

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 6/24
C08F 10/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00800245.2

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 29 日 [11] 授权公告号 CN 1182157C

[22] 申请日 2000.1.28 [21] 申请号 00800245.2
[30] 优先权
[32] 1999.1.30 [33] KR [31] 3027/1999
[32] 1999.12.27 [33] KR [31] 62906/1999
[86] 国际申请 PCT/KR2000/000068 2000.1.28
[87] 国际公布 WO2000/047635 英 2000.8.17
[85] 进入国家阶段日期 2000.10.30
[71] 专利权人 LG 化学株式会社
地址 韩国汉城
[72] 发明人 李沐烈 吴宰丞 亚允铉 朴泰镐
审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 1 页

[54] 发明名称 再循环助催化剂的烯烃聚合法
[57] 摘要

本发明涉及一种再循环助催化剂的催化剂制备方法和烯烃聚合法，特别是一种在烯烃聚合中再循环用于活化单位点预催化剂的助催化剂的方法。因此，本发明提供了一种能够重新利用用于随后的烯烃聚合的昂贵的助催化剂的烯烃聚合法，以便能够大大降低所需助催化剂的总量。 本发明提供了一种烯烃聚合法，包括步骤：a) 通过将 i) 负载的单位点预催化剂与 ii) 含助催化剂的有机溶剂接触制备活化单位点催化剂；b) 从溶于有机溶剂中的助催化剂中分离步骤 a) 中的活化单位点催化剂；c) 使用步骤 b) 中的经过分离的单位点催化剂将一种或多种烯属单体进行烯烃聚合；和 d) 通过再循环含经过分离的助催化剂的有机溶剂并将它们与步骤 a) 中的负载的单位点预催化剂接触而重新使用步骤 b) 中的经过分离的助催化剂。

1. 一种再循环助催化剂的烯烃聚合法，包括下列步骤：

a) 通过将 i) 负载的单位点金属茂预催化剂与 ii) 溶解有选自化学式 1 所示的化合物、化学式 2 所示的化合物或它们的混合物的助催化剂的有机溶剂接触制备活化单位点金属茂催化剂：



其中每个 R 相同或不同，为具有 1-4 个碳原子的烷基，并且下标 a 为大于或等于 2 的整数；



其中 X 为铝或硼，R 相同或不同，为具有 1-4 个碳原子的烷基；
所述的有机溶剂选自丙烷、异丁烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、一氯苯以及两种或多种上述溶剂的混合物；

b) 从含助催化剂的有机溶剂中分离 a) 中的活化单位点金属茂催化剂；

c) 使用 b) 中的经过分离的单位点金属茂催化剂将一种或多种烯属单体进行烯烃聚合；和

d) 通过再循环经分离的含助催化剂的有机溶剂并将它们与 a) 中的负载的单位点金属茂预催化剂接触而重新使用 b) 中的助催化剂。

2. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法，还包括下列步骤：

在步骤 a) 和步骤 b) 之间，通过将一种或多种烯属单体，或者一种或多种烯属单体和氢气加入到 a) 中的活化单位点金属茂催化剂溶液中制备活化预聚合单位点金属茂催化剂。

3. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法，还包括下列步骤：

在步骤 a) 制备活化单位点金属茂催化剂的同时，通过将一种或多

种烯属单体, 或者一种或多种烯属单体和氢气加到 a) 中所述的负载的单位点金属茂预催化剂上而制备活化预聚合单位点金属茂催化剂。

4. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法, 还包括下列步骤:

在步骤 b) 和步骤 c) 之间, 通过将一种或多种烯属单体, 或者一种或多种烯属单体和氢气加入到 b) 中的经过分离的活化单位点金属茂催化剂的溶液中制备活化预聚合单位点金属茂催化剂。

5. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法, 其中步骤 a) 的 i) 中的负载的单位点金属茂预催化剂通过载体的官能团和单位点金属茂预催化剂的配体之间的化学键锚定在载体上。

6. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法, 其中所述载体为二氧化硅。

7. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法, 其中上面化学式 2 中的烃基为甲基、乙基或异丁基。

8. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法, 其中上面步骤 a) 的 ii) 的有机溶剂为己烷或异丁烷, 并且所述助催化剂为部分甲基用含两个以上碳原子的烷基取代的甲基铝氧烷。

9. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法, 其中步骤 c) 中的聚合法为浆液或气相法。

10. 如权利要求 1 的再循环助催化剂的烯烃聚合法, 其中通过将一种或多种助催化剂添加到经过分离的助催化剂中, 然后将它们与负载的单位点预催化剂接触来进行步骤 d) 中的经过分离的助催化剂的再循环。

11. 用于烯烃聚合法的活化单位点金属茂催化剂的制备方法, 包括下列步骤:

a) 通过将 i) 负载的单位点金属茂预催化剂与 ii) 溶解有选自化学式 1 所示的化合物、化学式 2 所示的化合物或它们的混合物的助催化

剂的有机溶剂接触制备活化单位点金属茂催化剂：



其中每个 R 相同或不同，为具有 1-4 个碳原子的烃基，并且下标 a 为大于或等于 2 的整数；



其中 X 为铝或硼，R 相同或不同，为具有 1-4 个碳原子的烃基；所述的有机溶剂选自丙烷、异丁烷、己烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、一氯苯以及两种或多种上述溶剂的混合物；和

b)从含助催化剂的有机溶剂中分离所述的活化单位点金属茂催化剂。

12.如权利要求 11 的活化单位点催化剂的制备方法，其中在步骤 a)之后增加下列步骤：

通过将一种或多种烯属单体，或者一种或多种烯属单体和氢气加入 a)中的活化单位点催化剂溶液中进行预聚合而制备活化预聚合单位点催化剂，然后进行步骤 b)，即从含助催化剂的有机溶剂中分离所述的活化预聚合单位点催化剂。

13. 如权利要求 11 的活化单位点催化剂的制备方法，包括步骤：通过将一种或多种烯属单体，或者一种或多种烯属单体和氢气加入 b)中的经过分离的活化单位点催化剂中制备活化预聚合单位点催化剂。

再循环助催化剂的烯烃聚合法

技术领域

本发明涉及一种再循环助催化剂的烯烃聚合法，特别是一种在烯烃聚合中再循环用于活化单位点预催化剂的助催化剂的方法。因此，本发明提供了一种能够重新使用用于随后烯烃聚合的昂贵的助催化剂的烯烃聚合法，以便能够大大降低所需助催化剂的总量。

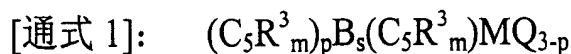
背景技术

在 1976 年，德国的 Kaminsky 教授报道，使用二氯化二茂锆化合物作为催化剂与通过部分水解三甲基铝获得的甲基铝氧烷(MAO)助催化剂能够实现烯烃聚合(A. Anderson, J. G. Corde, J. Herwing, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, and H. J. Vollmer, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* 15, 630(1976))。因为 MAO 是通过将三甲基铝与其它烷基铝混合制成的，所以传统上将其称之为铝氧烷。该单位点催化剂显示出传统齐格勒-纳塔催化剂不能具体表达的独特聚合特性。即，所生产的聚合物的分子量分布窄，易于共聚合，并且该共聚合单体分布均匀。而且，催化剂配体的改变将导致分子量和共聚合度的变化。此外，聚合物的立体选择性可以随催化剂的分子对称性而变化。由于这些有益特性，因此单位点催化剂已引起广泛关注。

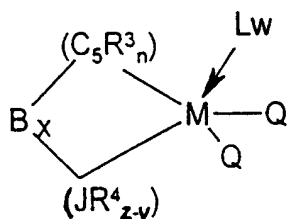
与具有几个独立活性位点的齐格勒-纳塔催化剂相比，单位点催化剂仅有一种活性位点并且由不同过渡金属元素和适宜配体组成。正如下面详细描述，带有一个或两个茂基配体的过渡金属茂化合物是最典型的例子，但是近来也已对具有二亚胺配体的非金属茂型的过渡金属化合物进行了研究(L. K. Johnson, C. K. Killian, M. Brookhart,

J. Am. Chem. Soc., 117, 6414(1995); L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267(1996); J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromol.*, 29, 5241(1996); B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4049(1998); C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs. D. A. Bensleben, M. W. Day, *Organometallics*, 17, 3149(1998)).

上述单位点预催化剂的金属茂型化合物通过以下通式 1 或 2 描述。



[通式 2]:



在上述通式 1 和 2 中, M 为 4、5 族(以前 IUPAC 表中的 IVA、VA)或镧系的过渡金属元素; $(C_5R^3_m)$ 和 $(C_5R^3_n)$ 为茂基、经过取代的茂基配体或通过烃基将 C_5 的两个相邻碳原子连在一起形成一个或多个 C_4 - C_{16} 环的经过取代的茂基配体, 其中每个 R^3 , 可以与另一个 R^3 相同或不同, 为氢原子、或具有 1-20 个碳原子的烷基、环烷基、芳香基、链烯基、烷芳基、芳烷基或芳基链烯基、或烃基取代的第 14 族(以前 IUPAC 表中的 IVB)的准金属元素;

B 是具有 1-4 个碳原子的亚烷基碳链、烯基亚烷基碳链、亚芳基碳链、二烷基锗、二烷基硅、烷基磷、或在两个茂基配体上取代和桥接两个茂基配体的烷基胺残基、或通过共价键的茂基配体和 JR^4_{z-y} 配体;

R^4 为氢原子或具有 1-20 个碳原子的烷基、芳基、链烯基、烷芳

基或芳烷基；

J 为第 15 族(以前 IUPAC 表中的 VB)或第 16 族(前面 IUPAC 表中的 VIB)的元素；

每个 Q，可以与另一 Q 相同或不同，为卤素，具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基，或具有 1-20 个碳原子的亚烷基；

L 为路易斯碱；

s 为 0 或 1，p 为 0、1 或 2，但当 p 为 0 时，s 为 0，当 s 为 1 时，m 为 4，并且当 s 为 0 时，m 为 5；

z 为 J 的价数，但当 J 为第 15 族(以前 IUPAC 表中的 VB)的元素时，z 为 3，并且当 J 为第 16 族(前面 IUPAC 表中的 VIB)的元素，z 为 2；

x 为 0 或 1，但是当 x 为 0 时，n 为 5，y 为 1，w 大于 0，当 x 为 1 时，n 为 4，y 为 2，w 为 0)；

然而，上述的单位点预催化剂本身没有聚合活性。为了活化该预催化剂，需要过量的铝氧烷助催化剂。在利用该单位点催化剂和助催化剂的聚合过程中，为了达到工业上所需水平的催化剂活性，每摩尔单位点化合物耗费成千上万摩尔的铝助催化剂。

过量的铝氧烷保留在聚合物中并使树脂的物理性能恶化。而且，由于高成本的铝氧烷导致该催化剂的价格增加，因此它阻碍了该催化剂体系在工业上使用。

还可以将该聚烯烃法分成溶液、本体、高压、浆液和气相法。由于经济原因，已将传统齐格勒-纳塔催化剂用单位点催化剂取代应用于现有方法中。单位点催化剂应用到现有方法的最大困难是铝氧烷完全损失，该铝氧烷不仅昂贵，而且在每次聚合过程中的用量很大。

一旦将单位点催化剂和助催化剂加入聚合反应器中，在聚合过程结束时将单位点催化剂和过量助催化剂与聚合物和溶液(或间歇法中

的单体)一起从聚合反应器中倒出,这使得催化剂的活性丧失。在其它情况下,为了防止后处理过程中的问题,添加各种催化剂毒以使催化剂失活。因此,在每次聚合反应中该单位点催化剂和助催化剂完全损失。如上所述,在现有技术中,由于催化剂成本高,因此很难使单位点催化剂商业化。而且,由于在树脂中的过量铝残基,使树脂的物理性能恶化。因此为了以较低成本使这类单位点催化剂技术商业化,应优选开发出不仅降低铝氧烷的消耗量,而且保持有效活性的单位点催化剂的制备技术。

铝氧烷的作用是活化单位点预催化剂以形成阳离子活化种,并稳定作为反荷阴离子的相应阳离子。而且,也已知铝氧烷起清除剂的作用,除去聚合过程中的杂质。因此,除了活化单位点预催化剂和稳定作为反荷阴离子的活性阳离子种所需的铝氧烷的量之外,如果将过量的铝氧烷再循环,那么可以大大降低该铝氧烷的消耗。

本发明的发明人还开发出以连续浆液法从聚合溶液中分离出生产的聚合物之后再循环含助催化剂的聚合溶液的相关技术(韩国专利: 98-12659; PCT 申请: PCT/KR99/00170)。在本发明中,在金属茂催化剂锚定在载体上以便其不进入溶液且该助催化剂溶于聚合溶液的催化剂体系中进行聚合。聚合反应之后,将聚合溶液与聚合物分离,并且以连续过程再循环溶于溶液中的助催化剂,以便降低助催化剂的量。为了更好地理解该方法,在图2中描述了所需方法的简图。

然而,聚合之后需要从聚合物中分离助催化剂的上述技术,仅仅可以用于浆液法中,并且该聚合介质局限在助催化剂可溶性的溶剂。此外,从载体中沥滤出的少量催化剂造成反应器污垢,它使连续过程的操作无效。而且,由于聚合介质大大超过催化剂并且在助催化剂与催化剂的非常高的浓度比下才达到最佳催化剂活性,因此上述技术仍然需要大量助催化剂。在上述技术中,在聚合介质中与杂质反应耗费大量助催化剂并且所接触的聚合物也使物理吸附在聚合物上的助催

化剂损失。此外，传统烯烃聚合催化剂体系使用例如溶于一溶剂中的烷基铝的特定助催化剂，并且该助催化剂的混合和交换非常有限。由于催化剂或助催化剂的混合或交换的限制，因此在上述技术中，为了切换到另一催化剂/助催化剂体系，必需将该助催化剂从聚合介质分离或交换整个聚合介质。

考虑到前面技术中的问题，必需开发一种新技术。较理想地能够将该新技术用于浆液法及浆液法之外的方法中并且还能够应用它而不考虑聚合介质。较理想地能够在即使发生负载的催化剂沥滤时也能防止反应器结垢，以及能够在保持用于最佳活性的催化剂与助催化剂的最大比例的同时降低该助催化剂的量。更理想地能够降低由于杂质或聚合过程引起的助催化剂的损失以及能够使用低成本的普通烷基铝作为清除剂取代物并且方便地切换到一使用新催化剂/助催化剂体系的新方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种再循环例如铝氧烷的助催化剂的烯烃聚合法，以便可以使用于活化催化剂的助催化剂的量最小化，并且可以大大降低与杂质反应或聚合过程中助催化剂的损失。而且，可以方便地将廉价的常规烷基铝化合物和铝氧烷一起使用，并且使用相同方法容易地在相同方法中切换到另一催化或助催化体系。此外，在活化步骤中通过再循环助催化剂可以有效地防止烯烃聚合过程中的反应器污垢。

本发明的另一目的是提供一种在上述烯烃聚合过程中能用于浆液或气相法而不考虑聚合介质的活化单位点催化剂的制备方法。可以通过改变催化剂的活化条件或本发明的预聚合条件来控制催化剂的粒度。

本发明的又一目的是提供一种使用再循环助催化剂的上述方法

中制备的活化催化剂的烯烃聚合法。

附图说明

从以下说明并结合附图，本发明的其它目的和其它优点将变得显而易见，其中：

图 1 为可以实施本发明的方法的示意图。

图 2 为已有技术的再循环助催化剂的示意图。

在这些图中，1 代表注入反应器的负载的单位点预催化剂，2 代表注入的助催化剂，3 代表注入的单体或用于制备预聚合单位点催化剂的氢气，4 代表含再循环助催化剂的有机溶剂，5 代表分离过程，6 代表活化的单位点催化剂，7 代表催化剂活化反应器。8 代表含再循环助催化剂的聚合溶剂，9 代表从聚合溶剂和聚合物中分离再循环助催化剂的分离过程，10 代表聚合物，和 11 代表聚合反应器。

具体实施方式

在以下详述中，只是通过描述本发明人所认为的实施本发明的最佳模式来显示和说明本发明的优选实施方式。正如所料，可以在不背离本发明的情况下，在各个显而易见的方面对本发明进行改变。因此，这些附图和说明实际上被认为是描述性的，而非限制性的。

本发明提供了再循环助催化剂的烯烃聚合法，包括以下步骤：

a) 通过将 i) 负载的单位点预催化剂与 ii) 含助催化剂的有机溶剂接触制备活化单位点催化剂；

b) 从含助催化剂的有机溶剂中分离步骤 a) 中的活化单位点催化剂；

c) 使用步骤 b) 中的经过分离的单位点催化剂将一种或多种烯属单体进行烯烃聚合；和

d) 通过再循环含经过分离的助催化剂的有机溶剂并将它们与如 a)

中的负载的单位点预催化剂接触而重新使用步骤 b)中的经过分离的助催化剂。

此外，本发明可以选择性地提供以下步骤之一。

1)在制备活化单位点催化剂的上述步骤 a)之后或期间，或者在从溶于有机溶剂的助催化剂中分离活化单位点催化剂的上述步骤 b)之前或之后，在有氢气或没有氢气的情况下通过将一种或多种烯属单体聚合制备活化预聚合的单位点催化剂；和

2)将一种或多种助催化剂加入上述再循环步骤 d)中。

图 1 为显示本发明特征的方法的示意图。在该图中，1 代表注入反应器的负载的单位点预催化剂，2 代表助催化剂，3 代表制备预聚合单位点催化剂时的单体或氢气，4 代表含再循环助催化剂的有机溶剂，5 代表分离过程，6 代表活化的单位点催化剂，7 代表催化剂活化反应器。本发明的方法与使用聚合反应器(11)的图 2 中所示的已有技术的再循环助催化剂方法明显不同，在图 2 中聚合溶剂(8)从聚合物(10)中分离并重新使用溶剂(8)。

可以将本发明详述如下。

通过将负载的单位点预催化剂与溶于有机溶剂中的例如铝氧烷的助催化剂、或铝氧烷和其它烷基铝和烷基硼化合物接触制备活化催化剂。其中所述助催化剂可以是甲基用含两个以上碳原子的烷基取代的甲基铝氧烷。可以在催化剂活化步骤之后或在催化剂活化步骤中有或没有氢气的情况下用一种或多种烯属单体制备预聚合的活化催化剂。将活化催化剂分离并将其用于各种烯烃聚合法特别是浆液或气相法中。再循环含过量助催化剂的有机溶液并通过将其与单位点预催化剂接触重新用于制备活化催化剂。

再循环包括铝氧烷的助催化剂的前提条件是在活化步骤之后可以从有机溶剂中分离出单位点预催化剂，并且有机溶剂中的助催化剂组分必需有活性。

因此，在本发明中必需使催化剂多相化，以便从含过量助催化剂

的有机溶剂中分离该活化单位点催化剂。

通常，负载的单位点催化剂的制备如下。

首先，将该单位点预催化剂物理吸附在一载体上，然后将其与例如铝氧烷的助催化剂反应。

其次，将例如铝氧烷的助催化剂负载在一载体上，然后将其与单位点预催化剂反应。

第三，将单位点预催化剂与例如铝氧烷的助催化剂反应，之后将该活化催化剂与一载体反应。

本发明具有所有上述三个负载方法，但是较理想地是通过化学键将过渡金属化合物锚定在一载体上以防止沥滤掉该预催化剂。

通过化学键负载的催化剂可以通过以下方法制备。

首先，通过化学键将一配体锚定在载体上，然后配位一金属。

其次，合成在配体上具有官能团的单位点预催化剂，然后通过配体上的官能团与载体表面上的官能团之间的反应将其锚定在载体上。为了使副反应最小化，特别理想的是单位点预催化剂的配体上的官能团与通过在 600°C 以上干燥二氧化硅制备的表面上含有高度反应性硅氧烷基团的二氧化硅反应的负载方法。

但是，为了达到本发明的目的，催化剂并不限于上述负载的催化剂。活化步骤之后可与含过量助催化剂的有机溶剂分离的负载的单位点催化剂可以适宜于本目的。

在本发明中，在预聚合步骤之后还可以制备活化单位点催化剂。可以例如本体、浆液或气相法的各种方法进行预聚合。通常，通过在催化剂活化步骤中有或没有氢气的情况下将一种或多种烯属单体加入通过单位点预催化剂与有机溶剂中的助催化剂接触获得的活化催化剂中进行预聚合。可以在 -50 至 100°C，更优选 -10 至 80°C 的温度范围内进行预聚合。预聚合之后理想的重量增加为负载的催化剂的约 0.01-100 倍。

可以使用二氧化硅(SiO_2)、 Al_2O_3 、 MgCl_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 CaF_2 、 MgF_2 、沸石或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 等和这些无机材料的各种混合物或与少量其它无机材料混合的二氧化硅作为本发明中的载体。此外,在可以活化单位点预催化剂的有机溶剂中可以保持固体形状的例如环糊精、聚苯乙烯、聚乙烯等的有机载体也可以用作本发明中的载体。当使用无机载体时,单位点预催化剂与载体表面上的官能团化学结合。在为有机载体的情况下,可以通过与含官能团的单体共聚合引入官能团。或者将该官能团附着在有机载体上,然后将其与单位点预催化剂上的配体化学地反应以生产负载的单位点预催化剂。

本发明提供了一种通过改变催化剂活化条件或预聚合条件控制所负载的活化催化剂的粒度的方法。即,仅通过改变活化温度或预聚合温度或者通过使用相同过渡金属催化剂和助催化剂改变烯属单体或氢气的量可以控制所负载的活化催化剂的粒度。因此,本发明提供了一种控制浆液或气相法中粒度的方法。

最重要的助催化剂为铝氧烷,它可以如以下化学式 1 表达。



其中每个 R, 可以与其它 R 相同或不同, 为卤原子, 或具有 1-20 个碳原子的烷基或卤代烷基, 并且下标 a 为大于或等于 2 的整数。该化合物可以是线性、环状或聚合物的形式。铝氧烷的例子有甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等, 并且可以根据铝氧烷的溶解度最佳的催化剂活化溶剂选择适宜的铝氧烷。即, 在芳香族烃溶剂中可以使用大多数铝氧烷, 但是一些铝氧烷在例如己烷的脂族烃溶剂中不能完全溶解。这是为什么在脂族烃溶剂中制备催化剂时铝氧烷中的部分烷基用含两个以上碳原子的烷基取代的原因。用于本发明的助催化剂可以是一种或几种上述类型的铝氧烷或下面化学式 2 和化学式 1 所代表的化合物或混合物。此外, 可以将一种或几种助催

化剂添加到含再循环助催化剂的溶液中。

[化学式 2]: $N(R)_3$

其中 N 为铝或硼，

R，可以与其它 R 相同或不同，为卤原子、或具有 1-20 个碳原子的烃基或卤代烃基。

上面化学式 2 所描述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、二甲基一氯化铝、二甲基异丁基铝、二甲基乙基铝、二乙基一氯化铝、三异丙基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、乙基二甲基铝、甲基二乙基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、二甲基甲醇铝、二甲基乙醇铝、三甲基硼、三乙基硼、三异丁基硼、三丙基硼、三丁基硼等。最优选的化合物是三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝。

用于本发明的有机溶剂的例子包括例如丙烷、异丁烷、己烷和庚烷的脂族烃溶剂，例如苯和甲苯的芳香族烃溶剂，例如二氯甲烷和一氯苯的氯代烃溶剂等。也可以使用两种或多种这些溶剂的混合物。

通过本发明的方法可以聚合例如乙烯、 α -烯烃和环烯烃的单体。还可以聚合含两个或多个双键的二烯或三烯烯属单体。单体的例子包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、4-甲基-1-戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十四碳烯、十六碳烯、二十碳烯、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、环戊二烯、1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,5-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。可以使用一种以上的这些单体实现共聚合。

本发明的目的是提供一种再循环例如铝氧烷的助催化剂的烯烃聚合法，以便可以使活化催化剂的助催化剂的量最小化，并且可以大大降低与杂质反应或聚合过程中的助催化剂的损失。而且，在烯烃聚合法中可以自由地将廉价的常规烷基铝化合物与铝氧烷一起使用，并

且使用相同方法容易地切换到另一催化或助催化体系中。此外，通过在活化步骤中再循环助催化剂可以有效地防止烯烃聚合法的反应器污垢并且可以制备堆积密度高的聚合物。可以将本发明中制备的催化剂用于浆液或气相法中，而不用考虑聚合介质，并且通过改变催化剂活化条件或预聚合条件可以控制催化剂的粒度。

通过以下实施例详细描述本发明。但是，这些实施例仅用于描述本发明，并且本发明并不限于这些实施例中。

实施例

用于催化剂合成和聚合法的有机试剂和溶剂购自 Aldrich 或 Merck，然后通过标准方法精制。将高纯度的乙烯气(Applied Gas Technology)通过水分和氧清除过滤器之后进行聚合。通过实施催化剂合成的所有阶段，在惰性气体环境下负载和聚合保持再现性。使用 300MHz Bruker 或 500MHz Jeol 仪器通过核磁共振(NMR)分光术分析催化剂。在 CDCl_3 溶液中制备该 NMR 样品。使用电感耦合等离子体(ICP-AES Integra XMP, GBC)分光镜分析法通过测定 Zr 含量确定催化剂的负载量。

实施例 1

含有可以化学地结合到载体上的官能团的

$[(\text{EtO})\text{Me}_2\text{SiO}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 的合成

1)预催化剂 $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 的合成

向含有 10.36g 5-己烯-1-醇的烧瓶中添加 24.11g 对甲苯磺酰氯和 200mL 二乙醚并充分混合。将该溶液冷却到 -10°C ，在 10 分钟内向该溶液中慢慢添加 353.5g 充分研磨的 KOH。在 -15°C 至 -5°C 将该溶液搅拌 30 分钟。然后将该溶液倒入 200mL 冰水中。用漏斗分离醚溶液。

然后将该醚溶液用无水 MgSO_4 干燥、过滤，然后在减压下将醚从滤液中除去。剩余产物澄清且有粘性。将该产物溶于 120mL 无水 THF 中。将该溶液冷却到 0°C ，将 65mL 的 2 当量浓度 NaCp 的 THF 溶液添加到该冷却溶液中。将该溶液搅拌约 3-5 小时，并在分液漏斗中与 200mL 水和 200mL 己烷混合。将该有机层提取并用 MgSO_4 干燥，过滤。淡黄色滤液在 55°C 、26.6 帕斯卡 (0.2torr) 真空下干燥，得到 9.643g 产物，纯的己烯基环戊二烯(产率：65%)。

将 9.643g 的该化合物溶于 100mL 的 THF 中并用干冰/醋酮浆液冷却至 -78°C 。向该溶液中添加 26mL 的 n-BuLi(2.5M, 己烷)，将溶液整夜搅拌并慢慢升温到室温。然后将该溶液添加到含 0.5 倍当量的 55°C 下的 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 的烧瓶中并搅拌 3 天。减压下移去该溶剂，添加 200mL 己烷并升温。在 55°C 下过滤，接着除去己烷，制得白色固体产物(产率：65%)。

通过 NMR 法对产物的光谱分析如下：

^1H NMR(δ , 300 MHz, CDCl_3): 6.27 (t, $J=2.6\text{Hz}$, 2H), 6.18 (t, $J=2.6\text{Hz}$, 2H), 5.77 (1H, ddt, 2H, $j=17.0, 10.2, 6.7\text{Hz}$), 5.1-4.8(2H, m), 2.61(2H t, $J=7.5\text{Hz}$), 2.1-2.0(2H, m), 和 1.6-1.3(4H, m)。

^{13}C NMR(δ , CDCl_3): 138.6, 134.9, 116.7, 114.5, 112.2, 33.4, 30.1, 30.0, 和 28.5。

2) $[\text{Cl}(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 的合成

在干燥箱中将 1.28g 的 $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 添加到 Schlenk 烧瓶中。向上述 Schlenk 烧瓶中慢慢添加 5mL 的干燥甲苯。向该溶液中添加 20 μl H_2PtCl_6 的异丙醇溶液(0.1M)。减压下除去溶剂并向该 Schlenk 烧瓶中添加 100mL 己烷以溶解该产物。将该温热溶液过滤并在冰箱中贮藏 24 小时。然后获得白色结晶产物。(产率：90%)

^1H NMR(δ , 500 MHz, CDCl_3): 6.27 (t, $J=2.4\text{Hz}$, 2H), 6.18 (t,

$J=2.4\text{Hz}$, 2H), 2.06 (t, $j=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.7-1.45(2H, m), 1.45-1.1(4H, m), 0.85-0.75(2H, m),和 0.37(6H, s)。

^{16}C NMR(δ , CDCl_3): 134.9, 116.6, 112.2, 32.5, 30.3, 30.0, 28.8, 22.8, 18.8,和 1.6。

3) $[(\text{EtO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 的合成

向根据步骤 2)制备的 1.63g 的 $[\text{Cl}(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 中添加 4.7mL 的原甲酸三乙酯。向该反应混合物中添加 1mL 脱水 AlCl_3 并充分混合,然后离析出气体并开始反应。反应 2 小时之后停止气体离析。完全除去挥发性物质之后,加入 30mL 己烷以溶解该产物。然后将该溶液过滤并在真空下干燥(产率 1.60g, 95%)。

^1H NMR(δ , 300 MHz, CDCl_3): 6.27 (t, $J=2.4\text{Hz}$, 2H), 6.18 (t, $J=2.4\text{Hz}$, 2H), 3.62 (t, $j=7.2\text{Hz}$, 2H), 2.60(2H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 1.7-1.2(6H, m), 1.16(3H, t, $j=7.2\text{Hz}$), 0.65-0.45(2H, m),和 0.06(6H, s)。

^{13}C NMR(δ , CDCl_3): 134.9, 116.6, 112.2, 58.1, 33.1, 30.2, 29.0, 23.1, 18.5, 16.3,和 0.37。

干燥二氧化硅的制备

使用电炉(Lindberg Co.)在 800°C 、真空下将 2.0g 二氧化硅载体,Grace Davison 948 脱水 21 小时。剩余羟基总数为 0.35mmol/g。

负载的催化剂的制备

将二氧化硅载体,Grace Davison 948 转移到 Schlenk 烧瓶中并在干燥箱中密封。将 3.16mL 在己醇溶液(浓度: 37mg/mL)中的 $[(\text{EtO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 用 30mL 己烷稀释。将该浆液回流 18 小时。减压下除去己烷。用索格斯利特提取器在甲苯中将所得固体提取 48 小时。通过 ICP 分析测定的二氧化硅中的 Zr 含量为 0.85 Zr

重量%。

二氧化硅负载的金属茂催化剂的活化

在手套箱中将根据上述方法制得的 100mg 的二氧化硅负载的金属茂转移到一 Andrew 玻璃反应器中, 并添加 100mL 纯己烷和 1.0mL MMAO-3 的庚烷溶液(Akzo Co.改性甲基铝氧烷, 7.3 重量% Al, D=0.73)。在室温下将所得溶液搅拌 10 分钟以活化该二氧化硅负载的金属茂催化剂。

预聚合

边搅拌边向含有根据上述方法制备的二氧化硅负载的金属茂催化剂的浆液中以 50mL/min 添加乙烯, 持续 10 分钟。停止乙烯供应之后, 将该浆液搅拌另一 20 分钟以完全消耗该乙烯。

活化预聚合催化剂与溶液中的助催化剂的分离

由上述方法制得的该浆液中, 沉淀该活化预聚合催化剂直到清楚地分离出有机溶剂层。在没有与空气接触的情况下通过一套管分离含助催化剂的该有机溶剂层。

再循环用于催化剂活化的助催化剂

在干燥箱中, 称重 100mg 负载的催化剂, 并将其转移到第二个玻璃反应器中。将该玻璃反应器密封, 从干燥箱中移出并用含有从第一个活化反应器中分离的助催化剂的己烷填充。在相同方法和条件下活化负载的金属茂化合物, 然后预聚合。分离己烷层, 然后将其用于活化第三个负载的金属茂化合物。在活化步骤之后从含助催化剂的己烷层中分离负载的金属茂化合物时, 在活化的预聚合催化剂层中的己烷不会完全除去, 在己烷转移到下一步骤的反应器中时减少了 10mL。

利用再循环助催化剂的活化催化剂的乙烯聚合

在惰性气体环境下将上面制备的预聚合催化剂转移到有 200mL 己烷溶液的 Andrew 玻璃反应器中。在 2.758×10^5 帕斯卡 (40psig) 乙烯环境下在 80℃ 下聚合 60 分钟。聚合 1 小时之后, 将反应器冷却到室温, 通过向反应器中添加甲醇来停止聚合, 并通过通风除去乙烯。将所得聚合物过滤并在真空烘箱中在室温下干燥。表 1 显示了聚合物产量和堆积密度。聚合期间在反应器中既没有观察到污垢也没有观察到通过均相聚合产生的低堆积密度聚合物。己烷转移量和使用经过分离的活化催化剂的聚合结果示于表 1 中。

[表 1]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在催化剂活化步骤中转移的己烷(mL)	100	90	80
生产的聚合物	15.2	13.9	12.4
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在表 1 中, 100mL 的己烷含有 0.054g 来自铝氧烷的溶解铝, 使用 100mg 二氧化硅负载的金属茂催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡 (40psig) 的乙烯环境中在 80℃ 下聚合 60 分钟。

这些结果清楚地显示出可以有效地再循环从活化催化剂分离的过量助催化剂溶液。在每一再循环步骤中聚合活性明显降低, 这可能是由于活化催化剂层中的己烷溶液或者因溶剂和反应器中残留的杂质消耗助催化剂致使铝氧烷的绝对量减少的结果。这并不意味着再循环步骤中活性实际降低。

对比实施例 1

没有再循环助催化剂的聚合

将溶于庚烷溶液中的 MMAO-3(Akzo Co.改性甲基铝氧烷, 7.3 重量% Al, d=7.3)分别以 1.0、2.0、2.5、3 和 4mL 份添加到 5 个含有 100mg 二氧化硅负载的金属茂催化剂的玻璃反应器中。将 200mL 纯己烷添加到各反应器中, 在 2.758×10^5 帕斯卡 (40psig) 的乙烯环境中在 80℃下聚合 60 分钟。聚合 1 小时之后, 将反应器冷却到室温, 通过向反应器中添加甲醇来停止聚合, 并通过通风除去乙烯。将所得聚合物过滤并在真空烘箱中在室温下干燥。表 2 显示了聚合数据。

[表 2]

所用铝氧烷溶液的 体积	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	1.0 (实施例 1)
生产的聚合物(g)	4.0	8.0	11.0	13.0	15.0	15.2
Ar/Zr(mol/mol)	215	430	538	645	860	215

在上面表 2 中, 使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡 (40psig) 的乙烯压力下在 80℃聚合 1 小时。在上面的对比实施例 1 中, 需要大量助催化剂以获得最高聚合活性。没有再循环助催化剂, 在每一聚合中浪费大量助催化剂。这显示出没有再循环助催化剂, 聚合中消耗大量助催化剂。

对比实施例 2

再循环用于主聚合的助催化剂的聚合

在干燥箱中将 100mg 根据实施例 1 合成的二氧化硅负载的金属茂催化剂添加到 3 个玻璃反应器中, 并在干燥箱中密封。向第一个反

反应器中添加 200mL 纯己烷和 2mL 的 MMAO-3。在 80℃ 的温浴中搅拌 5 小时之后，在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）下添加乙烯并聚合 1 小时。将该反应器冷却到室温并将所得浆液沉淀。在没有与空气接触的情况下通过套管将含助催化剂的有机溶剂层转移到第二个烧瓶中。通过与第一个反应器中相同的条件和方法进行聚合。以相同方式，将该有机溶剂层转移到第三个反应器中。通过与第一个反应器中相同的条件和方法进行聚合。因聚合物中剩余己烷，在每一转移步骤中有机溶剂的体积减少 40mL。表 3 显示了聚合产量和己烷转移量。

[表 3]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
聚合之后转移的己烷(mL)	200	160	120
生产的聚合物(g)	8.6	7.5	6.4
堆积密度(g/mL)	0.29	0.28	0.27

上面对比实施例 2 显示出由于与催化剂活化步骤之后再循环助催化剂相比聚合溶剂的体积增加，为了达到最佳活性聚合步骤之后再循环的助催化剂需要增加量的助催化剂。也就是说，为了保持助催化剂与催化剂的最佳比例，随着溶剂体积增加应增加助催化剂的量。而且，随着溶剂增加，杂质的量以及助催化剂的损失也增加。因此，所需增加的助催化剂的量大于溶剂增加的比例。

因此，聚合之后再循环助催化剂时，包含在所生产的聚合物中的助催化剂的损失大于在实施例 1 中见到的催化剂活化步骤中再循环助催化剂时活化催化剂中所包含的助催化剂的损失。同样，聚合期间观察到反应器污垢并且堆积密度降低。这说明由于负载步骤中的副反应或者物理吸附的过渡金属化合物从二氧化硅孔中除去不完全，因此再循环助催化剂的聚合中存在均相聚合。

实施例 2

具有能够化学结合在载体上的官能团的单位点预催化剂

$[\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 的合成

将 50mL 吡啶添加到含 9.74g 1,6-己二醇和 15.7g 对甲苯磺酰氯的烧瓶中。将该溶液在冰箱中保持 1 天。然后用 500mL 的 2 当量浓度 HCl 处理该溶液，并用 100mL 二乙醚提取该产物。将该醚溶液用无水 MgSO_4 干燥，过滤，然后在减压下将醚从滤液中除去。该产物，对一个羟基进行色谱分析，将其通过带有二乙醚的硅胶柱进行精制(产率：9.00g, 40%)。

将 8.12g 经过分离的该产物溶于 100mL 无水 THF 中。将该溶液冷却到 0℃，将 45mL 的 2 当量浓度 NaCp 的 THF 溶液添加到该冷却溶液中。将该溶液搅拌约 3 小时，并与 200mL 水和 100mL 己烷混合。将该有机层提取并将其通过带有己烷和二乙醚(v/v=1:1)的硅胶柱进行精制，得到 4.07g 产物(6-羟基)己基环戊二烯(产率：82%)。

将 17.9mmol 的该化合物溶于 25mL 的 THF 中，然后添加 2.7mL 一氯三甲基甲硅烷和 3.0mL 三乙胺。在真空下除去所有挥发物，然后用己烷将其过滤。在减压(78℃/26.6 帕斯卡)下除去己烷，获得 3.37g(产率 79%)的具有用三甲基甲硅烷基保护的羟基的环戊二烯产物。

^1H NMR(δ , 300 MHz, CDCl_3): 6.5, 5.9 (m, 3H), 3.55 (t, 2H), 2.92 (s, 1H), 2.85(s, 1H), 2.33(五重线, 2H), 1.6, 1.2(m, 8H), 0.09(s, 9H)

将 11.4mmol 的该化合物溶于 20mL 的 THF 中。在没有与空气接触的情况下在-78℃将 1.22g 二异丙基酰胺锂转移到该溶液中。将该溶液升温到室温，然后搅拌 2 小时。在真空下除去所有挥发物并用甲苯和己烷的混合物提取剩余有机物质。向该液体中添加 2.0mL 的一氯三甲基甲硅烷并将其在冰箱中静置 1 小时以得到白色固体产物(产率：

70%)。

^1H NMR(δ , 300 MHz, CDCl_3): 6.34(s, 2H), 6.25 (s, 2H), 3.62 (t, 2H), 2.68(t, 2H), 1.6, 1.2(m, 8H), 0.17(s, 9H)

通过化学键负载在二氧化硅上的单位点预催化剂的制备

按照实施例 1 干燥二氧化硅载体。将该干燥二氧化硅转移到 Schlenk 烧瓶中，密封并从干燥箱中取出。将 10mL 甲苯添加到该烧瓶中并将如上所述制备的含 0.2mmol 金属茂化合物的 10mL 甲苯溶液也转移到该烧瓶中。在 70°C 下将该溶液静置 18 小时。然后在减压下除去甲苯。用索格斯利特提取器在甲苯中将所得固体提取 1 周以除去物理吸附的化合物。负载的金属茂化合物的量通过 ICP 分析测定为 0.90 Zr 重量%。

单位点预催化剂的活化

使用与实施例 1 相同的方法活化该负载的金属茂络合物。

预聚合

使用与实施例 1 相同的方法进行预聚合。

从经活化和预聚合的催化剂中分离助催化剂

使用与实施例 1 相同的方法分离该助催化剂。

用于活化负载的预催化剂的助催化剂的再循环

将使用与实施例 1 相同的方法分离的助催化剂再用于活化金属茂络合物。

使用经过分离的活化催化剂的乙烯聚合

使用与实施例 1 相同的方法进行聚合。聚合期间在反应器中既没有观察到污垢也没有观察到通过均相聚合产生的低堆积密度聚合物。转移的己烷量和聚合结果示于表 4 中。

[表 4]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	100	90	80
生产的聚合物(g)	13.8	12.8	9.2
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在表 4 中，将 0.054g 来自铝氧烷的铝溶于 100mL 的己烷中，使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）的乙烯环境中在 80℃下聚合 1 小时。

这些结果清楚地显示出可以有效地再循环从活化催化剂分离的过量助催化剂溶液。在每一再循环步骤中聚合活性明显降低，这可能是由于活化催化剂层中的己烷溶液或者因溶剂和反应器中残留的杂质消耗助催化剂致使铝氧烷的绝对量减少的结果。这并不意味着再循环步骤中活性实际降低。

对比实施例 3

再循环用于主聚合的助催化剂的聚合

使用根据实施例 2 生产的负载的金属茂络合物，用与对比实施例 2 相同的方法进行聚合。结果示于表 5 中。

[表 5]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	200	160	120
生产的聚合物(g)	7.4	6.5	5.4
堆积密度(g/mL)	0.29	0.28	0.27

上面对比实施例 3 显示出由于与催化剂活化步骤之后再循环助催化剂相比聚合溶剂的体积增加,聚合步骤中再循环助催化剂需要用于最佳活性的增加量的助催化剂。也就是说,为了保持助催化剂与催化剂的最佳比例,随着溶剂体积增加应增加助催化剂的量。而且,随着溶剂增加,杂质的量以及助催化剂的损失也增加。因此,所需增加的助催化剂的量大于溶剂增加的比例。

因此,聚合之后再循环助催化剂时,包含在所生产的聚合物中的助催化剂的损失大于在实施例 2 中见到的催化剂活化步骤中再循环助催化剂时活化催化剂中所包含的助催化剂的损失。同样,聚合期间观察到反应器污垢并且堆积密度降低。这说明由于负载步骤中的副反应或者物理吸附的过渡金属化合物从二氧化硅孔中除去不完全,因此再循环助催化剂的聚合中存在均相聚合。

实施例 3

具有能够化学结合在载体上的官能团的单位点预催化剂

[HMe₃SiO-(CH₂)₆-C₅H₄]₂ZrCl₂ 的合成

向 278mL 冰冷的 2 当量浓度 NaCp 的 THF 溶液中慢慢添加 30g 6-氯己醇。将该反应溶液慢慢升温到室温并整夜搅拌。然后将该溶液与 200mL 蒸馏水混合并用 100mL 二乙醚提取。将经过提取的有机层用无水 MgSO₄ 干燥。过滤将 MgSO₄ 分离,并在减压下将二乙醚从滤

液中除去。该产物,(6-羟基)己基环戊二烯,在 0.2mbar、100℃下经过蒸馏得到 17.7g(产率: 49%)。

在-30℃下向含 17.56g 该产物的 100mL THF 溶液中慢慢添加 85mL n-BuLi(2 当量浓度),然后将该溶液慢慢升温到室温并搅拌另一 2 小时。向该溶液中添加 0.5 当量浓度的 $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 并在 50℃下整夜搅拌。第二天,将 1.5 倍当量的一氯二甲基甲硅烷添加到该溶液中,然后在室温下将其搅拌 3 小时。在真空下除去所有挥发物并用己烷提取产物(产率: 52%)。

通过 NMR 法的光谱分析结果如下:

^1H NMR(δ , 500 MHz, 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)

通过化学键负载在二氧化硅上的单位点预催化剂的制备

在 800℃、真空下将二氧化硅载体,Grace Davison(XPO 2412)干燥 15 小时。向上面制备的含 100mg 催化剂的 40mL 己烷溶液中添加 1g 干燥的二氧化硅。在 85℃下将该溶液静置 4 小时。从溶液中倾析出己烷,并在真空下将负载的催化剂干燥。通过电感耦合等离子体(ICP)分析测定在该二氧化硅上含有 0.93 重量%的 Zr。

单位点预催化剂的活化

使用与实施例 1 相同的方法活化该负载的金属茂络合物。

预聚合

使用与实施例 1 相同的方法进行预聚合。

从经活化和预聚合的催化剂中分离助催化剂

使用与实施例 1 相同的方法分离该助催化剂。

用于活化负载的预催化剂的助催化剂的再循环

将使用与实施例 1 相同的方法分离的助催化剂再用于活化金属茂络合物。

使用经过分离的活化催化剂的乙烯聚合

使用与实施例 1 相同的方法进行聚合。聚合期间在反应器中既没有观察到污垢也没有观察到通过均相聚合产生的低堆积密度聚合物。转移的己烷量和聚合结果示于表 6 中。

[表 6]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	100	90	80
生产的聚合物(g)	14.0	12.6	11.1
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在表 6 中，将 0.054g 来自铝氧烷的铝溶于 100mL 的己烷中，使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）的乙烯环境中在 80℃下聚合 1 小时。

这些结果清楚地显示出可以有效地再循环从活化催化剂分离的过量助催化剂溶液。在每一再循环步骤中聚合活性明显降低，这可能是由于活化催化剂层中的己烷溶液或者因溶剂和反应器中残留的杂质消耗助催化剂致使铝氧烷的绝对量减少的结果。这并不意味着再循环步骤中活性实际降低。

对比实施例 4

再循环用于主聚合的助催化剂的聚合

使用根据实施例 3 生产的负载的金属茂络合物, 用与对比实施例 2 相同的方法进行聚合。结果示于表 7 中。

[表 7]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
聚合之后转移的己烷(mL)	200	160	120
生产的聚合物(g)	7.8	6.9	6.0

上面对比实施例 4 显示出由于与催化剂活化步骤之后再循环助催化剂相比聚合溶剂的体积增加, 为了达到最佳活性聚合步骤之后再循环的助催化剂需要增加量的助催化剂。也就是说, 为了保持助催化剂与催化剂的最佳比例, 随着溶剂体积增加应增加助催化剂的量。而且, 随着溶剂的增加, 杂质的量增加并且助催化剂的损失也增加。因此, 所需增加的助催化剂的量大于溶剂增加的比例。

因此, 聚合之后再循环助催化剂时, 包含在所生产的聚合物中的助催化剂的损失大于在实施例 3 中见到的催化剂活化步骤中再循环助催化剂时活化催化剂中所包含的助催化剂的损失。

实施例 4

具有能够化学结合在载体上的官能团的单位点预催化剂

$[t\text{-C}_4\text{H}_7\text{-O-(CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 的合成

通过文献方法(Tetrahedron Lett. 2951, (1988))由 6-氯己醇制备 $t\text{-C}_4\text{H}_7\text{-O-(CH}_2)_6\text{-Cl}$ 。向其中添加 1 倍当量的 NaCp(在 THF 中 2.0M)并整夜搅拌。向该溶液中添加水, 提取有机层并用无水 MgSO_4 干燥。除去溶剂并通过真空蒸馏获得 $t\text{-C}_4\text{H}_7\text{-O-(CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_5$ (产率: 60%, 在

0.1mmHg 下沸点约 80°C)。

将 1.349g 该化合物溶于 5mL THF 中并降温到-40°C。向该溶液中添加 1 当量浓度的 ⁿBuLi(在己烷中)并将该溶液搅拌 3 小时,同时慢慢升温到室温。然后在 55°C 将该溶液添加到含 0.5 当量浓度的 ZrCl₄•2THF 的烧瓶中并搅拌 40 小时。通过蒸馏除去溶剂并添加 30mL 己烷。除去己烷,接着在 55°C 下过滤,得到 1.711g 产物(产率: 92%)。在没有进一步精制步骤的情况下将该产物用于制备负载的催化剂。

通过 NMR 法的光谱分析如下:

¹H NMR(δ, 300 MHz, CDCl₃): 6.28 (t, J=2.6Hz, 2H), 6.19 (t, J=2.6Hz, 2H), 3.31 (t, J=6.6Hz, 2H), 2.62(t, J=8Hz), 1.7-1.3(m, 8H)和 1.17(s, 9H);

¹³C NMR(δ, CDCl₃): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61, 30.14, 29.18, 27.58,和 26.00。

通过化学键负载在二氧化硅上的单位点预催化剂的制备

在 800°C、真空下将二氧化硅载体,Grace Davison(XPO 2412)干燥 15 小时。向上面制备的含 100mg 催化剂的 10mL 己烷溶液中添加在 20mL 己烷中的 1g 干燥二氧化硅。在 85°C 下将该溶液搅拌 4 小时。从溶液中倾析出己烷,并在真空下将负载的催化剂干燥。

单位点预催化剂的活化

使用与实施例 1 相同的方法活化该负载的金属茂络合物。

预聚合

使用与实施例 1 相同的方法进行预聚合。

从经活化和预聚合的催化剂溶液中分离助催化剂

使用与实施例 1 相同的方法分离该助催化剂。

用于活化负载的预催化剂的助催化剂的再循环

将使用与实施例 1 相同的方法分离的助催化剂再用于活化金属茂络合物。

使用经过分离的活化催化剂的乙烯聚合

使用与实施例 1 相同的方法进行聚合。聚合期间在反应器中既没有观察到污垢也没有观察到通过均相聚合产生的低堆积密度聚合物。转移的己烷量和聚合结果示于表 8 中。

[表 8]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	100	90	80
生产的聚合物(g)	14.5	13.2	11.6
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在表 8 中，将 0.054g 来自铝氧烷的铝溶于 100mL 的己烷中，使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）的乙烯环境中在 80℃下聚合 1 小时。

这些结果清楚地显示出可以有效地再循环从活化催化剂分离的过量助催化剂溶液。在每一再循环步骤中聚合活性明显降低，这可能是由于活化催化剂层中的己烷溶液或者因溶剂和反应器中残留的杂质消耗助催化剂致使铝氧烷的绝对量减少的结果。这并不意味着再循环步骤中活性实际降低。

对比实施例 5

再循环用于主聚合的助催化剂的聚合

使用根据实施例 4 生产的负载的金属茂络合物，用与对比实施例 2 相同的方法进行聚合。结果示于表 9 中。

[表 9]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
聚合之后转移的己烷(mL)	200	160	120
生产的聚合物(g)	8.0	7.2	6.8

上面对比实施例 5 显示出由于与催化剂活化步骤之后再循环助催化剂相比聚合溶剂的体积增加，为了达到最佳活性聚合步骤之后再循环的助催化剂需要增加量的助催化剂。也就是说，为了保持助催化剂与催化剂的最佳比例，随着溶剂体积增加应增加助催化剂的量。而且，随着溶剂的增加，杂质的量以及助催化剂的损失也增加。因此，所需增加的助催化剂的量大于溶剂增加的比例。

因此，聚合之后再循环助催化剂时，包含在所生产的聚合物中的助催化剂的损失大于在实施例 4 中见到的催化剂活化步骤中再循环助催化剂时活化催化剂中所包含的助催化剂的损失。

实施例 5

使用根据实施例 4 的制备的催化剂。为了活化金属茂络合物，在第二次再循环步骤中将 10mL 溶于己烷中的铝氧烷溶液(1.0mL MMAO 溶液和 100mL 己烷)添加到活化催化剂中以弥补铝氧烷的损失量。聚合期间在反应器中既没有观察到污垢也没有观察到通过均相聚合产生的低堆积密度聚合物。聚合结果示于表 10 中。

[表 10]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	100	100	100
生产的聚合物(g)	14.5	14.3	14.4
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在表 10 中, 将 0.054g 来自铝氧烷的铝溶于 100mL 的己烷中, 除第一次外, 在每一步骤中添加 10 体积%的铝氧烷原液。使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡 (40psig) 的乙烯环境中在 80℃ 下聚合 1 小时。

这些结果显示出过量的铝氧烷活化金属茂化合物, 但是保持活性水平的实际消耗的 MAO 量为 10% 左右。

实施例 6

使用根据实施例 4 的制备的金属茂化合物用于聚合。在每一聚合步骤中在添加铝氧烷溶液之前添加 0.2mmol 的三异丁基铝, 将己烷体积调整到 100mL。聚合反应期间, 没有观察到粘附在反应器壁上的聚合物以及由于均相聚合的低堆积密度聚合物。聚合结果示于表 11 中。

[表 11]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	100	100	100
生产的聚合物(g)	14.9	14.8	14.4
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在上表 11 中，将 0.054g 来自铝氧烷的铝溶于 100mL 的己烷中。使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）的乙烯压力下在 80℃ 聚合 1 小时。

聚合时添加了三异丁基铝并且其活性超过实施例 4 中的。低成本的烷基铝部分地起到了铝氧烷及清除剂的作用。该结果显示出昂贵的铝氧烷可以用低成本的烷基铝代替。

对比实施例 6

再循环用于聚合的助催化剂

根据实施例 4 制备金属茂络合物，按照对比实施例 2 进行聚合，只是在每一聚合步骤中添加 0.4mmol 三异丁基铝，并将聚合溶剂的量调整到 200mL，以便使三异丁基铝的浓度与实施例 6 中的相同。结果示于表 12 中。

[表 12]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
聚合之后转移的己烷(mL)	200	200	200
生产的聚合物(g)	5.7	4.3	3.0

在上表 15 中，使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）的乙烯压力下在 80℃ 聚合 1 小时。

在上面对比实施例 6 中，聚合活性低于实施例 6 中的。在实施例 6 中，所添加的三异丁基铝可以代替铝氧烷起杂质清除剂的作用。但是，在聚合之后的助催化剂的再循环中，不仅添加的三异丁基铝而且再循环的铝氧烷同时与杂质反应。因此，很难用低成本的烷基铝替换高成本的铝氧烷，并且未反应的过量三异丁基铝降低了催化剂的聚合

活性。

实施例 7

按照实施例 1 活化根据实施例 4 制备的金属茂化合物。在每一聚合步骤中，在添加铝氧烷溶液之前添加 0.2mmol 的三甲基铝，并将己烷体积调整到 100mL。聚合反应期间，没有观察到粘附在反应器壁上的聚合物以及因均相聚合的低堆积密度聚合物。聚合结果示于表 13 中。

[表 13]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	100	100	100
生产的聚合物(g)	15.0	14.7	14.5
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在上表 13 中，将 0.054g 来自铝氧烷的铝溶于 100mL 的己烷中。在第二次再循环时添加 10%的铝氧烷，并使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）的乙烯压力下在 80℃聚合 1 小时。

聚合时添加了三甲基铝并且其活性超过实施例 4 中的。低成本的烷基铝部分地起到了铝氧烷及清除剂的作用。该结果显示出昂贵的铝氧烷可以用低成本的烷基铝代替。

实施例 8

按照实施例 1 活化根据实施例 4 制备的金属茂化合物。在每一聚合步骤中，在添加铝氧烷溶液之前添加 0.2mmol 的三乙基铝，并将己

烷体积调整到 100mL。聚合反应期间，没有观察到粘附在反应器壁上的聚合物以及因均相聚合的低堆积密度聚合物。聚合结果示于表 14 中。

[表 14]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
在活化步骤中转移的己烷(mL)	100	90	80
生产的聚合物(g)	14.5	14.3	14.2
堆积密度(g/mL)	0.35	0.35	0.35

在上表 14 中，将 0.054g 来自铝氧烷的铝溶于 100mL 的己烷中。在第二次再循环时添加 10%的铝氧烷，并使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡（40psig）的乙烯压力下在 80℃聚合 1 小时。

聚合时添加了三乙基铝并且其活性超过实施例 4 中的。低成本的烷基铝部分地起到了铝氧烷及清除剂的作用。该结果显示出昂贵的铝氧烷可以用低成本的烷基铝代替。

对比实施例 7

在聚合中使用再循环的助催化剂的试验

根据实施例 4 制备金属茂络合物，并按照对比实施例 2 进行聚合，只是在每一聚合步骤中添加 0.4mmol 三乙基铝，并将聚合溶剂的量调整到 200mL，以便使三乙基铝的浓度与实施例 8 中的相同。结果示于表 15 中。

[表 15]

再循环助催化剂	第一次	第二次	第三次
聚合之后转移的己烷(mL)	200	160	120
生产的聚合物(g)	4.7	3.3	2.7

在上表 15 中, 使用 100mg 负载的催化剂在 2.758×10^5 帕斯卡 (40psig) 的乙烯压力下在 80℃ 聚合 1 小时。

在上面对比实施例 7 中, 聚合活性低于实施例 8 中的。在实施例 8 中, 添加的三乙基铝可以代替铝氧烷起杂质清除剂的作用。但是, 在聚合之后的助催化剂的再循环中, 不仅添加的三异丁基铝而且再循环的铝氧烷同时与杂质反应。因此, 很难用低成本的烷基铝替换高成本的铝氧烷, 并且未反应的过量三乙基铝降低了催化剂的聚合活性。

实施例 9

按照实施例 1 活化根据实施例 4 制备的金属茂化合物并将其用于聚合。用于本实施例中的二氧化硅样品为 Grace Silica XPO-2412 和 XPO-2402。乙烯供给时间从 5min、10min、20min 至 30min 变化。通过粒度分析仪(由 Malvern 制备的 Mastersizer)分析活化催化剂和聚合物样品的粒度。结果示于表 16 中。

[表 16]

载体	载体粒度 (μm , 50 th %)	预聚合时 间(min)	活化催化剂的 粒度 (μm , 50 th %)	聚合物粒度 (μm , 50 th %)
XPO-2402	53	5	62	401
XPO-2402	53	10	87	444
XPO-2402	53	20	95	450
XPO-2402	53	30	100	480
XPO-2412	20	5	35	204
XPO-2412	20	10	52	231
XPO-2412	20	20	63	235
XPO-2412	20	30	90	240

上表 16 的结果显示出, 通过改变制备催化剂时预聚合条件(预聚合时间)可以容易地控制活化催化剂的粒度。

实施例 10

按照实施例 1 活化根据实施例 4 制备的金属茂化合物并将其用于聚合。通过粒度分析仪(由 Malvern 制备的 Mastersizer)分析预聚合时通过质量流控制器(MFC)供给乙烯和氢气 10 分钟之后获得的活化催化剂和聚合物的粒度。结果示于表 17 中。

[表 17]

载体	载体粒度 (μm , 50th%)	乙烯体积 %	氢气体积 %	活化催化剂的粒 度(μm , 50th%)
XPO-2412	20	95	5	41
XPO-2412	20	92	8	35
XPO-2412	20	90	10	30

上表 17 的结果显示出, 通过改变制备催化剂时预聚合条件(乙烯与氢气之比)可以容易地控制活化催化剂的粒度。

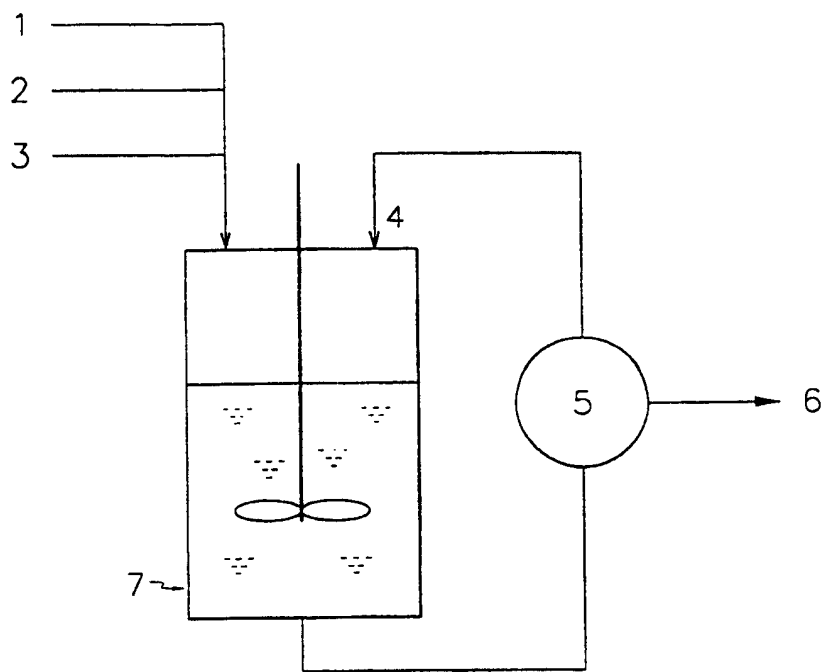


图1

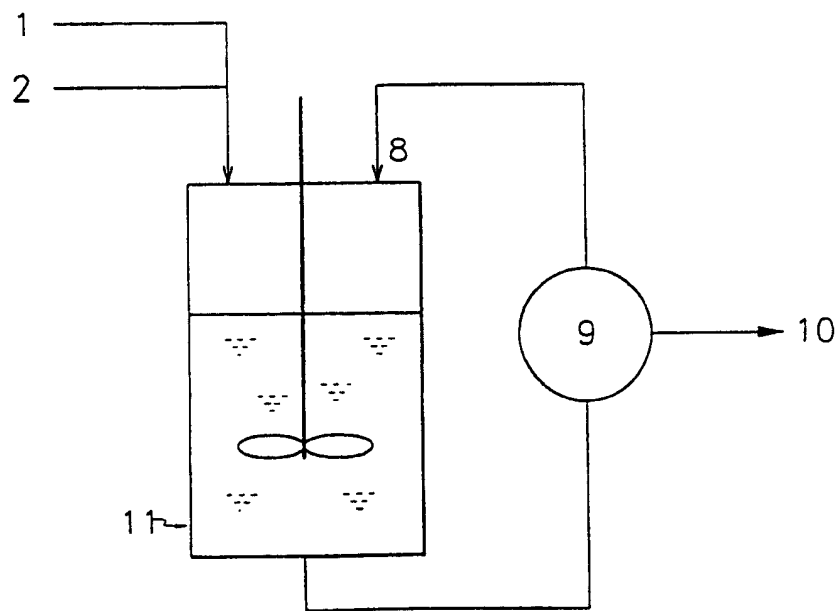


图2