



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103237817 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201180041525.4

(22) 申请日 2011.07.01

(30) 优先权数据

10168151.8 2010.07.01 EP

10172640.4 2010.08.12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/061146 2011.07.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/001160 EN 2012.01.05

(73) 专利权人 道达尔研究技术弗吕公司

地址 比利时瑟内夫

(72) 发明人 C. 威尔洛克 A. 范托米

M. 斯拉温斯奇

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C08F 4/02(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C08F 210/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102869686 A, 2013.01.09,

US 5124418 A, 1992.06.23,

US 5032562, 1991.07.16,

CN 1423578 A, 2003.06.11,

审查员 梁振方

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

改性的催化剂载体

(57) 摘要

本发明涵盖了根据包括以下步骤的方法制备的负载催化剂体系:i)用一种或多种具有选自 $R_nTi(OR')_m$ 和 $(RO)_nTi(OR')_m$ 的通式的钛化合物浸渍具有 $150m^2/g-800m^2/g$ 、优选 $280m^2/g-600m^2/g$ 的比表面积含二氧化硅的催化剂载体,以形成钛化的含二氧化硅的催化剂载体,该钛化的含二氧化硅的催化剂载体具有基于该经Ti浸渍的催化剂载体的重量的至少0.1重量%的Ti含量,其中R和R'相同或不同且选自含有1-12个碳的烃基和卤素,且其中n为0-4,m为0-4且m+n等于4,其中所述负载催化剂体系进一步包含铝氧烷和茂金属。

1. 根据包括以下步骤的方法制备的负载催化剂体系：

i) 用一种或多种钛化合物浸渍具有 $150\text{m}^2/\text{g}$ - $800\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积 of 含二氧化硅的催化剂载体，以形成钛化的含二氧化硅的催化剂载体，所述钛化合物选自：具有通式 $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ 的钛的四烃氧基化物，其中各 R' 相同或不同且可为各自具有 3-5 个碳原子的烷基或环烷基；以及它们的混合物；该钛化的含二氧化硅的催化剂载体具有基于经 Ti 浸渍的催化剂载体的重量的至少 0.1 重量%的 Ti 含量，

其中，通过引入以在稀释剂中的悬浮液形式的所述钛化合物、或者通过引入溶解在水性溶剂中的所述钛化合物，进行所述钛化合物对所述载体的浸渍，和

其中所述负载催化剂体系进一步包含铝氧烷和茂金属。

2. 根据权利要求 1 的制备的负载催化剂体系，进一步包括以下步骤：

ii) 在加入铝氧烷和茂金属之前，使所述经 Ti 浸渍的催化剂载体干燥。

3. 根据权利要求 1 或 2 的制备的负载催化剂体系，进一步包括以下步骤：

iii) 在加入茂金属之前或期间，加入铝氧烷。

4. 根据权利要求 1 或 2 的负载催化剂体系，其具有 0.1-60 重量%的 Ti 含量。

5. 根据权利要求 4 的负载催化剂体系，其具有 1-10 重量%的 Ti 含量。

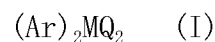
6. 根据权利要求 4 的负载催化剂体系，其具有基于经 Ti 浸渍的催化剂载体的重量的 1-12 重量%的 Ti 含量和 0.13-500 的 Ti/M 原子摩尔比，且具有小于 2.5 的 Cl/Ti 原子摩尔比，其中 M 为选自锆、铪和钒中的一种或多种的过渡金属。

7. 根据权利要求 1 的负载催化剂体系，其中所述钛化合物选自 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 。

8. 根据权利要求 7 的负载催化剂体系，其中所述钛化合物选自具有 20:80 的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 与 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 重量比的混合物。

9. 根据权利要求 1 的负载催化剂体系，其中所述铝氧烷为甲基铝氧烷 (MAO)。

10. 根据权利要求 9 的负载催化剂体系，其中所述茂金属选自式 (I) 或 (II)：



其中，根据式 (I) 的茂金属是非桥接的茂金属，且根据式 (II) 的茂金属是桥接的茂金属；

其中，所述根据式 (I) 或 (II) 的茂金属具有两个结合到 M 的可彼此相同或不同的 Ar；

其中，Ar 是芳族环、基团或部分，且其中各 Ar 独立地选自环戊二烯基、茚基、四氢茚基或芴基，其中所述基团的每一个可任选地被一个或多个各自独立地选自氢、卤素以及具有 1-20 个碳原子的烃基的取代基取代，且其中所述烃基任选地包含选自包括 B、Si、S、O、F 和 P 的组中的一个或多个原子；

其中，M 是选自钛、锆、铪和钒的过渡金属 M；

其中，各 Q 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃氧基、以及具有 1-20 个碳原子的烃基，且其中所述烃基任选地包含选自包括 B、Si、S、O、F 和 P 的组中的一个或多个原子；以及

其中，R'' 是桥接所述两个 Ar 基团且选自 C1-C20 亚烷基、锆、硅、硅氧烷、烷基膦和胺的二价基团或部分，且其中所述 R'' 任选地被一个或多个各自独立地选自包括具有 1-20 个碳

原子的烃基的组中的取代基取代,而且,其中所述烃基任选地包含选自包括 B、Si、S、O、F 和 P 的组中的一个或多个原子。

11. 根据权利要求 10 的负载催化剂体系,其中所述茂金属选自 (I) 或 (II),其中各 Ar 独立地选自茛基或四氢茛基。

12. 聚烯烃的制备方法,其包括以下步骤:在根据权利要求 1 的负载催化剂体系的存在下使烯烃聚合。

13. 权利要求 12 的方法,其中如下进行聚合:

- 以气相法进行,和 / 或

- 以淤浆相法进行。

14. 权利要求 12 的方法,其中所述烯烃为乙烯,其任选地与具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃共聚单体共聚。

15. 权利要求 12 的方法,其中所述烯烃为丙烯,其任选地与具有 4-10 个碳原子的 α -烯烃共聚单体、或乙烯共聚。

16. 制备负载催化剂的方法,包括如下步骤:

i) 用一种或多种钛化合物浸渍具有 $150\text{m}^2/\text{g}$ - $800\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积 of 含二氧化硅的催化剂载体,以形成钛化的含二氧化硅的催化剂载体,所述钛化合物选自:具有通式 $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ 的钛的四烃氧基化物,其中各 R' 相同或不同且可为各自具有 3-5 个碳原子的烷基或环烷基;以及它们的混合物;该钛化的含二氧化硅的催化剂载体具有基于经 Ti 浸渍的催化剂载体的重量的至少 0.1 重量%的 Ti 含量,

其中,通过引入以在稀释剂中的悬浮液形式的所述钛化合物、或者通过引入溶解在水性溶剂中的所述钛化合物,进行所述钛化合物对所述载体的浸渍,和

其中所述负载催化剂体系进一步包含铝氧烷和茂金属。

17. 根据权利要求 16 的方法,进一步包括以下步骤:

ii) 在加入铝氧烷和茂金属之前,使所述经 Ti 浸渍的催化剂载体干燥。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法,进一步包括以下步骤:

iii) 在加入茂金属之前或期间,加入铝氧烷。

19. 根据权利要求 16 的方法,其中所述钛化合物选自 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 。

改性的催化剂载体

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备改性的催化剂载体、特别是适合于茂金属催化剂体系的催化剂载体的方法。

[0002] 本发明还涉及根据该方法获得的载体、以及包含这样的载体的催化剂体系和使用这样的载体的烯烃聚合方法。

背景技术

[0003] 茂金属催化剂体系广泛地用于各种聚合体系,包括烯烃的聚合。通常地,为了获得来自茂金属催化剂的最高活性,将茂金属催化剂与有机铝-氧烷(organoaluminoxane)活化剂如甲基铝-氧烷(MAO)一起使用是必要的。该得到的催化剂体系通常称为均相催化剂体系,因为至少一部分的茂金属或有机铝-氧烷溶解在聚合介质中。这些均相催化剂体系具有这样的缺点:当在淤浆聚合条件下使用这些均相催化剂体系时,它们产生在聚合过程期间粘附于反应器壁的聚合物(通常称为“结垢”)和/或具有限制其商业效用的小粒径和低堆积密度的聚合物。

[0004] 已经提出多种方法以试图克服均相茂金属催化剂体系的缺点。典型地,这些工艺涉及茂金属铝-氧烷催化剂体系的预聚合和/或使催化剂体系组分负载在多孔载体(carrier)(也称为“粒状固体”或“载体(support)”)上。所述多孔载体通常为含二氧化硅的载体。

[0005] 在茂金属催化剂的开发中的另一重要考虑因素是通过采用给定量的催化剂在给定量的时间内获得的固体聚合物的产量。这称作催化剂“活性”。正在找寻赋予对烯烃聚合的改善的活性的茂金属催化剂,以及这样的催化剂的制备技术。改善的活性意味着,需要使用更少的催化剂以使更多的烯烃发生聚合,从而显著降低了成本,因为茂金属比齐格勒-纳塔催化剂和铬催化剂昂贵。

[0006] 为了将用于茂金属催化的乙烯聚合中的二氧化硅载体钛化,已经进行了若干尝试。Jongsomjit等(Molecules 2005, 10, 672, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 9059 和 Catalysis Letters Vol. 100, Nos. 3-4, April 2005)公开了用于二茂锆催化乙烯聚合的二氧化硅的钛化,其中,使用二氧化钛与二氧化硅混合氧化物载体的混合载体根据 Conway等(J. Chem. Soc., Faraday Trans. J, 1989, 85(1), 71-78)制备载体。使用这样的载体,活性的提高仅为25%,因为二氧化钛主要以其锐钛矿形式即结晶形式存在。在聚合条件下,使用这样的载体可获得很少的形态控制。特别难以工业化使用,因为二氧化硅和二氧化钛两者的孔体积、堆积密度和粒度需要相近似以避免一种相对于另一种的倾析(decantation)。此外,Ti与活性中心的相互作用未被最优化。

[0007] 因此,需要新的催化剂载体以用于茂金属催化剂,其可导致茂金属催化剂体系的改善的活性,特别是在工业条件下。

[0008] 本发明的目标是提供用于茂金属催化剂的新的催化剂载体以提高茂金属催化剂

的活性。

[0009] 此外,本发明的目标是提供使用新的负载茂金属催化剂体系使烯烃优选乙烯和丙烯聚合的新方法。

发明内容

[0010] 通过本发明解决了至少一个所述目标。

[0011] 提供了可通过包括以下步骤的方法获得的负载催化剂体系:

[0012] i) 通过用具有选自 $R_nTi(OR')_m$ 和 $(RO)_nTi(OR')_m$ 的通式的钛化合物浸渍具有 $150m^2/g-800m^2/g$ 、优选 $280-600m^2/g$ 、更优选 $280m^2/g-400m^2/g$ 的比面积的含二氧化硅的催化剂载体使该载体钛化,以形成具有至少 0.1 重量%的 Ti 重量%的钛化的含二氧化硅的催化剂载体,其中 R 和 R' 相同或不同且选自含有 1-12 个碳的烃基和卤素(优选氯和氟),且其中 n 为 0-4、m 为 0-4 且 $m+n$ 等于 4,

[0013] 其中所述负载催化剂体系进一步包含铝氧烷(alumoxane)和茂金属。

[0014] 所述负载催化剂体系可进一步包括在步骤(i)之后的以下步骤:

[0015] ii) 用催化剂活化剂、优选铝氧烷处理所述经钛化的载体。

[0016] 所述方法可进一步包括在步骤(ii)期间或其之后的以下步骤:

[0017] iii) 用茂金属处理所述经钛化的载体。

[0018] 此外,提供了包括以下步骤的聚乙烯制备方法:在根据本发明的负载催化剂体系的存在下,优选在气相或淤浆相中,使烯烃优选乙烯或丙烯聚合。任选地,在乙烯聚合的情况下,使乙烯与选自 C3-C12 α -烯烃的一种或多种 α -烯烃共聚单体共聚。任选地,在丙烯聚合的情况下,使丙烯与选自乙烯和 C4-C12 α -烯烃的一种或多种 α -烯烃共聚单体共聚。

[0019] 此外,能通过本发明方法获得的聚乙烯是新的且具有创造性的,且具有令人惊讶的流变性质。

[0020] 令人惊讶地,根据本发明的催化剂载体改善了沉积在其上的茂金属的活性,因为载体内 Ti 的相互作用被最优化。不受限于理论,据信,经由浸渍而非氧化物的简单的物理混合的根据本发明的钛化步骤使得钛化合物在二氧化硅载体内的孔的表面上形成 Si-O-Ti-OH,甚至在加入铝氧烷(如 MAO)之前也是如此。此外,一旦加入铝氧烷,其与 TiOH 和 SiOH 的相互作用被最优化。在催化剂颗粒表面上的特定的 Ti 分布的电子效应也提高了茂金属催化剂体系的活性。

附图说明

[0021] 图 1 示出了根据本发明的含有 2 重量%和 4 重量%钛含量的包含根据本发明加入的钛化合物的茂金属催化剂体系的催化活性与不含任何钛的茂金属催化剂体系的催化活性的比较。

具体实施方式

[0022] 本发明涉及含二氧化硅的催化剂载体的制备方法、使用所述载体制备的催化剂体系的制备方法、以及使用所述催化剂体系生产聚烯烃的方法。根据本发明的载体特别适用于茂金属催化剂聚合,因为其显著提高了茂金属催化剂体系的活性。

[0023] 用于本发明的适合的载体是基于二氧化硅的且包括具有至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、优选至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选至少 $280\text{m}^2/\text{g}$ 且至多 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、优选至多 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选至多 $400\text{m}^2/\text{g}$ 且更优选至多 $380\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积的无定形二氧化硅。所述比表面积使用公知的 BET 技术,通过 N_2 吸附测定。

[0024] 含二氧化硅的载体包含至少 20、40 或 50 重量 % 的无定形二氧化硅。所述含二氧化硅的载体还可包含氧化铝、氧化镁、氧化锆及其类似物中的一种或多种。

[0025] 优选地,所述载体为二氧化硅载体(即基本上 100 重量 % 的二氧化硅)或二氧化硅-氧化铝载体。在二氧化硅-氧化铝载体的情况下,所述载体优选包含至多 15 重量 % 的氧化铝。

[0026] 通常地,所述载体有利地具有 $1\text{cm}^3/\text{g}$ - $3\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。优选具有 1.3 - $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的载体。采用用于直径小于 1000\AA 的孔的 BJH 方法,通过 N_2 解吸附测定孔体积。具有太小孔隙率的载体可导致熔体指数潜势的损失并导致较低的活性。具有超过 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积或者甚至具有超过 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的载体是不太合乎期望的,因为它们可能在其合成期间需要特殊且昂贵的制备步骤(例如共沸干燥)。此外,由于它们通常对在催化剂处理、活化或在聚合中的使用期间的磨损(attrition)更为敏感,因此,这些载体通常导致产生更多的聚合物细料(fines),这在工业过程中是有害的。

[0027] 所述含二氧化硅的载体可通过各种已知技术制备,所述已知技术例如但不限于凝胶化、沉淀和/或喷雾干燥。通常地,粒度 D50 为从 $5\mu\text{m}$ 、优选从 $30\mu\text{m}$ 且更优选从 $35\mu\text{m}$ 直至 $150\mu\text{m}$ 、优选直至 $100\mu\text{m}$ 且最优选直至 $70\mu\text{m}$ 。D50 定义为这样的颗粒直径,其中 50 重量 % 的颗粒具有更小的直径且 50 重量 % 的颗粒具有更大的直径。粒度 D90 最高达 $200\mu\text{m}$ 、优选最高达 $150\mu\text{m}$ 、最优选最高达 $110\mu\text{m}$ 。D90 定义为这样的颗粒直径,其中 90 重量 % 的颗粒具有更小的直径且 10 重量 % 的颗粒具有更大的直径。粒度 D10 为至少 $2\mu\text{m}$ 、优选至少 $5\mu\text{m}$ 。D10 定义为这样的颗粒直径,其中 10 重量 % 的颗粒具有更小的直径且 90 重量 % 的颗粒具有更大的直径。采用光衍射粒度测定法,例如,使用 Malvern Mastersizer2000,测定粒度分布。颗粒形态优选为微球状以促进流化并降低磨损。

[0028] 所述含二氧化硅的载体负载有一种或多种选自 $\text{R}_n\text{Ti}(\text{OR}')_m$ 和 $(\text{RO})_n\text{Ti}(\text{OR}')_m$ 的钛化合物,其中 R 和 R' 相同或不同且选自含有 1-12 个碳的烃基和卤素(优选氯和氟),且其中 n 为 0-4、m 为 0-4 且 $m+n$ 等于 4。对于卤素,可选择来自第 VIIa 族的任何元素。所述钛化合物优选选自:具有通式 $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ 的钛的四烃氧基化物,其中各 R 相同或不同且可为各自具有 3-5 个碳原子的烷基或环烷基;以及它们的混合物。

[0029] 载体用其浸渍的钛化合物更优选选自钛酸烷基酯,优选选自例如 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 。更优选地,使用钛酸烷基酯的混合物,例如 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 与 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 的混合物。最优选地,所述混合物具有 20/80 的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 与 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 的重量比。优选地,通过引入以在稀释剂例如有机溶剂(如己烷或异己烷)中的悬浮液、或者溶解在水性溶剂中的钛化合物,进行钛酸烷基酯对载体的浸渍。优选地,向载体逐滴加入所述悬浮液。然后,使所述悬浮液混合优选至少 1 小时、更优选至少 2 小时。

[0030] 计算用于进行浸渍的钛化合物的总量,以获得在所得催化剂载体中的所需钛含量,且优选地,调节所述钛化合物的进行性(progressive)流速,以提供 0.5-2 小时的钛化反应期。所得到的经浸渍的载体具有 0.1-60 重量 %、优选 0.1-25 重量 %、更优选 0.5-15 重

量%、最优选 1-10 重量%的 Ti 含量。

[0031] 能通过该方法获得的负载催化剂体系可进一步包括以下步骤：

[0032] - 在加入铝氧烷和茂金属之前，使经 Ti 浸渍的催化剂载体干燥。

[0033] 所述载体在钛化后干燥，优选通过加热至 100℃ 以上、优选至少 250℃、更优选至少 270℃ 的温度而干燥。该步骤通常持续至少 1 小时、更优选持续至少 2 小时、最优选持续至少 4 小时。所述干燥可在干燥且惰性的气体和 / 或空气、优选氮气的气氛中进行。所述干燥可在流化床中进行。

[0034] 在浸渍和任选的干燥后，可使所述钛化的催化剂载体在干燥且惰性的气氛（例如氮气）下在环境温度下储存。

[0035] 对于根据本发明的负载催化剂体系的制备，前面所述的与催化剂载体制造方法有关的细节和实施方案也同样适用。

[0036] 能通过本发明的方法获得的负载催化剂体系可进一步包括以下步骤：

[0037] - 在加入茂金属之前或期间，向经 Ti 浸渍的催化剂载体中加入铝氧烷。

[0038] 所述催化剂载体在浸渍之后用催化剂活化剂处理。在优选实施方案中，将铝氧烷或者铝氧烷混合物用作用于茂金属的活化剂，但是，可使用本领域已知的任何其它活化剂，例如，硼烷化合物。铝氧烷可与茂金属一起使用，以改善催化剂体系在聚合反应期间的活性。如本文所使用的，术语铝氧烷是可与铝烷交换使用的，且表示能够使茂金属活化的物质。

[0039] 根据本发明使用的铝氧烷包括低聚的线型和 / 或环状的烷基铝氧烷。在一个实施方案中，本发明提供了这样的方法，其中，所述铝氧烷具有式 (III) 或 (IV)

[0040] $R-(Al(R)-O)_x-AlR_2$ (III)，对于低聚的线型铝氧烷；或

[0041] $(-Al(R)-O-)_y$ (IV)，对于低聚的环状铝氧烷

[0042] 其中 x 为 1-40、且优选 10-20；

[0043] 其中 y 为 3-40、且优选 3-20；和

[0044] 其中各 R 独立地选自 C₁-C₈ 烷基，且优选为甲基。

[0045] 在优选实施方案中，铝氧烷是甲基铝氧烷 (MAO)。通常地，在由例如三甲基铝和水制备铝氧烷时，获得线型和环状化合物的混合物。铝氧烷的制造方法是本领域已知的，因此，在本文中不对其进行详细公开。

[0046] 可根据本领域技术人员已知的任意已知方法进行使用铝氧烷对催化剂载体进行的处理。有利地，使铝氧烷（优选 MAO）与催化剂载体在惰性稀释剂 / 溶剂（优选甲苯）中混合。优选地，在 60℃ -120℃、更优选 80℃ -120℃、最优选 100-120℃ 的温度下发生铝氧烷沉积。计算 MAO 的量，以达到所需的铝载荷 (loading)。

[0047] 在使用催化剂活化剂的处理期间（一锅法）或其之后，使用茂金属处理催化剂载体。可采用本领域已知的任意茂金属，包括不同茂金属的混合物。如本文所使用的，术语“茂金属”是指由结合到一个或多个配体的金属原子组成、具有配位结构的过渡金属络合物。根据本发明使用的茂金属优选选自式 (I) 或 (II)：

[0048] $(Ar)_2MQ_2$ (I)；或

[0049] $R''(Ar)_2MQ_2$ (II)

[0050] 其中，根据式 (I) 的茂金属是非桥接的茂金属，且根据式 (II) 的茂金属是桥接的

茂金属；

[0051] 其中,所述根据式 (I) 或 (II) 的茂金属具有两个结合到 M 的可彼此相同或不同的 Ar ;

[0052] 其中, Ar 是芳族环、基团或部分,且其中各 Ar 独立地选自环戊二烯基、茛基、四氢茛基或芴基,其中所述基团的每一个可任选地被一个或多个各自独立地选自氢、卤素以及具有 1-20 个碳原子的烃基的取代基取代,且其中所述烃基任选地包含选自包括 B、Si、S、O、F 和 P 的组中的一个或多个原子 ;

[0053] 其中, M 是选自钛、锆、铪和钒的过渡金属 M ;且优选为锆 ;

[0054] 其中,各 Q 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃氧基、以及具有 1-20 个碳原子的烃基,且其中所述烃基任选地包含选自包括 B、Si、S、O、F 和 P 的组中的一个或多个原子 ;以及

[0055] 其中,R”是桥接所述两个 Ar 基团且选自 C₁-C₂₀亚烷基、锗、硅、硅氧烷、烷基膦和胺的二价基团或部分,且其中所述 R” 任选地被一个或多个各自独立地选自具有 1-20 个碳原子的烃基的取代基取代,而且,其中所述烃基任选地包含选自包括 B、Si、S、O、F 和 P 的组中的一个或多个原子。

[0056] 本文所用的术语“具有 1-20 个碳原子的烃基”用于表示选自包括如下的组的部分 :线型或支化的 C₁-C₂₀烷基 ;C₃-C₂₀环烷基 ;C₆-C₂₀芳基 ;C₇-C₂₀烷芳基和 C₇-C₂₀芳烷基 ;或者它们的任意组合。

[0057] 示例性的烃基为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异戊基、己基、异丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十六烷基、2- 乙基己基和苯基。

[0058] 示例性的卤素原子包括氯、溴、氟和碘,而且,在这些卤素原子中,优选氯。

[0059] 示例性的烃氧基为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基和戊氧基。

[0060] 根据本发明,提供了其中乙烯单体在桥接或非桥接的茂金属的存在下聚合的方法。本文所用的“桥接的茂金属”是这样的茂金属,其中,两个芳族过渡金属配体 (在式 (I) 和 (II) 中表示为 Ar) 通过结构桥共价连接或相连。这样的结构桥 (在式 (I) 和 (II) 中表示为 R”) 赋予茂金属以立体刚性,即,金属配体的自由移动受到限制。根据本发明,所述桥接的茂金属由内消旋或外消旋的立体异构体组成。

[0061] 所述两个 Ar 可相同或不同。在优选实施方案中,两个 Ar 均为茛基或者均为四氢茛基,其中,所述基团的每一个可任选地被一个或多个各自独立地选自氢、卤素以及具有 1-20 个碳原子的烃基的取代基取代,且其中所述烃基任选地包含选自包括 B、Si、S、O、F 和 P 的组中的一个或多个原子。如果被取代,则两个 Ar 均优选被相同地取代。但是,在优选实施方案中,两个 Ar 均是未被取代的。

[0062] 在优选实施方案中,用于本发明方法的茂金属由前面所给出的式 (I) 或 (II) 表示,

[0063] 其中 Ar 是如前所定义的,且其中两个 Ar 相同且选自环戊二烯基、茛基、四氢茛基和芴基,其中,所述基团的每一个可任选地被一个或多个各自独立地选自卤素以及如本文所定义的具有 1-20 个碳原子的烃基的取代基取代 ;

[0064] 其中 M 是如前所定义的,且优选为锆,

[0065] 其中 Q 是如前所定义的,且优选地,两个 Q 相同且选自氯根、氟根和甲基,且优选为

氯根 ;和

[0066] 且其中当存在 R”时,其是如前所定义的且优选选自 C₁-C₂₀亚烷基和硅,而且,其中所述 R”任选地被一个或多个各自独立地选自卤素、氢硅烷基、如本文所定义的具有 1-20 个碳原子的烃基的取代基取代。

[0067] 在另一优选实施方案中,用于本发明方法的茂金属由前面所给出的式 (I) 或 (II) 表示,

[0068] 其中 Ar 是如前所定义的,且其中两个 Ar 不同且选自环戊二烯基、茚基、四氢茚基和芴基,其中,所述基团的每一个可任选地被一个或多个各自独立地选自卤素以及如本文所定义的具有 1-20 个碳原子的烃基的取代基取代 ;

[0069] 其中 M 是如前所定义的,且优选为锆,

[0070] 其中 Q 是如前所定义的,且优选地,两个 Q 相同且选自氯根、氟根和甲基,且优选为氯根 ;和

[0071] 且其中当存在 R”时,其是如前所定义的且优选选自 C₁-C₂₀亚烷基和硅,而且,其中所述 R”任选地被一个或多个各自独立地选自包括如本文所定义的具有 1-20 个碳原子的烃基的组中的取代基取代。

[0072] 在一个实施方案中,本发明提供了其中所述茂金属为非桥接的茂金属的方法。

[0073] 在优选实施方案中,本发明提供了这样的方法,其中,所述茂金属为非桥接的茂金属,其选自包括双(异丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(四氢茚基)二氯化锆、双(茚基)二氯化锆、双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆和双(环戊二烯基)二氯化锆的组 ;且优选选自包括双(环戊二烯基)二氯化锆、双(四氢茚基)二氯化锆、双(茚基)二氯化锆和双(1-甲基-3-丁基-环戊二烯基)二氯化锆的组。

[0074] 在另一实施方案中,本发明提供了其中所述茂金属为桥接的茂金属的方法。

[0075] 在优选实施方案中,本发明提供了这样的方法,其中,所述茂金属为桥接的茂金属,其选自包括如下的组 :亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆、亚乙基双(1-茚基)二氯化锆、二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-苯基-茚-1-基)二氯化锆、二甲基亚甲硅基双(2-甲基-1H-环戊二烯并[a]萘-3-基)二氯化锆、环己基甲基亚甲硅基双[4-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-茚-1-基]二氯化锆、二甲基亚甲硅基双[4-(4-叔丁基苯基)-2-(环己基甲基)茚-1-基]二氯化锆。特别优选亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆。

[0076] 在另一优选实施方案中,本发明提供了这样的方法,其中,所述茂金属为桥接的茂金属,其选自包括如下的组 :二苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(4,6-二叔丁基-茚基)二氯化锆、二-对-氯苯基亚甲基(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)(4,6-二叔丁基-茚基)二氯化锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(茚-9-基)二氯化锆、二甲基亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-茚-9-基)二氯化锆、二甲基亚甲基[1-(4-叔丁基-2-甲基-环戊二烯基)](茚-9-基)二氯化锆、二苯基亚甲基[1-(4-叔丁基-2-甲基-环戊二烯基)](2,7-二叔丁基-茚-9-基)二氯化锆、二甲基亚甲基[1-(4-叔丁基-2-甲基-环戊二烯基)](3,6-二叔丁基-茚-9-基)二氯化锆、二甲基亚甲基(环戊二烯基)(茚-9-基)二氯化锆和二苯基亚甲基(2,7-二苯基-3,6-二叔丁基-茚-9-基)(环戊二烯基)二氯化锆。

[0077] 以茂金属处理载体,有利地,通过将所需茂金属与经 MAO 改性的载体混合来进行所述处理。优选地,混合在室温下进行至少 15 分钟、优选至少 1 小时、更优选至少 2 小时。

[0078] 在具体实施方案中,本发明提供了这样的方法,其中,聚合催化剂中的由铝氧烷提供的铝与由茂金属提供的过渡金属的摩尔比为 20-200,且例如为 30-150,或优选为 30-100。

[0079] 对于根据本发明的烯烃聚合方法,前面所述的与催化剂载体和负载催化剂体系的制造方法有关的细节和实施方案也同样适用。

[0080] 本发明的烯烃聚合(其包括均聚和共聚)方法优选在液相(即,称为“淤浆相”或“淤浆法”)中或者在气相中进行;或者,在丙烯聚合的情况中,其还以本体法进行。不同方法的组合也是适用的。

[0081] 在淤浆法中,液体包括在惰性稀释剂中的烯烃(丙烯或乙烯)以及如果需要的一种或多种含有 2-10 个碳原子的 α -烯属共聚单体。所述共聚单体可选自一种或多种 α -烯烃,诸如乙烯(例如当聚合丙烯时)、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯和 1-辛烯。优选地,如果聚合丙烯,则所选择的共聚单体是乙烯。优选地,当聚合乙烯时,所选择的共聚单体是 1-己烯。在任一情况中,惰性稀释剂优选为异丁烷。优选地,在双环流反应器(即两个串联连接的淤浆环流反应器)中,在根据本发明的茂金属催化剂体系的存在下,使乙烯聚合。在该情况中,相比于未钛化的催化剂载体,根据本发明观察到活性提高了 100%。

[0082] 乙烯的聚合方法典型地在 80-110°C 的聚合温度和在至少 20 巴的压力下进行。优选地,所述温度为 85-110°C,而且,所述压力至少为 40 巴、更优选为 40-42 巴。

[0083] 丙烯的聚合方法典型地在 60-110°C 的聚合温度和在至少 20 巴的压力下进行。优选地,所述温度为 65-110°C、优选为 70°-100°C、更优选为 65-78°C,而且,所述压力至少为 40 巴、更优选为 40-42 巴。

[0084] 可向聚合反应中引入其它化合物(例如烷基金属或氢气)以调整活性和聚合物性质如熔体流动指数。在本发明的一个优选方法中,在淤浆反应器中(例如在满液体环流反应器中)进行所述聚合或共聚方法。

[0085] 本发明的催化剂体系还特别适合用于烯烃的气相聚合。气相聚合可在一个或多个流化床或搅拌床反应器中进行。所述气相包含:待聚合的烯烃,优选乙烯或丙烯;如果需要的一种或多种含有 2-10 个碳原子的 α -烯属共聚单体,诸如乙烯(例如当聚合丙烯时)、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、或者它们的混合物;以及惰性的气体,例如氮气。优选地,当聚合乙烯时,所选择的共聚单体是 1-己烯。优选地,如果聚合丙烯,则所选择的共聚单体是乙烯。在任一情况中,任选地,还可将烷基金属以及一种或多种其它反应控制剂例如氢气注入到聚合介质中。可将反应器温度调节至从 60、65、70、80、85、90 或 95°C 至最高达 100、110、112 或 115°C 的温度(Report1:Technology and Economic Evaluation, Chem Systems, January1998)。任选地,如果以所谓的冷凝或超冷凝模式运行气相单元,则可使用烃稀释剂,例如戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、环己烷、或者它们的混合物。

[0086] 聚丙烯还能够通过使用本发明的茂金属催化剂体系,通过以本体法(例如在环流反应器(Spheripol[®])或连续搅拌釜式反应器(CSTR)中)、或者以 Spherizone[®]法(即多区循环反应器)聚合丙烯而获得。以上类型的方法的组合也是适用的,例如,在本体条件下的连续搅拌釜式反应器(CSTR)以及其后的气相反应器。

[0087] 令人惊讶地,发现根据本发明的负载催化剂体系大大地改善了茂金属催化剂体系的催化活性。

[0088] 在一个实施方案中,发现相比于未经钛化的载体,通过使用根据本发明的经 Ti 浸渍的载体,用于乙烯聚合的茂金属催化剂体系的催化活性甚至提高了高达 70%。

[0089] 因此,本发明还涵盖了像这样使用本发明的负载催化剂体系能获得的聚烯烃。当本发明的催化剂体系具有基于经 Ti 浸渍的催化剂载体的重量的 1-12 重量 % 的 Ti 含量时,由其获得的聚烯烃具有 0.13-500 的 Ti/过渡金属 M 的原子摩尔比(即 Ti/M),其中, M 选自锆、铪和钒中的一种或多种。当本发明的催化剂体系具有基于经钛化的含二氧化硅的催化剂载体的重量的 1-10 重量 % 的 Ti 含量时,由其获得的聚烯烃优选具有 1.3-420 的 Ti/M 原子摩尔比。过渡金属 M 表明:聚烯烃在至少一种茂金属的存在下获得。此外,聚烯烃的 Cl/Ti 原子摩尔比应当小于 2.5。这表明:聚烯烃在不存在齐格勒-纳塔催化剂的情况下获得,因为齐格勒-纳塔催化剂包括大量的 Cl。Ti 的存在表明含 Ti 化合物的使用提高了茂金属的催化活性。

[0090] 因此,在另一实施方案中,本发明涵盖了具有 0.13-500、优选 1.3-420 的 Ti/M 原子摩尔比且优选具有小于 2.5 的 Cl/Ti 原子摩尔比的聚烯烃,其中, M 选自锆、铪和钒中的一种或多种。

[0091] 通过本领域已知的电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定聚烯烃的 Ti 和 M 的含量。通过本领域已知的 XRF 测定 Cl 含量。注意:所述测量是对从反应器获得的在添加添加剂和挤出之前的聚烯烃(绒毛)进行的。

[0092] 这样的 Ti 含量允许使用少得多的催化剂来形成聚烯烃,这归因于在 Ti 存在下负载催化剂体系的提高的活性。因此,所述聚烯烃具有较低的催化残留物,这进而改善了其在健康与安全方面的使用(较少的可能迁移至表面的催化残留物)。归因于提高的活性,聚烯烃还具有较低量的挥发物,因为单体和任选的共聚单体被更有效地引入。

[0093] 因此,使用本发明的负载催化剂体系获得的聚烯烃特别适合于需要良好的器官感觉性质的应用,例如,用于食品和饮料包装。

[0094] 当聚合乙烯时,使用本发明的催化剂体系获得的聚乙烯可具有如下性质:由典型地 2-10、更典型地 3-8 的分散指数 D 即 M_w/M_n (重均分子量/数均分子量,通过 GPC 分析测得)表示的分子量分布(MWD);典型地 0.920 至最高达 0.970g/cm³ 的密度,其根据 ISO1183 测得;以及典型地 0.1-50g/10min、优选 0.1-30g/10min 的熔体流动指数(MI₂),其根据 ISO1133、条件 D、在 190°C 和 2.16kg 下测得。

[0095] 当聚合丙烯时,使用本发明的催化剂体系获得的聚丙烯可具有如下性质:典型地 0.920 至最高达 0.970g/cm³ 的密度,其根据 ISO1183 测得;以及 0.05g/10min-2000g/10min 的熔体流动指数(MI₂),其根据 ISO1133、条件 L、在 230°C 和 2.16kg 下测得。

[0096] 使用本发明的催化剂体系获得的聚烯烃可用于本领域技术人员已知的任意应用。

[0097] 给出以下实施例以说明本发明,但其不限制本发明的范围。

[0098] 实施例

[0099] 负载催化剂体系“催化剂 Z1”

[0100] 1. 载体改性

[0101] 在轻柔(light)的氮气流下调节的 250mL 圆底烧瓶中,将 25g 二氧化硅以 60rpm 搅

拌并将其在 110℃ 下干燥过夜。然后,加入 190mL 的干燥己烷。使该悬浮液在 0℃ 下冷却,并逐滴加入 3.2mL 的 VertecBip ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 重量比 20:80) 以浸渍载体。在 0℃ 下,混合该悬浮液 20 小时。在减压下除去溶剂,并且将所得的二氧化硅在 450℃ 下、在氮气流下干燥 4 小时。该经 Ti 浸渍的二氧化硅具有 2 重量 % 的 Ti 含量。

[0102] 2. MAO 处理

[0103] 向 500mL 圆底烧瓶中加入 20g 经干燥的二氧化硅。加入甲苯并且以 100rpm 搅拌该悬浮液。经由滴液漏斗逐滴加入 MAO (30 重量 %, 在甲苯中), 并且, 将所得的悬浮液在 110℃ (回流) 下加热 4 小时。计算所加入的 MAO 的量以达到所需的 Al 载荷。在回流后, 使该悬浮液冷却至室温并通过玻璃粉过滤该混合物。将所收取的粉末用甲苯和戊烷洗涤, 然后在减压下干燥过夜。

[0104] 3. 茂金属处理

[0105] 在 250mL 圆底烧瓶中, 使 9.8g 前面所得的 SMAO 二氧化硅悬浮在 80mL 甲苯中。然后, 向该悬浮的含二氧化硅的载体加入 0.2g 亚乙基 - 双 (4, 5, 6, 7- 四氢 -1- 茚基) 二氯化锆在 20mL 甲苯中的悬浮液。所得的悬浮液在室温下以 100rpm 搅拌 2 小时。最后, 过滤所得的催化剂, 用甲苯和戊烷洗涤, 然后干燥过夜。

[0106] 负载催化剂体系“催化剂 Z2”

[0107] 1. 载体改性

[0108] 在轻柔的氮气流下调节的 250mL 圆底烧瓶中, 将 25g 二氧化硅以 60rpm 搅拌并将其在 110℃ 下干燥过夜。然后, 加入 190mL 的干燥己烷。使该悬浮液在 0℃ 下冷却, 并逐滴加入 6.4mL 的 VertecBip ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 重量比 20:80) 以浸渍载体。在 0℃ 下, 混合该悬浮液 20 小时。在减压下除去溶剂, 并且将所得的二氧化硅在 450℃ 下、在氮气流下干燥 4 小时。该经 Ti 浸渍的二氧化硅具有 4 重量 % 的 Ti 含量。

[0109] 2. MAO 处理

[0110] 向 500mL 圆底烧瓶中加入 20g 经干燥的二氧化硅。加入甲苯并且以 100rpm 搅拌该悬浮液。经由滴液漏斗逐滴加入 MAO (30 重量 %, 在甲苯中), 并且, 将所得的悬浮液在 110℃ (回流) 下加热 4 小时。计算所加入的 MAO 的量以达到所需的 Al 载荷。在回流后, 使该悬浮液冷却至室温并通过玻璃粉过滤该混合物。用甲苯和戊烷洗涤所收取的粉末, 然后在减压下干燥过夜。

[0111] 3. 茂金属处理

[0112] 在 250mL 圆底烧瓶中, 使 9.8g 前面所得的 SMAO 二氧化硅悬浮在 80mL 甲苯中。然后, 向该悬浮的含二氧化硅的载体加入 0.2g 亚乙基 - 双 (4, 5, 6, 7- 四氢 -1- 茚基) 二氯化锆在 20mL 甲苯中的悬浮液。将所得的悬浮液在室温下以 100rpm 搅拌 2 小时。最后, 过滤所得的催化剂, 用甲苯和戊烷洗涤, 然后干燥过夜。

[0113] “催化剂 Z1” —— 1.5 重量 %Ti 的 Ti 含量和 3.07 的 Ti/Zr 原子摩尔比。

[0114] “催化剂 Z2” —— 3 重量 %Ti 的 Ti 含量和 6.14 的 Ti/Zr 原子摩尔比。

[0115] Cl 含量低于检测极限, 仅以痕量存在。

[0116] Ti、Zr 和 Cl 的含量使用 XRF 测定。

[0117] 负载催化剂体系“催化剂 C1”

[0118] 1. 载体改性

[0119] 使二氧化硅载体在 450°C 下在氮气流下干燥。

[0120] 2. MAO 处理

[0121] 使 MAO 与改性载体在甲苯中在 110°C 下混合。在过滤后,洗涤所收取的粉末并干燥过夜以获得经 MAO 改性的载体。

[0122] 3. 茂金属处理

[0123] 在室温下,使茂金属亚乙基-双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)二氯化锆与经 MAO 改性的载体一起搅拌 2 小时。在过滤后,洗涤所收取的粉末并干燥过夜以获得负载催化剂体系。没有进行钛化。

[0124] 聚合

[0125] 使用“催化剂 Z1”和“催化剂 Z2”进行乙烯聚合,并且,与在相同反应条件下使用“催化剂 C1”的乙烯聚合进行比较。

[0126] 将催化剂体系注入包含 75mL 异丁烷的在 85°C 在 23.8 巴的乙烯压力下的 130mL 反应器中,用于与 2.4 重量% 己烯浓度进行共聚。

[0127] 图 1 示出了不同运行之间的催化活性的比较,“催化剂 C1”为比较例。如图所示的,根据本发明的载体的浸渍提供了提高的活性。与催化剂 C1 相比,重量百分数仅 2 重量% 和 4 重量% 的 Ti 就使催化活性分别提高 45% 和 36%。

[0128] 使用“催化剂 Z1”获得的聚乙烯具有 3.07 的 Ti/Zr 原子摩尔比。使用“催化剂 Z2”获得的聚乙烯具有 6.14 的 Ti/Zr 原子摩尔比。

[0129] C1 含量低于通过 XRF 测定的检测极限,仅以痕量存在。Si 含量也使用 XRF 测定。

[0130] Ti 和 Zr 的含量使用 ICP-AES 测定。

[0131] 测得催化残留物如下:

[0132]

	使用催化剂 Z1 的 PE(本发明)	使用催化剂 C1 的 PE(比较)
Si/ppm	286.8	403
Ti/ppm	1.86	无 Ti
Zr/ppm	0.78	1.1

[0133] 因此,在使用“催化剂 Z1”的本发明聚乙烯中的催化残留物低于使用“催化剂 C1”获得的聚乙烯,这表明,遍及催化剂颗粒均匀浸渍的钛大大地提高了茂金属的催化活性。

[0134] 根据 ADL(高级(先进, advanced) 双环流)法,使用“催化剂 Z1”进行乙烯聚合,并且,与使用“催化剂 C1”的乙烯聚合进行比较。催化剂 Z1 显示出与“催化剂 C1”相比高 100% 的催化剂活性。

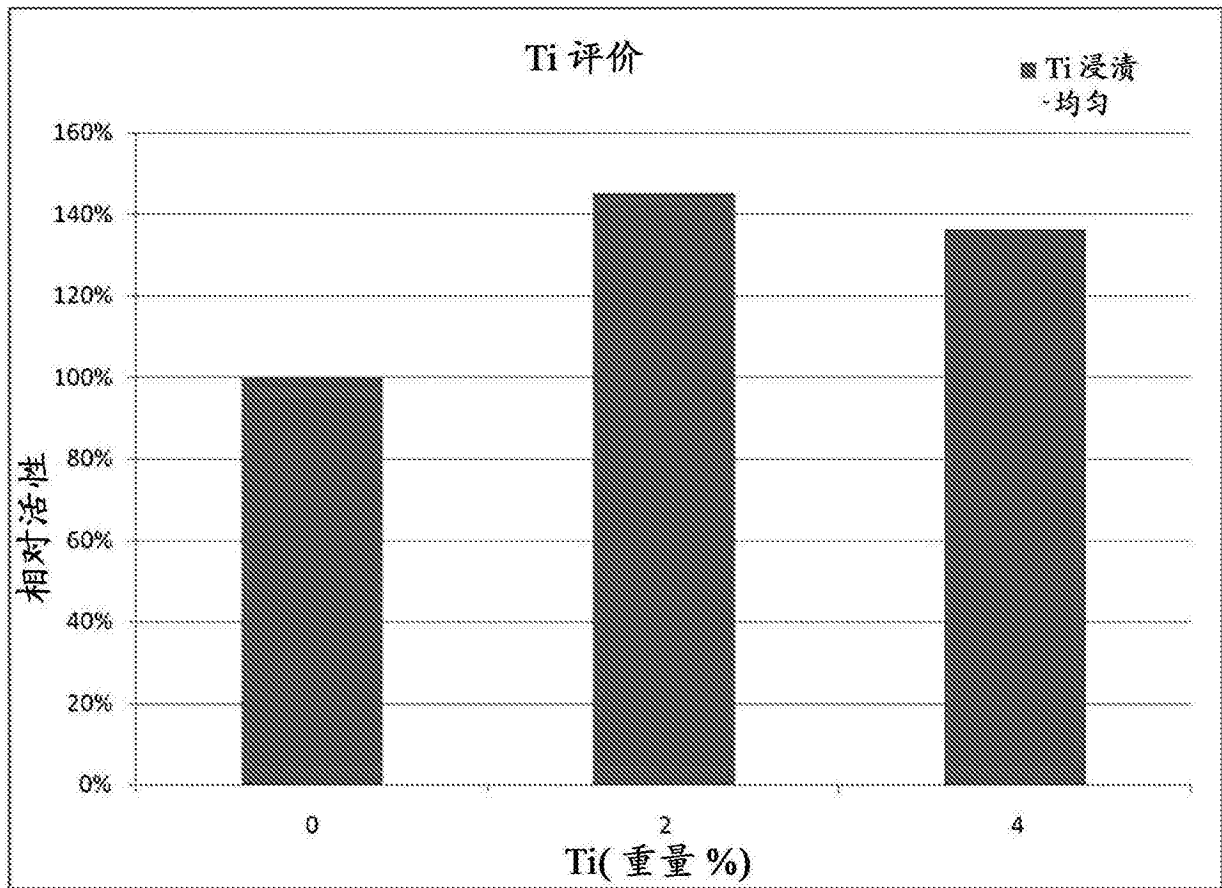


图 1