

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 17/00

C08F 4/42



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99105642.6

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1198835C

[22] 申请日 1999.3.10 [21] 申请号 99105642.6

[30] 优先权

[32] 1998.3.10 [33] IT [31] 000479A/1998

[71] 专利权人 恩尼彻姆公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 R·桑提 G·伯索提 G·隆希尼

P·拜吉尼 A·普鲁托 F·马斯

V·班尼

审查员 吴红权

[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

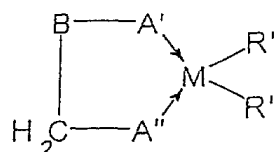
代理人 黄淑辉

权利要求书 6 页 说明书 37 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于烯烃(共)聚合的桥连金属茂
配合物

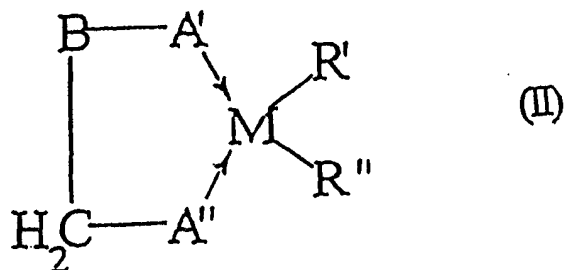
[57] 摘要

一种“桥连”的双环戊二烯基配合物,其可有益地用于形成在乙烯与其它 α -烯烃(共)聚合时具有活性的催化剂体系,其由下式(II)表示:其中:
M 代表一种金属,选自钛,锆或钪;每个 A' 或 A'' 独立地代表一种阴离子,其含有一种配位到金属 M 上的 η^5 -环戊二烯基环;每个 R' 或 R'' 独立地代表一种 σ 键合到金属 M 上的阴离子特性的基团;B 表示具有 1-30 个碳原子的不饱和二价有机残基,借助于不饱和原子,其分别键合到基团 A' 的环和 $-\text{CH}_2-$ 亚甲基上。与合适的共催化剂化合的此配合物形成一种在烯烃聚合上具有高活性的催化剂,特别在乙烯与第二 α -烯烃共聚情况下,由其制备的聚合物具有高分子量。



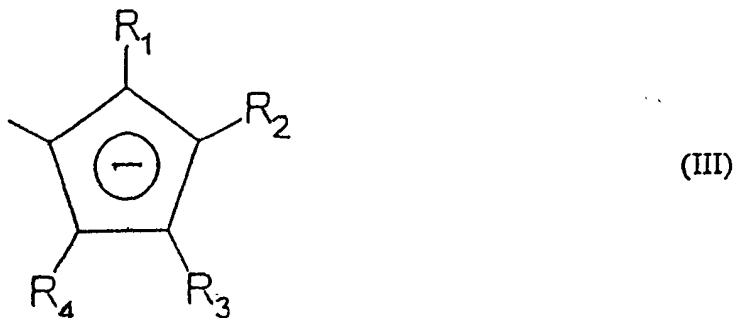
(II)

1、一种金属茂配合物，其可用于形成乙烯与 α -烯烃(共)聚合的催化剂，通式如下：



其中：M 代表一种金属，选自钛，锆或铪；

每个 A' 或 A'' 基团独立地代表一种由下式 (III) 表示的有机基团：



其中每种取代基 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 独立地代表氢，卤素，脂族或芳族 $C_1 - C_{20}$ 烃基，任选包括一种或多种选自 Cl, F, O, S 和 Si 的杂原子，或相邻的 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中至少任何两个取代基相连接以形成一种饱和或不饱和 $C_4 - C_{20}$ 环状结构，其包括该环戊二烯基环的一个键，该结构任选含有一种或多种上述杂原子；

每个 R' 或 R'' 独立地选自氢化物，卤化物， $C_1 - C_{20}$ 烷基或烷芳基， $C_3 - C_{20}$ 烷基甲硅烷基， $C_5 - C_{20}$ 环烷基， $C_6 - C_{20}$ 芳基或芳基烷基， $C_1 - C_{20}$ 烷氧基或硫代烷氧基， $C_1 - C_{20}$ 羧酸根或氨基甲酸根， $C_2 - C_{20}$ 二烷基酰胺基和 $C_4 - C_{20}$ 烷基甲硅烷基酰胺基团；

B 选自具有 6-20 个碳原子的邻亚苯基，或具有 10-20 个碳原子的迫位亚萘基。

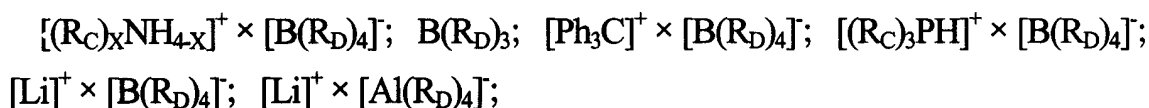
- 2、权利要求1的配合物，其中至少 A'和 A''中的一个选自 η^5 -茚基或 η^5 -(4,5,6,7-四氢)茚基。
- 3、权利要求2的配合物，其中 A'和 A''均选自 η^5 -茚基或 η^5 -(4,5,6,7-四氢)茚基。
- 4、权利要求1至3的任一配合物，其中该金属 M 为锆。
- 5、一种乙烯与其它 α -烯烃(共)聚合的催化剂，包括至少下列两种相互接触的组份：
 - (i)至少一种前述权利要求1-4的任一金属茂配合物，
 - (ii)一种由不同于碳的元素 M'的至少一种有机化合物组成的共催化剂，其中元素 M'选自硼，铝，锌，镁，镓和锡。
- 6、权利要求5的催化剂，其中该组份(i)由前述权利要求1的金属茂配合物组成。
- 7、权利要求5的催化剂，其中，在组份(ii)中的元素 M'选自硼和铝。
- 8、权利要求5-7的任一催化剂，其中该组份(ii)为一种聚合铝氧烷。
- 9、权利要求8的催化剂，其中该组份(ii)为甲基铝氧烷。
- 10、权利要求9的催化剂，其中，铝氧烷中 Al 与式(II)配合物中金属 M 的原子比为 100-5000。
- 11、权利要求5或6催化剂，其中组份(ii)的组成为，至少一种 M'的有机金属化合物或其混合物，该 M'的有机金属化合物能够与式(II)配合物反应，从中提取 R'或 R''基团，一方面形成至少一种中性化合物，而另一方面形成一种离子化合物，该离子化合物由含金属 M 的金属茂阳离子和含金属 M'的非配位有机阴离子组成，它们的负电荷脱离于多中心结构。
- 12、权利要求11的催化剂，其中，组份(ii)中金属 M'与组份(i)中的金属 M 的原子比为 1-6。
- 13、权利要求11的催化剂，其中该组份(ii)由离子-离子化合物组成，其选自具有下式的化合物：

$$[(R_C)_xNH_{4-x}]^+ \times [B(R_D)_4]^-; B(R_D)_3; [Ph_3C]^+ \times [B(R_D)_4]^-; [(R_C)_3PH]^+ \times [B(R_D)_4]^-;$$

$$[Li]^+ \times [B(R_D)_4]^-; [Li]^+ \times [Al(R_D)_4]^-;$$
 其中，下标“X”为 0-3 的整数；
 每个 R_C基团独立地代表具有 1-10 个碳原子的烷基或芳基，每个 R_D基团独

立地代表部分或全部氟化、具有 6-20 个碳原子的芳基。

14、权利要求 12 的催化剂，其中该组份(ii)由离子-离子化化合物组成，其选自具有下式的化合物：



其中，下标“X”为 0-3 的整数；

每个 R_C 基团独立地代表具有 1-10 个碳原子的烷基或芳基，每个 R_D 基团独立地代表部分或全部氟化、具有 6-20 个碳原子的芳基。

15、权利要求 13 的催化剂，其中，除了该离子-离子化化合物外，该组份(ii)还包括式 AlR_mX_{3-m} 的烷基铝，其中 R 为线性或支化 C_1-C_8 烷基，X 为氯或溴，“m”为 1-3 之间的十进制数，在离子-离子化化合物中 B 或 Al 与烷基铝中的 Al 的比为 100/1-500/1。

16、权利要求 14 的催化剂，其中，除了该离子-离子化化合物外，该组份(ii)还包括式 AlR_mX_{3-m} 的烷基铝，其中 R 为线性或支化 C_1-C_8 烷基，X 为氯或溴，“m”为 1-3 之间的十进制数，在离子-离子化化合物中 B 或 Al 与烷基铝中的 Al 的比为 100/1-500/1。

17、权利要求 15 的催化剂，其中所述 m 为 3。

18、权利要求 16 的催化剂，其中所述 m 为 3。

19、一种乙烯或 α -烯烃(共)聚合的方法，该方法可以为连续或间歇的，一步或多步，包括低压 0.1-1.0MPa，中压 1.0-10MPa 或高压 10-150MPa，温度为 20 ~ 240℃，其特征在于，在一种上述条件下，使至少乙烯或至少一种 α -烯烃与前述权利要求 5-11 的任一催化剂进行接触。

20、权利要求 19 的方法，其中有惰性稀释剂存在下进行。

21、权利要求 19 的方法，其中，乙烯与至少一种具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃进行共聚。

22、权利要求 21 的方法，其中，除了至少一种 α -烯烃外，还有 5-20 个碳原子的脂族或脂环族的非共轭二烯烃与乙烯进行共聚。

23、前述权利要求 19-22 的任一方法，其特征在于，在适当的惰性液体介质中，进行溶液或悬浮聚合，该惰性液体介质的组成为：具有 3-8 个碳原子的脂族或环脂族烃，或它们的混合物。

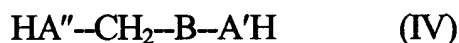
24、前述权利要求 19 或 21-22 的任一方法，其特征在于，其在没有惰性稀释剂存在下进行。

25、前述权利要求 19-22 的任一方法，其特征在于，式(II)中的金属 M 在聚合物混合物中的浓度为 10^{-5} - 10^{-8} 摩尔/升。

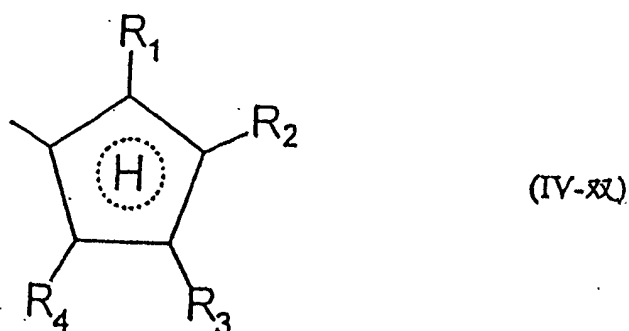
26、前述权利要求 23 的方法，其特征在于，式(II)中的金属 M 在聚合物混合物中的浓度为 10^{-5} - 10^{-8} 摩尔/升。

27、前述权利要求 24 的方法，其特征在于，式(II)中的金属 M 在聚合物混合物中的浓度为 10^{-5} - 10^{-8} 摩尔/升。

28、一种可用作形成权利要求 1 中式(II)配合物的配位体的双环戊二烯基化合物，具有如下通式(IV)：



其中，B 选自具有 6-20 个碳原子的邻亚苯基，或具有 10-20 个碳原子的迫位亚萘基；每个 A'H 或 A''H 基团独立地代表一种含有可由下式(IV-双)表示的环戊二烯基环的中性有机基团：



其中每种取代基 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 独立地代表氢，卤素，脂族或芳族 C_1 - C_{20} 烷基，或，

相邻的 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中至少任何两个取代基相连接以形成一种饱和或不饱和 C_4 - C_{20} 环状结构，其包括该环戊二烯基环的键，和

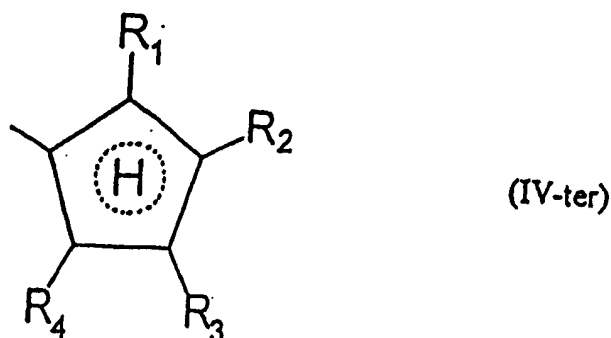
在该环中心表示的氢原子随便键合到该环戊二烯基环中的任何碳原子上，该虚环简要表示为在环戊二烯基环所剩余的 4 个原子上的两个双共轭键，条件是所述式 (IV) 的化合物不同于 3-甲基-1,1,5,5-双亚联苯基五亚乙基六胺。

29、权利要求 28 的双环戊二烯基化合物，其由下式(V)表征：



其中每个 A'H 或 A''H 基团独立地代表一种含有可由下式(IV-ter)表示的环戊

二烯基环的中性有机基团:



其中每种取代基 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 独立地代表氢, 卤素, 脂族或芳族 C_1 - C_{20} 烃基,

或,

相邻的 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中至少任何两个取代基相连接以形成一种饱和或不饱和 C_4 - C_{20} 环状结构, 其包括该环戊二烯基环的键, 其条件为, A'H 不同于苄基或取代的苄基, 在该环中心表示的氢原子随便键合到该环戊二烯基环中的任何碳原子上,

该虚环简要表示为在环戊二烯基环所剩余的 4 个原子上的两个双共轭键,

B' 表示具有 6-20 个碳原子的邻亚苯基, 其两个化合价键处于该芳环的相邻位置。

30、权利要求 28 或 29 的双环戊二烯基化合物, 其中所述每种取代基 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 包含一种或多种选自 Cl, F, O, S 和 Si 的杂原子。

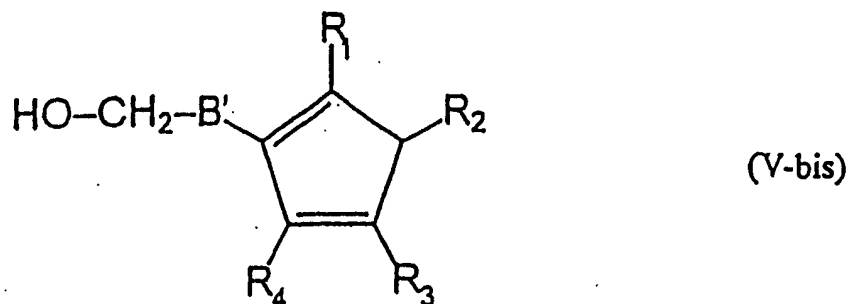
31、一种制备上述权利要求 29 的式(V)的双环戊二烯基化合物的方法, 特征在于, 其依次包括以下步骤:

a) 具有式 $HO-CH_2-B'-Br$ 的邻溴代苄基醇的醇基团通过与具有 3-10 个碳原子的烯醇-烷基醚 $R^6-O-CR^7=CH_2$ 反应而进行保护, 其中 B' 如上述式(V)定义, $R^6=C_1$ - C_6 烷基, R^7 =氢或 C_1 - C_6 烷基, 反应在催化量的质子惰性路易斯酸的催化剂存在下进行, 形成相应的偕二醚 $Br-B'-CH_2-O-CR^7(CH_3)-O-R^6$;

b) 用具有 1-10 个碳原子的锂或镁的烷基化合物对步骤(a)获得的偕二醚进行金属化, 反应在非极性溶剂中进行, 温度为 0-30°C, 通过溴原子的取代而获得相应的锂或镁盐 $(Li \text{ 或 } Mg)-B'-CH_2-O-CR^7(CH_3)-O-R^6$;

c) 如此获得的盐与由具有相应结构的环戊烯酮组成的-A'H 前体进行缩合, 其中羰基氧处于该环位置中键合到该镁或锂盐上的碳上, 反应在质子惰性极性

溶剂中进行, 温度为低于 -30°C , 然后通过水解该反应产物, 除去水而获得具有下式的化合物(V-bis):



或通过将-OH基团加成到B'中 α 位的双键上而获得相应的双环螺旋衍生物;
其中各种符号B', R₁, R₂, R₃和R₄均具有上述同样定义;

d)具有式(V-bis)化合物; 或步骤(c)获得的相应螺旋衍生物与过量盐酸或氢溴酸水溶液反应, 温度为 $50 \sim 130^{\circ}\text{C}$, 获得一种具有与式(V-bis)化合物相同结构的邻-环戊二烯基苄基卤化物, 其中区别仅在于, -OH基团被相应的-Cl或-Br卤化物取代;

e)步骤(d)获得的环戊二烯基苄基卤化物与具有式A''(Li或MgR⁸)的锂或镁的有机金属化合物接触和反应, 其中A''具有如前式(V)中同样的定义, R⁸选自Cl, Br或A'', 反应在适合的溶剂中进行, 温度为 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$, 由此获得所期望的配位体。

32、权利要求31的方法, 其中a)步中所述路易斯酸为POCl₃。

33、权利要求31的方法, 其中c)步中所述质子惰性极性溶剂为THF。

34、权利要求31的方法, 其中c)步中反应温度为 $-50 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 。

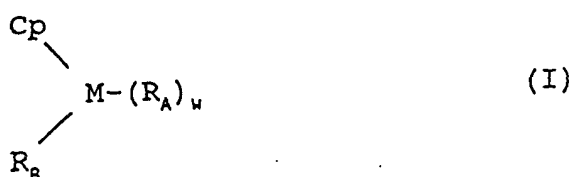
35、权利要求31的方法, 其中e)步中所述溶剂为THF/己烷混合物。

用于烯烃(共)聚合的桥连金属茂配合物

本发明涉及一种可用于烯烃(共)聚合的桥连金属茂配合物。

更具体地, 本发明涉及一种特别的过渡金属的桥连金属茂配合物, 以及一种包括该配合物或由其衍生的催化剂, 该催化剂任选与一种适合的共催化剂一起适用于乙烯与其它 α -烯烃的聚合或共聚。本发明还涉及一种制备该金属茂配合物及其相应配位体的方法, 以及一种由其聚合烯烃的方法。

通常在现有技术中所公知的是, 乙烯或 α -烯烃通常可在低、中或高压下, 使用基于过渡金属的催化剂进行聚合或共聚, 而该催化剂为所公知的齐格勒-纳塔催化剂。烯烃聚合中的一种特定类型的活性催化剂由铝的有机氧衍生物(特别是聚合的甲基铝氧烷或MAO)与元素周期表(由IUPAC批准, 由“CRC Press INC.”出版, 1989)中第3-6族过渡金属的 η^5 -环戊二烯基衍生物(金属茂)的结合组成。对于基于第4族金属茂的催化剂, 已获得了特别感兴趣的结果, 例如, 该催化剂的较常规形式可如下式(I)确定:



其中, M代表一种第4族的金属; 每个 R_A 均独立地代表阴离子特性的基团, 如氢化物, 卤化物, 膦酸根或磺酸根阴离子, 烷基或烷氧基, 芳基或芳氧基, 酰胺基团, 甲硅烷基等; “w”为可以是1或2的整数的指数, 其取决于M的价态为3或4; Cp代表一种 η^5 -环戊二烯基类型的配位体, 其通常选自 η^5 -环戊二烯基, η^5 -茚基, η^5 -芴基或其取代的衍生物; R_B 可具有配位体Cp或 R_A 基团中的一个的定义, 而不管其它取代基的特性。所谓的“桥连”金属茂在公知技术中也证明是特别感兴趣的, 其中, 相同或不同的两个Cp基团配位到金属M上并借助于二价有机基团相互共价键合。对于制备上述化合物的公知方法, 可参考H. Sinn, W. Kaminsky在Adv. Organomet. Chem., 卷18(1980), 页99和US4,542,199中的描述。

当这些催化剂应用到具有特殊特征的聚烯烃制备中, 特别是对于 α -烯烃如丙烯聚合的立体化学控制时, 其通常具有高催化活性和一定的多样性。

特别地,“桥连”基团的引入可使环戊二烯基配体的两个五合配位环(η^5)比没有该桥时保持更严格的可易位置。这种改进能够制备具有特殊特征的聚合物,而通过使用非桥连金属茂,有时不能获得这种特殊特征的聚合物,这取决于催化剂组成和要聚合的烯烃。

所公知的是,某种“桥连”金属茂催化剂能够以高立构规整性进行 α -烯烃的聚合。尽管配合物 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 提供一种具有低全同立构规整度指数的聚丙烯[L. Resconi 等, *Macromolecules* 25, 6814-6817, (1992)],但具有亚乙基和二甲基甲硅烷基桥的相应催化剂(外消旋同分异构形式)获得分别具有99%和97%全同立构规整度的聚丙烯,其描述在如DE3,743,321和DE3,443,087中。

在EP-A310,734中,至少两种具有式(I)的上述配合物相互混合以获得一种分子量分布较高($\text{MWD}>3$)的聚合物,其因此更容易在挤出机中进行加工。*“Makromolekulare Chemie”*, 卷194(1993), 页1745-1755描述了加载在无机基质(Al_2O_3 , MgCl_2)上的“桥连”配合物,在丙烯的聚合过程中,其替代MAO在三烷基铝 AlR_3 存在下使用,在EP-A418-044中使用阳离子“桥连”配合物,即使在没有MAO的情况下,其在聚合中也是具有活性的。

关于“桥连”催化剂的专利和科学文献很多。所研究的和所要求的多数结构为优选基于Zr和Hf且含有作为五合配位的配位体的环戊二烯基(Cp),茚基(Ind)或芴基(Flu)环,其任选地在分子骨架在某些位置上被适当的基团取代。以此提高催化剂和生成的聚合物的性能。例如, W. Spaleck等在*“Angewandte Chemie, Int. Ed. Eng.”*卷31(1992), 页1347-1349中指出,如果将甲基取代基置于茚基环的2位上,催化剂 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 可制备出具有较高分子量的聚丙烯,而按照*“Organometallics”*, 卷13(1994), 页954-963, 4位上萘甲基的取代也提高聚合物产率和立构规整度指数。

多数的其它例子引证在专利文献中,如欧洲专利申请EP-A582,194, EP-A537,130, EP-A574,370和EP-A581,754。

尽管由所谓“经典”齐格勒-纳塔催化剂代表的现有技术具有许多优点,该催化剂具有固有的非均相和多中心性质,然而,基于金属茂的催化剂也具有各种缺陷,例如,特别是在使用高温聚合方法时,由其制备的聚合物的平均分子量仍旧不足。此外,同样在金属茂情况下,希望在使用约150-250°C和50-100MPa的高温和高压方法时,更进一步地提高 α -烯烃聚合的立体选择性。同时也优选在由

减少在反应器中停留时间为特征的方法中，进一步增加该催化剂所赋予的活性和聚合速率。

上述催化剂的其它不能令人满意的方面为它们在乙烯的共聚合以制备低密度聚乙烯或烯烃弹性体上的性能，使用该催化剂难以获得具有足够高分子量的共聚物，而这些共聚物适用于许多工业领域。实际所公知的是，必需将大量的共聚单体以所需量插入到共聚物中，但其结果是导致与聚合相竞争的链转移反应速率的增长，以及形成不能令人满意的分子量。当在使用高温聚合方法操作时，这种缺陷变得更加明显，这是因为在该方法中，链转移反应在没有共聚单体下早已成为主要的反应。在这种情况下，比起一种更期望获得的统计分布，单体插入的量，以及形成共聚单体嵌段序列的插入“手段”是更重要的。

尽管为克服上述缺陷和提高具体应用的特性，现有技术对各种不同类型的取代的 η^5 -环戊二烯基配位体进行了详细的研究，但在一种聚合方法中有关基团产生的影响的出版物却很少，这些基团在这些配位体之间形成“桥”，其实际上基本限于基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CMe}_2-$ ，和 $-\text{Si}(\text{R}_c\text{R}_d)-$ (R_c 和 R_d 为烷基或芳基)。

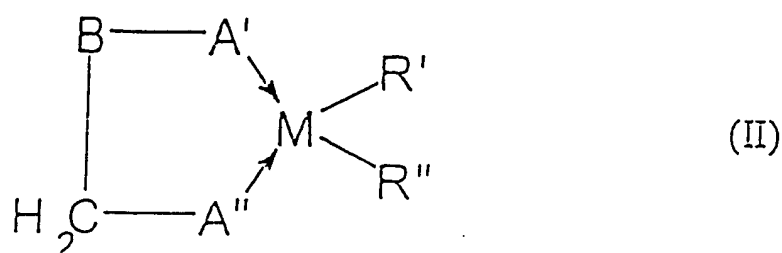
出版物“Makromolekulare Chemie, Rapid Comm.”卷14(1993)，页633-636描述了基于双(η^5 -环戊二烯基)配合物的特殊聚合催化剂，该配合物含有由1,3-亚苯基-二亚甲基构成的两个配位体之间的桥。尽管能够在MAO存在下聚合乙烯，但这些配合物在芳烃和/或脂族烃中的溶解性差，其活性比共单体金属茂配合物如 $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ 更低。

出版物“Acta Chimica Sinica”，卷48(1990)，页298-301描述了某些锆和钛双环戊二烯基配合物的制备，其含有在两个环戊二烯基配位体之间的亚苯基二亚甲基桥。然而，在该出版物中没有提及可将这些配合物用于烯烃的聚合。

本申请人的欧洲专利申请EP-A752,428中公开了桥连金属茂配合物，其中，两个 η^5 -环戊二烯基与一种具有式 $-\text{CH}_2-(\text{A})-\text{CH}_2-$ 的二价基团进行桥键合，其中A为一种二价不饱和烃基。尽管在形成烯烃均聚物和共聚物时，这些配合物可达到合理的反应速率，但在与乙烯共聚时，共聚单体的插入能力仍旧不能令人满意。

本申请人现已发现一类含有特殊“桥连”基团的新型金属茂配合物基团，其在合适的共催化剂存在下，能够催化 α -烯烃的(共)聚合而没有上述的缺陷，并能获得具有高产率和高分子量的聚合物。

因而，本发明的第一个目的是涉及一种具有下式(II)结构的金属茂配合物：



其中: M代表一种金属,选自钛,锆或铪;

每个A'或A''独立地代表一种有机基团,其含有一种配位到金属M上的阴离子特性的 η^5 -环戊二烯基环;

每个R'或R''独立地代表一种 σ 键合到金属M上的阴离子特性的基团;优选自氢化物,卤化物, C_1 - C_{20} 烷基或烷芳基, C_3 - C_{20} 烷基甲硅烷基, C_5 - C_{20} 环烷基, C_6 - C_{20} 芳基或芳基烷基, C_1 - C_{20} 烷氧基或硫代烷氧基, C_2 - C_{20} 羧酸根或氨基甲酸根, C_2 - C_{20} 二烷基酰胺基和 C_4 - C_{20} 烷基甲硅烷基酰胺基团;

B表示具有1-30个碳原子的不饱和二价有机残基,借助于非氢的不饱和原子,其分别键合到基团A'的环戊二烯基环和 $-CH_2-$ 亚甲基上。

本发明的第二个目的是涉及一种(共)聚合烯烃的方法,其包括在一种由上述金属茂配合物与选自公知技术,特别是选自硼,铝,镓和锡的有机金属M'的化合物或其混合物的合适活化剂(或共催化剂)相混合(接触和反应)下,在适合的温度和压力条件下,聚合或共聚乙烯和/或一种或多种 α -烯烃。

本发明的其它可能目的将由下面的描述和实施例明显体现出来。

本发明和权利要求中的术语“不饱和原子”指的是一种有机或有机金属化合物的原子,它能与至少一个其它原子形成烯属或芳族类型双键。

在具有本发明催化剂式(II)的配合物中, $-B-CH_2-$ 基团桥连两个环戊二烯基A'和A'',使该分子具有一种特殊的几何结构,其衍生于该“桥”的固有的不对称性,以及这样的事实,即这种B基团借助于与不饱和键相邻的键,键合到具有式(II)结构的其余部分。这通常由含1-30个碳原子的环状或非环状不饱和有机基团组成。其也可包括一种或多种非金属杂原子,该杂原子包括元素周期表中第14-17族的元素,优选自Si, N, O, S, P, Cl, Br和F,更优选自Si, N, O和F。在一个特别的实施方案中,B基团为一种不含杂原子的 C_2 - C_{20} 不饱和烃基。

这种不饱和B基团可以是一种烯属不饱和基团,它们以双键如 $-C=C-$ 亚乙烯基,或含杂原子的 $-C=N-$ 基团为特征。这种烯属不饱和基团可分别以该双键末端上的两个原子,以“Z”构型键合到具有式(II)配合物的基团-A'-和 $-CH_2-A''$ 上,例如以

下述桥连基团的形式:



或其可包括键合到两种上述基团的单一碳原子, 例如B基团具有下述通式的情况下:



本发明的基团B也可由任选在该环的任何剩余位上取代的亚苯基, 优选邻位亚苯基组成。典型的取代基为那些与在烯烃的聚合催化中所使用的通式(II)的配合物相匹配的基团, 即不与下述共催化剂反应的基团。这些取代基的例子为卤素如氟、氯或溴, C_1 - C_{10} 烷基如甲基, 乙基, 丁基, 异丙基, 异戊基, 辛基, 苄基, C_3 - C_{12} 烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基或三丁基甲硅烷基, 环烷基如环戊基或环己基, C_6 - C_{10} 芳基如苯基或甲苯基, C_1 - C_8 烷氧基如甲氧基, 乙氧基, 异或仲丁氧基, 或与主环形成附加的饱和或不饱和稠合环的基团。具体的但不限于此的亚苯基B基团的例子为邻亚苯基, 2,5-二甲基-邻亚苯基, 3,4-二甲基-邻亚苯基, 3-乙基-邻亚苯基, 3-辛基-邻亚苯基, 3,4-二氟-邻亚苯基, 2-甲氧基-邻亚苯基, 间亚苯基, 4,6-二甲基-间亚苯基, 5-苯基-间亚苯基, 1,2-亚萘基, 2,3-亚萘基, 1,3-亚萘基, 2,3-亚菲基等。

包括在本发明范围内的二价B基团的进一步分类由稠合的芳基组成。其中键合到具有式(II)的两个-A'-和- CH_2 -A''-基团的原子处于两个相邻芳环的“迫位”位置上。属于这类的基团为如1,8-亚萘基, 4,5-二甲基-1,8-亚萘基, 5,6-亚萘基等。

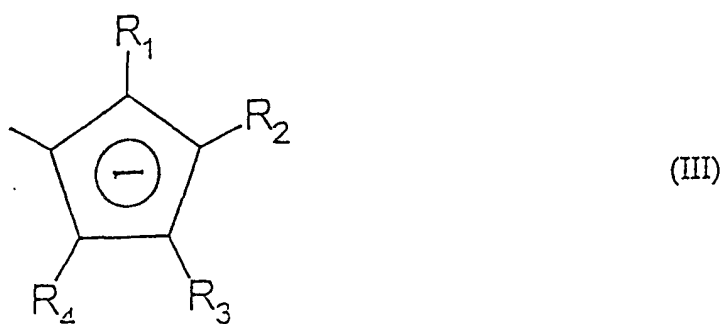
按照本发明, 具有式(II)的R'和R''每个独立地代表一种 σ 键合到金属M上的阴离子特性的基团。R'和R''的典型例子为氢化物, 卤化物, 优选氯化物或溴化物, 线性或支化的烷基如甲基, 乙基, 丁基, 异丙基, 异戊基, 辛基, 癸基, 苄基, 烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基或三丁基甲硅烷基, 环烷基如

环戊基, 环己基, 4-甲基环己基, 芳基如苯基或甲苯基, 烷氧基如甲氧基, 乙氧基, 异或仲丁氧基, 乙硫醚, 羧酸根基团如乙酸根, 三氟乙酸根, 丙酸根, 丁酸根, 新戊酸根, 硬脂酸根, 苯甲酸根或二烷基酰胺基团如二乙基酰胺, 二丁基酰胺, 或烷基甲硅烷基酰胺基团如双(三甲基甲硅烷基)酰胺或乙基三甲基甲硅烷基酰胺。两个R'和R''也可相互化学键合, 形成具有4-7个不同于氢的原子的环, 也包括该金属M。这方面典型为二价阴离子基团如三亚甲基或四亚甲基或亚乙基二氧基。基于其可获得性和含有它们的配合物的容易制备性, 特别优选的R'和R''为氯化物, 甲基和乙基。

按照本发明, 式(II)中具有阴离子特性的每个A'或A''基团含有配位到金属M上的 η^5 -环戊二烯基环, 其通常通过提取H⁺离子, 由取代或非取代的环戊二烯基分子获得。通常含两个 η^5 -环戊二烯基的钛, 锆或钪金属茂配合物的分子结构和典型电子和配位构型已广泛描述在文献中, 且为本领域技术人员所公知。

在本发明较通常的实施方案中, 当A'和/或A''由稠合的双环基团如茚基或四氢茚基组成时, 式(II)中的-B-CH₂-“桥”可分别键合到基团A'和A''环戊二烯基环(只要键的化合价是可能的)上的任何碳原子, 优选1或3位上。

上述优选配合物中每个A'或A''基团典型地由下式(III)表示:



其中每种取代基R₁, R₂, R₃和R₄独立地代表氢, 卤素, 优选F, Cl或Br, 脂族或芳族C₁-C₂₀烃基, 任选包括一种或多种不同于碳和氢的杂原子, 特别是F, Cl, O, S和Si, 或相邻的R₁, R₂, R₃和R₄中至少任何两个取代基相连接以形成一种饱和或不饱和C₄-C₂₀环状结构, 其包括该环戊二烯基环的一个键, 该结构任选含有一种或多种上述杂原子。

在上式(III)中包含的优选基团A'或A''为公知的环戊二烯基, 茚基或茚基, 及它们的同系物, 其中, 该分子骨架(有或没有环戊二烯基环)上的一个或多个碳原子被下述所取代。如卤素, 优选氯或溴, 线性或支化的烷基如甲基, 乙基, 丁基,

异丙基, 异戊基, 辛基, 癸基, 苄基, 烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基或三丁基甲硅烷基, 环烷基如环戊基, 环己基, 4-甲基环己基, 芳基如苯基或甲苯, 烷氧基或硫代烷氧基如甲氧基, 乙氧基, 异或仲丁氧基, 乙硫醚, 二烷基酰胺基团如二乙基酰胺, 二丁基酰胺, 或烷基甲硅烷基酰胺如双(三甲基甲硅烷基)酰胺或乙基三甲基甲硅烷基酰胺。这些A'或A''基团也可包括几个稠合的芳环, 如4,5-苯并茚基。特别优选的A'或A''基团为环戊二烯基, 茚基, 4,5,6,7-四氢茚基, 茚基及其相应的甲基取代的基团。

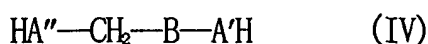
适合于本发明目的的、具有式(II)的配合物的典型例子为以下化合物, 但这并不限制本发明的全部范围。

1,3-亚丙烯基-(1-Ind)₂ZrCl₂;
 1,3-亚丙烯基-(1-Ind)₂TiCl₂;
 1,8-Naphth-(1-Ind)₂ZrCl₂;
 1,8-Naphth-(1-Ind)₂Zr(NMe₂)₂;
 邻-亚苺基-[1(3-甲基)Ind]₂HfCl₂;
 邻-亚苺基-(1-Ind)₂ZrCl₂;
 邻-亚苺基-(Flu)₂HfCl;
 邻-亚苺基-(1-Ind)₂TiCl₂;
 邻-亚苺基-(Flu)₂ZrBz₂;
 邻-亚苺基-(C₅H₄)₂Zr(OCOCMe₃)₂;
 邻-亚苺基-(1-Ind)₂Zr(OCO-CF₃)₂;
 邻-亚苺基-[(5,6-二甲基)Ind]₂ZrCl₂;
 邻-亚苺基-[1-(4,7-二甲基)Ind]₂TiBr₂;
 邻-亚苺基-[1-(4,7-二苯基)Ind]₂ZrMe₂;
 邻-亚苺基-[1-(4,5,6,7-THInd)]₂TiCl₂;
 邻-亚苺基-[1-(3-甲基)Ind]₂TiCl₂;
 邻-亚苺基-[1-(3,4,7-三甲基)Ind]₂ZrCl₂;
 邻-亚苺基-[3-(5,1-二甲基)Ind]₂ZrMe₂;
 (氟-邻-亚苺基-Cp*)Ti(NMe₂)₂;
 邻-亚苺基--[1-(4,7-二甲基)Ind]₂TiBz₂;
 邻-亚苺基-(1-Ind)₂Zr(OCO-n-C₃H₇)₂.

下列简称用于上式: 1,8-Naphth=1,8-亚萘基亚甲基, Me=甲基, Bz=苄基, Ind=茛基, Flu=茛基, THInd=4,5,6,7-四氢茛基, Cp*=四甲基环戊二烯基。

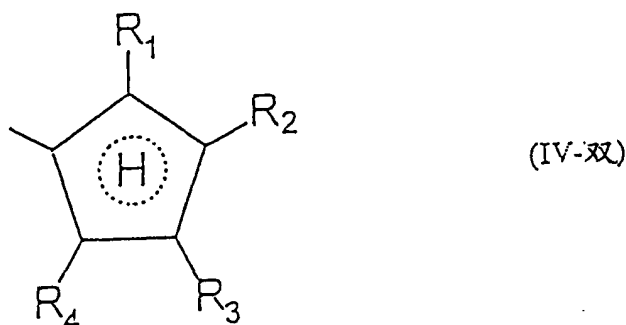
可用一种公知的方法有效制备上述具有式(II)配合物, 该方法描述在用于制备过渡金属的“桥连”双环戊二烯基配合物的文献中, 明显改进该方法以制备所期望的配合物。

最常规使用的方法包括金属M的盐(优选一种氯化物)与一种碱金属盐反应, 该碱金属盐具有所期望结构的双环戊二烯基配位体的双阴离子。在较常规情况下, 这种配位体具有通式(IV):



其中, A', A''和B均具有上述式(II)表示的配合物中的一般定义, 所明显不同的是, 在这种情况下, 每种环戊二烯基A'或A''不是与金属M进行 η^5 -配位, 且不是芳香性质的, 而是一种用如式(IV)表示的带有相邻氢原子的中性基团。

上述基团-A'H和HA''-优选具有一种可由下式(IV-双)简要表示的结构:



其中: 每个取代基 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 具有如式(III)中相应基团 R_i ($i=1, 2, 3$ 或 4) 相同的定义和相同的优选范围,

该环中心所表示的氢原子随便键合到环戊二烯基环的任何碳原子上,

该虚环简要表示为在环戊二烯基环所剩余的4个原子上的两个双共轭键。

通常地, 本发明的具有式(IV)化合物的非限定例子为 1-(1-茛基)-2-(1-茛基)甲基苯, 1-[1-(4,5,6,7-四氢)茛基]-2-(1-茛基)甲基苯, 1-[1-(4,5,6,7-四氢)茛基]-2-[1-(4,5,6,7-四氢)茛基]甲基苯, 1-(4,7-二甲基-1-茛基)-2-(4,7-二甲基-1-茛基)甲基苯, 1-(环戊二烯基)-2-(环戊二烯基)甲基苯, 1-(1-茛基)-8-(1-茛基)甲基萘。

具有式(II)的配合物的制备方法通常包括两步, 第一步, 具有式(IV)的配位体与烷基锂如甲基锂或丁基锂或相应的镁衍生物, 在优选由芳烃或醚, 特别是四

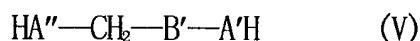
氢呋喃或乙醚组成的惰性溶剂中进行反应。反应期间的温度优选保持低于室温,以避免第二反应的产生。反应结束时,获得相应的环戊二烯基双阴离子锂盐。

在第二步中,环戊二烯基双阴离子盐与过渡金属M的优选氯化物盐进行反应,反应仍然在惰性有机溶剂中进行,温度优选低于室温,其通常为-50~0℃。在反应结束时,使用有机金属化学的公知方法,分离和提纯如此获得的式(II)配合物。如本领域技术人员所公知,空气的存在对上述操作是敏感的,因而该反应必须在惰性气氛中进行,优选在氮气或氩气中进行。

在文献中描述的多数方法,不管是一般的,还是特殊的,均基本类似于上述方法,如在出版物D. J. Cardin“Chemistry of Organo Zr and Hf compounds” J. Wiley and Sons Ed., New York(1986); R. Halterman “Chemical Review”, 卷92(1992)页965-994; R. O. Duthaler和A. Hafner“Chemical Review”, 卷92(1992)页807-832中所描述的。

同时,本申请人发现一种制备包含于式(IV)中的一类特殊的双环戊二烯基配位体的起始合成方法,其中,由邻亚苯基和基团A'组成的“桥”B不同于苄或取代的苄。形成本发明另一个目的的这种方法可获得具有满意产率和高纯度的上述配位体,也可使其中A'和A''基团具有不同结构(不对称)的那些配位体容易使用。

按照上述所确定的,本发明的另一个目的是涉及一种制备具有下式(V)化合物的方法:

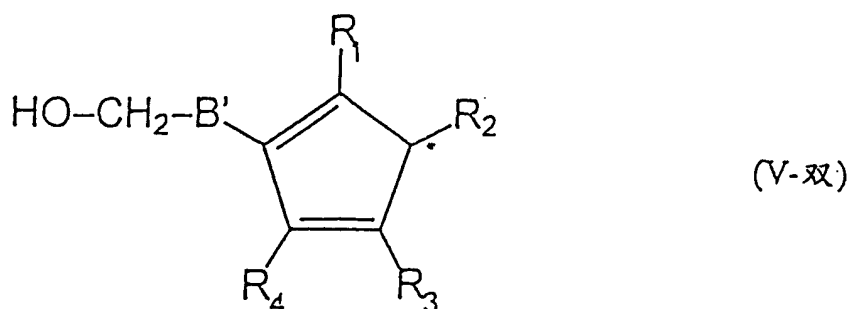


其中:每个A'H或HA''-基团独立地代表包括在前式(IV-双)中的环戊二烯基,其条件是,A'H不同于苄基或取代的苄基,B'代表具有6-30个碳原子且包括一个苯芳环的一种二价有机基团,其两个价键处于该芳环的相邻位置(相互相邻),

其特征在于,其顺序地包括以下步骤:

- a) 具有式 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{B}'-\text{Br}$ 的邻溴代苄基醇的醇基团通过与具有3-10个碳原子的烯醇-烷基醚 $\text{R}^6-\text{O}-\text{CR}^7=\text{CH}_2$,例如2-甲氧基丙烯反应而进行保护,其中B'如上述定义, $\text{R}^6=\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基, $\text{R}^7=\text{H}$ 或 C_1-C_6 烷基,反应在质子惰性路易斯酸,优选 POCl_3 的催化剂存在下进行,形成相应的偕二醚 $\text{Br}-\text{B}'-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CR}^7(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{R}^6$;
- b) 用具有1-10个碳原子的锂或镁的烷基化合物如丁基锂或二乙基镁对步骤(a)获得的偕二醚进行金属化,反应在非极性溶剂中进行,温度为0-30℃,通过溴原子的取代而获得相应的锂或镁盐 $(\text{Li} \text{ 或 } \text{Mg})-\text{B}'-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CR}^7(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{R}^6$;

c) 如此获得的盐与由具有相应结构的环戊烯酮组成的-A'H 前体进行缩合, 其中羰基氧处于该环位置中必须键合到该镁或锂盐上的碳上, 如 1-2, 3-二氢-1-茛酮或 2-2, 3-二氢-1-茛酮, 反应在 THF 中进行, 温度为低于-30℃, 优选-50~-100℃, 然后通过水解该反应产物, 除去水而获得具有下式的化合物(V-双):



或优选通过将-OH 基团加成到 B' 中 α 位的双键上而获得相应双环螺旋衍生物;
其中各种符号 B', R₁, R₂, R₃和 R₄均具有上述同样定义;

d) 步骤(c)获得的具有式(V-双)化合物或相应螺旋衍生物与过量盐酸或氢溴酸水溶液反应, 优选高浓度 HBr 溶液(>25wt%), 温度为 50~130℃, 优选该混合物的回流温度, 这样获得一种具有与式(V-双)化合物相同结构的邻-环戊二烯基苄基卤化物, 其中区别仅在于, -OH 基团被相应的-Cl 或-Br, 优选 Br, 卤化物取代;

e) 步骤(d)获得的环戊二烯基苄基卤化物与具有式 HA'' (Li 或 MgR⁸) 的锂或镁的有机金属化合物接触和反应, 其中 A'' 具有如前式(V)中同样的定义, R⁸选自 Cl, Br 或 A'', 如茛基, 茛基或环戊二烯基锂或其各种取代物, 反应在适合的溶剂, 优选 THF/己烷混合物中进行, 温度为 10~40℃, 由此获得所期望的配位体。

因此, 本发明的另一方面涉及一种催化剂, 该催化剂用于乙烯和其它 α -烯烃的(共)聚合, 如乙烯和其它 α -烯烃的均聚, 乙烯与一种或多种其它共聚单体如 α -烯烃, 共轭或非共轭二烯烃, 苯乙烯衍生物等的共聚, α -烯烃相互或与其它可共聚单体的共聚。该催化剂包括至少下面两种组份, 或通过接触和反应下面两种组份而获得:

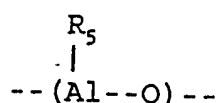
(i) 至少一种具有式(II)的金属茂配合物,

(ii) 一种共催化剂, 其由至少一种不同于碳的元素 M 的有机化合物构成。该元素选自如上定义的元素周期表第 2, 12, 13 或 14 族的元素。

特别地, 本发明的该元素 M 选自硼, 铝, 锌, 镁, 镓和锡, 更优选为硼和铝。

在本发明的一个优选实施方案中, 组份(ii)为一种铝, 镓或锡的有机氧化衍生物。这可被定义为M'的有机化合物, 其中后者键合到至少一个氧原子和至少一个有机基团上, 该有机基团由具有1-6个碳原子的烷基, 优选甲基组成。

本发明的组份(ii)更优选为一种铝氧烷。众所周知, 铝氧烷为含有Al-O-Al键的化合物, 其具有变化的O/Al比率, 可以现有技术获得, 即在控制条件下, 通过烷基铝或烷基铝卤化物与水或含预定量有效水的其它化合物反应, 例如, 三甲基铝与六水硫酸铝, 五水硫酸铜或五水硫酸铁进行反应。优选用于形成本发明聚合催化剂的铝氧烷为低聚或高聚, 环状或线性化合物, 其由下式的重复单元表征:



其中R₅为C₁-C₆烷基, 优选甲基。

每个铝氧烷分子优选含有4-70个重复单元, 这些单元之间不必相同, 而可含有不同的R₅基团。

这些铝氧烷, 特别是甲基铝氧烷为可用公知的有机金属化学方法获得的化合物, 例如, 将三甲基铝加入到硫酸铝水合物的己烷悬浮液中。

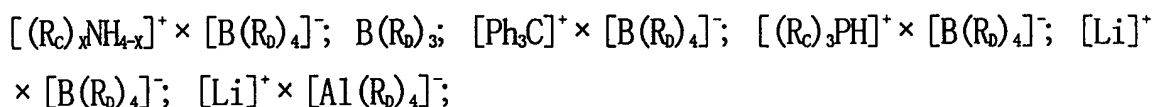
当用于形成本发明的聚合催化剂时, 该铝氧烷与一定比例的式(II)配合物进行接触, 其中Al与金属M之间的原子比为10-10000, 优选100-5000。配合物(i)和铝氧烷(ii)相互接触的顺序不是严格的。

除上述铝氧烷之外, 镓氧烷(在上述配方中, 用镓代替铝)和锡氧烷也包括在本发明组份(ii)中, 其在金属茂配合物存在下, 用作烯烃共聚的共催化剂, 其公开在如US5, 128, 295和US5, 258, 475中。

按照本发明的另一个优选实施方案, 该催化剂可通过以下获得: 将由至少一种式(II)配合物组成的组份(i)与组份(ii)进行接触, 组份(ii)的组成为, 至少一种化合物或M'的有机金属化合物的混合物, 该M'的有机金属化合物能够与式(II)配合物反应, 从中提取σ键合的R'或R''基团, 一方面形成至少一种中性化合物, 而另一方面形成一种离子化合物, 该离子化合物由含金属M的金属茂阳离子和含金属M'的非配位有机阴离子组成。它们的负电荷离域于多中心结构。

适合作为上述类型离子化体系的组份(ii)优选自体积庞大的硼和铝有机化合

物, 如由以下通式所表示的那些:



其中, 下标“X”为0-3的整数, 每个 R_c 基团独立地代表具有1-10个碳原子的烷基或芳基, 每个 R_b 基团独立地代表部分或优选全部氟化、具有6-20个碳原子的芳基。

这些化合物的通常用量为, 组份(ii)中原子M'与金属茂配合物中原子M的比率为0.1-15, 优选0.5-10, 更优选1-6。

组份(ii)可由单一化合物, 通常为离子化合物, 或这种化合物与MAO或优选与在每个烷基残基中具有1-8个碳原子的三烷基铝如 $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(i-Bu)_3$ 混合物组成。

通常地, 本发明的离子金属茂催化剂的制备优选在惰性液体介质, 更优选在烃中进行。优选相互混合及使用特殊方法的组份(i)和(ii)的选择可基于分子结构和所期望的结果进行变化, 其按照充分描述在具体文献中、本领域技术人员所知的方法进行。

以下对这些方法的例子作简要定性描述, 但这并不意味着对本发明的限制:

(m₁) 其中至少一种, 优选两种取代基R'和R''为氢或烷基的上式(II)的金属茂与一种离子化合物进行接触, 该离子化合物的阳离子能够与该取代基中的一种反应, 形成一种中性化合物, 其阴离子是大体积非配位的且能够脱离负电荷。

(m₂) 上式(II)的金属茂与烷基化试剂, 优选三烷基铝反应, 烷基化试剂用量为过量, 其摩尔用量为10/1-300/1, 然后与强路易斯酸如三(五氟苯基)硼进行反应, 在实际操作时, 对于金属M, 该酸的用量为化学计量或略微过量。

(m₃) 上式(II)的金属茂与摩尔过量的, 范围为10/1-1000/1, 优选100/1-500/1的三烷基铝或烷基铝卤化物进行接触和反应, 该烷基铝卤化物可以式 AlR_mX_{3-m} 表示, 其中R为线性或支化的C₁-C₈烷基, 或其混合物, X为卤素, 优选氯或溴, “m”为1-3之间的十进制数; 然后将至少一种上述类型离子化合物加入到如此获得的组合物中, 该离子化合物的量为, 在金属茂配合物中, B或Al与原子M的比为0.1-15, 优选1-6。

可通过与本发明的金属茂配合物反应, 制得离子催化体系的离子化离子化合物或多组份反应体系的例子描述在以下专利中, 这些内容引入于此供参考:

—出版的欧洲专利申请:

EP-A277, 003, EP-A277, 004, EP-A522, 581, EP-A495, 375, EP-A520, 732,
EP-A478, 913, EP-A468, 651, EP-A427, 697, EP-A421, 659, EP-A418, 044;

—出版的国际专利申请: W092/00333, W092/05208, W091/09882.

—US5064802, US2827446, US5066739.

适用于制备本发明离子催化体系的配合物-共催化剂混合物的非限定例子简
要描述在下表(1)中, 它们可根据其混合物的各自前体而获得。视需要, 每栏中的
任何化合物可按照指定的方法, 与其它栏的任何化合物进行结合。

表 1

方法	金属茂(i)	共催化剂(ii)
	$\sigma\text{-BZD-[1-(3, 5-二甲基) Ind]}_2\text{ZrMe}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-[1-(4, 5, 6, 7-THInd)}_2\text{TiMe}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-[1-(4, 5, 6, 7-THInd)}_2\text{ZrMe}_2$	$[\text{Ph}_3\text{C}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
	$\sigma\text{-BZD-[1-(3-甲基) Ind]}_2\text{HfH}_2$	
(m ₁)	$\sigma\text{-BZD-(1-Ind)}_2\text{ZrMe}_2$	$[\text{Bu}_3\text{NH}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
	$\sigma\text{-BZD-(1-Ind)}_2\text{TiPr}^i_2$	
	$\sigma\text{-BZD-[1-(3, 4, 7-三甲基) Ind]}_2\text{ZrH}_2$	$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-_4$
	$\sigma\text{-BZD-[1-(4, 7-二甲基) Ind]}_2\text{TiBz}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-(Cp}^*)_2\text{ZrMe}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-[1-(5, 6-二甲基) Ind]}_2\text{ZrCl}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-[1-(4, 7-二甲基) Ind]}_2\text{TiBr}_2$	
	$1, 8\text{-Naphth-(1-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$	$[\text{Ph}_3\text{C}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
	$1, 8\text{-Naphth-(1-Ind)}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$	
	$\sigma\text{-BZD-(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$	AlEt_3
	$\sigma\text{-BZD-[1-(3-甲基) Ind]}_2\text{HfCl}_2$	
(m ₃)	$\sigma\text{-BZD-[1-(3-甲基) Ind]}_2\text{TiCl}_2$	$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-_4$
	$\sigma\text{-BZD-(1-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-(Flu)}_2\text{HfCl}_2$	AlBu_3^i
	$\sigma\text{-BZD-(1-Ind)}_2\text{Ti}(\text{OCOCHEtBu})\text{Cl}$	
	$(\text{Flu-}\sigma\text{-BZD-Cp}^*)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$	$[\text{Bu}_3\text{NH}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
	$\sigma\text{-BZD-[1-(4, 5, 6, 7-THInd)}_2\text{TiCl}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-[1-(4, 7-二甲基) Ind]}_2\text{TiCl}_2$	
	$\sigma\text{-BZD-(1-Ind)}_2\text{Zr}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{Me})_3]_2$	

简称 Me=甲基, Et=乙基, Bu=正丁基, Buⁱ=异丁基, Ph=苯基, Bz=苄基, Prⁱ=异丙基, ind=茛基, THind=4, 5, 6, 7-四氢茛基, Flu=苈基, o-BZD=邻亚苄基。

同时, 包括在本发明范围内是那些包括两种或多种相互混合的式(I)配合物的催化剂。当希望制备具有宽分子量分布的聚烯烃时, 基于具有不同催化活性配合物的混合物的本发明催化剂可有益用于聚合中。

按照本发明的另一方面, 为制备形成烯烃聚合催化剂的固体组份, 上述配合物也可加载到优选由Si和/或Al氧化物如硅石, 氧化铝或硅铝酸盐组成的惰性固体上。公知的加载技术可用于这些催化剂的加载。其通常包括, 在合适的惰性液体介质中, 可通过将温度加热到超过200℃而活化的载体与一种或两种本发明催化剂的组份(i)和(ii)进行接触。对于本发明的目的来说, 加载两种组份不是必需的, 式(II)的每种配合物单独, 或上述有机化合物B, Al, Ga或Sn可以存在于该载体的表面。在后种情况中, 不存在于该表面的组份随后与该加载的组份进行接触, 同时形成活化的聚合催化剂。

本发明的范围也包括配合物及其衍生的催化剂体系, 其通过后者的官能化及在固体与含于前式(II)的金属茂配合物之间形成共价键, 而加载到固体上。

按照本发明, 形成载体催化剂的具体方法包括, 在该催化剂存在下, 预聚合少部分单体或单体混合物, 以使其包含在固体微粒中, 然后将其进料到反应器中, 在附加的 α -烯烃存在下完成该方法。这样能够更好地控制所获得的聚合颗粒的形态和尺寸。

除了两种组份(i)或(ii)之外, 为获得适合满足具体需求的催化体系, 一种或多种其它添加剂或组份可任选加入到本发明的催化剂中。如此获得的催化体系包含在本发明的范围内。用于制备和/或混配本发明催化剂的添加剂或组份为惰性溶剂, 如脂族和/或芳族烃, 脂族和芳族醚, 如选自非聚合烯烃, 醚, 叔胺和醇, 卤化剂如卤化硅, 卤代烃, 优选氯代烃等的弱配位添加剂(路易斯碱), 此外, 还包括所有其它可能的组份, 在(共)聚合乙烯和 α -烯烃的现有技术中, 这些组份通常用于制备常规均相的金属茂类催化剂。

组份(i)和(ii)通过相互接触而形成本发明的催化剂, 其优选的温度为室温至60℃, 时间为10秒至1小时, 优选30秒至10分钟。

本发明的催化剂在实际中可以所有公知的(共)聚合烯烃方法使用, 而获得极好的结果, 该聚合方法可以为连续或间歇的, 一步或多步, 例如, 该方法包括低压(0.1-1.0MPa), 中压(1.0-10MPa)或高压(10-150MPa), 温度20~240℃, 优选在惰性稀释剂存在下。氢气可方便地用作分子量调节剂。

这些方法可在一种液体稀释剂的溶液或悬浮液中进行,该液体稀释剂通常由具有3-8个碳原子的脂族或环脂族饱和烃组成,其也可由如公知的乙烯和液体丙烯共聚方法中的单体组成。引入到聚合混合物的催化剂的量是这样优选确定的:其能使金属M的浓度为 10^{-5} - 10^{-8} 摩尔/升。

聚合可交替地在气相中进行,如流化床反应器,其通常的压力为0.5-5MPa,温度为50-150℃。

按照本发明的一个特殊方面,乙烯和 α -烯烃的(共)聚合催化剂通过接触组份(i)和(ii)而单独制备(预先形成),然后引入到聚合环境中。该催化剂可首先引入到聚合反应器中,然后引入含有要聚合的烯烃或烯烃混合物的试剂混合物,或该催化剂可引入到已含有试剂混合物的反应器中,或最后,试剂和催化剂可同时进料到反应器中。

按照本发明的另一个方面,现场形成该催化剂,如将组份(i)和(ii)分别引入到含有预选烯烃单体的聚合反应器中。

使用本发明的催化剂可获得极好的结果,该催化剂可用于乙烯的聚合以获得线性聚乙烯,用于乙烯与丙烯或具有4-10个碳原子的高级 α -烯烃共聚,基于具体聚合条件和 α -烯烃本身的数量和结构而获得具有不同特征的共聚物。如可获得其密度为0.880-0.940,分子量为10,000-2,000,000的线性聚乙烯。在制备低或中密度线性聚乙烯(按照密度,公知的简称为ULDPE, VLDPE和LLDPE)中,用作乙烯的共聚单体的 α -烯烃优选为1-丁烯,1-己烯和1-辛烯。

本发明的催化剂也可方便地用于乙烯和丙烯的共聚方法中,借助于过氧化物而获得可硫化的饱和弹性体共聚物,其非常耐老化和耐降解,该催化剂或用于乙烯,丙烯和具有5-20个碳原子的脂族或脂环族的非共轭二烯的三元聚合,以获得EPDM类型的可硫化橡胶。在这些后述方法的情况下,现已观察到,本发明的催化剂在聚合条件下,可制备出具有特别高二烯含量和高平均分子量的聚合物。

对于EPDM的制备,可用于制备这些三元聚合物的二烯优选自:

- 具有线性链的二烯,如1,4-己二烯和1,6-辛二烯;
- 支化的二烯,如5-甲基-1,4-己二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,7-辛二烯;
- 具有单个环的二烯,如1,4-环己二烯;1,5-环-辛二烯;1,5-环十二碳二烯;
- 具有桥连稠合环的二烯,如二环戊二烯;双环[2.2.1]庚-2,5-二烯;链烯基、

亚烷基、环链烯基和环亚烷基降冰片烯, 如 5-亚甲基-2-降冰片烯, 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB), 5-丙烯基-2-降冰片烯。

在典型用于制备这些共聚物的非共轭二烯中, 在张力环上含有至少一个双键的二烯为优选, 更优选的是 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB), 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯。

在 EPDM 三元共聚物情况下, 二烯单体的量不超过 15wt%, 优选 2-10wt%。另一方面, 丙烯的含量通常为 20-50wt%。

本发明的催化剂也可用于公知领域的 α -烯烃的均聚和共聚方法中, 以极高的产率获得无规立构, 等规立构或间同立构聚合物, 这取决于式(II)金属茂配合物的结构和几何形态。适合于该目的的 α -烯烃为那些具有 3-20 个碳原子, 同时任选包括卤素或芳核的烯烃, 如丙烯, 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 1-癸烯和苯乙烯。

图 1 和图 2 分别为式(VIII)配合物的 X 射线结构图和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图。

图 3 为式(XV)配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图。

图 4 为式(XXII)配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图。

本发明通过以下实施例进行更进一步描述, 但这仅作参考, 并不限制本发明本身的范围。

实施例

所列的和以下简述的分析技术和方法用于下面实施例。

下面实施例中提到的借助于 $^1\text{H-NMR}$ 光谱法的表征, 是在型号为 Bruker-MSL-300 的核磁共振分光计上进行的, 使用 CDCl_3 作为每个样品的溶剂。

烯烃聚合物分子量的测量是使用凝胶渗透色谱法(GPC)进行的。样品的分析在 1,2,4-三氯苯(用 Santonox 稳定)上进行, 温度为 135°C , 使用 WATERS150-CV 色谱仪, 使用 Waters 差分折射计作为检测器。

用一套 μ -Styragel HT 柱(Waters)进行色谱分离, 其中三个孔尺寸分别为 10^3 , 10^4 , $10^5\text{\AA}$, 两个孔尺寸为 $10^6\text{\AA}$ 。使洗脱剂的流速为 1ml/min 。

数据的获得和处理是使用 Maxima 820 软件 3.30 版(Millipore); 数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)的计算通过通用校正方法进行, 对于该校正, 选择分子量为 6,500,000-2,000 的聚苯乙烯标准样。

在 Siemens AED 衍射仪上, 借助 X 射线测定本发明新型配合物的结构。

通过将该共聚物进行硫化, 对该产物的机械性能进行测定。有效用于所有这些分析的相应方法, 以及技术文献中所明确的技术提供于下。

衍生于聚合物中丙烯和可能的二烯的单元含量的测定(按照本申请人的方法)

是,借助于聚合物的 IR 分析,该聚合物为具有 0.2mm 厚度的膜,使用型号为 1760 的 FTIR Perkin-Elmer 分光光度计。相对于 4255 cm^{-1} 处的峰,分别测定丙烯在 4390 cm^{-1} 和 ENB 在 1688 cm^{-1} 处的特征峰的强度,其量通过使用标准校正曲线来确定。

聚合物的流动指数(熔体流动指数, MFI)通过规则 ASTM D-1238 D 进行测定。

门尼粘度(1+4)的测定是在 100°C 下,使用 Monsanto“1500S”粘度计,按照方法 ASTM 1646/68 进行。

至于所涉及的机械性能,它们的分析是在硫化的聚合物上进行的。(A)硫化配方,(B)按照在此指出的方法进行动态机械性能测定如下。

A) 硫化

使用下表 2 的配方制备硫化混合物。

表 2

配方	重量份
EPDM 聚合物	100
“高磨损炉低结构”型炭黑 FEF [®] (CABOT)	55
氧化锌	5
硫磺	1.5
二硫化四甲基秋兰姆	1.5
巯基苯并噻唑	0.75
石蜡油 EIL 570 [®] , 密度 0.88g/cc (EXXON)	30

在辊式混合器中均化的混合物在压力为 18MPa 的压板之间进行硫化,温度为 165°C , 时间为 40 分钟。

B) 机械特性

硫化共聚物的机械特性在由硫化板获得的哑铃试样上测定。

极限拉伸强度按照 ASTM D 412-68 方法进行测定,断裂伸长按照 ASTM D 412-68 方法进行测定,肖氏 A 硬度按照 ASTM D 2240-68 方法进行测定。

在制备样品期间,使用以下列举的商品试剂:

二乙醚中甲基锂(MeLi) 1.6M ALDRICH

己烷中丁基锂(BuLi) 2.5M	ALDRICH
四氯化锆($ZrCl_4$)	FLUKA
茚	FLUKA
甲基铝氧烷(MAO) (Eurecene 5100 10T)	WITCO
在甲苯中 10% 重量/体积的 Al	
邻溴苄基醇	ALDRICH
2-甲氧基丙烯	ALDRICH
1-二氢茚酮	ALDRICH

所采用的及上述没有指出的试剂和/或溶剂为那些通常使用的且可从本领域生产商容易得到的。

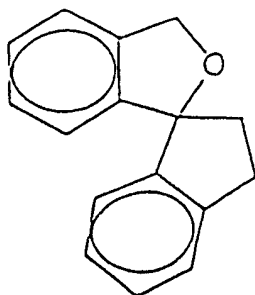
实施例 1: 邻亚苄基双-(η^5 -1-茚基)-二氯化锆的合成

1) 1-(1-茚基)-2-亚甲基-(1-茚基)-苯(式 VII)的合成

0.4ml 氯化氧磷($POCl_3$)作为催化剂加入到 14g 邻溴苄基醇(75mmol)和 72ml 2-甲氧基丙烯(75mmol)的混合物中。该醇缓慢地溶解。该混合物在室温下保持搅拌 2 小时。用三乙胺进行中和, 然后干燥获得约 20g 基本由 2-甲氧基-2-(邻溴苄基氧)丙烷组成的油性残余物。

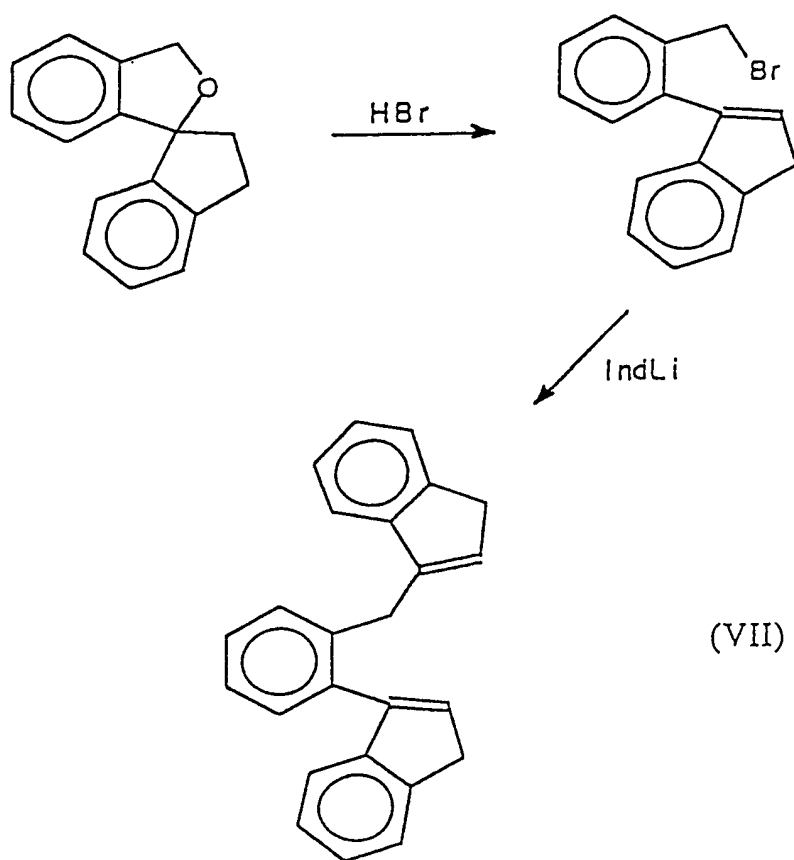
该残余物用 150ml 己烷稀释, 然后加入 30ml 2.5MBuLi 的己烷溶液。形成沉淀。该混合物保持静止 2 小时, 然后过滤, 用己烷洗涤, 最后获得盐 2-[(1-甲基-1-甲氧基)乙氧基-甲基]苯基锂。

将溶解在 50ml THF 的 10g 1-二氢茚酮(75mmol)加入到溶解在 100ml THF 的锂盐中, 然后冷却到 -70°C 。将该混合物升至室温过夜。然后将其倒入水中, 加入 50ml 的 1:1 的 HCl 水溶液, 该混合物保持搅拌 2 小时。然后用醚进行萃取, 萃取液用碳酸氢盐洗涤直到中性。蒸发溶剂, 使用含 10% 乙酸乙酯的石油醚在硅胶柱上洗脱, 获得 7.6g 螺旋苯并呋喃衍生物, 其具有下面结构式(VI):



(VI)

在以下的反应方案(I)之后, 将6.5g 螺旋呋喃衍生物(V) (29mmol) 悬浮于50ml 的48wt%的HBr水溶液中, 如此获得的混合物在室温下保持搅拌50小时。然后用10ml水稀释, 再用乙醚萃取。分离有机相, 中和, 然后通过蒸发该醚进行干燥。半固体残余物通过硅胶色谱柱进行提纯, 用9:1的石油醚-二氯甲烷的混合物洗脱。最后, 在蒸发该洗脱剂之后, 分离出6.1g 邻-(1-茚基)-苄基溴化物(21mmol)。



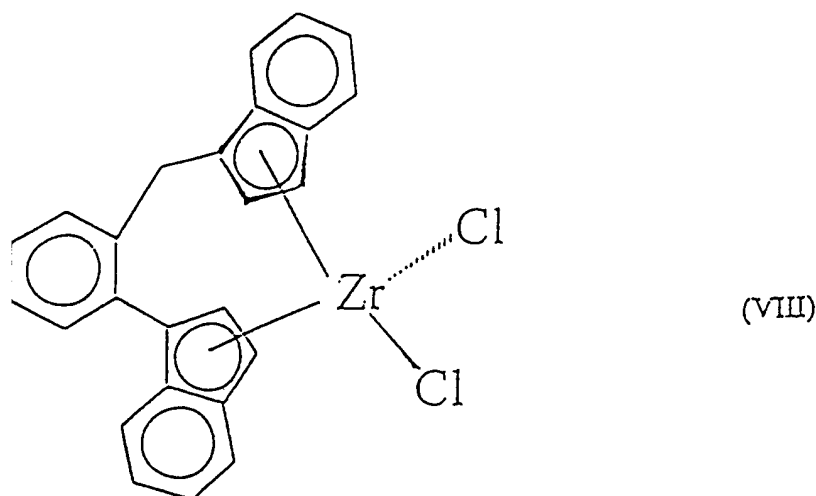
反应方案(I)

将8ml 2.5M的丁基锂的己烷溶液(20mmol)在室温下加入到4g 茚(34mmol)在100ml THF和30ml 己烷混合物的溶液中。该混合物保持搅拌4小时, 然后冷却到-80℃。5.7g 上述获得的邻-(1-茚基)-苄基溴化物(20mmol)加入到该混合物中,

然后在约2小时内,将温度升至室温。如此获得的混合物进行水解,然后用乙醚进行萃取。在中和,干燥和蒸发该醚之后,有机相剩余的残余物通过硅胶色谱柱进行提纯,用石油醚洗脱。最后,在蒸发该洗脱剂之后,获得5.7g白色固体,在光谱检测之后,其被证明为具有式(VII)的期望的产物(17mmol)。

2) 锆配合物(式VIII)的合成

在氩气气氛下,将1.74g具有式(VII)的化合物(如上述获得(5.44mmol),溶解在50ml的无水乙醚中)加入到100ml配有磁性搅拌器的带尾试管中。8ml 1.6M丁基锂的己烷溶液(12.8mmol)在室温下滴加到该浅黄色溶液中,该混合物保持搅拌约10小时。最后该反应混合物呈现为深红色溶液。将该溶液的体积减少到10ml,然后加入30ml无水正己烷。一种悬浮液即刻形成。然后对其进行过滤;收集固体,然后用10ml正己烷洗涤共3次。如此获得的化合物(VII)的二锂衍生物在真空下(约10Pa)干燥,然后在氩气气氛下转移到100ml含50ml甲苯的带尾的试管中,获得一种悬浮液,将其冷却到0℃。单独称重1.5gZrCl₄(6.44mmol),然后在氩气下引入到该甲苯悬浮液中。在0℃下搅拌约1小时后,将温度升至室温。再继续搅拌30分钟,然后该混合物在多孔隔膜上过滤,收集含有所需配合物的母液。再用甲苯(3 x 10ml)洗涤该残余物,将该洗涤水加入到母液中。如此获得的透明甲苯溶液在室温下保持静止约2天,形成橙色晶体。这些通过过滤进行分离,用少量甲苯洗涤,通过NMR和X射线表征。获得0.82g所期望的配合物(式VIII),基于初始配位体的量,其产率为31%。

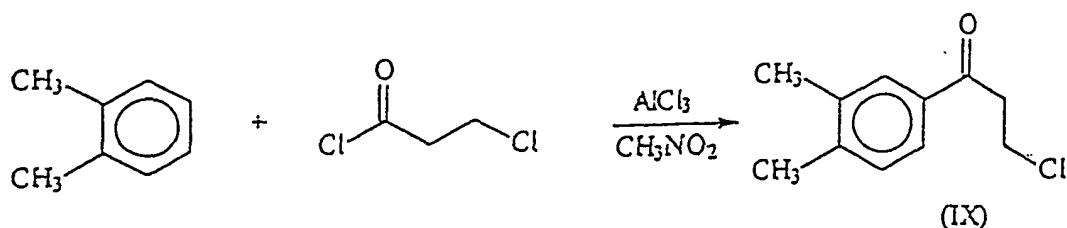


具有式(VIII)的配合物的X射线结构和¹H-NMR光谱(C₂D₂Cl₄, δ ppm rel. to TMS)分别显示在图1和2中。

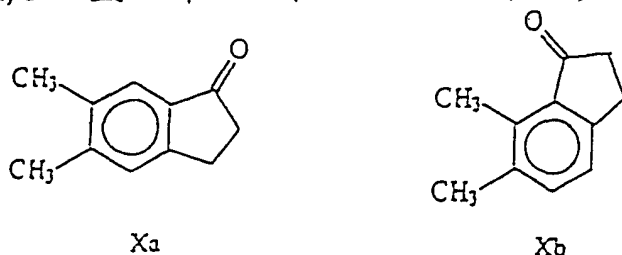
实施例2: 邻亚苺基双-(5,6-二甲基-η⁵-1-茚基)-二氯化锆的合成

1) 5,6-二甲基-2,3-二氢-1-茚酮(Xa)和5,6-二甲基茚(XIa)的合成

在保持氩气气氛下, 69g(0.543mol)3-氯丙酰氯与58g(0.547mol)邻二甲苯的混合物在1小时内加入到164g(1.23mol)AlCl₃在500ml 硝基甲烷的溶液中, 用水浴(25℃)进行冷却。加完之后, 将该混合物搅拌5小时。然后将该反应物质倒入到500g 冰中, 该冰中含有100ml 的浓缩HCl。用乙醚进行萃取。该醚萃取液用2N 盐酸洗涤, 然后用饱和的NaCl 水溶液洗涤至中性。接着用硫酸钠脱水干燥, 然后蒸发溶剂获得106.3g 化合物(IX) (98% 产率)。

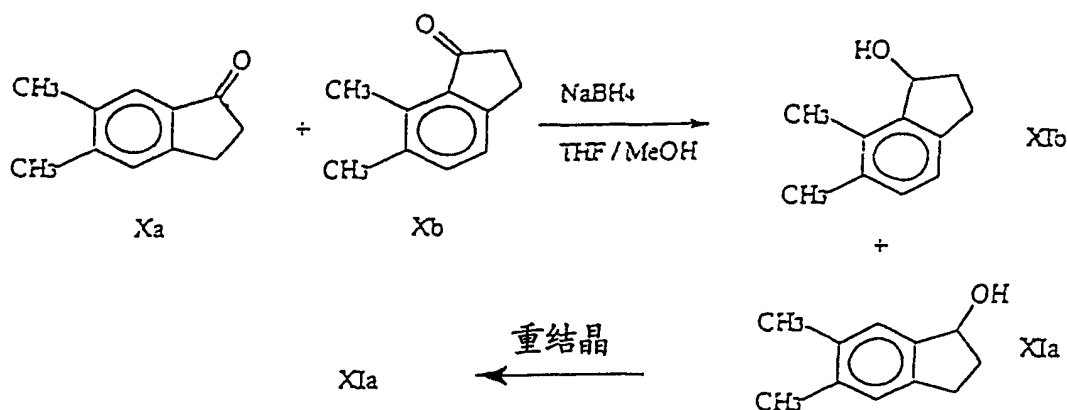


将106.3g 化合物(IX)缓慢加入到420ml 的浓硫酸中。加完之后, 将温度升至90℃, 并将该温度保持3小时, 然后将该混合物倒入冰中。用甲苯萃取。该有机萃取液用饱和的碳酸氢钠溶液洗涤, 最后用饱和的NaCl 水溶液洗涤至中性。之后该溶液用活性炭进行处理, 过滤, 并在硫酸钠上干燥。蒸发之后获得的残余物由石油醚进行重结晶, 获得25g(156mmol)混合比为1: 1的5,6-二甲基-及6,7-二甲基-2,3-二氢-1-茚酮Xa和Xb的混合物(29% 产率)。



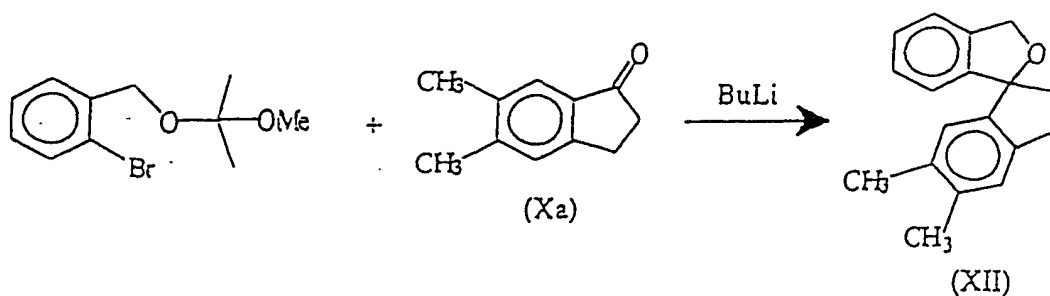
将3.8g(101mmol)硼氢化钠分批加入到25g(156mmol)上述获得的2,3-二氢-1-茚酮Xa和Xb混合物在THF中的溶液中, 该混合物保持在10℃下的惰性气氛中。加完之后, 将温度升至室温, 搅拌该混合物1小时。将反应混合物倒入水和冰中, 然后用乙醚进行萃取。获得一种混合物, 其中含有由以下方案指出的XIa和XIb两种还原产物。该醚萃取液用水洗涤至中性。然后在硫酸钠上脱水干燥。将由蒸

发溶剂而得的残余物用石油醚进行重结晶, 获得 6.5g 单一异构体 5,6-二甲基-1,2-二氢-1-茚醇(XIa) (26% 产率)。



6.5g (0.401mol) 的 5,6-二甲基-1,2-二氢-1-茚醇(XIa), 10g 二氧化硅(MERCK), 70ml 甲苯和 70ml 庚烷加入并混合在 Markusson 设备中, 进行回流加热, 通过共沸蒸馏除去产生的水。该反应共进行 16 小时。过滤该混合物, 用乙醚稀释, 用水洗涤, 将有机相在硫酸钠上干燥。在蒸发溶剂之后, 获得 5.2g 5,6-二甲基-茚 (90% 产率)。

2) 1-(5,6-二甲基-1-茚基)-2-(5,6-二甲基-1-茚基) 甲基苯(XIV) 的合成



反应方案(II)

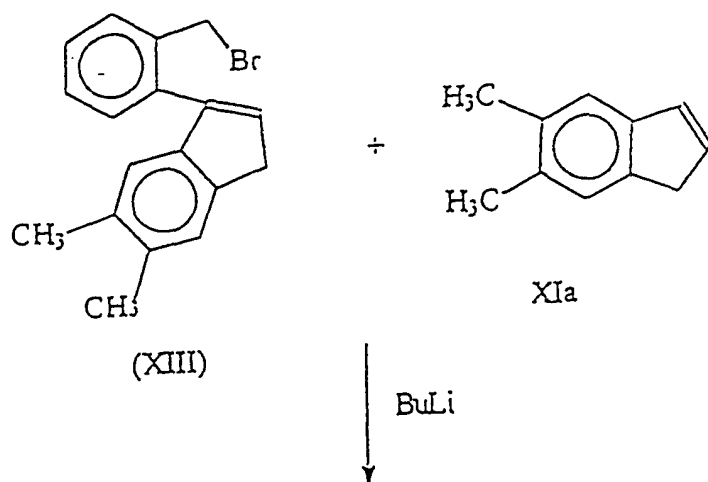
27ml (0.067mol) 2.5M n-BuLi 在己烷中的溶液加入到 18.2g (0.07mol) 2-甲氧基-2-(邻溴苄基氧) 丙烷(如上述实施例 1 第 1 段获得) 在 120ml 己烷中的溶液中。该混合物搅拌 2 小时, 然后轻轻倒出己烷溶液。固体残余物由己烷进行洗涤并倾析, 然后溶解在 THF 中。

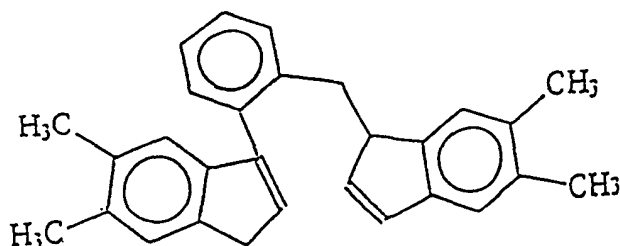
将该混合物冷却到 -80℃, 加入 11.0g (0.068mol) 4,7-二甲基-2,3-二氢-1-茚酮(式 Xa) 溶解在 30ml THF 中的溶液。将温度升至室温过夜, 然后将混合物倒入水

和冰中, 50ml 1:1 的 HCl 加入其中。该混合物在 0℃ 下搅拌 2 小时。用乙醚萃取, 随后用碳酸氢钠的饱和溶液洗涤, 再用水洗涤至中性。有机相在硫酸钠上脱水干燥之后, 蒸发该溶剂。该残余物用己烷: 乙酸乙酯为 9: 1 的混合物洗脱, 通过硅胶色谱柱进行提纯。在蒸发洗脱剂之后, 收集到 7.0g (0.028mol) 具有式 (XII) 的螺旋呔喃衍生物 (参见方案 II, 42% 产率)。

将上述螺旋呔喃衍生物置于 48ml 48% 的 HBr 中, 反应物保持在回流温度 16 小时。最后, 用水稀释, 用乙醚萃取, 用碳酸氢钠的饱和溶液洗涤醚相, 然后用水洗涤至中性。有机相在硫酸钠上脱水干燥和溶剂蒸发之后, 所获得的残余物用己烷: 乙酸乙酯为 9: 1 的混合物洗脱, 通过硅胶色谱柱进行提纯。如此获得 5.3g (0.0168mol) 邻-[1-(5,6-二甲基)-茚基]苄基溴化物 (式 XIII, 方案 III, 60% 产率)。

14.4ml (36.1mmol) 2.5M n-BuLi 在己烷中的溶液加入到 5.2g (0.0388mol) 5,6-二甲基茚 (如上述获得, 式 Xia, 溶解在 100ml THF 与 50ml 己烷混合物的溶液中)。2 小时的加料完成之后, 将该混合物冷却到 -70℃, 加入溶解于 50ml THF 中的 5.3g (0.0168mol) 邻-[1-(5,6-二甲基-茚基)苄基]溴化物 (式 XIII)。在加入完成之后, 将该混合物的温度升至室温, 并搅拌 3 小时。将其倒入用盐酸略微酸化的水中, 然后用乙醚萃取。通过用水洗涤使有机相中和, 在硫酸钠上进行脱水干燥, 然后蒸出溶剂。通过使用作为洗脱剂的石油醚, 在硅胶柱上提纯该残余物, 获得 60g 固体, 在通过光谱表征之后, 其被证明为所期望的配位体: 1-(5,6-二甲基-1-茚基)-2-(5,6-二甲基-1-茚基)甲基苯 (XIV)。



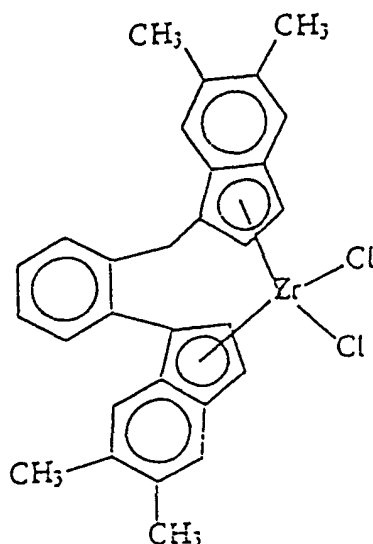


反应方案(III)

(XIV)

3) 锆配合物的合成

采用与实施例1中第2段同样的步骤,在同样条件下,同样摩尔量的双茚基配位体和四氯化锆进行反应。1.95g 式(XIV)化合物(5.2mmol)与7.5ml 丁基锂溶液反应,然后再与1.45g ZrCl_4 反应,最后获得0.8g 所期望的具有式(XV)的配合物。



(XV)

图3指出了具有式(XV)的配合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ ppm rel. to TMS)。

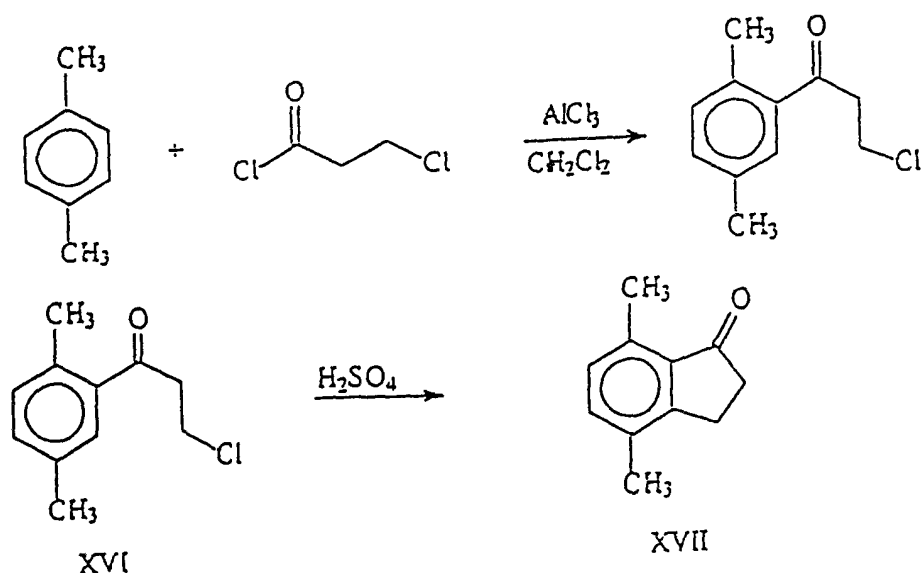
实施例3: 邻亚苺基双-(4,7-二甲基- η^5 -1-茚基)-二氯化锆的合成

1) 4,7-二甲基-2,3-二氢-1-茚酮(XVII)和4,7-二甲基-茚(XVIII)的合成

重复方案(IV)的步骤。在 0°C , 惰性气氛下, 10ml 3-氯丙酰氯在14.5g (0.136mol) 对二甲苯的溶液在约1小时内滴加到16g (0.120mol) AlCl_3 在70ml 二氯甲烷的悬浮液中。在滴加完成之后, 将温度升至 10°C , 在 $10-20^\circ\text{C}$ 下保持约2小时。将该反应混合物倒入冰中, 用二氯甲烷萃取。该有机萃取液用水洗涤至中性, 有机相在分离之后, 在硫酸钠上进行脱水干燥。在蒸发溶剂之后, 获得一种残余物, 其主要含有下面方案(IV)指出的式(XVI)化合物。

将上述残余物加入到90ml 浓硫酸中, 加入的速率为能保持温度值在 $20-30^\circ\text{C}$ 的范围内。加完之后, 将温度升至 80°C , 该混合物搅拌2小时。然后将其倒入冰

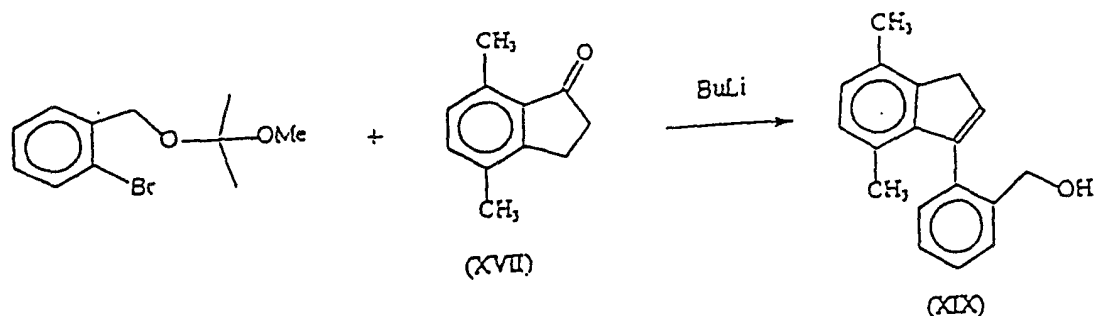
中, 用乙醚萃取。用碳酸氢钠饱和溶液, 再用水洗涤该醚溶液至中性, 最后在硫酸钠上脱水干燥。通过蒸发醚而获得的固体用石油醚洗涤, 然后干燥。如此获得 20g 4, 7-二甲基-2, 3-二氢-1-茚酮(以下方案 IV 的式 XVII, 两步的产率为 91%)。



反应方案(IV)

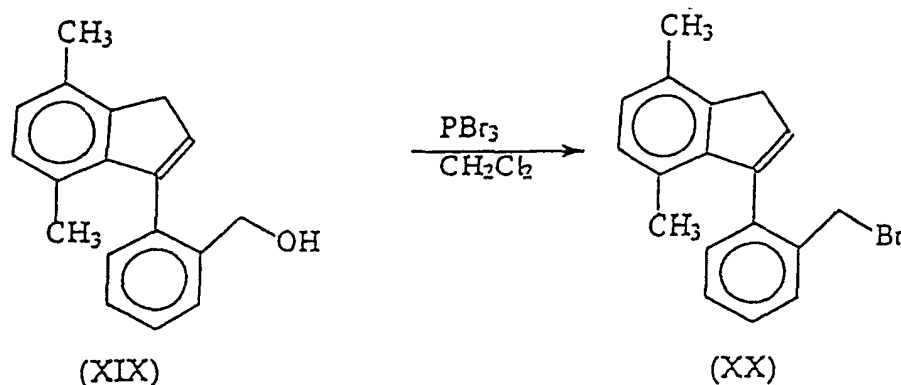
在保持-30℃, 惰性气氛下, 将 2.9g (0.0181mol) 由上述获得的 4, 7-二甲基-1, 2, 3-二氢-1-茚酮(式 XVII) 缓慢加入到 0.350g (0.0692mol) LiAlH₄ 在 30ml 乙醚的悬浮液中。该反应 30 分钟后完成。谨慎地加入冰和 2N 盐酸直到酸化, 然后该混合物用乙醚进行洗涤, 之后分离有机相, 并将其洗涤至中性。在硫酸钠上进行脱水干燥, 然后蒸发, 获得基本由 4, 7-二甲基-1, 2-二氢茚醇组成的残余物。将该残余物溶解在 10ml 的 THF 中, 加入少量的对甲苯磺酸, 在 1 小时内将混合物升至回流温度。然后加入固体碳酸氢钠和硫酸钠。过滤该混合物, 蒸发溶剂, 获得 2.4g 4, 7-二甲基-茚(XVIII) (91% 产率)。

2) 1-(4, 7-二甲基-1-茚基)-2-(4, 7-二甲基-1-茚基) 甲基苯(XXI) 的合成



反应方案(V)

30ml (75mmol) 2.5M n-BuLi 在己烷中的溶液加入到 20g (77.22mmol) 2-甲氧基-2-(邻溴苄基氧)丙烷(如上述实施例 1.1 获得)在 150ml 己烷中的溶液中。加入之后, 该混合物搅拌 2 小时。如前述的实施例 1, 相应的锂盐发生沉淀。倾析出己烷, 然后该固体再用己烷进行洗涤, 然后将其溶解在 100ml 的 THF 中。将该混合物冷却到 -70°C , 然后, 缓慢加入溶解在足量 THF 中的上述获得的 12.12g (75.75mmol) 4,7-二甲基-2,3-二氢-1-茚酮。将温度升至室温过夜, 将其倒入用 50ml 1/1 的盐酸水溶液酸化的冰中, 搅拌 2 小时。然后用乙醚萃取, 通过用碳酸氢钠和水洗涤使有机相中和, 在硫酸钠上进行脱水干燥, 蒸出溶剂之后, 通过使用 9:1 的己烷/乙酸乙酯洗脱, 在硅胶色谱柱上提纯该残余物, 获得 10g 具有式(XIX)的醇(方案 V, 53% 产率)。

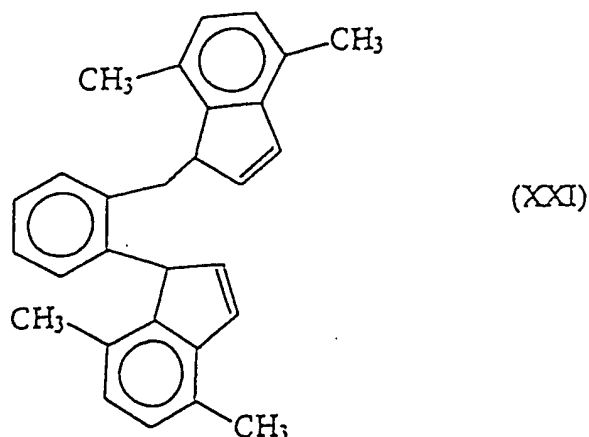


反应方案(VI)

在保持 0°C 情况下, 将少量的 PBr_3 加入到 6.0g (24mmol) 式(XIX)醇在 50ml 二氯甲烷的溶液中, 通过薄层色谱法(TLC)控制反应趋势, 直到该醇消失。之后, 在 0°C 下, 滴加碳酸氢钠的饱和溶液。然后该混合物用 100ml 二氯甲烷萃取, 将萃取液洗涤至中性。脱水干燥和蒸发溶剂之后获得的残余物用己烷: 乙酸乙酯为 9: 1 的混合物洗脱, 通过硅胶色谱柱进行提纯。在蒸发洗脱剂之后, 获得 4.0g 方案(VI)中的式(XX)的溴代化合物(52% 产率)。

4.12ml (10.3mmol) 2.5M n-BuLi 在己烷中溶液加入到 1.48g 4,7-二甲基茚(XVIII) (10.3mmol; 如上述获得)在 55ml THF-己烷 2/1 混合物的溶液中。加完之后, 该混合物搅拌 1 小时。然后将其冷却至 -70°C , 然后滴加 2.3g (7.37mmol) 式

(XX) 溴代化合物在 THF/己烷中的溶液。将该混合物的温度升至室温, 静止 6 小时。然后将其倒入水中, 用乙醚进行萃取。将该有机相洗涤至中性, 在硫酸钠上进行脱水。通过蒸发溶剂获得的残余物经使用石油醚的硅胶色谱柱进行提纯。在蒸发洗脱剂之后, 获得 2.0g 由下面指示的具有式(XXI)的双茚基配位体(72% 产率)。



3) 锆配合物(式 XXII)的合成

采用与实施例 1 中第 2 段同样的步骤, 在同样工艺条件下, 同样摩尔量的双茚基配位体和四氯化锆进行反应。1.95g 式(XXI)化合物(5.2mmol)与 7.5ml 丁基锂溶液反应, 然后再与 1.45gZrCl₄反应, 最后获得 0.9g 所期望的具有式(XXII)的配合物。

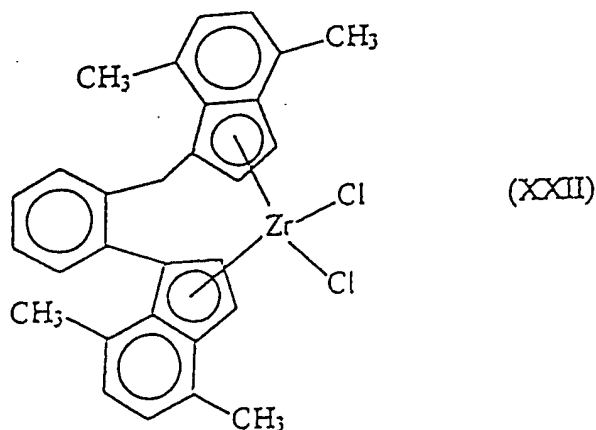


图 4 指出了具有式(XXII)的配合物的 ¹H-NMR 光谱(C₂D₂Cl₄, δ ppm rel. to TMS)。

实施例 4-9: 乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯的三元聚合

实施例 4-9 涉及制备基于乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯的 EPDM 型弹性体共聚物的三元聚合试验, 其使用一种预制的催化剂体系, 该催化剂体系包括, 一方面,

由上述实施例1获得的金属茂配合物邻亚苺基双-(η^5 -1-茚基)二氯化锆, 另一方面为作为共催化剂的甲基铝氧烷(MAO)。每个实施例的具体聚合条件和获得的结果显示在下表3中, 该表顺序地提供所引用的实施例号, 锆的用量, MAO中的铝与锆的原子比, 聚合压力, 在液体丙烯中的亚乙基降冰片烯(ENB)的初始摩尔浓度, 基于锆的催化剂体系的活性, 聚合物中 C_2 , C_3 单体单元和ENB的相对量(重量), 重均分子量 M_w 和分子量分布指数 M_w/M_n 。

聚合在0.5升压力反应器中进行, 该反应器配有恒温调节器和磁性搅拌器。该反应器事先用MAO在甲苯中的稀释溶液(以Al计, 约0.1M), 以通常方式进行冲洗, 然后在真空下进行干燥(0.1帕, 几小时)。

在室温下, 将120g“聚合级”液体丙烯与为达到期望浓度所必需量的ENB一起加入到反应器中。然后将反应器的聚合温度升至40℃, 接着, 气态乙烯通过浸没管引入其中, 直至在略微搅拌下达到所期望的液体混合物的平衡压力(22-28atm)。在这些条件下, 液相中乙烯的摩尔浓度为12-24%, 这取决于体系的总压, 其可使用适当的汽-液平衡表而容易计算出来。

在保持氮气情况下, 将10ml甲苯加入到合适的带尾试管中, 组份(i)和(ii)以适当的量加入以制备所期望的催化组合物。具体地, 加入作为甲苯溶液的约 1×10^{-3} 摩尔的期望量的上述金属茂配合物, 然后, 引入作为1.5摩尔甲苯溶液(作为Al)的MAO(Witco的商品Eurecene 5100 10T), 加入的量应使生成的催化混合物中的铝/锆摩尔比为3700-4000, 其说明在表3中。如此形成的催化剂溶液在室温下保持几分钟, 然后在惰性气流下, 通过过压氮气, 将其倒入到一种由其可转移到反应器的金属容器中。

聚合反应在40℃下进行, 应当注意的是, 通过不断进料乙烯来补偿反应掉的部分, 而使反应压力保持恒定。5分钟之后, 中止乙烯的进料, 在60℃, 真空(约1000Pa)下, 单体进行脱气, 单体脱挥发份之后回收聚合物。将如此获得的固体进行称重, 计算催化剂的活性, 其表示为千克聚合物/克金属锆/小时($Kg_{\text{聚合物}}/g_{Zr} \cdot h$)。在干燥均匀的固体上测量其重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n , 使用基于IR光谱的公知方法测量各种 C_3 单体单元(丙烯)和ENB的含量。其结果显示在表3中。

表 3- 乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯共聚合

实施例	催化剂 Zr mol. x 10 ⁶ Al/Zr	P 总压 (MPa)	ENB 进料 (moles%)	活性 (Kg 聚合物/g _{Zr} x h)	C3 聚合物 (重量%)	ENB 进料 (重量%)	Mw	Mw/Mn
4	0.6	25	0.4	4850	38.3	2.7	380,000	2.6
5	0.6	25	0.8	3310	36.5	4.1	260,000	3.0
6	1.2	25	1.6	1770	37.6	7.4	262,000	2.8
7	0.7	25	1.6	2180	34.5	7.3	344,000	2.4
8	1.2	22	1.6	1300	48.3	10.1	235,000	2.4
9	0.6	28	1.6	2680	33.9	6.5	572,000	3.7

实施例 10-14: 乙烯/丙烯的共聚及其与 ENB 的三元共聚

使用与前述实施例 4-9 相同的预制催化体系, 进行乙烯/丙烯的共聚试验及其与 ENB 的三元共聚试验。每个实施例的具体聚合条件和获得的结果显示在下表 4 中, 该表顺序地提供所引用的实施例号, 锆的用量, MAO 中的铝与锆的原子比, 聚合压力, 在液体丙烯中的亚乙基降冰片烯(ENB)的初始摩尔浓度, 初始引入的氢气量, 基于锆的催化剂体系的活性, 聚合物中 C_2 , C_3 单体单元和 ENB 的相对量(摩尔), 在 100℃ 时测量的聚合物的门尼粘度, 在硫化之后的聚合物(仅对 EPDM)的机械特性(极限拉伸强度 C. R.; 断裂伸长 A. R, 160℃ 时肖氏 A 硬度)。

聚合在 3 升压力反应器中进行, 该反应器配有恒温调节器和磁性搅拌器。该反应器用约 500g 含约 2g 三异丁基铝(TIBA)的液体丙烯冲洗。将该混合物排出。反应器然后再用少量新鲜丙烯冲洗, 然后清空反应器。

将 800g “聚合级” 液体丙烯与为达到期望浓度所必需量的 ENB 一起加入到反应器中, 然后, 将仅作为清除剂用的约 1ml 0.3mol TIBA 在己烷中的溶液加入其中。任选加入作为分子量调节剂的少量氢气。然后将反应器的聚合温度升至 45℃, 接着, 气态乙烯通过浸没管引入其中, 直至在略微搅拌下达到所期望的液体混合物的平衡压力(22-28atm)。在这些条件下, 液相中乙烯的摩尔浓度为 12-20%, 这取决于体系的总压。

在保持氮气情况下, 将 10ml 甲苯加入到合适的带尾试管中, 组份(i)和(ii)以适当的量加入以制备所期望的催化组合物。具体地, 加入上述实施例 1 获得的作为甲苯溶液约 10^{-3} 摩尔的期望量的上述金属茂配合物, 然后加入 MAO, 加入的量应使生成的催化混合物中的铝/锆摩尔比为 6000-7000, 其说明在表 4 中。如此形成的催化剂溶液在室温下保持几分钟, 然后在惰性气流下, 通过过压氮气, 将其倒入到一种由其可转移到反应器的金属容器中。

聚合反应在 45℃ 下进行, 应当注意的是, 通过不断进料乙烯来补偿反应掉的部分, 而使反应压力保持恒定。1 小时之后, 中止乙烯的进料, 残余单体进行脱气。将高压釜温度迅速冷却到室温。回收聚合物, 通过在约 80℃ 下减压完成单体的脱挥发份。将如此获得的固体共聚物进行称重, 计算催化剂的活性, 其表示为千克聚合物/克金属锆/小时($Kg_{\text{聚合物}}/g_{Zr} \cdot h$)。

这些共聚物由通过 IR 光谱测量的单体单元含量和在硫化后用上述方法测量的各种机械性能来表征。其特征结果和聚合条件显示在下面表 4 中。

这些实施例表明, 由本发明金属茂配合物起始获得的催化体系对于制备乙烯/丙烯弹性体共聚物和具有高门尼粘度的乙烯-丙烯-二烯三元聚合物是有活性的。

实施例 15: (比较例)

采用前述实施例 10 同样设备和步骤进行聚合试验, 不同的是, 使用 1,2-亚乙基双-(η^5 -1-茚基)二氯化锆(WITCO 商品)作为催化体系组份来替代本发明的配合物邻亚苄基双-(η^5 -1-茚基)二氯化锆, 在下表 4 中确定的工艺条件下进行。如此获得的共聚物如上述进行表征, 其获得的结果概述于下表 4 中。

表 4- 乙烯共聚合和三元聚合

实施例	催化剂 Zr mol. x 10 ⁶ Al/Zr	P 总压 (MPa)	ENB 进料 (moles%)	总量 H ₂ (mmoles)	活性 (Kg 聚合物 /g _{Zr} x h)	C3 聚合物 (重量%)	ENB 进料 (重量%)	门尼 (ML 4+100)	C. R (Kg/cm ²)	A. R (%)	肖氏 A (分钟)
10	0.13	24	-	0.45	7700	45	-	65 ⁽¹⁾	-	-	-
11	0.21	24	0.4	0.45	5760	45	3.0	85	101	380	59
12	0.24	24	0.5	0.45	5560	42	3.0	95	n. m	n. m	n. m
13	0.43	24	0.8	0.45	3270	43	4.0	84	104	325	60
14 ⁽¹⁾	0.70	22	1.1	1.1	1600	28	8.5	92	n. m	n. m	n. m
15 ^(1,2)	0.48	23	-	-	2800	52	-	<10	-	-	-

注: ⁽¹⁾ = 比较例; ⁽²⁾ = 温度 40℃; ⁽³⁾ = 在 125℃ 下测量;

⁽⁴⁾ = 进料: 250g 丙烯和 550g 丙烷; n. m. = 没有测量到

实施例 16-19: 乙烯/丙烯的共聚及其与 ENB 的三元聚合

在 60 升反应器中进行系列共聚和三元聚合乙烯/丙烯/ENB 试验, 该反应器配有通有循环水的恒温调节夹套, 机械搅拌器和单体连续进料系统, 通过其底部的阀门连接到 600 升用于所获聚合物脱挥的汽提塔中。为更有效地控制温度, 该反应器配有一种特殊装置, 该装置可连续抽出一部分气相, 然后将其冷凝再以液体形式返回到反应器中。

每 6 分钟测定一次保持液/汽平衡的反应混合物组成。该测定是通过使用气相自动分析系统进行的, 该系统为 COMBUSTION ENGINEERING 方法, 气相色谱型号 3100, 其配有 Chromosorb 102 60/80 柱。

在恒温调节至 45℃ 时, 将单体和丙烷引入到反应器中, 使液体体积最高至 35 升, 调节相应量使气相组成符合下表 5 所指出的那样。在这些条件下, 总压通常保持在 1.5-2.0MPa。

分别制备作为甲苯溶液的催化剂, 其通过混合期望量的 MAO(甲苯中, 10wt%) 和邻亚苄基双-(η^5 -1-茚基) 二氯化锆配合物(甲苯中 0.1%重量/体积), 以符合表 5 中指出的比例。

将约 4.3g (28mmol) 的三异丁基铝在己烷中的溶液(13%重量/体积)引入到反应器中作为清除剂。该混合物保持搅拌几分钟, 然后使用连接到该反应器上的特殊容器, 将催化剂溶液引入到反应器中, 并用无水氮气进行加压。

然后, 在保持恒定温度 45℃, 进一步连续进料单体使组份汽液相平衡常数保持为表 5 中的值的情况下, 聚合 1 小时。最后, 将反应器中的物料排入到汽提塔中, 该汽提塔含有约 300 升室温水, 残余的单体和丙烷通过蒸发于其中除去。将剩余的水悬浮液进行过滤, 获得的聚合物在压延机上进行干燥, 然后对其表征, 其结果显示在表 5 中。

表5- 乙烯的共聚和三元聚合

实施例	16	17	18	19
催化剂 mmolZr	0.004	0.02	0.01	0.01
Al/Zr	5000	6000	6000	6000
乙烯(mol%)	33.0	30.1	28.3	29.5
丙烯(mol%)	16.0	16.6	15.4	18.5
丙烷(mol%)	51.0	53.2	54.0	47.1
ENB _{初始} (ml)	—	150	150	250
H ₂ _{初始} (mmol)	0.07	0.15	0.08	0.17
活性(Kg _{聚合物} /g _{Zr} ·h)	1900	1000	1515	700
C3 _{聚合物} (wt%)	27	31	29	27
ENB _{聚合物} (wt%)	—	3.7	3.5	7.6
特性粘度(dl/g)	1.6	1.4	2.0	—
门尼(ML 1+4)	57	40	82 ⁽¹⁾	31

(¹): 在 125℃ 下测量

实施例 20: 乙烯/1-己烯的共聚

I) 催化剂的制备

单独制备本发明的聚合催化剂溶液, 其制备如下: 在 50ml 无水甲苯中, 溶解 23mg (0.048mmol) 如前述实施例 1 制备的式(VIII)的配合物, 然后在室温下, 3ml 10wt% MAO 在甲苯中的溶液(Al 的滴定度=1.57M)加入这种混合物中, 以使原子比 Al/Zr 为 100 左右。通过在室温下搅拌 30 分钟使该溶液熟化, 然后将其加入到聚合混合物中。

II) 聚合

900ml 甲苯(事先在金属钠上蒸馏), 60ml 1-己烯(事先在氢化钙, CaH₂上蒸馏)和 1.5ml 上述 10wt% 的 MAO 在甲苯中的溶液加入到具有 2 升玻璃反应器的 BUCHI 高压釜中, 其配有螺旋桨搅拌器和恒温调节夹套, 在用氮气有效冲洗 3 次期间, 其保持真空至少 2 小时。该高压釜用乙烯加压至 0.2MPa 并加热至 40℃。

将该高压釜减压, 然后 1.1ml 上述制备的催化剂溶液在乙烯流中引入, 以如此方式是使配合物中的锆与含在 MAO 中的全部铝(由与催化剂溶液一起引入的和直接引入到高压釜的总和而得)的原子比为 2500。用乙烯将高压釜再次加压至 2atm, 聚合进行 30 分钟, 期间恒温调节温度为 40℃, 连续进料乙烯以在全部试验期间保持压力恒定。最后, 通过加入 5ml 的酸化甲醇中止该反应, 高压釜进行减压, 通过用 3 升酸化甲醇沉淀来回收聚合物, 之后用丙酮洗涤。干燥之后, 获得 15g 乙烯/1-己烯共聚物(LLDPE), 其具有下列特征:

数均分子量(M_n)为 122,000, 重均分子量(M_w)为 327,000

分子量分布($MWD=M_w/M_n$): 2.7

衍生于 1-己烯的单体单元(插入的 1-己烯): 8%

单体的反应性产物(r_1, r_2): 0.64

产率: 330Kg 聚合物/(gZr · h)

实施例 21: 乙烯/1-辛烯的共聚

与前述实施例 20 完全相同的步骤和原料进行乙烯/1-辛烯的共聚试验, 但使用 75ml 的 1-辛烯替代 60ml 的 1-己烯。

最后, 干燥之后, 获得 11g 乙烯/1-辛烯共聚物(LLDPE), 其具有下列特征:
数均分子量(M_n)为 164,000, 重均分子量(M_w)为 362,000

分子量分布($MWD=M_w/M_n$): 2.2

衍生于 1-辛烯的单体单元(插入的 1-辛烯): 7.3%

单体的反应性产物(r_1, r_2): 0.45

产率: 242Kg 聚合物/(gZr · h)

实施例 22: 高温聚合

聚合试验在 1 升绝热的钢反应器中进行, 该反应器能够加压至约 100MPa, 温度的变化范围为 160~220℃。

含有单体和催化剂溶液的两股物流分别加入到该反应器中, 流速控制在这样的值上: 使停留时间约为 40 秒。通过催化剂溶液的流速控制和调节每通道的转化, 以及随后的温度, 以使聚合物的产量保持在 3-4Kg/h。

催化剂溶液的制备如下: 在 90ml 甲苯中, 溶解 550mg(1.14mmol)如前述实施例 1 制备的邻亚苺基双-(η^5 -1-茚基)二氯化锆配合物, 150ml MAO 在甲苯中的溶液(AI 的滴定度=4.5M) (Al/Zr=600)加入这种混合物中。该溶液在室温下搅拌约 1 小

时, 在引入到反应器中之前, 加入 1800ml Isopar-L 进行稀释。Zr 在溶液进料中的浓度为 0.507mM。含单体的物流由 64v% 的乙烯和 46v% 的 1-丁烯组成。聚合温度保持在约 160℃ 的恒定值, 压力设定在 80MPa。

在这些条件下, 获得乙烯-丁烯共聚物(LLDPE), 其具有如下特征:

$M_n=42,000$; $M_w=115,000$; $MWD=2.7$; $(MFI)=0.42g/10min$; 密度= $0.9218g/cm^3$; 短链支化数=8.3/(1000C); 熔点= $120.1^\circ C$; 所证实的催化剂活性为 $9,200Kg_{\text{聚合物}}/g_{Zr}$ 。

实施例 23: 离子型的催化剂

下列产物顺序引入到带有 2 升钢反应器的 BUCHI 型高压釜中, 其配有锚式搅拌器和具有液体循环的恒温调节夹套, 预先在真空(0.1Pa)下冲洗和干燥至少 2 小时: 1 升庚烷和 250g 丙烯。将混合物加热到 50℃, 在搅拌情况下, 通过浸没管加入乙烯, 使总压达到 1.3MPa。

在保持氮气情况下, 1.0ml 的 1.2M 三异丁基铝在甲苯中的溶液和 4ml $7.5 \times 10^{-4}M$ 如上述实施例 1 获得的邻亚苺基双-(η^5 -1-茚基)二氯化锆溶液分别加入到适当的带尾试管中。在室温下保持该溶液搅拌 15 分钟之后, 加入 3ml $1.8 \times 10^{-3}M$ 三苯基碳阳离子四(五氟苯基)硼酸盐 $[Ph_3C]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 在甲苯中的溶液, 将所获得的溶液立即转移到置于高压釜之上的容器中, 其通过氮气压力从高压釜压至反应器中。聚合几乎立即开始, 连续进行 30 分钟, 温度保持在 50℃, 通过连续进料乙烯使压力保持在 1.3MPa。最后, 在对残余单体脱气之后, 通过加入 1 升甲醇进行凝结而回收聚合物, 过滤, 之后干燥。如此获得 90.5g 乙烯/丙烯共聚物, 其具有的丙烯单元的含量为 26.9wt%, M_n 平均分子量 = 100,000, M_w/M_n 分散 = 1.8。该催化剂的活性为 $332 Kg_{\text{聚合物}}/g_{Zr}$ 。

