



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104349840 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201380029386. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 06. 03

B01J 31/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 31/14 (2006. 01)

12004263. 5 2012. 06. 04 EP

B01J 31/12 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/001614 2013. 06. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/182290 EN 2013. 12. 12

(71) 申请人 沙索烯烃和表面活性剂有限公司

地址 德国汉堡

(72) 发明人 托拉尔夫·格罗斯 霍尔格·齐尔

瑞特·肯普 温菲尔德·克雷奇默

克里斯蒂安·哈布纳

(74) 专利代理机构 北京律和信知识产权代理事

务所(普通合伙) 11446

代理人 王美石 刘国伟

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

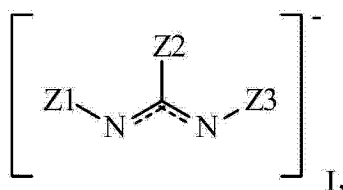
脒基和胍基配合物, 作为链转移聚合催化剂的应用及由此获得的长链醇

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂组合物, 包括钛-、锆-和/或钪的脒基配合物和/或钛-、锆-和/或钪的胍基配合物, 以及有机铝和/或有机锌化合物; 采用该催化剂组合物的配位链转移聚合(CCTP) 方法, 以及通过该方法获得的长链铝烷基和后续的醇。

1. 一种催化剂组合物,包括:

a) 作为催化剂的金属配合物,所述金属为 Ti、Zr 或 Hf,每一金属具有如下分子式所示的配基:



所述配基结合到所述金属,其中

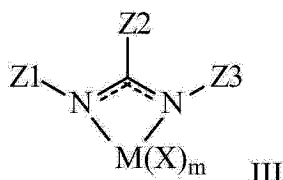
Z1、Z2 和 Z3 独立地为烃或包含杂原子的烃基团,其中所述杂原子,如果存在,不直接与 N 原子相邻,并且其中 Z1、Z2 和 Z3 彼此独立地、可选地与彼此中的一个或更多个连接,以及

b) 作为共催化剂的有机铝化合物、或有机锌化合物,或二者,

其中,基于所述组合物中全部 Ti、Zr 和 Hf 原子的总和相对于全部 Al 和 Zn 原子的总和,所述催化剂和所述共催化剂的原子比为从 1:2000 到 1:1000000。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述金属是 Ti 或 Zr。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述金属配合物具有如下结构:



其中

M 为钛、锆或铪,

X 为:卤素,优选 Cl;烃基,优选 C1 到 C4;氢化物;醇盐;酰胺,可选取代的酰胺;和/或四氢呋喃,对于每个 m, X 是独立的;

m 为 1、2、3 或 4。

4. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述金属配合物由过渡金属前体和配基前体原位形成。

5. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中

Z2 是 C1-C40 烃基团,可选地包括一个或更多个选自氮、氧和硅的杂原子,或

Z2 是 NR₁R₂,其中 R₁ 和 R₂ 彼此独立地为 C1-C40 烃基团,可选地包括一个或更多个选自氮、氧和硅的杂原子。

6. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中 Z1 和 Z3 彼此独立地选自芳香基团、邻位取代芳香基团和双邻位取代芳香基团,优选为苯基、邻位取代苯基和双邻位取代苯基。

7. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中 Z1 和 Z3 中至少一个为、优选二者彼此独立地为:邻甲基苯基、双邻甲基苯基、邻乙基苯基、双邻乙基苯基、邻异丙基苯基、双邻异丙基苯基、邻叔丁基苯基或双邻叔丁基苯基,优选为双邻异丙基苯基或双邻叔丁基苯基。

8. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物额外地包括作为活化剂的含硼化合物,并且所述含硼化合物优选地包括选自由三(五氟苯基)硼烷、四(五氟苯基)硼酸盐、三(四氟苯基)硼烷和四(四氟苯基)硼酸盐组成的组的一种或更多种成分。

9. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述共催化剂为 C1-C12 三烷基铝、甲基铝氧烷或其混合物,优选为三乙基铝。

10. 如权利要求 1-8 中任一项所述的组合物,其中所述共催化剂选自二烷基锌, ZnR_2 组成的组,其中 $R = C1-C8$, ZnR_2 优选为二乙基锌。

11. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述共催化剂是权利要求 9 中所述的铝化合物和权利要求 10 中所述的锌化合物的混合物,其比率优选为 100:1 到 1:100。

12. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,基于所述组合物中全部 Ti、Zr 和 Hf 原子的总和相对于全部 Al 和 Zn 原子的总和,所述催化剂与所述共催化剂的比率为从 1:10000 到 1:1000000、优选为 1:10000 到 1:100000,且最优选为 1:10000 到 1:40000。

13. 一种用于生产醇或烯烃的方法,包括使乙烯、或丙烯、或乙烯和丙烯与如权利要求 1-12 中任一项所述的催化剂组合物接触,以获得 Al 或 Zn 封端的低聚烃或聚合烃,其中所述 Al 或 Zn 封端的低聚烃或聚合烃相对于烯烃封端的烃的比率优选为大于 10:1、最优选为大于 100:1,所述方法进一步包括:

a) 消除烃残基以获得烯烃,或

b) 通过氧或氧源使所述 Al 或 Zn 封端的低聚烃或聚合烃转化,并且通过水解被氧化的低聚物或聚合物来产生醇。

14. 如权利要求 13 所述的用于生产醇的方法,其中所述醇为具有从 100 到 1000000g/mol、优选为 150 到 10000g/mol,或最优选为 100 到 400g/mol 或者为 300 到 1000g/mol 的分子量 (Mw) 的醇,并且可选地独立地,所述醇中大于 80mol% 的所述醇为具有端 OH 基的醇。

15. 如权利要求 13 所述的用于生产烯烃的方法,其中所述烯烃为具有从 100 到 1000000g/mol、优选为 150 到 10000g/mol,或最优选为 100 到 400g/mol 或可选地为 300 到 1000g/mol 的分子量 (Mw) 的烯烃。

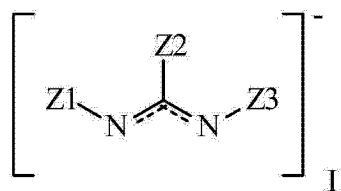
16. 如权利要求 13 所述的用于生产醇的方法,其中所述氧或所述氧源为包括氧的气体,优选为空气。

17. 如权利要求 13-15 中任一项所述的方法可获得的醇或烯烃,其具有从 100 到 1000000g/mol、优选为 150 到 10000g/mol,或最优选为 100 到 400g/mol 或者为 300 到 1000g/mol 的分子量 (Mw)。

18. 如权利要求 17 所述的醇,所述醇彼此独立地具有高斯分布链长和 / 或具有 0.1-20 重量百分比,优选为 5-15 重量百分比的石蜡含量。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的醇,其包括重量百分比小于 5、特别是小于 1 的烯烃。

20. 一种金属配合物,其中所述金属为 Ti、Zr 或 Hf,每一金属具有结合到所述金属的一个配基,所述配基具有如下分子式:



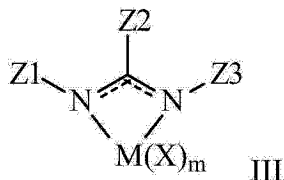
其中

Z1 和 Z3 独立地为烃或包含杂原子的烃基团,每个 Z1 和 Z3 具有 8 或更多个碳原子,其中所述杂原子,如果存在,不直接与 N 原子相邻,并且其中 Z1 和 Z3 彼此独立地可选地相互

连接,且

Z2 独立地为烃或包含杂原子的烃基团,其中如果存在所述杂原子,所述杂原子不直接与 N 原子相邻,并且其中 Z2 优选为 NR₁R₂,其中 R₁ 和 R₂ 彼此独立地为 C₁-C₄₀ 烃基团,可选地包括一个或更多个的杂原子,。

21. 如权利要求 20 所述的金属配合物,其具有如下结构:



其中

M 为钛、锆或钪,

X 为:卤素,优选 Cl;烃基,优选 C₁-C₄;氢化物;醇盐;酰胺,可选取代的;和/或四氢呋喃,对于每个 m, X 是独立的;

m 为 1、2、3 或 4。

22. 如权利要求 20 和 21 所述的金属配合物,其中 Z₁ 和 Z₃ 都是在 2- 位处分支或被取代。

脒基和胍基配合物,作为链转移聚合催化剂的应用及由此获得的长链醇

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂组合物,包括钛-、锆-和/或钪的脒基配合物,和/或钛-、锆-和/或钪的胍基配合物,以及有机铝和/或有机锌化合物,采用该催化剂组合物的配位链转移聚合(CCPT)方法,以及由该方法获得的长链铝烷基和随后获得的醇。

背景技术

[0002] 周知使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的烯烃聚合是从20世纪50年代初起已建立的技术,并在工业上广泛应用。齐格勒-纳塔催化剂基于过渡金属化合物,尤其是钛和有机铝化合物。文献中已描述了许多金属配合物作为烯烃聚合的催化剂,这些出版物中参考文献教导了脒基和胍基金属配合物,以及它们作为聚合催化剂的应用,例如WO 97/45434、US 5777120和US 5502128。D.Herskovics-Korine在JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 503, no. 2, 15 November 1995, pages 307-314中教导了在共催化剂(甲基铝氧烷, MAO)存在的情况下,双(三甲基甲硅烷基)苯脒基锆二氯化物作为用于生产聚乙烯(PE)的活性催化剂。Liguori等在MACROMOLECULES, vol. 36, no. 15, 1 July 2003, pages 5451-5458中教导了单脒基钛-MAO催化剂在丙烯、苯乙烯和1,3-丁二烯的聚合中的应用。M. Zhou等在JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 692, no. 23, 6 October 2007, pages 5195-5202中教导了在共催化剂MAO或 Et_2AlCl 存在的情况下,三胍基锆和钪配合物作为催化剂在PE生产中的应用。M. Zhou等在INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 10, no. 11, 18 October 2007, pages 1262-1264中进一步公开了涉及非对称胍基锆二聚体配合物的合成和结构,以及其与MAO、MMAO(改性MAO)和 Et_2AlCl 的组合在PE生产中的应用。S. Collins对不同的脒基和胍基催化剂及其作为聚合催化剂的应用的综述发表在COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, vol. 255, no. 1-2, 1 January 2011, pages 118-138上。上述参考文献都不涉及CCTP产生具有相对低分子量的低聚物和能够生成长链醇或 α -烯烃。并且,所述的催化剂系统都不能够生成 Al -封端的低聚物。

[0003] 文献中已提出各种各样能够催化配位链转移聚合(CCTP)的催化剂。CCTP通常用于控制和改变聚合物的分子量。基于过渡金属的催化剂代表性地与常用作链转移剂的共催化剂一起使用。适合的共催化剂包括烷基锌、烷基铝、烷基铝卤化物和烷基铝氧烷,通常与惰性、非配位离子形成化合物(活化剂),Lewis和Brönstedt酸及它们的混合物一起使用。这样的现有技术方法公开在W. P. Kretschmer et al. ;Chem. Eur. J. 2006, 12, 8969-8978, 和 S. B. Amin, T. J. Marks ;Angew. Chem. 2008, 120, 2034-2054, 以及 Zinck et al. ;Chem. Rev. 2013 ;DOI:dx.doi.org/10.1021/cr300289z。

[0004] CCTP的一个特性是聚合物链被共催化剂的相应主族金属封端,并且可进一步被功能化(M. Bialek, J. Polym. Sci. :Part A: Polym. Chem. 2010, 48, 3209-3214 and W. P. Kretschmer et al. , Dalton Trans. 2010, 39, 6847-6852)。

[0005] CCTP一般要求使用金属配合物作为催化剂、共催化剂以及可选地活化剂。在本发

明的理解中,共催化剂是链转移剂,并且可选地但非必要地同时是活化剂。例如,活化剂可为不同于链转移剂的化合物,并且不用作链转移剂。在上述情况下,根据本发明的理解,这样的活化剂不称作共催化剂而只称作活化剂。

[0006] CCTP 中使用的催化剂系统常常易于使配基从催化剂转移到共催化剂上,导致活性降低 (W. P. Kretschmer, B. Hessen, A. Noor, N. M. Scott, R. J. Kempe, Organomet. Chem. 2007, 692, 4569-4579)。尤其是,共催化剂与催化剂之比的比例高时显著地降低催化剂活性。所以,所有已知的催化剂系统,由于 β -氢消除 (β -hydride elimination),都产生不需要的烯烃。因此,本发明的目的是提供高活性催化剂,其仅仅表现出较少的 β -氢消除,以及相应地较少的副产物 (I. Haas, W. P. Kretschmer, R. Kempe, Organometalics 2011, 30, 4854-4861)。此外,总的链转移效率应接近 100%。另外,由于共催化剂用作链转移剂,催化剂应能够在共催化剂与催化剂之比较高的比例下操作,由此抑制 β -氢消除。

[0007] 例如,EP0329891A2 公开了某些低分子量的聚乙烯醇,平均链长从约 20 到约 500 碳原子,多分散性 (polydispersity) 为 1.04 到 1.20,并且通过引入取代了醇羟基的官能团来转化为端基功能化聚合物。其中教导了如下官能团:卤素、烷醇胺、羧基、硫醇、胺、季胺化胺基、酰胺、季胺化二烷基胺、氧化胺、甲硅烷基等。

[0008] 本发明的目的是找到具有稳定的高活性和选择性的金属配合物,其能够聚合或共聚合烯烃并且最终将生成的碳链转移到共催化剂上。由此,共催化剂用作链转移剂,并且被转移后的碳链功能化。继所述转移之后,获得的分子可经由氧化和水解生成功能化碳链,特别是端羟基碳链。本发明的进一步目的是提供能以简单且经济的方式制备的催化剂。

发明内容

[0009] 本发明由独立权利要求定义。优选的实施方式在从属权利要求或下文中公开。

[0010] 本发明基于脒基和胍基的金属配合物具有高稳定性。并且,本发明的催化剂不发生配基从催化剂到 Al 原子上的转移,且有效抑制 β -氢消除从而不产生不需要的副产物,如烯烃。此外,本发明的配合物在结构和催化性能上都显著地区别于在前公开的配合物,生成具有窄分子量分布的长链碳。CCTP 包括烷基在铝原子上的链转移,且最终能够,例如,在消除反应之后获得纯的 α -烯烃,或在氧化和水解之后获得醇。所以,本发明提供的方法允许生成长链铝烷基的中间物,或最终生成 α -烯烃或醇。

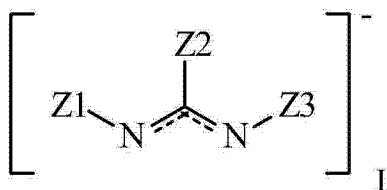
具体实施方式

[0011] 下文具体描述催化剂系统的组分:

[0012] 1、包括以下配基中的一个配基的金属配合物:

[0013] 1.1 胍基

[0014]



[0015] 其中

[0016] $Z2 = NR1R2$,

[0017] $R1$ 和 $R2$ 彼此独立地为烃基团 (moieties), 特别是 $C1$ 到 $C40$, 优选为 $C1$ 到 $C18$, 可选地为额外包括 (不直接与 N 原子相邻的) 一个或更多个氮、氧和 / 或硅原子的取代烃基团, $R1$ 和 $R2$ 进一步可选地相互连接 (link) 或与 $Z1$ 和 / 或 $Z3$ 连接。

[0018] $Z1$ 和 $Z3$ 彼此独立地为:

[0019] • 烃基团, 特别是 $C1$ 到 $C40$, 优选为 $C3$ 到 $C22$, 最优选为 $C8$ 到 $C18$ 或更优选为 $C10$ 到 $C22$, 可选地 $Z1$ 和 $Z3$ 彼此连接或与 $Z2$ 连接, $Z1$ 和 $Z3$ 可选地额外包括一个或更多个氮、氧和 / 或硅原子 (不直接与 N 原子相邻);

[0020] • 优选地, 烷基, 特别是 $C1$ 到 $C40$, 优选为 $C3$ 到 $C22$, 最优选为 $C8$ 到 $C18$, 或芳基基团, 特别是 $C6$ 到 $C22$, 最优选为 $C8$ 到 $C18$, 可选地进一步被烃基取代, 特别是 $C1$ 到 $C12$, 优选为 $C2$ 到 $C6$, 特别地为烷基、烯基或芳基, $Z1$ 和 $Z3$ 可选地额外包括一个或更多个氮、氧和 / 或硅原子 (不直接与 N 原子相邻); 以及

[0021] • 取代苯基, 特别是甲苯基, 特别地在 2 和 / 或 6 位被取代,

[0022] 单或双或三异丙基苯基, 特别是 2, 6- 二异丙基苯基,

[0023] 单或双或三叔丁基苯基, 特别是 2, 6- 二叔丁基苯基,

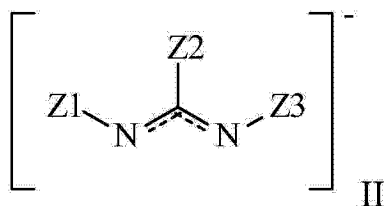
[0024] 单或双或三 ($C1-C4$) 烷氧基苯基, 特别是 2, 6- 双 ($C1-C4$) 烷氧基苯基, 或

[0025] 单或双 ($C1-C4$) 烷氨基苯基, 特别是 2, 6- 双 ($C1-C4$) 烷氨基苯基。

[0026] 和 / 或

[0027] 1, 2 脒基

[0028]



[0029] 其中,

[0030] $Z1$ 、 $Z2$ 和 $Z3$ 彼此独立地为:

[0031] • 烃基团, 特别是 $C1$ 到 $C40$, 优选为 $C3$ 到 $C22$, 最优选为 $C8$ 到 $C18$, 可选地彼此连接或与 $Z2$ 连接, $Z1$ 和 $Z3$ 可选地额外包括一个或更多个氮、氧和 / 或硅原子 (不直接与 N 原子相邻);

[0032] • 优选地, 烷基, 特别是 $C1$ 到 $C40$, 优选为 $C3$ 到 $C22$, 最优选为 $C8$ 到 $C18$, 或芳基基团, 特别是 $C6$ 到 $C22$, 最优选为 $C8$ 到 $C18$, 可选地进一步被烃基取代, 特别是 $C1$ 到 $C12$, 优选为 $C2$ 到 $C6$, 特别地为烷基、烯基或芳基, $Z1$ 和 $Z3$ 可选地额外包括一个或更多个氮、氧和 / 或硅原子 (对于 $Z1$ 和 $Z3$ 来说, 不直接与 N 原子相邻, 且对于 $Z2$ 来说, 不直接与 C 原子相邻); 以及

[0033] • 最优选地, 苯基,

[0034] 取代苯基, 特别是甲苯基, 特别地在 2 和 6 位被取代,

[0035] 单或双或三异丙基苯基, 特别是 2, 6- 二异丙基苯基,

[0036] 单或双或三叔丁基苯基, 特别是 2, 6 二叔丁基苯基,

[0037] 单或双或三 (C1-C4) 烷氧基苯基, 特别是 2, 6- 二 (C1-C4) 烷氧基苯基, 或

[0038] 单或双 (C1-C4) 烷基苯基, 特别是 2, 6- 二 (C1-C4) 烷基苯基。

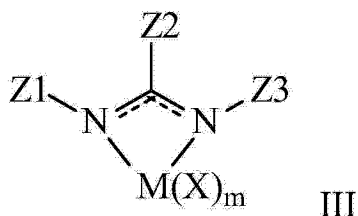
[0039] 优选地, 对于上述的脒基和胍基, Z1 和 Z3 中的每一个包括的碳原子比 Z2 多, 例如, 每个 Z1 和 Z3 包括 8 个碳原子以及更多。最优选地且上述 Z1 和 Z3 独立地在一个或多个的 2 位上被分支或取代。

[0040] 金属配合物包括每一金属原子 (正好) 一个胍基或 (正好) 一个脒基配基。双金属配合物可包括两个上述胍配基、两个上述脒基配基或一个上述胍配基以及一个上述脒基配基中的一种。一般地, 如果与另外的配位配基 (例如 THF) 一起使用, 双金属配合物作为 CCTP 催化剂变为活性的。优选催化剂的每分子只包括一个金属。

[0041] 2、金属是具有 +2、+3 或 +4 的形式 (formal) 氧化态的 Ti、Zr 或 Hf, 优选为 +4 形式氧化态

[0042] 3、金属配合物优选具有如下结构:

[0043]



[0044] 其中

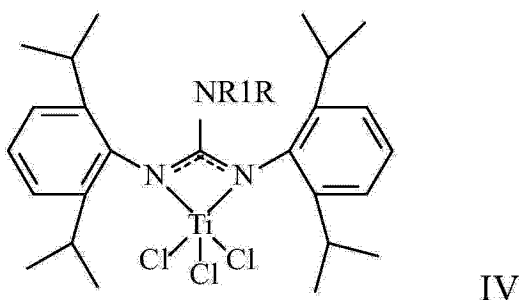
[0045] M 为 Ti、Zr 或 Hf, 优选为 Ti 或 Zr,

[0046] 对于每个 m, X 独立地为: 卤素, 优选为 Cl; 烃基, 特别是 C1 到 C40, 优选是 C1 到 C4, 特别地为甲基; 氢化物; 醇盐; 酰胺 (可选地为取代酰胺) NR₁R₂, 其中 R₁ 和 R₂ 如上所定义, NR₁R₂ 优选为二乙基氨基、二甲基氨基或甲基乙基氨基; 四氢呋喃; m = 1-4,

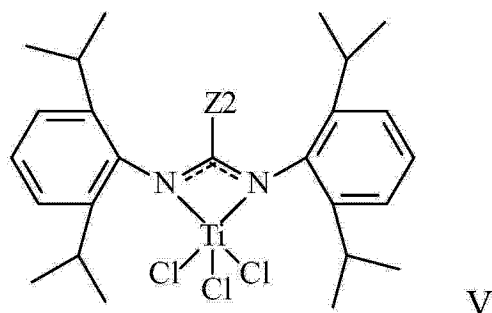
[0047] 其中 Z1、Z2 和 Z3 如上所定义。

[0048] 更优选地, 金属配合物具有如下结构:

[0049]



或



[0050] 其中 R1、R2 和 Z2 如上所定义。

[0051] 由结构 III、IV 和 V 所限定的上述配合物也可作为具有额外阳离子 Q^+ 的阴离子存在，所述 Q^+ 选自由 R_4N^+ 、 R_3NH^+ 、 $R_2NH_2^+$ 、 RNH_3^+ 、 NH_4^+ 、 R_4P^+ 组成的组，其中 R 是烷基、芳基、苯基、氢或卤素。

[0052] 上述金属催化剂的实例包括：

[0053] • {N', N'' - 双 [2, 6- 二 (1- 甲基乙基) 苯基] - N, N- 二甲基胍基} 金属 (IV) 氯化物，

[0054] • {N', N'' - 双 [2, 6- 二 (1- 甲基乙基) 苯基] - N, N- 二乙基胍基} 金属 (IV) 氯化物，

[0055] • {N', N'' - 双 [2, 6- 二 (1- 甲基乙基) 苯基] - N, N- 环戊烷胍基} 金属 (IV) 氯化物，

[0056] • {N', N'' - 双 [2, 6- 二 (1- 甲基乙基) 苯基] - N- 环己基 - N- 甲基胍基} 金属 (IV) 氯化物，

[0057] • {N', N'' - 双 [2, 6- 二 (1- 甲基乙基) 苯基] - N- 环己基 - N- 甲基胍基} 金属 (IV) 氯化物，

[0058] • [二乙胺] [N, N' - 双 (2, 6- 二异丙基苯基) - 苯脒基四氯] 金属 (IV)，

[0059] • [二乙胺] [N, N' - 双 (2, 6- 二异丙基苯基) - 4- (二甲氨基) 苯脒基四氯] 金属 (IV)，

[0060] • [二乙胺] [N, N' - 双 (2, 6- 二异丙基苯基) - 4- 甲氧基苯脒基四氯] 金属 (IV)，

[0061] • [二乙胺] [N, N' - 双 (2, 6- 二异丙基苯基) - 4- (2, 5- 二甲基 - 1H- 吡咯 - 1- 基) 苯脒基四氯] 金属 (IV)，

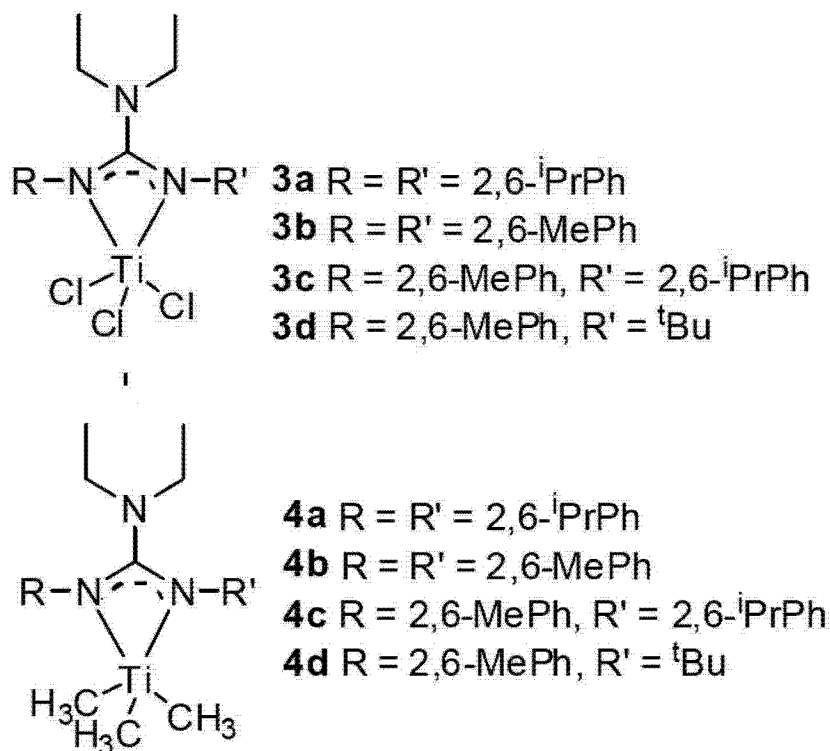
[0062] • [N, N' - 双 (2, 6- 二异丙基苯基) - 4- (二甲氨基) 苯脒基二乙基氨基] 金属 (IV) 氯化物，

[0063] • [N, N' - 双 (2, 6- 二异丙基苯基) - 4- (2, 5- 二甲基 - 1H- 吡咯 - 1- 基) 苯脒基二

乙基氨基] 金属 (IV) 氯化物,

[0064] 其中, 金属为钛、锆或铪。Z1 和 Z3 不同的金属催化剂也是可以的 (3c、3d、4c、4d) :

[0065]



[0066] 可选地, 所述金属配合物可从合适的过渡金属和配基前体原位形成。原位生成的配合物的结构如针对上述预先形成的配合物所说明的。

[0067] 过渡金属前体可以是能够与配基前体反应以原位形成上述胍基或脒基配合物的任何 Ti、Zr 或 Hf 配合物。

[0068] 这样的过渡金属前体 (其中 M 为 Ti、Zr 或 Hf) 的实例包括:

[0069] • MX_4 , 其中每个 X 可独立地为卤素 {F, Cl, Br, I}、氢化物 (hydride) {H}、烃基 {R, 例如苄基}、醇盐 {OR} 或酰胺 {NR₁R₂} ;

[0070] • MX_4L_2 , 其中每个 X 可独立地为卤素 {F, Cl, Br, I}、氢化物 {H}、烃基 {R, 例如苄基}、醇盐 {OR} 或酰胺 {NR₁R₂} , L 等于任意两个电子供体配基, 例如醚如四氢呋喃或二乙基醚, 乙腈, 或三烃基膦 (trihydrocarbylphosphine) ;

[0071] • $\text{M}(\text{acac})_4$, 其中 acac = 2, 4- 戊二酮、1, 1, 1, 5, 5, 5- 六氟 -2, 4- 戊二酮 或 2, 2, 6, 6- 四甲基 -3, 5- 庚二酮 ;

[0072] • $\text{M}(\text{O}_2\text{CR})_4$, 其中 O_2CR 是任意的羧酸阴离子, 例如 2- 乙基己酸根。

[0073] 配基前体可为任意的能够与过渡金属前体反应以原位形成脒或胍配合物的化合物。这样的配基前体的实例包括:

[0074] • 二烃基碳二亚胺, 例如双 (2, 6- 二异丙基苯基) 碳二亚胺或二环己基碳二亚胺,

[0075] • 二异烃基碳二亚胺, 例如双 (2- 甲氧基苯基) 碳二亚胺 ;

[0076] • 脒盐或胍盐, 例如锂 1, 3- 二烃基脒盐或锂 1, 3- 二烃基胍盐。

[0077] • 脒或胍, 例如 N, N' - 双 (2, 6- 二异丙基苯基) 苯亚胺 - 酰胺或 2, 3- 双 (2, 6- 二异丙基苯基) -1, 1- 二烃基胍。

[0078] 4、在至少与共催化剂组合时，金属配合物成为 CCTP 的催化剂。

[0079] 共催化剂（不受理论束缚）用作链转移剂，并且可以可选地额外用作配合物的活化剂，以便配合物成为（活性）催化剂。

[0080] 共催化剂及链转移剂是有机铝，优选为烷基铝，或有机锌，优选为烷基锌，或它们的混合物。

[0081] 最优选地，所述共催化剂选自：

[0082] • 三烷基铝，其中烷基例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、n- 丁基、异丁基、戊基、新戊基或异戊基或它们的混合物，优选为三（甲基和 / 或乙基）铝，

[0083] • 二烷基锌，其中烷基例如是甲基、乙基、丙基、异丙基、n- 丁基、异丁基、戊基、新戊基或异戊基或它们的混合物，优选为二（甲基和 / 或乙基）锌，

[0084] • 如上所述的三烷基铝和二烷基锌试剂的混合物，

[0085] • 低聚或聚合烷基铝氧烷，优选为低聚或聚合甲基铝氧烷（包括改性甲基铝氧烷，其通过甲基铝氧烷与三异丁基铝或异丁基铝氧烷的反应而改性），

[0086] • 烷基铝卤化物，例如二烷基铝卤化物、烷基铝二卤化物，其中烷基优选为 C1-C3 烷基，

[0087] • 烷基铝倍半卤化物 (hydrocarbyl aluminium sesqui halogenides)，优选为甲基铝倍半卤化物，

[0088] • 或其混合物。

[0089] 用于形成（活性）催化剂的最优选的共催化剂是三乙基铝或包括小部分二乙基氢化铝（例如低于 10wt. %）的三乙基铝混合物。

[0090] 5、除共催化剂外，某些实施方案中也可存在活化剂。

[0091] 活化剂可包括含硼化合物。更优选地，活化剂包括五氟苯基硼烷和五氟苯基硼酸盐。可在本发明催化剂的制备中用作活化剂的硼化合物的示例性实例为：三取代（烷基）铵盐，例如：三甲基铵四苯基硼酸盐、三乙基铵四苯基硼酸盐、三丙基铵四苯基硼酸盐、三（n- 丁基）铵四苯基硼酸盐、三（叔丁基）铵四苯基硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基四苯基硼酸盐、N, N- 二乙基苯胺基四苯基硼酸盐、N, N- 二甲基 -2, 4, 6- 三甲基苯胺基四苯基硼酸盐、三甲基铵四（五氟苯基）硼酸盐、三乙基铵四（五氟苯基）硼酸盐、三丙基铵四（五氟苯基）硼酸盐、三（n- 丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐、三（仲丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐、双十八烷基甲基铵四（五氟苯基）硼酸盐、双十八烷基甲基铵四 - (3, 5- 双（三氟甲基）- 苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基四（五氟苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基 n- 丁基三（五氟苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基苄基三（五氟苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基四（4-（叔丁基二甲基甲硅烷基）-2, 3, 5, 6- 四氟苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基四（4-（三异丙基甲硅烷基）-2, 3, 5, 6- 四氟苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基五氟苯氧基三（五氟苯基）硼酸盐、N, N- 二乙基苯胺基四（五氟苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基 -2, 4, 6- 三甲基 - 苯胺基四（五氟苯基）硼酸盐、三甲基铵四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐、三乙基铵四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐、三丙基铵四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐、三（n- 丁基）铵四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐、二甲基（叔丁基）铵四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐、N, N- 二甲基苯胺基四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐、N, N- 二乙基苯胺基四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐，以及 N, N- 二甲基 -2, 4, 6- 三甲基苯胺基四（2, 3, 4, 6- 四氟苯基）硼酸盐；

[0092] 二烷基铵盐,例如:二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,以及二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0093] 三取代磷盐(phosphonium salts),例如:三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐、三(邻甲苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐,以及三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐;

[0094] 二取代氧鎓盐(oxonium salts),例如:二苯基氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐、二(邻甲苯基)氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐,以及二(2,6-二甲基苯基)氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐;

[0095] 二取代硫盐(sulfonium salts),例如:二苯基硫四(五氟苯基)硼酸盐、二(邻甲苯基)硫四(五氟苯基)硼酸盐,以及双(2,6-二甲基苯基)硫四(五氟苯基)硼酸盐。

[0096] 优选的阳离子是硼酸铵,例如三烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐,并且特别地 $[R_2N(CH_3)H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, 其中 $R = C_{16}H_{33}-C_{18}H_{37}$ 。

[0097] 优选地,如果三烷基铝化合物被用作(唯一的)共催化剂,则应用如上所述的活化剂。

[0098] 6、金属配合物的制备

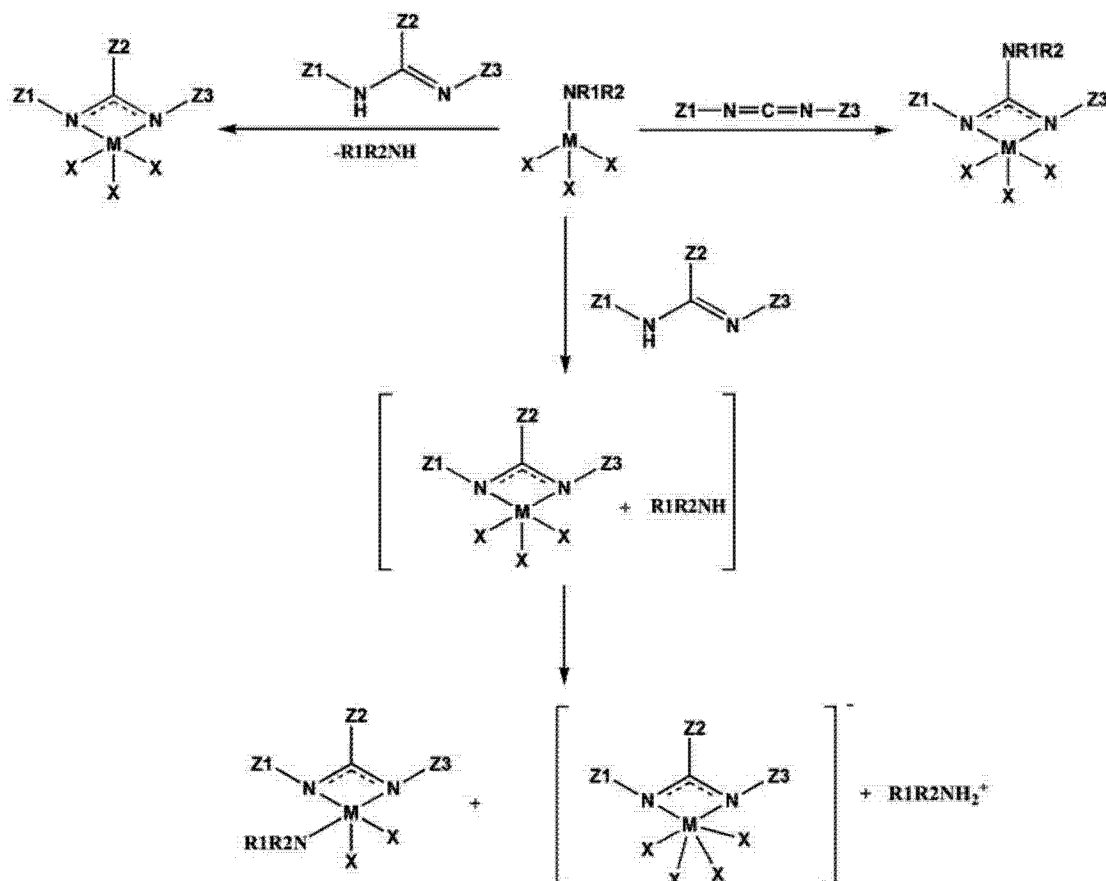
[0099] 一种制备上述配合物的方式以取代的碳二亚胺与过渡金属的衍生物反应为特征,过渡金属选自 Ti、Zr 或 Hf(参见方案 1)。

[0100] 过渡金属衍生物可选自过渡金属氨基卤化物。优选的过渡金属衍生物是(氯)(氨基)金属(IV),其中金属为钛、锆或铪。

[0101] 氨基过渡金属配合物可通过氧化态为 4 的过渡金属卤化物与胺的两个个等价物反应获得,或通过与锂酰胺的一个等价物反应获得。

[0102] 方案 1

[0103]



[0104] 具有脒基配基的催化剂通过使二取代的碳二亚胺与过渡金属氨基配合物的衍生物在溶剂（优选甲苯）中反应获得，以得到相应的脒基过渡金属配合物。在这种情况下，作为起始化合物的过渡金属衍生物是（氯）（氨基）金属（IV），其中，氨基为 NR_1R_2 ，金属以及 R_1 和 R_2 如上所述。

[0105] 并且，所述催化剂，尤其是基于脒基的配合物，可通过相应过渡金属卤化物和预先合成的配基的反应得到。配基可通过使取代或非取代碳二亚胺与锂化的芳香化合物（lithiated aromatic compound）反应来合成。

[0106] 催化剂配合物和 / 或配基适宜的反应介质或形式包括：脂肪烃和芳香烃、醚，以及环醚，特别是直链的和 / 或支链的 C_4 - C_{20} 烃，及它们的混合物；环烃和脂环烃，例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷，及它们的混合物；芳香化合物和烃基取代的芳香化合物，例如苯、甲苯和二甲苯、 C_{1-4} 二烷基醚、（聚）亚烷基二醇的 C_{1-4} 二烷基醚衍生物、四氢呋喃、二噁烷、亚丙基碳酸盐、二甲基甲酰胺，或 n -甲基-2-吡咯烷酮。前述物质的混合物也是适合的。

[0107] 7、（活化的）催化剂

[0108] 通过与用以形成催化剂配合物的活化的共催化剂组合或通过与共催化剂以及活化剂组合可致使催化剂具有催化活性。

[0109] 除上述的共催化剂外也可使用活化剂，或者当共催化剂本身不是活化的时将使用活化剂。如果相应的共催化剂选自烷基铝化合物，活化剂的使用是优选的。适合的活化剂参考上文。

[0110] 前述共催化剂以及活化技术先前已在下列参考文献中针对不同的金属配合物被

教导:EP277003、US5153157、US5064802、EP468651 和 EP 520732,这些文献的教导由此通过引用并入本文。

[0111] 参考 [Ti、Zr 和 / 或 Hf] 对 [Al 和 / 或 Zn] 的原子比,催化剂比共催化剂的摩尔比优选从 1:50 到 1:1000000、更优选 1:2000 到 1:100000,以及最优选 1:10000 到 1:40000。

[0112] 也可应用载体,尤其是二氧化硅、氧化铝、氯化镁或聚合物(尤其是聚(四氟乙烯)或聚烯烃)。载体优选的用量以催化剂(基于金属)比载体的重量比表示为 1:100000 到 1:10,更优选从 1:50000 到 1:20,以及最优选从 1:10000 到 1:30。

[0113] 8、方法

[0114] 根据本发明的方法,在上述金属配合物和上述共催化剂(可选地包括上述活化剂)存在的情况下,乙烯、或乙烯和丙烯、或丙烯被转化为低聚或聚合烃的部分。

[0115] 获得的低聚或聚合烃的部分由共催化剂的部分封端,例如铝或锌。铝或锌源于上述共催化剂或其衍生物。

[0116] 通常,可在从 0 到 100°C、优选 30 到 80°C 的温度和从 1 到 100bar、优选 1 到 30bar 的压力下完成聚合。一般来说,如果反应温度增加,可生成较短的碳链。如需要,可应用悬浮、溶液、浆液、气相、固态粉末聚合,或其他工艺条件。

[0117] 适合用于聚合的溶剂是惰性液体。适合的溶剂包括:脂肪烃和芳香烃、醚和环醚,特别是直链和 / 或支链的 C₄ 到 C₂₀ 烃,及它们的混合物(包括用于聚合的单体,尤其是之前描述的可加聚的单体);环烃和脂环烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷,及其混合物;芳香化合物和烃基取代芳香化合物,例如苯、甲苯和二甲苯、C₁₋₄ 二烷基醚、(聚)亚烷基二醇的 C₁₋₄ 二烷基醚衍生物,和四氢呋喃。前述物质的混合物也是适合的。

[0118] 合乎期望地,通过使单体和催化剂组合物在一定条件下接触来进行聚合,以生成具有从 100 到 1000000、优选 100 到 10000,最优选 300 到 1000 的分子量(MW)的低聚物或聚合物。

[0119] 特别地,可能需要生成非常低分子量的低聚物(100 到 400g/mol)或低分子量的低聚物(300 到 1000g/mol)。可使用凝胶渗透色谱法(GPC)或质谱分析来测定分子量分布。

[0120] 通过在外部炉中使聚合物(0.05wt.-%,浓度为 1mg/mL)在流动相溶剂中溶解来制备 GPC 样品,且不过滤而使用。分子量参照聚乙烯(Mw = 520 到 3200000g/mol⁻¹)和聚苯乙烯(Mw = 580 到 2800000g/mol⁻¹)。

[0121] 分子量分布(Mw/Mn)通过在聚合物实验室有限公司(Polymer Laboratories Ltd.)的 PL-GPC220 色谱仪上在 150°C 下实施凝胶渗透色谱法来测定,使用 1,2,4-三氯苯作为流动相,Mw/Mn 典型地在 1 和 6 之间或 1.7 和 2.5 之间。

[0122] 已观察到铝或锌封端的低聚或聚合烃的分子量可被以下因素影响:

[0123] a) 高温导致较低分子量,特别是对于钛催化剂来说,

[0124] b) 较高的 Al/Zn 与配合物之比一般导致较低分子量,

[0125] c) 较短的反应时间可导致较低分子量,特别是对于包括 Zr 的配合物来说,

[0126] d) 高单体浓度导致较高分子量,

[0127] e) 与其他有机铝共催化剂相比,使用三乙基铝的聚合导致具有较低分子量的产物。

[0128] 与 Ti 配合物相比,Zr 配合物对于上述措施更为敏感,因此能生成较低分子量。

[0129] 9、铝或锌封端的低聚烃或聚合烃的转化

[0130] 优选地,通过使用包括氧气的气体,例如空气或氧气,来氧化铝或锌封端的低聚物或聚合物。经氧化的低聚物或聚合物可进一步被水解,以生成在末端位置具有 OH 基的 OH- 取代产物。

[0131] 氧化可在与上文针对聚合所描述的相同反应介质中进行,或可在不同溶剂中进行。通过使铝封端的低聚物或聚合物与空气、或氧气、或氧气和其他气体的混合物反应来进行氧化,所述其他气体选自稀有气体或 N_2 。适合的反应温度范围从 10 到 100°C,优选 30 到 60°C。

[0132] 此外,如现有技术中已知的,可使用氧化催化剂以促进反应或防止副产物。氧化催化剂优选为在 CCTP 中使用的金属催化剂,或其分解产品。

[0133] 随后,在从 10 到 100°C、优选 30 到 60°C 的温度范围内,加入水或醇使氧化产物水解。可在硫酸或氨存在下进行水解。GB1309469 和 US3641085 更具体地描述了氧化反应以及氧化期间由于 Ti 化合物的存在而得到的益处,而 US3419352 涉及水解期间 NH_3 的存在。

[0134] 另一种选择,铝或锌封端的低聚物或聚合物可通过本领域技术人员已知的技术转换为烯烃。这样的方法包括 β -氢消除,例如经由热处理诱导,或由乙烯或丙烯取代。

[0135] 所获得的产物为具有端羟基的基于乙烯或乙烯和丙烯的醇的长链。产物为低聚物或聚合物,并且也可称其为功能化蜡,如果在室温下为固体且在 120°C 以下熔化。

[0136] 长链醇可进一步被功能化以获得衍生物,如在 EP0329891A2 中或 Dirk Schär 和 Clemens Schröder 在“Long Chain Linear Fatty Alcohols from ZIEGLER-Synthesis, their Mixtures, Derivatives and Use”中所描述的 (Sasol Germany GmbH:IP.com Prior Art Database Disclosure(现有技术数据库披露),披露号 IPCOM000203049D,2011 年 1 月 17 日)。

[0137] 蜡产物可被使用,如 Madelein vd Merwe(Kleyn)、Thorsten Butz、Thomas Haas、Michael Matthäi、Gernot Meyer 和 Norbert Petereit 在“Fischer-Tropsch Waxes-Production, Properties and Applications”中描述的 (Sasol Wax GmbH, IP.com Prior Art Database Disclosure(现有技术数据库披露),披露号 IPCOM000126507D,2005 年 7 月 22 日)中描述的。

[0138] 实施例

[0139] 使用手套式操作 (glove-box)、标准 Schlenk 技术或真空管线 (vacuum-line) 技术在 N_2 条件下处理空气或潮湿敏感的化合物。溶剂和试剂在使用前在氮气条件下通过蒸馏经由 $LiAlH_4$ 、钾、Na/K 合金,或苯甲酮的羰游基钠被纯化。

[0140] 甲苯 (Aldrich 公司,无水,99.8%) 通过 Al_2O_3 柱 (Fisher Scientific)、BASF R3-11 负载 Cu 氧清除剂,以及分子筛 (Aldrich 公司, $4\text{\AA}$)。乙烯 (AGA 聚合级) 通过 BASF R3-11 负载 Cu 氧清除剂和分子筛 (Aldrich 公司, $4\text{\AA}$)。NMR 谱记录在 Varian Inova 400 (1H :400MHz, ^{13}C :100.5MHz) 或 Varian Inova 300 (1H :300MHz, ^{13}C :75.4MHz) 波谱仪上。在 26°C 和 120°C 下测量的 1H 和 ^{13}C NMR 谱使用残余溶剂共振进行内部对照,以 ppm 为单位记录了化学位移。在测量前使 15mg 聚合物在 100°C 下、3h 溶解于 0.5mL $C_2D_2Cl_4$ 中来制备聚合物样品。在 PL-GPC 220 (Agilent, Polymer Laboratories) 高温色谱单元上实施了凝胶渗

透色谱法 (GPC) 分析, 该色谱单元配备有 LS、DP 和 RI 探测器和在 150℃ 下使用 1, 2, 4- 三氯苯作为流动相的两个线性混合床柱 (mixed bed columns) (Olexis, 粒径为 13 微米)。在外部炉中使聚合物 (0.05wt.-%) 溶解在流动相溶剂中来制备样品, 且样品未经过滤而使用。分子量参照聚乙烯 ($M_w = 520$ 到 $3200000 \text{ g mol}^{-1}$) 和聚苯乙烯 ($M_w = 580$ 到 $2800000 \text{ g mol}^{-1}$) 标准。所报告的数值为至少两个独立测定结果的平均值。

[0141] 以下化学物直接使用: N,N- 二甲基苯胺基四 (五氟苯基) 硼酸盐 ($[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, abcr GmbH&Co. KG)、N,N,N- 三烷基铵四 (五氟苯基) 硼酸盐 ($[\text{R}_2\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 质量分数为 6.2wt% 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 的异聚芳酯 (Isopar) 溶液, 陶氏化学 (DOW Chemicals))、三甲基铝 (TMA, 2.0M 甲苯溶液, Aldrich)、三乙基铝 (TEA, 25wt% 甲苯溶液, Aldrich)、三异丁基铝 (TIBA, 25wt% 甲苯溶液, Aldrich)、三 n- 辛基铝 (TOA, 25wt% 甲苯溶液, Aldrich)、EURECEN AI 5100-10- 甲苯 (4.9wt% in Al, Chemtura Organometallics)、异丙醇钛 (IV) (Acros Organics), 以及双 (2, 6- 二异丙基苯基) 碳二亚胺 (TCI Europe)。通过从 EURECEN AI 5100 中除去挥发物来制备干燥的 MAO。通过 E. Benzing, W. Kornicker 报导的方法 (Chem. Ber. 1961, 94, 2263-2267) 来合成钛前体 ($\text{Et}_2\text{NTiCl}_3$; $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NTiCl}_3$; $\text{Me}(\text{Cy})\text{NTiCl}_3$)。

[0142] 使用的链转移剂为如上文描述的铝化合物。

[0143] 在完成期望的反应时间之后终止乙烯流, 排放反应器, 用干燥的氧缓慢加压至其总压达到 2bar。经 15 分钟氧化后, 注入 1mL 异丙醇钛 (IV) 的甲苯溶液 (1M), 并且加热高压釜至其内部达到 90℃。四小时之后, 通过添加 50mL 的乙醇破坏残留的铝烷基。收集聚合产物, 在酸化乙醇中搅拌 30 分钟, 且在玻璃料 (glass frit) 上用乙醇和丙酮进行漂洗。聚合物首先在空气中干燥, 且随后在 80℃ 的真空中干燥。

[0144] 以下缩写含义为:

[0145] Me- 甲基 (CH_3)

[0146] Et- 乙基 (CH_3CH_2)

[0147] i-Pr- 异丙基 (Me_2CH)

[0148] i-Bu- 异丁基 (Me_2CHCH_2)

[0149] Cy- 环己基 (C_6H_{11})

[0150] Oct- 辛基 (C_8H_{17})

[0151] MAO- 甲基铝氧烷 $[(\text{MeAlO})_n \cdot (\text{Me}_3\text{Al})_{1/3n}]$

[0152] d-MAO- 干燥的甲基铝氧烷 $[(\text{MeAlO})_n]$

[0153] TMA- 三甲基铝 (Me_3Al)

[0154] TEA- 三乙基铝 (Et_3Al)

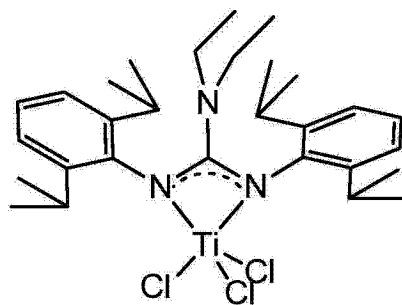
[0155] TIBA- 三异丁基铝 ($\text{i-Bu}_3\text{Al}$)

[0156] TOA- 三辛基铝 (Oct_3Al)

[0157] Pi- 哌啶 -1- 基 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$)

[0158] 实施例 1 合成 $\{\text{N}', \text{N}'' - \text{双} [2, 6- \text{二} (1- \text{甲基乙基}) \text{苯基}] - \text{N}, \text{N}- \text{二乙基胍基}\}$ 氯化钛 (IV) $\{[\text{Et}_2\text{NC}(2, 6- \text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2]\text{TiCl}_3$; 复合物 A}

[0159]

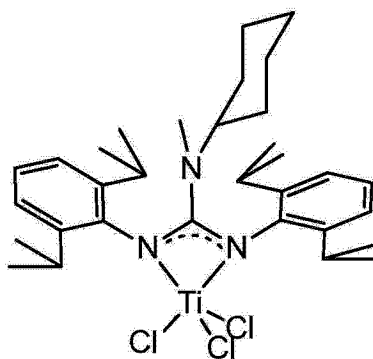


[0160] 将二乙基氨基钛(IV)氯化物(0.50g, 2.2mmol)和双(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺(0.80g, 2.2mmol)顺序添加至装有25mL甲苯的Schlenk烧瓶中,并且在50℃下搅拌。24h后,将混合物加热到110℃并且过滤。缓慢冷却至室温得到深红色晶体。将上清液倾出,并且减压干燥钛配合物(1.05g, 80%产率)。

[0161] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400MHz, 298K): δ = 0.36 (t, 6H, CH_2CH_3), 1.15 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.52 (q, 4H, CH_2CH_3), 3.57 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.0 - 7.11 (m, 6H, C_6H_3) ppm。

[0162] 实施例2合成 {N', N'' - 双[2,6-二(1-甲基乙基)苯基]-N-甲基-N-环己基胍基} 氯化钛(IV) {[Me(Cy)NC(2,6-Prⁱ₂C₆H₃N)₂]TiCl₃; 复合物B}

[0163]

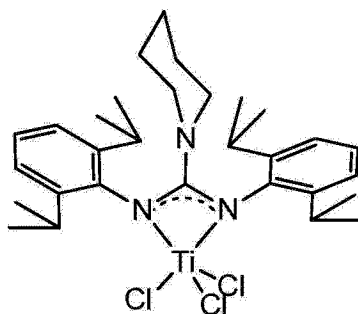


[0164] 将环己基(N-甲基)氨基钛(IV)氯化物(0.78g, 2.93mmol)和双(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺(1.06g, 2.9mmol)顺序添加至装有25mL甲苯的Schlenk烧瓶中,并且在50℃搅拌。24h之后,将混合物加热至110℃并过滤。缓慢冷却至室温获得深红色晶体。将上清液倾出,并且在减压力干燥钛配合物(0.92g, 50%产率)。

[0165] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400MHz, 298K): δ = 0.46 (m, 2H, CH_2), 0.71 (m, 4H, CH_2), 1.08 (m, 4H, CH_2), 1.17 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.90 (s, 3H, CH_3), 3.33 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$), 3.49 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.75 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.04 - 7.14 (m, 6H, C_6H_3) ppm。

[0166] 实施例3合成 {N', N'' - 双[2,6-二(1-甲基乙基)苯基]-N,N-环戊烷胍基} 氯化钛(IV) {[PiC(2,6-Prⁱ₂C₆H₃N)₂]TiCl₃; 复合物C}

[0167]

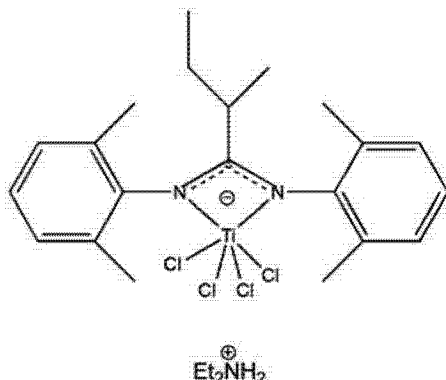


[0168] 将哌啶-1-基钛(IV)氯化物(0.80g, 3.36mmol)和双(2,6-二异丙基苯基)碳二亚胺(1.22g, 3.36mmol)顺序添加至装有25mL甲苯的Schlenk烧瓶中,并且在50℃下搅拌。24h之后,将混合物加热至110℃并过滤。缓慢冷却至室温获得深红色晶体。将上清液倾出,且在减压下干燥钛配合物(1.80g, 89%产率)。

[0169] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400MHz, 298K): δ = 0.71 (m, br, 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.17 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (m, br, 4H, NCH_2), 3.63 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.05 - 7.14 (m, 6H, C_6H_3) ppm。

[0170] 实施例4合成{N', N'' - 双[2,6-二(甲基)苯基]-仲丁基脒基(aminidinato)}氯化钛(IV) [$\{\text{secBuC}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\} \text{TiCl}_4$] [Et_2NH_2]; 复合物D

[0171]



[0172] 将N, N' - 双(2,6-二甲基苯基)-2-甲基丁脒(0.311g, 1.01mmol)和(二乙基氨基)氯化钛(IV)(0.228g, 1.01mmol)溶解在干燥的甲苯(40mL)中,且在室温下搅拌过夜。过滤出红色溶液,留下黄色固体。滤液用己烷分层以得到深红色晶体(产率未测定)。

[0173] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, C_6D_6): δ = 0.40 (tr. J = 7.3Hz, 3H, CHCH_2CH_3), 0.78 (d, J = 7.2Hz, 3H, CHCH_3), 0.97 (pent, J = 6.6Hz, 2H, CCH_2), 1.08 (tr. J = 7.2Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.43 (q. J = 6.5Hz, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.92 (s. 6H, Ar-CH_3), 2.96 (s. 6H, Ar-CH_3), 6.92-7.12 (m, 6H, Ar-H), 8.85 (s, 2H, NH_2) ppm。

[0174] 实施例5 乙烯聚合(1-15项)

[0175] 以半间歇(semi-batch)方式(借助补充流来添加乙烯,以保持压力恒定)在250mL玻璃高压釜(Büchi)中实施催化乙烯聚合反应。控制反应器的乙烯流,且反应器配备有单独的甲苯、催化剂和共催化剂注入系统。

[0176] 在聚合运行期间,保持压力和反应器温度恒定,同时持续监控乙烯流。在典型半间歇实验中,高压釜在使用前被排空且在80℃下被加热1h。接着,将反应器加热到期望的温度,以1000rpm搅拌,并且装入150mL甲苯。

[0177] 在用乙烯加压使总压达到 2bar 之后,使高压釜平衡 10 分钟。连续注入共催化剂溶液、活化剂和 1mL 的 0.002M 预催化剂甲苯储液,以起动反应。在 15 分钟反应时间过后,排放反应器,且通过加入 50mL 乙醇破坏残留的铝烷基。收集聚合产物,在酸化乙醇中搅拌 30min,并且在玻璃料上用乙醇和丙酮进行洗涤。聚合物首先在空气中干燥,并且随后在 80°C 真空中干燥。

[0178] 表 1

[0179] 使用 MAO 和 d-MAO 共催化剂的乙烯聚合

[0180]

项目	配合物	共催化剂	T [°C]	m _{pol.} [g]	活性 [kg _{PE} mol _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹]	M _n [kgmol ⁻¹]	M _w /M _n
1	A	MAO	30	2.82	2820	15.9	2.0
2	A	MAO	50	1.67	1670	8.4	2.5
3	A	MAO	80	0.10	100	7.6	4.0
4	B	MAO	30	1.91	1910	13.2	4.8
5	B	MAO	50	4.20	4200	6.5	2.5
6	B	MAO	80	0.95	950	3.3	2.0
7	C	MAO	50	4.50	4500	6.2	3.0
8	A	d-MAO	30	3.64	3640	829.2	5.9
9	A	d-MAO	50	1.36	1360	172.5	3.3
10	A	d-MAO	80	1.22	1220	75.6	2.7
11	B	d-MAO	30	9.30	9300	104.1	4.0
12	B	d-MAO	50	1.92	1920	85.3	2.8
13	B	d-MAO	80	1.08	1080	34.7	2.5
14	C	d-MAO	50	3.35	3350	111.6	5.7
15	D	d-MAO*	50	0.89	894	1406	5.1

[0181] 配合物:2.0 μmol;共催化剂:1.0mmol(Ti/Al = 1/500);甲苯:150mL;p = 2bar;t = 15min;*250equiv.d-MAO。

[0182] 表 1 示出乙烯聚合受到所使用的铝烷基活化剂和反应温度的影响。

[0183] 钛配合物的稳定性加上被充分抑制的 β-H 消除反应使合成线性饱和的长链聚合物成为可能。随温度提高产生较短链长,同时使用不含 TMA 的 d-MAO 观察到较高的活性以及较高的分子量。

[0184] 低分子量聚合材料的 NMR 研究显示所有的聚合物链都是完全饱和的,且没有观察到烯属质子共振。

[0185] 实施例 6 乙烯聚合(16-28 项)

[0186] 以半间歇方式(借助补充流来添加乙烯,以保持压力恒定)在 250mL 玻璃高压釜(Büchi)中实施催化乙烯聚合反应。控制反应器的乙烯流,且反应器配备有单独的甲苯、催化剂和共催化剂注入系统。在聚合期间,保持压力和反应器温度恒定,同时持续监控乙烯流。在典型半间歇实验中,高压釜在使用前被排空且在 80°C 下被加热 1h。接着,将反应器

加热到期望的温度,以 1000rpm 搅拌,并且装入 150mL 甲苯。在用乙烯加压使总压达到 2bar 之后,使高压釜平衡 10 分钟。连续注入共催化剂溶液 (TEA、TMA)、活化剂 (全氟苯基硼酸盐) 和 1mL 的 0.002M 预催化剂甲苯储液,以起动反应。在 15 分钟反应时间过后,排放反应器,且通过加入 50mL 乙醇破坏残留的铝烷基。收集聚合产物,在酸化乙醇中搅拌 30min,并且在玻璃料上用乙醇和丙酮进行洗涤。聚合物首先在空气中干燥,并且随后在 80℃ 真空中干燥。

[0187] 表 2 示出对于配合物 A-C 来说,乙烯聚合的结果与所使用的铝烷基的性质以及催化剂与铝的比率的依赖关系。一般来说,Al 对 Ti 比率越高,观察到的聚合物链长越短,而使用 TEA 产生最短的链。

[0188] 对于 TEA 共催化剂 / 转移试剂来说,通过 SEC 可观察到相对短的链长,同时对于更强的配位 TMA 和位阻型 TIBA 来说,链转移被延迟导致分子量的增加。

[0189] 表 2

[0190] 使用三烷基铝共催化剂和全氟苯基硼酸盐活化剂的乙烯聚合

[0191]

项目	配合物	共催化剂	Al/Ti	T [°C]	m _{pol} [g]	活性 [kg _{PE} mol _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹]	M _n [kgmol ⁻¹]	M _w /M _n
16	A	TEA	250	50	1.50	1500	2.9	2.3
17	A	TEA	500	50	1.62	1620	2.2	1.9
18	A	TEA	750	50	1.53	1530	2.1	2.4
19	A	TEA	1000	50	1.80	1800	1.8	1.9
20	A	TMA	500	50	0.70	700	3.9	1.9
21	B	TEA	250	50	0.92	920	3.9	2.5
22	B	TEA	500	50	1.70	1700	2.8	2.2
23	B	TEA	750	50	1.75	1750	2.1	2.0
24	B	TEA	1000	50	1.80	1800	1.6	2.0
25	C	TEA	250	50	1.50	1500	3.3	2.6
26	C	TEA	500	50	1.40	1400	3.1	2.4
27	C	TEA	750	50	1.40	1400	2.7	2.4
28	C	TEA	1000	50	1.55	1550	2.5	2.3

[0192] 配合物 : 2.0 μmol ; 硼酸铵 : 2.2 μmol [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (R = C₁₆H₃₃ - C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1.1 ; 甲苯 : 150mL ; T = 50℃, p = 2bar ; t = 15min。

[0193] 实施例 7 乙烯聚合实验 (29-37 项)

[0194] 以半间歇方式 (借助补充流来添加乙烯,以保持压力恒定) 在 800mL 不锈钢高压釜 (Büchi) 中实施催化乙烯聚合反应。反应器的压力、温度、搅拌速度和乙烯流被控制,且配备有单独的甲苯、催化剂和共催化剂注入系统。在聚合期间,保持压力和反应器温度恒定,同时持续监控乙烯流、内外温度以及搅拌速度。在典型半间歇实验中,高压釜在使用前被排空且在 130℃ 被加热 1h。

[0195] 接着,将反应器加热到期望的温度,以 600rpm 搅拌,并且装入 250mL 甲苯。在用乙

烯加压至达到期望的总压之后,使高压釜平衡 10 分钟。连续注入共催化剂溶液、活化剂和预催化剂甲苯储液 (0.002M) 来起动反应。在 60 分钟反应时间过后,排放反应器,且用干燥的氧对其缓慢加压使总压达到 2bar。15 分钟后,注入 1mL 的异丙醇钛 (IV) 的甲苯溶液 (1M),且将高压釜加热至内部达到 90℃。4 小时后,通过加入 50mL 乙醇破坏残留的铝烷基。收集聚合产物,在酸化乙醇中搅拌 30 分钟,并且在玻璃料上用乙醇和丙酮进行洗涤。聚合物首先在空气中干燥,并且随后在 80℃真空中干燥。

[0196] 表 3

[0197] 使用三烷基铝共催化剂和全氟苯基硼酸盐活化剂的乙烯聚合以及后续的氧化

[0198]

项目	配合物	共催	Al/Ti	T	m _{pol.}	活性	M _n	M _w /
	[μmol]	化剂		[°C]	[g]	[kg _{PE} mol _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹]	[kgmol ⁻¹]	M _n
29	A	4	TEA	2500	70	44.0	5500	1.7
30	A ^b	2	TEA	5000	70	47.0	4700	2.1
31	A ^b	0.6	TEA	17000	65	28.4	9470	2.5
32	A ^b	0.4	TEA	25000	60	32.0	16000	3.3
33	A ^b	0.3	TEA	33000	65	24.4	16300	2.5
34	A ^b	0.2	TEA	50000	60	16.7	16700	2.9
35	C	4	TEA	2500	60	30.2	3780	1.7
36	C	4	TEA	2500	65	27.7	3460	1.5
37	C	4	TEA	2500	75	4.20	525	0.9

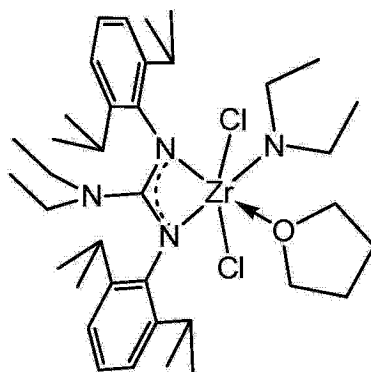
[0199] 硼酸铵: $[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ($\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{C}_{18}\text{H}_{37}$), Ti/B = 1/1.1; 甲苯: 250mL; p = 2bar; t = 60min; ^bp = 5bar。

[0200] 表 3 呈现出在来源于配合物 A-C 的催化剂存在时乙烯聚合的结果,以及后续的 Al 封端的蜡的氧化。

[0201] 如结果所示,钛催化剂能以增加的活性承受显著高的 Al 比 Ti 的比率高至 50000 当量 (equivalents)。氧化步骤生成端羟基 PE 低聚物。在 Al 比 Ti 比率较高时,观察到链长较短的醇。对经过氧化和随后的酸性激发 (acidic work up) 之后的低分子量聚合材料的 NMR 研究显示约 80% 的 Al 封端的聚合物被氧化,生成长链醇 (在 3.58ppm 下检测到 HO-CH₂- 亚甲基的质子共振)。剩余的 20% 构成未氧化的完全饱和蜡。

[0202] 实施例 8 合成 {N', N'' - 双 [2, 6-二 (1-甲基乙基) 苯基] -N, N-二乙基胍基} - (二乙基氨基) 氯化锆 (VI) $\{[\text{Et}_2\text{NC}(2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2](\text{Et}_2\text{N})\text{ZrCl}_2(\text{THF})\}$; 配合物 D; 异构体混合物

[0203]



[0204] 根据已公开的步骤来合成锆前体 $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Zr}$ (D. C. Breadley, I. M. Thomas, J. Chem. SOC. 1960, 3857) 和 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{ZrCl}_2(\text{THF})_2$ (S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, Z. anorg. allg. Chem. 1995, 621, 2021-2024)。以类似于 G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, K. -A. Lippert, R. P. Rose, A. Stasch (New J. Chem., 2009, 33, 64 - 75) 描述的步骤合成了 (Z)-2, 3-双(2, 6-二异丙基苯基)-1, 1'-二乙基胍。

[0205] 方法 A : 将二氯-双(二乙基氨基)锆(IV)-双(四氢呋喃)(0.036g, 80 μmol) 和双(2, 6-二异丙基苯基)碳二亚胺(0.029g, 80 μmol) 顺序地添加至装有 10mL 甲苯的 Schlenk 烧瓶中, 并且在室温下搅拌。24h 之后, 过滤混合物且用甲苯稀释至 40mL。使用该溶液得到与如下描述的方法 B 相同的低聚结果。

[0206] 方法 B : 将二氯-双(二乙基氨基)锆(IV)-双(四氢呋喃)(0.036g, 80 μmol) 和 (Z)-2, 3-双(2, 6-二异丙基苯基)-1, 1'-二乙基胍(0.035g, 80 μmol) 顺序地添加至装有 10mL 甲苯的 Schlenk 烧瓶中, 并且再室温下搅拌。24h 之后, 过滤混合物且用甲苯稀释至 40mL。该溶液未经进一步纯化而被使用。

[0207] 这两种方法产生具有相似 NMR 光谱的锆配合物。

[0208] 实施例 9 乙烯聚合实验 (38 - 48 项)

[0209] 以半间歇方式(借助补充流来添加乙烯, 以保持压力恒定)在 250mL 玻璃高压釜(Büchi)中实施催化乙烯聚合反应。控制反应器的乙烯流, 并且反应器配备有单独的甲苯、催化剂和共催化剂注入系统。在聚合期间, 保持压力和反应器温度恒定, 同时持续监控乙烯流。在典型半间歇实验中, 高压釜在使用前被排空并且在 80°C 下被加热 1h。接着, 将反应器加热到期望的温度, 以 1000rpm 搅拌, 并且装入 150mL 甲苯。在用乙烯加压使总压达到 2bar 之后, 使高压釜平衡 10 分钟。连续注入共催化剂溶液 (TEA、TMA、TIBA)、活化剂(全氟苯基硼酸盐)和 1mL 的 0.002M 锆预催化剂甲苯储液, 以启动反应。在期望的反应时间过后, 排放反应器, 且通过加入 50mL 乙醇破坏残留的铝烷基。收集低聚产物, 在酸化乙醇中搅拌 30min, 并且在玻璃料上用乙醇和丙酮进行洗涤。低聚物首先在空气中干燥, 并且随后在 80°C 真空中干燥。通过用水洗涤甲苯溶液并且在减小的压力下移除溶剂来收集低聚产物。通过 GC-MS 来分析油状产物。

[0210] 获得的低聚物(46a, * 甲苯残留)的 ^1H NMR 光谱(CDCl_3 , 26°C)显示完全饱和的低聚产物的 ^1H NMR 光谱中不存在烯属质子共振, 证明在胍基锆作为催化剂的情况下也形成了铝封端的低聚物和聚合物。

[0211] 表 4

[0212] 使用 Zr 催化剂 D、三烷基铝共催化剂和全氟苯基硼酸盐活化剂的乙烯聚合

[0213]

项目	预催 化剂	共催 化剂	Al/Yr	t [min]	m _{pol.} [g]	活性 [kg _{PE} mol _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹]	M _n [g mol ⁻¹]	M _w /M _n
38	D	TEA	250	15	1.68	1680	1300	1.9
39	D	TEA	500	15	1.70	1700	1140	1.5
40	D	TIBA	750	15	3.54	3540	1030	1.5
41	D	TEA	1000	15	6.48	6480	1290	1.3
42	D	TMA	1000	15	0.17	170	547	1.5 ^b
43	D	TIBA	1000	15	0.64	640	2220	2.1
44	D	TEA	10000	30	6.50	3270	350	1.3
45	D	TEA	10000	60	21.00	5250	370	1.5
46a ^c	D	TEA	10000	20	n.d.	n.d.	液体	n.d.
46b ^c	D	TEA	10000	40	n.d.	n.d.	350	1.3
46c ^c	D	TEA	10000	60	n.d.	n.d.	380	1.4
46d ^c	D	TEA	10000	80	n.d.	n.d.	470	1.3
46e ^c	D	TEA	10000	100	35.70	5360	600	1.2
47	D	TEA	20000	60	21.00	5250	366	1.5
48 ^e	D	TEA	20000	60	45.00	11250	320	1.6

[0214] 预催化剂:2.0 μmol; 硼酸铵:2.2 μmol [R₂N(CH₃)H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (R = C₁₆H₃₃ - C₁₈H₃₇), Ti/B = 1/1.1; 甲苯:150mL; T = 50°C, p = 2bar; t = 15min。

[0215] ^b 双峰分布, 主要部分 (major fraction)。^c 每 20min 连续取样 ^eT = 80°C;

[0216] TEA:三乙基铝; TMA:三甲基铝; TIBA:三异丁基铝, n. d.:不确定

[0217] 获得的低聚物 (46a) 的 GC 显示出 C10-C32 醇的典型高斯分布, 峰值在 C20。聚合项 45b-e (其中每 20 分钟后收集样品) 的分子量分布 (SEC) 测量显示聚合物链的时间依赖性。所有的聚合物链都随时间增长, 从而能够通过运行时间来充分控制分子量。