



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459248 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201580026437.5

(22)申请日 2015.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106459248 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
61/974032 2014.04.02 US
61/985143 2014.04.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/014547 2015.02.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/152991 EN 2015.10.08

(73)专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司
地址 美国得克萨斯州

(72)发明人 R·B·潘内尔
D·M·格罗泽夫斯基 C-I·郭
T·R·林恩 P·A·曹
W·R·马里奥特 M·D·阿韦

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 吴培善 王国祥

(51)Int.Cl.
C08F 4/6592(2006.01)
C08F 210/16(2006.01)
B01J 31/02(2006.01)

审查员 陈聪

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

催化剂组合物、制备方法以及在聚合工艺中的用途

(57)摘要

提供聚合催化剂组合物以及其制备方法。所述组合物包含脂肪胺并且有利地用于烯烃聚合工艺中。所述催化剂组合物包含至少一种负载型聚合催化剂,其中所述催化剂组合物被至少一种脂肪胺改性,其中所述脂肪胺基本上不含颗粒无机材料。

1. 一种催化剂组合物,其包含至少一种负载型聚合催化剂,其中所述催化剂组合物被至少一种脂肪胺改性,其中所述脂肪胺包含小于2重量%的颗粒无机材料;

其中所述至少一种脂肪胺由下式表示:



其中

R₁为具有8到40个碳原子的烃基;

R₂为具有1到8个碳原子的二价亚烃基;

以及

x的值为1或2并且x+y=3,其中所述负载型聚合催化剂包含选自以下的催化剂化合物:

(五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基)MX₂,

(四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基)MX₂,

(四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基)MX₂,

Me₂Si(茛基)₂MX₂,

Me₂Si(四氢茛基)₂MX₂,

(正丙基环戊二烯基)₂MX₂,

(正丁基环戊二烯基)₂MX₂,

(1-甲基,3-丁基环戊二烯基)₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃苯基))₂MX₂,

HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅苯基))₂MX₂,

(丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)MX₂,

(丁基环戊二烯基)₂MX₂,

(丙基环戊二烯基)₂MX₂,以及其组合,

其中M为Zr或Hf,并且X选自由以下组成的群组:F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、CH₂SiMe₃以及C1到C5烷基或烯基。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述脂肪胺含有小于1重量%的颗粒无机材料。

3. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述脂肪胺不含颗粒无机材料。

4. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述颗粒无机材料包含颗粒二氧化硅。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中R₁为具有14到26个碳原子的烃基,并且R₂为亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或异亚丙基。

6. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述脂肪胺为乙氧基化硬脂基胺。

7. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中按所述催化剂组合物的重量计,所述脂肪胺以0.1%到20%存在。

8. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述负载型聚合催化剂包含载体、活化剂以及根据权利要求1所述的催化剂化合物。

9. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述负载型聚合催化剂包含两种或更多种催化剂化合物,所述催化剂化合物包含一种或多种茂金属化合物和一种或多种含有第15族金属的化合物,

其中所述一种或多种茂金属化合物选自:

(五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基)MX₂,
(四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基)MX₂,
(四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基)MX₂,

Me₂Si(茛基)₂MX₂,

Me₂Si(四氢茛基)₂MX₂,

(正丙基环戊二烯基)₂MX₂,

(正丁基环戊二烯基)₂MX₂,

(1-甲基,3-丁基环戊二烯基)₂MX₂,

(丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)MX₂,

(丁基环戊二烯基)₂MX₂以及

(丙基环戊二烯基)₂MX₂,

并且所述一种或多种含有第15族金属的化合物选自:

HN(CH₂CH₂N(2,4,6-Me₃苯基))₂MX₂以及

HN(CH₂CH₂N(2,3,4,5,6-Me₅苯基))₂MX₂,

其中M为Zr或Hf,并且X选自由以下组成的群组:F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、CH₂SiMe₃以及C1到C5烷基或烯基。

催化剂组合物、制备方法以及在聚合工艺中的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请案为主张2014年4月28日申请的美国专利申请案第61/985,143号和2014年4月2日申请的美国专利申请案第61/974,032号的权益及优先权的国际申请案,其披露内容以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明是关于催化剂组合物和所述催化剂组合物的制备方法以及其在聚合烯烃工艺中的用途。具体而言,本发明是关于一种茂金属型催化剂系统和/或常规类型的过渡金属催化剂系统的催化剂组合物的制备方法以及脂肪胺添加剂。

背景技术

[0004] 聚烯烃工业在近年来的主要焦点在于开发提供新型和改进型产品的新型催化剂。就此而言,例如茂金属催化剂现已广泛地用于生产聚烯烃聚合物,例如聚乙烯聚合物。虽然在烯烃聚合中使用茂金属催化剂存在许多优势,但仍然存在显著挑战。例如,茂金属催化剂,尤其负载型茂金属催化剂可更易于导致反应器积垢,这可导致反应器的中断和过早关闭。特别是在粒子形成工艺的情况下,如气相和浆液相工艺。向聚合工艺中添加其它试剂,例如防污剂、抗静电剂或连续性添加剂/助剂或连续性组合物,已经用于解决此类积垢问题。

[0005] 为了解决由高活性茂金属催化剂所导致的反应器积垢问题,已经将含有脂肪胺的添加剂独立地或作为负载型催化剂组合物的一部分添加到聚合工艺中。然而,脂肪胺始终含有颗粒无机材料。

[0006] 美国专利申请公开案第US20010020072号披露了以AS-990市售的特定乙氧基化硬脂基胺作为烯烃聚合中的抗静电剂的用途。AS-990含有乙氧基化硬脂基胺及颗粒二氧化硅。按乙氧基化硬脂基胺与二氧化硅的重量计,颗粒二氧化硅以约10重量%的量存在。添加二氧化硅来改良在环境温度下呈蜡状固体的乙氧基化硬脂基胺的处理品质。

[0007] 然而,这类脂肪胺/二氧化硅组合物的制备为费时的并且通常显示不相容特性。混合固态或蜡状组分可导致形成聚结物,这可能会使得难以将材料干燥到适用于烯烃聚合所期望的低水分含量。

[0008] 因此,尽管已知各种聚合催化剂,但仍然存在挑战。因此,需要提供适用于烯烃聚合的催化剂组合物,所述催化剂组合物有利于制备并处理并且还能够在聚合工艺中连续操作,具有增强的反应器可操作性。

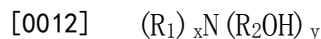
发明内容

[0009] 在第一方面中提供一种催化剂组合物,所述催化剂组合物包含至少一种负载型聚合催化剂,其中负载型聚合催化剂被至少一种脂肪胺改性,且其中脂肪胺基本上不含颗粒无机材料。当在此上下文中使用术语“基本上不含”时,其意指脂肪胺包含小于2重量%、或

小于1重量%、或小于0.5重量%或0重量%的颗粒无机材料。

[0010] 脂肪胺可基本上不含颗粒无机氧化物。举例而言,脂肪胺可基本上不含颗粒二氧化硅或颗粒氧化铝,亦即包含小于2重量%、或小于1重量%、或小于0.5重量%或0重量%的颗粒无机材料或颗粒二氧化硅或颗粒氧化铝。

[0011] 至少一种脂肪胺可由下式表示:



[0013] 其中

[0014] R_1 为具有9到40个碳原子的烃基;

[0015] R_2 为具有1到8个碳原子的二价亚烃基;

[0016] 以及

[0017] x 的值为1或2并且 $x+y=3$ 。

[0018] R_1 可为具有14到26个碳原子的烃基。 R_2 可为亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或异亚丙基。

[0019] 脂肪胺可为乙氧基化硬脂基胺。

[0020] 按催化剂组合物的总重量计,脂肪胺可以约0.05到约20重量%、或约0.1到约10重量%、或约0.1到约5重量%或约0.2到约2重量%存在。

[0021] 催化剂组合物可呈基本上干燥的粉末形式或可呈适合液体媒剂中的浆液形式。液体媒剂可为脂肪族或芳香族烃或其混合物。液体媒剂还可为矿物油。

[0022] 负载型聚合催化剂可包含载体、活化剂以及一种或多种包含钛、锆或钪原子的催化剂化合物。所述催化剂化合物可包含:

[0023] (五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,

[0024] (四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,

[0025] (四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基) MX_2 ,

[0026] Me_2Si (茚基) $_2MX_2$,

[0027] Me_2Si (四氢茚基) $_2MX_2$,

[0028] (正丙基环戊二烯基) $_2MX_2$,

[0029] (正丁基环戊二烯基) $_2MX_2$,

[0030] (1-甲基,3-丁基环戊二烯基) $_2MX_2$,

[0031] $HN(CH_2CH_2N(2,4,6-Me_3\text{苯基}))_2MX_2$,

[0032] $HN(CH_2CH_2N(2,3,4,5,6-Me_5\text{苯基}))_2MX_2$,

[0033] (丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基) MX_2 ,

[0034] (丁基环戊二烯基) $_2MX_2$,

[0035] (丙基环戊二烯基) $_2MX_2$,以及其混合物,

[0036] 其中M为Zr或Hf,并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 到 C_5 烷基或烯基。

[0037] 负载型聚合催化剂可包含两种或更多种包含钛、锆或钪原子的催化剂化合物。两种或更多种催化剂化合物可包含一种或多种茂金属化合物和一种或多种含有第15族金属的化合物。茂金属化合物可包含:

[0038] (五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,

- [0039] (四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,
- [0040] (四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基) MX_2 ,
- [0041] Me_2Si (茛基) $_2\text{MX}_2$,
- [0042] Me_2Si (四氢茛基) $_2\text{MX}_2$,
- [0043] (正丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
- [0044] (正丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
- [0045] (1-甲基,3-丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
- [0046] (丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基) MX_2 ,
- [0047] (丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
- [0048] (丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,以及其混合物,
- [0049] 其中M为Zr或Hf,并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 到 C_5 烷基或烯基;并且含有第15族金属的化合物可包含:
- [0050] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{苯基}))_2\text{MX}_2$ 或
- [0051] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{苯基}))_2\text{MX}_2$,
- [0052] 其中M为Zr或Hf,并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 到 C_5 烷基或烯基。
- [0053] 本文中所述的脂肪胺具有优于先前技术中所利用的那些胺的优点。举例而言,可以省去用二氧化硅处理脂肪胺的费时工艺。可任选地在真空下,并且进一步任选地借助于氮气吹扫和/或喷射来干燥脂肪胺,使聚结物的形成降到最低。脂肪胺可在相对较短时间段内干燥到低水分含量,具有极佳的批次间的一致性。
- [0054] 本文中所披露的催化剂组合物可具有有利特性。用如本文中所披露的脂肪胺处理的负载型催化剂意外地提供在连续烯烃聚合工艺中在催化剂活性和/或工艺连续性方面表现良好的催化剂组合物。
- [0055] 本文还披露了制造催化剂组合物的方法和利用所述催化剂组合物的聚合工艺。
- [0056] 因此,本文还提供了一种制造催化剂组合物的方法,所述方法包含以下步骤:使至少一种负载型催化剂与至少一种脂肪胺接触,如上文所述,其中脂肪胺基本上不含颗粒无机材料。
- [0057] 所述方法可在一种或多种液体媒介剂存在下进行。液体媒介剂可为脂肪族或芳香族烃。优选地,液体媒介剂为芳香族烃。
- [0058] 所述方法可包含以下步骤:
- [0059] 如本文中所披露,在至少一种液体媒介剂中使至少一种负载型催化剂与至少一种脂肪胺接触,以便形成催化剂组合物在所述液体媒介剂中的浆液。
- [0060] 所述方法还可包含以下步骤:
- [0061] a) 将至少一种负载型催化剂与液体媒介剂组合以形成浆液;并且
- [0062] b) 将至少一种脂肪胺添加到浆液中以便形成催化剂组合物在所述液体媒介剂中的浆液。
- [0063] 所述方法还可包含以下步骤:
- [0064] a) 将至少一种脂肪胺与液体媒介剂组合;并且
- [0065] b) 将至少一种负载型催化剂与a)中所形成的混合物组合以便形成催化剂组合物

在所述液体媒剂中的浆液。

[0066] 所述方法可进一步包含以下步骤：干燥本文中所披露的方法中所形成的浆液以提供基本上干燥和/或自由流动的粉末。

[0067] 在本文中所披露的方法中的任一种中，脂肪胺可溶解于液体媒剂中。液体媒剂可为芳香族溶剂，例如甲苯。

[0068] 脂肪胺可在高于环境温度的温度下预干燥，任选地借助于真空，并且进一步任选地借助于氮气吹扫和/或喷射。

[0069] 本文中还可披露一种聚合烯烃工艺，所述工艺包含：

[0070] 在聚合条件下在反应器中使烯烃与如上文所披露的一种或多种催化剂组合物接触以产生烯烃聚合物或共聚物

具体实施方式

[0071] 在披露并且描述本发明化合物、组分、组合物和/或方法之前，应理解除非另外指示，否则本发明不限于特定化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配体、茂金属结构等等，因而除非另外说明，否则可以进行变化。还应理解本文所使用的术语仅出于描述具体实施例的目的，并且并不打算作为限制。

[0072] 还必须注意如在说明书和所附权利要求书中所使用，除非另外说明，否则单数形式“一种(a)”、“一个(an)”以及“所述”包括多个指示物。因此，例如如在“经离去基取代”的部分中提及“离去基”包括超过一个离去基，以使得所述部分可以经两个或更多个所述基团取代。类似地，如在“经一个卤素原子取代”的部分中提及“一个卤素原子”包括超过一个卤素原子，以使得所述部分可以经两个或更多个卤素原子取代，提及“一个取代基”包括一个或多个取代基，提及“一个配体”包括一个或多个配体等。

[0073] 如本文所用，对元素周期表和其族的所有参考均指《霍氏简明化学词典》第十三版，约翰·威利父子公司(HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Thirteenth Edition, John Wiley&Sons, Inc.) (1997) (在国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)准许下复印)中公布的新记法(NEW NOTATION)，除非参考标有罗马编号的先前国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)形式(也出现在其中)，或除非另外指出。

[0074] 本文披露了有利于制备和使用的用于烯烃聚合的催化剂组合物。催化剂组合物的特征在于其被至少一种脂肪胺改性或与至少一种脂肪胺接触或被至少一种脂肪胺处理，所述脂肪胺基本上不含颗粒无机材料。催化剂组合物能够在聚合工艺中连续操作，具有增强的反应器可操作性。本文还披露了制造催化剂组合物的方法和利用制造烯烃聚合物的催化剂组合物的聚合工艺。

[0075] 催化剂

[0076] 任何用于使烯烃聚合的催化剂或催化剂的组合均适用于本发明的聚合工艺中。以下为出于解释而非限制目的所阐述的各种催化剂的论述。

[0077] 一般定义

[0078] 如本文所用，“催化剂组合物”包括用于使烯烃聚合的一种或多种催化剂组分并且还可包括至少一种活化剂或可替代地，至少一种助催化剂。催化剂组合物还可包括其它组分，例如载体，并且不限于单独或以组合形式的催化剂组分和/或活化剂或助催化剂。催化

剂组合物可包括呈如本文所述任何组合的任何适合数目的催化剂组分以及呈如本文所述任何组合的任何活化剂或助催化剂。“催化剂组合物”还可含有一种或多种本领域中已知的降低或消除反应器积垢的额外组分,例如连续性添加剂。

[0079] 如本文所用,“催化剂化合物”可包括在活化时能够催化烯烃聚合或寡聚的任何化合物,其中催化剂化合物包含至少一种第3族到第12族原子及任选地至少一个键结于其上的离去基。

[0080] 如本文所用,术语“连续性添加剂”为适用于气相或浆液相聚合工艺以降低或消除反应器积垢的组分或添加剂或助剂,例如固体或液体,其中“积垢”可通过多种现象体现,包括反应器壁的结片、入口管和出口管的堵塞、大聚结物的形成或本领域中已知的干扰反应器的其它形式。

[0081] 常规催化剂

[0082] 常规催化剂为本领域中所熟知的那些传统齐格勒-纳塔催化剂(Ziegler-Natta catalyst)和菲利浦型铬催化剂(Phillips-type chromium catalyst)。常规类型的过渡金属催化剂的实例披露在美国专利第4,115,639号、第4,077,904号、第4,482,687号、第4,564,605号、第4,721,763号、第4,879,359号和第4,960,741号中。可用于本发明的常规类型的过渡金属催化剂化合物包括(但不限于)元素周期表的第III族到第VIII族的过渡金属化合物。

[0083] 这些常规类型过渡金属催化剂可由下式表示:MR_x,其中M为第IIIB族到第VIII族,优选第IVB族的金属,更优选为钛;R为卤素或烃氧基;并且x为金属M的价态。R的非限制性实例可包括烷氧基、苯氧基、溴化物、氯化物和氟化物。其中M为钛的常规类型的过渡金属催化剂可包括(但不限于)TiCl₄、TiBr₄、Ti(OC₂H₅)₃Cl、Ti(OC₂H₅)Cl₃、Ti(OC₄H₉)₃Cl、Ti(OC₃H₇)₂Cl₂、Ti(OC₂H₅)₂Br₂、TiCl₃.1/3AlCl₃以及Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃。

[0084] 基于适用于本发明的镁/钛电子-供体络合物的常规类型的过渡金属催化剂化合物描述在例如美国专利第4,302,565号和第4,302,566号中。MgTiCl₆(乙酸乙酯)₄衍生物为一个此类实例。英国专利申请案2,105,355描述了各种常规类型的钒催化剂化合物。常规类型的钒催化剂化合物的非限制性实例包括三卤化氧钒、烷氧基卤化氧钒和烷氧化氧钒,例如VOCl₃、VOCl₂(OBu)(其中Bu=丁基)以及VO(OC₂H₅)₃;四卤化钒和烷氧基卤化钒,例如VCl₄和VCl₃(OBu);乙酰丙酮和氯乙酰丙酮化钒和氧钒例如V(AcAc)₃和VOCl₂(AcAc)(其中(AcAc)为乙酰丙酮)。常规类型的钒催化剂化合物的实例为VOCl₃、VCl₄和VOCl₂-OR(其中R为烷基,优选C₁到C₁₀脂肪族或芳香族烷基,例如乙基、苯基、异丙基、丁基、丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基、环己基、萘基等)以及乙酰丙酮钒。

[0085] 适用于本发明的常规类型的铬催化剂化合物(通常称为菲利浦型催化剂)可包括CrO₃、二茂铬、甲硅烷基铬酸酯、铬酰氯(CrO₂Cl₂)、2-乙基-己酸铬、乙酰丙酮酸铬(Cr(AcAc)₃)等。非限制性实例披露在例如美国专利第3,242,099号和第3,231,550号中。

[0086] 适用于本发明的另外其它常规类型的过渡金属催化剂化合物和催化剂系统披露在美国专利第4,124,532号、第4,302,565号、第4,302,566号和第5,763,723号以及公开的EP-A2 0 416 815A2和EP-A1 0 420 436中。本发明的常规类型的过渡金属催化剂还可具有通式M'₁M''X_{2t}Y_uE,其中M'为Mg、Mn和/或Ca;t为0.5到2的数字;M''为过渡金属Ti、V和/或Zr;X为卤素,优选Cl、Br或I;Y可以相同或不同并且为呈满足M'价态的量的单独或结合

氧、--NR₂、--OR、--SR、--COOR或--OSOOR(其中R为烃基,确切地说,烷基、芳基、环烷基或芳烷基)的卤素、乙酰丙酮酸根阴离子;u为0.5到20的数字;E为选自以下化合物种类的电子供体化合物:(a)有机羧酸的酯;(b)醇;(c)醚;(d)胺;(e)碳酸的酯;(f)腈;(g)磷酰胺,(h)含磷酸和磷酸的酯以及(j)氯氧化磷。符合上式的络合物的非限制性实例包括:MgTiCl₅.2CH₃COOC₂H₅、Mg₃Ti₂Cl₁₂7CH₃COOC₂H₅、MgTiCl₅.6C₂H₅OH、MgTiCl₅.100CH₃OH、MgTiCl₅四氢呋喃、MgTi₂Cl₁₂7C₆H₅CN、MgTi₂Cl₁₂6C₆H₅COOC₂H₅、MgTiCl₆2CH₃COOC₂H₅、MgTiCl₆6C₅H₅N、MgTiCl₅(OCH₃)₂2CH₃COOC₂H₅、MgTiCl₅N(C₆H₅)₂3CH₃COOC₂H₅、MgTiBr₂Cl₄2(C₂H₅)₀、MnTiCl₅4C₂H₅OH、Mg₃V₂Cl₁₂.7CH₃COOC₂H₅、MgZrCl₆4四氢呋喃。其它催化剂可包括阳离子催化剂如AlCl₃和本领域中熟知的其它钴及铁催化剂。

[0087] 本文所披露的常规类型的过渡金属催化剂化合物可用以下所述的常规类型助催化剂中的一种或多种来活化。

[0088] 常规的助催化剂和其它组分

[0089] 用于以上常规类型的过渡金属催化剂化合物的常规类型的助催化剂化合物可由式M³M⁴_vX²_cR³_{b-c}表示,其中M³为元素周期表的第IA族、第IIA族、第IIB族和第IIIA族金属;M⁴为元素周期表的第IA族金属;v为0到1的数;每个X²为任何卤素;c为0到3的数;每个R³为单价烃基或氢;b为1到4的数;并且其中b-c至少为1。用于以上常规类型的过渡金属催化剂的其它常规类型的有机金属助催化剂化合物具有式M³R³_k,其中M³为第IA族、第IIA族、第IIB族或第IIIA族金属,如锂、钠、铍、钡、硼、铝、锌、镉以及镓;k等于1、2或3,其取决于M³的价数,其价数转而通常取决于M³所属的具体族数;并且每个R³可为任何单价烃基。

[0090] 可与上述常规类型的催化剂化合物一起使用的第IA族、第IIA族和第IIIA族的常规类型的有机金属助催化剂化合物的实例包括(但不限于)甲基锂、丁基锂、二己基汞、丁基镁、二乙基镉、苯甲基钾、二乙基锌、三正丁基铝、二异丁基乙基硼、二乙基镉、二正丁基锌以及三正戊基硼,并且确切地说,为烷基铝,如三己基铝、三乙基铝、三甲基铝以及三异丁基铝。其它常规类型的助催化剂化合物可包括第IIA族金属的单有机卤化物和氢化物和第IIA族金属的单或二有机卤化物和氢化物。此类常规类型的助催化剂化合物的非限制性实例可包括溴化二异丁基铝、二氯化异丁基硼、氯化甲基镁、氯化乙基铍、溴化乙基钙、氢化二异丁基铝、氢化甲基镉、氢化二乙基硼、氢化己基铍、氢化二丙基硼、氢化辛基镁、氢化丁基锌、氢化二氯硼、氢化二溴铝以及氢化溴镉。常规类型的有机金属助催化剂化合物对本领域技术人员而言为已知的并且这些化合物的更完整论述可见于美国专利第3,221,002号和第5,093,415号中。

[0091] 茂金属催化剂

[0092] 茂金属催化剂可包括“半夹心(half sandwich)”化合物(即,至少一个配体)和“全夹心(full sandwich)”化合物(即,至少两个配体),所述化合物具有一个或多个键结到至少一个第3族到第12族金属原子的C_p配体(环戊二烯基和与环戊二烯基等瓣的配体)和一个或多个键结到至少一个金属原子的离去基。下文中,这些化合物将被称作“茂金属”或“茂金属催化剂组分”。

[0093] 一种或多种茂金属催化剂组分可由式(I)表示:

[0094] Cp^ACp^BMX_n (I)

[0095] 如在整个说明书和权利要求书中所述,茂金属催化剂化合物的金属原子“M”可选

自由第3族到第12族原子和镧族原子组成的群组;选自由第4族、第5族以及第6族原子组成的群组;Ti、Zr、Hf原子或Zr。键结金属原子“M”的基团为使得除非另外指示,否则下文在式和结构中描述的化合物为中性的基团。Cp配体与金属原子M形成至少一个化学键以形成“茂金属催化剂化合物”。Cp配体与键结到催化剂化合物上的离去基的不同之处在于其对取代/夺取反应并非高度敏感。

[0096] M如上文所述;每个X化学键结到M;每个Cp基团化学键结到M;并且n为0或1到4的整数,或为1或2。

[0097] 由式(I)中的Cp^A和Cp^B表示的配体可为相同或不同环戊二烯基配体或与环戊二烯基等瓣的配体,其中的任一者或两者可含有杂原子并且其中的任一者或两者可由基团R取代。Cp^A和Cp^B可独立地选自由以下组成的群组:环戊二烯基、茛基、四氢茛基、芴基以及每个基团的经取代衍生物。

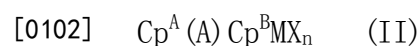
[0098] 独立地,式(I)的每个Cp^A和Cp^B可未经取代或经取代基R中的任一个或组合取代。如结构(I)中所用的取代基R的非限制性实例包括氢基、烃基、低级烃基、经取代烃基、杂烃基、烷基、低级烷基、经取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、经取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、经取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、经取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤化物、卤烷基、卤烯基、卤炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨甲酰基、烷基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基以及其组合。

[0099] 与式(i)相关的烷基取代基R的更特定非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苯甲基、苯基、甲基苯基以及叔丁基苯基等等,包括所有其异构体,例如叔丁基、异丙基等等。其它可能的基团包括经取代烷基和芳基,例如氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苯甲基和经烃基取代的有机类金属基团,包括三甲基甲硅烷基、三甲基甲锆烷基、甲基二乙基甲硅烷基等等;和经卤碳基取代的有机类金属基团,包括三(三氟甲基)甲硅烷基、甲基双(二氟甲基)甲硅烷基、溴甲基二甲基甲锆烷基等等;和二取代硼基,包括例如二甲基硼;以及二取代第15族基团,包括二甲胺、二甲基磷、二苯胺、甲基苯基磷,第16族基团,包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、二甲硫以及二乙硫。其它取代基R包括烯烃,例如(但不限于)烯系不饱和取代基,包括乙烯基封端的配体,例如3-丁烯基、2-丙烯基、5-己烯基等等。两个相邻的R基团,如果存在,可连接形成具有3个到30个原子的环结构,所述原子选自由以下组成的群组:碳、氮、氧、磷、硅、锆、铝、硼以及其组合。此外,取代基R基团,例如1-丁基可以与元素M形成键结缔合。

[0100] 式(I)中的每个X可独立地选自由以下组成的群组:任何离去基,例如卤素离子、氢化物、烃基、低级烃基、经取代烃基、杂烃基、烷基、低级烷基、经取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、经取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、经取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、经取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤化物、卤烷基、卤烯基、卤炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨甲酰基、烷基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基以及其组合。X还可为C₁到C₁₂烷基、C₂到C₁₂烯基、C₆到C₁₂芳基、

C₇到C₂₀烷基芳基、C₁到C₁₂烷氧基、C₆到C₁₆芳氧基、C₇到C₁₈烷基芳氧基、C₁到C₁₂氟烷基、C₆到C₁₂氟芳基和C₁到C₁₂含杂原子的烃,以及其经取代的衍生物。X还可选自氢化物、卤素离子、C₁到C₆烷基、C₂到C₆烯基、C₇到C₁₈烷基芳基、C₁到C₆烷氧基、C₆到C₁₄芳氧基、C₇到C₁₆烷基芳氧基、C₁到C₆烷基羧酸酯、C₁到C₆氟化烷基羧酸酯、C₆到C₁₂芳基羧酸酯、C₇到C₁₈烷基芳基羧酸酯、C₁到C₆氟烷基、C₂到C₆氟烯基以及C₇到C₁₈氟烷基芳基。X还可选自氢化物、氯化物、氟化物、甲基、苯基、苯氧基、苯甲酰氧基、甲苯磺酰基、氟甲基以及氟苯基。X可选自C₁到C₁₂烷基、C₂到C₁₂烯基、C₆到C₁₂芳基、C₇到C₂₀烷基芳基、经取代C₁到C₁₂烷基、经取代C₆到C₁₂芳基、经取代C₇到C₂₀烷基芳基和C₁到C₁₂含杂原子的烷基、C₁到C₁₂含杂原子的芳基以及C₁到C₁₂含杂原子的烷基芳基;氯化物、氟化物、C₁到C₆烷基、C₂到C₆烯基、C₇到C₁₈烷基芳基、卤化C₁到C₆烷基、卤化C₂到C₆烯基以及卤化C₇到C₁₈烷基芳基。X可选自氟化物、甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、氟甲基(单氟甲基、二氟甲基以及三氟甲基)以及氟苯基(单氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、四氟苯基以及五氟苯基)。

[0101] 茂金属催化剂化合物和/或组分可包括式(I)的那些,其中Cp^A和Cp^B通过至少一个桥连基(A)彼此桥连,以使得结构由式(II)表示:



[0103] 这些由式(II)表示的桥连化合物称为“桥连茂金属”。Cp^A、Cp^B、M、X以及n如以上关于式(I)所定义;并且其中每个Cp配体化学键结到M,并且(A)化学键结到每个Cp。桥连基(A)的非限制性实例包括二价烷基、二价低级烷基、二价经取代烷基、二价杂烷基、二价烯基、二价低级烯基、二价经取代烯基、二价杂烯基、二价炔基、二价低级炔基、二价经取代炔基、二价杂炔基、二价烷氧基、二价低级烷氧基、二价芳氧基、二价烷基硫基、二价低级烷基硫基、二价芳基硫基、二价芳基、二价经取代芳基、二价杂芳基、二价芳烷基、二价亚芳烷基、二价烷芳基、二价亚烷芳基、二价卤烷基、二价卤烯基、二价卤炔基、二价杂烷基、二价杂环、二价杂芳基、二价含杂原子的基团、二价烃基、二价低级烃基、二价经取代烃基、二价杂烃基、二价甲硅烷基、二价硼基、二价磷基、二价磷、二价氨基、二价胺、二价醚、二价硫醚。桥连基A的额外非限制性实例包括含有至少一个第13族到第16族原子(例如(但不限于)碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆以及锡原子以及其组合中的至少一个)的二价烃基;其中杂原子还可以是经取代以满足中性价数的C₁到C₁₂烷基或芳基。桥连基(A)还可含有如以上关于式(I)所定义的包括卤素基团和铁的取代基R。桥连基(A)的更特定非限制性实例由C₁到C₆亚烷基、经取代C₁到C₆亚烷基、氧、硫、R'₂C=、R'₂Si=、—Si(R')₂Si(R'')—、R'₂Ge=、R'P= (其中“=”表示两个化学键)表示,其中R'独立地选自由以下组成的群组:氢化物、烃基、经取代烃基、卤碳基、经取代卤碳基、经烃基取代的有机类金属、经卤碳基取代的有机类金属、二取代硼、二取代第15族原子、经取代第16族原子以及卤素基团;并且其中两个或更多个R'可以连接形成环或环系统。式(II)的桥连茂金属催化剂组分可具有两个或更多个桥连基(A)。

[0104] 桥连基(A)的其它非限制性实例包括亚甲基、亚乙基(ethylene/ethylidene)、亚丙基、亚异丙基、二苯亚甲基、1,2-二甲基亚乙基、1,2-二苯亚乙基、1,1,2,2-四甲基亚乙基、二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、甲基-乙基甲硅烷基、三氟甲基丁基甲硅烷基、双(三氟甲基)甲硅烷基、二(正丁基)甲硅烷基、二(正丙基)甲硅烷基、二(异丙基)甲硅烷基、二(正己基)甲硅烷基、二环己基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、环己基苯基甲硅烷基、叔丁基环己基甲硅烷基、二(叔丁基苯基)甲硅烷基、二(对甲苯基)甲硅烷基以及其中Si原子经Ge或C

原子置换的对应部分、二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、二甲基甲锗烷基以及二乙基甲锗烷基。

[0105] 桥连基(A)还可为环状,包含例如4到10个、5到7个环成员。环成员可以选自以上所提及的要素,或选自B、C、Si、Ge、N以及O中的一个或多个。可以作为桥连部分或桥连部分的一部分存在的环结构的非限制性实例是亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基以及其中一或两个碳原子经Si、Ge、N以及O(确切地说,Si和Ge)中的至少一个置换的相应环。环与Cp基团之间的键结排列可为顺式、反式或组合。

[0106] 环状桥连基(A)可以是饱和或不饱和的且/或携带一个或多个取代基和/或一个或多个其它环结构稠合。如果存在,一个或多个取代基可以选自由烃基(例如烷基,例如甲基)和卤素(例如F、Cl)组成的群组。可任选地与以上环状桥连部分稠合的一个或多个Cp基团可以是饱和或不饱和的并且选自由具有4到10个,更确切地说,5个、6个或7个环成员(选自由C、N、O以及S组成的群组)的那些基团,例如环戊基、环己基以及苯基组成的群组。此外,这些环结构可以自身稠合,例如在萘基的情况下。此外,这些(任选地稠合)环结构可以带有一个或多个取代基。这些取代基的说明性非限制性实例为烃基(尤其烷基)和卤素原子。

[0107] 式(I)和(II)的配体Cp^A和Cp^B可以彼此不同或彼此相同。

[0108] 茂金属催化剂组分可包括如描述于例如以引用的方式并入本文中的WO 93/08221中的单配体茂金属化合物(例如,单环戊二烯基催化剂组分)。

[0109] 至少一种茂金属催化剂组分可为由式(IV)表示的未桥连“半夹心”茂金属。

[0110] $Cp^A M Q_q X_n$ (IV)

[0111] 其中Cp^A如关于(I)中的Cp基团所定义并且为键结到M的配体;每个Q独立地键结到M;Q也键结到Cp^A;X为如(I)中所述的离去基;n在0到3的范围内,或为1或2;q在0到3的范围内,或为1或2。Cp^A可选自由以下组成的群组:环戊二烯基、茛基、四氢茛基、茛基、其经取代形式以及其组合。

[0112] 在式(IV)中,Q选自由以下组成的群组:ROO⁻、RO⁻、R(O)⁻、-NR⁻、-CR₂⁻、-S⁻、-NR₂、-CR₃、-SR、-SiR₃、-PR₂、-H以及经取代和未经取代的芳基,其中R选自由以下组成的群组:烃基、低级烃基、经取代烃基、杂烃基、烷基、低级烷基、经取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、经取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、经取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羧基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、经取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤化物、卤烷基、卤烯基、卤炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼基、磷基、膦、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨甲酰基、烷基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基以及其组合。R可选自C₁到C₆烷基、C₆到C₁₂芳基、C₁到C₆烷基胺、C₆到C₁₂烷基芳基胺、C₁到C₆烷氧基以及C₆到C₁₂芳氧基。Q的非限制性实例包括C₁到C₁₂氨基甲酸酯、C₁到C₁₂羧酸酯(例如,特戊酸酯)、C₂到C₂₀烯丙基以及C₂到C₂₀杂烯丙基部分。

[0113] 以另一方式描述,以上“半夹心”茂金属可以如式(II)中所述,例如例如US 6,069,213中所述:

[0114] $Cp^A M (Q_2 G Z) X_n$ 或 $T (Cp^A M (Q_2 G Z) X_n)_m$ (V)

[0115] 其中M、Cp^A、X以及n如上文所定义;

[0116] Q₂GZ形成多齿配体单元(例如,特戊酸酯),其中Q基团中的至少一个与M形成键,并

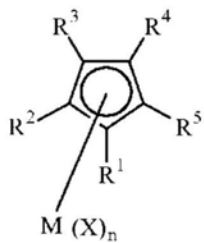
且经定义以使得每个Q独立地选自由-O-、-NR-、-CR₂-以及-S-组成的群组;G是碳或硅;并且Z选自由R、-OR、-NR₂、-CR₃、-SR、-SiR₃、-PR₂以及氢化物组成的群组,其条件是当Q是-NR-时,那么Z选自由-OR、-NR₂、-SR、-SiR₃、-PR₂组成的群组;并且其限制条件为通过Z满足Q的中性价数;并且其中每个R独立地选自由以下组成的群组:烷基、低级烷基、经取代烷基、杂烷基、烷基、低级烷基、经取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、经取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、经取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、经取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤化物、卤烷基、卤烯基、卤炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨甲酰基、烷基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基以及其组合。R可选自由以下组成的群组:C₁到C₁₀含杂原子的基团、C₁到C₁₀烷基、C₆到C₁₂芳基、C₆到C₁₂烷基芳基、C₁到C₁₀烷氧基以及C₆到C₁₂芳氧基;

[0117] n可为1或2;

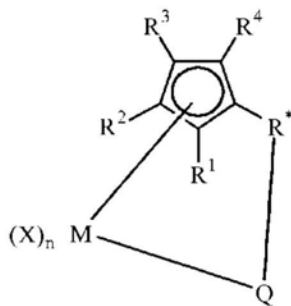
[0118] T为选自由C₁到C₁₀亚烷基、C₆到C₁₂亚芳基和C₁到C₁₀含杂原子的基团以及C₆到C₁₂杂环基团组成的群组的桥连基;其中每个T基团桥连相邻“Cp^AM(Q₂GZ)X_n”基团,并且化学键结到Cp^A基团;

[0119] m可为1到7的整数;或m可为2到6的整数。

[0120] 茂金属催化剂组分更确切地说可以描述于结构(VIa)、(VIb)、(VIc)、(VIId)、(VIE)以及(VIf)中:

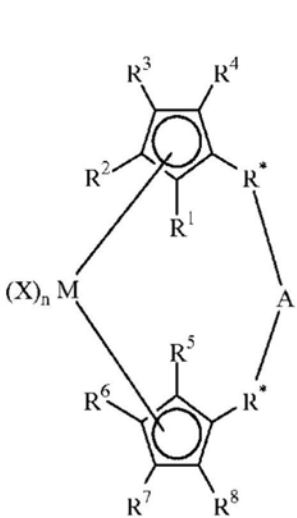


(VIa-i)

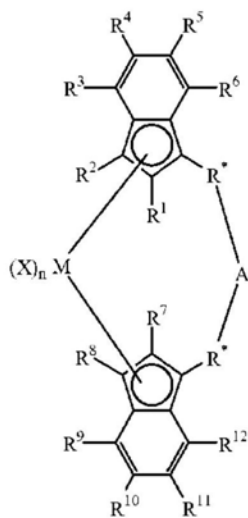


(VIa-ii)

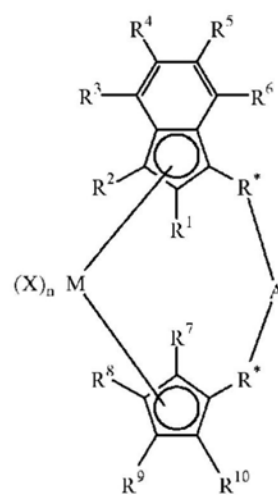
[0121]



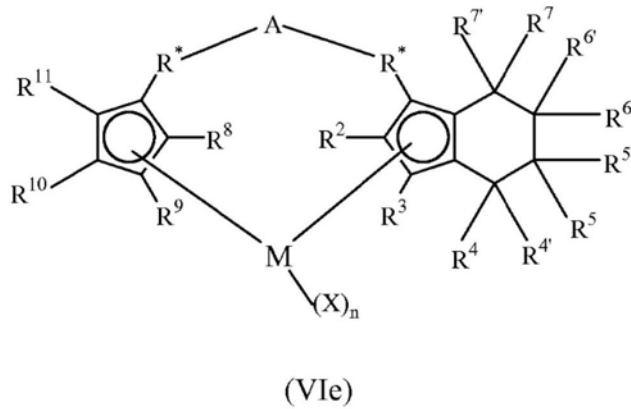
(VIb)



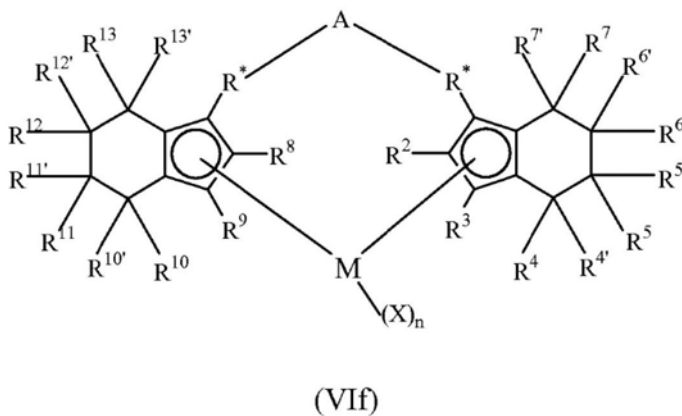
(VIc)



(VI d)



[0122]



[0123] 其中在结构(VIa)到(VIf)中,M选自第3族到第12族原子组成的群组,选自由第3族到第10族原子组成的群组,选自由第3族到第6族原子组成的群组,选自由第4族原子组成的群组,选自由Zr和Hf组成的群组或为Zr;其中(VIa)到(VIf)中的Q选自由以下组成的群组:烃基、低级烃基、经取代烃基、杂烃基、烷基、低级烷基、经取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、经取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、经取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羟基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、经取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤化物、卤烷基、卤烯基、卤炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基-氨基甲酰基和二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、亚烷基、芳基、亚芳基、烷氧基、芳氧基、胺、芳基胺(例如,吡啶基)、烷基胺、磷、烷基磷、经取代烷基、经取代芳基、经取代烷氧基、经取代芳氧基、经取代胺、经取代烷基胺、经取代磷、经取代烷基磷、氨基甲酸酯、杂烯丙基、羧酸酯(适合胺基甲酸酯和羧酸酯的非限制性实例包括三甲基乙酸酯、三甲基乙酸钠酯、乙酸甲酯、对甲基苯甲酸酯、苯甲酸酯、二乙基氨基甲酸酯以及二甲基氨基甲酸酯)、氟化烷基、氟化芳基以及氟化烷基羧酸酯;其中定义Q的饱和基团可包含1到20个碳原子;并且其中芳香族基团可包含5到20个碳原子;其中R*可选自二价烷基、二价低级烷基、经取代的二价烷基、二价杂烷基、二价烯基、二价低级烯基、经取代的二价烯基、二价杂烯基、二价炔基、二价低级炔基、经取代的二价炔基、二价杂炔基、二价烷氧基、二价低级烷氧基、二价芳氧基、二价烷基硫基、二价低级烷基硫基、二价芳基硫基、二价芳基、经取代的二价芳基、二价杂芳基、二价芳烷基、二价亚

芳烷基、二价烷芳基、二价亚烷芳基、二价卤烷基、二价卤烯基、二价卤炔基、二价杂烷基、二价杂环、二价杂芳基、二价含杂原子的基团、二价烃基、二价低级烃基、经取代的二价烃基、二价杂烃基、二价甲硅烷基、二价硼基、二价磷基、二价磷、二价氨基、二价胺、二价醚、二价硫醚。另外, R*可来自二价亚烃基和含杂原子的亚烃基的群组, 选自由亚烷基、经取代亚烷基和含杂原子的亚烃基组成的群组、选自由C₁到C₁₂亚烷基、C₁到C₁₂经取代亚烷基和C₁到C₁₂含杂原子的亚烃基组成的群组或选自由C₁到C₄亚烷基组成的群组。R*基团在结构(VI f)中可相同。

[0124] A如上文关于结构(II)中的(A)所述, 并且更确切地说, 选自由化学键, -O-, -S-, -SO₂-, -NR-, -SiR₂-, -GeR₂-, -SnR₂-, -R₂SiSiR₂-, RP-, C₁到C₁₂亚烷基、经取代的C₁到C₁₂亚烷基、二价C₄到C₁₂环烃以及经取代和未经取代的芳基组成的群组; 或选自由C₅到C₈环烃、-CH₂CH₂-, =CR₂以及-SiR₂组成的群组; 其中R选自由以下组成的群组: 烷基、环烷基、芳基、烷氧基、氟烷基以及含杂原子的烃; R选自由以下组成的群组: C₁到C₆烷基、经取代苯基、苯基以及C₁到C₆烷氧基; 或R选自由以下组成的群组: 甲氧基、甲基、苯氧基以及苯基; 或A可不存在, 在此情况下每个R*如关于R¹到R¹³所定义; 每个X如(I)中所述; n为0到4, 或1到3或1或2的整数; 并且R¹到R¹³独立地选自由以下组成的群组: 氢基、烃基、低级烃基、经取代烃基、杂烃基、烷基、低级烷基、经取代烷基、杂烷基、烯基、低级烯基、经取代烯基、杂烯基、炔基、低级炔基、经取代炔基、杂炔基、烷氧基、低级烷氧基、芳氧基、羧基、烷基硫基、低级烷基硫基、芳基硫基、硫氧基、芳基、经取代芳基、杂芳基、芳烷基、亚芳烷基、烷芳基、亚烷芳基、卤化物、卤烷基、卤烯基、卤炔基、杂烷基、杂环、杂芳基、含杂原子的基团、甲硅烷基、硼基、磷基、磷、氨基、胺、环烷基、酰基、芳酰基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨甲酰基、烷基-氨甲酰基和二烷基-氨甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基。到R¹³还可独立地选自C₁到C₁₂烷基、C₂到C₁₂烯基、C₆到C₁₂芳基、C₇到C₂₀烷基芳基、C₁到C₁₂烷氧基、C₁到C₁₂氟烷基、C₆到C₁₂氟芳基和C₁到C₁₂含杂原子的烃以及其经取代衍生物; 选自由以下组成的群组: 氢基、氟基、氯基、溴基、C₁到C₆烷基、C₂到C₆烯基、C₇到C₁₈烷基芳基、C₁到C₆氟烷基、C₂到C₆氟烯基、C₇到C₁₈氟烷基芳基; 或氢基、氟基、氯基、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、苯基、2,6-二甲基苯基以及4-叔丁基苯基; 其中相邻R基团可形成饱和、部分饱和或完全饱和的环。

[0125] 由(VI a)表示的茂金属催化剂组分的结构可呈现许多形式, 如披露于例如US 5,026,798、US 5,703,187以及US 5,747,406中, 包括二聚体或寡聚结构, 如披露于例如US 5,026,798和US 6,069,213中。

[0126] 对于在(VI d)中表示的茂金属, R₁和R₂形成可经取代的或不可经取代的共轭6元碳环系统。

[0127] 预期上述茂金属催化剂组分包括其结构的或光学或对映异构体(外消旋混合物)或者可为纯对映异构体。

[0128] 如本文所用, 具有外消旋和/或内消旋异构体的单一桥连不对称经取代的茂金属催化剂组分自身不构成至少两个不同桥连茂金属催化剂组分。

[0129] 在本文中也称作“茂金属催化剂组分”的“茂金属催化剂化合物”可包含上述特征的任意组合。

[0130] 茂金属化合物和催化剂在本领域中为已知的并且本文中可以利用任何一种或多

种。适合茂金属包括(但不限于)在上文所列举的美国专利中所披露和参考的所有茂金属以及在美国专利第7,179,876号、第7,169,864号、第7,157,531号、第7,129,302号、第6,995,109号、第6,958,306号、第6,884,748号、第6,689,847号、美国专利申请公开案第2007/0055028号以及公开的PCT申请第W0 97/22635号、第W0 00/699/22号、第W0 01/30860号、第W0 01/30861号、第W0 02/46246号、第W0 02/50088号、第W0 04/026921号以及第W0 06/019494号中所公开和参考的那些茂金属,所有专利全部以引用的方式并入本文中。适用于本文中的额外催化剂包括美国专利第6,309,997号、第6,265,338号、美国专利申请公开案第2006/019925号以及以下文章中所参考的那些催化剂:《化学评论》(Chem Rev) 2000,100,1253,雷斯科尼(Resconi);《化学评论》2003,103,283;《欧洲化学杂志》(Chem Eur.J.) 2006,12,7546三井(Mitsui);《分子催化杂志A》(J Mol Catal A) 2004,213,141;《高分子化学和物理学》(Macromol Chem Phys),2005,206,1847;以及美国化学会志(J Am Chem Soc) 2001,123,6847。

[0131] 含第15族元素的催化剂

[0132] 催化剂组合物可以包含如上所述的一种或茂金属催化剂和/或其它常规聚烯烃催化剂,以及如下所述的含有第15族原子的催化剂。

[0133] “含有第15族原子”的催化剂或“含第15族”的催化剂可以包括第3族到第12族金属原子的络合物,其中金属原子是2到8个配位原子,配位部分包括至少两个第15族原子,和至多四个第15族原子。含第15族的催化剂组分可为第4族金属的络合物并且来自一个到四个配体以使得第4族金属是至少2个配位,配位部分包括至少两个氮。代表性含第15族的化合物披露在例如W0 99/01460、EP A1 0 893 454、美国专利第5,318,935号、第5,889,128号、第6,333,389B2号以及第6,271,325B1号中。

[0134] 含第15族的催化剂组分可包括第4族亚胺基苯酚络合物、第4族双(酰胺)络合物和第4族吡啶基酰胺络合物,它们可在任意程度上活化烯烃的聚合。

[0135] 含第15族的催化剂组分可包括 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{苯基}))_2\text{MX}_2$ 和 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{苯基}))_2\text{MX}_2$,其中M为Zr或Hf,并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 到 C_5 烷基或烯基。

[0136] 含第15族的催化剂组分可包括双酰胺化合物,如 $[(2,3,4,5,6\text{Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ 。

[0137] 混合催化剂

[0138] 另外,上述一种类型的催化剂化合物可经如下所述的一种或多种活化剂或活化方法与另一类型的本文所述的催化剂化合物组合。

[0139] 进一步涵盖可与本文所述的茂金属催化剂化合物组合的其它催化剂。例如,参见美国专利第4,937,299号、第4,935,474号、第5,281,679号、第5,359,015号、第5,470,811号以及第5,719,241号。

[0140] 另外,一种或多种茂金属催化剂化合物或催化剂系统可与一种或多种常规类型的催化剂化合物或催化剂系统组合使用。混合催化剂和催化剂系统的非限制性实例描述在美国专利第4,159,965号、第4,325,837号、第4,701,432号、第5,124,418号、第5,077,255号、第5,183,867号、第5,391,660号、第5,395,810号、第5,691,264号、第5,723,399号和第5,767,031号以及1996年8月1日公开的PCT公开案W0 96/23010中。

[0141] 进一步涵盖可与一种或多种常规类型的助催化剂组合的两种或更多种常规类型的过渡金属催化剂。混合的常规类型过渡金属催化剂的非限制性实例描述在例如美国专利第4,154,701号、第4,210,559号、第4,263,422号、第4,672,096号、第4,918,038号、第5,198,400号、第5,237,025号、第5,408,015号以及第5,420,090号中。

[0142] 用于催化剂化合物的活化剂和活化方法

[0143] 活化剂在广义上定义为增加过渡金属化合物寡聚或聚合不饱和单体(如烯烃)的速率的任何试剂组合。可以足以允许配位或阳离子寡聚和/或聚合的任何方式活化催化剂化合物以用于寡聚和/或聚合催化。

[0144] 另外,活化剂可为路易斯碱(Lewis-base),例如二乙醚、二甲醚、乙醇或甲醇。可使用的其它活化剂包括WO 98/07515中描述的那些活化剂,如三(2,2',2''-九氟联苯)氟铝酸盐。

[0145] 可以使用活化剂的组合。举例而言,可以组合使用铝氧烷和离子化活化剂,参见例如EP-B1 0 573 120、WO 94/07928和WO 95/14044以及美国专利第5,153,157号和第5,453,410号。WO 98/09996描述用高氯酸盐、高碘酸盐以及碘酸盐(包括其水合物)活化茂金属催化剂化合物。WO 98/30602和WO 98/30603描述使用(2,2'-双苯基-二三甲基硅酸)锂·4THF作为茂金属催化剂化合物的活化剂。WO 99/18135描述使用有机硼-铝活化剂。EP-B1-0 781 299描述使用甲硅烷基鎓(silylium)盐与非配位相容阴离子的组合。WO 2007/024773提出使用可以包含经化学处理的固体氧化物、粘土矿物、硅酸盐矿物或其任何组合的活化剂-载体。此外,还涵盖如使用辐射(参见EP-B1-0 615 981)、电化学氧化等的活化方法作为实现使中性茂金属催化剂化合物或前驱体变为能够聚合烯烃的茂金属阳离子的目的的活化方法。其它活化剂或活化茂金属催化剂化合物的方法描述在例如美国专利第5,849,852号、第5,859,653号和第5,869,723号以及PCT WO 98/32775中。

[0146] 铝氧烷还可用作催化剂组合物中的活化剂。铝氧烷一般为含有--Al(R)--O--子单元的寡聚化合物,其中R为烷基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷以及异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性烷基铝氧烷适用作催化剂活化剂,尤其当可夺取配体为卤化物时。还可以使用不同铝氧烷和改性铝氧烷的混合物。关于进一步描述,参见美国专利第4,665,208号、第4,952,540号、第5,041,584号、第5,091,352号、第5,206,199号、第5,204,419号、第4,874,734号、第4,924,018号、第4,908,463号、第4,968,827号、第5,329,032号、第5,248,801号、第5,235,081号、第5,157,137号、第5,103,031号和EP 0 561 476 A1、EP 0 279 586 B1、EP 0 516 476 A、EP 0 594 218 A1以及WO 94/10180。

[0147] 可以通过对应三烷基铝化合物的水解产生铝氧烷。可以通过三甲基铝和高级三烷基铝(例如三异丁基铝)的水解产生MMAO。MMAO一般更可溶于脂肪族溶剂中并且在储存期间更稳定。存在多种制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法,其非限制性实例描述在例如美国专利第4,665,208号、第4,952,540号、第5,091,352号、第5,206,199号、第5,204,419号、第4,874,734号、第4,924,018号、第4,908,463号、第4,968,827号、第5,308,815号、第5,329,032号、第5,248,801号、第5,235,081号、第5,157,137号、第5,103,031号、第5,391,793号、第5,391,529号、第5,693,838号、第5,731,253号、第5,731,451号、第5,744,656号、第5,847,177号、第5,854,166号、第5,856,256号以及第5,939,346号和欧洲公开案EP-A-0 561 476、EP-

B1-0 279 586、EP-A-0 594-218和EP-B1-0 586 665、WO 94/10180以及WO 99/15534中。可使用视觉上澄清的甲基铝氧烷。可以过滤混浊或胶凝铝氧烷以产生澄清溶液或可以从混浊溶液中倾析出澄清铝氧烷。另一种铝氧烷为改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂3A型(可以商标名改性甲基铝氧烷3A型(Modified Methylalumoxane type 3A)购自阿克苏化学公司(Akzo Chemicals, Inc.),其披露在美国专利第5,041,584号中)。

[0148] 还可使用离子化或化学计量活化剂(中性或离子的),例如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三全氟苯基硼类金属前驱体或三全氟萘基硼类金属前驱体、多卤化杂硼烷负离子(参见例如,WO 98/43983)、硼酸(参见例如,美国专利第5,942,459号)或其组合。中性或离子活化剂可单独或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂组合使用。

[0149] 中性化学计量活化剂的实例可以包括经三取代的硼、碲、铝、镓以及铟或其混合物。三个取代基可以各自独立地选自由烷基、烯基、卤素、经取代烷基、芳基、芳基卤化物、烷氧基以及卤化物组成的群组。三个取代基可以独立地选自以下群组:卤素、单环或多环(包括经卤基取代的)芳基、烷基和烯基化合物及其混合物;或具有1到20个碳原子的烯基、具有1到20个碳原子的烷基、具有1到20个碳原子的烷氧基以及具有3到20个碳原子的芳基(包括经取代芳基)。或者,三个基团为具有1到4个碳基团的烷基、苯基、萘基或其混合物。三个基团可为卤化的,例如氟化芳基。在其它说明性实例中,中性化学计量活化剂为三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

[0150] 离子化学计量活化剂化合物可以含有活性质子,或与离子化化合物的其余离子缔合,但不配位,或仅松散地配位的一些其它阳离子。所述化合物等等描述于例如欧洲公开案EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003以及EP-A-0 277 004和美国专利第5,153,157号、第5,198,401号、第5,066,741号、第5,206,197号、第5,241,025号、第5,384,299号以及第5,502,124号中。

[0151] 载体

[0152] 可以使用本领域中熟知或如下文所述的载体方法之一将上述催化剂化合物与一种或多种载体组合。举例来说,在催化剂中化合物可以负载形式(例如沉积在载体上、与载体接触、并入在载体内、吸附或吸收在载体中或载体上)使用。

[0153] 如本文所用,术语“载体”是指包含第2族、第3族、第4族、第5族、第13族以及第14族氧化物和氯化物的化合物。适合载体包括例如二氧化硅、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱石、页硅酸盐、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-铬、二氧化硅-二氧化钛、氯化镁、石墨、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱石、页硅酸盐等等。

[0154] 载体可具有在约0.1 μm 到约500 μm 、或约1 μm 到约200 μm 、或约1 μm 到约50 μm 、或约5 μm 到约50 μm 范围内的平均粒径。

[0155] 载体的平均孔径可以在约10 \AA 到约1000 \AA ,或约50 \AA 到约500 \AA ,或75 \AA 到约350 \AA 范围内。

[0156] 载体的表面积可以在约10 m^2/g 到约700 m^2/g ,或约50 m^2/g 到约500 m^2/g ,或约100 m^2/g 到约400 m^2/g 范围内。

[0157] 载体的孔隙体积可以在约0.1 cc/g 到约4.0 cc/g ,或约0.5 cc/g 到约3.5 cc/g ,或约0.8 cc/g 到约3.0 cc/g 范围内。

[0158] 载体(例如无机氧化物)的表面积可以在约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 范围内,孔隙体积在约 $0.1\text{cc}/\text{g}$ 到约 $4.0\text{cc}/\text{g}$ 范围内,并且平均粒径在约 $1\mu\text{m}$ 到约 $500\mu\text{m}$ 范围内。或者,载体的表面积可以在约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 范围内,孔隙体积为约 $0.5\text{cc}/\text{g}$ 到约 $3.5\text{cc}/\text{g}$,并且平均粒径为约 $10\mu\text{m}$ 到约 $200\mu\text{m}$ 。载体的表面积可以在约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 范围内,孔隙体积为约 $0.8\text{cc}/\text{g}$ 到约 $3.0\text{cc}/\text{g}$,并且平均粒径为约 $5\mu\text{m}$ 到约 $100\mu\text{m}$ 。

[0159] 催化剂化合物可以与活化剂一起负载在相同或单独载体上,或活化剂可以未负载的形式使用,或可以沉积在与负载型催化剂化合物不同的载体上。

[0160] 本领域中存在用于负载聚合催化剂化合物的各种其它方法。例如,催化剂化合物可以含有聚合物结合配体,如例如美国专利第5,473,202号和第5,770,755号中所描述;催化剂可以喷雾干燥,如例如美国专利第5,648,310号中所描述;与催化剂一起使用的载体可以经官能化,如欧洲公开EP-A-0 802 203中所描述;或选择至少一个取代基或离去基,如美国专利第5,688,880号中所描述。

[0161] 催化剂组合物

[0162] 本文中所披露的催化剂组合物可包含至少一种负载型聚合催化剂,其中负载型聚合催化剂被至少一种脂肪胺改性,或被至少一种脂肪胺处理,或与至少一种脂肪胺接触,且其中所述脂肪胺基本上不含颗粒无机材料。当在此上下文中使用术语「基本上不含」时,其意指脂肪胺包含小于2重量%、或小于1重量%、或小于0.5重量%或0重量%的颗粒无机材料。

[0163] 至少一种脂肪胺可基本上不含颗粒无机氧化物。举例而言,脂肪胺可基本上不含颗粒二氧化硅或颗粒氧化铝。脂肪胺可包含小于2重量%、或小于1重量%、或小于0.5重量%或0重量%的颗粒无机氧化物或颗粒二氧化硅或颗粒氧化铝。

[0164] 催化剂组合物可呈基本上干燥的固体形式或可呈适合液体媒剂中的浆液形式。

[0165] 当催化剂组合物呈基本上干燥的固体形式时,至少一种脂肪胺在催化剂组合物中可以按催化剂组合物的总重量计至多约20重量%、或至多约10重量%、或至多5重量%、或至多2重量%或至多1重量%的量存在。

[0166] 如本文所用,脂肪胺可以是可由天然来源、脂肪以及油制备的脂肪酸、烯烃或醇的氮衍生物,或石油化学原料。市售脂肪胺可由碳链的混合物或约 C_8 到约 C_{40} 的特定链长组成。

[0167] 如本文所用,至少一种脂肪胺可由下式表示:

[0168] $(\text{R}_1)_x\text{N}(\text{R}_2\text{OH})_y$

[0169] 其中

[0170] R_1 为具有8到40个碳原子的烃基;

[0171] R_2 为具有1到8个碳原子的二价亚烃基;

[0172] 以及

[0173] x 的值为1或2并且 $x+y=3$ 。

[0174] R_1 可为具有14到26个碳原子的烃基,并且 R_2 可为亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或异亚丙基。 R_1 可为具有14到26个碳原子的烃基并且 R_2 可为乙基。脂肪胺的非限制性实例为十八基双(2-羟乙基)胺。

[0175] 负载型聚合催化剂可包含载体、活化剂以及一种或多种包含钛、锆或铪原子的催化剂化合物。所述催化剂化合物可包含:

- [0176] (五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,
[0177] (四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,
[0178] (四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基) MX_2 ,
[0179] Me_2Si (茛基) $_2\text{MX}_2$,
[0180] Me_2Si (四氢茛基) $_2\text{MX}_2$,
[0181] (正丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0182] (正丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0183] (1-甲基,3-丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0184] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{苯基}))_2\text{MX}_2$,
[0185] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{苯基}))_2\text{MX}_2$,
[0186] (丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基) MX_2 ,
[0187] (丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0188] (丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,以及其混合物,
[0189] 其中M为Zr或Hf,并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 到 C_5 烷基或烯基。

[0190] 负载型聚合催化剂可包含两种或更多种包含钛、锆或钪原子的催化剂化合物。两种或更多种催化剂化合物可包含一种或多种茂金属化合物以及一种或多种含有第15族金属的化合物。茂金属化合物可包含:

- [0191] (五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,
[0192] (四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,
[0193] (四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基) MX_2 ,
[0194] Me_2Si (茛基) $_2\text{MX}_2$,
[0195] Me_2Si (四氢茛基) $_2\text{MX}_2$,
[0196] (正丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0197] (正丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0198] (1-甲基,3-丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0199] (丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基) MX_2 ,
[0200] (丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
[0201] (丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,以及其混合物,
[0202] 其中M为Zr或Hf,并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 到 C_5 烷基或烯基。

[0203] 含有第15族金属的化合物可包含:

- [0204] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{苯基}))_2\text{MX}_2$ 或
[0205] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{苯基}))_2\text{MX}_2$,其中M为Zr或Hf,并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 到 C_5 烷基或烯基。

[0206] 负载型聚合催化剂可包含两种催化剂化合物,其选自:

- [0207] (五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,
[0208] (四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ,
[0209] (四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基) MX_2 ,

- [0210] Me_2Si (茛基) $_2\text{MX}_2$,
- [0211] Me_2Si (四氢茛基) $_2\text{MX}_2$,
- [0212] (正丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
- [0213] (正丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
- [0214] (1-甲基,3-丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,
- [0215] (丙基环戊二烯基) (四甲基环戊二烯基) MX_2 ,
- [0216] (丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$ 或
- [0217] (丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$,以及
- [0218] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{苯基}))_2\text{MX}_2$ 或
- [0219] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{苯基}))_2\text{MX}_2$,
- [0220] 其中M为Zr或Hf,并且X选自由以下组成的群组:F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及C1到C5烷基或烯基。
- [0221] 催化剂组合物还可呈至少一种液体媒剂中的浆液形式。液体媒剂的非限制性实例包括矿物油、芳香族烃或脂肪族烃。
- [0222] 催化剂组合物可呈一种或多种液体媒剂中的浆液形式,所述液体媒剂按浆液的总重量计,呈约1重量%到约60重量%。催化剂组合物可存在于按浆液的总重量计,优选呈大于或等于约1%、或2%、或4%、或6%、或10%、或15%、或20%、或25%、或30%、或40%、或50%的浆液中。
- [0223] 当存在液体媒剂时,催化剂组合物可包含按包括液体媒剂的催化剂组合物的总重量计,呈大于或等于约0.01重量%、或0.05重量%、或0.1重量%、或0.2重量%、或0.5重量%、或1重量%、或2重量%、或3重量%、或4重量%、或5重量%、或6重量%、或7重量%、或8重量%、或10重量%的量的至少一种脂肪胺。
- [0224] 制备催化剂组合物的方法
- [0225] 制造催化剂组合物的方法可涉及使一种或多种负载型催化剂与至少一种基本上不含颗粒无机材料的脂肪胺接触。接触还可以指的是组合、掺合、混合、改性等等。接触可在适合的液体媒剂存在或不存在下进行。
- [0226] 负载型催化剂可呈基本上干燥和/或自由流动形式或可呈适合的液体媒剂中的浆液形式。
- [0227] 至少一种脂肪胺可呈干燥形式或在与一种或多种负载型催化剂接触之前在适合的液体媒剂中溶解或制成浆液。浆液可以是脂肪胺在液体媒剂中的悬浮液或分散液或乳液。
- [0228] 可以在液体存在下组合负载型催化剂和脂肪胺,举例而言,液体可以是矿物油、甲苯、己烷、异丁烷或其混合物。在一种方法中,脂肪胺可以溶解于适合的液体,例如芳香族烃中,且随后可与已在适合液体中制成浆液的负载型催化剂组合。适合液体可以是芳香族烃,例如甲苯。
- [0229] 所述方法可包含以下步骤:
- [0230] 在至少一种液体媒剂中使至少一种负载型催化剂与至少一种脂肪胺接触以便在所述液体媒剂中形成催化剂组合物的浆液。
- [0231] 所述方法还可包含以下步骤:

[0232] a) 将至少一种负载型催化剂与液体媒剂组合以形成浆液;并且

[0233] b) 将至少一种脂肪胺与(a)中所形成的浆液组合以便形成催化剂组合物在所述液体媒剂中的浆液。

[0234] 所述方法还可包含以下步骤:

[0235] a) 将至少一种脂肪胺与液体媒剂组合;并且

[0236] b) 将至少一种负载型催化剂与a)中所形成的混合物组合以便形成催化剂组合物在所述液体媒剂中的浆液。

[0237] 在另一方法中,负载型催化剂可以是基本上得到干燥的、预先形成的、基本上干燥和/或自由流动的。预先形成的负载型催化剂可以与至少一种脂肪胺接触。脂肪胺可以处于溶液或浆液中或呈干燥状态。当脂肪胺处于干燥状态下时,可以在氮气氛围下在旋转混合器(所述混合器最优选地为翻转混合器)中或在流体化床混合工艺中使脂肪胺与负载型催化剂接触,其中负载型催化剂和脂肪胺呈固态,亦即其基本上均呈干燥状态(a dry/dried state)。

[0238] 用于组合固体负载型催化剂和脂肪胺的混合装置的非限制性实例包括带式掺合器、静态混合器、双锥掺合器、鼓式转筒、鼓式滚筒、脱水器、流体化床、螺旋混合器以及锥形螺杆混合器。

[0239] 脂肪胺与负载型催化剂接触持续一段时间以使得相当大部分的负载型催化剂与脂肪胺紧密混合和/或基本上接触。

[0240] 脂肪胺与负载型催化剂的接触时间可以取决于以下条件中的一个或多个而变化:温度和压力、混合设备的类型、待组合组分的量以及甚至将聚合催化剂/脂肪胺组合引入反应器中的机制。

[0241] 负载型催化剂可与脂肪胺接触持续一秒到约24小时、或约1分钟到约12小时、或约1分钟到约5小时、或约2分钟到约2小时的时间段。

[0242] 至少一种负载型催化剂和至少一种脂肪胺可喷雾干燥或喷雾凝结。所得喷雾干燥的粉末可随后在适合的液体媒剂中制成浆液。技术人员将熟悉本领域中已知的各种喷雾干燥技术。

[0243] 在与一种或多种负载型催化剂接触之前,可加热脂肪胺以便提供自由流动的液体。融化脂肪胺所需的温度将取决于其熔点。温度可大于20°C、或30°C、或40°C、或50°C、或60°C、或70°C、或80°C、或90°C、或100°C、或110°C、或120°C、或130°C。

[0244] 在与一种或多种负载型催化剂接触之前,可对脂肪胺进行干燥,即,经历降低水分含量的工艺。干燥温度可大于20°C、或30°C、或40°C、或50°C、或60°C、或70°C、或80°C、或90°C、或100°C、或110°C、或120°C、或130°C。

[0245] 可以在高温下进行一种或多种负载型催化剂与脂肪胺的接触。接触温度可大于20°C、或30°C、或40°C、或50°C、或60°C、或70°C、或80°C、或90°C、或100°C、或110°C、或120°C、或130°C。

[0246] 可以在惰性气体氛围,例如氮气下进行负载型催化剂与脂肪胺的接触。还可在烯烃、溶剂、氢气等的存在下进行聚合催化剂与脂肪胺的组合。

[0247] 可以干燥催化剂组合物来移除残余溶剂。催化剂组合物可在高温下干燥,例如在大于20°C、或30°C、或40°C、或50°C、或60°C、或70°C、或80°C、或90°C、或100°C、或110°C、或

120℃、或130℃下。干燥温度可小于90℃、或80℃、或70℃、或60℃、或50℃、或40℃。

[0248] 干燥催化剂组合物还可在真空条件下进行。或者或另外，可以通过对固体或浆液进行氮气吹扫或喷射来促进干燥。

[0249] 本领域技术人员认识到，根据所用催化剂系统和脂肪胺，将需要某些温度和压力条件以防止例如催化剂系统丧失活性。

[0250] 额外连续性添加剂/助剂

[0251] 还可需要使用一种或多种额外连续性添加剂以例如有助于调节聚合反应器中的静电水平。连续性添加剂可以用作催化剂组合物的一部分或独立于催化剂组合物直接引入到反应器中。连续性添加剂可以负载在本文所述的负载型催化剂组合物的无机氧化物上。

[0252] 连续性添加剂的非限制性实例包括酰胺-烃或乙氧基化酰胺类化合物，例如在W0 96/11961中描述为“表面改性剂”；羧酸酯化合物，如芳基-羧酸酯和长链烃羧酸酯，以及脂肪酸-金属络合物；醇、醚、硫酸酯化合物、金属氧化物以及本领域中已知的其它化合物。连续性添加剂的一些特定实施例包括1,2-二醚有机化合物、氧化镁、ARMOSTAT 310、ATMER 163、ATMER AS-990以及其它甘油酯、乙氧基化胺（例如，N,N-双(2-羟乙基)十八基胺）、烷基磺酸酯以及烷氧基化脂肪酸酯；STADIS 450和425、KEROSTAT CE 4009和KEROSTAT CE 5009、N-油烯基邻氨基苯甲酸铬盐、梅达伦酸(Medialan acid)和二-叔丁基苯酚的钙盐；POLYFLO 130、TOLAD 511(烯炔-丙烯腈共聚物和聚合多元胺)、EDENOL D32、硬脂酸铝、脱水山梨糖醇-单油酸酯、单硬脂酸甘油酯、甲基苯甲酸甲酯、顺丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二甲酯、三乙胺、3,3-二苯基-3-(咪唑-1-基)-丙炔，等等。

[0253] 任何前述额外连续性添加剂可以单独或以组合形式用作额外连续性添加剂。

[0254] 适用于本文所披露的实施例中的其它额外连续性添加剂为本领域的普通技术人员所熟知的。不管使用哪些额外连续性添加剂，在选择适当额外连续性添加剂中应小心以避免将毒物引入到反应器中。另外，在所选实施例中，应使用使静电荷落入到所需范围内所必需的最小量的额外连续性添加剂。

[0255] 额外连续性添加剂可以两种或更多种以上所列的额外连续性添加剂的组合添加到反应器中。额外连续性添加剂可以溶液或浆液（例如含矿物油的浆液）形式添加到反应器中，并且可以单独进料流形式添加到反应器中或可在添加到反应器中之前与其它进料组合。举例来说，可以在将组合的催化剂-静电控制剂混合物进给到反应器中之前使额外连续性添加剂与催化剂或催化剂浆液组合。

[0256] 按聚合物生产率计，额外连续性添加剂可以约0.05ppmw到约200ppmw、或约2ppmw到约100ppmw、或约2ppmw到约50ppmw范围内的量添加到反应器中。以聚合物生产率计，额外连续性添加剂还可以约2ppmw或更大的量添加到反应器中。

[0257] 使用催化剂组合物的方法

[0258] 本领域技术人员认识到根据所用烯炔聚合组合物，将需要某些温度和压力条件以防止例如催化剂系统丧失活性。

[0259] 如上文所披露的催化剂组合物可以直接引入到聚合反应器中。催化剂可以呈适合液体媒剂中的浆液形式或可以呈干燥粉末形式。

[0260] 应了解，准确的引入方法可取决于以下条件中的一个或多个而变化：温度和压力、混合设备的类型以及待组合组分的量。

[0261] 聚合工艺

[0262] 聚合工艺可以包括溶液、气相、浆液相以及高压工艺或其组合。在说明性实施例中,提供一种或多种烯烃(其中的至少一种是乙烯或丙烯)的气相或浆液相聚合。任选地,反应器为气相流体化床聚合反应器。

[0263] 如上文所述的催化剂组合物适用于广泛温度和压力范围内的任何预聚合和/或聚合工艺。温度可在-60℃到约280℃、50℃到约200℃、60℃到120℃、70℃到100℃或80℃到95℃范围内。

[0264] 本发明的工艺可针对具有2到30个碳原子,优选地2到12个碳原子,并且更优选地2到8个碳原子的一种或多种烯烃单体的溶液、高压、浆液或气相聚合工艺。所述工艺尤其非常适合于两种或更多种烯烃或共聚单体,例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等的聚合。

[0265] 可用于本发明工艺中的其它烯烃包括烯系不饱和单体、具有4到18个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环烯烃。可用的单体可包括(但不限于)降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、经烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯以及环戊烯。在本发明工艺的说明性实施例中,制造乙烯共聚物,其中具有至少一个具有4到15个碳原子,优选地4到12个碳原子,并且最优选地4到8个碳原子的 α -烯烃的共聚单体与乙烯在气相工艺中聚合。在本发明工艺的另一实施例中,乙烯或丙烯与至少两种不同共聚单体(任选地,其中之一可为二烯)聚合以形成三元共聚物。

[0266] 本发明工艺涉及聚合工艺,尤其气相或浆液相工艺,其用于使丙烯单独或与一种或多种包括乙烯的其它单体和/或具有4到12个碳原子的其它烯烃聚合。聚合工艺可包含在聚合条件下在反应器中使乙烯和任选地 α -烯烃与如上文所述的催化剂组合物中的一种或多种接触以产生乙烯聚合物或共聚物。

[0267] 适合的气相聚合方法描述在例如美国专利第4,543,399号、第4,588,790号、第5,028,670号、第5,317,036号、第5,352,749号、第5,405,922号、第5,436,304号、第5,453,471号、第5,462,999号、第5,616,661号、第5,668,228号、第5,627,242号、第5,665,818号以及第5,677,375号和欧洲公开案EP-A-0 794 200、EP-A-0 802 202、EP-A2 0 891 990以及EP-B-634 421中。

[0268] 浆液聚合工艺一般使用在约1个大气压到约50个大气压和甚至更高范围内的压力,和在0℃到约120℃范围内的温度。在浆液聚合中,在添加乙烯和共聚单体和通常氢气以及催化剂的液体聚合稀释介质中形成固体、颗粒聚合物的悬浮液。间歇或连续从反应器移出包括稀释剂的悬浮液,其中挥发性组分与聚合物分离并且任选地在蒸馏之后再循环到反应器中。用于聚合介质中的液体稀释剂通常为具有3到7个碳原子的烷烃,优选地支链烷烃。所采用的介质在聚合条件下应是液体,并且相对惰性。当使用丙烷介质时,工艺必须在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。优选地,使用己烷或异丁烷介质。

[0269] 优选的聚合工艺称为粒子形式聚合,或浆液方法,其中温度保持在聚合物变成溶液的温度以下。此类技术在本领域中是熟知的,并且描述在例如美国专利第3,248,179号中。其它浆液工艺包括使用环管反应器的那些工艺和使用多个串联、平行或其组合的搅拌反应器的那些工艺。浆液工艺的非限制性实例包括连续环管或搅拌槽工艺。此外,浆液工艺的其它实例描述于美国专利第4,613,484号中。溶液工艺的实例描述在美国专利第4,271,

060号、第5,001,205号、第5,236,998号以及第5,589,555号中。

[0270] 实例

[0271] 应理解,虽然已结合其特定实施例描述本发明,但是前述描述旨在说明并且不限制本发明的范围。其它方面、优点以及修改对于本发明所属的本领域技术人员来说将是显而易见的。因此,阐述以下实例以便向本领域的技术人员提供对如何制备和使用所披露组合物的完全披露和描述,并且以下实例并不旨在限制本发明的范围。

[0272] 催化剂组合物

[0273] 催化剂C-1(比较):在氮气手套箱中,将8ml甲苯和6.18g的30wt%MAO的甲苯溶液(雅保公司(Albemarle Corporation),Baton Rouge,La.)组合,之后加0.136g二氯化双(1,3-甲基-正丁基环戊二烯基)锆,并且在环境温度下将混合物搅拌15分钟。随后添加预先在600°C下脱水的5g Davison 948二氧化硅并且在环境温度下搅拌浆液30分钟。将0.036g AS990(90wt%乙氧基化硬脂基胺和10%由美国Univation Technologies LLC制造的syloid二氧化硅)在2.0ml甲苯中制成的浆液添加到混合物中并且搅拌5分钟。随后在70°C下氮气吹扫组合物而将其干燥成自由流动固体。

[0274] 催化剂A(本发明):在氮气手套箱中,将8ml甲苯和6.18g的30wt%MAO的甲苯溶液(雅保公司(Albemarle Corporation),Baton Rouge,La.)组合,之后加0.136g二氯化双(1,3-甲基-正丁基环戊二烯基)锆,并且在环境温度下将混合物搅拌15分钟。随后添加预先在600°C下脱水的5g Davison 948二氧化硅并且在环境温度下搅拌浆液30分钟。将预溶解在2.0ml甲苯中的0.032g Varonic S202(乙氧基化硬脂基胺,由赢创戈特斯密特公司(Evonik Goldschmidt Corporation)制造)添加到混合物中并且搅拌5分钟。随后在70°C下氮气吹扫组合物而将其干燥成自由流动固体。

[0275] 催化剂C-2(比较):在氮气手套箱中,将8ml甲苯和6.18g的30wt%MAO的甲苯溶液组合,之后加0.123g二氯化二甲基甲硅烷基双(四氢茛基)锆,并且在环境温度下将混合物搅拌15分钟。随后添加预先在600°C下脱水的5g PQ ES70二氧化硅并且在环境温度下搅拌浆液30分钟。将AS990(0.144g)在2.0ml甲苯中制成的浆液添加到混合物中并且搅拌5分钟。随后在70°C下氮气吹扫组合物而将其干燥成自由流动固体。

[0276] 催化剂B(本发明):在氮气手套箱中,将8ml甲苯和6.18g的30wt%MAO的甲苯溶液组合,之后加0.123g二氯化二甲基甲硅烷基双(四氢茛基)锆,并且在环境温度下将混合物搅拌15分钟。添加预先在600°C下脱水的5g PQ ES70二氧化硅并且在环境温度下搅拌浆液30分钟。将预溶解在2.0ml甲苯中的Varonic S202(0.130g)添加到混合物中并且搅拌5分钟。随后在70°C下氮气吹扫组合物而将其干燥成自由流动固体。

[0277] 以与组合物A和C-1相同的方式分别制备催化剂组合物D和C-3,不同之处在于使用二氯化双(正丙基-环戊二烯基)锆代替二氯化双(1,3-甲基-正丁基环戊二烯基)锆。

[0278] 实验室聚合

[0279] 在氮气吹扫下向2升高压釜反应器中装入0.20mmol三异丁基铝(TIBAL)的己烷溶液,之后加1-己烯共聚单体(20ml催化剂B和催化剂C-2,或60ml催化剂A、D、C-1以及C-3)以及800ml异丁烷稀释剂。将反应器的内含物加热到80°C,之后,同时将100mg催化剂组合物和3mg二硬脂酸铝以及乙烯引入到反应器中以构成325磅/平方英寸的总反应器压力。反应器温度维持在85°C下,并且使聚合进行40分钟。40分钟之后冷却反应器,排出乙烯和异丁烷并

且干燥并且称重聚合物以获得产率。结果概述于表1中。

催化剂组合物	载体	脂肪胺	生产率 gPE/gCat/h
C1	D948-600C	AS-990	5,250
C1	D948-600C	AS-990	4,869
A	D948-600C	Varonic S202	4,575
A	D948-600C	Varonic S202	4,713
C2	ES70-600C	AS-990	4,071
B	ES70-600C	Varonic S202	3,884
C3	D948-600C	AS-990	10,330
D	D948-600C	Varonic S202	10,485

[0281] 结果说明催化剂生产率并未受到脂肪胺的来源的影响。

[0282] 连续中试设备聚合

[0283] 在内径为0.6米并且床高为4.4米的连续中试规模气相流体化床反应器中测试与A、B、C-1以及C-2相似的组合物的负载型催化剂。流体化床由聚合物颗粒组成,并且将乙烯和氢气的气态进料流与液体1-己烯一起在反应器床下方引入再循环气体管线中。控制乙烯、氢气和1-己烯的个别流动速率以维持固定组成目标。控制乙烯浓度以维持恒定乙烯分压。控制氢气以维持恒定氢气与乙烯摩尔比。通过线上气相色谱测量所有气体的浓度以确保再循环气流中的相对恒定组成。通过使补充进料和再循环气体连续流动通过反应区来将生长中聚合物粒子的反应床维持在流体化状态下。使用约0.7米/秒的表观气速来实现这一目的。在2200kPa的总压力下操作反应器。通过以与粒状产物形成速率相等的速率抽取流体化床的一部分来将所述床维持在恒定高度。聚合物生产速率在60-70千克/小时范围内。通过一系列阀门将产物半连续地移出到固定体积的腔室中。净化这种产物以去除夹带的烃,并且用较小的潮湿氮气流处理以使任何痕量的残余催化剂钝化。

[0284] 下表2基于物质平衡法表明,相对于比较催化剂组合物C1和C2,本发明催化剂组合物A和B产生改良的生产率。此外,反应器外壳温度和静态测量表明本发明催化剂组合物表现良好而不存在工艺干扰。

催化剂组合物类型	脂肪胺	催化剂活性物质平衡 (kg/kg)	分压 C2 (磅/平方英寸)	H2/C2 分析器比率 (ppm/mol%)	C6/C2 分析器比率	床温度 °C
A	Varonic S202	8407	220	1.99	nd	80.7
C1	AS-990	7489	220	2.00	0.0206	80.7
B	Varonic S202	7488	201	12.8	0.0002	79
C2	AS-990	6886	201	12.8	0.0002	79

[0286] 为了简洁起见,本文仅明确地披露了某些范围。但是,来自任何下限的范围可以与任何上限组合以列举出一个未明确列举出的范围,以及来自任何下限的范围可以与任何其它下限组合以列举出一个未明确列举出的范围,以相同的方式,来自任何上限的范围可以与任何其它上限组合以列举出一个未明确列举出的范围。

[0287] 所有引用的文件通过对所有权限的引用完全并入本文中,在所述权限中,所述并入被准许,并且在某种程度上所述披露内容符合本发明的描述。