

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480007915. X

[51] Int. Cl.

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 4 月 26 日

[11] 公开号 CN 1764676A

[22] 申请日 2004. 3. 24

[21] 申请号 200480007915. X

[30] 优先权

[32] 2003. 3. 25 [33] EP [31] 03251855.7

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003112 2004. 3. 24

[87] 国际公布 WO2004/085499 英 2004. 10. 7

[85] 进入国家阶段日期 2005. 9. 23

[71] 申请人 博里利斯技术公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 詹尼·马拉南 朱尼·霍伊卡

索伊尔·劳蒂奥

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

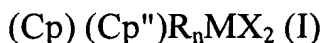
茂金属催化剂及用其制备聚烯烃的方法

[57] 摘要

一种制备烯烃均聚物或共聚物的方法，包括在式 I 的茂金属化合物： $(Cp)(Cp')R_nMX_2$ (I) 和 (II) 铝氧烷的存在下在淤浆相中聚合至少一种 $C_{2-20}-\alpha$ -烯烃，其中 Cp 为任选被取代的和/或任选被稠合的同素环-或杂环戊二烯基配体；Cp'是被至少一个 C_{1-20} -烷基取代的环戊二烯基；R 是具有 1-7 个桥连碳原子的桥；M 是 4-6 族过渡金属；每个 X 为 $-CH_2-Y$ ，其中 Y 是 C_{6-20} -芳基、 C_{6-20} 杂芳基、 C_{1-20} -烷氧基、 C_{6-20} -芳氧基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-PR'_3$ 、 $-SiR'_3$ 、 $-OSiR'_3$ 或卤素；R'是 C_{1-20} -烷基或者对于 $-NR'_2$ ，两个取代基 R'可以与它们结合的氮原子一起形成环；以及每个非环戊二烯基环部分可以进一步被取代；n 是 0 或 1。

1. 一种制备烯烃均聚物或共聚物的方法, 其包括在以下物质存在下在淤浆相聚合至少一种 C_{2-20} - α -烯烃:

5 1) 式 I 的茂金属化合物:



其中:

Cp 是任选被取代的和/或任选被稠合的同素环-或杂环戊二烯基配体;

Cp'' 是被至少一个 C_{1-20} -烷基取代的环戊二烯基;

10 R 是具有 1-7 个桥连原子的桥;

M 是 4-6 族过渡金属;

每个 X 为 $-CH_2-Y$, 其中 Y 是 C_{6-20} -芳基、 C_{6-20} 杂芳基、 C_{1-20} -烷氧基、 C_{6-20} -芳氧基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-PR'_3$ 、 $-SiR'_3$ 、 $-OSiR'_3$ 或卤素;

15 R' 是 C_{1-20} -烃基, 或者对于 $-NR'_2$, 两个取代基 R' 可以与它们结合的氮原子一起形成环;

以及每个非环戊二烯基环部分可以进一步被取代;

n 是 0 或 1; 和

(II) 铝氧烷。

2. 权利要求 1 中所述的方法, 其中 n 为 0。

20 3. 权利要求 1 或 2 中所述的方法, 其中 Cp 任选被卤素、 C_{1-20} -烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} -炔基、 C_{3-12} -环烷基、 C_{6-20} -芳基或 C_{7-20} -芳烷基、 C_{3-12} -杂环烷基, 其中在环部分含有 1、2、3 或 4 个杂原子、 C_{5-20} -杂芳基、 C_{1-20} -卤代烷基、 $-SiR'_3$ 、 $-OSiR'_3$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_2$ 或 $-NR''_2$ 取代。

25 4. 权利要求 1-3 中任一项所述的方法, 其中 Cp 表示任选被取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、苯并茚基或芴基。

5. 权利要求 4 中所述的方法, 其中 Cp 表示任选被取代的环戊二烯基。

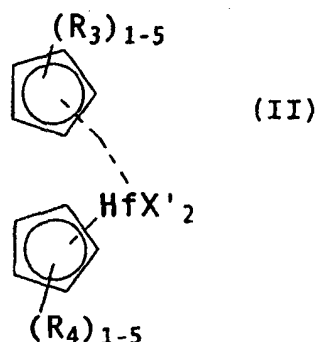
6. 权利要求 6 中所述的方法, 其中 Cp 和 Cp'' 基团是相同的。

7. 权利要求 2-7 中任一项所述的方法, 其中 Cp 和 Cp'' 基团带有 1-5 个 C_{1-6} -烷基取代基。

30 8. 权利要求 1-7 中任一项所述的方法, 其中 M 是 Hf。

9. 权利要求 1-8 中任一项所述的方法, 其中 $-CH_2-Y$ 是苄基或 $-CH_2-SiR'_3$ 。

10. 权利要求 1 中所述的方法, 其中所述茂金属具有式(II),



其中 R_3 是 C_{1-6} 烷基或甲硅烷氧基取代基, R_4 是 C_{1-6} 烷基, 两个 X' 基团是苄基(Bz)或 $CH_2SiR'_3$, 其中 R' 是 C_{1-20} 烃基。

5 11. 权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其中所述淤浆相是在环管反应器中进行的。

12. 权利要求 1-11 中任一项所述的方法, 其中所述淤浆相聚合是多阶段聚合中的一个阶段。

10 13. 权利要求 12 中所述的方法, 其中在所述淤浆相聚合之后有气相聚合。

14. 权利要求 13 中所述的方法, 其中在淤浆相和气相中得到的聚合物的重量比为 60:40 至 40:60。

15. 权利要求 13 或 14 所述的方法, 其中所述聚合包括两个阶段, 淤浆相阶段和气相阶段。

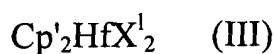
15 16. 权利要求 13 中所述的方法, 其中所述气相聚合本身之后是另一个气相聚合阶段。

17. 权利要求 1-16 中任一项所述的方法, 其中茂金属是预聚合的。

18. 权利要求 1-17 中任一项所述的方法, 其中所述烯烃均聚物或共聚物是乙烯均聚物或乙烯与 C_{3-6} 共聚单体的共聚物。

20 19. 权利要求 1-18 中任一项所述的方法, 其中所述茂金属负载在载体上。

20. 式(III)的茂金属化合物



25 其中每个 Cp' 表示单或双 C_{1-6} -烷基取代的环戊二烯基, X'^1 是苄基或 $CH_2SiR'_3$, 其中 R' 是 C_{1-20} -烃基。

21. 权利要求 20 所述的方法, 其中 R' 是甲基。

22. 茂金属化合物:

双(正丁基环戊二烯基)Hf 二苄基,

双(甲基环戊二烯基)Hf 二苄基,

双(1,2-二甲基环戊二烯基)Hf 二苄基,

5 双(正丁基茚基) Hf 二苄基,

双(甲基茚基)Hf 二苄基,

双(二甲基茚基)Hf 二苄基,

双(正丙基环戊二烯基)Hf 二苄基,

双(异丙基环戊二烯基)Hf 二苄基,

10 双(正丁基环戊二烯基)Hf (CH₂SiMe₃)₂,双(正丙基环戊二烯基)Hf (CH₂SiMe₃)₂,双(异丙基环戊二烯基)Hf (CH₂SiMe₃)₂.

23. 一种烯烃, 其是由权利要求 1-19 中任一项所述的方法制备的。

茂金属催化剂及用其制备聚烯烃的方法

- 5 本发明涉及使用特定的茂金属催化剂制备烯烃聚合物的方法，以及涉及特定的茂金属化合物本身。具体地，本发明涉及具有不含 β -氢原子的 σ 配体的茂金属前催化剂(procatalyst)的用途，以及该前催化剂在聚乙烯制备的多阶段反应(优选淤浆相聚合之后进行气相聚合)中的用途。

茂金属催化剂在烯烃聚合中的用途已经公知许多年了。茂金属化合物/前催化剂通常使用助催化剂(cocatalyst)，例如铝氧烷、硼酸盐或其他从文献中获知的活化剂进行活化以形成活性茂金属催化剂物质。

最常用的茂金属化合物包括任选桥连的 η -配体(例如环戊二烯基配体)，该配体配位到具有两个 σ 氯化物配体的 4-6 族金属上。该茂金属二氯化物通常用铝氧烷直接活化，以生成聚合活性物质，该活性物质启动 α 烯烃的聚合过程。但是，使用某些茂金属化合物，特别是某些钪类茂金属如 $n\text{-BuCp}_2\text{HfCl}_2$ (其中 Cp 表示环戊二烯基)，利用该活化过程不能得到高活性的茂金属催化剂。

此外，某些茂金属二氯化物(如上面提到的钪络合物)的寿命短，特别在两阶段方法中引起产量急剧下降。显然，在将催化剂从第一反应器传送到第二反应器的两阶段方法中，催化剂的寿命要足够长以使活性物质继续存在于在第二反应器(例如在回路(loop)/气相连续聚合方法的后一个阶段)中是至关重要的。这是使用各种茂金属二氯化物化合物都不能实现的。

实际上，在回路/气相两阶段方法中，为了在使用特定的茂金属二氯化物化合物时在气相反应器中获得适宜的生产量，以非优化的方式运行环管反应器并缩短在其内的停留时间，从而使活性催化剂继续存在于在气相反反应器中。另外，使用可能昂贵的高度稀释流体将物料从回路快速传送至气相，使得许多和乙烯仍旧未反应或仅仅部分反应的催化剂被送入气相反反应器中。这引起颗粒均匀性下降，以及在将目标聚合物产物加工成膜、注塑模制品等的过程中的其他问题。

30 因此仍然需要寻找新型茂金属催化剂，它表现出高的活性并且特别是在多阶段聚合法的应用中具有长的寿命。

令人惊讶地是，已经发现通过用不存在 β 氢的配体(例如苺基配体或 $-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$ 配体)代替茂金属化合物的 σ 氯化物配体，茂金属物质的活性获得相当大的提高，表现出更高的催化剂活性，并导致加工性能改善和最终产物的均一性提高。这些茂金属催化剂还表现出较长的寿命，因此在多阶段过程中受到特别关注。

一些包含不含 β 氢原子的 σ 配体的茂金属化合物在现有技术中是通常已知的，但是还没有提出将其用于下面要求保护的方法中或者还没有明确地认定其具有要求保护的有利性质。W099/29737 描述了一种利用大配体铈过渡金属的茂金属类催化剂化合物聚合单体的方法。其中描述的在茂金属上的 σ 配体优选是氯化物、烃基、卤素、醇化物(alkoxide)、芳醚(aryloxide)、酰胺、磷化物，而对不含 β 氢原子的配体没有特别提及。

EP-A-481480 描述了使用未桥连的双-环戊二烯基铈或铈催化剂制备丙烯类低聚物的方法，所述催化剂可包含苺基 σ 配体。优选的化合物包括双五甲基环戊二烯基结构，但该文献中仅仅描述了在单个反应阶段中丙烯的低聚反应，优选溶液聚合。

WO97/36937 描述了硼酸苯(boratabenzene)的用途，该硼酸苯与多种包括许多二苺基物质的茂金属一起使用。

WO00/40620 涉及双峰式膜组合物(bimodal film composition)的制备，该双峰式膜组合物使用可以是双环戊二烯基铈物质的单中心催化剂制得。虽然一般性地提及了非氯化物的 σ 配体的可行性，但优选的单中心催化剂是二卤化物络合物。

EP-A-294942 描述了用于聚合烯烃的固体催化剂，该催化剂包含在载体上的茂金属和铝氧烷。在该专利说明书中列出的许多潜在的茂金属化合物包括大量含有苺基 σ 配体的物质。然而，虽然本领域已知各种茂金属，但显然以前从未认识到本发明所要求保护的方法的特殊优势。

因此，本发明的一个方面提供一种制备烯烃均聚物或共聚物的方法，其包括在以下物质存在下在淤浆相中聚合至少一种 $\text{C}_{2-20}-\alpha$ -烯烃：

1) 式 I 的茂金属化合物：



其中：

Cp 是任选被取代的和/或任选被稠合的同素环-或杂环戊二烯基配体，

(例如, 取代或未取代的环戊二烯基配体、取代或未取代的茚基配体或者取代或未取代的茚基配体);

Cp"是被至少一个 C₁₋₂₀-烷基取代的环戊二烯基;

R 是具有 1-7 个桥连原子的桥;

5 M 是 4-6 族过渡金属, 优选 Hf 或 Zr;

每个 X 为 -CH₂-Y, 其中 Y 是 C₆₋₂₀-芳基、C₆₋₂₀ 杂芳基、C₁₋₂₀-烷氧基、C₆₋₂₀-芳氧基、-NR'₂、-SR'、-PR'₃、-SiR'₃、-OSiR'₃ 或卤素;

R' 是 C₁₋₂₀-烃基, 例如 C₁₋₂₀-烷基、C₂₋₂₀-链烯基、C₂₋₂₀-炔基、C₃₋₁₂-环烷基或 C₆₋₂₀-芳基; 或者对于 -NR'₂, 两个取代基 R' 可以与它们结合的氮原子一

10 起形成环, 例如五元或六元环;

以及每个非环戊二烯基环部分(即, Cp 上的取代基, 或者形成 R' 或 X 等的环部分)可以进一步被例如可以含有 Si 和/或 O 原子的 C₁₋₂₀-烷基取代;

n 是 0 或 1; 以及

(II) 铝氧烷助催化剂。

15 本发明的另一个方面提供由上述方法获得的聚合物。

所述存在于 Cp 基团上的任选的(一个或多个)取代基独立地选自卤素、烃基(例如, C₁₋₂₀-烷基、C₂₋₂₀-链烯基、C₂₋₂₀-炔基、C₃₋₁₂-环烷基、C₆₋₂₀-芳基或 C₇₋₂₀-芳烷基)、C₃₋₁₂-杂环烷基、C₅₋₂₀-杂芳基、C₁₋₂₀-卤代烷基、-SiR"₃、-OSiR"₃、-SR"、-PR"₂ 或 -NR"₂, 每个 R" 独立地为氢或烃基, 例如 C₁₋₂₀-烷基、C₂₋₂₀-链烯基、C₂₋₂₀-炔基、C₃₋₁₂-环烷基或 C₆₋₂₀-芳基; 或者特别地对于 -NR"₂, 两个取代基 R" 可以与它们结合的氮原子一起形成环, 例如五元或六元环。

Cp 基团之间的桥连基团 R, 在存在时优选为具有 1-4 个桥连 C-原子和 0-3 个桥连杂原子的桥, 其中杂原子可以为例如 Si、Ge 和/或 O 原子, 从而每个桥连原子都可以独立地具有取代基, 例如氢、C₁₋₂₀-烷基、三(C₁₋₂₀-烷基)甲硅烷基、三(C₁₋₂₀-烷基)甲硅烷氧基、C₆₋₂₀-芳基或 C₆₋₂₀-芳烷基取代基; 或者具有 1-3 个(例如 1 个或 2 个)桥连杂原子(例如硅、锆和/或氧原子)的桥, 例如 -SiR¹₂-, 其中每个 R¹ 独立地为 C₁₋₂₀-烷基、C₆₋₂₀-芳基或三(C₁₋₂₀-烷基)甲硅烷基-残基, 例如三甲基甲硅烷基-。

Cp 优选表示如上述定义的任选被取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基或茚基。Cp 基团还可以具有包含 3-7 个原子(例如 4、5 或 6 个原子)的稠合环, 该环可以为芳环、饱和环或部分饱和的环, 例如苯并茚基 (如 4,5-苯并

茚基)。在高度优选的实施方案中, Cp 表示环戊二烯基。

在本发明的优选实施方案中, Cp 基团保持不被取代, 或者独立地具有如上所述的 1、2、3、4 或 5 个取代基, 更优选具有 1、2、3 或 4 个取代基, 例如具有 1 个或 2 个取代基。优选的取代基包括 C₁₋₂₀-烷基或 -OSi(C₁₋₂₀-烃基)₃。

特别优选 Cp 基团带有 1-5 个 C₁₋₆-烷基取代基如甲基、乙基、异丙基或正丁基, 或者 -OSi(C₁₋₂₀-烷基)₃ 例如 -OSi 二甲基叔丁基。

Cp"基团优选 Cp 基团带有 1-5 个(例如 2 或 3 个)C₁₋₆-烷基取代基, 例如甲基、乙基、异丙基或正丁基。如果存在两个取代基, 优选它们位于相邻的碳原子上。当存在三个取代基时, 优选的取代模式在不存在桥时为 1、2、4, 或者对于桥连的环戊二烯基(桥结合在 1-位)为 2、3、5。

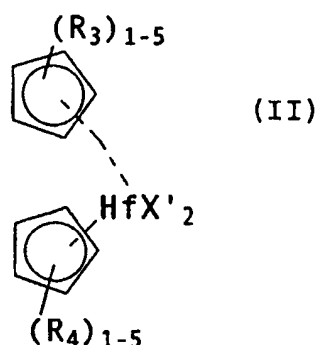
下标 n 优选为 0 或 1, 即茂金属是桥连的或未桥连的。Cp 基团之间的桥应该优选介于 Cp 和 Cp"环上的 1-位之间。

在存在时, R 的优选选择为亚甲基、1,2-亚乙基(ethylene)或甲硅烷基桥, 其中甲硅烷基如上所定义可以被取代。优选的甲硅烷基桥是 =SiR¹₂, 其中每个 R¹ 独立地为 C₁₋₆-烷基、(三-C₁₋₆-烷基甲硅烷氧基)、(三-C₁₋₆-烷基甲硅烷基)或 C₆₋₁₀ 芳基, 例如 (二甲基)Si =、(三甲基甲硅烷基甲基)Si = 或 (甲基苯基)Si =。在存在时, 最优选 R 为二甲基甲硅烷基或亚乙基桥。但是优选茂金属是未桥连的。因此, 合适的茂金属包括双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)Zr 二苄基, 双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)Zr(CH₂SiMe₃)₂。

M 优选为 Ti、Zr 或 Hf, 特别优选 Hf。

优选每个 Y 独立地选自 C₆₋₂₀-芳基、NR'₂、-SiR'₃ 或 -OSiR'₃, 其中 R' 定义如上。最优选 -CH₂-Y 是苄基或 -CH₂-SiR'₃。优选的 R' 或 R" 基团是 C₁₋₆-烷基, 例如甲基、乙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或 C₆₋₁₀ 芳基。

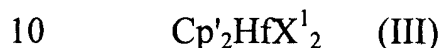
因此更优选在本发明的方法中使用的茂金属化合物具有式(II)



其中, 每个 R_3 是 C_{1-6} -烷基或甲硅烷氧基取代基(例如, 如上所述), 每个 R_4 是 C_{1-6} -烷基, 两个 X' 基团是苄基(Bz)或 $CH_2SiR'_3$, 其中 R' 如前面所定义。

在式(II) 的优选实施方案中, R_3 和 R_4 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基, 优选正丁基或正丙基, 以及在每个 Cp 环上存在 1 或 2 个取代基, 例如存在 1 个取代基。 X' 是苄基或 $CH_2SiR'_3$, 其中 R' 优选为 C_{1-6} 烷基, 特别是甲基。

本发明的许多茂金属化合物是新型的, 因此它们构成本发明的又一个方面。因此, 本发明的又一个方面提供式(III)的茂金属化合物



其中每个 Cp' 表示单或双 C_{1-6} -烷基取代的环戊二烯基, X^1 是苄基或 $CH_2SiR'_3$, 其中 R' 是 C_{1-20} -烃基。优选 R' 是 C_{1-6} -烷基, 例如甲基。

特别优选以下化合物: 双(正丁基环戊二烯基)Hf 二苄基 (bis(n-butylcyclopentadienyl)Hf dibenzyl)、双(甲基环戊二烯基)Hf 二苄基、双(1,2-二甲基环戊二烯基)Hf 二苄基、双(正丙基环戊二烯基)Hf 二苄基、双(异丙基环戊二烯基)Hf 二苄基、双(正丁基环戊二烯基)Hf(CH_2SiMe_3)₂、双(正丙基环戊二烯基)Hf(CH_2SiMe_3)₂、双(异丙基环戊二烯基)Hf(CH_2SiMe_3)₂, 所有这些构成本发明的一部分。

在上述定义中, 上面提到的单独的或作为一部分的任何烷基、链烯基或炔基残基(具有多达 20 个碳原子)可以是线性的或支化的, 优选含有多达 9 个(例如多达 6 个)碳原子。 C_{6-20} -芳基优选为苯基或萘基, 优选苯基。 C_{1-20} -烃基包括 C_{1-20} -烷基、 C_{6-20} -芳基、 C_{2-20} -链烯基或 C_{2-20} -炔基。卤素指 F、Cl、Br 或 I, 优选 Cl。术语 C_{5-20} -杂芳基可以含有例如 1、2 或 3 个, 优选 1 或 2 个选自 N、O 或 S 的杂原子, 优选 N(例如吡啶基)。桥连茂金属可以以外消旋或内消旋的形式或其混合物存在, 并且可以使用本领域已知的常规技术进行分离。

本发明的再一个方面提供式(III)的茂金属作为烯烃聚合催化剂的用途。

可以根据从文献中获知的方法或类似方法来制备本发明的茂金属, 并且该制备在本领域技术人员的技能范围内。因此, 该制备可参见例如 EP-A-129368, 其中金属原子具有 $-NR''_2$ 配体的化合物的实例可参见 WO-A-9856831 和 WO-A-0034341。所述制备还可参见例如 EP-A-260130、

WO-A-9728170、WO-A-9846616、WO-A-9849208、WO-A-9912981、
WO-A-9919335、EP-A-836608、WO-A-9856831、WO-A-00/34341、
EP-A-423101 和 EP-A-537130。

通常使用茂金属前催化剂作为催化剂体系的一部分，该催化剂体系还
5 包括离子助催化剂或催化剂活化剂(本文通常称为助催化剂)。

铝氧烷是本领域熟知的，可以通过常规方法来制备。通常，使用最广
的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)，它是一种其中 R 基团是甲基的铝氧烷化合
物。对于具有更高级烷基的铝氧烷，可以提到六异丁基铝氧烷(HIBAO)。

如上所述，本发明的烯烃聚合催化剂体系包括：(i)由式(I)的金属化化
10 合物形成的前催化剂和(ii)助催化剂。助催化剂化合物优选为铝氧烷，最优
选为 MAO、异丁基铝氧烷，例如 TIBAO (四异丁基铝氧烷)或 HIBAO (六异
丁基铝氧烷)。可以分别或一起将茂金属前催化剂和助催化剂引入聚合反应
器中，或者，更优选将它们预反应并将其反应产物引入聚合反应器中。

在需要时，前催化剂、前催化剂/助催化剂混合物或者前催化剂/助催化
15 剂反应产物可以以非负载形式使用，或者可以与其它形成催化剂的成分一
起固化并这样使用。或者，可以将茂金属前催化剂或其与助催化剂的反应
产物以负载形式(例如，浸渍(impregnated)在多孔粒状载体中)引入聚合反应
器中。

粒状载体材料可以是有机材料或无机材料，例如，有机聚合物或准金
20 属氧化物如硅石、氧化铝、氧化钛或氧化锆，或者混合氧化物如硅石-氧化
铝、硅石-氧化钛，特别是硅石、氧化铝或硅石-氧化铝。

优选载体是多孔材料，从而例如使用类似于 WO94/14856 (Mobil)、
WO95/12622 (Borealis)、WO96/32923 (Borealis)和 WO96/00243 (Exxon)中描
述的方法，可以将茂金属装填在载体的孔中。颗粒尺寸不是关键的，但优
25 选为 5-200 μm ，更优选 20-80 μm 。

如果需要，还可以以例如以本领域公知的方式使用其它形成催化剂的
成分，例如其他活化剂。

当使用有机铝烷基化试剂时，优选用量足以提供装填量至少 0.1 mmol
Al/g 载体，特别地至少 0.5 mmol Al/g 载体，更特别地至少 0.7 mmol Al/g 载
30 体，更优选至少 1.4 mmol Al/g 载体，进一步优选 2-3 mmol Al/g 载体。当载
体的表面积特别大时，将需要较大的铝装填量。因此，表面积为 300-400 m^2/g

的载体的特别优选的铝装填量为 0.5-3 mmolAl/g 载体, 而对于表面积为 700-800 m²/g 的载体, 该特别优选的范围将更低。

优选将活性金属(即前催化剂的金属)装载在载体材料上, 相对于载体材料的干重, 金属重量为 0.1-4%, 优选为 0.1-1.0%, 特别为 0.1-0.5%。

- 5 茂金属化合物和助催化剂的使用和用量不超出技术人员的技能范围。采用的量可以根据特定的装填条件而变化, 且可以以技术人员熟知的方式进行选择。

当使用铝氧烷或硼活化剂时, 助催化剂和茂金属的摩尔比为 0.1: 1 至 10000: 1, 尤其为 1: 1 至 50: 1, 特别为 1: 2 至 30: 1。更具体地, 当使用铝
10 氧烷助催化剂时, 则对于无载体催化剂, 铝: 茂金属(M)的摩尔比合适地为 2: 1 至 10000: 1, 优选为 50: 1 至 1000: 1。当催化剂被负载时, Al: M 的摩尔比合适地为 2: 1 至 10000: 1, 优选为 50: 1 至 400: 1。

在需要时, 所述催化剂可以在主要聚合步骤之前进行预聚合。

以本发明的方法聚合的烯烃优选乙烯或 α -烯烃或乙烯和 α -烯烃的混合
15 物或 α -烯烃的混合物, 例如 C₂₋₂₀ 烯烃, 如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯等。以本发明的方法聚合的烯烃可以包括含有不饱和可聚合基团的任何化合物。这样, 在含有低级烯烃如 C₂₋₅-烯烃的共聚单体混合物中可以包含例如不饱和化合物, 如 C₆₋₂₀-烯烃(包括环状和多环烯烃(如降冰片烯))和多烯, 尤其是 C₆₋₂₀ 二烯。二烯烃(即二烯)适用于将长链分支
20 引入所得的聚合物中。该二烯的实例包括线性二烯如 1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯, 等等。

在最优选的实施方案中, 由本发明的方法制备的聚合物是乙烯均聚物或乙烯与 C₃₋₈- α -烯烃(如丙烯、1-丁烯或 1-己烯)的共聚物。

可以将共聚单体加入到本发明的方法使用的一个或多个反应器中, 在
25 采用两个或多个反应器时, 可以在每个反应器中使用不同的共聚单体。

通常, 在制备的聚合物为均聚物时, 优选聚乙烯或聚丙烯。当制备的聚合物为共聚物时, 同样优选乙烯或丙烯的共聚物, 其中乙烯或丙烯构成余下单体的(数量上, 更优选重量上)主要部分。通常加入共聚单体, 如 C₄₋₆ 链烯烃, 以提供聚合物产物的机械强度。

30 通常茂金属催化剂产生相对窄分子量分布的聚合物; 然而, 如果需要, 在聚合过程中可以改变单体/单体混合物的性质和聚合条件, 以在最终聚合

物产物中产生宽的双峰或多峰分子量分布(MWD)。在这种宽 MWD 产物中,较高分子量的组分有助于提高最终产品的强度,而较低分子量的组分有助于提高产品的可加工性,例如使得产品能够用于例如制备管道(tube)、管路(pipe)、容器等的挤出和吹塑过程。

- 5 本发明的聚合方法包含至少一步可在环管反应器或搅拌釜反应器中进行的淤浆相聚合。本发明的方法还可以包括其他聚合步骤例如预聚合步骤,其他淤浆聚合步骤或气相聚合步骤。

本发明方法中的聚合可以利用常规聚合技术(例如气相、溶液相、淤浆或本体聚合)在一个或多个(例如 1、2 或 3)聚合反应器中进行。

- 10 在最优选的实施方案中,本发明的方法包含至少两个反应阶段,第一淤浆相阶段和接下来的连续的气相聚合阶段。该方法合适地在环管反应器中进行,然后在气相反应器中进行。优选连续进行该方法并使用闪蒸步骤(flash step)将聚合物和催化剂从环管反应器送至气相反应器。另外,在本发明的范围内可以使用其它气相反应器,也就是说,方法包括淤浆相聚合和
- 15 接下来的两步气相聚合。

在另一个优选实施方案中,分隔(split)淤浆相和气相,使得淤浆相对气相的聚合物的重量比为 60:40 至 40:60。

- 对于淤浆反应器,反应温度通常为 60~110℃(例如 85~110℃),反应器的压力通常为 5~80 巴(例如 50~65 巴),停留时间通常为 0.3~5 小时(例如 0.5~2 小时)。使用的稀释剂通常是沸点为-70~+100℃的脂肪烃。在这些反应器中,如果需要,聚合可以在超临界条件下进行。
- 20

对于气相反应器,采用的反应温度通常为 60~115℃(例如 70~110℃),反应器的压力通常为 10~25 巴,停留时间通常为 1~8 小时。和单体(例如乙烯)一起使用的气体通常为非反应性气体例如氮气或低沸点烃例如丙烷。

- 25 气相聚合可以以本领域熟知的气相压缩模式(gas phase condensed mode)运行。

通常,催化剂的用量取决于催化剂的性质、反应器类型和条件,以及聚合物产品需要的性质。可以使用常规的催化剂量,例如在本文中提到的出版物中所描述的。如本领域已知的,可以使用氢气。

- 30 在此引入本文提到的所有出版物作为参考。本发明将参考下面的非限制性实施例阐述本发明。

实验数据

实验部分:

所有原料都是商业上可获得的。

5 聚合程序 1

在 2L 反应器中进行单模式操作(Unimodal runs)。分批加入共聚单体且不使用氢气。

表 1 聚合程序 1

步骤	操作
1	向反应器中加入 600 mL 异丁烷
2	通过用 600mL 异丁烷冲洗, 加入来自进料容器的催化剂, 在 100 rpm 下搅拌
3	加热至 80℃(30min), 在 200 rpm 下搅拌
4	采用乙烯(连续输入乙烯)分批加入共聚单体 30ml
5	使用乙烯调节反应器中的目标压力
6	设定搅拌速度为 400 rpm

10 聚合程序 2

在 5.2 L 反应器中进行双模式(bimodal)聚合。连续加入共聚单体和氢气。

表 2 聚合程序 2

操作步骤

1. 向反应器中加入 1750 ml 异丁烷
- 15 2. 通过用 1750 ml 异丁烷冲洗, 加入来自进料容器的催化剂
3. 加热至 + 85℃, 在 200 rpm 下搅拌
4. 设定共聚单体和氢气的数量, 用所需的乙烯/共聚单体/氢气组合物清洗预混室
5. 设定搅拌速度为 400 rpm
- 20 6. 使用乙烯调节反应器中的目标压力
7. 连续淤浆聚合直到消耗掉需要的乙烯量
8. 停止聚合并闪蒸燃烧异丁烷, 设定新的乙烯/共聚单体/氢气组合物并清洗

9. 加入氮气代替异丁烷, 在 800 rpm 下搅拌, 温度为 80°C

10. 开始气相聚合并持续至达到所需的分隔

实施例 1; 化合物 1 的制备

5 通过使用苄基钾苄基化(n-BuCp)₂HfCl₂

苄基钾的合成

将 200 mmol (23.1g) t-BuOK⁽¹⁾溶解于 250 ml 甲苯中。在 1.5 小时期间加入 86 ml n-BuLi⁽²⁾(2.32 mol/L)。混合物从白色变为红色。将混合物搅拌 2.5 天。过滤并用甲苯(5 × 100 ml)和戊烷(50 ml)洗涤, 得到 21.7g 苄基钾, 为砖红色、不溶于甲苯的固体。产率为 83%。

⁽¹⁾ 叔丁醇钾, Fluka 60100, 97%, CAS 865-47-4, mp 256-258°C

⁽²⁾ 正丁基锂, ~ 2.5 M 己烷溶液, Aldrich 23,070-7, d 0.693, CAS 109-72-8

¹H-NMR, 在 THF-d₈ 中, δ (ppm): 6.01 (m, 2H), 5.10 (d, 2H), 4.68 (t, 1H), 2.22 (s, 2H)。化学位移参照在 3.60 ppm 处的溶剂峰。¹³C-NMR 在 THF-d₈ 中, δ (ppm): 152.3, 129.4, 110.1, 94.3, 51.6。化学位移参照在 66.50 ppm 处的溶剂峰 (中间的峰)。

(n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ 的合成

6.87 mmol (3.38g) (n-BuCp)₂HfCl₂ (Witco TA2823)和 150 ml 甲苯在 20 °C 下混合得到棕灰色(brown-grey)溶液。在 0°C 下将 13.74 mmol (1.79 g) 苄基钾以固体形式在 10 分钟期间加入至该溶液中。移除冷却浴并在 20°C 下搅拌混合物 3 小时。减压除去溶剂, 残留物用 3 × 30 ml 戊烷萃取。从合并的戊烷溶液中除去溶剂, 得到 3.86 g (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂, 为黄色液体。产率为 93%。

¹H-NMR, 在甲苯-d₈ 中, δ (ppm): 7.44 (t, 4H), 7.11 (d, 4H), 7.08 (t, 2H), 5.75 (m, 4H), 5.67 (m, 4H), 2.33 (t, 4H), 1.77 (s, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.07 (t, 6H)。化学位移参照在 2.30 ppm 处的溶剂峰 (中间的峰)。¹³C-NMR, 在甲苯-d₈ 中, δ (ppm): 152.7, 137.5, 128, 126.8, 121.6, 112.7, 110.5, 65.3, 34.5, 29.7, 22.8, 14.1。化学位移参照在 20.46 ppm 处的溶剂峰 (中间的峰)。元素分析: C 63.57% (计算值 63.72), H 6.79% (计算值 6.68), Hf 29.78% (计算值 29.59), K < 0.1% (计算值 0)。

实施例 2; 化合物 2 的制备

(n-BuCp)₂Hf(CH₂SiMe₃)₂ 的合成

将 6.87 mmol (3.38g)(n-BuCp)₂HfCl₂ (Witco TA2823)和 150 ml 甲苯在 20℃下混合。在 0℃下, 在 1 分钟以上向该灰绿色溶液中加入 13.75 mmol
5 (22.5 ml, 0.61 M) 三甲基甲硅烷基甲基锂的戊烷(Fluka 92972)溶液。移除冷却浴并在 20℃下搅拌反应混合物 5 小时。减压除去溶剂, 残留物用戊烷萃取, 得到 4.07 g 纯态的(n-BuCp)₂Hf(CH₂SiMe₃)₂, 为可溶于戊烷的浅褐色固体。产率为 99%。

测量值: C, 52.13; H, 7.99; Hf, 30.22; Si, 9.24, C₂₆H₄₈HfSi₂ 的计
10 算值 C, 52.46; H, 8.13; Hf, 29.98; Si, 9.44. ¹H-NMR (CDCl₃) δ 5.97 (m, 4H, Cp-H), 5.67 (m, 4H, Cp-H), 2.51 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.59 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.39 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.93 (t, 6H, -CH₂CH₂CH₂CH₃), -0.03 (s, 18H, SiMe), -0.50 (s, 4H, Hf-CH₂-)。化学位移参照在 7.25 ppm 处的溶剂峰(solvent signal)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ 126.11 (Cq),
15 111.18 (芳族 C-H), 105.68 (芳族 C-H), 44.60 (Hf-CH₂-), 34.18 (-CH₂CH₂CH₂CH₃), 30.01(-CH₂CH₂CH₂CH₃), 22.45 (-CH₂CH₂CH₂CH₃), 13.89 (-CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.69 (SiMe)。化学位移参照在 77.00 ppm 处的溶剂峰。

实施例 3; 催化剂 1 的制备

制备 467 g n-Bu-Cp₂HfCl₂ 和 37.8 kg 30wt% MAO 在甲苯中的络合物溶液。预接触时间为 70 分钟。将制备的络合物溶液慢慢加到 30 kg 活化硅石
20 SP9-391 (Grace 硅石载体)上。在 24℃下接触时间为 3h。在 50℃下用氮气驱气干燥 3h。制备待用的催化剂具有: Al/Hf=200 mol/mol; Hf 0.40wt%。

实施例 4; 催化剂 2 的制备

制备 6 ml 甲苯、152.6 mg n-Bu-Cp₂HfCl₂ 和 13.75 ml 30wt% MAO 在甲
25 苯中的络合物溶液。预接触时间为 70 分钟。将制备的络合物溶液慢慢加到 10.0551g 活化硅石 SP9-393A (Grace 硅石载体)上。在 24℃下接触时间为 3h。在 50℃下用氮气驱气干燥 3h。制备待用的催化剂具有: Al/Hf=200 mol/mol; Hf 0.40wt%。

实施例 5; 催化剂 3 的制备

30 制备 0.13 ml 甲苯、66 mg n-Bu-Cp₂HfBz₂ 和 4.83 ml 30wt% MAO 在甲
苯中的络合物溶液。预接触时间为 70 分钟。将制备的络合物溶液慢慢加到

1.9989 g 活化硅石 SP9-391 (Grace 硅石载体)上。在 24℃ 下接触时间为 3h。在 50℃ 下用氮气驱气干燥 3h。制备待用的催化剂具有: Al/Hf=200 mol/mol; Hf 0.40wt%。

实施例 6; 催化剂 4 的制备

- 5 制备 0.11 ml 甲苯、60.3 mg n-Bu-Cp₂HfBz₂ 和 4.43 ml 30wt% MAO 在甲苯中的络合物溶液。预接触时间为 70 分钟。将制备的络合物溶液慢慢加到 1.9989 g 活化硅石 SP9-393A (Grace 硅石载体)上。制备待用的催化剂具有: Al/Hf=200 mol/mol; Hf 0.40wt%。

实施例 7; 催化剂 5 的制备

- 10 制备 0.08 ml 甲苯、45.9 mg (nBuCp)₂Hf(CH₂SiMe₃)₂ 和 3.42 ml 30wt% MAO 在甲苯中的络合物溶液。预接触时间为 60 分钟。将制备的络合物溶液慢慢加到 1.043 g 活化硅石 SP9-393 (Grace 硅石载体)上。在 24℃ 下接触时间为 3h。在 50℃ 下用氮气驱气干燥 2h。制备待用的催化剂具有: Al/Hf=200 mol/mol; Hf 0.40wt%。

- 15 实施例 8 (比较)

使用 183.5 mg 实施例 3 制备的催化剂, 根据表 1 所示的聚合程序进行聚合反应。得到的聚合物为 248 g。

实施例 9 (比较)

- 20 使用 146.8 mg 实施例 4 制备的催化剂, 根据表 1 所示的聚合程序进行聚合反应。得到的聚合物为 197 g。

实施例 10 (比较)

根据表 2 所示的聚合程序, 通过使用 236 mg 实施例 3 制备的催化剂和实施步骤 1-7 而进行聚合反应。得到的聚合物为 801 g。

实施例 11 (比较)

- 25 根据表 2 所示的聚合程序, 通过使用 560 mg 实施例 3 制备的催化剂和实施所有步骤而进行聚合反应。得到的聚合物为 881 g。

实施例 12

使用 197.3 mg 实施例 5 制备的催化剂, 根据表 1 所示的聚合程序进行聚合反应。得到的聚合物为 364 g。

- 30 实施例 13

使用 174.6 mg 实施例 7 制备的催化剂, 根据表 1 所示的聚合程序进行

聚合反应。得到的聚合物为 281 g。

实施例 14

根据表 2 所示的聚合程序, 通过使用 210 mg 实施例 5 制备的催化剂和
实施步骤 1-7 而进行聚合反应。得到的聚合物为 888 g。

5 实施例 15

根据表 2 所示的聚合程序, 通过使用 220 mg 实施例 6 制备的催化剂和
实施步骤 1-7 而进行聚合反应。得到的聚合物为 868 g。

实施例 16

根据表 2 所示的聚合程序, 通过使用 352 mg 实施例 6 制备的催化剂和
10 实施所有步骤而进行聚合反应。得到的聚合物为 930 g。

实施例 17

根据表 2 所示的聚合程序, 通过使用 504 mg 实施例 7 制备的催化剂和
实施所有步骤而进行聚合反应。得到的聚合物为 1019 g。

实施例的总结

15 表 3 单模式聚合(聚合程序 1)的聚合活性

实施	目的	Kg PE/g cat h ⁻¹
实施例 8(比较)	(nBuCp) ₂ HfCl ₂ , 具有 SP9-391 载体	1.31
实施例 9(比较)	(nBuCp) ₂ HfCl ₂ , 具有 SP9-393A 载体	1.34
实施例 12	(nBuCp) ₂ Hf(CH ₂ Ph) ₂ , 具有 SP9-391	1.84
实施例 17	(nBuCp) ₂ Hf(CH ₂ SiMe ₃) ₂ , 具有 SP9-393A	1.61

单模式测试, 2L 反应器, 温度 + 80 °C, 1-己烯 30 mL, 进行时间 60 分钟, 乙烯分压 p(C₂) 5 巴, p(总)=17 巴, 无 H₂。

表 4 双模式聚合(聚合程序 2)的聚合活性

实施	目的	模式	产量 kg/g	回路 t min	GP t min
实施例 10, 比较	(nBuCp) ₂ HfCl ₂ *	淤浆	3.4	26	
实施例 14	(nBuCp) ₂ Hf(CH ₂ Ph) ₂ *		4.2	161	
实施例 16	(nBuCp) ₂ Hf(CH ₂ Ph) ₂ **		3.9	183	
实施例 11, 比较	(nBuCp) ₂ HfCl ₂ *	双模式	1.6	26	162
实施例 16,	(nBuCp) ₂ Hf(CH ₂ Ph) ₂ **	分隔 40/60	2.6	35	180

比较					
实施例 17	(nBuCp) ₂ Hf(CH ₂ SiMe ₃)**	40/60	2.0	22	150

* 具有 SP9-391 载体

** 具有 SP9-393 载体

5.2 L PMC 反应器, 淤浆温度 85℃/气相温度 80℃, p(总)=21, p(C₂)=7,
H₂/C₂=3.2/0 mol/kmol, C₆/C₂=56/59 mol/kmol

5 从上述结果可以清楚地看到, 相比于二氯化物类似物,
(nBuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ 催化剂体系引起活性和产量增加。