

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/00
C08F 4/02 C08F 2/34
C08F 2/18



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98124314.2

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146592C

[22] 申请日 1998.9.30 [21] 申请号 98124314.2
[30] 优先权
[32] 1997.10.2 [33] FR [31] 97/12270
[71] 专利权人 阿托菲纳公司
地址 法国普托
[72] 发明人 T·肖德蒙特 R·斯皮茨
J·-P·布罗耶尔 J·马林杰
N·韦戴尔
审查员 金 华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗才希

权利要求书 9 页 说明书 25 页

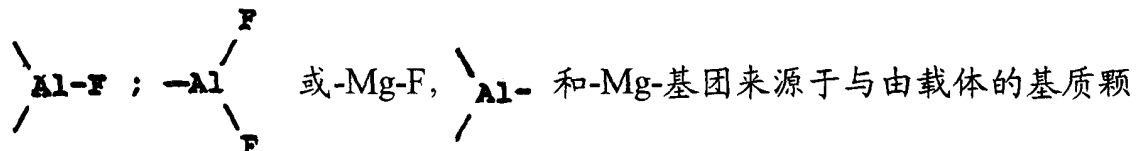
[54] 发明名称 金属茂催化剂的载体及其制法和催化剂体系及聚合反应

[57] 摘要

用作烯烃聚合反应催化剂金属茂的一种活化剂
固态载体,特征在于它由一组作为固态催化剂成分的
载体颗粒组成,它是由至少一种多孔无机氧化物
形成的,该颗粒必须要进行改性,以使其表面带有
铝和/或镁 L-酸性位。本发明的用于烯烃聚合反
应的催化剂体系,它包括:(a)一种金属茂催化
剂;(b)一种助催化剂;和(c)一种金属茂的活化剂
固态载体。

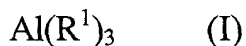
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 用作烯烃聚合反应催化剂金属茂的活化剂固态载体,其特征在于它由一组作为固态催化剂成分的载体颗粒组成,载体颗粒是由至少一种多孔无机氧化物形成的,该颗粒必须要进行改性,以使其表面带有铝和/或镁 L-酸性位,结构式为:



- 10 所说的至少部分氟化的铝和/或镁的 L-酸性位是通过载体基质颗粒携带的-OH 基团与至少一种选自下列的官能化试剂进行反应而得到的,官能化试剂为:

- 15 - 化合物(I):



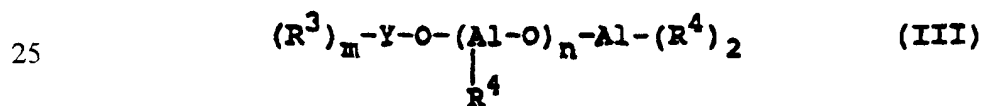
其中的 R^1 基团,每个表示一种 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基,它们可以是相同的或者是不同的;

- 化合物(II):



其中的 R^2 基团,每个表示一种 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基,它们可以是相同的或者是不同的; 和

- 化合物(III):



其中:

- R^3 基团,每个表示 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基,它们可以是相同的或者是不同的;

- R^4 基团, 每个表示 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基, 它们可以是相同的或者是不同的;

- Y 表示 Al 或 Si, 当 $Y = Al$, m 的值为 2, 当 $Y = Si$, m 的值为 3;

- n 的取值为 0 或者是 1-40 的整数;

5 - 化合物(IV):



10 其中:

- R^5 表示一种 C_1 - C_8 的烷基; 和

- p 为 3-20 的整数。

2. 根据权利要求 1 的载体, 其特征在于 n 的取值为 0 或者是 1-20 的整数。

15 3. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于所述无机氧化物选自氧化硅、氧化铝及其混合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于所述颗粒含有孔径范围为 7.5-30 nm 的孔。

5. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于所述颗粒的孔隙度范围为 1-4 cm³/g。

6. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于所述颗粒的比表面积范围为 100-600 m²/g。

7. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于所述颗粒的平均直径范围为 1-100 μm。

25 8. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于所述颗粒的表面每平方纳米上, 具有 0.25-10 个所述的至少部分氟化的铝和/或镁的 L-酸性位。

9. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于所述颗粒的表面每平方纳米上, 具有 0.5-4 个所述的至少部分氟化的铝和/或镁的 L-酸性位。

10. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于化合物(I)为三乙基铝。

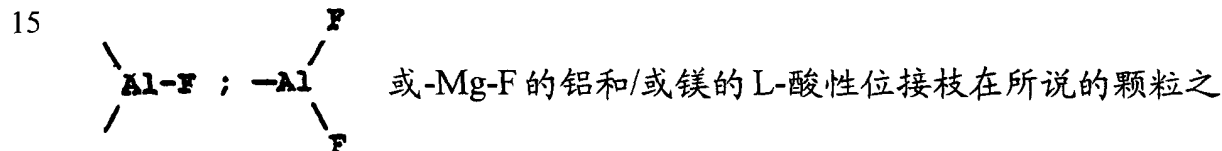
11. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于化合物(II)为(正-丁基)(仲-丁基)镁。

12. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于化合物(III)为二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 $(C_2H_5O)_3Si-O-Al-(OC_4H_9)_2$ 、四异丁基二铝氧烷 $(iBu)_2Al-O-Al(iBu)_2$ 和直链烷基铝氧烷低聚物。

13. 根据权利要求 12 的载体, 其中烷基铝氧烷低聚物是其中 R^3 和 R^4 为甲基的烷基铝氧烷低聚物。

14. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其中采用金属茂催化剂对该载体进行预浸渍处理, 任选在载体的预浸渍之前或之后, 对所说的金属茂催化剂进行预烷基化处理。

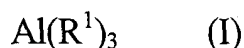
15. 一种制备烯烃聚合反应的金属茂催化剂中的活化剂固态载体的方法, 其特征在于作为固态催化剂成分的一组载体颗粒, 它们是由至少一种多孔无机氧化物形成的, 在其表面携带有-OH 基团, 通过采用官能化反应试剂进行官能化反应, 将结构式为



上; 然后对所说的接枝的载体颗粒进行氟化处理,

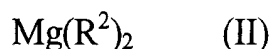
所说的至少部分氟化的铝和/或镁的 L-酸性位是通过载体基质颗粒携带的-OH 基团与至少一种选自下列的官能化试剂进行反应而得到的, 官能化试剂为:

- 化合物(I):



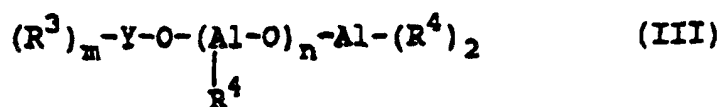
其中的 R^1 基团, 每个表示一种 C_1 - C_{20} 的烷基, 它们可以是相同的或者是不同的;

- 化合物(II):



其中的 R^2 基团, 每个表示一种 C_1 - C_{20} 的烷基, 它们可以是相同的或者是不同的; 和

- 化合物(III):



5 其中:

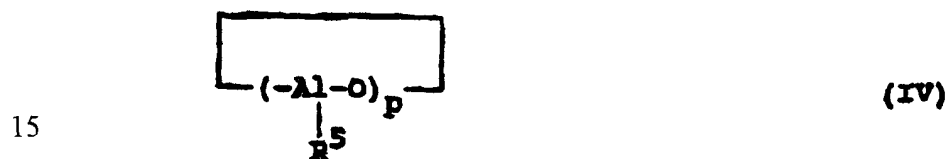
- R^3 基团, 每个表示 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基, 它们可以是相同的或者是不同的;

- R^4 基团, 每个表示 C_1 - C_{12} 烷基或 C_1 - C_{12} 烷氧基, 它们可以是相同的或者是不同的;

10 - Y 表示 Al 或 Si, 当 $Y = \text{Al}$, m 的值为 2, 当 $Y = \text{Si}$, m 的值为 3;

- n 的取值为 0 或者是 1-40 的整数;

- 化合物(IV):



其中:

- R^5 表示一种 C_1 - C_8 的烷基; 和

- p 为 3-20 的整数。

20 16. 根据权利要求 15 的方法, 其特征在于 n 的取值为 0 或者是 1-20 的整数。

17. 根据权利要求 15 或 16 的方法, 其特征在于所述无机氧化物选自氧化硅、氧化铝及其混合物。

25 18. 根据权利要求 15 或 16 的方法, 其特征在于所述颗粒含有孔径范围为 7.5-30 nm 的孔。

19. 根据权利要求 15 或 16 的方法, 其特征在于所述颗粒的孔隙度范围为 $1-4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

20. 根据权利要求 15 或 16 的方法, 其特征在于所述颗粒的比表面积范围为 $100-600 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

21. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於所述颗粒的平均直径范围为 1-100 μm 。

22. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於所述颗粒的表面每平方纳米上,具有 0.25-10 个所述的至少部分氟化的铝和/或镁的 L-酸性位。

5 23. 根据权利要求 22 的方法,其特征在於所述颗粒的表面每平方纳米上,具有 0.5-4 个所述的至少部分氟化的铝和/或镁的 L-酸性位。

24. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於其中的官能化反应是按如下方法进行的,在-100 $^{\circ}\text{C}$ 至+150 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,在溶剂介质中用所说的官能化反应试剂处理所说的颗粒悬浮物 1 分钟至 12 小时,在洗涤之后,回收
10 接枝的颗粒。

25. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於每克颗粒所采用的官能化反应试剂为 0.5-20mmol。

26. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於在官能化反应之后,在惰性气体中对其进行热处理,该处理是为了清除表面的烷氧基。

15 27. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於在氟化反应处理之前进行氧化反应处理。

28. 根据权利要求 27 的方法,其中氧化反应处理由以下步骤组成:在用氧气流化的床中进行热处理。

29. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於所述氟化处理通过以下步骤进行:将官能化的载体颗粒与气态的氢氟酸相接触,任选在惰性气体的热处理之后和/或在氧化处理之后,以所述载体颗粒计所使用的氟的重量百分比为 1-5%,此接触步骤在 20-800 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 1 分钟至 24 小时。
20

30. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於所述氟化处理通过以下步骤进行:采用 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 进行处理,任选在惰性气体的热处理之后和/或在氧化处理之后,将官能化的载体颗粒与粉末状的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 混合,然后用惰性气体缓慢地流过前述的混合物,以及在温度为 300-500 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理 1-10 小时。
25

31. 根据权利要求 30 的方法,其中使用以载体颗粒计重量百分比为 1-5%的氟来进行所述氟化反应。

32. 一种用于烯烃聚合反应的催化剂体系，它包括：

(a) 一种金属茂催化剂，任选对其预烷基化处理；

(b) 一种助催化剂；和

(c) 一种金属茂的活化剂固态载体，其定义与权利要求 1 相同，

- 5 当金属茂催化剂(a)已经过预烷基化处理，就不需要助催化剂(b)的存在，采用金属茂催化剂(a)对载体(c)进行浸渍，任选在载体的预浸渍之前或之后进行催化剂的预烷基化处理过程。

33. 根据权利要求 32 的催化剂体系，其特征在于所述金属茂催化剂(a)选自化合物(V)：



其中：

- M 表示属于元素周期表 4b 族的过渡金属；

- L 表示与过渡金属配位的配体，至少有一种是具有环烷二烯型骨架的基团；和

- 15 - x 等于过渡金属的价态，配体 L 的数目等于过渡金属 M 的价态，可以是相同的，也可以是不同的；

● 当化合物(V)含有至少两个基团具有环烷二烯型骨架，在这些基团中至少有两种通过一个二价基团相连接；

- 当环烷基二烯基是被取代的，可行的取代基选自 C₁- C₂₀ 的烷基、
20 C₂-C₂₀ 的烯基、芳基和芳烷基，位于同一环戊二烯基环上的相邻位置的两个取代基连接在一起，在该环烷基二烯基环上缩合，形成一个芳香环或非芳香环，而且，当后者是一个环戊二烯基环，所得的缩合环可以是茚基、四氢茚基、茚基或八氢茚基环；

- 至少一种配体 L 是选自具有如下的结构式的组：-O-；-S-；-NR⁶-；
25 或-PR⁶，其中的 R⁶ 表示氢或选自甲硅烷基、烷基或芳基的基团，后两者也可以经卤化的，在这些自由价中有一个与过渡金属原子 M 相连接，其它的自由价与二价基团相连，而二价基团自身是与具有环烷基二烯基骨架的配体 L 相连的；和选自具有如下的结构式的组：-OR⁷；-SR⁷；-NR⁷₂；
或-PR⁷₂，其中 R⁷ 与上述的 R⁶ 具有相同的含义，自由价与二价基团相连，

而二价基团自身是与具有环烷基二烯基骨架的配体 L 相连的;

● 可行的不同于上述所提及配体 L 的配体, 其定义如上, 选自含有 1-20 个碳原子的烃基, 烷氧基和卤素。

34. 据权利要求 32 或 33 的催化剂体系, 其特征在于其中的助催化剂(b)

5 选自:

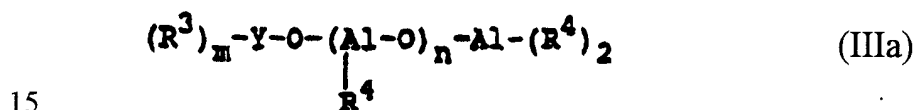
(b1) 烷基铝(Ia):



其中, R^8 可以是相同的, 也可以是不同的, 它表示一种取代的或未取代的烷基, 它含有 1-12 个碳原子; 一种烷氧基; 一种芳基; 一种卤素; 氢
10 或氧; 至少有一个 R^8 是表示一种烷基的;

(b2) 倍半卤化铝;

(b3) 化合物(IIIa):



其中:

- R^3 基团, 每个表示 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基, 它们可以是相同的或者是不同的;

20 - R^4 基团, 每个表示 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基, 它们可以是相同的或者是不同的;

- $\text{Y} = \text{Al}$, m 的值为 2;

- n 的取值为 0 或者是 1-40 的整数;

和

25 (b4) 化合物(IV):



其中:

-R⁵表示一种 C₁-C₈ 的烷基; 和

-p 为 3-20 的整数。

35. 根据权利要求 34 的催化剂体系, 其特征在於所述助催化剂(b)选自
5 甲基铝氧烷、三异丁基铝和三乙基铝。

36. 根据权利要求 32 或 33 的催化剂体系, 其特征在於所述助催化剂(b1)或(b2)中的 Al 与金属茂(a)中过渡金属的摩尔比在 1-10000; 助催化剂(b3)或(b4)中的 Al 与金属茂中过渡金属的摩尔比在 1-10000。

37. 根据权利要求 36 的催化剂体系, 其特征在於所述助催化剂(b1)或
10 (b2)中的 Al 与金属茂(a)中过渡金属的摩尔比在 1-2000 之间; 助催化剂(b3)或(b4)中的 Al 与金属茂中过渡金属的摩尔比在 10-200 之间。

38. 根据权利要求 32 或 33 的催化剂体系, 其特征在於每微摩尔的金属茂催化剂, 所用的活化剂固态载体的用量为 0.01-2000mg。

39. 一种在权利要求 32 所定义的催化剂体系存在下, 在悬浮态或气相
15 中均聚或共聚合烯烃的方法。

40. 根据权利要求 39 的方法, 其特征在於采用 C₂-C₂₀ 烯烃。

41. 根据权利要求 40 的方法, 其中所述烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-癸烯和 1-十四烯。

20 42. 根据权利要求 41 的方法, 其特征在於所述烯烃为乙烯。

43. 根据权利要求 39 或 40 的方法, 该方法是在悬浮态中进行的, 其特征在於将分散在惰性介质之中的催化剂体系悬浮物, 引入到反应器中, 金属茂的浓度为 0.5 μ mol/l-10 μ mol/l, 助催化剂(b)的浓度为 0.01-5mmol/l, 活化剂固态载体的量为 0.5-1000mg/l, 接着引入烯烃, 其压力为 0.5 $\times$ 10⁵-25
25 $\times$ 10⁶Pa(0.5-250 巴), 在温度为 -20 $^{\circ}$ C 至 250 $^{\circ}$ C 间进行均聚或共聚合反应, 反应时间为 5 分钟到 10 小时。

44. 根据权利要求 43 的方法, 其特征在於引入烯烃的压力为 0.5 $\times$ 10⁵-6 $\times$ 10⁶Pa (0.5-60 巴), 操作温度范围为 10 $^{\circ}$ C 至低于聚合物的熔点温度。

45. 根据权利要求 39 或 40 的方法, 该方法是在气相中进行的, 其特征

在于烯烃是在压力为 10^5 - 6×10^6 Pa(1-60 巴), 温度范围为 10-110℃下, 引入到带有搅拌床和/或流化床催化剂体系的反应器中的。

46. 根据权利要求 39 或 40 的方法, 其特征在于反应操作是在一种链转移试剂存在下进行的。

- 5 47. 根据权利要求 39 或 40 的方法, 其特征在于先在权利要求 33-39 的任一催化剂体系中进行预聚合反应步骤, 然后将所得到的预聚合物颗粒引入到悬浮态或气相均聚或共聚合反应过程之中。

金属茂催化剂的载体及其 制法和催化剂体系及聚合反应

5

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合反应金属茂催化剂的活化剂固体载体、一种制备这种载体的方法、相应的催化剂体系，还涉及采用这种催化剂体系的烯烃悬浮或气相聚合反应。

10

背景技术

众所周知，在金属茂 / 铝氧烷催化剂体系存在下，乙烯和 α -烯烃可进行（共）聚合反应。所发现的第一个具有活性的此类催化剂体系是基于锆茂： Cp_2ZrCl_2 /铝噁烷(aluminoxane)。金属茂 / 铝噁烷催化剂体系可溶于聚合反应的介质之中。对这一领域的深入研究，导致了其它的金属茂催化剂体系的发现，如桥式金属茂，在

15 乙烯与 α -烯烃的共聚合反应中，它可使共聚用单体在分子链中分散得更为均匀。

但是，铝噁烷，特别是最为常用的甲基铝噁烷，其不足之处在于它们是价格高且不稳定的物质，这是造成聚合物形态不好的主要原因，它可引起反应器结垢，而且使传输过程变得更加复杂。

The Filing Company 已经寻找到解决这个问题的方法，提供一种金属茂基催化剂体系，它对烯烃的聚合反应具有活性，而且不需使用铝噁烷，或者是采用比过去较少的铝噁烷。

20

人们现在认为，金属茂配合物其活性形式具有阳离子的性质。这已经被一些光谱方法和两种聚合物性能的等价性所证实，一种聚合物是由金属茂 / 铝噁烷体系制得的，另一种聚合物是由金属茂 / 稳定的阳离子盐体系制得的。铝噁烷的作用被认为是用来烷基化金属茂，活化甲基化物种形成阳离子配合物，并稳定这种活化的物种。已有许多非配位的抗衡阴离子用来取代铝噁烷在活化剂中的作用[J. Ewen, M. Elder, R. Jones, L. Haspeslagh, J. Atwood, S. Bott and K. Robinson, Makromol. Chem.Macromol. Symp. 48/49, 253 (1991) and M. Bochmann and S. Lancaster: Organometallics, 12, 633 (1993)]。

25

The Filing Company 现已发现活性的阳离子配合物的抗衡阴离子可由一种固态载体组成，如果具有确定的且可控的与传统的齐格勒-纳塔催化剂中采用的载体相似的结构，则更有利于聚合反应的物理展开，为了形成可活化金属茂的酸性位

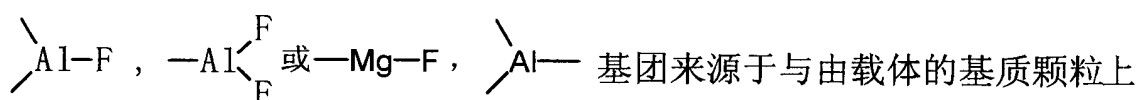
30

而不与之发生配合作用，所说的载体需要进行官能化处理。

发明内容

根据本发明的固态载体定义如下，一种活化剂载体组成，它可使载体在烯烃的聚合反应中能达到活性水平，至少等于但通常是大于纯粹均相体系所呈现的活性。

因而本发明的目的首先是为用作烯烃聚合反应催化剂的金属茂提供一种活化剂固态载体，特征在于它由一组作为固态催化剂成分的载体颗粒组成，它是由至少一种多孔无机氧化物形成的，该颗粒必须要进行改性，以使其表面带有负载铝和 / 或镁 L-酸性位，结构式为：



所携带的-OH 进行反应的官能化反应试剂，官能化反应之后还需要进行氟化反应。

直接使用铝和 / 或镁的氟化物，在形成具有稳定颗粒尺寸和孔隙度的载体时，可能引起一些难以克服的困难。

多孔性无机氧化物选自氧化硅、氧化铝及其混合物是有利的。

15 优选的多孔性无机氧化物颗粒至少具有下述特征中的一个特征：

- 它们含有孔径范围为 7.5-30nm (75-300 埃)的孔；
- 它们的孔隙度范围为 1-4cm³/g；
- 它们的比表面积范围为 100-600m²/g；和
- 它们的平均直径范围为 1-100μm。

20 在载体改性之前，载体表面每平方纳米上-OH 基团，主要是在 0.25-10 之间，甚至更优选在 0.5-4 -OH 之间。载体在改性之后，在载体上每平方纳米有相同数量的至少部分氟化的铝和 / 或镁的 L-酸性位。

载体可以是各种不同的类型。根据其性质、水合状态和保留水分的能力，对其进行脱水处理强度的大小取决于表面-OH 基团所需要的浓度。

25 本领域的技术人员，根据常规的试验可以决定，对所选用的载体的适合的脱水处理，取决于表面-OH 基团所需要的浓度。

例如，如果载体是由氧化硅制成的，与本发明的优选实施例一致，氧化硅可在 100-1000℃，优选在 140-800℃之间，采用惰性气体如氮气或氩气进行净化，在大气压或真空如绝对压力 1×10² 的条件下，对其进行加热，至少 60 分钟。对

于此热处理来说，氧化硅可以与其它物质混合，如与 NH_4Cl 混合，这样可加速脱水的进行。

如果此热处理过程是在 $100-450^\circ\text{C}$ 下进行的，在其后进行硅烷化处理是可行的。这种处理可形成一种源于硅锚定在载体表面的物种，以使这种表面具有更强的憎水性。这种硅烷可以是，例如，一种烷氧基三烷基硅烷如甲氧基三甲基硅烷，或者是一种三烷基氯硅烷如三甲基氯硅烷或三乙基氯硅烷。

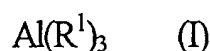
这种硅烷通常是通过在有机硅烷溶液中形成这种载体悬浮物而与载体接触的。载体上每摩尔的 OH 基上具有这种硅烷的浓度为 $0.1-10$ 摩尔。用作这种溶液的溶剂可选自直链的或支链的脂族烃如己烷或庚烷，环烷烃或取代的环烷烃如环己烷，芳香烃如甲苯、苯或二甲苯。用硅烷溶液对载体的处理通常是在搅拌的条件下，于 $50-150^\circ\text{C}$ 处理 $1-48$ 小时。

硅烷化处理之后，将溶剂移去，如采用虹吸或过滤的方法，接着洗涤载体，最好是洗涤完全，如每克载体使用 0.3 升的溶剂。

载体表面的 $-\text{OH}$ 基团的含量可采用已知技术进行测定，例如，通过有机镁化合物如 CH_3MgI 与载体反应，检测反应放出的甲烷的量[McDaniel, J. Catal., 67, 71 (1981)]; 通过三乙基铝与载体反应，检测反应放出的乙烷的量[Thesis of Veronique Gachard-Pasquet, Universite Claude Bernard, Lyon 1, France, 1985, pages 221-224]。

根据本发明，所说的至少部分氟化的铝和 / 或镁的 L -酸性位是通过载体基质颗粒携带的 $-\text{OH}$ 基团与至少一种选自下列的官能化试剂进行反应而得到的，官能化试剂为：

- 化合物 (I) :



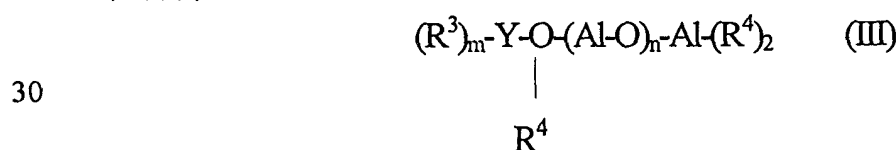
其中的 R^1 基团，每个表示一种 C_1-C_{20} 的烷基，它们可以是相同的或者是不同的；

- 化合物 (II) :



其中的 R^2 基团，每个表示一种 C_1-C_{20} 的烷基，它们可以是相同的或者是不同的；和

- 化合物 (III) :



其中:

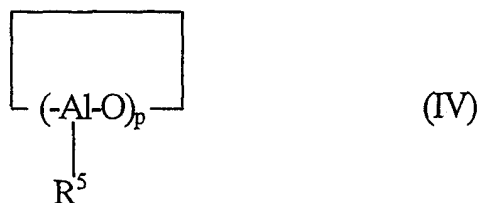
-R³基团, 每个表示一种 C₁-C₁₂ 的烷基或 C₁-C₁₂ 的烷氧基, 它们可以是相同的或者是不同的;

-R⁴基团, 每个表示一种 C₁-C₁₂ 的烷基或 C₁-C₁₂ 的烷氧基, 它们可以是相同的或者是不同的;

-Y 表示 Al 或 Si, 如果 Y = Al, 则 m 的值为 2, 如果 Y = Si, 则 m 的值为 3;

-n 的取值为 0 或者是 1-40 的整数, 优选的 n 的取值为 0 或者是 1-20 的整数;

10 - 化合物 (IV):



其中:

-R⁵表示一种 C₁-C₈ 的烷基; 和

-p 为 3-20 的整数,

20 在所说的官能化反应之后, 进行的是氟化反应。

对于化合物 (I) 的实例, 需要提及的是, 其中的 R¹ 表示甲基、乙基、丁基和己基, 铝携带一个、二个或三个不同的基团是可能的; 优选的化合物 (I) 为三乙基铝。

25 对于化合物 (II) 的实例, 需要提及的是, 其中的 R² 表示甲基、乙基、和丁基; 优选的化合物 (II) 为(正-丁基)(仲-丁基)镁。

对于化合物 (III) 的实例, 需要提及的是, 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 (C₂H₅O)₃Si-O-Al(OC₄H₉)₂, 四异丁基二铝氧烷 (iBu)₂Al-O-Al(iBu)₂ 和直链烷基铝氧烷低聚物, 特别提及的是其中的 R³ 和 R⁴ 为甲基。

化合物 (IV) 为环烷基铝氧烷低聚物; 需要特别提及的是, 其中的 R⁵ 为甲基。

30 如上所述, 本发明还涉及到载体的氟化官能化作用, 在这一过程中先用金属茂催化剂对其进行预浸渍处理, 如果有必要, 可在载体的预浸渍之前或之后, 对

所说的金属茂催化剂进行预烷基化处理。

本发明还涉及到一种制备烯烃聚合反应的金属茂催化剂中的活化剂固态载体的方法，特征在于作为固态催化剂成分的一组载体颗粒，它们是由至少一种多孔无机氧化物形成的，在其表面携带有-OH基团，通过采用官能化反应试剂进行官能化反应可将铝和 / 或镁的 L-酸性位锚定在所说的颗粒之上；然后对所说的经锚定的载体颗粒进行氟化处理。

为了实施这一制备方法，采用上述的载体颗粒和官能化反应试剂是可行的。

在一个优选的实施本方法的方案中，官能化反应是按如下方法进行的，对溶剂介质中所说的颗粒悬浮物和所说的官能化反应试剂，在-150℃至+150℃温度下，处理1分钟至12小时，在经洗涤之后，回收已锚定的颗粒。溶剂主要是选自脂族烃、环烷烃和芳香烃，更为优选的温度和时间条件为30-100℃和1-3小时。具体地说，每克颗粒所采用的官能化反应试剂为0.5-20mmol。

在官能化反应之后，可选择地在惰性气体（如氩气或氮气）中对其进行热处理，优选是在流化床进行处理，使所说的惰性气体流过，所说的处理是为了清除表面的烷氧基，它们来自于官能化反应试剂所携带的R³和 / 或R⁴烷氧基。这一热处理过程，或热解，在约200-600℃下处理约1-10小时是有利的。如果不对其进行热处理，则在最后的氟化反应之前的可能需要进行的氧化反应处理过程中，烷氧基可能会与氧气反应，从而生成水。由于水很可能对固态载体产生不利的影响或者毒害固态载体，所以希望能清除任何痕量的水的存在。

上面所说的氧化处理过程包括，对已官能化的载体颗粒的热处理，让氧气流经床层，如在200-600℃下处理1-10小时。这一处理可提高载体表面的酸性，从而可提高催化剂体系的性能。

在最后的氟化反应步骤中，基团R¹、R²、R³、R⁴和R⁵至少部分地被F所取代。氟化处理的进行，是通过将已经官能化的载体颗粒与气态的氢氟酸相接触，如果有必要，在惰性气体的热处理之后和 / 或在氧化处理之后，此接触步骤可在20-800℃下进行1分钟至24小时；但是，用(NH₄)₂SiF₆替代氢氟酸则更为有利，在这种情况下，如果有必要，在惰性气体的热处理之后和 / 或在氧化处理之后，可将已官能的载体颗粒与粉末状的(NH₄)₂SiF₆混合；实际的采用(NH₄)₂SiF₆氟化处理主要包括，用惰性气体如氩气或氮气缓慢地流经前面提及的载体颗粒和(NH₄)₂SiF₆的混合物，在温度约为300-500℃下进行热处理约1-10小时。一般地，氟化反应所使

用的氟的重量百分比主要在 1-5%之间,特别是在 3-5%之间(重量百分比超过 5%,载体要进行脱水处理)。

本发明还涉及到一种用于烯烃聚合反应的催化剂体系,它包括:

- (a) 一种金属茂催化剂,如果有必要,它已经过预烷基化处理;
- 5 (b) 一种助催化剂; 和
- (c) 一种金属茂的活化剂固态载体,其定义如上所述或采用上述定义的方法进行制备,

如果金属茂催化剂(a)已经过预烷基化处理,则不需要助催化剂 (b),采用金属茂催化剂(a)对载体(c)进行浸渍是可行的,如果需要,催化剂的预烷基化处理过程,

10 在载体的预浸渍之前或之后都可进行。

金属茂催化剂(a)主要由化合物 (V) 组成:



其中:

- M 表示属于元素周期表 4b 族的过渡金属,《化学和物理手册》第
- 15 61 版;
- L 表示与过渡金属配位的配体,至少有一种是具有环烷二烯型骨架的基团;
- x 等于过渡金属的价态,配体 L 的数目等于过渡金属 M 的价态,可能是相同的,也可能是不同的。
- 20 特别地, M 为 Ti、Zr 或 Hf。

“具有环烷二烯型骨架的基团”的含义应理解为环烷二烯型骨架的基团或取代的环烷二烯型骨架的基团。

优选的环烷二烯基团为环戊二烯基。

- 如果结构式为 ML_x 的化合物含有至少两个基团具有环烷二烯型骨架,在这些
- 25 基团中至少有两种可通过一个二价基团相连接。所有的二价基团可以是亚烷基,如亚甲基($-\text{CH}_2-$),亚乙基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)或 1,3-亚丙基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$),这些亚烷基也可以是经取代的,如至少被一个烃基所取代,如异亚丙基;二价基团也可以是亚甲硅基($=\text{SiH}_2$),取代的也是可行的,如至少被一个烃基所取代,如二烷基亚甲硅基(二甲基亚甲硅基)、二芳基亚甲硅基(二苯基亚甲硅基)或烷基芳基亚甲硅基
- 30 基(甲基苯基亚甲硅基)。

如果环烷基二烯基是被取代的, 取代基主要是 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_2 - C_{20} 的烯基、芳基和芳烷基。位于同一环烷基二烯基环上的相邻位置的两个取代基可连接在一起, 在该环烷基二烯基环上缩合, 形成一个芳香环或非芳香环。如果后者是一个环戊二烯基环, 则所得的缩合环可以是茚基、四氢茚基、茈基或八氢茈基环。

5 而且, 至少一种配体 L 是选自:

- 具有如下的结构式的组:

-O-; -S-; -NR⁶-; 或-PR⁶

(其中的 R⁶ 表示氢或选自甲硅烷基、烷基或芳基的基团, 后两者也可以经卤化的), 在这些自由价中有一个与过渡金属原子 M 相

10 连接, 其它的自由价与二价基团相连, 而二价基团自身是与具有环烷基二烯基骨架的配体 L 相连的; 和

- 具有如下的结构式的组:

-OR⁷; -SR⁷; -NR⁷₂; 或-PR⁷₂

(R⁷ 与上述的 R⁶ 具有相同的含义), 自由价与二价基团相连,

15 而二价基团自身是与具有环烷基二烯基骨架的配体 L 相连的;

以上给出的二价基团的实例, 用来说明带有两个环烷基二烯基配体的试剂。

不同于上述所提及配体 L 的配体, 可选自:

- 含有 1-20 个碳原子的烃基, 如直链烷基或支链烷基 (如甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基); 环烷基 (如环戊基和环己基); 芳

20 基 (如苯基); 烷芳基 (如甲苯基); 和芳烷基 (苯甲基);

- 烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、丁氧基和苯氧基; 和

- 卤素, 如氟、氯、溴和碘。

例如, 金属茂催化剂可选自下述化合物:

● 二 (环戊二烯基) 二氯化锆 (Cp_2ZrCl_2);

25 ● 二 (茚基) 二氯化锆 (Ind_2ZrCl_2);

● 二 (正-丁基环戊二烯基) 二氯化锆 [$(nBuCp)_2ZrCl_2$];

● 亚乙基二 (4,5,6,7-四氢-1-茚基) 二氯化锆 [$Et(THInd)_2ZrCl_2$];

● 亚乙基二 (茚基) 二氯化锆 [$Et(Ind)_2ZrCl_2$];

● 异亚丙基 (环戊二烯基, 茈基) 二氯化锆 [$iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$];

30 ● 异亚丙基 (叔丁基环戊二烯基) 二氯化锆 [$iPr(tBuCp)_2ZrCl_2$];

- 二甲基甲硅烷基(3-叔丁基环戊二烯基, 茚基)二氯化锆;
- 二甲基甲硅烷基二茚基二氯化锆[Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂];
- 二(环戊二烯基)二甲基锆;
- 二(茚基)二甲基锆(Ind₂ZrMe₂);
- 5 ● 亚乙基二(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二甲基锆;
- 亚乙基二(茚基)二甲基锆;
- 异亚丙基(环戊二烯基, 茚基)二甲基锆;
- 二甲基甲硅烷基(3-叔丁基环戊二烯基, 茚基)二甲基锆;
- 二(环戊二烯基)二苯基锆;
- 10 ● 二(环戊二烯基)二苯甲基锆;
- 二甲基甲硅烷基(四甲基-环戊二烯基, 叔丁基氨基)二氯化锆, 该化合物的结构式为(CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅, (CH₃)₃CN)ZrCl₂;
- 二甲基甲硅烷基(四甲基-环戊二烯基, 叔丁基氨基)二甲基钛, 该化合物的结构式为(CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅, (CH₃)₃CN)TiMe₂;
- 15 ● 二(环戊二烯基)二氯化钛;
- 亚乙基二(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化钛;
- 亚乙基二(茚基)二氯化钛;
- 异亚丙基(环戊二烯基, 茚基)二氯化钛;
- 二甲基甲硅烷基(3-叔丁基环戊二烯基, 茚基)二氯化钛;
- 20 ● 二(环戊二烯基)二甲基钛;
- 亚乙基二(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二甲基钛;
- 亚乙基二(茚基)二甲基钛;
- 异亚丙基(环戊二烯基, 茚基)二甲基钛;
- 二甲基甲硅烷基(3-叔丁基环戊二烯基, 茚基)二甲基钛;
- 25 ● 二甲基甲硅烷基(四甲基-环戊二烯基, 叔丁基氨基)二氯化钛, 该化合物的结构式为(CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅, (CH₃)₃CN)TiCl₂。

至于助催化剂(b), 它们主要是选自:

(b1) 烷基铝(Ia):



其中, R^8 可以是相同的, 也可是不同的, 它表示取代的或未取代的烷基, 它含有 1-12 个碳原子如乙基、异丁基、正-己基和正-辛基; 烷氧基; 芳基; 卤素; 氢或氧; 至少有一个 R^8 是表示烷基的;

(b2) 倍半氯化铝;

5 (b3) 化合物(IIIa)由上述定义的化合物(III)组成, 其中的 $Y = Al$; 和

(b4) 化合物(IV), 其定义如上所述。

作为助催化剂(b)的实例, 应该提及是甲基铝氧烷、三异丁基铝和三乙基铝。

如前所述, 金属茂催化剂可在活化剂载体上进行预浸渍。该预浸渍过程可按下述方法进行:

10 将活化剂载体与金属茂投入到悬浮物中, 溶剂是选自脂族烃、环烷烃或芳香烃。在 0-140°C 下进行操作, 1-10 小时。金属茂的含量为活化剂载体质量的 0.01-20%。在操作结束时, 倾析混合物, 移去上层的清液。接着在 20-140°C, 每克载体用 50-300 ml 的溶剂, 多次洗涤载体。

在前面还提到, 可对金属茂(a)其进行预烷基化处理; 如果要用金属茂(a)对活化剂载体进行预浸渍, 此预烷基化处理在预浸渍处理之前或之后都可进行。

预烷基化的进行, 是采用烷基化试剂如烷基锂或烷基镁, 具有 1-20 个碳原子的直链烷基或支链烷基, 在下述的条件下进行的:

将金属茂或浸渍的固态载体置入 Schlenk 试管中, 每克载体或每 10 毫克金属茂含有 10-50ml 溶剂, 溶剂选自脂族烃、环烷烃或芳香烃。混合物的温度设定在 20 100-0°C 之间。接着每摩尔金属茂引入 1-5 摩尔的烷基化试剂。引入之后, 使反应混合物慢慢地恢复到室温。全部操作过程持续时间为 1-10 小时。

根据本发明的催化剂体系, 助催化剂(b1)或(b2)中的 Al 与过渡金属的摩尔比主要在 1-10000, 特别是在 1-2000 之间; 助催化剂(b3)或(b4)中的 Al 与过渡金属的摩尔比主要在 1-10000, 特别是在 10-200 之间。而且, 每微摩尔的金属茂催化剂, 25 所用的活化剂固态载体的量主要在 0.01-2000mg 之间, 特别是在 0.01-200mg 之间。

本发明还涉及到一种在上述定义的催化剂体系存在下, 在悬浮态或气相中均聚或共聚合烯烃的方法。

烯烃可用来进行聚合反应(均聚和共聚合), 例如, 含有 2-20 个碳原子的烯烃, 特别是此类的 α -烯烃。需要提及的烯烃有乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、30 1-辛烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-癸烯和 1-十四烯或其混合物。

特别地，烯烃为乙烯。

- 如果聚合过程是在悬浮态中进行的，可按下述方式进行：将分散在惰性介质如脂族烃之中的催化剂体系悬浮物，引入到反应器中，金属茂的浓度为 $0.5\mu\text{mol/l}$ - $10\mu\text{mol/l}$ ，助催化剂(b)的浓度为 0.01 - 5mmol/l ，活化剂固态载体的量为 0.5 - 1000mg/l ，接着引入烯烃，其压力为 1 - 250 巴，在温度为 -20°C 至 250°C 间进行（共）聚合反应，反应时间为 5 分钟到 10 小时。

采用正庚烷、正己烷、异己烷、异戊烷或异丁烷作为脂族烃也是可行的。

优选的条件如下：

- 压力为 0.5 - 60 巴；
- 10 - 温度为 10°C 至略低于聚合物的熔点温度（低于熔点 5°C ）。

如果聚合过程是在气相中进行的，可按下述方式进行：在温度为 10 - 110°C 下，将烯烃以 1 - 60 巴的压力注射到带有搅拌床和 / 或流化床催化剂体系的反应器中。在这种情况下，金属茂催化剂已经浸渍到活化剂载体之中，助催化剂是通过注射方式或浸渍固态进料而引入到反应器之中的。

- 15 在前述的聚合过程中，可包括一种链转移试剂，以便控制所制得的聚合物的熔体流动指数。氢可用作链转试剂，其引入量以引入反应器的烯烃 / 氢混合物的物质的量表示，可高达 90% ，优选的量为 0.01 - 60% 。

- 如果希望能很好地控制聚合物颗粒的形态，推荐根据本发明的催化剂体系，实施悬浮态或优选的气相预聚合反应步骤，然后将所得到的预聚合物颗粒引入到
20 悬浮态或气相（共）聚合反应过程之中。预聚合反应的程度，以预聚合物能适合随后的聚合反应过程的需要为限。

具体实施方式

下述的实例将对本发明作进一步的说明，但不是为了限定本发明的范围。在这些实例中，对于所制得的（共）聚合物采用了下列一些缩写：

- 25 $\bar{M}_w$ = 重量平均分子量
 M_n = 数量平均分子量，这些分子量是用 SEC 测定的
 $\bar{M}_w / M_n$ = 多分散性
 $\% \text{mm}$ = 间隔二单元的百分数，由 NMR 测定。

- 所制得的金属茂催化剂的活化剂固态载体以下述的制备步骤表示： SiO_2 /官能
30 化试剂/ O_2 （氧化反应）/ F （氟化反应）。

当活性和产率分别低于 10^2g/mol.h 和 g/mol 时，认为其值为零。

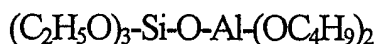
除非有另外的规定，所有使用的容器和反应器都用氩气进行吹洗，合成是在氩气气氛下进行的。

对于（共）聚合反应，除非有另外规定，浓度用（共）聚合反应溶剂的用量来表示。

5

采用的官能化氧化硅的硅烷醇基团的试剂：

二（2-丁氧基）铝氧基三乙氧基甲硅烷，



MgBu_2 = (正-丁基) (仲-丁基) 镁

10 TEA = 三乙基铝。

采用的金属茂催化剂：

Cp_2ZrCl_2 、 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ ：其定义如上所述。

15

采用的助催化剂：

MAO = 甲基铝噻烷

TiBA = 三异丁基铝

TEA = 三乙基铝

20

反应活性（指最大活性，除非另外规定）以 g（共）聚合物/ $g_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ 表示，产率以 g（共）聚合物/ g_{cat} ， g_{cat} 为活化剂质量与金属茂质量之和。

I- 乙烯的聚合反应

25 压力：4 巴

温度：80°C

悬浮介质：300cm³ 庚烷。

实例 1：

30 (a) 活化剂固态载体的制备

SiO₂/二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷/O₂/F

氧化硅的比表面积为 300 m²/g, 名为“GRACE 332”, 从希腊购得, 按照下述的程序, 在动态真空装置中对其进行处理:

- 30 分钟由 20°C 升温至 100°C;
- 5 - 30 分钟由 100°C 升温至 130°C;
- 1 小时 30 分钟由 130°C 升温至 450°C; 和
- 450°C 温度下维持 2 小时。

经处理的氧化硅, 每克氧化硅具有 1mmol 的 OH。将 1 克已经过热处理的氧化硅投入到 20cm³ 的庚烷悬浮物中。在 50°C 下用 846mg 的二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 (352.5g/mol) 处理 1 小时。在反应结束时, 加入 100cm³ 的庚烷。搅拌 10 分钟后, 倾析悬浮物以除去上层清液。重复洗涤 3 次。在经最后洗涤之后, 于 100°C 下, 在动态真空装置中干燥物料 1 小时。然后按照下述的升温程序, 使氩气流经物料床, 对其进行处理:

- 1 小时由 20°C 升温至 130°C;
- 15 - 1 小时由 130°C 升温至 450°C;
- 450°C 温度下维持 1 小时;
- 2 小时温度由 450°C 降至 20°C。

本步骤是紧随热处理之后的, 除了流经物料气体为氧气外, 它与前一步骤相同。

20 接着加入 62mg 的 (NH₄)₂SiF₆ (178 g/mol)。在氩气流缓慢地流经混合物的条件下, 对其进行下述的热处理:

- 1 小时由 20°C 升温至 130°C;
- 1 小时由 130°C 升温至 450°C;
- 450°C 温度下维持 1 小时;
- 25 - 2 小时温度由 450°C 降至 20°C。

最后得到固态载体 1。

(b) 乙烯的聚合反应

30 将下述物质置入 1 升的圆底烧瓶中: 300 cm³ 庚烷, 0.1cm³ 的 MAO 溶液(铝在甲苯中的浓度为 1.53mol/l), 17mg 的固态载体 1 和 0.9μmol Cp₂ZrCl₂。将此悬浮物

注入 500cm³ 的反应器中。聚合反应温度为 80℃，乙烯的压力为 4 巴，维持 60 分钟。可回收得到 6.6g 的聚乙烯，它具有：

$$\overline{M}_w = 227000$$

$$\overline{M}_n = 43330$$

$$5 \quad \overline{M}_w / \overline{M}_n = 5.2$$

实例 2:

(a) 活化剂固态载体的制备



10 本实例中所用的氧化硅与实例 1 相同，并经过同样的热处理。将 4.6 g 氧化硅投入到 20cm³ 的庚烷悬浮物中。在 50℃ 下用 13.5cm³ 的 MgBu₂ 庚烷溶液(1mol/l)处理 1 小时。在反应结束时，加入 100cm³ 的庚烷。搅拌 10 分钟后，倾析悬浮物以除去上层清液。重复洗涤 3 次。在经最后洗涤之后，于 100℃ 下，在动态真空装置中干燥物料 1 小时。

15 然后，加入 238 mg 的 (NH₄)₂SiF₆。在氩气流缓慢地流经混合物的条件下，按照在实例 1(a) 的结束部分所述的热处理方法对其进行处理。

最后得到固态载体 2。

(b) 乙烯的聚合反应

20 本聚合反应按实例 1(b) 进行，所不同的是采用 16mg 固态载体 2。反应结果如表 1 所示。

实例 3:

(a) 活化剂固态载体的制备



本实例中所用的氧化硅与实例 1 相同，并经过同样的热处理。将 1 g 氧化硅投入到 20cm³ 的庚烷悬浮物中。在 50℃ 下用 0.8 cm³ 的 TEA(在庚烷溶液中的浓度为 1.5 mol/l)处理 1 小时。在反应结束时，加入 100cm³ 的庚烷。搅拌 10 分钟后，倾析悬浮物以除去上层清液。重复洗涤 3 次。在经最后洗涤之后，于 100℃ 下，在动态真空装置中干燥物料 1 小时。

30

然后, 加入 62 mg 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (178 g/mol)。在氮气流缓慢地流经混合物的条件下, 按照在实例 1(a)的结束部分所述的热处理方法对其进行处理。

最后得到固态载体 3。

5 (b) 乙烯的聚合反应

本聚合反应按实例 1(b)进行, 所不同的是采用 14 mg 固态载体 3。反应结果如表 1 所示。

实例 4 (对比例):

10 没有金属茂催化剂的活化剂固态载体存在下的乙烯的聚合反应

本聚合反应按实例 1 进行, 所不同的是没有采用固态载体化合物。所得到的聚乙烯具有如下性质:

$$\overline{M}_w = 214600$$

$$\overline{M}_n = 30940$$

$$15 \quad \overline{M}_w / \overline{M}_n = 6.9$$

反应结果如表 1 所示。

表 1

乙烯的聚合反应

金属茂催化剂: Cp_2ZrCl_2 的量为 $3\mu\text{mol/l}$

20 助催化剂=MAO 的量为 0.5mmol/l

实例	催化剂的活化剂 固态载体(mg)	活性 (gPE/mol Zr.h)	产率 (gPE/mol Zr)	活性 (gPE/g _{cat} .h)	产率 (gPE/g _{cat})	活性比
1	固态载体 1 (17)	7.31×10^6	4.30×10^6	433.5	255	5.0
2	固态载体 2 (16)	2.19×10^6	1.36×10^6	147	91	1.5
3	固态载体 (14)	2.04×10^6	1.61×10^6	137	108	1.4
4 (对比例)	-	1.46×10^6	0.89×10^6	-	-	-

活性比=有固体的活性与没有固体的活性之比 (考虑到对于锆的用量的活性)

实例 5:

乙烯的聚合反应在实例 1(b)的条件下进行的, 所不同的是 MAO 被 0.4 cm^3 的 TiBA(在庚烷中的浓度为 1.4 mol/l , 即 2 mmol/l)所替换, 采用 15 mg 固态载体 1 而不是 17mg 。

5 反应结果如下:

- 活性(gPE/mol Zr.h): 0.9×10^6
- 产率(gPE/mol Zr): 0.70×10^6

实例 6 (对比例):

10 乙烯的聚合反应在实例 5 的条件下进行的, 所不同的是没有采用催化剂的活化剂固态载体。

活性和产率为零。

实例 7:

15 用 1.0 cm^3 TEA(在庚烷中的浓度为 1.5 mol/l , 即 5 mmol/l)替换 TiBA, 重复实例 5。

反应结果如下:

- 活性(gPE/mol Zr.h): 0.49×10^6
- 产率(gPE/mol Zr): 0.36×10^6

20

实例 8 (对比例):

乙烯的聚合反应在实例 7 的条件下进行的, 所不同的是没有采用催化剂的活化剂固态载体化合物。

反应结果如下:

- 25
- 活性(gPE/mol Zr.h): 1100
 - 产率(gPE/mol Zr): 880

实例 9:

30 乙烯的均聚合反应在实例 5 的条件下进行的, 所不同的是用 $0.9\text{ }\mu\text{mol}$ $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ 替换 $0.9\text{ }\mu\text{mol}$ Cp_2ZrCl_2 。

反应结果如表 2 所示。

实例 10:

乙烯的均聚合反应在实例 9 的条件下进行的，所不同的是使用 0.1mmol/l 的
5 TiBA 作为助催化剂。

反应结果如表 2 所示。

实例 11（对比例）:

乙烯的均聚合反应在实例 9 的条件下进行的，所不同的是没有采用催化剂的
10 活化剂固态载体化合物。

反应结果如表 2 所示。

表 2

乙烯的聚合反应

金属茂催化剂: Ind₂ZrCl₂ 的量为 3μmol/l

15 催化剂的活化剂固态载体（实例 11 除外）=固态载体 1 的量为 10 mg

实例	助催化剂(mmol/l)	活性 (gPE/mol Zr.h)	产率(gPE/mol Zr)
9	TiBA (2)	1.06×10^6	6.67×10^5
10	TiBA (0.1)	6.72×10^6	4.08×10^5
11 (对比例)	TiBA (2)	1.89×10^5	1.57×10^5

实例 12:

乙烯的均聚合反应在实例 5 的条件下进行的，所不同的是用 0.9μmol Ind₂ZrMe₂
替换 0.9 μmol Cp₂ZrCl₂。

20 反应结果如表 3 所示。

实例 13 和 14（对比例）:

乙烯的均聚合反应在实例 12 的条件下进行的，所不同的是分别使用 0.5 和 0.1
mmol/l 的 TiBA 作为助催化剂。

反应结果如表 3 所示。

实例 15 (对比例)：

乙烯的均聚合反应在实例 12 的条件下进行的，所不同的是没有采用催化剂的
5 活化剂固态载体化合物。

反应结果如表 3 所示。

表 3

乙烯的聚合反应

金属茂催化剂：Ind₂ZrMe₂ 的量为 3 μ mol/l

10 催化剂的活化剂固态载体（实例 15 除外）=固态载体 1 的量为 7.5 mg

实例	助催化剂(mmol/l)	活性 (gPE/mol Zr.h)	产率 (gPE/mol Zr)
12	TiBA (2)	2.37×10^6	1.38×10^6
13	TiBA (0.5)	2.46×10^6	1.40×10^6
14	TiBA (0.1)	1.32×10^7	7.37×10^6
15 (对比例)	TiBA (2)	0	0

实例 16：

乙烯的均聚合反应在实例 5 的条件下进行的，所不同的是用 0.9 μ mol
Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 替换 0.9 μ mol Cp₂ZrCl₂，且助催化剂 TiBA 的量为 5mmol/l。

15 反应结果如下：

- 活性(gPE/mol Zr.h): 2.02×10^6
- 产率(gPE/mol Zr): 1.88×10^6

实例 17 (对比例)：

20 乙烯的均聚合反应在实例 16 的条件下进行的，所不同的是没有采用催化剂的
活化剂固态载体化合物。

活性和产率为零。

实例 18:**(a) 活化剂固态载体的制备: 固态载体 1**

按照实例 1(a)的方法进行制备。

5 (b) 用 Cp_2ZrCl_2 预浸渍固态载体

将 417 mg 的固态载体 1 置入含有 70mg Cp_2ZrCl_2 的 50 cm³ 的甲苯悬浮物中, 于 70°C 处理 15 小时。在操作结束时, 倾析混合物以除去上层清液。在 70°C 下, 用甲苯分 4 次洗涤 15 分钟。每次洗涤之后, 经澄清移去上层清液。最后, 在 40°C 下干燥 40 分钟。

10 得到固态载体 1'。

(c) 乙烯的聚合反应

下述物质置入 1 升的圆底烧瓶中: 300 cm³ 庚烷, 0.10cm³ 的 MAO 溶液(铝在甲苯中的浓度为 1.53mol/l), 10 mg 的经预浸渍固态载体 1'。将此悬浮物注入 500cm³ 15 的反应器中。聚合反应温度为 80°C, 乙烯的压力为 4 巴。在 60 分钟后, 可回收得到 2.2 g 的聚乙烯。

反应结果如表 4 所示。

实例 19 和 20:

20 按照实例 18 所述的方法进行, 所不同的是分别采用活化剂固态载体 2 和 3, 以得到相应的固态载体 2'和 3'。

在实例 19 中, 活化剂固态载体 2 为 1.19 g, Cp_2ZrCl_2 为 55 mg。

在实例 20 中, 活化剂固态载体 3 为 877 mg, Cp_2ZrCl_2 为 80 mg。

反应结果如表 4 所示。

表 4

乙烯的聚合反应金属茂催化剂: Cp_2ZrCl_2

助催化剂: MAO 的量为 0.5 mmol/l

实例	浸入固态载体的金属茂催化剂中 Zr 的百分数%	催化剂或浸渍的活化剂固态载体的质量 (mg)	活性 (gPE/mol Zr.h)	活性(gPE/g _{cat} .h)
18	0.93	固态载体 1' (10)	4.71×10^6	480
19	1.05	固态载体 2' (10)	6.08×10^6	700
20	0.45	固态载体 3' (9)	1.43×10^7	220

5

实例 21:(a) 活化剂固态载体的制备

按照实例 2(a)中的固态载体 2 的方法进行制备。

10 (b) 金属茂的预烷基化

将 80 mg 的 Cp_2ZrCl_2 溶解在 20 cm³ 的甲苯中。然后降低溶液温度至 -80℃。接着逐滴加入 0.35 cm³ 甲基锂（在乙醚中的浓度为 1.6mol/l）。滴加完毕，让反应混合物缓慢地恢复到室温。经澄清后，除去上层清液。

15 (c) 预浸渍

将来自步骤(a)的固态载体 2 和来自步骤(b)的上层清液在 30 cm³ 的庚烷中进行混合。预浸渍的其余操作与实例 18(b)相同。

(d) 乙烯的聚合反应

20 按照实例 18(c)进行乙烯的聚合反应。

所得结果如下:

- 浸入固态载体的 Zr 的百分数%: 1.60
- 助催化剂: MAO 的量为 0.5 mmol/l
- 活性(gPE/mol Zr.h): 2.85×10^6
- 活性(gPE/g_{cat}.h): 500

5

实例 22:

(a) 活化剂固态载体的制备

按照实例 2(a)中的固态载体 2 的方法进行制备。

10 (b) 金属茂的预浸渍

按照实例 18(b)的方法进行。

(c) 金属茂的预烷基化

- 15 将经预浸渍的固态载体投入到 20 cm³ 的甲苯中。然后降低悬浮物温度至-80 °C。接着逐滴加入 0.14 cm³ 甲基锂（在乙醚中的浓度为 1.6mol/l）。滴加完毕，让反应混合物缓慢地恢复到室温。经澄清后，除去上层清液。在 40°C 下干燥固态载体 30 分钟。

(d) 聚合反应

- 20 按照实例 18(c)进行乙烯的聚合反应。

所得结果如下:

- 浸入固态载体的 Zr 的百分数%: 0.60
- 助催化剂: MAO 的量为 0.5 mmol/l
- 活性(gPE/mol Zr.h): 3.64×10^6
- 25 ● 活性(gPE/g_{cat}.h): 240

实例 23:

按照实例 1 的方案进行，所不同的是采用 TiBA 助催化剂替换 MAO 助催化剂，用量仍为 0.5mmol/l。

- 30 反应结果所表 5 所示。

实例 24-29（对比例）：

重复实例 23，所不同的是氧化硅的煅烧是根据实例 1(a)的方法或根据本发明的一种不同的方法对其进行改性，具体地说，在实例 25 和 27 中，用 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 分别对 SiO_2 或 SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷进行氟化处理；在实例 26 和 28 中，分别停止在 SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷和 SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 / O_2 阶段；在实例 29 中，用 NH_4Cl 对 SiO_2 或 SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷进行氯化处理，它们被用来作为活化剂固态载体。

实例 25、27 和 29 的操作方法可概述如下：

10 实例 25：

采用实例 1 中已经起始热处理的 氧化硅（每克 氧化硅含有 1 mmol 的 OH）。

将 140 mg 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 加入到 2 g 这种 氧化硅中，氩气流缓慢地从混合物上流过，按照在实例 1(a)的结束部分所述的热处理方法对混合物进行处理。

15 实例 27：

本实例按照实例 1(a)的方法进行，不同之处是，将 62 mg $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 加入到经二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷官能化的物料之中，并于 100°C 下，在动态真空装置中干燥 1 小时。在氩气流缓慢地流经混合物的条件下，按照在实例 1(a)的结束部分所述的热处理方法对其进行处理。在此不进行实例 1(a)中氧气热处理。

20

实例 29：

本实例按照实例 1(a)的方法进行，不同之处是用 NH_4Cl 替代 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 。反应结果如表 5 所示。

表 5

乙烯的聚合反应金属茂催化剂: Cp_2ZrCl_2 的量为 $3\mu\text{mol/l}$ 助催化剂: TiBA 的量为 0.5 mmol/l 5 活化剂固态载体的用量

实例	活化剂固态载体	产率 (gPE/mol Zr)
23	SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 / O_2 / F	6.20×10^5
24 (对比例)	SiO_2	0
25 (对比例)	SiO_2 / F	0
26 (对比例)	SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷	0
27 (对比例)	SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 / F	9.76×10^4
28 (对比例)	SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 / O_2	0
29 (对比例)	SiO_2 / 二丁氧基铝氧基三乙氧基硅烷 / O_2 / Cl	0

II - 丙烯的聚合反应

压力: 4 巴

10 温度: 40°C 悬浮介质: 500 cm^3 庚烷。实例 30:(a) 固态载体 1 的制备

15 本实例按照实例 1(a)的方法进行。

(b) 丙烯的聚合反应

将下述物质置入 1 升的圆底烧瓶中: 500 cm^3 庚烷, 0.16 cm^3 的 MAO 溶液(铝在甲苯中的浓度为 1.53mol/l), 17mg 的由步骤(a)所得到的固态载体化合物和

20 $1.5\mu\text{mol EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ (在甲苯中的浓度为 $5.56 \times 10^{-4}\text{mol/l}$)。将此悬浮物注入 11 的反应器中。聚合反应温度为 40°C , 丙烯的压力为 4 巴。在 75 分钟之后, 可回收得到

24 g 的聚丙烯，其熔点为 137.6℃，其%mm 为 89.6。

反应结果如表 6 所示。

实例 31 (对比例)：

- 5 本实例是按照实例 30 的方法进行的，所不同的是没有使用催化剂的活化剂固态载体。

反应结果如表 6 所示。

实例 32：

- 10 本实例是按照实例 30 的方法进行的，所不同的是用 1.5 μ mol 的 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 来替代 1.5 μ mol 的 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 。

反应结果如表 6 所示。

实例 33 (对比例)：

- 15 本实例是按照实例 32 的方法进行的，所不同的是没有使用催化剂的活化剂固态载体。

反应结果如表 6 所示。

表 6

金属茂催化剂的用量为 3 μ mol/l

- 20 助催化剂：MAO 的量为 0.5 mmol/l

实例	金属茂催化剂	催化剂的活化剂 固态载体(mg)	活性 (gPP/mol Zr.h)	产率 (gPP/mol Zr)	活性 (gPP/g _{cat} .h)	产率 (gPP/g _{cat})
30	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	固态载体 1 (16)	1.67×10^7	1.17×10^7	1582	1108
31 (对比例)	$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	"	1.04×10^7	0.81×10^7	-	-
32	$\text{Me}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	固态载体 1 (16)	0.89×10^7	0.37×10^7	974	405
33 (对比例)	$\text{Me}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	"	0.44×10^7	0.34×10^7	-	-

实例	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_{melt} (^{\circ}C)$	% mm
30	37890	16970	2.23	137.6	89.6
31 (对比例)	38150	19270	1.98	135.8	89.8
32	62830	27930	2.25	145.0	92.8
33 (对比例)	61740	26670	2.31	144.3	90.9

III - 乙烯-己烯的聚合反应

实例 34:

- 5 将下述物质依次置入 1 升的圆底烧瓶中: 300 cm³ 庚烷, 5 cm³ 的 1-己烯, 0.15 cm³ 的 TiBA(在庚烷中的浓度为 1 mol/l), 18 mg 的固态载体 1 和 1×10^{-7} mol Et(Ind)₂ZrCl₂。将此悬浮物在惰性气氛下, 注入 500 cm³ 的反应器中。在悬浮物引入完毕, 逐渐地引入乙烯, 同时升高温度, 使压力达到 4 巴, 温度达到 80℃。

- 10 聚合反应 30 分钟后, 可回收得到 17.1 g 的共聚物, 它含有重量百分比为 6.9% 的己烯, 其熔点为 113℃。

反应结果如表 7 所示。

实例 35 (对比例):

- 15 本实例是按照实例 34 的方法进行的, 所不同的是没有使用催化剂的活化剂固态载体, 而且, 所用的金属茂催化剂的量为 3 μmol/l, 所用的 TiBA 的量为 1 mmol/l。没有回收得到聚合物 (参见表 7)。

实例 36:

- 20 将下述物质依次加入 1 升的圆底烧瓶中: 300 cm³ 庚烷, 5 cm³ 的 1-己烯, 0.13 cm³ 的 TiBA(在庚烷中的浓度为 1 mol/l)。22 mg 的固态载体 1 和 0.2 cm³ TiBA 引入到 50 cm³ 的圆底烧瓶中, 搅拌 5 分钟后, 加入 1.5×10^{-7} mol Et(Ind)₂ZrCl₂ 的甲苯溶液。

将 50 cm³ 的圆底烧瓶中的物质引入到 500 cm³ 的圆底烧瓶中。实验是在乙烯压

力为4巴，温度为80℃的条件下进行的。聚合反应30分钟后，可回收得到20.2g的聚合物。

反应结果如表7所示。

5 实例37（对比例）：

本实例是按照实例35的方法进行的，所不同的是所用的金属茂催化剂的量为0.5 $\mu\text{mol/l}$ ，并用0.5 mmol/l的MAO替代TiBA，维持铝含量不变。

聚合反应30分钟后，可回收得到14.6g的共聚物。

反应结果如表7所示。

10

表7

乙烯和1-己烯的共聚合反应

乙烯压力=4巴

温度=80℃

悬浮介质=300cm³庚烷

实例	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ 催化剂 $\mu\text{mol/l}$	催化剂的活化剂固 态载体(mg)	助催化剂(mmol/l)	反应30分钟后产率 (gCOPO/mol Zr)
34	0.5	固态载1 (18)	TiBA (0.5)	1.71×10^8
35 (对比例)	3	-	TiBA (1)	0
36	0.5	固态载1 (22)	TiBA (0.5)	1.34×10^8
37 (对比例)	0.5	-	MAO (0.5)	9.73×10^7