

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480006023.8

[45] 授权公告日 2008年5月14日

[11] 授权公告号 CN 100387626C

[22] 申请日 2004.2.4

[21] 申请号 200480006023.8

[30] 优先权

[32] 2003.3.5 [33] US [31] 10/379,752

[86] 国际申请 PCT/US2004/003072 2004.2.4

[87] 国际公布 WO2004/078802 英 2004.9.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.5

[73] 专利权人 伊奎斯塔化学有限公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 C·C·梅弗登 G·G·赫拉特基
王哨天

[56] 参考文献

US2002147286A1 2002.10.10

CN1222531A 1999.7.14

WO9818842A1 1998.5.7

审查员 宋 泳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

丙烯聚合方法

[57] 摘要

公开了一种丙烯聚合的方法。丙烯是在包含活性剂和具有开式结构的 [1, 2-b] 茚并吡啶基第 4-6 族过渡金属配合物的催化剂体系的存在下进行聚合的。该方法具有高的催化活性，能制得高分子量弹性体聚丙烯。

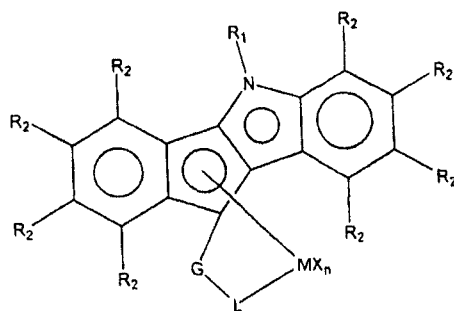
1. 一种丙烯聚合方法，包括在包含活化剂和具有开式结构的 [1,2-b] 茚并吡咯基第 4-6 族过渡金属配合物的催化剂体系的存在下使丙烯聚合，所述活化剂选自铝氧烷、烷基铝化合物、有机硼烷、离子型硼酸盐、离子型铝酸盐、铝硼酸盐及它们的混合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中配合物是第 4 族过渡金属配合物。

3. 权利要求 1 的方法，其中丙烯与至少一种烯烃共聚。

4. 权利要求 3 的方法，其中烯烃选自乙烯、丙烯、1-己烯和 1-辛烯。

5. 权利要求 1 的方法，其中 [1,2-b] 茚并吡咯基第 4-6 族过渡金属配合物具有下述结构：



式中 R_1 选自 C_1-C_{30} 烷基、 C_1-C_6 卤化碳基、 C_1-C_{30} 卤化烃基和三烷基甲硅烷基，每个 R_2 各自选自 R_1 、H、F、Cl、Br 和 C_1-C_6 烷氧基，G 是选自烷基和含杂原子的亚烷基、二有机基甲硅烷基、二有机基锆基及二有机基锡基的二价基，L 是与 G 和 M 共价键合的配体，M 是第 4-6 族过渡金属，X 各自选自卤素、烷氧基、甲硅烷氧基、烷基氨基和 C_1-C_{30} 烃基，以及 n 数值需满足 M 的价数。

6. 权利要求 5 的方法，其中 M 是第 4 族过渡金属，L 是烷基酰胺基和 G 是二烷基甲硅烷基。

7. 权利要求 6 的方法，其中 M 是 Ti 或 Zr，L 是叔丁基酰胺基，G 是二甲基甲硅烷基和 X 是卤素或烷基。

8. 权利要求 1 的方法，其中聚合反应在温度为 $20^\circ\text{C}-90^\circ\text{C}$ 范围内进行。

9. 权利要求 1 的方法，其中配合物负载在二氧化硅上。

10. 权利要求 1 的方法用于淤浆聚合的应用。
11. 权利要求 1 的方法用于气相聚合的应用。
12. 权利要求 1 的方法用于溶液聚合的应用。

丙烯聚合方法

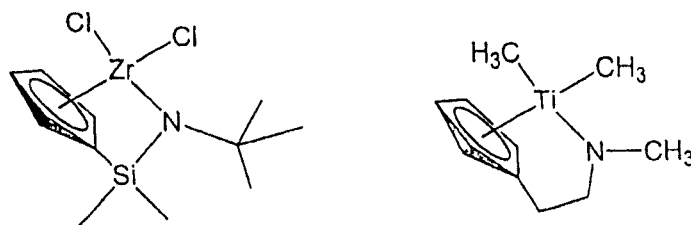
技术领域

本发明涉及丙烯在包含活化剂和具有开式结构的[1,2-b]茚并吡啶基第4-6族过渡金属配合物的催化剂体系存在下进行聚合的方法。

背景技术

虽然 Ziegler-Natta 催化剂是聚烯烃制造的主要支柱，但单中心（金属茂和非金属茂）催化剂代表工业界的未来。这类催化剂的活性通常比 Ziegler-Natta 催化剂高，并可制得具有高物理性能的聚合物。这些改进的物理性能包括窄分子量分布、较低的低分子量可提取物、较高的 α -烯烃共聚单体掺入量，较低的聚合物密度、可控的长链支化度及其分布和改进了的熔体流变和松弛特性。

具有“开式结构”的单中心烯烃聚合催化剂是众所周知的。其实例包括由 Dow Chemical Company 的专家研制的用于制造各种聚烯烃的所谓“限定几何构型”催化剂（参见例如美国专利 5064802）。“开式结构”催化剂在结构上与一般的具有成对的桥链 π 电子给体的桥链结构金属茂不同。在开式结构催化剂中，只有一组桥链结构配体向金属提供 π 电子，而另一组桥链结构配体以 σ 键与金属相键合。可以认为这种桥链结构的优点是当该配合物展现催化活性时，使烯烃发生络合作用和链增长的区域较易显现或较易暴露。具有开式结构的配合物的简单实例是叔丁基酰胺基（环戊二烯基）二甲基甲硅烷基-二氯合锆和甲基酰胺基（环戊二烯基）-1,2-乙二基-二甲基合钛。



包含茚并吡啶基配体的有机金属配合物是众所周知的（参见美国

专利 6232260 和 PCT Int. Appl. W099/24446 (“Nifant’ ev”))。该专利 6232260 介绍了非桥链结构的二(茚并吡啶基)配合物在淤浆聚合法制造 HDPE 中的用途。具有通用性是这类配合物的优点,通过改变起始材料可制得各种茚并吡啶基配合物。但该专利并未制得“开式结构”的配合物,也未对它进行专门的讨论。Nifant’ ev 介绍了桥链结构茚并吡啶基配合物作为催化剂在制造聚烯烃(包括聚丙烯、HDPE 和 LLDPE)中的用途,但 Nifant’ ev 所讨论的配合物不具有开式结构。

PCT Int. Appl. WO 01/53360 (Resconi 等人)公开了具有开式结构的桥链结构 [2, 1-b] 茚并吡啶基配合物及其在制造基本上呈无定形的丙烯基聚合物中的用途。Resconi 介绍了许多开式结构配合物,但没有一种是 [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物。

申请中的专利申请 10/211085 (申请日期: 2002 年 8 月 2 日)公开了一种乙烯与至少一种选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的 α -烯烃在包含活化剂和二氧化硅载持的、具有开式结构的茚并吡啶基第 4-6 族过渡金属配合物的催化剂体系存在下共聚制造密度低于约 0.910 克/立方厘米的乙烯共聚物的方法。虽然公开了 [1, 2-b] 和 [2, 1-b] 茚并吡啶基配合物,但没有给出两种构型间的比较结果,也没有提高活性的任何说明。一般认为,采用开式结构的配合物的优点是在乙烯聚合形成低密度聚乙烯过程中掺入共聚单体的性能。但该专利没有提及作为单体或共聚单体的丙烯。

尽管在此领域已进行了大量的工作,但还有许多未知情况。因此仍需要改进用于丙烯聚合的催化剂。其中之一是提高活性。提高催化剂活性可降低制造每千克聚合物所需催化剂的成本。同时,由于催化剂并不从聚合物中除去,因而提高活性可降低过渡金属在聚合物中的残留量。过渡金属残留量高会产生有害的影响,如会降低老化性能或使色泽稳定性变差。需要具有韧度、柔顺性和弹性性能的高分子量弹性体聚丙烯以满足各种用途的要求。

发明内容

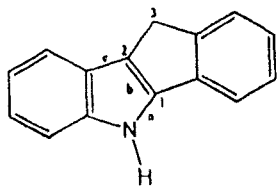
本发明是一种丙烯的聚合方法。该聚合作用是在包含活化剂和具

有开式结构的[1,2-b]茛并吡啶基第4-6族过渡金属配合物的催化剂体系存在下实施的。令人惊奇的是，[1,2-b]茛并吡啶基配合物对丙烯聚合作用的活性比其对应物[2,1-b]茛并吡啶基配合物高得多。

具体实施方式

适用于本发明方法的催化剂体系包含活化剂和具有开式结构的[1,2-b]茛并吡啶基第4-6族过渡金属配合物。更优选的配合物包含第4族过渡金属如钛或锆。

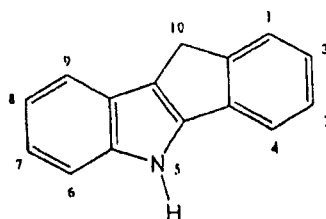
“茛并吡啶基”配体是通过采用有效力的使茛并吡啶化合物进行脱质子化作用而产生的。所谓“茛并吡啶化合物”，是指既具有吡啶环又具有茛环的有机化合物。茛和吡啶基的五元环是相互稠合的，它们共享两个碳原子。两个环稠合的结果使得吡啶氮原子只与茛基环上 SP^3 杂化的碳原子互成“反式”。这就是茛并[1,2-b]环体系，如



[2,1-b]配合物不包括在内。有关[2,1-b]配合物的实例参见 PCT Int. Appl. W001/53360 (Resconi 等人)。

环原子可以是未经取代或是经一个或多个基团如烷基、芳基、芳烷基、卤素、甲硅烷基、硝基、二烷基氨基、二芳基氨基、烷氧基、芳氧基、硫醚等取代的。也可存在其它稠合环，只要存在茛并吡啶部分。

茛并吡啶碳原子的编号遵循 IUPAC A-22 规则。分子按下图所示定位，碳原子编号按顺时针方向从环结构的右边最上端开始，并使杂原子的编号尽可能的小。因此，5,10-二氢茛并[1,2-b]吡啶的碳原子编号如下：



对于这类环体系的正确命名和编号可参见 Ring Systems Handbook(1998), Chemical Abstracts Service 出版物, Ring Systems File II:RF 33986-RF66391, 其中 RF58952 和 58955。(正确编号的其它实例见 PCT Int. Appl. W099/24446)。

制备茚并吡啶化合物的方法是众所周知的。适用的方法和化合物公开在例如美国专利 6232260 及其所引用的参考文献中, 其中包括 Buu-Hoi 和 Xuong 的方法, 见 J. Chem. Soc. (1952) 2225。适用的制备步骤参见 PCT. Int. Appls. W099/24446 和 W0 01/53360。

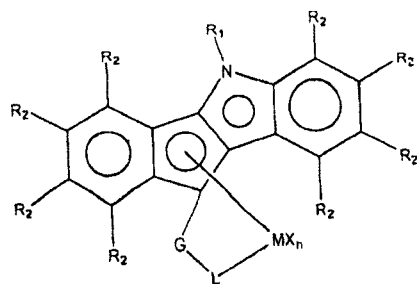
适用于本发明方法的 [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物具有开式结构。

“所谓开式结构”, 是指当催化剂与活化剂相结合时能产生高度暴露的活性中心的固定几何结构的配合物。配合物中的金属以 π 键与茚基 Cp 环相键合, 并通过两个或多个原子以 σ 键与茚基的亚甲基碳原子相键合(与此不同的是, 文献中所述的许多桥键结构茚并吡啶基配合物中过渡金属是以 π 键与茚基 Cp 环相键合并以 π 键与另一个 Cp 类基团相键合。见例如美国专利 6232260 或 W099/24446)。

优选的是, 金属以 σ 键与杂原子即氧、氮、磷或硫相键合, 最优选的是, 该金属以 σ 键与氮原子相键合。杂原子通过桥链基团与茚并吡啶基基团相连接, 优选的桥链基团是二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基、异亚丙基、二苯基亚甲基等。特别优选的桥链基团为二甲基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基和异亚丙基。桥链基团是以共价键与茚基亚甲基碳相键合的。

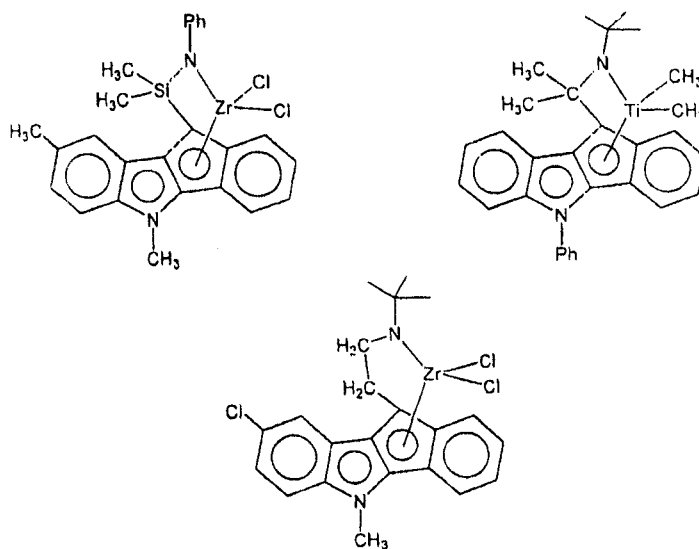
除了桥链结构 [1, 2-b] 茚并吡啶基配体外, 有机金属配合物通常包含一个或多个活泼阴离子配体如卤素、烷氧基、芳氧基、烷基、烷芳基、芳基、二烷基氨基等。特别优选的是卤素、烷基和烷芳基(如氯、甲基、苄基)。

在本发明的优选方法中, [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物具有下列结构通式:



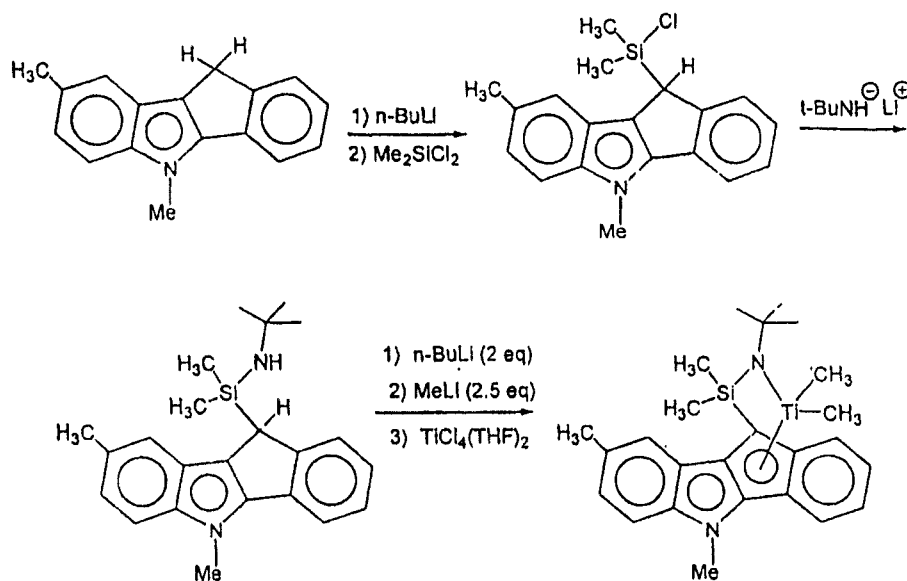
式中 R_1 选自 C_1-C_{30} 烷基、 C_1-C_6 卤化碳基、 C_1-C_{30} 卤化烃基和三烷基甲硅烷基，每个 R_2 各自选自 R_1 、H、F、Cl、Br 和 C_1-C_6 烷氧基，G 是选自烃基和含杂原子的亚烷基、二有机基甲硅烷基、二有机基锗基及二有机基锡基的二价基，L 是与 G 和 M 共价键合的配体，M 是第 4-6 族过渡金属，X 各自选自卤素、烷氧基、甲硅烷氧基、烷基氨基和 C_1-C_{30} 烃基，以及 n 数值需满足 M 的价数。更优选的是，M 是第 4 族过渡金属，如 Ti 或 Zr，L 是烷基酰胺基，如叔丁基酰胺基，G 是二烷基甲硅烷基，如二甲基甲硅烷基以及 X 为卤素或烷基。

用于本发明方法的例证性有机金属配合物为：

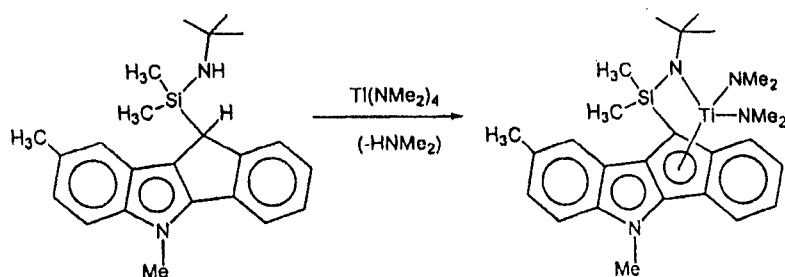


这些配合物可通过任何适用的方法制得，本领域技术熟练人员都知道各种适合的合成路线。[1, 2-b] 茚并吡啶基配合物可按它们的对应物 [2, 1-b] 茚并吡啶基配合物由 2-茚酮前体制备的相似方法，由 1-茚酮前体制得。有关 [2, 1-b] 茚并吡啶基配合物的合成路线，特别可参看 PCT. Int. Appl. W001/53360。通常，配合物的合成先由特定的 1-茚酮和芳基肼前体制备所要求的 [1, 2-b] 茚并吡啶化合物。在一种简便的方法中，并使茚并吡啶脱质子化，然后与二氯二甲基硅烷相反应，以

使氯二甲基甲硅烷基基团连接到茚基中的亚甲基碳上。随后与胺或更优选与碱金属酰胺化合物如叔丁基酰胺锂(由叔丁胺和正丁基锂制备)相反应,置换氯后得到所要求的甲硅烷基胺产物。双脱质子化作用以及与过渡金属源相反应得到了具有开式结构的目标茚并吡啶基金属配合物。典型的反应顺序如下:



通过胺消去作用可制成类似的配合物,反应可能需要加热或不需要加热,这一方法是由Iowa大学的Richard F. Jordan及其同事研发的:



制备有机金属配合物方法的其它实例参见美国专利 5495035, J. Am. Chem. Soc. 118(1996), 8024 和 Organometallics, 15(1996)4045.

也可采用类似的反应路线制备各种具有开式结构的[1,2-b]茚并吡啶基金属配合物。

任何易获得的过渡金属源都可用来制备这类配合物。如上所述,适宜的过渡金属源含有活泼配体如卤素或二烷基氨基基团,这些配体可容易地被茚并吡啶基和桥链结构茚并吡啶基配体中的酰胺基阴离子

所置换。该过渡金属源的实例是卤化物（如 TiCl_4 、 ZrCl_4 ），醇盐、酰胺等。

适用于本方法的催化剂体系包含茚并吡咯基金属配合物和活化剂。活化剂有助于有机金属配合物离解并使催化剂活化。适用的活化剂在技术上是众所周知的。其实例包括铝氧烷（甲基铝氧烷（MAO）、PMAO、乙基铝氧烷、二异丁基铝氧烷），烷基铝化合物（三乙基铝、二乙基氯化铝、三甲基铝、三异丁基铝）等。适用的活化剂包括含非亲核阴离子的酸盐。这类化合物通常含有连接在硼或铝上的大体积配体。其实例包括四（五氟苯基）硼酸锂，四（五氟苯基）铝酸锂，四（五氟苯基）硼酸苯胺等。适用的活化剂还包括含有硼和一个或多个烷基、芳基或芳烷基基团的有机硼烷。适用的活化剂包括经取代和未经取代的三烷基硼烷和三芳基硼烷如三（五氟苯基）硼烷，三苯基硼烷，三正辛基硼烷等。美国专利 5153157、5198401 和 5241025 已对这些和其它适用的含硼活化剂作了说明。适用的活化剂还包括烷基铝化合物与如美国专利 5414180 和 5648440 中所述的有机硼酸反应所产生的铝硼酸盐反应产物。铝氧烷活化剂如 MAO 是优选的。

活化剂相对于有机金属配合物的最佳用量随许多因素而定，这些因素包括配合物和活化剂的性质，所要求的反应速率，聚烯烃产物的种类，反应条件以及其它因素。然而，一般来说，当活化剂是铝氧烷或烷基铝化合物时，其使用量是每摩尔过渡金属 M 为约 0.01-约 5000 摩尔，优选为约 10-约 500 摩尔，更优选为约 10-约 200 摩尔铝。当活化剂是有机硼烷或离子型硼酸盐或铝酸盐时，其用量是每摩尔 M 为约 0.01-约 5000 摩尔，优选为约 0.1-约 500 摩尔活化剂。活化剂可先与配合物相混合，然后以混合物形态添加到反应器中，或者可分别将各组分添加到反应器中。

任选的是，配合物可固定在载体上。该载体优选为多孔性材料如无机氧化物和氯化物以及有机聚合物树脂。优选的无机氧化物包括第 2、3、4、5、13 或 14 族元素的氧化物。优选的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氯化镁及交

联聚苯乙烯。最佳为二氧化硅。二氧化硅优选在使用前经热处理或经化学处理或经热处理和化学处理，以降低表面羟基基团的浓度。热处理包括在使用前在干燥的气氛中、在高温优选高于约 100℃，更优选为约 150-约 600℃下对二氧化硅加热（或“烧结”）。可采用各种不同的化学处理方法，其中包括与有机铝、有机镁、有机硅或有机硼化合物相反应。参见例如美国专利 6211311 中所述的技术。

许多聚合方法都可采用。可用气相聚合、本体聚合、溶液聚合或淤浆聚合来实施聚合。该聚合还可是丙烯与至少一种烯烃共聚。所述烯烃可选自乙烯、丙烯、1-己烯和 1-辛烯。聚合反应可在宽的温度范围内进行。一般来说，较低的反应温度，获得的聚合物分子量较高，催化剂的寿命较长。然而，由于聚合反应是放热反应，因而要达到较低的温度，是很困难的，所需费用也会较高。因此必须在这两因素之间取得平衡。优选的是，温度应在约 0°-约 150℃范围之内。更优选温度范围为约 20℃-约 90℃。

用于烯烃聚合的催化剂浓度取决许多因素。然而，优选的催化剂浓度为约 0.01 微摩尔/升-约 100 微摩尔/升。聚合反应时间随聚合方法的类型、催化剂浓度和其它因素而定。一般来说，完成聚合反应所需的时间在几秒钟至几小时。

通过本方法制备的聚丙烯是弹性体。表明该聚丙烯是弹性体的一个指标是由本方法制备的聚丙烯的立构规整度。聚合物的立构规整度会影响其性能。术语“立构规整度”是指聚合物的立体化学构型。例如，相邻的单体单元可具有相同的或相反的构型。如果所有单体单元具有相同的构型，则该聚合物呈“全同立构”构型，如果相邻单体单元具有相反的构型，并且沿整个聚合物链呈交替构型，则该聚合物呈“间同立构”构型。如果单体单元的构型是无规的，则该聚合物呈“无规立构”构型。当两邻接的单体单元，“二单元组”，具有相同的构型时，则该二单元组称为全同立构构型或“内消旋”（m）。当单体单元呈相反的构型时，则该二单元组称为“外消旋”（r）。对于三个相邻的单体单元，“三单元组”，有三种可能性。如果三个相邻的单体单元呈相同的构型，则该三单元组表示为 mm。rr 三单元组表示中间单

体单元的构型与其两相邻的单体单元的构型相反。如果两相邻的单体单元有相同的构型，并与第三个单体单元不同，则该三单元组具有 mr 立构规整度。构型可通过如在 *Macromolecules* 8, 687 (1975) 和 *Macromolecules*, 6, 925 (1973) 及所引用文献中所述的 ^{13}C 核磁共振谱测定。更详细的聚合物立体化学信息可参见 G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2nd edition, P. 568-580 (1981)。

单体单元的构型会影响聚合物性能。由本发明方法制备的聚丙烯的特征在于它既不呈高度全同立构，也不呈高度间同立构。这一立构规整度正是弹性体性能的标志。

该聚丙烯具有高的分子量和低的多分散性。Mw 和多分散性 (Mw/Mn) 可通过凝胶渗透色谱法测定，并会影响聚合物性能如弹性。一般来说，该弹性性能如拉伸残余形变和应力回复会随分子量增高而得以提高。Mw 通常高于 100000，优选为 200000 与 1500000 之间，更优选为 300000 与 1200000 之间。多分散性通常低于 5.0，优选为 2 与 4 之间，最优选为 2.5 与 3.5 之间。

下面实施例只是用来说明本发明的。技术熟练人员都知道，在本发明精神和权利要求书规定的范围内是会有许多变化的。

实施例 1 开式结构的 [1, 2-b] 茛并吡啶基配合物 4

(a)、茛并 [1, 2-b] 吡啶 1 的制备

将 1-茛酮 (30.6 克, 232 毫摩尔) 和对甲苯胍盐酸盐 (37.0 克, 233 毫摩尔) 在乙醇 (350 毫升) 与盐酸水溶液 (12N, 18 毫升) 中的混合物加热回流 90 分钟。然后混合物经冷却、过滤、固体用乙醇 (600 毫升) 洗涤, 接着用 20% 乙醇水溶液 (400 毫升) 洗涤, 最后用己烷 (200 毫升) 洗涤。得到的米色固体在真空下干燥 (36.5 克 72%)。

(b)、1 的 N-甲基化

在室温下, 对产物 1 (36.5 克, 166 毫摩尔)、NaOH 水溶液 (112 毫升, 20M, 2.2 摩尔)、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3\text{Br}$ (0.65 克, 1.78 毫摩尔) 和甲苯 (112 毫升) 的混合物进行剧烈搅拌, 滴加碘代甲烷 (17.0 毫升, 273 毫摩尔) 的甲苯 (15 毫升) 溶液, 然后在室温下再搅拌该混合物 4 小

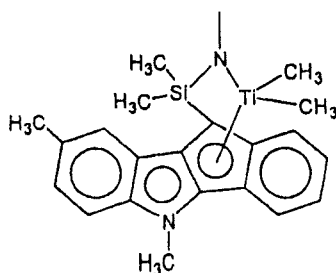
时，回流 3 小时。一旦冷却就形成结晶固体，过滤出固体并用冷却 (-78°C) 的乙醇 (300 毫升) 洗涤，接着用己烷 (100 毫升) 洗涤。将分离各层和将水溶液部分用甲苯 (2×100 毫升) 洗涤。将有机相合并，在 Na_2SO_4 上干燥，然后过滤。在真空下脱除挥发性物质，沉淀经干燥后与结晶固体合并得到产物 2 (总产率为 25.7 克, 66%)。

(c)、桥链结构配体 (3) 的制备

将正基锂 (8 毫升, 2.5M 己烷溶液, 20 毫摩尔) 滴加到产物 2 的溶液 (4.66 克, 21 毫摩尔, 70 毫升干燥乙醚) 中。2 小时后, 将该溶液缓慢地加到二氯二甲基硅烷 (5.20 克) 的乙醚 (30 毫升) 溶液中。在室温下搅拌 2 小时后, 过滤并蒸发混合物。将残留物再溶解在乙醚 (60 毫升) 中, 滴加叔丁基酰胺锂 (以常规方法由叔丁胺 (1.46 克) 和正丁基锂 (8 毫升, 2.5 摩尔溶液) 制备的) 的乙醚溶液。将所得混合物搅拌 3 小时, 然后通过硅藻土过滤器过滤。滤液经浓缩后, 用戊烷收集残留物并冷却至 -30°C 。得到桥链结构配体 3, 为 6 克 (82%)。

(d)、开式结构的 [1,2-b] 茚并吡啶基配合物 4 的制备

将桥链结构配体 3 (6 克) 溶于乙醚 (120 毫升) 中, 加入正丁基锂 (13.5 毫升, 2.5 摩尔己烷溶液)。在室温下搅拌过夜后, 加入甲基锂 (24.5 毫升, 1.4 摩尔乙醚溶液), 将混合物冷却至 -30°C 。然后添加四氯化钛二(四氢吡喃)配合物 (5.66) 并连续搅拌 3 小时。过滤所得的混合物, 将滤液浓缩, 残留物用热庚烷 (2×100 毫升) 提取, 蒸发合并的滤液, 残留物用戊烷进行结晶并冷却至 -30°C 。得到的产物配合物 4 为深棕色固体, 得到产物 4.67 克。经 ^1H NMR 谱测定符合预定的结构:

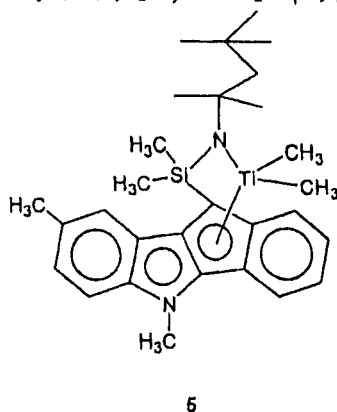


4

实施例 2

开式结构 [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物 5

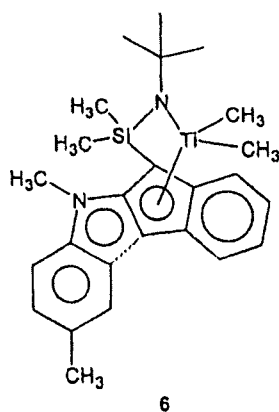
除了以 1, 1, 3, 3-四甲基丁酰胺锂代替叔丁酰胺锂外, 均按实施例 1 的合成步骤, 以得到开式结构 [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物 5:



对照实施例 3

开式结构 [2, 1-b] 茚并吡啶基配合物 6

该化合物大体上按照 PCT Int. Appl. WO 01/53360 中实施例 1 所述步骤, 由 2-茚酮制备, 得到的开式结构 [2, 1-b] 茚并吡啶基配合物 6 为:



实施例 4

丙烯聚合

通过混合由实施例 1 制备的 5 毫克开式结构 [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物 4 与 3.5 毫升 MAO (10wt% 甲基铝氧烷的甲苯溶液) 及 16.5 毫升甲苯, 在惰性气氛干燥箱中制成配合物和活化剂的溶液。在添加到聚合反应器前将该溶液老化 30 分钟。

在室温下, 向 1 升搅拌着的不锈钢反应器加入 400 毫升干燥的、

无氧丙烯。然后用 50 毫升异丁烷将 1.6 毫升 25 重量%的三异丁基铝的庚烷溶液冲洗入反应器中。将反应器升温至 50℃并达到平衡。然后将 1.0 毫升配合物和活化剂的溶液用 50 毫升异丁烷冲洗入反应器中以使聚合反应开始。在 50℃下聚合 60 分钟后，打开反应器排气孔，排出残余丙烯和异丁烷。从反应器中取出聚合物，在 1 升甲醇中浸泡过夜，过滤并干燥。计算得到催化剂活性是每克钛金属每小时为 2467 千克聚丙烯。通过 GPC 测定的重均分子量 $M_w=736000$ ，多分散性 $M_w/M_n=3.5$ 。通过 ^{13}C NMR 测量聚合物立构规整度，得到 7%mm 三单元组（全同立构三单元组）和 59%rr 三单元组（间同立构三单元组），由此说明，该聚丙烯既不呈高度全同立构，也不呈高度间同立构，这表明该聚丙烯具有弹性性能。

实施例 5

重复实施例 4 的聚合过程，制得重均分子量为 683000 的聚丙烯。将该聚丙烯模塑成 ASTM I 型拉伸试条并测定性能。测得的断裂拉伸强度为 4.86 兆帕，断裂伸长为 550%。将试样拉长至原始长度的 200%并保持 10 分钟后，松开试样，再经 10 分钟后测定其 200%时的拉伸残余形变。如果拉伸残余形变为 0%，则表明试样完全回复至原始长度，若为 100%，则表明试样未从伸长位置回复。测得试样的拉伸残余形变为 8%，应力回复为 31%。应力回复表示试样在 200%伸长 10 分钟后，试样中应力的降低。

这些拉伸性能说明由本发明方法制备的聚丙烯具有良好的弹性性能。

实施例 6 和 7 以及对照实施例 8 和 9

丙烯聚合

以不同的配合物和聚合温度，按实施例 4 的聚合步骤进行聚合。聚合反应条件和反应结果列于表 1 中。

表 1

丙烯聚合							
实施例	配合物	聚合温度℃	活性	Mw/1000	Mw/Mn	mm	r _r
4	4	50	2467	736	3.5	0.07	0.59
6	4	70	2156	582	3.0	0.11	0.49
7	5	50	3392	944	2.9	0.13	0.46
C8	6	50	300	1090	3.5	0.08	0.67
C9	6	70	197	810	3.2	0.09	0.62

实施例 4、6 和 7 是用未载持的、开式结构 [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物实施聚合反应的，它们的聚合活性比对照实施例 8 和 9 中用未载持的、开式结构 [2, 1-b] 茚并吡啶基配合物的聚合活性提高了约 9 倍。由本发明方法制备的聚丙烯具有高的分子量和低的多分散性。立构规整度数据表明，聚合物既不呈高度全同立构，也不呈高度间同立构。立构规整度数据说明聚合物是弹性体聚丙烯。

二氧化硅载持的配合物 4 和 6 的制备

将 Grace Davison 955 二氧化硅在 250℃ 煅烧 12 小时。在手套箱中和氮气氛下，将 30 重量% 甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯 (0.80 毫升) 溶液缓慢地添加到处于室温、有效搅拌着的已煅烧过的二氧化硅试样 (1.0 克) 中。MAO 添加完毕后，继续搅拌 0.5 小时。于真空 (约 28.5 英寸汞柱，1 小时) 和室温下脱除挥发性物质。得到 1.30 克 MAO 处理过的二氧化硅。

同样，在手套箱中，用甲苯 (3.4 毫升) 稀释 30 重量% MAO/甲苯溶液 (1.18 毫升)，然后将相当于 0.048 毫摩尔钛的开式结构钛配合物 (4 或 6) 添加到经稀释的 MAO 中形成溶液。然后将所得溶液与上述 MAO 处理过的干燥二氧化硅相混合。再搅拌 0.5 小时后，使该载持的配合物在真空下干燥，得到载持的配合物 (约 1.80 克)。

实施例 10

采用载持的配合物 4 进行丙烯聚合

在室温下,用 450 毫升干燥的无氧丙烯将 1.0 毫升 1.0M 三异丁基铝的庚烷溶液冲洗入 1 升搅拌着的不锈钢反应器中。将反应器温度升至 70°C 并达到平衡。用 50 毫升干燥的无氧丙烯将载持的配合物 4 (98 毫克) 冲洗入反应器中以使聚合反应开始。在 70°C 聚合 30 分钟后,打开反应器排气孔,排出残余丙烯。从反应器中取出聚合物并干燥之。催化剂活性为: 每克钛每小时为 331 千克聚丙烯。

对照实施例 11

采用用载持的配合物 6 进行丙烯聚合

除采用载持的配合物 6 外,其余步骤重复实施例 10。催化剂活性为: 每克钛每小时为 79 千克聚丙烯。

实施例 10 和对照实施例 11 说明了选择载持的开式结构 [1, 2-b] 茚并吡啶基配合物制备聚丙烯的优点。

上述实施例仅是说明性的。本发明范围由下述权利要求所规定。