

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/60 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97192400.7

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246345C

[22] 申请日 1997.2.19 [21] 申请号 97192400.7

[30] 优先权

[32] 1996.2.20 [33] DE [31] 19606167.9

[86] 国际申请 PCT/EP1997/000769 1997.2.19

[87] 国际公布 WO1997/031038 德 1997.8.28

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.19

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 J·利奇 D·菲舍

H·-H·戈尔茨 G·施维尔

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

权利要求书 5 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

载体催化剂体系

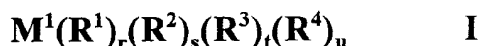
[57] 摘要

一种通过以下方法得到的载体催化剂体系 A) 将无机载体与通式 I 的金属化合物反应 $M^1(R^1)_r(R^2)_s(R^3)_t(R^4)_u$ I, 其中 M^1 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 或 IV 主族的金属, R^1 是氢、 $C_1 - C_{10}$ - 烷基、 $C_6 - C_{15}$ 芳基、烷芳基或芳烷基, 各个基团的烷基含 1 - 10 个碳原子, 芳基含 6 - 20 个碳原子, $R^2 - R^4$ 为氢、卤素、 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_6 - C_{15}$ - 芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基或二烷基氨基, 各个基团的烷基含 1 - 10 个碳原子, 芳基含 6 - 20 个碳原子, r 是 1 - 4 的整数, 和 s 、 t 和 u 是 0 - 3 的整数, $r + s + t + u$ 之和相应于 M^1 的价数。 B) 将由 A) 得到的材料与以其金属二卤化物形式的茂金属络合物和形成茂金属阳离子的化合物反应, 和 C) 随后与通式 II 的金属化合物反应 $M^2(R^5)_o(R^6)_p(R^7)_q$ II, 其中 M^2 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 主族的

金属, R^5 是氢、 $C_1 - C_{10}$ - 烷基、 $C_6 - C_{15}$ 芳基、烷芳基或芳烷基, 各个基团的烷基含 1 - 10 个碳原子, 芳基含 6 - 20 个碳原子, R^6 和 R^7 为氢、卤素、 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_6 - C_{15}$ - 芳基、烷芳基、芳烷基或烷氧基, 各个基团的烷基含 1 - 10 个碳原子, 芳基含 6 - 20 个碳原子, o 是 1 - 3 的整数, 和 p 和 q 是 0 - 2 的整数, $o + p + q$ 之和相应于 M^2 的价数。

1. 一种载体催化剂体系的固体成分，该固体成分由一种无机载体与一种茂金属配合物和一种形成茂金属阳离子的化合物的反应得到，其中

A) 所述载体是通过将一种无机载体与通式 I 的金属化合物反应而制备的



其中

M^1 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 或 IV 主族的金属，

R^1 是氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} 芳基、烷芳基或芳烷基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

R^2-R^4 为氢、卤素、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基或二烷基氨基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

r 是 1-4 的整数，

和

s 、 t 和 u 是 0-3 的整数， $r+s+t+u$ 之和相应于 M^1 的价数，

然后除去过量的通式 I 金属化合物，

以及

B) 将由 A) 得到的材料与金属二卤化物形式的茂金属配合物和形成茂金属阳离子的化合物反应，所述形成茂金属阳离子的化合物选自强的中性路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物和具有布朗斯台德酸作阳离子的离子化合物。

2. 权利要求 1 所述的载体催化剂体系的固体成分，其中将根据 A) 得到的材料进行分离和干燥。

3. 权利要求 1 或 2 所述的载体催化剂体系的固体成分，其中在与通式 I 金属化合物进行反应之前，将所述无机载体的材料在 110-200 °C 下进行干燥。

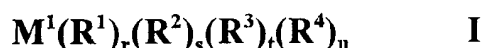
4. 权利要求 1 或 2 所述的载体催化剂体系的固体成分，其中进行步骤 A) 反应的温度为 0-80 °C 以及反应时间为 0.1-48 小时。

5. 权利要求 1 或 2 所述的载体催化剂体系的固体成分，其中通

式 I 中, M^1 是铝, R^1 - R^3 各自为 C_1 - C_{10} -烷基, 和 u 是 0。

6. 一种载体催化剂体系, 该催化剂体系通过下列方法得到, 在该方法中首先制备载体催化剂体系的固体成分, 该固体成分的制备方法由一种无机载体与一种茂金属配合物和一种形成茂金属阳离子的化合物的反应组成, 其中

A) 所述载体是通过将一种无机载体与通式 I 的金属化合物反应而制备的



其中

- 10 M^1 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 或 IV 主族的金属,

R^1 是氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、烷芳基或芳烷基, 各个基团的烷基含 1-10 个碳原子, 芳基含 6-20 个碳原子,

- R^2 - R^4 为氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基或二烷基氨基, 各个基团的烷基含 1-10 个碳原子, 芳基含 6-20 个碳原子,

r 是 1-4 的整数,

和

s 、 t 和 u 是 0-3 的整数, $r+s+t+u$ 之和相应于 M^1 的价数,

然后除去过量的通式 I 金属化合物,

- 20 以及

B) 将由 A) 得到的材料与金属二卤化物形式的茂金属配合物和形成茂金属阳离子的化合物反应, 所述形成茂金属阳离子的化合物选自强的中性路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物和具有布朗斯台德酸作阳离子的离子化合物

- 25 和

C) 随后将所述催化剂体系的固体成分与通式 II 的金属化合物反应



其中

- 30 M^2 是周期表第 III 主族的金属,

R^5 是氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、烷芳基或芳烷基, 各个基团的烷基含 1-10 个碳原子, 芳基含 6-20 个碳原子,

R^6 和 R^7 为氢、卤素、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基或烷氧基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

o 是 1-3 的整数，

和

p 和 q 是 0-2 的整数， $o+p+q$ 之和相应于 M^2 的价数。

7. 权利要求 6 所述的载体催化剂体系，其中将根据 A) 得到的材料进行分离和干燥。

8. 权利要求 6 或 7 所述的载体催化剂体系，其中在与通式 I 金属化合物进行反应之前，将所述无机载体的材料在 110 - 200℃ 下进行干燥。

9. 权利要求 6 或 7 所述的载体催化剂体系，其中进行步骤 A) 反应的温度为 0-80℃ 以及反应时间为 0.1-48 小时。

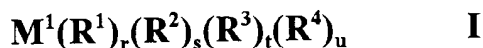
10. 权利要求 6 或 7 所述的载体催化剂体系，其中通式 I 中， M^1 是铝， R^1-R^3 各自为 C_1-C_{10} -烷基，和 u 是 0。

11. 权利要求 6 或 7 所述的载体催化剂体系，其中通式 II 中， R^5-R^7 为 C_1-C_{10} -烷基。

12. 权利要求 6 或 7 所述的载体催化剂体系，其中所述催化剂体系的固体成分与通式 II 的金属化合物的反应在一种聚合反应器中进行。

13. 一种制备权利要求 1 所述的载体催化剂体系的固体成分的方法，该方法由一种无机载体与一种茂金属配合物和一种形成茂金属阳离子的化合物的反应组成，其中

A) 所述载体是通过将一种无机载体与通式 I 的金属化合物反应而制备的



其中

M^1 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 或 IV 主族的金属，

R^1 是氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} 芳基、烷芳基或芳烷基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

R^2-R^4 为氢、卤素、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基或二烷基氨基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20

个碳原子，

r 是 1-4 的整数，

和

s、t 和 u 是 0-3 的整数， $r+s+t+u$ 之和相应于 M^1 的价数，

5 然后除去过量的通式 I 金属化合物，

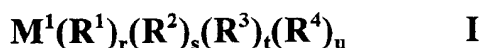
以及

B) 将由 A) 得到的材料与金属二卤化物形式的茂金属配合物和形成茂金属阳离子的化合物反应，所述形成茂金属阳离子的化合物选自强的中性路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物和具有布朗斯台德酸作阳离子的离子化合物。

14. 权利要求 13 所述的方法，其中将根据 A) 得到的材料进行分离和干燥。

15. 一种制备权利要求 6 所述的载体催化剂体系的方法，其中首先制备载体催化剂体系的固体成分，该固体成分的制备方法由一种无机载体与一种茂金属配合物和一种形成茂金属阳离子的化合物的反应组成，其中

A) 所述载体是通过将一种无机载体与通式 I 的金属化合物反应而制备的



20 其中

M^1 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 或 IV 主族的金属，

R^1 是氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、烷芳基或芳烷基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

$R^2 - R^4$ 为氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基或二烷基氨基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

r 是 1-4 的整数，

和

s、t 和 u 是 0-3 的整数， $r+s+t+u$ 之和相应于 M^1 的价数，

30 然后除去过量的通式 I 金属化合物，

以及

B) 将由 A) 得到的材料与金属二卤化物形式的茂金属配合物和形

成茂金属阳离子的化合物反应，所述形成茂金属阳离子的化合物选自强的中性路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物和具有布朗斯台德酸作阳离子的离子化合物

和

- 5 C) 随后将所述催化剂体系的固体成分与通式 II 的金属化合物反应



其中

M^2 是周期表第 III 主族的金属，

- 10 R^5 是氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} 芳基、烷芳基或芳烷基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

R^6 和 R^7 为氢、卤素、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基或烷氧基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

- 15 o 是 1-3 的整数，

和

p 和 q 是 0-2 的整数， $o+p+q$ 之和相应于 M^2 的价数。

16. 权利要求 15 所述的方法，其中将根据 A) 得到的材料进行分离和干燥。

- 20 17. 权利要求 6 或 7 所述的载体催化剂体系的用途，用于制备聚烯烃。

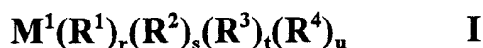
18. 权利要求 17 所述的用途，其中所述聚烯烃是乙烯或丙烯的均聚物或共聚物。

载体催化剂体系

技术领域

5 本发明涉及通过下列方法得到的载体催化剂体系：

A) 将无机载体与通式 I 的金属化合物反应



其中

M^1 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 或 IV 主族的金属，

10 R^1 是氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、烷芳基或芳烷基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

R^2 - R^4 为氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基、烷氧基或二 烷基氨基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

15 r 是 1-4 的整数，

和

s 、 t 和 u 是 0-3 的整数， $r+s+t+u$ 之和相应于 M^1 的价数。

B) 将由 A) 得到的材料与以其金属二卤化物形式的茂金属络合物和形成茂金属阳离子的化合物反应，

20 和

C) 随后与通式 II 的金属化合物反应



其中

M^2 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 主族的金属，

25 R^5 是氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、烷芳基或芳烷基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

R^6 和 R^7 为氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基或烷氧基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

30 o 是 1-3 的整数，

和

p 和 q 是 0-2 的整数， $o+p+q$ 之和相应于 M^2 的价数。

本发明还涉及制备这种载体催化剂体系的方法及其在制备聚烯烃上的应用。

35 背景技术

近年来，均相茂金属催化剂可以得到窄分子量分布和高化学均匀性的结构完好的聚-1-烯烃。但是，工业上的应用要求这些催化剂呈非均相的形式，以确保简化催化剂的处理和有效的控制产物的形态。载体茂金属催化剂本身是已知的。欧洲专利申请 323 716 描述了这种体系，其中湿的 SiO_2 与三烷基铝反应得到负载铝氧烷的载体。将茂金属涂敷到该载体上，形成活性催化剂。

WO 91/09882 公开了载体阳离子茂金属催化剂的制备方法，该法将二烷基茂金属与离子化合物的反应混合物涂敷到无机载体上，该离子化合物以布朗斯台德 (Brönsted) 酸作阳离子和以未配位的反离子，如硼酸四 (五氟苯基) 酯作阴离子。这里得到的也是活性催化剂。

同样的载体催化剂体系也公开于 WO 94/03506 和 WO 95/14044。

EP-A 628 574 描述了几种催化剂体系，其中茂金属二卤化物与烷基铝在氢化硼酸酯存在下反应，并将此对聚合有活性的溶液涂敷到载体上。

这些已经活化的催化剂很容易产生催化剂加到反应器中的计量问题。

所以，最好是一种仍是非活性的催化剂只在进入下一步时，例如计量时或只在进入反应器才能被活化。

EP-A 613 908 公开了几种载体茂金属催化剂体系，其中一些只在进入反应器中才活化。但是这里形成的聚合物具有宽的分子量分布 M_w/M_n 。

WO 95/15815 描述了将茂金属二氯化物和硼酸酯负载在作载体的交联聚合物上得到的催化剂。使用失活性的无机载体得到的催化剂，在聚合反应器中活化后，仅有轻微的活性或根本无活性。

发明内容

本发明的目的是提供一种没有上述的缺点的载体催化剂体系，特别是催化剂体系可在任何所需的时刻活化，对空气和湿气不敏感，可以长时间储存不会自燃，形成的聚合物具有窄的分子量分布。

为此找到的一种在本文开始所定义的催化剂体系。

还发现制备这类载体催化剂体系的方法及其在制备聚烯烃上的应用。

本发明的载体催化剂体系可以通过无机载体与在步骤 A) 中通式 I 的金属化合物反应得到。

优选在与通式 I 金属化合物进行反应之前，将所述无机载体的材料在 $110 - 200^\circ\text{C}$ 下进行干燥。

优选所述催化剂体系的固体成分与通式 II 的金属化合物的反应在一种聚合反应器中进行。

优选使用的载体是粒径为 1-200 微米，特别是 30-70 微米的细分

的固体。

适合的载体的例子是硅胶，特别是分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ 的硅胶，其中 a 是 0-2，特别是 0-0.5；这些是硅酸铝或硅石。这些产品是市售的，例如 Grace 公司的硅胶 332。

5 其他的无机化合物如 Al_2O_3 或 MgCl_2 或含有这些化合物的混合物也可以用作载体。

10 优选的通式 I 的金属化合物是那些化合物，其中 M^1 是周期表第 III 主族的金属，特别是铝， R^1 是 C_1 - C_{10} -烷基和 R^2 - R^4 各自是 C_1 - C_{10} -烷基。特别优选的情况是 M^1 是铝， u 是 0 和 R^1 - R^3 特别是具有相同的含义，优选是甲基、乙基、异丁基或己基，优选异丁基。

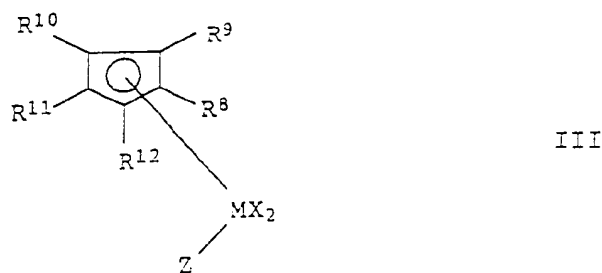
最好，通式 I 的金属化合物是作为溶液加到载体悬浮液中。特别适合的溶剂或悬浮剂是烃类，如庚烷。金属化合物 I 的量可以在很宽的范围内变动，最低用量取决于载体的羟基数。温度、反应时间和压力本身不是严格的，优选温度为 0-80℃，反应时间为 0.1-48 小时。

15 载体预处理后，最好通过例如用烃类如戊烷或己烷洗涤除去过量的金属化合物 I，并干燥载体。

这样制备的材料储存时间可达六个月而不会发生自燃。

该材料然后再在步骤 B) 中与以其金属二卤化物形式的茂金属配合物和形成茂金属阳离子的化合物反应。

20 适合的茂金属配合物的例子是通式 III 的化合物：



其中取代基为：

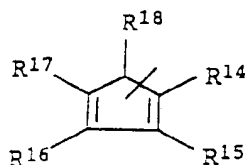
M 是钛、锆、铪、钒、铌或钽，

30 X 是氟、氯、溴或碘，

R^8 - R^{12} 是氢、 C_1 - C_{10} -烷基、5-7 元的环烷基，其中可依次带有 C_1 - C_{10} -烷基作取代基、 C_6 - C_{15} -芳基或烷芳基，其中邻近的基团一起还可形成 4-15 个碳原子的环基，或 $\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ ，其中

R^{13} 是 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基或 C_6-C_{15} -芳基, 和

Z 是 X 或



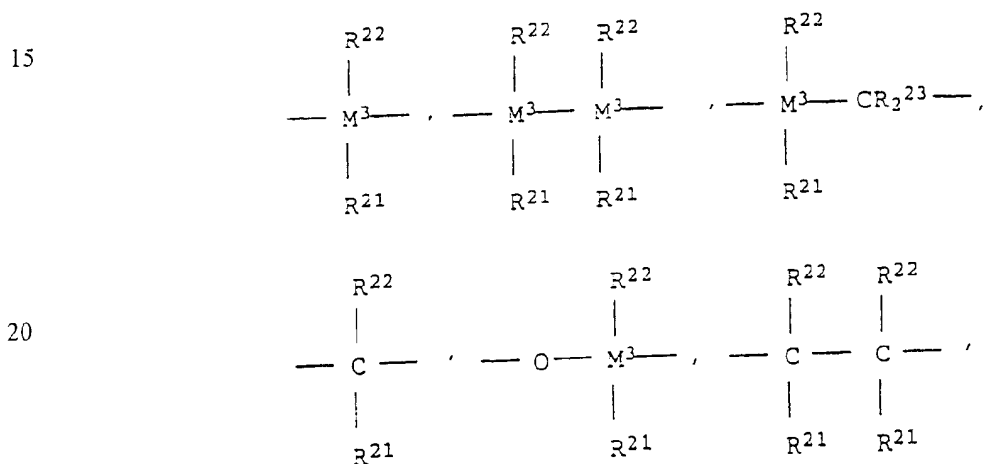
其中

$R^{14}-R^{18}$ 是氢、 C_1-C_{10} -烷基、5-7 元的环烷基, 其中可依次带有 C_1-C_{10} -烷基作取代基、 C_6-C_{15} -芳基或芳烷基, 其中邻近的基团一起还可形成 4-15 个碳原子的环基, 或 $Si(R^{19})_3$, 其中

R^{19} 是 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} -芳基或 C_3-C_{10} -环烷基,

或其中 R^{11} 和 Z 一起形成 $-R^{20}-A$ -基, 其中

R^{20} 为



$= BR^{22}$ 、 $= AlR^{22}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $= SO$ 、 $= SO_2$ 、 $= NR^{22}$ 、 $= CO$ 、 $= PR^{22}$ 或 $= P(O)R^{22}$,

其中 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23}

是相同的或不相同的基团并为氢、卤素、 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -氟烷基、 C_6-C_{10} -氟芳基、 C_6-C_{10} -芳基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_2-C_{10} -链烯基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_8-C_{40} -芳基链烯基或 C_7-C_{40} -烷芳基, 或其中两个邻近的基团总是与连接它们的原子形成一个环, 和

M^3 是硅、锆或锡,

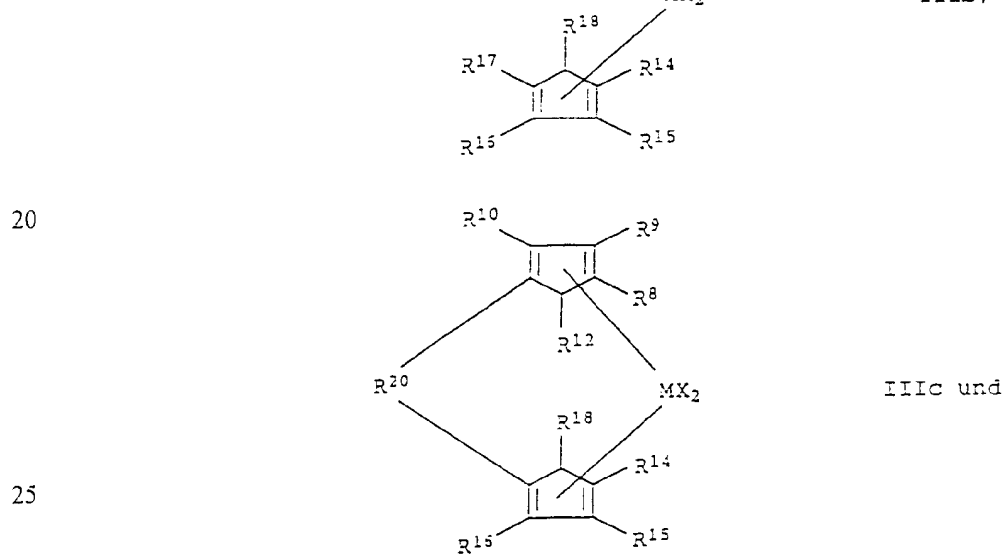
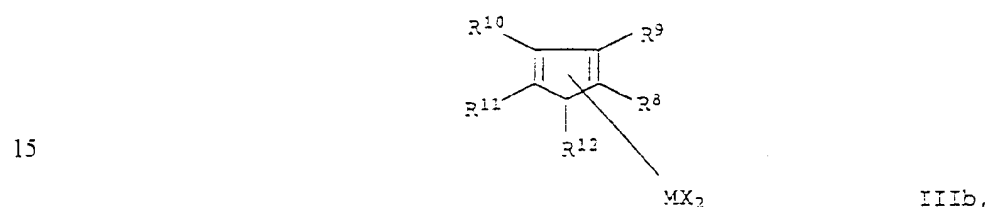
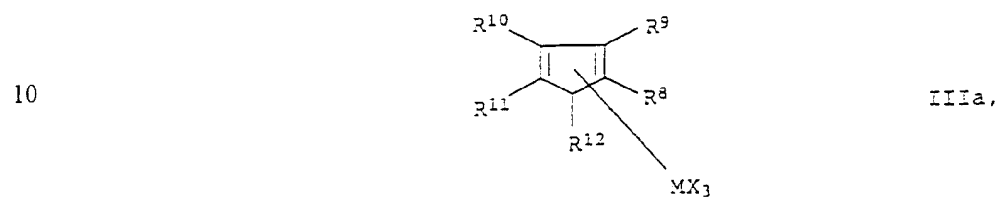
A 是 —O— , —S— , >NR^{24} 或 >PR^{24}

R^{24} 是 $C_1\text{—}C_{10}$ -烷基、 $C_6\text{—}C_{15}$ -芳基或 $C_3\text{—}C_{10}$ -环烷基、烷芳基、或 $\text{Si}(R^{25})_3$,

5 R^{25} 是氢、 $C_1\text{—}C_{10}$ -烷基、 $C_6\text{—}C_{15}$ -芳基, 其中依次可被 $C_1\text{—}C_4$ -烷基或 $C_3\text{—}C_{10}$ -环烷基取代,

或其中 R^{11} 和 R^{17} 一起形成 —R^{20} -基。

优选的通式 III 的茂金属配合物是



基团 X 可以是相同的或不同的, 但是优选是相同的。

特别优选的式 IIIa 的化合物是那些化合物, 其中

M 是钛、锆或铪,

X 是氯和

5 R^8-R^{12} 是氢或 C_1-C_4 -烷基。

优选的式 IIIb 的化合物是那些化合物, 其中

M 是钛、锆或铪,

X 是氯

R^8-R^{12} 是氢或 C_1-C_4 -烷基或 $Si(R^{13})_3$ 和

10 $R^{14}-R^{18}$ 是氢或 C_1-C_4 -烷基或 $Si(R^{19})_3$ 。

式 IIIb 的化合物中特别适合的是其中环戊二烯基是相同的化合物。

特别适合的化合物的例子包括

氯化双(环戊二烯基)锆,

15 二氯化双(五甲基环戊二烯基)锆,

二氯化双(甲基环戊二烯基)锆,

二氯化双(乙基环戊二烯基)锆,

二氯化双(正丁基环戊二烯基)锆, 和

二氯化双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)锆。

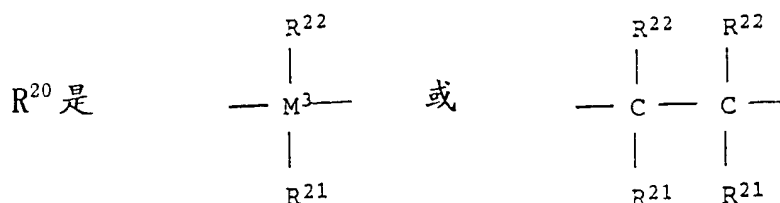
20 特别适合的式 IIIc 的化合物是那些化合物, 其中

R^8 和 R^{14} 是相同的, 为氢或 C_1-C_{10} -烷基,

R^{12} 和 R^{18} 是相同的, 为氢、甲基、乙基、异丙基、或叔丁基,

R^{10} 和 R^{16} 是 C_1-C_4 -烷基,

25 R^9 和 R^{15} 是氢, 或两个邻近的基团 R^9 和 R^{10} 以及 R^{15} 和 R^{16} 一起形成一个 4-12 个碳原子的环基,



30

M 是钛、锆或铪, 和

X 是氯。

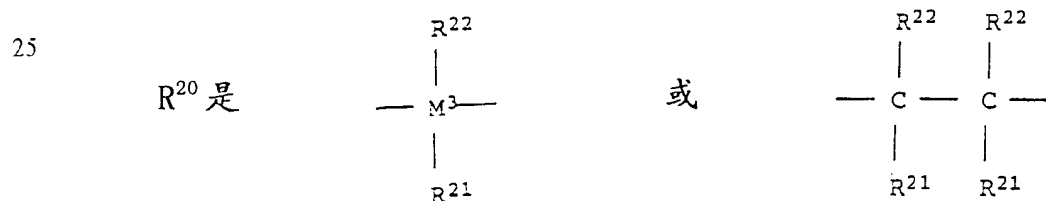
特别适合的配合物化合物包括

- 二氯化二甲基甲硅烷二基双(环戊二烯基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基(茚基)锆,
 5 二氯化二甲基甲硅烷二基双(四氢茚基)锆,
 二氯化亚乙基双(环戊二烯基)锆,
 二氯化亚乙基双(茚基)锆,
 二氯化亚乙基双(四氢茚基)锆,
 二氯化四甲基亚乙基-9-茚基环戊二烯基锆,
 10 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-2-甲基茚基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-2-异丙基茚基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-2-叔丁基茚基)锆,
 15 二溴化二乙基甲硅烷二基双(-2-甲基茚基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-3-甲基-5-甲基环戊二烯基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-3-乙基-5-异丙基环戊二烯基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-2-甲基茚基)锆,
 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-2-甲基苯茚基)锆和二氯化二甲基
 20 甲硅烷二基双(-2-甲基茚基)锆。

特别适合的通式 IIIId 的化合物是那些化合物, 其中

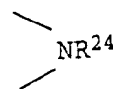
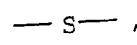
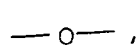
M 是钛或锆,

X 是氯,



30

A 是



和

R^8-R^{10} 和 R^{12} 为氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、 C_6-C_{15} -芳基或 $Si(R^{14})_3$, 或其中两个邻近的基团形成 4-12 个碳原子的环基。

这种配合物的合成可以通过已知的方法进行, 优选适当的取代的环烃阴离子与钛、锆、铪、钒、铌或钽的卤化物反应。

5 适合的制备方法的例子描述于特别是“有机化学杂志”(J. Organo. Chem., 369 (1989), 359-370.

不同的茂金属配合物的混合物也可以使用。

10 适用的形成茂金属阳离子的化合物是特别强的中性路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物和具有布朗斯台德酸作阳离子的离子化合物。

优选的强的中性路易斯酸是通式 IV 的化合物



其中

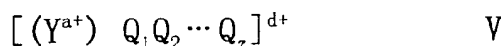
15 M^4 是周期表第 III 主族的元素, 特别是 B、Al、或 Ga, 优选为 B, 和

X^1 、 X^2 和 X^3

为氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基、卤烷基或卤芳基, 各个基团的烷基含 1-10 个碳原子, 芳基含 6-20 个碳原子, 或氟、氯、溴或碘, 特别是卤芳基, 优选为五氟苯基。

20 特别优选的通式 IV 的化合物, 其中 X^1 、 X^2 和 X^3 是相同的, 优选为三(五氟苯基)硼烷。

适合的具有路易斯酸阳离子的离子化合物是通式 V 是化合物



其中

25 Y 是周期表第 I-VI 主族或第 I-VII 副族的元素,

Q_1-Q_z 是一价负电荷的基团如 C_1-C_{28} -烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基、卤烷基或卤芳基、各个基团的芳基含有 6-20 个碳原子, 烷基含有 1-28 个碳原子, C_1-C_{10} -环烷基, 其中还可以被 C_1-C_{10} -烷基取代或卤素、 C_1-C_{28} -烷氧基、 C_6-C_{15} -芳氧基、甲硅烷基或硫醇基,

30 a 是 1-6 的整数,

z 是 0-5 的整数

d 相应于差 $a-z$, 但是 d 大于或等于 1.

碳镧离子、氧镧离子和硫镧离子和阳离子过渡金属络合物是特别适合的。具体的例子是三苯基甲基阳离子、银阳离子和 1,1'-二甲基苄基阳离子。它们优选带有未配位的反离子，特别是硼烷化合物，也见述于 WO 91/09882，优选为硼酸四（五氟苯基）酯。

5 以布朗斯台德酸作阳离子和优选也是未配位反离子的离子化合物见述于 WO 91/09882，优选的阳离子是 N,N-二甲基苯铵。

形成茂金属阳离子的化合物的量，按茂金属络合物 III 计为 0.1-10 当量。

10 茂金属络合物与形成茂金属离子的化合物的反应条件本身不是严格的；反应优选在溶液中进行，特别适合的溶剂是烃类，优选为芳烃如甲苯。

然后加入根据 A) 制备的材料。按无机载体计的茂金属配合物的量为 0.1-10%（重量）是特别适合的。这个反应的条件也是不严格的，温度为 20-80℃，反应时间 0.1-20 小时已证明是特别适合的。

15 按步骤 B) 得到的材料然后分离，可以储存达至少 6 个月。

在下一个步骤 C)，即活化步骤中，根据步骤 B) 得到的材料与通式 II 的金属化合物反应。这种活化反应可以在任何所需的时刻进行，也即在根据步骤 B) 得到的材料计量加入反应器之前、之间或之后进行。该活化反应优选在根据步骤 B) 得到的材料计量加入反应器之后进行。

20 在通式 II 的金属化合物中，



其中

25 M^2 是碱金属、碱土金属或周期表第 III 主族的金属，也即硼、铝、镓、铟或铊，

R^5 是氢、 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基或芳烷基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

R^6 和 R^7 是氢、卤素、 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{15} -芳基、烷芳基、芳烷基或烷氧基，各个基团的烷基含 1-10 个碳原子，芳基含 6-20 个碳原子，

30 o 是 1-3 的整数

和

p 和 q 是 0-2 的整数， $o+p+q$ 的总和相应于 M^2 的价数。

优选的是那些化合物，其中

M^2 是锂、镁或铝和

R^5-R^7 为 C_1-C_{10} -烷基。

- 特别优选的通式 II 的金属化合物是正丁基锂、正丁基-正辛基镁、
5 正丁基-正庚基镁和三正己基铝。

步骤 C) 的反应条件本身是不严格的。温度、反应时间和压力取决于该反应，也即活化反应进行的时间。

- 采用这些本发明的载体催化剂体系，可以制备聚烯烃，特别是烷-
1-烯类聚合物。这些聚合物意指 C_2-C_{10} -烷-1-烯类的均聚物和共聚物，
10 优选使用的单体是乙烯、丙烯、丁-1-烯、戊-1-烯和己-1-烯。

但是，环烯烃或高级烷-1-烯和链烯烃通常也可用作均聚或共聚的单体。

- 本发明的催化剂体系显示的特点是其高活性，可以在任何所需的时刻活化，可以储存很长时间而无自燃现象，因而更容易处理并使聚
15 合物具有窄的分子量分布。

具体实施方式

实施例

实施例 1 和 2: SiO_2 与三异丁基铝反应 (步骤 A))

实施例 1

- 20 将 100 克 SiO_2 (Grace 公司的 SG 332; 在 $200^\circ C$ 干燥 12 小时) 悬浮在 1 升干庚烷中。在室温下 30 分钟内，滴加入 140 毫升 2 摩尔的三异丁基铝的庚烷溶液，温度升至 $35^\circ C$ 。其后，搅拌过夜，滤出固体，用戊烷洗涤两次。然后通过油泵减压进行干燥直至恒重 (载体 1)。

实施例 2

- 25 将 50 克 SiO_2 (Crosfield 公司的 ES 70F; 在 $110^\circ C$ 于减压下干燥 7 小时) 悬浮在 500 毫升干庚烷中。在室温下 30 分钟内，滴加入 70 毫升 2 摩尔的三异丁基铝的庚烷溶液，温度升至 $35^\circ C$ 。其后，搅拌过夜，滤出固体，用戊烷洗涤。然后通过油泵减压进行干燥直至恒重 (载体 2)。

- 30 实施例 3: 与茂金属配合物和 N,N-二甲基铝硼酸四 (五氟苯基) 酯的反应 (步骤 B))

将 0.5 毫摩尔各自的茂金属配合物和每次 0.5 毫摩尔 N,N-二甲基铝硼酸四 (五氟苯基) 酯溶解在 50 毫升的 $80^\circ C$ 无水甲苯中。每次加入 5 克根据实施例 1 或 2 得到的材料，将这样得到的分散体在 $80^\circ C$ 搅拌

30 分钟。其后在 10 毫巴下蒸出溶剂，固体残留物在油泵减压下干燥，直至得到自由流动的粉末。

所用的茂金属络合物：

- III 1: 二氯化双(环戊二烯基)锆
 5 III 2: 二氯化双(正丁基环戊二烯基)锆
 III 3: 二氯化双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)锆
 III 4: 二氯化二甲基甲硅烷二基双(茚基)锆
 III 5: 二氯化亚乙基双(茚基)锆
 III 6: 二氯化二甲基甲硅烷二基双(-2-甲基苯茚基)锆
 10 III 7: 二氯化二甲基甲硅烷二基(N-叔丁基氨基)(η^5 -2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)钛

实施例 4-17: 在悬浮液中制备聚乙烯

将 1 升钢制高压釜加热到 70℃，然后用 20 毫升异丁烷通过一个锁合装置注入相应的金属化合物 II。其后，将乙烯引入高压釜直至压力
 15 为 40 巴，并且相应量的实施例 3 制备的材料与乙烯一起送入高压釜。聚合在 70℃ 下进行，直至 200 克乙烯被吸收，然后排压停止反应。

所用的金属化合物 II 为：

- II 1: 三正己基铝
 II 2: 正丁基-正庚基镁
 20 II 3: 正丁基锂

下面表 1 提供了关于各种情况下所用的化合物和聚乙烯的性能的数据。

特性粘度 η 根据 ISO 1628/3 的方法测定。

表 1

实施 例	载体	茂金属 配合物	实施例 3 制备的 材料的用量[克]	金属 化合物	产率[克聚合物 /克催化剂]*)	η [分升/克]
4	1	III 1	107	180mg II 1	1495	3.75
5	2	III 1	68	168mg II 1	3970	4.04
6	2	III 1	88	80mg II 2	3460	4.06

7	1	III 2	66	40mg II 3	2560	3.97
8	2	III 2	98	80mg II 2	3010	4.24
9	2	III 2	54	40mg II 3	4900	4.05
10	1	III 3	83	80mg II 3	228	6.34
11	1	III 4	116	20mg II 3	1422	2.43
12	2	III 4	41	60mg II 2	4580	2.89
13	2	III 6	94	80mg II 2	2660	2.11
14	1	III 7	140	60mg II 2	2210	24.8
15	1	III 7	81	20mg II 3	2690	22.89
16	1	III 7	250	40mg II 3	506	21.2
17	1	III 7	197	80mg II 2	535	20.22

*) 催化剂是指根据步骤 B) 得到的产物。

实施例 18-21: 在气相中制备聚乙烯

往 1 升钢制高压釜中装入 80 克聚乙烯颗粒, 加热到 70℃并用氩气
 5 吹扫 1 小时。然后注入 3 毫升的 0.2 摩尔的三正己基铝庚烷溶液。将 50
 毫克实施例 3 制备的材料与乙烯一起送入高压釜, 乙烯压力增加到 40
 巴。聚合在 70℃下进行, 直至 150 克乙烯被吸收, 然后排压停止反应。

下面表 1 提供了关于所用的化合物和聚乙烯的性能的数据。

10 特性粘度 η 也是根据 ISO 1628/3 的方法测定。

表 2

实施例	载体	茂金属配合物	产率[克聚合物/克催化剂]*)	η [分升/克]
18	1	III 2	1604	4.52
19	1	III 4	3290	2.23
20	1	III 5	2256	1.54
21	1	III 7	1306	13.9

*) 催化剂是指根据步骤 B) 得到的产物。

实施例 22: 聚丙烯的制备 (本体聚合)

- 5 在室温下将 0.3 升液体丙烯引入氮气吹扫过的 1 升钢制高压釜中。经由锁合装置将 1 毫摩尔三异丁基铝 (以 2 摩尔的庚烷溶液) 加入高压釜。搅拌 5 分钟后, 也经由锁合装置加入 72 毫克实施例 3 制备的材料 (载体 1, 茂金属配合物 III 6), 高压釜加热到 60℃。聚合在 70℃ 进行 10 分钟。得到 90 克熔点为 144.9℃ 的全同聚丙烯。