



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105722869 B

(45)授权公告日 2017.09.12

(21)申请号 201480054171.0

P·卡斯特罗 I·赛义德

(22)申请日 2014.10.22

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 王金英

申请公布号 CN 105722869 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08F 4/6592(2006.01)

13190748.7 2013.10.29 EP

C08F 10/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2016.03.30

CN 102884090 A,2013.01.16,说明书第9-12,88-90,126-133,155,157,174,179,190-191,294-297,305-311段.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/072651 2014.10.22

W0 03/082879 A1,2003.10.09,权利要求1-63.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/062936 EN 2015.05.07

W0 97/14700 A1,1997.04.24,权利要求1-16.

(73)专利权人 北欧化工公司

审查员 韩晓洁

地址 奥地利维也纳

(72)发明人 A·列兹尼琴科 N·阿耶莱尔

权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

具有高聚合活性的固体单点催化剂

(57)摘要

制备固体催化剂体系的方法,其包括以下步骤:制备液体包合物,其包括混合铝氧烷、芳香族化合物和有机硅化合物,其中有机硅化合物与铝氧烷中的铝之间的摩尔比小于0.1;将所述液体包合物与有机金属化合物混合,从而获得液体混合物;以及通过向所述混合物液体中添加饱和脂肪族化合物,从所述液体混合物中沉淀出固体催化剂体系。

1. 制备固体催化剂体系的方法,其包括以下步骤:

(i) 制备液体包合物,其包括将铝氧烷、芳香族化合物和有机硅化合物混合,其中,所述有机硅化合物与所述铝氧烷中的铝之间的摩尔比小于或等于0.1,

(ii) 将所述液体包合物与有机金属化合物混合,从而获得液体混合物,其中,所述液体混合物是均相的,

(iii) 通过在所述液体混合物中添加饱和脂肪族化合物,从所述液体混合物中沉淀出固体催化剂体系,

(iv) 任选地,回收固体催化剂体系的颗粒,

其中,所述方法期间不添加载体材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述有机金属化合物为通式(I)所示:



其中,

“M”为根据IUPAC 2007的周期表第3~10族的过渡金属,

每个“X”独立地为一价阴离子配体,

每个“L”独立地为与所述过渡金属“M”配位的有机配体,

“R”是联接所述有机配体的桥连基团,

“m”为1、2或3,

“n”为0、1或2,

“q”为1、2或3,

m+q等于过渡金属的化合价。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,铝氧烷中的铝和有机金属化合物中的过渡金属之间的摩尔比在50~600的范围内。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,有机硅化合物选自于由以下物质构成的组:八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、甲氧基三甲基硅烷、四乙氧基硅烷、以及1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-苯基三硅氧烷。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,

(a) 芳香族化合物为甲苯;

和/或

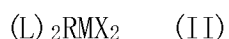
(b) 所述饱和脂肪族化合物选自于由以下物质构成的组:正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、及它们的混合物。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,

(a) 混合铝氧烷、芳香族化合物和有机硅化合物的步骤(i)是在-20~70°C的范围内的温度下完成的,

(b) 混合液体包合物与有机金属化合物的步骤(ii)是在0~50°C的范围内的温度下完成的。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述有机金属化合物为通式(II)所示:



其中,

“M”为锆或钪,

每个“X”独立地选自卤素、C₁至C₆烷基、C₅至C₆环烷基、C₁至C₆烷氧基、苯基和苄基，
每个“L”独立地为环戊二烯基、茛基、四氢茛基、苈基，其可以独立地为取代的或未取代的，

“R”为选自于-R'₂C-、-R'₂Si-的二价桥，其中，每个R'独立地为氢原子、C₁至C₂₀烷基、C₂至C₁₀环烷基。

8. 根据权利要求7所述的方法，其中，至少一个有机配体包含一个以上的独立地选自于C₁至C₂₀烃基或者甲硅烷基的取代基，所述取代基任选地包含一个以上的选自第14~16族的杂原子和/或任选地被卤素原子取代。

9. 固体催化剂体系，其包含以下物质的反应产物：

(a) 液体包合物，其通过将铝氧烷、芳香族化合物和有机硅化合物混合而获得，其中，有机硅化合物与铝氧烷中的铝之间的摩尔比小于0.08，以及

(b) 有机金属化合物，所述有机金属化合物为通式(I)所示：



其中，

“M”为根据IUPAC 2007的周期表第3~10族的过渡金属，

每个“X”独立地为σ-配体，

每个“L”独立地为与过渡金属配位的有机配体，

“R”是联接所述有机配体的桥连基团，

“m”为1、2或3，

“n”为0、1或2，

“q”为1、2或3，

m+q等于过渡金属的化合价，

其中，所述固体催化剂体系通过下面步骤获得：将所述液体包合物与有机金属化合物混合得到液体混合物，进一步地，通过向所述液体混合物中添加饱和脂肪族化合物、从所述液体混合物中沉淀出固体催化剂体系，其中，液体混合物是均相的，固体催化剂体系是无载体的。

10. 根据权利要求9所述的固体催化剂体系，其中，铝氧烷中的铝和有机金属化合物中的过渡金属之间的摩尔比小于或等于600。

11. 根据权利要求9或10所述的固体催化剂体系，其中，

(a) 有机硅化合物选自于由以下物质构成的组：八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、甲氧基三甲基硅烷、以及四乙氧基硅烷；

和/或

(a) 芳香族化合物为甲苯；

和/或

(c) 所述饱和脂肪族化合物选自于由以下物质构成的组：正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、及它们的混合物。

12. 如上述权利要求9或10所述的固体催化剂体系，其中，有机金属化合物为通式(II)所示：



其中,

“M”为锆或铪,

每个“X”独立地选自于卤素、C₁至C₆烷基、C₅至C₆环烷基、C₁至C₆烷氧基、苯基和苄基,

每个“L”独立地为环戊二烯基、茛基、四氢茛基、芴基,其可以独立地为取代的或未取代的,

“R”为选自于-R'₂C-、-R'₂Si-的二价桥,其中,每个R'独立地为氢原子、C₁至C₂₀烷基、C₂至C₁₀环烷基。

13. 如权利要求12所述的固体催化剂体系,其中,至少一个有机配体包含一个以上的独立地选自于C₁至C₂₀烃基或者甲硅烷基的取代基,所述取代基任选地包含一个以上的选自第14~16族的杂原子和/或任选地被卤素原子取代。

14. 根据权利要求9~13中任一项所述的固体催化剂体系的应用、或根据权利要求1~8中任一项所述的方法获得的固体催化剂体系的应用,用于制备聚合物。

15. 制备聚合物的方法,通过在如权利要求9~13中任一项所述的固体催化剂体系的存在下聚合单体单元来制备。

16. 通过聚合单体单元来制备聚合物的方法,其包括以下步骤:

(A) 根据权利要求1~8所述的方法制备固体催化剂体系,

(B) 在聚合工序中使用所述固体催化剂体系,从而获得聚合物。

具有高聚合活性的固体单点催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备能够高效制备聚合物的固体催化剂体系的新方法。此外,本发明还涉及一种可由本发明方法获得的固体催化剂体系,优选由本发明方法获得的固体催化剂体系。

背景技术

[0002] 多年以来在催化剂领域进行很大的努力以进一步改进适合特定目的催化剂类型。例如,在聚合工序中,具有许多优点的单点催化剂体系比如茂金属催化剂体系被广泛应用。

[0003] 在新型茂金属催化剂体系的发展初期只存在均相催化剂体系。这类均相催化剂体系是一种以上催化剂组分例如过渡金属化合物和任选的助催化剂的溶液。均相体系被用作聚合工序中的液体。该体系一般具有令人满意的催化活性,但它们的问题是由此产生的聚合物具有较差的形态(例如,获得的聚合物呈现具有具有低体密度(bulk density)的绒毛的形式)。因此,使用均相催化剂体系的浆料(slurry)反应器 and 气相反应器的操作在实践中例如在反应器结垢方面会造成问题。

[0004] 为了克服均相催化剂体系的问题,负载型体系已经开发出来。这些被称为非均相催化剂体系的负载型体系,包括载体材料,例如多孔有机载体材料和多孔无机载体材料,如在其上加负载或负载催化剂的二氧化硅,铝氧烷或多孔聚合物材料。

[0005] 然而,负载型催化剂体系也会导致问题。以众多问题中的一个为例,在多孔载体材料中难以得到均匀分布的催化剂组分。进一步会发生催化剂组分从载体中浸出。该缺点导致催化剂不令人满意的聚合行为,并且结果导致由此得到的聚合物产物的形态也较差。此外,这种经典的非均相催化剂体系显示降低的催化剂活性,这当然是有害的,因为催化剂的量必须增加,这反过来又导致聚合物产物被相当高含量的包括二氧化硅残余的催化剂残余物污染,在某些产品应用中这可能是非常有害的。

[0006] 出于这个原因,已经开发了显著降低已知非均相催化剂体系缺点的新型单点催化剂体系,比如新型茂金属催化剂体系。这种新型催化剂体系为固体催化剂体系,但并不需要催化惰性的载体材料,并且其特征进一步在于具有低孔隙率的球形颗粒。这种新型茂金属催化剂体系因使得聚合产物的体密度可以增加,从而能够增加聚合物的产出率。这种新型茂金属催化剂体系已第一次被记载在WO 03/051934中。这些类型的催化剂已经解决了早期现有技术中的催化剂所引起的许多问题。

[0007] 然而,很多现有技术的催化剂一般具有与其倾向溶解在聚合介质中相关的缺陷,并因此导致不期望的在反应器中结垢。因此,仍然需要一些工作以改善催化剂的性能,尤其考虑到形态,以及在聚合工序期间保持理想的形态并加以有效地利用,这也可以降低结垢和形成薄片(sheeting)的问题。

[0008] 此外,目前催化剂应不仅适用于制造所需聚合物的特定工序,并且在催化剂制备领域存在一个大体的趋势以探寻使用在环保和操作角度更安全和方便的起始原料的方法。因此,这种基于促进可持续制备方法、以及易于可从市场获得从而价格合理的材料的催化

剂体系的制备方法是急需开发的。

[0009] 如W003/051934所述,已经投入很多努力在改善制备无载体的茂金属催化剂的方法中。自此大部分研究集中在改善乳化/固化技术,其中形成了乳液,在该乳液中,连续相与所述催化剂组分溶液不混溶,连续相中的所述催化剂组分溶液形成了呈液滴形式的分散相。

[0010] WO 2011/138211记载了改善的且适宜的方法,其用于使用乳化/固化技术来制备固体茂金属催化剂体系,其中,液体包合物构成了乳液的分散相,并且用于乳液的连续相的溶剂为非反应性的氟化合成油。

[0011] 令人遗憾地,通过乳化/固化技术制得的包含茂金属催化剂与铝氧烷助催化剂的组分的这种催化剂体系,其即使具有呈液体包合物形式的分散相也还具有一些缺点。

[0012] 例如,这种催化剂体系具有在某种程度上溶解于通常的聚合介质中的倾向。该溶解性能导致催化剂浸出,这进一步与反应器结垢和形成薄片相关。

[0013] 近来,已经发现:在不采用乳化/固化技术的情况下,包含茂金属催化剂与铝氧烷助催化剂的组分的无载体的催化剂体系可由溶液获得。EP2386582A1描述了一种方法,其中固体催化剂通过以下步骤获得:由铝氧烷、有机金属化合物(茂金属)和能与所述铝氧烷和所述茂金属形成晶格的化合物以及烃化合物来制备液体包合物;以及随后进行沉淀。所述能与铝氧烷和茂金属形成晶格的化合物为M-X化合物或有机硅化合物,并且沉淀使用硅油来进行。根据这项沉淀技术,固体催化剂颗粒可以获得改善的浸出性能,然而,与通过乳化/固化技术获得的相似的固体催化剂颗粒相比,该工序导致固体催化剂颗粒具有更低的催化活性。在这方面,特别是当在硅氧烷存在的情况下制备催化剂时,可以观察到丙烯聚合中特别低的催化活性。

发明内容

[0014] 因此,本发明的目的在于找到一种改进的且适当的方法,用于制备固体催化剂体系而无需使用外部载体材料,其能够以高效地方式制备聚合物,即通过使用难溶于聚合介质并通过可靠方法获得的固体催化剂体系来以高效方式制备聚合物,该可靠方法产生对烯烃例如丙烯和乙烯(特别是对丙烯)具有高催化活性的催化剂体系。

[0015] 本发明的发现在于:固体催化剂体系必须通过以下工序制备,首先使用特定比率的包合剂和活化剂制备活化剂和包合剂的液体包合物,随后形成所述液体包合物和有机金属化合物的液体混合物,其中通过使用特定的沉淀剂的沉淀反应将液体混合物转变为固体形式。

[0016] 因此,本发明涉及一种制备固体催化剂体系(CS)的方法,其包括以下步骤:

[0017] (i) 制备液体包合物(LC),其包括混合铝氧烷(A)、芳香族化合物(AC)和有机硅化合物(OS)的步骤,其中,有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)中的铝(A1)之间的摩尔比 $[(OS)/(A1)]$ 小于或等于0.1,

[0018] (ii) 将所述液体包合物(LC)与有机金属化合物(C)混合,从而获得液体混合物(MI),

[0019] (iii) 通过在所述液体混合物(MI)中添加饱和脂肪族化合物,从所述液体混合物(MI)中沉淀出固体催化剂体系(CS),

[0020] (iv) 可选地,回收固体催化剂体系(CS)的颗粒,
[0021] 其中,优选在该方法期间不添加载体材料,即不添加外部催化惰性载体材料。
[0022] 令人惊讶的是,已经发现,利用上述限定的方法,能够以有效地方式获得固体催化剂体系(CS),这使得所属技术领域的专业人员可以高效地制备具有优良形态且具有满意的活性的聚合物。由于制备液体包合物(LC)和进一步的液体催化剂混合物(MI)的分离工序步骤,以及由于改良的沉淀步骤,故而本发明的方法易于控制。当在聚合工艺中采用所述固体催化剂体系(CS)时,可观察到高催化活性而不发生反应器结垢。

附图说明

[0023] 图1:通过使用戊烷进行沉淀而获得的作为 $[(A1)/(Zr)]$ 的函数的聚合实施例2、4和5(分别为催化剂实施例2、5和6)的催化剂活性与通过在硅油中沉淀而获得的作为摩尔比 $[(A1)/(Zr)]$ 的函数的比较例1的催化剂活性进行对比。
[0024] 图2:通过使用戊烷进行沉淀而获得的作为摩尔比 $[(OS)/(A1)]$ 函数的聚合实施例P3、P2和P1(分别为催化剂实施例4、2和1)的催化剂活性。

具体实施方式

[0025] 根据本发明方法获得的固体催化剂体系(CS)是固体,而没有外部催化惰性载体材料。

[0026] 根据本发明的外部催化惰性载体材料是任何用于降低催化剂体系在介质中溶解度的材料,其中,该介质通常在聚合工序中被使用。毫无疑问地,这种材料不具有催化活性,特别是在聚合工序中,比如在聚烯烃聚合工序中,例如在聚乙烯或聚丙烯聚合工序中。因此,所述外部催化惰性载体材料是有效降低在常见聚合介质中溶解度的材料。通常,外部催化惰性载体材料是有机载体材料和无机载体材料,比如在其上加载催化剂组分的二氧化硅、固体铝氧烷或多孔聚合物材料。这些载体材料的使用量通常是至少50wt%,更优选至少70.0wt%。因此,在本发明的方法中,使用相当低的量的外部催化惰性载体材料(如果使用的话)。优选地,本发明中使用的外部催化惰性载体材料的含量小于10.0wt%,更优选为小于5.0wt%,还更优选不使用外部催化惰性载体材料。因此,在所获得的固体催化剂体系(CS)中的这种外部催化惰性载体材料的含量小于10.0wt%,还更优选小于5.0wt%,还更优选检测不到,比如不存在。

[0027] 本发明中,术语“外部催化惰性载体材料”和“载体材料”可互换。

[0028] 此外,已经发现,当仔细控制包合剂(OS)和铝氧烷(A)之间的比率时,包合剂(OS)的活性降低效果可以得到补偿。

[0029] 此外,在沉淀步骤中使用饱和烃化合物代替硅酮油在催化剂的活性方面显示出了明显的益处。

[0030] 有机金属化合物(C)优选包含周期表(IUPAC 2007)第3族至第10族的过渡金属(M)、或钪系或镧系的过渡金属(M)。

[0031] 根据本发明的术语“有机金属化合物(C)”优选包括任何过渡金属的茂金属或非茂金属化合物,其携带至少一个有机(配位)配体并单独或与助催化剂共同表现出催化活性。过渡金属化合物是本领域中公知的,并且本发明涉及周期表(IUPAC2007)第3族至第10族

(例如,第3~7族,或第3~6族,比如第4~6族)以及镧系或锕系的金属的化合物。

[0032] 在一个实施方式中,有机金属化合物(C)具有以下通式(I):

[0033] $(L)_mR_nMX_q$ (I)

[0034] 其中,

[0035] “M”为周期表(IUPAC 2007)中第3~10族的过渡金属(M),

[0036] 每个“X”独立地为一价阴离子配体,如 σ -配体,

[0037] 每个“L”独立地为与过渡金属“M”配位的有机配体,

[0038] “R”是联接所述有机配体(L)的桥连基团,

[0039] “m”为1、2或3,优选为2,

[0040] “n”为0、1或2,优选为1,

[0041] “q”为1、2或3,优选为2,以及

[0042] $m+q$ 等于过渡金属(M)的化合价。

[0043] “M”优选为选自于由锆(Zr)、铪(Hf)或钛(Ti)构成的组,更优选为选自于由锆(Zr)和铪(Hf)构成的组。

[0044] 在一个更优选的定义中,每个有机配体(L)独立地为:

[0045] (a) 取代或未取代的环戊二烯基或环戊二烯基的双环衍生物或多环衍生物,其任选地携带其它取代基和/或一个以上周期表(IUPAC 2007)第13~16族的杂环原子;或者

[0046] (b) 无环 η^1 -到 η^4 -或 η^6 -配体,其由周期表第13~16族的原子构成,并且其中开链配体可以与1个或2个、优选2个芳香族或非芳香族环稠合,和/或携带其它取代基;或者

[0047] (c) 环状 η^1 -到 η^4 -或 η^6 -、单齿、双齿或多齿的配体,其由选自芳香族环体系或非芳香族环体系或部分饱和环体系的未取代或取代的单环、双环或多环的环体系组成,这种环体系任选地含有一个以上选自周期表(IUPAC 2007)第15~16族的杂原子。

[0048] 优选地,本发明中使用的有机金属化合物(C)具有至少一个属于上述组合(a)的有机配体(L)。这种有机金属化合物被称为茂金属。

[0049] 更优选地,属于基团(a)的有机配体(L)中的至少一个,优选两个有机配体(L),选自于由环戊二烯基、茛基、四氢茛基、茛基构成的组,这些基团可以独立地为取代的或未取代的。此外,如果所述有机配体(L)被取代,则优选,至少一个有机配体(L),优选两个有机配体(L),包含独立地选自 C_1 至 C_{20} 烷基或甲硅烷基中的一个以上取代基,其任选地包含一个以上选自第14~16族的杂原子和/或任选地被卤素原子取代。

[0050] 当在本申请中使用时,术语 C_1 至 C_{20} 烷基包括 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_2 至 C_{20} 链烯基、 C_2 至 C_{20} 炔基、 C_3 至 C_{20} 环烷基、 C_3 至 C_{20} 环烯基、 C_6 至 C_{20} 芳香基、 C_7 至 C_{20} 烷基芳基或 C_7 至 C_{20} 芳烷基、或者这些基团的混合物比如烷基取代的环烷基。

[0051] 此外,其与配体(L)的环中的相邻碳原子连接的两个取代基还可以共同形成其它的稠合到环上的单环或多环,该两个取代基可以相同或不同。

[0052] 优选的烷基独立地选自直链或支链的 C_1 至 C_{10} 烷基以及取代或未取代的 C_6 至 C_{20} 芳香基,该直链或支链的 C_1 至 C_{10} 烷基任选地被一个以上的第14~16族的杂原子(比如O、N或S)中断。

[0053] 任选地被一个以上的第14~16族的杂原子中断的直链或支链的 C_1 至 C_{10} 烷基,更优选地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、 C_5 - C_6 环烷基、OR、SR,其中,R为 C_1 至 C_{10} 烷

基，

[0054] C₆至C₂₀芳香基更优选为苯基，任选地被1个或2个如上所述的C₁至C₁₀烷基取代。

[0055] 本发明中的“σ-配体”是指通过σ键与过渡金属(M)键合的基团。

[0056] 进一步地，优选配体“X”独立地选自由氢、卤素、C₁至C₂₀烷基、C₁至C₂₀烷氧基、C₂至C₂₀链烯基、C₂至C₂₀炔基、C₃至C₁₂环烷基、C₆至C₂₀芳香基、C₆至C₂₀芳氧基、C₇至C₂₀芳烷基、C₇至C₂₀芳链烯基、-SR”、-PR”₃、-SiR”₃、-OSiR”₃和-NR”₂所构成的组，其中，每个R”独立地为氢、C₁至C₂₀烷基、C₂至C₂₀链烯基、C₂至C₂₀炔基、C₃至C₁₂环烷基或C₆至C₂₀芳基。

[0057] 更优选地，“X”配体选自卤素、C₁至C₆烷基、C₅至C₆环烷基、C₁至C₆烷氧基、苯基和苄基。

[0058] 桥连基团“R”可以是二价的桥，优选选自-R’₂C-、-R’₂C-CR’₂-、-R’₂Si-、-R’₂Si-SiR’₂-、-R’₂Ge-，其中，每个R’独立地为氢原子、C₁至C₂₀烷基、C₂至C₁₀环烷基、三(C₁至C₂₀烷基)甲硅烷基、C₆至C₂₀芳基、C₇至C₂₀芳烷基和C₇至C₂₀烷基芳基。

[0059] 更优选地，桥连基团“R”是选自-R’₂C-、-R’₂Si-的二价桥，其中，每个R’独立地为氢原子、C₁至C₂₀烷基、C₂至C₁₀环烷基、C₆至C₂₀芳基、C₇至C₂₀芳烷基和C₇至C₂₀烷基芳基。

[0060] 式(I)的有机金属化合物(C)的另一个亚群被称为非茂金属，其中所述过渡金属(M)(优选第4~6族的过渡金属、适宜地为Ti、Zr或Hf)具有除环戊二烯基配体外的配位配体。

[0061] 此处所用术语“非茂金属”是指不携带环戊二烯基配体或其稠合的衍生物，但携带一种以上非-环戊二烯基η-、或者σ-、单齿、双齿或多齿的配体的化合物。这种配体可以选自例如如上所述的基团(b)和(c)、以及如W001/70395、W097/10248、W099/41290和W099/10353中所记载，并且进一步地如V.C.Gibson等在Angew.Chem.Int.Ed.，第38卷，1999年，第428~447页中所述，上述文件公开的内容通过参照被纳入本文。

[0062] 但是，本发明的有机金属化合物(C)优选如上所述的茂金属。

[0063] 茂金属在众多专利中被描述。以下，仅列举少数例子：EP260130、W097/28170、W098/46616、W098/49208、W098/040331、W099/12981、W099/19335、W098/56831、W000/34341、W000/148034、EP423101、EP537130、W02002/02576、W02005/105863、W02006/097497、W02007/116034、W02007/107448、W02009/027075、W02009/054832、W02012/001052和EP2532687，上述文件公开的内容通过参照被纳入本文。进一步地，茂金属在学术和科学论文中被广泛描述。

[0064] 下面，将更详细地描述本发明的基本特征。

[0065] 本发明涉及一种制备固体催化剂体系(CS)的方法，包括以下步骤：

[0066] (i) 制备液体包合物(LC)，包括混合铝氧烷(A)、芳香族化合物(AC)和有机硅化合物(OS)的步骤，其中，有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)中的铝(A1)之间的摩尔比[(OS)/(A1)]小于0.1，

[0067] (ii) 将所述液体包合物(LC)与有机金属化合物(C)混合，从而获得液体混合物(MI)，所述有机金属化合物(C)为通式(I)所示：

[0068] (L)_mR_nMX_q (I)

[0069] 其中，

[0070] “M”为周期表(IUPAC 2007)第3~10族的过渡金属(M)，

- [0071] 每个“X”独立地为一价阴离子配体,如 σ -配体,
- [0072] 每个“L”独立地为与过渡金属(M)配位的有机配体,
- [0073] “R”是联接所述有机配体(L)的桥连基团,
- [0074] “m”为2或3,优选为2,
- [0075] “n”为0、1或2,优选为1,
- [0076] “q”为1、2或3,优选为2,
- [0077] $m+q$ 等于过渡金属(M)的化合价,
- [0078] (iii)通过在所述液体混合物(MI)中添加饱和脂肪族化合物来沉淀固体催化剂体系(CS),
- [0079] (iv)任选地回收颗粒以获得固体催化剂体系(CS)。
- [0080] 根据本发明,第二步骤(步骤(ii))紧随第一步骤(步骤(i))之后进行。换句话说,通过制备液体包合物(LC)制得液体混合物(MI),随后将所述液体包合物(LC)与有机金属化合物(C)混合。因此,在将液体包合物(LC)与有机金属化合物(C)进行混合之前,不对液体包合物(LC)作进一步处理。进一步优选地,液体包合物(LC)为根据本发明所定义的溶液。“不作处理”是指不进行可能会改变步骤(i)的液体包合物(LC)的物理或化学组成的操作。但是,视需要例如进行洗涤或存储,其中,在步骤(i)和(ii)之间可以不产生该改变。
- [0081] 根据本发明,步骤(iii)紧随步骤(ii)之后进行。换句话说,在步骤(ii)中制备液体混合物(MI),并且然后在步骤(iii)中沉淀所述液体混合物(MI)。因此,步骤(iii)必须紧随步骤(ii)的要求可以允许液体混合物(MI)的存储,但不包含以在液体混合物(MI)中出现任何物理或化学变化的方式对液体混合物(MI)作进一步处理的实施方式。进一步优选地,液体混合物(MI)本身是均相的,即其为根据本发明所定义的溶液。
- [0082] 本申请中的术语“混合物”表示存在两种以上物质。
- [0083] 本申请中的术语“溶液”表示两种以上物质被均匀混合,例如其不是二相体系。
- [0084] 根据本发明的“乳液”是两种液体物质的混合物。一种物质(分散相)作为液滴被分散在另一种物质(连续相)中。
- [0085] 根据本发明的“液体”表示在常压(1个大气压)和室温(例如20~30℃)下为液态的化合物(包括液体)。
- [0086] 根据本发明的“液体包合物”是这样一种液体,其包含晶格(L)和包含于其中的客体(G)、优选由晶格(L)和包含于其中的客体(G)组成,其中,晶格(L)即铝氧烷(A)和有机硅化合物(OS)的反应产物。液体包合物是已知的,例如已被记载在:Atwood, Jerry L. Dep. Chem, Univ. Alabama, Tuscaloosa, AL, USA 编著:Robinson, Gregory Heagward; Coord Chem Alum. (1993), 197-32页. 出版商:VCH, New York, N.Y CODEN:59ECAI Conference; General Review written in English. CAN 119:117290; , John D. Holbrey, “Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures”, Chem. Commun., 2003, 476~477页, 以及 Scott K. Spear, Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, 2001, 804~807页。因此,“液体包合物(LC)”优选为液体,其中,晶格(L)构成客体(G)被嵌入的超结构(superstructure)。优选地,客体(G)使所述超结构稳定。根据本发明的客体(G)为芳香族化合物(AC)。
- [0087] 与基于现有技术的催化剂的茂金属/MAO相比,本发明的固体催化剂体系(CS)的优

点是在溶剂中的低溶解度,该溶剂包括在聚合反应中使用的溶剂。液体包合物(LC)比传统的催化剂/助催化剂的结构更为稳定,因此用于烯烃聚合的通用介质中是难溶的。

[0088] 因此,本发明的一个重要方面在于固体催化剂体系(CS)是通过使用液体包合物(LC)而获得的。

[0089] 本发明的液体包合物(LC)包含:

[0090] (a) 晶格(L),所述晶格(L)是下列的反应产物:

[0091] (a1) 铝氧烷(A)和

[0092] (a2) 有机硅化合物(OS),所述有机硅化合物(OS)有效地与所述铝氧烷(A)形成所述晶格(L)。

[0093] 晶格(L)是在芳香族化合物(AC)的存在下形成的。

[0094] 下面,将更详细地定义单独的反应物。

[0095] 正如上面针对液体包合物(LC)的晶格(L)的形成所描述的,有机硅化合物(OS)是必要的,该有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)反应。晶格是通过在芳香族化合物(AC)的存在下将有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)反应而形成的。优选地,有机硅化合物(OS)不包含卤素,特别不包含氟。

[0096] 可有效地与铝氧烷(A)形成晶格(L)的优选的有机硅化合物(OS)可以选自下组:通式为 $R_3Si-O[-SiR_2-O]_n-SiR_3$ 或 $Si-[O-R]_4$ 的烃氧基硅烷,其中,每个R独立地为具有至多20个碳原子的烃基(例如,直链或支链的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基),并且n为0~3;以及在分子中具有2至8个硅原子的烃基聚硅氧烷,其中,硅原子通过氧原子彼此分离,从而使得存在Si原子和氧原子交替的直链的、支链的或环状的骨架,而其中每一个硅原子的四个价键中的剩余价键分别地被单价烃基R饱和,R如刚刚限定的那样。优选地,烃基R是甲基、乙基和苯基。这种有机硅化合物(OS)的例子包括:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四苯氧基硅烷、甲氧基三甲基硅烷、乙氧基三甲基硅烷、六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、六苯基二硅氧烷、四甲基二苯基二硅氧烷、二甲基四苯基二硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷和十四甲基六硅氧烷、1,3,3,5-四甲基-1,1,5,5-四苯基三硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基-3,3-二苯基三硅氧烷、和1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-苯基三硅氧烷。

[0097] 优选地,有机硅化合物(OS)选自于由以下物质构成的组:八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、甲氧基三甲基硅烷、四乙氧基硅烷、以及1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-苯基三硅氧烷。优选地,有机硅化合物(OS)为八甲基三硅氧烷。

[0098] 铝氧烷(A)可以是本技术领域已知的任何常规的铝氧烷。

[0099] 铝氧烷可以是市售商品、或者可以根据现有技术文献进行制备,例如通过直接添加水或者用盐水合物处理进行烷基铝的水解来制备。存在多种用于制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法,其非限制性例子被描述于US4,665,208、US4,952,540、US5,091,352、US5,206,199、US5,204,419、US4,874,734、US4,924,018、US4,908,463、US4,968,827、US5,308,815、US5,329,032、US5,248,801、US5,235,081、US5,157,137、US5,103,031、US5,391,793、US5,391,529、US5,693,838、US5,731,253、US5,731,451、US5,744,656、EP-A-0561476、EP-B1-0279586、EP-A-0594-218、和W094/10180,通过参照将上述整体并入本文。

[0100] 铝氧烷也被称为铝氧烷(alumoxanes)。

[0101] 优选地,使用C₁至C₁₀-烷基铝氧烷,特别是甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷(例如,TIBAO(四异丁基铝氧烷)或者HIBAO(六异丁基铝氧烷))。更优选地,铝氧烷(A)是甲基铝氧烷(MAO)。MAO是市售可得的在甲苯中的5~40wt%溶液。

[0102] 在高浓度的有机硅化合物(OS)下可以观察到通过沉淀技术获得的催化剂体系的迅速催化活性损耗。不受理论的约束,该损耗的原因在于:由于其路易斯酸性而导致的有机硅化合物(OS)的活性降低效果。现已惊奇地发现:当液体包合物(LC)是由包含特定比率的来自铝氧烷(A)的铝(A1)与有机硅化合物(OS)的组合物制得时,具有高催化活性的催化剂体系可以高效地方式获得。

[0103] 优选地,有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)中的铝(A1)之间的摩尔比[(OS)/(A1)]小于或等于0.1,优选在0.02~0.08的范围内,更优选为0.02~0.07,最优选为0.03~0.06,比如0.03~0.05。摩尔比由步骤(i)中提供的化合物测定,并且与所述工序的步骤(i)中提供的起始浓度相关。

[0104] 芳香族化合物(AC)可以是任何适宜用作用于使有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)反应的主体的芳香族化合物,其中,液体包合物(LC)的晶格(L)是由有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)反应而形成的。芳香族化合物(AC)优选为液体。因此,优选地,芳香族化合物(AC)是芳香烃溶剂,比如例如甲苯、苯、二甲苯、乙基苯、异丙基苯、均三甲苯或异丙基甲苯(cymene)。更优选地,芳香族化合物(AC)是甲苯。液体包合物(LC)可以通过以下工序获得,优选通过以下工序获得:

[0105] (I) 提供有机硅化合物(OS)、铝氧烷(A)和芳香族化合物(AC)的混合物,

[0106] (II) 获得包含芳香族化合物(AC)富集相和液体包合物(LC)富集相的二相体系,

[0107] (III) 从液体包合物(LC)富集相中分离芳香族化合物(AC)富集相。

[0108] 优选地,可获得液体包合物(LC)的工序包括形成两个稳定的不混溶的有机层,其保持完整无损,从而使得芳香族化合物(AC)富集相可以从液体包合物(LC)富集相中分离。

[0109] 优选地,在-20~70℃之间、优选在-10~60℃之间、更优选在0~50℃之间、更优选在10~40℃之间、例如在20~30℃的温度下,在搅拌并在例如N₂或氩气的惰性气氛下,进行该反应,本领域技术人员可以容易地通过实验确定对任意的有机硅化合物(OS)合适的温度。

[0110] 优选地,将芳香族化合物(AC)中的铝氧烷(A)添加入有机硅化合物(OS)中。但是,优选地,也可以将有机硅化合物(OS)添加入在芳香族化合物(AC)中的铝氧烷(A)。此外,优选地,还可以将有机硅化合物(OS)提供作为芳香族化合物(AC)中的溶液,在这种情况下,铝氧烷没有必要一定被提供在芳香族化合物(AC)中。

[0111] 在一个实施方式中,芳香族化合物(AC)富集相构成了上层,并且下层由液体包合物(LC)富集相构成。

[0112] 将上层相弃去,下层液体包合物(LC)富集相即液体包合物(LC)溶液在进一步使用之前被任选地洗涤。优选液体包合物(LC)相即液体包合物(LC)使用(液态)烃化合物、优选使用用于其制备的芳香族化合物(AC)比如甲苯洗涤1次或至多5次,优选1次到3次。

[0113] 芳香族化合物(AC)比如甲苯中的铝氧烷(A)的起始浓度通常在5~40wt%溶液的范围。

[0114] 通过将有机硅化合物(OS)、铝氧烷(A)和芳香族化合物(AC)进行混合可以使二相

体系内的相分离立即发生,或者可以在若干小时(比如4小时之后)或在一天以上的天数后(比如1~3天之后)开始。视需要,如果将混合物冷却至 -20°C 可以改善分离。大部分情况下,相分离常常立即发生。例如,通过在甲苯中使用5~40wt%的甲基铝氧烷(MAO),将立即发生分离。但是,相分离时间取决于所使用的芳香族化合物(AC)和其中的铝氧烷(A)浓度、以及有机硅化合物(OS)的类型和使用量。

[0115] 因此,该反应的特征在于形成包含两个稳定的不互溶有机层的二相体系,该有机层保持完整无损从而使得上层、优选芳香族化合物(AC)富集相可以从下层相(优选液体包合物(LC)层,即液体包合物(LC))中分离。

[0116] 针对进一步的工艺,通过常规的分离技术,例如通过倾析、虹吸或者排水,将液体包合物(LC)相即液体包合物(LC)溶液从上层溶剂层中分离。

[0117] 任选地,可以在进一步使用之前洗涤分离后的液体包合物(LC)相。优选地,使用用于其制备的芳香族化合物(AC),将液体包合物相(LC)洗涤一次或至多5次,优选1次~3次。

[0118] 在步骤(ii)中使用该液体包合物(LC),并且例如不将液体包合物(LC)连同在制备液体包合物(LC)即液体包合物(LC)溶液期间形成的上层相一起使用。

[0119] 在步骤(ii)中,将液体包合物(LC)与有机金属化合物(C)进行混合,获得液体混合物(MI),从该液体混合物中可以将固体催化剂体系(CS)沉淀(在步骤(iii)中)。优选地,所得的液体混合物(MI)是溶液。如本申请中较早限定的溶液表示,两种以上物质被均匀混合,例如其不是二相体系。

[0120] 优选地,在 $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 之间、优选在 $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之间、更优选在 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之间、更优选在 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 之间、例如在 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下,在例如 N_2 或氩气的惰性气氛下,在搅拌下,将液体包合物(LC)与有机金属化合物(C)反应,从而获得液体混合物(MI),该液体混合物(MI)是溶液。本领域技术人员可以容易地通过实验测定对任何的液体包合物(LC)和有机金属化合物(C)适宜的温度。

[0121] 根据本发明,已经发现,不仅是铝氧烷(A)中的铝(A1)相对于有机硅化合物(OS)的摩尔比对可获得的催化剂体系(CS)的催化活性具有强烈的影响,而且铝氧烷(A)中的铝(A1)与有机金属化合物(C)中的过渡金属(M)之间的摩尔比也对其具有强烈的影响。因此,优选地,铝氧烷(A)中的铝(A1)与有机金属化合物(C)中的过渡金属(M)之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 为 ≤ 600 ,更优选 ≤ 500 ,比如小于450。此外,优选地,铝氧烷(A)中的铝(A1)与有机金属化合物(C)中的过渡金属(M)之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 为 ≥ 50 ,更优选 ≥ 100 ,更优选 ≥ 150 。换句话说,优选地,铝氧烷(A)中的铝(A1)与有机金属化合物(C)中的过渡金属(M)之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 在50~600的范围,优选在100~500的范围,比如150~450。

[0122] 摩尔比由步骤(i)和(ii)中提供的化合物测定,并且与所述工序的步骤(i)和(ii)中提供的起始浓度有关。

[0123] 此外,优选地,基本在同一水平上地,由步骤(ii)中提供的化合物测得的摩尔比也存在于由本发明方法获得的催化剂体系(CS)中。

[0124] 众所周知,在具有更低的铝氧烷(A)中的铝(A1)和有机金属化合物(C)中的过渡金属(M)之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 的情况下,催化剂体系(CS)的催化活性通常更高。

[0125] 在本发明中,已经发现,包含剂对催化剂活性具有显著影响。

[0126] 此外,在另一更优选的实施方式中,本发明中使用的有机金属化合物(C)为通式

(II) 所示:

[0127] (L)₂RMX₂ (II)

[0128] 其中,

[0129] “M”为锆(Zr)或者铪(Hf),

[0130] 每个“X”独立地选自卤素、C₁至C₆烷基、C₅至C₆环烷基、C₁至C₆烷氧基、苯基和苄基。

[0131] 每个“L”独立地为环戊二烯基、茛基、四氢茛基、茛基,其可以独立地为取代的或未取代的,优选地,其中至少一个有机配体(L)、优选两个有机配体(L)都包含一个以上独立地选自于C₁至C₂₀烃基或者甲硅烷基的取代基,该取代基任选地包含一个以上选自(IUPAC 2007)第14~16族的杂原子和/或任选地被卤素原子取代,

[0132] “R”是选自于-R'₂C-、-R'₂Si-的二价桥,其中,每个R'独立地为氢原子、C₁至C₂₀烷基、C₂至C₁₀环烷基、C₆至C₂₀芳基、C₇至C₂₀芳烷基或者C₇至C₂₀烷基芳基。

[0133] 在步骤(iii)中,通过在由步骤(ii)获得的液体混合物(MI)中添加饱和脂肪族化合物,来沉淀固体催化剂体系(CS)。

[0134] 优选地,在10~40℃之间、优选在15~35℃之间、并更优选在20~30℃之间的温度下,在例如N₂或者氩气的惰性气氛下,在搅拌下,进行沉淀。

[0135] 尽管使用环境温度(即10~30℃)最方便,但是一些化合物需要升高或者降低温度。本领域技术人员可以容易地通过实验测定根据工艺中使用的芳香族化合物类型决定的适宜的温度。

[0136] 固体催化剂体系(CS)可以方便和可持续的方式获得。液体混合物(MI),例如作为溶液的液体混合物(MI)能够使本领域技术人员用步骤(iii)中的溶剂实现沉淀,其在经济和生态方面是方便的。这种溶剂包括饱和脂肪族化合物。

[0137] 因此,在本发明的方法中,步骤(iii)中的沉淀通过将芳香族化合物(AC)从液体包合物(LC)和有机金属化合物的液体混合物中移除而完成。该移除可以通过不同的技术进行。

[0138] 根据本发明,步骤(iii)中的沉淀通过在液体混合物(MI)中添加饱和脂肪族化合物来完成,这引起了导致催化剂体系(CS)的沉淀的芳香族化合物(AC)的稀释效应。

[0139] 本发明的一个发现是:饱和脂肪族化合物可以在针对从液体混合物(MI)中沉淀催化剂体系(CS)描述的工序中采用。优选地,脂肪族化合物选自于由C₁至C₂₀烷烃、C₄至C₁₂环烷烃以及它们的组合构成的组,优选地C₃至C₁₂烷烃,比如C₅至C₁₀烷烃。更优选地,脂肪族化合物选自于由正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷及它们的混合物构成的组。更优选地,脂肪族化合物是正戊烷。

[0140] 在优选的实施方式中,芳香族化合物(AC)为甲苯和/或饱和脂肪族化合物选自于由正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、及它们的混合物构成的组。特别优选地,芳香族化合物(AC)为甲苯,并且饱和脂肪族化合物为正戊烷。

[0141] 进一步地,饱和脂肪族化合物,优选正戊烷与所要制备的固体催化剂体系的化合物之间的关系也是惰性的。此处术语“与化合物之间的关系是惰性的”是指,脂肪族化合物,优选正戊烷是化学惰性的,即除了制备催化剂体系(CS)所用的芳香族化合物(AC)(即有机硅化合物(OS)和铝氧烷(A))外,不与固体催化剂体系(CS)和所提供的化合物发生化学反应。

[0142] 向液体混合物(MI)中添加饱和脂肪族化合物可以如本领域已知地进行,例如通过将饱和脂肪族化合物倒入(pouring)液体混合物(MI)中来完成。通常,添加之后,将所获得的混合物进行搅动(搅拌)以便于形成固体催化剂体系(CS)颗粒。无需特定的温度。沉淀可以在广泛的温度范围内比如2~80℃下完成。最佳温度取决于所采用的单个组分。最佳沉淀温度可以改变,例如从小于10℃到大于50℃。在10~40℃之间、或者在15~35℃之间、比如在20~30℃的温度下,能获得非常好的结果。

[0143] 可选地,液体混合物(MI)被非常迅速地引入饱和脂肪族化合物中,比如通过喷雾技术(spray-technology)。相比于简单的倒入技术,形成固体催化剂体系(CS)颗粒的方式具有获得近球状的颗粒的优点。

[0144] 任选地,本发明的方法包括第四步骤(步骤(iv)),其用于回收固体催化剂体系(CS)的颗粒。换句话说,通过沉淀步骤(iii)获得的固体催化剂体系(CS)的颗粒可以通过任何本领域已知的工序进行分离和回收。例如,可以过滤悬浮液中的固体催化剂颗粒。其它通常已知的用于分隔的方法为倾析、离心和浮选。然后,可以任选地将固体催化剂体系(CS)的颗粒进行洗涤和/或干燥,从而去除颗粒中存在的任何溶剂残留。催化剂颗粒的洗涤和/或干燥可以任何本领域中常规的方式进行。

[0145] 此外,优选地,各步骤,即步骤(I)~(iv)在10~30℃的范围、优选在20~30℃的范围的温度下完成。

[0146] 本发明的方法制得固体催化剂体系(CS),特别是制得无需使用外部载体材料的固体催化剂体系(CS)。换句话说,描述了一种方法,其中,固体催化剂体系(CS)是无负载的,即工序期间不添加载体材料。

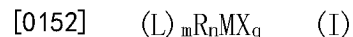
[0147] 通过所述工序可以获得固体催化剂体系(CS)。

[0148] 换句话说,本发明还涉及如本发明方法中所述的固体催化剂体系(CS)。

[0149] 在优选的实施方式中,本发明还涉及一种固体催化剂体系(CS),其包含以下物质的反应产物:

[0150] (a) 液体包合物(LC),其通过将铝氧烷(A)、芳香族化合物(AC)和有机硅化合物(OS)混合而获得,其中,有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)中的铝(A1)之间的摩尔比[(OS)/(A1)]小于0.1,以及

[0151] (b) 有机金属化合物(C),所述有机金属化合物(C)为通式(I)所示:



[0153] 其中,

[0154] “M”为周期表(IUPAC 2007)第3~10族的过渡金属(M),

[0155] 每个“X”独立地为一价阴离子配体,如 σ -配体,

[0156] 每个“L”独立地为与过渡金属(M)配位的有机配体,

[0157] “R”是联接所述有机配体(L)的桥连基团,

[0158] “m”为2或3,优选为2,

[0159] “n”为0、1或2,优选为1,

[0160] “q”为1、2或3,优选为2,

[0161] $m+q$ 等于过渡金属(M)的化合价。

[0162] 在更优选的实施方式中,本发明还涉及一种固体催化剂体系(CS),其包含以下物

质的反应产物：

[0163] (a) 液体包合物 (LC)，其通过将铝氧烷 (A)、芳香族化合物 (AC) 和有机硅化合物 (OS) 混合而获得，其中，有机硅化合物 (OS) 与铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 之间的摩尔比 $[(OS)/(A1)]$ 小于 0.08，以及

[0164] (b) 通式 (II) 的有机金属化合物 (C)：

[0165] $(L)_2RMX_2$ (II)

[0166] 其中，

[0167] “M” 为锆 (Zr) 或铪 (Hf)，

[0168] 每个“X” 独立地选自卤素、 C_1 至 C_6 烷基、 C_5 至 C_6 环烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、苯基和苄基，

[0169] 每个“L” 独立地为环戊二烯基、茛基、四氢茛基、苄基，其可以单独为取代的或未取代的，优选地，其中至少一个有机配体 (L)、优选两个有机配体 (L) 都包含一个以上的独立地选自于 C_1 至 C_{20} 烃基或者甲硅烷基的取代基，该取代基任选地包含一个以上的选自第 14~16 族的杂原子和/或任选地被卤素原子取代，

[0170] “R” 为选自于 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2Si-$ 的二价桥，其中，每个 R' 独立地为氢原子、 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_2 至 C_{10} 环烷基。

[0171] 如上所述的反应物的所有优选的实施方式对催化剂体系的制备以及这类催化剂体系均有效。

[0172] 此外，固体催化剂体系 (CS) 是优选的，其中，所述固体催化剂体系 (CS) 通过将液体包合物 (LC) 与有机金属化合物 (C) 进行混合以获得液体混合物 (MI) 来获得，其中，进一步地通过将饱和脂肪族化合物添加入所述液体混合物 (MI) 中，来从所述液体混合物 (MI) 中沉淀出固体催化剂体系 (CS)。

[0173] 在一个实施方式中，固体催化剂体系 (CS) 是优选的，其中，铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 和有机金属化合物 (C) 中的过渡金属 (M) 之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 为 ≤ 600 ，更优选 ≤ 500 ，更加优选 ≤ 450 。此外，优选地，铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 和有机金属化合物 (C) 中的过渡金属 (M) 之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 为 ≥ 50 ，更优选 ≥ 100 ，更优选 ≥ 150 。换句话说，优选地，铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 和有机金属化合物 (C) 中的过渡金属 (M) 之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 在 50~600 的范围，优选在 100~600 的范围，比如 120~500。

[0174] 本发明还涉及一种根据上述工序制备的固体催化剂体系 (CS)，其中，有机硅化合物 (OS) 优选选自于由以下物质构成的组：八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、甲氧基三甲基硅烷、四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四苯氧基硅烷、乙氧基三甲基硅烷、六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、六苯基二硅氧烷、四甲基二苯基二硅氧烷、二甲基四苯基二硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷和十四甲基六硅氧烷、1,3,3,5-四甲基-1,1,5,5-四苯基三硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基-3,3-二苯基三硅氧烷、1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-苯基三硅氧烷；和/或芳香族化合物 (AC) 是甲苯；和/或饱和脂肪族化合物选自于由正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷及它们的混合物构成的组。

[0175] 优选固体催化剂体系 (CS)，其中，液体混合物 (MI) 是均相的；

[0176] 并且，固体催化剂体系 (CS) 是无负载的，即工序期间不添加载体材料。

[0177] 因此，本发明还涉及固体催化剂体系 (CS) 的应用，用于制备聚合物，比如聚乙烯和/或聚丙烯。

[0178] 此外,本发明还涉及聚合物的制备,比如聚丙烯或聚乙烯的制备,其在如上所述的固体催化剂体系(CS)存在下,通过聚合单体单元,比如丙烯和/或乙烯来制备。

[0179] 最后,本发明还涉及聚合物的制备,比如聚丙烯的制备,其包括以下步骤:根据所述工序制备固体催化剂体系(SC),在聚合工序中使用所述固体催化剂体系(SC),从而获得聚合物,比如聚丙烯。

[0180] 烯烃比如丙烯和乙烯任选地与其它共聚单体(比如C₂至C₈,例如乙烯、丁烯或己烯)的聚合可以在一个以上的聚合步骤中进行,该聚合步骤包括溶液聚合、浆料/液体聚合和气相聚合、或者其任意的组合。聚合配置可以包含一个以上的聚合反应器或者反应器的组合。

[0181] 参考上述所提供的信息,特别优选以下实施方式:

[0182] [1] 制备固体催化剂体系(CS)的方法,其包括以下步骤:

[0183] (i) 制备液体包合物(LC),其包括将铝氧烷(A)、芳香族化合物(AC)和有机硅化合物(OS)混合,其中,有机硅化合物(OS)与铝氧烷(A)中的铝(A1)之间的摩尔比[(OS)/(A1)]小于0.1,

[0184] (ii) 将所述液体包合物(LC)与有机金属化合物(C)混合,从而获得液体混合物(MI),

[0185] (iii) 通过在所述液体混合物(MI)中添加饱和脂肪族化合物,从所述液体混合物(MI)中沉淀出固体催化剂体系(CS),

[0186] (iv) 任选地,回收固体催化剂体系(CS)的颗粒。

[0187] [2] 根据[1]的方法,其中,所述有机金属化合物(C)为通式(I)所示:

[0188] (L)_mR_nMX_q (I)

[0189] 其中,

[0190] “M”为周期表(IUPAC 2007)中第3~10族的过渡金属(M),

[0191] 每个“X”独立地为一价阴离子配体,如σ-配体,

[0192] 每个“L”独立地为与所述过渡金属“M”配位的有机配体,

[0193] “R”是联接所述有机配体(L)的桥连基团,

[0194] “m”为1、2或3,优选为2,

[0195] “n”为0、1或2,优选为1,

[0196] “q”为1、2或3,优选为2,

[0197] m+q等于过渡金属(M)的化合价。

[0198] [3] 根据[1]或[2]所述的方法,其中,铝氧烷(A)中的铝(A1)和有机金属化合物(C)中的过渡金属(M)之间的摩尔比[(A1)/(M)]在50~600的范围。

[0199] [4] 根据[1]~[3]中任一项所述的方法,其中,有机硅化合物(OS)选自于由以下物质构成的组:八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、甲氧基三甲基硅烷、四乙氧基硅烷、以及1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-苯基三硅氧烷。

[0200] [5] 根据[1]~[4]中任一项所述的方法,其中,

[0201] (a) 芳香族化合物(AC)为甲苯;和/或

[0202] (b) 所述饱和脂肪族化合物选自于由以下物质构成的组:正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、及它们的混合物。

- [0203] [6] 根据 [1] ~ [5] 中任一项所述的方法, 其中,
- [0204] (a) 步骤 (i), 即铝氧烷 (A)、芳香族化合物 (AC) 和有机硅化合物 (OS) 的混合是在 $-20 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 的范围内、优选在 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的范围内温度下完成的,
- [0205] (b) 步骤 (ii), 即液体包合物 (LC) 与有机金属化合物 (C) 的混合是在 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的范围内、优选在 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的范围内温度下完成的。
- [0206] [7] 根据 [1] ~ [6] 中任一项所述的方法, 其中,
- [0207] (a) 液体混合物 (MI) 是均相的; 和/或
- [0208] (b) 在所述方法期间, 不添加载体材料。
- [0209] [8] 根据 [1] ~ [7] 中任一项所述的方法, 其中, 有机金属化合物 (C) 为通式 (II) 所示:
- [0210] $(L)_2\text{RMX}_2$ (II)
- [0211] 其中,
- [0212] “M” 为锆 (Zr) 或铪 (Hf),
- [0213] 每个“X” 独立地选自卤素、 C_1 至 C_6 烷基、 C_5 至 C_6 环烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、苯基和苄基,
- [0214] 每个“L” 独立地为环戊二烯基、茛基、四氢茛基、茛基, 其可以独立地为取代的或未取代的, 优选地, 其中至少一个有机配体 (L)、优选两个有机配体 (L) 都包含一个以上的独立地选自于 C_1 至 C_{20} 烃基或者甲硅烷基的取代基, 所述取代基任选地包含一个以上的选自第 14 ~ 16 族的杂原子和/或任选地被卤素原子取代,
- [0215] “R” 为选自于 $-\text{R}'_2\text{C}-$ 、 $-\text{R}'_2\text{Si}-$ 的二价桥, 其中, 每个 R' 独立地为氢原子、 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_2 至 C_{10} 环烷基。
- [0216] [9] 一种固体催化剂体系 (CS), 其根据 [1] ~ [8] 中任一项所述的方法获得。
- [0217] [10] 一种固体催化剂体系 (CS), 其包含以下物质的反应产物:
- [0218] (a) 液体包合物 (LC), 其通过将铝氧烷 (A)、芳香族化合物 (AC) 和有机硅化合物 (OS) 混合而获得, 其中, 有机硅化合物 (OS) 和铝氧烷 (A) 中的铝 (Al) 之间的摩尔比 $[(\text{OS}) / (\text{Al})]$ 小于 0.08, 以及
- [0219] (b) 有机金属化合物 (C), 所述有机金属化合物 (C) 为通式 (I) 所示:
- [0220] $(L)_m\text{R}_n\text{MX}_q$ (I)
- [0221] 其中,
- [0222] “M” 为周期表 (IUPAC 2007) 中第 3 ~ 10 族的过渡金属 (M),
- [0223] 每个“X” 独立地为 σ -配体,
- [0224] 每个“L” 独立地为与过渡金属 (M) 配位的有机配体,
- [0225] “R” 是联接所述有机配体 (L) 的桥连基团,
- [0226] “m” 为 2 或 3, 优选为 2,
- [0227] “n” 为 0、1 或 2, 优选为 1,
- [0228] “q” 为 1、2 或 3, 优选为 2,
- [0229] $m+q$ 等于过渡金属 (M) 的化合价。
- [0230] [11] 根据 [10] 所述的固体催化剂体系 (CS), 其中, 所述固体催化剂体系 (CS) 通过下面步骤获得: 将所述液体包合物 (LC) 与有机金属化合物 (C) 混合得到液体混合物 (MI) 来获得, 进一步地, 通过向所述液体混合物 (MI) 中添加饱和脂肪族化合物、从所述液体混合物

(MI) 中沉淀出固体催化剂体系 (CS)。

[0231] [12] 根据 [10] 或 [11] 所述的固体催化剂体系 (CS), 其中, 铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 和有机金属化合物 (C) 中的过渡金属 (M) 之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 小于或等于 600, 优选在 100 至小于或等于 600 的范围内。

[0232] [13] 根据 [10] ~ [12] 中任一项所述的固体催化剂体系 (CS), 其中,

[0233] (a) 有机硅化合物 (OS) 选自于由以下物质构成的组: 八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、甲氧基三甲基硅烷和四乙氧基硅烷; 和/或

[0234] (b) 芳香族化合物 (AC) 为甲苯; 和/或

[0235] (c) 饱和脂肪族化合物选自于由以下物质构成的组: 正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、及它们的混合物。

[0236] [14] 根据 [10] ~ [13] 中任一项所述的固体催化剂体系 (CS), 其中,

[0237] (a) 所述混合物 (MI) 是均相的; 和/或

[0238] (b) 所述固体催化剂体系 (CS) 是无载体的, 即在所述方法期间, 不添加载体材料。

[0239] [15] 根据 [10] ~ [14] 中任一项所述的固体催化剂体系 (CS), 其中, 所述有机金属化合物 (C) 为通式 (II) 所示:

[0240] $(L)_2RMX_2$ (II)

[0241] 其中,

[0242] “M” 为锆 (Zr) 或铪 (Hf),

[0243] 每个 “X” 独立地选自卤素、 C_1 至 C_6 烷基、 C_5 至 C_6 环烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、苯基和苄基,

[0244] 每个 “L” 独立地为环戊二烯基、茛基、四氢茛基、茆基, 其可以独立地为取代的或未取代的, 优选地, 其中至少一个有机配体 (L), 优选两个有机配体 (L) 都包含一个以上的独立地选自于 C_1 至 C_{20} 烃基或者甲硅烷基的取代基, 所述取代基任选地包含一个以上的选自第 14 ~ 16 族的杂原子和/或任选地被卤素原子取代,

[0245] “R” 为选自于 $-R'_{2}C-$ 、 $-R'_{2}Si-$ 的二价桥, 其中, 每个 R' 独立地为氢原子、 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_2 至 C_{10} 环烷基。

[0246] [16] 如 [9] ~ [15] 中任一项所述的固体催化剂体系 (CS) 的应用, 用于制备聚合物, 比如制备聚丙烯或聚乙烯或任何它们的共聚物。

[0247] [17] 聚合物的制备, 所述聚合物为比如聚丙烯或聚乙烯, 其通过在如 [9] ~ [15] 中任一项所述的固体催化剂体系 (CS) 的存在下聚合单体单元来制备。

[0248] [18] 聚合物的制备, 所述聚合物为比如聚丙烯或聚乙烯, 其包括以下步骤:

[0249] (A) 制备如 [1] ~ [8] 中所述的固体催化剂体系 (SC),

[0250] (B) 在聚合工序中使用所述固体催化剂体系 (SC), 从而获得聚合物, 比如聚丙烯或聚乙烯。

[0251] 实施例

[0252] 除非另有说明, 下列术语和测定方法的定义适用于本发明的上述一般描述以及以下实施例。

[0253] 1. 测量方法:

[0254] MFR₂ (230°C) 根据 ISO 1133 (温度 230°C, 负载 2.16kg) 针对聚丙烯进行测量。

[0255] MFR₂ (190°C) 根据 ISO 1133 (温度 190°C, 负载 2.16kg) 针对聚乙烯进行测量。

[0256] ICP分析

[0257] 催化剂的元素分析通过采用质量为M的固体样品、在干冰上冷却而进行。通过溶解于硝酸(65% HNO_3 , 5%的体积V)和新鲜的去离子(DI)水(5%的体积V)中, 而将样品稀释至已知体积V。然后, 使用DI水将该溶液稀释至最终容积V, 并将其留置稳定两小时。

[0258] 该分析使用热元素(Thermo Elemental) iCAP 6300电感耦合等离子体-发射光谱仪(ICP-OES)在室温下进行, 该光谱仪使用空白(在DI水中5% HNO_3 、3% HF 的溶液)和6个标准(在DI水中5% HNO_3 、3% HF 的溶液中0.5ppm、1ppm、10ppm、50ppm、100ppm和300ppm的Al, 与0.5ppm、1ppm、5ppm、20ppm、50ppm、100ppm的Hf和Zr)进行校准。

[0259] 在分析开始之前, 立即使用空白和100ppmAl、50ppmHf、Zr标准对该校准进行‘重较斜率(resloped)’, 运行质控试样(在DI水中3% HF 、5% HNO_3 的溶液中20ppmAl、5ppmHf、Zr)以确认重较斜率。在每第5个试样之后并在规定的分析组结束时也运行该质控试样(QC试样)。

[0260] 使用282.022nm和339.980nm线监控铅含量, 并且使用339.198nm线监控锆含量。当ICP样品中的Al浓度在0-10ppm之间(仅校准至100ppm), 铝含量通过167.079nm线进行监控, 并且对于高于10ppm的Al浓度, 通过396.152nm线进行监控。

[0261] 所记录的数值是取自同一样品的三个连续的等分部分的平均值, 且通过将样品的原始质量和稀释体积输入到软件而关联回原始催化剂。

[0262] 平均分子量、分子量分布(M_n 、 M_w 、 M_z 、MWD)

[0263] 平均分子量(M_z 、 M_w 和 M_n)、由多分散指数即 $\text{PDI} = M_w/M_n$ (其中, M_n 为数均分子量, M_w 为重均分子量)限定的分子量分布(MWD)及其宽度, 使用下式, 根据ISO 16014-1:2003、ISO 16014-2:2003、ISO 16014-4:2003和ASTM D 6474-12, 通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定:

$$[0264] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$[0265] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$[0266] \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^3)}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

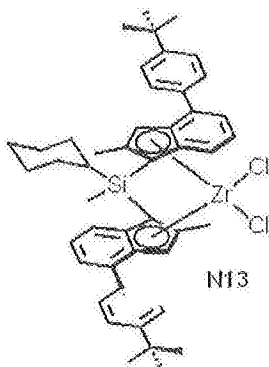
[0267] 针对恒定的洗脱体积间隔 ΔV_i , 其中, A_i 和 M_i 分别为与洗脱体积 V_i 相关的、色谱峰切片面积和聚烯烃分子量(MW), 其中, N等于由积分限之间的色谱获得的数据点的数目。

[0268] 配备有红外(IR)检测器(来自PolymerChar的IR4或IR5)(Valencia, Spain)或来自Agilent Technologies的差示折光计(RI)(配备有3个Agilent-PLgel Olexis保护柱和1个Agilent-PLgel Olexis保护柱)的高温GPC仪被使用。使用1,2,4-三氯苯(TCB)(使用250mg/L的2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚进行稳定)作为溶剂和流动相。在160°C下并在1mL/min的恒定流速下, 运行色谱系统。每次分析注入200 μL 的试样溶液。使用Agilent Cirrus软件版本33或PolymerChar GPC-IR控制软件进行数据收集。

[0269] 使用在0.5kg/mol至11500kg/mol的范围内的19个窄MWD聚苯乙烯(PS)标样的通用校准(根据ISO 16014-2:2003)对柱设置进行校准。在室温下将PS标样溶解几个小时。聚苯乙烯峰分子量向聚烯烃分子量的转换通过使用Mark-Houwink等式和以下Mark Houwink常数来完成:

- [0270] $K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$, $\alpha_{PS} = 0.655$
- [0271] $K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$, $\alpha_{PE} = 0.725$
- [0272] $K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$, $\alpha_{PP} = 0.725$
- [0273] 使用三阶多项式拟合来拟合校准数据。
- [0274] 所有样品在0.5~1.0mg/ml的浓度范围内制备,并且在连续轻柔地振动之下,在160℃下用聚丙烯溶解2.5小时或者用聚乙烯溶解3个小时。
- [0275] 催化剂生产率
- [0276] 催化剂生产率被定义为每克所使用的固体催化成分中所获得的聚合物的公斤量(kg聚合物/g催化剂)。
- [0277] 催化剂活性
- [0278] 催化剂活性被定义为每克固体催化成分中所获得的聚合物的公斤量乘以聚合时间(kg聚合物/g催化剂×时间)
- [0279] 2. 化学品:
- [0280] 甲基铝氧烷(MAO)
- [0281] MAO:购自Chemtura,作为甲苯中的30wt%溶液
- [0282] 八甲基三硅氧烷(OMTS):购自Aldrich(八甲基三硅氧烷Mw 236,53g/mol,CAS107-51-7)并从CaH₂中蒸馏。
- [0283] 1,3,3,5-四甲基-1,1,5,5-四苯基三硅氧烷(OS2),CAS 3982-82-9
- [0284] 三异丁基铝(TIBA)
- [0285] TIBA购自克朗普顿(Crompton)(TIBA,CAS 100-99-2)。
- [0286] 三乙基铝(TEA)
- [0287] TEA购自克朗普顿(Crompton)。(TEA,CAS 97-93-8)
- [0288] 氢
- [0289] 氢购自AGA并且在使用之前根据标准方法进行纯化。
- [0290] 乙烯、丙烯和己烯
- [0291] 乙烯、丙烯和己烯由北欧化工提供的聚合级并根据标准方法进行纯化。
- [0292] 戊烷
- [0293] 戊烷通过喷射氩气30分钟进行脱气并在分子筛中存储。
- [0294] 甲苯
- [0295] 甲苯根据标准纯化方法进行纯化。
- [0296] 茂金属A
- [0297] 购自商业来源的rac-甲基(环己基)硅烷二基-双[(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚基)二氧化锆(CAS号:888227-55-2,WO 2006/060544)

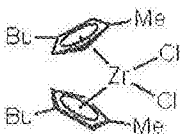
[0298]



[0299] 茂金属B

[0300] 二氯-双[(1-丁基-3-甲基)环戊二烯基]锆, CAS号:151840-68-5

[0301]



[0302] 3. 催化剂体系 (CS) 的制备

[0303] 实施例1

[0304] 在惰性气体气氛 (N₂或氩气) 下, 处理所有化学品和进行步骤[0305] 液体包合物的制备

[0306] 将10.3mmol的MAO (甲苯中30wt%) 添加入1.03mmol的OMTS (OMTS和铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 之间的摩尔比 [OMTS / (A1)] = 0.1) 中。将该溶液在室温 (20~25℃) 下搅拌12个小时。停止搅拌, 将清楚地看到溶液分离为两相。除去上层相 (甲苯), 保留下层相 (包合物)。该下层相 (包合物) 通过在每次洗涤步骤时添加1mL的甲苯清洗两次, 并且将下层相分离。

[0307] 混合物液体 (MI) 的制备

[0308] 将0.041mmol的茂金属A添加入由液体包合物的制备中获得的包合物相中。获得铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 和茂金属A中的锆 (Zr) 之间的摩尔比 [(A1) / (M)] 等于250的溶液。将该溶液在室温 (20~25℃) 下搅拌2个小时。

[0309] 催化剂体系的沉淀

[0310] 随后, 添加4.0mL的戊烷, 并且将该溶液在室温 (20~25℃) 下搅拌12个小时。形成固体沉淀物, 并且倒出液体。使用吸液管来除去液体中的残余物。通过在每次洗涤步骤中添加3mL戊烷, 将固体沉淀物清洗两次, 并且将洗涤液废弃。固体在0.03mbar的真空下干燥30~40分钟。将固体通过50μm的筛子进行筛滤, 获得作为粉红粉末的400mg的催化剂。

[0311] 实施例2

[0312] 实施例2如实施例1中所述地进行制备, 但仅添加0.515mmol的OMTS (OMTS和铝氧烷 (A) 中的铝 (A1) 之间的摩尔比 [OMTS / (A1)] = 0.05) 代替1.03mmol的OMTS。收集390mg的产物, 形成粉红粉末。ICP分析显示37.9wt%的A1和0.61wt%的Zr含量。

[0313] 实施例3

[0314] 实施例3如实施例2中所述地进行制备, 但添加茂金属B代替茂金属A。收集370mg的产物, 形成淡黄粉末。ICP分析显示35.1wt%的A1和0.75wt%的Zr含量。

[0315] 实施例4

[0316] 实施例4如实施例1中所述地进行制备, 但仅添加0.206mmol的OMTS (OMTS和铝氧烷

(A)中的铝(A1)之间的摩尔比 $[OMTS/(A1)] = 0.02$ 代替 1.03mmol 的OMTS。收集 390mg 的产物,呈粉红粉末。ICP分析显示 $36.3\text{wt}\%$ 的A1和 $0.91\text{wt}\%$ 的Zr。

[0317] 实施例5

[0318] 实施例5如实施例2中所述地进行制备,但茂金属的含量为 0.0205mmol ,因此在投料中铝氧烷(A)中的铝(A1)和茂金属A中的锆(Zr)之间的摩尔比从 $[(A1)/(M)] = 250$ 增加至 $[(A1)/(M)] = 500$ 。收集 370mg 的产物,呈粉红粉末。ICP分析显示 $31.9\text{wt}\%$ 的A1和 $0.32\text{wt}\%$ 的Zr含量。

[0319] 实施例6

[0320] 实施例6如实施例2中所述地进行制备,但茂金属的含量仅为 0.0137mmol ,因此在投料中铝氧烷(A)中的铝(A1)和茂金属A中的锆(Zr)之间的摩尔比从 $[(A1)/(M)] = 250$ 增加至 $[(A1)/(M)] = 750$ 。收集 280mg 的产物,呈粉红粉末。ICP分析显示 $37.2\text{wt}\%$ 的A1和 $0.21\text{wt}\%$ 的Zr含量。

[0321] 实施例7

[0322] 实施例7如实施例2中所述地进行制备,但使用 0.515mmol 的1,3,3,5-四甲基-1,1,5,5,-四苯基三硅氧烷(OS2)代替使用OMTS(0.515mmol)。换句话说,使用可选的有机硅化合物。收集 250mg 的产物,呈粉红粉末。ICP分析显示 $35.4\text{wt}\%$ 的A1和 $1.11\text{wt}\%$ 的Zr含量。

[0323] 比较例1

[0324] 比较例1是包含茂金属A的催化剂体系,铝氧烷(A)中的铝(A1)和茂金属A中的锆(Zr)之间的摩尔比 $[(A1)/(M)] = 500$ 且OMTS和铝氧烷(A)中的铝(A1)之间的摩尔比 $[OMTS/(A1)] = 0.05$,其根据EP 2 386 582所述的原理和实施例1~2、通过沉淀法、按照硅油法进行制备。

[0325] 比较例2

[0326] 在不使用任何的包合剂的情况下,通过将茂金属B添加入MAO中使得铝氧烷(A)中的铝(A1)与锆(Zr)之间的摩尔比 $[(A1)/(M)]$ 等于250来制备催化剂。根据实施例3,使用戊烷沉淀催化剂溶液。由于MAO-茂金属催化剂的高溶解度,仅获得痕量的固体产物,相比于以相同规模实施的实施例3中的 370mg 的产量,仅分离出 30mg 的催化剂。因此,显而易见不使用任何包合剂而使用沉淀法的催化剂制备绝对没有任何意义。

[0327] 比较例3

[0328] 催化剂根据实施例2进行制备,除了以下事实:在形成液体包合物混合物后,上层没有被除去,并且将茂金属添加入多相液-液混合物中。在搅拌12个小时之后,添加戊烷,并且如实施例2所述地进行反应后处理(work-up)。分离催化剂,呈粉红粉末的形式(0.4g)。ICP分析显示 $37.4\text{wt}\%$ 的A1和 $0.44\text{wt}\%$ 的Zr含量。

[0329] 4. 由催化剂体系(CS)制备聚合物

[0330] 聚丙烯

[0331] 使用 5L 的不锈钢反应器用于丙烯聚合。将 1100g 的液体丙烯(北欧化工聚合级)投入反应器中。投料 0.2mL 的三乙基铝作为清除剂和 15mmol 的氢作为链转移剂。反应器温度调整到 20°C 。在氮气超压下,将期望量的催化剂($20\sim 28\text{mg}$)冲洗入 5mL 的PFC中的反应器之中。 5 分钟之后,在大约 15 分钟的时间内将反应器加热至 70°C 。 60 分钟之后通过排出反应器来停止聚合反应,并在收集聚合物之前使用氮气进行冲洗。

[0332] 催化剂活性根据下式,基于60分钟周期来进行计算:

$$[0333] \quad \text{催化剂活性 (kg/ (g (cat) } \times \text{h))} = \frac{\text{所制得的聚合物的量 (kg)}}{\text{催化剂负载 (g) } \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0334] 聚乙烯

[0335] 聚合实验在PPR(平行压力反应器)中进行,该反应器是搅拌反应器,每个反应器的容量为21mL。反应器通过使用干燥的氮在80℃下净化6个小时进行调节。将预先称重的一次性玻璃小瓶和一次性扁平搅拌桨叶安装进反应器中。然后关闭反应器,并在实验之前使用丙烯进行彻底冲洗。通过阀门将5 μ mol的新鲜制得的TIBA溶液(200 μ L的庚烷中的25mM溶液)添加入所有48个反应器。使用乙烯将反应器加压至278kPa(40psi),以确保所有单独的反应器都将维持压力。对于所有反应器,搅拌速度被设定为800rpm,并且温度升至80℃。一旦温度稳定,则使用乙烯将反应器加压至63psi。在试验期间,通过计算机控制将反应器温度维持在80℃。通过将十二烷与催化剂进行混合,来制备催化剂浆料,从而使得所获得的浆料的浓度为1225mg/mL。采用1200rpm的涡旋,以确保形成均相的浆料。一旦反应器温度稳定,便通过阀门将催化剂添加入反应器中。实验期间,反应器中的压力维持在63psi。聚合反应持续60分钟,在这之后,通过添加CO₂来终止反应(使用20%/80%的CO₂/N₂来将反应器加压至2.9MPa)。一旦冷却,便使用氮气将反应器反复脱气和冲洗。

[0336] 催化剂活性根据下式,基于60分钟周期来进行计算:催化剂活性(kg/(g(cat)h))
所制得的聚合物的量(kg) 催化剂负载(g) 聚合时间(h)

[0337] 催化剂活性根据下式,基于60分钟周期来进行计算:催化剂活性(kg/(g(cat)h))
所制得的聚合物的量(kg) 催化剂负载(g) 聚合时间(h)

$$[0338] \quad \text{催化剂活性 (kg/ (g (cat) } \times \text{h))} = \frac{\text{所制得的聚合物的量 (kg)}}{\text{催化剂负载 (g) } \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0339] 聚乙烯/1-己烯共聚物

[0340] 在购自Buchi的、配备有桨式搅拌机和连续的乙烯供给的高压锅反应器(2L)中进行聚合。

[0341] 使用N₂净化反应器,并用丙烷(900ml)和150g的乙烯(北欧化工聚合级)和25mL的1-己烯(北欧化工聚合级)充填。在5mL的干燥和经脱气的戊烷中,投料1.5ml的TIBA作为清除剂。将温度上升至60℃,然后在氮气超压下,将期望量的催化剂冲洗进入反应器之内。温度随后上升至80℃。60分钟之后通过排出反应器来停止聚合反应,并在收集聚合物之前使用氮气进行冲洗。

[0342] 催化剂活性根据下式,基于60分钟周期来进行计算:

$$[0343] \quad \text{催化剂活性 (kg/ (g (cat) } \times \text{h))} = \frac{\text{所制得的聚合物的量 (kg)}}{\text{催化剂负载 (g) } \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0344] 5. 测定催化剂体系(CS)的催化活性

[0345] 表1:聚丙烯的聚合结果

[0346]

PE	CE	MC	[OMTS/(Al)]	催化活性	MFR ₂
			[-]	[kg PP/g cat×h]	[g/10min]
P1	实施例1	A	0.10	4.1	3.7

P2	实施例2	A	0.05	24.6	3.6
P3	实施例4	A	0.02	27.2	2.9
P4	实施例5	A	0.05	14.6	3.7
P5	实施例6	A	0.05	5.3	N/A
P6	实施例7	A	0.05*	54.1	4.7
CP1	比较例1	A	0.05	0.1	N/A
CP2	比较例3	A	0.05	1.6	N/A

[0347] *使用OS2代替OMTS

[0348] PE: 聚合实施例

[0349] CE: 催化剂实施例

[0350] MC: 茂金属

[0351] 表2: 聚乙烯 (homoPE) 的聚合结果, 来自PPR的数据

PE	CE	MC	[OMTS/ (Al)]	催化活性	Mw
			[-]	[kg PE/g cat×h]	[kg/mol]
P7	实施例 1	A	0.1	6.0	572

P8	实施例 2	A	0.05	6.4	441
P9	实施例 3	B	0.05	1.3	231

[0354] PE: 聚合实施例

[0355] CE: 催化剂实施例

[0356] MC: 茂金属

[0357] 表3: 聚乙烯/1-己烯共聚物的聚合结果

[0358]

PE	CE	MC	催化活性	MFR ₂	己烯
			[kg PE/g cat×h]	[g/10min]	[wt%]
P10	实施例3	B	11.2	2.2	1.7

[0359] PE: 聚合实施例

[0360] CE: 催化剂实施例

[0361] MC: 茂金属

[0362] 实施例提供了: 聚合工艺中的催化活性显著大于由现今已知的沉淀技术获得的固体无负载催化剂体系的催化活性。进一步地, 其还表明不使用任何包合剂的催化剂的沉淀并不导致任何合理的产量的固体催化剂。

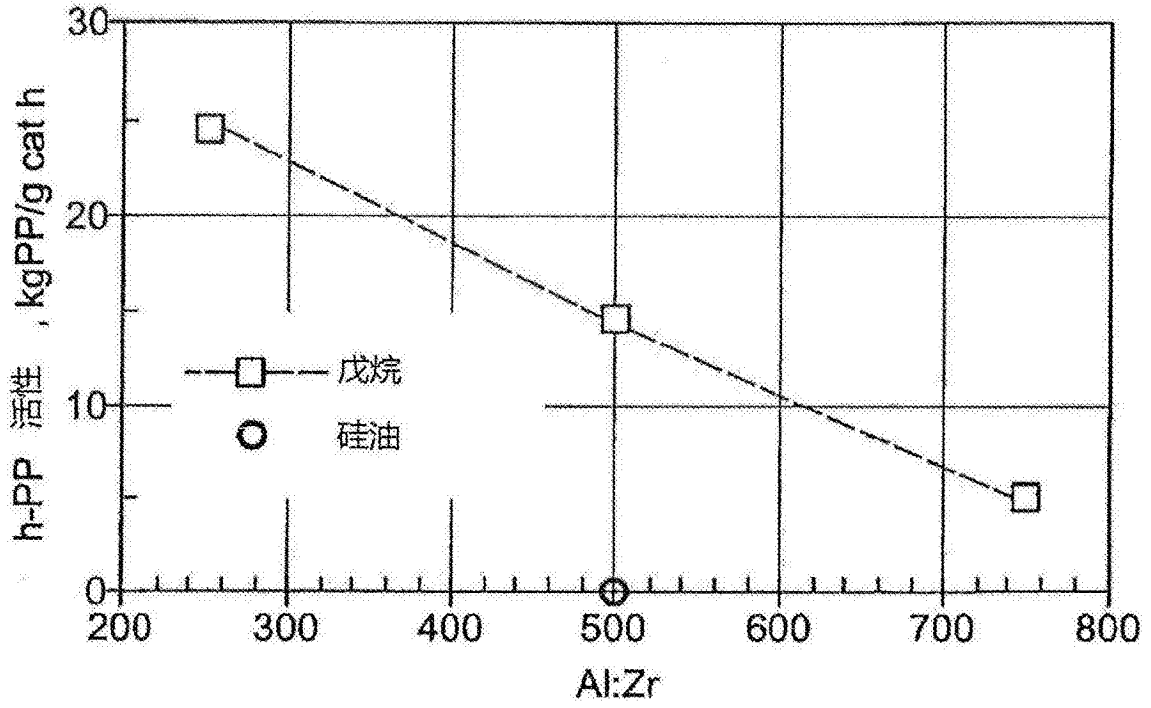


图1

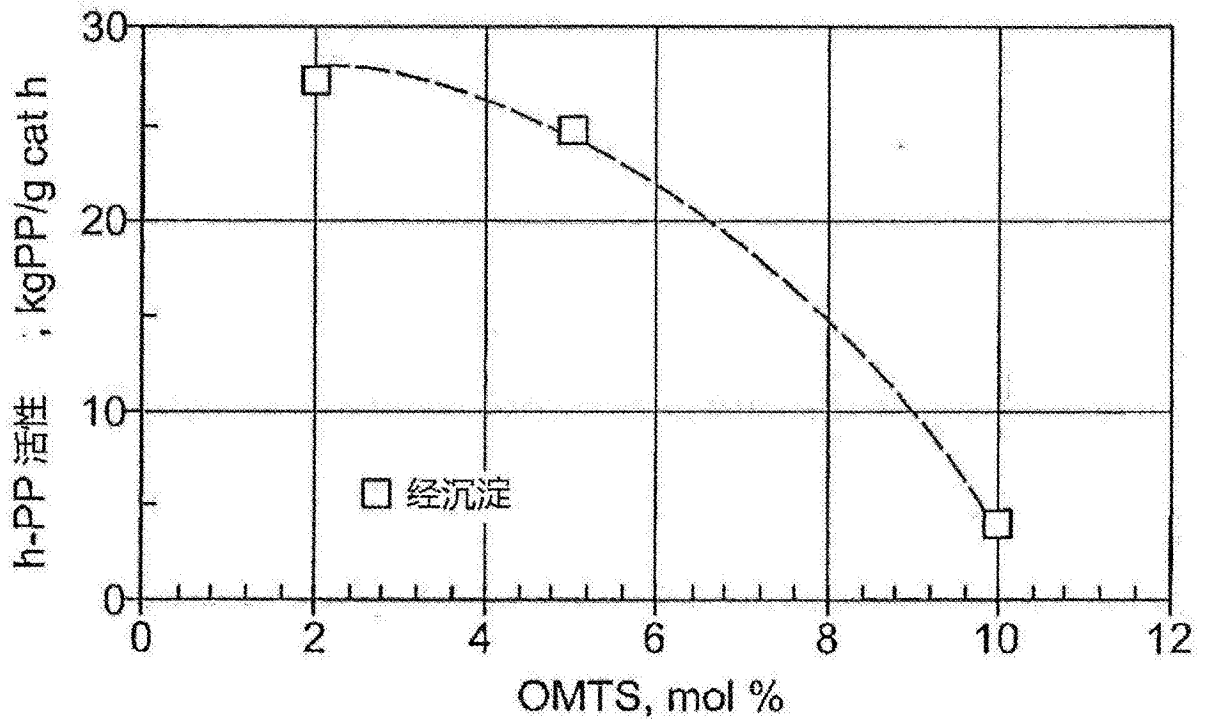


图2