



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111527112 B

(45) 授权公告日 2023.01.06

(21) 申请号 201880084270.1

(22) 申请日 2018.12.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111527112 A

(43) 申请公布日 2020.08.11

(30) 优先权数据  
10-2017-0180263 2017.12.26 KR  
10-2018-0161297 2018.12.13 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2018/015933 2018.12.14

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/132346 KO 2019.07.04

(73) 专利权人 LG化学株式会社  
地址 韩国首尔

(72) 发明人 金炳奭 李仁羨 金祐焕 李惠京  
朴喜廣 洪大植 全相珍

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225  
专利代理师 钱程 李雪芹

B01J 37/02 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105555811 A, 2016.05.04

US 5278264 A, 1994.01.11

KR 20170039504 A, 2017.04.11

JP H11279189 A, 1999.10.12

US 2014206819 A1, 2014.07.24

WO 9619488 A1, 1996.06.27

KR 20150146101 A, 2015.12.31

US 2015329653 A1, 2015.11.19

US 2010274035 A1, 2010.10.28

US 2006252637 A1, 2006.11.09

Ilya E et al..Asymmetric ansa-Zirconocenes Containing a 2-Methyl-4-aryltetrahydroindacene Fragment: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Propylene Polymerization and Copolymerization.《Organometallics》.2011, 第30卷(第21期), 第5744-5752页.

审查员 井磊

(51) Int. Cl.  
C08F 4/6592 (2006.01)

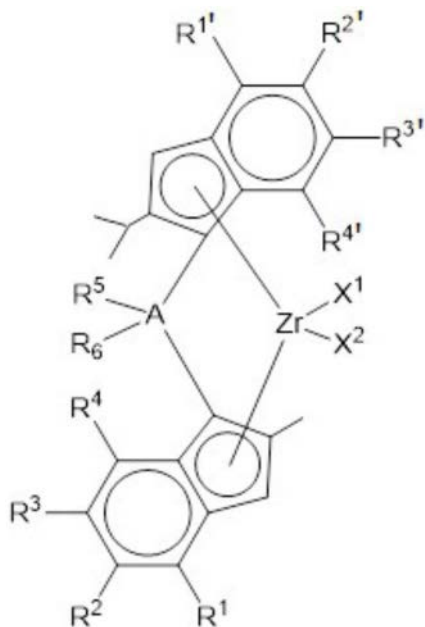
权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称  
负载型茂金属催化剂的制备方法及使用由此制备的催化剂制备聚丙烯的方法

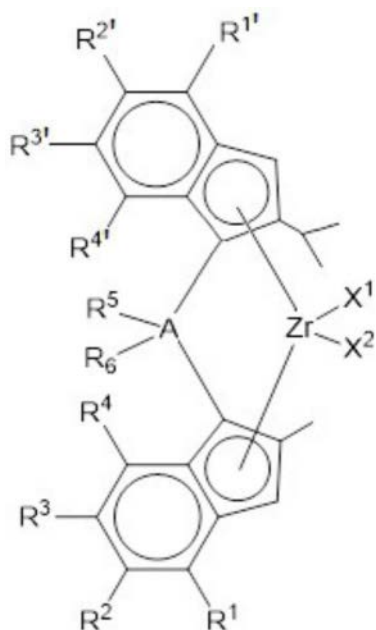
(57) 摘要  
本发明涉及一种制备负载型茂金属催化剂的方法,以及使用由此制备的催化剂制备聚丙烯的方法。根据本发明,提供了一种负载型茂金属催化剂,其能够制备具有低二甲苯可溶物含量的等规聚丙烯聚合物,同时具有优异的催化活性。

1. 一种制备负载型茂金属催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:  
 制备以下化学式1的外消旋形式和以下化学式2的内消旋异构体的混合物;  
 将所述混合物溶解在包括甲苯和己烷的溶剂中;  
 过滤溶解在所述溶剂中的所述混合物以除去固化的化学式2的内消旋异构体;以及  
 从过滤的混合物中除去所述溶剂,然后将所得产物负载在载体上:

[化学式1]



[化学式2]



在化学式1和2中,

$X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地是卤素,

$R^1$ 和 $R^{1'}$ 各自独立地是被具有1至20个碳原子的烷基取代的具有6至20个碳原子的芳基,

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 各自独立地为氢、卤素、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、具有6至20个碳原子的芳基、具有7至20个

碳原子的烷基芳基或具有7至20个碳原子的芳基烷基，

A是碳、硅或锆，并且

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基，

其中，将所述混合物溶解在包括甲苯和己烷的所述溶剂中的步骤包括以下步骤：首先向所述混合物中添加甲苯以溶解所述混合物，然后在低于甲苯溶解温度的温度下向其中添加己烷以溶解所述混合物。

2. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，在化学式1和2中的R<sup>1</sup>和R<sup>1'</sup>为叔丁基取代的苯基。

3. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，在化学式1和2中的R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>为氢或具有1至20个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，在化学式1和2中的R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>是甲基。

5. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，甲苯和己烷的重量比是1:0.01至1:100。

6. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，将所述混合物溶解在包括甲苯和己烷的所述溶剂中的步骤在-78℃至70℃的温度下进行1小时至128小时。

7. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，甲苯和己烷的浓度各自独立地为0.05M至2.0M。

8. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，将所述混合物溶解在包括甲苯和己烷的所述溶剂中的步骤是通过以下方式进行的：首先向所述混合物中添加甲苯以使所述混合物在30℃至70℃下溶解0.1小时至3小时，然后向其中添加己烷以将所述混合物在-30℃至30℃下保持6小时至96小时。

9. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，将所述混合物溶解在包括甲苯和己烷的所述溶剂中的步骤进行两次以上。

10. 根据权利要求1所述的制备负载型茂金属催化剂的方法，其中，溶解在所述溶剂中的所述混合物中外消旋形式与内消旋异构体的摩尔比为7以上。

11. 一种制备聚丙烯的方法，所述方法包括在通过权利要求1所述的方法制备的负载型茂金属催化剂的存在下使包括丙烯的单体聚合的步骤。

## 负载型茂金属催化剂的制备方法及使用由此制备的催化剂制备聚丙烯的方法

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请分别基于2017年12月26日和2018年12月13日提交的韩国专利申请第10-2017-0180263号和第10-2018-0161297号并要求其优先权,其全部公开内容通过引用并入本文。

[0003] 本发明涉及一种负载型茂金属催化剂的制备方法,以及使用由此制备的催化剂制备聚丙烯的方法。

### 背景技术

[0004] 用于烯烃聚合的催化剂可以分为齐格勒-纳塔催化剂和茂金属催化剂,并且已经根据它们的特性开发了这两种催化剂。

[0005] 齐格勒-纳塔催化剂自二十世纪五十年代开发以来,已广泛应用于现有的商业工艺。然而,由于齐格勒-纳塔催化剂是其中多个活性位点混合的多活性位点催化剂,因此使用其制备的聚合物具有宽的分子量分布。而且,由于共聚单体组成分布不均匀,因此在确保期望的物理性质方面存在局限性。特别地,由于使用齐格勒-纳塔催化剂制备的聚丙烯具有高的二甲苯可溶物含量(例如,大于5重量%),因此其局限性在于当使用齐格勒-纳塔催化剂时难以获得具有低熔点( $T_m$ )的聚丙烯。

[0006] 茂金属催化剂包括主催化剂和助催化剂的组合,其中主催化剂的主要成分为过渡金属化合物,而助催化剂的主要成分为铝。这样的催化剂是作为均相复合催化剂的单位点催化剂。因此,茂金属催化剂可以制备具有窄分子量分布和均匀共聚单体组成分布的聚丙烯。此外,茂金属催化剂具有通过改变配体结构和聚合条件而能够改变聚丙烯的立构规整度、共聚性质、分子量、结晶度等的特性。

[0007] 其中,柄型茂金属催化剂是包括通过桥基相互连接的两个配体的有机金属催化剂。桥基防止配体旋转并决定金属中心的活性和结构。特别地,在聚丙烯的聚合中,柄型茂金属催化剂可以形成具有低二甲苯可溶物含量的聚合物,因此在具有低熔点的聚丙烯的制备中是有利的。

[0008] 同时,在制备柄型茂金属催化剂期间,同时产生外消旋形式和内消旋异构体。因此,为了制备具有高结晶度和熔点以及高比重和机械强度的等规聚合物,需要从内消旋异构体和外消旋形式的混合物中分离具有高纯度的外消旋形式的茂金属化合物。

[0009] 但是,外消旋形式和内消旋异构体对于一般的重结晶溶剂的溶解度没有很大差异,因此并不容易分离出纯的外消旋形式。

[0010] 因此,需要开发一种能够以比现有方法更简单的方式获得高纯度外消旋形式的茂金属化合物的方法。

## 发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明提供了一种制备包含高纯度外消旋形式的茂金属化合物的催化剂的方法，以提供一种负载型茂金属催化剂，该催化剂能够聚合期望的具有高立构规整度的等规聚丙烯。

[0013] 此外，本发明提供了一种使用所述负载型茂金属催化剂制备聚丙烯的方法。

[0014] 技术方案

[0015] 根据本发明，提供了一种制备负载型茂金属催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

[0016] 制备以下化学式1的外消旋形式和以下化学式2的内消旋异构体的混合物；

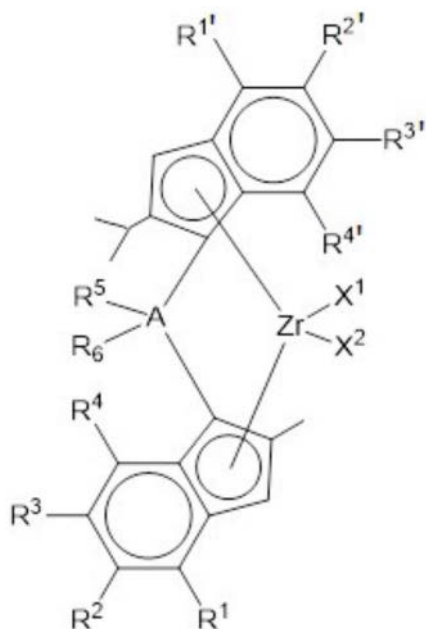
[0017] 将所述混合物溶解在包括甲苯和己烷的溶剂中；

[0018] 过滤溶解在溶剂中的混合物以除去固化的化学式2的内消旋异构体；以及

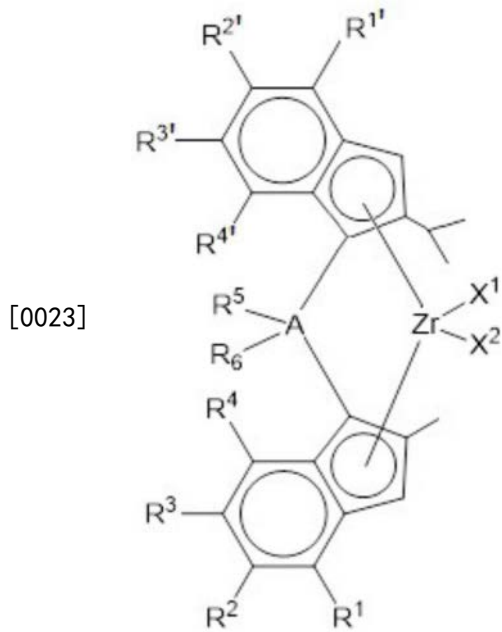
[0019] 从过滤的混合物中除去溶剂，然后将所得产物负载在载体上：

[0020] [化学式1]

[0021]



[0022] [化学式2]



[0024] 在化学式1和2中,

[0025] X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自独立地是卤素,

[0026] R<sup>1</sup>和R<sup>1'</sup>各自独立地是被具有1至20个碳原子的烷基取代的具有6至20个碳原子的芳基,

[0027] R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>各自独立地为氢、卤素、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、具有6至20个碳原子的芳基、具有7至20个碳原子的烷基芳基或具有7至20个碳原子的芳基烷基,

[0028] A是碳、硅或锆,并且

[0029] R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基。

[0030] 此外,根据本发明,提供了一种制备聚丙烯的方法,该方法包括以下步骤:在所述负载型茂金属催化剂的存在下聚合包括丙烯的单体。

[0031] 有益效果

[0032] 根据本发明的负载型茂金属催化剂的制备方法,可以以更简单的方式制备包括高纯度外消旋形式的负载型茂金属催化剂。

[0033] 因此,当使用通过该方法制备的负载型茂金属催化剂时,可以制备具有低二甲苯可溶物含量的等规聚丙烯聚合物,同时显示出优异的催化活性。

### 具体实施方式

[0034] 除非在整个说明书中另外描述,否则技术术语是针对特定的实施方式,并且无意于限制本发明。

[0035] 而且,除非具有明确相反的含义,否则本文所用的单数形式包括复数形式。此外,本文使用的术语“包括”指定性质、区域、整数、步骤、操作、元素和/或成分,但不排除其他性质、区域、整数、步骤、操作、元素、成分和/或组的存在或添加。

[0036] 如本文所用,术语“外消旋形式”是指两个环戊二烯基部分上的相同取代基存在于相对于含锆和环戊二烯基部分中心的平面的相反侧。

[0037] 如本文所用,术语“内消旋异构体”,其是外消旋形式的立体异构体,是指两个环戊二烯基部分上的相同取代基存在于相对于含锆(Zr)和环戊二烯基部分中心的平面的同一侧。

[0038] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种制备负载型茂金属催化剂的方法,该方法包括以下步骤:

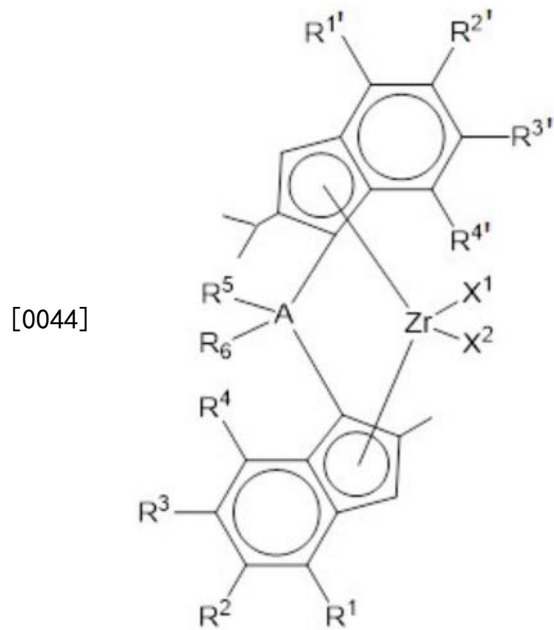
[0039] 制备以下化学式1的外消旋形式和以下化学式2的内消旋异构体的混合物;

[0040] 将所述混合物溶解在包括甲苯和己烷的溶剂中;

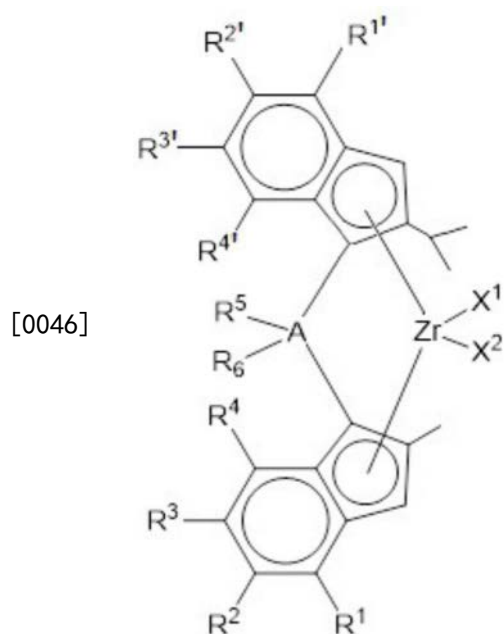
[0041] 过滤溶解在溶剂中的混合物以除去固化的化学式2的内消旋异构体;以及

[0042] 从过滤的混合物中除去溶剂,然后将所得产物负载在载体上:

[0043] [化学式1]



[0045] [化学式2]



[0047] 在化学式1和2中,

[0048]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地是卤素,

[0049]  $R^1$ 和 $R^{1'}$ 各自独立地是被具有1至20个碳原子的烷基取代的具有6至20个碳原子的芳基,

[0050]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 各自独立地为氢、卤素、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、具有6至20个碳原子的芳基、具有7至20个碳原子的烷基芳基或具有7至20个碳原子的芳基烷基,

[0051] A是碳、硅或锆,并且

[0052]  $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基。

[0053] 化学式1的茂金属化合物具有包含两个茛基作为配体和包含锆(Zr)作为金属原子的柄型茂金属结构,从而表现出高的催化活性。

[0054] 此外,由于配体被大的基团( $R^1$ 和 $R^{1'}$ )取代,提供了空间位阻,因此,在催化剂的合成期间,基本上可以防止内消旋异构体的茂金属化合物的形成。然而,难以抑制低于30mol%的内消旋异构体的形成。

[0055] 但是,如上所述,由于内消旋异构体的茂金属化合物形成无规聚丙烯,因此,为了制备等规聚丙烯,需要仅纯化出高纯度的外消旋形式的茂金属化合物。

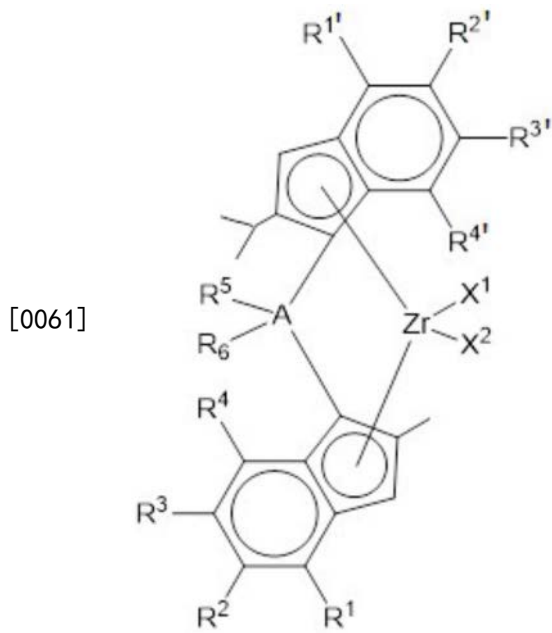
[0056] 将外消旋形式与内消旋异构体分离的基本方法是基于外消旋形式通常具有比内消旋异构体更差的溶解性的事实,通过利用溶解度差异通过重结晶来固化外消旋形式,从而分离外消旋形式。但是,对于化学式1的茂金属化合物,外消旋形式和内消旋异构体对通常用作重结晶溶剂的DCM(二氯甲烷)的溶解度没有显示出很大差异,因此,不容易分离出纯的外消旋形式。此外,在除去固化的外消旋形式后残留的滤液中也存在大量的外消旋形式,因此存在总收率低的问题。

[0057] 因此,本发明人发现了外消旋形式显示出比内消旋异构体更高的溶解度的条件。在这些条件下,将外消旋形式和内消旋异构体的混合物溶解(重结晶),以分离液体形式的外消旋形式,并除去固体形式的内消旋异构体,由此,可以通过纯化以高纯度分离外消旋形式,从而完成本发明。

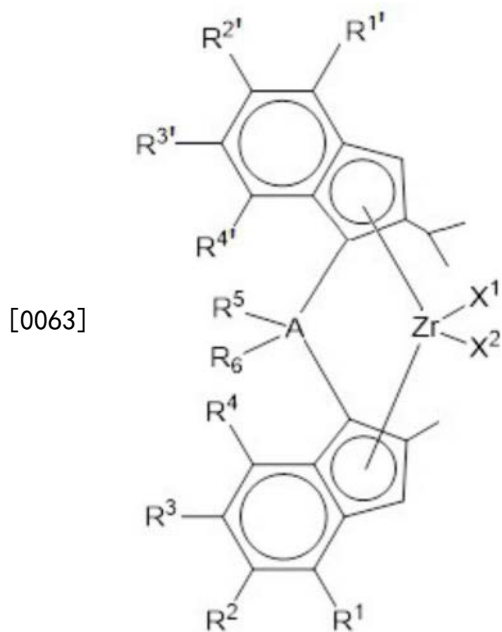
[0058] 下文,将更详细地描述本发明的负载型茂金属催化剂的制备方法。

[0059] 首先,制备包括以下化学式1的外消旋形式和以下化学式2的内消旋异构体的茂金属混合物。

[0060] [化学式1]



[0062] [化学式2]



[0064] 在化学式1和2中，

[0065]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地是卤素，

[0066]  $R^1$ 和 $R^{1'}$ 各自独立地是被具有1至20个碳原子的烷基取代的具有6至20个碳原子的芳基，

[0067]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 各自独立地为氢、卤素、具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、具有6至20个碳原子的芳基、具有7至20个碳原子的烷基芳基或具有7至20个碳原子的芳基烷基，

[0068] A是碳、硅或锆，并且

[0069]  $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基。

[0070] 根据本发明的一个实施方式，在化学式1和2中， $X^1$ 和 $X^2$ 可以各自独立地为卤素，优选为Cl。

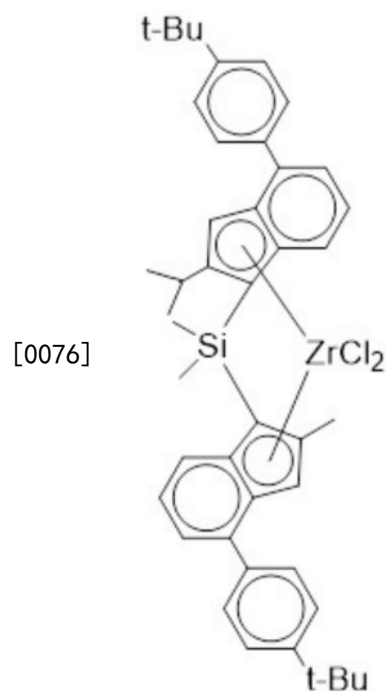
[0071] 在化学式1和2中,  $R^1$ 和 $R^{1'}$  可以各自独立地是被具有1至20个碳原子的烷基取代的具有6至20个碳原子的芳基, 优选为被叔丁基取代的苯基, 并且更优选为4-叔丁基苯基。

[0072] 在化学式1和2中, 优选地,  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$  和 $R^{4'}$  可以各自独立地为氢或具有1至20个碳原子的烷基, 并且更优选为氢。

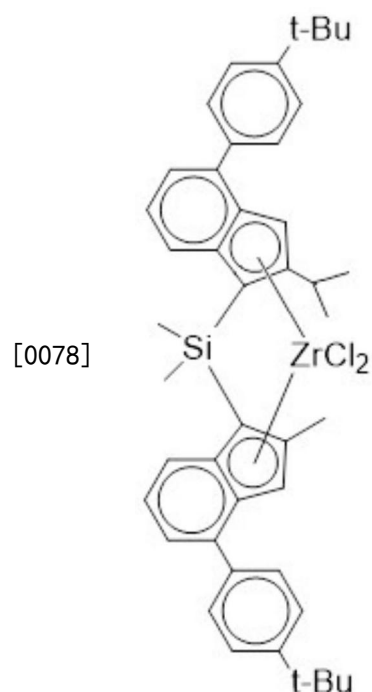
[0073] 在化学式1和2中, A可以是碳、硅或锆, 并且优选为硅。

[0074] 在化学式1和2中,  $R^5$ 和 $R^6$ 可以各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基, 并且优选为甲基。

[0075] 根据本发明的一个实施方式, 化学式1的外消旋形式化合物的代表性实例如下:



[0077] 化学式2的内消旋异构体化合物的代表性实例如下:



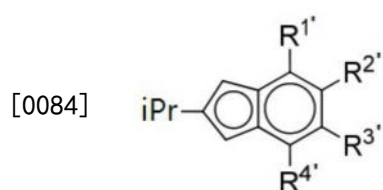
[0079] 可以通过以下方法制备包括化学式1的外消旋形式和化学式2的内消旋异构体的茂金属混合物,但是本发明不限于此。

[0080] 首先,使以下化学式1-2的化合物与以下化学式1-3的化合物反应以制备化学式1-4的化合物。该反应可以使用烷基锂(例如正丁基锂)作为催化剂在-200℃至0℃的温度下进行。

[0081] 接下来,使以下化学式1-4的化合物与以下化学式1-5的化合物反应以制备化学式1-6的化合物。该反应可以使用烷基锂(例如正丁基锂)作为催化剂在-200℃至0℃的温度下进行。此时,从产物中分离出有机层,并且在真空干燥分离出的有机层之后,优选从其中除去过量的反应物。

[0082] 接下来,使以下化学式1-6的化合物与化学式1-7的化合物反应。通过该反应,可以获得以化学式1的外消旋形式和化学式2的内消旋异构体的混合物形式的茂金属化合物。

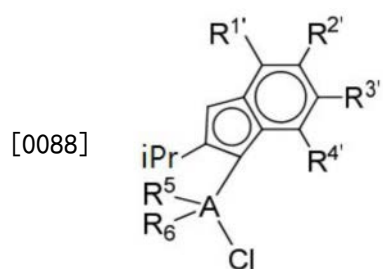
[0083] [化学式1-2]



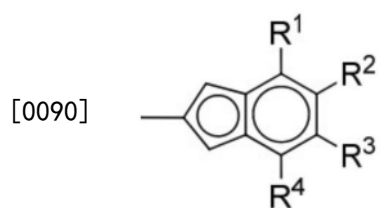
[0085] [化学式1-3]



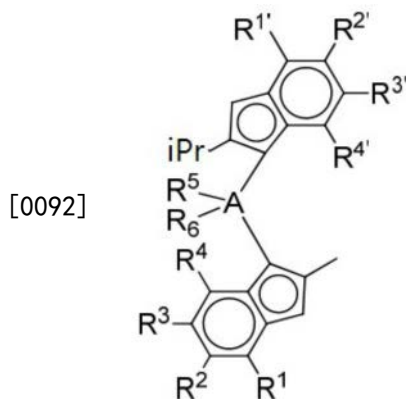
[0087] [化学式1-4]



[0089] [化学式1-5]



[0091] [化学式1-6]



[0093] [化学式1-7]

[0094]  $C1_2ZrRX^1X^2$

[0095] 在化学式1-2至1-7中,  $X^1$ 、 $X^2$ 、A、 $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 如化学式1和2中所定义。

[0096] 混合物中的化学式1的外消旋形式与化学式2的内消旋异构体的摩尔比(外消旋:内消旋)可以为约1:1至约3:1,但根据反应条件而变化,并且在合成步骤中,很难将外消旋形式的摩尔比增加到高于上述范围。

[0097] 接下来,将混合物溶解在包括甲苯和己烷的溶剂中。

[0098] 甲苯和己烷的重量比可以是1:0.01至1:100,1:0.1至1:10或1:0.5至1:2。

[0099] 此外,溶解温度可以在以下范围内:-78°C以上,-30°C以上,或-25°C以上,以及70°C以下,60°C以下或25°C以下,优选为-30°C以上以及70°C以下,优选为-25°C以上以及70°C以下,更优选为-25°C以上以及60°C以下。当溶解温度在上述范围内时,外消旋形式与内消旋异构体的摩尔比可以进一步增加。

[0100] 此外,溶解可以进行1小时以上,24小时以上,或48小时以上,以及128小时以下,96小时以下,72小时以下或60小时以下。

[0101] 此外,甲苯和己烷的浓度可以各自独立地为0.05M以上,0.1M以上,或0.2M以上,并且为2.0M以下,1.5M以下,1.0M以下或0.5M以下。

[0102] 此外,可以通过将混合物与甲苯和己烷顺序地或同时混合来溶解混合物。

[0103] 当将混合物顺序地溶解在甲苯和己烷中时,首先将甲苯添加到混合物中,顺序地,将己烷添加到其中,使得可以在低于甲苯的溶解温度的温度下溶解混合物。如上所述,通过同时采用降温法和利用溶剂之间的溶解度差的溶剂使用方法(其中,首先加入甲苯以溶解混合物,然后在较低温度下加入己烷以溶解混合物),可以期望进一步增加外消旋形式的摩尔比的重结晶作用。

[0104] 根据本发明的一个实施方式,首先在30°C至70°C或40至70°C的温度下添加甲苯以溶解混合物0.1小时至3小时,然后在-30°C至30°C或-25°C至25°C的温度下添加己烷以溶解混合物6小时至96小时。

[0105] 根据本发明的一个实施方式,当甲苯和己烷溶剂的重量比以及溶解温度和时间满足上述范围时,外消旋形式相对于内消旋异构体的溶解度进一步增加,从而获得更高纯度的外消旋形式。

[0106] 换句话说,当在上述条件下溶解混合物时,外消旋形式表现出比内消旋异构体高

得多的溶解度。结果,在溶解于包括甲苯和己烷的溶剂中的混合物中,外消旋形式与内消旋异构体的摩尔比(外消旋:内消旋)可以为7以上,8以上,或9以上,且30以下,25以下,20以下或18以下,外消旋形式的含量会大大增加,溶解度相对较低的内消旋异构体会以固体形式析出。

[0107] 此外,根据本发明的一个实施方式,将外消旋形式/内消旋异构体的混合物溶解在包括甲苯和己烷的溶剂中的步骤可以进行两次以上。当溶解步骤进行两次以上时,在第二溶解步骤中外消旋形式与内消旋异构体的摩尔比可能会进一步增加,因为在先前的溶解步骤中外消旋形式与内消旋异构体的摩尔比已经增加了。

[0108] 接下来,使用过滤器等过滤溶解在溶剂中的混合物,从而除去固化的化学式2的内消旋异构体。从其中去除了固化的内消旋异构体的混合物中,通过减压蒸馏除去包括甲苯和己烷的溶剂,从而获得化学式1的外消旋形式的含量高得多的茂金属催化剂。此后,将具有较高外消旋形式含量的茂金属催化剂溶解在非极性溶剂(例如己烷、庚烷或戊烷)中,并另外通过使用过滤器等过滤来除去杂质,从而最终获得高纯度的外消旋形式。

[0109] 随后,根据常规的负载方法将茂金属催化剂负载在载体上。

[0110] 作为载体,可以使用在其表面上含有羟基的载体。具体地,载体可以是含有高反应性羟基或硅氧烷基的载体,其表面被干燥并除去水分。作为非限制性实例,载体包括在高温下干燥的氧化硅、氧化硅-氧化铝和氧化硅-氧化镁。载体可包括氧化物(如 $\text{Na}_2\text{O}$ )、碳酸盐(如 $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、硫酸盐(如 $\text{BaSO}_4$ )以及硝酸盐(如 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )组分。

[0111] 根据本发明的一个实施方式,除所述茂金属化合物之外,所述负载型茂金属催化剂还可以包括一种或多种选自以下化学式3至5表示的化合物的助催化剂:

[0112] [化学式3]

[0113]  $-\text{[Al}(\text{R}^7)\text{-O]}_c-$

[0114] 在化学式3中,

[0115] c为2以上的整数,

[0116]  $\text{R}^7$ 各自独立地为卤素、具有1至20个碳原子的烷基或卤素取代的具有1至20个碳原子的烷基;

[0117] [化学式4]

[0118]  $\text{D}(\text{R}^8)_3$

[0119] 在化学式4中,

[0120] D是铝或硼,

[0121]  $\text{R}^8$ 各自独立地为卤素、具有1至20个碳原子的烷基或卤素取代的具有1至20个碳原子的烷基;

[0122] [化学式5]

[0123]  $[\text{L-H}]^+[\text{Q}(\text{E})_4]^-$

[0124] 在化学式5中,

[0125] L是中性路易斯碱,

[0126]  $[\text{L-H}]^+$ 是布朗斯台德酸,

[0127] Q是处于+3氧化态的硼或铝,以及

[0128] E各自独立地为具有6至20个碳原子的芳基或具有1至20个碳原子的烷基,其中一

个或多个氢原子未被取代或被卤素、具有1至20个碳原子的烃基、烷氧基或苯氧基官能团所取代。

[0129] 具体地,由化学式3表示的化合物可以包括烷基铝氧烷,例如甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷等。此外,由化学式3表示的化合物可以包括改性的甲基铝氧烷(MMAO),其通过用其他烷基取代甲基铝氧烷的部分甲基而获得。例如,改性的甲基铝氧烷可以通过用具有3至10个碳原子的直链或支链烷基取代甲基铝氧烷的40mol%以下或5mol%至35mol%的甲基而获得的化合物。市售的改性的甲基铝氧烷的实例可包括MMAO-12、MMAO-3A、MMAO-7等。

[0130] 此外,由化学式4表示的化合物可以包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、二甲基氯化铝、二甲基异丁基铝、二甲基乙基铝、二乙基氯化铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、乙基二甲基铝、甲基二乙基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、二甲基甲氧基铝、二甲基乙氧基铝、三甲基硼、三乙基硼、三异丁基硼、三丙基硼、三丁基硼等。

[0131] 此外,由化学式5表示的化合物可以包括三乙基铵四苯基硼、三丁基铵四苯基硼、三甲基铵四苯基硼、三丙基铵四苯基硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三丙基铵四(对甲苯基)硼、三乙基铵四(邻,对-二甲基苯基)硼、三甲基铵四(邻,对-二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三丁基铵四五氟苯基硼、N,N-二乙基苯铵四苯基硼、N,N-二乙基苯铵四苯基硼、N,N-二乙基苯铵四五氟苯基硼、二乙基铵四五氟苯基硼、三苯基磷四苯基硼、三甲基磷四苯基硼、三乙基铵四苯基铝、三丁基铵四苯基铝、三甲基铵四苯基铝、三丙基铵四苯基铝、三甲基铵四(对甲苯基)铝、三丙基铵四(对甲苯基)铝、三乙基铵四(邻,对-二甲基苯基)铝、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)铝、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)铝、三丁基铵四五氟苯基铝、N,N-二乙基苯铵四苯基铝、N,N-二乙基苯铵四苯基铝、N,N-二乙基苯铵四五氟苯基铝、二乙基铵四五氟苯基铝、三苯基磷四苯基铝、三甲基磷四苯基铝、三苯基碳鎓四苯基硼、三苯基碳鎓四苯基铝、三苯基碳鎓四(对-三氟甲基苯基)硼、三苯基碳鎓四五氟苯基硼等。

[0132] 具体地,作为助催化剂,可以优选地使用选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、倍半氯化乙基铝、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝、甲基铝氧烷和改性的甲基铝氧烷中的一种或多种化合物。

[0133] 此外,可以通过考虑催化活性等来确定助催化剂的含量。根据本发明的一个实施方式,相对于茂金属化合物的总重量,可以以1:1至1:10000,1:1至1:5000,或1:1至1:3000的摩尔比包含助催化剂。

[0134] 同时,在这种情况下,可以以如下的任何顺序来制备负载型茂金属催化剂,即,通过首先将助催化剂负载在载体上,然后将茂金属化合物负载在负载了助催化剂的载体上,或者,首先将茂金属化合物负载在载体上,然后在其上负载助催化剂。

[0135] 在负载型催化剂的制备中,可以使用诸如戊烷、己烷、庚烷等的烃溶剂,或诸如苯、甲苯等的芳香族溶剂。

[0136] 根据所述制备方法,可以以简单的方式增加催化剂中外消旋形式的茂金属化合物的含量,并且当使用通过将其负载在载体上而制备的负载型茂金属催化剂时,可以获得高质量的等规丙烯聚合物。

[0137] 同时,根据本发明的另一个实施方式,提供了一种制备聚丙烯的方法,该方法包括在通过上述制备方法制备的负载型茂金属催化剂的存在下使包含丙烯的单体聚合的步骤。

[0138] 聚丙烯的制备方法可以在上述负载型茂金属催化剂的存在下,通过应用普通的装置和接触技术,使用包括丙烯的单体作为原料来进行。

[0139] 作为非限制性实例,可以使用连续淤浆聚合反应器、环流淤浆反应器、气相反应器或溶液反应器,通过丙烯的均聚或丙烯与共聚单体的无规聚合来进行制备聚丙烯的方法。所述共聚单体可包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯等。

[0140] 在制备方法中,可以以被溶解或稀释于戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷、甲苯、苯、二氯甲烷、氯苯等溶剂中的状态使用所述负载型茂金属催化剂。

[0141] 此外,制备聚丙烯的方法可以在20°C至500°C或20°C至200°C的温度和1kgf/cm<sup>2</sup>至100kgf/cm<sup>2</sup>或1kgf/cm<sup>2</sup>至70kgf/cm<sup>2</sup>的压力下进行1小时至24小时,或1小时至10小时。根据需要,可以在向其中添加或不添加氢的条件下进行聚合。

[0142] 此外,可以将该制备方法适当地应用于期望的等规聚丙烯的制备。

[0143] 在下文中,将提供优选实施例以更好地理解本发明。然而,提供以下实施例仅用于说明本发明,而本发明不限于此。

[0144] <实施例>

[0145] 外消旋形式和内消旋异构体的粗混合物的制备

[0146] 合成例1

[0147] (4-(4-(叔丁基)苯基)-2-异丙基-1H-茚-1-基)二甲基(2-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)硅烷的制备

[0148] 将2-iPr-4-tBuPh茚(1当量)溶于甲苯/THF(10/1,0.5M),然后在-25°C缓慢向其加入正丁基锂(1.05当量),然后在室温下搅拌3小时。之后,在-10°C下添加二氯二甲基硅烷(1.05当量),然后在室温下搅拌过夜。在另一个反应器中,将2-Me-4-tBuPh茚(1当量)溶于甲苯/THF(5/1,0.7M),然后在-25°C缓慢加入正丁基锂(1.05当量),然后在室温下搅拌3小时。此后,添加CuCN(2mol%),然后搅拌30分钟。之后,加入第一反应物单硅(mono-Si)溶液,然后在室温下搅拌过夜。用水进行后处理,然后干燥以获得配体。

[0149] 二甲基硅烷基-(4-(4-叔丁基苯基)苯基)-2-甲基-1H-茚-1-基(4-(4-叔丁基苯基)苯基)-2-异丙基-1H-茚-1-基)二氯化锆(外消旋和内消旋的混合物)的制备

[0150] 将配体溶解在甲苯/醚(2/1,0.53M)中,并在-25°C下向其中加入正丁基锂(2.05当量),然后在室温下搅拌5小时。制备ZrCl<sub>4</sub>(1当量)在甲苯(0.17M)中的浆液并将其添加至烧瓶中,然后在室温下搅拌过夜。

[0151] 当反应完成时,将溶剂真空干燥,并再次添加DCM,并通过过滤器等除去LiCl。将滤液真空干燥以获得外消旋形式和内消旋异构体的混合物形式(外消旋:内消旋=2:1,摩尔比)的茂金属化合物。

[0152] 外消旋-二甲基硅烷基-(4-(4-叔丁基苯基)苯基)-2-甲基-1H-茚-1-基(4-(4-叔丁基苯基)苯基)-2-异丙基-1H-茚-1-基)二氯化锆的<sup>1</sup>H NMR(500MHz,CDCl<sub>3</sub>,7.26ppm):0.89(6H,t),1.19(3H,d),1.34(9H,s),1.35(9H,s),1.47(3H,d),1.50(3H,s),2.38(3H,s),3.20(1H,m),6.88(2H,m),6.94(2H,d),7.14(2H,d),7.44(4H,t),7.52(4H,d),7.65(2H,t)

[0153] 实施例1

[0154] 将0.52M甲苯加入到10g合成例1的混合物中,并在60℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。在完成溶剂干燥之后,通过NMR检查外消旋:内消旋的比率。此外,还检查了滤饼中外消旋:内消旋的比率。

[0155] 实施例2

[0156] 将0.52M甲苯加入到10g合成例1的混合物中,并在60℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。在完成溶剂干燥之后,通过NMR检查外消旋:内消旋的比率。此外,还检查了滤饼(固相)中外消旋:内消旋的比率。

[0157] 实施例3

[0158] 将0.52M甲苯加入到10g合成例1的混合物中,并在40℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。

[0159] 向如此获得的3.7g混合物中加入0.52M甲苯,并在40℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。在完成溶剂干燥之后,通过NMR检查外消旋:内消旋的比率。此外,还检查了滤饼中外消旋:内消旋的比率。

[0160] 实施例4

[0161] 将0.52M甲苯加入到10g合成例1的混合物中,并在60℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。

[0162] 向如此获得的3.9g混合物中加入0.66M甲苯,并在60℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.66M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。在完成溶剂干燥之后,通过NMR检查外消旋:内消旋的比率。此外,还检查了滤饼中外消旋:内消旋的比率。

[0163] 实施例5

[0164] 将0.52M甲苯加入到10g合成例1的混合物中,并在60℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。

[0165] 向由此获得的3.9g混合物中加入0.52M甲苯,并在60℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。在完成溶剂干燥之后,通过NMR检查外消旋:内消旋的比率。此外,还检查了滤饼中外消旋:内消旋的比率。

[0166] 实施例6

[0167] 将0.52M甲苯加入到10g合成例1的混合物中,并在60℃下溶解1小时。此后,向其中加入0.52M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25℃,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。

[0168] 向由此获得的3.9g混合物中加入0.4M甲苯,并在60°C下溶解1小时。此后,向其中加入0.4M己烷,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25°C,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。完成溶剂干燥后,通过NMR检查了外消旋:内消旋。此外,还检查了滤饼中外消旋:内消旋的比率。

[0169] 比较例1

[0170] 将0.52M甲苯加入到10g合成例1的混合物中,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25°C,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。在完成溶剂干燥之后,通过NMR检查外消旋:内消旋的比率。此外,还检查了滤饼中外消旋:内消旋的比率。

[0171] 比较例2

[0172] 将1.0M DCM添加至10g的合成例1的混合物中,然后搅拌30分钟。然后,将温度降低至-25°C,并保持72小时。通过倾析获得上清液,并通过过滤器分离滤饼。将上清液和滤液收集在一起,并真空干燥。在完成溶剂干燥之后,通过NMR检查外消旋:内消旋的比率。此外,还检查了滤饼中外消旋:内消旋的比率。

[0173] 实施例和比较例中的重结晶条件和外消旋:内消旋比率的变化示于下表1。

[0174] **【表1】**

编号	重结晶条件			外消旋形式与内消旋异构体的摩尔比(外消旋:内消旋)			收率 (%)
	溶剂	温度	次数	重结晶前	重结晶后的固相	重结晶后的液相	
实施例 1	甲苯/己烷	60°C/-25°C	1	2	2	7	39
实施例 2	甲苯/己烷	60°C/25°C	1	2	1	17	35
实施例 3	甲苯/己烷	40°C/-25°C	2	2	0.6	11	29
实施例 4	甲苯/己烷	60°C/-25°C	2	2	1	9	25
实施例 5	甲苯/己烷	60°C/-25°C	2	2	0.2	16	27
实施例 6	甲苯/己烷	60°C/-25°C	2	2	1.8	8	35
比较例 1	甲苯	-25°C	1	2	2	2.1	40
比较例 2	DCM	-25°C	1	2	4	1.6	10

[0176] (表1中,收率是指来自合成原料(茛衍生物)的总收率。)

[0177] 参照表1,其中使用甲苯/己烷的混合溶剂进行重结晶的实施例1至6显示,与重结晶前相比,在重结晶后的滤液中,即在液相中,外消旋形式的摩尔比显著增加,而且也显示出高收率。

[0178] 与实施例相比,仅使用甲苯溶剂进行重结晶的比较例1收率略高,但是外消旋形式的摩尔比从2变为2.1,几乎没有显示出外消旋形式增加的效果。使用DCM溶剂以固相分离外消旋形式的比较例2,固相外消旋形式的摩尔比从2增加到4,但是收率非常低,为10%。

[0179] <负载型催化剂的制备例>

[0180] 如下,使用实施例中获得的各种催化剂制备负载型催化剂。

[0181] 制备例1

[0182] 将10g的氧化硅和10wt%的甲基铝氧烷(67g)放入300mL反应器中,并使其在90℃下反应24小时。沉淀后,除去上清液,并将沉淀物用甲苯洗涤两次。将实施例1的茂金属催化剂(580mg)用甲苯稀释,然后将其加入反应器中,并使其在70℃下反应5小时。反应后完成沉淀时,除去上清液,将残留的反应产物用甲苯洗涤,然后用己烷洗涤,并真空干燥,得到15g固体颗粒形状的氧化硅负载型茂金属催化剂。

[0183] 制备例2

[0184] 除了使用实施例6的茂金属催化剂以外,以与制备例1相同的方式制备负载型茂金属催化剂。

[0185] 制备例3

[0186] 除了使用实施例3的茂金属催化剂以外,以与制备例1相同的方式制备负载型茂金属催化剂。

[0187] 制备例4

[0188] 除了使用实施例5的茂金属催化剂以外,以与制备例1相同的方式制备负载型茂金属催化剂。

[0189] 比较制备例1

[0190] 除了使用比较例2的以固相得到的茂金属催化剂以外,以与制备例1相同的方式制备负载型茂金属催化剂。

[0191] <丙烯的聚合实施例>

[0192] 实施例7-10和比较例3

[0193] 将2L不锈钢反应器在65℃下真空干燥,然后冷却。在室温下注入3mmol的三乙基铝,并注入1500ppm的氢,然后向其注入770g的丙烯,然后搅拌5分钟。在氮气压力下将30mg制备例1-4和比较制备例1中获得的每种负载型茂金属催化剂注入反应器中。此后,将反应器温度缓慢升至70℃,并聚合1小时。反应完成后,将未反应的丙烯排出。

[0194] <实验例>

[0195] 测量在聚合实施例中制备的聚丙烯的下列物理性质,结果示于下表2中。

[0196] (1) 催化活性:基于单位时间(h),计算所产生的聚合物的重量(kg)与所用催化剂的量(催化剂g)之比。

[0197] (2) 聚合物的二甲苯可溶物(XS):将二甲苯添加到样品中,并通过在135℃下加热1小时并冷却30分钟进行预处理。在OmniSec(Viscotek公司制造的FIPA)中以1ml/min的流速测量预处理的样品,并且计算折射率峰面积。

[0198] **【表2】**

[0199]

	使用的催化剂		聚合活性 (kg-PP/g-催化剂. hr)	二甲苯可溶物 (XS) (%)
	负载型催化剂	外消旋形式与内消旋异构体的摩尔比 (外消旋:内消旋)		
实施例 7	制备例 1	7	3.0	1.45
实施例 8	制备例 2	8	6.3	1.1
实施例 9	制备例 3	11	7.2	0.7
实施例 10	制备例 4	16	10.2	0.7
比较例 3	比较制备例 1	4	1.5	8

[0200] 参照表2,根据本发明的制备方法,获得具有高外消旋形式摩尔比的负载型茂金属催化剂。证实了当将通过所述制备方法获得的负载型茂金属催化剂用于聚丙烯聚合时,以高活性制备具有低二甲苯可溶物的聚丙烯。

[0201] 然而,比较制备例1的催化剂的内消旋异构体的含量高,因此,当将比较制备例1的催化剂用于聚丙烯的聚合时,催化活性低,二甲苯可溶物高,导致无规聚丙烯的大量聚合。