

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/645

C08F 4/02 C08F 10/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01816247.9

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1172960C

[22] 申请日 2001.6.29 [21] 申请号 01816247.9

[30] 优先权

[32] 2000.8.2 [33] US [31] 09/631,444

[86] 国际申请 PCT/US2001/020836 2001.6.29

[87] 国际公布 WO2002/010227 英 2002.2.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.25

[71] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 杨新民 M·D·奥

N·A·穆鲁加南达姆

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 生产用于气相聚合反应的高度多产
负载离子催化剂的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种在气相烯烃聚合反应条件下高度多产地生产负载形式的离子过渡金属催化剂的方法。在该方法中，将烷基铝加入合适的溶剂，然后将中性金属茂化合物在搅拌下加入溶液，其量使得 Al 与过渡金属的比率为至少 25 : 1。向该金属茂 - 烷基铝溶液中随后在搅拌下加入其阴离子部分是非配位的阴离子的离子化合物，直至所有的材料溶解。离子化合物的加入量使得 NCA 与过渡金属的比率为至少 1 : 1。然后将载体颗粒加入溶液并随后将溶液加热至至少 40℃并在该升高的温度下保持至少 0.5 小时。然后去除溶剂并将负载催化剂在真空下干燥。

ISSN 1008-4274

1.一种用于生产负载形式的离子过渡金属催化剂的方法，包括步骤：

(a)将金属茂和烷基铝在溶剂中混合，直至所有的材料基本上溶解；

(b)将所述金属茂-烷基铝溶液加入包含阴离子部分的离子化合物中，所述阴离子部分与金属茂所提供的过渡金属阳离子是非配位的；

(c)将载体颗粒加入金属茂-烷基铝-离子化合物溶液；

(d)将金属茂-烷基铝-离子化合物溶液的温度升至至少40℃并保持该升高的温度至少0.5小时；和

(e)去除溶剂以回收固体自由流动粉末；

其中烷基铝相对金属茂的存在量提供A1与过渡金属的比率为至少25:1，离子化合物的存在量提供离子化合物与过渡金属的比率为至少1:1。

2.权利要求1的方法，其中烷基铝相对金属茂的存在量提供A1与过渡金属的比率为至少50:1。

3.权利要求1的方法，其中载体材料包含选自羟基、伯烷基胺、仲烷基胺、或其组合的官能团。

4.权利要求1的方法，其中金属茂-烷基铝-离子化合物溶液升温至至少90℃。

5.权利要求1的方法，其中金属茂是二氯·亚乙基二(茚基)合锆。

6.权利要求5的方法，其中离子化合物是四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺。

7.权利要求4的方法，其中所述升高的温度保持至少1小时。

8.一种如下得到的负载形式的离子过渡金属催化剂：

(a)将金属茂和烷基铝在溶剂中混合，直至所有的材料基本上溶解；

(b)将所述金属茂-烷基铝溶液加入包含阴离子部分的离子化合物中，所述阴离子部分与金属茂所提供的过渡金属阳离子是非配位的；

(c)将载体颗粒加入金属茂-烷基铝-离子化合物溶液；

(d)将金属茂-烷基铝-离子化合物溶液的温度升至至少40℃并保持该升高的温度至少0.5小时;和

(e)去除溶剂以回收固体自由流动粉末;

其中烷基铝相对金属茂的存在量提供A1与过渡金属的比率为至少25:1, 离子化合物的存在量提供离子化合物与过渡金属的比率为至少1:1。

9.权利要求8的离子催化剂, 其中烷基铝相对金属茂的存在量提供A1与过渡金属的比率为至少50:1。

10.权利要求8的离子催化剂, 其中离子化合物相对金属茂的存在量使得和过渡金属阳离子非配位的阴离子部分与过渡金属的比率为1:1-0.90:1。

11.权利要求8的离子催化剂, 其中金属茂-烷基铝-离子化合物溶液升温至至少90℃。

12.权利要求8的离子催化剂, 其中金属茂是二氯·亚乙基二(茚基)合锆。

13.权利要求12的方法, 其中离子化合物是四(五氟苯基)硼酸二甲苯胺。

14.权利要求11的离子催化剂, 其中所述升高的温度保持至少1小时。

15.一种用于聚合烯烃的方法, 包括步骤:

(a)将一种或多种可聚合烯烃在气相或淤浆相聚合条件下与离子催化剂接触, 所述催化剂由如下得到: 将金属茂和烷基铝在溶剂中混合, 直至所有的材料基本上溶解;将所述金属茂-烷基铝溶液加入包含阴离子部分的离子化合物中, 所述阴离子部分与金属茂所提供的过渡金属阳离子是非配位的;将载体颗粒加入金属茂-烷基铝-离子化合物溶液;将金属茂-烷基铝-离子化合物溶液的温度升至至少40℃并保持该升高的温度至少0.5小时;和去除溶剂以回收固体自由流动粉末, 和

(b)回收聚合物产物;

其中离子催化剂具有铝与过渡金属的比率为至少25:1, 离子化合

物与过渡金属的比率为至少1:1。

16.权利要求15的聚合方法，其中离子催化剂具有铝与过渡金属的比率为至少50:1。

17.权利要求15的聚合方法，其中离子催化剂具有非配位的阴离子部分与过渡金属阳离子的比率为1:1-0.90:1。

18.权利要求 15 的聚合方法，其中离子催化剂至少部分通过将金属茂-烷基铝-离子化合物溶液升温至至少 90℃而得到。

生产用于气相聚合反应的 高度多产负载离子催化剂的方法

发明背景

1.发明领域

本发明涉及一种生产可用于烯属不饱和单体的加成反应，如聚合反应的催化剂组合物。本发明尤其可用于其中采用负载化合物用于烯属不饱和单体的淤浆或气相聚合反应的配位聚合反应方法，和这些方法本身。离子催化剂组合物包含烷基铝、金属茂、阴离子活化剂、和载体之间相互作用的最终产品。

2.相关技术的描述

烯属不饱和单体的配位催化聚合反应是熟知的并导致弹性体和塑料组合物物质，如聚乙烯、聚丙烯、和乙烯丙烯橡胶在现代社会的激增。早期先驱者采用其配体是非有机部分，如卤化物的过渡金属化合物，以及活化剂如烷基铝。以后的发展将这项工作扩展至含庞大有机配体(如， η^5 -环戊二烯基)的过渡金属("金属茂")以及活化剂如铝氧烷(烷基铝的部分水解产物)。更新的发展已经显示出包含非配位的阴离子活化的金属茂阳离子的离子催化剂的效力，参见例如EP-A-277, 004和U.S.Pat.No.5, 198, 401。这些参考文件描述，金属茂化合物通过阴离子前体质子化形成稳定的"离子"催化剂。

这些离子催化剂已表现出不同程度地在聚合反应工艺中对存在于单体加料物流，或循环流体物流中的催化剂毒物明显的灵敏度，并已在通常具有保留的水分或极性羟基基团或两者的惰性氧化物载体时产生了问题。因此，已经开发出利用毒物清除化合物，例如烷基铝或铝氧烷的工艺以用于溶液聚合反应和去除或中和留在惰性氧化物载体之中或之上的极性基团。例如，参见描述第IIIA族金属清除剂化合物的U.S.Pat.No.5, 153, 157，和描述采用类似化合物的负载技术的

WO-A-91/09882, WO-A-94/00500和WO-A-94/03506. U.S. Pat. No. 5, 206, 197描述了苯乙烯的增强聚合反应, 其中离子催化剂体系包括烃基金属, 且可以被负载。在本文中提及的所有这些文件用于描述金属茂化合物、离子活化剂、和有用的清除化合物。

考虑到未负载形式的这些离子催化剂具有可接受水平的生产率, 其以过渡金属作为残余物保留在聚合物产物中的百万分率(ppm)含量表示为约1-1.5 ppm, 如果放在载体如氧化硅上以用于气相聚合反应步骤, 这些离子催化剂的生产率通常下降至不可接受水平, 即, 过渡金属作为残基保留在聚合物产物中的ppm含量变得大于约1-1.5 ppm.

需要开发一种用于生产负载形式的离子过渡金属催化剂的方法, 这样能够在气相聚合反应条件下保持其高生产率。

发明概述

本发明包括一种用于生产在气相聚合反应条件下高度多产的负载形式离子过渡金属催化剂的方法。在本发明的方法中, 将烷基铝加入合适的溶剂中, 然后将中性金属茂化合物在搅拌下加入烷基铝溶液, 其量提供Al与过渡金属的比率为2:1-200:1, 优选至少25:1, 和更优选至少50:1, 并继续搅拌至基本上所有的材料溶解。在搅拌下向该金属茂-烷基铝溶液中随后加入其阴离子部分是以下定义的非配位的阴离子(NCA)的离子化合物, 直至所有的材料基本上溶解。离子化合物的加入量优选提供NCA与过渡金属的比率至少为1:1。然后将载体颗粒加入溶液并随后将溶液加热至至少40℃, 和优选90℃, 并在该升高的温度下保持至少0.50小时, 和优选至少1小时。然后去除溶剂并将负载催化剂优选在真空下干燥。按照这种方式制成的负载离子催化剂在气相聚合反应条件下比用甲基铝氧烷共催化的另外相同的负载金属茂催化剂多产至少约150%-350%。

发明详述

通过本发明方法形成的负载催化剂包含一系列反应步骤的产物, 其中首先在合适的溶剂中发生金属茂和烷基铝之间的反应以得到第一反应产物, 然后又与离子化合物反应, 该离子化合物向第一反应产物

的过渡金属提供非配位的阴离子(NCA),然后将所得过渡金属-NCA反应产物暴露于加入溶剂混合物中的载体材料,随后升温一段时间,然后去除溶剂以回收催化剂为自由流动粉末。

催化剂的过渡金属组分

任何催化活性过渡金属化合物适用于本发明,包括有用的在传统Ziegler-Natta配位聚合反应的已知的过渡金属化合物,以及同样已知可用于配位聚合反应的金属茂化合物,如果这些化合物能够用阴离子活化剂催化活化。这些通常包括其中金属处于 d^0 氧化态,即其中金属具有其最高氧化数,且其中至少一种金属配体可被阴离子活化剂,尤其包括氢化物、烷基和甲硅烷基的那些配体质子化的过渡金属化合物。能够质子化的配体和包含它们的过渡金属化合物包括描述于背景技术中的那些,参见例如EP-A-277,003, EP-A-277,004和U.S.Pat.No.5,198,401。这些化合物的合成从出版文献中熟知。

其它金属茂化合物出现在专利文献,例如EP-A-0 129 368, U.S.专利Nos.4,871,705,4,937,299,5,324,800, EP-A-0-418 044, EP-A-0 591 756, WO-A-92/00333和WO-A-94/01471中。这些金属茂化合物可在本发明中描述为单-、二-、或三-环戊二烯基取代的第4、5、6、9、或10族过渡金属化合物,其中环戊二烯基取代基本身可被一个或多个基团取代且可相互桥接,或可通过杂原子桥接至过渡金属。环戊二烯基取代基和桥接元素的尺寸和组成对制备本发明离子催化剂体系并不重要,但应该按照文献所述的方式选择以增加所寻求的聚合反应活性和聚合物特性。优选环戊二烯基(或取代的环戊二烯基,如茚基或取代的茚基)环(在相互桥接时)另外在2位上被低级烷基取代(C_1-C_6),并包括烷基、环烷基、芳基、烷芳基和或芳烷基取代基,后者具有稠合或侧环结构(包括多环结构),例如, U.S.专利Nos.5,278,264和5,304,614的那些。这些取代基应该分别在本质上具有烃基特性且通常包含最高30个碳原子,但可包含杂原子,具有不超过1-3个非氢/碳原子,如N、S、O、P和Si。

适用于制备线性聚乙烯或含乙烯的共聚物(其中共聚物是指包含

至少两种不同的单体)的金属茂化合物基本上是本领域已知的任何化合物,具体列举再次参见EP-A-277, 004、WO-A-92/00333和U.S.专利Nos.5, 198, 401、5, 001, 205、5, 324, 800、5, 308, 816和5, 304, 614。用于制备全同立构或间同立构聚丙烯的金属茂化合物的选择,及其合成是本领域熟知的,具体可参考专利文献和学术杂志,参见例如Journal of Organometallic Chemistry, 369, 359-370(1989)。通常这些催化剂是立体刚性非对称的、手性或桥接手性金属茂。参见,例如,U.S.专利No.4, 892, 851、U.S.专利No.5, 017, 714、U.S.专利No.5, 296, 434、U.S.专利No.5, 278, 264、WO-A-(PCT/US 92/10066)WO-A-93/19103、EP-A2-0 577 581、EP-A1-0 578 838,和学术文献"芳族取代基对桥接锆茂催化剂的聚合反应行为的影响", Spaleck, W., 等人, Organometallics, 1994, 13, 954-963, 和"具有对催化剂活性和聚合物链长的成环(annelated ring)配体作用的柄型锆茂聚合反应催化剂", Brinzinger, H., 等人, Organometallics, 1994, 13, 964-970, 和其中所提及的文件。尽管许多以上金属茂涉及具有铝氧烷活化剂的催化剂体系,但类似金属茂化合物可用于本发明的活化剂阴离子以用于活性配位催化剂体系,如果金属的至少一个含卤素的配体(如果存在),例如,通过上述的烷基化反应被能够质子化的配体取代,且另一个是其中可插入乙烯基团--C=C--的基团,例如,氢化物、烷基、或甚至不太有效的甲硅烷基。

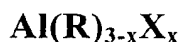
非限定的代表性金属茂化合物包括单环戊二烯基化合物如异丙醇·五甲基环戊二烯基合钛,五甲基环戊二烯基三苄基合钛,二氯·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔-丁基酰氨基合钛,三甲基·五甲基环戊二烯基合钛,二甲基·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔-丁基酰氨基合锆,二氢·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-十二烷基酰氨基合铪,二甲基·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-十二烷基酰氨基合铪;未桥接二环戊二烯基化合物如二甲基·二(1,3-丁基,甲基环戊二烯基)合锆,二甲基·五甲基环戊二烯基环戊二烯基合锆;桥接二环戊二烯基化合物如二氯·二甲基甲硅烷基二(四氢茚基)合锆;桥接二茚基化合物如二氯·二甲基甲硅烷基二茚基合锆,二甲基·二甲基甲硅

烷基二茚基合锆，二氯·二甲基甲硅烷基二(2-甲基苯并茚基)合锆，二甲基·二甲基甲硅烷基二(2-甲基苯并茚基)合锆；亚乙基桥接化合物如二氯·亚乙基二(茚基)合锆；和其它的单-、二-、和三环戊二烯基化合物如列举和描述于U.S.专利No.5,324,800和EP-A-0 591 756的那些。

代表性传统Ziegler-Natta过渡金属化合物包括四苺基合锆，四-二(三甲基甲硅烷基甲基)合锆，氧杂三(三甲基甲硅烷基甲基)合钒，四苺基合锆，四苺基合钛，二(六甲基二硅叠氮基)二甲基合钛，二氯·三(三甲基甲硅烷基甲基)合铈，二氯·三(三甲基甲硅烷基甲基)合钽。这些用于配位聚合反应的组合物的一个重要特点是能够通过质子化被夺取的配体和其中可插入乙烯(烯属)基团的配体。这些特点使得过渡金属化合物被质子化并伴随形成本发明的离子催化剂组合物。

烷基铝化合物

如上所述，为了制备负载形式的高度多产离子催化剂，金属茂必须首先在溶液中与烷基铝反应。为此烷基铝可包含具有以下结构式的任何烷基铝：



其中R是烷基基团或芳基基团，X是卤素原子、烷氧基基团、或氢原子，x是数且是0、1或2。优选的烷基铝化合物和其混合物或其配合物具有1-18个碳原子，优选2-6个碳原子，如三烷基铝，二烷基单卤化铝，单烷基二卤化铝，烷基倍半卤化铝，二烷基单醇铝，和二烷基单氢化铝。这些化合物的例子包括三烷基铝如三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三异丁基铝，和三己基铝；二烷基单卤化铝如二甲基氯化铝，二乙基氯化铝，二乙基溴化铝，二乙基碘化铝，和二异丁基氯化铝；单烷基二卤化铝如甲基二氯化铝，乙基二氯化铝，乙基二溴化铝，乙基二碘化铝，和异丁基二氯化铝；烷基倍半卤化铝如乙基倍半氯化铝；二烷基单醇铝如二甲基甲醇铝，二乙基乙醇铝，二乙基苯酚铝，二丙基乙醇铝，和二异丁基苯酚铝；和二烷基氢化铝如二甲基氢化铝，二乙基氢化铝，二丙基氢化铝，和二异丁基氢化铝。

用于本发明的优选的烷基铝是三乙基铝、三丙基铝、和三异丁基

铝。

助催化剂活化剂组合物

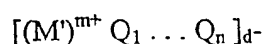
本发明的负载离子催化剂组合物可例如，通过选择一种能够形成Lewis酸-基配合物作为Lewis酸而制成，所述酸在过渡金属化合物被来自Lewis酸-基羟基基团配合物的质子质子化时用作合适的抗衡阴离子。

过渡金属化合物可使用包含活性质子、或与离子化化合物的剩余离子结合但没有配位或仅松散配位到其上的一些其它阳离子的离子化化合物而活化至催化态。这些化合物和类似物描述于欧洲出版物EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-A-500 944、EP-A-0 277 003和EP-A-0 277 004，和U.S.专利Nos.5, 153, 157、5, 198, 401、5, 066, 741、5, 206, 197、5, 241, 025、5, 384, 299和5, 502, 124和U.S.专利申请系列No.08/285, 380(1994年8月3日递交)，在此将其作为参考都并入本发明。

优选种类的相容的非配位的阴离子(NCA)包括具有分子直径约4埃或更多的化学稳定的、非亲核取代的阴离子配合物。

可以使用阻碍将取代基或片段不可逆转移至阳离子以中和阳离子产生中性分子的能够形成阴离子配合物的任何金属或准金属化合物作为NCA。另外，任何在水中稳定的能够形成配位配合物的金属或准金属也可使用或包含在包括该阴离子的组合物中。合适的金属包括，但是不限于铝、金、铂、和类似物。合适的准金属包括，但是不限于，硼、磷、硅、和类似物。包括包含单个金属或准金属原子的配位配合物的包含阴离子的化合物当然是熟知的，且许多尤其在阴离子部分中包含单个硼原子的这些化合物是可购得的。鉴于此，包括包含单个硼原子的配位配合物的包含阴离子的盐是优选的。

一般来说，优选的NCA可表示为以下通式：



其中：M'是金属或准金属；Q₁-Q_n独立地是氢化物基团，二烷基酰

氨基基团, 醇盐和芳醚基团, 烃基和取代的烃基基团, 卤代二价碳基(halocarbyl)和取代的-卤代二价碳基基团和烃基和卤代二价碳基-取代的有机准金属基团和任何一个, 但不超过一个的 Q_1-Q_n 可以是卤化物基团; m 是表示 M' 的形式化合价的整数; n 是配体 Q 的总数, 和 d 是大于或等于1的整数。

当然理解, 以上和以下描述的阴离子可被一种在阴离子与阳离子反应之前被去除的带正电的组分所抗衡。

在优选的实施方案中, M' 是硼, $n=4$, Q_1 和 Q_2 是相同的或不同的包含约6-约20个碳原子的芳族或取代的-芳族烃基团且可通过稳定的桥接基团相互键接;且 Q_3 和 Q_4 独立地是氢化物基团, 烃基和取代的烃基基团, 卤代二价碳基和取代的卤代二价碳基基团, 烃基-和卤代二价碳基-取代的有机准金属基团, 二取代的磷属元素基团, 取代的硫属元素基团和卤化物基团, 前提是 Q_3 和 Q_4 不同时是卤化物。

可以用作NCA的硼组分的说明性的、但非限定性例子为:四价硼化合物如四(苯基)硼, 四(对-甲苯基)硼, 四(邻-甲苯基)硼, 四(五氟苯基)硼, 四(邻, 对-二甲基苯基)硼, 四(间, 间-二甲基苯基)硼, (对-三-氟甲基苯基)硼和类似物。

在尤其优选的实施方案中, $M=$ 硼, $n=4$, Q_1 、 Q_2 和 Q_3 分别为 (C_6F_5) 和 Q_4 定义如上。这些优选的NCA的说明性的但非限定性例子包括硼三苯基甲基盐, 其中 Q 是简单的烃基如甲基、丁基、环己基、或苯基或其中 Q 是具有不确定链长的聚合的烃基如聚苯乙烯、聚异戊二烯、或聚-对甲基苯乙烯。

其它优选种类的NCA包括包含多个硼原子的那些NCA(包括硼烷和碳硼烷)。

NCA的说明性的、但非限定性例子包括碳硼烷如十二硼酸盐, 十氯代癸硼酸盐, 十二氯代十二硼酸盐, 1-羰基癸硼酸盐(1-carbadecaborate), 1-羰基癸硼酸盐, 1-三甲基甲硅烷基-1-羰基癸硼酸盐;硼烷和碳硼烷配合物和硼烷盐和碳硼烷盐阴离子如癸硼烷(14), 7, 8-二羰基癸硼烷(13), 2, 7-二羰基十一硼烷(13), 十一氢化-7, 8-二甲基

-7, 8-二羰基十一硼烷, 6-羰基癸硼酸盐(12), 7-羰基十一硼酸盐, 7, 8-二羰基十一硼酸盐;和金属硼烷阴离子如二(九氢化-1, 3-二羰基九硼酸根合)钴酸盐(III), 二(十一氢化-7, 8-二羰基十一硼酸根合)高铁酸盐(III), 二(十一氢化-7, 8-二羰基十一硼酸根合)钴酸盐(III), 二(十一氢化-7, 8-二羰基十一硼酸根合)镍酸盐(III), 二(九氢化-7, 8-二甲基-7, 8-二羰基十一硼酸根合)高铁酸盐(III), 二(三溴八氢化-7, 8-二羰基十一硼酸根合)-钴酸盐(III), 二(十一氢化二羰基十二硼酸根合)钴酸盐(III)和二(十一氢化-7-羰基十一硼酸根合)钴酸盐(III)。

最优选用于形成该方法所用催化剂体系的NCA组合物是包含三-全氟苯基硼, 四(五氟苯基)硼阴离子和/或两个或多个共价键接到中心原子分子或聚合物配合物或颗粒上的三-五氟苯基硼阴离子基团的那些。用于提供NCA的尤其优选的离子化合物是四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵。

载体材料

就该专利说明书而言, 术语"载体(carrier)"或"载体(support)"可互换使用且可以是平均颗粒尺寸大于 $10\mu\text{m}$ 的任何载体材料, 优选多孔载体材料, 例如, 滑石、无机氧化物、无机氯化物, 例如氯化镁和树脂载体材料如聚苯乙烯、聚烯烃或聚合物化合物或任何其它有机载体材料和类似物。

优选的载体材料是无机氧化物材料, 包括来自元素周期表的第2、3、4、5、13或14族的元素氧化物的那些。在一个优选的实施方案中, 催化剂载体材料包括氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、和其混合物。可单独或与氧化硅、氧化铝或氧化硅-氧化铝结合使用的其它无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆、和类似物。

优选的是, 本发明催化剂的载体具有表面积约 $10\text{--}700\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积约 $0.1\text{--}4.0\text{ cc/g}$ 和平均颗粒尺寸约 $10\text{--}500\mu\text{m}$ 。更优选, 表面积是约 $50\text{--}500\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积是约 $0.5\text{--}3.5\text{ cc/g}$ 和平均颗粒尺寸是约 $20\text{--}200\mu\text{m}$ 。最优选表面积范围是约 $100\text{--}400\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积是约 $0.8\text{--}3.0\text{ cc/g}$ 和平均颗粒尺寸是约 $30\text{--}100\mu\text{m}$ 。本发明的载体通常具有孔尺

寸10-1000埃, 优选50-约500埃, 和最优选75-约350埃。

由于可得性, 氧化硅和含氧化硅的金属氧化物基载体, 例如氧化硅-氧化铝是优选的。氧化硅颗粒、凝胶和玻璃珠粒是最典型的。

形成负载催化剂

在本发明的方法中, 将烷基铝加入合适的溶剂, 然后将中性金属茂化合物在搅拌下加入该溶液, 其量优选提供Al与过渡金属的比率至少50:1。向该金属茂-烷基铝溶液中随后在搅拌下加入一种其阴离子部分是非配位的阴离子(NCA)的离子化合物, 直至所有的材料溶解。该离子化合物的加入量能提供NCA与过渡金属的比率至少1:1。然后将载体颗粒加入溶液并随后将溶液加热至至少40℃并在该升高的温度下保持至少0.5小时。然后去除溶剂并将负载催化剂在真空下干燥。

就该专利说明书和所附权利要求书而言, 术语"溶液"包括悬浮液、淤浆或混合物。可以使用任何相容的溶剂或能够与本发明的至少一种金属茂催化剂组分和/或至少一种活化剂形成溶液或类似物的其它液体。

按照所述, 本发明的改进的催化剂组合物在合适的溶剂或稀释剂中制备。合适的溶剂或稀释剂包括在已有技术中已知可在烯烃、二烯烃和炔属不饱和单体聚合反应中用作溶剂的任何溶剂。溶剂的非限定性例子是那些脂族、芳族和饱和烃和环状烃, 如异戊烷、庚烷、甲苯、和类似物。合适的溶剂因此包括, 但不必限于, 直链和支化-链烃如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和类似物; 环状和脂环族烃如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和类似物和芳族和烷基-取代的芳族化合物如苯、甲苯、二甲苯和类似物。更优选的溶剂是环状脂族和芳族烃, 其中最优选的是甲苯。

在该方法的第一步骤中, 烷基铝和金属茂可在溶剂中通过任何合适的方式结合在一起, 这意味着, 它们可分别溶解在溶剂的等分试样(alloquate)中并随后将这两个溶剂部分合并, 或一种或其它组分可首先溶解在溶剂中并随后将其它组分加入溶剂。金属茂和烷基铝在溶剂中的合并可在环境温度下或在不超过溶剂沸点的升高的温度下而实

现。烷基铝相对金属茂的量应该选择使得铝与金属茂的过渡金属的比率是2:1-200:1, 优选至少25:1, 和更优选至少50:1, 使用大于200:1比率的量的烷基铝一般无进一步的优点。这些成分优选在搅拌下保持约15分钟或直至在溶液中没有观察到进一步的颜色变化。

然后, 向金属茂-烷基铝溶液中将离子化合物在搅拌下加入, 其量使得其非配位的阴离子部分与金属茂的过渡金属的比率为0.9:1-2:1, 和优选0.9:1-1:1.1, 最优选1:1-1.1:1, 和理想地为比率1:1。离子化合物向溶液中的这种加料可在环境温度或在不超过溶剂沸点的升高的温度下进行。

然后, 向金属茂-烷基铝-离子化合物溶液中在搅拌下加入载体颗粒, 其量能够在载体上提供所需加载量的过渡金属, 一般为催化剂总干重的0.05-0.50%重量, 和优选为0.15-0.50%重量。在将载体加入溶液之后, 金属茂-烷基铝-离子化合物-载体溶液的温度应该升至至少40℃, 优选60℃, 更优选90℃, 和最优选至刚低于溶剂沸点1度或2度的温度。将金属茂-烷基铝-离子化合物-载体溶液在该升高的温度下保持至少5分钟, 优选15分钟, 更优选30分钟, 和最优选60分钟。在经过该段时间之后, 溶剂可通过蒸发或其它方式而去除, 以回收自由流动粉末产物, 即活性催化剂。

使用负载催化剂的聚合反应

本发明的该催化剂可用于通常已知可在淤浆或气相配位聚合反应条件下聚合的不饱和单体的配位聚合反应。本发明的负载催化剂因此特别适用于采用在单个、串联或并联反应器中进行的固定床、移动床、流体床、或淤浆工艺的已知操作模式。

线性聚乙烯, 包括高和超高分子量聚乙烯(包括均聚物和与其它 α -烯烃单体, α -烯属和/或非共轭的二烯烃, 例如, C_3 - C_{20} 烯烃/二烯烃的共聚物)通过将乙烯, 和非必要的其它单体在低压力(通常 <50 巴), 在典型的温度20-250℃下与已用溶剂, 如庚烷、甲苯或矿物油制浆的本发明催化剂一起加入反应容器而制成。聚合反应热通常通过冷却而去除。在淤浆相聚合反应中, 聚合物形成为通常不溶于反应稀释剂的颗粒。聚

合反应一般通过导致端烯属不饱和度的 β 氢化物消去作用或通过加入导致链末端饱和度的链转移剂如氢或烷基铝而终止。聚合物可过滤或离心处理,洗涤,和干燥,即,对于淤浆反应。按照所述,如果要保留链末端不饱和度,应该避免链转移剂。

气相聚合反应可例如在操作于2000-3000 kPa和60-160℃的连续流体床气相反应器中,使用氢作为反应改性剂(100-200 ppm), C₄-C₈共聚单体加料物流(0.5-1.2 mol%), 和C₂加料物流(25-35 mol%)而进行。参见U.S.Pat.Nos.4, 543, 399、4, 588, 790、5, 028, 670和共同待审U.S.申请系列No.08/053, 067(1993年4月26日递交)。

聚丙烯通常可基本上按照以上对线性聚乙烯的描述而制成。反应稀释剂通常包括其中将负载离子催化剂制浆的液体丙烯单体。如果要制备聚乙烯或聚丙烯共聚物,可将其它单体,通常低级 α -烯烃(如, C₂-C₁₀)和/或非共轭二烯烃加入反应稀释剂或溶剂中。所有的线性聚乙烯、聚丙烯和聚烯烃聚合物的聚合反应可在任何合适的反应器中,例如,在间歇、连续流动、并联或串联反应器中进行。

高分子量和低结晶度的乙烯- α 烯烃(-二烯烃)弹性体可采用本发明催化剂通过将乙烯气体引入淤浆而制成,其中采用 α 烯烃或与其可聚合或不可聚合的其它单体的混合物作为其中悬浮有本发明催化剂的聚合反应稀释剂。典型的乙烯压力是10和1000 psig(69-6895 kPa)和聚合反应稀释剂温度通常是-10至100℃。该方法可在搅拌釜反应器、或串联或并联操作的一个以上的反应器中进行。脱灰可按照本领域的常规知识而实现,或如果要避免,可以使用一种使用一个或多个固定床或填充柱反应器的工艺(参见以下)。对于一般工艺条件和优选的过渡金属化合物的选择,参见U.S.Pat.No.5, 001, 205的一般公开内容。

本发明负载催化剂的预聚反应也可在典型的淤浆或气相反应工艺中按照常规教导用于进一步控制聚合物颗粒形态。例如这些可通过将C₂-C₆ α 烯烃预聚有限时间而实现,例如,将乙烯与负载催化剂在-15至30℃的温度和最高约250 psig(1724 kPa)的乙烯压力下接触75分钟以在载体上得到30,000-150,000分子量的聚乙烯的聚合物涂层。该预聚

的催化剂然后可用于上述的聚合工艺中。按照类似的方式，在涂敷有事先聚合的热塑性聚合物的载体上的活化催化剂可用于这些聚合反应工艺。

另外，优选通过去除或中和毒物而避免可通过加料物流、溶剂或稀释剂引入的聚合反应毒物的作用。例如，单体加料物流或反应稀释剂可用合适的清除剂预处理，或在聚合反应过程中现场处理。通常这些物质是在使用上述U.S.专利No.5, 153, 157和WO-A-91/09882和WO-A-94/03506, 和WO-A-93/14132的第13族有机金属化合物的那些工艺中所用的有机金属化合物。优选，如果需要保留末端不饱和度，清除剂的量在聚合反应过程中最小化或完全避免，因为它们往往用作导致末端饱和度的链转移剂。

除了以上具体描述的那些，其它烯属不饱和单体可使用根据本发明的催化剂通过配位或碳阳离子聚合反应而聚合，例如，苯乙烯、烷基-取代的苯乙烯、乙叉基降冰片烯、降冰片二烯、二环戊二烯、环戊烯、降冰片烯和其它 α 烯烃不饱和和应变几何环状烯烃、异丁烯、异戊二烯、丁二烯、乙烯基醚、乙烯基吡啶，等。另外，由于本发明催化活性过渡金属基催化剂具有引入高级 α -烯烃单体的能力，也可通过共聚反应引入具有多达100个或更多单体单元的 α -烯属大分子单体。所得聚合物可以是均聚物或一种以上单体的共聚物，且可以是任何的公知立构规整度形式，这取决于按照本领域的常规知识对金属茂阳离子前体和单体的选择。参见例如：U.S.Pat.Nos.5, 066, 741和5, 206, 197，其中提出使用由非配位的、相容的阴离子活化的单 η^5 -环戊二烯基金属茂化合物制备间同立构乙烯基芳族聚合物；U.S.Pat.Nos.5, 278, 265、和5, 304, 523，其中提出在低温条件下使用具有非配位的阴离子的立体刚性金属茂制备全同立构和间同立构聚丙烯；和U.S.Pat.No.5, 324, 801，其中提出使用分别可按照本发明活化的特定金属茂化合物作为催化剂制备含环状烯烃的共聚物。

使用本发明催化剂体系制成的 α -烯属基聚合物对于其常规和已知的用途，根据分子量、共聚单体引入(如果包括)的含量、和分散性

("MWD")等, 其具有实用性。因此通过任何已知方式的熔体加工和随后的挤塑, 和/或, 热形成而得到的膜、纤维、和可模塑热塑性塑料是典型的应用。在这些中, 可以包括常规已知的添加剂如加工助剂、稳定剂、颜料、填料。具体例子是高密度聚乙烯和全同立构聚丙烯膜, 包括在一个或两个轴上取向的那些和用其它组分如烃增粘剂树脂改性的那些。

另外, 可以包括更大和更低量的其它热塑性组分, 这对于各种聚合物共混物和组合物是已知的。因此本发明弹性体聚烯烃适用于极性工程树脂的冲击改性或用于可共硫化的弹性体共混物(通常当包含二烯烃共聚单体和/或由极性单体的自由基接枝进一步衍生的那样时)。关于优选的衍生工艺, 参见WO-A-93/12148和同族的U.S.Pat.No.5, 424, 367。

实施例

催化剂制备

对于以下给出的各种催化剂制备, 所用的材料是外消旋亚乙基二(茚基)二氯化物(>99% 化学纯, 没有可通过¹H NMR检测的内消旋异构体)和四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵(由Strem Chemicals, MA或由Boulder Scientific Co., CO供给)。甲基铝氧烷(MAO)的30%重量甲苯溶液由Albemarle供给。作为溶剂, 使用从钠金属中蒸馏的甲苯。将氧化硅955-600(Davison)和氧化硅ES 70(Crossfield)用作载体。

对比MAO催化剂-催化剂A

在手套箱中, 将MAO和甲苯溶剂加入1升烧瓶, 然后将二氯·亚乙基二(茚基)合锆作为粉末在5分钟内慢慢加入。每种物质的量使得溶液中的Al/Zr金属比率是121/1。该溶液在室温下搅拌20分钟。随后将氧化硅在5-10分钟内慢慢加入该溶液, 其量使得最终催化剂携带0.035 毫摩尔/g Zr金属和4.23 毫摩尔/g Al金属。将淤浆从手套箱中取出并使用油浴加热至40℃达20-30分钟。随后将甲苯溶剂在真空下去除, 同时将淤浆保持在40℃。将回收的催化剂在真空于室温下干燥过夜, 得到自由流动粉末。碎屑使用#18目筛去除, 然后将催化剂与Kaydol油混合。

对比MAO催化剂-催化剂B

进行与对比A相同的步骤，只是(i)催化剂在较大装置上于催化剂合成实验室中制备，(ii)最终催化剂携带0.045 毫摩尔/g Zr金属和5.09 毫摩尔/g Al金属，(iii)在加入氧化硅之后，溶液在室温下放置过夜，和(iv)将淤浆加热至90℃达30分钟且在75-85℃下去除甲苯。

本发明催化剂-催化剂 1

在手套箱内，将160 ml三异丁基铝在搅拌下加入于1-升烧瓶里的300 ml甲苯中。随后加入1.1812 g二氯·亚乙基二(茚基)合锆。该溶液为浅黄色。溶液在室温下搅拌15分钟，随后慢慢加入2.1752 g四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵。溶液变成浓粥状(mush)，加深为棕色/黄色。在室温下另外搅拌15分钟之后，所有物质可溶并慢慢加入62 g氧化硅(Crossfield ES 70)。烧瓶稍微变热。将溶液从手套箱中去除，随后加热至90℃达1小时。甲苯溶剂通过在起始温度85℃下首先蒸发5分钟而去除，随后温度降至75℃直至去除大部分溶剂。将回收的黄色固体在真空下干燥过夜。

对比催化剂C

进行本发明催化剂1的步骤，只是金属茂-烷基铝-离子化合物-载体溶液不加热至90℃，而是在真空中于20℃下干燥。

使用对比和本发明催化剂的聚合反应

聚合反应在设计用于评估新催化剂和催化剂体系在实际工业气相条件下的性能的小规模、半间歇聚合反应器中进行。该体系设计用于提供具有足够的质量和数量的产物样品，这样能够在表示工业使用的聚合物加工设备上进行样品评估。需要共加料烷基、三异丁基铝(TIBA)以在催化剂1和C的情况下开始反应。共加料的烷基以摩尔比TIBA/Zr为125加入。

反应器是在按规操作过程中具有20-30 磅床重量的8"流体床反应器。在半间歇模式中，聚合物产物留在反应器中并在操作过程中生长。产物在持续约8小时的批次结束时取出。在连续模式中，反应器与间歇操作相同地启动，直至聚合物床生长至约20 lb。此时，产物使用循环

产物出料体系(PDS)间歇出料。PDS体系每个周期出料约0.4 lbs至产物盒中。反应器随后以连续稳定态模式操作，对于随后的操作，产物存料量或多或少恒定。连续模式持续运转约8小时。

聚合反应操作的结果在下表1中给出。

表1

催化剂	氧化硅 种类	浸渍 温度 ℃	熔体 指数	熔体 流动 比率	密度 g/cc	Zr ppm 残余物	温度 ℃	压力 /C ₆ :C ₂	H ₂ :C ₂	在Al/Zr比率 下的共加料 烷基*加料
A	955-600	40	0.5	90	0.918	0.9	80	240psia /0.012	0.0015	0
B	ES70	90	1.0	68	0.920	1.4	80	240psia /0.015	0.0015	0
1	ES70	90	0.7	85	0.921	0.3	80	240psia /0.01	0.0036	125
C	955-600	20	1.3	87	0.914	0.6	80	240psia /0.015	0.0025	125

*三异丁基铝

以上数据表明，通过本发明方法制成的负载离子催化剂比通过MAO(催化剂1 Zr ppm为0.3 X4.3=催化剂B Zr ppm为1.4)活化的另外相同的负载催化剂多产约430%。以上数据还表明对升高的浸渍温度的优选。

尽管本发明已根据其特殊实施方案描述和说明，但本领域普通技术人员可以理解，本发明本身可进行不必在本文中说明的变化。为此，为了确定本发明的真实范围，应该仅参考所附权利要求书。