



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102307662 B

(45) 授权公告日 2016.03.02

(21) 申请号 201080006510.X

S·J·伊万斯

(22) 申请日 2010.02.15

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(30) 优先权数据

利商标事务所 11038

2009/01074 2009.02.16 ZA

代理人 任永利

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2011.08.04

C08F 4/22(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B01J 31/18(2006.01)

PCT/IB2010/050665 2010.02.15

B01J 31/14(2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02010/092554 EN 2010.08.19

WO 2007/138545 A2, 2007.12.06,

CN 1642881 A, 2005.07.20,

(73) 专利权人 SASOL 技术股份有限公司

WO 2007/138545 A2, 2007.12.06,

地址 南非约翰内斯堡

CN 1642881 A, 2005.07.20,

CN 1642881 A, 2005.07.20,

(72) 发明人 S·W·尤尔特 B·W·S·科萨默

审查员 朱佳

D·M·史密斯 M·J·汉顿

J·T·迪克森 D·H·摩根

H·迪博德 W·F·加布利埃尔里

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

在活化的低聚催化剂存在下烯属化合物的低聚

*-H]⁺是布朗斯台德酸, x 是整数 1、2 或 3, 当 x 为 2 或 3 时各个 R¹⁰相同或不同且各自为 -H、烷基或杂烷基;条件是至少一个 R¹⁰包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 (R¹⁰)_x中碳原子的总数大于 12, 在各种情况下 R²⁰独立地选自氢负离子、二烷基酰氨基、卤离子、烷氧根、芳氧根、烃基、卤素取代的烷基、卤素取代的烷氧根、卤素取代的芳氧根和在芳环上具有至少一个卤离子取代基的卤素取代的芳环结构部分, 和 iv) 脂族溶剂;以及 (b) 将至少一种烯属化合物与所述活化的低聚催化剂接触以生产低聚产物。

(57) 摘要

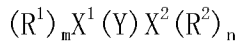
本发明涉及在活化的低聚催化剂存在下烯属化合物的低聚。本发明还涉及提供活化的低聚催化剂的特殊方式。根据本发明, 提供一种通过至少一种烯属化合物的低聚反应来生产低聚产物的方法, 所述方法包括: (a) 通过以任意顺序混合下列物质而提供一种活化的低聚催化剂: iii) 铬源; iv) 具有式 (R¹)_mX¹(Y)X²(R²)_n的配位化合物, 其中 X¹和 X²独立地为选自氮、磷、砷、锑、铋、氧、硫和硒中的原子或在 X¹和 / 或 X²的化合价允许氧化时由 S、Se、N 或 O 氧化的所述原子, Y 是 X¹和 X²之间的连接基团, 所述连接基团含有直接连接到 X¹或 X²的至少一个氮原子; m 和 n 独立地为 0、1 或更大的整数; 且 R¹和 R²独立地为氢、烷基、有机杂基或杂烷基, 且当 m > 1 时各个 R¹基团相同或不同, 当 n > 1 时, 各个 R²基团相同或不同; iii) 催化剂活化剂, 其为具有通式 [(R¹⁰)_xL* -H]⁺[B(R²⁰)₄]⁻的包括阳离子和非配位阴离子的有机硼化合物, 其中 L* 是选自 N、S 和 P 的原子, 所述阳离子 [(R¹⁰)_xL

1. 通过至少一种烯属化合物的低聚反应来生产低聚产物的方法,所述方法包括:

(a) 通过以任意顺序混合下列物质而提供活化的低聚催化剂,

i) 铬源;

ii) 具有下式的配位化合物



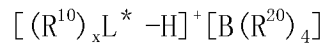
其中: X^1 和 X^2 独立地为选自氮、磷、砷、锑、铋、氧、硫和硒中的原子或由 S、Se、N 或 O 氧化的所述原子,其中 X^1 和 / 或 X^2 的化合价允许这种氧化;

Y 是 X^1 和 X^2 之间的连接基团,所述连接基团含有直接连接到 X^1 或 X^2 的至少一个氮原子;

m 和 n 独立地为 0、1 或更大的整数;且

R^1 和 R^2 独立地为氢、烷基、有机杂基或杂烷基,且当 $m>1$ 时各个 R^1 基团相同或不同,当 $n>1$ 时,各个 R^2 基团相同或不同;

iii) 催化剂活化剂,其为具有下列通式的包括阳离子和非配位阴离子的有机硼化合物



其中:

L^* 是选自 N、S 和 P 的原子;

所述阳离子 $[(R^{10})_x L^* - H]^+$ 是布朗斯台德酸;

x 是整数 1、2 或 3;

当 x 为 2 或 3 时各个 R^{10} 相同或不同且各自为 -H、烷基或杂烷基;

条件是至少一个 R^{10} 包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 $(R^{10})_x$ 中碳原子的总数大于 12;

在各种情况下 R^{20} 独立地选自氢负离子、二烷基酰氨基、卤离子、烷氧根、芳氧根、烷基、卤素取代的烷基、卤素取代的烷氧根、卤素取代的芳氧根和在芳环上具有至少一个卤离子取代基的卤素取代的芳环结构部分;和

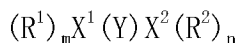
iv) 脂族烃流体溶剂;以及

(b) 将所述至少一种烯属化合物与所述活化的低聚催化剂接触以生产低聚产物。

2. 将低聚催化剂活化以生产低聚产物的方法,所述方法包以任意顺序混合以下物质:

i) 铬源;

ii) 具有下式的配位化合物



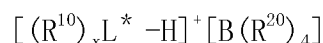
其中: X^1 和 X^2 独立地为选自氮、磷、砷、锑、铋、氧、硫和硒中的原子或由 S、Se、N 或 O 氧化的所述原子,其中 X^1 和 / 或 X^2 的化合价允许这种氧化;

Y 是 X^1 和 X^2 之间的连接基团,所述连接基团含有直接连接到 X^1 或 X^2 的至少一个氮原子;

m 和 n 独立地为 0、1 或更大的整数;且

R^1 和 R^2 独立地为氢、烷基、有机杂基或杂烷基,且当 $m>1$ 时各个 R^1 基团相同或不同,当 $n>1$ 时,各个 R^2 基团相同或不同;

iii) 催化剂活化剂,其为具有下列通式的包括阳离子和非配位阴离子的有机硼化合物



其中：

L* 是选自 N、S 和 P 的原子；

所述阳离子 $[(R^{10})_xL^* - H]^+$ 是布朗斯台德酸；

x 是整数 1、2 或 3；

各个 R^{10} 相同或不同且各自为 -H、烃基或杂烃基；

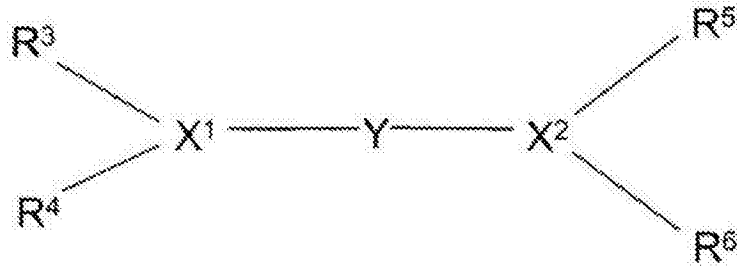
条件是至少一个 R^{10} 包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 $(R^{10})_x$ 中碳原子的总数大于 12；

在各种情况下 R^{20} 独立地选自氢负离子、二烷基酰氨基、卤离子、烷氧根、芳氧根、烃基、卤素取代的烃基、卤素取代的烷氧根、卤素取代的芳氧根和在芳环上具有至少一个卤离子取代基的卤素取代的芳环结构部分；和

iv) 脂族烃流体溶剂。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法，其中 X^1 和 X^2 相同且两者都是 P。

4. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法，其中所述配位化合物具有下式：



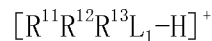
其中 Y 是如权利要求 1 或权利要求 2 中所定义的， X^1 和 X^2 独立地选自氮、磷、砷、锑和铋，且 $R^3 \sim R^6$ 各自独立地为烃基或杂烃基。

5. 权利要求 4 的方法，其中 $R^3 \sim R^6$ 选自金属茂。

6. 权利要求 4 的方法，其中 $R^3 \sim R^6$ 中都不是这样的芳基，该芳基具有连接到 X^1 或 X^2 的芳环结构的环原子并具有作为非环原子连接到与连接到 X^1 或 X^2 的环原子相邻的芳环结构的环原子的极性取代基。

7. 权利要求 4 的方法，如果 $R^3 \sim R^6$ 中两个或多个是具有连接到 X^1 和 X^2 的芳环结构的环原子的芳基，则所述芳基 $R^3 \sim R^6$ 中不超过两个具有作为非环原子连接到与连接到 X^1 或 X^2 的环原子相邻的芳环结构的环原子的取代基。

8. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法，其中 L* 是选自 N 和 P 的原子，且所述阳离子 $[(R^{10})_xL^* - H]^+$ 由下式代表：



其中：

$L_1 = N$ 或 P ；

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同或不同且各自为 -H、烃基或杂烃基；且

条件是 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中的至少一个包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中碳原子的总数大于 12。

9. 权利要求 8 的方法，其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为脂族烃基或脂族杂烃基。

10. 权利要求 9 的方法，其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为饱和脂族烃基或饱和脂族杂烃基。

11. 权利要求 9 的方法, 其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为其中取代基可以为非极性基团的取代的烃基或取代的杂烃基。

12. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法, 其中可以按比例将所述铬源和所述有机硼化合物进行混合以提供 0.1 ~ 50 有机硼 / 1 铬的有机硼化合物 / 铬的摩尔比。

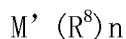
13. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法, 还包括添加助活化剂, 所述助活化剂是不在活化剂的定义范围内的化合物且其中所述助活化剂选自:

有机铝化合物和有机硼化合物以及它们的组合;

选自甲基溴化锂和甲基溴化镁以及它们的组合的有机盐; 和

选自四氟硼酸醚化物、四氟硼酸银、六氟锑酸钠的无机酸盐。

14. 权利要求 1 或权利要求 2 的方法, 其还包括添加助活化剂, 所述助活化剂是具有下式的化合物:



其中 M' 选自 3A 族的原子、4A 族的原子, 碱金属原子和碱土金属原子;

n 是 1 或更大的整数; 且

R^8 是有机基团, 当 n 大于 1 时, R^8 相同或不同。

在活化的低聚催化剂存在下烯属化合物的低聚

技术领域

[0001] 本发明涉及在活化的低聚催化剂存在下烯属化合物的低聚。本发明还涉及提供活化的低聚催化剂的特殊方式。

背景技术

[0002] 已知大量不同的低聚技术来生产 α -烯烃。在 WO 04/056479A1 中已经对这些方法中的一部分进行了总结,包括 Shell 高级烯烃法和 Ziegler 型技术。所述文献还公开,现有技术(例如 WO 03/053891 和 WO 02/04119)教导了含有杂芳族配体的铬基催化剂选择性催化乙烯三聚成为 1-己烯,所述杂芳族配体具有磷和氮杂原子两者。

[0003] 另外,在不同的专利申请如 WO 03/053890A1、WO 03/053891、WO 04/056479A1、WO 04/056477A1、WO 04/056480A1、W004/056478A1、WO 05/123884A2, WO 05/123633A1 和美国专利 7,285,607 中提出了将过渡金属与杂芳族配体混合而形成催化剂的方法,所述催化剂用于烯属化合物的三聚、四聚、低聚和聚合。

[0004] 用于上述三聚、四聚、低聚或聚合方法中的催化剂都包括一种或多种活化剂,以对催化剂进行活化。这种活化剂是在将活化剂与催化剂混合时可产生活性催化剂的化合物。

[0005] 合适的活化剂包括有机铝化合物;有机硼化合物;有机盐如甲基溴化锂和甲基溴化镁;无机酸和盐例如四氟硼酸醚化物、四氟硼酸银、六氟锑酸钠等。

[0006] 用于烯属化合物低聚并用于与 Cr 基催化剂混合的普通催化剂活化剂是烷基铝氧烷,特别是甲基铝氧烷(MAO)。熟知的是,MAO 包括大量三甲基铝(TMA)形式的烷基铝,事实上,所述催化剂活化剂是 TMA 和 MAO 的组合。还可用改性 MAO(MMAO)来代替 MAO。

[0007] 含有铝化合物的活化剂成本高,大大影响了使用这种活化剂的烯烃低聚技术的方法经济性。鉴于此,期望在低活化剂浓度下运行工业低聚方法。然而,在将含铝化合物用作过渡金属基低聚催化剂的活化剂的情况下,已经发现,在低起始铝浓度(例如, $< 6\text{mmol/l}$)的条件下,在对乙烯进行低聚时,导致反应速率低且不需要的固体形成物(聚乙烯(PE)和蜡)的含量高。这是主要困难,因为在催化期间需要低的最终的铝浓度并期望成功地工业操作。

[0008] 已知的是,将有机硼化合物用作催化剂活化剂。

[0009] WO 07/088329 涉及一种用于烯烃三聚和四聚的过渡金属催化剂体系。所述催化剂体系包含过渡金属化合物、尤其是铬金属化合物、二膦配体和催化剂活化剂。说明书提出,催化剂活化剂可以为有机铝化合物、有机硼化合物或无机酸和盐。然而,其未示例性地使用文中所提及的任意一种有机硼化合物作为活化剂。在所述说明书的第 5 页第 18~23 行提及了这种所述的有机硼化合物。用于 WO 07/088329 中提供的乙烯的三聚和四聚的方法的示例都是在氯苯或甲苯中进行的且未提供在脂族溶剂中进行的方法的实例。

[0010] US 5,919,983 提出了一种在 α -烯烃聚合中所使用的催化剂活化剂,使用 Ziegler-Natta 和金属茂聚合催化剂来形成高分子量聚合物。所提出的活化剂是硼盐,所述硼盐分别包含阳离子和惰性未配位的阴离子,所述阳离子是能够提供质子的布朗斯台德酸

且所述阴离子包括硼原子。技术人员应清楚，Ziegler-Natta 和金属茂聚合技术属于不同的技术领域且与选择性低聚技术根本不同。

[0011] 在 2004 年 10 月 7 日公布的 IPCOM000031729D 中，使用含硼的活化剂对甲苯或芳族溶剂中的选择性低聚催化剂体系进行活化。当使用 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 对这些催化剂进行活化时，得到了低产率催化剂，观察到的最高产率为约 15000g/g Cr。

[0012] 现在已经发现，当在脂族溶剂存在下使用时，本文中所述的硼酸盐活化剂可改进低聚催化剂的产率。

[0013] 因此，本发明的发明人已经发现，在下文中所述的低聚方法中使用硼酸盐活化剂可导致催化剂的活化作用提高、催化剂效率提高且固体形成物减少，本文中所述提高统称为活化催化剂的生产能力提高。

发明内容

[0014] 根据本发明，提供了通过至少一种烯属化合物的低聚反应来生产低聚产物的方法，所述方法包括：

[0015] (a) 通过以任意顺序混合下列物质而提供一种活化的低聚催化剂：

[0016] i) 铬源；

[0017] ii) 下式的配位化合物

[0018] $(\text{R}^1)_m\text{X}^1(\text{Y})\text{X}^2(\text{R}^2)_n$

[0019] 其中：

[0020] X^1 和 X^2 独立地为选自氮、磷、砷、锑、铋、氧、硫和硒中的原子或在 X^1 和 / 或 X^2 的化合价允许氧化时由 S、Se、N 或 O 氧化的所述原子；

[0021] Y 是 X^1 和 X^2 之间的连接基团，所述连接基团含有直接连接到 X^1 或 X^2 的至少一个氮原子；

[0022] m 和 n 独立地为 0、1 或更大的整数；且

[0023] R^1 和 R^2 独立地为氢、烷基、有机杂基或杂烷基，且当 $m > 1$ 时各个 R^1 基团相同或不同，当 $n > 1$ 时，各个 R^2 基团相同或不同；

[0024] iii) 催化剂活化剂，其为具有下列通式的包括阳离子和非配位阴离子的有机硼化合物

[0025] $[(\text{R}^{10})_x\text{L}^* - \text{H}]^+[\text{B}(\text{R}^{20})_4]$

[0026] 其中：

[0027] L^* 是选自 N、S 和 P 的原子；

[0028] 所述阳离子 $[(\text{R}^{10})_x\text{L}^* - \text{H}]^+$ 是布朗斯台德酸；

[0029] x 是整数 1、2 或 3；

[0030] 当 x 为 2 或 3 时各个 R^{10} 相同或不同且各自为 -H、烷基或杂烷基；

[0031] 条件是至少一个 R^{10} 包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 $(\text{R}^{10})_x$ 中碳原子的总数大于 12；

[0032] 在各种情况下 R^{20} 独立地选自氢负离子、二烷基酰氨基、卤离子、烷氧根、芳氧根、烷基、卤素取代的烷基、卤素取代的烷氧根、卤素取代的芳氧根和在芳环上具有至少一个卤离子 (halide) 取代基的卤素取代的芳环结构部分；和

[0033] iv) 脂族溶剂;以及

[0034] (b) 将至少一种烯属化合物与所述活化的低聚催化剂接触以生产低聚产物。

[0035] 根据本发明,还提供一种对低聚催化剂进行活化以生产低聚产物的方法,所述方法包括将下列物质以任意顺序组合:

[0036] i) 铬源;

[0037] ii) 具有下式的配位化合物

[0038] $(R^1)_m X^1 (Y) X^2 (R^2)_n$

[0039] 其中:

[0040] X^1 和 X^2 独立地为选自氮、磷、砷、铋、氧、硫和硒中的原子或在 X^1 和/或 X^2 的化合价允许氧化时由S、Se、N或O氧化的所述原子;

[0041] Y是 X^1 和 X^2 之间的连接基团,所述连接基团含有直接连接到 X^1 或 X^2 的至少一个氮原子;

[0042] m和n独立地为0、1或更大的整数;且

[0043] R^1 和 R^2 独立地为氢、烷基、有机杂基或杂烷基,且当 $m > 1$ 时各个 R^1 基团相同或不同,当 $n > 1$ 时,各个 R^2 基团相同或不同;

[0044] iii) 催化剂活化剂,其为具有下列通式的包括阳离子和非配位阴离子的有机硼化合物

[0045] $[(R^{10})_x L^* -H]^+ [B(R^{20})_4]$

[0046] 其中:

[0047] L^* 是选自N、S和P的原子;

[0048] 所述阳离子 $[(R^{10})_x L^* -H]^+$ 是布朗斯台德酸;

[0049] x是整数1、2或3;

[0050] 当x为2或3时各个 R^{10} 相同或不同且各自为-H、烷基或杂烷基;

[0051] 条件是至少一个 R^{10} 包含至少6个碳原子且另外条件是在 $(R^{10})_x$ 中碳原子的总数大于12;

[0052] 在各种情况下 R^{20} 独立地选自氢负离子、二烷基酰氨基、卤离子、烷氧根、芳氧根、烷基、卤素取代的烷基、卤素取代的烷氧根、卤素取代的芳氧根和在芳环上具有至少一个卤离子取代基的卤素取代的芳环结构部分;和

[0053] iv) 脂族溶剂。

[0054] 在该说明书中,使用下列定义:

[0055] 术语烯属化合物是指烯烃或包括碳碳双键的任意一种化合物且烯属部分具有相应的含义;

[0056] 烷基是通过从烃除去一个氢原子而形成的单价基团;

[0057] 亚烷基是通过从烃中相同或不同的碳原子上除去两个氢原子而形成的二价基团,其得到的自由价不参与双键;

[0058] 杂烷基是通过从杂烃除去一个氢原子而形成的单价基团,杂烃为包括至少一个杂原子(即不是H或C)的烃类化合物,且所述基团通过在所述碳原子上得到的自由价与其他结构部分结合在一起;

[0059] 杂亚烷基是通过从杂烷基中相同或不同的碳原子上除去两个氢原子而形成的二

价基团,其自由价不参与双键,且该基团通过在所述一个或多个碳原子上得到的自由价结合到其他结构部分上;且

[0060] 有机杂基是含有碳原子和至少一个杂原子的单价基团,其在碳原子之外的原子上具有其自由价。

[0061] 本发明的低聚催化剂优选为三聚催化剂或四聚催化剂。

[0062] 用于生产低聚产物的低聚方法优选为利用三聚催化剂生产三聚产物的三聚法或利用四聚催化剂生产四聚产物的四聚法。

[0063] 本发明的发明人已经惊奇地发现,在上述条件下,催化剂活化剂在脂族化合物中的溶解度增大。此外,在如此活化的催化剂的存在下进行低聚,不会产生不期望的高聚产物例如固体形成物(聚乙烯(PE)和蜡)。

[0064] 低聚催化剂

[0065] 低聚催化剂可以为任意一种合适的低聚催化剂。

[0066] 在本发明的一个实施方案中,所述低聚催化剂包括下列物质的组合:

[0067] (i) 铬源;

[0068] (ii) 具有下式的配位化合物

[0069] $(R^1)_m X^1 (Y) X^2 (R^2)_n$

[0070] 其中:

[0071] X^1 和 X^2 独立地为选自氮、磷、砷、锑、铋、氧、硫和硒中的原子或在 X^1 和/或 X^2 的化合价允许氧化时由S、Se、N或O氧化的所述原子;

[0072] Y是 X^1 和 X^2 之间的连接基团,所述连接基团含有直接连接到 X^1 或 X^2 的至少一个氮原子;

[0073] m和n独立地为0、1或更大的整数;且

[0074] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、有机杂基或杂烃基,且当 $m > 1$ 时各个 R^1 基团相同或不同,当 $n > 1$ 时,各个 R^2 基团相同或不同;

[0075] 铬源(i):

[0076] 所述铬源可以为铬的无机盐、有机盐、配位化合物或有机金属络合物。

[0077] 所述铬源优选选自三氯化铬三四氢吡喃络合物;(苯)三烷基铬;辛酸铬(III);六羰基铬;乙酰丙酮化铬(III)、环烷酸铬(III)、2-乙基己酸铬(III)、乙酸铬(III)、2,2,6,6-四甲基庚二酸铬、氯化铬(III)。优选其为乙酰丙酮化铬(III)。

[0078] 配位化合物(ii):

[0079] X^1 和/或 X^2 可为与(i)中所提及的铬配位的潜在的电子供体。

[0080] 将电子供体定义为用于化学键形成中提供电子的实体,所述化学键包括配位共价键。

[0081] X^1 和/或 X^2 可以独立地被S、Se、N或O氧化。

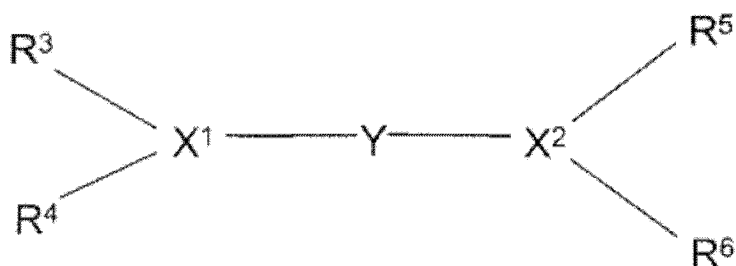
[0082] X^1 和/或 X^2 可以独立地为磷或被S或Se或N或O氧化的磷。优选 X^1 和 X^2 相同,并优选两者都是P。

[0083] 应理解,m和n取决于如下因素例如 X^1 和 X^2 的化合价和氧化态、Y分别与 X^1 和 X^2 的成键、以及 R^1 和 R^2 分别与 X^1 和 X^2 的成键。优选m和n两者都不是0。

[0084] 优选地,所述配位化合物是二齿配体。

[0085] 优选地,所述配位化合物具有下式:

[0086]



[0087] 其中 Y 是如本文中所定义的, X^1 和 X^2 独立地选自氮、磷、砷、锑和铋, 且 $R^3 \sim R^6$ 各自独立地为烃基或杂烃基。

[0088] 优选地, X^1 和 X^2 独立地选自磷和氮。优选地, X^1 和 X^2 相同。优选地, X^1 和 X^2 两者都是磷。

[0089] $R^3 \sim R^6$ 中的一个或多个可以为取代的烃基或取代的杂烃基, 其中至少一个取代基连接到烃基或杂烃基上。

[0090] 在该说明书中, 参照连接到 X^1 和 / 或 X^2 的化合物, 取代基是与连接到 X^1 和 / 或 X^2 的线状结构或环状结构成键的结构部分 (不包括 H), 但是所述取代基不会形成该线状或环状部分的一部分。

[0091] 所述线状或环状结构选自线状烃基、线状杂烃基、环状烃基和环状杂烃基。线状烃基可以选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基和癸炔基。

[0092] 线状杂烃基可包括甲氧基、乙氧基、硫代甲氧基、甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、甲基氨基、甲基膦基、甲氧基甲基和硫代甲氧基甲基。环状烃基可包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基、苯基、环戊二烯基、萘基、降冰片基、金刚烷基、菲基、蒽基、非那烯基 (phenalenyl)、四氢化萘基、十氢化萘基、茛基和四氢茛基。环状杂烃基可包括四氢吡喃基、四氢噻吩基、吡咯烷基 (pyrrolidenyl)、哌啶基、吡咯啉基、噁唑基、噻唑基、呋喃基、噻吩基、吡唑啉基、吡唑基、咪唑基、苯并呋喃基、苯并二氢呋喃基和吡啶基。

[0093] $R^3 \sim R^6$ 也选自金属茂基团如二茂铁基、二茂锆基和二茂钛基。

[0094] 优选地, $R^3 \sim R^6$ 中都不是这样的芳基, 该芳基具有连接到 X^1 或 X^2 的芳环结构的环原子并具有作为非环原子连接到与连接到 X^1 或 X^2 的环原子相邻的芳环结构的环原子的极性取代基。

[0095] 在该说明书中, 极性取代基是具有永久电偶极矩或感应偶极矩的取代基。

[0096] 优选地, 如果 $R^3 \sim R^6$ 中两个或多个是具有连接到 X^1 和 X^2 的芳环结构的环原子的芳基, 则所述芳族 $R^3 \sim R^6$ 中不超过两个具有作为非环原子连接到与连接到 X^1 或 X^2 的环原子相邻的芳环结构的环原子的取代基。

[0097] 在本发明的一个实施方案中, $R^3 \sim R^6$ 相同或不同且各自为不含取代基或含有非极性取代基的烃基或杂烃基 (优选有机基团)。优选地, $R^3 \sim R^6$ 中的各个基团不包括任何极性取代基。在本发明的一个实施方案中, $R^3 \sim R^6$ 中的至少两个 (但优选全部) 是具有连接到 X^1 或 X^2 的芳环结构的环原子的芳基, 但优选所述 $R^3 \sim R^6$ 中不超过两个具有 H 之外的非

极性取代基,以作为非环原子连接到与连接到 X^1 或 X^2 的环原子相邻的芳环结构的环原子。

[0098] 优选地,芳基 $R^3 \sim R^6$ 中都不具有作为非环原子连接到与连接到 X^1 或 X^2 的环原子相邻的芳环结构的环原子的非极性取代基。优选地,所有芳族 $R^3 \sim R^6$ 都为未取代的芳族化合物。 $R^3 \sim R^6$ 可独立地选自:非芳族化合物;芳族化合物;和杂芳族化合物。优选地, $R^3 \sim R^6$ 中的各个为芳族或杂芳族化合物,更优选芳族化合物(包括取代的芳族化合物)。所述芳族化合物(或取代的芳族化合物)可包含苯基或取代的苯基。

[0099] 在该说明书中,非极性取代基是不具有永久电偶极矩或感应偶极矩的取代基。

[0100] 合适的非极性取代基的实例包括但不限于,甲基、乙基、乙烯基、丙基、异丙基、环丙基、丙烯基、丙炔基、丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、丁烯基、丁炔基、戊基、异戊基、新戊基、环戊基、戊烯基、戊炔基、己基、仲己基、环己基、2-甲基环己基、2-乙基环己基、2-异丙基环己基、环己烯基、己烯基、己炔基、辛基、环辛基、环辛烯基、癸基、苯甲基、苯基、甲苯基、二甲苯基、邻甲基苯基、邻乙基苯基、邻异丙基苯基、邻叔丁基苯基、异丙苯基、均三甲苯基、联苯基、萘基、蒽基等。

[0101] $R^3 \sim R^6$ 中的任意一个可独立地相互连接到一个或多个上、或连接到 Y 上以形成环状结构。

[0102] R^3 和 R^4 可相同且 R^5 和 R^6 可相同。 $R^3 \sim R^6$ 可都相同。

[0103] 在本发明的另一个实施方案中, $R^3 \sim R^6$ 相同或不同且各自为烃基或杂烃基(优选为有机基团),条件是 $R^3 \sim R^6$ 中的至少一个在碳原子上含有极性取代基,但 $R^3 \sim R^6$ 中没有一个是与连接到 X^1 或 X^2 的碳原子相邻的 $R^3 \sim R^6$ 的碳原子上含有极性取代基。 $R^3 \sim R^6$ 中的一个或多个或全部可独立地选自:取代的非芳族化合物;取代的芳族化合物;和取代的杂芳族化合物。优选地, $R^3 \sim R^6$ 中的每一个是取代的芳族化合物或取代的杂芳族化合物,更优选取代的芳族化合物。取代的芳族化合物可包含取代的苯基。在本发明的一个实施方案中, $R^3 \sim R^6$ 中的至少两个(但优选全部)是具有连接到 X^1 或 X^2 的芳环结构的环原子的芳基,但优选所述 $R^3 \sim R^6$ 中不超过两个具有作为非环原子连接到与连接到 X^1 或 X^2 的环原子相邻的芳环结构的环原子的取代基。

[0104] 在 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的一个或多个上的任意一个极性取代基都可以为供电子的。

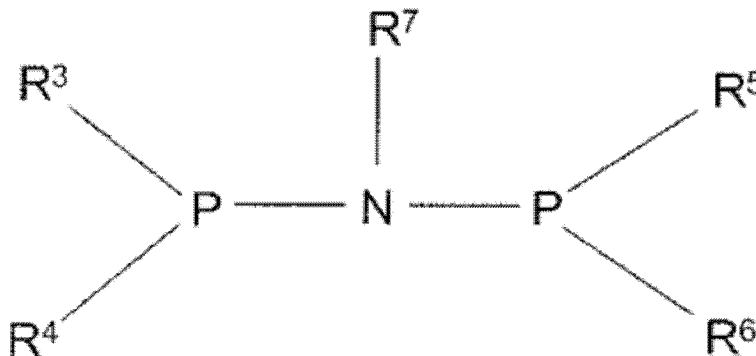
[0105] 合适的极性取代基可以为甲氧基、乙氧基、异丙氧基、 $C_3 \sim C_{20}$ 烷氧基、苯氧基、甲氧基甲基、甲基硫代甲基、1,3-噁唑基、甲氧基甲氧基、羟基、氨基、五氟苯氧基、甲苯磺酰基、甲基硫烷基、三甲基硅氧基、二甲基氨基、硫酸根、硝基、卤离子等。

[0106] Y 可选自:包含单原子或双原子连接间隔物的无机连接基团;和包含 1,2-二芳基肼 -1,2-二基 (-N(Ar)-N(Ar)-) 的基团,其中 Ar 是芳基;1,2-二烷基肼 -1,2-二基 (-N(A1k)-N(A1k)-),其中 A1k 是烷基;-B(R^7)-、-Si(R^7)₂-、-P(R^7)- 和 -N(R^7)-,其中 R^7 是氢、烃基或杂烃基或卤素。优选地,Y 可以是 -N(R^7)- 且 R^7 可选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、芳氧基、取代的芳氧基、卤素、烷氧基羰基、羰氧基、烷氧基、氨基羰基、羰基氨基、二烷基氨基、甲硅烷基或它们的衍生物、以及被这些取代基中任意一个取代的芳基。优选地, R^7 可以为烃基或杂烃基或有机杂基。 R^7 可以为甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、烯丙基、丁基、叔丁基、仲丁基、环丁基、戊基、异戊基、1,2-二甲基丙基(3-甲基-2-丁基)、1,2,2-三甲基丙基(R/S-3,3-二甲基-2-丁基)、1-(1-甲基环丙基)-乙基、新戊基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、癸基、环癸基、1,5-二甲基庚基、2-萘基乙基、1-萘基甲基、金刚烷基

甲基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、2-异丙基环己基、2,6-二甲基环己基、环十二烷基、2-甲基环己基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、2-乙基环己基、2-异丙基环己基、2,6-二甲基环己基、exo-2-降冰片基、异蒎基、二甲基氨基、苯二甲酰亚氨基、吡咯基、三甲基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、3-三甲氧基硅烷-丙基、茛满基、环己烷甲基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、4-叔丁基苯基、4-硝基苯基、(1,1'-二(环己基)-4,4'-亚甲基)、1,6-亚己基、1-萘基、2-萘基、N-吗啉、二苯基甲基、1,2-二苯基-乙基、苯基乙基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,6-二甲基-苯基、1,2,3,4-四氢萘基或2-辛基。

[0107] 优选地,所述配位化合物具有下式:

[0108]



[0109] $R^3 \sim R^7$ 为如上所述。

[0110] 优选地, $R^3 \sim R^6$ 中的每一个为烷基(优选甲基、乙基或异丙基)或芳基(优选苯基或取代的苯基)。

[0111] 所述配位化合物可包括聚合结构部分以使得铬源与所述配位化合物的反应产物在较高温度下可溶解并在较低温度如 25°C 下不可溶解。该方法可使得能够从反应混合物中回收该络合物以重新使用且这种方法已经用于如 D. E. Bergbreiter 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 177-179 中所述的其他催化剂中。在类似情况中,如 C. Yuanyin 等人, *Chinese J. React. Pol.*, 1992, 1(2), 152-159 中所述的用于固定铂络合物的方式,通过将配位化合物结合到二氧化硅、二氧化硅凝胶、聚硅氧烷或氧化铝骨架上也能够对这些铬催化剂进行固定。

[0112] 所述配位化合物可包括多个配位单元或其衍生物。这种配体的非限制性实例包括树枝状配体以及其中通过一个或多个 R 基团或通过连接基团 Y 对单个配位单元进行耦合的配体。更具体地,但非限制性地,这种配体的实例可包括 1,2-二-(N-(P(苯基)₂)₂)-苯、1,4-二-(N-(P(苯基)₂)₂)-苯、N(CH₂CH₂N(P(苯基)₂)₂)₃、1,4-二-(P(苯基)N(甲基)P(苯基)₂)-苯、1,2-二-(N-(P(对甲氧基苯基)₂)₂)-苯、1,4-二-(N-(P(对甲氧基苯基)₂)₂)-苯、N(CH₂CH₂N(P(对甲氧基苯基)₂)₂)₃和 1,4-二-(P(对甲氧基苯基)N(甲基)P(对甲氧基苯基)₂)-苯。

[0113] 使用本领域中技术人员所已知的程序和形成本领域状态的一部分的程序可制备所述配位化合物。

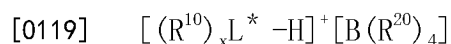
[0114] 可以原位、即在发生了低聚反应的反应混合物中制备低聚催化剂。通常,原位制备低聚催化剂。或者,可以预形成或部分预形成所述催化剂。

[0115] 活化

[0116] 活化剂 (iii)

[0117] 催化剂活化剂可以是在将活化剂与铬源、配位化合物和烯属化合物混合时产生活性催化剂的化合物。

[0118] 优选地,所述活化剂为具有下列通式的包括阳离子和非配位阴离子的有机硼化合物



[0120] 其中:

[0121] L^* 是选自 N、S 和 P 的原子;

[0122] 所述阳离子 $[(R^{10})_xL^* -H]^+$ 是布朗斯台德酸;

[0123] x 是整数 1、2 或 3;

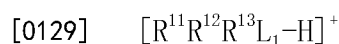
[0124] 当 x 为 2 或 3 时各个 R^{10} 相同或不同且各自为 -H、烷基或杂烷基;

[0125] 条件是至少一个 R^{10} 包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 $(R^{10})_x$ 中碳原子的总数大于 12;

[0126] 在各种情况下 R^{20} 独立地选自氢负离子、二烷基酰氨基、卤离子、烷氧根、芳氧根、烃基、卤素取代的烃基、卤素取代的烷氧根、卤素取代的芳氧根和在芳环上具有至少一个卤离子取代基的卤素取代的芳环结构部分。

[0127] $[(R^{10})_xL^* -H]^+$ 是阳离子。更具体地, $[(R^{10})_xL^* -H]^+$ 是布朗斯台德酸。布朗斯台德酸是能够提供氢离子(质子)的任意一种化合物。

[0128] 其中 L^* 是选自 N 或 P 的原子,所述阳离子 $[(R^{10})_xL^* -H]^+$ 可以由下式代表:



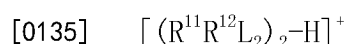
[0130] 其中:

[0131] $L_1 = N$ 或 P ;

[0132] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同或不同且各自为 -H、烷基或杂烷基;且

[0133] 条件是 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中的至少一个包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中碳原子的总数大于 12。

[0134] 其中 L^* 是 S,所述阳离子 $[(R^{10})_xL^* -H]^+$ 可以由下式代表:



[0136] 其中:

[0137] $L_2 = S$;

[0138] R^{11} 和 R^{12} 相同或不同且各自为 -H、烷基或杂烷基;且

[0139] 条件是 R^{11} 和 R^{12} 中的至少一个包含至少 6 个碳原子且另外条件是在 R^{11} 和 R^{12} 中碳原子的总数大于 12。

[0140] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各自独立地为脂族烷基或脂族杂烷基,优选饱和脂族烷基或饱和脂族杂烷基,更优选为其中取代基可以为非极性基团的取代的烷基或取代的杂烷基。

[0141] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 的合适实例包括但不限于,甲基、乙基、乙烯基、丙基、丙烯基、丙炔基、丁基、戊基、己基、环己基、2-甲基环己基、2-乙基环己基、辛基、2-乙基己基、异辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十八烷基、2-异丙基环己基、苯甲基、苯基、甲苯基、二甲苯基、邻甲基苯基、邻乙基苯基、邻异丙基苯基、邻叔丁基苯基、联苯基、萘基等。

[0142] 合适的非极性取代基的实例包括但不限于,丁基、戊基、己基、仲己基、环己基、2-甲基环己基、2-乙基环己基、2-异丙基环己基、环己烯基、己烯基、己炔基、辛基、环辛基、

环辛烯基、2-乙基己基、异辛基、癸基、苯甲基、苯基、甲苯基、二甲苯基、邻甲基苯基、邻乙基苯基、邻异丙基苯基、邻叔丁基苯基、异丙苯基、均三甲苯基、联苯基、萘基、蒽基等。

[0143] 在本发明的一个实施方案中,至少一个 R^{10} 包含 6 ~ 40 个碳原子且总共 13 ~ 100 个碳原子。优选地,至少一个 R^{10} 包含 6 ~ 40 个碳原子且总共 21 ~ 90 个碳原子。

[0144] 据认为,存在长链烃取代基使得活化剂更易溶于脂族溶液中,由此有助于催化剂的活化,所述长链烃取代基是具有至少 6 个碳原子的烃取代基。此外,据认为,当在 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 具有的烃基取代基中碳原子的总数大于 12 时,催化剂活化剂在脂族化合物中的溶解度将增大,由此导致在固体形成物少的条件下改进烯烃的低聚。

[0145] 如上文中所述, R^{20} 可以为卤素取代的芳环结构部分且在所述芳环上具有至少一个卤离子取代基。在本发明的优选实施方案中,卤素取代的芳环结构部分是五氟苯基。

[0146] 所述活化剂还可以为或还可含有充当还原剂或氧化剂的化合物,例如钠或锌金属等、或氧气等。

[0147] 示例性地,上文中所述的本发明化学式的具有阳离子和非配位阴离子的有机硼化物的非限制性实例包括:

[0148] 二己基(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0149] 二辛基(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0150] 甲基二(辛基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0151] 癸基二(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0152] 十二烷基二(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0153] 十四烷基二(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0154] 十六烷基二(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0155] 十八烷基二(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0156] 二十烷基二(甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0157] 甲基二(癸基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0158] 甲基二(十二烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0159] 甲基二(十四烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0160] 甲基二(十六烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0161] 甲基二(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0162] 甲基二(二十烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0163] 三己基铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0164] 三辛基铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0165] 三(2-乙基己基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0166] 三(异辛基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0167] 三癸基铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0168] 三(十二烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0169] 三(十四烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0170] 三(十六烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0171] 三(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0172] 三(二十烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

- [0173] 己基二（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0174] 辛基二（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0175] 癸基二（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0176] 十二烷基二（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0177] 十八烷基二（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0178] N,N-二己基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0179] N,N-二辛基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0180] N,N-二（十二基）苯胺四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0181] N-甲基-N-十二烷基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0182] N,N-二（十八烷基）（2,4,6-三甲基苯胺）四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0183] 环己基二（十二烷基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0184] 甲基二（十二烷基）铵四（2,3,4,6-四氟苯基）硼酸盐；
- [0185] 三辛基磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0186] 三己基磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0187] 三丁基磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0188] 二辛基（甲基）磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0189] 二甲基（辛基）磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0190] 二（二己基硫醚）鎓四（五氟苯基）硼酸盐， $[\{(C_6H_{13})_2S\}_2H][B(C_6F_5)_4]$ ；
- [0191] 二（二辛基硫醚）鎓四（五氟苯基）硼酸盐， $[\{(C_8H_{17})_2S\}_2H][B(C_6F_5)_4]$ ；
- [0192] 二（二癸基硫醚）鎓四（五氟苯基）硼酸盐， $[\{(C_{10}H_{21})_2S\}_2H][B(C_6F_5)_4]$ ；
- [0193] 和二（二（十二烷基）硫醚）鎓四（五氟苯基）硼酸盐， $[\{(C_{12}H_{25})_2S\}_2H][B(C_6F_5)_4]$ 。
- [0194] 可以按比例将铬源和有机硼化合物进行混合以提供有机硼化合物 / 铬的摩尔比为约 0.1 ~ 50 有机硼 / 1 铬，优选约 0.8 ~ 20 有机硼 / 1 铬，更优选 1 ~ 10 有机硼 / 1 铬。
- [0195] 优选地，在稀释之前，硼在活化的催化剂中的浓度为至少 0.01mmol/l。优选地，硼的浓度为 0.1 ~ 100mmol/l，最优选所述浓度为 0.1 ~ 10mmol/l。
- [0196] 助活化剂
- [0197] 所述方法还包括助活化剂，所述助活化剂是不在活化剂的定义范围内的化合物。优选地，所述助活化剂是有机铝化合物和 / 或有机硼化合物。或者，其可以为有机盐例如甲基氯化锂和 / 或甲基氯化镁、或者无机酸或盐例如四氟硼酸醚化物、四氟硼酸银、六氟锑酸钠等。
- [0198] 合适的有机硼化合物的实例为环硼氧烷、三乙基硼烷、三（五氟苯基）硼烷、三丁基硼烷等。
- [0199] 合适的有机铝化合物包括式 $Al(R^9)_3$ (R^9 相同或不同) 的化合物，其中各个 R^9 独立地为有机基团、卤代有机基团或卤离子，同时至少一个 R^9 为有机基团或卤代有机基团。实例包括三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、三异丁基铝 (TIBA)、三正辛基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、异丙醇铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化甲基铝和铝氧烷。
- [0200] 作为典型的低聚化合物，铝氧烷在本领域内是熟知的，其中通过向烷基铝化合物如三甲基铝中受控添加水能够制备所述铝氧烷。这种化合物能够为线状、环状、笼状或它们

的混合物。在所述方法中还可使用不同铝氧烷的混合物。

[0201] 在本发明的实施方案中,所述助活化剂可包含具有下式的化合物:

[0202] $M'(R^{8'})_n$

[0203] 其中

[0204] M' 选自 3A 族的原子、4A 族的原子和金属原子,包括碱金属原子和碱土金属原子;

[0205] n 是 1 或更大的整数;且

[0206] $R^{8'}$ 是有机基团,当 n 大于 1 时, $R^{8'}$ 可以相同或不同。

[0207] 优选地, M' 选自 3A 族的原子、4A 族的原子和过渡金属原子。优选地,将 $R^{8'}$ 基团连接到 3A 族的原子上。优选地,3A 族的原子选自 Al 和 B,优选其为 Al。

[0208] 有机基团 $R^{8'}$ 可以为有机基团,优选其包含烷基,优选其包含烷基,优选甲基、乙基或更大的烷基。在本发明的一个实施方案中,助活化剂包含 $AlR^{8'}$,其中 $R^{8'}$ 是烷基。

[0209] 所述助活化剂可选自三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、三丁基铝、三异丁基铝 (TIBA) 和三正辛基铝。

[0210] 应理解,TMA 相对昂贵,因此,希望避免使用 TMA。已经发现,通过将如本文中所定义的活化剂与上述定义的助活化剂(但不包括 TMA 和 MAO) 结合使用,能够避免将 TMA 用作助活化剂。

[0211] 可以预见,通常将上文中所定义的助活化剂与上文所定义的活化剂组合使用。

[0212] 相对于铬催化剂,所使用的助活化剂的量可至多 1000 当量,但优选小于 600 当量。相对于铬催化剂,优选其为 30 ~ 300 当量。

[0213] 在使用中,在使用活化剂和助活化剂两者的情况中,可首先添加助活化剂并随后添加活化剂。

[0214] 待被低聚的烯属化合物

[0215] 烯属化合物可包含单一的烯属化合物或烯属化合物的混合物。在本发明的一个实施方案中,其可包含单一的烯烃。

[0216] 所述烯烃可包括多个碳-碳双键,但优选其包含一个碳-碳双键。所述烯烃可包含具有 2 ~ 30 个碳原子、优选 2 ~ 10 个碳原子的 α 烯烃。所述烯属化合物可选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、和 1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯 (3-methyl-1-pentene)、4-甲基-1-戊烯、苯乙烯、对甲基苯乙烯、1-十二碳烯或它们的组合。优选地,其包含乙烯或丙烯,优选乙烯。可使用乙烯来生产己烯和 / 或辛烯,优选 1-己烯和 / 或 1-辛烯。

[0217] 低聚

[0218] 低聚法可包含三聚法,替代性地或另外地,其可包含四聚法。

[0219] 所述方法可以为两种或更多种不同烯属化合物的低聚以生产含有两种或更多种不同烯属化合物的反应产物的低聚物。然而,优选地,所述低聚(优选三聚和 / 或四聚)包含单种单体烯属化合物的低聚。

[0220] 在本发明的一个实施方案中,所述低聚法是用于生产低聚 α -烯烃的单种 α -烯烃的低聚。优选地,其包含乙烯的三聚和 / 或四聚,优选用于生产 1-己烯和 / 或 1-辛烯。

[0221] 低聚产物

[0222] 低聚产物可以为烯烃或包括烯属结构部分的化合物。优选地,所述低聚产物包括

烯烃,更优选含有单个碳-碳双键的烯烃,优选其包括 α -烯烃。所述烯烃产物可包括己烯,优选 1-己烯,但更优选其包括辛烯,优选 1-辛烯。在本发明的优选实施方案中,烯属产物包括己烯和辛烯的混合物,优选 1-己烯和 1-辛烯的混合物。

[0223] 在本发明的一个优选实施方案中,低聚方法是用于生产烯属产物的选择性方法,所述烯属产物含有多于 30 质量%的单烯烃产物。所述烯烃产物可以为己烯,优选 1-己烯,但作为替代,其可以为辛烯,优选 1-辛烯。

[0224] 优选地,所述产物含有至少 35%的所述烯烃、优选 α -烯烃,但其可以超过 40%、50%、或者甚至 60 质量%。

[0225] 所述烯属产物可以是支化的,但优选其是未支化的。

[0226] 催化剂的制备

[0227] 可以预见,可以首先将 i) 铬源和 ii) 所述配位化合物(参考(a)中)在一起进行反应并在将其与催化剂活化剂 iii) 混合之前,甚至对制得的产物进行分离。然而,可以在脂族溶剂 iv) 存在下,以任意合适的顺序将 i)、ii) 和 iii) 进行混合,但优选将 i)、ii) 和 iii) 中的至少部分但优选全部首先混合然后与脂族溶剂 iv) 接触。

[0228] 优选地,在使得烯属化合物发生低聚的条件下将烯属化合物与化合物 i) ~ iv) 进行接触。这些条件对本领域技术人员是熟知的且包括高温和高压。可在 100°C ~ 250°C 的温度下进行低聚,但优选温度为 15°C ~ 130°C,特别为 50°C ~ 120°C。优选在至少 0°C、更优选至少 40°C 且最优选至少 50°C 的温度下进行低聚。在至少 100kPa、优选至少 1000kPa、优选至少 3000kPa 的压力下进行低聚。

[0229] 可以将铬源和配位化合物进行混合,以提供任意合适的摩尔比,优选地,铬与配位化合物的摩尔比为约 0.01 : 100 ~ 10000 : 1,优选约 0.1 : 1 ~ 10 : 1。

[0230] 所述方法可还包括将一种或多种不同的铬源与一种或多种不同的配位化合物进行混合。

[0231] 根据本发明,还可通过将低聚催化剂或其各个组分负载在载体材料如二氧化硅、氧化铝、MgCl₂、氧化锆、人造锂蒙脱石或 smectorite 粘土如 Laponite™RD 或其混合物上,或者将其负载在聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(氨基苯乙烯)上,来固定所述低聚催化剂或其各个组分。能够在载体材料存在下原位形成催化剂,或者能够同时或先后用一种或多种催化剂成分或低聚催化剂对所述载体进行预浸渍或预混合。在某些情况中,所述载体材料还能够充当活化剂的组分。这种方法还有利于从反应混合物中回收催化剂以用于重新使用。

[0232] 已知的是,其他组分(氢气、氧气等)可对低聚反应产生影响且所述其他组分可以存在于某些乙烯给料中。

[0233] 脂族溶剂

[0234] 在液体介质中实施所述低聚。优选地,所述液体介质是惰性液体介质。所述液体介质包含脂族介质且所述脂族液体介质可包含无环化合物或环状化合物或它们的混合物。所述环状化合物可包括杂原子(即 H 和 C 之外的原子),但优选包含环烃。所述环烃可包括一个或多个不饱和碳原子,但优选其为饱和环烃。所述饱和环烃的环结构可由 3 ~ 12 个碳原子,优选 5 ~ 8 个碳原子构成。在本发明的一个实施方案中,所述饱和环烃的环结构由 6 个碳原子构成。

[0235] 在本发明的一个优选实施方案中,所述脂族液体介质可包含异链烷烃/炔流体、环己烷或甲基环己烷。从乙烯低聚产物中产物分离/溶剂循环的观点考虑,异链烷烃/炔流体、尤其是合成异构烷烃溶剂 C、2,2,4-三甲基戊烷(TMP)、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、通过催化剂和甲基环己烷(MCH)生产的产物混合物的 C₁₀~C₁₄馏分是尤其合适的。

[0236] 已经发现,脂族液体介质例如环己烷提供更活跃的反应体系(与芳族液体介质相比),这能减少催化剂用量。另外,脂族液体介质比芳族化合物环境更友好。

[0237] 在本发明的优选实施方案中,所述液体介质优选为烯属化合物和/或低聚催化剂的溶剂,优选是所述两者的溶剂。

[0238] 本发明还提供生产低聚产物的方法。在这点上,能够以连续或间歇方式将所要低聚的烯属化合物或其混合物引入所述方法中。

[0239] 优选地,选择所述方法的反应条件,以使得通过选择性地转化乙烯属给料例如乙烯来在高收率下生产低聚物(尤其是三聚体和/或四聚体)。

[0240] 所述方法可包括对乙烯或丙烯或烯烃的混合物进行低聚(尤其是三聚或四聚)以选择性地生产低聚产物的方法。

[0241] 使用所公开的催化剂,通过在或不在惰性溶剂的存在下的均相液相反应、和/或通过催化剂和聚合产物处于低溶解度或不溶解形式的浆体反应、和/或两相液体/液体反应、和/或纯净试剂和/或产物烯烃充当主要介质的体相反应、和/或气相反应,利用常规设备和接触技术可以制备由本文中所述的低聚反应所获得的反应产物。

[0242] 根据本发明的另一个方面,提供一种通过基本上按上述方法生产的低聚产物。

[0243] 现在,利用下列非限制性实例对本发明进一步进行说明。所述实例的各种组分可以令人信服地被省略或替代,且尽管不必是理想的,但是仍可实施本发明且不应将这些组分作为实施本发明不可缺少的。

实施例

[0244] 在装有具有可拆卸热流体夹套的不锈钢容器的 300mL 体积的高压工程反应器中或在具有带整体热流体夹套的不锈钢容器的 1.2L 的 Premex 高压釜中进行普通催化。两种反应器都安装有机械气体夹带搅拌和内部冷却盘管。在使用之前通过 Linde 供应乙烯(等级 4.5)并通过洗涤塔;使用 Siemens Sitrans F C Massflo 系统(Mass 6000-Mass 2100)测量乙烯的流量并记录数据。使用安装有 PONA 柱(50m×0.20mm×0.50 μm)并使用氢气作为载气的 Agilent Technologies 6850Network GC 系统进行 GC 分析。运行所有的催化试验,直至因为催化剂失活或因为高压釜已经填满而停止摄入乙烯。

[0245] 在相关溶剂中制备混合的铬(1.25 μmol/mL)/配体(1.5 μmol/mL)原料溶液。利用相关溶剂将三烷基铝试剂稀释至 0.5M。将活化剂盐作为在相关溶剂中 1.5 μmol/mL 的原料溶液来使用。

[0246] 从表 1 和表 2 的第一列中列出的活化剂盐中选择下列实例中所使用的活化剂盐。

[0247] 在 300mL 高压釜中进行标准乙烯四聚反应

[0248] 在真空下将 300mL 的不锈钢反应器加热至 90°C 并持续 30 分钟。在冷却至 60°C 之后,利用 8 巴的 Ar 将反应器吹扫 7 次。将反应器放气至 1 巴并装入溶剂(65mL),并在 10 巴乙烯压力下放置。在 Schlenk 中,将在相关溶剂中的三烷基铝(187.5 μmol)添加至在相关

溶剂中的铬 ($1.25 \mu\text{mol}$) / 配体 ($1.5 \mu\text{mol}$) 的溶液中并搅拌 30 秒。添加在环己烷中的活化剂盐 ($1.5 \mu\text{mol}$)，继续搅拌另外 1 分钟。将反应器压力降至 1 巴，此时添加活化溶液并利用乙烯立即将反应器升压至 50 巴。通过连续添加乙烯，将整个反应期间的压力保持恒定，其中通过流量计来监控乙烯的添加。一旦乙烯的摄入停止，立即关闭气体供应并在冰 / 水浴中对反应器进行冷却。将过量的乙烯流出并先后利用 $1000 \mu\text{L}$ 的壬烷 (GC 内标物)、MeOH 和 10% 的 HCl 对反应器内容物进行处理。提取有机相的试样以进行 GC-FID 分析。收集所有形成的固体，利用 10% 的 HCl 和 EtOH 重复进行洗涤，干燥过夜并称重。

[0249] 在 1.2L 高压釜中进行标准乙烯四聚反应

[0250] 在真空下将 1.2L 的不锈钢反应器加热至 120°C 并持续 30 分钟。在冷却至 60°C 之后，利用 8 巴的 Ar 将反应器吹扫 7 次。通过 HPLC 泵在 8 巴下将溶剂 (200mL) 装入反应器中。将压力降至 1 巴并添加三烷基铝 ($462.5 \mu\text{mol}$) 在溶剂中的溶液并将反应器在 10 巴乙烯压力下放置。在 Schlenk 中，将在溶剂中的三烷基铝 ($62.5 \mu\text{mol}$) 添加至在溶剂中的铬 ($1.25 \mu\text{mol}$) / 配体 ($1.5 \mu\text{mol}$) 的溶液中并搅拌 30 秒。添加在溶剂中的活化剂盐 ($1.5 \mu\text{mol}$)，然后搅拌另外 1 分钟。将反应器压力降至 1 巴，此时添加活化溶液并利用乙烯立即将反应器升压至 50 巴。通过连续添加乙烯，将整个反应期间的压力保持恒定，其中通过流量计来监控乙烯的添加。一旦乙烯的摄入停止，立即关闭气体供应并将反应器冷却至 -10°C 。将过量的乙烯流出并先后利用 $1000 \mu\text{L}$ 的壬烷 (GC 内标物)、MeOH 和 10% 的 HCl 对反应器内容物进行处理。提取有机相的试样以进行 GC-FID 分析。收集所有形成的固体，利用 10% 的 HCl 和 EtOH 重复进行洗涤，干燥过夜并称重。

[0251] 将利用各种相关溶剂、不同的配体和活化剂盐获得的结果示于下表中。

[0252]

表 1 改变铈的硼酸盐

实例编号	活化剂盐	Cr 源+配体	溶剂	产率 g/g Cr	活性 g/g Cr/ 小时	时间 (分钟)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	总的 α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅₊ %	PE %
比较例 1	[Me ₂ N(H)(Bu)] B(C ₆ F ₅) ₄ C1, C1, C4 189	Cr(2-乙基己酸根) ₃ +Ph ₂ P- N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	32533	25150	78	70.4 (96.7)	19.6 (88.1)	85.4	3.9	3.1	77.6
比较例 2	[Pr ₂ N(H)(Me)] B(C ₆ F ₅) ₄ C1, C3, C3 188	Cr(2-乙基己酸根) ₃ +Ph ₂ P- N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	98104	70388	84	23.6 (81.6)	70.1 (98.2)	88.1	2.0	0.8	19.4
比较例 3	[Me ₂ N(H)(C ₆ H ₁₃)] B(C ₆ F ₅) ₄ C1, C1, C6 143	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ (Cr(2,2,6,6-tetramethyl-3,5heptanedionato) ₃)+Ph ₂ P-N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	112468	39931	169	70.8 (98.4)	19.9 (96.5)	88.8	3.4	4.3	76.5
比较例 4	[Me ₂ N(H)(Ph)] B(C ₆ F ₅) ₄ C1, C1, C6(Ar) 98	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ +Ph ₂ P- N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	52442	40430	78	81.7 (98.5)	13.8 (83.2)	92.0	1.3	0.7	63.3
实施例 1	[(C ₁₈ H ₃₇) ₂ N(H)(Me)] B(C ₆ F ₅) ₄ C18, C18, C1 45	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ +Ph ₂ P- N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	1005394	2478579	24	26.9 (79.3)	66.0 (99.4)	87.0	5.1	1.0	0.57
实施例 2	[(C ₆ H ₁₃) ₂ N(H)(Ph)] B(C ₆ F ₅) ₄ C6, C6, C6(Ar) 46	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ +Ph ₂ P- N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	1023825	1119791	55	26.2 (78.5)	67.0 (99.5)	87.2	4.9	0.9	1.6
实施例 3	[(C ₈ H ₁₇) ₂ N(H)] B(C ₆ F ₅) ₄ C8, C8, C8 52	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ +Ph ₂ P- N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	877086	740855	71	27.7 (80.7)	65.7 (99.5)	87.7	4.9	0.7	2.2
实施例 4	[(C ₈ H ₁₇) ₂ N(Me)(H)] B(C ₆ F ₅) ₄ C8, C8, C1 130	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ +Ph ₂ P- N{(CH)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	470784	371652	76	22.2 (80.6)	70.6 (99.3)	88.0	4.9	1.6	5.7

通常条件: 1.25 μmol 的 Cr; 1.2 当量的配体; 1.2 当量的硼酸盐活化剂; 150 当量的 AlEt₃; p(=)50 巴; 60°C; 70 mL 溶剂; 300 mL 的 rig。

[0253]

表 2.1.2 L 改变 Cr 源和溶剂

实例编号	活化剂盐	Cr 源+配体	溶剂	产率 g/g Cr	活性 g/g Cr/ 小时	时间 (分钟)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	总的 α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅₊ %	PE %
实例 5	$[(C_8H_{17})_2N(H)][B(C_6F_5)_4]$ C8, C8, C8 424	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ +Ph ₂ P-N{C(H)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	环己烷	6018430	1744506	207	22.4 (81.4)	65.3 (99.2)	83.0	9.7	1.9	0.85
实例 6	$[(C_{18}H_{37})_2N(H)(Me)][B(C_6F_5)_4]$ C18, C18, C1 122	Cr(2-乙基己酸根) ₃ +Ph ₂ P-N{C(H)(Me)(CH ₂) ₄ CH ₃ }-PPh ₂	甲基环己烷	5107934	3295441	93	31.5 (90.2)	57.6 (99.5)	85.7	9.6	0.8	0.48
实例 7	$[(C_{18}H_{37})_2N(H)(Me)][B(C_6F_5)_4]$ C18, C18, C1 110	Cr(2-乙基己酸根) ₃ +Ph ₂ P-N{C(H)(Me)(CH ₂) ₄ CH ₃ }-PPh ₂	2,2,4-三甲基戊烷	5151682	3034864	102	32.4 (91.0)	56.4 (99.4)	85.5	9.8	0.8	0.51
实例 8	$[(C_{18}H_{37})_2N(H)(Me)][B(C_6F_5)_4]$ C18, C18, C1 72	Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮) ₃ +Ph ₂ P-N{C(H)(Me)((CH ₂) ₅ CH ₃)}-PPh ₂	1-十四烯	6547938	4880451	80.5	19.5 (79.6)	59.2 (99.2)	74.3	10.2	10.2	0.26
实例 9	$[(C_{18}H_{37})_2N(H)(Me)][B(C_6F_5)_4]$ C18, C18, C1 89	Cr(acac) ₃ +Ph ₂ P-N{C(H)(Me)(Pr)}-PPh ₂	环己烷	5654616	2875228	118	28.9 (88.6)	60.3 (99.5)	85.6	9.3	0.6	0.4

通常条件: 1.25 μmol 的 Cr; 1.2 当量的配体; 1.2 当量的硼酸盐活化剂; 420 当量的 AlEt₃; p(=)50 巴; 60°C; 200 mL 溶剂; 1.2 L 的 rig。

[0254]

表 3 改变三烷基铝

实例 编号	活化剂盐	AIR ₃	产率 g/g Cr	活性 g/g Cr/ 小时	时间 (分 钟)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	总的 α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅₊ %	PE %
实例 例 10	$[(C_8H_{37})_2N(H)(Me)]B(C_6F_5)_4]$ C18、C1 434	Al ⁱ Bu ₃	6467593	2874486	135	22.1 (81.1)	65.7 (99.2)	83.1	9.4	1.9	2.4

通常条件: 1.25 μmol 的 Cr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)₃; 1.2 当量的 Ph₂P-N(C(H)(Me)((CH₂)₅CH₃))-PPPh₂; 420 当量的 AIR₃; p(=)50 巴; 60°C;
200 mL 的环己烷; 1.2 L 的 rig。

[0255]

表 4 改变配体

实例编号	配体	产率 g/g Cr	活性 g/g Cr/ 小时	时间 (分钟)	C ₆ (1-C ₆)%	C ₈ (1-C ₈)%	总的 α 1-C ₆ +1-C ₈ %	C ₁₀₋₁₄ %	C ₁₅₊ %	PE %
实施例 11 ^a	Ph ₂ P-N(CH ₂ CH ₂ Pr)-N(Me)-PPh ₂ 455	1018828	1176385	52	63.3 (95.9)	31.9 (99.2)	92.3	4.5	0.1	2.7
实施例 12	Ph ₂ P-N(C(H)(Pr)(Et))-PPh ₂ 169	4977109	2478571	121	33.4 (90.7)	55.7 (99.3)	85.6	9.6	0.7	0.45
实施例 13	Ph ₂ P-N(C(H)(Pr)(ⁿ Pr))-PPh ₂ 167	4915673	2023373	146	32.6 (90.3)	56.9 (99.2)	85.9	9.2	0.74	0.8
实施例 14	Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(CH ₂ CH ₃))-PPh ₂ 142	5412989	4188899	78	32.1 (90.4)	57.3 (99.4)	85.9	9.4	0.7	0.51
实施例 15	Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(ⁱ Pr))-PPh ₂ 91	5072238	2441837	125	30.1 (89.3)	59.6 (99.6)	86.2	8.1	0.6	0.35
实施例 16	Ph ₂ P-N(C(H)(Me)(-CH ₂ -CH ₂ -))-PPh ₂ 206	2659821	4338629	36.8	34.9 (92.4)	56.8 (99.6)	88.8	7.0	0.43	0.49

通常条件: 1.25 μ mol 的 Cr(2-乙基酸根)₃; 1.2 当量的配体; 1.2 当量的 [C₁₈H₃₇N(H)(Me)]₂[B(C₆F₅)₄]; 420 当量的 AlEt₃; p(=)50 巴; 60 °C; 200 mL 的甲基环己烷; 1.2 L 的 rig。 ^aCr(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)₃ 和环己烷。

[0256] 表 1 中的第一条目是表示硼酸盐活化剂的比较例, 所述硼酸盐活化剂不溶于脂族液体中。在所述表 1 中剩余的条目代表根据本发明的硼酸盐活化剂。这些硼酸盐活化剂可

溶于脂族液体中。由于这些活化剂的溶解度,制得的催化剂的活性明显比第一条目的硼酸盐活化剂所获得的催化剂活性更高。此外,在与使用第一条目的硼酸盐活化剂时获得的固体形成物相比时,固体形成物明显减少。

[0257] 除了由在更大规模反应器中所进行的实验而得到表 2 中所示的结果之外,已经将在大致相当条件下获得了上表 1 和表 2 中所示的结果。