

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 4/651 C08F 10/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97192604.2

[45]授权公告日 2003 年 1 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1098281C

[22]申请日 1997.1.24 [21]申请号 97192604.2

[30]优先权

[32]1996.1.26 [33]FI [31]960363

[86]国际申请 PCT/FI97/00034 1997.1.24

[87]国际公布 WO97/27224 英 1997.7.31

[85]进入国家阶段日期 1998.8.26

[73]专利权人 博里利斯股份公司

地址 丹麦灵比

[72]发明人 O·S·安德尔 H·霍卡南

M·穆斯托南

[56]参考文献

EP0354893A2 1990.2.14 C08F4/649

US5416179A 1995.5.16 C08F4/642

审查员 曹玉荣

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 7 页 说明书 19 页

[54]发明名称 烯烃聚合催化剂体系、其生产方法和用途

[57]摘要

本发明涉及一种包括过渡金属化合物反应产品的新的烯烃聚合催化剂体系。通过生产所述反应产品获得一种稳定且具有单活性位的催化剂,所述反应产品通过如下方法获得:(I)将如下反应组分在有机溶剂中接触:(a)一种过渡金属化合物,该过渡金属化合物至少部分溶于有机溶剂且在其分子中含至少一个有机基团和选自元素周期表(IUPAC1990)的4-7周期3-10族的过渡金属,和(b)按每摩尔过渡金属化合物的过渡金属计0.05-500mol不饱和有机化合物,该不饱和有机化合物至少部分溶于所述有机溶剂中,并在其分子中具有2至30个碳原子和至少一个末端双键以获得溶于有机溶剂中的反应产品;和(II)回收过渡金属化合物的反应产品。

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

1. 一种烯烃聚合催化剂体系，含有通过包括如下顺序步骤的方法中获得的过渡金属化合物产品，所述步骤为：

(I) 将如下反应组分在有机溶剂中接触：

(a) 一种过渡金属化合物，该过渡金属化合物至少部分溶于有机溶剂且在其分子中含至少一个有机基团和选自元素周期表(IUPAC1990)的4-7周期3-10族的过渡金属，和

(b) 按每摩尔过渡金属化合物的过渡金属计0.05-500mol不饱和有机化合物，该不饱和有机化合物至少部分溶于所述有机溶剂中，并在其分子中具有2至30个碳原子和至少一个双键以获得溶于有机溶剂中的反应产品；和

(II) 回收过渡金属化合物的反应产品。

2. 根据权利要求1的烯烃聚合催化剂体系，其中不饱和有机化合物(b)与过渡金属化合物(a)的过渡金属之间的摩尔比为0.1至100。

3. 根据权利要求1或2的烯烃聚合催化剂体系，其中不饱和有机化合物(b)与过渡金属化合物(a)的过渡金属之间的摩尔比为1至10。

4. 根据权利要求1或2的烯烃聚合催化剂体系，其中不饱和有机化合物(b)为空间位阻化合物，该化合物不能均聚或均聚至如此低的分子量，以致于所述反应产品溶于有机溶剂中。

5. 根据权利要求4的烯烃聚合催化剂体系，其中不饱和有机化合物(b)为不饱和3-或4-支化1-链烯。

6. 根据权利要求5的烯烃聚合催化剂体系，其中不饱和有机化合物(b)为乙烯基环己烷、烯丙基环己烷、3,3-二甲基-1-丁烯或4,4-二甲基-1-戊烯，或1-不饱和硅烷如乙烯基三甲基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷或烯丙基三乙基硅烷、乙烯基三异丙基硅烷、烯丙基三异丙基硅烷、乙烯基三苯基硅烷或烯丙基三苯基硅烷。

7. 根据权利要求1或2的烯烃聚合催化剂体系，其中所述反应产品通过在步骤(I)中使(a)、(b)和如下组分(c)在有机溶剂中接触获得，所述组

分(c)为溶于有机溶剂的有机金属铝化合物。

8. 根据权利要求7的烯烃聚合催化剂体系, 其中有机铝化合物(c)选自如下通式(I)的可溶烷基铝化合物



或选自如下通式(II)或(III)的未改性或改性铝氧烷化合物:



其中各R独立地为C₁-C₄烷基, X为卤素, m为1、2或3, n为1或2, o为5至30的整数。

9. 根据权利要求1的烯烃聚合催化剂体系, 其中过渡金属化合物(a)是过渡金属的 π -环戊二烯配合物。

10. 根据权利要求9的烯烃聚合催化剂体系, 其中过渡金属的 π -环戊二烯配合物为具有如下通式(IV)的化合物:



其中: 各Cp独立地为包括M-键合的、取代或未取代的, 稠合或非稠合的环戊二烯基环的基团, 其中至少一个环碳原子非必要地被选自元素周期表2-5周期13-16族的杂原子取代; Y为含元素周期表2-5周期13-16族的M-键合原子的基团; 各R'独立地为具有1至6个碳原子和/或选自元素周期表2-5周期13-16族的骨架杂原子的连接两个Cp基团和/或一个Cp基团和一个Y基团的桥连基团; M为选自元素周期表4-7周期3-10族的过渡金属; 各X独

立地为一价阴离子无机原子、基团、配体或有机基团或配体，或两个X可一起形成二价配体；a为0、1或2；x为1、2或3；y为0或1； $x + y$ 为2或3；q为0或1；z为〔M的价数〕- $x - y - q$ ；r为1或2；A为阴离子；t为0或1；u为1或2和 $r \cdot q = t \cdot u$ 。

11. 根据权利要求10的烯烃聚合催化剂体系，其中过渡金属M是选自元素周期表4-6周期4族的金属。

12. 根据权利要求10的烯烃聚合催化剂体系，其中基团Cp选自取代或未取代、桥连或未桥连的环戊二烯基、茚基、苯并茚基、芴基、苯并芴基。

13. 根据权利要求10的烯烃聚合催化剂体系，其中基团R'选自具有1 - 3个碳或硅骨架原子的桥连基团。

14. 根据权利要求10的烯烃聚合催化剂体系，其中X选自：卤素或烷基或配体。

15. 根据权利要求10的烯烃聚合催化剂体系，其中有机溶剂为液态芳族 $C_6 - C_{12}$ -烃和/或脂族 $C_5 - C_{12}$ -烃或其混合物。

16. 根据权利要求10的烯烃聚合催化剂体系，其中步骤(II)通过回收溶液形式的过渡金属化合物反应产品进行。

17. 根据权利要求1的烯烃聚合催化剂体系，其中

步骤II通过如下方式进行：将溶于有机溶剂中的过渡金属化合物反应产品与固体载体介质接触，由此得到固体接触产品。

18. 根据权利要求17的烯烃聚合催化剂体系，其中固体接触产品通过如下方式回收：通过蒸发至少部分除去溶剂，由此得到过渡金属化合物的固体反应产品。

19. 根据权利要求18的烯烃聚合催化剂体系，其中回收的固体接触产品与一种或多种烯烃单体预聚。

20. 根据权利要求17的烯烃聚合催化剂体系，其中固体载体介质为二氧化硅、氧化铝、硅铝氧化物、或其与氧化镁、二氧化钛或二氧化锆的混合物。

21. 根据权利要求1的烯烃聚合催化剂体系，其中步骤(II)通过如下方式进行：将溶剂从溶于有机溶剂中的反应产品中蒸出或从其有机溶剂溶液

中沉淀出反应产品并回收固态反应产品，由此获得固体过渡金属化合物反应产品。

22. 根据权利要求21的烯烃聚合催化剂体系，其中预聚回收反应产品。

23. 一种烯烃聚合方法，通过在包括过渡金属化合物反应产品的烯烃聚合催化剂体系存在下聚合一种或多种烯烃，其中所述过渡金属化合物的反应产品通过包括如下顺序步骤的方法获得：

(I) 将如下反应组分在有机溶剂中接触：

(a) 一种过渡金属化合物，该过渡金属化合物至少部分溶于有机溶剂且在其分子中含至少一个有机基团和选自元素周期表(IUPAC1990)的4-7周期3-10族的过渡金属，和

(b) 按每摩尔过渡金属化合物的过渡金属计0.05-500mol不饱和有机化合物，该不饱和有机化合物至少部分溶于所述有机溶剂中，并在其分子中具有2至30个碳原子和至少一个双键以获得溶于有机溶剂中的反应产品；和

(II) 回收过渡金属化合物的反应产品。

24. 根据权利要求23的烯烃聚合方法，其中烯属不饱和有机化合物(b)与过渡金属化合物(a)的过渡金属之间的摩尔比为1至10。

25. 根据权利要求23或24的烯烃聚合方法，其中不饱和有机化合物(b)为空间位阻化合物，该化合物不能均聚或均聚至如此低的分子量，以致于所述反应产品溶于有机溶剂中。

26. 根据权利要求25的烯烃聚合方法，其中不饱和有机化合物为不饱和3-或4-支化1-链烯或1-不饱和硅烷。

27. 根据权利要求26的烯烃聚合方法，其中不饱和有机化合物为乙烯基环己烷、烯丙基环己烷、3,3-二甲基-1-丁烯、4,4-二甲基-1-戊烯，乙烯基三甲基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷或烯丙基三乙基硅烷、乙烯基三异丙基硅烷、烯丙基三异丙基硅烷、乙烯基三苯基硅烷或烯丙基三苯基硅烷。

28. 根据权利要求23的烯烃聚合方法，其中所述反应产品通过在步骤

(I)中使(a)、(b)和如下组分(c)在有机溶剂中接触获得,所述组分(c)为溶于有机溶剂的有机金属铝化合物。

29. 根据权利要求28的烯烃聚合方法,其中溶解的有机铝化合物(c)选自如下通式(I)的烷基铝化合物



或选自如下通式(II)或(III)的未改性或改性铝氧烷化合物:



其中各R独立地为C₁-C₄烷基, X为卤素, m为1、2或3, n为1或2, o为5至30的整数。

30. 根据权利要求23的烯烃聚合方法,其中过渡金属化合物(a)是过渡金属的π-环戊二烯配合物。

31. 根据权利要求23的烯烃聚合方法,其中过渡金属的π-环戊二烯配合物为具有如下通式(IV)的化合物:



其中:各Cp独立地为包括M-键合的、取代或未取代的,稠合或非稠合的环戊二烯基环的基团,其中至少一个环碳原子非必要地被选自元素周期表2-5周期13-16族的杂原子取代;Y为含元素周期表2-5周期13-16族的M-键合原子的基团;各R'独立地为具有1至6个碳原子和/或选自元素周期表

2-5周期13-16族的骨架杂原子的连接两个Cp基团和/或一个Cp基团和一个Y基团的桥基团；M为选自元素周期表4-7周期3-10族的过渡金属；各X独立地为一价阴离子无机原子、基团、配体或有机基团或配体，或两个X可一起形成二价配体；a为0、1或2；x为1、2或3；y为0或1； $x + y$ 为2或3；q为0或1；z为〔M的价数〕-x-y-q；r为1或2；A为阴离子；t为0或1；u为1或2和 $r \cdot q = t \cdot u$ 。

32. 根据权利要求31的烯烃聚合方法，其中过渡金属M选自元素周期表4-6周期4族的金属。

33. 根据权利要求31的烯烃聚合方法，其中基团Cp选自取代或未取代、桥连或未桥连的环戊二烯基、茚基、苯并茚基、芴基、苯并芴基。

34. 根据权利要求31的烯烃聚合方法，其中基团R'选自具有1 - 3个碳或硅骨架原子的桥连基团。

35. 根据权利要求31的烯烃聚合方法，其中X选自：卤素或烃基或配体。

36. 根据权利要求23的烯烃聚合方法，其中有机溶剂为液态芳族 C_6-C_{12} -烃和/或脂族 C_5-12 -烃或其混合物。

37. 根据权利要求23的烯烃聚合方法，其中步骤(II)通过回收溶液中的过渡金属化合物反应产品进行。

38. 根据权利要求23的烯烃聚合方法，其中步骤II通过如下方式进行：将溶于有机溶剂中的过渡金属化合物反应产品与固体载体介质接触，由此得到固体接触产品。

39. 根据权利要求38的烯烃聚合方法，其中固体接触产品通过如下方式回收：通过蒸发至少部分除去溶剂，由此得到过渡金属化合物的固体反应产品。

40. 根据权利要求39的烯烃聚合方法，其中固体接触产品与一种或多种烯烃单体预聚。

41. 根据权利要求38的烯烃聚合方法，其中固体载体介质为二氧化硅、氧化铝、硅铝氧化物、或其与氧化镁、二氧化钛和二氧化锆的混合物。

42. 根据权利要求23的烯烃聚合方法，其中步骤(II)通过如下方式进行：将溶剂从溶于有机溶剂中的过渡金属化合物反应产品中蒸出或从其有机溶剂溶液中沉淀出反应产品并回收固态反应产品，由此获得固体过渡金属化合物反应产品。

43. 根据权利要求42的烯烃聚合方法，其中预聚所述固态反应产品。

44. 一种稳定包括过渡金属化合物的均相烯烃聚合催化剂体系的方法，所述方法包括如下顺序步骤：

(I) 将如下反应组分在有机溶剂中接触：

(a) 一种过渡金属化合物，该过渡金属化合物至少部分溶于有机溶剂且在其分子中含至少一个有机基团和选自元素周期表(IUPAC1990)的4-7周期3-10族的过渡金属，和

(b) 按每摩尔过渡金属化合物的过渡金属计0.05-500mol不饱和有机化合物，该不饱和有机化合物至少部分溶于所述有机溶剂中，并在其分子中具有2至30个碳原子和至少一个末端双键以获得溶于有机溶剂中的反应产品；和

(II) 回收反应产品作为均相烯烃聚合催化体系的一部分。

烯烃聚合催化剂体系、其生产方法和用途

技术领域：

本发明涉及包括过渡金属化合物反应产品的烯烃聚合催化剂体系。本发明还涉及一种通过用包括过渡金属化合物反应产品的烯烃聚合催化剂体系聚合一种或多种烯烃的聚合烯烃的方法。本发明还涉及生产用于烯烃聚合催化剂体系的过渡金属化合物反应产品的方法。

背景技术：

烯属不饱和单体（特别是烯烃）一般通过称为 Ziegler-Natta 催化剂体系的体系聚合。这些催化剂体系包括过渡金属化合物和通常与过渡金属化合物一起起到增效作用的有机金属化合物，及通常的一种或多种电子给体。

Ziegler-Natta 催化剂体系根据其物理状态可分为非均相和均相催化剂体系，非均相 Ziegler-Natta 催化剂体系为有或无载体的固体催化剂。均相 Ziegler-Natta 催化剂体系为在溶液中起作用的催化剂体系。

在基于烷基铝助催化剂的催化剂体系中，过渡金属组分通常基于钛、钒、铬或镍。而其中基于铬的均相催化剂体系用于聚合二烯烃。基于镍的均相催化剂体系适合乙烯低聚。已用金属茂类和钒基催化剂体系聚合 α -烯烃，其中烷基铝化合物用作助催化剂。

现有技术中，已经知道基于钒催化剂体系，和其中钒化合物（与烷基铝化合物并用）已用作聚合丙烯的催化剂体系。这些催化剂体系已用于更高级 α -烯烃均聚和更高级 α -烯烃与乙烯共聚。

基于金属茂的均相 Ziegler-Natta 催化剂体系本身在现有技术中形成一类。它们通常包括过渡金属，如钛或锆的 π -环戊二烯配合物和起增效作用的有机铝配合物，如烷基铝或烷基铝氧烷（为烷基铝与水的反应产品）。这些均相催化剂体系的特征是中等聚合活性，聚合物产品的窄分子量分布和催化剂体系的活性很快消失。催化剂体系的失活已用动力学和光谱方法进行了研究。可以证明在乙烯聚合中具有活性的部分包括氧化态+IV 的过

渡金属。认为活性部分的短寿命是由于快速失活过程，如烷基交换、氢交换反应和还原反应的结果。参见 S.S. Reddy 和 S. Siwaram, 聚合物科学进展, 20 (1995), 313。

现有技术中最新一类均相 Ziegler-Natta 催化剂体系基于阳离子金属茂。对于配体，通常使用环戊二烯基或其衍生物，金属通常为钛或锆，化合物包括起到聚合活性中心作用的无铝离子对。这类阳离子金属茂的聚合活性通常为中等或低的。

均相催化剂体系（即在溶液中起作用的催化剂体系）的一个重要特征是在该体系中所有活性中心或催化剂是相似的，即催化剂为单点催化剂。因此聚合按照窄分布（称为 Schultz-Flory 分布）形成各种长度的大分子。这些单点催化剂体系通常在载体上形成层以改进获得的聚合物的形态并有助于将催化剂体系加入聚合反应器中。由于催化剂的形态本身在聚合物中重复（复制现象），结果获得具有 Schultz-Flory 分子量分布和合适形态的聚合物。

如上所述，以前的均相催化剂常常具有低或中等活性和非常短的活性寿命缺点。本发明拟消除这些缺点，已经知道将 Ziegler-Natta 催化剂体系在加入聚合反应器之前用烯烃处理。

将按照已知方法浸渍的干燥和制备的催化剂在加入反应器中之前用烯烃处理以提供较好控制的催化剂体系的初始活性，并由此防止不可控的局部放热聚合反应。存在的烯烃导致一种称为预聚合的方法，该方法可在位于实际聚合反应器之前的反应器中进行或在实际聚合反应器中进行。预聚合通常进行至催化剂颗粒分解且如此形成的预聚合颗粒尺寸是起始催化剂颗粒的很多倍时为止。为使基本化学组分保持于固体催化剂颗粒中也可进行这种预聚合。

文献 WO 94/28034 提出了这一方法，其中将甲基铝氧烷、二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯合锆和脱水二氧化硅在甲苯中接触，然后蒸除甲苯，并用获得的固体催化剂体系在异戊烷介质中预聚乙烯。利用获得的预聚固体催化剂体系，用丙烯进行实际聚合（使用三乙基铝作为助催化剂）。

按照另一种方法，将均相催化剂体系通过在一种溶剂中预聚均相单点

催化剂体系，转化为非均相催化剂体系，在这种情况下，生产不溶性聚合物，同时某些催化活性物质沉淀。然后将此在预聚合期间沉淀的催化剂体系用于实际聚合。

专利说明书 EP-A-0 354 893 提出了沉淀预聚方法，其中将金属茂和铝氧烷的甲苯溶液加入聚合反应器中，接着加入丙烯并使该催化剂体系预聚5分钟。然后用获得的固体预聚物进行实际丙烯聚合。反应时间为约1/2-4小时。专利说明书 EP-A2-0 519 236 提出使双环戊二烯基氯化锆与甲基铝氧烷在甲苯溶液中接触。然后加入庚烷和增粘聚合物以使催化剂体系悬浮，接着加入乙烯进行预聚。最后，从悬浮液中分离出预聚物并用于通常的乙烯聚合。

将均相单点催化剂体系转化为非均相单点催化剂体系的第三种方法已在US专利说明书 5 416 179 中提出。在该方法中，甲基铝氧烷通过将己烷加入其甲苯溶液中沉淀。将沉淀的甲基铝氧烷和双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆悬浮于己烷中，然后将该产品过滤并干燥。接着将获得的催化剂体系与异丁烯和乙烯单体一起加入聚合反应器中。根据该说明书，加入异丁烯共聚单体增加催化剂的乙烯聚合活性。

提及的对均相催化剂体系进行非均相化已获得固体催化剂，该催化剂具有单点活性中心并且稳定，具有有利的颗粒形状并具有足够的活性。

对于其中使用均相催化剂体系的第一种情况，存在缺点是催化剂活性很快消失。

对于其中载体颗粒用溶解的催化剂组分，例如用金属茂和铝化合物涂布且用该涂布颗粒进行预聚的第二种情况，最终产品是载体颗粒被催化剂层包围和催化剂层至少部分被预聚物层包围的一种产品。这种结构具有良好的颗粒构成，即形态，并且其催化剂组分被预聚物稳定，但最外面的聚合物层覆盖催化剂组分，因此妨碍聚合。如此获得的良好形态和稳定性是以牺牲活性为代价的。

对于第三种情况，均相催化剂体系的固化通过预聚单体并使催化剂达到沉淀点或通过沉淀预聚物进行。按照这种方式预聚物稳定催化剂体系，并且与前面的方式相比单体和正在生长的聚合物链更容易到达催化剂分子，但预聚物自发沉淀使得不可能准确设计形成的颗粒的形态。

对于其中将甲基铝氧烷沉淀,使其颗粒与金属茂反应,并将获得的催化剂体系进行预聚的第四种情况,实际上涉及上述两种体系的两个缺点。该体系的优点是催化剂体系通过预聚稳定,但甲基铝氧烷自发沉淀导致不良形态,并且用聚合物层涂布颗粒妨碍颗粒、正在生长的聚合物链和单体之间的物理接触,因此降低了催化剂体系的活性,

发明内容: 本发明拟生产一种同时具有如下性能的新催化剂体系。首先,本发明的催化剂体系涉及设计仅一种活性中心,由此导致 Schulz-Flory 分布。

由于贮存时单点活性中心催化剂体系的活性快速降低,因此本发明拟生产尽可能稳定的催化剂体系。这涉及均相和非均相单点催化剂体系。

由于非均相催化剂体系的颗粒尺寸和形状本身在聚合物产品中重复,因此本发明还拟生产具有有利的非均相单点催化剂体系形态的固体催化剂体系。

因此,本发明拟通过物理和化学方式生产活性尽可能高的催化剂体系。

现在已基本上完成了本发明的上述目的,这样烯烃聚合催化剂体系包括过渡金属化合物反应产品,该反应产品通过包括如下顺序步骤的方法获得:

(I)将如下反应组分在有机溶剂中接触:

(a)一种过渡金属化合物,该过渡金属化合物至少部分溶于有机溶剂且在其分子中含至少一个有机基团和选自元素周期表(IUPAC1990)的 4-7 周期 3-10 族的过渡金属,和

(b)按每摩尔过渡金属化合物的过渡金属计 0.05-500 mol 不饱和有机化合物,该不饱和有机化合物至少部分溶于所述有机溶剂中,并在其分子中具有 2 至 30 个碳原子至少一个双键以获得溶于有机溶剂中的反应产品;和

(II)回收过渡金属化合物的反应产品。

已发现,通过将均相催化剂体系在溶液中与比预聚中使用的量少的不饱和有机化合物接触,如此获得的产品既稳定又容易接近正在生长的聚合物链和单体因此具有活性。如此获得的稳定催化剂溶液适合均相和非均相催化剂体系。

例如,已经知道使均相催化剂体系溶液的足够部分变为具有聚合活性

的配合物存在困难。参见 Jungling, S.和 Mullhaupt, R., 有机金属化学期刊, 497 (1995) 27-32。因此, 使该催化剂体系与少量具有至少一个末端双键的有机化合物反应, 在均相催化剂体系中增加具有聚合活性的配合物部分。由于不饱和有机化合物与过渡金属化合物的过渡金属之间的摩尔比比常规预聚合中的低, 因此假定不饱和有机化合物主要与催化剂体系的活性中心反应, 且聚合很少或完全不聚合。

因此, 与预聚产品相对比, 本发明聚合体系的过渡金属化合物反应产品可表征为初始化产品, 其中通常形成催化剂组分和预聚物的不溶或可沉淀混合物。

如上所述, 通过铝化合物或其它助催化剂活化的绝大多数均相催化剂, 特别是金属茂存在的缺点是, 当它们在溶液中贮存或浸渍于载体上时, 其活性很快降低。其中载体用均相催化剂体系的溶液处理的浸渍体系将进一步降低聚合活性。

用不饱和化合物预初始化本发明的均相催化剂体系得到在其活性中心上连接保护基团的一种产品。该保护基团在生产催化剂体系期间稳定并防止活性中心遭受到的分解反应。简而言之, 本发明中已认识到比常规预聚合好的活化和稳定催化剂体系方式。

因此, 本发明的聚合催化剂体系涉及过渡金属化合物的反应产品。该反应产品通过将过渡金属化合物与不饱和有机化合物在有机溶液中接触获得。有机化合物包括 2-30 个碳原子和至少一个末端双键。

在一个实施方案中, 不饱和有机化合物为直链或支化, 环或无环, 芳族或脂族烃。其中本实施方案中涉及的烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-乙基-1-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、3,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、2-甲基-1-己烯、3-甲基-1-己烯、4-甲基-1-己烯、5-甲基-1-己烯、2-乙基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、2,3-二甲基-1-戊烯、2,4-二甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-戊烯、3,4-二甲基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯、3-甲基-1-乙基-1-丁烯、2,3,3-三甲基-1-丁烯、1-辛烯、1-癸烯等至化合物 1-三十碳烯(C₃₀)。

环烷和链烯, 包括芳族化合物如苯乙烯, 也可用作烃。特别优选的不

饱和有机化合物包括空间位阻化合物，该化合物不能均聚或均聚至如此低的分子量，以致于过渡金属化合物与不饱和有机化合物的所述反应化合物溶于所述有机溶剂中。不饱和 3-或 4-支化环状或直链 1-链烯，如乙烯基环己烷、烯丙基环己烷、3,3-二甲基-1-丁烯、4,4-二甲基-1-戊烯等是特别优选的。

在本发明的另一实施方案中，与过渡金属化合物反应的不饱和有机化合物为包括杂原子的化合物。具有杂原子的优选化合物包括 1-不饱和硅烷如 1-乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、乙烯基三异丙基硅烷、苯基乙烯基二甲基硅烷、二苯基乙烯基甲基硅烷、三苯基乙烯基硅烷、三甲苯基乙烯基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、烯丙基二乙基甲基硅烷、烯丙基三乙基硅烷、烯丙基三异丙基硅烷、烯丙基异丁基硅烷、烯丙基三苯基硅烷和烯丙基三甲苯基硅烷。特别优选的 1-不饱和硅烷包括乙烯基三甲基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、烯丙基三乙基硅烷、乙烯基三异丙基硅烷、烯丙基三异丙基硅烷、乙烯基三苯基硅烷和烯丙基三苯基硅烷。

如上所述，在本发明中，过渡金属化合物与不饱和有机化合物按这种方式相互反应，即不考虑发生显著的聚合。这通过不饱和有机化合物与过渡金属化合物的过渡金属之间的优选摩尔比为 0.1 至 100，更优选 0.2 至 20，最优选 1 至 10 的事实强化。在最后所述的范围内，对于每摩尔过渡金属化合物存在如此少的不饱和有机化合物，以致于不饱和有机化合物在理论上不能聚合为预聚物。然而，正是通过使用如此少量的不饱和有机化合物，获得了对活性非常显著的改进。

上面讨论的“通过过渡金属化合物与不饱和化合物反应获得的固体反应产品”是指其中过渡金属化合物单独与不饱和有机化合物反应的情况，以及其中过渡金属化合物和一种或多种活性组分与不饱和有机化合物反应的情况。在本发明的一个实施方案中，所述反应产品在上述步骤(I)中通过将过渡金属化合物(a)与不饱和有机化合物(b)和组分(c)在有机溶剂中接触获得，所述组分(c)优选为可溶于所述有机溶剂中的有机铝化合物。

有机铝化合物(c)取决于使用的过渡金属化合物，因为本发明涉及所有的烯烃聚合催化剂体系，其中起始时是可溶的（换言之均匀的）过渡金属化合物和其伴随的活性助催化剂（在此情况下为有机铝化合物）。根据其

中使用的过渡金属，有机铝化合物(c)优选选自如下通式(I)的烷基铝化合物



或选自如下通式(II)或(III)的未改性或改性可溶铝氧烷化合物：



其中各 R 独立地为 C₁-C₄ 烷基，X 为卤素，m 为 1、2 或 3，n 为 1 或 2，o 为 5 至 30 的整数。

上述通式(I) - (III)的铝化合物当过渡金属化合物为π-环戊二烯配合物时，特别是适合作为组分(c)。由于铝氧烷为烷基铝化合物与水的自发反应产品，因此通式(I) - (III)的有机铝化合物的混合物还可与过渡金属化合物(a)，以及这些化合物与其它物质，如活化剂的混合物一起使用，优选使用比过渡金属化合物的过渡金属多的铝。原子比例 Al/过渡金属可在 1:1 至 10⁸:1 的最宽范围内，但实际上，该比例为 10:1 至 10⁵:1，更优选 20:1 至 1000:1，最优选 50:1 至 1000:1。

如上所述，本发明的烯烃聚合催化剂体系包括通过过渡金属化合物与不饱和有机化合物和优选上述有机铝化合物接触获得的过渡金属反应产品。由于本发明的思想基于在溶液中用少量不饱和有机化合物处理的均相催化剂或催化剂体系，因此显然本发明在最宽的含义上涉及溶于有机化合物且作为聚合催化剂具有活性的所有过渡金属化合物，作为组分(a)。用于本发明的均相 Ziegler-Natta 催化剂体系可粗分为基于烷基铝助催化剂和/或铝氧烷助催化剂的均相 Ziegler-Natta 催化剂体系和基于均相阳离子金属茂的单组分催化剂。参见 S.S. Reddy 和 S. Siwaram, 聚合物科学进展, 20 (1995), 312 - 321。

本发明范围包括具有钛、钒、铬或镍化合物作为过渡金属化合物的烷基铝基均相催化剂体系。参见 S.M. Pillai 等人, 化学综述 86 (1986), p.353, 这里作为参考引入。这些均相催化剂体系中最重要的是基于钒化合物和烷基铝的体系, 它们用于丙烯和更高级 α -烯烃的均聚和共聚。

另一大类均相 Ziegler-Natta 催化剂体系的过渡金属化合物由金属茂构成。基于金属茂的过渡金属化合物(a)是优选的, 其中尤其优选 π -环戊二烯配合物。 π -环戊二烯配合物由至少一个与过渡金属配位的 π -环戊二烯基配体和过渡金属组成, 其中过渡金属优选元素周期表 4-6 周期和 4 族的金属, 特别是钛或锆。这些金属茂特别适合与上述通式(I) - (III)的有机铝化合物一起使用。在此情况下, Al/过渡金属(Ti, Zr)原子比通常为上述比例, 其中使用过量的铝。

对于在本发明催化剂体系中用作初始物质的另一类均相催化剂, 上面已提及阳离子金属茂基单组分催化剂。它们具有的金属茂结构与铝基催化剂体系具有的类似, 但无铝化合物。它们包括新的活化剂和助催化剂, 其中硼烷是最重要的。一种典型的金属茂基单组分催化剂用作助催化剂/活化剂, 例如三全氟苯基硼、三丁基胺和四烷基苯基硼并用, 三苯基硼和化合物 $C_2B_9H_{13}$ 。可用于本发明的这些金属茂化合物已在专利说明书 WO-95/14044、WO-94/03506、WO-92/05208 和 US-5 347 024 中描述, 这里作为参考引入。

无铝和含铝金属茂催化剂体系的 π -环戊二烯过渡金属配合物可由如下通式(IV)表述



其中: 各 Cp 独立地为包括 M-键合的、取代或未取代的, 稠合或非稠合的环戊二烯基环的基团, 其中至少一个环碳原子非必要地被选自元素周期表 2-5 周期 13-16 族的杂原子取代; Y 为含元素周期表 2-5 周期 13-16 族的 M-键合原子的基团; 各 R' 独立地为具有 1 至 6 个骨架碳原子和/或选自元素周期表 2-5 周期 13-16 族的骨架杂原子的连接两个 Cp 基团和/或一个

Cp 基团和一个 Y 基团的桥连基团；M 为选自元素周期表 4-7 周期 3-10 族的过渡金属；各 X 独立地为一价无机原子、基团、配体或有机基团或配体，或两个 X 可一起形成二价配体；a 为 0、1 或 2；x 为 1、2 或 3；y 为 0 或 1；x+y 为 2 或 3；q 为 0 或 1；z 为 [M 的价数]-x-y-z；r 为 1 或 2；A 为阴离子；t 为 0 或 1；u 为 1 或 2 和 $r \cdot q = t \cdot u$ 。

因此，通式(IV)表示同时包括过渡金属的离子和非离子 π -环戊二烯基配合物。

如上所述，通式(IV)的过渡金属 M 优选为选自 4-7 周期 4 族的金属，即钛族的金属。钛族的最优选金属是钛和锆。通式(IV)的优选基团 Cp 选自取代或未取代的环戊二烯基、茚基、苯并茚基和芴基，而基团 R' 优选选自具有 1-3 个碳原子或硅骨架原子的桥基团。

通式(IV)的基团 Y 优选为包括与金属 M 键合的氮的基团。X 优选选自：卤素；烃基或烃配体；有机甲硅烷基、酰胺基、膦化物基或氧基；优选卤素和烃基或烃配体。

作为用于本发明的金属茂的例子，应提及如下化合物：双环戊二烯基二氯合锆、双环戊二烯基二甲基锆、双环戊二烯基二苯基锆、双环戊二烯基二苄基锆、双环戊二烯基双三甲基甲硅烷基锆、双(甲基环戊二烯基)二氯合锆、双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯合锆、双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)二氯合锆、双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)二氯合锆、双(五甲基环戊二烯基)二氯合锆、双茚基二氯合锆、二苯基亚甲基(9-芴基)(环戊二烯基)二氯合锆、异丙基(9-芴基)(环戊二烯基)二氯合锆、二甲基甲硅烷基双-1-四氢茚基二氯合锆、二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基四氢茚基)二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-1-(2,3,5-三甲基环戊二烯基)二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-1-(2,3,5-三甲基环戊二烯基)氯化锆、二甲基甲硅烷基-双-1-(2,4-二甲基环戊二烯基)二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-1-茚基二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-1-茚基二甲基锆、二甲基甲硅烷基-双-1-茚基二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-1-(2-甲基-茚基)二氯合锆、二甲基-双-1-(2-甲基-4-异丙基-茚基)二氯合锆、苯基甲硅烷基-双-1-(2-甲基-茚基)二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-1-(2-甲基-4-乙基-茚基)二氯合锆、亚乙基-双-1-(4,7-二甲基-茚基)二氯合锆、苯基(甲基)甲硅烷基-双-1-茚基二氯合锆、苯基(乙烯基)甲硅烷基-双-1-茚基二氯合锆、

二苯基甲硅烷基-双-1-茚基二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-(1-(2-甲基-4-叔丁基-茚基))二氯合锆、甲基苯基甲硅烷基-双-(1-(2-甲基-4-异丙基-茚基))二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-(1-(2-乙基-4-甲基-茚基))二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-(1-(2,4-二甲基-茚基))二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-(1-(2-甲基-4-乙基-茚基))二甲基锆、二甲基甲硅烷基-双-(2-甲基-4,6-二异丙基-茚基)二氯合锆、二甲基甲硅烷基-双-(2,4,6-三甲基茚基)二氯合锆、甲基苯基甲硅烷基-双-(2-甲基-4,6-二异丙基-茚基)二氯合锆、1,2-乙烷二基-双-(2-甲基-4,6-二异丙基-茚基)二氯合锆和二甲基甲硅烷基-双-(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯合锆。

可用于本发明的其它金属茂化合物已描述于(例如)专利说明书 WO-94/28034、EP-A1-0 650 973、EP-A1-0 545 152、EP-A1-0 567 952、EP-A1-0 659 756、WO-95/14044、WO-95/00562、WO-94/03506、WO-95/04761和WO-92/05208中,这些说明书这里作为参考引入,以描述用于本发明的均相过渡金属化合物和由其形成的均相体系。

本发明的思想基于:将过渡金属化合物和非必要的有机铝化合物在有机溶剂中用少量不饱和有机化合物处理。显然选取有机化合物是本领域熟练技术人员的日常任务。对有机溶剂的唯一要求是它在反应开始或结束时应与过渡金属化合物、不饱和有机化合物和非必要的有机铝化合物一起形成可溶性体系,同时若需要固体催化剂体系该有机溶剂可在接触步骤后通过蒸发除去。显然有机溶剂必须不参与反应且“有机溶剂”不为(例如)电子给体化合物,尽管它们可分别加入。反应组分(a)、(b)和(c)不都需要可溶,只要它们形成可溶性产品即可。

在一个实施方案中,用于生产本发明烯烃聚合催化剂体系的过渡金属反应产品的有机溶剂是液态烃或烃的混合物。优选的液态烃是芳族 C₆-C₁₂-烃和/或脂族 C₅₋₁₂-烃或其混合物。对于合适的溶剂的例子,可提及甲苯、柴油、庚烷、己烷、苯和其混合物。芳族溶剂也是合适的,因为常规铝氧烷易溶于其中。

当本发明聚合催化剂体系的过渡金属化合物的反应产品通过在步骤(I)中至少使过渡金属化合物(a)、不饱和有机化合物(b)和非必要的有机铝化合物的反应产品(c)接触生产时,该步骤中使用的这些化合物和有机溶剂可按

任何顺序接触。优选的顺序是 $[(a)+(c)]+(b)$ 。还可加入其它化合物如初始均相催化剂体系的活化剂、不同类型的电子给体和用于控制溶液粘度的物质。

当生产本发明的烯烃聚合催化剂体系时，其过渡金属化合物的反应产品通过在有机溶剂中使过渡金属化合物、少量不饱和有机化合物和非必要的有机铝化合物接触生产，然后在第二步即步骤(II)中，回收所述组分的反应产品。

根据本发明的一个实施方案，步骤(II)通过回收溶液中的过渡金属化合物反应产品进行。这是指回收生产方法步骤(I)的反应产品，或回收另外溶于合适的溶剂（可与生产方法中所用的相同或不同）中的产品。

根据本发明另一实施方案，步骤 II 通过如下方式进行：将溶于有机溶剂中的过渡金属反应产品与固体载体接触，以通过蒸发至少部分除去有机溶剂回收固体接触产品，和最后非必要地将该固体接触产品与一种或多种烯烃单体预聚，以生产非必要预聚的过渡金属固体反应产品。

在本实施方案中，如此由固体载体（载体物质）形成过渡金属反应产品，在该载体表面上，已用过渡金属化合物(a)的反应产品和不饱和有机化合物(b)及可能的有机铝化合物(c)浸渍。因此，该反应产品基本上不同于这样的体系，即其中首先将载体用过渡金属化合物和可能的有机铝化合物浸渍，然后将获得的浸渍物用作预聚催化剂。

如上所述，在浸渍前过渡金属化合物、不饱和有机化合物和可能的有机铝化合物反应使浸渍溶液变化，这样催化剂更稳定、活性更大。然而，若需要，本发明的浸渍产品可进行预聚以调节形态并改进加工性。

若将由步骤(I)获得的并溶于有机溶剂中的反应产品与固体载体接触，则后者可为保持任何催化剂活性的颗粒形成物质。在一个实施方案中，固体载体为多孔颗粒形成物质，如滑石、无机氧化物或氧化物的混合物、无机盐或无机盐的混合物、树脂等，优选 1-6 周期 2、3、4、14 和 14 族的金属无机氧化物，最优选二氧化硅、氧化铝、硅铝氧化物、或其与氧化镁、二氧化钛或二氧化锆的混合物。对于无机盐，可提及氯化镁和其混合盐以及混合物。

上面提及的是这样一些实施方案：即其中步骤 II 通过回收溶液本身或

通过载体吸收溶于有机溶剂的步骤(I)的反应产品进行。然而,还存在第三种本发明重要的实施方案,即其中步骤(II)通过如下方式进行:将溶剂从溶于有机溶剂中的过渡金属反应产品中蒸出或从其有机溶剂溶液中沉淀出反应产品并回收固态反应产品,和非必要地预聚该固态反应产品,由此获得固体过渡金属反应产品。该产品可非必要地预聚。这同样是一种新产品,因为通过蒸发溶剂获得的固体反应产品含有过渡金属化合物(a)与不饱和有机化合物(c)的反应产品。因此该反应产品不为预聚物。

本发明除了涉及包括按上述方法生产的固体反应产品的烯烃聚合催化剂体系外,本发明还涉及上述生产烯烃聚合催化剂体系的固体反应产品的方法。上述与描述产品有关的所有特征同样适合本发明聚合催化剂体系的固体反应产品的生产方法。

本发明还涉及聚合烯烃的方法,通过用包括固体反应产品的烯烃聚合催化剂体系聚合一种或多种烯烃。一些类似的但无本发明特征的聚合方法描述于专利说明书 WO-94/28034、EP-A1-0 545 152、EP-A2-0 523 416、EP-A1 0567 952、WO-95/14044、WO-94/03506、WO-93/23439、WO-95/10542、WO-95/04761、WO-87/02991、EP-A1-0586 167 和 DE-A1-42 42 486 中,这里作为参考引入。这些方法相互之间主要是反应组分和加入单体的顺序不同。然而这些方法都相同之处是,不单独进行聚合的引发步骤,即引发或直至催化剂体系固化时才进行。

上述文献的缺点表现在活性很快降低(若不立即进行预聚)和活性较低(若用预聚物层涂布催化剂颗粒)。

本发明烯烃聚合方法的目的在于克服上述缺点并生产一种包括过渡金属反应产品的稳定且具有活性的聚合催化剂体系。本发明目的现已通过基于用聚合催化剂体系聚合(即均聚或共聚)烯烃的新聚合方法实现,其中过渡金属化合物的反应产品通过包括如下步骤的方法获得:

(I)将如下反应组分在有机溶剂中接触:

(a)一种过渡金属化合物,该过渡金属化合物至少部分溶于有机溶剂且在其分子中含至少一个有机基团和选自元素周期表(IUPAC1990)的 4-7 周期 3-10 族的过渡金属,和

(b)按每摩尔过渡金属化合物的过渡金属计 0.05-500 mol 不饱和有机化

合物，该不饱和有机化合物至少部分溶于所述有机溶剂中，并在其分子中具有 2 至 30 个碳原子和至少一个末端双键以获得溶于有机溶剂中的反应产品；和

(II)回收过渡金属化合物的反应产品。

可以看出，本发明的聚合方法基于上面描述烯烃聚合催化剂体系和其生产方法时公开的相同发明思想。因此，对各实施方案和优选实施方案的说明和描述以及它们的最优参数同样适合本聚合方法。对此这里我们是指对烯烃聚合催化剂体系和其生产方法的描述。

非常重要的一点是，注意到尽管过渡金属化合物、不饱和有机化合物和可能的有机铝化合物被描述为至少部分溶于所述有机溶剂中，但本发明还涉及这样的情况，即其中一种或多种所述组分本身不溶或微溶于所述有机溶剂中，并且当它们与所述有机溶剂接触并相互反应时，它们形成可溶于有机溶剂的产品。因此上述专利拟确定的保护范围不能用微溶或不溶过渡金属化合物、不饱和有机化合物和可能的有机铝化合物限定，因为专利在最宽的意义上保护其中生产可溶性预初始过渡金属化合物的所有实施方案。

同样清楚的是，过渡金属化合物(a)、不饱和有机化合物(b)和可能的有机铝化合物(c)在有机溶剂中的浓度可在可溶性范围内变化，且本领域熟练技术人员可容易优化它们，这样生产尽可能稳定和具有活性的初始产品。

此外还显而易见，本发明的烯烃聚合方法用可溶、仅固态且已预聚的固体催化剂体系进行。

在本发明的典型聚合中，C₅-C₁₅-烃，优选烷烃用作介质。在聚合溶液中，过渡金属的浓度通常为约聚合混合物总重量的 0.01 至 0.10 %，若使用有机铝化合物，则铝的浓度通常为约聚合混合物总重量的约 1 至 50 %。

用于聚合的颗粒尺寸通常为约 10 - 400 μm，更优选 30 - 100 μm。该优选的颗粒尺寸还涉及本发明的烯烃聚合催化剂体系的固体反应产品及其生产方法。

聚合可在非常宽的温度范围内进行，该聚合可按本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合或气相聚合形式进行。在预聚和实际聚合中合适的温度范围为-80

℃至+300℃，优选-50℃至+100℃。该方法可在加压或不加压下进行。

需要说明的是，若用于预引发的同一化合物用作单体，则意味着上述发明可在所有均相聚合中实现。然而，情况不总是这样，因为聚合的增长阶段是非常快，以至该催化剂体系不能出现在均相聚合中。因此上述发明的聚合总是需要在聚合前制备一种稳定形式的发明的单一催化剂体系。

乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、4,4-二甲基-1-戊烯或乙烯基环己烷是本发明聚合方法中的优选单体。还可聚合环单体如环戊二烯和降冰片烯。本发明还涉及烯烃与其它烯烃或其它单体共聚。

本发明还涉及一种稳定包括过渡金属化合物的均相烯烃聚合催化剂体系的方法，其特征在于该方法由如下步骤组成：

(I)将如下反应组分在有机溶剂中接触：

(a)一种过渡金属化合物，该过渡金属化合物至少部分溶于有机溶剂且在其分子中含至少一个有机基团和选自元素周期表(IUPAC1990)的4-7周期3-10族的过渡金属，和

(b)按每摩尔过渡金属化合物的过渡金属计0.05-500 mol 不饱和有机化合物，该不饱和有机化合物至少部分溶于所述有机溶剂中，并在其分子中具有2至30个碳原子和至少一个双键以获得溶于有机溶剂中的反应产品；和

(II)回收反应产品作为均相烯烃聚合反应催化体系一部分。

下面给出一些实施例，它们的唯一目的是用于说明本发明。

实施例

制备催化剂

实施例1

首先，金属茂与甲基铝氧烷(MAO)的配合物通过将22.2 mg (0.055 mmol)双(正丁基环戊二烯基)二氯合锆溶于2.4 m³ 30 % MAO 甲苯溶液

(13.7 % Al) 中制备。将该混合物在室温下搅拌半小时。通过将乙烯基环己烷(0.04 cm^3)和甲苯(0.53 cm^3)的混合物在室温下加入配合物溶液中并搅拌半小时, 处理获得的配合物。将如此获得的乙烯基环己烷 处理的配合物溶液按用量每 1g 二氧化硅 1.5 cm^3 配合物浸渍于二氧化硅载体上。该二氧化硅已在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下在氮气中煅烧 4 小时。配合物体积 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 二氧化硅未超过二氧化硅中的微孔总体积。搅拌 1 小时后, 将催化剂用氮气流在室温下干燥 1 小时。

参考例 1

按实施例 1 制备催化剂, 但不用乙烯基环己烷, 甲苯量为 0.60 cm^3 。

实施例 2

按实施例 1 制备催化剂, 但将 0.055 mmol 外消旋二甲基甲硅烷基-双(1-茚基)氯化锆作为金属茂化合物。

参考例 2

按实施例 2 制备催化剂, 但不使用乙烯基环己烷。

实施例 3

按实施例 1 制备催化剂, 但乙烯基环己烷的量为 2 倍。

实施例 4

按实施例 1 制备催化剂, 但乙烯基环己烷的量为 14 倍。

实施例 5

按实施例 1 制备催化剂, 但用 1-己烯代替乙烯基环己烷。

实施例 6

按实施例 1 制备催化剂, 但用乙烯基三甲基硅烷代替乙烯基环己烷。

实施例7

按实施例2制备催化剂，但用乙烯基三甲基硅烷代替乙烯基环己烷。

聚合

聚合在装有搅拌器的3 dm³不锈钢高压釜中进行。将1.8 dm³异丁烷加入已干燥并用氮气清洗的反应器中，并用氮气将催化剂加入异丁烷中。将反应器的温度升至80℃，并将乙烯和40 ml用作共聚单体的己烯-1连续加入反应器中。调节反应器的总压力，使乙烯在反应器中分压为0.5MPa（5巴）。通过将乙烯恒定加入反应器中使总压保持不变。聚合在80℃下进行60分钟。上述催化剂的聚合结果在表I实施例8-16中给出。催化剂的用量（mg）、生成的乙烯-己烯共聚物量、活性/克催化剂/小时、熔体流动速率、熔体流动比例、聚合物共聚单体浓度和密度在表中给出。

结果

结果显示，当在实施例1和2中用乙烯基环己烷处理催化剂时，催化剂的活性分别改进15%和114%。结果是显著的。

表 I

聚合结果

Ex.	Cat.	cat.的	烯烃	Ol/Zr	收率	Act.	熔体流	熔体流	流动	己 烯	密度
No.	ex.	量/mg	类型	mol/ mol	g PO		动 MFR (2)	比例 FRR(2 1/2)	重量 %		
8	R.1	155	-	-	459	2.96	2.98	16.0	3.76	n.m.	
9	Ex.1	120	VCH	5	528	4.40	3.51	15.3	3.39	932.7	
10	R.2	107	-	-	44	0.41	n.m.	n.m.	6.70	n.m.	
11	Ex.2	125	VCH	5	94	0.75	n.m.	n.m.	9.12	n.m.	
12	Ex.3	106	VCH	15	441	4.16	3.36	15.8	3.34	930.8	
13	Ex.4	107	VCH	75	282	2.64	3.00	16.8	3.00	933.2	
14	Ex.5	115	1-己烯	6	471	4.10	3.43	15.4	3.06	930.7	
15	Ex.6	125	VTMS	5	527	4.22	3.17	15.9	n.m.	n.m.	
16	Ex.7	120	VTMS	5	61	0.51	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	

VCH = 乙烯基环己烯、VTMS = 乙烯基三甲基硅烷

n.m. = 未测定, Act. = 活性 kg/g(cat.)/h, R. = 参考例

实施例 17

按与前述实施例相同的步骤, 在室温下将 15 mg 外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{茚基})_2\text{ZrCl}_2$ 溶于 1.5 ml 30 % 甲基铝氧烷甲苯溶液(Albermarle)中并在室温下保持 30 min., 制备催化剂。然后在混合下加入预引发烯烃并将该透明溶液在室温下保持 60 min, 然后滴加入 1.5 g Grace 二氧化硅 55SJ 中。该溶液立即填充二氧化硅微孔, 得到干燥的总是自由流动的粉末。将该物质在室温下贮存 30 min, 然后通过室温下通入干燥的无氧氮气 1 hr. 蒸发甲苯, 得到干燥的自由流动物质。

实施例18

在室温下将 15 mg 外消旋 $-\text{Me}_2\text{Si}(\text{茚基})_2\text{ZrCl}_2$ 溶于1.5 ml 30% 甲基铝氧烷甲苯溶液(Albermarle)中并在室温下保持90 min, 然后滴加入1.5 g Grace 二氧化硅55SJ中。该溶液立即填充二氧化硅微孔, 得到总是自由流动的粉末。将该物质在室温下贮存30 min, 然后通过室温下通入干燥的无氧氮气1 hr. 蒸发甲苯, 得到干燥的自由流动物质。

实施例19

按与前述实施例相同的步骤, 在室温下将 15 mg 外消旋 $-\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4, 5-苯并茚基})_2\text{ZrCl}_2$ 溶于1.5 ml 30% 甲基铝氧烷甲苯溶液(Albermarle)中并在室温下保持30 min., 制备催化剂。然后在混合下加入预引发烯烃并将该透明溶液在室温下保持60 min, 然后滴加入1.5 g Grace 二氧化硅55SJ中。该溶液立即填充二氧化硅微孔, 得到干燥的总是自由流动的粉末。将该物质在室温下贮存30 min, 然后通过室温下通入干燥的无氧氮气1 hr. 蒸发甲苯, 得到干燥的自由流动物质。

实施例20

在室温下将 15 mg 外消旋 $-\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4, 5-苯并茚基})_2\text{ZrCl}_2$ 溶于1.5 ml 30% 甲基铝氧烷甲苯溶液(Albermarle)中并在室温下保持90 min, 然后滴加入1.5 g Grace 二氧化硅55SJ中。该溶液立即填充二氧化硅微孔, 得到总是自由流动的粉末。将该物质在室温下贮存30 min, 然后通过室温下通入干燥的无氧氮气1 hr. 蒸发甲苯, 得到干燥的自由流动物质。

试验聚丙烯的聚合方法

聚合在2升不锈钢反应器中在70℃下在本体丙烯中进行, 其中在10℃下预聚5 min。将氢气以分压3kPa (0.03巴) 加入作为链转移剂。

表 II

催化剂	外消旋 金属茂	使用的预 初始化合 烯烃	预初始化合 烯烃的量	催化剂中 Al/Zr 比 例	聚合中的 活性	MFR (2, 16)
			烯烃/Zr, mol/mol	mol/mol	gPP/g.cat. h	
17	亚乙基(茚基) ₂ ZrCl ₂	乙烯基环己烯	5	250	1578	>1000
18	亚乙基(茚基) ₂ ZrCl ₂	-	-	250	830	>1000
19	Me ₂ Si(2-Me-4,5-苯并茚基) ₂ ZrCl ₂	乙烯基环己烯	6	200	5300	15
20	Me ₂ Si(2-Me-4,5-苯并茚基) ₂ ZrCl ₂	-	-	200	2870	4.1

Cat = 由催化剂制备获得的干燥产品，含金属茂、甲基铝氧烷、二氧化硅载体和非必要的预引发烯烃反应产品。