

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F110/02
C08F 4/642



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97105424.X

[43]公开日 1998年2月18日

[11] 公开号 CN 1173506A

分案原申请号 96108011.6

[22]申请日 96.3.28

[30]优先权

[32]95.3.29 [33]US[31]412,964

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 W·T·赖希勒 F·J·卡罗尔

G·T·怀特克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

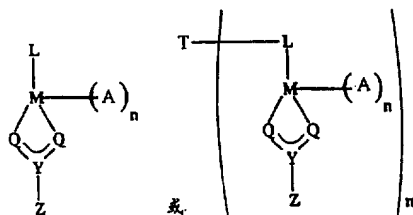
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 37 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备聚烯烃的方法

[57]摘要

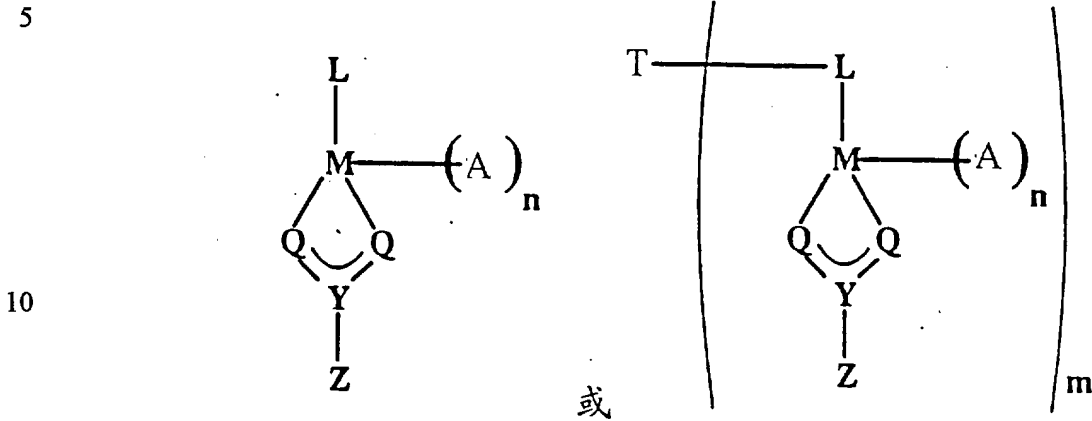
本发明提出用包括下式催化剂前体和选自含-(Al(C₁₋₁₂烷基或芳基)O)-重复单元的支化或环状低聚(氧化烷基铝)或硼酸盐的助催化剂的体系制备聚烯烃的方法,式中M是过渡金属,L是与Mπ-键结合的配位体,Q选自-O-、-NR-、-CR₂-和-S-;Y为C或S;Z选自-OR-、-NR₂、-CR₃、-SR-、-SiR₃、-PR₂和-H;n=1或2,同时A分别是二或一价阴离子基团;R选自含碳、硅、氮、氧和/或磷的基团且可与L相连,B选自C₁₋₁₀亚烷基或亚芳基、锆、硅和烷基膦及m为1-7。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、制备聚烯烃的方法，其特征在于使用包括催化剂前体及助催化剂的催化剂体系，其中所述的催化剂前体如下式：



其中：

M 是 Zr 或 Hf；

15 L 是取代或未取代的环戊二烯基配位体；

Q 可以是相同或不同的、独立选自 -O-、-NR-、-CR₂-和 -S ；

Y 可为 C 或 S；

Z 是选自 -OR、-NR₂、-CR₃、-SR、-SiR₃、-PR₂ 和 -H 但须 Q 是 -NR-，则 Z 选自由 -OR、-NR₂、-SR、-SiR₃、-PR₂ 和 H；

20 n 是 1 或 2；

A 是一价阴离子基团，但 n 须为 2，或 A 是二价阴离子基团，但 n 须为 1；

R 可为相同或不同的且可独立地为含碳、硅、氮、氧和/或磷的基团，且一个或多个 R 基团可任意同 L 取代基相连；

25 T 是桥连基团，选自含 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳基、锆、硅和烷基磷；和

m 为 1-7 的数；

所述的助催化剂选自：

30 (a) 为含通式 - (Al (R) O) - 重复单元的支化或环状低聚物聚 (氧化烷基铝)，其中的 R 约为含约 1-12 个碳原子的烷基或芳基如取代或未取代的苯基或萘基；



(b) 为硼酸盐。

2、权利要求1的方法，其中的助催化剂是支化或环状低物聚(氧化烷基铝)。

3、权利要求1的方法，其中的助催化剂是铝噁烷。

5 4、权利要求1的方法，其中的催化剂前体是用胺预活化的。

5、权利要求1的方法，其中胺的加入量为 0.1-10 mole 胺/mole 过渡金属。

6、根据权利要求1的方法生产的聚烯烃组合物。

7、根据权利要求1的方法生产的聚乙烯组合物。

10

15

说明书

制备聚烯烃的方法

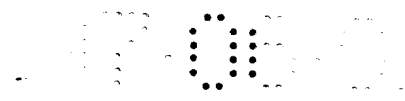
5 本发明涉及一种制备聚烯烃的方法，其中采用一类新型的适用于生产聚烯烃，例如聚乙烯、聚丙烯和与其它 α -烯烃的共聚物的催化剂。具体讲，本发明涉及到过渡金属、取代或未取代的 π -键结合的配位体和杂烯丙基部分的配合物在制备聚烯烃的过程中的应用。

业已开发了许多催化剂提供了具有某种性能的聚烯烃。这些催化剂中，有一类催化剂为含同从元素周期表 IIIB 族至 VIII 族或镧系元素中的金属原子相连的两个 π -键结合的部分的金属茂、有机金属配位化合物。具报道，由于这些催化剂以极高的聚合速率生产均匀聚合物，从而使人们能接近所欲得到所需性质的最终聚合物，所以这些催化剂极适用制备聚烯烃。

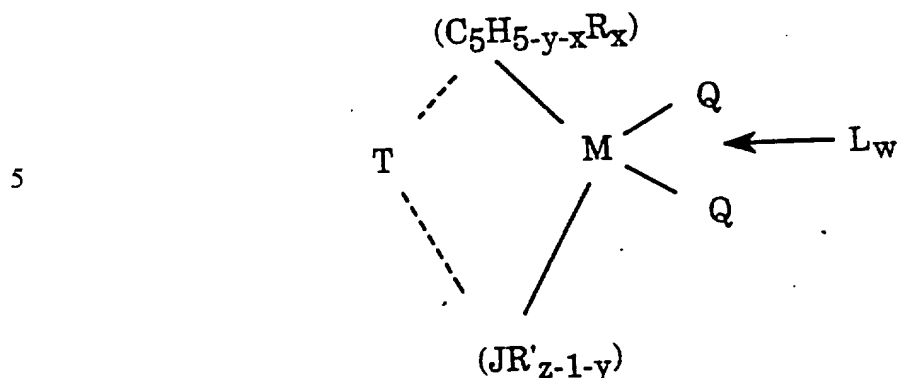
15 业已发现了一类新的烯烃聚合催化剂，当这类催化剂与诸如铝噁烷之类助催化剂结合时，形成具有很好聚合活性和产率的、易于制备、价廉且具有优异加工性能的催化剂组合物。这类催化剂是过渡金属、取代或未取代的 π -键结合的配位体和杂烯丙基部分的配合物。

过渡金属和环戊二烯类配位体的具有各种其他官能度的配合物是众所周知的。例如，US5, 279, 999 就涉及了一类通过接触式为
20 (Cp) $p\text{MeX}_{4-p}$ 的 IVB 族金属化合物制得的催化剂组合物，其中：每个 Cp 是取代的环戊二烯基；Me 是 IVB 族金属；每个 X 为烷基、烷氧基或芳氧基、烷酰胺基或芳酰胺基、氢，或卤素；和 P 为 1-4 的数。

25 US5, 194, 532 介绍了由式 $\text{LTi}(\text{NR}_2)_3$ 表示的另一催化剂，式中：L 是选自茛基、 C_{1-4} 烷基取代的茛基、和 $-\text{OSiR}_3$ 取代的茛基的 π -键结合的配位体；R 为 C_{1-4} 烷基。



US5, 227, 440 涉及含有下式的 IVB 族过渡金属组分的载体催化剂:



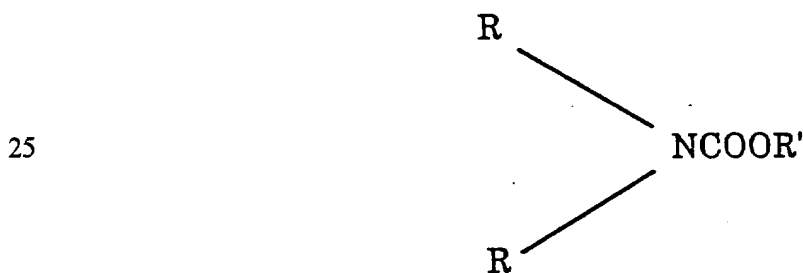
10 式中: M 为 Zr、Hf、或最高形式氧化态的 Ti; $(C_5H_{5-y-x}R_x)$ 含高达 5 个取代基 R 的环戊二烯基环 (或稠合芳环体系); (JR'_{z-1-y}) 是杂原子配位体, 其中 J 是具有配位数 3 的 VA 族元素或具有配位数 2 的 VIA 族元素; 每个 R' 是 $C_1 - C_{20}$ 的烷基、取代烷基或含路易斯酸或碱官能度的任何其他基团; 每个 Q 是任何一价阴离子配位体; T 是含 IVA 族或 VA 族元素的共价桥连基团; L 是中性路易斯碱。

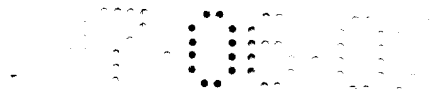
15

EP 0 595 390A1 公开了含 IVB 族元素的双 (环戊二烯基) 双 (酰胺) 衍生物的催化剂体系。

Hughes 等人在 Organometallics (第 12 卷, 第 5 期, 1936 页 1993 年) 中公开了各种环戊二烯基-酰胺-IV 金属配合物和其合成物。

20 US3, 542, 693 涉及乙烯与其他不饱和烃共聚反应用的催化剂体系, 该催化剂体系由通过于惰性溶剂中, 钒盐、烷基铝二卤化物和具有下式的 N,N 二取代氨基甲酸酯进行混合得到的产物组成:





式中 R 和 R' 为除芳族基团衍生的基团之外的不含不饱和基团的烃基。

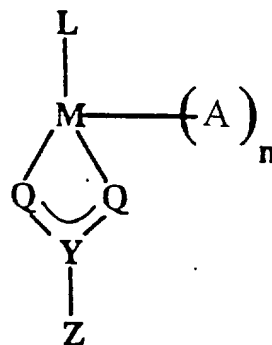
EP0 520 811 A2 和 US5,331,071 涉及含金属醇盐配合物催化剂体系。EP0 520 811 A2 公开了包含式为 $M^1 (OR^1)_p R^2_q X^1_{4-p-q}$ 的第一化合物和第二化合物组成的催化剂成分，其中： M^1 是 Ti、Zr 或 Hf， R^1 和 R^2 均是 1-24 个碳原子的烃部分，和 X^1 是卤素；第二化合物是有二个或多个共轭双键的有机环化合物。US5,331,071 涉及由式 $Me^1 R^1_n X^1_{4-n}$ 的化合物、式 $Me^2 R^2_m X^2_{z-m}$ 的化合物、具有二个或多个共轭双键的有机环化合物和载体物质反应得到的催化剂成分。 Me^1 是 Zr、Ti 或 Hf， R^1 是 C_1-C_{24} 的烃， X^1 是卤素。 Me^2 是 I-III 族的元素， R^2 是 C_1-C_{24} 的烃， X^2 是 C_1-C_{12} 的烷氧基或卤素原子。

然而，上述没有一篇文献教导或建议包括 IVB 族过渡金属、取代或未取代 π -键结合的配位体和杂烯丙基部分的配位化合物或将这种配位化合物用作烯烃聚合的催化剂。

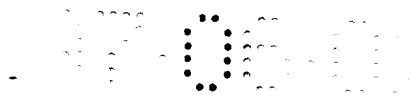
因此，本发明目的是提出一种制备聚烯烃的方法，其中采用了本发明提出的新的催化剂组合物。

具体地讲，本发明提供了生产聚烯烃的方法以及用此方法生产的聚烯烃，该方法包括于聚合条件下，使烯烃或其混合物与包括一种上述催化剂前体和活性助催化剂的催化剂组合物接触。

本发明为此提供一种新的生产聚烯烃的催化剂类型。该催化剂是将下述 I 式或 II 式的催化剂前体与诸如 MAO 或 MMAO 之类助催化剂反应制得的。



式 I



I 式中:

M 是过渡金属, 优选 Zr 或 Hf;

L 是取代或未取代的同 M 配位的 π -键结合的配位体, 优选是环戊二烯基型配位体;

5 Q 可以相同或不同的、可各自选自 -O-、-NR-、-CR₂-和-S;

Y 为 C 或 S;

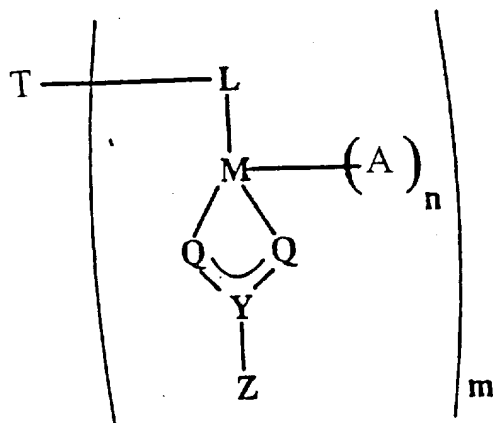
Z 是选自 -OR、-NR₂、-CR₃、-SR、-SiR₃、-PR₂ 或-H, 但当 Q 是 -NR-, 则 Z 是选自 -OR、-NR₂、-SR、-SiR₃、-PR₂ 和-H;

n 是 1 或 2;

10 A 是一价阴离子基团, 但 n 须为 2, 或 A 是二价阴离子基团, 但 n 须为 1; 和

R 可为相同或不同的且可独立地为含碳、硅、氮、氧和/或磷的基团, 此处的一个或多个 R 基可同 L 取代基相连, R 优选含 1-20 个碳原子的烃基, 最优选是烷基、环烷基或芳基,

15



20

II 式中:

式 II

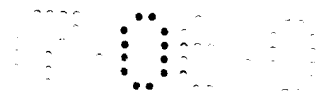
M 是过渡金属, 优选 Zr 或 Hf;

25 L 是取代或未取代的同 M 配位的 π -键结合的配位体, 优选是环戊二烯基型配位体;

Q 可为相同或不同的、是各自选自 -O-、-NR-、-CR₂-和-S 一基团;

Y 可为 C 或 S;

Z 是选自 -OR、-NR₂、-CR₃、-SR、-SiR₃、-PR₂ 或-H, 但当 Q



是-NR-, 则 Z 选自-OR、-NR₂、-SR、-SiR₃、-PR₂和-H;

n 是 1 或 2;

A 是一价阴离子基团, 但 n 须为 2, 或 A 是二价阴离子基团, 但 n 须为 1; 和

5 R 可为相同或不同的且可独立地为含碳、硅、氮、氧和/或磷的基团, 此处的一个或多个 R 基可同 L 取代基相连, R 基优选含 1-20 个碳原子的烃基, 最优选是烷基、环烷基或芳基;

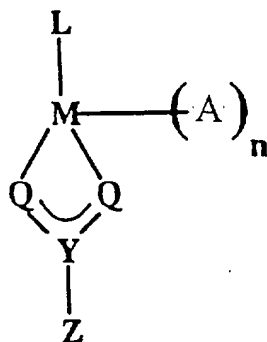
T 是从含 1-10 个碳原子的任意被取代的亚烷基或亚芳基同碳原子或杂原子、锗、硅氧烷和烷基磷相连的桥连基团; 和

10 m 为 1-7 的数, 优选 2-6 的数, 最优选 2 或 3。

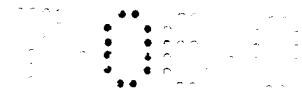
本发明还涉及生产聚烯烃的包括一种上述催化剂前体和活性助催化剂的催化剂组合物。

15 本发明提供了过渡金属、取代或未取代的 π-键结合的配位体和杂烯丙基部分的配合物, 此配合物用作生产聚烯烃用催化剂的催化剂前体。用此催化剂生产的聚烯烃包括: 由乙烯和含 3 至约 12 个碳原子的高级 α-烯烃, 如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯制得的密度约 0.86-0.97 的均聚物、共聚物和三元共聚物; 聚丙烯; 乙烯/丙烯橡胶 (EPR's); 乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物 (EPDM's); 等, 但并不局限于这些聚合物。

20 该催化剂是将下述 I 式或 II 式的催化剂前体同诸如 MAO 或 MMAO 之类助催化剂反应制得的。



式 I



I 式中:

M 是过渡金属, 优选 Zr 或 Hf;

L 是取代或未取代的同 M 配位的 π -键结合的配位体, 优选为取代的环戊二烯基型配位体;

5 Q 可为相同或不同的、可是自选自 -O-、-NR-、-CR₂-和-S ;

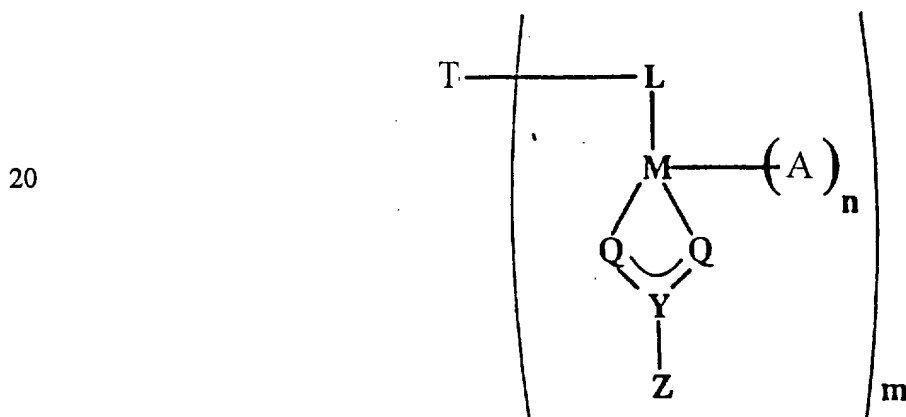
Y 可为 C 或 S, 优选为碳;

Z 是选自 -OR、-NR₂、-CR₃、-SR、-SiR₃、-PR₂ 或-H, 但需 Q 是-NR-, 则 Z 选自 -OR、-NR₂、-SR、-SiR₃、-PR₂ 和-H, Z 优选选自 -OR、-CR₃ 和-NR₂;

10 n 是 1 或 2;

A 是一价阴离子基团, 但 n 须为 2, 或 A 是二价阴离子基团, 但 n 须为 1, A 优选是氨基甲酸酯、羧酸酯或由 Q、Y 和 Z 结合所述的其它杂烯丙基部分; 和

15 R 可为相同或不同的且可独立地为含碳、硅、氮、氧和/或磷的基团, 此处的一个或多个 R 基可同 L 取代基相连, R 基优选含 1-20 个碳原子的烃基, 最优选是烷基、环烷基或芳基, 优选或最优选的一个或多个 R 可同 L 取代基相连。

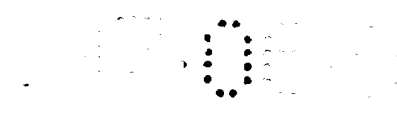


式 II

25 II 式中:

M 是过渡金属, 优选 Zr 或 Hf;

L 是取代或未取代的同 M 配位的 π -键结合的配位体, 优选是取代的环戊二烯基型配位体;



Q 可为相同或不同的、是独立自选自-O-、-NR-、-CR₂-和-S，优选是氧；

Y 可为 C 或 S，优选是碳；

5 Z 是选自-OR、-NR₂、-CR₃、-SR、-SiR₃、-PR₂或-H，但如 Q 是-NR-，则 Z 选自-OR、-NR₂、-SR、-SiR₃、-PR₂和-H，Z 优选选自-OR、-CR₃和-NR₂；

n 是 1 或 2；

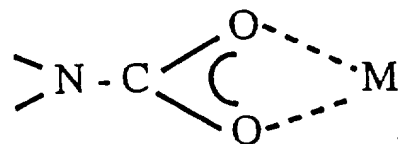
10 A 是一价阴离子基团，但 n 须为 2，或 A 是二价阴离子基团，但 n 须为 1，A 优选是氨基甲酸酯、羧酸酯或由 Q、Y 和 Z 结合所述的其它杂烯丙基部分；和

R 可为相同或不同的且独立地为含碳、硅、氮、氧和/或磷的基团，这时的一个或多个 R 基可同 L 取代基相连，R 基优选含 1-20 个碳原子的烃基，最优选为烷基、环烷基或芳基，优选或最优选的一个或多个 R 可同 L 取代基相连。

15 T 是含 1-10 个碳原子的任意被取代的亚烷基或亚芳基同碳原子或杂原子、锗、硅氧烷和烷基磷相连的桥连基团；和

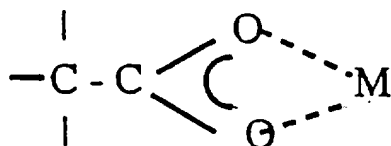
m 为 1-7 的数，优选 2-6 的数，最优选 2 或 3。

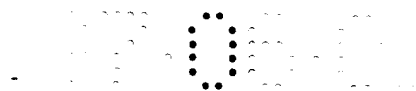
20 Q、Y 和 Z 形成的辅助取代基是由于其高极性度，是一类似 Cp' 基团的呈现出电子效应的单电荷多齿配位体。本发明的最优选实施方案中，使用双取代的氨基甲酸酯，



和羧酸酯

25





本发明特别优选的实施方案是茛基锆三（二乙基氨基甲酸盐）。

5 本发明的催化剂前体可用任何惯常方法制备；制备方法并不严格。制备此催化剂的优选方法中，使环戊二烯基型配位体源与其中 M 和 R 的定义同上的式 $M(NR_2)_4$ 金属化合物反应使在金属化合物上导入环戊二烯基型配位体。然后把所得产品溶解在惰性溶剂如甲苯中，再使 CO_2 等 Heterocummulene 同溶解的产品接触以插入一个或多个 M- NR_2 键形成如氨基甲酸酯。然后将此前体同活化剂如铝噁烷，反应形成活性催化剂。

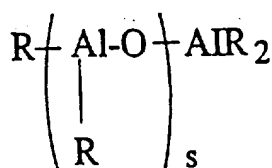
10 其他催化剂前体的例子包括：茛基锆三（新戊酸盐）或茛基锆三（对-甲苯甲酸盐）、锆三（新戊酸盐）、茛基锆三（苯甲酸盐）、（1-甲基茛基）锆三（新戊酸盐）、（2-甲基茛基）锆三（二乙基氨基甲酸盐）、（甲基环戊二烯基）锆三（新戊酸盐）、环戊二烯基锆三（新戊酸盐）、（五甲基环戊二烯基）锆三（苯甲酸盐）。

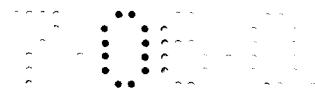
15 如上所述，将这些催化剂前体用于同活性助催化剂结合形成生产聚烯烃的催化剂组合物。优选活性助催化剂为下述（a）或（b）一种：（a）为含通式- $(Al(R)O)_s$ -的重复单元的支化或环状低聚（氧化烷基铝），其中的 R 为含 1 至约 12 个碳原子的烷基，或芳基如取代或未取代的苯基或萘基；（b）硼酸酯，如硼酸三（五氟苯基）酯等。

20 活性助催化剂优选是支化或环状低聚合物的聚噁（氧化烷基铝）。活性助催化剂更优选铝噁烷，例如甲基铝噁烷（MAO）或改性甲基铝噁烷（MMAO）。

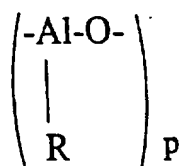
铝噁烷是本领域众所周知的，包括用下式表示的低聚物的直链烷基铝噁烷和低环烷基铝噁烷：

25





5



其中：S 为 1-40 的数，优选 10-20 的数；P 为 3-40 的数，优选 3-20 的数；和 R 为含 1-12 个碳原子的烷基，优选为甲基或芳基如取代或未取代的苯基或萘基。

10

可用各种办法制备铝噁烷。一般而言，在由例如三甲基铝和水制备铝噁烷中，制得直链或环状铝噁烷混合物。例如，用水以湿溶剂形式处理烷基铝。或使烷基铝如三甲基铝同水合盐如水合硫酸亚铁接触。此后法包括于如甲苯中，用硫酸亚铁七水合物悬浮液处理三甲基铝稀溶液。使三烷基铝化合物或含 C₂ 或高级烷基的四烷基铝噁烷同水

15 反应形成多烷基铝噁烷，然后再同三甲基铝反应。再者，如 US5, 041, 584 中所公开的那样，含甲基和高级烷基的改性甲基铝噁烷可通过含 C₂ 或高级烷基的多烷基铝噁烷依次同三甲基铝和水反应进行合成。

20

一般用于催化剂组合物中的催化剂的量可在一很大的范围内变化。一般而言，以单体的重量为基准计，优选催化剂组合物其浓度足以能提供至少约 0.000001 的过渡金属，优选 0.00001% (重量)。此百分上限是由催化剂活性和方法的经济性共同决定的。当活性助催化剂是支链或环状低聚物 (氧化烷基铝) 时，聚 (氧化烷基铝) 中所含铝原子和本发明催化剂中所含的过渡金属原子的摩尔比一般为约 2:1 至约

25 100, 000:1, 优选约 10:1 至 10, 000:1, 最优选约 50:1 至 2, 000:1。

此催化剂组合物可任意含一种或多种其他聚烯烃催化剂。这些催化剂包括如含周期表 IV (B)、V (B) 或 VI (B) 族中的金属的任何 Ziegler-Natta 催化剂。Ziegler-Natta 催化剂的适宜活化剂在本领

域中是众所周知的，也可含于此催化剂组合物中。

5 可将催化剂组合物载于或不载于载体上。对于载体催化剂组合物而言，可将催化剂或活性助催化剂浸入或沉积在基材如二氧化硅、氧化铝、二氯化镁、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、或聚碳酸酯表面上，以催化剂组合物和载体的总重量为基准计，含催化剂组合物的量为 0.01 - 90% (重量)。

10 依次进行下列步骤：用助催化剂的烃溶液浸渍载体、除去溶剂、用金属催化剂溶液再浸渍、干燥溶剂。或采取另一种办法，用金属催化剂前体同助催化剂的反应产物浸渍基本载体后再除去溶剂。此两方法中，得到载体的活性催化剂烃浆、催化剂或无烃粉状物并使用这些类型的催化剂作烯烃聚合催化剂，一般不加活化剂。为使催化剂具有最大活性，常在催化剂-助催化剂淤浆/粉状物反应前或之中加入杂质清除剂。

15 或先加热载体赶走羟基杂质，特别是水，接着使残存的羟基同质子清除剂，如烷基铝化合物 (TMA 、 TEA 、 TIBAL 、 TNHAL 、 MAO 、 MMAO 等) 反应。也可省去加热，使载体直接同烷基铝化合物反应。

20 业已发现用胺活化剂处理该催化剂体系可制得具有较高活性的催化剂。在催化剂前体中加入胺后再加入助催化剂，所得催化剂体系的活性比不用胺预处理或在含前体和助催化剂的催化剂体系中加入胺处理的催化剂体系的活性高。后一种处理的确可抑制催化剂体系的活性 (perspective)。相对于每摩尔过渡金属而言，胺的加入量为 0.1-10 摩尔，优选 1-5 摩尔。适宜的胺包括乙胺、二乙胺、三乙胺、哌啶等，但并不局限于这些胺。

25 聚合反应可在气相搅拌或流化床反应器中、或在溶液或淤浆相反应器中用本领域公知的设备和方法来进行。一般而言，聚合反应的温度在大气压下、低于大气压下或高于大气压于 0-200 °C 下进行。如采用淤浆或溶液聚合方法，可在低于大气压和高于大气压下、约 40-



约 110 °C 的温度下进行。本发明中优选采用气相聚合法，在 1-1000psi (磅/平方英寸)，优选 50-400psi, 最优选 100-300psi 压力下，于 30-130 °C，优选 65-110 °C 温度下进行。在足以引发聚合反应的温度和压力下，使乙烯、高级 α -烯烃和任意其他单体同有效量的催化剂组合物接触。

5 此法可在一个反应器或串联的两个或多个反应器中进行。此法可在基本无催化剂毒物，例如业已发现对聚合反应有不良影响的物质存在下进行。可使用有机金属化合物作毒物清除剂以增加催化剂活性。烷基金属化合物是这些化合物的例子，优选烷基铝，最优选三异丁基铝。

10 本法中可使用惯常助剂，但条件是在形成所需聚烯烃中，不干扰催化剂的催化作用。此法中可用氢作链转移剂，相对每摩尔总单体供料而言，氢的量可达 10 摩尔左右。

如需要控制体系温度，对催化剂组合物和反应剂呈惰性的气体也可存在在气流中。

15 一般而言， α -烯烃单体有 2-12 个碳原子，一般包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、苯乙烯等，但并不限于这些烯烃。可与 α -烯烃任意聚合的优选二烯为非共轭的二烯。这些非共轭的二烯单体可为含有约 5-约 15 个碳原子的直链、支链或环状二烯。特别优选的二烯包括 1, 5-己二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、1, 7-辛二烯等。

20 优选的乙烯基不饱和芳族化合物同 α -烯烃任意聚合，该芳族化合物包括苯乙烯和取代苯乙烯。

根据本发明生产的聚烯烃可为一种或多种烯烃的聚合物。此聚烯烃也可为由二烯烃如二乙烯基苯、异戊二烯、线性末端二烯烃，例如 1, 7-辛二烯，或有一个或多个应变双键的烯烃，例如二环(2, 2, 1)-庚-2, 5-二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯(内和外形式或其混合物)和正单烯烃衍生物。

25

可在反应区加入催化剂添加剂，例如路易斯碱作为催化剂体系的一部分来改进反应速率。适用于本发明的且即使在基本完全结束时也

能按需要降低烯烃可逆聚合反应活性的路易斯碱包括：醚类、醇类、酮类、醛类、羧酸类、酯类、碳酸盐类、膦类、氧化膦类、磷酸盐类、亚磷酸盐类、胺类、酰胺类、腈类、烷氧基硅烷类、烷醇铝类、水、氧、氧化氮等。

5 可视聚合反应工艺和路易斯碱的形式采用各种方法来将路易斯碱加到聚合反应中去。可按净形式或以稀溶液的形式来加。根据路易斯碱的溶解度而用的适宜的稀释剂有单体或烃，例如甲苯或异戊烷。

10 用于降低使用杂烯丙基/铝噁烷催化剂体系的烯烃聚合反应活性的路易斯碱的量大大地取决于许多因素。这些因素包括所用的具体的路易斯碱、存在的具体的催化剂前体化合物、存在的具体的铝噁烷化合物、反应温度、铝噁烷与催化剂前体的摩尔比、存在的具体的一种或多种烯烃、用于聚合反应的烯烃浓度。一般而言，如果用多官能路易斯碱来降低烯烃聚合反应的活性，聚合反应活性的降低程度比用相当量的单官能路易斯碱所观察到的大得多。如果使用低比例的铝噁烷
15 催化剂前体，降低聚合反应活性所需的路易斯碱的量较小。

20 适用于本发明的气相烯烃聚合反应体系包括能加入烯烃单体和催化剂组份的并含有形成聚烯烃颗粒的床的反应器。本发明并不局限于任何具体类型的气相反应体系。一般而言，于反应条件下，催化剂存在下，让含一种或多种单体的气流以足那维持固体颗粒悬浮状态速度下连续通过流化床反应器来进行生产树脂的常用流化床工艺。含未反应的气体单体的气流连续从反应器中排出、压缩、冷却和再循环至
25 反应器。从反应器排出产物。补充的单体加入循环流。

 US3, 324, 095 中公开了本发明适用的一种液相烯烃聚合反应体系。液相烯烃聚合反应体系一般包括能向其中加入烯烃单体和催化剂组份的有溶解或悬浮聚烯烃的液体反应介质的反应容器。液体介质
25 可由整体液体单体或在所用的聚合反应条件下，没有反应性的惰性液态烃组成。虽然不需要选用烃作为催化剂或工艺所得的聚合物的溶剂，但一般在聚合反应中用单体作为溶剂。在适合于此目的惰性烃液

中,可提及的异戊烷、己烷、环己烷、庚烷、苯、甲苯等。本发明并不局限于任何具体类型的溶液、淤浆、本体液体单体反应体系。一般而言,反应条件下,在浓度足以能维持反应介质在液体条件下的催化剂存在下,连续将一种或多种单体加到反应器中进行惯常的生产树脂的方法。不断的搅拌反应混合物以维持烯烃单体和催化剂间的活性接触。从反应器中连续排出含聚烯烃产物和未反应的气体单体反应介质。分离聚烯烃产物,把未反应的单体和液体介质循环到反应器中。

本发明还涉及生产聚烯烃的催化剂组合物,该催化剂组合物包括上述催化剂中的一种和活性助催化剂。

此外,本发明还提供了一种生产聚烯烃的方法,该方法包括,于聚合反应条件下,使乙烯、高级 α -烯烃或其混合物同包括上述催化剂中一种催化剂和活性助催化剂的催化剂组合物接触以及由该方法生产的聚烯烃类,特别是聚乙烯。

下面的具体实施例用于说明本发明的某些具体方面,尤其是给出了评价这些方面的方法,而本发明的确切范围是列在附加的权利要求内。然而这些实施例仅是用于说明的,不能将其解释为对本发明的限定,除列在附加的权利要求内的以外。除非另有说明,所有份数和百分含量均是按重量计的。

术语

以克/厘米³为单位的密度是按 ASTM(美国材料试验协会)1505 的标准,基于 ASTM D-1928,步骤 C,制片进行测定的。制片并在 100 °C 下恒温 1 小时以达到平衡结晶,然后在密度梯度柱中进行密度测定。

MAO 为甲基铝噁烷的甲苯溶液,铝约 1.8 摩尔,得自 Ethyl 公司 (Baton Rouge, LA)。

MMAO(异戊烷中)是一含异丁基的改性甲基铝噁烷的异戊烷溶液,购自 Akzo Nobel (Chicago, Illinois)。

TMA 是三甲基铝。

TEAL 是三乙基铝。

TIBB 是三异丁基铝。

TNBAL 是三(正-丁基)铝。

MFR 代表熔体流动比,是流动指数和熔体指数之比。该比值同聚合物的分子量分布有关。

5 MI 代表熔体指数,是以克/10分钟为单位表示的,是按 ASTM -1238, 条件 E, 于 190 °C 下测定的。

F1 代表流动指数,是按 ASTM D-1238, 条件 F 测定的,单位为克/10 分钟,是用 10 倍于测定熔体指数样品的重量来测定的。

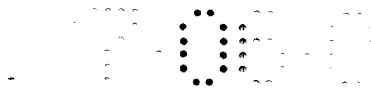
10 方法

测定长链支化的 SEC-粘度

带长链支化的聚乙烯链在稀溶液中比相同摩尔质量的线形聚乙烯链呈现出较小延伸立体构像排列。由于这其降低了流体动力尺寸,所以前者比后者具有较低的极限粘度数。业已提出了由支化聚合物同其对应物的线形聚合物极限粘度数之比来计算长链支化统计量的理论关系。例如参见 Mirabella, F.M., Jr. ; 和 Wild, L. , 的在 Polymer Characterization, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 227, 190 (第 23 页)上发表的题目为: "Determination of Long-Chain Branching Distributions of Polyethylenes" 文章。这样把测定的含长链支化的聚乙烯的极限粘度作为分子量的函数并将此结果同测定的同样量的线形聚乙烯的相应数据进行比较后提供了支化聚乙烯长链支化数的估算值。

测定分子量、分子量分布和长链支化

25 使用装有分子量测定的凝胶渗透色谱柱(GPC)的 Waters 150-C 液相色谱和测定粘度的 Viscotek 150R 粘度计。凝胶渗透色谱测得聚乙烯样品的分子量分布,而用粘度计和 GPC 红外检测仪测定浓度和欲测粘度。对于尺寸排阻定谱分析(SEC)依次使用产自 Polymer Labs 的有 50 Å 标称孔径的 25cm 长初级柱, 80Å 标称孔径的 25cm 长 Shodex A-80



M/S(Showa)柱和 80A 标称孔径柱的 25cm 长 Shodex A-80M/S(Showa) 柱,两个柱子均是似苯乙烯-二乙烯基苯材料制的。1,2,4-三氯苯用作溶剂和色谱洗脱剂。所有测定均是在 140 ± 0.5 °C 下进行的。上面提及的 Mirabella 和 Wild 的文章中给出了有关 SEC 粘度技术方法及将 GPC 和粘度数据换成长链支化和校正分子量的公式的详细讨论。

色差扫描量热仪和熔融热

用 1A-2910 DSC 控制仪和 A21 W 数据站,用升温斜坡函数测定放于卷铝盘中的样品和对比样间的微分热流以获得 DSC 差示热分析图。

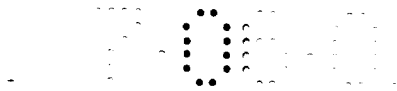
测定聚乙烯中的 Al、Zr 和 Si

把经称重的聚乙烯样品放在铂坩锅中,点燃样品,然后放于隔烟炉 (580 °C)中直至碳全部燃烧完,冷却后向残存物中加入盐酸并徐徐加热促进溶解。将坩锅冷却,加入氢氟酸以确保硅烷全部溶解,定量转移样品,用去离子水稀释到 15ml,然后用感应耦合等离子(Atom Scan 25,Thermo Jarrell Ash)进行分析。

用升温洗脱分级分析乙烯共聚物组成分布

已确立的升温洗脱分级或 TREF 作为测定乙烯/ α -烯烃共聚物组成(或短链支化)分布的主要方法。于高温下,将共聚物在溶剂如 1,2,4-三氯苯的稀溶液(0.1-0.5%重量/体积)装于填充柱中。控制下将其冷却到室温,这样随着降温聚合物按支化增加(或结晶度降低)的顺序在填料上结晶。有控制地对此柱加热至 140 °C 以上,同时用恒定溶剂流通过柱。当洗脱时聚合物部分随着升温而降低支化(或增加结晶度)。用浓度检测仪检测流出物的浓度。作聚合物浓度-洗脱温度曲线图,得所谓 TREF 差示热分析图。

参见:Wild, L.等人 J.Polym.Sci.,Polym.phys.Ed.,20 第 441 页 (1982)



用碳-13核磁共振测支化

于 NMR(核磁共振)管中,把聚烯烃溶解在邻-二氯苯(ODCB)中来制备 S%(重量/体积)浓度的溶液。把氧化氙的密封毛细管放于 NMR 管内作场频锁定。于 115 °C 下,采用提高核极化效应(NOE)的条件及
5 30° 石蜡(PW),在 Bruker AC 300 上搜集数据,重复时间为 5 秒。碳扫描数一般为 1,000-10,000,用更高支化样品需要较短的显示。在测定总的脂族区面积的同时也测定每一峰的面积。平均由共聚用单体的碳分布的面积,并限定主链面积得摩尔分数。然后把此数换成支化频率。

10 用 IR 测定聚乙烯中不饱和度的方法

不饱和基团的 CH 面外(out-of-plane)谱带对于双键上的取代性能是敏感的。因此,有可能区分三种不同类型的饱和现象:乙烯基的(910cm⁻¹)、亚乙烯基的(890cm⁻¹)和反式-1,2-亚乙烯基三种吸收;然而,CH₂在 720cm⁻¹处的振动的干扰,不能测定顺式-亚乙烯基。用总和
15 上述三种类型的饱和来测定总的饱和度。

用下述公式计算每 1000 个 CH₂ 基团的支化频率(BF):

$$BF=[A/te]^* [14.0/2.54 \times 10^{-3}]$$

上式中:

A 是吸收单元峰高,t 是以密耳为单位的厚度,e 是以升/厘米·摩尔
20 为单位的消光系数。消光系数值取自 Anderson 和 Seyfreid 的著作 (1)。采用溴化步骤(2)来消除丁基支化的干扰。这其中用溴化膜作参比物。

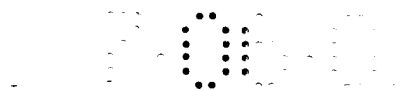
参考文献:

1.J. A. Anderson 和 W. D. Seyfreid, Anal. Chem. 20, 998(1948).

2.D. R. Rueda, F. J. Balta-Calleja 和 A. Hidalgo, Spectro chim. Acta
25 30 A,1545(1974).

淤浆聚合技术

于容积为 1750ml 的搅拌反应器中进行搅拌淤浆聚合反应。加



1000ml 己烷。进料己烯-1(当使用时)是 60ml 或 100ml。用填充 1/4" 或 3/8" 的长度可变的管对加入的氢进行计量,但须准确知道氢的体积,用氢增压到 200 磅/平方英寸,将氢放出入反应器中(在约 1 大气压下)。使全部气体, (N₂, 乙烯, 氢)通过分子筛和脱氧柱。用分子筛干燥己烷并于其中缓慢地鼓以 0.5 小时左右的氮气泡使这脱氧。在干燥箱(约 0.2ppm O₂ 和/或约 0.2ppm 水)中进行催化剂组分操作。

把 1000ml 经 N₂ 气清洗的己烷通入于 100 °C 下的氮气流中烘烤 0.5 小时的反应器中。如使用己烯-1(>95%, 经 Al₂O₃ 处理的, 存于 N₂ 中) 作共聚用单体, 则用注射器来加。

10 使己烷、己烯-1 逐步升温至 65 °C, 然后用乙烯升压至 200psi。再将催化剂加入压力为 200psi 的反应器中。共聚结束时, 在 200psi 下注入约 2ml 异丙醇和 IDnol(2,6-二叔丁基对-甲苯酚), 接着排出乙烯。此步骤使共聚仅在所要求的条件下进行: 100ml 己烯-1 等, 加 200psi 乙烯。

15 机械搅拌气相反应器的聚合方法

每批反应运行前, 在反应器中放入予置床, 然后用氮清洗三次至 100psi。调节夹套温度并使其中物料温度在约 80 °C 下放置过夜, 同时在 3-4 英磅/小时流量氮清洗至 100psi 反应器压力。聚合反应前, 加压清洗一次至 300psi, 然后加入 50ml 助催化剂溶液以进一步使反应器钝化, 再加压清洗反应器 4 次以上至 100psi。加入原料以确定乙烯·己烯和氮在气相中的初始浓度; 整个分批聚合反应中, 一般使气相浓度通常维持接近初始值。

25 聚合反应期间, 连续向反应器中加入催化剂淤浆或溶液, 用烷基铝助催化剂溶液作载体, 氮作分散剂。然后按要求调节催化剂的供料速率使聚合速率维持在 5-7 lb/小时。

在整个分批聚合反应中, 连续送入单体和氢以维持所需要的气相组成。采用少排出流以防止同催化剂一起加入的氮的堆积。按分批方式来操作反应器, 当床重达 25-30lb 重时, 结束一批。在一批结束时, 停止

供料,使反应迅速排空到常压。然后用无水氮气压力清洗反应器 5 次达 100psi 压力。把树脂排放产品箱中,暴露于大气中。一旦放入箱中,当在室温下吹出水饱和的氮气,树脂中需立即深深插入双喷嘴支管过夜。

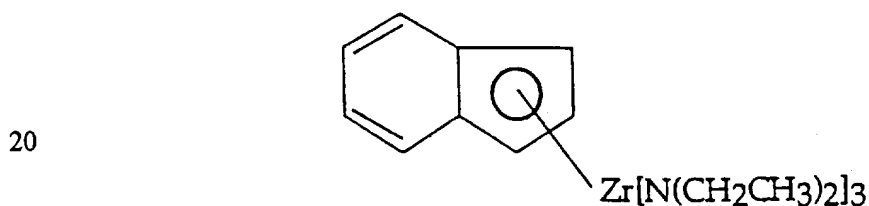
5 如用氢作链终止剂则用下述步骤:用 25psi 的乙烯对 65° 的己烷一催化剂溶液加压并让其反应 5 分钟以引发聚合反应。泄出乙烯,把经计量的氢送入密闭反应器中。通入 200psi 的乙烯引发剂剧烈进行的聚合反应(放热)。

实施例

10 茚和四(二乙酰胺)锆的反应和反应产物的分离

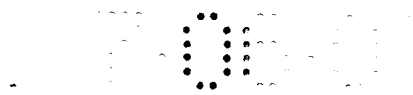
在氮气氛下,使茚(0.480g, 4.14mmole) 和四(二乙酰胺)锆(0.650g, 1.72 mmol)在 65° 下反应 1.5 小时。在 1650/0.02mm Hg 下蒸馏反应产物得黄色透明粘稠液体。

15 质谱分析表明在约 421 M/Z 有几种母体离子(由于锆的同位素,有几个峰)。该分子有如所预计的裂化谱图。¹³C-NMR(d₈-二噁烷)表明了一系列 2:2:2:1 比例的芳族共振现象,加乙基多重谱线 CH₂(-12), CH₃(-18)。这确定了其结构式如下:



对比例 A

25 当上述蒸馏产物不与 CO₂ 反应时,而同 MMAO 反应,且在搅拌淤浆反应器中进行聚合反应,则此催化剂在 65 °C, 200psi 乙烯、1000ml 己烷, 2.0mmol Zr, Al/Zr=1000 (mole 比) 下,活性为 1800g PE/hr -mmole Zr-100psi 乙烯。



实施例 1

使上述蒸馏产物同 CO₂ (大气压, 3CO₂ / Zr) 反应 1 小时后再同 MMAO 反应 1 小时。

5 在搅拌淤浆反应器中,在 65°, 200psi 乙烯、1000mmole 己烷、2.0mmole Zr、Al/Zr=1000(mole 比)下,此催化剂的活性为 24,400g PE/hr-mmole Zr-100psi 乙烯。

如表 1 所示,发现此氨基甲酸酯催化剂同 MMAO 反应后的活性与时间有关。

10

表 1

用经纯化的茚基三(二乙酰胺)
作催化剂前体的乙烯聚合反应

实验号 ^a	A	B	C	D	E	F
CO ₂ /Zr(mole)	0	3	3	3	3	3
CO ₂ 处理 ^b 时间	0	1 小时	5 分	23 小时	24 小时	2 小时
MMAO 处理时间	0	1 小时	5 分	1 小时	54 小时	0.5 小时
活性(g/PE/hr.mmol Zr.100psi)	1,800	24,400	5,400	22,800	7,400	11,200

a 200psi 乙烯, 65°, ~ 2mmole Zr, Al/Zr ~ 1000, 无 H₂ 或己烯-1

15 b 加 CO₂ 的气压,与 CO₂ 接触直至 MMAO 反应取样的时间

c 氨基甲酸酯与 MMAO 溶液的反应时间

实施例 2

制备 η⁵-茚基三(二乙酰胺)

20 将茚(98%, Aldrich, 0.129mole)同 24.8g 四(二乙酰胺)锆(0.0654mole)混合。把此混合物在 N₂ 气氛下于 115-118° 加热 1 小时,

冷却,40 ° 和 0.01 mm Hg 下除去挥发性物质。抽出 4.3g,此量为
(0.0654mole)二乙胺(沸点 550), 为理论量的 90.2%。 ¹³(-NMR(d₈-二
噁烷溶液)表明约为等量的未反应的(用量超过 200%)和预计的反应产
5 物的混合物。将此混合产物保存于干燥箱中的密封玻璃容器内并仅在此干燥箱中从其中取料来进行配料。

同 CO₂ 反应生成三(二乙基氨基甲酸)η⁵-茚基酯

低压法

在干燥箱中,于 100ml 隔膜密封的玻璃容器内加入 0.303g (0.515
10 mmole Zr)上述反应产物,用 30ml 经 N₂ 吹洗的己烷稀释。室温和良好的
磁搅拌下,从外部向其中加入 40.5ml CO₂(1.81mmole CO₂; 3.3
CO₂/Zr),搅拌 2 小时,产物返回到干燥箱中。该溶液有约 18.5mmole
Zr/ml。

在搅拌的淤浆反应器中,在 65 ° ,200psi 乙烯、1000ml 己烷、1.5
15 mmole Zr; Al / Zr =1000 (mole 比)下,此催化剂具有活性为 34,700g
PE/hr-mmole Zr-100psi 乙烯。

表 2 说明了催化剂活性随 CO₂/Zr 比的变化而变化。表 3 列出了
加入 H₂ 的影响,表 4 列出了 Al/Zr 比的影响。

20

25

30

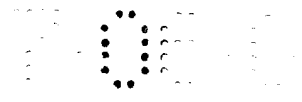


表 2
用 CO₂ 处理的四(二乙酰胺)-茚 Zr(MMAO)
作催化剂的乙烯己烯-1 共聚反应^a

实验号	G	H	I	J
CO ₂ /Zr(mole)	0	1	2	3
活性 (g/PE/hr · mmole Zr · 100psi 乙烯)	9,700	32,200	30,000	33,800
FI ^c	NF	NF	NF	1.15
BBF	-b	10.5	15.6	13.3
己烯(wt.%)	-	6.1	8.8	7.6
SEC			单峰 PDI-4.3	
Mol.Wt.(Wt.平均) 未平均			227,000 52,400	

5

- a 在标准条件下,但包含有按实施例 C 制的 100ml 己烯的催化剂
- b w/o 己烯
- c NF=无流动性

10

15

20

表 3
加入的氢对乙烯-己烯-1 共聚反应
的影响^{a,b}

实验号	K	L	M	N
氢(mlSTP)	0	63	126	252
活性 (g PE/hr.mmole Zr. 100psi 乙烯)	32,200	90,800	24,900	29,400
聚合物性质				
FI		1.0	14.8	15.5
MFR	-	28.9	-	-
BBF	10.5	10.3	8.7	-
己烯(wt%)	6.1	5.9	5.0	-
<u>SEC</u>				
Mol.Wt.;Wt.平均	-	109,000	52,600	-
Mol.Wt.;未平均	-	23,900	11,900	-
PDI	-	4.6	4.4	-
曲线形状	-	可能双峰	可能双峰	-
<u>DSC</u>				
熔点(°C)	-	121.9/121.7	120.3/119.9	-
Δ Hf(cal/g)	-	40.5/37.4	38.1/32.3	-

5

a 实验 C 制备的催化剂

b 在标准条件下聚合,但包含如所指的 100ml 己烯-1 和氢

10



表 4
Al/Zr 比对催化活性的影响^{a,b}

实验号	O	P	Q	R
Al/Zr(mole)	1000	500	250	125
活性				
(g PE/mmole Zr. 100psi 乙烯)	31,400	23,700	13,400	2,200
BBF(C ₄ ' s / 1000	10.2	-	7.5	-
CH ₂ ' s				
己烯-1(wt%)	5.9	-	4.4	-
FI(流动性)	2.0	-	-	-

- 5 a 按 B 实验号的催化剂前体同可变量的 MMAO 的反应
b 除加 100ml 己烯-1 外,在标准条件下进行聚合

实施例 3
高压法

10 在干燥箱中,把从实施例 2 第一部分取的 1.17g 反应产物同 3.24g 经 N₂ 清洗的甲苯一道加入 10ml Hoke 钢瓶中,关闭此钢瓶上的阀同 CO₂ 钢瓶连接起来(“无水” CO₂ 通入 CO₂(60psi)1-1/4 小时。迅速放热 (~ 40 ° +)。打开钢瓶,仔细用甲苯洗涤。再用甲苯把得到的嫩黄溶液稀释到 50ml(约 43mmole Zr/ml)。

15 在搅拌的淤浆反应器中,在 85 °、200psi 乙烯、1000ml 己烷、100ml 己烯-1、120ml(STP)氢、1.6mmoleZr、Al/Zr=1000(mole 比)下,上述催化剂具有的活性为 48,000g PE(聚乙烯)hr-mmole Zr-100psi 乙

20 实施例 4

双(茛基)乙烷同四(二乙酰胺)锆的反应

于干燥箱中的向密封玻璃反应器内加入 0.270g 双(茛基)乙烷 (1.047 mmole)和 0.395g 四(二乙酰胺)锆(1.042mmole)。在氮气氛下在 1 ¹/₄

小时内,将其加热到 120° (约 115° 时溶液变成透明)。将此冷却,室温下抽真空 0.5 小时(0.3mm Hg)。重量损失 0.983, 相当于 1.285mmole 二乙胺的理论量。把残存物溶于 25ml 经 N₂ 清洗己烷中。

5 把 2.5ml 上述己烷溶液(100mmole Zr)加到 25ml 带隔膜盖的小瓶中,在室温和常压下加入 6.7ml CO₂ 气体(3.0CO₂/Zr, 300mmole CO₂)。在良好搅拌下反应几小时,由黄色透明溶液变成黄绿色。

使 MMAO(5.0ml 己烷溶液,11.25mmol)Al 同 0.25ml 上述氨基甲酸盐溶液(10.5mmole Zr)反应,得到具有 Al/Zr=1000; 2mmole Zr/ml 的溶液。需在 1 小时后,但又应在 6 小时前,将此溶液用作聚合反应的研究。

10 在搅拌的淤浆反应器中,在 65°、200psi 乙烯、1000ml 己烷 2.0mmole Zr、Al/Zr=1000(mole 比)下,此催化剂的活性为 15,800 PE/hr-mmole Zr-100psi 乙烯。

实施例 5

15 制备三(二乙酰胺)双(茚基)乙烷锆

于 125 °C,在氮气下,使双(茚基)乙烷(0.327g,1.27mmole)同四(二乙酰胺)锆(1.025g,2.70mmole,超过化学计量 1:2 的 6%)反应 $2\frac{1}{2}$ 小时。得浅橙-黄色油。取其 0.427g 溶解在 25ml 己烷中(46.1mmole Zr/ml)。

20 制备三(二乙基-氨基甲酸)双(茚基)乙烷锆

使上述三二乙酰胺的己烷溶液同 80psi 的 CO₂ 在室温下反应 1 小时,大气压下形成所说氨基甲酸盐。

25 于搅拌淤浆反应器中,于 65°、200psi 乙烯、1000ml 己烷、100ml 己烯-1、2.0mmole Zr、Al/Zr=1000(mole 比)下,该催化剂的活性为 68,200 g PE/hr mmole Zr-100psi 乙烯。此聚合产物的 BBF 为 14.2。

实施例 6

由上述氨基甲酸盐制备催化剂

30 将 0.31ml 实施例 5 的氨基甲酸盐(10.5mmole Zr)同 5.0ml(10.5mmole)MMAO 溶液混合得浅黄色透明溶液。室温下放置 1

小时后再用。

在搅拌淤浆反应器中,于 65°、200psi 乙烯、1000 己烷、100ml 己烯-1、2.0 mmole Zr、Al / Zr=1000 (mole 比)下,该催化剂活性为 49,400EP / hr-mmole Zr-100psi 乙烯。此聚合物有 20.9BBF。

5 按此方式加入 CO₂ 的方式对催化剂活性的影响列于表 5 中。

表 5
用双[Zr 三(二乙酰胺)]双(茚基)
乙烷所得的催化剂的各种己烯-1 共聚合反应^a

10

实验	S	T	U
	无	3CO ₂ Zr 大气压	CO ₂ 80psiCO ₂
活性 (g P E/hr.mmole Zr.100psi) BBF (丁基支链/1000CH ₂ s)	3,200	49,400	68,200
FI	NA	5.0	NA
MFR		18.9	
SEC-PDI	NA	2.1	NA
M _w		58,400	

a 在标准聚合反应条件下,100ml 己烯-1 和按 Exp1.1.J.或 k 制备的催化剂

15

双[三(二乙酰胺)锆双(茚基)乙烷同 CO₂ 反应的其他替代物 (heterocumulenes)列于表 6 中。

20



表 6

Heterocumulenes 对基于双[三(二乙酰胺)]
双(茚基)乙烷的催化剂的影响^a

聚合反应实验 添加剂	V 3 CO ₂ /Zr	X 2CS ₂ /Zr	Y $\frac{3CO_2}{Zr}$	Z $\frac{2BuNCO}{Zr}$	AA 3(Cy-N=) ₂ C ^o	BB ^b 3(Cy-N=) ₂ C ^o	CC ^b $\frac{3SO_2}{Zr}$
Zr(mmole)	3.1	3.0	3.2	0.47	0.48	3.4	2.0
己烯-1(ml)	0	0	0	0	0	100	100
活性 (g PE/hr.mmole Zr.100psi 乙烯)	15,800	630	2,620	18,900	13,500	11,100	20,000
BBF	-	-	-	-	-	10.7	13.5
己烯(wt.%)	-	-	-	-	-	6.2	-
FI						-	1.9

5

a 除用作替换物外,用类似于实施例 U 的方法制备催化剂。在标准条件下进行聚合反应。

b 加 100ml 己烯-1

10

c 二环己基二亚酰胺:C₆H₁₁N=C=NC₆H₁₁

己烯-1 浓度对活性和聚合物性能的影响列于表 7 中。

表 7

己烯-1/己烯比对用双[锆三(二乙基氨基甲酸盐)]
双(茚基)乙烷催化剂的共聚合的影响^a

15

实验	DD	EE	FF
己烯-1 浓度 (wt.%己烷中)	9.1	16.8	28.6
催化活性 (g PE/hr.mmole Zr.100 psi 乙烯)	29.700	15,400	1,560
BBF(C ₄ S/1000CH ₂ S)	12.6	21.5	36.4
己烯-1(wt%)	7.2	11.9	19.1

a 如按实验 11 制备的催化剂除改变己烯-1 的加入量外,在标准条件下聚合(100,200,300ml)

5 于搅拌的气相反应器中,按下面介绍的方法、表 II 所示出的条件下,即在载体上的又用三(二乙基氨基甲酸) η^5 -茚基锆和双[三(二乙基氨基甲酸锆)]双(η^5, η^5 -茚基)乙烷催化剂溶液供料来进行实验。产物性质摘录于表 11 中。

卧式混合反应器中的聚合步骤

10 在实验 A-G(表 11)中,用卧式混合反应器用各种金属茂催化剂溶液制备聚乙烯和己烯-1 共聚的。所用反应器是两相(气/固)搅拌床、返混反应器。在以 200 转/分的中心轴上水平装有由四个"刮板"100 组成的一组刮板以使反应器中的颗粒处于机械流态化下。依靠这些刮板长 40.6cm(16 英寸),直径 39.7cm(15.6 英寸)的反应器圆筒刮片。使可机械流态化的体积达 46 升(1.6 立方英尺)。由于垂直的圆柱形室,所以气体体积比可机械流态化的体积大,共达 54.6 升(1.93 立方英尺)。在反应器顶部装有分离容器 120。此容器的气体体积为 68 升(2.41 立方英尺),超过反应器气体体积的二倍。借助鼓风机 130 使气体经反应器和分离器连续再循环。这样使气体成分分布均匀。

20 表 11 中另有说明除外,反应器压力一般为 300-400psig(2 到 4MPa),实施例中记载为 2.41MPa。单体和氢(用于控制分子量)经控制阀通过管线 140 连续送到反应器中。单体分压一般为 150-300psi。共聚用单体(如有的话)经控制阀通过管线 150 送入和 160 蒸发。调节供料速率使气相中共聚用单体/单体摩尔比保持恒定来控制聚合物中的单体含量。每隔 4-6 分钟用气相色谱分析仪测定气相组成。通过调节氢供料速率使气相中氢和单体的摩尔比保持恒定来控制聚合物的分子量。为气体其余组成主要部分的氮通过管线 170 同催化剂一道进入并经小排空管 180 与含有挥发的溶剂的反应器气体一起泄走。通过计算机调节放空的打开使反应器中总压维持恒定。

30 反应器用冷却甘醇的外夹套冷却。用同下水平方向成 60° 角插入刮板内壁间的伸入床中热电偶套管中的测温度的热电偶测定床温。把反应温度控制到确定的值。

把一种或多种金属茂进行混合所制备的催化剂溶液并贮存于同管线 190 相连的贮蓄器中。经管线 190 以注射来对催化剂溶液计量并与经管线 200 连续送入的甲基铝噻烷助催化剂溶液流混合。在下列报道的实验中,使用异戊烷中的 MMAO; MMAO 的浓度为 7.23%。助催化剂的使用量应使反应器中的 Al/Zr 为 1000。此混合物用 1/8 英寸的盘管 210 输送,各成份一般在管中反应约 25 分钟。当离开此预接触盘管时,借助恒定的氮气流将混合溶液物料喷雾入反应器。可视需要直接喷雾入床中或床上。

此反应器每批一般可产 20-25 英磅粒状聚合物,上限为 30-35 英磅。每批一般运行持续 3-6 小时。此外,此反应器也可以连续方式运行,此时边进行聚合反应,边从 220 处从反应器中排出粒状聚合物。一般每份产物重 0.4 英磅。在连续运行方式中,一般在床重达 15-25 英磅时启动产物排放体系,将排料速率控制在维持床重恒定的水平上。

一般在向反应器中装入单体料时开始运行,并调节供料至直达到所要的气体组成。为了清除存在于反应器中的任何毒物,加催化剂前先加助催化剂。加催化剂后,再加单体,单体的加入应是以能维持气体的浓度和比例。当催化剂进料增大时,聚合物的产率便增加到 5-10 英磅/小时,此时应调节催化剂的供料速率以维持恒定的聚合物生产速率。助催化剂的供料速率应与催化剂的供料速率成比例。如使用长寿命催化剂杂烯丙基,在获得每批产物目标重量之前即可停止催化剂和助化剂的进料,这是因这类催化剂的活性是以能维持几小时的聚合反应。在达到每批重量目标之后,迅速将反应器泄放,并用 N_2 将单体从树脂中清洗出去。然后每批经阀 220 排泄到大气中。

在 H-L 的实验中,在略有差别条件下,于 100ml 反应器中进行聚合反应。在 75 °C 下,于 1 升的搅拌反应器中,于 85psi 乙烯压力下,进行乙烯-丙烯共聚反应。在此反应器中装入 600ml 己烷、46ml 己烯和 MMAO(500 相当于以 Zr 为基准的量)后,加入含催化剂(1mmole)和 500mmole MMAO 的甲苯溶液。聚合 30 分钟。

实施例 7

合成(茚基)Zr(NMe₂)₃

于 mL 级的 Schlenk 管中加入茚(1.11g, 9.54mmole) Zr (NMe₂)₄

(2.16mg, 9.54mmol), 并于 110 °C、氮气氛下加热 1 小时。把此溶液冷却到室温, 真空除去挥发性物质。用 ^1H NMR 对所得的油状物进行分析, 证明是(茛基) $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$ 。 ^1H NMR(C_6D_6) δ 7.50(AA'BB', 茛基, 2H), 6.92(AA'BB', 茛基, 2H), 6.43(t, $J=3.0$ Hz, 2-茛基, 1H), 6.23(d, $J=3.0$ Hz, 1-茛基, 2H), 2.77 (s, CH_3 , 18H)。

用(茛基) $\text{Zr}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_3$ 进行共聚

在试管中加入(茛基) $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$ (40mg), 并溶解于 2.0ml 苯- d_6 中, 将此试管加压到 50psi CO_2 并搅拌 5 分钟。 ^1H 和 ^{13}C NMR 分析表明其完全转化为(茛基) $\text{Zr}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_3$ 。 ^1H NMR(C_6D_6) δ 7.57(AA'BB', 茛基, 2H)、 7.00 (AA'BB', 茛基 2H), 6.98(t, $J=3.3$ Hz, 2-茛基, 1H)、 6.42(d, $J=3.3$ Hz, 1-茛基, 2H)、 2.39(brs, CH_3 , 18H)。 $^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ δ 170.25(羰基), 127.23, 124.37, 123.81, 120.08, 104.21, 34.09(甲基)。

用甲苯稀释溶液的等分部分。 1mmole 经稀释的此溶液与 MMAO 一道用于乙烯-己烯共聚反应。在 75 °C 时测得活性为 62,800g PE / mmole Zr / 100psi/hr。 GPC 分析表明 $M_w=178,000$ 和 $M_n=52,300$, 3.41PD1。

实施例 8

合成(茛基) $\text{Zr}(\text{piperidide})_3$

于 25ml Schlenk 管中加入茛(1.78g、 15.3 mmole) 和 $\text{Zr}(\text{Piperidide})_4$ (738mg, 1.72mmole), 并在 138 °C、氮气氛下加热 2 小时, 所得溶液冷却到室温, 真空除去挥发性物质, 用 ^1H NMR 分析所得油状物为(茛基) $\text{Zr}(\text{Piperidide})_3$ 。 ^1H NMR ($\text{THF}-\text{d}_8$) δ 7.61(AA'BB', 茛基, 2H), 6.98 (AA'BB', 茛基, 2H)、 6.63(t, $J=3.3$ Hz, 2-茛基, 1H), 6.36(d, $J=3.0$ Hz, 1-茛基, 2H)。 3.15(m, piperidide 2- CH_2 , 12H)、 1.44(m, piperidide 4- CH_2 , 6H)、 1.35(m, piperidide 2- CH_2 , 12H)。

用(茛基) $\text{Zr}(\text{O}_2\text{C piperidide})_3$ 进行共聚反应

于试管中加入 109mg (茛基) $\text{Zr}(\text{piperidide})_3$ 。溶解在 2.0ml 苯- d_6 中。将此试管升压到 50psi CO_2 并搅拌 5 小时。 ^1H 和 ^{13}C NMR 对该溶液进行的分析表明完全转化为(茛基) $\text{Zr}(\text{piperidide})_3$ 。 ^1H NMR(C_6D_6) δ

7.64(AA'BB', 茛基, 2H)、 7.04(t, J=3.3Hz, 2-茛基, 1H)、 6.70(d, J=3.3Hz, 1-茛基, 2H)、 2.39(bris, CH₃, 18H). ¹³C(1H)NMR(C₆D₆)d 170.25(羰基)、 127.23, 124.37, 123.81, 120.08, 104.21, 34.09(甲基).

5 用甲苯稀释溶液等分部分 1mmole 此稀释液与 MMAO 被用于乙烯-己烯共聚合。在 75 °C 下, 观察到活性为 155,000g PE/ mmole Zr/ 100psi/ hr. GPC 分析指出 M_w = 186,000 M_n = 54,000, PD1 为 3.44 的。

实施例 9

10 合成(MeC₅H₄)Zr(NEt₂)₃

于 25ml Schlenk 管中加入新鲜的裂解甲基环戊二烯(0.806g, 10.08 mmole) 和 Zr(NEt₂)₄(3.74g, 9.84mmole), 并在氮气氛中, 于 90 °C 下加热 30 分钟。将此溶液冷却到室温, 并在真空下除去挥发性物质。经 ¹H NMR 分析所得油状物为 (MeC₅H₄)Zr(NEt₂)₃。用 (MeC₅H₄)Zr(O₂CNEt₂)₃ 进行共聚合。

15 于试管中加入 (MeC₅H₄)Zr(O₂CEt₂)₃。将其溶解在 2.0ml 甲苯-d₈ 中。使此试管中 CO₂ 的压力升至 50psi 并搅拌 5 分钟。 ¹H 和 ³C NMR 分析该溶液表明完全转化为 (MeC₅H₄)Zr(O₂CNEt₂)₃。 ¹H NMR(甲苯-d₈)d 6.37(实际的 t, CpCH₂, 2H), 6.08(实际的 t, Cp CH₂, 2H), 3.01(q, CH₂CH₃, 6H), 2.35(s, C₅H₄CH₃, 3H), 0.85(t, CH₂CH₃, 9H)。 ¹³C(1H) NMR (甲苯-d₈)d 169.83(羰基), 125.96, 115.15, 114.16(C₅H₄Me), 39,66(MeCp), 14.01(CH₂CH₃), 13.64(CH₂CH₃)。

20 用甲苯对溶液等分部分进行稀释。将 1mmole 的此溶液和 MMAO 用于乙烯-己烯共聚合。在 75 °C 下的活性为 24,800g EP/ mmole Zr/ 100psi/ hr。

实施例 10

合成(Cp) Zr (NEt₂)₃

30 于 25ml Schlenk 管中加入刚裂解的环戊二烯(488mg, 7.32 mmole), 并在氮气氛、 25 °C 下加热 18 小时。把此溶液冷却至室温, 真空下去除挥发性物质。真空蒸馏(155 °C / 0.1mm Hg) 剩余物得黄色油状物, ¹H NMR 分析此物为 CpZr(NEt₂)₃。 ¹H NMR(THF-d₈)d 6.19 (s, Cp,

5H), 3.27(q, CH₂CH₃, 12H), 0.99 (t, CH₂CH₃, 18H). 用(Cp)Zr (O₂CNEt₂)₃ 共聚合。

于试管中加入(Cp)Zr(NEt₂)₃ 并将其溶解在苯-d₆ 中。将此试管压力升至 50psi CO₂, 搅拌 5 分钟。 ¹H 和 ¹³C NMR 分析, 此溶液完全转化为(Cp)Zr(O₂CNEt₂)₃。 ¹H NMR (C₆D₆)d 6.51(s, Cp, 5H), 3.00(br m, CH₂CH₃, 12H), 0.88(t, CH₂CH₃, 18H)。 ¹³C(1H)NMR d 166.50(羰基), 114.62(Cp), 39.67(CH₂CH₃), 13.99(CH₂CH₃)。 5

用甲苯稀释溶液等分部分,用 1mmole 此稀释液和 MMAO 对乙烯-己烯进行共聚合。 75 °C 下活性为 8100g PE/ mmole Zr/ 100psi/ hr。 10

实施例 11

合成(茛基)Zr(O₂CCMe₃)₃

把(茛基)Zr(NEt₂)₃ (37mg, 0.088mmole)溶解在 1.0ml 苯-d₆ 中。搅拌下,加入新戊酸(27mg, 0.26mmole)的苯-d₆(1.0ml)溶液。 ¹NMR 分析证明为 NEt₂H 和(茛基)Zr (O₂CCMe₃)₃。 ¹H NMR(C₆D₆)d 7.41(AA'BB', 茛基, 2H), 6.95(AA'BB' 茛基, 2H), 6.74(t, j=3.3Hz, 2-茛基, 1H), 6.39(d, J=3.3Hz, 1-茛基, 2H), 1.10(s, CH₃, 27H)。 15

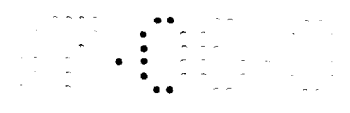
用(茛基)Zr(O₂CCMe₃)₃ 进行共聚

用甲苯稀释(茛基)Zr(O₂CCMe₃)₃ 的苯-d₆ 溶液的等分部分。将 1mmole 的此稀释液和 MMAO 用于乙烯-己烯共聚合。共聚产物重 47.2g, 75 °C 下活性为 111,000g PE / mmole Zr / 100 psi / hr。 GPC 分析表明 M_w= 142,000T M_n=46500 PD1 为 3.05。用 ¹³C NMR 测定掺入的己烯(12 丁基 / 1000CH₂)。 20

25

制备载体氨基甲酸盐 / MAO / SiO₂ 催化剂

制备 MAO /SiO₂ 用干燥甲苯(2342g < 40ppm H₂O, N₂ 气吹洗)中把硅石(600g, Grace-Davison-955, 600 ° 下加热处理 / N₂ / 6 小时部分脱水)制成淤浆。在室温下, 加入 715ml (615g) 30wt% MAO 的甲苯溶液。当 MAO 与硅石的羟基等反应时,升温 10 ° ,再于 10psi N₂ 下, 90-95 °C 下混合 5 小时,体系冷却 18 小时以上,约 100mm Hg 真空下, 加热至 60 ° 干燥甲苯。在淤浆干燥为渣后, 用氮气吹洗除去残存的甲苯并使残存 30



物变为自由流动的粉末。典型分析表明 3.4mmole Al/g。

实施例 12

按下述方法制备氨基甲酸盐前体溶液：大气压下，使三(二乙基酰胺)茚基锆(0.295g, 0.54mmole Zr, 19062-98-B)的 30ml 己烷溶液同 36ml CO₂ (STP, 2.98 CO₂ / Zr) 反应 $2\frac{1}{2}$ 小时。约 2-3 分多钟的时间内，于干燥箱中将此溶液加到 103.3g MAO/SiO₂ 3.25 mmole Al/ 14.1% 甲苯)的约 500ml 经氮气吹洗的己烷溶液中。黄色前体立即全部吸附在 MAO/SiO₂ 上，放置过夜，滗去无色透明上层清液，残余物用泵抽干(至 0.01mm Hg/ 室温)得细的浅黄色自由流动粉末。

表 8 中列出了聚合反应活性、随时间的变化、反应温度和加的己烯-1 的影响。表 9 列出了各种聚合变量的影响。

表 8

载体 MAO/SiO₂ 上的三(氨基甲酸二乙酯)茚基锆催化剂的聚合结果^a

活性 (g PE/hr- mmole Zr-100psi 乙烯)	27,400 ^b	19,300 ^c	22,500 ^d	23,600 ^e	29,800	7,300	8,700
己烯-1(ml)	0	0	0	0	0	100	0
温度(°)	65	65	65	65	85	95	65

a 标准条件: 200psi 乙烯, 1.5mmole 三(正-己基)铝, 2mmole 催化剂, 无 H₂; 方法 A 制备的多相催化剂

b 催化剂制备后运行 24 小时

c 催化剂制备后运行 54 小时

d 催化剂制备后运行 144 小时

e 催化剂活性运行 1.5 小时,(半活性期约 1.5 小时)。

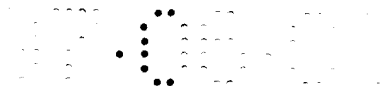


表 9
用以 MAO/SiO₂ 作载体的三(氨基甲酸二乙酯)
η⁵-茚基锆作催化剂的聚合反应研究结果^a
 (多相催化剂制法 A)

5

活性(g PE/ hr-mmole Zr-100psi 乙烯)	12,700	4,300	4,900	2,200	12,500	17,600	21,000	11,400	6,300
氢(ml)	0	0	0	0	60	120	240	120	120
己烯-1(ml)	0	50	100	200	0	0	0	100	200
BBF	-	3.0	4.8	12.8	-	-	-	8.4	17.3
FI	-	不流动	-	不流动	不流动	不流动	0.3	16.2	65.7
MFR	-	-	-	-	-	-	19.8	23	13.0
SEC-PDI	7.4						7.6	4.5	
MW	172,000						145,000	40,000	

a 除加己烯-1 和氢外,在表 8 脚注 a 的标准条件下进行聚合

实施例 13

10 制备三(氨基甲酸二乙酯)η⁵-茚基锆/MMAO/SiO₂

用 5.0ml 甲苯稀释 2.4ml 30%的 MAO 甲苯溶液。向此溶液中加入 0.5ml 氨基甲酸酯的甲苯溶液(21.5mmole Zr)并于室温下进行充分混合。把此溶液滴加到 4.0g 955-600 °C 硅石的 20ml 甲苯溶液中,并搅拌 1 小时。在 0.1mm Hg 压力和室温下抽去挥发性物质。

15 对 Al、Si 和 Zr 的分析表明此粉状催化剂中 Al/Zr 约为 380(计算值 350)和每克含 Zr 5.5mmole(计算值为 4.5)。

聚合反应结果列于下表 10 中。

20

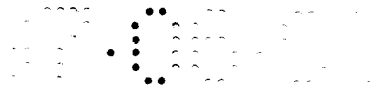


表 10

用沉积于硅石上基于氨基甲酸二乙酯茚基
 锆+MAO 或 MMAO 反应产物制备的催化剂的结果^a
 (多相催化剂制备法 B)

5

Al/Zr(mole)	380 ^b	191 ^c	191 ^c	19 ^c
[Zr](mmole/g)	5.5	14.8	14.8	14.8
活性(g PE/hr-mmole Zr-100psi 乙烯)	64,900	25,100	26,800	22,400
温度(°)	85	85	85	85
运行时间(分)	30	10	30	180

a 约 2mmole Zr、无 H₂ 或己烯-1,200psi 乙烯, 1.5mmole Al 作三异丁基铝。

10 b 催化剂是按下述方法制备的: 把氨基甲酸酯(己烷溶液)加到 MAO 的甲苯溶液中, 室温下反应 15 分钟, 把此溶液加到硅石的甲苯淤浆中, 搅拌 1 小时以上, 真空干燥为粉末。

c MMAO(己烷)溶液同己烷-氨基甲酸酯溶液反应 1.5 小时, 把此溶液加到硅石的己烷淤浆中, 反应 1.3 小时, 真空干燥为粉末。

15

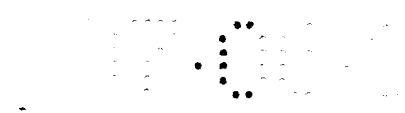
20

25

表 11

卧式混合反应器聚合数据和产物性质摘录

实验 反应条件	A	B	C	D	E	E	G
压力 (psig)	350	350	350	350	350	350	350
温度 (°C)	80	80	80	80	80	80	75
比: H ₂ /C ₂ C ₆ /C ₂	0 initially 0.00055	0 initially 0.0003	0	0	0	0	0
乙烷压力 (psi)	0.038	0.038-0.055	0.08	0.068	0.068	0.088	0.012
最大生产率 (lb/hr)	240	240	240	240	240	240	180
催化剂	6.0	5.8	6.2	6.6	10.3	5.7	6.6
催化剂类型	16 μm/g Ind. Carbamate on MAO Silica ^a	30 μm/g Ind. Carbamate on MAO Silica ^a	30 μm/g Ind. Carbamate on MAO Silica ^a	12 μm/g Ind. Carbamate + MMAO on Silica ^b	7 mM Ind. Carbamate in iC ₅ ^c	7 mM Ind. Carbamate in iC ₅ ^c	7 mM Bis(Ind) C ₂ H ₄ ^d in iC ₅
(催化剂)供料速率 载体	0.2 10% TIBA/C ₅	0.19 10% TIBA/C ₅	0.2 10% TIBA/C ₅	0.18 10% TIBA/C ₅	0.25 15% MMAO- 3A/C ₅	0.22 15% MMAO- 3A/C ₅	→
助催化剂	10% TIBA/C ₅	10% TIBA/C ₅	10% TIBA/C ₅	10% TIBA/C ₅	15% MMAO- 3A/C ₅	15% MMAO- 3A/C ₅	→
助催化剂供料速率 (cc/hr)	80	93	86	73	57	490	300
Al/Zr Mol 供料比	130	160	140	130	490	490	→
催化剂前置床纯 树脂性质	50 ml TIBA	50 ml TIBA	50 ml TIBA	50 ml TIBA	50 ml MMAO	50 ml MMAO	→
熔体指数 (dg/分)	13.9	7.3	3.0	2.1	6.5	10.3	3.7
流动指数 (dg/分)	269	134	59	40	26.6	227	139
密度 (g/ml)	0.933	0.932	0.920	0.923	0.918	0.913	0.918
堆积密度 (lb/ft ³)	26.2	24.5	26.1	29.5	24.2	24.3	23.1
平均细度 量 (lb)	0.014	0.018	0.016	0.017	0.057	0.050	0.088
Zr (ppm)	20.6	28.2	28.9	-	28	26.8	28.6
	4.35	3.9	5.1	2.25	4.7	2.65	2.35



- a. 用于制备 SiO₂ 载体的上氨基甲酸酯催化剂的多相催化剂的方法 A
- b. 用于制备 SiO₂ 载体的上氨基甲酸酯催化剂的多相催化剂的方法 B
- 5 c. 用反应的三(氨基甲酸二乙酯)C_n⁵·茚基饱和 MMAO (4.0 小时)作为注入反应器的液体。
- d. 溶解在 i - 戊烷中双[三(氨基甲酸二乙酯)锆]双(茚基)乙烷 MMAO 的反应产物的液体供料

10 实施例 14

合成(茚基)Zr(O₂CCMe₃)₃

把(茚基)Zr(NEt₂)₃(1.08g, 2.55mmole)溶解在 25ml 甲苯中, 并冷却到-78 °C, 边搅拌边加入-78 °C 的新戊酸(784mg, 7.68mmole)的 25ml 甲苯溶液。把此溶液温热到室温, 搅拌 1 小时。真空除去挥发性物质。-30 °C 下用戊烷对残存物结晶得白色晶体产物。 ¹H NMR (C₆D₆)d 7.41(AA'BB'茚基, 2H), 6.95(AA'BB', 茚基, 2H)6.74(t, J=3.3Hz, 2-茚基, 1H), 6.39 (dJ=3.3 Hz, 1-茚基, 2H), 1.10(s, CH₃, 27H)。

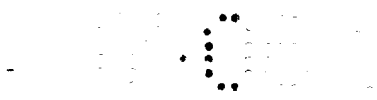
用(茚基)Zr(O₂CCMe₃)₃ 在无胺下进行共聚合

20 制备(茚基)Zr(O₂CCMe₃)₃(17.0mg)的甲苯(25ml)溶液。将等分的该溶液(0.70ml, 1mmole)和 MMAO 用于乙烯-己烯共聚, 共聚产物重 4.5g, 在 75 °C, M1=0.06、F1=1、MFR=16.7 下, 该产物活性为 12,700g PE / mmol Zr/100psi/hr .

25 实施例 15

用(茚基)Zr(O₂CCMe₃)₃ 和 3 当量哌啶进行共聚

制备(茚基) Zr (O₂CCMe₃)₃ (13.0mg, 0.026mmol) 和哌啶 (8.0ml, 0.081 mmol)的 2.0ml C₆D₆ 溶液。用甲苯把等分的该溶液(0.50ml)稀释到 25ml, 将 1mmol 此稀释液和 MMAO 用于乙烯-己烯共聚合。共聚产物重 47.9g, 在 75 °C 下的活性为 113,000g PE/mmol Zr/100psi/hr。 GPC 分析表明 M_w=137,000, M_n=48,000 (PD1 为 2.85)。用 ¹³C NMR 测定了并入的己烯(12.6 丁基/1000CH₂)。



实施例 16

5 [(茚基)Zr(NEt₂)₃]与 3molar 当量羧酸 RCO₂H 反应得[(茚基)Zr(O₂CR)₃],与三甲基铝噁烷混合形成乙烯-己烯共聚用的高活性单
位点催化剂。尤其[(茚基)Zr(NEt₂)₃]与 3molar 当量新戊酸在苯中反应形
成 [(茚基)Zr (O₂C-t-Bu)₃]。 1 μ mol 该新戊酸锆催化剂同
10 MMAO(1000:1 Al:Zr)反应,在 75 °C 和 85psi 乙烯压力下,将反应产物用
于乙烯-己烯共聚。反应 30 分钟,产出 47.2g 共聚物(M_w=145,800,
M_n=47,600, PD1=3.06; M1=0.4, F1=7.4, MFR=19.5; BBF=12.7Bu /
1000CH₂), 相当于活性为 111,000g PE/mmol Zr/hr/100psi C₂H₄。

实施例 17

用氨基甲酸酯基催化剂进行聚合反应

15 使双-[(茚基)乙烷同 1 摩尔四(二乙基酰胺)锆反应,再使其反应产物
同 CO₂ 和 MMAO(BIEMC)反应得具有极高 EPDM 聚合活性(在
Al/Zr=1200 下, 42,000g EPDM/mmol Zr.小时)。在同样的 Al/Zr 比下,
使用 MAO 观察到具有更高的产率。MMAO 比 MAO(18%C₃, F1=113)
产生更好的共聚用单体反应和更低的 MW(30%,C₃, F1=423)。

20

25