[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 4/642
C08F 10/00 C07F 17/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00811893.0

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1137905C

[22] 申请日 2000.3.3 [21] 申请号 00811893.0

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 3 [33] KR [31] 6955/1999

[32] 2000. 3. 2 [33] KR [31] 10348/2000

[86] 国际申请 PCT/KR00/00167 2000.3.3

[87] 国际公布 WO00/52063 英 2000.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.18

[71] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国汉城

[72] 发明人 吴宰丞 李沐烈 李周殷 李度勋

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 11 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 茂金属化合物及其在烯烃聚合中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种茂金属化合物和用其作催化剂的烯烃聚合，特别涉及这样一种茂金属化合物，通过含 $-(CR^1_2)_a-O-SiR_bY_c$ 的配体与载体反应而容易制得的负载催化剂，以及应用这种负载催化剂的烯烃聚合反应(式中，每个 Y 可以是相同的，也可以是不同的，Y 为氢原子、卤原子、烷氧基、芳氧基、酰胺基或甲硅氧基；每个 R^1 可以是相同的，也可以是不同的，R^1 为氢自由基或具有 1～40 个碳的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；每个 R 可以是相同的，也可以是不同的，R 为具有 1～40 个碳的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；a 是 1～40 的整数，c 可为 1、2 或 3，b 和 c 的和为 3)。 进一步说，本发明涉及一种采用这种茂金属化合物的负载茂金属催化剂以及应用该负载茂金属催化剂的烯烃聚合反应。 本发明的茂金属化合物，由于其在负载过程中与载体的高反应活性和最低程度的副反应，在制备茂金属催化剂时具有优良的特性。 另外，在使用本发明的负载茂金属催化剂的烯烃聚合中，反应器不发生结垢，所生成聚合物的形态和堆密度优于用传统方法生产的聚合物。

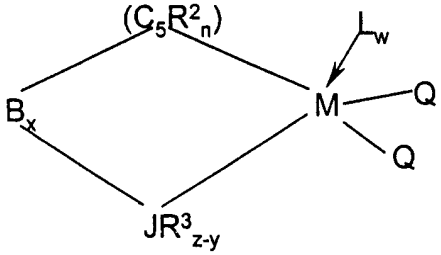
ISSN1008-4274

1、一种茂金属化合物，包括一种或多种由下列化学式 1 或 2 表示的化合物，式中，R^2 的氢至少有一个被选自于化学式 3 所示的基团所取代：

化学式 1

$$(C_5R_1^2)_pB_s(C_5R^2_m)MQ_{3-p}$$

化学式 2



化学式 3

$$-(CR^1_2)_a-OSiR_bY_c$$

在化学式 1 和 2 中：

M 为第 4 族的过渡金属；

$C_5R_1^2$、$C_5R^2_m$ 和 $C_5R^2_n$ 分别是环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体而且该配体的 C_5 中两个相邻的碳原子通过烃基连接而形成一个或多个 C_4～C_{16} 环；每个 R^2 可以与其他的 R^2 相同也可以不同，R^2 为氢，或者为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

B 为取代在环戊二烯基上的并使两个环戊二烯基配体之间桥连的、或通过共价键桥连环戊二烯配体和 JR^3_{z-y} 配体的亚烷基碳链、亚芳基碳

链、亚烯基碳链、二烷基锗、二烷基硅、烷基膦基或烷基胺基；

R^3 是氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或芳基烷基；

J 是第 15 或 16 族的元素；

每个 Q 可以与其他 Q 相同也可以不同，为卤、烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或具有 1～20 个碳原子的芳基烷基，或具有 1～20 个碳原子的亚烷基；

L 是路易斯碱；

s 为 0 或 1， p 为 0、1 或 2；当 p 是 0，则 s 是 0；当 s 是 1 则 l 和 m 是 4，当 s 是 0 则 l 和 m 是 5；

z 是 J 的共价键数；

当 J 是第 15 族的原子，则 z 是 3；当 J 是第 16 族的原子时，则 z 是 2；

x 为 0 或 1；

当 x 为 0，则 n 为 5，y 为 1，且 w 比 0 大；假如 x 为 1，则 n 为 4，y 为 2，且 w 为 0；

在化学式 3 中：

每个 R_1 可以与其他 R_1 相同也可以不同，R_1 为氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 R 可以与其他 R 相同也可以不同，R 为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 Y 可以与其他 Y 相同也可以不同，Y 为氢、卤素、烷氧基、芳氧基或酰胺基；

a 是 1～40 的整数；

c 是 1、2 或 3，b 和 c 的和为 3。

2、一种如权利要求 1 所述的茂金属化合物，其中，p 为 1。

3、一种在如下催化剂体系存在下使一种或多种烯烃聚合的方法，所述的催化体系包括：

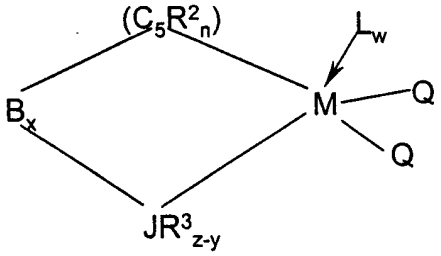
a) 一种茂金属化合物，该化合物包括一种或多种由以下化学式 1 或 2 表示的化合物，其中，R^2 的氢至少有一个被选自于化学式 3 所示的基团所取代；和

b) 一种或多种助催化剂，该助催化剂选自于以下化学式 4、5 或 6 所表示的化合物的；

化学式 1

$(C_5R_1^2)_pB_s(C_5R^2_m)MQ_{3-p}$ ，

化学式 2



化学式 3

$-(CR^1_2)_a-OSiR_bY_c$，

化学式 4

$-[Al(R^4)-O]_d-$，

化学式 5

$Al(R^5)_3$，

化学式 6

$[L]^+[NE_4]^-$，

在化学式 1 和 2 中：

M 为第 4 族的过渡金属；

$C_5R_1{}^2$、$C_5R^2{}_m$ 和 $C_5R^2{}_n$ 分别是环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体而且该配体的 C_5 中两个相邻的碳原子通过烃基连接而形成一个或多个 C_4～C_{16} 环；每个 R^2 可以与其他的 R^2 相同也可以不同，R^2 为氢，或者为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

B 为取代在环戊二烯基上的并使两个环戊二烯基配体之间桥连的、或通过共价键桥连环戊二烯配体和 $JR^3{}_{z-y}$ 配体的亚烷基碳链、亚芳基碳链、亚烯基碳链、二烷基锗、二烷基硅、烷基膦基或烷基胺基；

R^3 是氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或芳基烷基；

J 是第 15 或 16 族的元素；

每个 Q 可以与其他 Q 相同也可以不同，为卤、烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或具有 1～20 个碳原子的芳基烷基，或具有 1～20 个碳原子的亚烷基；

L 是路易斯碱；

s 为 0 或 1，p 为 0、1 或 2；当 p 是 0，则 s 是 0；当 s 是 1 则 l 和 m 是 4，当 s 是 0 则 l 和 m 是 5；

z 是 J 的共价键数；

当 J 是第 15 族的原子，则 z 是 3；当 J 是第 16 族的原子时，则 z 是 2；

x 为 0 或 1；

当 x 为 0，则 n 为 5，y 为 1，且 w 比 0 大；假如 x 为 1，则 n 为 4，y 为 2，且 w 为 0；

在化学式 3 中：

每个 R_1 可以与其他 R_1 相同也可以不同，R_1 为氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 R 可以与其他 R 相同也可以不同，R 为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 Y 可以与其他 Y 相同也可以不同，Y 为氢、卤素、烷氧基、芳氧基或酰胺基；

a 是 1～40 的整数；

c 是 1、2 或 3，b 和 c 的和为 3；

在化学式 4 中：

每个 R^4 可以与其他 R^4 相同也可以不同，为卤素或具有 1～40 个碳原子的烃基或卤代烃基，d 是大于 2 的整数；

在化学式 5 中：

每个 R^5 可以与其他 R^5 相同也可以不同，为卤素或具有 1～40 个碳原子的烃基或卤代烃基；

在化学式 6 中：

$[L]^+$为由无机或有机基团组成的阳离子，N 第 13 族的元素；每个 E 可以与其他 E 相同也可以不同，E 为具有 6～40 个碳原子的芳基，而且该芳基上有多于一个的氢原子被卤素所取代，或者为具有 1～40 个碳原子的烃基、烷氧基、苯氧基或含有氮、磷、硫和氧原子的具有 1～40 个碳原子的烃基。

4、一种负载茂金属催化剂，通过负载 a)和 b)而制得：

a) 一种茂金属化合物，该化合物包括一种或多种由以下化学式 1

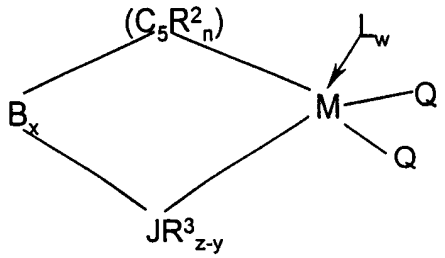
或 2 表示的化合物，其中，R^2 的氢至少有一个被选自于化学式 3 所示的基团所取代；以及

b) 一种无机载体；

化学式 1

$(C_5R_1^2)_pB_s(C_5R^2_m)MQ_{3-p}$

化学式 2



在化学式 1 和 2 中：

M 为第 4 族的过渡金属；

$C_5R_1^2$、$C_5R^2_m$ 和 $C_5R^2_n$ 分别是环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体而且该配体的 C_5 中两个相邻的碳原子通过烃基连接而形成一个或多个 C_4～C_{16} 环；每个 R^2 可以与其他的 R^2 相同也可以不同，R^2 为氢，或者为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

B 为取代在环戊二烯基上的并使两个环戊二烯基配体之间桥连的、或通过共价键桥连环戊二烯配体和 JR^3_{z-y} 配体的亚烷基碳链、亚芳基碳链、亚烯基碳链、二烷基锗、二烷基硅、烷基膦基或烷基胺基；

R^3 是氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或芳基烷基；

J 是第 15 或 16 族的元素；

每个 Q 可以与其他 Q 相同也可以不同，为卤、烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或具有 1～20 个碳原子的芳基烷基，或具有 1～20 个碳原子的亚烷基；

L 是路易斯碱；

s 为 0 或 1， p 为 0、1 或 2；当 p 是 0，则 s 是 0；当 s 是 1 则 l 和 m 是 4，当 s 是 0 则 l 和 m 是 5；

z 是 J 的共价键数；

当 J 是第 15 族的原子，则 z 是 3；当 J 是第 16 族的原子时，则 z 是 2；

x 为 0 或 1；

当 x 为 0，则 n 为 5，y 为 1，且 w 比 0 大；假如 x 为 1，则 n 为 4，y 为 2，且 w 为 0；

在化学式 3 中：

每个 R_1 可以与其他 R_1 相同也可以不同，R_1 为氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 R 可以与其他 R 相同也可以不同，R 为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 Y 可以与其他 Y 相同也可以不同，Y 为氢、卤素、烷氧基、芳氧基或酰胺基；

a 是 1～40 的整数；

c 是 1、2 或 3，b 和 c 的和为 3。

5、一种如权利要求 4 所述的负载茂金属催化剂，其中，b)中的无机载体选自二氧化硅、氧化铝和硅酸铝中的一种或多种。

6、一种如权利要求 4 所述的负载茂金属催化剂，其中，b)中的无机载体为二氧化硅，其表面含有羟基或反应性硅氧烷基团，并在 500℃以上干燥。

7、一种使一种或多种烯烃聚合的方法，其所用的催化剂体系包括：

a) 一种负载茂金属催化剂，它通过负载如下组分而制得：

i）一种茂金属化合物，该化合物包括一种或多种由以下化学式 1 或 2 表示的化合物，其中，R^2 的氢至少有一个被选自于化学式 3 所示的基团所取代；以及

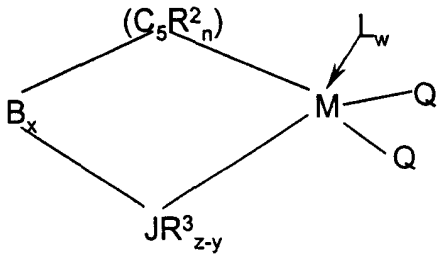
ii）无机载体；和

b) 一种或多种助催化剂，该助催化剂选自于以下化学式 4、5 或 6 所表示的化合物的；

化学式 1

$(C_5R_1^2)_pB_s(C_5R^2_m)MQ_{3-p}$ ，

化学式 2



化学式 3

$-(CR^1_2)_a-OSiR_bY_c$，

化学式 4

$-[Al(R^4)-O]_d-$，

化学式 5

$Al(R^5)_3$,

化学式 6

$[L]^+[NE_4]^-$,

在化学式 1 和 2 中：

M 为第 4 族的过渡金属；

$C_5R_1^2$、$C_5R^2_m$ 和 $C_5R^2_n$ 分别是环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体而且该配体的 C_5 中两个相邻的碳原子通过烃基连接而形成一个或多个 C_4～C_{16} 环；每个 R^2 可以与其他的 R^2 相同也可以不同，R^2 为氢，或者为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

B 为取代在环戊二烯基上的并使两个环戊二烯基配体之间桥连的、或通过共价键桥连环戊二烯配体和 JR^3_{z-y} 配体的亚烷基碳链、亚芳基碳链、亚烯基碳链、二烷基锗、二烷基硅、烷基膦基或烷基胺基；

R^3 是氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或芳基烷基；

J 是第 15 或 16 族的元素；

每个 Q 可以与其他 Q 相同也可以不同，为卤、烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或具有 1～20 个碳原子的芳基烷基，或具有 1～20 个碳原子的亚烷基；

L 是路易斯碱；

s 为 0 或 1， p 为 0、1 或 2；当 p 是 0，则 s 是 0；当 s 是 1 则 l 和 m 是 4，当 s 是 0 则 l 和 m 是 5；

z 是 J 的共价键数；

当 J 是第 15 族的原子，则 z 是 3；当 J 是第 16 族的原子时，则 z 是 2；

z 是 2；

x 为 0 或 1；

当 x 为 0，则 n 为 5，y 为 1，且 w 比 0 大；假如 x 为 1，则 n 为 4，y 为 2，且 w 为 0；

在化学式 3 中：

每个 R_1 可以与其他 R_1 相同也可以不同，R_1 为氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 R 可以与其他 R 相同也可以不同，R 为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 Y 可以与其他 Y 相同也可以不同，Y 为氢、卤素、烷氧基、芳氧基或酰胺基；

a 是 1～40 的整数；

c 是 1、2 或 3，b 和 c 的和为 3；

在化学式 4 中：

每个 R^4 可以与其他 R^4 相同也可以不同，为卤素或具有 1～40 个碳原子的烃基或卤代烃基，d 是大于 2 的整数；

在化学式 5 中：

每个 R^5 可以与其他 R^5 相同也可以不同，为卤素或具有 1～40 个碳原子的烃基或卤代烃基；

在化学式 6 中：

$[L]^+$为由无机或有机基团组成的阳离子，N 第 13 族的元素；每个 E 可以与其他 E 相同也可以不同，E 为具有 6～40 个碳原子的芳基，而且该芳基上有多于一个的氢原子被卤素所取代，或者为具有 1～40 个碳原子的烃基、烷氧基、苯氧基或含有氮、磷、硫和氧原子的具有 1～40 个碳原子的烃基。

8、一种如权利要求 7 所述的聚合方法，其中，a) ii) 中的无机载体是选自二氧化硅、氧化铝和硅酸铝中的一种或多种。

9、一种如权利要求 7 所述的聚合方法，其中，a) ii) 中的载体是在 500℃以上干燥的二氧化硅。

10、一种如权利要求 7 所述的聚合方法，其中，b) 中的助催化剂是化学式 4 所示的化合物和化学式 5 所示的化合物的混合物。

11、一种如权利要求 7 所述的聚合方法，其中，所述的烯烃为乙烯或 α -烯烃。

12、一种如权利要求 7 所述的聚合方法，其中，所述的聚合是在淤浆或气相中进行。

茂金属化合物及其在烯烃聚合中的应用

发明背景

（a）发明领域

本发明涉及一种茂金属（metallocene）化合物和应用它作为催化剂的烯烃聚合，特别涉及一种含-$(CR^1_2)_a$-O-SiR_bY_c 配体作为配体一部分的茂金属，使负载茂金属催化剂（supported metallocene catalyst）的制备很方便（式中，每个 Y 可以是相同的，也可以是不同的，Y 为氢原子、卤原子、烷氧基、芳氧基、或酰胺基；每个 R^1 可以是相同的，也可以是不同的，R^1 为氢自由基、烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或具有 1～40 个碳的芳基链烯基；每个 R 可以是相同的，也可以是不同的，R 为烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或具有 1～40 个碳的芳基链烯基；a 是 1～40 的整数，c 为 1、2 或 3，b 和 c 的和为 3）。进一步地说，本发明涉及应用这种茂金属化合物所形成的茂金属负载催化剂及其应用这种茂金属负载催化剂的烯烃聚合。

在负载茂金属催化剂的制备中，本发明中的茂金属化合物与载体的反应活性非常强，所以副反应可以减到最小，因而本发明催化剂的烯烃聚合反应的活性极其优良。另外，在使用本发明的茂金属负载催化剂的烯烃聚合过程中，反应器无结垢，生成的聚合物具有确定的颗粒尺寸和堆密度（bulk density）。

（b）相关技术的说明

1976 年，德国 Kaminsky 教授报道，以二氯化二茂锆作催化剂，

以甲基铝氧烷（methylaluminoxane，MAO）作助催化剂，可以进行烯烃聚合；MAO是通过三甲基铝的部分水解而获得的(A. Anderson, J.G.Corde， J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn和H. J. Vollmer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15,630,(1976))。

此后， Exxon 申请了利用带有各种取代基的茂金属化合物进行烯烃聚合的专利 （U.S.5,324,800)。

这种均相烯烃聚合催化剂显示出传统的 Ziegler-Natta 催化剂所不具备的独一无二的聚合特征，即：聚合产物的分子量分布窄，共聚合容易，共聚单体分布均匀。在丙烯聚合中，可以根据催化剂的分子对称性，控制聚合物的规整性。这些特性不仅开辟了制备新聚合物的途径，而这些新聚合物是使用传统 Ziegler-Natta 催化剂不能得到的；而且还提供了制备设计聚合物（tailor-made polymer）的方法。因此，人们对这种催化剂体系具有持久的兴趣。

在气相或淤浆聚合中，聚合产物的颗粒形态和堆密度应该可以控制，以增加聚合物传输容易程度，并增加单位体积反应器的产量。同时，在连续运转中，应该避免反应器结垢。为了解决这些问题，催化剂应该负载在合适的载体上。

以下介绍茂金属负载催化剂的通常制备方法。

第一种方法，茂金属化合物被物理吸附在载体上，然后，用铝氧烷（aluminoxane）进行负载处理（W. Kaminsky, Makromol. Chem., Rapid Commun. 14, 239(1993))。

第二种方法，将铝氧烷负载在载体上，然后将茂金属化合物负载在载体上(K. Soga, Makromol. Chem., Rapid Commun. 13, 221(1992); US5,006,500; US5,086,025) 。

第三种方法，茂金属化合物用铝氧烷处理，然后负载在载体上

(US5,240,894)。

另外，也可通过茂金属化合物的配体与载体之间的化学反应而进行结合。在某些情况下，配体被负载后再与金属络合(K.Soga, H.J. Kim, T. Shiono, Makromol., Rapid Commun. 15, 139(1994), 日本特许公开公报平 6-56928; US5,466,766)。

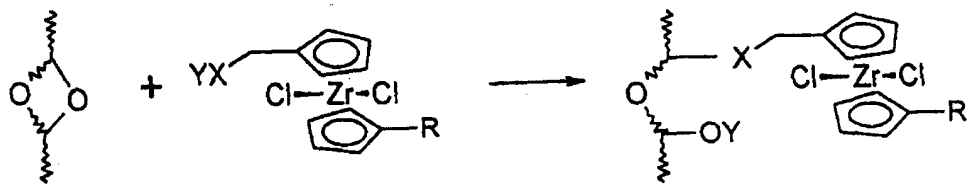
在其他情况下，先制备在配体上带有反应性官能团的茂金属化合物，然后通过载体与配体上官能团的化学反应而进行负载结合。在所有情况下，催化剂必须以化学键牢固地负载在载体上。由不带反应性配体的茂金属化合物与载体如二氧化硅接触所制得的负载茂金属催化剂，可使反应器结垢，因为负载催化剂中的茂金属化合物会被浸出。

以下反应式 1～5 列出了在载体表面上可能发生的化学反应：

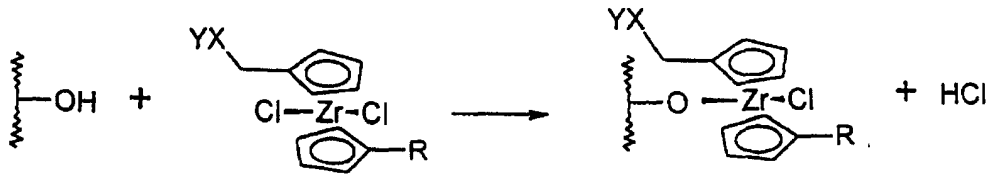
反应式 1



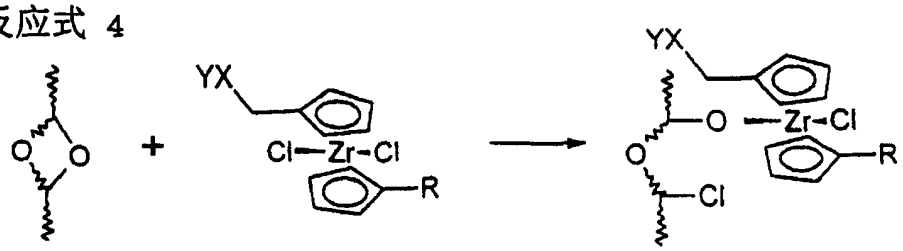
反应式 2



反应式 3



反应式 4



反应式 5



上述反应式 1 和 2 为所希望的发生在配体和载体表面的羟基或氧代基之间的负载反应，反应式 3～5 为副反应。

另外，载体表面上官能团参与的多种副反应可造成茂金属化合物的分解。同时，在载体上也能发现物理弱吸附的茂金属化合物。

无色的茂金属化合物结合在无色的二氧化硅载体上常生成棕色或暗灰色的负载茂金属化合物。其颜色变化表明在负载过程中发生了上述副反应。

由副反应产生的负载茂金属不能被助催化剂活化，而且会降低催化剂的活性。由副反应产生的催化剂，即使被活化，也会溶解在溶剂中，从而引起反应器结垢和聚合物堆密度减小等问题。

这些由副反应产生的问题可以用索式提取法（Soxhlet method）克服，即在进行聚合前，通过该方法将物理弱吸附的茂金属化合物或分解副产品从载体表面抽提分离出去。

解决这个问题更根本的方法是开发带有能与载体表面官能团反应的合适配体的茂金属化合物。采用适宜的配体体系，可最大程度地进行反应式 1 和 2 的反应，从而高产率地获得负载催化剂。

以前报道的带有能与载体发生反应的合适官能团的茂金属化合物总结如下。

欧洲专利 No.293,815 A1 报道了一种方法，由含有 $-CSiR_2(OR')$ 官能团（其中，R 为 C_1～C_4 烷基、C_6～C_{10} 芳基或 C_1～C_4 烷氧基，OR' 为 C_1～C_4 烷氧基）的茂金属化合物与表面含有羟基的载体反应制备茂金

属负载催化剂。采用铝氧烷活化这种载体催化剂，进行烯烃聚合。

这些发明人通过含有烷氧基甲硅烷基（alkoxysilyl）、与以上介绍类似的茂金属化合物和含有高活性硅氧烷官能团的载体反应，制备出负载的茂金属化合物（韩国专利No:98-12660）。

US5,767,300公开了一种带有配体官能团C-ZR_oHal_p(Z为B、Si、Ge或Sn；每个R_o可以与其他R_o相同也可以不同，为氢或1～20个碳原子的烃基；Hal为卤素，o为0、1或2； p为1、2或3)茂金属化合物，以及该负载茂金属化合物的制备和使用该负载催化剂的烯烃聚合工艺。

此外，欧洲专利No.839,836A1公开了含有至少一个-$OSiR_3$（R为C_1～C_{20}烷基、C_3～C_{20}环烷基、C_6～C_{20}芳基、C_7～C_{20}链烯基、C_7～C_{20}芳基烷基、C_7～C_{20}芳基链烯基或烷基芳基）官能团的茂金属化合物的制备，以及该负载茂金属化合物的制备和使用该负载催化剂的烯烃聚合工艺。

这些催化剂经合适的助催化剂活化后可用作烯烃聚合催化剂。然而，采用通过茂金属催化剂键合在适当载体上所制备的茂金属负载催化剂更适合于烯烃的聚合。所以，要求开发含有反应性官能团并可结合在载体上的茂金属催化剂，以减少在负载过程中发生的各种副反应。

开发带有反应性官能团的催化剂可得到高活性的负载催化剂。用该负载催化剂可以生产形态和堆密度优良的聚合物，并可减少反应器结垢，所以能用于现有聚合工艺中。

发明概述

本发明的目的之一是提供一种对载体具有极高反应性的茂金属化合物，以制备负载催化剂；

本发明的目的之二是提供一种采用上述茂金属化合物的烯烃聚合

工艺；

本发明的目的之三是提供一种茂金属负载催化剂，其中，上述茂金属化合物被化学结合在载体上；

本发明的目的之四是提供一种采用上述茂金属负载催化剂的烯烃聚合方法。

优选实施方式的详细描述

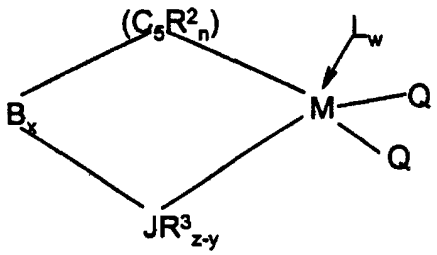
在以下的详细描述中，仅给出和描述本发明的优选实施方式，通过简单地列举本发明的发明者所认为的最佳方式来予以说明。可以认识到，本发明在许多方面可以改进，但所有这些改进都不会偏离本发明。因此，这些描述从本质上看，只应看作是举例说明，而不应该视作对本发明的限制。

为了达到上述目的，本发明提供了一种用于烯烃聚合的茂金属催化剂组分，该组分便于制备负载茂金属催化剂，它用下列化学式 1 或 2 表示，式中，R^2、R^3 或 B 的氢至少有一个被选自于化学式 3 所示的基团所取代：

化学式 1

$$(C_5R_1^2)_pB_s(C_5R^2_m)MQ_{3-p}$$

化学式 2



（式中，M 为第 4 族的过渡金属；

$C_5R_1^2$、$C_5R^2_m$ 和 $C_5R^2_n$ 分别是环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体、取代的环戊二烯基配体而且在该配体的 C_5 中两个相邻的碳原子通过烃基连接而形成一个或多个 C_4～C_{16} 环；每个 R^2 可以与其他的 R^2 相同也可以不同，R^2 为氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基，或由烃基取代的第 14 族准金属（metalloid）；

B 为取代在环戊二烯基上的并使两个环戊二烯基配体之间桥连的、或通过共价键桥连接环戊二烯配体和 JR^3_{z-y} 配体的亚烷基碳链、亚芳基碳链、亚烯基（alkenylene）碳链、二烷基锗、二烷基硅、烷基膦基或烷基胺基；

R^3 是氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或芳基烷基；

J 是第 15 或 16 族的元素；

每个 Q 可以与其他 Q 相同也可以不同，为卤或具有 1～20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷基芳基或芳基烷基，或具有 1～20 个碳原子的亚烷基（alkylidene）；

L 是路易斯碱；

s 为 0 或 1， p 为 0、1 或 2（假如 p 是 0，则 s 是 0；当 s 是 1 则 1 和 m 是 4，当 s 是 0 则 1 和 m 是 5）；

z 是 J 的共价键数；

假如 J 是第 15 族的原子，则 z 是 3；当 J 是第 16 族的原子时，则 z 是 2；

x 为 0 或 1；

假如 x 为 0，则 n 为 5，y 为 1，且 w 比 0 大；假如 x 为 1，则 n 为 4，y 为 2，且 w 为 0），

化学式 3

$-(CR^1_2)_a-OSiR_bY_c$

(式中，每个 R_1 可以与其他 R_1 相同也可以不同，R_1 为氢或具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 R 可以与其他 R 相同也可以不同，R 为具有 1～40 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、链烯基、烷基芳基、芳基烷基或芳基链烯基；

每个 Y 可以与其他 Y 相同也可以不同，Y 为氢、卤素、烷氧基、芳氧基或酰胺基；

a 是 1～40 的整数；

c 是 1、2 或 3，b 和 c 的和为 3)。

另外，在使用一种或多种烯烃化合物的聚合工艺中，本发明提供的聚合工艺包括：

a)茂金属催化剂化合物，其中化学式 1 或 2 中 R^2、R^3 或 B 的氢至少有一个被化学式 3 表示的官能团所取代；以及

b)选自以下化学式 4、5 或 6 所表示的化合物中的助催化剂：

化学式 4

$-[Al(R^4)-O]_d-$

(式中，每个 R^4 可以与其他 R^4 相同也可以不同，为卤素或具有 1～40 个碳原子的烃基或卤代烃基，d 是大于 2 的整数)。

化学式 5

$Al(R^5)_3$

(式中，每个 R^5 可以与其他 R^5 相同也可以不同，为卤素具有 1～40 个碳原子的或烃基或卤代烃基)，

化学式 6

$[L]^+[NE_4]^-$

(式中，$[L]^+$为无机或有机基团组成的阳离子，N 第 13 族的元素；

每个 E 可以与其他 E 相同也可以不同，E 为具有 6～40 个碳原子的芳基，该芳基上有多于一个的氢原子被卤素所取代，或具有 1～40 个碳原子的烃基、烷氧基、苯氧基、含有氮、磷、硫或氧原子的具有 1～40 个碳原子的烃基)。

进一步说，本发明提供了一种通过处理以下化合物而制得的负载茂金属催化剂：

a）茂金属催化剂化合物，在该茂金属催化剂化合物中，化学式 1 或 2 中 R^2、R^3 或 B 的氢至少有一个由化学式 3 表示的官能团所取代；以及

b)产生负载茂金属化合物的无机载体，在这种负载茂金属催化剂中，化学式 a） 中的茂金属化合物被负载在 b ）中的无机载体上。

进一步说，在一种或多种烯烃单体的聚合工艺中，本发明提供了一种聚合工艺，该工艺包括：

a） 将 i)茂金属催化剂化合物用

ii)无机载体进行处理，产生负载茂金属化合物；在这种负载茂金属化合物中， i ）中的茂金属化合物被负载在 ii)中的无机载体上，而且在 i ）中的茂金属催化剂化合物中，化学式 1 或 2 中 R^2、R^3 或 B 的氢至少有一个由化学式 3 表示的官能团取代；以及

b)助催化剂，选自以上化学式 4、5 或者 6 所表示的化合物。

推荐采用由化学式 4 和 5 表示的混合助催化剂的烯烃聚合工艺。

可从二氧化硅、氧化铝、硅酸铝中选择一种或多种无机载体。特别是含有反应性表面氢氧基或氧代基的多孔载体更加理想，它是在 500℃以上由氧化物载体干燥后制得。尤其优选的是由 500℃以上热处理得到的脱水二氧化硅或含有反应性表面硅氧烷基团的二氧化硅。

本发明中的茂金属化合物从根本上不同于前面介绍的技术。

例如，欧洲专利 293,815A1 提到的催化剂，其-Si(OR')官能

团借助于烃双自由基或含有甲硅烷基的烃双自由基连接到环戊二烯基配体上。该专利介绍在过渡态金属被配体配位之前，硅氧烷基团应被合适的官能团所取代。进一步说，催化剂较弱地结合在载体上，因此需要过量的茂金属催化剂组分以制备负载催化剂。

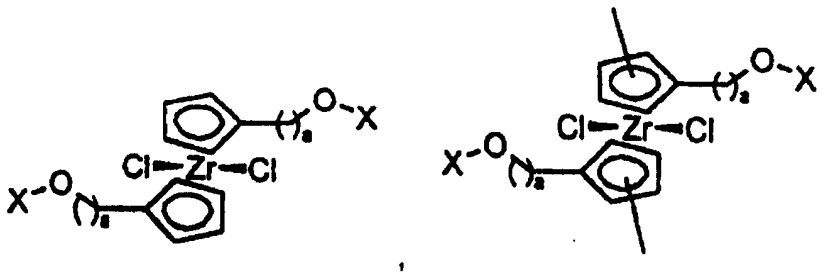
对于 US5,767,300 提到的催化剂，$-SiR^3_oHal_p$ 官能团是通过具有 1～40 个碳原子的二齿配位基团而结合到环戊二烯基上的。

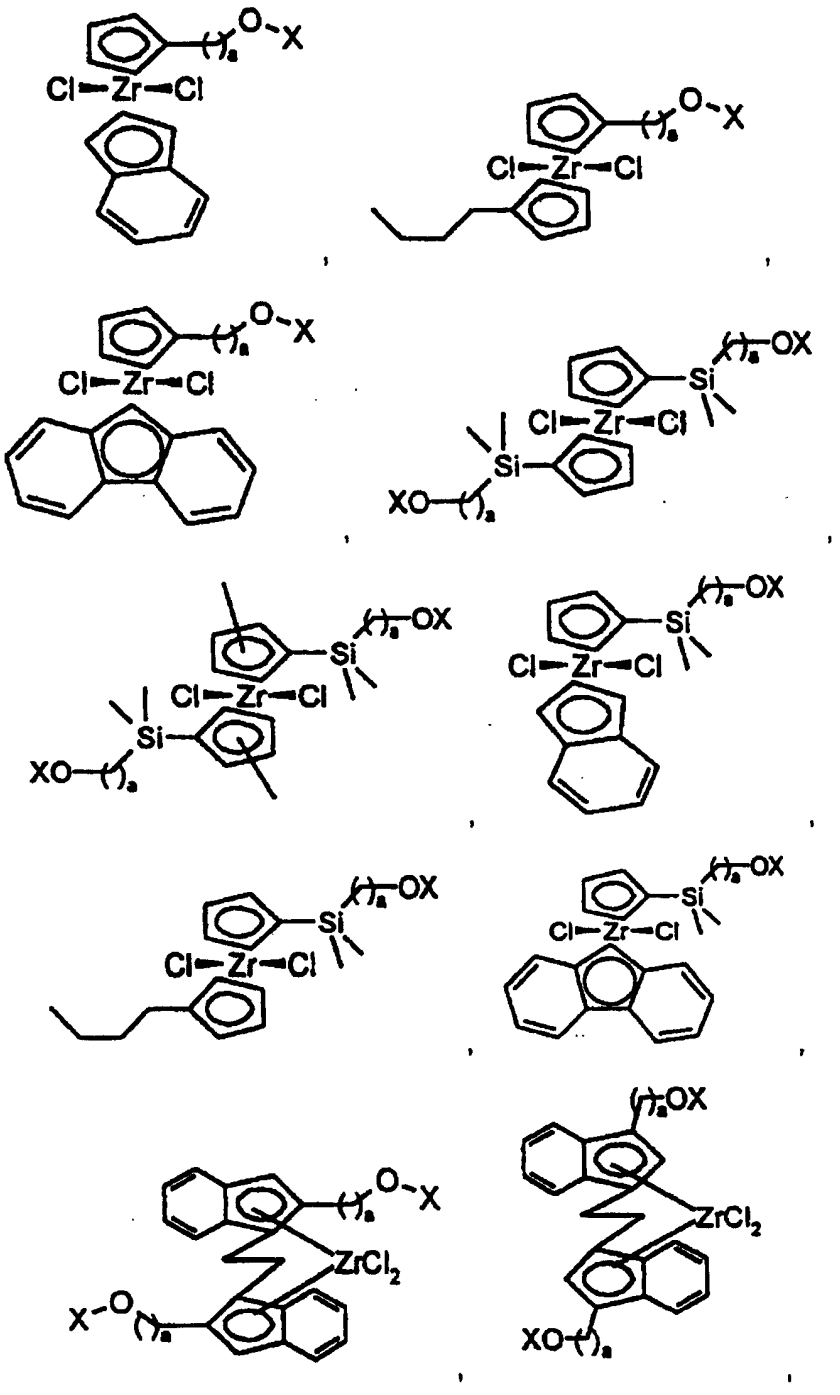
在欧洲专利 No.839,836A1 所公开的催化剂中，$-OSiR_3$ 基团中 R 限于 C_1～C_{20} 烷基 、C_3～C_{20} 环烷基、 C_6～C_{20} 芳基、C_7～C_{20} 链烯基、 C_7～C_{20} 芳基烷基、 C_7～C_{20} 芳基链烯基或烷基芳基。与此相比较，本发明提出了一种带有 $-OSiR_bY_c$ 官能团的茂金属化合物，其中 Y 是反应性官能团，如氢、卤、烷氧基。由于存在两种反应性官能团，即 $-OSiR_bY_c$ 和 Y，所以本发明的茂金属化合物比通常的茂金属化合物对载体表面的反应活性更强。对比例 1 显示了本发明中的载体和催化剂的相互作用与欧洲专利 839,836A1 所公开的 $[Me_3SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ 之间的差别。

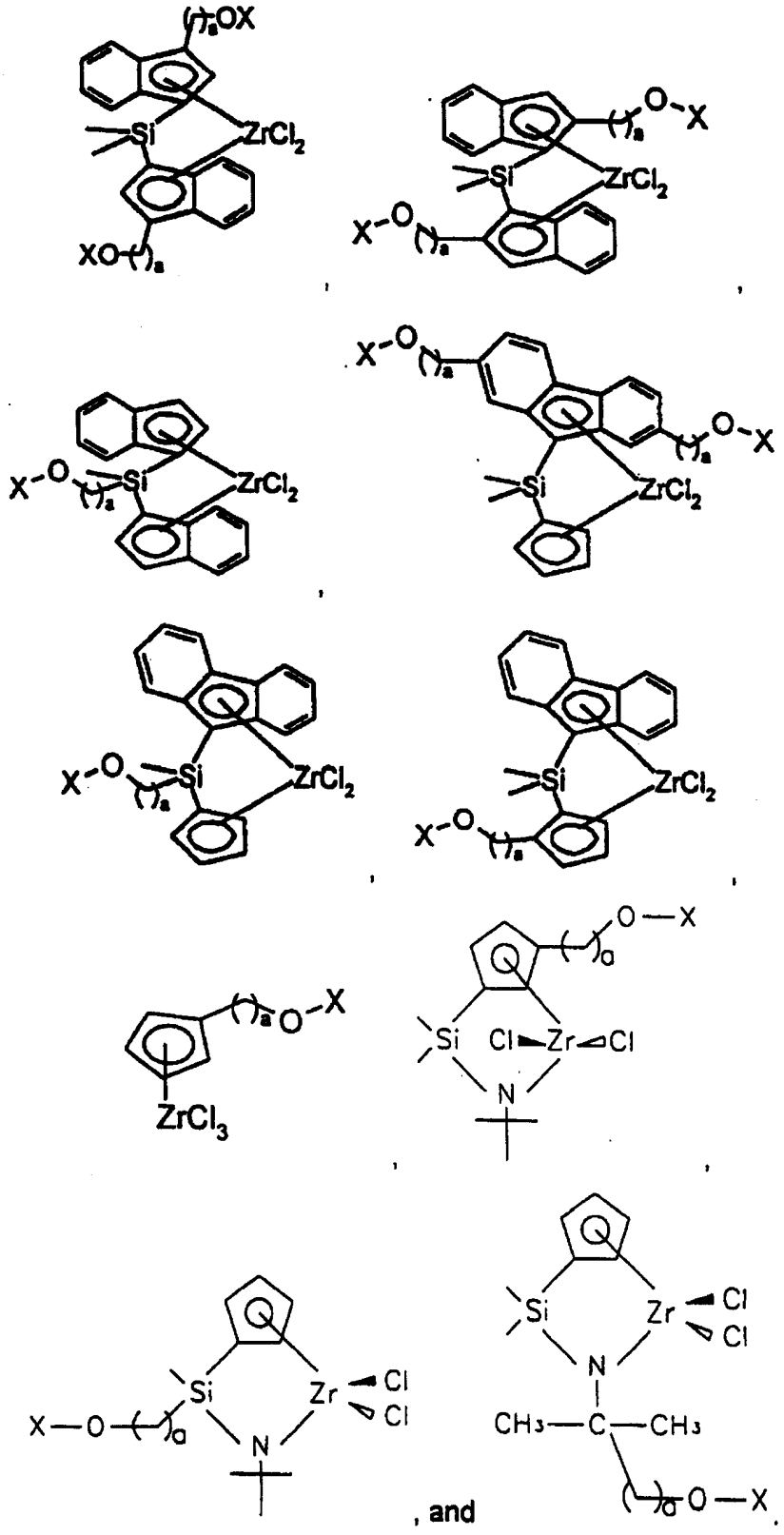
连接在硅原子上的官能团 Y 会影响硅原子的电子和空间环境，使其有利于茂金属在载体上的结合以及减少在结合过程中的副反应。

所以，可以省掉用来洗去物理弱吸附在载体上的茂金属络和物的索式（Soxhlet）萃取法。而且最少的副反应和最大化的催化剂负载反应增加了聚合过程中的茂金属催化剂的效率。

本发明通过以下的实施方式予以详细说明。但本发明的范围并不局限于这些实施方式。







, and

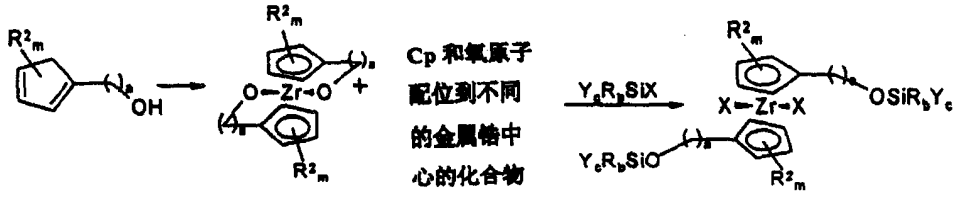
式中，X 可以是 $SiMe_2Cl$、$SiMeCl_2$、$SiCl_3$、$SiMe_2(OMe)$、$SiMe(OMe)_2$、$SiMe_2H$、$SiMeH_2$、SiHMeCl、$SiMe(OMe)_2$、$Si(OMe)_3$、$SiMe_2(OEt)$、$SiMe(OEt)_2$、$Si(OEt)_3$、$SiMe_2(NMe_2)$、$SiMe(NMe_2)_2$、$Si(NMe_2)_3$、$SiMe_2(NEt_2)$、$SiMe(NEt_2)_2$、$Si(NEt_2)_3$等等。

a 是 1～40 的整数，它决定茂金属与载体表面之间的距离。载体表面上硅氧烷基上的氧原子可与活性阳离子催化剂配位，从而导致催化剂失活。然而，如果 a 在5～10之间，由于官能团分子结构的环张力，可以避免活性阳离子和氧原子之间的配位。因而，如果a在5～10之间，可以得到较高的活性。这个结果由本发明者发表在 *Journal of Organometallic Chemistry* **552**,313(1998)中。

本发明的茂金属化合物也可用传统的方法合成，即通过有机反应制备带有合适官能团的取代环戊二烯基配体、然后与氯化锆反应而制备茂金属化合物。然而，带有合适官能团的取代环戊二烯基配体的合成通常是困难的。尤其是，如果Y是卤原子，在金属化步骤中，阴离子环戊二烯基将与硅原子上的卤反应，而不是与金属上的卤原子反应，从而生成无用的产物。

本发明的茂金属化合物可以由下面反应式6所示的新方法制备。金属卤化物与用烷基羟基（alkylhydroxy）取代的环戊二烯阴离子反应生成茂金属化合物，在该茂金属化合物中环戊二烯基和环戊二烯基配体的醇盐基团（alkoxide group）两者均与同一单金属或二金属或多金属的化合物配位。在这些金属化合物中，过渡金属借助于环戊二烯基和环戊二烯基配体中的醇盐基团而被连接。该中间体茂金属化合物与 R_bY_cSiX 反应，生成希望的产物。在此式中，X代表卤素。如果Y是卤素，则它可转化为烷氧基、芳氧基或酰胺基上。

反应式 6



上面化学式 4 所述化合物的例子包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等。

上面化学式 5 所表示的烷基金属化合物的例子包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、二甲基氯化铝、二甲基异丁基铝、二甲基乙基铝、二乙基氯化铝、三异丙基铝、三-(s-丁基)铝（tri-s-butylaluminum)、三环戊基铝、三戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、甲基二乙基铝、乙基二甲基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、二甲基甲氧基铝（dimethylaluminummethoxide)、二甲基甲氧基铝（dimethylaluminummethoxide）等。

化学式 6 所表示的化合物包括：四苯基硼酸三乙基铵（triethylammoniumtetraphenylborate)、四苯基硼酸三丁基铵、四苯基硼酸三甲基铵、四苯基硼酸三丙基铵、四（对甲苯基）硼酸三甲基铵、四（o,p-二甲基苯基）硼酸三乙基铵、四（o,p-二甲基苯基）硼酸三甲基铵、四（三氟对甲基苯基）硼酸三丁基铵（tributylammoniumtetrakis(p-trifluoromethylphenyl)borate)、四（三氟对甲基苯基）硼酸三甲基铵、四（五氟苯基）硼酸三丁基铵、四苯基硼酸 N,N-二乙基苯胺、四苯基硼酸 N,N-二甲基苯胺、四（五氟苯基）硼酸 N,N-二乙基苯胺、四（五氟苯基）硼酸二乙基铵、四苯基硼酸三苯基鏻、四苯基硼酸三甲基鏻、四苯基铝酸三乙基铵、四苯基铝酸三丁基铵、四苯基铝酸三甲基铵、四苯基铝酸三丙基铵、四（对

甲苯基）三甲基铵、四（o,p-二甲基苯基）铝酸三乙基铵、四（三氟对甲基苯基）铝酸三丁基铵、四（三氟对甲基苯基）铝酸三甲基铵、四（五氟苯基）铝酸三丁基铵、四苯基铝酸 N,N-二乙基苯铵、四苯基铝酸N,N-二甲基苯铵、四（五氟苯基）铝酸N,N-二乙基苯铵、四（五氟苯基）铝酸二乙基铵、四苯基铝酸三苯基鏻、四苯基铝酸三甲基鏻、四苯基硼酸三乙基铵、四苯基硼酸三丁基铵、四苯基硼酸三甲基铵、四苯基硼酸三丙基铵、四（对甲苯基）硼酸三甲铵、四（对甲苯基）硼酸三丙基铵、四（o,p-二甲基苯基）硼酸三乙基铵、四（o,p-二甲基苯基）硼酸三甲基铵、四（三氟对甲基苯基）硼酸三丁基铵、四（三氟对甲基苯基）硼酸三甲基铵、四（五氟苯基）硼酸三丁基铵、四苯基硼酸 N,N-二乙基苯铵、四苯基硼酸 N,N-二乙基苯铵、四（五氟苯基）硼酸 N,N-二乙基苯铵、四（五氟苯基）硼酸二乙基铵、四苯基硼酸三苯基鏻、四苯基硼酸三苯基碳鎓、四苯基铝酸三苯基碳鎓、四（三氟对甲基苯基）硼酸三苯基碳鎓、四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓等。

本发明中的茂金属负载在合适的多孔无机载体上可制成负载茂金属催化剂。适当的载体例子有：二氧化硅、三氧化二铝、硅酸铝或者它们的混合物。这些载体通常包括氧化物、碳酸盐、硫酸盐或硝酸盐，如 Na_2O、K_2CO_3、$BaSO_4$ 或 $Mg(NO_3)_2$。这些载体可以在脱去物理吸附水或氢键水后使用。当然，通过改变脱水温度可以将表面羟基控制到预期的含量。负载过程也可使用在 500℃以上干燥的载体和带高反应活性的表面硅氧烷基团来完成。

本发明通过茂金属化合物与载体反应得到负载的茂金属催化剂。负载过程所使用的溶剂可以为：脂肪烃溶剂，如己烷或庚烷；芳香烃溶剂，如甲苯或苯；氯代烃溶剂，如二氯甲烷；醚，如乙醚或 THF（四氢呋喃）；或其他常用的有机溶剂，如丙酮或乙酸乙酯。但是，推荐使

可在-30℃到300℃范围内进行，但是室温到100℃的范围更适宜。

用本方法所制备的负载茂金属催化剂，结合化学式 3、4、5 所示的助催化剂或它们的混合物，可用于烯烃聚合工艺。

在采用茂金属或负载茂金属催化剂和上述助催化剂的烯烃聚合工艺中，溶剂可以从 3 到 12 个碳的脂肪烃溶剂中选择，如丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷 、癸烷以及它们的异构体；或从芳烃溶剂中选择，如甲苯或苯；或采用氯代烃溶剂，如二氯甲烷或氯苯；或上述物质的任何混合物。

也可以不用任何溶剂在气相或本体（bulkphase）中采用该茂金属催化剂和助催化剂进行烯烃聚合。

能够采用该茂金属催化剂或负载茂金属催化剂和上述的助催化剂进行聚合的单体烯烃的例子包括：乙烯、α-烯烃、环烯烃、多于两个双键的二烯烃单体、三烯烃单体、多烯烃单体等等。上述的单体例子包括：乙烯、丙烯、丁烯-1、丁烯-2、戊烯-1、戊烯-2、4-甲基戊烯-1、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1、壬烯-1、癸烯-1、十一烯-1、十二烯-1、十四烯-1、十六烯-1、二十烯-1、环戊二烯、降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、双环戊二烯、1,4-丁二烯、1,5-戊二烯、1,6-己二烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、二乙烯基苯、3-氯甲基苯乙烯等。可用一种以上这些单体进行共聚。聚合可在-25℃到500℃、压力 1×10^{6} 到 5×10^{7} 帕（10 到 500 巴）的范围内进行。助催化剂优选的加量为茂金属摩尔含量的 1～30000 倍。在本发明中，催化剂、助催化剂、溶剂、单体的接触次序和加入次序没有特别限制。也就是说，将上述负载催化剂和助催化剂同时加入悬浮溶剂中，聚合就开始，或者在活化反应或预聚后进行主聚合。也可在适当的悬浮溶液中，导入单体而进行主聚合反应。也可能在气相或本体中，无溶剂进行聚合。预聚催化剂在合适的烯烃聚合条件下，由本发明的负载催化剂和助催化剂制备，然后通过过滤或者

入单体而进行主聚合反应。也可能在气相或本体中，无溶剂进行聚合。预聚催化剂在合适的烯烃聚合条件下，由本发明的负载催化剂和助催化剂制备，然后通过过滤或者滗析从溶剂中分离出来。活化的催化剂也可以在烯烃单体不存在下用相同的预聚合反应制得。在聚合前用有机铝化合物处理本发明的负载催化剂可以降低甲基铝氧烷（MAO）的用量。

尽管由下面的实施例予以详细说明，但本发明的的范围并不局限于这些实施例。

实施例

下面的实例主要描述茂金属催化剂和将茂金属催化剂负载在载体上的茂金属负载催化剂的制造。可以看到，仅通过改变原材料就能用同样的方法制造上述其他的茂金属催化剂和茂金属负载催化剂。所制得的催化剂可用于如乙烯等单体的聚合；用于聚合的催化剂，可以在有载体或没有载体的情况下，负载在载体上或者不负载在载体上。

用于催化剂合成和聚合工艺的有机试剂和溶剂从 Aldrich 和 Merck 购得，然后用标准的方法纯化。来自应用气体技术公司（Applied Gas Technology）的高纯乙烯气体通过水分和氧脱除过滤器后进行聚合。在惰性气氛下，催化剂合成、负载和聚合的步骤可以重现。催化剂用 300MHz Bruker 和 500MHz Jeol 核磁共振仪进行分析。NMR 样品在 $CDCl_3$ 溶液中制备。催化剂负载量通过使用诱导偶合等离子(ICP-AES Intega XMP,GBC)光谱仪测定 Zr 含量而确定。

实施例 1

a) $[ClMe_2SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ 的合成

谱柱淋洗而纯化（产量：9.00g，40%）。

8.12g 甲苯磺酰化的产物溶解在 100mL 无水 THF 中，将该溶液冷却到 0℃，加入 45mL 2N 的 NaCpTHF 溶液，搅拌约 3 小时，与 400 mL 水和 100 mL 己烷混合。有机层用己烷和乙醚（体积比为 1：1）抽提，并通过硅胶色谱柱而精制，得到 6-羟基己基环戊二烯产物 4.07g（产率：82%）。

将 0.98g 该化合物溶解在 40mL THF 中，冷却到-78℃，加入 2 当量的 n-BuLi。温度慢慢升到室温，再搅拌 2 小时。在该溶液中加入 0.5 当量的 $ZrCl_4 \cdot 2THF$，在 50℃下搅拌一夜。第二天，加入 10 当量的二氯二甲基硅烷，然后在室温下搅拌 4h。真空除去所有挥发物，产物用己烷萃取（产率：46%）。

NMR 分析结果如下：

^1H NMR（δ，300MHz，CDCl3）：6.29(t,2H)，6.20(t,2H)，3.72(t,2H)，2.60(t,2H)，1.6～1.2(m,8H)，0.45(s,6H)

b)负载催化剂的制备

将 15.27g Grace Davison XPO 2412 二氧化硅加到含以上制造的 1.32mmol 催化剂的 70mL 甲苯溶液中，在 70℃下向溶液中鼓入氮气，以除去产生的 HCl。约 5 小时后，HCl 不再生成，这可以用石蕊试纸验证。将溶液静置 10 小时，倾出甲苯，得到的负载催化剂在真空下干燥。

c)聚合

在干燥箱中，称取 100mg 负载催化剂，并转移到一玻璃反应器中。将玻璃反应器密封，从干燥箱中移出，加入 100mL 精制过的己烷和 0.67mL 铝氧烷（2.0mmol, DMAO,10.5%Al,Albemarle）的庚烷溶液。反应器压入 2.76×10^5 帕（40psig）乙烯，在室温下搅拌 40 分钟。然后将有机溶液从沉淀物中移去，在惰性气氛下将 250mL 含有 0.25mmol 三

异丁基铝的己烷溶液转移到该反应器中，在80℃、60psig乙烯压力下聚合70min。滗析出己烷，得到的聚合物于80℃下干燥，得到14.8g产品。聚合活性为3.86 gPE/molZr hr Pa (391KgPE/molZr hr atm)，聚合物堆密度为0.35g/mL，反应器无结垢。

实施例2

a) $[HMe_2SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$的合成

将30g氯己醇缓慢加入到用冰冷却的278mL 2N NaCp的THF溶液中，慢慢升温至室温，搅拌过夜。然后将该溶液与200 mL蒸馏水和100 mL乙醚混合。萃取有机层，用无水$MgSO_4$干燥。过滤分出$MgSO_4$，减压除去滤液中的乙醚。在20帕（0.2毫巴）、100℃下蒸馏，得到产物6-羟基己基环戊二烯17.7g(产率：49%)。

-30℃下，将85mL n-BuLi慢慢加到100mL含17.56g上述产物的THF溶液中，慢慢升温到室温，搅拌2小时。加入0.5当量$ZrCl_4 \cdot 2THF$溶液，在50℃下搅拌一夜。第二天，将1.5当量的氯化二甲基硅烷加入该溶液中，然后在室温度下搅拌3小时。真空除去所有挥发物，产物用己烷萃取（产率：52%）。

NMR分析结果如下：

^1H NMR (δ,500MHz,$CDCl_3$)：6.27(t,2H)，6.18(t,2H)，4.59(t,1H)，2.60(t,2H)，2.61(t,2H)，1.5 ～ 1.3(m,8H)，0.19(s,6H)

b)负载催化剂的制备

二氧化硅载体，Grace Davison (XPO 2412)，于800℃、真空下干燥15小时。将1g干燥的二氧化硅加到40mL含以上制备的100mg催化剂的己烷溶液中。溶液在85℃ 下放置4小时，滗析出己烷，得到的负载催化剂在真空下干燥。诱导偶合等离子光谱法测得Zr

的含量为 0.93wt.%。

c)聚合

在干燥箱中，称取 100mg 负载催化剂，并转移到一玻璃反应器中。将玻璃反应器密封，从干燥箱中移出，加入 100mL 精制过的己烷和 1.06mL 铝氧烷（2.0mmol，MMAO，7.2%Al，Akzo）的庚烷溶液。以 50ml/min 的速度向反应器通入乙烯 15 分钟，在 40℃下搅拌 40 分钟。然后将有机溶液从反应器中除去，惰性气氛下，将沉淀物转移到盛有 1L 0.6mmol/L 三甲基铝己烷溶液的 Buchi 反应器中。在 80℃、9×10^5 帕（9 巴）乙烯压力下聚合 60 分钟。滗析出己烷，得到的聚合物于 80℃下干燥，得到 109g 产品。聚合活性为 8.02 g PE/mol Zr hr Pa（813kg PE/mol Zr hr atm），反应器无结垢。

实施例 3

a) $[(MeO)Me_2SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ 的合成

惰性气氛下，将 1.37g 实施例 1 中的催化剂 $[ClMe_2SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ 和 2mg $AlCl_3$ 加到 10mL 无水三甲基原甲酸酯中，搅拌一夜。真空下，从反应混合物中除去所有挥发物，产物用己烷萃取。在真空下脱除己烷，得到 70%产率的产物。

NMR 分析结果如下：

^1H NMR（δ，500MHz，$CDCl_3$）：6.27(s,2H)，6.18(s,2H)，3.64(m,2H)，3.48(s,3H)，2.61(t,2H)，1.53～1.33(m,8H)，0.11(s,6H)

b)负载催化剂的制备

二氧化硅载体 Grace Davison (C 948)于 800℃、真空下干燥 15 小时。将 1g 干燥的二氧化硅加到 40mL 含以上制备的 100mg 催化剂的甲苯溶液中，溶液在 85℃下放置 24 小时，滗析出甲苯，用

索式抽提法抽提掉以弱键和物理吸附在二氧化硅表面上的络合物。得到的负载催化剂在真空下干燥，用诱导偶合等离子（ICP）光谱法测得二氧化硅表面的 Zr 含量为 0.8wt.%。

c)聚合

用 100mg 的负载催化剂按实施例 2 中的方式进行聚合，生成 65g 聚合物。测得其聚合活性为 5.26gPE/mol Zr hr Pa (533kgPE/mol Zr hr atm)，反应器无结垢。

对比例

为了表明本发明的催化剂比欧洲专利 839，836A1 公布的催化剂可更好地负载在载体上，进行了以下测试。本测试中，从负载催化剂活性悬浮溶液滗析出的活性上层清液用于聚合，并将本发明的催化剂与上述欧洲专利所公布的催化剂 $[Me_3SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ 相比较。

100mg $[Me_3SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ 负载在实施例 2b)所述的 1g 干燥二氧化硅上，用 ICP 法测得二氧化硅表面的锆含量为 1.0%。于惰性气体下，将 200mg 负载催化剂置于玻璃反应器中，将 200mL MMAO-3A 的己烷溶液（4mmol）加入，催化剂在 40℃下活化 1 小时。将 150mL 仅含 MMAO-3A 而不含负载催化剂的己烷溶液从该活化溶液中转移到另一玻璃反应器中。于 80℃、4.14×10^5 帕（60psig）乙烯的条件下用此含浸出催化剂的溶液进行聚合。

在同样条件下，用 200mg 实施例 2 b)所制备的负载催化剂进行同样的实验，以比较浸出催化剂的用量。

浸出催化剂所得到的聚乙烯产品如下：

$HMe_2SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ ： 1.08g

$Me_3SiO-(CH_2)_6-C_5H_4]_2ZrCl_2$ ： 1.77g

在本对比例中聚乙烯产品是由未负载催化剂或用助催化剂活化时从载体上浸出来的物理吸附催化剂进行聚合的。结果表明，与上述欧洲专利比较，本发明的催化剂被牢固地负载在载体上。

在键合过程中由于其对载体的高活性和最低程度的副反应，本发明的茂金属化合物在制备负载催化剂时具有优良的特性。另外，本发明利用负载催化剂进行烯烃的聚合不会发生反应器结垢，生成的聚合物颗粒形态和堆密度好于用传统的方法生产的产品。

虽然以上详细说明了本发明的一些优选的具体实施例，但是应清楚地认识到，对于本领域的熟练人员来说，这里所示的一些基本创新概念的变化和/或改进，仍然在本发明的范围内，正如后续的权利要求中所定义的。