



(10) 申请公布号 CN 117715944 A

(43) 申请公布日 2024.03.15

(21) 申请号 202280052266.3

(22) 申请日 2022.07.19

(30) 优先权数据

21192863.5 2021.08.24 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/070223 2022.07.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/025474 EN 2023.03.02

(71) 申请人 SABIC环球技术有限责任公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 Y·巴纳特 李利东

N·A·赛弗-阿尔

M·阿尔-施贝尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 赵方鲜

(51) Int.Cl.

C08F 4/659 (2006.01)

权利要求书3页 说明书10页 附图1页

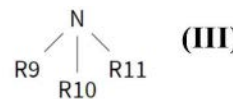
(54) 发明名称

烯烃聚合催化剂及其制造方法

(57) 摘要

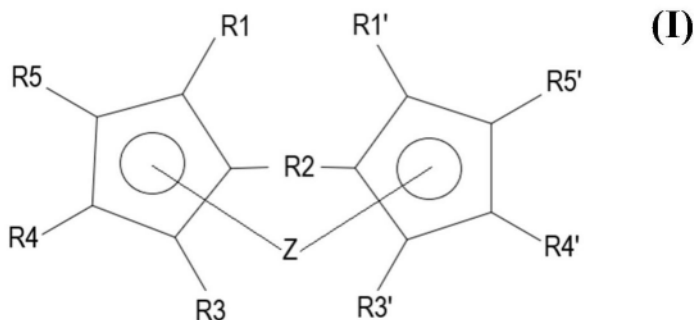
生产负载的茂金属催化剂体系的方法,其包括以下步骤:(i) 通过将一定量的茂金属化合物与一定量的烃溶剂中的溶液的助催化剂置于一起,优选在40-80°C的温度下持续0.1-2.0小时的时段来制备混合物(a);(ii) 通过在烃溶剂中使一定量的具有式(II)的铝化合物与一定量的具有式(III)的胺化合物反应来制备混合物(b);其中R6为氢或包含1至30个碳原子的烃结构部分;各个R7和R8是相同或不同的且为包含1至30个碳原子的烃结构部分;R9为氢或包含至少一个活性氢的官能结构部分;R10为氢或包含1至30个碳原子的烃结构部分;R11为包含1至30个碳原子的烃结构部分;(iii) 向反应容器中提供一定量的载体材料、优选脱水载体材料;(iv) 向所述反应容器中提供一定量的烃溶剂;(v) 将所述混合物(a)和所述混合物(b)供应至所述反应容器;(vi) 使所述反应容器的内容物经受>60°C的温度持续>3小时的时段,以获得负载的催化剂体系;

和(vii) 从所述负载的催化剂体系中除去所述烃溶剂。这种方法允许生产在烯烃聚合中具有减少的结垢的负载的茂金属催化剂体系。



1. 生产负载的茂金属催化剂体系的方法,其包括以下步骤:

(i) 通过将一定量的具有式 (I) 的化合物与一定量的呈在烃溶剂中的溶液的助催化剂置于一起,优选在40-80°C的温度下持续0.1-2.0小时的时段来制备混合物 (a)



其中:

- Z为选自 ZrX_2 、 HfX_2 或 TiX_2 的结构部分,其中X选自卤素、烷基、芳基和芳烷基的组;
- R2为含有至少一个 sp^2 杂化碳原子的桥接结构部分;
- 各个R1、R1'、R3、R3'、R4、R4'、R5和R5'为氢或包含1-20个碳原子的烃结构部分;

(ii) 通过在烃溶剂中使一定量的具有式 (II) 的铝化合物与一定量的具有式 (III) 的胺化合物反应来制备混合物 (b);



其中R6为氢或包含1至30个碳原子的烃结构部分;各个R7和R8是相同或不同的并且为包含1至30个碳原子的烃结构部分;R9为氢或包含至少一个活性氢的官能结构部分;R10为氢或包含1至30个碳原子的烃结构部分;R11为包含1至30个碳原子的烃结构部分;

(iii) 向反应容器中提供一定量的载体材料、优选脱水载体材料;

(iv) 向所述反应容器中提供一定量的烃溶剂;

(v) 将所述混合物 (a) 和所述混合物 (b) 供应至所述反应容器;

(vi) 使所述反应容器的内容物经受 $>60^\circ\text{C}$ 的温度持续 >3 小时的时段,以获得负载的催化剂体系;和

(vii) 从所述负载的催化剂体系中除去所述烃溶剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述负载的催化剂体系包含相对于所述负载的催化剂体系的重量计 ≥ 3.0 且 ≤ 20.0 重量%、优选 ≥ 9.0 且 ≤ 18.0 重量%、更优选 ≥ 11.0 且 ≤ 18.0 重量%、或 ≥ 9.0 且 ≤ 16.0 重量%、更优选 ≥ 11.0 且 ≤ 16.0 重量%的Al。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中所述助催化剂与所述具有式 (I) 的化合物的摩尔比为 ≥ 50 且 ≤ 500 、优选 ≥ 75 且 ≤ 300 、更优选 ≥ 100 且 ≤ 300 。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述助催化剂与所述载体材料的重量比为 ≥ 0.1 且 ≤ 0.8 、优选 ≥ 0.2 且 ≤ 0.6 、更优选 ≥ 0.3 且 ≤ 0.6 。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述具有式 (I) 的化合物与所述载体材料的重量比为 ≥ 0.005 且 ≤ 0.08 、优选 ≥ 0.01 且 ≤ 0.05 、更优选 ≥ 0.01 且 ≤ 0.03 。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述具有式 (I) 的化合物是选自以下的

化合物:[邻-双(4-苯基-2-茛基)-苯]二氯化锆,[邻-双(5-苯基-2-茛基)-苯]二氯化锆,[邻-双(2-茛基)苯]二氯化锆,[邻-双(2-茛基)苯]二氯化铪,[邻-双(1-甲基-2-茛基)-苯]二氯化锆,[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆和[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化铪。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述助催化剂是有机铝化合物或非配位阴离子化合物,优选其中所述助催化剂是选自以下的化合物:甲基铝氧烷,全氟苯基硼烷,三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,三甲基甲硅烷基四(五氟苯基)硼酸盐,1-五氟苯基-1,4-二氢硼杂苯,三丁基铵-1,4-双(五氟苯基)硼杂苯,和三苯基碳鎓-1-甲基硼杂苯;更优选其中所述助催化剂是甲基铝氧烷。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述载体材料选自交联的或官能化的聚苯乙烯、聚氯乙烯、交联的聚乙烯、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝化合物、 $MgCl_2$ 、滑石和沸石,优选其中所述载体材料是多孔的,优选其中所述载体材料具有1至120 μm 、更优选20至80 μm 、甚至更优选40至50 μm 的平均粒度。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述载体材料是二氧化硅,优选其中脱水二氧化硅是通过使二氧化硅经受 $\geq 400^\circ C$ 、优选 ≥ 400 且 $\leq 800^\circ C$ 的温度持续 ≥ 5 小时、优选 ≥ 5 小时且 ≤ 20 小时的时段获得的。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中所述烃溶剂选自庚烷、己烷、异戊烷和甲苯,优选其中所述烃溶剂为甲苯。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述具有式(II)的化合物是选自由以下组成的组的化合物:三甲基铝,三乙基铝,三丙基铝,三丁基铝,三异丙基铝,三异丁基铝,二甲基氢化铝,二乙基氢化铝,二丙基氢化铝,二丁基氢化铝,二异丙基氢化铝,和二异丁基氢化铝;优选三异丁基铝。

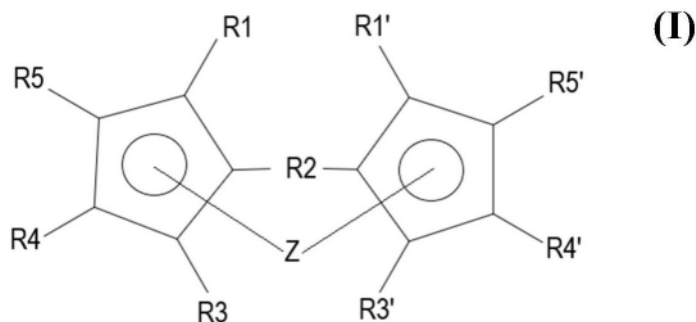
12. 根据权利要求1-11中任一项所述的方法,其中所述具有式(III)的化合物是选自由以下组成的组的化合物:十八烷基胺,乙基己胺,环己胺,双(4-氨基环己基)甲烷,六亚甲基二胺,1,3-苯二甲胺,1-氨基-3-氨基甲基3,5,5-三甲基环己烷和6-氨基-1,3-二甲基尿嘧啶;优选环己胺。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中步骤(vi)的时段为 >3.5 小时、优选 >3.5 小时且 <6.0 小时、更优选 ≥ 4.0 小时且 <6.0 小时;和/或其中步骤(vi)的温度为 $>75^\circ C$ 、优选 $>75^\circ C$ 且 $<120^\circ C$ 、更优选 $>80^\circ C$ 且 $<100^\circ C$ 。

14. 负载的茂金属催化剂体系,其根据权利要求1-13中任一项所述的方法获得。

15. 负载的茂金属催化剂体系,其包含:

- 衍生自具有式(I)的化合物的结构部分



- Z为选自 ZrX_2 、 HfX_2 或 TiX_2 的结构部分,其中X选自卤素、烷基、芳基和芳烷基的组;
 - R2为含有至少一个sp²杂化碳原子的桥接结构部分;
 - 各个R1、R1'、R3、R3'、R4、R4'、R5和R5'为氢或包含1-20个碳原子的烃结构部分;
 - 衍生自助催化剂的结构部分,其中所述助催化剂是选自以下的化合物:甲基铝氧烷,全氟苯基硼烷,三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,三甲基甲硅烷基四(五氟苯基)硼酸盐,1-五氟苯基-1,4-二氢硼杂苯,三丁基铵-1,4-双(五氟苯基)硼杂苯,和三苯基碳鎓-1-甲基硼杂苯;更优选其中所述助催化剂是甲基铝氧烷;和
 - 载体材料,优选脱水的二氧化硅载体材料;
- 其中所述负载的催化剂体系包含相对于所述负载的催化剂体系的重量计 ≥ 11.0 重量%、优选 ≥ 11.0 且 ≤ 18.0 重量%、更优选 ≥ 11.0 且 ≤ 16.0 重量%的铝(A1)。

烯烃聚合催化剂及其制造方法

[0001] 本发明涉及改进的烯烃聚合催化剂及其制造方法。具体而言,本发明涉及具有改进的铝含量的负载的单位点烯烃聚合催化剂。

[0002] 基于烯烃的聚合物是目前全球工业大规模生产的材料,形成了最丰富的制造的聚合物材料。大多数的这些基于烯烃的聚合物是经由催化聚合法生产的。在这类方法中,催化剂的性质和组成允许制造大量聚合物产品,每种产品都具有其特定的所需材料特性。催化剂的选择还对聚合方法的经济性和可靠性具有显著影响。因此,各种各样的催化剂可得到并被开发以适应这些材料和方法需求。

[0003] 已开发用于烯烃聚合法的一类特定的催化剂是单位点催化剂类,特别是茂金属催化剂。这些催化剂允许基于某些烯烃、特别是乙烯和丙烯生产具有明确限定的分子结构的聚合物。因此,对这些催化剂有着巨大的需求和兴趣。茂金属催化剂包括包含两个环戊二烯基结构部分或包含环戊二烯基结构部分的两个配体的络合物。单位点催化剂的另外的实例包括:桥接或未桥接的茂金属,含有单环戊二烯基的络合物,含有后过渡金属的络合物,和具有一个或多个膦亚胺环辛四烯二基、酰亚胺和苯氧基亚胺的金属络合物。

[0004] 在某些用来生产基于烯烃诸如乙烯和丙烯的聚合物的聚合法中,如非必须,期望在这类方法中使用的催化剂是负载的催化剂体系。在这类负载的催化剂体系中,惰性载体或载体满载着结合至载体表面的催化剂结构部分。

[0005] 这类负载的催化剂体系可例如用于气相乙烯和丙烯聚合法中,其为高效、大规模的聚合方法。在这类方法中,改进活性、生产率、可靠性和产品品质对成功的商业运作至关重要。因此,持续存在改进在这些方法中采用的催化剂体系的全球驱动力。

[0006] 对可靠、连续和高品质聚合法,特别是对于气相烯烃聚合法诸如气相乙烯聚合法必需的特定方面是使聚合反应器中发生的结片和结垢的量最小化。

[0007] 具体而言,当使用单位点催化剂时,气相烯烃聚合法和淤浆烯烃聚合法易于出现这类问题。在反应器和/或反应器组件的壁上结垢可产生严重的问题,包括差的传热、差的颗粒形态和不期望的反应器停工。

[0008] 本文中结垢意指在反应器的内壁和/或内部的其它组件上形成例如颗粒形式的粘附。多个因素可促成结垢发生。例如,在催化剂材料沉积于载体上的阶段,催化剂载体材料的孔隙可含有残留溶剂。存在这种残留溶剂可阻止催化剂材料将自身牢固地锚定于载体上或载体的孔隙中。因此,在将负载催化剂加入反应聚合容器时,催化剂材料可从载体脱离,并且可迁移至反应器壁,在该处单体可由自身聚合并导致结垢。此外,在约为或高于40°C的温度下的聚合中,使用铝氧烷诸如甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂时,铝氧烷可溶解并从载体中抽提茂金属催化剂,从而在聚合介质中形成可溶催化剂。这种可溶催化剂可使聚合物沉积于反应器壁上和/或产生具有低堆积密度的非常小的颗粒,这在商用反应器中是不期望的。对于要求相对大量的催化剂活化剂以使其活化的基于茂金属催化剂组分的催化剂组合物,由于使用铝氧烷所致的反应器结垢特别重要。

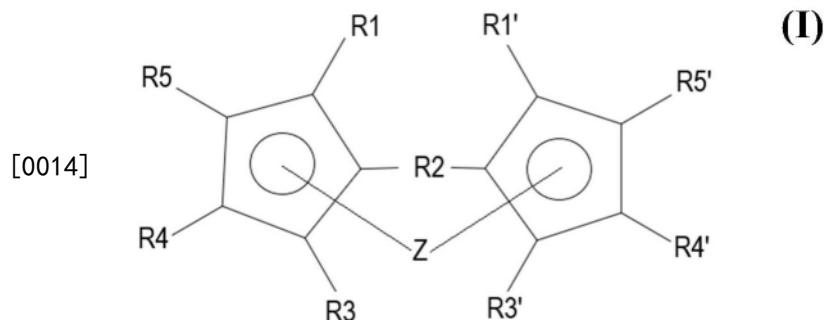
[0009] 本文中所使用的结片意指在反应器的内壁和/或内部的其它组件上形成聚合物材料的片材例如薄层。

[0010] 需要制备允许烯烃聚合过程的进一步改进的催化剂组合物,其中在该过程中结垢和/或结片被减至最少,其中催化剂具有高催化剂生产率、良好的流动性质并相对易于制备,和其中所获得的聚烯烃具有高堆积密度。

[0011] 因此,持续努力开发有助于此的解决方案。

[0012] 本发明通过包括以下步骤的生产负载的茂金属催化剂体系的方法而有助于此:

[0013] (i) 通过将一定量的具有式 (I) 的化合物与一定量的呈烃溶剂中的溶液的助催化剂置于一起,优选在40-80°C的温度下持续0.1-2.0小时的时段来制备混合物 (a);



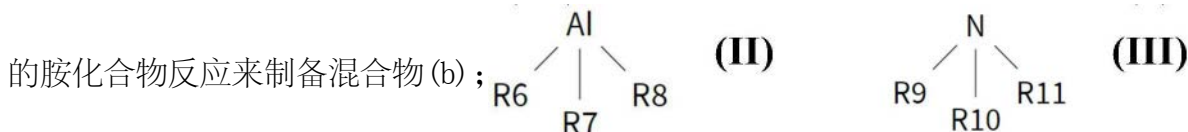
[0015] 其中:

[0016] • Z为选自 ZrX_2 、 HfX_2 或 TiX_2 的结构部分,其中X选自卤素、烷基、芳基和芳烷基的组;

[0017] • R2为含有至少一个 sp^2 杂化碳原子的桥接结构部分;

[0018] • 各个R1、R1'、R3、R3'、R4、R4'、R5和R5'为氢或包含1-20个碳原子的烃结构部分;

[0019] (ii) 通过在烃溶剂中使一定量的具有式 (II) 的铝化合物与一定量的具有式 (III)



[0020] 其中R6为氢或包含1至30个碳原子的烃结构部分;各个R7和R8是相同或不同的且为包含1至30个碳原子的烃结构部分;R9为氢或包含至少一个活性氢的官能结构部分;R10为氢或包含1至30个碳原子的烃结构部分;R11为包含1至30个碳原子的烃结构部分;

[0021] (iii) 向反应容器中提供一定量的载体材料、优选脱水载体材料;

[0022] (iv) 向反应容器中提供一定量的烃溶剂;

[0023] (v) 将混合物 (a) 和混合物 (b) 供应至反应容器;

[0024] (vi) 使反应容器的内容物经受95°C的温度持续>3小时的时段,以获得负载的催化剂体系;和

[0025] (vii) 从负载的催化剂体系中除去烃溶剂。

[0026] 优选助催化剂是有机铝化合物或非配位阴离子化合物;优选助催化剂是选自以下的化合物:甲基铝氧烷,全氟苯基硼烷,三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,三甲基甲硅烷基四(五氟苯基)硼酸盐,1-五氟苯基-1,4-二氢硼杂苯,三丁基铵-1,4-双(五氟苯基)硼杂苯,和三苯基碳鎓-1-甲基硼杂苯;更优选助催化剂是甲基铝氧烷。

[0027] 认为该方法增强了具有式 (I) 的化合物(茂金属化合物)和助催化剂在载体材料上的固定。当使用甲基铝氧烷作为助催化剂时,该方法允许增加量诸如至多20重量%或至多

16重量%的铝沉积于载体上和载体的孔隙中。经由本发明的方法获得的负载的茂金属催化剂体系使得在乙烯聚合中细粒的形成减少和在气相乙烯聚合中结片减少。认为茂金属化合物在载体材料上和其中的增强固定导致在连续性试剂(当其在聚合过程中使用时)的存在下茂金属浸出减少。

[0028] 根据本发明的方法产生的负载的茂金属催化剂体系使得在乙烯聚合中空颗粒形成减少,由此使所获得聚合物的堆积密度增加。此外,经由根据本发明的方法生产的催化剂体系中的活性催化物类更加均匀地分布在催化剂体系颗粒上和其中,这使得在聚合期间热点(hot spot)形成减少。

[0029] 步骤(vi)的时段可例如为>3.5小时、优选>3.5小时且<6.0小时、更优选 ≥ 4.0 小时且<6.0小时。

[0030] 步骤(vi)的温度可例如为>75°C、优选>75°C且<120°C、更优选>80°C且<100°C。

[0031] 在步骤(i)中混合物(a)的制备可例如在45-60°C的温度下进行和/或持续0.5-1.5小时的时段。

[0032] 负载的催化剂体系可例如包含相对于负载的催化剂体系的重量计 ≥ 3.0 且 ≤ 20.0 重量%、优选 ≥ 9.0 且 ≤ 18.0 重量%、更优选 ≥ 11.0 且 ≤ 18.0 重量%、或 ≥ 9.0 且 ≤ 16.0 重量%、更优选 ≥ 11.0 且 ≤ 16.0 重量%的A1。

[0033] 助催化剂与具有式(I)的化合物的摩尔比可例如为 ≥ 50 且 ≤ 500 、优选 ≥ 75 且 ≤ 300 、更优选 ≥ 100 且 ≤ 300 、或 ≥ 200 且 ≤ 300 。

[0034] 助催化剂与载体材料的重量比可例如为 ≥ 0.1 且 ≤ 0.8 、优选 ≥ 0.2 且 ≤ 0.6 、更优选 ≥ 0.3 且 ≤ 0.6 。

[0035] 具有式(I)的化合物与载体材料的重量比可例如为 ≥ 0.005 且 ≤ 0.08 、优选 ≥ 0.01 且 ≤ 0.05 、更优选 ≥ 0.01 且 ≤ 0.03 。

[0036] 负载的催化剂体系可例如含有基于负载的催化剂体系的总重量计0.01-5.0重量%、优选0.15-3.0重量%、更优选0.3-2.0重量%的混合物(b)。

[0037] 铝化合物和胺化合物的量可优选经选定使得在混合物(b)中A1与N的摩尔比为1:3至5:1、优选1:2至3:1、更优选1:1.5至1.5:1。如果A1与N的摩尔比低于1:3,那么催化剂生产率可能降低,即每克催化剂所产生聚合物的量可能减少;而如果A1与N的摩尔比高于5:1,那么可能发生结垢和/或结片。

[0038] 胺化合物优选具有含有至少六个碳原子、更优选至少十二个碳原子的烷基。胺化合物优选为伯胺。

[0039] 胺化合物可例如选自自由以下组成的组:十八烷基胺,乙基己胺,环己胺,双(4-氨基环己基)甲烷,六亚甲基二胺,1,3-苯二甲胺,1-氨基-3-氨基甲基3,5,5-三甲基环己烷和6-氨基-1,3-二甲基尿嘧啶。优选地,胺化合物为环己胺。

[0040] 铝化合物可为单一铝化合物或两种或更多种不同铝化合物的混合物。铝化合物优选为三烷基铝或二烷基氢化铝。例如,具有式(II)的铝化合物选自自由以下组成的组:三甲基铝,三乙基铝,三丙基铝,三丁基铝,三异丙基铝,三异丁基铝,二甲基氢化铝,二乙基氢化铝,二丙基氢化铝,二丁基氢化铝,二异丙基氢化铝,和二异丁基氢化铝。

[0041] 胺化合物可例如为环己胺,和铝化合物可为三异丁基铝。

[0042] 在根据式I的化合物中,R4可与R5稠合形成2-萘基结构部分。由稠合的R4与R5形成

的2-茛基结构部分可为取代或未取代的。R4'可与R5'稠合形成2-茛基结构部分。由稠合的R4'与R5'形成的2-茛基结构部分可为取代或未取代的。例如,R4与R5和R4'与R5'都可各自稠合形成2-茛基结构部分,该2-茛基结构部分可为取代或未取代的。优选由R4与R5稠合形成的2-茛基结构部分和由R4'与R5'稠合形成的2-茛基结构部分是相同的。

[0043] 在根据式I的化合物中,R3可与R4稠合形成1-茛基结构部分。由稠合的R3与R4形成的1-茛基结构部分可为取代或未取代的。R3'可与R4'稠合形成1-茛基结构部分。由稠合的R3'与R4'形成的1-茛基结构部分可为取代或未取代的。例如,R3与R4和R3'与R4'都可各自稠合形成1-茛基结构部分,该1-茛基结构部分可为取代或未取代的。优选由R3与R4稠合形成的1-茛基结构部分和由R3'与R4'稠合形成的1-茛基结构部分是相同的。

[0044] 优选地,在具有式I的化合物中,R4与R5和R4'与R5'稠合形成根据式IV的络合物:



式 IV

[0046] 其中:

[0047] • R2为含有至少一个sp²杂化碳原子的桥接结构部分;

[0048] • 各个R4、R4'、R7和R7'为氢或包含1-10个碳原子的结构部分,其中各个R4、R4'、R7和R7'是相同的;

[0049] • 各个R5、R5'、R6和R6'为氢或包含1-10个碳原子的结构部分,其中各个R5、R5'、R6和R6'是相同的;和

[0050] • Z为选自ZrX₂、HfX₂或TiX₂的结构部分,其中X选自卤素、烷基、芳基和芳烷基的组。

[0051] 优选地,X为一价阴离子基团,其选自卤素(F、Cl、Br或I)、C1-C20烃基或C1-C20烷氧基组成的组。优选X为甲基、Cl、Br或I,最优选甲基或Cl。例如,Z可为选自ZrCl₂、HfCl₂或TiCl₂的结构部分。

[0052] 桥接结构部分R2优选为取代或未取代的亚甲基、1,2-亚苯基或2,2'-亚联苯基结构部分。例如,R2可为取代或未取代的2,2'-亚联苯基结构部分。

[0053] 具有式(I)的化合物可例如为选自以下的化合物:[邻-双(4-苯基-2-茛基)-苯]二氯化锆,[邻-双(5-苯基-2-茛基)-苯]二氯化锆,[邻-双(2-茛基)苯]二氯化锆,[邻-双(2-茛基)苯]二氯化锆,[邻-双(1-甲基-2-茛基)-苯]二氯化锆,[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆和[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆。

[0054] 例如,具有式(I)的化合物可为选自以下的含锆化合物:[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆,[2,2'-双(1-茛基)联苯]二氯化锆,[(2-(2-茛基)-2'-环戊二烯基)联苯]二氯化锆,[(2-(1-茛基)-2'-环戊二烯基)联苯]二氯化锆,[(1-(1-茛基)-1-环戊二烯基-1-甲基)乙基]二氯化锆,[(1-(2-茛基)-1-环戊二烯基-1-甲基)乙基]二氯化锆,[(1,1'-双(1-茛基)-1-甲基)-乙基]二氯化锆,[(1,1'-双(2-茛基)-1-甲基)-乙基]二氯化锆,[(1-(1-茛

基)-1-环戊二烯基)甲基]二氯化锆,[(1-(2-茛基)-1-环戊二烯基)甲基]二氯化锆,[1,1'-双(2-茛基)甲基]二氯化锆,和[1,1'-双(1-茛基)甲基]二氯化锆。

[0055] 例如,具有式(I)的化合物可为选自以下的含铈化合物:[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化铈,[2,2'-双(1-茛基)联苯]二氯化铈,[(2-(2-茛基)-2'-环戊二烯基)联苯]二氯化铈,[(2-(1-茛基)-2'-环戊二烯基)联苯]二氯化铈,[(1-(1-茛基)-1-环戊二烯基-1-甲基)乙基]二氯化铈,[(1-(2-茛基)-1-环戊二烯基-1-甲基)乙基]二氯化铈,[(1,1'-双(1-茛基)-1-甲基)-乙基]二氯化铈,[(1,1'-双(2-茛基)-1-甲基)-乙基]二氯化铈,[(1-(1-茛基)-1-环戊二烯基)甲基]二氯化铈,[(1-(2-茛基)-1-环戊二烯基)甲基]二氯化铈,[1,1'-双(2-茛基)甲基]二氯化铈,和[1,1'-双(1-茛基)甲基]二氯化铈。

[0056] 例如,具有式(I)的化合物可为选自以下的含钛化合物:[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化钛,[2,2'-双(1-茛基)联苯]二氯化钛,[(2-(2-茛基)-2'-环戊二烯基)联苯]二氯化钛,[(2-(1-茛基)-2'-环戊二烯基)联苯]二氯化钛,[(1-(1-茛基)-1-环戊二烯基-1-甲基)乙基]二氯化钛,[(1-(2-茛基)-1-环戊二烯基-1-甲基)乙基]二氯化钛,[(1,1'-双(1-茛基)-1-甲基)-乙基]二氯化钛,[(1,1'-双(2-茛基)-1-甲基)-乙基]二氯化钛,[(1-(1-茛基)-1-环戊二烯基)甲基]二氯化钛,[(1-(2-茛基)-1-环戊二烯基)甲基]二氯化钛,[1,1'-双(2-茛基)甲基]二氯化钛,和[1,1'-双(1-茛基)甲基]二氯化钛。

[0057] 例如,具有式(I)的化合物可选自[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化铈,[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆,[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化钛,[2,2'-双(1-茛基)联苯]二氯化铈,[2,2'-双(1-茛基)联苯]二氯化锆,和[2,2'-双(1-茛基)联苯]二氯化钛。优选地,具有式(I)的化合物为[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆。

[0058] 使用根据本发明的负载的茂金属催化剂体系,可生产例如为乙烯均聚物或乙烯- α -烯烃共聚物的聚乙烯。聚乙烯可例如具有 ≥ 850 且 $\leq 960\text{kg/m}^3$ 、优选 ≥ 870 且 $\leq 935\text{kg/m}^3$ 、更优选 ≥ 900 且 $\leq 925\text{kg/m}^3$ 的密度。聚乙烯可例如为包含 ≥ 1.0 且 ≤ 30.0 重量%、优选 ≥ 3.0 且 ≤ 20.0 重量%、更优选 ≥ 5.0 且 ≤ 15.0 重量%的衍生自具有3至10个碳原子的 α -烯烃(优选选自1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯的 α -烯烃)的结构部分的共聚物。

[0059] 聚乙烯优选经由气相乙烯聚合法生产,更优选通过使乙烯与选自1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯的另外的 α -烯烃进行气相聚合来生产聚乙烯的方法。更优选地,该方法是通过使乙烯与相对于乙烯和 α -烯烃的总重量计 ≥ 5.0 且 ≤ 20.0 重量%的选自1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯的 α -烯烃进行气相聚合来生产聚乙烯的方法。

[0060] 引入至该方法的进料可还包含一种或多种包含3至10个碳原子的 α -烯烃,优选其中包含3至10个碳原子的 α -烯烃选自1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯或1-辛烯,优选其中该进料包含相对于乙烯和包含3至10个碳原子的 α -烯烃的总重量计 ≥ 5.0 且 ≤ 20.0 重量%的包含3至10个碳原子的 α -烯烃。

[0061] 该方法可例如在连续气相聚合反应器、优选流化床气相聚合反应器中进行。

[0062] 优选地,通过向反应器提供连续供应的包含乙烯的反应物进料、连续供应的茂金属型催化剂体系和连续供应的抗静电剂来连续运行该方法,使得在茂金属型催化剂体系中茂金属络合物与抗静电剂的摩尔比保持在 ≥ 0.0001 且 ≤ 100 、优选 ≥ 0.001 且 ≤ 1.0 、更优选 ≥ 1.0 且 ≤ 0.5 的范围内,其中从反应器连续抽取聚合反应器中产生的包含聚乙烯的产物流。使用此量的抗静电剂有助于在商用大规模聚合反应器中以连续模式使用茂金属型催化

剂运行聚乙烯聚合法而不发生结片的能力。

[0063] 载体材料可例如选自交联的或官能化的聚苯乙烯、聚氯乙烯、交联的聚乙烯、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝化合物、 $MgCl_2$ 、滑石和沸石,优选其中载体材料是多孔的,优选其中载体材料具有1至120 μm 、更优选20至80 μm 、甚至更优选40至50 μm 的平均粒度。优选地,载体材料是二氧化硅,优选其中脱水二氧化硅是通过使二氧化硅经受 $\geq 400^\circ C$ 、优选 ≥ 400 且 $\leq 800^\circ C$ 的温度持续 ≥ 5 小时、优选 ≥ 5 小时且 ≤ 20 小时的时段获得的。

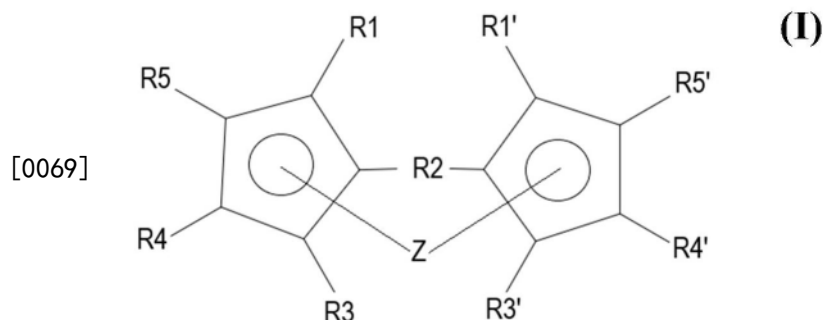
[0064] 载体的优选粒度为10至120 μm 。优选地,载体为二氧化硅。载体的孔体积优选为 ≥ 0.5 且 $\leq 3.0 cm^3/g$ 。优选地,载体材料的表面积为 ≥ 50 且 $\leq 500 m^2/g$ 。可在催化剂体系中用作载体的二氧化硅优选在用于制备催化剂体系之前脱水。优选负载的茂金属催化剂体系包含负载于多孔二氧化硅载体上的茂金属络合物,该二氧化硅载体具有10至120 μm 的粒度、 ≥ 0.5 且 $\leq 3.0 cm^3/g$ 的孔体积和 ≥ 50 且 $\leq 500 m^2/g$ 的表面积,根据ISO 9276-2(2014)测定。

[0065] 烃溶剂可例如为选自庚烷、己烷、异戊烷和甲苯的化合物,优选烃溶剂为甲苯。

[0066] 本发明还涉及根据本发明的方法获得的负载的茂金属催化剂体系。

[0067] 在实施方案中,本发明涉及负载的茂金属催化剂体系,其包含:

[0068] • 衍生自具有式(I)的化合物的结构部分



[0070] 其中:

[0071] • Z为选自 ZrX_2 、 HfX_2 或 TiX_2 的结构部分,其中X选自卤素、烷基、芳基和芳烷基的组;

[0072] • R2为含有至少一个 sp^2 杂化碳原子的桥接结构部分;

[0073] • 各个R1、R1'、R3、R3'、R4、R4'、R5和R5'为氢或包含1-20个碳原子的烃结构部分;

[0074] • 衍生自助催化剂的结构部分,其中助催化剂是选自以下的化合物:甲基铝氧烷,全氟苯基硼烷,三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,三甲基甲基硅烷基四(五氟苯基)硼酸盐,1-五氟苯基-1,4-二氢硼杂苯,三丁基铵-1,4-双(五氟苯基)硼杂苯,和三苯基碳鎓-1-甲基硼杂苯;更优选其中助催化剂是甲基铝氧烷;和

[0075] • 载体材料,优选脱水的载体材料;

[0076] 其中负载的催化剂体系包含相对于负载的催化剂体系的重量计 ≥ 11.0 重量%、优选 ≥ 11.0 且 ≤ 18.0 重量%、更优选 ≥ 11.0 且 ≤ 16.0 重量%的铝(Al)。

[0077] 现将通过以下非限制性实施例示本发明。

[0078] 在根据本发明的实验中使用的材料呈现于下表1中。

[0079] 表1:催化剂合成中所用材料

	茂金属	[2,2'-双(2-茚基)联苯]二氯化锆, CAS 注册号 312968-31-3
	载体	二氧化硅 955W, 可从 W.R. Grace & Co 获得; 和 二氧化硅 DM-M-302, 从 AGC Inc. 获得
	助催化剂	甲基铝氧烷(MAO), CAS 注册号 29429-58-1, 可从 W.R. Grace & Co 获得
[0080]	助催化剂助剂	三异丁基铝(TIBAL), CAS 注册号 100-99-2, 可从 Sigma-Aldrich 获得
	抗静电剂	环己胺, CAS 注册号 108-91-8, 可从 Sigma-Aldrich 获得
	连续性助剂	包含 2 重量%的稀释于异戊烷中的助催化剂助剂和抗静电剂(摩尔比 2.85:1)的共混物的组合物

[0081] 全部材料使用Schlenk技术在氮气气氛下或充氮手套箱中处理。氮气和异戊烷由工厂来源供应,并且必要时通过另外的分子筛床干燥。甲苯(HPLC级,99.9%)购自Sigma-Aldrich,并且在使用前用氮气吹扫。

[0082] 催化剂体系合成实施例

[0083] 实施例1(比较)

[0084] 将配备有加热/冷却控制单元和机械搅拌系统的3升高压釜反应器在氮气流下在150℃(进油)下烘烤2小时并随后冷却至30℃。装入200g在600℃下预脱水10小时的Grace 955W二氧化硅,随后添加800ml甲苯。2.70g [2,2'-双(2-茚基)联苯]二氯化锆通过在50℃下与549.5ml10重量%的于甲苯溶液中的MAO混合30min来活化,以获得活化的茂金属。在搅拌下将活化的茂金属转移入高压釜反应器中。通过在200ml甲苯中使0.25g环己胺与0.50g三异丁基铝反应制备抗静电试剂改性剂,将其加入高压釜中,并且在50℃下搅拌反应混合物1小时。在真空(13.5kPa)、75℃下干燥后,分离呈浅黄色自由流动粉末的成品催化剂。催化剂含有0.18重量%的Zr和9.0重量%的Al。这产生约169的Al/Zr摩尔比。

[0085] 实施例2(比较)

[0086] 将配备有加热/冷却控制单元和机械搅拌系统的3升高压釜反应器在氮气流下在150℃(进油)下烘烤2小时并随后冷却至30℃。装入200g在600℃下预脱水10小时的Grace 955W二氧化硅,随后添加800ml甲苯。2.70g [2,2'-双(2-茚基)联苯]二氯化锆通过在50℃下与549.5ml10重量%的MAO甲苯溶液混合30min来活化,以获得活化的茂金属。在搅拌下将活化的茂金属转移入高压釜反应器中。通过在200ml甲苯中使0.25g环己胺与0.50g三异丁基铝反应制备抗静电试剂改性剂,将其加入高压釜中,并且在95℃下搅拌反应混合物5小时。在真空(13.5kPa)、75℃下干燥后,分离呈浅黄色自由流动粉末的成品催化剂。催化剂含有0.18重量%的Zr和9.0重量%的Al。这产生约169的Al/Zr摩尔比。

[0087] 实施例3

[0088] 经由实施例2的合成程序制备负载的催化剂体系,不同之处在于使用2.94g [2,2'-双(2-茚基)联苯]二氯化锆、797.5ml 10重量%的MAO甲苯溶液、0.27g环己胺和0.54g三异

丁基铝。分离呈浅黄色自由流动粉末的成品催化剂。催化剂含有0.18重量%的Zr和12.0重量%的Al。这产生约225的Al/Zr摩尔比。

[0089] 实施例4

[0090] 经由实施例2的合成程序制备负载的催化剂体系,不同之处在于使用3.12g[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆、987.6ml 10重量%的MAO甲苯溶液、0.29g环己胺和0.58g三异丁基铝。分离呈浅黄色自由流动粉末的成品催化剂。催化剂含有0.18重量%的Zr和14.0重量%的Al。这产生约263的Al/Zr摩尔比。

[0091] 为了评估反应持续时间的影响,还根据在该实施例4中的程序进行了实验,不同之处在于使用1小时(实施例4b)、2小时(实施例4c)、3小时(实施例4d)和4小时(实施例4e)的反应时段,而非5小时。在实施例4b、4c和4d的情况下,反应后获得的反应混合物为橙色或黄色,这指示茂金属物类未完全固定于二氧化硅载体上。在实施例4d以及实施例4自身(反应5小时)中,获得的反应混合物无色,指示茂金属完全固定在载体上。

[0092] 实施例5

[0093] 经由实施例2的合成程序制备负载的催化剂体系,不同之处在于使用3.32g[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆、1203.6ml 10重量%的MAO甲苯溶液、0.31g环己胺和0.62g三异丁基铝。分离呈浅黄色自由流动粉末的成品催化剂。催化剂含有0.18重量%的Zr和16.0重量%的Al。这产生约301的Al/Zr摩尔比。

[0094] 实施例6

[0095] 经由实施例2的合成程序制备负载的催化剂体系,不同之处在于使用150g AGC DM-M-302二氧化硅、2.50g[2,2'-双(2-茛基)联苯]二氯化锆、903.82ml 10重量%的MAO甲苯溶液、0.23g环己胺和0.46g三异丁基铝。分离呈浅黄色自由流动粉末的成品催化剂。催化剂含有0.18重量%的Zr和16.0重量%的Al。这产生约301的Al/Zr摩尔比。

[0096] 实施例7

[0097] 出于比较目的,还使用实施例3、4、5和6中的每一者的反应物的量重复了实施例1的合成程序(即在50°C的低温下)。然而,观察到虽然相对于二氧化硅的量将更大量的MAO供应至反应混合物,但与实施例1比较,由反应获得的催化剂体系上所含有铝的量未增加。由此可推断在50°C下不可实现催化剂体系铝负载量的增加。

[0098] 聚合实施例

[0099] 在具有45cm内径和140cm反应区高度的连续气相流化床反应器中,实施例1-6的负载的催化剂被用于聚合反应中。通过再循环流,反应区中的聚合物颗粒床保持流化状态,再循环流充当流化介质以及吸收反应区内产生的放热的散热剂。反应器保持在恒温和约2.17MPa的恒压下。使用乙烯和己烯作为聚合原料。这些材料形成补充流。将连续性助剂(CAA)与补充流混合,其作为于异戊烷载体溶剂中的2重量%的溶液。

[0100] 在表2中提供了实验中使用的聚合条件。

[0101] 表2:聚合条件

实施例	8	9	10	11	12	13
催化剂体系	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
反应器温度(°C)	87	89	85	85	85	85
乙烯(摩尔%)	46.1	46.1	48.4	48.8	48.1	48.4
己烯(摩尔%)	5.44	5.44	5.36	5.03	4.77	4.88
[0102] 连续性助剂(ppm)	100	100	100	100	100	100
催化剂生产率(kg/kg)	5,900	3,350	7,300	9,800	12,000	12,800
残余灰分(ppm)	180	260	145	< 100	< 100	< 100
熔体指数(dg/min)	1.02	1.18	1.10	1.10	1.05	1.10
密度(g/cc)	0.9190	0.9190	0.919	0.9181	0.9173	0.9180
堆积密度(g/cc)	0.373	0.330	0.408	0.461	0.474	0.487
细粒(%)	0.38	0.45	0.2	0.25	0.25	0.26

[0103] 其中:

[0104] • 熔体指数是根据ASTM D1238(2013)在190°C的温度、2.16kg的载荷下测定的;

[0105] • 密度是根据ASTM D1505(2018)测定的;

[0106] • 堆积密度是通过将树脂倒在具有400cm³容积的柱体中测定的,其中堆积密度通过树脂的重量除以400以给出值来计算,单位为g/cm³;

[0107] • 细粒分数被测定为通过120目标筛的聚合物颗粒的总分布的百分比,其中具有120μm或更小粒度的颗粒经过筛。

[0108] 使用由上文所示聚合实施例获得的聚合物材料,生产了膜以检验其性质。生产膜包括在Polyrema 3层吹塑膜设备上加工聚合物树脂。三台挤出机的每一者以20rpm的螺杆速度运行。用聚合物树脂供应挤出机的每一者以生产具有25μm厚度的吹塑膜,其中霜线高度为30cm,吹胀比为2.5,口模间隙为2.5mm,总口模输出为55kg/h。将挤出机的机筒温度设定为在进料区段处185°C至在口模处220°C。分析所获得的膜,其结果呈现于下表3中。

[0109] 表3:膜性质

实施例	14	15	16
所用聚合物	实施例8	实施例11	实施例13
屈服TS(MD),单位为MPa	7.2	9.7	6.5
屈服TS(TD),单位为MPa	7.6	8.5	6.7
断裂TS(MD),单位为MPa	18.3	29.4	15.4
断裂TS(TD),单位为MPa	23.4	30.3	16.6
断裂伸长(MD),以%表示	436	396	416
断裂伸长(TD),以%表示	470	490	420
屈服伸长(MD),以%表示	13.0	17.1	15.4
屈服伸长(TD),以%表示	13.7	15.4	13.5
1%正割模量(MD),单位为MPa	168.4	182.0	171.8
1%正割模量(TD),单位为MPa	163.0	167.0	162.0
落镖冲击F-50,单位为g	989.7	>1271.7	1067.7

Elmendorf撕裂强度(TD),单位为g/ μm	17.1	15.6	16.1
Elmendorf撕裂强度(MD),单位为g/ μm	18.2	18.7	16.2
抗穿刺性,单位为J	3.3	2.3	3.5
透明度,以%表示	94.6	96.6	94.88
在45°的光泽,以光泽单位(GU)表示	38.8	40.7	32.9
己烷可提取物,以%表示	0.64	0.73	0.67

[0111] 其中:

[0112] • MD指示‘纵向’,即在从吹塑膜挤出的方向上对样品进行测试,并且TD指示‘横向’,即在膜的平面中垂直于MD的方向上进行测试;

[0113] • 拉伸强度、伸长和正割模量都是根据ASTM D882(2018)测定的,其中拉伸强度和伸长是在室温下使用50mm的初始样品长度和500mm/min的测试速度测试的;正割模量是在室温下使用250mm的初始样品长度和25mm/min的测试速度、使用1N的预载荷测试的;

[0114] • 透明度是根据ASTM D1003(2013)测定的总透光率;

[0115] • 光泽是根据ASTM D2457(2013)测定的;

[0116] • 己烷可提取物含量是根据ASTM D5227(2013)测定的;

[0117] • 落镖冲击F-50是根据ASTM D1709(2009)测定的,为在50%失效时的 W_F ;

[0118] • Elmendorf撕裂强度是根据ASTM D1922(2015)测定的,为抗蔓延撕裂性;

[0119] • 抗穿刺性是根据ASTM D5748-95(2012)测定的,为断裂能。

[0120] 图1的描述

[0121] 图1示出了催化剂颗粒的SEM照片,显示根据本发明的方法和根据本领域的方法获得的催化剂颗粒上的铝分布,其中(A)表示根据本领域的方法、具体而言根据上文实施例1的方法制备的催化剂颗粒的图片,(B)表示根据本发明的方法、具体而言根据上文实施例4的方法制备的催化剂的图片。可观察到在图片(A)中,造成浅色的Al原子存在于催化剂颗粒的表面上,这可识别为颗粒周围的浅轮廓;而在图片(B)中,即根据本发明生产的,Al原子还存在于颗粒的内表面上,这可从颗粒更均匀的浅着色看出。

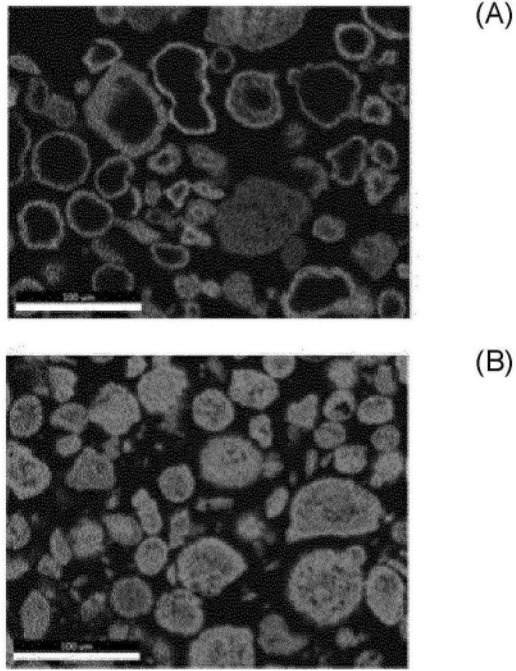


图1