应器中原位制备,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中第二和第五进料相同或不同,并且其中第二和第六进料相同或不同,条件是第五和第六进料不同;或(iv)将(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体和无载体分子配体-金属络合物前催化剂中的悬浮液的第七进料和(A)烷基铝氧烷或(A)烷基铝氧烷和三烷基铝的混合物的第八进料加入反应器中,所述反应器含有所述至少一种可聚合烯烃,其中第七和第八进料不同。第八进料可基本上由(A)烷基铝氧烷组成。第一至第八进料可以不含(缺乏)卤化铝或除了所示的(I)三烷基铝之外的烷基铝,或者卤化铝和烷基铝,包括(I)三烷基铝。

[0017] 方面4.方面2或3(从属于方面2)的方法,其中第一或第二活化反应还包括使(B)卤化镁负载的钛前催化剂中的至少一种与(G)有机硼酸盐或(H)有机硼接触;和/或第三活化反应还包括使无载体分子配体-金属络合物前催化剂与(G)有机硼酸盐或(H)有机硼接触。

[0018] 方面5.方面1至4中任一项的方法,其中:(i)至少一种可聚合烯烃是乙烯,并且聚烯烃产物包含聚乙烯;(ii)至少一种可聚合烯烃是至少一种(C₃-C₄₀) α -烯烃,并且聚烯烃产物包含聚((C₃-C₄₀) α -烯烃);或(iii)至少一种可聚合烯烃是乙烯和至少一种(C₃-C₄₀) α -烯烃的组合,并且聚烯烃产物包含聚(乙烯-共-(C₃-C₄₀) α -烯烃)共聚物。

[0019] 方面6.方面1至5中任一项的方法,其中:(i)(B)卤化镁负载的钛前催化剂不含Al(Al/Mg摩尔比=0);(ii)(B)卤化镁负载的钛前催化剂的特征在于Al/Mg的摩尔比为>0至<0.05;(iii)(B)卤化镁负载的钛前催化剂的卤化镁是氯化镁;(iv)(B)卤化镁负载的钛前催化剂的卤化镁是溴化镁;(v)(i)和(iii)两者;(vi)(i)和(iv)两者;(vii)(ii)和(iii)两者;(viii)(ii)和(iv)两者。

[0020] 方面7.方面1至6中任一项的方法,其中:(i)(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒的布鲁诺尔-埃米特-特勒(Brunauer, Emmett, Telle, BET)表面积为 ≥ 200 平方米/克(m²/g),如通过后面描述的BET表面积法测量;或(ii)(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒是通过以下制备的:使溶于化合物(C)饱和或芳烃液体中的(F)二烷基镁化合物的溶液与1.95至2.05摩尔当量的卤化氢接触以得到(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒在化合物(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液;或(iii)(i)和(ii)两者。

[0021] 方面8.方面1至7中任一项的方法,其中(C)饱和或芳族烃液体是:(i)饱和烃液体;(ii)芳烃液体;或(iii)饱和烃和芳烃液体的混合物。

[0022] 方面9.方面1至8中任一项的方法,其中(A)烷基铝氧烷是烷基铝氧烷、聚甲基铝氧

烷、芳基铝氧烷、芳烷基铝氧烷,或其任何两种或更多种的组合。

[0023] 方面10.方面1至9中任一项的方法,其中所述无载体分子配体-金属络合物前催化剂包含无载体形式的:(i)环戊二烯基配体-金属络合物前催化剂;(ii)不含环戊二烯基的配体-金属络合物前催化剂;或(iii)(i)和(ii)两者。

[0024] 方面11.通过方面1至10中任一项的聚合方法制备的聚烯烃产物。

[0025] 方面12.一种在同一反应器中在溶液相方法中同时使用增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体或负载的分子催化剂聚合烯烃的聚合方法,其中增强的齐格勒-纳塔催化剂基本上由(A)烷基铝氧烷和(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的第一活化反应的产物组成;其中(B)卤化镁负载的钛前催化剂通过在(C)饱和或芳烃液体中使(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒与(E)四氯化钛接触以得到(B)卤化镁负载的钛前催化剂来制备;以及其中无载体或负载的分子催化剂基本上由无载体或负载的分子配体-金属络合物前催化剂与(A)烷基铝氧烷和/或(G)有机硼酸盐或(H)有机硼的第三活化反应的产物组成;该方法包括在有效条件下使反应器中溶液相中的至少一种可聚合烯烃与增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体或负载的分子催化剂在饱和或芳烃液体中同时接触,得到包含聚烯烃产物,所述聚烯烃产物包括由齐格勒-纳塔催化剂催化的第三聚合反应制得的第三聚烯烃和由无载体或负载的分子催化剂催化的第四聚合反应制得的第四聚烯烃的混合物。增强的齐格勒-纳塔催化剂可以是前述编号方面2至10或以下所述的其任何一种。

[0026] 方面13.一种催化剂体系,其包括如方面12中所述的增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体或负载的分子催化剂。

[0027] 分子催化剂(无载体或负载的)。用于烯烃聚合的分子催化剂通常是本领域熟知的。分子催化剂通常是具有明确结构的金属络合物。分子催化剂通常可以是均相的单位点催化剂,其有效地聚合乙烯和 α -烯烃。分子催化剂通常可在聚合条件下表现出单位点或多位点行为。无载体分子催化剂是未放置或沉积在固体载体上的分子催化剂,但在本发明方法中将其溶解在溶剂如可聚合烯烃、组分(C)饱和或芳烃液体或其任何两种或更多种的混合物中。分子催化剂在(溶解度)、结构和组成方面不同于(增强的)齐格勒-纳塔催化剂。分子催化剂可溶于组分(C)饱和或芳烃液体或不溶于其中。分子催化剂可选自任何催化聚合烯烃的分子配体-过渡金属络合物催化剂,其中过渡金属是元素周期表第3-11族元素,包括镧系元素和钪系元素。在一些方面,过渡金属是Ti、Zr、Hf、V或Cr。在一些方面,过渡金属选自Ti、Zr、Hf、V和Cr中的任何四种的组。在一些方面,过渡金属是Fe、Co、Ni或Pd。在一些方面,过渡金属选自Fe、Co、Ni和Pd中的任何三种的组。在一些方面,分子催化剂是过渡金属络合物,其可以在高温溶液工艺条件下在溶液中聚合烯烃。在一些方面,分子催化剂可选自双-苯基苯氧基催化剂、受限几何构型催化剂、亚氨基-酰胺基型催化剂、吡啶基-酰胺催化剂、亚氨基-烯酰胺基催化剂、氨基氨基妥普尼亚胺基催化剂、酰氨基喹啉催化剂、双(苯氧基-亚胺)催化剂、膦酰亚胺催化剂和茂金属催化剂中的任何一种或多种。

[0028] 分子催化剂基本上由分子配体-金属络合物前催化剂与活化剂如(A)烷基铝氧烷和/或(I)三烷基铝和/或(G)有机硼酸盐和/或(H)有机硼的第三活化反应的产物组成。在制备分子催化剂的第三活化反应中使用的(A)烷基铝氧烷可以独立地与在制备增强的齐格勒-纳塔催化剂的第一活化反应中使用的(A)烷基铝氧烷相同或不同。

[0029] 在一些方面,分子配体-金属络合物催化剂是环戊二烯基(Cp)配体-金属络合物催

化剂,其适用于制备所谓的茂金属催化剂。合适的环戊二烯基配体-金属络合物前催化剂的实例是 Cp_2ZrCl_2 ; $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$,其中 rac 表示外消旋且 $Et(Ind)_2$ 是1,2-二(1-茚基)乙烷二价阴离子; $iPr(Flu)(Cp)ZrCl_2$,其中 $iPr(Flu)(Cp)$ 是9-(α,α -二甲基环戊二烯基甲基)-9H-芴二价阴离子。

[0030] 在一些方面,分子配体-金属络合物前催化剂是不含环戊二烯基的配体-金属络合物前催化剂,其可用于制备所谓的后茂金属催化剂,包括受限几何催化剂。合适的不含环戊二烯基的配体-金属络合物前催化剂的实例是苯氧基-亚胺配体-前过渡金属络合物前催化剂(FI前催化剂)、吡咯烷-亚胺配体-第4族过渡金属络合物前催化剂(PI前催化剂)、吡啶-亚胺配体-Ti络合物(II前催化剂)、苯氧基-亚胺配体-第4族过渡金属络合物前催化剂(IF前催化剂)、苯氧基-醚配体-Ti络合物前催化剂(FE前催化剂)、亚胺-吡啶配体-后过渡金属络合物前催化剂(IP前催化剂)和三(吡啶基)硼酸盐配体-Ta络合物前催化剂(PB前催化剂)。

[0031] 合适的分子配体-金属络合物前催化剂的实例是(TTSi) $CpTiCl_2$,其中(TTSi) Cp 是1,2,3,4-四甲基-5-(三甲基氨基(二甲基)硅烷基)环戊二烯基;和US 6,827,976;US 2004/0010103 A1;US 8,058,373 B2,第11栏第35行至第16栏第3行任一项中所述的分子配体-金属络合物前催化剂;WO 2016/003878 A1中描述的式(I)的络合物;US 6,034,022中描述的熔融环取代的茚基金属络合物;在US 6,034,022的背景技术中引用的受限几何构型金属前催化剂;2015年9月30日提交的US 62/234910中描述的配体-金属络合物;2015年9月30日提交的US 62/234791中描述的配体-金属络合物;双((2-氧代-3-(3,5-双-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(5-2-甲基)丙烷-2-基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基,其公开于WO 2007/136494中。

[0032] 卤化镁负载的钛催化剂。卤化镁负载的钛催化剂是包括使(B)卤化镁负载的钛前催化剂与作为三烷基铝化合物的活化剂接触的第二活化反应的产物。三烷基铝化合物与(B)在(C)中的悬浮液的接触可以在惰性气氛(例如,分子氮、氩气、氦气或其混合物的气体)中或在惰性气氛下在0°C至300°C、或者15°C至250°C下进行,并且持续>0分钟至48小时、或者0.1分钟至24小时、或者5至120秒的时间。合适的三烷基铝化合物的实例具有式((C_1-C_{20})烷基) $_3Al$,其中每个(C_1-C_{20})烷基独立地相同或不同。在某些方面,三烷基铝化合物是三乙基铝、三异丁基铝,或其任何两种或更多种的组合。

[0033] 增强的齐格勒-纳塔催化剂。增强的齐格勒-纳塔催化剂可以通过以下制得:使(A)烷基铝氧烷与(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液接触,以活化(B)卤化镁负载的钛前催化剂,并得到增强的催化剂。增强的催化剂的形成可以在聚合反应器中原位进行或在恰好进入聚合反应器之前进行。(A)与(B)在(C)中的悬浮液的接触可以在惰性气氛(例如,分子氮,氩气,氦气或其混合物的气体)中或惰性气氛下在0°C至300°C、或者15°C至250°C下进行,并且持续>0分钟至48小时、或者0.1分钟至24小时、或者5至120秒的时间。增强型催化剂的催化活性可以大于通过使(B)与三烷基铝化合物接触制备的卤化镁负载的钛催化剂的催化活性。在一些方面,可以通过使(B)和(A)与(G)有机硼酸盐或(H)有机硼接触来进一步增强增强型催化剂的催化活性。增强型催化剂可以基本上由以下元素组成或由以下元素组成:Al、C、H、Cl、Mg、O和Ti。用于制备增强型催化剂的(B)卤化镁负载的钛前催化剂可以基本上由下列元素组成或由其组成:Cl、Mg和Ti。

[0034] 在一些方面,增强型催化剂和用于制备增强型催化剂的(B)卤化镁负载的钛前催化剂的独立特征在于Ti与卤素的摩尔比。例如, $0 \leq (N_X - 80 - 4 * N_{Ti}) \leq 6$,或者 $0 \leq (N_X - 80 - 4 * N_{Ti}) \leq 4$,或者 $0 \leq (N_X - 80 - 4 * N_{Ti}) \leq 2$;其中 N_{Ti} = 催化剂中每40摩尔Mg的Ti摩尔数并且 N_X = 催化剂中每40摩尔Mg的卤素摩尔数。在一些方面,X是Cl,或者Br。

[0035] (A): 烷基铝氧烷或HAO。烷基铝氧烷可以是(C₁-C₁₀)烷基铝氧烷的聚合形式或聚甲基铝氧烷(PMAO)。PMAO可以是改进性能的聚甲基铝氧烷(PMAO-IP),其可从阿克苏诺贝尔(AkzoNobel)商购获得。(C₁-C₁₀)烷基铝氧烷可以是甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)如改性甲基铝氧烷,3A型(MMAO-3A)、7型(MMAO-7)或12型(MMAO-12),乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基己基铝氧烷、环己基铝氧烷或1-甲基环戊基铝氧烷。芳基铝氧烷可以是(C₆-C₁₀)芳基铝氧烷,其可以是苯基铝氧烷、2,6-二甲基苯基铝氧烷或萘基铝氧烷。芳烷基铝氧烷可以是苜基铝氧烷或苜乙基铝氧烷。通常,化合物(A)是MAO、MMAO、PMAO或PMAO-IP。烷基铝氧烷可以通过非水解方法使用三烷基铝化合物或根据熟知的方法通过部分水解三烷基铝化合物制备,或者可以从商业来源获得。

[0036] (B)卤化镁负载的钛前催化剂。制备(B)包含在(C)饱和或芳烃液体中使(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒与(E)四氯化钛接触以得到(B)的步骤。制备可以在惰性气氛(例如,分子氮、氩气、氦气或其混合物的气体)中或在惰性气氛下在0°C至100°C、或者20°C至35°C下进行,并持续0.1分钟至24小时、或者5至12小时的时间。用于制备(B)的(D)可如下所述制备。(B)在(C)中的悬浮液可以在下一步骤中使用而不彼此分离。当以这种方式制备时,不必将(B)与(C)分离,并且(B)在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液可以在一锅合成中直接与三烷基铝化合物或(A)烷基铝氧烷一起使用以分别制备卤化镁负载的钛催化剂或增强型催化剂。(相反,附加烷基铝卤化物或卤化铝化合物通常用于制备标准的(非本发明的)含卤化物的齐格勒-纳塔催化剂。)如本文所述,本发明的(B)卤化镁负载的钛前催化剂由于如何制备(B)可区别于常规的卤化镁负载的钛前催化剂。

[0037] 通过使用标准含卤化物的齐格勒-纳塔催化剂的聚合反应制备的聚烯烃可具有较高的残余活性卤化物含量。实际含量可在如下限度内变化:与相应的标准齐格勒-纳塔前催化剂中的起始卤化物含量成比例和/或与由其制备的齐格勒-纳塔催化剂的活性成反比。在某些方面,卤化镁负载的钛前催化剂以这样的方式制备,以便具有低的残余活性卤化物含量,例如在(B)中,并且因此由其制备的卤化镁负载的钛催化剂与三烷基铝化合物和由其制备的增强型催化剂与(A)烷基铝氧烷也具有低的残余活性卤化物含量,因此通过使用卤化镁负载的钛催化剂或增强型催化剂或进一步增强的催化剂的聚合方法制备的产物聚烯烃也具有低的残余活性卤化物含量。活性卤化物是指含卤离子化合物,其当暴露于环境条件(例如,25°C和101kPa的压力)下的水分或水时,进行水解反应,产生卤化氢(例如HCl)。

[0038] 在一些方面,(B)卤化镁负载的钛前催化剂的总金属含量为94至100mol%、或者96至100mol%、或者98至99.5mol%的Ti和Mg。(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和烃或芳烃液体中的悬浮液可以基本上由以下元素组成或由以下元素组成:C、H、Cl、Mg和Ti。悬浮液中的(B)卤化镁负载的钛前催化剂可以基本上由以下元素组成或由以下元素组成:Cl、Mg和Ti。

[0039] 在一些方面,代替本发明的(B)卤化镁负载的钛前催化剂,US 4,612,300和US

2014/0080970 A1中的任何一种卤化镁负载的钛前催化剂可用于本发明的聚合方法中。

[0040] (C) 饱和或芳烃液体。化合物(C)饱和或芳烃液体可以是任何未取代的饱和或芳烃液体,如未取代的芳烃或未取代的烷烃。未取代的芳烃可以是甲苯或二甲苯。未取代的烷烃可以是直链烷烃、支链烷烃如异烷烃或异烷烃的混合物如ISOPAR E,环烷烃如环庚烷或甲基环己烷,或其任何两种或更多种的混合物。合适的(C)饱和或芳烃液体可从商业来源获得,如可从埃克森美孚公司(ExxonMobil Corp.)获得的异烷烃。

[0041] 在一些方面,其中制备第一产物的(C)饱和或芳族烃液体可以从第一产物中除去,并且在由其制备下一产物之前将不同的(C)材料与第一产物组合。可以通过如汽提、蒸发、蒸馏、过滤或“溶剂”交换的方法进行除去。在其它方面,其中制备第一产物的至少一些(C)饱和或芳族烃液体与第一产物一起进行到由第一产物制备的下一产物的制备,而不需从第一产物中除去全部或任何的(C)。这种进行可以使用一锅制备方法完成,这种方法通常是本领域熟知的。后述方面的以下实例(i)至(iv)可以使用一锅制备方法:(i)其中制备(D)固体颗粒的(C)饱和或芳烃液体(见下文)可以与其中制备卤化镁负载的钛前催化剂的(C)饱和或芳烃液体相同,如其中制备本发明的(B)卤化镁负载的钛前催化剂的(C);(ii)其中制备(B)卤化镁负载的钛前催化剂的(C)饱和或芳烃液体可以与其中制备本发明的增强的催化剂的(C)饱和或芳烃液体相同;(iii)其中制备(B)卤化镁负载的钛前催化剂的(C)饱和或芳烃液体可以与其中制备催化剂体系的(C)饱和或芳烃液体相同;或(iv)实例(i)至(iii)中的任何两个或更多个,例如(i)和(ii),(ii)和(iii),或(i)、(ii)和(iii)。

[0042] (D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒。如上所述制备化合物(D)。使(F)二烷基镁化合物溶于(C)饱和或芳烃液体中的溶液与1.95至2.05摩尔当量的卤化氢接触以得到(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒,可以在惰性气氛(例如,分子氮、氩气、氦气或其混合物的气体)中或在惰性气氛下在-25℃至100℃、或者0℃至50℃下进行,并且持续0.1分钟至10小时、或者1至6小时的时间。可以使用(D)在(C)中的悬浮液而不需要彼此分离。没有必要将(D)与(C)分离,并且以这种方式制备的(D)是未调理的,并且可以在一锅合成中直接使用,以制备(B)卤化镁负载的钛前催化剂。替代地,(D)可以通过使其与含有V、Zr或Hf的调理化合物在0℃至50℃、或者20℃至35℃下接触来调理,并且持续0.1分钟至24小时、或者1至12小时的时间来形成经调理的(D)。可以使用经调理的(D)在(C)中的悬浮液而不需彼此分离。没有必要将经调理的(D)与(C)分离,并且以这种方式制备的经调理的(D)可以在一锅合成中直接使用,以制备(B)卤化镁负载的钛前催化剂。(D)与调理化合物的接触可在(D)与(E)四氯化钛接触之前、期间或之后进行。当以这种方式制备时,未调理或经调理的(D)在(C)饱和或芳族烃液体中的悬浮液可与(E)四氯化钛接触,以得到(B)卤化镁负载的钛前催化剂。

[0043] (D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒的BET表面积可以为 $\geq 200\text{m}^2/\text{g}$ 、或者 $>250\text{m}^2/\text{g}$ 、或者 $>300\text{m}^2/\text{g}$ 、或者 $>350\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些方面,(D)的最大BET表面积可以为 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、或者 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、或者 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、或者 $300\text{m}^2/\text{g}$,均通过BET表面积法测量。当卤化物是氯化物时,卤化镁是 MgCl_2 ,当卤化物是溴化物时,卤化镁是 MgBr_2 。

[0044] (D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液可以基本上由以下元素组成或由以下元素组成:C、H、Cl和Mg。(D)的悬浮液的卤化物与镁的比率可以为1.5至2.5、或者1.8至2.2、或者1.95至2.05。

[0045] (E)四氯化钛是式 TiCl_4 的化合物,或 TiCl_4 在饱和或芳烃液体(如相同或不同的化

合物(C)饱和或芳烃液体)中的溶液。 $TiCl_4$ 及其溶液可从商业来源获得,或者可通过熟知的方法容易地制备。

[0046] (F)二烷基镁化合物可以具有式(I): R^1MgR^2 (I),其中 R^1 和 R^2 各自独立地是未取代的(C_1 - C_{20})烷基、或者是未取代的(C_1 - C_{10})烷基、或者是未取代的(C_1 - C_4)烷基。在一些方面,二烷基镁化合物是未取代的(C_1 - C_4)烷基,其为二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、异丙基-甲基-镁(即 $(CH_3)_2CHMgCH_3$)、二丁基镁、丁基-乙基-镁(即 $CH_3(CH_2)_3MgCH_2CH_3$)、丁基-辛基-镁($CH_3(CH_2)_3Mg(CH_2)_7CH_3$)或其组合。二烷基镁化合物可商购获得或可通过众所周知的方法容易地制备。

[0047] (G)有机硼酸盐。化合物(G)可以是增强使用乙烯单体的聚合方法的任何有机硼酸盐。在一些方面,(G)是氟有机硼酸盐化合物,例如(全)氟代芳基硼酸盐,如N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐或三苯基碳鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸盐,或其任何两种或更多种的混合物。在一些方面,化合物(G)是四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C_{14} - C_{18})烷基)铵盐,其可以通过长链三烷基胺(Armeen™M2HT,可从阿克苏诺贝尔公司获得)、HCl和Li[B(C_6F_5) $_4$]的反应制备。这类制备公开在US 5,919,983,实例2中。或者硼酸盐是从博尔德科学公司(Boulder Scientific)购买的。硼酸盐可以在没有(进一步)纯化的情况下用于本文中。

[0048] (H)有机硼。化合物(H)可以是增强使用乙烯单体的聚合方法的任何有机硼。在一些方面,化合物(H)是氟有机硼化合物。在一些方面,化合物(H)是三(全氟芳基)硼烷,如三(五氟苯基)硼烷、三[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼或其任何两种或更多种的混合物。

[0049] (I)三烷基铝。三烷基铝可以具有式(C_1 - C_{10})烷基) $_3Al$,其中每个(C_1 - C_{10})烷基独立地相同或不同。每个(C_1 - C_{10})烷基可以是甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、己基或辛基。例如,三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、三己基铝或三辛基铝。

[0050] (J)调理化合物。(J)调理化合物可以是基于锆的、基于铪的或基于钒的。例如,四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)锆、四异丙醇锆、四(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)铪、四异丙醇铪、双(乙酰丙酮)氧化钒、或三氯化钒氧化物。用于增加通过该聚合方法生产的产物聚烯烃的Mz/Mw比,相对于通过缺少(J)的聚合方法生产的产物聚烯烃的Mz/Mw比。在某些方面,(J)调理化合物可以是烷基铝。(B)卤化镁负载的钛前催化剂可以通过使卤化钛(例如,氯化钛)或非卤化钛(例如,烷氧基钛)与(D)在(D)已经被(J)调理化合物调理之后接触而获得。

[0051] 卤化氢。用于制备(B)卤化镁负载的钛前催化剂的卤化氢的卤化物与(B)卤化镁负载的钛前催化剂的卤化镁的卤化物相同。例如,两者都是氯化物,或者两者都是溴化物。无水。卤化氢与(F)二烷基镁化合物的摩尔当量可以是1.95至2.05,或者2.00至2.05。

[0052] 可聚合烯烃。合适的可聚合烯烃的实例包括乙烯(CH_2CH_2)和(C_3 - C_{40}) α -烯烃。可聚合烯烃可包含乙烯和(C_3 - C_{40}) α -烯烃的混合物。(C_3 - C_{40}) α -烯烃可以为混合物的0.1wt%至20wt%、或者0.1至15wt%、或者0.1至10wt%、或者0.1至5wt%,其余为乙烯。(C_3 - C_{40}) α -烯烃可以是(C_3 - C_{20}) α -烯烃、或者(C_3 - C_{12}) α -烯烃、或者(C_3 - C_8) α -烯烃。(C_3 - C_8) α -烯烃的实例是丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。增强的齐格勒-纳塔催化剂和/或分子催化剂可用于聚合乙烯以得到聚乙烯。替代地,增强的齐格勒-纳塔催化剂和/或分子催化剂可用于聚合(C_3 -

C₄₀) α -烯烃,以得到聚((C₃-C₄₀) α -烯烃)聚合物。替代地,增强的齐格勒-纳塔催化剂和/或分子催化剂可用于共聚乙烯和至少一种(C₃-C₄₀) α -烯烃,以得到聚(乙烯-共-(C₃-C₄₀) α -烯烃)共聚物。聚合可以在任何合适的反应器如间歇式反应器中或在连续反应器如连续溶液聚合反应器中进行。

[0053] 聚合烯烃的方法。第一和第二进料彼此不同并且与第三进料不同。第三进料的混合物可以在反应器中或反应器外制备。第三进料的混合物可以通过将(B)卤化镁负载的钛前催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液或增强的齐格勒-纳塔催化剂在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液与分子催化剂、或与分子配体-金属络合物前催化剂和(A)烷基铝氧烷和/或(I)三烷基铝混合来制备。在接触步骤之前,第三进料的混合物可以制备0.01至120分钟,或者0.1至60分钟,或者1至30分钟;并且在0°C至100°C的温度下。在制备第三进料的混合物和该方法的接触步骤之间的时间长度基于混合物的温度调节,或反之亦然,方式是使得第三进料的混合物起作用以与催化所述至少一种可聚合烯烃的聚合的单独的第一和第二进料的功能类似的方式催化所述至少一种可聚合烯烃的聚合。制备第三进料的混合物的温度越低,如果需要,在其制备和可以使用的接触步骤之间的时间越长。相反,制备第三进料混合物的温度越高,其制备和接触步骤之间可使用的时间越短。

[0054] 在聚合方法中,可以使用齐格勒-纳塔催化剂,因为可以使用齐格勒-纳塔催化剂来催化至少一种(例如,1、2或更多种)可聚合烯烃的聚合。可以使用分子催化剂,因为可以使用分子催化剂来催化至少一种(例如,1、2或更多种)可聚合烯烃的聚合。齐格勒-纳塔催化剂和分子催化剂可独立地催化相同或不同的可聚合烯烃的聚合。方法可以是在0°C至100°C的温度下进行的淤浆方法。替代地,方法可以是在30°C至120°C的温度下进行的气相方法。替代地,方法可以是在100°C至250°C的温度下进行溶液方法。压力可以是150psi至3,000psi(1兆帕(MPa)至21MPa)。

[0055] 聚合烯烃的方法可以在含有至少一种可聚合烯烃、分子催化剂和齐格勒-纳塔催化剂的聚合反应混合物中进行。聚合反应混合物可含有附加量的(C)饱和或芳烃液体作为稀释剂或溶剂,以避免用聚合物产物过饱和(C),从而降低催化剂效率。在一些方面,聚合反应混合物中聚合物产物的量小于或等于30wt%。可以搅动(例如,搅拌)聚合反应混合物,并且可以通过从聚合反应混合物中除去反应热来控制聚合反应混合物的温度,以优化聚合。在聚合烯烃的方法中,增强的催化剂以催化有效量使用,如每升(L)聚合反应混合物0.0001至0.1毫克原子的Ti。聚合烯烃的方法可以是分批方法、半连续方法或连续方法。连续方法连续地向反应器供应反应物并从反应器中移除聚合物产物。半连续方法定期将反应物添加到反应器中并定期从反应器中移除聚合物产物。分批方法将反应物添加到反应器中,然后在聚合反应完成后从反应器中移除聚合物产物。

[0056] 聚合方法的一个实例使用搅拌釜反应器,可聚合烯烃与任何附加量的(C)饱和或芳烃液体一起连续引入其中。反应器含有基本上由乙烯和任选的(C₃-C₄₀) α -烯烃、(C)和溶解的聚合物产物构成的液相。将催化剂和/或其前催化剂和活化剂连续或间歇地引入反应器液相或其任何再循环部分中。反应器温度和压力可通过调节溶剂/烯烃比、催化剂添加速率以及通过冷却或加热线圈、加热套或两者来控制。聚合反应程度由催化剂添加速率控制。聚合物产物的乙烯含量由反应器中乙烯与(C₃-C₄₀) α -烯烃(如果有的话)的比率确定,所述比率通过操纵这些组分到反应器的相应进料速率来控制。任选地,通过控制其它聚合变

量(例如温度、烯烃浓度)或通过以受控速率将分子氢进料到反应器中来控制聚合物产物的分子量。如果使用,分子氢的浓度可以是每1摩尔乙烯0.001至1摩尔%。在离开反应器时,含有产物聚合物的流出物与催化剂杀灭剂,如水、蒸汽或醇接触。任选加热产物聚合物混合物,并通过任选在减压下闪蒸出气态或蒸气组分如乙烯、 α -烯烃和组分(C)来回收聚合物产物。如果需要,可以在脱挥发分挤出机中进行进一步的脱挥发分。在连续方法中,催化剂和聚合物在反应器中的平均滞留时间通常为1分钟至8小时,并且替代地5分钟至6小时。替代地,可以使用如US 5,977,251;US 6,319,989;或US 6,683,149中的连续环管反应器和ad rem条件代替搅拌釜反应器。

[0057] 在一些方面,聚合烯烃的方法是溶液相方法。

[0058] 通过聚合烯烃的方法制备的聚烯烃产物。聚烯烃产物包含含聚烯烃大分子的聚烯烃组合物。聚烯烃产物可以是聚合物或共聚物。聚合物可以是均聚物,如聚乙烯、聚((C₃-C₄₀) α -烯烃)聚合物,如聚丙烯。共聚物可以是聚(乙烯-共-(C₃-C₄₀) α -烯烃)共聚物,如聚(乙烯-共-丙烯)共聚物、聚(乙烯-共-1-丁烯)共聚物、聚(乙烯-共-1-己烯)共聚物或聚(乙烯-共-1-辛烯)共聚物。聚乙烯可以是高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、高熔体强度高密度聚乙烯(HMS-HDPE),或其任何两种或更多种的组合。

[0059] 聚烯烃聚合物或共聚物可进一步包括一种或多种添加剂,如抗静电剂、颜色增强剂、染料、润滑剂、填料、颜料、主抗氧化剂、辅助抗氧化剂、加工助剂和紫外(UV)光稳定剂。所得的含有添加剂的聚烯烃(共)聚合物的可以包含0wt%至10wt%的每种添加剂,基于含有添加剂的聚烯烃(共)聚合物的重量。抗氧化剂,如IrgafosTM168和IrganoxTM1010,可用于保护聚烯烃(共)聚合物免于热和/或氧化降解。IrganoxTM1010是购自汽巴嘉基公司(Ciba Geigy Inc.)的四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯))。IrgafosTM168是购自汽巴嘉基公司的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0060] 通过该方法制备的聚烯烃产物可包含第一聚合物和不同于第一聚合物的第二聚合物。第一聚合物可主要通过(增强的)齐格勒-纳塔催化剂催化的第一聚合反应制备。第二聚合物可主要通过分子催化剂催化的第二聚合反应制备。聚烯烃产物中第一聚合物与第二聚合物的比例可以通过控制(增强的)齐格勒-纳塔催化剂与分子催化剂的比例和活化剂的量和选择来控制。

[0061] 通过另一发明方法制备的聚烯烃产物可包含第三聚合物和不同于第三聚合物的第四聚合物。第三和第四聚合物可以与第一和第二聚合物不同。第三聚合物可主要通过由混杂催化剂的(增强的)齐格勒-纳塔催化剂催化的第三聚合反应来制备。第四聚合物可主要通过由负载型分子催化剂催化的第四聚合反应制备。聚烯烃产物中第三聚合物与第四聚合物的比例可以通过控制在混杂催化剂的不同实施方案中(增强的)齐格勒-纳塔催化剂与负载的分子催化剂的比例以及活化剂的量和选择来控制。

[0062] 聚烯烃产物可用于成形操作,以由聚烯烃产物制备制品或制备包含聚烯烃产物的制品。这种成形操作的实例是成膜、片材成形、管材成形、纤维挤出、纤维共挤出、吹塑、注塑和旋转模塑。由此制备的制品可以是吹塑或流延膜,如通过共挤出或层压形成的膜;纤维,如熔纺纤维和熔喷纤维,用于无纺布和机织织物;挤出制品;和模塑制品。膜可以制成收缩膜、保鲜膜、拉伸膜、密封膜、定向膜、零食包装膜、重型袋、杂货袋、烘焙和冷冻食品包装、医

疗包装、工业衬里、农业膜和薄膜,如食品接触和非食品接触薄膜。纤维可以制成用于尿布织物、医用服装和土工织物。挤出制品可以制为医用导管、电线和电缆镀层、土工膜和池塘内衬。模塑制品可以制成瓶子、罐、大型中空制品、刚性食品容器和玩具。

[0063] 本文的方面具有许多优点。通常,在齐格勒-纳塔催化剂中存在多种类型的活性位点,其导致由具有各种不同结构的大分子组成的第一聚烯烃组合物的产生。相反,包括无载体分子催化剂的分子催化剂通常具有低得多的活性位点,有时仅有一个,因此产生由具有大致均匀或类似结构的大分子组成的第二聚烯烃组合物。第一和第二聚烯烃中的每一种都具有独特且有益的性质。本发明的实施方案有利地在同一反应器中同时制备由第一和第二聚烯烃组合物组成的第三聚烯烃组合物。

[0064] 在本发明之前,标准分子催化剂和标准齐格勒-纳塔催化剂的紧密混合损害了每种催化剂的性能,包括显著降低了昂贵的分子催化剂的催化剂效率。在本发明之前,为了避免齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂之间的不利相互作用,技术人员使用第一反应器用于无载体分子催化剂和第二反应器(不同于第一反应器)用于齐格勒-纳塔催化剂,大大增加了标准工艺控制和设备的复杂性。我们认识到,对于溶液聚合方法,颗粒形态控制并不重要,因为所有反应物在溶液相聚合反应中使用的温度下都处于溶液相。在本发明的实施方案中,不同类型的无载体分子催化剂和本发明的齐格勒-纳塔催化剂,包括增强的齐格勒-纳塔催化剂,可以有利地同时并以任何所需的彼此摩尔比引入单个反应器中。此外,本发明方法有利地避免了先前的方法,即在二氧化硅上负载现有的齐格勒-纳塔催化剂,并在二氧化硅负载的齐格勒-纳塔催化剂上负载现有的负载型分子催化剂。

[0065] 方面的优点在于,相较于以与制备增强型齐格勒-纳塔催化剂相同的方式(不同之处在于代替使用(A)烷基铝氧烷作为活化剂)制备的比较催化剂,增强型齐格勒-纳塔催化剂具有更高的催化剂效率,比较催化剂的制备使(B)卤化镁负载的钛前催化剂与作为活化剂的三乙基铝(TEA)、或者与作为活化剂的二氯化乙基铝(EADC)接触。

[0066] 一些方面的另一个优点是,当通过使(B)卤化镁负载的钛前催化剂与(A)烷基铝氧烷和(G)有机硼酸盐或者(H)有机硼接触来制备增强型齐格勒-纳塔催化剂的方面时,增强型齐格勒-纳塔催化剂的催化剂效率得到进一步增强。

[0067] 一些优点使得增强型齐格勒-纳塔催化剂能够与同时在同一反应器中的无载体分子催化剂(包括单位点催化剂)一起使用,而通过使比较氯化镁或比较氯化镁负载的钛前催化剂与卤化铝(如EADC)接触而制备的比较催化剂与分子催化剂不相容。

[0068] 另一个优点是当(增强的)齐格勒-纳塔催化剂和无载体的分子催化剂同时在同一反应器中使用时,所得聚合反应可使聚烯烃组合物与由齐格勒-纳塔催化剂制备的聚烯烃组合物中的低密度聚烯烃大分子的比例相比具有显著更高比例的低密度聚烯烃大分子。

[0069] 另一个优点是用(A)烷基铝氧烷改性并且没有使用卤化铝改性的卤化镁负载的钛前催化剂产生的聚乙烯具有比用卤化铝改性的比较前催化产生的聚乙烯更高的 M_z/M_w 比。进一步含有(J)调理化合物的一些方面的另一个优点是进一步提高的 M_z/M_w 比。

[0070] 术语“活化剂”在本文中可互换地称为“助催化剂”或“co-cat.”,并且是指与前催化剂反应以得到(催化活性的)催化剂的任何化合物,如(A)、(G)、(H)或(I)。

[0071] 短语“前过渡金属”是指第3至5族中任何一族的元素。短语“后过渡金属”是指第8至11族中任一族的元素。

[0072] 如本文所用,“前催化剂”(也可称为“预催化剂”)是指在不存在活化剂(例如,(A)、(G)、(H)和/或(I))的情况下可表现出无聚合活性或低聚合活性(例如,催化剂效率可为0或 $<1,000$)的材料,但在用活化剂(例如,(A)、(G)、(H)和/或(I))活化后产生催化剂,其示出催化剂效率比前催化剂高至少10倍。

[0073] (D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒,和(D)在(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液,和由(D)基本上由卤化镁组成的固体颗粒制备的(B)卤化镁负载的钛前催化剂,和(B)卤化镁负载的钛前催化剂在化合物(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液,以及由(B)卤化镁负载的钛前催化剂在化合物(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液和(A)烷基铝氧烷制备的增强型催化剂,统称为“本发明材料”,比它们的对应现有材料更纯。本发明材料的较高纯度部分地归因于它们如何分别制备,如前所述,例如具有较低的残余活性卤化物含量。例如,制备本发明材料(B)和增强型催化剂的相应本发明方法避免使用烷基铝化合物和卤化铝化合物,而至少一些对应的现有材料可以使用烷基铝化合物和卤化铝化合物制备,其产生不希望的副产物。此外,本发明的材料用较简单的试剂制备,例如(F)二烷基镁化合物和卤化氢,用于制备(D)固体颗粒,其基本上由卤化镁代替格氏试剂和用于制备对应现有材料的烷基氯或金属氯化物组成。此外,使用(A)烷基铝氧烷与本发明的(B)卤化镁负载的钛前催化剂在化合物(C)饱和或芳烃液体中的悬浮液制备增强型催化剂是对使用烷基铝化合物或卤化铝化合物与现有卤化钛/镁的现有制备的改进。如本文所用,短语“基本上由.....组成”和“基本上由.....组成”是部分封闭式短语,其捕获本发明材料的更高纯度,并且在本文中 can 表示具有0wt%,或者具有 $>0\text{mol}\%$ 至 $<5\text{mol}\%$,或者 $>0\text{mol}\%$ 至 $<3\text{mol}\%$,或者 $>0\text{mol}\%$ 至 $<2\text{mol}\%$ 的除所述短语后所列材料之外的材料,或用于制备那些所列材料的反应物。

[0074] 除非本文另有规定,否则命名的常用术语具有以下含义。替代地,在不同的实施方案之前。冠词“一(a/an)”、“所述(the)”各自是指一个或多个。ASTM意指标准组织,美国宾夕法尼亚州西康舍霍肯的ASTM国际(ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA)。任何比较例仅出于说明目的使用并且不应为现有技术。不含或缺乏意指完全不存在;或者不可检测。族在提及元素的集合时指2013年5月1日发布的IUPAC元素周期表的族。IUPAC为国际纯粹与应用化学联合会(美国北卡罗来纳州三角研究园的IUPAC秘书处(IUPAC Secretariat, Research Triangle Park, North Carolina, USA))。成员A和B的马库什组可等效地表示为:“选自A和B的成员”;“选自A和B组成的组的成员”;或“成员A或B”。每个成员可独立地为所述属的亚属或种。可赋予选择权,不是必要的。NIST是美国马里兰州盖瑟斯堡(Gaithersburg, Maryland, USA)的美国商务部国家标准与技术研究所(National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce)。可操作意指功能上能够或有效。任选的(地)意指不存在(或排除),或者存在(或包括)。特性使用标准测试方法和测量的条件(例如粘度:23°C和101.3kPa)测量。范围包括端点、子范围和其中包含的全部和/或部分值,除不包括分数值的整数范围之外。除非另有说明,否则室温为23°C \pm 1°C。

[0075] 实施例

[0076] 布鲁诺尔-埃米特-特勒(BET)表面积法:用Micromeritics的Tristar3020表面积分析仪测量表面积。将30mL MgCl_2 浆液过滤,在30mL己烷中重新浆化,在惰性气氛下过滤重新浆液,用另外的己烷洗涤。重复重新浆化、过滤和洗涤步骤以获得 MgCl_2 滤饼。在第一次真

空下从滤饼中除去残余的溶剂。在Micromeritics的Vac Prep061上,使用0.5英寸(1.27cm)样品管和设计用于惰性样品保护的Transeal塞子,通过在惰性气氛下将0.2g第一次真空干燥的MgCl₂样品装载到管中并用Transeal塞子塞住来进一步干燥滤饼。将管连接到Vac Prep061装置,在连接样品时用氮气吹扫。打开Transeal塞子,将管内容物放置在第二次真空下,将真空管放入加热块中,用铝管保护器。在Vac Prep061上在110°C下在第二次真空下干燥3小时,将氮气引入管中,并使样品冷却至室温,然后将管与Vac Prep061断开,以得到完全干燥的样品。在惰性气氛下,将0.1500至0.2000g完全干燥的样品转移至干净的样品管中,将管填料棒置于管中,用Transeal塞子密封管,连接到Tristar3020,并测量表面积。使用QUICKSTART方法获取数据。

[0077] 凝胶渗透色谱(GPC)法。仪器:PolymerChar GPC-IR(瓦伦西亚,西班牙(Valencia, Spain))高温GPC色谱仪,其配有内部IR5检测器、自动进样器和PolymerChar GPCOne™软件。温度:自动进样器烘箱在160°C,柱箱在150°C。色谱溶剂:氮气喷射的1,2,4三氯苯,其含有百万分之200(ppm)的丁基化羟基甲苯(BHT)。注射体积:200微升(μL)。流动速率:1.0微升/分钟。柱:3Agilent“混合B”30厘米(cm)×10微米(μm)线性混合床柱和10-μm预柱。使用自动进样器制备样品,以在已经氮气喷射的隔垫小瓶中每毫升溶剂2毫克样品(mg/mL)为目标,并在160°C下低速摇动小瓶2小时。

[0078] GPC方法继续:使用来自安捷伦技术(Agilent Technologies)的21种窄MWD聚苯乙烯(PS)标准物校准柱,并且分子量(MW)为580至8,400,000g/mol,并以6种“混合物”排列,Mw之间至少间隔十。制备PS标准物,对于MW≥1,000,000g/mol,0.025g在50毫升(mL)溶剂中,对于MW<1,000,000g/mol,0.05g/mL溶剂。将PS标准峰值MW转换为聚乙烯MW,如Williams和Ward,《聚合物科学杂志,聚合物学报(J.Polym.Sci.,Polym.Lett.,)》,1968;6:621中所述,使用等式EQ1: $M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$,其中M是分子量,A等于0.4315,B等于1.0。使用五阶多项式t拟合相应的聚乙烯等效校准点。对A进行小的调节(约0.415至0.44)以校正柱分辨率和谱带展宽效应,从而获得NIST标准NBS1475的MW为52,000g/mol。使用每个样品(通过微泵引入)中的流速标记物(例如癸烷)监测随时间的偏差,以使来自样品的流速标记峰与PS标准物的流速标记峰对齐。通过将相应样品流速标记峰与相应的PS标准物流速标记峰对齐,使用流速标记线性地校正每个样品的流速。假设流速标记峰的任何时间变化与流速和色谱斜率的线性变化有关。为了获得流速标记峰的RV测量的最佳准确度,使用最小二乘拟合程序将流速标记物浓度色谱图的流速标记峰拟合为二次方程。使用PolymerChar GPCOne™软件处理流速标记峰。

[0079] GPC方法继续:测量GPC柱的总平板计数(方程式EQ2)和对称性(方程式EQ3),其中0.04g二十烷溶解在50mL TCB中。EQ2:平板计数=5.54*[(RV_{峰最大值})除以(1/2高度处的峰宽)]²,其中RV是保留体积(mL),峰宽以mL表示,峰最大值是峰的最大高度,1/2高度是峰最大

最大值的一半高度。EQ3: **对称性** = $\frac{(RV_{\text{后峰}} - \frac{1}{10}RV_{\text{峰最大值}})}{(RV_{\text{峰最大值}} - \frac{1}{10}RV_{\text{前峰}})}$,其中RV和峰宽如上所定

义,峰最大值是峰的最大位置,十分之一高度是峰最大值的1/10高度,后峰是相较于峰最大值的后期保留体积的峰尾部,和前峰是指相较于峰最大值早期保留体积的峰前部。平板计数应>24,000,对称性应为>0.98至<1.22。

[0080] GPC方法继续:使用PolymerChar GPC-IR仪器的内部IR5检测器(测量通道)和PolymerChar GPCOne™软件,从GPC结果计算数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和z均分子量(Mz)。在每个等距数据收集点(i)处基线-减去IR色谱图,并对于相同点(i)根据EQ1从窄标校准曲线获得聚乙烯当量Mn、Mw和Mz。

[0081] 结晶洗脱分级(CEF)方法是根据Monrabal等人《大分子研讨会文集(Macromol.Symp.)》257,71-79(2007)来进行。CEF仪器配备有IR-4或IR-5检测器(如西班牙珀里莫查公司(PolymerChar)商业上出售的那些)和双角度光散射检测器型号2040(如精密检测器(Precision Detectors)商业上出售的那些)。50mm×4.6mm的10微米保护柱(如聚合物实验室(PolymerLabs)商业上出售的那些)安装在检测器烘箱中的IR-4或IR-5检测器前。使用邻二氯苯(ODCB,99%无水级)和2,5-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)(如可从西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)商购获得)以及硅胶40(粒度0.2至0.5mm)(如可从EMD化学(EMD Chemicals)商购获得)。硅胶在使用前在真空烘箱中在160℃下干燥至少两小时。在使用前用干燥的氮气(N₂)将ODCB喷射一小时。通过将5克干燥的二氧化硅添加到2升ODCB中或通过以0.1毫升/分钟至1.0毫升/分钟的流速将ODCB泵送通过填充有干燥二氧化硅的一个或多个柱进一步干燥ODCB。如果在吹扫样品瓶时不使用惰性气体如N₂,则将800毫克(mg)BHT添加2升ODCB中。具有或不具有BHT的干燥ODCB在下文称为“ODCB-m”。使用自动进样器通过将聚合物样品以4mg/mL溶解在ODCB-m中并在160℃下振荡2小时来制备样品溶液。将300μL样品溶液注射到柱中。使用温度曲线:以3℃/分钟从110℃至30℃结晶,在30℃下热平衡5分钟(包括可溶性级分洗脱时间设定为2分钟),并以3℃/分钟从30℃至140℃洗脱。在结晶期间使用流速为0.052毫升/分钟并且在洗脱期间流速为0.50毫升/分钟。收集IR-4或IR-5信号数据的1个数据点/秒。

[0082] CEF方法继续。根据U.S.8,372,931,用125μm±6%的玻璃珠粒填充柱(如伴以酸洗可从MO-SCI Specialty Products商购获得的那些),所述柱具有1/8英寸不锈钢管。CEF柱的内部液体体积在2.1mL和2.3mL之间。温度校准通过使用NIST标准参考材料线性聚乙烯1475a(1.0mg/ml)和二十烷(2mg/ml)于ODCB-m中的混合物来进行。校准由以下组成:(1)计算延迟体积,其被定义为二十烷的测量峰值洗脱温度减去30.00℃的温度偏移;(2)从CEF原始温度数据中减去洗脱温度的温度偏移(该温度偏移是实验条件如洗脱温度、洗脱流速等的函数);(3)产生在30.00℃至140.00℃范围内转化的洗脱温度的线性校准线,使得NIST线性聚乙烯1475a具有101.00℃的峰值温度,并且二十烷具有30.00℃的峰值温度;(4)对于在30℃下等温测量的可溶性级分,使用3℃/分钟的洗脱加热速率来线性外推洗脱温度。获得所报告的洗脱峰值温度,使得所观察的共聚单体含量校准曲线与US 8,372,931中先前报道的那些一致。

[0083] 吹扫级分的重量百分比(PF;Wt1)、低密度共聚物组分的重量百分比(Wt2)、高密度共聚物组分的重量百分比(Wt3)和高密度级分的重量百分比(HDF;Wt4)定义为以下4个温度范围内的聚合物峰:25℃至33℃、33℃至68℃、68℃至92℃和92℃至115℃。这四种吹扫级分的重均分子量分别为Mw1、Mw2、Mw3和Mw4。获得通过分子催化剂在整体聚合物的低密度范围内共聚物的贡献反映在Wt2/Wt3的增加值、在获得的整体聚合物中低密度共聚物的量与较高密度的共聚物的相对比率。在一些方面,比率Wt2/Wt3为0.5至1.2,或者0.57至1.14。

[0084] 催化剂效率(“Cat.Eff.”):基于每克Ti和Zr在聚合期间消耗的乙烯量计算催化剂

效率。

[0085] 间歇式反应器。搅拌的1加仑反应器,带有底阀。

[0086] 间歇式反应器共聚测试方法。将250g 1-辛烯和1330g Isopar E装入间歇式反应器中。将反应器内容物加热至190℃,然后在40毫摩尔 (mmol) 分子氢存在下用乙烯使内容物饱和。将前催化剂(例如,(B1)或(B2))在液体(例如,(C1))中的悬浮液和活化剂(例如,(A1))在单独的烧瓶中混合,并立即将所得混合物添加到间歇式反应器中。用乙烯流保持反应器中的压力为3100千帕(kPa;等于450磅/平方英寸(psi)),以补偿由于聚合期间乙烯消耗引起的压降。在10分钟反应时间后,打开底阀并将反应器内容物转移到玻璃釜中。将釜的内容物倒在聚酯薄膜衬里的托盘中,使内容物冷却,并将托盘放在通风橱中过夜以蒸发大部分液体。。在真空烘箱中干燥剩余的树脂,得到产物聚(乙烯-共-1-辛烯)共聚物。

[0087] 烷基铝氧烷(A1)。改性的甲基铝氧烷,3A型(MMAO-3A),其具有近似分子式 $[(CH_3)_0.7(异C_4H_9)_0.3AlO]$ 。CAS号146905-79-5。从阿克苏诺贝尔有限责任公司作为庚烷溶液获得。

[0088] 化合物(C1)。Isopar E流体。>99.75%至99.9%的石脑油(石油),轻质烷基化物,CAS64741-66-8和0.1至<0.25%异辛烷CAS540-54-1,(异烷烃混合物),得自埃克森美孚公司。沸程114℃至139℃。

[0089] 颗粒 $MgCl_2$ (D1)。BET颗粒表面积为375至425 m^2/g 的固体颗粒 $MgCl_2$ 。通过以下制备产物:将下述的(F1)在庚烷中的20wt%溶液稀释至测量量的(C1)中以得到稀释溶液;在搅拌下在30℃下缓慢地将氯化氢(HCl)添加到稀释溶液中,直至C1与Mg的摩尔达到2.04:1.00,同时保持温度在30℃±3℃,以得到0.20M的(D1)在(C1)中的悬浮液。

[0090] 四氯化钛(E1)。得自西格玛奥德里奇公司的 $TiCl_4$

[0091] 二烷基镁(F1)。丁基乙基镁。20wt%的庚烷溶液。

[0092] 有机硼酸盐(G1)。如前所述制备的四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二((C₁₄-C₁₈)烷基)铵盐。环烷烃中的混合物。

[0093] 三烷基铝(I1):三乙基铝(TEA)。(CH₃CH₂)₃Al的庚烷溶液。

[0094] 无载体分子配体-金属络合物前催化剂1:双((2-氧代-3-(3,5-双-(1,1-二甲基乙基)苯基)-5-(甲基)苯基)-(5-2-甲基)丙烷2-基)2-苯氧基)-1,3-丙二基锆(IV)二甲基,如WO 2007/136494中所公开的。环烷烃中的混合物。

[0095] 对于以下制备,Ti加载量、活化剂(例如,TEA)或活化剂(例如,(G1))与钛的摩尔比(“活化剂/Ti”)、工艺条件和数据列于后面的表1中。

[0096] 制备1(P1):氯化镁负载的钛前催化剂(B1)。将0.80毫升(mL)的(E1)在(C1)中的0.25摩尔(M)溶液添加到40mL的(D1)在(C1)中的0.20M悬浮液,并搅拌所得混合物过夜,以得到悬浮在(C1)的(B1)。

[0097] 制备2(P2):氯化镁负载的钛前催化剂(B2)。将2.40mL的(E1)在(C1)中的0.25M溶液添加到40mL的(D1)在(C1)中的0.20M悬浮液,并搅拌所得混合物过夜,以得到悬浮在(C1)中的(B2)。

[0098] 制备3A(P3A):增强的齐格勒-纳塔催化剂。将0.40mL的(A1)MMAO-3A在庚烷中的0.125M溶液添加到P1的悬浮液中,以得到P3的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0099] 制备3B(P3B):增强的齐格勒-纳塔催化剂。将0.24mL的(A1)MMAO-3A在庚烷中的

0.125M溶液和0.24mL的(G1)在甲基环己烷的0.003M溶液添加到P1的悬浮液中,以得到P3B的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0100] 制备3C (P3C):增强的齐格勒-纳塔催化剂。将0.50mL的(A1) MMAO-3A在庚烷中的0.125M溶液添加到P1的悬浮液中,以得到P3C的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0101] 制备3D (P3D):增强的齐格勒-纳塔催化剂。将0.98mL的(A1) MMAO-3A在庚烷中的0.125M溶液添加到P1的悬浮液中,以得到P3D的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0102] 制备4A (P4A):增强的齐格勒-纳塔催化剂。将0.57mL的(A1) MMAO-3A在庚烷中的0.125M溶液添加到P2的悬浮液中,以得到P4A的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0103] 制备4B (P4B) (预测):增强的齐格勒-纳塔催化剂。重复P3B的程序,不同的是使用P2的悬浮液代替P1的悬浮液,以得到P4B的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0104] 制备4C (P4C):增强的齐格勒-纳塔催化剂。将1.42mL的(A1) MMAO-3A在庚烷中的0.125M溶液添加到P2的悬浮液中,以得到P4C的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0105] 制备4D (P4D):增强的齐格勒-纳塔催化剂。将0.20mL的(A1) MMAO-3A在庚烷中的1.77M溶液添加到P2的悬浮液中,以得到P4D的增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0106] 在一些方面,本发明还包括本文所述的任何增强的齐格勒-纳塔催化剂。

[0107] 发明实施例1 (IE1)。用化合物(C1)中的有机硼酸盐(G1),然后用烷基铝氧烷(A1)活化无载体分子配体-金属络合物前催化剂1,形成无载体分子配体-金属络合物催化剂1。将无载体分子配体-金属络合物催化剂1A与制备P1的氯化镁负载的钛前催化剂(B1)合并,得到催化剂混合物,其立即用于含有可聚合烯烃(例如乙烯和1-辛烯)的间歇反应器聚合中以生产聚烯烃。催化剂组合物稍后在表1中报告,并且聚烯烃表征数据稍后在表2和3中报告。

[0108] IE2.重复IE1的步骤,不同之处在于相对于无载体分子配体-金属络合物前催化剂1的Zr的量,使用两倍的有机硼酸盐(G1)和烷基铝氧烷(A1),得到聚烯烃。催化剂组合物稍后在表1中报告,并且聚烯烃表征数据稍后在表2和3中报告。

[0109] IE3.用化合物(C1)中的有机硼酸盐(G1),然后用三烷基铝(I1)活化无载体分子配体-金属络合物前催化剂1,形成无载体分子配体-金属络合物催化剂1B。将无载体分子配体-金属络合物催化剂1B与制备P1的氯化镁负载的钛前催化剂(B1)合并,得到催化剂混合物,其立即用于含有可聚合烯烃(例如乙烯和1-辛烯)的间歇反应器聚合中以生产聚烯烃。催化剂组合物在下表1中报告,并且聚烯烃表征数据稍后在表2和3中报告。

[0110] IE4.将无载体分子配体-金属络合物前催化剂1与制备P1的氯化镁负载的钛前催化剂(B1)混合,得到混合物。用化合物(C1)中的有机硼酸盐(G1)和然后烷基铝氧烷(A1)活化混合物的前催化剂,形成催化剂混合物1C,其包括齐格勒-纳塔催化剂和无载体的分子配体-金属络合物催化剂。在含有可聚合烯烃(例如乙烯和1-辛烯)的间歇式反应器聚合中立即使用催化剂混合物以制备聚烯烃。催化剂组合物在下表1中报告,并且聚烯烃表征数据稍后在表2和3中报告。

[0111] IE5.用烷基铝氧烷(A1)活化制备P1的氯化镁负载的钛前催化剂(B1),得到第一混合物。向第一混合物中加入无载体分子配体-金属络合物前催化剂1,得到第二混合物。用化合物(C1)中的有机硼酸盐(G1)活化第二混合物,得到催化剂混合物1D,其包括齐格勒-纳塔催化剂和无载体的分子配体-金属络合物催化剂。催化剂混合物1D立即用于含有可聚合烯

烃(例如乙烯和1-辛烯)的间歇反应器聚合中以产生聚烯烃。催化剂组合物稍后在表1中报告,并且聚烯烃表征数据稍后在表2和3中报告。

[0112] 表1:催化剂组合物。

[0113]

| 实施例号 | Z-N 催化剂 | 钛负载量 (μmol) | Al 活化剂 | Zr 负载量 (μmol) | (Al)/Zr (mol/mol) | (G1)/Zr (mol/mol) | (I1)/Ti (mol/mol) |
|------|---------|-------------|--------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| IE1 | P1 | 1.50 | (A1) | 1.10 | 50 | 1.2 | N/a |
| IE2 | P1 | 1.50 | (A1) | 1.10 | 100 | 2.4 | N/a |
| IE3 | P1 | 1.50 | (I1) | 1.10 | N/A | 2.4 | 7.7 |
| IE4 | P1 | 1.50 | (A1) | 1.10 | 100 | 2.4 | N/a |
| IE5 | P3A | 1.50 | (A1) | 1.10 | 100 | 2.4 | N/a |

[0114] N/A表示不适用。

[0115] IE1至IE5中的催化剂具有效率,并且在IE1至IE5中生产的聚烯烃具有表2中所示的密度。

[0116] 表2:聚烯烃表征数据。

[0117]

| 实施例号 | 催化剂效率 | 密度 (g/mL) |
|------|--------|-----------|
| IE1 | 252600 | 0.9160 |
| IE2 | 245300 | 0.8978 |
| IE3 | 358600 | N/r |
| IE4 | 257100 | 0.8977 |
| IE5 | 244800 | 0.9140 |

[0118] N/r未报告。

[0119] 在IE1至IE5中生产的聚烯烃在约29°C的反应温度下具有聚烯烃的四个峰值质量分数(Wt(%))。(Wt1(%)),约53°C。(Wt2(%)),约80°C。(Wt3(%)),约99°C。(Wt4(%)),和相应的重均分子量Mw1、Mw2、Mw3和Mw4,分别如表3所示。

[0120] 表3:聚烯烃表征数据。

[0121]

| 实施例号 | Wt1 (%) | Wt2 (%) | Wt3 (%) | Wt4 (%) | Wt2/Wt3 | Mw1 (g/mol) | Mw2 (g/mol) | Mw3 (g/mol) | Mw4 (g/mol) |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| IE1 | 6.7 | 33 | 41 | 19 | 0.80 | 33900 | 80200 | 61200 | 110800 |
| IE2 | 7.3 | 40 | 35 | 17 | 1.14 | 39100 | 92600 | 67100 | 132800 |
| IE3 | 5.6 | 28 | 49 | 18 | 0.57 | 21600 | 78700 | 73400 | 136500 |
| IE4 | 6.8 | 34 | 39 | 20 | 0.87 | 41800 | 86300 | 62100 | 112400 |
| IE5 | 2.9 | 32 | 45 | 21 | 0.71 | 31400 | 83700 | 61500 | 110600 |

[0122] 表1、2和3中的数据表明IE1的增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂、

IE2的增强的齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂、以及IE3的齐格勒-纳塔催化剂和无载体分子催化剂均在同一反应器中同时相容,并且对催化可聚合烯烃的聚合是有效的。表2和表3数据显示(增强的)齐格勒-纳塔催化剂和无载体的分子催化剂的组合具有令人满意的催化剂效率并且产生包含来自(增强的)齐格勒-纳塔催化剂的聚合物和来自无载体的分子催化剂的聚合物的聚烯烃。表3数据显示,无载体的分子催化剂与活化剂(A1) MMAO-3A相比于与活化剂(I1) 三乙基铝具有更好的活性:例如,IE1、IE2、IE4和IE5的聚烯烃产物具有比IE3的聚烯烃产物的 $Wt2/Wt3$ 更高的 $Wt2/Wt3$; IE1、IE2、IE4和IE5的聚烯烃产物的 $Mw2$ 比IE3的聚烯烃产物的 $Mw2$ 高。