



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107709383 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201680030944.0

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(22) 申请日 2016.05.27

地址 美国密歇根州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 J·T·巴顿 T·D·塞内卡尔

申请公布号 CN 107709383 A

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(43) 申请公布日 2018.02.16

代理人 封新琴

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/168485 2015.05.29 US

C08F 210/16 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 210/14 (2006.01)

2017.11.28

C08F 4/54 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 范燕迪

PCT/US2016/034656 2016.05.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/196293 EN 2016.12.08

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

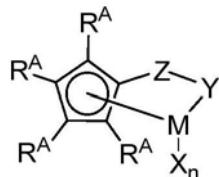
一种用于制造聚烯烃的方法

(57) 摘要



提供一种用于制造聚烯烃的方法，所述方法包含在一种或多种催化剂存在下使一种或多种烯烃单体接触，其中所述催化剂中的一种或多种具有以下结构：其中M为呈+3正氧化态的第III族或镧系金属，并且其中所述接触在不存在任何活化剂下进行。

1. 一种用于制造聚烯烃的方法, 所述方法包含在至少一个反应器中在一种或多种催化剂存在下且在不存在活化剂下使一种或多种烯烃单体接触, 其中所述催化剂中的一种或多种具有以下结构:



其中M为呈+3正氧化态的第III族或镧系金属;

每一R^A独立地选自由以下组成的群组: (C₁-C₄₀) 烷基、(C₁-C₄₀) 杂烃基、Si (R^B)₃、Ge (R^B)₃、P (R^B)₂、N (R^B)₂、OR^B、SR^B、NO₂、CN、CF₃、R^BS (O) -、R^BS (O)₂-、(R^B)₂C=N-、R^BC (O) O-、R^BOC (O) O-、R^BC (O) N (R) -、(R^B)₂NC (O) -、卤素原子、氢原子和其任何组合;

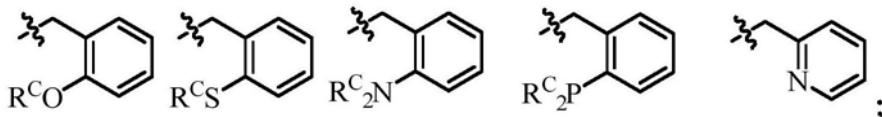
任选地, 两个或更多个R^A基团可在一起组合成一个或多个环结构, 其中除任何氢原子外, 此类环结构在每一环结构中具有3到50个原子;

Z为[(R^D)_mG]_m, 其中m是1、2、3或4, 并且G独立地选自碳、硅、锗或硼; 并且当G为碳、硅或锗时, n是2; 当G为硼时, n是1;

Y键结于M和Z并且选自由以下组成的群组: -O-、-S-、-NR^E-和-PR^E-;

每一R^B、R^D或R^E独立地为(C₁-C₃₀) 烷基或(C₁-C₃₀) 杂烃基;

每一X独立地为单阴离子的, 其中n大于0, 并且每一X独立地选自:



每一R^C独立地为(C₁-C₃₀) 烷基或(C₁-C₃₀) 杂烃基;

所述烃基、杂烃基、Si (R^C)₃、Ge (R^C)₃、P (R^C)₂、N (R^C)₂、OR^C、SR^C、R^CS (O) -、R^CS (O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC (O) O-、R^COC (O) O-、R^CC (O) N (R) -和(R^C)₂NC (O) -中的每一个独立地未被取代或被一个或多个R^S取代基取代;

每一R^S独立地为卤素原子、多氟取代、全氟取代、未被取代的(C₁-C₁₈) 烷基、FCH₂O-、F₂HCO-、F₃CO-、R₃Si-、R₃Ge-、R0-、RS-、RS (O) -、RS (O)₂-、R₂P-、R₂N-、R₂C=N-、NC-、RC (O) O-、ROC (O) -、RC (O) N (R) -或R₂NC (O) -; 或所述R^S中的两个一起形成未被取代的(C₁-C₁₈) 亚烷基, 其中每一R独立地为未被取代的(C₁-C₁₈) 烷基; 并且

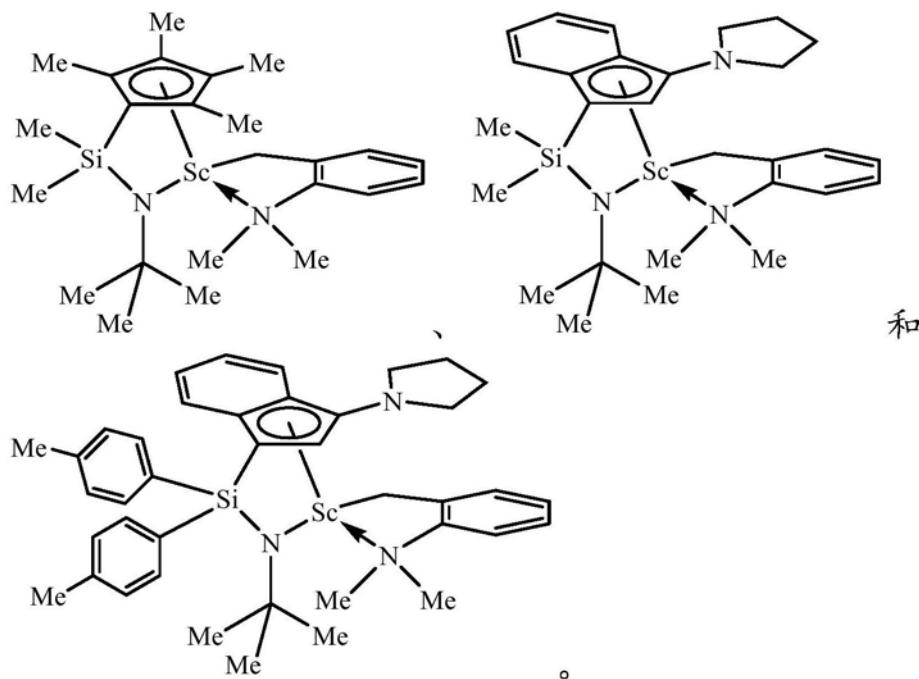
任选地, R^c或R^S可与M具有其它相互作用。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述一种或多种烯烃单体包含乙烯。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述一种或多种烯烃单体为α-烯烃。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述一种或多种烯烃单体中的一种为二烯。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述一种或多种催化剂包含以下中的一种或多种:



6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法以一种或多种选自由以下组成的群组的聚合方法进行:溶液相聚合方法、气相聚合方法和浆液相聚合。

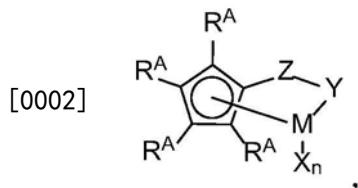
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在多于一个串联或并联连接的反应器中进行。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中R^S任选地选自-CF₃、(C₁-C₁₈)烷基或-SiR₃,其中每一R独立地为未被取代的(C₁-C₁₈)烷基。

一种用于制造聚烯烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造聚烯烃的方法,所述方法包含在一种或多种催化剂存在下使一种或多种烯烃单体接触,其中所述催化剂中的一种或多种具有以下结构:

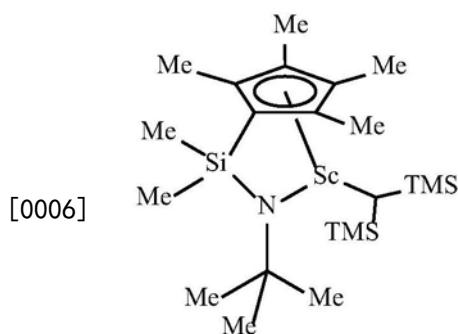


[0003] 其中M为呈+3正氧化态的第III族或镧系金属,并且其中接触在不存在任何活化剂和/或链转移剂下进行。

背景技术

[0004] 烯烃类聚合物,如聚乙烯是通过多种催化剂系统和聚合方法制造。用于烯烃类聚合物的聚合方法中的此类催化剂系统的选则是对此类烯烃类聚合物的特征和特性有影响的一个重要因素。

[0005] 聚烯烃聚合方法可以多种方式进行改变以制造多种所得聚烯烃树脂,其具有适用于不同应用中的不同物理特性。通常已知的是,聚烯烃可在多个催化剂系统存在下在一个或多个反应器,例如串联或并联连接的一个或多个反应器中以溶液相聚合方法、气相聚合方法和/或浆液相聚合方法进行制造。通常已知在聚烯烃聚合方法中使用活化剂来活化预催化剂组合物。举例来说,某些预催化剂需要活化剂(如二氢)以针对烯烃聚合而变得催化活化。举例来说,显示二氢会活化双(三甲基硅烷基)甲基钪预催化剂(催化剂1)。然而,二氢的存在还会通过与金属-聚合物键发生σ键复分解反应而导致增长的聚合物链终止,并且因此观察到聚合物分子量降低。



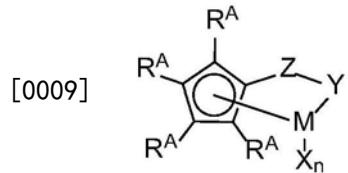
催化剂 1

[0007] 因此,需要一种在不存在活化剂,例如二氢下适于聚合方法的催化剂组合物。

发明内容

[0008] 在一个实施例中,本发明提供一种用于制造聚烯烃的方法,所述方法包含在一种或多种催化剂存在下使一种或多种烯烃单体接触,其中所述催化剂中的一种或多种具有以

下结构：



[0010] 其中M为呈+3正氧化态的第III族或镧系金属；R^A在每次出现时独立地选自由以下组成的群组：(C₁—C₄₀) 烃基、(C₁—C₄₀) 杂烃基、Si (R^B)₃、Ge (R^B)₃、P (R^B)₂、N (R^B)₂、OR^B、SR^B、NO₂、CN、CF₃、R^BS (O) —、R^BS (O)₂—、(R^B)₂C=N—、R^BC (O) O—、R^BOC (O) —、R^BC (O) N (R) —、(R^B)₂NC (O) —、卤素原子、氢原子和其任何组合；任选地，两个或更多个R^A基团可在一起组合成一个或多个环结构，其中除任何氢原子外，此类环结构在每一环结构中具有3到50个原子；Z为[(R^D)_nG]_m，其中m=1、2、3或4，并且G独立地选自碳、硅、锗或硼；并且当G为碳、硅或锗时，n=2；当G为硼时，n=1；Y键结于M和Z并且选自由以下组成的群组：—O—、—S—、—NR^E—和—PR^E—；每一R^B、R^D或R^E独立地为(C₁—C₃₀) 烃基或(C₁—C₃₀) 杂烃基；X为(C₁—C₄₀) 烃基、(C₁—C₄₀) 杂烃基、(C₁—C₄₀) 烃基、Si (R^C)₃、Ge (R^C)₃、P (R^C)₂、N (R^C)₂、OR^C、SR^C、CN、CF₃、R^CS (O) —、R^CS (O)₂—、(R^C)₂C=N—、R^CC (O) O—、R^COC (O) —、R^CC (O) N (R) —、(R^C)₂NC (O) —、卤素原子或氢原子；每一R^C独立地为(C₁—C₃₀) 烃基或(C₁—C₃₀) 杂烃基；烃基、杂烃基、Si (R^C)₃、Ge (R^C)₃、P (R^C)₂、N (R^C)₂、OR^C、SR^C、R^CS (O) —、R^CS (O)₂—、(R^C)₂C=N—、R^CC (O) O—、R^COC (O) —、R^CC (O) N (R) —、(R^C)₂NC (O) —、亚烃基和杂亚烃基中的每一个独立地未被取代或被一个或多个R^S取代基取代；每一R^S独立地为卤素原子、多氟取代、全氟取代、未被取代的(C₁—C₁₈) 烷基、F₃C—、FCH₂O—、F₂HCO—、F₃CO—、R₃Si—、R₃Ge—、R0—、RS—、RS (O) —、RS (O)₂—、R₂P—、R₂N—、R₂C=N—、NC—、RC (O) O—、ROC (O) —、RC (O) N (R) —或R₂NC (O) —；或R^S中的两个一起形成未被取代的(C₁—C₁₈) 亚烷基，其中每一R独立地为未被取代的(C₁—C₁₈) 烷基；任选地，R^c或R^S可与M具有其它相互作用；并且其中不需要活性剂来引发聚合。

具体实施方式

[0011] 在本申请中，数量范围的任何下限值或所述范围的任何优选的下限值可与所述范围的任何上限值或所述范围的任何优选的上限值结合以界定所述范围的优选方面或实施例。每一数量范围包括全部数量，有理数和无理数都包含在所述范围内（例如约1到约5的范围包括例如1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5）。

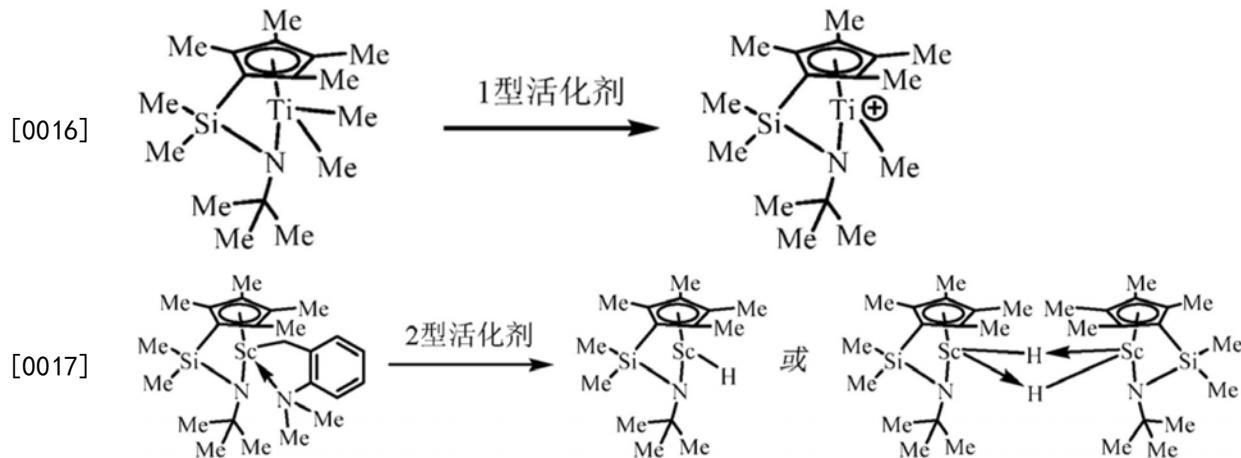
[0012] 某些未被取代的化学基团在本文中描述为具有40个碳原子的最大数目（例如(C₁—C₄₀) 烃基和(C₁—C₄₀) 杂烃基）。这些包括取代基（例如R基团）和其中碳原子数量并不至关重要的烯烃单体。此类未被取代的化学基团中的四十个碳原子为实际上限值；然而，在一些实施例中，本发明涵盖碳原子的最大数目高于40（例如100、1000或更高）的此类未被取代的化学基团。

[0013] 词语“任选地”意指“存在或不存在”。举例来说，“任选的添加剂”意指存在或不存在添加剂。

[0014] 在化合物名称和其结构之间存在冲突的情况下，结构占支配地位。

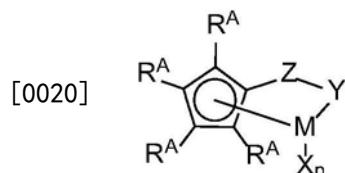
[0015] 活化剂被定义为一种添加剂，其通过使其与预催化剂接触或与其组合而使预催化剂具有关于烯烃聚合的活性。存在两种类型的活化剂。第一种（1型）最常与第IV族催化剂一起使用，其提取单阴离子配体（通常烷基，在一些情况下，苯甲基或甲基）以形成预催化剂的阳离子型金属-配体络合物，所述络合物具有以活化剂的一部分形式衍生或存在的弱配位

或非配位阴离子。举例来说,这种类型的活化剂包括:布朗斯特酸(Bronsted acid),如 $[R_3NH]^+$ (铵)类活化剂,例如N,N-四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵;和路易斯酸(Lewis acid),如烷基铝、聚合或寡聚铝氧烷(也被称作铝氧烷)、硼烷(如三(五氟苯基)甲硼烷)或碳阳离子物种(如四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯)。当铝氧烷单独用作活化剂时,优选地,所采用的铝氧烷的摩尔量为金属-配体络合物的摩尔量的至少100倍。较低负载量的铝氧烷不充当活化剂,而是充当清除剂。清除剂在添加预催化剂之前隔绝杂质,并且因此不构成活化剂。第二类别的活化剂(2型)显示在催化剂1的活性方面具有实用性。不同于在接触预催化剂后形成阳离子金属-配体络合物的第一类别,这一类别的活化剂会通过 σ -键复分解与预催化剂反应,产生催化活性中性(不带电)物种。这一第二类型的活化剂的实例包括二氢。



[0018] 在本发明方法中,在一种或多种催化剂存在下使一种或多种烯烃单体接触。可用于本文中的烯烃单体包括乙烯、1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-环己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、亚乙基降冰片烯(ENB)、乙烯基降冰片烯(VNB)。

[0019] 本发明方法利用具有以下结构的至少一种催化剂:



[0021] 其中M为呈+3正氧化态的第III族或镧系金属。可用于催化剂中的第III族原子包括钪和钇。可用于催化剂中的镧系金属包括镥和铒。

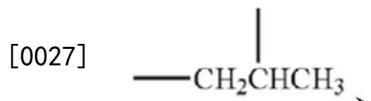
[0022] 催化剂的基团R^A在每次出现时独立地选自由以下组成的群组:(C₁-C₄₀) 烃基、(C₁-C₄₀) 杂烃基、Si(R^B)₃、Ge(R^B)₃、P(R^B)₂、N(R^B)₂、OR^B、SR^B、NO₂、CN、CF₃、R^BS(O)-、R^BS(O)₂-、(R^B)₂C=N-、R^BC(O)O-、R^BOC(O)N(R)-、(R^B)₂NC(O)-、卤素原子、氢原子和其任何组合;其中每一R^B独立地为(C₁-C₃₀) 烃基或(C₁-C₃₀) 杂烃基,如本文中所定义。

[0023] 如本文所用,术语“(C₁-C₄₀) 烃”意指1到40个碳原子的中性烃,术语“(C₁-C₄₀) 烃基”意指具有1到40个碳原子的烃基,并且术语“(C₁-C₄₀) 亚烃基”意指具有1到40个碳原子的烃二基,每一烃、烃基和烃二基独立地为芳香族或非芳香族、饱和或不饱和、直链或分支链、环状(包括单环和多环,稠合和非稠合多环)或非环状的或其两种或更多种的组合;并且每一烃、烃基和烃二基分别与另一个烃、烃基、和烃二基相同或不同,并且独立地未被取代或被一个或多个R^S取代。

[0024] 优选地, (C₁–C₄₀) 烃基独立地为未被取代或被取代的 (C₁–C₄₀) 烷基、(C₃–C₄₀) 环烷基、(C₃–C₂₀) 环烷基–(C₁–C₂₀) 亚烷基、(C₆–C₄₀) 芳基或 (C₆–C₂₀) 芳基–(C₁–C₂₀) 亚烷基。更优选地, (C₁–C₄₀) 烃基独立地为未被取代或被取代的 (C₁–C₂₀) 烷基, 例如 (C₁–C₂₀) 烷基、(C₃–C₂₀) 环烷基、(C₃–C₁₀) 环烷基–(C₁–C₁₀) 亚烷基、(C₆–C₂₀) 芳基或 (C₆–C₁₈) 芳基–(C₁–C₁₀) 亚烷基。更优选地, (C₁–C₄₀) 烃基独立地为未被取代或被取代的 (C₁–C₁₈) 烷基, 例如 (C₁–C₁₈) 烷基、(C₃–C₁₈) 环烷基、(C₃–C₁₂) 环烷基–(C₁–C₆) 亚烷基、(C₆–C₁₈) 芳基或 (C₆–C₁₂) 芳基–(C₁–C₆) 亚烷基。优选地, 任何 (C₃–C₁₈) 环烷基独立地为未被取代或被取代的 (C₃–C₁₀) 环烷基。

[0025] 术语“(C₁–C₄₀) 烷基”意指具有1到40个碳原子的饱和直链或分支链烃基, 其未被取代或被一个或多个R^S取代。未被取代的 (C₁–C₄₀) 烷基的实例为未被取代的 (C₁–C₂₀) 烷基、未被取代的 (C₁–C₁₀) 烷基、未被取代的 (C₁–C₅) 烷基、甲基、乙基、1–丙基、2–丙基、1–丁基、2–丁基、2–甲基丙基、1,1–二甲基乙基、1–戊基、1–己基、1–庚基、1–壬基和1–癸基。被取代的 (C₁–C₄₀) 烷基的实例为被取代的 (C₁–C₂₀) 烷基、被取代的 (C₁–C₁₀) 烷基、三氟甲基和 (C₄₅) 烷基。优选地, 每一 (C₁–C₅) 烷基独立地为甲基、三氟甲基、乙基、1–丙基或2–甲基乙基。

[0026] 术语“(C₁–C₂₀) 亚烷基”意指具有1到20个碳原子的饱和直链或分支链二基, 其未被取代或经一个或多个R^S取代。优选地, (C₁–C₂₀) 亚烷基连同 (C₁–C₂₀) 亚烷基所键结的式(I)的原子, 包含5或6元环。未被取代的 (C₁–C₂₀) 亚烷基的实例为未被取代的 (C₁–C₁₀) 亚烷基, 包括未被取代的1,2–(C₁–C₁₀) 亚烷基、--CH₂--、--CH₂CH₂--、--(CH₂)₃--、



[0028] --(CH₂)₄--、--(CH₂)₅--、--(CH₂)₆--、--(CH₂)₇--、--(CH₂)₈--和--(CH₂)₄C(H)(CH₃)--。被取代的 (C₁–C₂₀) 亚烷基的实例为被取代的 (C₁–C₁₀) 亚烷基、--CF₂--、--C(0)--和--(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅--(即被6,6–二甲基取代的正链-1,20–二十碳烯(6,6-dimethyl substituted normal-1,20-eicosylene))。

[0029] 术语“(C₆–C₄₀) 芳基”意指6到40个总碳原子的未被取代或被(一个或多个R^S)取代的单环、二环或三环芳香族烃基, 其中至少6到14个碳原子为环碳原子, 并且所述单环、二环或三环基团包含1、2或3个环(分别为第一、第二和第三环), 其中任何第二或第三环独立地与第一环或彼此稠合或非稠合, 并且第一环为芳香族, 并且优选地, 任何第二或第三环中的至少一个为芳香族。未被取代的 (C₆–C₄₀) 芳基的实例为未被取代的 (C₆–C₂₀) 芳基、未被取代的 (C₆–C₁₈) 芳基、未被取代的 (C₆–C₁₂) 芳基、苯基、芳基、四氢芳基、二环戊二烯并苯基、六氢二环戊二烯并苯基、茚基、二氢茚基、萘基、四氢萘基和菲基。被取代的 (C₆–C₄₀) 芳基的实例为被取代的 (C₆–C₂₀) 芳基、被取代的 (C₆–C₁₈) 芳基、被取代的 (C₆–C₁₂) 芳基、2–(C₁–C₅) 烷基–苯基、2,4–双(C₁–C₅) 烷基–苯基、2,4–双[(C₂₀) 烷基]–苯基、多氟苯基、五氟苯基和芴-9-酮-1-基。优选被取代的 (C₆–C₁₂) 芳基为被取代的 (C₆) 芳基, 更优选地, 2,6–双(1–甲基乙基) 苯基。

[0030] 术语“(C₃–C₄₀) 环烷基”意指具有3到40个碳原子的饱和环烃基, 其未被取代或被一个或多个R^S取代。未被取代的 (C₃–C₄₀) 环烷基的实例为未被取代的 (C₃–C₂₀) 环烷基、未被取代的 (C₃–C₁₀) 环烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基。被取代的 (C₃–C₄₀) 环烷基的实例为被取代的 (C₃–C₂₀) 环烷基、被取代的 (C₃–C₁₀) 环烷基、环戊酮-2-基和1–氟环己基。

[0031] (C_1-C_{40}) 亚烃基的实例为未被取代或被取代的 (C_6-C_{40}) 亚芳基、(C_3-C_{40}) 亚环烷基和 (C_1-C_{40}) 亚烷基(例如 (C_1-C_{20}) 亚烷基)。在一些实施例中,二基在相邻碳原子上(即1,2-二基),或经一个、两个或更多个插入碳原子间隔开(分别例如1,3-二基、1,4-二基等)。优选为1,2-,1,3-,1,4-或 α , ω -二基(即,在基团碳原子之间具有最大间隔),更优选为1,2-二基。更优选为 (C_6-C_{18}) 亚芳基、(C_3-C_{20}) 亚环烷基和 (C_2-C_{20}) 亚烷基的1,2-双基型式。

[0032] 术语“(C_1-C_{40}) 杂烃”意指具有1到40个碳原子和一个或多个杂原子,如Ge、Se、B、Si、S、N、O、P或卤素原子;或其任何组合的中性杂烃。术语“卤素原子”意指氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)基团。杂芳香族环包括于这一定义中,其中芳香族环的碳原子中的一个或多个由杂原子替代。杂烃取代基包括 $-NR^C-$ 、 $-N=$ 、 $-N=R^C$ 、 $-N=PR^C$ 、 $-N(R^C)_2$ 、 $-C\equiv N$ 、 $-O-$ 、 $-OR^C$ 、 $-OC\equiv N$ 、 $-OC(O)R^C$ 、 $-C(O)OR^C$ 、 $-C(O)N(R^C)_2$ 、 $-C(S)N(R^C)_2$ 、 $-SR^C$; $-SC\equiv N$ 、 $-S(O)R^C$ 、 $-S(O)_2R^C$ 、 $-OS(O)R^C$ 、 $-OS(O)_2R^C$ 、 $-Se-$ 、 $-SeR^C$ 、 $-Ge(R^C)_3$ 、 $-Ge(R^C)_2-$ 、 $-Si(R^C)_3$ 、 $-Si(R^C)_2$ 、 $-OSi(R^C)_3$ 、 $-P=NR^C$ 、 $-P(OR^C)_2$ 和 $-P(R^C)_2$ 、 $-OP(O)-$ 、 $-OP(O)(OR^C)_2$ 、 $-P(O)(OR^C)_2$ 、 $-P(O)R^C(OR^C)$ 、 $-BR^C_2$ 、 $-BR^C-$ 、 $-B(OR^C)_2$ 、 $-BOR^C-$ 、 $-AlR^C_2$ 、 $-AlR^C-$ 、 $-Al(OR^C)_2$ 、 $-AlOR^C-$;其中每一 R^C 独立地为 (C_1-C_{18}) 烃基或 (C_1-C_{18}) 杂烃基。其它杂烃取代基为可能的并且包括在内。或者,在可能时,多个 R^C 基团可键联在一起以形成环状或多环烃基或杂烃基结构。

[0033] 优选地, (C_1-C_{40}) 杂烃基独立地为未被取代或被取代的 (C_1-C_{40}) 杂烷基、(C_2-C_{40}) 杂环烷基、(C_2-C_{40}) 杂环烷基- (C_1-C_{20}) 亚烷基、(C_3-C_{40}) 环烷基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基、(C_2-C_{40}) 杂环烷基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基、(C_1-C_{40}) 杂芳基、(C_1-C_{20}) 杂芳基- (C_1-C_{20}) 亚烷基、(C_6-C_{20}) 芳基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基或 (C_1-C_{20}) 杂芳基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基。更优选地, (C_1-C_{40}) 杂烃基独立地为未被取代或被取代的 (C_1-C_{20}) 杂烃基,例如 (C_1-C_{20}) 杂烷基、(C_2-C_{20}) 杂环烷基、(C_2-C_{20}) 杂环烷基- (C_1-C_{20}) 亚烷基、(C_3-C_{20}) 环烷基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基、(C_2-C_{20}) 杂环烷基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基、(C_1-C_{20}) 杂芳基、(C_1-C_{20}) 杂芳基- (C_1-C_{20}) 亚烷基、(C_6-C_{20}) 芳基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基或 (C_1-C_{20}) 杂芳基- (C_1-C_{20}) 亚杂烷基。再优选地, (C_1-C_{40}) 杂烃基独立地为未被取代或被取代的 (C_1-C_{18}) 杂烃基,例如 (C_1-C_{18}) 杂烷基、(C_2-C_{18}) 杂环烷基、(C_2-C_{12}) 杂环烷基- (C_1-C_6) 亚烷基、(C_3-C_{12}) 环烷基- (C_1-C_6) 亚杂烷基、(C_2-C_{12}) 杂环烷基- (C_1-C_6) 亚杂烷基、(C_1-C_{12}) 杂芳基、(C_1-C_{12}) 杂芳基- (C_1-C_6) 亚烷基、(C_6-C_{18}) 芳基- (C_1-C_6) 亚杂烷基或 (C_1-C_{12}) 杂芳基- (C_1-C_6) 亚杂烷基。优选地,任何 (C_2-C_{18}) 杂环烷基独立地为未被取代或被取代的 (C_2-C_9) 杂环烷基。

[0034] (C_1-C_{40}) 杂烷基和 (C_1-C_{20}) 亚杂烷基的实例分别为饱和直链或分支链基团或二基,其分别具有1到40个或1到20个碳原子以及如上文所定义的杂原子 $Si(R^C)_2$ 、 $P(R^P)$ 、 $N(R^N)$ 、 N 、 O 、 S 、 $S(O)$ 和 $S(O)_2$ 中的一个或多个,其中 (C_1-C_{40}) 杂烷基和 (C_1-C_{20}) 亚杂烷基独立地未被取代或被一个或多个 R^S 取代。

[0035] 未被取代的 (C_2-C_{40}) 杂环烷基的实例是未被取代的 (C_2-C_{20}) 杂环烷基、未被取代的 (C_2-C_{10}) 杂环烷基、氮丙啶-1-基、氧杂环丁烷-2-基、四氢呋喃-3-基、吡咯烷-1-基、四氢噻吩-S,S-二氧化物-2-基、吗啉-4-基、1,4-二恶烷-2-基、六氢氮杂卓-4-基、3-氧杂-环辛基、5-硫杂-环壬基和2-氮杂-环癸基。

[0036] 未被取代的 (C_1-C_{40}) 杂芳基的实例为未被取代的 (C_1-C_{20}) 杂芳基、未被取代的 (C_1-C_{10}) 杂芳基、吡咯-1-基、吡咯-2-基、呋喃-3-基、噻吩-2-基、吡唑-1-基、异恶唑-2-基、异噻唑-5-基、咪唑-2-基、恶唑-4-基、噻唑-2-基、1,2,4-三唑-1-基、1,3,4-恶二唑-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基、四唑-1-基、四唑-2-基、四唑-5-基、吡啶-2-基、嘧啶-2-基、吡嗪-2-

基、吲哚-1-基、苯并咪唑-1-基、喹啉-2-基和异喹啉-1-基。

[0037] 术语“卤素原子”意指氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)基团。优选地，卤素原子为氟或氯，更优选氟。

[0038] 任选地，两个或更多个R^A基团可在一起组合成一个或多个环结构，其中除任何氢原子外，此类环结构在每一环结构中具有3到50个原子。环结构中3到50个原子的所有个别值和子范围都包括并公开于本文中；举例来说，当存在时，环结构中的原子数可在3、10、20、30或40个原子的下限值到5、15、25、35、45或50个原子的上限值范围内。举例来说，环结构中的原子数可在3到50范围内，或在替代方案中，3到25；或在替代方案中，25到50；或在替代方案中，20到30。

[0039] 在催化剂结构中，Z为[(R^D)_nG]_m，其中m=1、2、3或4，并且G独立地选自碳、硅、锗或硼；并且当G为碳、硅或锗时，n=2；当G为硼时，n=1，并且其中R^D为(C₁-C₃₀)烃基或(C₁-C₃₀)杂烃基，如本文中所定义。

[0040] 在催化剂结构中，Y键结于M和Z并且选自由以下组成的群组：-O-、-S-、-NR^E-和-PR^E，其中R^E为(C₁-C₃₀)烃基或(C₁-C₃₀)杂烃基，如本文中所定义。

[0041] 在催化剂结构中，X为(C₁-C₄₀)烃基(如本文中所定义)、(C₁-C₄₀)杂烃基(如本文中所定义)、Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、P(R^C)₂、N(R^C)₂、OR^C、SR^C、CN、CF₃、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R)-、(R^C)₂NC(O)-、卤素原子或氢原子，其中每一R^C独立地为(C₁-C₃₀)烃基或(C₁-C₃₀)杂烃基，如本文中所定义。

[0042] 在催化剂结构中，烃基、杂烃基、Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、P(R^C)₂、N(R^C)₂、OR^C、SR^C、R^CS(O)-、R^CS(O)₂-、(R^C)₂C=N-、R^CC(O)O-、R^COC(O)-、R^CC(O)N(R)-、(R^C)₂NC(O)-、亚烃基和杂亚烃基中的每一个独立地未被取代或被一个或多个R^S取代基取代，其中每一R^S独立地为卤素原子、多氟取代、全氟取代、未被取代的(C₁-C₁₈)烷基、F₃C-、FCH₂O-、F₂HC(O)-、F₃CO-、R₃Si-、R₃Ge-、R₃O-、RS-、RS(O)-、RS(O)₂-、R₂P-、R₂N-、R₂C=N-、NC-、RC(O)O-、ROC(O)-、RC(O)N(R)-或R₂NC(O)-；或R^S中的两个一起形成未被取代的(C₁-C₁₈)亚烷基，其中每一R独立地为未被取代的(C₁-C₁₈)烷基。

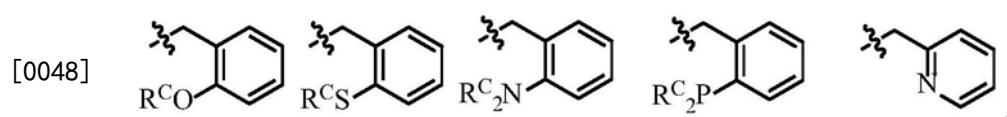
[0043] 在催化剂结构中，任选地，R^c或R^S可与M具有其它相互作用。其它相互作用可为配价键、金属-π相互作用或抓氢键(agostic bond)。

[0044] 在本文中所公开的方法中，不需要活性剂来引发聚合。

[0045] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法，不同之处在于X为(C₁-C₄₀)烃基、(C₁-C₄₀)杂烃基、Si(R^C)₃或氨基。

[0046] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法，不同之处在于X为被取代的苯甲基或杂芳基苯甲基。

[0047] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法，不同之处在于X选自由以下组成的群组：



[0049] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法，不同之处在于一种或多种烯烃单体包含乙烯。

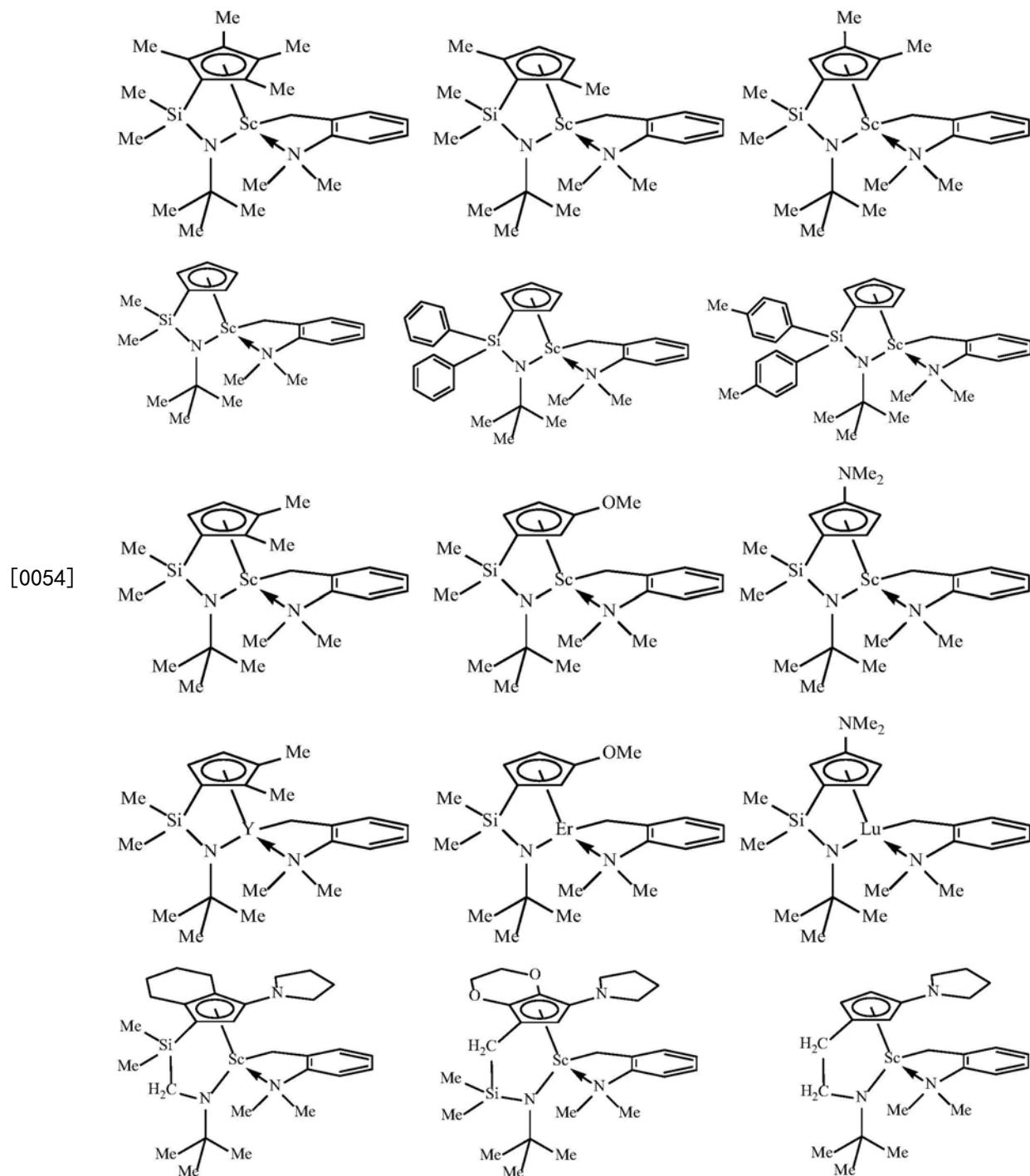
[0050] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法,不同之处在于一种或多种烯烃单体包含线性 α -烯烃。

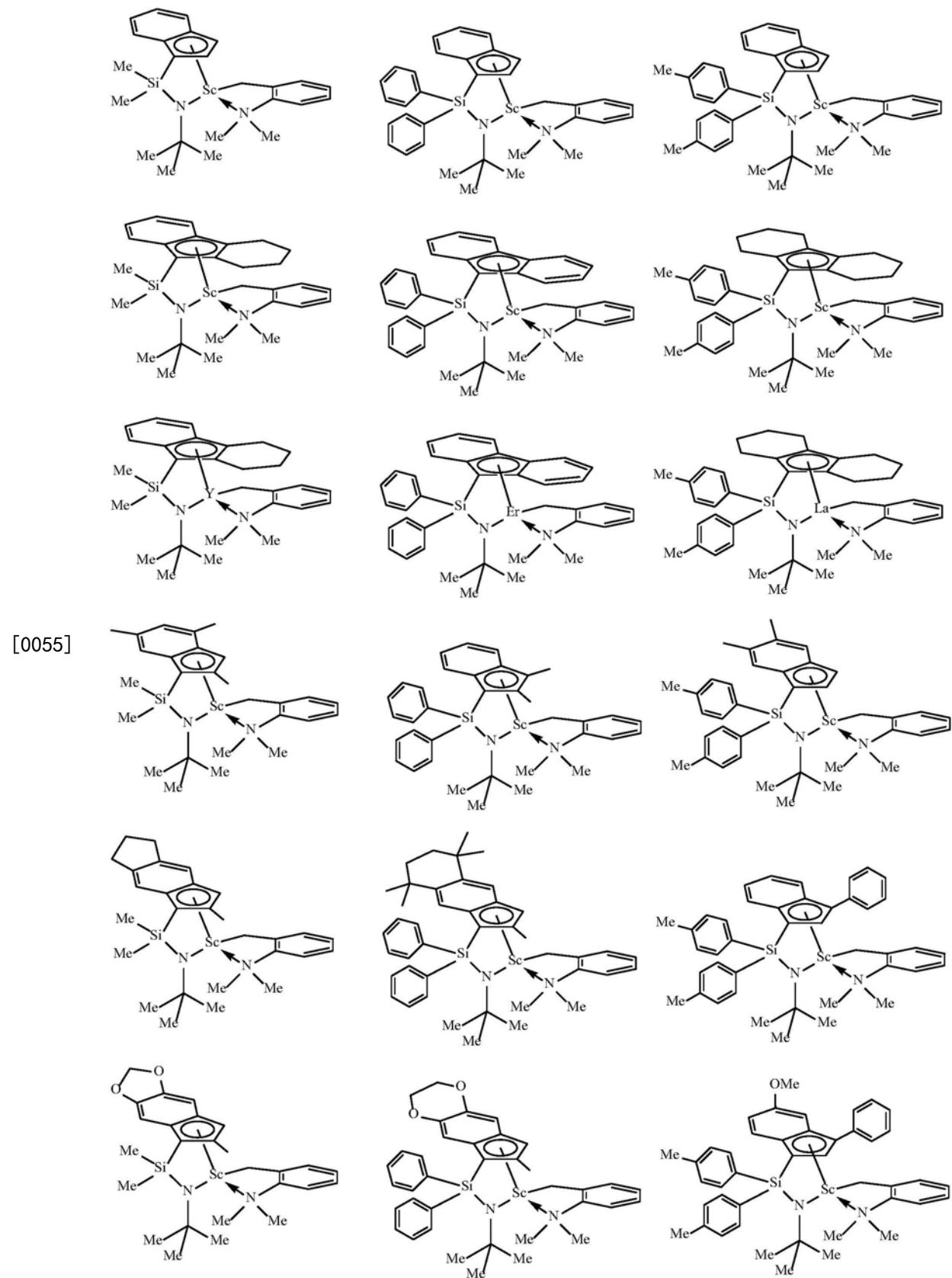
[0051] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法,不同之处在于一种或多种烯烃单体包含1-辛烯、1-己烯或1-丁烯。

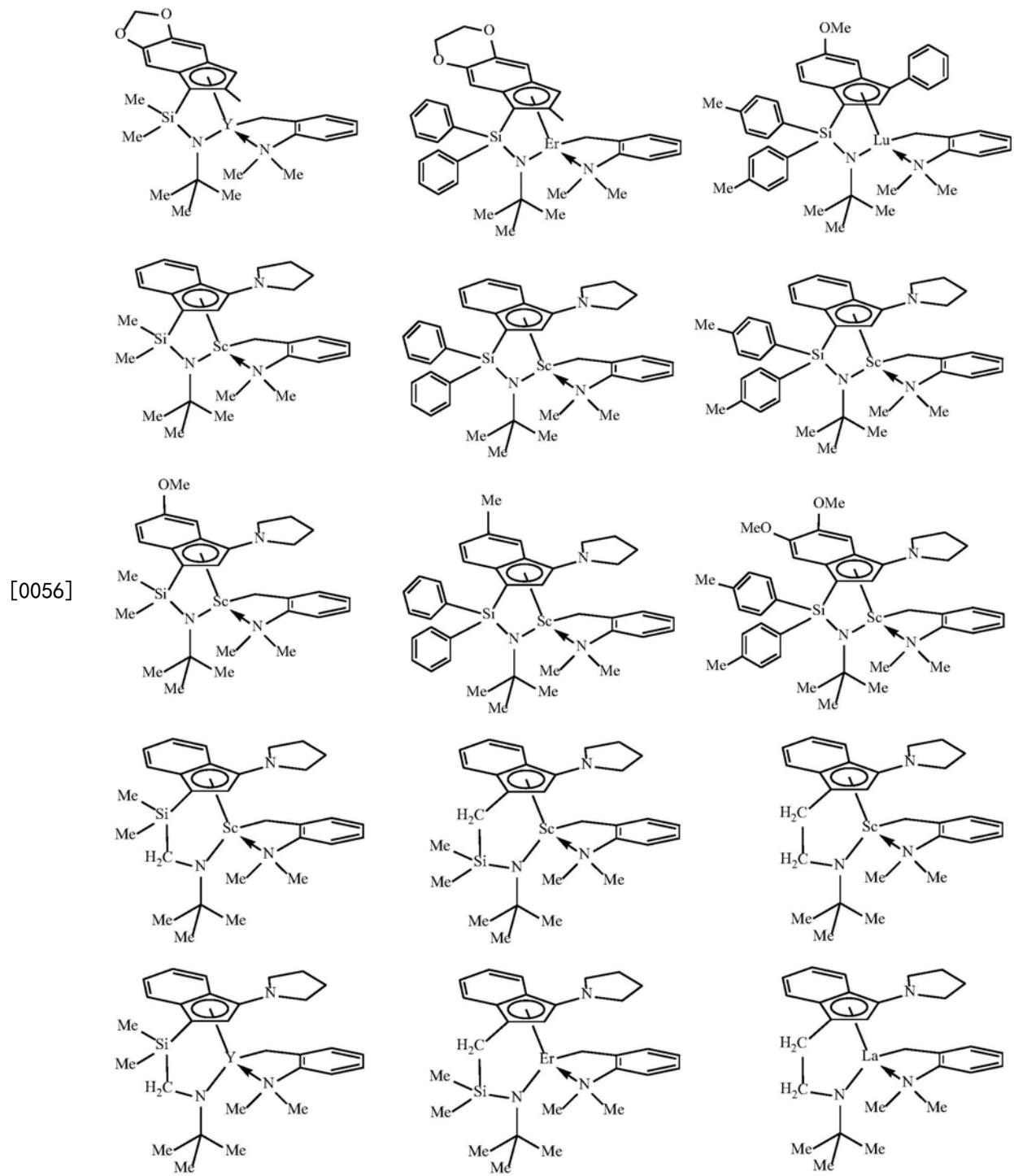
[0052] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法,不同之处在于一种或多种烯烃单体中的一种为二烯,如(但非排他地)癸二烯、辛二烯、己二烯、丁二烯、异戊二烯、。

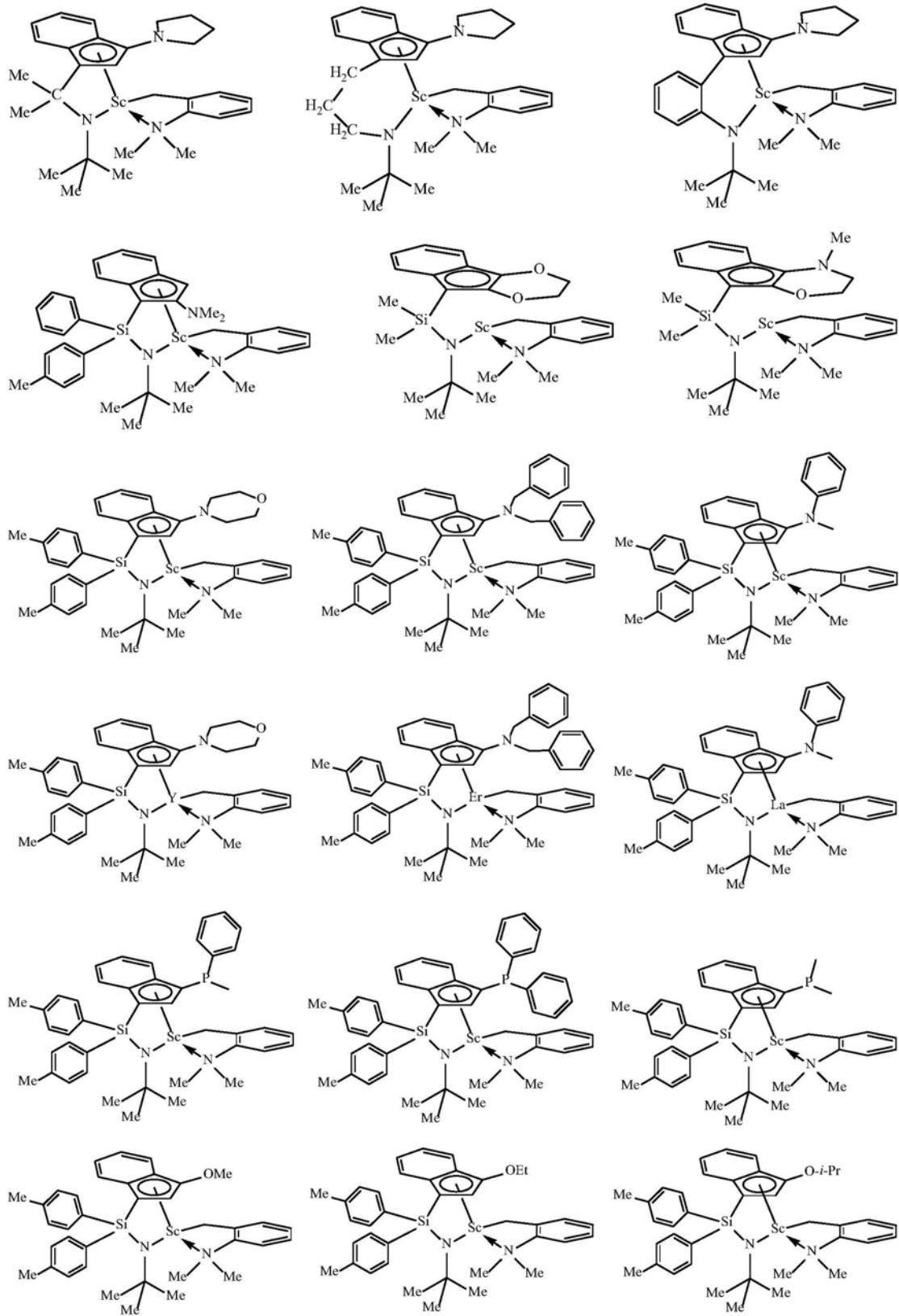
[0053] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法,不同之处在于一种或多种催化剂包含以下中的一种或多种:

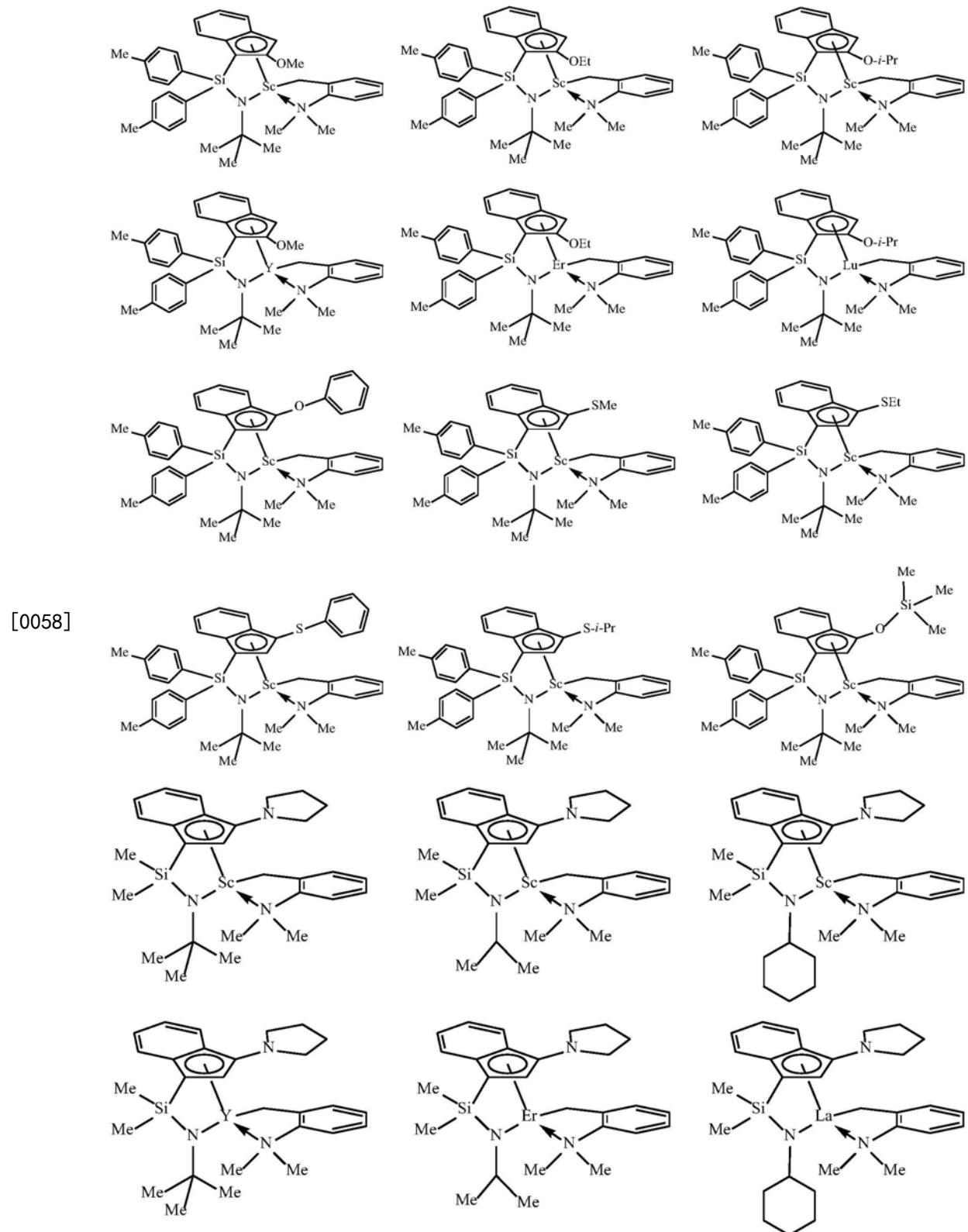
; ;

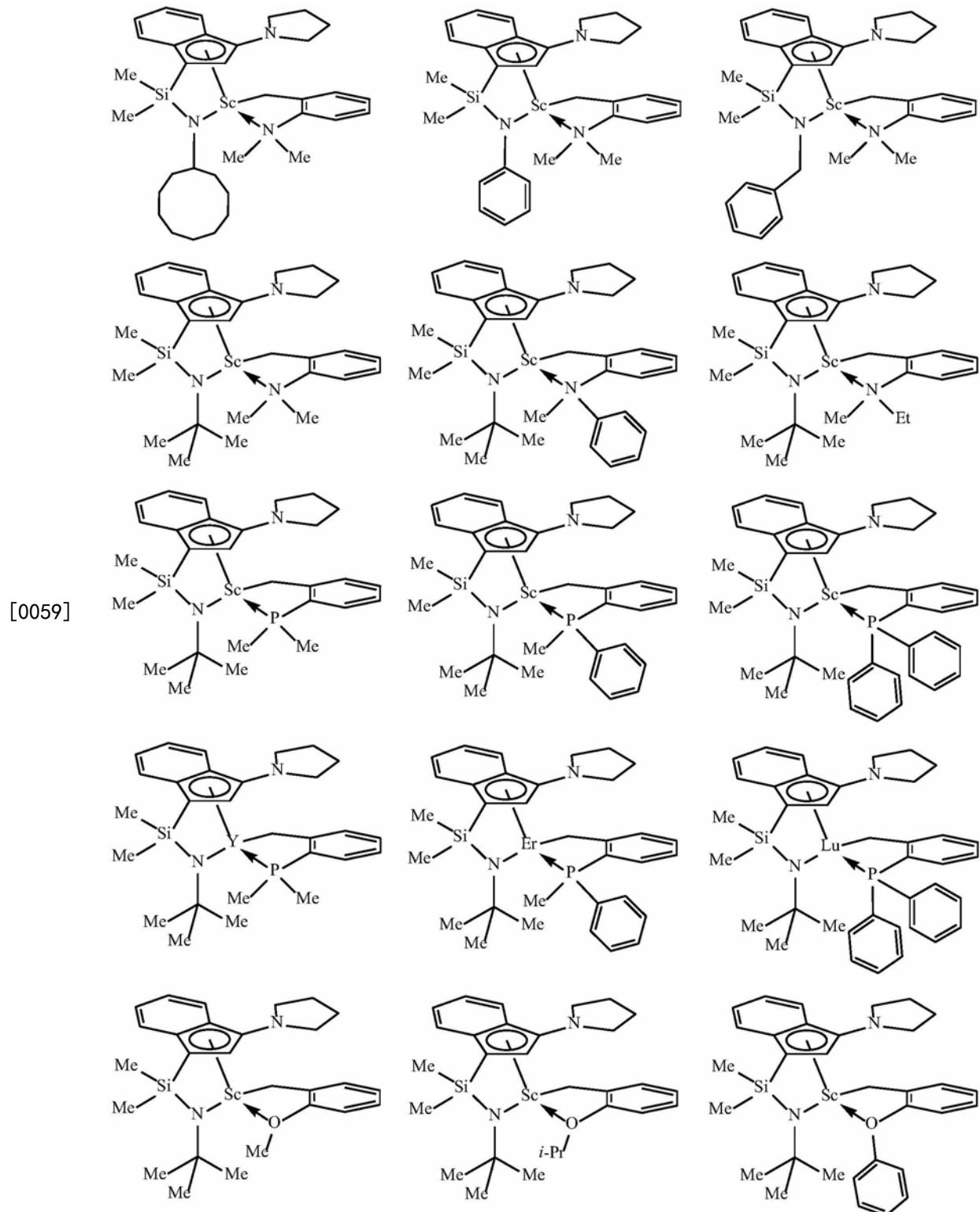


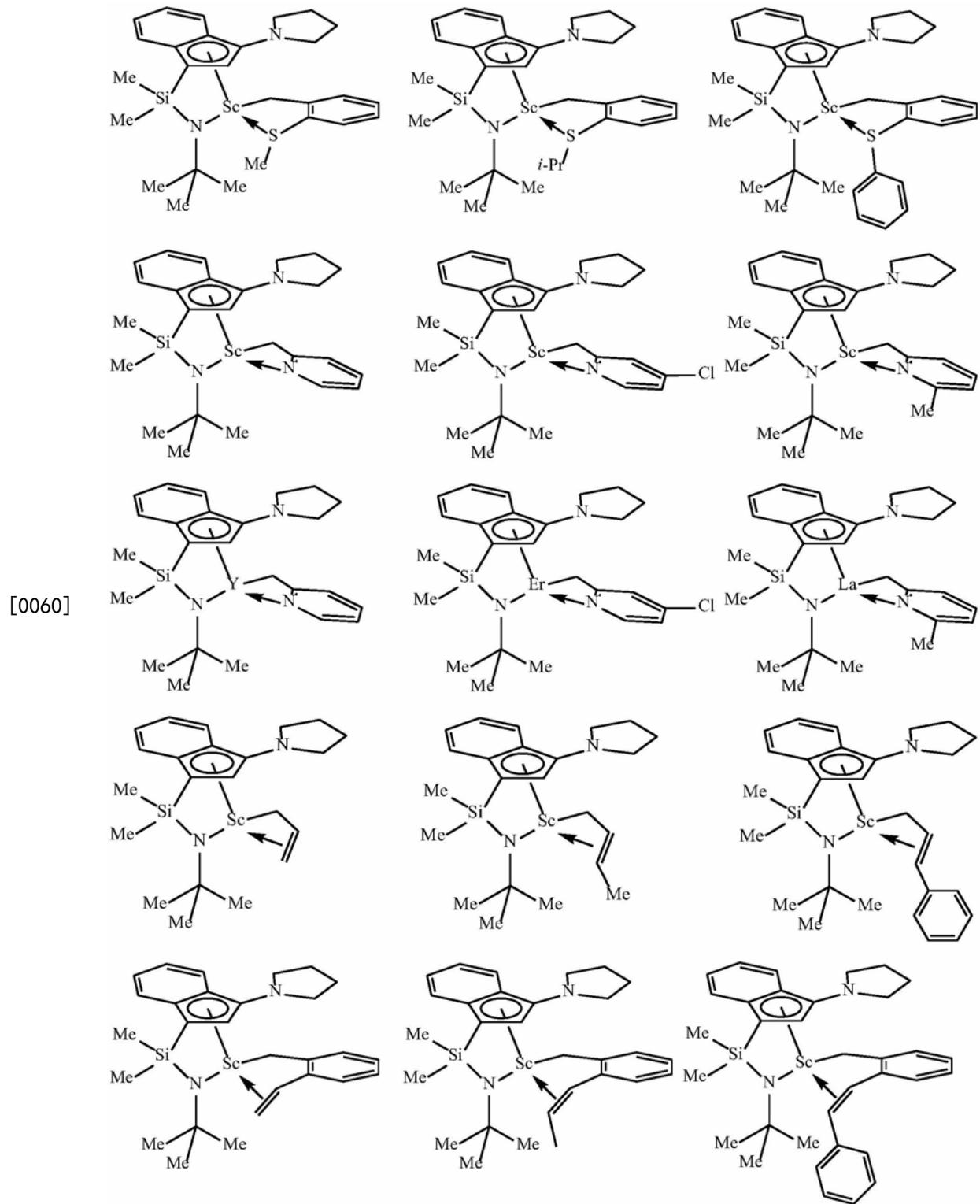


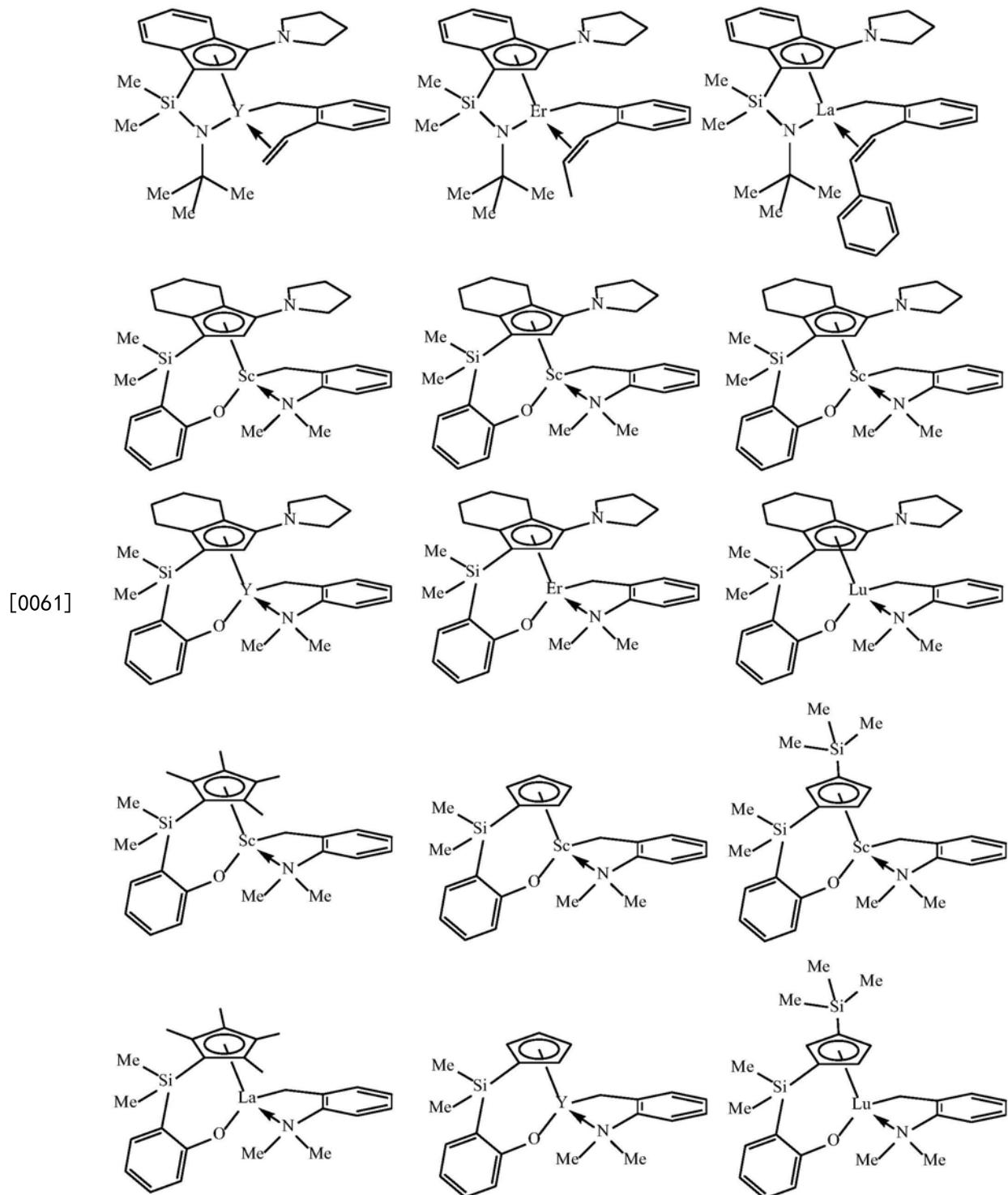


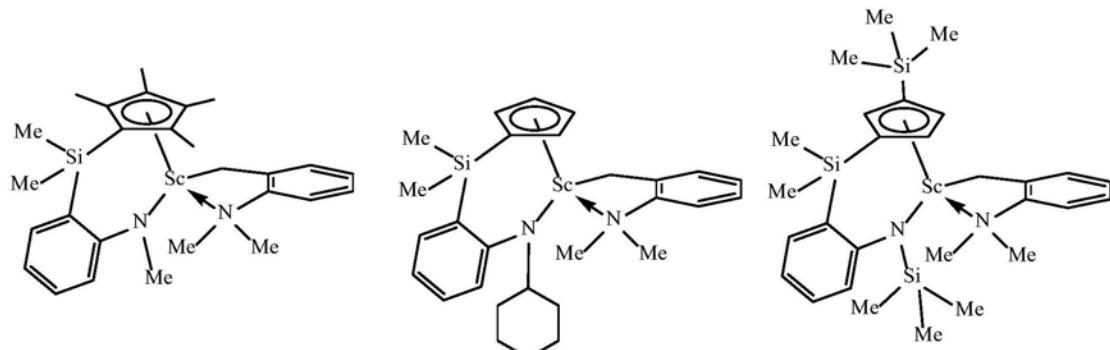




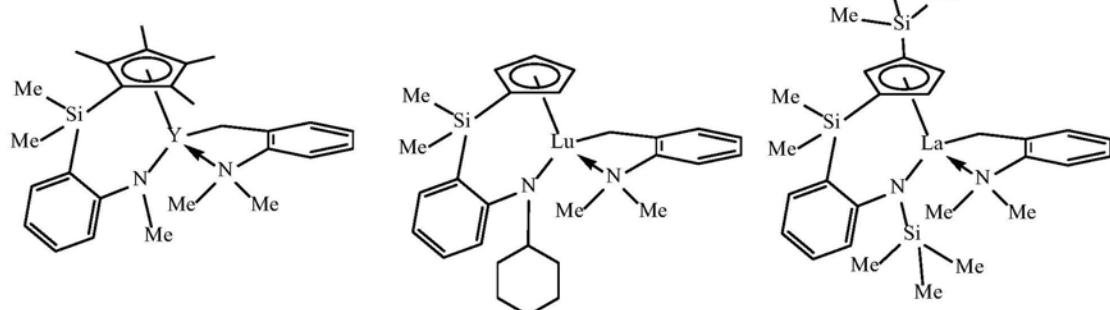








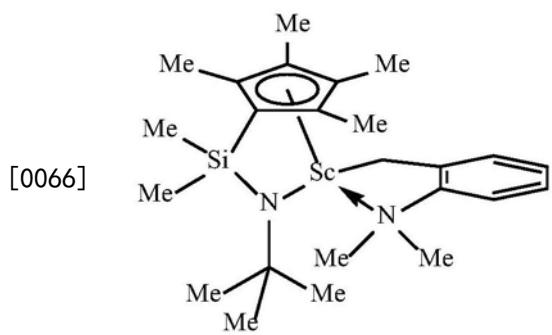
[0062]



[0063] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法,不同之处在于所述方法以一种或多种选自由以下组成的群组的聚合方法进行:溶液相聚合方法、气相聚合方法和浆液相聚合。在气相和浆液相方法的情况下,本文中所述的催化剂结构可在固相载体,如二氧化硅、氧化铝上使用,或可采用聚合物。制备负载型催化剂的方法公开于多个参考文献中,其实例为美国专利第4,808,561号、第4,912,075号、第5,008,228号、第4,914,253号和第5,086,025号,其公开内容以引用的方式并入本文中。

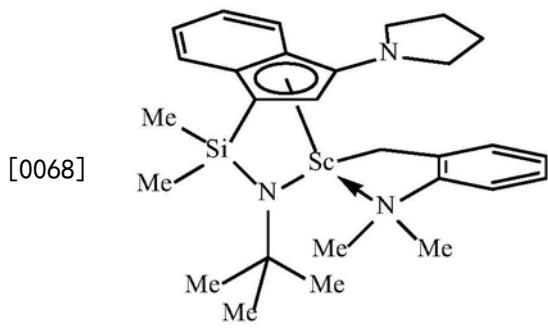
[0064] 本发明进一步提供根据本文所述的任何实施例的方法,不同之处在于所述方法在多于一个串联或并联连接的反应器中进行。

[0065] 在一个替代性实施例中,本发明根据先前实施例中的任一个提供用于制造聚烯烃的方法,不同之处在于一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂包含:

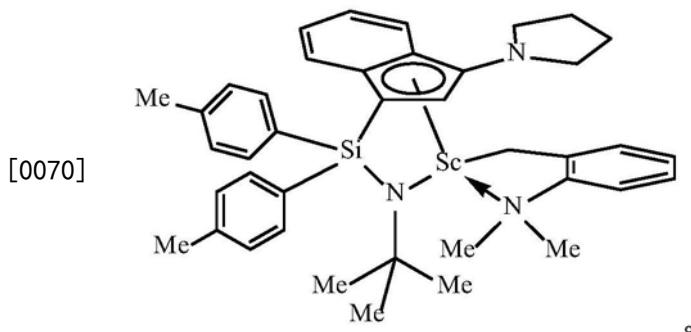


。

[0067] 在一个替代性实施例中,本发明根据先前实施例中的任一个提供一种用于制造聚烯烃的方法,不同之处在于一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂包含



[0069] 在一个替代性实施例中,本发明根据先前实施例中的任一个提供一种用于制造聚烯烃的方法,不同之处在于一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂包含



[0071] 根据本发明的第III族金属/镧系元素类催化剂系统聚合呈其中性态的一种或多种烯烃单体并且不需要二氢或任何其它活化剂。在不含二氢的条件下进行反应的能力使得相对于在二氢存在下的聚合方法,制造的聚烯烃具有显著较高分子量。

[0072] 一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂,如上文所述,在其中性(不带电)态下为催化活性的,并且不需要活化剂,例如改性甲基铝氧烷(MMAO)、三乙基铝(TEA)、三(五氟苯基)甲硼烷(FAB)、四(五氟苯基)硼酸双(氢化牛脂烷基)甲基铵($[(C_{18}H_{37})_2MeNH]^+ [C_6F_5B]^-$)、二氢和其任何组合来呈现活性。

[0073] 通过本发明方法制造的聚烯烃组合物

[0074] 通过根据本发明的方法制造的聚烯烃组合物包含一种或多种烯烃单体在一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统存在下,如上文所述,在聚合条件下的反应产物,其中所述聚烯烃组合物展现等于或大于5,000克/摩尔的分子量M_w和大于或等于2的分子量比率M_w/M_n,并且其中一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统展现每克催化剂中的金属大于或等于10,000克聚烯烃的效率。

[0075] 根据本发明的聚烯烃组合物可例如为乙烯类聚合物,例如乙烯均聚物和/或互聚物(包括共聚物)和任选的一种或多种共聚单体,如α-烯烃。此类乙烯类聚合物的密度可在0.850到0.973g/cm³范围内。0.850到0.973g/cm³的所有个别值和子范围都包括在本文中并公开于本文中;举例来说,密度可从0.850、0.880、0.885、0.900、0.905、0.910、0.915或0.920g/cm³的下限值到0.973、0.963、0.960、0.955、0.950、0.925、0.920、0.915、0.910或0.905g/cm³的上限值。

[0076] 在一个实施例中,此类乙烯类聚合物的分子量分布(M_w/M_n) (根据常规GPC方法测量)可在大于或等于2.0范围内。大于或等于2的所有个别值和子范围都包括在本文中并公开于本文中;举例来说,乙烯/α-烯烃互聚物的分子量分布(M_w/M_n)可在2到20范围内;或在替

代方案中,乙烯/ α -烯烃互聚物的分子量分布(M_w/M_n)可在2到5范围内。

[0077] 在一个实施例中,此类乙烯类聚合物的分子量(M_w)可在等于或大于5,000克/摩尔范围内,例如在100,000到500,000克/摩尔范围内。

[0078] 在一个实施例中,此类乙烯类聚合物的熔融指数(I_2)可在0.1到200克/10分钟范围内。0.1到200克/10分钟的所有个别值和子范围都包括在本文中并公开于本文中;举例来说,熔融指数(I_2)可从0.1、0.2、0.5、0.6、0.8、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、10、15、20、30、40、50、60、80、90、100或150克/10分钟的下限值到0.9、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、10、15、20、30、40、50、60、80、90、100、150或200克/10分钟的上限值。

[0079] 在一个实施例中,此类乙烯类聚合物的熔体流动比率(I_{10}/I_2)可在5到30范围内。5到30的所有个别值和子范围都包括在本文中并公开于本文中;举例来说,熔体流动比率(I_{10}/I_2)可从5、5.5、6、6.5、8、10、12、15、20或25的下限值到5.5、6、6.5、8、10、12、15、20、25或30的上限值。

[0080] 在一个实施例中,乙烯类聚合物可进一步包含每一百万份乙烯类聚合物至少0.01重量份的金属残留物和/或金属氧化物残留物,其从一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统剩余。乙烯类聚合物中的从一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统剩余的金属残留物和/或金属氧化物残留物可通过经参考标准校准的x射线荧光(XRF)来测量。

[0081] 乙烯类聚合物可包含小于40重量百分比的由一种或多种 α -烯烃共聚单体衍生的单元。小于25重量百分比的所有个别值和子范围都包括在本文中并公开于本文中;举例来说,乙烯类聚合物可包含小于15重量百分比的由一种或多种 α -烯烃共聚单体衍生的单元;或在替代方案中,小于10重量百分比的由一种或多种 α -烯烃共聚单体衍生的单元;或在替代方案中,1到40重量百分比的由一种或多种 α -烯烃共聚单体衍生的单元;或在替代方案中,1到10重量百分比的由一种或多种 α -烯烃共聚单体衍生的单元。

[0082] α -烯烃共聚单体通常具有不超过20个碳原子。举例来说, α -烯烃共聚单体可优选地具有3到10个碳原子,并且更优选地具有3到8个碳原子。示性性 α -烯烃共聚单体包括(但不限于)丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和4-甲基-1-戊烯。一种或多种 α -烯烃共聚单体可例如选自由以下组成的群组:丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯;或在替代方案中,选自由1-己烯和1-辛烯组成的群组。

[0083] 乙烯类聚合物可包含至少60重量百分比的由乙烯衍生的单元。至少60重量百分比的所有个别值和子范围都包括在本文中并公开于本文中;举例来说,乙烯类聚合物可包含至少75重量百分比的由乙烯衍生的单元;或在替代方案中,至少85重量百分比的由乙烯衍生的单元;或在替代方案中,至少90重量百分比的由乙烯衍生的单元;或在替代方案中来自80到100重量百分比的由乙烯衍生的单元;或在替代方案中,90到100重量百分比的由乙烯衍生的单元。

[0084] 根据本发明的聚合方法

[0085] 根据本发明的聚合方法包括(但不限于)溶液聚合方法、颗粒形成聚合方法和其组合,使用并联、串联的一个或多个常规反应器,例如环流反应器、等温反应器、流化床反应器、搅拌槽反应器、分批反应器和/或其任何组合。

[0086] 在一个实施例中,根据本发明的聚烯烃组合物可例如通过液相聚合方法使用一个

或多个环流反应器、等温反应器和其组合来制造。

[0087] 一般来说,溶液相聚合方法在一个或多个良好搅拌的反应器,如一个或多个环流反应器或一个或多个球形等温反应器中在30到300°C,例如120到215°C范围内的温度下并在300到1500psi,例如400到750psi范围内的压力下进行。在溶液相聚合方法中的滞留时间通常在2到30分钟;例如10到20分钟范围内。在不存在任何活化剂下,将乙烯、一种或多种溶剂、一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统和任选的一种或多种共聚单体连续进给到一个或多个反应器。例示性溶剂包括(但不限于)异烷烃。举例来说,此类溶剂可以名称ISOPAR E从德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas)购得。随后从反应器去除乙烯类聚合物与溶剂的所得混合物并且分离乙烯类聚合物。溶剂通常通过溶剂回收单元(即热交换器和蒸气液体分离滚筒)回收,并且随后再循环回到聚合系统中。

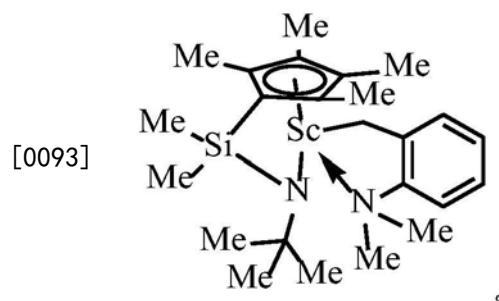
[0088] 在一个实施例中,乙烯类聚合物可通过溶液聚合在单一反应器系统,例如双重环管反应器系统中制造,其中乙烯和任选的一种或多种 α -烯烃在如本文所述的一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统存在下并且在不存在任何活化剂下聚合。在一个实施例中,乙烯类聚合物可通过溶液聚合在双重反应器系统,例如双重环管反应器系统中制造,其中乙烯和任选的一种或多种 α -烯烃在一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统存在下,在不存在任何活化剂下聚合。在一个实施例中,乙烯类聚合物可通过溶液聚合在双重反应器系统,例如双重环管反应器系统中制造,其中乙烯和任选的一种或多种 α -烯烃在如本文所述的一种或多种第III族金属/镧系元素类催化剂系统存在下,在不存在任何活化剂下在两个反应器中聚合。

[0089] 乙烯类聚合物可进一步包含一种或多种添加剂。此类添加剂包括(但不限于)抗静电剂、增色剂、染料、润滑剂、颜料、主抗氧化剂、次抗氧化剂、加工助剂、UV稳定剂和其组合。本发明乙烯类聚合物可含有任何量的添加剂。本发明乙烯类聚合物可包含以乙烯类聚合物和一种或多种添加剂的重量计,约0到约10%的此类添加剂组合重量。本发明乙烯类聚合物可进一步包含填料,其可包括(但不限于)有机或无机填料。以本发明乙烯类聚合物和一种或多种添加剂和/或填充剂的重量计,此类填充剂,例如碳酸钙、滑石、 $Mg(OH)_2$ 可以约0到约20的量存在。乙烯类聚合物可进一步与一种或多种聚合物掺合以形成掺合物。

[0090] 实例

[0091] 以下实例说明本发明,但并不意图限制本发明的范围。

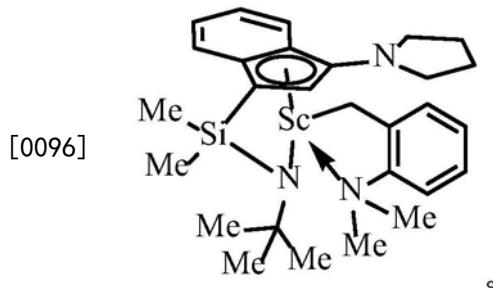
[0092] 1) 具有下式的第一第III族金属/镧系元素类催化剂系统(催化剂2)的合成:



[0094] 在氮气填充的手套箱中,将具有下式:正叔丁基-1,1-二甲基-1-(2,3,4,5-四甲基环戊-2,4-二烯-1-基)硅烷胺的第一配体(0.377g,1.5mmol,1当量)于甲苯(5mL)中的溶液

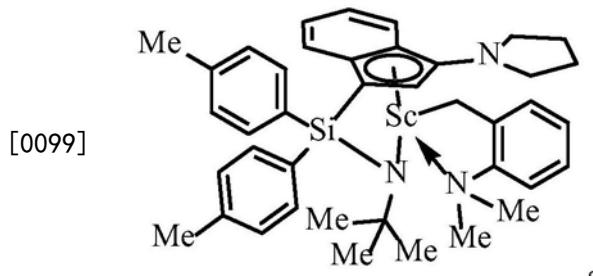
逐滴添加到 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{o-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (0.671g, 1.5mmol, 1当量) 于甲苯 (5mL) 中的溶液中。对反应加以封盖并且在90℃下搅拌32小时, 其后剩余<5%的第一配体。真空去除全部挥发物, 产生棕色油状物。使己烷 (40mL) 在油状物上成层, 并将混合物在-30℃的冷冻器中冷却66h, 产生固体沉淀物。过滤固体, 用冷己烷洗涤, 并加以真空干燥, 产生浅棕褐色固体 (338mg, 产率53%)。 ^1H NMR (500MHz, 苯-d₆) δ 7.07 (ddd, $J=7.7, 1.6, 0.6\text{Hz}$, 1H), 6.98 (td, $J=7.5, 1.3\text{Hz}$, 1H), 6.75 (ddd, $J=8.1, 7.3, 1.6\text{Hz}$, 1H), 6.55 (dd, $J=8.0, 1.0\text{Hz}$, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.55 (d, $J=11.1\text{Hz}$, 1H), 1.49 (d, $J=11.1\text{Hz}$, 1H), 1.32 (s, 3H), 1.13 (s, 9H), 0.80 (s, 3H), 0.69 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (126MHz, 苯-d₆) δ 143.21, 140.58, 131.07, 130.22, 128.00, 126.43, 125.14, 124.25, 121.33, 117.90, 108.84, 53.94, 45.64, 44.49 (br, 苯甲基CH₂), 44.39, 35.98, 13.83, 13.61, 11.26, 10.86, 7.87, 7.84。

[0095] 2) 具有下式的第二第III族金属/镧系元素类催化剂系统 (催化剂3) 的合成:



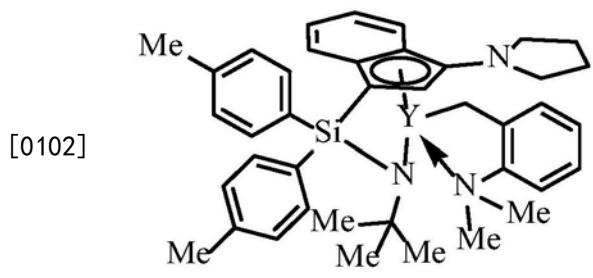
[0097] 在氮气填充的手套箱中, 将具有下式: 正叔丁基-1,1-二甲基-1-(3-(吡咯烷-1-基)-1H-茚-1-基)硅烷胺的第二配体 (0.211g, 0.670mmol, 1当量) 于甲苯-d⁸ (2.5mL) 中的溶液逐滴添加到 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{o-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (0.300g, 0.670mmol, 1当量) 于甲苯-d⁸ (2.5mL) 中的溶液中。对反应加以封盖并且在90℃下搅拌18小时, 产生深橙色溶液。真空去除全部挥发物, 产生深橙色油状物。使己烷 (15mL) 在油状物上成层, 并将混合物在-30℃冷冻器中冷却数天, 产生固体沉淀物。过滤固体, 用冷 (-30℃) 己烷 (3×5mL) 洗涤, 并加以真空干燥, 产生呈金色粉末状的产物 (0.144mg, 产率44%)。产物为平衡下的两种异构体的混合物, 环境温度下的比率为大约3:1。主要异构体: ^1H NMR (400MHz, 苯-d₆) δ 7.78–7.73 (m, 1H), 7.60–7.55 (m, 1H), 7.07 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 1H), 6.98–6.92 (m, 1H), 6.77 (ddd, $J=8.7, 6.5, 1.1\text{Hz}$, 1H), 6.72–6.65 (m, 2H), 6.48 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 6.11 (s, 1H), 3.37–3.25 (m, 4H), 1.93 (d, $J=11.3\text{Hz}$, 1H), 1.76 (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.68–1.61 (m, 4H), 1.14 (d, $J=11.2\text{Hz}$, 1H), 0.85 (s, 9H), 0.85 (s, 3H), 0.80 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (101MHz, 苯-d₆) δ 144.50, 140.66, 140.54, 132.28, 131.18, 128.16, 124.36, 123.96, 121.78, 121.66, 121.31, 118.92, 118.54, 107.52, 92.77, 54.30, 50.82, 47.08, 44.02, 40.79, 35.26, 25.30, 5.99, 3.89。次要异构体: ^1H NMR (400MHz, 苯-d₆) δ 7.94–7.90 (m, 1H), 7.60–7.56 (m, 1H), 7.09–7.05 (m, 1H), 6.97–6.92 (m, 2H), 6.91–6.86 (m, 1H), 6.72–6.64 (m, 1H), 6.59–6.54 (m, 1H), 5.74 (s, 1H), 3.04–2.79 (m, 4H), 2.31 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.50–1.39 (m, 4H), 1.12 (d, $J=11.5\text{Hz}$, 1H), 0.94 (s, 3H), 0.92 (s, 9H), 0.72 (s, 3H), 0.35 (d, $J=11.5\text{Hz}$, 1H)。 ^{13}C NMR (101MHz, 苯-d₆) δ 144.90, 140.98, 138.75, 133.01, 131.41, 128.01, 124.92, 123.43, 122.59, 122.09, 121.22, 119.91, 118.00, 105.82, 93.39, 54.07, 51.08, 45.69, 43.73, 40.94, 35.37, 24.73, 5.18, 4.40。 $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{ScSi}$ 的分析计算值: C, 68.40; H, 8.20; N, 8.55。实验值: C, 68.37; H, 8.30; N, 8.53。

[0098] 3) 具有下式的第三第III族金属/镧系元素类催化剂系统 (催化剂4) 的合成:



[0100] 在氮气填充的手套箱中,将具有下式:正叔丁基-1-(3-(吡咯烷-1-基)-1H-茚-1-基)-1,1-二-对甲苯基硅烷胺的第三配体(0.700g,1.5mmol,1当量)于甲苯(5mL)中的溶液逐滴添加到Sc(CH₂-o-NMe₂C₆H₄)₃(0.671g,1.5mmol,1当量)于甲苯(5mL)中的溶液中。对反应加以封盖并且在90℃下搅拌18小时。真空去除全部挥发物,产生棕色油状物。使己烷(40mL)在油状物上成层,并将混合物在-30℃冷冻器中冷却19小时,产生固体沉淀物。过滤固体,用己烷(3×10mL)洗涤,并加以真空干燥,产生黄色粉末(755mg,产率78%)。产物为平衡下的两种异构体的混合物,环境温度下的比率为大约4:1。主要异构体:¹H NMR(400MHz,苯-d₆) δ 8.20(d,J=6.6Hz,2H),8.18(d,J=6.5Hz,2H),7.54-7.50(m,1H),7.21(d,J=7.5Hz,2H),7.18(d,J=7.5Hz,2H),7.14(d,J=7.6Hz,1H),7.03-6.97(m,2H),6.74(t,J=7.6Hz,1H),6.59-6.48(m,3H),6.45(s,1H),3.39-3.23(m,4H),2.18(s,3H),2.13(s,3H),2.09(d,J=11.4Hz,1H),1.85(s,3H),1.75(s,3H),1.69-1.60(m,4H),1.21(d,J=11.3Hz,1H),1.02(s,9H)。¹³C NMR(101MHz,苯-d₆) δ 144.27,141.62,140.61,138.24,138.03,137.65,137.58,136.59,136.05,133.11,131.64,128.60,128.49,128.25,124.68,123.72,122.27,121.97,121.46,119.23,118.76,108.75,90.63,54.08,50.90,47.29,44.52(br,苯甲基CH₂),40.89,35.81,25.32,21.24,21.12。次要异构体:¹H NMR(400MHz,苯-d₆) δ 88.36(d,J=7.9Hz,2H),8.11(d,J=7.8Hz,1H),7.99(d,J=7.9Hz,2H),7.73(d,J=8.4Hz,1H),7.58-7.54(m,1H),7.24-7.17(m,4H),7.08-7.04(m,1H),6.95-6.87(m,3H),6.63(dd,J=8.1,1.3Hz,1H),5.65(s,1H),2.94-2.70(m,4H),2.39(s,3H),2.34(s,3H),2.16(s,3H),2.15(s,3H),1.39-1.33(m,4H),1.20(d,J=11.8Hz,1H),1.11(s,9H),0.41(d,J=11.6Hz,1H)。¹³C NMR(101MHz,苯-d₆) δ 144.78,141.16,139.56,138.55,137.88,136.91,136.46,136.31,136.00,133.31,131.73,128.90,128.58,128.06,125.20,123.45,122.79,122.72,121.49,120.18,118.05,107.39,91.82,53.74,51.01,45.97,44.82(br,苯甲基CH₂),41.19,35.97,24.69,21.16,21.14。C₄₀H₄₈N₃ScSi的分析计算值:C,74.62;H,7.51;N,6.53。实验值:C,74.29;H,7.34;N,6.47。

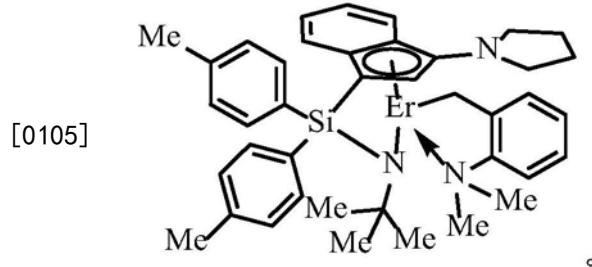
[0101] 4) 具有下式的第四第III族金属/镧系元素类催化剂系统(催化剂5)的合成:



[0103] 在氮气填充的手套箱中,将具有下式:正叔丁基-1-(3-(吡咯烷-1-基)-1H-茚-1-基)-1,1-二-对甲苯基硅烷胺的第四配体(0.350g,0.75mmol,1当量)于甲苯-d⁸(2.5mL)中

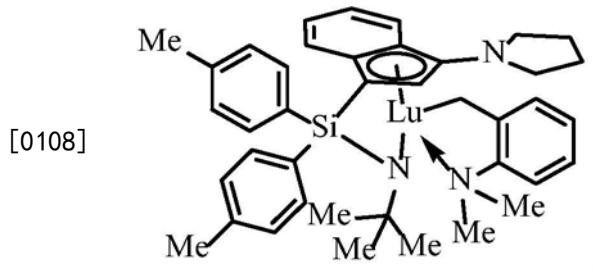
的溶液逐滴添加到 $\text{Y}(\text{CH}_2-\text{o}-\text{NMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (0.369g, 0.75mmol, 1当量) 于甲苯-d⁸ (2.5mL) 中的溶液中。用聚四氟乙烯内衬的盖子密封反应小瓶并且在90℃下搅拌23小时。使容器冷却到室温。真空去除全部挥发物, 产生浓稠棕色油状物。将戊烷 (15mL) 添加到油状物中, 并在室温下剧烈搅拌混合物4小时, 引起黄色细粉末沉淀物沉淀。应注意, 使用戊烷进行简单成层和在冷冻器中加以储存不会产生可观量的固体沉淀物——需要进行剧烈搅拌。将悬浮液在-30℃冷冻器中冷却18小时。过滤固体, 用己烷洗涤, 并加以真空干燥, 产生呈黄色固体状的产物 (0.4g, 产率78%)。¹H NMR (400MHz, 苯-d₆) δ 8.28 (d, J=7.4Hz, 2H), 8.06 (d, J=7.4Hz, 2H), 7.50–7.46 (m, 1H), 7.32–7.27 (m, 1H), 7.21 (d, J=7.6Hz, 2H), 7.17 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.14–7.06 (m, 1H), 6.93–6.87 (m, 1H), 6.59 (t, J=7.1Hz, 1H), 6.55–6.51 (m, 2H), 6.46 (d, J=8.2Hz, 1H), 6.30 (s, 1H), 3.20 (br s, 4H), 2.29 (d, J=9.0Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.62 (s, 4H), 1.57 (s, 3H), 1.18 (d, J=9.8Hz, 1H), 1.05 (s, 9H)。¹³C NMR (126MHz, 苯-d₆) δ 144.64, 138.93 (br), 138.70 (br), 138.22 (br), 137.96, 137.78, 136.56, 135.98, 134.74 (br), 133.30, 130.67, 128.60, 128.54, 128.33, 123.10 (br), 122.95 (br), 121.43 (br), 120.97, 120.42 (br), 120.01 (br), 118.26 (br), 108.91, 89.78, 52.62, 51.30, 44.86 (d, J=30.8Hz), 43.97 (br), 39.98 (br), 36.28, 25.02, 21.23, 21.15。C₄₀H₄₈N₃SiY的分析计算值: C, 69.85; H, 7.03; N, 6.11。实验值: C, 69.46; H, 6.77; N, 6.01。

[0104] 5) 具有下式的第五第III族金属/镧系元素类催化剂系统(催化剂6)的合成:



[0106] 在氮气填充的手套箱中, 将具有下式: 正叔丁基-1-(3-(吡咯烷-1-基)-1H-茚-1-基)-1,1-二-对甲苯基硅烷胺的第五配体 (0.350g, 0.75mmol, 1当量) 于甲苯-d⁸ (2.5mL) 中的溶液逐滴添加到 $\text{Er}(\text{CH}_2-\text{o}-\text{NMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (0.427g, 0.75mmol, 1当量) 于甲苯-d⁸ (2.5mL) 中的溶液中。用聚四氟乙烯内衬的盖子密封反应小瓶并且在90℃下搅拌14小时。使容器冷却到室温。真空去除全部挥发物, 产生浓稠橙棕色油状物。将戊烷 (15mL) 添加到油状物中, 并在室温下剧烈搅拌混合物4小时, 引起黄色细粉末沉淀物沉淀。应注意, 使用戊烷进行简单成层和在冷冻器中加以储存不会产生可观量的固体沉淀物——需要进行剧烈搅拌。将悬浮液在-30℃冷冻器中冷却18小时。过滤固体, 用己烷洗涤, 并加以真空干燥, 产生呈黄色固体状的产物 (0.382g, 产率67%)。Er为顺磁性的, 因此不可进行NMR分析。C₄₀H₄₈ErN₃Si的分析计算值: C, 62.71; H, 6.31; N, 5.48。实验值: C, 62.55; H, 6.21; N, 5.26。

[0107] 6) 具有下式的第三第III族金属/镧系元素类催化剂系统(催化剂7)的合成:



[0109] 在氮气填充的手套箱中,将具有下式:正叔丁基-1-(3-(吡咯烷-1-基)-1H-茚-1-基)-1,1-二-对甲苯基硅烷胺的第6配体(0.350g,0.75mmol,1当量)于甲苯-d⁸(2.5mL)中的溶液逐滴添加到Lu(CH₂-o-NMe₂-C₆H₄)₃(0.433g,0.75mmol,1当量)于甲苯-d⁸(2.5mL)中的溶液中。用聚四氟乙烯内衬的盖子密封反应小瓶并且在90℃下搅拌18小时。使容器冷却到室温。真空去除全部挥发物,产生橙色油状物。将戊烷(15mL)添加到油状物中,并在室温下剧烈搅拌混合物4小时,引起黄色细粉末沉淀物沉淀。应注意,使用戊烷进行简单成层和在冷冻器中加以储存不会产生可观量的固体沉淀物--需要进行剧烈搅拌。将悬浮液在-30℃冷冻器中冷却18小时。过滤固体,用己烷洗涤,并加以真空干燥,产生呈黄色固体状的产物(0.420g,产率72%)。¹H NMR(500MHz,苯-d₆)δ8.28(d,J=7.5Hz,2H),8.14(d,J=7.4Hz,2H),7.49(d,J=8.3Hz,1H),7.23(d,J=7.5Hz,2H),7.22-7.17(m,2H),7.17-7.11(m,2H),6.96(t,J=7.5Hz,1H),6.69(t,J=7.6Hz,1H),6.60-6.51(m,2H),6.48(d,J=8.2Hz,1H),6.32(s,1H),3.36-3.15(m,4H),2.26-2.21(m,1H),2.20(s,3H),2.16(s,3H),1.82(s,3H),1.65(s,4H),1.63(s,3H),1.18-1.09(m,1H),1.03(s,9H)。¹³C NMR(126MHz,苯-d₆)δ144.13,138.61,138.37,138.09,138.06,137.86,137.27,136.59,135.99,133.40,131.33,128.56,128.49,128.41,123.55,123.37,121.38,121.21,120.95,119.41,118.50,108.68,87.92,52.58,51.35,47.21,45.82,40.22,36.61,25.06,21.25,21.16。

[0110] 乙烯/1-辛烯聚合程序

[0111] 将2L帕尔反应器用于全部聚合实验。通过电加热套加热反应器并通过含有水的螺旋形内部冷却盘管冷却。反应器和加热/冷却系统都是通过Camile TG过程计算机控制和监测。用于聚合的全部化学物质或补充催化剂穿过纯化柱。使1-辛烯、甲苯和Isopar-E(购自埃克森美孚公司(ExxonMobil, Inc.)的混合烷烃溶剂)穿过2个柱,第一个柱含有A2氧化铝,并且第二个柱含有Q5反应物(购自安格化工公司(Engelhard Chemicals Inc.))。使乙烯气体穿过2个柱,第一个柱含有A204氧化铝和活化4A°分子筛,第二个柱含有Q5反应物。氢气经过Q5反应物和A2氧化铝。使氮气穿过含有A204氧化铝、活化4A°分子筛和Q5反应物的单个柱。在氮气填充的手套箱中操控催化剂溶液。

[0112] 通过使用阿希克罗夫特差压细胞(Ashcroft differential pressure cell)用ISOPAR-E和1-辛烯填充粒化槽(shot tank)来达到负荷设定点,并且将物质注入反应器中。通过内部体积为大约75mL的粒化槽将氢气(如所指定)装入反应器中,之后立即添加溶剂/共聚单体。随后将反应器加热到聚合温度设定点。之后,通过粒化槽将MMAO-3A(以较低量(<40当量)专门用作清除剂,10μmol)溶液添加到反应器中。接下来,通过高准(micro-motion)流量计添加乙烯以达到如所监测的指定压力。最后,将稀释的催化剂的甲苯溶液转移到粒化槽,并添加到反应器中以开始聚合反应。聚合条件通常维持10分钟,伴随按需求添加补充乙烯以保持指定压力。通过内部冷却盘管从反应容器连续去除放出的热量。从反应器去除

所得溶液并且通过添加5mL含有大约33.5mg的受阻苯酚抗氧化剂(IRGANOX 1010),来自汽巴嘉基公司(Ciba Geigy Corp.)和66.5mg磷稳定剂(IRGAFOS 168,来自汽巴嘉基公司)的甲苯溶液来稳定。通过在温度逐渐上升的真空烘箱中,最终设定点为140°C下干燥约12小时来回收聚合物。在聚合运作之间,进行洗涤循环,其中添加ISOPAR-E (850g) 并将反应器加热到160°C。接着,排空反应器中加热后的溶剂,然后立即开始新的聚合运作。

[0113] GPC分析

[0114] 在聚烯烃聚合物样品上进行高温凝胶渗透色谱分析(HT-GPC)以便评估分子量分布。通过在160°C下加热120分钟将聚合物样品以10mg/mL的浓度溶解在1,2,4-三氯苯(TCB, 经300ppm丁基化羟基甲苯(BHT)稳定)中。随后将每一样品稀释到1mg/mL,之后立即注入250 μL样品的等分试样。GPC配备有两个处于160°C下的流动速率为2.0毫升/分钟的聚合物实验室(Polymer Labs) PLgel 10μm MIXED-B柱(300×10mm)。使用PolyChar IR4检测器以浓缩模式进行样品检测。利用窄聚苯乙烯(PS)标准品的常规校准,其中使用在这一温度下TCB中PS和PE已知的马克-霍温克系数(Mark-Houwink coefficient),将表观单元调整到均聚乙烯(PE)。

[0115] IR分析

[0116] 在聚烯烃聚合物样品上进行红外线光谱分析以便测定α-烯烃的掺入程度。使用帝肯(Tecan) MiniPrep 75沉积台将用于GPC样品制备的10mg/mL储备溶液的等分试样沉积在48阱HT硅晶片的分隔阱中,并且在160°C下在氮气吹扫下从晶片的沉积阱蒸发掉1,2,4-三氯苯。在沉积过程中将储备溶液加热到160°C以便防止发生聚合物沉淀。使用NEXUS 670E.S.P.FT-IR在HT硅晶片上进行1-辛烯分析。

[0117] 针对表1中列出的所选催化剂运作分批反应器操作。相关结果的概述报告在表1中。表2提供表1中所示的比较和本发明方法实例中产生的聚合物的数据。

[0118] 表1

方法实例	催化剂			ΔH_2	MMAO-3A	乙烯		产量	效率
	名称	μmol	金属	psi	μmol	(g) 初始	(g) 添加	(g)	(g 聚/g 金属)
比较实例 A	催化剂 1	0.3	Sc	90	10 ^a	38.4	11.4	16	1,195,828
比较实例 B	催化剂 1	1.8	Sc	0	10 ^a	41	0	1.1	13,702
本发明实例 1	催化剂 2	0.3	Sc	0	10 ^a	41.3	14	18.9	1,412,572
本发明实例 2	催化剂 2	0.3	Sc	180	10 ^a	38.4	11	15.5	1,149,274
本发明实例 3	催化剂 2	0.3	Sc	0	10 ^a , 90 ^b	41.2	0	0.5	37,370
本发明实例 4	催化剂 2	15	Sc	0	0	39	35.2	60.2	89,273
本发明实例 5	催化剂 2	8	Sc	0	0	39.3	3.3	8.2	22,800
本发明实例 6	催化剂 4	0.3	Sc	0	10 ^a	41.6	14.4	18.9	1,412,572
本发明实例 7	催化剂 3	0.3	Sc	0	10 ^a	41.4	11	14.7	1,098,667
本发明实例 8	催化剂 5	3	Y	0	10 ^a	41.1	2.1	6.3	23,620
本发明实例 9	催化剂 5	6.5	Y	0	10 ^a	41.1	8.4	11.9	20,592
本发明实例 10	催化剂 6	5	Er	0	10 ^a	41.3	8.3	11.4	13,632
本发明实例 11	催化剂 7	4.5	Lu	0	10 ^a	41.3	10.1	16.4	20,829

[0119] [0120] 条件: 140°C, 605g ISOPAR-E、300g 1-辛烯、288psi 乙烯, 10min 运作时间

[0121] ^a在添加催化剂溶液之前将MMAO-3A作为清除剂添加到反应器中。

[0122] ^b在注入反应器中之前将MMAO-3A作为活化剂与催化剂预混合。

[0123] 表2

[0124]

方法实例	Tg (°C)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	辛烯 mol%
比较实例 A	-18.31	121.8	57,432	2.08	1.1
比较实例 B	-	-	-	-	-
本发明实例 1	-17.13	120.7	161,841	2.08	0.8
本发明实例 2	-	121.8	34,454	2.04	1.3
本发明实例 3	-	-	-	-	-
本发明实例 4	-	117.1	80,961	2.86	2.1
本发明实例 5	-	120.1	123,446	2.51	1
本发明实例 6	-	117.4	195,024	2.10	1.3
本发明实例 7	-	116.7	195,981	2.01	1.3
本发明实例 8	-	112.3 118.6	16,735	9.32	4.4
本发明实例 9	-	112.4 119.4	27,519	16.29	4.8
本发明实例 10	-	110.8 117.6	8,322	5.88	5.2
本发明实例 11	-	111.8 117.6	9,858	3.76	4.1

[0125] 比较实例1显示伴随二氢活化的现有技术催化剂1。比较实例2显示不存在二氢的催化剂1;在这些条件下,未观察到乙烯吸收。本发明实例1显示在没有活化剂的情况下催化剂2会聚合单体。本发明实例2显示二氢对聚合物分子量的不利影响。本发明实例3显示针对催化剂2,MMAO在活化剂量下会抑制乙烯吸收。本发明实例4和5显示聚合不需要MMAO。在较高负载量下,催化剂2充当清除剂以及可聚合单体的催化剂。MMAO或任何其它活化剂的缺少证明这一系统不需要活化剂。本发明实例6-11为其它催化剂类似物的其它实例。

[0126] 在不脱离本发明精神和基本属性的情况下可以其它形式实施本发明,并且因此,应参考所附权利要求书而非前文说明书来指示本发明的范围。