

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580014534.9

[51] Int. Cl.

C08F 110/08 (2006.01)

C08F 4/602 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月18日

[11] 公开号 CN 101001892A

[22] 申请日 2005.3.8

[21] 申请号 200580014534.9

[30] 优先权

[32] 2004.3.12 [33] EP [31] 04101020.8

[32] 2004.3.17 [33] US [31] 60/554,110

[86] 国际申请 PCT/EP2005/002479 2005.3.8

[87] 国际公布 WO2005/095468 英 2005.10.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.6

[71] 申请人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

[72] 发明人 L·雷斯科你 G·莫斯卡迪

A·费特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂体系

[57] 摘要

本发明涉及催化剂体系溶液，所述催化剂体系溶液可通过包括以下步骤的方法得到：a) 使甲基铝氧烷在芳族溶剂(溶剂 a)中的溶液与一种或更多种有机铝在溶剂(溶剂 b)中的溶液或一种或更多种不同于甲基铝氧烷的铝氧烷在溶剂(溶剂 b)中的溶液接触；(b) 当溶剂 b) 为芳族溶剂或者如果溶剂 b) 具有低于溶剂 a) 的沸点，向在步骤 a) 中形成的溶液中加入具有高于溶剂 a) 和溶剂 b) 的沸点的脂族溶剂(溶剂 c)；或(c) 使金属茂化合物溶解于步骤 a) 或步骤 b) 中得到的溶液中；和(d) 自所述溶液中实质上除去溶剂 a) 或溶剂 a) 和溶剂 b)。

1. 一种催化溶液, 所述催化溶液可通过包括以下步骤的方法得到:

a) 使甲基铝氧烷(MAO)在芳族溶剂(溶剂 a)中的溶液与不同于甲基铝氧烷的一种或更多种铝氧烷或一种或更多种式 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物在溶剂(溶剂 b)中的溶液接触, 其中所述相同或不同的 U 取代基为氢原子、卤素原子或含有 2-20 个碳原子, 任选含有硅或锆原子的烃基, 条件是至少一个 U 不同于卤素, 至少一个 U 不同于氢, j 为 0-1 的非整数数;

(b) 当溶剂 b)为芳族溶剂或溶剂 b)具有低于溶剂 a)的沸点时, 向步骤 a)中形成的溶液中加入具有高于溶剂 a)和溶剂 b)的沸点的脂族溶剂(溶剂 c);

(c) 使金属茂化合物溶解于步骤 a)或步骤 b)中得到的溶液中; 和

(d) 自所述溶液中实质上除去芳族溶剂(溶剂 a)或溶剂 a)和溶剂 b), 如果已经实施步骤 b));

其中所述芳族溶剂在步骤 d)中得到的溶液中的含量低于 2%重量, 所述金属茂化合物在步骤 d)中得到的最终溶液中的摩尔浓度为 $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, 步骤 b)中使用的甲基铝氧烷与有机铝化合物的摩尔比或甲基铝氧烷与铝氧烷的摩尔比为 10:1-1:10。

2. 权利要求 1 的催化剂体系溶液, 所述催化剂体系溶液可用包括以下步骤的方法得到:

a1) 使甲基铝氧烷在芳族溶剂(溶剂 a)中的溶液与一种或更多种式 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物在具有高于溶剂 a)的沸点的脂族溶剂(溶剂 b)中的溶液接触, 其中所述相同或不同的 U 取代基为氢原子、卤素原子或含有 2-20 个碳原子, 任选含有硅或锆原子的烃基, 条件是至少一个 U 不同于卤素和不同于氢, j 为 0-1 的非整数数;

b1) 使金属茂化合物溶解于步骤 a1)中得到的溶液中; 和

c1) 自所述溶液中实质上除去溶剂 a);

其中溶剂 a)在步骤 c1)中得到的溶液中的含量低于 2%重量;所述金属茂化合物在步骤 c1)中得到的最终溶液中的摩尔浓度为 $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, 甲基铝氧烷与有机铝化合物的摩尔比为 10:1-1:10。

3. 权利要求 1 或 2 的催化剂体系溶液, 其中在式 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物中, U 为线形或支化的 C_1 - C_{20} -烷基。

4. 权利要求 1-3 中任一项的催化剂体系溶液, 其中用于步骤 a) 或 a1)以得到甲基铝氧烷溶液的溶剂 a)为具有 6-12 个碳原子的芳族溶剂。

5. 权利要求 1-4 中任一项的催化剂体系溶液, 其中溶剂 b)为具有 5-30 个碳原子的脂族溶剂。

6. 权利要求 5 的催化剂体系溶液, 其中溶剂 b)为异十二烷、异十六烷、异二十烷。

7. 权利要求 1-6 中任一项的催化剂体系溶液, 其中溶剂 b)具有高于 110°C 的沸点。

8. 权利要求 1-7 中任一项的催化剂体系溶液, 其中步骤 d)或 c1)通过蒸馏含有在步骤 b)或 b1)中得到的催化剂体系的溶液实施。

9. 一种用作烯烃聚合催化剂体系的溶液, 所述溶液包含甲基铝氧烷、式 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物的反应产物, 其中 U 如以上描述, 金属茂化合物溶于具有 5-30 个碳原子的脂族溶剂。

10. 一种用于聚合一种或更多种包含 2-20 个碳原子的烯烃的方法, 所述方法包括使一种或更多种所述烯烃在权利要求 1-9 的催化剂体系存在下接触的步骤。

11. 权利要求 10 的用于聚合一种或更多种包含 2-20 个碳原子的烯烃的溶液聚合方法, 所述方法包括使一种或更多种所述烯烃在权利要求 1-9 的催化剂体系存在下接触的步骤。

12. 权利要求 10 或 11 的聚合方法, 其中所述烯烃为式 $CH_2=CHT$ 的 α -烯烃, 其中 T 为氢原子或 C_1 - C_{18} 烷基。

-
13. 一种 1-丁烯均聚物，所述 1-丁烯均聚物具有以下特征：
- (i) 在 135℃ 下于四氢化萘(THN)中测量的特性粘度高于 2.5；优选高于 3
 - (ii) 分子量分布 M_w/M_n 为 2-4；和
 - (iii) 熔点为 100℃-115℃。

用于烯烃聚合的催化剂体系

本发明涉及用于烯烃淤浆和溶液聚合的可溶性金属茂系催化剂体系。

金属茂化合物是用于烯烃特别是 α -烯烃聚合的熟知的催化剂组分。无载体的金属茂系催化剂体系通过使金属茂化合物与铝氧烷(alumoxane)在溶剂中反应制备。最通常使用的活化剂是在甲苯溶液中的甲基铝氧烷。MAO的主要缺点是其相对高的成本和需要量大(一般地使用 $Al/Zr=10^2-10^4$ 摩尔)。另外,从聚合物应用(例如考虑到最终聚合物可能的食品应用)和方法废物及再循环管理的观点来看,甲苯的存在应尽可能避免或减少,由于与其毒性有关的问题。

CA 2200243 通过将石蜡加入甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液然后蒸除甲苯解决了甲苯的使用问题。即使除去甲苯,在生成的混合物中 MAO 不溶解而是作为悬浮液存在,如在实施例中所显示的那样。在 US 6444607 中,用于聚合 α -烯烃的催化剂溶液通过使金属茂化合物与活化剂反应,加入一种或更多种 α -烯烃并与至少 10 体积份的脂族(alifatic)烃混合得到。阳离子活性金属茂化合物的溶解度这样通过与一种或更多种 α -烯烃反应而增加。

申请人已经发现用于制备具有减少的甲苯含量并使得能够得到与可通过 MAO/甲苯-活化金属茂得到的那些相比较具有更高分子量的聚合物(如例如通过其特性粘度值 I.V.显示的那样)的可溶性催化剂体系的新方法。另外,用这种方法得到的催化剂体系显示改进的聚合反应生产率,指的是甲基铝氧烷使用量,不受到随时间显著的活性降低。

本发明的目的是可通过包括以下步骤的方法得到的催化溶液:

a) 使甲基铝氧烷(MAO)在芳族溶剂(溶剂 a)中的溶液与不同于甲基铝氧烷的一种或更多种铝氧烷或一种或更多种式 H_jAlU_{3-j} 或

$H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物在溶剂(溶剂 b)中的溶液接触, 其中所述 U 取代基(相同或不同)为氢原子、卤素原子或含有 2-20 个碳原子, 任选地含有硅或锆原子的烃基, 条件是至少一个 U 不同于卤素, 至少一个 U 不同于氢, j 为 0-1 的非整数数;

(b) 当溶剂 b)为芳族溶剂或溶剂 b)具有低于溶剂 a)的沸点, 向在步骤 a)中形成的溶液中加入具有高于溶剂 a)和溶剂 b)的沸点的脂族溶剂(溶剂 c);

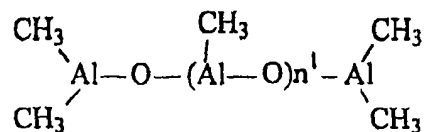
(c) 使金属茂化合物溶解于在步骤 a)中或在步骤 b)中得到的溶液中; 和

(d) 自所述溶液中实质上除去芳族溶剂(溶剂 a)或溶剂 a)和溶剂 b), 如果已经实施步骤 b)).

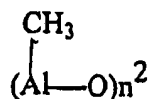
其中所述芳族溶剂在步骤 d)中得到的溶液中的含量低于 2%重量, 优选等于或低于 1%重量; 金属茂化合物在步骤 d)中得到的最终溶液中的摩尔浓度为 $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, 在步骤 b)中使用的甲基铝氧烷与有机铝化合物的摩尔比或甲基铝氧烷与铝氧烷的摩尔比为 10:1-1:10, 优选 5:1-1:5, 更优选 3:1-1:3。

在步骤 a)中使用的甲基铝氧烷(MAO)可通过使水与三甲基铝反应得到。在这个反应中, Al/水的摩尔比优选为 1:1-100:1。

在本发明催化剂中使用的甲基铝氧烷认为是线形、支化或环状化合物, 其包括至少一种下式化合物:



其中 n^1 为 0 或 1-40 的整数; 或下式的化合物:



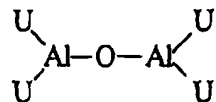
在环状化合物的情况中, 其中 n^2 为 2-40 的整数。

在式 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物中, 优选地 U 取代基(彼此相同或不同)为线形或支化 C_2 - C_{20} -烷基或 C_3 - C_{20} -环烷基。优选地 U

为线形或支化 C_2 - C_{20} -烷基, 更优选地 U 为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基或辛基;

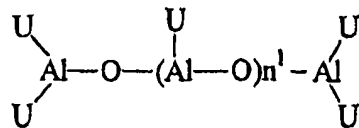
优选的有机铝化合物为三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)、三异己基铝、三异辛基铝。

可用于溶剂 b) 的溶液的铝氧烷为包含至少一种以下类型基团的化合物:

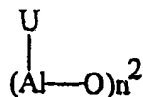


其中所述 U 取代基(相同或不同)为氢原子、卤素原子、 C_2 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基, 任选地含有硅或锆原子, 条件是至少一个 U 不同于卤素和不同于氢原子。

特别是下式的铝氧烷:



可用于线形化合物的情况中, 其中 n^1 为 0 或 1-40 的整数, 取代基 U 如上定义; 或者下式的铝氧烷:



可用于环状化合物的情况中, 其中 n^2 为 2-40 的整数, U 取代基如上定义。

它们可通过使水与烷基或芳基铝化合物反应得到。特别有趣的铝氧烷为在 WO 99/21899 和在 WO 01/21674 中描述的那些, 其中所述烷基和芳基具有具体支化方式。

可与水反应得到合适的铝氧烷的铝化合物的非限定性实例在 WO 99/21899 和 WO 01/21674 中得到描述, 为:

三(2,3,3-三甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-己基)铝、三(2,3-二甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-戊基)铝、三(2,3-二甲基-庚基)铝、三(2-甲基-3-

乙基-戊基)铝、三(2-甲基-3-乙基-己基)铝、三(2-甲基-3-乙基-庚基)铝、三(2-甲基-3-丙基-己基)铝、三(2-乙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-乙基-3-甲基-戊基)铝、三(2,3-二乙基-戊基)铝、三(2-丙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-异丙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-异丁基-3-甲基-戊基)铝、三(2,3,3-三甲基-戊基)铝、三(2,3,3-三甲基-己基)铝、三(2-乙基-3,3-二甲基-丁基)铝、三(2-乙基-3,3-二甲基-戊基)铝、三(2-异丙基-3,3-二甲基-丁基)铝、三(2-三甲基甲硅烷基-丙基)铝、三(2-甲基-3-苯基-丁基)铝、三(2-乙基-3-苯基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-3-苯基-丁基)铝、三(2-苯基-丙基)铝、三[2-(4-氟-苯基)-丙基]铝、三[2-(4-氯-苯基)-丙基]铝、三[2-(3-异丙基-苯基)-丙基]铝、三(2-苯基-丁基)铝、三(3-甲基-2-苯基-丁基)铝、三(2-苯基-戊基)铝、三[2-(五氟苯基)-丙基]铝、三[2,2-二苯基-乙基]铝和三[2-苯基-2-甲基-丙基]铝以及相应的化合物，其中烷基之一用氢原子取代，和其中一个或两个烷基用异丁基取代的那些。

适用于本发明的优选的铝氧烷为四(异丁基)铝氧烷(TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基-戊基)铝氧烷(TIOAO)、四-(2,3-二甲基丁基)铝氧烷(TDMBAO)和四-(2,3,3-三甲基丁基)铝氧烷(TTMBAO)。

可用于得到甲基铝氧烷溶液的溶剂 a)为具有 6-12 个碳原子的芳族溶剂。优选地使用苯、甲苯或二甲苯。

按照步骤 a)，使不同于甲基铝氧烷的有机铝化合物或铝氧烷溶解于溶剂 b)中。合适的溶剂为芳族或脂族烃溶剂或其混合物，合适的芳族溶剂具有 6-12 个碳原子例如苯、甲苯或二甲苯；合适的脂族溶剂具有 5-30 个碳原子例如戊烷、庚烷、异十二烷、异十六烷、异二十烷，可使用脂族溶剂混合物例如平均分子量为 100-200，优选 160-180(ISOPAR® L)的 ISOPAR®溶剂。优选地溶剂 b)为具有 8-30 个碳原子的脂族烃(在这种情况下不使用溶剂 c))；更优选地其为异十二烷、十氢化萘和异十六烷。优选地溶剂 b)具有高于 110℃的沸点。

在溶剂 b)为芳族化合物或含有芳族化合物的溶剂混合物或者溶剂 b)具有低于溶剂 a)的沸点的情况中，本发明方法使用溶剂 c)。溶

剂 c)为具有高于溶剂 a)和溶剂 b)的沸点的脂族化合物或脂族化合物的混合物。合适的溶剂 c)具有 8-30 个碳原子, 溶剂 c)的实例为辛烷、癸烷、异十二烷、十氢化萘、异十六烷、异二十烷 ISOPAR®。优选地溶剂 c)具有高于 110°C 的沸点。

优选地本发明方法包括以下步骤:

a1) 使甲基铝氧烷在芳族溶剂(溶剂 a)中的溶液与一种或更多种式 $H_jAlU_{3,j}$ 或 $H_jAl_2U_{6,j}$ 的有机铝化合物在具有高于溶剂 a)的沸点的脂族溶剂(溶剂 b)中的溶液接触, 其中所述 U 取代基(相同或不同)为氢原子、卤素原子或含有 2-20 个碳原子, 任选地含有硅或锆原子的烷基, 条件是至少一个 U 不同于卤素, 至少一个 U 不同于氢, j 为 0-1 的非整数数;

b1) 使金属茂化合物溶解于在步骤 a1)中得到的溶液中; 和

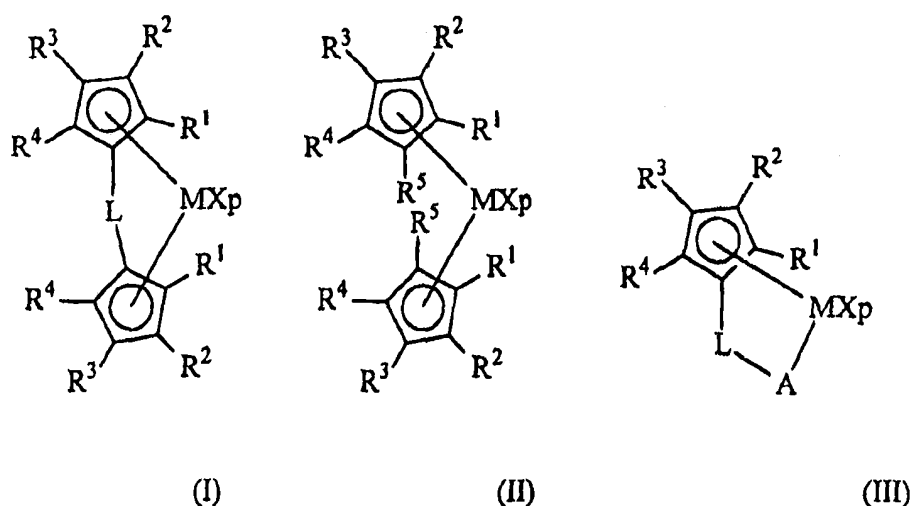
c1) 自所述溶液中实质上除去溶剂 a);

其中溶剂 a)在步骤 c1)中得到的溶液中的含量低于 2%重量, 优选等于或低于 1%重量; 金属茂化合物在步骤 c1)中得到的最终溶液中的摩尔浓度为 10^{-5} - 10^{-1} mol/l, 甲基铝氧烷与有机铝化合物的摩尔比为 10:1-1:10, 优选 5:1-1:5, 更优选 3:1-1:3。

对于本发明目的, 金属茂化合物为具有至少一个通过 π 键连接于属于元素周期表 4、5 族的中心金属原子的环戊二烯基部分的化合物, 优选地所述中心金属为锆、钛或钪。

金属茂化合物在催化剂体系中的摩尔浓度优选为 10^{-5} - 10^{-2} mol/l, 更优选 10^{-4} - 10^{-2} mol/l。

优选类型的金属茂化合物具有以下式(I)、(II)或(III)。



其中

M 为属于元素周期表 4、5 族或镧系或铜系的过渡金属，优选地 M 为锆、钛或钪；取代基 X(彼此相同或不同)为选自氢、卤素、 R^6 、 OR^6 、 $OCOR^6$ 、 SR^6 、 NR^6_2 和 PR^6_2 的单阴离子 σ 配体，其中 R^6 为线形或支化、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基，任选含有一个或多个 Si 或 Ge 原子；取代基 X 优选为相同的并且优选为氢、卤素、 R^6 或 OR^6 ；其中 R^6 优选为 C_1 - C_7 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或 C_7 - C_{14} 芳基烷基，任选含有一个或多个 Si 或 Ge 原子；更优选地所述取代基 X 为 Cl 或 Me。

p 为等于金属 M 的氧化数减去 2 的整数，优选地 p 为 2；

L 为选自任选含有属于元素周期表 13-17 族的杂原子的 C_1 - C_{20} 亚烷基、 C_3 - C_{20} 亚环烷基、 C_6 - C_{20} 亚芳基、 C_7 - C_{20} 烷基亚芳基或 C_7 - C_{20} 芳基亚烷基和含有高至 5 个硅原子的亚硅烷基(silylidene)(例如 $SiMe_2$ 、 $SiPh_2$)的二价桥联基团，优选地 L 为二价基团 $(ZR^7_m)_n$ ；Z 为 C、Si、Ge、N 或 P， R^7 基团(彼此相同或不同)为氢或线形或支化、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基或者两个 R^7 可形成脂族或芳族 C_4 - C_7 环；

更优选地 L 选自 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiPhMe$ 、 $SiMe(SiMe_3)$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 或 $C(CH_3)_2$ ；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 (彼此相同或不同)为氢原子或线形或支化、

饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基，任选含有一个或多个属于元素周期表 13-17 族的杂原子；或者两个相邻的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 形成一个或多个任选含有属于周期表 13-17 族的杂原子的 3-7 元环；例如形成具有环戊二烯基部分的以下基团：茛基；单、二、三和四甲基茛基；2-甲基茛基、3-叔丁基-茛基、2-异丙基-4-苯基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、2-甲基-4,5 苯并茛基；3-三甲基甲硅烷基-茛基；4,5,6,7-四氢茛基；茛基；5,10-二氢茛并[1,2-b]吡啶-10-基；N-甲基-或 N-苯基-5,10-二氢茛并[1,2-b]吡啶-10-基；5,6-二氢茛并[2,1-b]吡啶-6-基；N-甲基-或 N-苯基-5,6-二氢茛并[2,1-b]吡啶-6-基；氮杂并环戊二烯-4-基；硫杂并环戊二烯-4-基；氮杂并环戊二烯-6-基；硫杂并环戊二烯-6-基；单、二和三甲基-氮杂并环戊二烯-4-基、2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-双噻吩。

A 为 NR^8 基团或者氧或硫原子，其中基团 R^8 为线形或支化、环状或非环状的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基，任选含有属于元素周期表 13 或 15-17 族的杂原子；优选地 A 为 NR^8 基团，其中 R^8 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、对-正丁基-苯基、苄基、环己基和环十二烷基；更优选地 R^8 为叔丁基。

属于式(I)、(II)或(III)化合物的非限定性实例为以下化合物(当可能时以它们的内消旋或外消旋异构体或它们的混合物存在):

- 二氯化二甲基硅烷二基双(茛基)合锆，
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆，
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茛基)合锆，
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基茛基)合锆，
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茛基)合锆，
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2,4-二甲基茛基)合锆，
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆，

二氯化二甲基硅烷二基双(2,4,7-三甲基茛基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2,4,6-三甲基茛基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2,5,6-三甲基茛基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基)-苯基-茛基)(2,7-甲基-4-(4'-叔丁基)-苯基-茛基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基)-苯基-茛基)(2-甲基-4-(4'-叔丁基)-苯基-茛基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丙基-4-苯基-茛基)(2-甲基-4-苯基-茛基)合锆,
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基)合锆,
二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茛基)合锆,
二氯化 1,2-亚乙基双(茛基)合锆,
二氯化 1,2-亚乙基双(4,7-二甲基茛基)合锆,
二氯化 1,2-亚乙基双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆,
二氯化 1,2-亚乙基双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基)合锆,
二氯化 1,2-亚乙基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基(3-叔丁基-环戊二烯基)(9-茛基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双-6-(3-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩);
二氯化二甲基硅烷二基双-6-(4-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;
二氯化二甲基硅烷二基双-6-(4-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;
二氯化二甲基硅烷二基双-6-(4-叔丁基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;
二氯化二甲基硅烷二基双-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;
二氯化二甲基硅烷二基双-6-(3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基双-6-(2,5-二氯-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-[2,5-二氯-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-[2,5-二氯-3-(2,4,6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-[2,5-二氯-3-均三甲苯环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-(2,4,5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-(2,5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-(2,5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-(2,5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

二氯化二甲基硅烷二基双-6-(2,5-双三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)二甲基钛

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(N-甲基-2-甲氧基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)二甲基钛

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-6-基)二甲基钛

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-6-基)二甲基钛

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(N-乙基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)二甲基钛

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(2,5-二甲基-7H-噻吩并[3',2':3,4]环戊[1,2-b]噻吩-7-基)二甲基钛

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(茚基)二甲基钛

二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)(2-甲基-茚基)二甲基钛

二氯化二甲基甲硅烷基{(2-甲基-1-茚基)-7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-双噻吩)}合锆

二氯化二甲基甲硅烷基{(2,4,7-三甲基-1-茚基)-7-(2,5-二甲基环戊[1,2-b:4,3-b']-双噻吩)}合锆

二氯化二甲基甲硅烷基{(2,4,6-三甲基-1-茚基)-7-(2,5-二甲基环戊[1,2-b:4,3-b']-双噻吩)}合锆

以及相应的二甲基、氯甲基、二氢和 η^4 丁二烯化合物。

属于式(I)或(II)的合适的金属茂络合物在 WO 98/22486、WO 99/58539、WO 99/24446、USP 5556928、WO 96/22995、EP-485822、EP-485820、USP 5324800、EP-A-0129368、USP 5145819、EP-A-0485823、WO 01/47939、WO 01/44318 和 PCT/EP02/13552 中得到描述。

步骤 d)和 c1)可按照本领域已知的方法实施。优选地步骤 d)或 c1)通过蒸馏含有在步骤 b)或 b1)中得到的催化剂体系的溶液实施,所述蒸馏可在大气压下或在减压下实施以使用较低的蒸馏温度。

本发明可得到的催化剂体系的总铝/金属摩尔比为 10:1-100000:1, 优选 10:1-50000:1; 更优选 10:1-10000:1; 甚至更优选 50:1-1000:1。

可按照本发明方法得到的催化剂体系显示高活性, 指的是甲基铝氧烷用量, 如果该催化剂在长时间后使用也保持所述活性, 使得能够得到具有比常规含甲苯催化剂体系更高分子量的聚合物。另外通过使用所述催化剂, 存在的芳族溶剂急剧减少。

本发明另一个目的是具有 5-30 个碳原子的脂族溶剂中的用作烯烃聚合催化剂体系的溶液, 所述催化剂体系包含甲基铝氧烷、式

H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物(其中 U 如以上描述)和金属茂化合物的反应产物。

本发明另一个目的是用于聚合一种或更多种包含 2-20 个碳原子的烯烃的方法, 所述方法包括在以上描述的催化剂体系存在下使一种或更多种所述烯烃接触的步骤。

包含 2-20 个碳原子的烯烃的实例为式 $CH_2=CHT$ 的 α -烯烃, 其中 T 为氢原子或 C_1-C_{18} 烷基, 例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4,6-二甲基-1-庚烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯; 环烯烃和多烯烃例如 1,5-己二烯、1,6-庚二烯、2-甲基-1,5-己二烯、丁二烯、异戊二烯、反式 1,4-己二烯、顺式 1,4-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、11-甲基-1,10-十二碳二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯。

本发明催化剂特别设计用于溶液聚合方法, 因此本发明另一个目的是用于聚合一种或更多种包含 2-20 个碳原子的烯烃的溶液聚合方法, 所述方法包括在以上描述的催化剂体系存在下使一种或更多种所述烯烃接触的步骤。

用于本发明方法的优选烯烃为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯及其混合物。

如以上报导的那样, 通过使用本发明催化剂体系可得到具有高分子量的聚合物。

因此本发明另一个目的是具有以下特征的 1-丁烯均聚物:

(i) 在 135°C 下于四氢化萘(THN)中测量的特性粘度高于 2.5; 优选高于 3

(ii) 分子量分布 M_w/M_n 为 2-4; 优选 2-3; 和

(iii) 熔点为 100°C - 115°C ; 优选 100°C - 110°C 。

报导以下实施例用于举例说明而不是用于限制目的。

实施例

通用方法和表征

化学品

所有化学品必须采用标准 Schlenk 技术处理。

甲基铝氧烷(MAO)作为 30%重量/体积甲苯溶液($d=0.83$ g/cc)得自 Albemarle 并且照原样使用。

在催化剂实施例 C-5 中,所使用的助催化剂为 MAO 10%重量/体积,如得自 Crompton AG (以 Al 计 1.7 M 甲苯溶液)那样使用。

纯的三异丁基铝(TIBA)照原样使用。

异十二烷经氧化铝纯化以达到含水量低于 10 ppm。

通过混合以上组分得到 101 g/L TIBA/异十二烷溶液。

按照标准方法,通过在 Perkin Elmer DSC-7 仪上的差示扫描量热法(D.S.C.)测量聚合物的熔点(T_m)。将得自聚合反应的已称重样品(5-7 mg)密封于铝盘中并以 10°C/分钟加热至 180°C。所述样品在 180°C 保持 5 分钟以使所有微晶完全熔化,然后以 10°C/分钟冷却至 20°C。在 20°C 下放置 2 分钟后,将所述样品第二次以 10°C/分钟加热至 180°C。在该第二次加热运行中,峰值温度作为熔化温度(T_m),峰面积作为熔化焓(ΔH_f)。

采用配备有四个混合凝胶柱 PLgel 20 μ m Mixed-A LS (Polymer Laboratories, Church Stretton, United Kingdom) 的 Waters 150C ALC/GPC 仪(Waters, Milford, Massachusetts, USA)测量分子量参数。所述柱的尺寸为 300 x 7.8 mm。所使用的溶剂为 TCB,流速保持为 1.0 mL/分钟。在 1,2,4-三氯苯(TCB)中的溶液浓度为 0.1 g/dL。加入 0.1 g/L 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)以防止降解,注入体积为 300 μ L。所有测量在 135°C 下实施。GPC 校准是复杂的,因为没有可用于 1-己烯聚合物或 1-丁烯聚合物的很好表征的窄分子量分布标准参照物。因此,采用分子量为 580-13200000 的 12 个聚苯乙烯标准试样得到通用校准曲线。假定对聚苯乙烯和聚 1-丁烯 Mark-Houwink 关系的 K 值分别为: $K_{PS}=1.21 \times 10^{-4}$ dL/g 和 $K_{PB}=1.78 \times 10^{-4}$ dL/g。Mark-Houwink

指数 α 对聚苯乙烯假定为 0.706 和对聚 1-丁烯假定为 0.725。即使用这种方法, 所得到的分子参数仅为每一个链流体力学体积的估计值, 它们使得能够进行相对比较。

按照以下方法制备外消旋二甲基·二甲基甲硅烷基{(2,4,7-三甲基-1-茛基)-7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-双噻吩)}合锆(A-1): 如在 WO 01/47939 中描述的那样制备配体[3-(2,4,7-三甲基茛基)][7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-双噻吩)]二甲基硅烷。在氮气下, 将 30.40 g 的该配体(72.26 mmol)和 170 ml 无水 THF 加入到配备有磁力搅拌棒的圆柱形玻璃反应器中。使因此得到的棕色溶液冷却并维持在 0℃ 下, 同时通过滴液漏斗滴加 58.4 ml 在己烷中的 n-BuLi 2.5 M (146 mmol)。在加入结束时, 在室温下搅拌深棕色溶液 1 小时, 然后冷却至 -50℃, 然后向其中加入 48.6 ml 在二乙氧基甲烷中的 MeLi 3.05 M (148.2 mmol)。在 Schlenk 中, 16.84 g 的 ZrCl₄ (72.26 mmol) 在 170 ml 甲苯中形成淤浆。将两种混合物保持在 -50℃, 向所述配体二价阴离子溶液中迅速加入所述 ZrCl₄ 淤浆。在加入结束时, 使反应混合物达到室温并搅拌另外 1 小时。得到黄绿色悬浮液。¹H NMR 分析显示完全转化为目标络合物。减压下除去所有挥发物, 使所得到的自由流动棕色粉末悬浮于 100 ml 的 Et₂O 中。搅拌几分钟后, 经 G4 烧结玻璃滤器(frit)过滤悬浮液。然后将所述烧结玻璃滤器上的固体用 Et₂O 洗涤两次(直到洗涤溶剂从棕色变为黄色), 然后真空干燥, 用热甲苯(60℃)在所述烧结玻璃滤器上最终提取, 直到过滤溶液从黄色变为无色(约 650 ml 甲苯); 减压下干燥所述提取物得到 28.6 g 黄色粉末, 其 ¹H-NMR 显示为目标络合物, 不含杂质。基于配体的产率为 73.3%。

¹H-NMR: (CD₂Cl₂, r.t.), ppm: -2.09 (s, 3H), -0.79 (s, 3H), 1.01(s, 3H), 1.04 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.43 (d, 3H, J = 1.37 Hz), 2.52 (s, 3H), 2.57 (d, 3 H, J = 1.37 Hz), 6.61(dq, 1 H, J = 7.04 Hz, J = 0.78 Hz), 6.81 (q, 1H, J = 1.37 Hz), 6.85 (dq, 1H, J = 7.04 Hz, J = 0.78 Hz), 6.87 (q, 1H, J = 1.37 Hz), 6.91 (s, 1H).

按照 WO 01/47939 制备外消旋二氯化二甲基甲硅烷基{(2,4,7-三甲基-1-茛基)-7-(2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-双噻吩)}合锆(A-2)。

催化剂体系的制备

实施例 1 催化剂体系 C-1 的制备

使 3.6 cc 的 TIBA/异十二烷与 2.15 cc 的 10% MAO/甲苯溶液混合(MAO/TIBA, 摩尔比 2:1)。然后, 使 15 mg 的 A-1 溶于该溶液中。所生成溶液的颜色为紫红色。在减压和 50℃ 下蒸馏直到自所述溶液中除去 2.12 cc 体积。最终溶液为澄明和暗紫色的, 不含微量固体。 $Al_{tot}/Zr=200$; MAO/TIBA 2:1 mol/mol。该溶液用于进行 1-己烯聚合, 参见表 1。

比较实施例 2 催化剂体系 C-2 的制备

通过使用 13 mg 的 A-1 和 2.8 cc 的 MAO/甲苯 10%, 如实施例 1 那样实施该实施例。在室温下混合, 不进行蒸馏方法。所生成的澄明紫红色溶液自其制备 10 分钟后照原样用于 1-己烯聚合。 $Al/Zr=200$ 。该溶液用于实施 1-己烯聚合, 参见表 1。

实施例 3 催化剂体系 C-3 的制备

使 9.7 cc 的 TIBA/异十二烷溶液与 1.9 cc 的 30% MAO/甲苯溶液混合(MAO/TIBA, 摩尔比 2:1)。然后, 20 mg 的 A-1 用该溶液溶解。金属茂可完全溶解, 暗紫色溶液不显示任何残余固体痕迹。通过蒸馏回收 2.0 cc 后得到最终溶液。MAO/TIBA 2:1 mol/mol; $Al_{tot}/Zr=400$ 。该溶液用于实施 1-己烯聚合, 参见表 1。

实施例 4 催化剂体系 C-4 的制备

采用配备有冷凝器的 10 L 带夹套搅拌槽反应器制备催化溶液。在氮气流下, 将 2300 g 在异十二烷中的 110 g/L TIBA 溶液和 790 mL 在甲苯中的 30%重量/重量 MAO 溶液(Albemarle, $d=0.83$ g/mL)加入容器中并使得在室温下于搅拌下反应 1 小时。之后加入 13.5 g 的 A-1 以形成催化剂溶液。然后用另外 1460 g 异十二烷稀释所得到的紫色溶液以达到所要求的最终浓度。使反应器温度升高至 55℃ 并采用真

空泵减压至 14 mbar-a 以通过蒸馏除去甲苯。在 3 小时内, 浓缩 660 cc 混合物 75/25 mol/mol 甲苯/异十二烷。催化溶液中残余的甲苯为 <1% 重量。得到 3900 g 的具有以下分析的催化溶液:

Al 3.4%重量, Zr 580 ppm, Al/Zr 摩尔比为 203, 催化体系(催化剂+助催化剂)浓度为 107 g/L。该溶液用于实施 1-丁烯聚合试验。

比较实施例 5 催化剂体系 C-5 的制备

通过用需要达到 Al/Zr 比例为 200 和 500 的适当量的 MAO/甲苯溶液使 A-2 溶解制备催化剂混合物。在用于实施 1-丁烯聚合试验之前, 在室温下搅拌所述溶液 10 分钟。聚合条件和所得到聚合物的特性数据报导于表 2 中。

聚合试验

1-己烯聚合, 通用方法

在 50°C 下, 向 20 g 液体 1-己烯中加入如以上报导的那样得到的一定量的含有 0.5 mg 金属茂的催化剂溶液。30 分钟后, 用乙醇停止聚合。然后加入丙酮以分离聚合物。最后, 在 50°C 下真空干燥所述聚合物几小时。在实施例 3-6 中, 几天后, 通过使用相同的催化剂溶液重复聚合试验以试验活性变化。1-己烯聚合试验结果报导于表 1 中。

在高压釜中的 1-丁烯聚合, 通用方法

使用配备有磁力驱动搅拌器和 Flow Record & Control 系统的 4-L 带夹套不锈钢高压釜。通过 DCS PC 控制进入所述高压釜的所有流量、压力和温度。在每一个试验之前, 用热氮(1.5 barg N₂, 70°C, 1 小时)清洁所述高压釜。然后在室温下加入 1350 g 的 1-丁烯和 6 mmol 的 Al(*i*-Bu)₃(作为 1 M 己烷溶液)。然后, 使高压釜恒温于聚合温度下, 将含有催化剂/助催化剂混合物的溶液通过不锈钢小瓶经氮气压注入到高压釜中。在实施例 13 中, 注入催化剂溶液之前将 300 ml 氢注入

到高压釜中。在恒温下实施聚合反应 1 小时。然后中断搅拌，用氮使进入高压釜的压力升至 20 bar-g。自底部排出 1-丁烯/聚-1-丁烯混合物到含有 70°C 水的加热钢槽中。切断所述槽加热，加入 0.5 bar-g 氮气流。在室温下冷却后，打开钢槽，收集湿聚合物。在 70°C 下，于减压下在烘箱中干燥湿聚合物。在 135°C 下用 THN 测量聚丁烯的特性粘度(I.V.)。

在实施例 9 中得到的聚合物特征为具有 3.05 的 I.V.; 分子量分布(Mw/Mn)为 2.8, 熔点(Tm₂)为 103°C。

表 1.1-己烯聚合结果

实施例	催化剂	老化, 天	产量, g	活性 Kg/g _{mer} h	活性 Kg/g _{tsolid} h	活性 Kg/g _{MAO} h	Mw, GPC	Mn, GPC
1	C-1	0	11.4	45.6	2.1	1.2	355049	128232
2*	C-2	0	10.4	41.5	1.9	1.1	236433	76258
3	C-3	1	13.46	53.8	2.45	1.4	n.a.	n.a.
4		4	12.63	50.5	2.30	1.3	n.a.	n.a.
5		11	11.4	45.6	2.07	1.2	n.a.	n.a.
6		14	12.7	50.8	2.31	1.3	n.a.	n.a.

n.a. 未得到

* 比较

通过对实施例 1 和比较实施例 2 的催化剂体系性能进行比较，结果是通过使用按照本发明制备的催化溶液可得到较高分子量的聚合物。另外，实施例 3 显示催化活性在老化后实质上保持不变。

表 2.1-丁烯聚合数据

实施例	催化剂	mg ⁺	Al(MAO)/Zr	T _{pol}	产量(g)	活性 kg/(gMAO*h)	I.V. (dL/g, THN)
7*	C-5	2	500	60	130	1.3	2.37
8*	C-5	2	500	80	100	1.0	1.33
9	C-4	2.7	135	60	119	3.3	3.04
10	C-4	2.7	135	70	140	3.9	2.45
11	C-4	2.7	135	80	137	3.8	1.64
12#	C-4	1.35	135	70	159	8.8	1.19

⁺所使用金属茂化合物的 mg。 *比较 #加入 300 ml 的 H₂。

通过比较其中所述催化剂体系溶解于甲苯中的比较实施例与本

发明实施例的聚合结果，显而易见的是如在 1-己烯聚合中发现的那样，聚合物分子量的增加表示本发明催化剂制剂的优点。另外本发明催化剂体系的活性高于现有技术(比较实施例 7-9)。