

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/64

C08F 10/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00805953.5

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152056C

[22] 申请日 2000.2.18 [21] 申请号 00805953.5

[30] 优先权

[32] 1999.2.19 [33] WO [31] PCT/EP99/01094

[86] 国际申请 PCT/EP2000/001378 2000.2.18

[87] 国际公布 WO2000/049056 英 2000.8.24

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.30

[71] 专利权人 阿托菲纳研究公司

地址 比利时瑟内夫(弗吕)

[72] 发明人 阿巴斯·拉扎维

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 赵仁临

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 13 页

[54] 发明名称 聚烯烃的生产

[57] 摘要

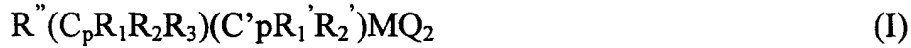
金属茂催化剂组分用于制备聚烯烃的用途，该聚烯烃包括具有至多 C10 的单体长度的全同立构聚烯烃或间同立构/全同立构嵌段聚烯烃，该组分具有以下通式： $R''(C_p R_1 R_2 R_3)(C' p R_1' R_2')MQ_2$ ，其中 C_p 是具有至少一个取代基的环戊二烯基环； $C' p$ 是取代的茚基环； R'' 是赋予所述组分以立体刚度的结构桥基； R_1 任选是在桥基远侧的环戊二烯基环上的取代基，该远侧取代基包括式 XR_3^* 的大基团，其中 X 选自 IVA 族，和各 R^* 是相同或不同的并选自氢或 1-20 个碳原子的烷基， R_2 任选是在桥基近侧的环戊二烯基环上的取代基，与远侧取代基不相邻并具有结构式 $YR_{\#3}$ ，其中 Y 选自 IVA 族，和各 $R_{\#}$ 是相同或不同的并选自氢或 1-7 个碳原子的烷基， R_3 任选是在桥基近侧的环戊二烯基环上的取代基，并且是氢原子或具有结构式 $ZR_{\$3}$ ，其中 Z 选自 IVA 族，和各 $R_{\$}$ 是相同或不同的并选

自氢或 1-7 个碳原子的烷基， R_1 和 R_2 各独立是在茚基环上的取代基，其中之一是结构式 $AR'_{\#3}$ 的基团，其中 A 选自 IVA 族，和各 $R'_{\#}$ 独立是氢或具有 1-20 个碳原子的烷基，另一个是氢或结构式 $AR'_{\#3}$ 的第二基团；M 是 IVB 族过渡金属或钪；和各 Q 是具有 1-20 个碳原子的烷基或卤素。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 金属茂催化剂组分用于制备聚烯烃的用途, 该聚烯烃包括具有至多 C10 的单体长度的全同立构聚烯烃或间同立构/全同立构嵌段聚烯烃, 所述
- 5 金属茂催化剂组分具有下面的通式:



- 其中 C_p 是用 R_1 、 R_2 和/或 R_3 中至少一个取代基取代的环戊二烯基环; C'_p 是用 R_1' 和 R_2' 取代的茱萸基环; R'' 是赋予所述组分以立体刚度的结构桥基;
- R_1 是氢或在桥基远侧的环戊二烯基环上的取代基, 该远侧取代基包括式
- 10 XR^*_3 的大基团, 其中 X 选自 IVA 族, 和各 R^* 是相同或不同的并选自氢或 1-20 个碳原子的烷基, R_2 是氢或在桥基近侧的环戊二烯基环上的取代基, 与远侧取代基不相邻并且具有结构式 $YR\#_3$, 其中 Y 选自 IVA 族, 和各 $R\#$ 是相同或不同的并选自氢或 1-7 个碳原子的烷基, R_3 是氢或在桥基近侧的
- 15 RS 是相同或不同的并选自氢或 1-7 个碳原子的烷基, 条件是 R_1 、 R_2 或 R_3 中至少一个不是氢; R_1' 和 R_2' 各独立是在茱萸基环上的取代基, 其中之一是结构式 AR'''_3 基团, 其中 A 选自 IVA 族, 和各 R''' 是氢或具有 1-20 个碳原子的烷基, 另一个是氢或结构式 AR'''_3 第二基团; M 是 IVB 族过渡金属或钷; 和各 Q 是具有 1-20 个碳原子的烷基或卤素。

- 20 2. 权利要求 1 的用途, 其中 R_1' 和 R_2' 是在茱萸基环上的 3 位和 6 位上。
3. 权利要求 1 的用途, 其中 A 是碳或硅。
4. 权利要求 3 的用途, 其中 AR'''_3 是具有 1-20 个碳原子的烷基。
5. 根据权利要求 4 的用途, 其中 AR'''_3 是 $C(CH_3)_3$ 。
6. 根据权利要求 2 的用途, 其中 AR'''_3 是 $Si(CH_3)_3$ 。
- 25 7. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 R_1' 和 R_2' 是相同的。
8. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 R'' 是具有 1-20 个碳原子的烷叉基, 二烷基锆或硅或硅氧烷, 烷基磷或胺。
9. 根据权利要求 8 的用途, 其中 R'' 是异丙叉基、二甲基甲硅烷二基或二苯基甲叉基。
- 30 10. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 M 是锆或钛。
11. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 Q 是卤素。

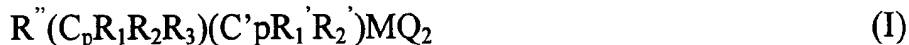
12. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 R_1 是 $C(CH_3)_3$ 、 $C(CH_3)_2Ph$ 、 CPh_3 或 $Si(CH_3)_3$ 。
13. 根据权利要求 12 的用途, 其中 R_1 是 $C(CH_3)_3$ 。
14. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 Y 是碳。
- 5 15. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 Z 是碳。
16. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 R_2 是 CH_3 。
17. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 R_3 是 CH_3 。
18. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中金属茂催化剂组分包括异丙叉基-3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基-3,6-二叔丁基芴基 $ZrCl_2$ 。
- 10 19. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中金属茂催化剂组分还包括它的区域异构体, 其中 R_2 邻近桥基和与远侧取代基相邻。
20. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中金属茂催化剂组分包括异丙叉基-(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基-3,6-二叔丁基芴基) $ZrCl_2$ 和异丙叉基-(3-叔丁基-2-甲基-环戊二烯基-3,6-二叔丁基芴基) $ZrCl_2$ 。
- 15 21. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中该催化剂组分是催化体系的一部分, 该体系还包括能够活化该催化剂组分的含铝或硼助催化剂。
22. 根据权利要求 17 的用途, 其中催化体系还包括惰性载体。
23. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 R_1 是在环戊二烯基环上的取代基和聚烯烃是间同立构/全同立构嵌段聚烯烃。
- 20 24. 根据权利要求 1-6 中任一项的用途, 其中 R_1 和 R_2 二者是在环戊二烯基环上的取代基和聚烯烃是全同立构聚烯烃。
25. 根据权利要求 19 的用途, 其中聚烯烃包括具有多模态分子量分布的全同立构聚烯烃。
26. 根据权利要求 20 的用途, 其中聚烯烃包括具有多模态分子量分布的全同立构聚烯烃。
- 25 27. 根据权利要求 1 的用途, 其中全同立构聚烯烃具有至多 C_{10} 的单体长度和包括根据 ^{13}C NMR 测量的至少 87% mmmm 的五单元组分布, 其中在聚烯烃中 2-1 和 1-3 单体插入的量不能检测到和其重均分子量是至少 450,000。
- 30 28. 根据权利要求 27 的用途, 其中五单元组分布包括根据 ^{13}C nmr 测量的至少 95% mmmm。

29. 根据权利要求 27 或权利要求 28 的用途, 包括全同立构聚丙烯。

30. 制备具有至多 C10 的单体长度的聚烯烃的方法, 包括使下述催化剂体系与至少一种烯烃在反应区中在聚合条件下接触, 以形成全同立构聚烯烃或间同立构/全同立构嵌段聚烯烃;

5 其中所述催化剂体系包括:

具有下面的通式的催化剂组分:



其中 C_p 是用 R_1 、 R_2 和/或 R_3 中至少一个取代基取代的环戊二烯基环; $C'p$ 是用 R_1' 和 R_2' 取代的茛基环; R'' 是赋予所述组分以立体刚度的结构桥基;

- 10 R_1 是氢或在桥基远侧的环戊二烯基环上的取代基, 该远侧取代基包括式 XR^*_3 的大基团, 其中 X 选自 IVA 族, 和各 R^* 是相同或不同的并选自氢或 1-20 个碳原子的烃基, R_2 是氢或在桥基近侧的环戊二烯基环上的取代基, 与远侧取代基不相邻并且具有结构式 $YR\#_3$, 其中 Y 选自 IVA 族, 和各 $R\#$ 是相同或不同的并选自氢或 1-7 个碳原子的烃基, R_3 是氢或在桥基近侧的
- 15 上的取代基, 并且是氢原子或具有结构式 $ZR\$_3$, 其中 Z 选自 IVA 族, 和各 $R\$$ 是相同或不同的并选自氢或 1-7 个碳原子的烃基, 条件是 R_1 、 R_2 或 R_3 中至少一个不是氢; R_1' 和 R_2' 各独立是在茛基环上的取代基, 其中之一是结构式 AR'''_3 团, 其中 A 选自 IVA 族, 和各 R''' 是氢或具有 1-20 个碳原子的烃基, 另一个是氢或结构式 AR'''_3 第二基团; M 是 IVB 族过渡金属或钷;
- 20 和各 Q 是具有 1-20 个碳原子的烃基或卤素; 和

能够活化该催化剂组分的含铝或硼助催化剂, 或惰性载体。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中烯烃是丙烯。

32. 根据权利要求 30 的方法, 其中两种或多种烯烃存在于反应区中以生产聚烯烃共聚物。

25

聚烯烃的生产

5

发明领域

本发明涉及用于制备聚烯烃，尤其聚丙烯的金属茂催化剂组分。本发明进一步涉及包含金属茂催化剂组分的催化剂体系和用于制备这种聚烯烃的方法。

10

发明背景

具有3个或3个以上碳原子的烯烃能够被聚合，生产出具有全同立构立体化学构型的聚合物。例如，在丙烯形成聚丙烯的聚合中，全同立构结构一般被描述为在整个聚合物的主链中在假设平面的同侧具有连接于连续单体单元的叔碳原子的甲基。这能够使用如下所示的 Fischer 投影结构式来描述：



20

描述该结构的另一种方式是使用 NMR 谱。用于全同立构五单元组的 Bovey 的 NMR 名称是… mmmm，其中各“m”表示“内消旋”二单元组或在平面同侧上的连续甲基。

与全同立构相反，间同立构聚合物是其中连接于链中连续单体单元的叔碳原子的甲基位于聚合物平面的交替侧的那些。使用 Fischer 投影结构式，间同立构聚合物的结构描述如下：



30

在 NMR 命名法中，间同立构五单元组被描述为… mtr …，其中“r”

表示在平面的交替侧具有连续甲基的“外消旋”二单元组。

与全同立构和间同立构形成对照，无规立构聚合物表现重复单元的不规则次序。不象全同立构或间同立构聚合物那样，无规立构聚合物不是结晶的和基本形成蜡状产物。

- 5 虽然一种催化剂可能生产出所有三种聚合物，理想的是，一种催化剂主要生产具有极少量无规立构聚合物的全同立构或间同立构聚合物。C₂-对称金属茂催化剂在聚烯烃的生产中是已知的。例如，C₂对称双茚基类二茂锆能够生产高分子量、高熔点全同立构聚丙烯。然而，这种金属茂催化剂的制备是高成本和费时的。最重要的是，最终催化剂由通常不利比率的外消旋和
- 10 内消旋异构体的混合物组成。内消旋立体异构体不得被分离，以避免在聚合反应的过程中无规立构聚丙烯的形成。

EP-A-0426644 涉及烯烃如丙烯的间同立构共聚物，它可使用二氯·异丙基(茚基)(环戊二烯基)·合锆作为催化剂组分来获得。根据间同立构五单元组的量测量，发现间同立构规正度即 mmr 是 73 - 80 %。

- 15 EP747406 涉及烯烃单体形成间同立构/全同立构嵌段聚烯烃，尤其嵌段聚丙烯的聚合反应。聚合催化剂的组分是具有异丙叉基或二苯基甲叉基(methyldene)桥基的二氯·3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基-9-茚基·合锆或铪。

- EP-A-0537130 公开了 C₁ 对称金属茂催化剂用于生产全同立构聚丙烯的
- 20 用途。优选的催化剂是异丙叉基(3-叔丁基-环戊二烯基-茚基) ZrCl₂。该催化剂具有位于在异丙叉基桥基远侧的环戊二烯基环上的庞大叔丁基。该催化剂具有以下优点：它仅由一种立体异构体组成，所以在其合成的最终阶段不需要分离异构金属茂。虽然使用该催化剂的聚丙烯制备方法产生了全同立构聚丙烯，但聚合物产物具有低劣的机械性能，这是因为存在区域缺陷和相对
- 25 低的分子量。

- 当出现单体的错误插入时，在聚合物链中发生了区域缺陷，以致产生了头-头或尾-尾错配，而不是得到其中各单体单元彼此头-尾定位的完美全同立构聚烯烃。这些所谓的(2-1)区域缺陷通过异构化方法可部分转换成所谓(1-3)插入，在聚丙烯链的骨架中留下了四个 CH₂ 基团的单元。这对聚合物的物理
- 30 和机械性能具有不利的影响，并产生了具有低熔点的低分子量全同立构聚丙烯。EP-A-0881236 通过提供二氯·异丙叉基(5-甲基-3-叔丁基环戊二烯基

芴)·合锆作为聚合催化剂的一部分而解决了该问题。然而,使用该催化剂获得的聚丙烯具有在 213900 - 458500 范围内的分子量(Mw)和以在 82.8 - 86.8%范围内的 mmmm 五单元组为特征的微观规整性。这些聚合物的熔点是在 139.3 - 143.8 的范围内。

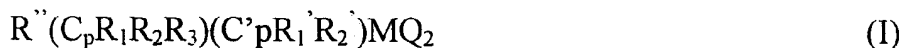
- 5 EP-A-577581 公开了间同立构聚丙烯的生产,使用具有在 2 和 7 位上取代的芴基和未取代的环戊二烯基环的金属茂催化剂。但没有公开使用这些金属茂催化剂生产全同立构或间同立构/全同立构嵌段聚烯烃。

- EP-A-0748824 描述了使用手性过渡金属化合物和铝氧烷来生产有规全同立构聚丙烯,它具有所报道的至多 0.972 的全同立构五单元组含量。关于
10 在聚丙烯中单体错误插入的量没有给出数据。

本发明的概述

本发明的目的是克服现有技术的缺点。

- 15 在第一个方面,本发明提供了金属茂催化剂组分用于制备聚烯烃的用途,该聚烯烃包括具有至多 C10 的单体长度的全同立构聚烯烃或间同立构/全同立构嵌段聚烯烃,所述组分具有下面的通式:



- 其中 C_p 是具有至少一个取代基的环戊二烯基环; C'_p 是取代的芴基环; R''
20 是赋予所述组分以立体刚度的结构桥基; R_1 任选是在桥基远侧的环戊二烯基环上的取代基,该远侧取代基包括式 XR^*_3 的大基团,其中 X 选自 IVA 族,和各 R^* 是相同或不同的并选自氢或 1 - 20 个碳原子的烷基, R_2 任选是在桥基近侧的环戊二烯基环上的取代基,与远侧取代基不相邻并且具有结构式 $YR\#_3$, 其中 Y 选自 IVA 族,和各 $R\#$ 是相同或不同的,选自氢或 1 - 7 个碳原子的烷基, R_3 任选是在桥基近侧的环戊二烯基环上的取代基,并且是氢原子或具有结构式 $ZR\$_3$, 其中 Z 选自 IVA 族,和各 $R\$$ 是相同或不同的并且选自氢或 1 - 7 个碳原子的烷基, R_1' 和 R_2' 各自独立地是在芴基环上的取代基,其中之一是结构式 AR'''_3 的基团,其中 A 选自 IVA 族,和各 R''' 独立是氢或具有 1 - 20 个碳原子的烷基,另一个是氢或结构式 AR'''_3 的第二基团;
25
30 M 是 IVB 族过渡金属或钽; 和各 Q 是具有 1 - 20 个碳原子的烷基或卤素。

令人惊奇地发现,使用本发明的金属茂催化剂组分生产的聚烯烃具有非

常好的微观规整性，尤其根据在 ^{13}C nmr 中五单元组分布水平所测定的那样。还发现聚烯烃基本上没有区域缺陷。因此，所生产的聚烯烃具有改进的机械性能，包括一般超过 500,000 的高重均分子量和与现有技术值相比升高至少 10°C 的熔点。

- 5 申请人出乎意料地发现，如果在金属茂催化剂中茈基环在某些特定位置，优选在位置 3 位和/或 6 位上取代的话，所生产的聚合物的立构规整度有显著的改进，以及所述聚合物的区域缺陷有明显的降低。

根据本发明，茈基环可以被如下通式的基团所取代： AR''''_3 ，其中 A 优选是碳或硅和更优选是碳。在 A 是碳的情况下， AR''''_3 可以是选自烷基、芳基、链烯基、烷基芳基或芳基烷基的烃基，如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、鲸蜡基或苯基。在 A 是硅的情况下， AR''''_3 可以是 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。优选的是， R'_1 和 R'_2 中至少一个是叔丁基。更优选 R'_1 和 R'_2 二者是相同的。

10

另外，申请人还已经发现，当本发明的催化剂用于生产聚丙烯时，它们表现了一般高于 150°C 的熔点，甚至可以达到 165°C ，这与现有技术相比有明显改进。

15

结构桥基 R'' 优选是桥接两个 Cp 环的具有 1 - 20 个脂族或芳族碳原子的烷叉基，二烷基锆或硅或硅氧烷，烷基磷杂环戊二烯或胺。 R' 优选是异丙叉基，其中两个 Cp 环在异丙叉基的位置 2 上桥接。供选择的是， R' 是二苯基甲叉基。

20

M 优选是锆或钛，最优选锆。Q 可以是烃基如烷基、芳基、链烯基、烷基芳基或芳烷基，优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、鲸蜡基或苯基。Q 优选是卤素。

在环戊二烯基环上取代模式的选择取决于聚烯烃产物的所需立体化学结构。本发明的金属茂催化剂组分可以用于生产全同立构聚烯烃或间同立构/全同立构嵌段聚烯烃。聚烯烃可以是均聚物或共聚物。在需要间同立构/全同立构聚烯烃时，优选的是，环戊二烯基环在桥基的远侧的位置上被取代。 R_1 因此不是氢而是在环戊二烯基环上的取代基。优选的是， R_1 是大的远侧取代基。

25

在大的远侧取代基 R_1 中，X 优选是 C 或 Si。 R^* 可以是烃基如烷基、芳基、链烯基、烷基芳基或芳烷基，优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、

30

异丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、鲸蜡基或苯基。
R1 可包括连接于环戊二烯基环中单个碳原子上或键接于该环中两个碳原子上的烃基。优选的是，R1 是 $C(CH_3)_3$ ， $C(CH_3)_2Ph$ ， CPh_3 或 $Si(CH_3)_3$ ，最优选 $C(CH_3)_3$ 。

- 5 在需要全同立构聚烯烃的情况下，优选的是， R_1 和 R_2 不是氢。 R_2 是在环戊二烯基环上的取代基，它邻近桥基，优选包括 CH_3 基。

在全同立构聚烯烃生产中，环戊二烯基环还可以被 R_3 取代。 R_3 优选是 CH_3 。

- 10 在另一个方面，用于制备聚烯烃的金属茂催化剂组分包括(i)如上定义的催化剂组分；和(ii)它的区域异构体，其中 R_2 在桥基近侧和与远侧取代基相邻。

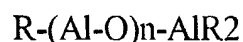
这种区域异构体通常比较容易制备，因为它们在制备催化剂组分(i)的合成路线中作为“副产物”形成。

- 15 令人惊奇的是，已经发现，在具有多模态，尤其双模态分子量分布的聚烯烃的制备中，能够使用包括两种区域异构体的催化剂组分。

在另一个方面，使用催化剂体系用于制备聚烯烃，该体系包括(a)如上定义的催化剂组分；和(b)能够活化催化剂组分的含铝或硼的助催化剂。适合的含铝助催化剂包括铝氧烷、烷基铝和/或路易斯酸。

- 20 可用于本发明的方法中的铝氧烷是众所周知的，优选包括由以下结构式表示的低聚线性和/或环状烷基铝氧烷：

(I) 低聚、线性铝氧烷，

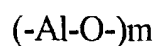


|

R

- 25 以及

(II) 低聚、环状铝氧烷，



|

R

- 30 其中 n 是 1 - 40，优选 10 - 20， m 是 3 - 40，优选 3 - 20 和 R 是 $C1 - C8$ 烷基和优选甲基。一般，在从例如三甲基铝和水制备铝氧烷的方法

中，获得了线性和环状化合物的混合物。

适合的含硼助催化剂可以包括硼酸三苯基碳 α 或在 EP-A-0427696 中描述的四-五氟苯基-硼酸根-三苯基碳 α 或在 EP-A-0277004 (第 6 页 30 行到第 7 页 7 行) 中描述的通式 $[L-H]+[B Ar_1 Ar_2 X_3 X_4]$ 的那些。

5 该催化剂体系可以在属于均相的溶液聚合方法或属于非均相的淤浆方法中使用。在溶液方法中，典型溶剂包括具有 4 - 7 个碳原子的烃如庚烷、甲苯或环己烷。在淤浆方法中，必需使催化剂体系固定在惰性载体上，尤其多孔固体载体如滑石，无机氧化物和树脂载体材料如聚烯烃上。优选的是，载体材料是最终粉碎的形式的无机氧化物。

10 可理想地根据本发明使用的适合的无机氧化物材料包括 2a、3a、4a 或 4b 族金属氧化物如硅石、氧化铝和它们的混合物。可以单独或与硅石或氧化铝结合使用的其它无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆等。然而，能够使用其它适合载体材料，例如，细散的官能化聚烯烃如细散的聚乙烯。

15 优选的是，载体是具有在 200 和 700 m^2/g 之间的表面积和在 0.5 - 3 ml/g 之间的孔体积的硅石。

在固体载体催化剂的制备中通常使用的铝氧烷和金属茂的量能够在宽范围内变化。优选铝与过渡金属摩尔比是在 1:1 和 100:1 的范围内，优选在 5:1 和 50:1 的范围内。

20 金属茂和铝氧烷添加到载体材料中的次序能够改变。根据本发明的优选实施方案，将溶解在合适惰性烃溶剂中的铝氧烷加入到在相同或其它适合烃液体中制成淤浆的载体材料中，此后将金属茂催化剂组分的混合物加到该淤浆中。

25 优选的溶剂包括矿物油和各种烃类，它们在反应温度下是液体，不会与各个成分反应。有用溶剂的示例性实例包括链烷烃如戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷；环烷烃如环戊烷和环己烷，和芳族化合物如苯、甲苯、乙基苯和二乙基苯。

优选的是，载体材料在甲苯中成淤浆，金属茂和铝氧烷在加到载体材料之前溶解在甲苯中。

30 在又一个方面，本发明提供了如上定义的催化剂组分和活化该催化剂组分的助催化剂用于制备聚烯烃优选聚丙烯的用途。尽管本发明针对金属茂催化剂(其苄基环优选已经在位置 3 和/或 6 上被取代)的用途，应该注意的是，

通过使用包括(i)催化剂组分和(ii)它的区域异构体的金属茂催化剂组分(其中R₂在桥基近侧并与远侧取代基相邻)来制备具有多模态分子量分布,优选双模态分子量分布的聚烯烃,尤其聚丙烯。

5 在还一个方面,本发明提供了用于制备聚烯烃,尤其聚丙烯的方法,它包括将以上定义的催化剂体系与至少一种烯烃,优选丙烯在聚合条件下在反应区中接触。

该催化剂组分可以通过本技术领域已知的任何适合的方法来制备。一般来说,催化剂组分的制备包括形成和分离桥接二环戊二烯,然后与卤化金属反应以形成桥接金属茂催化剂。

10 在一个实施方案中,用于制备桥接金属茂催化剂组分的方法包括将环戊二烯与取代的芴在足以产生桥接二环戊二烯的反应条件下接触。该方法还包括将桥接取代的二环戊二烯与以上定义的式MQ_k的金属化合物在足以配合桥接二环戊二烯的反应条件下接触以生产出桥接金属茂,其中M和Q各如上所定义和0≤k≤4。将桥接取代的二环戊二烯与金属化合物接触的工艺步骤
15 能够在氯化溶剂中进行。

在还一个实施方案中,该方法包括将环戊二烯与式R_n-2 Si Hal₂的烷基甲硅烷基氯(其中R_n是具有1-20个碳原子的烷基和Hal是卤素)接触。加入取代芴的第二种等同物,以产生硅桥接的环戊二烯基-取代基芴基配体。后续步骤类似于以上用于生产与金属如Zr、Hf和Ti配合的桥接取代的环戊
20 二烯基芴基配体的那些。

在又一个实施方案中,本方法包括将取代的环戊二烯与富烯生成剂如丙酮接触以产生取代的富烯。随后,在第二步中,该富烯与在位置3和/或6,和优选3和6上取代的芴反应,产生碳桥接取代的环戊二烯基-芴基配体,在与MC₁₄(其中M是Zr、Hf或Ti)反应之后产生了所需的金属茂催化剂。

25 在再一个方面,本发明提供了具有至多C₁₀的单体长度和包括高于80%和优选至少87% mmmm的五单元组分布(根据¹³C nmr测量)的全同立构聚烯烃。五单元组分布优选占至少90%,更优选至少95% mmmm(根据¹³C nmr测量)。优选的是,在聚烯烃中2-1和1-3单体插入的量低于0.5%,更优选低于0.2%和最优选一般不能检测到(根据¹³C nmr测量)。

30 现在参考附图和仅利用实施例来更详细地描述本发明,其中:
图1-12表示本发明的优选催化剂组分的结构的图解;和

图 13 表示了使用在图 1 中所示催化剂在 40 °C 下生产的全同立构聚丙烯的示差扫描量热法分析的结果。

实施例 1

二氯·异丙叉基[(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-苄基)]·合

5 锆的制备

A、3,6,6-三甲基富烯的制备

反应

甲醇



10

吡咯烷

方法

在 N₂ 氛围下，在装有磁力搅拌棒和 N₂ 导入管的圆底烧瓶中放入 350ml 的含有新制备的甲基环戊二烯的甲醇溶液(在 -78 °C)。向该溶液滴加 28.6g(0.493mol)的丙酮在 50ml 甲醇中的溶液。随后，添加 52.5g(0.738mol)的吡咯烷(pyrolidene)。反应混合物在环境温度下搅拌 24 小时。在用乙酸中和和分离有机相之后，蒸发溶剂，残留的黄色油进行蒸馏。以 65 % 的收率获得了 3,6,6-Me₃-Ful 和 2,6,6-Me₃-Ful 的混合物。

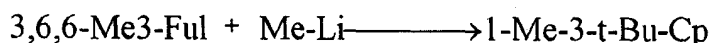
15

B、1-甲基-3-叔丁基环戊二烯

反应

20

乙醚



0 °C

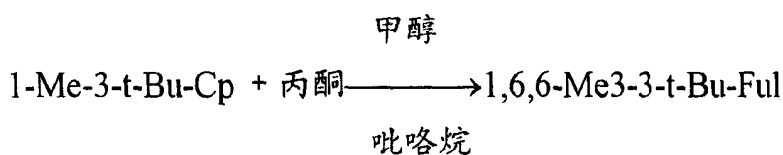
方法

25 50g(0.417mol)的 3,6,6-Me₃-Bu-Ful 加入到 1 升烧瓶中，并溶解在 500ml 的二乙醚中，再冷却到 0 °C。向该溶液滴加 260.4ml(0.417mol)的甲基锂在乙醚(1.6mol)中的溶液。在几小时后反应结束。在添加 75ml 的 NH₄Cl 在水中的饱和溶液之后，分离有机相，用 MgSO₄ 干燥。蒸发溶剂，分离出黄色油。在蒸馏之后，获得了 33.65g(59.28%)的 1-Me-3-t-Bu-Cp。

30

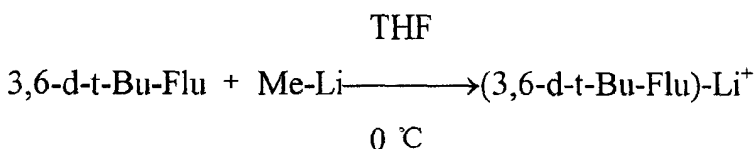
C、1,6,6-三甲基-3-叔丁基富烯的制备

反应

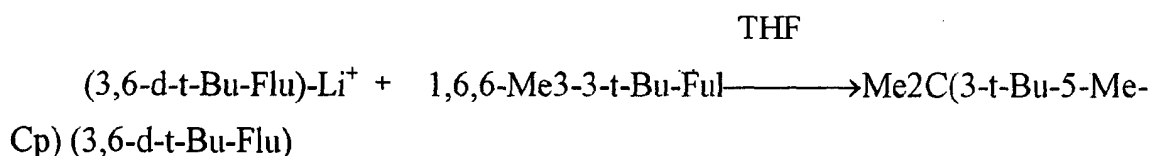
方法

5 在 1 升烧瓶中放入 30g(0.220mol)的 1-Me-3-t-Bu-Cp，并溶解在 60ml 的甲醇中。将该混合物冷却到 -78 °C。缓慢添加 5.11g(0.088mol)的丙酮在 20ml 的甲醇中的溶液。在第二步中，添加 9.4g(0.132mol)的吡咯烷在 20ml 的甲醇中的溶液。在 1 周后，反应通过添加 20ml 的乙酸来终止。在分离有机相、干燥、蒸发溶剂和蒸馏之后，获得了 16.95g 的橙色油（收率，43.66%）。

10 D、2,2-[(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)-丙烷的制备

反应

15

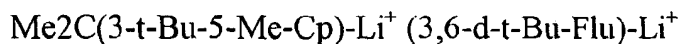
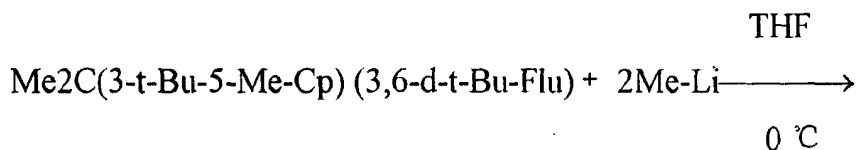
方法

20 在 N₂ 氛围下，将 1.5g(5.387mmol)的 3,6-d-t-Bu-Flu 在 100ml 的干燥四氢呋喃中的溶液加入到 250ml 烧瓶中，再将该溶液预冷却到 0 °C。3,6-d-t-Bu-Flu 可以根据 Shoji Kajigaeshi 等 Bull. Chem.Soc.Jpn.59, 97-103(1986)或 M Bruch 等 Liebigs Ann. Chem.1976, 74-88 来合成。然后，将 3.4ml(5.387mmol)的甲基锂的溶液滴加到该溶液中。该溶液是红色的，进一步在室温下继续 4

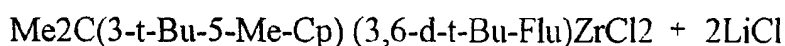
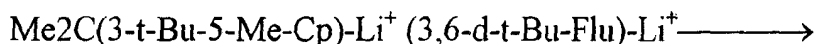
25 小时的过程。此后，将 0.9497g(5.382mmol)的 1,6,6-Me₃-3-t-Bu-Ful 在 10ml 的干燥四氢呋喃中的溶液滴加到该溶液中。反应进一步继续进行 24 小时。在添加 40ml 的饱和 NH₄Cl 在水中的溶液后，分离黄色有机相，用无水 MgSO₄ 干燥。蒸发溶剂，分离出 2.36g（收率，96.32%）的橙色固体产物。

30 E、二氯·异丙叉基[(3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆(1)的制备

反应



5



方法

- 10 在 N₂ 氛围下将 2g(4.398mmol)的配体溶解在 100ml 的干燥四氢呋喃中, 以及将溶液预冷却到 0 °C。5.5ml(8.796mmol)的甲基锂的溶液(1.6mol/二乙醚)滴加到该溶液中。在 3 小时之后, 在真空中去除溶剂, 红色粉末用 2 × 100ml 的戊烷洗涤。在 N₂ 氛围下, 将红色二价阴离子配体和 100ml 的戊烷加入到 250ml 烧瓶中。将 1.02g(4.398mmol)的四氯化锆加到该悬浮液中。反应混合物
- 15 是红褐色的, 在手套箱中搅拌一整夜。在过滤后, 在 40 °C 在真空下去除橙色溶液, 获得了 2.3g(85.18%)的橙色粉末。很明显, 该金属茂可溶于戊烷中。根据产物的 ¹H NMR, 似乎形成了作为低立体有规性的第二产物的、具有异丙叉基(2(或 4)-甲基-3-叔丁基环戊二烯基-3,6-二叔丁基芴基)ZrCl₂(2)化学结构的第二异构体。

20 实施例 2

二氯·异丙叉基[(3-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆的制备

根据实施例 1 的合成方法, 只是在步骤 D 中的配体用 2,2-[(3-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]-丙烷代替。

25 A、2,2-[(3-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]-丙烷的制备

方法

该配体的制备与步骤 D 的相同, 但 1,6,6-三甲基-3-叔丁基富烯用 0.6475g(5.387mmol)的 3,6,6-三甲基富烯(合成方法描述在实施例 1, 步骤 A)代替。

30 实施例 3

二氯·异丙叉基[(3-叔丁基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆的

制备

根据实施例1的合成方法,只是在步骤D中的配体用如下制备的2,2-[(3-叔丁基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]-丙烷代替。

A、2,2-[(3-叔丁基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]-丙烷的制备

5 方法

该配体的制备与步骤D的相同,但1,6,6-三甲基-3-叔丁基富烯用0.8742g(5.387mmol)的6,6-二甲基-3-叔丁基富烯代替。

B、6,6-二甲基-3-叔丁基富烯的制备

方法

10 根据实施例1的合成方法,步骤A,但甲基环戊二烯用叔丁基环戊二烯代替。

C、叔丁基环戊二烯的制备

方法

15 根据实施例1的合成方法,步骤B,但3,6,6-三甲基富烯用6,6-二甲基富烯代替。

实施例4a

二氯·异丙叉基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆的制备

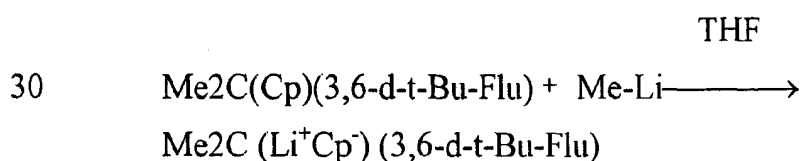
20 根据实施例1的合成方法,只是在步骤D中的配体用二苯基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]甲烷代替。

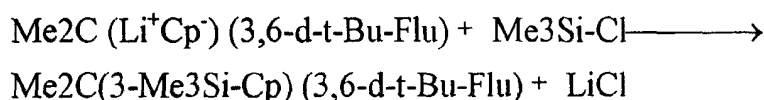
A、2,2-[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]丙烷的制备

方法

25 该配体的制备与在实施例1的步骤D中所述的相同,只是1,6,6-三甲基-3-叔丁基富烯用1.2407g(5.387mmol)的6,6-二甲基富烯代替。

B、2,2-[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]丙烷的制

备反应



方法

首先, 在 1 升烧瓶中, 在 N₂ 氛围下将 10g(0.026mol)的 2,2-(环戊二烯基)
 5 (3,6-二叔丁基-芴基)丙烷溶解在 300ml 的四氢呋喃中。然后在室温下将
 16.25ml(0.026mol)的甲基锂滴加到该溶液中(烧瓶用水浴预冷却)。在搅拌 1
 小时之后, 将 3.3ml(0.026mol)的氯三甲基硅烷加到该溶液中。再搅拌反应混
 合物 3 小时。然后在真空中除去溶剂。将一升戊烷加到固体橙色残留物中。
 反应混合物在 40 °C 下加热 10 分钟。过滤橙色溶液(以除去 LiCl, 1.40g 的
 10 残留物), 浓缩到 100ml, 以及冷却, 结晶出产物 2,2-(3-三甲基甲硅烷基-环
 戊二烯基)(3, 6-二叔丁基-芴基)丙烷。粗产物具有米色。结晶产物具有白
 色, 65 - 70 % 收率。产物在 N₂ 氛围下贮存。

实施例 4b

15 二氯·二苯基甲叉基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴
 基)]·合锆的制备

根据实施例 1 的合成方法, 只是在步骤 D 中的配体用二苯基[(3-三甲基
 甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]甲烷代替。

A、1,1,1,1-二苯基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴
 基)]甲烷的制备

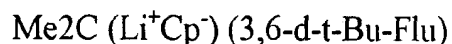
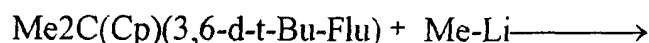
20 方法

该配体的制备与在实施例 1 的步骤 D 中所述的相同, 只是 1,6,6-三甲基
 -3-叔丁基富烯用 1.2407g(5.387mmol)的 6,6-二甲基富烯代替。

B、二苯基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]甲烷的
 制备

25 反应

THF



方法

首先, 在 1 升烧瓶中, 在 N₂ 氛围下将 10g(0.026mol)的 2,2-(环戊二烯基)(3,6-二叔丁基-芴基)丙烷溶解在 300ml 的四氢呋喃中。然后在室温下将 16.25ml(0.026mol)的甲基锂滴加到该溶液中(烧瓶用水浴预冷却)。在搅拌 1 小时之后, 将 3.3ml(0.026mol)的氯三甲基硅烷加到该溶液中。再搅拌反应混合物 3 小时。然后在真空中除去溶剂。将一升戊烷加到橙色固体残留物中。反应混合物在 40 °C 下加热 10 分钟。过滤橙色溶液(以除去 LiCl, 1.40g 的残留物), 浓缩到 100ml, 以及冷却, 结晶出产物 2,2-(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基芴基)丙烷。粗产物具有米色。结晶产物具有白色, 65 - 70 % 收率。产物在 N₂ 氛围下贮存。

10 实施例 5

二氯·异丙叉基[(3,5-二甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆的制备

根据实施例 1 的合成方法, 只是在步骤 D 中的配体用 2,2-[(3,5-二甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]-丙烷代替。

15 A、2,2-[(3,5-二甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]-丙烷的制备方法

该配体的制备与实施例 1 中的步骤 D 相同, 但 1,6,6-三甲基-3-叔丁基富烯用 0.8742g(5.387mmol)的 1,3,6,6-四甲基富烯代替。

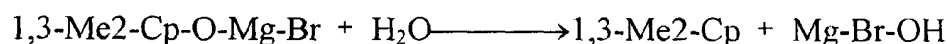
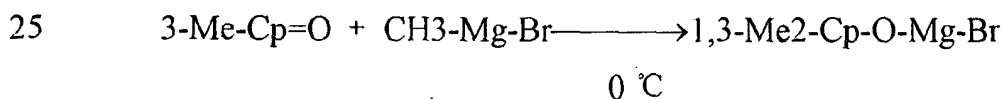
B、1,3,6,6-四甲基富烯的制备

20 根据实施例 1 步骤 A 的合成方法, 但甲基环戊二烯用 1,3-二甲基环戊二烯代替。

C、1,3-二甲基环戊二烯的制备

反应

醚



方法

30 在 N₂ 氛围下, 将 195ml(0.585mol)的甲基镁化溴(溶液, 3.0mol/二乙醚)在 200ml 的干燥二乙醚中的溶液加入到 2 升烧瓶中, 将该溶液预冷却到 0 °C。然后将 47.15g(0.4905mol)的 3-甲基-2-环戊烯酮在 100ml 的二乙醚中的溶液滴

加到该溶液中, 在 0 °C 下保持 3 小时, 在 10 °C 下保持 1 小时。然后将该产物转移到预冷却至 0 °C 和含有 1 升水的 5 升烧瓶中。该溶液是黄色的。分离黄色有机相, 溶剂在室温和在真空(500mbar)中除去。蒸发溶剂, 分离出透明橙色溶液。在蒸馏后, 获得了 31.83g (收率, 65.95%) 的 1,3-二甲基环戊二烯。

5 产物是无色、不稳定液体, 直接可用于 1,3,6,6-三甲基富烯的制备。

实施例 6

二氯·二苯基甲叉基[(3-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆的制备

10 根据实施例 1 的合成方法, 只是在步骤 D 中的配体用 2,2-二苯基[(3-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]丙烷代替。

A、1,1,1,1-二苯基[(3-甲基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]甲烷的制备

方法

15 该配体的制备与在实施例 1 的步骤 D 中所述的相同, 只是 1,6,6-三甲基-3-叔丁基富烯用 1.2407g(5.387mmol)的 3-甲基-6,6-二苯基富烯代替。

B、3-甲基-6,6-二苯基富烯的制备

方法

该富烯的制备与在实施例 1 的步骤 A 中所述的相同, 只是丙酮用 1.3162g(5.387mmol)的 6,6-二苯基富烯代替。

20 实施例 7

二氯·二苯基甲叉基[(3-叔丁基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆的制备

根据实施例 1 的合成方法, 只是在步骤 D 中的配体用二苯基[(3-叔丁基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]甲烷代替。

25 A、1,1,1,1-二苯基[(3-叔丁基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]甲烷的制备

方法

该配体的制备与在实施例 4 的步骤 A 中所述的相同, 只是 6,6-二甲基-3-叔丁基富烯用 3-叔丁基-6,6-二苯基富烯代替。

30 B、3-叔丁基-6,6-二苯基富烯的制备

方法

该富烯的制备与在实施例 1 的步骤 A 中所述的相同, 只是丙酮用二苯甲酮代替和甲基环戊二烯用叔丁基环戊二烯代替(合成方法描述在实施例 4 的步骤 C 中)。

实施例 8

5 二氯·二苯基甲叉基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]·合锆的制备

根据实施例 1 的合成方法, 只是在步骤 D 中的配体用 2,2-二苯基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]丙烷代替。

10 A、1,1,1,1-二苯基[(3-三甲基甲硅烷基-环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]甲烷的制备

方法

该配体的制备与在实施例 4 的步骤 B 中所述的相同, 只是 2,2-[(环戊二烯基)(芴基)]丙烷用 2,2-二苯基[(环戊二烯基)(芴基)]丙烷代替。

B、2,2-二苯基[(环戊二烯基)-(3,6-二叔丁基-芴基)]丙烷的制备

15 方法

该配体的制备与在实施例 1 的步骤 D 中所述的相同, 只是 1,6,6-三甲基-3-叔丁基富烯用 6,6-二苯基富烯代替。

实施例 9

聚合方法

20 各聚合反应在 4 升台式反应器中用纯丙烯进行。通过引入金属茂(0.5-5mg)来引发聚合, 金属茂在引入到反应器之前与 1ml 的 MAO (甲基铝氧烷) (30% 的甲苯溶液, 从 WITCO 获得) 预接触。

25 表 1 示出了使用根据实施例 1 的催化剂在以上规定的聚合条件下获得的聚合物的微观规整性。结果使用 ^{13}C NMR 谱法获得。明显的是, 聚丙烯含有 95% 以上的纯全同立构形式(mmmm)的五单元组。聚丙烯的分子量(Mw)是 530,000 和熔点是 153 °C。熔点根据如在图 13 中所示的 DSC 分析来测定。样品在 25 °C 保持 1 分钟, 以 20 °C/min 的速度从 25 °C 加热到 220 °C, 并在 220 °C 保持 5 分钟。然后以 20 °C/min 的速度将样品从 220 °C 冷却到 25 °C, 在 25 °C 保持 3 分钟, 再以 20 °C/min 的速度从 25 °C 加热到 250 °C。

30 表 1

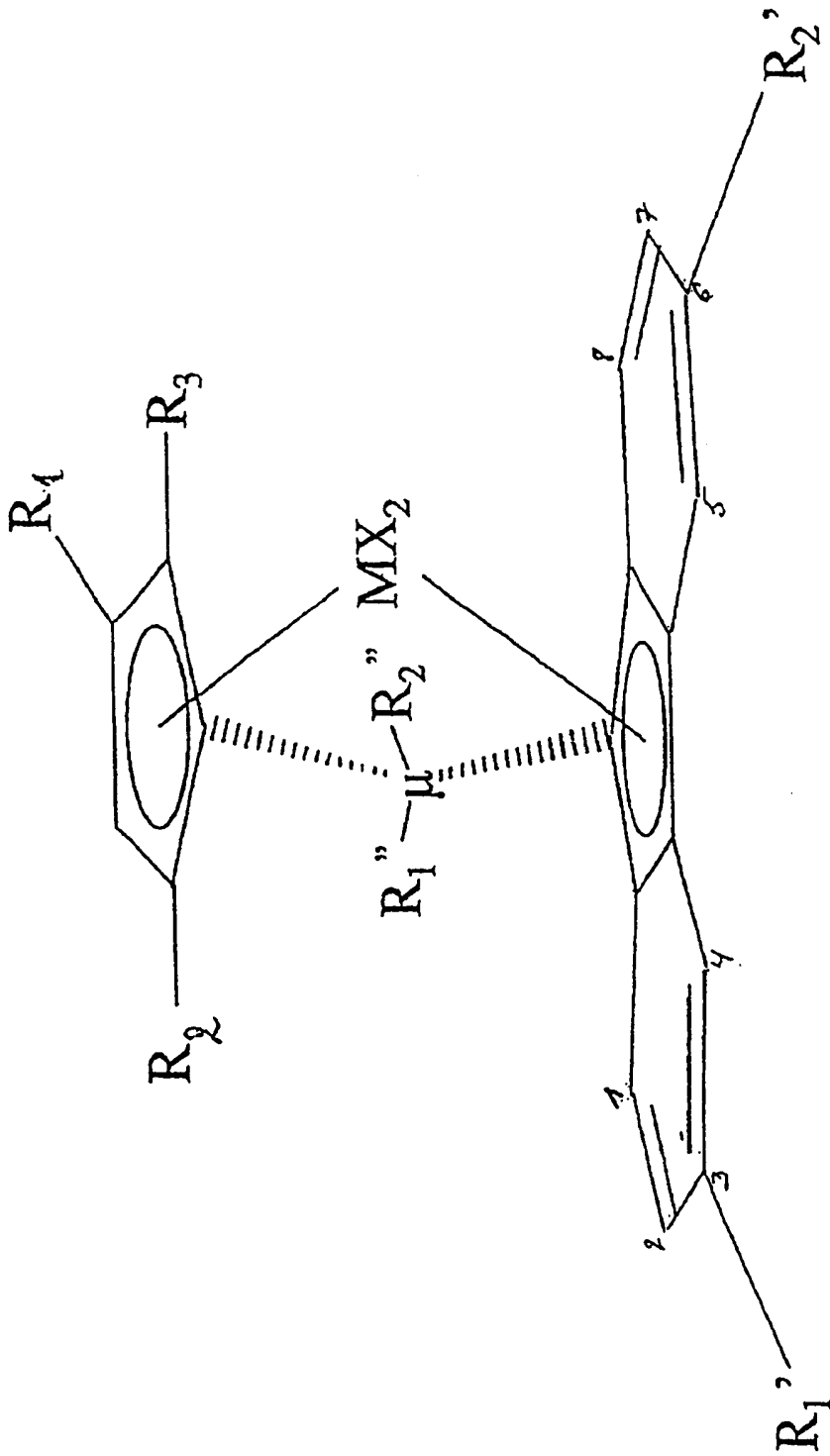
五单元组立体序列分布 %

	mmmm	95.7
	mmmr	1.70
	rmmr	0.00
	mmrr	1.70
5	mrrm	0.00
	+ rrrr	
	mrrr	0.00
	rrrr	0.00
	mrrr	0.00
10	mrrm	0.80

表 2

试验	TPol °C	氢	M12	活性	T(融化)	T(再结晶)	Mn	Mw	Mz	D	mmmm%
1	60 °C	0 NI		11,299	160.5	110.9	140,620	450,834	971,692	3.2	96.23
2	60 °C	0 NI		4,889	156.8	115.6	152,183	576,644	1,238,131	3.8	95.15
3	60 °C	0NI	0.5	15,772	161.4	114.0	151,062	515,399	1,092,618	3.4	96.07
4	80 °C	0 NI		21,859	155.7	102.7	90,958	215,031	417,006	2.4	94.18
5	60 °C	0 NI		24,115	159.5	112.9	177,211	637,977	1,344,283	3.6	96.16
6	80 °C	0 NI	1.9	41,546	154.9	106.9	119,201	286,072	568,665	2.4	95.17
7	40 °C	0 NI		1,177	157.2	112.2	186,032	1,363,315	3,506,808	7.3	97.30
8	60 °C	1 NI	14.7	36,530	161.7	116.1	64,952	199,020	727,048	3.1	97.10
9	60 °C	2 NI	158.0	25,659	160.5	116.5	35,887	94,120	174,190	2.6	97.50
二甲苯萃取后:											
试验	TPol °C	氢	二甲苯溶解的 %		Mn	Mw	Mz	D	mmmm%		
1	60 °C	0 NI	0.58		119,675	425,468	1,004,487	3.6	95.3		
3	60 °C	0 NI	0.60		143,213	464,465	1,032,093	3.2	94.6		
8	60 °C	1 NI	0.14		69,301	204,803	447,736	3.0	97.0		

表2示出了使用根据实施例1的催化剂在以上规定的聚合条件下生产全同立构聚丙烯的其它实施例。很明显,所生产的全同立构聚丙烯在某些情况下含有97%以上的纯全同立构形式(mmmm)的五单元组。在40℃和60℃,尤其在没有任何添加剂的情况下获得了高重均分子量。发现大约60℃的聚合温度是尤其有效的,因为获得了相对高的分子量和高催化活性以及良好的微观规整性。



$M = Zr, Ti, Hf$

$X = \text{卤素}; \text{烷基}; \text{芳基}$

$\mu = C, Si, \dots$

$R_1, R_2, R_3, R_1', R_2', R_1'', R_2'' = \text{烷基}, \text{芳基}, \dots$

R_1'', R_2'' 相同或不同

图 1

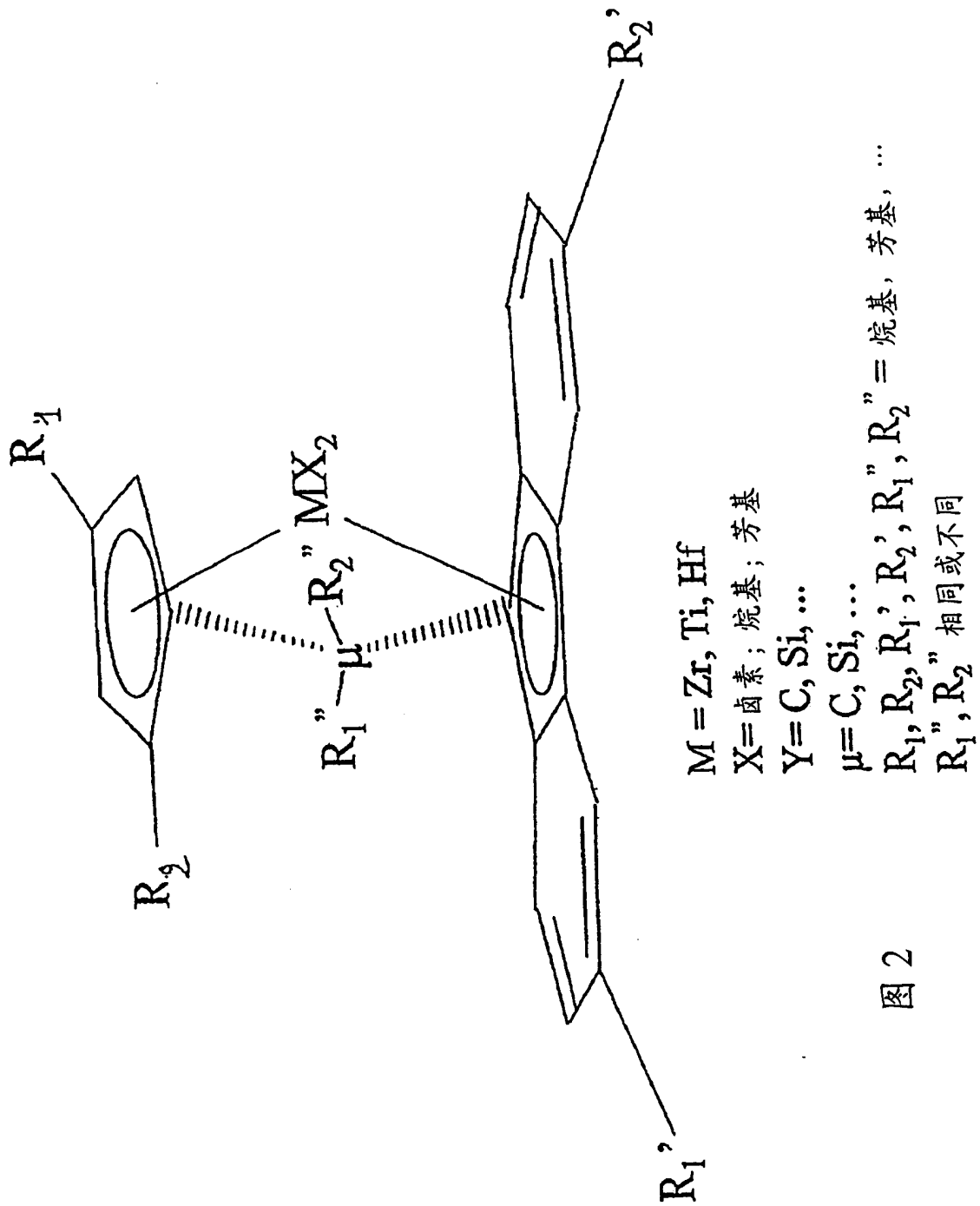


图 2

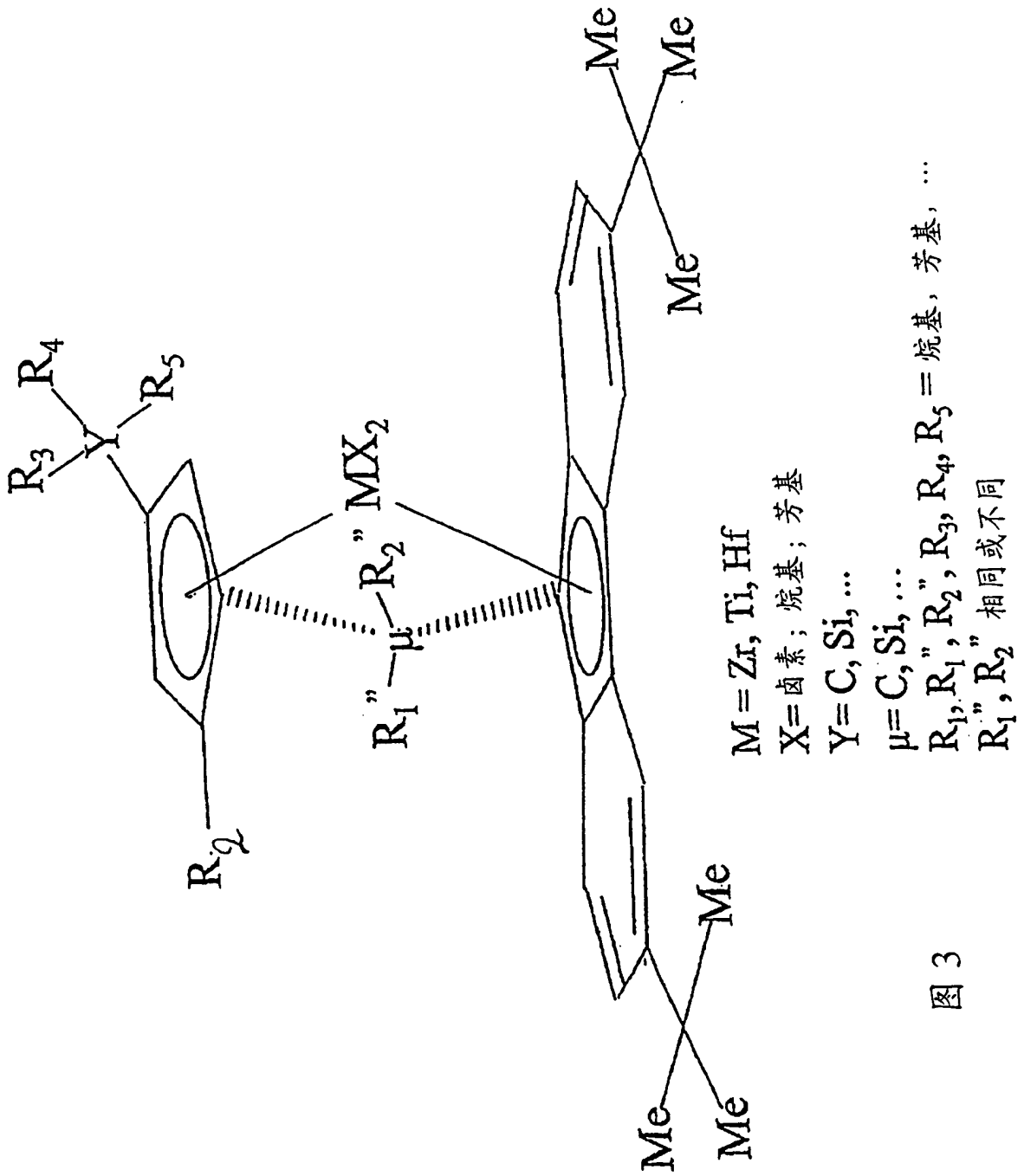


图 3

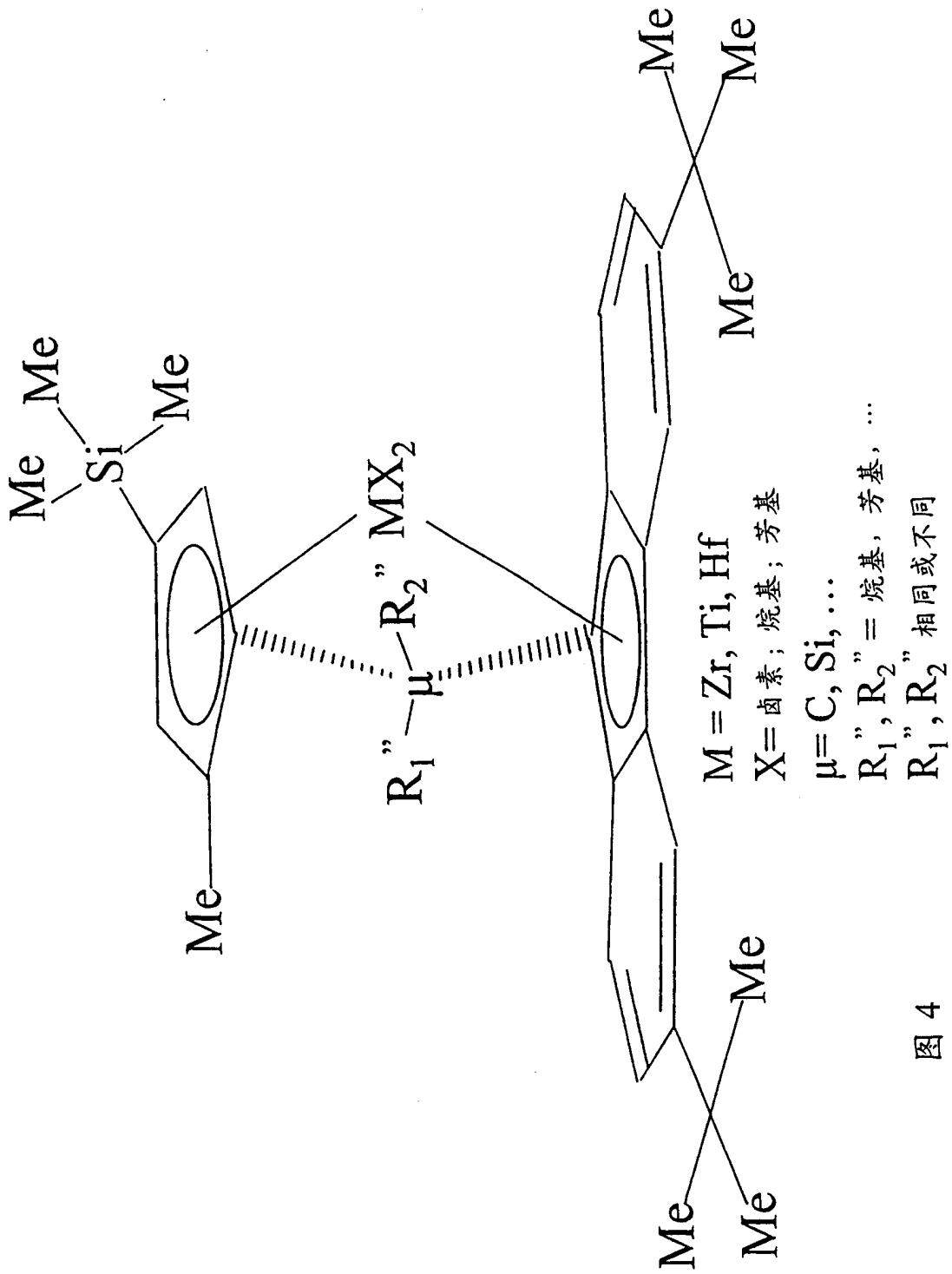
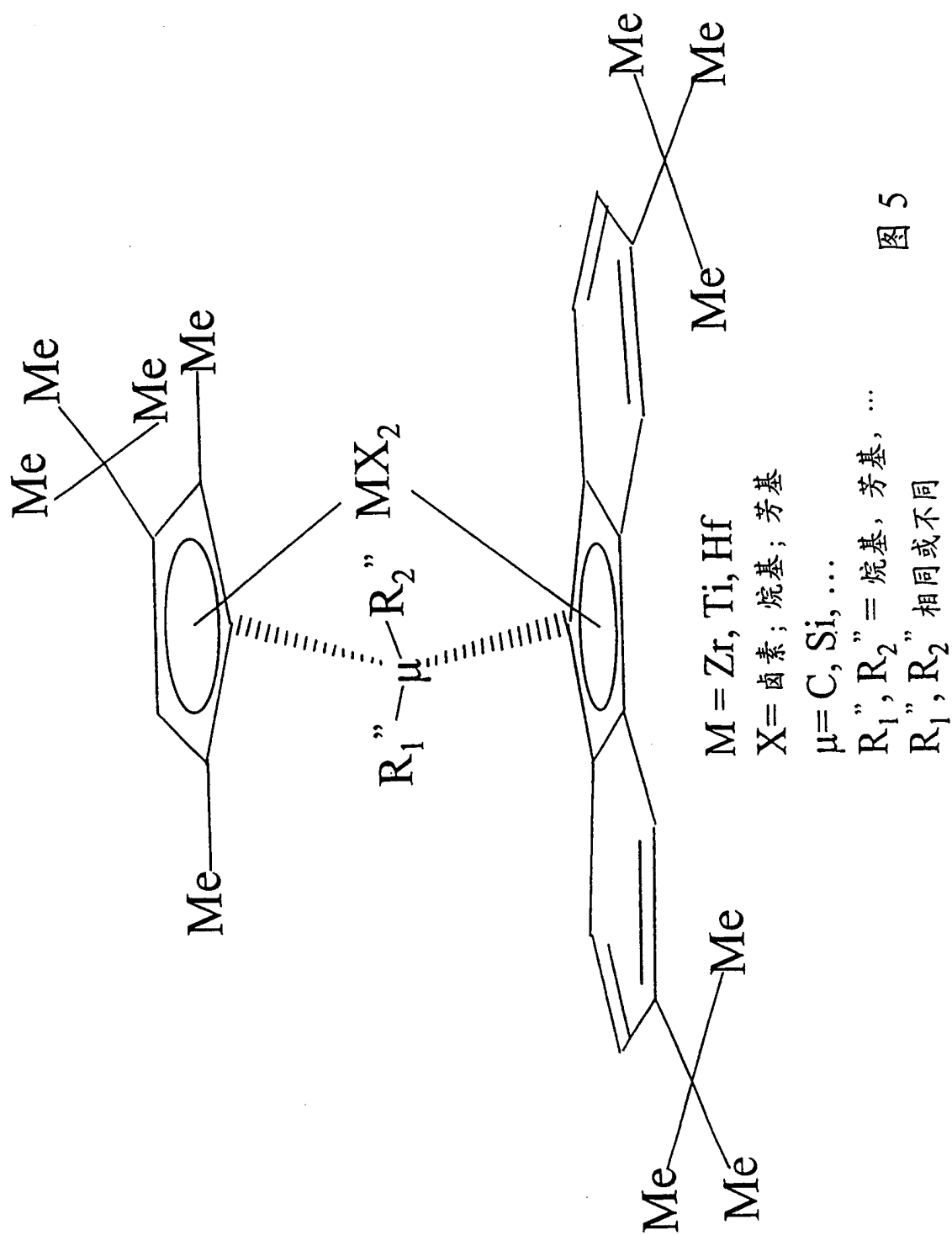


图 4



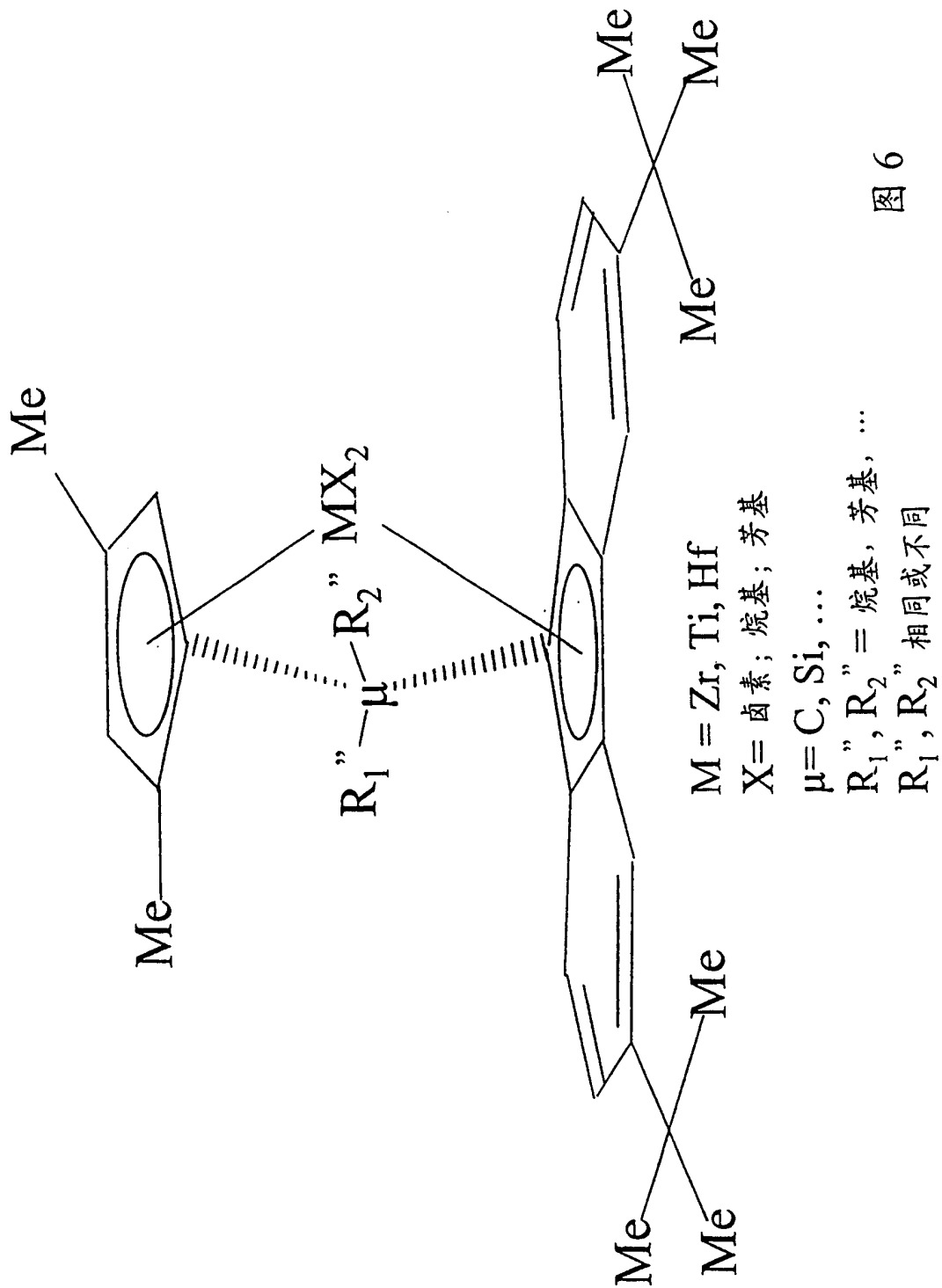


图6

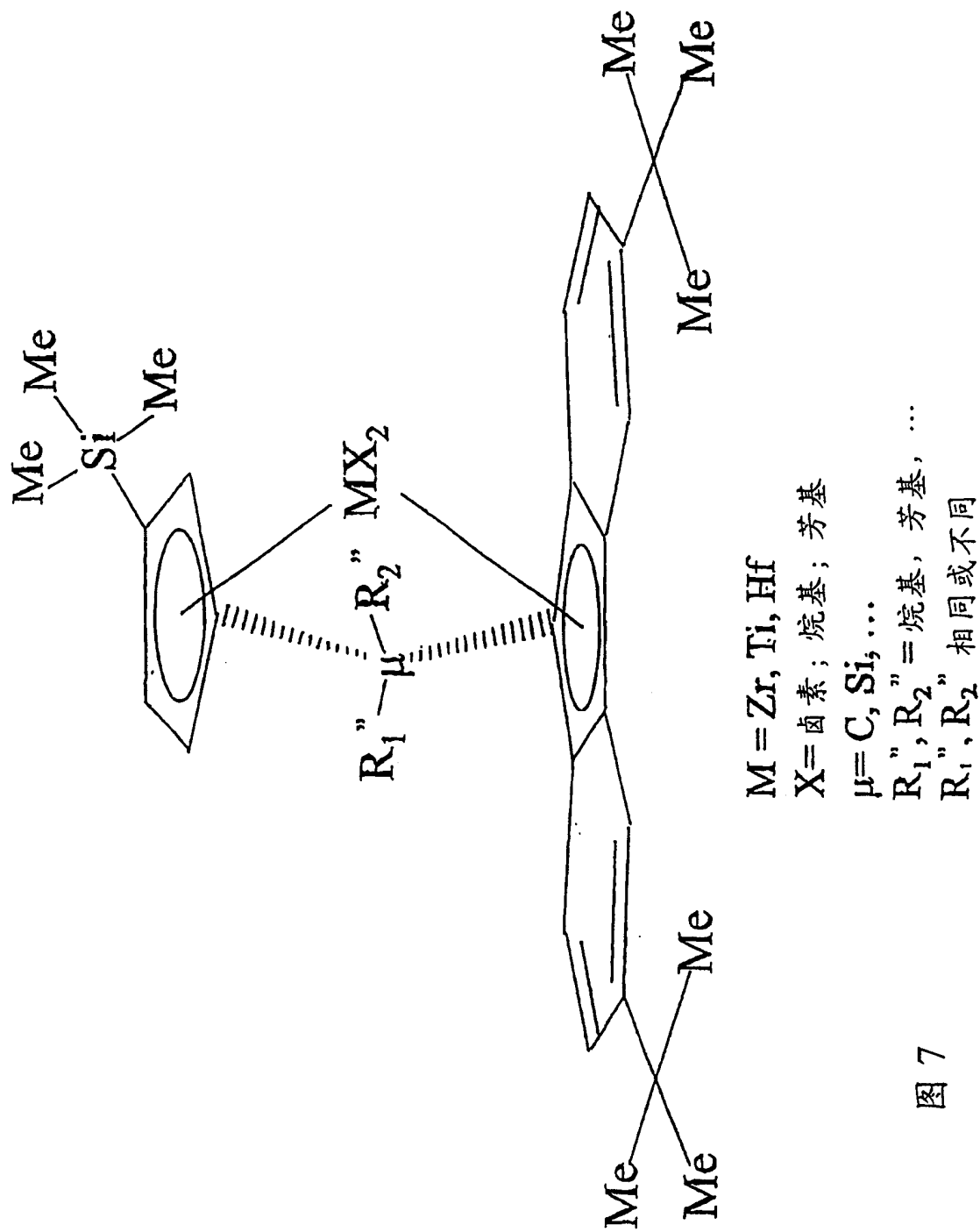


图7

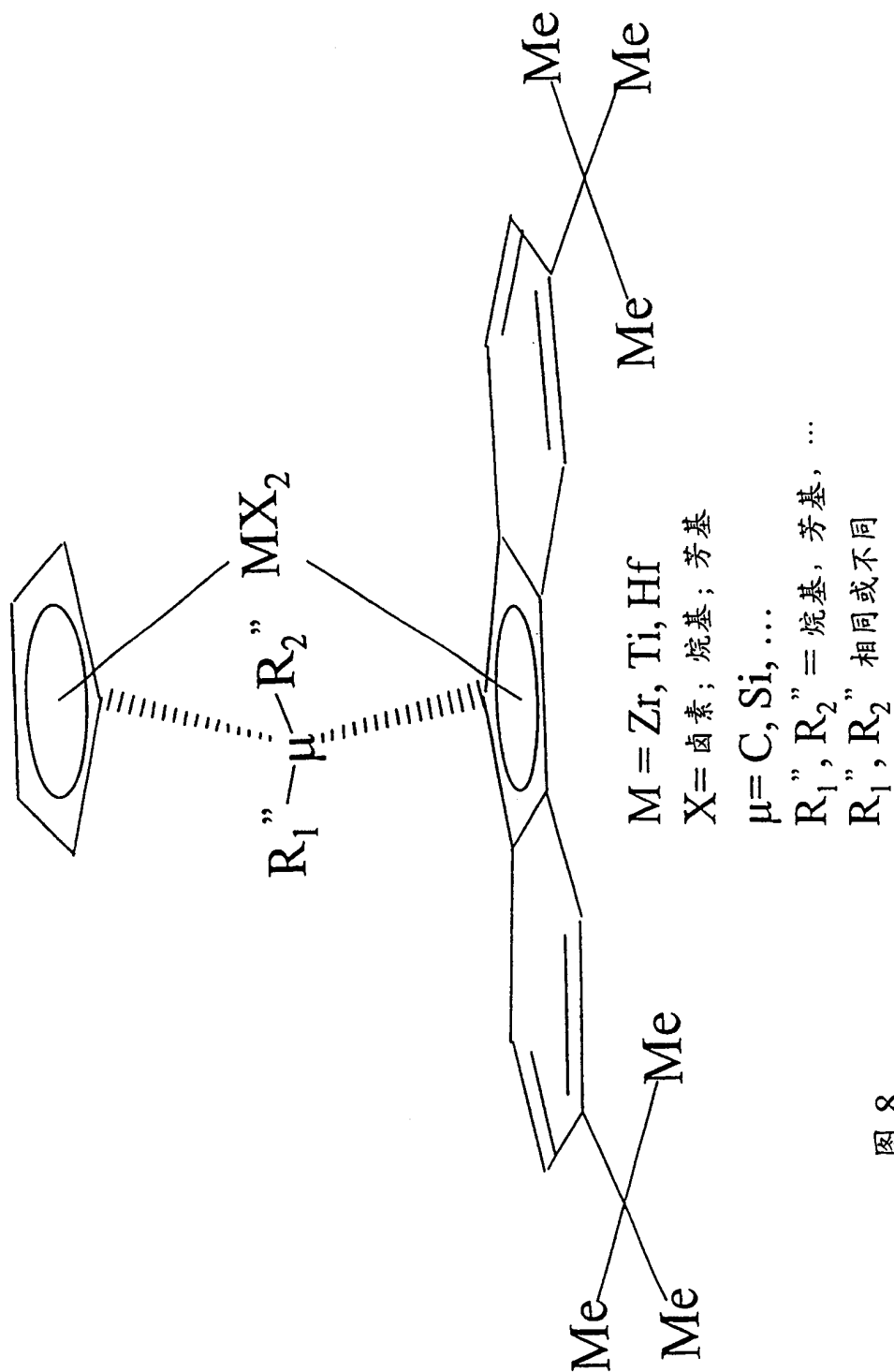


图 8

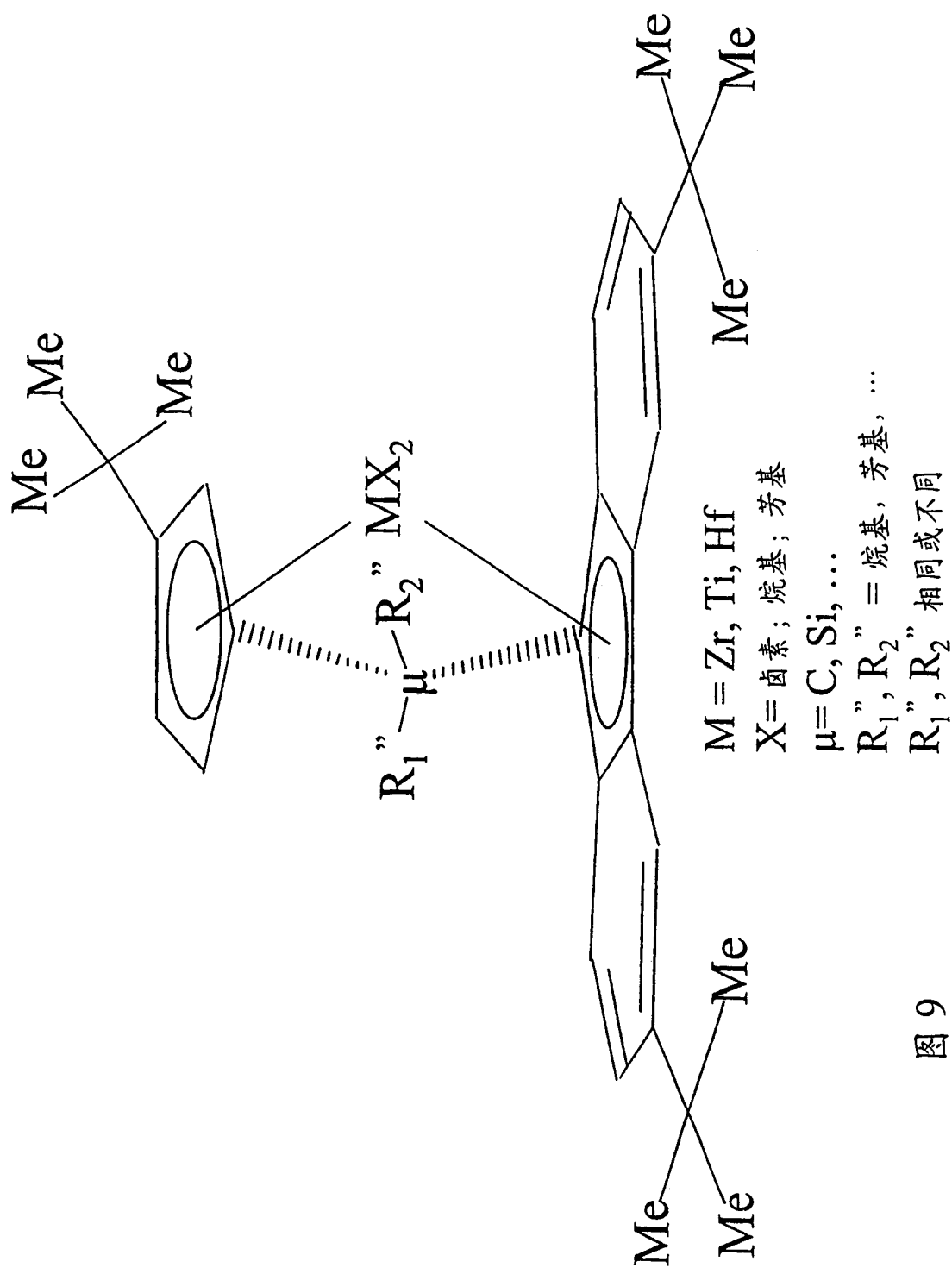


图 9

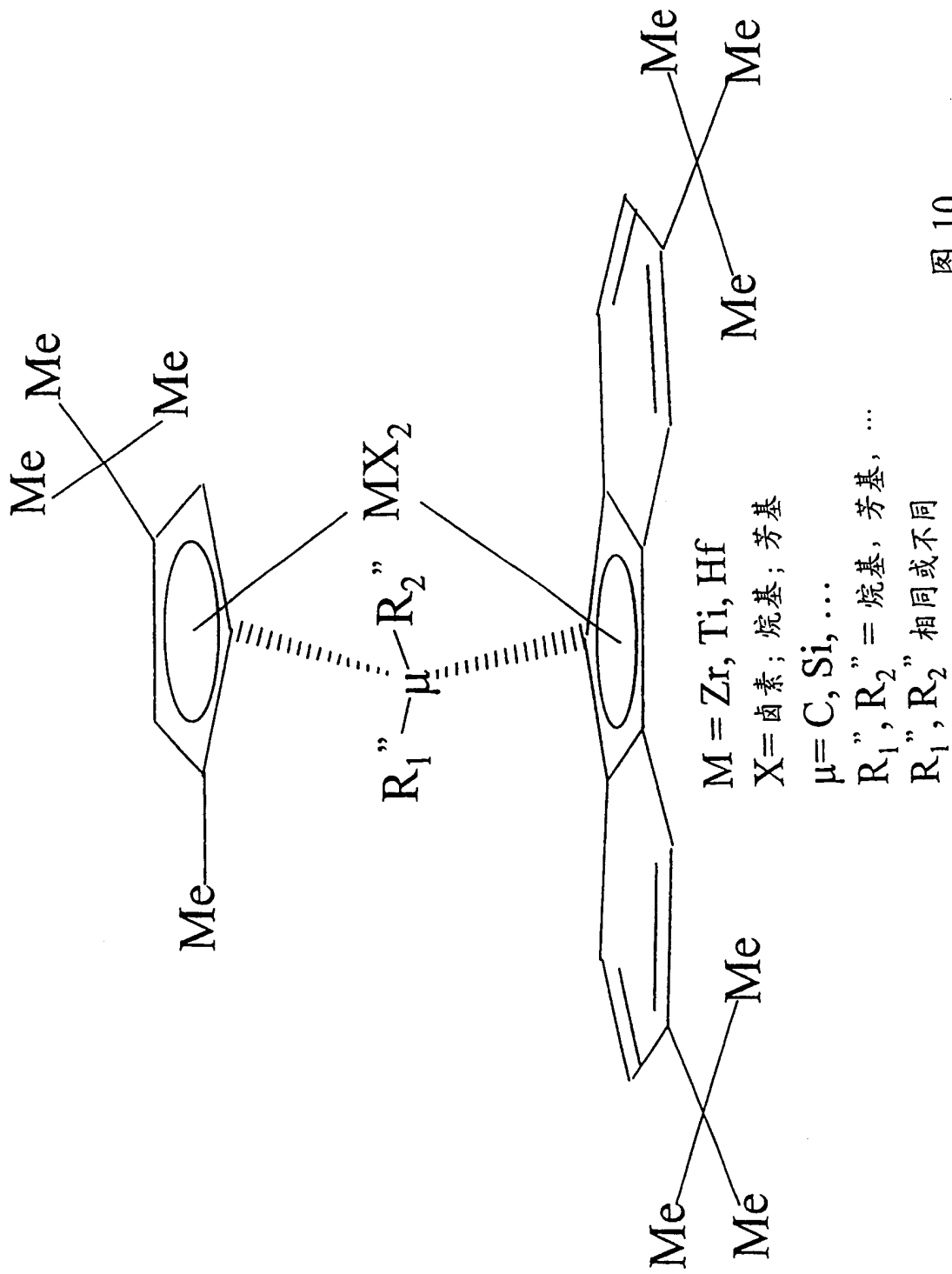


图 10

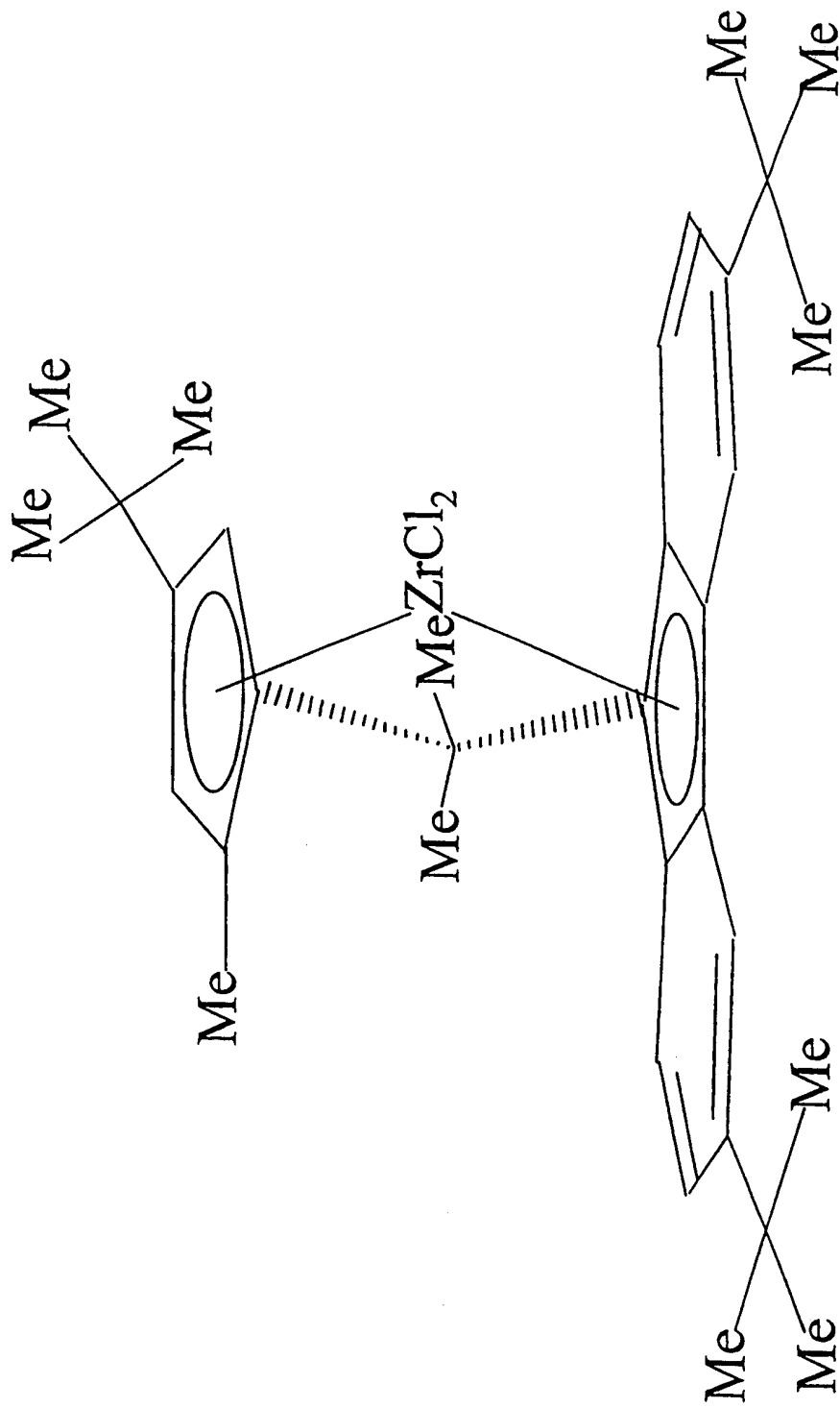


图 11

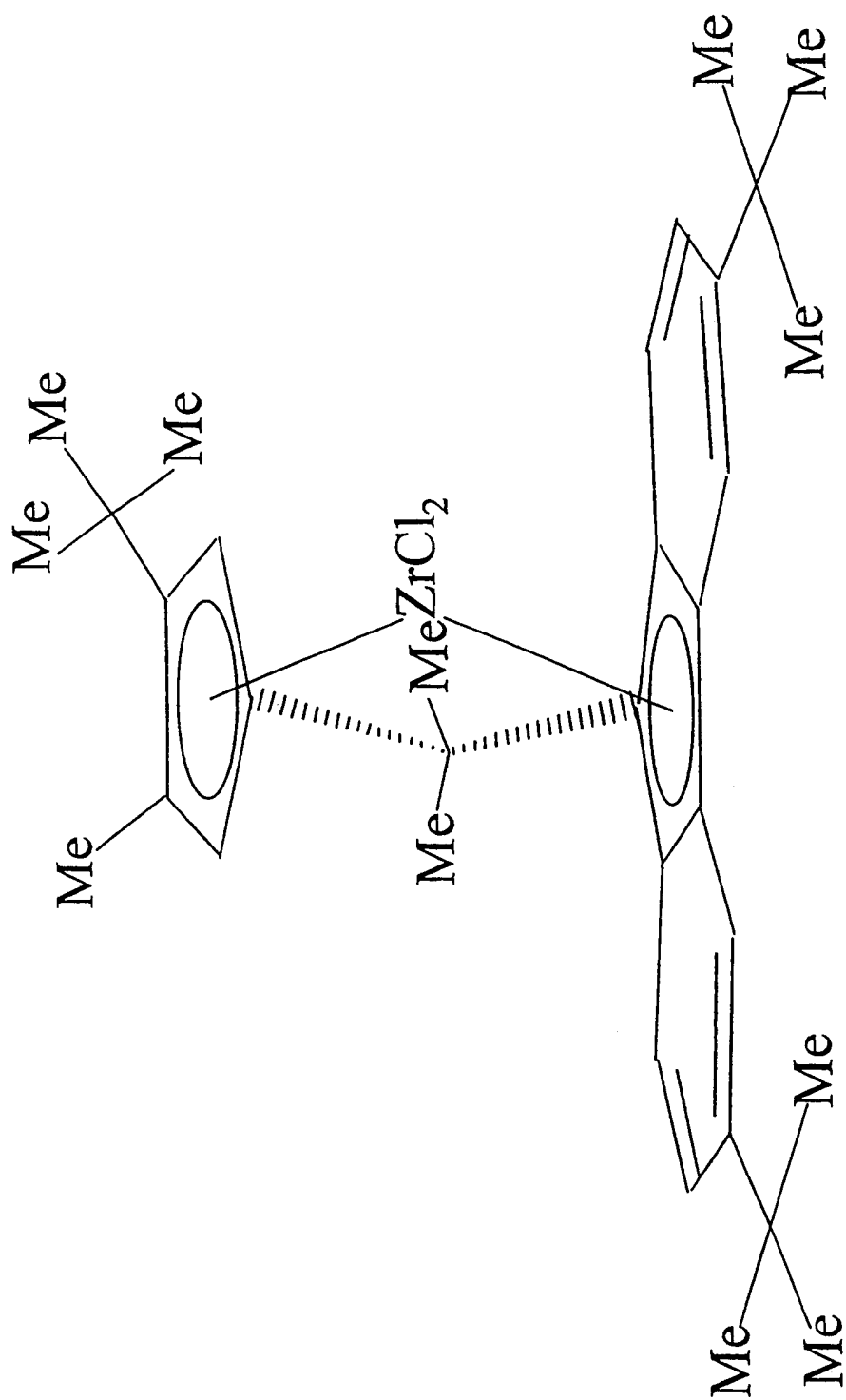


图 12

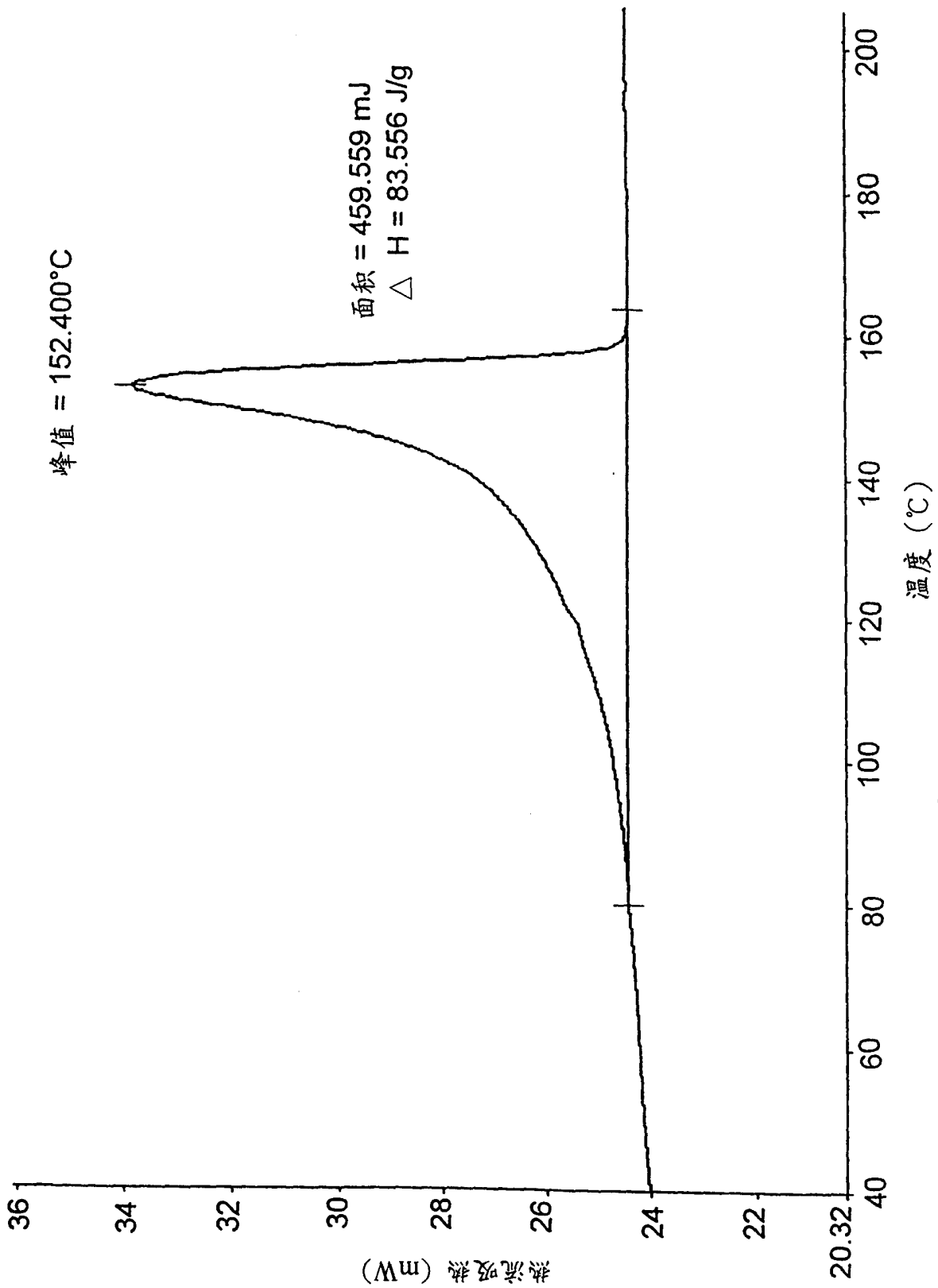


图 13