

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/02 C08F 4/643

C08F 10/00

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95195034.7

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1095848C

[22] 申请日 1995.7.28 [21] 申请号 95195034.7

[30] 优先权

[32]1994.8.3 [33]US [31]08/285,380

[32]1995.6.7 [33]US [31]08/474,948

[86] 国际申请 PCT/US95/09578 1995.7.28

[87] 国际公布 WO96/04319 英 1996.2.15

[85] 进入国家阶段日期 1997.3.13

[73] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 J·F·小沃尔泽

[56] 参考文献

WO93/11172A1 1993.6.10 C08F10/00

审查员 郑 君

[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 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 催化剂组合物、聚合方法及催化剂活化剂  
组合物

[57] 摘要

本发明涉及适合烯属和炔属不饱和单体加成反应的催化剂组合物,该催化剂组合物包括具有通过金属氧化物的氧原子直接与载体表面共价键合的活化剂阴离子的金属氧化物载体,所述活化剂阴离子还与催化活性过渡金属阳离子化合物离子键合。本发明包括本发明催化剂组合物的制备方法,例如通过路易斯酸如三全氟苯基硼与二氧化硅载体的残余硅烷醇基团反应,然后与路易斯碱如二乙基苯胺反应制备二氧化硅键合阴离子活化剂,该活化剂与合适的过渡金属化合物结合时,可将其质子化以形成离子型催化剂体系。本发明的催化剂可用于聚合  $\alpha$ -烯烃。

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

1. 一种催化剂组合物，其特征在于包括具有抗衡阴离子的金属氧化物载体，所述抗衡阴离子衍生自无容易水解的配位体的路易斯酸并通过金属氧化物的氧原子直接与载体表面共价键合，其中该阴离子还与催化活性过渡金属化合物离子键合。

2. 权利要求1的组合物，其中所述金属氧化物包括二氧化硅。

3. 权利要求1的组合物，其中所述阴离子与所述过渡金属化合物的过渡金属原子是非配位的。

4. 权利要求2的组合物，其中所述阴离子与所述过渡金属化合物的过渡金属原子是非配位的。

5. 权利要求3的组合物，其中所述过渡金属化合物包括4、5、6、9和10族金属中的至少一种过渡金属。

6. 权利要求5的组合物，其中所述过渡金属化合物为金属茂。

7. 权利要求5的组合物，其中所述过渡金属为4族金属Ti、Zr或Hf中的一种或多种。

8. 权利要求7的组合物，其中所述过渡金属化合物为含有单环戊二烯基配位体的化合物。

9. 一种聚合方法，其特征在于包括在合适的聚合条件下使可进行配位聚合的一种或多种可聚合单体与催化剂组合物接触，所述催化剂组合物包括具有抗衡阴离子的金属氧化物载体，所述抗衡阴离子衍生自无容易水解的配位体的路易斯酸并通过金属氧化物的氧原子直接与载体表面共价键合，其中该阴离子还与催化活性过渡金属化合物离子键合。

10. 权利要求9的方法，其中所述接触在淤浆聚合条件下在液态稀释剂存在下进行。

11. 权利要求9的方法，其中所述接触在气相聚合条件下在气相反应器中进行。

12. 权利要求9—11中任何一项的方法，其中所述单体包括 $\alpha$ -烯烃、环烯烃、非共轭二烯烃、炔属不饱和单体、烯属不饱和芳族单体和高达

100 个单体单元的  $\alpha$ -烯属大单体中的至少一种。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述单体包括乙烯和  $C_2-C_{20}$   $\alpha$ -烯烃中的至少一种。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述单体包括丙烯。

15. 一种催化剂活化剂组合物，包括金属氧化物载体和至少一种活化剂阴离子前体物，它通过金属氧化物的氧原子直接与金属氧化物载体共价键合。

## 催化剂组合物、聚合方法及催化剂活化剂组合物

### 技术领域

本发明涉及用于烯属不饱和单体的加成反应、例如聚合的催化剂组合物。本发明特别适用于使用载附的化合物的配位聚合方法如烯属不饱和单体的淤浆或气相聚合，和这些方法本身。该催化剂组合物包括金属茂阳离子催化剂、阴离子活化剂和金属氧化物载体。

### 背景技术

烯属不饱和单体的配位聚合是公知的，并带来了现代社会中的物质如聚乙烯、聚丙烯和乙烯丙烯橡胶的弹性体和塑料组合物的繁荣。早期的开拓者使用过渡金属化合物和活化剂如烷基铝，后来将此工作扩展至含庞大配位体 ( $\eta^5$ -环戊二烯基) 过渡金属 (“金属茂”) 和活化剂如烷基铝氧烷。最近的发展已经证明包括由非配位阴离子活化的金属茂阳离子的离子型催化剂是有效的，例如参见 EP-A-277,004 和 US 5,198,401。这些参考文献描述了由阴离子前体质子化金属茂化合物形成稳定的离子型催化剂。

已证明现有的离子型催化剂在聚合过程中对单体进料流或循环流中存在的催化剂毒物都有不同程度的敏感性，并且在使用通常具有保留的湿气或极性羟基基团或者湿气和极性羟基基团的惰性氧化物载体时产生问题。因此，已开发了使用清除毒物的化合物（例如用于溶液聚合的烷基铝和铝氧烷）及除去或中和残留于金属氧化物载体中或载体上的极性基团的方法。例如，参见 US 5,153,157（描述了 IIIA 族金属清除化合物）及 WO-A-91/09882、WO-A-94/00500 和 WO-A-94/03506（描述使用类似化合物的载附工艺）。US 5,206,197 描述了苯乙烯的改进聚合方法，其中离子型聚合催化剂体系包括金属烃基化物，并且所述催化剂体系可以载附在载体上。所有文献涉及对金属茂化合物、离子活化剂和适用清除化合物的描述。

基于二茂铬与金属 (M) 氧化物反应的载附催化剂 (认为生成了铬酸盐或重铬酸盐结构,  $-\text{Cr}(-\text{O}-\text{M})_2$  或  $(-\text{M}-\text{O}-\text{Cr}-)(\text{O})(-\text{Cr}-\text{O}-\text{M}-)$ ) 也是公知的一类载附的金属茂催化剂, 已发现此类催化剂特别适用于通过溶液、淤浆或气相工业方法生产线型聚乙烯。例如, 参见“用于乙烯聚合的载附的铬催化剂”, McDaniel, 催化剂进展 (Advances in Catalysis) 1985, 33, 47-97。二氧化硅因其反应性比 (例如) 磷酸铝差, 所以不是优选的载体, 通常不需要其它活化剂, 同时金属茂的金属中心通过氧键 ( $-\text{O}-$ ) 与载体金属/准金属键合。

此外, US 5,427,991 和同族专利 WO-A-93/11172 描述了非配位阴离子活化剂与载体的化学键合, 如此制备多阴离子活化剂, 这样当与金属茂化合物一起使用时, 避免了当在溶液或淤浆聚合中使用物理吸附在金属氧化物载体上的离子催化剂时遇到的催化剂解吸的问题。载体是已制备的惰性单体、低聚物、聚合物或金属氧化物的芯组分, 由此引入化学键合的非配位阴离子。公开的由金属氧化物制备多阴离子活化剂 (图 8) 需要羟基化的二氧化硅表面与至少其中某些含有卤代芳基部分的硅烷偶联剂反应, 所述卤代芳基部分可以被锂化形成化学键合的芳基锂基团。随后这些基团被用庞大的准金属前体三全氟苯基硼 ( $\text{B}(\text{pfp})_3$ ) 处理, 并与盐酸二甲基苯胺 ( $[\text{DMAH}]^+[\text{Cl}]^-$ ) 进行离子交换反应制备具有共价键合活化剂基团  $[\text{DMAH}]^+[(\text{pfp})_3\text{B}]^-$  的二氧化硅表面。实施例说明了在间歇高压釜反应器中使用烷基载体基多离子催化剂体系本体聚合聚丙烯。

因此, 需要进一步提供制备载体上的离子型催化剂体系的方法和找到在聚合过程中不会出现如下问题的载附的催化剂, 即生产过程中导致反应器不稳定、污染聚合设备表面和不希望制备的形态差的聚合物颗粒, 该形态不适合在工业规模上有效生产聚合物。

## 发明内容

本发明满足了上述需要和下面讨论的其它需要, 并提供一种过渡金属催化剂组合物, 其特征在于包括具有通过金属氧化物的氧原子直接与载体表面共价键合的活化剂阴离子的金属氧化物载体, 所述活化剂阴离子还与

催化活性过渡金属阳离子化合物离子键合。此外，本发明还包括聚合方法，其特征在于包括使在常规合适的聚合条件下可通过配位或碳阳离子聚合的一种或多种可聚合单体与本发明的催化剂组合物接触。本发明包括本发明催化剂组合物的制备方法，通常包括优选在路易斯碱存在下使路易斯酸庞大催化剂阴离子源与载体的羟基基团反应，以制备载体键合的阴离子型活化剂，这样当与合适的过渡金属化合物结合时可使其质子化形成包括过渡金属阳离子和载体键合的阴离子的离子型催化剂体系。

上述本发明的催化剂组合物可由如下通式表示：



其中  $[L_n L'_m M' R']^+$  为催化活性过渡金属阳离子， $[LA-O-M''^-]$  为金属氧化物载体键合的活化剂阴离子。更具体而言，式中  $L_n$  是与  $M'$  共价键合的一种或多种配位体（ $n$  等于  $d^0-1$ ，其中  $d^0$  为  $M'$  的最高氧化态）， $L'_m$  为与  $M'$  以配价键键合的中性、非氧化配位体（通常  $m$  等于 0 至 3）， $M'$  为 4、5、6、9 或 10 族过渡金属， $R'$  为与  $M'$  以  $\sigma$  键键合的配位体，其中可插入可聚合的单体或大单体进行配位聚合。 $LA$  为能够形成阴离子型活化剂的路易斯酸。 $O$  为氧， $M''^-$  为金属氧化物载体的金属/准金属。

本发明的金属氧化物载体包括具有表面羟基基团的任何金属/准金属氧化物，该氧化物呈现等于或低于无定形二氧化硅显示的  $pK_a$ ，即其  $pK_a$  低于或等于约 11。在通过优选方法形成本发明共价键合的阴离子型活化剂中，选取  $LA$  使其能够与硅烷醇基团（它起到路易斯碱的作用）形成配位复合物，由此形成与金属氧化物载体的金属/准金属键合的形式上偶极（两性离子）布朗斯台德酸结构。因此，在脱水处理方法后保持羟基基团的任何常规已知二氧化硅载体物质均适合于本发明。由于其可市购性，二氧化硅和含二氧化硅的金属氧化物基载体，例如二氧化硅-氧化铝是优选的。二氧化硅颗粒、凝胶和玻璃珠是最优选的。

这些金属氧化物组合物还可含有其它金属的氧化物，例如  $Al$ 、 $K$ 、

Mg、Na、Si、Ti 和 Zr 的氧化物，并优选应通过热和/或化学方法处理以除去水和游离氧。此处理通常在真空下在加热烘箱中、在加热流化床中或用脱水剂如有机硅烷、硅氧烷或烷基铝化合物等进行。处理的程度应使保持的湿气和氧气尽可能地被除去，但保持化学有效量的羟基官能度。因此可在高达 800 °C，或更高达到载体物质的分解温度前煅烧数小时；同时若需要更高荷载的载体阴离子型活化剂，降低煅烧温度减少煅烧时间是合适的。若金属氧化物是二氧化硅，则达到低于 0.1 mmol 至 3.0 mmol 活化剂/g SiO<sub>2</sub> 的荷载通常是合适的，该荷载（例如）可通过在 200 至 800 °C 之间变化煅烧温度达到。参见，Zhuralev 等人，朗格缪尔（Langmuir）1987，vol. 3, 316，其中描述煅烧温度和时间与各种表面积的二氧化硅的羟基含量之间的关系。

本发明中可作为连接位的羟基基团的调节，也可在加入 LA 之前通过用低于化学计量的化学脱水剂进行预处理实现。所述脱水剂优选使用少量并为具有一个与硅烷醇基团反应的配位体（例如，(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SiCl），或可水解的那些脱水剂，以最大限度的减少对过渡金属化合物与键合活化剂反应的干扰。若采用低于 400 °C 的煅烧温度，则可用双官能偶联剂（例如 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>）将在不太剧烈的煅烧条件下存在的硅烷醇基团的氢键合对封端。例如，参见“通过分散二氧化硅的硅烷处理定量测定 SiOH 的研究”，Gorski 等人，胶体和界面科学杂志，Vol. 126, No. 2, 1988 年 12 月，此文讨论了硅烷偶联剂对二氧化硅聚合物填料的影响，该偶联剂对于改性本发明催化剂载体上的硅烷醇基团同样有效。类似地，使用比与过渡金属化合物反应所需的化学计量过量的 LA 可起到中和过量硅烷醇基团的作用，而对催化剂制备或后面的聚合反应无明显不利影响。

本发明中起路易斯酸作用的活化剂阴离子中性前体包括其酸度足以接受羟基基团氧原子的可用电子对并有助于过渡金属化合物或另外一电子接受体通过硅烷醇质子质子化（参见下面的描述）的任何非配位阴离子前体。本发明中起路易斯酸（LA）作用的优选活化剂中性前体是具有非水解配位体（其中至少一个是斥电子的）的强路易斯酸，如那些已知的从二甲基锆茂（双环戊二烯基二甲基锆）夺取阴离子片段的路易斯酸，如三全氟苯基硼。因此，这些前体应不具有可通过金属氧化物的羟基基团（硅烷醇基团

质子) 质子化的任何反应性配位体。例如, 容易在含水介质中水解的仅具有烷基、卤素、烷氧基和/或氨基配位体的基于 13 族元素的路易斯酸是不合适的。为达到所需的酸度, 至少一个 LA 配位体必须是充分斥电子的, 例如三全氟苯基硼。LA 的典型金属/准金属中心包括硼、铝、镱、砷、磷和镓。最优的 LA 为包括 13 族准金属中心和充分斥电子的配位体辅助组分的中性化合物, 这样路易斯酸的酸度大于或等于  $\text{AlCl}_3$  的酸度。例子包括三全氟苯基硼、三(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼、三(二叔丁基甲基甲硅烷基)全氟苯基硼和其它高度氟化的三芳基硼化合物。

此外, 由于除了催化活性过渡金属化合物的空间限制稳定配位体(那些在质子化或烷基化期间不被质子或烷基基团夺取或取代的配位体)外, 载体表面也存在空间限制, 本发明的活化剂阴离子可包括在常规溶液离子反应条件下不稳定(labile)的可以与过渡金属配位的阴离子。术语“不稳定”是本领域已知的表示在聚合条件下阴离子仅在催化活性位松散配位, 如此可在单体加成点被可聚合单体置换。本发明的典型配位体阴离子的路易斯酸前体的例子包括庞大铝硅氧化物如  $\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  或  $\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}-\text{叔丁基})_3)_3$ , 它们可用通式  $\text{Al}(\text{OSiR}''')_3$  或  $\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}-\text{R}''')_3)_3$  表示, 其中各  $\text{R}'''$  为相同或不同的庞大  $\text{C}_4$  和更多碳原子数的取代基如叔丁基或较高 MW 的支化脂族、芳族、脂族取代的芳族基团等。

任何催化活性过渡金属化合物, 当能够通过载体键合的阴离子活化剂催化活化时均适合于本发明中, 所述化合物包括用于传统齐格勒-纳塔配位聚合中的已知过渡金属化合物以及用于配位聚合中的金属茂化合物。这些化合物通常包括其中金属处于  $d^0$  氧化态(即其中金属具有最高氧化值)和其中至少一个金属配位体可通过载体键合的阴离子活化剂质子化(这些配位体特别包括氢、烷基和甲硅烷基)的过渡金属化合物。能够质子化的配位体和包含这些配位体的过渡金属化合物包括背景技术中描述的那些, 例如参见 EP-A-277,003、EP-A-277,004 和 US 5,198,401。这些化合物的合成方法在已出版的文献中是公知的。此外, 金属配位体包括不能在标准条件下质子化的卤素时(如环戊二烯基二氯化锆), 它们可通过已知的与有机金属化合物如锂或铝的氢化物或烷基化物、烷基铝氧烷、格利雅试剂等的烷基化反应转化。对于在加入活化阴离子化合物前有机铝化合物与二卤取



代的金属茂化合物的反应还可参见 EP-A1-0 570 982 。

另一些描述包括或可被烷基化成包括至少一个能够通过质子化夺取形成过渡金属阳离子的配位体的金属茂化合物出现在专利文献(例如) EP-A-0 129 368, US 4,871,705、4,937,299、5,324,800, EP-A-0 418 044, EP-A-0 591 756, WO-A-92/00333 和 WO-A-94/01471 中。对于本发明, 这些金属茂化合物可描述为单-、双-或三-环戊二烯基上的取代的 4、5、6、9 或 10 族过渡金属化合物, 其中环戊二烯基取代基本身可被一个或多个基团取代并可相互桥接, 或可通过杂原子桥接至过渡金属上。环戊二烯基上的取代基和桥接单元的大小和组成对于制备本发明的离子型催化剂体系并不重要, 但应在文献描述的方式中选取以增强所需的聚合反应的活性和聚合物的特性。环戊二烯基(或取代的环戊二烯基如茚基或取代茚基) 当相互桥接时, 优选是在 2 位低级烷基( $C_1-C_6$ )取代的, 同时还包括烷基、环烷基、芳基、烷基芳基和/或芳基烷基取代基, 后者如包括多环结构的稠合或侧基环结构, 如 US 5,278,262 和 5,304,614 中描述的那些。这些取代基各自应基本上具有烃基特性, 并通常含有至多 30 个碳原子, 同时还可含有不多于 1-3 个非氢/碳原子的杂原子, 例如 N、S、O、P 和 Si。

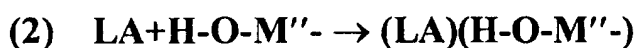
适合制备线型聚乙烯或含乙烯的共聚物(其中共聚物意即包括至少两种不同的单体)的金属茂化合物基本上为本领域已知的那些化合物, 例如参见 EP-A-277,004, WO-A-92/00333 和 US 5,198,401、5,001,205、5,324,800、5,308,816 和 5,304,614 中具体列举的。用于制备全同立构或间同立构聚丙烯的金属茂化合物及其合成是本领域公知的, 具体可参考专利文献和学术期刊, 如《有机金属化学期刊》369, 359-370 (1989)。通常这些催化剂是立体刚性不对称手性或桥接手性金属茂。例如, 参见 US 4,892,851、US 5,017,714、US 5,296,434、US 5,278,264、WO-A-(PCT/US92/10066) WO-A-93/19103、EP-A2-0 577 581、EP-A1-0 578 838 及学术论文“芳族取代基对桥接铈茂催化剂的聚合性能的影响”, Spaleck, W. 等人, 有机金属化学 (Organometallics) 1994, 13, 954-963 和“具有增环配位体的对柄型金属茂催化剂对催化活性和聚合物链长度的影响”, Brinzinger 等人, 有机金属化学 1994, 13, 964-970 和其中的参考文献。尽管上述文献中很多是涉及具有铝氧烷活化剂的催化剂体系, 但

当至少一种金属的含卤配位体（当出现时）被能够（例如）通过上述烷基化反应质子化的配位体取代，同时另一个是可插入乙烯基 - C = C - 的基团如氢、烷基或甚至效果较差的甲硅烷基时，也可以将类似的金属茂化合物与本发明的载附的活化剂阴离子一起用作配位体催化剂体系。

非限制性的金属茂化合物的例子包括单环戊二烯基化合物如五甲基环戊二烯基异丙醇钛、五甲基环戊二烯基三苺基钛、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔丁基酰氨基二氯化钛、五甲基环戊二烯基三甲基钛、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔丁基酰氨基二甲基钛、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔丁基酰氨基二甲基锆、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-十二烷基酰氨基二氯化铪、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-十二烷基酰氨基二甲基铪，未桥接的双环戊二烯基化合物如双(1,3-丁基，甲基环戊二烯基)二甲基锆、五甲基环戊二烯基环戊二烯基二甲基锆，桥接双-环戊二烯基化合物如二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)二氯化锆，桥接双茚基化合物如二甲基甲硅烷基双茚基二氯化锆、二甲基甲硅烷基双茚基二甲基铪、二甲基甲硅烷基双(2-甲基苯并茚基)二氯化锆、二甲基甲硅烷基双(2-甲基苯并茚基)二甲基铪，及另一些单-、双-和三环戊二烯基化合物如 US 5,324,800 和 EP-A 0 591 756 中列举和描述的那些化合物。

代表性的传统齐格勒-纳塔过渡金属化合物包括四苺基锆、四-双(三甲基甲硅烷基甲基)锆、氧代三(三甲基甲硅烷基甲基)钒、四苺基铪、四苺基钛、双(六甲基 disilazido)二甲基钛、三(三甲基甲硅烷基甲基)二氯化铈、三(三甲基甲硅烷基甲基)二氯化钽。用于配位聚合的这些组合物的一个重要特点是能够通过质子化夺取的配位体，以及其中可插入乙烯（烯烃）基团的配位体。这些特点能够质子化过渡金属化合物，同时又能形成本发明的催化剂组合物。

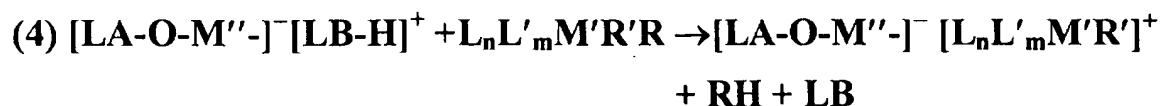
本发明载附的离子型催化剂组合物，可通过（例如）选取形成路易斯酸-碱复合物的路易斯酸制备，所述路易斯酸-碱复合物通过用来自路易斯酸-碱羟基基团复合物的质子质子化过渡金属化合物起到合适抗衡阴离子的作用。此反应顺序可通过如下化学反应方程式表示：





其中符号  $\text{L}_n$ 、 $\text{L}'_m$ 、 $\text{M}'$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{LA}$ 、 $\text{O}$  和  $\text{M}''$  为前面通式(1)中定义的， $\text{H}$  为氢， $\text{R}$  为能够通过质子化离去的配位体，反应通常在室温和压力下在烃溶液（庚烷、甲苯等）中进行。载附的催化剂可通过（例如）过滤分离。

本发明方法的优选实施方案还可加入另一质子受体（ $\text{LB}$ ）以有助于方程(2)和(3)的反应。此反应可通过如下化学反应方程式表示：



其中所有符号都为前面定义的。反应基本上可按上述方式进行。 $\text{LB}$  为布朗斯台德碱，例如二乙基苯胺，如(3a)中它与载体阴离子活化剂 $[\text{LA-O-M}''^-]^-$ 形成铵盐。 $\text{LB}$  的其它例子包括二甲基苯胺、二苯基甲基胺、三丁基胺、二苯基甲基胺、三苯基膦和亚磷酸三甲酯。

反应(3a)的产品是明显共价键合的，因此在组成上是完全不同于物理载附的（例如吸附的）离子物，例如 WO 91/09882 中描述的那些。这可通过在多次用溶剂洗涤尽可能除去各组分  $\text{LA}$  和  $\text{LB}$  后仍能获得活性催化剂这一事实充分证明，并可通过固态 NMR 结果明确证明。具体而言，反应(3a)和(4)的产品中存在的优选连接结构和反应(4)的产品与物理吸附物（参见上文）之间的结构上的区别可通过 Magic Angle Spinning  $^{11}\text{B}$  NMR 谱证明。参见下面的比较例 22。

本发明催化剂的  $^{11}\text{B}$  谱由在 -6.6 ppm 处的单峰构成，而根据 WO 91/09882 的实施例 14 中公开的方法制备的催化剂的  $^{11}\text{B}$  谱在 -17 ppm 处出现单峰。根据本领域熟练技术人员已知的原理和 Kidd, R.G. 在《最近可使用的核的 NMR (NMR of Newly Accessible Nuclei)》(Laszlo, P., Ed., Academic Press, New York, 1983, Vol 2, pp 49-77) 中描述的原理，此  $^{11}\text{B}$  化学位移差别与共价键合至载体上的离子物和物理载附的离子物之间的差别一致。因此，根据本专利公开的方法制备的本发明的催化剂与 WO

91/09882 中要求保护的那些催化剂不同。

若要制备活性催化剂, 则对于 LB 必须进行一些限制: (a) LB 对于夺取 (3a) 中所示的质子必须是足够强的布朗斯台德碱, (b) LB 不能为太强的布朗斯台德碱, 以致于其共轭酸不能质子化本发明的过渡金属化合物, 因此其  $pK_bH^+$  必须低于 RH 的  $pK_bH^+$ , (c)  $[LA-O-M''-][LB-H]^+$  复合物必须具有动能上可得到的质子和 (d) LB 必须是足够弱的路易斯碱 (和/或具有足够的立体空阻), 使其在阳离子金属中心不能与可聚合单体显著竞争进行空位配位。应注意条件 (a) 在一定程度上取决于 LA 的路易斯酸度, 原因在于这决定了 (LA) (H-O-M''-) 复合物的布朗斯台德酸度。不能制得活性催化剂的可能的 LA 的例子是: 全氟(三丁基)胺 (不是足够强的布朗斯台德碱)、“质子海绵” 1,9-N,N,N,N-四甲基-1,8-萘二胺 (质子化形式不能与  $L_nL'_mM'R'R$  反应和喹啉 (与金属中心 M' 配位的良好路易斯碱)。

这些制备方法形成几种反应产品。LA 与 LB 的反应得到高收率 (>95%) 的中间反应产品, 该中间产品是具有基本上所有与金属氧化物载体共价键合的活化剂阴离子前体的固定活化剂前体组合物。与任何所述金属茂化合物的后续反应得到类似百分数的固定金属催化剂组合物。为确保此纯度, 在各反应后充分洗涤可合适地除去 LA、LB 或未反应形成优选的连接结构的过渡金属组合物, 这对于本领域熟练技术人员是显而易见的。

为改进或有助于每一反应, 选取的 R 应使 RH 是能够容易从反应溶剂中分离的气体。因此, 当 R 是 -H 或 -CH<sub>3</sub> 时, 质子化在两个制备方法中分别产生氢气或甲烷气体。

本发明的催化剂可用于配位聚合通常已知可在配位聚合条件下聚合的不饱和单体。这些条件也是公知的, 可包括溶液聚合、淤浆聚合和低压气相聚合。因此, 本发明载附的催化剂特别适用于在单个、串联或并联反应器中进行的使用固定床、移动床、流化床或淤浆法的已知操作模式。

线型聚乙烯, 包括高和超高分子量聚乙烯 (包括均聚物和与其它  $\alpha$ -烯烃单体、 $\alpha$ -烯属和/或非共轭二烯烃如 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-烯烃/二烯烃的共聚物), 可通过在 20-250°C 常规温度和低压 (通常 <5000KPa (50 巴)) 下将乙烯和非必要的其它单体加入反应器中, 用已被溶剂如庚烷或甲苯淤浆化的本发明催化剂生产。聚合热通常可通过冷却除去。聚合物形成通常不溶于反应稀释剂中的

颗粒形式。终止聚合反应通常通过消除 $\beta$ 氢造成末端烯属不饱和键或通过加入链转移剂如氢气或烷基铝造成链末端饱和键进行。可将聚合物过滤或离心分离、洗涤并干燥（即对于淤浆聚合）。如上所述，若要保持链末端不饱和键，应避免使用链转移剂。气相聚合可在（例如）2000 - 3000 kPa和60 - 160 °C下操作的连续流化床气相反应器中，使用氢气（作为反应调节剂，100-200 ppm）、 $C_4$ - $C_8$ 共聚单体进料流（0.5-1.2 mol %）和 $C_2$ 进料流（25-35 mol %）进行。参见US4,543,399、4,588,790、5,028,670和共同未决US专利申请流水号08/053,067（申请日4/26/93）。

聚丙烯通常基本上可按上述制备线型聚乙烯的方法制备。反应稀释剂通常包括其中淤浆化载附的离子型催化剂的液态丙烯单体。当要制备聚乙烯或聚丙烯共聚物时，可将其它单体（通常为低级 $\alpha$ -烯烃（例如 $C_2$ - $C_{10}$ ）和/或非共轭二烯烃）加入反应稀释剂或溶剂中。对于所有线型聚乙烯、聚丙烯和聚烯烃聚合物，聚合反应可在合适的反应器，例如在间歇、连续流动、并联或串联反应器中进行。

乙烯- $\alpha$ -烯烃（二烯烃）的高分子量和低结晶度弹性体可使用本发明催化剂如下制备，将乙烯气体加入使用 $\alpha$ -烯烃或与其可聚合或不可聚合的其它单体（聚合稀释剂）的混合物的淤浆中，其中悬浮有本发明催化剂。通常乙烯压力为69-6895KPa（10至1000psig），聚合稀释剂的温度通常为-10-100 °C。该方法可在搅拌罐反应器中，或在串联或并联的一个以上反应器中进行。脱灰分可按本领域公知的常规方法进行，或若要避免灰分，则可采用使用一个或多个固定床反应器或填充塔反应器（见下文）的方法。对于一般方法条件可参见US 5,001,205中的一般公开，而选取的优选过渡金属化合物，若在过渡金属上具有卤配位体，则为与本发明的离子型催化剂组合物一起使用优选应按如上所述被烷基化。

本发明载附的催化剂的预聚合还可按照常规教导用于在通常的淤浆或气相反应过程中进一步控制聚合物颗粒的形态。例如，这可通过预聚 $C_2$ - $C_6$   $\alpha$ -烯烃一段限制时间实现，例如将乙烯与载附的催化剂在温度-15至30 °C和乙烯压力至多约1724KPa（250psig）下接触75 min以在载体上获得分子量为30,000 - 150,000的聚乙烯聚合物涂层。然后将预聚合得到的催化剂按如上所述用于聚合方法中。在类似方式中，可将用预先聚合的热塑性聚

合物涂布的载体上的活化催化剂用于这些聚合方法中。

此外，通过除去或中和毒物避免可随进料流、溶剂或稀释剂加入的聚合毒物的影响是优选的。例如，可将单体进料流或反应稀释剂用合适的清除试剂进行预处理，或在聚合反应期间进行现场处理。这些试剂通常为用于上述 US 5,153,157、WO-A-91/09882 和 WO-A-94/03506 中的 13 族有机金属化合物和 WO-A-93/14132 的有机金属化合物的那些方法中的有机金属化合物。当需要保持末端不饱和键时，在聚合反应过程中最大限定地减少或完全不使用清除试剂是优选的，原因在于它们趋于起到链转移剂的作用，导致末端饱和键。

除上述具体描述的烯属不饱和单体外，可用本发明催化剂进行配位或碳阳离子聚合的其它烯属不饱和单体的例子为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、亚乙烯基降冰片烯、降冰片二烯、双环戊二烯、环戊烯及其它 $\alpha$ 烯属不饱和空阻的环烯烃、异丁烯、异戊二烯、丁二烯、乙烯基醚、乙烯基吡啶等。此外由于本发明的基于催化活性过渡金属的催化剂能够引入高级 $\alpha$ -烯烃单体，因此高达 100 个或更多单体单元的 $\alpha$ -烯属大单体也可通过共聚引入。本发明方法能够聚合烯属不饱和单体。制得的聚合物可以为均聚物或多于一个单体的共聚物，并可以为任何公知的立构规整度形式(取决于根据本领域常规知识选取的金属茂阳离子前体)。例如参见：US 5,066,741 和 5,206,197，它们描述了用通过非配位的相容阴离子活化的单 $\eta^5$ -环戊二烯基金属茂化合物制备间同立构乙烯基芳族聚合物；US 5,278,265 和 5,304,523 描述了在低温条件下用带有非配位阴离子的立体刚性金属茂制备全同立构和间同立构聚丙烯；US 5,324,801 描述了用可按本发明活化的特殊金属茂化合物作为催化剂制备含有环烯烃的共聚物。

本发明的重要工业价值源于上述的特殊结构。由于羟基通过相邻金属氧化物分子之间的空隙均匀固定于金属表面上，因此催化剂可均匀分布于该表面上。这样聚合可相当均匀地在整个表面(外和内孔)上进行，并且可避免“热点”(过度聚合导致局部过热)。可避免产生“热点”的催化剂过早裂解，并最大限度地减少高活性催化剂通常遇到的生成细颗粒问题和催化剂的非均匀吸附问题。同时尽可能消除因溶剂、稀释剂或单体的流体流动导致的解吸，这样聚合可保持于载体上而不转移至反应器、管道等

的壁上，以避免可能导致污染和进行清洗的停工。此固定的载体体系还可通过使用金属氧化物固定床设备容易地生产基本上无残余催化剂或灰分的可溶于烃的聚合物，原因在于可加入单体并在溶剂中移出聚合物，由于催化剂从固定床中除去所以溶剂中未明显带入催化剂。

用本发明催化剂体系生产的基于 $\alpha$ -烯烃的聚合物可用于常规和已知用途，具体应用取决于其分子量、加入的共聚单体量及多分散性(“MWD”)。因此适用于通过任何已知的熔体加工及随后的挤出和/或热成型方式生产薄膜、纤维和可模塑热塑性塑料。对此，可以使用已知的常规添加剂，包括(例如)加工助剂、稳定剂、颜料、填料。具体的例子是高密度聚乙烯和全同立构聚丙烯薄膜，包括单轴或双轴取向的那些薄膜和用其它组分如烃增粘剂改性的那些薄膜。

此外，可用于已知的各种共混物和组合物，此时使用较大量和少量的其它组分。因此，将本发明的弹性体聚烯烃用于极性工程树脂的冲击改性或用于共硫化弹性体共混物中(通常当含有二烯烃共聚单体和/或通过游离基接枝极性单体进一步衍生化时)是合适的。对于优选的衍生化方法，参见 WO-A-93/12148 和同族专利 US 5,424,367。

当用本发明载附的催化剂制备具有亚乙烯基末端不饱和键的低分子量 $\alpha$ -烯烃共聚物时，可有利地制备润滑油添加剂组合物。例如，低分子量乙烯-丙烯或乙烯-丁烯可在淤浆条件下在通常温度 150 至 180℃ 和压力 100—200KPa(10 至 20 巴)下制备。通常将乙烯气体注入包括或含有丙烯和/或 1-丁烯的液态流中(例如丙烷或丁烷中)，将此流体在加入乙烯气体前或后加热至接近沸腾，接着加入含有载附的催化剂的固定床或填充塔反应器中。可选取具有低的聚合与置换氢化过渡金属反应性比的催化剂。例如，载附的催化剂可根据下面的实施例 5 制备，但其中将 1,1-二甲基-甲硅烷基-桥接的双(4,5,6,7-四氢茛基)二甲基锆用作过渡金属化合物。含有末端亚乙烯基的低分子量(数均分子量( $M_w$ )低于 10,000) 乙烯-丁烯或乙烯-丙烯共聚物的流出液流可通过氮气清洗汽提溶剂。

所得共聚物可用粉末状马来酸酐在温度升至 220℃ 的搅拌罐反应器中通过熔体加工衍生化。反应可通过冷却至 60℃ 终止。将所得液态产品汽提出未反应的马来酸酐。反应产品的后续反应亚胺化可在上述反应产物和多

胺如四亚乙基五胺的矿物油溶液中进行。所得含氮低分子量油溶性反应产物在润滑油组合物中可作为分散剂。对于涉及低分子量 $\alpha$ -烯烃聚合物和合适的催化剂的进一步信息可参见共同未决的US专利申请流水号07/992,192和07/992,690（申请日12/17/92）和其中所列的文献。

在类似的但使用适合生产较高分子量（ $10,000 < M_n < 300,000$ ）、具有足以可溶于油中的低结晶度（例如， $< 40\%$ 结晶度）的 $\alpha$ -烯烃/二烯烃共聚物的催化剂的方法中，可生产多官能粘度改性润滑油添加剂。参见US 4,749,505、4,772,406和WO-A-93/12148中对润滑油改性剂和润滑油组合物的描述。合适的过渡金属催化剂可列举下列一种或多种：双(环戊二烯基)二甲基铪、双(四氢茛基)二甲基铪、亚乙基-双(四氢茛基)二甲基铪和二甲基亚甲硅烷基双(四氢茛基)二甲基铪、双(四氢茛基)二甲基锆、亚乙基-双(四氢茛基)二甲基锆和二甲基亚甲硅烷基-双(四氢茛基)二甲基锆，它们可根据下述实施例载附。参见上述US 5,001,205和5,198,401。

本发明载附的离子型催化剂组合物可按如上所述单独用于配位或碳阳离子聚合中或进行混合以制备聚合物共混物。通过选取单体，可在类似于使用单个催化剂组合物的聚合条件下，制备配位聚合物的共混物和碳阳离子聚合物的共混物，或此两种聚合物的共混物。如此可获得具有提高MWD（由此改进加工性）的聚合物和混合催化剂体系制得的聚合物具有的其它传统益处。

在加入过渡金属化合物之前，形成的本发明中间体二氧化硅载体阴离子活化剂还可用于改进其它已知的催化剂阳离子的催化剂性能，例子包括：基于9族金属如铑的氢化催化剂，例如 $[\text{Rh}(\text{二烯})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 和 $[\text{RhP}_2]^+$ ；烯烃二聚催化剂如那些基于镍的催化剂，例如 $[\text{Ni}(\text{L})_4\text{H}]^+$ ；甲基丙烯酸酯二聚催化剂如那些基于铑金属茂的催化剂，例如 $[\text{C}_p\text{Rh}(\text{L})(\text{烷基})]^+$ ；和后过渡金属烯烃聚合催化剂如钴金属茂，例如 $[\text{C}_p\text{Co}(\text{L})(\text{烷基})]^+$ 。上面使用标准化学符号和某些取代基的简写形式：Ph为苯基，L为共价配位体， $\text{C}_p$ 为环戊二烯基。使用的优选方法使路易斯酸(LA)与具有固定二氧化硅的固定床或离子交换柱反应，然后加入催化剂阳离子的盐的溶液，与固定的反应产物进行离子交换反应。由此得到固定床或离子交换柱以在适合进行反应的反应介质中加入单体反应物。例如，参见“氢化物和烷基基团在



$C_p^*(P(OMe)_3Rh(C_2H_4)R^+ (R = -H, -CH_2CH_3)$ 的 $\beta$ -迁移插入反应中的迁移趋势对比”，M. Brookhart 和 D.M. Lincoln，美国化学会志，110，8719-8720 (1988)。

### 具体实施方式

提供下列实施例说明前面的讨论。实施例 4、6、8、13、15 和 16 (聚合) 结果为三次等价操作的平均值。所有份数、比例和百分数除非另有说明都按重量计。尽管所有实施例都涉及本发明的某些实施方案，但应认为它们不以任何具体方式限制本发明。在这些实施例中，为便于描述使用某些简写。它们包括：Me = 甲基，Et = 乙基，Bu = 丁基，Ph = 苯基， $C_p$  = 环戊二烯基， $C_p^*$  = 五甲基环戊二烯基，Ind = 茚基，Ti = 钛，Hf = 铪，Zr = 锆，Si = 硅。“Davison 948，在 800 °C 下煅烧”表示 Grace Davison，Inc. 的市售二氧化硅产品，它在 800 °C 在干燥  $N_2$  流下煅烧 8-24 小时，如此达到羟基含量 2 - 5 mmol/g 二氧化硅。

### 实施例 1 - 制备催化剂 A

在 500 mL 圆底烧瓶中将 2.002 g 二氧化硅 (Davison 948，在 800 °C 下煅烧) 在 25 °C 和氮气流下在 150 mL 无水甲苯中在磁搅拌器搅拌下淤浆化，接着分批加入 0.513 g 三全氟苯基硼(LA) (为固体形式)。将反应物搅拌 30 分钟，然后通过真空过滤分离载附的活化剂，并每次用 50 mL 无水甲苯洗涤三次，接着在真空中干燥。然后将载附的活化剂在甲苯 (150 mL) 中重新淤浆化并以固体形式加入 0.323 g 环戊二烯基 (五甲基环戊二烯基) 二甲基锆，得到无色淤浆，继续搅拌 30 分钟，接着过滤分离出载附的催化剂并每次用 50 mL 甲苯洗涤三次。然后将此催化剂在真空下干燥，得到 1.89 g 催化剂成品，每克催化剂成品载有 0.53 mmol 过渡金属。

### 实施例 2 - 淤浆聚合乙烯

在装有机械搅拌器、用于控制温度的外部水夹套、隔片进口和调节干燥氮气和乙烯进料的 1 升高压釜反应器中进行淤浆聚合。将反应器干燥并在 115 °C 彻底脱气。用气密性注射器加入己烷 (400 cc) 作为稀释剂，加

入 0.2 cc 25 % (重量) 的三乙基铝庚烷溶液作为清除剂。在 60 °C 下向反应器中通入 517KPa(75psig) 的乙烯。将 0.2 g 催化剂 A 通入 10 cc 不锈钢瓶中并用接头定位器将其固定于反应器上。然后将催化剂加入反应器中。使聚合反应连续进行 30 分钟, 同时通过恒定乙烯流使反应器保持在 60 °C 和 517KPa(75psig) 下。通过快速冷却和放空使反应停止。然后卸出聚合物。按实施例 4 计算比聚合活性。

### 实施例 3 - 制备催化剂 B

在 1L 圆底烧瓶中将 50.0 g 二氧化硅 ( Davison 948, 在 800 °C 下煅烧) 在 25 °C 和氮气流下在 350 mL 无水甲苯中在磁搅拌器搅拌下淤浆化, 并通过注射器加入 0.90 mL 二乙基苯胺 ( LB )。继续搅拌 5 分钟, 同时分批加入 2.8 g 三全氟苯基硼(LA) (为固体形式)。将反应物搅拌 30 分钟, 然后通过真空过滤分离载附的活化剂, 并每次用 100 mL 无水甲苯洗涤三次。然后将载附的活化剂在甲苯 ( 350 mL ) 中重新淤浆化并以甲苯溶液形式加入 2.38 g 环戊二烯基 (1,3-丁基甲基环戊二烯基) 二甲基锆 ( ca. 10mL 甲苯)。在 30 秒进料时间内观察气体放出同时反应物变为淡黄色。继续搅拌 45 分钟, 接着通过过滤分离出载附的催化剂并每次用 100 mL 甲苯洗涤三次。然后将此催化剂在真空下干燥, 得到 54.3 g 催化剂成品, 每克催化剂成品载有 0.11 mmol 过渡金属。

### 实施例 4 - 淤浆聚合乙烯-己烯

在装有机械搅拌器、用于控制温度的外部水夹套、隔片进口和调节干燥氮气和乙烯进料的 1 升高压釜反应器中进行淤浆聚合。将反应器干燥并在 115 °C 下彻底脱气。用气密性注射器加入己烷 ( 400 cc ) 作为稀释剂, 加入 0.2 cc 25 % (重量) 的三乙基铝庚烷溶液作为清除剂, 并通过套管加入 50 mL 己烯。在 60 °C 下向反应器中通入 517KPa(75psig) 的乙烯。将 0.2 g 催化剂 B 通入 10 cc 不锈钢瓶中并用接头定位器将其固定于反应器上。然后将催化剂加入反应器中。使聚合反应连续进行 30 分钟, 同时通过

恒定乙烯流使反应器保持在 60 °C 和 517KPa (75psig) 下。通过快速冷却和放空使反应停止。卸出 17.0 g 乙烯-己烯共聚物。聚乙烯的重均分子量为 131,500，数均分子量为 53,000，分子量分布为 2.5 并含有 7.5 % (重量) 的己烯。比聚合活性通过聚合物的产量 / (催化剂中所含的过渡金属总重量 × 时间 (小时) × 绝对单体压力 (大气压)) 计算。对于实施例 4，按如下方式计算比活性：

$$\begin{aligned} \text{比活性} &= 17.0 \text{ g PE} / (0.00198 \text{ g Zr} \times 0.50 \text{ h} \times 5.10 \text{ atm}) \\ &= 3370 \text{ g PE/g Zr-h-atm} \\ &= 307 \text{ g PE/mmol Zr-h-atm} \end{aligned}$$

本实施例说明加入 1-己烯制备线型低密度聚乙烯 (LLDPE)。

#### 实施例 5 - 制备催化剂 C

将 0.640 g 三全氟苯基硼溶于 8.0 mL 甲苯中，并在搅拌下加入 0.20 mL 二乙基苯胺得到粉红色溶液。将此溶液在 25 °C 下在氮气下滴加入 100ml 圆底烧瓶中的 1.00 g 二氧化硅 (Davison 948，在 800 °C 下在真空中煅烧 16 h) 在 30 mL 无水甲苯中的淤浆中，同时用磁搅拌器搅拌，直至变为完全稳定的粉红色为止 (6.0 mL)。将此溶液过滤得到粉红色滤液和白色固体 (载附的活化剂)。然后将载附的活化剂在甲苯 (10 mL) 中重新淤浆化并以固体形式加入 0.236 g 二甲基锆茂。观察气体放出，同时反应物变为黄色。搅拌 15 分钟后，过滤分离出载附的催化剂并每次用 5 mL 甲苯洗涤三次。然后将此催化剂在真空下干燥 1 小时，得到 1.25 g 催化剂成品，每克催化剂成品载有 0.76 mmol 过渡金属。

本实施例证明高羟基含量的二氧化硅可用于制备活性聚合催化剂，同时证明在另一种制备方法中，羟基基团用 (粉红色) 路易斯酸碱复合物  $\text{PhEt}_2\text{N}:\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  滴定以优化荷载。

#### 实施例 6 - 淤浆聚合乙烯，使用催化剂 C

按照实施例 2 进行聚合。聚合数据概列于表 1 中。本实施例说明用本发明的催化剂制备高密度聚乙烯 (HDPE)。

#### 实施例 7 - 制备催化剂 D

此催化剂按实施例 3 的方法制备, 但用  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{HfMe}_2$  代替  $(1,3\text{-BuMeCp})_2\text{ZrMe}_2$ , 并使用如下量的各反应试剂和相应成比例的溶剂量: 5.00 g 二氧化硅 (Davison 948, 在 800 °C 下煅烧); 0.40 mL 二乙基苯胺; 1.28 g 三全氟苯基硼; 和 1.09 g  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{HfMe}_2$ , 得到荷载为 0.28 mmol 过渡金属/g 催化剂的成品。本实施例说明质子化反应性较低 (相对于 Zr) 的 Hf-Me 键制得本发明的活性催化剂。

#### 实施例 8 - 淤浆聚合乙烯-己烯, 使用催化剂 D

按照实施例 4 进行聚合, 但使用 45 mL 己烯。聚合数据概列于表 1 中。本实施例说明用桥接金属茂制备极低密度聚乙烯 (VLDPE) (高己烯加入量)。

#### 实施例 9 - 本体聚合丙烯, 使用催化剂 D

在装有机械搅拌器、用于控制温度的外部水夹套、隔片进口和调节干燥氮气和丙烯进料的 1 升高压釜反应器中进行淤浆相聚合。将反应器干燥并在 115 °C 彻底脱气。用气密性注射器加入丙烯 (400 mL) 和 0.2 cc 25% (重量) 的三乙基铝庚烷溶液作为清除剂。然后将催化剂以甲苯淤浆 (10 mg/mL) 形式加入反应器中。开始加入 3 mL, 15 分钟后再加入 2 mL。在保持反应器 60 °C 下使聚合反应连续进行 45 分钟。通过快速冷却和放空使反应停止。聚合数据概列于表 1 中。比聚合活性通过聚合物的产量 / (催化剂中所含的过渡金属总重量 × 时间 (小时)) 计算。本实施例证明用手性桥接的金属茂来制备全同聚丙烯 (i-PP)。

### 实施例 10 - 制备催化剂 E

此催化剂按实施例 3 的方法制备, 但用  $\text{Me}_5\text{C}_p\text{TiMe}_3$  代替  $(1,3\text{-BuMeC}_p)_2\text{ZrMe}_2$ , 并使用如下量的各反应试剂和相应成比例的溶剂量: 1.00 g 二氧化硅 ( Davison 948, 在 800 °C 下煅烧); 0.018 mL 二乙基苯胺; 0.58 g 三全氟苯基硼; 和 0.026 g  $\text{Me}_5\text{C}_p\text{TiMe}_3$ , 得到的荷载为 0.10 mmol 过渡金属/g 催化剂成品。本实施例说明制备单环戊二烯基钛化合物。

### 实施例 11 - 淤浆聚合乙烯, 使用催化剂 E

按照实施例 2 进行聚合。聚合数据概列于表 1 中。

### 实施例 12 - 制备催化剂 F

此催化剂按实施例 3 的方法制备, 但用  $\text{C}_p\text{C}_p^*\text{ZrMe}_2$  代替  $(1,3\text{-BuMeC}_p)_2\text{ZrMe}_2$ , 并使用如下量的各反应试剂和相应成比例的溶剂量: 1.00 g 二氧化硅 ( Davison 948, 在 800 °C 下煅烧); 0.080 mL 二乙基苯胺; 0.256 g 三全氟苯基硼; 和 0.161 g  $\text{C}_p\text{C}_p^*\text{ZrMe}_2$ , 得到的荷载为 0.34 mmol 过渡金属/g 催化剂成品。

### 实施例 13 - 淤浆聚合乙烯, 使用催化剂 F

按照实施例 2 进行聚合。聚合数据概列于表 1 中。

### 实施例 14 - 制备催化剂 G

此催化剂按实施例 12 的方法制备, 但使用如下量的各反应试剂和相应成比例的溶剂量: 1.00 g 二氧化硅 ( Davison 948, 在 800 °C 下煅烧); 0.016 mL 二乙基苯胺; 0.051 g 三全氟苯基硼; 和 0.032 g  $\text{C}_p\text{C}_p^*\text{ZrMe}_2$ , 得到的荷载为 0.09 mmol 过渡金属/g 催化剂成品。

### 实施例 15 - 淤浆聚合乙烯，使用催化剂 G

按照实施例 2 进行聚合。聚合数据概列于表 1 中。实施例 12-15 说明决定载附的活化剂（和随后的离子型催化剂）最大荷载的是金属氧化物载体的羟基含量而非 LA 和 LB 的量。在催化剂 F（实施例 12）中加入过量（相对于总羟基基团浓度）路易斯酸、另一质子受体和过渡金属化合物未明显提高 F（实施例 13）至 G（实施例 15）的聚合活性，正如本发明所预期的，它们相对于用于制备 G 和 F 的二氧化硅的羟基基团浓度具有化学计量的 LA 和 LB 荷载。

### 实施例 16 - 制备催化剂 H

此催化剂按实施例 3 的方法制备，但用  $(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{HfMe}_2$  代替  $(1,3\text{-BuMeCp})_2\text{ZrMe}_2$ ，并使用如下量的各反应试剂和相应成比例的溶剂量：5.00 g 二氧化硅（Davison 948，在 800 °C 下煅烧）；0.393 g 三丁胺(LB)；1.075 g 三全氟苯基硼；和 0.542 g  $(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{HfMe}_2$ ，得到的荷载为 0.2 mmol 过渡金属/g 催化剂成品。

### 实施例 17 - 淤浆聚合乙烯-己烯，使用催化剂 H

按照实施例 4 进行聚合，但使用 45 mL 己烯。聚合数据概列于表 1 中，说明用烷基胺制得的催化剂活性至少与用取代苯胺制得的催化剂活性相同，由此说明使用低酸性（相对于二乙基苯胺）化学键合的活化剂阴离子的三丁基铵盐仍能进行质子化得到本发明的活性催化剂。

表 1

Ex #	金属茂	聚合物	催化剂 量(g)	聚合物 产量(g)	比活性	GPC Mw	MWD	己烯 wt %
4	(1,3-BuMeCp) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	LLDPE	0.200	17.0	85	131K	2.49	7.5 %
6	Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	HDPE	0.200	18.2	201	228K	2.6	n/a
8	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	VLDPE	0.200	44.5	312	142K	4.2	45.0%
9	Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	i-PP	0.050	20.4	2900	269K	3.3	n/a
11	Me <sub>5</sub> CpTiMe <sub>3</sub>	HDPE	0.385	11.7	119	-	-	n/a
13	Cp(Me <sub>5</sub> Cp)ZrMe <sub>2</sub>	HDPE	0.030	20.2	785	261K	2.9	n/a
15	Cp(Me <sub>5</sub> Cp)ZrMe <sub>2</sub>	HDPE	0.200	31.6	675	282K	3.1	n/a
17	(Me <sub>4</sub> Cp) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	LLDPE	0.150	38.0	585	230K	2.6	8.5

### 实施例 18 - 制备催化剂 I

在 25 °C 下将 25.01 g 二氧化硅 ( Davison 948 , 在 800 °C 下煅烧 ) 在氮气下在磁搅拌器搅拌下于 1000ml 圆底烧瓶中的 400 mL 无水甲苯中淤浆化, 接着加入 1.56 g 二乙基苯胺和 5.38 g 三全氟苯基硼。将反应物搅拌 30 分钟, 然后通过真空过滤分离载附的活化剂, 并每次用 100 mL 无水甲苯洗涤三次, 接着在真空中干燥。然后将载附的活化剂在甲苯 ( 400 mL ) 中重新淤浆化, 并以固体形式加入 2.71 g 双 ( 四甲基环戊二烯基 ) 二甲基铪, 得到橙黄色淤浆, 该淤浆在 1 小时后变深至橙红色。然后停止搅拌过滤分离出载附的催化剂, 并每次用 100 mL 甲苯洗涤四次, 接着用 100 mL 无水戊烷洗涤 1 次。然后将此催化剂在真空下干燥 12 小时, 得到 31.16 g 催化剂成品。

### 实施例 19 - 制备催化剂 J

在 25 °C 下将 25.009 g 二氧化硅 ( Davison 948 , 在 800 °C 下煅烧 ) 在

氮气下在磁搅拌器搅拌下于 1000ml 圆底烧瓶中的 400 mL 无水甲苯中淤浆化，接着加入 1.58 g 二乙基苯胺和 5.38 g 三全氟苯基硼。将反应物搅拌 30 分钟，然后通过真空过滤分离载附的活化剂，并每次用 100 mL 无水甲苯洗涤三次，接着在真空中干燥。然后将载附的活化剂在甲苯（400mL）中重新淤浆化，并以固体形式加入 3.59 g 双（四甲基环戊二烯基）二甲基铪，得到橙黄色淤浆，该淤浆在 70 分钟后变深至橙红色。然后停止搅拌，过滤分离出载附的催化剂，并每次用 100 mL 甲苯洗涤四次，接着用 100 mL 无水戊烷洗涤 1 次。然后将此催化剂在真空下干燥 2.5 小时，并在 350 mL 戊烷中淤浆化。向此淤浆中加入在 250 mL 戊烷中的 4.55 g 聚对甲基苯乙烯（ $M_w=M_n=2000$ ）（“PMS”），然后在真空下用旋转蒸发器除去戊烷，得到 35.02 g 催化剂成品，该催化剂成品已涂有聚对甲基苯乙烯。

#### 实施例 20 - 制备催化剂 K

此催化剂按与催化剂 J 相同的方式制备，但使用如下量的试剂：二氧化硅 25.03 g；二乙基苯胺 1.58 g；三(全氟苯基硼) 5.37 g；双(四甲基环戊二烯基)二甲基铪 2.71 g；聚(对甲基苯乙烯) 4.5 g。得到 35.0 g 最终涂布的催化剂。

#### 气相聚合实施例

将上述各载体催化剂 I、J 和 K 样品用于下述乙烯/1-己烯共聚研究。将在 2070KPa(300psig)总压力、145°F(62.8°C)反应器温度和 21cm/s(0.7ft/s)循环气体速度下操作的连续流化床气相反应器用于测定催化剂效率、引入共聚单体如 1-己烯的能力和分子量容量。将三乙基铝溶液（1%重量，在异戊烷中）以  $1\text{cm}^3/\text{h}$  的速率加入反应器中作为清除剂。方法数据概列于表 2 中。经至少三床气循环后，收集并分析聚合物样品。



表 2

催化剂制备实施例	I	J	K
惰性涂布剂	无	聚(PMS)	聚(PMS)
mmol TM <sup>1</sup> 催化剂	.173	.154	.199
wt % Hf	3.09	2.74	3.54
方法数据			
H <sub>2</sub> 浓度 ( ppm )	53	60	82
C <sub>6</sub> /C <sub>4</sub> 浓度 ( mol % )	0.62	0.64	0.40
C <sub>2</sub> 浓度 ( mol % )	39.8	40.2	25.4
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比例 ( X 10 <sup>4</sup> )	1.3	1.5	3.6
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 比例	0.016	0.016	0.016
反应器温度 ( °F/°C )	146/63.3	145/62.8	145/62.8
平均床重 ( g )	438	440	430
产量 ( g/h )	145	153	171
停留时间 ( h )	3.0	2.9	2.5
生产率 ( g/g ) - MB <sup>2</sup>	763	1021	2084
生产率 ( g/g ) - XRF <sup>3</sup>	771	815	1483
NCE <sup>4</sup> ( g/g X h X atm ) MB <sup>2</sup>	31	43	160
NCE <sup>4</sup> ( g/g X h X atm ) XRF <sup>3</sup>	31	35	114
NCE <sup>4</sup> ( g/mmol TM X hr X atm ) XRF <sup>3</sup>	5.4	5.4	22.7
总床循环次数	4.1	5.2	7.6
聚合物数据			
MI ( ASTM D 1238 )	1.06	1.27	9.97
密度 ( g/cm )	.9189	0.9148	0.9164

1 TM = 过渡金属

2 MB = 物料平衡

3 XRF = X 射线荧光

#### 4 NCE = 归一化的催化剂效率

##### 实施例 21 - 另外制备方法

通过  $^{11}\text{B}$  固态 Magic Angle Spinning NMR 测定化学反应(2)、(3)、(3a) 和(4)基本上是定量进行的(参见上文)。为便于比较, 下面进行另外制备方法。

首先将 0.153 g 三全氟苯基硼、 0.175 g 二乙基苯胺和 0.322 g  $\text{C}_p\text{C}_p^*\text{ZrMe}_2$  一起溶于甲苯中, 然后将其在 25 °C 下在氮气下加入 500ml 圆底烧瓶中的 3.01 g 二氧化硅 ( Davison 948, 在 800 °C 下煅烧) 在 200 mL 无水甲苯中的淤浆中, 同时用磁搅拌器搅拌。将反应物搅拌 30 分钟, 然后通过真空过滤分离载附的活化剂, 并每次用 50 mL 无水甲苯洗涤三次。然后在真空中干燥过夜, 得到 3.47 g 催化剂成品, 其荷载为 0.29 mmol 过渡金属/g 催化剂成品, 将此物质用上述 NMR 评估, 测定为含硼物种的混合物。

按实施例 4 进行聚合。计算出比活性为 130 g PE/mmol Zr-h-atm。聚合物的重均分子量为 69,600, 数均分子量为 7300, 分子量分布 ( MWD ) 为 9.5, 并含有 8.0 % (重量) 己烯。

低  $M_w$  和宽 MWD 表明观察到的聚合物活性不完全取决于本发明的单个催化活性物种。聚合活性可能部分取决于本制备方法形成的其它催化剂活性物种的作用。通过  $\text{C}_p\text{C}_p^*\text{ZrMe}_2$  与三全氟苯基硼反应形成的活性离子型催化剂  $[\text{C}_p\text{C}_p^*\text{ZrMe}]^+[\text{Me}(\text{pfp})_3\text{B}]^-$  是公知的。同时, 预期此物质甚至在用大体积芳族溶剂洗涤后也不能容易地从二氧化硅中除去, 原因在于它与载体的极性官能团相互作用。通过  $\text{C}_p\text{C}_p^*\text{ZrMe}_2$  与二氧化硅上的羟基基团反应释放甲烷形成的化学键合的过渡金属物质也是已知的。

##### 实施例 22 - 比较例和 NMR 谱

根据 WO 91/09882 的实施例 14 中描述的方法, 用 5.0 g 三乙基铝处理的二氧化硅、 0.160 g 四(五氟苯基)硼 N,N- 二甲基苯胺盐和 0.080 g

$C_{p_2}HfMe_2$  制备对比催化剂，并按相同的百分数增加溶剂量。按实施例 1 制备本发明的催化剂，但使用 5.0 g 二氧化硅、0.179 g 二乙基苯胺、0.614 g 三全氟苯基硼和 0.406g  $C_{p_2}HfMe_2$ ，同时按相同的百分数增加溶剂量。在调至 128.39 MHz 的 Bruker MSL-400 光谱仪上测试高速 Magic Angle Spinning  $^{11}B$  NMR 谱。将样品在氮气气氛下加载于 5 或 7 mm o. d. 气密性圆柱型氧化锆转子上并以 5-8 kHz 的速度旋转。使用一脉冲激发得到光谱。测定相对于硼砂  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  的最高屏蔽共振的  $^{11}B$  化学位移，其中化学位移相对于  $Et_2O \cdot BF_3$  为 2.0 ppm，这里相对于  $Et_2O \cdot BF_3$  记录。所有光谱具有用于增加 S/N 比例的 25Hz 线宽因子。

在代表本发明具体实施方案的下列权利要求中，对于下列各独立实施方案的每一从属实施方案可用其它从属实施方案的一种或多种限制实施，如此代表在本发明权利要求范围内的其它可操作实施方案。