



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073764 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480013483. 7

代理人 王刚

(22) 申请日 2014. 03. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

13001242. 0 2013. 03. 12 EP

61/927, 084 2014. 01. 14 US

C07F 17/00(2006. 01)

C08F 4/00(2006. 01)

C08F 10/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/054578 2014. 03. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/139949 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 H· 艾尔 - 沙马里 J· 莫顿

D· 斯特凡

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

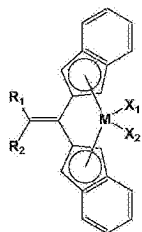
权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

双(2- 茚基) 金属茂络合物

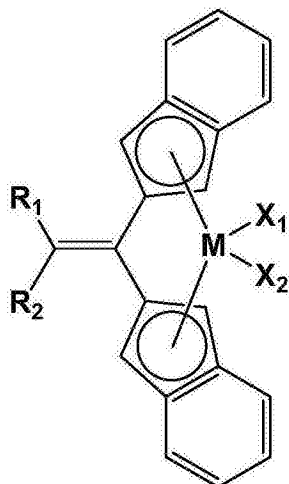
(57) 摘要

本发明涉及下式(1)的金属茂络合物,其中R₁和R₂相同或不同,并且独立地选自取代的和未取代的直链的和支链的包含1-30个碳原子的烷基;M是钛、锆或钪,和X₁和X₂相同,并且选自卤素和包含1-20个碳原子的烷基。



(1)

1. 下式 (1) 的金属茂络合物



(1)

其中 R₁和 R₂相同或不同,并且独立地选自取代的和未取代的直链的和支链的包含 1-30 个碳原子的烃基;

M 是钛、锆或铪,和

X₁和 X₂相同,并且选自卤素和包含 1-20 个碳原子的烃基。

2. 根据权利要求 1 所述的金属茂络合物,其中 R₁和 R₂选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、苯基、1- 茛基、2- 茛基,或者 R₁和 R₂与它们键合到的碳原子一起形成环,以形成 5 或 6 元环,其可以是取代的或未取代的。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的金属茂络合物,其中 R₁和 R₂相同。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的金属茂络合物,其中 R₁和 R₂选自正丙基、正丁基、正戊基和正己基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的金属茂络合物,其中 M 是 Ti。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的金属茂络合物,其中 X₁和 X₂是 Cl。

7. 组合物,其包含根据权利要求 1-6 中任一项所述的金属茂络合物,其中该金属茂络合物存在于载体上。

8. 制备根据权利要求 1-6 中任一项所述的金属茂络合物的方法,其包括步骤:

a. 将 2- 溴茛转化成相应的格氏试剂 2- 茛 MgBr,

b. 使 2- 茛 MgBr 与三正丁基氯反应以产生 (2-C₉H₇)Mg(正丁基)₃,

c. 使 (2-C₉H₇)Mg(正丁基)₃与 Br₂C = CR₁R₂在 Pd 催化的条件下反应以形成配体前体,

d. 用六甲基二硅氧烷钠产生该配体前体的阴离子,

e. 使该配体前体的阴离子与 (Me₂N)₂MCl₂反应,其中 M 代表钛 (Ti)、锆 (Zr) 或铪 (Hf),和其后与三甲基甲硅烷基氯反应,以产生根据权利要求 1-6 中任一项所述的金属茂络合物。

9. 制备烯烃聚合物的方法,其在根据权利要求 1-6 中任一项所述的金属茂络合物存在下或者在根据权利要求 7 所述的组合物和助催化剂存在下,使一种或多种烯烃聚合。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中至少一种烯烃是乙烯。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法,其中使用乙烯和至少一种其他烯烃的混合物。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中该其他烯烃选自 1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯。

13. 根据权利要求 9-12 中任一项所述的方法,其中存在有机铝助催化剂。
14. 聚烯烃,优选为聚乙烯,更优选为线形低密度聚乙烯,其能够通过权利要求 9-13 中任一项所述的方法获得。
15. 根据权利要求 14 所述的聚烯烃,其中使用 ^{13}C NMR 测量的每 1000 个碳原子的支化量是至少 18。

双(2-茚基)金属茂络合物

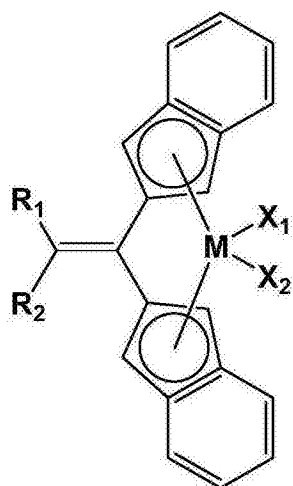
[0001] 本发明涉及金属茂络合物,制备金属茂络合物的方法,通过在金属茂络合物存在下使一种或多种烯烃聚合以生产烯烃聚合物的方法,和涉及在金属茂络合物存在下,能够通过使乙烯和至少一种其他烯烃优选 1-己烯共聚获得的聚乙烯,优选 LLDPE。

[0002] 非均相齐格勒-纳塔钛和菲利普铬催化剂体系目前用于大部分的工业直链聚乙烯生产。强烈的关注持续涉及均相过渡金属催化剂的合成和评价。这种可溶性、单活性位金属茂催化剂的配体骨架是可变的,这允许有意的干扰金属的电子和结构环境。可溶性催化剂的特定益处是通过生产直链低密度聚乙烯(LLDPE),来补充现有的非均相高和低密度聚乙烯(HDPE和LDPE)方法,其中将较长的 α -烯烃例如1-丁烯、1-己烯和1-辛烯并入到聚乙烯链中。LLDPE的密度低于约 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0003] 特别充分地研究了具有单原子桥的第4族柄型金属茂。柄型金属茂是有机金属化合物,其含有两个包含环戊二烯基的配体,该配体通过桥连基团连接,以使得两个环戊二烯基结合到相同金属。该连接防止环戊二烯基配体的旋转,并且经常改变金属中心的结构和反应性。这种柄型金属茂催化剂的例子描述在EP0653445A、EP0786466A、W096/35729和W000/01736中。在最后一篇专利公布中,描述了通式 $R''(CpR_m)(Cp'R'_n)MQ_2$ 的金属茂络合物,其中Cp是环戊二烯基结构部分,Cp'是取代的或未取代的茚基环,R''是结构桥,其赋予该组分以立构刚性,每个R独立地是具有1-20个碳原子的烃基,其中 $0 \leq m \leq 4$,每个R'独立地是具有1-20个碳原子的烃基,其中 $0 \leq n \leq 8$,M是第IVB族过渡金属或钷,并且每个Q是具有1-20个碳原子的烃基或卤素;该金属茂具有 $105^\circ - 125^\circ$ 的质心-M-质心角度。在根据W000/01736的金属茂络合物中,两个Cp结构部分之间的桥是具有1-20个碳原子的次烷基桥、二烷基锍或二烷基聚硅氧烷或硅氧烷桥、烷基膦或烷基胺。

[0004] 本发明的金属茂络合物是下式(1)的金属茂络合物:

[0005]



(1)

[0006] 其中 R_1 和 R_2 相同或不同,并且独立地选自取代的和未取代的直链的和支链的包含1-30个碳原子的烃基;

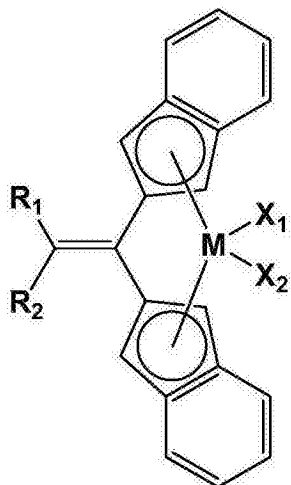
[0007] M是钛、锆或钪,和

[0008] X_1 和 X_2 相同,并且选自卤素和包含1-20个碳原子的烃基。

[0009] 本发明的金属茂络合物中的桥包含单个不饱和碳原子。本发明的金属茂络合物的桥中,该单个不饱和碳原子令人惊讶地具有能够获得具有高分子量和高共聚单体并入的LLDPE的作用。

[0010] 本发明的金属茂络合物是下式(1)的络合物:

[0011]



(1)

[0012] 在该络合物中, R_1 和 R_2 相同或不同,并且独立地选自取代的和未取代的直链和支链的包含1-30个碳原子的烃基。

[0013] 该烃基可以是脂族的或芳族的。该烃基还可以是环状的,在这种情况下该烃基优选包含3-30个碳原子。优选地, R_1 和 R_2 是包含1-30个碳原子的直链烃基例如烷基或者环芳族烃基。在本发明的一个实施方案中, R_1 和 R_2 是直链烃基,例如包含1-10个碳原子的烷基。这些直链烷基的例子是甲基、乙基、丙基例如正丙基、丁基例如正丁基和己基例如正己基。

[0014] 在本发明的另一实施方案中, R_1 和 R_2 是包含1-20个碳原子的环芳族烃基。这些环芳族烃基的例子是取代的和未取代的芳基,例如苯基、茛基或茛基。 R_1 和 R_2 还可以与它们结合到的碳原子一起成环,以形成5或6元环,其可以是取代的或未取代的,例如 R_1 和 R_2 可以与它们结合到的碳原子一起形成茛基或茛基,优选茛基。

[0015] 优选地, R_1 和 R_2 选自具有1-30个碳原子的烷基,例如具有1-10个碳原子的烷基,例如 R_1 和 R_2 可以选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、苯基、1-茛基和2-茛基。

[0016] 更优选地, R_1 和 R_2 相同。最优选地, R_1 和 R_2 选自正丙基、正丁基、正戊基和正己基。

[0017] 在本发明的金属茂络合物中, M 选自钛(Ti)、锆(Zr)或铪(Hf)。优选地, M 是钛。

[0018] 在该金属茂络合物中, X_1 和 X_2 优选相同,并且选自卤素和包含1-20个碳原子的烃基,例如包含1-20个碳原子的直链烷基和包含3-20个碳原子的环芳族基团,例如芳基,例如苯基。优选地, X_1 和 X_2 各自独立地选自甲基和卤素,优选Cl或Br,更优选Cl。更优选地, X_1 和 X_2 相同,并且都代表了甲基或卤素,甚至更优选地, X_1 和 X_2 都代表Cl或Br,甚至更优选地, X_1 和 X_2 都代表Cl。

[0019] 该金属茂络合物可以负载在载体上。该载体优选是惰性载体,更优选多孔惰性载体。多孔惰性载体材料的例子是滑石和无机氧化物。优选地,该载体材料是细碎的形式。

[0020] 所以,本发明还涉及一种包含本发明的金属茂络合物的组合物,其中该金属茂络合物存在于载体上。

[0021] 合适的无机氧化物材料包括第 2A、3A、4A 和 4B 族金属氧化物,例如二氧化硅、氧化铝及其混合物。可以单独使用或者与二氧化硅或氧化铝一起使用的其他无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆等。但是,可以使用其他载体材料,例如细碎的官能化聚烯烃,例如细碎的聚乙烯。

[0022] 优选地,该载体是表面积为 $200-900\text{m}^2/\text{g}$ 和孔体积为 $0.5-4\text{ml}/\text{g}$ 的二氧化硅。

[0023] 本发明进一步涉及一种制备本发明的金属茂络合物的方法,其包括步骤:

[0024] a. 将 2- 溴茚转化成相应的格氏 (Grignard) 试剂 2- 茚 MgBr ,

[0025] b. 使 2- 茚 MgBr 与三正丁基氯反应以产生 $(2-\text{C}_9\text{H}_7)\text{Mg}(\text{正丁基})_3$,

[0026] c. 使 $(2-\text{C}_9\text{H}_7)\text{Mg}(\text{正丁基})_3$ 与 $\text{Br}_2\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$ 在 Pd 催化的条件下反应以形成配体前体,

[0027] d. 用六甲基二硅氧烷钠产生该配体前体的阴离子,

[0028] e. 使该配体前体的阴离子与 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MCl}_2$ 反应,其中 M 代表钛 (Ti)、锆 (Zr) 或铪 (Hf), 和其后与三甲基甲硅烷基氯反应,以产生根据权利要求 1-6 中任一项所述的金属茂络合物。

[0029] 该方法步骤还在封闭方案 1 中给出。

[0030] 在另一方面,本发明涉及一种制备烯烃聚合物的方法,其在本发明的金属茂络合物存在下或者在本发明的组合物存在下,使一种或多种烯烃聚合,其中该金属茂络合物存在于载体和助催化剂上。

[0031] 本发明所用的助催化剂包括含铝或含硼的助催化剂。合适的含铝的助催化剂包括铝氧烷和烷基铝。可用于本发明的铝氧烷是公知的,优选地包括低聚的直链和 / 或环状的烷基铝氧烷,对于低聚的直链铝氧烷由式 $\text{R}^3-(\text{AlR}^3-\text{O})_n-\text{AlR}^3_2$ 表示,对于低聚的环状铝氧烷由式 $(-\text{AlR}^3-\text{O}-)_m$ 表示;其中 n 是 1-40, 优选地 n 是 10-20 ;m 是 3-40, 优选地 m 是 3-20, 和 R^3 是 C_1-C_8 烷基, 优选甲基。可以使用另外的其他有机铝化合物,例如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三正丙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三戊基铝;二甲基铝乙醇盐、二乙基铝乙醇盐、二异丙基铝乙醇盐、二正丙基铝乙醇盐、二异丁基铝乙醇盐和二正丁基铝乙醇盐;二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二异丙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二异丁基氢化铝和二正丁基氢化铝。

[0032] 合适的含硼的助催化剂是三烷基硼烷,例如三甲基硼烷或三乙基硼烷。

[0033] 在通过在金属茂络合物存在下使一种或多种烯烃聚合来生产烯烃聚合物的方法中,优选存在有机铝助催化剂。

[0034] 更优选地,将甲基铝氧烷用作该助催化剂。

[0035] 该生产烯烃聚合物的方法优选起始于本发明的金属茂络合物与助催化剂的反应。该反应可以在与其中生产烯烃聚合物的反应容器相同的容器中进行,或者在单独的容器中进行,其后将金属茂络合物和助催化剂的混合物进料到反应容器。在上述反应期间可以使用惰性溶剂。

[0036] 在金属茂络合物和助催化剂的混合物中,该助催化剂的用量是 $10-100,000\text{mol}$, 优选 $10-10,000\text{mol}$, 基于每摩尔的过渡金属化合物计。

[0037] 该生产烯烃聚合物的方法中所用溶剂可以是通常用于聚合的任何有机溶剂。溶剂的例子是苯、甲苯、二甲苯、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、环己烷和二氯甲烷。同样打算聚合的烯烃也可以用作该溶剂。

[0038] 在该生产烯烃聚合物的方法中,聚合条件例如温度、时间、压力、单体浓度可以在宽的限度内选择。聚合温度是 -100 到 300 °C,优选 0-200 °C,更优选 10-100 °C。聚合时间是 10 秒 -20 小时,优选 1 分钟 -10 小时,更优选 5 分钟 -5 小时。聚合期间的乙烯压力是 1-3500 巴,优选 1-2500 巴,更优选 1-1000 巴,甚至更优选 1-500 巴,最优选 1-100 巴。聚合物的分子量可以通过在聚合中使用氢来控制。聚合可以通过分批方法、半连续方法或连续方法来进行,并且还可以在不同聚合条件的两个或更多个步骤中进行。所生产的聚烯烃通过本领域技术人员已知的方法来与聚合溶剂分离和干燥。

[0039] 在该生产烯烃聚合物的方法中,聚合的烯烃可以是一种类型的烯烃或者可以是不同烯烃的混合物。该聚合因此包括均聚和共聚。烯烃的例子是 α -烯烃,例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和苯乙烯;共轭和非共轭的二烯,例如丁二烯、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、4-甲基-1,4-己二烯和 7-甲基-1,6-辛二烯;和环烯烃,例如环丁烯,但不限于此。

[0040] 优选地,至少一种聚合的烯烃是乙烯。更优选地,使乙烯与至少一种其他烯烃的混合物聚合。其他烯烃优选选自 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯,更优选地其他烯烃是 1-己烯。

[0041] 具体地,在通过使乙烯与 3 或更多个碳原子的烯烃共聚而获得 LLDPE 的生产中,可以获得高分子量的烯烃聚合物。优选地,该 3 或更多个碳原子的烯烃选自 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯,更优选地其他烯烃是 1-己烯。

[0042] 优选地,该烯烃共聚单体的存在量是乙烯-烯烃共聚物的约 5-约 20 重量%,更优选地量是乙烯- α -烯烃共聚物的约 7-约 15 重量%。

[0043] 例如,可以获得这样的 LLDPE,其使用 ASTM D1238-10 (190 °C /2.16kg) 测量的熔体质量流率(也称作熔体流动指数)是 4-125g/10 分钟,和使用 ASTM D1505-10 测量的密度是 900kg/m³- 小于 940kg/m³。例如,线形低密度聚乙烯的密度是约 915kg/m³- 小于 940kg/m³。

[0044] 优选地,线形低密度聚乙烯的熔体流动指数是 0.3-3g/10 分钟,例如 0.5-1.5g/10 分钟。出于本发明的目的,熔体流动指数在此使用 ISO1133 :2011 (190 °C /2.16kg) 测定。

[0045] 聚合可以经由气相方法或者经由浆料方法来进行。

[0046] 气体流化床聚合方法由 Than Chee Mun 在 Hydrocarbons 2003 “Production of polyethylene using gas fluidised bed reactor”中汇总。气相聚合通常包括将气态单体添加到填充有事先形成的聚合物、催化剂颗粒和添加剂的垂直取向的聚合反应器中。通常,气相聚合系统中的聚合在 30 °C -130 °C 的温度和超大气压力进行。上升的气相使床流化,并且该气相中所含的单体在负载的催化剂或者该方法中预先形成的聚合物上聚合。在达到反应器的顶部时,使未反应的单体再循环,同时聚合物沿着反应器壁持续下落。合适的气相聚合的例子公开在例如 US-A-4003712 和 US-A-2005/0137364 中。

[0047] 在浆料反应器中,将低沸点烃溶剂例如异丁烷、己烷或庚烷用作连续介质,并且将单体、催化剂等添加到该连续相中。所形成的聚合物不溶于该反应介质,这产生了聚合物和催化剂的浆料。浆料反应器可以分为环流反应器和沸腾溶剂反应器。通过溶剂挥发热来至

少部分地除去热,溶剂随后冷凝和返回反应器。聚合物作为浆料从反应器底部除去,并且闪蒸以除去溶剂,将其再循环。浆料环流反应器可以是水平或垂直取向的。管道之间流动的水用于除去热和保持相对恒定的温度。通过泵实现浆料流动,其将聚合物浆料保持在相对高的速度。连续或不连续地从“沉降支管 (settling leg)”移出产物。优选地,具有本发明的金属茂络合物的聚合是经由浆料方法的聚合。

[0048] 也可以将氢气添加到该聚合反应器中以控制聚乙烯组合物的最终性能(例如 I21 和 / 或 I2)。在一个实施方案中,在循环气流中,氢与总乙烯单体之比 (ppm H₂/mol% C₂) 是 0-60:1,在一个实施方案中是 0.10:1 (0.10)-50:1 (50),在另一实施方案中是 0-35:1 (35),在另一实施方案中是 0-25:1 (25),在另一实施方案中是 7:1 (7)-22:1 (22)。

[0049] 本发明还涉及聚烯烃,例如聚乙烯,优选 LLDPE 或 LDPE,其能够通过本发明方法获得,或者通过本发明方法获得,例如通过在本发明的金属茂络合物存在下或者在本发明的组合物(其中该金属茂络合物存在于载体上)存在下,使乙烯与至少一种其他烯烃共聚来获得。

[0050] 如此处所定义的,在线形低密度聚乙烯中,术语“直链”表示该聚合物缺乏可测出的或可证实的长链支链,即该聚合物用每 1000 个碳原子的平均小于 0.01 个长链支链来取代。

[0051] “长链支链”(LCB)表示链长长于短链支链,其由 α -烯烃并入聚合物主链而形成。每个长链支链将具有与聚合物主链相同的共聚单体分布,并且可以与它连接到的聚合物主链一样长。

[0052] 作为现实问题,目前的¹³C核磁共振光谱不能识别超过6个碳原子的长链支链的长度。但是,存在着其他已知的用于测定乙烯聚合物中长链支链存在的技术。两种这样的方法是联合有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法(GPC-LALLS)和联合有微分粘度检测器的凝胶渗透色谱法(GPCDV)。将这些技术用于长链支链检测和其所基于的理论已经是文献中广泛记载的。

[0053] 参见例如 Zimm, G. H. 和 Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) 和 Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, 纽约 (1991, 第 103-112 页)。

[0054] 已经发现使用本发明的金属茂络合物,或者使用本发明的组合物(其中本发明的金属茂络合物在载体上),可以由乙烯和至少一种其他烯烃例如具有至多8个碳原子的烯烃来生产聚乙烯,该至少一种其他烯烃高度并入。

[0055] 至少一种其他烯烃例如 α -烯烃并入该聚乙烯中的量以每 1000 个碳原子的支化量来表示。

[0056] 已经发现在本发明的聚乙烯例如 LDPE 或 LLDPE 中,每 1000 个碳原子的支化量高。

[0057] 乙烯聚合物中,长度至多6个碳原子的短链支链的存在可以使用¹³C核磁共振(NMR)光谱来测定,并且使用 Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C. 29, V. 2&3, 第 285-297 页)所述的方法来量化。

[0058] 所以,本发明还涉及聚烯烃,例如聚乙烯如 LDPE 或 LLDPE,其使用¹³C NMR 测量的每 1000 个碳原子的支化量是至少 18,例如至少 18,例如至少 19,例如至少 20,和 / 或例如至多 30,例如至多 25,例如至多 23,例如至多 21。优选地,所述聚乙烯用每 1000 个碳原子

的平均小于 0.01 个长链支链来取代。

[0059] 本发明的聚烯烃,例如聚乙烯如 LDPE 或 LLDPE 的数均分子量 (M_n) 可以在宽范围中变化,并且可以例如是 1000-200000Da。

[0060] 例如,本发明的聚烯烃的 M_n 可以是至少 1500,例如至少 2000,例如至少 20,000,例如至少 50,000,和 / 或例如至多 150,000,例如至多 110,000,例如至多 100,000,例如至多 70,000。

[0061] 本发明的聚烯烃,例如聚乙烯如 LDPE 或 LLDPE 的重均分子量 (M_w) 也可以在宽范围内变化,并且可以例如是 1500-500000。例如,本发明聚烯烃的 M_w 可以是至少 2500,例如至少 10,000,例如至少 50,000,例如至少 100,000,和 / 或例如至多 400,000,例如至少 350,000,例如至多 300,000,例如至多 250,000。

[0062] 出于本发明的目的, M_w 和 M_n 使用 SEC(尺寸排阻色谱法),使用 1,2,4-三氯苯作为洗脱剂来测定,并且使用线形聚乙烯标准物进行校正。

[0063] 本发明的聚烯烃的分子量分布(其是 M_w/M_n) 可以例如在 1.5-3.5 变化,例如该分子量分布 (MWD) 可以是 1.5-2.0,或者 2-3.5,或者 2.5-3.5。

[0064] 本发明的聚烯烃的结晶温度 (T_c) 可以例如是 90-120°C。本发明的聚烯烃的熔融温度 (T_m) 可以例如是 100-140°C。

[0065] 出于本发明的目的, T_m 和 T_c 使用差示扫描量热法,根据 ASTM D3418-08 使用在 10mg 样品上 10°C / 分钟的扫描速率和使用第二加热循环来测定。

[0066] 本发明的聚烯烃的结晶度可以例如是 10-90%,例如至少 40%,和 / 或例如至多 65%。

[0067] 出于本发明的目的,结晶度使用差示扫描量热法,根据 ASTM D3418-08 使用在 10mg 样品上 10°C / 分钟的扫描速率和使用第二加热循环来测定。

[0068] 通过本发明方法获得的或者能够获得的聚烯烃可以与合适的添加剂混合。

[0069] 用于聚乙烯的合适的添加剂的例子包括但不限于通常用于聚乙烯的添加剂,例如抗氧化剂、成核剂、酸清除剂、加工助剂、润滑剂、表面活性剂、发泡剂、紫外线吸收剂、骤冷剂、抗静电剂、滑爽剂、防结块剂、防雾剂、颜料、染料和填料以及固化剂例如过氧化物。添加剂可以以本领域公知的典型的有效量存在,例如基于总组合物计 0.001 重量% -10 重量%。

[0070] 本发明的聚烯烃和包含所述聚烯烃的组合物可以适合地用于制造制品。例如,本发明的聚烯烃和组合物可以制成膜,例如通过配混、挤出、膜吹塑或流延或者其他成膜方法来实现,例如单轴或双轴取向。膜的例子包括通过共挤出(以形成多层膜)或者通过层合所形成的吹塑或流延膜,并且可以用作包装膜,例如作为收缩膜、保鲜膜、拉伸膜、密封膜、取向膜、快餐包装、重型袋、杂货袋、焙烤和冷冻食品包装、医疗包装、工业衬垫、隔膜等,用于食品接触和非食品接触的应用,农业膜和片材。

[0071] 所以,在另一方面中,本发明还涉及制品,其包含能够通过本发明方法获得的聚烯烃。

[0072] 在又一方面中,本发明还涉及能够通过本发明的方法获得的聚烯烃的用途,其用于制备制品,例如用于制备膜。

[0073] 在又一方面,本发明涉及一种使用本发明的聚烯烃制备制品的方法。

[0074] 虽然已经出于说明目的而详细描述了本发明,但是应当理解,这种详细仅是用于

说明目的,并且本领域技术人员可以在其中进行改变,而不脱离权利要求书所限定的本发明的主旨和范围。

[0075] 进一步要注意的是,本发明涉及此处所述特征的全部可能的组合,优选特别是权利要求书中存在的那些特征组合。

[0076] 进一步要注意的是,术语“包括/包含”不排除存在其他元素。但是,还要理解的是,对于包含某些组分的产品的说明还公开了由这些组分所组成的产品。类似地,还要理解,对于包含某些步骤的方法的说明还公开了由这些步骤组成的方法。

[0077] 以下将通过下面的实施例来说明本发明,但不限于此。

实施例

[0078] 实施例 I

[0079] 配体合成

[0080] 该合成还如方案 1 所述。

[0081] 为了合成该配体,将 2-溴茛(1)首先转化成相应的格氏试剂,然后与三正丁基氯化锡进行金属交换(transmetallate),以产生锡烷(2-C₉H₇)₂SnBu₃(2)。然后在钨催化的条件下完成与锆二溴化物 3-5 的 Migita-Kosugi-Stille 交叉耦合,这提供了配体前体 R₂C=C(2-C₉H₇)₂(R=C₁₂H₈, Ph 7, n-Pr 8)。值得注意的是,尝试将 1H-茛-2-基硼酸或它的三氟硼酸盐用于这种后者的转化产生了非常低的产率。

[0082] 通过用六甲基二硅氮烷钠(NaHMDS)脱质子化来最有效地产生该配体二价阴离子。虽然随后用简单的 TiCl₃、TiCl₄或 ZrCl₄的盐复分解产生了不一致的结果,但是与(Me₂N)₂TiCl₂和(Me₂N)₂ZrCl₂·DME 的反应产生了期望的柄型金属茂。最后,用三甲基甲硅烷基氯处理提供了二氯化物 R₂C=C(2-C₉H₇)₂MCl₂(R=C₁₂H₈, M=Ti :9a, Zr :9b ;R=Ph, M=Ti :10a, Zr :10b ;R=n-Pr, M=Ti :11a, Zr :11b),产率是 36-89%。

[0083] 全部络合物通过¹H-和¹³C-NMR 光谱法和元素分析来表征。

[0084] 化合物 2-溴茛(1)、9-(二溴亚甲基)茛(3)、(2,2-二溴乙烯-1,1-二基)二苯(4)、4-(二溴亚甲基)庚烷(5)、(Me₂N)₂ZrCl₂·2DME 和 (Me₂N)₂TiCl₂根据文献来制备(参见 Mc Ewen, I.;Roennqvist, M.;Ahlberg, P. J Am Chem Soc 1993,115,3989; Paul, G. C.;Gajewski, J. J. Synthesis 1997,524;Donovan, P. M.;Scott, L. T. J. Am. Chem. Soc. 2004,126,3108;Rezaei, H.;Normant, J. F. Synthesis 2000,109. Warren, T. H.; Erker, G.; **Fröhlich**, R.;Wibbeling, B. Organometallics 2000,19,127;Benzing, E.; W., K. Chem. Ber. 1961,94,2263;Wang, C.;Erker, G.;Kehr, G.;Wedeking, K.; **Fröhlich**, R. Organometallics 2005,24,4760)。进行了全部反应,并且全部金属茂络合物在无水 N₂ 气氛下操作,除非另有指示。将己烷、异戊烷、THF、Et₂O、PhMe 和 CH₂Cl₂干燥和使用溶剂净化系统以 Grubbs 的方式脱氧(Pangborn, A. B.;Giardello, M. A.;Grubbs, R. H.;Rosen, R. K.; Timmers, F. J. Organometallics 1996,15,1518),而 PhH、PhCl 和 1-己烯由 CaH₂蒸馏。在使用前,将全部溶剂脱气和保持在 4Å 分子筛上。全部其他试剂是商购的并且原样使用。制备性闪蒸色谱法在 Silicycle P60 40-63 μm 硅胶上进行。NMR 分析在 Varian Mercury 400, Unity 500 和 Brüker Avance III 400 分光计上获得。元素分析通过 University of

Toronto, ANALEST 设施, 使用 PerkinElmer 2400 系列 II CHNS 分析仪来进行。

[0085] 实施例 II

[0086] 合成 $(C_9H_7)SnBu_3$ (2)

[0087] 向 Schlenk 烧瓶中装入磁力搅拌棒和镁切屑 (5.6g, 231mmol, 3.0 当量), 并且在真空下火焰干燥。冷却后, 用 N_2 吹扫该烧瓶, 添加无水 THF 以仅覆盖切屑, 并且开始搅拌。添加两滴 1, 2- 二溴乙烷作为引发剂, 并且使用加热枪来短暂回流内容物, 其后将烧瓶置于 25°C 水浴中。在单独的火焰干燥的烧瓶中, 在 N_2 气氛下, 将 2- 溴茚 (1, 15.0g, 76.9mmol, 1.0 当量) 溶解在 75mL 无水 THF 中。然后使用套管将该溶液转移到活化的镁切屑上 45 分钟, 产生红色的不透明溶液。1.5h 后, 等分样品的 GC/MS 分析显示了 2- 溴茚的消耗。向单独的处于 N_2 气氛下的火焰干燥的烧瓶中装入在 75mL 无水 THF 中的 $n-Bu_3SnCl$ (22.9mL, 84.6mmol, 1.1 当量), 并且冷却到 0°C。在 20 分钟内向其中通过套管添加格氏溶液, 并且用另外 20 分钟使该反应烧瓶达到环境温度。将混合物用冷却的饱和 NH_4Cl 水溶液骤冷, 并且用 Et_2O / 盐水分离有机物 $\times 3$ 。将合并的有机层用无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤和浓缩成橙色油。将其使用己烷推过活化的中性氧化铝塞, 以在除去挥发物之后, 提供作为黄色油的锡烷 2 (27.7g, 通过 NMR 的 ~ 95 重量% 纯度), 其不进一步净化而使用。(该产物对通常的 SiO_2 色谱法是不稳定的, 而真空蒸馏的尝试是不成功的)。 1H -NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ 7.51 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.17 (td, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 1H), 7.09 (s, 1H), 3.52 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 1.79-1.49 (m, 6H), 1.47-1.29 (m, 6H), 1.11-1.12 (m, 6H), 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H)。 ^{13}C -NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ 149.92, 147.00, 145.56, 141.81 ($J_{C-Sn} = 16.4$ Hz), 126.06, 123.92, 123.21, 119.97, 45.85 ($J_{C-Sn} = 20.8, 20.0$ Hz), 29.23 ($J_{C-Sn} = 10.5$ Hz), 27.36 ($J_{C-Sn} = 28.5, 27.2$ Hz), 13.69, 9.69 ($J_{C-Sn} = 173, 166$ Hz)。

[0088] 实施例 III

[0089] 合成 $(C_{12}H_8)C=C(C_9H_7)_2$ (6)

[0090] 在火焰干燥的 Schlenk 烧瓶中在 N_2 气氛下, 将 9-(二溴亚甲基)茚 (3) (2.0g, 5.95mmol, 1.0 当量) 与三丁基 (1H-茚-2-基) 锡烷 (2) (6.03g, 14.9mmol, 2.5 当量) 合并。开始磁力搅拌, 并且将内容物在真空下脱气 15 分钟。将该烧瓶用 N_2 吹扫, 然后装入 30mL 无水的脱气的甲苯。将三(二亚苺基丙酮)二钯 ($Pd_2(dba)_3$) (272mg, 0.30mmol, 0.05 当量) 与 $t-Bu_3P$ (240mg, 1.2mmol, 0.2 当量) 在 3mL 的无水的脱气的甲苯中合并, 并且注入反应混合物中。之后是三次冷冻-泵送-解冻循环, 然后重新引入 N_2 气氛。反应混合物然后在 100°C 加热 14h。在这段时间后, 使该溶液冷却到环境温度, 并且添加 KF (3.46g, 59.5mmol, 10 当量) 和 30mL 的 H_2O , 将所形成的两相混合物强力搅拌 1h。将粗产物然后通过硅藻土过滤, 使用乙酸乙酯 ($EtOAc$) 作为另外的洗脱剂。在用盐水水相分离之后, 将有机层用 $MgSO_4$ 干燥和通过旋转蒸发浓缩到 2g 二氧化硅上。柱色谱法 (5 \rightarrow 10 \rightarrow 20 \rightarrow 30% $PhMe$ /己烷; 产物可见为红色带) 提供了作为亮红色固体的期望的 6 (2.05g, 85% 产率)。 1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$) δ 7.73 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J = 7.5, 5.2$ Hz, 6H), 7.40-7.19 (m, 6H), 7.13-6.98 (m, 4H), 3.72 (s, 4H)。 ^{13}C -NMR (101MHz, $CDCl_3$) δ 148.45, 144.73, 143.99, 140.25, 138.49, 137.06, 134.96, 133.40, 127.67, 126.80, 125.35, 124.80, 123.96, 121.70, 119.49, 40.95。用于 $C_{32}H_{22}$ 的分析计算 (406.52g/mol) : C, 94.55 ; H, 5.45 ; 发现 : C, 94.08 ; H, 5.83。

[0091] 实施例 IV

[0092] 合成 $\text{Ph}_2\text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_7)_2$ (7)

[0093] 在火焰干燥的 Schlenk 烧瓶中在 N_2 气氛下, 将 (2, 2-二溴乙烯-1, 1-二基) 二苯 (4) (1.0g, 2.96mmol, 1.0 当量) 与三丁基 (1H-茛-2-基) 锡烷 (2) (3.00g, 7.40mmol, 2.5 当量)。开始磁力搅拌, 并且将内容物在真空下脱气 15 分钟。将该烧瓶用 N_2 吹扫, 然后装入 15mL 无水的脱气的甲苯。将 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (136mg, 0.15mmol, 0.05 当量) 与 t-Bu₃P (120mg, 0.59mmol, 0.2 当量) 在 1.5mL 无水的脱气的甲苯中合并, 并且注入反应混合物中。之后是三次冷冻-泵送-解冻循环, 然后重新引入 N_2 气氛。反应混合物然后在 100°C 加热 14h。在这段时间后, 使该溶液冷却到环境温度, 然后添加 KF (1.72g, 29.6mmol, 10 当量) 和 15mL 的 H_2O , 将所形成的两相混合物强力搅拌 1h。将粗产物然后通过硅藻土过滤, 使用 EtOAc 作为另外的洗脱剂。在用盐水水相分离之后, 将有机层用 MgSO_4 干燥和通过旋转蒸发浓缩到 3g 二氧化硅上。柱色谱法 (5 → 10 → 20 → 30 → 40% PhMe/己烷; 产物可见为黄色带) 提供了作为亮黄色固体的期望的 7 (840mg, 70% 产率)。¹H-NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.43-7.27 (m, 16H), 7.24 (td, $J = 7.2, 1.5\text{Hz}$, 2H), 6.84 (s, 2H), 3.34 (s, 2H)。¹³C-NMR (101MHz, CDCl_3) δ 150.00, 144.61, 143.86, 143.77, 141.27, 134.11, 133.06, 130.45, 128.06, 126.98, 126.23, 124.54, 123.36, 120.86, 41.25。用于 $\text{C}_{32}\text{H}_{24}$ 的分析计算 (408.53g/mol): C, 94.08; H, 5.92; 发现: C, 93.61; H, 6.21。

[0094] 实施例 V

[0095] 合成 n-Pr₂C = C(C₆H₇)₂ (8)

[0096] 在火焰干燥的 Schlenk 烧瓶中在 N_2 气氛下, 将 4-(二溴亚甲基) 庚烷 (5) (1.0g, 3.70mmol, 1.0 当量) 与三丁基 (1H-茛-2-基) 锡烷 (2) (3.75g, 9.26mmol, 2.5 当量) 合并。开始磁力搅拌, 并且将内容物在真空下脱气 15 分钟。将该烧瓶用 N_2 吹扫, 然后装入 18.5mL 无水的脱气的甲苯。将 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (169mg, 0.185mmol, 0.05 当量) 和 t-Bu₃P (150mg, 0.74mmol, 0.2 当量) 在 1mL 无水的脱气的甲苯中合并, 并且注入反应混合物中。之后是三次冷冻-泵送-解冻循环, 然后重新引入 N_2 气氛。反应混合物然后在 100°C 加热 20h。在这段时间后, 使该溶液冷却到环境温度, 并且添加 KF (2.15g, 37.0mmol, 10 当量) 和 20mL 的 H_2O , 将所形成的两相混合物强力搅拌 1h。将粗产物然后通过硅藻土过滤, 使用 EtOAc 作为另外的洗脱剂。在用盐水水相分离之后, 将有机层用 MgSO_4 干燥和通过旋转蒸发浓缩到 2g 二氧化硅上。柱色谱法 (5% PhMe/己烷) 提供了作为淡黄色粘性油的期望的 8 (704mg, 56% 产率)。¹H-NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.30 (d, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H), 7.23 (dd, $J = 14.1, 7.3\text{Hz}$, 2H), 7.11 (td, $J = 7.4, 1.1\text{Hz}$, 1H), 6.64 (s, 1H), 3.26 (s, 2H), 2.36-2.04 (m, 2H), 1.56-1.36 (m, 2H), 0.84 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 3H)。¹³C-NMR (100MHz, CDCl_3) δ 148.78, 145.60, 143.65, 141.13, 130.83, 129.89, 126.80, 124.66, 123.85, 121.04, 42.51, 34.94, 22.53, 14.31。用于 $\text{C}_{26}\text{H}_{28}$ 的分析计算 (340.50g/mol): C, 91.71; H, 8.29; 发现 C, 91.30; H, 8.40。

[0097] 实施例 VI

[0098] 合成 $(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{C} = \text{C}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{TiCl}_2$ (9a)

[0099] 在手套箱中, 在 N_2 气氛下, 向小瓶中装入 9-(二(1H-茛-2-基)亚甲基) 芴 (6) (73mg, 0.180mmol, 1.0 当量) 和 3.6mL 的 THF。将混合物进行磁力搅拌和冷却到 -35°C, 在该时间后将固体 NaHMDS (69mg, 0.377mmol, 2.1 当量) 以一份添加。使反应缓慢升温到环境温度和搅拌总共 5h 的时间。然后将均匀溶液冷却回到 -35°C, 并添加固体

(Me₂N)₂TiCl₂ (39.1mg, 0.189mmol, 1.05 当量)。使反应混合物缓慢升温到环境温度, 并搅拌一整夜。在这段时间后, 真空除去 THF。将残留物通过硅藻土用 PhH 过滤, 浓缩和用 2mL 部分的戊烷清洗 (×5), 以除去痕量残留的 (Me₂N)₂TiCl₂。将所形成的深紫色残留物溶解在 1.5mL 的 CH₂Cl₂ 中, 其后添加 Me₃SiCl (0.06mL, 0.46mmol, 3.0 当量)。将反应混合物磁力搅拌 12h, 然后真空除去挥发物。将紫色残留物添加到硅藻土填充的小移液管中。将它用 PhH 清洗, 其然后抛弃。将剩余固体然后使用 PhCl 过滤, 其在浓缩和从己烷中沉淀后提供了作为紫色固体的 9a (38mg, 48% 产率)。适于 X 射线衍射的晶体可以通过对 9a 在 PhCl 中的浓缩溶液用己烷进行瓶中瓶 (vial-in-vial) 溶剂扩散来生长。¹H-NMR (500MHz, C₆D₅Br) δ 7.84 (d, J = 7.7Hz, 2H), 7.81 (d, J = 7.6Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 6.5, 3.1Hz, 4H), 7.47 (dt, J = 7.6, 1.1Hz), 7.30 (dd, J = 6.4, 3.1Hz, 2H), 7.17 (dt, J = 7.6, 1.1Hz, 2H), 6.24 (s, 4H)。¹³C-NMR (部分, 通过 gHMBC; C₆D₅Br) δ 141.5, 137.4, 133.9, 130.0, 128.4, 127.9, 126.3, 125.3, 120.7, 113.1, 109.4。用于 C₃₂H₂₀Cl₂Ti • C₆H₅Cl 的分析计算 (634.05g/mol) :C, 71.78 ; H, 3.96 ; 发现 :C, 71.92 ; H, 4.39。

[0100] 实施例 VII

[0101] 合成 Ph₂C = C(C₆H₆)₂TiCl₂ (10a)

[0102] 在手套箱中, 在 N₂ 气氛下, 向小瓶中装入 2, 2'-(2, 2-二苯基乙烯-1, 1-二基) 双(1H-茚) (7) (147mg, 0.360mmol, 1.0 当量) 和 7.2mL 的 THF。将混合物进行磁力搅拌和冷却到 -35°C, 在该时间后将固体 NaHMDS (139mg, 0.756mmol, 2.1 当量) 以一份添加。使反应缓慢升温到环境温度和搅拌总共 4h 的时间。然后将均匀溶液冷却回到 -35°C, 并添加固体 (Me₂N)₂TiCl₂ (78mg, 0.378mmol, 1.05 当量)。使反应混合物缓慢升温到环境温度, 并搅拌一整夜。在这段时间后, 真空除去 THF。将残留物通过硅藻土塞用环己烷清洗, 并且抛弃洗脱剂。将剩余残留物然后用 PhH 清洗。除去溶剂, 并且将该黄色 / 棕色固体置于 2.4mL 的 CH₂Cl₂ 中, 其后添加三甲基甲硅烷基氯 (0.091mL, 0.720mmol, 3.0 当量)。将反应混合物磁力搅拌 12h, 然后真空除去挥发物。将深色残留物添加到硅藻土填充的小移液管中。将它用 3:1 戊烷 / Et₂O 溶液清洗, 其然后抛弃。将剩余固体然后使用 CH₂Cl₂ 过滤, 其在浓缩后提供了作为紫色固体的 10a (68mg, 36% 产率)。适于 X 射线衍射的晶体可以通过对 10a 在 CH₂Cl₂ 中的浓缩溶液用己烷分层来生长。¹H-NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ 7.58-7.53 (m, 4H), 7.49 (dd, J = 6.5, 3.1Hz, 4H), 7.40-7.26 (m, 10H), 6.18 (s, 4H)。¹³C-NMR (101MHz, CD₂Cl₂) δ 144.60, 139.39, 133.72, 130.41, 128.92, 128.87, 128.78, 128.11, 127.16, 126.07, 114.83, 110.89。用于 C₃₂H₂₂Cl₂Ti • CH₂Cl₂ 的分析计算 (612.24) :C, 64.95 ; H, 3.96 ; 发现 :C, 64.43 ; H, 3.84。

[0103] 实施例 VIII

[0104] 合成 n-Pr₂C = C(C₆H₆)₂TiCl₂ (11a)

[0105] 在手套箱中, 在 N₂ 气氛下, 向小瓶中装入 2, 2'-(2-丙基戊-1-烯-1, 1-二基) 双(1H-茚) (8) (206mg, 0.605mmol, 1.0 当量) 和 12mL 的 THF。将混合物进行磁力搅拌和冷却到 -35°C, 在该时间后将固体 NaHMDS (233mg, 1.27mmol, 2.1 当量) 以一份添加。使反应缓慢升温到环境温度和搅拌总共 6h 的时间。然后将均匀溶液冷却回到 -35°C, 并添加固体 (Me₂N)₂TiCl₂ (131mg, 0.635mmol, 1.05 当量)。使反应混合物缓慢升温到环境温度, 并搅拌一整夜。在这段时间后, 真空除去 THF。将残留物通过硅藻土塞用环己烷清洗, 在真空除去溶剂后提供了红色固体。该残留物然后溶解在 3.2mL 的 CH₂Cl₂ 中, 其后添加 Me₃SiCl (0.12mL,

0.980mmol, 3.0 当量)。将反应混合物磁力搅拌 12h, 然后真空除去挥发物。将深色残留物添加到硅藻土填充的小移液管中。将它用 CH_2Cl_2 过滤。真空除去溶剂, 然后用戊烷清洗 / 倾析所形成的紫色固体 ($\times 3$), 这提供了作为紫色固体的 11a (130mg, 47% 产率)。适于 X 射线衍射的晶体通过对 11a 在 CH_2Cl_2 中的浓缩溶液用己烷进行瓶中溶剂扩散来生长。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6) δ 7.47 (dd, $J = 6.4, 2.9\text{Hz}$, 4H), 7.01 (dd, $J = 6.4, 2.9\text{Hz}$, 4H), 5.65 (s, 4H), 2.19 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 4H), 1.59–1.34 (m, 4H), 0.86 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 6H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (101MHz, C_6D_6) δ 142.37, 133.49, 127.81, 125.71, 125.34, 114.60, 109.56, 33.16, 21.40, 13.99。用于 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Ti}$ 的分析计算 (457.26) :C, 68.29 ;H, 5.73 ;发现 :C, 68.15 ;H, 5.88。

[0106] 实施例 IX

[0107] 合成 $(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{C} = \text{C}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2$ (9b)

[0108] 在手套箱中, 在 N_2 气氛下, 向小瓶中装入 9-(二(1H-茚-2-基)亚甲基)芴 (6) (92mg, 0.226mmol, 1.0 当量) 和 4.5mL 的 THF。将混合物进行磁力搅拌和冷却到 -35°C , 在该时间后将固体 NaHMDS (91.3mg, 0.498mmol, 2.2 当量) 以一份添加; 反应混合物立即变成深紫色。使反应缓慢升温到环境温度和搅拌总共 5h 的时间。然后将均匀溶液冷却回到 -35°C , 并添加固体 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{DME}$ (81mg, 0.237mmol, 1.05 当量)。使反应混合物缓慢升温到环境温度, 并搅拌一整夜。在这段时间后, 真空除去 THF。将棕色残留物通过硅藻土用 PhH 过滤, 和浓缩。将所形成的固体溶解在 2.3mL 的 CH_2Cl_2 中, 其后添加 Me_3SiCl (0.09mL, 0.86mmol, 3.0 当量)。将反应混合物在环境温度磁力搅拌 12h, 在此期间红色沉淀物大量产生。真空除去挥发物, 并且将残留物用 2mL 的 Et_2O , 然后用 6mL 己烷清洗。将上清液倾析掉, 并且将残留物用另外的 6mL 部分的己烷清洗 ($\times 3$), 以在真空除去痕量溶剂后提供作为橙色的高度不溶性固体的期望的 9b (114mg, 89% 产率)。适于 X 射线衍射的晶体通过 PhMe/PhH 溶液的缓慢沉淀来生长。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6) δ 7.60 (d, $J = 7.7\text{Hz}$, 2H), 7.53 (d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.50 (dd, $J = 6.5, 3.1\text{Hz}$, 4H), 7.16 (dt, $J = 1.0, 7.6\text{Hz}$), 6.97 (dd, $J = 3.1, 6.5\text{Hz}$, 4H), 6.88 (dt, $J = 1.1, 7.6\text{Hz}$, 2H), 5.68 (s, 4H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, C_6D_6) δ 141.3, 137.4, 129.5, 129.2, 128.5, 127.6, 127.1, 126.9, 125.3, 125.0, 120.3, 116.6, 101.7。用于 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Zr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 的分析计算 (681.20g/mol) :C, 67.20 ;H, 3.71 ;发现 :C, 66.90 ;H, 4.07。

[0109] 实施例 X

[0110] 合成 $\text{Ph}_2\text{C} = \text{C}(\text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrCl}_2$ (10b)

[0111] 在手套箱中, 在 N_2 气氛下, 向小瓶中装入 2,2'-(2,2-二苯基乙烯-1,1-二基)双(1H-茚) (7) (255mg, 0.624mmol, 1.0 当量) 和 12.5mL 的 THF。将混合物进行磁力搅拌和冷却到 -35°C , 在该时间后将固体 NaHMDS (252mg, 1.37mmol, 2.2 当量) 以一份添加; 反应混合物立即变成深红色。使反应缓慢升温到环境温度和搅拌总共 5.5h 的时间。然后将均匀溶液冷却回到 -35°C , 并添加固体 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{DME}$ (223mg, 0.655mmol, 1.05 当量)。使反应混合物缓慢升温到环境温度, 并搅拌一整夜。在这段时间后, 真空除去 THF。将残留物通过硅藻土用 PhH 过滤, 和浓缩。将所形成的残留物溶解在 3mL 的 CH_2Cl_2 中, 其后添加 Me_3SiCl (0.28mL, 1.87mmol, 3.0 当量)。将反应混合物磁力搅拌 12h, 然后真空除去挥发物。将所形成的残留物溶解在 CH_2Cl_2 中, 该时间之后缓慢添加己烷, 引起期望的络合物沉淀。倾析上清液, 并且重复该程序, 以产生作为黄色粉末的 10b (200mg, 56%)。适于 X 射线衍射

的晶体可以通过对 10b 在 CH_2Cl_2 中的浓缩溶液用戊烷分层来生长。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6) δ 7.57-7.47(m, 4H), 7.39(dd, $J = 6.5, 3.1\text{Hz}$, 4H), 7.10-6.93(m, 6H), 6.90(dd, $J = 6.5, 3.1\text{Hz}$, 4H), 5.62(s, 4H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, C_6D_6) δ 144.39, 139.64, 130.27, 128.67, 128.54, 128.51, 128.26 (通过 gHMBC 发现) 126.57, 124.86, 117.73, 102.64。用于 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 的分析计算 (681.20) :C, 67.00 ;H, 4.00 ;发现 :C, 67.19 ;H, 4.38。

[0112] 实施例 XI

[0113] 合成 $n\text{-Pr}_2\text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (11b)

[0114] 在手套箱中,在 N_2 气氛下,向小瓶中装入 2, 2'-(2-丙基戊-1-烯-1, 1-二基)双(1H-茛) (8) (130mg, 0.382mmol, 1.0 当量) 和 7.6mL 的 THF。将混合物进行磁力搅拌和冷却到 -35°C , 在该时间后将固体 NaHMDS (147mg, 0.802mmol, 2.1 当量) 以一份添加。使反应缓慢升温到环境温度和搅拌总共 5.5h 的时间。然后将均匀溶液冷却回到 -35°C , 并添加固体 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{DME}$ (137mg, 0.401mmol, 1.05 当量)。使反应混合物缓慢升温到环境温度, 并搅拌一整夜。在这段时间后, 真空除去 THF。将残留物通过硅藻土用戊烷过滤, 并且真空除去溶剂。将所形成的绿色/黄色残留物溶解在 3.7mL 的 CH_2Cl_2 中, 其后添加三甲基甲硅烷基氯 (0.14mL, 1.1mmol, 3.0 当量)。将反应混合物磁力搅拌 12h, 然后真空除去挥发物。将橙色残留物用 5:1 戊烷/ Et_2O 清洗以除去杂质, 然后通过硅藻土用 PhH 过滤, 和浓缩, 以提供作为黄色固体的 11b (155mg, 81% 产率)。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6) δ 7.47(dd, $J = 6.5, 3.1\text{Hz}$, 4H), 6.97(dd, $J = 6.5, 3.1\text{Hz}$, 4H), 5.57(s, 4H), 2.24-2.15(m, 4H), 1.59-1.35(m, 4H), 0.86(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 6H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (101MHz, C_6D_6) δ 143.01, 129.08, 126.53, 125.70, 124.88, 118.16, 102.54, 33.09, 21.47, 13.98。用于 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Zr}$ 的分析计算 (500.61) :C, 62.38 ;H, 5.23 ;发现 :C, 62.23 ;H, 5.41。

[0115] 实施例 XII

[0116] 对比例

[0117] 将下面的已知的金属茂络合物用于对比聚合实施例:

[0118] A 联苯基双(2-茛基)二氯化锆

[0119] B 1, 2-乙烯双(9-茛基)二氯化锆

[0120] C 外消旋-乙烯双(茛基)二氯化锆

[0121] D 外消旋-1, 2-乙烯双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)二氯化锆

[0122] E 外消旋-二甲基甲硅烷基双(四氢-1-茛基)二氯化锆

[0123] 均相催化剂的聚合: 将约 1mg 的各络合物 9a、10a、11a、9b、10b、A、B、C、D 和 E 悬浮于 5ml 甲苯中。将甲基铝氧烷 (10% 的甲苯溶液, M:Al = 1:1500) 添加到络合物的甲苯悬浮液中。在摇动约 2 分钟后, 将混合物在惰性气氛下转移到 2 升高压釜反应器中, 该反应器填充有 250ml 的异戊烷、100ml 的 1-己烯, 并且在 60°C 恒温。施加 20 巴的乙烯压力 1 小时。在释放压力后, 将聚合物通过无空气过滤漏斗进行过滤, 用稀盐酸、水和丙酮清洗, 最后真空干燥。聚合结果在表 1 中给出。

[0124] 负载型催化剂的聚合: 在圆底烧瓶中, 将 1ml 甲基铝氧烷 (MAO) (10% 甲苯溶液) 添加到 1g 干燥二氧化硅和 20ml 甲苯的混合物中, 以提供用 MAO 处理的二氧化硅。在单独的烧瓶中, 将约 2.5mg 的各络合物 9a、10a、11a、9b、10b 悬浮于 5ml 甲苯中。将甲基铝氧烷 (10% 甲苯溶液, M:Al = 1:1000) 添加到络合物的甲苯悬浮液中, 以产生活化的催化剂。在

摇动约 2 分钟后,将包含活化催化剂的混合物在惰性气氛下转移到包含处理过的二氧化硅的烧瓶中,并且在 50℃ 搅拌约 1 小时,然后真空干燥该混合物以提供负载型催化剂 S-9a、S-10a、S-11a、S-9b 和 S-10b。将约 0.2g 的各催化剂 S-9a、S-10a、S-11a、S-9b 或 S-10b 在惰性气氛下转移到 2 升高压釜反应器中,该反应器填充有 250ml 异戊烷、100ml 的 1-己烯,并且在 87℃ 恒温。施加 20 巴的乙烯压力 1 小时。在释放压力后,将聚合物通过无空气过滤漏斗进行过滤,用稀盐酸、水和丙酮清洗,最后真空干燥。聚合结果在表 2 中给出。

[0125] 1-己烯共聚物量化:¹³C-NMR 分析在 130℃ 在 Bruker 400MHz NMR 分光计上进行。将 250mg 的聚乙烯样品保持在样品小瓶中,并且溶解在 130℃ 的邻二氯苯 (ODCB) 中。将 DMSO-d₆ 用作内锁,其浓度 3:97 (v/v),使用 ODCB 溶剂。将获得的数据使用 XWINNMR 软件版本 3.5 进行加工和分析。

[0126] 凝胶渗透色谱法 (GPC):使用 Waters Alliance GPC 2000 仪器进行测量。将聚乙烯样品溶解在 1,2,4-三氯苯 (流率 1ml/分钟) 中,并且在 150℃ 测量。

[0127] 密度分析:聚乙烯样品的密度使用 Tyoceiki 自动密度计型号 DH-100 来测量。

[0128] 差示扫描量热法 (DSC):聚乙烯样品的 DSC 测试使用 TA Instruments 型号 Q2000&Q1000 来进行。

[0129] 表 1 均相催化剂的聚合结果

[0130]

催化剂	生产率 (g PE/g Cat)	GPC			DSC			质心角 (°)	每 1000 个 C 原 子的支 化	密度 (g/ml)
		Mn	MW (g/mol)	MWD	Tc (°C)	Tm (°C)	结晶度 (%)			
9a	103000	94000	292500	3.11	113	127	59	121.84	13.67	0.9392
10a	28000	106500	313000	2.94	115	129	54	121.07	17.68	0.9317
11a	96000	55000	122500	2.23	110	122	49	121.67	20.51	0.9246
9b	19000	1500	2700	1.8	98	106	53	117.02	15.56	0.9330
10b	27000	1650	3100	1.9	100	109	54	115.97	14.95	0.9345
A	79000	167500	381000	2.27	117	131	62	ND	10.68	0.9398
B	111000	188000	497000	2.64	106	120	48	129.0	16.34	0.9189
C	46000	42500	108500	2.55	111	125	57	126.9	12.64	0.9355
D	54000	165500	495000	2.99	104	122	43	125.2	16.14	0.9218
E	50000	166500	480000	2.88	102	119	42	126.4	17.8	0.9182

[0131] ND = 未测量

[0132] 表 2 负载型催化剂的聚合结果

[0133]

催化剂	生产率 (g PE/g Cat)	GPC			DSC			每 1000 个 C 原 子的支 化	密度 (g/ml)
		Mn	MW (g/mol)	MWD	Tc (°C)	Tm (°C)	结晶度 (%)		
S-9a	635	27000	77500	2.87	109	125	53.54	14.04	0.9378
S-10a	360	31500	89500	2.84	109	126	50.7	12.45	0.8998
S-11a	880	24000	70000	2.92	114.5	123.5	63.77	13.61	0.9396
S-9b	675	1500	3500	2.33	110.6	122.6	52.91	16.02	0.9290
S-10b	760	2700	7000	2.60	110	107	66.5	15.78	0.8998

[0134] 讨论

[0135] 上述实验显示了使用本发明的金属茂络合物,可以获得重均分子量高和每 1000 个 C 原子的支化量高的 LLDPE。

[0136] 方案 1, 制备金属茂络合物的方法

[0137]

