



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106687468 B

(45)授权公告日 2020.04.21

(21)申请号 201580049929.6

(22)申请日 2015.09.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106687468 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(30)优先权数据

14185359.8 2014.09.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/070498 2015.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/041818 EN 2016.03.24

(73)专利权人 阿朗新科荷兰有限公司

地址 荷兰赫伦

(72)发明人 彼得·卡鲍姆

理查德·托马斯·威廉姆·斯科特

约翰·范德莫斯迪克

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C07F 17/00(2006.01)

C08F 210/18(2006.01)

C08F 10/02(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

(56)对比文件

CN 103003319 A, 2013.03.27, 摘要, 权利要求1, 说明书0010-0013段, 0026, 0100段, 第1-2页的发明详细描述内容, 第7页化合物1.

Jie Zhang, 等. Synthesis and structures of titanium and yttrium complexes with N, N'-tetramethylguanidinate ligands: different reactivity of the M-N bonds toward phenyl isocyanate. 《Dalton Trans.》. 2009, 1806-1811页.

审查员 杨森

权利要求书1页 说明书21页

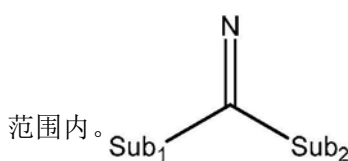
(54)发明名称

包含脒和取代的环戊二烯基配体的金属络合物

(57)摘要

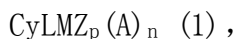
一种式(1) $\text{CyLMZ}_p(\text{A})_n$ (1) 的金属络合物, 其中M是第4族的金属, Z是阴离子配体, p是1至2的数、优选2, Cy是被至少一个脂肪族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷基取代的环戊二烯基类型配体, 该至少一个脂肪族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷基通过仲、叔或季碳原子键合到该环戊二烯基类型配体上、特别是键合到其环戊二烯基环上, 并且L是式(2)的脒基配体, 其中该含有脒的配体通过亚胺氮原子共价地键合到该金属M上, 并且Sub1是包含第14族原子的取代基, Sub1通过该第14族原子键合到亚胺碳原子上, 并且Sub2是包含第15族杂原子的取代基, Sub2通过该第15族杂原子键合到该亚胺碳原子上, 并且A是选自醚、硫醚、胺、叔磷烷、亚胺、腈和异腈组成

的列表的中性路易斯碱配体, 其中所述金属配体的数目“n”是在0至以18电子规则为条件的量的



(2)

1. 一种式 (1) 的金属络合物



其中

M是钛

Z独立地是卤素原子,或 C_{1-10} 烷基基团,

p是2,

Cy是叔丁基环戊二烯基

L是N,N-二异丙基苄胺基或2,6-二氟-N,N-二异丙基苄胺基,并且

A是选自由醚、硫醚、胺、叔磷烷、亚胺、腈和异腈组成的列表的中性路易斯碱配体,其中n为0。

2. 根据权利要求1所述的金属络合物,其中

Z选自由氯和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基组成的组。

3. 一种用于制造根据权利要求1或2所述的金属络合物的方法,其中使式 (3) 的金属络合物



任选地与中性路易斯碱A反应以形成式 $\text{CyMZ}_{p+1}(\text{A})_n$ 的金属络合物,其中基团Cy、A、M、p、Z和n具有根据权利要求1或2所述的含义;并且随后与式LH的胺或其氢卤酸盐 $\text{LH} \cdot \text{HZ}$ 反应,其中L具有根据权利要求1或2所述的含义并且Z是指卤素。

4. 一种催化剂体系,包含:

a) 根据权利要求1或2所述的金属络合物,

b) 活化剂以及

c) 任选地清除剂,其中

清除剂c) 是第1-13族的金属或类金属的烃基或其与至少一种含有第15或16族原子的空间位阻化合物的反应产物,并且其中活化剂b) 是硼烷、硼酸盐或有机铝化合物(E),其中所述有机铝化合物(E)选自以下(E1)至(E3):

(E1) 由通式 $\text{T}^1_a\text{AlZ}_{3-a}$ 表示的有机铝化合物

(E2) 具有由通式 $\{-\text{Al}(\text{T}^2)-\text{O}-\}_b$ 表示的结构的环状铝氧烷

(E3) 具有由通式 $\text{T}^3\{-\text{Al}(\text{T}^3)-\text{O}-\}_c\text{AlT}^3_2$ 表示的结构的直链铝氧烷,

其中, T^1 、 T^2 和 T^3 各自是烃基,并且所有 T^1 、所有 T^2 和所有 T^3 可以是相同或不同的,其中Z表示氢原子或卤素原子,并且所有Z可以是相同或不同的,其中'a'表示满足 $0 < a \leq 3$ 的数,'b'是2或更大的整数,并且'c'是1或更大的整数。

5. 一种用于通过聚合至少一种烯属单体制备聚合物的方法,该方法包括使所述单体与根据权利要求1或2所述的金属络合物或根据权利要求4所述的催化剂体系接触,其中乙烯和至少一种 $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-}\alpha$ -烯烃被用作烯属单体,或者其中乙烯、至少一种 $\text{C}_3\text{-C}_{12}\alpha$ 烯烃和至少一种非共轭二烯被用作烯属单体。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述非共轭二烯选自由5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯、2,5-降冰片二烯、二环戊二烯和乙烯基环己烯组成的组。

包含脒和取代的环戊二烯基配体的金属络合物

技术领域

[0001] 本发明涉及：一种金属络合物(配合物, complex), 该金属络合物包含被至少一个脂肪族C₃-C₂₀烃基取代的环戊二烯基和脒配体, 该至少一个脂肪族C₃-C₂₀烃基通过仲、叔或季碳原子键合到该环戊二烯基类型配体上; 一种含有所述金属络合物的催化剂体系; 以及一种用于制造聚合物的方法, 其中使用所述金属络合物或催化剂体系。

背景技术

[0002] 从W0 2005090418已知用于在聚合催化剂组分的存在下聚合至少一种具有2至8个碳原子的烯烃的方法, 该聚合催化剂组分包括脒配体、活化剂、以及任选地清除剂。W0 2005090418披露了用于共聚乙烯和至少一种具有从3至8个碳原子的另外的 α 烯烃的方法。其特征在于所述方法是用于烯烃聚合的催化剂体系, 该催化剂体系包含第4族金属的有机金属络合物(包含脒配体); 以及活化剂。W0 2005090418还披露了用于共聚乙烯、 α 烯烃和一种或多种非共轭二烯的方法。在W0 2005090418的一些实施例中, 观察到高的非共轭二烯结合, 但这些不与产生高分子量聚合物的能力或高催化剂生产率相一致。在W0 2005090418的其他实施例中, 观察到高催化剂生产率和产生高分子量聚合物的能力, 但这些不与非共轭二烯的高结合相一致(参见对比实例)。

发明内容

[0003] 出人意料地并且有利地, 观察到具有携带某种体积大的基团例如叔丁基取代基的环戊二烯基环的催化剂组分出乎意料地显示对非共轭二烯共聚单体的高亲和力, 同时保留产生高分子量聚合物的能力并且是高生产性的。

[0004] 根据本发明的方法使用例如乙烯、丙烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和/或5-乙烯基-2-降冰片烯的单体单元并且显示出与乙烯相比对于5-乙烯基-2-降冰片烯以及5-亚乙基-2-降冰片烯的高相对共聚速率。这导致在该聚合过程期间的改进的二烯单体利用率, 同时提供具有增加的结合的5-亚乙基-2-降冰片烯和/或5-乙烯基-2-降冰片烯水平的EPDM聚合物。

[0005] 由于用双键中的仅一个聚合的二烯像5-亚乙基-2-降冰片烯和/或5-乙烯基-2-降冰片烯非共轭二烯的较高分数, 该聚合物包含来源于该5-亚乙基-2-降冰片烯和/或5-乙烯基-2-降冰片烯的可供用于固化的增加的双键数。已知的是来源于5-亚乙基-2-降冰片烯的双键给出高的固化速度; 尤其是如果使用基于硫的固化体系。

[0006] 出于这些原因, 非常令人希望的是使用用本发明的方法制得的聚合物用于以过氧化物固化方法的生产, 优选用于生产软管、电缆和电线覆盖物、型材以及热塑性固化橡胶。

[0007] 本发明的目的是提供新的催化剂组分, 相比在W0 2005090418中体现的已知方法中的催化剂组分, 这些新的催化剂组分提供高二烯亲和力和高分子量能力的有利组合。

具体实施方式

[0008] 此目的是使用一种式(1)的金属络合物实现的

[0009] $\text{CyLMZ}_p(\text{A})_n$ (1),

[0010] 其中

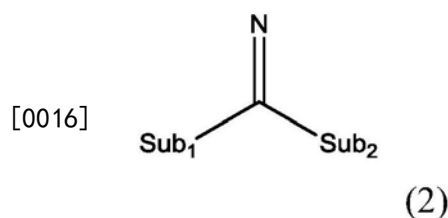
[0011] M是第4族金属

[0012] Z是阴离子配体,

[0013] p是1至2的数、优选2,

[0014] Cy是被至少一个脂肪族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烃基取代的环戊二烯基类型配体,该至少一个脂肪族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烃基通过仲、叔或季碳原子键合到该环戊二烯基类型配体、特别是键合到其环戊二烯基环上,并且

[0015] L是式(2)的脒基(amidinate)配体



[0017] 其中该含有脒的配体通过亚胺氮原子共价地键合到该金属M上,并且Sub1是包含第14族原子的取代基,通过该第14族原子Sub1键合到该亚胺碳原子上并且Sub2是包含第15族杂原子的取代基,通过该第15族杂原子Sub2键合到该亚胺碳原子上,并且

[0018] A是选自由醚、硫醚、胺、叔磷烷、亚胺、腈和异腈组成的列表的中性路易斯碱配体,其中所述金属配体的数目“n”是在0至指定18电子规则的量的范围内。

[0019] M

[0020] 在优选实施例中,该第4族金属M是钛(Ti)、锆(Zr)或铪(Hf),最优选钛。

[0021] Cy

[0022] 如在此使用的,术语环戊二烯基类型配体意在宽泛地传达其常规含义,即,具有五元碳环、通过 π -型键合而键合到金属上(通常采用 η^5 -配位到该金属上)的取代的配体。

[0023] 因此,术语环戊二烯基类型包括:环戊二烯基、茛基、以及芴基。环戊二烯基类型结构的一个或多个芳香族氢原子可以被一个或多个其他残基取代的事实允许取代基的数目对于环戊二烯基配体在1与5个之间,对于茛基配体1至7个并且对于芴基配体1至9个。

[0024] 在优选的情况下,该环戊二烯基类型配体被一个脂肪族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烃基取代基、特别是脂肪族 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 烃基取代基取代,该取代基通过仲、叔或季碳原子键合到该环戊二烯基类型配体、特别是键合到环戊二烯基环。该脂肪族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烃基取代基可以被选自下组的取代基取代,该组由以下各项组成:卤素,特别是F、Cl和Br,和 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基,特别是苯基、甲基苯基、三甲基苯基、环己基苯基、萘基、丁基苯基、丁基二甲基苯基。

[0025] 具有仲、叔和/或季碳原子的 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烃基取代基的非限制性实例是:异丙基、仲丁基、叔丁基、3-戊基、仲戊基、叔戊基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、苯基环己基、甲基环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基、异丙基十二烷基、金刚烷基、降冰片基、三环[5.2.1.0]癸基。

[0026] 在优选的实施例中,该环戊二烯基配体被叔丁基单取代并且因此Cy是叔丁基环戊

二烯基^tBuCp。

[0027] 除了通过仲、叔或季碳原子键合到该环戊二烯基类型配体上的脂肪族C₃-C₂₀烃基取代基之外,该环戊二烯基类型配体可以包含另外的取代基,包括卤素,特别地可以提及F、Cl和Br,以及此外通过其他C原子而不是通过仲、叔或季碳原子连接到该环戊二烯基环上的其他C₁-C₂₀直链和支链烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基,C₁-C₂₀烃基取代的和未取代的芳基,包括苯基、甲基苯基、三甲基苯基、环己基苯基、萘基、丁基苯基、丁基二甲基苯基;C₁-C₂₀取代的烃基,包括苄基、N,N-二甲基氨基苄基、N,N-二甲基氨基甲基、甲氧基甲基、二苯基-膦甲基、氟苯基、三氟甲基苯基、氟甲基以及氰乙基。

[0028] Z

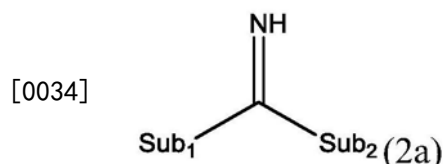
[0029] 在优选实施例中,Z独立地是指卤素原子、C₁₋₁₀烷基、C₇₋₂₀芳烷基、C₆₋₂₀芳基或C₁₋₂₀烃-取代的氨基,并且更优选地,卤素原子和C₁₋₁₀烷基,最优选地Cl、F、Br、甲基、苄基、甲基三甲基甲硅烷基、苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、N,N-二甲基氨基苯基、双-(N,N-二甲基氨基)苯基、氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、四氟苯基、全氟苯基、三烷基甲硅烷基苯基、双(三烷基甲硅烷基)苯基和三(三烷基甲硅烷基)苯基。最优选的是Cl或甲基。在p大于1,是指p=2的情况下,Z的给定含义是独立的。优选地p=2并且两个Z是相同的。

[0030] L

[0031] 本发明的优选实施例涉及式(1)的金属络合物,该金属络合物含有式(2)的含有脒的配体L,其中Sub1是芳基残基,该芳基残基可以是取代的或未取代的。用于此类优选的含脒基的配体的典型实例由式2表示,其中Sub1是苯基或取代的苯基残基,优选萘基、2,6-二甲基苯基、2,6-二氯苯基或2,6-二氟苯基。

[0032] 本发明的另一个实施例涉及一种式(1)的金属络合物,该式(1)具有式(2)的L,其中Sub1是烷基残基。用于此类优选的Sub1的典型实例是具有1到20个碳原子、未取代的或被卤素、酰氨基、甲硅烷基或芳基取代的直链的、支链的或环状的烷基残基。此种Sub1的实例是甲基、己基、环己基、异丙基、叔丁基、苄基、三氟甲基、2,6-二甲基苄基、2,6-二氟苄基以及2,6-二氟苯基。

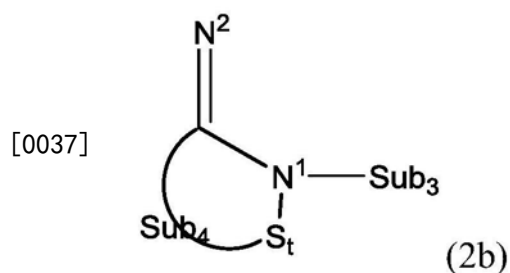
[0033] 本发明的另一个优选实施例涉及一种式(1)的金属络合物,该式(1)具有式(2)的L,其中Sub2具有通式-NR⁴R⁵,其中R⁴和R⁵独立地选自以下项的组:脂肪族烃基、卤代脂肪族烃基、芳香族烃基以及卤代芳香族烃基残基。R⁴任选地与R⁵或Sub1形成杂环结构。Sub2的实例是二甲基酰胺、二异丙基酰胺和二环己基酰胺。由式(2)表示的含脒基的配体的最优选实例基于式(2a)的质子-脒(protio-amidine)



[0035] 实例包括N,N-二甲基乙脒(N,N-dimethylacetimidamide)、N,N-二异丙基乙脒、N,N-二环己基乙脒、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基乙脒、N,N-二甲基异丁脒(N,N-dimethylisobutyrimidamide)、N,N-二异丙基异丁脒、N,N-二环己基异丁脒、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基异丁脒、N,N-二甲基环己烷甲脒(N,N-dimethylcyclohexanecarboximidamide)、N,N-二异丙基环己烷甲脒、N,N-二环己基环己烷甲脒、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基

环己烷甲脒、N,N-二甲基新戊脒(N,N-dimethylpivalimidamide)、N,N-二异丙基新戊脒、N,N-二环己基新戊脒、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基新戊脒、2,2,2-三氟-N,N-二甲基乙脒、2,2,2-三氟-N,N-二异丙基乙脒、N,N-二环己基-2,2,2-三氟乙脒、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基-2,2,2-三氟乙脒、2-(苯基)-N,N-二甲基乙脒、2-(苯基)-N,N-二异丙基乙脒、N,N-二环己基-2-(苯基)乙脒、2-(苯基)-N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基乙脒、2-(2,6-二甲基苯基)-N,N-二甲基乙脒、2-(2,6-二甲基苯基)-N,N-二异丙基乙脒、N,N-二环己基-2-(2,6-二甲基苯基)乙脒、N,2-双(2,6-二甲基苯基)-N-乙基乙脒、2-(2,6-二氟苯基)-N,N-二甲基乙脒、2-(2,6-二氟苯基)-N,N-二异丙基乙脒、N,N-二环己基-2-(2,6-二氟苯基)乙脒、2-(2,6-二氟苯基)-N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基-乙脒、N,N-二甲基苯甲亚胺酰胺(N,N-dimethylbenzimidamide)、N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺、N,N-二环己基苯甲亚胺酰胺、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基苯甲亚胺酰胺、N,N-二甲基-1-萘脒(naphthimidamide)、N,N-二异丙基-1-萘脒、N,N-二环己基-1-萘脒、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基-1-萘脒、N,N,2,6-四-甲基苯甲亚胺酰胺、N,N-二异丙基-2,6-二甲基苯甲亚胺酰胺、N,N-二环己基-2,6-二甲基苯甲亚胺酰胺、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基-2,6-二甲基苯甲亚胺酰胺、2,6-二氟-N,N-二甲基苯甲亚胺酰胺、2,6-二氟-N,N-二异丙基-苯甲亚胺酰胺、N,N-二环己基-2,6-二氟苯甲亚胺酰胺、N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基-2,6-二氟苯甲亚胺酰胺、2,6-二氯-N,N-二甲基苯甲亚胺酰胺、2,6-二氯-N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺、2,6-二氯-N,N-二环己基苯甲亚胺酰胺、2,6-二氯-N-(2,6-二甲基苯基)-N-乙基苯甲亚胺酰胺。优选的实例是2,6-二氟-N,N-哌啶基苄脒、2,4-二氟-N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺(2,4-二氟-N,N-二异丙基苄脒)、2,4,6-三氟-N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺(2,4,6-三氟-N,N-二异丙基苄脒)、3,5-二氟-N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺(3,5-二氟-N,N-二异丙基苄脒)、五氟-N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺(五氟-N,N-二异丙基苄脒)、2,6-二氟-N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺(2,6-二氟-N,N-二异丙基苄脒)以及N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺(N,N-二异丙基苄脒)。

[0036] 本发明的另一个优选的实施例涉及一种式(1)的金属络合物,该式(1)具有式2b的配体L



[0038] 其中该含有脒的配体通过亚胺氮原子 N^2 共价地键合到该金属M上;S是 $-CH_2-$ 单元,并且t是表示S数目的整数并且是在1-4的范围内、更优选在1-2的范围内、最优选是1;

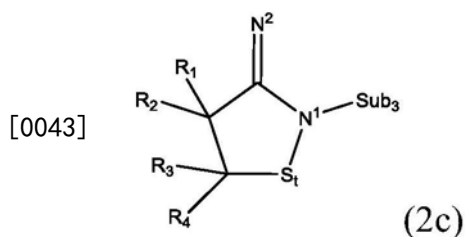
[0039] Sub3是包含第14族原子的脂肪族或芳香族的环状或直链的取代基,通过该第14族原子Sub3键合到胺氮原子 N^1 上;

[0040] Sub4是任选地取代的C2单元,其中这2个碳原子可以是 sp^2 或 sp^3 杂化的。

[0041] 本发明的优选的实施例涉及一种式1的金属络合物,其中Sub3是具有1至20个碳原子的烷基、烯基、炔基或具有6至20个碳原子的芳香族残基,这些在每种情况下是未取代的或被卤素、酰氨基、甲硅烷基或芳基基团取代的。此类Sub3的实例是甲基、正丙基、异丙基、

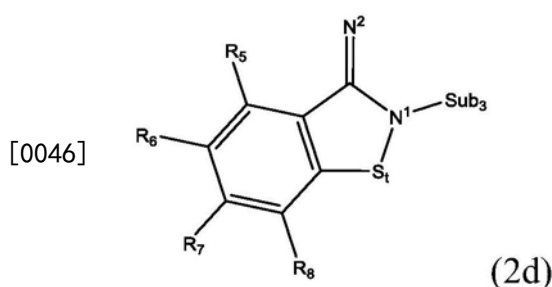
叔丁基、戊基、环戊基、己基、环己基、庚基、环庚基、辛基、环辛基、环十二烷基、十八烷基、金刚烷基、1-丁烯基、2-丁烯基以及丙烯基、未取代的苯基或取代的苯基残基,优选苯基、萘基、2,6-二甲基苯基、2,6-二氯苯基或2,6-二氟苯基。

[0042] 本发明的优选的实施例涉及一种式1的金属络合物,其中式2b)的L具有通式2c)



[0044] 其中R₁-R₄是相同或不同的并且各自表示氢原子、卤素原子、任选取代的C1-10烷基或任选地取代的C1-10烷氧基,并且S、t和Sub₃具有上述的含义,

[0045] 或式2b)的L具有通式2d)



[0047] 其中R₅-R₈是相同或不同的并且各自表示氢原子、卤素原子、任选取代的C1-10烷基、任选地取代的C1-10烷氧基,或者相邻的R₅-R₈可以连接以便形成任选取代的、优选未取代的芳香族环,并且S、t和Sub₃具有上述的含义。优选的R₅-R₈的典型的实例是氢和氟。

[0048] 在优选的实施例中,其中L具有通式2c),其中R₁-R₄各自表示氢原子,或2d),其中R₅-R₈各自表示氢原子或R₅是氟原子并且其中Sub₃是甲基、正丙基、异丙基、叔丁基、戊基、环戊基、己基、环己基、庚基、环庚基、辛基、环辛基、环十二烷基、十八烷基、金刚烷基、1-丁烯基、2-丁烯基、丙烯基、苯基、萘基、2,6-二甲基苯基、2,6-二氯苯基或2,6-二氟苯基,S是指CH₂并且t是1。

[0049] A

[0050] 优选的是式(1)的金属络合物,其中A是醚、硫醚、胺、叔磷烷、亚胺、腈、异腈、或二齿或寡齿(oligodentate)供体。

[0051] 如果存在多于一个配体A,则它们可以具有不同的含义。

[0052] 在式(1)的金属络合物中,中性配体的数目“n”可以在从0到满足如本领域中已知的18电子规则的量的范围内。优选地从0至2。在该优选的实施例中,中性配体A的数目“n”为0或1。

[0053] 合适的醚是二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、苯甲醚、苯乙醚、丁基苯基醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯醚、二苄醚、藜芦醚、2-环氧丙烷、二噁烷、三噁烷、呋喃、2,5-二甲基呋喃、四氢呋喃、四氢吡喃、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、以及冠醚。合适的硫醚是二甲基硫醚、二乙基硫醚、噻吩、以及四氢噻吩。合适的胺如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二异丙胺、丁胺、异丁胺、二丁胺、三丁胺、戊胺、二戊胺、

三戊胺、2-乙基己胺、烯丙胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、甲苯胺、环己胺、二环己胺、吡咯、哌啶、吡啶、甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,6-二(叔丁基)吡啶、喹啉、以及异喹啉,优选地叔胺如三烷基胺、吡啶、联吡啶、四甲基乙二胺(TMEDA)、以及(-)-鹰爪豆碱)。合适的叔磷烷是三苯基膦和三烷基磷烷。合适的亚胺是酮亚胺、胍、亚氨基咪唑啉、膦亚胺以及脒。合适的二齿配体是二亚胺、烷基或芳基二膦、二甲氧基乙烷。合适的寡齿配体是三亚胺(如三(吡啶基)烷烃),包含第13-17族杂原子的环状多齿配体,包括任选地具有第13-17族杂原子的冠醚、任选地具有第13-17族杂原子的偶氮冠醚、任选地具有第13-17族杂原子的磷杂冠醚、具有第15-16族杂原子组合任选地具有第13-17族杂原子的冠醚和包含第14-17族杂原子的冠醚或它们的组合。

[0054] 合适的腈是具有式 $R^1C\equiv N$ 的那些,其中 R^1 独立地选自以下项的组:脂肪族烃基、卤代脂肪族烃基、芳香族烃基以及卤代芳香族烃基残基。优选的腈是乙腈、丙烯腈、环己烷二腈、苄腈、五氟苄腈、2,6-二氟苄腈、2,6-二氯苄腈、2,6-二溴苄腈、4-氟-2-三氟甲基苄腈、3-吡啶甲腈。

[0055] 合适的异腈是具有式 $R^2N\equiv C$ 的那些,其中 R^2 独立地选自以下项的组:脂肪族烃基、卤代脂肪族烃基、芳香族烃基以及卤代芳香族烃基残基。优选的异腈是叔丁基异腈($t\text{BuNC}$)、异氰基乙酸乙酯,对甲苯磺酰甲基异腈和环己基异腈,优选叔丁基异腈($t\text{BuNC}$)。

[0056] 优选的中性路易斯碱配体A是指四氢呋喃(THF)。

[0057] 在优选实施例中,根据本发明的催化剂体系含有式(1)的金属络合物,其中

[0058] M是Ti,

[0059] Z选自由氯和 C_1 - C_4 -烷基(优选地甲基)组成的组,

[0060] p是2

[0061] Cy是叔丁基环戊二烯基配体,

[0062] L是指N,N-二异丙基苄脒基(N,N-diisopropylbenzamidinate)或2,6-二氟-N,N-二异丙基苄脒基或五氟-N,N-二异丙基苄脒基

[0063] 并且

[0064] A是指THF,其中n是指0或1。优选地n=0

[0065] 方法

[0066] 本发明进一步涉及一种用于制造根据本发明的式(1)的金属络合物的方法,其中使式(3)的金属络合物

[0067] $CyMZ_{p+1}$ (3)

[0068] 任选地与中性路易斯碱A反应以形成式 $CyMZ_{p+1}(A)_n$ 的金属络合物,其中基团Cy、A、M、p和n具有以上给出的含义并且Z是指卤素,特别是Cl、Br或F,并且随后与式LH的脒或其氢卤酸盐 $LH \cdot HZ$ 反应,其中L具有上述的含义并且Z是指卤素,特别是Cl、Br或F。

[0069] 与LH或其氢卤酸盐 $LH \cdot HZ$ 的反应优选在合适的溶剂中并且优选在合适的碱的存在下进行。

[0070] 适合的碱包括有机碱、无机碱、以及有机金属化合物。合适的碱的典型实例是三乙胺和溴化/氯化甲基镁。

[0071] 合适的溶剂优选是芳香族或脂肪族烃溶剂。该反应优选地在环境压力(优选地在0.9巴至1.1巴下)和在 0°C 至 90°C 范围内的温度下进行。更优选地,在20至 60°C 的范围内。

[0072] LH或LH·HZ与 $CyMZ_{p+1}(A)_n$ 的摩尔比优选地是在0.8至1.5的范围内,最优选地该比率是0.95至1.050。合适的碱与LH、LH·HZ的摩尔比优选地是在1至5的范围内,更优选该比率是2至4。

[0073] 式(1)的金属络合物(其中Z是指卤素原子)可以使用本领域技术人员熟知的技术通过以下方式分离:过滤,以除去任何无机或有机盐副产物,紧接着在减压下除去挥发物或结晶,随后通过过滤或者通过倾析除去母液。任选地,粗混合物可以在聚合反应中使用而无需进一步处理或纯化步骤。

[0074] 本领域技术人员熟知的技术用于通过使用用于盐复分解反应的适合的烃基化试剂优选地在适合的溶剂中从式(1)的金属络合物(其中Z是指卤素原子)进一步获得式1的金属络合物(其中Z是指C1-10烷基、C7-20芳烷基、C6-20芳基)。优选地,使用格氏试剂或有机锂试剂作为烷化剂。烃基化剂(特别是烷化剂)与式(1)的金属络合物的摩尔比优选地是在1.8至5.0的范围内、更优选地在2.0-2.5的范围内。该烷化剂优选为氯化甲基镁或甲基锂。这可以在环境压力(优选地在0.9巴至1.1巴下)和在0℃至90℃范围内的温度下进行。优选地,在0℃至30℃的范围内。

[0075] 可替代地,式(1)的金属络合物,其中Z是指C1-10烷基、C7-20芳烷基、C6-20芳基,可以通过在适合的溶剂中将LH或LH·HZ与 $CyMZ_{p+1}(A)_n$ (其中Z是指C1-10烷基、C7-20芳烷基、C6-20芳基并且A、p和n具有上述的含义)结合来制备。适合的溶剂优选是芳香族或脂肪族烃溶剂。这可以在环境压力(优选地在0.9巴至1.1巴下)、优选地在0℃至120℃范围内的温度下进行。更优选地,在70℃至110℃的范围内。

[0076] 本发明进一步提供了一种催化剂体系,该催化剂体系包括

[0077] a) 根据本发明的式(1)的金属络合物

[0078] 以及

[0079] b) 活化剂以及

[0080] c) 任选地清除剂。

[0081] 上面提到了化合物a)的优选金属络合物。清除剂c)是与本发明的方法中存在的对催化剂有毒的杂质反应的化合物。

[0082] 在本发明的优选实施例中,该催化剂体系的清除剂c)是第1-13族的金属或类金属的烃基或其与至少一种含有第15或16族原子的空间位阻化合物的反应产物。优选地,该空间位阻化合物的第15或16族原子带有质子。这些空间位阻化合物的实例是叔丁醇、异丙醇、三苯基甲醇、2,6-二叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯胺、4-甲基-2,6-二叔丁基苯胺、4-乙基-2,6-二叔丁基苯胺、HMDS(六甲基二硅氮烷)、二异丙胺、二叔丁基胺、二苯胺以及类似物。清除剂的一些非限制性实例是丁基锂(包括其异构体)、二烷基镁、以及烷基锌和它们与空间位阻化合物或酸(如HF、HCl、HBr、HI)的反应产物。此外,如下所定义的有机铝化合物(E)可以用作活化剂b),特别是烷基铝氧烷像甲基铝氧烷(MAO)。

[0083] 用于单中心催化剂的组分b)的活化剂是本领域中相当众所周知的。这些活化剂通常包括第13族原子,如硼或铝。这些活化剂的实例在E.Y.-X.Chen和T.J.Marks的化学综述(Chem.Rev.),2000,100,1391中进行了描述。优选的活化剂b)是硼烷(C1)、硼酸盐(C2、C3)或有机铝化合物(E)像烷基铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)。用于活化的活化剂优选地是以下

(C1) 至 (C3) 中的任何硼化合物和/或有机铝化合物 (E)。该有机铝化合物 (E) 可以用作清除剂和/或活化剂。

[0084] (C1) 由通式 $BQ_1Q_2Q_3$ 表示的硼化合物

[0085] (C2) 由通式 $G(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 表示的硼化合物

[0086] (C3) 由通式 (J-H) ($BQ_1Q_2Q_3Q_4$) 表示的硼化合物

[0087] Q_1 至 Q_3 是卤素原子、烃基、卤代烃基、取代的甲硅烷基、烷氧基或二取代的氨基, 并且它们可以是相同或不同的。 Q_1 至 Q_3 优选地是卤素原子、具有 1 至 20 个碳原子的烃基、具有 1 至 20 个碳原子的卤代烃基、具有 1 至 20 个碳原子的取代的甲硅烷基、具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基或具有 2 至 20 个碳原子的氨基, 并且更优选地, Q_1 至 Q_3 是卤素原子、具有 1 至 20 个碳原子的烃基、或具有 1 至 20 个碳原子的卤代烃基。进一步优选地, Q_1 至 Q_3 是含有至少一个氟原子的具有 1 至 20 个碳原子的氟化烃基, 并且特别优选地, Q_1 至 Q_3 是含有至少一个氟原子的具有 6 至 20 个碳原子的氟化芳基。 Q_4 具有与基团 Q_1 至 Q_3 之一相同的含义并且 Q_1 至 Q_4 可以是相同或不同的。 G 是无机或有机阳离子, J 是中性路易斯碱, 并且 (J-H) 是布朗斯台德酸。

[0088] 在由通式 $BQ_1Q_2Q_3$ 表示的硼化合物 (C1) 中, B 是处于三价价态的硼原子, Q_1 至 Q_3 具有以上提及的含义并且可以是相同或不同的。

[0089] 该化合物 (C1) 的具体实例包括三(五氟苯基)硼烷、三(2,3,5,6-四氟苯基)硼烷、三(2,3,4,5-四氟苯基)硼烷、三(3,4,5-三氟苯基)硼烷、三(2,3,4-三氟苯基)硼烷、苯基-双(五氟-苯基)硼烷以及类似物, 并且三(五氟苯基)硼烷是最优选的。

[0090] 在由通式 $G(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 表示的硼化合物 (C2) 中, G^+ 是无机或有机阳离子, B 是处于三价价态的硼原子, 并且 Q_1 至 Q_4 是如上述 (C1) 中对于 Q_1 至 Q_3 所定义的。

[0091] 在由通式 $G(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 表示的化合物中无机阳离子 G 的具体实例包括二茂铁阳离子、烷基取代的二茂铁阳离子、银阳离子以及类似物, 其有机阳离子 G 的具体实例包括三苯基甲基阳离子以及类似物。 G 优选地是碳鎓阳离子, 并且特别优选三苯基甲基阳离子。

[0092] ($BQ_1Q_2Q_3Q_4$) 的实例包括四(五氟苯基)硼酸酯、四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸酯、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸酯、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸酯、四(2,3,4-三氟苯基)硼酸酯、苯基三(五氟-苯基)硼酸酯、四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸酯以及类似物。

[0093] 作为它们的具体组合, 列出了二茂铁四(五氟苯基)硼酸盐、1,1'-二甲基二茂铁四(五氟苯基)硼酸盐、银四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基甲基四-(五氟苯基)硼酸盐、三苯基-四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸盐以及类似物, 并且三苯基甲基四(五氟苯基)硼酸盐是最优选的。

[0094] 在由通式 $(J-H)^+(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 表示的硼化合物 (C3) 中, J 是中性路易斯碱, (J-H) 是布朗斯台德酸, B 是处于三价价态的硼原子, 并且 Q_1 至 Q_4 是如上述路易斯酸 (C1) 中对于 Q_1 至 Q_4 所定义的。

[0095] 在由通式 (J-H) ($BQ_1Q_2Q_3Q_4$) 表示的化合物中的布朗斯台德酸 (J-H)⁺ 的具体实例包括三烷基-取代的铵、N,N-二烷基苯胺、二烷基铵、三芳基磷以及类似物, 并且作为 ($BQ_1Q_2Q_3Q_4$), 列出了如以上描述的相同的化合物。作为它们的具体组合, 列出有三乙基铵四(五氟-苯基)-硼酸盐、三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵-四(五氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-双三氟甲基-苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-苯胺四(五氟-苯基)硼酸盐、N,N-二乙基-苯胺四(五-氟苯基)硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺-四(五氟苯基)硼酸

盐、N,N-二甲基苯胺-四(3,5-双三氟甲基-苯基)硼酸盐、二异丙基-铵四(五-氟苯基)硼酸盐、二环己基-铵四-(五氟苯基)硼酸盐、三苯基磷四(五-氟苯基)硼酸盐、三(甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐、三(二甲基苯基)-磷-四(五氟苯基)硼酸盐以及类似物,并且三(正丁基)铵-四(五氟苯基)硼酸盐或N,N-二甲基苯胺四(五氟-苯基)硼酸盐是最优选的。

[0096] 所使用的金属络合物:活化助催化剂C1-C3的摩尔比优选地是在从1:10至2:0的范围内、更优选地在从1:5至1:0的范围内、并且最优选地从1:3至1:1。

[0097] 有机铝化合物(E)是具有碳-铝键的铝化合物,并且选自以下(E1)至(E3)的一种或多种铝化合物是优选的。

[0098] (E1)由通式 $T^1_aAlZ_{3-a}$ 表示的有机铝化合物

[0099] (E2)具有由通式 $\{-Al(T^2)-O-\}_b$ 表示的结构的环状铝氧烷

[0100] (E3)具有由通式 $T^3\{-Al(T^3)-O-\}_cAlT^3_2$ 表示的结构的直链铝氧烷

[0101] (其中, T^1 、 T^2 和 T^3 各自是烃基,并且所有 T^1 、所有 T^2 和所有 T^3 可以分别是相同或不同的。 Z 表示氢原子或卤素原子,并且所有 Z' 可以是相同或不同的。‘a’表示满足 $0 < a \leq 3$ 的数,‘b’是2或更大的整数,并且‘c’是1或更大的整数。)

[0102] 在E1、E2或E3中的烃基优选地为具有1至8个碳原子的烃基,并且更优选烷基。

[0103] 由通式 $T^1_aAlZ_{3-a}$ 表示的有机铝化合物(E1)的具体实例包括三烷基铝,如三甲基铝、三乙基-铝、三丙基铝、三异丁基铝、三己基铝以及类似物;氯化二烷基铝,例如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二丙基铝、氯化二异丁基铝、氯化二己基铝以及类似物;二氯化烷基铝,如二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化丙基铝、二氯化异丁基铝、二氯化己基铝以及类似物;氢化二烷基铝,例如氢化二甲基铝、氢化二乙基铝、氢化二丙基铝、氢化二异丁基铝、氢化二己基铝以及类似物;等等。优选的活化剂-清除剂组合是 $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]/MAO$ 。

[0104] 具有由通式 $\{-Al(T^2)-O-\}_b$ 表示的结构的环状铝氧烷E2和具有由通式 $T^3\{-Al(T^3)-O-\}_cAlT^3_2$ 表示的结构的直链铝氧烷E3的具体实例包括烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、新戊基以及类似物。b是2或更大的整数,c是1或更大的整数。优选地, T^2 和 T^3 表示甲基或异丁基,并且b是2至40以及c是1至40。

[0105] 上述铝氧烷是通过多种方法制备的。此种方法没有具体限制,并且铝氧烷可以根据已知方法生产。例如,允许通过将三烷基铝(例如,三甲基铝以及类似物)溶解在适合的有机溶剂(苯、脂肪烃或类似物)中制备的溶液与水接触以便产生铝氧烷。另外,举例说明了一种方法其中允许三烷基铝(例如,三甲基铝以及类似物)与含有结晶水的金属盐(例如,硫酸铜水合物以及类似物)接触以便产生铝氧烷。

[0106] 所使用的金属络合物(1):清除剂c)的摩尔比优选地是在从0.1:1000至0.1:10的范围内、更优选地在从0.1:1000至0.1:300的范围内、并且最优选地从0.14:600至0.14:400。

[0107] 聚合

[0108] 本发明进一步提供了一种用于通过聚合至少一种烯属单体来聚合聚合物的方法,该方法包括使所述单体与式(1)的金属络合物接触。

[0109] 该式(1)的金属络合物还可以用作负载型催化剂,该负载型催化剂包含式(1)的有机金属化合物、负载材料以及任选地活化剂(b)和/或清除剂(c)。

[0110] 负载材料定义为不溶于其中进行本发明的方法的惰性烃溶剂中的无机或有机化

合物。合适的无机载体包括二氧化硅, 卤化镁, 如 MgF_2 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgI_2 , 沸石, 以及氧化铝。合适的有机载体包括聚合物。聚合物载体的一些非限制性实例是聚烯烃如聚苯乙烯、聚丙烯和聚乙烯, 缩聚物如聚酰胺和聚酯以及它们的组合。

[0111] 用于聚合的优选方法通常是通过考虑在气相中、在浆料中、或在惰性溶剂(优选烃溶剂)中的溶液中的至少一种烯属单体与根据本发明的式(1)的金属络合物或催化剂体系推断出的。合适的溶剂是在气相中, 在浆料中, 或在惰性溶剂(优选烃溶剂)中的溶液中。合适的溶剂是 C_{5-12} 烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、其异构体和混合物、环己烷、甲基环己烷、五甲基庚烷以及氢化石脑油。本发明的方法可以在从 10°C 至 250°C 的温度下进行, 取决于制备的产品。

[0112] 单体定义

[0113] 烯属单体应理解为包含至少一个可聚合双键的分子。

[0114] 合适的烯属单体是 C_{2-20} 烯烃。优选的单体包括乙烯和 $\text{C}_{3-12}\alpha$ 烯烃(未取代的或被最高达两个 C_{1-6} 烷基取代的)、 C_{8-12} 乙烯基芳香族单体(未取代的或被最高达两个选自 C_{1-4} 烷基和 C_{4-12} 直链或环状烷基(未取代的或被 C_{1-4} 烷基取代的)组成的组的取代基取代)。此类 α -烯烃的说明性的非限制性实例是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、9-甲基-1-癸烯、11-甲基-1-十二碳烯以及12-乙基-1-十四碳烯。这些 α -烯烃可以组合使用。

[0115] 单体还可以是包括至少两个双键的多烯。这些双键可以是在链、环系统或其组合中共轭或非共轭的, 并且它们可以是桥环的和/或环外的并且可以具有不同数量和类型的取代基。这意味着该多烯可以包括至少一个脂肪族基团、脂环族基团或芳香族基团、或其组合。

[0116] 合适的多烯包括脂肪族多烯和脂环族多烯。更具体地, 脂肪族多烯可以提及, 例如, 1,4-己二烯、3-甲基-1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、4-乙基-1,4-己二烯、1,5-己二烯、3-甲基-1,5-己二烯、3,3-二甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-庚二烯、5-乙基-1,4-庚二烯、5-甲基-1,5-庚二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、5-乙基-1,5-庚二烯、1,6-庚二烯、1,6-辛二烯、4-甲基-1,4-辛二烯、5-甲基-1,4-辛二烯、4-乙基-1,4-辛二烯、5-乙基-1,4-辛二烯、5-甲基-1,5-辛二烯、6-甲基-1,5-辛二烯、5-乙基-1,5-辛二烯、6-乙基-1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、6-甲基-1,6-辛二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、6-乙基-1,6-辛二烯、6-丙基-1,6-辛二烯、6-丁基-1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、4-甲基-1,4-壬二烯、5-甲基-1,4-壬二烯、4-乙基-1,4-壬二烯、5-乙基-1,4-壬二烯、5-甲基-1,5-壬二烯、6-甲基-1,5-壬二烯、5-乙基-1,5-壬二烯、6-乙基-1,5-壬二烯、6-甲基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,6-壬二烯、6-乙基-1,6-壬二烯、7-乙基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,7-壬二烯、8-甲基-1,7-壬二烯、7-乙基-1,7-壬二烯、1,8-壬二烯、5-甲基-1,4-癸二烯、5-乙基-1,4-癸二烯、5-甲基-1,5-癸二烯、6-甲基-1,5-癸二烯、5-乙基-1,5-癸二烯、6-乙基-1,5-癸二烯、6-甲基-1,6-癸二烯、6-乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,6-癸二烯、7-乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,7-癸二烯、8-甲基-1,7-癸二烯、7-乙基-1,7-癸二烯、8-乙基-1,7-癸二烯、8-甲基-1,8-癸二烯、9-甲基-1,8-癸

二烯、8-乙基-1,8-癸二烯、1,9-癸二烯、1,5,9-癸三烯、6-甲基-1,6-十一碳二烯、9-甲基-1,8-十一碳二烯以及1,13-十四碳二烯、1,3-丁二烯、异戊二烯。

[0117] 脂环族多烯可以由至少一个环状片段组成。这些脂环族多烯的实例是乙烯基环己烯、乙烯基降冰片烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯、环辛二烯、2,5-降冰片二烯、1,4-二乙烯基环己烷、1,3-二乙烯基环己烷、1,3-二乙烯基环戊烷、1,5-二乙烯基环辛烷、1-烯丙基-4-乙基基环己烷、1,4-二烯丙基环己烷、1-烯丙基-5-乙基基环辛烷、1,5-二烯丙基环辛烷、1-烯丙基-4-异丙烯基环己烷、1-异丙烯基-4-乙基基环己烷以及1-异丙烯基-3-乙基基环戊烷,以及1,4-环己二烯。优选的多烯是具有至少一个桥环双键和任选地至少一个环外双键的多烯,例如,5-亚甲基-2-降冰片烯和5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯、以及2,5-降冰片二烯、二环戊二烯和乙烯基环己烯。

[0118] 芳香族多烯的实例是二乙烯基苯(包括其异构体)、三乙烯基-苯(包括其异构体)、以及乙烯基异丙烯基苯(包括其异构体)。

[0119] 所有上述单体可以被至少一个包含第13-17族杂原子的基团或其组合进一步取代。

[0120] 均聚物、共聚物和基于3种或更多种上述烯属单体的共聚物以及还有其共混物可以使用本发明的方法制备。

[0121] 在优选的实施例中,使用本发明的金属络合物制备了以下共聚物,这些共聚物基于乙烯、至少一种C₃₋₁₂ α 烯烃(优选丙烯)和至少一种非共轭二烯,优选以下二烯,该二烯选自5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯、2,5-降冰片二烯、二环戊二烯(DCPD)和乙烯基环己烯组成的组,优选选自5-亚乙基-2-降冰片烯和5-乙烯基降冰片烯组成的组。

[0122] 本发明进一步涉及使用本发明的金属络合物或本发明的催化剂体系可获得的聚合物。在下文中,本发明将在以下实例和对比实验的基础上进行解释,而非限制于此。

[0123] 实例

[0124] 测试方法.

[0125] 使用IR检测器的尺寸排阻色谱法(SEC-IR)

[0126] 设备:Freeslate快速GPC系统

[0127] 具有单一检测(Polymer Char公司的红外检测器IR4单机(Standalone))

[0128] 柱:PLGel Mixed-B 10 μ m(x3 300x7.5mm柱)

[0129] 校准:用直链聚苯乙烯(PS)标准物(分子量约30-3000kg/mol)校准

[0130] 温度:160°C

[0131] 流速:1.5ml/min

[0132] 注射体积:125 μ l

[0133] 溶剂/洗脱液:蒸馏的1,2,4-三氯苯,具有0.4g/l的BHT稳定剂

[0134] 样品制备:在约160°C下溶解2小时

[0135] 通过2和0.5微米烧结玻璃过滤器过滤

[0136] 样品浓度1.5mg/ml

[0137] NMR(¹H, 300MHz, ¹³C 75.4MHz, ¹⁹F 282MHz)光谱在Bruker Avance 300光谱仪上测量。

[0138] 根据本领域已知的方法使用傅里叶变换红外光谱法 (FT-IR) 来确定这些共聚物的组成。该FT-IR测量给出了不同的单体以相对于总的组合物的重量百分比的组成。

[0139] 使用中范围的FT-IR光谱法确定组成 (在表1和2的情况下使用沉积在金涂覆的硅晶片上的聚合物样品)。

[0140] 特性粘度 (IV) (表3-6) 是在135°C下以十氢萘作为溶剂测量的 (Ubbelohde)。IV (表1-2) 是参照关联Mw (SEC-IR 160°C) 和IV (Ubbelohde135°C) 的校准线由Mw值 (SEC-IR) 计算的。

[0141] 部分I:配体和化合物的合成

[0142] 通用.

[0143] 所有操作都是在氩气或分子氮气氛中使用标准舒伦克线 (Schlenk line) 或干燥箱 (dry-box) 技术进行。溶剂通过使用分子氮鼓泡脱气并通过穿过适当的干燥剂的柱干燥。甲苯经钠回流并蒸馏。氘化溶剂经钾 (C_6D_6) 或 P_2O_5 ($CDCl_3$ 和 CD_2Cl_2) 干燥, 在减压下蒸馏并在特氟隆阀安瓿 (Teflon valve ampoule) 中在分子氮下存储。在分子氮下在配备有 J. Young 特氟隆阀的 5mm Wilmad 507-PP 管中制备 NMR 样品。 1H 和 ^{13}C - $\{^1H\}$ 光谱在环境温度下记录并且内部参考残留质子溶剂 (1H) 或溶剂 (^{13}C) 共振, 并相对于四甲基硅烷 ($d=0ppm$) 报道。化学位移以 δ (ppm) 引述并且偶合常数以 Hz 引述。

[0144] 配体和文献化合物的合成

[0145] 配体A (2-(苯基)-2,3-二氢-异吲哚-1-亚基胺)

[0146] 在惰性条件下, 向 Schlenk 管中装入溶解在对伞花烃 (50mL) 中的苯胺 (5.000g, 53.69mmol) 和 2-(溴甲基) 苄腈 (10.526g, 53.69mmol)。将其在 150°C 下搅拌 16 小时。通过过滤从所得白色粉末中除去对伞花烃。将该粉末使用过滤器套管用 3x 约 50mL 甲苯、并且然后用正己烷 (3x50mL) 洗涤, 并且在真空中除去剩余的正己烷, 产生 14.33g 的配体的氢溴酸盐 (92.3%)。 1H NMR (300MHz, $DMSO-d_6$, R.T.); δ 10.20 (s, 1H, NH), 9.20 (s, 1H, NH), 8.46-7.58 (m, 9H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, CH_2)。

[0147] 中性质子配体A通过使用 4M NaOH (水性的) 中和该氢溴酸盐的二乙醚溶液、除去水相并在减压下蒸发挥发物而获得。

[0148] 配体B ($HNC(C_6F_5)(iPr_2N)$)

[0149] 将 $AlCl_3$ (1.07g, 8.00mmol) 置于微波小瓶中, 并加入五氟苄腈 (1.00mL, 8.00mmol)。将该小瓶盖上盖并放入预热至 110°C 的油浴中。当形成均匀的熔体时, 加入二异丙胺 (1.35mL, 9.60mmol)。将该反应混合物搅拌 3 小时, 使其冷却至室温并且通过加入冰水 (4mL) 猝灭。将该反应混合物在 HCl 溶液 (1M, 20mL 水性的) 与 EtOAc (20mL) 之间分配。将有机相用 HCl 溶液 (1M, 20mL 水性的) 萃取, 并将合并的水性部分碱化 (NaOH, 4M, 水性的) 并用 EtOAc (3x20mL) 萃取。然后将合并的有机部分干燥 (Mg_2SO_4)、过滤并在真空中浓缩, 以便以棕色晶体形式产生产物 (1.425g, 60%)。在 65°C/0.6 毫巴下的随后升华产生无色晶体 (1.35g, 90%)。总产率是 54%。

[0150] 1H -NMR (300MHz, $CDCl_3$) δ : 6.33 (1H, br. s., NH); 4.0-3.2 (2H, m., $(CH_3)_2CH$); 1.9-0.9 (12H, m., $(CH_3)_2CH$)。 ^{19}F -NMR (282MHz, $CDCl_3$) δ : -142.63 (2F, m., 邻- C_6F_5); -154.65 (1F, m., 对- C_6F_5); -160.75 (2F, m., 间- C_6F_5)。

[0151] 配体C ($HNC(2,6-C_6H_3F_2)(NC_5H_{10})$)

[0152] 向甲苯 (20mL) 中的哌啶 (5mL, 50.6mmol) 溶液中加入 MeMgCl (在 THF 中 3.0M, 16.9mL, 50.6mmol)。将该溶液加热至 50℃, 在使其冷却至室温并使用套管转移至 2,6-二氟苄腈 (7.03g, 50.6mmol) 在甲苯 (20mL) 中的溶液之前保持 2 小时。将该溶液在室温下搅拌 16 小时, 之后通过加入水 (1mL) 猝灭反应。搅拌 1 小时后, 加入无水硫酸钠并且然后过滤溶液以除去盐。然后将澄清溶液在减压下除去挥发物以产生粘稠的黄色油状物之前用盐水 (2x40mL) 洗涤。然后将其用另一部分的己烷 (15mL) 稀释, 并在 -20℃ 下放置两天, 导致所希望产物的结晶。产量 = 8.7g (77%)。¹H NMR (300MHz) (CDCl₃) δ (ppm): 7.24 (m, 1H, Ar); 6.86 (m, 2H, Ar); 6.06 (m, 1H, NH), 3.33 (br m, 4H, NCH₂), 1.53 (br m, 6H, CH₂CH₂CH₂) ppm。¹⁹F-NMR (282MHz, CDCl₃) δ: -113.30ppm。

[0153] 配体 D (2-(环辛基)-2,3-二氢-异吲哚-1-亚基胺)

[0154] 在室温下在没有溶剂下混合 2-(溴甲基)苄腈 (3.00g, 15.3mmol) 和环辛胺 (1.95g, 15.3mmol)。在室温下进行反应持续 5min。将所得深色凝胶用二乙醚 (3x20mL) 洗涤以便以白色固体形式产生产物 (3.72g, 11.5mmol, 75%)。将该配体的氢溴酸盐以粉末形式分离, 该粉末通过以下方式表征: ¹H NMR (300MHz) (CDCl₃) δ (ppm): 1.7 (m, 15H); 4.7 (s, 2H); 5 (s, 1H); 7.6 (m, 4H) 和 ¹³C NMR (75MHz) (CDCl₃) δ (ppm): 24.2; 27.4; 31.3; 52.3; 56.9; 126.7; 129.4; 160.8。

[0155] 中性质子配体 D 通过使用 4M NaOH (水性的) 中和该氢溴酸盐的二乙醚溶液获得。

[0156] 配体 E (HNC(Ph)(ⁱPr₂N)) 如在 WO 2005/090418 中描述的制备。

[0157] 配体 F (HNC(3,5-C₆H₃F₂)(ⁱPr₂N))

[0158] 根据对于配体 B 所描述的程序合成, 产量为 704mg (58%)。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 6.84-6.73 (3H, m, ArH); 5.95 (1H, br. s., NH); 3.57 (2H, 七重峰, J=6.8, (CH₃)₂CH); 1.32 (12H, d, J=6.8, (CH₃)₂CH)。¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) δ: 165.52 (iPr₂NC=NH); 163.36 (d., J=250.4, 间-C₆H₃F₂); 163.20 (d., J=250.4, 间-C₆H₃F₂); 144.34 (t., J=8.5, 原位 (ipso)-C₆H₃F₂); 109.55 (dd, J=8.3, 17.3, 邻-C₆H₃F₂); 103.99 (t., J=25.2, 对-C₆H₃F₂); 48.85 (CH₃)₂CH, 21.10 (CH₃)₂CH)。¹⁹F-NMR (282MHz, CDCl₃) δ: -108.99 (2F, s., 间-C₆H₃F₂)。

[0159] 配体 G (2-(环己基)-2,3-二氢-异吲哚-1-亚基胺)

[0160] 将 2-(溴甲基)苄腈 (4.90g, 25.0mmol) 溶于甲苯 (10mL) 中, 并在 20min 内滴加溶于甲苯 (10mL) 中的环己胺 (2.48g, 25.0mmol)。将其在 50℃ 下搅拌过夜。蒸发溶剂至约 10mL 并且加入二乙醚 (20mL)。将其滤出、用二乙醚 (2x20mL) 洗涤并且在减压下干燥以便以白色固体的形式产生产物 (6.71g, 22.8mmol, 91%)。

[0161] 将该配体的氢溴酸盐以粉末形式分离, 该粉末通过以下方式表征: ¹H NMR (300MHz) (CDCl₃) δ (ppm): 1.10-2.14 (10H, m); 4.67 (2H, s); 4.95 (1H, m); 7.51 (1H, d); 7.58-7.68 (2H, m); 9.05 (1H, d); 9.81 (1H, s); 10.25 (1H, s)。

[0162] 中性质子配体 G 通过使用 4M NaOH (水性的) 中和该氢溴酸盐的二氯甲烷溶液、除去水相并在减压下蒸发挥发物而获得。

[0163] 配体 H (HNC(2,4,6-C₆H₂F₃)(ⁱPr₂N))

[0164] 根据对于配体 B 所描述的程序合成, 产量为 795mg (44%)。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 6.75-6.65 (2H, m, ArH); 6.15 (1H, br. s., NH); 3.94-3.22 (2H, m., (CH₃)₂CH); 1.95-0.75 (12H, m., (CH₃)₂CH,)。¹⁹F-NMR (282MHz, CDCl₃) δ: -108.08 (1F, t., J=5.9, 对-C₆F₅); -111.44 (2F,

d., $J=5.9$, 邻-C₆F₅)。

[0165] 配体I (HNC (2,6-C₆H₃F₂) (ⁱPr₂N)) 如在WO 2005/090418中描述的制备。

[0166] 配体J (HNC (2,4-C₆H₄F₂) (ⁱPr₂N))

[0167] 根据对于配体B所描述的程序合成,产量为780mg (46%)。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ : 7.22 (1H, td., $J=8.2, 6.4$ 邻-ArH); 6.93-6.77 (2H, m., 间-ArH); 6.00 (1H, br. s., NH); 3.58 (2H, 七重峰, $J=6.8$, (CH₃)₂CH); 1.32 (12H, d, $J=6.8$, (CH₃)₂CH)。¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) δ : 162.97 (dd., $J=250.1, 11.5$, 邻-CF); 161.17 (iPr₂NC=NH); 158.44 (dd., $J=250.2, 11.9$, 对-CF); 129.59 (dd., $J=9.6, 5.5$, 邻-CH); 125.33 (dd., $J=18.4, 4.1$, 原位-CH); 112.03 (dd, $J=21.4, 3.7$, CFCHCH); 104.58 (t, $J=25.5$, CFCHCF); 48.93 (CH₃)₂CH, 20.99 (CH₃)₂CH)。¹⁹F-NMR (282MHz, CDCl₃) δ : -109.98 (d, $J=7.7$), -112.30 (d, $J=7.6$)。

[0168] 配体K (2-(2,6-二氟苯基)-2,3-二氢-异吲哚-1-亚基胺)

[0169] 在惰性条件下,向Schlenk管中装入溶解在对伞花炔 (5mL) 中的2,6-二氟苯胺 (1.000g, 5.10mmol) 和2-(溴甲基) 苄腈 (0.549g, 5.10mmol) 并在150°C下加热16小时。将所得粉末用甲苯 (3x5mL) 并且然后用正己烷 (3x5mL) 洗涤,并且在真空中干燥,产生1.58g的该配体的氢溴酸盐 (95.3%)。

[0170] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆, R.T.); δ 10.78 (s, 1H, NH), 9.96 (s, 1H, NH), 8.51-7.50 (7H, Ar-H), 7.80, 5.33 (s, 2H, CH₂)。¹⁹F NMR (282MHz, DMSO-d₆, R.T.); δ -118.05。

[0171] 中性质子配体K通过使用4M NaOH (水性的) 中和该氢溴酸盐的二氯甲烷溶液、除去水相并在减压下蒸发挥发物而获得。

[0172] 化合物P Cp*TiCl₃购自博尔德科技公司 (Boulder Scientific Company) 并按原样使用。

[0173] 化合物Q ^tBuCpTiCl₃如大分子 (Macromolecules) 2000, 33, 2796-2800中所描述的制备。

[0174] 化合物T (CpTiCl₂ (NC (Ph) (ⁱPr₂N))) 如在WO 2005/090418中对于化合物5所描述的制备。

[0175] 化合物U Me₅CpTiCl₂ (NC (Ph) (ⁱPr₂N)) 是如在WO 2005/090418中对于化合物6所描述的制备

[0176] 化合物UM Me₅CpTiMe₂ (NC (Ph) (ⁱPr₂N))

[0177] 向搅拌的Cp*Ti {NC (Ph) NⁱPr₂} Cl₂ (化合物B) (1.00g, 2.20mmol) 的甲苯 (15mL) 溶液中滴加MeLi (2.80mL, 在Et₂O中1.6M, 4.40mmol) 并将所得溶液搅拌16h。然后在真空中除去挥发物并且然后将黄色固体萃取到正己烷 (50mL) 中。将该溶液浓缩至约15mL并且随后储存在-30°C下持续24h, 导致所希望的产物作为大的黄色晶体结晶, 将这些晶体分离并在真空中干燥。产量=0.37g (40%)。该产物通过¹H-NMR和¹³C-NMR表征。Cp*是指 η^5 -C₅Me₅。

[0178] 化合物V Me₅CpTiCl₂ (NC (2,6-C₆H₃F₂) (ⁱPr₂N)) 如在WO 2005/090418中对于化合物10所描述的制备

[0179] 化合物VM Me₅CpTiMe₂ (NC (2,6-C₆H₃F₂) (ⁱPr₂N)) 如在WO 2005/090418中对于化合物10M所描述的制备

[0180] 化合物W (ⁿBuCp) TiCl₂ (NC (2,6-C₆H₃F₂) (ⁱPr₂N)) 如在WO 2005/090418中对于化合物15所描述的制备

[0181] 化合物X $\text{Me}_5\text{CpTiCl}_2(\text{NC}(\text{C}_{13}\text{FH}_9\text{N}))$

[0182] 向(2-(2,6-二氟苯基)-2,3-二氢-异吲哚-1-亚基胺)(配体K)(4.50g, 18.4mmol)和 Cp^*TiCl_3 (5.33g, 18.4mmol)的固体混合物中加入甲苯(100mL)和三乙胺(11.3mL, 46.1mmol)。将溶液在室温下搅拌两天。在将所得橙色固体萃取到甲苯(2x250mL)中之前在减压下除去挥发物。过滤后,将溶液浓缩至100-120mL并在-35℃下储存两天。通过过滤收集黄色结晶固体并用己烷(3x15mL)小心地洗涤。产量=4.75g (52%)。 ^1H NMR (300MHz, C_6H_6 , R.T.); δ 8.03-8.00 (m, 1H, $\text{CHC}(\text{C}=\text{N})$), 7.04-7.01 (m, 2H, Ar), 6.71-6.69 (m, 1H, Ar), 6.65-6.63 (m, 3H, Ar), 4.05 (s, 2H, NCH_2C), 1.98 (s, 15H, C_5Me_5) ppm。 ^{13}C NMR (75MHz, C_6D_6 , R.T.); δ 161.89-158.46 (dd, $J=253.6, 4.7\text{Hz}$, $\text{CF}(\text{Ar})$), 159.74 (NC), 141.35 (Ar), 133.93 (Ar), 131.59 (Ar), 129.75-129.49 (t, $J=9.8\text{Hz}$, $\text{CFCHCHCHCF}(\text{Ar})$), 128.63 (Ar), 127.90 (Ar), 125.31 (Ar), 122.96 (C_5Me_5), 116.43 (t (非常弱), $\text{N}=\text{CNC}\text{CF}$), 112.40-112.09 (m, CFCHCHCHCF), 53.83 (NCH_2C), 13.02 (C_5Me_5) ppm。 ^{19}F NMR (300MHz, C_6H_6 , R.T.); δ -115.4ppm。

[0183] 本发明的络合物

[0184] 络合物1 ($^t\text{BuCp}$) $\text{TiCl}_2(\text{NC}(\text{Ph})(^i\text{Pr}_2\text{N}))$

[0185] 向N,N-二异丙基苄脒(配体E)(0.500g, 2.45mmol)和 $^t\text{BuCpTiCl}_3$ (0.674g, 2.45mmol)在甲苯(30mL)中的溶液中加入三乙胺(1.35mL)并将混合物在50℃下搅拌过夜。将该混合物过滤并在真空中浓缩,以亮黄色粉末的形式产生产物(0.77g, 70.5%)

[0186] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ : 7.50-7.16 (3H, ArH); 6.04 (2H, t, $J=2.8\text{Hz}$, CpH); 5.77 (2H, t, $J=2.8\text{Hz}$, CpH); 3.65 (2H, br. s., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.63 (6H, br. s., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.15 (9H, s, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$); 1.12 (6H, br. s., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm。 ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ : 166.3, 145.3, 138.6, 129.6, 129.2, 126.2, 114.8, 114.3, 53.1, 49.1, 33.3, 31.4, 20.84ppm。

[0187] 络合物2 ($^t\text{BuCp}$) $\text{TiCl}_2(\text{NC}(2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N}))$

[0188] 使用对于化合物1所描述的程序用2,6-二氟-N,N-二异丙基苯甲亚胺酰胺(配体I)制备的。

[0189] ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3) δ : 7.37 (1H, m, $J=8.6, 6.4$, p-ArH); 7.09-6.97 (2H, m, m-ArH); 6.29 (2H, t, $J=2.7$, CpH); 6.09 (2H, t, $J=2.7$, CpH); 3.75 (1H, sept, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.63 (1H, sept, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.68 (6H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.26 (9H, s, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$); 1.20 (6H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm。 ^{13}C -NMR (75MHz, CDCl_3) δ : 158.3 (dd, $^1J=250.1\text{Hz}$, $^3J=7.3\text{Hz}$); 154.4; 146.3; 131.1 (t, $^3J=9.5\text{Hz}$); 115.4 (t, $^2J=23.3\text{Hz}$); 115.0; 114.45; 112.7-112.2 (m); 53.7; 49.3; 33.5; 31.3; 21.0; 20.8ppm。 ^{19}F -NMR (282MHz, CDCl_3) δ : -113.1ppm。

[0190] 络合物2M ($^t\text{BuCp}$) $\text{TiMe}_2(\text{NC}(2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)(^i\text{Pr}_2\text{N}))$

[0191] 使用以上对于化合物UM所描述的程序用化合物2制备的。

[0192] ^1H -NMR (300MHz, CDCl_3) δ : 7.13 (1H, m, $J=8.6\text{Hz}, 6.4\text{Hz}$, p-ArH); 6.88-6.74 (2H, m, m-ArH); 5.82 (2H, t, $J=2.7\text{Hz}$, CpH); 5.58 (2H, t, $J=2.7\text{Hz}$, CpH); 3.70 (1H, sept, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.62 (1H, sept, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.61 (6H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.13 (9H, s, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_3$); 1.04 (6H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.10 (6H, s, $\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$) ppm。 ^{13}C -NMR (75MHz, CDCl_3) δ : 158.2 (dd, $J=247.9\text{Hz}, 8.3\text{Hz}$); 149.1; 141.1; 128.8 (t, $J=9.4\text{Hz}$); 118.6 (t, $J=24.3\text{Hz}$); 111.9-111.3 (m); 110.4; 107.8; 52.2; 47.5; 46.5; 32.4; 31.50; 21.1; 20.5ppm。 ^{19}F -

NMR (282MHz, CDCl₃) δ : -114.7ppm。

[0193] 第II部分-原位催化剂形成

[0194] 通过使用组合方法使用任一C₅R₅TiCl₃络合物(P和Q)和当量量的质子配体A-K之一原位制备催化剂。对于表1中所呈现的原位产生的络合物,在加入或者P或Q(一摩尔当量)的甲苯溶液之前将质子配体(A-K)首先在室温下用一当量的MeMgCl(在THF中3.0M)在甲苯中脱质子化持续三十分钟。配体A-K与金属前体Q的每种组合表示本发明的催化剂组分。调节浓度使得最终溶液中的钛的总浓度为40mM。然后将溶液用于聚合反应(第III部分)。

[0195] 第III部分-使用原位产生的催化剂的EPDM共聚(表1和2)

[0196] 使用原位产生的催化剂的聚合在48个平行的压力反应器(PPR48)中进行。PPR反应器小室配备有预先称重的玻璃小瓶插入物和一次性搅拌桨。将这些反应器密封,用在130psi下的氮气进行测试,以确保可以发生不高于0.1psi min⁻¹的泄漏。然后将反应器气氛用80psi丙烯吹扫三次,并且加入3.9mL甲苯(甲苯首先通过穿过MBraun SPS混合床柱纯化)连同200mL具有以下组成的ENB/MMAO-3A/BHT甲苯溶液:ENB(西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich),按原样使用,5%v/v)34mM(最终反应器浓度)、MMAO-3A(阿克苏诺贝尔公司(AKZO NOBEL))50mM和BHT(西格玛奥德里奇公司,按原样使用)25mM。将液体反应物通过阀注入每个小室中。将这些反应器在40℃下加热并且将这些小室用50psi的丙烯(林德气体(Linde Gas),通过Selexorb和BASF催化剂进一步纯化用于氧和水分除去)加压5分钟,其中桨叶的搅拌速度为800rpm。在压力稳定后,将这些反应器在聚合温度(90℃)下加热并且然后使这些反应器平衡20分钟。然后用乙烯加压这些反应器直到达到130psi的最终压力。将预催化剂和活化剂(三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(TBF20))甲苯溶液(4mM)注入到小室中,防止与分配针中的50 μ L氮气间隙接触。[B]:[Ti]的比率设定为2。调节预催化剂载量使得不遇到质量传递限制。聚合在恒定温度和乙烯分压下运行5分钟,然后在50psi(3.4巴)过压下用氧气/氮气混合物(2%氧气含量v/v)淬灭。将这些反应器冷却、排空并用N₂吹扫,以防止手套箱被淬灭气体污染。在用惰气吹扫后,打开反应器,并将玻璃插入物从小室卸载,转移到离心机/真空干燥站(Genevac EZ-2Plus)中,并在减压下除去挥发物过夜。然后将聚合物样品在称重站单元上称重并记录聚合物产量。分析这些聚合物的分子量(IV-参考关联M_w(SEC-IR 160℃)和IV(Ubbelohde 135℃)的校准线、M_w/M_n和组成(FT-IR)由M_w值(SEC-IR)计算的。

[0197] 第IV部分-分批EPDM共聚(通用程序)(表3-6)

[0198] 这些分批共聚是在配备有双Intermig和挡板的2升分批高压釜中进行。将反应温度设置在90+/-3℃并且通过Lauda恒温器控制。将进料流(溶剂和单体)通过与各种吸附介质接触进行纯化以便除去毒害催化剂的杂质(例如如本领域技术人员已知的水、氧气和极性化合物)。在聚合过程中,将乙烯和丙烯单体连续进料到反应器的气帽中。将该反应器的压力通过背压阀保持不变。

[0199] 在氮气惰气气氛中,将反应器用五甲基庚烷(PMH)(950mL),MAO-10T(康普顿公司(Crompton),在甲苯中10wt%),BHT和,对于EPDM/EPDM高ENB实验,5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和/或5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)填充。在1350rpm下搅拌的同时将该反应器加热到90℃。将反应器加压并在乙烯,丙烯和,对于EPDM/EPDM高ENB实验,氢气(0.35NL/h)的确定比例下调节。15分钟后,将催化剂组分加入到该反应器中(0.1-0.8 μ mol,取决于催化剂生产

率)并且随后用PMH (50mL) 冲洗催化剂容器。聚合10分钟后,停止单体流并将溶液小心地倒入2L的锥形烧瓶中(该锥形烧瓶含有Irganox-1076在异丙醇中的溶液)并在减压下在100℃下干燥过夜。分析这些聚合物的特性粘度(IV)和组成(FT-IR)。

[0200] 实验条件和结果在表3至6中给出。

[0201]

表1:

| 实例编号 | 配体 | 金属前体 | 聚合数 | 分析的聚合物的数目 | Av. M-cont ¹⁾ (ppm Ti) | Av. C2 ²⁾ (wt. %) | Av ENB ²⁾ (wt. %) | Av. IV ²⁾ dL/g | Av. Mw/Mn ²⁾ |
|------|----|-------|-----|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 1 | A | 化合物 P | 6 | 6 | 8.1 | 33.6 | 2.2 | 3.9 | 2.1 |
| 2 | A | 化合物 Q | 6 | 6 | 9.8 | 33.7 | 8.9 | 3.0 | 2.1 |
| 3 | B | 化合物 P | 6 | 6 | 3.7 | 27.6 | 4.9 | 2.6 | 2.1 |
| 4 | B | 化合物 Q | 6 | 6 | 18.3 | 30.0 | 11.3 | 2.9 | 2.1 |
| 5 | C | 化合物 P | 6 | 6 | 3.3 | 32.8 | 6.8 | 4.2 | 2.3 |
| 6 | C | 化合物 Q | 6 | 6 | 18.6 | 32.6 | 10.3 | 4.1 | 2.1 |
| 7 | D | 化合物 P | 6 | 6 | 15.4 | 29.2 | 3.2 | 4.2 | 2.3 |
| 8 | D | 化合物 Q | 6 | 3 | 32.3 | 26.9 | 11.5 | 3.6 | 2.1 |
| 9 | E | 化合物 P | 6 | 6 | 2.9 | 35.1 | 8.8 | 3.9 | 2.1 |
| 10 | E | 化合物 Q | 6 | 5 | 7.5 | 34.4 | 13.5 | 2.8 | 2.1 |
| 11 | F | 化合物 P | 5 | 5 | 2.8 | 36.5 | 4.3 | 3.9 | 2.2 |
| 12 | F | 化合物 Q | 6 | 4 | 6.9 | 32.9 | 11.4 | 3.2 | 2.2 |
| 13 | G | 化合物 P | 6 | 3 | 25.9 | 27.9 | 7.5 | 4.2 | 2.3 |
| 14 | G | 化合物 Q | 6 | 6 | 19.7 | 28.8 | 14.0 | 3.2 | 2.1 |
| 15 | H | 化合物 P | 6 | 6 | 2.2 | 32.5 | 6.0 | 3.3 | 2.1 |
| 16 | H | 化合物 Q | 6 | 6 | 7.7 | 34.3 | 10.9 | 3.1 | 2.1 |
| 17 | I | 化合物 P | 5 | 6 | 1.9 | 32.6 | 6.3 | 3.5 | 2.2 |
| 18 | I | 化合物 Q | 6 | 6 | 4.6 | 33.4 | 10.4 | 3.1 | 2.1 |
| 19 | J | 化合物 P | 6 | 5 | 3.0 | 32.2 | 5.0 | 3.9 | 2.1 |
| 20 | J | 化合物 Q | 6 | 6 | 7.9 | 33.4 | 12.4 | 2.9 | 2.1 |
| 21 | K | 化合物 P | 5 | 5 | 4.9 | 24.0 | 3.4 | 3.6 | 2.1 |
| 22 | K | 化合物 Q | 5 | 5 | 8.0 | 34.0 | 5.4 | 3.2 | 2.1 |

¹⁾由对应的聚合数确定的平均值。

²⁾由分析的聚合物的数目确定的平均值。

[0202]

表2:

| 实例编号 | 金属前体/分 离的催化剂 | 聚合数 | 分析的聚合物 的数目 | Av. M-cont ¹⁾ (ppm Ti) | Av. C2 ²⁾ (wt. %) | Av ENB ²⁾ (wt. %) | Av. IV ²⁾ dL/g |
|------|-----------------|-----|---------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 23 | X | 6 | 5 | 2.1 | 24.4 | 3.9 | 3.5 |
| 24 | 1 | 5 | 4 | 5.4 | 39.7 | 10.9 | 3.0 |
| 25 | 2 | 5 | 6 | 4.3 | 32.4 | 12.9 | 3.1 |
| 26 | 2M | 6 | 6 | 5.7 | 35.4 | 10.2 | 3.1 |

¹⁾由对应的聚合数确定的平均值。

²⁾由分析的聚合物的数目确定的平均值。

表3:

| 实例编号 | 络合物 | 实验类型 | 产量 (克) | M-cont (ppm Ti) | C2 (wt. %) | C3 (wt. %) | IV dL/g |
|------|-----|-------|-----------|-----------------------|---------------|---------------|------------|
| 27 | 1 | 80:40 | 2.6 | 1.3 | 56.0 | 43.6 | 7.3 |
| 28 | 1 | 50:50 | 10.6 | 0.9 | 67.5 | 32.5 | 8.0 |
| 29 | 2 | 80:40 | 2.6 | 1.3 | 49.0 | 51.0 | 6.1 |
| 30 | 2 | 50:50 | 5.4 | 0.6 | 63.4 | 36.6 | 7.9 |
| 31 | 2M | 80:40 | 10.2 | 0.9 | 49.1 | 50.9 | 5.2 |
| 32 | 2M | 50:50 | 10.3 | 0.5 | 66.7 | 33.3 | 7.4 |

表3. 90°C, 7巴, 10 min, MAO/BHT (IBHT)=900 μmol/L; [Al]=450 μmol/L。
EPM 50/50: 250 NL/h C₃, 250 NL/h C₂, EPM 80/40: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂,

[0203]

表4:

| 实例编号 | 络合物 | 实验类型 | 产量 (克) | M-cont (ppm Ti) | C2 (wt. %) | C3 (wt. %) | C9/ENB (wt. %) | VNB (wt. %) | IV dL/g |
|------|-----|---------------|-----------|--------------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|-------------|
| 33 | 1 | EPDM | 2.3 | 2.1 | 50.2 | 43.0 | 4.1 | 2.8 | 4.1 |
| 34 | 1 | EPDM 高 ENB | 2.3 | 2.1 | 47.5 | 38.3 | 14.3 | - | 3.4 |
| 35 | 2 | EPDM | 1.5 | 3.3 | 45.8 | 48.1 | 3.5 | 2.6 | 未确定 (nd) |
| 36 | 2 | EPDM 高 ENB | 1.5 | 3.2 | 43.8 | 42.8 | 13.5 | - | 未确定 |
| 37 | 2M | EPDM | 4.3 | 2.3 | 46.0 | 47.9 | 3.8 | 2.4 | 4.7 |
| 38 | 2M | EPDM 高 ENB | 4.7 | 2.0 | 42.9 | 45.8 | 11.3 | - | 3.5 |

表4. 90°C, 7巴, 10 min, MAO/BHT ([BHT]=900 μmol/L; [Al]=450 μmol/L。

EPDM: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂, 0.7 mL VNB, 0.7 mL ENB。 高ENB: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂, 2.8 mL ENB

表5:

| 对比 实例编号 | 化合物 | 实验类型 | 产量 (克) | M-cont (ppm Ti) | C2 (wt. %) | C3 (wt. %) | IV dL/g |
|------------|-----|----------------|-----------|--------------------|---------------|---------------|------------|
| 39 | T | C3:C2 80:40 | 6.1 | 3.1 | 55.1 | 44.9 | 2.3 |
| 40 | T | 50:50 | 7.3 | 2.6 | 68.9 | 31.1 | 3.1 |
| 41 | UM | 80:40 | 12.5 | 0.2 | 52.6 | 47.4 | 7.5 |
| 42 | UM | 50:50 | 17.2 | 0.1 | 63.2 | 36.8 | 8.2 |
| 43 | VM | 80:40 | 13.8 | 0.2 | 47.7 | 52.3 | 5.5 |
| 44 | VM | 50:50 | 20.2 | 0.1 | 62.0 | 38.0 | 6.3 |

表5. 90°C, 7巴, 10 min, MAO/BHT ([BHT]=900 μmol/L; [Al]=450 μmol/L。
EPM 50/50: 250 NL/h C₃, 250 NL/h C₂, EPM 80/40: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂,

[0204]

表6:

| 对比实例编号 | 化合物 | 实验类型 | 产量 (克) | M-cont (ppm Ti) | C2 (wt. %) | C3 (wt. %) | C9/ENB (wt. %) | VNB (wt. %) | IV dL/g |
|--------|-----|---------------------|-----------|--------------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|------------|
| 45 | T | EPDM | 1.8 | 8.0 | 48.3 | 44.6 | 4.1 | 3.1 | 未确定 |
| 46 | T | EPDM 高 ENB | 2.7 | 11 | 45.7 | 40.5 | 13.8 | - | 2.5 |
| 47 | U | EPDM | 7.5 | 0.6 | 45.1 | 53.1 | 1.1 | 0.7 | 未确定 |
| 48 | V | EPDM | 8.5 | 0.6 | 42.0 | 56.2 | 1.1 | 0.7 | 未确定 |
| 49 | VM | EPDM | 10.6 | 0.6 | 48.0 | 50.2 | 1.1 | 0.8 | 2.7 |
| 50 | VM | EPDM 高 ENB | 14.5 | 0.3 | 45.9 | 50.5 | 3.6 | - | 未确定 |
| 51 | W | EPDM ^a | 3.8 | 3.8 | 42.0 | 53.3 | 2.7 | 2.0 | 未确定 |
| 52 | W | EPDM ^{a,b} | 4.8 | 3.0 | 54.0 | 41.2 | 2.7 | 2.1 | 未确定 |

表6, 90°C, 7巴, 10 min, MAO/BHT ([BHT]=900 μmol/L; [Al]=450 μmol/L。
^a MAO/BHT ([BHT]=1800 μmol/L; [Al]=900 μmol/L。 EPDM: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂
(^b 250 NL/h C₃, 250 NL/h, 0.35 NL/h H₂), 0.7 mL VNB, 0.7 mL ENB。 高ENB: 400 NL/h C₃, 200 NL/h C₂, 0.35 NL/h H₂, 2.8 mL ENB

[0205] 从表1中,在所有情况下,相比对于衍生自前体P的相应催化剂观察到的,衍生自前体Q的本发明的催化剂与给定配体 (A-K) 组合给出更高的ENB结合。特性粘度 (IV) 在大多数情况下是相似的并且对于使用本发明的配体B和前体Q的组合的实例相比于配体B与前体P

更高。第三单体 (ENB) 的作用可导致分子量能力的差异不太容易观察到,因此表3和5中另外比较了乙烯-丙烯共聚物(在不存在第三单体的情况下)。表2证明与表1中所示的相应的原位产生的催化剂(P+K,Q+E,Q+I) 相比当计量入分离的催化剂(X、1、2和2M)时的聚合物特性的相似性。

[0206] 将本发明的化合物(1、2和2M)与对比化合物(T、UM和VM)进行比较,从表3和5中我们看出,对于本发明的化合物和UM和VM的特性粘度IV(聚合物的分子量的量度)是相似的。相比本发明的化合物,化合物T使聚合物具有更低的特性粘度,因此更低的分子量以及更低的活性。

[0207] 将本发明的化合物(1、2和2M)与对比化合物(U、V、VM和W)进行比较,从表4和6中我们看出,本发明的化合物给出相比对比化合物U、V、VM和W优越的非共轭二烯(ENB)和(VNB)的结合。本发明的化合物的ENB和VNB的结合类似于化合物T(但是如上所述的,化合物T是较低生产性的并限于生产较低分子量的聚合物)。

[0208] 因此,总体上本发明的化合物导致与高的二烯亲和力结合的同时制造高分子量聚合物的能力。