

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F110/06 C08F 4/642

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97108760.1

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1097061C

[22] 申请日 1997. 12. 19 [21] 申请号 97108760.1

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 20 [33] US [31] 770886

[73] 专利权人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 E·S·沙姆肖姆 C·鲍奇

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 用负载的茂金属催化剂提高催化剂收率

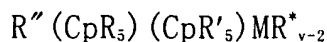
[57] 摘要

本发明提供用于提高催化剂活性和聚合物产率的催化剂和方法。本方法中所用的催化剂体系包括至少两种与含氧有机铝化合物结合的负载茂金属催化剂前体。本方法可用于聚合烯烃,较好含三个或更多碳原子的烯烃,最好是丙烯。双组分负载茂金属催化剂的催化剂活性和聚合物产率高于单负载茂金属催化剂的催化剂活性和聚合物产率。用本发明双组分负载茂金属体系制得的聚合物具有较宽的分子量分布。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种丙烯的聚合方法，其特征在于该方法由如下步骤组成：

(a) 选择两种具有如下通式的间同立构有规茂金属催化剂前体：



式中 R'' 是通过连接两个环戊二烯基环而赋予茂金属结构立构刚性的桥键， Cp 是环戊二烯基环， R 和 R' 是环戊二烯基环上的取代基，它是氢或含 1-9 个碳原子的烃基，各个 R 和 R' 可以相同或不同， (CpR_5) 和 (CpR'_5) 各不相同，而且对于 (CpR_5) ，至少对于远侧的取代基存在两侧对称性， M 是 IIIB、IVB、VB 或 VIB 族金属， R^* 是氢、卤素或含 1-20 个碳原子的烃基， v 是 M 的化合价，

其中每个茂金属催化剂前体是不同的；

(b) 将茂金属催化剂前体负载在已用含氧有机铝化合物处理过的二氧化硅上；

(c) 使载体上的茂金属催化剂与烷基铝接触，活化催化剂；

(d) 将所述的催化剂加入含有丙烯的聚合反应区中；和

(e) 回收聚合产物。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于两种茂金属前体的 (CpR_5) 是未取代的环戊二烯基环。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于两种茂金属前体的 M 是相同的。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于一种茂金属前体的 (CpR'_5) 是取代的苧基环，另一种茂金属前体的 (CpR'_5) 是未取代的苧基环。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于一种茂金属催化剂前体是二氯化亚异丙基(环戊二烯基-1-2, 7-二叔丁基苧基)合锆。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于一种茂金属催化剂前体是二氯化二苯基亚甲基(环戊二烯基-苧基)合锆。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的含氧有机铝化合物是铝氧烷。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的含氧有机铝化合物是甲基铝氧烷。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于茂金属催化剂前体的用量为 1.0-3.0% 重量。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于茂金属催化剂前体的用量为 2.0

%重量。

11. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于二氯化二苯基亚甲基(环戊二烯基-苄基)合锆的用量为 1.3-1.6%重量。

12. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于二氯化亚异丙基(环戊二烯基-1-2,7-二叔丁基苄基)合锆的用量为 0.4-0.7%重量。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的两种茂金属催化剂前体是二氯化二苯基亚甲基(环戊二烯基-苄基)合锆和二氯化亚异丙基(环戊二烯基-1-2,7-二叔丁基苄基)合锆。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于两种茂金属催化剂前体的重量比范围为 2:1-5:1。

15. 如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于 MAO/SiO₂ 比率为 1.5-3.0 克 MAO/克 SiO₂。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于 MAO/SiO₂ 比率为 2.5 克 MAO/克 SiO₂。

用负载的茂金属催化剂提高催化剂收率

本发明涉及具有更高催化剂活性和聚合物产率的烯烃(特别是丙烯)聚合催化剂和聚合方法。这种催化剂前体是具有如下通式的茂金属化合物:



式中 R'' 是通过连接两个环戊二烯基环而赋予茂金属结构立构刚性的桥键, b 为 1 或 0, 它表明是否存在桥键, Cp 是环戊二烯基环, R 和 R' 是环戊二烯基环上的取代基, 它可以是氢或含 1-9 个碳原子的烃基, 各个 R 和 R' 可以相同或不同, M 是 IIIB、IVB、VB、或 VIB 族金属, R* 是氢、卤素、含 1-20 个碳原子的烃基, v 是 M 的化合价。至少将两种茂金属化合物负载在用铝氧烷处理过的二氧化硅上。载体上的茂金属催化剂用烷基铝活化。

美国专利 4,530,914 揭示了一种至少含有两种不同茂金属的催化剂。这两种茂金属分别具有不同的聚合增长和终止速率常数。这种催化剂主要用于聚合/共聚乙烯。聚合物会具有宽或多峰值分子量分布。一般组合使用含有两种不同金属的茂金属。

美国专利 5,525,678 揭示了一种用于制造宽或双峰值分子量分布聚烯烃树脂的双金属催化剂。这种双金属催化剂是负载在用铝氧烷浸渍过的二氧化硅载体上且与非茂金属组合使用的茂金属。用烷基铝助催化剂活化催化剂。该催化剂能生产宽或双峰值分子量分布聚乙烯。

美国专利 4,939,217 揭示了一种具有多峰值分子量分布的聚烯烃的制造方法。在这种方法中, 至少使用两种在氢气存在下具有不同烯烃聚合终止速率常数的不同茂金属。

美国专利 4,937,299 揭示了用至少含两种不同茂金属的催化剂体系聚合烯烃的方法, 以制得聚乙烯和乙烯- α -烯烃共聚物的反应混合物。对于淤浆或气相聚合, 该催化剂可加以负载。

美国专利 4,701,432 揭示了一种负载在单组分载体上的含有至少一种茂金属和至少一种非茂金属过渡金属化合物的催化剂。它的助催化剂体系包括铝氧烷和有机金属化合物。所述的载体是多孔固体, 如二氧化硅。这种载体可用有机金属化合物(如三甲基铝)进行处理。

本发明提供烯烃, 较好是含三个或更多碳原子的烯烃的聚合方法和催化剂,

如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯等。该方法包括使用特定的催化剂体系，从而大大提高了催化剂活性和聚合物产率。该催化剂体系至少是茂金属催化剂，而且其催化剂前体是具有如下通式的中性茂金属化合物：



式中 R'' 是通过连接两个环戊二烯基环而赋予茂金属结构立构刚性的桥键， b 为 1 或 0，它表明是否存在桥键， Cp 是环戊二烯基环， R 和 R' 是环戊二烯基环上的取代基，它可以是氢或含 1-9 个碳原子的烃基，各个 R 和 R' 可以相同或不同， M 是 IIIB、IVB、VB 或 VIB 族金属， R^* 是氢、卤素、含 1-20 个碳原子的烃基， v 是 M 的化合价。这种茂金属化合物用离子型离子化剂(ionic ionizing agent)或助催化剂(如含氧有机铝化合物)活化成催化剂。

本发明提供一种烯烃的聚合方法。该方法包括：至少将两种茂金属化合物负载在用含氧有机铝化合物(oxyorganoaluminum compound)(较好为铝氧烷)处理过的惰性载体上；使茂金属-铝氧烷(alumoxane)与烷基铝接触，形成活性催化剂；将催化剂加入含有单体的聚合反应区中。

本发明涉及使用特定的催化剂聚合烯烃，尤其是丙烯。这种催化剂体系比单组分负载的茂金属催化剂产生明显更高的催化剂活性。

现已发现，特定的催化剂大大地提高了聚合丙烯的催化剂活性和聚合物产率。该催化剂含有茂金属催化剂前体，这些前体一般含有与过渡金属配位的取代或未取代的两个环戊二烯基环。环戊二烯基环可被桥接或未桥接。如有桥键，桥键可提高茂金属化合物及所得催化剂的立构刚性(sterorigidity)。提高立构刚性一般对于聚合含三个或更多碳原子的烯烃是优选的。

茂金属催化剂一般可定义为环戊二烯的金属衍生物，它已被电离成活性阳离子茂金属催化剂。这种茂金属化合物的一般通式为：



式中 R'' 是通过连接两个环戊二烯基环而赋予茂金属结构立构刚性的桥键， b 为 1 或 0，它表明是否存在桥键， Cp 是环戊二烯基环， R 和 R' 是环戊二烯基环上的取代基，它可以是氢(hydride)或含 1-9 个碳原子的烃基，各个 R 和 R' 可以相同或不同， M 是 IIIB、IVB、VB 或 VIB 族金属， R^* 是氢、卤素、含 1-20 个碳原子的烃基， v 是 M 的化合价。

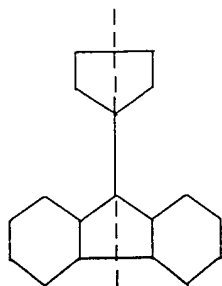
对于间同立构有规(syndiospecific)催化剂， (CpR_{5-b}) 和 (CpR'_{5-b}) 各不相同，而且对于 (CpR_{5-b}) ，至少对于远侧的取代基存在两侧对称性(bilateral symmetry)，它较好是未取代的环戊二烯基， (CpR'_{5-b}) 较好是取代或未取代的苄基，较好是两侧对

称的。可用于本发明中聚合烯烃的一种特定茂金属催化剂前体揭示在美国专利 4,892,851 中；该专利所公开的内容参考结合于本发明中。茂金属化合物的示意性例子是二氯化亚异丙基(环戊二烯基-1-2,7-二叔丁基芴基)合锆和二氯化二苯基亚甲基(环戊二烯基-1-芴基)合锆。

对于全同立构有规(isospecific)催化剂, (CpR_{5-b}) 和 (CpR'_{5-b}) 较好是相同的, 更好是取代或未取代的环戊二烯基或茛萘基环。这些全同立构有规催化剂的实例是二氯化二甲基甲硅烷基双(2-甲基茛萘基)合锆和二氯化二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛萘基)合锆。或者正如 1995 年 5 月 16 日公布的美国专利 5,416,228 揭示的那样, 对于全同立构有规催化剂, (CpR_{5-b}) 是与 (CpR'_{5-b}) 立体不同取代的环戊二烯基环, 其中一个环戊二烯基环是未取代的茛萘基, 另一个环戊二烯基环的一个且仅一个远侧部位具有位阻较大的基团, 如具有比甲基(CH₃)更大空间取代的基团, 较好是具有等于或大于叔丁基(CH₃CH₂CH₂C)空间取代的基团。该专利参考结合于本发明中。这种全同立构有规催化剂的一个实例是二氯化亚异丙基(叔丁基环戊二烯基-1-茛萘基)合锆。

优选的双组分负载的茂金属催化剂体系具有两种茂金属催化剂前体。同样优选的是两种茂金属前体都是间同立构有规的或都是全同立构有规的。如果两种茂金属催化剂前体都是间同立构有规的, 则优选的是两种茂金属前体的 (CpR_{5-b}) 都是未取代的环戊二烯基环, 但一种茂金属前体的 (CpR'_{5-b}) 可以是取代的茛萘基, 而另一种茂金属前体的 (CpR'_{5-b}) 可以是未取代的茛萘基。另外对于双组分负载的间同立构有规茂金属催化剂体系而言, 两种茂金属前体的 M 较好是相同的。

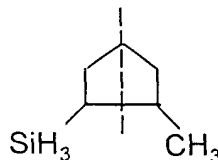
两侧对称定义为在一侧没有取代基或有一个或多个取代基, 而在另一侧的相应部位没有取代基或有一个或多个相同取代基, 从而相互形成镜像的情况。这类化合物的一个实例是二氯化异丙基(环戊二烯基-1-茛萘基)合锆, 缩写为 $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ 。这类化合物的配体的示意图表示如下:



两侧对称性用将锆金属和桥键平分使每个配体的右侧是左侧的镜像的平面

表示。

假两侧对称定义为对于取代基的存在与否及其位置相互存在镜像，但取代基本身不同的对称性。它被表示如下：



假两侧性用这样一种平面表示，这种平面将平面每一侧的相同相对位置上具有取代基的配体平分，即对于取代环戊二烯基环上取代基位置形成镜像，但取代基不相同。

人们认为：对于环戊二烯基环的 β (远侧)取代基必须存在两侧对称性，而对于环戊二烯基环的 α (近侧)取代基，两侧对称性则不太重要和没有必要的。还认为：苄基环的取代基的两侧对称性是不太重要和没有必要的。据认为桥键的两侧对称性也是不太重要和没有必要的。

本发明的一个实施方案包括在已用铝氧烷处理过的惰性、无反应活性的载体(如二氧化硅)上形成负载的茂金属催化剂。负载的茂金属催化剂可被悬浮在惰性液体载体(如矿物油)中，与三烷基铝助催化剂(如三异丁基铝)接触，然后加入含有单体的聚合反应区中。

载体应该是与茂金属催化剂中任何一种组分都不起化学反应的惰性固体。所述的载体较好是二氧化硅。用于提供催化剂载体源的二氧化硅的实例是，一种用于本发明中的二氧化硅的实例是色谱级二氧化硅。二氧化硅可按如下方法用甲基铝氧烷(MAO)处理：将二氧化硅脱水至约为 0.5-1.0 %。把干燥的二氧化硅放在非极性溶剂中制成浆料。向此二氧化硅浆料中加入铝氧烷在溶剂中的溶液。加热和随后冷却浆料后，分离出固体(用铝氧烷处理过的二氧化硅)，然后进行干燥(任选)。

可按如下方法使茂金属与铝氧烷处理过的二氧化硅接触，形成负载的茂金属催化剂：将茂金属在烃类溶剂中的溶液加入到同样在烃类溶剂(较好是与茂金属溶液相同的溶剂)中的已用铝氧烷处理过的二氧化硅浆料中，然后保持在设定的温度。分离出负载在用铝氧烷处理过的二氧化硅上的固态茂金属，并进行干燥。

当负载的茂金属催化剂悬浮在惰性液态载体(如矿物油)中时，可形成悬浮液。这种液态载体可根据如下性质进行选择：

1. 该液体不溶解固态催化剂组分。
2. 该液体具有与催化剂组分最小的化学相互作用。

3. 该液体较好是惰性的烃。

4. 该液体仅“润湿”催化剂组分。

5. 该液体具有足够的粘度,可以在没有过度搅拌的情况下将催化剂组分保持在悬浮液中。可用于本发明中的液体是长链烃,如矿物油、蜡等。这里不想穷举,只表示有用液体介质的实例。

助催化剂用于促进聚合反应催化剂的活化。最常用的助催化剂是有机铝化合物,它一般是烷基铝。烷基铝的通式为 AlR'_3 , 式中 R' 是含 1-8 个碳原子的烷基或卤素, R' 可以相同或不同,至少一个 R' 是烷基。烷基铝的实例是三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEAL)、三异丁基铝(TiBAL)和氯化二乙基铝(DEAC)。优选的助催化剂是三烷基铝。特别优选的助催化剂是三乙基铝或三异丁基铝(“TIBAL”)。

本发明提供一种用具有上述通式的催化剂前体聚合丙烯的方法,该方法包括:

- (a) 选择至少两种用于聚合丙烯的茂金属催化剂前体;
- (b) 将茂金属化合物负载在已用含氧铝烷处理过的惰性载体上;
- (c) 使载体上的茂金属-铝氧烷与烷基铝化合物接触,活化催化剂;
- (d) 将所述的催化剂加入含有丙烯的聚合反应区中;
- (e) 从反应器中回收聚合产物。

以上对本发明作了一般性描述,下面给出的实施例是本发明的具体实施方案,它用来说明本发明的实施及其优点。应当认为,给出的这些实施例仅是解释性,绝不以任何方式限制说明书或权利要求书的范围。如下的实施例和对比例更详细地解释本发明及其各种优点。结果概括于表 1 和表 2 中。

步骤

将已干燥至含水量约为 0.5-1.0 % 的二氧化硅(SiO_2)放在甲苯中制成浆料,然后按 0.5-3.0 克(较好为 0.6-0.9)甲基铝氧烷/克 SiO_2 的比率用甲基铝氧烷(MAO)进行处理。将浆料在 115 °C 加热 4 小时。然后用甲苯对该固体洗三遍。向此 MAO/ SiO_2 甲苯浆料中加入茂金属溶液,产生 1.0-3.0 % 重量的负载量(较好为 2.0 %)。然后将此浆料在室温下搅拌 1 小时。倾析掉甲苯,所得的固体用己烷洗三遍,真空干燥。

实施例 1

所用的茂金属是二氯化二苯基亚甲基(环戊二烯基-苄基)合锆和二氯化亚异丙基(环戊二烯基-1,2,7-二叔丁基苄基)合锆。其用量分别为 1.3 % 重量和 0.7 % 重

量。

按上述步骤制备催化剂。制备 36 毫克固体催化剂组分和 108 毫克三异丁基铝(TIBAl)的浆料，然后将其加入 2.0 升已用氮气充分替代掉空气的高压釜中。然后向高压釜中加入 1.4 升液态丙烯和 16 毫摩尔氢气。将混合物加热至 60 °C，并保持 60 分钟。然后将聚合物干燥。聚合结果列于表 I 中。

聚合条件的概况

催化剂组分的重量	36 毫克
TiBAI(活化剂)的量	108 毫克
温度	60 °C
时间:	60 分钟
丙烯	1.4 升
氢气	16 毫摩尔

实施例 2

重复实施例 1 的步骤，所不同的是茂金属的用量分别为 1.5 % 重量和 0.5 % 重量。结果列于表 1 中。

实施例 3

重复实施例 1 的步骤，所不同的是茂金属的用量分别为 1.6 % 重量和 0.4 % 重量。结果列于表 1 中。

表 I

共负载的 sPP 茂金属的聚合数据

实施 例 #	茂金 属 A	茂金 属 B	产率 (克)	BD (克/毫升)	MF (克/10 分)	XS	Mn	Mw	D
1	1.3%	0.7%	315	0.36	11.50	3.43	26474	114108	4.3
2	1.5%	0.5%	320	0.38	4.60	2.50	31558	142745	4.5
3	1.6%	0.4%	340	0.37	3.00	2.08	34104	158964	4.7

对比例 1

重复实施例 1 的步骤，所不同的是仅将二氯化二苯基亚甲基(环戊二烯基-苄

基)合锆负载在用 MAO 处理过的二氧化硅上, 并用于聚合反应中。结果列于表 2 中。

对比例 2

重复对比例 1 的步骤, 所不同的是仅将二氯化亚异丙基(环戊二烯基-1-2,7-二叔丁基芴基)合锆负载在用 MAO 处理过的二氧化硅上, 并用于聚合反应中。结果列于表 2 中。

表 II
负载的 sPP 茂金属的聚合数据

对比例 #	茂金属 A	茂金属 B	产率 (克)	BD (克/毫升)	MF (克/10 分)	XS	Mn	Mw	D
1	2.0%	-	258	0.33	0.80	0.74	102448	246593	2.4
2		2.0%	285	0.36	>75	5.16	18629	38715	2.1

由负载的茂金属催化剂得到的最意想不到的结果是大大地提高了催化剂活性。

实施例 1-8750 克/克·小时

对比例 1-7167 克/克·小时

实施例 2-8889 克/克·小时

对比例 2-7917 克/克·小时

实施例 3-9472 克/克·小时

平均值-7542 克/克·小时

平均值-9037 克/克·小时

用双组分负载的茂金属催化剂体系代替单组分茂金属催化剂, 几乎将催化剂活性提高了 20 %。

另外, 用双组分负载的茂金属催化剂体系产生的聚合物具有比用单组分负载的茂金属催化剂体系产生的聚合物更宽的分子量分布。实施例 1-3 的分子量分布 (D) 几乎是对比例 1 和 2 分子量分布的 2 倍。

双组分负载的茂金属催化剂体系具有比任何一种用作单组分负载的茂金属催化剂的组分更高的催化剂产率。本发明的方法也有效地制备分子量分布更宽的聚合产物。

显然, 根据上述的启示, 可以对本发明作各种改进和变化。因此, 应当认为本发明可以在所附权利要求书的范围内实施, 而不是仅局限于上述具体描述的内容。