



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 169 152** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) МПК⁷ **С 07 F 17/00, С 08 F 10/00, 4/654, В 01 J 31/38**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

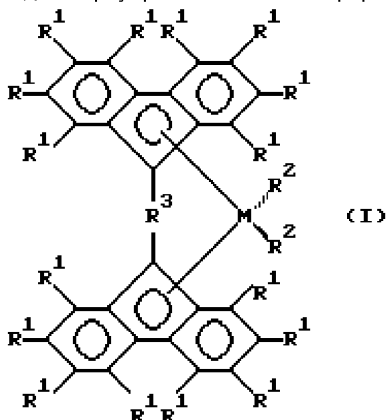
(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 93057745/04, 29.12.1993
 (24) Дата начала действия патента: 29.12.1993
 (30) Приоритет: 30.12.1992 IT MI 92A 002988
 (43) Дата публикации заявки: 10.09.1996
 (46) Дата публикации: 20.06.2001
 (56) Ссылки: EP 283739, 1983. US 4542199, 1985. US 4931417, 1990. DE 3808268, 1989. EP 485822, 1992. SU 179927, 06.12.1962.
 (98) Адрес для переписки:
 129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
 МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ БВ (NL)
 (72) Изобретатель: Луиджи РЕСКОНИ (IT), Роберт Лоуренс ДЖОНС (US)
 (73) Патентообладатель:
 МОНТЕЛЛ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ БВ (NL)
 (74) Патентный поверенный:
 Лебедева Наталья Георгиевна

(54) МЕТАЛЛОЦЕНЫ С ЛИГАНДАМИ ФЛУОРЕНИЛЬНОГО ТИПА, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, ПРОМЕЖУТОЧНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ, СОДЕРЖАЩИЙ ЭТИ МЕТАЛЛОЦЕНЫ, СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Описываются новые металлоцены с лигандами флуоренильного типа формулы I



где R¹ - водород или низший алкил; М - Ti, Zr или Hf; R² - галоген; R³ - представляет собой радикал $\text{Si}(\text{R}^4)_2$, CR_2^4 , где R⁴ -

низший алкил или C₃-C₂₀ циклоалкил. Такие металлоцены применимы в качестве компонентов катализаторов полимеризации олефинов, особенно для получения высокомолекулярного атактического полипропилена. Описываются такие промежуточные соединения для их получения, катализатор полимеризации олефинов, содержащий эти металлоцены, способ полимеризации олефинов. 4 с. и 7 з.п.ф-лы, 1 табл., 2 ил.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 169 152** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 17/00, C 08 F 10/00,**
4/654, B 01 J 31/38

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93057745/04, 29.12.1993

(24) Effective date for property rights: 29.12.1993

(30) Priority: 30.12.1992 IT MI 92A 002988

(43) Application published: 10.09.1996

(46) Date of publication: 20.06.2001

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery",
Lebedevoy N.G.

(71) Applicant:
MONTELL TEKNOLODZhi KOMPANI BV (NL)

(72) Inventor: Luidzhi RESKONI (IT),
Robert Lourens DZhONS (US)

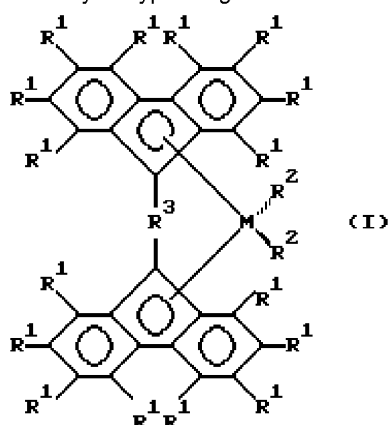
(73) Proprietor:
MONTELL TEKNOLODZhi KOMPANI BV (NL)

(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) METALLOCENES WITH FLUORENYL TYPE LIGANDS, METHOD OF PREPARING THEREOF, INTERMEDIATE COMPOUND FOR PREPARATION THEREOF, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST COMPRISING THESE METALLOCENES, AND METHOD OF POLYMERIZATION OF OLEFINS

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: described are new metallocenes with fluorenyl type ligands of formula I:



R^1 is hydrogen or lower alkyl; M is Ti, Zr or Hf; R^2 is halogen;

R^3 is $\text{Si}(\text{R}^4)_2$, CR_2^4 , wherein R^4 is

lower alkyl or $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ cycloalkyl. Said metallocenes are useful as components of olefin polymerization catalysts, especially for preparing high molecular atactic polypropylene. Also described are intermediate compounds for preparing thereof, olefin polymerization catalyst comprising these metallocenes and method of polymerizing olefins. EFFECT: improved properties of the metallocenes and more efficient preparation method thereof. 12 cl

Настоящее изобретение относится к соединениям ряда металлоценов, к способу их получения и к их применению в качестве компонентов катализатора в способах полимеризации олефинов.

В патенте США 4542199 раскрыта каталитическая система для полимеризации олефинов, содержащая бис(циклопентадиенил)цирконий и алюмоксан. В результате реакций полимеризации пропилена, проводимой в присутствии такого катализатора, получают низкомолекулярный атактический полипропилен.

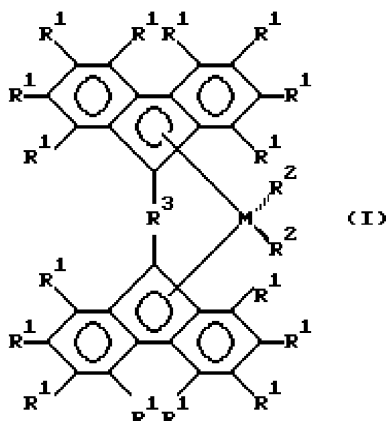
В Европейском патенте 283739 раскрыта каталитическая система, содержащая частично замещенный бис(циклопентадиенил)цирконий и алюмоксан. В результате полимеризации пропилена, проводимой в присутствии данного катализатора, получают низкомолекулярный атактический полипропилен.

В патенте США 4931417 раскрыты катализаторы полимеризации олефинов, содержащие металлоцен, в которых два циклопентадиенильных кольца связаны радикалом, имеющим атом германия или кремния. Полимеризация пропилена, проводимая в присутствии вышеупомянутого катализатора, частично замещенного в циклопентадиенильных циклах, дает изотактический полипропилен, а в случае применения диметилсиландиилбис(циклопентадиенил)цирконийдихлорида получают атактический полипропилен.

В опубликованной заявке на патент Японии N 1249782 раскрыто получение калиевой соли бис(флуоренил)диметилсилана, предназначенного для приготовления гидридов лантанидоорганических соединений. Последние применимы в качестве катализаторов гидрирования олефинов любого типа и катализаторов полимеризации этилена.

Неожиданно обнаружены новые металлоцены, имеющие два связанных мостиком флуоренильных цикла, которые с успехом могут быть применены в качестве компонентов катализатора полимеризации олефинов, особенно для получения высокомолекулярного атактического полипропилена.

Таким образом, объектом настоящего изобретения являются металлоцены формулы (I):



где заместители R^1 , которые одинаковы или различны, представляют водород, C_1 - C_{20} -алкил, C_3 - C_{20} -циклоалкил,

C_2 - C_{20} -алкенил, C_6 - C_{20} -арил,

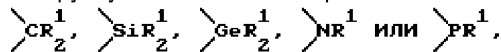
C_7 - C_{20} -алкиларил или C_7 - C_{20} -арилалкил,

причем два соседних заместителя R^1 возможно могут образовывать цикл, содержащий 5-8 атомов углерода, и а кроме того заместители R^1 могут содержать атомы Si или Ge;

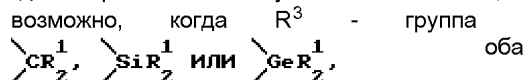
M представляет Ti, Zr или Hf;

заместители R^2 , которые одинаковы или различны, представляют атомы галогена, -OH, -SH, R^1 , -OR¹, -SR¹, -NR¹² или PR¹³, где R^1 принимает вышеуказанные значения;

группу R^3 выбирают из



где R^1 принимает вышеуказанные значения, и возможно, когда R^3 - группа



заместителя R^1 могут образовывать цикл, содержащий 3-8 атомов.

Предпочтительные заместители R^1 включают: водород, C_1 - C_{10} -алкил, более предпочтительно C_1 - C_3 -алкил,

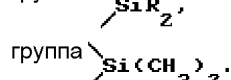
C_3 - C_{10} -циклоалкил, более предпочтительно C_3 - C_6 -циклоалкил,

C_2 - C_{10} -алкенил, более предпочтительно C_2 - C_3 -алкенил, C_6 - C_{10} -арил,

C_7 - C_{10} -алкиларил или C_7 - C_{10} -арилалкил. Алкилы помимо циклических могут быть линейными или разветвленными.

Примеры предпочтительных заместителей R^2 включают: атомы галогена или группы R^1 . Более предпочтительные значения R^2 - хлор или метил.

Предпочтительные значения для R^3 - группа SiR_2^1 , более предпочтительно -



Неограничивающие изобретения примеры металлоценов формулы (I) включают:

диметилсиландиилбис(флуоренил)титанди хлорид,

диметилсиландиилбис(флуоренил)циркони йдихлорид,

диметилсиландиилбис(флуоренил)гафнийд ихлорид,

диметилсиландиилбис(флуоренил)титанди метил,

диметилсиландиилбис(флуоренил)циркони йдиметил,

диметилсиландиилбис(флуоренил)гафнийд иметил,

изопропилиденбис(флуоренил)титандихло рид,

изопропилиденбис(флуоренил)циркони дихлорид,

изопропилиденбис(флуоренил)гафнийдихл орид,

изопропилиденбис(флуоренил)титандимет ил,

изопропилиденбис(флуоренил)циркони диметил,

изопропилиденбис(флуоренил)гафнийдидиме тил,

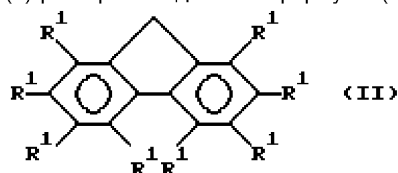
диметилгермандиилбис(флуоренил)титанд ихлорид,

диметилгермандиилбис(флуоренил)циркон

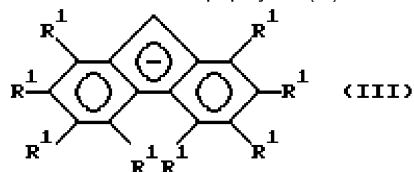
ийдихлорид,
 диметилгермандиилбис(флуоренил)титанд
 иметил,
 диметилгермандиилбис(флуоренил)циркон
 ийдиметил,
 диметилгермандиилбис(флуоренил)гафний
 диметил,
 диметилсиландиилбис(1-метилфлуоренил)
 титандихлорид,
 диметилсиландиилбис(1-метилфлуоренил)
 цирконийдихлорид,
 диметилсиландиилбис(1-метилфлуоренил)
 гафнийдихлорид,
 диметилсиландиилбис(1-метилфлуоренил)
 титандиметил,
 диметилсиландиилбис(1-метилфлуоренил)
 цирконийдиметил,
 диметилсиландиилбис(1-метилфлуоренил)
 гафнийдиметил.

Кроме того, другим объектом настоящего изобретения является способ получения металлоценов формулы (I), включающий:

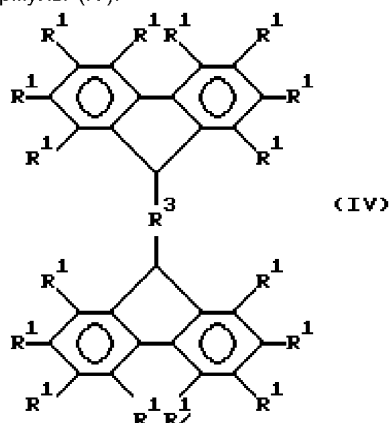
(а) реакцию соединения формулы (II):



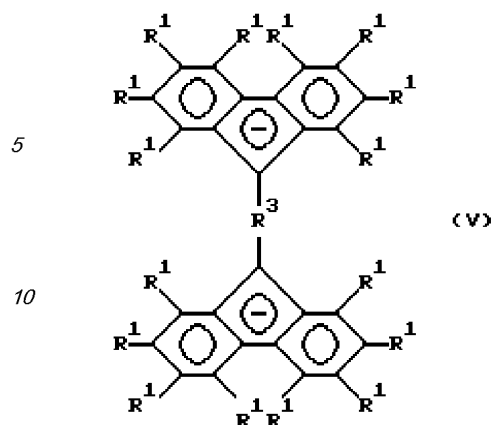
где заместители R^1 , которые одинаковы или различны, имеют вышеуказанные значения, с соединением, способным образовывать анион формулы (III):



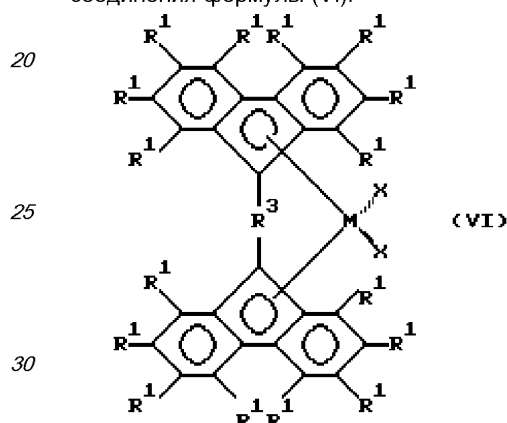
и затем с соединением формулы R^3X_2 , где R^3 имеет вышеуказанные значения и заместители X, которые одинаковы или различны, представляют атомы галогена, с получением в результате соединения формулы (IV):



(b) последующую реакцию соединения формулы (IV), полученного по пункту (а), с соединением, способным образовывать дианион формулы (V):



и затем с соединением формулы MX_4 , где M и заместители X имеют вышеуказанные значения, с получением в результате соединения формулы (VI):



и наконец,

(с) в том случае, если хотя бы один из заместителей R^2 в целевом металлоцене формулы (I) отличен от галогена, замещают хотя бы один заместитель X в соединении формулы (VI) хотя бы одним отличным от галогена заместителем R^2 .

Неограничивающие изобретение примеры соединений, способных образовывать анионные соединения формул (III) и (V); включают: метиллитий, н-бутиллитий, гидрид калия, металлический натрий или калий.

Неограничивающие изобретение примеры соединений формулы R^3X_2 включают: диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, диметилдихлоргерманий, 2,2-дихлорпропан. Особый интерес представляет диметилдихлорсилан.

Неограничивающие изобретение примеры соединений формулы MX_4 включают: четыреххлористый титан, четыреххлористый цирконий, четыреххлористый гафний. Особый интерес представляет четыреххлористый цирконий.

Реакцию замещения заместителей X в соединении формулы (VI) на отличные от галогена заместители R^2 осуществляют по общеизвестным методикам. К примеру, если заместители R^2 - алкилы, соединение формулы (VI) может быть введено в реакцию с алкилмагниихалогенидами (реактивы Гриньяра) или с алкиллитийпроизводными.

Согласно одному из вариантов способа настоящего изобретения синтез лиганда формулы (IV) удобно проводить добавлением раствора литийорганического соединения в апротонном растворителе к раствору соединения формулы (II) в апротонном

растворителе, в результате получают раствор, содержащий соединение формулы (II) в виде аниона, которое добавляют к раствору соединения формулы R^3X_2 в апротонном растворителе.

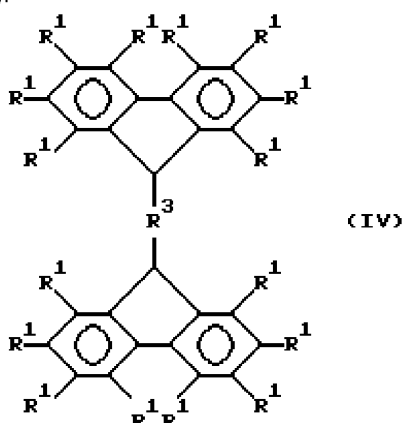
Из раствора, полученного вышеописанным способом, общеизвестными методами выделяют лиганд формулы (IV). Последний растворяют в апротонном полярном растворителе и к полученному раствору добавляют раствор литийорганического соединения в апротонном растворителе. Полученный и выделенный лиганд формулы (IV) растворяют в апротонном полярном растворителе, после чего добавляют к суспензии соединения формулы MX_4 в неполярном растворителе. В этот момент реакции образовавшийся твердый продукт выделяют из реакционной смеси по общеизвестным методикам.

В ходе всего процесса температуру поддерживают в интервале между -180°C и 80°C , предпочтительно между -20°C и 40°C .

В качестве неполярных растворителей могут быть использованы углеводородные растворители, такие как пентан, гексан, бензол и т.п.

Неограничивающие изобретения примеры апротонных полярных растворителей включают: тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диэтиловый эфир, толуол, дихлорметан и т.п.

Еще одним объектом настоящего изобретения являются соединения формулы (IV):



где заместители R^1 и группа R^3 принимают вышеуказанные значения, и если R^3 - группа $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, тогда хотя бы один из

заместителей R^1 отличен от водорода.

Вышеупомянутые соединения формулы (IV) относятся к промежуточным лигандам, которые могут быть использованы для получения металлоценов формулы (I).

Неограничивающие примеры соединений формулы (IV) настоящего изобретения включают: дифенилбис(флуоренил)силан, 2,2-бис(флуоренил)пропан, диметилбис(флуоренил)германий, диметил(1-метилфлуоренил)силан.

И еще одним объектом настоящего изобретения является катализатор полимеризации олефинов, представляющий собой продукт реакции между:

(А) металлоценом формулы (I), возможно в виде продукта реакции с металлоорганическим соединением алюминия формулы AlR^{43} или Al_2R^{46} , где

заместители R^4 , которые одинаковы или различны, принимают значения R^1 или галогена, и

(В) алюмоксаном, возможно в смеси металлоорганическим соединением алюминия формулы AlR^{43} или Al_2R^{46} , где заместители R^4 , которые одинаковы или различны, принимают вышеуказанные значения, или одним или несколькими соединениями, способными давать алкильный катион металлоцена.

Применяемый в качестве компонента (В) алюмоксан может быть получен реакцией между водой и металлоорганическим соединением алюминия формулы AlR_3 или Al_2R^{46} , где заместители R^4 , которые одинаковы или различны, имеют вышеуказанные значения, при условии, что хотя бы один R^4 отличен от галогена. В этом случае реакцию проводят при молярном отношении $Al/вода$ в интервале от 1:1 до 100:1.

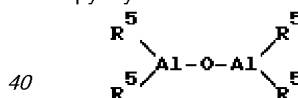
Молярное отношение алюминия к металлу в металлоцене составляет 10:1 - 5000:1, предпочтительно 100:1-4000:1.

К особенно пригодным металлоценам формулы (I) относятся те металлоцены, в которых $M = Zr$, заместители R^1 - атомы водорода, заместители R^2 - хлор или метил и группа R^3 -

радикал $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, например,

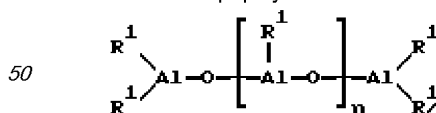
диметилсиландиилбис(флуоренил)цирконийди хлорид.

Алюмоксан, применяемый в катализаторе по изобретению, является линейным, разветвленным или циклическим соединением, содержащим хотя бы одну группу типа:

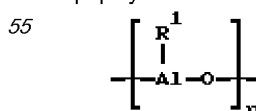


где заместители R^5 , которые одинаковы или различны, представляют собой R^1 или группу $-O-Al(R^5)_2$, и возможно некоторые из R^5 могут представлять атомы галогена или водорода.

В частности, можно использовать алюмоксаны формулы:



в случае линейного строения, где $n = 0$ или целому числу 1 - 40, или алюмоксаны формулы:



в случае циклического строения, где $n = 2 - 40$.

Радикалы R^1 предпочтительно включают: метил, этил или изобутил. Примеры алюмоксанов, пригодных для использования в настоящем изобретении, включают: метилалюмоксан (MAO) и изобутилкалюмоксан (ИБАО).

Неограничивающие примеры соединений

алюминия формулы AlR_3 или Al_2R^{46} включают:

$Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(изо-Bu)_3$, $AlH(изо-Bu)_2$, $Al(изо-Нex)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2$ изо-Bu, $Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$, $AlMe(изо-Bu)_2$, $Al(Me)_2Cl$, $Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$, $Al_2(Et)_3Cl_3$, где Me - метил, Et - этил, изо-Bu - изобутил, изо-Нex - изогексил.

Из вышеперечисленных соединений алюминия предпочтительны триметилалюминий и триизобутилалюминий.

Неограничивающие примеры соединений, способных образовывать алкильный катион металлоцена, включают соединения формулы Y^+Z^- , где Y^+ представляет кислоту по Бренстеду, способную давать протон и вступать в необратимую реакцию с заместителем R^1 металлоцена формулы (I), и Z^- представляет совместимый анион, не образующий координационных связей и способный стабилизировать активные каталитические продукты, образующиеся в результате реакции двух соединений, и который достаточно лабилен, чтобы его можно было удалить из олефинового субстрата. Рекомендуются, чтобы катион Z^+ содержал один или несколько атомов бора. Более предпочтителен анион Z^- формулы $BAr^{(-)3}$, где заместители Ar, которые одинаковы или различны, представляют арил, такой как фенил, пентафторфенил, бис(трифторметил)фенил. Особенно предпочтителен тетраakis(пентафторфенил)борат. Кроме того с успехом могут быть использованы соединения формулы BAr_3 .

Катализаторы, применяемые в способе настоящего изобретения, могут быть также использованы на инертных носителях. Катализаторы такого типа получают нанесением металлоцена (A) или продукта его реакции с компонентом (B), или компонента (B) и затем металлоцена (A) на инертный носитель, такой как, например, двуокись кремния, окись алюминия, сополимеры стирол-дивинилбензола или полиэтилен.

Полученный в результате твердый продукт после дополнительного добавления алкилалюминия либо как такового, либо предварительно обработанного водой, если необходимо, может быть с успехом применен в газофазной полимеризации.

Катализаторы настоящего изобретения применимы к реакции полимеризации олефинов.

Таким образом, еще одним объектом настоящего изобретения является способ полимеризации олефинов, включающий реакцию полимеризации олефинового мономера в присутствии вышеописанного катализатора.

В частности, катализаторы настоящего изобретения могут быть с успехом применены в реакции гомополимеризации альфа-олефинов, таких как этилен, пропилен или 1-бутен. Интерес представляет также применение катализаторов изобретения в реакции сополимеризации этилена с альфа-олефинами, такими как пропилен и 1-бутен.

Способы полимеризации, в которых

применяют катализаторы изобретения, могут быть осуществлены либо в жидкой фазе в присутствии или отсутствие инертного алифатического или ароматического углеводородного растворителя, такого как гексан или толуол, либо в газовой фазе.

Температура полимеризации в способах гомополимеризации этилена или пропилена, как правило, находится в интервале от $-50^\circ C$ до $250^\circ C$, в частности $40 - 90^\circ C$.

Молекулярную массу полимеров можно менять простым изменением температуры полимеризации, типа или концентрации компонентов катализатора или использованием регуляторов молекулярной массы, например, водорода.

Молекулярно-массовое распределение можно менять применением смесей различных металлоценов или проведением полимеризации в несколько стадий, различавшихся температурой полимеризации и/или концентрацией регулятора молекулярной массы.

Выход продукта полимеризации зависит от чистоты металлоценового компонента катализатора. Таким образом, полученные способом изобретения металлоцены могут быть использованы как таковые или могут быть подвергнуты очистке.

Компоненты катализатора могут быть смешаны друг с другом перед полимеризацией. Время их контактирования обычно составляет 1 - 60 минут, предпочтительно 5 - 20 минут.

На фиг. 1 представлен 1H -ЯМР-спектр диметилбисфлуоренилсиланового лиганда примера 1 (A).

На фиг. 2 представлен 1H -ЯМР-спектр диметилсиландиилбис(флуоренил)цирконийди хлорид примера 1 (B).

Следующие примеры приведены для иллюстрации, но не ограничения изобретения.

ХАРАКТЕРИСТИКИ

Характеристическую вязкость (η)

определяют в тетрагидронафталине при $135^\circ C$.

Молекулярно-массовое распределение определяют ГФХ анализом на приборе Уотерс 150 в о-дихлорбензоле при $135^\circ C$.

Определения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводят на приборе ДСК-7 фирмы Перкин-Эльмер Лтд. по следующей методике. Примерно 10 мг образца нагревают до $200^\circ C$ при скорости сканирования, равной $20^\circ C/минуту$. Образец выдерживают 5 минут при $200^\circ C$, после чего охлаждают при скорости сканирования, равной $20^\circ C/минуту$. Затем осуществляют повторное сканирование со скоростью, равной $20^\circ C/минуту$, в том же режиме, что и первое сканирование. Регистрируют величины, полученные при повторном сканировании.

Пример 1. Синтез катализатора

(A) Синтез

диметилбис(9-флуоренил)силана: - $(CH_3)_2Si(Flu)_2$

К раствору, полученному растворением 50 г (300 ммоль) флуорена в 350 мл тетрагидрофурана (ТГФ), при перемешивании и температуре $0^\circ C$ по каплям прибавляют 120 мл 2,5 М раствора н-бутиллития в гексане, поддерживая температуру при $0^\circ C$. По окончании прибавления раствор нагревают до

комнатной температуры и перемешивание продолжают 5 часов после прекращения выделения газа.

Полученный раствор затем по каплям прибавляют к перемешиваемому раствору, приготовленному растворением 19,4 г (0,15 моля) диметилдихлорсилана в 100 мл ТГФ, поддерживая температуру в ходе прибавления при 0°C. По окончании прибавления раствор нагревают до комнатной температуры и перемешивание продолжают 14 часов.

Реакционную смесь нейтрализуют водой, органический слой отделяют и сушат над $MgSO_4$. Растворитель удаляют в вакууме и перекристаллизацией остатка из гексана получают 37 г (63%) диметилбис(9-флуоренил)силана, чье строение и химическая чистота подтверждены ГХ-МС и 1H -ЯМР (фиг. 1).

(B) Синтез

диметилсиландиилбис(9-флуоренил)цирконий хлорида: $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$

К раствору, приготовленному растворением 8,5 г (21,9 ммоль) $(CH_3)_2Si(Flu)_2$ /см. пункт (A) / в 150 мл диэтилового эфира, при сильном перемешивании и 0°C прибавляют 32,5 мл 1,4 М раствора метиллития в диэтиловом эфире (Et_2O). По окончании прибавления смесь нагревают до комнатной температуры и перемешивание продолжают 5 часов после прекращения выделения газа. Образовавшуюся суспензию охлаждают до -78 °C и прибавляют к быстро перемешиваемой суспензии 5,1 г (21,9 ммоль) $ZrCl_4$ в 150 мл пентана, также охлажденной до -78°C. По окончании прибавления реакционную смесь медленно нагревают до комнатной температуры и перемешивание продолжают 17 часов. Растворитель отфильтровывают, а собранные твердые вещества промывают Et_2O и затем пентаном. Сушкой ярко-красного комплекса в вакууме при комнатной температуре до свободно текучего порошка получают 13,1 г $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$, чье строение и химическая чистота подтверждены ГХ-МС и 1H -ЯМР (фиг. 2).

(C) Синтез

диметилсиландиилбис(9-флуоренил)цирконий диметила: $Me_2SiFlu_2ZrMe_2$

Полученный под пунктом (B) диметилсиландиилбис(9-флуоренил)цирконий дихлорид (6 г) суспендируют в 50 мл Et_2O . К быстро перемешиваемой взвеси по каплям прибавляют 7,29 мл 3 М метилмагнийбромида в Et_2O поддерживая температуру в ходе прибавления при 0°C.

По окончании прибавления смесь оставляют нагреваться до комнатной температуры и перемешивание продолжают еще 17 часов. Осадок отфильтровывают, промывают Et_2O и пентаном и сушат под вакуумом. Получено 6,5 г $Me_2SiFlu_2ZrMe_2$, чье строение и химическая чистота подтверждены ГХ-МС и 1H -ЯМР.

(D) Синтез

диметилсиландиилбис(9-флуоренил)гафнийди хлорида: $Me_2SiFlu_2HfCl_2$

В 150 мл Et_2O растворяют 8,5 г (21,9 ммоль) диметилбис(9-флуоренил)силана (см.

пункт (A)) и к раствору при быстром перемешивании и при 0°C по каплям прибавляют 32,5 мл 1,4 М раствора метиллития в Et_2O . По окончании прибавления раствор нагревают до комнатной температуры и перемешивание продолжают 17 часов.

Осадок отфильтровывают, промывают Et_2O и вновь суспендируют в Et_2O . Полученную взвесь затем через канюлю при -78°C по каплям прибавляют к быстро перемешиваемой суспензии 7,01 г (21,8 ммоль) $HfCl_4$ в 100 мл пентана. По окончании прибавления реакционную смесь медленно нагревают до комнатной температуры и перемешивание продолжают 17 часов. Растворитель отфильтровывают, а собранное твердое вещество промывают Et_2O и затем пентаном. Ярко-оранжевый комплекс сушат при комнатной температуре под вакуумом до свободно текучего порошка. Выход 13,1 г.

(E) Синтез

диметилсиландиилбис(9-флуоренил)гафнийди метила: $Me_2SiFlu_2HfMe_2$

В 50 мл Et_2O суспендируют 4 г диметилсиландиилбис(9-флуоренил)гафнийди хлорида (см. пункт (D)) и к суспензии при быстром перемешивании по каплям прибавляют 4,19 мл 3 М раствора метилмагнийбромида в Et_2O , поддерживая температуру в ходе прибавления при 0°C.

По окончании прибавления смесь оставляют нагреваться до комнатной температуры и перемешивание продолжают еще 17 часов. Осадок отфильтровывают, промывают Et_2O и пентаном и сушат под вакуумом. Получено 3,9 г оранжевого продукта. Строение и химическая чистота $Me_2SiFlu_2HfMe_2$ подтверждены ГХ-МС и 1H -ЯМР.

(F) Получение сокатализаторов

Метилалюмоксан (MAO)

Продажный 30%-ный раствор MAO в толуоле (Уиткоу, ММ 1400) сушат под вакуумом, пока не образуется твердый стекловидный продукт, который легко размельчают и снова сушат в вакууме, пока не будут удалены все летучие вещества (4-6 часов, 0,1 мм Hg, 40-50 °C) с получением белого свободно текучего порошка.

Изобутиалюмоксан (ИБАО)

Используют продажный 30%-ый раствор в циклогексане (Уиткоу) в полученном виде.

Модифицированный метилалюмоксан (М-MAO)

Используют продажный раствор изопара С (Этил) (62 г Al/l) в полученном от фирмы виде. $B(C_6F_5)_3$

Приготовлен по методике Massey A. G., Park A.J. (J.Organomet, Chem., 1964, 2, 245).

В 430 мл пентана растворяют 12,8 мл бромпентафторбензола и охлаждают до -78 °C. К полученному раствору медленно прибавляют 64,2 мл раствора бутиллития (1,6 М в гексане), поддерживая температуру при -78°C. По окончании прибавления к реакционной смеси быстро прибавляют 33 мл 1 М раствора BCl_3 в гексане, предварительно охлажденного до -50°C, перемешивают 15 минут и оставляют нагреваться до комнатной температуры. Образуется осадок. Перемешивание продолжают 16 часов затем раствор фильтруют и летучие компоненты

удаляют под вакуумом. Получено 11,31 г белого кристаллического продукта.

Пример 2. Полимеризация этилена

В стеклянный автоклав Бучи емкостью 1 л, снабженный рубашкой, шнековой мешалкой и термодарой и соединенный с термостатом для регулирования температуры, после ополаскивания раствором триизобутилалюминия $Al(изо-Bu)_3$ и сушки в токе азота загружают 0,4 л н-гексана (очищен пропусканием через колонку с окисью алюминия) в атмосфере азота и температуру повышают до 50°C.

Раствор катализатора готовят следующим образом. В 10 мл толуола растворяют 12,1 мг металлоцена, полученного в примере 1 (В) и 112,3 мг MAO, 0,2 мл полученного раствора переносят в 10 мл толуола, содержащего 98 мг MAO, и затем впрыскивают в нагретый до 50°C автоклав вместе с потоком этилена. В автоклаве создают давление этилена в 4 бара и в течение 1 часа ведут полимеризацию. Выделено 9 г полиэтилена с характеристической вязкостью 10,56 dl/g.

Пример 3. Полимеризация этилена

Воспроизводят методику предыдущего примера, только раствор катализатора получают следующим образом. В 5 мл циклогексанового раствора ИБАО суспендируют 8 мг металлоцена, полученного в примере 1 (В). Полученную суспензию (0,14 мл) переносят в 10 мл толуола, содержащего 1,16 мл того же циклогексанового раствора ИБАО.

Полученный раствор впрыскивают в нагретый до 50°C автоклав вместе с потоком этилена. В автоклаве создают давление этилена в 4 бара и в течение 1 часа проводят полимеризацию. Выделено 7,5 г полиэтилена с характеристической вязкостью 10,1 dl/g.

Пример 4. Полимеризация пропилена

Пропилен (480 г) загружают в автоклав емкостью 1,4 л из нержавеющей стали с рубашкой, снабженный магнитной мешалкой, сосудом на 35 мл из нержавеющей стали и термодарой. Автоклав для регулирования температуры соединен с термостатом. Автоклав предварительно высушен при 70°C в токе пропилена. При комнатной температуре в течение 5 минут смешивают 11,5 мл толуольного раствора, содержащего 1,5 мг $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$ (см. пример 1 (В)), после чего впрыскивают в термостатированный при 40°C автоклав. Впрыскивание осуществляют через сосуд из нержавеющей стали за счет создаваемого пропиленом давления. После впрыскивания температуру быстро повышают до 50°C и в течение 1 часа при постоянной температуре ведут полимеризацию. Получено 21 г прозрачного аморфного полипропилена с характеристической вязкостью 2,28 dl/g. Продукт полностью растворим в теплом $CHCl_3$. Согласно ГФХ анализу M_w 377000 и $M_w/M_n = 2,64$ (M_w - средневесовая молекулярная масса, M_n - среднечисловая молекулярная масса).

Примеры 5-8. Полимеризация пропилена

Полимеризацию проводят по методике примера 4. Количество применяемого $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$ составляет 4 мг. Количества применяемых MAO и толуола, выхода полимеризации и характеристические вязкости полученных полимеров приведены в таблице.

Пример 9. Полимеризация пропилена

В автоклав из нержавеющей стали емкостью 2,3 л с рубашкой, снабженный магнитной мешалкой, сосудом из нержавеющей стали на 35 мл и термодарой, загружают 1 л гексана и 270 г пропилена. Для регулирования температуры автоклав соединен с термостатом. Автоклав предварительно высушен при 70°C в токе пропилена. Затем автоклав термостатируют при 40°C. При комнатной температуре перемешивают 5 минут 14,3 мл толуольного раствора, содержащего 8 мг $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$ (получение см. пример 1 (В)), и 211 мг MAO, после чего смесь впрыскивают в автоклав через сосуд из нержавеющей стали с использованием создаваемого пропиленом давления. Температуру быстро повышают до 50°C и при постоянной температуре в течение 1 часа ведут полимеризацию. Реакцию прекращают добавлением небольшого количества метанола. Прозрачный вязкий раствор гексана испаряют и твердый остаток сушат в эксикаторе в вакууме при 60°C. Получено 46 г твердого прозрачного аморфного полипропилена. Характеристическая вязкость продукта 1,96 dl/g.

Пример 10. Полимеризация пропилена

Полимеризацию проводят по методике примера 4, но применяют 3,4 мл раствора M-MAO, содержащего 2 мг $Me_2SiFlu_2ZrMe_2$ (получение см. пример 1 (С)). Получено 80 г твердого прозрачного аморфного полипропилена. Продукт имеет характеристическую вязкость 2,1 dl/g.

Пример 11. Полимеризация пропилена

В стеклянный автоклав Бучи с рубашкой емкостью 1 л, снабженный винтовой мешалкой и термодарой, соединенный с термостатом для поддержания температуры, предварительно промытый раствором $Al(изо-Bu)_3$ в гексане и затем высушенный при 60°C в токе азота, загружают 0,4 л гексана (очищен пропусканием через колонку с активированной окисью алюминия) и 0,224 ммоль $Al(изо-Bu)_3$ (0,2 М раствор в гексане). После этого автоклав термостатируют при 50°C. В автоклав впрыскивают при 50°C 6,1 мл раствора, приготовленного добавлением 1,1 мл 0,021 М раствора $B(C_6F_5)_3$ в гексане к 5 мл толуола, содержащего 0,0488 ммоль $Al(изо-Bu)_3$ и 5,7 мг $Me_2SiFlu_2ZrMe_2$ (получение см. пример 1 (С)). Закачивают пропилен, пока давление не достигнет 4 бар, и полимеризацию ведут при постоянном давлении 1 час. Полимеризацию прекращают добавлением небольшого количества метанола. Прозрачный вязкий раствор гексана испаряют и твердый остаток дополнительно сушат в эксикаторе под вакуумом при 60°C. Получено 27,5 г твердого прозрачного аморфного полипропилена. Характеристическая вязкость полученного продукта 1,64 dl/g.

Пример 12. Полимеризация пропилена

Полимеризацию проводят по методике примера 4, но катализатор получают растворением $Me_2SiFlu_2ZrCl_2$ в толуольном растворе MAO таким образом, что отношение Al/Zr составляет 550 молярного, после чего растворитель удаляют в вакууме, пока не

будет получен светло-зелено-голубой свободно текучий порошок. Полученный порошок (186 мг) загружают в автоклав перед загрузкой мономера. В результате полимеризации, которую ведут 120 минут при 50°C, получают твердый прозрачный аморфный полипропилен (183 г) с характеристической вязкостью 2,65 dl/g.

Пример 13. Полимеризация пропилена

Полимеризацию ведут по методике примера 12, но в газовой фазе с использованием 64 г NaCl в качестве диспергатора. В автоклав перед созданием давления мономера в 13 бар загружают порошок того же катализатора, что и в примере 12. Полимеризацию ведут 240 минут при 50°C. Получено 100 г твердого прозрачного аморфного полипропилена с характеристической вязкостью 2,26 dl/g.

Пример 14. Полимеризация пропилена

В 10 мл толуола растворяют 17,1 мг металлоцена, полученного в примере 1 (B), и 348,5 мг MAO. Полученный раствор переносят в 10 мл толуольного раствора, содержащего 241,4 мг MAO, и полученный раствор впрыскивают в атмосфере пропилена в стеклянный автоклав Бучи, содержащий 90 мл толуола, нагретый до 50°C и перемешиваемый магнитной мешалкой.

В автоклаве создают давление пропилена в 4 бара и оставляют для полимеризации на 1 час. После прекращения реакции добавлением метанола полимер коагулируют избытком метанола, фильтруют, сушат в вакууме, экстрагируют горячим хлороформом и вновь сушат.

Получено 4,85 г твердого прозрачного полипропилена с характеристической вязкостью 1,06 dl/g, не показавший методом ДСК никакой температуры плавления. ГФХ анализом получены следующие величины: $M_w = 122000$, $M_w/M_n = 3,7$.

Пример 15. Полимеризация пропилена

В стеклянный автоклав Бучи емкостью 1 л, снабженный рубашкой, шнековой мешалкой и термопарой, присоединенный к термостату для регулирования температуры, после дегазации гексановым раствором $Al(изо-Bu)_3$ и сушки в вакууме в токе азота загружают 0,4 л гексана (очищен пропусканием через колонку с окисью алюминия) и температуру повышают до 50°C.

Раствор катализатора готовят следующим образом. В 10 мл толуола растворяют 15,8 мг металлоцена, полученного в примере 1 (B), и 229,3 мг MAO. Полученный раствор (3,8 мл) переносят в 20 мл толуола, содержащего 1,043 мг MAO, после чего раствор впрыскивают в токе пропилена в автоклав. В автоклаве создают давление пропилена в 4 бара и в течение 30 минут проводят полимеризацию.

После коагуляции в метаноле и сушки получают 49 г твердого и прозрачного полипропилена с характеристической вязкостью 1,41 dl/g. ГФХ анализом получены следующие данные: $M_w = 200000$, $M_w/M_n = 3,5$.

Пример 16. Полимеризация пропилена

В стальной автоклав емкостью 1,35 л, дегазированный при нагревании током пропилена, загружают при 40°C 480 г пропилена. С использованием избыточного давления пропилена впрыскивают 11,5 мл

толуольного раствора, содержащего 174 мг MAO и 3,7 мг металлоцена, полученного в примере 1 (B). Температуру повышают до 50°C и в течение 1 часа ведут реакцию полимеризации.

После удаления непрореагировавшего мономера и сушки продукта получают 53 г твердого прозрачного полимера, растворимого в теплом хлороформе и имеющего характеристическую вязкость 2,08 dl/g.

Пример 17. Полимеризация 1-бутена

В стальной автоклав емкостью 1,34 л, дегазированный при нагревании током пропилена, при температуре 50°C загружают 560 мг 1-бутилена. За счет избыточного давления азота впрыскивают 5 мл толуольного раствора, содержащего 350 мг MAO, после чего впрыскивают 10 мл толуольного раствора, содержащего 350 мг MAO и 8,8 мг металлоцена, полученного в примере 1 (B). Реакцию полимеризации ведут 2 часа при 50°C.

После удаления непрореагировавшего мономера и сушки продукта получают 28 г твердого прозрачного поли-1-бутилена, характеризующегося полной аморфностью, растворимостью в теплом хлороформе и характеристической вязкостью 1,29 dl/g.

Пример 18. Сополимеризация пропилена с 1-бутиленом

В автоклав из нержавеющей стали с рубашкой емкостью 1,4 л, снабженный магнитной мешалкой, сосудом из нержавеющей стали на 35 мл и термопарой, предварительно высушенный при 70°C током пропилена, при температуре 50°C загружают 330 мг 1-бутилена и 275 г пропилена.

Раствор катализатора получают следующим образом. В 15 мл толуола растворяют 8 мг металлоцена, полученного в примере 1 (B), и 846 мг MAO. Полученный раствор впрыскивают в автоклав за счет давления азота, создаваемого в сосуде из нержавеющей стали. Полимеризацию проводят в течение 1 часа. Затем реакцию прекращают введением 600 см³ CO. После удаления непрореагировавшего мономера продукт собирают и сушат при 60°C и пониженном давлении азота.

Получено 105 г аморфного сополимера, содержащего 39 мас.% звеньев 1-бутена, $T_g = -9,5$ и с характеристической вязкостью 2,37 dl/g.

Пример 19. Сополимеризация пропилена с 1-гексеном

Использована методика примера 18, но в автоклав загружают 120 г пропилена и вместо 1-бутена в автоклав загружают 200 г 1-гексена.

Получено 67 г аморфного сополимера, содержащего 55,6 мас.% звеньев 1-гексена, $T_g = -15,8$ и с характеристической вязкостью 1,65 dl/g.

Пример 20. Сополимеризация пропилена с 1-октеном

Воспроизводят методику примера 18, но количество подаваемого в автоклав пропилена составляет 130 г, и в автоклав вместо 1-бутилена загружают 270 г 1-октена.

Получено 75 г аморфного сополимера, содержащего 66,3 мас.% звеньев 1-октена, $T_g = -32,3$ и с характеристической вязкостью 1,71 dl/g.

Пример 21. Сополимеризация пропилена с 1-октеном

Воспроизводят методику примера 20, но количество подаваемого в автоклав пропилена составляет 200 г, а количество 1-октена - 150 г.

Получено 6,2 г аморфного сополимера, содержащего 39,4 мас.% звеньев 1-октена, $T_g = -16,3$ и с характеристической вязкостью 2,15 dl/г.

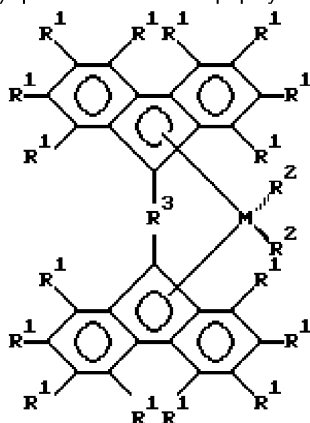
Пример 22. Сополимеризация пропилена с 1-октеном

Воспроизводят методику примера 20, но количество загружаемого в автоклав пропилена составляет 270 г, а количество 1-октена - 45 г.

Получено 27 г аморфного сополимера, содержащего 12 мас.% звеньев 1-октена, $T_g = -1,6$ и с характеристической вязкостью 2,22 dl/г.

Формула изобретения:

1. Металлоцены с лигандами флуоренильного типа формулы I



где R^1 - водород или низший алкил; M-Ti, Zr или Hf;

R^2 - галоген;

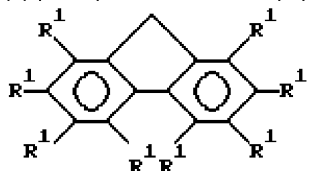
R^3 - представляет собой радикал $>Si(R^4)_2$, $>CR^{42}$,

где R^4 - низший алкил или C_3 - C_{20} циклоалкил.

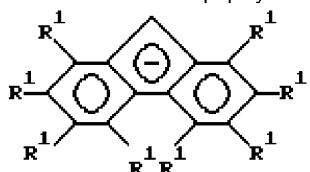
2. Металлоцен по п.1, представляющий собой диметилсиландиилбис(флуоренил)циркониийд хлорид.

3. Способ получения металлоценов формулы I по п.1, отличающийся тем, что осуществляют:

(а) реакцию соединения формулы II

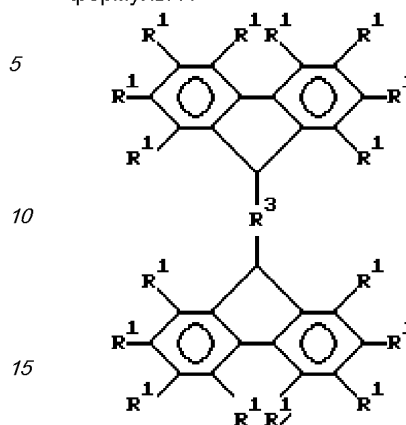


где заместители R^1 , которые одинаковы или различны, имеют вышеуказанные значения, с соединением, способным образовывать анион формулы III

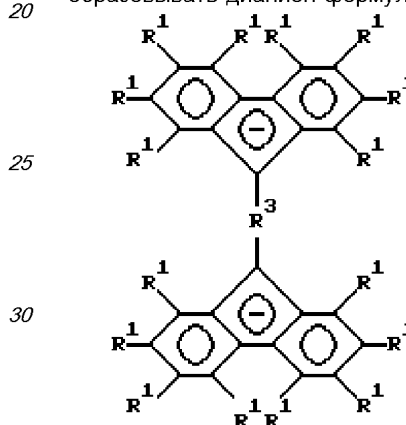


и затем с соединением формулы R^3X_2 , где R^3 имеют вышеуказанные значения и заместители X, которые одинаковы или

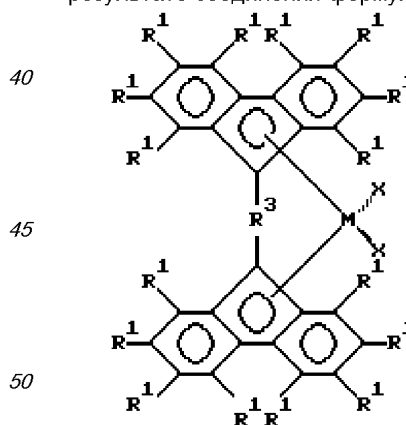
различны, представляют атомы галогена, с образованием в результате соединения формулы IV



(в) последующую реакцию соединения формулы IV с соединением, способным образовывать дианион формулы V:



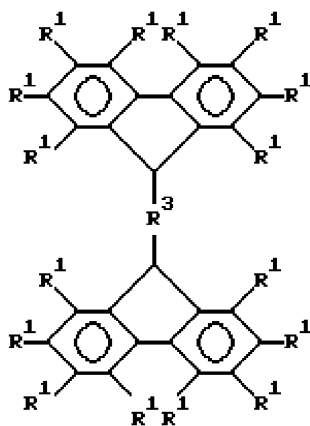
и затем с соединением формулы MX_4 , где M и заместители X принимают вышеуказанные значения, с получением в результате соединения формулы VI



4. Способ по п.3, отличающийся тем, что соединением формулы MX_4 является четыреххлористый цирконий.

5. Соединение формулы IV

60



где заместители R^1 и группа R^3 имеют значения по п.1 и когда R^3 - группа $>Si(CH_3)_2$, тогда хотя бы один из заместителей R^1 отличен от водорода.

6. Соединение по п.5, отличающееся тем, что группой R^3 является радикал $>Si(CH_3)_2$.

7. Катализатор полимеризации олефинов, включающий алюмоксан и металлоцен, отличающийся тем, что в качестве металлоцена используют соединение формулы (I) по п. 1, возможно в виде продукта реакции с металлоорганическим соединением алюминия формулы AlR^{43} или

Al_2R^{46} , где заместители R^4 , которые одинаковы или различны, представляют R^1 или галоген, и используют алюмоксан возможно в смеси с металлоорганическим соединением алюминия формулы AlR^{43} или Al_2R^{46} , где заместители R^4 , которые одинаковы или различны, имеют вышеуказанные значения, или одним или несколькими соединениями, способными давать алкильный катион металлоцена.

8. Катализатор по п.7, отличающийся тем, что соединением, способным образовывать алкильный катион металлоцена, является трифенилбор.

9. Катализатор по п.7, отличающийся тем, что он является продуктом реакции между диметилсиландиилбис(флуоренил)цирконииди хлоридом и соединением, выбранным из метилалюмоксана и изобутилалюмоксана.

10. Способ полимеризации олефинов, состоящий в редакции полимеризации олефинового мономера в присутствии катализатора, отличающийся тем, что используют катализатор по пп.7 - 9, содержащий металлоцены по п.1.

11. Металлоцены по п.1 формулы I, в которой заместитель R^1 представляет собой водород, R^2 представляет собой хлор и R^3 является радикалом $Si(CH_3)_2$.

30

35

40

45

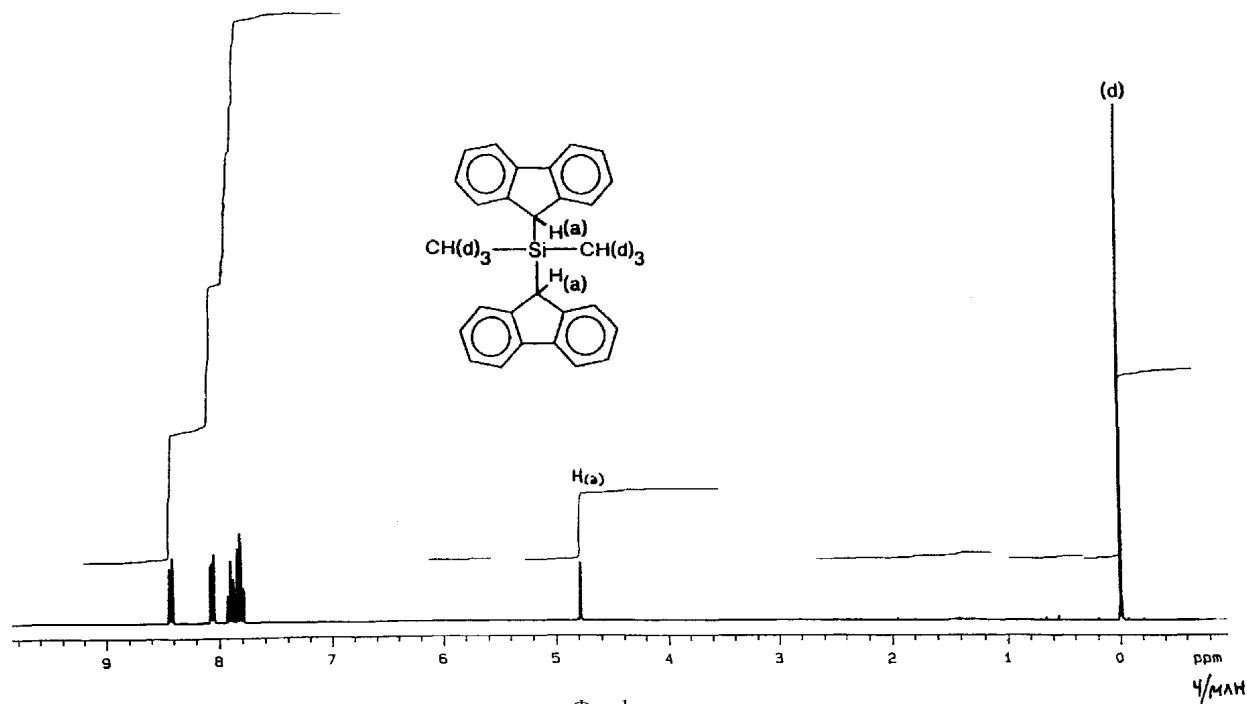
50

55

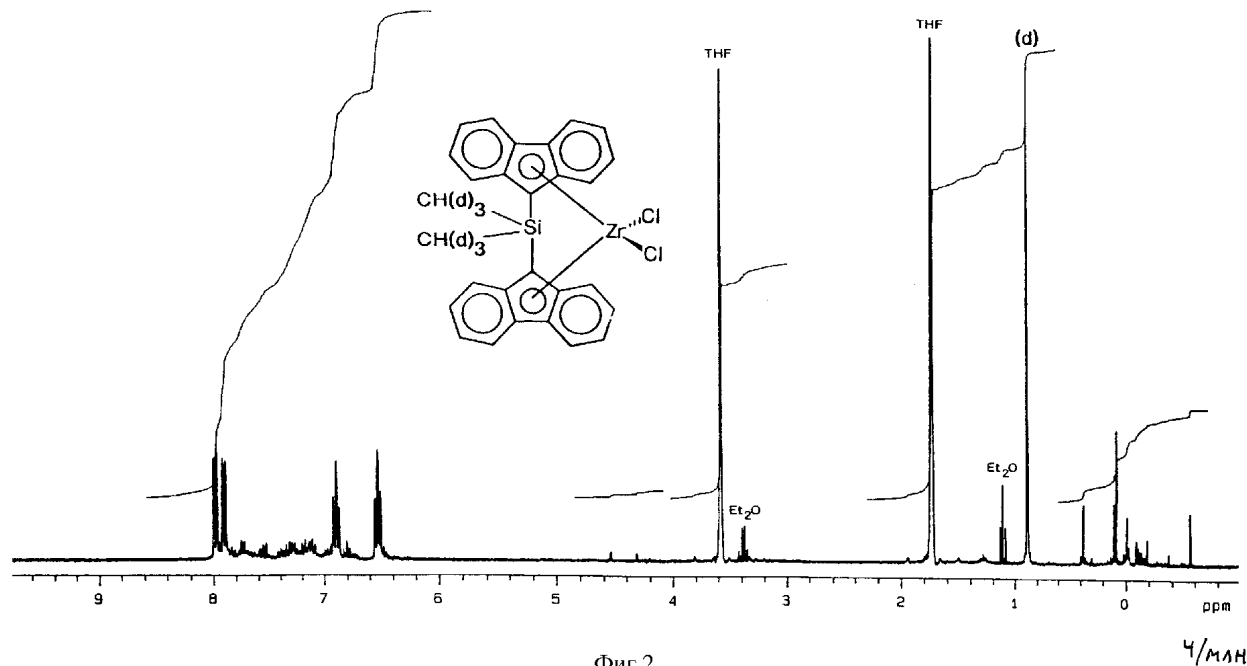
60

Пример	МАО (мг)	Al/Zr	Толуол (мл)	Выход (%)	Х.В. (dl/r)
5	846	2000	23	100	2,23
6	423	1000	15	70	2,67
7	211	500	15	48	2,83
8	106	250	9	83	3,65

Х.В. - характеристическая вязкость



Фиг. 1



Фиг. 2