



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108779130 B

(45) 授权公告日 2021.12.31

(21) 申请号 201780015632.7

C·J·哈伦

(22) 申请日 2017.03.13

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108779130 A

(51) Int.Cl.

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

C08F 4/76 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.11.09

(30) 优先权数据
62/314480 2016.03.29 US

(56) 对比文件

US 2011/0294972 A1, 2011.12.01

Siddiqi, K. S.等.The ligand properties of quinolines, complex formation and metalation with Group VI metal halides and organotin(IV) halides. 《Bulletin de la Societe Chimique de France》.1983,第1卷(第5-6期),第140-142页.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/022008 2017.03.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/172332 EN 2017.10.05

(73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司
地址 美国得克萨斯州

审查员 李旭英

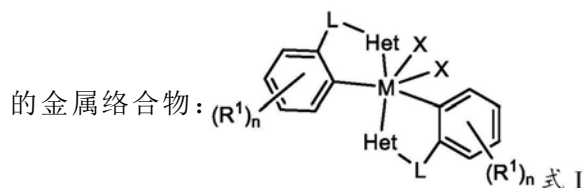
(72) 发明人 M·海达里 R·L·库尔曼

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称
金属络合物

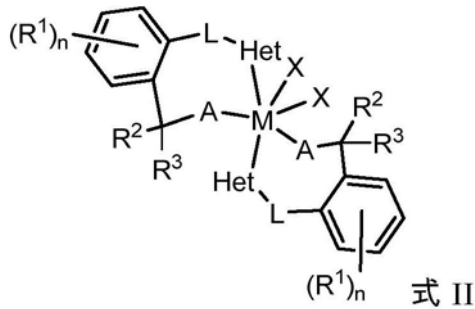
(57) 摘要

本公开的实施例涉及可用于形成聚合物的金属络合物。作为实例,本公开提供了一种式(I)

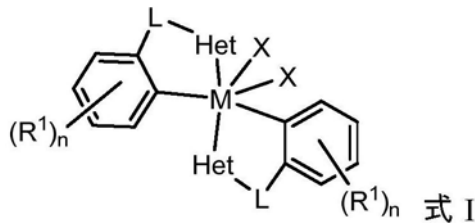


其中M是Zr、Hf或Ti;每个Het独立地是杂环基团;每个L独立地是桥连基团;每个X独立地是Cl、Br、I或烷基;每个R¹独立地选自包括以下的群组:氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合;并且每个n独立地是具有1到5的值的整数。

1. 一种式II的金属络合物:



其中所述式II的金属络合物通过使式I的金属络合物与选自酮、醛、亚胺和其组合的群组的极性有机物质反应而形成;每个A独立地是O、S或N-R⁴;并且每个R²、R³和R⁴独立地选自包括以下的群组:氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基和其组合,或R²与R³组合为氧代基、烷基亚氨基或硫基,其中所述式I的金属络合物为:



其中M是Zr、Hf或Ti;每个Het独立地是杂环基团,其包括N、O和/或S;每个L独立地是桥连基团(CR₂)_m,其中m是0、1、2、3或4;O、S或NR-,其中每个R独立地选自包括以下的群组:氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基和其组合;每个X独立地是Cl、Br、I或烷基;每个R¹独立地选自包括以下的群组:氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基和其组合;并且每个n独立地是具有1到4的值的整数。

2. 根据权利要求1所述的金属络合物,其中所述芳基是稠合芳香环。

3. 根据权利要求1所述的金属络合物,其中M是Zr。

4. 根据权利要求3所述的金属络合物,其中每个杂环基团包括N。

5. 根据权利要求4所述的金属络合物,其中所述极性有机物质是酮。

6. 根据权利要求4所述的金属络合物,其中所述酮是丙酮。

7. 一种负载型金属络合物,包含:

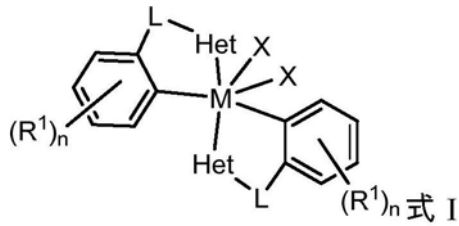
根据权利要求1所述的金属络合物;

活化剂;和

载体材料。

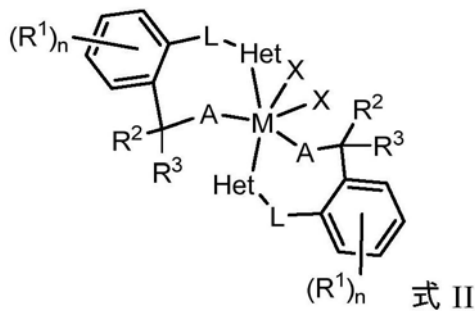
8. 一种形成式II的金属络合物的方法,包含:

使芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物前体反应以形成式I的金属络合物:



其中M是Zr、Hf或Ti；每个Het独立地是杂环基团，其包括N、O和/或S；每个L独立地是桥连基团(CR₂)_m，其中m是0、1、2、3或4；0；S或NR-，其中每个R独立地选自包括以下的群组：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基和其组合；每个X独立地是Cl、Br、I或烷基；每个R¹独立地选自包括以下的群组：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基和其组合；并且每个n独立地是具有1到4的值的整数，以及

使所述式I的金属络合物与选自酮、醛、亚胺和其组合的群组的极性有机物质反应以形成式II的金属络合物：



其中每个A独立地是O、S或N-R⁴；并且每个R²、R³和R⁴独立地选自包括以下的群组：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基和其组合，或R²与R³组合为氧代基、烷基亚氨基或硫基。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述芳基是稠合芳香环。

10. 根据权利要求8所述的方法，其中所述金属二卤化物是二苄基二氯化锆醚合物。

11. 一种形成聚合物的方法，包含：

使烯烃与根据权利要求1所述的式II的金属络合物接触。

金属络合物

技术领域

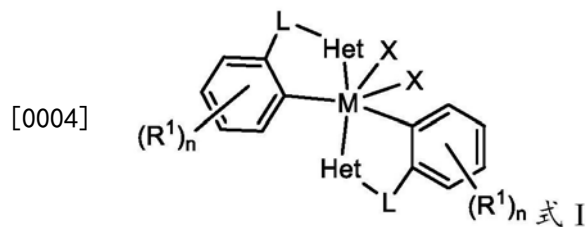
[0001] 本公开的实施例涉及金属络合物,更具体地说,实施例涉及可用于形成聚合物的金属络合物。

背景技术

[0002] 聚合物可用于多种产品,包括膜和管等。聚合物可以通过在聚合反应中使一或多种类型的单体反应而形成。业界持续关注开发可用于形成聚合物的新型、改进的材料和/或工艺。

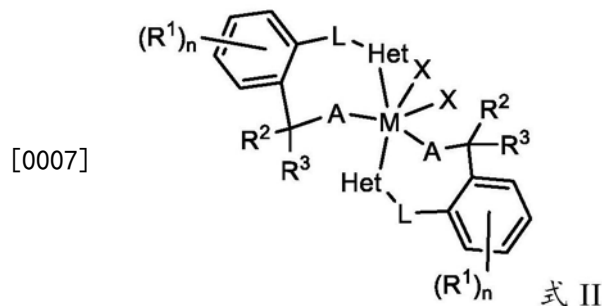
发明内容

[0003] 本公开提供了式I的金属络合物:



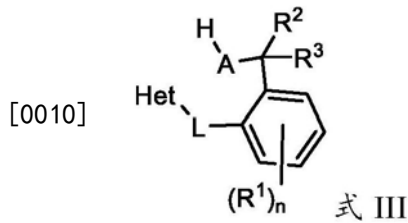
[0005] 其中M是Zr、Hf或Ti;每个Het独立地是杂环基团;每个L独立地是桥连基团;每个X独立地是Cl、Br、I或烷基;每个R¹独立地选自包括以下的群组:氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合;并且每个n独立地是具有1到5的值的整数。

[0006] 本公开提供了式II的金属络合物:



[0008] 其中式II的金属络合物通过使式I的金属络合物与选自酮、醛、亚胺和其组合的群组的极性有机物质反应而形成;每个A独立地是O、S或N-R⁴;并且每个R²、R³和R⁴独立地选自包括以下的群组:氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合,或R²与R³组合为氧代基、烷基亚氨基或硫基。

[0009] 本公开提供了式III的有机化合物:



[0011] 其中式III的有机化合物通过使式II的金属络合物与质子物质反应而形成；每个A独立地是O、S或N-R⁴；并且每个R²、R³和R⁴独立地选自包括以下的群组：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合，或R²与R³组合为氧代基、烷基亚氨基或硫基。

[0012] 本公开提供了包括式I的金属络合物、活化剂和载体材料的负载型金属络合物。

[0013] 本公开提供了包括式II的金属络合物、活化剂和载体材料的负载型金属络合物。

[0014] 本公开提供了用于形成金属络合物的方法，包括使芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物前体反应以形成式I的金属络合物。

[0015] 所述方法可以包括使式I的金属络合物与选自群组和其组合的极性有机物质反应以形成式II的金属络合物。

[0016] 本公开提供了用于形成式III的有机化合物的方法。

[0017] 本公开提供了用于形成聚合物的方法，包括使烯烃与式I的金属络合物接触。

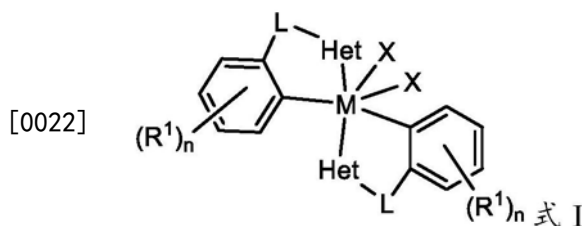
[0018] 本公开提供了用于形成聚合物的方法，包括使烯烃与式II的金属络合物接触。

[0019] 本公开的以上发明内容不打算描述每个公开的实施例或本公开的每一种实施方案。随后的描述更具体地例示说明性实施例。在本申请通篇中的若干位置中，通过实例的清单提供指导，所述实例可以不同的组合形式使用。在每种情况下，所叙述的清单仅充当代表性的群组而不应解释为排它性的清单。

具体实施方式

[0020] 本文描述了金属络合物和其形成方法。本文所述的金属络合物可以用作聚合催化剂。举例来说，本公开的实施例可以提供1000克聚合物/克负载型金属络合物（例如本文所论述的负载型催化剂）、1200克聚合物/克负载型金属络合物、1400克聚合物/克负载型金属络合物，或甚至更大的活性。另外，与先前的金属络合物不同，本文公开的金属络合物可以有利地在没有配体纯化步骤的情况下形成。在没有配体纯化步骤的情况下形成金属络合物可以减少与金属络合物形成相关的制造时间和/或制造成本、减少产生金属络合物所需的合成步骤的数量和/或消除因通常用于配体合成所用的溶剂和副产物而导致的废料产生。

[0021] 本公开的实施例提供式I的金属络合物：



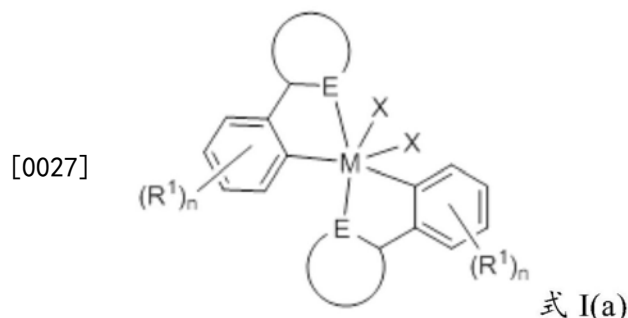
[0023] 其中M是Zr、Hf或Ti；每个Het独立地是杂环基团；每个L独立地是桥连基团；每个X

独立地是Cl、Br、I或烷基；每个 R^1 独立地选自包括以下的群组：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合；并且每个n独立地是具有1到5的值的整数。

[0024] 杂环基团(也可称为杂环化合物或杂环)的实例包括但不限于吡啶、噻吩、呋喃、磷唑、咪唑、咪唑啉、吡唑、噻唑、异噻唑、三唑、恶二唑、噻二唑、二噻唑、吡啶、吡喃、硫代吡喃、二嗪、恶嗪、噻嗪、哒嗪、嘧啶、喹啉、异喹啉、恶唑、嘧啶、苯并呋喃、苯并噻吩、其组合和其衍生物等。在许多实施例中，杂环基团可以包括N、O和/或S。

[0025] 桥连基团可以将化合物(例如式I的金属络合物)的一或多个元素桥接(例如连接到所述化合物的一或多个其他元素)。桥连基团的实例包括但不限于 $(CR_2)_m$ ，其中m是0、1、2、3或4；O；S或NR⁻，其中每个R独立地选自包括以下的群组：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合。

[0026] 如所提及，在一或多个实施例中，桥连基团L可以是 $(CR_2)_m$ ，其中m是0；换句话说，L可能不存在。尽管本领域技术人员清楚地理解其中L不存在的式I的含义，但其中L不存在的金属络合物也可以由下式I(a)表示：



[0028] 其中每个E独立地表示杂原子。

[0029] 如所提及，杂环基团可以包括N、O或S。对于式I(a)，杂环基团各自自由包括相应的E的环状结构表示。

[0030] 式I的金属络合物可以通过使芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物前体反应而形成。如本文所用，芳基-杂芳基化合物包括芳基和杂芳基。芳基-杂芳基化合物可以商业获得和/或可以通过各种合成方法制备。

[0031] 如本文所用的术语“芳基”是指芳族基团。举例来说，芳基可以衍生自苯等。包括芳基的物质的一些具体实例是4-叔丁基苯硼酸和式I的金属络合物。

[0032] 式I的金属络合物的芳基可以包括一或多个取代基。例如，如式I所示，每个芳基具有各自的取代基 $(R^1)_n$ 。每个 $(R^1)_n$ 可以独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合等。一些实施例规定 $(R^1)_n$ 可以选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苄基、苯基、甲基苯基和叔丁基苯基，包括例如所有其异构体等。如本文所用，每个“n”独立地是具有1到5的值的整数。举例来说，每个n可以独立地是具有1、2、3、4或5的

值的整数。

[0033] 如本文所用的术语“杂芳基”是指环中具有一或多个除碳之外的原子的芳族基团。举例来说,如式I所示,每个杂芳基包括各自的杂原子“E”。本公开的实施例规定每个E独立地是N、O或S。包括杂芳基的物质的一些实例是噻吩、吡啶、异恶唑、吡唑、吡咯、咪唑、恶唑、其衍生物和式I的金属络合物。

[0034] 如所提及,式I的金属络合物可以通过使芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物前体反应而形成。可称为有机金属前体的金属二卤化物前体包括金属原子,即式I的金属络合物的“M”。本公开的实施例规定M是Zr、Hf或Ti。

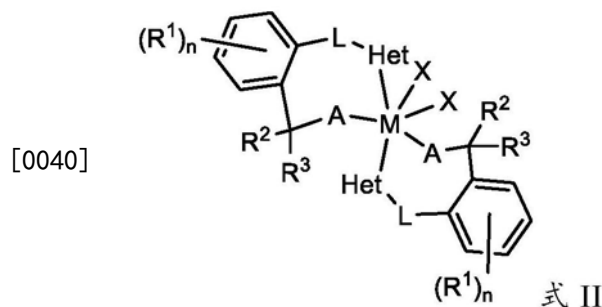
[0035] 金属二卤化物前体包括至少两个卤素原子。本公开的多个实施例规定金属二卤化物前体包括至少两个氯原子。在一或多个实施例中,金属二卤化物前体可以是金属二氯化物前体。本公开的实施例规定金属二卤化物前体可以包括其他原子和/或官能团。举例来说,金属二卤化物前体可以包括多个苄基。金属二卤化物前体的具体实例是二苄基二氯化锆醚合物,即 Bn_2ZrCl_2 -醚。

[0036] 芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物前体可以以各种浓度反应以形成式I的金属络合物。举例来说,芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物可以芳基-杂芳基化合物的摩尔数与二卤化金属前体的摩尔数1:20到20:1的摩尔比反应。

[0037] 芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物前体可以在各种温度下反应以形成式I的金属络合物。举例来说,芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物可以在0°C到150°C的温度下反应。

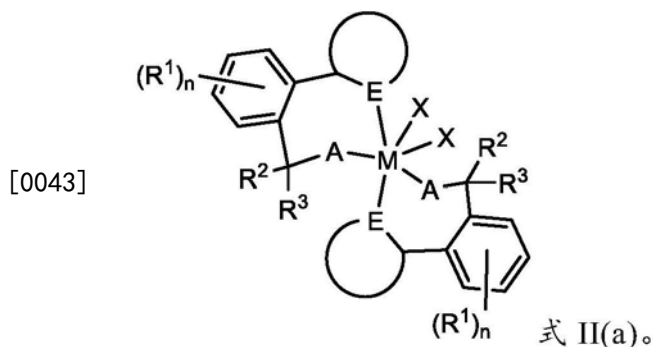
[0038] 芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物前体可以在额外物质存在下反应。举例来说,芳基-杂芳基化合物与金属二卤化物可以在溶剂、催化剂和/或促进剂等存在下反应。

[0039] 式I的金属络合物可以用作聚合催化剂。另外,式I的金属络合物可以用于形成式II的金属络合物:



[0041] 其中式II的金属络合物通过使式I的金属络合物与选自酮、醛、亚胺和其组合的群组的极性有机物质反应而形成;每个A独立地是O、S或N-R⁴;并且每个R²、R³和R⁴独立地选自包括以下的群组:氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合,或R²与R³组合为氧代基、烷基亚氨基或硫基。式II的金属络合物可以用作聚合催化剂。

[0042] 如所提及,在一或多个实施例中,式II中所示的桥连基团L可以是(CR₂)_m,其中m是0;换句话说,L可能不存在。尽管本领域技术人员清楚地理解其中L不存在的式II的含义,但其中L不存在的金属络合物也可以由下式II(a)表示:



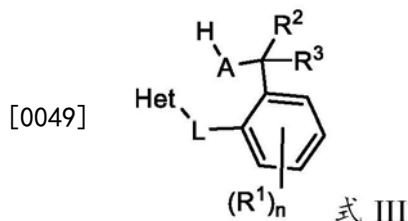
[0044] 式II的金属络合物可以通过使式I的金属络合物与极性有机物质反应而形成。极性有机物质的实例包括酮、醛、亚胺和其组合等。举例来说，式II的金属络合物可以通过使式I的金属络合物与丙酮反应而形成。在本公开的多个实施例中，极性有机物质可以选自腈、亚胺、碳二亚胺、氰酸酯、异氰酸酯和其组合。

[0045] 式I的金属络合物与极性有机物质可以以各种浓度反应以形成式II的金属络合物。举例来说，式I的金属络合物与极性有机物质可以以式I的金属络合物的摩尔数与极性有机物质的摩尔数1:5000到200:1的摩尔比以及式I的金属络合物的摩尔数与极性有机物质的摩尔数的其它摩尔比反应。

[0046] 式I的金属络合物与极性有机物质可以在各种温度下反应以形成式II的金属络合物。举例来说，式I的金属络合物与极性有机物质可以在0℃到150℃的温度下反应。

[0047] 式I的金属络合物与极性有机物质可以在额外物质存在下反应。举例来说，式I的金属络合物与极性有机物质可以在溶剂、催化剂和/或促进剂等存在下反应。

[0048] 本公开的实施例提供式III的有机化合物：



[0050] 其中式III的有机化合物通过使式II的金属络合物与质子物质反应而形成；每个A独立地是O、S或N-R⁴；并且每个R²、R³和R⁴独立地选自包括以下的群组：氢、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷基硫醇、二烷基胺、烷基酰胺基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基和二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰基氨基、芳酰基氨基、芳香环、稠合芳香环和其组合，或R²与R³组合为氧代基、烷基亚氨基或硫基。质子物质的实例包括水和盐酸等。质子物质可以是例如质子溶剂或质子试剂。

[0051] 式II的金属络合物与质子物质可以以各种浓度反应以形成式III的有机化合物。举例来说，式II的金属络合物与质子物质可以以式II的金属络合物的摩尔数与质子物质的摩尔数1:50到50:1的摩尔比反应。

[0052] 式II的金属络合物与质子物质可以在各种温度下反应以形成式III的有机化合物。举例来说，式II的金属络合物与质子物质可以在0℃到150℃的温度下反应。

[0053] 本公开的实施例提供了一种负载型金属络合物。举例来说，式I的金属络合物和/或式II的金属络合物可以与载体材料组合以形成负载型金属络合物。载体材料的实例包括

无机氧化物,如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化钽以及这类氧化物的混合物,例如二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛等。以负载型金属络合物的总重量计,用于形成负载型金属络合物的载体材料的量可以是约1重量%到约80重量%,或约10重量%到约60重量%,或约20重量%到约50重量%。

[0054] 本公开的一些实施例规定负载型金属络合物可以包括活化剂。活化剂可以是铝氧烷。铝氧烷可以描述为含有--Al(R⁵)-O-子单元的低聚化合物,其中R⁵是烷基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷等。对于多个实施例,也可以使用不同铝氧烷和改性铝氧烷的混合物。可以以活化剂的摩尔数与金属络合物的摩尔数1:5到1000:1的摩尔比包括活化剂。

[0055] 负载型金属络合物可以通过各种已知的方法形成。举例来说,式I的金属络合物和/或式II的金属络合物可以与载体材料在溶液中、在浆液中或以固体形式或其某一组合接触,并且可以在指定的时间内加热到所需温度,以用于形成负载型金属络合物。

[0056] 举例来说,负载型金属络合物可以通过将一或多种金属络合物与一或多种活化剂组合,并且随后将所得混合物与一或多种载体材料组合而形成。举例来说,负载型金属络合物可以通过将一或多种活化剂与一或多种载体材料组合,并且随后将所得混合物与一或多种金属络合物组合而形成。组分可以在液体稀释剂存在下混合。举例来说,稀释剂可以用于形成悬浮液。烃,如直链或支链烷烃,包括正己烷、正戊烷和异戊烷;芳香族化合物,如甲苯和二甲苯;和卤代烃,如二氯甲烷等,适用作稀释剂。

[0057] 当形成负载型金属络合物时,一或多种活化剂与一或多种金属络合物的接触时间可以例如取决于温度、压力、混合设备的类型和/或将要组合的组分的量时的一个或多个条件而变化。

[0058] 负载型金属络合物可以通过喷雾干燥方法形成。举例来说,可以在液体稀释剂中形成一或多种金属络合物、一或多种活化剂和一或多种载体材料的悬浮液,并且随后将悬浮液喷雾干燥。

[0059] 喷雾干燥可以通过将悬浮液通过加热喷嘴喷入加热的惰性干燥气体如氮气、氩气或丙烷的流中以蒸发稀释剂并且产生固体形式的粒子,例如本文公开的负载型金属络合物来进行。干燥气体的体积流量可显著大于悬浮液的体积流量。举例来说,悬浮液的雾化可以使用雾化喷嘴或离心高速碟式雾化器来完成。

[0060] 金属络合物、活化剂和载体材料的悬浮液中使用的金属络合物和活化剂化合物的量可以例如根据所使用的活化剂的类型而变化。举例来说,当活化剂是支链或环状铝氧烷时,悬浮液中铝原子(来自活化剂)与金属“M”(来自金属络合物)的摩尔比可以在约10与约5000之间,或在约50到约1000之间,或在约100到约500之间。

[0061] 以负载型金属络合物的总重量计,用于形成悬浮液的载体材料的量可以是约1重量%到约80重量%,或约10重量%到约60重量%,或约20重量%到约50重量%。

[0062] 经喷雾干燥的负载型金属络合物可以是颗粒材料。负载型金属络合物的粒子可以具有5到500,或10到80微米等的平均粒度。

[0063] 如所提及,本文公开的金属络合物可以用作聚合催化剂。换句话说,本文公开的金属络合物可以用于形成聚合物。利用本文公开的金属络合物的聚合方法包括使烯烃与一或多种金属络合物接触。利用本文公开的金属络合物的聚合方法包括溶液聚合方法、气相聚

合方法、浆液相聚合方法、高压聚合方法和其组合。举例来说,聚合方法可以是一或多种烯烃(其中的至少一种是乙烯或丙烯)的气相或浆液相聚合。举例来说,反应器可以是气相流化床聚合反应器。

[0064] 本文公开的金属络合物可以用于各种应用,包括在温度和压力范围内预聚合和/或聚合方法。预聚合和/或聚合方法温度可以例如在-60℃到约280℃、50℃到约200℃或60℃到120℃范围内。

[0065] 聚合方法可以利用一或多种具有2到30个碳原子的烯烃单体;对于多种应用,聚合方法可以利用一或多种具有2到12个碳原子的烯烃单体;并且对于多种应用,聚合方法可以利用一或多种具有2到8个碳原子的烯烃单体。聚合方法可以使用两种或更多种烯烃或共聚单体,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等。

[0066] 可以用于聚合方法的其它烯烃包括例如烯系不饱和单体、具有4到18个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环烯烃。单体的实例可以包括但不限于降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、经烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。在聚合方法的多个实施例中,产生乙烯的共聚物,其中具有至少一个具有4到15个碳原子,优选地4到12个碳原子,并且最优选地4到8个碳原子的 α -烯烃的共聚单体与乙烯在气相方法中聚合。在聚合方法的另一实施例中,乙烯或丙烯可以与至少两种不同共聚单体(任选地其中一种可以是二烯)聚合以形成三元共聚物。

[0067] 在多个实施例中,聚合方法可以是气相或浆液相方法,其用于使丙烯单独或与一种或多种包括乙烯的其它单体和/或具有4到12个碳原子的其它烯烃聚合。聚合方法可以包含使乙烯和任选地 α -烯烃与本文公开的一或多种金属络合物在反应器中在聚合条件下接触以产生乙烯聚合物或共聚物。

[0068] 气相聚合方法是已知的。气相聚合方法例如在美国专利第4,543,399号、第4,588,790号、第5,028,670号、第5,317,036号、5,352,749号、第5,405,922号、第5,436,304号、第5,453,471号、第5,462,999号、第5,616,661号、第5,668,228号、第5,627,242号、第5,665,818号和第5,677,375号等中所描述。

[0069] 浆液聚合方法可以利用在约1到约50大气压范围内或甚至更大的压力和约0℃到约120℃范围内的温度。在浆液聚合方法中,固体颗粒状聚合物的悬浮液可以在液体聚合稀释剂介质中形成,其中可以添加如本文公开的一或多种金属络合物、乙烯、共聚单体和/或氢的组分。可以间歇或连续从反应器中去除包括稀释剂的悬浮液,其中挥发性组分与聚合物分离并且任选地在蒸馏之后再循环到反应器中。聚合介质中采用的液体稀释剂可以是具有3到7个碳原子的烷烃;对于一些应用,可以使用支链烷烃。所采用的介质在聚合条件下可以是液体,并且相对惰性。当使用丙烷介质时,方法可以在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。优选地,采用己烷或异丁烷介质。

[0070] 在多个实施例中,聚合方法可以称为粒子形式聚合,或浆液方法,其中温度保持低于聚合物变成溶液的温度。这种技术是已知的,并且在例如美国专利第3,248,179号中所描述。可以使用的其它浆液方法包括使用回路反应器的那些和利用多个串联、并联或其组合的搅拌反应器的那些。浆液方法的实例包括连续回路或搅拌槽方法。另外,浆液方法的其它实例在美国专利第4,613,484号中所描述。溶液方法的实例在美国专利第4,271,060号、第5,001,205号、第5,236,998号和第5,589,555号中所描述。

[0071] 实例

[0072] 在实例中,使用材料的各种术语和名称,所述术语和名称包括例如以下:

[0073] 2-溴吡啶(杂芳基化合物,可从西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)购得);4-叔丁基苯硼酸(芳基化合物,可从Combi-Blocks购得);四氢呋喃(可从西格玛奥德里奇购得); $[(P^tBu_3)PdBr]_2$ (催化剂,可从Strem购得);四苄基锆(可从Strem购得);氯化锆(IV)(可从Strem购得);二环己基碳二亚胺(可从西格玛奥德里奇购得);二氧化硅(载体材料,Davison 757-875,可从PQ公司购得);甲基铝氧烷(活化剂,可从雅保(Albemarle)购得)。

[0074] 如下制备芳基-杂芳基化合物。将2-溴吡啶(4.00g)、4-叔丁基苯硼酸(5.86g)、四氢呋喃(40mL)和氢氧化钾(4.26g)添加到容器中。将 $[(P^tBu_3)PdBr]_2$ (0.19g)缓慢添加到容器的内容物中,其引起热量和四氢呋喃回流产生。将容器内容物搅拌40分钟,之后通过旋转蒸发器去除溶剂。将乙醚(200mL)和NaOH(1M,150mL)添加到容器的内容物中并且搅拌20分钟。随后,将有机层分离并且用水(100mL)和盐水(100mL)洗涤,并且随后通过硅胶塞以提供滤液。挥发物从滤液中蒸发,得到5.18g(97%收率)明亮的浅橙色液体,通过 1H 和 ^{13}C NMR显示为2-(4- $^tBu-C_6H_4$)-吡啶,即芳基-杂芳基化合物。

[0075] 二苄基二氯化锆醚合物,金属二卤化物前体,如下制备。将四苄基锆(5.00g)添加到乙醚(35mL)中的氯化锆(IV)(2.56g)中以形成浆液。搅拌90分钟后,过滤浆液以去除痕量灰色固体,并且将滤液保存在冷冻器中以使产物结晶。倾析液体层,真空干燥结晶产物,得到7.00g二苄基二氯化锆醚合物。通过 1H 和 ^{13}C NMR确认化合物。

[0076] 实例1,式I的金属络合物如下制备。将如上制备的2-(4- $^tBu-C_6H_4$)-吡啶(1.97g)、如上制备的二苄基二氯化锆醚合物(2.00g)和甲苯添加到容器中并且在60°C下保持2小时,之后将容器的内容物冷却到室温。通过真空从容器内容物中去除溶剂,得到实例1,其用己烷洗涤(三次10mL洗涤)并且随后干燥。实例1,式I的金属络合物由 1H 和 ^{13}C NMR显示;产量是2.59g(96%)。

[0077] 实例2,式II的金属络合物如下制备。将实例1(0.900g)、无水丙酮(0.37mL)和甲苯(9mL)添加到容器中,并且在50°C保持约12小时,得到实例2。取出容器内容物的一部分(0.2mL)并且与水组合以使有机配体质子化,随后将其萃取到乙醚中并且通过GC/MS分析。GC/MS指示转化为预期的吡啶醇。实例2从甲苯中结晶,并且通过单晶X-射线晶体学显示具有式II的结构。

[0078] 实例3,负载型金属络合物如下制备。将实例2(6mL,0.0115M)和二环己基碳二亚胺的甲苯溶液(1mL,0.14M)密封在第一容器中并且在50°C下保持约12小时。将Davison 757-875二氧化硅(1.00g)、甲苯(4mL)和甲基铝氧烷(在甲苯中30wt%,1.0mL)添加到第二容器中并且在室温下搅拌30分钟。将第一容器和第二容器的内容物组合,并且在室温下搅拌60分钟。通过真空去除挥发物以提供实例3(1.402g)。

[0079] 实例3用于在实验室规模的气相聚合反应器(2升,装备有变速机械搅拌器的不锈钢高压釜)中进行的乙烯聚合反应。对于各个乙烯聚合反应,向反应器中装入干燥的NaCl(400g)并且在氮气流下加热一小时到105°C。随后用氮气吹扫反应器6次,将二氧化硅负载的甲基铝氧烷作为清除剂添加到反应器中,将反应器温度调节到约85°C,密封反应器,并且轻轻搅拌反应器内容物。将反应器预负载氢气、乙烯和1-己烯到总压力为240PSI。在达到稳定状态后,就使用不锈钢高压容器将实例3(30mg)装入反应器中以开始聚合。使反应器温度

保持在85℃以用于60分钟聚合,其中氢气、C₆/C₂比和乙烯压力保持恒定。在60分钟聚合结束时,反应器冷却、排气并且打开。将所得混合物(含有聚合物产物和残余盐)用水洗涤并且干燥。聚合物产物产量是约30.1g,表明实例3是有效的聚合催化剂。