

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08F210/02

C08F 4/645 C08F 4/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99816401.1

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1168753C

[22] 申请日 1999.12.6 [21] 申请号 99816401.1

[30] 优先权

[32] 1998.12.30 [33] US [31] 60/114,372

[86] 国际申请 PCT/US1999/028850 1999.12.6

[87] 国际公布 WO2000/040623 英 2000.7.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.30

[71] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 E·M·卡纳汉 I·M·蒙罗

M·A·斯普林斯

审查员 夏正东

[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 钟守期

权利要求书 7 页 说明书 32 页

[54] 发明名称 采用减量溶剂制备一种负载聚合催化剂的方法以及聚合方法

[57] 摘要

本发明提供了一种制备烯烃聚合催化剂的方法，其中煅烧且钝化的二氧化硅载体(载体前体)顺序与一种金属配合物或助催化剂的第一溶液接触，其后与另一种金属配合物或助催化剂的第二溶液接触，其中第二溶液的量使得载体前体的孔体积的100%。 任选地，除去第一和/或第二溶液中的相容性溶剂。 本发明进一步提供了一种在本发明方法制备的烯烃聚合催化剂存在下使一种或多种  $\alpha$ -烯烃聚合的方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种制备烯烃聚合催化剂的方法，包括：
    - A. 在 30-1000℃温度下煅烧二氧化硅从而形成煅烧二氧化硅，
    - B. 使煅烧二氧化硅与一种选自以下的试剂反应：
      - 5 i. 路易斯酸烷基化试剂，
      - ii. 硅烷或氯硅烷官能化试剂，和
      - iii. 选自铝氧烷或式  $AlR^1_xR^2_y$  所示铝化合物的铝组分，其中  $R^1$  各自独立为氢化物或 R， $R^2$  为氢化物、R 或 OR， $x'$  为 2 或 3， $y'$  为 0 或 1 并且  $x'$  与  $y'$  之和为 3，
  - 10 从而形成具有特定孔体积的载体前体，
  - C. 向该载体前体施加下列之一在相容性溶剂中的第一溶液：
    - (1) 元素周期表 3-10 族金属的配合物或
    - (2) 助催化剂，选自非聚合的、非低聚的配合物，其能够活化用于  $\alpha$ -烯烃聚合的配合物 (C) (i)，
  - 15 并任选地除去相容性溶剂从而形成负载的预催化剂；
  - D. 向该负载的预催化剂施加另一种 (C) 的催化剂或助催化剂在相容性溶剂中的第二溶液，从而形成负载催化剂，其中第二溶液的量不超过载体前体孔体积的 100%；以及
  - E. 任选地从负载催化剂中除去相容性溶剂，从而得到回收的负载催化剂体系。
  - 20
2. 权利要求 1 的方法，其中 (C) 的第一溶液的量不超过载体前体孔体积的 100%，以及其中通过加热、减压或二者结合从负载的预催化剂中除去步骤 (C) 的相容性溶剂。
  3. 权利要求 1 的方法，其中 (C) 的第一溶液的量不超过载体前体孔体积的 100%，以及其中不采用除去步骤 (C) 的相容性溶剂的任选操作。
  - 25
4. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (C) 进一步包括：
    - (i) 在相容性溶剂中形成载体前体的淤浆，
    - (ii) 向淤浆中加入步骤 (C) (1) 的配合物或步骤 (C) (2) 的助催化剂从而形成预催化剂淤浆，以及
    - 30 (iii) 从预催化剂淤浆中除去相容性溶剂以形成负载的预催化剂。

5. 权利要求1的方法，其中3-10族金属配合物是

$L_lMX_mX'_nX''_p$ ，或其二聚体，其中：

L为阴离子离域 $\pi$ -键基团，其键合在M上，含有最多至50个非氢原子，任选地，两个L基团可以通过一个或多个取代基连接在一起以  
5 形成桥接结构，进一步任选地，一个L可以通过一个或多个L的取代基而被键合在X上；

M为元素周期表4族金属，其处于+2、+3或+4表观氧化态；

X为任选的具有最多至50个非氢原子的二价取代基，其与L一起  
形成带有M的金属环；

10 X'为任选的具有最多至20个非氢原子的中性路易斯碱；

X''各自为单价的、具有最多至40个非氢原子的阴离子部分，任  
15 选地，两个X''基团可以共价键合在一起形成二价双阴离子部分，该二价双阴离子部分具有对M的共同化合价，或者形成以 $\pi$ -键键合在M上的中性、共轭或非共轭二烯，其中M为+2氧化态，或者进一步任  
选地，一个或多个X''和一个或多个X'基团可以键合在一起形成一个既  
共价键合在M上又依靠路易斯碱官能度配位在其上的部分；

l为1或2；

m为0或1；

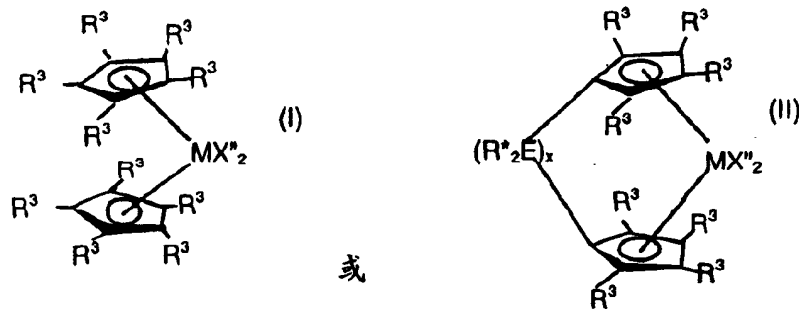
n为0至3的数；

20 p为0至3的整数；以及

l+m+p之和等于M的表观氧化态。

6. 权利要求5的方法，其中3-10族金属配合物含有通过桥接  
基团连在一起的两个L基团，其中桥接基团对应于式 $(ER^*_2)_x$ ，其中E  
25 为硅或碳，R\*各自独立地为氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基和其结  
合的基团，所述R\*具有最多至30个碳原子或硅原子，并且x为1-8。

7. 权利要求5的方法，其中3-10族金属配合物对应于下式：



其中:

M 为 +2 或 +4 表观氧化态的钛、锆或铪,

$R^3$  各自独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锍烷基、氰基、卤素  
 5 和其结合, 所述  $R^3$  具有最多至 20 个非氢原子, 或邻近的  $R^3$  基团一起  
 形成一个二价衍生物, 即烃二基, 硅烷二基或锍烷二基, 由此形成稠  
 环系, 以及

$X''$  各自独立为最多至 40 个非氢原子的阴离子配体, 或两个  $X''$  基  
 团一起形成最多至 40 个非氢原子的二价阴离子配体基团, 或者两个  $X''$   
 10 基团一起形成具有 4-30 个非氢原子的共轭二烯, 其与 M 形成  $\pi$ -配合  
 物, 之中 M 为 +2 表观氧化态, 以及

$R''$ 、E 和 x 如前所定义。

8. 权利要求 7 的方法, 其中 M 为 +2 或 +4 表观氧化态的锆或铪。

9. 权利要求 1 的方法, 其中 3-10 族金属配合物符合下式:

15  $L_1MX'_nX''_p$ , 或其二聚体

其中:

L 为阴离子离域  $\pi$ -键基团, 其键合在 M 上, 含有最多至 50 个非氢  
 原子;

M 为元素周期表 4 族金属, 其处于 +2、+3 或 +4 表观氧化态;

20 X 为最多至 50 个非氢原子的二价取代基, 其与 L 一起形成带有 M  
 的金属环;

$X'$  为任选的具有最多至 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体;

$X''$  各自为单价的、具有最多至 20 个非氢原子的阴离子部分, 任  
 选地, 两个  $X''$  基团在一起可以形成二价阴离子部分, 该二价阴离子  
 25 部分具有对 M 的共同化合价, 或者两个  $X''$  基团一起形成中性  $C_{5-30}$  共  
 轭二烯, 进一步任选地,  $X'$  和  $X''$  基团可以键合在一起, 由此形成一

个既共价键合在M上又依靠路易斯碱官能度配位在其上的部分;

l 为 1 或 2;

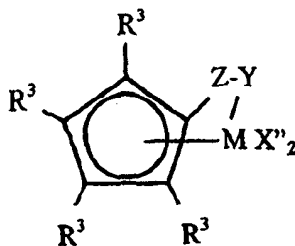
m 为 1;

n 为 0 至 3 的数;

5 p 为 1 至 2 的整数; 以及

1+m+p 之和等于 M 的表观氧化态。

10. 权利要求 9 的方法, 其中金属配合物相应于下式:



其中:

10 M 为 +2 或 +4 表观氧化态的钛或锆;

R³ 各自独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素和其结合, 所述 R³ 具有最多至 20 个非氢原子, 或邻近的 R³ 基团一起形成一个二价衍生物, 即烃二基, 硅烷二基或锗烷二基, 由此形成稠环系, 以及

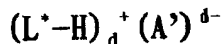
15 每一 X'' 为卤素、烃基、烃氧基或甲硅烷基基团, 所述基团具有最多至 20 个非氢原子, 或两个 X'' 基团一起形成 C<sub>5-30</sub> 共轭二烯;

Y 为 -O-, -S-, -NR\*, -PR\*-, 以及

Z 为 SiR\*<sub>2</sub>、CR\*<sub>2</sub>、SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>、CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>、CR\*=CR\*、CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub> 或 GeR\*<sub>2</sub>,

其中: R\* 如前所定义。

20 11. 权利要求 1 的方法, 其中助催化剂由下式代表



其中:

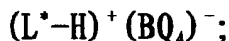
L\* 为中性路易斯碱;

(L\*-H)<sup>+</sup> 为 Bronsted 酸;

25 A'<sup>d-</sup> 为非配位的相容性阴离子, 其具有 d-电荷, 以及

d 为 1-3 的整数。

12. 权利要求 1 的方法, 其中助催化剂由下式代表



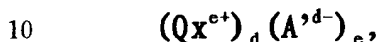
其中:

L\*为中性路易斯碱;

B为+3表观氧化态的硼; 以及

- 5 Q为具有最多至20个非氢原子的烃基-、烃氧基-、氟化烃基-、氟化烃氧基-或氟化甲硅烷基烃基-基团, 前提条件是至多一个是Q烃基。

13. 权利要求1的方法, 其中助催化剂包括阳离子氧化剂与非配位相容性阴离子形成的盐, 由下式代表:



其中

Qx<sup>e+</sup>是带e+电荷的阳离子氧化剂;

e为1-3的整数, 以及

A'<sup>d-</sup>是带有d-电荷的非配位相容性阴离子, 以及

- 15 d是1-3的整数。

14. 权利要求1的方法, 其中助催化剂包括下式所示的由碳鎓离子与非配位相容性阴离子形成的盐:

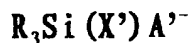


其中:

- 20 C<sup>+</sup>为C<sub>1-20</sub>碳鎓离子; 和

A'<sup>-</sup>为带-1电荷的非配位相容性阴离子。

15. 权利要求1的方法, 其中助催化剂包括这样的化合物, 其为甲硅烷鎓离子与非配位相容性阴离子形成的盐, 由下式代表:



- 25 其中:

R为C<sub>1-10</sub>烃基;

X'为氢或R; 和

A'<sup>-</sup>为带-1电荷的非配位相容性阴离子。

- 30 16. 权利要求1的方法, 其中载体前体的特征在于, 按照氮气吸附法所测定, 其具有0.1-3cm<sup>3</sup>/g的孔体积。

17. 权利要求1的方法, 其中煅烧二氧化硅与试剂的反应包括:

(a) 向煅烧二氧化硅中加入足量溶剂从而获得淤浆;

(b) 向淤浆中加入试剂，其量为 0.1 - 5mmol 试剂 / 克煅烧二氧化硅，从而形成处理过的载体；

(c) 洗涤处理过的载体，以除去未反应的试剂，从而形成洗涤过的载体，和

5 (d) 通过加热和 / 或通过减压来干燥洗涤过的载体。

18. 权利要求 1 的方法，其中载体前体的特征在于，其残余羟基含量小于 2mmol OH / g 载体前体。

19. 权利要求 1 的方法，其中至少一种负载的预催化剂或负载催化剂通过至少下列步骤之一进行处理：

10 a. 向其中施加 66.7 帕 -  $2.00 \times 10^5$  帕的真空；或

b. 加热至 0 - 60°C 的温度。

20. 一种使至少一种  $\alpha$ -烯烃单体聚合的方法，包括：

A. 制备负载的助催化剂，通过：

15 i. 在 30-1000°C 温度下煅烧二氧化硅以形成煅烧二氧化硅，

ii. 使煅烧二氧化硅与一种选自以下的试剂反应：

(a) 路易斯酸烷基化试剂，

(b) 硅烷或氯硅烷官能化试剂，和

20 (c) 选自铝氧烷或式  $AlR^xR^y$  所示铝化合物的铝组分，其中  $R^1$  各自独立为氢化物或 R， $R^2$  为氢化物、R 或 OR， $x'$  为 2 或 3， $y'$  为 0 或 1 并且  $x'$  与  $y'$  之和为 3，

从而形成具有特定孔体积的载体前体，

iii. 向该载体前体施加下列物质之一在相容性溶剂中的第一溶液：

25 (a) 元素周期表 3-10 族金属的配合物或

(b) 助催化剂，选自非聚合的、非低聚的配合物，其能够活化用于  $\alpha$ -烯烃聚合的 (C) (i) 配合物

并且任选地除去相容性溶剂以形成负载的预催化剂；

30 iv. 向回收的负载的预催化剂施加 (C) 的其它催化剂或助催化剂在相容性溶剂中的第二溶液，其中第二溶液的量不超过载体前体孔体积的 100%，以及

v. 任选地从负载催化剂中除去相容性溶剂，从而形成回

- 收的负载催化剂体系；
- B. 采用至少一种要进行聚合的 $\alpha$ -烯烃单体向气相聚合反应器加压，
- C. 将该回收的负载催化剂体系引入气相聚合反应器；
- 5 D. 活化该回收的负载催化剂体系；并且
- E. 从反应器中收集聚合的产物。
21. 权利要求 20 的方法，进一步包括向反应器供应每一烷基具有 1-10 个碳原子的三(烷基)铝化合物、低聚的或聚合的铝氧烷化合物、每一烷基或烷氧基具有 1-10 个碳原子的二(烷基)(烷氧基)
- 10 铝化合物或上述化合物的混合物，其中或者在向反应器引入回收的负载催化剂体系之前，或者在向反应器引入回收的负载催化剂体系期间，或者在向反应器引入回收的负载催化剂体系之后进行该供应步骤。



## 采用减量溶剂制备一种负载聚合催化剂的方法以及聚合方法

5 本发明涉及一种负载单中心茂金属型或限制几何形状的催化剂和助催化剂的方法；涉及由其得到的负载催化剂体系；以及涉及采用本发明负载催化剂体系使至少一种 $\alpha$ -烯烃聚合的方法。

在流态化的气相方法中所用的烯烃聚合催化剂一般负载于一种载体上以使聚合物粉末具有所需的粒子形态。负载高活性单中心限制几何形状或茂金属型催化剂以及制备粉末的优选方法包括配制载体与催化剂/助催化剂组分的溶剂混合物并且在热和真空下除去溶剂。然而，  
10 这样一种方法提出了关于制备/稳定性的考虑，还有关于聚合物产品形态的考虑。

考虑到制备/稳定性，一旦催化剂和助催化剂组分在升高的活化温度下混合，它们或者作为溶液或者沉积在经过处理的二氧化硅上，通常不会稳定一段不确定的时间。催化剂的后续操作常常要求一种或多种溶剂洗涤，溶剂倾析和/或过滤，随后除去溶剂，一般采用加热和真空。然而，或者在制备期间或者在储存时，暴露在升高的温度下，长时间干燥，和/或除去溶剂不完全，常常都对催化剂活性有不利影响。  
15 而且，制得可流动的淤浆所要求的溶剂的体积通常为至少 4L/kg 催化剂粉末。减少制备所需溶剂用量的催化剂配方工艺将会是有益的。

考虑到产品形态，若在进入反应器之前通过适宜的助催化剂活化单中心催化剂，则在注入反应器中时催化剂活性处于顶峰。这会使得活性突然增强，催化剂粒子的剧烈破裂导致高微细粉末，和/或高放热量导致附聚。另外，也会发生催化剂注射体系的结垢。  
25

应当指出，传统齐格勒-纳塔催化剂不会达到峰值活性，直至催化剂已经被注入反应器中。这可能部分归于以下事实，即在典型的齐格勒-纳塔聚合方法情况下，向反应器中加入  $\text{Et}_3\text{Al}$  能使金属活化。例如，参见 Boor, John Jr., 齐格勒-纳塔催化剂和聚合 (Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations), 1979, 学术出版社 (Academic Press), NY, 第 18 章: 动力学。  
30

为了控制气相聚合方法中通过单中心限制几何形状或茂金属型催

化剂进行的至少一种 $\alpha$ -烯烃的聚合，载体上金属中心的反应器内活化作用将会是有利的。然而，这并非没有困难。典型的单中心限制几何形状和茂金属型催化剂组分，以及针对此类催化剂组分的活化剂，如甲基铝氧烷（alumoxane）和氟化芳基硼烷和硼酸盐具有低的蒸汽压，  
5 使得双重注射困难。

美国专利 5,332,706 公开了一种制备负载催化剂的方法，包括将铝氧烷溶液施加到多孔载体中，使得提供给载体的铝氧烷溶液的量不足以形成它的淤浆。该申请考虑在与载体接触之前将茂金属加入到铝氧烷溶液中。

10 美国专利 5,625,015 公开了一种制备负载催化剂的方法，包括将催化剂和助催化剂的溶液喷射到载体上，其中该溶液的量超过载体的孔体积。

美国专利 5,721,184 公开了一种制备负载催化剂的方法，包括将催化剂和助催化剂的溶液喷射到处于圆锥干燥器中的载体上。该申请  
15 考虑的具体实施方案中催化剂溶液的体积小于载体的孔体积。

PCT 申请 WO 97/02297 公开了一种形成预聚的负载型茂金属催化剂体系的方法，包括在负载的茂金属催化剂体系存在下使气态烯烃单体预聚合，其中催化剂体系的孔中含有一定体积的液体，其量等于或小于负载催化剂体系的总孔体积。

20 PCT 申请 WO 97/29134 公开了一种制得负载的茂金属/铝氧烷催化剂体系的方法。一个具体实施方式考虑将茂金属和铝氧烷的溶液分别加入载体，其中溶液总体积是载体总孔体积的两至三倍。

美国专利 5,422,325 公开了一种制备负载催化剂体系的方法，包括在溶剂中使载体淤浆化，然后向淤浆中加入茂金属催化剂溶液和铝  
25 氧烷助催化剂溶液。在两种溶液的加入操作完成之后，所公开的方法采用了干燥步骤。

工业上将会发现稳定的载体型催化剂配方具有很大的优点，其具有延迟的活性，即延长的保存期限，并且可用于使 $\alpha$ -烯烃聚合从而形成具有低的微粒（<125 微米），低的附聚体（>1500 微米）和可接受的  
30 堆积密度（>0.3g/mL）的聚合物颗粒。

因而，本发明涉及一种配制负载的烯烃聚合催化剂的方法，在任何去除溶剂的操作期间，该催化剂无需暴露于过热条件下，并且在制

备负载催化剂体系和将其引入聚合反应器之间，即使延迟，该催化剂也表现出强活性。

本发明进一步提供了一种制备负载催化剂体系的方法，室温下该催化剂体系表现出降低的催化剂活化速率。

5 具体地说，本发明提供了一种制备烯烃聚合催化剂的方法，包括：

A. 在 30-1000℃ 温度下煅烧二氧化硅从而形成煅烧二氧化硅，

B. 使煅烧二氧化硅与选自以下的试剂反应：

i. 路易斯酸烷基化试剂，

ii. 硅烷或氯硅烷官能化试剂，和

10 iii. 选自铝氧烷或式  $AlR^1_x R^2_y$  所示铝化合物的铝组分，其中  $R^1$  各自独立为氢化物或 R， $R^2$  为氢化物、R 或 OR， $x'$  为 2 或 3， $y'$  为 0 或 1 并且  $x'$  与  $y'$  之和为 3，

从而形成具有特定孔体积的载体前体，

C. 向该载体前体施加下列之一的在相容性溶剂中的第一溶液：

15 (1) 元素周期表 3-10 族金属的配合物或

(2) 助催化剂，选自非聚合的、非低聚的配合物，其能够活化用于  $\alpha$ -烯烃聚合的配合物 (C) (i)，

任选地除去相容性溶剂从而形成负载的预催化剂 (procatalyst)；

20 D. 向负载的预催化剂施加另一种 (C) 的催化剂或助催化剂在相容性溶剂中的第二溶液，从而形成负载催化剂，其中第二溶液的量不超过载体前体孔体积的 100%；以及

E. 任选地从负载催化剂中除去相容性溶剂从而得到回收的负载催化剂体系。

本发明进一步提供一种使至少一种  $\alpha$ -烯烃单体聚合的方法，包括：

25 A. 制备负载的助催化剂，通过：

i. 在 30-1000℃ 温度下煅烧二氧化硅以形成煅烧二氧化硅，

ii. 使煅烧二氧化硅与选自以下的试剂反应：

(a) 路易斯酸烷基化试剂，

(b) 硅烷或氯硅烷官能化试剂，和

30 (c) 选自铝氧烷或式  $AlR^1_x R^2_y$  所示铝化合物的铝组分，其中  $R^1$  各自独立为氢化物或 R， $R^2$  为氢化物、R 或 OR， $x'$  为 2 或 3， $y'$  为 0 或 1 并且  $x'$  与  $y'$  之和为 3，

从而形成具有特定孔体积的载体前体，

iii. 向该载体前体施加下列之一在相容性溶剂中的第一溶液：

(a) 元素周期表 3-10 族金属的配合物或

(b) 助催化剂，选自非聚合的、非低聚的配合物，其能够活化用于 $\alpha$ -烯烃聚合的 (C) (i) 配合物

并且任选地除去相容性溶剂从而形成负载的预催化剂；

iv. 向回收的负载的预催化剂施加另一种 (C) 的催化剂或助催化剂在相容性溶剂中的第二溶液，其中第二溶液的量不超过载体前体孔体积的 100%，以及

v. 任选地从负载催化剂中除去相容性溶剂，从而形成回收的负载催化剂体系；

B. 采用至少一种要进行聚合的 $\alpha$ -烯烃单体向气相聚合反应器加压，

C. 将该回收的负载催化剂体系引入该气相聚合反应器；

D. 活化该回收的负载催化剂体系；以及

E. 从反应器中收集聚合的产物。

以下详述中更充分地描述了这些以及其它具体方案。

本发明负载催化剂体系将包括一种金属配合物，一种助催化剂和一种载体。

#### 关于金属配合物

用于所要求保护的本发明实施的适宜的金属配合物包括元素周期表 3-10 族金属的任何配合物，其能够被活化从而使所加的可聚合化合物聚合，特别是使烯烃聚合。

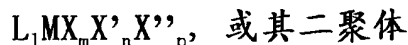
适宜的金属配合物可以是包括镧系元素的任何过渡金属的衍生物，但是优选 3、4 族的或镧系的金属，它们处于满足前述要求的+2、+3 或+4 表观氧化态。优选的化合物包括含有 1-3 个 $\pi$ -键键合的阴离子配体基团的金属配合物（茂金属），其可以是环状或非环状的离域 $\pi$ -键键合的阴离子配体基团。这类 $\pi$ -键键合的阴离子配体基团的例子有共轭或非共轭的，环状或非环状的二烯基基团，烯丙基和芳烃基团。术语“ $\pi$ -键键合”意指配体基团依靠 $\pi$ -键中离域电子而键合在过渡金属上。

离域 $\pi$ -键基团中每一原子可以独立地被基团取代，该基团选自卤

素、烃基、卤代烃基和烃基取代的 14 或 15 族基团。术语“烃基”包括  $C_{1-20}$  直链、支链和环状烷基， $C_{6-20}$  芳香基团， $C_{7-20}$  烷基取代的芳香基团，以及  $C_{7-20}$  芳基取代的烷基。另外，两个或更多此类基团可以连在一起形成稠环体系或氢化的稠环体系。适宜的烃基取代的 14 或 15 族基团包括单、二和三烃基取代的 14 或 15 族元素的基团，其中每一烃基含有 1-20 个碳原子或者两个此类基团连在一起形成其二价衍生物。适宜的烃基取代的 14 或 15 族基团的例子包括三甲基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，乙基二甲基甲硅烷基，甲基二乙基甲硅烷基，三苯基甲锗烷基，三甲基甲锗烷基，二甲基氨基，二甲基膦基和 1-吡咯烷基。

适宜的阴离子离域 $\pi$ -键基团的例子包括环戊二烯基，茚基，芴基，四氢茚基，四氢芴基，八氢芴基，戊二烯基，环己二烯基，二氢化蒽基，六氢化蒽基和十氢化蒽基，还有其  $C_{1-10}$  烃基取代的衍生物。优选的阴离子离域 $\pi$ -键基团是环戊二烯基，五甲基环戊二烯基，四甲基环戊二烯基，茚基，2,3-二甲基茚基，芴基，2-甲基茚基和 2-甲基-4-苯基茚基。

更优选的是对应于下式的金属配合物：



其中：

L 为阴离子离域 $\pi$ -键基团，其键合在 M 上，含有最多至 50 个非氢原子，任选地，两个 L 基团可以通过其上一个或多个取代基连接在一起形成桥接结构，进一步任选地，一个 L 可以通过一个或多个 L 的取代基而被键合在 X 上；

M 为元素周期表 4 族金属，其处于+2、+3 或+4 表观氧化态；

X 为可选的具有最多至 50 个非氢原子的二价取代基，其与 L 一起形成带有 M 的金属环；

X' 为任选的具有最多至 20 个非氢原子的中性路易斯碱；

X'' 各自为单价的、具有最多至 40 个非氢原子的阴离子部分，任选地，两个 X'' 基团可以共价键合在一起形成二价双阴离子部分，该二价双阴离子具有对 M 的共同化合价，或者形成以 $\pi$ -键键合在 M 上的中性共轭或非共轭二烯（其中 M 为+2 氧化态），或者进一步任选地，一个或多个 X'' 和一个或多个 X' 基团可以键合在一起，形成一个既共价键合在 M 上又依靠路易斯碱官能度配位在其上的部分；

1 为 1 或 2;

m 为 0 或 1;

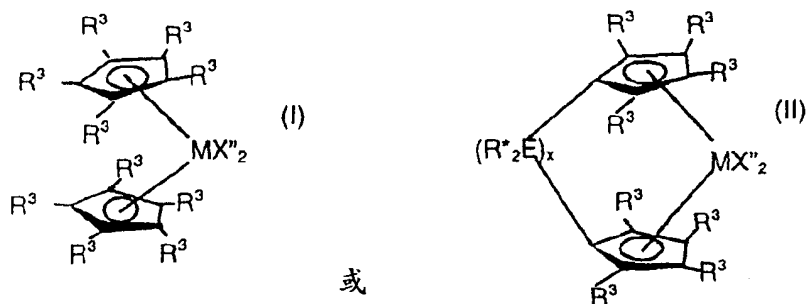
n 为 0 至 3 的数;

p 为 0 至 3 的整数; 以及

5  $l+m+p$  之和等于 M 的表观氧化态。

此类优选的配合物包括含有一个或两个 L 基团的那些配合物。后者的配合物包括含有连接两个 L 基团的桥接基团的那些。优选的桥接基团是对应于式  $(ER^*_2)_x$  的基团, 其中 E 为硅或碳,  $R^*$  各自独立为氢或选自甲硅烷基、烃基、羟氧基和其结合的基团, 所述  $R^*$  具有最多至 30 个碳原子或硅原子, x 为 1-8。优选地,  $R^*$  各自独立为甲基、苄基、叔丁基或苯基。

上述含有配合物的双(L)的例子是对应于下式的化合物:



15 其中:

M 为 +2 或 +4 表观氧化态的钛、锆或铪, 优选锆或铪,

$R^3$  各自独立为选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氟基、卤素和其结合的基团, 所述  $R^3$  具有最多至 20 个非氢原子, 或邻近的  $R^3$  基团一起形成一个二价衍生物 (即, 烃二基 (hydrocarbadiyl), 硅烷二基 (siladiyl) 或锆烷二基 (germadiyl)), 由此形成稠环系, 以及

$X''$  各自独立为最多至 40 个非氢原子的阴离子配体, 或两个  $X''$  基团一起形成最多至 40 个非氢原子的二价阴离子配体, 或者一起成为具有 4-30 个非氢原子的共轭二烯, 其与 M 形成  $\pi$ -配合物, 之中 M 为 +2 表观氧化态, 以及

25  $R^*$ 、E 和 x 如前所定义。

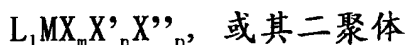
上述金属配合物特别适用于具有有规立构分子结构的聚合物的制

备。以这种能力优选的是配合物具有 C2 对称性或具有手性、立体刚性结构。第一种类型的例子是具有不同的离域 $\pi$ -键体系的化合物，如一个环戊二烯基和一个茛基。基于 Ti(IV) 或 Zr(IV) 的类似体系用于间同立构烯烃聚合物的制备，公开于 Ewen 等人，*J. Am. Chem. Soc.* 110, 6255-6256 (1980)。手性结构的例子包括双茛基配合物。基于 Ti(IV) 或 Zr(IV) 的类似体系用于全同立构烯烃聚合物的制备，公开于 Wild 等人，*J. Organomet. Chem.* 232, 233-47, (1982)。

含有两个 $\pi$ -键基团的桥接配体的例子有：(二甲基甲硅烷基-双-环戊二烯基)，(二甲基甲硅烷基-双-甲基环戊二烯基)，(二甲基甲硅烷基-双-乙基环戊二烯基)，(二甲基甲硅烷基-双-叔丁基环戊二烯基)，(二甲基甲硅烷基-双-四甲基环戊二烯基)，(二甲基甲硅烷基-双-茛基)，(二甲基甲硅烷基-双-四氢茛基)，(二甲基甲硅烷基-双-茛基)，(二甲基甲硅烷基-双-四氢茛基)，(二甲基甲硅烷基-双-2-甲基-4-苯基茛基)，(二甲基甲硅烷基-双-2-甲基茛基)，(二甲基甲硅烷基-环戊二烯基-茛基)，(1,1,2,2-四甲基-1,2-二甲硅烷基-双-环戊二烯基)，(1,2-双(环戊二烯基)乙烷)，以及(异亚丙基-环戊二烯基-茛基)。

优选的 X'' 基团选自氢化物，烃基，甲硅烷基，甲锆烷基，卤代烃基，卤代甲硅烷基，甲硅烷基烃基和氨基烃基基团，或者两个 X'' 基团一起形成共轭二烯的二价衍生物，或它们连在一起形成中性的 $\pi$ -键键合的共轭二烯。最优选的 X'' 基团是 C<sub>1-20</sub> 烃基基团。

另一类本发明所用的金属配合物符合下式：



其中：

L 为阴离子离域 $\pi$ -键基团，其键合在 M 上，含有最多至 50 个非氢原子；

M 为元素周期表 4 族金属，其处于 +2、+3 或 +4 表观氧化态；

X 为最多至 50 个非氢原子的二价取代基，其与 L 一起形成带有 M 的金属环；

X' 为任选的具有最多至 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体；

X'' 各自为单价的、具有最多至 20 个非氢原子的阴离子部分，任选地，两个 X'' 基团一起可以形成二价阴离子部分，该二价阴离子部分具

有对 M 的共同化合价，或中性  $C_{5-30}$  共轭二烯，进一步任选地， $X'$  和  $X''$  基团可以键合在一起，由此形成一个既共价键合在 M 上又依靠路易斯碱官能度配位在其上的部分；

l 为 1 或 2；

5 m 为 1；

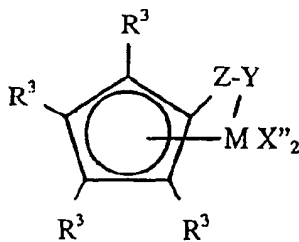
n 为 0 至 3 的数；

p 为 1 至 2 的整数；以及

l+m+p 之和等于 M 的表观氧化态。

10 优选的二价 X 取代基优选含有最多至 30 个非氢原子的基团，其包括至少一个原子为直接连接在离域  $\pi$ -键基团上的氧、硫、硼或元素周期表 14 族元素，以及一个选自氮、磷、氧或硫的不同原子，该不同原子共价键合在 M 上。

一类优选的本发明所用 4 族金属的配位配合物符合下式：



15

其中：

M 为 +2 或 +4 表观氧化态的钛或锆；

20  $R^3$  各自独立为选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素和其结合，所述  $R^3$  具有最多至 20 个非氢原子，或邻近的  $R^3$  基团一起形成一个二价衍生物（即，烃二基，硅烷二基或锆烷二基），由此形成稠环系，以及

每一  $X''$  为卤素、烃基、羟氧基或甲硅烷基基团，所述基团具有最多至 20 个非氢原子，或两个  $X''$  基团一起形成  $C_{5-30}$  共轭二烯；

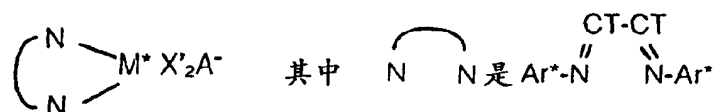
Y 为 -O-、-S-、-NR\*-、-PR\*-；以及

25 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。

用于制备本发明催化剂的另一类金属配合物包括符合下式的 10 族



## 二亚胺衍生物:



$\text{M}^*$ 为 Ni(II) 或 Pd(II);

5  $\text{X}'$ 为卤素、烃基或烃氧基;

$\text{Ar}^*$ 为芳基基团, 特别是 2,6-二异丙基苯基或苯胺基团;

CT-CT 为 1,2-乙烷二基、2,3-丁烷二基或形成稠环体系, 其中两个 T 基团在一起成为 1,8-萘二基基团; 和

$\text{A}^-$  为前述电荷分隔活化剂的阴离子成分。

10 与上述相似的配合物也被 M. Brookhart 等人公开于 J. Am. Chem. Soc. 118, 267-268(1996) 和 J. Am. Chem. Soc. 117, 6414-6415(1995) 中, 作为活化聚合催化剂特别是  $\alpha$ -烯烃的聚合反应, 单独或者与诸如氯乙烯、丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯之类的极性组分结合。

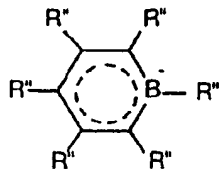
另外的配合物包括含有 1-3 个  $\pi$ -键键合的阴离子或中性配体基团的 15 的 3、4 族或铜系金属衍生物, 其可以是环状或非环状离域  $\pi$ -键键合的阴离子配体基团。此种  $\pi$ -键键合的阴离子配体基团的例子有共轭的或非共轭的、环状或非环的二烯基团, 烯丙基基团, 硼酸苯基团 (boratabenzene groups) 和芳烃基团。术语“ $\pi$ -键键合”意指配体基团通过共用部分离域  $\pi$ -键的电子而键合在过渡金属上。

20 离域  $\pi$ -键键合基团中每一原子可以独立地被选自以下的基团所取代, 即氢、卤素、烃基、卤代烃基、烃氧基、烃基硫化物、二烃基氨基和烃基取代的准金属 (其中准金属选自元素周期表 14 族元素), 以及进一步被含 15 族或 16 族杂原子的部分所取代的这类烃基-、卤代烃基-、烃氧基-、烃基硫化物-、二烃基氨基-或烃基-取代的准金属基团。  
25 术语“烃基”包括  $\text{C}_{1-20}$  直链、支链和环状烷基,  $\text{C}_{6-20}$  芳基,  $\text{C}_{7-20}$  烷基取代的芳基和  $\text{C}_{7-20}$  芳基取代的烷基。另外, 两个或多个此类基团可连在一起形成稠环体系, 包括部分或完全氢化的稠环体系, 或者它们可以形成带有金属的金属环。适宜的烃基取代的有机准金属基团包括单取代、二取代和三取代的 14 族元素的有机准金属基团, 其中每一烃基含有  
30 有 1-20 个碳原子。适宜的烃基取代的有机准金属基团的例子包括三甲

基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，乙基二甲基甲硅烷基，甲基二乙基甲硅烷基，三苯基甲锆烷基和三甲基甲锆烷基基团。含有 15 族或 16 族杂原子的部分的例子包括胺，磷，醚或硫醚部分或其二价衍生物，例如，酰胺、磷化物、醚或硫醚基团，所述基团键合在过渡金属或铜系金属上，以及键合在烃基上或键合在含有烃基取代的含准金属的基团上。

适宜的阴离子型离域 $\pi$ -键键合基团的例子包括环戊二烯基，茚基，芴基，四氢茚基，四氢芴基，八氢芴基，戊二烯基，环己二烯基，二氢蒎基，六氢蒎基和十氢蒎基，以及硼酸苯基团，还有其  $C_{1-10}$  烃基取代的、 $C_{1-10}$  烃氧基取代的、二( $C_{1-10}$  烃基)氨基取代的或三( $C_{1-10}$  烃基)甲硅烷基取代的衍生物。优选的阴离子离域 $\pi$ -键键合基团是环戊二烯基，五甲基环戊二烯基，四甲基环戊二烯基，四甲基甲硅烷基环戊二烯基，茚基，2,3-二甲基茚基，芴基，2-甲基茚基和 2-甲基-4-苯基茚基，四氢芴基，八氢芴基和四氢茚基。

硼酸苯是与苯类似的含硼的阴离子配体。它们是本领域已知的，由 G. Herberich 等描述于 Organometallics, 1995, 14, 1, 471-480 中。优选的硼酸苯符合下式：



其中  $R''$  选自烃基、甲硅烷基或甲锆烷基，所述  $R''$  具有最多至 20 个非氢原子。包含此种离域 $\pi$ -键键合基团的二价衍生物的配合物中，其一个原子通过共价键或共价键合的二价基团连接在配合物的另一个原子上，从而形成桥接体系。

可用于本发明实施的 4 族金属配合物，其例证性例子包括：

- 25 环戊二烯基三甲基合钛，
- 环戊二烯基三乙基合钛，
- 环戊二烯基三异丙基合钛，
- 环戊二烯基三苯基合钛，

- 环戊二烯基三苄基合钛,  
 环戊二烯基-2,4-戊二烯基合钛,  
 环戊二烯基二甲基甲氧基合钛,  
 环戊二烯基二甲基氯化钛,  
 5 五甲基环戊二烯基三甲基合钛,  
 茚基三甲基合钛,  
 茚基三乙基合钛,  
 茚基三丙基合钛,  
 茚基三苯基合钛,  
 10 四氢茚基三苄基合钛,  
 五甲基环戊二烯基三异丙基合钛,  
 五甲基环戊二烯基三苄基合钛,  
 五甲基环戊二烯基二甲基甲氧基合钛,  
 五甲基环戊二烯基二甲基氯化钛,  
 15  $(\eta^5\text{-}2,4\text{-二甲基-}1,3\text{-戊二烯基})$ 三甲基合钛,  
 八氢茚基三甲基合钛,  
 四氢茚基三甲基合钛,  
 四氢茚基三甲基合钛,  
 $(1,1\text{-二甲基-}2,3,4,9,10\text{-}\eta\text{-}1,4,5,6,7,8\text{-六氢萘基})$ 三甲基  
 20 合钛,  
 $(1,1,2,3\text{-四甲基-}2,3,4,9,10\text{-}\eta\text{-}1,4,5,6,7,8\text{-六氢萘基})$ 三甲基合钛,  
 $(\text{叔丁基酰氨基})(\text{四甲基-}\eta^5\text{-环戊二烯基})$ 二甲基硅烷二氯化  
 钛,  
 25  $(\text{叔丁基酰氨基})(\text{四甲基-}\eta^5\text{-环戊二烯基})$ 二甲基硅烷二甲基合  
 钛,  
 $(\text{叔丁基酰氨基})(\text{四甲基-}\eta^5\text{-环戊二烯基})$ -1,2-乙烷二基二甲  
 基合钛,  
 $(\text{叔丁基酰氨基})(\text{六甲基-}\eta^5\text{-茚基})$ 二甲基硅烷二甲基合钛,  
 30  $(\text{叔丁基酰氨基})(\text{四甲基-}\eta^5\text{-环戊二烯基})$ 二甲基硅烷 2-(二甲  
 基氨基)苄基合钛(III);  
 $(\text{叔丁基酰氨基})(\text{四甲基-}\eta^5\text{-环戊二烯基})$ 二甲基硅烷烯丙基合

- 钛(III),  
 (叔丁基酰氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷 1,3-丁二烯合钛(IV),  
 (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷 1,3-丁二烯合钛(IV),  
 (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷 1,3-戊二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷 1,3-戊二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷二甲基合钛(IV),  
 (叔丁基酰氨基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基硅烷 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷 1,3-丁二烯合钛(IV),  
 (叔丁基酰氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷 2,4-己二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷 3-甲基-1,3-戊二烯合钛(II),  
 (叔丁基酰氨基)(2,4-二甲基-1,3-戊二烯-2-基)二甲基硅烷二甲基合钛,  
 (叔丁基酰氨基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基)二甲基硅烷二甲基合钛,  
 (叔丁基酰氨基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基)二甲基硅烷二甲基合钛,

(叔丁基酰氨基)(四甲基环戊二烯基)二甲基硅烷 1,3-戊二烯合钛,

(叔丁基酰氨基)(3-(N-吡咯烷基)茚-1-基)二甲基硅烷 1,3-戊二烯合钛,

5 (叔丁基酰氨基)(2-甲基-s-茚-1-基(2-methyl-s-indacen-1-yl))二甲基硅烷 1,3-戊二烯合钛, 和

(叔丁基酰氨基)(3,4-环戊(/)菲-2-基)二甲基硅烷 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合钛。

适用于本发明的含双(L)的配合物(包括桥联的配合物)包括:

10 双环戊二烯基二甲基合锆,

双环戊二烯基二乙基合钛,

双环戊二烯基二异丙基合钛,

双环戊二烯基二苯基合钛,

双环戊二烯基二苺基合锆,

15 双环戊二烯基-2,4-戊二烯基合钛,

双环戊二烯基甲基甲氧基合钛,

双环戊二烯基甲基氯化钛,

双五甲基环戊二烯基二甲基合钛,

双茚基二甲基合钛,

20 茚基苺基二乙基合钛,

双茚基甲基(2-(二甲基氨基)苺基)合钛,

双茚基甲基三甲基甲硅烷基合钛,

双四氢茚基甲基三甲基甲硅烷基合钛,

双五甲基环戊二烯基二异丙基合钛,

25 双五甲基环戊二烯基二苺基合钛,

双五甲基环戊二烯基甲基甲氧基合钛,

双五甲基环戊二烯基甲基氯化钛,

(二甲基甲硅烷基-双-环戊二烯基)二甲基合锆,

(二甲基甲硅烷基-双-五甲基环戊二烯基)-2,4-戊二烯基合钛,

30 (二甲基甲硅烷基-双-叔丁基环戊二烯基)二氯化锆,

(亚甲基-双-五甲基环戊二烯基)2-(二甲基氨基)苺基合钛

(III),

- (二甲基甲硅烷基-双-茚基) 二氯化锆,  
 (二甲基甲硅烷基-双-2-甲基茚基) 二甲基合锆,  
 (二甲基甲硅烷基-双-2-甲基-4-苯基茚基) 二甲基合锆,  
 (二甲基甲硅烷基-双-2-甲基茚基) -1,4-二苯基-1,3-丁二烯合  
 5 锆,  
 (二甲基甲硅烷基-双-2-甲基-4-苯基茚基) 1,4-二苯基-1,3-丁  
 二烯合锆(II),  
 (二甲基甲硅烷基-双-四氢茚基) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合锆  
 (II),  
 10 (二甲基甲硅烷基-双-茚基) 二氯化锆,  
 (二甲基甲硅烷基-双-四氢茚基) 二(三甲基甲硅烷基) 合锆,  
 (异亚丙基)(环戊二烯基)(茚基) 二苄基合锆, 和  
 (二甲基甲硅烷基五甲基环戊二烯基茚基) 二甲基合锆。

#### 关于助催化剂

- 15 金属配合物通过与活性助催化剂结合或通过采用活化技术来进行  
 催化活化。本文使用的适宜的活性助催化剂包括中性路易斯酸, 如  $C_{1-30}$   
 烷基取代的 13 族化合物, 特别是三(烷基)铝或三(烷基)硼化合物以  
 及其卤代衍生物(包括全卤化衍生物), 每一烷基或卤代烷基中具有 1-  
 20 个碳原子, 更特别的是全氟代三(芳基)硼化合物, 最特别的是三  
 20 (五氟苯基)硼烷; 非聚合的、相容的、非配位的形成离子的化合物  
 (包括在氧化条件下使用此类化合物), 特别是使用相容性非配位阴离  
 子的铵盐、磷盐、氧鎓盐、碳鎓盐(carbonium-salt)、甲硅烷鎓  
 (silylium) 盐、铈盐或二茂铁鎓盐(ferrocenium-salt); 本体电解  
 (bulk electrolysis)(下文将更详细解释); 以及前述活性助催化剂  
 25 和技术的结合。对于不同的金属配合物, 下列参考文献已经教导了前  
 述活性助催化剂和活化技术: 美国专利 5,132,380, 5,153,157,  
 5,064,802, 5,321,106, 5,721,185, 5,350,723 和 5,919,983。

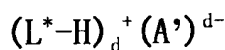
- 路易斯酸结合物, 尤其每一烷基具有 1-4 个碳原子的三烷基铝化  
 合物与每一烷基具有 1-20 个碳原子的卤代三(烷基)硼化合物(特别  
 30 是三(五氟苯基)硼烷)的结合物, 此类中性路易斯酸混合物与聚合  
 的或低聚的铝氧烷的进一步结合物, 以及单一中性路易斯酸(特别  
 是三(五氟苯基)硼烷)与聚合的或低聚的铝氧烷的结合物, 都是理想

的活性助催化剂。

在本发明一个实施方案中可用作助催化剂的适宜的形成离子的化合物包括是能供给质子的 Bronsted 酸的阳离子和相容性非配位阴离子  $A^-$ 。此处使用的术语“非配位”意指阴离子或物质，其不能配位在含 4 族金属的配合物前体和由其衍生的催化衍生物上，或者其仅仅弱配位在该配合物上从而维持足够的的不稳定性，易于被如烯烃单体之类的路易斯碱所替代。非配位阴离子特指这样一种阴离子，即在阳离子型金属配合物中当起电荷平衡阴离子作用时，其不会将阴离子取代基或其片段传递给所述阳离子以形成中性配合物。“相容性阴离子”是指这样一种阴离子，即当起始形成的配合物分解时其不会变成中性，并且不会干扰所希望的随后的聚合或配合物的其它应用。

优选的阴离子是那些含有单一配位配合物的阴离子，该配位配合物包含带电的金属或准金属中心，该阴离子能够平衡活泼催化剂种（金属阳离子）的电荷，而当两组分结合时可以形成该活泼催化剂种。同样，所述阴离子应当足够容易被烯烃、二烯烃和乙炔化不饱和化合物或其它如醚或腈之类的中性路易斯碱所替代。适宜的金属包括但不限于铝、金和铂。适宜的准金属包括但不限于硼、磷和硅。包括含单一金属或准金属原子的配位配合物的含有阴离子的化合物是公知的，并且它们之中许多，尤其这种在阴离子部分含单一硼原子的化合物，都是可以市购的。

优选的这类助催化剂可以用下述通式表达：



其中：

$L^*$ 为中性路易斯碱；

$(L^*-H)^+$ 为 Bronsted 酸；

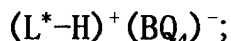
$A'^{d-}$ 为非配位的相容性阴离子，其具有  $d-$ 电荷，以及  $d$  为 1-3 的整数。

更优选地  $A'^{d-}$ 对应于式： $[M^*Q_4]^-$ ；

其中： $M^*$ 为+3 表观氧化态的硼或铝；以及  $Q$  各自独立地选自氢化物、二烷基酰氨基、卤化物、烷基、卤代烷基、卤化碳基、烷基氧化物、羟基取代的烷基、有机金属取代的烷基、有机准金属取代的烷基、卤代羟基、卤代羟基取代的烷基、卤化碳基取代的烷基和卤

素取代的甲硅烷基烃基基团（包括全卤代烃基、全卤代烃氧基和全卤代的甲硅烷基烃基基团），所述 Q 具有最多至 20 个碳原子，前提条件是至多一个是 Q 卤化物。适宜的烃基氧化物 Q 基团的例子公开于美国专利 5,296,433 中。

- 5 在更优选的实施方案中，d 为 1，即，抗衡离子带有单一负电荷且为  $A'^-$ 。尤其适用于本发明催化剂制备的包含硼的活性助催化剂可以用下述通式表达：



- 10 其中：L\*如前所定义；B 是表观氧化态为 3 的硼；并且 Q 为具有最多至 20 个非氢原子的烃基、烃氧基、氟化烃基、氟化烃氧基或氟化甲硅烷基烃基基团，前提条件是至多一个是 Q 烃基。

最优选地，Q 各自为氟化芳基基团，特别是五氟苯基基团。

在本发明改进的催化剂制备中可用作活性助催化剂的硼化合物，其解释性而非限定性的例子是三取代的铵盐，如：

- 15 四苯基硼酸三甲基铵，  
四苯基硼酸甲基双十八烷基铵，  
四苯基硼酸三乙基铵，  
四苯基硼酸三丙基铵，  
四苯基硼酸三（正丁基）铵，  
20 四苯基硼酸甲基十四烷基十八烷基铵，  
四苯基硼酸 N,N-二甲基苯铵（anilinium），  
四苯基硼酸 N,N-二乙基苯铵，  
四苯基硼酸 N,N-二甲基（2,4,6-三甲基苯铵），  
四（五氟苯基）硼酸三甲基铵，  
25 四（五氟苯基）硼酸甲基双十四烷基铵，  
四（五氟苯基）硼酸甲基双十八烷基铵，  
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，  
30 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,  
5 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)。

10 二烷基铵盐如:

四(五氟苯基)硼酸双十八烷基铵,  
四(五氟苯基)硼酸双十四烷基铵, 和  
四(五氟苯基)硼酸二环己基铵。

三取代的磷盐如:

15 四(五氟苯基)硼酸三苯基磷,  
四(五氟苯基)硼酸甲基双十八烷基磷, 和  
四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)磷。

特别优选的是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  $C_{14}$ - $C_{20}$  烷基铵配合物的盐, 特别是四(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, 或者包括它们的混合物。该混合物包括质子化的铵阳离子, 其衍生于包括两个  $C_{14}$ 、 $C_{16}$  或  $C_{18}$  烷基和一个甲基的胺。可以从 Witco 公司购得商标名为 Kemamine™ T9701 的该类胺或从 Akzo-Nobel 购得商标名为 Armeen™ M2HT 的该类胺。

25 另一种适宜的铵盐, 尤其用于多相催化剂体系的铵盐, 是在有机金属化合物反应时而形成的, 特别是三( $C_{1-6}$  烷基)铝化合物与羟基芳基三(氟化芳基)硼酸铵盐化合物的反应。所得的化合物是有机金属氧基芳基三(氟化芳基)硼酸盐化合物, 其通常不溶于脂肪族液体中。典型地, 此类化合物利于被沉淀在载体材料上, 如二氧化硅、氧化铝或三烷基铝钝化的二氧化硅, 从而形成负载的助催化剂混合物。适宜的化合物的例子包括三( $C_{1-6}$  烷基)铝化合物与羟基芳基三(芳基)硼酸铵盐的反应产物。适宜的羟基芳基三(芳基)硼酸盐包括铵盐, 尤

其下述硼酸盐的上述长链烷基铵盐:

- (4-二甲基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二甲基铝氧基-3,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 5 (4-二甲基铝氧基-3,5-二(叔丁基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二甲基铝氧基-1-苄基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二甲基铝氧基-3-甲基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二甲基铝氧基-四氟-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 10 (5-二甲基铝氧基-2-萘基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 4-(4-二甲基铝氧基-1-苯基)苯基三(五氟苯基)硼酸盐,  
 4-(2-(4-(二甲基铝氧基苯基)丙烷-2-基)苯氧基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 15 (4-二乙基铝氧基-3,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二乙基铝氧基-3,5-二(叔丁基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二乙基铝氧基-1-苄基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 20 (4-二乙基铝氧基-3-甲基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二乙基铝氧基-四氟-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (5-二乙基铝氧基-2-萘基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 4-(4-二乙基铝氧基-1-苯基)苯基三(五氟苯基)硼酸盐,  
 4-(2-(4-(二乙基铝氧基苯基)丙烷-2-基)苯氧基)三(五氟  
 25 苯基)硼酸盐,  
 (4-二异丙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二异丙基铝氧基-3,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二异丙基铝氧基-3,5-二(叔丁基)-1-苯基)三(五氟苯基)  
 30 硼酸盐,  
 (4-二异丙基铝氧基-1-苄基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (4-二异丙基铝氧基-3-甲基-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,

- (4-二异丙基铝氧基-四氟-1-苯基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 (5-二异丙基铝氧基-2-萘基)三(五氟苯基)硼酸盐,  
 4-(4-二异丙基铝氧基-1-苯基)苯基三(五氟苯基)硼酸盐, 和  
 4-(2-(4-(二异丙基铝氧基苯基)丙烷-2-基)苯氧基)三(五  
 5 氟苯基)硼酸盐。

特别优选的铵化合物是(4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)  
 硼酸甲基双十四烷基铵,(4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)  
 硼酸甲基双十六烷基铵,(4-二乙基铝氧基-1-苯基)三(五氟苯基)  
 硼酸甲基双十八烷基铵,及其混合物。上述配合物公开于美国专利  
 10 5,834,393和5,783,512。

另一种适宜的形成离子的、活性助催化剂包括阳离子型氧化剂与  
 非配位相容性阴离子的盐,由下式代表:

- $(Qx^{e+})_d(A'^{d-})_e$ , 其中  
 $Qx^{e+}$ 是带  $e+$  电荷的阳离子型氧化剂;  
 15  $e$  为 1-3 的整数, 以及  
 $A'^{d-}$  和  $d$  如前所定义。

阳离子型氧化剂的例子包括: 二茂铁鎓, 烃基取代的二茂铁鎓,  $Ag^+$   
 或  $Pb^{+2}$ 。优选的  $A'^{d-}$  的实施方案是先前定义的关于含 Bronsted 酸的活  
 性助催化剂(尤其四(五氟苯基)硼酸盐)的那些阴离子。  
 20

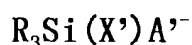
另一种适宜的形成离子的、活性助催化剂包括这样的化合物, 其  
 为下式所示由碳鎓离子与非配位相容性阴离子形成的盐:



其中:

- $C^+$  为  $C_{1-20}$  碳鎓离子; 和  
 25  $A'^{-}$  为带 -1 电荷的非配位相容性阴离子。优选的碳鎓离子是三苯甲  
 基阳离子, 即三苯基甲基鎓。

适宜的形成离子的、活性助催化剂还包括这样的化合物, 其为甲  
 硅烷鎓离子与非配位相容性阴离子形成的盐:



30 其中:

- $R$  为  $C_{1-10}$  烃基;  
 $X'$  为氢或  $R$ ; 和

A'如前所定义。

优选的甲硅烷𨭎盐活性助催化剂是四(五氟苯基)硼酸三甲基甲硅烷𨭎, 四(五氟苯基)硼酸三乙基甲硅烷𨭎及其醚取代加合物。甲硅烷𨭎盐已经公开于 *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, 还公开于 Lambert, J. B. 等人, *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443。以上甲硅烷𨭎盐用作加聚反应催化剂的活性助催化剂, 要求保护于美国专利 5,625,087 中。

醇、硫醇、甲硅烷醇和脞与三(五氟苯基)硼烷的某种配合物也是有效的催化剂活化剂, 并且可用于本发明。该助催化剂公开于美国专利 5,296,433 中。

所用催化剂/助催化剂的摩尔比优选为 1:10000 至 10:1, 更优选 1:5000 至 10:1, 最优选 1:1000 至 1:1。用作活性助催化剂的三(五氟苯基)硼烷与金属配合物的摩尔比优选采用 0.5:1 至 10:1, 更优选 1:1 至 6:1, 最优选 1:1 至 5:1。与金属配合物相比, 余下的活性助催化剂的用量通常约为等摩尔数量。优选地, 催化剂和活性助催化剂负载于载体上, 其量为 5-200, 更优选 10-75 微摩尔/克载体。

催化剂可以用于使具有 2-100000 个碳原子的乙烯属和/或乙炔属不饱和单体单独或一起聚合。优选的单体包括  $C_{2-20}\alpha$ -烯烃, 尤其乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、长链大分子  $\alpha$ -烯烃和其混合物。其它优选的单体包括苯乙烯、 $C_{1-4}$  烷基取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、乙烯基环己烷、4-乙烯基环己烯、二乙烯基苯以及其与乙烯的混合物。长链大分子  $\alpha$ -烯烃是在连续溶液聚合反应期间就地形成的乙烯基封端的聚合物残基。在适宜的加工条件下, 该长链大分子单元同乙烯和其它短链烯烃单体一起迅速聚合成高分子产物, 从而在所得聚合物中得到少量的长支链。最优选的是本金属配合物用于丙烯聚合以制备具有高全同立构规整度的聚丙烯。

通常, 在现有技术公知的用于齐格勒-纳塔或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应的条件下完成聚合, 如 0-250°C 的温度和从大气压至 1000 个大气压 (0.1MPa~100MPa) 的压力。如果希望可以采用悬浮、溶液、淤浆、气相或其它方法的条件。如果存在载体, 则载体的用量优选使得

催化剂（基于金属）：载体的重量比为 1:100000 ~ 1:10，更优选 1:50000 ~ 1:20，最优选 1:10000 ~ 1:30。适宜的气相反应可以利用单体或反应中所用单体的缩合或惰性稀释剂的缩合以从反应器中移去热。

- 5 在大多数聚合反应中催化剂：所用可聚合化合物的摩尔比是  $10^{-12}$ : 1 ~  $10^{-1}$ : 1，更优选  $10^{-12}$ : 1 ~  $10^{-5}$ : 1。

经由溶液或淤浆方法用于聚合的适宜的溶剂或稀释剂是非配位的惰性液体。其例子包括直链或支链烃，如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其混合物；环状或脂环族烃，如环己烷、环庚烷、甲基  
10 环己烷、甲基环庚烷及其混合物；全氟化烃，如全氟化  $C_{4-10}$  烷烃，以及芳香族和烷基取代的芳香族化合物，如苯、甲苯和二甲苯。适宜的溶剂还包括液态烯烃，其可以起单体或共聚单体的作用，包括乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯、环戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二乙烯  
15 基苯、亚乙基降冰片烯、烯丙基苯、乙烯基甲苯（包括所有单独的异构体或异构体的混合物）、4-乙烯基环己烯和乙烯基环己烷。上述的混合物也是适用的。

在相同或分别的串联或并联反应器中，也可以将本催化剂与至少一种另外的均相或多相聚合催化剂结合使用，以制备具有所希望性能的  
20 的聚合物共混物。该方法的例子公开于 WO 94/00500，还有美国专利 No. 5,869,575。

#### 关于载体

用于本发明的优选载体包括多孔的二氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐及其混合物。最优选的载体材料是二氧化硅。载体材料可以是粒状、  
25 附聚的、粒化的或任意其它物理形式。适宜的材料包括但不限于，从 Grace Davison (W. R. Grace & Co. 分公司) 购得的名为 SD3216.30、Davison Syloid 245、Davison 948 和 Davison 952 的二氧化硅，从 Crossfield 购得的名为 ES70 的二氧化硅，从 Degussa AG 购得的名为 Aerosil 812 的二氧化硅，以及从 Arzo Chemicals Inc. 购得的名为  
30 Ketzen Grade B 的氧化铝。

适用于本发明的载体优选具有  $10-1000\text{m}^2/\text{g}$  的表面积，更优选  $100-600\text{m}^2/\text{g}$ ，该表面积采用 B. E. T. 方法通过氮气孔度计而测得。载

体的孔体积, 通过氦气吸附率而测得, 有利地为  $0.1 - 3\text{cm}^3/\text{g}$ , 优选  $0.2 - 2\text{cm}^3/\text{g}$ 。平均粒径取决于所用方法, 但是一般为  $0.5 - 500$  微米, 优选  $1 - 100$  微米。

已知二氧化硅和氧化铝本身具有少量的羟基官能度。当用作本文的载体时, 优选使这些材料受到热处理和/或化学处理, 以减少其羟基含量。典型的热处理在惰性气氛或空气中或减压下, 即小于  $200\text{Torr}$  的压力下, 于  $30^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  温度持续进行  $10$  分钟 -  $50$  小时(优选在  $250^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$  进行  $5$  小时或更长时间)。当在减压下煅烧时, 优选的温度为  $100 - 800^\circ\text{C}$ 。然后经由化学处理除去残余羟基。典型的化学处理包括与路易斯酸烷基化试剂接触, 如三烷基铝化合物、三烷基氯硅烷化合物、三烷基烷氧基硅烷化合物或类似试剂。

可以采用硅烷或氯硅烷官能化试剂使载体官能化, 使得其上挂接侧硅烷-(Si-R)=或氯硅烷-(Si-Cl)=官能团, 其中 R 为  $\text{C}_{1-10}$  烷基。适宜的官能化试剂是能与载体的表面羟基反应的化合物, 或能与基体的硅或铝反应的化合物。适宜的官能化试剂的例子包括苯基硅烷、六甲基二硅氮烷二苯基硅烷、甲基苯基硅烷、二甲基硅烷、二乙基硅烷、二氯硅烷和二氯二甲基硅烷。形成该官能化的二氧化硅或氧化铝化合物的技术已经公开于美国专利  $3,687,920$  和  $3,879,368$  中。

两者择一地, 官能化试剂可以是选自铝氧烷或式  $\text{AlR}^1_{x'}\text{R}^2_{y'}$  所示铝化合物的一种铝成分, 其中  $\text{R}^1$  各自独立为氢化物或 R,  $\text{R}^2$  为氢化物、R 或 OR,  $x'$  为  $2$  或  $3$ ,  $y'$  为  $0$  或  $1$  并且  $x'$  与  $y'$  之和为  $3$ 。适宜的  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  基团的例子包括甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基(所有异构体)、丙氧基(所有异构体)、丁基(所有异构体)、丁氧基(所有异构体)、苯基、苯氧基、苄基和苄氧基。优选地, 铝成分选自铝氧烷和三( $\text{C}_{1-4}$  烷基)铝化合物。最优选的铝成分是铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝及其混合物。

一般通过下述步骤进行此类处理:

- (a) 向煅烧二氧化硅中加入足量溶剂从而获得淤浆;
- (b) 向淤浆中加入试剂, 其量为  $0.1 - 5\text{mmol}$  试剂/克煅烧二氧化硅, 优选  $1 - 2.5\text{mmol}$  试剂/克煅烧二氧化硅, 从而形成处理过的载体;
- (c) 洗涤处理过的载体, 以除去未反应的试剂从而形成洗涤过的载体, 和

(d) 通过加热和 / 或通过减压来干燥洗涤过的载体。

铝氧烷 (alumoxane) (也称作铝𨮏烷) 是低聚的或聚合的铝氧基化合物, 包含铝和氧原子交替的链, 由此铝带有取代基, 优选为烷基。铝氧烷的结构确信由下述通式所代表, 对于环状铝氧烷, 为  $(-Al(R)-O)_m$ , 对于线性化合物, 为  $R_2Al-O(-Al(R)-O)_m-AlR_2$ , 其中 R 如前所定义,  $m'$  是 1-50 的整数, 优选至少为 4。铝氧烷通常是水和烷基铝的反应产物, 其除了烷基之外还可以含有卤化物或烷氧基基团。使几种不同烷基铝化合物, 例如三甲基铝和三异丁基铝, 与水反应产生所谓改性的或混合的铝氧烷。优选的铝氧烷是甲基铝氧烷和少量  $C_{2-4}$  烷基 (尤其是异丁基) 改性的铝氧烷。铝氧烷一般包含少量至大量的起始烷基铝化合物。

通过使烷基铝化合物与含结晶水的无机盐接触而制备铝氧烷型化合物的特定技术公开于美国专利 4,542,119。在特别优选的实施方案中使烷基铝化合物与可再生的含水物质接触, 如与水合氧化铝、二氧化硅或其它物质接触。这公开于 EP-A-338,044 中。因而按照已知技术, 通过水合氧化铝或二氧化硅材料与三 ( $C_{1-10}$  烷基) 铝化合物的反应, 可以将铝氧烷引入到载体中, 任选地采用硅烷、硅氧烷、烃氧基硅烷或氯硅烷基团使该水合氧化铝或二氧化硅材料官能化。

另外, 通过使二氧化硅或氧化铝或者湿润的二氧化硅或氧化铝与三烷基铝化合物接触 (任选地在惰性稀释剂的存在下), 可以就地产生铝氧烷。该方法是本领域所公知的, 已经公开于 EP-A-250,600; US-A-4,912,075 和 US-A-5,008,228 中。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、甲基环己烷和两种或多种此类稀释剂的混合物。适宜的芳香烃稀释剂是苯、甲苯、二甲苯和其它烷基或卤素取代的芳香族化合物。最优选地, 稀释剂为芳香烃, 特别是甲苯。经过上述方式的制备后, 通过任一种先前所公开的技术, 可以按所希望地使其残余羟基含量下降至小于  $2mmolOH/克载体$  的水平。

煅烧过并且经过与官能化试剂反应的载体, 本文中称作“载体前体”。向其中加入金属配合物或助催化剂在相容性溶剂中的第一溶液并且任选地从其中除去相容性溶剂的载体前体, 本文中称作“负载的预催化剂”。向其中加入其它金属配合物或助催化剂在相容性溶剂中的第

二溶液并且任选地从其中除去相容性溶剂的负载的预催化剂，本文中称作“负载催化剂”。按照氮气吸附来测定，载体前体、负载的预催化剂和负载催化剂有利地具有  $0.1-3\text{cm}^3/\text{g}$  的孔体积，优选  $0.2-2\text{cm}^3/\text{g}$ 。

5 制备本发明负载催化剂体系的方法是有利的，其有利之处在于催化剂和助催化剂在沉淀于载体上之前并不混合。这赋予催化剂体系在制备加工期间具有改进的稳定性。

本发明方法进一步有利之处在于它使沉淀步骤中溶剂的使用量最小。这最大地减小了任何由于暴露于升高的温度和/或真空下或者由于除去溶剂不完全而导致的催化剂失活。这也表现出经济性优点，归  
10 因于减小的溶剂处理量。

在本发明一个优选的实施方案中，采用连续双浸渍技术。尤其，在本发明这个优选的实施方案中，载体前体连续地与金属配合物或助催化剂的第一溶液接触，其后与其它金属配合物或助催化剂的第二溶液接触。在这两个接触步骤的每一步中，接触溶液的量决不超过载体  
15 前体孔体积的 100%。任选地，与第一溶液接触之后，可以干燥载体前体以除去相容性溶剂。然而，倘若固体仍为干燥的、可自由流动的粉末，则不需要这一特征。该实施方案是有利的，有利之处在于批量反应器实验暗示，与通过在金属配合物和助催化剂二者的溶液中使载体前体淤浆化而制备的催化剂相比，它会导致催化剂表现出改进的动力学曲线 (kinetic profile) 和较低的放热量。  
20

在本发明另一个优选的实施方案中，在金属配合物或助催化剂的第一溶液中使载体前体淤浆化从而形成负载的预催化剂。从负载的预催化剂中除去足够的相容性溶剂从而得到回收的负载的预催化剂，其可自由流动，也就是说，其中相容性溶剂的量小于载体前体孔体积的 100  
25 %。其后，将该回收的负载的预催化剂与其它金属配合物和助催化剂的第二溶液接触，该第二溶液的量小于载体前体孔体积的 100%，因此形成负载催化剂体系。由于第二溶液的量不足以使负载催化剂体系不可流动，所以不需要另外的除去溶剂的步骤。然而，如果希望的话，通过加热、减压或二者结合可以更彻底地除去相容性溶剂。在特别优  
30 选的实施方案中，向金属配合物施加第一溶液，并且向助催化剂施加第二溶液，特别是干燥期间助催化剂在热和/或真空下易于降解的情况下。



在这些优选的实施方案中每一种的情形下，尤其在双浸渍技术情形下，应当进行充分的混合以确保金属配合物和助催化剂均匀分布在载体前体的孔中，并且确保载体前体仍保持自由流动。一些混合装置的例子包括旋转式批量混合机，单锥混合机，双锥混合机和垂直锥形干燥器。

在这些优选的实施方案中每一种的情形下，申请人发现在优选的催化剂体系的制备中它们是有利的，其中助催化剂是热敏性的。已经发现，包括该热敏性助催化剂的催化剂体系在加热一段足以除去大量相容性溶剂的时间后会降解，一般与淤浆化技术有关。

然而不希望受束缚于理论，本发明负载催化剂体系可以含有单中心限制几何形状或茂金属型配合物和活化剂的混合物，胜于活性种或除活性种之外。一旦反应器内处于较高温度和/或在单体存在下，附加的中心可以变得活泼。因而，可以制备出较低放热量和聚合速率增加（上升的动力学曲线）的催化剂，这可以导致聚合反应器内改进的性能和改进的聚合物形态。

形成本发明方法所用第一和第二溶液时，相容性溶剂的例子包括脂肪烃和芳香烃，如己烷、庚烷、ISOPARIME 混合的脂肪烃混合物（可以从 Exxon Chemical Company 购得）和甲苯。选择这样一种相容性溶剂一部分基于所要溶于其中的金属配合物或助催化剂的溶解性，这对于本领域技术人员也是明显的。

如上所述，希望的是，该方法中除去相容性溶剂（完成施加第一溶液和/或完成施加第二溶液后）以确保所存在的溶剂的量不超过载体前体的孔体积。如上所述，尤其在热敏性金属配合物和/或助催化剂情况下，干燥时最小量溶剂表现出较高稳定性，以及与生产可自由流动材料相关的处理效益，与附聚体相反。通过对淤浆施加真空和/或加热淤浆可以除去溶剂，真空度为  $66.7-2.00 \times 10^5$  帕（0.05-150Torr），优选 0.05-40Torr，加热温度为 0-60℃，优选 20-40℃，应当理解当施加真空时，任何加热温度则相应地降低。

#### 关于存在清除剂

如果希望的话，本发明负载催化剂也可以与每一烃基具有 1-10 个碳原子的三（烃基）铝化合物、低聚的或聚合的铝氧烷化合物、每一烃基或烃氧基具有 1-10 个碳原子的二（烃基）（烃氧基）铝化合物

或上述化合物的混合物结合使用。由于它们的有益性能所以采用这些铝化合物以从聚合混合物中清除杂质，如氧、水和醛类。优选的铝化合物包括  $C_{2-6}$  三烷基铝化合物，特别是其中烷基为乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、新戊基或异戊基的那些三烷基铝化合物，以及甲基铝氧烷，改性的甲基铝氧烷和二异丁基铝氧烷。

#### 催化剂:助催化剂之比

所用催化剂/助催化剂的摩尔比为 1:1000 至 1:10，优选为 1:10 至 1:1，更优选为 1:5 至 1:1。如果希望的话，也可以采用催化剂或活性助催化剂的混合物。

#### 关于可聚合单体

在本发明任一方法中，无论气相、溶液、淤浆或任意其它聚合方法，催化剂，无论是否被负载，都可以用于使可加成聚合的单体聚合，该可加成聚合的单体包括乙烯属不饱和单体，乙炔属化合物，共轭或非共轭二烯、多烯及其混合物。优选的单体包括烯烃，例如具有 2-100000 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃，优选具有 2-30 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃，更优选 2-8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃，以及两种或多种该  $\alpha$ -烯烃的混合物。

特别适宜的  $\alpha$ -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、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯和  $C_{16}-C_{30}$  的  $\alpha$ -烯烃或其混合物，还有聚合期间形成的长链乙烯基封端的低聚的或聚合的反应产物。优选地， $\alpha$ -烯烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯，以及乙烯和/或丙烯与一种或多种该其它的  $\alpha$ -烯烃的混合物。其它优选的单体包括苯乙烯、卤代或烷基取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基环丁烯、1,4-己二烯、二环戊二烯、亚乙基降冰片烯和 1,7-辛二烯。还可使用上述单体的混合物。

当乙烯为单体时，用于聚合的烯烃共聚单体优选为丙烯、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。当丙烯为单体用于聚合时，优选的共聚单体与刚才所述的相同，但是包括乙烯替代丙烯。

#### 有关长支链的存在

长链大分子  $\alpha$ -烯烃可以是本发明聚合方法实施期间就地生成的乙

烯基封端的聚合物残基。在适宜的工艺条件下，该长链大分子单元可以与乙烯和其它短链烯烃单体一起聚合成在所得聚合物中具有少量长支链的聚合产物。在本发明优选的具体方案中，所得聚合物的特征在于基本上是线性聚合物，正如美国专利 5,272,236, 5,278,272 和 5,665,800 所述。

#### 通常的聚合条件

一般，聚合可以在本领域公知的用于齐格勒-纳塔或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应的条件下完成。如果希望的话，无论以批量或连续方式或其它工艺条件，悬浮、溶液、淤浆、气相或高压方法都可以使用。该公知的聚合方法的例子描述于 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 和其它文献。优选的聚合温度为 0-250℃。优选的聚合压力为  $2 \times 10^5$  -  $1 \times 10^7$  Pa。

采用本发明方法有助于烯烃的气相共聚合。用于烯烃聚合的气相方法是本领域公知的，特别是乙烯和丙烯的均聚和共聚以及乙烯与较高级  $\alpha$ -烯烃的共聚合，例如 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯。工业上大规模运用该方法生产高密度聚乙烯 (HDPE)，中密度聚乙烯 (MDPE)，线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和聚丙烯。

所用气相方法可以是，例如，采用机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区的类型。优选的是其中聚合反应在垂直圆柱形聚合反应器中进行的方法，该反应器包含通过流态化气体流的聚合物颗粒的流化床，该聚合物颗粒负载于多孔板、流态化栅板上。

用来使床体流态化的气体包括要聚合的单体，并且该气体还起着热交换介质的作用，以从床体除去反应热。热气体从反应器顶出来，正常地穿过平稳区，也即已知的速度减缓区，该区直径比流化床宽，并且其中裹入气流的微细颗粒有沉降回床体的可能。使用旋风分离器从热气流中除去超细颗粒也是有利的。然后依靠鼓风机或压缩机和一个或多个换热器将气体正常回收入床体以汽提气体的聚合热。

除了由冷却过的循环气体提供的冷却外，床体冷却的优选方法是向床体加入挥发性液体以提供蒸发冷却效果。该情况下所用挥发性液体可以是，例如，挥发性惰性液体，如具有 3-8 个碳原子的饱和烃，优选具有 4-6 个碳原子的饱和烃。在该情况下，单体或共聚单体本身

是挥发性液体或单体可以被冷凝从而提供该液体，可以将其适当地加入床体从而提供蒸发冷却效果。可以以这种方式使用的烯烃单体的例子是含 3-8 个，优选 3-6 个碳原子的烯烃。在热流化床中挥发性液体蒸发从而形成气体，与流态化气体混合在一起。如果挥发性液体是  
5 单体或共聚单体，它将在床体中进行一定程度的聚合。然后已蒸发的液体作为热循环气体的一部分从反应器中逸出，并且进入再循环管路的压缩/热交换部分。在换热器中冷却循环气，如果气体冷却的温度低于露点，气体中将会凝结出液体。最好将液体连续循环回流化床。作为循环气流中夹带的液滴，回收该沉淀的液体至床体是可以做到的。  
10 例如，这类方法描述于 EP89691，美国专利 4,543,399，WO 94/25495 和美国专利 5,352,749 中。将液体回收入床体的特别优选的方法是从循环气流中分离出液体并且将该液体直接再注入床体，优选采用能在床内产生细液滴的方法。这类方法描述于 BP Chemicals 的 WO 94/28032。

15 通过连续或半连续地加入催化剂而催化气体流化床中发生的聚合反应。这些催化剂可以被负载于如上所述的无机或有机载体材料上。催化剂还可以进行预聚合步骤，例如通过使少量烯烃单体在液态惰性稀释剂中聚合，从而提供一种包括埋入烯烃聚合物颗粒中的催化剂颗粒的催化剂复合物。

20 在流化床中，通过床体内流态化催化剂颗粒、负载催化剂或预聚合物上的单体和一种或多种共聚单体的催化聚合，直接制备出聚合物。当以气相冷凝方式操作时，采用预先形成的聚合物颗粒的床体（该聚合物颗粒优选类似于目标聚烯烃），在引入催化剂、单体和循环气流中所希望具有的任何其它气体（如稀释剂气体、氢链转移剂或惰性冷凝  
25 气）之前，用惰性气体或氮气干燥来调节床体，从而起动聚合反应。正如所希望的，连续地或间歇地从流化床排出所制备的聚合物。

适宜用于本发明实施的气相方法优选是连续方法，其向反应器的反应区连续供给反应物并且从反应器的反应区移走产物，因而在反应器的反应区提供一个宏观上的稳态环境。

30 通常，气相方法的流化床在大于 50℃ 温度下操作，优选 60℃ - 110℃，更优选 70℃ - 110℃。

通常，聚合中所用共聚单体与单体的摩尔比取决于对所制备组合

物而言所希望的密度, 该摩尔比小于或等于 0.5。理想地, 当制得的材料密度为 0.91 - 0.93 时, 共聚单体对单体之比小于 0.2, 优选小于 0.05, 更优选小于 0.02, 甚至可以小于 0.01。通常, 氢对单体之比小于 0.5, 优选小于 0.2, 更优选小于 0.05, 进一步更优选小于 0.02, 甚至可以小于 0.01。

工艺变量的上述取值范围适合于本发明气相方法并且适用于符合本发明实施的其它方法。

许多专利和专利申请描述了适合本发明方法的气相方法, 尤其美国专利 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 和 EP 申请 659,773, 692,500, 以及 PCT 申请 WO 94/29032, WO 94/25497, WO 94/25495, WO 94/28032, WO 95/13305, WO 94/26793 和 WO 95/07942。

分子量调节剂可以与本发明助催化剂结合使用。该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。

### 实施例

除非另有说明, 所有操作都在惰性气氛下进行, 要么在充满氮气的手套箱中, 要么处于采用 Schlenk 技术的氮气下。

试剂: 如美国专利 5527929 实施例 11 和 33 所述分别制备外消旋 - 乙烯 - 双(茚基) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合 Zr(II), 此后称为 EBIZr(II), 和外消旋 - 乙烯 - 双(四氢茚基) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯合 Zr(II), 此后称为 EBTHIZr(II)。如美国专利 5470993 实施例 17 所述制备(叔丁基酰氨基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷  $\eta^4$ -3-甲基-1,3-戊二烯合钛(II), 此后称为 CGCTi(II)。从 Boulder Scientific 购买三(五氟苯基)硼烷, 未作进一步纯化即使用。如 PCT 98/27119 所述制备三(五氟苯基)(4-羟基苯基)硼酸双(氢化牛脂烷基)甲基铵, 此后称为 HAHB。从 Exxon 化学公司获得 ISOPAR® E 烃混合物。所有其它溶剂都从 Aldrich 化学公司购买无水试剂, 通过氮气吹扫以及使其经过一个 12 英寸于 250°C 下加热过夜的大块铝柱而进一步纯化。

TEA 处理过的 ES-70 二氧化硅的制备: 一个 200g Crosfield ES-70 二氧化硅样品于 500°C 下空气中煅烧 4 小时, 然后将其转移至一

个充满氮气的手套箱。用 120mL 己烷使 20g 二氧化硅样品淤浆化，经数分钟加入 30.8mL 1.0M 的三乙基铝的己烷溶液。使淤浆静置 1 小时。同时，用烧结漏斗收集固体，用己烷洗涤三次，然后在真空内干燥。

TEA 处理过的 948 二氧化硅的制备：一个 200g Davison 948 二氧化硅样品（从 Grace-Davison 购得）于 250℃ 下空气中煅烧 4 小时，然后将其转移至一个充满氮气的手套箱。用 90mL 己烷使 15g 二氧化硅样品淤浆化，经数分钟加入 30mL 1.0M 的三乙基铝的己烷溶液。加入速率足够慢以防止溶剂回流。用机械摇动器搅拌淤浆 1 小时。同时，用烧结漏斗收集固体，用 50mL 每份的己烷洗涤三次，在真空内干燥。

清除剂的制备：从 Crodfield 得到的 ES-70 二氧化硅置于空气中的平盘上 200℃ 下煅烧 4 小时。将煅烧二氧化硅倾入干燥的玻璃瓶中并且快速转移至惰性气氛手套箱。在干燥箱中，准确称量 30.0g 煅烧过的 ES-70 并加入 500mL Schlenk 烧瓶中，并且加入 150mL 己烷制成淤浆。烧瓶装有隔膜，将烧瓶从加有 0.9mL 去离子水的干燥箱中取出。用手剧烈振荡烧瓶片刻，然后放回干燥箱。下一步，用注射器向烧瓶中加入 100mL 1M 己烷中的 TEA，同时用手旋动烧瓶。全部加料时间为 5 分钟。用手剧烈摇动烧瓶，然后使其静置约 1 小时。用烧结漏斗过滤处理过的二氧化硅并用几倍体积的己烷洗涤。将二氧化硅放回 Schlenk 烧瓶，借助真空室温干燥至恒重。

搅拌的干相聚合反应：向一个 2.5L 带搅拌的固定床高压釜中加入 300g 干燥的 NaCl，并以 300rpm 开始搅拌。用乙烯将反应器加压至 7 巴，并加热至聚合反应温度。加入 1-己烯和氢至适当的 ppm 浓度，用质谱仪分别测得质量为 56 和 2。将如上所制备的清除剂引入反应器内。在一单独容器内，0.1g 负载催化剂与另外的 0.5g 清除剂混合。随后将结合的催化剂和清除剂注入反应器。由供给保持所要求的乙烯压力，己烯以液态加料入反应器以维持 ppm 浓度。通过双重热浴和冷却浴调节温度。90 分钟后使反应器减压，经由放料阀移去盐和聚合物。用大量蒸馏水洗涤聚合物以除去盐分，然后在 50℃ 下干燥。

#### 实施例一：单浸渍的 EBIZr(II)FAB 催化剂

向 3.0g 如上所制备的  $\text{Et}_3\text{Al}$  处理过的 ES-70 二氧化硅中加入 8mL 甲苯和 3.20mL 0.037M 乙烯 EBIZr(II) 的甲苯溶液。混合物在室温下真空干燥直到粉末的流态化停止。两天后，向 1g 上述粉末中加入 0.22mL

0.1M 的三(五氟苯基)硼烷溶液, 混合直至均匀。二氧化硅孔内的溶剂未被干燥。加入三(五氟苯基)硼烷之后经过五天, 如上所述采用 3000ppm 己烯浓度, 不加氢, 70℃ 聚合温度, 测试催化剂用于烯烃聚合的活性。加入 0.1g 催化剂导致 16℃ 放热量和逐渐下降的动力学曲线, 90 分钟净效率为 40g/gHrBar。

#### 实施例二: 双浸渍的 CGCTi(II) / HAHB 催化剂

向 2.5mL 0.04M 的 HAHB 的甲苯溶液中加入 60 $\mu$ L 1.9M 的 Et<sub>3</sub>Al 溶液。然后将该溶液加入 2.5g 如上所制备的 Et<sub>3</sub>Al 处理过的 Davison 948 二氧化硅中。剧烈搅拌混合物至形成可自由流动的粉末, 然后真空除去溶剂。下一步, 将 0.5mL 0.2M 的 Isopar® E 中的 CGCTi(II) 溶液加入干燥的负载的助催化剂。再次搅拌混合物, 然后真空除去溶剂从而产生棕绿色固体。采用 0.1g 的催化剂样品评价聚合反应活性, 如上所述采用 3000ppm 己烯浓度和 800ppm 氢的浓度。注入催化剂导致 5.5℃ 放热量。初始放热之后, 反应具有适当下降的动力学曲线。90 分钟试验净效率为 99g/gHrBar。

#### 实施例三: 淤浆化且干燥的 CGCTi(II) / HAHB 催化剂的对比实施例

向 3mL 0.040M HAHB 的甲苯溶液中加入 70 $\mu$ L 1.9M 的 Et<sub>3</sub>Al 的甲苯溶液。该溶液混合 30 秒, 然后将其加入 3.0g 如上所制备的 12mL 甲苯中的 Et<sub>3</sub>Al 处理过的 Davison 948 二氧化硅。向该淤浆中加入 0.55mL 0.22M CGCTi(II) 的甲苯溶液。使该结合的混合物简单淤浆化 (<1 分钟), 真空除去溶剂从而得到了自由流动的绿/棕色固体。在与实施例 2 所述相同的条件下, 采用一个 0.1g 的催化剂样品评价聚合反应活性。注入催化剂导致 30℃ 放热量。初始放热量之后, 反应具有陡然下降的动力学曲线。90 分钟试验净效率为 53g/gHrBar。

#### 实施例四: 双浸渍的 EBIZr(II) / HAHB 催化剂

惰性气氛的干燥箱中, 准确称量 2.0g 如上所制备的 Crosfield ES-70 二氧化硅并加入 100mL Schlenk 烧瓶内。在另一单独的容器中, 1.2mL 0.081M 甲苯中的 HAHB 与 60 $\mu$ L 1.76M TEA 混合一分钟。经由注射器将该溶液定量转移到二氧化硅中, 并且搅拌二氧化硅形成均匀可自由流动的粉末。室温下借助真空除去溶剂直到达到恒重。下一步, 加入 2.5mL 0.026M EBIZr(II) 的甲苯溶液, 剧烈搅拌混合物直至粉末

均匀且可自由流动。室温下借助真空除去溶剂直到达到恒重。回收到 2.0g 红色催化剂粉末。如上所述, 采用 8000ppm 己烯浓度并且不加氢, 于 70℃ 下进行气相间歇聚合反应。注入 0.1g 催化剂导致 7.9℃ 放热量。初始放热量之后, 反应继续进行一段稳定的动力学曲线。90 分钟试验净效率为 63g / gHrBar。

实施例五: 双浸渍的 EBTHIZr(II)/HAHB 催化剂

惰性气氛的干燥箱中, 准确称量 2.0g 如上所制备的 Crosfield ES-70 二氧化硅并加入 100mL Schlenk 烧瓶内。在另一单独烧瓶中, 0.78mL 0.081M 的 HAHB 甲苯溶液与 40μL 1.76M 甲苯中的 TEA 混合。

10 采用注射器将该溶液定量转移到二氧化硅中, 并且搅拌二氧化硅形成均匀可自由流动的粉末。室温下借助真空除去溶剂直到达到恒重。下一步, 加入 2.5mL 0.017M EBTHIZr(II) 的甲苯溶液, 剧烈搅拌混合物直至形成均匀且可自由流动的粉末。室温下借助真空除去溶剂直到达到恒重。如上所述, 采用 8000ppm 己烯浓度和 850ppm 的氢, 于 70℃ 下

15 进行气相间歇聚合反应。注入 0.05g 催化剂导致 5℃ 放热量。初始放热量之后, 反应继续进行一段稳定的动力学曲线。90 分钟试验净效率为 130g / gHrBar。