



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116194493 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202180065420.6

(22) 申请日 2021.07.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116194493 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(30) 优先权数据
20187383.3 2020.07.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/070763 2021.07.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/018293 EN 2022.01.27

(73) 专利权人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 G·基皮阿尼 M·穆斯托宁

P·卡斯特罗 K·卡利奥
I·赛义德 J·考哈宁
T·哈迈来宁 E·赛科宁
J·哈西宁 J·E·克特纳
M·霍夫 A·Z·沃斯科博尼克弗
V·V·伊兹迈尔
D·S·克诺诺维奇

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 徐婕超

(51) Int. Cl.
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

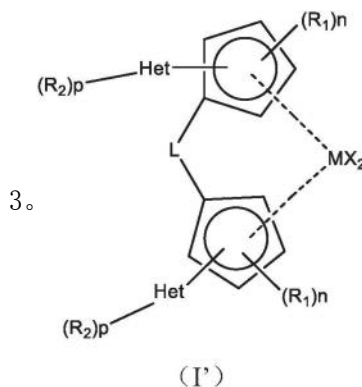
(56) 对比文件
CN 103380151 A, 2013.10.30
CN 103582669 A, 2014.02.12

审查员 洪敏

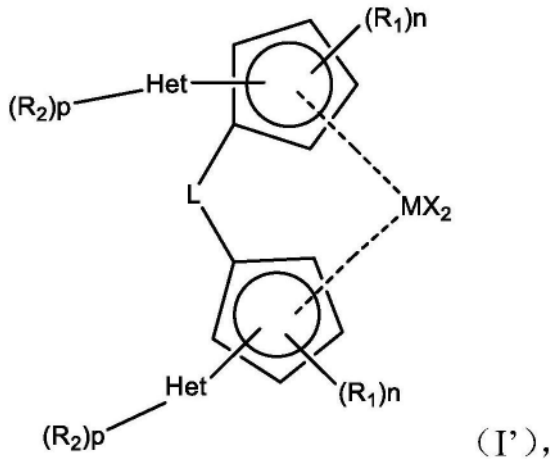
权利要求书6页 说明书46页 附图6页

(54) 发明名称
茂金属配合物及其制备的催化剂

(57) 摘要
一种式(I')的外消旋茂金属配合物,其中每个X是σ供体配体;L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子与配体连接;M是Ti、Zr或Hf;每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环的杂芳基团或杂环基团;每个R1相同或不同,并且是直链C₁₋₁₀烷基,或是直链C₁₋₁₀烷氧基,每个n为0-3;每个R₂相同或不同并且是-Si(RaRbRc)基团;Ra是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基;Rb是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基;Rc是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的苯基;和每个p为1-



1. 一种式 (I') 的外消旋茂金属配合物



其中每个X是 σ 供体配体；

L是基于碳或硅的二价桥,其中一个或两个主链原子与配体连接；

M是Ti、Zr或Hf；

每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环5或6元的杂芳基团或杂环基团；

每个 R_1 相同或不同,并且是直链 C_{1-10} 烷基或是直链 C_{1-10} 烷氧基,

每个n为1-3；

每个 R_2 相同或不同并且是-Si(RaRbRc)基团；

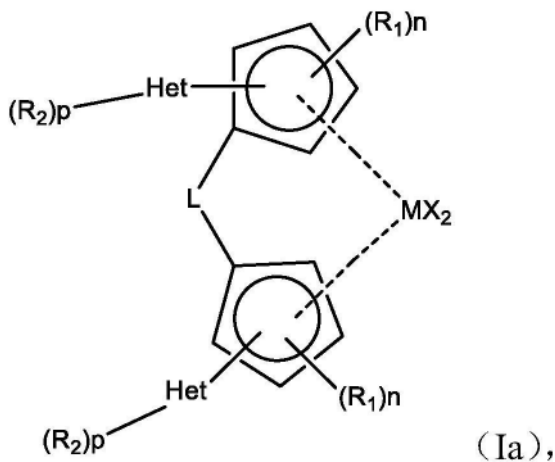
Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基；

Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基；

Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基；和

每个p为1-3。

2. 一种式 (Ia) 的外消旋茂金属配合物



其中每个X是 σ 供体配体；

每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环5或6元的杂芳基团或杂环基团；

L是(RdRe)Si基团或(RdRe)C基团；

Rd是 C_{1-10} 烷基、 C_{5-10} 环烷基、苄基或苯基；

Re是C₂₋₁₀烯基或-Si(Me)₂;

M是Ti、Zr或Hf;

每个R₁相同或不同,并且是直链C₁₋₁₀烷基或是直链C₁₋₁₀烷氧基,

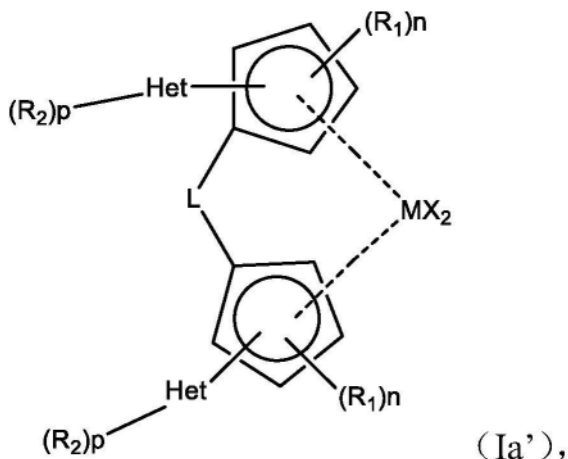
每个n为1-3;

每个R₂相同或不同并且是C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或-Si(R)₃基团;

每个R相同或不同并且是任选地被1至3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基;和

每个p为1-3。

3. 如权利要求2所述的外消旋茂金属配合物,其为式(Ia')



其中每个X是σ供体配体;

每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环5或6元的杂芳基团或杂环基团;

L是(RdRe)Si基团;

Rd是C₁₋₁₀烷基;

Re是C₂₋₁₀烯基;

M是Ti、Zr或Hf;

每个R₁相同或不同并且是直链C₁₋₁₀烷基或是直链C₁₋₁₀烷氧基,

每个n为1-3;

每个R₂相同或不同并且是C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或-Si(R)₃基团;

每个R相同或不同并且是任选地被1至3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基;和

每个p为1-3。

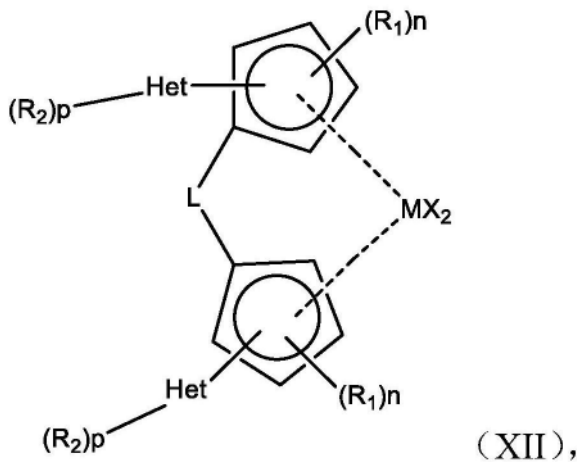
4. 如权利要求1所述的外消旋茂金属配合物,其中L是-R'₂C-、-R'₂C-CR'₂-、-R'₂Si-、-R'₂Si-SiR'₂-,其中每个R'独立地是氢原子或任选地包括一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子或氟原子的C₁-C₂₀烃基,或任选地两个R'基团一起形成环。

5. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中L是(RdRe)Si基团,其中Rd是C₁₋₁₀烷基并且Re是C₂₋₁₀烯基或-Si(Me)₂。

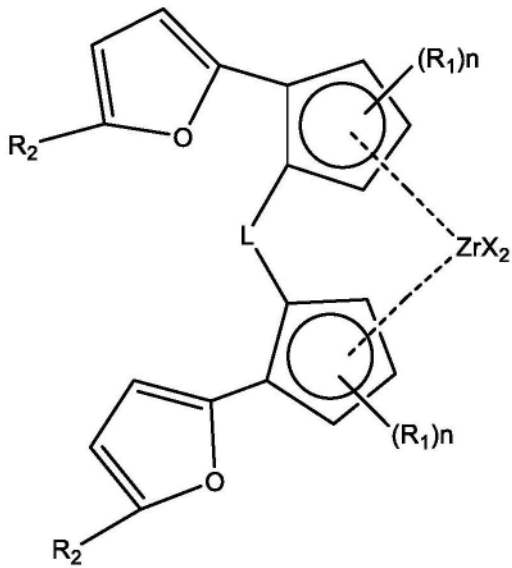
6. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中每个Het独立地是单环5或6元的杂芳基团或杂环基团,所述杂芳基团或所述杂环基团含有至少一个选自O或S的杂原子。

7. 如权利要求6所述的外消旋茂金属配合物,所述杂芳基团或所述杂环基团含有至少一个O杂原子。

8. 如权利要求7所述的外消旋茂金属配合物,其中每个Het独立地是咪喃基。
9. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基。
10. 如权利要求9所述的外消旋茂金属配合物,其中每个 R_1 是甲基。
11. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中每个X独立地为氯、苄基、环己基或甲基。
12. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中M是Zr。
13. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中式(I')或(Ia)的配合物是C2对称的。
14. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中n是1或2。
15. 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物,其中p是1。
16. 如权利要求2所述的外消旋茂金属配合物,其为式(XII)



- 其中每个X是 σ 供体配体;
- 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环5或6元杂芳基团;
- L是(RdRe)Si基团;
- Rd是 C_{1-10} 烷基;
- Re是 C_{2-10} 烯基;
- M是Ti、Zr或Hf;
- 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-10} 烷基;
- 每个n为1-3;
- 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(R)_3$ 基团;
- 每个R相同或不同并且是任选地被1至3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基;和
- 每个p为1-3。
17. 如权利要求16所述的外消旋茂金属配合物,其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基。
18. 如权利要求16所述的外消旋茂金属配合物,其中每个 R_1 是甲基。
19. 如权利要求2所述的外消旋茂金属配合物,其为式(XII')



其中每个X是 σ 供体配体；

L是(RdRe)Si基团；

Rd是 C_{1-10} 烷基；

Re是 C_{2-10} 烯基；

每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-10} 烷基；

每个n为1-3；

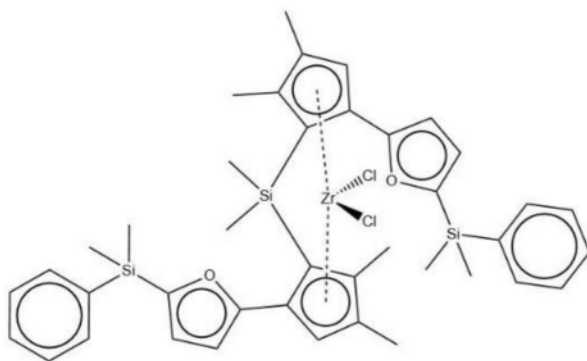
每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(R)_3$ 基团；

每个R相同或不同并且是任选地被1至3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基。

20. 如权利要求19所述的外消旋茂金属配合物,其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、酰胺基、苯基或苄基。

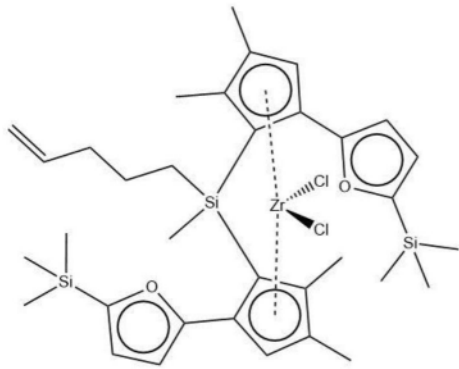
21. 如权利要求19所述的外消旋茂金属配合物,其中每个 R_1 是甲基。

22. 如权利要求1所述的外消旋茂金属配合物,其中所述配合物是



外消旋-形式。

23. 如权利要求2所述的外消旋茂金属配合物,其中所述配合物是



反式-形式。

(MC1),

24. 一种茂金属催化剂,包括:

- (i) 如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物;
- (ii) 包括第13族元素的化合物的助催化剂;和任选地
- (iii) 载体。

25. 如权利要求24所述的茂金属催化剂,其中所述助催化剂是铝氧烷。

26. 如权利要求24或25所述的茂金属催化剂,其中所述载体是多孔无机载体。

27. 如权利要求26所述的茂金属催化剂,其中所述载体是二氧化硅。

28. 一种制备茂金属催化剂的方法,包括使固体载体与包含第13族元素的化合物和如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物的助催化剂溶液接触,以形成负载型催化剂;或者

(I) 使固体载体与包含第13族元素的化合物的助催化剂溶液接触;从而形成浸渍有助催化剂的载体;

(II) 将所述浸渍有助催化剂的载体与如权利要求1或2所述的外消旋茂金属配合物接触;

从而形成负载型催化剂。

29. 一种制备烯烃聚合物的方法,包括在如权利要求24中所述的茂金属催化剂存在下聚合至少一种烯烃。

30. 如权利要求29所述的方法,所述烯烃聚合物为聚乙烯或聚丙烯聚合物。

31. 如权利要求29所述的方法,其中所述烯烃聚合物是任选地包含至少一种 C_{4-10} α 烯烃共聚单体的聚乙烯聚合物。

32. 一种制备多峰聚乙烯聚合物的方法,包括:

(I) 在第一阶段,在下列物质的存在下,聚合乙烯和任选的至少一种 C_{4-10} α 烯烃共聚单体以形成第一聚乙烯组分;

- (i) 如权利要求1或2所述的茂金属配合物;
- (ii) 包含第13族元素的化合物的助催化剂;和任选地
- (iii) 载体;

(II) 在第二阶段,在步骤(I)的产物存在下聚合乙烯和任选地至少一种 C_{4-10} α 烯烃共聚单体以形成第二聚乙烯组分。

33. 如权利要求32所述的方法,其中所述第一聚乙烯组分为较低分子量组分,较低分子量组分的分子量在20,000-90,000的范围内。

34. 如权利要求33所述的方法,所述较低分子量组分的分子量在60,000-90,000。

35. 如权利要求32所述的方法,其中所述第二聚乙烯组分为较高分子量的组分,较高分子量的组分的分子量在100,000-1,000,000的范围内。

36. 如权利要求35所述的方法,所述较高分子量的组分的分子量在250,000-500,000的范围内。

茂金属配合物及其制备的催化剂

[0001] 本发明涉及某些新型茂金属配合物和由其制备的催化剂。本发明还涉及制备这些催化剂的方法。最后,本发明涉及使用所述金属茂催化剂制备烯烃聚合物,如聚乙烯或聚丙烯聚合物,尤其是聚乙烯聚合物的方法。具体地,用于本发明的催化剂是可以在一步或两步催化剂制备过程中制备的催化剂。

背景技术

[0002] 在用于制备多峰聚合物的多阶段聚合中,在每个反应器中连续产生不同的聚合物组分。通常,在第一个反应器中制备较低分子量的聚合物组分并且在随后的反应器中制备较高分子量的聚合物组分。组分的控制也可应用于共聚单体含量、支化、共聚单体类型等。

[0003] 因为相同的催化剂体系通常用于聚合的所有阶段,所以使用具有不同条件(物理和化学)的多个反应器对所用的催化剂体系提出了严格的要求。催化剂通常从第一阶段转移到第二阶段,因此需要在反应的所有阶段发挥作用。催化剂需要在多阶段工艺的整个持续时间内保持稳定。催化剂需要在提供的不同条件下运行,其中包括淤浆和气相聚合。

[0004] 催化剂必须能够产生较低分子量以及较高分子量的聚合物。催化剂必须在乙烯均聚和/或共聚单体浓度低的聚合反应以及共聚单体浓度高的聚合反应中表现良好(参见 A.R.Albunia, F.Prades and D.Jeremic, Ed., Multimodal Polymers with Supported Catalysts, Springer 2019, ISBN 978-3-030-03474-0)。

[0005] 通常,齐格勒-纳塔催化剂已应用于多级系统并取得了非常好的结果,但这些催化剂无法产生非常特殊的聚合物结构。另一方面,单位点催化剂例如茂金属等能够得到非常可控的聚合物结构。然而,将单位点催化的优点与多阶段工艺的优点结合起来一直非常具有挑战性,因为很难找到具有所需特性的茂金属催化剂,即:

[0006] -催化剂必须具有良好的动力学稳定性,因为催化剂必须在不同反应条件下聚合超过数小时的平均停留时间,

[0007] -催化剂必须能够在不同的反应器中生产具有较低 M_w 和较高 M_w 的聚合物;

[0008] -催化剂必须在所有反应器中都具有高催化活性。

[0009] 因此,本发明人寻求一种用于多阶段聚合的茂金属催化剂,该茂金属催化剂可以提供多峰聚合物,例如:

[0010] -高分子量;

[0011] -共聚单体含量高;

[0012] -良好的催化剂活性;和

[0013] -能够在级联中制造较低和较高 M_w 组分(其通过氢气作为 M_w 调节剂促进)。

[0014] 特别优选地,催化剂在气相中的活性相对于淤浆相高,即气相活性/淤浆相活性的比率高,例如比率是1.8或以上。因此,高度优选地,如果催化剂在气相中的活性高于淤浆相中的活性,例如气相活性/淤浆相活性的比率是1.8-10,尤其是2-8,更优选2.2-6。

[0015] 还希望提供在单峰聚合中提供价值例如用于聚乙烯或聚丙烯的催化剂。具体地,高催化剂活性(尤其是在淤浆中)和良好的共聚单体的结合对于乙烯聚合很重要。

[0016] 良好的 M_w 能力和稳定的反应动力学也是一个目标。更高的活性和改善的共聚单体的敏感性与更高的 M_w 能力相结合对于催化剂的经济可行性表现至关重要。

[0017] 在丙烯聚合中,重要的是在不降低 M_w 的情况下提高催化剂活性。也希望优选具有良好全同立构规整度的、低可溶性组分的和高熔化温度的良好粉末形态。

[0018] 令人惊奇的是,现已发现尤其是当其负载在载体上时,某些带有杂环取代基如咪喃基部分的桥联双环戊二烯基型配合物提供了所需的特性。

[0019] 具体地,本发明的配合物显示出更高的活性和先进的 M_w 能力以及极好的共聚单体掺入能力。当在聚合中加入 H_2 时,可以在控制 M_w 的同时仍保持良好的催化剂活性、聚合物形态和其他关键聚合物性能。由于在淤浆相中的稳定的动力学曲线、在气相中类似或更高的活性以及更高的气相与淤浆相的活性比,这些本发明的催化剂在单阶段和多阶段工艺设置中的能力受到高度青睐。

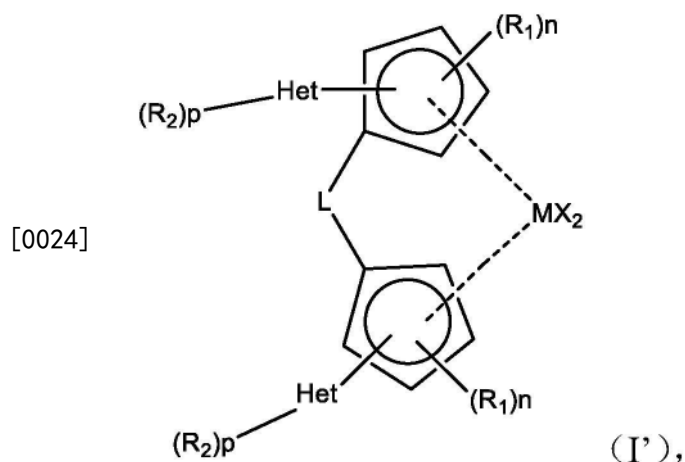
[0020] 本发明人已经鉴别出具有高催化剂活性、高共聚单体掺入量和更高 M_w 能力的新型茂金属配合物。这些效果和改善的性能的结合使本发明的催化剂特别有价值。

[0021] US6326493描述了某些含咪喃基的茂金属催化剂,但未描述本文要求保护的那些茂金属催化剂。

[0022] JP 2016/183334描述了一种多峰聚乙烯基树脂,其包括两种多峰聚乙烯树脂(C)和(G)。在多阶段工艺中制备多峰聚乙烯。

发明概要

[0023] 因此,从一个方面来看,本发明提供了式(I')的外消旋茂金属配合物



[0025] 其中每个X是 σ 供体配体;

[0026] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子与配体连接;

[0027] M是Ti、Zr或Hf;

[0028] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环的杂芳基团或杂环基团;

[0029] 每个 R_1 相同或不同,并且是直链 C_{1-10} 烷基或是直链 C_{1-10} 烷氧基,

[0030] 每个n为0-3;

[0031] 每个 R_2 相同或不同并且是-Si(RaRbRc)基团;

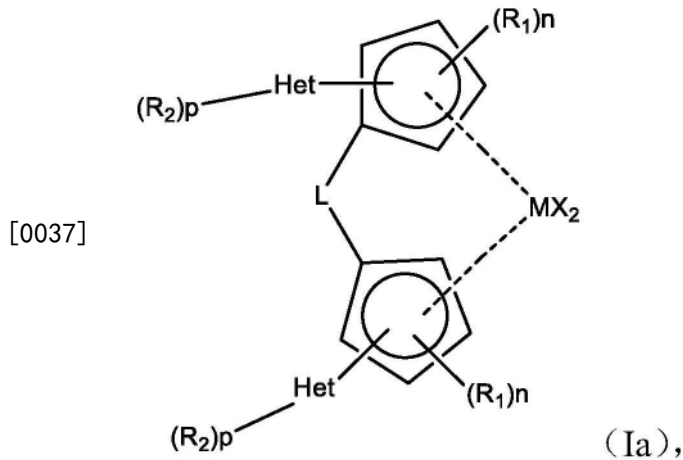
[0032] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基;

[0033] Rb是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；

[0034] Rc是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的苯基；

[0035] 每个p为1-3。

[0036] 从另一个方面来看,本发明提供了式(Ia)的外消旋茂金属配合物



[0038] 其中每个X是σ供体配体；

[0039] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环的杂芳基团或杂环基团；

[0040] L是(RdRe)Si基团、(RdRe)Ge基团或(RdRe)CH₂基团；

[0041] Rd是C₁₋₁₀烷基、C₅₋₁₀环烷基、苄基或苯基；

[0042] Re是C₂₋₁₀烯基；

[0043] M是Ti、Zr或Hf；

[0044] 每个R₁相同或不同,并且是直链C₁₋₁₀烷基或是直链C₁₋₁₀烷氧基,

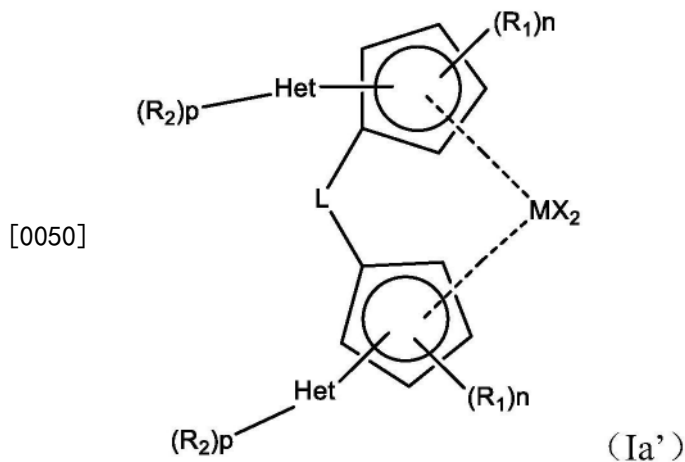
[0045] 每个n为0-3；

[0046] 每个R₂相同或不同并且是C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或-Si(R)₃基团；

[0047] 每个R相同或不同并且是任选地被1至3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；和

[0048] 每个p为0-3。

[0049] 从另一个方面来看,本发明提供了式(Ia')的外消旋茂金属配合物



[0051] 其中每个X是σ供体配体；

[0052] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环的杂芳基团或

杂环基团；

[0053] L是(RdRe)Si基团；

[0054] Rd是C₁₋₁₀烷基；

[0055] Re是C₂₋₁₀烯基；

[0056] M是Ti、Zr或Hf；

[0057] 每个R₁相同或不同并且是直链C₁₋₁₀烷基或是直链C₁₋₁₀烷氧基，

[0058] 每个n为0-3；

[0059] 每个R₂相同或不同并且是C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或-Si(R)₃基团；

[0060] 每个R相同或不同并且是任选地被1至3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；和

[0061] 每个p为0-3。

[0062] 从另一个方面来看，本发明提供了一种茂金属催化剂，包括：

[0063] (i) 如上文所定义的式(I')或式(Ia)的配合物；

[0064] (ii) 包括第13族元素的化合物的助催化剂；和任选地

[0065] (iii) 载体。

[0066] 从另一方面来看，本发明提供了一种制备如聚乙烯或聚丙烯聚合物的烯烃聚合物方法，包括在如上文所定义的金属茂催化剂存在下聚合至少一种烯烃。

[0067] 从另一个方面来看，本发明提供了一种制备聚乙烯的方法，该方法包括在如上文所定义的金属茂催化剂的存在下聚合乙烯和任选地至少一种C₄₋₁₀α烯烃共聚单体。

[0068] 从另一方面来看，本发明提供了一种制备多峰聚乙烯聚合物的方法，包括：

[0069] (I) 在第一阶段中，在下列物质的存在下聚合乙烯和任选的至少一种C₄₋₁₀α烯烃共聚单体以形成第一聚乙烯组分(例如较低分子量组分)；

[0070] (i) 如上文所定义的式(I')或(Ia)的茂金属配合物；

[0071] (ii) 包括第13族元素的化合物的助催化剂；和任选地

[0072] (iii) 载体；

[0073] (II) 在第二阶段，在步骤(I)的产物存在下聚合乙烯和任选地至少一种C₄₋₁₀α烯烃共聚单体以形成第二聚乙烯组分(例如较高分子量的组分)。

[0074] 从另一个方面来看，本发明提供了如上文所定义的茂金属催化剂在包括淤浆相步骤和气相步骤的方法中制备烯烃聚合物，如聚乙烯或聚丙烯聚合物，尤其是多峰乙烯聚合物的用途。

[0075] 定义

[0076] 在说明书的整体中采用了以下定义。

[0077] 除非另有说明，本文使用的术语“分子量”是指重均分子量M_w。

[0078] 本发明的详细说明

[0079] 本发明涉及用于烯烃聚合的茂金属配合物和由其制备的催化剂。本发明进一步涉及使用所述茂金属催化剂制备烯烃聚合物，如聚丙烯或聚乙烯聚合物的方法。

[0080] 茂金属

[0081] 用于本发明的茂金属配合物可以是对称或不对称。简单来说，“不对称”意味着形成茂金属配合物的两个配体是不同的，即每个配体带有一组化学上不同的取代基。术语“对称”意味着茂金属配合物中的两个配体是相同的，即它们具有相同的取代基模式。

[0082] 本发明的茂金属催化剂配合物是外消旋的。因此,本发明的茂金属催化剂配合物应该是手性的、外消旋桥联的双环戊二烯基茂金属配合物的反式构型。

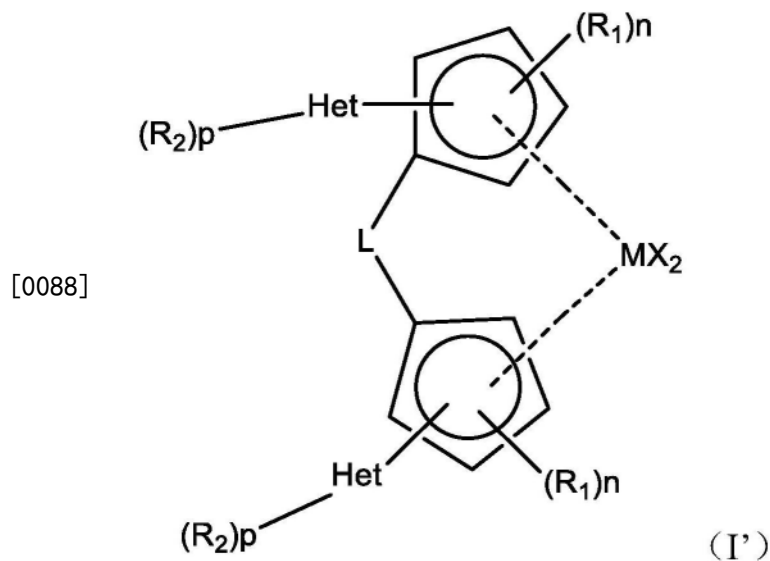
[0083] 除了外消旋异构体之外,本发明的茂金属催化剂还可以包括一些内消旋或顺式异构体。由于茂金属配合物的合成性质,可能产生这些作为混合物的茂金属配合物。在这种混合物中可能存在高达60mol%的内消旋异构体,因此在这种混合物中至少存在40mol%的外消旋异构体。

[0084] 然而,基于配合物的整体重量,优选地,外消旋异构体的含量是50mol%或更多,例如60mol%或更多,尤其是70mol%或更多,理想地是90mol%或更多。

[0085] 茂金属配合物可以是C2对称或C1对称。当它们是C1对称时,它们仍然保持伪C2对称,因为尽管它们不在配体外围保持对称,它们还是在金属中心附近保持C2对称。根据它们的化学性质,在配合物的合成过程中会形成内消旋的形式和外消旋对映体对(在配合物C2对称的情况下)或反式和顺式对映体对(在配合物C1对称的情况下)。是了本发明的目的,“外消旋-反式”指的是两个配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面以相反的方向取向,而“外消旋-顺式”指的是两个配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面以相同的方向取向。

[0086] 本发明的茂金属催化剂配合物包括外消旋反式异构体。因此,理想地,至少95% mol,例如至少98% mol,特别是至少99% mol的茂金属催化剂配合物是外消旋反式异构体。

[0087] 在本发明的茂金属催化剂配合物中适用以下的优先选择。本发明的配合物可具有式(I')的结构:



[0089] 其中每个X是 σ 供体配体;

[0090] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子与配体连接;

[0091] M是Ti、Zr或Hf;

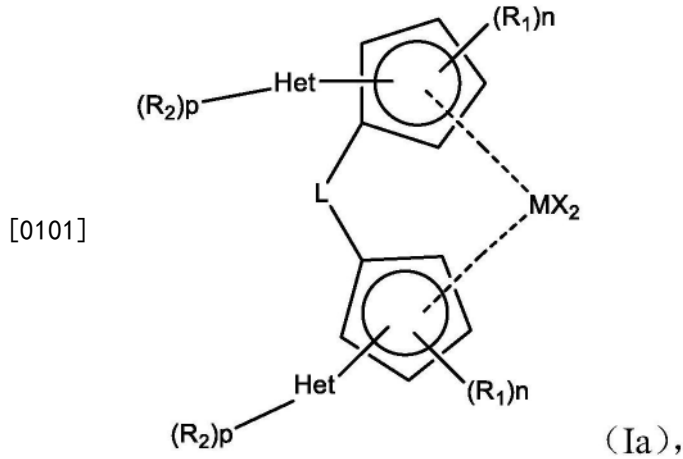
[0092] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环的杂芳基团或杂环基团;

[0093] 每个 R_1 相同或不同,并且是直链 C_{1-10} 烷基或是直链 C_{1-10} 烷氧基,

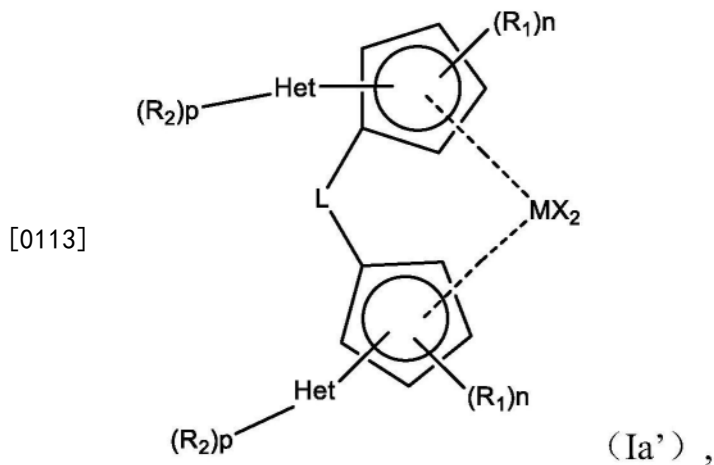
[0094] 每个n为0-3;

[0095] 每个 R_2 相同或不同并且是-Si(RaRbRc)基团;

- [0096] Ra是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；
 [0097] Rb是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；
 [0098] Rc是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的苯基；
 [0099] 每个p为1-3；
 [0100] 式(Ia)的外消旋茂金属配合物



- [0102] 其中每个X是σ供体配体；
 [0103] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环的杂芳基团或杂环基团；
 [0104] L是(RdRe)Si基团、(RdRe)Ge或(RdRe)CH₂；
 [0105] Rd是C₁₋₁₀烷基、C₅₋₁₀环烷基、苄基或苯基；
 [0106] Re是C₂₋₁₀烯基；
 [0107] M是Ti、Zr或Hf；
 [0108] 每个R₁相同或不同并且是直链C₁₋₁₀烷基或是直链C₁₋₁₀烷氧基，
 [0109] 每个n是0-3；
 [0110] 每个R₂相同或不同并且是C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或-Si(R)₃基团；
 [0111] 每个R相同或不同并且是任选地被1至3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；和
 [0112] 每个p为0-3；例如式(Ia')的外消旋茂金属配合物



- [0114] 其中每个X是σ供体配体；
 [0115] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环的杂芳基团或

杂环基团；

[0116] L是(RdRe)Si基团；

[0117] Rd是C₁₋₁₀烷基；

[0118] Re是C₂₋₁₀烯基；

[0119] M是Ti、Zr或Hf；

[0120] 每个R₁相同或不同并且是直链C₁₋₁₀烷基或是直链C₁₋₁₀烷氧基，

[0121] 每个n是0-3；

[0122] 每个R₂相同或不同并且是C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基或-Si(R)₃基团；

[0123] 每个R相同或不同并且是任选地被1至3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；和

[0124] 每个p为0-3。

[0125] 以下优选选项适用于本文的所有通式。

[0126] M优选是Zr或Hf，更优选是Zr。

[0127] 每个X独立地是一个σ-供体配体。因此每个X可以相同或不同，并且优选是氢原子、卤原子、直链或支链、环状或非环状的C₁₋₂₀-烷基或C₁₋₂₀-烷氧基、C₆₋₂₀-芳基、C₇₋₂₀-烷基芳基或C₇₋₂₀-芳基烷基。

[0128] 在一个实施方案中，X基团可以是三烷基甲硅烷基、C₁₋₁₀-烷氧基、C₁₋₁₀烷氧基-C₁₋₁₀-烷基或酰胺基。

[0129] 术语“卤素”包括氟、氯、溴和碘，优选氯。

[0130] 感兴趣的酰胺基是-NH₂、-NHC₁₋₆烷基或-N(C₁₋₆烷基)₂。

[0131] 更优选地，每个X独立地是氢原子、卤原子、C₁₋₆-烷基、C₁₋₆-烷氧基、酰胺基、苯基或苄基。

[0132] 进一步更优选地，每个X独立地是卤原子、直链或支链C₁₋₄-烷基或C₁₋₄-烷氧基、苯基或苄基。

[0133] 最优选地，每个X独立地是氯、苄基、环己基或甲基。

[0134] 优选地，两个X基团是相同的。

[0135] 最优选地，两个X基团是两个氯化物、两个甲基或两个苄基，尤其是两个氯化物。

[0136] L是基于碳、硅或锆的桥。两个配体之间有一到两个主链连接原子，例如配体-C-配体的结构(一个主链原子)或配体-Si-Si-配体(两个主链原子)。

[0137] 桥联原子可以连接其他基团。例如，合适的桥接配体L选自-R'₂C-、-R'₂C-CR'₂-、-R'₂Si-、-R'₂Si-SiR'₂-、-R'₂Ge-，其中每个R'独立地是氢原子或任选地包括一个或多个元素周期表第14-16族的杂原子或氟原子的C₁-C₂₀-烃基，或任选地两个R'基团一起可形成环。在一个实施方案中，R'可以是具有1-10个碳原子的烷氧基取代的具有1至10个碳原子的烷基。

[0138] 术语“属于周期表第14-16族的杂原子”包括例如Si、N、O或S。

[0139] 优选地，L是-R'₂Si-、乙烯基或亚甲基。

[0140] 在式-R'₂Si-中，优选地，每个R'独立地是C₁-C₂₀-烃基。因此，术语C₁₋₂₀-烃基包括C₁₋₂₀-烷基、C₂₋₂₀-烯基、C₂₋₂₀-炔基、C₃₋₂₀-环烷基、C₃₋₂₀-环烯基、C₆₋₂₀-芳基、C₇₋₂₀-烷基芳基或C₇₋₂₀-芳基烷基或当然是这些基团的混合，例如被烷基取代的环烷基。除非另有说明，优选的C₁₋₂₀-烃基是C₁₋₂₀-烷基、C₂₋₂₀-烯基、C₄₋₂₀-环烷基、C₅₋₂₀-环烷基-烷基、C₇₋₂₀-烷基芳基、

C_{7-20} -芳基烷基团或 C_{6-20} -芳基。

[0141] 在一个实施方案中,式 $-R'_2Si-$ 代表硅杂环烷二基,例如硅杂环丁烷、硅杂环戊烷或9-硅杂芴。

[0142] 在一个实施方案中,L是 $(RdRe)Si$,并且Rd是 C_{1-10} 烷基、 C_{5-10} -环烷基、苄基或苯基,并且Re是 C_{2-10} 烯基,例如L是 $(RdRe)Si$,并且Rd是 C_{1-4} 烷基、环己基、苄基或苯基,并且Re是 C_{4-8} 烯基。为避免疑义,在 $(RdRe)Si$ 基团中,Rd基团和Re基团与Si原子结合。

[0143] 在一个实施方案中,每个R'是不同的。优选地,一个R'是 C_{1-10} 烷基,例如 C_{1-4} 烷基,特别是甲基,一个R'是 C_{2-10} 烯基,例如 C_{4-8} 烯基。优选地,双键位于远离Si桥的烯基末端。最优选地,桥是 $=Si(CH_3)(-CH_2CH_2CH_2CH=CH_2)$ 。

[0144] 在另一个实施方案中,两个R'基团相同。优选地,R'是 C_1-C_{10} -烃基,或被具有1-10个碳原子的烷氧基取代的具有1-10个碳原子的烷基。优选的R'基团是甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、 C_{2-10} 烯基、 C_{3-8} -环烷基、环己基甲基、苯基或苄基,更优选地,每个R'独立地是 C_1-C_6 -烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{5-6} -环烷基或苯基,最优选两个R'均为甲基或一个为甲基而另一个为环己基。最优选地,桥是 $-Si(CH_3)_2-$ 。

[0145] Het基团可以是相同的或不同的,优选是相同的。Het基团是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环或多环杂芳基团或杂环基团。如果N存在于环中,则取决于环的结构,它可以带有一个H基或 C_{1-6} 烷基。

[0146] 优选地,Het基团是单环的。优选地,Het基团是杂芳基。优选地,Het基团是单环的杂芳基团。优选地,Het基团是5或6元杂芳环或杂环结构。

[0147] 优选的Het基团包括咪喃基、四氢咪喃基、噻吩基、吡啶基、哌啶基或吡咯。

[0148] 优选地,在Het环中具有一个杂原子。优选地,杂原子是O或S,优选地是O。最优选地,Het是咪喃基。优选地,由Het基团到环戊二烯基环的连接位于与杂原子相邻的碳上。优选地,由Cp基团到Het环的连接位于与接头L相邻的碳上。

[0149] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-10} 烷基,或是直链 C_{1-10} 烷氧基。

[0150] 优选地,每个 R_1 是直链 C_{1-6} 烷基,或是直链 C_{1-6} 烷氧基。

[0151] 更优选地, R_1 是甲基或乙基。

[0152] 下标“n”优选是1或2,即优选地,环被取代。如果n是2,则优选地, R_1 是甲基。

[0153] 如果n大于1,则优选地, R_1 基团不与同一C原子键合。

[0154] 如果n=2,则优选地, R_1 基团是相邻的。如果n=2,则优选地, R_1 基团连接到与桥L相邻的碳和下一个碳上。

[0155] 如果n=1,则优选地, R_1 基团与接头L或Het基团不相邻。

[0156] 优选地, R_2 是 $-Si(RaRbRc)$ 基团(例如 SiR_3 ,其中三个R基团是Ra、Rb和Rc)。

[0157] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基;优选 C_{1-6} 烷基。

[0158] Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基;优选 C_{1-6} 烷基。

[0159] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基。

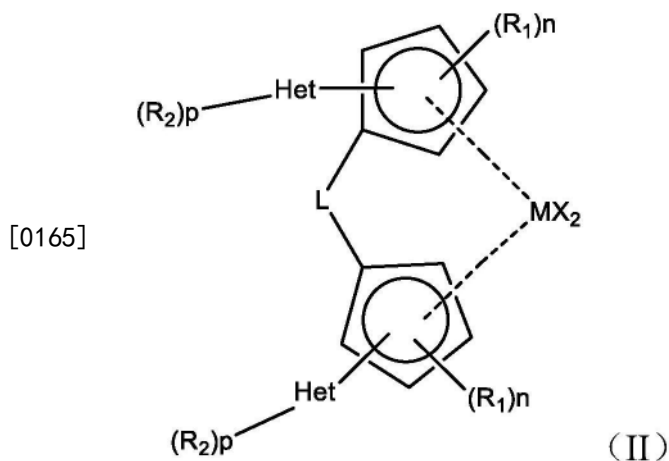
[0160] 每个p为0-3或1-3,例如1-2。

[0161] 优选地,Ra、Rb和Rc基团是苯基或 C_{1-4} 烷基,尤其是甲基或苯基。在一个实施方案中,一个Rc是苯基并且Ra和Rb基团是 C_{1-4} 烷基,例如甲基。在另一个实施方案中,所有Ra、Rb和Rc基团都是 C_{1-4} 烷基。优选使用 $-SiPhMe_2$ 或 $SiMe_3$ 。

[0162] 优选地, p 为 0 或 1, 更优选地 $p=1$ 。

[0163] 如果 p 不是 0, 则优选地, R_2 取代基位于与杂原子相邻的碳上。优选地, R_2 基团不和与 Cp 环连接的同一碳原子键合。如果 Het 基团是咪喃基, 则优选地, Het 环通过与 O 相邻的两个碳原子连接到 Cp 环和 Het 基团 (如果存在的话)。

[0164] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式 (II) :



[0166] 其中每个 X 独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基。;

[0167] 每个 Het 独立地是包括至少一个选自 O、N 或 S 的杂原子的单环或多环的杂芳基团或杂环基团;

[0168] L 为 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$, 其中每个 R' 独立地为被具有 1-10 个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-20} 烷基或 C_{1-10} 烷基;

[0169] M 是 Ti、Zr 或 Hf;

[0170] 每个 R_1 相同或不同并且为直链 C_{1-10} 烷基或直链 C_{1-10} 烷氧基,

[0171] 每个 n 为 0-3;

[0172] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团;

[0173] Ra 是任选地被 1-3 个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基;

[0174] Rb 是任选地被 1-3 个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基;

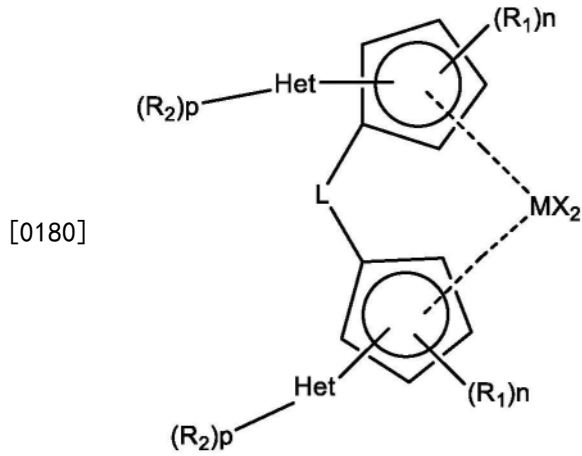
[0175] Rc 是任选地被 1-3 个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-10} 烷基或苯基;

[0176] 每个 p 为 0-3;

[0177] 其中如果 L 不是 $(RdRe)Si$ 基团; 其中 Rd 是 C_{1-10} 烷基并且 Re 是 C_{2-10} 烯基, 则 Rc 是任选地被 1-3 个 C_{1-6} 烷基取代的苯基并且 p 是 1-3。

[0178] 理想地, 在式 (II) 中, R_1 是直链 C_{1-6} 烷基, 例如甲基。

[0179] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式 (III) :



[0181] 其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基；

[0182] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环的杂芳基团或杂环基团；

[0183] L为 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ ，其中每个 R' 独立地为被具有1-10个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-20} 烃基或 C_{1-10} 烷基；

[0184] M是Ti、Zr或Hf；

[0185] 每个 R_1 相同或不同并且为直链 C_{1-10} 烷基或直链 C_{1-10} 烷氧基；

[0186] 每个n为0-3；

[0187] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团；

[0188] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

[0189] Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

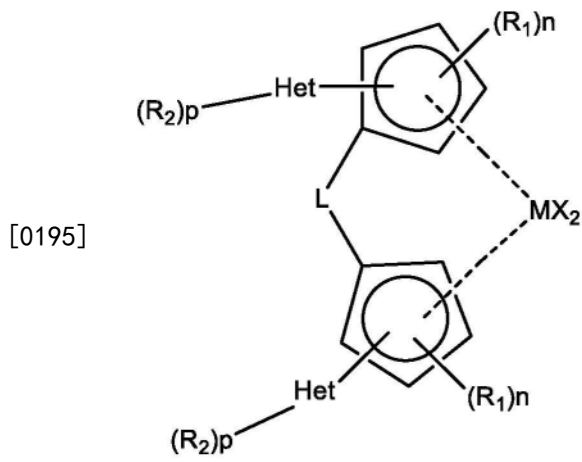
[0190] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

[0191] 每个p为0-3；

[0192] 其中如果L不是 $(RdRe)Si$ 基团；其中Rd是 C_{1-10} 烷基并且Re是 C_{2-10} 烯基，则Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基并且p是1-3。

[0193] 理想地，在式(III)中， R_1 是直链 C_{1-6} 烷基，例如甲基。

[0194] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式(IV)：



[0196] 其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基；

[0197] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环杂芳基团；

[0198] L为 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ ，其中每个R'独立地为被具有1-10个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-20} 烃基或 C_{1-10} 烷基；

[0199] M是Ti、Zr或Hf；

[0200] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基，或是直链 C_{1-6} 烷氧基；

[0201] 每个n为0-3；

[0202] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团；

[0203] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

[0204] Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

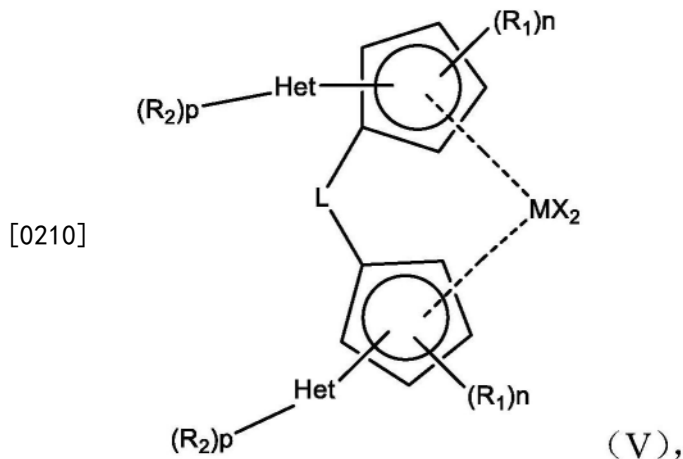
[0205] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

[0206] 每个p为0-3；

[0207] 其中如果L不是 $(RdRe)Si$ 基团；其中Rd是 C_{1-10} 烷基并且Re是 C_{2-10} 烯基，则Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基并且p是1-3。

[0208] 理想地，在式(IV)中， R_1 是直链 C_{1-6} 烷基，例如甲基。

[0209] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式(V)



[0211] 其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基；

[0212] 每个Het独立地是包括至少一个选自O或S的杂原子的单环杂芳基团或杂环基团；

[0213] L为或 $-R'_2Si-$ ，其中每个R'独立地为被具有1-10个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-20} 烃基或 C_{1-10} 烷基；

[0214] M是Ti、Zr或Hf；

[0215] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基或是直链 C_{1-6} 烷氧基；

[0216] 每个n为1-2；

[0217] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团；

[0218] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

[0219] Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

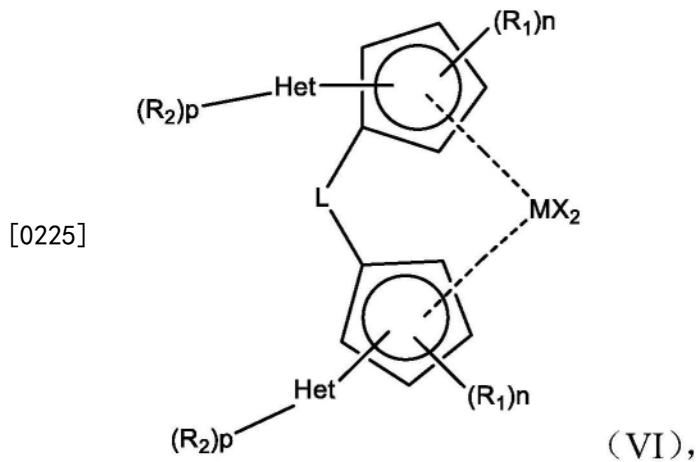
[0220] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基；

[0221] 每个p为0-1；

[0222] 其中如果L不是 $(RdRe)Si$ 基团；其中Rd是 C_{1-10} 烷基并且Re是 C_{2-10} 烯基，则Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基并且p是1。

[0223] 理想地,在式(V)中, R_1 是直链 C_{1-6} 烷基,例如甲基。

[0224] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式(VI):



[0226] 其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;

[0227] 每个Het独立地是包括至少一个选自O或S的杂原子的单环杂芳基团或杂环基团;

[0228] L为 $-R'_2Si-$,其中每个 R' 独立地为 C_{1-10} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{2-10} 烯基;

[0229] M是Ti、Zr或Hf;

[0230] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基;

[0231] 每个n为1-2;

[0232] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团;

[0233] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0234] Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

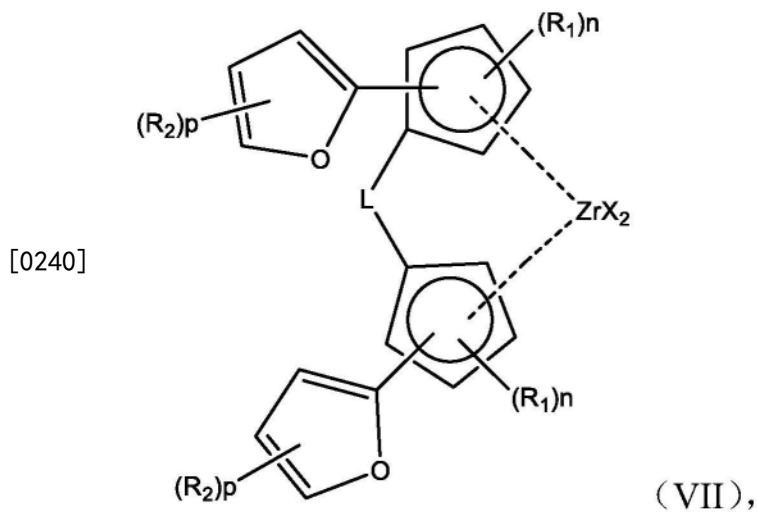
[0235] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0236] 每个p为0-1;

[0237] 其中如果L不是 $(RdRe)Si$ 基团;其中Rd是 C_{1-10} 烷基并且Re是 C_{2-10} 烯基,则Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基并且p是1。

[0238] 理想地,在式(VI)中, R_1 是直链 C_{1-6} 烷基,例如甲基。

[0239] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式(VII):



[0241] 其中每个X是 σ 供体配体,例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;

[0242] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子与配体连接,例如 $-R'_2Si-$,其中每个 R' 独立地是 C_{1-20} 烃基或被具有1至10个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-10} 烷基;

[0243] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基,例如甲基;

[0244] 每个n为0-3;

[0245] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团;

[0246] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

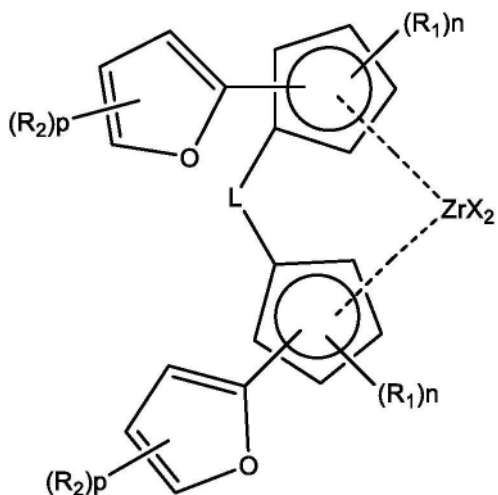
[0247] Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0248] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0249] 每个p为0-1;

[0250] 其中如果L不是 $(RdRe)Si$ 基团;其中Rd是 C_{1-10} 烷基并且Re是 C_{2-10} 烯基,则Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基并且p是1。

[0251] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式(VIII):



[0252]

(VIII),

[0253] 其中每个X是 σ 供体配体,例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;

[0254] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子与配体连接,例如 $-R'_2Si-$,其中每个 R' 独立地是 C_{1-20} 烃基或被具有1至10个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-10} 烷基;

[0255] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基,例如甲基;

[0256] 每个n为1-2;

[0257] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团;

[0258] Ra是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

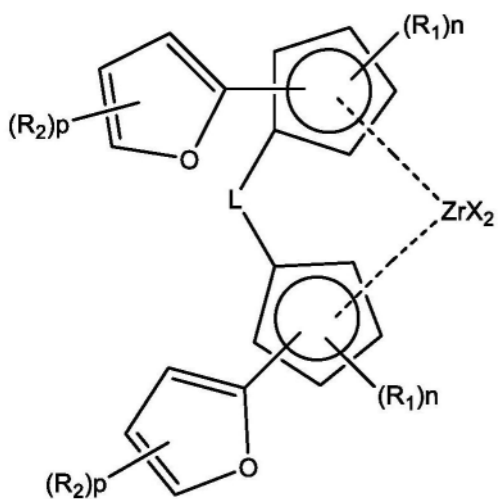
[0259] Rb是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0260] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0261] 每个p为0-1;

[0262] 其中如果L不是 $(RdRe)Si$ 基团;其中Rd是 C_{1-10} 烷基并且Re是 C_{2-10} 烯基,则Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基并且p是1。

[0263] 用于本发明的外消旋配合物优选地具有式(IX):



[0265] 其中每个X是 σ 供体配体,例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;

[0266] L是 Me_2Si -或 $(Me)C_{2-10}$ -烯基Si;

[0267] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基,例如甲基;

[0268] 每个n为1-2;

[0269] 每个 R_2 相同或不同并且是-Si(RaRbRc)基团;

[0270] Ra是 C_{1-6} 烷基或苯基;

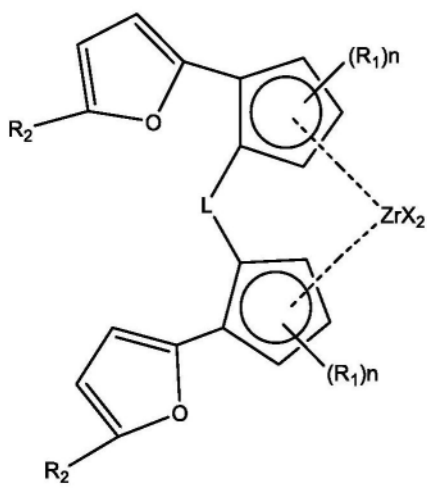
[0271] Rb是 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0272] Rc是 C_{1-6} 烷基或苯基;

[0273] 每个p为1;

[0274] 其中如果L不是 $(Me)C_{2-10}$ -烯基Si,则Rc是苯基;

[0275] 例如式(IX')的



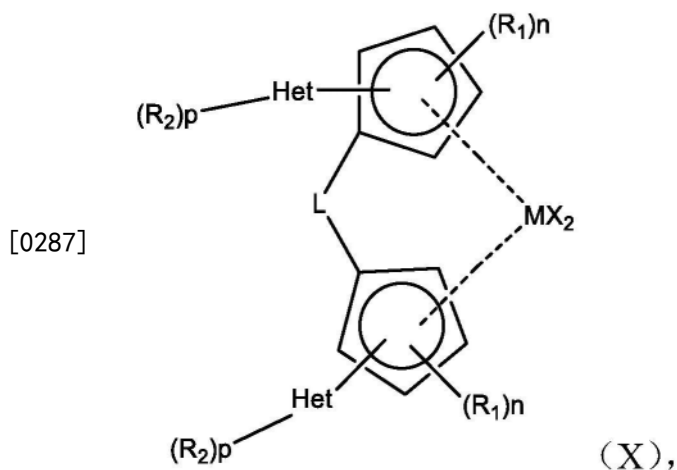
[0277] 其中每个X是 σ 供体配体,例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;

[0278] L是 Me_2Si -或 $(Me)C_{2-10}$ -烯基Si;

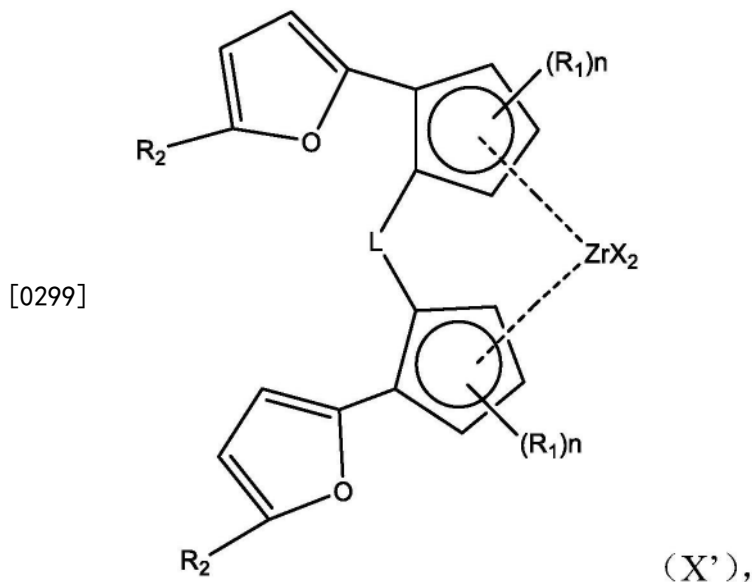
[0279] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-6} 烷基,例如甲基;

[0280] 每个n为1-2;

- [0281] 每个 R_2 相同或不同并且是-Si (RaRbRc) 基团;
 [0282] Ra是 C_{1-6} 烷基或苯基;
 [0283] Rb是 C_{1-6} 烷基或苯基;
 [0284] Rc是 C_{1-6} 烷基或苯基;
 [0285] 其中如果L是 $(Me)_2Si$, 则Rc是苯基;
 [0286] 优选的新型配合物是式(X)的外消旋配合物



- [0288] 其中每个X是 σ 供体配体, 例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;
 [0289] L是基于碳、硅或锆的二价桥, 其中一个或两个主链原子与配体连接, 例如 $-R'_2Si-$, 其中每个 R' 独立地是 C_{1-20} 烃基或被具有1至10个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-10} 烷基;
 [0290] M是Ti、Zr或Hf;
 [0291] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环的杂芳基团或杂环基团;
 [0292] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-10} 烷基, 例如甲基;
 [0293] 每个n为1-3;
 [0294] 每个 R_2 相同或不同并且是-Si (RaRbRc) 基团;
 [0295] Ra是 C_{1-6} 烷基;
 [0296] Rb是 C_{1-6} 烷基;
 [0297] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基;
 [0298] 每个p为1-3; 例如式(X')的



[0300] 其中每个X是 σ 供体配体,例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;

[0301] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子与配体连接,例如 $-R'_2Si-$,其中每个 R' 独立地是 C_{1-20} 烃基或被具有1至10个碳原子的烷氧基取代的 C_{1-10} 烷基;

[0302] 每个 R_1 相同或不同并且是直链 C_{1-10} 烷基,例如甲基;

[0303] 每个n为1-3;

[0304] 每个 R_2 相同或不同并且是 $-Si(RaRbRc)$ 基团;

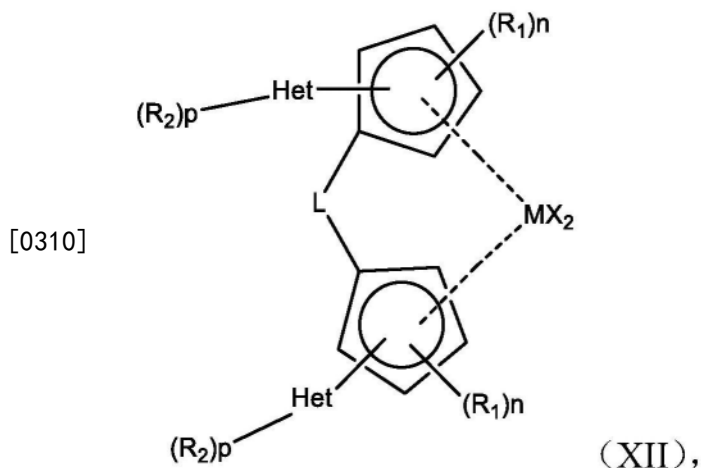
[0305] Ra是 C_{1-6} 烷基;

[0306] Rb是 C_{1-6} 烷基;

[0307] Rc是任选地被1-3个 C_{1-6} 烷基取代的苯基。

[0308] 理想地,在式(X或X')中, R_1 是直链 C_{1-6} 烷基。

[0309] 甚至更优选的新型配合物是式(XII)的那些

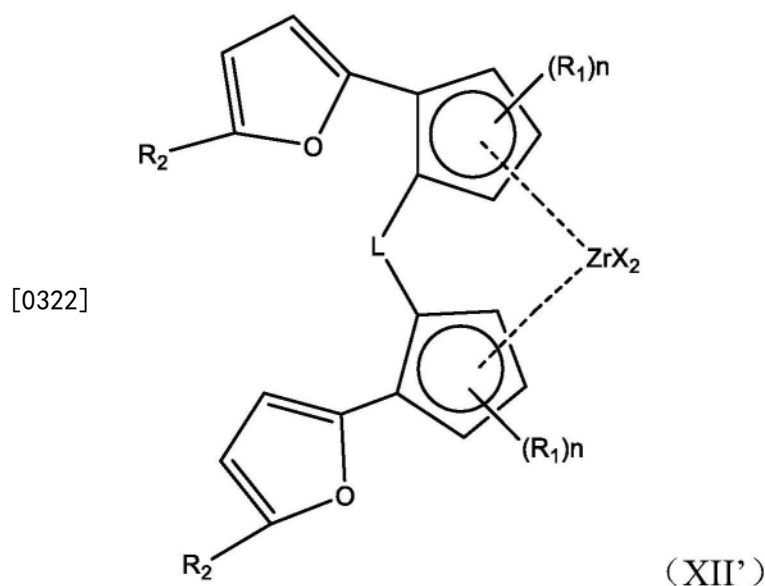


[0311] 其中每个X是 σ 供体配体,例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基、酰胺基、苯基或苄基;

[0312] 每个Het独立地是包括至少一个选自O、N或S的杂原子的单环杂芳基团;

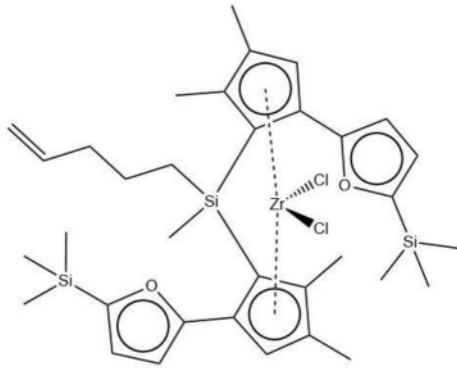
[0313] L是 $(RdRe)Si$ 基团;

- [0314] Rd是C₁₋₁₀烷基；
 [0315] Re是C₂₋₁₀烯基；
 [0316] M是Ti、Zr或Hf；
 [0317] 每个R₁相同或不同并且是直链C₁₋₁₀烷基，例如甲基；
 [0318] 每个n为1-3；
 [0319] 每个R₂相同或不同并且是-Si(R)₃基团；
 [0320] 每个R是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基；和
 [0321] 每个p为0-3；例如式(XII')的

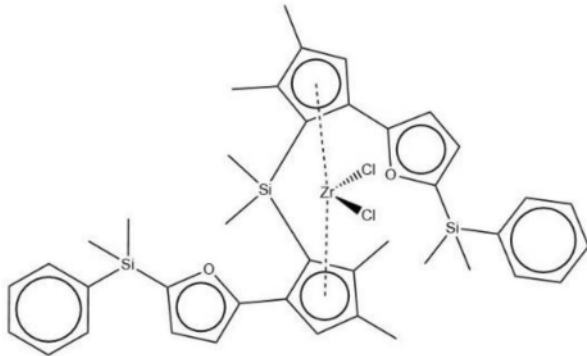


- [0323] 其中每个X是σ供体配体，例如其中每个X独立地是氢原子、卤原子、C₁₋₆-烷基、C₁₋₆-烷氧基、酰胺基、苯基或苄基；
 [0324] L是(RdRe)Si基团；
 [0325] Rd是C₁₋₁₀烷基；
 [0326] Re是C₂₋₁₀烯基；
 [0327] 每个R₁相同或不同并且是直链C₁₋₁₀烷基，例如甲基；
 [0328] 每个n为1-3；
 [0329] 每个R₂相同或不同并且是-Si(R)₃基团；
 [0330] 每个R是任选地被1-3个C₁₋₆烷基取代的C₁₋₁₀烷基或苯基。
 [0331] 理想地，在式(XII或XII')中，R₁是直链C₁₋₆烷基，例如甲基。
 [0332] 高度优选的配合物为

[0333]



[0334]



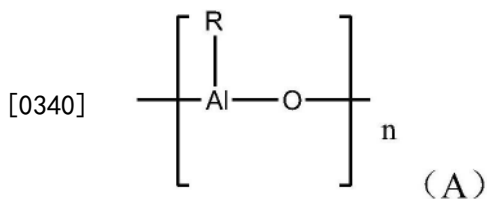
[0335] 本发明的茂金属可以使用已知的合成化学方法制备,该方法类似于US6326493和下面的实施例部分中概述的方法。

[0336] 助催化剂

[0337] 为了形成活性催化物质,通常需要使用本领域熟知的助催化剂。

[0338] 根据本发明,需要包括第13族元素的助催化剂,例如包括硼的助催化剂或包括Al的助催化剂。最优选将铝氧烷助催化剂与上述定义的茂金属催化剂配合物结合使用。

[0339] 铝氧烷助催化剂可为式(A)之一:



[0341] 其中n为6-20且R具有以下含义。

[0342] 铝氧烷在有机铝化合物部分水解时形成,例如式 AlR_3 、 AlR_2Y 和 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ 的化合物,其中R可以是例如 C_1 - C_{10} -烷基,优选 C_1 - C_5 -烷基,或 C_3 - C_{10} -环烷基, C_7 - C_{12} -芳基烷基或-烷基芳基和/或苯基或萘基,其中Y可以是氢、卤素,优选氯或溴,或 C_1 - C_{10} -烷氧基,优选甲氧基或乙氧基。所得含氧铝氧烷通常不是纯化合物,而是式(A)的低聚物的混合物。

[0343] 优选的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。根据本发明,由于作为助催化剂的铝氧烷因其制备方式而并非纯化合物,因此下文中铝氧烷溶液的摩尔浓度是基于其铝含量的。

[0344] 也可以使用含硼助催化剂,任选地与铝氧烷助催化剂组合使用。感兴趣的含硼助催化剂包括式(B)的那些:

[0345] BY_3

[0346] (B)

[0347] 其中Y相同或不同并且是氢原子、1至约20个碳原子的烷基、6至约15个碳原子的芳基、烷基芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基,其各自在烷基中具有1至10个碳原子且在芳基中具有6-20个碳原子,或氟、氯、溴或碘。Y的优选实施例是氟、三氟甲基、芳族氟化基团,例如对氟苯基、3,5-二氟苯基、五氟苯基、3,4,5-三氟苯基和3,5-二(三氟甲基)苯基。优选的是三氟硼烷、三(4-氟苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷、三(4-氟甲基苯基)硼烷、三(2,4,6-三氟苯基)硼烷、三(五氟苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷和/或三(3,4,5-三氟苯基)硼烷。

[0348] 特别优选三(五氟苯基)硼烷。

[0349] 然而,优选使用硼酸盐,即包括硼酸盐的化合物。

[0350] 这些化合物通常含有式(C)的阴离子:

[0351] $(Z)_4B^-$

[0352] (C)

[0353] 其中Z是任选地取代的苯基衍生物,所述取代基是卤代-C₁₋₆-烷基或卤素基团。优选是氟或三氟甲基。最优选地,苯基是全氟化的。

[0354] 这种离子助催化剂优选地包含弱配位阴离子,例如四(五氟苯基)硼酸盐或四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐。

[0355] 合适的阳离子抗衡离子包括三苯基碳鎓并且是质子化的胺或苯胺衍生物,例如甲基铵、苯胺、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯胺、二苯基铵、N,N-二甲基苯胺、三甲基铵、三乙基铵、三正丁基铵、甲基二苯基铵、吡啶、对溴-N,N-二甲基苯胺或对硝基-N,N-二甲基苯胺。

[0356] 可根据本发明使用的优选的离子化合物包括:

[0357] 三丁基四(五氟苯基)硼酸铵、三丁基四(三氟甲基苯基)硼酸铵、三丁基四(4-氟苯基)硼酸铵、N,N-二甲基环己基四铵(五氟苯基)硼酸盐、NN-二甲基苄基四(五氟苯基)硼酸铵、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二(丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、二(环己基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐或二茂铁四(五氟苯基)硼酸盐。

[0358] 优选三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐或N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐。

[0359] 因此,优选用于本发明的硼酸盐包含三苯甲基,即三苯基碳鎓离子。因此,特别优选使用Ph₃CB(PhF₂)₄和类似物。

[0360] 本领域技术人员是熟知合适的助催化剂的量的。

[0361] 优选地,选择助催化剂的量以达到低于限定的摩尔比。

[0362] 硼(B)的进料量与茂金属的金属离子(M)(优选锆)的摩尔比硼/M可以在0.1:1至10:1mol/mol范围内,优选0.3:1至7:1,尤其是0.3:1至5:1mol/mol。

[0363] 甚至更优选地,硼(B)的进料量与茂金属的金属离子(M)(优选锆)的摩尔比硼/M为0.3:1至3:1

[0364] 铝氧烷的Al与茂金属的金属离子(M)(优选锆)的摩尔比Al/M可以在1:1至2000:1mol/mol范围内,优选10:1至1000:1,更优选50:1至600:1mol/mol。

[0365] 催化剂系统

[0366] 如上所述的茂金属配合物与如上所述的合适的助催化剂组合结合使用。

[0367] 可以按照W003/051934中的方案使用以固体但无负载形式的本发明的催化剂体系。本发明的催化剂体系优选使用固体负载形式。所用的颗粒状载体材料优选为无机多孔载体,如二氧化硅、氧化铝或混合氧化物如二氧化硅-氧化铝,特别是二氧化硅。

[0368] 优选使用二氧化硅载体。

[0369] 特别优选地,载体是多孔材料,以便配合物可以加载到颗粒状载体的孔中,例如使用与W094/14856、W095/12622、W02006/097497和EP1828266中描述的方法的类似方法。

[0370] 载体如二氧化硅载体的平均粒度通常可以为10-100 μm 。

[0371] 载体如二氧化硅载体的平均孔径可以在10-100nm的范围内并且孔的体积为1-3mL/g。

[0372] 合适的载体材料的实例是,例如,由PQ Corporation生产和销售的ES757、由Grace生产和销售的Sylolop1 948或由AGC Si-Tech Co.生产的SUNSPERA DM-L-303二氧化硅。载体可以在用于催化剂制备之前任选地经煅烧以达到最佳硅烷醇基团含量。

[0373] 催化剂可包含5-500 μmol ,例如10-100 μmol 的过渡金属/克载体,例如二氧化硅,和3-15mmol的Al/克载体,例如二氧化硅。

[0374] 一步法制备催化剂

[0375] 为了制备用于本发明的催化剂,需要将茂金属配合物、助催化剂和载体组合。在优选实施例中,组合所有这些组分的过程发生在单个步骤中。

[0376] 因此,优选地,通常在惰性气氛下制备其中金属茂配合物和助催化剂在溶剂中组合的溶液。优选的溶剂是烃,例如甲苯和二甲苯。

[0377] 然后将获得的溶液添加,优选快速添加至载体,例如二氧化硅载体。然后将所得粗催化剂轻轻混合并在干燥前静置。如果需要,可以使用洗涤步骤。

[0378] 茂金属配合物和助催化剂的溶液优选滴加到载体上,理想地在短时间内,如少于10分钟。

[0379] 可浸渍溶液的总体积优选小于至略高于载体的孔体积规格,以便以“干混”/“孔填充”/“初湿”模式实现浸渍。

[0380] 理想情况下,接触步骤发生在10-30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下。该步骤通常是放热的。

[0381] 因此,从一个方面来看,本发明提供了一种制备茂金属催化剂的方法,包括:

[0382] (I) 使固体载体与包含第13族元素的化合物和如上文所定义的外消旋茂金属配合物的助催化剂溶液接触从而形成负载型催化剂。

[0383] 当用这种一步法制备负载型催化剂时,我们发现观察到了某些令人惊讶的技术效果。

[0384] • 与其他茂金属催化剂,例如基于双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)氯化锆相比,优选的咪喃基取代茂金属在淤浆相中的催化剂活性较高。

[0385] • 共聚单体响应更高

[0386] • 分子量能力高

[0387] • 在不显着损失催化剂活性的情况下用氢调节MFR

[0388] • 聚合物颗粒形态极佳(聚合物堆积密度好)

[0389] • 显着降低聚合物密度

[0390] • 稳定的动力学曲线,适用于多阶段工艺

[0391] • 减少聚合物长链支化。

[0392] 这里的关键是共聚单体敏感性、 M_w 能力和良好的活性与较高的气相与浆液相的活性比的组合。

[0393] 两步催化剂制备

[0394] 在第二个实施方案中,载体、茂金属配合物和助催化剂之间的接触以逐步的方式发生。在第一步中,载体如二氧化硅载体与助催化剂接触。因此,通常使在溶剂中的助催化剂的溶液与载体接触。感兴趣的溶剂还是烃类溶剂,例如甲苯和二甲苯。理想地,进行该接触步骤的温度是室温或更低,例如-10至25°C。可以在惰性气氛下进行接触步骤。

[0395] 一旦允许助催化剂浸渍载体(例如,在搅拌混合物一段时间后),系统优选加热至少70°C,同时继续浸渍过程,例如70至120°C。然后让系统沉降(优选仍在升高的温度下)并去除上清液。

[0396] 然后可以用更多的溶剂洗涤浸渍过的载体,理想地,是在升高的温度下再洗涤一次,然后除去溶剂。可以重复洗涤步骤,也许每个洗涤步骤都在比前一步更低的温度下进行,然后再进行干燥。

[0397] 然后将由此产生的例如以干燥的形式存在的浸渍载体与茂金属配合物接触。这可以方便地作为溶液提供,理想地,是在与用于制造浸渍载体的溶剂相同的溶剂中的溶液。在除去溶剂以留下干燥的负载型催化剂之前,允许茂金属配合物浸渍载体。可以再次采用洗涤步骤。第二步可能在20-60°C的温度下进行。

[0398] 因此,从一个方面来看,本发明提供了一种制备茂金属催化剂的方法,包括:

[0399] (I) 使固体载体与包含第13族元素的化合物的助催化剂溶液接触;从而形成浸渍有助催化剂的载体;

[0400] (II) 将所述浸渍有助催化剂的载体与如上文所定义的外消旋茂金属配合物接触;

[0401] 从而形成负载型催化剂。

[0402] 烯烃聚合物

[0403] 本发明还涉及使用本发明的催化剂制备烯烃聚合物,如聚乙烯或聚丙烯聚合物。具体地,烯烃聚合物是聚乙烯聚合物,例如使用本发明的催化剂的单峰或多峰聚乙烯均聚物或共聚物。

[0404] 乙烯均聚物或共聚物的密度可以在900和980kg/m³之间。

[0405] 优选地,聚乙烯聚合物是共聚物。更优选地,聚乙烯共聚物是LLDPE。它的密度可为905至940kg/m³,优选910至935kg/m³,更优选915至930kg/m³,尤其是916至928kg/m³。在一个实施方案中,优选910至928kg/m³的范围。术语“LLDPE”在本文中是指线性低密度聚乙烯。

[0406] LLDPE优选是多峰的。术语“多峰”包括就MFR而言是多峰的聚合物,因此也包括双峰聚合物。术语“多峰”也可以指关于“共聚单体分布”的多峰性。

[0407] 通常,包括至少两个聚乙烯组分的聚合物被称为“多峰”,其在不同的聚合条件下产生,导致组分不同(重均)分子量和分子量分布。前缀“多”涉及聚合物中存在的不同聚合物组分的数量。因此,例如,术语“多峰聚合物”包括所谓的由两个组分组成的“双峰”聚合物。分子量分布曲线的形式,即多峰聚合物的聚合物重量分数与其分子量的函数关系图的外形,例如LLDPE,可能显示两个或更多最大值,或者至少与各个组分的曲线相比明显变宽。通常,最终的MWD曲线会很宽、倾斜或显示肩部。

[0408] 理想地,使用本发明的茂金属催化剂生产的多峰聚合物的分子量分布曲线将显示两个不同的最大值。或者,聚合物组分具有相似的MFR并且在共聚单体含量方面是双峰的。包含至少两个聚乙烯组分的聚合物,其已经在不同的聚合条件下产生,导致组分的不同共聚单体含量,也被称为“多峰”。

[0409] 例如,如果聚合物是在依序的多阶段工艺中生产的,利用系列串联的反应器并在每个反应器中使用不同的条件,则在不同反应器中生产的聚合物组分将各自具有自己的分子量分布和重均分子量。当记录这种聚合物的分子量分布曲线时,将来自这些组分的单独曲线叠加到所得总的聚合物产物的分子量分布曲线中,通常产生具有两个或更多个不同最大值的曲线。

[0410] 在任何多峰聚合物中,都可能存在较低分子量组分(LMW)和较高分子量组分(HMW)。LMW组分的分子量低于较高分子量的组分的分子量。该差异优选为至少5000g/mol。

[0411] 根据本发明制备的单峰或多峰聚乙烯聚合物优选包含至少一种C₄₋₁₀-共聚单体。共聚单体可存在于HMW组分(或第二组分)或LMW组分(或第一组分)或两者中。从这里开始,将使用术语“MW/HMW组分”,但所描述的实施例分别适用于第一组分和第二组分。

[0412] 优选地, HMW组分包括至少一种C₄₋₁₀-共聚单体。然后LMW组分可以是乙烯均聚物或也可以包括至少一种C₄₋₁₀共聚单体。在一个实施方案中,多峰聚乙烯聚合物包含单一共聚单体。在优选的实施方案中,多峰聚乙烯聚合物包括至少两种,例如正好两个,C₄₋₁₀共聚单体。

[0413] 在一个实施方案中,多峰聚乙烯聚合物是三元共聚物并且包括至少两种C₄₋₁₀共聚单体。在那种情况下, HMW组分可以是共聚物组分或三元共聚物组分并且较低分子量(LMW)组分可以是乙烯均聚物组分或共聚物组分。或者, LMW和HMW组分都可以是共聚物,从而存在至少两种C₄₋₁₀共聚单体。

[0414] 因此,多峰聚乙烯聚合物可以是一种聚合物,其中HMW组分包括衍生自乙烯和至少两种其他C₄₋₁₀α烯烃单体的重复单元,如1-丁烯和一种C₆₋₁₀α烯烃单体。乙烯优选构成LMW或HMW组分的大部分。在最优选的实施方案中, LMW组分可以包括乙烯-1-丁烯共聚物并且HMW组分可以包括乙烯-1-己烯共聚物。

[0415] 按摩尔计, 乙烯聚合物中的总共聚单体含量可为例如0.5-8.0%, 优选0.7-6.5%, 更优选1.0-5.0%并且最优选1.5-5.0%。

[0416] 按摩尔计, 1-丁烯可以0.2至2.5%的量存在, 例如0.4-2%, 更优选0.4-1.5%并且最优选0.4-1%。

[0417] 按摩尔计, C₆₋₁₀α烯烃可以0.3-5.5%的量存在, 优选0.4-4.5%, 更优选0.7-4.5%。

[0418] 优选地, LMW组分具有比HMW组分更低的量(mol%)的共聚单体, 例如LMW组分中优选1-丁烯的共聚单体的量为0.05-0.9mol%, 更优选0.1-0.8mol%, 而HMW组分(B)中优选1-己烯的共聚单体的量为1.0-8.0mol%, 更优选1.2至7.5mol%。

[0419] 如果需要, HMW组分中的共聚单体含量(mol%) = (最终产品中的共聚单体含量(mol%) - (LMW组分的重量分数*LMW组分中的共聚单体含量(mol%))) / (HMW组分的重量分数)。

[0420] 因此可以由乙烯连同1-丁烯、1-己烯或1-辛烯中的至少一种形成多峰聚乙烯共聚

物。多峰聚乙烯聚合物可以是乙烯丁烯己烯三元共聚物,例如其中HMW组分是乙烯丁烯己烯三元共聚物并且LMW是乙烯均聚物组分。还设想使用乙烯与1-丁烯和1-辛烯共聚单体的三元共聚物,或乙烯与1-辛烯和1-己烯共聚单体的三元共聚物。

[0421] 在进一步的实施方案中,多峰聚乙烯共聚物可以包括两种乙烯共聚物,例如两种乙烯丁烯共聚物或乙烯丁烯共聚物(例如作为LMW组分)和乙烯己烯共聚物(例如作为HMW组分)。也可以将乙烯共聚物组分和乙烯三元共聚物组分组合,例如乙烯丁烯共聚物(例如作为LMW组分)和乙烯丁烯己烯三元共聚物(例如作为HMW组分)。

[0422] 多峰聚乙烯聚合物的LMW组分可具有0.5-3000g/10min、更优选1.0-1000g/10min的MFR₂。在一些实施方案中,LMW组分的MFR₂可以是50至3000g/10min,更优选100至1000g/10min,例如目标是流延膜。在一些实施方案中,LMW组分的MFR₂可以是0.5-50g/10min,更优选1.0-10g/10min,优选1.5-9.0并且更优选2.0-8.5,例如目标是吹膜。

[0423] 低分子量组分的分子量应优选在20,000-90,000的范围内,例如60,000-90,000。

[0424] 它可能具有至少925kg/m³的密度,例如至少940kg/m³。密度的范围可以是930-950、优选935至945kg/m³。

[0425] 多峰聚乙烯聚合物的HMW组分可例如具有小于1g/10min的MFR₂,例如0.2-0.9g/10min,优选0.3-0.8和更优选0.4-0.7g/10min。它的密度可以小于915kg/m³,例如小于910kg/m³,优选小于905kg/m³。较高分子量的组分的M_w可优选在100,000-1,000,000的范围内,例如250,000-500,000。

[0426] LMW组分可构成多峰聚乙烯聚合物的30-70wt%,例如40-60wt%,特别是45-55wt%。

[0427] HMW组分可构成多峰聚乙烯聚合物的30-70wt%,例如40-60wt%,特别是45-55wt%。

[0428] 在一个实施方案中,LMW组分为40-45wt%,HMW组分为60-55wt%。

[0429] 在一个实施方案中,聚乙烯聚合物由作为唯一聚合物组分的HMW和LMW组分组成。

[0430] 多峰聚乙烯聚合物的MFR₂可以是0.01-50g/10min,优选是0.05-25g/10min,特别是0.1-10g/10min。

[0431] 多峰聚乙烯聚合物的密度可以是900-960kg/m³,优选是905-940kg/m³,特别是910-935kg/m³。

[0432] 聚乙烯三元共聚物的分子量分布(MWD, M_w/M_n) 在2.0-15.0的范围内,优选在2.2-10.0的范围内,更优选在2.4-4.6的范围内。

[0433] 多峰(例如双峰)聚乙烯聚合物是在多阶段聚合工艺中通过原位共混制备的。具体地,该工艺需要

[0434] (I) 茂金属催化剂的存在下,在第一阶段聚合乙烯和可选地至少一种C₄-10 α 烯烃共聚单体以形成第一聚乙烯组分;和

[0435] (II) 在步骤(I)的产物存在下,在第二阶段聚合乙烯和可选地至少一种C₄-10 α 烯烃共聚单体以形成第二组分。

[0436] 烯烃聚合物可以在本领域已知的任何合适的聚合工艺中生产,其中聚合通常在溶液、淤浆、本体或气相中进行。优选地,在至少两阶段的聚合中生产多峰聚合物,可以依照任何使用的次序使用例如两个淤浆反应器或两个气相反应器或其任何组合。然而,优选地,使

用淤浆聚合来制备多峰聚合物,例如在环流反应器中,随后在气相反应器中进行气相聚合。

[0437] 由Borealis将环流反应器-气相反应器系统作为BORSTAR反应器系统销售。因此,优选在两阶段工艺中形成存在的任何多峰聚乙烯聚合物,该两阶段工艺包括首次淤浆环路聚合,随后是气相聚合。

[0438] 这种工艺中使用的条件是众所周知的。对于淤浆反应器,反应温度通常在60-110℃(例如85-110℃)范围内,反应器压力通常在5-80bar(例如50-65bar)范围内,并且停留时间通常在0.3-5小时的范围内(例如0.5-2小时)。使用的稀释剂通常是沸点在-70至+100℃范围内的脂肪烃,例如丙烷。在此类反应器中,如果需要,聚合可以在超临界条件下进行。也可以进行淤浆本体聚合,其中由正在聚合的单体形成反应介质。

[0439] 以摩尔计,淤浆的液相中的乙烯含量可以是2至约50%,优选是约2至约20%,特别是约3至约12%。

[0440] 如本领域已知的,可以将氢气进料至反应器中以控制聚合物的分子量

[0441] 对于气相反应器,使用的反应温度通常在60-115℃(例如70-110℃)范围内,反应器压力通常在10-25bar范围内,停留时间通常为1-8小时。使用的气体通常是非反应性气体,例如氮气或低沸点烃类,例如丙烷和单体(例如乙烯)。

[0442] 优选地,在连续操作的环流反应器中产生较低分子量的聚合物组分,其中在如上所述的聚合催化剂和链转移剂如氢的存在下聚合乙烯和任何共聚单体。稀释剂通常是惰性脂肪烃,优选异丁烷或丙烷。

[0443] 然后可以在气相反应器中使用相同的催化剂形成较高分子量的组分。

[0444] 也可以使用进一步的聚合步骤,例如进一步的气相步骤。

[0445] 通常优选在将聚合物引入随后的聚合阶段之前从聚合物中除去先前聚合阶段的反应物。优选在将聚合物从一个聚合阶段转移到另一阶段时进行这个步骤。

[0446] 可以通过本领域已知的任何方式将催化剂转移到第一反应器中。例如,可以将催化剂悬浮在稀释剂中并将其保持为淤浆,将催化剂与油脂和油的粘性混合物混合并将所得糊状物送入聚合区,或让催化剂沉降并将部分由此得到的催化剂泥引入聚合反应。

[0447] 如果较高分子量的组分在多阶段聚合中排在第二位,则无法直接测量其性能。然而,本领域技术人员能够使用Hagström方程(Hagström, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997)确定较高分子量的组分的密度、MFR₂等:

$$[0448] \quad MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (eq. 3)$$

[0449] 根据所述的Hagström方程,在所述等式(eq. 3)中,对于MFR₂, a=5.2且b=0.7。此外,w是其他具有较高的MFR的乙烯聚合物组分的重量分数,例如组分(A)。因此,可以将LMW组分作为成分1并且将HMW成分作为成分2。MI_b是最终聚乙烯的MFR₂。

[0450] 该方法还可以包括预聚合步骤。该预聚合步骤是聚合物合成中常规使用的常规步骤。

[0451] 预聚合步骤可以在淤浆或气相中进行。优选地,预聚合在淤浆中进行,优选在环流

反应器中进行。然后优选在惰性稀释剂中进行预聚合,优选稀释剂是具有1-4个碳原子的低沸点烃或这些烃的混合物。预聚合步骤中的温度通常为0-90°C,优选为20-80°C并且更优选为25-70°C。

[0452] 压力并不是关键的,通常为1-150bar,优选10-100bar。

[0453] 优选将催化剂全部引入预聚合步骤。优选地,然后将预聚合步骤的反应产物引入第一反应器。

[0454] 如果存在的话,预聚物组分被认为是LMW组分的一部分。

[0455] 通常,催化剂的用量取决于催化剂的性质、反应器类型和条件以及聚合物产品所需的性能。正如本领域所熟知的,氢气可用于控制任何反应器中聚合物的分子量。

[0456] 在本发明的工艺中制备的聚合物可用于多种应用,如薄膜,例如吹膜或流延膜。它们也可用于模塑应用。

[0457] 根据本发明制备的催化剂体系在整个多阶段聚合工艺中尤其具有优异的催化活性,同时能够提供高重均分子量 M_w 和高共聚单体含量的聚合物。

[0458] 现在将参照以下非限制性实施例和附图来定义本发明。

[0459] 图1显示了IC1、IC2、CC1、CC2、CC3和CC4在乙烯淤浆共聚中的催化剂活性(示例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1和CE4-1)。

[0460] 图2显示了IC1、IC2、CC1、CC2、CC3和CC4在乙烯淤浆共聚中掺入1-己烯的催化剂活性(示例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1和CE4-1)。

[0461] 图3显示了IC1、IC2、CC1、CC2、CC3和CC4在乙烯淤浆共聚中的聚合物 MFR_2 (示例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1和CE4-1)。

[0462] 图4显示了在乙烯淤浆共聚中IC1、IC2、CC1、CC2、CC3和CC4的催化剂活性与聚合物 MFR_2 的关系(示例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1和CE4-1)。

[0463] 图5显示了在乙烯淤浆共聚中IC1、IC2、CC1、CC2、CC3和CC4的催化剂活性与聚合物1-己烯含量的关系(示例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1和CE4-1)。

[0464] 图6显示了乙烯淤浆共聚中IC1、IC2、CC1、CC2、CC3和CC4的催化剂动力学曲线(乙烯)(示例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1和CE4-1)。

[0465] 图7显示了IC1、IC2、CC1、CC3和CC4在丙烯本体均聚中的催化剂活性(示例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2和CE4-2)。

[0466] 图8显示了丙烯本体均聚(实例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2和CE4-2)中IC1、IC2、CC1、CC3和CC4的催化剂活性与聚合物 M_w 的关系。

[0467] 图9显示了丙烯本体均聚中IC1、IC2、CC1、CC3和CC4的聚合物mmmm五元组全同立构规整度(示例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2和CE4-2)。

[0468] 图10显示了丙烯本体均聚中IC1、IC2、CC1、CC3和CC4的聚合物可溶性组分(示例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2和CE4-2)。

[0469] 实验

[0470] 分析方法

[0471] 催化剂分析和表征

[0472] 通过ICP-OES测定固体催化剂中的Al和Zr含量

[0473] 在手套箱中,使用分析天平将一份催化剂(约40mg)称入玻璃称量舟中。然后让样

品放置在配备进气口的钢制二级容器中使其暴露在空气中过夜,。然后,使用5mL浓缩(65%)硝酸将称量舟皿中的内容物冲洗到Xpress微波炉容器(20mL)中。然后使用MARS 6实验室微波装置对样品进行微波辅助酸消解,在20分钟内升温至150℃,并在150℃保持35分钟。将消解的样品冷却至室温,然后转移到100mL塑料容量瓶中。添加含有1000mg/L钇(0.4mL)的标准溶液。然后将烧瓶装满蒸馏水并振摇。通过0.45μm尼龙注射器过滤器过滤溶液,并使用Thermo iCAP 6300 ICP-OES和iTEVA软件进行分析。

[0474] 使用空白溶液(由浓硝酸制备的5% HNO₃溶液)和含0.005mg/L、0.01mg/L、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L和100mg/L的Al和Zr的六种标准品溶液校准仪器。该溶液包含蒸馏水中的5% HNO₃(由浓硝酸制备)、4mg/L的Y标准品。使用塑料容量瓶。将曲线拟合和1/浓度加权用于校准曲线。在分析之前立即使用空白溶液和其中蒸馏水中含4mg/L Y和5%由浓硝酸制备的HNO₃的10mg/L Al和Zr标准溶液来验证和调整校准过程(仪器重新调整斜率功能)。运行质量控制样品(QC:蒸馏水中含1mg/L Al;2mg/L Zr和4mg/L Y和由浓硝酸制备的5% HNO₃溶液)以确认重新调整斜率。同样地QC样本也在计划的分析集结束时运行。

[0475] 使用339.198nm线监测Zr的含量。使用394.401nm线监测Al的含量。Y 371.030nm用作内标。使用催化剂等分试样的原始质量和稀释体积将报告值计算回原始催化剂样品。

[0476] 通过GC-MS分析固体催化剂中的挥发物含量

[0477] 在惰性气氛下,将50-80mg催化剂粉末的测试部分准确称入20mL顶空瓶中。使用带PTFE/硅胶隔垫的铝盖盖住小瓶。使用精密微注射器通过隔垫盖将1mL内标溶液(50mg甲苯-d₈和50mg正壬烷溶于100mL正十二烷)添加到样品小瓶中。相同的ISTD溶液用于样品和校准标准溶液。

[0478] 对于校准,标准储备溶液是通过准确称量40mg每种分析物组分(正戊烷、正庚烷和甲苯)到20mL容量瓶中并用ISTD溶液填充至刻度而制备的。具有不同分析物浓度的校准溶液是通过将六份递增的分析物标准储备溶液(0.1-1mL)准确地加入20mL顶空瓶中,然后以递减体积添加内标溶液,使在每个小瓶中ISTD溶液的总体积达到1.0mL来制备的。最终校准样品中的分析物含量范围为0.2mg/mL至2mg/mL。对于空白溶液,将1mL的ISTD溶液转移到20mL顶空瓶中。

[0479] 使用配备Agilent 7697A顶空进样器和Agilent 5977A质谱检测器的Agilent 7890B气相色谱仪进行测量。载气为99.9996%的氦气。顶空进样器烘箱温度设置为80℃,定量环和传输线温度设置为120℃。小瓶平衡时间为15分钟。对于采样,以流体转压力的模式填充顶空样品瓶,并以20mL/min的流速将样品瓶加压至172kPa。回路的采样以138kPa/min的速度上升,最终压力为34kPa。直径为0.53mm的DB-ProSteel传输线中的载气流量为54mL/min。

[0480] 气相色谱进样口以分流模式运行。进样口温度设置为280℃,压力设置为18.236psi,总流量为111.9mL/min,隔垫吹扫流量为3mL/min,分流流量为108mL/min。分流比为120:1。进样口衬管使用带玻璃棉的超惰性分流衬管。

[0481] 使用具有柱前限流毛细管3m x 250μm x 0μm的ZB-XLB-HT Inferno 60m x 250μm x 0.25μm色谱柱(Phenomenex)实现分离。分析柱中的载气流速为1.1mL/min。初始烘箱温度为40℃,保持时间为0.1分钟。烘箱升温步骤由5℃/min升温至60℃的第一阶段和10℃/min升温至120℃的第二阶段以及40℃/min升温至250℃的第三阶段组成。

[0482] MS检测器传输线保持在300℃。MSD在70eV的电子轰击模式和范围为33-175m/z的扫描模式下运行,步长为0.1m/z。离子源温度为230℃,四极杆温度设置为150℃。阈值设置为50个计数,电子倍增器增益因子设置为1。11.40分钟后关闭检测器。

[0483] 信号特性由保留时间(戊烷4.5、庚烷6.3、甲苯7.8、甲苯-d₈ 7.7和正壬烷10.0)和目标离子m/z(戊烷55.0、庚烷100.0、甲苯91.0、甲苯-d₈ 98.0和正壬烷98.0)确定。此外,定性离子用于确认识别(庚烷、甲苯)。将每种分析物和内标的目标离子信号整合并与校准曲线进行比较,校准曲线是在每次运行开始时用六个校准样品建立的。响应比的校准曲线是线性的;样品浓度加权适用于戊烷。每次运行都使用质量控制样本来验证标准化。测试部分的质量用于计算样品中两个重复的分析物浓度,结果报告为平均值。

[0484] 聚合物分析和表征

[0485] 聚合物熔体流动速率(MFR)

[0486] 熔体流动速率(MFR)根据ISO 1133测定并以g/10min表示。MFR是聚合物熔体粘度的指标。在190℃下测定PE的MFR和在230℃下测定PP的MFR。测定熔体流动速率的负荷通常用下标表示,例如MFR₂是在2.16kg负荷下测得的,MFR₂₁是在21.6kg负荷下测得的。FRR_{21:2}是MFR₂₁与MFR₂的比率。

[0487] FTIR测定聚合物共聚单体含量(1-己烯)

[0488] 使用Bruker Tensor 37光谱仪和OPUS软件,基于傅里叶变换红外光谱(FTIR)确定共聚单体含量。将大约0.3g样品压塑成厚度为300μm、直径为28mm的圆形薄膜。薄膜的两面都使用硅胶纸衬垫。请勿赤手触摸薄膜以避免污染。这些薄膜是使用Fontijne Press model LabEcon 300压制的。成型按以下程序进行:

[0489] 4min pre-heating

[0490] 3min 11kN

[0491] 1min 120kN

[0492] 根据以下程序执行冷却,设定点为15℃:

[0493] 3min 50kN

[0494] 己烯共聚单体含量由波数约为1378cm⁻¹的吸光度确定,参考峰为2019cm⁻¹。使用2cm⁻¹的分辨率、从4000到400cm⁻¹的波数跨度以及16次扫描的持续时间进行分析。从每个膜获得至少两个光谱。

[0495] 参考峰为2100-1980cm⁻¹,使用OPUS软件的积分方法G(A_R值)。共聚单体面积的基线定义在两点之间:1400cm⁻¹和1330cm⁻¹。使用以下方法确定基线:在设置的波数范围内,先找到最高峰,然后在该最高峰的左侧和右侧找到最小值。基线连接这些最小值。Opus软件的方法L用于计算相对于其基线(A₀值)的共聚单体峰强度。

[0496] 通过OPUS软件使用NMR/FTIR校准曲线自动计算己烯含量。通过NMR波谱法预先测定用于构建校准曲线的校准样品材料中的共聚单体含量。

[0497] 校准曲线由以下方程式表示:

$$[0498] W_{\text{NMR}} = -1.705 + 46.839 \cdot A_0$$

[0499] 其中A₀为共聚单体最高峰(相对于基线,A₀)的FTIR吸光度值除以参考峰面积(A_R),由OPUS软件提供。

[0500] 共聚单体含量由两个获得的光谱确定,并且以重量%计,该值以这些结果的平均

值计算。

[0501] 聚合物堆积密度

[0502] 对于PE的示例,堆积密度(表观密度)是根据ASTM D1895的方法A使用其中描述的具有100cm³量杯的设备测量的,对于PP示例是根据EN ISO 60使用20或30cm³量杯测量的。

[0503] 通过DSC测定聚合物熔化和结晶特性

[0504] 聚合物差示扫描量热法(DSC)分析是在TA Instruments Q200设备上进行的,该设备根据ISO 11357/1在氮气氛下用钢、锌和锡以5±1mg样品进行校准。将聚合物粉末或MFR-string切割样品置于铝盘中,称重精确到0.01mg,并用盖子将盘密封。根据ISO 11357/3, DSC在加热/冷却/加热循环中以10°C/min的扫描速率在-30°C和225°C之间运行第一次加热、冷却运行和第二次加热。第一次熔融运行用于去除样品的热历史。

[0505] 结晶温度(T_c)由冷却运行确定,而主熔融温度(T_m)、结晶度(Cryst. %)和熔融热(H_m)由第二次加热运行确定。

[0506] 通过GPC测定聚合物分子量和分子量分布

[0507] 由多分散指数 $PDI = M_w/M_n$ (其中 M_n 是数均分子量, M_w 是重均分子量)描述的平均分子量(M_z 、 M_w 和 M_n)、分子量分布(MWD)及其宽度由根据ISO 16014-1:2003、ISO 16014-2:2003、ISO 16014-4:2003和ASTM D6474-12通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用以下公式测定:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$[0508] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

[0509] 对于恒定的洗脱体积间隔 ΔV_i ,其中 A_i 和 M_i 是色谱峰切片面积和聚烯烃分子量(MW),分别与洗脱体积 V_i 相关,其中N等于在积分限制之间从色谱图中获得的数据点数。

[0510] 使用配备红外(IR)检测器(来自PolymerChar (Valencia, Spain)的IR4或IR5),配备3x Agilent-PLgel Olexis和1x Agilent-PLgel Olexis保护柱的高温GPC仪器。使用250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定的1,2,4-三氯苯(TCB)作为溶剂和流动相。色谱系统在160°C和1mL/min的恒定流速下运行。每次分析注入200μL样品溶液。使用Agilent Cirrus软件3.3版或PolymerChar GPC-IR控制软件进行数据收集。

[0511] 使用具有19种范围为0.5kg/mol至11500kg/mol的窄MWD聚苯乙烯(PS)标准品的通用校准(根据ISO 16014-2:2003)对色谱柱组进行校准。PS标准品在室温下溶解数小时。通过使用Mark Houwink方程和以下Mark Houwink常数完成聚苯乙烯峰值分子量到聚烯烃分子量的转换:

$$[0512] \quad K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PS} = 0.655$$

$$[0513] \quad K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PE} = 0.725$$

$$[0514] \quad K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0.725$$

[0515] 三阶多项式拟合用于拟合校准数据。

[0516] 所有样品均在0.5-1mg/mL的浓度范围内制备,并在160°C下连续温和摇动,对于PP溶解2.5小时或对于PE溶解3小时。

[0517] 聚合物二甲苯可溶物(重量法)

[0518] 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定按照ISO16152进行。

[0519] 在135℃的回流条件下,将称量的样品溶解在热的二甲苯中。然后将溶液在受控条件下冷却并在25℃下保持30分钟,以确保不溶性组分的受控结晶。然后通过过滤分离该不溶组分。从滤液中蒸发掉二甲苯,留下可溶性组分作为残余物。通过重量分析确定该组分的百分比。

$$[0520] \quad \%XS = \frac{m_1 \times v_0}{m_0 \times v_1} \times 100$$

[0521] 其中

[0522] m_0 为称取的样品测试部分的质量,以克为单位

[0523] m_1 为残余物质量,以克为单位

[0524] v_0 为所用溶剂的原始体积

[0525] v_1 为用于测定的等分试样的体积

[0526] 通过Crystex测定聚合物可溶性组分

[0527] 通过CRYSTEX QC Polymer Char (Valencia, Spain) 分析聚丙烯 (PP) 组合物的结晶 (CF) 和可溶性组分 (SF) 以及各组分的共聚单体含量和特性粘度。

[0528] 在Del Hierro, P.; Ortin, A.; Monrabal, B.; 'Soluble Fraction Analysis in polypropylene, The Column, February 2014. Pages 18-23. 一文中显示了CRYSTEX QC仪器的示意图。通过在160℃下溶解、在40℃下结晶以及在160℃下重新溶解在1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB)中的循环中分离结晶和无定形组分。SF和CF的定量和乙烯含量(C2)的测定是通过红外检测器(IR4)实现的,并且在线双毛细管粘度计用于测定特性粘度(IV)。

[0529] IR4检测器是多波长检测器,检测两个不同波段(CH3和CH2)的红外吸光度,用于测定乙烯-丙烯共聚物中的浓度和乙烯含量。使用一系列已知乙烯含量在2wt%至69wt%范围内(通过¹³C-NMR测定)的EP共聚物校准IR4检测器。

[0530] 通过分别对“二甲苯冷可溶物”(XCS)的量与二甲苯冷不溶物(XCI)组分进行XS校准来关联可溶性组分(SF)和结晶组分(CF)的量,其根据ISO16152标准重量分析法测定。通过测试XS含量在2-31wt%范围内的不同EP共聚物来实现XS校准。

[0531] 使用在线2-毛细管粘度计测定母体EP共聚物的特性粘度(IV)及其可溶性组分和结晶的组分,并与根据ISO 1628在萘烷中测定的相应IV相关联。

[0532] 使用IV=2-4dL/g的几种商业EP PP共聚物实现校准。

[0533] 称取浓度为10mg/mL至20mg/mL的待分析PP组合物样品。在用含有250mg/L 2,6-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)作为抗氧化剂的1,2,4-TCB自动填充小瓶后,在160℃下以800rpm的速度持续搅拌溶解样品,通常持续60分钟直至达到完全溶解。

[0534] 将规定体积的样品溶液注入装有惰性载体的色谱柱中,样品在此处发生结晶,并且可溶性组分在此处与结晶部分分离。这个过程重复两次。在第一次进样期间,在高温下测量整个样品,测定PP组合物的IV[dL/g]和C2[wt%]。在第二次进样期间,随结晶循环确定可溶性组分(低温下)和结晶组分(高温下)(wt%SF、wt%C2、IV)。

[0535] 通过核磁共振波谱法量化微观结构

[0536] 定量核磁共振(NMR)光谱用于量化聚合物的全同立构规整度。

[0537] 使用Bruker Avance Neo 400MHz NMR波谱仪在溶液状态下记录定量 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR波谱, ^1H 和 ^{13}C 分别在400.15和100.63MHz下运行。所有光谱均使用 ^{13}C 优化的10mm选择性激发探头在125°C下记录,所有气动装置均使用氮气。使用大约3mg的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(CAS128-37-0)作为稳定剂,将大约200mg的材料溶解在1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 (TCE- d_2)中。利用NOE、双水平WALTZ16解耦方案、3秒的弛豫延迟和10Hz样本旋转{zhou07,busico07}采用标准90度单脉冲激励。每个波谱共获得6144(6k)个瞬变。选择此设置主要是为了满足规整度分布量化{busico01,busico97}所需的高分辨率。

[0538] 经过处理、积分 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR波谱,并使用专有计算机程序从积分中确定相关的定量特性。所有化学位移都在内部参考全同立构五元组mmmm在21.85ppm处的甲基信号。

[0539] 通过整合23.6ppm和19.7ppm之间的甲基区域来量化立构规整度分布,校正任何与感兴趣的立体序列无关的位点{busico01,busico97}。

[0540] 通过将来自给定空间五元组的每个甲基信号直接单独积分,然后归一化为来自所有空间五元组的甲基信号的总和来确定五元组立构规整度分布。据报导,特定空间五元组的相对含量是给定空间五元组xxxx相对于所有空间五元组的摩尔分数或百分比:

[0541] $[\text{xxxx}] = \text{xxxx} / (\text{mmmm} + \text{mmmr} + \text{rmmr} + \text{mmrr} + \text{xmrx} + \text{mrmr} + \text{rrrr} + \text{mrrr} + \text{mrrm})$

[0542] 其中xmrx表示mrmr和rmrr的组合积分,因为来自这些空间五元组的信号通常没有被解析。因此,由下式给出五元组全同立构规整度:

[0543] $[\text{mmmm}] = \text{mmmm} / (\text{mmmm} + \text{mmmr} + \text{rmmr} + \text{mmrr} + \text{xmrx} + \text{mrmr} + \text{rrrr} + \text{mrrr} + \text{mrrm})$

[0544] 使用已知的五元组-三元组必要关系从五元组立构规整度分布间接确定三元组立构规整度分布:

[0545] $[\text{mm}] = [\text{mmmm}] + [\text{mmmr}] + [\text{rmmr}]$

[0546] $[\text{mr}] = [\text{mmrr}] + [\text{xmrx}] + [\text{mrmr}]$

[0547] $[\text{rr}] = [\text{rrrr}] + [\text{mrrr}] + [\text{mrrm}]$

[0548] busico01

[0549] Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.26(2001)443

[0550] busico97

[0551] Busico,V.,Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules 30(1997)6251

[0552] zhou07

[0553] Zhou,Z.,Kuemmerle,R.,Qiu,X.,Redwine,D.,Cong,R.,Taha,A.,Baugh,D.Winniford,B.,J.Mag.Reson.187(2007)225

[0554] busico07

[0555] Busico,V.,Carbonniere,P.,Cipullo,R.,Pellecchia,R.,Severn,J.,Talarico,G.,Macromol.Rapid Commun.2007,28,1128

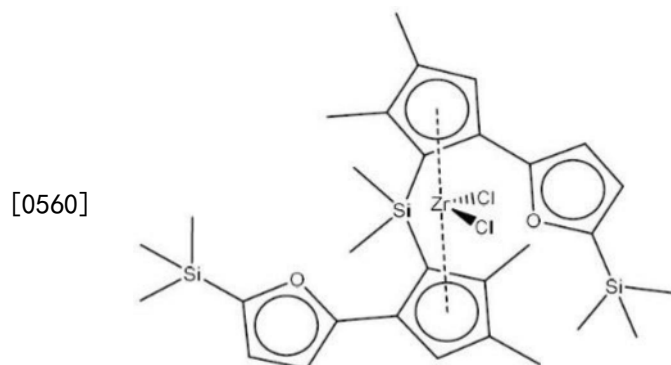
[0556] 原料

[0557] 预处理二氧化硅为从PQ Corp获得的商业合成无定形二氧化硅ES757。预处理是指根据常规P0催化剂技术在600°C下对二氧化硅进行商业煅烧。

[0558] 甲基铝氧烷(甲苯中的30wt%MAO溶液,Axion CA 1330)购自Lanxess。

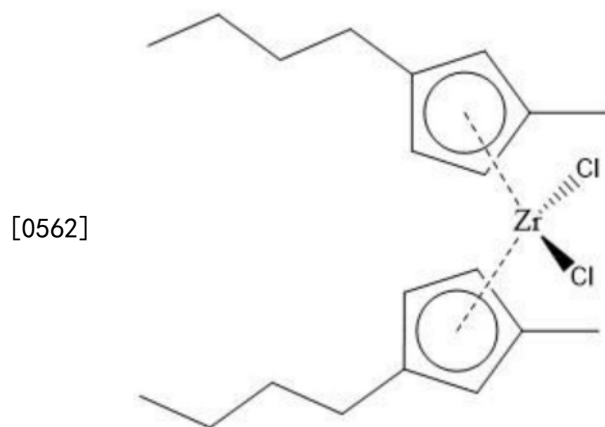
[0559] 相对比的茂金属配合物MC3为外消旋-二甲基硅烷二基双[2-(5-三甲基甲硅烷基

呋喃基-2-基)-4,5-二甲基环戊二烯-1-基]二氯化锆。根据公布的合成步骤(US6326493),以纯立体异构形式制备该配合物。它的结构是:



(MC3, 对比例)

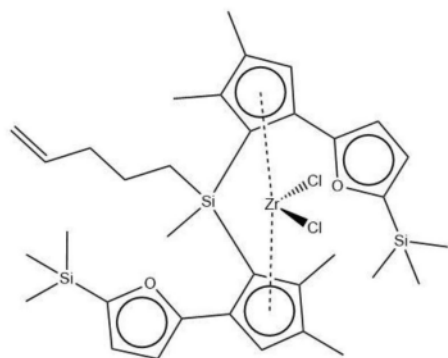
[0561] 相对比的茂金属配合物MC4是未桥联的双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆,其为从商业来源获得的甲苯溶液。



(MC4, 对比例)

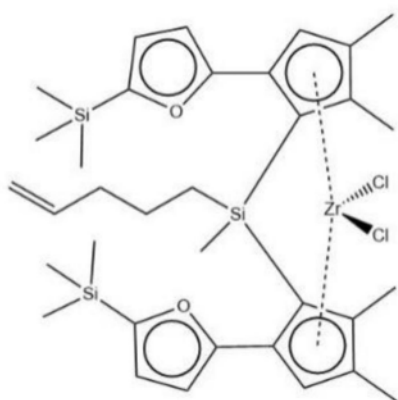
[0563] 制备以下茂金属:

[0564] 本发明的茂金属配合物MC1(外消旋或反式)和对比的茂金属MC5(内消旋或顺式)



(MC1, 反式-或外消旋-形式, 本发明)

[0565]



(MC5, 顺式-或内消旋-形式, 对比

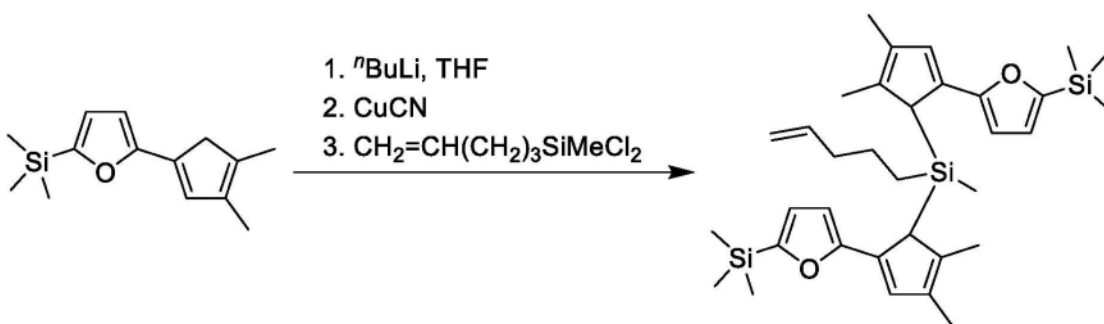
例)

[0566] 多步骤制备:

[0567] 反式-和顺式-甲基(戊-4-烯-1-基)硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊二烯基]二氯化锆

[0568] 双[2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊-2,4-二烯-1-基](甲基)戊-4-烯-1-硅烷

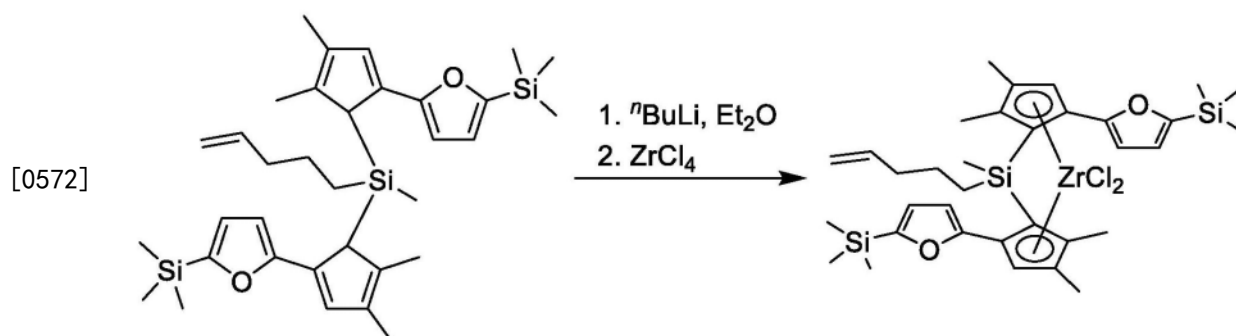
[0569]



[0570] 向冷却至 -78°C 的19.6克(84.3毫摩尔)1-(2-(5-三甲基甲硅烷基)呋喃基)-3,4-二甲基环戊二烯溶解在200ml THF中的溶液加入34.7ml(84.3mmol)的2.43M $n\text{BuLi}$ 己烷溶液。将所得红色溶液在室温下搅拌4小时,然后冷却至 -50°C ,并加入300mg CuCN。将所得混合物在 -25°C 搅拌15分钟,然后一次性加入7.72g(42.2mmol)二氯(甲基)戊-4-烯-1-基硅烷。将该混合物在室温下搅拌过夜。在旋转蒸发仪上除去溶剂;向暗红色残余物中加入600ml二氯甲烷,并用600ml水洗涤所得混合物。分离有机层,用 Na_2SO_4 干燥,通过硅胶垫60

(40-63um) 过滤, 另外用 $2 \times 50\text{ml}$ 二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸馏并真空干燥, 得到 21.9g (90%, 纯度约 75%) 深红色油状目标产物 (含两种立体异构体约 60:40 的混合物)。

[0571] 反式-和顺式-甲基(戊-4-烯-1-基)硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊二烯基]二氯化锆



[0573] 将加入到向冷却至 -78°C 的 21.85g (约 28.5mmol) 双[2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊-2,4-二烯-1-基](甲基)戊-4-烯-1-基硅烷溶解在 250ml 乙醚中的溶液加入 31.3ml (76.1mmol) 的 2.43M $n\text{-BuLi}$ 己烷溶液。将该混合物在室温下搅拌 4 小时, 然后将所得红色溶液冷却至 -78°C , 并加入 8.86g (38.02mmol) ZrCl_4 。将混合物在室温下搅拌 20 小时 (得到带有黄色沉淀物的深红色溶液), 然后将其蒸干。将残余物与 100ml 热的甲苯一起搅拌, 并通过玻璃料 (G4) 过滤形成的悬浮液。根据 NMR 波谱的证据, 滤液包含异构配合物的混合物, 即以 2:1:1 比例的反式-配合物和两种异构的顺式-二茂锆。将该滤液蒸干, 将残余物溶解在 25ml 正己烷和 100ml 正戊烷的混合物中。将在 -30°C 下从该溶液中过夜沉淀出的黄色固体滤出 (G4) 并在真空中干燥。该步骤得到 3.90g 含有被顺式混合物污染的反式配合物。在 10ml 甲苯和 30ml 正己烷的混合物中将该样品重结晶, 得到 3.00g 纯的反式-二氯二茂锆。将母液 (分离出 3.90g 样品后得到) 蒸干, 并且将残余物溶于 100ml 正戊烷中。将在 -30°C 下从所得溶液中过夜沉淀出的黄色固体滤出 (G4) 并在真空中干燥, 得到 1.85g 含有痕量的两种顺式配合物之一的反式-异构体。最后, 将母液蒸干至黑色泡沫状态, 然后将该泡沫溶于 150ml 正戊烷中。将在 -30°C 下从该溶液中沉淀 2 天的黄色沉淀滤出 (G4), 用 5 毫升甲苯洗涤并真空干燥, 得到 2.10g 45:55 的反式-和顺式-配合物的混合物。采用正己烷和正戊烷的混合物中对该混合物进行重结晶, 得到 0.23g 被约 6% 的反式-异构体污染的两种顺式配合物之一。因此, 反式和顺式配合物的总产量为 7.85g (37.5%)。应该注意的是, 在该反应中仅分离出两种顺式-异构体中的一种。反式-甲基(戊-4-烯-1-基)硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊二烯基]二氯化锆

[0574] $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_3\text{Zr}$ 的理论计算: C, 55.55; H, 6.58。实验值: C, 55.81; H, 6.70。

[0575] ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.71 (2s, 2H), 6.61 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 2H), 6.56 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 6.52 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 5.90-5.77 (m, 1H), 5.04 (dm, $J=17.1\text{Hz}$, 1H), 4.98 (dm, $J=10.2\text{Hz}$, 1H), 2.28-2.10 (m, 2H), 2.19 (s, 6H), 1.85-1.59 (m, 2H), 1.48 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.21 (t, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 0.73 (s, 3H), 0.29 (s, 9H), 0.28 (s, 9H)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 159.81, 159.56, 153.28, 153.20, 138.54, 138.31, 138.02, 129.57, 129.13, 128.51, 127.78, 123.06, 122.11, 121.82, 121.74, 114.96, 110.30, 110.17, 99.93, 99.75, 37.22, 22.79, 16.84, 14.47, 14.31, 14.25, 14.00, 0.42, -1.24, -1.39。

[0576] 顺式-甲基(戊-4-烯-1-基)硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4,5-

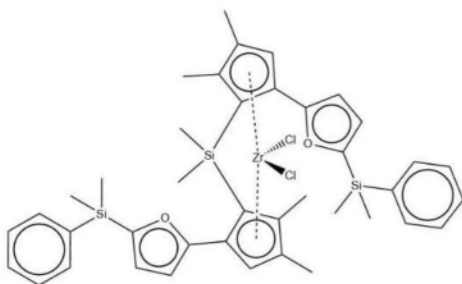
二甲基环戊二烯基]二氯化锆

[0577] $C_{34}H_{48}Cl_2O_2Si_3Zr$ 的理论计算:C, 55.55;H, 6.58。实验值:C, 55.69;H, 6.76。

[0578] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 6.63 (s, 2H), 6.31 (d, $J=3.2$ Hz, 2H), 6.11 (d, $J=3.2$ Hz, 2H), 5.93-5.80 (m, 1H), 5.09 (dm, $J=17.1$ Hz, 1H), 5.04 (dm, $J=10.2$ Hz, 1H), 2.31-2.23 (m, 2H), 2.28 (s, 6H), 2.00 (s, 6H), 1.85-1.73 (m, 2H), 1.53-1.45 (m, 2H), 0.40 (s, 3H), 0.22 (s, 18H). ^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$): δ 158.57, 152.38, 138.09, 138.06, 131.29, 129.02, 122.74, 121.42, 115.44, 110.23, 99.49, 37.28, 22.76, 16.54, 15.17, 14.32, 0.34, -1.40.

[0579] 本发明的茂金属配合物MC2

[0580]

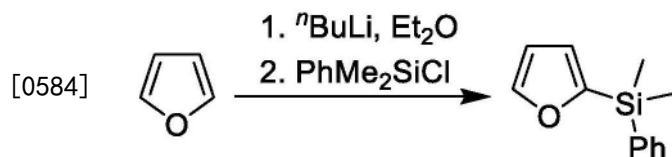


(MC2, 外消旋-形式, 本发明)

[0581] 多步骤制备:

[0582] 外消旋-二甲基硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-二甲基苯基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊二烯基]二氯化锆

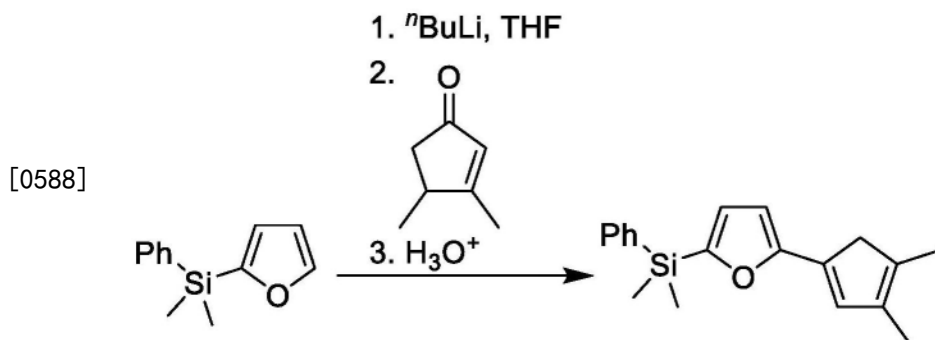
[0583] 2-呋喃基(二甲基)苯基硅烷



[0585] 在约40分钟内,向在冰浴中冷却的25.0g (367mmol)呋喃溶液溶于165ml乙醚中溶液滴加123.5ml (300mmol) 2.43M n BuLi的己烷溶液。将所得混合物在室温下搅拌3.5小时,然后将形成的悬浮液冷却至-78 $^{\circ}C$,并一次性加入50.0ml (51.6g, 302mmol)二甲基苯基氯硅烷。将所得混合物在室温搅拌40小时。通过硅胶垫60 (40-63 μ m)过滤形成的悬浮液,另外用3 \times 50ml二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发,并将残余物真空蒸馏(沸点79 $^{\circ}C$ /3-4mm汞柱),得到56.6g (93%) 2-呋喃基(二甲基)苯基硅烷无色液体。

[0586] 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.67 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.58-7.53 (m, 2H), 7.38-7.33 (m, 3H), 6.67 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 6.38 (dd, $J=3.2$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 0.54 (s, 6H). ^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$): δ 158.14, 147.11, 136.95, 133.91, 129.37, 127.85, 121.02, 109.41, -2.91.

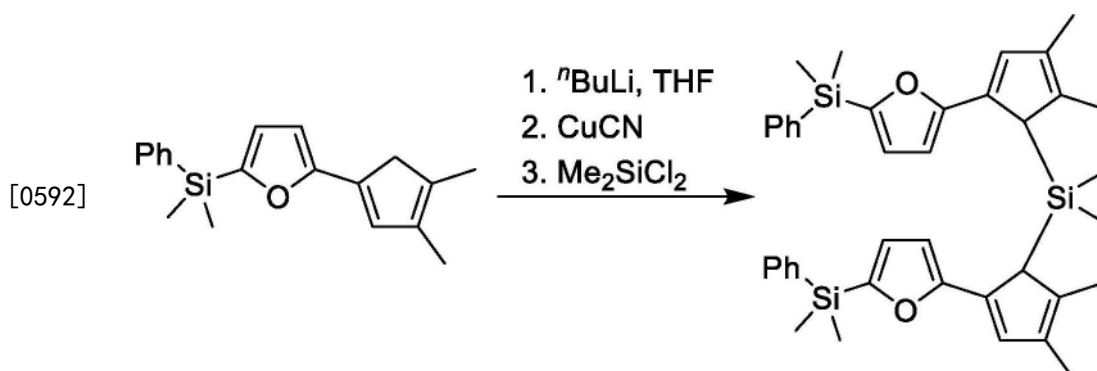
[0587] 1-[2-(5-二甲基苯基硅基)呋喃基]-3,4-二甲基环戊-1,3-二烯



[0589] 向冷却至 -78°C 的20.2g (100mmol) 2-呋喃基(二甲基)苯基硅烷溶解在150ml THF的溶液中滴加41.2ml (100.1mmol) 2.43M $n\text{BuLi}$ 己烷溶液。将所得混合物在室温下搅拌20小时,然后冷却至 -30°C ,在剧烈搅拌下滴加11.0g (100mmol) 3,4-二甲基环戊-2-烯-1-酮溶解在60ml THF中的溶液。将所得溶液在室温下搅拌过夜,然后在冰浴中冷却,加入200ml 5N HCl。将该混合物转移至分液漏斗中,加入600ml乙醚,将所得混合物振摇1分钟。分离有机层,用 $3 \times 150\text{ml}$ 水洗涤,用 Na_2SO_4 干燥,然后(加上浓缩)蒸干。将残留物吸附在硅胶60 (40-63 μm ;洗脱液:己烷)上,通过快速柱色谱法纯化,得到25.9g (88%,纯度约90%)的目标产物,为微红色油状液体。

[0590] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.59-7.56 (m, 2H), 7.38-7.33 (m, 3H), 6.62 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 6.57 (br. s, 1H), 6.21 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 3.21 (s, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.87 (s, 3H), 0.54 (s, 6H). ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 157.01, 156.14, 137.36, 135.34, 135.14, 133.97, 132.89, 131.37, 129.24, 127.80, 122.95, 104.15, 44.75, 13.35, 12.54, -2.75.

[0591] 双[2-(2-(5-二甲基苯基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊-2,4-二烯-1-基]二甲基硅烷



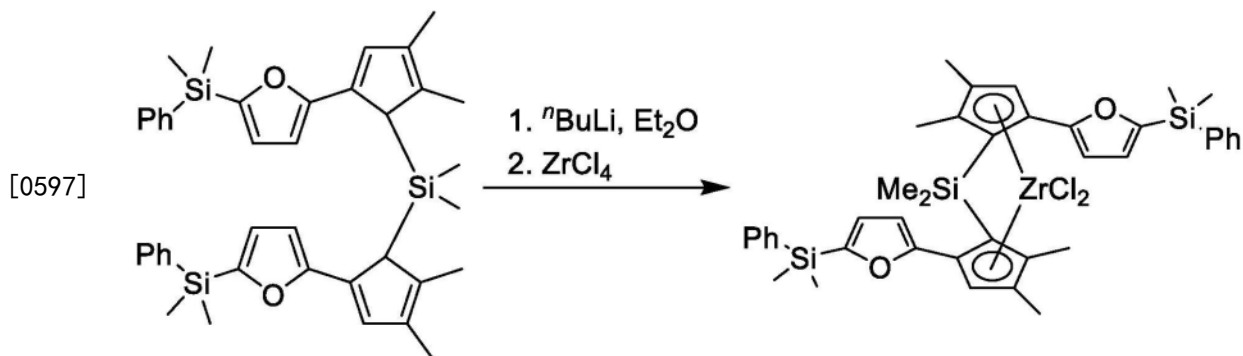
[0593] 向冷却至 -78°C 的25.9g (87.9mmol) 1-[2-(5-二甲基苯基硅基)呋喃基]-3,4-二甲基环戊-1,3-二烯溶解在200ml THF中的溶液中加入36.2ml (88.0mmol) 2.43M $n\text{BuLi}$ 的己烷溶液。

[0594] 将所得暗红色溶液在室温下搅拌3小时,然后冷却至 -50°C ,并加入300mg CuCN 。将所得混合物在 -25°C 搅拌15分钟,然后一次性加入5.67g (55.56mmol) 二氯二甲基硅烷。将该混合物在室温下搅拌过夜。在旋转蒸发仪上除去溶剂;向暗红色残余物中加入700ml二氯甲烷,并用800ml水洗涤所得混合物。分离有机层,用 Na_2SO_4 干燥,通过硅胶垫60 (40-63 μm)过滤,后者另外用 $2 \times 50\text{ml}$ 二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发,真空干燥残余物,得到25.6g (90%,纯度约80%)目标前配体(含两种立体异构体约1:1的混合物),为一种暗红色

的油。

[0595] ^1H NMR (CDCl_3) : δ 7.57-7.46 (m, 4H) , 7.39-7.26 (m, 6H) , 6.59 (d, $J=3.2\text{Hz}$) , 6.57 (br. s) and 6.57 (d, $J=3.2\text{Hz}$) {sum 4H} , 6.24 (d, $J=3.2\text{Hz}$) and 6.07 (d, $J=3.2\text{Hz}$) {sum 2H} , 4.07 (s) and 3.70 (s) {sum 2H} , 2.13 (s) , 1.98 (s) , 1.88 (s) and 1.87 (s) {sum 12H} , 0.51 (s) , 0.50 (s) , 0.48 (s) and 0.46 (s) {sum 12H} , -0.45 (s) , -0.72 (s) and -0.78 (s) {sum 6H} .

[0596] 外消旋-二甲基硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-二甲基苯基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊二烯基]二氯化锆



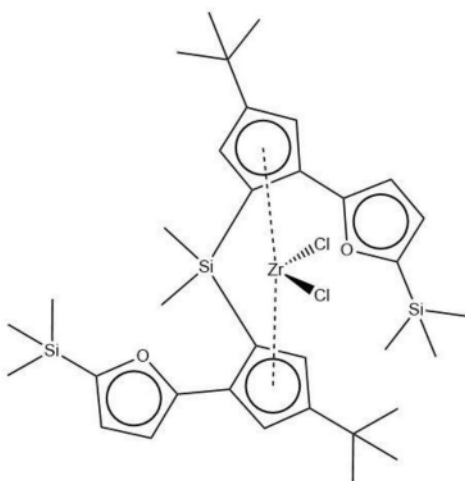
[0598] 向冷却至 -78°C 的25.6g (约39.7mmol) 双[2-(2-(5-二甲基苯基硅基)呋喃基)-4,5-二甲基环戊-2,4-二烯-1-基]二甲基硅烷溶液在300ml乙醚的溶液中加入32.6ml (79.2mmol) 2.43M $^n\text{BuLi}$ 的己烷中的溶液。将该混合物在室温下搅拌过夜,然后将得到的具有大量白色沉淀物的棕色悬浮液冷却至 -78°C ,并加入9.25g (39.7mmol) ZrCl_4 。将反应混合物在室温下搅拌24小时,得到含有黄色沉淀的暗红色溶液。滤出沉淀物。将滤液蒸发至约30毫升,然后加入30毫升正己烷。滤出从该混合物中沉淀的黄色粉末(目标配合物与 LiCl 的混合物),用正己烷洗涤,然后添加到上述分离的沉淀物中。将残余物与50ml热的甲苯一起搅拌(几乎在回流下),并通过玻璃料(G4)过滤形成的悬浮液。将滤液蒸发至约25ml,加热至约 60°C ,然后加入30ml正己烷。滤出(G4)在室温下从该溶液中过夜沉淀的黄色粉末,真空干燥得到4.82g目标配合物。将母液蒸发至约5ml,加入25ml己烷。收集在室温下从由此获得的混合物中过夜沉淀出的未被滤出(G4)黄色固体,然后在真空中干燥。该步骤得到额外0.7g的标题的二茂锆。因此,目标外消旋配合物的总产量为5.52g (17%)。

[0599] $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_3\text{Zr}$ 的理论计算:C, 59.67;H, 5.76。实验值:C, 59.95;H, 5.81。

[0600] ^1H NMR (CDCl_3) : δ 7.58-7.52 (m, 2H) , 7.41-7.31 (m, 3H) , 6.69 (s, 1H) , 6.65 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 1H) , 6.55 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 1H) , 2.16 (s, 3H) , 1.35 (s, 3H) , 0.56 (s, 3H) , 0.55 (s, 3H) , 0.54 (s, 3H) . ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3) : δ 157.60, 154.01, 138.23, 136.56, 134.06, 129.42, 128.77, 128.18, 127.80, 123.41, 122.01, 110.19, 100.06, 14.22, 14.18, 3.34, -2.65, -3.05.

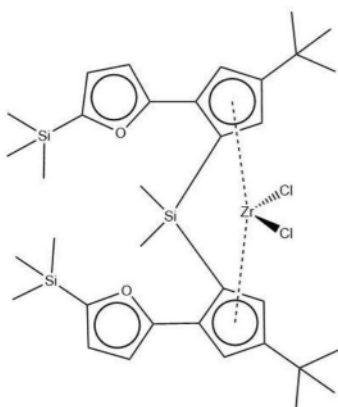
[0601] 对比例茂金属配合物MC6和茂金属MC7

[0602]



(MC6, 外消旋-形式, 对比例)

[0603]

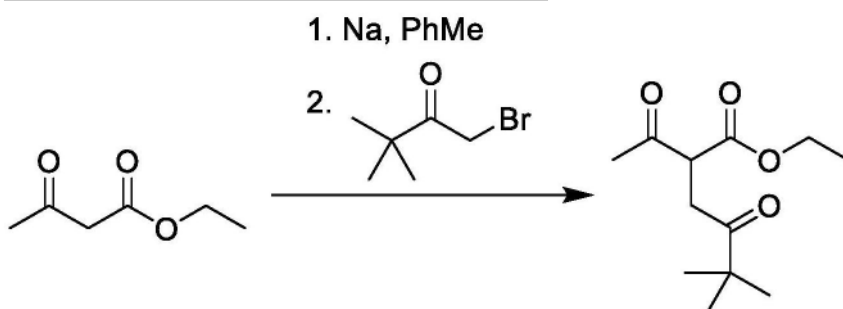


(MC7, 内消旋-形式, 示例中未使用)

[0604] 多步骤制备:

[0605] 外消旋-二甲基硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊二烯基]二氯化锆[0606] 2-乙酰基-5,5-二甲基-4-氧代己酸乙酯

[0607]



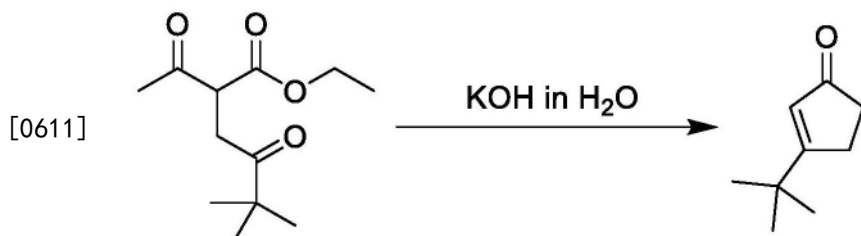
[0608] 将12.5g (544mmol, 1.66化学当量) 钠加入到360ml甲苯中, 然后加入132ml (1.04mol, 3.16化学当量) 乙酰乙酸乙酯。一分钟后发生剧烈放热反应并释放出氢气, 约10分钟后平息。然后将反应混合物在室温下搅拌2小时。向所得非均匀混合物中滴加58.8g (329mmol) 1-溴-3,3-二甲基丁-2-酮, 并将反应混合物在室温下搅拌过夜。将所得混合物在冰浴中冷却, 然后用400ml水处理。再加入400ml水, 分离出有机层, 用400ml乙醚萃取水层。将合并的有机萃取物用 Na_2SO_4 干燥、蒸发, 并通过真空蒸馏 (b. p. $\leq 65^\circ\text{C}/6\text{mm Hg}$) 除去过量的乙酰乙酸乙酯, 得到79.3g (约100%) 的目标产物, 其无需额外纯化进一步使用。

[0609] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 4.19 (q, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.01 (dd, $J=8.3\text{Hz}$, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 3.23

(dd, $J=18.5\text{Hz}$, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 3.02 (dd, $J=18.5\text{Hz}$, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.28 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H), 1.17 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (CDCl_3): δ 213.36, 202.49, 168.92, 61.57, 53.67, 43.77, 35.70, 30.18, 26.39, 13.95.

质量
 反应时间增加到 11 小时导致 6,6-二甲基庚烷-2,5-二酮含量降低到 10%，而不会减少所得混合物的质量

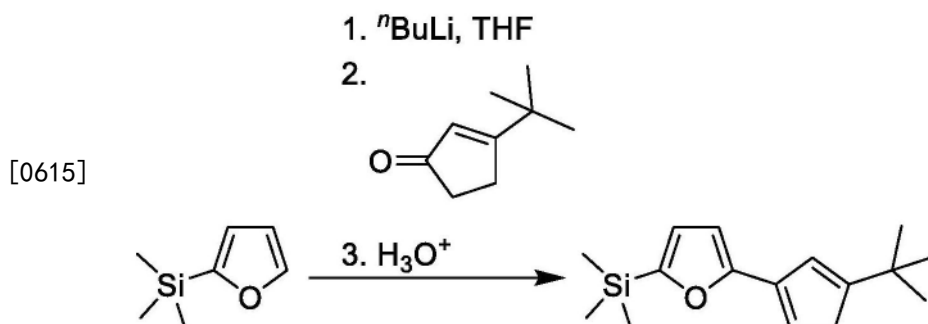
[0610] 3-叔丁基环戊-2-烯-1-酮



[0612] 将1L热水加入至37.5g (164.3mmol) 2-乙酰基-5,5-二甲基-4-氧代己酸酯(由上述制备)中。在回流下向该混合物中滴加在500ml水中的110g (1.96mol) KOH的溶液超过1小时。将反应混合物回流8小时,冷却至室温,然后用3×400ml乙醚萃取。用 Na_2SO_4 干燥合并的萃取物,用硅胶垫60 (40-63 μm) 过滤,然后蒸干得到18.0g被约15%的6,6-二甲基庚烷-2,5-二酮¹污染的粗产品。将4次类似合成得到的粗产品合并,真空蒸馏得到不同纯度的3-叔丁基环戊烷-2-烯-1-酮馏分,包括纯度约为95%的3-叔丁基环戊烷-2-烯-1-酮馏分,其沸点高于6,6-二甲基庚烷-2,5-二酮。因此,目标产物的计算产率(根据 ^1H NMR数据确定3-叔丁基环戊烷-2-烯-1-酮的纯度)为52.0g (57%),而6,6-二甲基庚烷-2,5-二酮-8.77g (8.5%)。结果表明,3-叔丁基环戊-2-烯-1-酮与二酮的混合物可用于随后取代的环戊二烯的合成。

[0613] ^1H NMR (CDCl_3): δ 5.95 (t, $J=1.7\text{Hz}$, 1H), 2.67-2.63 (m, 2H), 2.44-2.40 (m, 2H), 1.2 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (CDCl_3): δ 210.54, 191.11, 127.21, 35.41, 35.11, 28.68, 27.58.

[0614] 1-叔丁基-3-[2-(5-三甲基硅基)呋喃基]环戊-1,3-二烯

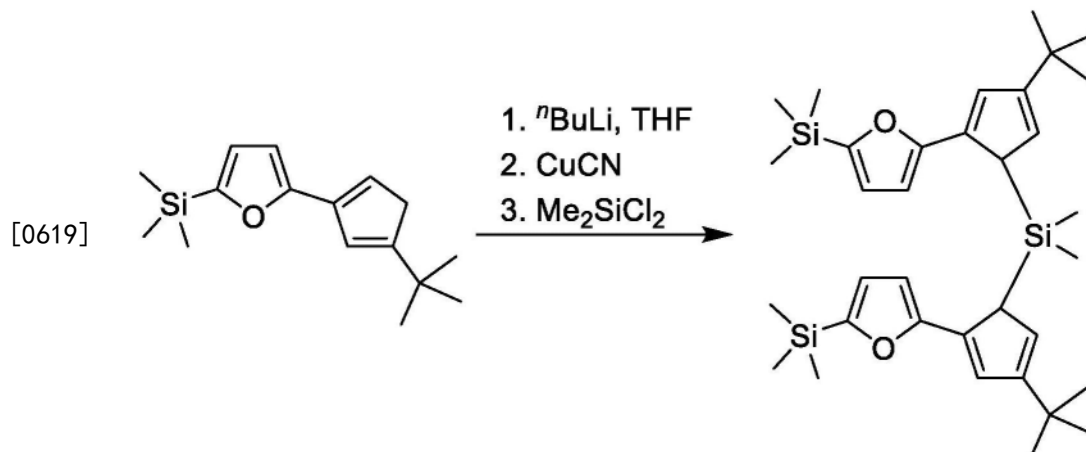


[0616] 向冷却至-78℃的22.2g (158mmol) 2-三甲基硅基呋喃溶解在230ml THF中的溶液中滴加65.2ml (158mmol) 2.43M $n\text{BuLi}$ 的己烷溶液。将所得混合物在室温下搅拌7.5小时,然后冷却至-35℃,一次性加入20.0g 89%纯度的3-叔丁基环戊-2-烯-1-酮[含有约11%的6,6-二甲基庚烷-2,5-二酮,因此添加的混合物含有17.55g (127mmol)的3-叔丁基环戊-2-烯-1-酮和2.45g (15.68mmol)的6,6-二甲基庚烷-2,5-二酮]。将所得溶液在室温下搅拌过夜,然后在冰浴中冷却,加入200ml 4N HCl。将该混合物转移至分液漏斗中,加入500ml乙醚,将所得混合物振摇1分钟。分离有机层,用3×200ml水洗涤,用 Na_2SO_4 干燥,然后蒸干。通过使用硅胶60的快速柱色谱法纯化残余物(40-63 μm ;洗脱剂:己烷),得到27.5g (83%,基于混合物

中的3-叔丁基环戊-2-烯-1-酮)目标产物(两种双键区域异构体比例约为88:12的混合物)为橙色油状液体,在室温下会自发固化。

[0617] ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.83 (m, 1H), 6.59 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 6.27 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 5.89 (“q”, $J=1.7\text{Hz}$, 1H), 3.27 (“t”, $J=1.4\text{Hz}$, 2H), 1.2 (s, 9H), 0.28 (s, 9H). ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 158.86, 157.62, 156.36, 137.02, 127.12, 121.29, 121.01, 104.93, 40.01, 32.20, 29.70, -1.48.

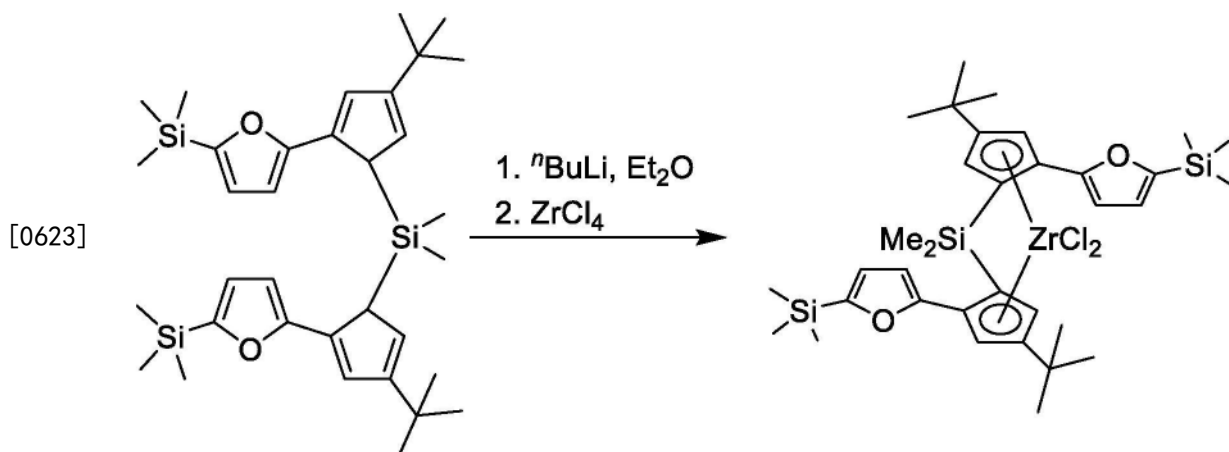
[0618] 双[2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊-2,4-二烯-1-基]二甲基硅烷



[0620] 向冷却至 -50°C 的25.5g (97.9mmol) 1-叔丁基-3-[2-(5-三甲基硅基)呋喃基]环戊二烯-1,3-二烯溶解在200ml THF中的溶液中加入40.3ml (97.9mmol) 2.43M $n\text{BuLi}$ 的己烷溶液。将所得暗红色溶液在室温下搅拌3.5小时,然后冷却至 -50°C ,并加入300mg CuCN 。将所得混合物在 -25°C 搅拌15分钟,然后一次性加入6.32g (49.0mmol) 二氯二甲基硅烷。将该混合物在室温下搅拌过夜。在旋转蒸发仪上除去溶剂;向暗红色残余物中加入600ml二氯甲烷,并用800ml水洗涤所得混合物。分离有机层,用 Na_2SO_4 干燥,通过硅胶板60 (40-63 μm) 过滤,另外用 $2 \times 50\text{ml}$ 二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发。将所得暗红色油状物溶解在500ml正己烷中,用硅胶垫60 (40-63 μm) 过滤所得悬浮液,另外用 $3 \times 50\text{ml}$ 正己烷洗涤。将滤液蒸发并真空干燥,得到25.4g (90%, 纯度约90%) 双[2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊-2,4-二烯-1-基]二甲基硅烷(两种立体异构体约1:1的混合物),为浅红色油状物。

[0621] ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.85-6.82 (m, 2H), 6.58 (d, $J=3.2\text{Hz}$) and 6.57 (d, $J=3.2\text{Hz}$) {sum 2H}, 6.29 (d, $J=3.2\text{Hz}$) and 6.27 (d, $J=3.2\text{Hz}$) {sum 2H}, 6.17 (m) and 6.11 (m) {sum 2H}, 3.87 (d, $J=1.2\text{Hz}$) and 3.66 (d, $J=1.2\text{Hz}$) {sum 2H}, 1.24 (s) and 1.19 (s) {sum 18H}, 0.23 (s) and 0.22 (s) {sum 18H}, -0.36 (s), -0.44 (s) and -0.50 (s) {sum 6H}. ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 158.41, 158.40, 156.50, 156.43, 156.09, 155.78, 138.14, 138.03, 126.69, 126.59, 124.53, 123.75, 121.37 (two resonances), 104.90, 104.82, 48.75, 47.78, 32.30, 32.24, 30.41, 30.38, -1.43, -1.46, -4.29, -6.52, -6.76.

[0622] 外消旋-和内消旋-二甲基硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊二烯基]二氯化锆



[0624] 向冷却至 -78°C 的25.4g (约44.0mmol) 双[2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊-2,4-二烯-1-基]二甲基硅烷溶解在350ml乙醚中的溶液中加入36.2ml (88.0mmol) 2.43M $n\text{-BuLi}$ 的己烷溶液。将该混合物在室温下搅拌过夜,然后将所得红色溶液冷却至 -78°C ,并加入10.3g (44.2mmol) ZrCl_4 。将反应混合物在室温下搅拌24小时,得到暗红色溶液和黄色沉淀。将该混合物蒸干。将残余物与200ml热的甲苯一起搅拌,并通过玻璃料(G4)过滤形成的悬浮液。将该滤液蒸发至约100ml。用10ml甲苯洗涤在室温下3小时中从该溶液中沉淀的浅橙色沉淀物,然后将其真空干燥。该步骤得到9.70g (30%)的纯外消旋配合物。将母液蒸发至约10ml,将形成的溶液加热至约 60°C ,然后加入30ml正己烷。将室温下从该溶液中过夜沉淀的黄色粉末(被5%外消旋异构体污染的内消旋配合物)和红色晶体(外消旋和内消旋化合物约4:1的混合物)过滤(G4),得到9.30g被约15%的外消旋配合物污染的内消旋二茂锆。将母液蒸干,将残余物溶于40ml正己烷中。将在室温下从所得混合物中过夜沉淀的黄色固体滤出(G4)并在真空中干燥。该步骤得到3.50g比例为67:43的内消旋/外消旋配合物的混合物。因此,外消旋和内消旋二氯二茂锆的总产量为22.5g (69%)。向来自第二组分的黄色粉末(9.30g,带有红色晶体的黄色粉末)中加入120ml正己烷,黄色粉末很快溶解,并立即滤出(G3)红色晶体。将滤液蒸干,将残余物在7ml甲苯和15ml正己烷的混合物中重结晶,得到4.50g (14%)纯的内消旋-二甲基硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊二烯基]二氯化锆。

[0625] 外消旋-二甲基硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊二烯基]二氯化锆。

[0626] $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_3\text{Zr}$ 的理论计算:C, 55.40;H, 6.84。实验值:C, 55.64;H, 7.02。

[0627] ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.75 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H), 6.67 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 2H), 6.54 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 2H), 5.54 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H), 1.26 (s, 18H), 0.84 (s, 6H), 0.33 (s, 18H)。 ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 159.89, 153.94, 153.36, 124.98, 123.70, 122.07, 111.58, 109.47, 103.22, 33.89, 30.16, -0.09, -1.31。

[0628] 内消旋-二甲基硅烷二基-双[η^5 -2-(2-(5-三甲基硅基)呋喃基)-4-叔丁基环戊二烯基]-二氯化锆(该立体异构体未用于催化剂制备和聚合实施例)。

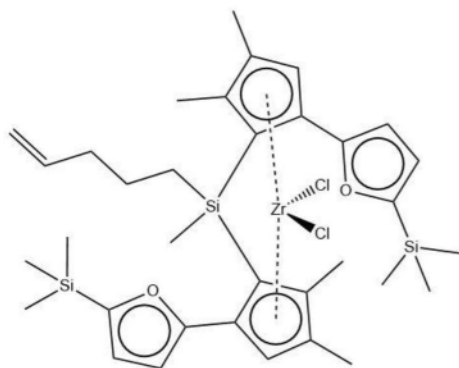
[0629] $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_3\text{Zr}$ 的理论计算:C, 55.40;H, 6.84。实验值:C, 55.77;H, 7.09。

[0630] ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.82 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H), 6.25 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 2H), 6.07 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 2H), 5.69 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H), 1.35 (s, 18H), 1.04 (s, 3H), 0.74 (s, 3H), 0.28 (s, 18H)

. ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3) : δ 158.44, 152.94, 152.89, 127.08, 124.46, 122.28, 111.97, 108.47, 101.59, 34.10, 30.35, 1.77, -1.36, -2.89.

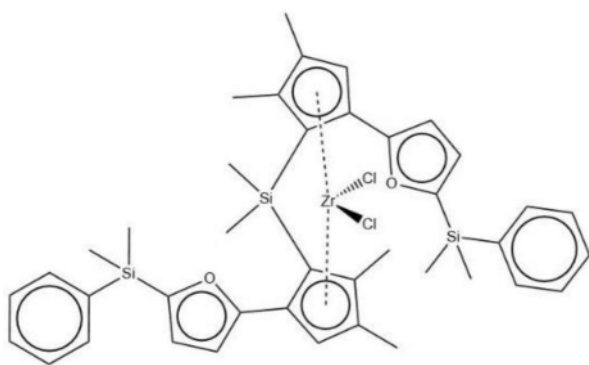
[0631] 本发明配合物MC1至MC2是:

[0632]



反式-形式

(MC1),

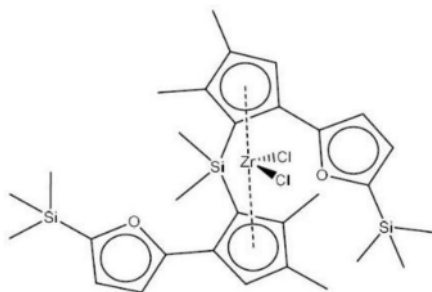


外消旋-形式对比例的茂金

(MC2),

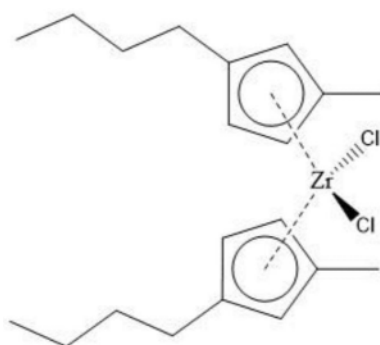
属是:

[0633]

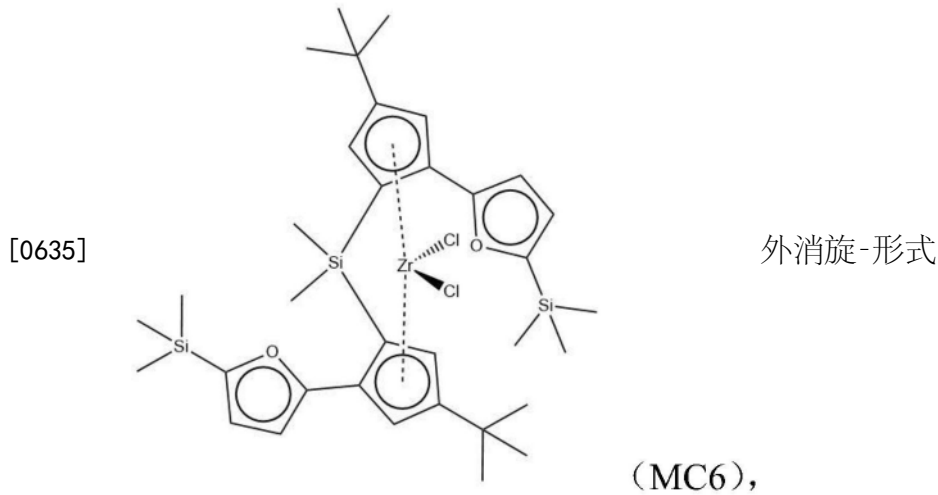
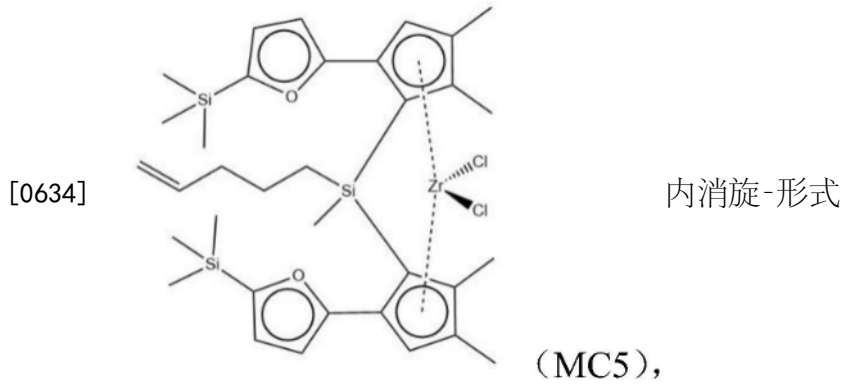


外消旋-形式

(MC3),



(MC4)



[0636] 催化剂制备

[0637] 均使用以下“通用一步催化剂制备方法”制备所有催化剂示例,并总结在表1中。

[0638] 表1:本发明催化剂实施例和对比例

催化剂	IC1	IC2	CC1	CC2	CC3	CC4
催化剂中的茂金属	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
[0639] Al/Zr 负载比, mol/mol	100	100	100	100	100	100
锆含量, wt%	0.307	0.317	0.309	0.279	0.326	0.277
铝含量, wt%	12.4	12.2	12.2	11.7	12.4	11.0
挥发物, 重量%	0.5	<0.2	<0.2	1.3	<0.2	2.6

[0640] 通用一步法催化剂制备方法

[0641] 将140 μ mol茂金属溶解在甲基铝氧烷溶液(30wt% MAO的甲苯溶液含有14mmol Al)和1.6mL额外的甲苯中获得的预接触混合物在室温、氮气气氛下在玻璃小瓶中搅拌2小时。然后在10-30 $^{\circ}$ C的温和机械搅拌下,将获得的溶液在5分钟内逐滴添加到玻璃反应器中的2g预处理二氧化硅载体中。然后将粗催化剂再温和混合1小时并再静置17小时。然后将催化剂在60 $^{\circ}$ C下真空干燥60分钟。

[0642] 聚合实验1:单峰乙烯/1-己烯共聚

[0643] 使用以下的“常规实验室规模乙烯淤浆相共聚方法”在淤浆相乙烯共聚合中测试

所有催化剂实例,并且将相应的实例总结在表2中。

[0644] 通用实验室规模的乙烯淤浆相共聚合法

[0645] 清除剂进料容器装有1.5mL三异丁基铝 (TiBA; 10%的庚烷溶液),并连接到聚合反应器。使用N₂压力 (5.0bar) 将TiBA溶液添加到空反应器中。在TiBA进料后,反应器压力降至N₂的0.2bar。

[0646] 反应器在20°C下充满1250mL液态丙烷,反应器压力为8.92bar。

[0647] 在350rpm的搅拌速率下,将反应器加热到所需的预聚合温度60°C。反应器中的压力为21.95bar。

[0648] 将来自500mL容器的0.2bar H₂填充到管线中。将对应于3.70bar压差的乙烯 (32.6g) 和1-己烯 (5.0mL/3.4g) 通过含有H₂的管线添加到反应器中。将反应器中的压力增加到25.65bar。

[0649] 将所需量的催化剂 (通常为25-35mg) 称入手套箱内的催化剂进料器中。催化剂进料器与聚合反应器相连,通过3个重复的真空和N₂填充的循环除去管线中的空气。在管线惰性化后,用100mL丙烷将催化剂冲洗到反应器中,并将搅拌速度增加到550rpm。反应器中的压力约为25.61bar。

[0650] 继续进行预聚合步骤,通过使用流量计进料乙烯来保持压力恒定,直到在60°C下形成2-5%的预聚材料 (大致相当于2-5g的C₂消耗量)。通常,需要大约40分钟才能达到所需的预聚合程度。

[0651] 聚合反应器的温度升至85°C,导致反应器压力为40.4bar。

[0652] 将来自500mL容器的0.2bar H₂填充到管线中。将对应于6.70bar压差的乙烯 (62.5g) 和1-己烯 (10.0mL/6.7g) 通过含有H₂的管线添加到反应器中。

[0653] 对于淤浆聚合步骤,反应器在85°C下搅拌60分钟。压力通过流量计进料乙烯来保持恒定。聚合60分钟后,通过将搅拌速度降低至150rpm、放空反应器并将温度降低至60°C来停止反应。为了去除碳氢化合物残余物 (打开前) 一通过加压/释放1bar的氮气压力将反应器冲洗10次。反应器在打开前冷却至20°C。

[0654] 表2:本发明实施例和对比例的乙烯/1-己烯共聚。

[0655]

聚合实例	IE1-1	IE2-1	CE1-1	CE2-1	CE3-1	CE4-1
使用的催化剂	IC1	IC2	CC1	CC2	CC3	CC4
催化剂中的茂金属	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
活性, kg _{PE} / (g _{cat} * h)	6.3	3.8	2.8	1.6	2.7	0.5
1-己烯掺入量, wt %	4.2	4.2	3.9	1.0	2.0	1.3
MFR ₂₁ , g/10min	59.7	41.8	59.2	113.5	85	-
MFR ₂ , g/10min	2.2	1.8	2.7	5.5	1.6	47
FRR _{21:2}	27.1	23.2	21.9	20.6	53.1	-
堆积密度, g/cm ³	0.36	0.38	0.37	0.38	0.37	0.38

[0656] 发明人惊奇地发现,当本发明的茂金属配合物以所述方式多相化以提供本发明的IC1和IC2时,观察到相比CC1-CC4具有优异的催化剂活性 (图1)、共聚单体敏感性 (图2)、M_w能力 (图3) 和动力学 (图6)。

[0657] 至关重要的是,IC1和IC2结合了M_w能力、高共聚单体灵敏度、高活性 (图4和图5) 和

稳定的动力学(图6)。

[0658] 从图1可以看出,聚合实施例IE1-1和IE2-1中IC1和IC2的催化活性与CC1(实施例CE1-1)相比提高了126%和35%。在打浆条件下IC1的活性增加尤为突出(IE1-1)。这种活性的增加归因于茂金属结构中长烯基链的存在(比较MC1和来自CC1的MC3)。以前从未在咪唑基取代的桥联双Cp中采用烯基链的使用。

[0659] 发明人还发现,如表现不同(较差)的CC3(其他方面与来自IC1的MC1具有相同的结构的配合物MC5)所证明的,这种效应对于更开放的内消旋形式变得无关紧要。内消旋形式的类似性能降低效应并不普遍,但至少对于MC3和MC6的内消旋异构体来说也经历过。示例IE1-1与CE3-1的比较证明了选择性利用纯立体异构形式以获得最佳性能的重要性。与IC1相比,CC3的共聚单体敏感性减半表明更多空间屏蔽结构优于更开放的内消旋形式。

[0660] IE1-1和IE2-1与CE4-1的比较表明仔细选择茂金属结构的重要性,例如当关注高性能时,同一茂金属类型内的取代基模式。即使茂金属的咪唑基部分与IC1完全相同,CC4的性能也很低。它揭示了在Cp环的第4位引入一个大取代基而不是在第4位和第5位引入两个小取代基,在空间上阻碍了金属中心的接近,使得该配合物在乙烯聚合中没有作用。

[0661] CC2(未桥联的双Cp配合物MC4)的较差性能表明,与未桥联的双Cp配合物相比,当以相同方式被多相化和激活时,咪唑基取代的桥联双Cp配合物本身具有整体强大的优势。在这个方面,尤其是在共聚物分子量和共聚单体掺入方面,与常见的商用双Cp示例相比,基于桥联咪唑基的双Cp示例的潜力是巨大的。

[0662] 图2显示,与CC1相比,IC1和IC2的共聚单体灵敏度提高了7%。这种增加通常与金属茂结构密切相关。因此,7%的增加是一个令人满意的成就,可以有利于聚合过程的经济性。

[0663] 图3显示了MC1和MC2(催化剂示例IC1和IC2)在采用的共聚条件下的 M_w 能力相比MC3(CC1)的 M_w 能力有所增加,同时相比MC4(催化剂CC2)也大大提高,MFR₂值降低达68%。这提供了新型催化剂用于生产某些共聚物牌号的潜在用途,而这些共聚物牌号是普通未桥联Zr基双Cp无法获得的。

[0664] 正是上述效果和改进性能(图4和图5)的结合才特别有价值。更高的活性和改善的共聚单体的敏感性与更高的 M_w 能力相结合对于催化剂的经济可行性表现至关重要。

[0665] 图6不仅展示了IE1-1和IE2-1中的卓越催化剂性能,还展示了所需的稳定聚合动力学曲线。在实验的前40分钟内,IE1-1的较高特性反映了预聚合步骤中IC1的较高活性。

[0666] 聚合实验2:单峰丙烯均聚

[0667] 所有催化剂示例(不包括CC2)都使用下面的“通用丙烯本体相均聚方法”在丙烯本体中进行丙烯均聚测试,相应的示例总结在表3中。

[0668] 通用丙烯本体相均聚法

[0669] 在0.48L高压釜中以本体相进行丙烯均聚。在实验开始之前,将反应器惰化并用丙烯吹扫。将25mL(1.1mmol)氢气分批加入空反应器中。在20°C和10.5bar压力下将280mL液态丙烯充入反应器。使用氮气(0.7bar)添加100 μ L三乙基铝(TEA;0.25mol/L庚烷溶液)作为清除剂。丙烯和TEA之间的接触时间为20分钟。搅拌速度为350rpm,并在整个实验过程中保持恒定。

[0670] 将干催化剂(40-50mg)称入催化剂小瓶中并悬浮在庚烷中(固体含量=6.7-

8.3mg/mL)。使用氮气(0.7bar),将催化剂/庚烷淤浆的等分试样注入准备好的反应器中,因此在反应器中具有总量为16-20mg的催化剂。预聚合步骤在20℃、11.6bar的总压力下进行20分钟。然后在7-10分钟内将反应器加热至80℃的主要本体聚合温度。本体聚合在80℃、36.5bar的总压力下进行60分钟。在催化剂活性低的情况下,聚合时间延长至120分钟。

[0671] 通过将反应器冷却至环境温度、将搅拌器速度降低至20ppm、冲洗反应器并添加O₂/N₂(1% O₂)气体混合物直至76bar来停止聚合。将反应器排空并应用冲洗程序(真空,N₂>7bar-真空,重复数次)以除去剩余的丙烯。使用2500ppm的Irganox B225(溶解在丙酮中)稳定地去除的聚合物粉末,并在通风橱中自然干燥。

[0672] 每种催化剂的聚合实验重复两次进行。表3总结了平均聚合结果以及聚合物表征数据(包括MFR、GPC、DSC、溶液态NMR、XCS和Crystex)。

[0673] 表3:丙烯均聚结果

聚合实例	IE1-2	IE2-2	CE1-2	CE3-2	CE4-2
使用的催化剂	IC1	IC2	CC1	CC3	CC4
催化剂中的茂金属	MC1	MC2	MC3	MC5	MC6
活性(平均值), kgpp/(gcat·h)	1.56	1.5	1.08	0.45	0.14
堆积密度(平均值), g/cm ³	0.402	0.447	0.431	n.a.	n.a.
[0674] MFR ₂ (平均值), g/10 min	571	222	336	n.a.	n.a.
M _w , g/mol	65500	92600	80700	38300	7270
T _m (平均值), °C	142.7	139.65	141	141.9	140
XCS(重量法), wt%	1.87	1.38	1.68	n.a.	63.44
可溶性组分(Crystex), wt%	2.1	1.49	1.86	91.36	66.12
五元组全同立构规整度, %	87.06	86.41	86.66	12.03	78.13
形态	粉末、球形颗粒	粉末、球形颗粒	粉末、球形颗粒	粘性油	不规则聚合物薄
[0675]					片, 部分熔融

[0676] 令人惊讶地,发现也可以在丙烯聚合条件下聚合MC1和MC2(本发明的实施例)。发明人惊奇地发现,当本发明的茂金属配合物以所述方式多相化得到本发明的IC1和IC2时,如图7所示,IE1-2和IE2-2与CE1-2相比,催化剂活性分别提高了45%和36%。获得了大部分具有球形聚丙烯颗粒的良好粉末形态和大于0.4g/cm³的更高的堆积密度。与CE1-2相比,示

例CE3-2和CE4-2显示出明显较低的活性和较差的形态。CE3-2(由基于内消旋配合物MC5的对比例的催化剂CC3生产)的结果是完全无定形的油性聚合物材料,而CE4-2代表具有部分熔融附聚物的不规则聚合物薄片。

[0677] 根据图8,IE2-2显示出相比CE1-2更高的活性以及更高的重均分子量(M_w),而IE1-2显示出比CE1-2更高的活性但更低的 M_w 。与IC1、IC2和CC1相比,CC3和CC4对比例的催化剂具有最低的聚丙烯 M_w 能力。

[0678] 根据图9和图10,IE1-2和IE2-2实验产生了相当的PP全同立构规整度和可溶性组分。CE3-2提供了非常低的全同立构规整度和非常高的可溶性组分,其在上述聚合物的高度无定形、油性性质上有所反映。与CE1-2相比,CE4-2还显示出更低的全同立构规整度和显著地更高的可溶性组分。

[0679] 因此,MC1和MC2能够以与文献已知的MC3具有相似特性的显着更高的催化剂活性生产均聚PP。这是在低二甲苯可溶物下实现的。

[0680] 与乙烯聚合中的发现类似,在丙烯本体聚合中,IC1和IC2表现出比对比例CC1更高的催化剂活性,而 M_w 能力处于相似水平。获得具有球形聚合物颗粒的良好粉末形态。MC1和MC2的衍生聚合物特性,例如全同立构规整度、可溶性组分和融化温度处于相当的水平。MC5和MC6(对比例)在丙烯聚合条件下通常表现出总体上较差的性能。对于这些对比例,得到了具有、较差的聚合物形态和较低分子量以及较低全同立构规整度的较低活性催化剂。

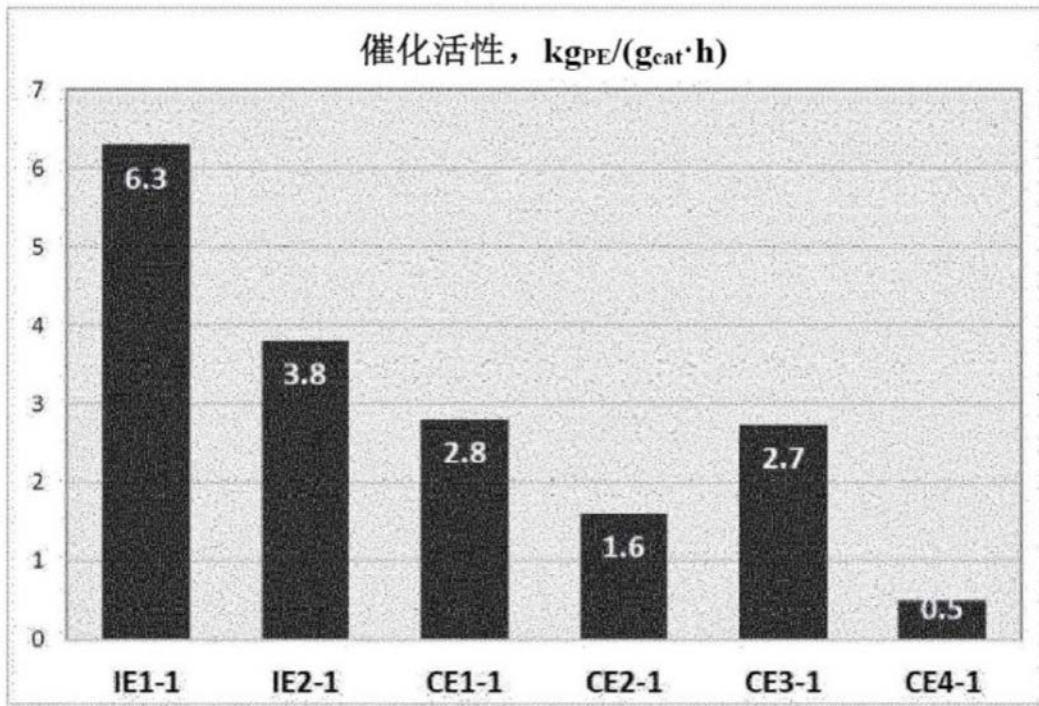


图1

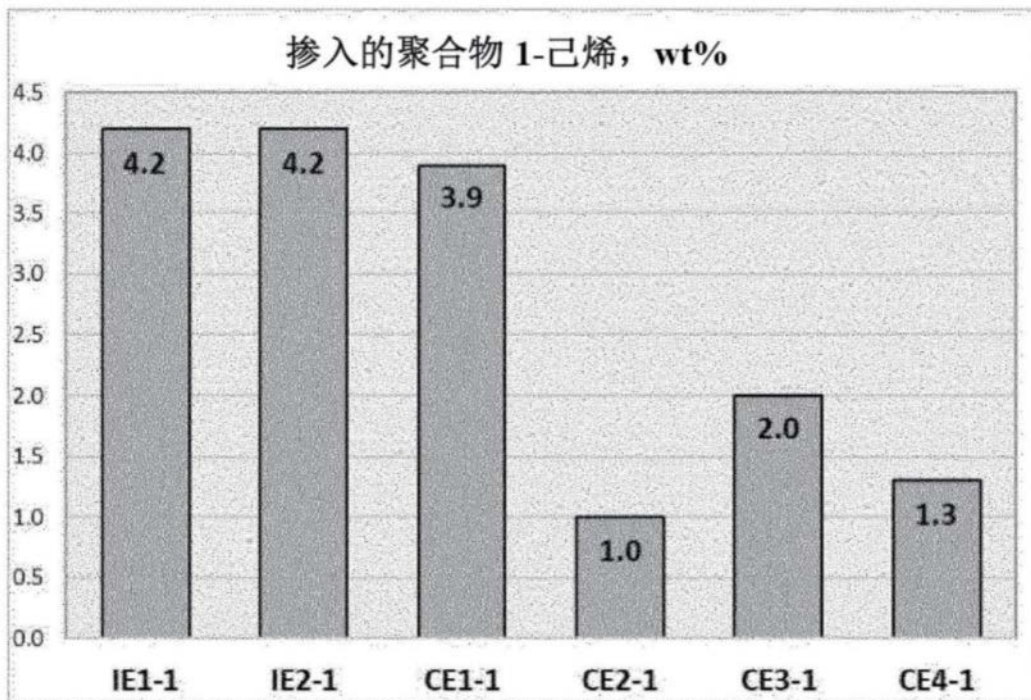


图2

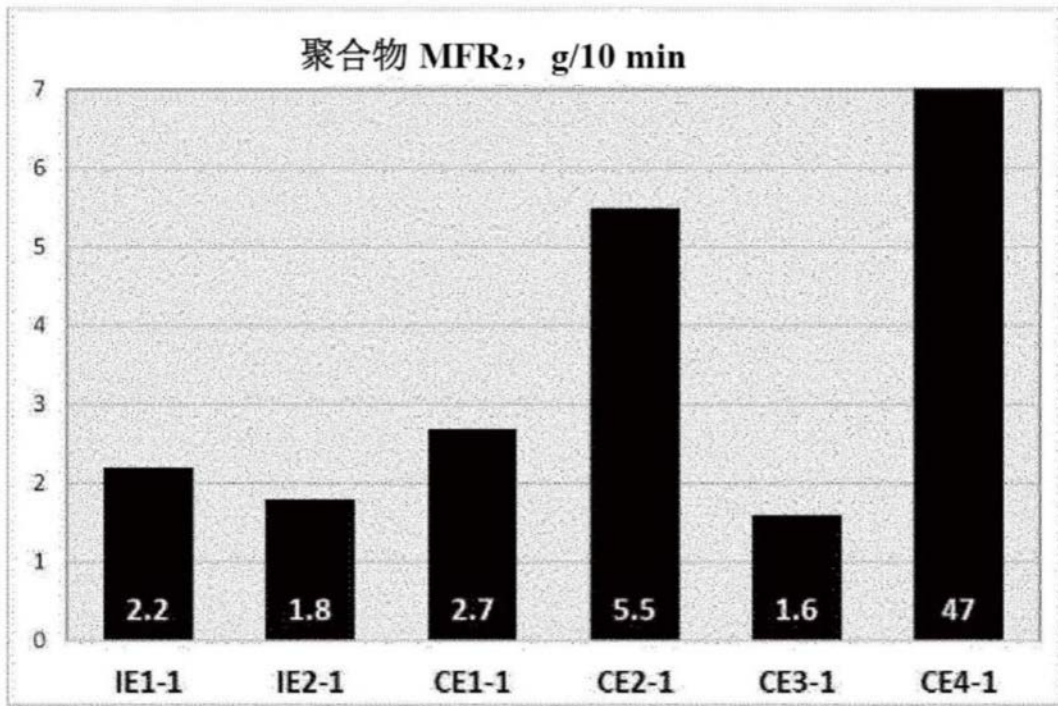


图3

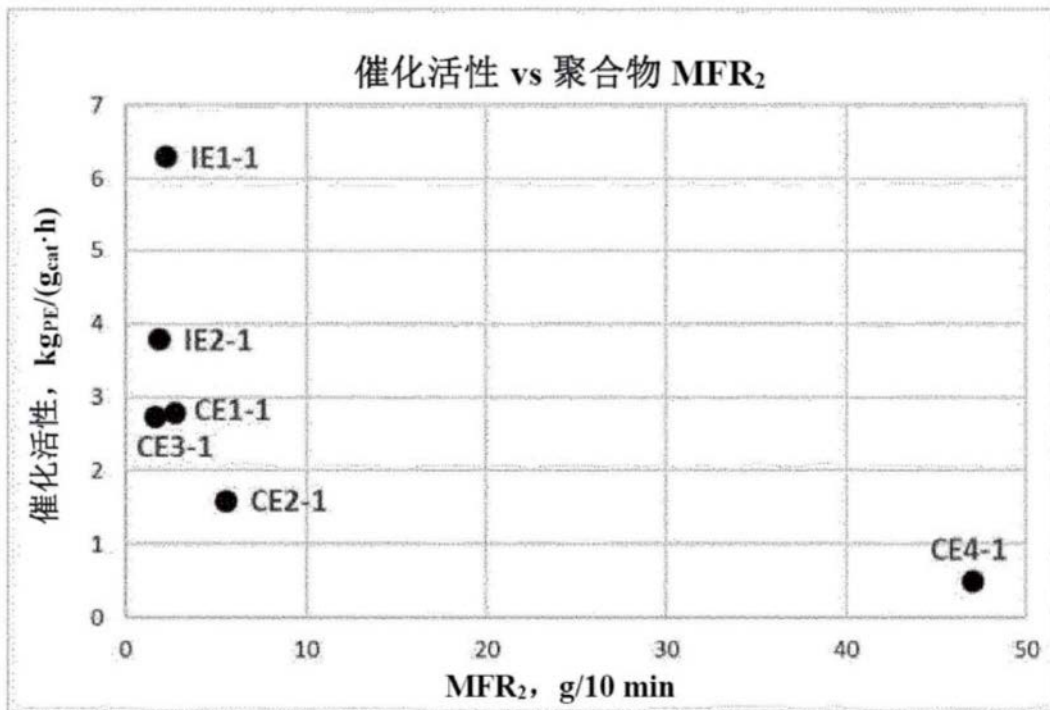


图4

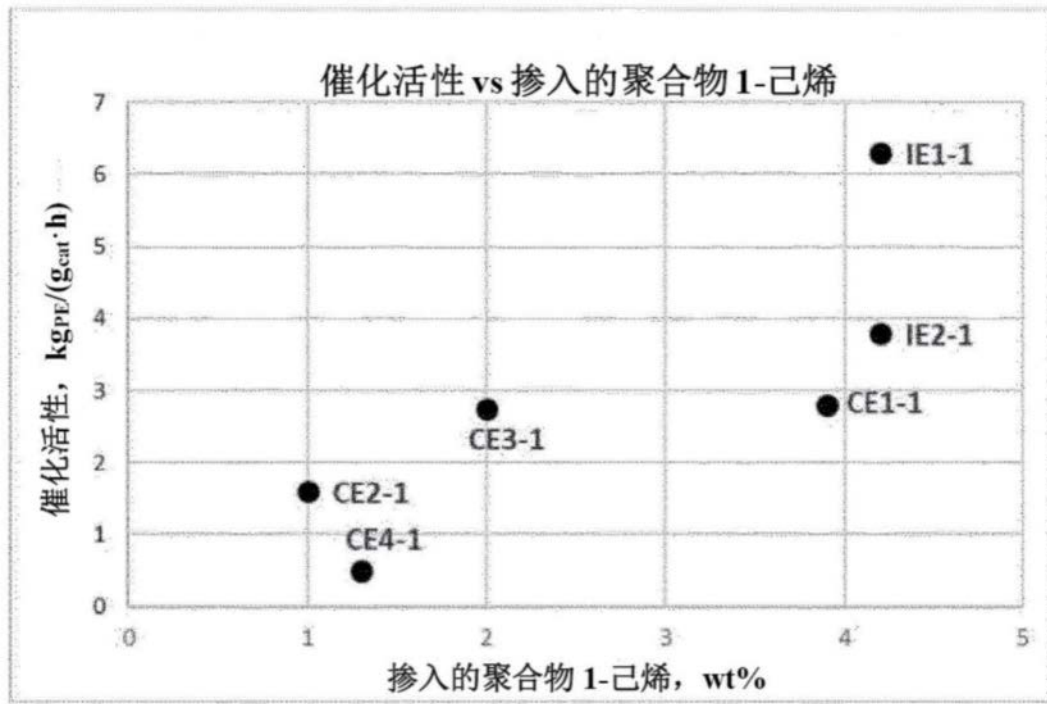


图5

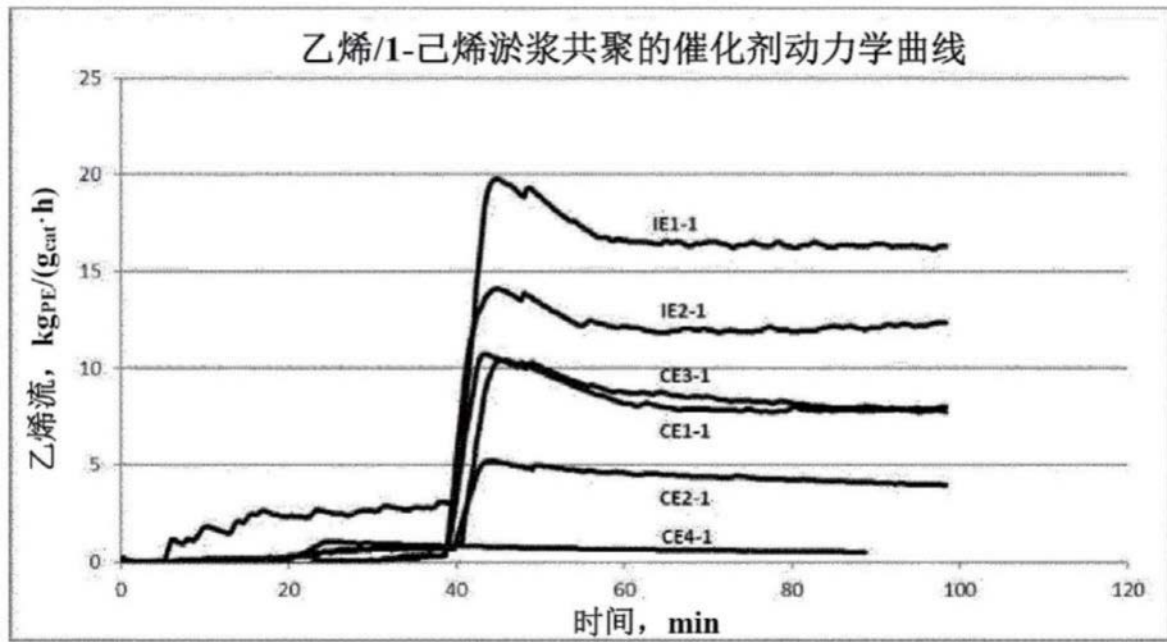


图6

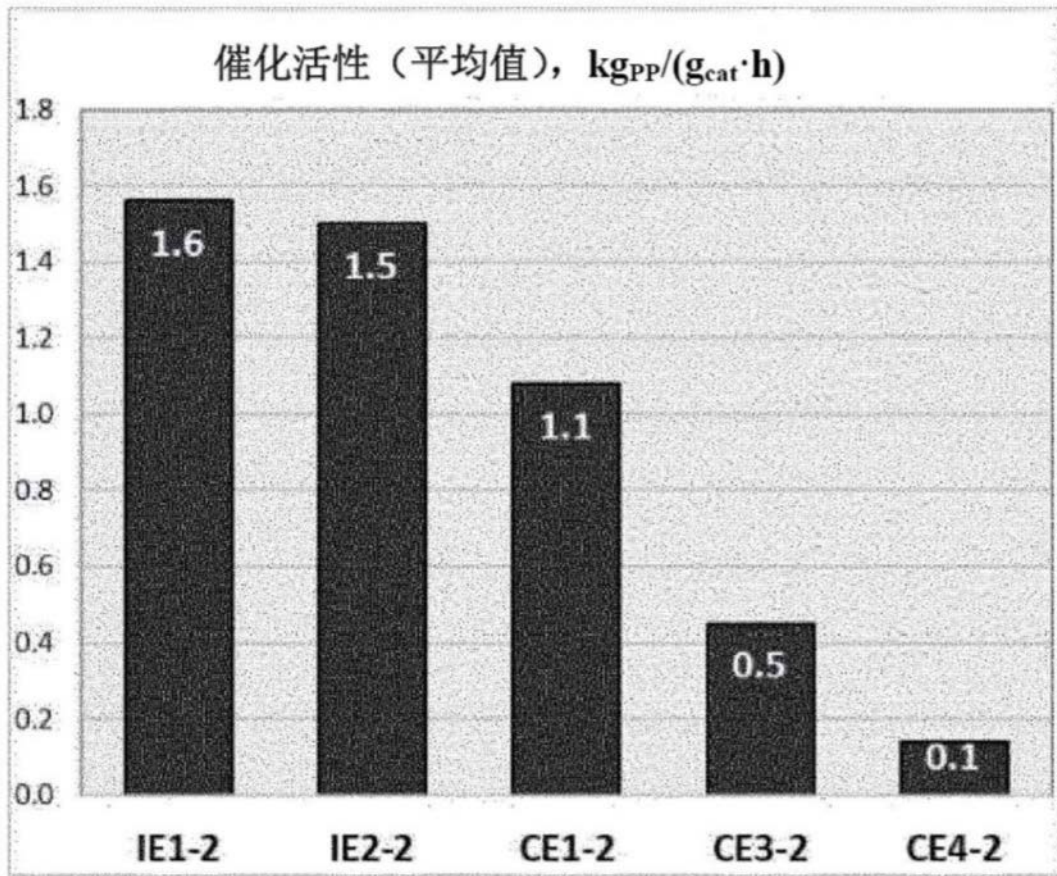


图7

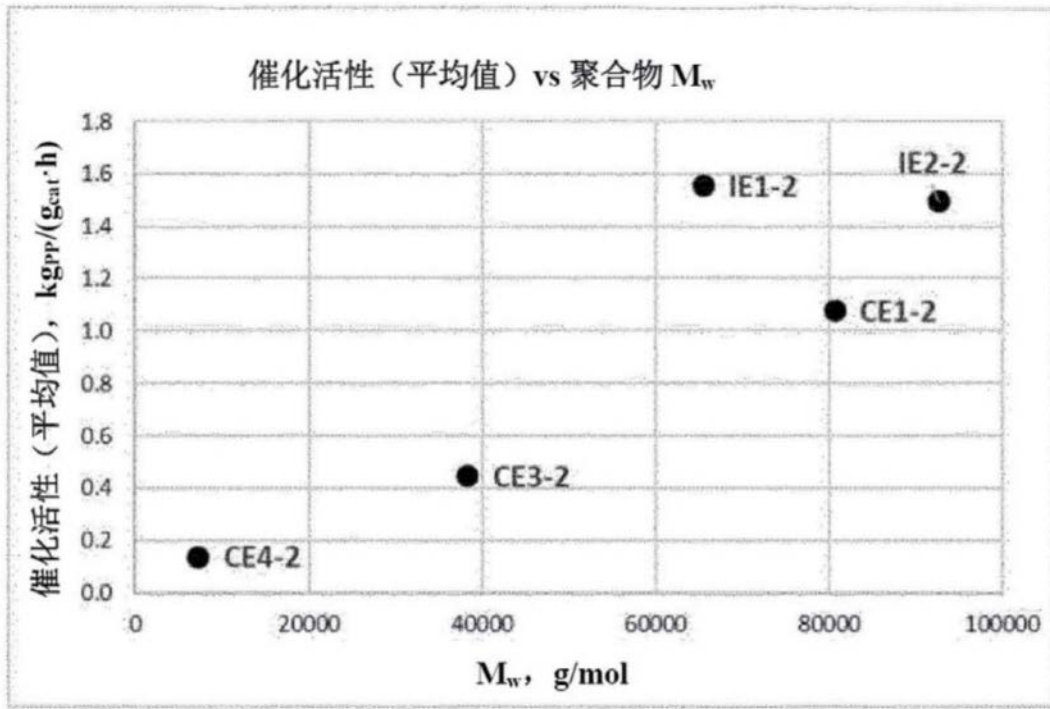


图8



图9

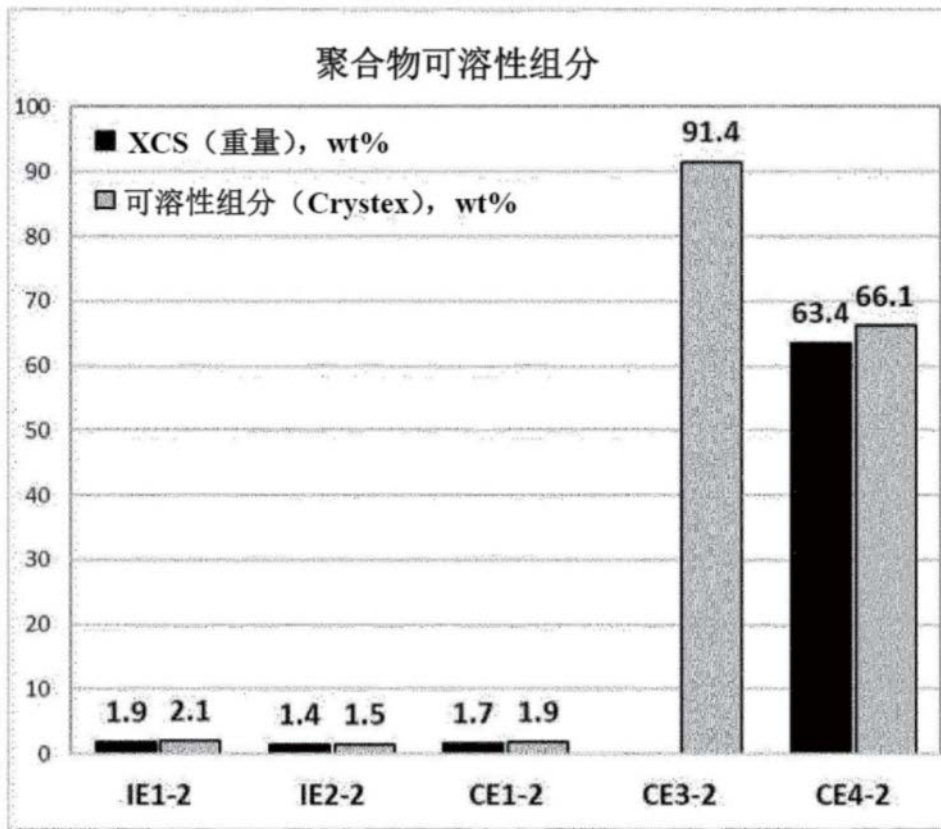


图10