



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110799552 B

(45) 授权公告日 2022.02.22

(21) 申请号 201880042576.0

(22) 申请日 2018.05.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110799552 A

(43) 申请公布日 2020.02.14

(30) 优先权数据
17173163.1 2017.05.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/063077 2018.05.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/219690 EN 2018.12.06

(73) 专利权人 SABIC环球技术有限责任公司
地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 N·H·弗来德里驰斯
M·A·祖德维尔德 P·凯尼恩
S·麦克林

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 汪宇伟

(51) Int.Cl.
C08F 4/80 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2014228563 A1, 2014.08.14
US 2002099155 A1, 2002.07.25
WO 2013154446 A1, 2013.10.17
US 2014228563 A1, 2014.08.14
Sanjay Rastogi et al. Unprecedented
High-Modulus High-Strength Tapes and
Films of Ultrahigh Molecular Weight
Polyethylene via Solvent-Free Route.
《Macromolecules》. 2011, 第44卷 (第14期),

审查员 许喆

权利要求书9页 说明书30页

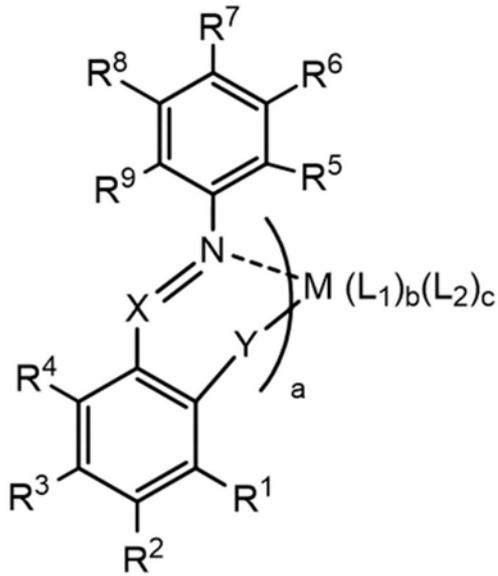
(54) 发明名称

用于或用作烯烃聚合催化剂的过渡金属络合物

(57) 摘要

一种用于烯烃聚合的催化剂,其含有至少一种金属络合物,该金属络合物包含至少一个连接到与金属键合的配体上的-SF₅基团。本发明进一步涉及催化剂、制造聚烯烃的方法和UHMWPE的分散体。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂,其含有至少一种金属络合物,其中该金属络合物是具有通用结构12的催化剂或化合物:



12,

其中取代基和下标具有以下含义:

- M是元素周期表第3-10族的过渡金属,
- L_1 表示中性路易斯碱;
- L_2 表示卤素离子,酰胺离子 $(R^{16})_h NH_{2-h}$, h表示整数0-2,以及 C_1-C_6 烷基阴离子、烯丙基阴离子、苄基阴离子或芳基阴离子, L_1 和 L_2 可以通过一个或多个共价键来彼此连接;
- X是CR或氮原子(N),其中R是氢, C_1-C_6 烷基, C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基,其是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基OSiR¹¹R¹²R¹³、氨基NR¹⁴R¹⁵或 C_1-C_{12} 硫醚基取代;
- Y是OH基团、氧、硫、N-R¹⁰或P-R¹⁰;
- a是1或2;b=0或1;c=0或1,和其中a+b+c等于过渡金属M的化合价,和其中b+c是1或2;
- R¹-R⁹彼此独立地是:
 - 氢;
 - C_1-C_{12} 烷基,该烷基可以是支化或未支化的;被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_1-C_{12} 烷基; C_7-C_{13} 芳烷基;
 - C_3-C_{12} 环烷基;
 - 被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_3-C_{12} 环烷基;
 - C_6-C_{14} 芳基,其任选地被相同或不同的选自一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基OSiR¹¹R¹²R¹³、氨基NR¹⁴R¹⁵和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代;
 - C_1-C_{12} 烷氧基;
 - 甲硅烷氧基OSiR¹¹R¹²R¹³;
 - 卤素;

oNO_2 基或氨基 $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$;或

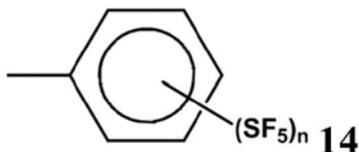
o-SF_5 基团或下式14的基团,其中n是整数1-5;

在每种情况下两个相邻基团 R^1-R^9 可以彼此形成饱和或不饱和的5元至8元环;

• $\text{R}^{10}-\text{R}^{16}$ 彼此独立地是氢, C_1-C_{20} 烷基,其可以继而被O(C_1-C_6 烷基)或N(C_1-C_6 烷基) $_2$ 基团取代, C_3-C_{12} 环烷基, C_7-C_{13} 芳烷基, C_7-C_{13} 取代的芳烷基, C_6-C_{14} 芳基或取代的 C_6-C_{14} 芳基;

• R^{19} 可以是 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{12} 环烷基、 C_7-C_{13} 芳烷基、 C_6-C_{14} 芳基,该烷基、环烷基、芳烷基和芳基可以继而被O(C_1-C_6 烷基)或N(C_1-C_6 烷基) $_2$ 基团、磺化基团或磺化基团的盐取代;

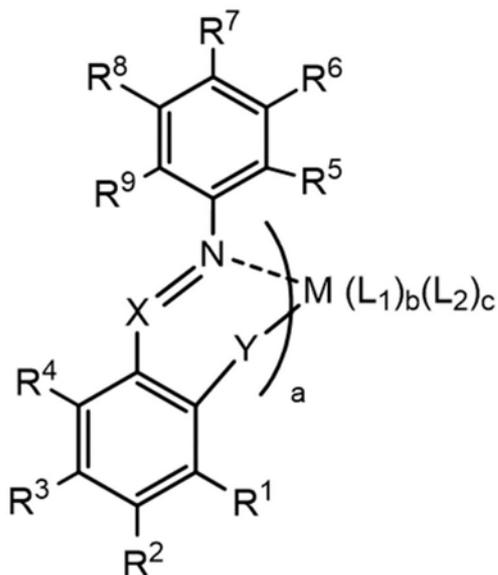
其中基团 R^1-R^9 中的至少一个必须为 $-\text{SF}_5$ 基团或下式14的基团的形式



其中n是整数1-5。

2. 根据权利要求1的催化剂,其中该中性路易斯碱为磷烷 $(\text{R}^{19})_x\text{PH}_{3-x}$ 或胺 $(\text{R}^{16})_x\text{NH}_{3-x}$,其具有相同或不同的基团 R^{16} ,醚 $(\text{R}^{16})_2\text{O}$, H_2O ,醇 $(\text{R}^{16})\text{OH}$,吡啶,式 $\text{C}_5\text{H}_{5-x}(\text{R}^{16})_x\text{N}$ 的吡啶衍生物, CO , C_1-C_{12} 烷基脒, C_6-C_{14} 芳基脒或烯属不饱和双键体系,和其中x表示整数0-3。

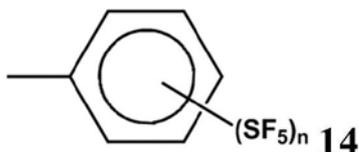
3. 适合在用于烯烃聚合的催化剂中使用的过渡金属络合物,其中该过渡金属络合物是具有通用结构12的催化剂或化合物:



其中取代基和下标具有以下含义:

- M是元素周期表第3-10族的过渡金属,
- L_1 表示中性路易斯碱;
- L_2 表示卤素离子,酰胺离子 $(\text{R}^{16})_h\text{NH}_{2-h}$,h表示整数0-2,以及 C_1-C_6 烷基阴离子、烯丙基阴离子、苄基阴离子或芳基阴离子, L_1 和 L_2 可以通过一个或多个共价键来彼此连接;
- X是CR或氮原子(N),其中R是氢, C_1-C_6 烷基, C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基,其是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ 、氨基 $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$ 或 C_1-C_{12} 硫醚基取代;

- Y是OH基团、氧、硫、N-R¹⁰或P-R¹⁰;
- a是1或2; b=0或1; c=0或1, 和其中a+b+c等于过渡金属M的化合价, 和其中b+c是1或2;
- R¹-R⁹彼此独立地是:
 - 氢;
 - C₁-C₁₂烷基, 该烷基可以是支化或未支化的; 被相同或不同的选自C₁-C₁₂烷基、卤素、C₁-C₁₂烷氧基和C₁-C₁₂硫醚基的取代基取代一次或多次的C₁-C₁₂烷基; C₇-C₁₃芳烷基;
 - C₃-C₁₂环烷基;
 - 被相同或不同的选自C₁-C₁₂烷基、卤素、C₁-C₁₂烷氧基和C₁-C₁₂硫醚基的取代基取代一次或多次的C₃-C₁₂环烷基;
 - C₆-C₁₄芳基, 其任选地被相同或不同的选自一个或多个C₁-C₁₂烷基、卤素、单卤化或多卤化C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、甲硅烷氧基OSiR¹¹R¹²R¹³、氨基NR¹⁴R¹⁵和C₁-C₁₂硫醚基的取代基取代;
 - C₁-C₁₂烷氧基;
 - 甲硅烷氧基OSiR¹¹R¹²R¹³;
 - 卤素;
 - NO₂基或氨基NR¹⁴R¹⁵; 或
 - SF₅基团或下式14的基团, 其中n是整数1-5;
- 在每种情况下两个相邻基团R¹-R⁹可以彼此形成饱和或不饱和的5元至8元环;
- R¹⁰-R¹⁶彼此独立地是氢, C₁-C₂₀烷基, 其可以继而被O(C₁-C₆烷基)或N(C₁-C₆烷基)₂基团取代, C₃-C₁₂环烷基, C₇-C₁₃芳烷基, C₇-C₁₃取代的芳烷基, C₆-C₁₄芳基或取代的C₆-C₁₄芳基;
- R¹⁹可以是C₁-C₂₀烷基、C₃-C₁₂环烷基、C₇-C₁₃芳烷基、C₆-C₁₄芳基, 该烷基、环烷基、芳烷基和芳基可以继而被O(C₁-C₆烷基)或N(C₁-C₆烷基)₂基团、磺化基团或磺化基团的盐取代; 其中基团R¹-R⁹中的至少一个必须为-SF₅基团或下式14的基团的形式

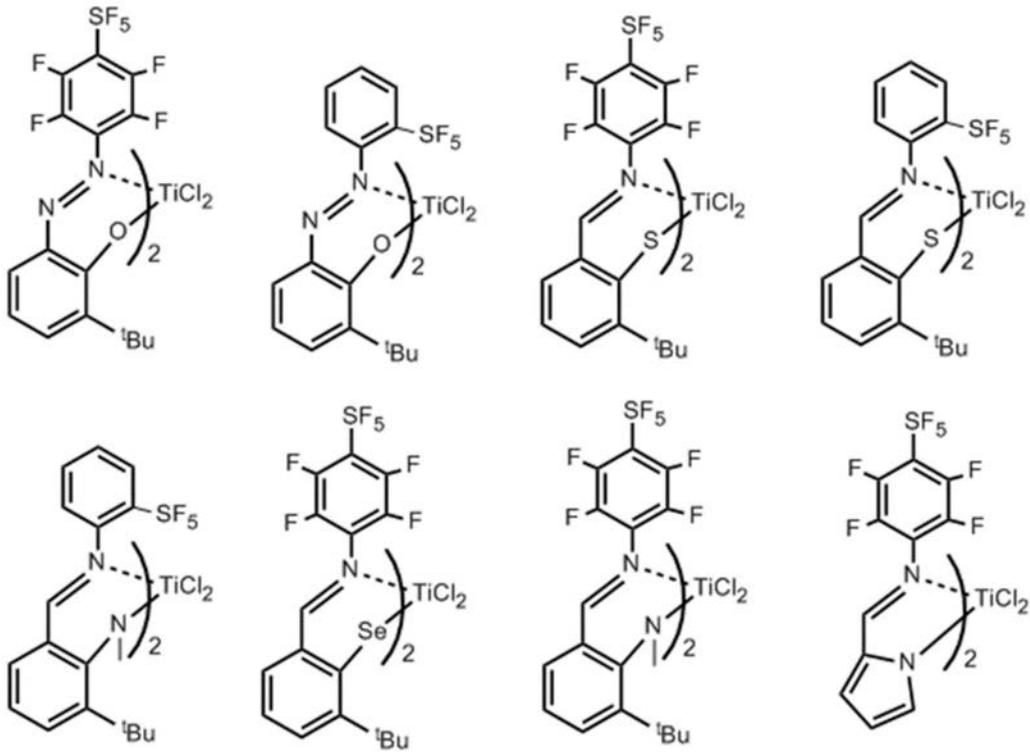


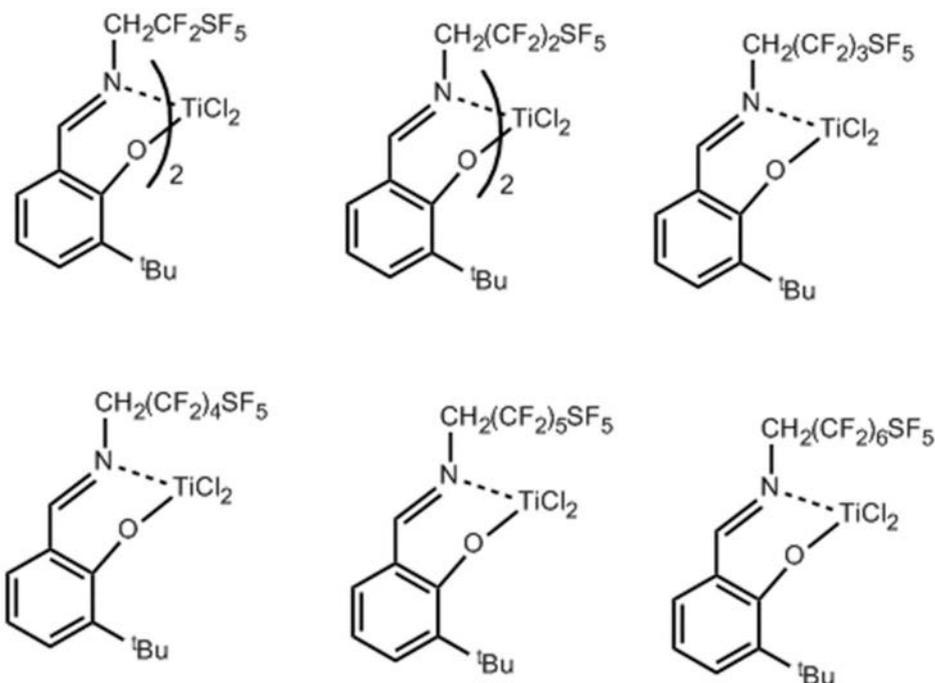
其中n是整数1-5。

4. 根据权利要求2的过渡金属络合物, 该中性路易斯碱为磷烷 (R¹⁹)_xPH_{3-x}或胺 (R¹⁶)_xNH_{3-x}, 其具有相同或不同的基团R¹⁶, 醚 (R¹⁶)₂O, H₂O, 醇 (R¹⁶)OH, 吡啶, 式C₅H_{5-x}(R¹⁶)_xN的吡啶衍生物, CO, C₁-C₁₂烷基腈, C₆-C₁₄芳基腈或烯属不饱和双键体系, 和其中x表示整数0-3。

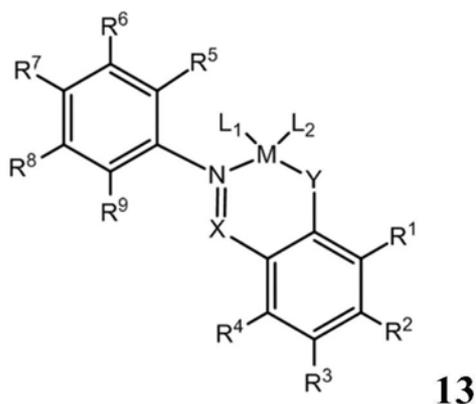
5. 根据权利要求3的过渡金属络合物, 其中该金属M是来自周期表第3-6族的前过渡金属, a是2, 其表示该过渡金属包含2个配体。

6. 根据权利要求3的过渡金属络合物, 其具有根据以下的结构之一:





7. 根据权利要求3的过渡金属络合物, 其中该过渡金属络合物具有根据式13的结构,



并且其中取代基和下标具有前面所定义的含义。

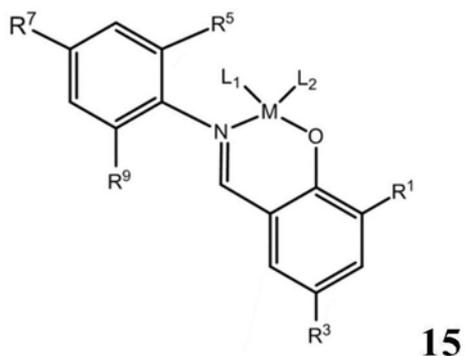
8. 根据权利要求3或7的过渡金属络合物, 其中Y是-OH基或氧。

9. 根据权利要求3的过渡金属络合物, 其中式 $(R^{19})_x PH_{3-x}$ 的磷烷选自单、二和三磺化三苯基磷烷的盐。

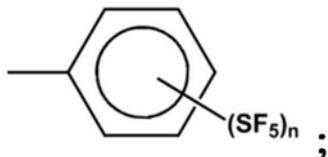
10. 根据权利要求9的过渡金属络合物, 其中式 $(R^{19})_x PH_{3-x}$ 的磷烷选自单、二和三磺化三苯基磷烷的钠盐。

11. 根据权利要求9的过渡金属络合物, 其中式 $(R^{19})_x PH_{3-x}$ 的磷烷为TPPTS, 即3, 3', 3''-磷烷三基三(苯磺酸)三钠盐。

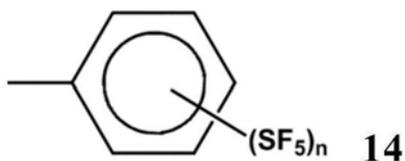
12. 根据权利要求7的过渡金属络合物, 其中该过渡金属络合物是指式15



其中 R^5 、 R^7 、 R^9 独立地选自H、甲基、异丙基、 NO_2 和



其中 R^1 和 R^3 独立地选自H、甲基、异丙基、 NO_2 、I和

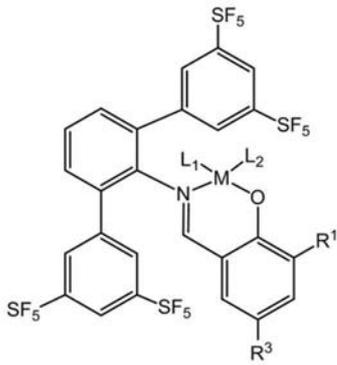


其中n是整数1-5；

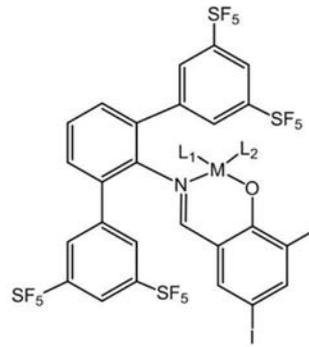
条件为 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^7 和 R^9 中的至少一个是其中n是整数1-5。

13. 根据权利要求3的过渡金属络合物,其中含有 $-\text{SF}_5$ 的基团14是3,5-二五氟硫烷基苯基。

14. 根据权利要求7的过渡金属络合物,其中该络合物是指式13₁-13₅中的任一项,

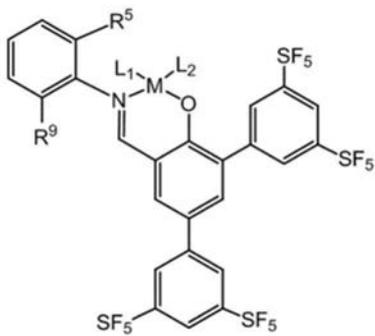


13₁

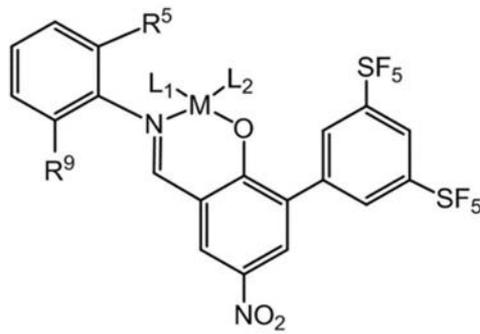


其中I=碘

13₂

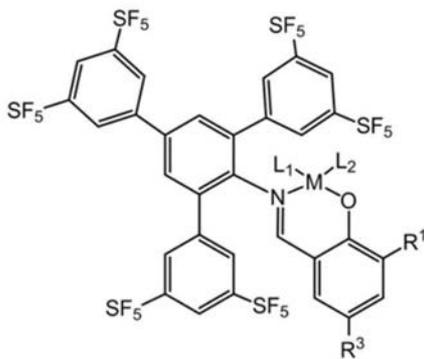


13₃



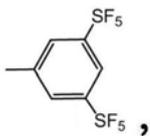
13₄

其中R⁵和R⁹独立地选自H、-CH₃或异丙基,和



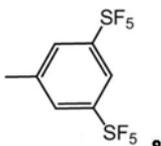
13₅

其中R¹和R³独立地选自H、CH₃、异丙基、苯基、萘基、蒽基、-NO₂和



其中L₁选自吡啶或TPPTS和其中L₂是甲基。

15. 根据权利要求3的过渡金属络合物,其中L₁选自吡啶或TPPTS,即3,3',3''-磷烷三基三(苯磺酸)三钠盐,L₂是甲基,R¹和R³独立地选自H、CH₃、异丙基、苯基、萘基、蒽基、NO₂,和



16. 用于聚合烯烃的催化剂,其包含根据权利要求3-15中任一项的过渡金属络合物和任选的助催化剂。

17. 通过在权利要求16所定义的催化剂存在下聚合一种或多种烯烃单体来聚合烯烃单体的方法,其中存在活化剂,并且活化剂与催化剂的摩尔比是0.1-10。

18. 根据权利要求17的方法,其中活化剂与催化剂的摩尔比是0.2-5。

19. 根据权利要求17的方法,其中活化剂与催化剂的摩尔比是0.5-2。

20. 在根据权利要求17-19中任一项的方法中获得的两种或更多种烯烃的共聚物或聚烯烃的分散体。

21. 根据权利要求20的分散体,其中该聚烯烃是数均分子量M_n高于500.000g/mol的UHMwPE。

用于或用作烯烃聚合催化剂的过渡金属络合物

[0001] 本发明涉及一种通过具有元素周期表第3-10族过渡金属的催化剂来聚合一个或多个烯烃来制备聚合物的方法,涉及该催化剂和在该聚合反应中获得的产物和所述产物的用途。

[0002] 用于烯烃聚合的催化剂已经是本领域已知的。前过渡金属催化剂从60年代起被称作齐格勒纳塔催化剂。在80年代,已经开发了茂金属催化剂,其也称作单中心催化剂。已经随时间开发了茂金属、齐格勒-纳塔和其他前过渡金属催化剂以增加特定的聚合特性如活性、共聚单体反应性、立构规整度、分子量能力和其他重要性能,其决定了聚合物特性和/或聚合工艺的工艺参数。

[0003] 具有元素周期表第7-10族过渡金属的催化剂是本领域已知的。例如US7566760公开了Pd或Ni化合物,其可以在含水介质中聚合烯烃。公开文献的其他实例是US6800699、US7129292和US7417098。

[0004] 这些公开文献显示了这样的催化剂,其可以生产低到中分子量聚乙烯(例如Mw是320.000g/mol和Mw/Mn是2,3),并且结晶度至多50%。

[0005] 具有非常高分子量的聚烯烃、特别是聚乙烯可以用于高度苛刻的应用,例如用于生产超强纤维、带子和制品,其需要高耐磨性和高抗冲击性。特别适于这样的高度苛刻应用的聚乙烯是UHMwPE。UHMwPE的分子量典型地高于500.000g/mol的Mn。UHMwPE是超高分子量聚乙烯的缩写。

[0006] 一种具体类型的UHMwPE是所谓的解缠结UHMwPE,如Smith等在Journal of Material Science 1987,22,第523-531页和Rastogi等在Macromolecules 2011,44,第5558-5568页中所报告的。这样的解缠结UHMwPE在聚合物链之间具有较低量缠结,其使得聚合物与含有高量缠结的典型UHMwPE相比具有更好的加工性能。

[0007] 如Rastogi等所解释的,解缠结UHMwPE可以例如通过使用未负载的单中心催化剂来生产,然而均相齐格勒类型催化剂典型地生产具有相对高量缠结的聚乙烯。公知的是当在聚烯烃粒子形成工艺中使用未负载的催化剂时,该工艺倾向于使聚合反应器严重结垢,这归因于在反应器介质中以及在反应器壁和搅拌器上形成薄片和团块。

[0008] 在Journal of the American Chemical Society,2013,第135卷,第11645-11650页中,Mecking等报告了通过在温度10°C下进行的含水分散体聚合工艺中使用特定的Ni催化剂,可以获得具有非常高结晶度的聚乙烯。该分子量(表达为Mn)是420.000g/mol。它表明根据这种含水分散体聚合工艺使用Ni催化剂所生产的聚乙烯呈近乎完美的结晶的单聚合物链的形式,其是解缠结聚烯烃的指示。然而,该分子量对于其中典型地使用UHMwPE的苛刻应用来说是不足够高的。

[0009] 需要提供一种催化剂,其可以制造更高分子量的聚烯烃,例如Mn高于500000g/mol,具有良好的聚合活性和优选高的共聚单体亲和性。优选地,该聚合物是没有反应器结垢的情形下生产。该聚烯烃优选为解缠结态。任选地,该聚烯烃含有含极性基团的共聚单体。

[0010] 根据本发明的聚烯烃、特别是包括UHMwPE的聚乙烯的重均分子量(Mw)和数均分子

量(Mn)可以根据ASTM D 6474-12的方法进行。

[0011] 含有SF₅基团的金属络合物是稀少的。虽然具有金属键合的SF₅基团的络合物[PtCl(SF₅)(PPh₃)₂]已经由Kemmit和Peacock在J.Chem.Soc.D 1969,第554a-554a页中公开,但是仅有几个使用这种SF₅基团的金属络合物的实例。

[0012] 值得注意的最近的使用SF₅基团的金属络合物的实例由Shavaleev等公开在Inorg.Chem.2015,54,5907-5914中。在该公开文献中,描述了具有SF₅-官能化配体的阳离子铀络合物以研究磷光性能。

[0013] 用于催化的带有具有SF₅取代基的配体的有机金属络合物的实例是未知的。

[0014] 本发明人已经发现用-SF₅基团取代连接到这些催化剂体系上的前过渡金属催化剂和第7-10族催化剂二者的芳族配体出人意料地改变了催化剂的行为,改进了活性和最重要地是产生了具有非常高分子量的聚乙烯。

[0015] 本发明因此涉及一种过渡金属聚合催化剂,其包含至少一个连接到与过渡金属键合的配体上的-SF₅基团。

[0016] 在某些实施方案中,本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂,其含有至少一种金属络合物,该金属络合物包含至少一个连接到与该金属键合的配体上的-SF₅基团。

[0017] 在仍然另一实施方案中,本发明涉及一种过渡金属络合物,其适合在用于烯烃聚合的催化剂中使用,其中该金属络合物包含至少一个连接到与该金属键合的配体上的-SF₅基团。

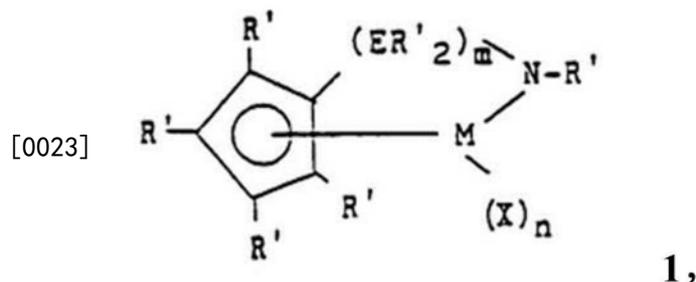
[0018] 本发明具有不同的实施方案。

[0019] 在一种实施方案中,该催化剂包含前过渡金属如第3、4、5或6族金属。这样的金属的具体实例是Ti、Zr或Hf。

[0020] 前过渡金属络合物的实例是环戊二烯基-酰胺络合物、环戊二烯基-苯氧基络合物、酮酰亚胺和脒基络合物、二酰胺催化剂、亚氨基-酰胺聚烯烃催化剂、吡啶基-酰胺催化剂和苯氧基亚胺催化剂。

[0021] 环戊二烯基-酰胺络合物的实例可以在例如EP0416815中找到,其通过引用结合至本文。

[0022] 根据式1的络合物已经描述在EP0416815中:



[0024] 其中:

[0025] M是Ti、Zr或Hf,其以η⁵键合模式键合至环戊二烯基;

[0026] R'每次出现是氢或是选自甲硅烷基、烷基、芳基或其组合的结构部分,其具有至多10个碳或硅原子;

[0027] E是硅;

[0028] X每次出现是卤素、烷基、芳基或烷氧基,具有至多10个碳;

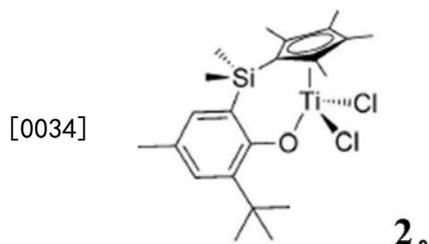
[0029] m是1或2;和

[0030] n是1或2,这取决于M的化合价。

[0031] 当至少一个R' 是-SF₅基团或连接至芳族碳环(其连接到环戊二烯基环或酰胺基团上)的-SF₅基团时,根据式1的有机金属络合物是本发明的一部分。

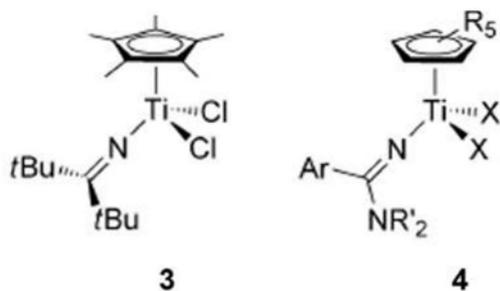
[0032] 环戊二烯基-苯氧基络合物的实例可以在EP0842939中找到,其通过引用结合至本文。

[0033] 来自于EP0842939的催化剂的一个具体实例是根据式2的络合物:

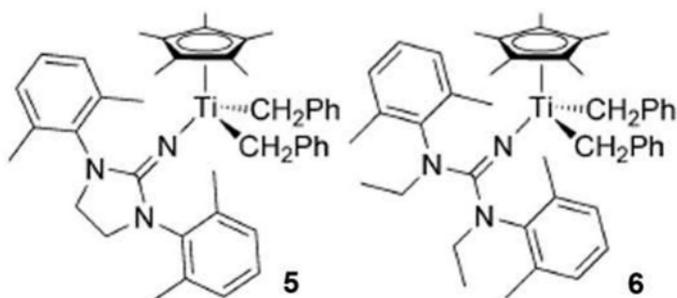


[0035] EP0842939所公开的这种催化剂2及其等价物可以在芳族苯环或环戊二烯基上用-SF₅基团取代,以便影响Ti原子的电子环境和由此影响基于这种有机金属络合物的催化剂络合物的催化行为。

[0036] 酮酰亚胺和脒基络合物的实例可以例如在W02005090418、W02005005496和W02007031295中找到,其通过引用结合至本文。酮酰亚胺和脒基络合物的具体实例是根据式3-6。



[0037]

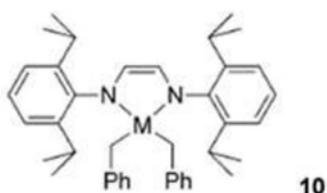
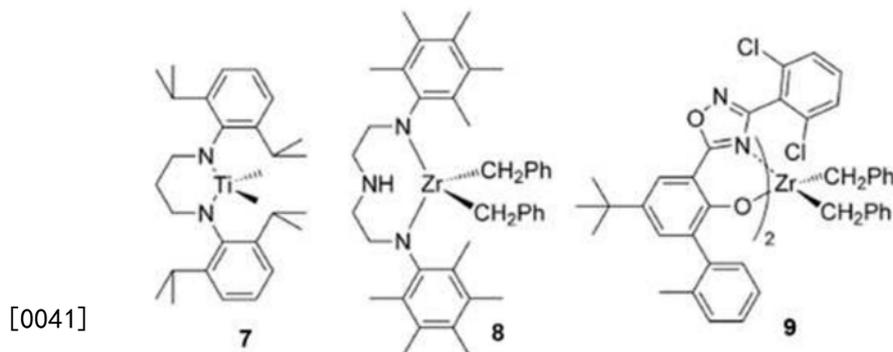


[0038] 这些结构代表了酮酰亚胺、脒基、亚氨基咪唑啉和胍基催化剂前体。

[0039] W02005090418、W02005005496和W02007031295所公开的这些催化剂前体及其等价物可以在芳族苯环或环戊二烯基上用-SF₅基团或含有-SF₅基团的芳基取代,以便影响Ti原子的电子环境和由此影响基于该有机金属络合物的催化剂络合物的催化行为。

[0040] 二酰胺催化剂的实例可以在例如Macromolecules 1996, 29, 5241-5243和J. Am. Chem. Soc 1996, 118, 10008-10009中找到。二酰胺催化剂前体的具体实例是根据式7-

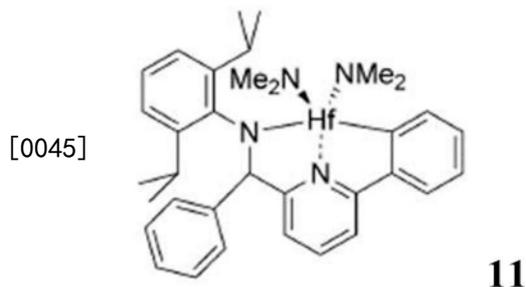
9。



[0042] 络合物7-10代表的是二酰胺、二酰胺-胺和咪唑二唑络合物。这些络合物中的每个可以用-SF₅基团或含有-SF₅基团的芳基取代。

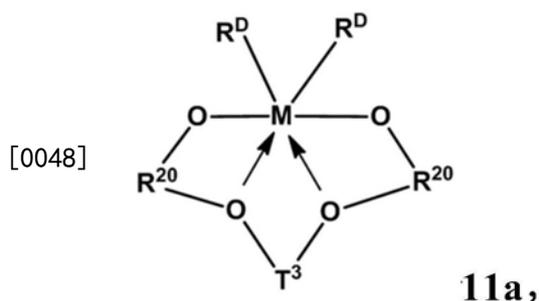
[0043] 吡啶基-酰胺催化剂的实例可以在例如Angew.Chem.2006,118,3356-3361中找到。

[0044] 可以用-SF₅基团改性的络合物的具体实例是在下式11中发现的。



[0046] 络合物11及其等价物可以用-SF₅基团或含有-SF₅基团的芳基取代。

[0047] 合适的催化剂的另一实例公开在例如W02007136493中。通常具有结构11a的催化剂定义为

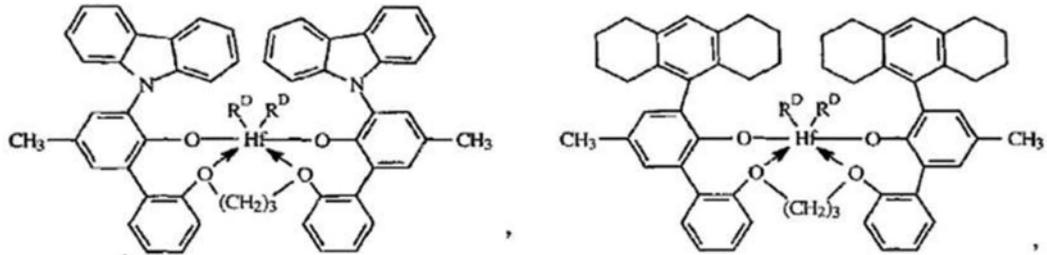


[0049] 其中M可以是Ti、Zr或Hf，其中R²⁰独立地是含有-SF₅基团的二价芳基，其中该芳基含有10-30个原子(不算氢)；

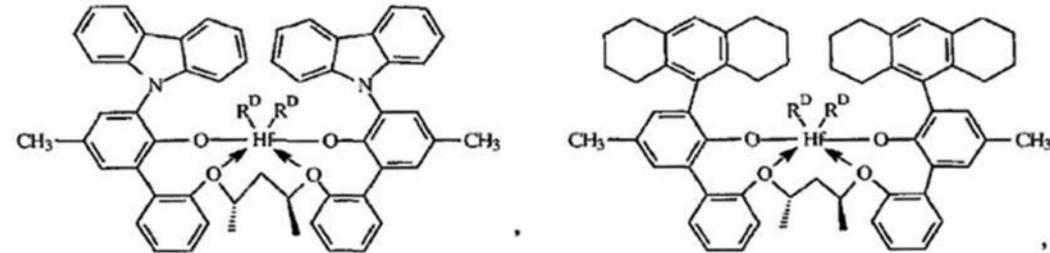
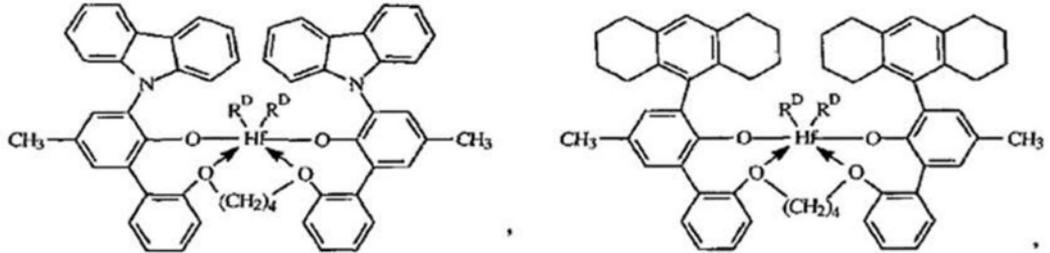
[0050] T³是二价烃或硅烷基团，其具有3-20个原子(不算氢)，或其惰性取代的衍生物；

[0051] R^D优选选自氯、甲基或苯基。

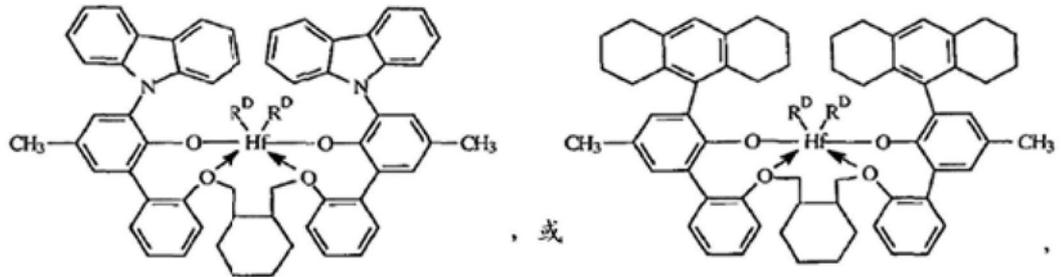
[0052] 可以用-SF₅基团改性的这些络合物的具体实例是



[0053]

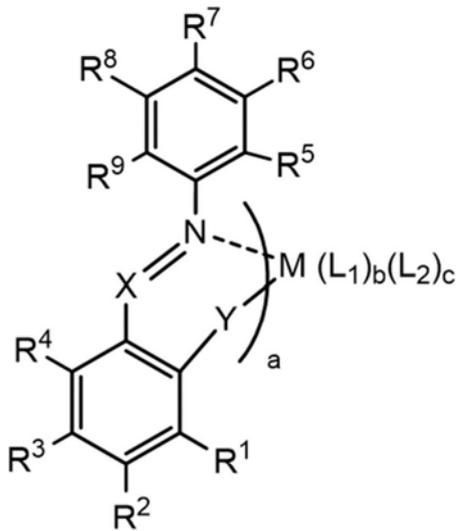


[0054]



[0055] 在一种实施方案中,本发明涉及具有通用结构12的苯氧基亚胺催化剂,或过渡金属络合物,其中该络合物是具有通用结构12的催化剂或化合物:

[0056]



12,

[0057] 其中取代基和下标具有以下含义：

[0058] M是元素周期表第3-10族的过渡金属，

[0059] L_1 表示中性路易斯碱，例如磷烷 $(R^{19})_xPH_3-x$ 或胺 $(R^{16})_xNH_{3-x}$ ，其具有相同或不同的基团 R^{16} ，醚 $(R^{16})_2O$ ， H_2O ，醇 $(R^{16})OH$ ，吡啶，式 $C_5H_{5-x}(R^{16})_xN$ 的吡啶衍生物，CO， C_1-C_{12} 烷基腈， C_6-C_{14} 芳基腈或烯属不饱和双键体系，和其中 x 表示整数 0-3；

[0060] L_2 表示卤素离子，酰胺离子 $(R^{16})_hNH_{2-h}$ ， h 表示整数 0-2，以及 C_1-C_6 烷基阴离子，烯丙基阴离子，苄基阴离子或芳基阴离子， L_1 和 L_2 可以通过一个或多个共价键来彼此连接；

[0061] X是CR或氮原子(N)，其中R是氢， C_1-C_6 烷基， C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基，其是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 或 C_1-C_{12} 硫醚基取代；

[0062] Y是OH基团，氧，硫，N- R^{10} 或 P- R^{10} ；

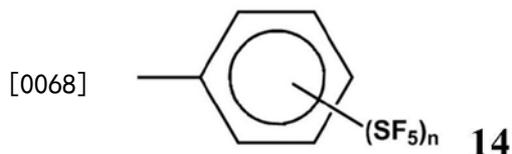
[0063] a是1或2；b=0或1；c=0或1，和其中 $a+b+c$ 等于过渡金属M的化合价，和其中 $b+c$ 是1或2；

[0064] R^1-R^9 彼此独立地是：氢； C_1-C_{12} 烷基，该烷基可以是支化或未支化的，被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_1-C_{12} 烷基； C_7-C_{13} 芳烷基； C_3-C_{12} 环烷基，被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_3-C_{12} 环烷基； C_6-C_{14} 芳基，被相同或不同的选自一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代的 C_6-C_{14} 芳基； C_1-C_{12} 烷氧基；甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ ；卤素； NO_2 基团或氨基 $NR^{14}R^{15}$ ；在每种情况下两个相邻基团 R^1-R^9 可以彼此形成饱和或不饱和5元至8元环；

[0065] $R^{10}-R^{16}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{20} 烷基，其可以继而而被O (C_1-C_6 烷基) 或N (C_1-C_6 烷基) $_2$ 基团取代， C_3-C_{12} 环烷基， C_7-C_{13} 芳烷基， C_7-C_{13} 取代的芳烷基， C_6-C_{14} 芳基或取代的 C_6-C_{14} 芳基；

[0066] R^{19} 可以是 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{12} 环烷基、 C_7-C_{13} 芳烷基、 C_6-C_{14} 芳基，该烷基、环烷基、芳烷基和芳基可以继而而被O (C_1-C_6 烷基) 或N (C_1-C_6 烷基) $_2$ 基团、磺化基团或磺化基团的盐取代；

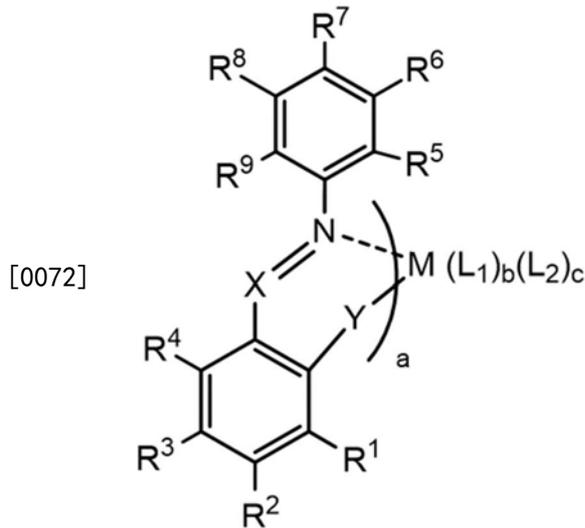
[0067] 其中基团 R^1-R^9 中的至少之一必须为 $-SF_5$ 基团或下式14的基团的形式



[0069] 其中 n 是整数 1-5。

[0070] 例如在这样的过渡金属络合物中，金属M可以是周期表第3-6族中的前过渡金属， a 是2，这表示该过渡金属包含2个配体。例如金属M可以是周期表第3-6族的过渡金属和 a 可以是2。

[0071] 在另一实施方案中，本发明涉及一种具有结构12的催化剂或涉及过渡金属络合物，其中该络合物是具有通用结构12的催化剂或化合物：



[0073] 其中取代基和下标具有以下含义：

[0074] • M是元素周期表第3-10族的过渡金属，

[0075] • L_1 表示中性路易斯碱，例如磷烷 $(R^{19})_xPH_{3-x}$ 或胺 $(R^{16})_xNH_{3-x}$ ，其具有相同或不同的基团 R^{16} ，醚 $(R^{16})_2O$ ， H_2O ，醇 $(R^{16})OH$ ，吡啶，式 $C_5H_{5-x}(R^{16})_xN$ 的吡啶衍生物， CO ， C_1-C_{12} 烷基脒， C_6-C_{14} 芳基脒或烯属不饱和双键体系，和其中 x 表示整数 0-3；

[0076] • L_2 表示卤素离子，酰胺离子 $(R^{16})_hNH_{2-h}$ ， h 表示整数 0-2，以及 C_1-C_6 烷基阴离子，烯丙基阴离子，苄基阴离子或芳基阴离子， L_1 和 L_2 可以通过一个或多个共价键来彼此连接；

[0077] • X是CR或氮原子(N)，其中R是氢， C_1-C_6 烷基， C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基，其是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 或 C_1-C_{12} 硫醚基取代；

[0078] • Y是OH基团，氧，硫， $N-R^{10}$ 或 $P-R^{10}$ ；

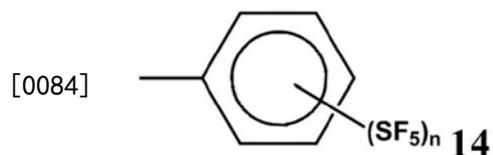
[0079] • a 是 1 或 2； $b=0$ 或 1； $c=0$ 或 1，和其中 $a+b+c$ 等于过渡金属M的化合价，和其中 $b+c$ 是 1 或 2；

[0080] • R^1-R^9 彼此独立地是：氢； C_1-C_{12} 烷基，该烷基可以是支化或未支化的，被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_1-C_{12} 烷基； C_7-C_{13} 芳烷基； C_3-C_{12} 环烷基，被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_3-C_{12} 环烷基； C_6-C_{14} 芳基，被相同或不同的选自一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代的 C_6-C_{14} 芳基； C_1-C_{12} 烷氧基；甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ ；卤素； NO_2 基团或氨基 $NR^{14}R^{15}$ ；在每种情况下两个相邻基团 R^1-R^9 可以彼此形成饱和或不饱和的 5 元至 8 元环；或 $-SF_5$ 基团或下式 14 的基团，其中 n 是整数 1-5；

[0081] • $R^{10}-R^{16}$ 彼此独立地是氢， C_1-C_{20} 烷基，其可以继而被 O (C_1-C_6 烷基) 或 N (C_1-C_6 烷基) $_2$ 基团取代， C_3-C_{12} 环烷基， C_7-C_{13} 芳烷基， C_7-C_{13} 取代的芳烷基， C_6-C_{14} 芳基或取代的 C_6-C_{14} 芳基；

[0082] • R^{19} 可以是 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{12} 环烷基、 C_7-C_{13} 芳烷基、 C_6-C_{14} 芳基，该烷基、环烷基、芳烷基和芳基可以继而被 O (C_1-C_6 烷基) 或 N (C_1-C_6 烷基) $_2$ 基团、磺化基团或磺化基团的盐取代；

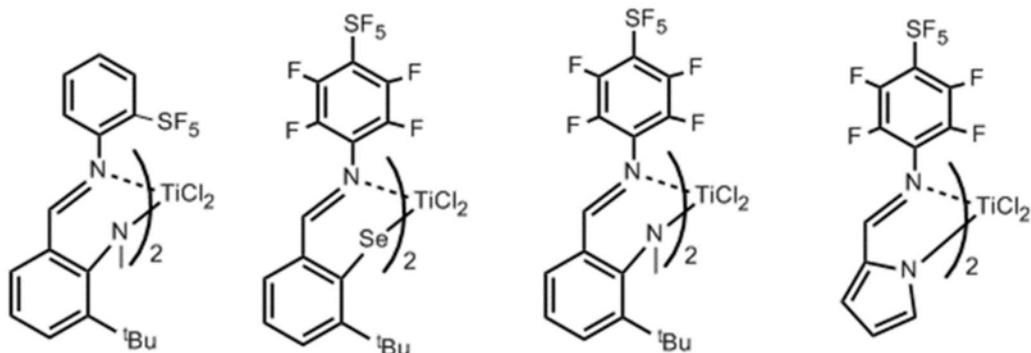
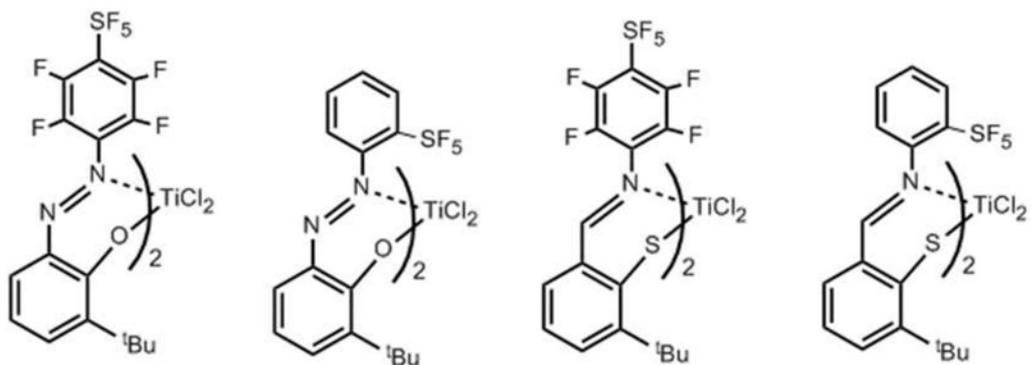
[0083] 其中基团 R^1 - R^9 中的至少之一必须为 $-SF_5$ 基团或下式14的基团的形式



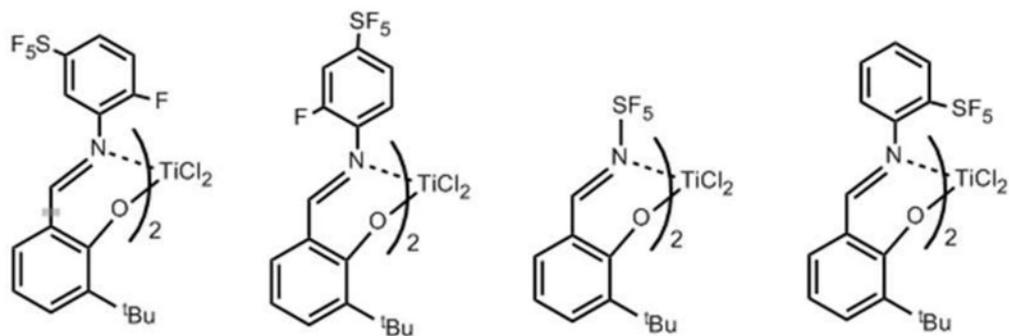
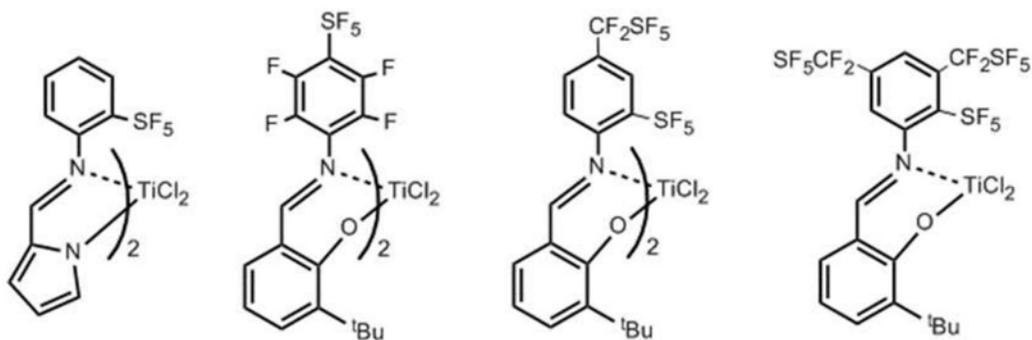
[0085] 其中 n 是整数1-5。

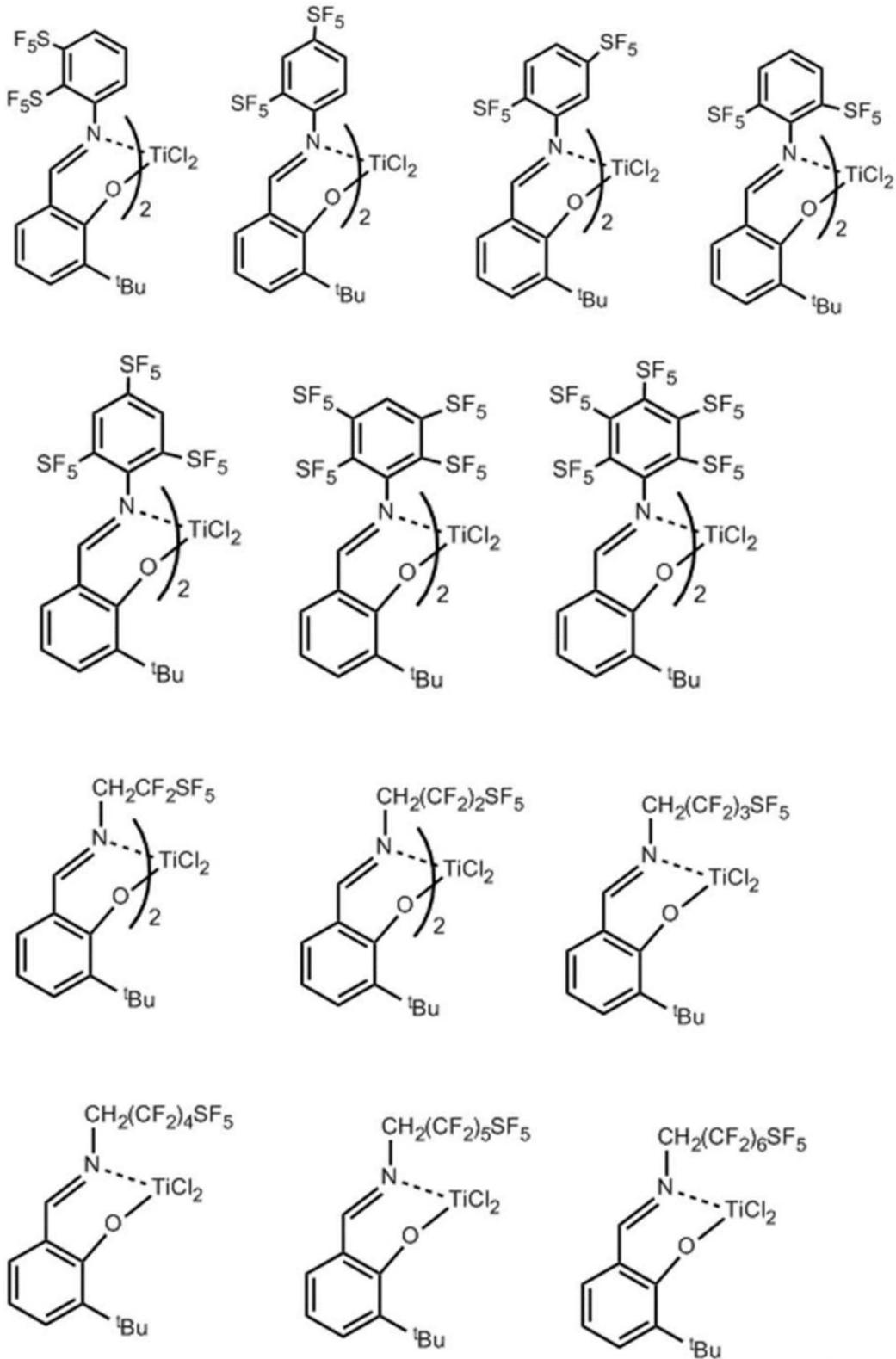
[0086] 对于周期表第3-6族的前过渡金属来说, a 优选是2,这表示该过渡金属包含2个配体,而对于第7-10族的后过渡金属来说,优选 $a=1$,这表示存在1个配体。

[0087] 根据本发明具有前过渡金属(优选Ti)或过渡金属络合物的用于烯烃聚合的合适络合物的具体实例是:



[0088]





[0090] 本发明还涉及一种催化剂,其是由根据本发明的过渡金属络合物和助催化剂制备的。在一种它的实施方案中,本发明还涉及一种催化剂,其包含根据本发明的过渡金属络合物和任选的助催化剂。该助催化剂包括含铝或含硼的助催化剂。合适的含铝助催化剂包含铝氧烷和烷基铝。可用于本发明的铝氧烷是公知的,并且优选包含由下式表示的低聚物线性和/或环状的烷基铝氧烷:对于低聚物线性铝氧烷来说是 $R^{30}-(AlR^{30}-O)_n-AlR^{30}_2$ 和对于低

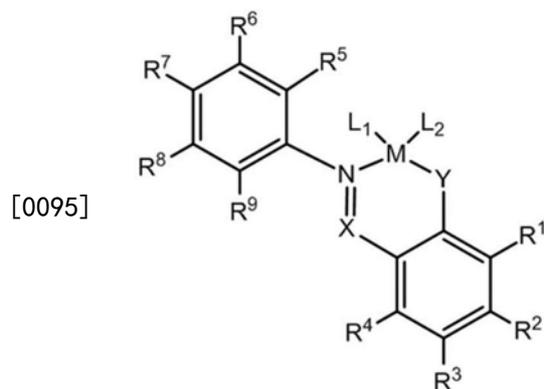
聚物环状铝氧烷是 $(-AlR^{30}-O-)_m$ ；其中n是1-40、优选n是10-20；m是3-40、优选m是3-20和 R^{30} 是 C_1-C_8 烷基和优选甲基。可以使用另外的其他有机铝化合物如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三正丙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三戊基铝；二甲基乙氧化铝、二乙基乙氧化铝、二异丙基乙氧化铝、二正丙基乙氧化铝、二异丁基乙氧化铝和二正丁基乙氧化铝；二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二异丙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二异丁基氢化铝和二正丁基氢化铝。

[0091] 合适的含硼助催化剂包括三烷基硼烷，例如三甲基硼烷或三乙基硼烷和/或三(全氟苯基)硼烷和/或四(全氟苯基)硼酸酯化合物。

[0092] 在本发明的一种实施方案中，该含硼助催化剂还可以包含 SF_5 基团。

[0093] 在一种实施方案中，该催化剂包含第7-10族的金属，其中a=1, b=1和c=1。

[0094] 本发明因此还涉及一种根据式13的催化剂或过渡金属络合物



13

[0096] 其中取代基和下标具有以下含义：

[0097] M是元素周期表第7-10族的过渡金属，

[0098] L_1 表示中性路易斯碱，例如磷烷 $(R^{16})_xPH_{3-x}$ 或胺 $(R^{16})_xNH_{3-x}$ ，其具有相同或不同的基团 R^{16} ，醚 $(R^{16})_2O$ ， H_2O ，醇 $(R^{16})OH$ ，吡啶，式 $C_5H_{5-x}(R^{16})_xN$ 的吡啶衍生物，CO， C_1-C_{12} 烷基腈， C_6-C_{14} 芳基腈或烯属不饱和双键体系；

[0099] x表示整数0-3；

[0100] L_2 表示卤素离子，酰胺离子 $(R^{16})_hNH_{2-h}$ ，h表示整数0-2，以及 C_1-C_6 烷基阴离子，烯丙基阴离子，苄基阴离子或芳基阴离子， L_1 和 L_2 可以通过一个或多个共价键来彼此连接；

[0101] X是CR或氮原子(N)，R是氢， C_1-C_6 烷基， C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基，其是未取代的或被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 或 C_1-C_{12} 硫醚基取代；

[0102] Y是OH基团，氧，硫，N- R^{10} 或P- R^{10} ；

[0103] N是氮原子；

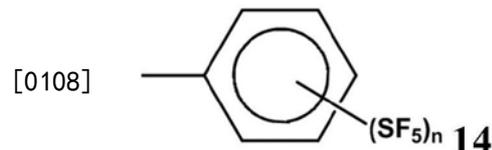
[0104] R^1-R^9 彼此独立地是：氢； C_1-C_{12} 烷基，该烷基可以是支化或未支化的，被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_1-C_{12} 烷基； C_7-C_{13} 芳烷基； C_3-C_{12} 环烷基，被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_3-C_{12} 环烷基； C_6-C_{14} 芳基，被相同或不同的选自一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代的 C_6-C_{14} 芳基； C_1-C_{12} 烷氧基；甲硅烷

氧基 $\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$; 卤素; NO_2 基团或氨基 $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$; 在每种情况下两个相邻基团 R^1 - R^9 可以彼此形成饱和或不饱和5元至8元环;

[0105] R^{10} - R^{16} 彼此独立地是氢、 C_1 - C_{20} 烷基, 其可以继而被 O (C_1 - C_6 烷基) 或 N (C_1 - C_6 烷基) $_2$ 基团取代, C_3 - C_{12} 环烷基, C_7 - C_{13} 芳烷基, C_7 - C_{13} 取代的芳烷基, C_6 - C_{14} 芳基或取代的 C_6 - C_{14} 芳基;

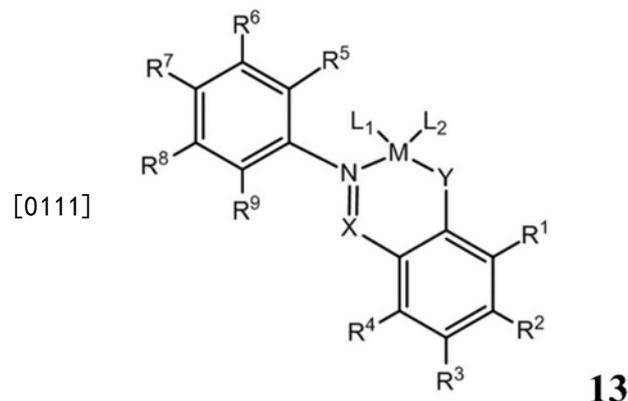
[0106] R^{19} 可以是 C_1 - C_{20} 烷基, 其可以继而被 O (C_1 - C_6 烷基) 或 N (C_1 - C_6 烷基) $_2$ 基团取代, C_3 - C_{12} 环烷基, C_7 - C_{13} 芳烷基, C_7 - C_{13} 取代的芳烷基, C_6 - C_{14} 芳基, 取代的 C_6 - C_{14} 芳基如磺化芳基或磺化芳基的盐;

[0107] 其中基团 R^1 - R^9 中的至少之一为 $-\text{SF}_5$ 基团或下式14的基团的形式



[0109] 其中n是整数1-5。

[0110] 本发明因此还涉及一种根据式13的催化剂



[0112] 其中取代基和下标具有以下含义:

[0113] • M是元素周期表第7-10族的过渡金属,

[0114] • L_1 表示中性路易斯碱, 例如磷烷 $(\text{R}^{19})_x\text{PH}_{3-x}$ 或胺 $(\text{R}^{16})_x\text{NH}_{3-x}$, 其具有相同或不同的基团 R^{16} , 醚 $(\text{R}^{16})_2\text{O}$, H_2O , 醇 $(\text{R}^{16})\text{OH}$, 吡啶, 式 $\text{C}_5\text{H}_{5-x}(\text{R}^{16})_x\text{N}$ 的吡啶衍生物, CO , C_1 - C_{12} 烷基脒, C_6 - C_{14} 芳基脒或烯属不饱和双键体系, x表示整数0-3;

[0115] • L_2 表示卤素离子, 酰胺离子 $(\text{R}^{16})_h\text{NH}_{2-h}$, h表示整数0-2, 以及 C_1 - C_6 烷基阴离子, 烯丙基阴离子, 苄基阴离子或芳基阴离子, L_1 和 L_2 可以通过一个或多个共价键来彼此连接;

[0116] • X是CR或氮原子(N), R是氢, C_1 - C_6 烷基, C_7 - C_{13} 芳烷基或 C_6 - C_{14} 芳基, 其是未取代的或被一个或多个 C_1 - C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ 、氨基 $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$ 或 C_1 - C_{12} 硫醚基取代;

[0117] • Y是OH基团, 氧, 硫, N-R^{10} 或 P-R^{10} ;

[0118] • R^1 - R^9 彼此独立地是:

[0119] ◦氢;

[0120] ◦ C_1 - C_{12} 烷基, 该烷基可以是支化或未支化的, 被相同或不同的选自 C_1 - C_{12} 烷基、卤素、 C_1 - C_{12} 烷氧基和 C_1 - C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_1 - C_{12} 烷基; C_7 - C_{13} 芳烷基;

[0121] ◦ C_3 - C_{12} 环烷基;

[0122] o被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_3-C_{12} 环烷基；

[0123] o C_6-C_{14} 芳基，其任选地被相同或不同的选自一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 和 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代；

[0124] o C_1-C_{12} 烷氧基；

[0125] o甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ ；

[0126] o卤素；

[0127] o NO_2 基团或氨基 $NR^{14}R^{15}$ ；或

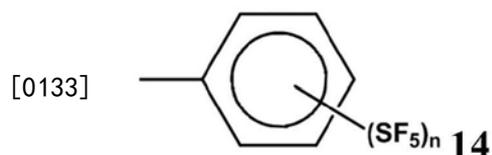
[0128] o-SF₅基团或下式14的基团，其中n是整数1-5；

[0129] 在每种情况下两个相邻基团 R^1-R^9 可以彼此形成饱和或不饱和的5元至8元环；

[0130] • $R^{10}-R^{16}$ 彼此独立地是氢、 C_1-C_{20} 烷基，其可以继而被O(C_1-C_6 烷基)或N(C_1-C_6 烷基)₂基团取代， C_3-C_{12} 环烷基， C_7-C_{13} 芳烷基， C_7-C_{13} 取代的芳烷基， C_6-C_{14} 芳基或取代的 C_6-C_{14} 芳基；

[0131] • R^{19} 可以是 C_1-C_{20} 烷基，其可以继而被O(C_1-C_6 烷基)或N(C_1-C_6 烷基)₂基团取代， C_3-C_{12} 环烷基， C_7-C_{13} 芳烷基， C_7-C_{13} 取代的芳烷基， C_6-C_{14} 芳基，取代的 C_6-C_{14} 芳基如磺化芳基或磺化芳基的盐；

[0132] • 其中基团 R^1-R^9 中的至少之一为-SF₅基团或下式14的基团的形式



[0134] 其中n是整数1-5。

[0135] 本发明还涉及一种通过上述催化剂存在下聚合一种或多种烯烃单体，来(共)聚合烯烃单体的方法。该聚合可以在有机介质如丁烷、己烷、庚烷、甲苯或在含水环境中进行。

[0136] 适于用于制备均聚物的本发明方法的烯烃包括：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯和1-二十碳烯、以及支化的烯烃如4-甲基-1-戊烯、降冰片烯、乙烯基环己烯和乙烯基环己烷、以及苯乙烯、对甲基苯乙烯和对乙烯基吡啶，优选给出的是乙烯和丙烯。乙烯是特别优选的。

[0137] 两种或更多种烯烃的共聚利用本发明的方法也是可以的。用于这样的共聚烯烃选自非极性的1-烯烃如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯和1-二十碳烯、以及支化的烯烃如4-甲基-1-戊烯、乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、以及苯乙烯、对甲基苯乙烯和对乙烯基吡啶，优选给出的是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯和1-癸烯。对于第7-10族的过渡金属络合物，含有极性基团的烯烃的聚合也是可以的，例如丙烯酸、丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丙基酯、丙烯酸4-羟丁基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯、 C_1-C_6 烷基乙烯基醚和醋酸乙烯酯，以及10-十一碳烯酸、3-丁烯酸、4-戊烯酸、5-己烯酸、以及苯乙烯-4-磺酸。优选给出的是丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、乙基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、10-十一碳烯酸、3-丁烯酸、

4-戊烯酸和5-己烯酸。

[0138] 具体的单体在要共聚的烯烃混合物中的分数是可以自由选择的,并且通常<99重量%、经常<50重量%和经常≤30重量%或≤20重量%。其中含有极性基团的烯烃特别用于共聚,它们在要聚合的烯烃混合物中的分数通常≥0.1重量%,≥0.2重量%或≥0.5重量%和≤20重量%,≤50重量%或≤99重量%。

[0139] 优选的是仅使用乙烯。在至少两种烯烃用于聚合的情况下,它们通常选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和苯乙烯。通常使用乙烯与丙烯、1-丁烯、1-己烯或苯乙烯的组合。

[0140] 在式13的金属络合物化合物中,基团定义如下。

[0141] M是元素周期表第7-10族的过渡金属,优选锰、铁、钴、镍或钯,并且特别优选镍或钯。

[0142] 该路易斯碱 L_1 选自式 $(R^{19})_xPH_{3-x}$ 的磷烷或式 $(R^{16})_xNH_{3-x}$ 的胺,x是整数0-3。然而,醚 $(R^6)_2O$ 如二乙基醚或四氢呋喃、 H_2O 、醇 $(R^{16})OH$ 如甲醇或乙醇、吡啶、式 $C_5H_5-x(R^{16})_xN$ 的吡啶衍生物如2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,3-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶或3,5-二甲基吡啶、 CO 、 C_1-C_{12} 烷基腈或 C_6-C_{14} 芳基腈也是合适的,例如乙腈、丙腈、丁腈或苯腈。此外,单或多烯属不饱和双键体系可以充当配体。

[0143] L_2 选自卤素离子如氟化物、氯化物、溴化物或碘化物,优选氯化物或溴化物,酰胺离子 $(R^{16})_hNH_{2-h}$,h是0-2之间的整数, C_1-C_6 烷基阴离子如 Me^- , $(C_2H_5)^-$, $(C_3H_7)^-$, $(n-C_4H_9)^-$, $(叔-C_4H_9)^-$ 或 $(C_6H_{13})^-$,烯丙基阴离子或甲代烯丙基阴离子、苄基阴离子或芳基阴离子如 $(C_6H_5)^-$ 。

[0144] 在一种特定实施方案中, L_1 和 L_2 通过一个或多个共价键彼此连接。这样的配体的实例是1,5-环辛二烯基配体(“COD”)、环辛-1-烯-4-基,1,6-环癸烯基配体或1,5,9-全反式环十二碳三烯基配体。

[0145] 在另一特定实施方案中, L_1 是四甲基乙烯二胺,在此情况下只一个氮与金属配位。X表示式CR的基团或氮原子(N),特别是式CR的基团,其中R是氢, C_1-C_6 烷基, C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基,其是未取代的或是被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、卤素、单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ 、氨基 $NR^{14}R^{15}$ 或 C_1-C_{12} 硫醚基取代。

[0146] 式CR中特别优选的基团R的实例可以在与基团 R^1-R^9 相关的描述中找到。Y是OH基团,氧,硫, $N-R^{10}$ 或 $P-R^{10}$,特别优选给出的是OH基和氧。N是氮原子。

[0147] 基团 R^1-R^9 彼此独立地选自氢, C_1-C_{12} 烷基如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,仲戊基,新戊基,1,2-二甲基丙基,异戊基,正己基,异己基,仲己基,正庚基,异庚基,正辛基,正壬基,正癸基,和正十二烷基;优选 C_1-C_6 烷基如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,仲戊基,新戊基,1,2-二甲基丙基,异戊基,正己基,异己基,仲己基,特别优选 C_1-C_4 烷基如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基和叔丁基,被相同或不同的选自 C_1-C_{12} 烷基,卤素如氟、氯、溴和碘、优选氯和溴,和 C_1-C_{12} 烷氧基或 C_1-C_{12} 硫醚基的取代基取代一次或多次的 C_1-C_{12} 烷基,这两种基团的烷基是如下所定义的, C_7-C_{13} 芳烷基如苄基,1-苯乙基,2-苯乙基,1-苯丙基,2-苯丙基,3-苯丙基,新苯基(1-甲基-1-苯乙基),1-苯丁基,2-苯丁基,3-苯丁基和4-苯丁基,特别优选苄基, C_3-C_{12} 环烷基如环丙基,环丁基,环戊基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基,环癸基,环十一烷基和环十二烷基,优选环戊基、环己基和环庚基,被相同或不同的

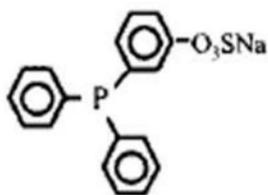
选自以下的取代基取代一次或多次的 C_3-C_{12} 环烷基： C_1-C_{12} 烷基，卤素， C_1-C_{12} 烷氧基，和 C_1-C_{12} 硫醚基，例如2-甲基环戊基，3-甲基环戊基，顺式-2,4-二甲基环戊基，反式-2,4-二甲基环戊基，2,2,4,4-四甲基环戊基，2-甲基环己基，3-甲基环己基，4-甲基环己基，顺式-2,5-二甲基环己基，反式-2,5-二甲基环己基，2,2,5,5-四甲基环己基，2-甲氧基环戊基，2-甲氧基环己基，3-甲氧基环戊基，3-甲氧基环己基，2-氯环戊基，3-氯环戊基，2,4-二氯环戊基，2,2,4,4-四氯环戊基，2-氯环己基，3-氯环己基，4-氯环己基，2,5-二氯环己基，2,2,5,5-四氯环己基，2-硫代甲基环戊基，2-硫代甲基环己基，3-硫代甲基环戊基，3-硫代甲基环己基，和进一步的衍生物， C_6-C_{14} 芳基如苯基，1-萘基，2-萘基，1-蒽基，2-蒽基，9-蒽基，1-菲基，2-菲基，3-菲基，4-菲基和9-菲基，其是继而被以下的一个或多个取代的：如上所定义的 C_1-C_{12} 烷基，如上所定义的卤素，单卤化或多卤化 C_1-C_{12} 烷基，例如氟甲基，二氟甲基，三氟甲基，氯甲基，二氯甲基，三氯甲基，溴甲基，二溴甲基，三溴甲基，五氟乙基，全氟丙基和全氟丁基，优选氟甲基，二氟甲基，三氟甲基和全氟丁基， C_1-C_{12} 烷氧基，优选 C_1-C_6 烷氧基如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基，正戊氧基，异戊氧基，正己氧基和异己氧基，并且特别优选甲氧基，乙氧基，正丙氧基和正丁氧基，甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ ， $R^{11}-R^{13}$ 彼此独立地是氢， C_1-C_{20} 烷基，其可以继而被 $O(C_1-C_6$ 烷基)或 $N(C_1-C_6$ 烷基)₂基团取代， C_3-C_{12} 环烷基， C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基，例如三甲基甲硅烷氧基，三乙基甲硅烷氧基，三异丙基甲硅烷氧基，二乙基异丙基甲硅烷氧基，二甲基己基甲硅烷氧基(dimethylhexylsilyloxy)，叔丁基二甲基甲硅烷氧基，叔丁基二苯基甲硅烷氧基，三苄基甲硅烷氧基，三苯基甲硅烷氧基和三-对二甲苯基甲硅烷氧基；特别优选给出的是三甲基甲硅烷氧基和叔丁基二甲基甲硅烷氧基，氨基 $NR^{14}R^{15}$ ， R^{14} 和 R^{15} 彼此独立地是氢， C_1-C_{20} 烷基，其可以继而被 $O(C_1-C_6$ 烷基)或 $N(C_1-C_6$ 烷基)₂基团取代， C_3-C_{12} 环烷基， C_7-C_{13} 芳烷基或 C_6-C_{14} 芳基， R^{14} 和 R^{15} 可以形成饱和或不饱和的5元至8元环，例如二甲基氨基，二乙基氨基，二异丙基氨基，甲基苯基氨基，二苯基氨基，N-哌啶基，N-吡咯烷基，N-吡咯基，N-吡啶基或N-咪唑基；或如上所定义的 C_1-C_{12} 硫醚基，如上所定义的 C_1-C_{12} 烷氧基，优选 C_1-C_6 烷氧基如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基，正戊氧基，异戊氧基，正己氧基和异己氧基，并且特别优选甲氧基，乙氧基，正丙氧基和正丁氧基，如上所定义的甲硅烷氧基 $OSiR^{11}R^{12}R^{13}$ ，如上所定义的卤素，或如上所定义的氨基 $NR^{14}R^{15}$ ，或 NO_2 基团，在每种情况下两个相邻基团 R^1-R^9 可以彼此形成饱和或不饱和的5元至8元环，其是芳族或脂族的，例如 $-(CH_2)_3-$ (三亚甲基)， $-(CH_2)_4-$ (四亚甲基)， $-(CH_2)_5-$ (五亚甲基)， $-(CH_2)_6-$ (六亚甲基)， $-CH_2-CH=CH-$ ， $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ ， $-CH=CH-CH=CH-$ ， $-O-CH_2-O-$ ， $-O-CHMe-O-$ ， $-CH-(C_6H_5)-O-$ ， $-O-CH_2-CH_2-O-$ ， $-O-CMe_2-O-$ ， $-NMe-CH_2-CH_2-NMe-$ ， $-NMe-CH_2-NMe-$ 或 $-O-SiMe_2-O-$ 。

[0148] $R^{10}-R^{16}$ 彼此独立地是：氢， C_1-C_{20} 烷基如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，正戊基，异戊基，仲戊基，新戊基，1,2-二甲基丙基，异戊基，正己基，异己基，仲己基，正辛基，正壬基，异壬基，正癸基，异癸基，正十一烷基，异十一烷基，正十二烷基，异十二烷基，正十四烷基，正十六烷基，正十八烷基和正二十烷基；并且特别优选 C_1-C_4 烷基如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基和叔丁基，被以下的基团取代的 C_1-C_{20} 烷基： $O(C_1-C_6$ 烷基)或 $N(C_1-C_6$ 烷基)₂基团，例如 $CH_2-CH_2-OCH_3$ 或 $CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ ，如上所定义的 C_3-C_{12} 环烷基，如上所定义的 C_7-C_{13} 芳烷基；如上所定义的 C_6-C_{14} 芳基，取代的 C_6-C_{14} 芳基，例如磺酸或磺酸钠取代的苯基，在每种情况下两个相邻基团 $R^{10}-R^{16}$ 可以与相关的杂

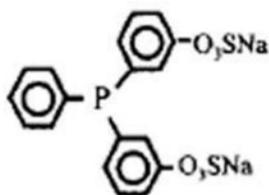
原子一起形成饱和或不饱和脂族或芳族5元至8元环。

[0149] R^{19} 可以是 C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_{12} 环烷基, C_7-C_{13} 芳烷基, C_6-C_{14} 芳基, 该烷基、环烷基、芳烷基和芳基可以继而被O(C_1-C_6 烷基)或N(C_1-C_6 烷基)₂基团、磺化基团或磺化基团的盐取代。

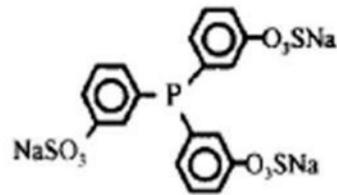
[0150] 式 $(R^{19})_xPH_{3-x}$ 的磷烷的合适的实例是由B Cornils和E.G.Kuntz在Journal of Organometallic Chemistry, 1995, 502, 第177-186页描述的。实例是



TPPMS

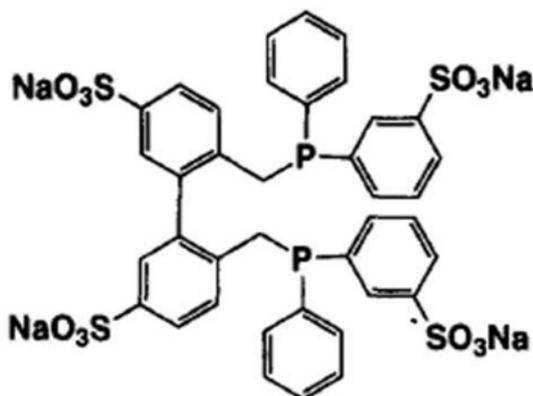


TPPDS

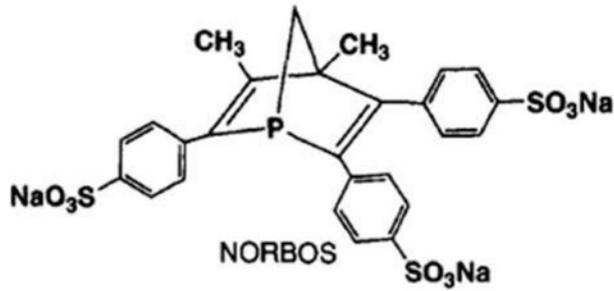


TPPTS

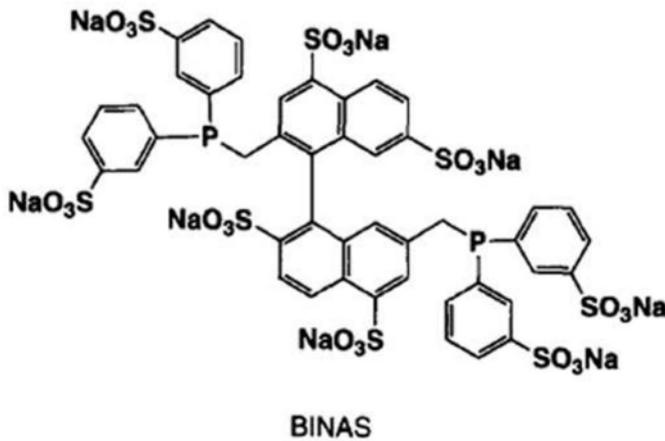
[0151]



BISBIS



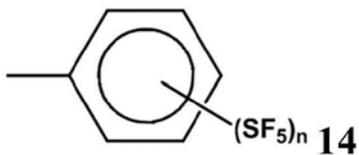
[0152]



[0153] 优选的磷烷是单、二和三磺化三苯基磷烷的盐。特别优选的是单、二和三磺化三苯基磷烷的钠盐如TPPTS (3,3',3''-磷烷三基三(苯磺酸)三钠盐)。

[0154] 此外,在用于本发明的式13的金属络合物化合物中,基团R¹-R⁹中的至少之一必须为下式14的基团的形式

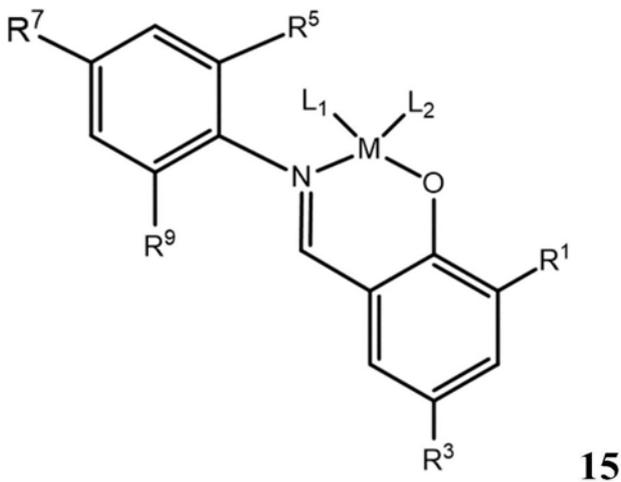
[0155]



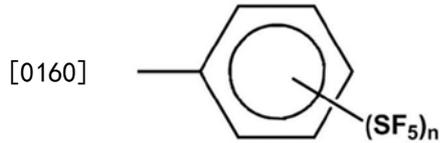
[0156] 其中n是整数1-5。

[0157] 可以特别有利地使用的式13的金属络合物化合物是其配体衍生自水杨醛亚胺的衍生物的那些。根据式15 (以下) 的具体络合物是优选的:

[0158]

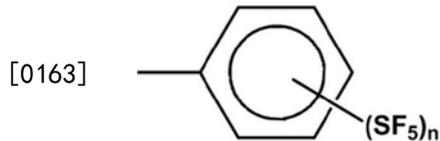


[0159] 其中R⁵、R⁷、R⁹独立地选自H、甲基、异丙基、NO₂和

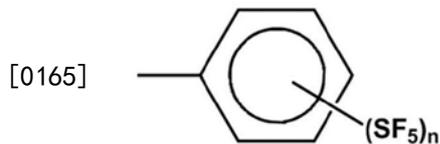


[0161] 其中n是整数1-5，

[0162] 其中R¹和R³独立地选自H、甲基、异丙基、NO₂、I (碘) 和



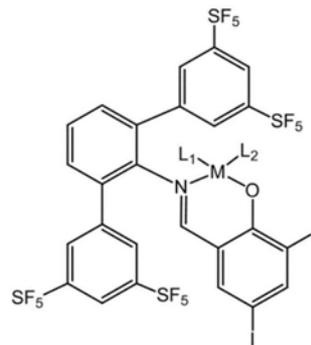
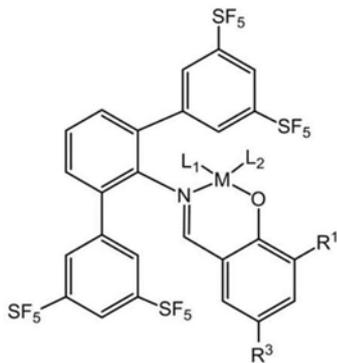
[0164] 其中n是整数1-5；并且条件为R¹、R³、R⁵、R⁷和R⁹中的至少之一为



[0166] 其中n是整数1-5。

[0167] 最优选含-SF₅的基团(14)是3,5-二五氟硫烷基苯基。

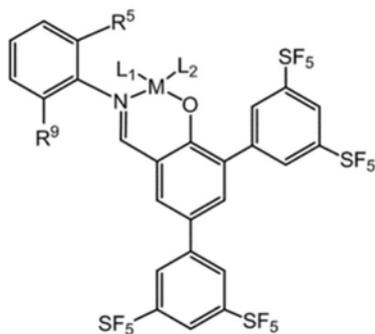
[0168] 尤其优选给出的是以下的代表性式13₁-13₅



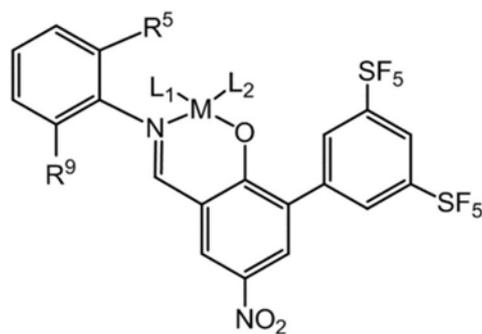
其中I=碘

[0169] **13₁**

13₂ ,



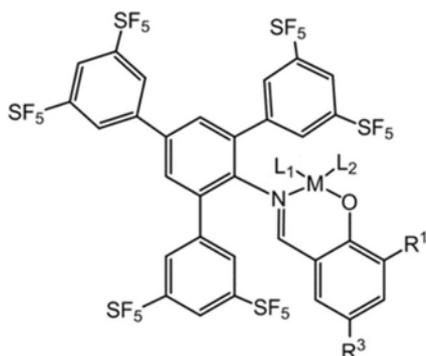
13₃



13₄ ,

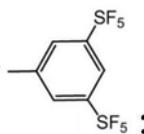
[0170] 其中R⁵和R⁹独立地选自H、-CH₃或异丙基,和

[0171]

13₅

[0172]

其中R¹和R³独立地选自H、CH₃、异丙基、苯基、萘基、蒽基、-NO₂和



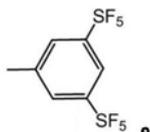
[0173]

优选L₁=吡啶或TPPTS和优选L₂=甲基。

[0174]

例如L₁可以选自吡啶或TPPTS, L₂可以是甲基, 和R¹和R³可以独立地选自H、CH₃、异丙基、苯基、萘基、蒽基、NO₂、和

[0175]



[0176]

本发明还涉及适于烯烃聚合的催化剂络合物。

[0177]

式13₁-13₅的络合物的合成本身是已知的。式13的络合物可以类似于文献EP-A46331、EP-A46328和EP-A52929以及W098/30609和W098/42664的教导来合成。

[0178]

一种用于将式14的基团引入配体或配体前体中的优选的合成路线被称作Suzuki偶联。优选使用含有式14的基团的硼酸, 代替OH官能。

[0179]

优选给出的是使用中性镍络合物化合物作为式13和13₁-13₅中的M。

[0180]

所用的金属络合物化合物的总量通常是10⁻⁷-10⁻²mol/l, 经常是10⁻⁵-10⁻³mol/l和经常是10⁻⁵-10⁻⁴mol/l, 在每种情况下基于水、烯属不饱和化合物以及在合适的时候的有机溶剂的总量。

[0181]

要用于本发明的式13的金属络合物化合物可以或是通过仅在配体与金属化合物反应后分离它们并且然后将它们引入聚合体系中, 或是以所谓的原位体系的形式(在此情况下该金属络合物化合物是不分离的)使用。

[0182]

类似于文献US2003114570的教导, 前述金属络合物也可以与活化剂组合使用。可能的活化剂特别包括铑或镍的烯烃络合物。

[0183]

优选的和容易获得的活化剂包括镍(烯烃)_y络合物如Ni(C₂H₄)₃, Ni(1,5-环辛二烯)₂“Ni(COD)₂”, Ni(1,6-环癸二烯)₂, 或Ni(1,5,9-全反式-环十二碳三烯)₂。特别优选给出的是Ni(COD)₂。

[0184]

同样合适的是混合的铑的1,3-二羰基络合物/乙烯, 例如乙酰基丙酮铑-乙烯Rh(acac)(CH₂=CH₂)₂, 苯甲酰丙酮铑-乙烯Rh(C₆H₅-CO-CH-CO-CH₃)(CH₂=CH₂)₂或Rh(C₆H₅-CO-CH-CO-C₆H₅)(CH₂=CH₂)₂。Rh(acac)(CH₂=CH₂)₂是非常合适的。该化合物可以根据R.Cramer,

Inorg.Synth.1974,15,14ff来合成。

[0185] 活化剂与金属络合物的摩尔比通常是0.1-10,经常是0.2-5和经常是0.5-2。

[0186] 在某些实施方案中,本发明还涉及一种通过在根据本发明的催化剂存在下聚合一种或多种烯烃单体来(共)聚合烯烃单体的方法,其中存在活化剂,并且活化剂与催化剂的摩尔比通常是0.1-10,经常是0.2-5和经常是0.5-2。

[0187] 在某些另外的实施方案中,本发明还涉及一种通过在根据本发明的催化剂存在下聚合一种或多种烯烃单体来(共)聚合烯烃单体的方法,其中存在活化剂,并且活化剂与催化剂的摩尔比是0.1-10、优选0.2-5、更优选0.5-2。

[0188] 本发明在又另一实施方案中还涉及两种或更多种烯烃的共聚物或聚烯烃的分散体,其是根据本发明的(共)聚合烯烃单体的方法获得的。特别是,本发明涉及其中聚烯烃是数均分子量 M_n 高于500,000g/mol的UHMwPE的分散体。

[0189] 在一种优选的实施方案中,水用作稀释剂,并且该聚合在分散剂存在下进行。同样根据本发明方法使用的分散剂可以是乳化剂或保护性胶体。合适的保护性胶体的实例包括聚乙烯醇、聚亚烷基二醇、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸酯的碱金属盐、凝胶衍生物、或丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸和/或4-苯乙烯磺酸共聚物和它们的碱金属盐、以及N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡啶、1-乙烯基咪唑、2-乙烯基咪唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、带有氨基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺均聚物和共聚物。另外的合适的保护性胶体的详细描述可以在Houben-Weyl,Methoden der organischen Chemie,第XIV/1卷,Makromolekulare Stoffe,Georg-Thieme-Verlag,Stuttgart,1961,第411-420页中找到。

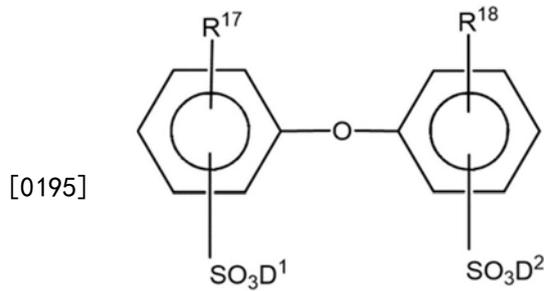
[0190] 当然还可以使用乳化剂和/或保护性胶体的混合物。作为分散剂,通常使用专门的乳化剂,它的相对分子量不同于保护胶体的那些,通常低于1000。它们可以是阴离子、阳离子或非离子性质的。在使用表面活性物质的混合物的情况下,单独的组分彼此相容当然是必要的,在有怀疑的情况下可以借助于几个初步测试来检查。通常来说,阴离子乳化剂是彼此相容和与非离子乳化剂相容的。这同样适用于阳离子乳化剂,而阴离子和阳离子乳化剂通常彼此不相容。合适的乳化剂的概述可以在Houben-Weyl,Methoden der organischen Chemie,第XIV/1卷,Makromolekulare Stoffe,Georg-Thieme-Verlag,Stuttgart,1961,第192-208页中找到。

[0191] 根据本发明所用的分散剂特别是阴离子、阳离子和/或非离子乳化剂,优选阴离子和/或非离子乳化剂。

[0192] 常见的非离子乳化剂的实例包括乙氧基化的单-、二-和三烷基酚(E0单元:3-50,烷基: C_4-C_{12})以及乙氧基化的脂肪醇(E0单元:3-80;烷基: C_8-C_{36})。其实例是Lutensol.RTM.A级($C_{12}C_{14}$ 脂肪醇乙氧基化物,E0单元:3-8),Lutensol.RTM.A0级($C_{13}C_{15}$ 羰基合成醇乙氧基化物,E0单元:3-30),Lutensol.RTM.AT级($C_{16}C_{18}$ 脂肪醇乙氧基化物,E0单元:11-80),Lutensol.RTM.ON级(C_{10} 羰基合成醇乙氧基化物,E0单元:3-11)和Lutensol.RTM.T0级(C_{13} 羰基合成醇乙氧基化物,E0单元:3-20),全部来自BASF AG。

[0193] 常规的阴离子乳化剂的实例包括以下物质的碱金属盐和铵盐:烷基硫酸(烷基: C_8-C_{16}),与乙氧基化烷醇(E0单元:4-30,烷基: $C_{12}-C_{18}$)和与乙氧基化烷基酚(E0单元:3-50,烷基: C_4-C_{12})的硫酸单酯,烷基磺酸(烷基: $C_{12}-C_{18}$)和烷基芳基磺酸(烷基: C_9-C_{18})。

[0194] 此外,已经被证实是另外的阴离子乳化剂的化合物是式15的那些



15

[0196] 其中 R^{17} 和 R^{18} 表示氢原子或 C_4 - C_{24} 烷基,但不同时是氢原子,和 D^1 和 D^2 可以是碱金属离子和/或铵离子。在式15中, R^{17} 和 R^{18} 优选表示具有6-18个碳原子,特别是6、12或16个碳原子的线性或支化烷基,或氢, R^{17} 和 R^{18} 不同时是氢原子。 D^1 和 D^2 优选是钠、钾或铵,钠是特别优选的。特别有利的化合物III是如下这样的那些,其中 D^1 和 D^2 是钠, R^{17} 是12个碳原子的支化烷基,和 R^{18} 是氢原子或 R^{17} 。经常使用的是工业级混合物,其包括为50-90重量%分数的单烷基化产物如Dowfax.RTM.2A1 (Dow Chemical Company的商标名)。化合物III是通常已知的(例如从美国专利号4269749已知),并且是可商购的。

[0197] 合适的阳离子乳化剂通常是 C_6 - C_{18} -烷基,-芳烷基或-含杂环的伯、仲、叔或季铵盐,烷醇铵盐,吡啶**鎓**盐,咪唑啉**鎓**盐,噁唑啉**鎓**盐,吗啉**鎓**盐,噻唑啉**鎓**盐,以及胺氧化物的盐,喹啉**鎓**盐,异喹啉**鎓**盐,草**鎓**盐,铈盐和磷**鎓**盐。作为实例,可以提及十二烷基铵乙酸盐或相应的硫酸盐,各种2-(N,N,N-三甲基铵)乙基链烷烃酯的硫酸盐或乙酸盐,N-十六烷基吡啶**鎓**硫酸盐、N-月桂基吡啶**鎓**硫酸盐、以及N-十六烷基-N,N,N-三甲基铵硫酸盐、N-十二烷基-N,N,N-三甲基铵硫酸盐、N-辛基-N,N,N-三甲基铵硫酸盐、N,N-二硬脂基-N,N-二甲基铵硫酸盐、和双子表面活性剂N,N'-(月桂基二甲基)亚乙基二胺二硫酸盐、乙氧基化的牛脂脂肪烷基-N-甲基铵硫酸盐和乙氧基化的油基胺(例如Uniperol.RTM.AC,来自BASF AG;约12个环氧乙烷单元)。许多另外的实例可以在H.Stache、Tensid-Taschenbuch、Carl-Hanser-Verlag,Munich,Vienna、1981中和在McCutcheon的Emulsifiers&Detergents,MC Publishing Company,Glen Rock,1989中找到。重要的是该阴离子抗衡基团具有非常低的亲核性,例如高氯酸盐、硫酸盐、磷酸盐和硝酸盐,和羧酸盐如乙酸盐、三氟乙酸盐、三氯乙酸盐、丙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐和苯甲酸盐,以及有机磺酸的共轭阴离子如磺酸甲酯、三氟甲基磺酸酯和对甲苯磺酸酯,和另外的四氟硼酸酯、四苯基硼酸酯、四(五氟苯基)硼酸酯、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸酯、六氟磷酸酯、六氟硼酸酯或六氟锑酸酯。

[0198] 在本发明的一种实施方案中,该硼酸酯还可以包含-SF₅基团。

[0199] 优选作为分散剂使用的乳化剂有利地是以0.005-10重量份、优选0.01-7重量份,特别是0.1-5重量份的总量使用,在每种情况下基于100重量份的水。取决于聚合体系,还可以选择乳化剂的量,以使得不超过它们在水中的临界胶束浓度。

[0200] 另外或代替地作为分散剂使用的保护性胶体的总量经常是0.1-10重量份和经常是0.2-7重量份,在每种情况下基于100重量份的水。

[0201] 根据本发明,任选地还可以使用在水中低溶解度的有机溶剂。合适的溶剂是具有

5-30个碳原子的液体脂族和芳族烃,例如正戊烷和异构体,环戊烷,正己烷和异构体,环己烷,正庚烷和异构体,正辛烷和异构体,正壬烷和异构体,正癸烷和异构体,正十二烷和异构体,正十四烷和异构体,正十六烷和异构体,正十八烷和异构体,二十烷,苯,甲苯,乙苯,异丙苯,邻、间或对二甲苯,均三甲苯,以及通常沸点是30-250°C的烃混合物。同样可以使用羟基化合物如具有10-28个碳原子的饱和和不饱和脂肪醇,实例是正十二醇,正十四醇,正十六醇和它们的异构体或十六烷醇,酯类如在酸结构部分中具有10-28个碳原子和在醇结构部分中具有1-10个碳原子的脂肪酸酯,或在羧酸结构部分中具有1-10个碳原子和在醇结构部分中具有10-28个碳原子的羧酸和脂肪醇的酯。当然还可以使用前述溶剂的混合物。

[0202] 溶剂的总量是至多15重量份、优选0.001-10重量份,并且特别优选0.01-5重量份,在每种情况下基于100重量份水。

[0203] 如果溶剂或溶剂混合物在反应条件下在含水反应介质中的溶解度尽可能 ≤ 50 重量%、 ≤ 40 重量%、 ≤ 30 重量%、 ≤ 20 重量%或 ≤ 10 重量%,在每种情况下基于总溶剂量,则是有利的。

[0204] 溶剂具体是在烯属不饱和化合物在反应条件(压力/温度)下是气态时(例如使用乙烯、丙烯、1-丁烯和/或异丁烯就是这种情况)使用的。

[0205] 本发明的方法可以通过如下方式来进行:在第一步骤中,将总量的金属络合物,即式13的金属络合物化合物以及活化剂(任选使用的)溶解在一部分或全部的烯烃和/或在水中具有低溶解度的有机溶剂中。该溶液然后与分散剂一起分散在含水介质中,并且形成平均液滴直径 ≥ 1000 nm的水包油分散体,称作粗滴乳液。可以的是这些粗滴乳液然后通过已知的措施转化成平均液滴直径 ≤ 1000 nm的水包油乳液,称作微乳液,其在反应温度下与任何其余部分或全部的化合物和/或在水中具有低溶解度的有机溶剂混合。

[0206] 由含水粗滴乳液来通用制备含水微乳液是本领域技术人员已知的(参见P.L.Tang,E.D.Sudol,C.A.Silebi,和M.S.El-Aasser,Journal of Applied Polymer Science,43[1991]1059-1066)。

[0207] 本发明方法的一种实施方案是这样的,例如所加入的全部量的金属络合物和任何活化剂溶解在一部分或全部的在水中具有低溶解度的有机溶剂中。有机金属络合物溶液然后与一部分或全部的分散剂一起分散在水中以形成粗滴乳液。粗滴乳液借助于均化设备转化成微乳液。为此目的,可以例如使用这样的装置,其中组分的细微分布是借助于高局部能量输入来实现的,例如通过可商购的高压均化器或借助于超声波来进行。

[0208] 将全部量的烯烃和任何其余量的有机溶剂或分散剂在反应温度下计量入该微乳液中,并且连续搅拌。当所用烯烃在反应条件下是气态时(如使用乙烯、丙烯、1-丁烯和/或异丁烯就是这种情况),特别地选择这种方法变形。

[0209] 在另一实施方案中,将所加入的全部量的金属络合物和任选的任何活化剂溶解在一部分或全部的烯烃中。有机金属络合物溶液然后与一部分或全部的分散剂一起分散在水中以形成粗滴乳液。借助于前述均化方法中的之一,将粗滴乳液转化成微乳液。任何其余量的烯烃或分散剂以及在适当的时候的全部量的在水中具有低溶解度的有机溶剂在反应温度下计量入该微乳液中,并且连续搅拌。特别是在所用烯属不饱和化合物在反应条件下是液体时(例如使用1-戊烯、环戊烯、1-己烯、环己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯和/或1-十六碳烯就是这种情况),选择这种方法变形。

[0210] 重要的是以分开相的形式存在于含水介质中的液滴可以不仅含有前述化合物(即该金属络合物化合物),在适当的时候的活化剂和溶剂、以及烯烃,并且还含有另外的组分。另外的组分的实例包括配制助剂、抗氧化剂、光稳定剂以及染料、颜料和/或具有斥水性的蜡、或甚至纳米粒子。如果另外的组分在构成液滴的有机相中的溶解度大于含水介质,则它们在聚合反应期间保留在液滴中。因为液滴(其包含金属络合物,并且是由烯烃和/或在水中具有低溶解度的溶剂形成)最终构成聚合的位点,所形成的聚合物粒子通常含有这些另外的组分,这产生了非常均匀的分布。

[0211] 聚合本身通常在最小压力1bar下进行;低于此压力,聚合速率是过低的。优选给出的是2bar,和特别优选最小压力是10bar。

[0212] 4000bar可以称作最大压力;在更高的压力时,对于制成聚合反应器的材料的要求是非常高的,并且操作变得不经济。优选给出的是 ≤ 100 bar和特别优选 ≤ 50 bar。

[0213] 聚合温度可以在宽范围内变化。10°C可以称作是最小温度,因为在低温下聚合速率下降。优选给出的是最小温度20°C,并且特别优选30°C。最大合理的温度可以称作是350°C和优选150°C,并且100°C是特别优选的。

[0214] 借助于本发明的方法,可以获得这样的含水共聚物分散体,它的固含量是0.1-70重量%,经常是1-65重量%和经常是5-60重量%,和在之间的全部值。

[0215] 在一种实施方案中,本发明进一步涉及两种或更多种烯烃的共聚物或聚烯烃的含水分散体,以及本发明的含水分散体用于以下的用途:纸张应用如纸涂覆或表面施胶、油漆和清漆、粘合剂基础材料、模制的发泡体如床垫、纺织品和皮革应用、地毯衬背涂层、或药物应用。在另一实施方案中,用于制备纳米复合材料的应用是可以的,如Mecking等在*Macromolecules* 2014,47,第3017-3021页中所公开的。

[0216] 在一种实施方案中,本发明涉及一种在根据本发明的方法中可以获得的高分子量聚烯烃、优选聚乙烯。优选地,该高分子量聚烯烃是高分子量聚乙烯(HMWPE),或甚至超高分子量聚乙烯(UHMWPE),其 M_n 是至少500.000g/mol。在另一实施方案中,本发明涉及解缠结的(disentangled)UHMwPE。

[0217] 自然地,在主聚合反应结束后留在含水聚合物体系中的残留单体可以借助于蒸汽汽提和/或惰性气体汽提来除去,其是本领域技术人员熟知的,并且不损害含水介质中存在的聚合物的性能。

[0218] 在一种实施方案中,本发明的方法为廉价的烯烃的含水超高分子量聚合物分散体开辟了一条经济、环保且制备简单的路线,并且基本上没有安全顾虑。基于它们的制备,根据本发明可获得的含水聚合物分散体含有含极少量(如果有的话)有机溶剂的聚合物粒子。然而,在本发明的方法是在在水中具有低溶解度的溶剂存在下进行的情况下,可以通过选择高沸点溶剂来防止聚合物膜形成期间任何气味危害。此外,任选的所用溶剂经常称作聚结剂和因此促进膜形成。根据本发明的方法,此外还可以获得这样的含水聚合物分散体,除了该聚合物之外,它的聚合物粒子还包括另外的添加剂如配制助剂、抗氧化剂、光稳定剂以及染料、颜料和/或蜡。

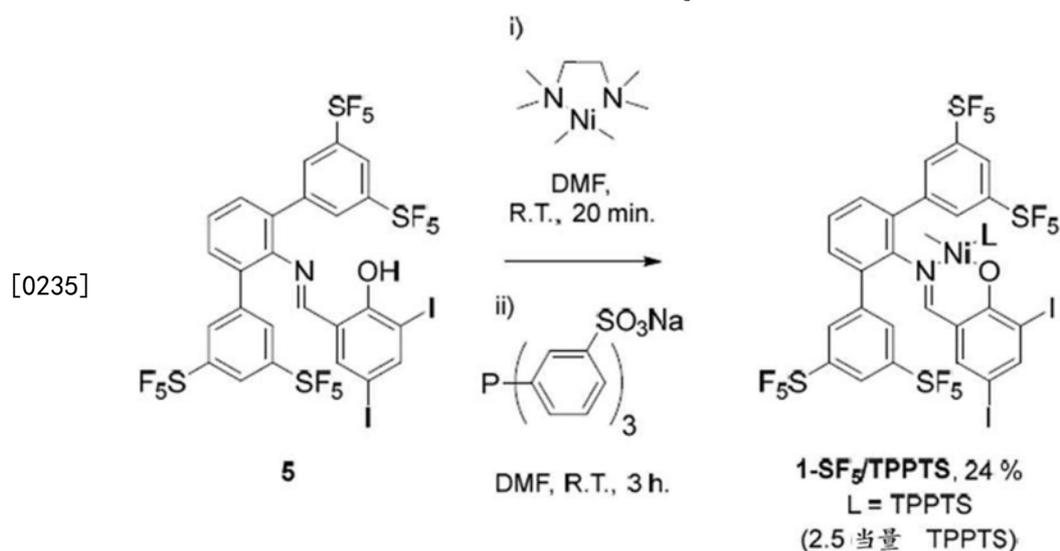
[0219] 同样是本发明的一部分的含水分散体的另一特征在于它们包含具有高摩尔质量的聚烯烃。

[0220] 该方法的另一特征在于可以获得特征为超高分子量聚烯烃的纳米复合材料。

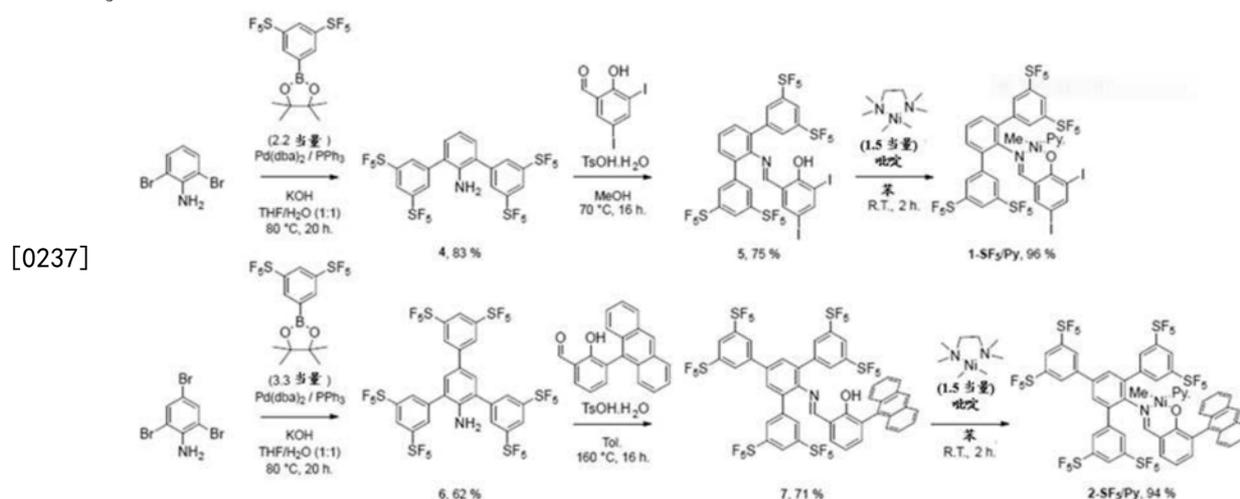
[0232] 从该硼酸酯,期望的苯胺(4,6)通过Suzuki偶联,或是用2,6-二溴-或2,4,6-三溴苯胺来合成。水杨醛亚胺(5,7)然后用适当的水杨醛催化缩合这些苯胺来合成。前催化剂(1-SF₅/Py,2-SF₅/Py)通过在吡啶存在下与(TMEDA)NiMe₂反应来以接近定量产率获得(方案1)。

[0233] 水溶性络合物的合成通过将作为配体的TPPTS(3,3',3''-磷烷三基三(苯磺酸)三钠盐)引入中间体络合物来进行,其通过不稳定的中性配体DMF来稳定。DMF完全交换TPPTS是不成功的,但是通过洗涤掉亲脂性中间体催化剂,分离了水溶性络合物1-SF₅/TPPTS、游离TPPTS和残留DMF的粗前催化剂混合物。从¹H NMR可以测定这些化合物的相对比率,这允许计算近似的分子量。这种粗混合物然后能够用于通过直接聚合来得到稳定的聚乙烯分散体。

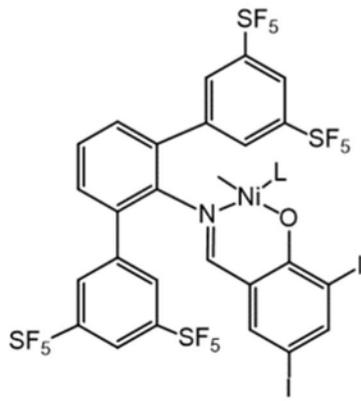
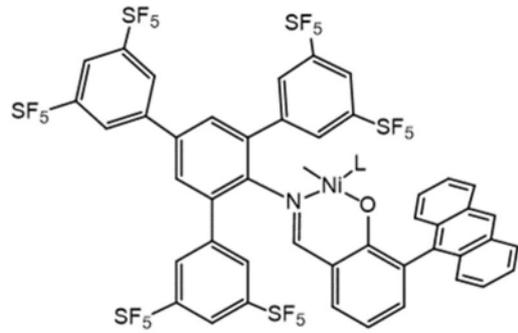
[0234] 方案3.合成水溶性Ni(II)前催化剂1-SF₅/TPPTS。



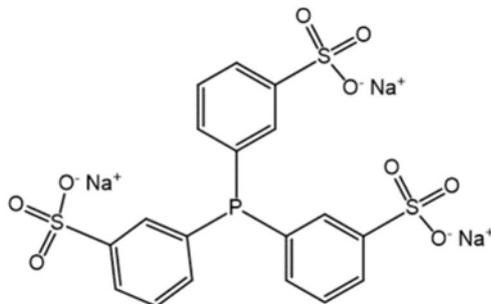
[0236] 方案1.合成-SF₅取代的配体并络合以获得Ni(II)前催化剂,1-SF₅/Py和2-SF₅/Py和2-SF₅/Py。



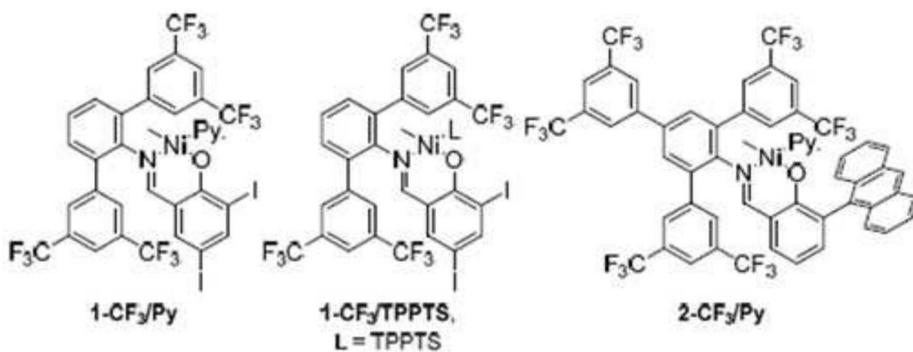
[0238] 已经制备了根据以下结构的另外两种催化剂(1-SF₅/TPPTS和2-SF₅/TPPTS)：

**1-SF₅/TPPTS****L= TPPTS****(2.5当量TPPTS)****2-SF₅/TPPTS****L= TPPTS**

[0239]

**TPPTS是3,3',3''-磷烷三基三(苯磺酸)三钠盐**

[0240] 对比实施例:

[0241] 镍催化剂使用CF₃取代基制备(作为对比实施例),并且催化性能与带有本发明的-SF₅取代基的催化剂进行比较。[0242] 对比实施例(CF₃取代基)

[0243]

[0244] 聚合

[0245] 初始聚合是在甲苯中在宽温度范围(30-70℃)内进行以评价取代基对于催化剂性能和聚合物性能二者的影响。当与类似的CF₃-络合物比较时,在甲苯中-SF₅取代的络合物表现出降低的生产率,(图2所示),特别是在2-SF₅/Py在30℃的情况下(表1,条目7)。[0246] 表1.使用络合物1-SF₅/Py、2-SF₅/Py和CF₃-类似物(1-CF₃/Py、2-CF₃/Py)作为在甲苯中的前催化剂的乙烯聚合结果。a

条目	前催化剂	T[°C]	产率 [g]	TOF ^b	Mn [10 ³ g/mol] ^c	Mw/Mn ^c	Tm [°C] ^d	结晶度 [%] ^d	分支 /1000C ^e
[0247]	1-SF ₅ /Py	30	1.88	2.02	302.8	1.6	134	55	1.0
	1-SF ₅ /Py	50	4.85	5.20	115.1	2.5	128	56	2.5
	1-SF ₅ /Py	70	7.38	7.91	24.1	2.3	122	54	7.2
	1-CF ₃ /Py	30	3.41	3.66	174.6	1.8	131	53	2.9
	1-CF ₃ /Py	50	5.47	5.86	26.5	2.3	121	59	8.1
	1-CF ₃ /Py	70	10.7	11.41	10.0	2.0	115	61	11.7
	2-SF ₅ /Py	30	0.40	0.42	263.3	2.0	132	58	1.0
	2-SF ₅ /Py	50	3.29	3.53	122.3	3.3	128	56	3.0
	2-SF ₅ /Py	70	9.48	10.15	25.1	2.3	121	56	8.0
	2-CF ₃ /Py	30	4.06	4.35	466.1	1.6	132	55	1.7
	2-CF ₃ /Py	50	6.91	7.40	31.5	2.5	118	55	10.6
	2-CF ₃ /Py	70	19.03	20.39	11.6	2.2	113	52	15.2 ^f

[0248] ^a聚合条件: 5 μmol 前催化剂, 100 mL 甲苯, 40 bar 的 C₂H₄, 40 min. ^b10⁴ × mol [C₂H₄] × mol⁻¹ [Ni] × h⁻¹. ^c通过 GPC 在 160 °C 下测定. ^d通过 DSC 测定. ^e通过 ¹³C NMR 光谱法测定. ^f包括 1.1 个乙基分支和 <0.5 正丙基分支.

[0249] 虽然活性损失可看似像是使用 -SF₅- 络合物的缺陷, 但是这是相对小的, 并且在 1-SF₅/Py 的情况下, 该转换频率 (TOF) 是相当的. 还存在若干已知的用于增强这些中性 Ni (II) 水杨醛亚胺络合物活性的方法. 它们包括通过配体设计来使得静止状态失稳, 使用不太强的配位性配体并且经由相转移或加入适当的清除剂来除去中性配体. 该 -SF₅ 取代基对于聚合物性能也具有显著的影响. 随着聚合温度的增加, β-氢消除的增加导致聚合物熔融温度随着支化增加 (和分子量下降) 而下降. 与使用 CF₃- 类似物所生产的聚合物相比, 熔融温度的这种下降得以显著减少, 这在某些聚合物应用中可以是一个显著优点. 虽然在 30 °C 下生产的聚合物的熔融温度是相当的, 但是使用 -SF₅- 络合物在 70 °C 下生产的聚合物的熔融温度比通过 CF₃- 类似物所生产的那些高 7 °C 和 8 °C. 通过 -SF₅ 取代的催化剂所形成的分支通过 ¹³C NMR 显示为仅甲基分支, 这表明甚至在 β-氢消除后, 链行进也被限制, 并且随后插入是快速的. 此外 NMR 证实了对于 -SF₅ 取代的络合物, 在较高温度下的分支显著下降. 不同于 CF₃- 类似物, 1-SF₅/Py 和 2-SF₅/Py 表现出非常类似的支化度, 尽管有显著不同的催化剂结构. 比较 1-SF₅/Py 和 1-CF₃/Py, 在所有温度下存在分子量的显著增加. 在 50 °C 下的聚合 (表 1. 条目 2 和 5) 或许是引入导致分子量增加到三倍的 -SF₅ 取代基这种简单取代可以多么有效的最显然的实例. 使用 2-SF₅/Py 和 2-CF₃/Py 看到了类似趋势, 并且当使用 2-SF₅/Py 时, 在较高温度 (50 °C, 70 °C) 下的聚合得到了具有较高分子量的聚合物. 总之, 很显然引入 -SF₅ 取代基导致聚合物性能的显著改进, 尽管生产率稍有下降.

[0250] 用水溶性催化剂 1-SF₅/TPPTS 进行聚合以获得高分子量、线性聚乙烯的分散体. 不同于在甲苯中的聚合, 似乎在含水介质中在 -SF₅ 取代和 CF₃ 取代的络合物之间没有生产率的显著差异. 加入 CsOH (以抑制水解), 将 1-CF₃/TPPTS 的生产率增加到比 1-SF₅/TPPTS 生产率更高的点. 表明不存在水解时, 1-CF₃/TPPTS 的生产率会更高, 如可以从甲苯中的结果所预期的. 然而它还可以获自稳定该催化剂的 1-SF₅/TPPTS 粗混合物中存在的大量游离配体.

[0251] 表2. 使用络合物1-SF₅/TPPTS及其CF₃-类似物, 1-CF₃/TPPTS作为在水中的前催化剂的乙烯聚合结果。^a

条目	前催化剂	产率 [g]	TON ^c	Mn [10 ³ /mol] ^d	Mw /Mn ^d	Tm [°C] ^e	结晶度 [%] ^e	粒度 (nm) ^f	分支 /1000C ^g
[0252] 1	1-SF ₅ /TPPTS	3.20	2.30	1195	1.3	141/137	75/56	27	<0.7
2 ^b	1-SF ₅ /TPPTS	3.95	2.85	1406	1.3	140/136	76/51	25	<0.7
3	1-CF ₃ /TPPTS	2.18	1.56	428	1.2	137/132	72/58	22	2.6
4 ^b	1-CF ₃ /TPPTS	4.62	3.30	501	1.2	136/131	75/53	29	2.4

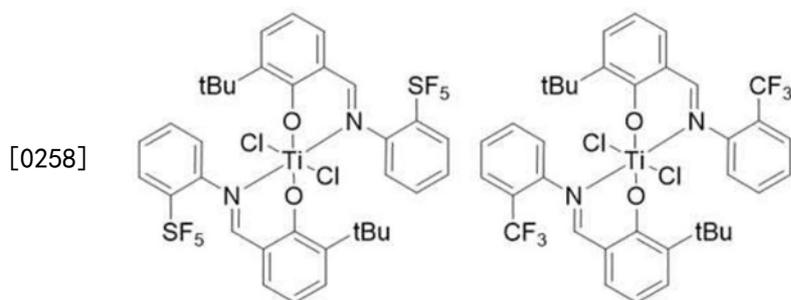
[0253] ^a聚合条件: 5 μmol 前催化剂, 100 mL H₂O, 15 °C, 1.5 g SDS, 40 bar 的 C₂H₄, 30 min。
^b100 mL H₂O, 15 °C, 3 g SDS, 512 mg CsOH·H₂O, 60 min。^c10⁴ × mol [C₂H₄] × mol⁻¹ [Ni]。^d通过GPC在160 °C下测定。^e通过DSC测定, 第1次/第2次加热。^f通过DLS测定, 体积平均。^g通过¹³C NMR光谱测定。

[0254] 不同于CF₃-类似物, 络合物1-SF₅/TPPTS产生了聚乙烯分散体, 其具有线性超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 的特性熔融性能, 即在140 °C区域中的夸张的第一熔融温度, 同时所有随后的熔融获得了 ≈ 135 °C 的熔融温度。具有这些熔融性能的分散体已经事先作为“理想的聚乙烯纳米晶体”获得, 然而这需要10 °C 的较低聚合温度, 以限制支化, 并且Mn不超过420.000 g/mol。在10 °C 下的聚合是不期望的, 因为在这个温度下, 乙烯水合物形成可导致大的温度变化和聚乙烯分散体的失稳。通过使用可以抑制乙烯水合物形成的添加剂 (例如PEG), 在10 °C 下的聚合仅对于短反应时间是可以的。络合物1-SF₅/TPPTS的生产率也显著大于用于生产理想的聚乙烯纳米晶体的催化剂, 这在一半的催化剂负载量下产生了具有较高聚合物含量的分散体。虽然该事先合成的“理想的聚乙烯纳米晶体”表现出类似于线性UHMWPE的熔融行为。它们的分子量 (Mn = 420 kg mol⁻¹) 与UHMWPE (Mn > 500 kg mol⁻¹) 相比较低。熔融行为和分子量的这种不同通过使用络合物1-SF₅/TPPTS得以减少。使用这种催化剂可以获得分子量 (作为Mn) 超过1000 kg mol⁻¹ 的聚乙烯, 和使用适当的添加剂, 可以获得高于之前的现有技术的1000 kg mol⁻¹ 的分子量增加 (表2, 条目2)。如使用这种聚合方法所生产的其他分散体那样, 聚乙烯以高度有组织的晶体形式生产。虽然通过该催化剂生产的晶体是大的 (< 250 nm) 和尺寸上不太均匀, 但是保持了高结晶度 (≤ 75%) 和该聚乙烯是解缠结的, 这是通过当使用缓慢的熔融速率时没有观察到夸张的第一熔融温度的事实来证实的。

[0255] 具有Ti作为过渡金属的实施例

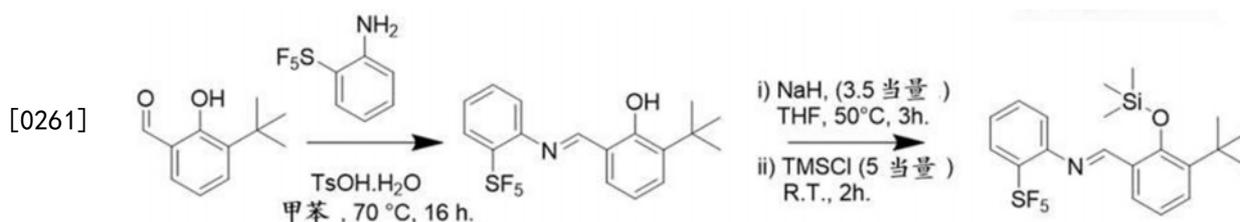
[0256] 已经制备了具有以下前催化剂结构的Ti-催化剂。

[0257] 前催化剂结构:



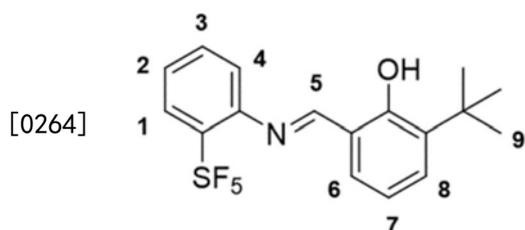
[0259] 具有 CF_3 基团的催化剂是对比催化剂,而具有 $-\text{SF}_5$ 基团的催化剂是根据本发明的催化剂。

[0260] 合成TMS-配体:



[0262] 合成 $-\text{SF}_5$ -FI配体:

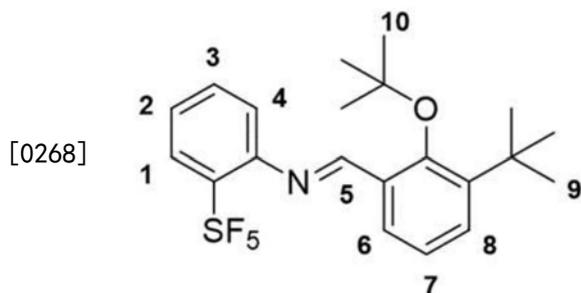
[0263] 将氨基苯基硫五氟化物 (1.096g, 5mmol) 和3-叔丁基水杨醛 (0.893g, 5mmol) 溶解在用 $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 酸化的甲苯 (6mL) 中。将该混合物在 70°C 下搅拌过夜。在过夜搅拌后除去溶剂以得到油性黄色固体,将其用甲醇 ($2 \times 5\text{mL}$) 洗涤和将黄色粉末在高真空下干燥 (1.49g, 3.9mmol, 79%)。



[0265] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 13.04 (br s, 1H) OH, 8.50 (s, 1H) 5, 7.91 (dd, $J=8.4$, 1.3Hz, 1H) 1, 7.59 (td, $J=7.7$, 1.4Hz, 1H) 3, 7.49 (dd, $J=7.7$, 1.7Hz, 1H) 8, 7.37 (t, $J=7.9\text{Hz}$, 1H) 2, 7.30 (dd, $J=7.7$, 1.8Hz, 1H) 6, 7.10 (m, 1H) 4, 6.93 (t, $J=7.7\text{Hz}$, 1H) 7, 1.52 (s, 9H) 9。

[0266] 合成TMS- SF_5 -FI配体:

[0267] 将 SF_5 -FI配体 (1.25g, 3.3mmol) 溶解在abs. THF (12mL) 中并且加入到含有NaH (450mg) 的Schlenk中。然后将其在 50°C 下搅拌3小时,然后加入过量的TMSCl (2.1mL)。将所形成的脱色混合物搅拌2小时,然后除去溶剂。将固体重新悬浮在戊烷 (15mL) 中并且过滤。除去戊烷得到了作为白色固体的产物 (810mg, 1.8mmol, 54%)。



[0269] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ 8.65 (s, 1H) 5, 8.03 (dd, $J=7.7, 1.9\text{Hz}$, 1H) 6, 7.87 (dd, $J=8.4, 1.3\text{Hz}$, 1H) 1, 7.52 (m, 2H) 3, 8, 7.28 (t, $J=7.9\text{Hz}$, 1H) 2, 7.07 (t, $J=7.7\text{Hz}$, 1H) 7, 6.94 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 1H) 4, 1.47 (s, 9H) 9, 0.31 (s, 9H) 10。

[0270] 经由脱卤甲硅烷化来合成 $(\text{tBu-SF}_5\text{-SA})_2\text{TiCl}_2$:

[0271] 将 $\text{TMS-SF}_5\text{-FI}$ 配体 (271mg, 0.6mmol) 溶解在甲苯 (3mL) 中, 并且加入到处于甲苯 (1mL) 中的 TiCl_4 (57mg, 0.3mmol) 的溶液中。溶液立即变红, 并且静置搅拌 3.5 小时。将溶剂在真空下除去, 得到了油性红色固体, 将其用戊烷 ($2 \times 5\text{mL}$) 洗涤, 这得到了红色/橙色粉末 (85mg, 0.1mmol, 33%)。

[0272] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, C_6D_6): δ 7.85 (s, 2H), 7.47 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H) 7.30 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 4H) 6.87 (t, $J=7.73\text{Hz}$, 2H), 6.74 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 6.66 (m, 4H), 1.46 (s, 18H)。

[0273]

催化剂	温度 (°C)	产率 (g)	TON ($\times 10^3 \text{ Ti}^{-1}$)	Tm (°C)	Mn (kgmol^{-1})	Mw (kgmol^{-1})	PDI
CF_3	70	0.070	2.5	>135	38	201	5.3
SF_5	70	0.136	4.3	>135	149	438	2.9

[0274] 催化剂负载量: $1\mu\text{mol}$, Al:Ti = 750:1。

[0275] 聚合程序

[0276] 使用钛催化剂在甲苯中的乙烯聚合是在 300mL 不锈钢机械搅拌压力反应器中进行, 该反应器装备有加热/冷却夹套, 其是由浸入聚合混合物中的热电偶控制的恒温器来供给的。将该反应器置于真空下并且用氩气回填, 将该过程在高于 60°C 的温度下重复三次以确保反应器在冷却到期望的温度之前彻底脱气。然后将 100mL 蒸馏和脱气的甲苯套管转移到冷却的反应器并且在 500rpm 下搅拌。然后将 0.5mL MAO-10T ($750\mu\text{mol}$) 经由注射器加入到反应器中, 并且使其搅拌。然后经由注射器加入 $1\mu\text{mol}$ 的适当的前催化剂。搅拌速度增加到 1000rpm, 并且将反应器加压到乙烯的恒定压力 6bar。去往反应器的乙烯流在 10 分钟后停止, 并且将反应器仔细排空。将聚合物在甲醇 (用 HCl 酸化的) 中收集和搅拌, 过滤, 用甲醇彻底洗涤和在真空烘箱 (50°C , 30mBar) 中干燥过夜。