



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105408370 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201480041956.4

(22)申请日 2014.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105408370 A

(43)申请公布日 2016.03.16

(30)优先权数据

13177881.3 2013.07.24 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/065710 2014.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/011134 EN 2015.01.29

(73)专利权人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72)发明人 卢吉·雷斯科尼

威尔弗雷德·托尔奇

努尔丁·阿杰拉尔

维尔·维拉库宁

伊斯默·莱赫蒂涅米

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

代理人 宋融冰

(51)Int.Cl.

C08F 110/06(2006.01)

C08F 4/657(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

(56)对比文件

CN 102471396 A, 2012.05.23,

CN 102781972 A, 2012.11.14,

WO 2013/007650 A1, 2013.01.17,

CN 102471396 A, 2012.05.23,

CN 102781972 A, 2012.11.14,

CN 102666605 A, 2012.09.12,

审查员 周雯菁

权利要求书3页 说明书31页

(54)发明名称

一种方法

(57)摘要

一种用于在多阶段聚合方法中在单活性中心催化剂的存在下制备丙烯均聚物的方法,所述方法包括:(I)在淤浆聚合步骤中,在所述单活性中心催化剂的存在下使丙烯聚合;和随后(II)在气相聚合步骤中,在催化剂和步骤(I)的聚合物的存在下使丙烯聚合以形成丙烯均聚物;其中所述催化剂包括(i)第4族金属的金属茂络合物,所述金属茂包括至少两种环戊二烯基类型的配体;(ii)硼基助催化剂;和(iii)铝氧烷助催化剂;所述催化剂为固体形式,优选地为固体微粒形式,且无外部载体。

1. 一种用于在多阶段聚合方法中在单活性中心催化剂的存在下制备丙烯均聚物的方法,所述方法包括:

(I) 在淤浆聚合步骤中,在所述单活性中心催化剂的存在下使丙烯聚合;和随后

(II) 在气相聚合步骤中,在催化剂和步骤(I)的聚合物的存在下使丙烯聚合以形成丙烯均聚物;

其中所述催化剂包括

(i) 第4族金属的金属茂络合物,所述金属茂包括至少两种环戊二烯基类型的配体;

(ii) 硼基助催化剂;和

(iii) 铝氧烷助催化剂;

所述催化剂为固体形式且无外部载体。

2. 如权利要求1所述的用于在多阶段聚合方法中在单活性中心催化剂的存在下制备丙烯均聚物的方法,所述方法包括:

(Ia) 在丙烯的存在下使单活性中心催化剂预聚合;

(Ib) 在淤浆聚合步骤中,用步骤(Ia)的经过预聚合的催化剂使丙烯聚合;和随后

(II) 在气相聚合步骤中,在催化剂和步骤(Ib)的聚合物的存在下使丙烯聚合以形成丙烯均聚物;

其中所述催化剂包括

(i) 第4族金属的金属茂络合物,所述金属茂包括至少两种环戊二烯基类型的配体;

(ii) 硼基助催化剂;和

(iii) 铝氧烷助催化剂;

所述催化剂为固体形式且无外部载体。

3. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(I)为本体步骤且所产生的材料的本体相与气相比(本体/GP分裂)低于80:20。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述硼基助催化剂为硼酸盐助催化剂。

5. 如权利要求1所述的方法,其中通过以下方法可获得所述固体催化剂:

(a) 形成液/液乳化体系,所述液/液乳化体系包括催化剂组分(i)至(iii)的溶液,所述溶液分散在溶剂中以形成分散液滴;和

(b) 通过使所述分散液滴固化而形成固体粒子。

6. 如权利要求5所述的方法,其中采用催化剂预聚合步骤(c)得到所述固体催化剂,其中将步骤(b)的固体催化剂与至少一种 α -烯烃单体和任选的一种或多种 C_3 - C_{10} 的 α -烯烃共聚单体进行预聚合。

7. 如权利要求6所述的方法,其中利用丙烯实施催化剂预聚合。

8. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(I)为淤浆本体步骤。

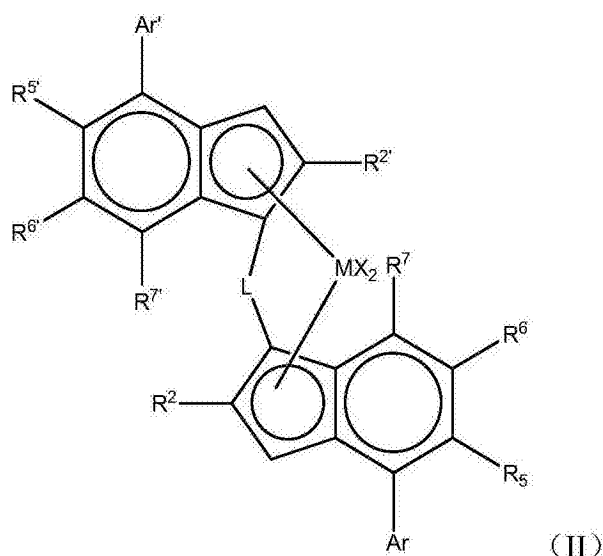
9. 如权利要求2所述的方法,其中步骤(Ib)为淤浆本体步骤。

10. 如权利要求1所述的方法,其中所述催化剂中硼与所述金属茂的过渡金属离子的摩尔比在1:10至10:1的范围内。

11. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(I)中的聚合温度高于70℃。

12. 如权利要求2所述的方法,其中步骤(Ib)中的聚合温度高于70℃。

13. 如权利要求1所述的方法,其中所述络合物具有式(II):



其中

M为锆或铪；

各个X为 σ -配体；

L为选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥，其中各个 R' 独立地为氢原子、 C_1-C_{20} -烷基、三(C_1-C_{20} -烷基)甲硅烷基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_7-C_{20} -芳烷基或 C_7-C_{20} -烷芳基；

R^2 和 $R^{2'}$ 各自独立地为任选地含有一个或多个第14至16族的杂原子的 C_1-C_{20} 烷基基团；

R^5 和 $R^{5'}$ 各自独立地为氢、任选地含有一个或多个第14至16族的杂原子并且任选地被一个或多个卤素原子取代的 C_1-C_{20} 烷基基团；

R^6 和 $R^{6'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族的杂原子的 C_1-C_{20} 烷基基团；或

R^5 和 R^6 一起能够形成稠合到茚基基团的6元环的5或6元饱和或不饱和碳环；或

$R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 一起能够形成稠合到茚基基团的6元环的5或6元饱和或不饱和碳环；

R^7 和 $R^{7'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族的杂原子的 C_1-C_{20} 烷基基团；

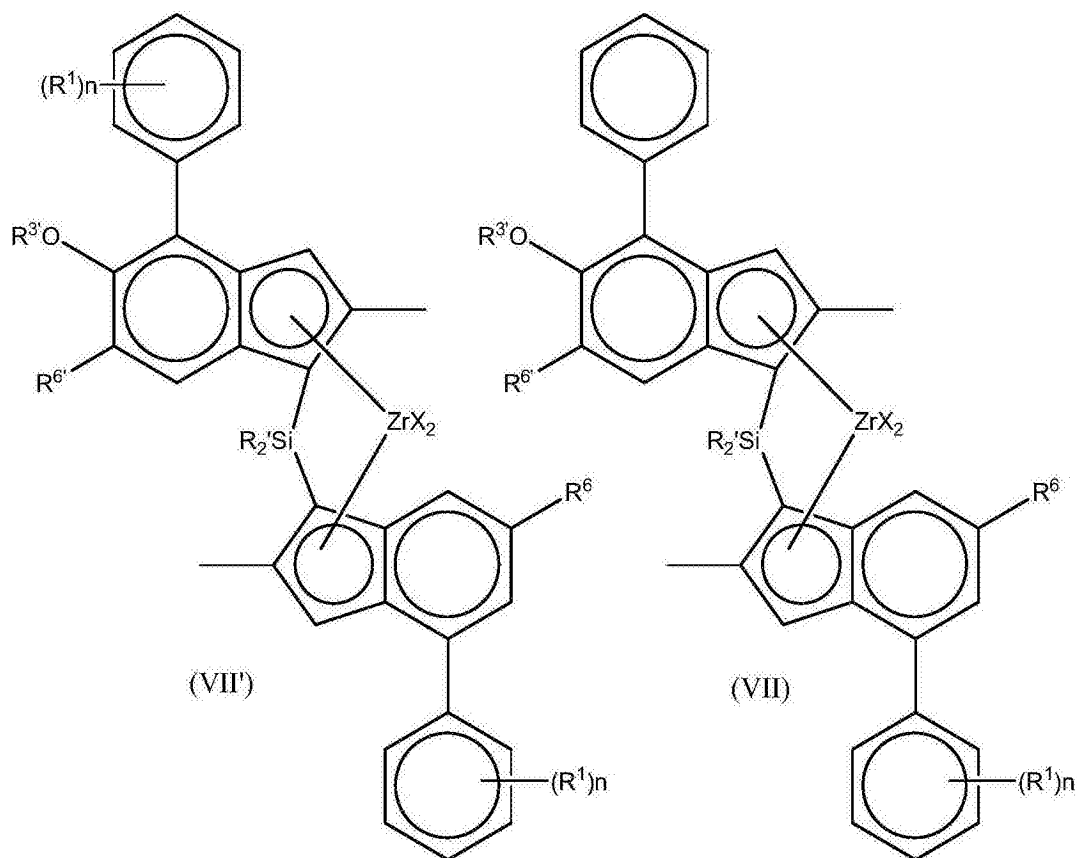
Ar独立地为具有多达20个碳原子的任选地被一个或多个基团 R^1 取代的芳基基团或杂芳基基团；

Ar'独立地为具有多达20个碳原子的任选地被一个或多个基团 R^1 取代的芳基基团或杂芳基基团；

各个 R^1 为 C_1-C_{20} 烷基基团或在相邻碳原子上的两个 R^1 基团一起能够形成具有Ar基团的稠合的5或6元非芳香环，所述环本身任选地被一个或多个基团 R^4 取代；和

各个 R^4 为 C_1-C_{20} 烷基基团。

14. 如权利要求1所述的方法，其中所述络合物具有式(VII)或(VII')：



其中各个X为 σ -配体；

R' 独立地为 C_{1-6} 烷基或 C_{3-10} 环烷基；

R^1 独立地为 C_{3-8} 烷基；

R^6 为氢或 C_{3-8} 烷基基团；

$R^{6'}$ 为 C_{3-8} 烷基基团或 C_{6-10} 芳基基团；

$R^{3'}$ 为 C_{1-6} 烷基基团或任选地被一个或多个卤素基团取代的 C_{6-10} 芳基基团；和

n 独立地为0、1或2。

15. 如权利要求1所述的方法，其中所产生的材料的本体相与气相比（本体/GP分裂）低于60:40。

16. 如权利要求1所述的方法，具有一个或两个气相步骤。

17. 如权利要求1所述的方法，其中所述催化剂为固体微粒形式。

一种方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于在多阶段聚合方法中利用单活性中心催化剂制备多峰聚丙烯均聚物的方法。具体地,本发明涉及一种方法,其中气相步骤中的催化剂生产率和活性在淤浆本体-气相-气相聚合级联中得到提高。

[0002] 这可以通过使用特定的金属茂络合物连同铝氧烷和硼基助催化剂来实现。催化剂为固体形式但无外部载体。这种组合在淤浆本体/气相聚合的情况下明显地产生了提供令人惊奇的性能的催化剂。

背景技术

[0003] 多阶段聚合方法是众所周知的,并且在本领域中广泛地用于使聚丙烯聚合。例如在US4740550中,且进一步例如在W098/058975和W098/058976中公开了含有至少一个淤浆相聚合反应器和至少一个气相聚合反应器的方法配置。预聚合反应器通常包含在方法配置中,典型地用来最大化催化剂的性能。预聚合的采用还避免了使催化剂粒子过热。预聚合还有助于确保在催化剂粒子上的更均匀的聚合,减少在后续反应步骤中产生细粉的概率。

[0004] 单活性中心催化剂已在制备聚烯烃中应用多年。无数学术和专利出版物描述了这些催化剂在烯烃聚合中的使用。单活性中心催化剂的一大组是在现今工业使用的金属茂,并且特别地,通常使用具有不同的取代型式的环戊二烯基催化剂体系来生产聚乙烯和聚丙烯。

[0005] 丙烯聚合中采用单活性中心催化剂以实现一些期望的聚合物性能。然而,在多阶段聚合的配置中使用工业规模的单活性中心催化剂中存在一些问题,且因此存在对方法和方法中的催化剂行为进行改进的空间。

[0006] 在类似于淤浆和气相方法中,催化剂需要由具有适当粒子大小、形态和机械稳定性的固体均匀粒子组成,以避免反应器结垢、成片和管线堵塞。因此,催化剂载体的使用很常见。例如,金属茂通常被负载在载体(诸如二氧化硅)上。然而负载催化剂的使用与诸如终产物中二氧化硅残留物的问题相关。此外,仍有助于改善活性和改进聚合物粒子形成的空间。

[0007] 在W003/051934中,发明人提出了催化剂的一种可选形式,该催化剂以固体形式提供但不要求常规的外部载体材料,诸如二氧化硅。本发明基于以下发现,即含有过渡金属的有机金属化合物的均相催化剂体系可以以可控的方式通过以下步骤转换为固体均匀催化剂粒子:首先形成液/液乳化体系,该液/液乳化体系包含作为分散相的所述均相催化剂体系的溶液和作为连续相的与该溶液不混溶的溶剂,然后固化所述分散液滴以形成包括所述催化剂的固体粒子。

[0008] W003/051934中所描述的发明使所述有机过渡金属催化剂的固体球形催化剂粒子能够形成,而无需使用例如通常在本领域中所需要的外部多孔载体粒子,诸如二氧化硅。因此,与催化剂二氧化硅残留物相关的问题可以通过这种类型的催化剂来解决。另外,可以观察到的是,具有改进的形态的催化剂粒子由于复制效应将给出也具有改进的形态的聚合物

粒子。

[0009] 一些多阶段聚合使用淤浆,然后设置气相。一般聚合催化剂且特别是金属茂基催化剂的可能的限制之一是,当该催化剂在淤浆(例如本体)中具有高活性时,在气相中的活性通常是低的。这使得难以实现所生产的材料的低本体与气相比(即所谓的本体/GP分裂(split))。换言之,本体步骤中强烈的(初始)活性可以导致更快的催化剂失活,反过来导致气相反应器中活性差的催化剂。

[0010] 为了和工业聚丙烯生产相关,单活性中心催化剂必须在所有聚合条件下,特别是在聚合温度为至少60℃的条件下,并且在包含液体(理想地本体淤浆)反应器和气相反应器的多阶段方法的所有实际的聚合反应器中具有良好的性能。本发明试图解决这一问题。

[0011] 本发明人如今已经发现能够解决上述问题的一类新的烯烃聚合催化剂。特别地,本发明将硼基助催化剂和铝氧烷助催化剂的使用结合在不包含任何外部载体材料(利用W003/05194的基本原则而必备的)的固体催化剂中。

[0012] 本发明提供了固体载体材料,其中没有使用二氧化硅载体材料,且该固体载体材料在淤浆-气相聚合级联中的气相中表现出显著增加的活性。这种方法还避免了与使用常规负载催化剂(相关的任何问题,诸如不损害活性和生产率的二氧化硅负载催化剂。

[0013] 同时,硼基助催化剂和铝氧烷助催化剂在本领域中均是公知的,但它们通常用作替代品。然而,在某些情况下将硼活化剂与铝氧烷一起使用也是已知的。

[0014] EP-A-0574258公开了在单活性中心催化剂中一起使用硼化合物与铝氧烷。然而,该催化剂为均相的,且它们被用于可以观察到活性增加的均相聚合中。

[0015] 在J Macromol.Chem Phys,199,2409-2416(1998)中,公开了使用具有甲基铝氧烷和三五氟苯基硼活化剂的限制几何构型的金属茂类型的催化剂。在液相聚乙烯聚合的情况下,发现该共混物增加催化剂活性。

[0016] 在该文献中,还有其它类似的观察,即通过采用硼改性而增加均相催化剂活性(液相聚合),但是当尝试多相催化时,即当催化剂被负载在二氧化硅上时,活性低于单独使用MAO活化剂所获得的活性。

[0017] 然而,W01998/040418公开了,当将特定类型的硼化合物(特别是烷基或芳基硼酸(RB(OR')₂)或者环硼化合物、硼氧烷)与结合铝氧烷的二氧化硅负载金属茂催化剂使用时,观察到了较高的乙烯-丁烯聚合活性。

[0018] US2011294972公开了在乙烯-丁烯聚合中使用负载于二氧化硅上的结合了MAO和硼酸盐类型活化剂的包括单阴离子、二齿三唑配体的特定过渡金属络合物的催化剂。

[0019] 在Macromol.Chem.Phys.200,2127-2135(1999) page 2128中讨论了在MAO和二甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐均存在的情况下使用桥接的双环戊二烯基类型的催化剂的丙烯聚合。当单独用MAO活化金属茂时,聚合物的熔点(T_m)发生变化。在这种情况下,MAO和硼活化剂二者的存在降低了熔点,这与本发明的结果相反。因此令人惊奇的是,涵盖在本发明中的结合允许熔点升高。

[0020] 本发明人已经惊奇地发现,结合在固体但非负载金属茂催化剂中的硼基助催化剂(尤其是硼酸盐)和铝氧烷助催化剂的使用使得解决了在丙烯均聚物的情况下淤浆本体与气相分裂这一问题的催化剂的形成。

[0021] 通过使用本发明经过改性的催化剂,可以获得具有非常高的活性的气相步骤,远

高于没有硼酸盐改性的类似催化剂的活性。

[0022] 在气相阶段具有高活性的益处不仅在于该方法较高的整体生产率,还在于可实现范围的聚合物的性能:例如较高的气相分裂使得能够生产具有较宽分子量分布的聚丙烯。此外,采用本发明的方法实现了熔融温度 T_m 的升高。

发明内容

[0023] 因此,从一个方面来看,本发明提供了一种用于在多阶段聚合方法中在单活性中心催化剂的存在下制备丙烯均聚物的方法,所述方法包括:

[0024] (I) 在淤浆聚合步骤中,在所述单活性中心催化剂的存在下使丙烯聚合;和随后

[0025] (II) 在气相聚合步骤中,在催化剂和步骤(I)的聚合物的存在下使丙烯聚合以形成丙烯均聚物;

[0026] 其中所述催化剂包括

[0027] (i) 第4族金属的金属茂络合物,所述金属茂包括至少两种环戊二烯基类型的配体;

[0028] (ii) 硼基助催化剂;和

[0029] (iii) 铝氧烷助催化剂;

[0030] 所述催化剂为固体形式,优选地为固体微粒形式,且无外部载体。

[0031] 优选地,步骤(I)为本体步骤且所产生的材料的本体相与气相的比(本体/GP分裂)低于80:20,或甚至低于60:40(即所产生的聚合物的至少20重量%,优选地所产生的聚合物的至少40重量%是在气相步骤中形成的)。理想的聚合温度为 $\geq 70^\circ\text{C}$ 。

[0032] 从另一个方面来看,本发明提供了一种用于在多阶段聚合方法中在单活性中心催化剂的存在下制备丙烯均聚物的方法,所述方法包括:

[0033] (Ia) 在丙烯的存在下使单活性中心催化剂预聚合;

[0034] (Ib) 在淤浆聚合步骤中,用步骤(Ia)的经过预聚合的催化剂使丙烯聚合;和随后

[0035] (II) 在气相聚合步骤中,在催化剂和步骤(Ib)的聚合物的存在下使丙烯聚合以形成丙烯均聚物;

[0036] 其中所述催化剂包括

[0037] (i) 第4族金属的金属茂络合物,所述金属茂包括至少两种环戊二烯基类型的配体;

[0038] (ii) 硼基助催化剂;和

[0039] (iii) 铝氧烷助催化剂;

[0040] 所述催化剂为固体形式,优选地为固体微粒形式,且无外部载体。

[0041] 优选地,硼基助催化剂为硼酸盐类型助催化剂。

[0042] 理想地,通过以下方法可获得本发明的固体催化剂:

[0043] (a) 形成液/液乳化体系,所述液/液乳化体系包括催化剂组分(i)至(iii)的溶液,所述溶液分散在溶剂中以形成分散液滴;和

[0044] (b) 通过使所述分散液滴固化而形成固体粒子。

[0045] 优选地,用于获得本发明的固体催化剂的方法还包含催化剂预聚合步骤(“离线预聚合”)(c),其中将步骤(b)的固体催化剂与至少一种 α -烯烃单体和任选的一种或多种 C_3 -

C₁₀的 α -烯烃共聚单体进行预聚合。理想地利用丙烯实施催化剂的该离线预聚合。

[0046] 从另一方面来看,本发明提供了一种通过如上限定的方法获得的均聚物。

[0047] 定义

[0048] 本发明的催化剂为固体的且不含有外部载体。通过外部载体指的是其上可以携带金属茂的负载,诸如二氧化硅或氧化铝。将本发明的固体催化剂设计为用于多相聚合。非均相聚合中的催化剂在聚合条件下在反应介质中基本上保持固体形式。

[0049] 术语聚丙烯均聚物指的是丙烯形成存在的唯一单体单元的聚合物

具体实施方式

[0050] 金属茂络合物

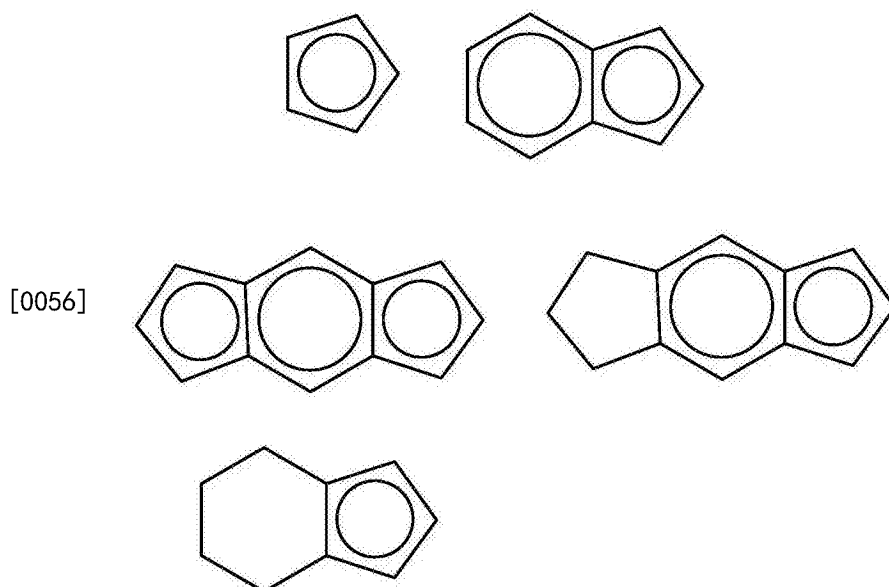
[0051] 具有至少两个环戊二烯基类型配体的第4族金属的任何金属茂络合物可以实施本发明。

[0052] 环戊二烯基类型基团配体已经在科技文献和专利文献中被广泛描述约五十年。在本文中基本上可以采用含有以下一般结构的任何配体:



[0054] 环戊二烯基类型配体可以为未取代的或取代的和/或稠合的环戊二烯基配体,例如取代的或未取代的环戊二烯配体基配体、取代的或未取代的茚基配体、取代或未取代的四氢茚基配体或者取代或未取代的芴基配体。

[0055] 因此合适的配体包含:



[0057] 这些显然可以被取代。优选采用茚基配体。因此本发明的金属茂络合物不应包括单环戊二烯基类型的配体。优选地存在两个这样的理想地通过桥接基团连接的环戊二烯基类型的配体。两个配体上的取代型式可以相同或不同。因此本发明中金属茂的使用可以是对称的或非对称的。

[0058] 本发明的两个环戊二烯基配体可以为如本领域中所公知的桥接的或非桥接的。通常设想本发明的原理可以应用于任何双环戊二烯基类型的配体体系。

[0059] 如所公知的,金属茂络合物会包括至少一种第4族的金属离子。其会被 η -键合至环戊二烯基类型的环上。该 η -键合的金属通常为Zr、Hf或Ti,尤其是Zr或Hf。

[0060] 在一个优选地实施方式中,金属茂络合物为式(I)的化合物

[0061] $(Cp)_2R_nMX_2$ (I)

[0062] 其中:

[0063] 各个Cp独立地为未取代或取代的和/或稠合的环戊二烯基配体,例如取代的或未取代的环戊二烯基配体、取代的或未取代的茚基配体或者取代的或未取代的茚基配体;

[0064] 任选的一个或多个取代基独立地优选自卤素、烃基(例如C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基或C7-C20-芳烷基)、环部分中含有1、2、3或4个杂原子的C3-C12-环烷基、C6-C20-杂芳基、C1-C20-卤代烷基、 $-SiR''_3$ 、 $-OSiR''_3$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_2$ 、 OR'' 或 $-NR''_2$,

[0065] 各个R''独立地为氢或烃基,例如C1-C20-烷基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基或C6-C20-芳基;或例如在 $-NR''_2$ 的情况下,两个取代基R''可以与和它们连接的氮原子一起形成环,例如五或六元环;

[0066] R为1至7个原子的桥,例如1至4个碳原子和0至4个杂原子的桥,其中杂原子可以为例如Si、Ge和/或O原子,其中各个桥原子可以独立地带有取代基,诸如C1-C20-烷基、三(C1-C20烷基)甲硅烷基、三(C1-C20烷基)甲硅烷氧基或C6-C20-芳基取代基;或者1至3个(例如一个或两个)杂原子(诸如硅、锆和/或氧原子)的桥,例如 $-SiR^{10}_2-$,其中各个R¹⁰独立地为C1-C20烷基、C3-C12环烷基、C6-C20-芳基或三(C1-C20烷基)甲硅烷基-残基,诸如三甲基甲硅烷基;

[0067] M是第4族的过渡金属,例如Ti、Zr或Hf,尤其是Zr或Hf;

[0068] 各个X独立地为 σ -配体,诸如H、卤素、C1-C20-烷基、C1-C20-烷氧基、C2-C20-烯基、C2-C20-炔基、C3-C12-环烷基、C6-C20-芳基、C6-C20-芳氧基、C7-C20-芳烷基、C7-C20-芳基烯基、 $-SR''$ 、 $-PR''_3$ 、 $-SiR''_3$ 、 $-OSiR''_3$ 、 $-NR''_2$ 或 $-CH_2-Y$,其中Y为C6-C20-芳基、C6-C20-杂芳基、C1-C20-烷氧基、C6-C20-芳氧基、 $-NR''_2$ 、 $-SR''$ 、 $-PR''_3$ 、 $-SiR''_3$ 或 $-OSiR''_3$;

[0069] 作为Cp、X、R''或R¹的取代基的各个上面所提到的环部分单独或作为另一部分的一部分可进一步被例如可含有Si和/或氧原子的C1-C20-烷基取代;

[0070] n为0或1。

[0071] 适当地,在作为 $-CH_2-Y$ 的各个X中,各个Y独立地选自C6-C20-芳基、 $-NR''_2$ 、 $-SiR''_3$ 或 $-OSiR''_3$ 。最优选地,作为 $-CH_2-Y$ 的X为苯基。除了 $-CH_2-Y$ 的各个X独立地为卤素、C1-C20-烷基、C1-C20-烷氧基、C6-C20-芳基、C7-C20-芳基烯基或如上所限定的 $-NR''_2$,例如 $-N(C1-C20-烷基)_2$ 。

[0072] 优选地,各个X为卤素、甲基、苯基或 $-CH_2-Y$,且各个Y独立地如上所限定。

[0073] Cp优选地为环戊二烯基、茚基、四氢茚基或茚基,任选地被如上所限定地取代。理想地,Cp为环戊二烯基和茚基。

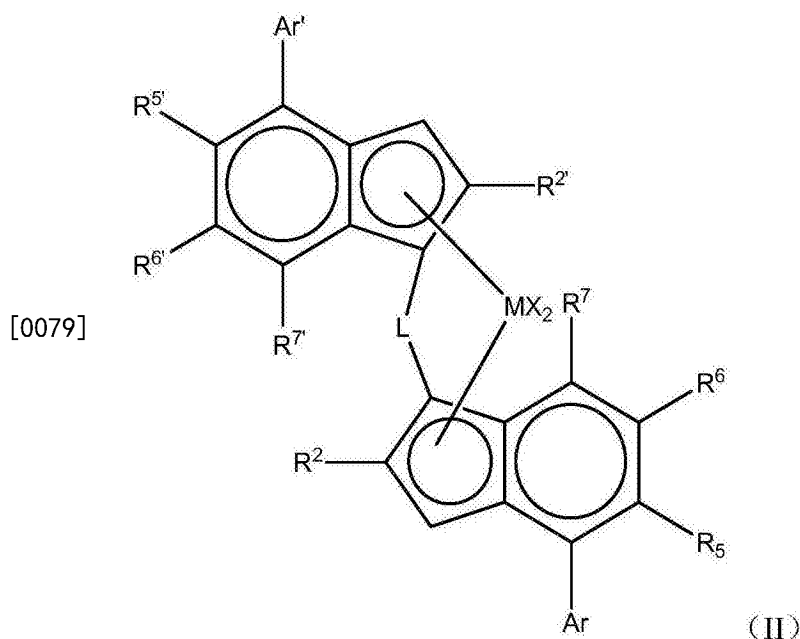
[0074] 在式(I)的化合物的合适的亚基团中,各个Cp独立地具有1、2、3或4个如上所限定的取代基,优选地1、2或3个取代基,诸如1或2个取代基,该取代基优选地选自C1-C20-烷基、C6-C20-芳基、C7-C20-芳烷基(其中芳基环单独或作为其它部分的一部分还可以被如上所指出地取代)、 $-OSiR''_3$ (其中R''为如上所述),优选C1-C20-烷基。

[0075] R, 如果存在, 优选地为亚甲基、亚乙基或甲硅烷基桥, 由此甲硅烷基可以被如上述所限定地取代, 例如 (二甲基) Si =、(甲基苯基) Si、(甲基环己基) 甲硅烷基或 (三甲基甲硅烷基甲基) Si =; n 为 0 或 1。优选地, R' 不是氢。

[0076] 特定的亚基团包含熟知的具有两个 η^5 -配体或具有两个非桥接或桥接的茚基配体的 Zr、Hf 和 Ti 的金属茂, 所述两个 η^5 -配体可以为任选地被例如甲硅烷氧基或如上所限定的烷基 (例如 C₁-6-烷基) 取代的桥接或非桥接的环戊二烯基配体, 所述两个桥接的茚基配体任选地在任何环部分被例如甲硅烷氧基或如上所限定的烷基取代, 例如在 2-、3-、4-和/或 7-位。优选的桥为亚乙基或 -SiMe₂。

[0077] 金属茂的制备可以根据或类似于从文献中已知的方法进行, 并且在本领域技术人员的技能范围内。因此, 对于制备参见例如 EP-A-129368, 金属原子具有 -NR''₂ 配体的化合物的示例参见例如 WO-A-9856831 和 WO-A-0034341。对于制备还参见 EP-A-260130、WO-A-9728170、WO-A-9846616、WO-A-9849208、WO-A-9912981、WO-A-9919335、WO-A-9856831、WO-A-00/34341、EP-A-423101 和 EP-A-537130。

[0078] 在一个更优选的实施方式中, 本发明的金属茂为



[0080] 其中

[0081] M 是锆或铪;

[0082] 各个 X 是 σ -配体;

[0083] L 是选自 -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge- 的二价桥, 其中各个 R' 独立地为氢原子、C₁-C₂₀-烷基、三 (C₁-C₂₀烷基) 甲硅烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀芳烷基或 C₇-C₂₀烷芳基;

[0084] R² 和 R^{2'} 各自独立地为任选地含有一个或多个第 14 至 16 族杂原子的 C₁-C₂₀ 烃基基团;

[0085] R⁵ 和 R^{5'} 各自独立地为氢、任选地含有一个或多个第 14 至 16 族杂原子并且任选地被一个或多个卤素原子取代的 C₁-20 烃基基团;

[0086] R⁶ 和 R^{6'} 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第 14 至 16 族杂原子的 C₁-20 烃基

基团;或

[0087] R^5 和 R^6 一起能够形成稠合到茚基基团的6元环的5或6元饱和或不饱和碳环;或

[0088] $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 一起能够形成稠合到茚基基团的6元环的5或6元饱和或不饱和碳环;

[0089] R^7 和 $R^{7'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 C_{1-20} 烃基基团;

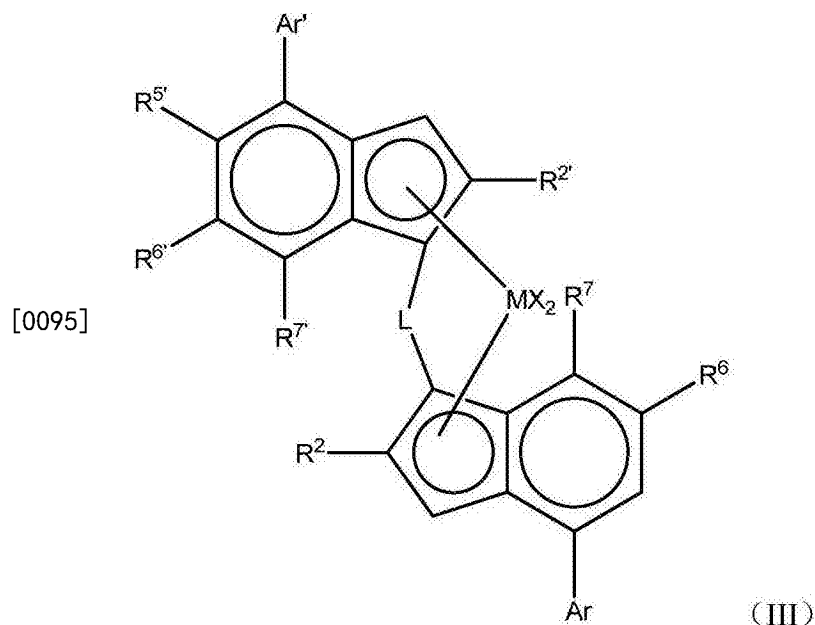
[0090] Ar独立地是具有多达20个碳原子的任选地被一个或多个基团 R^1 取代的芳基基团或杂芳基基团;

[0091] Ar'独立地是具有多达20个碳原子的任选地被一个或多个基团 R^1 取代的芳基基团或杂芳基基团;

[0092] 各个 R^1 是 C_{1-20} 烃基基团或在相邻碳原子上的两个 R^1 基团一起能够形成具有Ar基团的稠合的5或6元非芳香环,所述环本身任选地被一个或多个基团 R^4 取代;和

[0093] 各个 R^4 是 C_{1-20} 烃基基团。

[0094] 更优选地,络合物具有式(III)



[0096] 其中

[0097] M是锆或钪;

[0098] 各个X是 σ -配体;

[0099] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中各个 R' 独立地为氢原子、 C_1-C_{20} -烃基、三(C_1-C_{20} 烷基)甲硅烷基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基或 C_7-C_{20} 烷芳基;

[0100] R^2 和 $R^{2'}$ 各自独立地为任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 C_1-C_{20} 烃基基团;

[0101] $R^{5'}$ 为任选地含有一个或多个第14至16族杂原子并且任选地被一个或多个卤素原子取代的 C_{1-20} 烃基基团;

[0102] R^6 和 $R^{6'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 C_{1-20} 烃基基团;

[0103] R^7 和 $R^{7'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 C_{1-20} 烃基

基团；

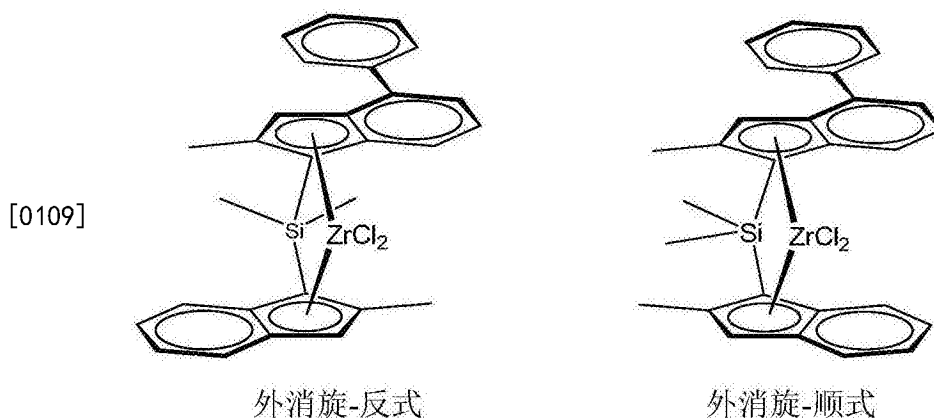
[0104] Ar独立地为具有多达20个碳原子的任选地被一个或多个基团 R^1 取代的芳基基团或杂芳基基团；

[0105] Ar'独立地为具有多达20个碳原子的任选地被一个或多个基团 R^1 取代芳基基团或杂芳基基团；

[0106] 各个 R^1 是 C_{1-20} 烃基基团或在相邻碳原子上的两个 R^1 基团一起能够形成具有Ar基团的稠合的5或6元非芳香环,所述环本身任选地被一个或多个基团 R^4 取代;和

[0107] 各个 R^4 是 C_{1-20} 烃基基团。

[0108] 本发明的络合物优选地为不对称的。这仅仅意味着形成金属茂的两个茚基配体是不同的,即各个茚基配体带有化学上不同的或者相对于另一茚基配体位于不同位置的一组取代基。更确切地,它们是手性的、外消旋的桥接双茚基金属茂。同时本发明的络合物可以为顺式构型,理想地为反式构型。对于本发明的目的,外消旋-反式意味着两个茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面定向在相反方向上,而外消旋-顺式意味着两个茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面定向在相同方向上,如下图所示。



[0110] 式(III)旨在涵盖顺式构型和反式构型,优选地为反式构型。除了在式(III)的化合物中之外,要求基团 $R^{5'}$ 不是氢,而在另一配体的5-位带有氢。

[0111] 实际上,本发明的金属茂理想地为 C_1 -对称,然而,尽管没有在配体周围,金属茂在金属中心附近保持 C_2 -对称性,因此其保持伪 C_2 -对称性。如将要看到的,如在本发明中所描述的两个不同的茚基配体的使用考虑到更精细的结构变化,因此和典型的 C_2 -对称的催化剂相比,更精确调节了催化剂性能。通过它们的化学特性,反式和顺式对映体对均在络合物的合成期间形成。然而,通过使用本发明的配体,将优选的反式异构体与顺式异构体分离是简单的。

[0112] 优选的是本发明的金属茂被用作外消旋反式异构体。因此理想地,至少95%摩尔,诸如至少98%摩尔,特别是至少99%摩尔的金属茂是外消旋反式异构体形式。

[0113] 在本发明的催化剂中:

[0114] M优选地为Zr。

[0115] 可以是相同或不同的各个X优选地为氢原子、卤原子、R基团、OR基团、 OSO_2CF_3 基团、 $OCOR$ 基团、SR基团、 NR_2 基团或 PR_2 基团,其中R是直链或支链的基团、环状或非环状的基团、 C_{1-20} 烷基基团、 C_{2-20} 烯基基团、 C_{2-20} 炔基基团、 C_{6-20} 芳基基团、 C_{7-20} 烷芳基或 C_{7-20} 芳烷基基团;任选地包含属于第14至16族的杂原子。R优选地为 C_{1-6} 烷基、苯基或苄基基团。

[0116] 最优选地各个X独立地为氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基基团或R基团,例如优选地为C₁₋₆烷基、苯基或苄基基团。最优选地X为氯或甲基基团。优选地X基团均相同。

[0117] L优选地为包括杂原子(诸如硅或锆)的亚烷基连接基团或桥,例如-SiR⁸₂-,其中各个R⁸独立地为C₁₋₂₀烷基、C₃₋₁₀环烷基、C₆₋₂₀芳基或三(C₁₋₂₀烷基)甲硅烷基(诸如三甲基甲硅烷基)。更优选地R⁸是C₁₋₆烷基,尤其是甲基或C₃₋₇环烷基(诸如环己基)。最优选地,L是二甲基甲硅烷基或甲基环己基甲硅烷基桥(即Me-Si-环己基)。其也可以是亚乙基桥。

[0118] R²和R^{2'}可以是不同的,但它们优选地是相同的。R²和R^{2'}优选地为C₁₋₁₀烃基基团,例如C₁₋₆烃基基团。更优选地,其是直链或支链C₁₋₁₀烷基基团。更优选地其是直链或支链C₁₋₆烷基基团,特别是直链C₁₋₆烷基基团,诸如甲基或乙基。

[0119] R²和R^{2'}基团可以被一个或多个选自周期表第14至16族杂原子中断,诸如1或2个杂原子,例如一个杂原子。该杂原子优选地为O、N或S,特别是O。然而更优选地,R²和R^{2'}基团不含杂原子。最特别的是R²和R^{2'}是甲基,特别是均为甲基。

[0120] 两个Ar基团Ar和Ar'可以相同或不同。然而,优选的是Ar基团是不同的。Ar'基团可以是未取代的。Ar'优选地为任选地被基团R¹取代的基于苯基的基团,尤其是未取代的苯基基团。

[0121] Ar基团优选地为C₆₋₂₀芳基基团,诸如苯基基团或萘基基团。同时Ar基团可以是杂芳基基团,诸如呋唑基,优选的是Ar不是杂芳基基团。Ar基团可以是未取代的或者被一个或多个基团R¹取代,更优选地被一个或两个R¹基团取代,尤其是在结合于茚基配体的芳基环的4位或在3,5-位。

[0122] 在一个实施方式中,Ar和Ar'均是未取代的。在另一个实施方式中,Ar'是未取代的而Ar被一个或两个基团R¹取代。

[0123] R¹优选地为C₁₋₂₀烃基基团,诸如C₁₋₂₀烷基基团。R¹基团可以是相同或不同的,优选地为相同的。更优选地,R¹为C₂₋₁₀烷基基团,诸如C₃₋₈烷基基团。高度优选的基团是叔丁基基团或异丙基基团。优选的是基团R¹是体积大的,即是支链的。支链可以在环的α或β位。支链C₃₋₈烷基基团也因此受到青睐。

[0124] 在另一实施方式中,在相邻碳原子上的两个R¹基团一起能够形成具有Ar环的稠合的5或6元非芳香环,所述环本身任选地被一个或多个基团R⁴取代。该环可形成具有Ar环的四氢茚基基团或四氢萘基基团。

[0125] 如果R⁴基团存在,优选地仅有1个这样的基团。其优选地为C₁₋₁₀烷基基团。

[0126] 优选的是在Ar基团上存在有一个或两个R¹基团。当存在一个R¹基团时,该基团优选地对位于茚基环(4位)。当存在两个R¹基团,其优选地在3和5位。

[0127] R⁵优选地为H。

[0128] R^{5'}优选地为含有一个或多个第14至16族杂原子并且任选地被一个或多个卤素原子取代的C₁₋₂₀的烃基基团,或者R^{5'}为C₁₋₁₀烷基基团,诸如甲基,但最优选地是基团Z'R^{3'}。

[0129] R⁶和R^{6'}可以相同或不同。在一个优选的实施方式中,R⁶和R^{6'}中的一个为氢,尤其是R⁶是氢。优选的是R⁶和R^{6'}不同时为氢。如果不为氢,优选的是各个R⁶和R^{6'}优选地为C₁₋₂₀烃基基团,诸如C₁₋₂₀烷基基团或C₆₋₁₀芳基基团。更优选地,R⁶和R^{6'}是C₂₋₁₀烷基基团,诸如C₃₋₈烷基基团。高度优选的基团是叔丁基基团。优选的是R⁶和R^{6'}是体积大的,即是支链。支链可以在环的α或β位。支链C₃₋₈烷基基团也因此受到青睐。

[0130] 在另一个实施方式中, R^5 和 R^6 一起与它们所连接的原子一起形成5元碳环。

[0131] 在另一个实施方式中, $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 一起与它们所连接的原子一起形成5元碳环。

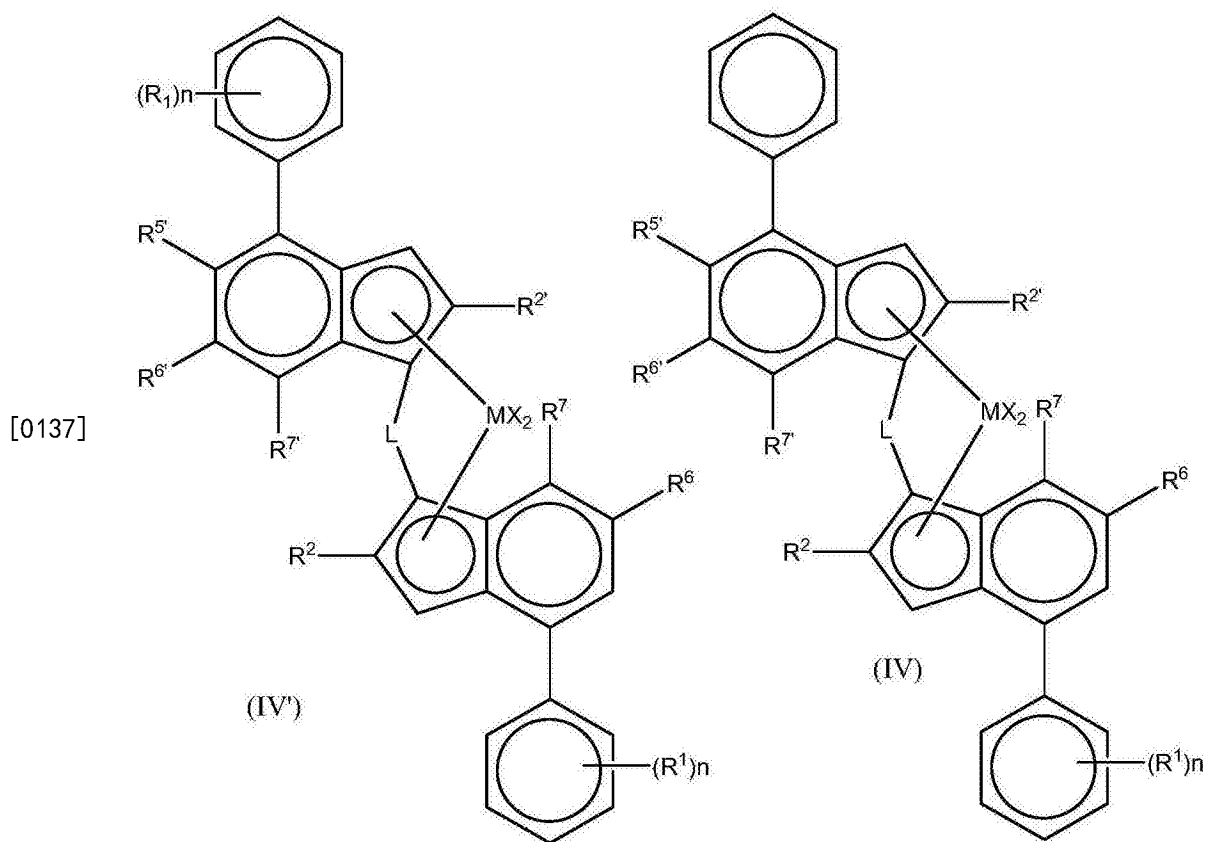
[0132] R^7 和 $R^{7'}$ 基团可以相同或不同。各个 R^7 和 $R^{7'}$ 基团优选地为氢、 C_{1-6} 烷基基团或为基团 ZR^3 。优选的是 $R^{7'}$ 是氢。优选的是 R^7 是氢、 C_{1-6} 烷基或 ZR^3 。 R^7 和 $R^{7'}$ 均为氢的组合是最优选的。还优选的是 ZR^3 表示诸如甲氧基的 OC_{1-6} 烷基。还优选的是 R^7 表示诸如甲基的 C_{1-6} 烷基。

[0133] Z 和 Z' 是O或S, 优选地为O。

[0134] R^3 优选地为 C_{1-10} 烃基基团, 尤其是 C_{1-10} 烷基基团, 或任选地被一个或多个卤素基团取代的芳基基团。最特别的是 R^3 为 C_{1-6} 烷基基团, 诸如直链 C_{1-6} 烷基基团, 例如甲基或乙基。

[0135] $R^{3'}$ 优选地为 C_{1-10} 烃基基团, 尤其是 C_{1-10} 烷基基团, 或任选地被一个或多个卤素基团取代的芳基基团。最特别的是 $R^{3'}$ 为 C_{1-6} 烷基基团, 诸如直链 C_{1-6} 烷基基团, 例如甲基或乙基, 或者其是任选地被一个或多个卤素基团取代的基于苯基基的团, 诸如Ph或 C_6F_5 。

[0136] 因此, 本发明中采用的优选的络合物具有式(IV')或(IV)



[0138] 其中

[0139] M 是锆或钪;

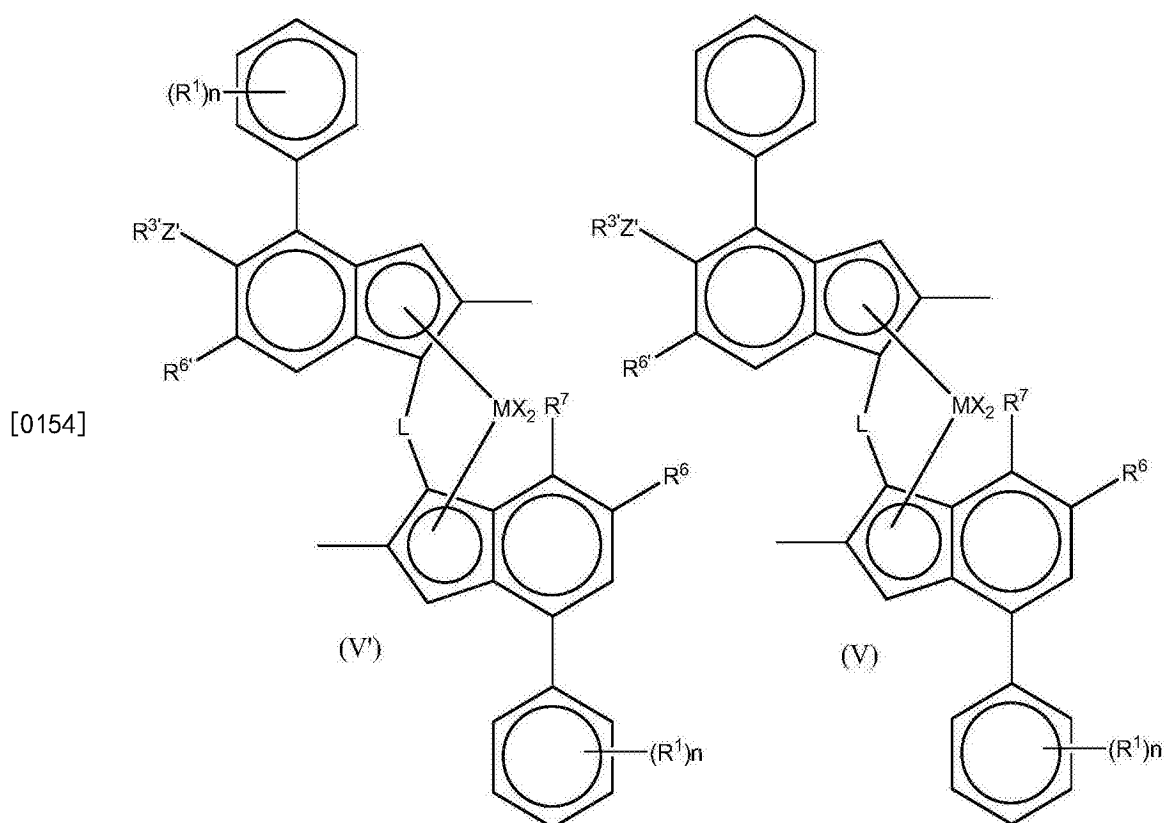
[0140] 各个 X 是 σ 配体, 优选地各个 X 独立地为氢原子、卤素原子、 C_{1-6} 烷氧基基团、 C_{1-6} 烷基、苯基或苄基基团;

[0141] L 是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥, 其中各个 R' 独立地为氢原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、三(C_{1-20} 烷基)甲硅烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基或 C_{7-20} 烷芳基;

[0142] 各个 R^2 或 $R^{2'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团;

[0143] $R^{5'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团或 $Z'R^{3'}$ 基团;

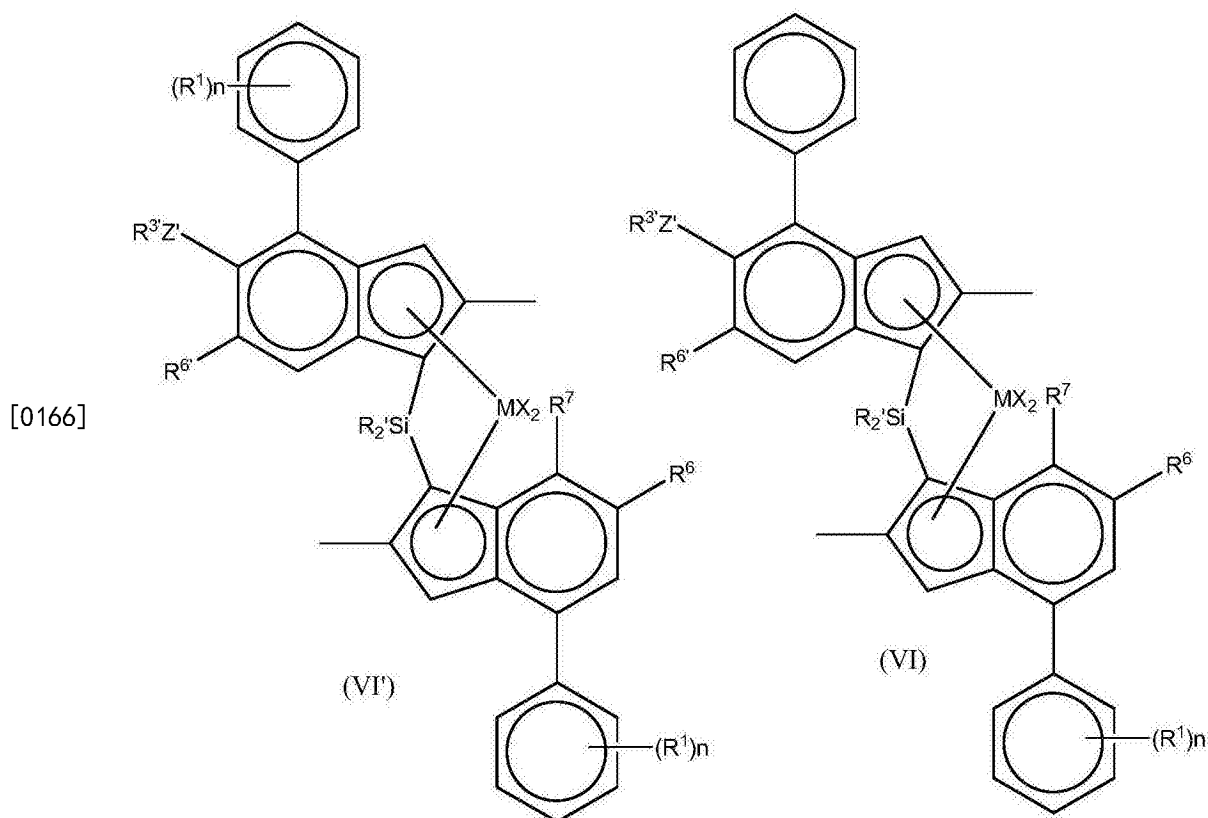
- [0144] R^6 是氢或 C_{1-10} 烷基基团；
 [0145] $R^{6'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团或 C_{6-10} 芳基基团；
 [0146] R^7 是氢、 C_{1-6} 烷基基团或 ZR^3 基团；
 [0147] $R^{7'}$ 是氢或 C_{1-10} 烷基基团；
 [0148] Z 和 Z' 独立地为 O 或 S ；
 [0149] $R^{3'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团，或任选地被一个或多个卤素基团取代的 C_{6-10} 芳基基团；
 [0150] R^3 是 C_{1-10} 烷基基团；
 [0151] 各个 n 独立地为 0 至 4 ，例如 0 、 1 或 2 ；
 [0152] 并且各个 R^1 独立地为 C_{1-20} 烃基基团，例如 C_{1-10} 烷基基团。
 [0153] 从另一方面，本发明采用式 (V') 或 (V) 的络合物：



- [0155] M 是锆或钪；
 [0156] 各个 X 是 σ 配体，优选地各个 X 独立地为氢原子、卤素原子、 C_{1-6} 烷氧基基团、 C_{1-6} 烷基、苯基或苄基基团；
 [0157] L 是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥，其中各个 R' 独立地为氢原子、 C_{1-20} 烷基或 C_{3-10} 环烷基；
 [0158] R^6 是氢或 C_{1-10} 烷基基团；
 [0159] $R^{6'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团或 C_{6-10} 芳基基团；
 [0160] R^7 是氢、 C_{1-6} 烷基或 OC_{1-6} 烷基；
 [0161] Z' 是 O 或 S ；
 [0162] $R^{3'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团，或任选地被一个或多个卤素基团取代的 C_{6-10} 芳基基团；
 [0163] n 独立地为 0 至 4 ，例如 0 、 1 或 2 ；和

[0164] 各个 R^1 独立地为 C_{1-10} 烷基基团。

[0165] 从进一步优选的方面,本发明采用式(VI')或(VI)的络合物:



[0167] M是锆或钪;

[0168] 各个X是 σ 配体,优选地各个X独立地为氢原子、卤素原子、 C_{1-6} 烷氧基基团、 C_{1-6} 烷基、苯基或苄基基团;

[0169] 各个 R' 独立地为氢原子、 C_{1-20} 烷基或 C_{3-7} 环烷基;

[0170] R^6 是氢或 C_{1-10} 烷基基团;

[0171] $R^{6'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团或 C_{6-10} 芳基基团;

[0172] R^7 是氢、 C_{1-6} 烷基或 OC_{1-6} 烷基;

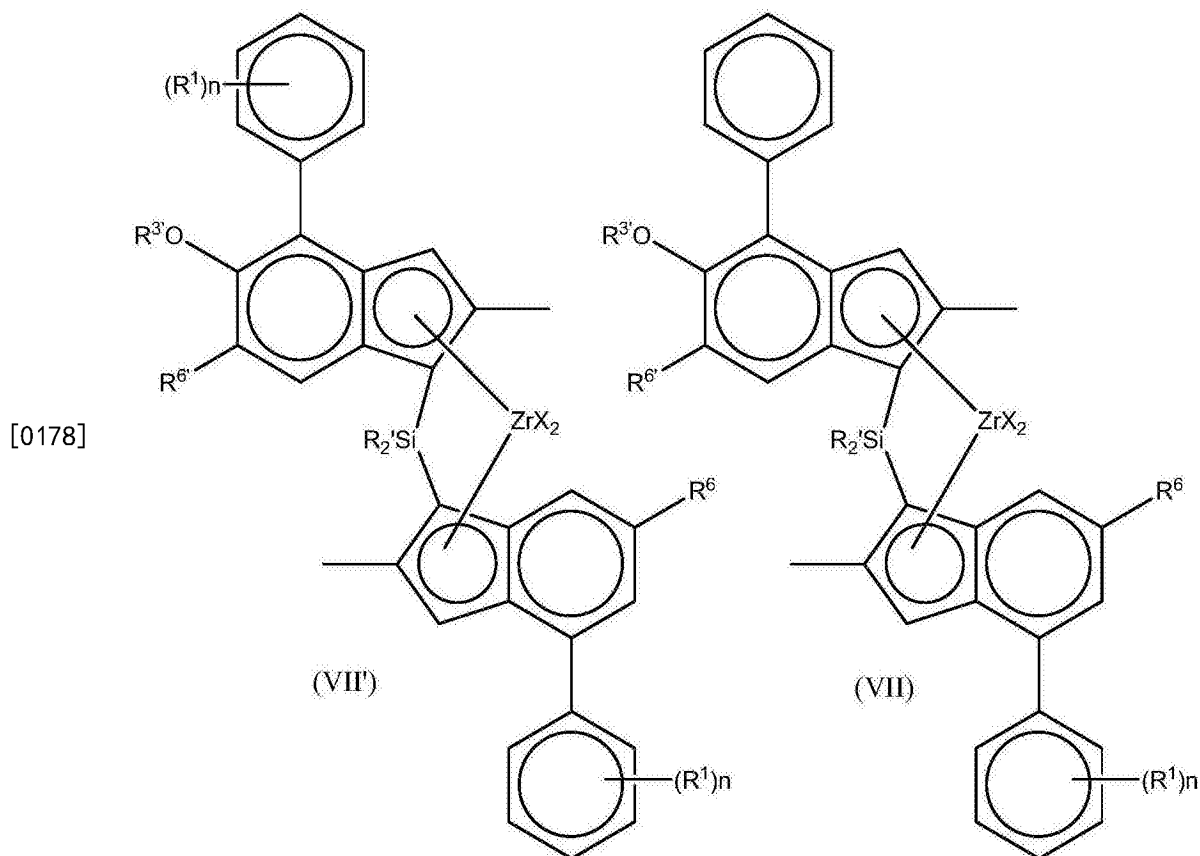
[0173] Z' 是O或S;

[0174] $R^{3'}$ 是 C_{1-10} 烷基基团,或任选地被一个或多个卤素基团取代的 C_{6-10} 芳基基团;

[0175] n独立地为0、1至2;和

[0176] 各个 R^1 独立地为 C_{3-8} 烷基基团。

[0177] 最特别地,本发明中采用的络合物具有式(VII')或(VII):



[0179] 其中各个X是σ配体,优选地各个X独立地为氢原子、卤素原子、C₁₋₆-烷氧基基团、C₁₋₆-烷基、苯基或苄基基团;

[0180] R'独立地为C₁₋₆烷基或C₃₋₁₀环烷基;

[0181] R¹独立地为C₃₋₈烷基;

[0182] R⁶是氢或C₃₋₈烷基基团;

[0183] R^{6'}是C₃₋₈烷基基团或C₆₋₁₀芳基基团;

[0184] R^{3'}是C₁₋₆烷基基团,或任选地被一个或多个卤素基团取代的C₆₋₁₀芳基基团;和

[0185] n独立地为0、1或2。

[0186] 本发明的特定化合物包括:

[0187] 外消旋-二甲基亚硅烷基双(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-茚-1-基)二氯化锆;

[0188] 外消旋-二甲基亚硅烷基双(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基)二氯化锆;

[0189] 外消旋-反式-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

[0190] 外消旋-反式-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

[0191] 外消旋-反式-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

[0192] 外消旋-反式-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC₆F₅)-6-iPr-Ind)ZrCl₂;

[0193] 外消旋-反式-Me (CyHex) Si (2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl₂;

[0194] 外消旋-反式-Me₂Si (2-Me-4- (3,5-di-tBuPh) -7-Me-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl₂;

[0195] 外消旋-反式-Me₂Si (2-Me-4- (3,5-di-tBuPh) -7-OMe-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl₂;

[0196] 外消旋-反式-Me₂Si (2-Me-4- (p-tBuPh) -6-tBu-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl₂;

[0197] 外消旋-反式-Me₂Si (2-Me-4- (p-tBuPh) -Ind) (2-Me-4- (4-tBuPh) -5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl₂;

[0198] 外消旋-反式-Me₂Si (2-Me-4- (p-tBuPh) -Ind) (2-Me-4- (3,5-tBu₂Ph) -5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl₂;

[0199] 外消旋-反式-Me₂Si (2-Me-4- (p-tBuPh) -Ind) (2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind) ZrCl。

[0200] 为避免疑问,上面给出的取代基的任何更狭义的定义可以与任何其他取代基的任何其他广义定义或狭义定义组合。

[0201] 贯穿以上公开,在存在取代基的更狭义的定义的情况下,该更狭义的定义被认为是与本申请中其他取代基的所有更广义的定义和更狭义的定义结合公开。

[0202] 这些催化剂可根据W02013/007650中的原理制备。

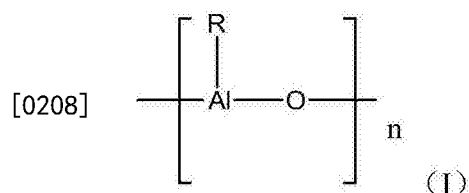
[0203] 合成

[0204] 需要形成本发明的催化剂的配体可以通过任何方法合成且熟练的有机化学家将能够设计出用于制造所需配体材料的各种合成方案。W02007/116034公开了必要的化学过程且通过引用被并入本文。在W0200202576、W02011/135004、W02012/084961、W02012/001052、W02011/076780和尤其是W02013/007650中通常也可以找到合成方案。

[0205] 助催化剂

[0206] 为形成活性催化剂物种,通常需要采用如本领域所公知的助催化剂。本发明需要采用铝氧烷助催化剂和含硼的助催化剂。

[0207] 铝氧烷助催化剂可以为下式化合物之一:



[0209] 其中n通常从6至20且R具有以下含义。

[0210] 铝氧烷是通过有机铝化合物的部分水解而形成的,例如式AlR₃、AlR₂Y和Al₂R₃Y₃的那些化合物,其中R可以例如为C1-C10烷基(优选C1-C5烷基),或C3-10-环烷基、C7-C12-芳烷基或烷芳基和/或苯基或萘基,且其中Y可以为氢、卤素(优选氯或溴)或C1-C10烷氧基,优选甲氧基或乙氧基。产生的含氧铝氧烷通常不是纯的化合物而是式(I)的低聚物的混合物。

[0211] 根据本发明的方法中的优选的铝氧烷为甲基铝氧烷(MAO)。因为根据本发明作为助催化剂使用的铝氧烷由于它们的制备方式而不是纯的化合物,所以下文中的铝氧烷溶液

的摩尔浓度是基于其铝含量。

[0212] 然而,惊奇地发现,在多相催化的情况下,其中催化剂未被负载在任何外部载体上或如上所述被负载,如果硼基助催化剂也被作为助催化剂采用,则可以获得更高的活性。在本领域中已知的是,在采用硼基助催化剂的情况下,且如果络合物还未在金属上被烷基化,则络合物需要通过与烷基铝化合物反应进行烷基化。这个过程是公知的且可以使用任何合适的烷基铝,例如 $Al(C_{1-6}\text{-烷基})_3$ 。

[0213] 本发明将硼基助催化剂的使用与铝氧烷结合而不是这些单纯的烷基铝与硼助催化剂的组合。

[0214] 感兴趣的硼基助催化剂包含含有硼酸 3^+ 离子的硼化合物,即硼酸化合物。这些化合物通常含有下式的阴离子:

[0215] $(Z)_4B^-$ (V)

[0216] 其中Z为任选地被取代的苯基衍生物,所述取代基为 C_{1-6} 烷基基团、卤素 C_{1-6} 烷基或卤素基团。优选的选择为甲基、氟或三氟甲基。最优选地,苯基基团为全氟代的或未取代的。

[0217] 该离子助催化剂优选地含有非配位阴离子,诸如四(五氟苯基)硼酸盐和四苯基硼酸盐。

[0218] 合适的反离子为质子化的胺或苯胺衍生物或磷离子。这些反离子可以具有通式(VI)或(VII):

[0219] NQ_4^+ (VI) 或 PQ_4^+ (VII)

[0220] 其中Q独立地为氢、 C_{1-6} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、苯基 C_{1-6} -亚烷基-或任选地被取代的Ph。任选的取代基可以为 C_{1-6} 烷基、卤素或硝基。可以有一个或多于一个这样的取代基。因此优选的被取代的Ph基团包括对位取代的苯基,优选地p-Br-苯基或p-硝基苯基、甲基苯基或二甲基苯基。

[0221] 优选的是至少一个Q基团为氢,因此优选的化合物为下式的那些化合物:

[0222] NHQ_3^+ (VI') 或 PHQ_3^+ (VII')

[0223] 优选的苯基 C_{1-6} 烷基-基团包含苄基。

[0224] 因此合适的反离子包含:甲基铵、苯铵、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯铵、二苯基铵、N,N-二甲基苯铵、三甲基铵、三乙基铵、三-正丁基铵、甲基二苯基铵、p-Br-N,N-二甲基苯铵或p-硝基-N,N-二甲基苯铵,尤其是二甲基铵或N,N-二甲基苯铵。吡啶盐作为离子的使用是另一种选择。

[0225] 感兴趣的磷离子包含三苯基磷、三乙基磷、二苯基磷、三(甲基苯基)磷和三(二甲基苯基)磷。

[0226] 更优选的反离子为三苯甲基(CPh_3^+)或其类似物,其中Ph基团被功能化以携带一个或多个烷基基团。因此本发明中使用的高度优选的硼酸盐包括四(五氟苯基)硼酸盐离子。

[0227] 根据本发明可以使用的优选的离子化合物包含三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三丁基铵四(三氟甲基苯基)硼酸盐、三丁基铵四(4-氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二(丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二(环己基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸茂铁。

[0228] 优选的是三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐或N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐、或(N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐)。

[0229] 已经惊奇地发现某些硼基助催化剂是特别优选的。因此本发明中使用的优选的硼酸盐包括三苯甲基离子。因此特别青睐使用N,N-二甲基铵-四五氟苯基硼酸盐和 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ 及其类似物。

[0230] 助催化剂的合适的量将是本领域技术人员所公知的。

[0231] 催化剂中硼与金属茂的过渡金属离子的比可以在1:10至10:1摩尔/摩尔,优选地1:5至5:1,尤其是1:5至2:1,诸如1:4至2:1摩尔/摩尔的范围内。

[0232] 铝氧烷中的Al与金属茂的金属离子的比可以在1:1至1200:1摩尔/摩尔,优选地10:1至500:1,尤其是100:1至300:1摩尔/摩尔的范围内。

[0233] 催化剂制造

[0234] 本发明的金属茂络合物与助催化剂结合用作用于烯烃聚合的催化剂。本发明的催化剂为固体形式,优选地为未负载的形式。因此,不使用外部载体,但是催化剂仍以固体微粒形式呈现。因此,不采用外部负载材料,诸如惰性的有机或无机载体,诸如例如二氧化硅。

[0235] 为了以固体形式提供本发明的催化剂但不使用外部载体,优选的是使用液/液乳化体系。该方法包括在溶剂中形成分散的催化剂组分(i)(络合物)和(ii)+(iii)(助催化剂),并且将所述分散液滴固化以形成固体粒子。

[0236] 在本案中,特别优选的是如果在加入硼酸盐之前将铝氧烷与金属茂接触,助催化剂组分和金属茂优选地均存在于一个溶液中。

[0237] 特别是,该方法包括制备催化剂组分的溶液;将所述溶液分散在溶剂中以形成乳液,其中所述一种或多种催化剂组分存在于分散相的液滴中;在不存在外部微粒多孔负载的情况下将催化剂组分固定在分散液滴中,以形成包括所述催化剂的固体粒子,并且任选地回收所述粒子。

[0238] 该方法使得能够制造具有改进的形态的活性催化剂粒子,例如具有预定的粒子尺寸、球形形状、致密结构、优良的表面性质且不使用任何外加的外部多孔负载材料,诸如无机氧化物,例如二氧化硅。催化剂粒子可以具有光滑的表面,它们在性质上可以是紧凑的且催化剂活性组分可以在整个催化剂粒子中均匀地分布。

[0239] 可以将形成化合物的催化剂合并在一溶液中,将该溶液分散至不可混溶剂,或者,可选地,可以将形成化合物的催化剂的各个部分制备成至少两种单独的催化剂溶液,然后将其相继地分散至溶剂。

[0240] 在用于形成催化剂的优选的方法中,可以将所述催化剂的各个部分或一部分制备成至少两种单独的溶液,然后将其相继地分散至不可混溶剂

[0241] 更优选地,将包含过渡金属化合物的络合物和助催化剂的溶液与溶剂合并以形成其中惰性溶剂形成连续液相并且包含催化剂组分的溶液以分散液滴的形式形成分散相(不连续相)的乳液。之后将液滴固化以形成固体催化剂粒子,并且将固体粒子与液体分离并且任选地进行洗涤和/或干燥。形成连续相的溶剂可以是与催化剂溶液至少在分散步骤过程中所使用的条件(例如温度)下不可混的。

[0242] 术语“与催化剂溶液不可混”意指溶剂(连续相)完全不可混或部分不可混,即不是

与分散相溶液完全可混。

[0243] 优选地所述溶剂关于所要制备的催化剂体系的化合物是惰性的。所需方法的全部公开可以在W003/051934中找到,其通过引用并入本文。

[0244] 惰性溶剂至少在分散步骤过程中所使用的条件(例如温度)下必须是化学惰性的。优选地,所述连续相的溶剂不含有溶解在其中的任何显著量的形成化合物的催化剂。因此,在液滴中由来自分散相的化合物形成催化剂的固体粒子(即在分散至连续相中的溶液中提供至乳液)。

[0245] 在本文可替换地使用术语“固定”和“固化”用于相同的目的,即用于在不存在外部多孔微粒载体(如二氧化硅)的情况下形成自由流动的固体催化剂粒子。固化因此在液滴内发生。所述步骤可以以如W003/051934中所公开的多种方式进行。优选地固化是通过对乳液体系的外部刺激(诸如温度变化)以导致固化而引起的。因此,在所述步骤,催化剂组分保持“固定”在所形成的固体粒子中。还可能的是,催化剂组分的一种或多种组分能参与固化/固定化反应。

[0246] 因此,可以得到具有预定粒子尺寸范围的固体的、组成均匀的粒子。

[0247] 此外,本发明的催化剂粒子的粒子尺寸可以由溶液中的液滴的尺寸控制,且可以得到具有均匀粒子尺寸分布的球形粒子。

[0248] 本发明在工业上也是有益的,因为其使固体粒子的制备能够以一锅法来进行。连续或半连续方法也可以用于制备催化剂。

[0249] 分散相

[0250] 用于制备两相乳液体系的原理在化学领域中是已知的。因此,为了形成两相液体体系,催化剂组分的溶液与用作连续液相的溶剂至少在分散步骤的过程中必须基本上不可混。这可以以已知方式(例如通过选择所述两种液体和/或分散步骤/从而固化步骤的温度)实现。

[0251] 可以采用溶剂以形成催化剂组分的溶液。选择所述溶剂以使其溶解所述催化剂组分。溶剂优选地可以为诸如本领域中所使用的有机溶剂,包括任选地被取代的烃诸如直链的或支链的脂肪族、脂环族或芳香族烃,如直链的或环状烷烃、芳香族烃和/或含有卤素的烃。

[0252] 芳香族烃的示例为甲苯、苯、乙苯、丙基苯、丁基苯和二甲苯。甲苯是优选的溶剂。溶液可以包括一种或多种溶剂。该溶剂因此可以用于促进乳液形成,并且通常不形成固化粒子的一部分,但是例如在固化步骤之后与连续相一起被移除。

[0253] 可选地,溶剂可以参与固化,例如具有高熔点(诸如高于40°C,适宜地高于70°C,例如高于80°C或90°C)的惰性烃(蜡)可以用作分散相的溶剂以将催化剂化合物固定在所形成的液滴内。

[0254] 在另一个实施方式中,溶剂部分或完全由液体单体组成,例如设计为在“预聚合”固定化步骤中被聚合的液体烯烃单体。

[0255] 连续相

[0256] 用于形成连续液相的溶剂为单一溶剂或不同的溶剂的混合物,并且可以是至少在分散步骤过程中所使用的条件(例如温度)下与催化剂组分的溶液不可混。优选地所述溶剂关于所述化合物是惰性的。

[0257] 术语“关于所述化合物惰性”在本文意指连续相的溶剂是化学惰性的,即与任何催化剂形成组分不发生化学反应。因此,在液滴中由来自分散相的化合物形成催化剂的固体粒子,即在分散至连续相中的溶液中提供至乳液。

[0258] 优选的是用于形成固体催化剂的催化剂组分在连续液相的溶剂中不可溶。优选地,所述催化剂组分在所述连续相形成溶剂中基本上不可溶。

[0259] 固化基本上在形成液滴之后发生,即固化在液滴内例如通过引起存在于液滴中的化合物之间的固化反应而进行。此外,即使将一些固化剂单独加入至体系,它在液滴相内反应并且没有催化剂形成组分进入至连续相中。

[0260] 本文使用的术语“乳液”包括双和多相体系两者。

[0261] 在一个优选的实施方式中,形成连续相的所述溶剂为惰性溶剂,包括卤化的有机溶剂或其混合物,优选氟化的有机溶剂并且特别是半、高度或全氟化的有机溶剂和其官能化的衍生物。上述溶剂的示例为半、高度或全氟化的烃,诸如烷烃、烯烃和环烷烃、醚,例如全氟化的醚和胺,特别是叔胺,以及其官能化的衍生物。优选的为半、高度或全氟化的,特别是全氟化的烃,例如C3-C30,诸如C4-C10的全氟烃。合适的全氟烷烃和全氟环烷烃的具体示例包括全氟-己烷、-庚烷、-辛烷和-(甲基环己烷)。半氟化的烃特别涉及半氟化的正烷烃,如全氟烷基-烷烃。

[0262] “半氟化的”烃还包括其中-C-F和-C-H的嵌段交替的这种烃。“高度氟化的”意指大部分-C-H单元被-C-F单元代替。“全氟化的”意指全部-C-H单元被-C-F单元代替。参见A.Enders和G.Maas在“Chemie in unserer Zeit”,34.Jahrg.2000,第6期中的文章,以及Pierandrea Lo Nostro在“Advances in Colloid and Interface Science”,56(1995)245-287,Elsevier Science中的文章。

[0263] 分散步骤

[0264] 乳液可以通过本领域中任何已知的方式形成:通过混合,诸如通过剧烈搅拌所述溶液至所述溶剂形成连续相或通过混合磨的方式,或通过超声波的方式,或通过使用用于制备乳液的所谓的相变法:通过首先形成均相体系,之后通过改变体系的温度将其转化为双相体系以使得形成液滴。

[0265] 在乳液形成步骤和固化步骤过程中,例如,通过适当的搅拌保持两相状态。

[0266] 此外,可以优选以本领域已知的方式采用乳化剂/乳液稳定剂用于促进乳液的形成和/或稳定化。为了所述目的,可以采用例如表面活性剂,例如基于烃类的一类(包括具有例如高达10 000的分子量并且任选地插入有杂原子的聚合烃),优选卤化的烃类,诸如任选地具有选自以下官能团的半-或高度氟化的烃类:例如-OH、-SH、NH₂、NR'₂、-COOH、-COONH₂、烯烃类的氧化物、-CR'=CH₂,其中R'为氢,或C1-C20烷基、C2-20-烯基或C2-20-炔基基团、含氧基团、环醚和/或这些基团的任何反应性衍生物,如烷氧基,或羧酸烷基酯基团,或者,优选地具有官能化端基的半-、高度-或全氟化的烃类。可以将表面活性剂加入至催化剂溶液,其形成乳液的分散相,以促进乳液的形成并稳定化乳液。

[0267] 可选地,通过使带有至少一个官能团的表面活性剂前体与可与所述官能团反应并且存在于催化剂溶液中或形成连续相的溶剂中的化合物反应也可以形成乳化和/或乳液稳定化助剂。所获得的反应产物在所形成的乳液体系中充当实际的乳化助剂和/或稳定剂。

[0268] 适合用于形成所述反应产物的表面活性剂前体的示例包括例如带有至少一个官

能团的已知表面活性剂,所述官能团选自例如-OH、-SH、NH₂、NR²、-COOH、-COONH₂、烯烃类的氧化物、-CR²=CH₂,其中R²为氢、或C1-C20烷基、C2-20-烯基或C2-20-炔基基团、含氧基团、具有3至5个环原子的环醚,和/或这些基团的任何反应性衍生物,如烷氧基或羧酸烷基酯基团;例如带有一个或多个所述官能团的半-、高度或全氟化的烃类。优选地,表面活性剂前体具有如上限定的端基官能度。

[0269] 与这样的表面活性剂前体反应的化合物优选地被包含在催化剂溶液中且可以是其它的添加剂或一种或多种催化剂形成的化合物。这样的化合物为例如第13族的化合物(例如MAO和/或烷基铝化合物和/或过渡金属化合物)。

[0270] 如果使用表面活性剂前体,优选的是在加入过渡金属化合物之前,首先与催化剂的化合物溶液反应。在一个实施方式中,例如高度氟化的C1-n(适宜地C4-30-或C5-15)醇(例如高度氟化的庚醇、辛醇或壬醇)、氧化物(例如环氧丙烷)或丙烯酸酯与助催化剂反应以形成“实际的”表面活性剂。然后,将另外的量的助催化剂和过渡金属化合物加入至所述溶液并且将所获得的溶液分散至形成连续相的溶剂。“实际的”表面活性剂溶液可以在分散步骤之前或在分散体系中制备。如果在分散步骤之前制备所述溶液,那么可以将制备“实际的”表面活性剂溶液和过渡金属溶液相继地分散(例如首先表面活性剂溶液)至不可混溶剂,或在分散步骤之前一起合并。

[0271] 固化

[0272] 分散液滴中的催化剂组分的固化可以以多种方式进行,例如通过导致或加速形成存在于液滴中的化合物的反应产物的所述固体催化剂的形成。这可以依赖于所使用的化合物和/或所需的固化速率,在具有或没有外部刺激,如体系的温度改变的情况下进行。

[0273] 在特别优选的实施方式中,在形成乳液体系之后通过使体系经受外部刺激,如温度改变进行固化。优选例如5至100℃,诸如10至100℃,或20至90℃,诸如50至90℃的温度差。

[0274] 可以使乳液体系经受快速温度改变以引起在分散体系中的快速固化。可以使分散相经受例如瞬间(在毫秒至数秒内)温度改变以便实现液滴内的组分的立即固化。所期望的组分的固化速率所需的合适的温度改变,即乳液体系的温度的增加或降低,不能被限定于任何特定的范围,但是自然地依赖于乳液体系,即依赖于所使用的化合物和其浓度/比例,以及依赖于所使用的溶剂,并且因此被选择。还明显的是可以使用任何技术以对分散体系提供充分的加热或冷却效果以引起所期望的固化。

[0275] 在一个实施方式中,通过将具有一定温度的乳液体系带至具有例如如上所述的显著不同的温度的惰性接收介质获得加热或冷却效果,从而乳液体系的所述温度改变足以引起液滴的快速固化。接收介质可以是气体,例如空气,或液体,优选溶剂,或两种或多种溶剂的混合物,其中催化剂组分是不可混的并且其关于催化剂组分是惰性的。例如,接收介质包括与在第一乳液形成步骤中用作连续相的相同的不可混溶剂。

[0276] 所述溶剂可以单独使用或作为与其他溶剂(诸如脂肪族或芳香族烃,诸如烷烃)的混合物使用。优选地使用氟化的溶剂作为接收介质,其可以与乳液形成中的连续相相同,例如全氟化的烃。

[0277] 可选地,温度差可以通过逐渐加热乳液体系进行,例如每分钟升高达10℃,优选每分钟0.5至6℃且更优选地每分钟1至5℃。

[0278] 在使用例如烃溶剂的熔体用于形成分散相的情况下,液滴的固化可以通过使用上面所述的温度差对体系进行冷却来进行。

[0279] 优选地,如可用于形成乳液的“单相”变也可以用于通过以下使乳液体系的液滴内的催化活性内含物进行固化:再一次地,实现分散体系中的温度改变,从而液滴中使用的溶剂变得与连续相,优选如上限定的含氟连续相可混,以使得液滴变得没有溶剂且保持在“液滴”中的固化组分开始固化。因此可以关于溶剂和条件(温度)对不可混性进行调节以控制固化步骤。

[0280] 例如有机溶剂与含氟溶剂的可混性可以从文献找到且本领域技术人员可依此进行选择。同样,相变所需的关键温度可以从文献获得或者可以利用本领域已知的方法(例如Hildebrand-Scatchard理论)进行确定。还可以参考上面引用的A.Enders和G.以及Pierandrea Lo Nostro的文章。

[0281] 因此根据本发明,可以将液滴的全部或仅一部分转化为固体形式。“固化的”液滴的尺寸可以小于或大于原始液滴的尺寸,例如如果用于预聚所使用的单体的量相对大。

[0282] 在任选的洗涤步骤之后,可以在烯烃的聚合方法中使用回收的固体催化剂粒子。可选地,可以将分离的和任选地洗涤的固体粒子干燥以在聚合步骤中使用之前移除存在于粒子中的任何溶剂。分离和任选的洗涤步骤可以按已知方式进行,例如通过过滤及随后将固体用合适溶剂洗涤。

[0283] 可以基本上保持粒子的液滴形状。所形成的粒子可以具有1至500 μm ,例如5至500 μm ,有利地5至200 μm 或10至150 μm 的平均尺寸范围。甚至5至60 μm 的平均尺寸范围是可能的。可以根据催化剂所用于的聚合而选择尺寸。有利地,粒子基本上是球形形状,它们具有低孔隙度和低表面积。

[0284] 溶液的形成可以在0–100 $^{\circ}\text{C}$,例如在20–80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。分散步骤可以在–20 $^{\circ}\text{C}$ –100 $^{\circ}\text{C}$,例如在约–10–70 $^{\circ}\text{C}$,诸如在–5至30 $^{\circ}\text{C}$,例如约0 $^{\circ}\text{C}$ 进行。

[0285] 为获得分散,可以加入如上限定的乳化剂以提高/稳定化液滴形成。液滴中的催化剂组分的固化优选地通过逐渐地(例如在1至180分钟内,例如1–90或5–30分钟)升高混合物的温度进行,例如从0 $^{\circ}\text{C}$ 温度升高至100 $^{\circ}\text{C}$,例如升高至60–90 $^{\circ}\text{C}$,或以快速热改变来进行。加热时间取决于反应器的尺寸。

[0286] 在约60至100 $^{\circ}\text{C}$,优选地在约75至95 $^{\circ}\text{C}$ (低于溶剂的沸点)优选地进行的固化步骤的过程中,可以优选地将溶剂移除并且任选地将固体用洗涤溶液洗涤,洗涤溶液可以为如上限定的和/或本领域中所使用的那些溶剂中的任何溶剂或溶剂的混合物,优选烃,诸如戊烷、己烷或庚烷,适宜地庚烷。可以将洗涤后的催化剂干燥或可以将其浆化至油中并且在聚合方法中用作催化剂-油浆液。

[0287] 制备步骤的全部或一部分可以以连续方式完成。参考W02006/069733,其描述了经由乳液/固化方法制备的固体催化剂类型的这种连续或半连续制备方法的原理。

[0288] 所形成的催化剂优选地具有就反应寿命而言良好的稳定性/动力学、高活性且催化剂使低灰分含量成为可能。

[0289] 气相中活性可以达到超过每克催化剂每小时12千克聚合物,优选地至少每克催化剂每小时15千克聚合物。

[0290] 催化剂动力学同样良好。催化剂应具有至少30分钟,优选至少1小时的周期,而性

能没有任何下降。

[0291] 催化剂预聚合(离线预聚合)

[0292] 采用多相、非负载型催化剂(即“自负载”催化剂)可能具有作为缺点的在在一定程度上溶解于聚合介质的倾向,即在淤浆聚合期间,催化剂粒子中可能沥滤出某些活性催化剂组分,由此可能失去原始良好的催化剂形态。这些经过沥滤的催化剂组分非常活泼,可能在聚合期间导致问题。因此,沥滤组分的量应该最小化,即所有催化剂组分应保持在多相形式。

[0293] 此外,由于催化剂体系中的催化活性物种的高含量,在聚合开始时自负载催化剂产生高温,这可导致产物材料的熔化。这两种效果,即催化剂体系的部分溶解和发热,可能会导致聚合物材料的形态的污垢、成片 and 劣化。

[0294] 为了最小化与高活性或沥滤相关的可能问题,优选的是在聚合方法中使用催化剂之前“预聚合”催化剂。需要指出的是,在这方面预聚合是催化剂制备方法的一部分,成为在固体催化剂形成之后实施的步骤。这种催化剂预聚合步骤不是实际聚合配置的部分,其可能还包括常规方法的预聚合步骤。催化剂预聚合步骤后,获得固体催化剂并在聚合中使用固体催化剂。

[0295] 催化剂“预聚合”在前述液-液乳化方法的固化步骤之后发生。预聚合可通过本领域中所描述的已知方法进行,诸如在W02010/052263、W02010/052260或W02010/052264中所描述的。本发明的该方面的优选实施方式如本文所述。

[0296] 优选地使用 α -烯烃作为催化剂预聚合步骤中的单体。使用优选的C₂-C₁₀烯烃,诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、苯乙烯和乙烯基环己烯。最优选的 α -烯烃是丙烯。

[0297] 催化剂预聚合可在气相或在惰性稀释剂(典型地为油或氟化烃)中进行,优选地在氟化烃类或氟化烃类的混合物中进行。优选地使用全氟化烃类。该(全)氟化烃类的熔点典型地在0至140℃、优选地在30至120℃(如50至110℃)的范围内。

[0298] 当在氟化烃类中完成催化剂预聚合,用于预聚合步骤中的温度低于70℃,例如在-30至70℃、优选地在0至65℃的范围内,并且更优选地在20至55℃的范围内。

[0299] 预聚合容器内的压力优选地高于大气压以最小化空气和/或湿气最终进入催化剂容器的沥滤。优选地压力在至少1至15巴、优选地在2至10巴的范围内。预聚合容器优选地保持在惰性气氛下,诸如在氮气或氩气或类似气氛下。

[0300] 预聚合继续进行,直到达到定义为聚合物的重量/预聚合步骤之前的固体催化剂的重量的预聚合度。程度低于25,优选地为0.5至10.0,更优选地为1.0至8.0,最优选地为2.0至6.0。

[0301] 催化剂预聚合步骤的采用提供了最小化催化剂组分的沥滤的优点,从而最小化局部过热。

[0302] 预聚合后,可分离并存储催化剂。

[0303] 聚合

[0304] 本发明涉及一种使用单活性中心催化剂的多阶段聚合方法,所述方法包括任选的但优选的预聚合步骤、淤浆步骤聚合,优选地淤浆本体相聚合步骤,和至少一个气相聚合步骤。

[0305] 优选地各个步骤中使用相同的催化剂且理想地以熟知的方式将其从预聚合依次转移至淤浆和气相步骤。一个优选的方法配置是基于Borstar®类型级联。

[0306] 预聚合-(Ia)阶段

[0307] 本发明的方法可以使用在线预聚合步骤。这个步骤是独立于上述使用丙烯的催化剂的离线预聚合。催化剂离线预聚合步骤是催化剂合成的一部分而不是丙烯聚合方法的一部分。在线预聚合步骤在淤浆聚合步骤之前进行且可以在氢的存在下进行,尽管如果存在氢则其浓度应该要低。氢的浓度可以为反应器的内容物的0.01摩尔%或更少,诸如0.01至0.001摩尔%、优选的是完全没有氢进料至预聚合反应。

[0308] 预聚合步骤中的温度条件理想地保持较低,诸如0至50℃,优选地5至40℃,更优选地10至30℃。

[0309] 预聚合阶段优选地仅使丙烯聚合。

[0310] 预聚合反应阶段中的停留时间短,通常5至30分钟。

[0311] 预聚合阶段优选地产生低于5重量%的所形成的总的聚合物,诸如3重量%或更少。

[0312] 预聚合优选地在其专用的反应器中,理想地在淤浆反应器中进行。然后将经过预聚合的催化剂转移至淤浆相步骤。然而,还可能的是,尤其是在间歇方法中,预聚合是在作为第一主要聚合的相同的反应器中进行的。

[0313] 淤浆聚合-Ib阶段

[0314] 在本发明中,淤浆聚合步骤产生丙烯均聚物。淤浆相聚合理想地在环流反应器中实施。理想地,在本体中(即在液体丙烯的介质中)进行聚合。通常对于淤浆反应器且特别是对于本体反应器,反应温度通常在70至100℃,优选地70至85℃的范围内。反应器压力通常在5至80巴(例如20至60巴)的范围内,且停留时间通常在0.1至5小时(例如0.3至2小时)的范围内。

[0315] 优选的是在淤浆聚合中使用氢。淤浆相中采用的氢的量优选地远大于预聚合阶段中使用的量。

[0316] 可以理解的是,加入到预聚合步骤中的氢被转移至淤浆相步骤。因此,淤浆阶段中的氢的量为加入到预聚合中的氢的量和直接加入到淤浆步骤的氢的量的总和。在预聚合步骤消耗的氢的量可以忽略不计。

[0317] 气相聚合阶段-II

[0318] 可以存在一个气相聚合阶段或两个或更多气相步骤,诸如两个气相步骤。理想地存在一个气相步骤。

[0319] 气相步骤还产生丙烯均聚物,且因此该方法作为整体在至少两个步骤中产生均聚物。

[0320] 最优选的是,预聚合和淤浆相步骤均在环流反应器中发生,并转移至气相反应器以进行一个或多个气相步骤。

[0321] 对于本发明的方法中的第一气相反应器,所采用的反应温度通常为在70至90℃,优选地在70至85℃的范围内。反应器压力通常为在15至35巴,优选地在20至33巴的范围内。

[0322] 对于第二和其它气相反应器,如果用于本发明的方法中,所采用的反应温度通常为在60至80℃,优选地在65至75℃的范围内。反应器压力通常为在10至33巴,优选地在18至

30巴的范围内。

[0323] 任何气相反应器中的停留时间通常为0.5至8小时(例如0.5至4小时)。

[0324] 气相反应器中的氢含量对于控制聚合物性质来说很重要。通常优选的是所有主要的聚合步骤(即除了预聚合之外的所有步骤)在70℃或更高的温度下发生。

[0325] 反应器之间的分裂比很重要。在通常的多阶段生产方法中,本体相步骤产生大量过量的整体聚合物。在本案中,可以将比例控制在更宽的范围内。因此淤浆本体步骤应该产生不超过80重量%的整体聚合物。淤浆相优选地可以产生60至17重量%,优选地55至20重量%的整体聚合物。由此气相产物可以占聚合物的40至83%,诸如45至48重量%。

[0326] 因此,分裂(本体:GP分裂)优选地在80:20重量%至15:85重量%,优选地70:30重量%至20:80重量%,更优选地60:40重量%至20:80重量%的范围内。

[0327] 气相中的活性高于在具有单活性中心催化剂的多峰方法中通常获得的活性。气相/淤浆相中的活性比可以为0.3或更高,优选地0.4或更高,或者甚至0.5或更高。

[0328] 聚合优选地为多相,因为催化剂不溶于反应介质中。

[0329] 通常所用的催化剂的量取决于催化剂的性质、反应器类型和条件以及所期望的聚合物产物的性质。如本领域中所公知的,氢可以用于控制聚合物的分子量。

[0330] 本发明的特征在于,要求保护的催化剂能够以非常高的催化剂活性形成聚合物。我们观察到相对于在MAO单独存在下进行的实验,活性提高20%或更多。这些特征可以在有商业价值聚合温度(例如70℃或更高)下实现。本发明优选的特征为本发明的催化剂在至少70℃的温度下被用于聚合丙烯。

[0331] 聚合物性质

[0332] 通过本发明的方法制备的丙烯聚合物优选地为多峰的。通常地,包括在产生不同(重均)分子量和针对不同级分的共聚单体组合物的不同聚合条件下已经产生的至少两种级分的聚合物组合物被称为“多峰的”。因此,在这个意义上,通过本发明的方法制备的聚合物为多峰的。前缀“多”与组成组合物的不同聚合物级分的数目有关。因此,例如,仅由两种级分组成的组合物被称为“双峰的”。

[0333] 该多峰聚合物的分子量分布曲线的形式,即作为其分子量的函数的聚合物重量级分的图形的外观,可能显示2或多个最大值或者与单个级分的曲线相比至少可能明显加宽。

[0334] 通过本发明的方法制备的聚合物因此可以具有2至100g/10min,诸如8至75g/10min的MFR₂。

[0335] 本发明的聚合物的熔点高得惊人。熔点可能为150℃或更高,诸如151℃或更高。此外,可以注意到的是,气相步骤的高活性使得能够产生具有更宽Mw/Mn值的聚合物,以防从聚合物性质或加工性来看需要更宽的多分散性。

[0336] 应用

[0337] 本发明的聚合物可用于制造不同的终端制品,诸如膜(流延、吹塑或BOPP膜)、模制品(例如注塑、吹塑、滚塑制品)、挤出涂层等。优选地,将由本发明的方法制备的聚合物用于包装或汽车的应用中。感兴趣的包装包含重型袋、卫生膜、层压膜和软包装膜。

[0338] 由于它们优异的低温冲击性能,本发明的聚合物组合物理想用于食品包装或汽车部件。

[0339] 现在将通过参考以下非限制性示例和附图说明本发明。

[0340] 示例:

[0341] 测量方法

[0342] ICP分析(对Al、B、P)通过采取质量M的固体样品进行催化剂的元素分析。通过用环境空气代替惰性储存条件、首先惰性地通过针并活性地通过对样品容器施加三次真空使催化剂失活。通过首先在干冰上冷却同时加入新鲜去离子水(V的5%)和硝酸(HNO₃, 65%, V的5%)使样品溶解至体积V。用去离子水将样品全部转移到容量瓶中并冲洗样品容器。向容量瓶中加入氢氟酸(HF, 40%, V的3%)并通过添加新鲜去离子水获得体积V。将所制备的样品溶液保持稳定两个小时。

[0343] 在室温下采用Thermo Elemental iCAP 6300 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer(ICP-OES)进行分析,其使用以下各项校准:空白(去离子水中5% HNO₃, 5% HF的溶液),以及去离子水中的5% HNO₃, 3% HF的溶液中的0.5ppm、1ppm、10ppm、50ppm、100ppm和300ppm的Al,以及0.5ppm、1ppm、5ppm、20ppm、50ppm和100ppm的B和P的6个标准。

[0344] 临分析之前,使用空白和100ppm Al、50ppm B、P标准进行“斜率重置”校准,运行质量对照样品(DI水中5% HNO₃, 3% HF的溶液中的20ppm Al、5ppm B、P)以确认斜率。QC样品也在每第5个样品之后并且在所计划的分析组结束时运行。

[0345] 利用249.773nm线监控硼的含量并利用177.495nm线和178.284nm线监控磷的含量。当ICP样品中的Al浓度为0-10ppm(仅校准至100ppm)之间时,通过167.079nm线监控铝的含量,且对于Al浓度高于10ppm时,通过396.152nm线监控铝的含量。

[0346] 利用282.022nm线和339.980nm线监控铅的含量且利用339.198nm线监控锆的含量。

[0347] 所报告的值是取自相同样品的三个连续的等分的平均值,并且通过将样品的原始质量m和稀释体积V输入至软件中关联至原始催化剂。

[0348] DSC分析

[0349] 在DSC200TA仪器上通过以下过程确定熔点(T_m)和结晶温度(T_c):将5-7mg聚合物样品放置进封闭的DSC铝锅中,以10℃/min将样品从-10℃加热至210℃,在210℃下保持5分钟,从210℃冷却至-10℃,在-10℃保持5分钟,以10℃/min从-10℃加热至210℃。所报告的T_m为第二次加热扫描的曲线的最大值且T_c为冷却扫描的曲线的最大值。

[0350] 熔体流动速率

[0351] 根据ISO 1133确定熔体流动速率(MFR)并且以g/10分钟表示。MFR是聚合物的流动性,并且因此是加工性的指示。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低。在230℃下确定MFR并且其可以在不同的负载诸如2.16kg(MFR₂)或21.6kg(MFR₂₁)下确定。

[0352] GPC:分子量平均值、分子量分布,以及多分散性指数(M_n、M_w、M_w/M_n)

[0353] 根据ISO 16014-4:2003和ASTM D 6474-99通过凝胶渗透色谱(GPC)确定分子量平均值(M_w、M_n)、由多分散性指数PDI=M_w/M_n(其中M_n是数均分子量并且M_w是重均分子量)描述的分子量分布(MWD)及其宽度。配备有示差折光率检测器和在线粘度计的Waters GPCV2000仪器与来自Tosoh Bioscience的2×GMHXL-HT和1×G7000HXL-HT TSK-凝胶柱一同使用且1,2,4-三氯苯(TCB,用250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定化)在140℃下作为溶剂并且用1mL/min的恒定流速。每次分析注入209.5μL的样品溶液。采用具有至少15个

在1kg/mol至12 000kg/mol的范围内的窄MWD聚苯乙烯(PS)标准的普适标定(根据ISO 16014-2:2003)对柱组进行校准。用于PS、PE和PP所使用的Mark Houwink常数按照ASTM D 6474-99。所有样品通过以下方式制备:将0.5-4.0mg的聚合物溶解在4mL(在140℃)的稳定化的TCB(与移动相相同)并且在进样至GPC仪器之前在最大160℃在连续温和振荡下保持最多3小时。

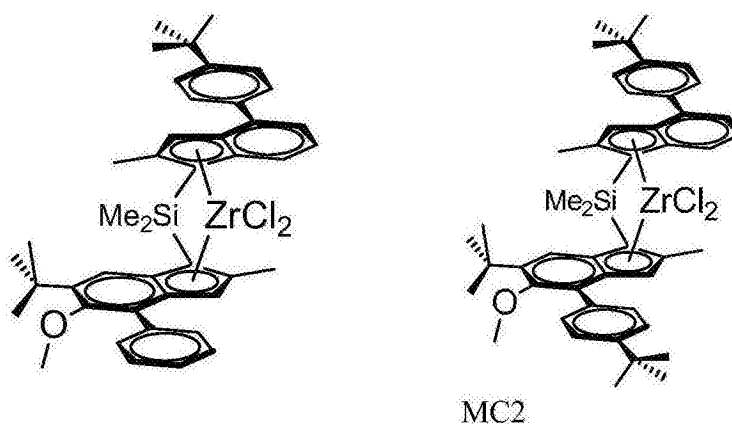
[0354] 预聚合度(DP):聚合物基体的重量/预聚合步骤之前固体催化剂的重量。

[0355] 金属茂的合成:

[0356] 催化剂

[0357] 如在W02013/007650所描,已经合成了金属茂MC1(外消旋-反式-二甲基亚硅烷基(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基-茚基)(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆)和MC2(外消旋-反式-二甲基亚硅烷基(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚基)(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆)。

[0358]



[0359] MAO Chemtura(甲苯中的30重量%)或Albemarle(甲苯中的30重量%)直接使用。

[0360] 表面活性剂:用作表面活性剂的全氟烷基乙基丙烯酸酯(CAS 65605-70-1)的混合物购自Cytonix公司或Wilshire Technologies,在活化的分子筛(2次)上干燥并且在使用之前通过氩鼓泡脱气。

[0361] 将全氟-1,3-二甲基环己烷(PFC,CAS 335-27-3)在活性分子筛上干燥(2次)并且在使用之前通过氩鼓泡脱气。

[0362] 三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐(简称三苯甲基四(五氟-苯基)硼酸盐)(CAS136040-19-2)购自Acros并直接使用。

[0363] 催化剂的合成:

[0364] 对比催化剂1和对比催化剂2(对比)

[0365] 在手套箱内,将80μL干燥并经过脱气的表面活性剂与2mL的MAO溶液在隔垫瓶中混合并保持反应过夜。第二天,将58.70mg的MC1(0.076mmol)用4mL的MAO溶液在另一个隔垫瓶中溶解并且在手套箱内保持搅拌。

[0366] 60分钟之后,将1mL的表面活性剂溶液和4mL的MAO-金属茂溶液在-10℃相继地加入至含有40mL的PFC并且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。红色乳液立即形成并且在15分钟过程中以-10℃/600rpm搅拌。然后在90℃将乳液经由2/4特弗隆管转移至100mL的热PFC,并且在600rpm搅拌直至转移完成,之后将速度降低至300rpm。在搅拌15分钟之后,将油浴移除并且将搅拌器关闭。将催化剂留下沉降在PFC的顶

部并且在35分钟之后,溶剂被虹吸出。将留下的催化剂在2小时期间、50℃、氩气流下干燥。

[0367] 对比催化剂1:收集了0.71g的红色固体催化剂。

[0368] 对比催化剂2:收集了0.59g的红色固体催化剂。

[0369] (本发明的)催化剂3

[0370] 在手套箱内,将58.7mg的金属茂MC1 (0.076mmol) 与4mL的MAO溶液在隔垫瓶中混合并对该溶液搅拌60分钟,然后加入129.1mg的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐。将混合物在室温下在手套箱内保持反应过夜。然后,在另一个隔垫瓶,将80μL干燥并经过脱气的表面活性剂与2mL的MAO混合。溶液在搅拌下过夜。

[0371] 第二天,将4mL的MAO-金属茂-硼酸盐溶液和1mL的表面活性剂-MAO溶液在-10℃相继地加入至含有40mL的PFC并且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。红色乳液立即形成并且在15分钟过程中以-10℃/600rpm搅拌。然后在90℃将乳液经由2/4特弗隆管转移至100mL的热PFC,并且在600rpm搅拌直至转移完成,之后将速度降低至300rpm。在搅拌15分钟之后,将油浴移除并且将搅拌器关闭。将催化剂留下沉降在PFC的顶部并且在35分钟之后,溶剂被虹吸出。将留下的红色催化剂在2小时期间、50℃、氩气流下干燥。获得0.66g的红色固体催化剂(催化剂3)。

[0372] 对比催化剂4(对比)

[0373] 在手套箱内,将54μL干燥并经过脱气的表面活性剂与2mL的MAO溶液在隔垫瓶中混合并保持反应过夜。第二天,将44.50mg的MC2 (0.051mmol) 用4mL的MAO溶液在另一个隔垫瓶中溶解并且在手套箱内保持搅拌。

[0374] 60分钟之后,将1mL的表面活性剂溶液和4mL的MAO-金属茂溶液在-10℃相继地加入至含有40mL的PFC并且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。红色乳液立即形成并且在15分钟过程中以-10℃/600rpm搅拌。然后在90℃将乳液经由2/4特弗隆管转移至100mL的热PFC,并且在600rpm搅拌直至转移完成,之后将速度降低至300rpm。在搅拌15分钟之后,将油浴移除并且将搅拌器关闭。将催化剂留下沉降在PFC的顶部并且在35分钟之后,溶剂被虹吸出。将留下的催化剂在2小时期间、50℃、氩气流下干燥。获得1.0g的红色固体催化剂(催化剂4)。

[0375] (本发明的)催化剂5

[0376] 在手套箱内,将44.50mg的金属茂MC2 (0.05mmol) 与4mL的MAO溶液在隔垫瓶中混合并对该溶液搅拌60分钟,然后加入84.71mg的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐。将混合物在室温下在手套箱内保持反应过夜。然后,在另一个隔垫瓶,将80μL干燥并经过脱气的表面活性剂与2mL的MAO混合。溶液在搅拌下过夜。

[0377] 第二天,将4mL的MAO-金属茂-硼酸盐溶液和1mL的表面活性剂-MAO溶液在-10℃相继地加入至含有40mL的PFC并且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。红色乳液立即形成并且在15分钟过程中以-10℃/600rpm搅拌。然后在90℃将乳液经由2/4特弗隆管转移至100mL的热PFC,并且在600rpm搅拌直至转移完成,之后将速度降低至300rpm。在搅拌15分钟之后,将油浴移除并且将搅拌器关闭。将催化剂留下沉降在PFC的顶部并且在35分钟之后,溶剂被虹吸出。将留下的红色催化剂在2小时期间、50℃、氩气流下干燥。获得0.48g的红色固体催化剂。

[0378] 离线预聚合过程

[0379] 根据下列过程对催化剂进行预聚合：离线预聚合实验在配备有气体进料管线和顶置式搅拌器的125mL压力反应器中进行。将干燥且经过脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷 (15cm^3) 和所期望量的待预聚合的催化剂(表1)加载到手套箱内部的反应器中且将反应器密闭。然后将反应器从手套箱中取出并置于保持在 25°C 的水冷却浴内部。然后连接顶置式搅拌器和进料线。该实验通过打开丙烯进料进入反应器开始。丙烯进料保持打开并且通过保持反应器中的总压恒定(约5barg)来补偿单体消耗。实验持续足以提供所期望的聚合度(DP 2.5-4.0, 表1)的聚合时间(表1)。然后在打开前将反应器放回手套箱内并将内容物倒入玻璃容器中。将全氟-1,3-二甲基环己烷蒸发直到获得恒重的预聚合的催化剂(产量)。表1a/b示出了催化剂性质。

[0380] 表1a

	催化剂类型	催化剂络合物	Al/Zr	B/Zr	预聚合的催化剂中 MC 含量
			摩尔比	摩尔比	重量%
[0381]	对比催化剂 1	MC1	253	-	1,35
	对比催化剂 2	MC1	253	-	1,13
	催化剂 3	MC1	287	1,8	1,23
	对比催化剂 4	MC2	440	-	0,65
	催化剂 5	MC2	401	1,8	0,78

[0382] 表1b

[0383]

催化剂	预聚合时间/min	预聚合的催化剂的产量/g	非预聚合的催化剂的量/mg	预聚合度 (DP) g/g
对比催化剂1	13	2,50	669	2,7
对比催化剂1	14	2,29	525	3,4
催化剂3	18	2,14	593	2,6
对比催化剂4	18	2,90	605	3,8
催化剂5	22	1,83	415	3,4

[0384] 聚合示例：2-步骤本体-气相丙烯均聚，20-L反应器

[0385] 三乙基铝购自Aldrich并用作在正己烷中的1M溶液。氢由Air Liquide提供。

[0386] 丙烯由Air Liquide提供且在使用前纯化。

[0387] 步骤1. 本体丙烯均聚

[0388] 含有0.2barg丙烯的具有 21.2dm^3 的体积的搅拌的高压釜(双螺旋搅拌器)填充有添加的3.97kg的丙烯和如果需要的话一定量的 H_2 。在使用250g的丙烯流加入0.73mmol的三

乙基铝(正己烷中的1摩尔溶液)后,溶液在20℃和250rpm下搅拌20分钟。然后将反应器调至设定的预聚合温度并如下所述注入催化剂。将固体的、经过预聚合的催化剂(类型、量和预聚合度如表中所列)装载到手套箱内部的5-mL不锈钢小瓶中,小瓶连接到高压釜,然后含有4mL正己烷并以10barg N₂加压的第二个5-mL小瓶加到顶部,打开两个小瓶之间的阀,并在N₂压力下使固体催化剂和己烷接触2秒,然后用250g丙烯冲入反应器。增加搅拌速度至250rpm并且进行设定时间的预聚合。

[0389] 在预聚合步骤的最后,将搅拌速度增至350rpm并将聚合温度升高至设定的预聚合温度(80℃)。当内部反应器温度达到71℃时,通过热式质量流量控制器(MFC)以固定的流量加入选定的H₂的量。设定的反应器温度在整个聚合中保持恒定。当温度低于设定的聚合温度2℃时,开始测量聚合时间。

[0390] 步骤2:气相丙烯均聚

[0391] 本体步骤完成后,将搅拌速度调节至50rpm并通过排空单体将反应器压力降低到0.5巴。之后,将搅拌速度设定为250rpm(或对于示例2和6设定为180rpm),将反应器温度设定为80℃并通过MFC进样选定量的H₂。然后通过经由MFC的丙烯进料将反应器P和T保持恒定直到达到目标分裂。

[0392] 通过将搅拌器速度设置为20rpm停止反应,将反应器冷却至30℃并冲洗挥发性组分。

[0393] 用N₂和一次真空/N₂循环冲洗反应器两次之后,将产物取出并在风罩中干燥过夜。用0.2重量%的Iono1 CP和0.1重量%的Sandostab P-EPQ(溶于丙酮)对100g的聚合物进行稳定化,然后在风罩中干燥过夜且然后在60℃下的真空干燥炉干燥2小时。

[0394] 聚合条件概括在表2中。聚合物分析的结果列于表3。

[0395]

表 2

催化剂	示例1-对比	示例2-对比	示例3-本发明	示例4-本发明	示例5-对比	示例6-本发明
预聚合. Ia 20°C, 10 min						
催化剂的量*/ mg	48,4	54,1	21,9	22,4	28,5	23,6
H ₂ /NL	0	0	0	0	0,1	0,1
本体步骤 Ib 80°C, 30 min						
总 H ₂ /NL	1,8	3,5	1,8	3,5	3,0	3,5
总产率/g	1530	2230	1992	1171	1600	970
活性/ kgPP/g 催化剂/h*	41,8	45,5	35,7	24,4	63,1	45,9
生产率 kgPP/g 催化剂*	20,9	22,8	17,9	12,2	31,5	23,0
计算的本体MFR ₂ /g/10 min	3,4	3,5	4,6	3,5	16	43
气相 II 80°C						

[0396]

	示例1-对比	示例2-对比	示例3-本发明	示例4-本发明	示例5-对比	示例6-本发明
压力/巴克	30	30	31	30	25	25
时间/min	120	117	157	126	137	54
C ₃ 进料/g	520	1000	1600	900	700	430
H ₂ /NL	1,48	1,48	1,48	1,48	1,10	1,45
活性/ kgPP/g 催化剂/h*	5,4	9,5	27,9	19,3	10,7	20,1
生产率 kgPP/g 催化剂*	10,7	18,5	72,9	40,5	24,5	18,1
分裂/GP/本体/ 重量%/重量%	66/34	55/45	20/80	23/77	56/44	56/44
计算的GP MFR ₂ / g/10 min	97	33	12	17	39	114
最终的MFR ₂ / g/10 min	10,6	34,2	9,8	20,1	26,0	63,0

*进料中催化剂的量以及以非离线预聚合的量给出的活性和生产率定义

[0397] 表3

[0398]

示例	催化剂	T _c	T _m	M _n	M _w	M _z	M _v	PDI
		°C	°C					
1-对比	对比催化剂 2	107,7	148,6	77000	226000	616000	197000	2,94
2-对比	对比催化剂 1	107,8	148,3	43000	160000	472000	139000	3,72
3-本发明	催化剂 3	110,2	152,5	78000	204000	403000	185000	2,62
4-本发明	催化剂 3	109,7	152,4	41000	189000	515000	165000	4,61
5-对比	对比催化剂 4	107,9	149,2					
6-本发明	催化剂 5	107,7	151,8	31000	142000	588000	119000	4,58

[0399] 示例3、4和6具有较高的熔点和较高比例的气相产物。通过本发明的方法还可能增加多分散性指数。