



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101481392 B

(45) 授权公告日 2013.02.27

(21) 申请号 200910000371.9 US 6967231 B1, 2005.11.22, 实施例例 6, 表
(22) 申请日 2009.01.07 1.
CN 1260351 A, 2000.07.19, 实施例 34.
(30) 优先权数据 EP 1195386 A1, 2002.04.10, 实施例 6, 8 -
10-2008-0001647 2008.01.07 KR 12.
(73) 专利权人 SK 新技术株式会社 审查员 常晓屿
地址 韩国首尔
(72) 发明人 申东澈 李豪晟 玉明岸 韩政锡
(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 丁香兰 庞东成
(51) Int. Cl.
C07F 17/02 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
(56) 对比文件
CN 1260351 A, 2000.07.19, 全文. 权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

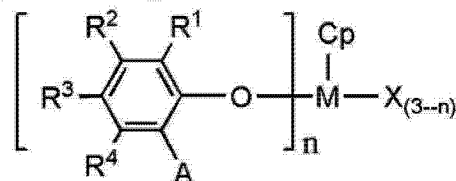
用于制备乙烯均聚物或共聚物的过渡金属络合物和催化剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及用于制备乙烯均聚物或共聚物的过渡金属络合物和催化剂组合物。本发明公开了一种对于制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物具有高催化活性的过渡金属络合物和含有所述过渡金属络合物的催化剂组合物。更具体而言, 本发明提供了: 过渡金属络合物, 所述过渡金属络合物在第 IV 族过渡金属周围具有环戊二烯衍生物和至少一种芳氧基配体并且所述配体之间无交联, 该芳氧基配体在其邻位取代有杂环芳香基衍生物; 催化剂组合物, 所述催化剂组合物含有所述过渡金属络合物和作为助催化剂的有机铝化合物或硼化合物; 和使用所述过渡金属络合物或所述催化剂组合物制备高分子量乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的方法。

1. 一种以下述化学式 1 表示的过渡金属络合物,所述过渡金属络合物在第 IV 族过渡金属周围具有环戊二烯衍生物和至少一种芳氧基配体并且所述配体之间无交联,该芳氧基配体在其邻位取代有杂环芳香基衍生物:

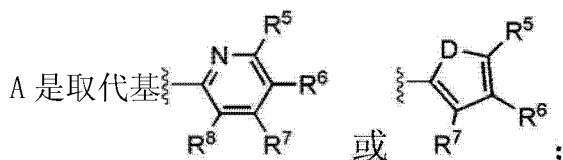
[化学式 1]



其中

M 是钛;

Cp 是能够与所述中心金属 M 形成 η^5 键的环戊二烯基环,其中所述环戊二烯基环未被取代或进一步取代有 (C1-C20) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C2-C20) 烯基或 (C6-C30) 芳基 (C1-C20) 烷基;



R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢、(C1-C20) 烷基、(C3-C20) 环烷基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的甲硅烷基、(C6-C30) 芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C10) 烷基、(C1-C20) 烷氧基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C20) 芳基的甲硅烷氧基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的氨基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的膦基、取代有 (C1-C20) 烷基的巯基或硝基,其中所述 $R^1 \sim R^8$ 的烷基、芳基或烷氧基未被取代或进一步取代有卤素;

D 是 $N-R^9$ 、氧或硫;

R^9 是直链或支链的 (C1-C20) 烷基、(C6-C30) 芳基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的甲硅烷基;

n 是整数 1;并且

X 各自独立地为卤素、(C1-C20) 烷基、(C3-C20) 环烷基、(C6-C30) 芳基 (C1-C20) 烷基、(C1-C20) 烷氧基、(C3-C20) 烷基甲硅烷氧基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的氨基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的膦基或者取代有 (C1-C20) 烷基的巯基。

2. 如权利要求 1 所述的过渡金属络合物,其中所述 Cp 是环戊二烯基或五甲基环戊二烯基。

3. 如权利要求 1 所述的过渡金属络合物,其中所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自氢、甲基和异丙基。

4. 如权利要求 1 所述的过渡金属络合物,其中所述 X 各自独立地选自氯、甲基、甲氧基、异丙氧基和二甲基氨基。

5. 一种用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物,所述组合物包含:

权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的过渡金属络合物 ; 和

烷基铝氧烷或有机铝助催化剂、硼化合物助催化剂或它们的混合物。

6. 如权利要求 5 所述的用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物, 其中所述烷基铝氧烷助催化剂是甲基铝氧烷。

7. 如权利要求 5 所述的用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物, 其中, 以使得过渡金属 M: 铝原子的摩尔比是 1:50 ~ 1:5,000 的方式包含所述过渡金属催化剂。

8. 如权利要求 5 所述的用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物, 其中所述硼化合物助催化剂选自四(五氟苯基)硼酸 N, N- 二甲基苯铵和四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐。

9. 如权利要求 5 所述的用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物, 其中, 以使得过渡金属 M: 硼原子 : 铝原子的摩尔比是 1:0.5 ~ 5:25 ~ 500 的方式包含所述硼化合物助催化剂。

10. 如权利要求 5 所述的用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物, 其中所述铝氧烷或有机铝助催化剂选自甲基铝氧烷、三乙基铝、三异丁基铝或它们的混合物。

11. 一种使用权利要求 1 所述的过渡金属络合物制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的方法, 其中乙烯与选自丙烯、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- 十八碳烯和 1- 二十碳烯中的至少一种共聚单体聚合, 并且在所述乙烯与烯烃的共聚物中乙烯含量为 60 重量% ~ 99 重量%。

12. 一种使用权利要求 5 所述的过渡金属催化剂组合物制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的方法, 其中乙烯与选自丙烯、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- 十八碳烯和 1- 二十碳烯中的至少一种共聚单体聚合, 并且在所述乙烯与烯烃的共聚物中乙烯含量为 60 重量% ~ 99 重量%。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的制备乙烯均聚物或乙烯与 α - 烯烃的共聚物的方法, 其中所述乙烯单体在反应器中的压力是 8 个大气压 ~ 150 个大气压并且聚合温度是 80°C ~ 250°C。

用于制备乙烯均聚物或共聚物的过渡金属络合物和催化剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的过渡金属催化剂体系,更具体而言涉及:第 IV 族过渡金属络合物,该络合物在第 IV 族过渡金属周围具有环戊二烯衍生物和至少一种芳氧基配体并且所述配体之间无交联,该芳氧基配体在其邻位取代有杂环芳香基衍生物;用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物,该组合物包含所述过渡金属络合物、硼化合物助催化剂和铝化合物助催化剂;和使用所述催化剂组合物制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的方法。

背景技术

[0002] 传统上,由作为主催化剂组分的钛或钒化合物和作为助催化剂组分的烷基铝化合物组成的 Ziegler-Natta 催化剂体系已经用于制备乙烯均聚物或其与 α -烯烃的共聚物。虽然 Ziegler-Natta 催化剂体系在乙烯的聚合中是高活性的,但其具有不均相的催化活性位点,这导致聚合物具有较宽分子量分布,尤其是导致乙烯与 α -烯烃的共聚物具有不均一的组成分布。

[0003] 最近,已开发了所谓的金属茂催化剂体系,其由第 IV 族过渡金属(例如,钛、锆或钪等)的金属茂化合物和甲基铝氧烷助催化剂组成。由于金属茂催化剂体系是具有均相催化活性位点的均相催化剂,所以其可比 Ziegler-Natta 催化剂体系提供更狭窄的分子量分布并且可被用于制备具有均一组成分布的聚乙烯。例如,欧洲专利公报 320,762 号和 372,632 号和日本特开昭 63-092621 号、特开平 02-84405 号和特开平 03-002347 号公开了:诸如 Cp_2TiCl_2 、 Cp_2ZrCl_2 、 $Cp_2ZrMeCl$ 、 Cp_2ZrMe_2 、乙烯 $(IndH_4)_2ZrCl_2$ 等金属茂化合物,用作为助催化剂的甲基铝氧烷活化从而以高催化活性聚合乙烯,因此使生产具有 1.5 ~ 2.0 的分子量分布 (M_w/M_n) 的聚乙烯成为可能。然而,使用该催化剂体系难以获得高分子量聚合物。此外,在将这样的催化剂体系应用于在 140°C 以上的高温进行的溶液聚合的情况中,聚合活性急剧下降,并且 β -脱氢占主导,因此周知的是该催化剂体系不适合于生产具有 100,000 以上的重均分子量 (M_w) 的高分子量聚合物。

[0004] 另外,已提出了具有几何限定结构 (geometrically constrained structure) 的所谓非金属茂催化剂(也称单活性中心催化剂 (single active site catalyst)),其中过渡金属被连接成环,作为具有高催化活性的用于经溶液聚合制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的催化剂。欧洲专利公报 0416815 号和 0420436 号公开了具有几何限定结构的催化剂,其中酰胺基连接到单个环戊二烯配体从而形成环的形状。欧洲专利公报 0842939 号公开了一种催化剂,其中作为给电子化合物的酚配体连接到环戊二烯配体从而形成环。然而,这样的几何限定催化剂不适合于商业应用,这是因为在催化剂合成过程中配体和过渡金属化合物之间成环的产率非常低。

[0005] 此外,美国专利 6,329,478 号和韩国专利公报 2001-0074722 号公开了非金属茂催化剂,该非金属茂催化剂不具有几何限定结构但可在高温溶液条件下应用。在这些专利中,

具有至少一种膦亚胺化合物作为配体的单活性中心催化剂用于在 140°C 以上的高温溶液聚合条件下进行的乙烯和 α -烯烃的共聚中提供高乙烯转变比率。然而,它们要求使用膦化合物以合成膦亚胺配体。由于该化合物对环境和人类有害,所以这些催化剂不适合于生产一般用途的烯烃聚合物。美国专利 5,079,205 号公开了具有双(酚盐)配体的催化剂,但是其催化活性过低而不适合商业应用。

[0006] 此外,Organometallics 1998,17,2152(Nomura 等人)公开了具有酚配体的非金属茂催化剂及其在聚合中的应用。然而,烷基取代基只限于异丙基。

发明内容

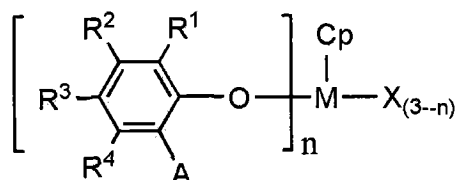
[0007] 为克服现有技术的上述问题,本发明的发明人已经进行了广泛研究。结果,他们发现:包含环戊二烯衍生物和至少一种芳氧基配体(该芳氧基配体在其邻位取代有杂环芳香基衍生物)的未交联的过渡金属催化剂可在乙烯的聚合中提供出众的催化活性。基于这一发现,他们已经开发出能够通过 60°C 以上进行的烯烃聚合生产高分子量烯烃均聚物或共聚物的催化剂,完成了本发明。

[0008] 因此,本发明涉及提供:具有未交联结构的过渡金属络合物,该络合物在烯烃聚合中非常经济并且提供了优异的催化活性;和用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的过渡金属催化剂组合物,该组合物包含所述过渡金属络合物和助催化剂。本发明还涉及提供使用所述过渡金属络合物和所述催化剂组合物聚合具有各种物理性质的乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的方法,从商业观点或角度看其可以经济地制备。

[0009] 在一方面,本发明提供了以下述化学式 1 表示的过渡金属络合物,其在第 IV 族过渡金属周围具有环戊二烯衍生物和至少一种芳氧基配体并且所述配体之间无交联,该芳氧基配体在其邻位取代有杂环芳香基衍生物:

[0010] [化学式 1]

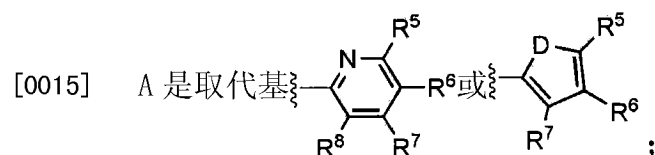
[0011]



[0012] 其中

[0013] M 是周期表中的第 IV 族过渡金属;

[0014] Cp 是能够与所述中心金属 M 形成 n^5 键的环戊二烯基环或包含环戊二烯基环的稠环,其中所述环戊二烯基环或环戊二烯基稠环可以进一步取代有 (C1-C20) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C2-C20) 烯基或 (C6-C30) 芳基 (C1-C20) 烷基;



[0016] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢、(C1-C20) 烷基、(C3-C20) 环烷基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的甲硅烷基、(C6-C30) 芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C10) 烷基、(C1-C20) 烷氧基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C20) 芳基的甲硅

烷氧基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的氨基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的膦基、取代有 (C1-C20) 烷基的巯基或硝基, 其中所述 $R^1 \sim R^8$ 的烷基、芳基或烷氧基可以进一步取代有卤素, 或可以与邻近取代基一起形成稠环;

[0017] D 是 N- R^9 、氧或硫;

[0018] R^9 是直链或支链的 (C1-C20) 烷基、(C6-C30) 芳基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的甲硅烷基;

[0019] n 是整数 1 或 2; 并且

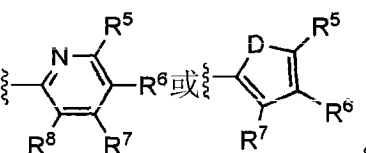
[0020] X 各自独立地为卤素、(C1-C20) 烷基、(C3-C20) 环烷基、(C6-C30) 芳基 (C1-C20) 烷基、(C1-C20) 烷氧基、(C3-C20) 烷基甲硅烷氧基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的氨基、取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的膦基或者取代有 (C1-C20) 烷基的巯基。

[0021] 在另一方面, 本发明提供了用于制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的催化剂组合物, 该组合物含有所述过渡金属络合物和作为助催化剂的硼化合物或铝化合物。

[0022] 在另一方面, 本发明提供了使用所述过渡金属络合物或过渡金属催化剂组合物制备乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物的方法, 以及由此制备的乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物。

[0023] 下面, 将更详细地描述本发明。

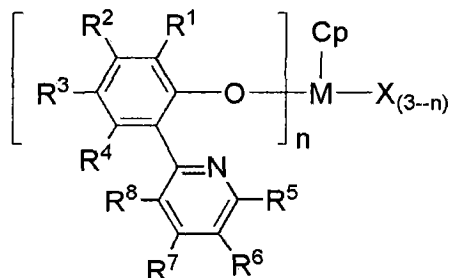
[0024] 在化学式 1 的过渡金属络合物中, 所述中心金属 M 可以是钛、锆或钪。Cp 包括能够与所述中心金属 M 进行 η^5 键合的环戊二烯阴离子或环戊二烯基环。具有取代基或不具有取代基的稠环衍生物的具体例子可以包括环戊二烯基、甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、丁基环戊二烯基、仲丁基环戊二烯基、叔丁基甲基环戊二烯基、三甲基甲硅烷基环戊二烯基、茛基、甲基茛基、二甲基茛基、乙基茛基、异丙基茛基、苄基、甲基苄基、二甲基苄基、乙基苄基、异丙基苄基等。

[0025] A 可以是取代基  具体例子可以包括以下述的化学式 2

和化学式 3 表示的化合物:

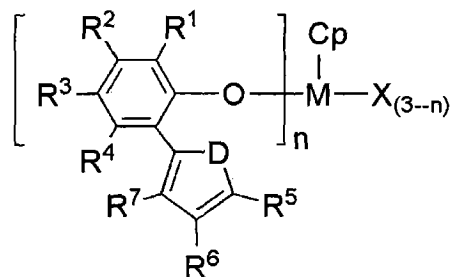
[0026] [化学式 2]

[0027]



[0028] [化学式 3]

[0029]



[0030] 在化学式 1 ~ 3 中,所述取代有杂环芳基的芳氧基配体中的所述取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以是:卤素,例如氟、氯、溴或碘;直链或非直链 (C1-C20) 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十五烷基或正二十烷基,优选甲基、乙基、异丙基或叔丁基;(C3-C20) 环烷基,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或金刚烷基,优选环戊基或环己基;取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的甲硅烷基,例如甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、苯基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、二乙基甲基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三仲丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三正己基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基,优选三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基;(C6-C30) 芳基或 (C1-C20) 烷基 (C6-C30) 芳基,例如苯基、2- 甲苯基、3- 甲苯基、4- 甲苯基、2,3- 二甲苯基、2,4- 二甲苯基、2,5- 二甲苯基、2,6- 二甲苯基、3,4- 二甲苯基、3,5- 二甲苯基、2,3,4- 三甲基苯基、2,3,5- 三甲基苯基、2,3,6- 三甲基苯基、2,4,6- 三甲基苯基、3,4,5- 三甲基苯基、2,3,4,5- 四甲基苯基、2,3,4,6- 四甲基苯基、2,3,5,6- 四甲基苯基、五甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、仲丁基苯基、叔丁基苯基、正戊基苯基、新戊基苯基、正己基苯基、正辛基苯基、正癸基苯基、正十二烷基苯基、正十四烷基苯基、联苯基、苈基、三苯基、萘基或蒽基,优选苯基、萘基、联苯基、2- 异丙基苯基、3,5- 二甲苯基或 2,4,6- 三甲基苯基;(C6-C30) 芳基 (C1-C10) 烷基,例如苯甲基、(2- 甲基苯基) 甲基、(3- 甲基苯基) 甲基、(4- 甲基苯基) 甲基、(2,3- 二甲苯基) 甲基、(2,4- 二甲苯基) 甲基、(2,5- 二甲苯基) 甲基、(2,6- 二甲苯基) 甲基、(3,4- 二甲苯基) 甲基、(4,6- 二甲苯基) 甲基、(2,3,4- 三甲基苯基) 甲基、(2,3,5- 三甲基苯基) 甲基、(2,3,6- 三甲基苯基) 甲基、(3,4,5- 三甲基苯基) 甲基、(2,4,6- 三甲基苯基) 甲基、(2,3,4,5- 四甲基苯基) 甲基、(2,3,4,6- 四甲基苯基) 甲基、(2,3,5,6- 四甲基苯基) 甲基、(五甲基苯基) 甲基、(乙基苯基) 甲基、(正丙基苯基) 甲基、(异丙基苯基) 甲基、(正丁基苯基) 甲基、(仲丁基苯基) 甲基、(叔丁基苯基) 甲基、(正戊基苯基) 甲基、(新戊基苯基) 甲基、(正己基苯基) 甲基、(正辛基苯基) 甲基、(正癸基苯基) 甲基、(正十二烷基苯基) 甲基、(正十四烷基苯基) 甲基、三苯基甲基、萘基甲基或蒽基甲基,优选苯甲基或三苯基甲基;(C1-C20) 烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正辛氧基、正十二烷氧基、正十五烷氧基或正二十烷氧基,优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基或叔丁氧基;取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C20) 芳基的甲硅烷氧基,例如三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、三正丙基甲硅烷氧基、三异丙基甲硅烷氧基、三正丁基甲硅烷氧基、三仲丁基甲硅烷氧基、三叔丁基甲硅烷氧基、三异丁基甲硅烷氧基、

叔丁基二甲基甲硅烷氧基、三正戊基甲硅烷氧基、三正己基甲硅烷氧基或三环己基甲硅烷氧基,优选三甲基甲硅烷氧基或叔丁基二甲基甲硅烷氧基;取代有(C1-C20)烷基的或取代有(C6-C30)芳基的氨基,例如二甲基氨基、二乙基氨基、二正丙基氨基、二异丙基氨基、二正丁基氨基、二仲丁基氨基、二叔丁基氨基、二异丁基氨基、叔丁基异丙基氨基、二正己基氨基、二正辛基氨基、二正癸基氨基、二苯基氨基、二苯甲基氨基、甲基乙基氨基、甲基苯基氨基、苯甲基己基氨基、双(三甲基甲硅烷基)氨基或双(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基或取代有相应烷基的膦基,优选二甲基氨基、二乙基氨基或二苯基氨基;或取代有(C1-C20)烷基的或取代有(C6-C30)芳基的膦,例如二甲基膦基、二乙基膦基、二正丙基膦基、二异丙基膦基、二正丁基膦基、二仲丁基膦基、二叔丁基膦基、二异丁基膦基、叔丁基异丙基膦基、二正己基膦基、二正辛基膦基、二正癸基膦基、二苯基膦基、二苯甲基膦基、甲基乙基膦基、甲基苯基膦基、苯甲基己基膦基、双(三甲基甲硅烷基)膦基或双(叔丁基二甲基甲硅烷基)膦基,优选二甲基膦基、二乙基膦基或二苯基膦基;取代有(C1-C20)烷基的巯基,例如甲基巯基、乙基巯基、丙基巯基、异丙基巯基、1-丁基巯基或异戊基巯基,优选乙基巯基或异丙基巯基;并且所述 $R^1 \sim R^8$ 的烷基、芳基或烷氧基可以进一步取代有卤素,或可以与邻近取代基形成稠环。

[0031] R^9 可以是:直链或非直链(C1-C20)烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十五烷基或正二十烷基,优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基或戊基;或取代有(C1-C20)烷基的或取代有(C6-C30)芳基的甲硅烷基,例如甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、苯基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三仲丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三正己基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基,优选三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基。

[0032] X可以是:卤素,例如氟、氯、溴或碘;不是Cp衍生物的(C1-C20)烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十五烷基或正二十烷基,优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基或戊基;(C3-C20)环烷基,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或金刚烷基,优选环戊基或环己基;(C6-C30)芳基(C1-C20)烷基,例如苯甲基、(2-甲基苯基)甲基、(3-甲基苯基)甲基、(4-甲基苯基)甲基、(2,3-二甲基苯基)甲基、(2,4-二甲基苯基)甲基、(2,5-二甲基苯基)甲基、(2,6-二甲基苯基)甲基、(3,4-二甲基苯基)甲基、(4,6-二甲基苯基)甲基、(2,3,4-三甲基苯基)甲基、(2,3,5-三甲基苯基)甲基、(2,3,6-三甲基苯基)甲基、(3,4,5-三甲基苯基)甲基、(2,4,6-三甲基苯基)甲基、(2,3,4,5-四甲基苯基)甲基、(2,3,4,6-四甲基苯基)甲基、(2,3,5,6-四甲基苯基)甲基、(五甲基苯基)甲基、(乙基苯基)甲基、(正丙基苯基)甲基、(异丙基苯基)甲基、(正丁基苯基)甲基、(仲丁基苯基)甲基、(叔丁基苯基)甲基、(正戊基苯基)甲基、(新戊基苯基)甲基、(正己基苯基)甲基、(正辛基苯基)甲基、(正癸基苯基)甲基、(正十二烷基苯基)甲基、(正十四烷基苯基)甲基、萘基甲基或蒽基甲基,优选苯甲基;(C1-C20)烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正辛氧基、

正十二烷氧基、正十五烷氧基或正二十烷氧基, 优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基或叔丁氧基; (C3-C20) 烷基甲硅烷氧基, 例如三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、三正丙基甲硅烷氧基、三异丙基甲硅烷氧基、三正丁基甲硅烷氧基、三仲丁基甲硅烷氧基、三叔丁基甲硅烷氧基、三异丁基甲硅烷氧基、叔丁基二甲基甲硅烷氧基、三正戊基甲硅烷氧基、三正己基甲硅烷氧基或三环己基甲硅烷氧基, 优选三甲基甲硅烷氧基或叔丁基二甲基甲硅烷氧基; 取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的氨基或者取代有 (C1-C20) 烷基的或取代有 (C6-C30) 芳基的膦, 例如二甲基氨基、二乙基氨基、二正丙基氨基、二异丙基氨基、二正丁基氨基、二仲丁基氨基、二叔丁基氨基、二异丁基氨基、叔丁基异丙基氨基、二正己基氨基、二正辛基氨基、二正癸基氨基、二苯基氨基、二苯甲基氨基、甲基乙基氨基、甲基苯基氨基、苯甲基己基氨基、双(三甲基甲硅烷基)氨基或双(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基或者取代有相应烷基的膦基, 优选二甲基氨基、二乙基氨基或二苯基氨基; 或取代有 (C1-C20) 烷基的巯基, 例如甲基巯基、乙基巯基、丙基巯基、异丙基巯基、1-丁基巯基或异戊基巯基。

[0033] 对于烯烃聚合, 可以将化学式 1 的过渡金属络合物与作为助催化剂的能够作为可将配体 X 从过渡金属络合物中拉出使中心金属阳离子化并具有弱结合能力的反离子 (即阴离子) 发挥作用的硼化合物、有机铝化合物或其混合物一起使用。有机铝化合物可以用来去除起催化毒物作用的微量极性物质, 例如水。然而, 在配体 X 是卤素的情况中, 它可以担当烷基化试剂。

[0034] 可在本发明作为助催化剂使用的硼化合物可以选自在美国专利 5, 198, 401 号中公开的以下述化学式 4 ~ 6 表示的化合物:

[0035] [化学式 4]

[0036] $B(R^{10})_3$

[0037] [化学式 5]

[0038] $[R^{11}]^+[B(R^{10})_4]^-$

[0039] [化学式 6]

[0040] $[(R^{12})_qZH]^+[B(R^{10})_4]^-$

[0041] 其中化学式 4 至 6,

[0042] B 是硼;

[0043] R^{10} 是苯基, 其可进一步取代有选自氟、氟取代的或未取代的 (C1-C20) 烷基和氟取代的或未取代的 (C1-C20) 烷氧基中的 3 ~ 5 个取代基;

[0044] R^{11} 是 (C5-C7) 芳香族基团、(C1-C20) 烷基 (C6-C20) 芳基或 (C6-C30) 芳基 (C1-C20) 烷基, 例如三苯基甲基;

[0045] Z 是氮或磷;

[0046] R^{12} 是 (C₁-C₂₀) 烷基或取代有氮和两个 (C1-C10) 烷基的苯铵基; 和

[0047] q 是整数 2 或 3。

[0048] 硼类助催化剂的优选实例可包括三(五氟苯基)硼烷、三(2,3,5,6-四氟苯基)硼烷、三(2,3,4,5-四氟苯基)硼烷、三(3,4,5-三氟苯基)硼烷、三(2,3,4-三氟苯基)硼烷、苯基双(五氟苯基)硼烷、四(五氟苯基)硼酸盐、四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、四(2,2,4-三氟苯基)硼酸盐、苯基双(五氟苯基)硼酸盐或四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐。并且, 可以使用四

(五氟苯基)硼酸铁铈齐、四(五氟苯基)硼酸 1,1'-二甲基铁铈齐、四(五氟苯基)硼酸银、四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐(triphenylmethyl tetrakis(pentafluorophenyl)borate)、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基甲基盐(triphenylmethyltetrakis(3,5-bistrifluoromethylphenyl)borate)、四(五氟苯基)硼酸三乙铵、四(五氟苯基)硼酸三丙铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-2,4,6-五甲基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸二异丙基铵、四(五氟苯基)硼酸二环己基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯基磷、四(五氟苯基)硼酸三(甲基苯基)磷或四(五氟苯基)硼酸三(二甲基苯基)磷,优选四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐或三(五氟苯基)硼烷。

[0049] 在本发明中使用的铝化合物可以是以下述化学式 7 或化学式 8 表示的铝氧烷化合物、以下述化学式 9 表示的有机铝化合物、或以下述化学式 10 或化学式 11 表示的有机铝烷基氧化物:

[0050] [化学式 7]

[0051] $(-Al(R^{13})-O-)_m$

[0052] [化学式 8]

[0053] $(R^{13})_2Al-(O(R^{13})-)_p-(R^{13})_2$

[0054] [化学式 9]

[0055] $(R^{14})_rAl(E)_{3-r}$

[0056] [化学式 10]

[0057] $(R^{15})_2AlOR^{16}$

[0058] [化学式 11]

[0059] $R^{15}Al(OR^{16})_2$

[0060] 其中在化学式 7 ~ 11 中

[0061] R^{13} 是 (C1-C20) 烷基, 优选甲基或异丁基;

[0062] m 和 q 是 5 ~ 20 的整数;

[0063] R^{14} 和 R^{15} 是 (C1-C20) 烷基;

[0064] E 是氢或卤素;

[0065] r 是 1 ~ 3 的整数; 并且

[0066] R^{16} 是 (C1-C20) 烷基或 (C6-C30) 芳基。

[0067] 铝化合物的具体例子可包括: 铝氧烷化合物, 例如甲基铝氧烷、改性的甲基铝氧烷和四异丁基铝氧烷; 诸如三烷基铝、氯化二甲基铝的有机铝化合物, 包括三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝和三己基铝; 氯化二烷基铝、二氯化甲基铝, 包括氯化二乙基铝、氯化二丙基铝、氯化二异丁基铝和氯化二己基铝; 二氯化烷基铝、氢化二甲基铝, 包括二氯化乙基铝、二氯化丙基铝、二氯化异丁基铝和二氯化己基铝; 和氢化二烷基铝, 包括氢化二乙基铝、氢化二丙基铝、氢化二异丁基铝和氢化二己基铝, 优选三烷基铝, 更优选三乙基铝或三异丁基铝。

[0068] 中心金属 M: 硼原子; 铝原子的摩尔比可以是优选 1 : 0.1 ~ 100 : 10 ~ 1,000,

更优选 1 : 0.5 ~ 5 : 25 ~ 500。

[0069] 使用本发明的过渡金属或包含过渡金属的催化剂组合物制备烯烃聚合物的方法是通过下述方式进行的：在足量的有机溶剂的存在下将过渡金属催化剂、助催化剂与乙烯以及必要时可存在的乙烯基共聚单体接触。可以将过渡金属催化剂和助催化剂组分分别供应于反应器。作为选择，可以在加入到反应器之前将它们预先混合。对于混合的条件，包括添加顺序、温度、浓度等，没有特殊限制。

[0070] 优选的是，有机溶剂可以是 (C3-C20) 的烃。具体例子可以包括丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯等。

[0071] 具体而言，当制备乙烯均聚物高密度聚乙烯 (HDPE) 时，可将乙烯单独作为单体使用。乙烯的压力可以为 1atm (大气压) ~ 1,000atm，更优选 8atm ~ 150atm。并且，聚合温度可以为 60°C ~ 300°C，优选 80°C ~ 250°C。

[0072] 当制备乙烯与 α -烯烃的共聚物时，除乙烯之外可以将 (C3-C18) 的 α -烯烃用作共聚单体。优选的是，其可以选自由下列化合物组成的组：丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯和 1-十八碳烯。更优选的是，可以将丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或 1-癸烯与乙烯共聚。优选的乙烯压力和聚合温度与上述的 HDPE 制备相同。一般来说，如此制备的乙烯共聚物的乙烯含量可为 50 重量%以上，优选为 60 重量%以上，更优选为 60 重量% ~ 99 重量%。

[0073] 使用 (C4-C10) α -烯烃作为共聚单体制备的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 可具有 0.910g/cc ~ 0.940g/cc 的密度。此外，可以获得密度小于 0.910g/cc 的极低密度聚乙烯 (VLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE) 或烯烃高弹体。在乙烯均聚物或共聚物的制备中，可以加入氢以控制分子量。一般来说，所得的聚合物具有 80,000 ~ 500,000 的重均分子量 (M_w)。

[0074] 由于本发明的过渡金属或包含该过渡金属的催化剂组合物在聚合反应器中以均相状态存在，所以其可被优选应用于在高于相应聚合物熔点的温度进行的溶液聚合方法。然而，如美国专利 4,752,597 号中公开的，可以通过在多孔金属氧化物载体上担载过渡金属催化剂和助催化剂，以作为非均相催化剂体系应用于淤浆聚合或气相聚合方法。

[0075] 本发明的含有芳基苯氧基配体的过渡金属络合物和含有该过渡金属络合物的催化剂组合物易于处理，可使用环境友好的原材料高产率地制备，并且由于在高温下的优异的热稳定性和出众的催化活性，可用于在高温溶液聚合条件下生产高分子量聚合物。因此，它们比此前已知的非金属茂单活性中心催化剂更具实用性，并且可被有效应用于制备具有各种物理性质的乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物。

具体实施方式

[0076] 下文中，将通过实施例对本发明进行更详细地阐述。然而，下述实施例的意图不是限制本发明的范围。

[0077] 除非另有说明，所有配体和催化剂的合成都是在氮气氛围下通过标准的施伦克 (Schlenk) 或手套箱技术进行的。在使用前，在金属钠和二苯甲酮存在下将有机溶剂进行回流以去除水分，随后蒸馏。于室温使用 Varian Oxford 300MHz 对所合成的配体和催化剂进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析。

[0078] 使聚合溶剂正庚烷通过填装有分子筛 5A 和活性氧化铝的柱，并通以高纯氮从而

充分除去水、氧或其它催化剂毒物。对所合成的聚合物进行如下分析。

[0079] 1. 熔体指数 (MI)

[0080] 依照 ASTM D 2839 测定。

[0081] 2. 密度

[0082] 依照 ASTM D 1505 使用密度梯度柱测定。

[0083] 3. 熔点 (T_m)

[0084] 使用 Dupont DSC2910 在氮气氛围下在 2nd 加热条件下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率测定。

[0085] 4. 分子量和分子量分布

[0086] 使用装备有 PL Mixed-BX2+preCo1 的 PL210GPC 于 135°C 以 $1.0\text{mL}/\text{min}$ 速率在 1, 2, 3- 三氯苯溶剂存在下测定。使用 PL 聚苯乙烯标准物质校正分子量。

[0087] 5. α - 烯烃的含量 (重量%)

[0088] 使用 Bruker DRX500NMR 波谱仪于 125MHz 使用 1, 2, 4- 三氯苯溶剂 (C_6D_6 (7/3, 重量比) 的混合溶剂于 120°C 以 ^{13}C -NMR 模式测定 [Randa1, J. C. JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1980, C29, 201]。

[0089] 制备例 1 : (二氯) (五甲基环戊二烯基) (2-(噁吩-2'-基) 苯氧基) 钛 (IV) 的合成

[0090] 2-(2'-甲氧基苯基) 噁吩的合成

[0091] 在烧瓶中加入: 2- 溴代噁吩 (7.2g, 43.9mmol)、2- 甲氧基苯基硼酸 (6.7g, 43.9mmol)、乙酸钡 (0.14g, 0.62mmol)、三苯基膦 (0.6mg, 2.3mmol) 和磷酸钾 (9.40g, 44.3mmol)。加入 10mL 水和 40mL 二甲氧基乙烷的混合溶液并回流 6 小时。冷却至室温后, 加入氯化铵水溶液 (50mL) 和乙醚 (100mL)。分离有机层。用乙醚萃取残留物, 之后将收集到的有机层用硫酸镁干燥。除去挥发性物质, 随后通过使用己烷的硅胶色谱法纯化, 得到无色液体形式的 7.9g (产率: 95%) 的 2-(2'-甲氧基苯基) 噁吩。

[0092] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta = 3.26(\text{s}, 3\text{H}), 6.49-6.53(\text{d}, 1\text{H}), 6.77-7.03(\text{m}, 4\text{H}), 7.47-7.49(\text{d}, 1\text{H}), 7.60-7.64(\text{d}, 1\text{H})\text{ppm}$

[0093] 2-(噁吩-2'-基) 苯酚的合成

[0094] 将 2-(2'-甲氧基苯基) 噁吩 (7g, 36.8mmol) 溶于 100mL 二氯甲烷。于 -78°C , 逐滴加入 40mL 三溴化硼 (1M 二氯甲烷溶液)。反应进行 3 小时同时缓慢加热至室温。随后, 加入冰 (50g) 和乙醚 (100mL) 的混合溶液。分离有机层。在使用乙醚萃取水层后, 使用硫酸镁干燥收集到的有机层。除去挥发性物质, 随后通过使用己烷和二氯甲烷的混合溶液的硅胶色谱法纯化, 获得无色液体形式的 2.9g (产率: 40%) 的 2-(噁吩-2'-基) 苯酚。

[0095] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6) \delta = 6.54-6.58(\text{d}, 1\text{H}), 6.59-6.95(\text{m}, 4\text{H}), 7.12-7.15(\text{d}, 1\text{H}), 7.36-7.41(\text{d}, 1\text{H})\text{ppm}$

[0096] (二氯) (五甲基环戊二烯基) (2-(噁吩-2'-基) 苯氧基) 钛 (IV) 的合成

[0097] 在干燥的烧瓶中加入 2-(噁吩-2'-基) 苯酚 (2.07g, 11.76mmol, Aldrich)。以乙醚溶解之后, 充分搅拌的同时将温度降低至 0°C 。逐滴将正丁基锂 (8.08mL, 1.6M 己烷溶液, Aldrich) 缓慢加入到混合物。随后, 使温度保持 1 小时, 之后将温度升至室温并进行搅拌 12 小时。去除溶剂层后, 使用己烷洗涤沉淀物。去除挥发性物质之后, 将沉淀物溶于甲苯。将这一混合物冷却至 0°C 并逐滴缓慢加入溶于甲苯的氯化五甲基环戊二烯基钛

(1.70g, 5.88mmol)。使温度保持 1 小时,之后将温度升至室温并进行搅拌 24 小时。随后,通过过滤去除固体物质。再次从所获得的溶液去除挥发性物质,之后在甲苯中进行重结晶。获得 1.64g(产率:65%)的橙色晶体。

[0098] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ $\delta = 1.73(\text{s}, 15\text{H}), 6.75-6.79(\text{d}, 1\text{H}), 6.85-6.94(\text{m}, 3\text{H}), 7.14-7.18(\text{d}, 1\text{H}), 7.41-7.45(\text{d}, 1\text{H}), 7.57-7.59(\text{d}, 1\text{H})$ ppm

[0099] 质谱 (APCI 模式, m/z): 429

[0100] 制备例 2:(二氯)(五甲基环戊二烯基)(2-(吡啶-2'-基)苯氧基)钛(IV)的合成

[0101] 2-(2'-甲氧基苯基)吡啶的合成

[0102] 在烧瓶中加入:2-溴吡啶(4.28mL, 43.9mmol)、2-甲氧基苯基硼酸(6.7g, 43.9mmol)、乙酸钡(0.14g, 0.62mmol)、三苯基膦(0.6mg, 2.3mmol)和磷酸钾(9.40g, 44.3mmol)。加入 10mL 水和 40mL 二甲氧基乙烷的混合溶液并回流 6 小时。冷却至室温后,加入氯化铵水溶液(50mL)和乙醚(100mL)。分离有机层。用乙醚萃取残留物,之后将收集到的有机层用硫酸镁干燥。除去挥发性物质后,随后通过使用正己烷的硅胶色谱法纯化,获得无色液体形式的 7.7g(产率:95%)的 2-(2'-甲氧基苯基)吡啶。

[0103] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ $\delta = 3.22(\text{s}, 3\text{H}), 6.55-8.67(\text{m}, 8\text{H})$ ppm

[0104] 2-(吡啶-2'-基)苯酚的合成

[0105] 将 40mL 吡啶加入到 40mL 35%的盐酸。于 200°C 搅拌 30 分钟之后,通过在 220°C 蒸馏去除水,随后加入 2-(2'-甲氧基苯基)吡啶(6.8g, 36.8mmol)并使反应在 200°C 进行 12 小时。冷却至室温之后,加入蒸馏水,随后使用氢氧化钠水溶液进行滴定。在使用二氯甲烷萃取有机层后,以硫酸镁干燥,随后除去挥发性物质并随后通过使用己烷和乙酸乙酯的混合溶液的硅胶色谱法进行纯化,获得黄色固体形式的 3.5g(产率:52%)的 2-(吡啶-2'-基)苯酚。

[0106] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ $\delta = 6.30-7.72(\text{m}, 7\text{H}), 8.43-8.67(\text{m}, 2\text{H})$ ppm

[0107] (二氯)(五甲基环戊二烯基)(2-(吡啶-2'-基)苯氧基)钛(IV)的合成

[0108] 在干燥的烧瓶中加入 2-(吡啶-2'-基)苯酚(2.64g, 15.42mmol, Aldrich)。以甲苯溶解之后,充分搅拌的同时将温度降低至 0°C。逐滴将正丁基锂(5.86mL, 2.5M 己烷溶液, Aldrich)缓慢加入到混合物。随后,使温度保持 1 小时之后,将温度升至室温并进行搅拌 12 小时。去除溶剂层后,使用经纯化的正己烷洗涤沉淀物。去除挥发性物质之后,将沉淀物溶于甲苯。将这一混合物冷却至 0°C 并逐滴缓慢加入溶于甲苯的氯化五甲基环戊二烯基钛(2.23g, 12.59mmol)。使温度保持 1 小时,之后将温度升至室温并进行搅拌 24 小时。随后,通过过滤去除固体物质。再次从所获得的溶液去除挥发性物质,之后在甲苯中进行重结晶。获得 2.1g(产率:49%)的橙色晶体。

[0109] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ $\delta = 1.66(\text{s}, 15\text{H}), 6.61-7.35(\text{m}, 5\text{H}), 7.80(\text{m}, 1\text{H}), 8.08(\text{m}, 1\text{H}), 8.62(\text{m}, 1\text{H})$ ppm

[0110] 质谱 (APCI 模式, m/z): 424

[0111] 实施例 1

[0112] 使用间歇聚合反应器如下进行乙烯聚合。在充分干燥并以氮气净化的 200mL 不锈钢反应器中加入 102mL 环己烷和 2.98mL 的 67.05mM 改性甲基铝氧烷-7(改性 MAO-7,

Akzo-Nobel, 7 重量% Al Isopar 溶液) 的甲苯溶液。将反应器加热到 140℃ 之后, 依次加入 0.858mL 的在制备例 1 中合成的 (二氯) (五甲基环戊二烯基) (2-(噻吩-2'-基) 苯氧基) 钛 (IV) (1.16mM 甲苯溶液) 和 0.74mL 的 4.07mM 四 (五氟苯基) 硼酸三苯基甲基鎓盐 (triphenylmethyliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, 99%, Boulder Scientific) 的甲苯溶液。供应乙烯直到其在反应器内的压力达到 30kg/cm²。在持续供应乙烯的同时进行聚合。反应开始后 3 分钟温度到达最高的 165℃。10 分钟后, 加入 10mL 含有 10 体积% 盐酸水溶液的乙醇以终止聚合。在 1,500mL 乙醇中搅拌 4 小时之后, 通过过滤分离反应产物。将收集到的反应产物在 60℃ 的真空烘箱中干燥 8 小时。获得 2.92g 聚合物。不可测定该聚合物的熔体指数。凝胶色谱法分析得出 406,700g/mol 的重均分子量 (M_w) 和 1.82 的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0113] 实施例 2

[0114] 使用间歇聚合反应器如下进行乙烯和 1-辛烯的共聚。在充分干燥并以氮气净化的 200mL 不锈钢反应器中加入 93mL 环己烷、8mL 的 1-辛烯和 3.73mL 的 67.05mM 改性 MAO-7 (Akzo-Nobel, 7 重量% Al Isopar 溶液) 甲苯溶液。将反应器加热到 142.4℃ 之后, 依次加入 1.19mL 的在制备例 1 中合成的 (二氯) (五甲基环戊二烯基) (2-(噻吩-2'-基) 苯氧基) 钛 (IV) (0.84mM 甲苯溶液) 和 0.65mL 的 4.65mM 四 (五氟苯基) 硼酸三苯基甲基鎓盐 (99%, Boulder Scientific) 的甲苯溶液。供应乙烯直到其在反应器内的压力达到 30kg/cm²。持续供应乙烯的同时进行聚合。反应开始后 1 分钟温度到达最高的 169.6℃。1 分钟后, 加入 10mL 含有 10 体积% 盐酸水溶液的乙醇以终止聚合。在 1,500mL 乙醇中搅拌 1 小时之后, 通过过滤分离反应产物。将收集到的反应产物在 60℃ 的真空烘箱中干燥 8 小时。获得 2.32g 聚合物。该聚合物的熔点是 111.0℃。熔体指数是 0.0366 并且密度是 0.9134g/cc。凝胶色谱法分析得出 204,200g/mol 的重均分子量 (M_w) 和 3.07 的分子量分布 (M_w/M_n)。1-辛烯的含量是 9.4 重量%。

[0115] 实施例 3

[0116] 使用间歇聚合反应器如下进行乙烯聚合。在充分干燥并以氮气净化的 200mL 不锈钢反应器中加入 97mL 环己烷和 2.98mL 的 67.05mM 改性 MAO-7 (Akzo-Nobel, 7 重量% Al Isopar 溶液) 的甲苯溶液。将反应器加热到 140℃ 之后, 依次加入 0.848mL 的在制备例 2 中合成的 (二氯) (五甲基环戊二烯基) (2-(吡啶-2'-基) 苯氧基) 钛 (IV) (1.18mM 甲苯溶液) 和 0.55mL 的 5.42mM 四 (五氟苯基) 硼酸三苯基甲基鎓盐 (99%, Boulder Scientific) 的甲苯溶液。供应乙烯直到其在反应器内的压力达到 30kg/cm²。持续供应乙烯的同时进行聚合。反应开始后 3 分钟温度到达最高的 166.0℃。10 分钟后, 加入 10mL 含有 10 体积% 盐酸水溶液的乙醇以终止聚合。在 1,500mL 乙醇中搅拌 4 小时之后, 通过过滤分离反应产物。将收集到的反应产物在 60℃ 的真空烘箱中干燥 8 小时。获得 4.55g 聚合物。不可测定该聚合物的熔体指数。凝胶色谱法分析得出 441,300g/mol 的重均分子量 (M_w) 和 2.42 的分子量分布 (M_w/M_n)。

[0117] 实施例 4

[0118] 使用间歇聚合反应器如下进行乙烯和 1-辛烯的共聚。在充分干燥并以氮气净化的 200mL 不锈钢反应器中加入 88mL 环己烷、8mL 的 1-辛烯和 3.73mL 的 67.05mM 改性 MAO-7 (Akzo-Nobel, 7 重量% Al Isopar 溶液) 甲苯溶液。将反应器加热到 142℃ 之后, 依次

加入 0.848mL 的在制备例 2 中合成的 (二氯)(五甲基环戊二烯基)(2-(吡啶-2'-基)苯氧基)钛(IV)(1.18mM 甲苯溶液)和 0.553mL 的 5.42mM 四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓盐(99%,Boulder Scientific)的甲苯溶液。供应乙烯直到其在反应器内的压力达到 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 。持续供应乙烯的同时进行聚合。反应开始后 1 分钟温度到达最高的 172.0°C 。1 分钟后,加入 10mL 含有 10 体积%盐酸水溶液的乙醇以终止聚合。在 1,500mL 乙醇中搅拌 1 小时之后,通过过滤分离反应产物。将收集到的反应产物在 60°C 的真空烘箱中干燥 8 小时。获得 4.12g 聚合物。该聚合物的熔点是 105.2°C 。熔体指数是 0.326 并且密度是 $0.9082\text{g}/\text{cc}$ 。凝胶色谱法分析得出 $122,700\text{g}/\text{mol}$ 的重均分子量 (M_w) 和 2.11 的分子量分布 (M_w/M_n)。1-辛烯的含量是 11.7 重量%。

[0119] 已通过参照实施例实施方式进行了详细描述。然而,本领域技术人员将意识到,可以对这些实施方式进行修改而不背离本发明的原理和实质,本发明的范围限定在所附权利要求书和其等同方式中。