

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480017327.4

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100362023C

[22] 申请日 2004.6.8

[21] 申请号 200480017327.4

[30] 优先权

[32] 2003.6.20 [33] US [31] 10/600,038

[86] 国际申请 PCT/US2004/018240 2004.6.8

[87] 国际公布 WO2004/113397 英 2004.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.20

[73] 专利权人 伊奎斯塔化学有限公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 王哨天

[56] 参考文献

US20030050413A1 2003.3.13

WO 03008496A1 2003.1.30

US6207606B1 2001.3.27

US6541413B1 2003.4.1

US6559251B1 2003.5.6

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

烯烃聚合的多催化剂体系

[57] 摘要

公开一种多催化剂体系。催化剂体系包括催化剂 A 和催化剂 B。催化剂 A 包括负载型桥联茚并吡啶基过渡金属配合物而催化剂 B 包括负载型非桥联茚并吡啶基过渡金属配合物。本发明的催化剂体系能生产具有双峰或多峰分子量分布的聚烯烃。

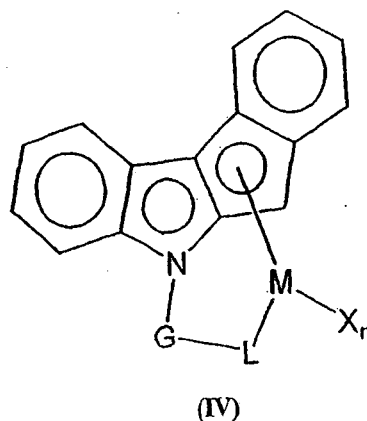
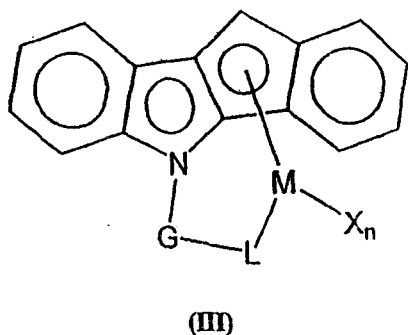
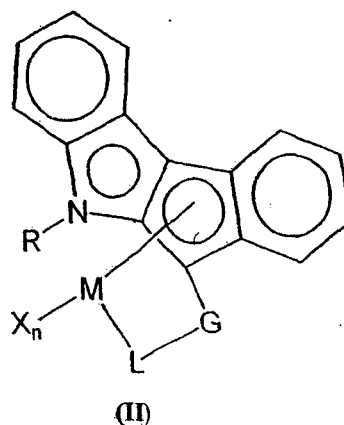
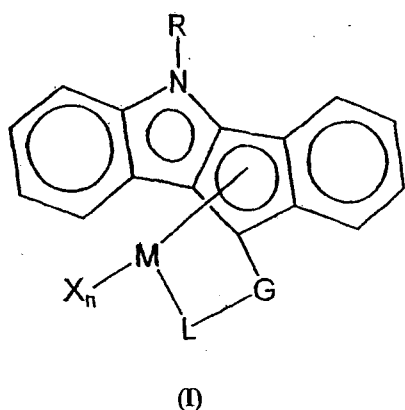
1. 一种多催化剂体系, 包括

(a) 催化剂 A, 负载型桥联茚并吡咯基过渡金属配合物; 和

(b) 催化剂 B, 负载型非桥联茚并吡咯基过渡金属配合物;

其中 A 和 B 是分开负载的。

2. 权利要求 1 的催化剂体系, 其中催化剂 A 的配合物具有通式 I、II、III 或 IV 的结构:



其中 M 是过渡金属, G 是桥联基, L 是一个共价连接到 G 和 M 的配体, R 选自烷基、芳基、芳烷基、硼烷基和甲硅烷基, X 选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤素、二烷基氨基和甲硅烷氧基, n 为能使 M 饱和的价键数, 其余环原子的一或多个可任选独立地被烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、甲硅烷基、卤素、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、硝基、二烷基氨基或二芳基氨基取代。

3. 权利要求2的催化剂体系, 其中L选自环戊二烯基、茚基、芴基、硼杂芳基、吡咯基、唑硼啉基、喹啉基、茚并吡啶基、膦亚胺和烷基氨基。

4. 权利要求2的催化剂体系, 其中G选自二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基、亚异丙基和二苯基亚甲基。

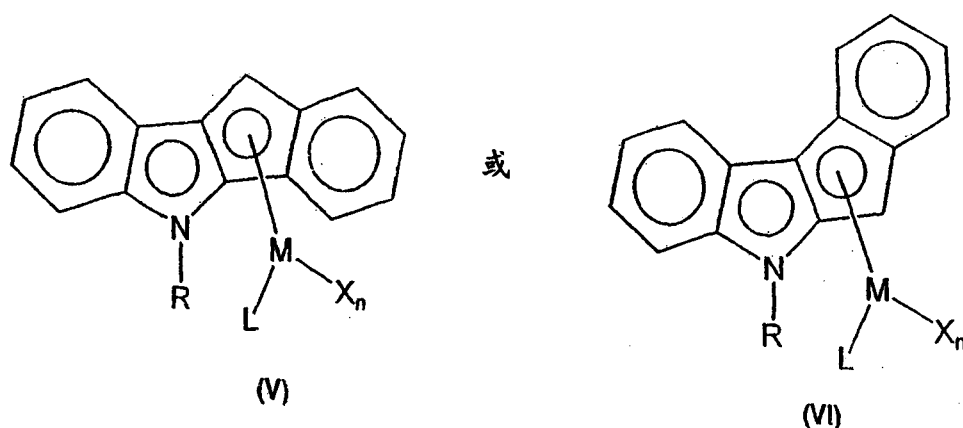
5. 权利要求2的催化剂体系, 其中桥联配合物具有通式I或II的结构且其中M是4族过渡金属, L是烷基氨基, 且G是二烷基甲硅烷基。

6. 权利要求5的催化剂体系, 其中M是Ti或Zr, L是叔丁基氨基, G是二甲基甲硅烷基, 和X是卤素或烷基。

7. 权利要求2的催化剂体系, 其中桥联配合物具有通式III或IV的结构且其中M是4族过渡金属, L是烷基氨基, 且G是二烷基甲硅烷基。

8. 权利要求7的催化剂体系, 其中M是Ti或Zr, L是叔丁基氨基, G是二甲基甲硅烷基, 和X是卤素或烷基。

9. 权利要求1的催化剂体系, 其中催化剂B的非桥联配合物具有如下通式的结构:



其中R选自烷基、芳基、芳烷基、硼烷基和甲硅烷基, M是4-6族过渡金属, L选自取代或未取代的环戊二烯基、茚基、芴基、硼杂芳基、吡咯基、唑硼啉基、喹啉基、茚并吡啶基和膦亚胺, X选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤素、二烷基氨基和甲硅烷氧基, n为能使M饱和的价键数, 其余环原子的一或多个可任选独立地被烷基、芳基、芳烷基、

烷芳基、甲硅烷基、卤素、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、硝基、二烷基氨基或二芳基氨基取代。

10. 权利要求 9 的催化剂体系，其中 R 是甲基，L 是环戊二烯基，M 是 Zr，X 是氯，且 n 是 2。

11. 权利要求 1 的催化剂体系，其中催化剂 A 进一步包括一种活化剂，该活化剂选自铝氧烷、烷基铝、烷基铝卤化物、硼或铝的阴离子化合物、三烷基硼和三芳基硼化合物以及它们的混合物。

12. 权利要求 11 的催化剂体系，其中活化剂是一种铝氧烷。

13. 权利要求 1 的催化剂体系，其中催化剂 B 进一步包括一种活化剂，该活化剂选自铝氧烷、烷基铝、烷基铝卤化物、硼或铝的阴离子化合物、三烷基硼和三芳基硼化合物以及它们的混合物。

14. 权利要求 13 的催化剂体系，其中活化剂是一种铝氧烷。

15. 权利要求 1 的催化剂体系，其中催化剂 A 和催化剂 B 中的载体是氧化硅。

16. 一种方法，包括在权利要求 1 的催化剂体系存在下将 α -烯烃聚合的步骤。

17. 权利要求 16 的方法，所述方法生产具有双峰或多峰分子量分布的聚烯烃。

18. 权利要求 16 的催化剂体系，其中 α -烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯以及它们的混合物。

烯烃聚合的多催化剂体系

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合的多催化剂体系。更具体地说，本发明涉及一种包括负载型桥联茚并吡咯基金属配合物和负载型非桥联茚并吡咯基金属配合物的多催化剂体系。

背景技术

单中心聚烯烃具有窄分子量分布和均匀的组成分布（即共聚单体重复单元沿聚合物链均匀分布）。窄分子量分布与均匀组成分布相结合是单中心聚烯烃与由 Ziegler 或铬催化剂制成的传统聚烯烃的区别。较之 Ziegler 聚烯烃，单中心聚烯烃在抗冲击性能、拉伸强度和光学性能方面有所改进。

但是，分子量分布的均匀性会导致单中心聚烯烃热加工性能的降低。在 Ziegler 常用的条件下很难加工。可加工性的降低限制了单中心聚烯烃的发展，因为改变加工条件需要很大投资。因此，非常期望能制备既具有单中心催化剂所提供的改进物理性能又能呈现类似于传统聚烯烃加工特性的聚烯烃。

达到此目的的一条途经是使用混合催化剂体系。例如，US5747594 提及一种两段聚合法。在第一阶段，用单中心催化剂使乙烯与高级 α -烯烃聚合，第二阶段使用 Ziegler 催化剂继续聚合。因此，产物是单中心聚烯烃与 Ziegler 聚烯烃的混合物。两种聚合物的分子量和组成不同而得到热加工性能得到改进的产物。另外，美国专利 6127484 提及一种多反应区的方法，是在第一反应区使用单中心催化剂而在后一反应区使用 Ziegler 催化剂。

另一方法是采用一种单中心催化剂在两个不同聚合反应区中以不同活化剂进行操作。例如，在一个反应区使用铝氧烷而在另一反应区

使用离子型活化剂。使用不同活化剂导致在不同反应区制备的聚合物具有不同的分子量，如此组合的聚烯烃具有宽的分子量分布和改进的加工性能，参见美国专利 6372864。

但是，使用混合催化剂或活化剂通常会同时存在操作问题。两种不同催化剂或活化剂可能会彼此干扰。例如，Ziegler 催化剂常用的有机铝化合物会使单中心催化剂中毒。因此，当使用两种互不相容的催化剂体系时会发生催化剂失活的情况。催化剂失活会使成本上升且使情况变得复杂。例如参见美国专利 5371053 和 5442019。

总之，需要一种新的催化剂体系。理想的情况是该催化剂体系能生产双峰或多峰分子量分布的聚烯烃。理想的情况是该催化剂体系能以单段或单反应器工艺来生产双峰或多峰聚烯烃。

发明内容

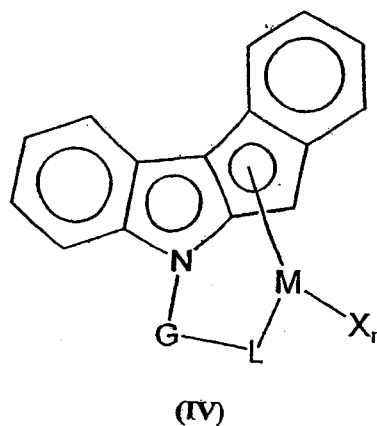
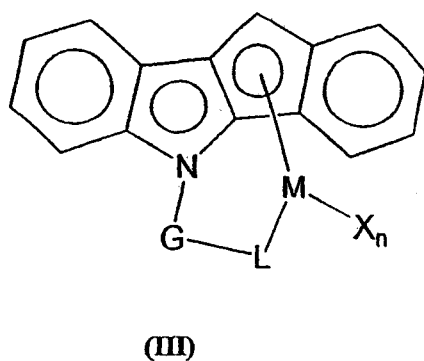
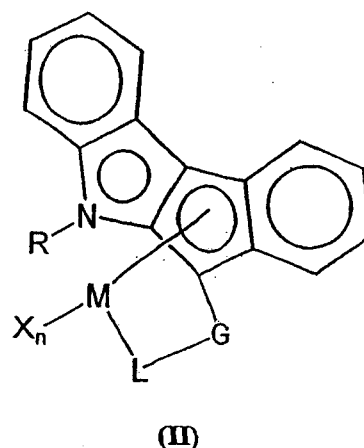
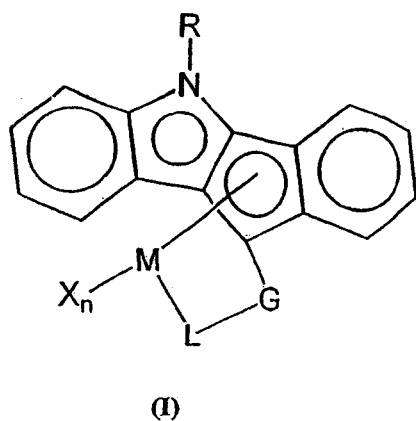
本发明是一种多催化剂体系。本催化剂体系包括催化剂 A 和催化剂 B。催化剂 A 包括桥联茛苳并吡啶基过渡金属配合物而催化剂 B 包括非桥联茛苳并吡啶基过渡金属配合物，催化剂 A 和催化剂 B 都是负载型的。

本发明的催化剂体系能在无需采用多段或多反应区工艺的条件下生产具有双峰或多峰分子量分布的聚烯烃。与已知的含两种不相容催化剂（如 Ziegler 催化剂和单中心催化剂）的多催化剂体系不同的是，本发明的催化剂体系因催化剂 A 与催化剂 B 相容所以不会发生操作不便的问题。并且，由于催化剂 A 和催化剂 B 都是单中心催化剂，因此所生产的聚烯烃仍为单中心聚烯烃，同时由于其双峰或多峰分子量分布而具有改进的热加工性能。

具体实施方式

本发明的催化剂体系包括催化剂 A 和催化剂 B。

催化剂 A 包括一种桥联茛苳并吡啶基过渡金属配合物。优选桥联配合物具有通式 I、II、III 或 IV 的结构：



M是过渡金属，优选M是4族过渡金属，更优选M是Zr或Ti。

G是桥基，优选自二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基、亚异丙基和二苯基亚甲基等。更优选G选自二甲基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基和亚异丙基。

L是一个共价连接G和M的配体。优选L选自环戊二烯基、茚基、芴基、硼杂芳基(boraarys)、吡咯基、唑硼啉基(azaborolinyis)、喹啉基、茚并吡啶基、膦亚胺和烷氨基。

R可选自烷基、芳基、芳烷基、硼烷基和甲硅烷基。优选R包括甲基和二甲基甲硅烷基。

X是一种不稳定配体，优选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤素、二烷基氨基和甲硅烷氧基，n为能使M价键饱和的配体X的数量。

任选桥联配合物其余环原子的一或多个可独立被取代。适宜的取代基包括烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、甲硅烷基、卤素、烷氧基、

芳氧基、甲硅烷氧基、硝基、二烷基氨基、二芳基氨基和硫醚等，以及它们的混合物。

桥联配合物要固定于载体上。载体优选是一种多孔型材料如无机氧化物和氯化物以及有机聚合物树脂。优选的无机氧化物包括 2, 3, 4, 5, 13 或 14 族元素的氧化物。优选载体包括氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锆、氯化镁和交联聚苯乙烯。最优选为氧化硅。

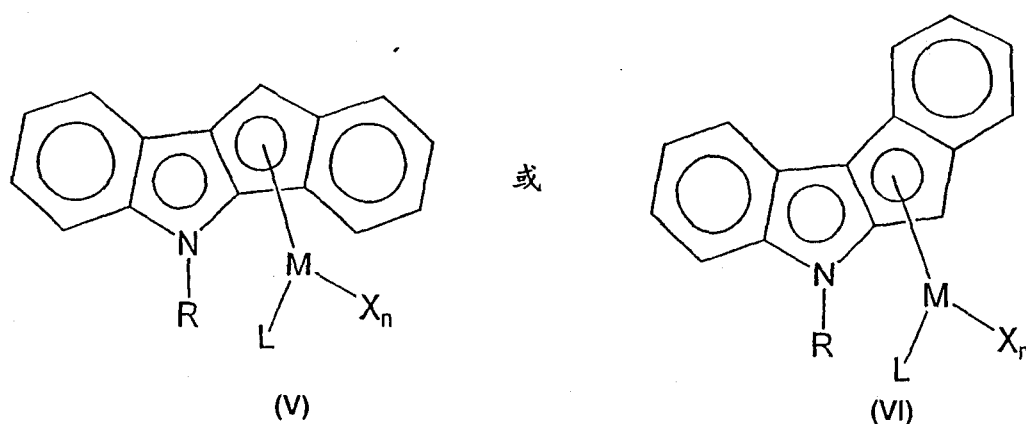
优选载体的表面积在约 2-800 m²/g 范围，优选约 50-500 m²/g。孔体积在约 0.1-4.0 ml/g 范围，平均粒径在约 10-500 μm 范围，平均孔径在约 10-1000 Å。优选用热处理法、化学改性法或并用两方法将它们改性。对于热处理法，优选将载体在 50-800 °C 下加热。更优选温度为 100-600 °C。

适宜的化学改性剂包括有机铝、有机硅、有机镁和有机硼化合物。优选有机硅和有机硼化合物如六甲基二硅氮烷和三乙基硼烷。担载单中心催化剂的适用技术是已知的，例如美国专利 6211311 讨论了担载含杂原子配体的单中心催化剂的方法。负载的配合物适用于气相和浆液聚合工艺。

任选催化剂 A 进一步包括一种活化剂。适用的活化剂包括铝氧烷、烷基铝、烷基铝卤化物、硼或铝的阴离子化合物、三烷基硼和三芳基硼化合物。实例包括甲基铝氧烷 (MAO)、聚合型 MAO (PMAO)、乙基铝氧烷、二异丁基铝氧烷、三乙基铝、二乙基氯化铝、三甲基铝、三异丁基铝、四(五氟苯基)硼酸锂、四(五氟苯基)铝酸锂、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺、四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯、三(五氟苯基)硼烷、三苯基硼烷、三正辛基硼烷等以及它们的混合物。优选的活化剂包括 MAO、PMAO 和三(五氟苯基)硼烷和四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯。

活化剂可与桥联配合物混合并将混合物固定于载体上。或者，将配合物和活化剂分别加入载体中。活化剂的常用量在 0.01-100000、优选 0.1-1000 且最优选 0.5-300 mol/mol 配合物的范围。

催化剂 B 包括一种非桥联的茚并吡啶基过渡金属配合物。优选非桥联配合物具有通式 V 或 VI 的结构：



配合物 V 和 VI 中适合的 R、M、L、X 和 n 与上文讨论的相同。配合物其余环原子的一或多个可任选被取代，适宜的取代基也如上文所讨论。

非桥联配合物要固定于载体上。适宜的载体如上文所讨论。

任选催化剂 B 进一步包括一种活化剂，适宜的活化剂如上文所讨论。

催化剂 A/催化剂 B 的比例没有严格限定。优选 A/B 重量比在 99/1-1/99 范围内。更优选该比例在 80/20-20/80 范围内。最优选该比例在 70/30-30/70 范围内。

该催化剂体系可用于 α -烯烃的聚合过程。适用的 α -烯烃包括 C₂₋₁₀ α -烯烃。例如是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯以及它们的混合物。当使用单一 α -烯烃时，生成均聚物。可通过本发明方法制备的特别令人感兴趣的均聚物包括聚乙烯和聚丙烯。当使用两种或多种烯烃时，则生成共聚物。可通过本发明方法制备的特别令人感兴趣的共聚物包括乙烯与 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或 1-辛烯的共聚物。

催化剂体系优选用于气相或浆液聚合工艺。聚合过程可以间歇或

连续方式实施。在一种方法中，聚合过程是以间歇方式实施的，优选将烯烃逐步送入分散有催化剂 A 和催化剂 B 的反应器中。在另一种方法中，聚合过程是以连续方式实施的，其中烯烃和催化剂都是连续送入反应器的且从反应器中连续取出聚合产物。

在聚合过程中可使用补加量的活化剂。适用的活化剂如上讨论。链转移剂如氢气可用来控制产物的分子量。所用氢气的分数可变动。例如，若氢气用量较少，则会生产高分子量产物。所用氢气/烯烃的摩尔比优选在 0.001/1 到 100/1 范围内。更优选氢气/烯烃的摩尔比在 0.01/1 到 10/1 范围内。

聚合过程优选在一定压力下实施。压力优选在 10-15000psi 范围、更优选在 50-1000psi 范围且最优选在 100-500psi 范围。通常压力越大，过程的产量就越高。聚合温度优选在 30-250℃ 范围、更优选在 60-100℃ 范围。

本发明能很好地生产具有双峰或多峰分子量分布的聚烯烃而无需采用多段或多反应器工艺。

下列实施例仅仅是例示本发明。本领域技术人员应能认识到在本发明精神和权利要求范围内的许多变动。

实施例 1

制备含桥联配合物 VII 的催化剂

(a) 制备茚并[1,2-b]吡啶

将 1-茚酮 (30.6g, 232mmol) 和对甲苯胍盐酸化物 (37.0g, 233mmol) 于 EtOH (350ml) 和 HCl 水溶液 (12N, 18ml) 中的混合物加热至回流 90 分钟。将混合物冷却并过滤，固体先用 EtOH (600ml) 后用 20% EtOH 水溶液 (400ml) 最后用己烷 (200ml) 洗涤。将乳白色固体真空干燥得到产物 (a) (36.5g, 72%)。

(b) 产物 (a) 的 N-甲基化反应

将产物 (a) (36.5g, 166mmol)、NaOH 水溶液 (112ml, 20M, 2.2mol)、 $C_{16}H_{33}NMe_3Br$ (0.65g, 1.78 mmol) 和甲苯 (112ml) 的混合物在室温下强

力搅拌。滴加 MeI (17.0ml, 273mmol) 的甲苯 (15ml) 溶液, 并将混合物室温下搅拌 4h 并回流 3h。冷却时形成晶体, 过滤并用冷 (-78°C) EtOH (300ml) 然后用己烷 (100ml) 洗涤。分层, 将水层用甲苯 ($2 \times 100\text{ml}$) 洗涤。合并有机层并用 Na_2SO_4 干燥并过滤。真空移出挥发物, 干燥沉淀物并与结晶产物合并 (总收率 25.7g, 66%)。

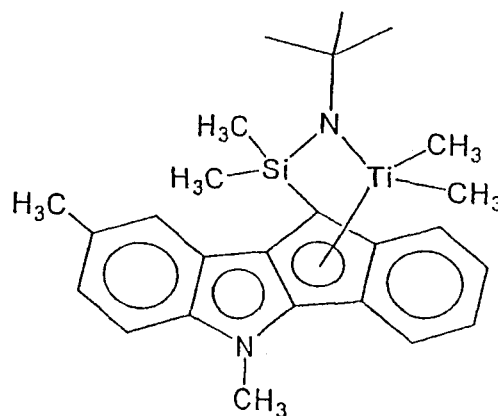
(c) 制备桥联配体

将正丁基锂 (8ml, 2.5M 的己烷溶液, 20mmol) 滴加入产物 (b) (4.66g, 21mmol) 的乙醚 (70ml) 溶液中。2 小时后将此溶液慢慢加入二氯二甲基甲硅烷 (5.20g) 的乙醚 (30ml) 溶液中。室温下搅拌 2 小时后, 将混合物过滤并蒸发处理。残留物重新溶解于乙醚 (60ml) 中, 滴加入叔丁基氨锂的乙醚溶液 (按常规方式, 由叔丁胺 (1.46g) 和正丁基锂 (8ml 的 2.5M 溶液) 制成)。将混合物搅拌 3 小时, 然后借助 Celite 过滤器进行过滤。滤液浓缩后, 用戊烷收集残留物并急冷至 -30°C 。得到桥联配体: 6g (82%)。

(d) 制备开式结构配合物

将桥联配合物 (c) (6g) 溶解于乙醚 (120ml) 中并加入正丁基锂 (2.5M 的己烷溶液 13.5ml)。室温下搅拌过夜后, 加入甲基锂 (1.4M 的乙醚溶液 24.5ml), 将混合物冷却到 -30°C 。加入二 (四氢呋喃) 四氯化钛配合物 (5.66g) 并连续搅拌 3 小时。将混合物过滤并浓缩滤液。残留物用热庚烷 ($2 \times 100\text{ml}$) 萃取。合并滤液并蒸发处理, 残留物用戊烷重结晶并冷却到 -30°C 。产物即配合物为深棕色固体。收率: 4.67g。

^1H NMR 谱与预计结构一致:



(VII)

(e) 将配合物负载于氧化硅

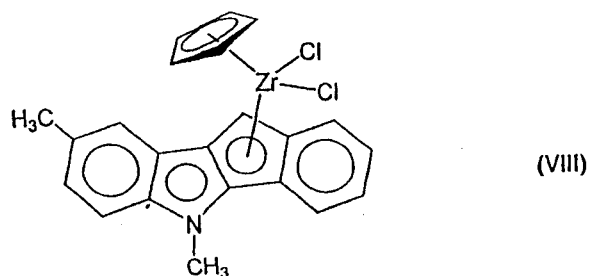
将氧化硅 (Davison G955) 于 600℃ 下煅烧 12 小时。在一个氮气氛下的手套式操作箱中, 将 30wt % 的甲基铝氧烷 (MAO) 甲苯 (2.0ml) 溶液用另外的 4.0ml 甲苯稀释, 然后与 0.037g 配合物 VII 混合形成溶液。室温充分搅拌条件下将该溶液加入到 1.30g 已煅烧的氧化硅中。加完后室温下继续搅拌 1 小时。室温下真空 (约 28.5 英寸 Hg, 2 小时) 除去挥发物。得到 1.95g 负载型催化剂。

实施例 2

制备含非桥联配合物 (VIII) 的催化剂

在一个氮气氛下的手套式操作箱中, 将按实施例 1 所述制备的 N-甲基化茚并 [1,2-b] 吡啶 (14.2g, 60.9mmol) 溶解于甲苯 (175ml) 中。室温强力搅拌条件下将正丁基锂 (38.0ml 的 2.5M 己烷溶液, 95mmol) 小心加入到所得的红色溶液中。1 小时后, 形成沉淀物。将混合物室温下放置过夜, 然后过滤并用甲苯 (100ml) 和庚烷 (200ml) 洗涤。将粘稠的产物在一个氮气氛的手套箱内干燥, 收集并真空干燥。

将上面生成的茚并 [1,2-b] 吡啶锂盐样品 (10g, 42mmol) 溶解于甲苯 (95ml) 中生成一桔黄色淤浆液。慢慢加入乙醚 (35ml) 得到橙色溶液。室温搅拌条件下经 15 分钟时间将该溶液加入到环戊二烯基三氯化锆 (11g, 42mmol) 的甲苯 (190ml) 和乙醚 (190ml) 淤浆液中。混合物又变回深红色, 室温下放置过夜。将淤浆液过滤得到一红色固体, 将其用甲苯 (200ml) 洗涤并真空干燥。配合物 VIII 的收率: 16.5g, 78%。¹H NMR 谱与预计结构一致:



将 0.019g 配合物 VIII 与 MAO 混合并按实施例 1 的步骤 (e) 所述负载于氧化硅上。

实施例 3

制备多催化剂体系

通过将 0.50g 实施例 1 制备的负载型催化剂与 0.50g 实施例 2 制备的另一种负载型催化剂混合来制成实施例 3 的多峰催化剂。

比较实施例 4

两种配合物混合后负载于氧化硅上来制备催化剂

按照实施例 1 的步骤 (e) 制成混合配合物和 MAO 负载于氧化硅的催化剂。代替单一配合物, 此例是将 0.037g 配合物 VII 和 0.019g 配合物 VIII 与稀释的 MAO 混合, 然后负载于氧化硅上。

实施例 5

用实施例 3 的多峰催化剂进行乙烯聚合反应

在一个 1L 不锈钢反应器中装入氢气(总 100 dpsig, 来自一个 10ml 的初始加压到约 650 psig H₂ 的不锈钢筒)和己烯-1 (15ml)。将三异丁基铝(1.0 M 庚烷溶液 0.5 ml, 0.5mmol)和 Stadis 脂肪胺(12mg, Akzo Nobel 的产品)的庚烷溶液(3.0ml)在注射器的一个侧臂中混合。然后将该混合物用氮气压和异丁烷(约 400ml)注入反应器中。然后将反应器用乙烯加压到 350 psig。使反应器物料于 80℃ 下达到平衡。然后将已预先装入注射器另一侧臂的实施例 3 的催化剂(0.058g)用异丁烷(85ml)和氮气压注入反应器。聚合过程进行 0.5 小时。反应器排气并收集聚合物并干燥, 得到 66.7g 聚合物。

比较实施例 6

用比较实施例 4 的单峰催化剂进行乙烯聚合反应

重复实施例 5 的聚合步骤。只是要将实施例 3 的催化剂改成实施例 4 的催化剂，得到 151.6g 聚合物。

聚合物具有单峰分子量分布。结果总结于表 1。

表 1 结果总结

实施例编号	催化剂	MI	Mn (GPC)	Mw (GPC)	Mw/Mn (GPC)	峰型 (GPC)
实施例 5	例 3	0.01	32100	510000	15.9	双峰
比较例 6	比较例 4	0.42	26500	146200	5.5	单峰