



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106062012 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(21)申请号 201580001694.3

(22)申请日 2015.09.07

(30)优先权数据

10-2014-0119030 2014.09.05 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/009418 2015.09.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/036221 KO 2016.03.10

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 权宪容 申殷姈 李琪树 洪大植

金世英 李承珉 权炫志 李龙湖

承裕泽 郑东勋

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 冷永华

(51)Int.Cl.

C08F 4/64(2006.01)

C08F 4/648(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C08F 4/619(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

权利要求书4页 说明书20页

(54)发明名称

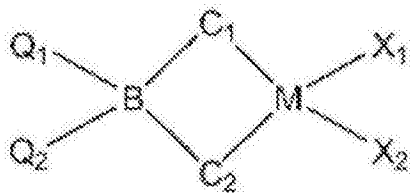
负载型混合催化剂及使用其制备基于烯烃的聚合物的方法

(57)摘要

本发明涉及负载型混合催化剂及使用其制备基于烯烃的聚合物的方法。根据本发明的负载型混合催化剂可用于制备基于烯烃的聚合物,并且使用该负载型混合催化剂制备的基于烯烃的聚合物具有优良的可加工性和机械性质,因此可有效地用于膜的应用等。

1. 一种负载型混合催化剂, 包含: i) 由以下化学式1表示的第一催化剂; 以及
 ii) 选自由以下化学式2表示的第二催化剂和由以下化学式3表示的第三催化剂中的一种或更多种催化剂:

[化学式1]



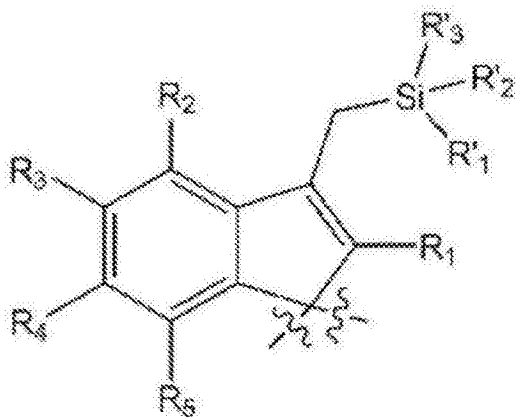
在上述化学式1中,
 M为第4族过渡金属;
 B为碳、硅或锗;

Q1和Q2各自独立地为氢、卤素、C1-20烷基、C2-20烯基、C6-20芳基、C7-20烷基芳基、C7-20芳基烷基、C1-20烷氧基、C2-20烷氧基烷基、C3-20杂环烷基或C5-20杂芳基; 前提条件是Q1和Q2中的至少一个是C2-20烷氧基烷基;

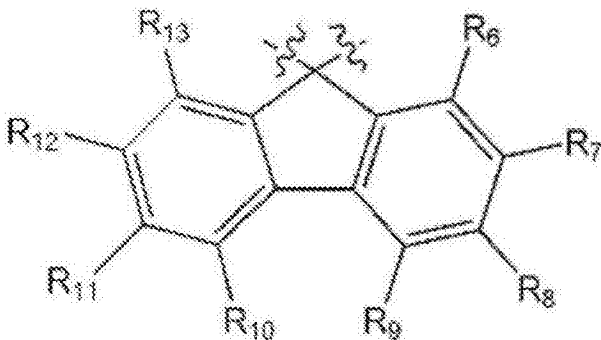
X1和X2各自独立地为卤素、C1-20烷基、C2-20烯基、C6-20芳基、硝基、酰胺基、C1-20烷基甲硅烷基、C1-20烷氧基或C1-20磺酸酯基;

C1为以下化学式2a,
 C2为以下化学式2a或以下化学式2b:

[化学式2a]



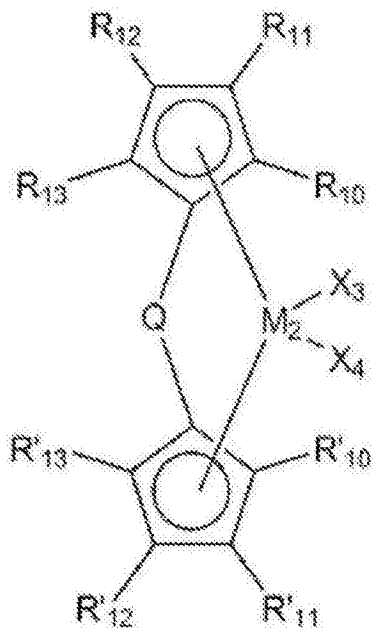
[化学式2b]



在上述化学式2a和2b中,
 R1至R13各自独立地为氢、卤素、C1-20烷基、C2-20烯基、C1-20烷基甲硅烷基、C1-20甲硅烷基烷

基、C₁₋₂₀烷氧基甲硅烷基、C₁₋₂₀醚；C₁₋₂₀甲硅烷基醚、C₁₋₂₀烷氧基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₇₋₂₀芳基烷基，

R'₁至R'₃各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基或C₆₋₂₀芳基，
[化学式2]



在上述化学式2中，

R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₇₋₂₀烷氧基烷基或C₁₋₂₀胺，或者R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃中相邻的两个或更多个彼此连接以形成至少一个脂族环、芳族环或杂环，其中所述脂族环、芳族环或杂环未被取代或者被C₁₋₂₀烷基取代；

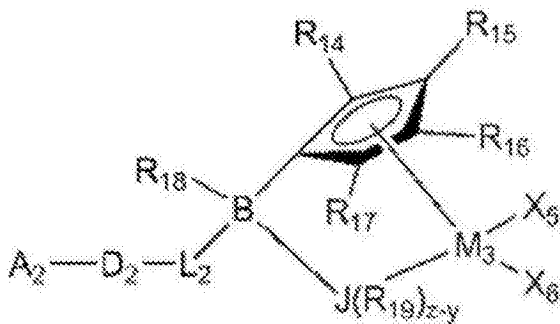
Q为-CH₂CH₂-、-C(Z₁)(Z₂)-或-Si(Z₁)(Z₂)-；

Z₁和Z₂各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基、C₃₋₂₀环烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₆₋₂₀芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₂₋₂₀烯基、C₇₋₄₀烷基芳基或C₇₋₄₀芳基烷基；

M₂为第4族过渡金属；

X₃和X₄各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、硝基、酰胺基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基或C₁₋₂₀磺酸酯基；

[化学式3]



在上述化学式3中，

M₃为第4族过渡金属；

X₅和X₆各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、硝基、酰胺基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基或C₁₋₂₀磺酸酯基；

R₁₄至R₁₉各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₁₋₂₀烷氧基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₆₋₂₀芳基甲硅烷基或C₁₋₂₀胺；或者R₁₄至R₁₇中相邻的两个或更多个彼此连接以形成至少一个脂族环、芳族环或杂环；

L₂为C₁₋₁₀的直链或支化亚烷基；

D₂为-O-、-S-、-N(R)-或-Si(R)(R')-，其中R和R'各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基或C₆₋₂₀芳基；

A₂为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₂₋₂₀杂环烷基烷基或C₅₋₂₀杂芳基；

B为碳、硅或锆，并且为通过共价键与环戊二烯基配体和J(R₁₉)_{z-y}结合的桥；

J为元素周期表的第15族元素或第16族原子；

z为元素J的氧化数；以及

y为元素J的键数。

2. 根据权利要求1所述的负载型混合催化剂，其中

在所述化学式1中，

M为锆，

B为硅，

Q₁和Q₂各自独立地为C₁₋₂₀烷基或C₂₋₂₀烷氧基烷基，前提条件是Q₁和Q₂中的至少一个是C₂₋₂₀烷氧基烷基，以及

X₁和X₂为卤素。

3. 根据权利要求2所述的负载型混合催化剂，其中

Q₁为甲基，以及Q₂为6-叔丁氧基-己基。

4. 根据权利要求1所述的负载型混合催化剂，其中在化学式2a和2b中，

R₁至R₁₃为氢，以及

R'₁至R'₃为C₁₋₂₀烷基。

5. 根据权利要求4所述的负载型混合催化剂，其中

R'₁至R'₃为甲基。

6. 根据权利要求1所述的负载型混合催化剂，其中

在化学式2中，

R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基或C₂₋₂₀烷氧基烷基，或者R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃中相邻的两个或更多个彼此连接以形成至少一个脂族环或芳族环，其中所述脂族环或芳族环未被取代或者被C₁₋₂₀烷基取代；

Q为-CH₂CH₂-、-C(Z₁)(Z₂)-或-Si(Z₁)(Z₂)-；

Z₁和Z₂各自独立地为C₁₋₂₀烷基或C₂₋₂₀烷氧基烷基；

M₂为锆；以及

X₃和X₄为卤素。

7. 根据权利要求6所述的负载型混合催化剂，其中

R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃各自独立地为氢、甲基或6-叔丁氧基-己基,或者R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃中相邻的两个或更多个彼此连接以形成至少一个苯环或环己烷环,其中所述苯环未被取代或者被叔丁氧基取代;

Q为-CH₂CH₂-、-C(Z₁)(Z₂)-或-Si(Z₁)(Z₂)-;

Z₁和Z₂各自独立地为甲基或6-叔丁氧基-己基;

M₂为锆;以及

X₃和X₄为氯。

8. 根据权利要求1所述的负载型混合催化剂,其中在化学式3中,

M₃为钛;

X₅和X₆为卤素;

R₁₄至R₁₉为C₁₋₂₀烷基;

L₂为C₁₋₁₀的直链或支化亚烷基;

D₂为-O-;

A₂为C₁₋₂₀烷基;

B为硅;

J为氮;

z为元素J的氧化数;以及

y为元素J的键数。

负载型混合催化剂及使用其制备基于烯烃的聚合物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求向韩国知识产权局于2014年9月5日提交的韩国专利申请第10-2014-0119030号和于2015年9月7日提交的韩国专利申请第10-2015-0126105号的权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及负载型混合催化剂及使用其制备基于烯烃的聚合物的方法。

背景技术

[0004] 烯烃聚合催化剂体系可以分为齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)和茂金属催化剂体系,并且根据这两种高活性催化剂体系的特征对其进行了开发。自从齐格勒-纳塔催化剂在20世纪50年代被开发出来,其已被广泛应用到现有的商业过程。然而,由于齐格勒-纳塔催化剂是其中混合有多个活性位点的多活性位点催化剂,所以其具有聚合物的分子量分布较宽的特征,并且存在的问题在于,由于共聚单体的组成分布不均匀,所以难以提供期望的物理性质。

[0005] 同时,茂金属催化剂包含其主要组分为过渡金属化合物的主催化剂和其主要组分为铝的有机金属化合物助催化剂。这样的催化剂是单位点催化剂,其为均相复合催化剂,并且取决于单位点的特性提供了分子量分布窄且共聚单体的组成分布均匀的聚合物。通过改变催化剂的配体结构和聚合条件可以控制所得聚合物的立构规整性、共聚合性质、分子量、结晶度等。

[0006] 美国专利第5,914,289号公开了一种使用负载于载体上的茂金属催化剂控制聚合物的分子量和分子量分布的方法。需要大量溶剂和长时间来制备负载型催化剂,并且将茂金属催化剂负载于各自的载体上的过程麻烦。

[0007] 韩国专利申请第2003-12308号公开了一种这样的方法,其通过将双核茂金属催化剂和单核茂金属催化剂与活化剂一起负载于载体上在改变反应器中催化剂的组合的同时进行聚合来控制聚合物的分子量分布。然而,该方法受各催化剂特性的同时实现限制。此外,还存在茂金属催化剂部分从负载型催化剂上脱离而引起反应器内污染的缺点。

[0008] 因此,为了解决上述缺点,需要开发通过简单地制备具有优良活性的负载型混合茂金属催化剂来制备具有期望物理性质的基于烯烃的聚合物的方法。

[0009] 另一方面,通过在低压下使用聚合催化剂使乙烯与 α -烯烃共聚来制备线性低密度聚乙烯。因此,其是具有窄分子量分布的树脂,具有一定长度的短支链但没有长支链。除了典型的聚乙烯膜的特性之外,线性低密度聚乙烯膜还具有高的断裂强度和伸长率,并表现出优良的撕裂强度和落锤冲击强度。线性低密度聚乙烯膜在难以应用低密度聚乙烯或高密度聚乙烯的拉伸膜、重叠膜等中的使用增加。

[0010] 然而,使用1-丁烯或1-己烯作为共聚单体的线性低密度聚乙烯主要在单气相反应器或单回路淤浆反应器中制备,并且与使用1-辛烯共聚单体的过程相比生产率较高,但这

些产物也在催化剂技术和工艺技术方面受到限制。因此，它们的问题在于，其物理性质远远不如使用1-辛烯共聚单体时的物理性质，并且分子量分布窄并因此可加工性较差。

[0011] 进行了许多研究以改善这些问题，美国专利第4,935,474号公开了一种使用两种或更多种茂金属化合物来生产具有宽分子量分布的聚乙烯的方法。美国专利第6,828,394号公开了一种用于生产具有优良可加工性且特别适合于膜的聚乙烯的方法。此外，美国专利第6,841,631号和美国专利第6,894,128号公开了使用包含至少两种金属化合物的茂金属催化剂制备具有双峰或多峰分子量分布的聚乙烯，并因此其可用于膜、吹塑、管等的应用。然而，尽管这些产品的可加工性得到改善，但仍存在单元颗粒内每分子量的分散状态不均匀的问题，并因此即使在相对较好的挤出条件下所挤出的外观也是粗糙的，而且物理性质不稳定。

[0012] 鉴于以上情况，仍然需要制备在物理性质和可加工性之间具有均衡性的优良产品，并且还需要对其进行改良。

[0013] 发明详述

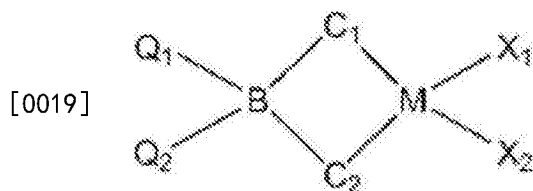
[0014] [技术问题]

[0015] 为了解决现有技术遇到的上述问题，本发明的一个目的是提供一种负载型混合催化剂及使用其制备基于烯烃的聚合物的方法，所述负载型混合催化剂能够制备具有优良的可加工性和改善的机械物理性质的基于烯烃的聚合物。

[0016] [技术方案]

[0017] 为了实现上述目的，本发明提供了一种负载型混合催化剂，其包含：i)由以下化学式1表示的第一催化剂；以及ii)选自由以下化学式2表示的第二催化剂和由以下化学式3表示的第三催化剂中的一种或更多种催化剂：

[0018] [化学式1]



[0020] 在上述化学式1中，

[0021] M为第4族过渡金属；

[0022] B为碳、硅或锗；

[0023] Q₁和Q₂各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₃₋₂₀杂环烷基或C₅₋₂₀杂芳基；前提条件是Q₁和Q₂中的至少一个是C₂₋₂₀烷氧基烷基；

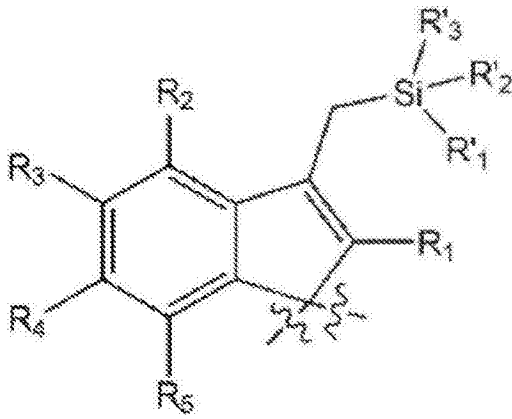
[0024] X₁和X₂各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、硝基、酰胺基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基或C₁₋₂₀磺酸酯基；

[0025] C₁为以下化学式2a，

[0026] C₂为以下化学式2a，或以下化学式2b：

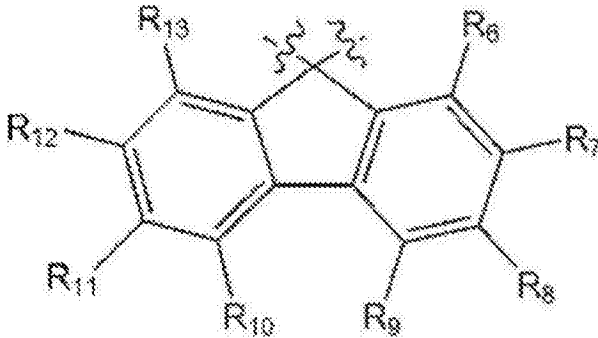
[0027] [化学式2a]

[0028]



[0029] [化学式2b]

[0030]



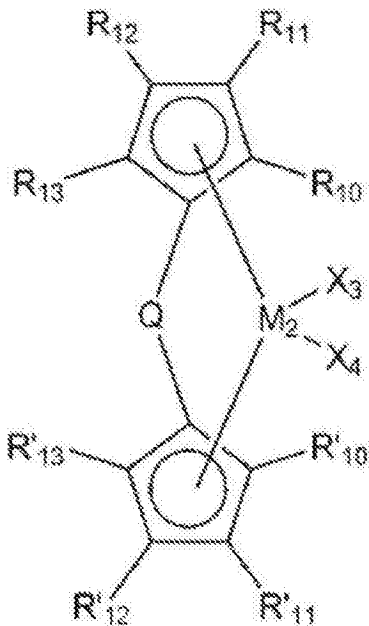
[0031] 在上述化学式2a和2b中，

[0032] R_1 至 R_{13} 各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷基甲硅烷基、 C_{1-20} 甲硅烷基烷基、 C_{1-20} 烷氧基甲硅烷基、 C_{1-20} 醚、 C_{1-20} 甲硅烷基醚、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷基芳基或 C_{7-20} 芳基烷基，

[0033] R'_1 至 R'_3 各自独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基或 C_{6-20} 芳基，

[0034] [化学式2]

[0035]



[0036] 在上述化学式2中，

[0037] R_{10} 至 R_{13} 和 R'_{10} 至 R'_{13} 各自独立地为氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷基芳

基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₇₋₂₀烷氧基烷基或C₁₋₂₀胺,或者R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃中相邻的两个或更多个彼此连接以形成至少一个脂族环、芳族环或杂环,其中所述脂族环、芳族环或杂环未被取代或者被C₁₋₂₀烷基取代;

[0038] Q为-CH₂CH₂-、-C(Z₁)(Z₂)-或-Si(Z₁)(Z₂)-;

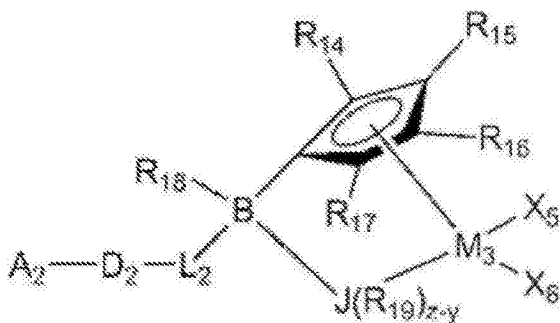
[0039] Z₁和Z₂各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基、C₃₋₂₀环烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₆₋₂₀芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₂₋₂₀烯基、C₇₋₄₀烷基芳基或C₇₋₄₀芳基烷基;

[0040] M₂为第4族过渡金属;

[0041] X₃和X₄各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、硝基、酰胺基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基或C₁₋₂₀磺酸酯基;

[0042] [化学式3]

[0043]



[0044] 在上述化学式3中,

[0045] M₃为第4族过渡金属;

[0046] X₅和X₆各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、硝基、酰胺基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₁₋₂₀烷氧基或C₁₋₂₀磺酸酯基;

[0047] R₁₄至R₁₉各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₁₋₂₀烷氧基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₁₋₂₀烷基甲硅烷基、C₆₋₂₀芳基甲硅烷基或C₁₋₂₀胺;或者R₁₄至R₁₇中相邻的两个或更多个彼此连接以形成至少一个脂族环、芳族环或杂环;

[0048] L₂为C₁₋₁₀直链或支化亚烷基;

[0049] D₂为-O-、-S-、-N(R)-或-Si(R)(R')-,其中R和R'各自独立地为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基或C₆₋₂₀芳基;

[0050] A₂为氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₂₋₂₀杂环烷基烷基或C₅₋₂₀杂芳基;

[0051] B为碳、硅或锗,并且为通过共价键与环戊二烯基配体和J(R₁₉)_{z-y}结合的桥;

[0052] J为元素周期表的第15族元素或第16族原子;

[0053] z为元素J的氧化数;以及

[0054] y为元素J的键数。

[0055] 由化学式1表示的第一催化剂的特征在于甲硅烷基特别地被C₁(化学式2a)取代。并且,与茚并吡啉衍生物或茚基衍生物相比,C₁(化学式2a)的茚衍生物具有相对较低的电子密度,并且包含具有大空间位阻的甲硅烷基。因此,与具有类似结构的茂金属化合物相比,由于空间位阻效应和电子密度,可以以高活性聚合得到分子量相对较低的烯烃聚合物。此外,可以如式C₂(化学式2b)表示的茚基衍生物形成通过桥交联的结构,并且具有可以充当配体结构的路易斯碱的非共用电子对,从而表现出高聚合活性。

[0056] 优选地,在化学式1中,M为锆,B为硅,Q₁和Q₂各自独立地为C₁₋₂₀烷基或C₂₋₂₀烷氧基烷基,前提条件是Q₁和Q₂中的至少一个是C₂₋₂₀烷氧基烷基(优选地,被丁氧基取代的C₁₋₆烷基),并且X₁和X₂为卤素。更优选地,Q₁为甲基,并且Q₂为6-叔丁氧基-己基。

[0057] 此外,优选地,在化学式2a和2b中,R₁至R₁₃为氢并且R'₁至R'₃为C₁₋₂₀烷基。更优选地,R'₁至R'₃为甲基。

[0058] 用于制备第一催化剂的方法将通过稍后描述的实施例进行具体解释。

[0059] 在负载型混合催化剂中,由化学式1表示的第一催化剂可主要有助于制备具有高分子量的共聚物并且由化学式2或化学式3表示的催化剂可有助于制备具有相对较低分子量的共聚物。

[0060] 优选地,在化学式2中,

[0061] R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃各自独立地为氢、C₁₋₂₀烷基或C₂₋₂₀烷氧基烷基,或者R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃中相邻的两个或多个彼此连接以形成至少一个脂族环或芳族环,其中所述脂族环或芳族环未被取代或者被C₁₋₂₀烷基取代。

[0062] Q为-CH₂CH₂-、-C(Z₁)(Z₂)-或-Si(Z₁)(Z₂)-;

[0063] Z₁和Z₂各自独立地为C₁₋₂₀烷基或C₂₋₂₀烷氧基烷基;

[0064] M₂为锆;以及

[0065] X₃和X₄是卤素。

[0066] 更优选地,在化学式2中,

[0067] R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃各自独立地为氢、甲基或6-叔丁氧基-己基,或者R₁₀至R₁₃和R'₁₀至R'₁₃中相邻的两个或多个彼此连接以形成至少一个苯环或环己烷环,其中所述苯环未被取代或者被叔丁氧基取代;

[0068] Q为-CH₂CH₂-、-C(Z₁)(Z₂)-或-Si(Z₁)(Z₂)-;

[0069] Z₁和Z₂各自独立地为甲基或6-叔丁氧基-己基;

[0070] M₂为锆;以及

[0071] X₃和X₄为氯。

[0072] 用于制备第二催化剂的方法将通过稍后描述的实施例进行具体解释。

[0073] 由化学式3表示的第三催化剂可有助于制备具有第一催化剂和第二催化剂制备的共聚物的大致中间分子量的共聚物。

[0074] 优选地,在化学式3中,

[0075] M₃为钛;

[0076] X₅和X₆为卤素;

[0077] R₁₄至R₁₉为C₁₋₂₀烷基;

[0078] L₂为C₁₋₁₀的直链或支化亚烷基;

[0079] D₂为-O-;

[0080] A₂为C₁₋₂₀烷基;

[0081] B为硅;

[0082] J为氮;

[0083] z为元素J的氧化数;

[0084] y为元素J的键数。

[0085] 用于制备第三催化剂的方法将通过稍后描述的实施例进行具体解释。

[0086] 作为根据本发明的负载型混合催化剂中的载体,可以使用表面上包含羟基基团的载体,并且优选地可以使用具有羟基基团和硅氧烷基团的载体,其表面经干燥并除去水分。

[0087] 例如,可以使用在高温下干燥的二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁等,并且这些通常可包括氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硝酸盐,如 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等。

[0088] 在根据本发明的负载型混合催化剂中,催化剂与载体的重量比优选地在1:1至1:1000的范围内。当包含在以上重量比范围内的载体和催化剂时,其可表现出适当的负载型催化剂活性,并且其在催化剂的活性维持和经济方面可以是有利的。

[0089] 此外,i)由化学式1表示的第一催化剂与ii)选自由化学式2表示的第二催化剂和由化学式3表示的第三催化剂中的一种或更多种催化剂的重量比优选地在1:100至100:1的范围内。在以上重量比的范围内显示出最佳的催化活性并因此其在催化剂的活性维持和经济方面可以是有利的。

[0090] 除了上述催化剂之外,可以进一步使用助催化剂来生产烯烃聚合物。作为助催化剂,可以进一步包含由以下化学式4、化学式5或化学式6表示的助催化剂化合物中的一种或更多种。

[0091] [化学式4]

[0092] $-\text{[Al}(\text{R}_{30})-\text{O}]_m-$

[0093] 在上述化学式4中,

[0094] R_{30} 可彼此相同或不同,并且各自独立地为卤素、具有1至20个碳原子的烃;或被卤素取代的具有1至20个碳原子的烃;

[0095] m 为2或更大的整数。

[0096] [化学式5]

[0097] $\text{J}(\text{R}_{31})_3$

[0098] 在上述化学式5中,

[0099] R_{31} 如化学式4中所限定;

[0100] J 为铝或硼;

[0101] [化学式6]

[0102] $[\text{E}-\text{H}]^+[\text{ZA}_4]^-$ 或 $[\text{E}]^+[\text{ZA}_4]^-$

[0103] 在上述化学式6中,

[0104] E 为中性或阳离子型路易斯碱;

[0105] H 为氢原子;

[0106] Z 为第13族元素;以及

[0107] A 可彼此相同或不同,并且各自独立地为具有6至20个碳原子的芳基或具有1至20个碳原子的烷基,其中一个或更多个氢原子未被取代或者被卤素、具有1至20个碳原子的烃基、烷氧基或苯氧基取代。

[0108] 由化学式4表示的化合物的实例包括:甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等,并且更优选的化合物是甲基铝氧烷。

[0109] 由化学式5表示的化合物的实例包括:三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基

铝、三丁基铝、二甲基氯化铝、三异丙基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、三辛基铝、乙基二甲基铝、甲基二乙基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、二甲基甲醇铝、二甲基乙醇铝、三甲基硼、三乙基硼、三异丁基硼、三丙基硼、三丁基硼等,并且更优选的化合物选自三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝。

[0110] 由化学式6表示的化合物的实例包括:三乙基铵四苯基硼、三丁基铵四苯基硼、三甲基铵四苯基硼、三丙基铵四苯基硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三甲基铵四(邻,对-二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼、N,N-二乙基苯铵四苯基硼、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼、二乙基铵四(五氟苯基)硼、三苯基磷四苯基硼、三甲基磷四苯基硼、三乙基铵四苯基铝、三丁基铵四苯基铝、三甲基铵四苯基铝、三丙基铵四苯基铝、三甲基铵四(对甲苯基)铝、三丙基铵四(对甲苯基)铝、三乙基铵四(邻,对-二甲基苯基)铝、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)铝、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)铝、三丁基铵四(五氟苯基)铝、N,N-二乙基苯铵四苯基铝、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)铝、二乙基铵四(五氟苯基)铝、三苯基磷四苯基铝、三甲基磷四苯基铝、三丙基铵四(对甲苯基)硼、三乙基铵四(邻,对-二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟代甲基苯基)硼、三苯基碳四(对三氟甲基苯基)硼、四苯基碳四(五氟苯基)硼等。

[0111] 根据本发明的负载型混合催化剂可以通过如下步骤制备:将助催化剂化合物负载于载体上,将第一催化剂负载于载体上,并且将第二催化剂和/或第三催化剂负载于载体上,而且负载催化剂的顺序可以根据需要而改变。

[0112] 作为在生产负载型混合催化剂中的反应溶剂,可以使用烃溶剂如戊烷、己烷或庚烷,以及芳族溶剂如苯或甲苯。此外,茂金属化合物和助催化剂化合物可以以负载于二氧化硅或氧化铝上的形式使用。

[0113] 此外,本发明提供了用于制备基于烯烃的聚合物的方法,其包括在上述负载型混合催化剂存在下使基于烯烃的单体聚合的步骤。

[0114] 在根据本发明的用于制备基于烯烃的聚合物的方法中,基于烯烃的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、1-二十碳烯等,并且这些单体中的两种或更多种可以混合以进行共聚。

[0115] 基于烯烃的聚合物更优选地是乙烯/ α -烯烃共聚物,但不限于此。

[0116] 当基于烯烃的聚合物是乙烯/ α -烯烃共聚物时,作为共聚单体的 α -烯烃的含量没有特别限制,并且其可以根据基于烯烃的聚合物的用途、目的等适当地选择。更特别地, α -烯烃的含量可以大于0mol%且不大于99mol%。

[0117] 聚合反应可以使用连续淤浆聚合反应器、回路淤浆反应器、气相反应器或溶液反应器通过使一种基于烯烃的单体均聚、或者通过使两种或更多种单体共聚来进行。

[0118] 负载型混合催化剂可通过溶解或稀释于以下溶剂中而注入:具有5至12个碳原子的脂族烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷及它们的异构体,芳族烃溶剂如甲苯和苯,或者被氯原子取代的烃溶剂如二氯甲烷和氯苯。本文中所用的溶剂优选地用少量的烷基铝进行处理以除去充当催化剂毒物的少量水或空气等,并且还可以使用助催化剂。

[0119] [有利效果]

[0120] 如上所述,根据本发明的负载型混合催化剂可以用于制备具有高分子量和宽分子量分布的基于烯烃的聚合物。因此,使用所述负载型混合催化剂制备的基于烯烃的聚合物具有优良的可加工性和机械性质,并因此可有效地用于膜的应用等。

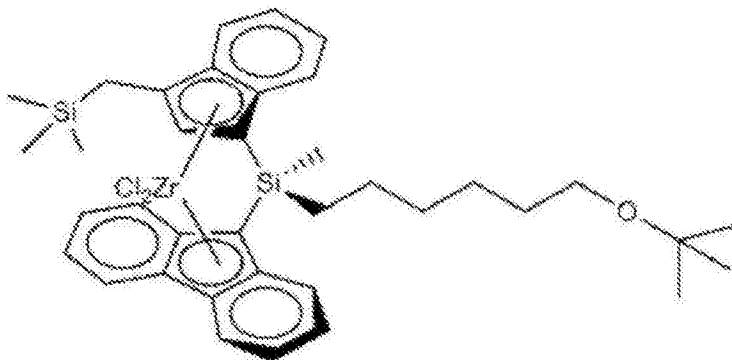
具体实施方式

[0121] 在下文中,提供了优选实施例以更好地理解。然而,这些实施例仅用于举例说明的目的,并且本发明不旨在受这些实施例的限制。

[0122] I. 第一催化剂的制备

[0123] 制备实施例1-1(前体A)

[0124]



[0125] 步骤1)配体化合物的制备

[0126] 将1.66g(10mmol)芴注入经干燥的250mL Schlenk烧瓶(第一烧瓶)中并使其处于氩气状态下,在减压下向其中添加50mL醚。将混合物冷却至0℃之后,将烧瓶内部替换成氩气,向其中缓慢滴加4.8mL(12mmol)2.5M的n-BuLi己烷溶液。在逐渐升至室温之后,将反应混合物搅拌一天。向另一个250mL Schlenk烧瓶中注入40mL己烷,向该烧瓶中添加2.713g(10mmol)(6-叔丁氧基己基)二氯(甲基)硅烷。在冷却至-78℃之后,向其中缓慢滴加以上制备的混合物。在逐渐升至室温之后,将混合物搅拌12小时。

[0127] 向另一个经干燥的250mL Schlenk烧瓶(第二烧瓶)中注入2.02g(10mmol)((1H-茛-3-基)甲基)三甲基硅烷,向其中添加50mL THF并溶解。将溶液冷却至0℃,向其中滴加4.8mL(12mmol)2.5M的n-BuLi己烷溶液,升温至室温,然后搅拌12小时。

[0128] 将第一烧瓶的混合物冷却至-78℃,向其中滴加第二烧瓶的溶液,然后逐渐升温至室温,随后搅拌24小时。向其中添加50mL水并用醚(50mL×3)萃取有机层三次。向所收集的有机层中添加适量的MgSO₄,搅拌一段时间,过滤并在减压下使溶剂干燥。由此,获得了5.8g(分子量:566.96,10.3mmol,产率:103%)黄色油形式的配体化合物。将所得配体化合物用于制备茂金属化合物而不进行进一步的分离过程。

[0129] ¹H NMR(500MHz,CDCl₃):0.00,0.26(3H,d),0.46(9H,m),0.67(1H,m),0.83(1H,m),1.01(1H,m),1.25(2H,m),1.42(2H,m),1.49(2H,m),1.60(9H,m),1.72(2H,m),2.41(2H,m),3.66(2H,m),3.70,3.77(1H,s),4.52(1H,m),6.01,6.26,6.37(1H,s),7.50(1H,m),7.59-7.80(7H,m),7.81(1H,q),7.97(1H,d),8.29(2H,m)。

[0130] 2)茂金属化合物的制备

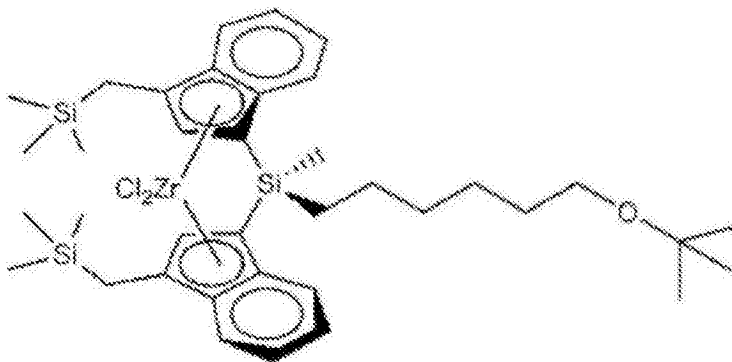
[0131] 将步骤1中合成的配体化合物添加到在烘箱中干燥的250mL Schlenk烧瓶中,然后溶解在4当量的甲基叔丁基醚(MTBE)和60mL甲苯中,向其中添加2当量的n-BuLi己烷溶液。

经过一天之后,在真空条件下除去烧瓶内的所有溶剂,然后溶解于等量甲苯中。在手套箱中取1当量的 $ZrCl_4(THF)_2$ 并将其注入250mL Schlenk烧瓶中,向其中添加甲苯以制备悬浮液。将上述两个烧瓶全部冷却至 $-78^\circ C$,然后向 $ZrCl_4(THF)_2$ 的甲苯悬浮液中缓慢添加锂化的配体化合物。注入完成之后,将反应混合物逐渐升温至室温,搅拌一天并进行反应。然后,通过真空减压将混合物中的甲苯除去至约1/5体积。向其添加体积为剩余甲苯约5倍的己烷并进行重结晶。在不与外部空气接触的情况下过滤该混合物以得到茂金属化合物。在过滤器的上部,使用少许己烷洗涤所得滤饼,然后在手套箱中称重以鉴定合成、产率和纯度。结果,获得了4.05g(5.56mmol,55.6%)橙色固体(纯度:100%,分子量:727.08)。

[0132] 1H NMR(500MHz, $CDCl_3$): -0.13(9H, m), -0.13(3H, m), 0.53(2H, m), 0.87(2H, m), 1.25(9H, m), 1.29(4H, m), 1.51(2H, s), 1.64(2H, m), 3.34(2H, m), 5.26(1H, s), 6.81(1H, m), 7.07(2H, m), 7.18(1H, m), 7.38(1H, m), 7.46-7.56(4H, m), 7.72(1H, q), 7.95(1H, d), 8.03(1H, d)

[0133] 制备实施例1-2(前体B)

[0134]



[0135] 步骤1)配体化合物的制备

[0136] 在氩气下将4.05g(20mmol)((1H-茚-3-基)甲基)三甲基硅烷注入经干燥的250mL Schlenk烧瓶(第一烧瓶)中,然后溶解于40mL乙醚中。在冷却至 $0^\circ C$ 之后,向其中缓慢滴加9.6mL(24mmol)2.5M的n-BuLi己烷溶液。在逐渐升温至室温之后,将反应混合物搅拌24小时。在另一个250mL Schlenk烧瓶中,将2.713g(10mmol)(6-叔丁氧基己基)二氯(甲基)硅烷溶解于30mL己烷中以制备溶液。将溶液冷却至 $-78^\circ C$,然后向其中缓慢滴加第一烧瓶的混合物。在滴加之后,将混合物逐渐升温至室温并搅拌24小时。向其中添加50mL水,并用醚(50mL \times 3)萃取有机层三次。向所收集的有机层中添加适量的 $MgSO_4$,搅拌一段时间,过滤并在减压下使溶剂干燥。由此,获得了6.1g(分子量:603.11,10.05mmol,产率:100.5%)黄色油形式的配体化合物。将所得配体化合物用于制备茂金属化合物而不进行进一步的分离过程。

[0137] 1H NMR(500MHz, $CDCl_3$): 0.02(18H, m), 0.82(3H, m), 1.15(3H, m), 1.17(9H, m), 1.42(H, m), 1.96(2H, m), 2.02(2H, m), 3.21(2H, m), 3.31(1H, s), 5.86(1H, m), 6.10(1H, m), 7.14(3H, m), 7.14(2H, m) 7.32(3H, m)

[0138] 步骤2)茂金属化合物的制备

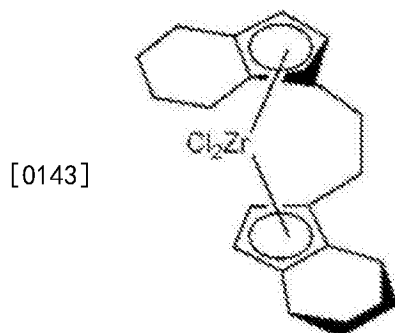
[0139] 将步骤1中合成的配体化合物注射到干燥的250mL Schlenk烧瓶中,并溶解在4当量的MTBE和60mL甲苯中,然后向其中添加2当量的n-BuLi己烷溶液。经过一天之后,在真空条件下除去烧瓶内的所有溶剂,然后溶解于等量甲苯中。在手套箱中取1当量的 $ZrCl_4(THF)_2$ 并将其注入250mL Schlenk烧瓶中,向其中添加甲苯以制备悬浮液。将上述两个

烧瓶全部冷却至 -78°C ，然后向 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 的甲苯悬浮液中缓慢添加锂化的配体化合物。注入完成之后，将反应混合物逐渐升温至室温，搅拌一天并进行反应。然后，通过真空减压将混合物中的甲苯除去至约1/5体积。向其中添加体积为剩余甲苯约5倍的己烷并进行重结晶。在不与外部空气接触的情况下过滤该混合物以得到茂金属化合物。在过滤器的上部，使用少许己烷洗涤所得滤饼，然后在手套箱中称重以鉴定合成、产率和纯度。结果，由6.1g (10mmol)配体化合物获得了7.3g(9.56mmol, 95.6%)紫色油并将其储存在甲苯溶液中(纯度:100%，分子量:763.23)。

[0140] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): 0.03(18H, m), 0.98, 1.28(3H, d), 1.40(9H, m), 1.45(4H, m), 1.66(6H, m), 2.43(4H, s), 3.47(2H, m), 5.34(1H, m), 5.56(1H, m), 6.95(1H, m), 6.97(1H, m), 6.98(1H, m), 7.22(1H, m), 7.36(2H, m), 7.43(1H, m), 7.57(1H, m)

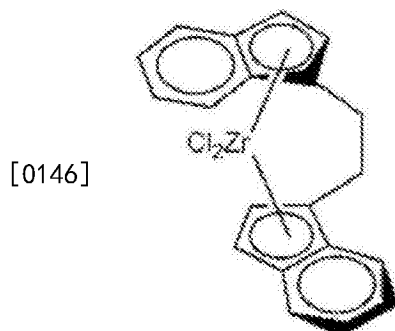
[0141] II. 第二催化剂的制备

[0142] 制备实施例2-1(前体C)



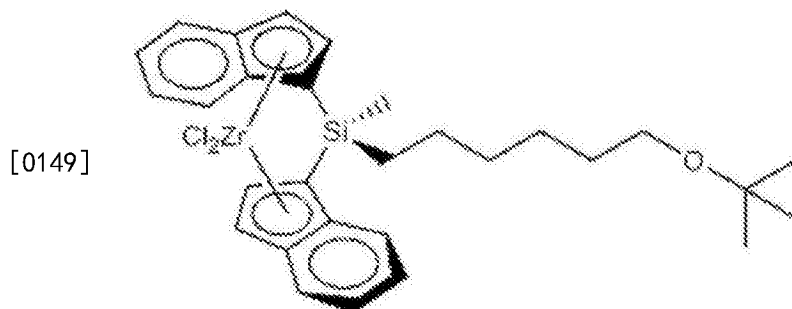
[0144] 自Sigma-Aldrich Corporation购买具有以上结构式的茂金属催化剂(CAS号100163-29-9)。

[0145] 制备实施例2-2(前体D)



[0147] 如J. AM. CHEM. SOC. 2004年第126卷, 第46期, 第15231-15244页中所公开地合成1, 2-亚乙基双(茚基) ZrCl_2 化合物。

[0148] 制备实施例2-3(前体E)



[0150] 步骤1)配体化合物的制备

[0151] 在氩气下将2.323g(20mmol)茛注入经干燥的250mL Schlenk烧瓶中,向其中添加40mL的MTBE。将溶液冷却至0℃,向其中滴加8mL(20mmol)2.5M的n-BuLi己烷溶液。将混合物逐渐升温至室温,然后搅拌24小时。在另一个250mL Schlenk烧瓶中,注入2.713g(10mmol)(6-叔丁氧基己基)二氯(甲基)硅烷和30mL己烷并冷却至-78℃,向其中滴加以上制备的混合物。将该混合物逐渐升至室温并搅拌24小时。向其中添加50mL水并猝灭,分离有机层并用MgSO₄干燥。结果,获得了3.882g(9.013mmol,90%)产物。

[0152] NMR标准纯度(重量%)=100%,Mw=430.70

[0153] ¹H NMR(500MHz,CDC1₃):-0.45,-0.22,-0.07,0.54(总3H,s),0.87(1H,m),1.13(9H,m),1.16-1.46(10H,m),3.25(2H,m),3.57(1H,m),6.75,6.85,6.90,7.11,7.12,7.19(总4H,m),7.22-7.45(4H,m),7.48-7.51(4H,m)

[0154] 步骤2)茂金属化合物的制备

[0155] 将步骤1中合成的配体化合物注入在烘箱中干燥的250mL Schlenk烧瓶中,然后溶解在4当量的甲基叔丁基醚(MTBE)和60mL甲苯中。向其中添加2.1当量的n-BuLi己烷溶液,进行锂化24小时,然后通过真空减压除去所有溶剂。在己烷溶剂中,用Schlenk过滤器过滤反应产物以仅仅获得Li盐(3.092g,6.987mmol)。为了获得更纯的催化剂前体,进行纯化。在手套箱中取2.1当量的ZrCl₄(THF)₂并将其注入250mL Schlenk烧瓶中,向其中添加甲苯以制备悬浮液。将上述两个烧瓶全部冷却至-78℃,然后向ZrCl₄(THF)₂的甲苯悬浮液中缓慢添加锂化的配体化合物。将反应混合物逐渐升温至室温并搅拌一天。然后,通过真空减压将混合物中的甲苯除去。向其中添加体积等于之前溶剂的己烷并进行重结晶。在氩气下过滤所制备的己烷浆料,并对过滤的固体和滤液二者进行真空减压以蒸发溶剂。通过NMR分别鉴定剩余的滤饼和滤液,然后在手套箱中称重以鉴定产率和纯度。

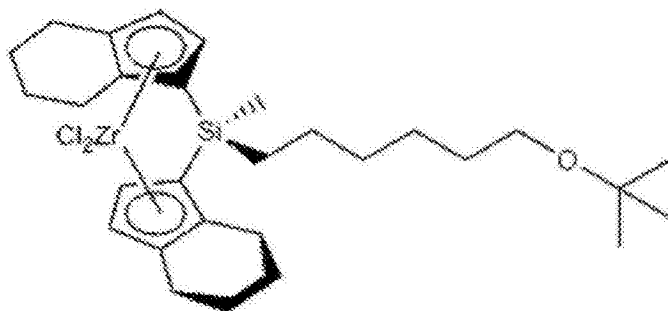
[0156] 由3.1g(6.987mmol)配体化合物获得了1.321g(2.806mmol,40.2%)黄色油并将其储存在甲苯溶液(0.3371mmol/mg)中。

[0157] NMR标准纯度(重量%)=100%,Mw:605.85

[0158] ¹H NMR(500MHz,CDC1₃):0.88(3H,m),1.15(9H,m),1.17-1.47(10H,m),1.53(4H,d),1.63(3H,m),1.81(1H,m),6.12(2H,m),7.15(2H,m),7.22-7.59(8H,m)

[0159] 制备实施例2-4(前体F)

[0160]

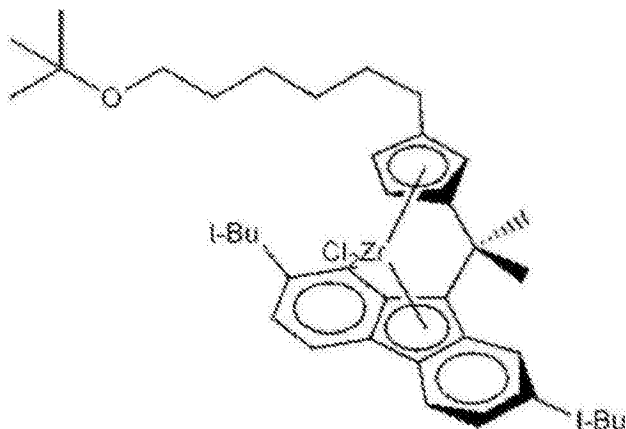


[0161] 在手套箱的氩气气氛下将制备实施例2-3中制备的催化剂和PtO₂(0.023g,0.1mmol)注入599mL高压反应器中,向其中添加30mL二氯甲烷。组装反应器并将其移入手套箱中。向高压反应器中充入氢气直至40巴,然后在60℃下搅拌12小时。冷却至室温之后,将在过滤器玻璃料中干燥的硅藻土装入反应器中并过滤。在真空下除去滤液中的溶剂以获得

0.39g作为黄色胶状物的产物。

[0162] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): 0.72(3H, s), 1.17(9H, t), 1.96-1.25(20H, m), 2.87-2.32(8H, m), 3.33(2H, t), 5.48(2H, d), 6.64(2H, d)

[0163] 制备实施例2-5(前体G)



[0164]

[0165] 步骤1)配体化合物的制备

[0166] 将5.25g(23.6mmol)2-(6-叔丁氧基己基)环戊-1,3-二烯注入经干燥的250mL Schlenk烧瓶中,向该烧瓶中添加50mL甲醇和4mL丙酮,随后冷却至0℃。向其中滴加2.95mL(1.5当量)吡咯烷,逐渐升温至室温,然后搅拌7小时。向其中添加50mL水并进行猝灭,分离有机层并用 MgSO_4 干燥。结果,通过NMR鉴定,产生了5.0g(19.07mmol, 80.7%)2-(6-叔丁氧基己基)-5-(丙-2-亚基)环戊-1,3-二烯,并将产物溶解于醚中。

[0167] 在另一个250mL Schlenk烧瓶中,注入2.784g(10mmol)2,7-二叔丁基-9H-芴并使其处于氩气状态下,在减压下向其中添加50mL醚并溶解。将该溶液冷却至0℃,向其中滴加4.8mL(12mmol)2.5M的n-BuLi己烷溶液,升温至室温,然后搅拌一天。将溶液添加到预先制备的2-(6-叔丁氧基己基)-5-(丙-2-亚基)环戊-1,3-二烯的醚溶液中,然后搅拌一天。向其中添加50mL水并进行猝灭,分离有机层,用 MgSO_4 干燥并过滤以得到纯溶液。在溶液中,在真空减压下除去所有溶剂以获得5.0g(936mmol, 93.6%)油。

[0168] NMR标准纯度(重量%)=100%, Mw: 540.86

[0169] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): 0.87(1H, m), 0.99(6H, m), 1.19(9H, s), 1.30(11H, s), 1.41(11, s), 1.51-1.67(5H, m), 3.00, 3.13(1H, s), 3.35(2H, m), 3.87, 4.05, 4.09, 4.11(1H, s), 5.72, 5.97, 6.14, 6.61(3H, s), 7.28(1H, m), 7.35(1H, m), 7.42(1H, m), 7.58(2H, m), 7.69(2H, d)

[0170] 步骤2)茂金属化合物的制备

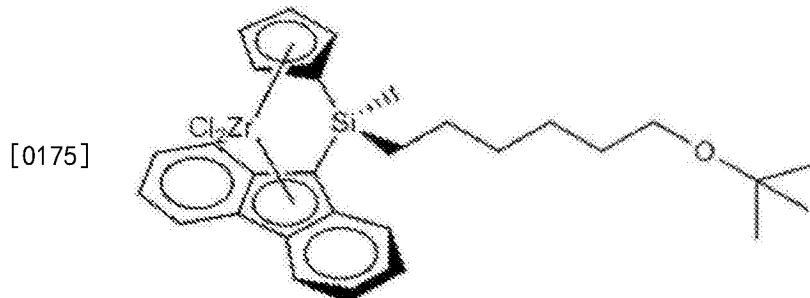
[0171] 将步骤1中合成的配体化合物注入在烘箱中干燥的250mL Schlenk烧瓶中,然后溶解在4当量的甲基叔丁基醚(MTBE)和甲苯中。向其中添加2.1当量的n-BuLi己烷溶液,随后进行锂化24小时。在手套箱中取2.1当量的 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 并将其注入250mL Schlenk烧瓶中,向烧瓶中添加醚以制备悬浮液。将上述两个烧瓶全部冷却至-78℃,然后向 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 的悬浮液中缓慢添加锂化的配体化合物。将反应混合物逐渐升温至室温并搅拌一天。然后,通过真空减压将混合物中的醚除去直至约1/5的体积,向其中添加体积为剩余溶液5倍的己烷并进行重结晶。在氩气气氛下过滤得到的己烷浆料,并对过滤的固体和滤液二者进行真空减压以蒸发溶剂。通过NMR分别鉴定剩余的滤饼和滤液,然后在手套箱中称重以鉴定产率和纯

度。由5.1g(9.4mmol)配体化合物获得了4.4g(6.3mmol,67.4%)棕色固体。

[0172] NMR标准纯度(重量%)=100%,Mw:700.98

[0173] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): 1.17(9H, s), 1.23-1.26(6H, m), 1.27(12H, s), 1.38(6H, s), 1.40-1.44(4H, m), 2.33(3H, s), 2.36(3H, s), 3.33(2H, t), 5.31(1H, m), 5.54(1H, m), 5.95(1H, m), 7.39(1H, m), 7.58(2H, m), 7.62(1H, m), 7.70(1H, s), 8.00(1H, t)

[0174] 制备实施例2-6(前体H)



[0176] 步骤1)配体的制备

[0177] 在 -30°C 下将100g(0.60mol)芴、4.5L己烷和35.7mL(0.3mol)MTBE注入反应器中,向其中缓慢添加1当量的n-BuLi(2.5M在己烷中),在室温下搅拌6小时,然后进一步在 40°C 下搅拌3小时或更久。搅拌完成之后,将反应器温度冷却至 -30°C 。在 -30°C 下经1小时将得到的芴基锂溶液缓慢滴加到溶解于己烷(3L)中的162.8g(0.6mol)(6-叔丁氧基己基)二氯(甲基)溶液中。在室温下搅拌8小时或更久之后,将反应混合物再次冷却至 -30°C ,然后与 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ (55.9g,0.6mol)/THF(4L)溶液反应6小时或更久。通过真空干燥除去所有挥发性物质并用己烷萃取,以得到作为最终配体的黄色油状化合物(产率:99%,配体总产率:91%)。

[0178] 通过NMR鉴定该配体的结构。

[0179] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3): -0.13, 0.06(MeSi, 3H, s), 0.27, 0.35(Si- CH_2 , 2H, m), 1.19(叔-BuO, 9H, s), 1.15-1.40(CH_2 , 4H, m), 1.41-1.55(CH_2 , 4H, m), 2.70, 3.10(亚甲基CpH, 2H, brs), 3.31(叔-BuO- CH_2 , 2H, t), 4.01(亚甲基Flu-H, 1H, s), 6.00-6.30, 6.40-6.70(CpH, 4H, m), 7.26-7.50(Flu-H, 3H, m), 7.51(Flu-H, 1H, d), 7.58(Flu-H, 1H, d), 7.80(Flu-H, 1H, d), 7.90(Flu-H, 2H, d)

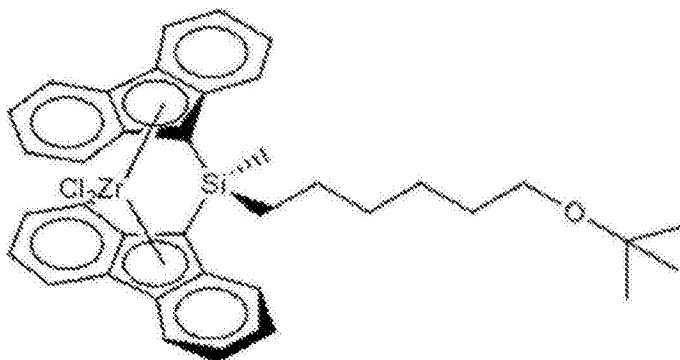
[0180] 步骤2)茂金属化合物的制备

[0181] 在 -30°C 下向步骤1中制备的配体(310.1g,0.72mol)/甲苯(3.0L)的溶液中缓慢添加2当量的n-BuLi(2.5M在己烷中),然后反应8小时或更久,同时逐渐升温至室温。然后,向以上制备的二锂盐浆料溶液中缓慢添加 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (271.7g,0.72mol)/甲苯(2.5L)的浆料溶液并在室温下进一步反应8小时。在真空下干燥所有挥发性物质。向所得油状液体物质中添加二氯甲烷溶剂并过滤。在真空下干燥经过滤的溶液,向其中添加己烷以产生沉淀。用己烷洗涤所得沉淀数次以得到作为红色固体的期望化合物(产率70%)。

[0182] ^1H NMR(400MHz, C_6D_6): 0.66(MeSi, 3H, s), 1.16(叔-BuO, 9H, s), 1.35(Si- CH_2 , 2H, m), 1.40-1.75(CH_2 , 8H, m), 2.70, 3.30(叔-BuO- CH_2 , 2H, t), 5.46(CpH, 2H, br d), 6.46(CpH, 2H, br s), 7.05-7.20(Flu-H, 2H, m), 7.34(Flu-H, 1H, d), 7.39(Flu-H, 1H, d), 7.46(Flu-H, 2H, t), 7.89(Flu-H, 2H, d)

[0183] 制备实施例2-7(前体I)

[0184]



[0185] 步骤1)配体化合物的制备

[0186] 在 -20°C 下将芴(3.33g, 20mmol)、己烷(100mL)和MTBE(1.2mL, 10mmol)注入反应器中,向其中缓慢添加8mL的n-BuLi(2.5M在己烷中),随后在室温下搅拌6小时。搅拌完成之后,将反应器温度冷却至 -30°C ,在 -30°C 下经1小时将以上制备的芴基锂溶液缓慢添加到溶解于己烷(100mL)中的(6-叔丁氧基己基)二氯(甲基)硅烷(2.7g, 10mmol)溶液中。在室温下将反应混合物搅拌8小时,向其中添加水,萃取,然后干燥(蒸发)以得到配体化合物(5.3g, 产率100%)。通过NMR鉴定该配体的结构。

[0187] ^1H NMR(500MHz, CDCl_3): -0.35 (MeSi, 3H, s), 0.26 (Si- CH_2 , 2H, m), 0.58 (CH_2 , 2H, m), 0.95 (CH_2 , 4H, m), 1.17 (叔-BuO, 9H, s), 1.29 (CH_2 , 2H, m), 3.21 (叔-BuO- CH_2 , 2H, t), 4.10 (Flu-9H, 2H, s), 7.25 (Flu-H, 4H, m), 7.35 (Flu-H, 4H, m), 7.40 (Flu-H, 4H, m), 7.85 (Flu-H, 4H, d)

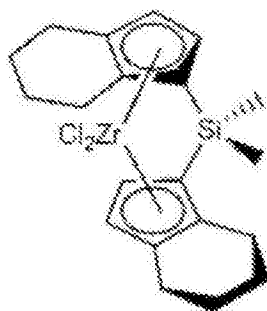
[0188] 步骤2)茂金属化合物的制备

[0189] 在 -20°C 下向步骤1中制备的配体(3.18g, 6mmol)/MTBE(20mL)的溶液中缓慢添加4.8mL的n-BuLi(2.5M在己烷中),然后反应8小时或更久,同时逐渐升温至室温。然后,在 -20°C 下将预先制备的二锂盐浆料溶液缓慢添加到 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (2.26g, 6mmol)/己烷(20mL)的浆料溶液中并在室温下进一步反应8小时。将沉淀物过滤,用己烷洗涤数次以得到作为红色固体的期望化合物(4.3g, 产率94.5%)

[0190] ^1H NMR(500MHz, C_6D_6): 1.15 (叔-BuO, 9H, s), 1.26 (MeSi, 3H, s), 1.58 (Si- CH_2 , 2H, m), 1.66 (CH_2 , 4H, m), 1.91 (CH_2 , 4H, m), 3.32 (叔-BuO- CH_2 , 2H, t), 6.86 (Flu-H, 2H, t), 6.90 (Flu-H, 2H, t), 7.15 (Flu-H, 4H, m), 7.60 (Flu-H, 4H, dd), 7.64 (Flu-H, 2H, d), 7.77 (Flu-H, 2H, d)

[0191] 制备实施例2-8(前体J)

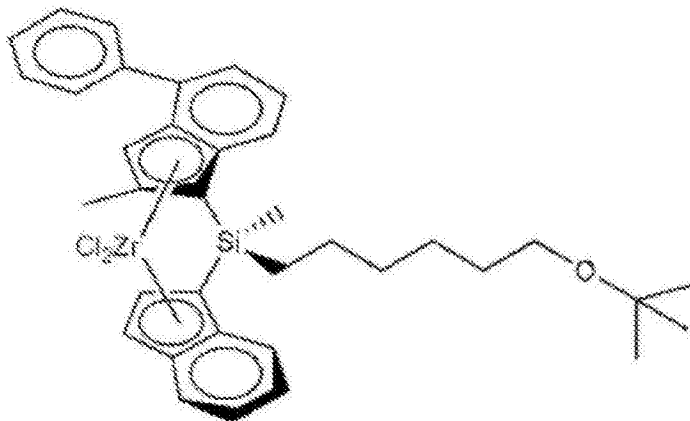
[0192]



[0193] 自ALFA Chemistry Corporation购买具有以上结构式的茂金属催化剂(CAS号126642-97-5)。

[0194] 制备实施例2-9(前体K)

[0195]



[0196] 步骤1)配体化合物的制备

[0197] 在氩气氛下将1.162g(10mmol)茛添加到经干燥的250mL Schlenk烧瓶(第一烧瓶)中,然后溶解于5mL醚和40mL己烷的共溶剂中。将该溶液冷却至0℃,向其中滴加4.8mL(12mmol)2.5M的n-BuLi己烷溶液。将混合物逐渐升温至室温,然后搅拌一天。向另一个250mL Schlenk烧瓶(第二烧瓶)中添加2.713g(10mmol)(6-叔丁氧基己基)二氯(甲基)硅烷和100mL己烷并冷却至-78℃,向其中滴加以上制备的混合物。

[0198] 将2.063g(10mmol)2-甲基-4-苯基-茛添加到另一个经干燥的250mL Schlenk烧瓶(第三烧瓶)中,然后溶解于40mL醚中。将该溶液冷却至0℃,向其中滴加4.8mL(12mmol)2.5M的n-BuLi己烷溶液。将该混合物逐渐升温至室温,然后搅拌一天。滴加0.1mol%氰化铜,然后搅拌一小时。将该混合物置于先前的第二烧瓶中,然后搅拌一天。向其中添加50mL水,进行猝灭并用醚进行后处理。分离有机层并用MgSO₄干燥。结果,获得了5.53g(10.61mmol, 106.1%)作为棕色油的产物。

[0199] NMR标准纯度(重量%)=100%,Mw:520.82

[0200] ¹H NMR(500MHz,CDCl₃):-0.44,-0.36,-0.28,-0.19,0.09-0.031(total 3H,m), 0.84(1H,m),1.09(9H,s),1.23-1.47(10H,m),2.14(3H,s),3.25(2H,m),3.45(2H,m),6.38, 6.53,6.88,6.92(总2H,m),6.93(1H,m),7.11-7.24(2H,m),7.28-7.32(3H,m),7.35(2H,m), 7.44(3H,m),7.53(2H,m)

[0201] 步骤2)茂金属化合物的制备

[0202] 将步骤1中合成的配体化合物添加到在烘箱中干燥的250mL Schlenk烧瓶中,并溶解在4当量的MTBE和甲苯中,向其中添加2.1当量的n-BuLi溶液并进行锂化24小时。在手套箱中取2.1当量的ZrCl₄(THF)₂并将其注入250mL Schlenk烧瓶中,向烧瓶中添加醚以制备悬浮液。将两个烧瓶全部冷却至-78℃,然后向ZrCl₄(THF)₂的悬浮液中缓慢添加锂化的配体化合物。将混合物逐渐升温至室温并搅拌一天,然后进行真空减压。在氩气氛下过滤甲苯溶液以除去LiCl,其为所过滤固体的滤饼。对滤液进行真空减压以除去甲苯,向其中添加与之前溶剂相等的戊烷并进行重结晶。在氩气氛下过滤所制备的戊烷浆料并进行真空减压以蒸发溶剂。通过NMR鉴定剩余的滤液和滤饼,并在手套箱中称重以鉴定产率和纯度。结果,获得了3.15g(4.63mmol,46.3%)作为橙色固体的滤饼。

[0203] NMR标准纯度(重量%)=100%,Mw:680.93

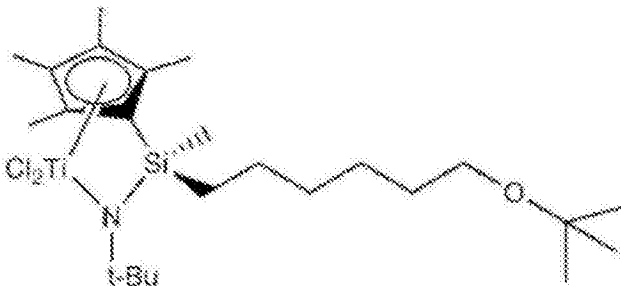
[0204] ¹H NMR(500MHz,CDCl₃):0.01(3H,s),0.89(3H,m),1.19(9H,s),1.26-1.33(6H,m),

1.50(4H,m),2.06,2.15,2.36(总3H,m),3.35(2H,m),3.66(1H,s),6.11-6.99(3H,s),7.13-7.17(2H,m),7.36-7.68(10H,m)

[0205] III. 第三催化剂的制备

[0206] 制备实施例3(前体L)

[0207]



[0208] 向反应器中注入150g(1.2mol)四甲基环戊二烯和2.4L THF,并将反应器温度冷却至-20℃。使用进料泵以5mL/分钟的速率向反应器中添加480mL的n-BuLi。将反应混合物搅拌12小时并将反应器温度逐渐升至室温。向反应器中快速添加326g(350mL,1当量)(6-叔丁氧基己基)二氯(甲基)硅烷。将反应混合物搅拌12小时,同时将反应器温度逐渐升至室温。然后,将反应器温度再次冷却至0℃,向其中添加2当量的t-BuNH₂。将混合物搅拌12小时,同时逐渐升温至室温。将该溶液中的THF除去,向该溶液中添加4L己烷,然后置于lapdori机中以得到无盐滤液。将滤液再次添加到反应器中,在70℃下除去己烷以保留淡黄色溶液。经由NMR分析该溶液以鉴定作为期望产物的甲基(6-叔丁氧基己基)(四甲基CpH)叔丁基氨基硅烷化合物。在-78℃下添加n-BuLi,然后快速添加TiCl₃(THF)₃(10mmol)。将反应溶液搅拌12小时,同时逐渐升温至室温。在室温下向该溶液中添加1当量(10mmol)PbCl₂,然后进一步搅拌12小时以得到发蓝的深黑色溶液。从由此获得的反应溶液中除去THF,与己烷混合,然后过滤掉。除去所得溶液中的己烷以得到产物。

[0209] ¹H NMR(CDCl₃):0.7(3H,s),1.2(9H,s),1.4(9H,s),0.8-1.8(8H,m),2.1(6H,s),2.2(s,6H),3.3(4H,s)

[0210] IV. 负载型混合催化剂的制备

[0211] 实施例1

[0212] 将100mL甲苯添加到350mL高压釜玻璃反应器中,向其中添加10g二氧化硅(Grace Davison,SP2410),随后搅拌,同时逐渐升温至40℃。向反应器中添加30mL的30重量%甲基铝氧烷(MAO)/甲苯溶液(Albemarle Corporation),加热至70℃,然后在200rpm下搅拌12小时。将反应冷却至40℃并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。向反应器中添加100mL甲苯并搅拌10分钟,然后停止搅拌。进行10分钟沉降,并对甲苯溶液进行倾析。向反应器中添加50mL甲苯,向其中添加0.30g制备实施例1-1中获得的化合物和30mL甲苯并以200rpm搅拌90分钟。在停止搅拌之后,进行10分钟沉降,并对反应溶液进行倾析。向反应器中添加50mL甲苯,向其中添加0.20g制备实施例2-3中获得的化合物和20mL甲苯,然后以200rpm搅拌90分钟。将反应器温度冷却至室温并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。向反应器中添加100mL己烷,将己烷浆料转移到250mL Schlenk烧瓶中并对己烷溶液进行倾析。将所得溶液在室温下减压干燥3小时以制备15.0g负载型催化剂。

[0213] 实施例2

[0214] 以与实施例1中描述的不同方式制备15.5g负载型催化剂,不同之处在于使用

0.15g制备实施例2-1中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0215] 实施例3

[0216] 以与实施例1中描述的相同方式制备15.0g负载型催化剂,不同之处在于使用0.13g制备实施例2-5中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0217] 实施例4

[0218] 以与实施例1中描述的相同方式制备15.5g负载型催化剂,不同之处在于使用0.20g制备实施例1-2中获得的化合物代替制备实施例1-1中获得的化合物,并且使用0.30g制备实施例2-4中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0219] 实施例5

[0220] 以与实施例4中描述的相同方式制备16.5g负载型催化剂,不同之处在于使用0.30g制备实施例2-1中获得的化合物代替制备实施例2-4中获得的化合物。

[0221] 实施例6

[0222] 以与实施例4中描述的相同方式制备16.1g负载型催化剂,不同之处在于使用0.25g制备实施例2-2中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0223] 实施例7

[0224] 以与实施例4中描述的相同方式制备16.1g负载型催化剂,不同之处在于使用0.13g制备实施例2-6中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0225] 实施例8

[0226] 以与实施例4中描述的相同方式制备14.9g负载型催化剂,不同之处在于使用0.20g制备实施例2-7中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0227] 实施例9

[0228] 以与实施例1中描述的相同方式制备15.4g负载型催化剂,不同之处在于使用0.22g制备实施例1-2中获得的化合物代替制备实施例1-1中获得的化合物,并且使用0.30g制备实施例2-3中获得的化合物。

[0229] 实施例10

[0230] 以与实施例9中描述的相同方式制备16.7g负载型催化剂,不同之处在于使用0.20g制备实施例2-8中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0231] 实施例11

[0232] 以与实施例9中描述的相同方式制备16.7g负载型催化剂,不同之处在于使用0.32g制备实施例2-9中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0233] 实施例12

[0234] 将100mL甲苯添加到350mL高压釜玻璃反应器中,向其中添加10g二氧化硅(Grace Davison, SP2410),随后搅拌,同时逐渐升温至40℃。向反应器中注入30mL的30重量%甲基铝氧烷(MAO)/甲苯溶液(Albemarle Corporation),加热至70℃,然后以200rpm搅拌12小时。将反应冷却至40℃并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。向反应器中注入100mL甲苯并搅拌10分钟,然后停止搅拌。进行10分钟沉降并对甲苯溶液进行倾析。向反应器中注入50mL甲苯并将反应器温度升温至60℃。向反应器中添加0.18g制备实施例3中获得的化合物,然后以200rpm搅拌90分钟。向250mL Schlenk烧瓶中注入0.18g制备实施例1-2中获得的化合物和0.20g制备实施例2-1中获得的化合物,向其中添加50mL甲苯。将烧瓶中

的溶液注入反应器中并以200rpm搅拌90分钟。将反应器温度冷却至室温并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。向反应器中注入100mL己烷,并将己烷浆料转移到250mL Schlenk烧瓶中。对己烷溶液进行倾析。将所得溶液在室温下减压干燥3小时以制备16.4g负载型催化剂。

[0235] 实施例13

[0236] 以与实施例12中描述的相同方式制备16.1g负载型催化剂,不同之处在于使用0.21g制备实施例2-4中获得的化合物代替制备实施例2-1中获得的化合物。

[0237] 实施例14

[0238] 以与实施例12中描述的相同方式制备15.1g负载型催化剂,不同之处在于使用0.15g制备实施例2-7中获得的化合物代替制备实施例2-1中获得的化合物。

[0239] 实施例15

[0240] 以与实施例12中描述的相同方式制备16.3g负载型催化剂,不同之处在于使用0.10g制备实施例2-5中获得的化合物代替制备实施例3中获得的化合物。

[0241] 实施例16

[0242] 以与实施例12中描述的相同方式制备16.0g负载型催化剂,不同之处在于使用0.13g制备实施例2-3中获得的化合物代替制备实施例3中获得的化合物。

[0243] 实施例17

[0244] 以与实施例12中描述的相同方式制备15.4g负载型催化剂,不同之处在于使用0.17g制备实施例2-2中获得的化合物代替制备实施例3中获得的化合物。

[0245] 实施例18

[0246] 将100mL甲苯注入350mL高压釜玻璃反应器中,向其中添加10g二氧化硅(Grace Davison, SP2410),随后搅拌同时将温度升至40℃。将25mL的30重量%甲基铝氧烷(MAO)/甲苯溶液(Albemarle Corporation)注入反应器中,加热至60℃,然后以200rpm搅拌12小时。将反应冷却至40℃并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。向反应器中注入100mL甲苯并搅拌10分钟,然后停止搅拌。进行10分钟沉降并对甲苯溶液进行倾析。将50mL甲苯注入反应器中并将反应器温度升温至40℃。将0.30g制备实施例1-2中获得的化合物、0.20g制备实施例2-4中获得的化合物和0.15g制备实施例2-6中获得的化合物注入250mL Schlenk烧瓶中,向其中添加70mL甲苯。将烧瓶内的溶液注入反应器中并以200rpm搅拌90分钟。将反应器温度冷却至室温并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。将10mL己烷注入反应器中并将己烷浆料转移至250mL Schlenk烧瓶中。对己烷溶液进行倾析。将所得溶液在室温下在减压下干燥3小时以制备15.7g负载型催化剂。

[0247] 比较例1

[0248] 将100mL甲苯注入350mL高压釜玻璃反应器中,向其中添加10g二氧化硅(Grace Davison, SP2410),随后搅拌同时将温度升至40℃。将30mL的30重量%甲基铝氧烷(MAO)/甲苯溶液(Albemarle Corporation)注入反应器中,加热至70℃,然后以200rpm搅拌12小时。将反应冷却至40℃并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。向反应器中注入100mL甲苯,搅拌10分钟,然后停止搅拌。进行10分钟沉降并对甲苯溶液进行倾析。将50mL甲苯注入反应器中,添加0.30g制备实施例2-6中获得的化合物和30mL甲苯,然后以200rpm搅拌90分钟。停止搅拌之后,进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。将30mL甲苯注入反应器

中,向其中添加0.15g制备实施例2-1中获得的化合物和10mL甲苯,然后以200rpm搅拌90分钟。将反应器温度冷却至室温并停止搅拌。进行10分钟沉降并对反应溶液进行倾析。将10mL己烷注入反应器中并将己烷浆料转移至250mL Schlenk烧瓶中。对己烷溶液进行倾析。将所得溶液在室温下在减压下干燥3小时以制备15.8g负载型催化剂。

[0249] 比较例2

[0250] 以与比较例1中描述的相同方式制备15.8g负载型催化剂,不同之处在于使用0.30g制备实施例2-3中获得的化合物代替制备实施例2-6中获得的化合物,并且使用0.10g制备实施例2-3中获得的化合物代替制备实施例2-1中获得的化合物。

[0251] 比较例3

[0252] 以与比较例2中描述的相同方式制备15.9g负载型催化剂,不同之处在于使用0.11g制备实施例2-4中获得的化合物代替制备实施例2-3中获得的化合物。

[0253] V. 聚合实验

[0254] 将2mL的Teal(1M在己烷中)和80g 1-己烯注入2L高压釜高压反应器中,向其中添加0.6kg己烯,然后加热至70°C并以500rpm搅拌。将在实施例1至18和比较例1至3中制备的负载型催化剂各自与己烷一起放入小瓶中,注入反应器中并进一步添加0.2kg己烷。当反应器的内部温度为70°C时,在30巴的乙烯压力下以500rpm搅拌使该溶液反应1小时。反应完成之后,过滤所得聚合物并首先除去己烷,然后在80°C下的烘箱中干燥3小时。聚合结果示于下表1和2中。此外,为了比较,一并示出了得自于LG Chem的LUCENE™SP330和LUCENE™SP310,其为通过淤浆回路聚合工艺制备的商用mLLDPE。

[0255] 表1

[0256]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
催化剂的量(mg)	50.1	50.0	50.3	29.0	30.4	32.0	21.2	22.2	23.6
活性(gPE/g 催化剂)	2200	2100	2750	3220	3130	2910	3740	3620	4020
聚合时间(分钟)	60	60	40	40	60	60	50	50	45
H ₂ 注入量(mol%)	0.12	0.12	0.12	0.08	0.08	0.03	0.08	0.14	0.08
MFRR(10/2.16)	8.5	9.2	8.5	9.5	9.9	10.5	8.7	10.0	9.6
T _m (°C)	120.3	122.0	121.8	120.8	122.1	122.5	121.4	121.6	120.0
Mw(×10 ⁴)	10.0	10.6	9.8	15.5	14.8	15.4	10.1	0.5	10.1
Mw/Mn	4.1	4.5	4.0	3.8	3.8	4.0	4.0	4.5	3.9

[0257] 表2

[0258]

	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18
催化剂的量(mg)	48.1	33.0	30.9	30.7	29.1	22.0	23.6	31.0	19.8
活性(gPE/g 催化剂)	2600	3320	2540	2400	2780	3320	3740	3010	3800
聚合时间(分钟)	60	60	60	60	60	60	45	50	40
H ₂ 注入量(mol%)	0.08	0.08	0.12	0.14	0.16	0.08	0.04	0.06	0.10
MFRR(10/2.16)	8.4	8.9	10.9	10.1	9.8	10.0	11.1	10.0	11.1

[0259]

T _m (°C)	120.5	121.0	118.8	116.0	118.9	121.0	123.2	124.0	120.1
Mw(×10 ⁴)	9.8	9.9	15.2	14.7	13.8	14.0	15.1	5.3	14.8
Mw/Mn	2.8	3.5	3.9	3.8	4.2	3.0	3.8	3.6	4.1

[0260] 表3

[0261]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	LUCENE™ SP330	LUCENE™ SP310
催化剂的量(mg)	48.1	30.0	30.9	-	-
活性(gPE/g 催化剂)	2000	2320	1940	-	-
聚合时间(分钟)	55	60	45	-	-
H ₂ 注入量(mol%)	0.10	0.06	0.12	-	-
MFRR(10/2.16)	8.3	7.8	8.0	7.7	7.2
T _m (°C)	120.5	121.0	120.0	123.0	117.0
Mw(×10 ⁴)	11.5	12.1	15.2	13.0	11.1
Mw/Mn	2.8	3.5	3.9	2.8	2.8