

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/06

C08F 4/60 C08F 2/00

C08F297/06 C08L 23/14

C08L 23/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95190009.9

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104443C

[22] 申请日 1995.4.11 [21] 申请号 95190009.9

[30] 优先权

[32] 1994. 4. 11 [33] JP [31] 72273/1994

[86] 国际申请 PCT/JP95/00707 1995.4.11

[87] 国际公布 WO95/27740 日 1995.10.19

[85] 进入国家阶段日期 1995.8.31

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 上田孝 桥本幹夫 川崎雅昭

福岡大典 伊牟田淳一

[56] 参考文献

EP433986 1991.06.26 C08F297/08

EP433990 1991.06.26 C08F297/08

审查员 曹宪鹏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

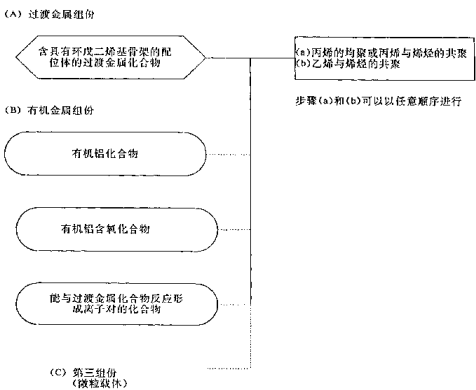
代理人 吴惠中

权利要求书 2 页 说明书 46 页 附图 1 页

[54] 发明名称 丙烯聚合物组合物的制备方法和丙烯聚合物组合物

[57] 摘要

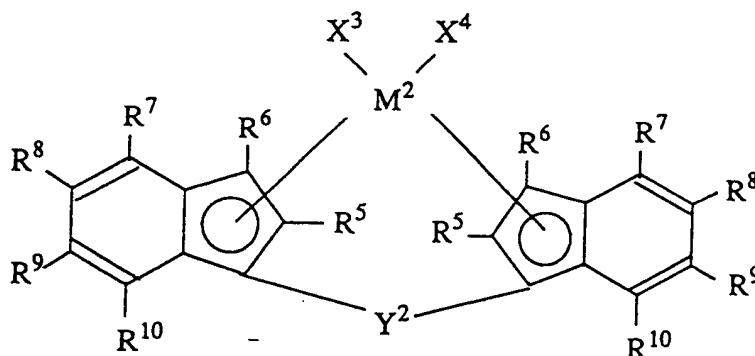
一种制备丙烯聚合物组合物的方法，包括在过渡金属化合物(A)和使过渡金属化合物(A)活化的化合物(B)的存在下所进行的多步聚合，即步骤(a)制备丙烯(共)聚合物(a)和步骤(b)制备乙烯共聚物(b)，所述的步骤(a)的(b)可以以任意的顺序进行，所产生的丙烯聚合物组合物含 20~90%(重量)的丙烯共聚物(a)和 10~80%(重量)的乙烯共聚物(b)，所具有的 MFR，于 230℃在负荷为 2.16kg 下测定，为 0.01~500g/10min；以及由此方法制备的一种丙烯聚合物组合物。



ISSN 1008-4274

1. 一种制备丙烯聚合物组合物的方法，它包括：

在(A)具有下列通式的过渡金属化合物：



式中 M^2 为元素周期表IVB族的过渡金属原子；

R^5 , R^6 和 R^8 至 R^{10} 可以相同或不同，各自为氢，卤素，选自 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烯基、 C_{1-20} 芳烷基和 C_{1-20} 芳基的烃基，选自 C_{1-20} 卤代烷基、 C_{1-20} 卤代烯基、 C_{1-20} 卤代芳烷基和 C_{1-20} 卤代芳基的卤代烃基，含硅基，含氧基，含硫基，含氮基或含磷基团；

R^7 为含 6 至 16 个碳原子的芳基；

Y^2 为含 1 至 20 个碳原子的二价烃基，含 1 至 20 个碳原子的二价卤代烃基，二价含硅基或二价含锆基；以及

X^3 和 X^4 各自为氢，卤素，含 1 至 20 个碳原子的烃基，含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基，含氧基或含硫基团；

和

(B)至少一种选自：

(B-1)有机铝化合物；

(B-2)有机铝氧化合物；以及

(B-3)能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物；

的致活过渡化合物(A)的化合物的存在下，进行包括以下步骤(a)和(b)的多步聚合反应，

其中，步骤(a)和(b)可以以任意顺序进行，并且第二阶段聚

合是在第一阶段聚合得到的聚合物的存在下进行的，以产生一种丙烯聚合物组合物，该组合物包括：20至90重量%步骤(a)得到的丙烯(共)聚合物(a)，和10至80重量%步骤(b)得到的乙烯共聚物(b)，所述组合物在230℃、2.16kg负载下测得的熔体流动速率为0.01-500g/10分；

步骤(a)：

(i)将丙烯进行均聚，或(ii)将丙烯和至少一种选自乙烯和含4-20个碳原子的烯烃进行共聚，以制备包括由丙烯衍生的结构单元不小于80mol%的丙烯(共)聚合物(a)，所述的丙烯(共)聚合物(a)用差示扫描量热法测得的熔点不低于100℃，在230℃、2.16kg负荷下测得的熔体流动速率为0.01-1,000g/10分；

步骤(b)：

将乙烯和至少一种选自4-20个碳原子的烯烃进行共聚，以制备包括由乙烯衍生的结构单元大于50摩尔%的乙烯共聚物(b)，所述乙烯共聚物(b)在蔡烷中于135℃测得的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1-20dl/g。

2.如权利要求1所述的丙烯聚合物组合物的制备方法，其特征在于在步骤(b)中制备的乙烯共聚物(b)在蔡烷中于135℃测得的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1-20dl/g，密度为0.85-0.91g/cm³，表示分子量分布的Mn/Mw值为1.4-3.5以及熔体流动速率为0.1-45g/10分。

3.如权利要求1或2所述的丙烯聚合物组合物的制备方法，其特征在于多步聚合是以步骤(a)和步骤(b)的顺序进行的。

4.如权利要求1或2所述的丙烯聚合物组合物的制备方法，其特征在于在步骤(a)中将丙烯进行均聚，以及在步骤(b)中将乙烯和1-丁烯进行共聚。

5.如权利要求1或2所述的丙烯聚合物组合物的制备方法，其特征在于所述M²是Zr。

丙烯聚合物组合物的制备方法和 丙烯聚合物组合物

本发明涉及丙烯聚合物组合物的制备方法以及由该方法制备的丙烯聚合物组合物,更具体地,涉及一种采用多步聚合制备丙烯聚合物组合物的方法和通过此方法制备丙烯聚合物组合物。

丙烯聚合物在许多领域中被用作各种模塑制品,这是由于它们的优异的刚性、耐热性和抗冲击性。为了进一步改进丙烯聚合物的抗冲击性,有一种方法是已知的,它首先均聚丙烯,然后共聚丙烯和乙烯以制得一种嵌段共聚物。

例如,日本专利 L-O-P No. 337308/1992 揭示了一种嵌段共聚物的制备方法,其中丙烯首先在亚甲硅烷基桥连的环戊二烯基作为配位体的过渡金属化合物和有机铝化合物的存在下首先均聚或与乙烯共聚,产生丙烯共聚物或含少于 6%(重量)的乙烯丙烯共聚物(占最终聚合物产物总重量的 40—95%);以及然后乙烯和丙烯以 10/10 至 95/5 的重量比在相同的过渡金属化合物和相同的有机铝化合物的存在下进一步共聚,直至产生占最终聚合物产物总重量的 60—5%(重量)的共聚物。该公开也说明了由此方法得到的嵌段共聚物在抗冲击性和刚性之间具有很好的平衡的性能。

日本专利 L-O-P No. 202152/1993 揭示了一种聚丙烯模塑材料的方法,包括将(1)20—99%(重量)的具有丙烯单元含量不少于 95%(重量)的晶体聚合物和(2)1—80%(重量)的具有乙烯单元含量为 20—90%(重量)的非晶状乙烯-丙烯共聚物,在过渡金属和有机铝催化剂存在下进行聚合,其中非晶状乙烯-丙烯共聚物的聚合是采

用特殊的桥接的金属茂化合物和有机铝氧化合物进行的。该公开也说明了由该方法得到的聚丙烯模塑材料具有优异的性能,尤其是低温时的冲击强度。

然而,近来对丙烯聚合物组合物的性能的要求与日剧增。另外,需要一种具有在刚性、耐热性和抗冲击性上具有良好平衡的性能的丙烯聚合物组合物以及一种可制备这种组合物的方法。

按照本发明的丙烯聚合物组合物的制备方法包含:在(A)一种含具有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物和(B)一种使过渡化合物(A)活化的化合物存在下的以下二个步骤(a)和(b)所进行的多步聚合。其中步骤(a)和(b)可以以任意顺序进行,而第二阶段聚合是在第一阶段的聚合中所产生的 20—90%(重量)的丙烯(共)聚合物(a)(由步骤(a)得到)和 10—80%(重量)的乙烯共聚物(b)(由步骤(b)得到)的存在下进行的,所述的组合物具有的熔融流动率(MFR),在负载 2.16kg 于 230℃ 时下测得为 0.01—500g/10 分;

步骤(a):

(i)将丙烯均聚合或(ii)将丙烯和至少一种选自乙烯和含 4—20 个碳原子烯烃的烯烃共聚物,以制备结构单元不小于 80mol% 衍生自丙烯的丙烯(共)聚合物(a),所述的丙烯(共)聚合物(a)由差示扫描量热法(DSC)测得的熔点不低于 100℃,在 230℃ 和负荷为 2.16kg 下测得的 MFR 为 0.01—1,000g/10 分;

步骤(b):

将丙烯和至少一种选自 4—20 个碳原子烯烃共聚以制备结构单元大于 50 摩尔% 衍生自丙烯的乙烯共聚物(b),所述的乙烯共聚物具有的特性粘度 $[\eta]$ 在萘烷中于 135℃ 测得为 0.1—20dl/g。

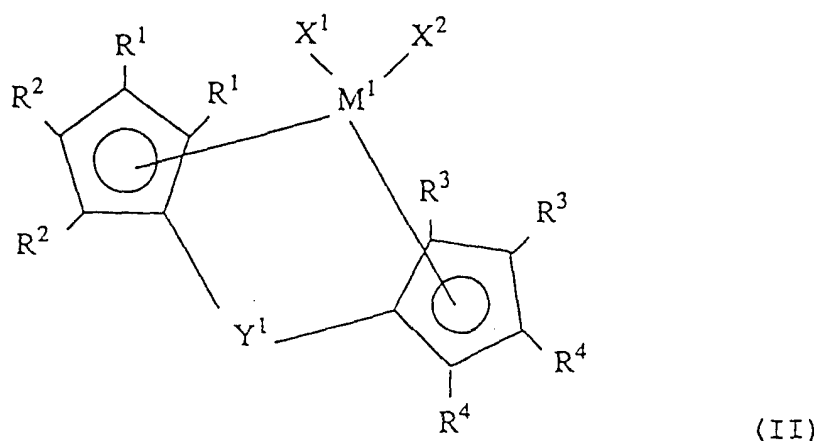
在本发明中,在步骤(a)中制得的共聚物(b)最好具有特性粘度 $[\eta]$ (在萘烷中于 135℃ 测定)为 0.1 至 20,密度为 0.85 至 0.91g/cm³,说明分子量分布的 M_n/M_w 值为 1.4 至 3.5 以及 MFR 为 0.1

至 45g/10 分。

根据本发明,多步聚合最好是以步骤(a)和然后步骤(b)的顺序进行。

又,丙烯最好在步骤(a)中均聚,而乙烯和 1-丁烯在步骤(b)中共聚。

在本发明中,作为含有环戊二烯骨架的配位体的过渡金属化合物以由下式(Ⅱ)代表的化合物为佳,以由下式(Ⅲ)代表的化合物为更佳:

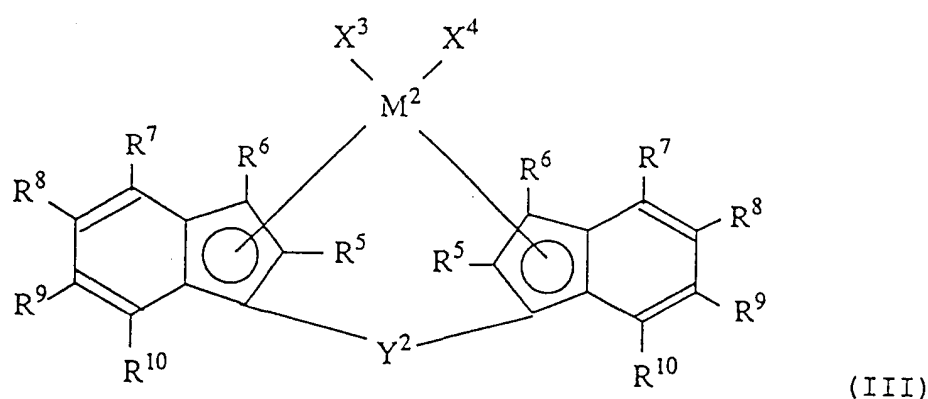


式中 M^1 是元素周期表中 IV 至 VB 族中的过渡金属原子;

R^1, R^2, R^3 和 R^4 分别是氢、卤素、1 至 20 个碳原子的烃基, 1 至 20 个碳原子的卤代烃基, 含硅基, 含氧基, 含硫基, 含氮基或含磷基, 以及部分 R^1, R^2, R^3 和 R^4 相邻两基团可以彼此和它们与之相连的碳原子一起连结起来形成环, 例如, 分别处于二个位置上的 R^1 至 R^4 , 即使甚至 R^1 和 R^1 , 相同或不同的均可, 而且有相同上标的 R 连结成环显得更为可取;

Y^1 为含 1 至 20 个碳原子的二价含硅基,含 1 至 20 个碳原子的二价卤代烃基,二价含硅基或二价含锗基;

以及 X^1 和 X^2 分别为氢,卤素,含 1 至 20 个碳原子的烃基,含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基,含氧基或含硫基;



式中 M^2 为元素周期表 IV 至 VI B 族的过渡金属原子;

R^5 , R^6 和 R^8 至 R^{10} 可以是相同或不同的,每一个为氢,卤素,含 1 至 20 个碳原子的烃基,含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基,含硅基,含氧基,含硫基,含氮基或含磷基团;

R^7 为含 6 至 16 个碳原子的芳基;

Y^2 为含 1 至 20 个碳原子的二价烃基,含 1 至 20 个碳原子的二价卤代烃基,二价含硅基或二价含锗基;以及

X^3 和 X^4 分别为氢,卤素,含 1 至 20 个碳原子的烃基,含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基,含氧基或含硫基团。

本发明中,作为活化过渡金属化合物(A)的化合物 B,以采用至少一种选自例如下列化合物为宜,例如:

(B-1)有机铝化合物。

(B-2)有机铝氧化合物以及

(B-3)能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。

根据本发明的方法,可得到具有在刚性,耐热性和抗冲击性方面
有良好平衡的性能的丙烯聚合物组合物。

该丙烯聚合物组合物在刚性、耐热性和抗冲击性方面具有良好的
平衡的性能。

图1是用于说明本发明的烯烃聚合催化剂的制备步骤的说明
图。

按照本发明的丙烯聚合物组合物的制备方法以及得到的这类组
合物将在下面详细描述。

用于此处的术语“聚合”是指“均聚”和“共聚”两者。同时,术语
“聚合物”是指“均聚物”和“共聚物”两者。

根据本发明的丙烯聚合物组合物的制备方法,丙烯(共)聚合物
(a),乙烯共聚物(b)是在下列化合物存在下制得的:(A)含具有环戊
二烯骨架的配位体的过渡金属化合物和(B)能活化过渡金属化合物
(A)的化合物。

首先,说明该含具有环戊二烯骨架的配位体的过渡金属化合物
(A)和能活化过渡金属化合物(A)的化合物(B)。

该含具有环戊二烯骨架的配位体的过渡金属化合物(A)具体地
可以是由结构式(I)表示的过渡金属化合物:



式中M为元素周期表的IV族至VIB族的过渡金属,例如锆,钛,钪,
钒,铌,钽,铬,钼和钨,x为过渡金属的化合价;及

L为与过渡金属配位的配位体,至少一个配位体L为含有一个
环戊二烯基骨架的配位体,较佳的是L中的至少二个是含有一个环
戊二烯基骨架的配位体。

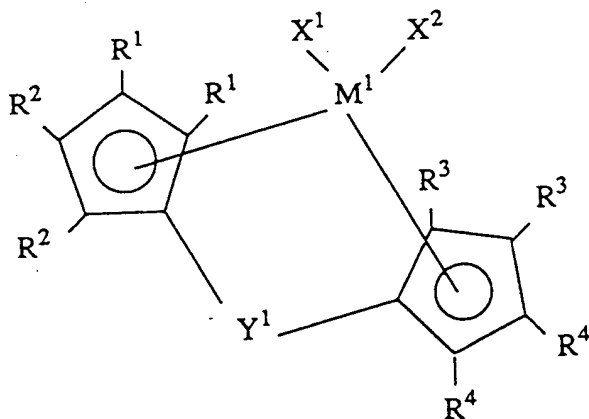
具有如下环戊二烯基骨架的配位体可与苯环、萘环、蒽环、茚环稠合进一步形成环。

具有环戊二烯基骨架一配位体的例子包括：环戊二烯基、茚基、4, 5, 6, 7-四氢茚基, 4, 5, 6, 6a-四氢并环戊二烯基、7, 8-二氢-3H, 6H-双环戊二烯并[1, a][1, e]对二氢苯基和芴基。这些基团可被卤素、烃基、卤代烃基、含硅基、含氧基、含硫基、含氮基或含烯烃基所取代。

当结构式(I)的过渡金属化合物含有二个或多个具有环戊二烯基骨架的基团时, 它们中的二个最好通过烃基、卤代烃基、含硅基、含氧基、含硫基、含氮基或含磷基而连结起来。

除了含环戊二烯基骨架的配位体外, L 为氢、卤素、烃基、卤代烃基、含硅基、含氧基、含硫基、含氮基或含磷基。

用于本发明中的过渡金属化合物(A), 由下式(II)表示的化合物是较佳的, 而由下式(III)表示的化合物则更佳。



在式(II)中 M^1 为在式(I)中 M 所定义的相同的过渡金属, 较佳地为钛、锆或钪。

R^1, R^2, R^3 和 R^4 分别为氢、卤素、1 至 20 个碳原子的烃基, 1 至 20 个碳原子的卤代烃基、含硅基、含氧基、含硫基、含氮基或含磷基, 以及部分 R^1, R^2, R^3 和 R^4 相邻两基团可以彼此与它们与之相连的碳原子一起连接起来构成环, 例如, 分别处于二种位置上的 R^1 至 R^4 , 甚至 R^1 和 R^1 , 相同的或不同的均可, 而且有相同上标的 R 连结成环显得更为可取。

卤素的例子包括: 氟、氯、溴和碘。

含 1—20 个碳原子的烃基的例子包括烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、二十烷基、降冰片烷基和金刚烷基; 链烯基, 例如, 乙烯基、丙烯基和环己烯基, 芳烷基例如, 苄基、苯乙基和苯丙基; 以及芳基, 例如, 苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、乙苯基、丙苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基和菲基。

通过这些烃基连结形成环的例子包括稠环基团例如, 苯环、萘环、蒽环和茚环以及环上的一个或多个氢原子被烷基例如甲基、乙基、丙基和丁基取代的这些稠环。

卤代烃基团的例子包括被一种卤素取代的上述烃基。

含硅基团的例子包括单烃基取代的甲硅烷基类, 例如, 甲基甲硅烷基和苯基甲硅烷基; 二烃基取代的甲硅烷基, 例如, 二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基; 三烃基取代的甲硅烷基类, 例如, 三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 三苯基甲硅烷基, 二甲基苯基甲硅烷基, 甲基二苯基甲硅烷基, 三甲苯基甲硅烷基和三萘基甲硅烷基;

烃基取代的甲硅烷基的甲硅烷基醚类, 例如, 三甲基甲硅烷基醚;

硅取代的烷基类, 例如三甲基甲硅烷基甲基; 以及硅取代的芳基, 如三甲基甲硅烷基苯基。

含氧基的例子包括羟基; 烷氧基, 例如甲氧基, 乙氧基, 丙氧基和

丁氧基;芳氧基,例如苯氧基,甲基苯氧基,二甲基苯氧基和萘氧基;以及芳烷基氧基,例如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硫基的例子包括其中氧被硫取代的上述含氧基团。

含氮基的例子包括氨基;烷基氨基,例如甲氨基,二甲氨基,二乙氨基,二丙氨基,二丁氨基和二环己氨基;以及芳氨基和烷基芳氨基,例如苯氨基,二苯氨基,二甲苯氨基,二萘氨基和甲苯氨基。

含磷基的例子包括膦基,例如二甲膦基和二苯膦基。

在这些基中,较好的是烃基,特别好的是含1至4个碳原子的烃基如,甲基、乙基、丙基和丁基;通过烃基连接而成的苯环;以及环上一个或多个氢原子由烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基取代的稠合苯环。

Y¹ 含1至20个碳原子的二价烃基,1至20个碳原子二价卤代烃基,二价含硅基或二价含锗基。

更具体地,可提到的有:含1至20个碳原子的二价烃基,例如亚甲基,二甲基亚甲基,1,2-亚乙基,二甲基-1,2-亚乙基,1,3-亚丙基,1,4-亚丁基,1,2-亚环己基和1,4-亚环己基之类的亚烷基;以及诸如二苯基亚甲基和二苯基-1,2-亚乙基之类的芳基亚烷基。

二价的卤代烃基,作为例子的有被一个或多个卤原子取代的如上所述的含1~20个碳原子的二价烃基,如氯亚甲基。

二价含硅烷基有,例如芳基亚甲硅烷基,例如甲基亚甲硅烷基,二甲基亚甲硅烷基,二乙基亚甲硅烷基,二(正丙基)亚甲硅烷基,二(异丙基)亚甲硅烷基,二(环己基)亚甲硅烷基,甲基苯基亚甲硅烷基,二苯基亚甲硅烷基,二(对甲苯基)亚甲硅烷基和二(对氯苯基)亚甲硅烷基;以及烷基亚乙硅烷基,烷基芳基亚乙硅烷基和芳基亚乙硅烷基,例如四甲基-1,2-亚乙硅烷基和四苯基-1,2-亚乙硅烷基;以及

二价含锗基,作为例子的有那些上述二价含硅烷基中的硅被锗代替的基团。

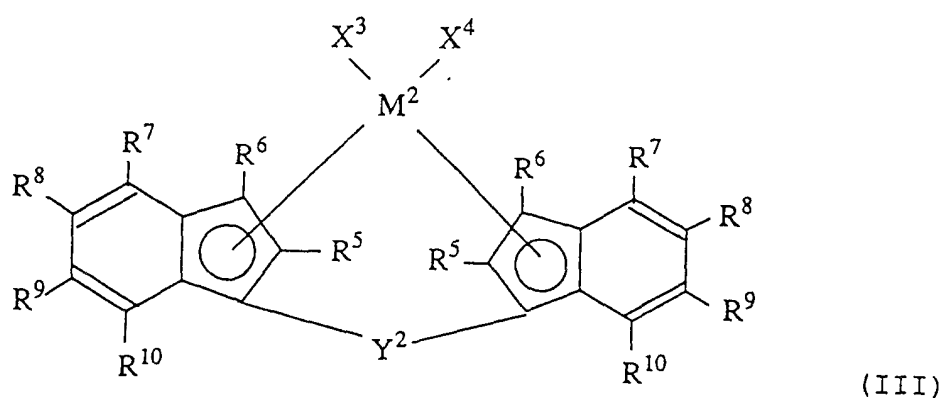
这些基团中,以取代的亚甲基硅烷基为佳,如二甲基亚甲硅烷基,二苯基亚甲硅烷基以及甲苯基亚甲硅烷基。

X^1 和 X^2 分别为氢,卤原子,含 1—20 个碳原子的烃基,含 1—20 个碳原子的卤代烃基,含氧基或含硫基。

特别可以提及的有如 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中所述的同样的卤素,含 1—20 个碳原子的烃基,含 1—20 个碳原子的卤代烃基和含氧基。含硫基团的例子有:相同于对 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所描述的含硫基团;此外还有磺酰氧基,例如甲基磺酰氧基,三氟甲基磺酰氧基,苯磺酰氧基,苄基磺酰氧基,对甲苯磺酰氧基,三甲苯磺酰氧基,三异丁基苯磺酰氧基,对氯苯磺酰氧基和五氟苯磺酰氧基;以及亚磺酰氧基,例如甲亚磺酰氧基,苯亚磺酰氧基,苄基亚磺酰氧基,对甲苯亚磺酰氧基,三甲苯亚磺酰氧基和五氟苯亚磺酰氧基。

(其中,优选的是卤原子和含 1—20 个碳原子的烃)。

本发明中采用的特别较佳的过渡金属化合物(A)是由下式(III)所表示的化合物。



式中 M^2 为相同于在式(I)中所述的过渡金属原子 M, 较佳地为钛、锆或钪, 特别较佳的是锆。

R^5 、 R^6 和 R^8 至 R^{10} , 可以相同或不同的, 每一个为氢、卤素、1 至 20 个碳原子的烃基, 1 至 20 个碳原子的卤代烃基, 含硅基、含氧基、含硫基、含氮基或含磷基, 如在结构式(II)中对 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所作的说明。

R^7 为 6 至 16 个碳原子的芳基, 例如, 苯基、 α -萘基, β -萘基、蒽基、菲基、芘基、茚基、1H-苯并[d,e]萘基或酞蒽烯基, 基中较佳的是苯基、萘基或菲基。这些芳基可能被卤原子、1 至 20 个碳原子的烃基和 1 至 20 个碳原子的卤代烃基取代如在结构式(II)中对 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所作的说明。

Y^2 为 1 至 20 个碳原子的二价烃基, 1 至 20 个碳原子的二价卤代烃基, 二价含硅基或二价含锆基, 如在结构式(II)中对 Y 1 所作的说明。

X^3 和 X^4 每一个为氢、卤素, 1—20 个碳原子的烃基, 1—20 个碳原子的卤代烃基, 含氧基或含硫基, 如在结构式(II)中对 X^1 和 X^2 所作的说明。

下面列出的为可用于本发明的含具有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物(A):

二氯化双(环戊二烯基)合锆(IV),
二氯化双(茚基)合锆(IV),
二氯化双(芴基)合锆(IV),
二氯化双(正丙基环戊二烯基)合锆(IV),
二氯化双(叔丁基环戊二烯基)合锆(IV),
二氯化双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)合锆(IV),
二氯化双(新戊基环戊二烯基)合锆(IV),
外消旋二氯化-亚乙基双(1-茚基)合锆(IV),
外消旋二溴化-亚乙基双(1-茚基)合锆(IV),

外消旋二溴化-亚乙基双(1-茛基)合锆(IV),
外消旋亚乙基-双(1-茛基)合二甲基锆(IV),
外消旋亚乙基-双(1-茛基)合二苯基锆(IV),
外消旋一氯化-亚乙基-双(1-茛基)合甲基锆(IV),
外消旋-双(甲磺酸)-亚乙基-双(1-茛基)合锆(IV),
外消旋-双(对甲苯磺酸)-亚乙基-双(1-茛基)合锆(IV),
外消旋-双(三氟甲磺酸)-亚乙基-双(1-茛基)合锆(IV),
外消旋二氯化-亚乙基-双{1-4,5,6,7-四氢茛基}}合锆(IV),
二氯化异亚丙基{1-环戊二烯基-1-(3-甲基环戊二烯基)}合锆(IV),
二氯化异亚丙基{1-(3-叔丁基环戊二烯基)-1-(3-叔丁茛基)}合锆(IV),
二氯化异亚丙基 1-环戊二烯基-9-茛基}合锆(IV),
二氯化异亚丙基{1-环戊二烯基-9-(2,7-二(叔丁基)茛基)}合锆(IV),
二氯化异亚丙基{1-(3-甲基环戊二烯基)-9-茛基}合锆(IV),
外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双(1-环戊二烯基)合锆(IV),
外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(3-甲基环戊二烯基)合锆(IV),
外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,4-二甲基环戊二烯基)}合锆(IV),
外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,3,5-三甲基环戊二烯基)}合锆(IV),
外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双(1-茛基)合锆(IV),
外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二苯基亚甲硅烷基-双{1-(2,7-二甲基-4-异丙基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4,6-(二异丙基)茛基)}合锆(IV),

二氯化二甲基亚甲硅烷-双(1-环戊二烯基-1-茛基)合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双(1,2-二氢茚并[4,5-b]环戊二烯基)合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双(苯并[e]茛基)合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(α -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(β -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(1-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(2-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-菲基)茛基)}

基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氟苯基)茛基}合锆(IV)

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(五氟苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氯苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间氯苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻氯苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻,对-二氯苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对溴苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对甲苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间甲苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻甲苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻,邻'-二甲苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对乙苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对异丙苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对苄苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对联苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间联苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对三甲基甲硅烷基苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间三甲基甲硅烷基苯基)茛基}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(α -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(β -萘基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(1-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-蒎基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-苯基-4-苯基茛基)}

合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茛
基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(α -萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(β -萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(1-萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(2-萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-苯基茛
基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(α -萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(β -萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(1-萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(2-萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(9-萘基)
茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二乙基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二(异丙基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二(正丁基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二环己基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-甲苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲苯基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二(对甲苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二(对氯苯基)亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-亚甲基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-亚乙基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲锆烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋二溴化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合锆(IV),

外消旋-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合二甲基锆(IV),

外消旋氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茛基)}合

甲基锆(IV),

外消旋氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合
SO₂Me 锆(IV),

外消旋氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合
OSO₂Me 锆(IV),

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}
合钛(IV),和

外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}
合钪(IV)。

也可采用相应于上述化合物中的金属锆、钛或钪用钒、铌、钽、
铬、钼或钨取代的过渡金属化合物。

活化过渡金属化合物(A)的化合物(B)(以下有时称为“致活化
合物”)在于制备按本发明的丙烯聚合物组合物的方法中,它们可
选自包括下列各物的一组化合物:

(B-1)一种有机铝化合物[组份(B-1)];

(B-2)一种有机铝氧化合物[组份(B-2)]以及

(B-3)一种与过渡金属化合物(A)反应形成一种离子对的化合
物[组份(B-3)]。

作为致活化合物(B),可以采用由组份(B-1)到(B-3)的二个或
多个组份的组合形式,且较好的是组份(B-1)和组份(B-2)的组合。

与过渡金属化合物(A)一起用于制备聚丙烯组合物的有机铝化
合物(B-1)是一种例如由结构式(IV)表示的有机铝化合物:



式中 R^a 是含 1 至 12 个碳原子的烃基, X 是卤原子或氢原子, n 为 1
至 3。

在式(IV)中, R^a 为含 1—12 个碳原子的烃基,例如,烷基,环烷
基或芳基,包括诸如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、戊基、己

基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲基。

具体地说,这类有机化合物(B-1)可以是:

三烷基铝,例如,三甲基铝,三乙基铝,三异丙基铝,三异丁基铝,三辛基铝三(2-乙基己基)铝和三癸基铝;

三烯基铝类,例如,三异戊二烯基铝;

二烷基卤化铝,例如,二甲基氯化铝,二乙氯化基铝,二异丙基氯化铝,二异丁基氯化铝和二甲基溴化铝;

烷基倍半卤化铝,例如,甲基倍半氯化铝,乙基倍半甲基铝,异丙基倍半氯化铝,丁基倍半氯化铝和乙基倍半溴化铝;

烷基二卤化铝,例如,甲基二氯化铝,乙基二氯化铝,异丙基二氯化铝和乙基二溴化铝;以及

烷基氢化铝,例如,二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝。

作为有机铝化合物(B-1)也可采用由下式[V]表示的化合物:



其中 R^a 为如上所述的基团; Y 为 $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基或 $-N(R^g)AlR^h_2$ 基; n 为 1—2; R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^h 分别是甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基,苯基或类似的基团; R^e 是氢、甲基、乙基、异丙基、苯基、三甲基甲硅烷或类似的基团,以及 R^f 和 R^g 分别是甲基、乙基或类似的基团。

这类有机铝化合物的例子包括:

(1)具通式 $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 的化合物,例如,二甲基甲氧基铝,二乙基乙氧基铝和二异丁基甲氧基铝;

(2)具通式 $R^a_nAl(OSiR^c_3)_{3-n}$ 的化合物,例如, $Et_2Al(OSiMe_3)$, (异-Bu) $_2Al(OSiMe_3)$ 和 (异-Bu) $_2Al(OSiEt_3)$;

(3)具通式 $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ 的化合物,例如, $Et_2AlOAlEt_2$ 和 (异-Bu) $_2AlOAl(异-Bu)_2$;

(4)具通式 $R^a_nAl(NR^e_2)_{3-n}$ 的化合物,例如, Me_2AlNEt_2 ,

Et_2AlNHMe , Me_2AlNHEt , $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$ 和 $(\text{异-Bu})_2\text{AlN}(\text{SiMe}_3)_2$;

(5) 具通式 $\text{R}_n^a\text{Al}(\text{SiR}_3^f)_{3-n}$ 的化合物, 例如, $(\text{异-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$;

(6) 具通式 $\text{R}_n^a\text{Al}(\text{N}(\text{R}^g)\text{AlR}_2^h)_{3-n}$ 的化合物, 例如, $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{Me})\text{AlEt}_2$ 和 $(\text{异-Bu})_2\text{AlN}(\text{Et})\text{Al}(\text{异-Bu})_2$ 。

在由结构式 (IV) 或 (V) 表示的有机铝化合物中较佳的是通式 R_3^bAl 的化合物, 而特别较佳的是该通式中 R^b 为异烷基的化合物。

这类有机铝化合物 (B-1) 可以单独作用, 也可以二种或多种结合使用。

与过渡金属化合物 (A) 一起用于制备丙烯聚合物组合物的有机铝氧化合物 (B-2) 既可以是常规已知的铝假装烷也可以是在日本专利 L-O-P No. 78687"1990 中例示的一种苯不溶的有机铝氧化合物。

常规已知的有机铝含氧化合物可以通过如下的方法制备:

(1) 将有机铝化合物如三烷基铝加入含吸附水的化合物或结晶水的盐, 例如氧化镁水合物, 硫酸铜水合物, 硫酸铝水合物, 硫酸镍水合物和氯化铈水合物的烃介质悬浮液中, 使有机铝化合物与吸附水或结晶水反应的方法。

(2) 在介质如苯、甲苯、乙醚或四氢呋喃中, 使水或冰或水蒸汽直接作用于有机铝化合物如三烷基铝上的方法。

(3) 在介质如癸烷、苯或甲苯中, 使有机锡氧化物如氧化二甲基锡或氧化二丁基锡与有机铝化合物如三烷基铝反应的方法。

该有机铝含氧化合物可以含有小量的有机金属组份。另外, 可以将溶剂或未反应的有机铝化合物从回收的溶液中蒸出, 并将剩留物再溶解在溶剂中或悬浮在有机铝含氧化合物的不良溶剂中。

用于制备有机铝含氧化合物的有机铝化合物包括:

三烷基铝, 如三甲基铝, 三乙基铝, 三丙基铝, 三异丙基铝, 三正丁基铝, 三异丁基铝, 三仲丁基铝, 三叔丁基铝, 三戊基铝, 三己基铝,

三辛基铝,三癸基铝:

三环烷基铝,如三环己基铝和三环辛基铝;

二烷基卤化铝,如二甲基氯化铝,二乙基氯化铝,二乙基溴化铝和二异丁基氯化铝;

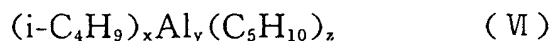
二烷基铝氢化铝,如二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝;

二烷基烷氧基铝,如二甲基甲氧基铝和二乙基乙氧基铝;和

二烷基芳氧基铝,如二乙基苯氧基铝。

其中,三烷基铝和三环烷基铝较佳,以三甲基铝为最佳。

由如下式(VI)表示的作为有机铝化合物的异戊二烯基铝也可用于制备有机铝含氧化合物:



其中 x 、 y 和 z 分别是正数,且 $z \geq 2x$ 。

上述的有机铝化合物可以独用或组合使用。

用于制备有机铝含氧化合物的溶剂的例子包括芳烃,如苯、甲苯、二甲苯、枯烯、繖花烃;脂肪烃,如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十一烷、十六烷和十八烷;脂环烃,如环戊烷、环己烷、环己烷、环辛烷和甲基环戊烷;石油馏分,如汽油、煤油和瓦斯油;以及这些芳烃、脂肪烃一脂环烃的卤代物,尤其是其氯代物或溴代物。另外也可使用醚,如乙醚和四氢呋喃;在这些溶剂中,较佳的是芳烃和脂肪烃。

上述的这类有机铝氧化合物(B-2)可以独用或二种或多种组合使用。

与过渡金属化合物(A)一起用于制备丙烯聚合物组合物中的与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物(B-3)包括 Lewis 酸、离子化合物和碳硼烷化合物。这些已在国际专利国内公告 501950/1989 和 502036/1989,日本 P-L-O 公告 179005/1991, 179006/1991, 2017703/1991 和 207704/1991 以及美国专利 547,718 中有阐述。

Lewis 酸包括含镁的 Lewis 酸, 含铝的 Lewis 酸和含硼的 Lewis 酸, 其中含硼的 Lewis 酸较佳。

含一个硼原子的 Lewis 酸有, 例如由下式表示的化合物:



其中 R^i 、 R^j 和 R^k 分别是可以带取代基如氟原子, 甲基、三氟甲基的苯基或氟原子。

由上述通式 (VII) 表示的化合物的例子包括三氟化硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3, 5-二氟苯基)硼、三(邻甲苯基)硼和三(3, 5-二甲苯基)硼。其中特别好的是三(五氟苯基)硼。

本发明中使用的离子化合物是包含阳离子化合物和阴离子化合物的盐。阴离子与过渡金属化合物(A)反应使过渡金属化合物(A)阳离子化并形成离子对, 结果稳定了过渡金属阳离子物种。这种阴离子的例子包括有机硼化合物阴离子, 有机砷化合物阴离子和有机铝化合物阴离子。优选的是那些体积相续较大的且能稳定过渡金属阳离子物种。阳离子的例子包括金属阳离子、有机金属阳离子、碳鎓阳离子、草鎓阳离子、氧鎓离子、硫鎓离子、磷鎓离子和铵离子。尤其可以提及的是三苯基碳鎓阳离子、三丁基铵离子、N, N-二甲基铵离子、二茂铁阳离子等。

其中较佳的是含有硼化合物作为阴离子的离子化合物。其例子包括:

三烷基取代的铵盐、如四(苯基)硼酸三乙基铵、四(苯基)硼酸三丙基铵、四(苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(对甲苯基)硼酸三甲基铵、四(邻甲苯基)硼酸三甲基铵、四(五氟苯基)硼酸三丁基铵、四(邻、对-二甲苯基)硼酸三丙基铵、四(间、间-二甲苯基)硼酸三丁基铵、四(对 三氟甲苯基)硼酸三丁基铵、四(邻甲苯基)硼酸三(正丁基)铵和四(4-氟苯基)硼酸三(正丁基)铵;

N, N-二烷基苯铵盐, 如四(苯基)硼酸 N, N-二甲基苯铵、四(苯

基)硼酸 N,N-二乙基苯铵和四(苯基)硼酸 N,N-2,4,6-五甲基苯铵;

二烷基铵盐,如四(五氟苯基)硼酸二正丙基铵和四(苯基)硼酸二环己基铵;

三芳基磷盐,如四苯基硼酸三苯基磷盐、四苯基硼酸三甲苯基磷盐、和四(苯基)硼酸三(二甲苯基)磷。

可用作含有硼原子的离子化合物还有,四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸·N,N-二甲基苯铵以及四(五氟苯基)硼酸二茂铁鎓。

另外也可使用下列化合物(在下列离子化合物中,抗衡离子是三正丁基铵、但抗衡离子并不局限于此)。

阴离子的盐:例如,壬硼酸双[三(正丁基)铵]、癸硼酸双[三(正丁基)铵]、十一硼酸双[三(正丁基)铵]、十二硼酸双[三(正丁基)铵]、十氯癸硼酸双[三(正丁基)铵]、十二氯十二硼酸双[三(正丁基)铵]、1-碳代癸硼酸三(正丁基)铵,1-碳代十一硼酸三(正丁基)铵、1-碳代十二硼酸三(正丁基)铵、1-三甲基甲硅烷基-1-碳代癸硼酸三(正丁基)铵和溴-1-碳代十二硼酸三(正丁基)铵。

另外还可使用硼烷和碳硼烷化合物。这些化合物被用作 Lewis 酸或离子化合物。

硼烷和碳硼烷和配合物和碳硼烷阴离子的盐,如癸硼烷(14)、7,8-二碳代十一硼烷(13)、2,7-二碳代十一硼烷(13)、十一氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼烷、十二氢-11-甲基-2,7-二碳代十一硼烷、6-碳代癸硼酸(14)三(正丁基)铵,6-碳代癸硼酸(12)三(正丁基)铵,7-碳代十一硼酸(13)三(正丁基)铵,7,8-二碳代十一硼酸(12)三(正丁基)铵,2,9-二碳代十一硼酸(12)三(正丁基)铵,十二氢-8-甲基-7,9-二碳代十一硼酸三(正丁基)铵,十一氢-8-乙基-7,9-二碳代十一硼酸三(正丁基)铵,十一氢-8-丁基-7,9-二碳代十一硼酸三(正丁基)铵。

基)铵,十一氢-8-烯丙基-7,9-二碳代十一硼酸三(正丁基)铵,十一氢-9-三甲基甲硅烷基-7,8-二碳代十一硼酸三(正丁基)铵和十一氢-4,6-二溴-7-碳代十一硼酸三(正丁基)铵;和

碳硼烷及其盐,例如 4-碳代壬硼烷(14)、1,3-二碳代壬硼烷(13)、6,9-二碳代癸硼烷(14)、十二氢-1-苯基-1,3-二碳代壬硼烷、十二氢 71-甲基-1,3-二碳代壬硼烷和十一氢-1,3-二甲基-1,3-二碳代壬硼烷。

另外,也可使用下列化合物(以下列离子化合物中,三正丁基铵是抗衡离子并不局限于此)。

金属碳硼烷的盐和金属硼烷阴离子的盐,例如,

双(九氢-1,3-二碳代壬硼酸根)合钴(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸根)合铁(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸根)合钴(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸根)合镍(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸根)合铜(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸根)合金(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(九氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼酸根)合铁(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(九氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼酸根)合铬(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(三溴八氢-7,8-二碳代十一硼酸根)合钴(Ⅲ)酸三(正-丁基)铵,双(十二氢二碳代十二硼酸根)合钴(Ⅲ)酸三(正-丁基),双(十二氢十二硼酸根)合镍(Ⅲ)酸双[三(正-丁基)铵],双(十二氢-7-碳代十一硼酸根)合铬(Ⅲ)酸双[三(正-丁基)铵],双(十二氢-7-碳代十一硼酸根)合锰(Ⅲ)酸双[三(正-丁基)铵],双(十二氢-7-碳代十一硼酸根)合钴(Ⅲ)酸双[三(正-丁基)铵],双(十二氢-7-碳代十一硼酸根)合镍(Ⅲ)酸双[三(正-丁基)铵]。

与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物(B-3)可以单独或以二种或多种组合使用。

在本发明中,可以将至少一种过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)载在微粒载体上。

该微粒载体是无机或有机化合物,为粒度直径在10至300 μm 间,较好的在20至200 μm 的颗粒或粒状固体。

无机载体较好的是多孔氧化物,其例包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 以及其混合物,如 SiO_2 — MgO 、 SiO_2 — Al_2O_3 、 SiO_2 — TiO_2 、 SiO_2 — V_2O_5 、 SiO_2 — Cr_2O_3 和 SiO_2 — TiO_2 — MgO ,其中较好的是至少 SiO_2 和 Al_2O_3 之一作为其主要组份的载体。

上述无机氧化物可以含有少量的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐和氧化物,如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 。

微粒载体的性质随它的种类及制备方法而变化,但在本发明中使用较佳的是比表面积在50至1,000 m^2/g 间、(最好在100至100 m^2/g 间)以及孔体积为0.3至1.5 cm^3/g 的载体。如果需要可以使用在100至1000 $^\circ\text{C}$ 温度间(最好在150至700 $^\circ\text{C}$ 间)锻烧过的微粒载体。

粒子直径在10至300 μm 间的有机化合物的颗粒或颗粒固体也可作本发明的微粒载体。这种有机化合物包括主要由含2至14个碳原子的 α -烯烃(如乙烯、丙烯、1-丁烯和4-甲基-1-戊烯)制成的(共)聚合物,以及主要由乙烯基环己烷或苯乙烯制备的(共)聚合物。

这些微粒载体可以含有表面羟基和/或水。

用于本发明的烯烃聚合催化剂可以是包括载在微粒载体上的过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)的催化剂,可以是过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)两者都载在微粒载体上的固体催化剂或者通过一种烯烃在过渡金属化合物(A)致活化合物(B)和微粒载体的存在下预聚合得到的一种预聚过的催化剂。

该固体催化剂可在一惰性烃介质或烯烃介质中将过渡金属化合物(A)、致活催化剂(B)和微粒载体混合、接触而制得。

用于制备烯烃聚合催化剂的惰性烃介质的例子包括：

脂肪烃，如丙烯、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；

脂肪烃，如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷；

芳烃，如苯、甲苯和二甲苯；

卤代烃，如氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷；和

上述烃类的混合物。

将上述组分进行混合和接触的次序没有特别的限定，但较佳的是：

微粒载体选与致活化合物(B)混合和接触，然后与过渡金属化合物(A)混合和接触；

将致活化合物(B)和过渡金属化合物(A)的混合物与微粒载体混合和接触；或者

将微粒载体致活化合物和水彼此混合和接触，然后与过渡金属化合物(A)混合和接触。

为了使过渡金属化合物(A)载于生粒载体上，通常使用下法：在烃介质中使过渡金属化合物(A)和微粒载体混合和接触。

更具体地说，可用下法进行：

(1)将致活化合物(B)加入至在烃介质中的微粒载体的悬体中进行混合，将混合物过滤以除去介质，再将所得固体组份进一步与在烃介质中以悬浮体工溶液形式存在的过渡金属化合物(A)进行混合和接触；

(2)将致活化合物(B)加入致在芳烃介质中的微粒载体的悬浮液中进行混合，接着，加入脂肪族烃介质，然后在减压下除去芳烃使有机铅含氧化合物沉积在微粒载体上。在除去脂族烃介质后，将所得

因体组份进一步在烃介质中呈悬浮体或溶液式的过渡金属(A)混合和接触;或者

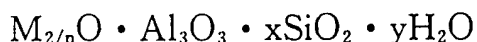
(3)将致活化合物(B)和过渡金属化合物(A)加入至在烃介质中的微粒载体中进行混合,然后通过过渡或蒸发除去介质。

在混合上述组份时,所用过渡金属化合物(A)的量一般在 10^{-6} 至 $5 \times 10^{-3} \text{mol}$ 范围内,较好的是在 3×10^{-6} 至 10^{-3}mol (以 1 克微粒载体的基准);而过渡金属化合物(A)的浓度大约在 5×10^{-6} 至 $2 \times 10^{-2} \text{mol/升}$ 范围内,较好的是在 10^{-5} — 10^{-2}mol/升 范围内。如果组份(B-1)被用作致活化合物(B)时,组份(B-1)中的铝与过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)一般在 10 至 3,000 范围内,较好的是在 20 至 2,000 之间。如果使用组份(B-2),则组份(B-2)中的铝与过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)一般在 10 至 3,000 之间,较好的是在 20 至 2,000。如果采用组份(B-3),过渡金属化合物(A)/组份(B-3)的摩尔比一般在 0.01—10 的范围内,较好的是 0.1—5。

在混合上述组份时,温度通常在一 50°C 至 150°C 的范围内,较好的是一 20°C 至 120°C ;接触时间在 1 至 1000 分钟的范围内,较好的是 5 至 600 分钟,在混合过程中混合温度可以有改变。

将过渡金属化合物(A)载在微粒载体上的操作可以在沸石或有机胺存在下进行。

用在此处的沸石是,例如一种由下述通式表示的化合物:



式中 M 为 Na, K, Ca 或 Ba, n 为 M 的价, x 为 2 至 10 以及 y 为 2 至 7, 而以分子筛(Molecular SieveTM)为佳。

有机胺例子包括:单烷基胺,如甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺和叔丁胺;二烷基胺,如,二甲胺、二乙胺、二正丙胺,二异丙胺、二正丁胺和二叔丁胺;以及三烷基胺,如三甲胺,三乙胺,三正丙胺和三

正丁胺。

沸石可采用的量一般在 1×10^{-2} 至 1×10^2 克, 较佳的为 1×10^{-1} 至 10 克(以 1 克微粒载体为基准)。有机胺可采用的量一般在 1×10^{-7} 至 2×10^{-2} mol, 较佳的为 1×10^{-5} 至 1×10^{-2} mol(以 1 克微粒载体为基准计)。

沸石或有机胺的使用方法可以使固体催化剂有能力负载较大数量的过渡金属化合物(A)。

在以上述方法得到的固体催化剂中, 以 1 克微粒载体为基准, 要求能负载 10^{-6} 至 10^{-3} 克原子, 较好的是 2×10^{-6} 至 3×10^{-4} 克·原子的过渡金属原子, 而负载于每 1 克微粒载体上的来自组份(B-1)[或组份(B-2)]的铝原子量约为 10^{-3} 至 10^{-1} 克·原子, 较好的为 2×10^{-3} 至 5×10^{-2} 克·原子。以 1 克微粒载体为基准计, 要求其负载的组份(B-3)的量为约 10^{-7} 至 0.1 克·原子, 较佳的为 2×10^{-7} 至 3×10^{-2} 克·原子, 以衍生于组分(B-3)的硼原子计。

预聚过的催化剂可以由少量烯烃在惰性烃介质或烯烃介质中在过渡金属化合物(A)、致活化合物(B)和微粒载体存在下通过预聚合而制得。采用如上所述的过渡金属化合物(A), 致活化合物(B)和微粒载体一起形成固体催化剂的形式是较佳的。

为了制备预聚过的催化剂, 可以采用如上所述惰性烃类溶剂。

在制备预聚过的催化剂中, 采用的过渡金属化合物(A)的数量一般为 10^{-6} 至 5×10^{-3} mol, 较好的为 3×10^{-6} 至 10^{-3} mol(以 1 克微粒载体为基准计); 过渡金属化合物(A)的浓度范围大约在 5×10^{-6} 至 2×10^{-2} mol/升·介质, 较好的为 10^{-5} 至 10^{-2} mol/升·质。如果使用组分(B-1)被用作致活化合物(B), 组分(B-1)中的铝过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(al/过渡金属)一般在 10 至 3,000 的范围, 较佳的为 20 至 2,000 之间。如果采用组分(B-2), 在组分(B-2)中的铝与过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金

属)一般为10至3,000,较好的为20至2,000。如果采用组分(B-3),过渡金属化合物(A)与组分(B-3)的摩尔比(过渡金属化合物(A)/组分(B-3))一般在0.01至10,较好的在0.1至5的范围的。

预聚合的温度范围在-20至80℃,较好的为0至60℃;以及预聚合的时间范围在0.5至100小时,较佳的为约在1至50小时的范围内。

用于预聚合的烯烃可以是选自聚合反应应用的任何一种单体,但较佳的是与用于聚合中相同的单体或一种与用于聚合反应中相同的单体和一种烯烃的混合物。

在上述得到的预合过的催化剂中,要求得负载的过渡金属原子的量为 10^{-6} 至 10^3 克·原子,较佳的为 2×10^{-6} 至 3×10^{-4} 克·原子(以1克微粒载体为基准计),以及所载的来自组分(B-1)或组份(B-2)的铝原子的数量,(以1克微粒载体为基准),约为 10^{-3} 至 10^{-1} 克·原子,较好的为 2×10^{-3} 至 5×10^{-2} 克·原子。要求负载于1克微粒载体上的组份(B-3)的量,为 10^{-7} 至0.1克·原子,较佳的为 2×10^{-7} 至 3×10^{-2} 克·原子,以衍生自组份(B-3)的硼原子计。通过预聚合,要求产生范围为约为0.1至100克,较佳的为0.3至300克,最佳的为1至100克聚合物(以1克微粒载体为基准计)。

按本发明,多步骤聚合包括步骤(a)和(b)(以下将更详细地加以说明),是在包含过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)的烯烃聚合催化剂的存在下进行的,以生成一种丙烯聚合物组合物。聚合步骤可以任意的顺序进行,而第二步聚合步骤是在在第一聚合步骤中制得的聚合物存在下进行的。

在步骤(a)中,(i)将丙烯被均聚,或(ii)丙烯与至少一种选自乙烯和含4—20个碳原子的烯烃在包括过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)存在下进行共聚,以制得丙烯(共)聚合物(A)。

用于此处的含4—20个碳原子的烯烃的例子包括1-丁烯,1-戊

烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-十二碳烯, 1-十四碳烯, 1-十六碳烯, 1-十八碳烯和 1-二十碳烯。

用于丙烯共聚合的烯烃较佳的为乙烯或 1-丁烯, 当使用乙烯或 1-丁烯时, 所得的(共)聚合物(a)的玻璃化温度较低, 由此得到抗冲击性得到改进的聚合物组合物。

在步骤(a)中, 聚合可以液相聚合进行, 即悬浮聚合或气相聚合。

在液相聚合中, 惰性烃类与用于前述催化剂中的相同, 或者用该烯烃本身作为介质。

为了步骤(a)中的聚合, 过渡金属化合物(A)的量要求采用 10^{-8} 至 10^{-3} 克·原子/升, 较佳的为 10^{-7} 至 10^{-4} 克·原子/升, (以聚合系统中的来自过渡金属化合物(A)的过渡金属原子的浓度计。如果采用组份(B-1)作为致活化合物(B), 则在组份(B-1)中的铝对过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属), 一般在 5 至 10,000 的范围, 较佳的为 10 至 5,000。如果采用组份(B-2), 组份(B-2)中的铝与过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属), 一般在 5 至 10,000 的范围, 较好的为 10 至 5,000 的范围内。如果采用组份(B-3), 则过渡金属化合物(A)对组份(B-3)的摩尔比(过渡金属化合物(A)/组份(B-3))一般在 0.01 至 10, 较佳的为 0.5 至 5。

当采用固体催化剂或预聚过的催化剂时, 除用负载在微粒载体上的致活化合物(B)外, 还可选用组份(B-1)、组份(B-2)和组份(B-3)中的一种, 它们都不负载在微粒载体上。

聚合温度, 在淤浆聚合的情况下, 一般要求在在 -50 至 100°C , 较佳在为 0 至 90°C ; 在液相聚合情况下, 一般在 0 至 250°C , 较佳的是 20 至 200°C ; 又在气相聚合的情况下, 一般在 0 至 120°C , 较佳的是 20 至 100°C 。聚合压力一般在在气压至 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 的范围, 较佳的是大气压至 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

产生的丙烯共聚物的分子量可通过在聚合系统中使用氢或改变聚合温度而加以调节。

步骤(a)通常以单一阶段进行,但聚合操作也可以分成多个阶段,以得含有二种或多种彼此在分子量上有很大不同的组份的聚合物。例如,步骤(a)可以如此的方式进行,在步骤(a)的初初阶段得到的一种聚合物的熔融流动速率对步骤(a)的下一阶段的熔融流动速率之比来小于 20,在极端的情况下,不小于 30。

在这一步骤(a)中制得的丙烯(共)聚合物(a)包含了来自丙烯的结构单元的数量不小于 80mol%,较佳的是不小于 90mol%,更好的是不小于 95mol%,且最好则是一种丙烯均聚物。该丙烯聚合物(a)具有的熔点不低于 100°C,较佳的是不低于 110°C,更佳的是不低于 120°C,最好为 130 至 167°C。(用差示扫描量热计测定)。如果熔点低于 100°C,该丙烯(共)聚合物的耐热性可能下降,失去对丙烯聚合物所要求的特性。该丙烯共聚物(a)具有的熔融流动速率,在 230°C 于 2.16kg 负载下测量,为 0.1 至 1,000g/10min,较佳的为 0.1 至 500g/10min。如果熔融流动速率低于 0.01g/10min,所得的聚合物组合物的模塑性可能被降低。如果熔融流动速率超过 1,000g/10min,得到的聚合物组合物的机械强度也可能被降低,要求丙烯(共)聚合物(a)具有不小于 5,000kg/cm² 的弯曲模量。

熔点是用 DSC-50(购自 Shimadzu Seisakusho)测定的,此中将样品暂时熔融,冷却后以 10°C/分速度加热进行测定。熔融流动速率是按 ASTM D1238-Y65 在 230°C 和负荷 2.16kg 条件下测量的。

在步骤(b)中,乙烯至少与一种选自含 4 至 20 个碳原子烯烃,在包括过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)的烯烃聚合催化剂存在下,进行共聚,以制备丙烯/烯烃共聚物(b)。

作为含 4 至 20 个碳原子的烯烃,可以采用前述的含 4 至 20 个碳原子的烯烃。

用于乙烯的共聚的烯烃较佳的为1-丁烯。当采用1-丁烯时,产生的乙烯共聚物(b)的玻璃化温度有所降低,因此由此得到的聚合物组合物的抗冲击性有所改进。

在步骤(b)中,聚合反应可在液相聚合中进行,悬浮聚合和气相聚合中进行。

在液相聚合中,惰性烃类与前述催化剂制备中的相同,或者用该将烯烃本身为一种介质。

在步骤(b)中的聚合中,要求过渡金属化合物所用的量一般为 10^{-8} 至 10^{-3} 克·原子/升,较佳的为 10^{-7} 至 10^{-4} 克·原子/升,以来自聚合系统中的过渡金属化合物(A)所衍生的过渡金属原子的浓度计。如果组份(B-1)用作致活化合物(B),则在组份(B-1)中的铝与在过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)一般在5至10,000,较佳的为10至5,000。如果采用组份(B-2),则在组份(B-2)中的铝对过渡金属化合物(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属),一般在5至10,000的范围,较佳的为10至5,000。如果采用组份(B-3),则过渡金属化合物(A)与组份(B-3)的摩尔比(过渡金属化合物(A)/与组份(B-3))一般在0.01至10,较佳的为0.5至5。

当采用固体催化剂或预聚过的催化剂时,除采用负载在微粒载体上的致活化合物(B)外,还可采用一种选自组份(B-1)、组份(B-2)和组份(B-3),所有这些均不负载在微粒载体上的化合物。

在淤浆聚合的情况下,聚合的温度要求在一50至100℃的范围,较佳的为0至90℃;在液相聚合的情况下,一般要求在0至250℃,较佳的为20至200℃,以及在气相聚合的情况下,一般在0至120℃,较佳的为20至100℃。聚合压力一般在在气压至100kg/cm²;较佳的为大气压至50kg/cm²。

产生的乙烯共聚物的分子量可以通过在聚合系统中中使用氢或改变聚合温度而加以调节。

在步骤(b)中制得的乙烯共聚物(b)包含了超过 50mol% 的来自乙烯的结构单元,较佳的是 55 至 90mol%,更佳的是 70mol% 至 85mol%。如果乙烯含量小于 50mol%,得到的聚合物组合物的抗冲击性可能降低。

该乙烯共聚物(b)具有的特性粘度 $[\eta]$ 在萘烷中于 135℃测定,为 0.1 至 20dl/g,较佳的为 1 至 10dl/g,更佳的为 2 至 5dl/g。如果特性粘度 $[\eta]$ 小于 0.1dl/g,得到的聚合物组合物的抗冲击性也要降低,如果特性粘度 $[\eta]$ 超过 20dl/g,得到聚合物组合物的模压性可能降低。要求该乙烯共聚物(b)具有的玻璃化温度为高于-80℃和高达-10℃。

另外要求乙烯共聚物(b)具有的密度为 0.85 至 0.91g/cm³,较佳的为 0.86 至 0.90g/cm³,说明分子量分布的 M_n/M_w 值为 1.4 至 3.5,较佳的为 2.0 至 3.0,以及熔融流动速率为 1.0 至 45g/10min,较佳的为 0.5 至 10g/10min。

根据本发明,包括步骤(a)和(b)的多步聚合可以任意的顺序进行,而第二阶段聚合是在第一阶段聚合得到中的聚合存在下进行的,以制备一种丙烯聚合物组合物。

更详细地说,多步聚合可进行如下:

(1)步骤(a)首先在过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)的存在下进行,以制备丙烯((共)聚合物(a)),然后第二步骤(b)是在过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)和丙烯(共)聚合物(a)存在下进行的,以制备乙烯共聚物(b),从而制得丙烯聚合物组合物。

(2)步骤(b)首先在过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)存在下进行,以制备乙烯(共)聚合物(a),然后步骤(a)在过渡金属化合物(A)和致活化合物(B)和乙烯(共)聚合物(b)的存在下进行,以制备丙烯(共)聚合物(a),由此制得丙烯聚合物组合物。

在本发明中,较佳的是先进行步骤(a),然后再进行步骤(b)。采

用如此顺序时由于它们的颗粒性能的改进,可以避免所生成的聚合物颗粒的凝集或粘结在反应器壁上,结果可以在稳定的操作条件下获得丙烯聚合物组合物。

每一步骤均以这样的方式进行,那就是,使所产生的丙烯聚合物组合物中,含有在步骤(a)中得到的丙烯(共)聚合物的数量为 20 至 90%(重量),较佳的为 30 至 80%(重量);而在步骤(b)中得到的乙烯(共)聚合物(b)的数量为 10 至 80%(重量),较佳的为 20 至 70%(重量)。得到的丙烯聚合物组合物具有的熔融流动速率,在 230℃下于 2.16kg 负荷下测定,为 0.01 至 500g/10min,较佳的为 0.1 至 200g/10min,聚合物组合物的模塑性可降低。如果熔融流动速超过 500g/10min,聚合物组合物的机械强度可被下降。

本发明的最佳的制备丙烯聚合物组合物的方法的具体实例如下:

(1)一种制备丙烯聚合物组合物的方法,其中先在包含由结构式(Ⅱ)表示的过渡金属化合物(A),有机铝含氧化合物(B-2)和任选地包括有机铝化合物(B-1)的一种烯烃聚合催化剂的存在下进行步骤(a),以制备一种丙烯均聚物,然后在上述烯烃聚合催化剂和丙烯均聚物存在下进行步骤(b),以制备含来自乙烯的结构单元的数量为 55 至 90mol% 乙烯-1-丁烯共聚物。

(2)一种制备丙烯聚合物组合物的方法,其中步骤(a)是在一种包含由结构式(Ⅲ)表示的过渡金属化合物(A),有机铝含氧化合物(B-2)和任选地包括有机铝化合物(B-1)的烯烃聚合催化剂的存在下进行的,以制备一种丙烯均聚物,随后的步骤(b)是在上述烯烃聚合催化剂和丙烯均聚物的存在下进行的,以制备含有来自乙烯的结构单元数量为 55 至 90mol% 的乙烯-1-丁烯共聚物。

由本发明方法得到的丙烯聚合物组合物,在刚性、耐热性和抗冲击性之间具有良好的平衡的性能。这类丙烯聚合物组合物非常适用

于各种模塑制品,包括许多领域中的薄膜和片材。

根据本发明的制备丙烯聚合物组合物的方法,可以制得在刚性、耐热性和抗冲击性之间具有良好的平衡的性能的丙烯聚合物组合物。

本发明的丙烯聚合物组合物,在刚性、耐热性和抗冲击性之间具有良好的平衡的性能。

实施例

本发明将参照下面实施例作进一步说明,但应该认为,本发明绝不限于这些实施例。

在下述实施例中,聚丙烯组合物的性能通过下叙述的方法测定。

弯曲模量(FM)

能照 ASTM D 790 测定

样品:12.7mm(宽度)×6.4mm(厚度)×127mm(长度)

支点距:100mm。

弯曲速率:2mm/min

悬臂梁式冲击强度(IZ)

按照 ASTM D 256 测定

温度:−30℃,23℃

样品:12.7mm(宽度)×6.4mm(厚度)×64mm(长度),机械冲击槽口

断裂时的拉伸长度(EL)

按 ASTM D 638 测定

温度:23℃

热畸变温度(HDT)

按 ASTM D 648 测定

样品:12.7mm(宽度)×6.4mm(厚度)×127mm(长度)

浊度值

按 ASTM D 1003—61 测定

制备实施例 1

外消旋-二氯化-二甲基甲硅烷基-双[1-(2-正-丙基-4-(9-菲基)茚基]合锆(IV)的制备

[3-(2-溴苯基)-2-正丙基丙酸的合成]

在一个 1 升四颈圆底烧瓶(装有搅拌器,Dimroth 冷凝管,滴液漏斗和温度计)中加入 37g(330mmol)叔丁醇钾,32ml(334mmol)N-甲基吡咯烷酮和 400ml 甲苯。然后将烧瓶置于冰浴中,边搅拌边滴加入 60.7g(300mmol)正丙基丙二酸二乙酯溶于 50ml 甲苯的溶液(滴加时间:30 分钟,反应温度:5~10℃)。滴加完毕后,在 54℃搅拌混合物 30 分钟,然后在 65℃搅拌 1 小时。一待开始加热,反应溶液立即转变成奶油色且变成不均匀。

随后,在冰浴中,滴加入 75g(300mmol)2-溴苄基溴在 50ml 甲苯中的溶液滴入(滴加时间为 30 分钟,反应温度为 5~15℃)。加完后,将混合物在 65℃反应 30 分钟,然后回流 1 小时。反应混合物的颜色逐渐地变成灰色。将反应物静置冷却后,倾入 500ml 水中,并加入 10%硫酸水溶液调节 pH=1。分离有机相,水相用 100ml 甲苯萃取 5 次。合并的有机相用饱和食盐水洗涤 4 次并用无水 MgSO₄ 干燥,蒸去溶剂后得到 114g 棕色液体浓缩物。

在一个 2 升四颈圆底烧瓶(装备有搅拌器,Dimroth 冷凝器,滴液漏斗和温度计)中,加入上述得到的浓缩物和 200ml 甲醇,并将它们搅拌之。加入 237gKOH(KOH 含量为 85%,3.59mol)在 520ml 甲醇和 180ml 水中的溶液。然后将烧瓶置于 90℃的油浴中,使混合物回流 5 小时。通过蒸发器将大部分甲醇蒸馏除去,加入 500ml 水,得到一均匀溶液,将其置于冰浴中,加入 10%硫酸水溶液调节 pH=1,通过过滤分离出白色的沉淀。然后,从滤液中分离有机相,水相则用 200ml 乙醚萃取 6 次。合并的有机相用无水 MgSO₄ 干燥,蒸去溶剂,

得到 94g 黄白色半固体。

随后将该半固体引入 1-升圆底烧瓶中,在 180℃(油浴温度)加热 10 分钟,然后冷却,获得 78.0g 所需目的产物,为棕色透明液体(收率 96%)。将由此得到的产物的性能说明如下:

FD-MS:270(m^+),272(m^++2)

NMR (COCl_3 , 90 MHz):

$\delta=0.95(t, J=7.0\text{Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$;

1.10-2.00(m, 4M);

2.60-3.25(m, 3H);

6.90-7.80(m, 4H);

[3-(2-溴苯基)-2-正丙基丙酰氯的合成]

在一个 500ml 三颈圆底烧瓶(装有搅拌器液封端,Dimroth 冷凝器,温度计和 NaOH 阱)中加入 277mmol 3-(2-溴苯基)-2-正丙基丙酸和 200ml SOCl_2 ,将它们加热回流 2 小时。将 SOCl_2 通过简单蒸馏蒸去后,真空蒸馏得到具有沸点 130—135℃/1mm Hg 的粗产物 77.4g,为浅棕色透明液体,该酰氯不用进一步纯化即可用于下一步反应。

[4-溴-2-正丙基-2,3-二氢-1-茛酮的合成]:

在 1-升的四颈圆底烧瓶(装有搅拌液封端,Dimroth 冷凝器,滴液漏斗,温度计和 NaOH 阱)中加入 74.5g(559mmol)无水三氯化铝和 400ml CS_2 ,在冰的冷却下,将上面得到的酰氯溶解在 100ml CS_2 中的溶液慢慢滴入。加完后,将混合物在冰冷却下进一步反应 3 小时。然后将反应溶液倾入 600ml 冰水中,分离有机相,而水相用 200ml 乙醚萃取 4 次。合并的有机相用 300ml 饱和的碳酸氢钠溶液洗涤 4 次并用无水 MgSO_4 干燥,蒸去溶剂,得到 66.7g 棕色液体。该酮被用于下步反应。

[4-溴-2-正丙基-1-三甲基甲硅烷氧基-2,3-二氢茛的合成]

在一个 1 升四颈底烧瓶(装有搅拌液封端,Dimroth 冷凝器,滴液漏斗和温度计)中加入 4.96g(131mmol)硼氢化钠和 300ml 乙醇。在冰冷却中,将上述获得的 4-溴-2-正丙基-2,3-二氢-1-茛酮溶于 200ml 乙醇的溶液逐滴加入。滴完后,将混合物于室温进一步反应 3 小时。反应后,加入 200ml 冰水,并通过蒸发器将大部分乙醇蒸去。残留物用 300ml 乙醚转移至分离漏斗中,分离有机相,水相用 200ml 乙醚萃取 3 次。合并有机相用无水 MgSO_4 干燥,蒸去溶剂后得到 66.50g 黄白色粉末。

随后,将上述得到的黄白色粉末 200ml 乙醚和 47ml(337mmol)三乙胺加到一个 1 升四颈底烧瓶中。在冰冷却下将 39ml(307mmol)三甲基甲硅烷基氯在 50ml 乙醚中的溶液慢慢滴入。反应 7 小时后,将反应混合物倾入 400ml 饱和碳酸氢钠溶液中,分离有机相,水相用 200ml 乙醚萃 3 次。合并的有机相用 400ml 饱和盐水溶液洗涤,并用无水 MgSO_4 干燥,蒸去溶剂,得黄棕色液体。直空蒸馏得到 76.00g 所需目的产物,具有 $120\sim 125^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$ 的沸点,为浅黄白色透明液体。从 3-(2-溴苯基)-2-正丙基丙酸算起的总收率为 81%。
[2-正丙基-4-(9-菲基)茛的合成]

在一个 300-ml 四颈圆底烧瓶(装有搅拌液封端,滴液漏斗和温度计)中加入上述得到的 10g(30.5mmol)4-溴-2-正丙基 1-三甲基甲硅烷氧基-2,3-二氢茛,50ml 无水乙醚和 112mg(0.153mmol) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 。然后,在室温搅拌下向烧瓶中慢慢滴加入 42ml(61mmol)的 9-菲基溴化镁在乙醚/苯中的 1.45 摩尔溶液,然后,将内温升至 42°C ,将反应混合物回流 10 小时,倾入 300ml 氯化铵饱和水溶液中,并用 200ml 乙醚萃取 4 次,合并的有机相用饱和盐水溶液洗涤,并用无水 MgSO_4 干燥,蒸去溶剂,得到溶剂,20.32g 棕色液体。

在一个 300ml 四颈圆底烧瓶中加入上述得到的棕色液体和 50ml 乙醚,并在室温下滴加入 60ml 5N HCl 水溶液,接着强烈搅拌。

6.5 小时后,将反应溶液转入一分离漏斗,用 50ml 乙醚萃取 4 次,合并的有机相用 100ml 饱和 NaHCO_3 溶液洗涤 2 次并用无水 MgSO_4 干燥,蒸去溶剂,得到一种棕色半固体,用硅胶色谱法加以纯化,得到 10.75g 黄色粉末。

随后,在一个 200ml 四颈圆底烧瓶中加入上述得到的黄色粉末, 80ml 无水 CH_2Cl_2 , 12.8ml (92.0mmol) 三乙胺和 187ml (1.53mmol) 4-二甲氨基吡啶,在冰浴冷却下,慢慢滴加入 4.72ml (61.0mmol) 甲磺酰氯在 20ml CH_2Cl_2 中的溶液。加完后,将混合物的温度升至室温,再将反应进行 4 小时,将反应混合物倾入 100ml 冰水中,用 100ml CH_2Cl_2 萃取 3 次,合并的有机相用 100ml 饱和 NaHCO_3 溶液洗涤 3 次,并用无水 MgSO_4 干燥。然后,蒸去溶剂,得到红棕色半固体,将它用硅胶色谱法提纯,得到 7.20g 黄白色粉末状(产率: 71%)的目的产物。现将由此得到的产物的性状说明如下:

NMR (CDCl_3 , 90 MHz):

$\delta=0.92(\text{t}, J=7.0 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_3);$

1.50 (m, 2H);

2.36 (t, $J=7.0 \text{ Hz}, 2\text{H});$

3.02 (bd, 2H);

6.60 (s, 1H);

7.05—9.00 (m, 12H)

[二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茚)}的合成]

在 300ml 四颈圆底烧瓶(装有搅拌液封端,Dimroth 冷凝器,滴液漏斗和温度计)中加入上述得到的 6.20g (18.5mmol) 2-正丙基-4-(9-菲基)茚, 120ml 无水乙醚和 50mg 氰化铜。在冰冷却下,滴加入 12.5ml (20.4mmol) 正丁基锂在己烷中的 1.63 摩尔溶液滴入,滴加完后,将瓶内物回流 1.5 小时。然后,在冰冷却下,将 1.34ml (11.1mmol) 二甲基二氯硅烷在 10ml 无水乙醚中的溶液慢慢滴入。

滴加完后,于室温使反应继续进行过液,然后将反应混合物倾入200ml饱和氯化铵水溶液中。过滤后,滤液用100ml乙醚萃取3次,有机相用200ml饱和盐水溶液洗涤并用无水 MgSO_4 干燥,蒸去溶剂,得到黄白色粉末,将它通过硅胶色谱法提纯,得到3.80g的目的产物,黄白色粉末(收率:54%),现将由此得到的产物的性状说明如下:

NMR (CDCl_3 , 90 MHz):

$\delta = -0.17, -0.15$ (每一均为:s, 在一起的6H, Si- CH_3);

0.65—2.75 (m, 14H);

3.86—4.25 (m, 2H, $-\text{CH}-\text{Si}$);

6.25, 6.34 (每一均为:d, 2H);

7.05—9.05 (m, 24H)

[外消旋-二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV)的合成]

在一个200ml四颈圆底烧瓶(装有搅拌液封端,玻璃珠冷凝器,滴液漏斗和温度计)中加入2.9g(4.00mmol)二甲基亚甲硅烷基-双{1-2-正丙基-4-(9-菲基)茛基}和60ml无水乙醚。在冰浴冷却下,缓慢地滴入5.15ml(8.40mmol)的正丁基锂在己烷中的1.63摩尔溶液。滴加完后,将烧瓶中的内容物于室温下搅拌过夜,并在 -78°C 分批加入1.00g(4.29mmol) ZrCl_4 。加完后,将该混合物静置升温过夜。将产生的橙色反应浆料过滤,滤饼用100ml无水 CH_2Cl_2 洗涤,将滤液浓缩至干。将得到的产物再溶解在100ml无水 CH_2Cl_2 中,并向该溶液加入无水乙醚。将固体析出物过滤,用15ml无水乙醚洗涤并在减压下干燥,得到0.10g目的产物,为黄色粉末(收率:2.8%)现将则此得到的产物的性状说明如下:

NMR (CDCl_3 , 90 MHz):

$\delta=0.80$ (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3);

1.39 (s, 6H, $\text{Si}-\text{CH}_3$);

1.10—3.00 (m, 8H);

6.61 (s, 2H, 3-H-Ind);

7.00—9.10 (m, 24 H)

实施例 1

[固体有机铝含氧化合物组份(a)的制备]

在一个 300ml 装备有搅拌器的可减压的反应器中加入 67ml 含有相当于 100mmol 铝原子的甲基氧化铝(可从 Shelling Co., 购得)的甲苯溶液,然后在室温下于搅拌下在约半小时的时间加入 100ml 提纯过的正癸烷,使甲基氧化铝沉淀析出。然后,用真空泵降压至 4 托,并将反应器内的温度于约 3 小时内升温至 35°C ,从反应中除去甲苯,以进一步析出甲基氧化铝。将反应溶液过滤以除去液相,再将固体悬浮于正癸烷中,得到含 0.18mmol Al/ml 的甲基氧化铝的悬浮液[固体有机铝含氧化合物组份(a)]。

[固体催化剂组份(b-1)的制备]

在一个 400ml 用氮气彻底清扫过的反应器中加入 100ml 正己烷和上述得到的固体有机铝含氧化合物组份(a)10.5mmol(以铝原子计)以及外消旋二氯化-二甲基亚甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茛基)}合锆(IV)0.07mmol(以 Zr 原子计),然后将混合物搅拌 20 分钟。加入 100ml 正己烷和 0.9mmol 三异丁基铝,随后搅拌 10 分钟。然后,丙烯气以 2.2 升/小时的速率于 20°C 通过反应器 4 小时,以予聚丙烯。结果,得以固体催化剂组份(b-1),其中,以 1g 固体催化剂为基准所负载的 Zr 和 Al 的量分别为 0.01mmol 和 4.3mmol。

[聚合]

在一个 2 升不锈钢高压釜中在室温下加入 500g 丙烯和 4.5 升

氢气,将温度升至 40℃、然后,加入 0.5mmol 三异丁基铝和上述得到的 0.004mmol(以 Zr 原子计)的固体催化剂组份(b-1),于 50℃将丙烯聚合 25 分钟。

接着,将内压释放达大气压力,并将氮气通过系统约 10 分钟,以清扫该系统。在此过程期间,用专门的取样器从该系统取出 5.1g 产生的聚合物。然后,将 120ml 氢气和乙烯/1-丁烯混合气体(乙烯:32mol%,1-丁烯 68mol%),加入至系统中使总压力成为 7Kg/cm²。于 50℃时进行聚合 5 分钟,同时通过连续加入该混合气体以保持总压力在 7kg/cm²。反应完成后,将压力释放达到大气压力,得到 132g 白色粉状聚合物。

在第一阶段得到的丙烯均聚物具有熔点为 161℃,MFR 为 13.5g/10min。在第二阶段得到的乙烯-1-丁烯共聚物具有乙烯含量为 78mol%以及特性粘度 $[\eta]$ 为 2.5dl/g。

产生的丙烯聚合物组合物含有 72%(重量)的丙烯均聚物和 28%(重量)的乙烯-1-丁烯共聚物,并具有 MFR 为 16g/10min,IZ 在 23℃为 35kg·cm/cm,FM 为 11,300kg/cm²,EL 为 350%以及 HDT 为 105℃。

以下述方式测定每一阶段得到的聚合物的数量和组成等。在第一阶段得到的丙烯均聚物(P-1)的熔点和 MFR 是用在完成第一阶段聚合后取样的聚合物(A-2)浸渍在 200ml 的沸腾的正癸烷中 5 小时,以溶解聚合物,然后冷至室温以析出固体,通过玻璃滤器将其过滤,然后干燥和测其重量,NMR 分析表明,在此干燥过程的固体中,乙烯含量低于检测的下限。因此,干燥的固体的重量(即,于室温下的正癸烷中的不溶部分)对聚合物(A-2)重量的百分率可以作为丙烯均聚物(P-1)的重量%。在聚合物(A-1)中的正癸烷中可溶部分不大于 0.1 重量%(重量)。另一方面,通过在过滤上述聚合物(A-2)时得到的滤液加入至大量的甲醇中以析出固体,用甲醇洗涤,并予干燥,

得到正癸烷可溶部分,将其作为第二阶段得到的乙烯-1-丁烯共聚物。测定该固体的特性粘度并用通常的 NMR 方法测定组成。

实施例 2

[聚合]

在一个 2-升不锈钢高压釜中在室温下加入 400g 丙烯,0.6 升氢气和 16 升乙烯,并将温度升至 50℃、然后加入 0.5mmol 三异丁基铝和上述实施例 1 制备的 0.004mmol(以 Zr 原子计)的固体催化剂组份(b-1),于 60℃下进行聚合 25 分钟。

接着,将内压释放至大气压力,并让氮气通过体系统约 10 分钟以清扫该系统。在此过程间,用专门的取样器从系统中取出 5.1g 产生的聚合物。然后,将 200ml 氢气和乙烯/1-丁烯混合气体(乙烯:38mol%,1-丁烯:62mol)加至系统中,使总压力成为 5Kg/cm²。于 50℃进行聚合 20 分钟,同时通过连续通加入混合气体以保持总压力在 5kg/cm²。反应完成后,将压力释放至大气压力,得到 136g 白色粉状聚合物。

在第一阶段得到的丙烯均聚物具有熔点为 128℃和 MFR 为 6g/10min。而在第二阶段得到的乙烯-1-丁烯共聚物具有乙烯含量为 85mol%和特性粘度 $[\eta]$ 为 1.8dl/g。

产生的丙烯聚合物组合物含有 69%(重量)的丙烯均聚物和 31%(重量)的乙烯-1-丁烯共聚物,并具有 MFR 为 3.5g/10min IZ 在 23℃为 58kg·cm/cm,IZ 在-30℃为 11kf·cm/cm,FM 为 5,300kg/cm²,EL 为 800%,HDT 为 85℃以及以 1mm 厚方板测定的浊度值为 41%。

实施例 3

[聚合]

在一个 2 升不锈钢高压釜中于室温下加入 400g 丙烯,0.6 升氢气和 16 升乙烯,将温度升至 50℃。然后,加入 0.5mmol 三异丁基铝

和在实施例 1 中制备的 0.004mmol(以 Zr 原子计)的固体催化剂组份(b-1),于 60℃进行聚合 25 分钟。

接着,将内压释放至大气压力,并用氮气通过系统约 10 分钟以清扫该系统。在此过程间,用专门的取样器从系统中取出 5.1g 产生的聚合物。然后,加入 90ml 氢气和 200ml 1-辛烯,并进一步加入乙烯使总压成为 8Kg/cm²。在 60℃进行聚合 30 分钟,同时通过不断加入乙烯以保持总压力在在 8kg/cm²。反应完成后。释放内压至大气压力,并将产物在减压下干燥,得到 130g 白色粉末状聚合物。

在第一阶段得到的丙烯均聚物具有熔点为 128℃,MFR 为 6g/10min,在第二阶段得到的乙烯-1-辛烯共聚物具有的乙烯含量为 85mol%和特性粘度 $[\eta]$ 为 1.9dl/g。

产生的丙烯聚合物组合物包有 72%(重量)的丙烯均聚物和 28%(重量)的乙烯-1-辛烯共聚物,并具有 MFR 为 3.4g/10min,IZ 在 23℃为 60kg · cm/cm,IZ 在-30℃为 12kg · cm/cm,FM 为 5,500kg/cm²,EL 为 1,000%,HDT 为 85℃以及用 1mm 厚的方板测得的浊度值为 40%。

对比实施例 1

[聚合]

在一个 2 升不锈钢高压釜中于室温下加入 400g 丙烯和 0.6 升氢气和 16 升乙烯,并将温度升至 50℃。然后加入 0.5mmol 三异丁基铝和在实施例 1 中制备的 0.004mmol(以 Zr 原子计)的固体催化剂组份(b-1),并在 60℃进行聚合 25 分钟。

接着,将内压释放至大气压,并用氮气通过系统约 10 分钟以清扫该系统。在此期间,用专门取样器从系统中取出 5.1g 产生的聚合物。然后,加入 150ml 氢气,并加入乙烯/丙烯混合气体(乙烯:30mol%,丙烯 70mol%以使该系统的总压力为 8Kg/cm²。在 50℃进行聚合 30 分钟,同时通过不断加入混合气体以保持总压力于 8kg/

cm²。反应完成后,将压力释放至大气压,得到 168g 白色粉末状聚合物。

在第一步阶段得到的丙烯均聚物具有熔点为 128℃,MFR 为 6g/10min,在第二阶段得到的乙烯-丙烯共聚物具有 86mol%的乙烯含量和特性粘度 $[\eta]$ 为 1.8dl/g。

产生的聚合物组合物含有 67%(数量)的丙烯均聚物和 33%(重量)的乙烯-丙烯共聚物,并具有 MFR 为 3.4/10min,IZ 在 23℃为 50kg·cm/cm,IZ 在-30℃Z 为 6kg·cm/cm,FM 为 5,500kg/cm²,EL 为 600%,HDT 为 85℃,以及以 1mm 厚的方板测得的浊度值为 80%。。

实施例 4

[固体催化剂组份(b-2)的制备]

在一个 400ml 用氮气彻底清扫过的反应器中加入 100ml 正己烷和实施例 1 得到的固体有机铝含氧化合物组份(a)10.5mmol(以 Al 原子计)以及 0.07mmol(以 Zr 原子计)的外消旋-二氯化二甲基亚甲硅烷基-二{1-(2-甲基-4-(苯基)茚基)}合锆(IV),然后将混合物搅拌 20 分钟。加入 100ml 正己烷和 0.9mmol 三异丁基铝,接着搅拌 10 分钟。然后,将丙烯气体以 2.2 升/小时一速率于 20℃通入反应器四小时双预聚丙烯。上清液通过倾析除去,并将剩留物用 150ml 癸烷洗涤三次。结果得到固体催化剂组份(b-2),其中所载的 Zr 和 Al 的量,以 1g 所得到的固体催化剂为基准分别为 0.010mmol 和 4.3mmol。

[聚合]

在一个室温 2-升不锈钢高压釜中在室温下加入 500g 丙烯和 0.8 升氢气,并将温度升至 40℃、然后,加入 0.5mmol 三异丁基铝和上述得到的 0.002mmol(以 Zr 原子计)在的固体催化剂组份(b-2),于 50℃将进行聚合 25 分钟。

接着,将内压释放至大气压力,并用氮气通过系统约 10 分钟以清扫该系统。在此过程间,用专门的取样器从系统取出 5.1g 产生的聚合物。然后,加入 60ml 1-丁烯并加入乙烯使系统的总压为 $8\text{Kg}/\text{cm}^2$ 。在 80°C 时进行聚合 20 分钟,同时通过连续加入乙烯以保持总压力在 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ 。反应完成后将压力释放至大气压力,得到 145g 白色粉末状聚合物。

在第一阶段得到的丙烯均聚物具有的熔点为 156°C ,MFR 为 $6.0\text{g}/10\text{min}$ 。在第二阶段得到的乙烯-1-丁烯共聚物具有乙烯含量为 85mol% 和特性粘度 $[\eta]$ 为 $3.0\text{dl}/\text{g}$ 。产生的丙烯聚合物组合物含有 71% (重量) 的丙烯均聚物和 29% (重量) 的乙烯-1-丁烯共聚物,并具有 MFR 为 $1.8\text{g}/10\text{min}$,IZ 在 23°C 为 $35\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$,FM 为 10, $200\text{kg}/\text{cm}^2$,EL 为 400% 和 HDT 为 98°C 。

实施例 5

[聚合]

在一个 2 升不锈钢高压釜在室温下加入 500g 丙烯和 0.8 升氢气,并将温度升至 40°C 。然后,加入 0.5mmol 三异丁基铝和 0.002mmol (以 Zr 原子计) 上述的固体催化剂组份(b-2),在 50°C 进行聚合 25 分钟。

接着,将内压释放至大气压力并用氮气通过体系统约 10 分钟以清扫该系统。在此过程间,通过专门的取样器从系统中取出 4.8g 产生聚合物。然后,加入 140ml 1-辛烯,并加入乙烯使系统的总压力成为 $8\text{Kg}/\text{cm}^2$ 。在 80°C 进行聚合 30 分钟,同时通过连续通入乙烯以保持总压力在 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ 。反应完成后,将压力释放至大气压力,得到 133g 白色粉末状聚合物。

在第一阶段得到的丙烯均聚物具有的熔点为 156°C ,MFR 为 $6.0\text{g}/10\text{min}$,在第二阶段得到的乙烯-1-辛烯共聚物具有乙烯含量为 82mol% 和特性粘度 $[\eta]$ 为 $2.4\text{dl}/\text{g}$ 。

产生的丙烯聚合物组合物含有 78%(重量)的的丙烯聚合物和 12%(重量)的乙烯-1-辛烯共聚物,并具有 MFR 为 45g/10min,IZ 在 23℃为 13kg · cm/cm,FM 为 13.900kg/cm²,EL 为 180%及 HDT 为 118℃。

