

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/00
C08F 4/645



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98810018.5

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日 [11] 授权公告号 CN 1128821C

[22] 申请日 1998. 11. 3 [21] 申请号 98810018. 5
[30] 优先权
[32] 1997. 12. 11 [33] US [31] 08/989, 295
[86] 国际申请 PCT/US98/23519 1998. 11. 3
[87] 国际公布 WO99/29739 英 1999. 6. 17
[85] 进入国家阶段日期 2000. 4. 10
[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯
[72] 发明人 P · T · 玛苏纳噶 R · S · 施菲诺
审查员 曹赞华

[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 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称 适用作烯烃聚合催化剂的还原氧化
态过渡金属化合物

[57] 摘要

本发明涉及还原氧化态第 4 - 6 族金属化合物，
优选这些族中第一行金属，适用于活化作为聚合催
化剂，特征在于包含取代的三(吡啶基)硼氢根辅助
性配体和多个除环戊二烯配体之外的单齿或多齿单
负性配体。 本发明包括一种聚合方法，特征在于
包括使一或多种可配位或插入聚合的单体在适合的
聚合条件下与这些催化剂组合物接触。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 适合活化或插入聚合催化剂配合物的过渡金属化合物，包含有取代的三(吡唑基)硼酸根辅助性配体和多个除环戊二烯基配体之外的单齿或多齿单负性配体及至少一个中性供电子基团的还原氧化态第 4-6 族金属化合物。

2. 权利要求 1 的金属化合物，其中所述第 4-6 族金属化合物的金属选自 Ti、V 或 Cr。

3. 权利要求 1 的金属化合物，其中所述金属是钒。

4. 权利要求 1 的金属化合物，其中所述金属化合物由以下结构式表示：



其中 Tp 为取代的三(吡唑基)硼酸根配体；M 为第 4-6 族过渡金属；X 独立地为卤素、醇根、酚根、氨基、膦基、氢负离子、烃基、取代的烃基、卤碳基、取代的卤碳基、烃基-或卤碳基-取代的有机准金属，或者两个基团相连并与所述主配体或过渡金属键合形成环结构，或者一或多个基团可含有中性供体基团；L 为稳定所述配合物的中性供体基团；n 为通过平衡金属上的电荷使金属仍处于还原氧化态而所述前体配合物的总电荷为中性所确定的数；p 按稳定该化合物的需要为 1-3 的数。

5. 权利要求 4 的金属化合物，其中 M 选自 Ti、V 或 Cr。

6. 权利要求 5 的金属化合物，其中所述金属为钒。

7. 权利要求 4 的金属化合物，其中所述金属化合物与烷基铝氧烷或烷基铝助催化剂活化剂反应。

8. 权利要求 4 的金属化合物，其中所述金属化合物与电离的非配位阴离子前体化合物反应。

9. 一种聚合方法，特征在于包括使一或多种可配位聚合的单体在适合的配位聚合条件下与权利要求 1-8 之任一金属化合物接触。

10. 一种聚合方法，特征在于包括使一或多种可配位聚合的单体在适合的配位聚合条件下与权利要求 8 的金属化合物接触。

适用作烯烃聚合催化剂的还原氧化态过渡金属化合物

技术领域

本发明涉及包含第 4-6 族过渡金属的有机金属化合物，其中所述金属处于还原氧化态，用助催化剂化合物活化时是适合的烯烃聚合催化剂。

背景技术

烯属不饱和单体的配位聚合是公知的，已使来自烯烃物质的热塑性组合物有很大增殖，例如聚乙烯、聚丙烯、和乙烯-丙烯橡胶。先驱者利用早期的过渡金属化合物，特别是第 4 族金属的化合物，使用诸如烷基铝等活化剂。后来开发扩展至含庞大辅助性配体（例如 η^5 -环戊二烯基）的过渡金属化合物（“金属茂”），使用诸如烷基铝氧烷活化剂。EP-A-0 129 368 及其对应的 US5 324 800 中描述了取代的单-和双-金属茂化合物对聚合物分子量的影响。US5 057 475 中描述了含杂原子的单环戊二烯基金属茂化合物，US5 017 714 中描述了硅桥连的双环戊二烯基金属茂催化剂。近来的发展显示出由相容非配位阴离子稳定的活化金属茂阳离子组成的离子催化剂的有效性，参见例如 US5 278 119 和 5 384 299 及 W092/00333，这些文献均引入本文供参考。

US5 520 124 和 5 504 049 中描述了第 5-10 族过渡金属聚合催化剂体系，其中活性过渡金属中心处于高氧化态，由低配位数的多阴离子辅助性配体体系稳定。适合的低配位数多阴离子辅助性配体包括庞大的酰亚胺和 carbollides。据说其适合单独使用或与传统单阴离子辅助性配体如环戊二烯基衍生物组合使用。实施例 1 说明二氯·三（吡唑基）硼合氧化钒（ d^0 钒化合物）及用其进行乙烯聚合。W096/13529 中描述了适用作聚合催化剂的还原第 4-6 族过渡金属配合物。这些配合物包含一个多齿单阴离子配体和两个单阴离子配体，可选地有其它配体。实施例均说明有环戊二烯基配体的钛配合物的用途。

三（吡唑基）硼氢根（hydrotris(pyrazolyl)borate）是用于有

机金属化合物的已知配体,已描述了其用于 d^0 化合物适用作催化剂。参见例如 W097/23492 描述了在第 8-10 族金属上的双齿三(吡唑基)硼酸根配体用于低分子量聚合物, W097/17379 描述了含特殊取代的吡唑基的配体体系用于过渡金属, 实施例主要说明第 4 族金属的 d^0 化合物。US5 321 794 描述了环烯烃的开环易位聚合, 使用有 +4 或 +5 氧化态的钼和钨的三(吡唑基)硼氢根衍生物催化剂。很少有例外, 用三(吡唑基)硼酸根(“Tp”)配合物作催化剂涉及 d^0 金属中心。列举非 d^0 金属配合物的唯一现有技术 W097/17379 在对比例 12 中表明其活性极低而基本上无效。

希望有其它催化剂补充上述技术, 特别是适用作为烯烃插入聚合催化剂的那些。

发明内容

本发明涉及还原氧化态第 4-6 族金属化合物, (有 d^1 - d^3 电子构型的那些) 优选那些族中第一行金属, 适用于活化作为聚合催化剂, 特征在于包含取代的三(吡唑基)硼酸根辅助性配体和多个单齿或多齿单负性配体, 除环戊二烯基配体之外。本发明包括一种聚合方法, 特征在于包括使一或多种可通过配位或插入聚合作用聚合的单体在适合的聚合条件下与这些催化剂组合物接触。

附图说明

图 1-3 为用本发明催化剂 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 制备的聚乙烯均聚物产品的 GPC (凝胶渗透色谱) 图。图 1 为实施例 9 中在 30℃ 的聚合温度下制备的产品的 GPC 图。图 2 为实施例 10 中在 60℃ 的聚合温度下制备的产品的 GPC 图。图 3 为实施例 11 中在 115℃ 的聚合温度下制备的产品的 GPC 图。

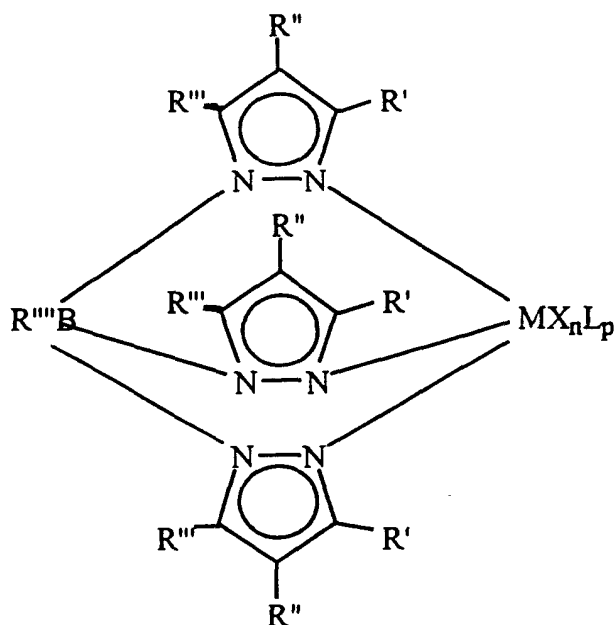
具体实施方式

如上所述本发明金属化合物一般可由以下化学式表示:



其中 Tp 为取代的三(吡唑基)硼酸根配体; M 为第 4-6 族过渡金

属；X独立地为卤素、醇根、酚根、氨基、膦基、氢负离子、烃基、取代的烃基、卤碳基、取代的卤碳基、烃基-或卤碳基-取代的有机准金属，或者两个基团相连并与所述主配体或过渡金属键合形成环结构，或者一或多个基团可含有中性供体基团；L为稳定所述配合物的中性供体基团；n为通过平衡金属上的电荷使金属仍处于还原氧化态而所述前体配合物的总电荷为中性所确定的数；p按稳定该化合物的需要为1-3的数。Tp配体上的取代基可以是上面X所定义的组中任何成员，优选为C₁-C₁₀烃基部分，最优选C₁-C₆。以下通式代表这些化合物：



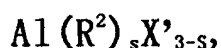
其中所标注的取代基均如前面所定义。R'、R''、R'''和R''''独立地如前面X所定义，只要R'、R''、R'''之一不是氢负离子。

所述L中性供体基的源化合物包括能给所述金属中心提供电子对的任何中性路易斯碱化合物。非限制性例子包括二乙醚、三甲胺、四氢呋喃、二甲基苯胺、苯胺、三甲基膦、正丁胺等。

说明性的适用于本发明的催化剂前体是[HB(3,5-Me₂C₃N₂H)₃]MCl₂(C₄H₈O)，其中M=Ti、V、Cr。本发明催化剂化合物可用后面实施例中说明的有机金属标准合成路线以高产率制备。

本发明金属化合物可通过适用于配位聚合的齐格勒-纳塔型或金属茂过渡金属化合物的已知方法活化用于插入聚合催化。通过包含至少一个反应性金属-配体 σ -键配体和至少一个与所述 σ -键配体相邻（顺式）的单一空轨道实现此活化用于配位聚合。配位聚合领域的传统活化剂是适用的，典型地包括路易斯酸如齐格勒有机金属助催化剂和铝氧烷化合物，和电离的阴离子前体化合物，其移去一个配体从而使金属中心电离成阳离子配合物并提供弱或非配位平衡阴离子。

所述齐格勒助催化剂典型地是元素周期表第 1、2、12 或 13 族金属的有机金属化合物。优选的是选自烷基铝和卤化烷基铝的有机铝化合物。这些化合物可由下式表示：



其中 R^2 独立地为氢负离子或 C_1 - C_{10} 烷基，包括脂族、脂环族或芳族烷基， X' 为卤素， s 为 1 至 3 的整数；和

$\text{Al}_2\text{R}^2_3\text{X}'_3$ ，为倍半卤化烷基铝。

例子包括三乙基铝、三异丁基铝、氯化二乙基铝、 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{i-Bu})_3\text{Cl}_3$ 。

烷基铝氧烷和改性的烷基铝氧烷适用作催化剂活化剂，特别用于包含卤离子配体的本发明金属化合物。适用作催化剂活化剂的铝氧烷组分典型地是由通式 $(\text{R}''-\text{Al}-\text{O})_n$ （为环状化合物）或 $\text{R}''(\text{R}''-\text{Al}-\text{O})_n\text{AlR}''_2$ （为线型化合物）表示的低聚铝化合物。该铝氧烷的通式中， R'' 独立地为 C_1 - C_{10} 烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基，和 n 为 1 至约 50 的整数。最优选 R'' 为甲基和 n 为至少 4。铝氧烷可通过本领域中已知的各种方法制备。例如，用溶解于惰性有机溶剂中的水处理烷基铝，或者可使烷基铝与悬浮于惰性有机溶剂中的水合盐如水合硫酸铜接触，产生铝氧烷。一般地，烷基铝与有限量的水反应产生线型和环状铝氧烷的混合物。优选甲基铝氧烷和改性甲基铝氧烷。关于进一步的描述参见 US4 665 208、4 952 540、5 041 584、5 091 352、5 206 199、5 204 419、4 874 734、4 924 018、4 908 463、4 968 827、5 329 032、5 248 801、5 235 081、5 157 137、5 103 031 和 EP0

561 476A1、EP0 279 586B1、EP0 516 476A、EP0 594 218A1 和 W094/10180, 这些文献均引入本文供参考。

活化剂是铝氧烷时, 优选过渡金属化合物与活化剂之摩尔比为 1: 2000 至 10: 1, 更优选约 1: 500 至 10: 1, 甚至更优选约 1: 250 至 1: 1, 最优选约 1: 100 至 1: 1。

术语“非配位阴离子”意指不与所述金属阳离子配位或仅与之弱配位从而仍保留足以被中性路易斯碱如烯属或炔属不饱和单体置换的不稳定性的阴离子。

US5 064 802、5 132 380、5 198 401、5 278 119、5 321 106、5 347 024、5 408 017、5 599 671 和 W092/00333 和 W093/14132 中描述了适用于配位聚合的离子催化剂, 包括过渡金属阳离子配合物和非配位阴离子。这些文献中教导了优选的制备方法, 其中非配位阴离子前体使金属茂质子化从而通过质子化作用从过渡金属上移去烷基/氢负离子使之成为阳离子并由所述非配位阴离子电荷平衡。由于这些金属茂的移去和插入配体也可以是本发明金属化合物的配体, 所以可用类似方法制备活性聚合催化剂组分。

利用不含活性质子但能产生活性金属阳离子配合物和非配位阴离子的电离离子化合物也是适用的。参见 EP-A-0 426 637、EP-A-0 573 403 和 US5 387 568 所教导的离子化合物。非布朗斯台德酸的电离离子化合物的反应性阳离子包括二茂铁鎓、银、苾鎓、三苯基碳鎓和三乙基硅鎓, 或碱金属或碱土金属阳离子如钠、镁或锂阳离子。适用于本发明的另一类非配位阴离子前体是包含碱金属或碱土金属阳离子和如上所述非配位阴离子的水合盐。水合盐可通过金属阳离子-非配位阴离子盐与水反应制备, 例如通过商购或易合成的 $\text{LiB}(\text{pfp})_4$ 水解产生 $[\text{Li} \cdot x\text{H}_2\text{O}][\text{B}(\text{pfp})_4]$, 其中 (pfp) 为五氟苯基或全氟苯基。

能形成耐水(或其它布朗斯台德酸或路易斯酸)降解的配位配合物的任何金属或准金属均可使用或包含在所述非配位阴离子中。适合的金属包括但不限于铝、金、铂等。适合的准金属包括但不限于硼、磷、硅等。上段的文献中关于非配位阴离子和前体的描述引入本文供参

考。

另一种制备本发明活性聚合催化剂的方法使用电离阴离子前体,开始时为中性路易斯酸但与本发明化合物发生电离反应时形成金属阳离子配合物和非配位阴离子,例如三(五氟苯基)硼移去烷基、氢负离子或甲硅烷基配体产生本发明金属阳离子配合物和稳定非配位阴离子,参见 EP-A-0 427 697 和 EP-A-0 520 732 关于利用类似第 4 族金属茂化合物的说明。还参见 EP-A-0 495 375 的方法和化合物。这些文献中非配位阴离子及其前体的描述引入本文供参考。

离子非配位阴离子前体的阳离子部分为布朗斯台德酸如质子或质子化路易斯碱(水除外)、或可还原路易斯酸如二茂铁鎓或银阳离子、或碱金属或碱土金属阳离子如钠、镁或锂阳离子时,所述过渡金属与活化剂之摩尔比可以是任何比率,但优选为约 10: 1 至 1: 10,更优选约 5: 1 至 1: 5,甚至更优选约 2: 1 至 1: 2,最优选约 1.2: 1 至 1: 1.2,最优选为约 1: 1。

本发明催化剂配合物适用于传统上已知可在配位聚合条件下用金属茂聚合的不饱和单体的聚合。此条件是公知的,包括溶液聚合、淤浆聚合、气相聚合和高压聚合。本发明催化剂可被负载而特别适用于在单一反应器、串联或并联反应器中进行的采用固定床、移动床、流化床、或淤浆法的已知操作方式。

使用本发明催化剂时,特别是固着在载体上时,总催化剂体系一般还包含一或多种清除化合物。本申请及权利要求书中所用术语“清除化合物”意指包括有效地用于从反应环境中除去极性杂质的那些化合物。不注意地可能随任何聚合反应组分特别是溶剂、单体和催化剂进料一起带入杂质,而不利地影响催化剂活性和稳定性。可能导致催化活性下降甚至消除,特别是电离阴离子前体活化催化剂体系时。极性杂质或催化剂毒物包括水、氧、金属杂质等。优选在其加入反应容器之前采取步骤,例如在各组分的合成或制备之后或期间通过化学处理或分离技术,但少量的清除化合物仍用于聚合过程中。

典型地所述清除化合物为有机金属化合物如 US5 153 157、5 241

025 和 WO-A-91/09882、WO-A-94/03506、WO-A-93/14132 和 WO95/07941 中的第 13 族有机金属化合物。例子包括三乙基铝、三乙基硼烷、三异丁基铝、甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷、和正辛基铝。优选有庞大或 C_6-C_{20} 线型烃基取代基与金属或准金属中心共价键合的清除化合物以使与活性催化剂的不利相互作用最小。例子包括三乙基铝，但更优选庞大的化合物如三异丁基铝、三异戊二烯基铝、和长链线型烷基取代的铝化合物如三正己基铝、三正辛基铝或三正十二烷基铝。用铝氧烷作为活化剂时，超过活化本发明催化剂所需量的任何过量的铝氧烷将起清除剂化合物的作用，可能不需附加的清除化合物。铝氧烷也可以清除量与其它活化手段一起使用，例如甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。在聚合反应期间使与本发明第 4-6 族催化剂一起使用的清除剂量最小至增强活性的有效量，如果进料可能基本上无杂质则可不使用。

本发明催化剂可被负载以用于气相、本体、淤浆聚合法或其它方法。本领域已知许多负载方法用于烯烃的共聚，特别是由铝氧烷活化的催化剂，广义上均适用于本发明方法。参见例如 US5 057 475 和 5 227 440。负载型离子催化剂的一例出现在 WO94/03056 中。特别有效的方法是 US5 643 847 和 WO96/04319 中所述的。如 US5 001 205 和 5 229 478 中对乙-丙橡胶所述，可使用铝氧烷助催化剂活化的负载型本发明第 4-6 族金属化合物的本体或淤浆法。使用本申请的催化剂体系时这些方法也是适用的。根据本领域的知识可使用无机氧化物和聚合物载体。参见 US5 422 325、5 427 991、5 498 582、5 466 649，共同待审美国专利申请 08/265 532 和 08/265 533（6/24/95 申请），和 WO93/11172、WO94/07928。上述文献均引入本文供参考。

在本发明方法的优选实施方案中，催化剂体系用于液相（溶液、淤浆、悬浮、本体相或其组合）、高压液相或超临界流体相、或气相。可在单一、并联或串联反应器中使用这些方法。液相法包括在适合的稀释剂或溶剂中使烯烃单体与上述催化剂体系接触，使所述单体反应足够长时间以产生本发明均聚物或共聚物。烃类溶剂是适用的，脂族

和芳族均可，优选己烷和甲苯。卤化碳溶剂例如二氯甲烷也是适用的。典型地使催化剂与液态单体的浆液接触（催化剂体系为负载型）进行本体和淤浆法。气相法典型地使用负载型催化剂，以适用于通过配位聚合制备乙烯均聚物或共聚物的任何方式进行。说明性实例可见 US4 543 399、4 588 790、5 028 670、5 382 638、5 352 749、5 436 304、5 453 471 和 5 463 999 及 W095/07492。均引入本文供参考。

一般来说，聚合反应温度可从约-50℃至约 250℃改变。优选反应温度条件为-20 至 220℃，更优选低于 200℃。压力可从约 1mmHg 至 2500bar 改变，优选 0.1 至 1600bar，最优选 1.0 至 500bar。想要较低分子量的共聚物例如 $M_n < 10\,000$ 时，适合在高于约 0℃的温度和 500bar 下的压力下进行反应。此外可利用 US5 278 119 的多硼活化剂以利于制备本发明低分子量共聚物。

有利地，在所述金属中心周围的配位环境中配体的性质允许在单一聚合反应器中用本发明单一金属化合物制备混合的聚合物共混物。定制聚合物树脂性质的一种方法是使一组不同聚合（有独特的性能组合）共混成均相产品，该产品具有不同于各组分的新的性能组合。这些产品可与吹塑法结合用于诸如薄膜、瓶和管树脂等应用。高 Mw 组分增加共混物的强度而低 Mw 组分增加加工性。

控制共混物中组分的相对比例的能力可使性能如撕裂强度最佳。这些共混聚合物的形成可通过机械共混在场外实现或利用混合催化剂体系就地实现。一般认为就地共混提供更均匀的产品，可一步产生共混物。用于就地共混的混合催化剂体系的应用涉及在同一反应器中混合多于一种催化剂以同时产生多种不同聚合物产品。此法需要附加的催化剂合成，各催化剂组分在活性、在特殊条件下产生的聚合产物、和其对聚合条件改变的反应方面必须匹配。

使用催化剂混合物的另一方法是使用可在反应器中产生多于一种活化形式的单一催化剂前体。这样可在不需多种催化剂合成的情况下就地产生共混物。本发明催化剂包含可能表现出易变性的组分。不同温度的 NMR 研究可证实金属配合物中配体组分的易变性，中性供体配

体（如本发明催化剂中存在的）一般表现出最大的易变性。此外，含有三（吡唑基）硼酸根配体的化合物是公知的，其中所述配体可采用数种配合方式之任一，最常见的是二齿和三齿配位。Carrano, et al. (Inorg. Chem., 1989, 28, 4329)中也表明该配体可在单一分子上在不同配位方式间转化。因此，本发明催化剂的中性供体配体或多齿配体体系的组分可能在反应条件下表现出易变性。

在此行为下，典型的本发明催化剂前体形成掺有易变组分的活性催化剂物质，在聚合期间可能离解或被移去而形成其它活性催化剂物质。最终聚合物共混物则由反应器中各催化剂物质的相对数量确定。所述易变组分的离解或移去的程度或速率可通过热、光化学、或电化学法控制，或通过添加与所述易变组分相同或不同性的外加供体物质或可从金属中心移去所述易变组分的外部受体物质控制。后面的实施例 9-11 说明在不同聚合温度下用单一种本发明金属化合物获得的宽多分散性的聚乙烯共混物。

在低压（典型地 $<50\text{bar}$ ）下，在 $20\text{--}25^\circ\text{C}$ 的典型温度下，在已用溶剂如己烷或甲苯制成浆液的本发明催化剂存在下，将乙烯和可选的一或多种其它单体加入反应容器中，产生线型聚乙烯，包括高和超高分子量聚乙烯、包括均聚物和与其它 α -烯烃单体、 α -烯属和/或非共轭二烯烃如 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 烯烃、二烯烃或环烯烃的共聚物。典型地通过冷却除去聚合热。气相聚合可在 $2000\text{--}3000\text{kPa}$ 和 $60\text{--}160^\circ\text{C}$ 下操作的连续流化床气相反应器中进行，用氢气作为反应改性剂（ $100\text{--}200\text{ppm}$ ），使用 $\text{C}_4\text{--C}_8$ 共聚单体原料流（ $0.5\text{--}1.2\text{mol}\%$ ）和 C_2 原料流（ $25\text{--}35\text{mol}\%$ ）。参见 US4 543 399、4 588 790、5 028 670、5 405 922 和 5 462 999，这些文献均引入本文供参考。

利用本发明催化剂在传统溶液聚合法下或将乙烯气体加入浆液中利用所述 α -烯烃或环烯烃或与其它单体（可聚合或不可聚合）的混合物作为聚合稀释剂使本发明催化剂悬浮于其中，可制备高分子量和低结晶度的乙烯- α -烯烃（包括乙烯-环烯烃和乙烯- α -烯烃-二烯烃）弹性体。典型的乙烯压力在 10 和 1000psig （ $69\text{--}6895\text{kPa}$ ）之间，聚

合稀释剂温度典型地在-10和160℃之间。该方法可在搅拌罐式反应器或串联或并联操作的多个反应器中进行。参见US5 001 205公开的一般工艺条件。也参见共同待审美国专利申请08/426 363(4/21/95申请)和08/545 973(10/20/95申请)。所有文献中关于聚合方法、离子活化剂和适用的清除化合物的描述均引入供参考。

本发明负载型催化剂的预聚也可用于进一步控制按传统教导的典型淤浆或气相反应法中聚合物颗粒的形态。例如使C₂-C₆ α-烯烃预聚有限的时间可实现此,例如使乙烯与负载型催化剂在-15至30℃的温度和最高约250psig(1724kPa)的乙烯压力下接触75分钟得到在载体上的分子量为30 000-150 000的聚乙烯涂层。然后所述预聚的催化剂可用于上述聚合方法。此外还可使用聚合树脂作为载体涂层,典型地使固态载体悬浮于该材料如聚苯乙烯的溶解树脂中,然后分离和干燥。所有文献关于金属茂化合物、离子活化剂和适用的清除化合物的描述均引入本文供参考。

除上面具体描述的之外其它烯属不饱和单体也可用本发明催化剂聚合,例如苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、降冰片二烯、二环戊二烯、和其它烯属不饱和单体,包括其它环烯烃如环戊烯、降冰片烯和烷基取代的降冰片烯。此外,还可通过共聚掺入最多100个基体单元的α-烯烃大分子单体。

本发明催化剂组合物可如上所述单独地用于配位聚合,或者可与其它已知的烯烃聚合催化剂化合物混合制备聚合物共混物。通过选择单体、配位催化剂化合物的共混物,可在与使用单独催化剂组合物的聚合条件相似的聚合条件下制备聚合物共混物。从而可得到MWD增加以改善加工性且有用混合催化剂体系制备的聚合物所带来的其它传统益处的聚合物。

提供以下实施例说明以上论述。除非有相反指示,所有份数、比例和百分率均基于重量。所有实施例均在干燥、无氧环境和溶剂中进行。虽然这些实施例可能涉及本发明的某些实施方案,但不应认为它们在任何方面限制本发明。这些实施例中,使用一些缩写以便于描述。这

些包括元素的标准化学缩写和一些通常接受的缩写,如: Me=甲基、Pz=吡唑基、和 THF 或 thf=四氢呋喃。

除非另有说明,所有分子量均为重均分子量。除非另有说明,分子量(重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n))通过凝胶渗透色谱法测量,使用配有示差折光指数检测器并用聚苯乙烯标准校准的 Waters 150 凝胶渗透色谱。用三个串联的 Shodex GPC AT-80 M/S 柱,根据试样的溶解度在 THF (45℃) 或 1, 2, 4-三氯苯 (145℃) 中操作试样。

“聚合物及相关物质的液相色谱法 III”, J. Cazes Ed., Marcel Decker, 1981, p207 中论述了此技术,该文献引入本文供参考。不对柱扩散进行修正,但基于一般接受的标准如 National Bureau of Standards Polyethylene 1475 的数据证明由洗脱时间计算的 M_w/M_n 的精度为 0.1 单位。用来自 Waters Corporation 的 Expert Ease' 软件进行数据分析。

实施例

实施例 1

[HB(3,5-Me₂Pz)₃]TiCl₂(thf)的合成

将固态 K[HB(3,5-Me₂Pz)₃] (1.82g, 5.41mmol) 缓慢加入 TiCl₃(thf)₃ (2.00g, 5.40mmol) 的 THF (30ml) 悬浮液中。加料期间,颜色从浅蓝变成深绿然后变成蓝-绿色。在室温下搅拌 3 天,从黑蓝色混合物中除去挥发分。固体残余物用 CH₂Cl₂ (30ml) 萃取和过滤。将溶液浓缩至 5ml,缓慢加入戊烷 (40ml) 使产物沉淀。将固体收集在玻璃料上,用戊烷 (2×20ml) 洗涤。在减压下除去残余溶剂,得到产品为蓝色粉末 (2.15g, 4.40mmol, 82%)。元素分析、IR 光谱和磁矩与标题化合物一致。

实施例 2

[HB(3,5-Me₂Pz)₃]VCl₂(thf)的合成

与所述 Ti 类似物相似由 K[HB(3,5-Me₂Pz)₃] (1.80g, 5.35mmol) 和 VCl₃(thf)₃ (2.00g, 5.35mmol) 合成该标题化合物,但反应混合物搅拌 18 小时。得到产品为黄-绿色粉末 (1.22g, 2.48mmol, 46%)。

元素分析、IR 光谱和磁矩与标题化合物一致。

实施例 3

[HB(3, 5-Me₂Pz)₃]CrCl₂(thf)的合成

与所述 Ti 类似物相似由 K[HB(3, 5-Me₂Pz)₃] (0.90g, 2.7mmol) 和 CrCl₃(thf)₃ (1.00g, 2.67mmol) 合成该标题化合物, 但反应混合物搅拌 1 天。得到产品为浅绿色粉末 (0.81g, 1.6mmol, 62%)。元素分析、IR 光谱、磁矩和 X-射线晶体数据与标题化合物一致。

一般聚合方法 (实施例 4-17)

在热氮气吹扫的 500ml Zipperclave 反应器 (Autoclave Engineers) 中, 在作为聚合溶剂/稀释剂的无水己烷 (250ml) 中进行聚合。所用助催化剂为甲基铝氧烷 (MAO) 的 10% (重) 甲苯溶液。通常在注入反应器之前用新鲜的甲苯稀释 2.5ml 该溶液。然后在设计的压力和温度下用乙烯饱和反应器中的己烷, 加入共聚单体 (如果有的话)。在干箱中使 5 至 50mg 催化剂前体与甲苯 (50ml) 混合制备催化剂溶液。将催化剂前体溶液泵入反应器中, 与先加入的助催化剂溶液化合, 直至聚合期间补充的乙烯流量变得恒定。由流过反应器夹套的蒸汽/冷却水混合物控制反应器温度。聚合进行 30 分钟。结束时, 排出乙烯, 使反应器冷却。将反应器内容物倒入 1L 烧杯中, 用异丙醇或丙酮处理。用氮气吹出聚合物溶剂混合物或过滤回收聚合物。最终产品在 60-90℃ 下真空干燥约 12 小时。通过 GPC 分析试样的分子量和多分散性, 通过 ¹H NMR 分析共聚中的支化。

实施例 4

用 [HB(3, 5-Me₂Pz)₃]TiCl₂(thf) 在 30℃ 下聚合乙烯

将总共 13.0mg [HB(3, 5-Me₂Pz)₃]TiCl₂(thf) 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 76psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 30℃ 下聚合 30 分钟, 进行聚合物产品的后续步骤得到 0.9g 聚乙烯, $M_w = 6.99 \times 10^5$, 多分散性为 4.1。

实施例 5

用 [HB(3, 5-Me₂Pz)₃]TiCl₂(thf) 在 60℃ 下聚合乙烯

将总共 12.7mg $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 125psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 60℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 1.4g 聚乙烯， $M_w = 3.34 \times 10^5$ ，多分散性为 9.2。

实施例 6

用 $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$ 在 115℃ 下聚合乙烯

将总共 24.0mg $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 275psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 115℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 2.2g 聚乙烯， $M_w = 3.07 \times 10^5$ ，多分散性为 20.8。

实施例 7

用 $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$ 在 140℃ 下聚合乙烯

将总共 27.0mg $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 375psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 140℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 3.5g 聚乙烯， $M_w = 3.90 \times 10^5$ ，多分散性为 21.3。

实施例 8

用 $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$ 在 60℃ 下聚合乙烯/1-己烯

将总共 30.0mg $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液、15ml 1-己烯和 61psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 60℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 0.6g 乙烯/己烯共聚物， $M_w = 7.6 \times 10^4$ ，多分散性为 7.6，8 个支链/1000C。

实施例 9

用 $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 在 30℃ 下聚合乙烯

将总共 11.3mg $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 75psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 30℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 4.2g 聚乙烯， $M_w = 6.89 \times 10^5$ ，多分散性为 21.2。

实施例 10

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 在 60℃ 下聚合乙烯

将总共 8.2mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 125psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 60℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 1.9g 聚乙烯， $M_w = 3.34 \times 10^5$ ，多分散性为 29.2。

实施例 11

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 在 115℃ 下聚合乙烯

将总共 21.8mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 275psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 115℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 1.4g 聚乙烯， $M_w = 9.3 \times 10^4$ ，多分散性为 22.7。

实施例 12

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 在 140℃ 下聚合乙烯

将总共 8.8mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 350psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 140℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 2.1g 聚乙烯， $M_w = 3.34 \times 10^5$ ，多分散性为 71.0。

实施例 13

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 在 60℃ 下聚合乙烯/1-己烯

将总共 8.6mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液、15ml 1-己烯和 60psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 60℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 1.2g 乙烯/己烯共聚物， $M_w = 1.32 \times 10^5$ ，多分散性为 15.2，6 个支链/1000C。

实施例 14

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 在 30℃ 下聚合乙烯

将总共 9.6mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 75psi 乙烯的 500ml 不锈钢

反应器中。使反应器保持在 30℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 0.4g 聚乙烯， $M_w = 3.68 \times 10^5$ ，多分散性为 60.8。

实施例 15

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 在 60℃ 下聚合乙烯

将总共 12.8mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 125psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 60℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 1.0g 聚乙烯， $M_w = 2.78 \times 10^5$ ，多分散性为 34.6。

实施例 16

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 在 115℃ 下聚合乙烯

将总共 28.2mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 274psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 115℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 1.1g 聚乙烯， $M_w = 2.4 \times 10^4$ ，多分散性为 14.1。

实施例 17

用 $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 在 140℃ 下聚合乙烯

将总共 29.7mg $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$ 的甲苯溶液泵入含有 250ml 己烷、2.5ml 10%MAO 的甲苯溶液和 350psi 乙烯的 500ml 不锈钢反应器中。使反应器保持在 140℃ 下聚合 30 分钟，进行聚合物产品的后续步骤得到 1.6g 聚乙烯， $M_w = 2.0 \times 10^4$ ，多分散性为 10.1。

表 1: 性能对比

化合物	温度 ($^{\circ}\text{C}$) *	g PE/g Cat · h	g PE/mmol Cat · h
对比催化剂			
A) $[\text{HBPz}_3]\text{CrCl}_2(\text{py})$	30	2.3	0.97
B) $[\text{HBPz}_3]\text{CrCl}_2(\text{py})$	60	0.14	0.06
C) $[\text{HB}(5\text{-Me-3-Ph-Pz})_3]\text{CrCl}_2$	30	27.5	16.6
D) $[\text{HB}(5\text{-Me-3-Ph-Pz})_3]\text{CrCl}_2$	60	1.5	0.91
本发明催化剂			
E) $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$	30	140	68
F) $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{TiCl}_2(\text{thf})$	60	227	111
G) $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$	30	739	363
H) $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{VCl}_2(\text{thf})$	60	464	228
I) $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$	30	79	39
J) $[\text{HB}(3, 5\text{-Me}_2\text{Pz})_3]\text{CrCl}_2(\text{thf})$	60	148	73

* 聚合温度, 所有实施例均按以上实施例中进行。

以上实施例表明在催化剂产率(A-D 对 I、J)方面均比 W097/17379 的实施例显著改善, 在某些实施例中在较高聚合温度下活性增加。

W097/17379 还说明该催化剂可用于控制聚合物 MWD, 特别是对于双模态产品, 并提供了三个实施例的 GPC 曲线。但通过改变吡唑环上的取代方式控制 MWD。未解释机理。W097/17379 的实施例在相同聚合条件下用三种不同结构进行试验。以上实施例使用相同结构在三种不同聚合温度条件下进行。因此, W097/17379 的现象是基于辅助性配体结构的改变, 而本发明是基于配体组分适应改变的反应器条件的能力。此外, 本发明催化剂不特定地控制聚合物 MWD, 而是控制固有宽 MWD 的共混产品中聚合物组分的相对量, 参见图 1-3。

使用还原金属中心对于本发明是很重要的, 因为在金属中心上存在附加电子(相对于 d^0 配合物)可增加配位区域内供体基团的易变性。而且, 由六-配位的似八面体几何形状对过渡金属(特别是最初缺乏电

子的过渡金属)非常有利,与催化作用相关的大部分三(吡啶基)硼酸根配合物趋于有 TpMX_3 形式,其中 X 配体可以是相同或不同的阴离子配体。由于该 Tp 配体一般占三个配合位而 X 配体占另三个配合位,所以在不存在其它中性供体配体的情况下它们形成似八面体配合物。然而,对于+3 氧化态的非- d^0 配合物,金属上的电荷可被一个 Tp 配体和两个 X 配体平衡。这样留下一个仍可利用的配合位,因而可加入中性供体配体 L。因此,通过使用非- d^0 金属,配合物可被隔离,该配合物有额外的、潜在易变性的供体配体,这在 d^0 类似物中是不能用的。

图 1

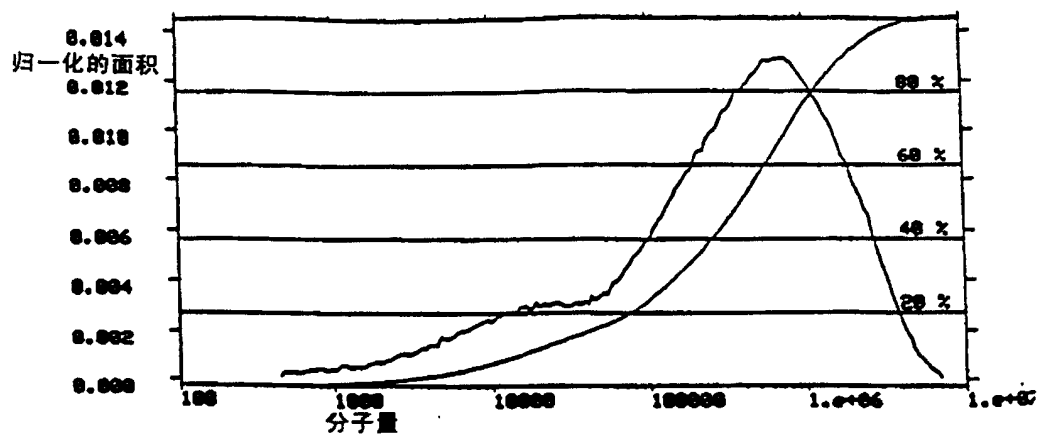


图 2

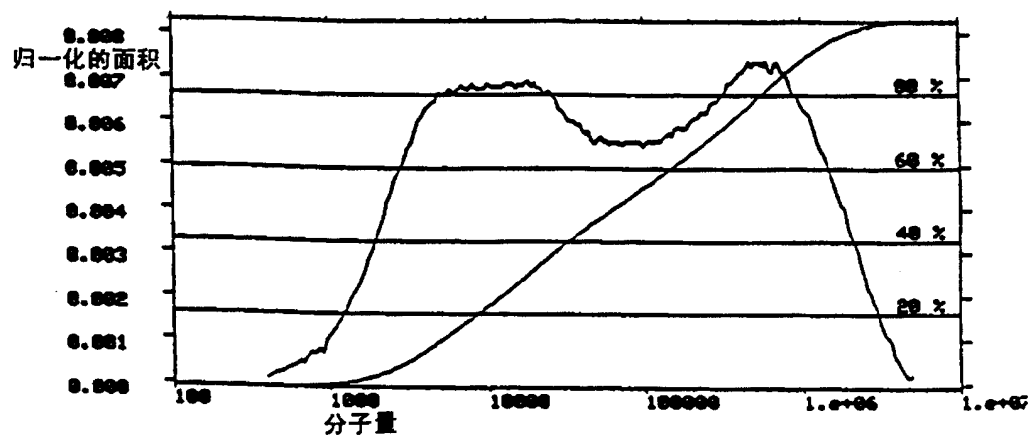


图 3

