



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103842394 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201280048391.3
 (22)申请日 2012.08.02
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 103842394 A
 (43)申请公布日 2014.06.04
 (30)优先权数据
 11176732.3 2011.08.05 EP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2014.04.01
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2012/065172 2012.08.02
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02013/020896 EN 2013.02.14
 (73)专利权人 道达尔研究技术弗吕公司
 地址 比利时瑟内夫
 (72)发明人 J.瓦塞纳尔
 (74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 代理人 宋莉
 (51)Int.Cl.
 C08F 10/00(2006.01)
 C07F 7/00(2006.01)
 B01J 31/18(2006.01)
 C07C 251/40(2006.01)

(56)对比文件
 CN 102015740 A,2011.04.13,说明书第
 [0030],[0107]-[0114],[0132]-[0137]段,权利
 要求13.
 Makoto Mitani, et al..Fluorine- and
 Trimethylsilyl- Containing Phenoxy-Imine
 Ti Complex for Highly Syndiotactic Living
 Polypropylenes with Extremely High
 Melting Temperatures.《J.AM.CHEM.SOC.》
 .2002,第124卷7888-7889.
 Saito,J, et al..Living Polymerization
 of Ethylene with a Titanium Complex
 Containing Two Phenoxy-Imine Chelate
 Ligands.《Angew.Chem., Int.Ed.》.2001,第40
 卷(第15期),2918-2920.
 Saeid Talebi., et al..Molar Mass and
 Molecular Weight Distribution
 Determination Of UHMWPE Synthesized Using
 a Living Homogeneous Catalyst.
 《Macromolecules》.2010,第43卷2780-2788.
 Saeid Talebi., et al..Molar Mass and
 Molecular Weight Distribution
 Determination Of UHMWPE Synthesized Using
 a Living Homogeneous Catalyst.
 《Macromolecules》.2010,第43卷2780-2788.

审查员 李静敏

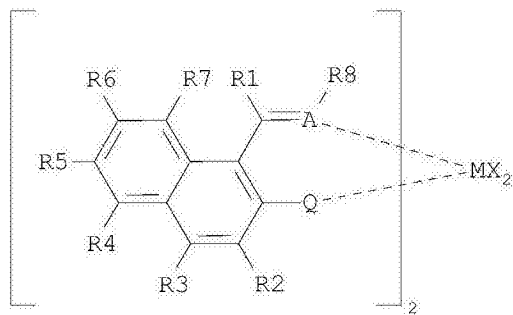
权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称
 用于制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的催
 化剂

(57)摘要
 请求保护双齿亚胺基萘酚前配体的第4族过
 渡金属络合物。这些可用作这样的催化剂：其用
 于使烯烃、优选乙烯聚合，特别是由于该催化
 剂的单位点性质而用于制备具有窄分子量分布
 的超高分子量聚乙烯。

CN 103842394 B

1. 式VII的金属络合物



(VII)

其中R¹、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地选自氢,包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,卤素,或甲硅烷基,其中所述基团的两个或更多个可连接在一起以形成一个或多个环,

其中Q为选自第16族的原子,

其中A为选自第15族的原子,

其中R²独立地选自未取代或取代的具有3-12个碳原子的芳基或环烷基,

或者选自Z(R⁹)₃,其中Z为选自周期表第14族的原子,且各R⁹独立地选自氢,取代或未取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,

限制条件是R²为在空间体积上至少与叔丁基一样大的大体积基团,

其中R⁸为未取代或取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,

和其中M为周期表第4族金属,其中各X相同或不同并且为卤素原子,取代或未取代的包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,酰氨基,或烷氧基。

2. 权利要求1的金属络合物,其中两个X都为氯、氟或溴。

3. 权利要求1的金属络合物,其中Q为选自氧或硫的原子。

4. 权利要求1的金属络合物,其中A为选自氮或磷的原子。

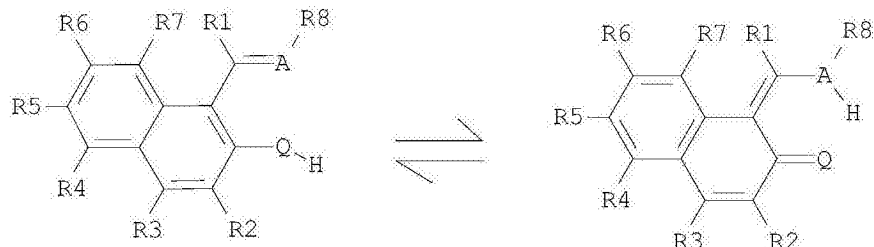
5. 权利要求1的金属络合物,其中Z为选自碳或硅的原子。

6. 权利要求1的金属络合物,其中M选自钛、锆或铅。

7. 权利要求1的金属络合物,其中所述卤素原子为氯、氟或溴。

8. 权利要求2的金属络合物,其中两个X都为氯。

9. 用于制备权利要求1-8中任一项的金属络合物的方法,其通过在碱的存在下式(I)或(I')的双齿前配体与金属盐MX₄的络合反应进行:



(I)

(I')

其中R¹、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地选自氢,包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,卤素,或甲硅烷基,其中所述基团的两个或更多个可连接在一起以形成一个或多个环,

其中Q为选自第16族的原子,

其中A为选自第15族的原子,

其中 R^2 独立地选自未取代或取代的具有3-12个碳原子的芳基或环烷基,或者选自 $Z(R^9)_3$,其中 Z 为选自周期表第14族的原子,且各 R^9 独立地选自氢,取代或未取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,

限制条件是 R^2 在空间体积上至少与叔丁基一样大,

其中 R^8 为未取代或取代的具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基;

在金属盐 MX_4 中,

M 为周期表第4族金属,

和其中各 X 相同或不同且为选自氯、氟或溴的卤素原子,取代或未取代的包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,酰氨基,或烷氧基。

10. 权利要求9的方法,其中所述碱为正-BuLi。

11. 催化剂体系,其包括:权利要求1-8任一项的金属络合物;和活化剂,所述活化剂选自烷基铝、含硼化合物或铝氧烷。

12. 权利要求11的催化剂体系,其中所述铝氧烷选自甲基铝氧烷(MAO)。

13. 权利要求11的催化剂体系,其中所述催化剂体系负载于无机载体上,或者所述催化剂体系负载于镁盐载体上。

14. 权利要求13的催化剂体系,其中所述无机载体包括二氧化硅。

15. 权利要求13的催化剂体系,其中所述镁盐载体包括 $MgCl_2$ 。

16. 通过使烯烃和任选的共聚单体(共)聚合而制备聚烯烃的方法,其包括以下步骤:

- a) 将权利要求11-15任一项的催化剂体系注入到反应器中;
- b) 在步骤a)之前或之后或与之同时,注入烯烃;
- c) 将反应器保持在聚合条件下;
- d) 收取聚烯烃。

17. 权利要求16的方法,其中单体为乙烯且任意的共聚单体选自包括1-12个碳原子的 α -烯烃。

18. 权利要求17的方法,其中催化剂浓度低于0.05nM以收取具有至少7.5dL/g的特性粘度的超高分子量聚乙烯,所述特性粘度根据ASTM D2857测量。

19. 权利要求17的方法,其中所述 α -烯烃为丙烯或1-己烯。

用于制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及适合用于制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的单位点(中心,site)催化剂。本发明还涉及用于制备所述UHMWPE的方法、由所述方法获得的UHMWPE、所述UHMWPE在各种应用例如生物医疗器械、防弹(ballistic protection)、渔业(fishing)和航海(sailing)用绳中的用途。

背景技术

[0002] UHMWPE具有至少1,000,000Da的分子量,其为高密度聚乙烯(HDPE)的分子量的10-100倍大。UHMWPE提供了在提高的抗冲击性、拉伸强度、抗磨性和抗应力开裂性方面的主要优点。UHMWPE可通过齐格勒聚合制造。该方法需要格外纯的乙烯和其它原材料。像常规的HDPE一样,通过齐格勒聚合制得的UHMWPE具有在5-20范围内的宽分子量分布Mw/Mn(Mw为重均分子量,Mn为数均分子量)。

[0003] 然而,具有小于5的窄分子量分布Mw/Mn的UHMWPE具有改善的机械性质。新开发的茂金属和单位点催化剂有利地提供具有非常窄的分子量分布(1-5的Mw/Mn)的聚乙烯和其它聚烯烃。窄的分子量分布导致减少的低分子量物质和更高的Mn,这进一步改善了抗磨性。这些新型催化剂还显著地加强向聚乙烯中长链 α -烯烃共聚单体的引入,并且因此降低其密度。然而,不幸的是,这些催化剂产生具有比用齐格勒-纳塔催化剂制得的聚乙烯低的分子量的聚乙烯。用常规的茂金属或单位点催化剂制造UHMWPE是极其困难的。

[0004] 然而,一些人声称已经用多种单位点催化剂获得了UHMWPE。

[0005] US7,951,743公开了用包括如下的催化剂体系获得的超高分子量、线型低密度聚乙烯:桥联的茛并吡啶基过渡金属络合物、非桥联的茛并吡啶基过渡金属络合物、铝氧烷活化剂和含硼活化剂。该超高分子量、线型低密度聚乙烯具有大于1,000,000的Mw和小于0.940g/cm³的密度。

[0006] US7,091,272B2公开了在粘土、活化剂和具有至少一个含吡啶部分的配体的过渡金属络合物的存在下的烯烃聚合方法。粘土的存在提高了催化剂活性。该方法适合用于制造超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。

[0007] US6,635,728B2公开了用于制造UHMWPE的用负载的含喹啉氧基的单位点催化剂在非铝氧烷活化剂的存在下,但是不存在 α -烯烃共聚单体、芳族溶剂和氢气的情况下的乙烯聚合方法。

[0008] US2010/0056737A1公开了制造主要包括乙烯单体的高、极高和超高分子量聚合物的方法。使乙烯在催化剂体系的存在下反应以制造具有至少 0.7×10^6 g/mol的以粘度测定法测定的分子量的聚合物。该催化剂体系通常包括桥联的茂金属催化剂化合物,任选地具有助催化剂。该催化剂特征在于在茛基的五元环之间的二甲基硅烷二基桥和二氯化锆中心官能性。该茂金属化合物的两个环均在相对于二甲基硅烷二基桥的2位处用C₁-C₂₀碳质基团取代。

[0009] 在W02011/089017A1中,公开了新型UHMWPE材料,其包括作为催化剂残留物的Hf和

Cr两者(优选地,条件是该聚乙烯中不包括氧化形式的Cr催化剂),显示出优异的抗磨性以及其它性质。该发明情况中的Hf和Cr优选地源自包括有机多齿配体的茂金属和/或半夹心茂金属型的单位点催化剂(即,不是源自Phillips催化剂)。

[0010] W02010/139720A1关于用于制造UHMWPE的方法,其中使烯烃单体与催化体系在处于聚乙烯形成下的聚合条件下接触,其中所述催化体系包括以位点密度计在 5×10^{-9} - 5×10^{-6} 摩尔催化位点/ m^2 载体表面积范围内的在粒状载体上的活性组分,所述粒状载体具有在1-300nm范围内的平均粒径,其中所述聚乙烯具有至少500000g/mol的 M_w 、和至多1.4MPa的在160°C下熔融之后直接测定的弹性剪切模量 G_N^0 。

[0011] Mitsui Chemicals Inc.的Fujita等公开了用于活性烯烃聚合的新类别的催化剂,即所谓的基于苯氧基亚胺(FI)的催化剂(Catalysis Today, Volume 66, Issue 1, 15 March 2001, Pages 63-73和Chemical Review, 2011, 111, 2363-2449)。M.S.Weiser等在Journal of Organometallic Chemistry 2006, 691, 2945-2952中报道了修整(tailor)这样的苯氧基亚胺催化剂用于UHMWPE以及无规立构聚丙烯的合成。Macromolecules 2011, 44, 5558-5568也公开了苯氧基亚胺催化剂,其用于制备解缠结的UHMWPE,即在如下条件下制备解缠结的UHMWPE:a)低的聚合温度,使得结晶速率比聚合速率快,和b)低的活性位点浓度,以使生长链的相互作用最小化。

[0012] 然而,这样的基于苯氧基亚胺的催化剂的缺点是,苯氧基未提供对于防止所得金属络合物采取不同构象而言足够的刚性,导致存在多种(个)催化位点。此外,苯氧基仅具有有限数量的可携带取代基的部位,为了提高催化活性和/或增强对UHMWPE微观结构(短链支化、长链支化等)的控制,这些需要进行修整和微调。

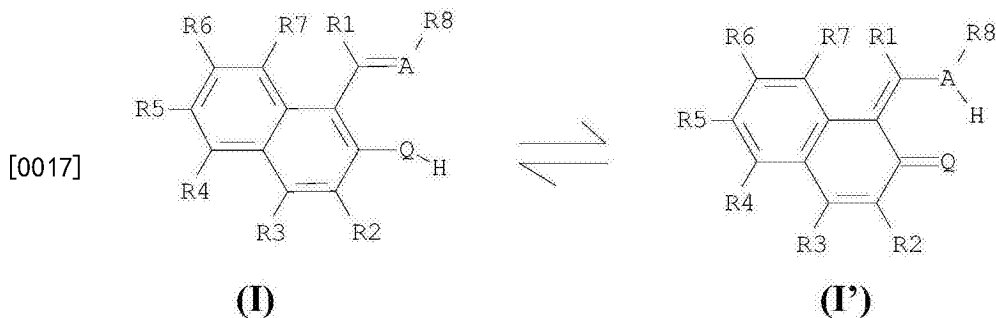
[0013] 因此,需要新系列的这样的单位点催化剂:其具有更刚性、更容易用更大量的可能取代基微调的配体,但是也能够制备UHMWPE,所述UHMWPE优选地具有窄的(即1-5、甚至更优选1-3的)分子量分布 M_w/M_n (也称作多分散指数)。

[0014] 通过提供具有亚胺基萘酚配体的基于第4族过渡金属的催化剂而发现了该技术问题的解决方案。由于使用芳族萘骨架(skeleton),所述亚胺基萘酚配体的构架(backbone)更大并且是完全平面的(图1)。而且,不受理论制约,不同于已知显示出柔性配位模式的现有技术的苯氧基亚胺配体,这会将这些络合物的构象锁定。这为提高的配体微调提供了机会并且导致第4族过渡金属络合物提高的刚性,从而提供对通过这样的催化剂制备的聚合物的微观结构的更精确控制。已经在W02009/133026中、但是仅在使用第6族金属络合物制备乙烯基封端的乙烯低聚物的情况中描述了该宽系列的配体。

发明内容

[0015] 使用基于萘氧基-亚胺第4族金属的催化剂解决了本发明的目的。

[0016] 特别地,本发明使用以下的式(I)的双齿前配体(pro-ligand)或者式(I')的其互变异构形式:



[0018] 其中R¹、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地选自氢,取代或未取代的包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,卤素,或甲硅烷基,其中所述基团的两个或更多个可连接在一起以形成一个或多个环,

[0019] 其中Q为选自第16族、优选选自氧或硫的原子,

[0020] 其中A为选自第15族、优选选自氮或磷的原子,

[0021] 其中R²独立地选自未取代或取代的具有1-12个碳原子的芳基或环烷基,

[0022] 或者选自Z(R⁹)₃,其中Z为选自周期表第14族、优选选自硅或碳的原子,且各R⁹独立地选自取代或未取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,

[0023] 限制条件是R²为体积至少与叔丁基一样大的大体积基团,

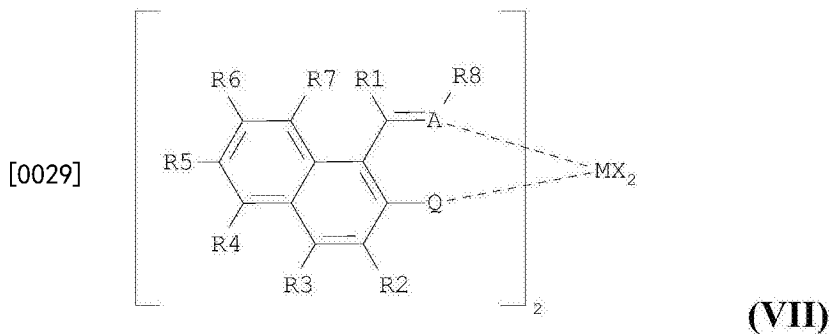
[0024] 其中R⁸为未取代或取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,

[0025] 其中仅A和Q能够螯合至相同的金属M。

[0026] W02009/133026公开了宽泛意义上的、特别是用于制备基于第6族金属的催化剂的羰基配体,所述基于第6族金属的催化剂适合用于制备乙烯基封端的乙烯低聚物。然而,在W02009/133026中即在实施例仅具体公开了一种双齿配体,其中R¹和R³-R⁷为氢,R⁸为C₆F₅和R²为SiPh₃。W02009/133026中未公开任何在基于第4族金属的催化剂中的使用以用于烯烃聚合,更不用说用以制备聚乙烯例如UHMWPE。

[0027] 本发明涵盖用于制备这样的配体的方法。

[0028] 此外,本发明还涵盖式VII的金属络合物:



[0030] 其中R¹、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地选自氢,包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,卤素,或甲硅烷基,其中所述基团的两个或更多个可连接在一起以形成一个或多个环,

[0031] 其中Q为选自第16族、优选选自氧或硫的原子,

[0032] 其中A为选自第15族、优选选自氮或磷的原子,

[0033] 其中R²独立地选自未取代或取代的具有1-12个碳原子的芳基或环烷基,

[0034] 或者选自 $Z(R^9)_3$,其中Z为选自周期表第14族的原子,且各 R^9 独立地选自氢,取代或未取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,

[0035] 限制条件是 R^2 为体积至少与叔丁基一样大的大体积基团,

[0036] 其中 R^8 为未取代或取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,

[0037] 和其中M为周期表第4族金属,优选地选自钛、锆或钪,其中各X相同或不同并且为卤素原子(优选氯、氟或溴),取代或未取代的包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,酰氨基(amido group),或烷氧基。

[0038] 本发明还涵盖用于制备这样的金属络合物的方法。

[0039] 此外,本发明涵盖包括本发明的金属络合物以及活化剂的催化体系。任选地,所述催化体系是负载的。

[0040] 本发明还涵盖在本发明的催化体系的存在下使烯烃、优选乙烯(共)聚合的方法,以及由此获得的聚烯烃。特别地,公开了在本发明的催化体系的存在下制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的方法以及由此获得的UHMWPE。

附图说明

[0041] 图1显示根据本发明的苯氧基-亚胺催化剂的所提出的三维结构。

[0042] 图2显示根据本发明的双齿前配体的制备方案。

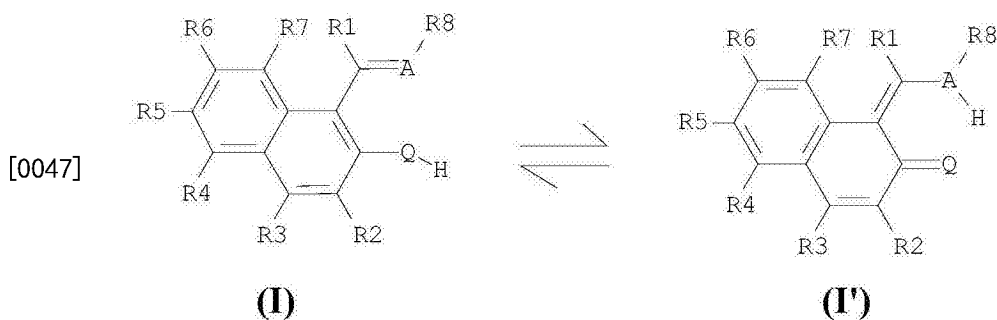
[0043] 图3显示根据本发明的金属络合物的制备方案。

具体实施方式

[0044] 双齿前配体

[0045] 所述双齿前配体基于苯氧基-亚胺化合物。这些是比用于烯烃聚合催化剂中的先前已知的苯氧基-亚胺化合物更刚性的。所述刚性提高了催化剂的活性和其寿命,从而容许‘活性’聚合方法以获得更高分子量的聚烯烃、特别是超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。此外,可能的取代基的数量使得可修整和微调前配体,以特别是提高活性和最终聚烯烃的分子量。

[0046] 特别地,本发明使用以下的式I的双齿前配体或者式I'的其互变异构形式



[0048] 其中仅A和Q能够螯合至相同的金属M。

[0049] R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 各自独立地选自氢,取代或未取代的包括1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基,卤素,或甲硅烷基,其中 R^3 - R^7 的基团的两个或更多个可连接在一起以形成一个或多个环。如果存在取代基,则取代基可选自任何具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,甲硅烷基或卤素。甲硅烷基可选自 SiR^*_3 ,其中各 R^* 可为相同或不同的具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基。例如,所述甲硅烷基可选自三甲基甲硅烷基($SiMe_3$)、三乙基

甲硅烷基 (SiEt_3)、三异丙基甲硅烷基 ($\text{Si}i\text{-Pr}_3$) 或者选自三苯基甲硅烷基 (SiPh_3)。

[0050] 在一个具体实施方式中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 为氢。

[0051] Q为选自第16族、优选选自氧或硫的原子。最优选地, Q为氧原子。

[0052] A为选自第15族、优选选自氮或磷的原子。最优选地, A为氮原子。

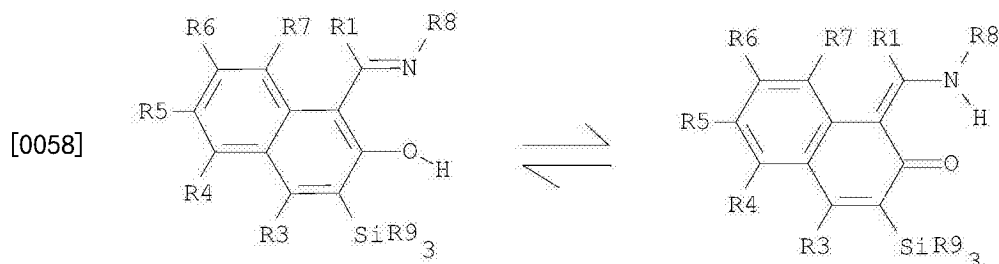
[0053] R^2 为在空间上至少与叔丁基一样大的大体积基团。如本文中使用的的大体积是基于由Charton (J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 1552) 引入的 ν 值, 该值是由范德华半径得到的。在March's Advanced Organic Chemistry-Reactions, Mechanisms, and Structure (6th Edition, Wiley, 2007) 的第411页讨论了这些值。

[0054] R^2 可独立地选自未取代或取代的具有1-12个碳原子的芳基或环烷基。优选地, 在该实施方式中, R^2 优选地选自苯基、萘基、环己基、金刚烷基或枯基。如果存在取代基, 则取代基可选自任何具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基, 甲硅烷基或卤素。卤素优选地选自氟、氯和溴, 更优选地其为氯或氟, 最优选氟。甲硅烷基可选自 SiR^*_3 , 其中各 R^* 可为相同或不同的具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基。例如, 所述甲硅烷基可选自三甲基甲硅烷基 (SiMe_3)、三乙基甲硅烷基 (SiEt_3)、三异丙基甲硅烷基 ($\text{Si}i\text{-Pr}_3$) 或者选自三苯基甲硅烷基 (SiPh_3)。

[0055] 替代地, R^2 也可选自 $\text{Z}(\text{R}^9)_3$, 其中Z为选自周期表第14族、优选选自硅或碳的原子, 且各 R^9 可相同或不同并且独立地选自取代或未取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基, 限制条件是 R^2 为在空间上至少与叔丁基一样大的大体积基团。如果存在取代基, 则取代基可选自任何具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基, 甲硅烷基或卤素。卤素优选地选自氟、氯和溴, 更优选地, 其为氯或氟, 最优选氟。甲硅烷基可选自 SiR^*_3 , 其中各 R^* 可为相同或不同的具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基。例如, 所述甲硅烷基可选自三甲基甲硅烷基 (SiMe_3)、三乙基甲硅烷基 (SiEt_3)、三异丙基甲硅烷基 ($\text{Si}i\text{-Pr}_3$) 或选自三苯基甲硅烷基 (SiPh_3)。

[0056] 在一个实施方式中, R^2 为基于烷基的 $\text{Z}(\text{R}^9)_3$ 基团, 其中Z为碳原子。各 R^9 可相同或不同。在一个实施方式中, 所有的 R^9 优选相同并且选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基 (C_6H_{11})、苯基 (Ph)。最优选地, R^2 因此为叔丁基 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 或三苯基甲基 (CPh_3)。

[0057] 在另一优选实施方式中, R^2 为甲硅烷基 $\text{Z}(\text{R}^9)_3$, 其中Z为硅原子。硅是优选的, 因为这为催化剂体系提供了额外的刚性和耐受性。

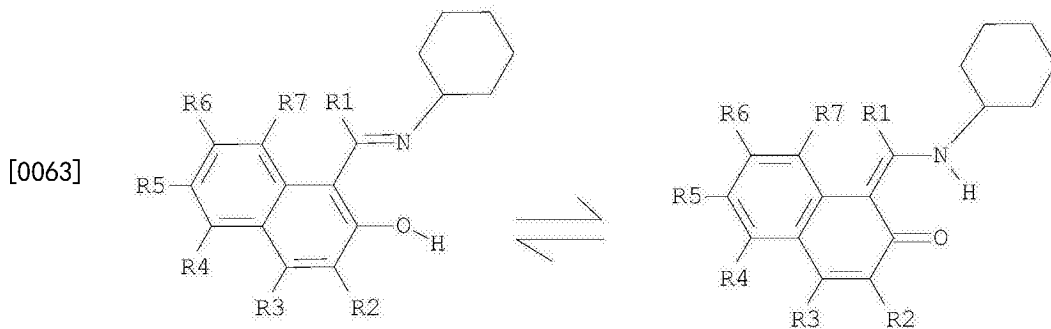


[0059] 各 R^9 可相同或不同。在一个实施方式中, 所有的 R^9 优选是相同的并且选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基 (C_6H_{11})、苯基 (Ph) 等。因此优选地, $\text{Z}(\text{R}^9)_3$ 因此选自 SiMe_3 、 SiEt_3 、 $\text{Si}i\text{-Pr}_3$ 或 SiPh_3 。

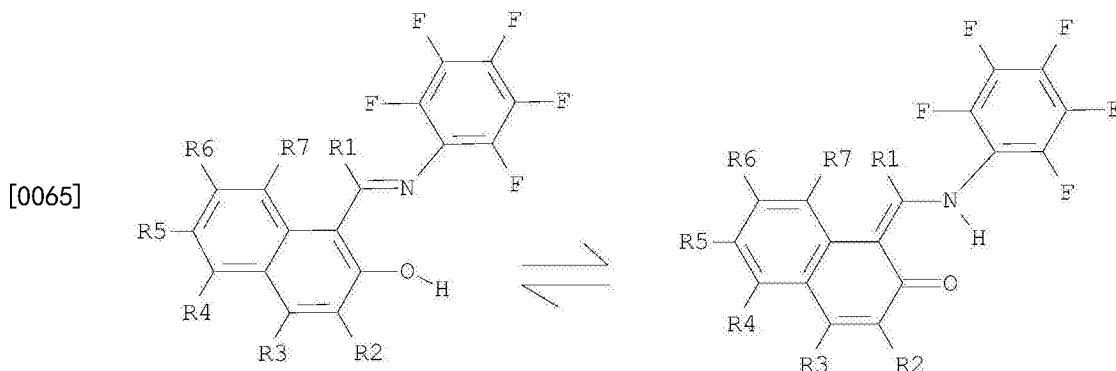
[0060] 最优选地, R^2 选自 SiMe_3 或 SiPh_3 。

[0061] R⁸为未取代或取代的具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基。如果存在取代基，则取代基可选自任何具有1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基，甲硅烷基或卤素。卤素优选地选自氟、氯或溴原子，更优选地，其为氯或氟，最优选氟。甲硅烷基可选自SiR*₃，其中各R*可为相同或不同的具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基。例如，所述甲硅烷基可选自三甲基甲硅烷基(SiMe₃)、三乙基甲硅烷基(SiEt₃)、三异丙基甲硅烷基(Si*i*-Pr₃)或选自三苯基甲硅烷基(SiPh₃)。

[0062] 在一个优选实施方式中，R⁸选自未取代的苯基、萘基或环己基。优选地，这些为未取代的。在一个更优选的实施方式中，R⁸为环己基(C₆H₁₁)：

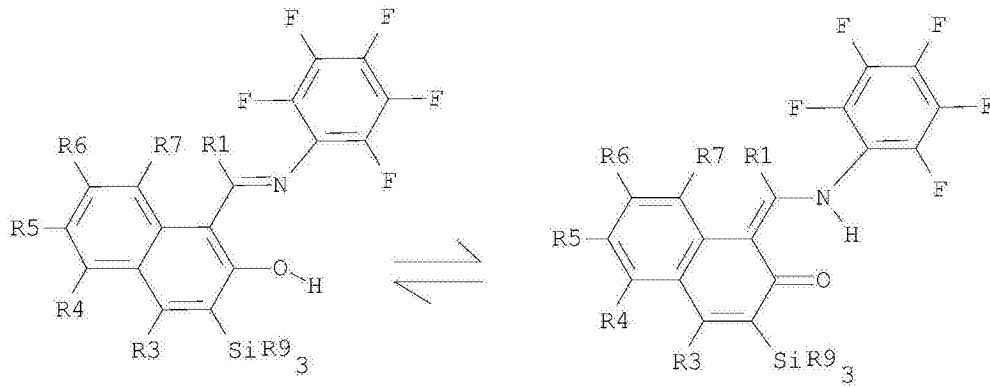


[0064] 在另一优选实施方式中，R⁸为完全取代的苯基、萘基或环己基，其优选为用卤素、最优选用氟完全取代。在一个更优选的实施方式中，R⁸为五氟苯基(C₆F₅)：

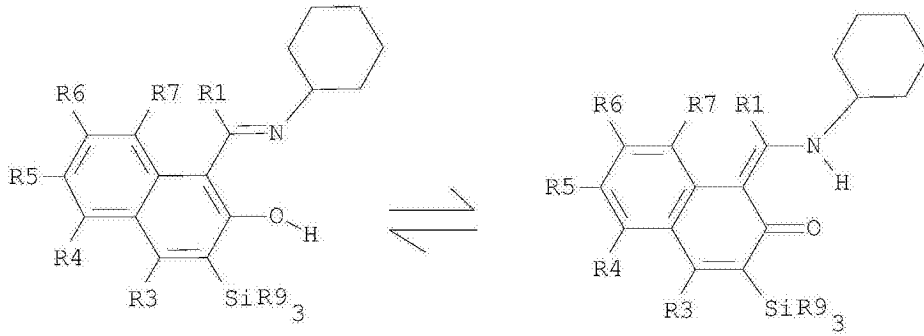


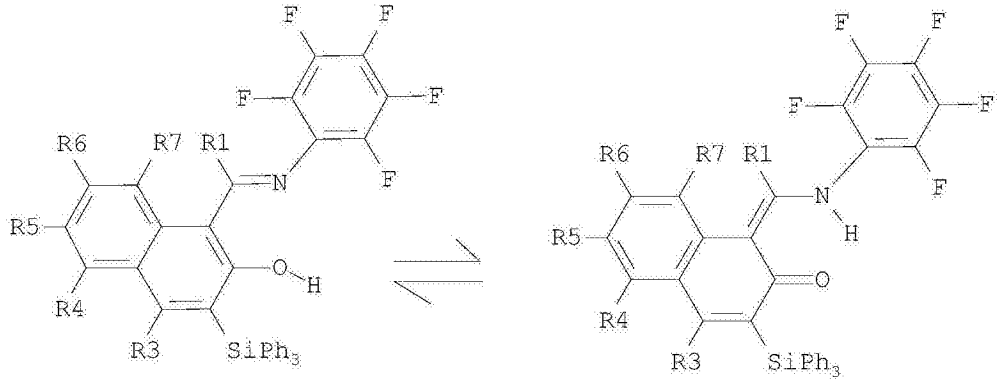
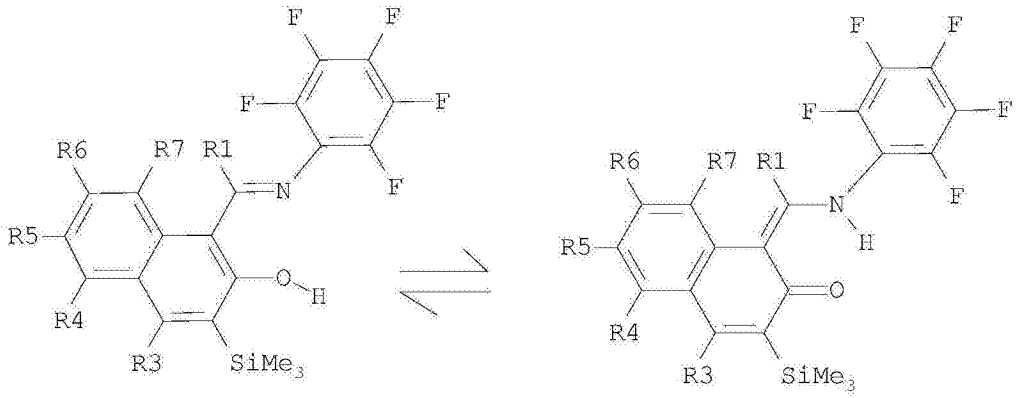
[0066] 根据本发明的前配体的优选实施方式为：

[0067]



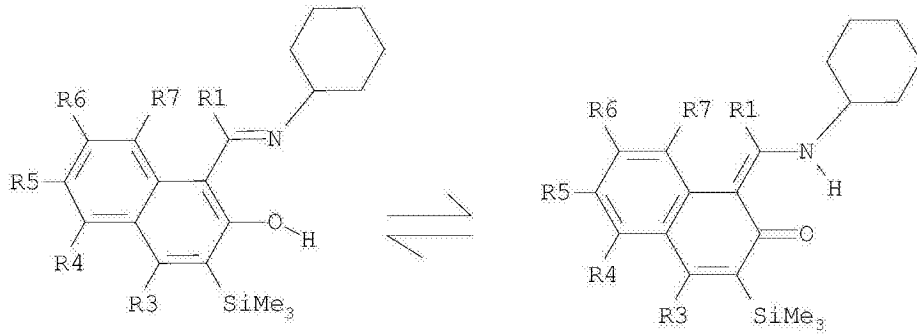
[0068] 更优选地为:



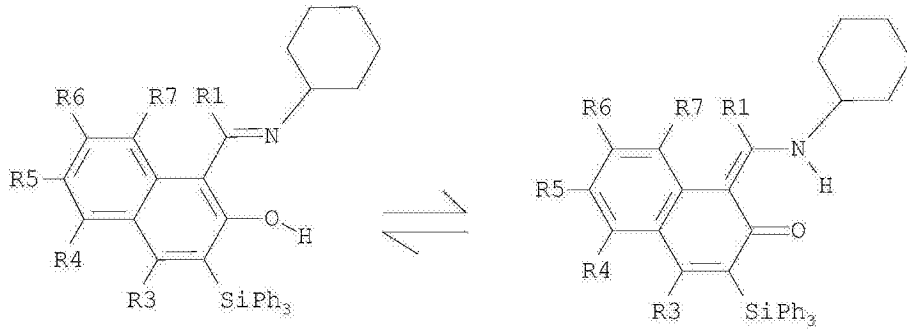


[0069]

或

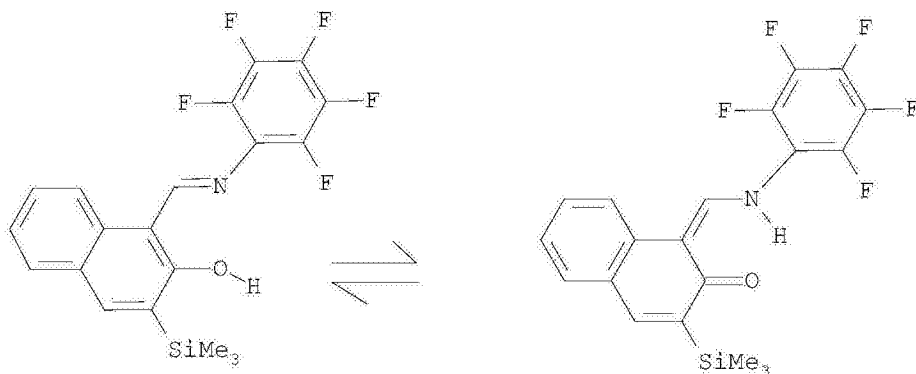


或

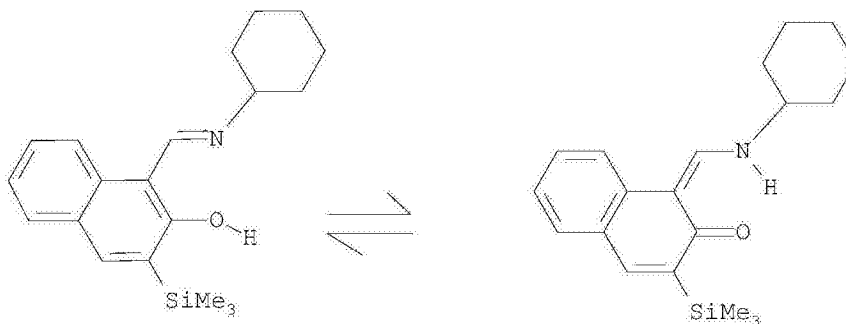


或

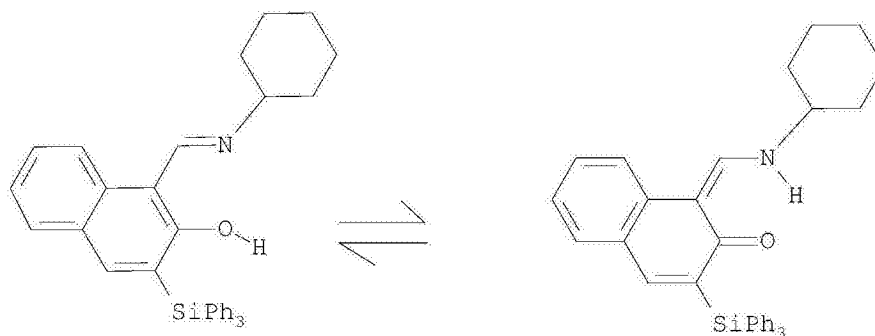
[0070] 甚至更优选地为:



[0071]



或:

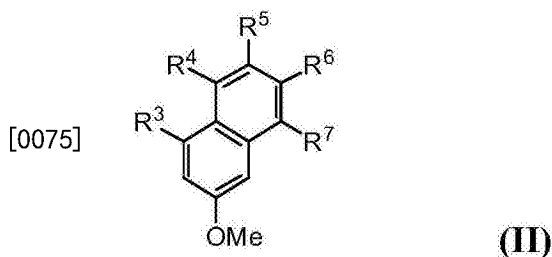


或:

[0072] 双齿前配体合成

[0073] 本发明涵盖用于制备在本发明中有用的前配体中的一些的方法,其中A为氮和Q为氧。优选地,用于制备其中A为氮和Q为氧的双齿前配体的方法包括以下步骤:

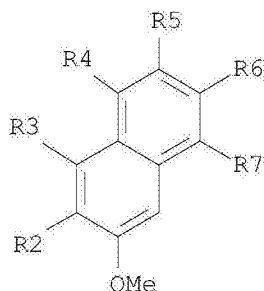
[0074] a) 提供式II的2-甲氧基萘:



[0076] R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 如上定义

[0077] b) 在碱、优选仲-BuLi的存在下使式II与 R^2X' 反应,其中 X' 为离去基团。当 R^2 为基于甲硅烷基的基团时, X' 优选为卤素。当 R^2 为碳质基团(取代或未取代的烷基、环烷基或芳基)时, X' 优选为卤素、甲磺酸酯基(mesylate)或甲苯磺酸酯基(tosylate)。得到式III的化合物:

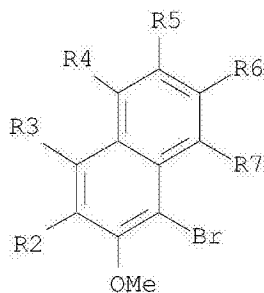
[0078]



(III)

[0079] c) 使式III与亲电子的溴源例如N-溴代琥珀酰亚胺或溴Br₂反应,以获得式IV的化合物:

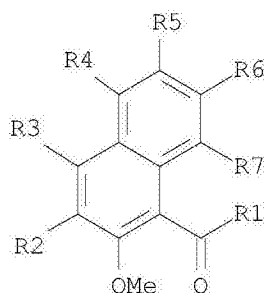
[0080]



(IV)

[0081] d) 在碱、优选叔-BuLi的存在下使式IV与酰氯R¹COCl反应,以获得式V'的化合物:

[0082]

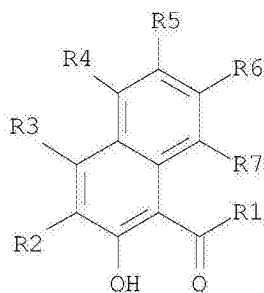


(V')

[0083] 其中R¹为未取代或取代的包括1-12个碳原子的芳基、烷基或环烷基,卤素,或甲硅烷基(即,以形成酮基团);

[0084] e) 对步骤d)中获得的式(V)或(V')的化合物进行脱保护,以获得式VI的化合物,所述脱保护优选地通过用BBr₃处理而进行:

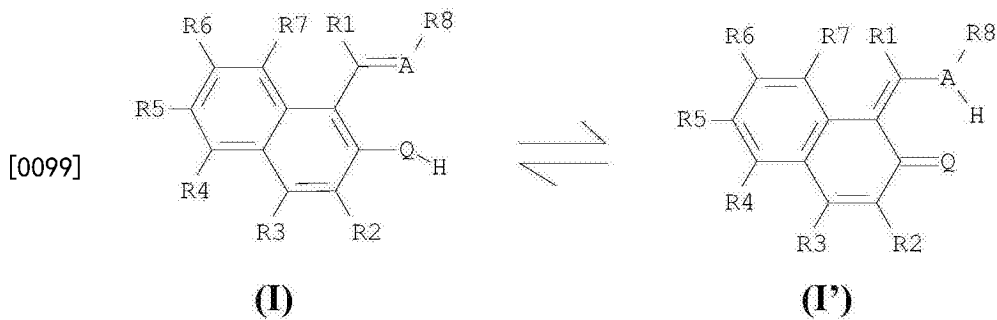
[0085]



(VI)

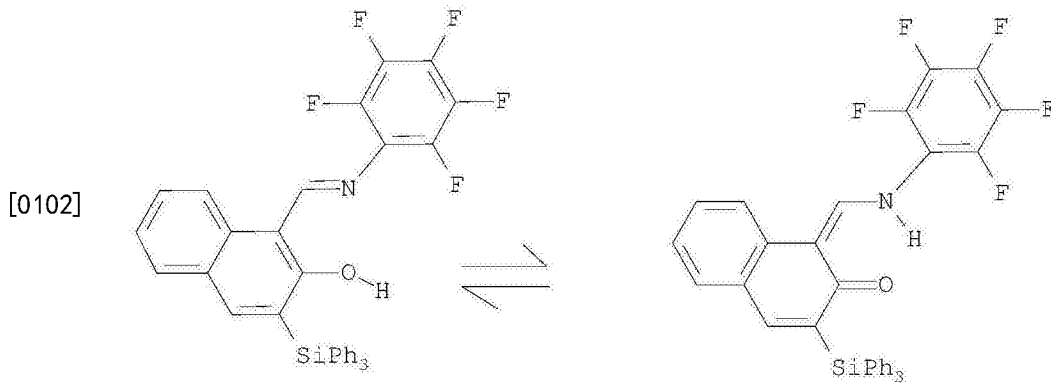
[0086] 优选地,步骤d)中获得的式(V)或(V')的化合物在步骤e)的醇基团的脱保护之前进行纯化。这可通过色谱法纯化进行。

[0087] f) 使式VI的化合物与胺R⁸-NH₂在催化量的酸例如甲酸(HCOOH)、乙酸(CH₃COOH)、硫酸(H₂SO₄)或对甲苯磺酸(PTSA)的存在下、任选地在正硅酸四乙酯或四氯化钛的存在下缩合(也称为席夫碱缩合),以获得式I的化合物和其互变异构形式I',其中A为氮和Q为氧。所述



[0100] R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 以及A和Q具有与以上对于双齿前配体相同的定义，

[0101] 特别地包括



[0103] 所述络合反应用双齿前配体在碱的存在下与金属盐 MX_4 进行，其中M和X如上定义。优选地，将双齿前配体悬浮/溶解在溶剂/稀释剂例如醚优选二乙基醚或四氢呋喃(THF)中。优选地，当M为钛时，所述金属盐 MX_4 是作为溶液(例如烷烃如戊烷)加入的。优选地，当M为锆时，所述金属盐 MX_4 是作为固体加入的。

[0104] 相对于每摩尔的金属盐使用2摩尔的双齿前配体。当使用正-BuLi作为碱时，使用2摩尔当量的正-BuLi。

[0105] 所述络合反应优选地在 $-80^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 、优选约 $-80^\circ\text{C} \sim -70^\circ\text{C}$ 的温度下进行1-24小时的时间。对于钛络合物，优选比对于锆络合物低的温度。

[0106] 催化剂体系

[0107] 除了以上之外，本发明还涵盖包括本发明的金属络合物和活化剂的催化剂体系。

[0108] 本发明还公开催化剂体系，其包括：式VII的第4族金属络合物，和具有烷基化/离子化作用的活化剂。合适的活化剂是本领域中公知的。实例包括烷基铝、铝氧烷(优选MAO)、和含硼化合物例如全氟硼酸盐(酯)。

[0109] 活化剂可为由式 AlR^*nX_{3-n} 表示的烷基铝，其中 R^* 为具有1-20个碳原子的烷基和X为卤素。优选的烷基铝为三异丁基铝(TIBAL)或三乙基铝(TEAL)。这些可与全氟硼酸盐(酯)例如 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 或 $[Me_2NPhH][B(C_6F_5)_4]$ 组合使用，其可用于提高所制造的聚烯烃的分子量。例如，使用 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ /TIBAL的组合或 $[Me_2NPhH][B(C_6F_5)_4]$ /TIBAL的组合。

[0110] 替代地，其可为铝氧烷且包括低聚的线型和/或环状烷基铝氧烷，其中对于低聚的线型铝氧烷，由下式表示



[0111]

|



[0112] 和对于低聚的环状铝氧烷,由下式表示



[0113]

|



[0114] 其中n为1-40、优选1-20,m为3-40、优选3-20,且R*为C1-C8烷基且优选甲基或异丁基。

[0115] 优选地,活化剂选自甲基铝氧烷(MAO)和乙基铝氧烷。更优选地,活化剂为MAO。

[0116] 活化剂的量选择成提供100-10000、优选200-4000、更优选500-3000、最优选1000-5000的Al/M比。活化剂的量取决于其性质。

[0117] 也可使用合适的含硼试剂来活化金属络合物以形成催化剂体系。这些包括例如,硼酸三苯基碳鎓例如四(五氟苯基)硼酸三苯基鎓,如EP-A-0427696中描述的;或者通式 [L'-H]+ [B Ar1Ar2X3X4]-的那些,如在EP-A-0277004(第6页第30行-第7页第7行)中描述的。

[0118] 含硼活化剂的量选择成提供0.5-5、优选约1的B/M比。

[0119] 催化剂体系可包括任意的清除剂,所述清除剂可选自三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、四异丁基二铝氧烷、二乙基锌、三正己基铝或二乙基氯化铝。通常,在将催化剂用活化剂活化之后加入清除剂。

[0120] 在根据本发明的另一优选实施方式中,可将式VII的金属络合物沉积在常规的无机载体上。

[0121] 在一个实施方式中,载体包括二氧化硅和/或氧化铝,优选10-100重量%的二氧化硅和/或优选10-100重量%的氧化铝。替代地,载体也可作为活化用载体例如经氟化的氧化铝二氧化硅。优选地,在加入金属络合物之前,将载体用MAO预浸渍。在另一替代方案中,载体可包括镁盐、优选MgCl₂。优选地,载体包括10-100重量%的镁盐。

[0122] 聚合方法和聚烯烃

[0123] 本发明还涵盖在本发明的催化剂体系的存在下使烯烃(共)聚合的方法。

[0124] 所述方法包括如下步骤:

[0125] a) 将本发明的催化剂体系注入到反应器中;

[0126] b) 在步骤a)之前或之后或与之同时,注入所述烯烃;

[0127] c) 将反应器保持在聚合条件下;

[0128] d) 收取聚烯烃。

[0129] 所述烯烃优选为乙烯以在步骤d)中获得包括至少50重量%乙烯部分的聚乙烯。

[0130] 该聚合可在选自包括1-12个碳原子的 α -烯烃、优选丙烯或1-己烯的一种或多种共聚单体的存在下进行,以在步骤d)中收取乙烯共聚物。任选地,可加入氢气以控制聚乙烯的

分子量。

[0131] 该聚合方法可在溶液中、在淤浆中或者在气相中进行。在淤浆方法中,催化剂体系优选为负载的。该淤浆方法可在适合用于这样的方法的反应器,即连续搅拌釜式反应器(CSTR)或淤浆环流反应器(特别是满液体环流反应器)中进行。反应器中的压力可为0.5-50巴、优选5-25巴、最优选约20巴。聚合温度可为0-100℃、优选25-85℃。

[0132] 特别地,本发明的催化剂体系特别适合用于由乙烯制备UHMWPE。UHMWPE在本文中定义为具有至少1,000,000g/mol(Da)的重均分子量的基本上线型的乙烯均聚物或共聚物,所述重均分子量是由特性粘度(η)测量结果、使用Margolies方程: $M_v=5.37 \times 10^4 (\eta)^{1.37}$ 获得的,其中 M_v 定义为粘均分子量。

[0133] 优选地,所述UHMWPE具有至少7.5dL/g、更优选至少8.0dL/g、最优选至少10.dL/g的根据ASTM D2857测量的特性粘度。

[0134] UHMWPE可用本催化剂在淤浆或溶液相中获得,其中在上一情况下使用多相(负载的)催化剂体系,和在下一情况下使用均相(未负载的)催化剂体系。精选的稀释剂或溶剂为烃,优选具有4-12个碳原子的饱和烃,例如异丁烷或己烷。在一个具体实施方式中,烃稀释剂或溶剂可为甲苯。

[0135] 由于所述金属络合物为单位点催化剂,所述UHMWPE具有1-5、优选1-4、更优选1-3、最优选1-2的多分散指数(分子量分布 M_w/M_n)。

[0136] 为了制备UHMWPE,聚合温度优选保持为尽可能低的、40-90℃、更优选约50-80℃、最优选约60℃。聚合在约5-25巴的压力下并且在完全不存在氢气的情况下进行。优选地,催化剂浓度对于收取超高分子量聚乙烯是足够的。更优选地,稀释剂/溶剂中的催化剂浓度小于0.05mM、最优选小于0.03mM。

[0137] 为了获得如Rastogi等在Macromolecules2011,44,5558-5568中描述的解缠结的UHMWPE,该聚合方法可以溶液方法、均相地使用催化剂体系(即,未负载的)、在约0℃-10℃、优选约5℃的低温下和以极低的催化剂浓度(优选小于0.01mM)进行。以此方式,聚合温度足够低使得结晶速率比聚合速率快。低的活性位点浓度还导致生长链之间的相互作用的最小化。解缠结的UHMWPE的优点是由其制成的膜和纤维的模量和强度更高。此外,解缠结的UHMWPE可进行双轴拉伸,这对缠结的UHMWPE是困难的、甚至是不可能的。

[0138] 使用本发明的催化剂体系获得的UHMWPE(缠结的和解缠结的两者)可特别地使用以下方法的一些进行转化:压缩模塑、柱塞挤出、凝胶纺丝、和烧结。所述UHMWPE用于制备膜,带,和用于生物医疗器械、防弹的纤维,和用于海上(nautical)用途(例如,渔业和航海)的绳,压力管,大件吹塑、挤出片材等。这些技术是聚合物工业中公知的。

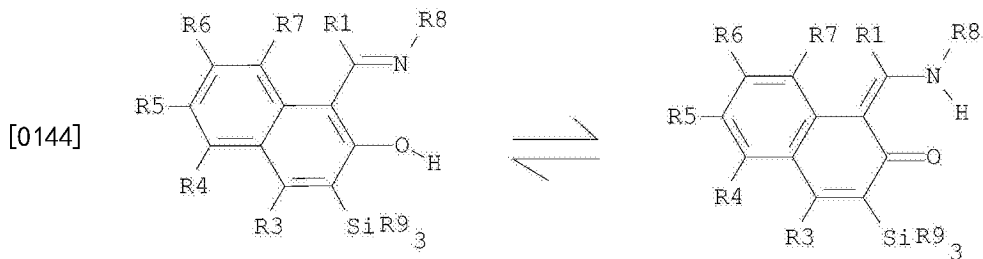
[0139] 实施例

[0140] 总的程序。所有的反应在氮气气氛下使用标准Schlenk技术或者在手套箱中进行。除了以下给出的化合物之外,所有的试剂购自商业供应商并且在未进一步纯化的情况下使用。将THF、二乙基醚和甲苯用二苯甲酮羰游基(ketyl)钠蒸馏;CH₂Cl₂、异丙醇和戊烷用CaH₂在氮气下蒸馏。

[0141] 实施例1:基于Ti的催化聚合以获得UHMWPE

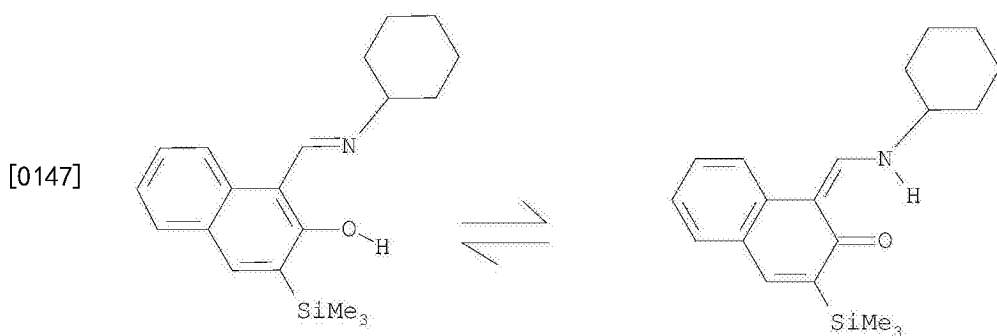
[0142] 配体合成

[0143] 双齿亚胺基萘酚(NI)配体:

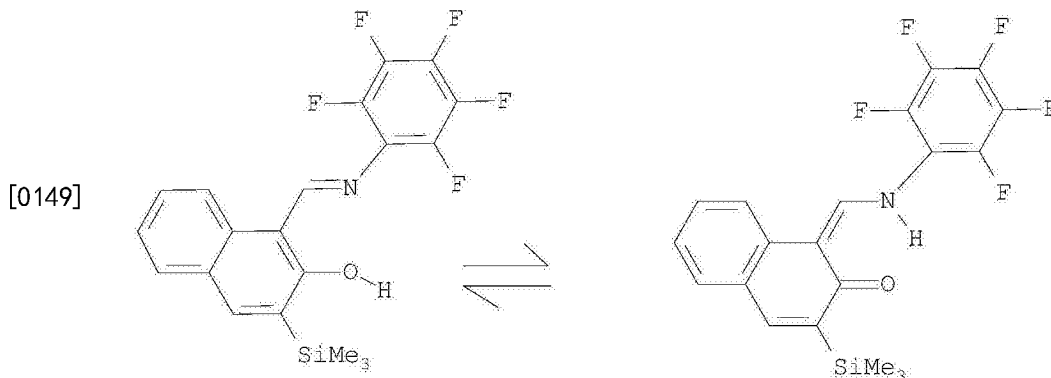


[0145] 其缩写为NI ($\text{SiR}^9_3\text{-R}^8$), 其中NI表示萘氧基亚胺, 其是以如下所示的产率合成的。该合成根据图2中所提供的方案进行, 该方案与W02009/133026中提供的方案类似, W02009/133026具体描述了从2-甲氧基萘开始合成这样的配体, 其中在最终产物中, R^2 为 SiPh_3 且 R^8 为 α -喹啉基、 CH_2 -(2-吡啶基)或 C_6F_5 基团。使用对应的程序以获得具有 SiMe_3 作为 R^2 和/或 C_6H_{11} 作为 R^8 的新型NI-配体。

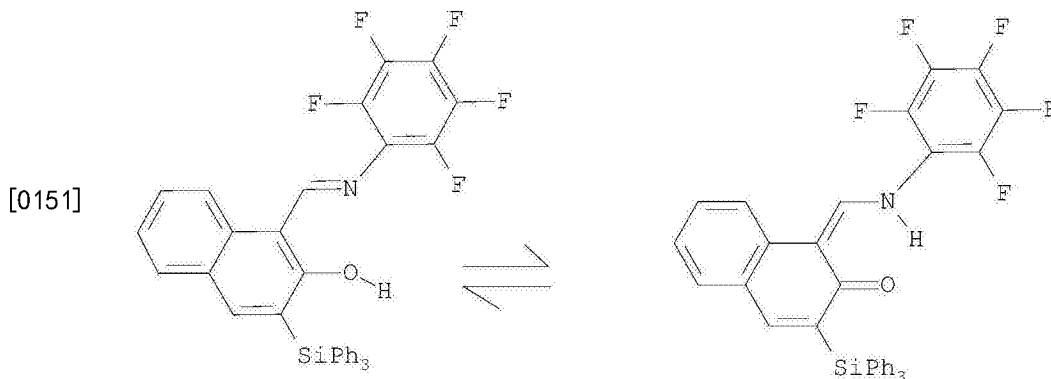
[0146] 配体A: NI ($\text{SiMe}_3\text{-C}_6\text{H}_{11}$) 82%



[0148] 配体B: NI ($\text{SiMe}_3\text{-C}_6\text{F}_5$) 84%



[0150] 配体C: NI ($\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{F}_5$) 77%



[0152] 在醇的脱保护(如所述的步骤e)之前, 将步骤d)的产物(如所述的式V的化合物)通

过色谱法纯化进行纯化,以在脱保护之前分离中间的被保护的醇。

[0153] 合成中的最后步骤是萘氧基醛和胺即五氟苯胺或环己基胺的席夫碱缩合反应,以获得如下配体:其中,分别地, $R^8=C_6F_5$ 和 $R^8=C_6H_{11}$ 。在前一情况下,在回流着的甲苯中在共沸除水下使用对甲苯磺酸作为催化剂,而对于烷基胺,则在回流着的甲醇中提供产物而不需要催化剂。由此,成功地合成了三种不同的 $Ni(SiR^9_3-R^8)$ 配体,产率为77-84%。

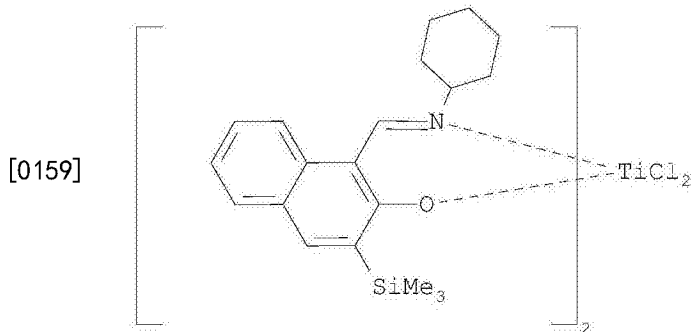
[0154] 金属络合物合成

[0155] 用钛研究萘氧基-亚胺配体的金属络合(图3)。将配体用正丁基锂进行脱质子,之后与一半当量的对应的四氯金属前体反应,导致以中等到良好的产率形成 $(Ni)_2TiCl_2$ 络合物A、B和C。

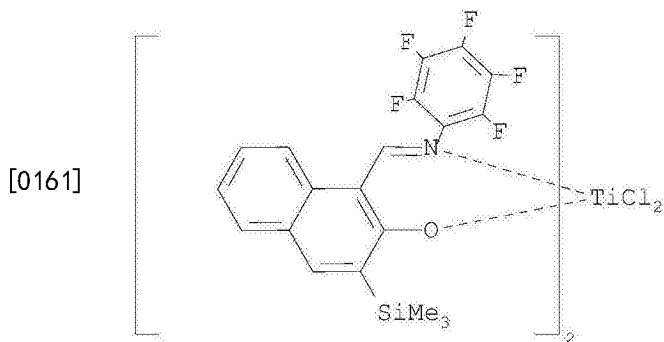
[0156] $[Ni(SiR^9_3-R^8)]_2TiCl_2$ 络合物A、B和C的合成。在 $-78^\circ C$ 下将正丁基锂(2当量)滴加至在二乙基醚中的相应的亚胺基萘酚配体A、B和C(2当量)并且搅拌2小时,允许变热(warm)至室温。将反应混合物冷却至 $-78^\circ C$,并滴加 $TiCl_4$ (1当量)在戊烷中的溶液。将所得悬浮液过夜搅拌,容许变热至室温。在真空中除去溶剂,并且将残留物溶解在二氯甲烷中。通过离心除去 $LiCl$ 并且在真空中除去溶剂。将所得棕红色固体用最小量的戊烷洗涤。

[0157] 获得以下分析结果:

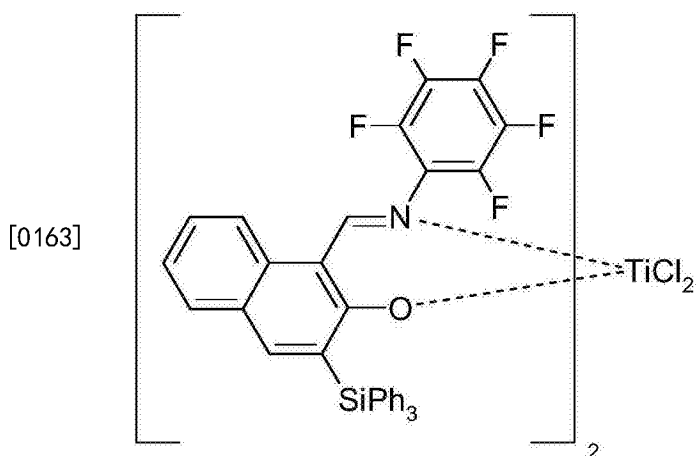
[0158] 络合物A $[Ni(SiMe_3-C_6H_{11})]_2TiCl_2$ 产率:580mg (98%)。 ^1H-NMR (500MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 0.62 (s, $SiMe_3$, 9H), 0.86-2.22 (m, CH_2 环己基, 10H), 3.93 (m, CH环己基, 1H), 7.45 (t, $J=7.5Hz$, Nph, 1H), 7.59 (t, $J=7.5Hz$, Nph, 1H), 7.89 (d, $J=7.5Hz$, Nph, 1H), 7.96 (d, $J=7.5Hz$, Nph, 1H), 8.20 (s, Nph, 1H), 9.00 (s, CH亚胺, 1H)。 $^{13}C-NMR$ (125MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 1.3 ($SiMe_3$), 16.2, 25.0, 27.6, 27.9, 29.2, 33.9, 36.5, 36.9, 37.4, 67.8, 118.9, 122.0, 126.9, 130.9, 131.5, 133.2, 136.1, 146.2, 160.5, 167.9。



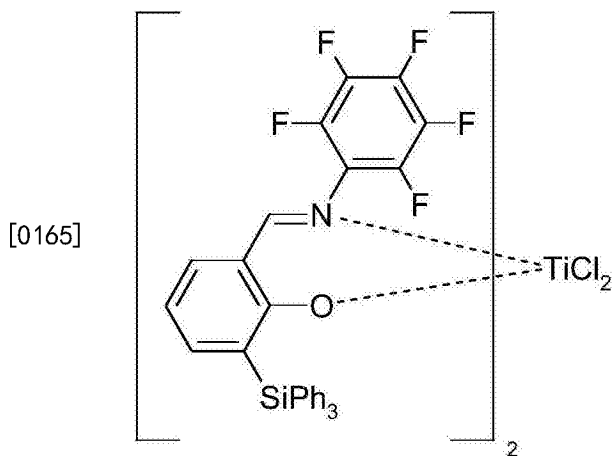
[0160] 络合物B $[Ni(SiMe_3-C_6F_5)]_2TiCl_2$ 产率:288mg (40%)。 ^1H-NMR (500MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 0.42 (s, $SiMe_3$, 9H), 7.54 (t, $J=5.5Hz$, Nph, 1H), 7.65 (t, $J=5.0Hz$, Nph, 1H), 7.91 (vt, $J=8.5Hz$, Nph, 2H), 8.28 (s, Nph, 1H), 9.01 (s, CH亚胺, 1H)。 $^{13}C-NMR$ (125MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm 1.2 ($SiMe_3$), 115.5, 119.6, 126.0, 129.4, 130.2, 130.3, 131.2, 134.24, 167.9, 170.0。



[0162] 络合物C [$\{ \text{NI}(\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{F}_5) \}_2\text{TiCl}_2$] 产率: 390mg (71%)。 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CD_2Cl_2) : δ /ppm 7.05-7.96 (m, SiPh₃+Nph, 20H), 9.27 (s, CH亚胺, 1H)。



[0164] 络合物X (在本发明之外) [$\{ \text{FI}(\text{SiPh}_3\text{-C}_6\text{F}_5) \}_2\text{TiCl}_2$], 其中FI表示苯氧基亚胺。



[0166] 超高分子量聚乙烯的制备

[0167] 在平行反应器中在有利于高分子量的条件 (20巴C₂, 60°C, 不存在H₂) 下评价在MAO助催化剂的存在下络合物A、B和C的NI-催化剂用于制备UHMWPE的潜能。结果描绘于下表1中。根据ASTM D2857使用特性粘度测量结果来确定所产生的树脂的分子量。

[0168] 反应在己烷以及甲苯两者中运行, 以研究溶剂效果。对于络合物A、B和C的NI催化剂, 在己烷中的活性高约20-50%。而且, 在己烷中, 分子量通常更高; 因此, 使用这些催化剂, 对于高的活性和分子量而言, 饱和烃看上去是精选的溶剂。

[0169] 在用于获得特别是UHMWPE的聚合方法中, 催化剂的浓度起到重要作用, 这与这些

催化剂的活性聚合特性相符,因为,为了获得高于7.5dL/g的特性粘度,必须将催化剂的浓度保持为低于1 μ mol(参见以下条目5,其使用了更高的催化剂浓度)。

[0170] 催化剂取代基在微调催化性质方面也起作用。包含C₆F₅基团的NI络合物B和C提供最高的分子量。这样的效果可尝试性地通过如下解释:生长链和配体之间的C-F相互作用,从而阻止 β -消除。当从SiMe₃变为SiPh₃时,SiR₃取代基的尺寸导致稍微更高的分子量(条目3和6)。

[0171] 为了对比的目的,认为,在表1中所述的条件下使用络合物X将导致形成具有低于7.5dL/g的特性粘度的聚乙烯。

[0172] 表1.在平行反应器中使用NI钛络合物A、B和C的乙烯聚合^a

条目	催化剂 Ti 络合 物	催化剂 量 (μ mol)	溶剂	产率 (g)	活性 (kg PE/ mmol Ti x h)	特性粘 度(dL/g)	M _v ^b (kDa)
	A	0.64	己烷	0.77	1.19 ± 0.27	11.0	1913
	A	0.64	甲苯	0.51	0.79 ± 0.06	7.7	1124
[0173]	B	0.72	己烷	1.34	1.84 ± 0.13	11.6	2070
	B	0.72	甲苯	1.01	1.40 ± 0.07	14.2	2798
	C	1.15	己烷	1.25	1.09 ± 0.15	2.8	249
	C	0.68	己烷	0.73	1.07 ± 0.17	15.9	3312
	C	0.68	甲苯	0.46	0.68 ± 0.02	8.6	1326
	X	0.68	己烷	n.d.	n.d.	<7.5	n.d.

[0174] ^a条件:20巴C₂H₄,1000rpm,60分钟,20mL溶剂,MAO30%Al/M=2000。活性为三次或四次运行的平均值。

[0175] ^b由特性粘度使用Margolies方程获得的粘均分子量M_v。

[0176] n.d.:未测定

[0177] 由于催化剂体系的单位点性质,通过GPC或熔融状态流变测定法(RDA)测量的分子量分布M_w/M_n为1-5。

[0178] 当将该新开发的NI催化剂的性能与提供UHMWPE的其它单位点催化剂(如例如在Jones Jr.等,Inorg.Chim.Acta2010,364,275-281和Fujita等,Adv.Synth.Catal.2002,344,477-493中所公开的)比较时,结果是有前途的。对于先前已知的苯氧基-亚胺催化剂,现在可进行甚至进一步的微调以优化催化剂活性和获得更高的分子量。由于萘氧基-亚胺钛催化剂的调制合成(modular synthesis)以及对萘基骨架进行取代的大量可能性,这样的微调既是容易做到的,又可能产生改进的体系。

[0179] 实施例2:基于Zr的催化聚合以获得PE

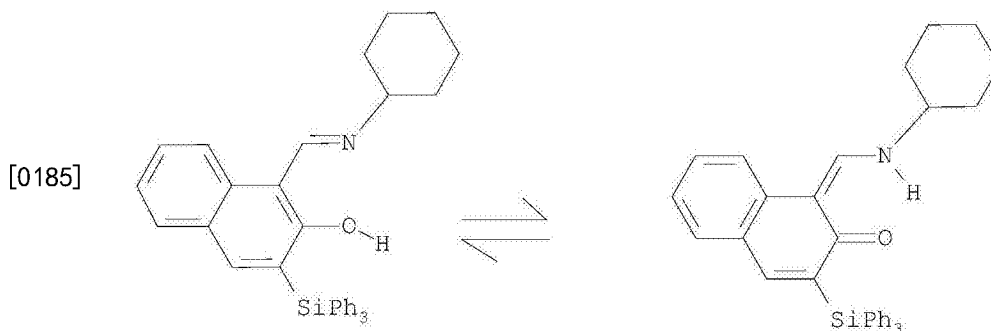
[0180] 还进行实验以由根据本发明的基于锆的催化剂体系制备聚乙烯。

[0181] 配体合成

[0182] 使用与对于实施例1描述的相同的程序。

[0183] 除了配体C之外,还合成了其它配体。

[0184] 配体D:NI (SiPh₃-C₆H₁₁) 91%的产率:

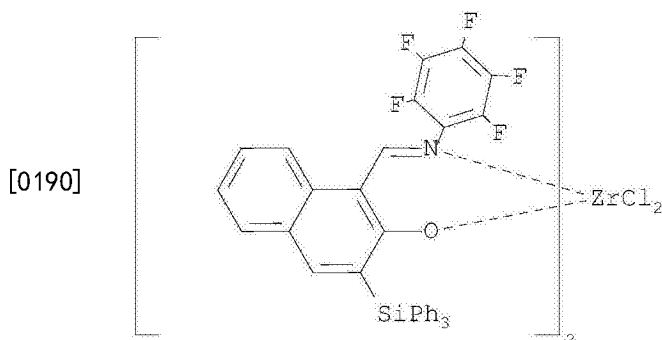


[0186] 金属络合物合成

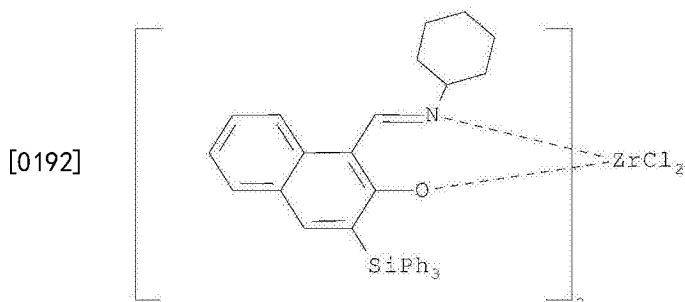
[0187] [{NI (SiR₃-Ar) }₂ZrCl₂] 络合物5-6的合成。在-78℃下将正丁基锂 (2当量) 滴加至在二乙基醚中的相应的亚胺基萘酚配体C或D (2当量) 并且搅拌2小时, 允许变热至室温。在真空中除去溶剂并且将残留物悬浮在戊烷中。加入ZrCl₄ (1当量) 并且将悬浮液在室温下过夜搅拌。对所得黄色悬浮液进行过滤, 并且将残留物用戊烷洗涤和溶解在二氯甲烷中。通过离心除去LiCl并且在真空中除去溶剂以获得作为黄色固体的产物。

[0188] 分别用配体C和D制备以下金属Zr络合物D和E:

[0189] 络合物D [{NI (SiPh₃-C₆F₅) }₂ZrCl₂] 产率: 462mg (80%)。该锆络合物给出与相应的钛络合物在定性上 (qualitatively) 相同的¹H和¹³C NMR谱图, 但是观察到一些线变宽, 表明该配体的更柔性的配位。



[0191] 络合物E [{NI (SiPh₃-C₆H₁₁) }₂ZrCl₂] 产率: 278mg (49%)。



[0193] 聚乙烯的制备

[0194] 在平行反应器中在20巴C₂、60℃、不存在H₂的条件下评价在MAO助催化剂的存在下Zr络合物D和E的NI-催化剂用于制备PE的潜能。结果示于下表2中。如以上那样根据ASTM D2857使用特性粘度测量结果来确定所产生的树脂的分子量。

[0195] 催化剂浓度以高于 $1\mu\text{mol}$ 的浓度加入,以获得小于 7.5dL/g 的特性粘度。如上所述,更低的催化剂浓度有利于制备UHMWPE,这不是此处所设想的。

[0196] 表2. 在平行反应器中使用NI锆络合物D和E的乙烯聚合^a

条目	催化剂 Zr 络合 物	催化剂 量 (μmol)	溶剂	产率(g)	活性 (kg PE/ mmol Zr x h)	特性粘 度(dL/g)	M_v^b (kDa)
[0197]							
8	D	1.02	己烷	1.34	1.31 ± 0.49	1.7	118
9	E	1.38	己烷	1.52	1.10 ± 0.09	2.4	198

[0198] ^a条件: 20巴 C_2H_4 , 1000rpm, 60分钟, 20mL溶剂, MAO30%A1/M=2000。活性为三次或四次运行的平均值。

[0199] ^b由特性粘度使用Margolies方程获得的粘均分子量。

[0200] 由于催化剂体系的单位点性质,通过GPC测量的分子量分布 M_w/M_n 为1-5。

[0201] 实施例的结论

[0202] 已经显示,本发明的催化剂体系适合用于制备聚乙烯且特别是超高分子量聚乙烯。

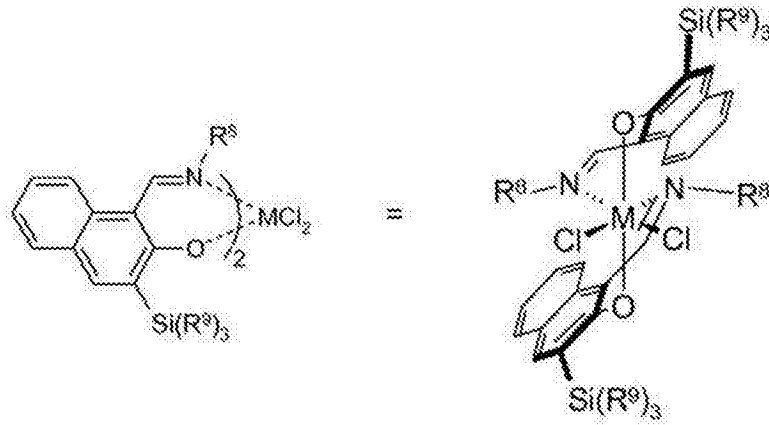


图1

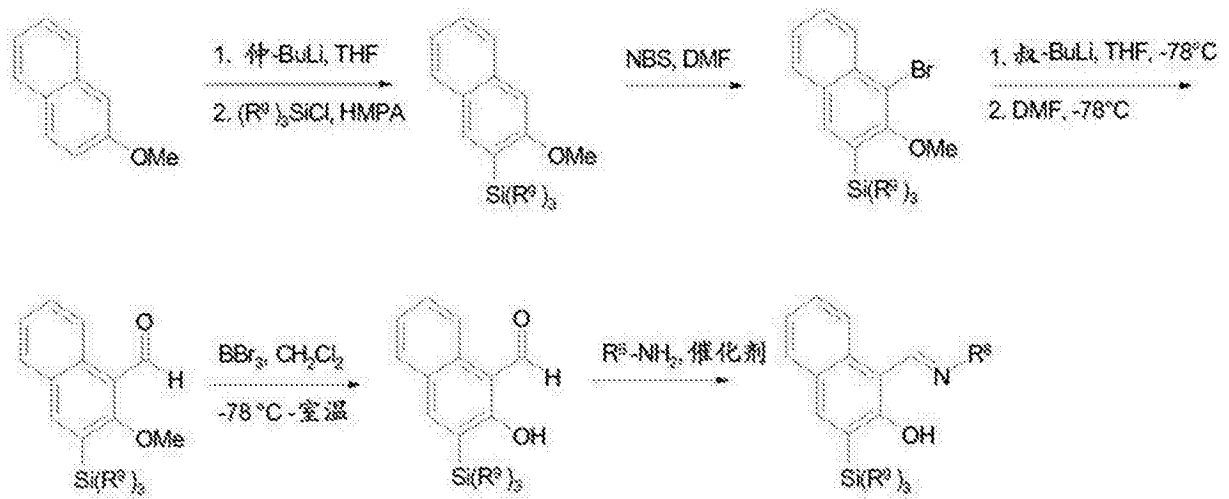


图2

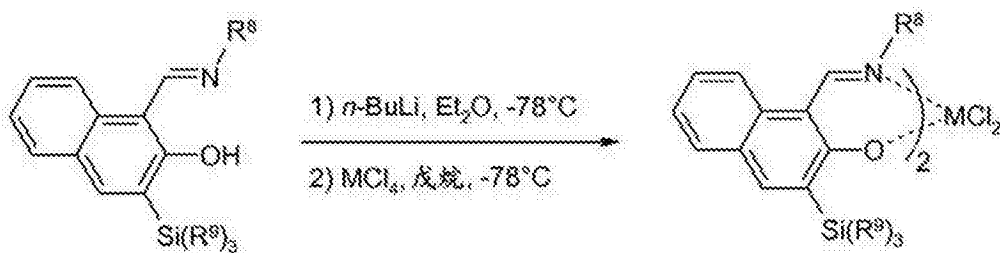


图3