



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 100 375** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 F 10/06, 4/82**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5011824/04, 26.05.1992
(30) Приоритет: 27.05.1991 DE P 4117260.4
(46) Дата публикации: 27.12.1997
(56) Ссылки: EP, патент, 128045, кл. C 08 F 10/00, 1984. DE, выложенная заявка, 3640924, кл. C 08 F 297/08, 1982. EP, патент, 310734, кл. C 08 F 4/60, 1989.

(71) Заявитель:
Хехст АГ (DE)
(72) Изобретатель: Андреас Винтер[DE],
Фолькер Долле[DE], Вальтер Шпалек[DE]
(73) Патентообладатель:
Хехст АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО (СО)ПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА

(57) Реферат:

Использование: промышленность пластмасс. Сущность изобретения: проводят полимеризацию пропилена или сополимеризацию его с другими ненасыщенными углеводородами при (-60) - 200°C и давлении 0,5 - 100 бар в присутствии двух цирконоценов и линейных или циклических алюмоксанов, или их смесей с соединением формулы AlR_3 , где R - H, C₁₋₆-алкил, C₁₋₆-фторалкил, C₆₋₁₈-арил, C₆₋₁₈-фторарил. В качестве цирконоценов используют, по крайней мере, два соединения

общей формулы $\overline{R^3(R^1R^2)ZrR^4R^5}$, где

R¹ и R² одинаковые или различные C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₁₀-алкокси, C₆-C₁₀-арил, C₆-C₁₀-арилокси, C₂-C₁₀-алкенил, галоген или -H, R³ и R⁴ различные одно- и многоядерные углеводородные остатки, образующие с центральным атомом циркония сэндвичевую структуру, R⁵ = -(R⁶)C(R⁷)-, где R⁶ и R⁷ одинаковые или различные галоген, водород, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₁₀-фторалкил, C₆-C₁₀-фторарил, C₆-C₁₀-арил, C₁-C₁₀-алкокси, C₂-C₁₀-алкенил.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 100 375** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 10/06, 4/82**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5011824/04, 26.05.1992

(30) Priority: 27.05.1991 DE P 4117260.4

(46) Date of publication: 27.12.1997

(71) Applicant:
Khekhst AG (DE)

(72) Inventor: Andreas Vinter[DE],
Fol'ker Dolle[DE], Val'ter Shpalek[DE]

(73) Proprietor:
Khekhst AG (DE)

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF SYNDIOTACTIC (CO)POLYMER OF PROPYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: production of plastics. SUBSTANCE: polymerization of propylene or its copolymerization with other unsaturated hydrocarbons is carried out at (-60)-200 C and at pressure 0.5-100 bar. The process takes place in the presence of two zirconocenes and linear or cyclic alumoxanes or their mixture with compound having formula \$\$\$ where R is H, \$\$\$-alkyl, \$\$\$-fluoroalkyl, \$\$\$-aryl, \$\$\$-fluoroaryl. At least two compounds having common formula

\$\$\$ where \$\$\$ and \$\$\$ are the same or different \$\$\$-alkyl, \$\$\$-alkoxy, \$\$\$-aryl, \$\$\$-aryloxy, \$\$\$-alkenyl, halogen or H; \$\$\$ and \$\$\$ are different single- or polycyclic hydrocarbon residues which form together with central zirconium atom sandwich-like structure, \$\$\$ where \$\$\$ and \$\$\$ are the same or different halogen, hydrogen, \$\$\$-alkyl, \$\$\$-fluoroalkyl, \$\$\$-fluoroalkyl, \$\$\$-aryl, \$\$\$-alkoxy, \$\$\$-alkenyl are used as mentioned above zirconocenes. EFFECT: improved efficiency.

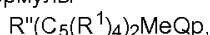
Известны металлоценовые катализаторы в сочетании с алюмооксанами в качестве сокатализаторов, при использовании которых можно синтезировать полиолефины с узким распределением молекулярной массы, M_w/M_n 2-3 (J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed. 23 (1985) 2117, EP A 302 424).

Такие узко распределенные по молекулярной массе полиолефины пригодны для прецизионного литья под давлением, литья под давлением как такового и при получении волокон. Для таких областей применения как глубокая вытяжка, экструдирование, пресс-формы для выдувания полых тел, а также для получения полиолефиновых пен и пленок требуется более широкое или бимодальное распределение масс.

Для полиэтилена реализуют такие продукты путем применения двух или нескольких металлоценовых катализаторов в процессе полимеризации (EP A 128045). Описанные системы являются ахиральными катализаторами и с их применением при полимеризации пропилена можно получать атактический полипропилен. Однако атактический полипропилен является неподходящим конструкционным материалом.

Получение стереоблок-сополимера пропилена с M_w/M_n 13-15 известно из заявки ФРГ N 3640924. Но описанные системы катализаторов являются непригодными для получения полиолефинов высокой синдиотактичности. Кроме того, молекулярные массы полимеров, которые могут быть получены при технически допустимых температурах полимеризации, слишком низки.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения полиолефинов с широким молекулярно-массовым распределением полимеризацией альфа-олефинов при давлении и нагревании в присутствии катализатора, состоящего из алюмоксана линейного или циклического типа и по крайней мере двух меллоценов общей формулы



где $C_5(R^1)_4$ замещенный цикlopentadiенил или инденил (EP 310734, кл. C 08 F 4/60, опубл. 1989).

Каталитические системы, включающие смесь гафноцена и цирконоцена, позволяют получать изотактический полипропилен с широким или бимодальным распределением с M_w/M_n от 3,7 до 10,3.

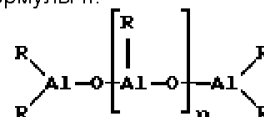
Недостатками способа являются слишком высокая стоимость гафниевых катализаторов в сочетании с их низкой полимеризационной активностью, дорогостоящая очистка полученного полимера от остатков катализатора, а также недостаточно высокая степень синдиотактичности полученных полимеров.

Задача предлагаемого способа создание системы катализаторов и способа, с помощью которых можно получать синдиотактические полиолефины с высоким индексом синдиотактичности, с широким или бимодальным распределением, пригодные для промышленного применения.

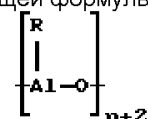
Поставленная задача решается предлагаемым способом получения

синдиотактического (co)полимера пропилена путем полимеризации или сополимеризации его с другими ненасыщенными углеводородами общей формулы R^aCHCHR^b , где R^a и R^b одинаковые или различные H или C_1 - C_{14} -алкил, или R^a и R^b со связанными с ними атомами образуют кольцо, при температуре от (-60) до 200°C и давлении от 0,5 до 100 бар в растворе, суспензии или газовой фазе в присутствии,

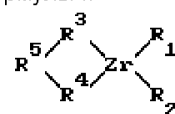
по крайней мере, двух цирконоценов и алюмоксана, выбранного из группы, включающей линейный алюмоксан общей формулы II:



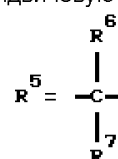
или его смесь с соединением общей формулы AlR_3 , циклический алюмоксан общей формулы III:



или его смесь с соединением общей формулы AlR_3 , или смесь вышеназванных алюмоксанов с соединением общей формулы AlR_3 , где R - водород, C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -фторалкил, C_6 - C_{18} -арил, C_6 - C_{18} -фторарил, n 0-50, при этом в качестве цирконоценов используют по крайней мере два соединения общей формулы I:



где R^1 и R^2 одинаковые или различные C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_{10} -алкокси, C_6 - C_{10} -арил, C_6 - C_{10} -арилокси, C_2 - C_{10} -алкенил, галоген или водород; R^3 и R^4 различные одно- или многоядерные углеводородные остатки, образующие с центральным атомом циркония сэндвичевую структуру,



где R^6 и R^7 одинаковые или различные галоген, водород, C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_{10} -фторалкил, C_6 - C_{10} -фторарил, C_6 - C_{10} -арил, C_1 - C_{10} -алкокси, C_2 - C_{10} -алкенил.

Используемые цирконоцены являются прохиральными, однако не жестко хиральными и обладают C_s -симметрией или легко разрушающейся C_s -симметрией.

Выражение " C_s -симметрия" означает в рамках предложенного изобретения то, что в части молекулы металлоцена формулы I (Zr , R^1 - R^4) перпендикулярно к плоскости (Zr , R^1 и R^2) находится зеркальная плоскость. Деление угла пополам R^1 - Zr - R^2 происходит в этой зеркальной плоскости.

В случае легко разрушаемой C_s -системы R¹ может не быть одинаковым с R^2 , или остатки R^3 и/или R^4 являются замещенными

(как например, метилциклопентадиенил).

Предпочтительны металлоцены, C_s -симметрия которых не нарушена.

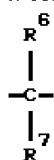
В формуле 1, кроме этого,

R^1 и R^2 одинаковы или различны, предпочтительно одинаковы и означают атом водорода, C_1-C_{10} , предпочтительно C_1-C_3 -алкильную группу, C_1-C_{10} , предпочтительно C_1-C_3 -алкоксильную группу, C_6-C_{10} , предпочтительно C_6-C_8 -арильную группу, C_6-C_{10} , предпочтительно C_6-C_8 -арилоксигруппу, C_2-C_{10} , предпочтительно C_2-C_4 -алкенильную группу, или атом галогена, предпочтительно хлор,

R^3 и R^4 различны и означают одно- или многоядерный углеводородный остаток, который может быть связан с центральным атомом циркония сендвичевой структурой.

R^3 и R^4 предпочтительно означают флюоренил и циклопентадиенил, причем основная структура может нести еще дополнительные заместители со значением R^6 .

R^5 является одно- или многочленным мостиком, который связывает остатки R^3 и R^4 и означает



причем R^6 и R^7 одинаковы или различны и означают атом водорода, атом галогена, предпочтительно хлор, C_1-C_{10} , предпочтительно C_1-C_3 -алкильную группу, в частности метильную группу, C_1-C_{10} -фторалкильную группу, предпочтительно CF_3 -группу, C_6-C_{10} -фторарильную группу, предпочтительно пентафторфенильную группу, C_6-C_{10} , предпочтительно C_6-C_8 -арильную группу, C_1-C_{10} , предпочтительно C_1-C_4 -алкоксильную группу, в частности метоксигруппу, C_2-C_{10} , предпочтительно C_2-C_4 -алкенильную группу.

R^6 и R^7 образуют соответственно вместе со связанными с ними атомами кольцо.

Вышеописанные металлоцены могут быть получены по известной общей схеме реакции (Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 и EP-A 320 762).

Выбор металлоценов для получения широко- или многомодно распределенных полиолефинов осуществляют путем тестовой полимеризации на металлоцен (см. примеры). Олефин полимеризуют, определяют молекулярный вес M_w и распределение молекулярной массы M_w/M_n с помощью газопроницающей хроматографии. В зависимости от желаемого распределения молекулярной массы подбирают металлоцены. Металлоцены подбирают по их активности с помощью компьютерной обработки комбинированных гелепроницаемых кривых и варьируют количественное отношение металлоценов в зависимости от желаемого распределения молекулярной массы полиолефина.

Число металлоценов 1, которое применяют в соответствии с изобретением,

составляет предпочтительно 2 или 3, в частности 2. Однако можно использовать также большее количество (например 4 или 5).

Предпочтительными используемыми металлоценами являются (арилалкилиден) (9-фторенил) (циклопентадиенил) циркондихлорид, (диарилметилден) (9-фторенил) (циклопентадиенил) циркондихлорид и (диалкилметилден) (9-фторенил) (циклопентадиенил) циркондихлорид.

Особенно предпочтительны при этом [метил(фенил)метилден] (9-фторенил) (циклопентадиенил) циркондихлорид, а также (дифенилметилден) (9-фторенил) (циклопентадиенил) циркондихлорид и (диметилметилден) (9-фторенил) (циклопентадиенил) циркондихлорид.

В качестве сокатализатора применяют алюминоксан формулы II и/или III, причем n равно целому числу 0-50, предпочтительно 10-35.

В формулах II и III предпочтительны одинаковые радикалы R, такие как метилизобутил, фенил или бензил, наиболее предпочтителен метил. Если радикалы R различны, то предпочтительны метил и водород или метил и изобутил, при этом водород или изобутил составляет 0,01-40% от количества радикалов R.

Вместо алюмоксана можно применять смесь, состоящую из алюмоксана и AlR. Алюмоксан получают известными способами, например, алюминийуглеводородное соединение и/или гидридоалюминийуглеводородное соединение подвергают взаимодействию с водой (газообразной, твердой, жидкой или связанной - например, в виде кристаллической воды) в инертном растворителе (например, толуоле). Для получения алюмоксана с различными алкильными группами подвергают взаимодействию состав двух различных триалкилалюминия ($AlR_3 + AlR'_3$) с водой (S. Pasynkiowicz, Polyhedron 9 (1990) 429 и EP A 302424).

Точная структура алюмоксанов II и III неизвестна.

Независимо от способа получения для всех алюмоксановых растворов является общим возрастающее содержание не прореагировавшего исходного алюминиевого соединения, которое существует в свободной форме или в виде аддукта.

Металлоцены перед использованием в реакции полимеризации можно разделить или предварительно активировать в виде смеси с алюмоксаном формулы II и/или III. В результате улучшается полимеризационная активность и морфология гранул.

Предварительное активирование металлоценов осуществляют в растворе. Предпочтительно при этом растворять металлоцены в инертном углеводороде. В качестве инертного углеводорода пригодны алифатические или ароматические углеводороды. Предпочтительны толуол или C_6-C_{10} -углеводороды.

Концентрация алюмоксана в растворе составляет от 1 мас. до концентраций насыщения, предпочтительно 5-30 мас. Металлоцены можно использовать в таких же

концентрациях, предпочтительно в количестве 10^{-4} моль на моль алюмоксана. Время предварительной активации составляет от 5 мин до 60 ч, предпочтительно 5-60 мин. Работают при температуре от -78 до 100°C , предпочтительно при $0-70^{\circ}\text{C}$.

Металлоцены можно подвергнуть форполимеризации или нанести на носитель. Для форполимеризации предпочтительно использовать олефин(ы).

Подходящими носителями являются, например, силикагели, оксид алюминия, твердый алюмоксан или другие неорганические материалы-носители. В качестве наиболее предпочтительного материала-носителя следует назвать мелкодисперсный порошкообразный полиолефин. Предпочтительно очищать олефин алкилалюминием, например AlMe_3 или AlEt_3 . Эту очистку можно осуществлять в полимеризационной системе; можно также олефин перед добавлением в полимеризационную систему смешивать с Al-соединением.

(Co)полимеризацию проводят известным способом в растворе, в суспензии или в газовой фазе непрерывно или периодически, одно- или многоступенчато при температуре от -60 до 200°C , предпочтительно при $20-80^{\circ}\text{C}$. Полимеризуют или сополимеризуют олефины общей формулы $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$. В этой формуле R^a и R^b одинаковы или различны и означают атом водорода или алкильный остаток с 1-14 атомами углерода. R^a и R^b могут также со связанными с ними C-атомами образовывать кольцо. Примерами таких олефинов являются этилен, пропилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, норборнен или норборнадиен, в частности сополимеризуют пропилен и этилен.

В качестве регулятора молекулярной массы можно добавлять водород.

Общее давление в полимеризационной системе составляет 0,5-100 бар, предпочтительно от 5 до 64 бар.

Металлоцены используют в концентрации, считая на переходный металл, от 10^{-3} до 10^{-8} , предпочтительно 10^{-4} до 10^{-7} моль переходного металла на дм^3 растворителя или на дм^3 объема реактора. Алюмоксан или смесь алюмоксана/ AlR применяют в концентрации от 10^{-5} до 10^{-1} моль, предпочтительно 10^{-4} - 10^{-2} моль на дм^3 растворителя или на дм^3 объема реактора. Возможны и большие концентрации.

При суспензионной полимеризации или полимеризации в растворе применяют инертный растворитель, подходящий для способа низкого давления по Циглеру. Используют алифатические или циклоалифатические углеводороды, например, бутан, пентан, гексан, гептан, декан, изооктан, циклогексан, метилциклогексан.

Кроме того, можно использовать бензиновые или гидрированные бензиновые фракции, а также толуол. Предпочтительно проводить полимеризацию в жидком мономере.

Если применяют инертный растворитель, мономеры дозируют в жидком или

газообразном виде.

Полимеризацию можно проводить в течение любого времени, так как система катализаторов разрушается очень незначительно в зависимости от времени полимеризации.

Способ в соответствии с изобретением отличается также тем, что описанные металлоцены в технически благоприятном температурном интервале от 20 до 80°C при высокой полимеризационной активности дают полимеры с широким, бимодальным или мультимодальным молекулярным распределением массы, высокой молярной массой, высокой синдиотактичностью и хорошей морфологией зерна.

Полимеры, полученные в соответствии с изобретением, пригодны для получения пленок, в частности прозрачных пленок, для глубокой вытяжки, полиолефиновых пен, экструзии, а также для получения прозрачных полых емкостей и для получения прозрачных полых емкостей и для пресс-форм для получения полых изделий.

Нижеприведенные примеры подробно поясняют изобретение.

Принятые обозначения:

YZ вязкость в $\text{см}^3/\text{г}$

$\bar{M}_w$ = средневесовая молекулярная масса в г/моль
 $\bar{M}_n$ = среднечисловая молекулярная масса в г/моль
 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ = распределение молекулярной массы

Определено с помощью гелепроницаемой хроматографии

SI индекс синдиотактичности ($\text{SI} = n + 1/2$ m.r.) определено с помощью ^{13}C -ПМР-спектроскопии

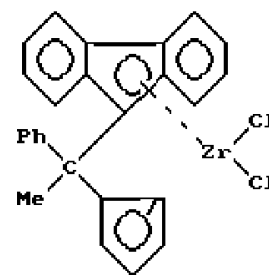
$n_{\text{син}}$ синдиотактическая длина блока

MFI (230/5) индекс плавления, измеренный по ДИН 53735 в дг/мин

A. Получение металлоценов

Все описанные ниже операции синтеза металлоценов проводят в атмосфере инертного газа с использованием абсолютированного растворителя.

Пример 1. [Фенил (метил) метил- (9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорид



Раствор 11,4 г (67,8 мМ)

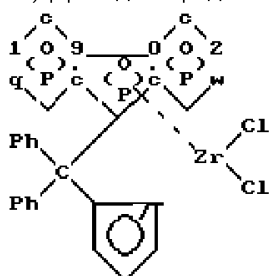
6-метил-6-фенил-фульвена в 40 см^3 тетрагидрофурана при комнатной температуре смешивают с раствором 67,8 мМ литийфлуорена в 50 см^3 тетрагидрофурана. После перемешивания в течение 2 ч при комнатной температуре добавляют 60 см^3 воды. Выпавшее при этом вещество удаляют, промывают диэтиловым эфиром и сушат в вакууме. Получают 19,1 г (84,2%) 2,2-циклопентадиенил(9-флуоренил)этилбензола (точный элементный анализ; ^1H -ПМР-спектр).

$10,0 \text{ г}$ (29,9 мМ) соединения растворяют в 60 см^3 тетрагидрофурана и при 0°C

смешивают с 26 см³ (65 мМ) 2,5-молярного раствора н-бутиллития в гексане. После перемешивания в течение 15 мин растворитель отгоняют в вакууме. Оставшийся темно-красный остаток промывают несколько раз гексаном и сушат в вакууме. Получают 15,6 г красной соли дилития в виде аддукта с тетрагидрофураном, соль содержит около 30% тетрагидрофурана.

Суспензию 3,48 г (14,9 мМ) ZrCl₄ в 70 см³ CH₂Cl₂ смешивают с 14,9 мМ дилитиевой соли при 78 °С. После длительного нагревания при комнатной температуре реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре и фильтруют; остаток промывают многократно метиленхлоридом. Красный фильтрат полностью испаряют и оранжево-красный остаток перекристаллизовывают из метиленхлорида. Получают 1,8 г (25%) метилфенилметилден-(циклопентидиенил-9-флуоренил)циркондихлорида в виде розового кристаллического порошка. ¹H-ПМР-спектр (100 МГц, CDCl₃): 7,1 8,25 (м, фтор-Н, фенил-Н), 6,90 (м, фенил-Н), 6,10 6,50 (м, фенил-Н, C_p-Н), 5,90, 5,75 (2хм, C_p-Н), 2,55 (с, CH₃).

Пример 2.
Дифенилметилден(9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорид.



5,10 г (30,7 мМ) фтора, распределенного в 60 см³ тетрагидрофурана при комнатной температуре медленно смешивают с 12,3 см³ (30,7 мМ) 2,5-молярного раствора н-бутиллития в гексане. После перемешивания в течение 40 мин оранжевый раствор смешивают с 7,07 г (30,7 мМ) дифенилфюльвена и перемешивают в течение ночи. К темно-красному раствору добавляют 60 см³ воды, раствор окрашивается в желтый цвет и раствор обрабатывают эфиром. Эфирную фазу, высушенную над MgSO₄ испаряют и оставляют кристаллизоваться при 35 °С. Получают 5,1 г (42%) 1,1-циклопентадиенил-(9-флуоренил)дифенилметана в виде бежевого порошка.

2,0 г (5,0 мМ) соединения растворяют в 20 см³ тетрагидрофурана и при 0 °С смешивают с 6,4 см³ (10 мМ) 1,6-молярного раствора бутиллития в гексане. После перемешивания в течение 15 мин при комнатной температуре растворитель отгоняют, красный остаток высушивают в вакууме и многократно промывают гексаном. После высушивания красный порошок добавляют при -78 °С к суспензии 1,16 г (6,00 мМ) ZrCl₄. После медленного нагревания смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Розоватую суспензию фильтруют, розово-красный осадок промывают 20 см³ метиленхлорида,

высушивают в вакууме и экстрагируют 120 см³ толуола. После удаления растворителя и сушки в вакууме получают 0,55 г комплекса циркона в виде розово-красного кристаллического порошка.

Оранжево-красный фильтрат реакционной смеси испаряют и оставляют кристаллизоваться при -35 °С. Из CH₂Cl₂ кристаллизуют 0,45 г комплекса. Общий выход 1,0 г (36%). Точный элементный анализ. Масс-спектр показал M⁺ 556. ¹H-ПМР-спектр (100 МГц, CDCl₃): 6,90 - 8,25 (м, 16, фтор-Н, фенил-Н), 6,40 (м, 2, фенил-Н), 6,37 (т, 2, C_p-Н), 5,80 (т, 2, C_p-Н).

Металлоцен диметилметилден(флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорид получен в соответствии с известной методикой (J. Am. Chem. Soc. 110, (1988) 6255).

Для получения необходимого распределения M_w/M_n (ширина распределения молекулярной массы мономодальная, бимодальная или мультимодальная), необходимо знать роль используемых металлоценов в процессе полимеризации. Для этого проводят для каждого из металлоценов, по крайней мере, одну тестовую полимеризацию.

Нижеприведенные примеры показывают значение металлоценовых комбинаций для получения полиолефинов с широким или многомодальным распределением молекулярной массы в соответствии с изобретением.

Тестовая полимеризация

Пример 3. Сухой реактор объемом 16 см³ промывают азотом и заполняют 10 дм³ жидкого пропилена. Затем добавляют 30 см³ толуольного раствора метилалюмоксана (соответственно 40 мМ Al, средняя степень олигомеризации метилалюмоксана n 20) и смесь перемешивают 15 мин при 30 °С. Параллельно растворяют 11,9 мг (0,023 мМ) дифенилметилден(9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорида в 15 см³ толуольного раствора метилалюмоксана (20 мМ Al). Через 15 мин в реактор добавляют раствор и температуру полимеризации доводят до 60 °С. Через 1 ч полимеризацию заканчивают. Получают 0,95 кг полипропилена, металлоценовая активность составляет 79,8 кг полипропилена/г металлоцена в час. VZ 459 см³/г, M_w 547 000, M_n=188000, M_w/M_n 2,9, SI 96,5% η_{син}=38,4, MF1 230/5 < 0,1 дг/мин.

Пример 4. Способ осуществляют по примеру 3, однако используют 13,5 мг (0,027 мМ) фенил (метил)-метилден(9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорида. Получают 0,94 кг полипропилена, что соответствует активности металлоцена 69,5 кг полипропилена/г металлоцена в час. VZ 364 см³/г, M_w 490000 г/моль, M_w/M_n 2,6, SI 97,0% η_{син} 40,2, MF1 (230/5) 0,25 дг/мин

Пример 5. Способ осуществляют по примеру 3, однако используют 13,9 мг (0,032 мМ) диметилметилден(9-флуоренил)(циклопентадиенил)циркондихлорида. После полимеризации в течение 2,5 ч получают 2,56 кг полипропилена, металлоценовая активность составляет 73,7 кг полипропилена/г металлоцена в час. VZ 125

см³/г, M_w 95250 г/моль, M_w/M_n 2,1, SI 94,6% MF1 (230/5)= 55 дг/мин.

Примеры 3-5 показывают, что, например, варьируя заместители R⁵ в формуле I, можно получать полимеры с низкой, средней и высокой молекулярной массой. Другие модификации сферы металлоценовых лигандов соединений формулы I приводят к сравнимым результатам. Комбинации металлоценов в соответствии с изобретением приводят к получению полиолефинов с широким и многомодальным распределением молекулярной массы и подробнее представлены в нижеследующих примерах.

Получение полимеров с широким и/или бимодальным распределением молекулярной массы.

Пример 6. Способ осуществляют по примеру 3, но в качестве металлоценов применяют смесь 11/9 мг (0,023 мМ) дифенилметилена(9-флуоренил) (циклопентадиенил)циркondихлорида и 12,9 мг (0,030 мМ) диметилметилена(9-флуоренил) (циклопентадиенил) циркondихлорида в 15 см³ толуольного раствора метилалюмоксана.

Получают 2,05 кг полипропилена, что соответствует активности смеси металлоценов 82,7 кг полипропилена/г металлоценовой смеси в час. VZ 291 см³/г, M_w 215500 г/моль, M_w/M_n 5,0 бимодальный, SI 96,1%

Пример 7. Повторяют пример 6, однако применяют 11,9 мг (0,023 мМ) и 6,5 мг (0,015 мМ) металлоцена. Получают 1,35 кг полипропилена, что соответствует 73,0 кг полипропилена/г смеси металлоценов в час. VZ 353 см³/г, M_w= 285500 г/моль, M_w/M_n 5,4 бимодальный, SI 96,8%

Пример 8. Повторяют пример 6, однако применяют 6,0 мг (0,011 мМ) и 12,9 мг (0,030 мМ) металлоцена. Получают 1,35 кг полипропилена, что соответствует 71,4 кг полипропилена/г смеси металлоцена в час. VZ 226 см³/г, M_w 168500 г/моль, M_w/M_n 4,7, бимодальный, SI 96,0%

Пример 9. Повторяют пример 6, однако применяют 20,0 мг (0,036 мМ) и 4,4 мг (0,010 мМ) металлоцена. Получают 1,87 кг полипропилена, что соответствует 76,6 кг полипропилена/г металлоценовой смеси в час. VZ 423 см³/г, M_w 327000 г/моль, M_w/M_n 5,9, SI 96,6%

Пример 10.

Повторяют пример 6, однако применяют 4,0 мг (0,007 мМ) и 16,3 мг (0,038 мМ) металлоценов. Получают 1,45 кг полипропилена, соответственно 71,4 кг полипропилена/г смеси металлоцена в час. VZ 167 см³/г, M_w 110000 г/моль, M_w/M_n 4,0; SI 95,9%

Пример 11. Высушенный реактор 150 дм³ промывают азотом и загружают при 20 °С 80 дм³ безароматической фракции бензина с температурным интервалом кипения 100-120 °С. Затем реактор освобождают от азота 5-кратным поджатием до 2 бар пропиленом и снятием давления.

После добавления 50 л жидкого пропилена добавляют 320 см³ толуольного раствора метилалюмоксана (соответственно 500 мМ Al, молярная масса по криоскопическому определению 1180 г/моль)

и содержимое реактора нагревают до 40 °С. Дозируя водород в объем реактора, устанавливают его содержание 0,1% об. и затем дополнительным дозированием поддерживают это содержание во время полимеризации, контролируя хроматографией.

19,1 мг (0,039 мМ) фенил(метил)метилена(9-флуоренил) (циклопентадиенил)циркondихлорида смешивают с 21,5 мг (0,039 мМ) дифенилметилена(9-флуоренил) (циклопентадиенил)циркondихлорида и растворяют в 96 мл толуольного раствора метилалюмоксана (соответственно 150 мМ Al) и добавляют через 15 мин в реактор. Полимеризационную систему выдерживают 5 ч при 40 °С, полимеризацию останавливают добавлением 2 бар CO₂-газа, образовавшийся полимер отделяют на фильтре под давлением. Сушку продукта осуществляют 24 ч при 80 °С/200 мбар. Получают 15,3 кг порошкообразного полимера, соответственно активность металлоценовой смеси составляет 75,2 кг полипропилена/г смеси металлоценов в час. VZ 523 см³/г, M_w 368000 г/моль, M_w/M_n 4,2 бимодальный, SI 97,4%

Пример 12. Повторяют пример 11, однако используют металлоцены в количестве 19,1 мг (0,039 мМ) и 11,0 мг (0,020 мМ), температура полимеризации составляет 37 °С. Получают 9,7 кг порошкообразного полимера, соответственно активность составляет 64,5 кг полипропилена/г смеси металлоценов в час. VZ 428 см³/г, M_w 326000 г/моль, M_w/M_n 3,4, SI 97,2%

Пример 13. Повторяют пример 11, однако используют металлоцены в количестве 6,0 мг (0,012 мМ) и 12,4 мг (0,022 мМ), время полимеризации составляет 7,5 ч. Получено 9,5 кг порошкообразного полимера, соответственно активность составляет 68,8 кг полипропилена/г смеси металлоценов в час. VZ 618 см³/г, M_w 457000 г/моль, M_w/M_n 3,4 бимодальный, SI 97%

Пример 14. Повторяют пример 11, однако используют металлоцены в количестве 20,0 мг (0,040 мМ) и 4,8 мг (0,009 мМ). Температура полимеризации составляет 35 °С. Получено 8,85 кг порошкообразного полимера, соответственно активность составляет 71,4 кг полипропилена/г смеси металлоценов в час. VZ 321 см³/г, M_w 223500 г/моль, M_w/M_n 3,1, SI 96,5%

Пример 15. Повторяют пример 11, однако металлоцены составляют 7,9 мг (0,016 мМ) и 44,3 мг (0,080 мМ). Водород не применяют, температура полимеризации составляет 44 °С. Получено 16,7 кг порошкообразного полимера, соответственно активность составляет 63,9 кг полипропилена/г смеси металлоценов в час. VZ 766 см³/г, M_w 537000 г/моль, M_w/M_n 3,4, SI 97,0%

Пример 16. Высушенный реактор 24 дм³ промывают азотом и заполняют 12 дм³ жидкого пропилена с 35 см³ толуольного метилалюмоксанового раствора (соответственно 52 мМ Al, средняя степень олигомеризации n 18). Содержимое перемешивают 30 мин при 30 °С. Параллельно растворяют 6,0 мг (0,011 мМ)

дифенилметилена(9-флуоренил)
(циклопентадиенил) циркондихлорида, 5,0 мг
(0,010 мМ) фенил-(метил) метилена
(9-флуоренил) (циклопентадиенил)
циркондихлорида и 6,0 мг (0,014 мМ)
диметилметилена(9-флуоренил)
(циклопентадиенил) циркондихлорида в виде
смеси твердых веществ в 13,5
см³ толуольного раствора метилалюмоксана
(20 мМ Al). Через 30 мин фиолетовый раствор
добавляют в реактор, полимеризационную
систему нагревают за 5 мин до 60°C и
выдерживают при этой температуре 2 ч.

Полимеризацию останавливают
добавлением 1 моль газообразного CO₂.
Получают 2,3 кг продукта полимеризации.
Активность составляет 67,6 кг
полипропилена/г смеси металлоценов в час.
VZ 272 см³/г, M_w 212500 г/моль, M_w/M_n 3,6,
SI 96,8%

Пример 17. Повторяют пример 16, однако
дополнительно наряду с пропиленом и
раствором метилалюмоксана подают еще 10
Ндм³ водорода и 100 г этилена в реактор.
Температура полимеризации 50°C. Получают
2,10 кг полимера, соответственно активность
составляет 61,8 кг полипропилена/г смеси
металлоценов в час. VZ 330 см³/г, M_w 205500
г/моль, M_w/M_n 3,9, содержание этилена 4,3%
SI 96,0%

Пример 18. Высушенный реактор 16
дм³ промывают азотом и заполняют 10
дм³ жидкого пропилена и 30 см³ толуольного
метилалюмоксанового раствора
(соответственно 20 мМ Al, средняя степень
олигомеризации метилалюмоксана n 20).
Содержимое перемешивают 10 мин при
30 °C. Параллельно растворяют 8,3 мг (0,015
мМ) дифенилметилена (9-флуоренил)
(циклопентадиенил)циркондихлорида и 7,4 мг
(0,015 мМ)
фенил(метил)метилена(9-флуоренил)(циклопе
нтадиенил)циркондихлорида в 15
см³ толуольного метилалюмоксанового
раствора (20 мМ Al) и через 10 мин подают в
реактор. Температура полимеризации 45°C в
течение 6,5 ч. Заканчивают полимеризацию
быстрым удалением газообразного
избыточного пропилена. Получают 1,95 кг
полимера, активность составляет 19,1 кг
полипропилена/г смеси металлоценов в час.
VZ 556 см³/г, M_w 427500 г/моль, M_w/M_n 3,9,
SI 97,6%

Пример 19. Высушенный реактор 16
дм³ промывают азотом и заполняют 24
Ндм³ (соответственно 1,5 бар) водорода, 10
дм³ жидкого пропилена и 30 см³ толуольного
раствора метилалюмоксана (соответственно
40 мМ Al, средняя степень олигомеризации
метилалюмоксана n 20). Содержимое
перемешивают при 30°C 15 мин.
Параллельно растворяют 8,0 мг (0,014 мМ)
дифенилметилена(9-флуоренил)
(циклопентадиенил)циркондихлорида и 8,0 мг
(0,016 мМ)
фенил(метил)-метилена-(9-флуоренил)
(циклопентадиенил)циркондихлорида в 7,5
см³ толуольного раствора метилалюмоксана
(10 мМ Al) и через 15 мин добавляют в
реактор. Температуру полимеризации 60°C
поддерживают в течение 1 ч путем
охлаждения.

Получают 1,30 кг полимера,
соответственно активность составляет 81,3 кг
полипропилена/г смеси металлоценов в час.
VZ 169 см³/г, M_w 116800 г/моль, M_w/M_n 3,0,
SI 96,8%

Пример 20. Способ осуществляют по
примеру 19, однако используют 40 Ндм³ (2,5
бар) водорода и смесь металлоценов,
состоящую из 8,0 мг (0,014 мМ)
дифенилметилена(9-флуоренил)
(циклопентадиенил) циркондихлорида и 9,0 мг
(0,021 мМ) диметилметилена (9-флуоренил)
(циклопентадиенил)циркондихлорида.

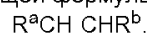
Температура полимеризации 70°C. Получено
3,23 кг полимера, соответственно активность
составляет 190,5 кг полипропилена/г смеси
металлоценов в час. VZ 105 см³/г, M_w 68600
г/моль, M_w/M_n 3,0, SI 96,0%

Пример 21. Способ проводят по примеру
20, однако применяют только 16 Ндм³ (1
бар) водорода и температура полимеризации
составляет 65°C. Получено 2,54 кг полимера,
соответственно активность составляет 149,4
кг полипропилена/г смеси металлоценов в
час. VZ 182 см³/г, M_w 128500 г/моль,
M_w/M_n 3,4, SI 96,5%

Пример 22. Способ проводят по примеру
19, однако применяют только 16 Ндм³ (1
бар) водорода. Вместо 30 см³ толуольного
раствора метилалюмоксана добавляют 20 мМ
триметилалюминия (в виде 20 мас. раствора в
толуоле) в реактор, температура
полимеризации составляет 55 °C,
продолжительность полимеризации 3 ч.
Получено 1,43 кг полимера, соответственно
активность составляет 29,7 кг
полипропилена/г смеси металлоценов в час.
VZ 184 см³/г, M_w 130500 г/моль, M_w/M_n 3,2,
SI 97,1%

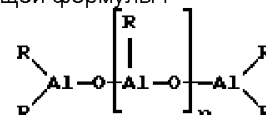
Формула изобретения:

Способ получения синдиотактического
(со)полимера пропилена путем
полимеризации или сополимеризации его с
другими ненасыщенными углеводородами
общей формулы



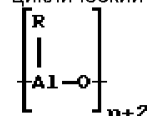
где R^a и R^b одинаковые или различные, H
или C₁ - C₁₄-алкил или R^a и R^b со связанными
с ними атомами образуют кольцо,

при температуре -60 200°C и давлении 0,5
100 бар в растворе, суспензии или газовой
фазе в присутствии по крайней мере двух
цирконоценов и алюмоксана, выбранного из
группы, включающей линейный алюмоксан
общей формулы I



или его смесь с соединением общей
формулы
AlR₃,

циклический алюмоксан общей формулы II



или его смесь с соединением общей
формулы
AlR₃,

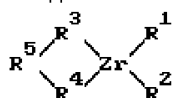
или смесь указанных алюмоксанов с соединением общей формулы



где R водород, C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-фторалкил, C₆-C₁₈-арил, C₆-C₁₈-фторарил;

n 0-50,

отличающийся тем, что в качестве цирконоценов используют по крайней мере два соединения общей формулы



где R¹ и R² одинаковые или различные, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₁₀-алкокси, C₆-C₁₀-арил, C₆-C₁₀-арилокси, C₂-C₁₀-алкенил,

C₁₀-алкенил, галоген или водород;

R³ и R⁴ различные одно- или многоядерные углеводородные остатки, образующие с центральным атомом циркония сэндвичевую структуру;

R⁵ -

R⁶

|

-C-

|

R⁷

где R⁶ и R⁷ одинаковые или различные, галоген, водород, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₁₀-фторалкил, C₆-C₁₀-фторарил, C₆-C₁₀-арил, C₁-C₁₀-алкокси, C₂-C₁₀-алкенил.

20

25

30

35

40

45

50

55

60