

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/60

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98805035.8

[43]公开日 2000 年 6 月 7 日

[11]公开号 CN 1255928A

[22]申请日 1998.3.30 [21]申请号 98805035.8

[30]优先权

[32]1997.4.4 [33]US [31]60/042,638

[86]国际申请 PCT/US98/06271 1998.3.30

[87]国际公布 WO98/45337 英 1998.10.15

[85]进入国家阶段日期 1999.11.12

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72]发明人 K·P·培尔

D·R·威尔森

[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 李 勇

权利要求书 8 页 说明书 67 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高收率合成聚烯烃的催化剂体系

[57]摘要

高收率合成聚烯烃的催化剂体系以及烯烃单体聚合或烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚形成聚合物的方法,本方法在聚合反应器内有负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系的组分包括:1)包括一种或多种脱水载体材料的载体组分;2)包括一种或多种金属茂配合物的金属茂配合物组分,金属茂配合物的负载量处于每克载体负载约 0.1-25 微摩尔金属茂配合物的范围内;3)包括一种或多种活化剂的活化剂组分,活化剂的用量为:活化剂总摩尔数与金属茂配合物总摩尔数摩尔比在约 0.5 至约 2.5 之间;催化剂体系的使用浓度为每摩尔单体中含约 0.01 至约 6 摩尔的活性催化剂,催化剂的催化效率为每小时每摩尔催化剂产生 2.4×10^7 克聚合物。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1. 一种烯烃单体聚合或烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚制备聚合物的方法,该方法在聚合反应器内在负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体材料组分;

2) 包括一种或多种金属茂配合物的金属茂配合物组分,金属茂的总负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔金属茂配合物/克载体材料组分的范围内;

3) 包括一种或多种活化剂的活化剂组分,活化剂总摩尔数与金属茂配合物总摩尔数的摩尔比处于约 0.5 至约 2.5 之间;

其中,催化剂的使用浓度为每摩尔单体含约 0.01 至约 6 摩尔的活性催化剂,催化剂效率至少为 2.4×10^7 克聚合物/克摩尔催化剂/小时。

2. 一种烯烃单体聚合或一种烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚制备聚合物的方法,该方法在聚合反应器内在负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体材料组分;

2) 包括一种或多种以钛(Ti)为中心金属的金属茂配合物的金属茂配合物组分,金属茂的总负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔金属茂配合物/克载体材料组分之间;

3) 包括一种或多种活化剂的活化剂组分,活化剂总摩尔数与金属茂配合物总摩尔数的摩尔比处于约 0.5 至约 2.5 之间;

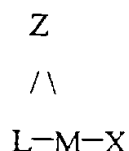
所得到的催化剂效率至少为 0.5×10^6 克聚合物/克催化剂/小时。

3. 一种烯烃单体聚合或一种烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚制备聚合物的方法,该方法在聚合反应器内在负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

- 1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体组分;
 - 2) 包括一种或多种以+2 价氧化态的钛(Ti)为中心金属的金属茂配合物的金属茂配合物组分,金属茂的总负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔金属茂配合物/克载体材料组分之间;
 - 3) 活化剂组分;
- 所得到的催化剂效率至少为 0.5×10^6 克聚合物/克催化剂/小时。
4. 权利要求 1-3 任一项的方法, 其中, 所述金属茂配合物组分的使用负载量在约 0.3 至约 20 微摩尔/克载体材料组分的范围内。
 5. 权利要求 4 的方法, 其中, 所述金属茂配合物组分的使用负载量在约 1 至约 20 微摩尔/克载体材料组分的范围内。
 6. 权利要求 1-5 任一项的方法, 其中, 所述活化剂组分对金属茂配合物组分的摩尔比处于约 1 至约 2 之间。
 7. 权利要求 6 的方法, 其中, 所述活化剂组分对金属茂配合物组分的摩尔比处于约 1 至约 1.5 之间。
 8. 权利要求 1 的方法, 其中, 所述反应器内所用的催化剂体系使得催化剂的浓度为每摩尔单体内含约 0.02 至约 3 摩尔的活性催化剂。
 9. 权利要求 8 的方法, 其中, 所述反应器内所用的催化剂体系使得催化剂的浓度为每摩尔单体内含约 0.05 至约 3 摩尔的活性催化剂。
 10. 权利要求 9 的方法, 其中, 所述反应器内所用的催化剂体系使得催化剂的浓度为每克单体内含约 0.1 至约 0.3 微克的活性催化剂。
 11. 权利要求 1-10 任一项的方法, 其中, 所述催化剂效率高于 4.8×10^7 克聚合物/摩尔催化剂/小时。
 12. 权利要求 11 的方法, 其中, 所述催化剂效率高于 9.6×10^7 克聚合物/摩尔催化剂/小时。
 13. 权利要求 12 的方法, 其中, 所述催化剂效率高于 14.4×10^7 克聚合物/摩尔催化剂/小时。
 14. 权利要求 13 的方法, 其中, 所述催化剂效率高于 24×10^7 克聚合物/摩尔催化剂/小时。
 15. 权利要求 1-14 任一项的方法, 其中, 所述金属茂配合物组分由单-

环戊二烯基金属茂配合物制成。

16. 权利要求 15 的方法，其中，所述金属茂配合物组分由以下分子式的金属茂配合物制成：



其中：

M 为+2 价氧化态的钛或锆；

L 为含环形离域 π 体系的阴离子基团，其通过 π 体系与 M 键连，同时也与 Z 键连；

Z 为通过 σ 键与 M 键连的部分，其包含选自硼和元素周期表中第 14 族元素的元素，还包含选自氮、磷、硫和氧的元素，该部分具有至多 60 个非氢原子；和

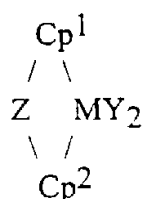
X 为中性共轭或非共轭二烯烃，可由选自烷基或三甲基硅烷基的一个或多个基团取代，所述 X 具有至多 40 个碳原子，与 M 形成 π 配位键。

17. 权利要求 1 或 2 的方法，其中，所述单-环戊二烯基金属茂配合物以+3 或+4 价氧化态的钛作为中心金属。

18. 权利要求 1-14 任一项的方法，其中，所述金属茂配合物组分由双-环戊二烯基金属茂配合物制成。

19. 权利要求 18 的方法，其中，所述金属茂配合物组分由桥连双-环戊二烯基金属茂配合物制成。

20. 权利要求 19 的方法，其中，所述金属茂配合物组分由以下分子式的金属茂配合物制成：



其中：

Cp^1 和 Cp^2 独立地为取代或非取代的茚基或氢化茚基；

Y 为单价阴离子配体，或 Y_2 为二烯烃；

M 为锆、钛或钪；和

Z 为桥基，其包括含 1-20 个碳原子的亚烷基或二烷基硅烷基或二烷基锗烷基，或烷基磷或烷基氨基。

21. 权利要求 1-20 任一项的方法，其中，所述金属茂配合物组分由单个金属茂配合物制成。

22. 权利要求 1-20 任一项的方法，其中，所述金属茂配合物组分由两种或多种金属茂配合物制成，或由至少一种金属茂配合物和一种非金属茂催化剂制成，或催化剂体系由权利要求 1-3 中的至少两种金属茂配合物组分制成。

23. 权利要求 1-22 任一项的方法，其中，所述载体材料组分包括聚合物、无机氧化物、金属卤化物、预聚合的聚合物，或它们的混合物组成。

24. 权利要求 23 的方法，其中，所述载体材料组分包括无机氧化物。

25. 权利要求 24 的方法，其中，所述载体材料组分包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝，或它们的混合物。

26. 权利要求 25 的方法，其中，所述载体材料组分包括经 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 B_2O_3 或它们的混合物改性的二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或其混合物。

27. 权利要求 23 的方法，其中，所述载体材料组分包括聚合物。

28. 权利要求 1-27 任一项的方法，其中，所述活化剂组分包括助催化剂。

29. 权利要求 28 的方法，其中，所述助催化剂为三(五氟苯基)硼烷、四(五氟苯基)硼酸 N-R_3 、 N-R_4 苯铵盐， R_3 和 R_4 分别独立地为含 1-8 个碳原子的取代或非取代饱和烃基， $(\text{R}_1\text{R}_2\text{NHCH}_3)^+(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ 或 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{NHCH}_3)^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ， R_1 和 R_2 分别独立地为含 12-30 个碳原子的取代或非取代饱和烃基。

30. 权利要求 1-29 任一项的方法，其中，所述催化剂体系的制备使得

它含有非活化浓度的铝氧烷。

31. 权利要求 1-29 任一项的方法, 其中, 所述催化剂体系的制备使得它基本不含铝氧烷。

32. 权利要求 1-31 任一项的方法, 其中, 所述一种或多种催化剂组分或整个催化剂体系进行了预聚合。

33. 权利要求 1-32 任一项的方法, 其中, 所述单体为乙烯, 共聚单体为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1,7-辛二烯、1,5-己二烯、1,4-戊二烯、1,9-癸二烯、亚乙基降冰片烯、苯乙烯、甲基苯乙烯或它们的混合物。

34. 权利要求 1-32 任一项的方法, 其中, 所述单体为丙烯, 共聚单体为乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1,7-辛二烯、1,5-己二烯、1,4-戊二烯、1,9-癸二烯、亚乙基降冰片烯、苯乙烯、甲基苯乙烯或它们的混合物。

35. 权利要求 1-34 任一项的方法, 其中, 所述方法是在单个气相反应器中进行的连续方法。

36. 权利要求 35 的方法, 其中, 所述方法在气相反应器中以冷凝方式进行。

37. 权利要求 1-34 任一项的方法, 其中, 所述方法是在单个淤浆反应器中进行的连续方法。

38. 权利要求 1-34 任一项的方法, 其中, 所述方法在两个或多个反应器中, 可选地在一种或多种添加的金属茂或非金属茂催化剂体系的存在下进行。

39. 权利要求 1-38 任一项的方法, 其中, 所述聚合物在反应区温度为 60℃ 或更高的反应器内形成。

40. 权利要求 39 的方法, 其中, 所述聚合物在反应区温度为 70℃ 或更高的反应器内形成。

41. 权利要求 40 的方法, 其中, 所述聚合物在反应区温度为 80℃ 或更高的反应器内形成。

42. 权利要求 1-41 任一项的方法, 其中, 所述聚合为乙烯或丙烯单体

与一种或多种 α -烯烃共聚单体进行的共聚,共聚单体与单体的摩尔比低于 0.1。

43. 权利要求 42 的方法,其中,所述聚合为乙烯或丙烯单体与一种或多种 α -烯烃共聚单体进行的共聚,共聚单体与单体的摩尔比低于 0.05。

44. 权利要求 43 的方法,其中,所述聚合为乙烯或丙烯单体与一种或多种 α -烯烃共聚单体进行的共聚,共聚单体与单体的摩尔比低于 0.02。

45. 权利要求 1-44 任一项的方法,其中,所述聚合反应器内含有氢气,氢气与单体的摩尔比低于 0.05。

46. 权利要求 45 的方法,其中,所述聚合反应器内含有氢气,氢气与单体的摩尔比低于 0.02。

47. 权利要求 46 的方法,其中,所述聚合反应器内含有氢气,氢气与单体的摩尔比低于 0.01。

48. 权利要求 1-47 任一项的方法,其中,所述聚合物的密度在约 0.85-0.98 之间,共聚单体与单体的摩尔比低于 0.1,氢气与单体之比低于 0.05,产品在反应区温度为 70℃ 或更高的反应器内形成。

49. 权利要求 48 的方法,其中,所述聚合物的密度在约 0.910-0.925 之间,共聚单体与单体的摩尔比低于 0.02,氢气与单体之比低于 0.02,产品在反应区温度为 70℃ 或更高的反应器内形成。

50. 权利要求 1-49 任一项的方法,其中,以湿浸或干浸方式按任何次序将催化剂组分混合,在反应器外制备催化剂体系。

51. 权利要求 1-50 任一项的方法,其中,所述催化剂体系在反应器外制备,其制备过程包括:

1) 将一种或多种金属茂配合物分别沉积在载体材料组分的金属茂载体部分或共同沉积在同一金属茂载体上,形成一种或多种独立的负载型金属茂配合物组分;

2) 将一种或多种助催化剂分别沉积在载体材料组分的助催化剂载体部分或共同沉积在同一助催化剂载体上,形成一种或多种独立的负载

型助催化剂组分;和

3)在将催化剂体系引入反应器之前,先按任何次序将一种或多种 1)中的金属茂组分和 2)中的助催化剂组分混合形成催化剂体系;或者

4)分别将一种或多种 1)中的独立负载金属茂组分和 2)中的独立负载助催化剂组分引入反应器中。

52.一种使烯烃单体聚合或烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚形成聚合物的催化剂体系效率最大化的方法,该方法在聚合反应器内在负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

- 1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体材料组分;
- 2) 金属茂配合物组分; 和
- 3) 活化剂组分;

其中,为了使以每小时内单位质量催化剂上产生的聚合物质量而计的催化剂效率达到最大,以金属茂配合物组分的质量相对于载体材料组分的质量计的金属茂配合物组分的负载量、活化剂组分与金属茂配合物组分之间的摩尔比以及催化剂体系的催化剂浓度均以一种平衡的方式处于一定范围内。

53.一种负载型烯烃聚合催化剂体系,该体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

- 1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体材料组分;
- 2) 金属茂配合物组分; 和
- 3) 活化剂组分;

其中,金属茂配合物组分的负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔/克载体材料组分的范围内,助催化剂或活化剂组分对金属茂配合物组分的摩尔比处于约 0.5 至约 2.5 之间,并且,当使用该催化剂体系在反应器中使一种或多种烯烃单体聚合制备聚合物时,催化剂体系的催化剂使用浓度为约 0.01 至约 6 摩尔活性催化剂/摩尔单体,催化剂的效率至少为 2.4×10^7 克聚合体/摩尔催化剂/小时。

54.一种催化剂体系,该体系包括:

a) 包括负载在各自的载体或共同载体上的一种或多种金属茂配合物的金属茂组分；和

b) 包括负载在各自的助催化剂载体或共同助催化剂载体上的一种或多种助催化剂或活化剂的助催化剂组分, 其中至少一种助催化剂或活化剂是非铝氧烷的非离子型助催化剂或活化剂。

55. 权利要求 54 的催化剂体系, 其中, 每种载体独立地包括聚合物、无机氧化物、金属卤化物或它们的混合物。

56. 权利要求 55 的催化剂体系, 其中, 一种或多种载体包括无机氧化物。

57. 权利要求 56 的催化剂体系, 其中, 一种或多种载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或它们混合物。

58. 权利要求 57 的催化剂体系, 其中, 一种或多种载体包括经 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 B_2O_3 或它们的混合物改性的二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或其混合物。

59. 权利要求 54 的催化剂体系, 其中, 所有的助催化剂或活化剂为非铝氧烷非离子型助催化剂或活化剂。

说明书

高收率合成聚烯烃的催化剂体系

发明领域

本发明涉及高收率合成聚烯烃的负载金属茂催化剂体系、此催化剂体系的制备方法、使用此催化剂体系的聚合方法以及由此聚合方法产生的聚烯烃聚合物。

发明背景

近来,由于金属茂催化剂的使用,烯烃共聚物的生产已得到了很多发展。金属茂催化剂具有给定条件下的活性优于传统的Ziegler 催化剂等诸多优点,而且,金属茂催化剂经常被描述为具有单中心的性质,由于这一单中心性质,这些催化剂上所产生聚烯烃的分子结构常常非常均一。

为了使金属茂催化剂可在气相、溶液或淤浆工艺中作为商业负载型催化剂使用,所使用的催化剂最好为高活性的。催化剂在聚合过程中的高效率是降低催化剂成本、避免去除催化剂残渣过程的费用所需要的,因此,聚合物中的催化剂残渣必须足够低,以便在其和聚合物分离时不对树脂制造厂,或这些树脂的成批制品,或这些制品的最终使用者引起任何不当问题。当在气相、溶液或淤浆过程中使用高活性催化剂时,在每磅过渡金属产生高于 1,000,000 磅聚合物的产率水平下,聚合物中的过渡金属含量应少于 1ppm(百万分之一)。

气相聚合反应器的特征之一是限制反应器中的气体流速以防止其过量地将固体颗粒由流化床带出,如果流速设定得太高,则会发生这种情况。如果气体流速设定得太低,则由于聚合物从反应床上脱落,反应器可能产生污垢。因为对气体流速有所限制,在给定操作条件下被移走的热量也受到限制。对给定反应器而

言, 热量交换的限制导致生产率受到限制。由于反应器热量交换的限制, 企图通过增加催化剂进料速率来提高气相反应器的生产率的方法往往不能奏效。

对反应器产量的主要改进和对热量交换限制的部分解决方法在专利 U. S. 4, 543, 399; U. S. 5, 352, 749; EP 89691; WO 94/25495 和 WO 94/28032 中已有所描述, 藉此作为参考。其中采取的解决方式是将挥发性液体加入反应器中。挥发性液体在热流化床上蒸发形成气体, 与流化气体混合。被蒸发的液体作为循环气体的一部分, 从反应器上部流出, 通过循环回路的热交换部分。被蒸发的液体在热交换器冷凝后, 再次作为挥发性液体进入反应器。

在实践中, 由于反应器中碳原子数较高的 α -烯烃的气相浓度较低, 商业共聚物使用 2-8 个碳原子的单体制成。传统的 Ziegler 催化剂在将碳原子数较高的 α -烯烃共聚单体加入聚合物中方面不特别有效。目前为止, 还没有发明一种能高速将 α -烯烃共聚单体加入聚合物中的高活性、高效率负载型金属茂催化剂。

至今, 用于气相和淤浆工艺生产聚烯烃均聚物和共聚物的负载型金属茂催化剂的催化效率已有报道, 除非使用特别高的助催化剂与催化剂之比, 否则, 锆基催化剂的催化效率低于 50, 000, 000 克聚合物/摩尔催化剂/小时, 钛基催化剂的催化效率低于 24, 000, 000 克聚合物/摩尔催化剂/小时。已报道的不同金属茂负载量和催化剂浓度与催化效率之间无明显的变化趋势。实际上, 由于现有报道数据所用的习惯不一致和对不同术语定义的不准确, 在使用各种金属茂配合物或各种工艺参数的最适范围之间似乎少有关系。

本发明概述

需要一种负载型烯烃聚合催化剂体系, 该体系用在气相和淤浆工艺中, 能有效、经济地使烯烃聚合或使乙烯或丙烯与碳原子

数约为 3 到 20 的 α -烯烃共聚。

我们出人意料地发现,当负载金属茂催化剂的配方为每克载体上的金属茂小于 25 微摩尔、助催化剂与催化剂之比相对较低时,所测定的催化剂效率为:锆基催化剂均大于 50,000,000 克聚合物/摩尔催化剂/小时,钛基催化剂的催化效率均大于 24,000,000 克聚合物/摩尔催化剂/小时;在优选的实施方案中,钛基催化剂的催化效率可大于大约 50,000,000 克聚合物/摩尔催化剂/小时。这一现象与金属茂的选择、助催化剂的选择、载体的选择和载体的制备方法、配方催化剂的制备方法、催化剂的活化方法或配方催化剂加入反应器的方法无关。

在一个实施方案中,本发明提供了一种烯烃单体聚合或烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚产生聚合物的方法。本方法在聚合反应器内有负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体组分;

2) 包括一种或多种金属茂配合物的金属茂配合物组分,金属茂的总负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔金属茂配合物/克载体的范围内;

3) 包括一种或多种活化剂的活化剂组分,活化剂的总摩尔数与金属茂配合物的总摩尔数之比处于约 0.5 至约 2.5 之间;

其中,催化剂的使用浓度为每摩尔单体含约 0.01 至约 6 摩尔的催化剂活性组分,催化剂效率至少为 2.4×10^7 克聚合物/克摩尔催化剂/小时。

另一个实施方案中,本发明提供了一种烯烃单体聚合或一种烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚产生聚合物的方法,本方法在聚合反应器内有负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体组分;

2) 包括一种或多种以钛(Ti)为中心的金属茂配合物的金属茂配合物组分,金属茂的总负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔金属茂配合物/克载体之间;

3) 包括一种或多种活化剂的活化剂组分,活化剂总摩尔数与金属茂配合物总摩尔数的摩尔比处于约 0.5 至约 2.5 之间;

所得到的催化剂效率至少为 0.5×10^6 克聚合物/克催化剂/小时。

另一个实施方案中,本发明提供了一种烯烃单体聚合或一种烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚产生聚合物的方法,本方法在聚合反应器内有负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,负载型烯烃聚合催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体组分;

2) 包括一种或多种以+2 价氧化态的钛(Ti)为中心的金属茂配合物的金属茂配合物组分,金属茂的总负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔金属茂配合物/克载体之间;

3) 活化剂组分;

所得到的催化剂效率至少为 0.5×10^6 克聚合物/克催化剂/小时。

本发明还提供了一种负载型烯烃聚合催化剂体系,该催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备:

1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体组分;

2) 金属茂配合物组分; 和

3) 活化剂组分;

其中,金属茂配合物组分的负载量在约 0.1 至约 25 微摩尔/克载体材料的范围内,助催化剂或活化剂组分对金属茂配合物组分的摩尔比处于约 0.5 至约 2.5 之间,当使用该催化剂体系在反应器中使一种或多种烯烃单体聚合产生聚合物时,催化剂体系中催化剂浓度为约 0.01 至约 6 摩尔活性催化剂/摩尔单体,催化

剂的效率至少为 2.4×10^7 克聚合体/摩尔催化剂/小时。

本发明的一个重要方面是它在不同催化剂体系元素与聚合方法元素之间提供了一种平衡, 结果使催化剂体系的催化效率得以改进并达到最大。相应地, 本发明提供了一种方法, 本方法将烯烃单体聚合或烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚产生聚合物所用催化剂体系的效率达到最大。本方法在聚合反应器内有负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行, 负载型烯烃聚合催化剂体系由包括以下组分的催化剂组分制备:

- 1) 包括一种或多种脱水载体材料的载体组分;
- 2) 金属茂配合物组分; 和
- 3) 活化剂组分;

其中, 为了使以每小时内每克催化剂上产生的聚合物质量而计的催化剂效率达到最大, 金属茂配合物组分的负载量(以金属茂配合物组分的质量相对于载体组分的质量计)、活化剂组分与金属茂配合物组分之间的摩尔比、催化剂体系的催化剂浓度均以一种平衡的方式处于一定范围内。

另一个实施方案中, 本发明提供了一种催化剂体系, 该体系包括:

a) 包括负载在各自的载体或共同载体上的一种或多种金属茂配合物的金属茂组分; 和

b) 包括负载在各自的助催化剂载体或共同助催化剂载体上的一种或多种助催化剂或活化剂的助催化剂组分, 其中至少一种助催化剂或活化剂是非铝氧烷的非离子型助催化剂或活化剂。

详细描述

表 1 给出了与负载型金属茂催化剂用于气相、淤浆和溶液过程产生聚烯烃均聚物和共聚物有关的参考文献中报道的数据, 这些文献均通过引用并入本文。尽管金属茂催化剂的负载量在 2 至 625 微摩尔(μmol)/克(g)二氧化硅的范围内变化、助

催化剂与催化剂的比在 1.2 至高于 400 之间变化、反应器中催化剂的浓度(在此,将反应器定义为聚合区和流化床反应器中未填充部分的体积之和,或聚合区与淤浆或溶液反应器中液面上空间的体积之和)在 0.2×10^6 至 200×10^6 摩尔催化剂/摩尔单体之间有所不同,但是,除非使用很高的催化剂负载量和/或很高的助催化剂与催化剂之比,所报道的催化剂效率均低于二千四百万 (24,000,000) 克聚合物/摩尔催化剂/小时。这些参考文献的结果没有明显显示出这些因素的内在联系。

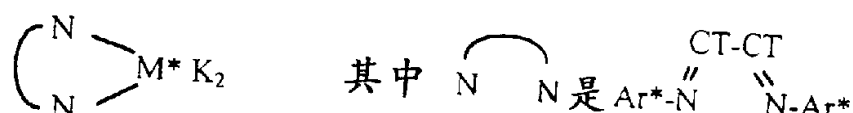
表 1: 选取的气相工艺

文件	金属(微摩尔)/载体(克) $\mu\text{mol/g}$	助催化剂 / 催化剂范围	单体(摩尔) $\times 10^6$	聚合物(克)/催化剂(摩尔)/小时	反应器类型
US 5, 466, 649	50-112 $\mu\text{mol/g}$	> 300	不详	9.1-82 MM	气相
PCT 96/18661	55 $\mu\text{mol/g}$	> 100	15.6	< 27.4 MM	淤浆
US 5, 470, 993	8-33 & 625 $\mu\text{mol/g}$	1.2-3.0	> 0.26	< 24MM	气相
US 5, 405, 922	44 & 65 $\mu\text{mol/g}$	> 200	不详	45-64 MM	气相
PCT 95/07942	8-94 $\mu\text{mol/g}$	1.2-3.0	> 0.104	< 24MM	气相
US 5, 057, 475	34-70 $\mu\text{mol/g}$	> 100	> 217	< 3.6 MM	淤浆
US 4, 897, 455	65-115 $\mu\text{mol/g}$	> 20	> 43	< 9.1 MM	气相
PCT 94/03509	65 $\mu\text{mol/g}$	> 200	不详	13.7 MM	气相
PCT 94/03506	6 & 43 $\mu\text{mol/g}$	> 20	> 82	< 13.7 MM	淤浆
PCT 91/01137	63-67 $\mu\text{mol/g}$	> 100	不详	< 1.8 MM	气相
PCT 94/26793	51-54 $\mu\text{mol/g}$	> 300	> 8.6	< 45.6 MM	淤浆
PCT 94/21691	2 & 35 $\mu\text{mol/g}$	> 200	> 0.269	520 MM w/ 2 $\mu\text{m/g}$	淤浆
US 5, 362, 824	68 $\mu\text{mol/g}$	> 30	不详	720-1186 MM	淤浆
US 5, 474, 962	22-34 $\mu\text{mol/g}$	> 250	34	< 18.2 MM	气相
US 5, 124, 418	66 $\mu\text{mol/g}$	> 400	7	< 22.8 MM	气相
SRI 报告 # 174 Ti-Mg Ziegler		N/A	5.0	6,000 聚乙烯(磅)/催化剂(磅)	气相
EP 578, 838	0.5-5.5	2000	7	9.1 36.5 MM	淤浆

本文中涉及到的属于某一族的元素或金属均是指 CRC 国际出版公司于 1989 年出版并拥有版权的元素周期表。而且,对于某一族或某些族的编号将与使用 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)系统编号的该元素周期表所反映的相同。

本发明提供一种用于烯烃单体聚合、或烯烃单体与一种或多种共聚单体共聚产生聚合物的方法,本方法在聚合反应器内有负载型烯烃聚合催化剂体系存在的条件下进行,此催化剂体系由包括下列组分的催化剂组分制备: 1) 金属茂配合物组分; 2) 活化剂组分; 3) 载体组分。

本发明的金属茂配合物组分中适用的金属茂配合物为任何能够在活化剂的存在下或通过使用活化方法对烯烃插入和聚合产生活性的元素周期表中 3-10 族金属的化合物或配合物。活化之前,这些金属茂配合物为弱活性催化剂或根本没有催化活性。此处的讨论中,本发明的催化剂体系中欲被活化的金属茂配合物可被简称为催化剂。实例包括第 10 族元素的二亚胺衍生物,其分子式为:



M* 为 Ni(II) 或 Pd(II);

K 为烃基;

Ar 为芳基,尤其是 2,6-二异丙苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二叔丁基苯基、或 2,6-二苯基苯基;和

T 分别独立地选自氢、C₁₋₄ 烷基或苯基,或两个 T 基团与两个碳部分组成稠环体系,尤其是 1,8-萘烷二基。

上述某些催化剂已由 M. Brookhart 等在论文 J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268(1996) 和 J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415(1995) 中报道为活性聚合催化剂,尤其是对 α-烯烃的聚合过程,无

论 α -烯烃独自聚合或与极性共聚单体如丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯共聚。在本发明的一个实施方案中,已发现上述催化剂用于氯乙烯单体的聚合也是有效的。

其它催化剂包括氧化态为+2, +3 或+4 的第 3, 4, 5, 6, 7, 8 或 9 族元素或铜系金属的衍生物。优选的化合物包括 1 至 3 个以 π 键键合的阴离子或中性配位基团的金属配合物, 配位基可为环形或非环形以离域 π 键键合的阴离子型配位基团。这样的 π -键阴离子型配体的例子为共轭或非共轭、环形或非环形的二烯基、烯丙基、硼苯基和芳烃基。“ π -键”一词是指配体通过 π 键与过渡金属键合。

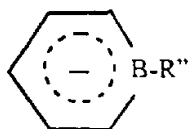
离域 π -键基团中的每一个原子可独立被选自氢、卤素、烷基、卤烷基、烷基取代的准金属基(其中准金属选自元素周期表的第 14 族)取代, 并且这些烷基或烷基取代的准金属基可以进一步被含第 15 和 16 族杂原子的部分取代。“烷基”所指的是 C_{1-20} 的直链、支链和环烷基, C_{6-20} 的芳基、 C_{7-20} 的烷基取代芳基和 C_{7-20} 的芳基取代烷基。此外, 两个或多个这些基团可形成稠环体系、氢化稠环体系或与金属形成金属环。合适的烷基取代有机准金属基包括第 14 族元素的一、二、三取代的有机准金属基, 其中每个烷基含 1 至 20 个碳原子。合适的烷基取代有机准金属基的例子包括三甲基硅烷基、三乙基硅烷基、乙基二甲基硅烷基、甲基二乙基硅烷基、三苯基锗烷基和三甲基锗烷基。

含第 15 或 16 族杂原子部分的例子包括胺、膦、醚、或硫醚部分或其二价衍生物, 例如, 与过渡金属或铜系金属键合并与烷基或烷基取代含准金属基键合的氨基、膦基、烷氧基、烷硫基或硫醚基。

合适的阴离子型离域 π -键基团的例子包括环戊二烯基、茚基、茚基、四氢茚基、四氢茚基、八氢茚基、戊二烯基、环己二烯基、硅杂环己二烯基、烯丙基、二氢蒎基、六氢蒎基、十氢蒎基和硼苯基, 以及其 C_{1-10} 烷基取代或 C_{1-10} 烷基取代硅烷基取代衍生物。优选的阴离子型离域 π -键基团为环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、三甲基硅烷环戊二烯基、茚基、2, 3-二甲基茚基、茚基、2-甲基茚基、2-甲基-4-苯基茚基、四氢茚基、八氢茚基、四氢茚基、环己二烯基和

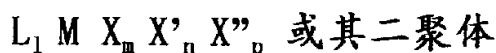
硅杂环己二烯基。

硼苯为类似于苯结构的含硼阴离子配体,其已由 G. Herberich 等人在论文 *Organometallics*, 14, 1, 471-480(1995) 中报道。优选硼苯的分子式为:



其中: R'' 选自烷基、硅烷基或锗烷基,其含有的非氢原子至多 20 个。

适宜的催化剂类型为具有下列分子式的过渡金属配合物:



其中: L 为与 M 键连的含非氢原子至多 50 个的阴离子型离域 π -键基团,或者两个 L 基可连在一起形成桥连结构,再或者一个 L 基可与 X 相连,甚至一个 L 基可与 X' 相连;

M 为氧化态为 +2, +3 或 +4 的元素周期表中第 4 族金属;

X 为含至多 50 个非氢原子的任选二价取代基,其与 L 一起与 M 形成金属环化物。

X' 为含至多 20 个非氢原子的任选中性 Lewis 碱。

X'' 为含至多 40 个非氢原子的单价阴离子,或者两个 X'' 基可以共价键连接形成以两个价态都与 M 相连的二价双阴离子部分,或两个 X'' 基可以共价键连接形成中性的共轭或非共轭的二烯并通过 π 键与 M 键合 (M 的氧化态为 +2),再或者,一个或多个 X'' 可与一个或多个 X' 基团成键,形成的部分即以共价键又通过 Lewis 碱基团的配位键两种方式与 M 连接;

l 为 0, 1 或 2;

m 为 0 或 1;

n 为 0 至 3 之间的数;

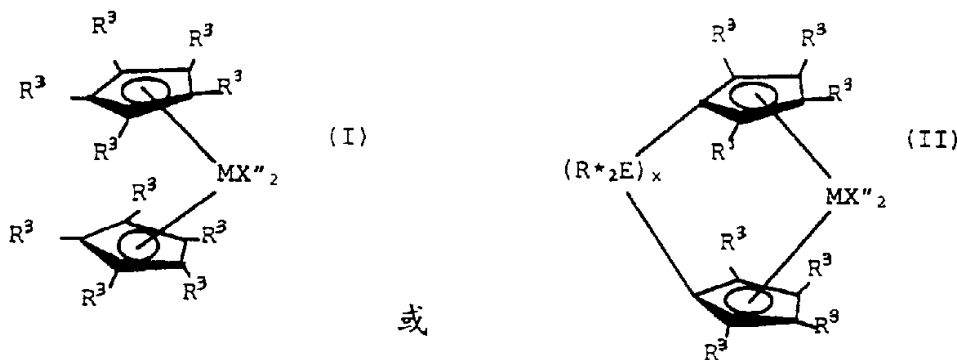
p 为 0 至 3 之间的一个整数;和

除非 2 个 X'' 基团连接形成中性的共轭或非共轭二烯烃并与 M 以 π 键键合,三者之和 ($l+m+p$) 等于 M 的氧化态。在 2 个 X'' 基团形成二烯烃

的情况下, l 与 m 之和 ($l+m$) 等于 M 的氧化态。

优选的配合物含有一个或两个 L 基团, 后者为含有连接两个 L 基团的桥基的配合物。优选的桥基具有分子式 $(ER^*_2)_x$, 其中 E 为硅、锆、锡或碳, R^* 分别独立地为氢或选自硅烷基、烃基、烃氧基或这些基团的结合, 所述 R^* 含至多 30 个碳原子或硅原子, x 在 1-8 之间。优选地, R^* 分别独立地为甲基、乙基、丙基、苄基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。 x 优选为 1 或 2。

含两个 L 基团配合物的例子是具有下列分子式的化合物:



其中:

M 为锆、铪或钍, 优选锆或钍, 氧化态为 +2 或 +4;

R^3 分别独立地选自氢、烃基、烃氧基、硅烷基、锆烷基、氟基、卤素或这些基团的结合 (特别是烃氧基硅烷基、卤碳基 (halocarbyl) 和卤烷基), 所述 R^3 含至多 20 个非氢原子, 或相邻的 R^3 基团通过形成二价衍生物 (即烃二基、硅烷二基或锆烷二基) 而形成稠环体系;

X'' 分别独立地是含至多 40 个非氢原子的阴离子配体, 或两个 X'' 基团形成含至多 40 个非氢原子的二价阴离子配体或与 M (M 的氧化态为 +2) 形成 π -配位的含 4-30 个非氢原子的共轭二烯烃; 和

R^* , E 和 x 如前所定义。

上述金属配合物特别适于分子结构立构规整的聚合物的制备。此种情况下, 优选的配合物具有 C_s 对称性或具有手性、立构刚性结构。

这类配合物的例子为具有不同离域 π -键体系如一个环戊二烯基和一个苄基的化合物。用于间规立构烯烃聚合物制备的类似 Ti(IV) 或 Zr(IV) 基体系已由 Ewen 等人在论文 J. Am. Chem. Soc., 110, 6255-6256 (1980) 中有所报道。手性结构的例子包括外消旋双茚基配合物。用于制备立构规整烯烃聚合物的类似 Ti(IV) 或 Zr(IV) 基体系已由 Wild 等人在论文 J. Organomet. Chem., 232, 233-47 (1982) 中有所报道。

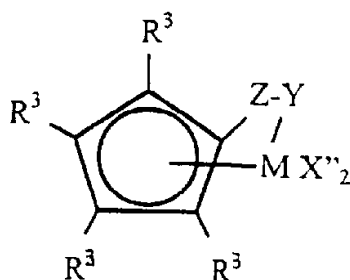
含有两个 π -键基团的桥连配体的例子为：二甲基硅烷基-双(环戊二烯基)、甲基苯基硅烷基-双(甲基环戊二烯基)、二苯基硅烷基-双(乙基环戊二烯基)、二甲基硅烷基-双(叔丁基环戊二烯基)、二甲基硅烷基-双(四甲基环戊二烯基)、二甲基硅烷基-双(茚基)、二甲基硅烷基-双(四氢茚基)、二甲基硅烷基-双(苄基)、二甲基硅烷基-双(四氢苄基)、二甲基硅烷基-双(2-甲基-4-苯基-茚基)、二甲基硅烷基-双(2-甲基-茚基)、二甲基硅烷基-环戊二烯基-苄基、二甲基硅烷基-环戊二烯基-八氢苄基、二甲基硅烷基-环戊二烯基-四氢苄基、1, 1, 2, 2, 四甲基-1, 2-二硅烷基-双-环戊二烯基、1, 2-双(环戊二烯基)乙烷和亚异丙基-环戊二烯基-苄基。

优选的 X'' 基选自氢阴离子、烃基、烃氧基、卤素、氨基、硅烷氧基、膦基、硅烷基、锆烷基、卤代烃基、卤代硅烷基、硅烷烃基和氨烃基, 或两个 X'' 基形成共轭二烯的二价衍生物或形成以 π 键相连的中性共轭二烯烃。最优选的 X'' 基团为 C_{1-20} 的烃基。

用于本发明的另一类金属配合物对应于前述式 $L_1MX_nX'_nX''_p$ 或其二聚体, 式中, X 是含至多 50 个非氢原子的二价取代基, 它与 L 一起与 M 形成金属环, 或者与式中的一个 X' 既与 L 键连又与 M 键连。

优选的二价 X 取代基包括含至多 30 个非氢原子的基团, 非氢原子包括至少一个选自氧、硫、硼或元素周期表中的第 14 族元素的原子(这一原子直接与离域 π -键基团相连)和一个选自氮、磷、氧或硫的不同原子(其与 M 共价键合)。

本发明优选的第 4 族金属配合物具有如下分子式:



其中：

M 为处于+2 或+4 氧化态的钛或锆；

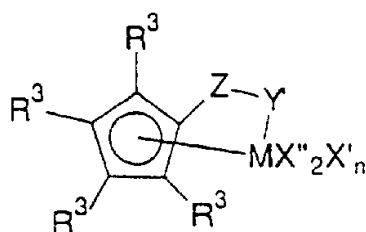
R^3 分别独立地选自氢、烃基、硅烷基、锆烷基、氰基、卤素和它们的结合， R^3 含至多 20 个非氢原子，或相邻的 R^3 基通过形成二价衍生物（即，烃二基、硅烷二基或锆烷二基）而形成稠环体系。

每一个 X'' 为氢阴离子、烃基、烃氧基、硅烷氧基、氨基、膦基、卤素或硅烷基，这些基团含至多 20 个非氢原子，或两个 X'' 基团形成 C_{5-30} 的中性共轭二烯或其二价衍生物；

Y 为 $-O-$ ， $-S-$ ， $-NR^*-$ ， $-PR^*-$ ；和

Z 为 SiR^*_2 ， CR^*_2 ， $SiR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2$ ， $CR^*=CR^*$ ， $CR^*_2SiR^*_2$ ，或 GeR^*_2 ，其中 R^* 如前所定义。

本发明进一步优选的第 4 族金属配合物（其中一个 X' （图示为 $Z-Y'$ ）同时与 L 和 M 连接）的分子式如下：



其中：

M 为 +3 价态的钛；

R^3 分别独立地选自氢、烷基、硅烷基、锆烷基、氟基、卤素及其结合，所述 R^3 含至多 20 个非氢原子，或相邻的 R^3 基通过形成二价衍生物（即烃二基、硅烷二基或锆烷二基）而形成稠环体系。

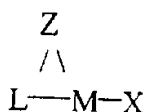
每一 X'' 为烷基、烷氧基、氢阴离子、硅烷氧基、氨基、膦基、卤素或硅烷基，这些基团含至多 20 个非氢原子；

Y' 为 $-OR^*$, $-SR^*$, $-NR_2^*$, $-PR_2^*$ ；

Z 为 SiR_2^* , CR_2^* , $SiR_2^*SiR_2^*$, $CR_2^*CR_2^*$, $CR^*=CR^*$, $CR_2^*SiR_2^*$ 或 GeR_2^* ，其中， R^* 如前所定义；和

n 为 0-3 的数。

本发明特别优选的过渡金属配合物催化剂在美国专利 US 5, 470, 993 中（在此作为参考文献并入本文）有所报道，其分子式为：



其中：

M 为 +2 价的钛或锆；

L 为含环形离域 π 体系的阴离子基，其通过 π 体系与 M 相连， π 体系同时也与 Z 相连；

Z 为通过 σ 键与 M 相连的部分，其包括硼和元素周期表中第 14 族元素，还包括选自氮、磷、硫和氧的元素，该部分含至多 60 个非氢原子；

X 为中性共轭或非共轭二烯烃，它可由选自烷基或三甲基硅烷基的一个或多个基团取代，所述 X 含至多 40 个碳原子，与 M 形成 π 复合物。

作为本发明实施例证的第 4 族金属配合物包括：

三甲基环戊二烯基钛，三乙基环戊二烯基钛，三异丙基环戊二烯基钛，

三苯基环戊二烯基钛, 三苄基甲基环戊二烯基钛,
2, 4-二甲基戊二烯基五甲基环戊二烯基钛,
2, 4-二甲基戊二烯基环戊二烯基钛·三乙基膦,
2, 4-二甲基戊二烯基环戊二烯基钛·三甲基膦,
二甲基甲氧基环戊二烯基钛, 二甲基环戊二烯基氯化钛,
三甲基五甲基环戊二烯基钛, 三甲基茚基钛, 三乙基 2-甲基茚基
钛,

三丙基 2-苯基茚基钛, 三苯基 3-甲基茚基钛, 三苄基四氢茚基钛,
三异丙基四甲基环戊二烯基钛, 三苄基五甲基环戊二烯基钛,
二甲基五甲基环戊二烯甲氧基钛, 二甲基五甲基环戊二烯基氯化
钛,

双(η^5 -2, 4-二甲基戊二烯基)钛, 双(η^5 -3-甲基戊二烯基)钛·三
甲基膦,

双(η^5 -1, 5-双(三甲基硅烷基)戊二烯基)钛·三乙基膦
三甲基八氢茚基钛, 三甲基四氢茚基钛, 三甲基四氢茚基钛,
二甲基(叔丁氨基)(1, 1-二甲基-2, 3, 4, 9, 10- η -1, 4, 5, 6,, 7, 8-六
氢萘基)二甲基硅烷钛,

二甲基(叔丁氨基)(1, 1, 2, 3-四甲基-2, 3, 4, 9, 10- η -
1, 4, 5, 6,, 7, 8-六氢萘基)二甲基硅烷钛,

二苄基(环己氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛,
二甲基(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛,
二甲基(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 2-乙二基钛,
二甲基(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷钛,
2-(二甲氨基)苄基(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅
烷钛(III),

烯丙基(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III),
2, 4 二甲基戊二烯基(异丙氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基
硅烷钛(III),

1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲

基硅烷钛(II),

1,3-戊二烯(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯(叔丁氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II),

2,4-己二烯(环十二氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II),

2,3-二甲基-1,3-丁二烯(叔丁氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV),

异丙烯(苯氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV),

2-(二甲氨基)苄基(乙氧)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(III),

2,3-二乙基-1,3-丁二烯(叔丁氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV),

2-(二甲氨基)苄基(环己氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(III),

二甲基(叔丁氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV),

二苄基(甲氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV),

1,3-丁二烯(苯氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV),

1,3-戊二烯(叔丁氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(II),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯(叔丁氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(II),

1,3-戊二烯(苯氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II),

二甲基(叔丁氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV),

2-(二甲氨基)苄基(叔丁氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(III),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯(叔丁氨基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基硅烷钛(II),

1,3-戊二烯(叔丁氨基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基硅烷钛(II),

2,4-己二烯(环己氨基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基硅烷钛(II),

1,3-丁二烯(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV),

2-(二甲氨基)苄基(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III),

异丙烯(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯(叔戊氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II),

2,4-己二烯(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II),

3-甲基-1,3-戊二烯(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II),

二甲基(叔丁氨基)(2,4-二甲基戊二烯基)二甲基硅烷钛,

二甲基(叔丁氨基)(6,6-二甲基环己二烯基)二甲基硅烷钛,

二甲基(叔辛氨基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氢-4-萘基)二甲基硅烷钛,

二甲基(苯氨基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氢-4-萘基)二甲基硅烷钛,

二甲基(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)甲基苯基硅烷钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯(叔丁氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)甲基苯基硅烷钛(II),

二甲基 1-(叔丁氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯 1-(叔丁氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(II),

二甲基 1-(二甲氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(III),

二烯丙基 1-(二甲氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(III),

二苄基 1-(二甲氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(III),

二甲基 1-(二异丁氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(III),

二甲基 1-(二异丙氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(III),

二甲基 1-(甲基苯基氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基) 乙二基钛 (III),

二甲基 (二甲氨基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲硅烷基钛 (III),

二烯丙基 (二乙氨基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲硅烷基钛 (III),

二苄基 (二乙氨基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲硅烷基钛 (III),

二甲基 (二异丁氨基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲硅烷基钛 (III),

甲基苯基 (二异丙氨基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲硅烷基钛 (III),

二甲基 (甲基苯基氨基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲硅烷基钛 (III),

二甲基 (1-甲基乙氧基) (四甲基- η^5 -环戊二烯基) 二甲基硅烷基钛 (III),

二甲基 1-(二甲氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 1, 2, 2-四甲基乙硅烷基钛 (III),

二烯丙基 1-(二甲氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 1, 2, 2-四甲基乙硅烷基钛 (III),

二苄基 1-(二乙氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 1, 2, 2-四甲基乙硅烷基钛 (III),

二甲基 1-(二异丁氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 1, 2, 2-四甲基乙硅烷基钛 (III),

二甲基 1-(甲基苯基氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1, 1, 2, 2-四甲基乙硅烷基钛 (III),

二甲基 1-(二乙氨基)-2-(2, 3-二甲基- η^5 -茚基) 乙二基钛 (III),

二异丙基 1-(二甲氨基)-2-(2-甲基- η^5 -茚基) 乙二基钛 (III),

二苄基 1-(二甲氨基)-2-(2, 3, 4, 6-四甲基- η^5 -茚基) 乙二基钛 (III),

二甲基 1-(二异丁氨基)-2-(η^5 -茚基) 乙二基钛 (III),

二甲基 1-(二异丙氨基)-2-(η^5 -环戊二烯基) 乙二基钛 (III),

二甲基 1-(甲基苯基氨基)-2-(η^5 -四氢茚基) 乙二基钛 (III),

- 二甲基(二甲氨基)(η^5 -四氢茚基)二甲基硅烷基钛(III),
 二烯丙基(二乙氨基)(η^5 -八氢茚基)二甲基硅烷基钛(III),
 二苄基(二甲氨基)(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷基钛(III),
 二甲基(二异丁氨基)(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷基钛(III),
 二甲基(二异丙氨基)(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷基钛(III),
 二甲基(甲基苯基氨基)(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷基钛(III),
 二甲基(1-甲基乙氧基)(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷基钛(III),
 二甲基 1-(二甲氨基)-2-(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷基钛(III),
 二烯丙基 1-(二甲氨基)-2-(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷基钛(III),
 二苄基 1-(二乙氨基)-2-(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷基钛(III),
 二甲基 1-(二异丁氨基)-2-(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷基钛(III),
 二甲基 1-(二异丙氨基)-2-(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷基钛(III), 和
 二甲基 1-(甲基苯基氨基)-2-(2,3,4,6-四甲基- η^5 -茚基)-1,1,2,2-四甲基乙硅烷基钛(III),

本发明中含两个 L 基团的配合物(包括桥连结构配合物)有:
 二甲基双(环戊二烯基)锆, 二苄基双(丁基环戊二烯基)锆,
 甲基苄基双(环戊二烯基)锆, 甲基苯基双(环戊二烯基)锆,
 二苯基双(甲基环戊二烯基)锆, 烯丙基双(环戊二烯基)钛,

甲基甲氧基双(丁基环戊二烯基)锆, 甲基双(环戊二烯基)氯化锆, 二甲基双(五甲基环戊二烯基)锆, 二甲基双(五甲基环戊二烯基)钛,

二甲基双(茚基)锆, 二甲基茚基芴基锆,

甲基(2-(二甲氨基)苄基)双(2-苯基茚基)锆, 甲基三甲硅烷基双(茚基)锆,

甲基三甲硅烷基双(四氢茚基)锆, 甲基苄基双(三甲硅烷基环戊二烯基)锆,

二苄基双(五甲基环戊二烯基)锆, 甲基双(五甲基环戊二烯基)甲氧基锆,

甲基双(四甲基环戊二烯基)氯化锆, 二甲基双(甲基乙基环戊二烯基)锆,

二苄基双(乙基丁基环戊二烯基)锆, 二甲基双(叔丁基环戊二烯基)锆,

二甲基双(乙基四甲基环戊二烯基)锆, 二苄基双(甲基丙基环戊二烯基)锆,

二苄基双(双(三甲硅烷基)环戊二烯基)锆, 二甲基二甲硅烷基-双(环戊二烯基)锆,

烯丙基二甲硅烷基-双(四甲基环戊二烯基)钛(III),

二甲硅烷基-双(叔丁基环戊二烯基)二氯化锆,

二甲硅烷基-双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆,

2-(二甲氨基)苄基亚甲基-双(四甲基环戊二烯基)钛(III),

2-(二甲氨基甲基)苄基亚甲基-双(正丁基环戊二烯基)钛(III),

苄基二甲硅烷基-双-(茚基)氯化锆, 二甲基二甲硅烷基-双(2-甲基茚基)锆,

二甲基二甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)锆,

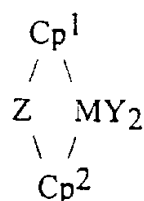
1,4-二苯基-1,3-丁二烯二甲硅烷基-双(2-甲基茚基)锆(II),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯二甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II),

- 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯二甲硅烷基-双(四氢茚基)锆(II),
 甲基二甲硅烷基-双(茚基)氯化锆,
 双(三甲硅烷基甲基)二甲硅烷基-双(四氢茚基)锆,
 二苄基(亚异丙基)(环戊二烯基)(茚基)锆, 和
 二甲基二甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)锆,
 (N-(1, 1-二甲基乙基)-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)二甲基钛,
 (N-(1, 1-二甲基乙基)-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1-哌啶基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)二甲基钛,
 ((2-(二甲氧基)苯基)甲基)(1, 1-二甲基-N-苯基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)钛,
 (N-(1, 1-二甲基乙基)-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)((1, 2, 3, 4-η)-2, 4-己二烯基)钛,
 (1, 1'-((η⁴-1, 3-丁二烯-1, 4-二基)双(苯))(N-(1, 1-二甲基乙基)-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)钛,
 ((2-(二甲氧基)苯基)甲基)(N-(1, 1-二甲基乙基)-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1-吡咯烷基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)钛,
 (N-环己烷基-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-5-苯基-3-(1-吡咯烷基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)((1, 2, 3, 4-η)-2, 4-己二烯基)二甲基钛,
 (N-(1, 1-二甲基乙基)-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(二甲氧基)-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)二甲基钛,
 (N-(1, 1-二甲基乙基)-1, 1-二甲基-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-甲氧基-1H-1-茚基)硅烷氧基(2-)-N)二甲基钛,
 (N-(1, 1-二甲基乙基)-2-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-2-甲基-3-(1-吡咯烷基)-1H-1-茚基)乙氧基(2-)-N)二甲基钛,

(1,1'-(η^4 -1,3-丁二烯-1,4-二基)双(苯))(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,4,5- η)-2,4,5-三甲基-3-(1-吡咯烷基)-2,4-环戊二烯基-1)硅烷氨基(2-)-N)钛

本发明特别优选的双环戊二烯(Cp)配合物催化剂为 EP676,421 中报道的桥连双-Cp 配合物,其分子式为:



其中:

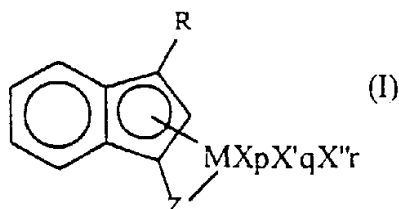
Cp^1 和 Cp^2 独立地为取代或未取代的茚基或氢化茚基;

Y 为单价阴离子配体,或 Y_2 为二烯烃;

M 为锆、钛或钪;

Z 为桥基,其包括含 1-20 个碳原子的亚烷基或二烷基硅烷基或二烷基锗烷基,或烷基磷或烷基氨基。

本发明中另一类优选的金属配合物具有下列分子式(I):



其中:

M 为 +2, +3, +4 价的钛、锆或铪;

R 为芳基配体或卤素、硅烷基、烷基、环烷基、二烃氨基、烃氧基或亚烃基氨基, 及其取代衍生物, 所述 R 含 6-40 个非氢原子。

Z 为二价部分, 或包括一个 σ 键和一个可与 M 形成配位共价键的中性电子对的部分, 所述 Z 含硼或元素周期表中第 14 族的元素, 而且含氮、磷、硫或氧;

X 为除环形离域 π 键配位基团之外的单价阴离子配体, 其含至多 60 个原子;

X' 分别独立地是中性 Lewis 碱配位体, 其含至多 20 个原子;

X'' 为二价阴离子配体, 含至多 60 个原子;

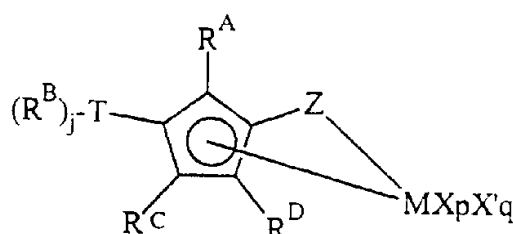
p 为 0, 1, 2 或 3;

q 为 0, 1 或 2;

r 为 0 或 1。

上述配合物可作为单一配合物或与其它配合物、的混合物以溶剂化加合物的形式, 可选地在溶剂中、特别是有机溶剂中存在, 也可以二聚体或其螯合衍生物的形式存在(其中, 螯合剂是有机物)。

本发明中另一类优选的金属配合物具有下列分子式:



其中:

M 是元素周期表中第 3 至 13 族、铜系或钪系金属, 其氧化态为 +2、+3 或 +4, 与一个环戊二烯基 (Cp) 通过 π 键键合, 环戊二烯基是一个离域

的 π 键配体,有五个取代基: R^A ; $(R^B)_j-T$ (其中 j 为 0、1 或 2); R^C ; R^D 和 Z , 其中 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 是 R 基;

j 为 1 或 2 时, T 是与 Cp 环和 R^B 共价键合的杂原子; 当 j 为 0 时, T 为 F, Cl, Br 或 I; 当 j 为 1 时, T 为 O 或 S, 或 N 或 P, R^B 与 T 双键相连; 当 j 为 2 时, T 是 N 或 P;

每个 R^B 分别独立地为氢或含 1 至 80 个非氢原子的烃基、烃硅烷基、卤代烃基、烃基氧代烃基、烃基氨基取代烃基、烃硅烷基烃基、烃氨基、二(烃基)氨基、烃氧基, 每个 R^B 也可被一个或多个分别独立地是含 1 至 20 个非氢原子的烃氧基、烃硅烷氧基、烃硅烷基氨基、二(烃硅烷基)氨基、烃氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)膦基、烃硫基、烃基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基或烃硅烷基烃基取代, 或被含 1 至 20 个非氢原子的非干扰基团取代; 每个 R^A 、 R^C 和 R^D 是氢或含 1 至 80 个非氢原子的烃基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基、烃硅烷基烃基, 每个 R^A 、 R^C 和 R^D 也可被一个或多个分别独立地是含 1 至 20 个非氢原子的烃氧基、烃硅烷氧基、烃硅烷基氨基、二(烃硅烷基)氨基、烃氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)膦基、烃硫基、烃基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基或烃硅烷基烃基取代, 或被含 1 至 20 个非氢原子的非干扰基团取代; 或者, 可选择地, 两个或多个 R^A 、 R^B 、 R^C 和 R^D 互相以共价键相连形成一个或多个稠环或环体系, 每个 R 基含 1-80 个非氢原子, 所形成的一个或多个稠环体系或环体系可无取代基, 或被一个或多个分别独立地是含 1 至 20 个非氢原子的烃氧基、烃硅烷氧基、烃硅烷基氨基、二(烃硅烷基)氨基、烃氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)膦基、烃硫基、烃基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基、烃硅烷基烃基取代, 或被含 1 至 20 个非氢原子的非干扰基团取代;

Z 为通过 σ 键同时与 Cp 和 M 键合的 2 价部分, 包含硼或元素周期表中 14 族的元素, 还包含氮、磷、硫或氧;

X 是含至多 60 个原子的单阴离子或二阴离子的配体基团, 但不包

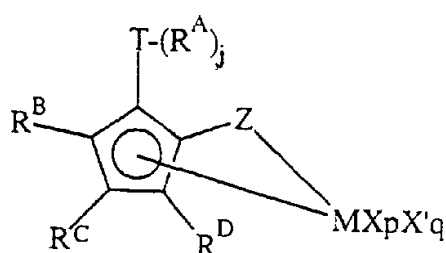
括环形离域 π 键配体；

X' 分别独立地为含至多 20 个原子的中性 Lewis 碱配位化合物；

当 X 是单阴离子的配体时, p 为 0、1 或 2, 且比 M 的氧化态少 2; 当 X 是二阴离子配体时, p 为 1; 和

q 为 0、1 或 2。

本发明中另一类优选的金属配合物具有下列的分子式：



其中：

M 是氧化态为 +2、+3 或 +4 的元素周期表中第 3 族至 13 族、铜系或铜系金属, 其与一个环戊二烯基配体以 π 键键合, 该环戊二烯基为环形离域 π -键配体, 其有五个取代基: $(R^A)_j-T$ ($j=0, 1$ 或 2); R^B ; R^C ; R^D 和 Z (其中 R^A 、 R^B 、 R^C 和 R^D 为 R 基);

当 j 为 1 或 2 时, T 是与 Cp 环和 R^A 共价键合的杂原子, 当 j 为 0 时, T 为 F , Cl , Br 或 I ; 当 j 为 1 时, T 为 O 或 S , 或 N 或 P , R^A 与 T 双键相连; 当 j 为 2 时, T 是 N 或 P ;

R^A 分别独立地为氢或含 1-80 个非氢原子的烃基、烃基硅烷基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基烃基、烃氨基、二(烃基)氨基、烃氧基, 每个 R^A 可被一个或多个分别独立地为含 1 至 20 个非原子的烃氧基、烃硅烷氧基、烃硅烷基氨基、二(烃硅烷基)氨基、烃氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)膦基、烃硫基、烃基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基或烃硅烷基烃基取代, 或被含 1 至 20 个非氢原子的非干扰基团取代; 每个 R^B 、 R^C 或 R^D 可被一个或多个含 1-20 个非氢原子的烃氧基、烃硅烷氧基、烃硅烷基

氨基、二(烃硅烷基)氨基、烃氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)膦基、烃硫基、烃基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基或烃硅烷基烃基取代,或被含 1-20 个非氢原子的非干扰基团取代;或可选择地,两个或多个 R^A 、 R^B 、 R^C 和 R^D 可互相以共价键相连形成每个 R 基含 1-80 个非氢原子的一个或多个稠环或环体系,所形成的一个或多个稠环或环体系可无取代基,或被含 1-20 个非氢原子的烃氧基、烃硅烷氧基、烃硅烷基氨基、二(烃硅烷基)氨基、烃氨基、二(烃基)氨基、二(烃基)膦基、烃硫基、烃基、卤代烃基、烃氧基取代烃基、烃氨基取代烃基、烃硅烷基或烃硅烷基烃基取代,或被含 1-20 个非氢原子的非干扰基团取代;

Z 为通过 σ 键同时与 Cp 和 M 键合的 2 价部分,包含硼或元素周期表中第 14 族的元素,还包含氮、磷、硫或氧;

X 是含至多 60 个原子的单阴离子或二阴离子的配体基团,但不包括环形离域 π 键配体;

X'分别独立地为含至多 20 个原子的中性 Lewis 碱配位化合物;

当 X 是单阴离子的配体时,p 为 0、1 或 2,且比 M 的氧化态少 2;当 X 是含二阴离子配体时,p 为 1;和

q 为 0、1 或 2。

受限构型的金属配合物及其制备方法在美国专利申请序号为 545,403(申请日:1990 年 7 月 3 日(EP-A-416,815))、547,718(申请日:1990 年 7 月 3 日(EP-A-468,651))、702,475(申请日:1991 年 5 月 20 日(EP-A-514428))、876,268(申请日:1992 年 5 月 1 日(EP-A-520,732))、8,003(申请日:1993 年 1 月 21 日(WO93/19104))和 U.S.-A-5,005,438、U.S.-A-5,057,475、U.S.-A-5,096,867、U.S.-A-5,064,802、U.S.-A-5,132,380 的专利,以及 WO95/00526 中有所报道。上述专利或相应的美国专利申请所报道的内容在此作为参考资料并入本文。

金属茂配合物组分可由单个金属茂配合物制成,或者,在可选择的实

施方案中,由两种或多种金属茂配合物制成,或者由至少一种金属茂配合物和至少一种非金属茂配合物制成。

其它催化剂,特别是含其它第 4 族金属的催化剂,对本领域普通技术人员来说自然是不言而喻的。

负载型烯烃聚合催化剂体系包括用于活化催化剂体系中金属茂配合物组分的活化剂。在本发明的优选实施方案中,活化剂组分包括助催化剂,尤其是活化助催化剂。

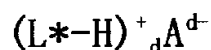
或者,在另一实施方案中,通过活化技术或方法使配合物具有催化活性。

适用的用于活化的助催化剂包括高聚或齐聚的铝氧烷,特别是甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷或二异丁基铝氧烷;强 Lewis 酸,如 C_{1-30} 烃取代第 13 族化合物,特别是三烷基铝或三烷基硼化合物及其卤化衍生物,其中每个烷基或卤化烷基含 1 至 10 个碳原子,尤其是三(五氟苯基)硼烷;形成非聚合、惰性、可兼容、非配位离子的化合物(包括在氧化状态下使用这些化合物)。适宜的活化技术是本体电解(详细解释见后)。如有需要,上述活化用助催化剂和活化技术也可一起使用。关于不同金属配合物的上述活化用助催化剂和活化技术在下列参考资料中已有叙述: EP-A-277,003; U. S. -A-5,153,157; U. S. -A-5,064,802; EP-A-468,651(等同于美国申请系列号为 07/547,718); EP-A-520,732(等同于美国申请系列号为 07/876,268);和 U. S. -A-5,350,723; 其中的报道内容在此处作为参考资料。

本发明的一个实施方案中,适宜作为助催化剂使用的形成非聚合、惰性、可兼容、非配位的化合物包括一个能够提供质子的布朗斯台德酸型阳离子和一个兼容性的非配位阴离子 A^- 。优选的阴离子含有包含带电荷的金属或准金属核的单一配合物,该阴离子能平衡在两个组分(带电荷核和阴离子)结合时形成的催化活性部分(金属阳离子)。而且,这里所指的阴离子可由烯烃、二烯烃或炔烃类不饱和化合物或其它中性 Lewis 碱如醚或氰代替。适宜的金属包括铝、金和铂,但并不局限于这几种金属。适宜的准金属包括硼、磷和硅,但也不局限于这几种元素。

含有包括单个金属或准金属原子的配合物型阴离子的化合物不仅众所周知,而且种类繁多,尤其是阴离子部分含单个硼原子的这类化合物,可得到其工业品。

优选地, 这样的助催化剂可以下列分子式表示:



其中:

L^* 是中性 Lewis 碱;

$(L^*-H)^+$ 是布朗斯台德 (Bronsted) 酸;

A^{d-} 是一个电荷数为 d 的非配位、可兼容的阴离子, 其中 d 是 1 至 3 的整数;

更优选地, d 为 1, 即 A^{d-} 是 A^- ;

非常优选地, A^- 对应的分子式为 $[BQ_4]^-$, 其中:

B 是 +3 价的硼;

Q 分别独立选自氢阴离子、二烷基氨基、卤素阴离子、烷氧基、芳氧基、烃基、卤碳基和卤代烃基, 这里所说的 Q 含至多 20 个碳原子, 但 Q 是卤阴离子的情况必须不多于一。

在更加优选的实施方案中, Q 为氟代 C_{1-20} 烃基, 更优选地, Q 为氟代芳基, 特别是五氟苯基。

作为本发明活化助催化剂使用, 包括可提供质子的阳离子的化合物例子为, 但不局限于三取代铵盐, 例如:

四苯硼酸三甲基铵, 四苯硼酸甲基二辛基铵, 四苯硼酸三乙铵,

四苯硼酸三丙铵, 四苯硼酸三(正丁基)铵, 四苯硼酸甲基十四烷基十八烷基铵,

四苯硼酸 N,N -二甲基苯铵, 四苯硼酸 N,N -二乙基苯铵,

四苯硼酸 N,N -二甲基(2, 4, 6-三甲基苯铵), 四(五氟苯基)硼酸三甲基铵,

四(五氟苯基)硼酸三乙基铵, 四(五氟苯基)硼酸三丙基铵,

四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵, 四(五氟苯基)硼酸三(仲丁基)

铵,

四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵, 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯铵,

四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基(2,4,6-三甲基苯铵),

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲基铵, 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵,

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙基铵,

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵,

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基叔丁基铵,

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵,

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯铵,

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)。

二烷基铵如:

四(五氟苯基)硼酸二异丙基铵和四(五氟苯基)硼酸二环己基铵。

三取代磷盐如:

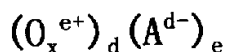
四(五氟苯基)硼酸三苯基磷, 四(五氟苯基)硼酸三(邻甲苯基)磷, 四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲苯基)磷。

优选长链烷基单取代和二取代铵配合物的四(五氟苯基)硼酸盐, 特别是 C_{14-20} 烷基铵配合物, 尤其是四(五氟苯基)硼酸甲基二(十八烷基)铵和四(五氟苯基)硼酸甲基二(十四烷基)铵。

特别优选的活化助催化剂为三(五氟苯基)硼烷, 四(五氟苯基)硼酸 $N-R_3$, $N-R_4$ 苯铵, (R_3 和 R_4 分别独立为含 1-8 个碳原子的取代或非取代饱和烃基), $(R_1R_2NHCH_3)^+(C_6H_4OH)B(C_6F_5)_3^-$ 或 $(R_1R_2NHCH_3)^+(C_6H_4OH)B(C_6F_5)_4^-$ (R_1 和 R_2 分别独立为含 12-30 个碳原子的取代或未取代饱和烃基)。

另一适宜的包括阳离子氧化剂和非配位、兼容性阴离子组成的形

成离子的活化助催化剂具有下列分子式：



其中：

O_x^{e+} 是一个电荷为 e^+ 的阳离子氧化剂；

e 是 1 至 3 的一个整数；和

A^{d-} 和 d 如前定义。

阳离子氧化剂的例子包括：二茂铁阳离子 (ferrocenium)、烃取代二茂铁阳离子、 Ag^+ 或 Pb^{+2} 。优选的 A^{d-} 实例为以上所定义的与含活化助催化剂的布朗斯台德酸有关的阴离子，特别是四(五氟苯基)硼酸根。

另一适宜的包含碳正离子或硅正离子和非配位、兼容性阴离子的形成离子的活化助催化剂具有下列分子式：



其中：

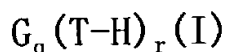
$\odot^+$ 为 C1-20 碳正离子或硅正离子；

A^- 如前定义；

优选的碳正离子为三苯甲游基离子，即三苯基碳正离子。优选的硅正离子为三苯基硅离子。

适于本发明使用的离子化合物 (a) 及其制备方法在美国专利申请 08/610,647 (申请日：1996 年 3 月 4 日) (对应于 WO-96/28480) 中有所叙述，在此作为参考资料并入并文。离子化合物中阴离子 a. 2) 所使用的术语“至少一个包括活性氢原子的取代基”在本申请中是指包括与氧、硫、氮或磷原子键合的氢原子的取代基。

在阴离子 a. 2) 中，优选的至少一个包括活性氢原子的取代基具有下列分子式：



其中：

G 是多价烃基， $(T-H)$ 中， T 包括 O、S、NR 或 PR，O、S、N 或 P 原子与氢原子 H 键合；其中的 R 为烃基、三烃硅烷基、三烃锗烷基或氢；H

为氢；q 为 0 或 1，优选为 1；r 为 1 至 3 之间的一个整数，优选为 1。多价烃基 G 的价态为 r+1，其中 1 价与元素周期表中的第 5 至 15 族的金属或准金属结合，其余 r 价与 r 个 (T-H) 结合，优选 G 的例子为二或三价烃基如亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、或亚烷芳基，所含碳原子数为 1-20 个，更优选为 2-12 个。适宜二价烃基 G 的例子包括亚苯基、二亚苯基、亚萘基、亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、苯基亚甲基 (-C₆H₄-CH₂-)。多价烃基 G 可进一步被不对本发明产生负影响的基团取代。这样的非干扰取代基的优选例子为烷基、芳基、烷基或芳基取代的硅烷基和锗烷基，以及氟取代基。

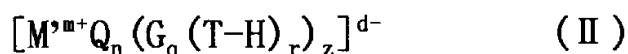
上述分子式中的 (T-H) 基团可以是 -OH、-SH、-NRH 或 -PRH 基，优选的 R 基为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，所含碳原子数为 1-18 个，更优选为 1-12 个碳原子。或取而代之地，(T-H) 基团由作为较大功能性部分如 C(O)-OH、C(S)-OH、C(S)-SH、C(O)-SH、C(O)-NRH、C(S)-NRH、C(O)-PRH 和 C(S)-PRH 一部分的 -OH、-SH、-NRH 或 -PRH 基，最优选地，(T-H) 基团为羟基 -OH 或氨基 -NRH。

非常优选的阴离子 a. 2) 中的取代基 G_q(T-H) 包括羟基和氨基取代的芳基、芳烷基、烷芳基或烷基，最优选的为羟苯基，特别是 3-和 4-羟苯基，以及 2,4-二羟苯基、羟甲苯基、羟苄基 (羟甲基苯基)、羟联苯基、羟萘基、羟环己基、羟甲基和羟丙基，及其相应的氨基取代、特别是 -NRH 取代的基团，其中 R 为含 1-10 个碳原子烷基或芳基如甲基、乙基、丙基、异丙基、正、异或叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、萘基和联苯基。

阴离子 a. 2) 可进一步包含一个或一组第 5-15 族元素，但优选含带电荷的金属或准金属核的单一配合物。优选的阴离子 a. 2) 是那些含带电荷的金属或准金属核的单一配合物的阴离子，金属或准金属核带有至少一个含活性氢的取代基。适宜离子化合物 (a) 中阴离子的金属包括但不限于铝、金、铂等。适宜的准金属包括但不限于元素周期表中第 13, 14 和 15 族元素，优选硼、磷和硅。优选含单个硼原子和一个或多个含活性氢的取代基的配合物型阴离子的离子化合物。含单个第 5-

15 族元素的适宜阴离子的例子在 EP 0 277 003 中有所报道,但至少一个取代基由含活性氢的取代基取代,优选 $G_q(T-H)_r$ 。

优选地,阴离子 a. 2) 可以具有下列一般分子式 (II) 的单一配合物表示:



其中:

M' 为选自元素周期表中第 5-15 族的金属或准金属;

Q 分别独立地选自氢阴离子、二烷基氨基, 优选二烷基氨基、卤素阴离子、烃氧基, 优选烷氧基和芳氧基、烃基和取代烃基, 包括卤代烃基, 和烃基和卤烃基取代的有机准金属基。每个上述基团的烃基部分优选含 1-20 个碳原子, 但 Q 为卤素阴离子的情况不超过一;

G 为 $r+1$ 价态的多价烃基, 优选二价烃基, 其与 M' 和 r 个 $(T-H)$ 基团键合;

$(T-H)$ 中, T 包括 O、S、NR 或 PR, O、S、N 或 P 原子与氢原子 H 键合, 其中的 R 为烃基、三烃硅烷基、三烃锗烷基或氢;

m 为 1 至 7 之间的一个整数, 优选 3;

n 为 0 至 7 之间的一个整数, 优选 3;

q 为整数 0 或 1, 优选 1;

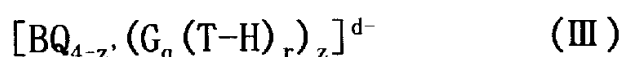
r 为 1 至 3 之间的一个整数, 优选 1;

z 为 1 至 8 之间的一个整数, 优选 1 或 2;

d 为 1 至 7 之间的一个整数, 优选 1;

$n+z-m=d$ 。

当 q 为 0 及不存在多价烃基 G 时, T 与 M' 相连。本发明尤其优选的含硼阴离子 a. 2) 的一般分子式为 (III):



其中:

B 为 +3 价硼;

z' 为 1 至 4 之间的一个整数, 优选 1 或 2, 最优选 1;

d 是 1;

Q、G、T、H、q 和 r 如分子式 (II) 中所定义, z' 优选 1 或 2, q 和 r 优选 1。

本发明所用离子化合物的阴离子 a. 2) 的示例 (但不局限于) 为含硼阴离子, 如:

三苯基(羟苯基)硼酸根, 三苯基(2, 4-二羟苯基)硼酸根,
三(对甲苯基)(羟苯基)硼酸根, 三(五氟苯基)(羟苯基)硼酸根,
三(2, 4-二甲苯基)(羟苯基)硼酸根, 三(3, 5-二甲苯基)(羟苯基)硼酸根,
三(3, 5-二-三氟甲基-苯基)(羟苯基)硼酸根,
三(五氟苯基)(2-羟乙基)硼酸根, 三(五氟苯基)(4-羟丁基)硼酸根,
三(五氟苯基)(4-羟环己基)硼酸根,
三(五氟苯基)(4-(4'-羟苯基)苯基)硼酸根,
三(五氟苯基)(6-羟-2-萘基)硼酸根, 等等。

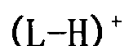
进一步优选的阴离子 a. 2) 是那些具有两个含活性氢的取代基的化合物, 例如:

二苯基二(羟苯基)硼酸根, 二苯基二(2, 4-二羟苯基)硼酸根,
二(对甲苯基)二(羟苯基)硼酸根, 二(五氟苯基)二(羟苯基)硼酸根,
二(3, 5-二甲苯基)二(羟苯基)硼酸根,
二(3, 5-二-三氟甲基苯基)二(羟苯基)硼酸根,
二(五氟苯基))二(2-羟苯基)硼酸根, 二(五氟苯基)二(4-羟基丁基)硼酸根,
二(五氟苯基)二(4-羟基环己基)硼酸根,
二(五氟苯基)二(4-(4'-羟苯基)苯基)硼酸根,
二(五氟苯基)二(6-羟基-2-萘基)硼酸根, 等等。

其它优选的阴离子是上述硼酸根中的羟基功能团被氨基 NHR 功能团替代的硼酸根, R 基优选为甲基、乙基或叔丁基。非常优选的阴离子 a. 2) 为三(五氟苯基)(4-羟苯基)硼酸根。

离子化合物中的阳离子部分 a. 1) 优选自布朗斯台德酸阳离子, 特别是胺正离子(铵)和磷正离子(鏷)或硫正离子(钷)、碳正离子、硅正离子、氧正离子(𪗇)和离子氧化剂。阳离子 a. 1) 和阴离子 a. 2) 的使用比例为保持离子化合物电中性。

布朗斯台德酸阳离子可以下列分子式表示:

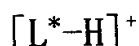


其中:

L 为中性 Lewis 碱, 优选含氮、磷、氧或硫的 Lewis 碱; $(L-H)^+$ 是布朗斯台德酸。

布朗斯台德酸阳离子的示例(但不局限于)为三烷基和优选的三烷基取代铵离子如三乙基铵离子、三丙基铵离子、三(正丁基)铵离子、三甲基铵离子、三(异丁基)铵离子和三(正辛基)铵离子。适宜的还有 N, N-二烷基苯铵离子如 N, N-二甲基苯铵离子、N, N-二乙基苯铵离子、N, N-2, 4, 6-三甲基苯铵离子、N, N-二甲基苯基铵离子等, 二烷基铵离子如二异丙基铵离子、二环己烷基铵离子等, 三芳基鏷离子如三苯基鏷离子、三甲苯基鏷离子、三(二甲苯基)鏷离子, 二甲基钷离子、二乙基钷离子和二苯基钷离子。

在非常优选的实施方案中, 布朗斯台德酸阳离子 a. 1) 可以下列分子式表示:



其中:

L^* 是具有至少一个相对长链烷基的含氮、氧、硫或磷的 Lewis 碱。优选的 L^* 基含一至三个 C_{10-40} 烷基, 总碳原子数为 12-100 个, 更优选两个 C_{10-40} 烷基和 21-90 个总碳原子数。明显地, 阳离子可由不同长度的烷基混合组成。例如, 适宜的阳离子为衍生于由两个 C_{14} 、 C_{16} 或 C_{18} 烷

基和一个甲基混合组成的商品长链胺的质子化胺盐。这样的胺可从 Witco 公司(商品名为 Kemamine™ T9701)及 Akzo-Nobel 公司(商品名为 Armeen™ M2HT)购买得到。这些优选的阳离子在美国专利申请 60/014284 (1996 年 3 月 27 日注册)中有所描述,在此作为参考资料。由阳离子 $[L^*-H]^+$ 构成的离子化合物 (a) 可以美国专利申请 08/610,647 (1996 年 3 月 4 日注册)中所报道的方法制备,将由 $[L-H]^+$ 构成的离子化合物和阴离子 a. 2) 与 $[L^*-H]^+$ 的盐进行离子交换反应。

非常优选的离子化合物 (a) 中阳离子 a. 1) 的示例(但不限于)为三取代铵盐,如:

癸基二甲基铵盐, 十二烷基二甲基铵盐, 十四烷基二甲基铵盐, 十六烷基二甲基铵盐, 十八烷基二甲基铵盐, 二十烷基二甲基铵盐,

甲基二癸基铵盐, 甲基二(十二烷基)铵盐, 甲基二(十四烷基)铵盐,

甲基二(十六烷基)铵盐, 甲基二(十八烷基)铵盐, 甲基二(二十烷基)铵盐,

三癸基铵盐, 三(十二烷基)铵盐, 三(十四烷基)铵盐, 三(十六烷基)铵盐,

三(十八烷基)铵盐, 三(二十烷基)铵盐, 癸基二正丁基铵盐, 十二烷基二正丁基铵盐, 十八烷基二正丁基铵盐, N,N-二(十二烷基)苯铵盐,

N-甲基-N-十二烷基苯铵盐, N,N-二(十八烷基)(2,4,6-三甲基苯铵盐),

环己烷基二(十二烷基)铵盐, 及甲基二(十二烷基)铵盐。

适宜的相似取代的铈或镧阳离子,如:

二癸基铈、正丁基十二烷基铈、三癸基镧、二(十八烷基)甲基镧和三(十四烷基)镧。

优选的离子化合物 (b) 是二(十八烷基)甲基铵的三(五氟苯基)(羟

苯基)硼酸盐、十八烷基二甲基铵的三(五氟苯基)(羟苯基)硼酸盐、二(十八烷基)(正丁基)铵的三(五氟苯基)(羟苯基)硼酸盐,也包括这些化合物的氨基(-NHR)类似物,其中羟苯基被氟苯基取代。

第二类适宜的阳离子的分子式为: C^+ , 这里 C^+ 为含至多 30 个非氢原子的稳定的碳正离子、硅正离子。适宜的阳离子的例子包括托品鎓、三苯甲游基、苯重氮。硅正离子盐已在参考资料 J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384 和 J. B. 等人, Organometallics, 1994, 13, 2430-2443 中有一般的叙述。优选的硅正离子是三乙基硅正离子、三甲基硅正离子及其醚取代的加合物。

另一类适宜的阳离子包括阳离子氧化剂, 分子式为:



其中, O_x^{e+} 是一种阳离子氧化剂, 电荷为 e^+ , e 为 1 至 3 的一个整数。

阳离子氧化剂的实例包括: 二茂铁离子、烃基取代二茂铁离子、 Ag^+ 和 Pb^{2+} 。

一般情况下, 可通过在 -100°C 至 300°C 的温度下和合适的溶剂中按任何次序结合催化剂组分, 或以上述的电化学方法产生活化催化剂, 随之以干法或湿法沉积和浸渍载体材料组分的方式制备催化剂体系。或者, 可以任何次序将金属茂配合物组分和活化剂组分分别沉积于载体材料组分, 分别除去溶剂和/或干燥。可在使用前通过结合相关组分分别制备活化催化剂。催化剂和助催化剂, 以及活化催化剂体系一般对湿度和氧均敏感, 应在惰性气氛下进行处理或转移。

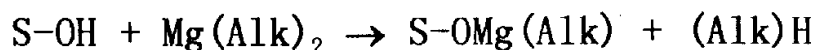
本发明催化剂体系由含载体材料组分的催化剂组分制成, 特别适合本催化剂体系载体材料组分的载体材料包括聚合物、无机氧化物、金属卤化物、预聚的聚合物, 或其混合物。优选的载体材料为无机氧化物, 包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝, 或这些载体的混合物。其它适宜的载体材料包括被 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 B_2O_3 、或其混合物改性的二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝, 或其混合物。在加热和/或减压的条件下, 将前述的金属配合物与载体接触, 可容易地制得适宜的负载

型催化剂体系。

本发明优选使用的载体包括多孔性二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐或这些材料的混合物。最优选的载体材料为二氧化硅。载体材料可为粒状、块状、片状或任何其它形状。适宜的材料包括但不限于二氧化硅和氧化铝，二氧化硅可从 Grace Davison (Division of W. R. Grace & Co.) (标号为 SD 3216.30, Davison Syloid™ 245, Davison 948 and Davison 952) 和 Degussa A (标号为 Aerosil™ 812) 得到，氧化铝可从 Akzo Chemicals Inc. (标号为 Ketzen™B 级) 得到。

对于适于本发明的载体，优选 BET 比表面积(由氮孔度计测定)为 10-约 1000m²/g, 优选约 100-600m²/g; 有利孔体积(由氮吸附测定)在 0.1 至 3cm³/g 之间, 优选约 0.2-2 cm³/g; 平均粒子大小并不重要, 但典型地为 0.5-500μm, 优选 1-100μm。

二氧化硅和氧化铝均含有少量功能性羟基, 在此作为载体使用时, 这些材料最好经热处理和/或化学处理, 降低其中的羟基含量。典型的热处理在 30-1000℃ 下, 空气或惰性气氛中, 或减压条件下进行, 处理时间 10 分钟至 50 小时。典型的化学处理包括与 Lewis 酸烷基化剂如三烷基铝化合物、三烷基氯化硅烷化合物、三烷基烷氧基硅烷化合物或类似的试剂接触。优选二氧化硅或氧化铝材料的表面羟基含量在每克固体载体含羟基 0.8mmol 以下, 更优选为 0.5mmol/g 以下。羟基含量可通过向固体载体淤浆中加入过量的二烷基镁, 以已知技术测定溶液中剩余二烷基镁量的方法测定。该方法基于反应:



其中: S 为固体载体; Alk 为 C₁₋₄ 烷基。

载体可以是非功能化(除上述讨论的羟基之外)的, 或是经硅烷或氯硅烷功能化试剂处理而接上功能团硅烷-(Si-R)= (R 为 C₁₋₁₀ 烷基)或氯硅烷-(Si-Cl)=而被功能化。适宜的功能化试剂是那些可与载体的表面羟基或基体中的硅或铝反应的化合物。适宜功能化试剂的例子包括苯基硅烷、二苯基硅烷、甲基苯基硅烷、二甲基硅烷、二乙基硅烷、氯代三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、二氯硅烷和二氯二甲基硅烷。形成

这些功能化二氧化硅或氧化铝化合物的方法已在美国专利 3,687,920 和 3,879,368 中有所报道,其报道内容在此作为参考资料并入本文。

载体也可用选自铝氧烷或分子式为 AlR_3 (其中 R 分别独立为氢化物或 R^1 , R^1 是 C_{1-4} 的烷基)的铝化合物的铝组分进行处理。优选的铝组分选自铝氧烷和三 (C_{1-4} 烷烃)铝化合物。最优选的铝组分为铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝及上述铝化合物的混合物。

铝氧烷为低聚或高聚含氧铝化合物,铝原子与氧原子交替排列形成链,铝带有取代基,优选烷基取代基。对于环形铝氧烷,其结构已被认同可用分子式 $(-Al(R^1)-O)_n$ 表示,对于线型化合物,可用分子式 $R^1_2Al-O(-Al(R^1)-O)_m-AlR^1_2$ 表示, R^1 为 C_{1-4} 烷基, m' 为 1-50 之间的一个整数,优选至少在 4 左右。铝氧烷为水与烷基铝化合物反应的典型产物,除烷基外,还可含卤素基团或烷氧基团。将几种不同的烷基铝化合物如三甲基铝和三异丁基铝与水反应,即得到所谓的改性或混合铝氧烷。优选的铝氧烷为甲基铝氧烷和以少量 C_{2-4} 烷基、特别是异丁基改性的甲基铝氧烷。铝氧烷中一般含有少量至大量的起始烷基铝化合物。

美国专利申请 US-A-4,542,119 中报道了将烷基铝化合物与含结晶水的无机盐接触,制备铝氧烷类化合物的特定技术。在特别优选的实施方案中,烷基铝化合物与可再生的含水物如水合氧化铝、二氧化硅或其它物质接触,这在 EP-A-338,044 中有所报道。因此,可按照已知技术,通过水合氧化铝或二氧化硅材料与三 (C_{1-10} 烷基)铝的反应将铝氧烷引入载体,所用的水合氧化铝或氧化硅材料也可以经过硅烷、硅氧烷、烃氧基硅烷或氯硅烷基功能化。在此将上述专利和论文中所报道的内容,及其相应等同的美国申请作为参考资料并入本文。

为使载体材料负载铝氧烷或三烷基铝的处理包括在载体与铝氧烷或三烷基铝化合物接触之前、之后或同时加入配合物或已活化催化剂。可选择地,也可在惰性气氛中和一定温度下将混合物加热一定时间,使铝氧烷、三烷基铝化合物、配合物或催化剂体系充分固定于载体。或可选择地,已经处理的含铝氧烷或三烷基铝化合物的载体组分可经甲苯或相似溶剂的一步或多步洗涤除去过量的铝氧烷、三烷基铝或任何其

它未能固定于载体的可溶性含铝化合物。

除将载体与铝氧烷接触外,也可在惰性稀释剂中,将三烷基铝化合物与未水解的二氧化硅或氧化铝或润湿的二氧化硅或氧化铝接触,原位产生铝氧烷。这一方法已在 EP-A-250,600、U. S. -A-4,912,075 和 U. S. -A-5,008,228 中有所报道,在此将其中的内容及其相应的美国申请作为参考资料并入本文。适宜的脂肪烃稀释剂包括戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、异壬烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷,以及两种或多种这些稀释剂的组合。适宜的芳烃稀释剂为苯、甲苯、二甲苯和其它烷基或卤素取代芳香化合物。最优选的稀释剂是芳香烃,特别是甲苯。按已报道的方法,以上述方式制备后,每克载体中残余羟基(OH)含量应降至 1.0meq 以下。

如有必要,本发明的助催化剂也可与每个烃基中含 1-10 个碳原子的三烷基铝化合物、低聚或高聚铝氧烷化合物、每个烃基或羟氧基中含 1-10 个碳原子的二烷基羟氧基铝化合物,或上述化合物的混合物结合使用。由于这些铝化合物的有利性质,可用其除去聚合物中的杂质如氧、水和醛。优选的铝化合物包括 C_{2-6} 三烷基铝化合物,尤其是烷基为乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、新戊基或异戊基,和甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷和二异丁基铝氧烷。铝化合物与金属配合物的摩尔比优选为 10,000:1 至 1:1000,更优选为 5000:1 至 1:100,最优选为 1:100 至 100:1。

在本发明的一个实施方案中,所制得的催化剂体系中铝氧烷的含量是非活化量。或者,所制得的催化剂体系基本不含铝氧烷。

所用催化剂与助催化剂的摩尔比为 1:1000 至 10:1,优选为 1:10 至 10:1,更优选为 1:5 至 1:1,最优选为 1:1.2 至 1:1。如有必要,本发明的活化助催化剂的混合物也可使用。

本发明的一个非常优选实施方案中,所制得的催化剂体系中活化剂组分优选含有助催化剂,活化剂与金属配合物组分的使用摩尔比在大约 0.3 至大约 5 之间,优选大约 0.5 至大约 2.5,更优选大约 1 至大约 2,甚至更加优选大约 1 至大约 1.5。

本发明的催化剂体系实现高效率的重要因素是催化剂的负载量,即以中心金属的摩尔量而计的相对于载体材料组分重量的金属配合物组分量。希望地,金属配合物组分的使用负载范围在每克载体组分上大约 $0.1\mu\text{mol}$ 至大约 $25\mu\text{mol}$ 之间,优选每克载体负载约 $0.3\mu\text{mol}$ 至约 $20\mu\text{mol}$,更优选每克载体负载约 $1\mu\text{mol}$ 至约 $20\mu\text{mol}$ 。

在多数聚合反应中,催化剂与可聚合化合物之间的摩尔比为 $10^{-12}:1$ 至 $10^{-1}:1$,更优选 $10^{-12}:1$ 至 $10^{-5}:1$ 。

分子量调节剂可与前述的助催化剂结合使用,这样的分子量调节剂的例子包括氢、三烷基铝化合物或其它已知的链转移剂。氢可存在于用于本发明聚合方法的聚合反应器中,氢与单体的摩尔比希望小于 0.05,更希望小于 0.02,优选为小于 0.01。

无论是气相、淤浆或任何其它聚合方法,本发明的负载催化剂均可被用于聚合可聚单体,包括烯键不饱和单体、炔属化合物、共轭或非共轭二烯、多烯及其混合物。优选的单体包括含碳原子数为 2 至 100,000 的烯烃如 α -烯烃,优选的碳原子数为 2 至 30,更优选为 2 至 8,以及两种或多种这样的 α -烯烃的组合。

特别适宜的 α -烯烃包括,例如,乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-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、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯和 C_{16-30} 的 α -烯烃及其组合,以及聚合中形成的以乙烯基为终端的低聚或高聚长链产物。 α -烯烃优选为乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和乙烯和/或丙烯与这样的一种或多种 α -烯烃的组合。其它优选的单体包括苯乙烯、卤代或烷基取代苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基环丁烯、乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、氯乙烯、1,4-己二烯、二环戊二烯、亚乙基降冰片烯和 1,7-辛二烯。也可使用上述单体的混合物。

与乙烯单体共聚的单体优选为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1,7-辛二烯、1,5-己二烯、1,4-戊二烯、1,9-癸二烯、亚乙基降冰片烯、苯乙烯或其混合物。对以丙烯为单体的聚合而言,优选的共聚单体与上相同,只是用

乙烯代替丙烯。

在连续溶液聚合反应和其它聚合反应如气相聚合反应中,长链大分子 α -链烯可能是在原位形成的以乙烯基为终端的高聚残余物。在合适的工艺条件下,这样的长链大分子单体可与乙烯和其它短链烯烃单体聚合形成聚合物产品,导致在终产品中出现少量长链分支。

一般而言,聚合过程可在已知的 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应条件下进行。如有必要,无论采用间歇或连续方式或其它工艺条件,可使用悬浮、溶液、淤浆、气相或高压方法。这样众所周知的聚合方法的例子在 WO 88/02009、美国专利 5,084,534;5,405,922;4,588,790;5,032,652;4,543,399;4,564,647;4,522,987(在此作为参考资料)和其它专利中已有报道。优选的聚合温度为 0-250℃。优选的聚合压力为 1-3000 个大气压。

在十分合意的实施方案中,本发明在单个反应器中进行,该反应器可有一个反应容器或产生的聚烯烃共聚物组成基本相同的两个或多个反应容器。因此,在该实施方案中,本发明的聚合方法不产生混合物,或即使所使用的反应容器多于一个,也不需要调和而产生组成同一的聚烯烃共聚物。或可选择地,催化剂体系可使用不止一种金属茂配合物,甚至非金属茂组分,以制备反应器共混物。

本发明中有利于高催化剂效率的一个重要方面,是希望催化剂的使用浓度介于约 0.01×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体至约 6×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体之间,更希望地,催化剂的浓度在约 0.01×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体至约 5.0×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体之间,优选 0.02×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体至约 3.0×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体,更优选 0.05×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体至约 3.0×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体,再更加优选 0.1×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体至约 3.0×10^{-6} 摩尔活性催化剂/摩尔单体。此处将活性催化剂定义为催化剂体系的金属茂配合物组分中金属茂配合物的中心金属。

将本发明的催化剂体系用于聚合过程,所产生的催化剂效率为每摩

所用的气相法可以,例如,采用典型的机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区。优选的方法为聚合反应在立式柱状反应器内通过流化气体的流动进行,此反应器含有载于多孔板流化栅之上的聚合物粒子流化床。

用于使床达到流化态的气体由将聚合的单体组成,此气体也可作为热交换介质将反应热由反应床移走。热气体一般经由平稳区(也称减速区)从反应器的上部排出,平稳区的直径宽于流化床,以使夹带在气流中的细粒子有机会沉降进入流化床。这也有利于利用旋风分离器除去热气体中的超细粒子。气体一般通过鼓风机或压缩机被循环至流化床,一个或多个热交换器除去气体中的聚合热。

除了利用冷循环气冷却外,冷却流化床的优选方法是向床中加入挥发性液体,产生蒸发冷却效果。在此情况下使用的挥发性液体为,例如,惰性的挥发性液体,如含约 3 至 8 个碳原子,优选 4 至 6 碳原子的饱和烃。在此情况下,单体或共聚单体本身是挥发性液体或能被压缩形成这样的液体,这一液体能适当地加入流化床中产生蒸发冷却效果。可以这种方式使用的烯烃单体的例子是含约 3 至 8 个碳原子,优选 3 至 6 个碳原子的烯烃。挥发性液体在热流化床中蒸发形成气体与流化气混合。如果挥发性液体是单体或共聚单体,它将在床上进行一定的聚合。被蒸发的液体作为热循环气的一部分从反应器排出,进入循环回路的压缩/热交换部分。循环气在热交换器中冷却,如果气体冷却的温度低于露点,液体将从气体中凝结,希望液体连续循环至流化床。也可以将凝结的液体作为夹带在循环气流中的液滴循环至流化床。这类方法在 EP89691、U.S. 4,543,399、WO 94/25495 和 U.S. 5,352,749 中已有描述,此处作为参考资料并入本文。一个特别优选的将液体循环至流化床的方法是将液体与循环气流分离,重新将液体直接加入床中,优选在床内生成细小液滴的方法。这类方法在 BP 化学公司的专利 WO 94/28032 已有描述,此处作为参考资料并入本文。

发生在气体流化床中的聚合反应被连续或半连续加入催化剂体系的催化剂组分或整个催化剂体系所催化。在一个十分合意的操作方法

中,在反应器外产生催化剂组分,此方法包括:

1) 将一种或多种金属茂配合物分别沉积在载体材料组分中的金属茂载体部分或共同沉积在同一金属茂载体上,形成一种或多种独立的负载型金属茂配合物组分;

2) 将一种或多种助催化剂分别沉积在载体材料组分中的助催化剂载体部分或共同沉积在同一助催化剂载体上,形成一种或多种独立的负载型助催化剂组分;

3) 在将催化剂体系引入反应器之前,先按任何次序将一种或多种 1) 中的金属茂组分和 2) 中的助催化剂组分混合形成催化剂体系;

4) 分别将一种或多种 1) 中的独立负载金属茂组分和 2) 中的独立负载助催化剂组分引入反应器中。

通过单体和一种或多种共聚单体在床中的流化催化剂颗粒、负载催化剂或预聚物上的催化共聚,聚合物直接在流化床上产生。以预形成的聚合物颗粒床(优选与目标聚烯烃相似的聚合物)启动聚合反应,在引入催化剂、单体和循环气流中所需要的任何其它气体如稀释气体、氢链转移剂或可以气相压缩方式压缩的惰性可压缩气体之前,以惰性气体或氮将床保持干燥状态。根据需要,可连续或非连续卸载所产生的聚合物。这种方法大规模用于高密聚乙烯(HDPE)、中密聚乙烯(MDPE)、线型低密聚乙烯(LLDPE)和聚丙烯的工业生产。

适于本发明的气相聚合方法优选连续法,连续将反应物充入反应器的反应区,连续将产物由反应器的反应区移走,借以在宏观上为反应器的反应区提供稳态环境。

气相方法流化床的典型操作温度高于 50℃,优选高于约 60℃和约 60℃至约 110℃之间,更优选高于约 70℃和约 70℃至 110℃之间,甚至更优选高于约 80℃。

聚合过程中所用的共聚单体与单体的典型摩尔比依产物所要求的密度而变,约为 0.5 或更少。希望地,在乙烯或丙烯作为单体与一种或多种 α -烯烃共聚单体共聚的聚合过程中,本发明所用的共聚单体与单体

的摩尔比低于 0.1, 优选低于 0.05, 更优选低于 0.01。

对于使用氢为链转移剂的多数聚合过程, 希望聚合反应器含氢, 氢与单体的摩尔比低于 0.05, 优选低于 0.02, 更优选低于 0.01。

当希望产生密度范围为约 0.85 至约 0.98 的聚合物时, 共聚单体与单体的摩尔比低于 0.1, 氢与单体的摩尔比低于 0.05, 产品在反应区温度为 70℃ 或更高的反应器内产生。

当希望产生密度范围为约 0.910 至约 0.925 的聚合物时, 共聚单体与单体的摩尔比低于 0.02, 氢与单体的摩尔比低于 0.02, 产品在反应区温度为 70℃ 或更高的反应器内产生。

当希望产生密度范围为约 0.91 至约 0.93 的聚合物时, 共聚单体与单体的摩尔比低于 0.2, 优选低于 0.05, 更优选低于 0.02, 甚至可低于 0.01。氢与单体的典型摩尔比低于 0.5, 优选低于 0.2, 更优选低于 0.05, 甚至更优选低于 0.02, 甚至可低于 0.01。

上述方法中的变量范围适于本发明的气相聚合方法, 可适用于本发明可采用的其它方法。

很多专利和专利申请描述了本发明可采用的气相法, 尤其是美国专利 4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; 5,556,238; 5,541,270; 5,608,019; 5,616,661; 和 EP 申请 659,773; 692,500; 780,404; 697,420; 628,343; 593,083; 676,421; 683,176; 699,212; 699,213; 721,798; 728,150; 728,151; 728,771; 728,772; 735,058; 和 PCT 申请 W094/29032; W094/25497; W094/25495; W094/28032; W095/13305; W094/26793; W095/07942; W097/25355; W093/11171; W095/13305 和 W095/13306, 所有这些专利在此作为参考资料并入本文。

本领域普通技术人员将会认识到, 本发明可在未具体报道的任何组分不存在的情况下实施, 下列实施例进一步对本发明进行了说明, 但并不局限于此。除非指明, 所有的份数和百分数均以重量为基础。

实验部分

下列聚合示例在 13 升的气相反应器中进行,该反应器有一个直径 4 英寸、长 30 英寸的流化区和与有锥形壁的过渡区相连的直径 8 英寸、长 10 英寸的减速区。典型的操作条件是 40 至 100℃ 的温度、250 至 350psia 的总压力和至多 8 小时的反应时间。乙烯、共聚单体、氢气和氮气进入反应器的底部,通过一个气体分布板。气体的流速是最小粒子流化速度的 2 至 8 倍[参考 Fluidization Engineering, 2nd Ed., D. Kunii and O. Levenspiel, 1991, Butterworth-Heinemann]。大多数悬浮固体在减速区脱出。反应气体从减速区的上部出来,通过除尘器除去细小粒子,然后通过气体增压泵。在整个反应过程中,聚合物可在反应器中积累。反应过程中,通过调整进入反应器单体的流量保持体系的总压力不变。打开位于流化区底部的阀门,聚合物从反应器流至回收管。保持回收管的压力低于反应器的压力。所报道的乙烯、共聚单体和氢气的压力指的是分压。

反应器的操作方式是半间歇式。催化剂的制备和向催化剂注射器中的填充在惰性气氛的手套箱里进行。将注射器从手套箱里取出并插入反应器的上部。将适量的乙烯、1-丁烯、氢气和氮气加入反应器中使总压力达 300psia。然后注入催化剂,通常允许聚合物形成的时间为 30 分钟。反应过程中,通过调整进入反应器的单体流量保持体系的总压力不变。30 分钟后,清空反应器,收集粉状聚合物。

使用几种不同的二氧化硅预处理过程。一种预处理过程为:首先在氮气保护下,将约 2 克二氧化硅在 200℃ 干燥数小时。将二氧化硅从干燥箱中取出,与相当于二氧化硅重量 3% 的蒸馏水混合。将含水二氧化硅振荡约 10 分钟,使水均匀分散,并使因加水而形成的团状物粉碎。然后将二氧化硅放入惰性气氛的手套箱中,在手套箱内的甲苯淤浆中,以一定量的 TEA(三乙基铝)处理,TEA 的用量使得 Al/H₂O 的摩尔比为 2/1。然后将二氧化硅过滤,用甲苯洗涤数次,除去可能在脱水步骤中产生的残余可溶性铝化合物。然后在减压条件下将载体干燥,形成自由流

动的粉末。

第二种预处理过程为：首先在氮气保护下，将约 5 克二氧化硅在 500℃ 干燥 4 小时。将二氧化硅从干燥箱中取出，放入惰性气氛的手套箱中，在手套箱内的甲苯淤浆中，以一定量的 TEA 处理，三乙基铝的用量使得 Al/OH 的摩尔比为 1/1。这相当于 TEA 与二氧化硅之比为 1.2 毫摩尔 TEA/克二氧化硅。然后将二氧化硅过滤，用甲苯洗涤数次，除去可能在脱水步骤产生的残余可溶性铝化合物。然后在减压条件下将载体干燥，形成自由流动的粉末。

典型负载型催化剂的制备过程为：首先制备 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\text{Me}_2)$ 甲苯溶液、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\text{s-反式-}\eta^4\text{-1,4-反式,反式-二苯基-1,3-丁二烯基})$ 甲苯溶液、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ 催化剂和硼烷 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 助催化剂的甲苯溶液。向二氧化硅中加入适量的甲苯（通常 100 至 300 微升），预润湿载体。再加入适量的金属茂催化剂，然后加入适量的助催化剂。在真空下从搅拌好的淤浆中除去溶剂，得到自由流动粉末状的催化剂。

实施例 1

催化剂/载体制备

在惰性氮气流中，将 2 克 Davison 948 型二氧化硅在 200℃ 加热 4 小时，将其从干燥箱中取出，与 60 毫克的蒸馏水（相当于二氧化硅重量的 3%）混合。将含水二氧化硅振荡约 10 分钟，使水均匀分散，并使因加水而形成的团状物粉碎。将二氧化硅移至惰性气氛的手套箱中，用 TEA 进行处理。将二氧化硅悬浮在一定量的无水甲苯中，然后缓慢加入 855 毫克 TEA，加入的 TEA 量使得水与 TEA 之比为 1/2。然后将二氧化硅用甲苯洗涤数次，除去可能在 TEA 处理步骤产生的残余可溶性铝化合物。

将一等分（480 微升）0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\text{Me}_2)$ （2.4 微摩尔）甲苯溶液与 0.005 克上述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合，该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分（480 微升）0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ （2.4 微摩尔）甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂，得到自由流动的粉末。

聚合

将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中,反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 79℃。将催化剂注入反应器时,无放热现象。30 分钟后得到 3.7 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

实施例 2

将一等分(960 微升)0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\text{Me}_2)$ (4.8 微摩尔)甲苯溶液与 0.01 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合,该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分(1920 微升)0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (9.6 微摩尔)甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中,反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 81℃。将催化剂注入反应器时,无放热现象。30 分钟后得到 3.7 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

实施例 3

将一等分(600 微升)0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\text{Me}_2)$ (3.0 微摩尔)甲苯溶液与 0.01 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅结合,该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分(1800 微升)0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (9.0 微摩尔)甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中,反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 77℃。将催化剂注入反应器时,温度升高 4℃。30 分钟后得到 6.3 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

实施例 4

将一等分(400 微升)0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\text{Me}_2)$ (2.0 微摩尔)甲苯溶液与 0.01 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合,该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然

后将一等分(1200 微升)0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (6.0 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 78℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。30 分钟后得到 2.4 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

实施例 5

将一等分(1000 微升)0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(Me_2)$ (5.0 微摩尔) 甲苯溶液与 0.05 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分(1250 微升)0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (6.25 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 82℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。30 分钟后得到 11.8 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

实施例 6

将一等分(600 微升)0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(Me_2)$ (3.0 微摩尔) 甲苯溶液与 0.05 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分(1800 微升)0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (9.0 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 80℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。30 分钟后得到 9.4 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

实施例 7

将一等分(600 微升)0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(Me_2)$ (3.0 微摩尔) 甲苯溶液与 0.10 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948

型二氧化硅混合,该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分(1800 微升)0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (9.0 微摩尔)甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中,反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 80℃。将催化剂注入反应器时,无放热现象。30 分钟后得到 35.2 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

实施例 8

将一等分(200 微升)0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(Me)_2$ (1.0 微摩尔)甲苯溶液与 0.10 克预处理过的 Crosfield ES70Y 型二氧化硅混合(与上述实施例中 Davison 948 型二氧化硅的预处理方法相同),该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分(200 微升)0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (1.0 微摩尔)甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中,反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 70℃。30 分钟后得到 14.1 克聚合物。这一试验的结果见表 2。

表 2. 含(Ti[IV])催化剂的示例

实施例	微摩尔 催化剂/ 克 二氧化硅	助催化剂/ 催化剂	摩尔 催化剂/ 摩尔 单体 $\times 10^6$	标准化的催化剂 效率 ¹
1	480	1.0	0.286	3,000,000
2	480	2.0	0.572	3,000,000
3	300	3.0	0.364	4,200,000
4	200	3.0	0.26	2,350,000
5	100	1.25	0.598	4,000,000
6	60	3.0	0.364	6,100,000
7	30	3.0	0.364	23,423,000
8	10	1.0	0.130	28,165,000

¹ 克聚合物/摩尔金属·小时

实施例 9

催化剂/载体制备

将 5 克 Davison 948 型二氧化硅在 150℃ 加热 16 小时, 将其从干燥箱中取出, 与 125 毫升甲苯混合。将 1.25 毫升 TEA 加入淤浆中。反应 15 分钟后, 将混合物过滤, 用约 50 毫升的甲苯洗涤, 然后在真空中干燥。加入 TEA 的量使得 TEA 与二氧化硅之比为 0.25 毫升/克二氧化硅。

将一等分 (400 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\text{s-反式-}\eta^4\text{-1,4-反式, 反式-二苯基-1,3-丁二烯基})$ (2.0 微摩尔) 甲苯溶液与 0.005 克上述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (1200 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (6.0 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。

聚合

将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 64℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。95 分钟后得到 9.9 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 10

将一等分 (1000 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (5.0 微摩尔) 甲苯溶液与 0.05 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅结合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (1250 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (6.25 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 82℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。30 分钟后得到 11.8 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 11

将一等分 (920 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-}$

C_5H_8) (4.6 微摩尔) 甲苯溶液与 0.1 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (1020 微升) 0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (5.1 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 80℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 4℃。30 分钟后得到 20.4 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 12

将一等分 (200 微升) 0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(\eta^4-C_5H_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液与 0.03 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (600 微升) 0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (3 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 79℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 2℃。30 分钟后得到 4.6 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 13

将一等分 (160 微升) 0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(\eta^4-C_5H_8)$ (0.8 微摩尔) 甲苯溶液与 0.035 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (180 微升) 0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (0.9 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 76℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。26 分钟后得到 11.7 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 14

将一等分 (400 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (2 微摩尔) 甲苯溶液与 0.1 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (1200 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (6 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 76℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 2℃。21 分钟后得到 27.7 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 15

将一等分 (120 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (0.6 微摩尔) 甲苯溶液与 0.05 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (140 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.7 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 71℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。30 分钟后得到 18.3 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 16

将一等分 (200 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液与 0.035 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (600 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (3 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 77℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 3℃。16.4 分钟后得到 48.8 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 17

将一等分 (160 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (0.8 微摩尔) 甲苯溶液与 0.1 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (180 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.9 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 78℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 8℃。30 分钟后得到 41.6 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 18

将一等分 (160 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (0.8 微摩尔) 甲苯溶液与 0.4 克实施例 1 所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (180 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.9 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 76℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 3℃。30 分钟后得到 29.4 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 19

催化剂/载体制备

在惰性的氮气流中, 将 5 克 Sylopol 948 型二氧化硅在 500℃ 加热 4 小时。将其移至惰性气氛的手套箱中, 然后在手套箱内用 TEA 进行处理。将二氧化硅悬浮在一定量的无水甲苯中, 然后缓慢加入 684 毫克 TEA。加入 TEA 的量相当于 TEA 与二氧化硅之比为 1.2 毫摩尔/克二氧化硅。用甲苯洗涤数次, 除去可溶性铝化合物。

将一等分 (200 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}((\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8))$ (1 微摩尔) 甲苯溶液与 0.10 克预处理过的 Sylopol 948 型二氧

化硅混合,该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分(200 微升)0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (1.0 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动的粉末。

聚合

将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中,反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个试验过程的温度为 72℃。将催化剂注入反应器时,无放热现象。30 分钟后得到 24.1 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

表 3. 含(Ti[II])催化剂的示例

实施例	微摩尔 催化剂/ 克 二氧化硅	助催化剂/ 催化剂	摩尔 催化剂/ 摩尔 单体 $\times 10^6$	标准化的催化剂 效率 ¹
9	400	3.0	0.26	3,100,000
10	100	1.25	0.598	4,700,000
11	46	1.1	0.572	8,622,000
12	33	3.0	0.130	23,136,000
13	23	1.1	0.104	33,670,000
14	20	3.0	0.20	40,332,000
15	12	1.1	0.078	64,138,000
16	10	3.0	0.130	178,200,000
17	8	1.1	0.104	107,000,000
18	2	1.1	0.104	75,155,000
19	10	1.0	0.130	48,100,000
20	10	1.0	0.130	50,000,000

¹ 克聚合物/摩尔金属·小时

实施例 20

将一等分(200 微升)0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(\eta^4-C_5H_8)$ (1微摩尔) 甲苯溶液与 0.1 克实施例 19 中所述预处理过的 Sylopol

948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (200 微升) 0.005M 的 $(C_{18}H_{37})_2(CH_3)NH(C_6F_5)_4$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 70℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 4℃。30 分钟后得到 25.0 克聚合物。这一试验的结果见表 3。

实施例 21

将一等分 (154 微升) 0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(\eta^4-C_5H_8)$ (0.8 微摩尔) 甲苯溶液与 0.1 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (176 微升) 0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (0.9 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。催化剂的组成为每克二氧化硅含 8.0 毫摩尔 Ti, 助催化剂与催化剂之比为 1.1。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 76℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 4℃。7 分钟后得到 25.5 克聚合物。这一试验的结果见表 4。

实施例 22

将一等分 (308 微升) 0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(\eta^4-C_5H_8)$ (1.5 微摩尔) 甲苯溶液与 0.2 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (352 微升) 0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (1.8 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。催化剂的组成为每克二氧化硅含 7.5 毫摩尔 Ti, 助催化剂与催化剂之比为 1.2。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 75℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 10℃。5 分钟后得到 37.9 克聚合物。这一试验的结果见表 4。

实施例 23

将一等分 (193 微升) 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1.0 微摩尔) 甲苯溶液与 0.1 克实施例 1 中所述预处理过的 Davison 948 型二氧化硅混合, 该二氧化硅已经约 200 微升的无水甲苯预湿润。然后将一等分 (578 微升) 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (3.0 微摩尔) 甲苯溶液加入淤浆化的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动的粉末。催化剂的组成为每克二氧化硅含 10 毫摩尔 Ti, 助催化剂与催化剂之比为 3。将上述催化剂加入半间歇式气相反应器中, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 77℃。将催化剂注入反应器时, 温度升高 4℃。4.4 分钟后得到 29.6 克聚合物。这一试验的结果见表 4。

表 4. 高效率催化剂体系

实施例	微摩尔 催化剂/ 克 二氧化硅	助催化剂/ 催化剂	摩尔 催化剂/ 摩尔 单体 $\times 10^6$	标准化的催化 剂效率 ¹
21	8.0	1.1	0.18	268, 240, 000
22	7.5	1.2	0.33	311, 350, 000
23	10	3	0.22	402, 360, 000

¹ 克聚合物/摩尔金属·小时

实施例 24-26 的催化剂制备

催化剂 EG4 的制备 将 17.0 克 Crosfield ES70 型二氧化硅 (经 500℃ 焙烧) 在 110 升己烷中淤浆化, 加入 25.8 升 0.989M 的 TEA 己烷溶液, 所得淤浆在 30℃ 搅拌 2 小时。允许二氧化硅沉降, 去除上层清液己烷。以己烷洗涤二氧化硅数次, 直至洗涤液中 Al 的浓度达 1 毫摩尔/升以下。然后在真空下将二氧化硅在 60℃ 干燥。

将 3 克上述以 TEA 预处理的 ES70 型二氧化硅在 15 毫升无水甲苯中淤浆化, 再加入 0.34 毫升重量百分数为 7.85 的三(五氟苯基)硼的甲苯溶液。将混合物充分振荡后, 以固体形式加入 0.025 克 s-反式 (η^4 -反式, 反式-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯基) 外消旋 [1, 2-乙烷二基双 (1-茚基)] 锆。25℃ 下真空除去溶剂, 得到流动性良好的红色粉末。

催化剂 EG6 的制备 将 20.0 克 Crosfield ES70 型二氧化硅(经 500℃ 焙烧)在 110 升己烷中淤浆化,加入 31.1 升 0.940M 的 TEA 己烷溶液,所得淤浆在 30℃ 搅拌 2 小时。允许二氧化硅沉降,去除上层清液己烷。以己烷洗涤二氧化硅数次,直至洗涤液中 Al 的浓度达 1 毫摩尔/升以下。然后在真空下将二氧化硅在 60℃ 干燥。

将 3 克上述以 TEA 预处理的 ES70 型二氧化硅在 15 毫升无水甲苯中淤浆化,再加入 0.69 毫升重量百分数为 7.85 的三(五氟苯基)硼的甲苯溶液。将混合物充分振荡后,以固体形式加入 0.051 克 s-反式(η^4 -反式,反式-1,4-二苯基-1,3-丁二烯基)外消旋[1,2-乙烷二基双(1-茚基)]锆。25℃ 下真空除去溶剂,得到流动性良好的红色粉末。

催化剂 PGD89 的制备 将 100 克 EG6 的制备中所述的以 TEA 预处理的 ES70 型二氧化硅在 350 毫升无水甲苯中淤浆化,再加入 11.30 毫升重量百分数为 7.85 的三(五氟苯基)硼的甲苯溶液。将混合物充分振荡后,以固体形式加入 0.845 克 s-反式(η^4 -反式,反式-1,4-二苯基-1,3-丁二烯基)外消旋[1,2-乙烷二基双(1-茚基)]锆。35℃ 下真空除去溶剂,得到流动性良好的粉红/红色粉末。

聚合试验

实施例 24

将 324 克 NaCl 加入体积为 2.5 升的带搅拌气相反应器中,该反应器已在氮气清扫下经 85℃ 预烘焙。将 0.944 克经 TEA 处理的二氧化硅加入反应器,搅拌 15 分钟。将反应器冷却至 70℃,乙烯压力加至 6.5bar(巴),然后加入 1-己烯。以高压氮气将 0.230 克催化剂 EG4 与 0.585 克经 TEA 处理的二氧化硅的混合物注入反应器。在剩余的试验过程中,温度、乙烯压力和 1-己烯含量保持不变。聚合总时间为 106 分钟,在试验过程中,1-己烷/乙烯的平均比例为 0.0087。将反应器放空、冷却,洗去盐后,得到 141 克聚合物,所得催化活性为 53.4 克/克催化剂·小时·巴。聚合物密度为 0.920 克/毫升, $M_{1.16}$ 为 3.16。粉末的堆积密度为 0.37 克/毫升。这一试验的结果见表 5。

实施例 25

将 297 克 NaCl 加入体积为 2.5 升的带搅拌气相反应器中,该反应器已在氮气清扫下经 85℃ 预烘焙。将 0.906 克经 TIBA(三异丁基铝)处理的二氧化硅加入反应器,搅拌 15 分钟。将反应器冷却至 70℃,乙烯压力加至 6.5bar(巴),然后加入 1-己烯。以高压氮气将 0.219 克催化剂 EG6 与 0.549 克经 TIBA 处理二氧化硅的混合物注入反应器。在剩余的试验过程中,温度、乙烯压力和 1-己烯含量保持不变。聚合总时间为 182 分钟,在试验过程中,1-己烯/乙烯的平均比例为 0.0085。将反应器放空、冷却,洗去盐后,得到 194 克聚合物,所得催化活性为 44.9 克/克催化剂·小时·巴。聚合物密度为 0.922 克/毫升,MI_{2.16} 为 2.3。粉末的堆积密度为 0.37 克/毫升。这一试验的结果见表 5。

实施例 26

将 281 克 NaCl 加入体积为 2.5 升的带搅拌气相反应器中,该反应器已在氮气清扫下经 85℃ 预烘焙。将 0.977 克经 TIBA 处理的二氧化硅加入反应器,搅拌 15 分钟。将反应器冷却至 70℃,乙烯压力加至 6.5bar(巴),然后加入 1-己烯。以高压氮气将 0.204 克催化剂 PGD89 与 0.646 克经 TIBA 处理二氧化硅的混合物注入反应器。在剩余的试验过程中,温度、乙烯压力和 1-己烯含量保持不变。聚合总时间为 88 分钟,在试验过程中,1-己烯/乙烯的平均比例为 0.0087。将反应器放空、冷却,洗去盐后,得到 90 克聚合物,所得催化活性为 46.3 克/克催化剂·小时·巴。聚合物密度为 0.915 克/毫升,MI_{2.16} 为 12.9。粉末的堆积密度为 0.39 克/毫升。这一试验的结果见表 5。

表 5. Zr 催化剂体系的示例

实施例	微摩尔 催化剂/ 克 二氧化硅	助催化剂/ 催化剂	摩尔 催化剂/ 摩尔 单体 × 10 ⁶	标准化的催化 剂效率 ¹
24	15.0	1.0	5.98	23,000,000
25	30.0	1.0	11.39	14,600,000
26	15.0	1.0	5.30	20,000,000

¹ 克聚合物/摩尔金属·小时

实施例 27-31

催化剂/载体制备

将约 50 克的 Crosfield 型 ES-70 二氧化硅在氮气流中 500℃ 下焙烧 4 小时, 将其冷却至 200℃ 后, 转移至 500 毫升的 Schlenk 烧瓶内, 然后将 Schlenk 烧瓶抽真空并转移至惰性气氛手套箱内, 在手套箱内以 TEA 处理二氧化硅。精确称量 20 克焙烧的二氧化硅, 将其加入 200 毫升 Schlenk 烧瓶内, 并加入足量的环己烷制成淤浆。以手摇动烧瓶, 同时将 30.8 毫升 1M 的 TEA 己烷溶液加入含淤浆二氧化硅的烧瓶内。加入 TEA 后, 使烧瓶静止(不搅拌)3 小时, 然后过滤, 以数升己烷洗涤, 室温下真空干燥, 得到 22.5 克经 TEA 处理的二氧化硅。

向五个 100 毫升的 Schlenk 烧瓶内精确称量 3 克已处理的二氧化硅, 并分别加入 15 毫升甲苯制成淤浆。将等分的 0.025M 的二苯基丁二烯亚乙基-双-茚基锆 (EBI-Zr-DPB) 甲苯溶液和 0.10M 的硼烷甲苯溶液加入每个烧瓶内, 在以手摇动烧瓶的同时, 室温下真空去除溶剂。每个催化剂配方中 EBI-Zr-DPB 和 FAB 的额定浓度(微摩尔/克)列于表 6。

表 6. Zr 催化剂体系的示例

实施例	微摩尔 EBI-Zr-DPB 催化剂/克 二氧化硅	助催化剂/ 催化剂	摩尔 催化剂/ 摩尔 单体 $\times 10^6$	标准化的催化 剂效率 ¹
27	15.0	1.0	2.28	18,300,000
28	15.0	2.0	2.28	27,200,000
29	22.5	1.0	3.42	21,600,000
30	30	0.5	4.56	13,600,000
31	30	1.0	4.56	11,200,000

¹ 克聚合物/摩尔金属·小时

聚合

在五个独立的实验中, 分别将 0.1 克上述催化剂加入带搅拌的干相

反应器内 (ADPR), 反应器内乙烯压力为 7.4 巴、氮气压力 1 巴、1-己烯压力 0.04 巴。在整个 90 分钟的聚合实验中, 平均温度为 70℃, 聚合结果示于表 6。

在实施例 32-45 中, 将能达到希望的金属茂负载量所需要的二氧化硅载体量两等分, 将催化剂负载于其中一份载体上, 而将适量的助催化剂载于另一份载体上。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起, 剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器, 注入反应器。

实施例 32

负载型催化剂的制备

惰性氮气气氛中, 将 2 克 Davison948 型二氧化硅在 500℃焙烧 4 小时, 将其转移至惰性气氛手套箱内, 然后以 TEA 处理。将二氧化硅悬浮于一定量无水甲苯内以后, 缓慢加入 2.4 毫摩尔 TEA, 加入的 TEA 量相当于羟基/TEA 之比为 1/1 (1.2 毫摩尔 TEA/克 二氧化硅)。将二氧化硅以甲苯洗涤数次, 去除任何残留的可溶性铝化合物。

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液, 加入 0.1 克已经上述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的 Davison 948 型二氧化硅中。减压除去溶剂, 得到自由流动粉末。

聚合

将上述催化剂加入半间歇式气相反应器内, 反应器中乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 70℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。30 分钟后得到 0.0 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 33

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动粉末。将 100 微升 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.5 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中

所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中, 除去溶剂, 得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起, 剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器, 注入半间歇式气相反应器, 反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 69℃。将催化剂注入反应器时, 无放热现象。30 分钟后得到 13.6 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 34

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动粉末。将 200 微升 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中, 除去溶剂, 得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起, 剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器, 注入半间歇式气相反应器, 反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。催化剂注入时的温度为 66℃。聚合初始的 5 分钟内温度升高 4℃, 其后保持 70℃ 不变。30 分钟后得到 22.2 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 35

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动粉末。将 200 微升 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中, 除去溶剂, 得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起, 剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器, 注入半间歇式气相反应器, 反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。催化

到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起,剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器,注入半间歇式气相反应器,反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。催化剂在 68℃ 注入,由于放热,注入后温度升高 2℃。聚合过程中温度保持 70℃ 不变。30 分钟后得到 8.8 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 39

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动粉末。将 50 微升 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.25 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中,除去溶剂,得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起,剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器,注入半间歇式气相反应器,反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。催化剂在 68℃ 注入,由于放热,注入后温度升高 1℃。聚合过程中温度维持在 69℃。30 分钟后得到 4.0 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 40

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动粉末。将 100 微升 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.5 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中,除去溶剂,得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起,剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器,注入半间歇式气相反应器,反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。催化剂在 68℃ 注入,由于放热,注入后温度升高 2℃。聚合过程的初始

10 分钟内温度升高至 74℃, 然后在余下的 20 分钟内下降至 69℃。30 分钟后得到 9.0 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 41

将 400 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (2 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动粉末。将 400 微升 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.05 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中, 除去溶剂, 得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起, 剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器, 注入半间歇式气相反应器, 反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。催化剂在 66℃ 注入, 在接下来的 11 分钟内温度升高至 74℃。11 分钟后得到 5.5 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 42

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂, 得到自由流动粉末。将 200 微升 0.005M 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中, 除去溶剂, 得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起, 剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器, 注入半间歇式气相反应器, 反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。催化剂在 70℃ 注入, 由于放热, 注入后温度升高 2℃, 聚合过程中温度保持 72℃ 不变。30 分钟后得到 11.1 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 43

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NCMe}_3)\text{-Ti}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无

水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动粉末。将 400 微升 0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (2 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中,除去溶剂,得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起,剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器,注入半间歇式气相反应器,反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 71℃。将催化剂注入反应器时,无放热现象。30 分钟后得到 10.5 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 44

将 200 微升 0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(\eta^4-C_5H_8)$ (1 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动粉末。将催化剂装入催化剂注射器,注入半间歇式气相反应器,反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程中温度保持 68℃ 不变。30 分钟后得到 0.0 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

实施例 45

将 400 微升 0.005M 的 $(\eta^5-C_5Me_4SiMe_2NCMe_3)-Ti(\eta^4-C_5H_8)$ (2 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中。除去溶剂,得到自由流动粉末。将 400 微升 0.005M 的 $B(C_6F_5)_3$ (2 微摩尔) 甲苯溶液加入 0.025 克经实施例 32 中所述预处理并经 200 微升无水甲苯预湿润的二氧化硅中,除去溶剂,得到自由流动粉末。将均为自由流动粉末的含催化剂二氧化硅和含助催化剂二氧化硅混合在一起,剧烈搅拌 5-10 秒。然后将混合物装入催化剂注射器,注入半间歇式气相反应器,反应器内乙烯压力为 240psi、1-丁烯压力为 5.4 psi、氢气压力为 1.3 psi、氮气压力为 53 psi。整个聚合过程的温度为 69℃。将催化剂注入反应器时,无放热现象。30 分钟后得到 18.3 克聚合物。这一试验的结果见表 7。

表 7. 分别负载的催化剂体系的示例

实施例	微摩尔 催化剂/ 克 二氧化硅	助催化剂/ 催化剂	摩尔 催化剂/ 摩尔 单体 $\times 10^6$	标准化的催化 剂效率 ¹
32	10	0	0.130	0
33	10	0.5	0.130	27,200,000
34	10	1.0	0.130	44,300,000
35	10	1.0	0.130	51,000,000
36	10	2.0	0.130	72,000,000
37	20	0	0.130	0
38	20	0.25	0.260	8,800,000
39	20	0.25	0.130	8,000,000
40	20	0.5	0.130	18,000,000
41	20	1.0	0.260	14,500,000
42	20	1.0	0.130	22,200,000
43	20	2.0	0.130	21,000,000
44	40	0	0.130	0
45	40	1.0	0.260	18,300,000

¹ 克聚合物 44/摩尔金属·小时