



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102227449 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 26

(21) 申请号 200980147450. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 10

C08F 4/6592 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 4/65 (2006. 01)

10-2008-0125604 2008. 12. 11 KR

C08F 4/02 (2006. 01)

C08F 10/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2009/007377 2009. 12. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02010/068045 KO 2010. 06. 17

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 洪大植 李琪树 赵峻熙 宋殷擎

李龙湖 李秉律 金善庆

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 黄丽娟

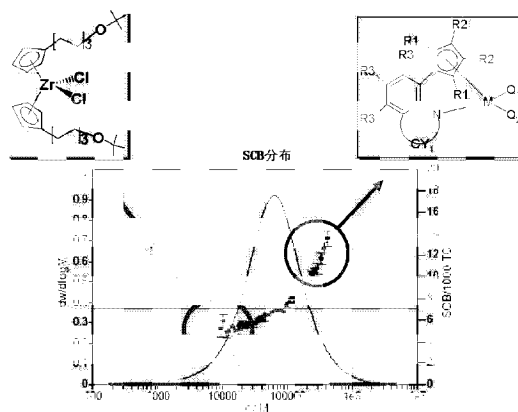
权利要求书 7 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

复合载体茂金属催化剂、制备该催化剂的方法以及使用该催化剂制备基于烯烃的聚合物的方法

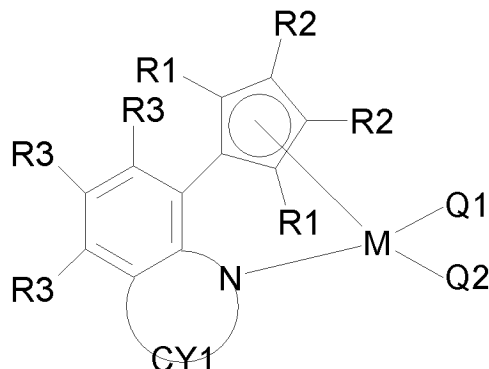
(57) 摘要

本发明涉及一种复合载体茂金属催化剂和使用该催化剂制备基于烯烃的聚合物的方法。更具体而言,本发明提供一种包含两种不同种类的茂金属化合物的复合载体茂金属催化剂,其中一种茂金属化合物是与基于喹啉的引入了酰氨基的单环戊二烯基配体配位的过渡金属化合物,以及本发明提供一种使用上述催化剂制备基于烯烃的聚合物的方法。



1. 一种复合载体茂金属催化剂, 包含由下面通式 1 表示的茂金属化合物、由下面通式 2 表示的茂金属化合物、助催化剂化合物和载体:

[通式 1]



其中, R1 和 R2 彼此相同或不同, 且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、甲硅烷基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基或者被烃基取代的第 4 族的准金属基, R1 和 R2 或两个 R2 可以通过亚烷基相互连接以形成环, 所述亚烷基包含含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基或含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基;

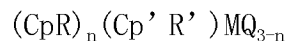
R3 彼此相同或不同, 各自独立地为氢、卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基, 且两个或多个 R3 可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

CY1 为取代或者未取代的脂肪族环或芳族环, 其中 CY1 可以被卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基取代, 且在 CY1 被多于 1 个的取代基取代的情况下, 两个或多个取代基可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

M 为第 4 族过渡金属;

Q1 和 Q2 彼此相同或不同, 且各自独立地为卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基酰氨基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基酰氨基或者含有 1 ~ 20 个碳原子的亚烷基;

[通式 2]



其中, M 为第 4 族过渡金属;

Cp 和 Cp' 彼此相同或不同, 且各自独立地为选自由环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基和芴基组成的组中的任意一种, 其中, 所述环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢-1-茚基和芴基可以被含有 1 ~ 20 个碳原子的烃取代;

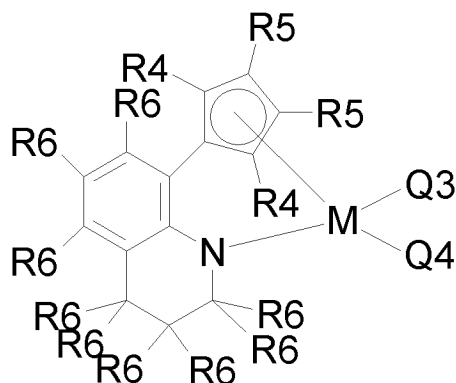
R 和 R' 彼此相同或不同, 且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 6 ~ 10 个碳原子的芳氧基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 7 ~ 40 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷基、含有 8 ~ 40 个碳原子的芳基烯基或者含有 2 ~ 10 个碳原子的炔基;

Q 为卤素原子、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 10 个碳原子的烯基、含有 7 ~ 40 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 1 ~ 20 个碳原子的取代或者未取代的亚烷基、取代或未取代的氨基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烷基烷氧基或者含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷氧基；和

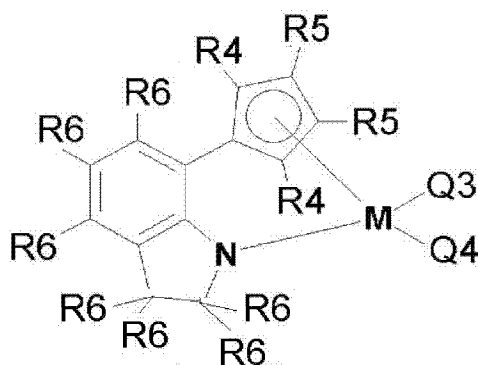
n 为 1 或 0。

2. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂,其中,所述由通式 1 表示的茂金属化合物是由下面通式 3 或者通式 4 表示的茂金属化合物:

[通式 3]



[通式 4]



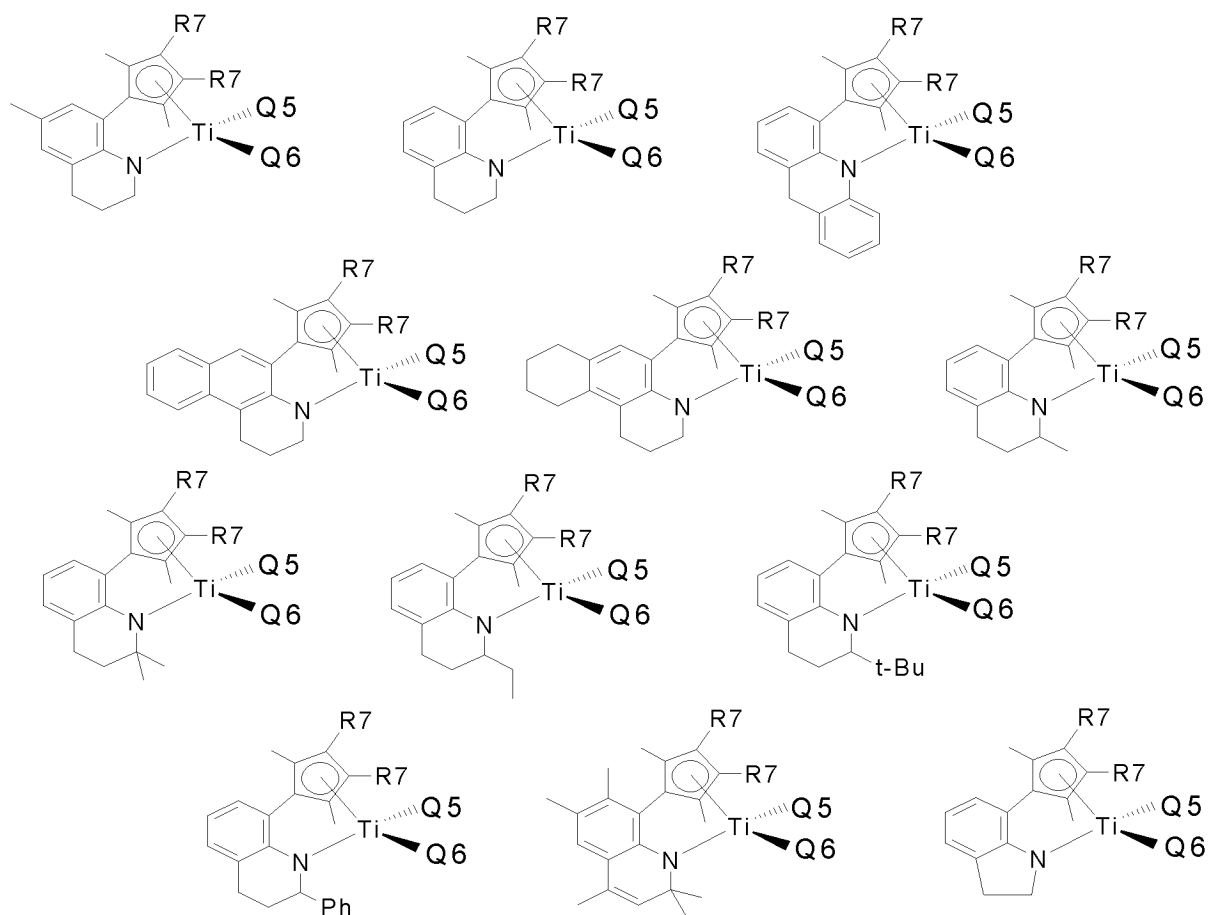
其中, R4 和 R5 彼此相同或不同,且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基或者甲硅烷基;

R6 彼此相同或不同,各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基,且两个或多个 R6 可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

Q3 和 Q4 彼此相同或不同,且各自独立地为卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基酰氨基或者含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基酰氨基;和

M 为第 4 族过渡金属。

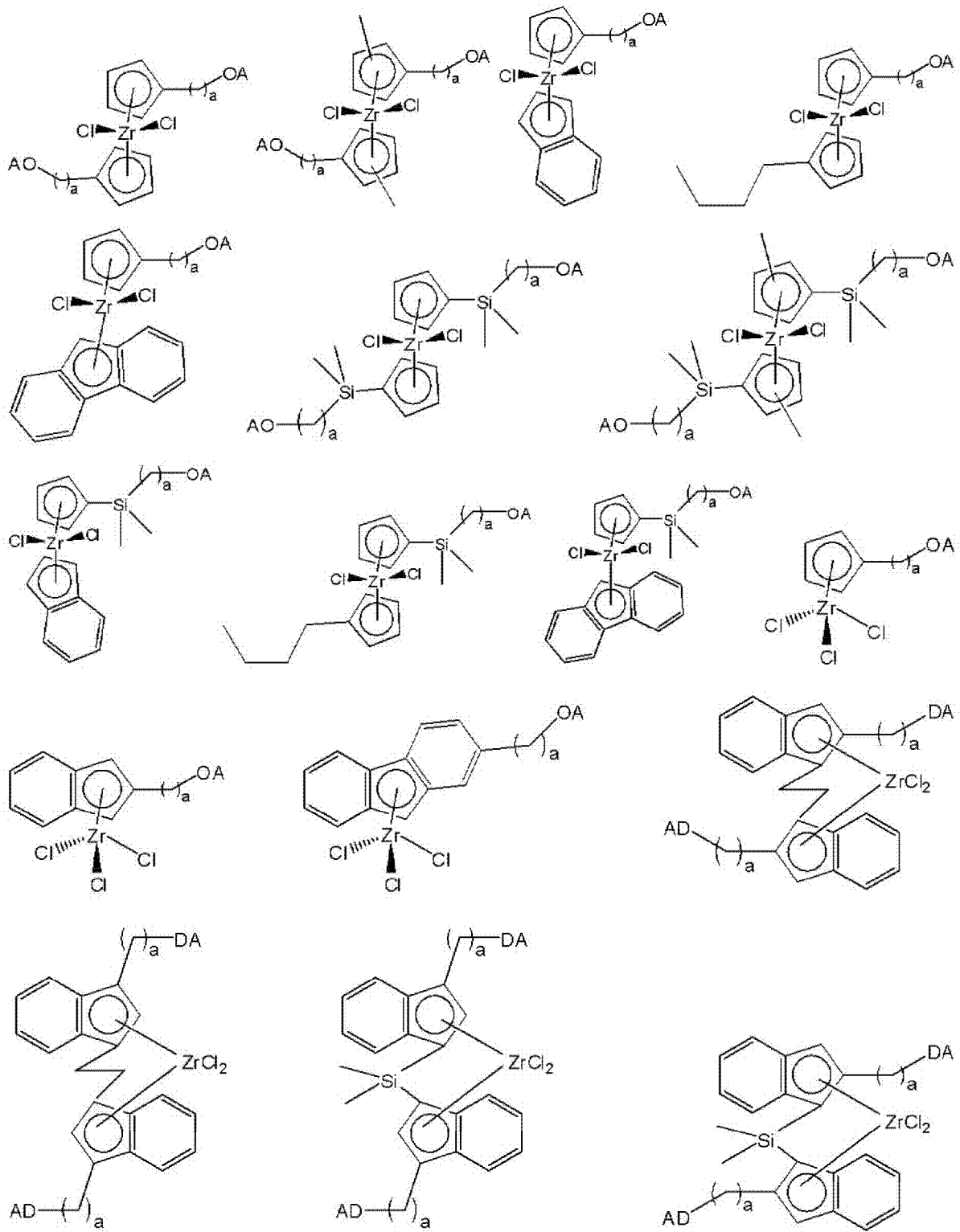
3. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂,其中,所述由通式 1 表示的茂金属化合物选自由下面结构的茂金属化合物组成的组中:

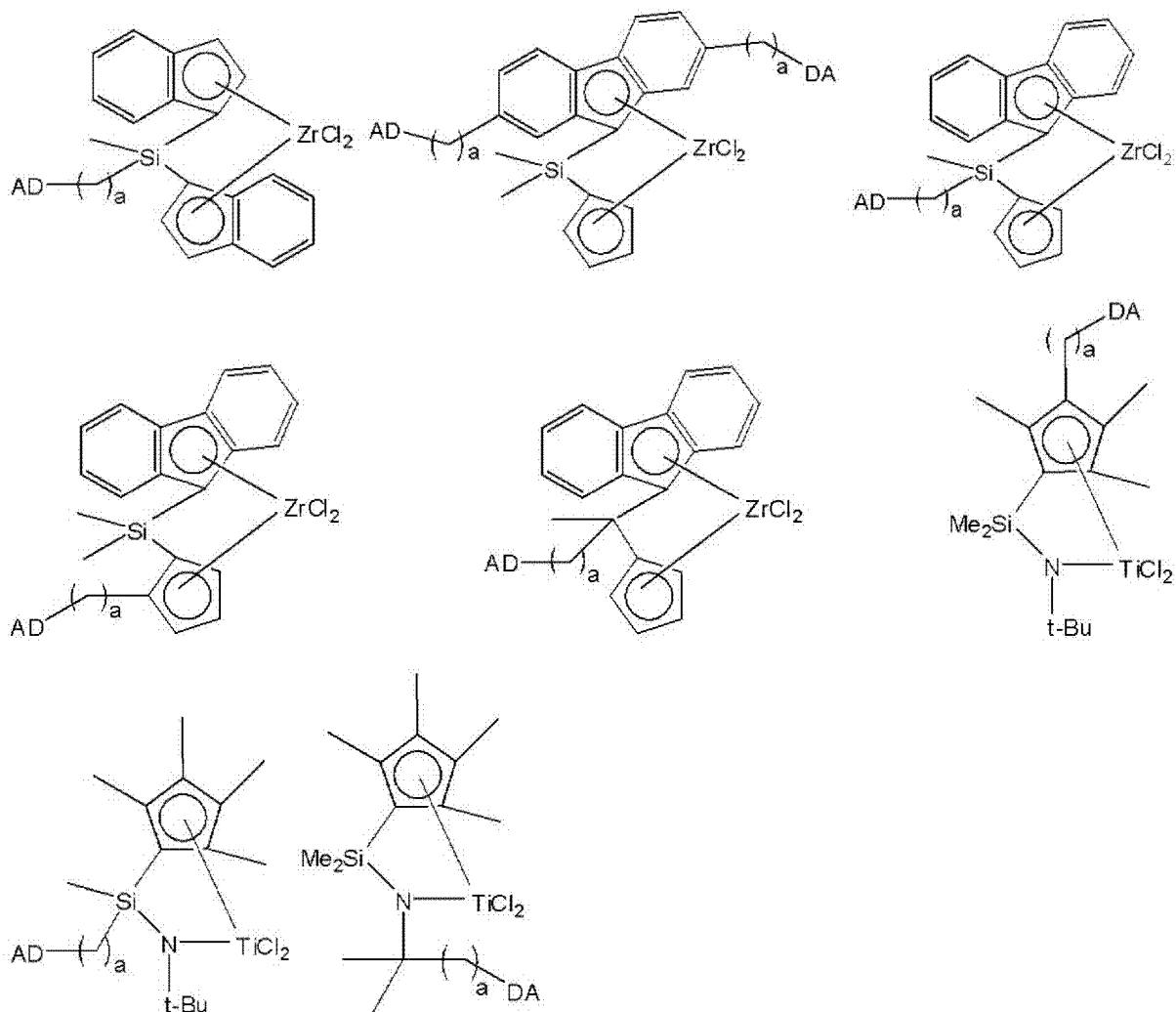


其中, R7 彼此相同或不同, 且各自独立地选自氢和甲基中 ; 和

Q5 和 Q6 彼此相同或不同, 且各自独立地选自甲基、二甲基酰氨基和氯中。

4. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂, 其中, 所述由通式 2 表示的茂金属化合物选自由下面结构的茂金属化合物组成的组中 :





其中, a 为 4 ~ 8 的整数 ;

D 为氧或氮原子 ;

A 选自自由氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烷基甲硅烷基、芳基甲硅烷基、甲氧基甲基、叔丁氧基甲基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、1-乙氧基乙基、1-甲基-1-甲氧基乙基和叔丁基组成的组中。

5. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂, 其中, 所述助催化剂化合物包括由下面通式 6 表示的化合物 :

[通式 6]

$$-[Al(R_8)-O]_a-$$

其中, R₈ 彼此相同或不同, 且各自独立地为卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烃基或者被卤素取代的含有 1 ~ 20 个碳原子的烃基 ; 和 a 为 2 或者大于 2 的整数。

6. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂, 其中, 所述由通式 1 表示的茂金属化合物和由通式 2 表示的茂金属化合物中的过渡金属与所述载体的重量比为 1 : 10 ~ 1 : 1,000。

7. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂, 其中, 所述助催化剂化合物与所述载体的重量比为 1 : 1 ~ 1 : 100。

8. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂, 其中, 所述由通式 1 表示的茂金属化

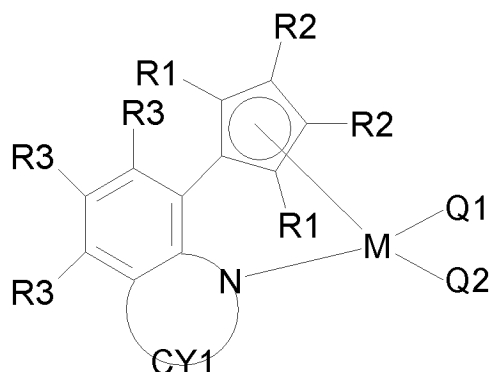
合物与由通式 2 表示的茂金属化合物的重量比为 1 : 0.01 ~ 1 : 100。

9. 根据权利要求 1 所述的复合载体茂金属催化剂,其中,所述载体选自由二氧化硅、二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-氧化镁组成的组中。

10. 一种制备复合载体茂金属催化剂的方法,包括如下步骤:

- 1) 制备载体;
- 2) 在上述载体上负载助催化剂化合物;
- 3) 在上述载体上负载由通式 1 表示的茂金属化合物;和
- 4) 在上述载体上负载由通式 2 表示的茂金属化合物:

[通式 1]



其中, R1 和 R2 彼此相同或不同,且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、甲硅烷基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基或者被烃基取代的第 4 族的准金属基, R1 和 R2 或两个 R2 可以通过亚烷基相互连接以形成环,所述亚烷基包含含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基或含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基;

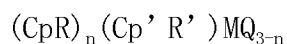
R3 彼此相同或不同,各自独立地为氢、卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基,且两个或多个 R3 可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

CY1 为取代或者未取代的脂肪族环或芳族环,其中 CY1 可以被卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基取代,且在 CY1 被多于 1 个的取代基取代的情况下,两个或多个取代基可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

M 为第 4 族过渡金属;

Q1 和 Q2 彼此相同或不同,且各自独立地为卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基酰氨基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基酰氨基或者含有 1 ~ 20 个碳原子的亚烷基;

[通式 2]



其中, M 为第 4 族过渡金属;

Cp 和 Cp' 彼此相同或不同,且各自独立地为选自由环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四

氢 -1- 茛基和茛基组成的组中的任意一种, 其中, 所述环戊二烯基、茛基、4,5,6,7- 四氢 -1- 茛基和茛基可以被含有 1 ~ 20 个碳原子的烃取代;

R 和 R' 彼此相同或不同, 且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 6 ~ 10 个碳原子的芳氧基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 7 ~ 40 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷基、含有 8 ~ 40 个碳原子的芳基烯基或者含有 2 ~ 10 个碳原子的炔基;

Q 为卤素原子、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 10 个碳原子的烯基、含有 7 ~ 40 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 1 ~ 20 个碳原子的取代或者未取代的亚烷基、取代或未取代的氨基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烷基烷氧基或者含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷氧基; 和

n 为 1 或 0。

11. 一种制备基于烯烃的聚合物的方法, 该方法包括在权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的复合载体茂金属催化剂存在下使烯烃单体聚合的步骤。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述烯烃单体包括选自由乙烯、 α - 烯烃、环烯烃、二烯烯烃和三烯烯烃组成的组中的一种或多种。

复合载体茂金属催化剂、制备该催化剂的方法以及使用该 催化剂制备基于烯烃的聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合载体茂金属催化剂 (hybrid supported metallocene catalyst)、制备该催化剂的方法以及使用该催化剂制备基于烯烃的聚合物的方法。本申请要求于 2008 年 12 月 11 日在韩国知识产权局 (KIPO) 提交的韩国专利申请 No. 10-2008-0125604 的优先权,其公开内容全部引入本文作为参考。

背景技术

[0002] 烯烃聚合催化剂体系可以分为齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 和茂金属催化剂,这些高度活性的催化剂体系根据它们的特性已经被开发出来了。自齐格勒-纳塔催化剂在二十世纪五十年代被开发出来以来,该催化剂已广泛应用于工业化生产。但是,由于齐格勒-纳塔催化剂是一种多活性部位 (multi-active site) 的催化剂,所以它不提供分子量分布窄的聚合物。另外,由于共聚单体的组成分布不均匀,所以难以提供所需要的物理性能。

[0003] 同时,上述茂金属催化剂体系包含主要成分为过渡金属化合物的主催化剂和主要成分为铝的有机金属化合物助催化剂。这样的催化剂是一种均一的单部位催化剂,且取决于单部位的特性,该催化剂提供具有窄分子量分布和均匀的共聚单体组成分布的聚合物。所获得的聚合物的立构规整性、共聚合特性、分子量和结晶性等可以通过改变所述催化剂的配体结构和聚合条件来调整。

[0004] 美国专利 No. 5, 032, 562 描述了一种通过在一种载体上负载两种不同的过渡金属催化剂来制备聚合催化剂的方法。这种催化剂是通过在一种载体上负载生成高分子量聚合物的基于 Ti 的齐格勒-纳塔催化剂和生成低分子量聚合物的基于 Zr 的茂金属催化剂制备的,从而该催化剂产生双峰分子量分布。上述负载过程复杂,且由于助催化剂而导致聚合物的形态差。

[0005] 美国专利 No. 5, 525, 678 公开了一种用于烯烃聚合的催化剂体系,在该催化剂体系中,茂金属化合物和非茂金属化合物被同时负载在载体上,以使高分子量聚合物和低分子量聚合物同时聚合成。但是,该茂金属化合物和非茂金属化合物必须分开被负载上,且为了负载上述载体必须使用多种化合物进行预处理。

[0006] 美国专利 No. 5, 914, 289 描述了一种使用被分别负载在载体上的茂金属催化剂来调整聚合物的分子量和分子量分布的方法。该方法需要大量的溶剂和长的时间来制备上述载体催化剂,且在各自的载体上负载茂金属催化剂的工艺很麻烦。

[0007] 韩国专利申请 No. 2003-12308 公开了一种调整聚合物分子量分布的方法,该方法采用在载体上负载双核茂金属催化剂和单核茂金属催化剂以及活化剂而改变反应器中催化剂的组合,同时进行聚合,从而调整聚合物的分子量分布。但是,该方法在同时实现各个催化剂的性能方面受到限制。此外,茂金属催化剂部分从载体催化剂上脱落,而导致了反应器中结垢。

[0008] 因此,为了解决上述缺陷,需要开发一种通过易于制备一种具有优良活性的复合载体茂金属催化剂而制备具有所需要物理性能的聚烯烃的方法。

发明内容

[0009] 技术问题

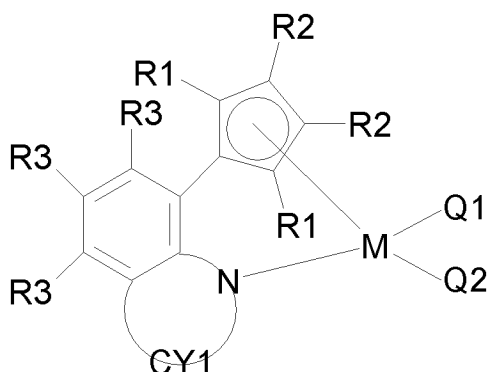
[0010] 为了解决现有技术中的上述问题,本发明提供一种复合载体茂金属催化剂,该复合载体茂金属催化剂具有优良的活性,且能够制备具有高分子量和所需要物理性能的基于烯烃的聚合物,以及本发明提供一种制备上述催化剂的方法和使用上述催化剂制备基于烯烃的聚合物的方法。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明提供一种复合载体茂金属催化剂,其包含由下面通式 1 表示的茂金属化合物、由下面通式 2 表示的茂金属化合物、助催化剂化合物和载体。

[0013] [通式 1]

[0014]



[0015] 其中, R1 和 R2 彼此相同或不同,且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、甲硅烷基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基或者被烃基取代的第 4 族的准金属基 (metalloid radical), R1 和 R2 或两个 R2 可以通过亚烷基相互连接以形成环,所述亚烷基包含含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基或含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基;

[0016] R3 彼此相同或不同,各自独立地为氢、卤素 (halogen radical)、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基,且两个或多个 R3 可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

[0017] CY1 为取代或者未取代的脂肪族环或芳族环,其中 CY1 可以被卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基取代,且在 CY1 被多于 1 个的取代基取代的情况下,两个或多个取代基可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

[0018] M 为第 4 族过渡金属;

[0019] Q1 和 Q2 彼此相同或不同,且各自独立地为卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基酰氨基、含有 6 ~ 20 个

碳原子的芳基酰氨基或者含有 1 ~ 20 个碳原子的亚烷基；

[0020] [通式 2]

[0021] $(CpR)_n(Cp'R')MQ_{3-n}$

[0022] 其中, M 为第 4 族过渡金属；

[0023] Cp 和 Cp' 彼此相同或不同, 且各自独立地为选自环戊二烯基、茛基、4,5,6,7-四氢-1-茛基和芴基组成的组中的任意一种, 其中, 所述环戊二烯基、茛基、4,5,6,7-四氢-1-茛基和芴基可以被含有 1 ~ 20 个碳原子的烃取代；

[0024] R 和 R' 彼此相同或不同, 且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 6 ~ 10 个碳原子的芳氧基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 7 ~ 40 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷基、含有 8 ~ 40 个碳原子的芳基烯基或者含有 2 ~ 10 个碳原子的炔基；

[0025] Q 为卤素原子、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 10 个碳原子的烯基、含有 7 ~ 40 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 1 ~ 20 个碳原子的取代或者未取代的亚烷基、取代或未取代的氨基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烷基烷氧基或者含有 7 ~ 40 个碳原子的芳基烷氧基；和

[0026] n 为 1 或 0。

[0027] 此外, 本发明提供一种制备上述复合载体茂金属催化剂的方法, 该方法包括如下步骤：

[0028] 1) 制备载体；

[0029] 2) 在上述载体上负载助催化剂化合物；

[0030] 3) 在上述载体上负载由通式 1 表示的茂金属化合物；和

[0031] 4) 在上述载体上负载由通式 2 表示的茂金属化合物；

[0032] 此外, 本发明提供一种制备基于烯烃的聚合物的方法, 该方法包括在上述复合载体茂金属催化剂存在下使烯烃单体聚合的步骤。

[0033] 有益效果

[0034] 根据本发明的复合载体茂金属催化剂包含两种不同种类的茂金属化合物, 其中一种茂金属化合物是与基于喹啉的引入了酰氨基的单环戊二烯基配体配位的过渡金属化合物, 从而该催化剂具有优良的活性且能够制备具有高分子量和所需要物理性能的基于烯烃的聚合物。

附图说明

[0035] 图 1 和图 2 是说明根据本发明的一个具体实施方案的基于烯烃的共聚物的分子量分布和 SCB(短链分支)含量的示图。

具体实施方式

[0036] 根据本发明的复合载体茂金属催化剂包含由通式 1 表示的茂金属化合物、由通式 2 表示的茂金属化合物、助催化剂化合物和载体。

[0037] 通式 1 的上述取代基定义如下：

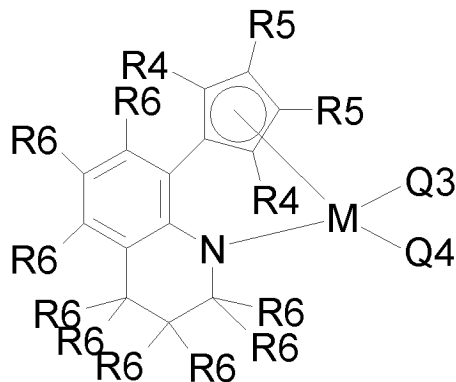
[0038] 所述烃基为从烃去除一个氢原子所形成的一价部分, 包括乙基或苯基等。

[0039] 所述准金属是在化学上表现为金属和非金属两者的元素,包括砷、硼、硅或碲等。

[0040] 在由通式 1 表示的茂金属化合物中,为了控制在金属附近的电子、空间环境,更优选的化合物包括由下面通式 3 或 4 表示的茂金属化合物:

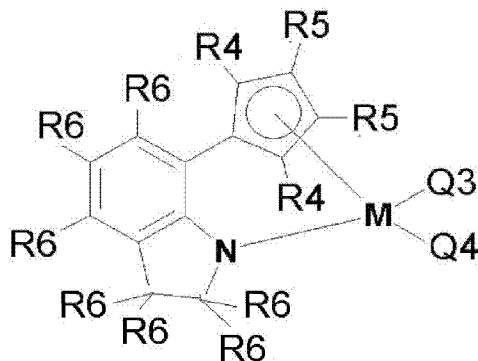
[0041] [通式 3]

[0042]



[0043] [通式 4]

[0044]



[0045] 在通式 3 和通式 4 中, R4 和 R5 彼此相同或不同,且各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基或者甲硅烷基;

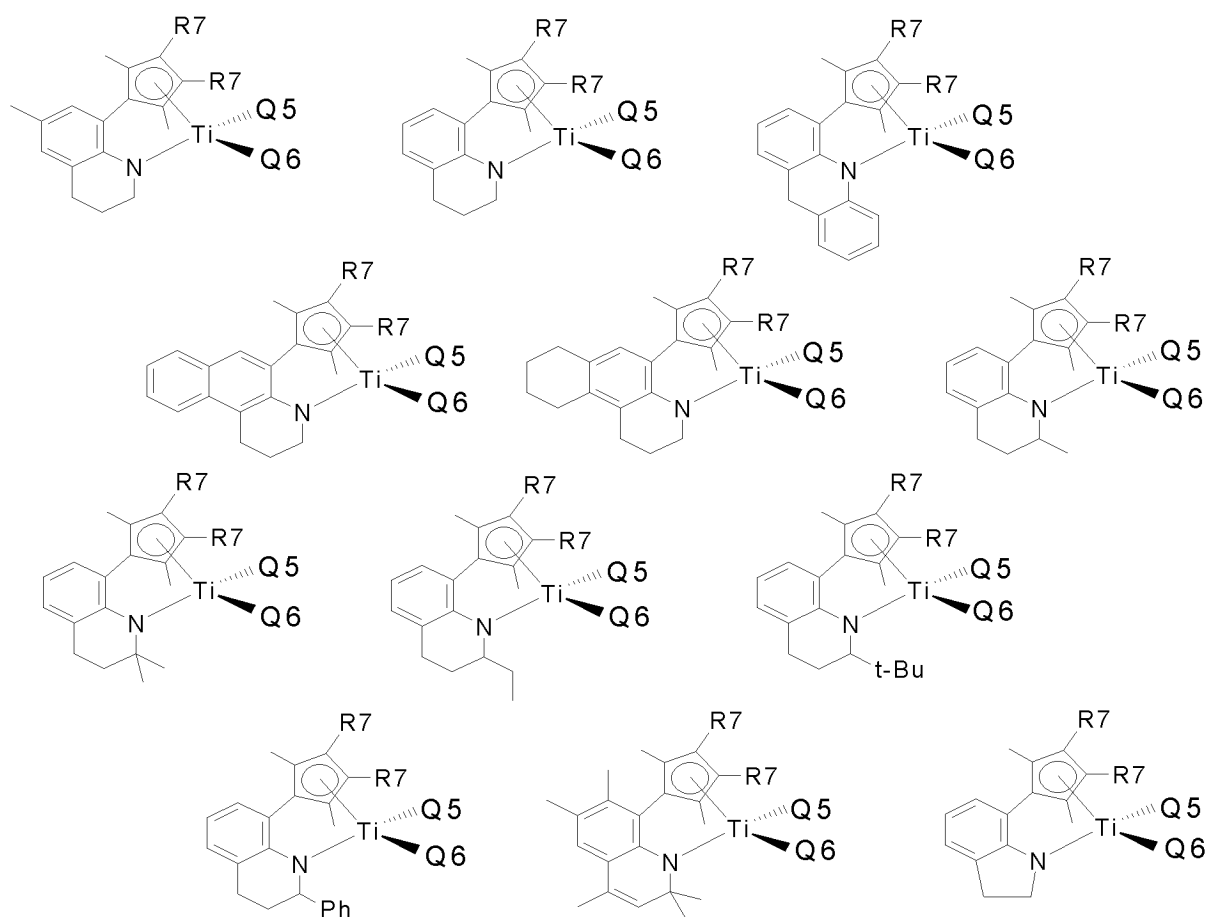
[0046] R6 彼此相同或不同,各自独立地为氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 2 ~ 20 个碳原子的烯基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的烷基芳基、含有 7 ~ 20 个碳原子的芳基烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷氧基、含有 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基或者酰氨基,且两个或多个 R6 可以相互连接以形成脂肪族环或芳族环;

[0047] Q3 和 Q4 彼此相同或不同,且各自独立地为卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基酰氨基或者含有 6 ~ 20 个碳原子的芳基酰氨基;和

[0048] M 为第 4 族过渡金属。

[0049] 在由通式 1 表示的茂金属化合物中,为了控制在金属附近的电子、空间环境,更优选的化合物包括具有下面结构的茂金属化合物:

[0050]

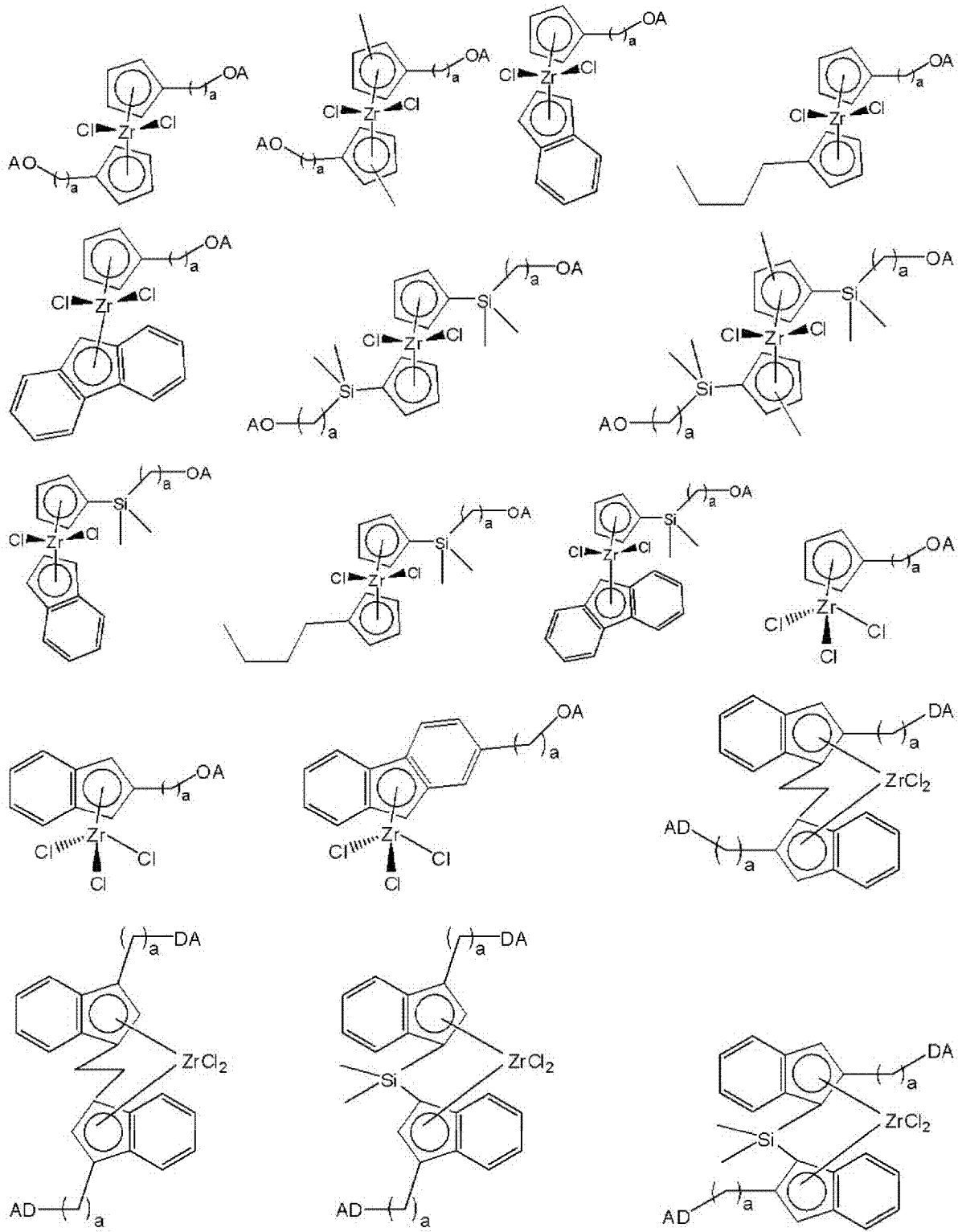


[0051] 其中, R7 彼此相同或不同, 且各自独立地选自氢和甲基中, 和

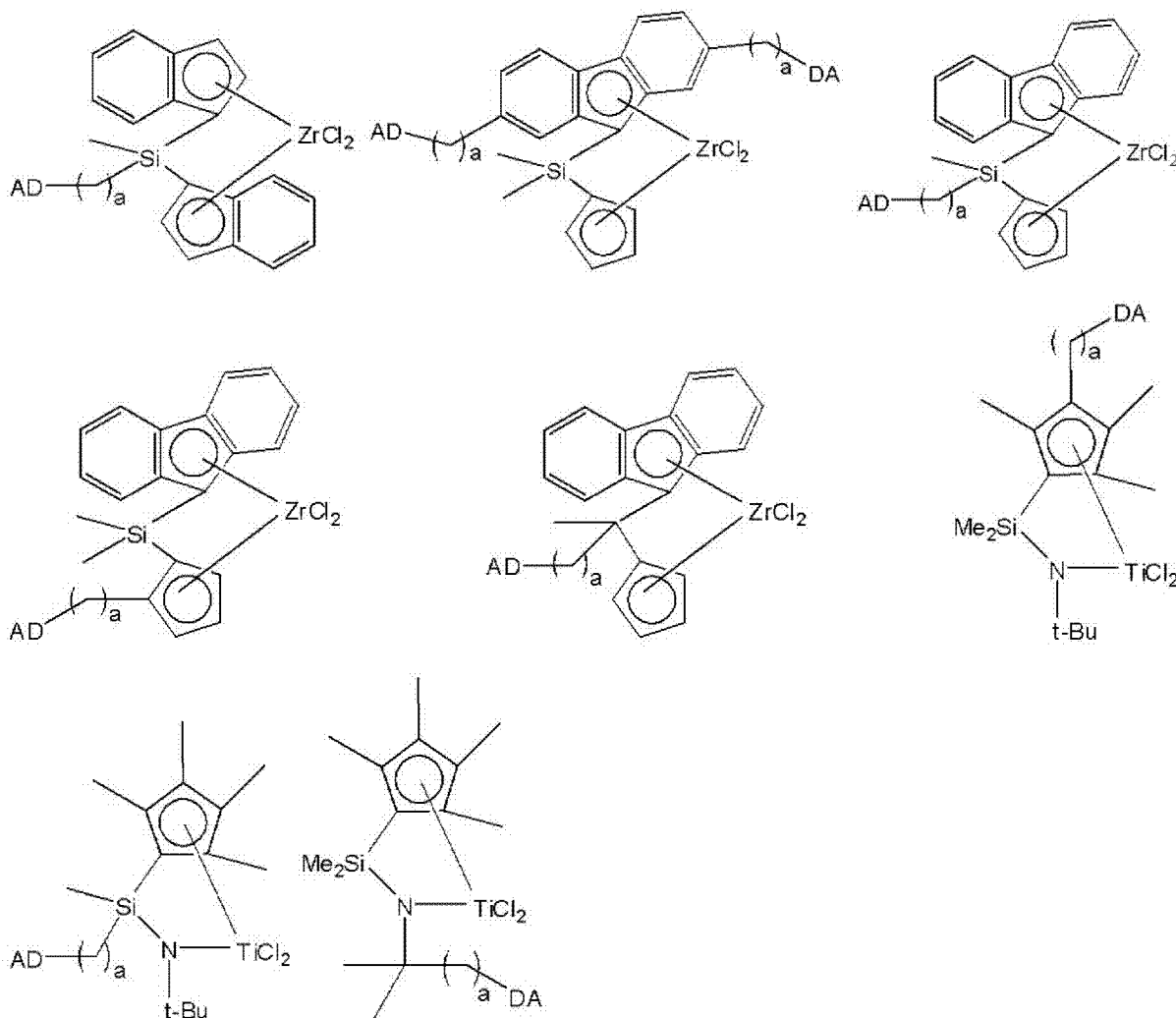
[0052] Q5 和 Q6 彼此相同或不同, 且各自独立地选自甲基、二甲基酰氨基和氯中。

[0053] 由通式 2 表示的茂金属化合物的更优选的实例包括下面结构的化合物, 但不限于此:

[0054]



[0055]



[0056] 其中, a 为 4 ~ 8 的整数 ;

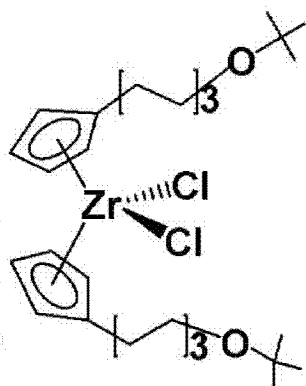
[0057] D 为氧或氮原子 ;

[0058] A 选自由氢、含有 1 ~ 20 个碳原子的烷基、含有 1 ~ 20 个碳原子的烯基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烷基甲硅烷基、芳基甲硅烷基、甲氧基甲基、叔丁氧基甲基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、1-乙氧基乙基、1-甲基-1-甲氧基乙基和叔丁基组成的组中。

[0059] 由通式 2 表示的茂金属化合物的更优选的实例包括由下面通式 5 表示的化合物, 但不局限于此 :

[0060] [通式 5]

[0061]



[0062] 根据本发明的复合载体茂金属催化剂是通过将由通式 1 表示的茂金属化合物和由通式 2 表示的茂金属化合物与助催化剂化合物一起负载在载体上而制备的。

[0063] 在所述复合载体茂金属催化剂中,由通式 1 表示的茂金属化合物用于制备具有高的分子量和 SCB(短链分支)含量的共聚物,且由通式 2 表示的茂金属化合物用于制备具有低的分子量和 SCB(短链分支)含量的共聚物。根据本发明的一个具体实施方案的共聚物的分子量分布和 SCB(短链分支)含量示于图 1 中。

[0064] 根据本发明的复合载体茂金属催化剂,在由通式 1 表示的茂金属化合物中,金属位置通过环戊二烯基配体被连接上,酰氨基通过亚苯基桥以环状引入到环戊二烯基配体中,从而在结构上存在 Cp-M-N 角保持窄而接近单体的 Q1-M-Q2 角保持宽的趋势。此外,与具有通过硅桥的连接 CGC 结构相反,例如,由通式 1 表示的茂金属化合物的结构具有稳定且刚性的五边形环结构,该五边形环结构由于环状而包含金属位置与 Cp、亚苯基桥和氮原子。也就是说,在环状中,所述酰氨基的氮原子通过两个键与亚苯基桥连接,因此该络合物具有更刚性的结构。如此,与已知的复合载体茂金属催化剂相比,当这些过渡金属化合物用于制备复合载体茂金属催化剂时,有可能即使在高聚合温度下,也制得具有比如高活性、高分子量和高可共聚合性的特性的基于烯烃的聚合物。

[0065] 同时,当由通式 2 表示的茂金属化合物单独用于聚烯烃的制备中时,制得具有低的分子量和 SCB(短链分支)含量的共聚物。但是,由于在本发明中使用包含由通式 1 表示的茂金属化合物和由通式 2 表示的茂金属化合物的复合载体茂金属催化剂,所以可以制备具有高分子量和高 SCB(短链分支)含量的共聚物,且可以制备具有优良的物理性能和加工性能的烯烃聚合物。根据本发明的一个具体实施方案的共聚物的分子量分布和 SCB(短链分支)含量示于图 2 中。

[0066] 在根据本发明的复合载体茂金属催化剂中,所述助催化剂化合物优选为包含元素周期表第 13 族金属的金属化合物。作为助催化剂化合物,可以使用在茂金属催化剂存在的情况下通常用于烯烃聚合的助催化剂。如果该助催化剂在上述载体上负载,则在载体上的羟基和第 13 族金属之间形成键。

[0067] 具体而言,优选所述助催化剂化合物包括由下面通式 6 表示的化合物:

[0068] [通式 6]

[0069] $-[Al(R_8)-O]_a-$

[0070] 其中, R8 彼此相同或不同,且各自独立地为卤素、含有 1 ~ 20 个碳原子的烃基或者被卤素取代的含有 1 ~ 20 个碳原子的烃基;和 a 为 2 或者大于 2 的整数。

[0071] 在这方面,由通式 5 表示的化合物可以具有线性、环形或者网状结构。所述化合物的实例包括甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷和丁基铝氧烷,且优选甲基铝氧烷。

[0072] 在根据本发明的复合载体茂金属催化剂中,由通式 1 表示的茂金属化合物和由通式 2 表示的茂金属化合物的过渡金属与所述载体的重量比优选为 1 : 10 ~ 1 : 1,000,所述助催化剂化合物与所述载体的重量比优选为 1 : 1 ~ 1 : 100,以及由通式 1 表示的茂金属化合物与由通式 2 表示的茂金属化合物的重量比为 1 : 0.01 ~ 1 : 100。

[0073] 在根据本发明的复合载体茂金属催化剂中,作为载体,可以使用在其表面上含有羟基的载体,且优选,可以使用含有高活性羟基和硅氧烷基的载体,该载体表面被干燥而不

含湿气。

[0074] 例如,在高温下被干燥过的二氧化硅、二氧化硅-氧化铝和二氧化硅-氧化镁可以使用,且它们通常可以包含氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硝酸盐,比如 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等。

[0075] 所述载体优选在 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 干燥,更优选在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 干燥,最优选在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 干燥。如果该载体的干燥温度低于 200°C ,则该载体表面上的大量湿气可能会与助催化剂反应。如果所述干燥温度高于 800°C ,则在载体表面上的孔隙彼此结合从而减少了表面积,羟基被去除了,且只有硅氧烷基保留在载体表面上。因此,与助催化剂的反应活性部位减少了。

[0076] 载体表面上的羟基的量优选为 $0.1 \sim 10\text{mmol/g}$,且更优选为 $0.5 \sim 1\text{mmol/g}$ 。载体表面上的羟基的量取决于该载体的制备方法和制备条件或者比如温度、时间、真空和喷雾干燥的干燥条件而可以调节。

[0077] 如果羟基的量小于 0.1mmol/g ,则与助催化剂的反应活性部位减少。如果羟基的量大于 10mmol/g ,则除了存在于载体颗粒表面上的羟基之外,羟基还可以来自湿气,这是不优选的。

[0078] 根据本发明的复合载体茂金属催化剂可以用于烯烃单体的聚合而不需要任何的处理。此外,根据本发明的复合载体茂金属催化剂通过使该催化剂与烯烃单体接触而可以制备成预聚合催化剂,例如,通过使该催化剂与比如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的烯烃单体接触,该复合载体茂金属催化剂可以制备成预聚合催化剂。

[0079] 此外,根据本发明制备上述复合载体茂金属催化剂的方法包括如下步骤:1) 制备载体;2) 在上述载体上负载助催化剂化合物;3) 在上述载体上负载由通式 1 表示的茂金属化合物;和 4) 在上述载体上另外负载由通式 2 表示的茂金属化合物。

[0080] 在根据本发明的制备复合载体茂金属催化剂的方法中,如果必要的话,则步骤 3) 和步骤 4) 可以以任何次序进行。也就是说,在上述载体上负载由通式 2 表示的茂金属化合物之后,由通式 1 表示的茂金属化合物可以再负载在该载体上,从而制成复合载体茂金属催化剂。

[0081] 此外,本发明提供一种制备基于烯烃的聚合物的方法,该方法包括在上述复合载体茂金属催化剂存在下使烯烃单体聚合的步骤。

[0082] 所述烯烃单体可以包括乙烯、 α -烯烃、环烯烃和含有至少两个双键的二烯或者三烯烯烃。

[0083] 所述烯烃单体的具体实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯、降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、苯基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、1,4-丁二烯、1,5-戊二烯、1,6-己二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯和 3-氯甲基苯乙烯,且两种或多种单体可以混合来进行共聚合。

[0084] 在根据本发明的制备基于烯烃的聚合物的方法中,淤浆法、气相法或者淤浆法和气相法的组合可以应用于聚合反应。优选淤浆法或者气相法。

[0085] 此外,所述聚合法优选在 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 的温度和 $10 \sim 50\text{atm}$ 的压力下进行,但是该方法取决于工艺而变化。

[0086] 在根据本发明的制备基于烯烃的聚合物的方法中,所述复合载体茂金属催化剂可以在使用含有 5 ~ 12 个碳原子的脂肪族烃溶剂(比如戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷和它们的异构体)、芳族烃溶剂(比如甲苯和苯)或者被氯原子取代的烃溶剂(比如二氯甲烷和氯苯)溶解或稀释之后使用。优选,所述溶剂使用痕量的烷基铝处理以除去比如水或空气等的催化毒物,而且还可以使用助催化剂。

[0087] 根据本发明的制备基于烯烃的聚合物的方法,可以制备出具有高的分子量和 SCB(短链分支)含量的聚合物,从而所述聚合物具有优良的物理性能和优良的加工性能。

[0088] [实施例]

[0089] 下文,将参考本发明的实施例对本发明进行详细的描述。本发明的实施例可以以多种不同的形式进行改变,且不应解释为局限于在此所阐述的实施例。而是,提供本发明的实施例以使本发明公开内容将是全面和完整的,并向本领域的技术人员充分传递本发明的概念。

[0090] <实施例>

[0091] <制备实施例 1> 制备茂金属催化剂 A- 合成 $[\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$

[0092] 根据在文献(Tetrahedron Lett. 2951(1988))中提出的方法,使用 6-氯己醇制备叔丁基 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$, 然后叔丁基 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{Cl}$ 与 NaCp 反应从而制得叔丁基 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_5\text{H}_5$ (产率 60%, b. p. 80°C /0.1mmHg)。锆采用相同的方法被连接上,从而得到另一种化合物,该化合物也是目标催化剂之一(产率:92%)。

[0093] <制备实施例 2> 制备茂金属催化剂 B- 合成 $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$

[0094] 正丁基氯和 NaCp 相互反应从而制备 n-BuCp, 然后 n-BuCp 与 $\text{ZrCl}_4\cdot\text{THF}$ 反应从而制备催化剂 B(产率 50%)。

[0095] <制备实施例 3> 制备茂金属催化剂 C-[(6-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉-8-基)三甲基环戊二烯基- $\eta^5, \kappa\text{-N}$] 二氯化钛化合物

[0096] 将 6-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉(1.16g, 7.90mmol) 溶解在四氯化碳(4ml)中,并冷却至 -20°C 。向其中缓慢加入固体 N-溴丁二酰亚胺(1.41g, 7.90mmol), 将反应温度升至室温,进一步反应 5 小时。所得到的化合物采用柱色谱法使用 MC 和己烷(v : v = 1 : 1) 溶剂进行纯化,得到淡黄色油(0.71g, 40%)。

[0097] 将脱气 DME(二甲醚)(21ml) 和蒸馏水(7ml) 加入到 2,3-二甲基-5-氧代环戊-1-烯基硼酸(2,3-dimethyl-5-oxocyclopent-1-enylboronic acid)(1.27g, 8.26mmol)、 Na_2CO_3 (1.25g, 11.8mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.182g, 0.157mmol) 和所制备的 8-溴-1,2,3,4-四氢-6-甲基喹啉(7.87mmol) 的混合物中,并在 95°C 加热过夜。将该反应液冷却至室温,而后从乙酸乙酯溶剂(50ml) 中萃取两次。所得到的化合物采用柱色谱法使用己烷和乙酸乙酯(2 : 1) 溶剂进行纯化,得到淡黄色固体(90%)。

[0098] 将无水 $\text{La}(\text{OTf})_3$ (21.4mmol) 和 THF(24ml) 溶液冷却至 -78°C 。然后,向其中加入 MeLi(13.4ml, 21.4mmol), 而后反应 1 小时。向其中加入所制备的 5-(3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮)-7-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉(7.13mmol) 化合物,在 -78°C 反应 2 小时,而后使用水和乙酸酯溶剂萃取。所得到的有机层用 HCl(2N, 20ml) 振摇 2 分钟,然后用 NaHCO_3 水溶液(20ml) 中和,用 MgSO_4 干燥。所得到的化合物采用柱色谱法使用己烷和乙酸乙酯(10 : 1) 溶剂进行纯化,得到淡黄色固体(40%)。

[0099] 将所制得的 1,2,3,4-四氢-6-甲基-8-(2,3,5-三甲基环戊-1,3-二烯基)喹啉配体 (0.696mmol) 和 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ 化合物 (0.156g, 0.696mmol) 溶解在甲苯 (2ml) 中, 然后在 80°C 反应 2 天。而后, 除去所有的溶剂从而得到红色固体化合物 (100%)。

[0100] 向所得到的红色固体化合物中进一步加入甲苯 (2ml)。接着, 在室温下向其中加入 Me_2SiCl_2 (0.269g, 2.09mmol), 然后反应 4 小时。所得到的化合物在己烷存在下在 -30°C 重结晶, 从而得到纯的红色固体 (0.183g, 66%)。

[0101] < 制备实施例 4> 制备茂金属催化剂 D-

[0102] 合成 $(\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(9\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$

[0103] 在二乙醚 (Et_2O) 溶剂中 $\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$ 化合物和 $\text{Mg}(0)$ 反应, 从而得到 0.14mol 的 $\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6\text{MgCl}$ 溶液, 该 $\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6\text{MgCl}$ 溶液是一种格氏试剂。然后, 在 -100°C 加入 MeSiCl_3 化合物 (24.7ml, 0.21mol)。在室温下进行搅拌 3 小时以上。然后, 将该溶液过滤并在真空下干燥, 从而得到 $\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6\text{SiMeCl}_2$ 化合物 (产率: 84%)。在 -78°C 向溶解在己烷 (50ml) 中的 $\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6\text{SiMeCl}_2$ (7.7g, 0.028mol) 溶液中缓慢加入苄基锂 (4.82g, 0.028mol) / 己烷 (150ml) 溶液, 持续 2 小时。白色沉淀物 (LiCl) 被过滤掉, 使用己烷进行萃取。所有的挥发性物质通过真空干燥被除去, 从而得到浅黄色油状 $(\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6)\text{SiMe}(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10})$ 化合物 (产率: 99%)。

[0104] 加入 THF 溶剂 (50ml), 然后在室温下, 与 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ (2.0g, 0.028mol) / THF (50ml) 溶液的反应进行 3 小时以上。通过真空干燥, 所有的挥发性物质被除去, 然后采用己烷进行萃取, 从而得到橙色油状 $(\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10})$ 化合物, 该化合物为目标配体 (产率: 95%)。该配体的结构采用 ^1H NMR 确认。

[0105] 此外, 在 -78 °C 向 $(\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10})$ (12g, 0.028mol) / THF (100ml) 溶液中加入 2 当量的 $n\text{-BuLi}$ 。加热至室温, 进行 4 小时以上的反应, 从而得到橙色固体 $(\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5\text{Li})(9\text{-C}_{13}\text{H}_{10}\text{Li})$ 化合物 (产率: 81%)。在 -78°C, 向 ZrCl_4 (1.05g, 4.50mmol) / 醚 (30ml) 悬浮液中缓慢加入双锂盐 (2.0g, 4.5mmol) / 醚 (30ml) 溶液。在室温下, 反应进行 3 小时。通过真空干燥, 所有的挥发性物质被除去, 通过加入二氯甲烷溶剂过滤所得到的油状液体。该过滤出的溶液进行真空干燥, 然后加入己烷从而引起沉淀。所得到的沉淀用己烷洗涤数次, 从而得到红色固体外消旋 $(\text{tBu-O}-(\text{CH}_2)_6)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(9\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$ 化合物 (产率: 54%)。

[0106] < 制备实施例 5> 制备茂金属催化剂 E- 合成 [(2-甲基-N-(二甲基(2,3,4,5-四甲基环戊-1,3-二烯基)甲硅烷基)丙-2-胺)] 二氯化钛化合物

[0107] 参考 W092/000333 制备该化合物。

[0108] < 实施例 1 ~ 3> 复合载体茂金属催化剂的制备

[0109] 1) 载体的干燥

[0110] 二氧化硅 (SYLOPOL 948, 由 Grace-Davison 制造) 在 400°C 在真空下脱水并干燥 15 小时。

[0111] 2) 载体催化剂的制备

[0112] 将 1.0g 上述二氧化硅放入玻璃反应器中, 向其中加入 10ml 甲苯。向其中加入 5ml 10wt% 的甲基铝氧烷 (MAO) / 甲苯溶液, 该混合物在 40°C 在搅拌下缓慢反应。通过使用足量的甲苯洗涤除去未反应的铝化合物。接着, 在 50°C 在减压下除去剩余的甲苯。在加入 10ml

甲苯后,将 50mg 在制备实施例 1 中制备的茂金属催化剂 A 溶解在甲苯中并加入进去,而后反应进行 1 小时。在反应完成并停止搅拌后,通过层分离除去甲苯。在用 20ml 甲苯溶液洗涤一次之后,将 25mg、50mg 和 100mg 在制备实施例 3 中制备的茂金属催化剂 C 溶解在甲苯中,并再次加入,反应进行 1 小时。然后,该溶液被过滤,所得到物用甲苯洗涤两次,在减压下干燥从而得到固体粉末。

[0113] < 实施例 4 ~ 6 >

[0114] 除了使用茂金属催化剂 B 代替茂金属催化剂 A 之外,所述步骤按照与实施例 1 ~ 3 中制备载体催化剂的方法中相同的方式进行。

[0115] < 比较实施例 1 ~ 4 >

[0116] 除了各使用 50mg 的茂金属催化剂 D 和 E 代替茂金属催化剂 C 之外,所述步骤使用茂金属催化剂 A 和 B 按照与实施例 1 ~ 6 中制备载体催化剂的方法中相同的方式进行。

[0117] < 试验实施例 > 半间歇式乙烯聚合

[0118] 在干燥箱中,各称量 50mg 实施例 1 ~ 6 和比较实施例 1 ~ 4 中所制备的载体催化剂,然后放入 50ml 的玻璃瓶中。该玻璃瓶用橡胶膜密封,并从干燥箱中取出,催化剂准备好用于注入。聚合反应在配置有机机械搅拌器并能够控制温度的 2L 金属合金高压反应器中进行。

[0119] 将 1L 溶解了 1.0mmol 三乙基铝的己烷和 1-己烯 (20ml) 加入到反应器中,然后在没有与空气接触的情况下,向其中加入所制备的载体催化剂。连续以 9Kgf/cm² 的压力施加气体乙烯单体,在 80°C,聚合反应进行 1 小时。通过停止搅拌而后排出未反应的乙烯,该聚合反应被终止。

[0120] 所得到的聚合物过滤掉聚合反应溶剂,然后在 80°C 的真空烘箱中干燥 4 小时。

[0121] 对于每种所制备的催化剂,乙烯 /1-己烷聚合活性、分子量和分子量分布示于下面表 1 中。

[0122] [表 1]

[0123]

项目	茂金属催化剂 (mg)	聚合活性 (kg-PE/g-Cat.)	分子量 (Mw/10 ⁴)	分子量分布 (MWD)
实施例 1	A (50) / C (25)	10.6	21.4	3.4
实施例 2	A (50) / C (50)	9.2	30.8	4.2
实施例 3	A (50) / C (100)	6.7	45.8	5.5
实施例 4	B (50) / C (25)	11.5	22.6	3.2
实施例 5	B (50) / C (50)	10.7	32.4	4.3
实施例 6	B (50) / C (100)	7.6	50.3	5.8
比较实施例 1	A (50) / D (50)	7.3	10.7	2.5
比较实施例 2	A (50) / E (50)	4.2	18.7	3.4
比较实施例 3	B (50) / D (50)	7.6	13.3	2.7
比较实施例 4	B (50) / E (50)	5.6	20.1	3.3

[0124] 在实施例 1 ~ 6 和比较实施例 1 ~ 4 中,使用两种不同种类的茂金属催化剂。一种是茂金属催化剂 A 或者 B,它是一种具有低分子量和高活性的催化剂。另一种是茂金属催化剂 C、D 或者 E,它是一种生成高分子量的聚乙烯的催化剂。如在上述试验的结果中所示,在本发明的实施例中,茂金属催化剂 C 被用作生成高分子量的聚乙烯的催化剂。

[0125] 当使用根据本发明的实施例制备的用于制备聚烯烃的载体催化剂进行乙烯/1-己烯共聚合时,通过调节上述茂金属催化剂的比例,聚合活性可以控制在 6.7 ~ 11.5(与比较实施例相比,约 30%或更高的提高)的范围内,重均分子量 (Mw) 可以控制在 210,000 ~ 500,000 的范围内,且分子量分布可以保持在 3.2 ~ 5.8 的范围内。与茂金属催化剂 C 相比,在比较实施例中使用茂金属催化剂 D 或者 E 难以生成高分子量的聚乙烯,表现出低的聚合活性和重均分子量。因此,为了使用负载两种或多种茂金属催化剂的体系来制备中等或者低密度的聚乙烯,与茂金属催化剂 D 或者 E 相比,当使用茂金属催化剂 C 制备载体催化剂时,提高了催化剂的效率,从而即使使用少量的催化剂也可以提供相等的或更好的效果。

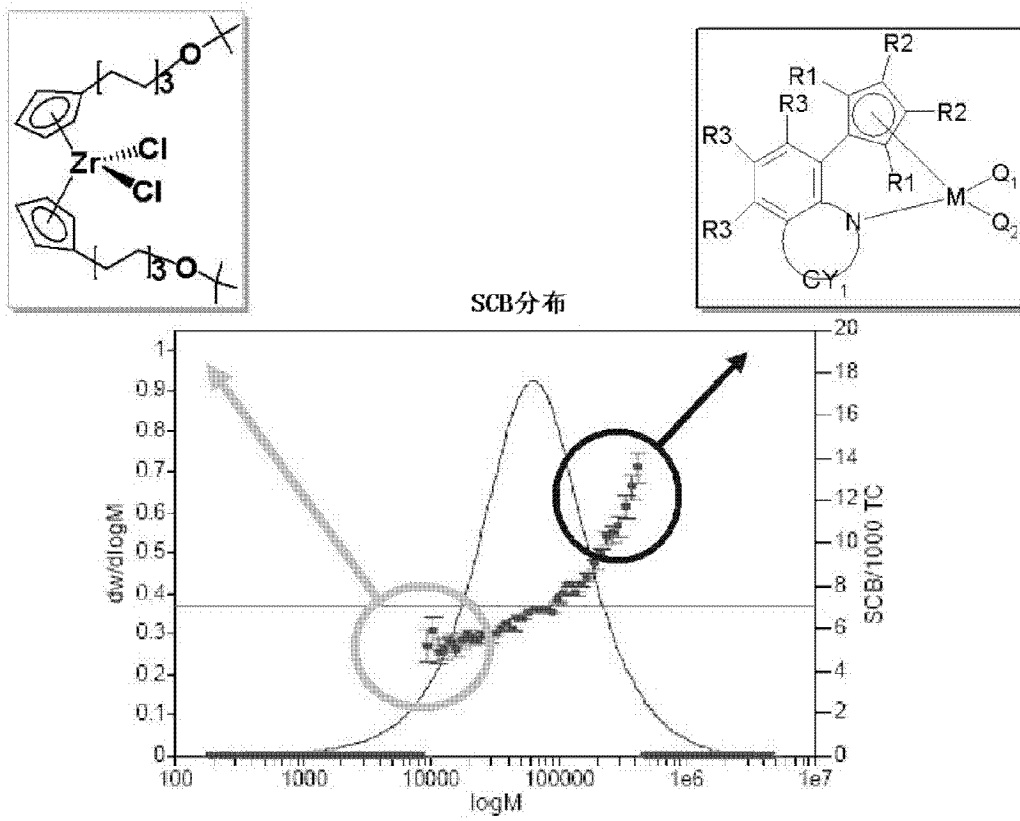


图 1

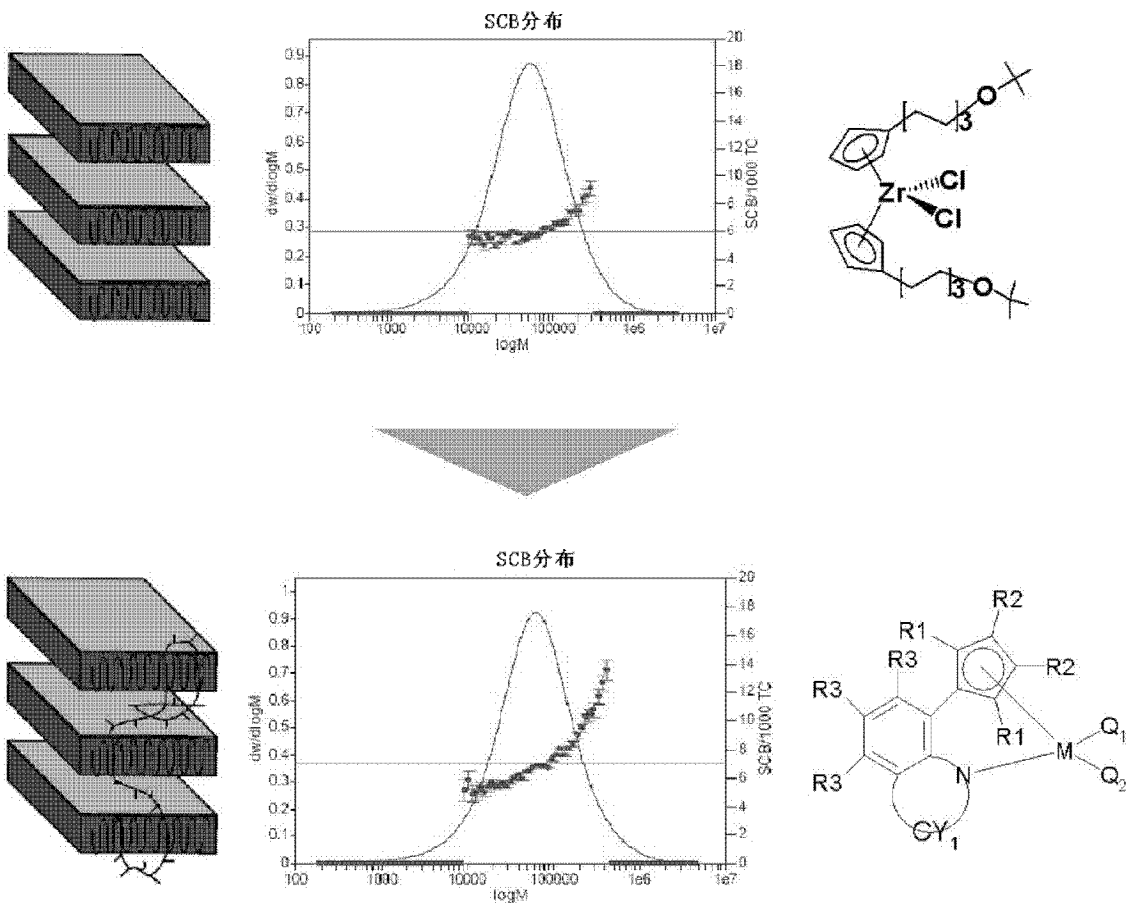


图 2